

Hidrogenação de Nitrilas e Dienos por um Sistema Catalítico sem Fosfinas em Meio Homogêneo e Reciclável

Aline Tavares (PG)¹, Silvana I. Wolke (PQ)², Ricardo Gomes da Rosa (PQ)^{1*}
e-mail: rgomes@iq.ufrgs.br

1. Laboratório de Catálise por Metais de Transição, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, Av. Bento Gonçalves 9500, Porto Alegre, RS . 2. Departamento de Química, Fundação Universidade Federal do Rio Grande, FURG, Av. Itália, km 8, Rio Grande, RS.

Palavras Chave: Hidrogenação, dienos, nitrilas, ródio

Introdução

Um dos grandes desafios da catálise por complexos organometálicos é o desenvolvimento de sistemas eficientes que permitam a separação de produtos, recuperação e reciclagem do catalisador. Entre as metodologias já conhecidas, a utilização de um sistema ternário¹ formado por dois solventes orgânicos com diferentes polaridades e poli(óxido de etileno), PEO 3350 tem se mostrado efetiva para esse fim.² Assim, nesse trabalho apresentamos os resultados obtidos em hidrogenação de dienos e de nitrilas aromáticas usando o sistema PEO 3350/MeOH e precursores catalíticos a base de ródio sem ligantes fosforados.

Resultados e Discussão

Na hidrogenação de nitrilas usou-se como precursor catalítico o complexo $[Rh(Cp^*)(MeCN)_3][PF_6]_2$ e como substratos: benzonitrila (BZN), otoluilnitrila (OTN) e p-toluilnitrila (PTN). Na hidrogenação de dienos o precursor foi o complexo $[(\eta^5-Cp^*)_2Rh_2(\mu^2-Cl)_3]PF_6$ e os dienos foram 1,7-octadieno (1,7 OD), 1,9-decadieno (1,9 DD) e 1,7 ciclo-octadieno (1,5-COD). Extraíram-se os produtos com n-heptano e analisaram-se por CG.. Os resultados são apresentados nas Tabela 1 e 2.

Tabela 1. Hidrogenação de nitrilas, $[nitrila]/[Rh] = 500$, 100°C.

Reci-clagem	Nitrila	t (h)	Conv. %	Seletividade %		
				A	B	C
Reação ^a	BZN	24	10	-	60	40
1 ^a		24	6	-	89	11
2 ^b		24	30	3	59	38
3		24	61	6	45	50
4		24	66	4	44	52
5		24	61	3	52	45
6		24	63	3	53	44
Reação	OTN	24	98	20	78	2
1		24	73	9	62	29
2		24	73	15	47	38
3		06	58	18	41	41
Reação	PTN	24	100	11	84	5
1		24	100	8	70	27
2		06	99	6	65	29
3		06	97	4	61	35
4		06	96	2	63	35

31^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

40 bar H₂, ^a50°C, ^b90°C

Os produtos A, B e C da tabela 1 referem-se às aminas primárias, secundárias e bases de Schiff correspondentes das nitrilas de partida.

Tabela 2. Hidrogenação de dienos com a mesma fase catalítica.

Reci-clagem	Dieno	t (h)	Conv. %	Alcano %	Olefinas % ^c
-	1,7-OD	24	100	93	7
1	^a	24	100	93	7
2		24	100	86	14
3		24	100	78	22
4		24	93	52	48
5		24	100	86	14
6		24	100	99	1
7		4	100	93	7
8		4	100	93	7
9		0.5	100	85	15
10	1,9-	1	100	97	3
11	DD ^b	1	100	96	4
12		1	100	98	2
13		0.17	100	95	5
14	1,5-	2	100	95	5
15	COD ^b	0.3	75	64	36
16		0.3 ^d	70	58	42
17		0.3 ^e	57	48	52
18		4 ^f	35	46	54

$[Rh^{3+}] = 2.8 \times 10^{-2}$ mmol, 10.9 mmol de ligações duplas; 40 bar H₂, ^a50°C; ^b25°C; ^cmistura de isômeros; ^d30 bar, ^e20 bar, ^f10 bar

Conclusões

O sistema PEO 3350/MeOH usando precursores catalíticos sem ligantes fosforados mostrou-se eficiente para a hidrogenação de nitrilas e dienos podendo ser reciclado várias vezes.

Agradecimentos

À FAPERGS pelo apoio financeiro (02/0351-8 e 04/1085-4).

¹ M. Spitzer, L.H.M. da Silva, W. Loh, *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, *11* 375.; M. Spitzer, E. Sabadini, W. Loh, *J. Braz. Chem. Soc.* **2002**, *13*, 7..

² R.G. Da Rosa, L. Martinelli, L.H.M. Da Silva, W. Loh, *Chem. Commun.* **2000** 33; K. Dallmann, R. Buffon, W. Loh, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2002**, 178, 43; S.M. Nobre, S.I. Wolke, R.G. Da Rosa, A.L. Monteiro, *Tetrahedron Lett.* **2004**, 45 6527.