

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

**HIDROGENAÇÃO DO CICLOHEXENO UTILIZANDO FERROCARBONILAS  
COMO CATALISADORES**

**REGINA BUFFON**

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, ABRIL DE 1988

O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado entre março de 1986 e janeiro de 1988, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob a orientação da Profª IONE MALUF BAIBICH, e julgado adequado para a obtenção do título de Mestre em Química pela Banca Examinadora composta pelos professores

Dr. EDUARDO J. S. VICHI  
Instituto de Química  
Universidade Estadual de Campinas

Dr. ROBERTO F. DE SOUZA  
Instituto de Química  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Profª YEDA PINHEIRO DICK  
Instituto de Química  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Coordenadora do Curso de Pós-Graduação em Química:

Drª RAQUEL SANTOS MAULER

## AGRADECIMENTOS

Em particular, à Profª Annelise Engel Gerbase e aos colegas João Henrique Zimnoch dos Santos e Adriano Lisboa Monteiro, pela indispensável colaboração na parte experimental ; à Profª Denise Azambuja, pela compreensão, incentivo e apoio moral; ao colega Ricardo Gomes da Rosa, pelos sustos e decepções compartilhados.

Em caráter muito especial, aos professores Roberto Fernando de Souza e Michêlle Oberson de Souza, pela participação na discussão dos resultados e, principalmente, pelo apoio, dedicação e desprendimento demonstrados no encaminhamento da apresentação pública deste trabalho.

Genericamente, a todos aqueles funcionários, professores, colegas, amigos e familiares que, de alguma forma, contribuíram para amenizar as agruras do dia-a-dia.

Ao CNPq, pela Bolsa de Mestrado.

## RESUMO

Neste trabalho foi estudada a hidrogenação catalítica do ciclohexeno, promovida por irradiação UV-Visível ( $\lambda > 280$  nm), na presença de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  e  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ . Foram obtidas frequências de rotação máxima, após uma hora de fotólise, de  $2,15 \pm 0,11 \text{ h}^{-1}$ , para o  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , e  $1,53 \pm 0,08 \text{ h}^{-1}$ , para os sistemas  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  e  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ . A única espécie  $\text{Fe}(\text{CO})_{n-x}(\text{C}_6\text{H}_{10})_x$ ,  $n = 5$ , detectada por infravermelho foi o  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{C}_6\text{H}_{10})$ , presente em maior quantidade nas reações efetuadas a  $T \leq 0^\circ\text{C}$ .

Quando os testes catalíticos foram efetuados utilizando-se  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  impregnado em aluminas,  $\gamma$  ou neutra, não foi detectada hidrogenação do ciclohexeno, seja fotoquímica ( $T \leq 0^\circ\text{C}$  ou  $T$  ambiente), seja termicamente ( $T = 80 \pm 2^\circ\text{C}$ ). A utilização da espécie  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^- \text{Et}_4\text{N}^+$ , em solução, também não levou à formação do ciclohexano, evidenciando que o ânion  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ , formado sobre a superfície da alumina, não é cataliticamente ativo para a hidrogenação do ciclohexeno, nas condições deste trabalho ( $[\text{Fe}] / [\text{ciclohexeno}] = 1/10$ , fluxo de hidrogênio).

## ABSTRACT

In this work the hydrogenation of cyclohexene promoted by UV-visible irradiation ( $\lambda > 280$  nm) in the presence of  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  and  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  was studied. The maximum turnover rates obtained were  $2,15 \pm 0,11 \text{ h}^{-1}$  for  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  and  $1,53 \pm 0,08 \text{ h}^{-1}$  for the systems  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  and  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ . The only species  $\text{Fe}(\text{CO})_{n-x} (\text{C}_6\text{H}_{10})_x$ ,  $n = 5$ , detected by infrared was  $\text{Fe}(\text{CO})_4 (\text{C}_6\text{H}_{10})$ , presented in larger quantities in the reactions at  $T \leq 0^\circ\text{C}$ . When the catalytical tests were performed with  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  impregnated in  $\gamma$  or neutral alumina no hydrogenation of cyclohexene was detected, whether was it photochemical (at  $T \leq 0^\circ\text{C}$  or room temperature) or thermally ( $T = 80 \pm 2^\circ\text{C}$ ). Use of the species  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^- \text{Et}_4\text{N}^+$  in solution has also failed to form cyclohexane. This result suggests that the anion  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$  formed in the alumina surface is not catalytically active for the hydrogenation of cyclohexene in the conditions of this work ( $[\text{Fe}] / [\text{Cyclohexene}] = 1/10$ , hydrogen flux).

# SUMÁRIO

	Página
AGRADECIMENTOS .....	III
RESUMO .....	IV
ABSTRACT .....	V
SUMÁRIO .....	VI
1 — INTRODUÇÃO .....	1
2 — REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
2.1 — Catalisadores homogêneos .....	3
2.1.1 — Introdução .....	3
2.1.2 — Características de um catalisador .....	5
2.1.2.1 — Sítios de coordenação disponíveis .....	5
2.1.2.2 — Facilidades de rearranjo e variação do estado de oxida ção .....	7
2.1.2.3 — Estabilização dos intermediários e efeito "template" .	9
2.1.3 — Mecanismos da hidrogenação homogênea .....	9
2.1.3.1 — Ativação do hidrogênio .....	10
2.1.3.2 — Influência do metal .....	10
2.1.3.3 — Influência dos ligantes e solvente .....	19
2.1.3.4 — Hidrogenação catalítica de olefinas .....	20

	Página
2.1.4 — Reações catalisadas por complexos de ferrocobonilas ...	23
2.1.4.1 — Introdução .....	23
2.1.4.2 — Isomerização de olefinas .....	27
2.1.4.3 — Hidrogenação de olefinas .....	36
2.2 — Complexos organometálicos suportados em matrizes inorgânicas .....	41
2.2.1 — Introdução .....	41
2.2.2 — Ferrocobonilas suportadas em matrizes inorgânicas .....	44
2.2.2.1 — Isomerização de olefinas .....	46
2.2.2.2 — Hidrogenação de olefinas .....	47
3 — PARTE EXPERIMENTAL .....	49
3.1 — Reagentes .....	49
3.2 — Instrumentação .....	50
3.2.1 — Cromatografia gasosa .....	50
3.2.2 — Espectroscopia infravermelha .....	51
3.3 — Impregnação da alumina .....	51
3.4 — Reações de hidrogenação .....	51
3.4.1 — Utilizando alumina impregnada .....	52
3.4.2 — Reações térmicas .....	52
3.4.3 — Reações fotoquímicas .....	53
3.4.4 — Reações com ultra-som .....	54
3.5 — Cálculos .....	55
4 — RESULTADOS .....	58
4.1 — Dados obtidos via cromatografia gasosa .....	58
4.1.1 — Reações fotoquímicas .....	58
4.1.1.1 — Reações a temperaturas inferiores a 0°C .....	58
4.1.1.2 — Reações à temperatura ambiente .....	68

	Página
4.1.2 — Reações térmicas .....	58
4.1.3 — Reações utilizando ultra-som .....	68
4.2 — Dados obtidos via análise por infravermelho .....	69
4.2.1 — Reações fotoquímicas .....	69
4.2.1.1 — Reações a temperaturas inferiores a 0°C .....	69
4.2.1.2 — Reações à temperatura ambiente .....	70
4.2.2 — Reações térmicas .....	71
4.2.3 — Reações utilizando ultra-som .....	72
5 — DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....	79
6 — CONCLUSÕES .....	100
7 — SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES .....	102
8 — LISTA DE ABREVIATURAS .....	103
9 — BIBLIOGRAFIA .....	104
10 — APÊNDICE .....	105



## 1 — INTRODUÇÃO

A utilização de compostos organometálicos de metais de transição como catalisadores em reações orgânicas apresentou um grande desenvolvimento nas últimas décadas. Isto se deve às seguintes características principais apresentadas pelos sistemas homogêneos: seletividade, especificidade, facilidade de modificação e de estudo.

Entretanto, os catalisadores homogêneos apresentam alguns inconvenientes. Entre eles, o principal é a dificuldade em separá-los dos produtos da reação. Outro fator limitante para o uso desses complexos é sua instabilidade térmica, o que faz com que possam ser utilizados apenas em condições brandas de temperatura. Visando contornar essas dificuldades, aliando as vantagens de catalisadores homogêneos e heterogêneos, estão se desenvolvendo pesquisas relacionadas ao ancoramento de complexos organometálicos em suportes inorgânicos (aluminas, zeólitas e outros óxidos minerais) ou matrizes poliméricas.

Dentro do atual contexto de desenvolvimento da indústria petroquímica, é da maior importância o estudo da hidrogenação seletiva de olefinas na presença de aromáticos. Em vista desse fator e das propriedades catalíticas reconhecidas dos compos

plexos de ferrocarbonilas, o objetivo deste trabalho foi o de estudar o comportamento desses compostos em reações de hidrogenação do ciclohexeno. Paralelamente, pretendeu-se caracterizar as espécies envolvidas nas reações homogêneas, a partir de análises por espectroscopia IV e cromatografia gasosa, a fim de, utilizando-se os dados cinéticos obtidos, estudar possíveis mecanismos de reação. Optou-se pelo ciclohexeno porque, por não sofrer isomerizações, facilitava o monitoramento das reações. Dentro do possível, as condições utilizadas nos testes catalíticos, em reações térmicas ou fotoquímicas, visavam a comparação com resultados obtidos na literatura para sistemas análogos.

## 2 — REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 — CATALISADORES HOMOGÊNEOS

#### 2.1.1 — Introdução<sup>1-4</sup>

Um catalisador é, por definição, uma substância capaz de aumentar a velocidade de uma reação química sem ser consumida no processo. O fenômeno se deve a reações entre reatantes e catalisador, conduzindo a intermediários que levam à formação dos produtos e regeneração da espécie catalítica. Esse novo caminho para chegar aos produtos deve ter menor energia de ativação, uma vez que a posição de equilíbrio entre reatantes e produtos não é alterada. Obviamente, quando se procura um catalisador para uma determinada reação, deve-se ter em conta que essa reação seja termodinamicamente viável, ou seja, a energia livre, no equilíbrio, deve ser negativa (na prática, considera-se que é possível trabalhar, em certas condições, com  $\Delta G < 40 \text{ KJ}$ ).

Provavelmente o estudo da catálise homogênea utilizando complexos de metais de transição tenha iniciado quando Calvin, em 1938, publicou que os sais de cobre(I), especialmente o

acetato de cobre(I), em soluções de quinolina, catalisavam a redução por hidrogênio de substratos como a quinona e o cobre(II), em condições homogêneas e relativamente suaves<sup>5</sup>. No mesmo ano, Roelen descobriu a hidroformilação de olefinas (processo oxo) e reações de hidrogenação afins, catalisadas por complexos de cobaltocarbonilas. Até aquela época, a ativação do hidrogênio era identificada exclusivamente com catalisadores heterogêneos, e atribuída a propriedades específicas da superfície do sólido. Entretanto, foi só a partir da década de 1950 que esses trabalhos tiveram seqüência, sendo que apenas em 1964 apareceram as primeiras publicações específicas sobre a hidrogenação de olefinas catalisada por complexos de ferrocarbonilas.

Nesse contexto, deve-se enfatizar a importância do estudo da catálise homogênea. Os catalisadores solúveis, em geral, permitem que se trabalhe com temperaturas e pressões bem mais baixas do que os heterogêneos, o que proporciona considerável vantagem em relação à especificidade e seletividade. Outro aspecto a considerar é a maior facilidade para estudar os mecanismos envolvidos, uma vez que, normalmente, existe apenas um tipo de sítio ativo. Isso também contribui para a facilidade de modificção do catalisador, alterando-se, por exemplo, os ligantes inertes. Apesar das desvantagens envolvidas — instabilidade ao ar, umidade e temperaturas elevadas; dificuldade de separação e recuperação do catalisador —, a necessidade de se obter sistemas tão eficientes quanto possível ressalta a vantagem de se estudar os sistemas homogêneos. Além disso, se os sistemas heterogêneos passarem a ser discutidos em termos de centros metálicos ativos, em vez de "superfícies ativas", informações obtidas pelo estudo dos catalisadores homogêneos podem contribuir para a

compreensão dos resultados obtidos utilizando-se catalisadores heterogêneos.

A seguir, serão tratados aspectos gerais das reações catalíticas homogêneas, principalmente em relação à hidrogenação e, posteriormente, tratar-se-á especificamente das reações catalisadas por complexos de ferrocarbonilas.

## 2.1.2 — Características de um Catalisador Homogêneo

### 2.1.2.1 — Sítios de Coordenação Disponíveis

Para ativação do hidrogênio e dos substratos que vão com ele reagir, é necessário que os mesmos possam entrar na esfera de coordenação do metal. Isto será possível apenas se houver sítios de coordenação disponíveis, isto é, um ou mais ligantes fracamente coordenados ao metal, e que possam ser facilmente substituídos pelo substrato em questão. Esse fenômeno é evidenciado pela ocorrência de períodos de indução, térmica ou fotoquímica, quando um ligante é liberado originando um sítio cataliticamente ativo. Conseqüentemente, ocorrem mudanças na geometria do complexo.

Estudando complexos de rutênio,  $d^8$ , Collman<sup>6</sup> notou uma relação entre as várias configurações  $d^n$  e a coordenação máxima possível, sendo que, para os números de coordenação menores existe a possibilidade de expansão. Para qualquer íon metálico, há apenas um número limitado de orbitais de baixa energia.

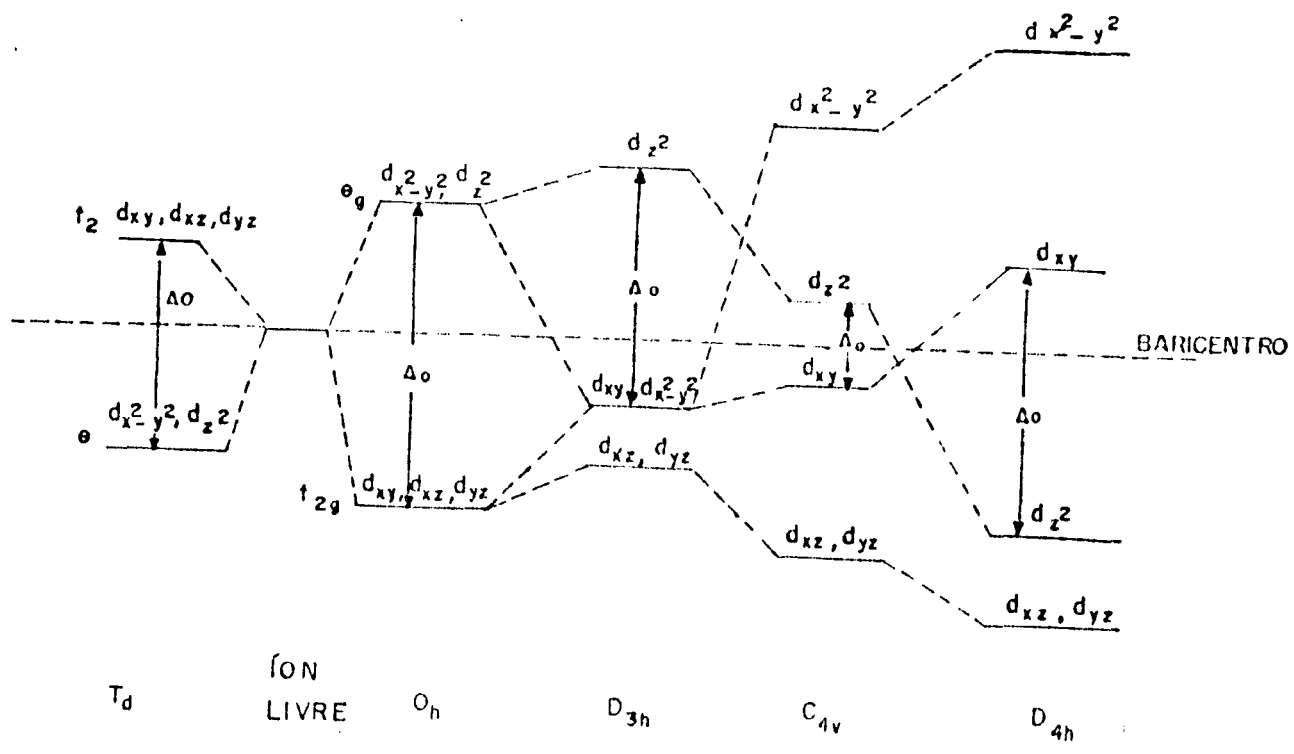


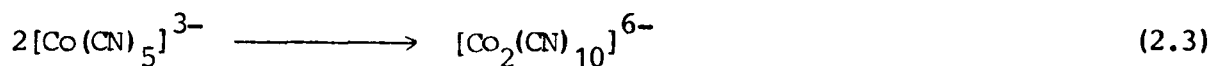
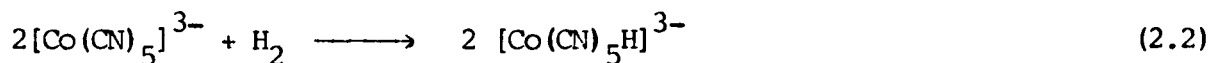
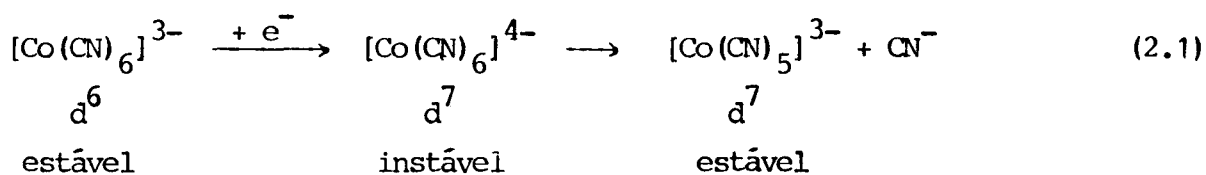
Fig. 2.1 — Desdobramento dos orbitais d, num campo cristalino, para diferentes simetrias (adaptado da ref. 4).

A Fig. 2.1 mostra o desdobramento dos orbitais d nos complexos de geometria mais comum.

Na maioria dos complexos de importância catalítica, os ligantes representam casos de campo forte. Como é evidenciado pela Fig. 2.1, quando o número de elétrons d é maior do que 6, diminui a vantagem de uma simetria octaédrica, e geometrias com menores números de coordenação podem ser favorecidas. Complexos de campo forte  $d^6$ ,  $d^8$  e  $d^{10}$  são coordenativamente saturados com 6, 5 e 4 ligantes, respectivamente. Entretanto, apesar da influência da Energia de Estabilização do Campo Cristalino, os fatores energéticos dominantes serão o número e a intensidade das ligações covalentes formadas<sup>4</sup>.

### 2.1.2.2 — Facilidade de Rearranjo e Variação do Estado de Oxidação

A variação do número de coordenação de um complexo, a conseqüente alteração na intensidade das ligações e a utilização diferenciada dos níveis energéticos ligantes ou não-ligantes, pode levar à formação de complexos diferentes mas próximos em energia. Neste caso, a interconversão ocorre facilmente, e se tem um mecanismo catalítico de baixa energia. Veja-se o exemplo do  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ , ( $d^6$ , baixo spin), um complexo octaédrico muito estável. Adicionando-se um elétron, ele ocupará um nível  $e_g$ ,  $\sigma^*$ , de alta energia, o que diminuirá a estabilização da geometria octaédrica, levando o complexo de Co(II) a liberar um cianeto e tornar-se pentacoordenado. Este complexo pode, então, ser oxidado a um complexo hexacoordenado estável, ou dimerizar<sup>4</sup>:



Outro exemplo da variação do número de coordenação é dado pela reação de hidrogenação catalisada por  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ , onde o complexo muda sua geometria de acordo com o esquema da Fig. 2.2. Nesta figura, os intermediários insaturados, com 5 ou 3 ligantes, são mais uma forma didática do que uma aproximação

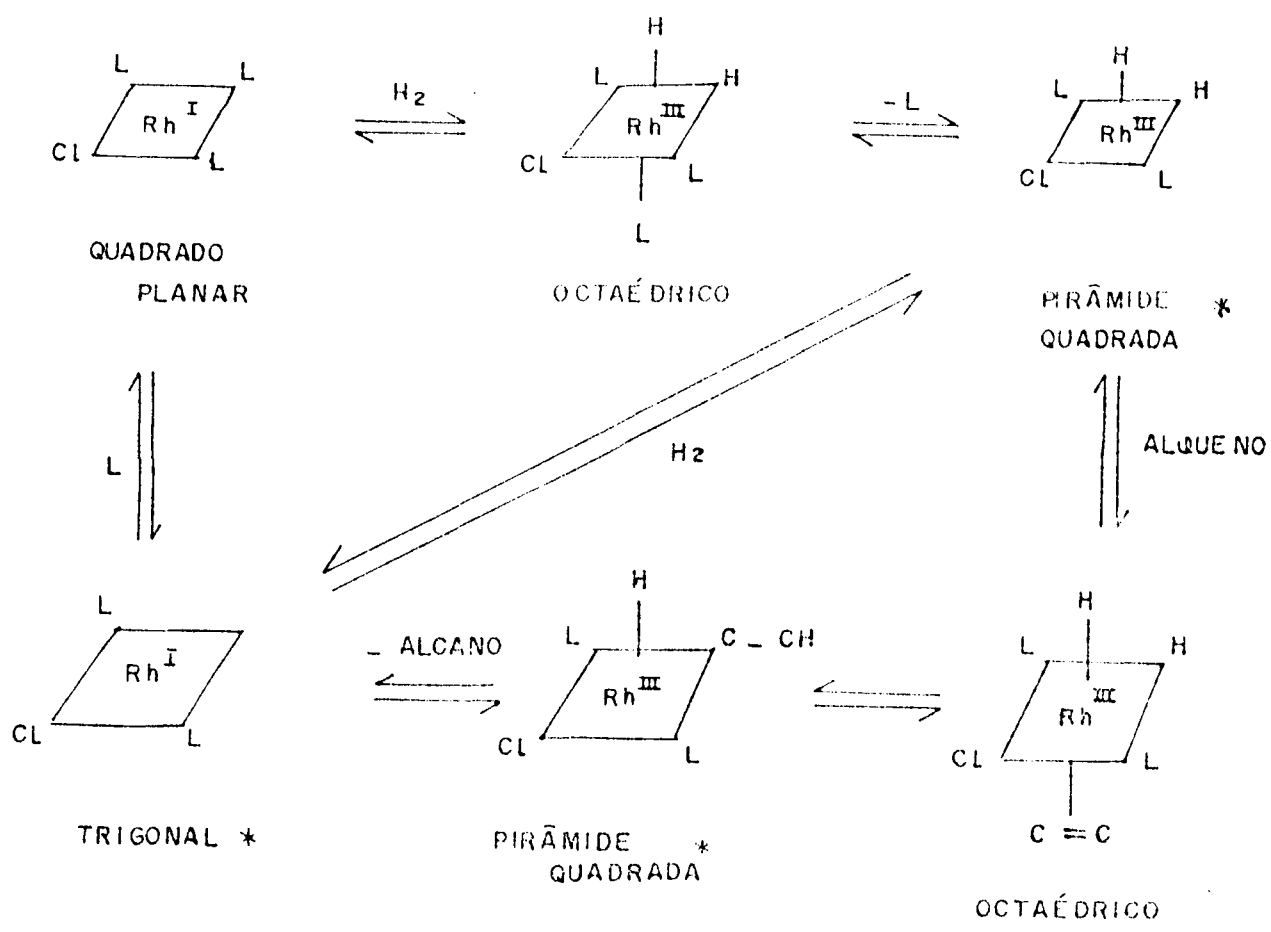


Figura 2.2 — Mudanças estereoquímicas durante a hidrogenação catalisada por  $RhClL_3$  ( $L = PPh_3$ ). Adaptado da ref. 2.

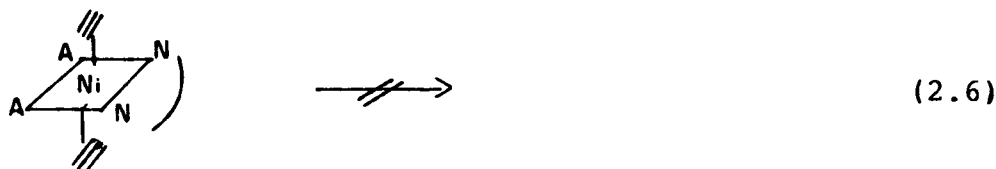
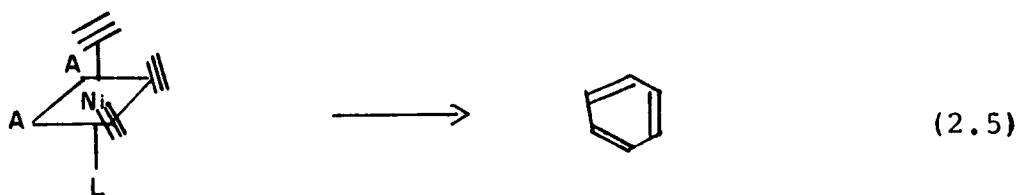
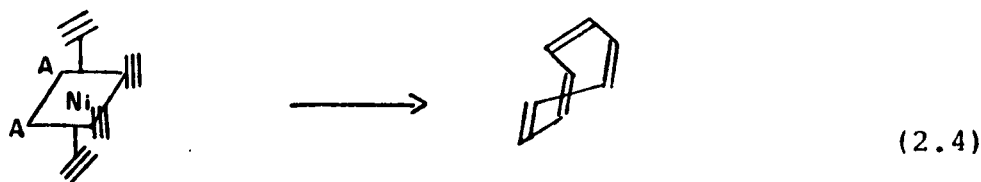
real do fenômeno, pois sabe-se que existe participação do solvente. Neste ciclo catalítico, assim como em todos do qual participa, o ródio sofre oxidação/redução, passando de  $Rh(I)$  a  $Rh(III)$  e retornando a  $Rh(I)$  no final do ciclo.



**2.1.2.3 — Estabilização dos Intermediários e Efeito "Template"**

Os metais de transição podem estabilizar, através da coordenação, uma grande variedade de intermediários muito reativos, que passam a ter uma vida média significativa. Casos desse tipo são os grupos alquila e hidreto (ligação  $\sigma$ ) e ligantes alila e ciclobutadieno (ligação  $\pi$ ). Em muitos casos a estabilidade é alta o suficiente para que esses intermediários possam ser isolados.

Alguns catalisadores são capazes de reunir e/ou orientar diversos componentes de uma reação dentro de sua esfera de coordenação. Este efeito é chamado de efeito "template", e implica mais do que um sítio de coordenação disponível. Um exemplo é a formação de ciclooctatetraeno a partir do acetileno, catalisada por um complexo de Ni(II). O estudo do mecanismo desta reação levou à conclusão de que quatro moléculas de acetileno deveriam estar coordenadas simultaneamente ao níquel. Bloqueando um sítio com uma fosfina, obtém-se o benzeno. A adição de um ligante bidentado inibe a reação<sup>1,5</sup>.

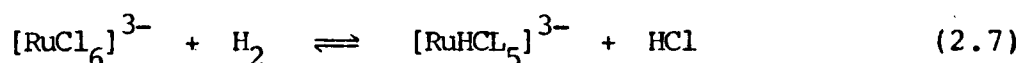


### 2.1.3 — Mecanismos da Hidrogenação Homogênea

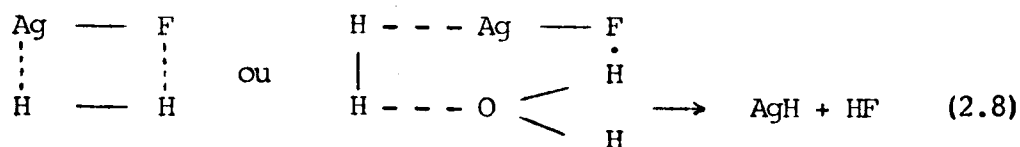
#### 2.1.3.1 — Ativação do Hidrogênio<sup>4</sup>

O hidrogênio pode ser ativado por 3 mecanismos distintos:

a) **Cisão heterolítica:** neste caso, a ligação covalente da molécula de hidrogênio é rompida heteroliticamente, originando um íon hidreto, ligado ao metal de transição, e um íon hidrogênio, associado a uma base de Lewis presente no sistema. Por exemplo:

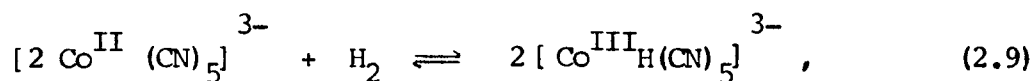


A reação poderá ser mais efetiva se um íon metálico e uma base atuarem cooperativamente. Em vista da excepcional ativação da Ag(I) pelo íon fluoreto em reações de hidrogenação, foi proposto um efeito cooperativo do tipo representado pela equação 2.8<sup>5</sup>:

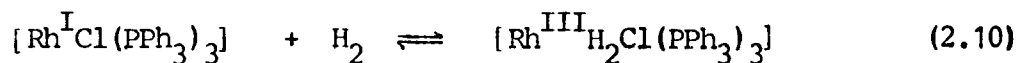


b) **Cisão homolítica:** neste caso, os dois átomos da molécula de hidrogênio são incorporados de maneira equivalente na estrutura do catalisador. Pode ocorrer uma adição oxidativa em

dois centros:



ou em um centro metálico:



Este último caso é mais comum para complexos tetracoordenados  $d^8$  de baixo spin, especialmente de Rh(I) e Ir(I)<sup>3</sup>.

**c) Transferência de elétrons:** é um processo de oxidação-redução, onde não há formação de um hidreto estável:



A ligação M-H nos complexos dos metais de transição pode ser vista de duas maneiras: na primeira, o hidrogênio atua como um doador de elétrons, isto é, os elétrons da molécula de hidrogênio seriam parcialmente transferidos para orbitais vagos do íon metálico (ligação doador-aceptor); na segunda possibilidade, um elétron do metal seria transferido para um orbital antiligante da molécula de hidrogênio (ligação dativa); neste caso, o hidrogênio seria um aceptor de elétrons (Halpern sugeriu que este processo poderia envolver os orbitais 2p do hidrogênio)<sup>4</sup>. Esses dois estados de transição podem ser representados por  $\text{M} \cdots \text{H}_2^+$  e  $\text{M} \cdots \text{H}_2^-$ , respectivamente.

Para que ocorra um estado de transição do tipo  $\text{M} \cdots \text{H}_2^+$ , o átomo metálico deve possuir orbitais vagos adequados com energias suficientemente baixas. Isso ocorre, principalmente, para

ions de metais de transição com os níveis eletrônicos d quase, ou totalmente, preenchidos: Cu(II),  $3d^9$ ; Cu(I),  $3d^{10}$ ; Pd(II),  $4d^8$ ; Ag(I),  $4d^{10}$ ; Hg(II),  $5d^{10}$ . Nos casos em que o nível d está totalmente ocupado, a diferença de energia entre o nível d e os próximos s e p é pequena, permitindo transições  $d \rightarrow s \rightarrow p$ , que originam orbitais d vagos. Embora Zn(II), Cd(II) e Hg(II) tenham configurações  $d^{10}$ , apenas o Hg(II) é efetivo na ativação do hidrogênio: a diferença entre as energias  $(n-1)d$  e  $ns$  é menor para a terceira série de transição.

Já, a formação de uma ligação dativa  $M \cdots H_2^-$  é favorecida por uma carga positiva mínima sobre o metal, o que explica o maior poder ativante do Cu(I) em relação ao Cu(II).

Concluindo, orbitais vagos e baixos estados de oxidação podem favorecer a ativação do hidrogênio por um complexo de metal de transição<sup>4</sup>.

### 2.1.3.2 — Influência do Metal

Sabe-se que alguns metais de transição são particularmente adequados para determinadas reações. Por exemplo, em condições de hidroformilação, na presença de cobaltocarbonilas, o estireno é quase totalmente hidrogenado, mas, se o catalisador for de ródio, a hidroformilação será, praticamente, quantitativa. Experimentalmente, sabe-se que o cobalto apresenta uma tendência maior para a hidrogenação do que o ródio. Isto pode ser explicado com base na Teoria de Ácidos e Bases Duros e Moles. O cobalto, ácido duro, facilita a adição oxidativa da água, base dura, no passo determinante da velocidade da reação. Conseqüen-

temente, o cobalto pode reduzir os aldeídos inicialmente formados, mas o ródio, não. Também é conhecido que catalisadores de cobalto e níquel são muito bons para oligomerização de dienos conjugados, enquanto que titânio, vanádio e cromo são para  $\alpha$ -olefinas<sup>7</sup>. Ou seja, variando-se o átomo central, pode-se direcionar a seletividade para um determinado processo catalítico. Esta influência do metal pode ser explicada considerando o tipo de ligação M-L: os metais de transição possuem nove orbitais na camada da valência - s,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ,  $d_{z^2}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xz}$  e  $d_{yz}$  — o que permite que o metal possa fazer ligações  $\sigma$  e  $\pi$  com os ligantes. Esse é um fator decisivo para as propriedades catalíticas dos complexos de metais de transição<sup>2</sup>. Neste contexto, é da maior importância o estudo das ligações M-CO e M-Olefina.

a) A ligação M-CO: pode ser considerada como envolvendo as seguintes contribuições, de acordo com a Fig. 2.3:

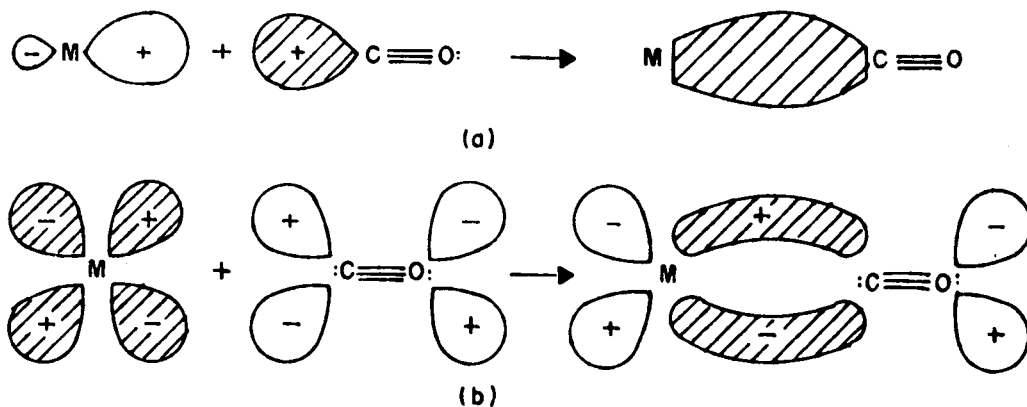


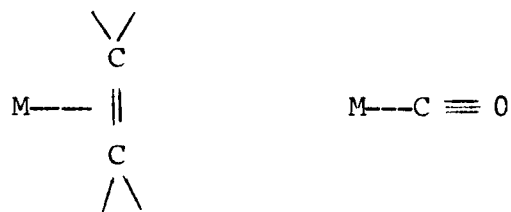
Figura 2.3 — Representação da ligação M-CO por orbitais moleculares.  
Extraído da ref.8.

1ª) sobreposição de um orbital  $\sigma$  preenchido do carbono com um orbital vago, de simetria  $\sigma$ , do átomo metálico. O fluxo de elétrons para o metal faz com que haja uma excessiva concentração de densidade eletrônica sobre o átomo metálico quando sua carga for inferior a +2. Por isso, pelo princípio da eletro neutralidade de Pauling, o metal procura reduzir sua carga negativa empurrando elétrons de volta para o ligante. Isto será possível apenas se o ligante possuir orbitais aceptores de simetria adequada.

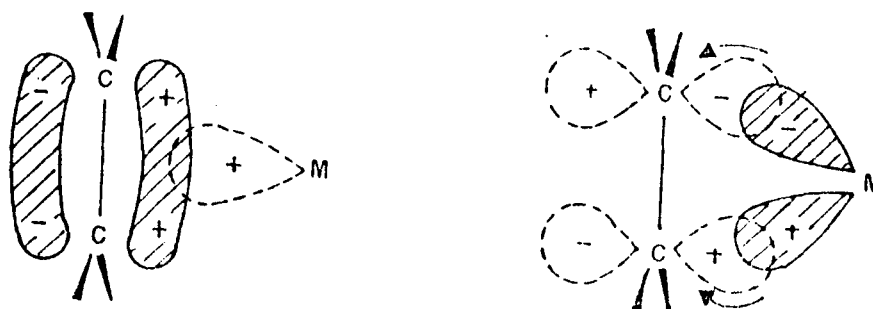
2ª) uma sobreposição de um orbital  $d\pi$ , ou híbrido  $dp\pi$ , do metal com um orbital vazio  $p\pi^*$  do monóxido de carbono, que pode atuar como um receptor de densidade eletrônica.

Este mecanismo de ligação é sinérgico, uma vez que a retrodoação de elétrons do metal para o CO tenderá a tornar o monóxido de carbono mais negativo, aumentando sua basicidade; ao mesmo tempo, o deslocamento de elétrons para o metal, na ligação  $\sigma$ , deixará o CO mais positivo, aumentando, assim, a força aceptora de seus orbitais  $\pi^*$ . Então, os efeitos da formação da ligação  $\sigma$  fortalecem a ligação  $\pi$ , e vice-versa.

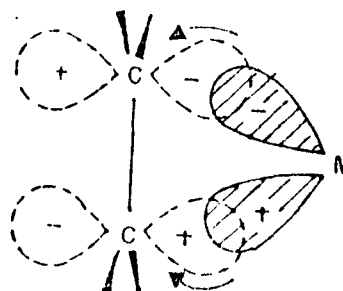
b) **A ligação M-Olefina:** enquanto que as ligações M-CO são lineares, nos complexos com olefinas o eixo C=C é perpendicular a uma das direções de ligação do metal.



A descrição desse tipo de ligação, conhecida como Modelo de Dewar-Chatt-Duncanson, foi, primeiramente, desenvolvida



Doação dos orbitais  $\pi$  preenchidos para orbitais vagos do metal



Retroação dos orbitais preenchidos do metal para orbitais  $\pi^*$  acceptores da olefina

Figura 2.4 — Representação da ligação olefina-metal de transição por orbitais moleculares. Extraído da ref.8.

para complexos de cobre-olefina, e, depois, estendida a outros metais de transição<sup>8</sup>.

De acordo com a Fig. 2.4, ocorre a sobreposição da densidade eletrônica  $\pi$  da olefina com um orbital acceptor tipo  $\sigma$  do átomo metálico, formando uma ligação  $\sigma$  coordenada. Por outro lado, há uma retrodoação resultante do fluxo de densidade eletrônica de um orbital  $d_{xz}$  do metal, ou outro híbrido  $d\pi-p\pi$ , para orbitais antiligantes dos átomos de carbono.

Este mecanismo é similar ao da ligação M-CO, e implica a retenção de apreciável caráter de ligação dupla na olefina. Obviamente, a doação de elétrons  $\pi$  para o metal e a introdução de elétrons em orbitais antiligantes da olefina enfraquecem a ligação  $\pi$  olefínica que, com exceção do ânion do sal de Zeise, é significativamente alongada<sup>8</sup>.

Dependendo das energias relativas dos orbitais envolvidos na ligação M-olefina, há 3 situações possíveis:<sup>9</sup>

**1º caso:** A ligação dativa olefina  $\rightarrow$  metal é dominante: ocorre entre metais em estados de oxidação relativamente altos e olefinas com substituintes elétron-doadores. Quanto menor a diferença de energia entre o orbital  $\pi$  da olefina (HOMO) e o orbital  $d$  do metal (LUMO), mais forte será a interação HOMO-LUMO e, conseqüentemente, maior a estabilização da ligação  $\sigma$  metal-olefina.

A ligação dativa olefina-metal pode ser considerada como um aduto ácido-base de Lewis, onde a olefina é a base e o metal, o ácido. Então, a ligação metal-olefina será enfraquecida pela presença de um ligante mais elétron-doador sobre o átomo metálico, o que torna o complexo menos ácido.

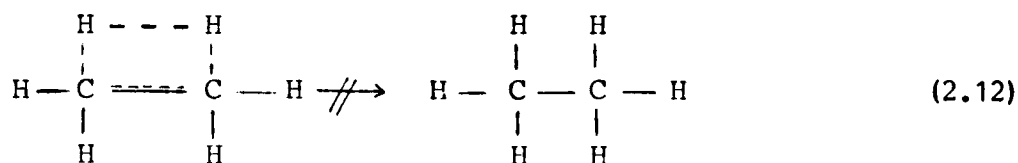
**2º caso:** A retrodoação metal  $\rightarrow$  olefina é dominante: isso ocorre quando os níveis de energia dos orbitais  $d$  preenchidos do metal (HOMO) e o orbital  $\pi^*$  da olefina (LUMO) são muito próximos, permitindo que se forme um orbital  $\pi$  ligante metal-olefina mais estável. Em geral, o orbital  $\pi^*$  da olefina localiza-se num nível energético mais elevado do que o orbital  $d$  do metal. A aproximação desses níveis energéticos fortalece a ligação  $\pi$  metal-olefina. Por isso, as olefinas substituídas com grupos que sejam bons deslocadores de elétrons, possuindo orbitais  $\pi^*$  com energias mais baixas, são capazes de formar ligações por retrodoação mais fortes com o metal; ou seja, maior a estabilidade do complexo  $\pi$ .

Os níveis de energia dos orbitais  $d$  (HOMO) do metal também podem ser correlacionados com a retrodoação. Foi encontrada a seguinte ordem decrescente de propensão à retrodoação:  $Ni(0) \geq Fe(0) \geq Pt(0) > Rh(I) > Pt(II)$ <sup>9</sup>.



**3º caso: Intermediário:** neste caso, os dois tipos de contribuição seriam consideráveis. Embora sua existência seja viável, ainda não foi confirmada<sup>9</sup>.

Deve-se, ainda, considerar o caso das reações proibidas por simetria<sup>1</sup>. No curso de um processo concertado, certos orbitais moleculares devem se tornar desocupados (para romper ligações) e outros devem ser preenchidos (para formar uma nova ligação). A alteração mais importante envolve um fluxo de elétrons do orbital ocupado de mais alta energia (HOMO) de um dos reatantes para o orbital molecular não ocupado de mais baixa energia (LUMO) do outro. Para que ocorra esse fluxo de elétrons, é necessário que os orbitais tenham simetria adequada. No caso da reação do etileno com hidrogênio, na qual duas moléculas colidem lateralmente, forma-se um estado de transição de 4 centros:



Os orbitais HOMO, que representam as ligações a serem rompidas, são o  $\sigma$  do  $\text{H}_2$  e o  $\pi$  do etileno; os LUMO, são o  $\sigma^*$  e o  $\pi^*$ , respectivamente. Mas, os orbitais  $\sigma(\text{H}_2)$  e  $\pi^*(\text{etileno})$ , assim como os  $\pi(\text{etileno})$  e  $\sigma^*(\text{H}_2)$ , não possuem simetria adequada (Fig. 2.5). Conseqüentemente, a reação é proibida por simetria, segundo as regras de Woodward-Hoffmann.

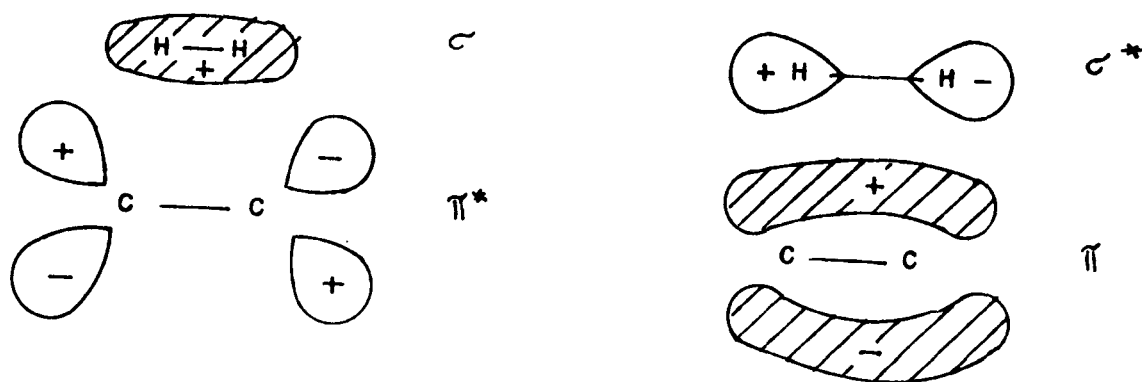


Figura 2.5 — Orbitais HOMOs e LUMOs do hidrogênio e do etileno. Adaptado da ref. 1.

Reações concertadas de 4 centros, de moléculas diatômicas ou pseudo-diatômicas ( $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $C_2H_4$ , etc.) são, geralmente, proibidas. Como muitos exemplos importantes em catálise envolvem justamente tais moléculas, o papel do catalisador, será, então, de contornar as restrições de simetria, através da formação de um complexo  $\pi$  intermediário.

Considere-se o caso particular de uma ligação M-olefina (Fig. 2.4). Se a retroadoção transfere densidade eletrônica para os orbitais  $\pi^*$  da olefina, esse orbital se torna parcialmente HOMO, com a simetria adequada para interagir com o LUMO do  $H_2$  (Fig. 2.6). Por outro lado, o orbital  $\pi$  da olefina perde densidade eletrônica na ligação  $\sigma$  M-olefina, e se torna suscetível a um fluxo eletrônico parcial do orbital  $\sigma$  do  $H_2$  para o orbital  $\pi$  da olefina (Fig. 2.6).

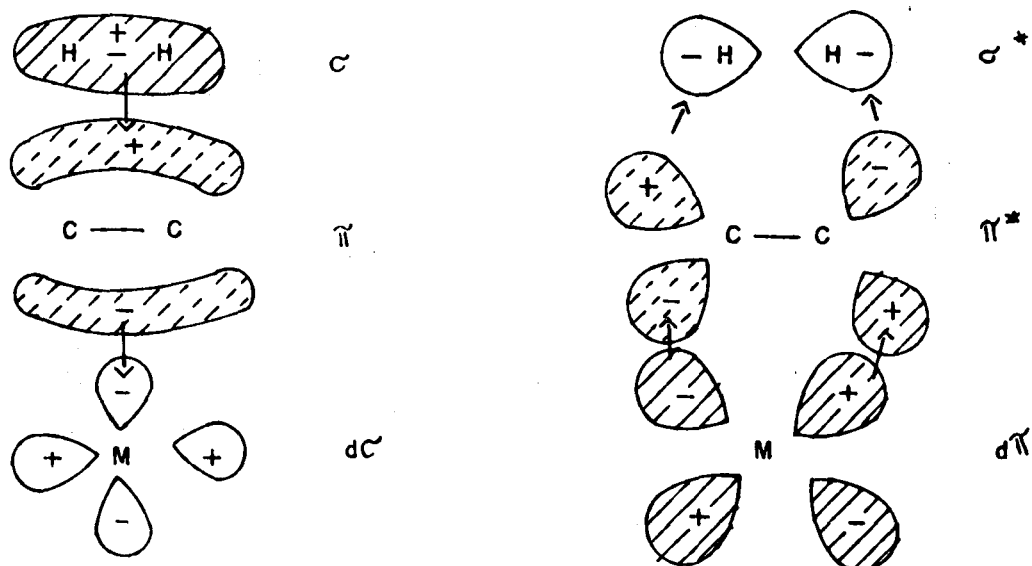


Figura 2.6 — Adição concertada de  $H_2$  a uma olefina, auxiliada pelo metal de transição. // : Parcialmente ocupado; ///: ocupado. Adaptado da ref. 1.

O processo de 4 centros (eq. 2.12) se torna, então, permitido por simetria, sob a influência de um catalisador de metal de transição. Obviamente, a hidrogenação catalítica de olefinas não deve ser tão simples assim, devendo ocorrer numa série de passos concertados, cada um deles sujeito a restrições de simetria.

### 2.1.3.3 — Influência dos Ligantes e Solventes

Nem todos os ligantes coordenados ao metal de transição estão diretamente envolvidos nos processos catalíticos. No entanto, dependendo de suas características eletrônicas e/ou estéricas, um ligante inerte pode direcionar uma reação catalítica. Os efeitos mais evidentes e estudados são: a) efeitos ele-

trônicos; b) efeitos estéricos e c) "influência trans" e "efeito trans". Os dois primeiros estão relacionados, principalmente, a compostos de fósforo trivalentes, e foram extensivamente estudados por Tolman<sup>10-13</sup>, para complexos de  $NiL_4$ ; o último caso está relacionado a complexos  $D_{4h}$ . Estes e outros efeitos são discutidos em detalhes no Apêndice.

Quanto ao solvente, em geral, sua escolha é limitada pela solubilidade do catalisador e do substrato. Entretanto, sabe-se que reações que apresentam um estado de transição altamente polar podem ser promovidas por solventes polares. Também é conhecido que certos catalisadores de geometria quadrado-planar se tornam ativos apenas depois que uma molécula de solvente fortemente coordenada ocupe uma das posições axiais. A formação do centro ativo em catalisadores tipo Ziegler também é dependente do solvente, considerando-se que solventes aromáticos são melhores do que hidrocarbonetos acíclicos. Sabe-se ainda que moléculas de solvente podem fazer parte de intermediários que pareçam coordenativamente insaturados, nos ciclos catalíticos<sup>1</sup>.

#### 2.1.3.4 — Hidrogenação Catalítica de Olefinas

Um guia prático para construir um ciclo catalítico está na regra dos 16-18 elétrons, baseada no fato de que os complexos diamagnéticos caracterizados dos últimos elementos do bloco d possuem 16 ou 18 elétrons de valência. Tolman<sup>14</sup> propôs duas regras para reações de complexos organometálicos:

1ª) "Complexos organometálicos diamagnéticos de me-

tais de transição podem existir numa concentração significativa (susceptível de ser detectada espectroscópica ou cineticamente, nos estados gasoso, líquido ou sólido) a temperaturas moderadas apenas se a camada de valência do metal contiver 16 ou 18 elétrons."

2ª) "Reações organometálicas, incluindo as catalíticas, procedem por passos elementares envolvendo apenas intermediários com 16 ou 18 elétrons de valência."

Embora haja exceções a essas regras, elas são muito úteis na previsão de mecanismos de reações e construção de ciclos catalíticos.

Um dos primeiros e mais famosos mecanismos de hidrogenação homogênea de olefinas foi proposto por Wilkinson<sup>15</sup>, em 1965. O mecanismo está esquematizado na Fig. 2.7, apresentando algumas diferenças em relação ao original. O complexo de  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ ,  $d^8$ , quadrado-planar, sofre dissociação de um ligante fosfina, que é substituído por uma molécula de solvente, entrando no ciclo, [A]. Segue-se a adição oxidativa de hidrogênio, com a formação de um complexo de Rh(III),  $d^6$ , octaédrico, [B]. Alternativamente, o complexo de Wilkinson poderia, primeiramente, sofrer adição oxidativa de hidrogênio, formando um hidreto, [E], que, pela substituição de uma fosfina pelo solvente, entraria no ciclo catalítico. Esse caminho é mais lento. A substituição da molécula de solvente pela olefina, [C], seguida pela inserção da mesma na ligação Rh-H, forma uma espécie alquila-hidreto, [D]. Posteriormente, por eliminação redutiva, o alceno é liberado, e a espécie [A] é regenerada, reiniciando o ciclo.

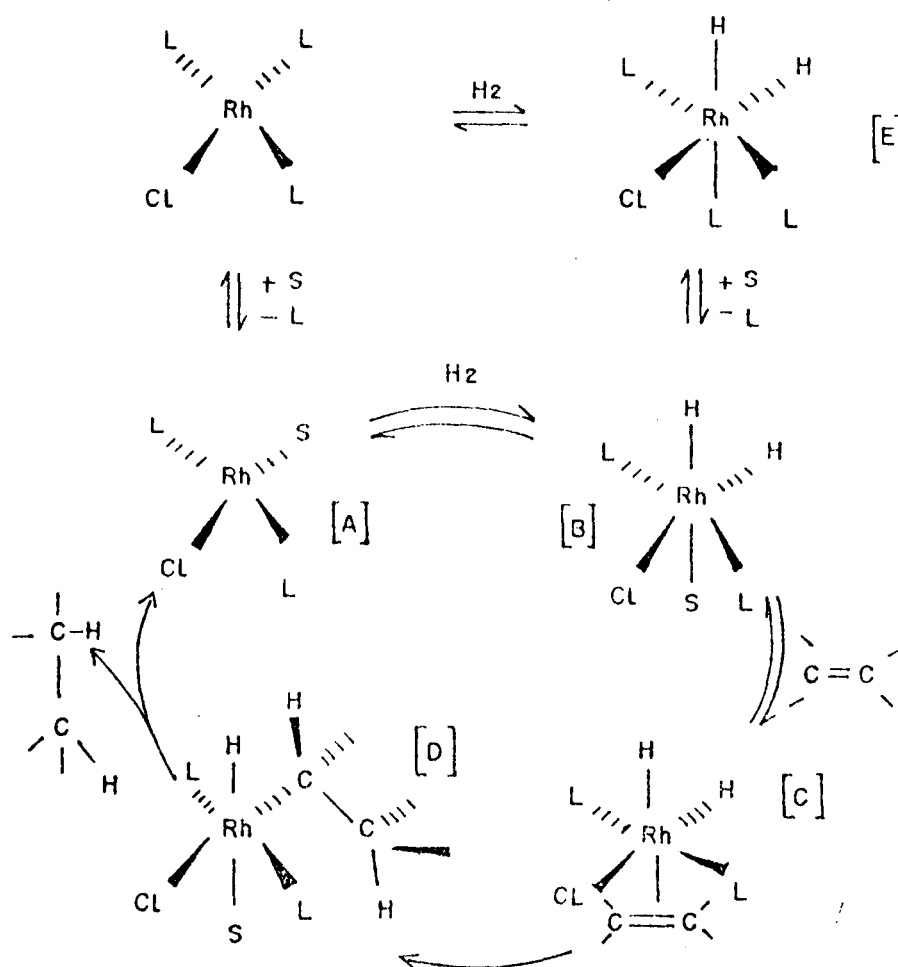
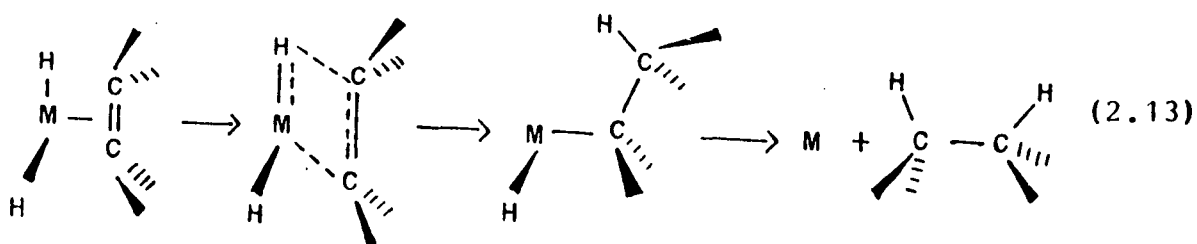


Figura 2.7 — Mecanismo da hidrogenação de olefinas utilizando o catalisador de Wilkinson ( $L = \text{PPh}_3$ ). Adaptado da ref. 9.

Neste esquema, o primeiro passo do ciclo é a adição oxidativa de hidrogênio, seguida pela coordenação da olefina. Entretanto, pode ocorrer o contrário, primeiro a coordenação e, depois, a adição oxidativa. O processo preferido depende do complexo, de sua afinidade pela olefina e hidrogênio e das concentrações relativas dos reagentes.

Na Fig. 2.7, pode-se observar que o Rh(I), quadrado-planar, apresenta sempre 16 elétrons, e o Rh(III), octaédrico, 18 elétrons.

Os produtos de hidrogenação de várias olefinas com o catalisador de Wilkinson são sempre cis, o que é consistente com um mecanismo no qual a olefina se coordena, inicialmente, de forma lateral e, posteriormente, é inserida na ligação M-H. Na etapa final, ocorreria eliminação concertada do hidreto e da alquila, formando o alceno<sup>9</sup>.



Muitos outros complexos de metais de transição já foram reportados como catalisadores na hidrogenação de olefinas, inclusive vários compostos de metalcarbonilas.

#### 2.1.4 — Reações Catalisadas por Complexos de Ferrocenonas

##### 2.1.4.1 — Introdução

A química de compostos de ferrocenonas talvez tenha iniciado em 1930, quando Reihlen publicou a síntese do composto (butadieno)Fe(CO)<sub>3</sub> a partir de Fe(CO)<sub>5</sub> e butadieno<sup>16</sup>. Apesar da alta estabilidade desse complexo, recuperável intacto de soluções de ácido sulfúrico concentrado e inerte em reações de isomerização e hidrogenação catalíticas, sua síntese levou ao estudo da estrutura e comportamento desse tipo de complexos. Foi

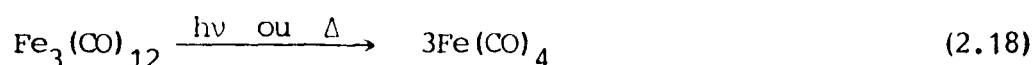
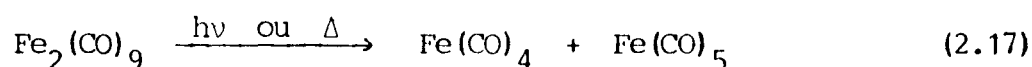
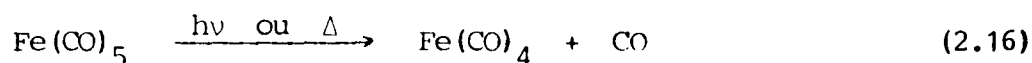
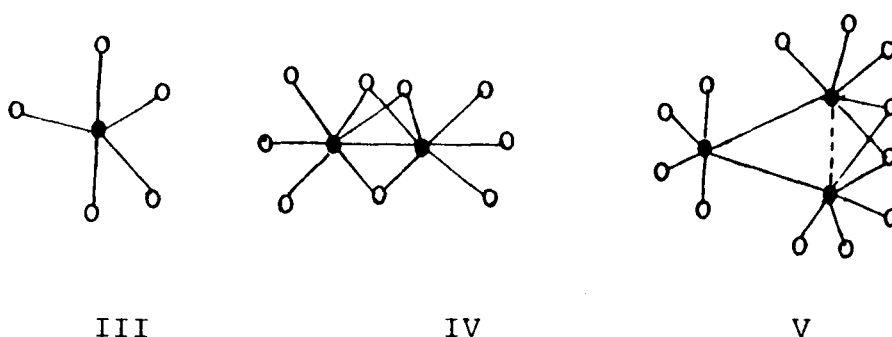




Numa etapa posterior, seriam liberados o aldeído e o dímero  $[\text{Fe}(\text{CO})_3]_2^-$ .

No entanto, apenas em 1964 foi publicado um trabalho específico sobre hidrogenação de olefinas, no caso, a hidrogenação do linoleato de metila, catalisada por  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ <sup>21</sup>.

Os compostos de ferrocobonilas mais comuns são o  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  e  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , correspondentes às estruturas III, IV e V, respectivamente. Em cada um deles o estado formal de oxidação do metal é zero. Esses compostos são, na realidade, precursores catalíticos. Sob a ação da luz ou calor, sofrem as reações representadas pelas equações 2.16 a 2.18<sup>22</sup>. Muitas ve-



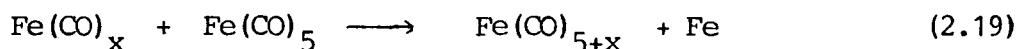
zes, a utilização de um complexo do tipo  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{L}$  ou  $\text{Fe}(\text{CO})_3\text{L}_2$ , eliminando ou reduzindo o período de indução, permite que se trabalhe em condições mais brandas (L = olefina ou olefina substituída).

Existem, atualmente, numerosos exemplos de reações catalisadas por complexos de ferrocarbonilas, podendo ser conduzidas por via térmica, fotoquímica e, até mesmo, por ultra-som<sup>23-25</sup>. Entre elas, as mais estudadas referem-se à isomerização de olefinas.

Também foi observado que os "clusters" metálicos permitem uma maior variedade de interações com o substrato do que as possíveis com o complexo mononuclear. Acredita-se que essa maior variedade de interações seja responsável pela habilidade dos "clusters" em concretizar reações que as espécies mononucleares, em geral, não fazem. É o caso da redução de ligações triplas. Um exemplo é a redução térmica da acetonitrila a aminas pelo  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ <sup>26</sup>. O precursor primário seria o ânion  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ . Soluções de  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  em metanol reduzem especificamente o grupo nitro, em nitroarilas, a aminas primárias, na presença de outros grupos funcionais. A reação é estequiométrica e o metanol seria o doador de prótons<sup>27</sup>. No entanto, o tratamento do nitrobenzeno com  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  na presença de NaOH aquoso, benzeno e cloreto de benziltriethylamônio, à temperatura ambiente, leva à formação catalítica de anilina<sup>28</sup>. Esta foi a primeira aplicação da catálise por transferência de fase à química de metalcarbonilas. Novamente, o intermediário proposto é o  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ .

Em vista da grande importância das reações catalisadas por ferrocarbonilas, muitos estudos têm sido efetuados com o objetivo de elucidar os mecanismos e espécies intermediárias neles envolvidos. Neste sentido, há diversos trabalhos a baixas temperaturas<sup>29-34</sup> e em fase gasosa<sup>35-39</sup>, tentando caracterizar as espécies formadas. Já foram detectados radicais, ânions,

ânions-radicaís e compostos de ferrocarbonilas coordenativamente insaturados, levantando a hipótese de que estas espécies não sejam observadas em solução por apresentarem elevada instabilidade térmica e/ou serem altamente reativas. Por exemplo, em fase gasosa foi detectada a presença das espécies coordenativamente insaturadas  $\text{Fe}(\text{CO})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  e  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ , que reagem rapidamente com o  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  segundo a equação 2.19.



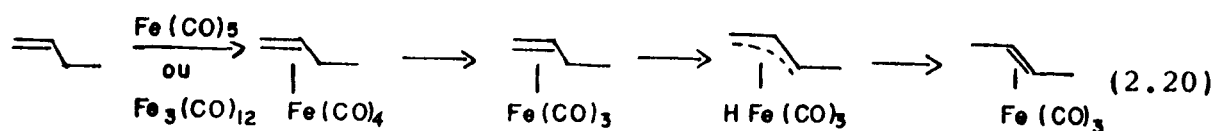
Embora os dados obtidos através desses estudos possam contribuir para explicar fenômenos observados em solução, permanece a dúvida sobre a validade dessas informações<sup>40</sup>.

Neste trabalho, muitas informações obtidas na literatura para sistemas análogos, a baixas temperaturas, serão utilizadas e, considerando-se que os mecanismos mais aceitos para hidrogenação e isomerização de olefinas invocam uma espécie comum<sup>41</sup>, as reações de isomerização catalisadas por ferrocarbonilas serão abordadas com maiores detalhes.

#### 2.1.4.2 — Isomerização de Olefinas

Os primeiros estudos sobre isomerização de olefinas utilizando compostos de ferrocarbonilas como catalisadores foram realizados termicamente, e essas reações sempre foram explicadas através de um mecanismo envolvendo o intermediário hidreto de  $\pi$ -alila<sup>42,43</sup>, que já havia sido proposto para isomerização de dienos<sup>16</sup>. Um processo concertado, sem envolver uma liga-

ção Fe-H, foi descartado, uma vez que reações de isomerização de olefinas com  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  requerem uma relação estereoquímica definida entre o hidrogênio, que vai migrar para formar o hidreto, e o átomo de ferro<sup>44</sup>. O esquema proposto, tanto para o  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  como para o  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ <sup>42,43</sup>, pode ser representado pela equação 2.20, onde o passo determinante da velocidade da reação poderia ser a formação do  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{olefina})$  ou do  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{olefina})$ <sup>43</sup>. Foi mostrado que, utilizando-se  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , a reação ocorria a temperaturas maiores do que  $60^\circ\text{C}$ , enquanto que, na presença de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , necessitava-se de temperaturas superiores a  $100^\circ\text{C}$ .<sup>42</sup>



Quando esse mecanismo foi proposto, já se conhecia um exemplo bem documentado de isomerização envolvendo um intermediário hidreto de  $\pi$ -alila: a isomerização do álcool alílico a aldeído propiônico, na presença de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  como catalisador<sup>45</sup>.

Posteriormente, a isomerização via ativação fotoquímica<sup>33,46-50</sup> de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  ou  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  levou à proposição dos mesmos intermediários, embora, à temperatura ambiente, a única espécie detectada por espectroscopia no infravermelho seja o  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{olefina})$ <sup>41,49</sup>. O mecanismo proposto segue o esquema da Fig. 2.8.

Antes que o mecanismo da Fig. 2.8 fosse confirmado, foi proposta a existência de uma espécie dîmera, lâbil, com ligação múltipla Fe-Fe e carbonila-ponte, como intermediário catalítico (estrutura VI)<sup>51</sup>.

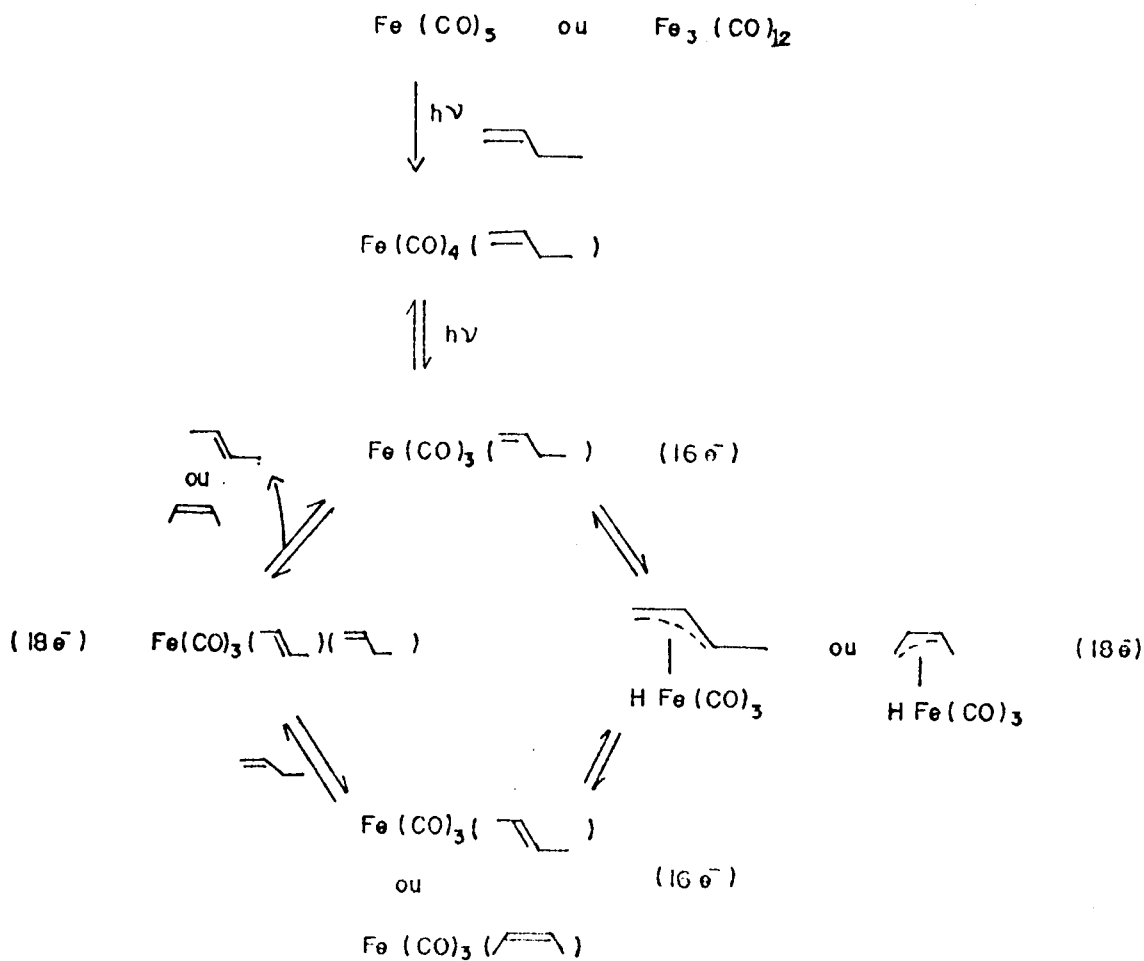
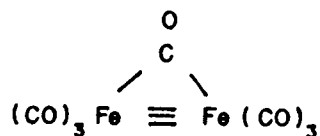
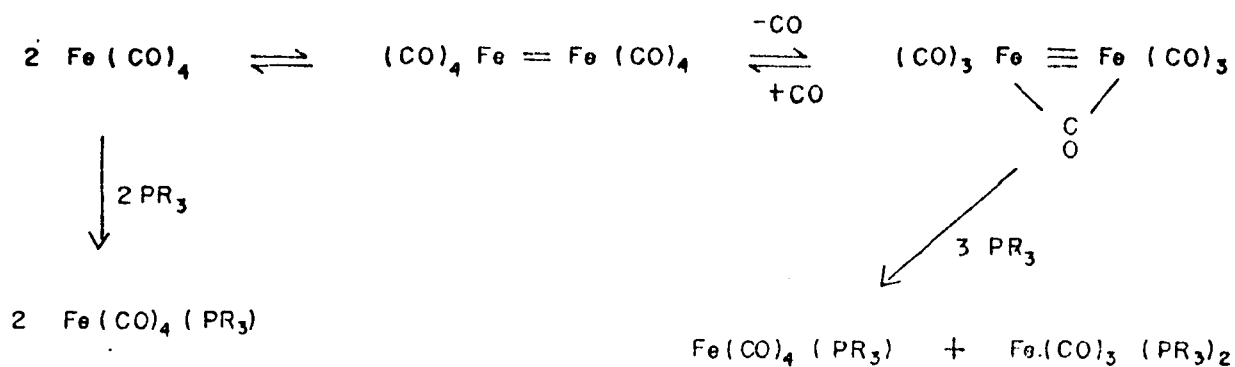


Figura 2.8 — Mecanismo para isomerização de olefinas utilizando  $\text{Fe(CO)}_5$  ou  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  como catalisadores. Adaptado da ref. 41.

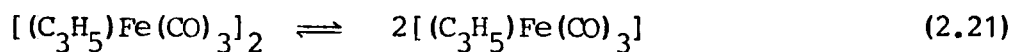




Esquema 1

A ocorrência da espécie representada pela estrutura VI foi primeiramente sugerida em vista da observação de que o  $\text{Fe(CO)}_4$ , preparado pela irradiação de  $\text{Fe(CO)}_5$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  ou de  $\text{Fe(CO)}_4$  (olefina), reagia com fosfinas e fosfitos conduzindo a uma mistura de  $\text{Fe(CO)}_4(\text{PR}_3)$  e  $\text{Fe(CO)}_3(\text{PR}_3)_2$ . Como, nas mesmas condições, o  $\text{Fe(CO)}_4(\text{PR}_3)$  não reage com o  $\text{PR}_3$ , formando o complexo bifosfina, essas reações foram explicadas de acordo com o esquema 1<sup>52</sup>.

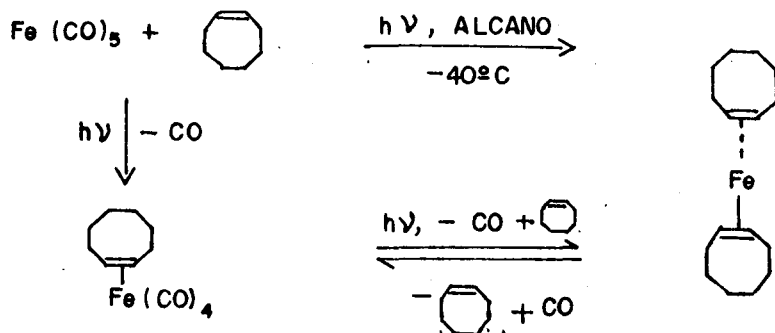
A existência de dímeros também já foi proposta por Muetterties et alii<sup>53,54</sup>, que mostraram que o complexo  $[(\text{alila})\text{Fe(CO)}_3]_2$  é recuperado inalterado de reações de isomerização de 1-hexeno. Numa faixa de temperatura variando de  $-90^\circ\text{C}$  a  $+40^\circ\text{C}$ , foi constatado o equilíbrio representado pela eq. 2.21, via análise por RPE. Na presença de 1-hexeno, ocorre formação



do  $(\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Fe(CO)}_3$  (1-hexeno), considerado um intermediário catalítico importante para a reação de isomerização.

Entretanto, foi mostrado que, mantendo-se constante a concentração da olefina e variando-se a concentração de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  de  $10^{-2}$  a  $10^{-4}\text{M}$ , a reação fotoquímica depende apenas do número de fótons absorvidos, o que não é consistente com a formação de um intermediário binuclear<sup>49</sup>.

Já havia sido observado que, após um período de indução fotoquímica, a reação prosseguia no escuro, a baixas temperaturas e, até mesmo, à temperatura ambiente<sup>41</sup>. A fim de tentar detectar as espécies formadas durante a isomerização, foram realizados estudos a baixas temperaturas. Dessa maneira, foi observado que a irradiação de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  na presença de olefinas levava à formação de  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{olefina})_2$ . Este composto com duas olefinas substituintes, quando em contato com outra olefina que possua hidrogênio alílico, conduz à sua rápida isomerização, mesmo no escuro. Este fato determinou que essa espécie deveria ter uma grande responsabilidade no ciclo catalítico. Em alguns casos, espécies do tipo  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{olefina})_2$  podem ser isoladas e manipuladas à temperatura ambiente, como é o caso de  $(\eta^2\text{-acrilato de metila})_2\text{Fe}(\text{CO})_3$ <sup>55</sup> e do  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-cis-cicloocteno})_2$ <sup>50</sup>, sintetizando do segundo o esquema 2.



O  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\eta^2\text{-cis-cicloocteno})_2$  isomeriza o 1-penteno, a  $20^\circ\text{C}$ , no escuro, com uma frequência de rotação igual a  $173\text{min}^{-1}$ .

Por outro lado, o  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  (olefina) é inerte à temperatura ambiente ou inferior. Faltava, ainda, detectar a formação do hidreto de  $\eta^3$ -alila. Já eram conhecidos os dois isômeros dos haletos de  $(\eta^3\text{-alila})\text{Fe}(\text{CO})_3$ <sup>56</sup>, o que permitia que se identificassem os hidretos, espectroscopicamente, por analogia. Esse tipo de composto, devido à instabilidade, só pode ser detectado a temperaturas muito baixas. Para haletos, já foi constatado que o isômero predominante em solução é o endo. Irradiando  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{C}_3\text{H}_6)$  a 90K, em metilciclohexano, Wu, Wrighton et alii<sup>33</sup> detectaram alterações espectrais correspondentes ao aparecimento de duas bandas, em 2064 e 1994  $\text{cm}^{-1}$ . Elevando a temperatura a 173K, novas alterações espectrais ocorreram, agora com bandas em 2066, 2003 e 1994  $\text{cm}^{-1}$ . Por analogia com o brometo e através de evidências químicas (reações com haletos de alquila), foi concluído que os dois conjuntos de bandas deveriam pertencer aos isômeros exo e endo do hidreto de  $(\eta^3\text{-alila})\text{Fe}(\text{CO})_3$ . As espécies insaturadas  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_2\text{H}_4)$  também foram detectadas a 90K, em metilciclohexano. Dados espectroscópicos para todas essas espécies estão apresentados na Tabela 2.1. Então, de acordo com os dados de infravermelho, há evidências para a formação de todos os intermediários envolvidos no mecanismo da Fig. 2.8. Um comentário interessante a acrescentar é que, ao contrário do que acontece com os derivados olefínicos dos compostos de ferro carbonilas, não há nenhuma evidência para formação de hidretos de  $\eta^3$ -alila a partir do  $\text{W}(\text{CO})_5$  (olefina)<sup>57</sup>.

Mas, ainda seria pertinente questionar sobre a possibilidade de intermediários dímeros ou trímeros, principalmente quando se parte do  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ . Bentsen e Wrighton<sup>34</sup>, estudando a fotoquímica do  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , descobriram que, a 90K, forma-se ape-



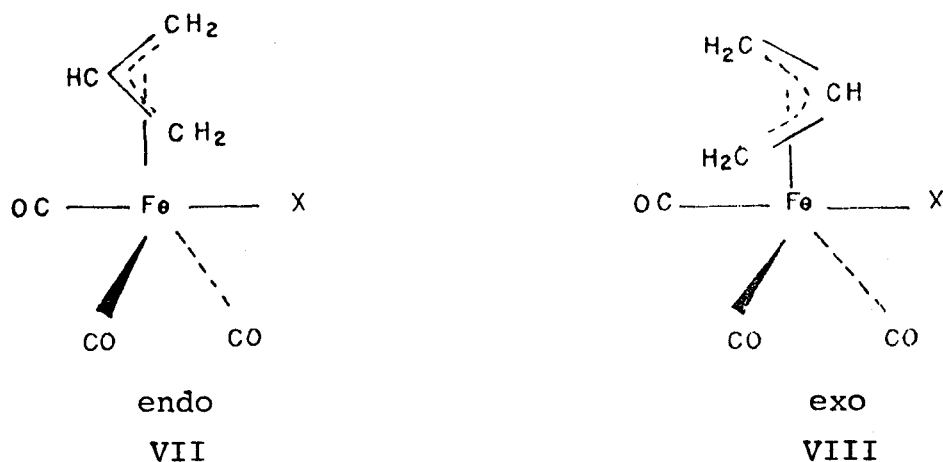


Tabela 2.1 — Dados de Infravermelho para alguns Complexos de Ferrocenilas, em MCH. Adaptado da ref.

33

Espécie	T (K)	$\bar{\nu}$ , $\text{cm}^{-1}$ ( $\epsilon$ , $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ou absorção relativa)
$\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{C}_3\text{H}_6)$	90	2083 (2900), 2006 (sh), 2001 (15000), 1976 (12000)
$\text{HFe}(\text{CO})_3(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)$		
isômero a	90	2064 (1,0), 1994 (1,5)
isômero b	173	2066 (1,9), 2003 (1,5), 1994 (1,2)
$\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_3\text{H}_6)_2$	90	2051 (1,0), 1971 (11)
$\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_2\text{H}_4)$	90	2041 (1,0), 1963 (1,3), 1957 (1,6)
$\text{Fe}(\text{CO})_4$	90	2083 (1,0), 1988 (12), 1979 (4,5), 1946 (14)

nas  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}$  mas, a partir de 195K, o "cluster" é fragmentado.  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , na presença de etileno, à temperatura ambiente, quando irradiado num comprimento de onda maior do que 540 nm, produz apenas  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{C}_2\text{H}_4)$  e  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ . Apesar de que, a 195K também tenha sido observada a formação de

$\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}(\text{C}_2\text{H}_4)$ , esta espécie não foi considerada cataliticamente significativa. Foi concluído, então, que o  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{olefina})_2$  conduz o ciclo catalítico quando se usa  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  como precursor. Como as frequências de rotação encontradas para o  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  foram menores do que para o  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , foi considerada a hipótese de formação de espécies catalíticas adicionais quando se parte do composto mononuclear<sup>34</sup>.

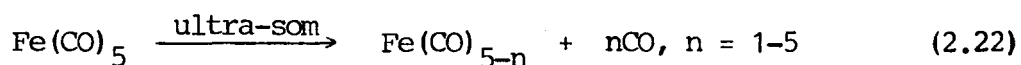
Num trabalho cujo objetivo era determinar a vida média do catalisador em reações de isomerização de pentenos fotocatalisadas na presença de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , Chase e Weigert<sup>48</sup> atribuíram a banda localizada em  $1969\text{ cm}^{-1}$  à espécie catalítica. Tal atribuição deveu-se ao fato de que essa banda decresce quando cessa a irradiação UV. Também foi aventada a possibilidade de que essa banda represente traços de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , uma vez que ela está presente antes da irradiação e cresce, sem um período de indução quando a irradiação é reiniciada. Foi concluído que as vidas médias das espécies catalíticas variam de 7 a 28 segundos, e parecem depender muito da concentração de 1-penteno no momento em que a luz é desligada. Esse experimento foi realizado de tal modo que fosse possível irradiar a amostra e obter o espectro IV simultaneamente.

Outro aspecto a considerar em relação à atividade do catalisador para isomerização de olefinas é que, após um certo tempo, começam a decrescer as bandas atribuídas ao  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{olefina})_2$  e surgem bandas atribuídas ao  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{dieno conjugado})$  e  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{olefina})$ <sup>33</sup>. A formação do  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{olefina})$  pode ser facilmente explicada em vista da decomposição do catalisador, que poderia reagir com o CO presente no sistema, produzindo o composto tetracarbonilado. Para a desidrogenação da olefina, ainda

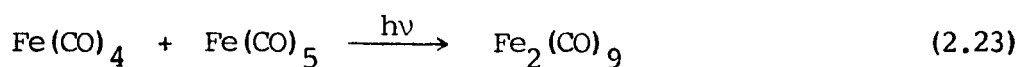
não há uma explicação.

Um outro estudo desenvolvido recentemente diz respeito ao uso do ultra-som como fonte de energia<sup>23,25</sup>. Utilizando  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  como precursor catalítico, a isomerização do 1-penteno é linear durante 60 minutos, continuando por diversas horas, até que cessa a atividade conforme  $\text{Fe}$  e  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  são produzidos. Na presença de  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , foi detectada maior atividade inicial, que é reduzida por conversão ao  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Um tanto estranho é o comportamento do  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ : uma alta atividade inicial que diminui com o tempo, mas, durante toda a operação, a única espécie detectada por IV é o próprio  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ . Todos esses estudos foram efetuados a 273K, em n-decano, com intensidade de  $100 \text{ W.cm}^{-2}$ .

Com  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , na ausência de outros ligantes, o ultra-som promove a formação de espécies coordenativamente insaturadas:



A reação 2.23, observada fotoquimicamente, não ocorre com o uso do ultra-som. E o  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , que é fragmentado tanto térmica como fotoquimicamente, é praticamente inerte ao ultra-som, na ausência de outros ligantes<sup>23,25</sup>.



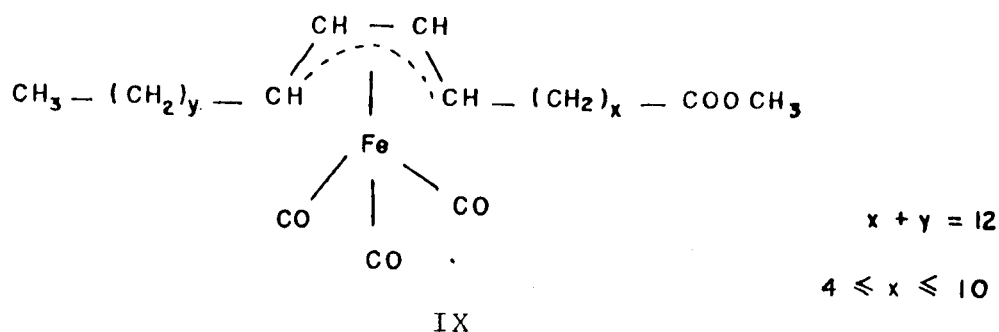
O  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  não costuma ser utilizado como precursor catalítico em reações térmicas ou fotoquímicas devido à sua alta insolubilidade. Entretanto, pode ser usado nesses experimentos porque, justamente, uma das características do ultra-som é

facilitar a solubilidade.

### 2.1.4.3 — Hidrogenação de Olefinas

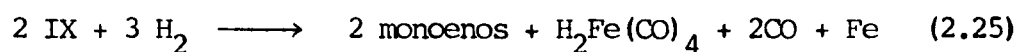
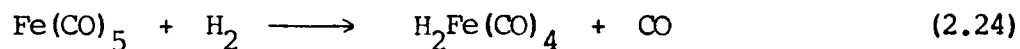
Ao contrário do que acontece com a isomerização, há poucos trabalhos publicados sobre a hidrogenação de olefinas na presença de complexos de ferrocarbonilas. Há algumas publicações sobre a hidrogenação de ésteres de ácidos graxos poliinsaturados<sup>21</sup> e outros, mais recentemente, sobre hidrogenação fotoquímica<sup>41,47</sup>. Há também, alguns estudos sobre a ativação fotoquímica do hidrogênio molecular pelo  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , a baixas temperaturas<sup>20,30,32</sup>, visando a caracterização das espécies formadas, mas sem incluir o sistema completo: ferrocarbonilas, hidrogênio e olefinas.

Frankel et alii<sup>21</sup>, durante a hidrogenação térmica do linoleato de metila promovida pelo  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , detectaram a formação da espécie IX. Sob pressão de 400 psi de  $\text{H}_2$  ( $\approx 27,2$  atm), o complexo IX, a  $150^\circ\text{C}$ , começa a liberar dienos conjugados e uma pequena percentagem ( $\approx 5\%$ ) de estearato de metila. Partindo di-



retamente do complexo IX, a  $180^\circ\text{C}$ , foram obtidas quantidades aproximadamente iguais de monoenos e estearato de metila, em 2

horas de reação. A relação entre as concentrações de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  e linoleato de metila foi de 1:10. Foi sugerido que a redução seria devida à formação do  $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ , um agente redutor conhecido, que poderia ser produzido de duas maneiras diferentes:



Também foi levantada a hipótese de que a redução pudesse ser catalisada pelo hidreto do complexo IX, via transferência intramolecular de hidrogênio.

Para hidrogenação fotoquímica de olefinas, à temperatura ambiente, Schroeder e Wrighton<sup>41</sup> propuseram o mecanismo a apresentado da Fig. 2.9, embora não tenham identificado, espectroscopicamente, nenhuma das espécies envolvidas.

Investigando a importância relativa entre isomerização e hidrogenação, foi concluído que a isomerização do l-penteno não é significativamente acelerada na presença de hidrogênio. Alguns resultados estão relacionados na Tab. 2.2. Também foi observado que, a partir de  $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$  preparado a 77K e subsequente adição de l-penteno, não ocorreu isomerização nem hidrogenação, a 253K; aquecendo acima de 273K, ocorreu alguma isomerização mas, provavelmente, devido a produtos de decomposição térmica do  $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ <sup>20,41</sup>. Assim, Schroeder e Wrighton concluíram que "o  $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$  não é um catalisador efetivo para isomerização de olefinas nem um agente estequiométrico eficiente para hidrogena-

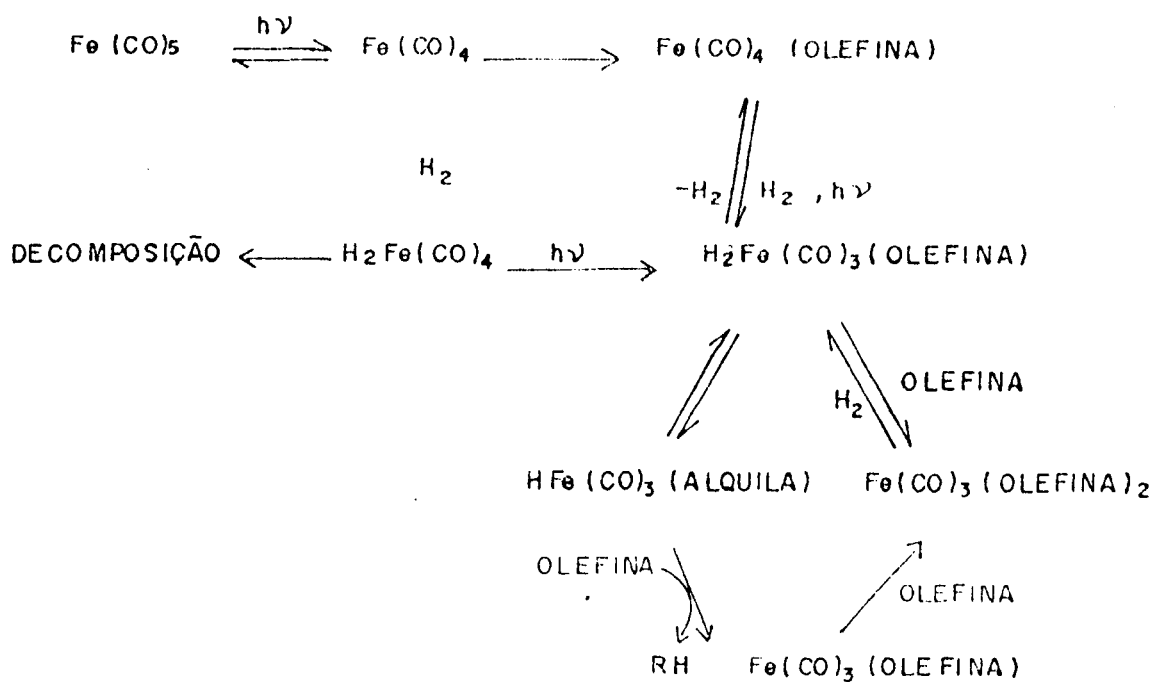





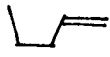







Figura 2.9 — Mecanismo para hidrogenação fotoquímica de olefinas na presença de  $\text{Fe(CO)}_5$ . Adaptado da ref. 41.

ção<sup>41</sup>. Algumas olefinas hidrogenadas estão apresentadas na Tab. 2.3, podendo-se observar que há alguma seletividade para as olefinas mais simples.

Em um trabalho posterior, utilizando laser de argônio como fonte de luz, na presença de trietilsilano e  $\text{Fe(CO)}_5$  ou  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , Mitchener e Wrighton<sup>47</sup> obtiveram os produtos indicados na eq. 2.26, partindo do 1-penteno. Como o rendimento quântico para o consumo de 1-penteno foi maior do que 1, deve ter havido geração fotoquímica de uma espécie cataliticamente ativa. No entanto, o rendimento quântico não é infinito, uma vez que a catálise não persiste no escuro.

Tabela 2.2 — Competição entre Hidrogenação e Isomerização em algumas reações fotoassistidas por  $\text{Fe}(\text{CO})_5$

Olefina (M)	Tempo de irradiação (min)	Produtos (% de conversão)
 (0,1)	60	 (8,9) ,  (7,3)
 (0,1)	60	 (30,8); HEXENOS LINEARES (5,2)
 (0,183)	15	 (5,6);  (17,8);  (71,0)
 (0,1)	60	 (~100)

Condições: 25°C;  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  0,011M em benzeno ou tolueno; 10-14 psi de  $\text{H}_2$ ; UV próximo. Extraído da ref. 41.

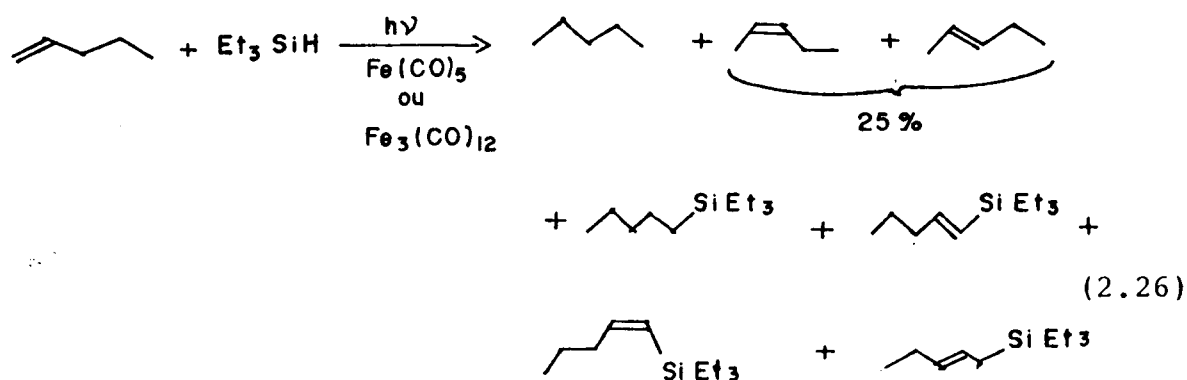
Tabela 2.3 — Hidrogenação de Olefinas Fotoassistida com  $\text{Fe}(\text{CO})_5^a$ .

Olefina	Tempo de irradiação, min.	Produto (% de conversão)
Etileno <sup>b</sup>	60	Etano (16,7)
Propileno <sup>c</sup>	60	Propano (46,7)
cis-3-hexeno	60	n-Hexano (30,8)
2-metil-2-buteno	60	2-metilbutano (26,9)
2,3-dimetil-2-buteno	60	2,3-dimetilbutano (13,6)
Ciclopenteno	60	Ciclopentano (47)
Ciclohexeno	60	Ciclohexano (33,1)
1-metilciclopenteno	60	Metilciclopentano (26,3)
Metilenciclopentano	70	Metilciclopentano (40,0)
1,2-Dimetilciclopenteno	60	Não há reação
2,3-pentadieno	60	Não há reação
cis-1,3-pentadieno	300	Pentenos (4)
cis,cis-2,4-hexadieno	315	Hexenos lineares (30,0) n-Hexano (4,7)

<sup>a</sup> Irradiação UV-próxima (300-380 nm);  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  0,011M; 25°C; solvente: benzeno;  $\text{H}_2$  - 10 psi; olefina 0,1M;

<sup>b</sup> Olefina 0,04M;

<sup>c</sup> Olefina 0,06M. Extraído da ref. 41.



Considerando as diversas espécies de radicais já detectadas a baixas temperaturas, Nagorski e Mirbach<sup>58</sup> propuseram um mecanismo via radicais livres para a hidrogenação de olefinas fotoassistida com  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , conforme está esquematizado na Fig. 2.10. O radical  $\text{HFe}(\text{CO})_4$  poderia ser formado de duas maneiras, segundo as equações 2.27 e 2.28. Todas as espécies envolvidas no mecanismo já foram detectadas por RMN ou RPE, a baixas temperaturas (193K: espécies neutras; 163K: radicais)<sup>32</sup>. O meca



nismo proposto na Fig. 2.10 sugere que a hidrogenação ocorra a-





os — dificuldade de separação, envenenamento por reações secundárias e desativação por dimerização — podem ser removidas suportando o complexo de metal de transição em polímeros orgânicos ou sólidos inorgânicos. Com isso, o que se pretende é somar as vantagens dos dois tipos de catalisadores, homogêneos e heterogêneos. Uma outra finalidade pode ser a utilização de complexos de metais de transição como precursores na preparação de catalisadores metálicos altamente dispersos.

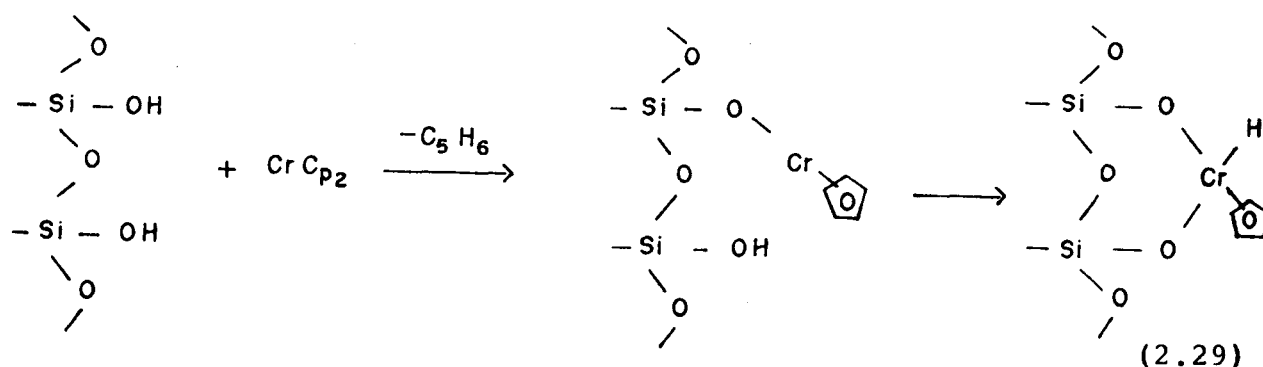
Embora não haja evidências neste sentido, também se esperaria que os complexos suportados fossem mais eficientes, uma vez que o sistema heterogêneo poderia impedir a agregação das espécies cataliticamente ativas. Na realidade, o que se observa é que, em geral, os catalisadores suportados são menos ativos do que os homogêneos. Isto seria devido à presença de sítios inacessíveis ao substrato.

Os suportes geralmente utilizados são óxidos inorgânicos, como sílica, alumina, zeólitas, magnésia, etc., ou polímeros reticulados, como o poliestireno copolimerizado com vinilbenzeno. Também se usam resinas de troca iônica.

A escolha do suporte poderá determinar a seletividade de uma reação. Por exemplo, quando se usa sílica fosfinada, o complexo metálico, por se localizar sobre a superfície externa do suporte, é mais acessível aos reatantes do que num polímero reticulado, quando o substrato deve penetrar na rede do polímero. Quando se trata de hidrogenação, a seletividade é função das dimensões da olefina: ignorando-se efeitos de solvatação, a reação é mais rápida para olefinas menores. A polaridade do solvente também tem efeitos sobre os catalisadores suportados. No ca-

so de um polímero de poliestireno reticulado, o aumento da polaridade do solvente diminui a capacidade de dilatação do polímero, além de facilitar a difusão de olefinas apolares em direção aos sítios ativos.

O ancoramento de complexos de metais de transição em polímeros reticulados apresenta o inconveniente de ser de difícil reprodutibilidade, uma vez que o grau de reticulação afeta a quantidade de complexo suportado. Além disso, a baixa velocidade de difusão do substrato no interior do polímero acarreta a diminuição da atividade catalítica. Em sólidos inorgânicos, também há o problema da reprodutibilidade, em função do grau de hidratação do suporte. No entanto, já existe uma aplicação industrial, desenvolvida pela Union Carbide, para polimerização do etileno. Trata-se do cromoceno suportado em sílica, de acordo com a eq. 2.29. O ancoramento se dá via reação do complexo metálico com as hidroxilas superficiais da sílica, que é o processo geral para os óxidos inorgânicos. A polimerização ocorre através da inserção de moléculas de etileno na ligação Cr-H.

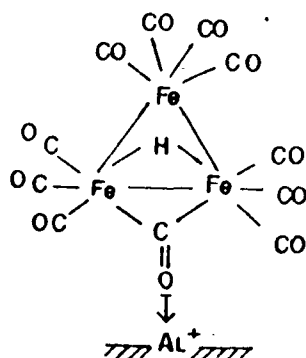


Apesar das vantagens apresentadas pelos catalisadores suportados, há algumas dificuldades inerentes aos catalisadores heterogêneos, principalmente no que se refere à determinação da

estrutura do complexo metálico no sítio ativo. Mas, já existem vários métodos espectroscópicos que permitem concluir sobre a natureza do catalisador suportado: infravermelho, UV com reflexão difusa, RPE, XPS (Espectroscopia Fotoeletrônica de raios X) e EXAFS ("Extended X-Ray Absorption Fine Structure"). De qualquer maneira, também é difícil avaliar se a reação catalítica procede de forma realmente heterogênea, ou se a espécie ativa migra reversivelmente para a solução.

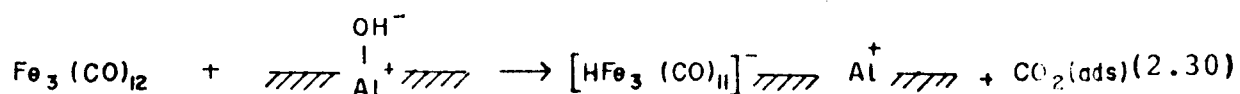
### 2.2.2 — Ferrocarbonilas Suportadas em Matrizes Inorgânicas

A interação entre os complexos de ferrocarbonilas e os óxidos inorgânicos é bem documentada e, em diversos casos, algumas espécies envolvidas já estão identificadas. Hugues et alii<sup>60</sup>, estudando a química da adsorção do  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  e  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  sobre sílica, alumina, magnésia e óxido de zinco, concluíram que, à exceção da sílica, os outros óxidos promovem a formação do complexo  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^- \text{M}^+$ , onde  $\text{M}^+ = \text{Al}, \text{Mg}, \text{Zn}$ . Esse composto resultaria de um ataque nucleofílico dos grupos hidroxila superficiais dos óxidos sobre um grupamento CO do complexo de ferrocarbonila, e a interação iônica "cluster"-óxido poderia ocorrer através do par eletrônico isolado do oxigênio de uma carbonila-ponte, originando a estrutura X. A reação, provavelmente,



X

corresponde à eq. 2.30. A reação com  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  é bem mais lenta<sup>61</sup>



e, segundo Hanson et alii<sup>62</sup>, seus produtos de adsorção não são exatamente os mesmos obtidos com  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , sugerindo a formação do  $[\text{HFe}_4(\text{CO})_{13}]^-$ . Além disso, a evolução de CO evidencia a formação de espécies subcarbonilas,  $\text{HFe}_3(\text{CO})_{11-x}$ . Em aluminas desidroxiladas não há formação de  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ , apenas de espécies subcarbonilas<sup>63</sup>.

Em relação à magnésia totalmente hidroxilada e ao óxido de zinco, a reação de formação do  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$  é muito rápida, provavelmente devido ao caráter mais básico dos seus grupos hidroxila superficiais<sup>60</sup>. A adsorção sobre sílica é um processo reversível, como consequência da baixa reatividade dos grupos silanol em relação às carbonilas do composto organometálico<sup>60</sup>.

Em zeólitas desidratadas, tipo HY,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  e  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  mantêm a estrutura molecular durante a adsorção<sup>64</sup>. Sob vácuo, com  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  e  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , observa-se evolução de CO e formação de espécies  $\text{L-Fe}(\text{CO})_4$ , onde a zeólita atua como uma base de Lewis. O mesmo não ocorre com  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  que, por sua vez, forma adutos com a zeólita que, nesse caso, funciona como ácido de Lewis. Já, em zeólitas Na-Y hidratadas, há formação do ânion  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$  quando se usa  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  ou  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ . A impregnação do  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  é mais lenta, provavelmente devido às dimensões moleculares do mesmo (1,05 nm x 0,75 nm) comparadamente ao diâmetro da "janela" das cavidades da zeólita ( $\approx 1,0$  nm). O

$\text{Fe}(\text{CO})_5$  apresenta apenas uma pequena interação com a zeólita Na-Y hidratada, não se registrando formação do ânion  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^{-65}$ .

A maioria dos trabalhos envolvidos na caracterização das espécies formadas sobre os óxidos inorgânicos têm por objetivo a decomposição térmica do complexo de ferrocarbonila, a fim de obter ferro metálico disperso, visando a reação de Fischer-Tropsch<sup>60,61,63,64,67</sup>.

### 2.2.2.1 — Isomerização de Olefinas

Estudando a isomerização de olefinas por fotólise de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  em zeólitas hidratadas do tipo Na-Y, Na-X, Na-A, Li-A, Na-ZSM-5 e Cs-A, e na zeólita desidratada Na-Y, Suib et alii<sup>66</sup> mostraram que, quando se utiliza benzeno como solvente, praticamente todo o complexo de ferro migra para a solução em menos de 3 horas de fotólise. O solvente de eleição, que permite a ocorrência de catálise heterogênea, é o isooctano. Os dados espectroscópicos obtidos por eles são concordantes com o mecanismo para isomerização de olefinas apresentado na Fig. 2.8.

A atividade do catalisador suportado é um pouco inferior à do homogêneo, e as diferenças encontradas para as diversas zeólitas foram atribuídas ao tamanho dos poros. As zeólitas com poros menores (Na-A) apresentam maior dificuldade para a liberação do complexo para a solução e, conseqüentemente, a reação é mais lenta. No caso da catálise heterogênea (Na-Y desidratada/isooctano), a percentagem de conversão é bem menor do que a obtida com o sistema homogêneo. Outra conclusão desse traba-

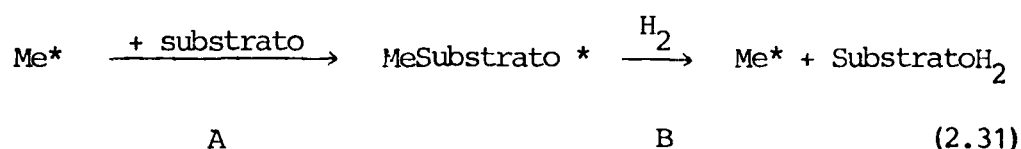
lho é que o  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  suportado sobre zeólitas é bem mais ativo do que quando suportado sobre alumina ou sílica.

### 2.2.2.2 — Hidrogenação de Olefinas

Utilizando um catalisador obtido através da impregnação de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  em alumina dopada com KOH, seguida de aquecimento a vácuo, até  $400^\circ\text{C}$ , Kazusaka et alii<sup>67</sup> conseguiram hidrogenar o etileno, a  $0^\circ\text{C}$ , com uma eficiência comparável ao de um catalisador tradicional. Os autores sugerem que a substituição do  $\text{H}^+$  da alumina pelo  $\text{K}^+$  previne a oxidação do  $\text{Fe}(\text{O})$  quando ocorre a descarbonilação. Nesse trabalho, o  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  foi usado como precursor de partículas metálicas dispersas.

Michelin Lausarot et alii<sup>68</sup> estudaram a hidrogenação de pentinos e de pentadienos catalisada por  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Ru}_2\text{Fe}(\text{CO})_{12}$  e  $\text{RuFe}_2(\text{CO})_{12}$  suportados em  $\gamma$ -alumina, e em solução, e observaram que, quanto maior a quantidade de ferro, menor a atividade catalítica. Curiosamente, os catalisadores suportados são menos ativos para a hidrogenação de pentinos e mais ativos para hidrogenação de pentadienos, sem afetar a distribuição dos produtos. A explicação encontrada para esse fenômeno baseia-se no tipo de interação envolvida entre o "cluster" e a alumina. A adsorção do  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  sobre  $\gamma$ -alumina ativada a mais de  $300^\circ\text{C}$  ocorreria via a formação de adutos superficiais do "cluster" com a alumina, através dos grupamentos CO (bases de Lewis)<sup>69</sup>. Isso acarretaria o deslocamento da densidade eletrônica do rutênio e estabilizaria o complexo ativado. Considerando-se que a hidrogenação poderia proceder de acordo com a eq. 2.31, onde  $\text{Me}^*$  é o

complexo metálico no estado ativado e MeSubstrato\* é o substrato



to coordenado ao complexo ativo, a diferença nas atividades catalíticas seria explicada segundo 2 pontos principais:

1º) A estabilização do complexo ativado resultaria na diminuição da velocidade da reação, pois o passo B se tornaria mais lento (caso dos pentinos);

2º) Se, em solução homogênea, para o caso dos pentadienos, o passo limitante fosse a formação do complexo ativado, então, devido à sua estabilização sobre a alumina, o passo A seria acelerado e, conseqüentemente, a velocidade global da reação.

Analogamente ao comportamento dos catalisadores de rodio-carbonilas,  $\text{RhCl}_2(\text{CO})_4$  e  $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ <sup>70-72</sup>, os complexos de rutênio-ferrododecarbonilas mostram seletividade para a hidrogenação da ligação dupla externa, havendo apenas traços de pentano enquanto houver pentadienos ou pentinos em solução. Em relação à hidrogenação das ligações triplas, em todos os casos a preferência foi pela hidrogenação da ligação interna.

Esse trabalho de hidrogenação com complexos de Fe-Ru foi realizado a 80°C, 1 atm, durante 16 horas, e mostrou que, nessas condições, o  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  não é bom catalisador para redução de ligações duplas e triplas C-C, seja em solução homogênea, seja suportado sobre  $\gamma$ -alumina.



### 3 — PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 — REAGENTES

O  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  utilizado neste trabalho foi doado pela BASF<sup>73</sup>. Os reagentes  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ,  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  e  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-\text{Et}_4\text{N}^+$  foram preparados neste laboratório<sup>74</sup>, segundo métodos descritos na literatura<sup>75,76</sup>. Os solventes tolueno e n-pentano, p.a. (Merck e/ou Mallinckrodt), foram destilados sobre sódio, em atmosfera inerte (Argônio ou nitrogênio). O ciclohexeno p.a. (Merck) e a alumina neutra, 200-270 mesh (Merck, para cromatografia), foram utilizados sem tratamento prévio. A  $\gamma$ -alumina, de área superficial igual a  $137 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , doada pelo CENPES, foi ativada a  $450^\circ\text{C}$  por 6 a 8 horas. O gás hidrogênio utilizado nos testes catalíticos foi o de alta pureza da White Martins.

As soluções utilizadas, tanto nas reações homogêneas como nas heterogêneas, fotoquímica ou termicamente, foram preparadas de modo que suas concentrações fossem 0,1M em ciclohexeno e 0,009-0,012M em átomos de ferro (para cada um dos compostos de ferrocarbonilas citados como reagentes).

## 3.2 — INSTRUMENTAÇÃO

### 3.2.1 — Cromatografia Gasosa

As análises por cromatografia em fase gasosa foram efetuadas num cromatógrafo a gás, modelo CG 37-D, equipado com detector de ionização de chama, e acoplado a um integrador-processador modelo CG-100. Foi utilizada uma coluna em aço inoxidável, recheada com 10% OV 225 sobre Chromosorb W-Sil., 2,5 m x 1/8", fabricada por Instrumentos Científicos CG Ltda.

Condições típicas de operação: a) temperatura da coluna:  $60 \pm 1^{\circ}\text{C}$ ; b) temperatura do vaporizador:  $258 \pm 4^{\circ}\text{C}$ ; c) temperatura do detector:  $140 \pm 4^{\circ}\text{C}$ ; d) atenuação: 12800; e) volume da amostra:  $1\mu\text{l}$ ; f) velocidade do papel:  $6\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ ; g) fluxo de nitrogênio:  $30\text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$  ( $\text{N}_2:\text{H}_2:\text{ar} = 1:1:10$ ); h) corrente de fundo:  $10^{-9}\text{ A}$ . Essas condições permitiram uma diferença de 50 segundos entre os tempos de retenção do ciclohexeno e do ciclohexano.

As amostras das reações homogêneas foram analisadas depois de 12 dias, de modo a permitir a decomposição dos complexos de ferro e não danificar a coluna. Todas as experiências foram repetidas a fim de se obter percentagens de conversão reproduzíveis dentro de uma flutuação de 5% em torno da média. Esse intervalo é razoável, considerando-se o erro inerente à própria análise (em torno de 3%), os erros volumétricos, além de perdas por arraste e por evaporação.

### 3.2.2 — Espectroscopia no Infravermelho

Para espectroscopia no infravermelho foi utilizado um espectrômetro de rede SHIMADZU, modelo IR-408, na faixa de número de onda 4000-600  $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros das soluções foram registrados utilizando-se células de NaCl para líquidos calibradas, com caminhos óticos de 0,16<sub>0</sub> para a amostra, e 0,16<sub>3</sub> para a referência. Todos os espectros foram referenciados à banda de 1601,4  $\text{cm}^{-1}$  do poliestireno. A precisão do instrumento é de 2,5  $\text{cm}^{-1}$ , na faixa de 4000 a 2000  $\text{cm}^{-1}$ , e de 0,5  $\text{cm}^{-1}$ , na faixa de 2000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ . O ganho utilizado em todos os espectros foi igual a 2.

### 3.3 — IMPREGNAÇÃO DA ALUMINA

As impregnações foram efetuadas de maneira análoga à descrita na literatura<sup>60,62</sup>, com soluções de  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  em n-pentano, sob atmosfera inerte, utilizando-se uma proporção de 2,00 g de alumina para 0,10 g de  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ . Foram realizadas à temperatura ambiente, com agitação magnética, durante 4 horas.

### 3.4 — REAÇÕES DE HIDROGENAÇÃO

Todas as reações foram executadas sob fluxo de hidrogênio, à pressão ambiente.

### 3.4.1 — Utilizando Alumina Impregnada

Estas reações de hidrogenação foram efetuadas imediatamente após a impregnação. Numa reação típica, a solução de n-pentano, praticamente incolor (no início, era verde intenso, devido ao  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ), foi removida com seringa. A alumina, de coloração rosa forte, devido à formação do  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^{-60}$ , foi lavada com tolueno seco e, então, foi adicionada a ela uma solução 0,1M de ciclohexeno em tolueno. As condições de reação estão descritas a seguir, para reações térmicas e fotoquímicas.

### 3.4.2 — Reações Térmicas

Todas as reações foram realizadas a  $80 \pm 2^\circ\text{C}$ , com agitação magnética, em um balão de fundo redondo de  $125 \text{ cm}^3$ , com duas saídas laterais (uma, para entrada de hidrogênio; outra, para coleta de amostras). O balão foi adaptado a um condensador de refluxo, mantido a temperaturas inferiores a  $0^\circ\text{C}$ , a fim de evitar perdas de reagentes e/ou produtos por arraste e/ou evaporação. O volume total de solução para estas reações foi de  $100 \text{ cm}^3$ , e o tempo de reação, 8 horas (para as heterogêneas, 4 horas). Foram coletadas amostras a cada duas horas, a fim de monitorar a reação por espectroscopia no infravermelho e cromatografia gasosa.

### 3.4.3 — Reações Fotoquímicas

As reações heterogêneas foram efetuadas à temperatura ambiente, em um balão de 125 cm<sup>3</sup>, com duas saídas laterais, acoplado a um condensador de refluxo. A lâmpada de mercúrio, PHILIPS HPL-N, de 125W, foi colocada dentro de um dedo frio, a fim de evitar aquecimento da solução, e direcionada de tal modo que a radiação UV atingisse toda a solução. A distância reator-lâmpada foi exatamente igual à espessura do dedo frio. O tempo de reação foi de 4 horas.

As reações homogêneas foram executadas num reator fotoquímico, análogo ao descrito na ref. 77 (Fig. 3.1), com capacidade para 130 cm<sup>3</sup>. As soluções, sob fluxo de hidrogênio e agitação magnética, foram irradiadas com uma lâmpada de mercúrio durante 8 horas, coletando-se amostras para análise a cada 60 minutos. A temperatura foi mantida abaixo de 0°C colocando-se o reator dentro de um banho de gelo e sal.

As reações heterogêneas não puderam ser efetuadas no reator da Fig. 3.1 porque, mesmo sob vigorosa agitação, a alumina ficava abaixo da lâmpada.

Toda a vidraria utilizada nas reações fotoquímicas foi construída com vidro Pyrex, a fim de garantir  $\lambda > 280$  nm.

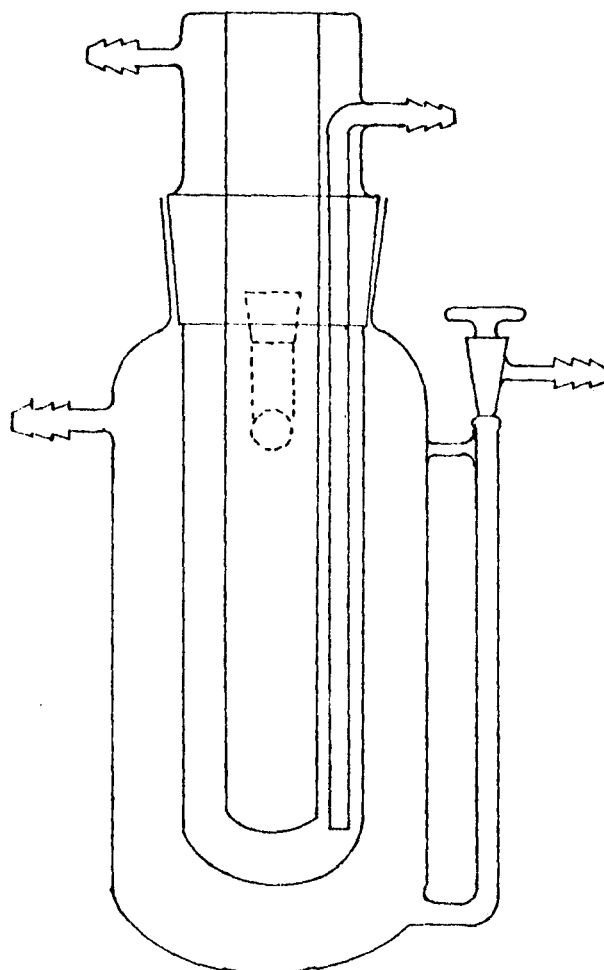


Figura 3.1 — Corte Transversal do reator fotoquímico. Adaptado da ref. 77.

#### 3.4.4 — Reações Utilizando Ultra-som

Todos os testes catalíticos foram efetuados à temperatura ambiente, utilizando-se um balão de fundo redondo, com duas saídas laterais (mesmo balão das reações térmicas) acoplado a um condensador de refluxo. O balão foi imerso num banho de água, dentro do aparelho de ultra-som, modelo THORNTON T14, 40 KHz, 90 W. Foram coletadas amostras em tempos variados a fim de

monitorar as reações por IV a CG.

### 3.5 — CÁLCULOS

Para calcular o número de rotação, NR (número de moles de ciclohexeno convertidos pelo número de moles de ferro), utilizou-se a percentagem de ciclohexano obtida pelo integrador CG-100, via normalização de áreas.

$$NR = \frac{\text{N}^\circ \text{ de moles de ciclohexeno convertidos}}{\text{N}^\circ \text{ de moles de ferro}} = \frac{C_o - C_t}{[M]} \quad (3.1)$$

A frequência de rotação, FR, foi obtida dividindo-se o número de rotação pelo tempo:

$$FR = \frac{NR}{t} \quad (3.2)$$

As constantes de velocidade foram determinadas, por regressão linear (método dos mínimos quadrados), a partir das relações lineares<sup>78</sup>

$$C_t = C_o - kt, \quad (3.3)$$

$$\ln \frac{C_o}{C_t} = kt, \quad (3.4)$$

$$\frac{C_o - C_t}{C_t} = C_o kt, \quad (3.5)$$

para reações de ordem zero, 1ª e 2ª ordem, respectivamente, optando-se, em cada caso, pela lei de velocidade que melhor se adaptasse aos resultados obtidos.

No caso das reações de 1ª ordem, tem-se uma constante de velocidade de 1ª ordem aparente, uma vez que ela engloba as concentrações do metal (considerada constante) e do hidrogênio, que é constante. Assim,

$$\frac{dC}{dt} = -k[M][H_2]C \quad (3.6)$$

Então,

$$k_{Ap} = k[M][H_2] \quad (3.7)$$

A relação entre o número de rotação e a constante de velocidade de 1ª ordem foi obtida como segue. Reescrevendo a lei de velocidade

$$\ln \frac{1}{1 - x_t} = k_{Ap} t, \quad (3.8)$$

onde

$$x_t = \frac{C_o - C_t}{C_o}, \quad (3.9)$$

e considerando a eq. 3.1, tem-se

$$x_t = \frac{NR[M]}{C_o} \quad (3.10)$$

Substituindo a eq. 3.10 em 3.8,



$$\ln \frac{1}{1 - \frac{NR[M]}{C_0}} = k_{Ap} t \quad (3.11)$$

e rearranjando, obtém-se

$$\ln \left[ 1 - \frac{NR[M]}{C_0} \right] = -k_{Ap} t, \quad (3.12)$$

que é a relação procurada.

## 4 — RESULTADOS

### 4.1 — DADOS OBTIDOS VIA CROMATOGRAFIA GASOSA

#### 4.1.1 — Reações Fotoquímicas

##### 4.1.1.1 — Reações a Temperaturas Inferiores a 0°C

Os testes catalíticos efetuados na presença do ânion  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$  não revelaram hidrogenação. Os dados referentes à hidrogenação do ciclohexeno utilizando-se  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  e  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  estão apresentados nas tabelas 4.1, 4.2 e 4.3, respectivamente. A representação gráfica destes resultados aparece nas figuras 4.1 a 4.5, mostrando que  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  e  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  apresentam comportamento similar, enquanto que o  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  parece mais ativo. A fim de determinar o tempo de indução, foram realizadas reações com  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  e  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , coletando-se amostras de 10 em 10 minutos. Os resultados obtidos estão na Tab. 4.4, e a variação da frequência de rotação em função do tempo está apresentada na Fig. 4.6. Por problemas técnicos, nestas duas reações foi utilizada uma lâmpada nova, devendo-se a este fato a observação de valores maiores do que os relatados anteriormente.

Tabela 4.1 — Percentagens de conversão, números de rotação e frequências de rotação para reações de hidrogenação fotoquímica do ciclohexeno, na presença de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , a  $T \leq 0^\circ\text{C}$ .

Tempo (h)		% de conversão	NR	FR ( $\text{h}^{-1}$ )
1	a	15,3	1,49	1,49
	b	15,2	1,48	1,48
2		29,9	2,90	1,45
		24,3	2,36	1,18
3		40,7	3,96	1,32
		37,3	3,63	1,21
4		48,3	4,68	1,17
		44,9	4,36	1,09
5		54,7	5,30	1,06
		—	—	—
6		59,1	5,76	0,96
		—	—	—
7		64,2	6,23	0,89
		61,6	5,95	0,85
8		68,2	6,64	0,83
		64,9	6,32	0,79

Nas duas reações foram utilizados  $0,18 \text{ cm}^3$  de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , equivalentes a  $1,339 \times 10^{-3}$  moles de ferro, e  $1,3 \text{ cm}^3$  de ciclohexeno ( $1,30 \times 10^{-2}$  moles).

Tabela 4.2 — Percentagens de conversão, números e frequências de rotação para reações de hidrogenação fotoquímicas do ciclohexeno, na presença de  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , a  $T \leq 0^\circ\text{C}$

Tempo (h)		% Conversão	NR	FR ( $\text{h}^{-1}$ )
1	a	22,8	2,02	2,02
	b	23,4	2,28	2,28
2		36,6	3,24	1,62
		42,7	4,16	2,08
3		45,2	3,99	1,33
		48,0	4,68	1,56
4		55,4	4,92	1,23
		52,6	5,12	1,28
5		64,1	5,65	1,13
		60,5	5,90	1,18
6		66,7	5,88	0,98
		68,7	6,72	1,12
7		73,1	6,44	0,92
		-	-	-
8		77,1	6,80	0,85
		74,6	7,28	0,91

a:  $1,469 \times 10^{-3}$  moles de ferro; b:  $1,334 \times 10^{-3}$  moles de ferro. Em ambas,  $1,30 \times 10^{-2}$  moles de ciclohexeno.

Tabela 4.3 — Percentagens de conversão, números e frequências de rotação para reações de hidrogenação fotoquímica do ciclohexeno, na presença de  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , a  $T \leq 0^\circ\text{C}$ .

Tempo (h)		% Conversão	NR	FR ( $\text{h}^{-1}$ )
1	a	15,7	1,62	1,62
	b	15,5	1,49	1,49
	c	19,3	1,61	1,61
2		27,9	2,88	1,44
		30,8	2,98	1,49
		32,4	2,70	1,35
3		35,8	3,69	1,23
		—	—	—
4		41,9	3,48	1,16
		—	—	—
5		43,3	4,48	1,12
		—	—	—
		50,1	4,16	1,04
6		50,2	5,20	1,04
		47,0	4,55	0,91
		59,8	5,00	1,00
7		55,7	5,76	0,96
		56,1	5,40	0,90
		63,8	5,34	0,89
8		59,4	6,16	0,88
		—	—	—
9		64,0	5,32	0,76
		—	—	—
		63,0	6,48	0,81
10		65,6	6,32	0,79
		—	—	—

a:  $1,259 \times 10^{-3}$  moles de ferro; b:  $1,348 \times 10^{-3}$  moles de ferro; c:  $1,560 \times 10^{-3}$  moles de ferro. Em todas as reações,  $1,30 \times 10^{-2}$  moles de ciclohexeno.

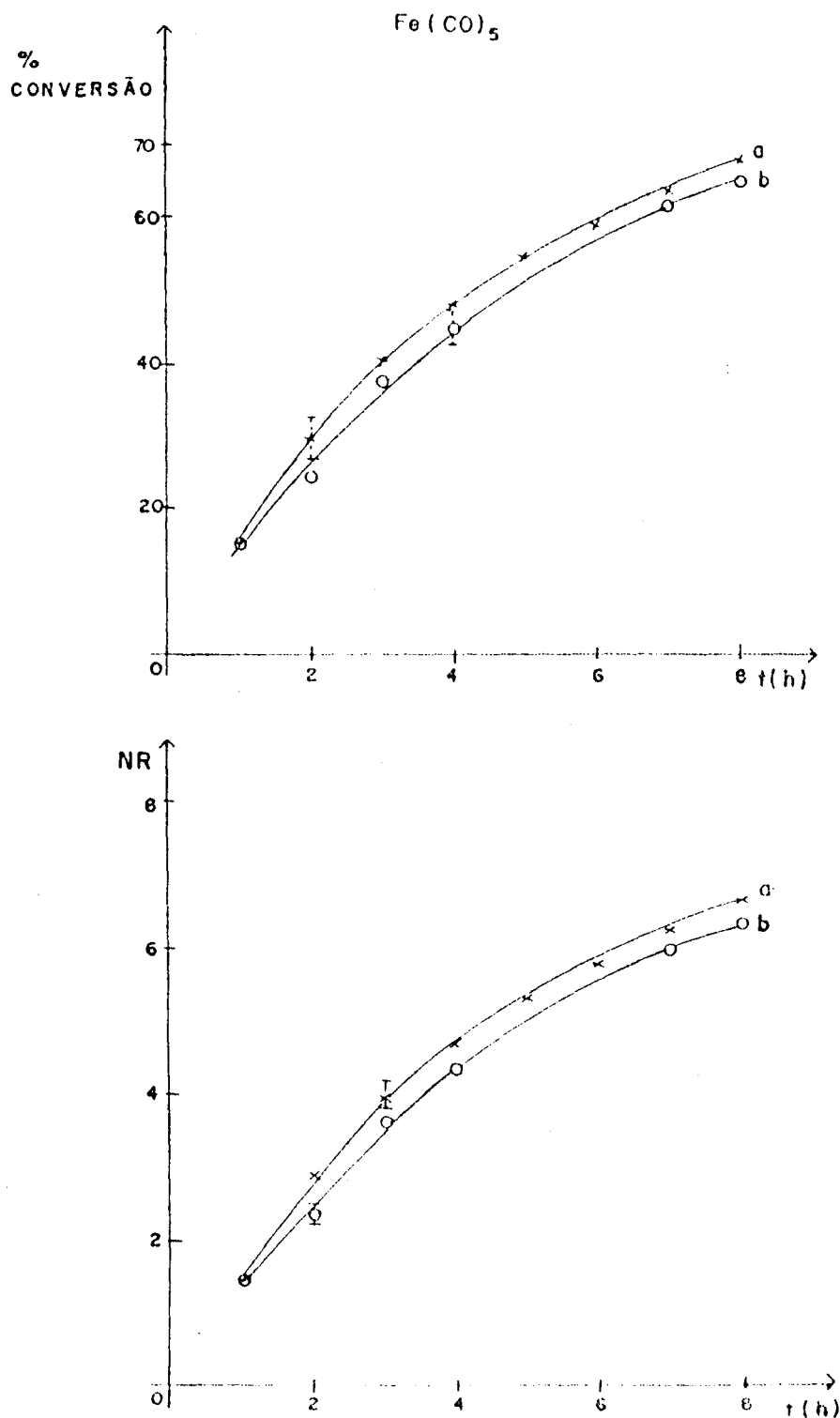


Figura 4.1 — Representação gráfica da variação da percentagem de conversão e do número de rotação, para a reação de hidrogenação fotoquímica do ciclohexeno na presença de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , a  $T \leq 0^\circ\text{C}$ . Em ambas as reações, foram utilizados  $1,339 \times 10^{-3}$  moles de Fe.

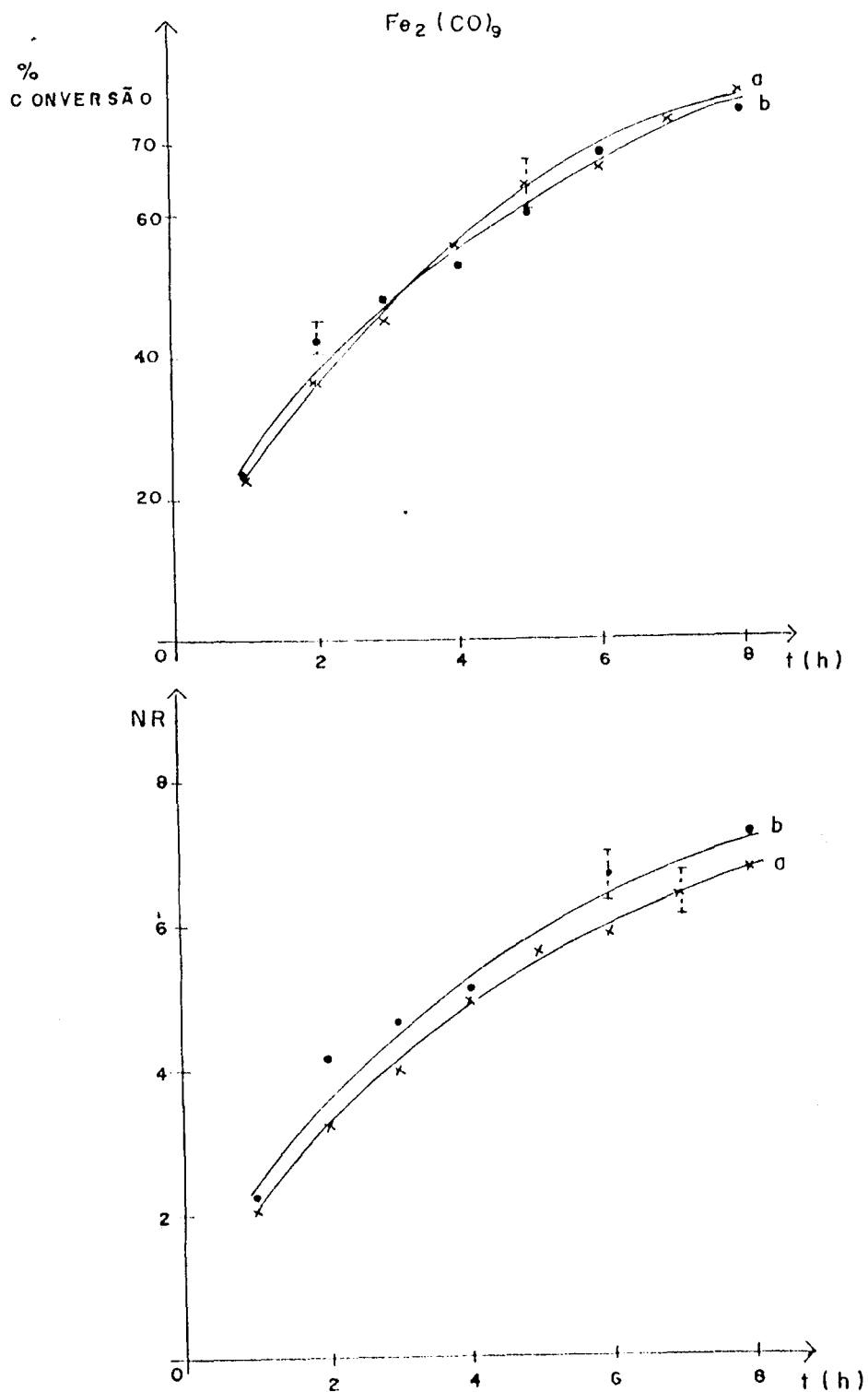


Figura 4.2 — Representação gráfica da variação da percentagem de conversão e do número de rotação, para a reação de hidrogenação fotoquímica do ciclohexeno na presença de  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , a  $T \leq 0^\circ\text{C}$ .  
 a  $1,469 \times 10^{-3}$  moles de Fe; b  $1,334 \times 10^{-3}$  moles de Fe.

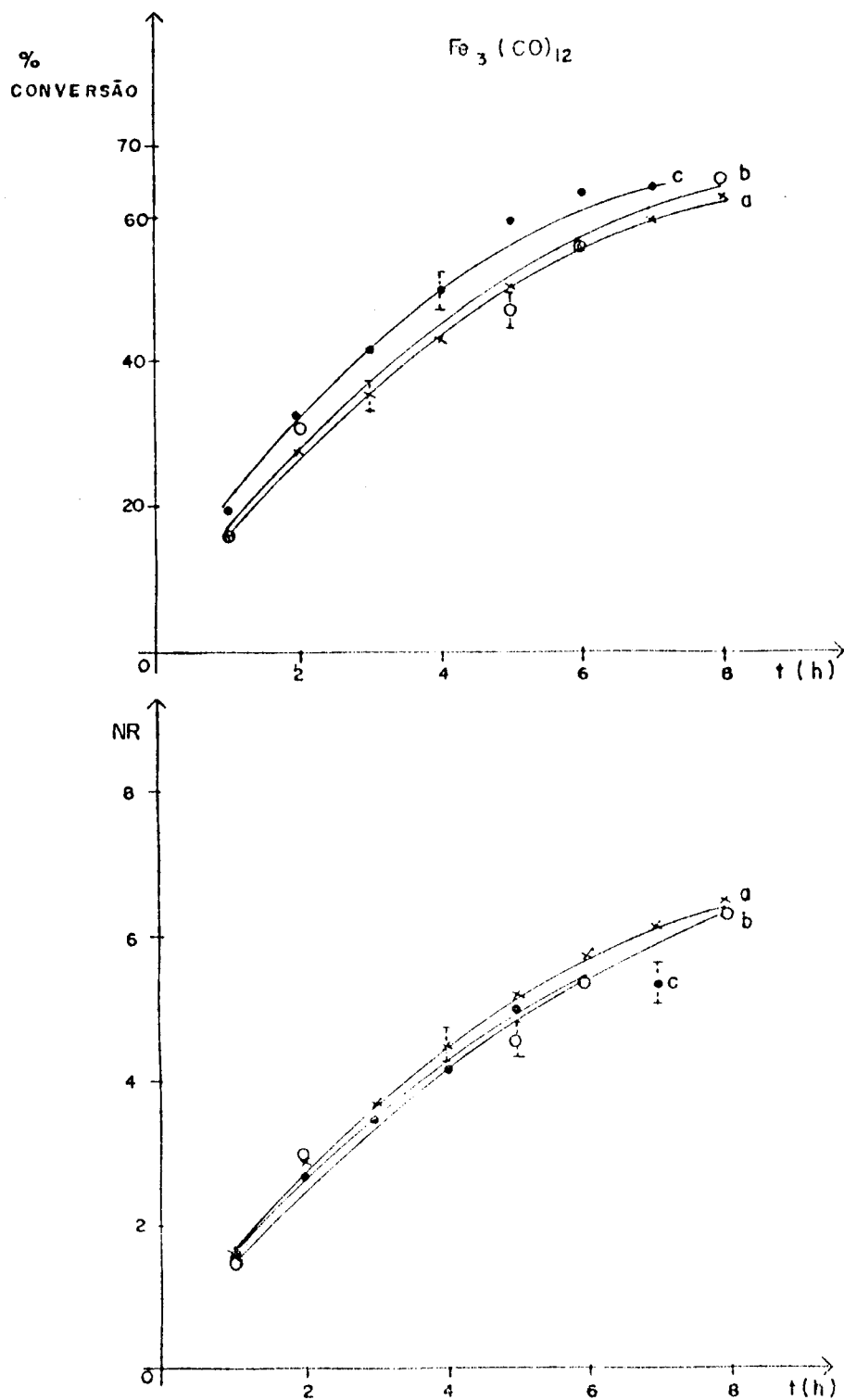


Figura 4.3 — Representação gráfica da variação da percentagem de conversão e do número de rotação, para a reação de hidrogenação fotoquímica do ciclohexeno na presença de  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , a  $T \leq 0^\circ\text{C}$ .  
 Nº de moles de Fe: a  $1,259 \times 10^{-3}$ ; b  $1,348 \times 10^{-3}$ ; c  $1,560 \times 10^{-3}$ .



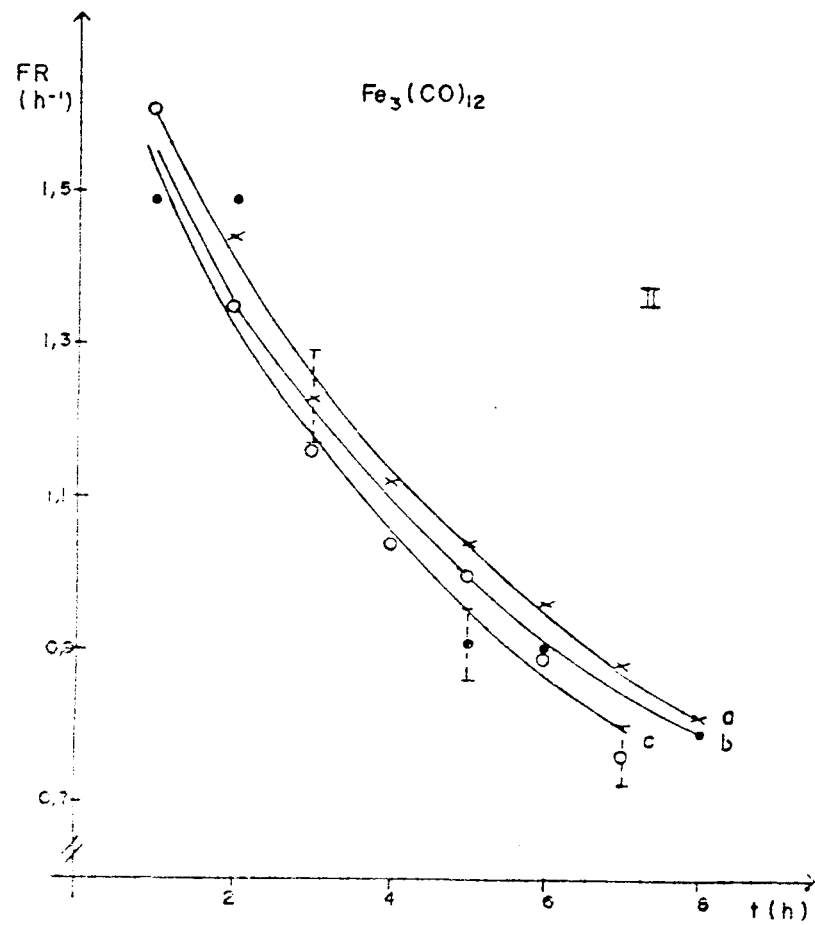
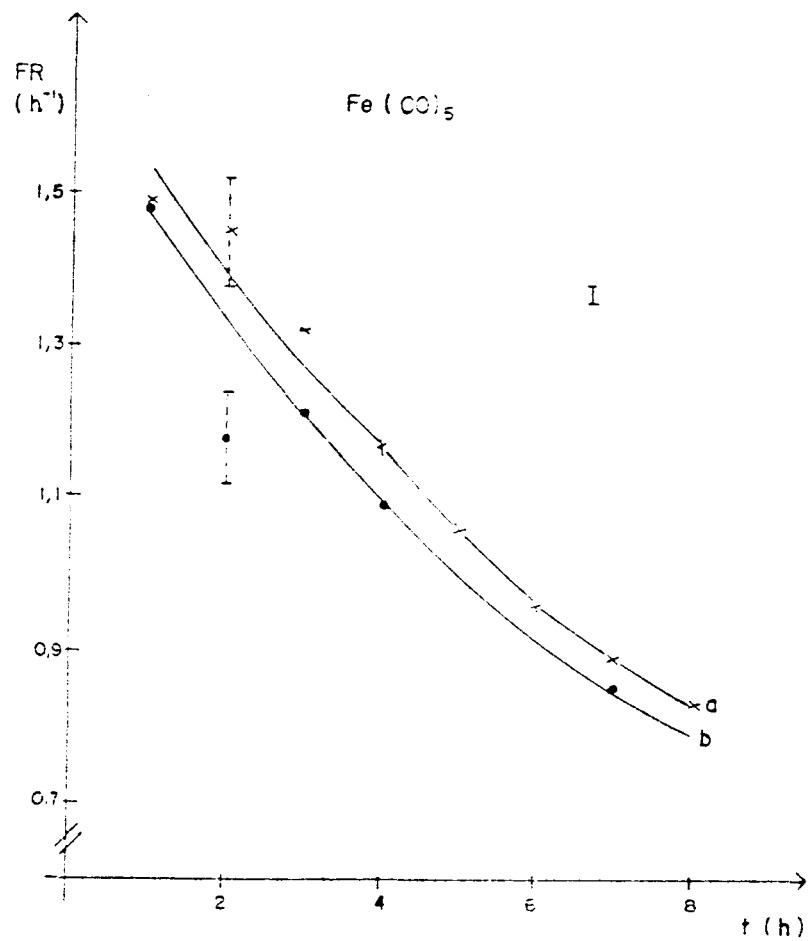


Figura 4.4 — Representações gráficas da variação da freqüência de rotação para a reação de hidrogenação do ciclohexeno na presença de  $Fe(CO)_5$  (I) e de  $Fe_3(CO)_{12}$  (II), A  $T \leq 0^\circ C$ .

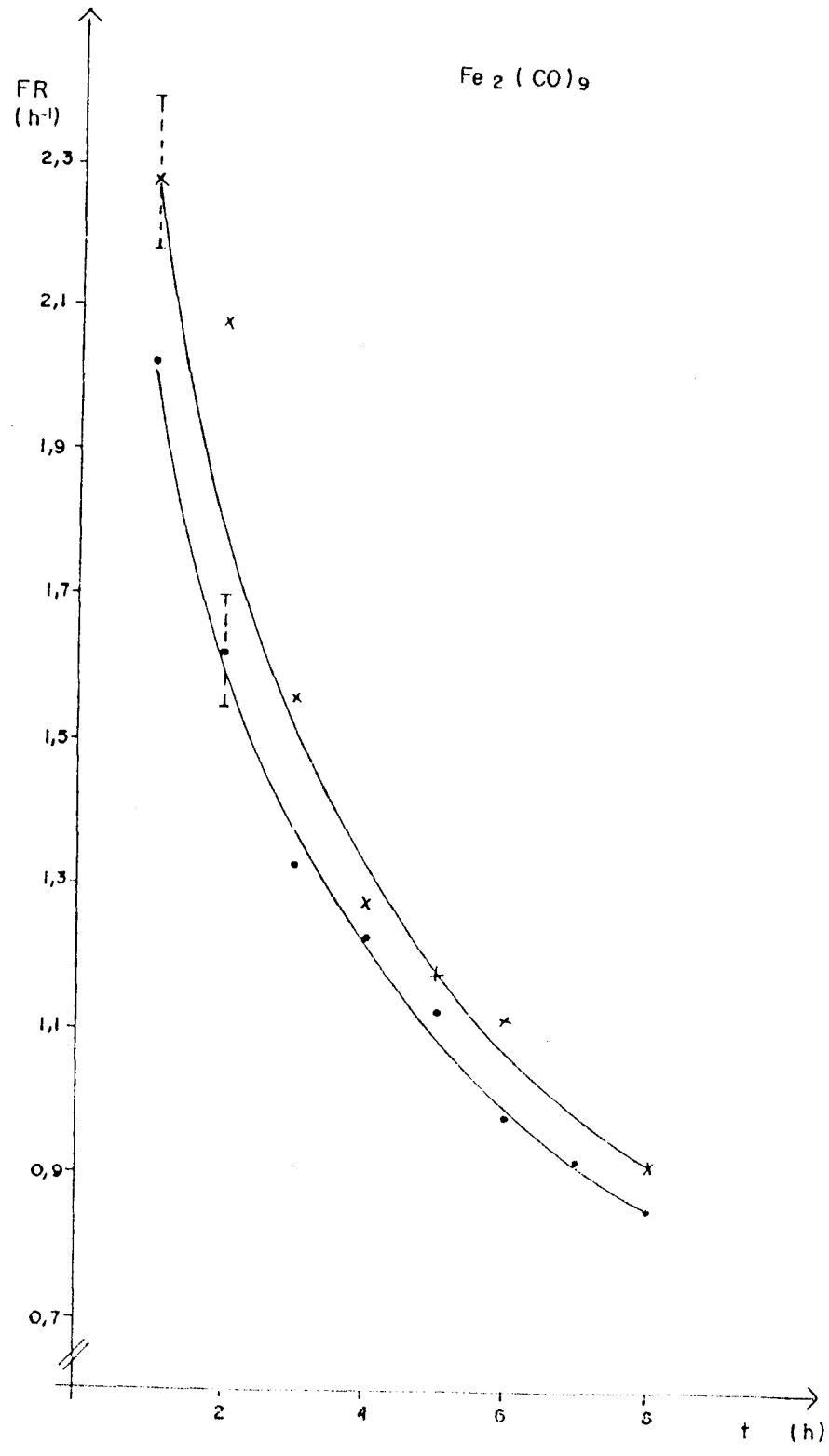


Figura 4.5 — Representação gráfica da variação da frequência de rotação para a reação de hidrogenação fotoquímica do ciclohexeno , na presença de Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub>, a T ≤ 0°C.

Tabela 4.4 — Percentagens de conversão e freqüências de rotação obtidas em reações de hidrogenação fotoquímica do ciclohexeno, a  $T \leq 0^{\circ}\text{C}$ , nos primeiros 90 minutos de reação, para  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  e  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$

Tempo (min)	$\text{Fe}_2(\text{CO})_9^a$		$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}^b$	
	% conv.	FR ( $\text{h}^{-1}$ )	% conv.	FR ( $\text{h}^{-1}$ )
10	1,62	0,97	2,07	1,25
20	6,35	1,89	5,20	1,56
30	11,91	2,37	10,07	2,03
40	14,71	2,19	13,98	2,11
50	20,72	2,47	16,91	2,05
60	25,40	2,53	20,67	2,10
70	26,89	2,29	23,85	2,06
80	32,05	2,39	26,78	2,02
90	35,55	2,15	28,10	1,89

<sup>a</sup>  $1,307 \times 10^{-3}$  moles de Fe; <sup>b</sup>  $1,288 \times 10^{-3}$  moles de Fe.

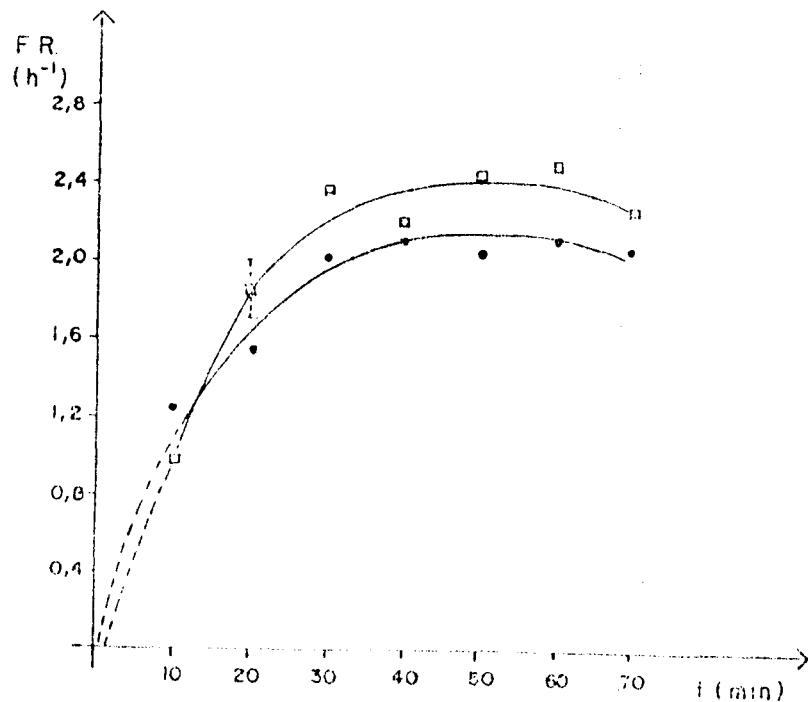


Figura 4.6 — Representação gráfica da variação da freqüência de rotação, nos primeiros 70 minutos de reação, para a hidrogenação fotoquímica do ciclohexeno, a  $T \leq 0^{\circ}\text{C}$ , na presença de  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  (□) e de  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  (•) .

#### 4.1.1.2 — Reações à Temperatura Ambiente

As reações efetuadas na presença de  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$  e de alumina neutra ou  $\gamma$ -alumina impregnadas com  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  não apresentaram hidrogenação. Quando se utilizou  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , foram obtidos, após 8 horas de reação, cerca de 13% de ciclohexano; no caso do  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , a percentagem de conversão ficou em torno de 9%. Não foram realizados testes catalíticos com  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ .

#### 4.1.2 — Reações Térmicas

Foram realizados testes catalíticos visando a hidrogenação do ciclohexeno, a  $80 \pm 2^\circ\text{C}$ , utilizando-se os seguintes precursores:  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ,  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$  e  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  suportado sobre alumina neutra e sobre  $\gamma$ -alumina. Em nenhuma das reações foi detectada hidrogenação.

#### 4.1.3 — Reações Utilizando Ultra-som

Utilizando-se  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ , alumina neutra ou  $\gamma$ -alumina impregnadas com  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , não houve qualquer hidrogenação. Na presença de  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , foi detectada cerca de 1% de hidrogenação após duas horas de reação. Essa quantidade, entretanto, está dentro do erro experimental considerado.

## 4.2 — DADOS OBTIDOS VIA ANÁLISE POR INFRAVERMELHO

### 4.2.1 — Reações Fotoquímicas

#### 4.2.1.1 — Reações a Temperaturas Inferiores a 0°C

Para estas reações, foram registradas as seguintes alterações espectrais, conforme o precursor catalítico utilizado:

a)  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ : as bandas características do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , em 2025 e em 1995  $\text{cm}^{-1}$ , são enfraquecidas, surgindo duas novas bandas, uma em 2080 e outra em 1960 (presente no início, como um ombro). Com o decorrer da reação, surge, também, uma banda em 2060  $\text{cm}^{-1}$ , que vai aumentando ao mesmo tempo em que a banda de 1960  $\text{cm}^{-1}$  começa a diminuir (Fig. 4.7).

b)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ : as bandas características do  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , em tolueno, localizadas em 2030 e 1995  $\text{cm}^{-1}$ , não chegam a ser detectadas nas células utilizadas para acompanhamento da reação, devido à alta insolubilidade deste complexo em solventes orgânicos. Após uma hora de reação, foi constatada a presença de 5 bandas, localizadas em 2080, 2060, 2025, 1995 e 1960  $\text{cm}^{-1}$ . A banda situada em 1960  $\text{cm}^{-1}$ , analogamente ao que acontece com o  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , também diminui de intensidade no decorrer da reação (Fig. 4.8).

c)  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ : apresenta duas bandas características, uma em 2060  $\text{cm}^{-1}$ , que praticamente desaparece após uma hora de

fotólise, e outra em  $2025 \text{ cm}^{-1}$ . Com a irradiação, surgem novas bandas em  $2080$ ,  $1995$  e  $1960 \text{ cm}^{-1}$ , e todas elas diminuem de intensidade com o avanço da reação (Fig. 4.9), sendo que a banda em  $2060 \text{ cm}^{-1}$  torna a aparecer.

d)  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ : o espectro da solução contendo este ânion apresenta 5 bandas, localizadas em  $2090$ ,  $2060$  (sh),  $2020$ ,  $2000$  e  $1985 \text{ cm}^{-1}$ , e permanece inalterado durante todo o tempo de fotólise (Fig. 4.10).

Foi feita uma tentativa de isolar a espécie de coloração vermelho-vinho, formada durante as reações envolvendo  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  e  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ . Em linha de vácuo, a  $-196^\circ\text{C}$ , chegou-se a observar cristais daquela cor, na presença de tolueno completamente incolor. Entretanto, ao atingir a temperatura ambiente, a solução tornou-se verde, registrando-se o espectro da Fig. 4.11, com bandas em  $2060$ ,  $2025$  e  $1995 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.2.1.2 — Reações à Temperatura Ambiente

a) Utilizando  $\gamma$ -alumina e alumina neutra impregnadas com  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ : nos espectros das soluções não foram detectadas bandas correspondentes a carbonilas.

b) Utilizando  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ : as bandas iniciais do  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , em  $2025$  e  $1995 \text{ cm}^{-1}$ , sofreram uma pequena redução em intensidade durante toda a reação. Com uma hora de irradiação, surgiu um ombro em  $2080 \text{ cm}^{-1}$ , e apareceu uma banda fraca em  $1960 \text{ cm}^{-1}$  (em  $t_0$ , aparece como um ombro). Com duas horas de irradiação, surge,

também, uma banda em  $2060 \text{ cm}^{-1}$  (Fig. 4.12). Após o início da fotólise, a solução apresentou-se sempre verde. O espectro obtido após 6 horas de irradiação é praticamente idêntico ao registrado com duas horas de fotólise a  $T \leq 0^\circ\text{C}$  (Fig. 4.7).

c) Utilizando  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ : as bandas características do  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , em  $2060$  e  $2025 \text{ cm}^{-1}$ , permaneceram durante as 8 horas de reação, sofrendo, apenas uma alteração nas suas intensidades (Fig. 4.13). Após 3 horas de fotólise, apareceu um ombro em  $2080 \text{ cm}^{-1}$ , e uma banda em  $1995 \text{ cm}^{-1}$ . Esta última banda continuou crescendo com o decorrer da reação, sendo que, após 8 horas de irradiação, tornou-se a banda mais intensa. Não apareceu nenhuma banda na região de  $1960 \text{ cm}^{-1}$ , apenas um ombro. A coloração da solução foi sempre verde.

#### 4.2.2 — Reações Térmicas

Utilizando-se  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , a única alteração espectral é a diminuição na intensidade das bandas características. Na presença de  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  e  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , os espectros logo apresentaram 3 bandas, em  $2060$ ,  $2025$  e  $1995 \text{ cm}^{-1}$  (Fig. 4.14). Estas bandas desapareceram rapidamente, paralelamente ao aparecimento de partículas escuras em suspensão e à descoloração da solução.

### 4.2.3 — Reações Utilizando Ultra-som

A única espécie precursora que apresentou alterações nas suas características espectrais durante os testes catalíticos efetuados com ultra-som foi o  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ . Após 10 minutos de reação, a solução começou a adquirir uma coloração verde, sendo que o espectro IV registrou 4 bandas de estiramento CO: em 2080, 2025, 1995 e 1960  $\text{cm}^{-1}$ . Nos minutos seguintes, surgiu uma banda em 2060  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto aumentaram as bandas em 2025 e 1995  $\text{cm}^{-1}$ , ao passo que a banda localizada em 1960  $\text{cm}^{-1}$  foi desaparecendo, deixando apenas um patamar nessa região (Fig. 4.15).



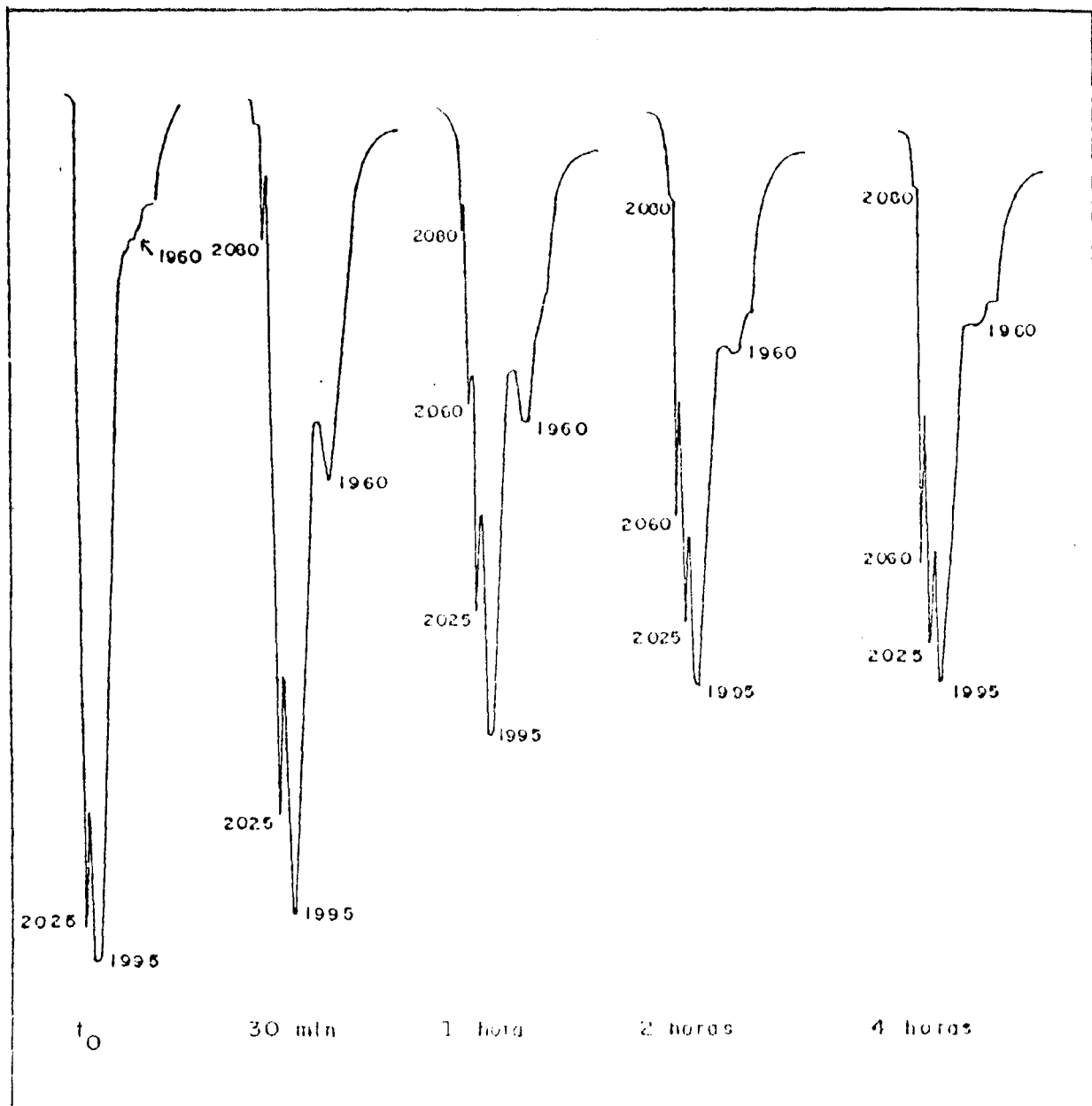


Figura 4.7 — Espectros IV obtidos durante a reação fotoquímica realizada na presença de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , a  $T \leq 0^\circ\text{C}$ .

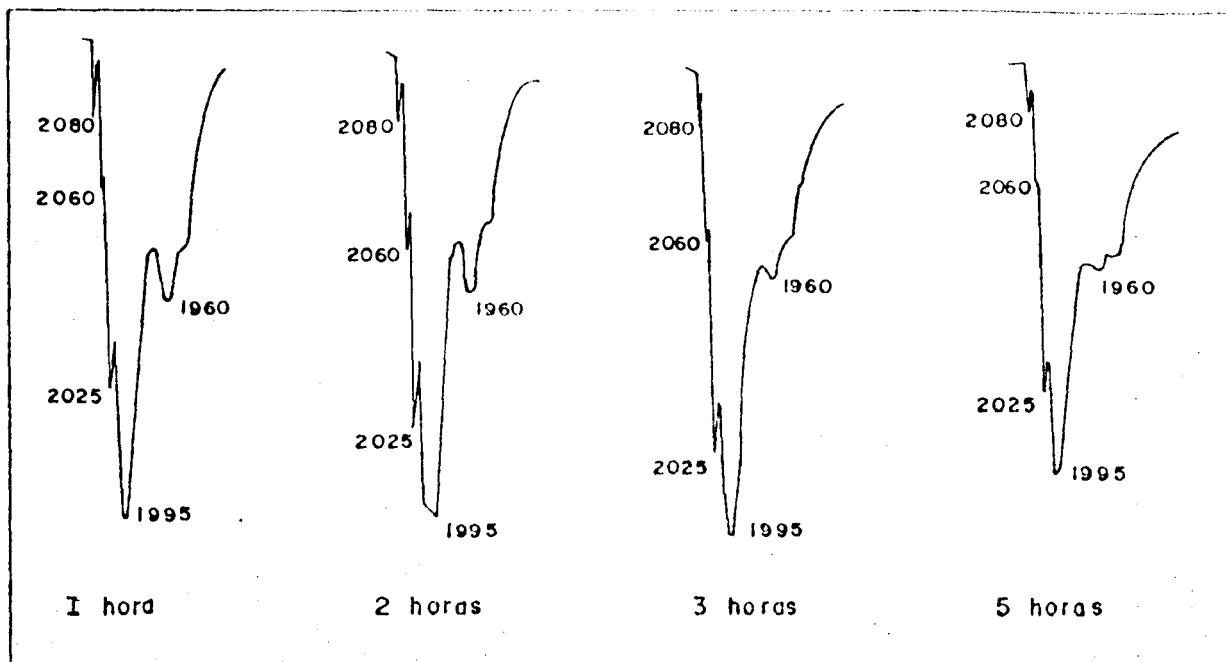


Figura 4.8 — Espectros IV obtidos durante a reação fotoquímica realizada na presença de  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , a  $T \leq 0^\circ\text{C}$ .

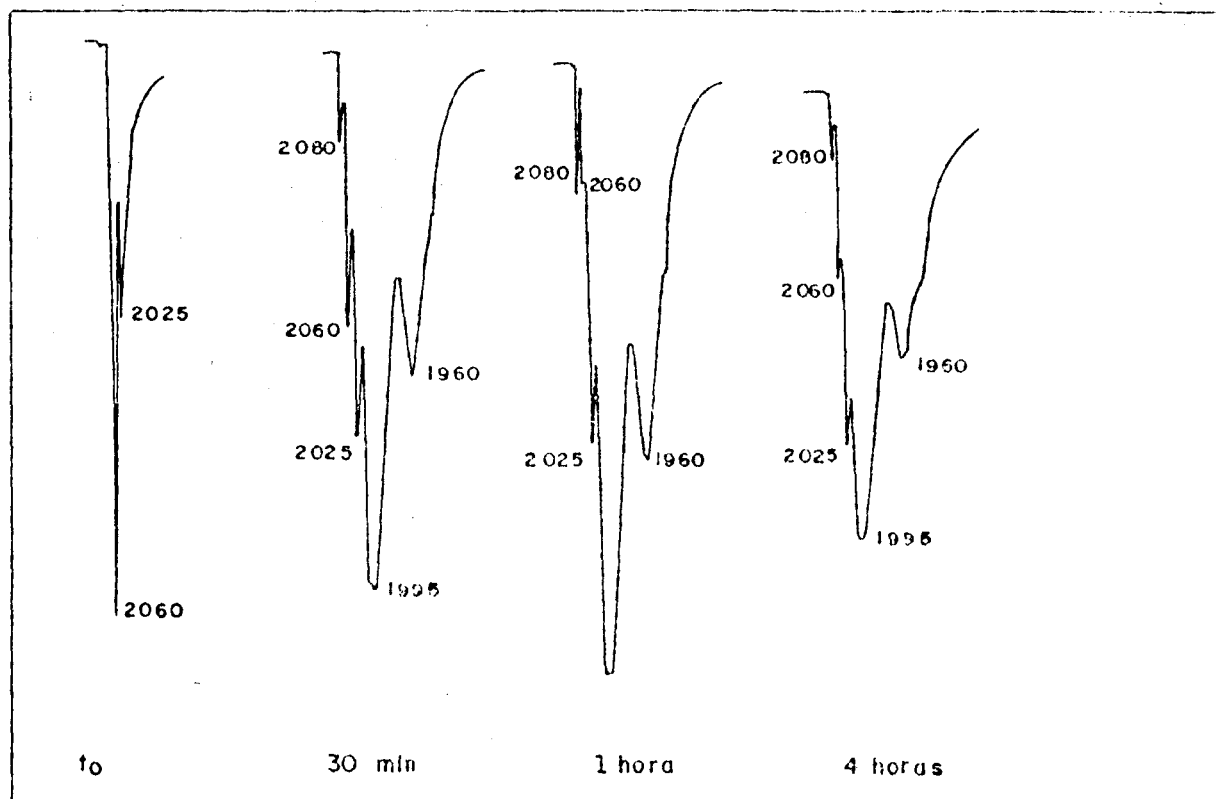


Figura 4.9 — Espectros IV para a reação fotoquímica, na presença de  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , a  $T \leq 0^\circ\text{C}$ .

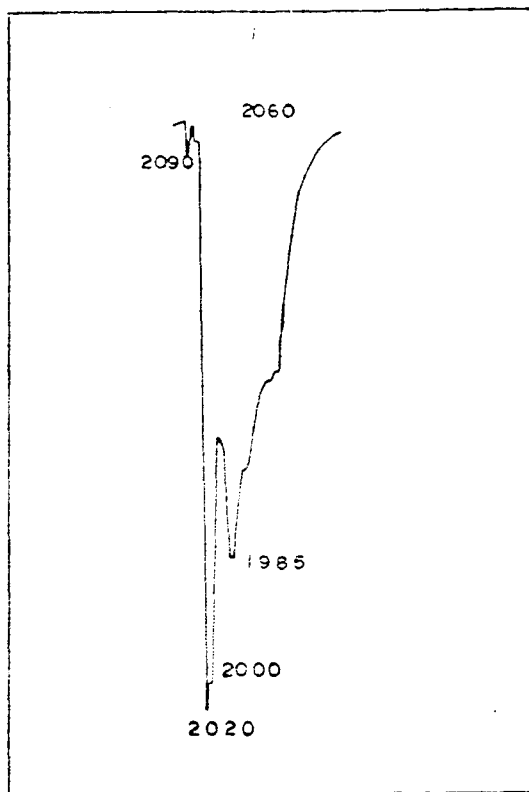


Figura 10 — Espectro obtido durante toda a reação fotoquímica na presença de  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ .

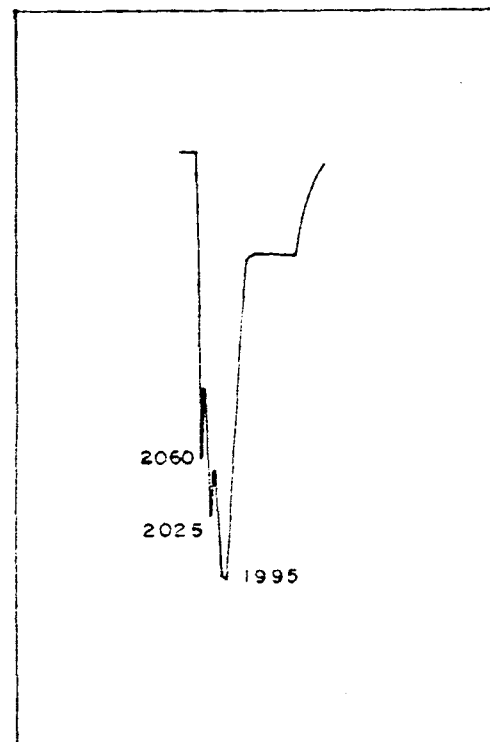


Figura 4.11 — Espectro IV obtido da solubilização do precipitado produzido pelo esfriamento da solução reagente a  $-196^\circ\text{C}$ .

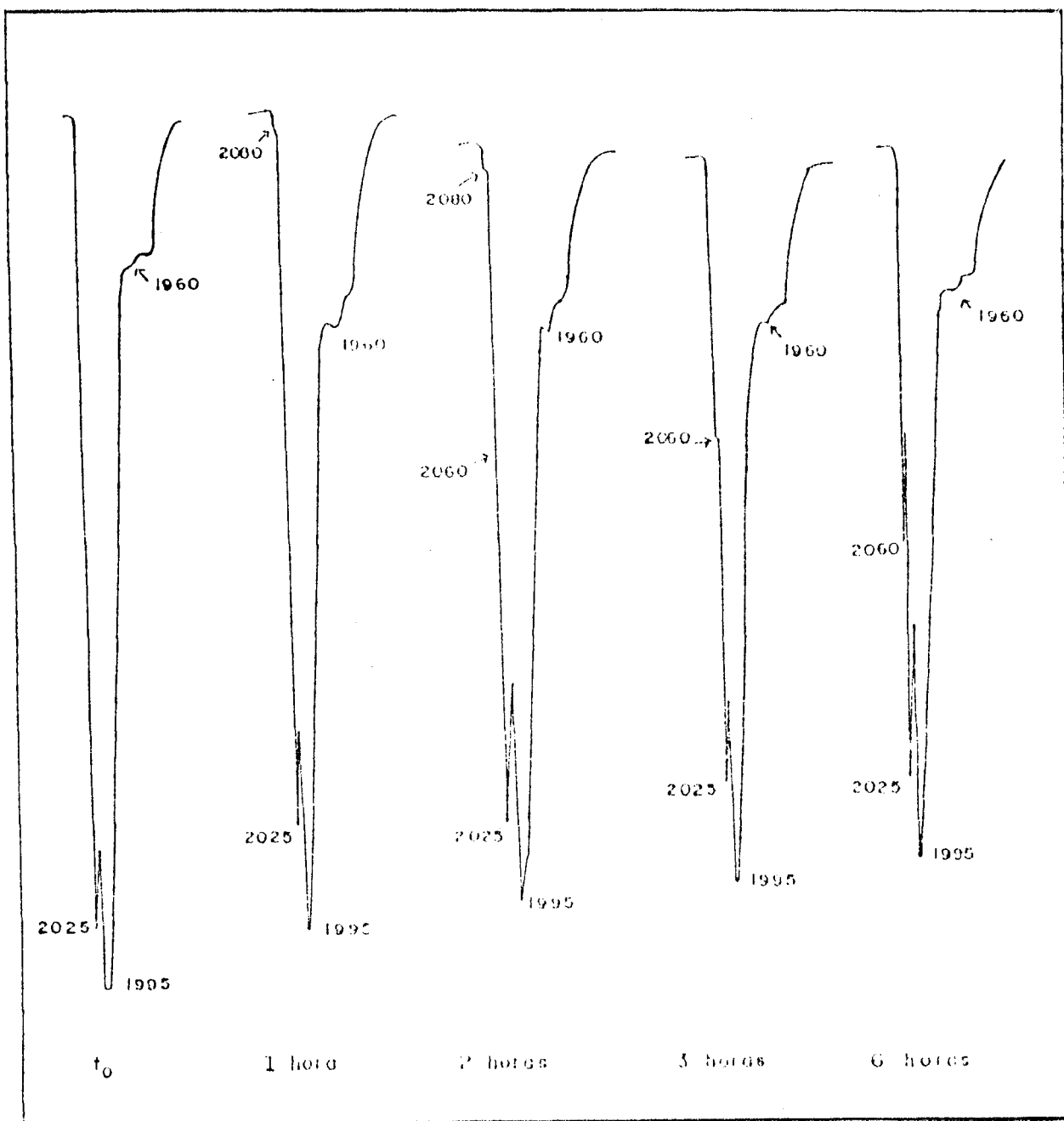


Figura 4.12 — Espectros obtidos durante a reação fotoquímica realizada na presença de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , à temperatura ambiente.

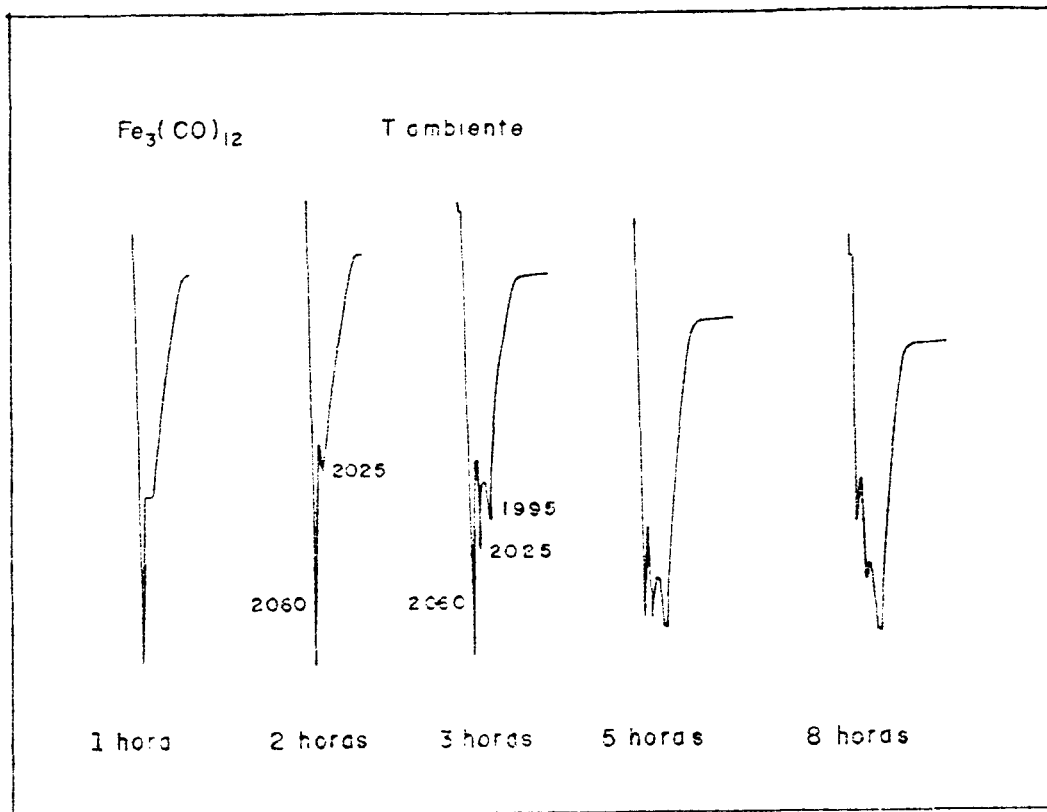


Figura 4.13 — Espectros IV obtidos durante uma reação fotoquímica na presença de  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , à temperatura ambiente.

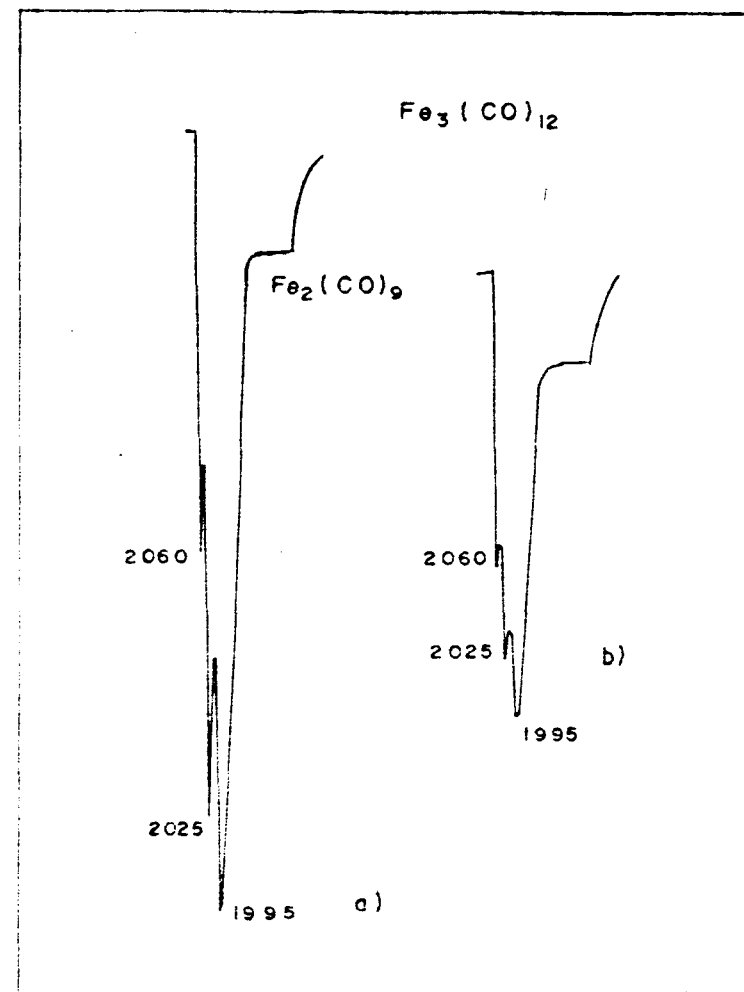


Figura 4.14 — Espectros obtidos no início das reações térmicas: a)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , (8 min.); b)  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , (24 min.).

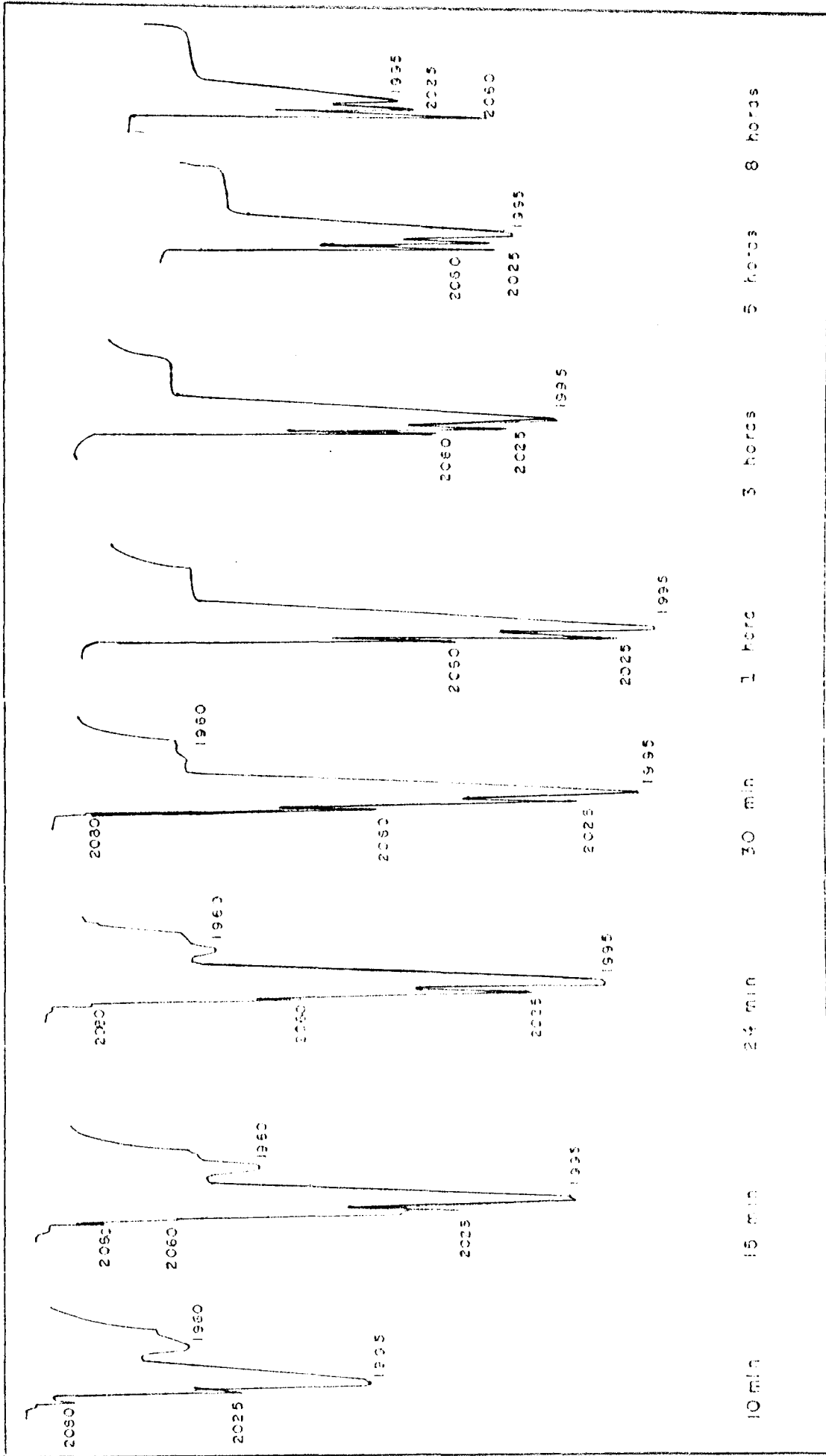


Figura 4.15 — Espectros IV obtidos durante uma reação de "sorption" na presença de  $Fe_2(CO)_9$ .

## 5 — DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

As soluções reagentes preparadas com  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  e  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , quando irradiadas a  $T \leq 0^\circ\text{C}$  ( $\lambda > 280 \text{ nm}$ ), apresentaram sempre uma coloração vermelho-vinho. Na ausência de hidrogênio, a coloração e o espectro IV são os mesmos (Tab. 5.1), apenas a banda localizada em  $1960 \text{ cm}^{-1}$  apresentou menor intensidade. Para espécies  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  (olefina), são esperadas 4 bandas de estiramento CO,  $\nu_{\text{CO}}$ , sendo que duas delas, em geral, são obscurcidas pelas bandas de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , e as outras duas localizam-se nas regiões de  $2080$  e  $1970 \text{ cm}^{-1}$ . Desta maneira, pode-se atribuir as bandas situadas em  $2080$  e em  $1960 \text{ cm}^{-1}$  ao  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{O})$ . Conseqüentemente, os dados espectrais obtidos neste trabalho (Tab. 5.1) são concordantes com a literatura (Tab. 5.2), devendo-se enfatizar que os espectros encontrados na literatura são referentes a reações de isomerização, na ausência de hidrogênio.

O fato de não se detectar espécies do tipo  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  (olefina)<sub>2</sub>, ou espécies hidrogenadas, como o  $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_3$  (olefina), provavelmente se deve à rapidez com que ocorrem as reações 5.1<sup>41</sup> e 5.2, à temperatura ambiente.

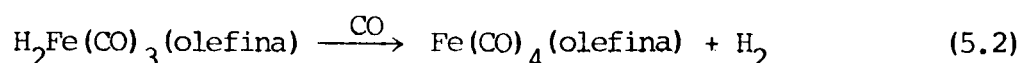
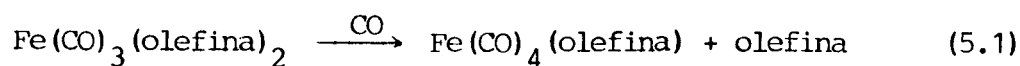








Tabela 5.1 — Dados espectroscópicos referentes às diversas reações deste trabalho <sup>a</sup>

Reação ou complexo	t	T	Bandas (cm <sup>-1</sup> )	$\bar{\nu}_{CO}$
Fe(CO) <sub>5</sub>				2025; 1995; 1960 (sh)
Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub>				2060; 2025
Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>9</sub>				2030; 1995
Fe(CO) <sub>5</sub>				
Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>9</sub> +  + H <sub>2</sub> + hν	1h	≤ 0°C		2080; 1060; 1025; 1995; 1960
Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub>				
Fe(CO) <sub>5</sub> +  + H <sub>2</sub> + hν	1h	ambiente		2080 (sh); 2025; 1995; 1960
	3h	ambiente		2080 (sh); 2060; 2025; 1995; 1960 (sh)
Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> +  + H <sub>2</sub> + hν	3h	ambiente		2080 (sh); 2060; 2025; 1995
Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>9</sub> +  + H <sub>2</sub>	8 min	80°C		2060; 2025; 1995
Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub>	24 min			
Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>9</sub> +  + H <sub>2</sub> ULTRA-SOM	15 min	ambiente		2080; 2060 (sh); 2025; 1995; 1960
	1 hora	ambiente		2060; 2025; 1995
Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub> +  + Ar + hν	1 hora	≤ 0°C		2080 (sh); 2060 (sh); 2025; 1995; 1960

<sup>a</sup>  $[O] = 0,1M$  e Fe 0,011 - 0,016M em tolueno; fluxo de hidrogênio à pressão ambiente.



Tabela 5.2 — Dados espectroscópicos para espécies relevantes.

Complexo	Solvente (Temperatura)	Bandas (cm <sup>-1</sup> )	Ref.
Fe(CO) <sub>5</sub>	Isooctano (198K)	2025; 2000	41
Fe(CO) <sub>4</sub> (1-penteno) <sup>a</sup>	" "	2084; b ; b ; 1977,5	41
Fe(CO) <sub>4</sub> (cis-2-penteno) <sup>a</sup>	" "	2079; b ; b ; 1972,0	41
Fe(CO) <sub>4</sub> (trans-2-penteno) <sup>a</sup>	" "	2080; b ; b ; 1973,0	41
Fe(CO) <sub>4</sub> (pentenos mistos) <sup>c</sup>	" "	2079; b ; b ; 1973,5	41
Fe(CO) <sub>4</sub> (pentenos mistos) <sup>d</sup>	" "	2079,5; 1966(br); 1973,5	41
Fe(CO) <sub>4</sub> (etileno)	Metilciclohexano (298K)	2087; 2013; 2007; 1984	33
Fe(CO) <sub>4</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> )	" "	2082; 2006; 2001; 1980	33
Fe(CO) <sub>4</sub> (pentenos)	Benzeno	2077; (2020; 1995) <sup>b</sup> ; 1969	48
Fe(CO) <sub>4</sub> (η <sup>2</sup> -cis-cicloocteno)	Hexano	1076,3; 2000; 1994,0; 1973,3	79

<sup>a</sup> Bandas iniciais para o complexo formado a partir de uma rápida irradiação de Fe(CO)<sub>5</sub> 0,001M e 1-penteno 0,1M; <sup>b</sup> Bandas obscurecidas pela absorção de Fe(CO)<sub>5</sub>; <sup>c</sup> Bandas iniciais para a mistura de complexos formados a partir de uma rápida irradiação de Fe(CO)<sub>5</sub> 0,001M e 3% de 1-penteno, 76% de trans-2-penteno e 21% de cis-2-penteno (0,1M em pentenos); <sup>d</sup> Bandas máximas para uma solução inicialmente 0,0011M em Fe(CO)<sub>5</sub> e 0,1M em 1-penteno, após 14 de irradiação em 366 nm, apresentando 2,6% de 1-penteno, 78,5% de trans-2-penteno e 18,9% de cis-2-penteno.

Apesar das características espectrais permitirem identificar o  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{O})$ , há uma certa dificuldade em atribuir a coloração das soluções a esta espécie, ou mesmo ao  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{O})_2$ , uma vez que espécies desses tipos, registradas na literatura, são sempre amarelas<sup>41,46,50,55,79</sup>. Nada foi encontrado, na literatura, referente a características espectrais da espécie  $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_3$  (olefina).

A espécie  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  (ciclohexeno) foi detectada nas reações fotoquímicas a  $T \leq 0^\circ\text{C}$ , na presença de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  e  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ; nas reações fotoquímicas à temperatura ambiente, com  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  e, durante alguns minutos, na reação com  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  promovida por ultra-som. Nos dois últimos casos, a coloração das soluções, depois de um certo tempo após o início das reações, foi sempre verde. Este fato, aliado à observação dos espectros IV (Fig. 4.12 e 4.15; Tab. 5.1), demonstra que houve formação de  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  e que, no caso do ultra-som, o  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{O})$  foi, provavelmente, apenas um intermediário. No caso das reações fotoquímicas à temperatura ambiente, os dados espectrais indicam que as espécies cataliticamente ativas se decompõem antes de seguir o ciclo catalítico.

Cabe, aqui, uma referência sobre a motivação para o uso do ultra-som. Sabe-se, da literatura, que  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  e  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , quando ativados por ultra-som, promovem a isomerização catalítica de olefinas<sup>23,25</sup>. Por outro lado, os mecanismos geralmente aceitos para reações de isomerização e hidrogenação de olefinas envolvem um intermediário comum, o  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  (olefina)<sub>2</sub><sup>41</sup>. Assim, esperava-se que, como o ultra-som promovia a isomerização de olefinas, também poderia promover sua hidrogena

ção. Isto pode não ter ocorrido pelo fato de não se dispor de uma fonte de ultra-som adequada, como a descrita na literatura<sup>25</sup>, onde a fonte é colocada dentro do frasco reator. Neste trabalho, utilizou-se um banho de ultra-som próprio para lavagem de materiais, onde a fonte é externa. Conseqüentemente, a dissipação da intensidade das ondas sonoras pode ter sido o fator limitante para que a hidrogenação não se concretizasse.

Continuando a análise dos dados da Tab. 5.1, observa-se que as bandas referentes ao  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (2025 e 1995  $\text{cm}^{-1}$ ) e ao  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  (2060 e 2025  $\text{cm}^{-1}$ ) estão sempre presentes, o que significa que, em nenhum caso, o complexo inicial foi totalmente transformado nas espécies cataliticamente ativas. O que os espectros sugerem, para uma hora de reação, no caso da irradiação a  $T \leq 0^\circ\text{C}$ , para  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  e  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , é que, no caso do  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , a transmitância relativa à banda de 1995  $\text{cm}^{-1}$  é significativamente menor. Isto significa que, para uma hora de reação, utilizando-se  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , há menor quantidade de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  em solução. Pode-se encontrar duas explicações para este fato: 1ª) o  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  é insolúvel em tolueno, o que poderia dificultar uma irradiação uniforme e, conseqüentemente, a sua total desproporção em  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  e  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ ; 2ª) o  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  seria desproporcionado facilmente, e a espécie  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  reagiria prontamente com a olefina, formando a espécie  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{olefina})$ . O  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  resultante seguiria sofrendo a fotólise normalmente. A segunda hipótese parece mais provável, uma vez que o  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  é, reconhecidamente, a mais reativa entre as espécies em questão, sendo que a formação de  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , intermediada pela desproporção do  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , na presença de olefina, foi observada mesmo antes da fotólise.

O que se observa nos espectros obtidos durante as reações fotoquímicas à temperatura ambiente é que, partindo-se de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , ocorre formação de  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , com o predomínio da espécie inicial mesmo após 6 horas de irradiação (Fig. 4.12); Partindo-se de  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , forma-se  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , que será a espécie dominante depois de 8 horas de reação (Fig. 4.13).

Para as reações térmicas na presença de  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  ou  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , também foi detectada a maior formação de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (Fig. 4.14), que vai se decompondo, ou é arrastado pelo fluxo de hidrogênio, uma vez que as bandas  $\nu_{\text{CO}}$  vão desaparecendo em pouco tempo.

No caso das reações promovidas por ultra-som, na presença de  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , observou-se a formação inicial de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  e  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  (olefina), em cerca de 10 minutos de irradiação. Com o avanço da reação, a espécie  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  (olefina) desapareceu, dando lugar ao  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  que, após 8 horas de reação, tornou-se a espécie predominante (Fig. 4.15).

Para melhor analisar e comparar os resultados obtidos através das reações de hidrogenação fotoquímicas homogêneas a  $T \leq 0^\circ\text{C}$  (as que foram realmente efetivas), foram consideradas as curvas médias representativas para cada precursor catalítico. Os valores médios obtidos através das curvas estão apresentados na Tab. 5.3, e as curvas correspondentes, nas Fig. 5.1 e 5.2. A análise destas curvas permite concluir que  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  e  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  apresentam o mesmo comportamento. Como fica mais evidente pelas curvas correspondentes às frequências de rotação (Fig. 5.2), o comportamento do  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  é nitidamente diferente, apresentando uma atividade inicial significativamente mais elevada. Ao fim de

Tabela 5.3 — Valores médios para percentagem de conversão, NR e FR, para  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  e  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , obtidos através das curvas das Figuras 4.1 a 4.5 e Tabelas 4.1 e 4.3

Tempo (horas)	% Conv.	$\text{Fe}(\text{CO})_5$		% Conv.	$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$		% Conv.	$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	
		NR	FR ( $\text{h}^{-1}$ )		NR	FR ( $\text{h}^{-1}$ )		NR	FR ( $\text{h}^{-1}$ )
1	15,0	1,45	1,45	24,0	2,15	2,15	17,0	1,60	1,60
2	28,0	2,70	1,35	37,0	3,40	1,70	29,0	2,70	1,35
3	38,0	3,70	1,23	48,0	4,30	1,43	39,0	3,50	1,17
4	47,0	4,55	1,14	55,0	5,05	1,27	47,5	4,40	1,10
5	53,0	5,15	1,03	63,0	5,70	1,14	52,0	4,95	0,98
6	58,5	5,70	0,95	67,0	6,25	1,04	57,0	5,50	0,92
7	63,0	6,10	0,87	73,0	6,70	0,96	61,0	6,00	0,85
8	66,5	6,45	0,81	76,5	7,00	0,88	64,5	6,40	0,80

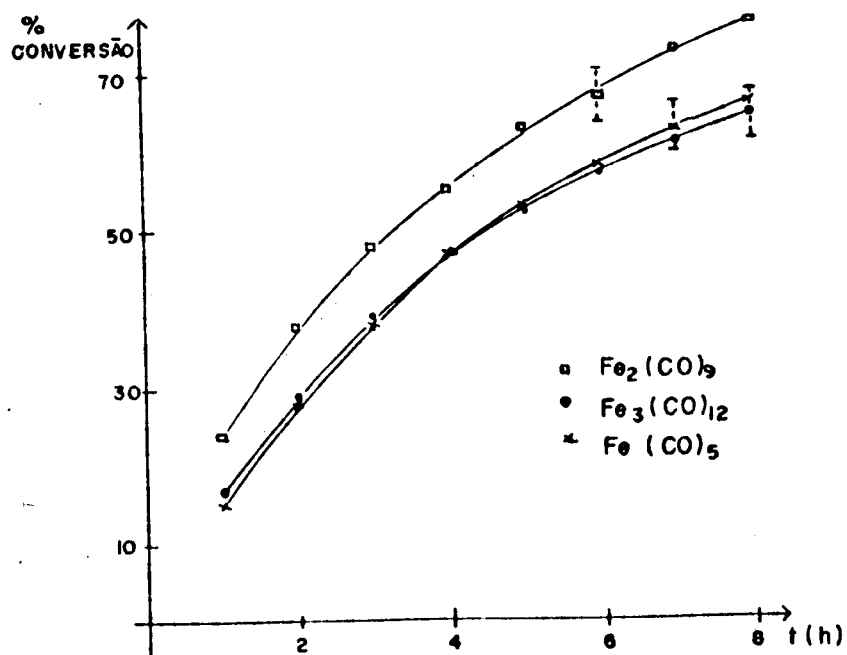


Figura 5.1 — Representação gráfica das percentagens de conversão médias para as reações fotoquímicas na presença de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  e  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , a  $T \leq 0^\circ\text{C}$ .

8 horas de irradiação, as curvas de  $\text{FR} \times t$  tendem a se aproximar. Traçando-se curvas de  $\ln(C_0/C_t) \times t$ , onde  $C_0$  é a concentração de ciclohexeno no tempo zero, e  $C_t$ , a concentração no tempo  $t$  (Tab. 5.4 e Fig. 5.3), pode-se observar que, para todos os precursores catalíticos, a reação é de 1ª ordem no intervalo de uma a 4 horas. As constantes de velocidade encontradas,  $k_{\text{Ap}}$  (definidas pela eq. 3.7), foram de  $0,182 \pm 0,009 \text{ h}^{-1}$ , para o  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ;  $0,157 \pm 0,008 \text{ h}^{-1}$ , para o  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , e  $0,150 \pm 0,008 \text{ h}^{-1}$ , para o  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ . Os valores obtidos para  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  e  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  são muito próximos, dentro do erro experimental, indicando um valor médio de  $0,154 \pm 0,008 \text{ h}^{-1}$ , que é significativamente menor do que o valor encontrado para o  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ . Essa diferença, em princípio, tanto poderia ser devida a espécies catalíticas diferen-

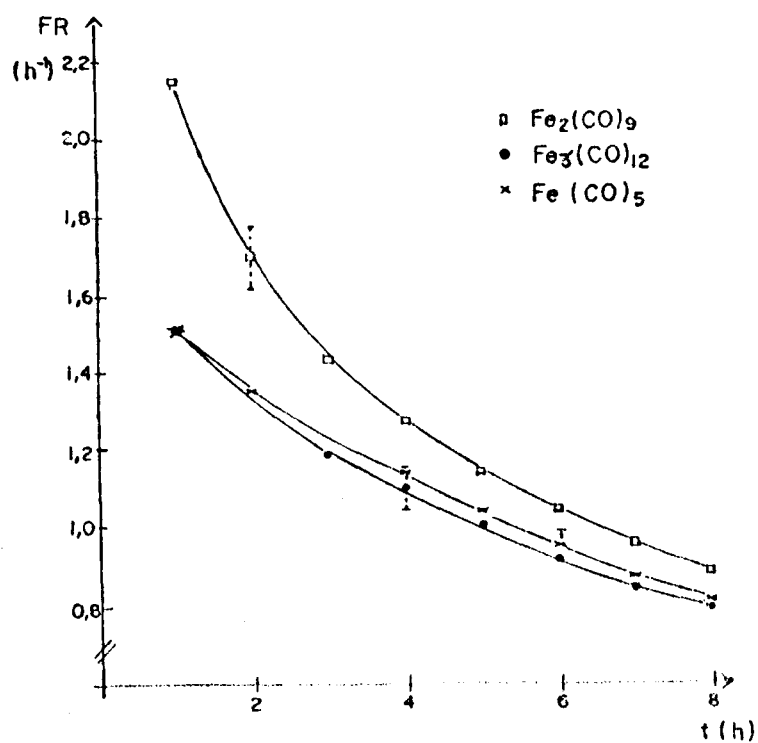
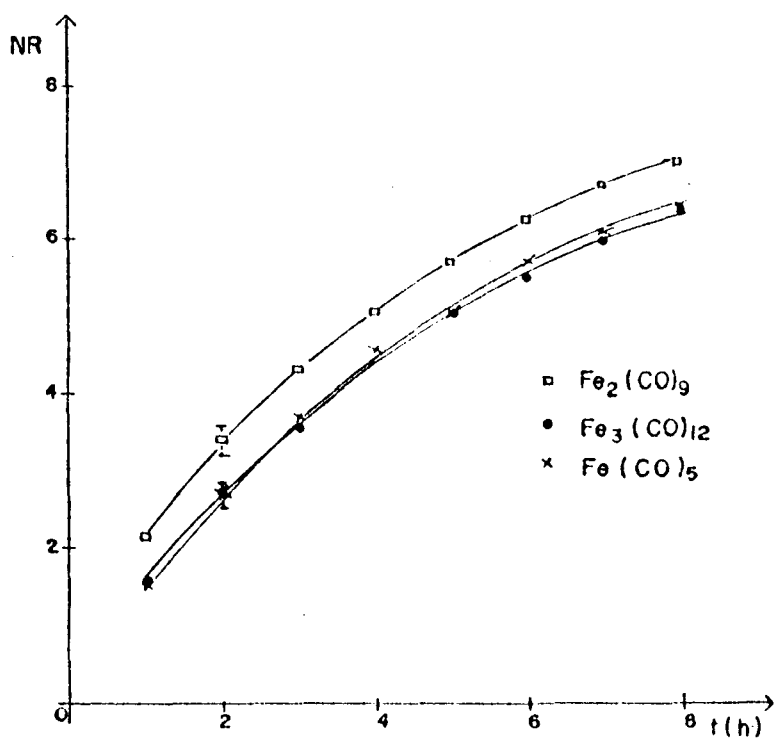


Figura 5.2 — Representação gráfica dos valores médios para a variação do número de rotação e frequência de rotação para as reações de hidrogenação fotoquímica do ciclohexeno, na presença de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (x),  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  (u) e  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  (•), a  $T \leq 0^\circ\text{C}$ .

Tabela 5.4 — Valores de  $\ln(C_0/C_t)$  para as reações de hidrogenação fotoquímica do ciclohexeno a  $T \leq 0^\circ\text{C}$ , na presença de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  e  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ .

Tempo (h)	$\ln(C_0/C_t)$		
	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$	$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$
1	0,16	0,27	0,19
2	0,32	0,48	0,34
3	0,48	0,65	0,49
4	0,63	0,81	0,64
5	0,76	0,95	0,73
6	0,88	1,11	0,84
7	0,98	1,26	0,94
8	1,06	1,37	1,04

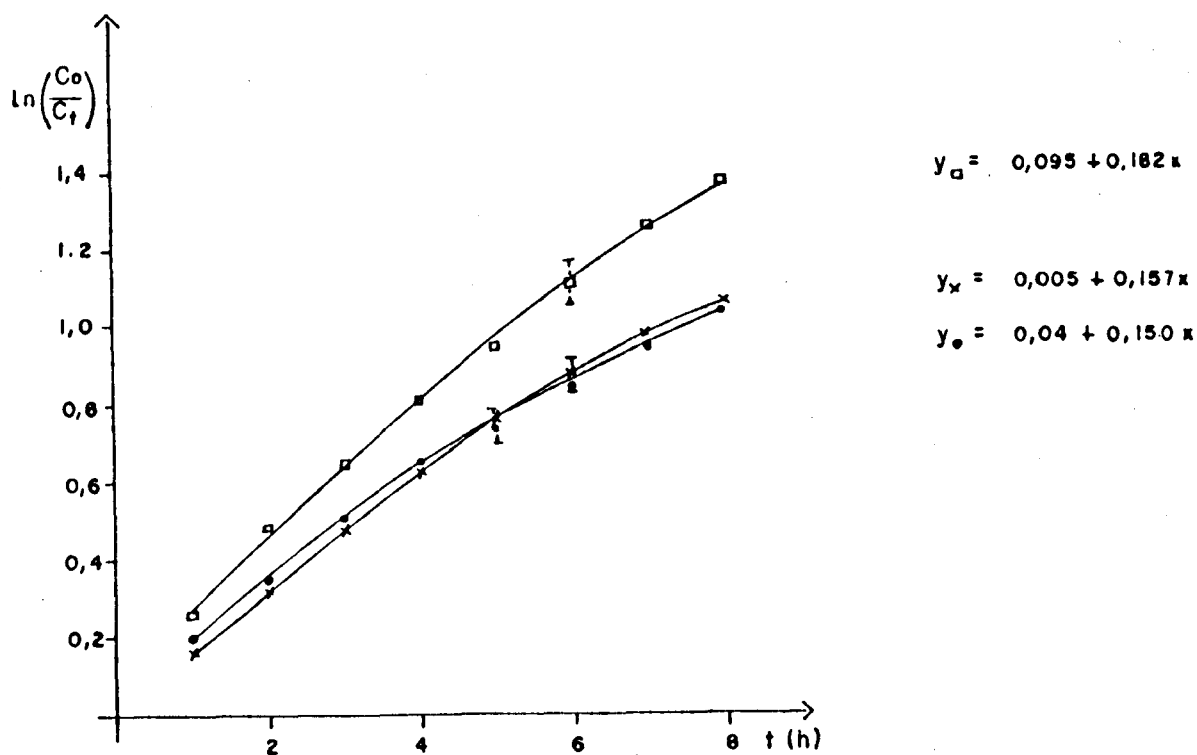


Figura 5.3 — Curvas do  $\ln(C_0/C_t) \times t$  para as reações de hidrogenação fotoquímica do ciclohexeno a  $T = 0^\circ\text{C}$ , na presença de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (x),  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  (□) e  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  (•).



tes como a uma maior quantidade de espécie cataliticamente ativa, no caso de  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ .

Considerando a relação

$$\ln \left( 1 - \frac{NR[M]}{C_0} \right) = -k_{Ap}t, \quad (3.12)$$

válida para a faixa de tempo em que as reações são de 1ª ordem, observa-se que o aumento no valor de  $k_{Ap}$  pode ser decorrente do aumento na concentração do metal. Aplicando-se essa relação para  $t = 1h$ , obtém-se, para o sistema  $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $[M] = 1,217 \times 10^{-3}M$  e, para o  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ,  $1,006 \times 10^{-3}M$ , o que significa, que no caso do  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , é necessário uma quantidade de Fe menor para se obter uma atividade catalítica maior. Ou seja, com menos metal se obtém maior quantidade de espécie cataliticamente ativa, o que está de acordo com os dados espectroscópicos.

Os dados obtidos para percentagens de conversão nos primeiros noventa minutos, para  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  e  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  permitiram que se construíssem curvas lineares da variação da concentração de ciclohexeno em função do tempo (Fig. 5.4). Estas curvas mostram que existe um período de indução (cerca de 5 minutos) a partir do qual tem-se uma reação de zero ordem. Aqui, o período de indução será definido como o tempo de reação decorrido até

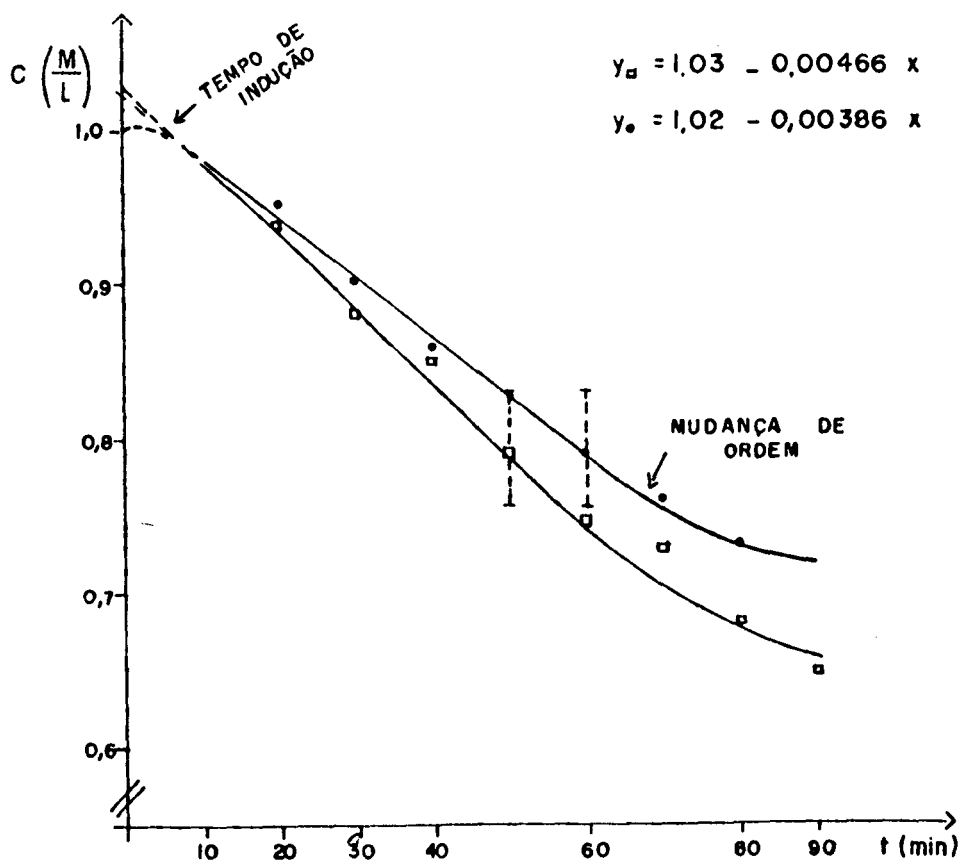


Figura 5.4 — Representação gráfica normalizada ( $\bar{1} = 0,13$ ) da variação da concentração de ciclohexeno em função do tempo, para reações de hidrogenação fotoquímica a  $T \leq 0^{\circ}\text{C}$ , na presença de  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  ( $\square$ ) e  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  ( $\bullet$ ).

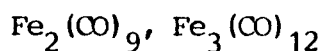
$$k_{\text{Fe}_2(\text{CO})_9} = -0,00466 \times 0,13 = 6,06 \times 10^{-4} \text{ mol. l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$k_{\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}} = -0,00386 \times 0,13 = 5,02 \times 10^{-4} \text{ mol. l}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

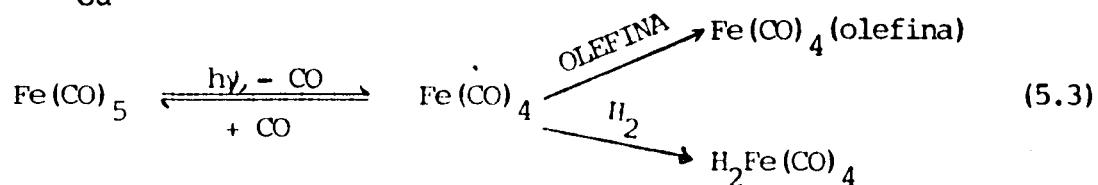
que se inicie a detecção de ciclohexeno. Após cerca de uma hora de irradiação, ocorre mudança na ordem de reação, que passa, então, a depender da concentração da olefina.

A existência de um período de indução é consistente com um mecanismo que suponha a liberação de um sítio de coordenação, seja por perda de um ligante CO, seja por desproporção do "cluster". No período de tempo em que a reação é de ordem zero, comportamento típico de reações fotoquímicas, estaria se formando a espécie cataliticamente ativa. Ao fim deste período, a atividade catalítica é máxima. A reação prossegue, então, por um mecanismo de 1ª ordem, até que inicie a desativação do catalisador.

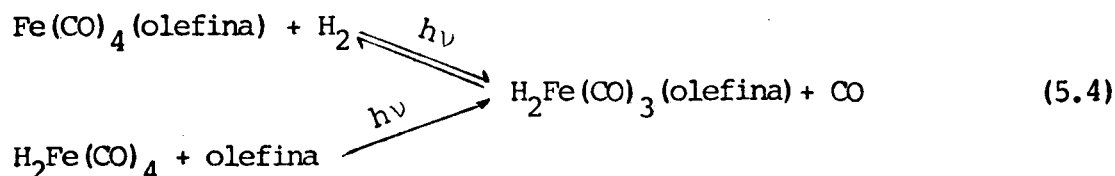
Considerando-se o mecanismo proposto por Schroeder e Wrighton<sup>41</sup>, o período de indução corresponderia à formação de  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  (olefina) ou  $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$  (eq. 5.3), uma vez que a espécie  $\text{Fe}(\text{CO})_4$ , coordenativamente insaturada, é altamente reativa e deve reagir prontamente com o substrato. Como essas duas espécies



ou

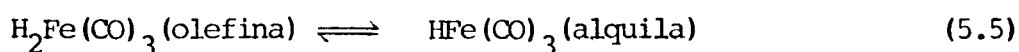


não são cataliticamente ativas para hidrogenação de olefinas<sup>41</sup>, durante o período de tempo em que elas estão se formando não ocorre a hidrogenação do ciclohexeno. Na etapa seguinte, via substituição de outra carbonila, ocorreria a formação da espécie  $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{olefina})$ , facilmente explicável pela presença de

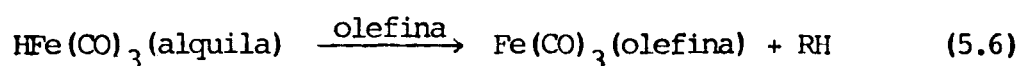


excesso de hidrogênio e de olefina no meio reacional. No entanto, na ausência de irradiação, o equilíbrio é prontamente revertido em direção ao  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{olefina})$ . Como acredita-se que a espécie  $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{olefina})$  inicie o ciclo catalítico, logo que ela comece a se formar tem início a hidrogenação. Conseqüentemente, o período em que a reação de hidrogenação obedece uma cinética de ordem zero corresponderia ao tempo em que a reação predominante é a formação do  $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{olefina})$ . Analogamente ao que já foi feito para caracterizar as espécies envolvidas nas reações de isomerização de olefinas<sup>31,33,34</sup>, é provável que também se possa detectar a espécie  $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{olefina})$  a baixas temperaturas.

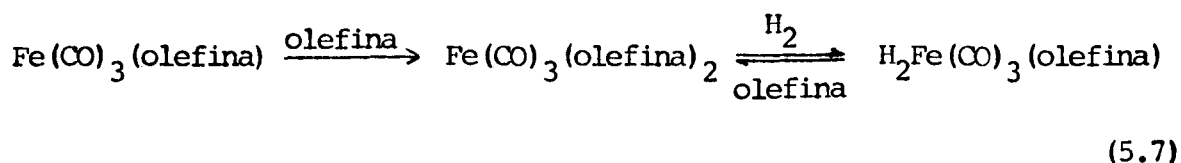
A partir do momento em que se atingisse o equilíbrio na reação de formação do  $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{olefina})$ , a reação passaria a ser de 1ª ordem, dependendo, então, da concentração de olefina no meio. A primeira etapa do ciclo seria o deslocamento 1,2, resultando na formação do intermediário  $\text{HFe}(\text{CO})_3(\text{alquila})$  e,



provavelmente, seria o passo determinante da velocidade da reação. Isto porque o próximo passo, uma eliminação concertada de alquila e íon hidrogênio (eq. 5.6), e os seguintes, formação de



$\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{olefina})_2$  e regeneração da espécie inicial (eq. 5.7), dependem apenas das concentrações de olefina (em excesso, frente às espécies ferrocarbonilas) e de hidrogênio (constante e em excesso, devido à sua grande solubilidade no meio). Com o decor



rer da reação e o conseqüente consumo da olefina, enquanto que a concentração de hidrogênio permanece constante, é muito provável que a formação de  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{olefina})_2$  seja suprimida, formando-se diretamente o  $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{olefina})$ .

Após 4 horas de irradiação, a atividade catalítica começa a diminuir, paralelamente à diminuição nas intensidades das bandas  $\nu_{\text{CO}}$ , especialmente a banda localizada em  $1960 \text{ cm}^{-1}$ . O desaparecimento desta banda indica que a regeneração da espécie  $\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{olefina})$ , ao suspender-se a irradiação, já não é tão efetiva. Isto pode ser devido à diminuição da concentração de monóxido de carbono na solução reagente (poderia ser arrastado pelo fluxo de hidrogênio) e/ou à formação de espécies subcarbonilas não identificadas, dando início à desativação do catalisador. O mecanismo geral pode, então, ser esquematizado pela Fig. 5.5<sup>80</sup>.

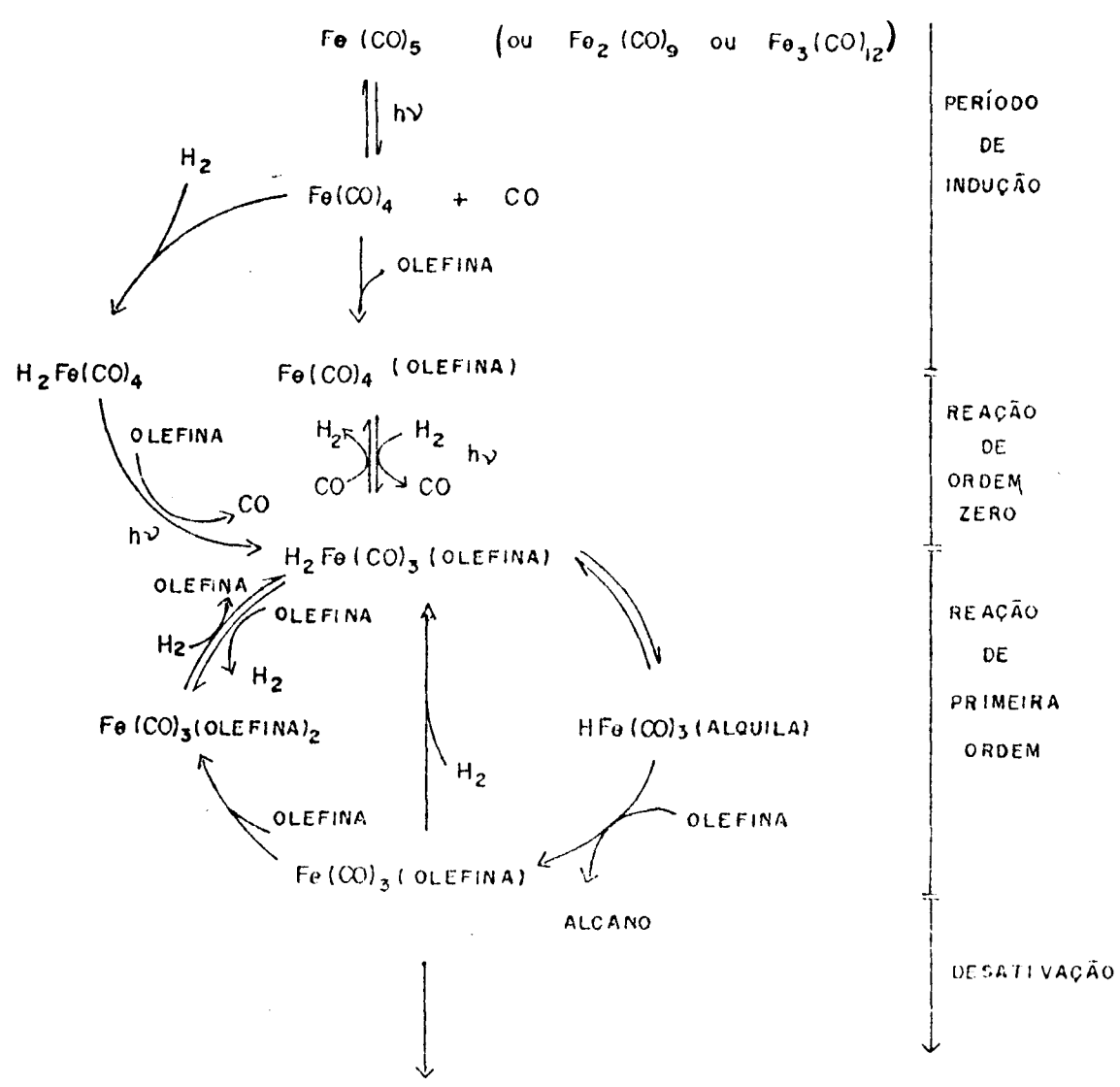


Figura 5.5 — Mecanismo para hidrogenação fotoquímica de olefinas catalisada por ferrocarbonilas, esquematizado a partir da ref. 41.

Considerando-se o caso das reações fotoquímicas realizadas à temperatura ambiente, cuja taxa de conversão, para o  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , na primeira hora, foi de apenas 2,1% (contra 15%, para  $T \leq 0^\circ\text{C}$ ), este trabalho deixa bem evidenciada a importância da temperatura, sendo que, à temperatura ambiente, a rota de decomposição via  $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$  pode ser favorecida. É evidente que, à temperatura ambiente, a formação da espécie cataliticamente ativa é menos eficiente e, portanto, a taxa de conversão é bem menor.

A comparação dos dados cinéticos obtidos neste trabalho com dados da literatura fica prejudicada em função da diferença nas condições utilizadas. Por exemplo, no trabalho de Schroeder e Wrighton<sup>41</sup>, foram utilizadas ampolas seladas, sob pressão de 10 psi de hidrogênio ( $\approx 0,6$  atm), mesma relação  $[\text{Fe}]/[\text{olefina}] = (1:10)$ , temperatura de  $25^\circ\text{C}$  e uma lâmpada de 550 W, na presença de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , obtendo-se 33,1% de conversão ciclohexeno  $\rightarrow$  ciclohexano, após uma hora de irradiação ( $\text{FR} = 3,0 \text{ h}^{-1}$ ). À temperatura ambiente, neste trabalho, com  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , sob fluxo de hidrogênio, após uma hora de irradiação com uma lâmpada de 125 W, obteve-se  $\text{FR} = 0,21 \text{ h}^{-1}$ . Aqui, a diferença fundamental está na potência das lâmpadas que, entretanto, não pode ser responsabilizada por uma atividade 14 vezes menor (neste trabalho). No entanto, o trabalho de Schroeder e Wrighton apresenta uma contradição, que dificulta ainda mais a comparação: a Tab. 5.5 relaciona a variação das percentagens de conversão e frequências de rotação para a reação de hidrogenação fotoquímica do ciclohexeno, em função da pressão de hidrogênio. Por esta tabela, com uma hora de irradiação, a 1 atm, a percentagem de conversão é de apenas 6,5%, com uma frequência de rotação de

0,59 h<sup>-1</sup>. Ora, se esses resultados forem confiáveis, com uma lâmpada cuja potência é 4,4 vezes superior à utilizada neste trabalho, eles teriam obtido uma atividade apenas 2,8 vezes superior àquela encontrada por nós. Na realidade, os resultados apresentados na Tab. 5.5 são mais coerentes, e essa diferença nas atividades poderia ser atribuída ao fato de que Schroeder e Wrighton utilizaram um sistema fechado, portanto, sob concentração de CO constante, o que poderia favorecer a presença de espécies tetracarboniladas (ou, pelo menos, aumentar a competição).

É importante salientar que não há, na literatura, referências a reações de hidrogenação de olefinas utilizando-se Fe<sub>2</sub>(CO)<sub>9</sub> como precursor catalítico e, mesmo em relação ao Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub><sup>47</sup>, não há detalhes disponíveis.

Tabela 5.5 — Conversão de Ciclohexeno em Ciclohexano sob diferentes pressões de hidrogênio.<sup>a</sup>

Pressão de H <sub>2</sub> (atm)	Conversão (%)	Frequência de Rotação (h <sup>-1</sup> )
1,0	6,5	0,59
1,5	10,0	0,91
2,0	10,8	0,98
2,5	14,4	1,31
3,0	16,6	1,51
3,5	17,2	1,56

<sup>a</sup> Uma hora de irradiação UV próximo, a 20°C. Ciclohexeno 0,1 M e Fe(CO)<sub>5</sub> 0,011 M em benzeno. Lâmpada de Hg Hanovia, 550W. Adaptado da ref. 41.



Os números de rotação obtidos neste trabalho (o NR corresponde ao número de ciclos catalíticos que a espécie cataliticamente ativa é capaz de concretizar durante o tempo total de reação), parecem muito pequenos: para o  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , se alcançou NR = 7 em 8 horas de reação. Isto pode significar uma reação muito lenta ou um baixo índice de aproveitamento por espécie ativa, a menos que a quantidade de espécie cataliticamente ativa seja muito pequena em relação à quantidade total de ferro, caso em que o NR efetivo seria maior. Wrighton<sup>41</sup> cita NR >  $10^3$  para hidrogenação de olefinas puras, mas não menciona o tempo de reação. Nagorski e Mirbach<sup>58</sup> conseguiram NR = 20 em 34 horas de reação (Pressão de  $\text{H}_2$  = 50 bar; T = 35°C; hv = 600W;  $[\text{Fe}]/[\text{olefina}] = 1/100$ ), ou 2,8 em 6 horas. Porém suas condições são bem mais enérgicas do que as deste trabalho.

O fato de não ter havido hidrogenação, tanto fotoquímica como termicamente, na presença de  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , mostrou que a espécie formada não é cataliticamente ativa para reações de hidrogenação de olefinas, nas condições deste trabalho. Isto foi confirmado utilizando-se o ânion  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$  que, nas mesmas condições, mostrou-se totalmente inativo. Utilizou-se duas aluminas, a  $\gamma$  e a neutra (alumina para cromatografia), porque suas características estruturais são diferentes, principalmente em relação à distribuição superficial dos sítios ácidos de Lewis ( $\text{Al}^{3+}$ ), o que poderia influenciar na impregnação. A  $\gamma$ -alumina foi ativada a 400°C para, através da desidratação, aumentar sua acidez de Lewis<sup>81</sup>. No entanto, o que se observou foi um comportamento idêntico dos dois tipos de alumina.

Em relação às reações térmicas, na presença de  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  ou  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Michelin-Lauserot et alii<sup>68</sup>, u-

utilizando 1 atm de hidrogênio, 80°C, [cat.]/[olefina] = 1/40 , tentando hidrogenar pentinos e pentadienos, ao fim de 16 horas não conseguiram mais do que 3% de conversão, entre isomerizações e hidrogenação parcial (formação de pentenos). Frankel et alii<sup>21</sup> conseguiram hidrogenar o linoleato de metila (5%), com  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , em condições bem mais enérgicas do que as empregadas neste trabalho. Em vista desses fatos, o fracasso nos testes catalíticos efetuados termicamente está de acordo com a literatura.

## 6 — CONCLUSÕES

A irradiação UV-visível ( $\lambda > 280$  nm) de soluções de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  e  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  em tolueno, na presença de ciclohexeno e hidrogênio, promove a hidrogenação catalítica da olefina, à temperatura ambiente ou inferior a  $0^\circ\text{C}$ . Ficou evidenciado que, a  $T \leq 0^\circ\text{C}$ , a atividade catalítica é muito mais pronunciada, obtendo-se, para os sistemas  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  e  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , uma frequência de rotação máxima igual a  $1,53 \pm 0,08 \text{ h}^{-1}$  e, para o  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ,  $2,15 \pm 0,11 \text{ h}^{-1}$ , após uma hora de fotólise. À temperatura ambiente, para o  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , a FR máxima, após uma hora de reação, atingiu  $0,21 \text{ h}^{-1}$ . Tanto a  $T \leq 0^\circ\text{C}$  como à temperatura ambiente, a única espécie detectada (além de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  e  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ) por infravermelho foi o  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  (ciclohexeno), identificado pelas bandas localizadas em 2080 a  $1960 \text{ cm}^{-1}$ . No entanto, essa espécie não pode ser responsabilizada pela coloração da solução a  $T \leq 0^\circ\text{C}$  (vermelho-vinho), uma vez que espécies do tipo  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  (olefina) são amarelas, assim como as espécies  $\text{Fe}(\text{CO})_3$  (olefina)<sub>2</sub>. Provavelmente, trata-se de uma espécie subcarbonila não identificada, formada apenas a temperaturas em torno de  $0^\circ\text{C}$ .

Os resultados cinéticos obtidos para reações fotoquímicas a  $T \leq 0^\circ\text{C}$  são concordantes com o mecanismo proposto por Schroeder e Wrighton<sup>41</sup>, registrando-se um período de indução fotoquímica (cerca de 5 minutos); um período em que a reação se-

que uma cinética de zero ordem (5 a  $\approx$  60 minutos), em que ocorreria, predominantemente, a formação da espécie cataliticamente ativa; um período onde a cinética é de primeira ordem (uma a 4 horas), em que se concretizaria, preferencialmente, o ciclo catalítico, e um período de desativação do catalisador, provavelmente devido à formação de espécies subcarbonilas. As constantes de velocidade de primeira ordem encontradas foram:  $0,154 \pm 0,008 \text{ h}^{-1}$ , para o sistema  $\text{Fe}(\text{CO})_5/\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ; e, para o  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ,  $0,182 \pm 0,009 \text{ h}^{-1}$ . O  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  apresentou atividade inicial muito mais acentuada, atribuída à sua maior reatividade em relação a  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  e  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ .

Os testes catalíticos efetuados na presença de alumina, neutra (para cromatografia) ou  $\gamma$ , impregnadas com  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ , não resultaram em hidrogenação, seja fotoquímica, seja termicamente. Os testes realizados com  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-\text{Et}_4\text{N}^+$  comprovaram que o ânion  $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^-$ , formado sobre a superfície das aluminas, não é cataliticamente ativo para a hidrogenação do ciclohexeno, nas condições deste trabalho (fluxo de hidrogênio à pressão ambiente;  $[\text{Fe}]/[\text{ciclohexeno}] = 1/10$ ;  $h\nu$ -125 W, T ambiente ou  $\leq 0^\circ\text{C}$ ; térmica:  $80 \pm 2^\circ\text{C}$ ).

Testes catalíticos comparativos, realizados termicamente, a  $80 \pm 2^\circ\text{C}$ , utilizando  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  e  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  em solução, não apresentaram hidrogenação, detectando-se, espectroscopicamente, a decomposição das espécies iniciais. O  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , inicialmente, promove a formação de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  e de  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  que, por sua vez, sofrem decomposição térmica.

Em testes catalíticos utilizando ultra-som, com  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ , foi detectada a presença da espécie  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  ( $\text{Fe}(\text{CO})_4$ ) que,

aparentemente, é apenas um intermediário para a formação de  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ .

Em resumo, este trabalho mostrou que a ativação fotoquímica de ferrocarbonilas, a baixas temperaturas, sob fluxo de hidrogênio, é um método eficiente para hidrogenação do ciclohexeno e, conseqüentemente, de olefinas em geral, indicando que se poderia obter melhores resultados aumentando-se a potência da lâmpada (por comparação com a literatura).

## 7 — SUGESTÕES PARA TRABALHOS POSTERIORES

Em vista de algumas dificuldades encontradas no decorrer deste trabalho, alguns aspectos ficaram pendentes e poderiam, num futuro próximo, ser solucionados. Um deles seria a caracterização da espécie responsável pela coloração vermelho-vinho das soluções de  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  e  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  irradiadas a temperaturas inferiores a  $0^\circ\text{C}$ , se necessário, utilizando RMN a baixa temperatura e espectrometria de massas. Ainda, poderia ser tentada a hidrogenação utilizando uma fonte de ultra-som adequada<sup>25,82</sup>. O fracasso numa reação de hidrogenação promovida por ultra-som, sendo efetiva para isomerização, descartaria a possibilidade de uma espécie comum a ambos os mecanismos; ou, então, via ultra-som, as espécies catalíticas seriam diferentes daquelas que se formam via fotoquímica.

Há outros aspectos que também poderiam ser investigados em trabalhos posteriores, principalmente no que se relaciona à substituição de ligantes carbonila por fosfinas. Poderia ser testada a seletividade estereoquímica para hidrogenação em olefinas substituídas e de estruturas mais complexas, tendo em mente as considerações sobre efeitos dos ligantes inertes, constantes do Apêndice.

No caso de reações fotoquímicas, é recomendável a determinação do rendimento quântico, o que poderia ser feito utilizando-se um actinômetro de  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ <sup>83</sup>. Isto facilitaria comparações quando se utilizam lâmpadas diferentes.

## 8 — LISTA DE ABREVIATURAS

C	= concentração da olefina
$C_o$	= concentração inicial da olefina
$C_t$	= concentração da olefina no tempo t
[Cat.]	= concentração de catalisador
CG	= cromatografia gasosa
Et	= etila
F.R.	= freqüência de rotação
HOMO	= orbital molecular ocupado de mais alta energia
i-Pr	= isopropila
IV	= infravermelho
$k_{Ap}$	= constante de velocidade de 1ª ordem aparente
L	= ligante
LUMO	= orbital molecular não ocupado de mais baixa energia
M	= metal
[M]	= concentração molar do metal
MHC	= metilciclohexano
Me	= metila
NR	= nº de rotação
Ph	= fenila
RPE	= ressonância paramagnética eletrônica
RMN	= ressonância magnética nuclear
RH	= alceno



R	=	alquila
S	=	solvente
t	=	tempo
T	=	temperatura
UV	=	ultra-violeta
$X_t$	=	fração de olefina convertida no tempo t
$\lambda$	=	comprimento de onda
$\epsilon$	=	absorbância molar
$\bar{\nu}$	=	nº de onda
$\theta$	=	ângulo de cone
$\chi$	=	fator eletrônico

## 9 — BIBLIOGRAFIA

1. HENRICI-OLIVÉ, G. e OLIVÉ, S. *Coordination and Catalysis*. Weinheim, Verlag Chemie, 1976.
2. MASTERS, C. *Homogeneous Transition Metal Catalysis: A Gentle Art*. London, Chapman and Hall, 1981.
3. HALPERN, J. *J. Organomet. Chem.*, 200, 133 (1980).
4. HARMON, R.E.; GUPTA, S.K. e BROWN, D.J. *Chem. Rev.*, 73, 21 (1973).
5. BASOLO, F. e PEARSON, R.G. *Mechanisms of Inorganic Reactions*. 2ª ed. New York, Wiley, 1967.
6. COLLMAN, J.P. e ROPER, W.R. *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 4008 (1965).
7. FALBE, J. e BAHRMAN, H. *J. Chem. Educ.*, 61, 961 (1984).
8. COTTON, F.A. e WILKINSON, G. *Advanced Inorganic Chemistry*. 4ª ed. New York, Wiley, 1980.
9. YAMAMOTO, A. *Organotransition Metal Chemistry*. New York. Wiley, 1986.
10. TOLMAN, C.A. *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 2953 (1970).
11. \_\_\_\_\_. *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 1956 (1970).
12. \_\_\_\_\_. *Chem. Rev.*, 77, 313 (1977).

13. TOLMAN, C.A.; SEIDEL, W.C. e GOSSER, L.W. *J. Am. Chem. Soc.*, 96, 53 (1974).
14. TOLMAN, C.A. *Chem. Soc. Rev.*, 1, 337 (1972).
15. OSBORN, J.A.; JARDINE, F.H.; YOUNG, J.F. e WILKINSON, G. *J. Chem. Soc.*, (A), 1711 (1966).
16. PETTIT, R.; EMERSON, G. e MAHLER, J. *J. Chem. Educ.*, 40, 175 (1963).
17. PETTIT, R. e ARNET, J.E. *J. Am. Chem. Soc.*, 83, 2954 (1961).
18. WRIGHTON, M.S. e SCHROEDER, M.A. *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 5764 (1973).
19. STERNBERG, H.W.; MARKBY, R. e WENDER, I. *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 5704 (1956).
20. STERNBERG, H.W.; MARKBY, R. e WENDER, I. *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 6116 (1957).
21. FRANKEL, E.N.; EMKEN, E.A.; PETERS, H.M.; DAVISON, V.L. e BUTTERFIELD, R.O. *J. Org. Chem.*, 29, 3292 (1964).
22. WRIGHTON, M. *Chem. Rev.*, 74, 401 (1974).
23. SUSLICK, K.S.; SCHUBERT, P.F. e GOODALE, J.W. *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 7342 (1981).
24. SUSLICK, K.S.; HAMMERTON, D.A. e CLINE, R.E., Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 5641 (1986).
25. SUSLICK, K.S.; GOODALE, J.W.; SCHUBERT, P.F. e WANG, H.H. *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 5781 (1983).
26. ANDREWS, M.A. e KAEZ, H.D. *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 6763 (1977).

27. LANDESBURG, J.M.; KATZ, L. e OLSEN, C. *J. Org. Chem*, 37, 930 (1972).
28. ABBAYES, H. des e ALPER, H. *J. Am. Chem. Soc.*, 99, 98 (1977).
29. KRUSIC, P.J. *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 2131 (1981).
30. KRUSIC, P.J.; SAN FILIPPO, J., Jr.; HUTCHINSON, B.; HANCE, R.L. e DANIELS, L.M. *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 2129 (1981).
31. MITCHENER, J.C. e WRIGHTON, M.S. *J. Am. Chem. Soc.*, 105, 1065 (1983).
32. KRUSIC, P.J.; JONES, D.J. e ROE, D.C. *Organometallics*, 5, 456 (1986).
33. WUU, Y.-M.; BENTSEN, J.G.; BRINKLEY, C.G. e WRIGHTON, M.S. *Inorg. Chem.*, 26, 530 (1987).
34. BENTSEN, J.G. e WRIGHTON, M.S. *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 4530 (1987).
35. WEITZ, E. *J. Phys. Chem.*, 91, 3945 (1987).
36. NATHANSON, G.; GITLIN, B.; ROSAN, A.M. e YARDLEY, J.T. *J. Chem. Phys.*, 74, 361 (1981).
37. YARDLEY, J.T.; GITLIN, B.; NATHANSON, G. e ROSAN, A.M. *J. Chem. Phys.*, 74, 370 (1981).
38. MILLER, M.E. e GRANT, E.R. *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 4635 (1984).
39. WEILLER, B.H. e GRANT, E.R. *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 1051 (1987).

40. "It is as futile to try and understand reactions in solution by studying them in the gas phase as to try to reach Paradise by way of Kensal Green". ALBERY, W.J. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 31, 229 (1980).
41. SCHROEDER, M.A. e WRIGHTON, M.S. *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 551 (1976).
42. MANUEL, T.A. *J. Org. Chem.*, 27, 3941 (1962).
43. CASEY, C.P. e CYR, C.R. *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 2248 (1973).
44. COWHERD, F.G. e von ROSENBERG, J.L. *J. Am. Chem. Soc.*, 91, 2157 (1969).
45. EMERSON, G.F. e PETTIT, R. *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 4591 (1962).
46. KANE, V.V.; LIGHT, J.R.C. e WHITING, M.C. *Polyhedron*, 4, 533 (1985).
47. MITCHENER, J.C. e WRIGHTON, M.S. *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 975 (1981).
48. CHASE, D.B. e WEIGERT, F.J. *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 977 (1981).
49. WHETTEN, R.L.; FU, K.-J. e GRANT, E.R. *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 4270 (1982).
50. FLECKNER, H.; GREVELS, F.-H. e HESS, D. *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 2027 (1984).
51. SWARTZ, G.L. e CLARK, R.J. *Inorg. Chem.*, 19, 3191 (1980).
52. FISCHLER, I.; HILDENBRAND, K. e von GUSTORF, E.K. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 14, 54 (1975).

53. MUETTERTIES, E.L.; SOSINSKY, B.A. e ZAMARAIEV, K.I. *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 5299 (1975).
54. PUTNICK, C.F.; WELTER, J.J.; STUCKY, G.D.; D'ANIELLO, M.J., Jr.; SOSINSKY, B.A.; KIRNER, J.F. e MUETTERTIES, E.L. *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 4107 (1978).
55. GREVELS, F.-W.; SCHULZ, D. e von GUSTORF, E.K. *Angew Chim. Int. Ed.*, 13, 534 (1974).
56. SIMON, F.E. e LAUHER, J.W. *Inorg. Chem.*, 19, 2338 (1980).
57. POPE, K.R. e WRIGHTON, M.S. *Inorg. Chem.*, 24, 2792 (1985).
58. NAGORSKI, H. e MIRBACH, M.J. *J. Organomet. Chem.*, 291, 199 (1985).
59. JAMES, B.R. *Advances in Organometallic Chemistry*, 17, 319 (1979).
60. HUGUES, F.; BASSET, J.M.; TAARIT, Y.B.; CHOPLIN, A.; PRIMET, M.; ROJAS, D. e SMITH, A.K. *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 7020 (1982).
61. HUGUES, F.; SMITH, A.K.; TAARIT, Y.B.; BASSET, J.M.; COMME-REUC, D. e CHAUVIN, Y. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 68 (1980).
62. HANSON, B.E.; BERGMEISTER, J.J., III; PETTY, J.T. e CONNAWAY, M.C. *Inorg. Chem.*, 25, 3089 (1986).
63. BRENNER, A. e HUCUL, D.A. *Inorg. Chem.*, 18, 2836 (1979).
64. BALLIVET-TKATCHENKO, D. e COUDURIER, G. *Inorg. Chem.*, 18, 558 (1979).
65. IWAMOTO, M.; KUSANO, H. e KAGAWA, S. *Inorg. Chem.*, 22, 3366 (1983).

66. SUIB, S.L.; KOSTAPAPAS, A.; McMAHON, K.; BAXTER, J.C. e WINIECKI, A.M. *Inorg. Chem.*, 24, 858 (1985).
67. KAZUSAKA, A.; SUZUKI, H. e TOYOSHIMA, I. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 150 (1983).
68. MICHELIN LAUSAROT, P.; VAGLIO, G.A. e VALLE, M. *J. Organomet. Chem.*, 275, 233 (1984).
69. KUZNETSOV, V.L.; BELL, A.T. e YERMAKOV, Y.I. *J. Catal.*, 65, 374 (1980).
70. MICHELIN LAUSAROT, P.; VAGLIO, G.A. e VALLE, M. *J. Organomet. Chem.*, 204, 249 (1981).
71. \_\_\_\_\_. 215, 111 (1981).
72. \_\_\_\_\_. 240, 441 (1982).
73. BASF Aktiengesellschaft. Endereço: D-6700 Ludwigshafen DLA/MF. Rep. Fed. da Alemanha.
74. GERBASE, A.E.; MONTEIRO, A.L. e ROSA, R.G. da. (1987).
75. BRAYE, E.H. e HÜBEL, W. *Inorg. Synth.*, 8, 178 (1966).
76. McFARLANE, W. e WILKINSON, G. *Inorg. Synth.*, 8, 181 (1966).
77. DE PAOLI, M.A. e RODRIGUES, C.F. *Química Nova*, 1, 16 (1978).
78. BENSON, S.W. *The Foundations of Chemical Kinetics*. New York, McGraw-Hill, 1960.
79. von BÜREN, M.; COSANDEY, M. e HANSEN, H.-J. *Helv. Chim. Acta*, 63, 892 (1980).

80. No entanto, não se pode excluir a possibilidade de um mecanismo conduzido por radicais livres, como foi proposto por Nagorski e Mirbach (ref. 58).
81. KNÖZINGER, H. e RATNASAMY, P. *Catal. Rev. - Sci. Eng.*, 17, 31 (1978).
82. LINDLEY, J. e MASON, T.J. *Chem. Soc. Rev.*, 16, 275 (1987).
83. O rendimento quântico,  $\phi$ , é definido como a razão entre o nº de moléculas que reagem e o nº de fótons absorvidos, nas mesmas unidades de volume e tempo. Detalhes de como determiná-lo podem ser encontrados nas seguintes referências: a) Actinômetro químico: COXON, J.M. e HALTON, B. *Organic Photochemistry*. London, Cambridge University Press, 1974. p.12-13; b) Métodos eletrônicos: ARNOLD, D.R. et alii. *Photochemistry*. New York, Academic Press, 1974. p.118-124.



## 10 — APÊNDICE

### — INFLUÊNCIA DOS LIGANTES

Serão analisados os diversos tipos de influência dos ligantes inertes sobre a ligação M-carbono e M-olefina (ou M-C=O).

#### a) Efeitos Eletrônicos

Considere-se um exemplo simplificado no qual o metal de transição está carregado positivamente e todas as ligações M-L podem ser consideradas mais ou menos polares:



Substituindo-se um ligante L por outro que seja melhor elétron-doador, a carga positiva sobre o metal será reduzida, com o conseqüente enfraquecimento das ligações entre o metal e os outros ligantes. Para ligantes que possuam orbitais de simetria adequada disponíveis ( $\pi^*$  nas olefinas e CO; orbitais d do fósforo, nas fosfinas, etc.), a influência dos elétrons nos orbitais  $\pi$  é acrescida pelo sistema  $\sigma$ . Um ligante que atue como

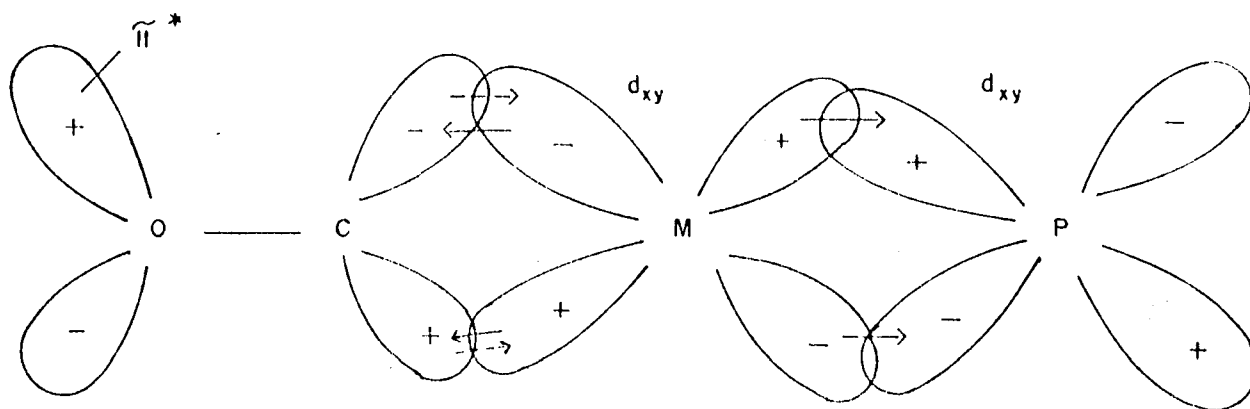


Figura 10.1 — Ligação retro-dativa M-C≡O, por um lado, e M-PR<sub>3</sub>, por outro. A ligação M-C≡O é enfraquecida pela presença da fosfina (ref. 1).

$\pi$ -aceptor retira elétrons das ligações  $\pi$  com os outros ligantes, e os orbitais  $d\pi$  do metal funcionam como "condutores" para os elétrons<sup>1</sup>. Isto está ilustrado na Fig. 10.1, para um complexo que possua um CO e uma fosfina.

Vários compostos trivalentes de fósforo, arsênio, antimônio e bismuto podem atuar desta maneira, sendo que a intensidade de suas ligações com o metal será função de seus substituintes. Em 1970, Tolman propôs um método para avaliar as propriedades elétron-aceptoras e elétron-doadoras de ligantes de fósforo trivalente, baseado na frequência de estiramento CO  $A_1$ ,  $\nu_{CO}(A_1)$ , de soluções de  $Ni(CO)_3L$ <sup>10</sup>. Tolman mediu as frequências de estiramento CO para 70 ligantes diferentes, e observou que a substituição sucessiva dos grupos ligados ao fósforo provocava uma alteração em  $\nu_{CO}(A_1)$  por quantidades aproximadamente constantes. Essa observação sugeriu a possibilidade de atribuir a cada substituinte sobre o fósforo uma contribuição para  $\nu_{CO}$  dada pelo ligante. Então, o efeito eletrônico,  $\chi$ , para qualquer

complexo de  $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PX}_1\text{X}_2\text{X}_3$ , pode ser expresso pela eq. 10.1.

$$\nu_{\text{CO}}(\text{A}_1) = 2056,1 + \sum_{i=1}^3 \chi_i \text{ cm}^{-1} \quad (10.1)$$

onde a frequência de  $2056,1 \text{ cm}^{-1}$  é aquela apresentada pelo  $\text{P}(\text{t-butil})_3$ , o ligante mais básico da série. Alguns valores para  $\chi_i$  são apresentados na Tab. 10.1. Esta tabela também mostra que a inserção de oxigênio entre um grupo orgânico R e o fósforo aumenta  $\chi_i$ , em média,  $5 \text{ cm}^{-1}$ , refletindo a menor basicidade dos ligantes  $\text{P}(\text{OR})_3$  em relação aos  $\text{PR}_3$  (quanto maior  $\nu_{\text{CO}}$ , mais fraca a ligação M-CO).

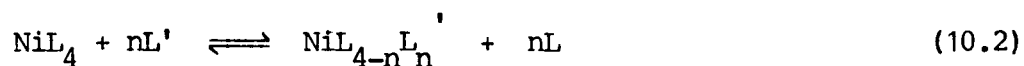
Tabela 10.1 — Contribuição dos substituintes para  $\nu_{\text{CO}}(\text{A}_1)$  em complexos de  $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{PX}_1\text{X}_2\text{X}_3$  (adaptado da ref. 10)

Substituinte	$\chi_i$	( $\text{cm}^{-1}$ )	$\chi_i$	( $\text{cm}^{-1}$ )
t-butila	0,0		O-i-propila	6,3
ciclohexila	0,1		O-butila	6,5
i-propila	1,0		O-etila	6,8
butila	1,4		O-metila	7,7
etila	1,8		-H	8,3
metila	2,6		O-fenila	9,7
fenila	4,3			

### b) Influência Estérica dos Ligantes

Embora os efeitos estéricos dos ligantes sobre a estabilidade ou reatividade dos complexos de metais de transição sejam difíceis de quantificar, Tolman desenvolveu um parâmetro es

térico,  $\theta$ , aplicável aos ligantes de fósforo trivalente<sup>11</sup>. Este parâmetro foi proposto com base no estudo do equilíbrio de dissociação de fosfinas e fosfitos terciários coordenados ao Ni(O):



A constante de dissociação,  $k_d$ , da eq. 10.2, depende de fatores estéricos do ligante L, que podem ser expressos pelo ângulo do cone definido de acordo com a Fig. 10.2. A distância de 2,28 Å corresponde à soma dos raios de van der Waals do fósforo e no níquel. Para ligantes com  $\theta > 180^\circ$ , o ângulo pode ser avaliado trigonometricamente<sup>12</sup>. Quando os substituintes sobre o fósforo são diferentes, o ângulo  $\theta$  efetivo pode ser estimado medindo-se  $\theta/2$  para cada grupo R, e somando-se de acordo com a eq. 10.3.

$$\theta = \frac{2}{3} \sum_{i=1}^3 \frac{\theta_i}{2} \quad (10.3)$$

Tolman concluiu que a habilidade de um ligante em competir por sítios de coordenação em complexos de Ni(O) está relacionada com seu ângulo de cone: quanto maior o ângulo, menor a competitividade. Da mesma maneira, a substituição de um CO no complexo Ni(CO)<sub>4</sub> por vários ligantes fosforados confirmou a expectativa de que o grau de substituição decresce conforme aumentam as dimensões dos ligantes. A Tab. 10.2 relaciona alguns ângulos de cone e as constantes de dissociação,  $k_d$ , para alguns fosfitos e fosfinas terciárias, evidenciando que o acréscimo em  $k_d$  é paralelo ao impedimento estérico dos ligantes. Quando  $\theta$  não pode ser medido usando-se o modelo estérico, ele pode ser

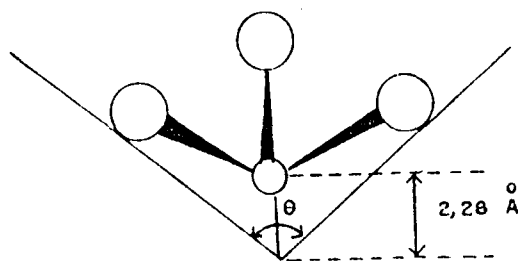
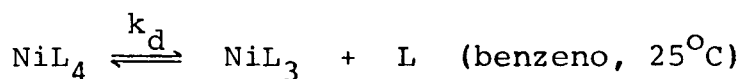


Figura 10.2 — "Ângulo do cone" para um ligante simétrico do tipo  $\text{PR}_3$ . Adaptado da ref. 11.

estimado medindo-se a extensão da substituição dos ligantes CO no complexo  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  por  $\text{PR}_3$ . Tolman fez isso tratando soluções de  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  em tolueno com 8 equivalentes do ligante fosforado, a  $100^\circ\text{C}$ . O grau de substituição pode ser deduzido a partir das intensidades relativas das bandas  $\nu_{\text{CO}}$  no infravermelho. O ângulo  $\theta$  pode, então, ser obtido a partir da relação linear existente entre ele e a facilidade de substituição da carbonila pelo ligante L<sup>11</sup>.

Tabela 10.2 — "Ângulo do cone",  $\theta$ , e constante de dissociação,  $k_d$ , para complexos de níquel com fosfinas e fosfitos terciários<sup>13</sup>.



L	$k_d$ (M)	(graus)
$\text{P}(\text{OEt})_3$	$< 10^{-10}$ ( $70^\circ\text{C}$ )	109
$\text{OMe}_3$	$< 10^{-9}$	118
$\text{P}(\text{O-p-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3$	$\sim 2 \times 10^{-10}$	128
$\text{P}(\text{O-p-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$	$6 \times 10^{-10}$	128
$\text{P}(\text{O-i-Pr})$	$2,7 \times 10^{-5}$	130
$\text{PEt}_3$	$1,2 \times 10^{-2}$	132
$\text{P}(\text{O-o-C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_3$	$4,0 \times 10^{-2}$	141
$\text{PPh}_3$	$> 10$	145

Ligantes reais não possuem simetria totalmente cilíndrica, e ligantes maiores ou flexíveis podem se acomodar ocupando espaços vazios dentro de um grupo vizinho. Quando dois ou mais ligantes flexíveis estão coordenados ao metal, o valor de  $\theta$  obtido através do modelo estérico será maior do que o valor real. Nesse caso, o método indireto, via infravermelho, pode ser mais adequado.

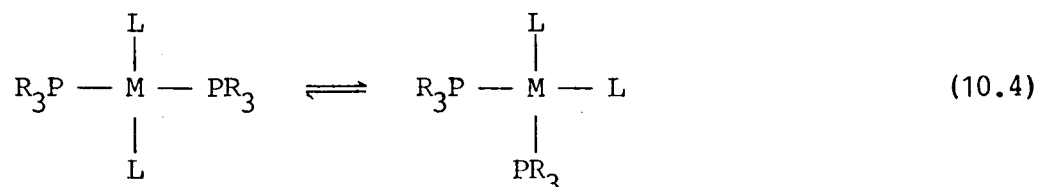
Para concluir, o aumento nas dimensões dos substituintes sobre o fósforo terá, como conseqüências: 1) aumento do ângulo de cone; 2) aumento no comprimento da ligação M-P e das ligações entre o metal e os outros ligantes; 3) redução do caráter s do par eletrônico sobre o fósforo e aumento da sua basicidade; 4) favorecimento de números de coordenação mais baixos e da coordenação de outros ligantes que estejam no sistema, competindo por sítios vagos; 5) favorecimento de reações de adição oxidativa intramoleculares; 6) favorecimento de isômeros menos tensionados; 7) aumento das velocidades de reações dissociativas e decréscimo das associativas. Quando L for muito grande, poderá afetar a coordenação de outros ligantes que, em outras circunstâncias, formam ligações fortes com o metal (CO ou O<sub>2</sub>, por exemplo)<sup>12</sup>.

Certamente, prever a estabilidade absoluta de uma espécie através dos ângulos de cone pode levar a erros. Mas, o uso adequado dos parâmetros estéricos e eletrônicos pode auxiliar na compreensão dos efeitos dos ligantes em reações catalisadas por metais de transição, e permitir novas combinações para se obter os efeitos desejados.

### c) "Influência Trans" e "Efeito Trans"

A "influência trans" foi termodinamicamente definida como a extensão com que um ligante, num complexo, enfraquece a ligação trans a ele, no estado fundamental. Já, o "efeito trans" é um fenômeno cinético: é o efeito de um ligante sobre a velocidade de intercâmbio do grupo trans a ele. Embora o enfraquecimento de uma ligação tenha importância para o "efeito trans", existem outros fatores envolvidos com o estado de transição, de modo que nem sempre a "influência" e o "efeito trans" são paralelos<sup>1</sup>.

Para complexos do tipo  $M(PR_3)_2L_2$ , pode-se estudar o equilíbrio entre os isômeros cis e trans através de métodos espectroscópicos ou pela medida do momento de dipolo da mistura. Por meio desses estudos, foi possível concluir que o isômero trans seria favorecido por um forte efeito de entropia, em consequência da liberação de moléculas do solvente na passagem cis  $\rightarrow$  trans. O isômero cis seria favorecido pela entalpia, devido à desestabilização da configuração trans promovida pelos ligantes  $PR_3$  (de alta "influência trans") quando se posicionam trans ou ao outro.



Como o "efeito trans" é um fenômeno cinético e, por isso, depende da energia de ativação, ele deve ser explicado considerando-se o estado fundamental e o estado excitado. Em geral, os

ligantes  $\pi$ -aceptores são bons trans-diretores, uma vez que diminuem a energia de ativação em reações de substituição associativas devido à formação de uma ligação  $\pi$  no estado de transição. Entretanto, essa explicação não pode ser aplicada ao "efeito trans" devido a ligantes incapazes de formar ligações  $\pi$  com o metal, como é o caso do hidreto e grupos alquila. Esses ligantes teriam um forte "efeito trans" devido ao enfraquecimento da ligação no estado fundamental (efeito estático), ou seja, um "efeito trans" devido, exclusivamente, à "influência trans". Para outros ligantes  $\pi$ -aceptores é difícil decidir qual dos dois efeitos desempenha o papel principal na labilização do ligante trans<sup>9</sup>.

Dada a natureza direcional da maioria dos orbitais usados pelos metais de transição na formação de ligações metal-ligante, e devido ao fato de que a interação orbital-orbital atinge um máximo quando o ângulo entre os orbitais é zero, os efeitos eletrônicos são máximos entre dois ligantes mutuamente trans. Assim, o efeito eletrônico máximo pode ser obtido colocando-se o ligante inerte numa posição trans ao ligante participativo. Então, a introdução de um ligante com alto "efeito trans" num sistema catalítico pode melhorar a atividade do sistema nos casos em que a dissociação do ligante ou do substrato for o passo determinante da velocidade da reação<sup>2</sup>.

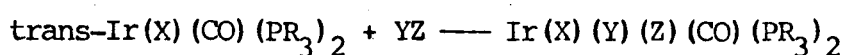
#### **d) Influência dos Ligantes sobre a Adição Oxidativa**

A adição oxidativa é típica de complexos  $d^8$ , quadrado-planares, e é favorecida por ligantes doadores. A Tab. 10.3,



apresenta alguns exemplos desse comportamento para complexos de irídio. Pode-se observar que a velocidade de adição oxidativa

Tab. 10.3 — Influência dos Ligantes em Adições Oxidativas:<sup>1</sup>



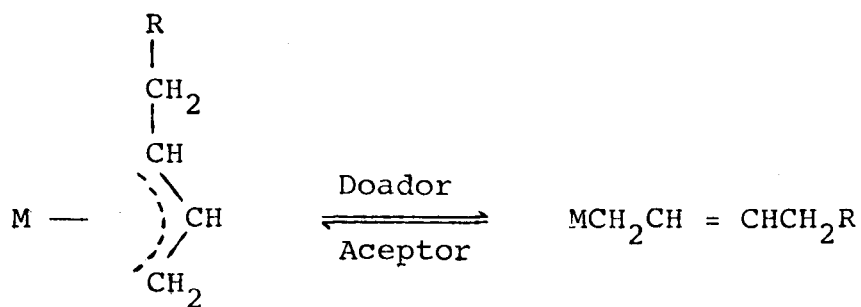
X	R	YZ	Velocidade relativa
Cl	p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl	CH <sub>3</sub> I	1,0
	p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>		4,0
	p-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCH <sub>3</sub>		95
Cl	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H <sub>2</sub>	1,0
Br			15
I			10 <sup>2</sup>

ao complexo de Vaska aumenta conforme aumentam as propriedades doadoras dos ligantes fosfina. A variação do haleto tem o mesmo efeito: o ânion que reduz a densidade eletrônica sobre o metal com menor eficiência (I<sup>-</sup>) permite a maior velocidade de reação. Esse comportamento pode ser explicado considerando-se que dois elétrons, originalmente localizados sobre o metal, devem se localizar em orbitais moleculares que representam ligações covalentes mais ou menos polarizadas (M<sup>δ+</sup> - H<sup>δ-</sup>). Daí, é necessário um fluxo de elétrons do metal para a molécula neutra, YZ; isso é favorecido pela alta densidade eletrônica sobre o centro metálico<sup>1</sup>.

#### e) Equilíbrio σ-π de Ligantes Alílicos

A inserção 1,4 de uma diolefina conjugada numa liga-

ção M-R leva à formação de um ligante alílico, que tende a se estabilizar na forma  $\eta^3$ . Sob a influência de ligantes básicos (por exemplo, fosfinas), esta configuração pode se alterar com a formação de uma ligação  $\sigma$  localizada entre o metal e o carbono; um complexo  $\pi$  é favorecido pela presença de ligantes acceptores ou fracamente doadores<sup>1</sup>.



(10.5)