

## Estudo teórico de complexos organoheterobimetálicos de Ru(II) – Sn(II) com aplicações catalíticas.

Raimundo Clecio Dantas Muniz Filho<sup>1\*</sup> (PG), Márcia Patrícia Reis Melo<sup>1</sup> (PG) Edmilson Miranda de Moura<sup>1</sup> (PQ), Willian Ricardo Rocha<sup>2</sup> (PQ) Alexandre Araújo de Souza<sup>1</sup> (PQ).

cleciofilho@hotmail.com

<sup>1</sup> Universidade Federal do Piauí – UFPI. <sup>2</sup> Universidade Federal de Minas Gerais – UFMG.

Palavras Chave: desidrogenação, catálise, estanho, rutênio, DFT, Química Computacional.

### Introdução

O ácido acético é um importante produto químico com vasta aplicabilidade. Atualmente, o principal processo para a sua produção (processo Monsanto), consiste na carbonilação do metanol usando complexos de ródio como catalisadores.

Uma alternativa promissora para a síntese deste ácido foi inicialmente proposta por Shinoda e colaboradores, que consiste na utilização de complexos organoheterobimetálicos de Ru(II)–Sn(II) como catalisadores. Esta rota apresenta algumas importantes vantagens sobre o processo Monsanto, como a utilização de metais mais baratos que o ródio.

Um provável mecanismo para esta síntese sugere a participação do complexo em duas diferentes etapas. A primeira consiste na desidrogenação do metanol a formaldeído, e a segunda, baseia-se em uma seqüência de processos que vão desde a formação do complexo formiato de metila, pela dimerização do formaldeído, à eliminação reductiva do ácido acético.

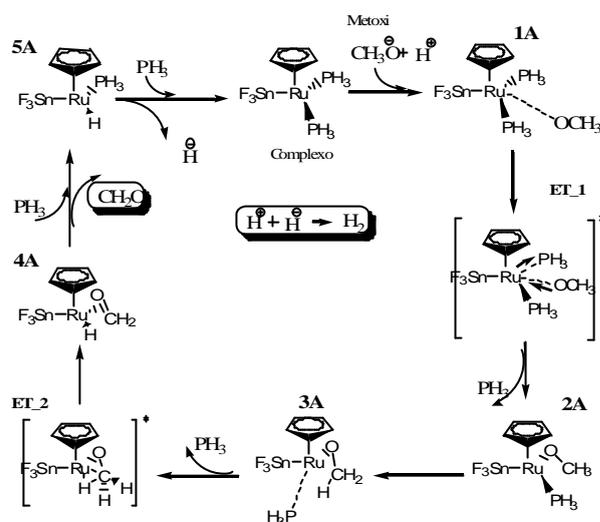
A desidrogenação do metanol é a etapa crucial e, é assumida para ser a etapa determinante do mecanismo.

Neste trabalho, foi realizado um estudo teórico da desidrogenação do metanol promovida pelo composto  $[Ru(\eta^5-C_5H_5)(PH_3)_2SnF_3]$ . Cálculos DFT/B3LYP, usando o pseudo-potencial LANL2DZ para os átomos Ru e Sn e o conjunto de base 6-31G(d) para os demais átomos foram efetuados no intuito de se estudar o mecanismo e a energética envolvida neste processo.

### Resultados e Discussão

Baseado em evidências experimentais<sup>1</sup> um possível mecanismo envolvendo a desidrogenação catalítica do metanol, promovida por um catalisador de Ru(II) – Sn(II) foi proposto por nós, e é mostrado em detalhes na **Figura 1**.

O intermediário **1A** é estabilizado por 52,26 kcal/mol tomando como referência os reagentes iniciais a uma separação infinita. Tal fato indica que a aproximação do metoxi ao complexo é um processo energeticamente favorável.



**Figura 1.** Possível mecanismo para a reação de desidrogenação do metanol por catalisadores Ru-Sn.

A energia de ativação para a coordenação do metoxi passando através de **ET\_1**, é 22,90 kcal/mol. Este processo de coordenação é endotérmico e a variação de entalpia é 2,36 kcal/mol. A pequena energia livre de Gibbs (-0,04 kcal/mol) indica a espontaneidade deste processo. A energia total envolvida na etapa de β-eliminação do hidrogênio (**2A** ? **ET\_2**), tem uma considerável barreira energética de 28,42 kcal/mol, o que a caracteriza como etapa determinante da velocidade deste mecanismo.

### Conclusões

Energeticamente, a coordenação do metoxi ao complexo é um processo favorável. A β-eliminação do hidrogênio é um processo exotérmico. A reação global de desidrogenação do metanol é um processo exotérmico, espontâneo e favorável.

### Agradecimentos

À CAPES E CNPq pelo apoio financeiro.

<sup>1</sup> Einaga, H.; Yamakawa, T.; Shinoda, S. *J. Mol. Catal. A*, **1995**, 97, 35.