

Hidrogenação Catalítica de Olefinas por Complexos de Ródio com Ligantes Cp-alcoxissilanos Ancorados à Sílica.

Maria F. R. Cirne* (IC), Ricardo G. da Rosa (PQ), Silvana I. Wolke (PQ).
francirne@hotmail.com

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

Palavras Chave: Hidrogenação, ródio, sílica.

Introdução

Uma das principais aplicações dos complexos organometálicos é a catálise.

Catalisadores homogêneos apresentam altas taxas de conversão e seletividade, no entanto seu uso se restringe devido à dificuldade de separá-los no fim do processo. Por outro lado, catalisadores homogêneos heterogeneizados são uma solução para esse problema, tendo em vista que agregam a boa conversão e seletividade dos homogêneos com a facilidade de separação dos heterogêneos.

Para tanto, nosso objetivo é estudar a atividade catalítica do complexo $[\text{Rh}(\text{Cp}^*)(\text{MeCN})_3]^{++}$ imobilizado em sílica em reações de hidrogenação de olefinas.

Cp': tetrametilpropiltrióxissilano ciclopentadienila

Resultados e Discussão

A estratégia utilizada foi a síntese dos complexos com os ligantes ciclopentadienila funcionalizados com alcoxissilanos para posterior ancoramento à superfície da sílica. A síntese do ciclopentadienila funcionalizado com alcoxissilano foi realizada utilizando BuLi como agente desprotonante.

O complexo estudado até o momento foi o $[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2]_2$, um intermediário para a síntese do complexo catiônico final. Observou-se que os ligantes alcoxissilanos polimerizaram formando um complexo insolúvel. Embora o complexo $[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2]_2$ ¹, não apresente atividade catalítica em fase homogênea, decidiu-se estudar a atividade do análogo com ligante alcoxissilano para verificar sua potencialidade em reação de hidrogenação.

Na figura 1 mostra-se os perfis de queda de pressão de H₂ durante as reciclagens do catalisador. Esses perfis mostraram que, após cinco horas, não se observa mais consumo de H₂. No entanto, após análise cromatográfica verificou-se que a conversão não foi completa de acordo com os dados apresentados na Tabela 1. No entanto observa-se que não houve perda de atividade durante as reciclagens.

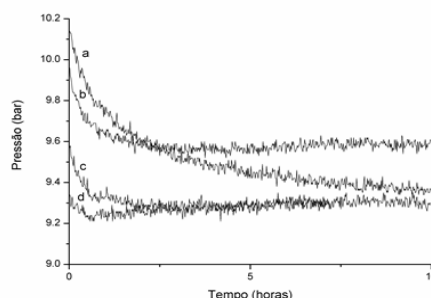


Figura 1. Perfil de queda de pressão de H₂. a: 1ª reciclagem; b: 2ª reciclagem; c: 3ª reciclagem; d: 4ª reciclagem.

Tabela 1: Hidrogenação do 1 - hexeno, T = 21°C, P_{H₂} = 10 bar, com $[\text{RhCp}^*\text{Cl}_2]_2$.

Reação	Conversão (%)	Seletividade(%)		
		Hexano	E - 2-hexeno	Z - 2-hexeno
Reação	9	60	0	40
1ª. Reciclagem	28	100	0	0
2ª. Reciclagem	21	78	12	9
3a. Reciclagem	27	72	17	11
4a. Reciclagem	39	78	13	9

Em relação à seletividade, além dos produtos de hidrogenação também foram observados os produtos de isomerização Z e E - 2 - hexeno. Esses resultados mostram a potencialidade de empregar complexos de ródio heterogeneizados, tendo em vista que o análogo homogêneo é inativo.

Conclusões

É preferível a utilização de BuLi como agente desprotonante do ligante ciclopentadienila. Além disso, nos testes catalíticos observou-se que embora a conversão não seja muito alta, não há perda de atividade catalítica durante as reciclagens.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Pró – Reitoria de Pesquisa – UFRGS - Brasil

¹ A. Tavares, Dissertação de Mestrado, RPGQ – UFRGS, 2006