

# Reatividade de Complexos à Base de Ródio e Rutênio com Ligantes Ciclopentadienila Funcionalizados com Alcoxissilanos em Relação à Sílica: Estudo em Reações de Hidrogenação Catalítica

Maria Francisca da R. Cirne (IC), Silvana Inês Wolke (PQ) Ricardo Gomes da Rosa (PQ)  
francirne@hotmail.com

Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves 9500 –  
Porto Alegre - RS - CEP: 91505-970

## Objetivo:

Estudar a imobilização dos complexos  $[\text{Rh}(\text{Cp}')(\text{MeCN})_3(\text{PF}_6)_2]$  e  $[\text{RhCp}'\text{Cl}_2]_2$  em sílica e suas respectivas atividades catalíticas em reações de hidrogenação do 1-hexeno.

$\text{Cp}' = \text{Tetrametilpropiltrióxissilano ciclopentadienila}$

## Introdução:

A química dos complexos organometálicos encontra uma de suas principais aplicações em catálise. Catalisadores homogêneos apresentam altas taxas de conversão e seletividade, no entanto seu uso fica restringido devido à dificuldade de separá-los dos produtos e recuperá-los ao fim do processo. A síntese de catalisadores heterogeneizados alia a alta atividade e seletividade de complexos solúveis com a facilidade de separação de catalisadores sólidos.

## Procedimento experimental:

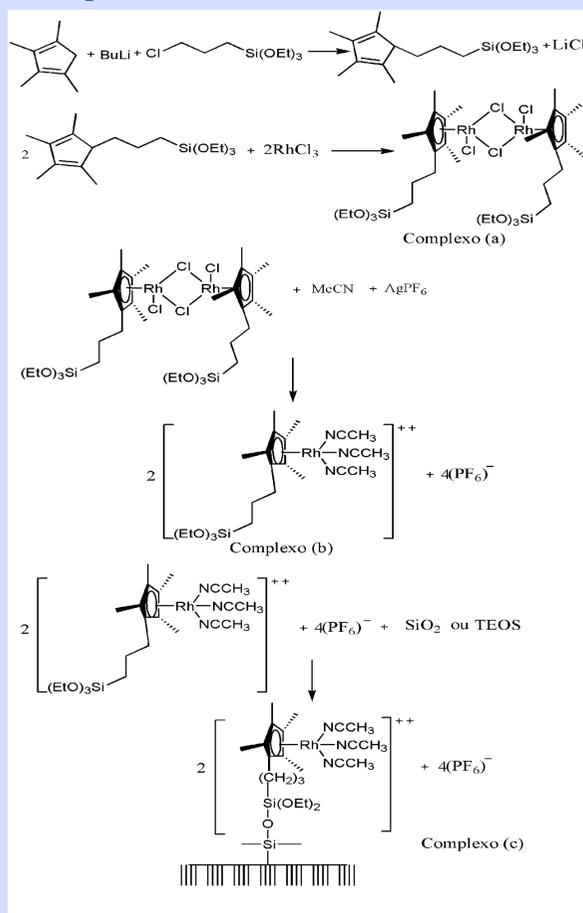


Figura 1: Síntese do  $[\text{Rh}(\text{Cp}')(\text{MeCN})_3(\text{PF}_6)_2]$ .

O complexo (a) foi sintetizado a partir do ligante Cp' funcionalizado (3,0mmol) que foi refluxado por 5h com  $\text{RhCl}_3 \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$  (1mmol) em MeCN. Após tratamento o complexo (a) foi agitado por 1h com  $\text{Ag}(\text{PF}_6)$  (1,2mmol), em MeCN, dando origem ao complexo (b). A síntese do complexo (c) está em andamento.

Testes catalíticos foram realizados utilizando os complexos (a) e (b) na reação de hidrogenação do 1-hexeno em reator de aço com pressões entre 10 e 20 bar.

## Resultados e Discussões:

### Espectroscopia no Infravermelho:

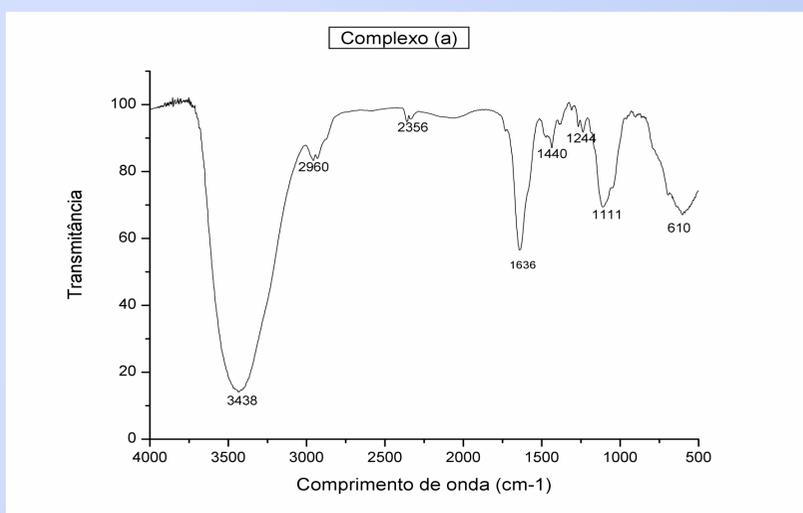


Figura 2: Análise por IV do complexo (a) em pastilha de KBr.

Atribuição: 3438 e 1636  $\text{cm}^{-1}$   $\nu\text{H-O}$ , 2960  $\text{cm}^{-1}$   $\nu\text{C-H}$ , 1440  $\text{cm}^{-1}$   $\delta\text{C-H}$  e 1111  $\text{cm}^{-1}$   $\nu\text{Si-O}$ .

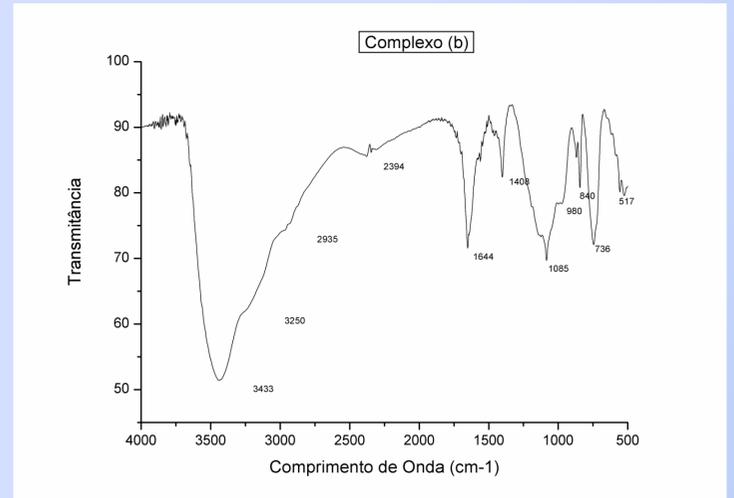


Figura 3: Análise por IV do complexo (b) em pastilha de KBr

Atribuição: 3433 e 1644  $\text{cm}^{-1}$   $\nu\text{H-O}$ , 3250 e 2935  $\text{cm}^{-1}$   $\nu\text{C-H}$ , 1408  $\text{cm}^{-1}$   $\nu\text{Si-CH}_2$ , 1085  $\text{cm}^{-1}$   $\delta\text{C-H}$

### Testes Catalíticos:

Os resultados dos testes catalíticos realizados com os complexos (a) e (b) são representados nas Tabelas 1 e 2.

Tabela 1: Reação de hidrogenação de 1-hexeno com o complexo (a).

	Pressão (bar)	Conversão (%)	Seletividade (%)		
			Hexano	E-2-Hexeno	Z-2-Hexeno
1ª Reciclagem	10	28	100	0	0
2ª Reciclagem	10	21	78	12	9
3ª Reciclagem	10	27	72	17	11
4ª Reciclagem	10	39	78	13	9

Tabela 2: Reação de hidrogenação do 1-hexeno com o complexo (b).

Reação	Pressão (bar)	Conversão (%)	Seletividade (%)		
			Hexano	E-2-Hexeno	Z-2-Hexeno
Reação	10	14,1	67,7	18,9	13,4
1ª Reciclagem	20	75	11	67	22
2ª Reciclagem	20	47,5	28	53,3	18,7

Observa-se que o complexo (a) apresentou atividade catalítica que, embora não muito alta, não é observada no seu análogo homogêneo.

A utilização de 10 bar de pressão de hidrogênio para o complexo (b) produziu uma baixa conversão. Então, aumentou-se a pressão para 20 bar. Nesse caso, foi mais ativo para a reação de isomerização.

### Conclusões:

Foi possível sintetizar complexos de ródio com ligantes Cp alcoxissilanos como mostrado pelos espectros de IV e RMN (não mostrado).

Com relação aos testes catalíticos o complexo (a) apresenta uma maior atividade para a hidrogenação do 1-hexeno do que o complexo (b). Para esse último complexo, verificou-se que a reação de isomerização é a mais importante.

### Referências:

A. Tavares, Dissertação de Mestrado, RPGQ – UFRGS, 2006.

### Agradecimentos:

