

Síntese e caracterização de novos catalisadores para reações de hidrogenação de substratos orgânicos insaturados

Claudia Rodrigues (PG)¹ e Alzir Azevedo Batista* (PQ)¹. *daab@power.ufscar.br

¹ Departamento de Química – Universidade Federal de São Carlos

Palavras Chave: Rutênio, Catálise Homogênea, Hidrogenação

Introdução

Tem ocorrido um grande aumento no interesse na química de compostos de coordenação e organometálicos, principalmente devido ao uso dos mesmos em catálise homogênea. Reação de transferência de hidrogênio é atualmente uma das formas mais estudadas de saturação de duplas ligações. Este tipo de reação tem sido empregado principalmente na redução de cetonas e iminas⁽¹⁾, sendo obtidos resultados promissores tanto em atividade quanto em estereoespecificidade, em termos de síntese orgânica. O objetivo deste trabalho é a obtenção de novos catalisadores para serem usados na hidrogenação do cicloexeno e elucidação do mecanismo envolvido no processo.

Resultados e Discussão

Complexos do tipo $[\text{RuCl}_2(\text{N})_2(\text{PPh}_3)_2]$ (N= piridina (py), 4-metilpiridina (4-pic), 4-*tert*-butilpiridina (4^t-bupy) e 4-fenilpiridina (4-Phpy) foram sintetizados a partir do precursor $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ ⁽²⁾. As caracterizações dos complexos foram realizadas por meio de análise elementar, condutividade, RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$, IV e voltametria cíclica e de pulso diferencial.

Tabela 1. Dados de análise elementar, condutividade, RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ e potenciais de meia onda dos complexos de Ru(II).

Complexos	C%*	H%	N%	Cond. $\mu\text{S}/\text{cm}^{-1}$ **	$^{31}\text{P}\{\text{H}\}$	E ½ (V)
$[\text{RuCl}_2(\text{py})_2(\text{PPh}_3)_2]$	60,09 (60,07)	4,59 (4,51)	3,48 (2,98)	0,68	42,6	0,40
$[\text{RuCl}_2(4\text{-pic})_2(\text{PPh}_3)_2]$	58,82 (58,85)	4,78 (4,69)	3,16 (2,77)	0,59	36,1	0,46
$[\text{RuCl}_2(4^t\text{-Bu-py})_2(\text{PPh}_3)_2]$	65,60 (64,85)	5,90 (5,69)	3,42 (2,78)	0,21	29,5	0,31
$[\text{RuCl}_2(4\text{-Phpy})_2(\text{PPh}_3)_2]$	66,04 (66,95)	4,29 (4,71)	3,10 (2,67)	0,43	37,7	0,34

*Valores calculados entre parênteses; ** não-eletrólito – solvente Diclorometano – eletrólito 1:1 (12-77)

Dados de $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ mostram que as trifenilfosfinas encontram-se em posição *trans*. Duas bandas de Ru-Cl foram encontradas para todos os compostos, nos seus espectros de absorção na região do infravermelho, indicando que os átomos de cloro encontram-se em posição *cis*, um em relação ao outro (Figura 1).

32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

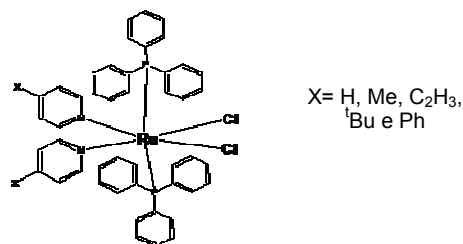


Figura 1. Estrutura dos complexos de fórmula geral $[\text{RuCl}_2(\text{N})_2(\text{PPh}_3)_2]$

Os ensaios catalíticos de hidrogenação do cicloexeno a cicloexano foram realizados em um reator de aço inox à temperatura de 80° C e 51 psi de pressão de H₂. Foi utilizado 0,698 mL (6,9x10⁻³ mmol) para o cicloexeno, 0,012g (0,013 mmol) para o catalisador $[\text{RuCl}_2(4^t\text{-bupy})_2(\text{PPh}_3)_2]$ e 0,015 mL de hexadecano como padrão interno, em 20 mL de CH₂Cl₂ deaerado. A curva de calibração foi determinada em concentrações de 5x10⁻⁵, 1x10⁻⁴, 5x10⁻⁴, 1x10⁻³ e 5x10⁻³, para o cicloexeno e cicloexano. As reações catalíticas foram analisadas em um cromatógrafo a gás (CG-FID) em intervalos de 24, 48, 72 e 96 horas, onde se observou conversão total de cicloexeno em cicloexano, após este tempo. Condutividade e RMN $^{31}\text{P}\{\text{H}\}$ foram realizadas com amostras das catálises para se determinar possíveis mudanças na estrutura dos catalisadores, porém, nenhuma alteração foi observada, o que sugere um mecanismo catalítico via dissociação de um cloreto, ou de uma molécula do N-Heterocíclico.

Conclusões

Complexos $[\text{RuCl}_2(\text{N})_2(\text{PPh}_3)_2]$ foram sintetizados e caracterizados. Os dados obtidos permitem concluir que as estruturas dos mesmos apresentam os cloretos em posição *cis* e as fosfinas, em *trans*. Os compostos atuaram como bons catalisadores uma vez que ao final de 96 horas o cicloexeno foi totalmente convertido a cicloexano. Experimentos encontram-se em andamento, com o objetivo de se determinar o mecanismo do processo catalítico.

Agradecimentos

Fapesp, CNPq e CAPES.

¹ Noyori, R.; Ohkuma, T. Angew. Chem. Int. Ed., 40, 40-73, 2001.

² Stephenson, T.A.; Wilkinson, G.; J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 945-982, 1966.