

HIDROGENAÇÃO DE OLEFINAS POR COMPLEXOS DE RÓDIO COM LIGANTE CICLOPENTADIENILA-ALCOXISSILANO

Fernanda R.S. Pederzoli (PG), Silvana I. Wolke (PQ), Ricardo G. da Rosa (PQ)*.

*ricardo.gomes@ufrgs.br

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

Palavras Chave: alcoxissilano, ródio, heterogeneização

Introdução

A funcionalização de organometálicos com alcoxissilanos possibilita a heterogeneização de complexos *via* imobilização em suportes como sílica, alumina e resinas^[1]. Assim, são aliadas as vantagens dos processos homogêneos com a dos heterogêneos. O objetivo deste trabalho é avaliar a atividade catalítica de um precursor de ródio funcionalizado com alcoxissilanos em reações de hidrogenação de olefinas para posterior heterogeneização.

Resultados e Discussão

O 1,2,3,4-tetrametil-ciclopentadieno, Cp(Me)₄, foi funcionalizado com 3-iodopropiltreioxissilano^[1] e adicionado a uma solução de RhCl₃.xH₂O em metanol, sob refluxo, dando origem a $[\eta^5\{Cp(Me)_4((n-Pr)Si(OEt)_3)\}Rh-\mu-Cl]_2Cl_2$ ^[2]. Esse precursor foi testado na hidrogenação de 1-hexeno e 1,7-octadieno.

Na Tabela 1, exp 1, houve 100% de conversão com seletividade de 89% em relação ao hexano em aproximadamente 24h. A partir da adição de KPF₆, o sistema tornou-se nitidamente mais ativo, atingindo o seu máximo a partir da 2^a recarga (exp 3). O sistema manteve-se ativo por 9 recargas inclusive quando utilizou-se o 1,7-octadieno. A razão para o aumento da atividade com a adição do KPF₆ seria a formação de espécies catiônica de ródio comprovadamente reconhecidas como excelentes catalisadores de olefinas e dienos^[2]. Também pode-se observar, a partir da tabela 1, que o sistema apresenta baixa seletividade em relação aos produtos de isomerização.

Além disso, o sistema mostra-se ser bastante robusto, pois apresentou um número de rotação total de 2860 ciclos, fazendo desse sistema um potencial candidato para heterogeneização.

Tabela 1. Hidrogenação de olefinas com precursor de ródio funcionalizado.

Exp.	Alcanos (%)	Alcenos (%)	T (min)
1-Hexeno			
1	89	11	1420
2 ^a	100	0	940
3	93	7	53
4	95	5	47
5	93	7	68
6	96	4	47
1,7-Octadieno			
7 ^b	96	4	40
8	98	2	40
9	96	4	30
10	98	2	30

Condições reacionais: [Rh³⁺]=6,41x10⁻²mmol, 20mmol de duplas, [(duplas)/(Rh)] = 270, temperatura ambiente, 40bar de H₂.

(^a) adição de 0,0296g (0,161mmol) de KPF₆, (^b) conversão de 96%.

Conclusões

A funcionalização do ligante ciclopentadienila tetrametilado com alcoxissilanos não compromete a atividade catalítica dos complexos de ródio, sendo obtidos bons resultados em hidrogenação de olefinas e dienos. Isso mostra que o complexo é um candidato potencial para a heterogeneização.

Agradecimentos

F.R.S.P agrade a CAPES/REUNI a bolsa concedida.

¹ Booth, C., Ofunne, G.C., Stacey, C., Tait, P. J.T., Journal of Organometallic Chemistry, 315, 1986, 143-154.

² A. Tavares, Dissertação de Mestrado, RPGQ – UFRGS, 2006.