

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**HIDROGENAÇÃO DE OLEFINAS UTILIZANDO  
CARBONILAS DE FERRO COMO CATALISADORES**

RONY RUBENS PRESTA GARCIA

7  
541.128  
G 216 h

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química da  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul para a obtenção do título  
de Mestre em Química.

PORTO ALEGRE, SETEMBRO DE 1992

*Do meu Pai.*

O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado entre março de 1989 e agosto de 1992, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob a orientação da Prof<sup>a</sup>. IONE MALUF BAIBICH, e julgado adequado para a obtenção do título de Mestre em Química pela Banca Examinadora composta pelos professores

Dr<sup>a</sup>. MÁRCIA MARTINELLI

Instituto de Química - Dep. de Química Inorgânica

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dr<sup>a</sup>. MARIA LUIZA AMBROS VON HOLLEBEN

Instituto de Química - Dep. de Química Orgânica

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Dr. NILSO ROMEU MARCÍLIO

Escola de Engenharia - Dep. Engenharia Química

Universidade Federal do Rio-Grande do Sul

Coordenadora do Curso de Pós-Graduação em Química:

Dr<sup>a</sup>. MARLI ANTONIA MALDANER JACOBI

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a orientação da Profa. Ione Maluf Baibich, que não limitou-se à execução de um trabalho técnico-científico, mas buscou, acima de tudo, formar o pesquisador.

Aos colegas do laboratório; Annelise Engel Gerbase, Carla Kern e José Ribeiro Gregório; pela amizade e troca de experiências profissionais que muito contribuíram para que este trabalho atingisse seu propósito.

Ao Laboratório de Reatividade e Catálise pelo compartilhamento de diversas horas de análises cromatográficas.

Aos funcionários do Instituto de Química da UFRGS envolvidos direta ou indiretamente neste trabalho.

Aos meus familiares, pelo apoio recebido.

Àqueles que não tiveram seus nomes aqui registrados mas fazem-me guardar lembranças importantes desta jornada.

Ao CNPq pela bolsa de estudos.

Aos companheiros da SERIA - Serviços de Informática Aplicada Ltda. que souberam dar espaço ao químico para atuar na pesquisa básica.

## RESUMO

Para avaliar o comportamento do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  e  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  como precursores catalíticos foram estudadas as reações de hidrogenação do cicloexeno, hexeno-1 e cinamaldeído em um reator fotoquímico, sob fluxo de  $\text{H}_2$ , com irradiação UV-Vis contínua durante o processo.

Os espectros de infravermelho das amostras das reações revelaram a formação de intermediários do tipo  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{olefina})$  e  $\text{HFe}(\text{CO})_3(\pi\text{-alila})$ . Além deste, registraram-se indícios da presença de uma espécie dímera  $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{olefina})]_2$ . Com o cinamaldeído detectou-se o complexo estável  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{cinamaldeído})$ , que não levou a nenhum produto de hidrogenação.

O  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  tem atividade superior (66,6%) às outras carbonilas de ferro (42,0%; 42,8% para o  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  e  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , respectivamente) na hidrogenação do cicloexeno, o que está de acordo com resultado preliminar deste laboratório. Já para o hexeno-1 foi estudada a competição entre as reações de isomerização e hidrogenação.

A velocidade de isomerização foi muito maior que a de hidrogenação e as espécies polinucleares promoveram a isomerização mais rapidamente que o  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . As conversões nos alcanos foram: aprox. 60,0% ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ) e 75,4% ( $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ), mostrando que para a reação de hidrogenação do hexeno-1 também foi observada uma atividade maior para o  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ .

## ABSTRACT

The study of  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  and  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  as catalytic precursors in the hydrogenation reactions of cyclohexene, 1-hexene and cinnamaldehyde was performed. A photochemical reactor with  $\text{H}_2$  flux and UV-vis continuous irradiation was used in the process.

The infrared spectra of the samples showed the formation of  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{olefin})$  and  $\text{HFe}(\text{CO})_3(\pi\text{-allyl})$  as intermediates. Signals that suggest the presence of a dimeric species ( $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{olefin})]_2$ ) were observed. With cinnamaldehyde as ligand the stable complex  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{cinnamaldehyde})$  was detected, and this reaction did not give any hydrogenation product.

The activity of  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  in the hydrogenation of cyclohexene was higher (66,6%) than the activity of the other iron carbonyls (42,0% -  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  and 42,8% -  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ). This is in agreement with a previous work of this laboratory. In the reaction of 1-hexene the competition between the isomerization and hydrogenation reactions was studied.

The isomerization rate was much higher than hydrogenation rate and the polynuclear species promoted faster isomerizations than  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . The alkane conversions were: 60,0% ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ) and 75,4% ( $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ), showing that for hexene-1 hydrogenation was also observed a higher activity for  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ .

## ÍNDICE GERAL

<b>AGRADECIMENTOS</b>	iii
<b>RESUMO</b>	iv
<b>ABSTRACT</b>	v
<b>ÍNDICE GERAL</b>	vi
<b>ÍNDICE DE TABELAS</b>	ix
<b>ÍNDICE DE FIGURAS</b>	xi
<b>1 - INTRODUÇÃO</b>	1
<b>2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	3
2.1 - Introdução	3
2.2 - A Ligação Metal-Carbonila	4
2.3 - A Ligação Metal-Olefina	6
2.4 - Carbonilas de Ferro e Derivados:	
Estrutura e Espectro Eletrônico	8
2.5 - Reações Fotoquímicas	11
2.6 - Reações Envolvendo Carbonilas de Ferro e Derivados	15
2.7 - Reações de Isomerização de Olefinas	
Utilizando Carbonilas de Ferro	24

2.8 - Reações de Hidrogenação de Olefinas	
Utilizando Carbonilas de Ferro	32
<b>3 - PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>39</b>
3.1 - Reagentes	39
3.2 - Reator Fotoquímico para as Reações de Hidrogenação	40
3.3 - Reações	41
3.3.1 - Hidrogenações do Cicloexeno e do Hexeno-1	41
3.3.2 - Tentativas de Hidrogenação do Cinamaldeído	41
3.3.3 - Teste da Componente Heterogênea da Reação	
Promovida por $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	42
3.3.4 - Tentativas de Isolamento de	
Intermediários da Reação	43
3.3.5 - Hidrogenação do Hexeno-1 na Ausência	
de Catalisador (Teste em Branco)	43
3.4 - Análise das Amostras	44
3.4.1 - Cromatografia Gasosa das Amostras	44
3.4.2 - Análise das Amostras por Infravermelho	46
3.5 - Cálculos	46
<b>4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>50</b>
4.1 - Hidrogenação do Cicloexeno	50



4.1.1 - Atividade	50
4.1.2 - Acompanhamento da Reação por Infravermelho	60
4.1.2.1 - Reação com $\text{Fe}(\text{CO})_5$	61
4.1.2.2 - Reação com $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	63
4.1.2.3 - Reação com $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	64
4.2 - Hidrogenação do Hexeno-1	68
4.2.1 - Atividade	68
4.2.2 - Acompanhamento da Reação por Infravermelho	87
4.2.2.1 - Reação com $\text{Fe}(\text{CO})_5$	87
4.2.2.2 - Reação com $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	88
4.2.2.3 - Reação com $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	89
4.3 - Tentativa de Hidrogenação do Cinamaldeído	93
4.4 - Isolamento de Intermediários	95
<b>5 - CONCLUSÕES</b>	98
<b>6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	101

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela I</b> - Química de fotossustituição do $\text{Fe}(\text{CO})_5$	12
<b>Tabela II</b> - Constantes de velocidade de algumas reações envolvidas na hidrogenação do eteno fotoassistida por $\text{Fe}(\text{CO})_5$	38
<b>Tabela III</b> - Condições empregadas na análise das amostras da reação de hidrogenação por CG	45
<b>Tabela IV</b> - Variação das conversões, números e freqüências de rotação com o tempo para a reação de hidrogenação do cicloexeno utilizando $\text{Fe}(\text{CO})_5$	51
<b>Tabela V</b> - Variação das conversões, números e freqüências de rotação com o tempo para a reação de hidrogenação do cicloexeno utilizando $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	52
<b>Tabela VI</b> - Variação das conversões, números e freqüências de rotação com o tempo para a reação de hidrogenação do cicloexeno utilizando $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	53
<b>Tabela VII</b> - Dados de infravermelho de intermediários de reações catalíticas promovidas por carbonilas de ferro quando ativadas fotoquimicamente	62

<b>Tabela VIII</b> - Conversões e conversões nos produtos (TPs) para a reação de hidrogenação do hexeno-1 empregando $\text{Fe}(\text{CO})_5$	72
<b>Tabela IX</b> - Seletividade nos produtos da reação de hidrogenação do hexeno-1 utilizando $\text{Fe}(\text{CO})_5$	73
<b>Tabela X</b> - Conversões e conversões nos produtos (TPs) para a reação de hidrogenação do hexeno-1 empregando $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	77
<b>Tabela XI</b> - Seletividade nos produtos da reação de hidrogenação do hexeno-1 utilizando $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	78
<b>Tabela XII</b> - Conversões e conversões nos produtos (TPs) para a reação de hidrogenação do hexeno-1 empregando $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	82
<b>Tabela XIII</b> - Seletividade nos produtos da reação de hidrogenação do hexeno-1 utilizando $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	83
<b>Tabela XIV</b> - Bandas de infravermelho do (cinamaldeído) $\text{Fe}(\text{CO})_3$ e dados da reação de hidrogenação do cinamaldeído utilizando $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	93

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b> - Orbitais moleculares do CO que participam da ligação com o metal: M-CO	5
<b>Figura 2.2</b> - Ligação metal-olefina segundo o modelo de <i>Dewar-Chat-Duncanson</i>	7
<b>Figura 2.3</b> - Estrutura molecular do $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ e $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	8
<b>Figura 2.4</b> - Distribuição dos orbitais <i>d</i> do metal para algumas simetrias comuns	9
<b>Figura 2.5</b> - Mecanismo de formação de espécies mononucleares a partir do $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	14
<b>Figura 2.6</b> - Carbonilação do eteno usando $\text{Fe}(\text{CO})_5$ em sistema aquoso	17
<b>Figura 2.7</b> - Mecanismo da hidrogenação do linoleato de metila com $\text{Fe}(\text{CO})_5$ como precursor catalítico	19
<b>Figura 2.8</b> - Redução da ligação C-N empregando $[\text{HFe}(\text{CO})_{11}]^-$	20
<b>Figura 2.9</b> - Hidrocarboxilação do ácido acrílico em meio aquoso com o sistema $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{CO})_5$	23

<b>Figura 2.10</b> - Proposta de caminhos para a isomerização de olefinas: (a) via deslocamento-1,2 (b) via deslocamento-1,3	24
<b>Figura 2.11</b> - Isomerização do $\alpha/\beta$ -1-hidroxi-5,6-dihidrociclo- pentadieno: (a) sem ligação M-H (b) com ligação M-H	26
<b>Figura 2.12</b> - Isomerização do 3-etila-1-penteno empregando $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	27
<b>Figura 2.13</b> - Isomerização do buteno-1 com $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ativado fotoquimicamente	29
<b>Figura 2.14</b> - Ciclo catalítico para hidrogenação do propeno com $\text{Fe}(\text{CO})_4$ como espécie cataliticamente ativa	33
<b>Figura 2.15</b> - Ciclo catalítico para hidrogenação de olefinas	34
<b>Figura 2.16</b> - Mecanismo de fotólise para a irradiação da mistura catalítica com laser a 337 nm	36
<b>Figura 2.17</b> - Mecanismo para hidrogenação do eteno na presença de $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_2\text{H}_4)_2$	37
<b>Figura 3.1</b> - Reator fotoquímico utilizado nas reações de hidrogenação com carbonilas de ferro	40
<b>Figura 3.2</b> - Perfis cromatográficos das reações de hidrogenação do cicloexeno (esquerda) e hexeno-1 (direita)	45

<b>Figura 4.1</b> - Variação da conversão com o tempo para as reações de hidrogenação do cicloexeno empregando $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ e $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	54
<b>Figura 4.2</b> - Variação do número de rotação com o tempo para as reações de hidrogenação do cicloexeno empregando $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ e $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	56
<b>Figura 4.3</b> - Variação da frequência de rotação com o tempo para as reações de hidrogenação do cicloexeno empregando $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ e $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	57
<b>Figura 4.4</b> - Comparação das curvas de conversão do cicloexeno em cicloexano na reação que emprega $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ com e sem a adição de mercúrio após uma hora de reação	59
<b>Figura 4.5</b> - Evolução das bandas de infravermelho durante a reação de hidrogenação do cicloexeno empregando $\text{Fe}(\text{CO})_5$ como catalisador	65
<b>Figura 4.6</b> - Evolução das bandas de infravermelho durante a reação de hidrogenação do cicloexeno empregando $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ como catalisador	66
<b>Figura 4.7</b> - Evolução das bandas de infravermelho durante a reação de hidrogenação do cicloexeno empregando $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ como catalisador	67

<b>Figura 4.8</b> - Variação da conversão (consumo) do hexeno-1 durante a reação de hidrogenação do hexeno-1 utilizando $\text{Fe}(\text{CO})_5$	74
<b>Figura 4.9</b> - Variação da conversão nos produtos (TP) do hexeno-1 durante a reação de hidrogenação do hexeno-1 utilizando $\text{Fe}(\text{CO})_5$	75
<b>Figura 4.10</b> - Variação da seletividade da reação de hidrogenação do hexeno-1 utilizando $\text{Fe}(\text{CO})_5$ com o tempo	76
<b>Figura 4.11</b> - Variação da conversão (consumo) do hexeno-1 durante a reação de hidrogenação do hexeno-1 utilizando $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	79
<b>Figura 4.12</b> - Variação da conversão nos produtos (TP) do hexeno-1 durante a reação de hidrogenação do hexeno-1 utilizando $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	80
<b>Figura 4.13</b> - Variação da seletividade da reação de hidrogenação do hexeno-1 utilizando $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ com o tempo	81
<b>Figura 4.14</b> - Variação da conversão (consumo) do hexeno-1 durante a reação de hidrogenação do hexeno-1 utilizando $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	84
<b>Figura 4.15</b> - Variação da conversão nos produtos (TP) do hexeno-1 durante a reação de hidrogenação do hexeno-1 utilizando $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	85

<b>Figura 4.16</b> - Variação da seletividade da reação de hidrogenação do hexeno-1 utilizando $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ com o tempo	86
<b>Figura 4.17</b> - Evolução das bandas de infravermelho durante a reação de hidrogenação do hexeno-1 empregando $\text{Fe}(\text{CO})_5$	90
<b>Figura 4.18</b> - Evolução das bandas de infravermelho durante a reação de hidrogenação do hexeno-1 empregando $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	91
<b>Figura 4.19</b> - Evolução das bandas de infravermelho durante a reação de hidrogenação do hexeno-1 empregando $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	92
<b>Figura 4.20</b> - Evolução das bandas de infravermelho durante a reação de hidrogenação do cinamaldeído empregando $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ como catalisador	94
<b>Figura 4.21</b> - Espectros dos compostos resultantes das tentativas de isolamento de intermediários, sem fosfina e com fosfina	96



## 1 - INTRODUÇÃO

O interesse pela compreensão da ação promovida por compostos organometálicos em fenômenos catalíticos tem aberto novas frentes de pesquisa em química tanto em áreas puras como aplicadas.

Particularmente, as carbonilas de ferro possuem um vasto campo de estudo já registrado, figurando entre a classe dos organometálicos sobre a qual a literatura é bastante vasta.

Isto deve-se à ampla gama de usos em fenômenos catalíticos ou não que estas possuem. A elas é creditada uma das maiores atividades na catálise da isomerização de olefinas. No campo da hidrogenação o número de trabalhos publicados é bem mais restrito, sendo desconhecido outro estudo que cite o  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , além de um trabalho anterior realizado neste laboratório, até o presente momento.

Tendo em vista esta escassez, uma vez que novas perspectivas em termos de atividades e seletividades elevadas na hidrogenação pelo uso do  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , foram confirmadas através deste estudo prévio, procurou-se aprofundar os conhecimentos que concernem à ação das carbonilas de ferro ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , e  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ) em reações de hidrogenação de olefinas.

Desta forma, caracterizou-se comparativamente o comportamento destes precursores catalíticos na hidrogenação de diferentes substratos: cicloexeno, hexeno-1 e cinamaldeído; com o propósito de melhor compreender o mecanismo envolvido na catálise efetuada por estes compostos.

Para atingir tal objetivo, adotaram-se dois enfoques. O primeiro está relacionado à coleta de dados quantitativos, através da cromatografia gasosa das amostras de reações de hidrogenação, para avaliar a atividade dos precursores empregados. Paralelamente, o sistema tinha seu espectro de infravermelho examinado. Este segundo enfoque almejava a identificação das espécies presentes no sistema.

## 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 - Introdução

A química, em suas diversas áreas, tem dado cada vez mais espaço aos processos que envolvem a catálise como forma de promover reações que, de outros modos, representariam um grande dispêndio energético ou mesmo a impossibilidade prática das mesmas.

A compreensão de tais processos envolve um conhecimento multidisciplinar que integra várias áreas da química. Desta forma, entendendo os sistemas que promovem a catálise de um determinado processo, o químico passa a ter uma visão muito precisa da química como um todo.

Na área da hidrogenação promovida pelas carbonilas de ferro, é imperativo compreender alguns processos associados a tais compostos, como, por exemplo, os processos fotoquímicos. Além destes, também é importante voltar a atenção para a química sintética promovida pelas mesmas. Com esta visão torna-se mais fácil compreender o papel que elas desempenham nos fenômenos catalíticos.

As sessões que seguem tratarão da caracterização, descrição de alguns processos fotoquímicos e algumas reações sintéticas para fornecer um ponto de partida ao estudo das reações catalíticas de isomerização e hidrogenação de olefinas empregando as carbonilas de ferro, o que mostrará a versatilidade das mesmas.

## 2.2 - A Ligação Metal-Carbonila

Para entender quais os orbitais envolvidos na ligação entre um metal e o monóxido de carbono é necessário, inicialmente, descrever aqueles orbitais moleculares do último que possuem energia e simetria adequada para combinar com os orbitais metálicos da camada de valência:  $nd$ ,  $(n+1)s$ ,  $(n+1)p$  [1,2,3].

O monóxido de carbono possui os seguintes orbitais moleculares em sua camada de valência, os quais podem interagir com um metal (figura 2.1):

- orbital sigma preenchido:  $\sigma$
- dois orbitais pi preenchidos:  $\pi$
- dois orbitais não ligantes preenchidos:  $n$
- dois orbitais pi antiligantes não preenchidos:  $\pi^*$
- orbital sigma antiligante não preenchido:  $\sigma^*$

Os orbitais não ligantes estão direcionados no mesmo eixo que a ligação C-O, porém, para fora da molécula. Devido a diferença de eletronegatividade entre o carbono e o oxigênio, o lóbulo do orbital no átomo de carbono é maior que o do oxigênio, ficando este par isolado mais disponível para formar ligação de caráter sigma com o metal.

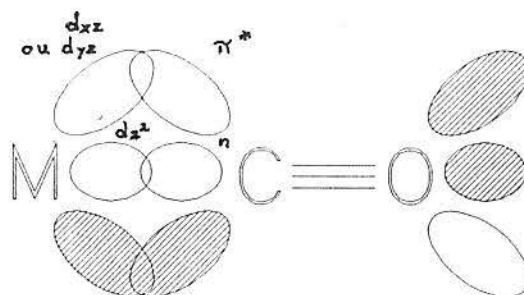


Figura 2.1 - Orbitais moleculares do CO que participam da ligação com o metal: M-CO (os lóbulos hachurados possuem uma função de onda com sinal contrário aos não hachurados)

Os orbitais moleculares pi antiligantes, com maior caráter dos orbitais provenientes do carbono, também satisfazem as condições de energia e simetria para formar uma ligação com o metal.

Desta forma, considerando z como eixo de ligação M-C, teríamos a interação entre os seguintes orbitais:  $d_{z^2}$  - n,  $d_{xz}$  ou  $d_{yz}$  -  $\pi_x^*$  ou  $\pi_y^*$ , respectivamente. A primeira interação forma uma ligação de caráter sigma com efeito líquido de doação eletrônica  $OC \rightarrow M$ . Já a segunda, é responsável por uma interação pi, cujo efeito de transferência de densidade eletrônica do metal para o ligante (retrodoação) é o fator característico.

Pelas características dos orbitais moleculares do CO verifica-se que as interações  $\sigma$  e  $\pi$  reduzem a ordem da ligação C-O pelo preenchimento e despreenchimento de orbitais com caráter antiligante e ligante, respectivamente. Este efeito fica bem nítido quando é observada a redução na frequência do estiramento C-O em função da ligação deste grupo a um centro metálico.

Além desta maneira de se ligar, o monóxido de carbono pode formar ligações em ponte, onde contribui com um elétron para cada metal ao qual esteja coordenado. Neste tipo de ligação não é possível verificar a retrodoação, visto que o carbono, por possuir uma hibridização diferente daquela quando a carbonila é um ligante terminal, não possui os orbitais desocupados de baixa energia (LUMO) com energia compatível.

### **2.3 - A Ligação Metal-Olefina**

A olefina possui no nível de valência orbitais ligantes  $\sigma$  e  $\pi$  localizados essencialmente entre os átomos de carbono, estando estes totalmente preenchidos. Além destes, existem dois outros com caráter antiligantes:  $\sigma^*$  e  $\pi^*$ , situados para fora do eixo da ligação C=C.

A interação entre a olefina e o metal pode ser descrita pelo modelo de *Dewar-Chat-Duncanson*, onde participam da ligação os orbitais  $\pi$  e  $\pi^*$  por parte da olefina e dois orbitais d ( $d_{z^2}$  e  $d_{xz}$ , por exemplo) do metal [1,2,3].

Neste modelo, o eixo de ligação metal-olefina é perpendicular ao eixo C-C (figura 2.2).

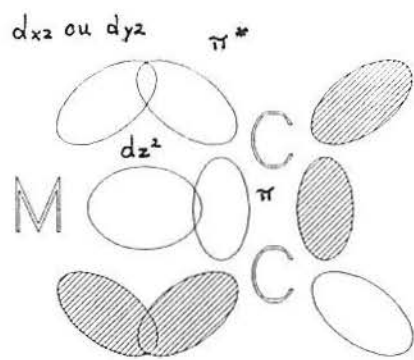


Figura 2.2 - Ligação metal-olefina segundo o modelo de *Dewar-Chatt-Duncanson*

Tal como no caso da carbonila, existem as componentes sigma-doadora e pi-retrodoadora. A ordem da ligação C-C, que é igual a dois na olefina livre, cai para valores situados entre um e dois, indicando um enfraquecimento parcial da ligação C=C.

## 2.4 - Carbonilas de Ferro e Derivados:

### Estrutura e Espectro Eletrônico

As carbonilas de ferro ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  e  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ) tem a sua estrutura bem determinada [1-13]. O  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  pode ser descrito como uma bipirâmide de base trigonal ( $D_{3h}$ ). Já o  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  e o  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  possuem carbonilas fazendo ligação em ponte, além das terminais. Ambas enquadram-se em uma simetria  $C_{2v}$ . A figura 2.3 mostra esquematicamente estes compostos.

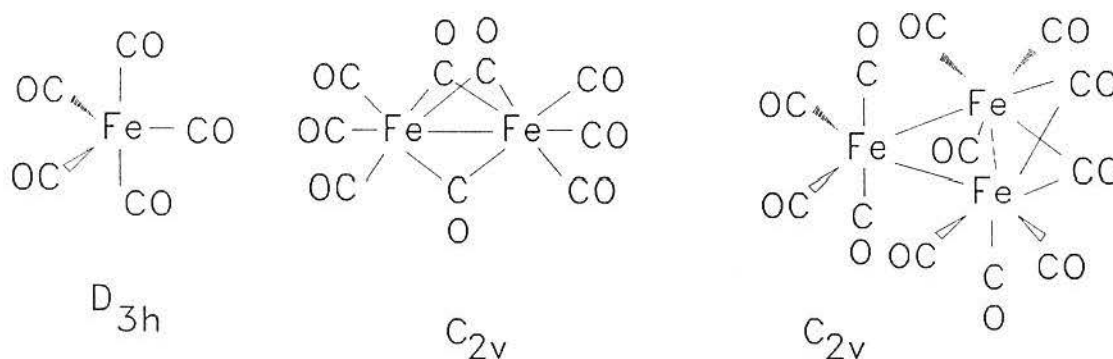


Figura 2.3 - Estrutura molecular do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  e  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$

A teoria do campo ligante preve que um íon livre quando submetido a um campo por um grupo de ligantes irá sofrer modificação de sua estrutura eletrônica, com perda da degenerescência dos orbitais d.



Assim, a cada estrutura do complexo corresponderá uma distribuição dos orbitais atômicos  $d$  do metal, acima e abaixo do baricentro energético representado pelos orbitais degenerados do íon livre, conforme mostra a figura 2.4.

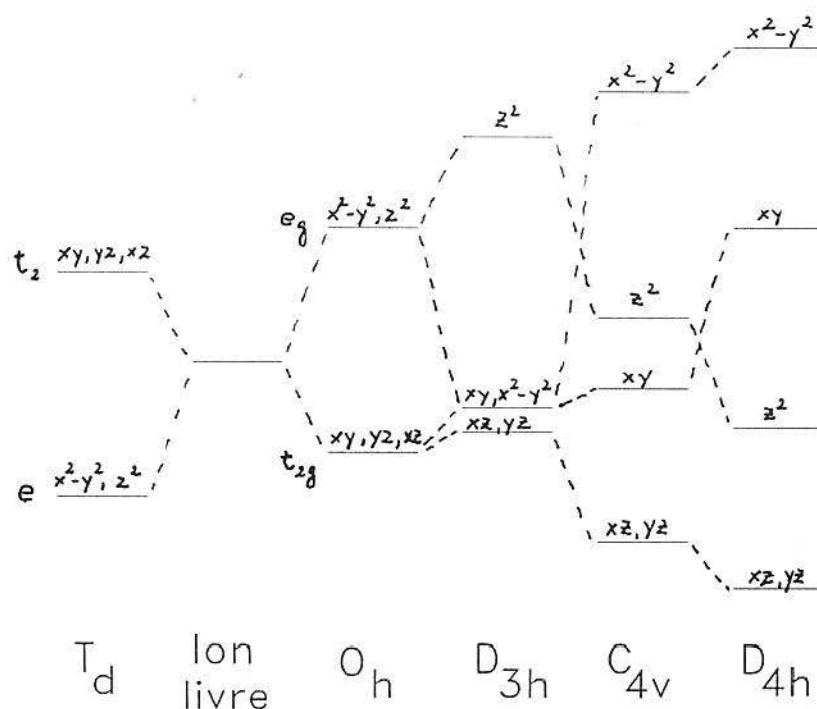


Figura 2.4 - Distribuição dos orbitais  $d$  do metal para algumas simetrias comuns

O ordenamento dos orbitais  $d$  do Fe no  $Fe(CO)_5$  ( $D_{3h}$ , configuração  $d^8$ ), indica que a primeira transição eletrônica associada a este composto é a  $d_{xy}, d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{z^2}$  [14].

Em complexos do tipo  $[Fe(CO)_n L_{5-n}]$ , onde  $L$  é um ligante que contribui com dois elétrons, são esperadas absorções de energia associadas a processos de transferência de carga e a transições  $d-d$  no metal. A maioria das absorções de alta energia podem ser

logicamente associadas à transição  $M - \pi^* CO$ . De forma semelhante ao  $Fe(CO)_5$ , espera-se uma transição  $d-d$  no  $[Fe(CO)_3(\text{dieno})]$  como sendo a de menor energia.

Para complexos com ligação metal-metal, o estado excitado de menor energia é o que envolve o preenchimento do orbital  $\sigma^*$ . Assim, a primeira transição eletrônica está associada à excitação  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ .

Os orbitais  $d$  do metal, após interagirem com o campo gerado pelos ligantes aos quais irão se coordenar, podem ser classificados em dois grupos de acordo com a simetria da ligação M-L: sigma ou pi. Uma vez que as interações metal-ligante são mais acentuadas nos orbitais que fazem ligação sigma, devido a maior repulsão eletrônica, a estes estará associada maior energia.

Quando ocorre a combinação dos orbitais do ligante com os do metal (não mais degenerados), serão gerados orbitais com características ligantes e outros antiligantes. Assim, os orbitais metálicos com simetria para formar ligação sigma possuirão maior caráter antiligante, visto que possuem maior energia.

Uma transição como  $d_{xy}, d_{x^2-y^2} \rightarrow d_{z^2}$ , tal qual no  $Fe(CO)_5$ , pode então ser interpretada como a promoção eletrônica de um orbital com maior caráter ligante para um mais acentuadamente antiligante, conduzindo a uma redução da ordem da ligação M-CO e, portanto, labilizando a carbonila.

## 2.5 - Reações Fotoquímicas

As carbonilas de ferro são suscetíveis a uma série de reações promovidas pela radiação UV-Vis [3]. Estas reações serão abordadas aqui ditintamente para compostos mononucleares (item a) e polinucleares (item b).

### a) $\text{Fe}(\text{CO})_n\text{L}_{5-n}$

O decaimento dissociativo do  $[\text{Fe}(\text{CO})_5]^*$  formando  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  está bem documentado. Outro processo bastante conhecido é a síntese do  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  a partir do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  [15]. Neste caso, o  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  é formado pela reação do  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  fotoquimicamente gerado, com  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ .

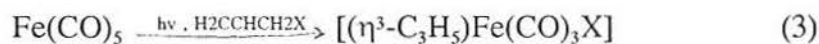
Na presença de uma grande variedade de grupos de entrada são formados diversos compostos de fórmula  $[\text{Fe}(\text{CO})_n\text{L}_{5-n}]$ , a partir do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Alguns exemplos estão listados na tabela I.

Os exemplos que aparecem na tabela I demonstram claramente que a labilidade do CO é ativada fotoquimicamente, permitindo a substituição de ligantes através de um mecanismo dissociativo.

Tabela I - Química de fotossubstituição do Fe(CO)<sub>5</sub>

complexo de partida	grupo de entrada (L)	produto(s)	ref
Fe(CO) <sub>5</sub>	CF <sub>2</sub> CFCI	Fe(CO) <sub>4</sub> L	16
Fe(CO) <sub>3</sub> [(MeO) <sub>3</sub> P] <sub>2</sub>	CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub>	Fe(CO) <sub>2</sub> [(MeO) <sub>3</sub> P] <sub>2</sub> L	17
Fe(CO) <sub>5</sub>	$\begin{array}{c} \text{F}_2\text{C}-\text{CF}_2 \\   \quad \backslash \\ (\text{CH}_3)_2\text{AsC}=\text{CAs}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	Fe(CO) <sub>4</sub> L	18
Fe(CO) <sub>5</sub>	$\begin{array}{c} \text{F}_2\text{C}-\text{CF}_2 \\   \quad \backslash \\ (\text{CH}_3)_2\text{PC}=\text{CP}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	Fe(CO) <sub>4</sub> L	18
Fe(CO) <sub>3</sub> (1,3-butadieno)	<sup>13</sup> CO	(1,3-butadieno)- -Fe(CO) <sub>n</sub> L <sub>2-n</sub> (n=2,1,0)	19
Fe(CO) <sub>3</sub> (1,3-butadieno)	PF <sub>3</sub>	(1,3-butadieno)- -Fe(CO) <sub>n</sub> L <sub>2-n</sub> (n=2,1,0)	19
Fe(CO) <sub>3</sub> (PF <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	PF <sub>3</sub>	Fe(PF <sub>3</sub> ) <sub>5</sub>	20
Fe(CO) <sub>5</sub>		Fe(CO) <sub>4</sub> L, [Fe(CO) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> L	21
Fe(CO) <sub>5</sub>	AsPh <sub>3</sub>	Fe(CO) <sub>4</sub> L	22
Fe(CO) <sub>5</sub>	piridina, piperidina		23
	acetonitrila	Fe(CO) <sub>4</sub> L	24
	CH <sub>2</sub> =CH-CN	substituição axial	
	CN·		
	SCN·		

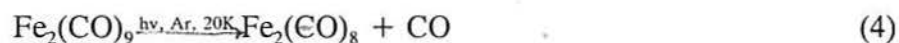
Há também registro de reações de adição oxidativa no  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , passando pelo intermediário insaturado ( $\text{Fe}(\text{CO})_4$ ) [25,26], conforme as equações (2) e (3).



## b) Compostos Polinucleares

No caso de espécies polinucleares, encontram-se exemplos envolvendo reações de substituição de ligantes, bem como o rompimento da ligação metal-metal. As reações descritas a seguir serão importantes para a discussão dos resultados deste trabalho.

Em um trabalho a baixa temperatura foi detectada a formação de  $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$  pela fotólise de  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  [27], como mostra a equação 4. Quando a mesma reação era realizada em matriz de nitrogênio, a espécie caracterizada era o  $\text{Fe}_2(\text{CO})_8(\text{N}_2)$ .



Na presença de ligantes básicos do tipo L, formam-se vários complexos mononucleares de fórmula genérica  $\text{Fe}(\text{CO})_n\text{L}_{5-n}$  pela fotólise do  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ .

Um mecanismo plausível para a formação de espécies mononucleares é a obtenção de espécies insaturadas que reagem com o ligante básico provocando a ruptura da ligação intermetálica (conforme mostra a figura 2.5).

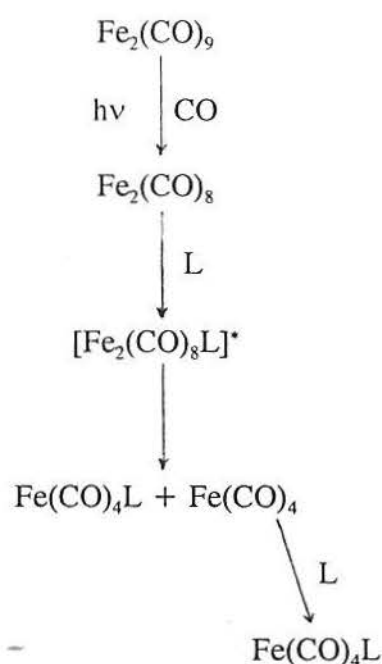
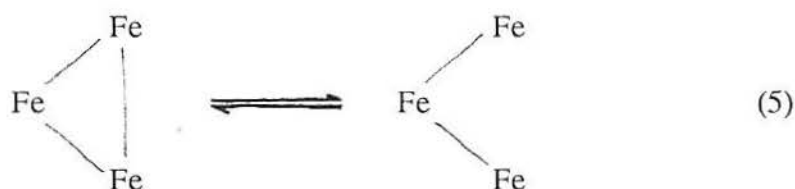


Figura 2.5 - Mecanismo de formação de espécies mononucleares a partir do  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  [3]

Existem exemplos envolvendo o  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  onde através de uma reação fotoquímica, na presença de ligante básico (L), ocorre a formação de  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$  (L = CO,

penteno-1) [28,29]. A primeira etapa envolvida é provavelmente a ruptura da ligação metal-metal, tal como está representado na equação 5. O fragmento resultante sofre processos térmicos que conduzem aos produtos finais.



O rendimento quântico da ruptura da ligação metal-metal é baixo (  $<0,05$  ) levando a crer que o processo térmico de restauração desta ligação é bastante eficiente. No entanto, na presença de ligantes, este equilíbrio está deslocado para a direita.

## 2.6 - Reações Envolvendo Carbonilas de Ferro e Derivados

As carbonilas de ferro são compostos muito versáteis, sendo utilizadas em diversas áreas: catálise, síntese orgânica, química organometálica, etc.

A evolução dos trabalhos descritos na literatura sobre estes compostos demonstra uma migração de reações estequiométricas para processos catalíticos, bem como o uso intensivo em síntese orgânica, facilitando a obtenção de muitos produtos pela criação de caminhos cinéticos alternativos com menor energia de ativação.

Já que existem diversas formas de remover carbonilas gerando sítios ativos, é fácil encontrar aplicações que utilizem luz, calor, ultrassom ou reações químicas para obter os

intermediários envolvidos na maioria dos processos. Desta forma, é bastante prático introduzir espécies ativas em ciclos catalíticos.

Em 1930 surgiu o registro de uma reação térmica entre o butadieno e  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  gerando o  $(\text{C}_4\text{H}_6)\text{Fe}(\text{CO})_3$ , trabalho realizado por *Reihlen* e col. [30] e que pode ser considerado como o início do estudo sistemático da química das carbonilas metálicas.

A primeira carbonilação citada na literatura destes compostos referia-se a um sistema aquoso onde as propriedades catalíticas eram atribuídas a uma espécie binuclear [31,32].

Propôs-se, então, a formação de um hidreto metálico que dimerizava, resultando em um composto (I) similar ao  $\text{H}_2\text{Co}_2(\text{CO})_8$ . Por evolução de  $\text{H}_2$  produzia-se o dímero  $[\text{Fe}_2(\text{CO})_8]^{-2}$ , isoeletrônico ao  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ , cuja estrutura era conhecida [33,34]. O intermediário (I) poderia reagir com a olefina, transformando-a no respectivo aldeído com um átomo de carbono a mais, conforme o esquema que segue.



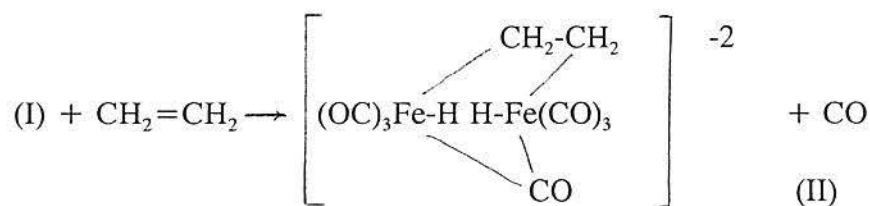
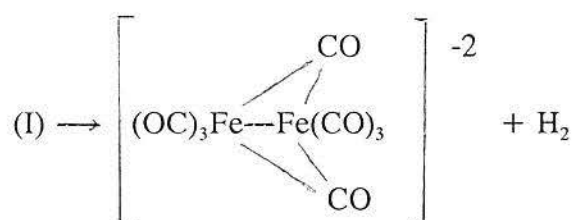
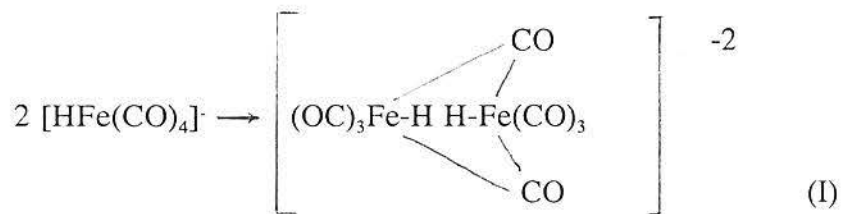
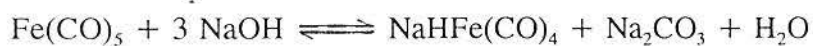


Figura 2.6 - Carbonilação do eteno usando  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  em sistema aquoso [31,32]

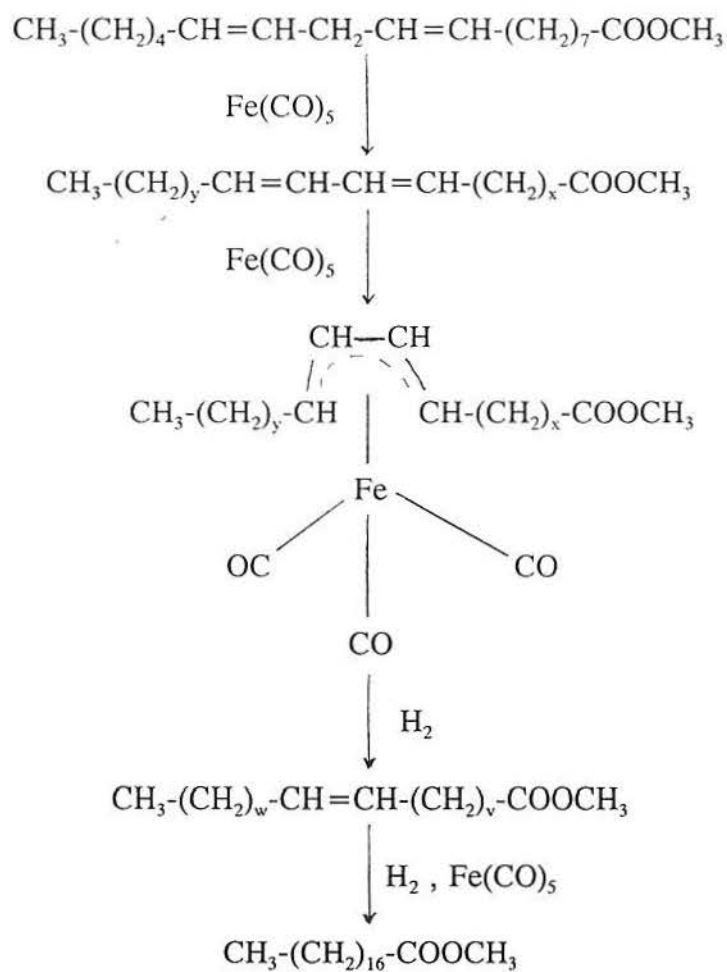
O mecanismo proposto não consegue mostrar qual a etapa que regeneraria a espécie cataliticamente ativa. O mesmo tipo de ciclo foi sugerido para as reações de redução do nitrobenzeno para anilina, quinona para hidroquinona e acetileno para eteno [31,32].

A isomerização de olefinas já abria um novo enfoque na catálise por carbonilas de ferro. O trabalho de *Manuel* [35] com monoolefinas demonstrou que em uma reação

térmica facilmente era atingido o equilíbrio termodinâmico entre os isômeros. Este autor também observou que olefinas internas reagem muito mais lentamente com as carbonilas de ferro do que as terminais, e as trissubstituídas são ainda menos reativas. Também verificou que enquanto o hexeno-1 era convertido quantitativamente em hexeno-2 e hexeno-3 antes de duas horas, 74 % de uma amostra contendo hexeno-2 (82 % cis) permanecia inalterada em 19 horas.

Em 1964 surge uma publicação a respeito da hidrogenação do linoleato de metila catalisada por  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  [36]. Neste trabalho identificou-se a presença de um intermediário do tipo  $(\text{dieno})\text{Fe}(\text{CO})_3$ , formado pela isomerização de uma ligação dupla até esta tornar-se conjugada e coordenação do dieno então formado ao metal. A partir daí ocorria preferencialmente a hidrogenação de uma única ligação dupla e isomerização da remanescente conforme esquema da figura 2.7.

Há, também, registro de processos não catalíticos na hidrogenação seletiva de certos compostos. Nestas reações gera-se em uma primeira etapa a ligação metal-hidreto, através do ataque de uma base, e esta espécie será a responsável pela hidrogenação.



$x, y = 4,8 ; 5,7 ; 6,6 ; 7,5 ; 8,4 ; 9,3 ; 10,2$

$v, w = 2,12 ; 3,4 ; 4,10 ; 5,9 ; 6,8 ; 7,7 ; 8,6 ; 9,5 ; 10,4 ; 11,3 ; 12,2 ; 13,1 ; 14,0$

Figura 2.7 - Mecanismo da hidrogenação do linoleato de metila com  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  como precursor catalítico

No caso de nitroarilas o sistema  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}/\text{MeOH}$  produzia o ânion  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ , ao qual eram creditadas as propriedades redutoras [37,38]. A redução da ligação  $\text{C}\equiv\text{N}$ , poderia dar-se sobre a face de um cluster, levando a formação da respectiva amina [39], conforme mostrado abaixo.

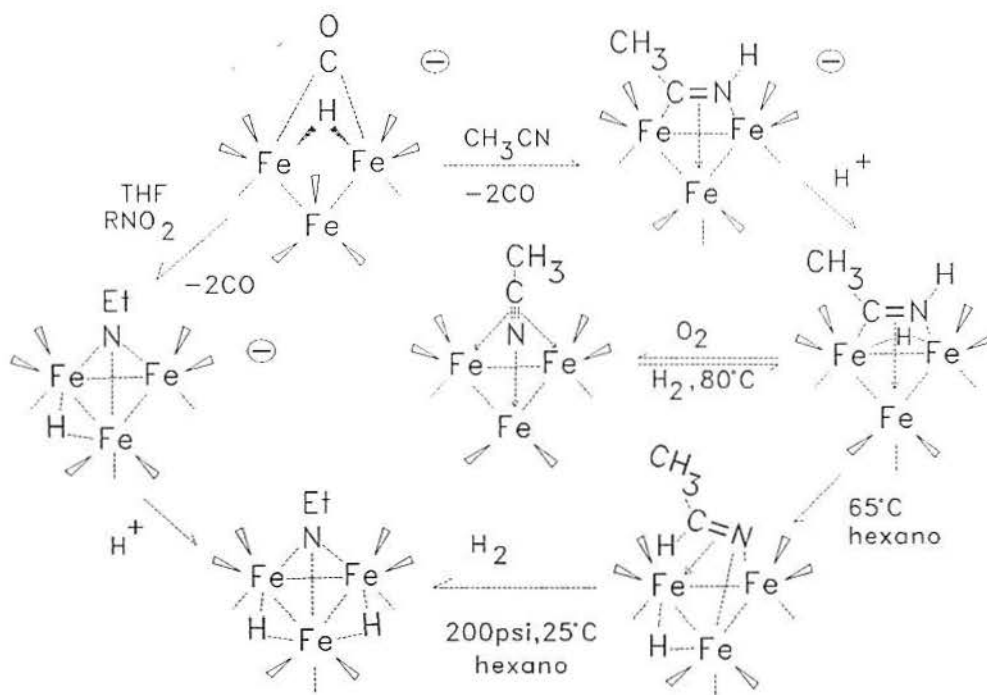
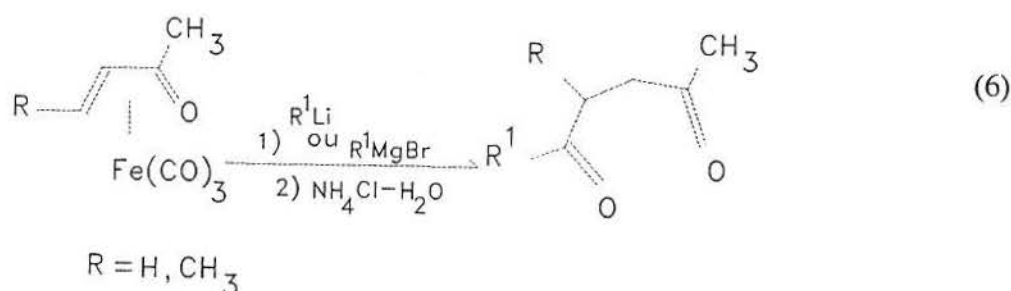


Figura 2.8 - Redução da ligação C-N empregando  $[\text{HFe}(\text{CO})_{11}]^-$

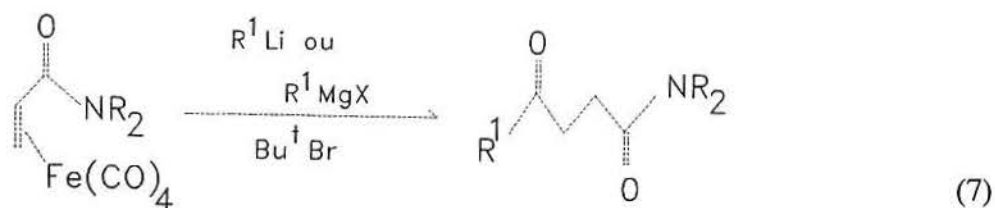
O  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  com uma pequena quantidade de  $\text{NaOH}$  em  $\text{CH}_3\text{OH}$  ou éter e água (4:1 v/v) promovia a hidrogenação seletiva da ligação  $\text{C}=\text{C}$  de compostos carbonílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados com altas taxas de conversão [40].

Wrighton e Schroeder [41] foram precursores no estudo sistemático da isomerização e hidrogenação de olefinas utilizando como meio de obter espécies cataliticamente ativas reações fotoquímicas das carbonilas de ferro. Discussões específicas neste tópico farão parte das próximas seções.

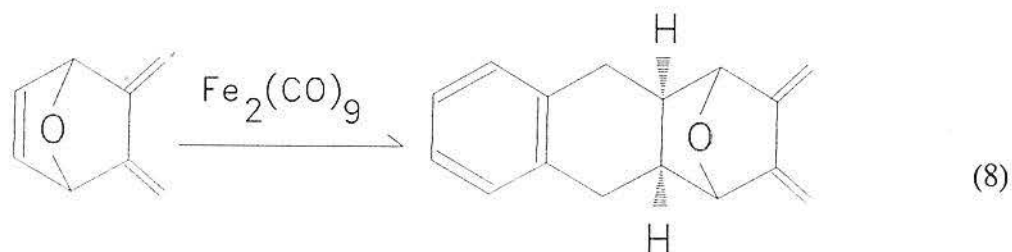
A aplicação intensiva em síntese orgânica é de registro bastante atual. Um ataque nucleofílico posterior a uma carbonilação, permite a síntese, em um única etapa, de dicetonas-1,4, partindo-se da cetona  $\alpha,\beta$ -insaturada [42].



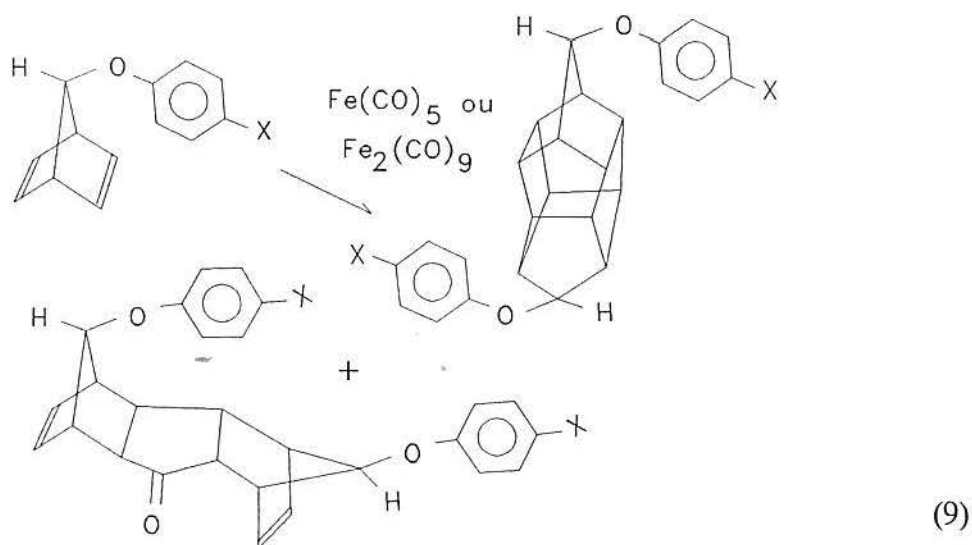
Amidas  $\alpha,\beta$ -insaturadas estão sujeitas a este tipo de reação, propiciando boa rota de síntese de  $\gamma$ -cetoamidas [43].



Ciclodimerizações-[4+2] também fazem parte da química assistida por carbonilas de ferro. Precursores de antraciclinas podem ser obtidos por ciclodimerização do 1-R-7-oxanorborneno [44].



A reação de acoplamento do 7-ariloxi-norbornadieno utilizando  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  ou  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  é outro exemplo típico [45].



A síntese do ácido metil-malônico pode ser feita por uma hidrocarboxilação do ácido acrílico catalisada por  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  [46], conforme o esquema abaixo. O sistema proposto utiliza uma base pouco solúvel ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) em meio aquoso, de forma a garantir um pH constante, e um cosolvente (t-BuOH, i-PrOH). As demais condições são bastante suaves:  $T = 70^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{CO}} = 1 \text{ atm}$ .

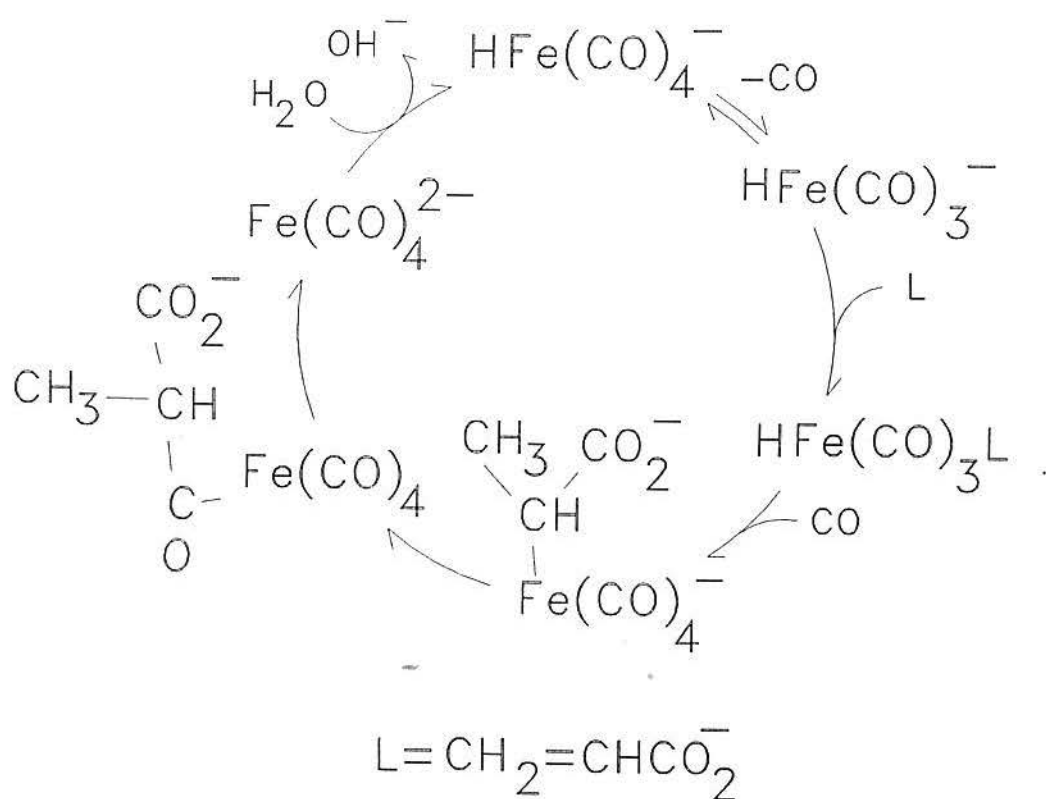


Figura 2.9 - Hidrocarboxilação do ácido acrílico em meio aquoso com o sistema

$\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{Fe}(\text{CO})_5$  [46]

## 2.7 - Reações de Isomerização de Olefinas

### Utilizando Carbonilas de Ferro

Um dos primeiros trabalhos publicados sobre isomerização de olefinas, onde dienos não conjugados eram transformados em dienos-1,3, foi o de *Arnet e Pettit* [47]. Nele, olefinas que não formassem complexos estáveis com a tricarbonila de ferro ( $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{diene})$ ) [48] eram isomerizadas quantitativamente. Verificou-se que dienos com conformação cisóide das ligações duplas formavam complexos muito estáveis [49].

Em trabalho com monoolefinas, *Manuel* [35] propôs duas possibilidades mecânicas para este processo, expostas abaixo.

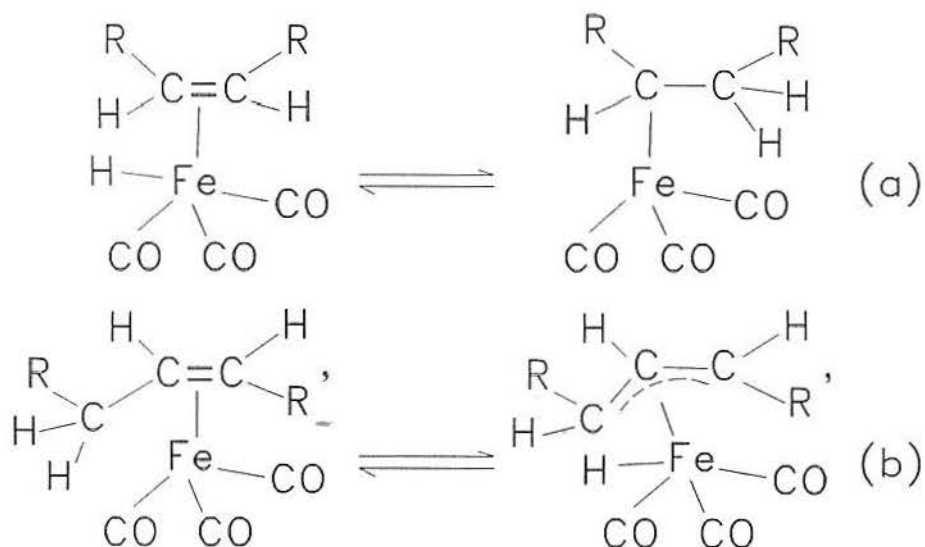


Figura 2.10 - Proposta de caminhos para a isomerização de olefinas [35]:

(a) via deslocamento-1,2 (b) via deslocamento-1,3



A primeira hipótese seria a formação do complexo olefina -  $\text{HFe}(\text{CO})_3$ , que estaria em equilíbrio com o complexo sigma-alkila (deslocamento-1,2). Já a segunda, envolveria a abstração de hidrogênio alílico gerando a ligação metal-hidreto e um complexo pi-alfílico (deslocamento-1,3).

Para dienos não conjugados também foi proposto o mecanismo envolvendo deslocamento-1,3 [50].

Estudos de labilização de deutério sustentaram o deslocamento-1,3 do hidrogênio na conversão do álcool alílico em aldeído propiônico (equação 10) [51]. Além disso, espécies envolvendo a ligação pi-alila - Fe eram bem conhecidas [52], de tal modo que o mecanismo passando por este intermediário era bastante defendido para a isomerização de olefinas [52,53].



Tentando elucidar o mecanismo, *Cowherd e von Rosenberg* [52] elaboraram um experimento que tornasse possível verificar a necessidade da ligação metal - hidreto no intermediário pi-alila. A isomerização de dois compostos modelo foi então testada: o  $\alpha$ -1-hidroxi-5,6-dihidrodiclopentadieno (III) e o  $\beta$ -1-hidroxi-5,6-dihidrodiclopentadieno (IV) (figura 2.11).

O composto IV isomerizou na cetona V com rendimento de 40% quando aquecido a 130°C por 16h com 10 mol% de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  sob atmosfera de  $\text{N}_2$ . Enquanto isso, o composto III, sob as mesmas condições, não sofreu qualquer alteração. Desta forma, fica evidenciado que há necessidade da ligação metal-hidreto em alguma etapa do mecanismo.

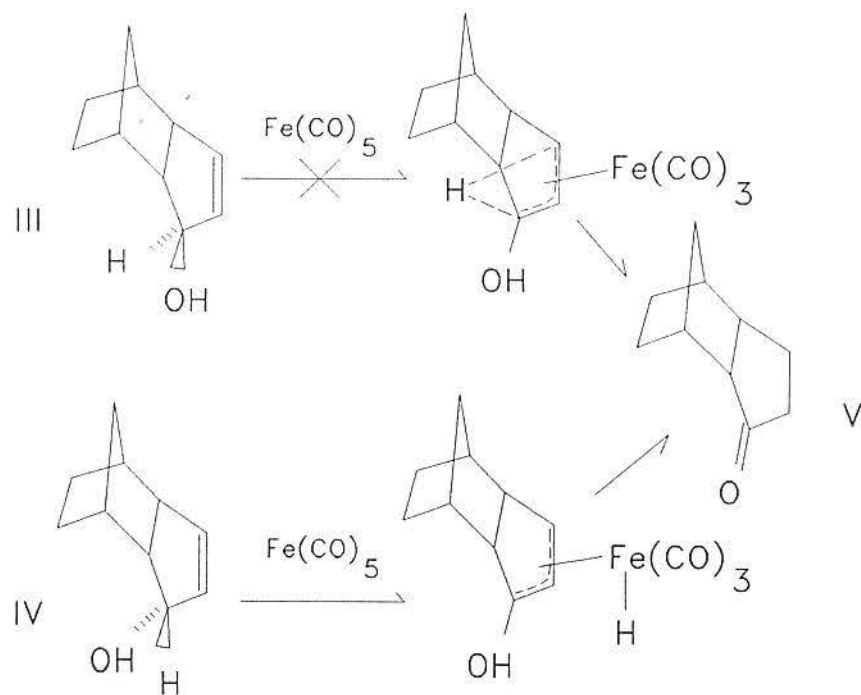
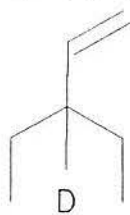


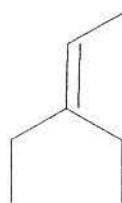
Figura 2.11 - Isomerização do  $\alpha/\beta$ -1-hidroxi-5,6-dihidro-diciclopentadieno

(a) sem ligação M-H (b) com ligação M-H

Outro experimento proposto foi a isomerização do 3-etil-1-penteno-3- $\text{d}_1$  (VI) em 3-etil-2-penteno (VII) [54].



VI



VII

Na presença do 3-metil-1-buteno não se verificou incorporação de deutério no último, nem em seus isômeros, evidenciando um processo intramolecular e descartando a possibilidade do deslocamento-1,2. Verificou-se, também a presença de deutério nos diversos grupos metilas, tanto em VI como em VII. Isto mostra que: "a isomerização de uma olefina coordenada é mais rápida que a taxa de descomplexação da olefina". O mecanismo pode ser descrito conforme o esquema abaixo (omitiu-se o átomo de deutério).

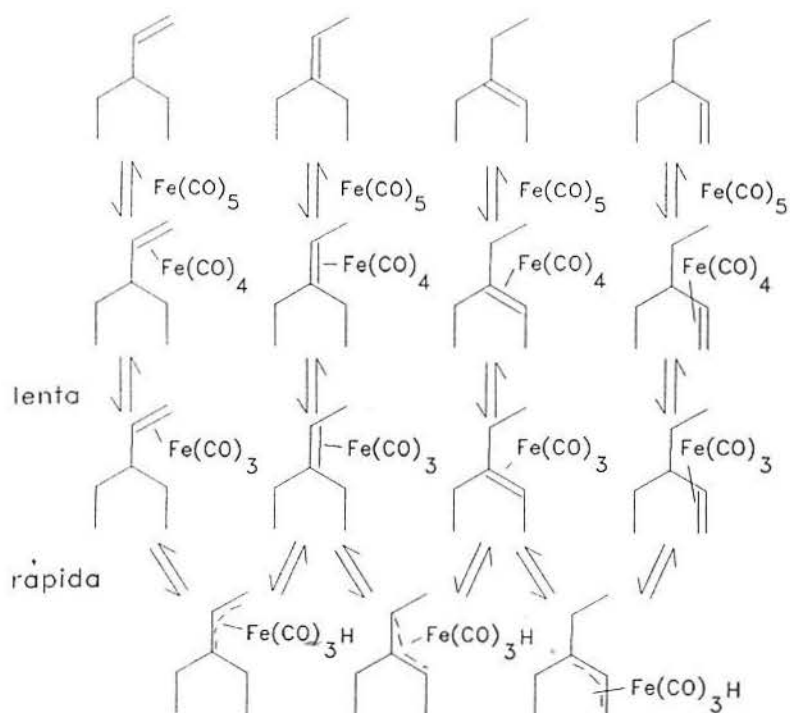


Figura 2.12 - Isomerização do 3-etila-1-penteno empregando  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$

Exemplos utilizando a luz para a geração da espécie ativa demonstraram que o mecanismo, nestes casos, deve envolver a perda da carbonila para formar espécies insaturadas [55]. Isomerizações cis-trans podem ocorrer por processos puramente fotoquímicos, quando a olefina está coordenada ao átomo de ferro. Nestes casos o rendimento quântico não pode superar 1 [56]. Também foi registrado que a isomerização é um processo não sequencial (a isomerização da ligação dupla pode se dar sem que a olefina descoordene do metal), embora a composição dos produtos, cineticamente controlados, reproduza as condições de equilíbrio [57,58].

Um exemplo bastante ilustrativo da migração entre estas formas de ativação é a isomerização do ciclohexadieno-1,4 no respectivo dieno conjugado que além da via térmica [50] passou a contar com métodos empregando luz na geração do(s) intermediário(s) [59,60]. Trabalhando na isomerização do 3,3,6,6-tetradeutériociclohexa-1,4-dieno com  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , *Alper et col.* [60], observaram que a distribuição dos átomos de deutério no produto era condizente com a proposta do intermediário pi-alfílico, tal como nos processos promovidos por via térmica.

*Wrighton* [4] observou que na isomerização de olefinas fotoassistida por  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  o papel da luz é provavelmente o de dissociar CO do metal central para ligar a olefina, uma vez que os rearranjos posteriores da olefina eram semelhantes a reações térmicas conhecidas.

Também foi sugerido que espécies polinucleares podiam ser responsáveis por processos catalíticos. Tal pressuposto surgiu do fato que a ligação mais fraca nos clusters é justamente a ligação metal-metal [61]. Desta forma, seria bastante fácil gerar fragmentos com

elevada reatividade. Avaliando o equilíbrio da equação 11 em uma faixa de temperatura variando de -90°C a +40°C, mostrou-se que, em solução, o equilíbrio está totalmente deslocado no sentido de formação da espécie monômera [62] que possui propriedades catalíticas para isomerização de olefinas [63].



*Schroeder e Wrighton* [64] propuseram um mecanismo para a isomerização de olefinas com catalisador fotoquimicamente gerado (figura 2.13).

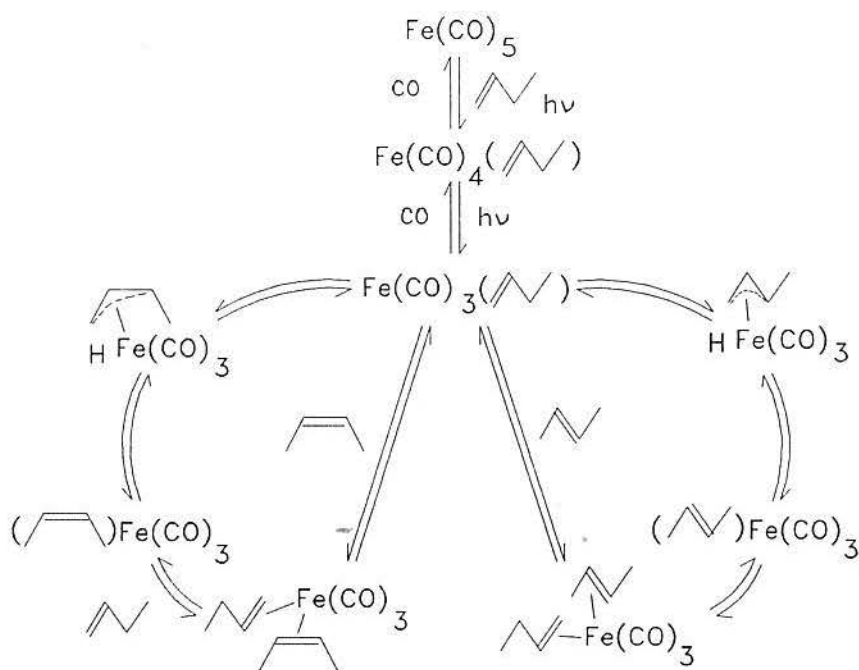


Figura 2.13 - Isomerização do buteno-1 com  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  ativado fotoquimicamente [64]

A maior dúvida que existia, para estes autores, era se o  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  era a espécie cataliticamente ativa, mas uma série de observações ajudaram a desfazê-la:

(a) o  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  teria um tempo de indução (geração de  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  a partir de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ) muito inferior ao que era verificado em reações de isomerização.

(b) as reações de substituição no  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{olefina})$  são muito lentas, o que comprometeria a velocidade global do ciclo.

(c)  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$  em geral perde CO em reações fotoquímicas, ainda mais se L é um bom pi-acceptor como uma olefina.

(d) cada isômero do penteno produz um  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{penteno})$  espectroscopicamente distinto, evidenciando, sem dúvida, que a interação com o  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  não causa a isomerização por si só.

Verificou-se, também, que a presença de dienos conjugados inibia a isomerização, fato este, coerente com uma espécie do tipo  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{olefina})$ . Assim sendo, embora não fosse possível a identificação ou isolamento do intermediário, muitas evidências foram trazidas para sustentar esta proposta mecanística.

A possibilidade de espécies excitadas terem atividade catalítica foi descartada, na medida que o tempo de vida destas seria muito curto para efetuar a catálise [65].

*Chase e Weigert* [66] estimaram o tempo médio de vida do catalisador em uma faixa compreendida entre 7 a 28s, a qual dependia da concentração de olefina terminal presente quando a luz era desligada. Esta observação encontrava amparo em uma afirmação anterior de

que a isomerização de olefinas sustentada logo após a irradiação era ineficiente e um tanto irreproduzível [64].

O mecanismo envolvendo  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  mono e bissubstituído por olefina era compatível com as observações em sistemas catalíticos do grupo 6, onde as diolefinas são estáveis e a isomerização parece requerer mais de um fóton por conversão [67].

Uma vez que já era conhecida a síntese de complexos  $(\eta^2\text{-olefina})_2\text{Fe}(\text{CO})_3$  [68], sintetizou-se um composto onde a olefina pudesse ser lábil: *cis*-cicloocteno [69]. O sólido  $(\eta^2\text{-cis-cicloocteno})_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ , estável a temperatura ambiente, quando em solução a temperaturas superiores a  $-35^\circ\text{C}$  apresentava comportamento lábil, podendo servir como excelente fonte de  $\text{Fe}(\text{CO})_3$ . Tal propriedade foi usada na catálise da isomerização térmica do penteno-1 e o resultado foi a conversão extensiva nos isômeros internos.

Também realizaram-se experimentos onde era aumentada a concentração de  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  no sistema e ao mesmo tempo acompanhava-se a taxa de consumo do penteno-1 [69]. Tal teste revelou um comportamento linear entre os dois parâmetros, o que demonstrava, de forma bastante clara, o não envolvimento de espécies polinucleares no ciclo catalítico (o aumento na concentração de  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  favoreceria os processos térmicos que levam à formação de clusters).

## 2.8 - Reações de Hidrogenação de Olefinas

### Utilizando Carbonilas de Ferro

A hidrogenação catalítica de olefinas utilizando a via térmica para ativar as carbonilas de ferro era empregada ao final da década de 60 [36,70-72]. Entretanto, como as condições empregadas em tais processos eram bastante drásticas (temperatura = 160°C, pressão = 10 atm H<sub>2</sub>) [71], a partir do início da década de 70 concentraram-se os interesses em processos fotoquímicos. A irradiação de Fe(CO)<sub>5</sub>, por exemplo, com comprimentos de onda na região do UV-próximo, na presença da olefina e H<sub>2</sub> (1 atm) permite a hidrogenação a temperatura ambiente ou inferior [41]. Mesmo assim, o número de trabalhos sobre hidrogenação de olefinas utilizando carbonilas de ferro como catalisadores é bem pequeno.

*Schroeder e Wrighton* [41], estudando a isomerização e a hidrogenação de olefinas por via fotoquímica, notaram que estes dois processos ocorriam em conjunto, mesmo quando eram empregadas pressões elevadas de hidrogênio. Para substratos simples eram obtidas conversões maiores nos respectivos produtos, sugerindo que a etapa limitante na velocidade global do processo era a coordenação da olefina. É importante também ressaltar que o aumento da pressão de H<sub>2</sub> incrementava a velocidade de redução da olefina.

No mesmo trabalho os autores verificaram que reações na presença de D<sub>2</sub>, resultavam no aparecimento do deutério tanto no alceno como nos isômeros da olefina de partida. A temperaturas inferiores, a quantidade de deutério incorporada nas olefinas (olefina de partida e isômeros) era maior que a quantidade registrada no alceno. O aparecimento do



deutério nos produtos podia ser, então, explicado por uma transferência reversível de hidrogênio, como mostra a figura abaixo.

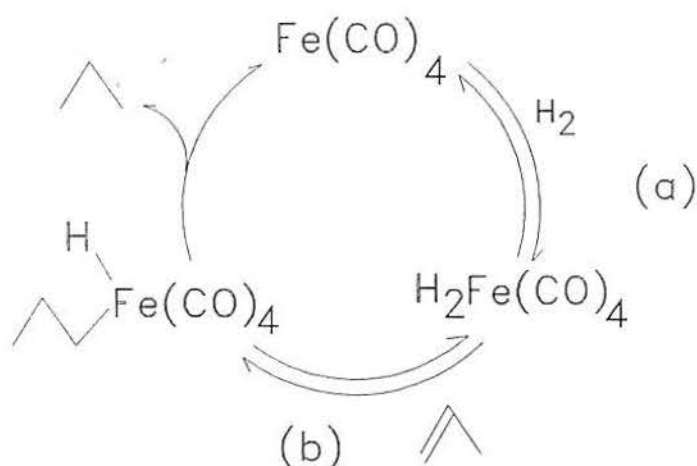


Figura 2.14 - Ciclo catalítico para hidrogenação do propeno com  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  como espécie cataliticamente ativa.

A reversibilidade do processo *b* na figura 2.14 justifica perfeitamente o aparecimento de deutério nas olefinas.

Tentando medir a atividade do  $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$  tanto na hidrogenação como na isomerização de olefinas avaliaram-se, a baixas temperaturas ( $-20^\circ\text{C}$ ), rendimentos de aproximadamente 1% na isomerização e 0,1% na hidrogenação.

Mesmo com temperaturas mais elevadas ( $10^\circ\text{C}$ ) a hidrogenação nunca superava 1%, mas a medida que era elevada a temperatura, aumentava a quantidade dos isômeros. Tal atividade foi creditada a possíveis produtos de decomposição do  $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ .

Uma vez que existiam precedentes de reações de perda de CO e/ou eliminação redutiva de H<sub>2</sub>, foi proposto o seguinte mecanismo (figura 2.15).

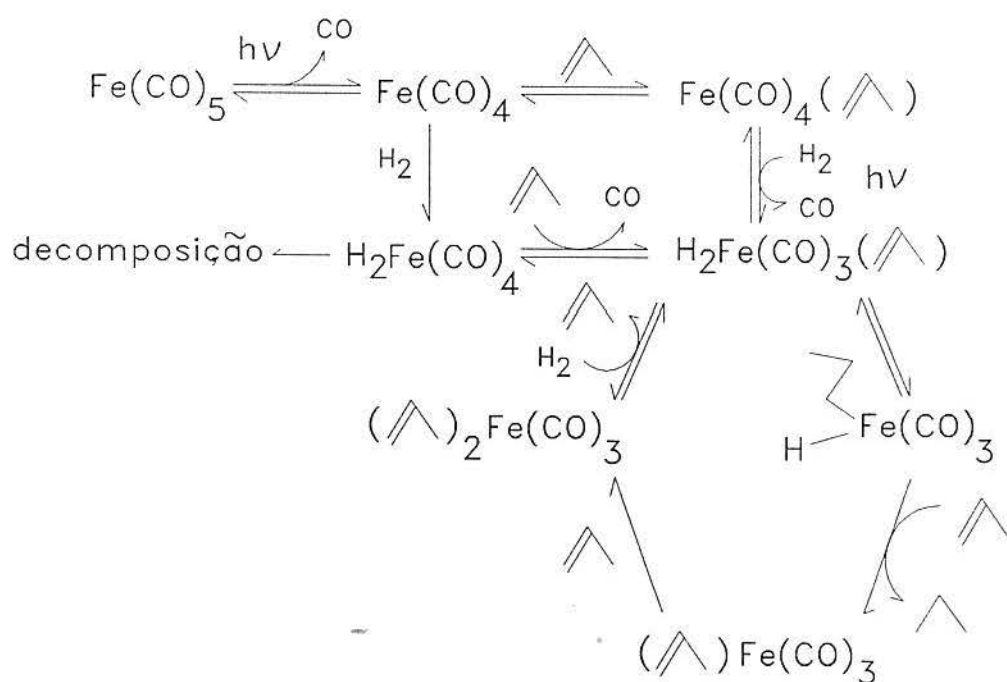


Figura 2.15 - Ciclo catalítico para hidrogenação de olefinas [41]

Estes autores também registraram que seria improvável que o  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  existisse por si só numa solução de olefina, mas que a labilidade na substituição de complexos como o  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{olefina})_2$  proporcionaria um caminho para rendimento quânticos em hidrogenação superiores a um.

A utilização da luz tanto na hidrogenação como em isomerização apresentava rendimento quântico  $\gg 1$ , demonstrando que o papel da radiação incidente era o de formar espécies subcarbonilas cataliticamente ativas via reações térmicas. Trabalhando com soluções de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  em penteno-1, *Whetten e col.* [67], observaram rendimentos quânticos de 4 e 800 para hidrogenação e isomerização, respectivamente. Em fase gasosa, observam-se os valores de 18 para hidrogenação e 220 para isomerização.

Outro fator importante é a diminuição da eficiência quântica a medida que é aumentada a concentração de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  no meio reacional [54]. Esta constatação dava descrédito à catálise por espécies polinucleares [75].

Quando aumentada a frequência da luz incidente, mantendo a energia por pulso constante, a potência da radiação incidente aumenta e verifica-se a queda na eficiência catalítica. Se a frequência for aumentada mas a potência média mantida constante, não é notada nenhuma dependência do rendimento quântico com a frequência. Estes resultados complementares indicam que a queda do rendimento quântico é causada por um incremento no número de espécies organometálicas fotoquimicamente geradas, reagindo preferentemente entre si [74] e não pela perturbação do ciclo catalítico [76].

Logo, descartada a possibilidade da participação de espécies polinucleares, voltaram-se as atenções para mecanismos envolvendo compostos mononucleares [77,79]. O mecanismo de ativação do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  é apresentado a seguir.

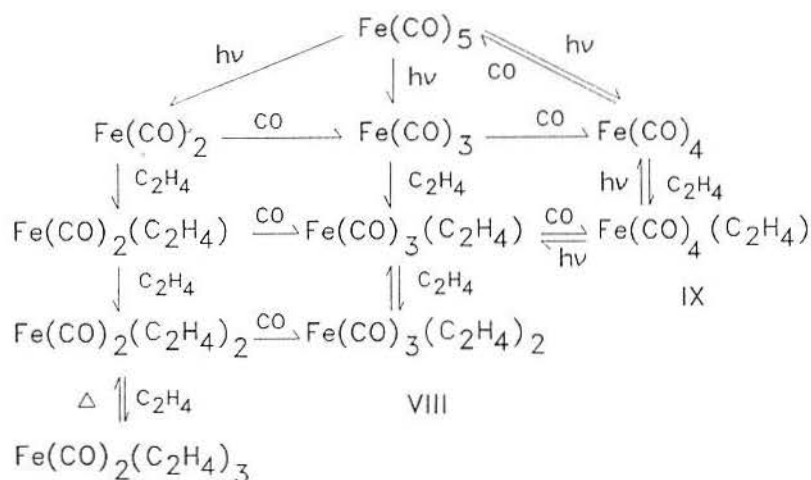


Figura 2.16 - Mecanismo de fotólise para a irradiação da mistura catalítica com laser a 337 nm

[82]

Assim, *Miller e Grant* [80-82] através de uma série de trabalhos com  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  e derivados com olefinas em fase gasosa, propuseram o seguinte mecanismo para a hidrogenação do eteno na presença de  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_2\text{H}_4)$  [76,80-82], conforme está esquematizado na figura 2.17.

Este mecanismo foi sugerido para tempos substanciais de irradiação do sistema catalítico, o que levaria a formação de  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  (VIII) em escala efetiva. Também é interessante ressaltar a possibilidade de retorno ao ciclo catalítico da espécie  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{C}_2\text{H}_4)$  (IX). Observando o esquema da figura 2.16, fica claro que, na presença de luz e olefina, durante o processo de hidrogenação, é possível obter (VIII) a partir de (IX) através de duas

reações em equilíbrio. Desta forma, pode-se racionalizar dois fatos a priori incompatíveis: a curta meia-vida do catalisador e a atividade prolongada na hidrogenação de olefinas.

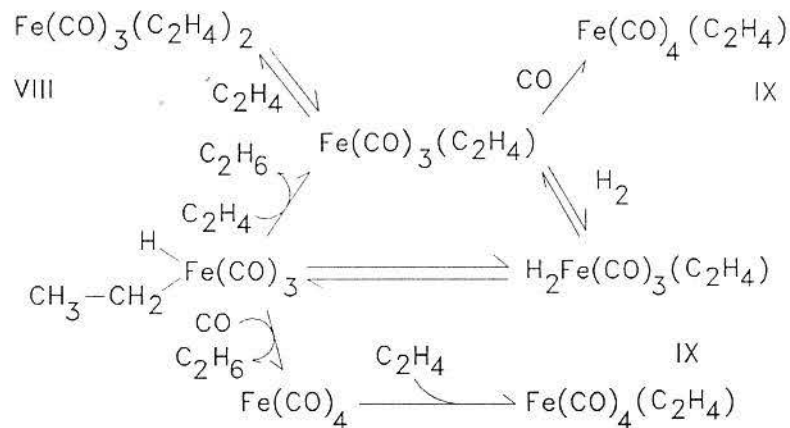


Figura 2.17 - Mecanismo para hidrogenação do eteno na presença de  $\text{Fe(CO)}_3(\text{C}_2\text{H}_4)_2$

Hayes e Weitz [82] mediram a velocidade de uma série de reações, em fase gasosa, relacionadas a hidrogenação de olefinas fotoassistida com  $\text{Fe(CO)}_5$ . Os resultados estão dispostos na tabela II.

Tais dados vem suportar uma série de noções que figuravam de forma implícita no mecanismo aceito (figura 2.17). A velocidade da reação (2) é aproximadamente 10 vezes maior que os processos (1) e (7), indicando que o  $\text{Fe(CO)}_3$  forma preferencialmente derivados com a olefina em vez do  $\text{H}_2$  ou  $\text{CO}$ . O mesmo pode ser visto no caso da reação envolvendo o  $\text{Fe(CO)}_3(\text{C}_2\text{H}_4)$ , cuja velocidade quando o grupo de entrada é o eteno, e não o  $\text{H}_2$ , é maior (equações (3) e (4) da tabela II).

A proposição feita inicialmente por *Wrighton* de que espécies do tipo  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{olefina})_2$  possuíam papel importante no mecanismo encontrou nos dados cinéticos novo suporte. Pela tabela II observa-se que, de forma genérica, espécies insaturadas reagem mais rapidamente com a olefina.

Tabela II - Constantes de velocidade de algumas reações envolvidas na hidrogenação do eteno fotoassistida por  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  [83]

reação	k [ $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$ ]
(1) $\text{Fe}(\text{CO})_3 + \text{H}_2 - \text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_3$	$1,6 \cdot 10^{13}$
(2) $\text{Fe}(\text{CO})_3 + \text{C}_2\text{H}_4 - \text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_2\text{H}_4)$	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{14}$
(3) $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_2\text{H}_4) + \text{C}_2\text{H}_4 \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_2\text{H}_4)_2$	$(6,5 \pm 0,2) \cdot 10^{12}$
(4) $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_2\text{H}_4) + \text{H}_2 - \text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_2\text{H}_4)$	$(9,6 \pm 1,1) \cdot 10^{11}$
(5) $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_3 + \text{C}_2\text{H}_4 - \text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_2\text{H}_4)$	$(1,3 \pm 0,8) \cdot 10^{12}$
(6) $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_3 + \text{H}_2 - \text{H}_4\text{Fe}(\text{CO})_3$	$\leq 2 \cdot 10^{10}$
(7) $\text{Fe}(\text{CO})_3 + \text{CO} - \text{Fe}(\text{CO})_4$	$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{13}$
(8) $\text{Fe}(\text{CO})_4 + \text{CO} - \text{Fe}(\text{CO})_5$	$(3,5 \pm 0,9) \cdot 10^{10}$

O  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{olefina})_2$  funcionaria, então, como um "depósito" da espécie cataliticamente ativa, prolongando a atividade do catalisador por reposição do mesmo.

### 3 - PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 - Reagentes

As carbonilas de ferro utilizadas neste trabalho tiveram a seguinte procedência: o  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  foi doado pela BASF (Aktiengesellschaft) e utilizado sem receber nenhum tratamento adicional, o  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  e o  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  foram sintetizados neste laboratório [84] conforme métodos descritos na literatura [85,86].

O solvente empregado nas reações, tolueno (Merck p.a. ou Grupo Química p.a.), foi previamente seco com sódio/benzofenona sob atmosfera de argônio.

O cicloexeno (Merck. p.a.) foi utilizado sem tratamento prévio. Já o hexeno-1 (Aldrich) e o *trans*-cinamaldeído (Aldrich) foram destilados em linha de vácuo e guardados sob peneira molecular previamente ativada.

Os padrões cromatográficos, hexeno-2-cis e hexeno-2-trans, foram gentilmente cedidos pelo Laboratório de Reatividade e Catálise (IQ-UFRGS).

O argônio utilizado foi o de alta pureza da Air Products, passando este por um tratamento para remoção de água e oxigênio (peneira molecular ativada e catalisador da BASF). O hidrogênio empregado nas reações seguia as especificações do purificado da White Martins.

### 3.2 - Reator Fotoquímico para as Reações de Hidrogenação

As reações de hidrogenação foram realizadas em um reator fotoquímico, conforme está esquematizado abaixo.

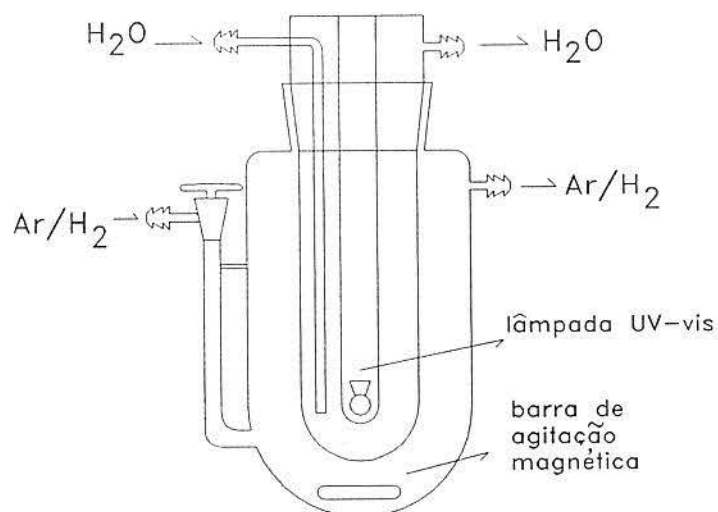


Figura 3.1 - Reator fotoquímico utilizado nas reações de hidrogenação com carbonilas de ferro.

O reator, dimensionado tal como na referência [87], totalmente construído em vidro pyrex, permitiu a passagem de toda radiação acima de 280 nm.

A lâmpada empregada foi a de vapor de mercúrio modelo GE VM-125 W e o reator Philips, RVM 125 B 26-OC.

Em todas as reações foi empregada agitação magnética.



### 3.3 - Reações

#### 3.3.1 - Hidrogenações do Cicloexeno e do Hexeno-1

Em uma reação típica, logo após a purga total do reator com argônio (15 minutos aproximadamente), era preparada uma solução da carbonila de ferro, a ser testada, em tolueno (130 ml). A concentração desta, expressa em átomos de ferro, estava ao redor de 0,01 M (0,23456g de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  ou 0,23649g de  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  ou 0,21782g  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  eram dissolvidos em 130 ml de tolueno). Logo em seguida adicionava-se a olefina perfazendo uma concentração de 0,10 M.

Neste instante passava-se através desta solução um fluxo de hidrogênio, sob intensa agitação magnética, e a lâmpada era imediatamente ligada. Para efeito de padronização da contagem de tempo durante a reação, arbitrou-se como tempo zero (0h de reação) o momento no qual a lâmpada atingisse o máximo de sua potência (aproximadamente 5 s após ligar a lâmpada).

O reator era constantemente resfriado com um banho de água/gelo a fim de garantir uma temperatura de 0°C durante a reação.

A lâmpada era periodicamente desligada para que se efetuasse a retirada de amostras para análise por cromatografia gasosa e infravermelho. Após a coleta da amostra (não mais que 30 s) tornava-se a ligar a lâmpada.

Cada reação foi repetida ao menos duas vezes.

### 3.3.2 - Tentativas de Hidrogenação do Cinamaldeído

As tentativas de hidrogenação do cinamaldeído utilizando o  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  como precursor catalítico foram realizadas de três modos distintos:

- a) de forma idêntica às hidrogenações do cicloexeno e do hexeno-1  
(item 3.3.1)
- b) realizando uma ativação fotoquímica do  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  por 3 horas na presença de *cis*-cicloocteno (0,02 M) e seguindo a reação como exposta no item 3.3.1.
- c) ídem ao item *b* porém a uma temperatura de 20°C.

A motivação para o uso dos métodos *b* e *c* veio do trabalho de Fleckner e col. [69] que descreveu a síntese do  $(\text{cis-cicloocteno})_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ . Segundo estes autores, este composto tem propriedades catalíticas na isomerização de olefinas pelo fato de possuir um ligante lábil (*cis*-cicloocteno). Visto que os intermediários propostos para a hidrogenação e isomerização são os mesmos, adotou-se este procedimento.

### 3.3.3 - Teste da Componente Heterogênea da Reação

#### Promovida por $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

A reação de hidrogenação do cicloexeno com  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  como precursor catalítico foi realizada na presença de uma pequena porção de mercúrio metálico, que foi

adicionada quando a reação completou uma hora, mantendo as demais condições idênticas às do item 3.3.1. O propósito de tal teste era o de inibir qualquer ação catalítica promovida em fase heterogênea e, pela comparação da atividade do catalisador com e sem mercúrio, determinar a participação das espécies insolúveis no processo.

#### **3.3.4 - Tentativas de Isolamento de Intermediários da Reação**

Uma alíquota de 10 ml da reação envolvendo ciclohexeno e  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  (3 horas de reação) foi concentrada na linha de vácuo sob proteção contra a luz. Obteve-se, assim, um óleo de coloração vermelho-vinho, o qual rapidamente decompunha em uma solução esverdeada. O espectro de infravermelho desta solução indicou a presença de  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ .

Quando a alíquota foi resfriada a  $-196^\circ\text{C}$ , adicionando-se em seguida a esta um excesso de  $\text{PPh}_3$  (5 vezes a concentração de Fe no sistema) e deixando-se a mistura atingir a temperatura ambiente, novamente foi detectado o  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  por infravermelho.

#### **3.3.5 - Hidrogenação do Hexeno-1 na Ausência de Catalisador (Teste em Branco)**

Realizou-se uma reação de hidrogenação do hexeno-1 (item 3.3.1), porém, na ausência de catalisador para verificar os efeitos da luz UV-Vis sobre este sistema.

Da mesma forma que nas reações empregando catalisador, foram retiradas, periodicamente, amostras para posterior análise por cromatografia gasosa. Estas foram mantidas no refrigerador, e posteriormente (24 horas) analisadas sem passar por nenhum tratamento prévio.

### **3.4 - Análise das Amostras**

Durante as reações foram sistematicamente retiradas amostras para análise por espectroscopia de infravermelho e cromatografia gasosa.

#### **3.4.1 - Cromatografia Gasosa das Amostras**

As amostras (0,5 ml) quando retiradas, eram imediatamente misturadas a 0,5 ml de uma solução de HCl/H<sub>2</sub>O (2/1 em volumes), para acelerar o processo de decomposição do catalisador e impedir que as espécies cataliticamente ativas continuassem a isomerizar as olefinas por via térmica. Quando abria-se mão deste procedimento, a composição das olefinas nas amostras, para qualquer tempo de reação, era a do equilíbrio termodinâmico. Desta forma, as análises por cromatografia gasosa puderam ser realizadas 24 horas após a reação.

Tais análises foram feitas em um cromatógrafo a gás HP 5890A, com detector de ionização de chama, acoplado ao integrador HP 3392A. A coluna empregada foi do tipo SE-30 capilar, com 23 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro.

O fluxo dos gases empregado foi o seguinte:

- purga do septo: 6-8 ml/min
- "split": 60 ml/min
- Proporção ar:H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>: 400:33:10 ml/min

Condições típicas de análise podem ser vistas na tabela III.

As análises de cada amostra foram repetidas ao menos duas vezes, considerando-se para efeito de cálculo aquelas áreas que não diferissem em mais de 5% entre cada uma das injeções da amostra.

Os produtos foram confirmados com o uso de padrões.

Tabela III - Condições empregadas na análise das amostras das reações de hidrogenação por

CG

	ciclohexeno e hexeno-1	cinamaldeído
temperatura inicial	30°C	100°C
temperatura final	80°C	180°C
temperatura do injetor	250°C	250°C
temperatura do detector	250°C	250°C
taxa de aquecimento	20°C/min	10°C/min
tempo inicial	3 min	0 min
tempo final	0 min	0 min
pressão na cabeça da coluna	4 psi	4 psi

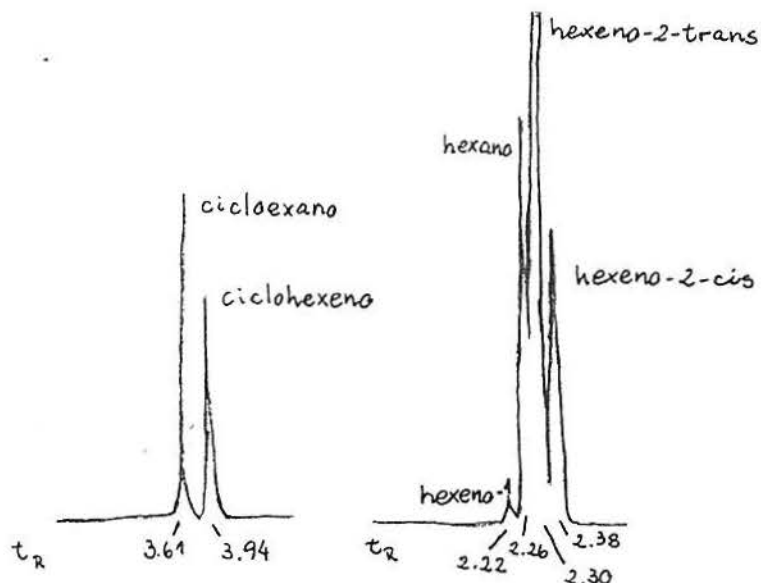


Figura 3.2 - Perfis cromatográficos das reações de hidrogenação do cicloexeno (esquerda) e hexeno-1 (direita).

### 3.4.2 - Análise das Amostras por Infravermelho

As análises de infravermelho foram realizadas em um espectrômetro Perkin-Elmer modelo 1430 acoplado a uma "IR Data Station" 983. A precisão da medida situava-se na faixa de 6  $\text{cm}^{-1}$  e 3  $\text{cm}^{-1}$  para números de onda compreendidos entre 4000-2000  $\text{cm}^{-1}$  e 2000-200  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente.

Células de cloreto de sódio calibradas, cujos caminhos óticos eram iguais a 0,076 e 0,078 cm (amostra e referência, respectivamente) foram empregadas nas análises das amostras da reação. No instante das análises, as células eram deaeradas pela passagem de um fluxo de argônio e o espectro era varrido na região de estiramento das carbonilas (2200 a 1900  $\text{cm}^{-1}$ ) com a opção de tempo de varredura igual a 12 minutos (fenda estreita), tão pronto as amostras estivessem acondicionadas nas células.

### 3.5 - Cálculos

Os resultados foram registrados, para fins de quantificação, conforme os seguintes parâmetros, a seguir definidos:

$$\text{TG (Conversão)} = \frac{[\text{olefina}]_o - [\text{olefina}]}{[\text{olefina}]_o} \times 100 \quad (3.1)$$

$$\text{TP}_i \text{ (Conversão no produto i)} = \frac{[\text{olefina}]_o - [\text{produto i}]}{[\text{olefina}]_o} \times 100 \quad (3.2)$$

$$\text{Seletividade} = \text{TP}_i / \text{TG} \times 100 \quad (3.3)$$

$$\text{NR (Número de rotação)} = \frac{[\text{olefina}]_o - [\text{olefina}]}{[\text{Fe}]} \quad (3.4)$$

$$\text{FR (Frequência de rotação)} = \text{NR}/t \quad (3.5)$$

onde:

[olefina]<sub>0</sub> = concentração inicial da olefina

[olefina] = concentração da olefina em um tempo t

[produto i] = concentração do produto i em um tempo t

[Fe] = concentração do precursor catalítico expressa em átomos de ferro

Na avaliação destes dados consideraram-se as seguintes relações para um tempo t qualquer:

$$[\text{olefina}]_0 \propto A_{\text{olefina}} + \sum_{i=1}^N A_{\text{produto } i} \quad (\text{para } N \text{ produtos}) \quad (3.6)$$

$$[\text{olefina}] \propto A_{\text{olefina}} \quad (3.7)$$

$$[\text{produto } i] \propto A_{\text{produto } i} \quad (3.8)$$

onde A representa a área registrada no cromatograma.

Uma vez que os fatores de resposta cromatográficos da olefina e do(s) produto(s) são muito semelhantes [88], pode-se reescrever as relações 3.1, 3.2 e 3.4 sob a forma:

$$\text{TG} = \frac{\sum_{i=1}^N A_{\text{produto } i}}{A_{\text{olefina}} + \sum_{i=1}^N A_{\text{produto } i}} \times 100 \quad (3.9)$$



$$TP_i = \frac{A_{olefina} - A_{produto\ i} + \sum_{i=1}^{11} A_{produto\ i}}{A_{olefina} + \sum_{i=1}^{11} A_{produto\ i}} \times 100 \quad (3.10)$$

$$NR = \frac{\sum_{i=1}^{11} A_{produto\ i}}{[Fe]} \quad (3.11)$$

Portanto, com as expressões 3.9, 3.10 e 3.11 e suas derivadas (3.3 e 3.5) é possível quantificar o comportamento do sistema partindo das análises por CG.

## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 - Hidrogenação do Cicloexeno

#### 4.1.1 - Atividade

As atividades dos precursores catalíticos  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  e  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  na hidrogenação do cicloexeno revelaram um comportamento bem característico, conforme já havia sido registrado neste laboratório [89]. Enquanto o  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  e o  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  demonstraram uma atividade muito semelhante, o  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  foi, sem dúvida o mais ativo dos três. Os valores observados sempre foram superiores aos das demais espécies, mesmo levando-se em conta os desvios padrões das medidas. Esta afirmação pode ser facilmente observada pela variação da conversão com o tempo registrada nas tabelas IV, V e VI; para o  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  e  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , respectivamente, ou por suas representações gráficas na figura 4.1.

Também é possível notar uma maior variação da conversão com o tempo até a quarta hora da reação, para os três precursores catalíticos empregados, com incrementos superiores a 5% por hora. Logo após, há uma estabilização que conduz aos valores finais de conversão registrados na oitava hora de reação (tabelas IV, V e VI; figura 4.1).

Tabela IV - Variação das conversões, números e frequências de rotação com o tempo para a reação de hidrogenação do cicloexeno utilizando  $\text{Fe}(\text{CO})_5$

tempo [horas]	Conversão [%]	Número de Rotação [ciclos]	Frequência de Rotação [ciclos/h]
1	$15.75 \pm 0.35$	$1.75 \pm 0.04$	$1.75 \pm 0.04$
2	$20.70 \pm 0.42$	$2.30 \pm 0.05$	$1.15 \pm 0.02$
3	$26.00 \pm 0.28$	$2.89 \pm 0.03$	$0.96 \pm 0.01$
4	$32.10 \pm 0.57$	$3.57 \pm 0.06$	$0.89 \pm 0.02$
5	$35.70 \pm 0.14$	$3.97 \pm 0.02$	$0.79 \pm 0.01$
6	$36.80 \pm 0.57$	$4.09 \pm 0.06$	$0.68 \pm 0.01$
7	$40.95 \pm 0.64$	$4.55 \pm 0.07$	$0.65 \pm 0.01$
8	$41.95 \pm 0.64$	$4.66 \pm 0.07$	$0.58 \pm 0.01$

Tabela V - Variação das conversões, números e frequências de rotação com o tempo para a reação de hidrogenação do cicloexeno utilizando  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

tempo [horas]	Conversão [%]	Número de Rotação [ciclos]	Frequência de Rotação [ciclos/h]
1	32.11 $\pm$ 0.83	3.68 $\pm$ 0.09	3.68 $\pm$ 0.09
2	50.16 $\pm$ 0.15	5.57 $\pm$ 0.02	2.79 $\pm$ 0.01
3	54.48 $\pm$ 1.38	6.05 $\pm$ 0.15	2.02 $\pm$ 0.05
4	59.80 $\pm$ 0.04	6.64 $\pm$ 0.01	1.66 $\pm$ 0.01
5	61.71 $\pm$ 0.13	6.86 $\pm$ 0.01	1.37 $\pm$ 0.01
6	62.36 $\pm$ 0.08	6.93 $\pm$ 0.01	1.15 $\pm$ 0.01
7	64.81 $\pm$ 0.25	7.20 $\pm$ 0.03	1.03 $\pm$ 0.01
8	66.60 $\pm$ 0.28	7.40 $\pm$ 0.03	0.93 $\pm$ 0.01

Tabela VI - Variação das conversões, números e frequências de rotação com o tempo para a reação de hidrogenação do cicloexeno utilizando  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$

tempo [horas]	Conversão [%]	Número de Rotação [ciclos]	Frequência de Rotação [ciclos/h]
1	15.25 $\pm$ 0.35	1.69 $\pm$ 0.04	1.69 $\pm$ 0.04
2	20.45 $\pm$ 0.07	2.27 $\pm$ 0.01	1.14 $\pm$ 0.01
3	25.55 $\pm$ 0.07	2.84 $\pm$ 0.01	0.95 $\pm$ 0.01
4	31.90 $\pm$ 1.27	3.54 $\pm$ 0.14	0.89 $\pm$ 0.04
5	35.40 $\pm$ 0.57	3.93 $\pm$ 0.06	0.79 $\pm$ 0.01
6	36.90 $\pm$ 0.99	4.10 $\pm$ 0.11	0.68 $\pm$ 0.02
7	41.25 $\pm$ 0.07	4.58 $\pm$ 0.01	0.65 $\pm$ 0.01
8	42.75 $\pm$ 0.49	4.75 $\pm$ 0.05	0.59 $\pm$ 0.01

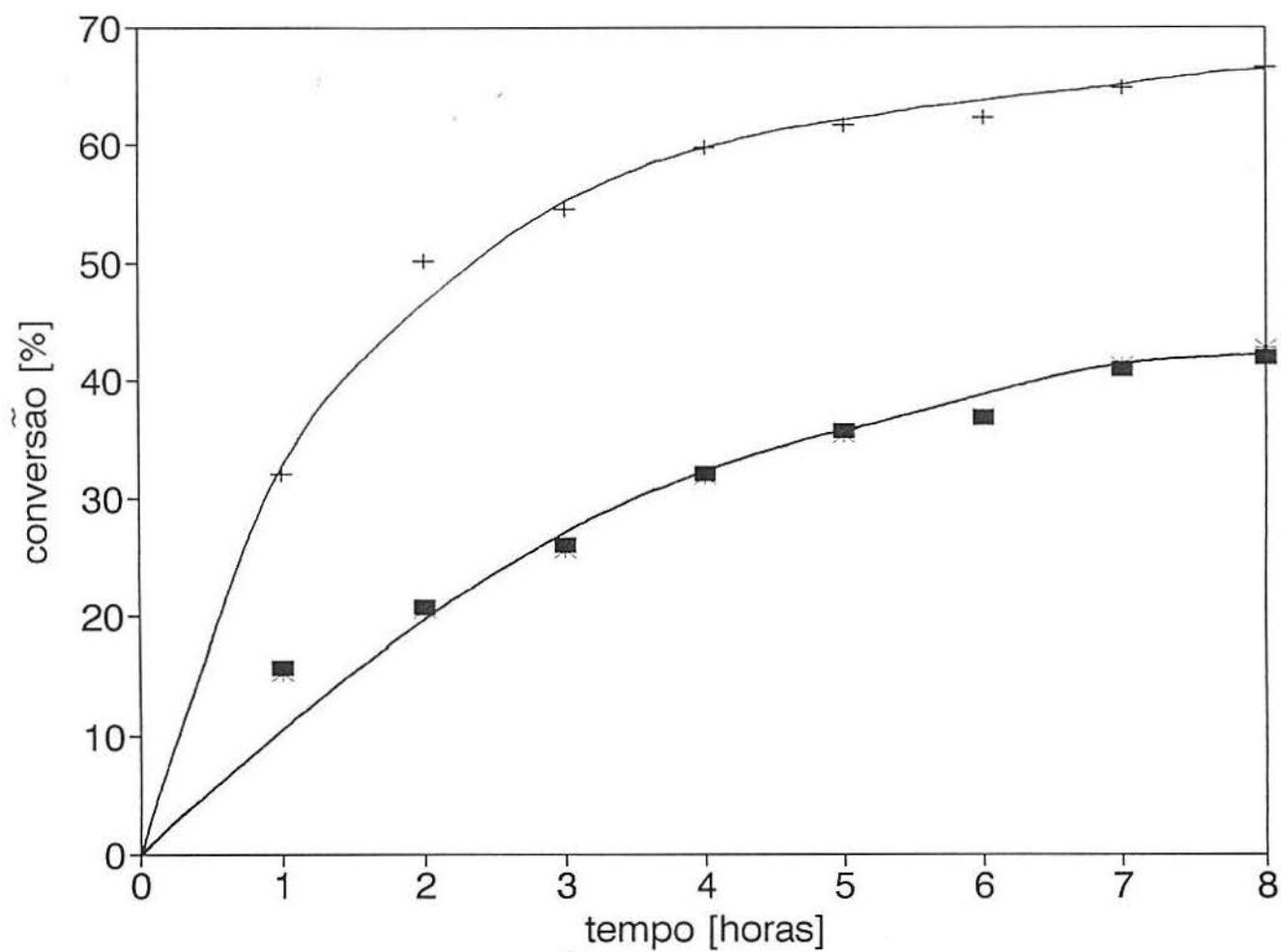


Figura 4.1 - Variação da conversão com o tempo para as reações de hidrogenação do cicloexeno empregando

$\text{Fe}(\text{CO})_5$  (\*),  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  (+) e  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  (■)

A variação do número de ciclos catalíticos efetuados pelo catalisador (NR), bem como da frequência de rotação (FR) com o tempo, figuras 4.2 e 4.3, respectivamente, mostram que a diminuição da atividade é bem significativa a partir da quarta hora de reação.

Uma forma de interpretar a acentuada diminuição da frequência de rotação com o tempo a partir da quarta hora da reação é a que segue. Levando-se em conta o consumo da olefina com o passar do tempo, para formar a espécie hidrogenada, haveria uma menor concentração de  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{olefina})_2$  presente no meio reacional, pois este é formado pela reação do  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{olefina})$  com uma nova molécula de olefina. Como, segundo o mecanismo proposto por Miller e Grant [81] (figura 2.17), concordante com a proposta de Schroeder e Wrighton [41] (figura 2.15), tal composto é responsável pela reposição da espécie cataliticamente ativa, pode-se imaginar que a queda mais veloz na atividade esteja associada à baixa concentração do  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{olefina})_2$ , devida ao rápido consumo do substrato.

Retornando à questão da atividade mais acentuada do  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , perante os outros precursores empregados, cabe expor algumas observações experimentais:

- Apesar da alta insolubilidade do  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  em tolueno, pequenos tempos de fotólise do mesmo (5 minutos) já eram suficientes para que não fosse possível identificar material insolúvel no meio reacional.

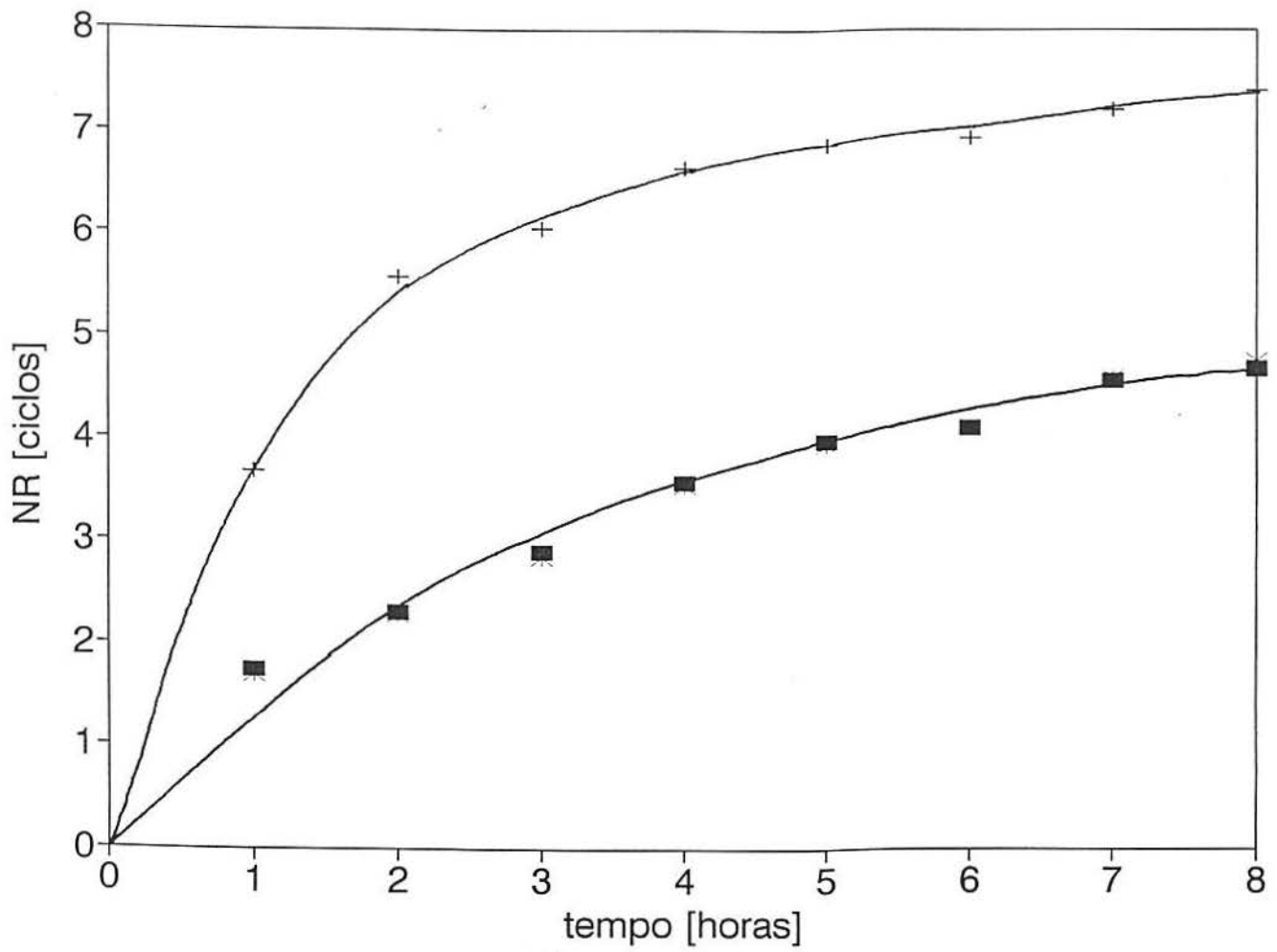


Figura 4.2 - Variação do número de rotação com o tempo para as reações de hidrogenação do cicloexeno empregando

$\text{Fe}(\text{CO})_5$  (\*),  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  (†) e  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  (■)



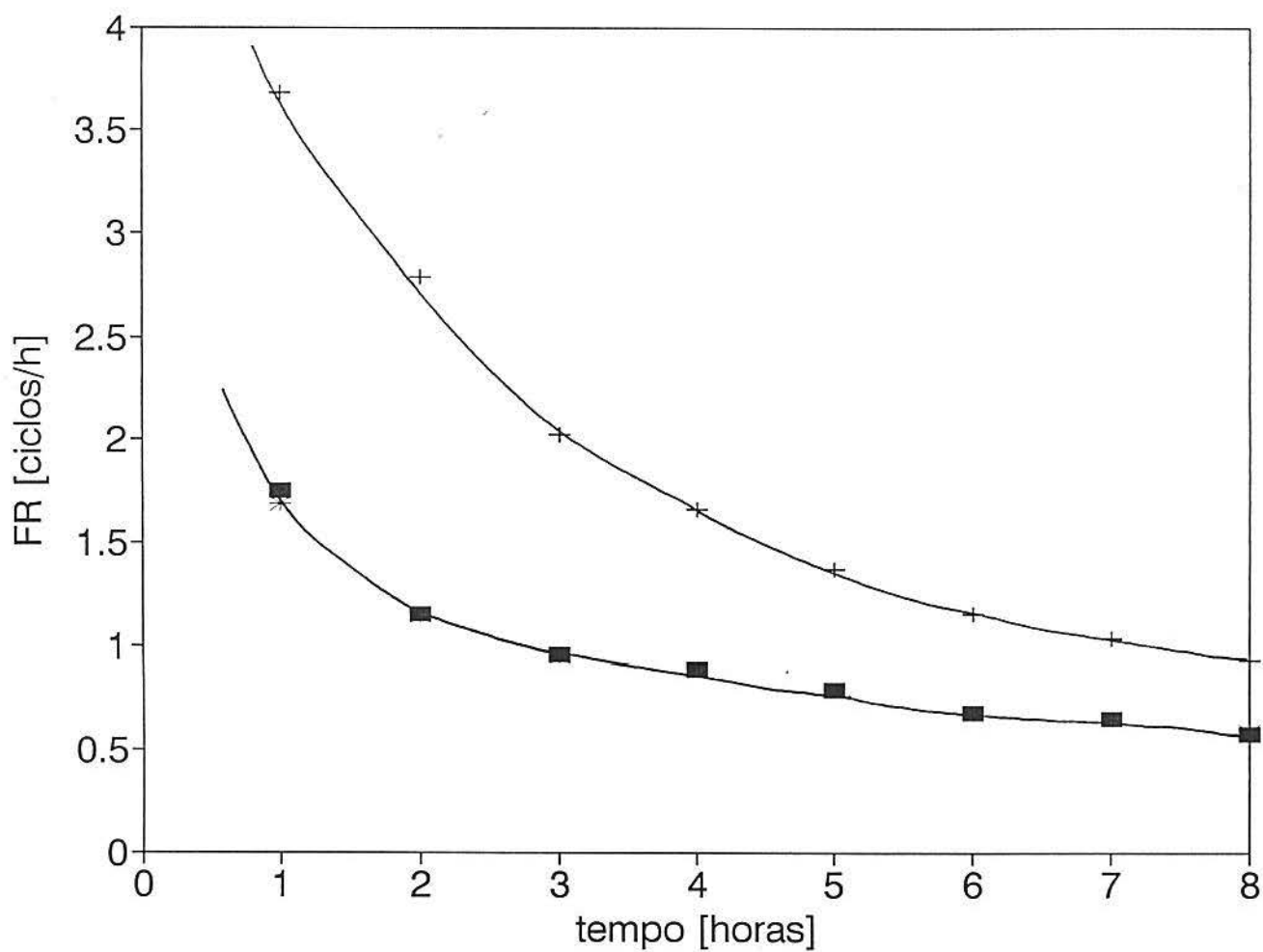


Figura 4.3 - Variação da frequência de rotação com o tempo para a reação de hidrogenação do cicloexeno empregando

$\text{Fe}(\text{CO})_5$  (\*),  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  (+) e  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  (■)

- Quando realizou-se o teste do componente heterogêneo (item 3.3.3), obtiveram-se curvas de atividade muito semelhantes, tanto na presença como na ausência de mercúrio (figura 4.4).

Caso houvesse a participação de alguma espécie insolúvel na catálise deste processo, esperar-se-ia uma queda na atividade total do sistema catalítico a partir do momento no qual foi adicionado o mercúrio. Isto se daria pela formação de um amálgama do composto insolúvel com o mercúrio, que teria a atividade catalítica inibida.

Enquanto as fotólises do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  e do  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  levam ao  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  que pode formar a espécie cataliticamente ativa por uma série de etapas (figura 2.15), a ativação fotoquímica do  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  conduz a um intermediário binuclear ( $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ ) (figura 2.5) [27]. A literatura apresenta mecanismos de ativação de compostos polinucleares através de espécies mononucleares, sem registro claro da atividade catalítica da espécie dímera [62]. Mitchener e Wrighton [89], no entanto, verificaram que o  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  é muito ativo na isomerização de olefinas. A adição de 1,0 ml de penteno-1 a 25°C a 1,0 ml de uma solução  $10^{-2}$  M de  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  em metilciclohexano resultou em 60% de isomerização para penteno-2 em menos de 10 segundos ! Tal dado fornece números de rotação de 600 ciclos, com uma frequência de 3600 ciclos por minuto.

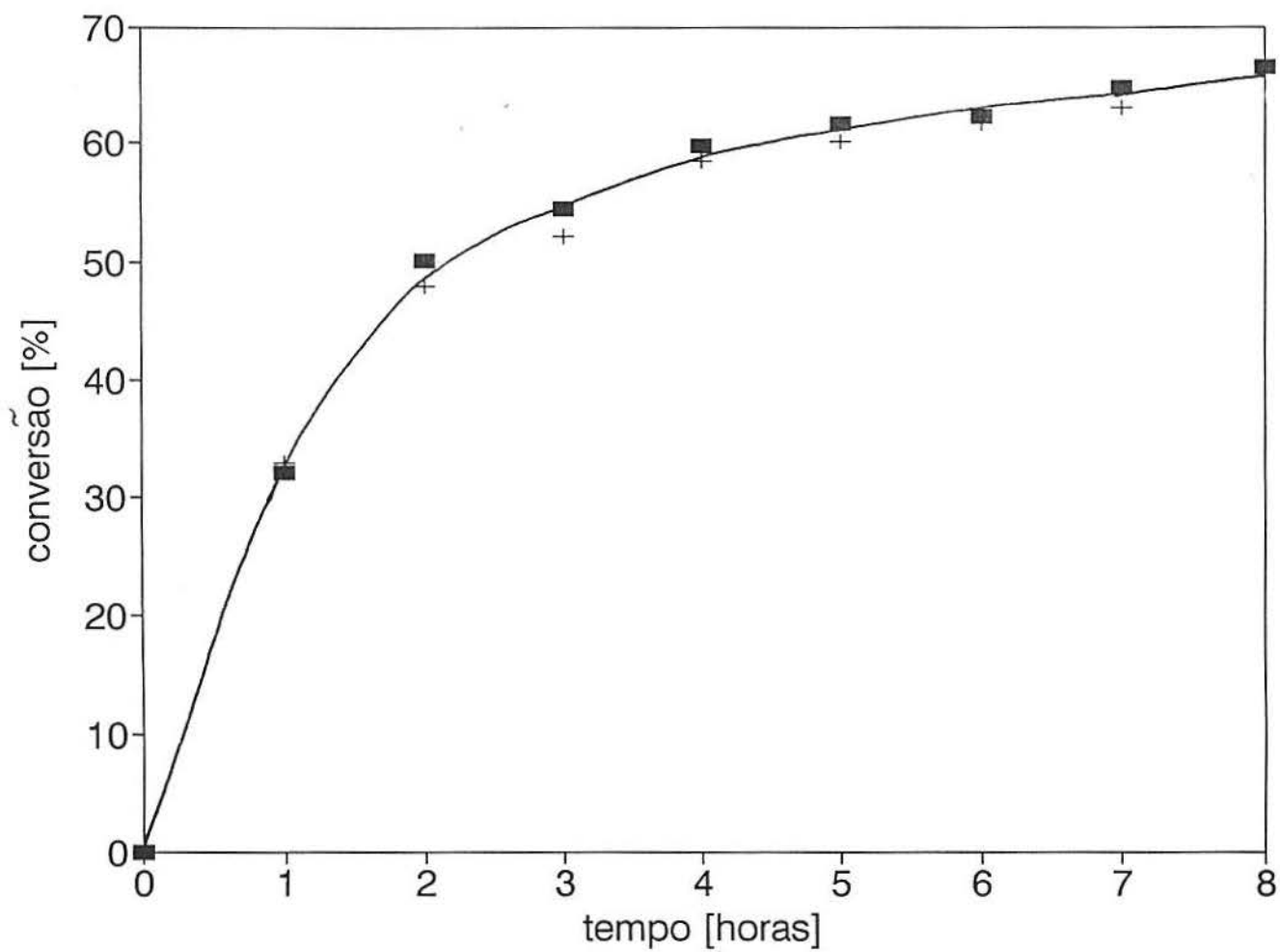


Figura 4.4 - Comparação das curvas de conversão do cicloexeno em cicloexano na reação que emprega  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  com (■) e sem (+) a adição de mercúrio após uma hora de reação

Uma vez que o  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{C}_2\text{H}_4)_2$  é derivado do  $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$  [90], este tipo de intermediário pode estar presente no sistema aqui estudado, sendo muito provável seu envolvimento na hidrogenação promovida por  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , pois não é possível justificar sua atividade mais acentuada perante as outras carbonilas de ferro empregadas ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$  e  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ) somente com intermediários mononucleares. Outro fato que sustenta este argumento é a presença de uma coloração vermelho-intensa nas reações, qualquer que seja o precursor empregado, o que não pode ser creditado às espécies mononucleares, cuja coloração é amarela [41,68,69], e é compatível com o dímero.

Assim, poderiam haver espécies mono e binucleares presentes no sistema, ambas com propriedades catalíticas [62]. A concentração do intermediário binuclear é provavelmente maior na reação envolvendo  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , ao menos no início da reação, uma vez que deriva do  $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$  que é produto da fotólise do primeiro, enquanto que nos demais casos demandaria a reação entre dois fragmentos do tipo  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{olefina})$ , já envolvidos em ciclos catalíticos de isomerização (conforme a figura 2.13) e hidrogenação (figura 2.15).

#### **4.1.2 - Acompanhamento da Reação por Infravermelho**

O acompanhamento das reações de hidrogenação do cicloexeno levou ao registro de uma série de alterações no espectro de infravermelho na região das carbonilas. A seguir serão apresentadas as principais modificações nos espectros.

#### 4.1.2.1 - Reação com $\text{Fe}(\text{CO})_5$

No início da reação há uma diminuição da intensidade das bandas situadas em 2025 e 1995  $\text{cm}^{-1}$ , correspondentes aos modos  $A_2''$  e  $E'$  do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . No espectro de 1 hora de reação percebe-se o aparecimento de novas bandas em 2080, 2025, 2001 e 1960  $\text{cm}^{-1}$ . Tais observações indicam que o  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  está reagindo e que novos derivados desta carbonila de ferro estão sendo gerados no sistema. Examinando a tabela VII, onde estão registrados alguns intermediários caracterizados por Michener e Wrighton [90] para reações catalíticas promovidas por carbonilas de ferro, num trabalho a baixa temperatura, pode-se realizar uma série de atribuições, sem margem de dúvida.

O surgimento de bandas situadas em 2080, 2025, 2001 e 1960  $\text{cm}^{-1}$  é compatível com a formação do  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{olefina})$ . Já aquelas situadas em 2060 e 2025  $\text{cm}^{-1}$  correspondem ao  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ . A última atribuição ( $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ), além da concordância dos dados de infravermelho, vem do conhecimento da decomposição do catalisador que leva a este composto, o que foi verificado na exposição da reação ao ar ou em estágio intermediário da decomposição assistida por ácido.

Outras atribuições como  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{olefina})_2$  (2059 e 1982  $\text{cm}^{-1}$ ) ou  $\text{HFe}(\text{CO})_3(\pi\text{-alila})$  (2064, 1994 e 1945  $\text{cm}^{-1}$ ) teriam caráter especulativo, visto que estão sobrepostas a bandas previamente atribuídas. Entretanto, o  $\text{HFe}(\text{CO})_3(\pi\text{-alila})$  é um dos intermediários propostos na isomerização de olefinas [64], e, como crê-se que a isomerização e a hidrogenação envolvem

Tabela VII - Dados de infravermelho de intermediários de reações catalíticas promovidas por carbonilas de ferro quando ativadas fotoquimicamente

espécie	bandas (abs. relativa), cm <sup>-1</sup>	ref
Fe(CO) <sub>5</sub>	2023 (1.0), 1996 (1.2)	90
Fe(CO) <sub>4</sub>	1988 (1.0), 1945 (1.0)	90
Fe(CO) <sub>4</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	2087 (1.0), 2022 (0.8), 2007 (8.7), 1984 (5.1)	90
Fe(CO) <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	2041 (1.0), 1963 (1.3), 1957 (1.6)	90
Fe(CO) <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1929	90
Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	2059 (1.0), 1982 (16.3)	90
Fe(CO) <sub>4</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	2081 (1.0), 2022 (0.7), 2000 (8.1), 1979 (4.8)	90
HFe(CO) <sub>3</sub> (η <sup>3</sup> -C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> )	2064 (3.0), 1994 (4.8), 1945 (1.0)	90
Fe(CO) <sub>4</sub> (C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> )	2083 (1.0), 2024 (0.8), 2002 (5.4), 1981 (4.2)	90
HFe(CO) <sub>3</sub> (η <sup>3</sup> -C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> )	2059 (2.1), 1989 (3.1), 1945 (1.0)	90
Fe(CO) <sub>4</sub> (1,4-pentadieno)	2083 (1.0), 2024, 2002 (6.1), 1981 (3.7)	90
Fe(CO) <sub>3</sub> (trans-1,3-pentadieno)	2049 (1.0), 1982 (1.6), 1973 (1.1)	90
Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>11</sub>	2103(2), 2059(170), 2050(46), 2045(190), 2035(100), 2030(61), 2019(85), 2003(14), 1975(15), 1858(14)	91
Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>11</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> )	2096 (1.5), 2040 (4.0), 2034 (3.5), 2019 (6.5), 2001 (1.8), 1985 (2.0), 1848 (1.0), 1805 (1.6)	91

intermediários comuns [41], sua presença não pode ser totalmente descartada. Já o  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{olefina})_2$ , derivado do  $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ , possui alta atividade na isomerização de olefinas e pode ser formado pela reação de duas moléculas de  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{olefina})$  numa reação em equilíbrio [62].

#### 4.1.2.2 - Reação com $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

Espera-se no espectro de infravermelho do  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , o aparecimento de duas bandas referentes a carbonilas terminais ( $2030$  e  $1995\text{ cm}^{-1}$ ) e uma em ponte ( $1828\text{ cm}^{-1}$ ). Na região do espectro aqui estudada ( $2200$  a  $1900\text{ cm}^{-1}$ ) não foi possível identificar nenhuma das bandas esperadas no início da reação, possivelmente devido a alta insolubilidade deste organometálico em tolueno, fato que compromete a resolução das bandas.

Analogamente ao  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , no registro de uma hora de reação é possível observar o aparecimento das bandas situadas em  $2080$ ,  $2025$ ,  $2001$  e  $1960\text{ cm}^{-1}$ ; que, como foi dito anteriormente, podem ser creditadas a espécies do tipo  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{olefina})$  e outras em  $2060$  e  $2025\text{ cm}^{-1}$  atribuídas ao  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ . A evolução das bandas com o tempo mostra pouca variação da intensidade daquelas que foram creditadas ao  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{olefina})$  até a quarta hora de reação e uma rápida diminuição a partir deste tempo. Esta variação pode ser bem observada pela banda situada em  $1960\text{ cm}^{-1}$  que não está sobreposta por nenhuma outra.

A atribuição do  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{olefina})_2$ , como no caso do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , não pode ser caracterizada pelos dados de infravermelho porque suas bandas estavam sobrepostas a bandas previamente atribuídas. Para o  $\text{HFe}(\text{CO})_3(\pi\text{-alila})$ , entretanto, percebe-se uma banda em  $1945\text{ cm}^{-1}$  durante toda a reação. Apesar das outras bandas associadas a este composto,  $2064$  e  $1994$

$\text{cm}^{-1}$ , estarem encobertas, a presença de uma que não está sobreposta possibilita a atribuição desta espécie. Durante o transcorrer da reação não foi observada diminuição acentuada da intensidade desta banda ( $1945 \text{ cm}^{-1}$ ), indicando que não há uma variação muito pronunciada na concentração desta espécie.

#### 4.1.2.3 - Reação com $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$

Para o  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  são esperadas duas bandas relativas a carbonilas terminais ( $2060$  e  $2025 \text{ cm}^{-1}$ ) e uma em ponte ( $1833 \text{ cm}^{-1}$ ). Estas bandas diminuem de intensidade após uma hora de reação concomitantemente ao aparecimento de outras em  $2080$ ,  $2060$ ,  $2001$  e  $1960 \text{ cm}^{-1}$  atribuíveis a  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{olefina})$ . Também é perceptível uma banda ao redor de  $1945 \text{ cm}^{-1}$ , que indica a presença do  $\text{HFe}(\text{CO})_3(\pi\text{-alila})$  ( $2064$ ,  $1994$ ,  $1945 \text{ cm}^{-1}$ ). Durante a reação é notado um decréscimo na intensidade das bandas associadas a espécie  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{olefina})$  de modo bem pronunciado entre a primeira e a segunda hora de reação, diminuindo de forma mais lenta a partir daí (figura 4.8). A banda situada em  $1945 \text{ cm}^{-1}$ , que na primeira hora de reação estava bem encoberta pela banda de  $1960 \text{ cm}^{-1}$ , passa a ter sua resolução melhorada a partir da segunda hora de reação. Percebe-se a presença desta até o final da reação, o que indica a baixa desativação deste intermediário de isomerização.



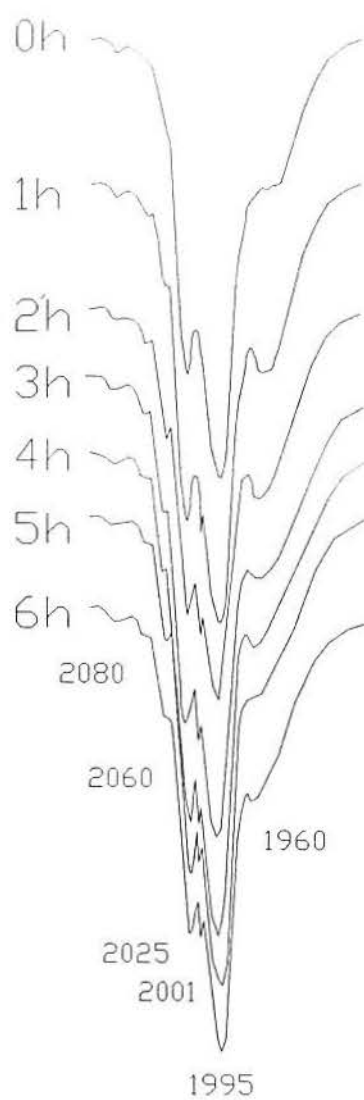


Figura 4.5 - Evolução das bandas de infravermelho durante a reação de hidrogenação do cicloexeno empregando  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  como catalisador

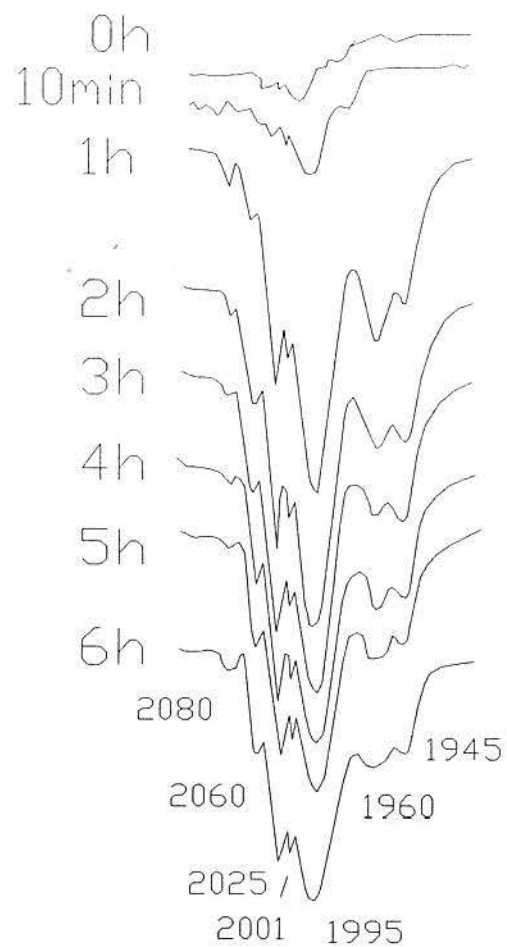


Figura 4.6 - Evolução das bandas de infravermelho durante a reação de hidrogenação do cicloexeno empregando  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  como catalisador

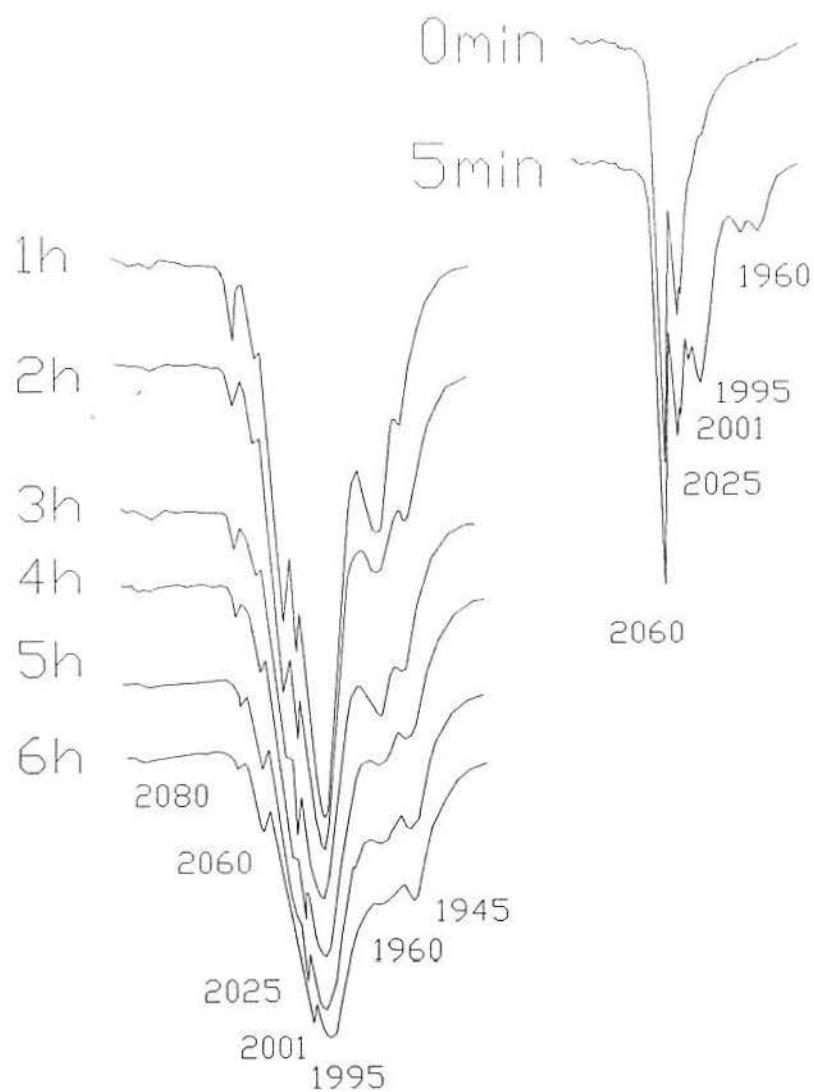


Figura 4.7 - Evolução das bandas de infravermelho durante a reação de hidrogenação do cicloexeno empregando  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  como catalisador

## 4.2 - Hidrogenação do Hexeno-1

### 4.2.1 - Atividade

A hidrogenação do hexeno-1 quando realizada na ausência de catalisador (item 3.3.5) não resultou na formação do alcano ou dos isômeros deste, descartando fenômenos de origem fotoquímica envolvendo os reagentes e ressaltando o papel dos catalisadores aqui empregados.

Os testes catalíticos com o hexeno-1 revelaram uma importante propriedade das carbonilas de ferro, que não pode ser observada nas reações com cicloexeno: o poder de isomerização. Para o hexeno-1 foi notado um consumo elevado do mesmo na primeira hora de reação, quer seja na reação com  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (tabela VIII, figura 4.8),  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  (tabela X, figura 4.11) ou  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  (tabela XII, figura 4.14).

Apesar de todos os precursores empregados terem conduzido à conversões acima de 97% na primeira hora de reação, a quantidade de hexano presente após este tempo não superou 11% da quantidade inicial de hexeno-1 (tabelas VIII, X, XII e figuras 4.9, 4.12 e 4.15). Este dado evidencia, de forma muito nítida, a predominância da isomerização nesta fase da reação.

Após a primeira hora, onde formam-se preferencialmente os isômeros do hexeno-1, o processo de hidrogenação passa a predominar. Através da variação da seletividade nos produtos durante a reação (tabelas IX, XI, XIII e figuras 4.10, 4.13 e 4.16) é possível

observar o decréscimo nas percentagens dos hexenos internos acompanhado do aumento nas taxas de hexano, da primeira à oitava hora de reação.

Assim, na prática, ocorre a hidrogenação dos isômeros internos do hexeno-1. Esta constatação está de acordo com o trabalho de Whetten e col. [67] onde observou-se, para soluções de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  em penteno-1, rendimentos quânticos de 4 e 800, para hidrogenação e isomerização, respectivamente.

Comparando as atividades dos três precursores catalíticos, é possível verificar que as curvas de conversão para o  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  e  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  (figuras 4.11 e 4.14, respectivamente) são mais acentuadas, na faixa de tempo compreendida entre 0 e 1 hora, em relação ao  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (figura 4.8). Examinando as taxas de formação dos produtos (figuras 4.9, 4.12 e 4.15) vê-se um comportamento muito similar entre o  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  e o  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  a partir da primeira hora, enquanto o  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  apresenta maiores taxas de formação do alceno.

Tais fatos permitem afirmar que o  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  é o de menor poder isomerizante dentre os três, uma vez que propicia menores conversões na etapa da reação onde predomina a isomerização (0 a 1 hora). Os outros precursores catalíticos empregados demonstraram alta capacidade de isomerização conforme já havia sido caracterizado na literatura para espécies polinucleares [90]. A partir da primeira hora, após ter-se atingido o equilíbrio entre as concentrações dos isômeros, caracteriza-se um caso semelhante ao registrado para o ciclohexeno (item 4.1.1) onde o  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  é reconhecidamente o mais ativo quando comparado aos demais, cujas atividades são semelhantes.

As espécies polinucleares requerem menor energia para formar compostos do tipo  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{olefina})$ , pois o rompimento da ligação Fe-Fe demanda menor energia [3]. Desta

forma, pode-se racionalizar o desempenho menos acentuado na isomerização nos instantes iniciais por parte do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , tendo em vista a necessidade da ruptura de uma ligação Fe-CO. Por outro lado, como já havia sido dito para o ciclohexeno (ítem 4.1.1), existe a possibilidade de formação de um composto dímero com propriedades catalíticas ( $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{olefina})_2$ ). Este tipo de intermediário com poder catalítico sobre a isomerização pode ser um dos responsáveis pela elevada atividade verificada no intervalo de 0 a 1 hora de reação, na reação promovida por  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ .

Tendo em vista as elevadas conversões em pequenos intervalos de tempo (aprox. 95% em 15 min de reação), não foi possível distinguir possíveis diferenças nas curvas de consumo de substrato do  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  e do  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  que permitissem caracterizar distintos mecanismos de ativação. Porém sabe-se que enquanto a fotólise do  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  conduz ao  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  [3], a do  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  passa pelo  $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ .

Na etapa da reação onde predomina a hidrogenação (após 1 hora), vê-se uma situação em muito semelhante àquela registrada para o ciclohexeno (ítem 4.1.1) levando novamente à presença do intermediário binuclear  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{olefina})_2$  como forma de interpretar a atividade mais acentuada por parte do  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ .

Um esquema que contempla todos os fatos citados anteriormente pode ser representado da seguinte forma:



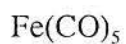
Tabela VIII - Conversões e conversões nos produtos (TPs) para a reação de hidrogenação do hexeno-1 empregando  $\text{Fe}(\text{CO})_5$

tempo [h]	Conversão [%]	TP [%]		
		hexano	hex-2-t	hex-2-c
0.25	59.69±7.95	2.23±0.18	49.34±6.89	8.12±0.88
0.5	84.37±2.31	3.89±0.04	68.57±2.11	11.91±0.25
0.75	96.18±0.85	7.20±0.59	75.58±0.33	13.40±0.06
1	97.93±0.45	8.41±1.11	75.91±0.69	13.62±0.04
2	98.92±0.09	16.04±1.44	69.91±0.71	12.83±0.46
3	99.03±0.33	25.24±1.46	62.04±0.58	11.62±0.36
4	99.23±0.08	34.46±0.67	54.08±0.28	10.26±0.16
5	99.36±0.11	41.83±1.73	47.91±1.20	9.17±0.21
6	99.43±0.13	48.63±1.85	42.27±0.93	8.16±0.25
7	99.43±0.06	55.18±2.74	36.97±2.25	7.16±0.60
8	99.57±0.08	60.83±1.97	31.83±1.55	6.18±0.25

hex-2-t = hexeno-2-trans ; hex-2-c = hexeno-2-cis



Tabela IX - Seletividade nos produtos da reação de hidrogenação do hexeno-1 utilizando



tempo [h]	Seletividade [%]		
	hexano	hexeno-2-trans	hexeno-2-cis
0.25	3.75±0.19	82.62±0.54	13.62±0.33
0.5	4.61±0.18	81.27±0.27	14.11±0.09
0.75	7.48±0.55	78.58±0.36	13.93±0.19
1	8.58±1.09	77.52±1.06	13.90±0.03
2	16.22±1.44	70.68±0.78	12.97±0.48
3	25.48±1.39	62.65±0.79	11.73±0.40
4	34.72±0.65	54.50±0.32	10.34±0.17
5	42.09±1.70	48.22±1.26	9.22±0.22
6	48.91±1.79	42.51±0.99	8.20±0.26
7	55.50±2.73	37.18±2.28	7.20±0.61
8	61.09±1.92	31.96±1.58	6.21±0.26

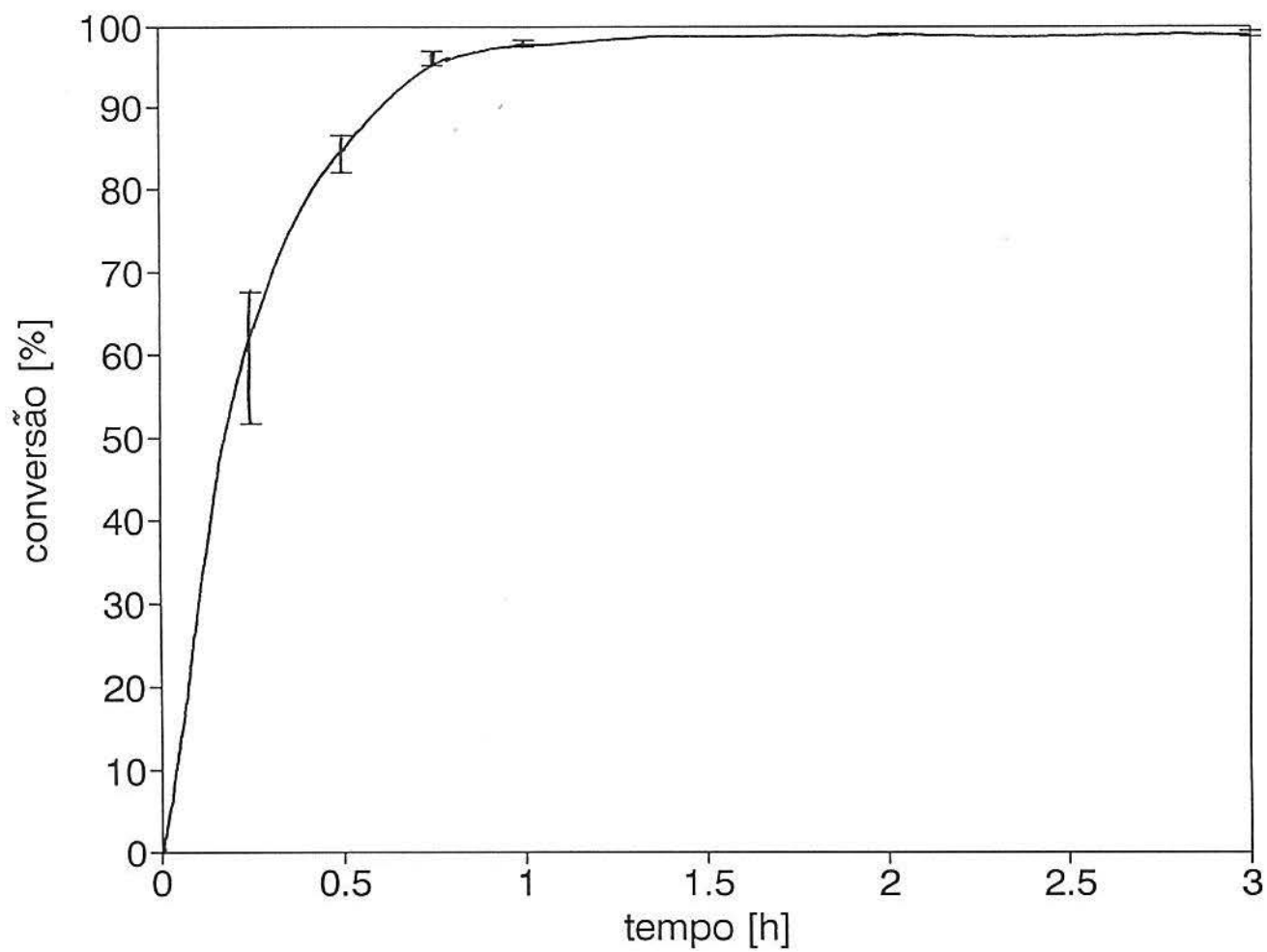


Figura 4.8 - Variação da conversão (consumo) do hexeno-1 durante a reação de hidrogenação do hexeno-1 utilizando  $\text{Fe}(\text{CO})_5$

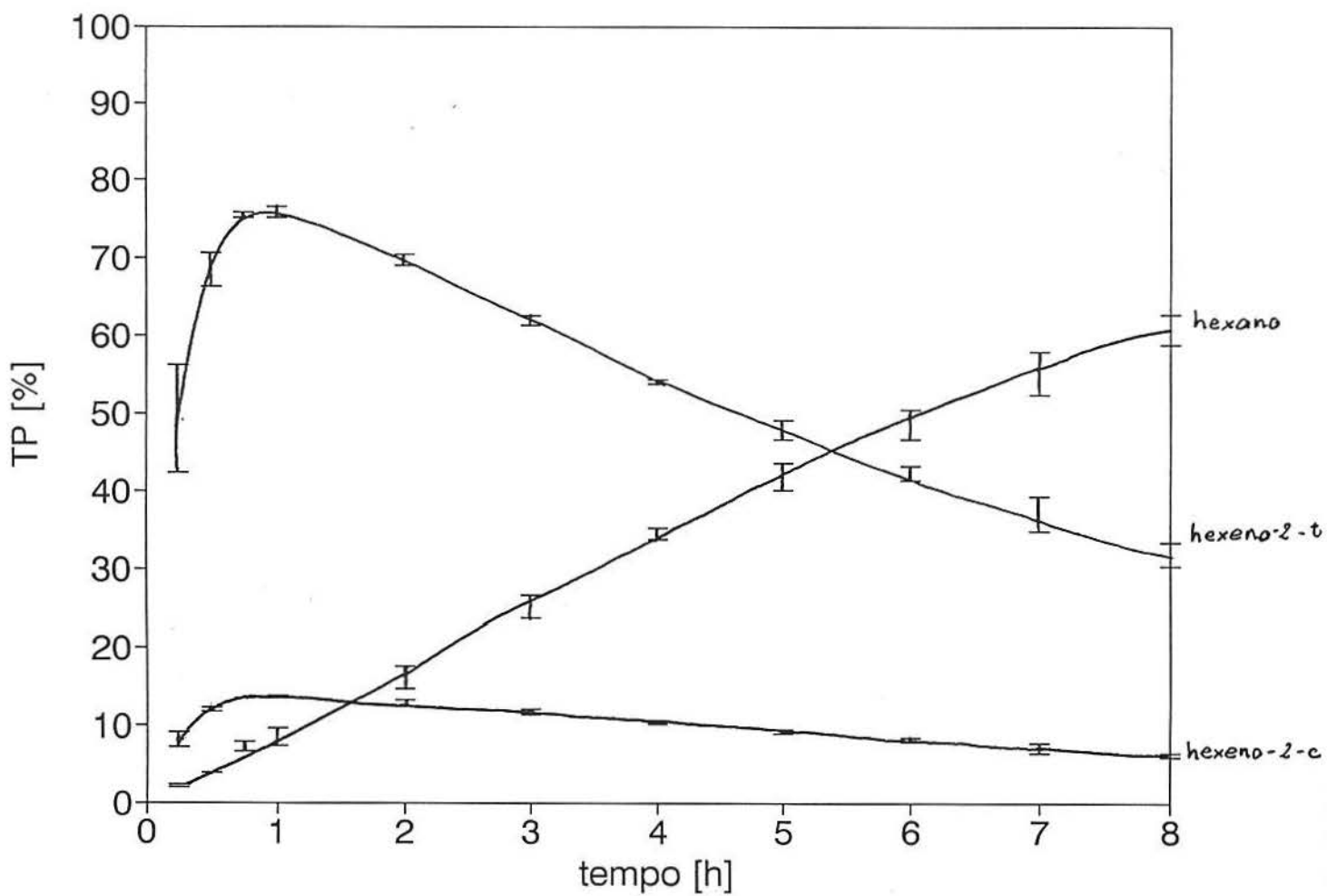


Figura 4.9 - Variação da conversão nos produtos (TP) do hexeno-1 durante a reação de hidrogenação do hexeno-1 utilizando  $\text{Fe}(\text{CO})_5$

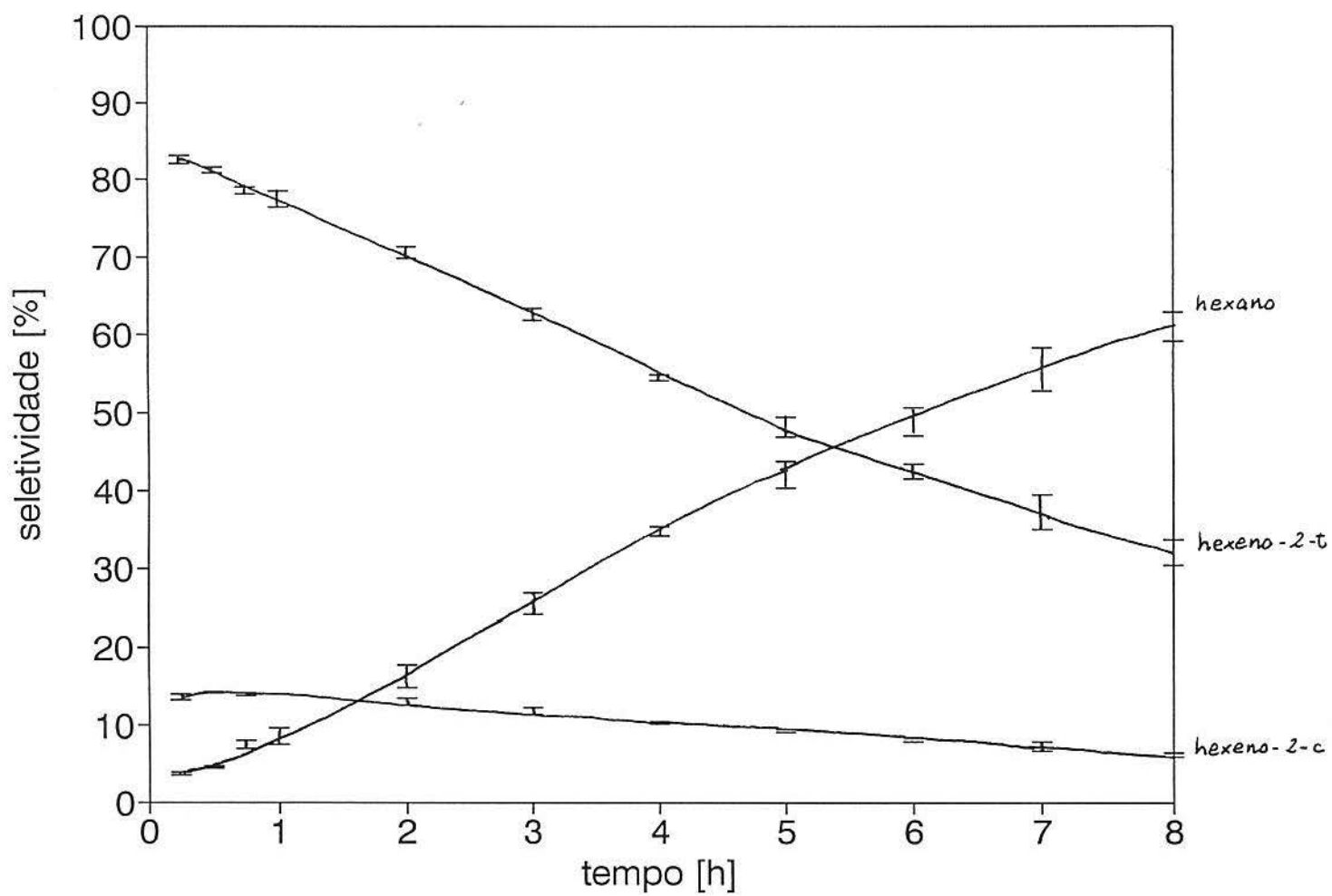


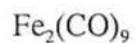
Figura 4.10 - Variação da seletividade da reação de hidrogenação do hexeno-1 utilizando  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  com o tempo

Tabela X - Conversões e conversões nos produtos (TPs) para a reação de hidrogenação do hexeno-1 empregando  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

tempo [h]	Conversão [%]	TP		
		hexano	hex-2-t	hex-2-c
0.25	94.82±1.73	4.46±0.02	76.20±1.31	14.18±0.45
0.5	98.95±0.04	6.84±0.25	75.71±2.56	14.07±0.45
0.75	99.12±0.05	9.36±0.43	75.63±0.54	14.14±0.06
1	99.14±0.02	10.90±0.68	74.30±0.68	13.94±0.02
2	99.29±0.02	25.09±1.09	62.42±1.07	11.77±0.06
3	99.41±0.01	36.42±3.08	52.99±2.67	9.94±0.47
4	99.38±0.11	42.92±0.01	47.41±0.01	9.00±0.01
5	99.52±0.03	53.33±0.85	36.16±4.46	6.7±1.06
6	99.57±0.01	64.98±0.01	29.07±0.01	5.52±0.01
7	99.81±0.01	70.69±0.01	24.65±0.01	4.46±0.01
8	99.45±0.01	75.41±0.01	20.26±0.01	3.78±0.01

hex-2-t = hexeno-2-trans ; hex-2-c = hexeno-2-cis

Tabela XI - Seletividade nos produtos da reação de hidrogenação do hexeno-1 utilizando



tempo [h]	Seletividade [%]		
	hexano	hexeno-2-trans	hexeno-2-cis
0.25	4.70±0.11	80.36±0.08	14.95±0.20
0.5	6.91±0.26	76.51±2.62	14.21±0.46
0.75	9.44±0.44	76.30±0.51	14.26±0.07
1	11.00±0.69	74.95±0.67	14.06±0.02
2	25.27±1.10	62.86±1.06	11.85±0.06
3	36.63±3.09	53.30±2.70	10.00±0.47
4	43.19±0.05	47.71±0.05	9.06±0.01
5	53.59±0.87	36.33±4.47	6.79±1.06
6	65.26±0.01	29.20±0.01	5.54±0.01
7	70.82±0.01	24.70±0.01	4.47±0.01
8	75.83±0.01	20.37±0.01	3.80±0.01

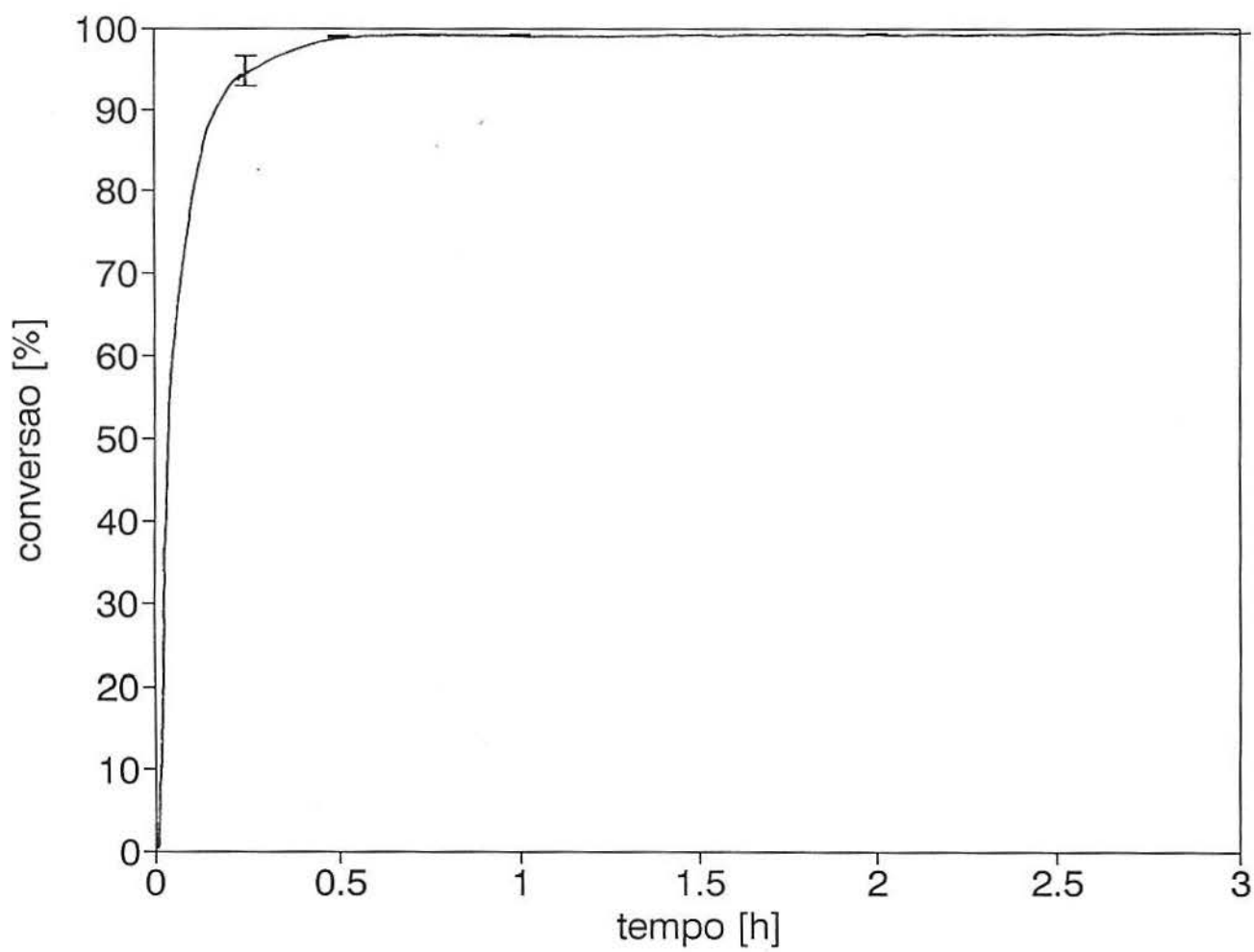


Figura 4.11 - Variação da conversão (consumo) do hexeno-1 durante a reação de hidrogenação do hexeno-1 utilizando  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

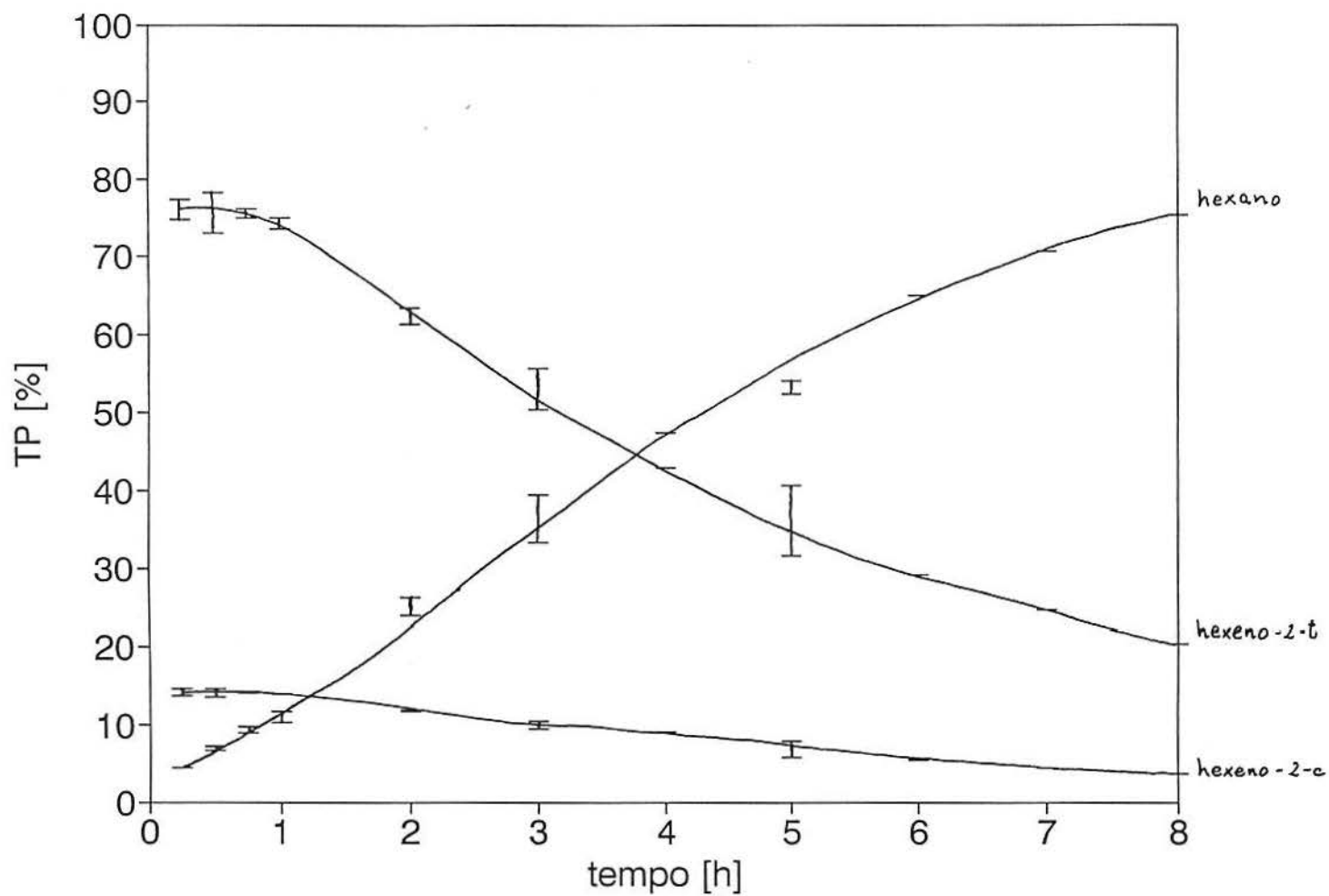


Figura 4.12 - Variação da conversão nos produtos (TP) do hexeno-1 durante a reação de hidrogenação do hexeno-1 utilizando  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$



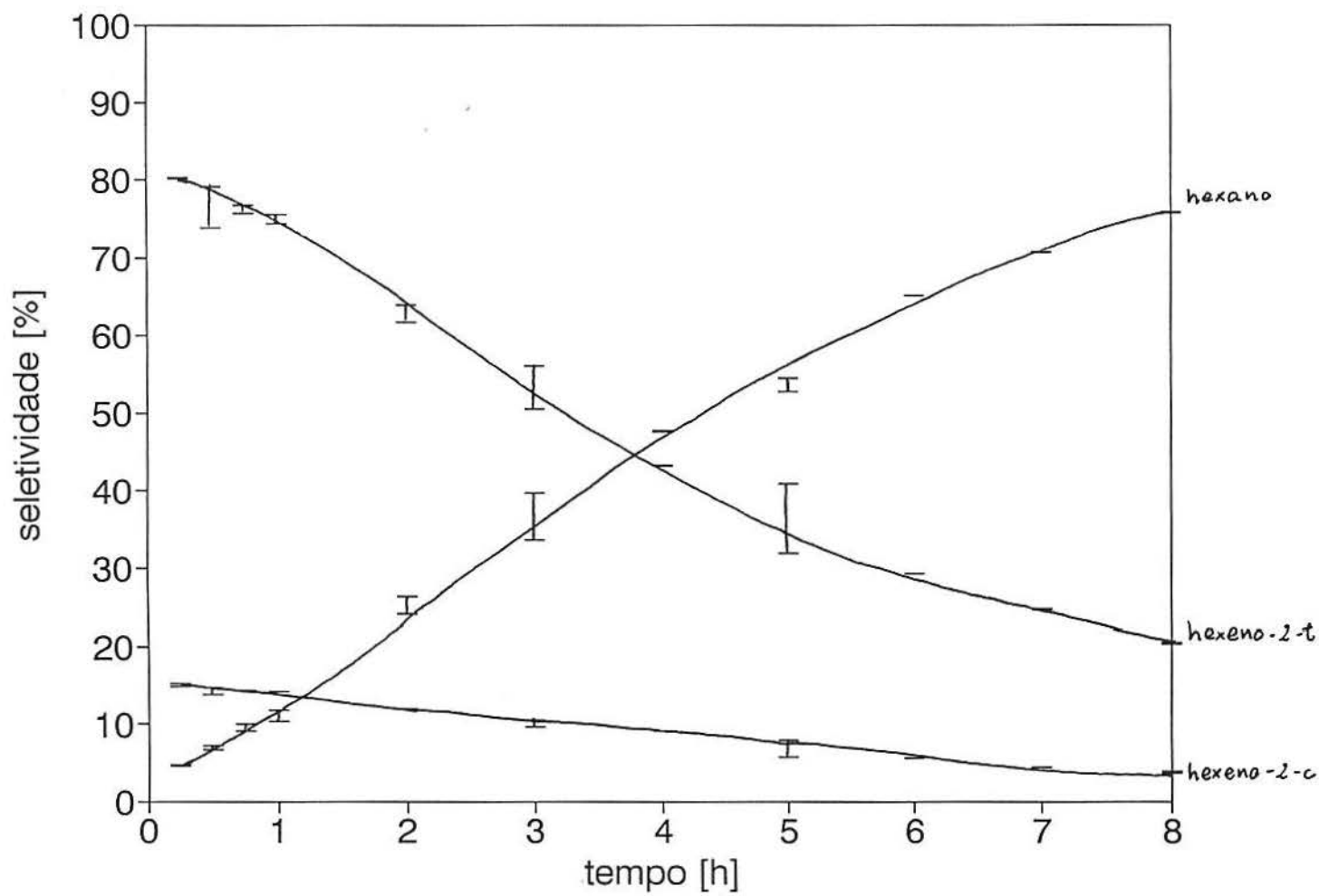


Figura 4.13 - Variação da seletividade da reação de hidrogenação do hexeno-1 utilizando

$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  com o tempo

Tabela XII - Conversões e conversões nos produtos (TPs) para a reação de hidrogenação do hexeno-1 empregando  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$

tempo [h]	Conversão [%]	TP [%]		
		hex	hex-2-t	hex-2-c
0.25	96.03±1.70	2.64±0.25	76.32±1.52	17.05±0.08
0.5	98.62±0.36	3.95±0.22	78.01±0.36	16.66±0.21
0.75	98.97±0.06	5.48±0.43	77.34±0.84	16.16±0.35
1	99.02±0.01	6.94±0.70	76.47±0.75	15.61±0.06
2	99.14±0.06	17.33±0.78	68.51±0.50	13.30±0.21
3	99.28±0.01	26.41±1.46	61.30±1.25	11.57±0.21
4	99.43±0.09	35.77±0.62	49.37±5.37	12.10±2.96
5	99.41±0.04	41.24±2.76	49.07±2.30	9.11±0.50
6	99.53±0.02	43.56±3.36	43.08±3.03	7.90±0.65
7	99.53±0.07	53.76±3.69	38.67±3.23	7.11±0.53
8	99.63±0.01	58.01±2.96	34.96±2.88	6.40±0.45

hex-2-t = hexeno-2-trans ; hex-2-c = hexeno-2-cis

Tabela XIII - Seletividade nos produtos da reação de hidrogenação do hexeno-1 utilizando



tempo [h]	Seletividade [%]		
	hexano	hexeno-2-trans	hexeno-2-cis
0.25	2.74±0.21	79.47±0.18	17.76±0.40
0.5	4.00±0.21	79.10±0.08	46.89±0.28
0.75	5.53±0.44	78.14±0.80	16.32±0.36
1	7.00±0.71	77.23±0.76	15.77±0.06
2	17.48±0.77	69.10±0.55	13.42±0.22
3	26.60±1.47	61.74±1.26	11.65±0.21
4	35.97±0.65	49.66±5.45	12.16±2.97
5	41.48±2.80	49.36±2.29	9.16±0.50
6	43.76±3.38	43.28±3.06	7.94±0.66
7	54.02±3.75	38.85±3.22	7.14±0.53
8	58.23±2.96	35.09±2.89	6.42±0.45

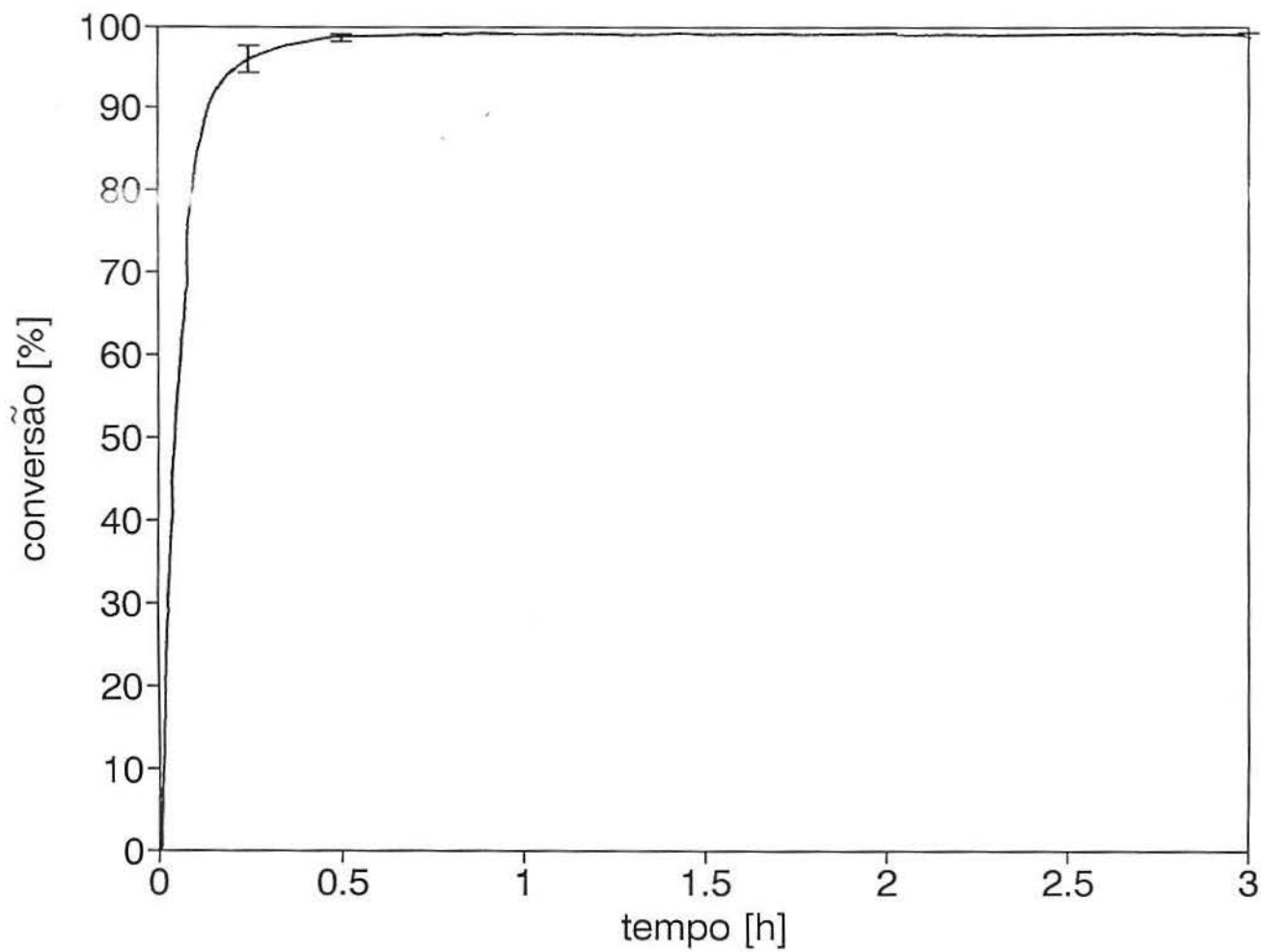


Figura 4.14 - Variação da conversão (consumo) do hexeno-1 durante a reação de hidrogenação do hexeno-1 utilizando  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$

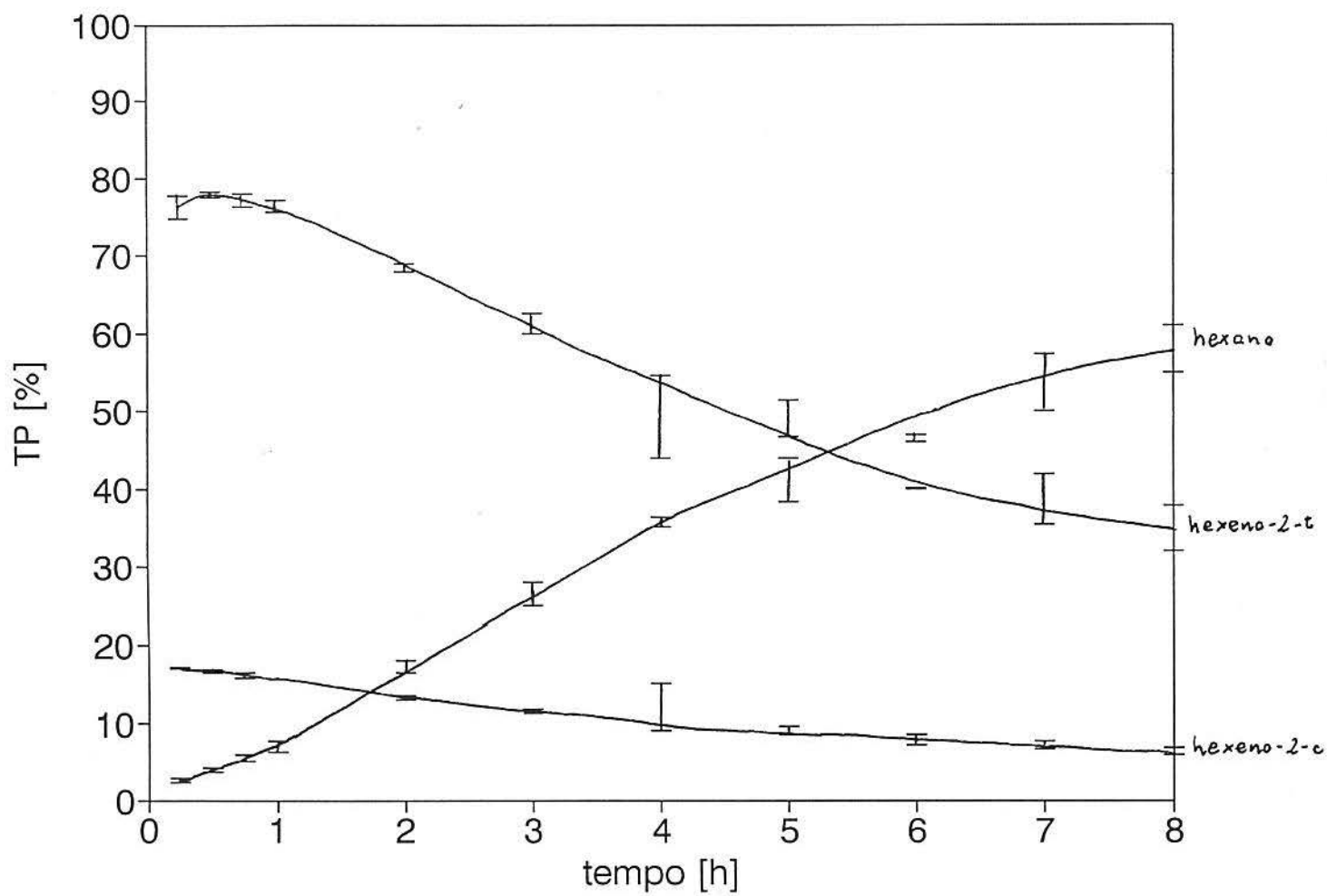


Figura 4.15 - Variação da conversão nos produtos (TP) do hexeno-1 durante a reação de hidrogenação do hexeno-1 utilizando  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$

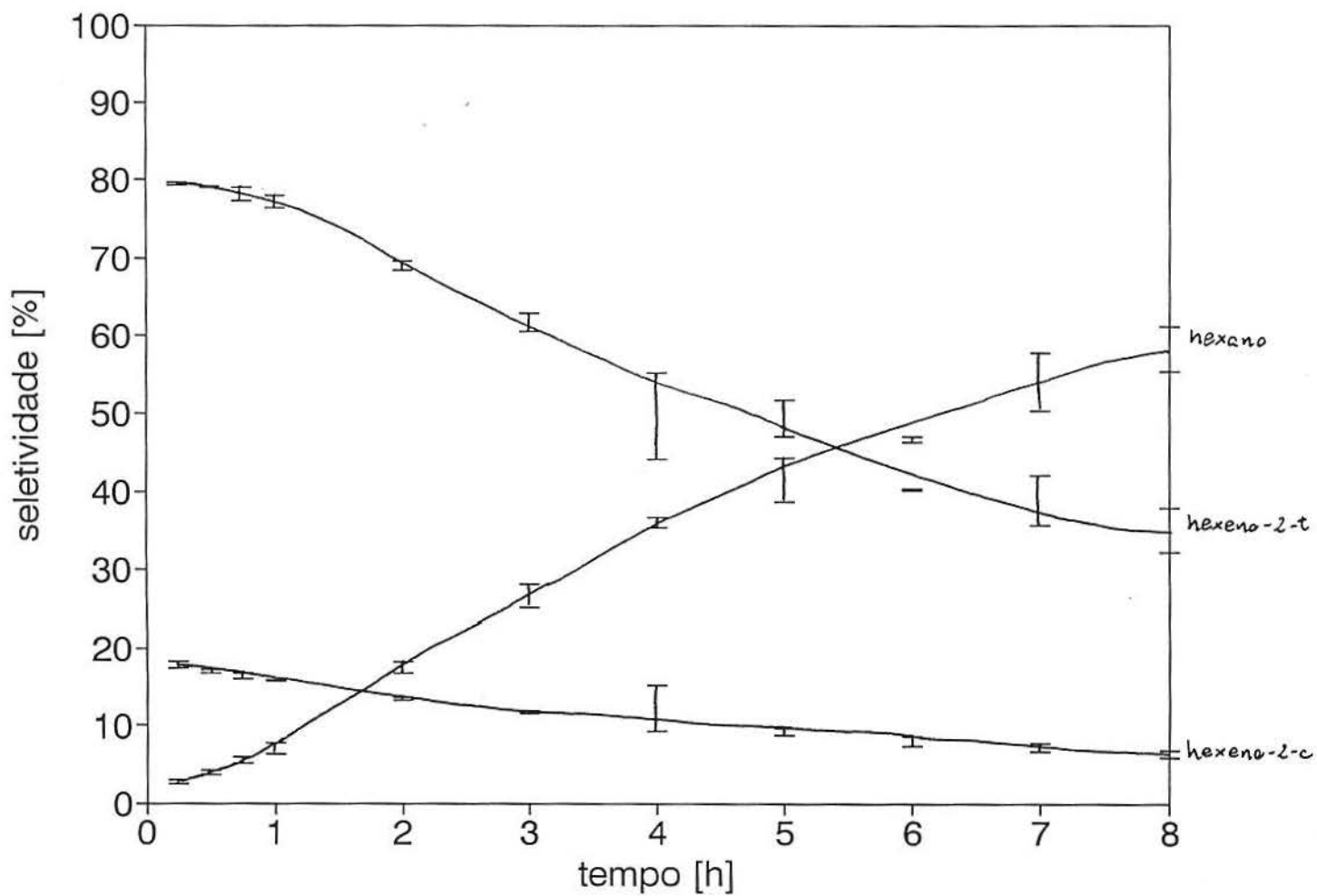


Figura 4.16 - Variação da seletividade da reação de hidrogenação do hexeno-1 utilizando

$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  com o tempo

#### 4.2.2 - Acompanhamento por Infravermelho

O acompanhamento das reações de hidrogenação do hexeno-1 levou ao registro de uma série de alterações no espectro de infravermelho na região das carbonilas, em analogia aos espectros das reações de hidrogenação do cicloexeno. A seguir serão apresentadas as principais modificações nos espectros.

##### 4.2.2.1 - Reação com $\text{Fe}(\text{CO})_5$

Há uma diminuição da intensidade das bandas situadas em 2025 e 1995  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente ao  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Com uma hora de reação surgem novas bandas em 2080, 2025, 2001 e 1960  $\text{cm}^{-1}$ , creditadas ao  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{hexeno})$  (semelhante ao  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{propeno})$ , tabela VII). Tais bandas são também compatíveis com espécies do tipo  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{olefina})$ , conforme a tabela VII. As bandas situadas em 2060 e 2025  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas ao  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  formado pela decomposição do catalisador (conforme ítem 4.4).

A atribuição do  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{olefina})_2$  (2059 e 1982  $\text{cm}^{-1}$ ) teria, caráter especulativo, como no caso da reação com ciclohexeno (ítem 4.1.2.1), visto que suas bandas estão sobrepostas a bandas previamente atribuídas. Entretanto, como tal composto é, reconhecidamente, um importante intermediário em processos de isomerização, sua presença não pode ser totalmente descartada.

O  $\text{HFe}(\text{CO})_3(\pi\text{-alila})$  exibe uma banda característica em 1945  $\text{cm}^{-1}$  que foi detectada durante toda a reação. Esta atribuição não havia sido possível para o cicloexeno

(item 4.1.2.1), provavelmente porque esta banda estava encoberta pela banda situada em  $1960\text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.2.2.2 - Reação com $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

As bandas do  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , relativas a duas carbonilas terminais ( $2030$  e  $1995\text{ cm}^{-1}$ ) e uma em ponte ( $1828\text{ cm}^{-1}$ ) não foram detectadas no início da reação por problemas de solubilidade do  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ .

As únicas espécies caracterizadas através do espectro de infravermelho durante a reação foram o  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{olefina})$  ( $2080$ ,  $2025$ ,  $2001$  e  $1960\text{ cm}^{-1}$ ) e o  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  ( $2060$  e  $2025\text{ cm}^{-1}$ ). O  $\text{HFe}(\text{CO})_3(\pi\text{-alila})$  não pode ser caracterizado e a atribuição do  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{olefina})_2$  também seria prematura, pela superposição destas a outras bandas.

O espectro apresentou pouca variação na intensidade das bandas até a sexta hora da reação, passando, a partir daí, a exibir um acentuado declínio de todas as bandas atribuídas acima.

Assim, tudo leva a entender que a espécie ativa está presente no sistema em baixa concentração a ponto de não ser detectado por infravermelho, nas condições empregadas neste trabalho, e prontamente decompõe-se em  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{olefina})$  e  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ . A origem deste raciocínio reside no fato de que o  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{olefina})$  não catalisa a hidrogenação ou isomerização de olefinas [41]



#### 4.2.2.3 - Reação com $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$

As bandas do  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  diminuem de intensidade, concomitantemente ao aparecimento, após uma hora de reação, de outras em 2080, 2025, 2001 e 1960  $\text{cm}^{-1}$  atribuíveis a  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{olefina})$ . Observa-se também a banda situada em 1945  $\text{cm}^{-1}$  associada ao  $\text{HFe}(\text{CO})_3(\pi\text{-alila})$  (2064, 1994, 1945  $\text{cm}^{-1}$ ). Durante a reação é notado o decréscimo na intensidade das bandas associadas a  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{olefina})$ . A banda situada em 1945  $\text{cm}^{-1}$  varia muito pouco sua intensidade durante a reação indicando que este intermediário de isomerização não decompõe rapidamente.

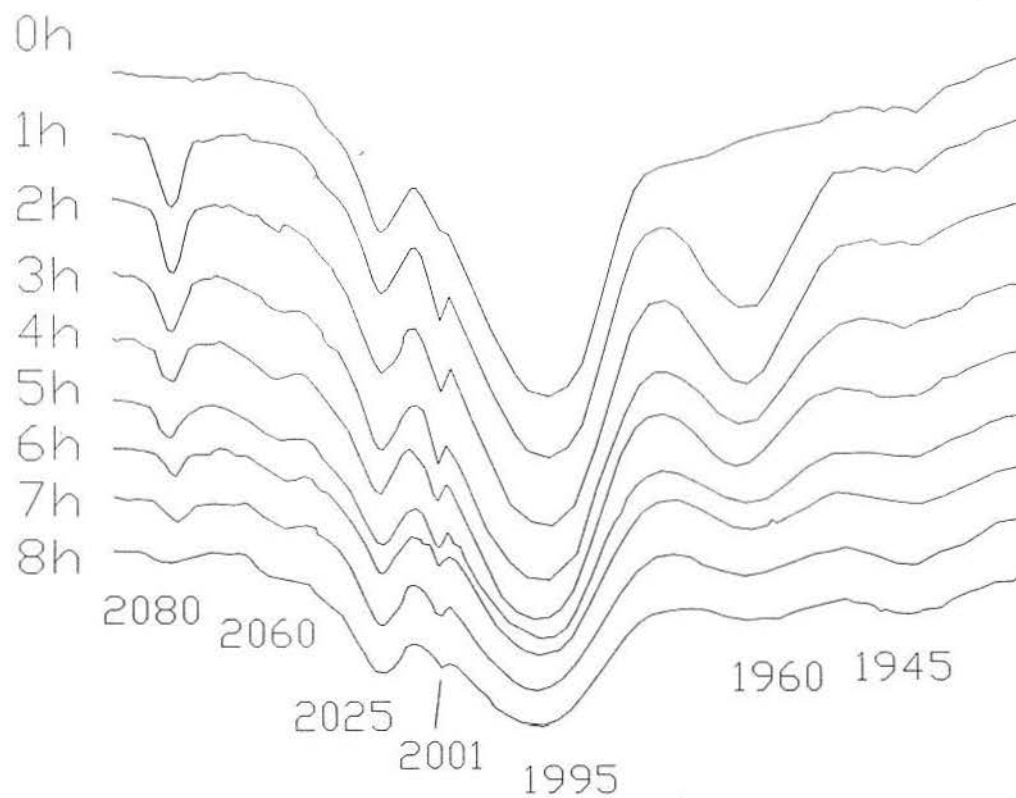


Figura 4.17 - Evolução das bandas de infravermelho durante a reação de hidrogenação do hexeno-1 empregando  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  como catalisador

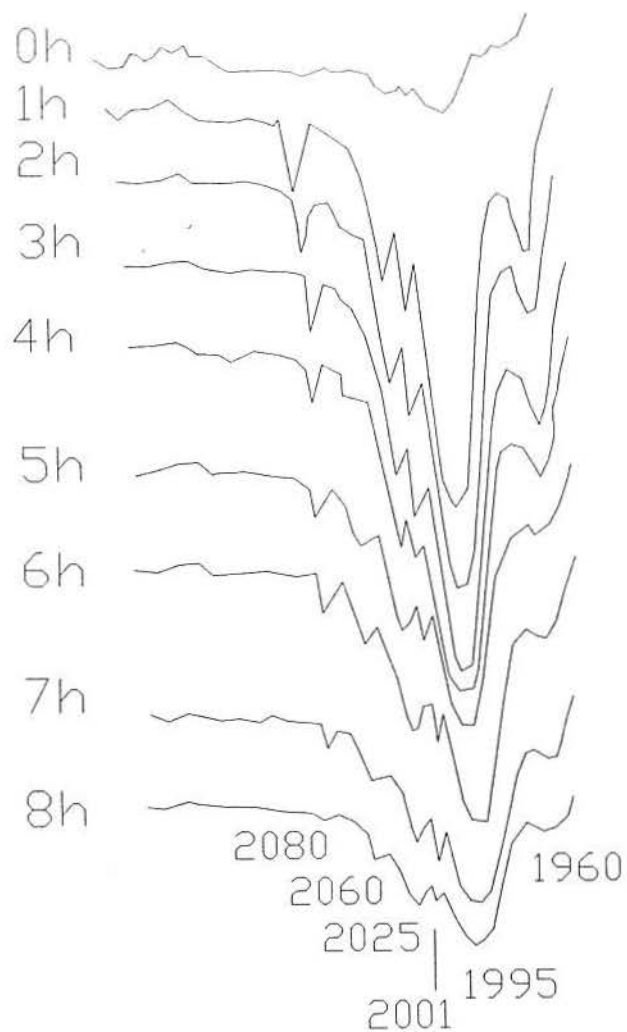


Figura 4.18 - Evolução das bandas de infravermelho durante a reação de hidrogenação do hexeno-1 empregando  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  como catalisador

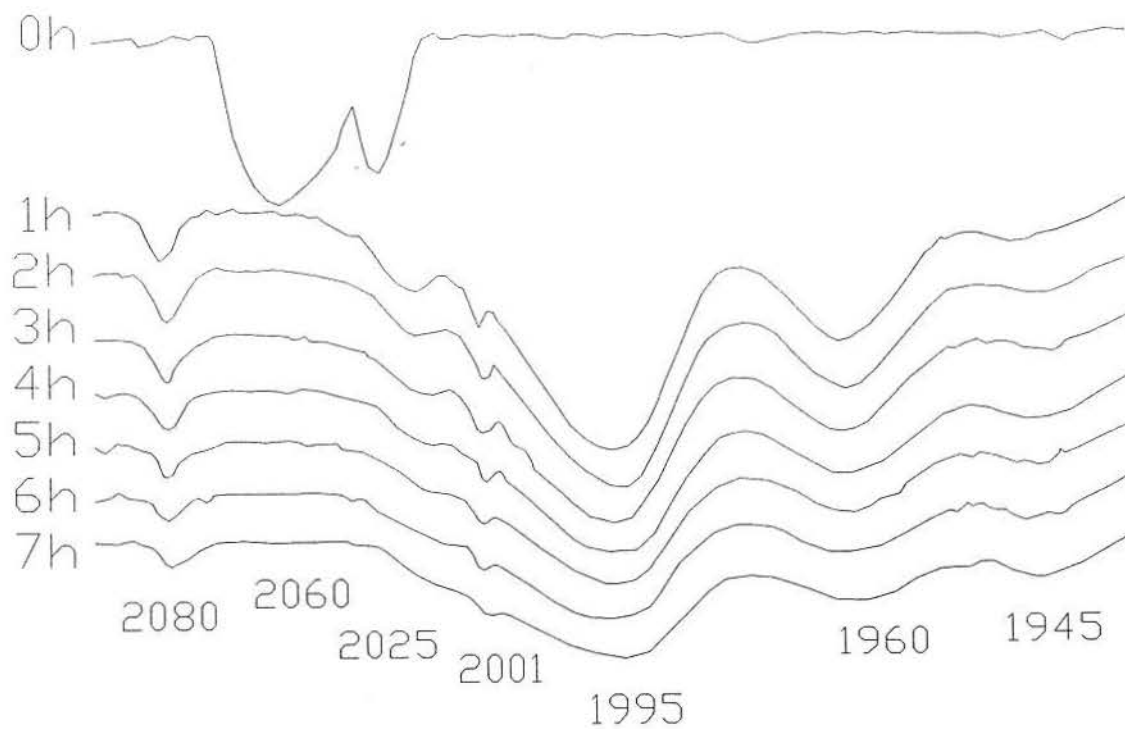


Figura 4.19 - Evolução das bandas de infravermelho durante a reação de hidrogenação do hexeno-1 empregando  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  como catalisador

### 4.3 - Tentativa de Hidrogenação do Cinamaldeído

Empregou-se o cinamaldeído como substrato na tentativa de elucidar os aspectos relacionados à seletividade da redução de diferentes grupos funcionais (C=C e C=O, neste caso).

A tentativa de hidrogenação do cinamaldeído utilizando  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  como catalisador (ítem 3.3.1), não conduziu a nenhum produto de hidrogenação ou isomerização deste, conforme análise por cromatografia gasosa das amostras desta reação. O acompanhamento por infravermelho revelou a formação de um composto onde o cinamaldeído está coordenado ao  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  na forma de um dieno:  $(\text{cinamaldeído})\text{Fe}(\text{CO})_3$ . Os dados de infravermelho podem ser vistos na tabela XIV e na figura 4.20.

Tabela XIV - Bandas de infravermelho do  $(\text{cinamaldeído})\text{Fe}(\text{CO})_3$  [92] e dados da reação de hidrogenação do cinamaldeído utilizando  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

	cm <sup>-1</sup>		
$(\text{cinamaldeído})\text{Fe}(\text{CO})_3$	2074	2010	1992
reação de hidrogenação do cinamaldeído	2070	2007	1990

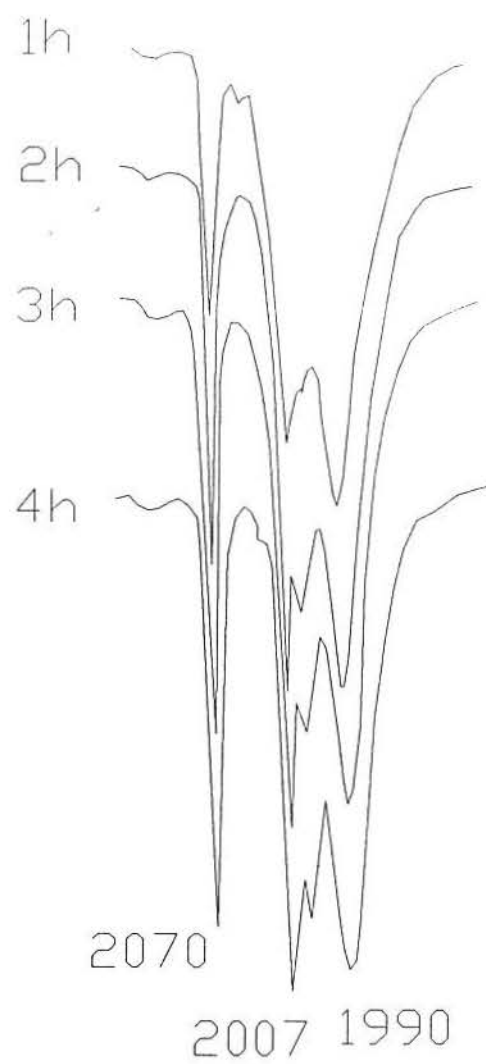


Figura 4.20 - Evolução das bandas de infravermelho durante a reação de hidrogenação do cinamaldeído empregando  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  como catalisador

O fato deste substrato não sofrer qualquer transformação está de acordo com as observações de que olefinas que formam complexos estáveis, do tipo  $(\text{dieno})\text{Fe}(\text{CO})_3$ , não são isomerizadas [48]. Como acredita-se que o intermediário que promove a hidrogenação seja o mesmo que é responsável pela isomerização, haveria, também, de se esperar o fracasso na redução da olefina.

#### **4.4 - Isolamento de Intermediários**

Durante os estudos catalíticos efetuados neste trabalho, tanto na presença como na ausência de trifenilfosfina, verificou-se a precipitação de um composto vermelho a medida que a solução, contendo a amostra, era concentrada na linha de vácuo. Em um determinado ponto, formou-se um óleo e prontamente a solução passou a exibir um tom esverdeado. Isto leva a crer que o catalisador decompôs por via térmica, promovendo a formação de  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  conforme caracterizado por infravermelho (figura 4.21).

Os dados de infravermelho das reações de hidrogenação estudadas (ítems 4.1.2 e 4.2.2), embora não sejam conclusivos, levantam a hipótese de uma espécie dímera: o  $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{olefina})]_2$ . Além desta propõem-se as seguintes espécies:  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{olefina})$ ,  $\text{HFe}(\text{CO})_3(\pi\text{-alila})$  e o  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ .

Todos estes intermediários foram perfeitamente caracterizados por Mitchener e Wrighton [90], varrendo o espectro infravermelho simultaneamente

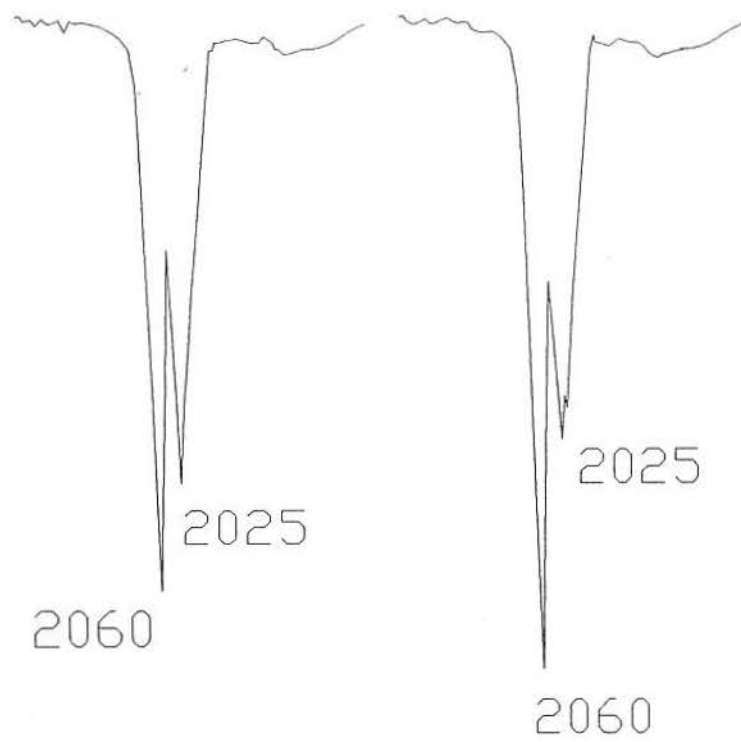


Figura 4.21 - Espectros dos compostos resultantes das tentativas de isolamento de intermediários: sem fosfina (esquerda) e com fosfina (direita)



à ação da luz ultravioleta sob o sistema, a baixa temperatura. O  $[\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{olefina})]_2$  não pode ser caracterizado isoladamente, tendo em vista sua alta instabilidade que leva à formação do  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{olefina})$  e do  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  [90].

Estudando as propriedades do  $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_3]_2$ , Stucky, Muetterties e col. [90] verificaram que a hidrogenação deste composto de cor vermelha escura levava à formação do  $(\text{propeno})\text{Fe}(\text{CO})_4$  que, por sua vez, lentamente decompunha em propeno,  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  e ferro metálico. Também foi detectada a presença de propano (razão propeno/propano = 19/1). Estes autores não conseguiram distinguir se a reação se dava através do dímero ou do monômero, mas sugeriram como intermediário o  $\text{HFe}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_3$ . Através do teste da atividade na isomerização do hexeno-1, constataram que este processo é muito rápido e que o intermediário proposto por *Casey e Cyr* [54] -  $\text{HFe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-alila})$  - era o responsável pela reação.

A determinação da estrutura do  $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_3]_2$  indicou que a ligação intermetálica é muito longa (3.138 angstroms), sendo este fato compatível com a facilidade de rompimento da mesma, formando as espécies monoméricas que dão origem aos compostos com propriedades catalíticas [63].

Como no presente trabalho, a melhor atividade para a espécie dímera, as espécies detectadas e as evidências colhidas durante as tentativas de isolamento de intermediários (item 3.3.4) reproduziram com muita fidelidade os dados apontados por Stucky, Muetterties e col. [63], propôs-se a presença do  $[(\text{olefina})\text{Fe}(\text{CO})_3]_2$  durante a reação.

## 5 - CONCLUSÕES

A literatura, apesar de relatar uma série de estudos envolvendo  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  e  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , não apresenta nenhum dado a respeito da ação catalítica do  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  pelo método aqui empregado. Assim o trabalho aqui apresentado, juntamente com um estudo prévio realizado neste laboratório [89], mostram-se pioneiros.

A ativação fotoquímica das carbonilas de ferro ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  e  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ) a baixa temperatura ( $0^\circ\text{C}$ ) em presença de olefina levou à formação de compostos com propriedades catalíticas na isomerização e hidrogenação de olefinas. Não foi possível separar estes dois processos, como ficou bem evidenciado nas reações de hidrogenação do hexeno-1.

A isomerização mostrou ser um processo muito mais veloz que a hidrogenação, porém, não influenciou no desempenho do catalisador quando foi atingido o equilíbrio entre os isômeros da olefina de partida. Desta forma, caracteriza-se a existência de intermediários comuns aos dois processos, conforme já havia sido registrado na literatura [41].

Por outro lado, as curvas de conversão versus tempo para o hexeno-1 nos instantes iniciais da reação (0 a 1 hora) sugerem diferentes caminhos de ativação para as carbonilas de ferro. Enquanto os compostos polinucleares possuem maior atividade inicial em isomerização, o  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  mostra curvas menos acentuadas. Não foi possível, até o presente momento, encontrar uma justificativa para esta observação.

As tentativas de hidrogenação do cinamaldeído conduziram à formação do composto (cinamaldeído) $\text{Fe}(\text{CO})_3$  conforme a caracterização de suas bandas de infravermelho

(2070, 2007 e 1990  $\text{cm}^{-1}$ ). Este fato está de acordo com o trapeamento do catalisador para a formação de um complexo estável do tipo  $(\text{dieno})\text{Fe}(\text{CO})_3$ .

Examinando o desempenho dos precursores catalíticos aqui empregados nas hidrogenações do cicloexeno e hexeno-1, observa-se nitidamente uma semelhança nos comportamentos do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  e  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , enquanto o  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  é nitidamente mais ativo na hidrogenação. Descartou-se o envolvimento de qualquer ação em fase heterogênea, através de uma reação na presença de mercúrio metálico, buscando todas interpretações para tal fenômeno a motivos provenientes em espécies solubilizadas. O motivo que levou à tal hipótese foi o fato que o  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  é bastante insolúvel em tolueno, mas após pequenos tempos de fotólise não foi possível detectar espécies não solubilizadas.

Os dados de infravermelho colhidos nas reações de hidrogenação do cicloexeno e do hexeno-1 permitiram a caracterização do  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{olefina})$  (2080, 2025, 2001 e 1960  $\text{cm}^{-1}$ ). Não foi possível atribuir de forma indubitável a presença do  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{olefina})_2$  (2059 e 1982  $\text{cm}^{-1}$ ), porém pelo fato de ser um derivado do  $\text{Fe}_2(\text{CO})_8$  ou ter origem na combinação de dois fragmentos do tipo  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{olefina})$ , não é possível descartar sua presença.

A presença de uma banda situada em 1945  $\text{cm}^{-1}$  levou à caracterização do  $\text{HFe}(\text{CO})_3(\pi\text{-alila})$  (2064, 1994 e 1945  $\text{cm}^{-1}$ ), importante intermediário na isomerização de olefinas. Esta banda está presente durante toda a reação.

As tentativas de isolamento de intermediários levaram à formação de um óleo de cor vermelha-escura que prontamente decompôs em  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ . As semelhanças nas propriedades deste intermediário com dados do  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{olefina})_2$  registrados na literatura, sugerem a presença desta espécie.

O  $\text{Fe}_2(\text{CO})_6(\text{olefina})_2$ , de cor vermelha-escura (compostos do tipo  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{olefina})$  são amarelos), é também muito ativo na isomerização de olefinas [62]. Como a isomerização e a hidrogenação envolvem intermediários comuns, pode-se aceitar o envolvimento de tal dímero no processo de hidrogenação. Assim, a maior atividade do  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  na hidrogenação de olefinas pode encontrar resposta na formação desta espécie dimérica, que é mais ativa que os compostos mononucleares.

## 6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1-Inorganic Chemistry, Huheey, James E., 3<sup>rd</sup> ed., Harper International SI Edition, NY, 1983
- 2-Advanced Inorganic Chemistry, Cotton, F. Albert; Wilkinson, Geoffrey; 4<sup>th</sup> ed., John Wiley & Sons, NY, 1980
- 3-Organometallic Photochemistry; Gregory L. Geoffroy, Mark S. Wrighton, Academic Press, NY, 1979
- 4-Wrighton, Mark; Chemical Reviews, 74, 4, 401 (1974)
- 5-Hanson, A.W.; Acta Crystallogr. 15,930 (1962)
- 6-Donohue, J.; Caron, A.; Acta Crystallogr. 17, 663 (1964)
- 7-Brill, R.; Z. Kristallogr. 65,85 (1927)
- 8-Powell, H.M.; Erwen, R.V.G.; J. Chem. Soc. 286 (1939)
- 9-Sheline, R.K.; Pitzer, K.S.; J. Am. Chem. Soc. 72,1107 (1950)
- 10-Wei, C.H.; Dahl, L.F.; J. Am. Chem. Soc. 88, 1821 (1966)
- 11-Wei, C.H.; Dahl, L.F.; J. Am. Chem. Soc. 91, 1351 (1969)
- 12-Noack, K.; Helv. Chim. Acta 45, 1847 (1962)
- 13-Cotton, T.A.; Wilkinson, G.; J. Am. Chem. Soc. 79, 752 (1957)
- 14-Dartiguenave, M.; Dartiguenave, Y.; Gray, H.B.; Bull. Soc. Chim. Fr. 12, 423 (1969)
- 15-Dewar, J.; Jones, H.O.; Proc. R. Soc. London, Ser. A, 76 558 (1905)

- 16-Frields, R.; Germain, M.M.; Haszeldine, R.N.; Wiggans, P.W.; J. Chem. Soc. A, 1964 (1970)
- 17-Burt, R.; Cooke, M.; Green, M.; J. Chem. Soc. A, 2975 (1970)
- 18-Cullen, W.R.; Harbourne, D.A.; Liengme, B.V.; Sams, J.R.; Inorg. Chem. 8, 1464 (1969)
- 19-Warren, J.D.; Clark, R.J.; Inorg. Chem. 9, 373 (1970)
- 20-Clark, R.J.; Inorg. Chem. 3, 1395 (1964)
- 21-Victor, R.; Ben-Shoshan, R.; Sarel, S.; Chem. Commun. 1241 (1971)
- 22- Lewis, J.; Nyholm, R.S.; Sandhu, S.S.; Stiddard, M.H.B.; J. Chem. Soc. 2825 (1964)
- 23-Schubert, E.H.; Sheline, R.K.; Inorg. Chem. 5, 1071 (1966)
- 24-Ruff, J.K.; Inorg. Chem. 8, 86 (1969)
- 25-Jetz, W.; Graham, W.A.G.; Inorg. Chem 10, 4 (1971)
- 26-Heck, R.F.; Boss, C.R.; J. Am. Chem. Soc. 86, 2580 (1964)
- 27-Poliakoff, M.; Turner, J.J.; J. Chem. Soc. A, 2403 (1971)
- 28-Austin, R.G.; Paonessa, R.S.; Giordano, P.J.; Wrighton, M.S.; Adv. Chem. Ser. 168, 189 (1978)
- 29-Graff, J.L.; Sauner, R.D.; Wrighton, M.S.; J. Am. Chem. Soc. 101, 273 (1979)
- 30-Reihlen, H.; Gruhl, A.; Hessling, G.; Pfrengle, O.; Ann. Chem. 482, 161 (1930)

- 31-Sternberg, Heinz W.; Markby, Raymond; Wender, Irving; J. Am. Chem. Soc. 78, 5704 (1956)
- 32-Sternberg, Heinz W.; Markby, Raymond; Wender, Irving; J. Am. Chem. Soc. 79, 6116 (1957)
- 33-Cable, J.W.; Nyholm, R.S.; Sheline, R.K.; J. Am. Chem. Soc. 76, 3373 (1954)
- 34-Friedel, R.A.; Wender, I.; Shufler, S.L.; Sternberg, H.W.; J. Am. Chem. Soc. 77, 3951 (1955)
- 35-Manuel, T.A.; J. Org. Chem. 27, 3941 (1962)
- 36-Frankel, E.N.; Emken, E.A.; Peters, Helen M.; Davison, V.L.; Butterfield, R.O.; J. Org. Chem. 29, 3292 (1964)
- 37-Landesberg, J.M.; Katz, L.; Olsen, Carol; J. Org. Chem. 37, 7, 930 (1972)
- 38-Abbeyes, Hervé des; Alper, Howard; J. Am. Chem. Soc. 99, 1, 98 (1977)
- 39-Andrews, Mark A.; Kaesz, Herbert D.; J. Am. Chem. Soc. 99, 20, 6763 (1977)
- 40-Noyori, R.; umeda, I.; Ishigami, T.; J. Org. Chem. 37, 10, 1542 (1972)
- 41-Schroeder, Mark A.; Wrighton, Mark S.; J. Am. Chem. Soc. 98,2, 551 (1976)
- 42-Kitahara, Haruo; Tozawa, Yasuyuki; Fujita, Seikou; Tajiri, Akio; Asao, Toyonobu; Bull. Chem. Soc. Jpn. 61, 9, 3362 (1988)
- 43-Pouilhès, Annie; Thomas, Susan O.; Tetrahedron Letters 30, 17, 2285 (1989)

- 44-Bonfantini, Edia; Vogel, Pierre; Pinkerton, Alan A.; *Helv. Chim. Acta* 72, 906 (1989)
- 45-Marchand, Alan P.; Dave, Paritosh R.; *J. Org. Chem.* 54, 11, 2775 (1989)
- 46-Brunet, Jean-Jacques; Passelaigue, Elisabeth; *Organometallics* 9, 6, 1711 (1990)
- 47-Arnet, J.E.; Pettit, R.; *J. Am. Chem. Soc.* 83, 2954 (1961)
- 48-Manuel, T.A.; Stone, F.G.A.; *J. Am. Chem. Soc.* 82, 366 (1960)
- 49-Hallam, B.F.; Pauson, P.L.; *J. Chem. Soc.* 642 (1958)
- 50-Pettit, R.; Emerson, G.; Mahler, J.; *J. Chem. Educ.* 40, 175 (1963)
- 51-Hendrix, W.F.; Cowherd, F.G.; von Rosenberg, J.L.; *Chem. Commun.* 97 (1968)
- 52-Cowherd, F.G.; von Rosenberg, J.L.; *J. Am. Chem. Soc.* 91, 2157 (1969)
- 53-Alper, H.; LePort, P.C.; *J. Am. Chem. Soc.* 91, 7553 (1969)
- 54-Casey, Charles P.; Cyr, Clifford R.; *J. Am. Chem. Soc.* 95, 7, 2248 (1973)
- 55-Murdoch, H.D.; Weiss, E.; *Helv. Chim. Acta* 46, 1588 (1963)
- 56-Schenck, G.O.; von Gustorf, E. Koerner; Jun, M.J.; *Tetrahedron Letters* 1059 (1962)
- 57-Carr, M.D.; Clarke, J.R.P.; Whiting, M.C.; *Proc. Chem. Soc.* 333 (1963)
- 58-Carr, M.D.; Kane, V.V.; Whiting, M.C.; *Proc. Chem. Soc.* 408 (1964)
- 59-Birch, A.J.; Cross, P.E.; Lewis, J.; White, D.A.; Wild, S.B.; *J. Chem. Soc. A*, 332 (1968)



- 60-Alper, Howard; LePort, Peter C.; Wolfe, Saul; J. Am. Chem. Soc. 91, 26,  
7553 (1969)
- 61-Mingos, D.M.P.; J. Chem. Soc., Dalton Trans., 133 (1974)
- 62-Muetterties, E.L.; Sosinsky, B.A.; Zamaraev, K.I.; J. Am. Chem. Soc. 97,  
18, 5299 (1975)
- 63-Putnick, Charles F.; Welter, James J.; Stucky, Galen D.; D'Aniello Jr.,  
M.J.; Sosinsky, B.A.; Kimer, J.F.; Muetterties, E.L.; J. Am. Chem. Soc.  
100, 13, 4107 (1978)
- 64-Schroeder, Mark A.; Wrighton, Mark S.; J. Am. Chem. Soc. 98, 2, 551  
(1976)
- 65-Mitchner, James C.; Wrighton, Mark S.; J. Am. Chem. Soc. 103, 4, 975  
(1981)
- 66-Chase, D.B.; Weigert, F.J.; J. Am. Chem. Soc. 103, 977 (1981)
- 67-Whetten, Robert L.; Fu, Ke-Jian; Grant, Edward R.; J. Am. Chem. Soc.  
104, 15, 4270 (1982)
- 68-Grevels, Friedrich-Wilhelm; Schulz, Dorothea; von Gustorf, Ernst  
Koerner; Angew. Chem., Internat. Edit. 13, 8, 534 (1974)
- 69-Fleckner, Helmut; Grevels, Friedrich-Wilhelm; Hess, Dieter; J. Am.  
Chem. Soc. 106, 7, 2027 (1984)
- 70-Frankel, E.N.; Emken, E.A.; Davison, V.L.; J. Org. Chem. 30, 2739  
(1965)
- 71-Cals, M.; Moaz, N.; J. Chem. Soc. A, 1811 (1971)

- 72-Ogata, I.; Misono, A.; J. Chem. Soc. Jpn.; 85, 748, 753 (1964)
- 73-Whetten, R.L.; Fu, K.-J.; Grant, E.R.; J. Chem. Phys. 77, 3769 (1982)
- 74-Miller, Michael E.; Grant, Edward R.; J. Am. Chem. Soc. 109, 26, 7951  
(1987)
- 75-Laine, R.M.; J. Mol. Catal. 14, 137 (1982)
- 76-Miller, M.E.; Grant, E.R.; J. Am. Chem. Soc. 107, 3386 (1985)
- 77- Engelking, P.C.; Lineberger, W.C.; J. Am. Chem. Soc. 101, 5569 (1979)
- 78-Yardley, J.T.; Gittin, B.; Nathanson, G.; Rosan, A.M.; J. Chem. Phys. 74,  
370 (1981)
- 79-Fu, K.J.; Wetten, R.L.; Grant, E.R.; Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 23,  
23 (1984)
- 80-Miller, M.E.; Grant, E.R.; J. Am. Chem. Soc. 106, 4635 (1984)
- 81-Miller, M.E.; Grant, E.R.; J. Am. chem. Soc. 107, 3386 (1985)
- 82-Weiller, B.H.; Miller, M.E.; Grant, E.R.; J. Am. Chem. Soc. 109, 1051  
(1987)
- 83-Hayes, David M.; Weitz, Eric; J. Phys. Chem. 95, 7, 2723 (1991)
- 84-Gerbase, A.E.; Monteiro, A.L. e-Rosa, R.G. da (1987)
- 85-Braye, E.H.; Hübel, W.; Inorg. Synth. 8, 178 (1966)
- 86-McFarlane, W.; Wilkinson, G.; Inorg. Synth. 8, 181 (1966)
- 87-de Paoli, Marco Aurélio; Rodrigues, Carlos Feliciano; Química Nova 16  
(1978)

- 88-Cromatografia de Gases, Harold M. McNair, The General Secretariat of the Organization of American States, Washington, DC, pág. 58 (1981)
- 89-Buffon, Regina; Dissertação de Mestrado, UFRGS, 1988
- 90-Mitchener, James C.; Wrighton, Mark S.; J. Am. Chem. Soc. 105, 4, 1065 (1983)
- 91-Bentsen, James C.; Wrighton, Mark S.; J. Am. Chem. Soc. 109, 15, 4530 (1987)
- 92-Sorriso, Salvatore; Cardaci, Guiseppe; J. Organomet. Chem. 101, 107 (1975)