



Hidrogenação de Dióxido de Carbono Catalisada por Complexos Metálicos Ionofílicos em Líquidos Iônicos

Lucas Macedo Vergani, Jackson Damiani Scholten

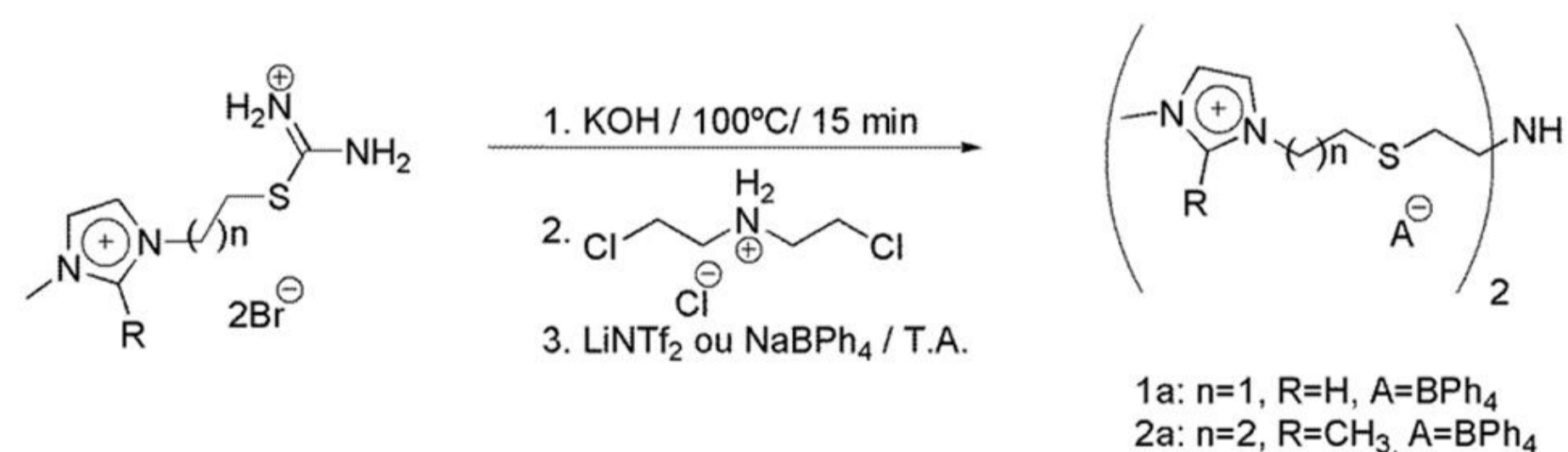
Instituto de Química, UFRGS, Av. Bento Gonçalves 9500, Porto Alegre, RS, Brasil

INTRODUÇÃO

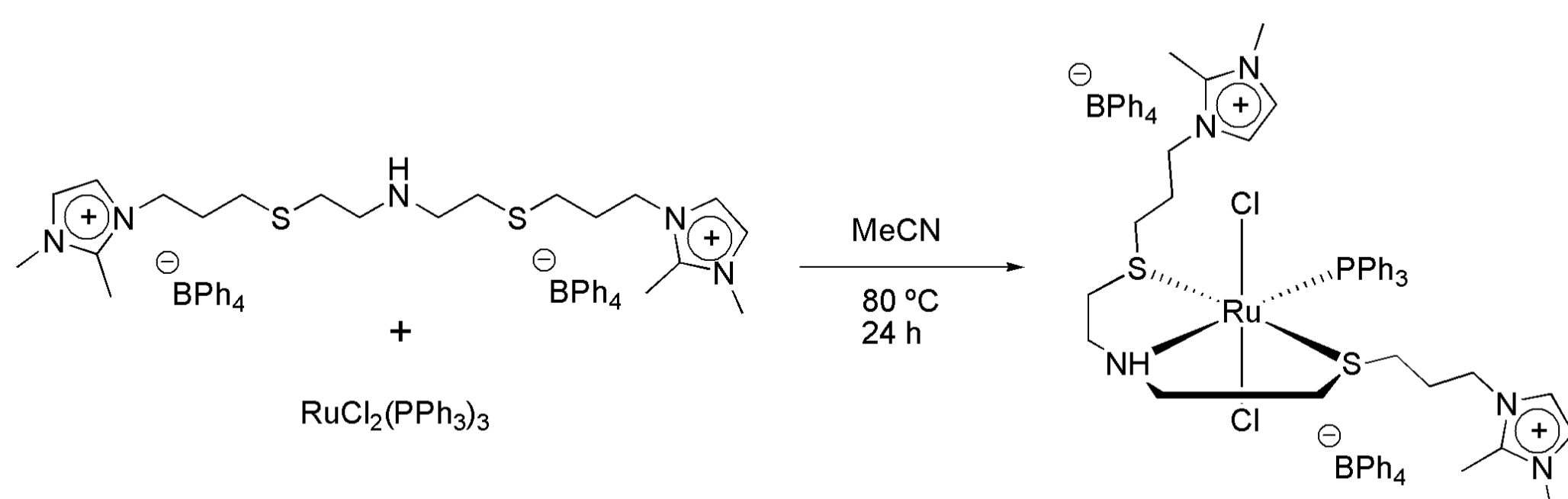
O dióxido de carbono é normalmente visto como um rejeito em grande parte dos processos industriais. Dessa forma, a sua utilização como matéria-prima para produção de outros compostos de maior valor agregado, além de importante para o meio ambiente, é comercialmente interessante por ser uma fonte não tóxica, de baixo custo e abundante.¹ A hidrogenação de CO₂ para obtenção de ácido fórmico e seus derivados, utilizando metais de transição como catalisadores, vem sendo bastante estudada nas últimas décadas.² A utilização de ligantes sulfurados, do tipo SNS, foi proposta como uma alternativa ao uso de fosfinas para a síntese de complexos metálicos.³ Com relação à hidrogenação de CO₂, são raros os exemplos na literatura de complexos de rutênio com ligantes sulfurados sendo utilizados como catalisadores na obtenção de ácido fórmico e seus derivados. Neste trabalho foram desenvolvidos novos sais de tialquilimidazólio para serem empregados como ligantes ionofílicos na síntese de complexos de rutênio. Um dos complexos metálicos já obtido e caracterizado foi aplicado como pré-catalisador nas reações de hidrogenação de CO₂ utilizando líquidos iônicos como meio reacional.

METODOLOGIA

Os sais de tialquilimidazólios foram sintetizados a partir da reação de sais de isotiourônio com cloridrato de 2,2-diclorodietilamina (Esquema 1).⁴ O sal obtido contendo ânion BPh₄⁻ foi utilizado para a preparação de um complexo ionofílico de rutênio pela reação entre o complexo [RuCl₂(PPh₃)₃] e o ligante SNS em acetonitrila sob atmosfera inerte a 80 °C durante 24 h (Esquema 2). Nas reações de hidrogenação, uma solução da base DBU (0,240 g; 1,57 mmol) e do complexo de Ru (0,015 g; 10 μmol) em 5 mL do solvente é adicionada ao reator Parr. O sistema é purgado com CO₂ (três vezes) e então é adicionada ao reator a quantidade desejada de CO₂ e de H₂. O reator é levado até a temperatura desejada e a reação é iniciada. Após o tempo desejado, o reator é resfriado até temperatura ambiente e então a conversão em formiato de DBU é obtida através de análise de RMN ¹H, utilizando DMF como padrão interno.



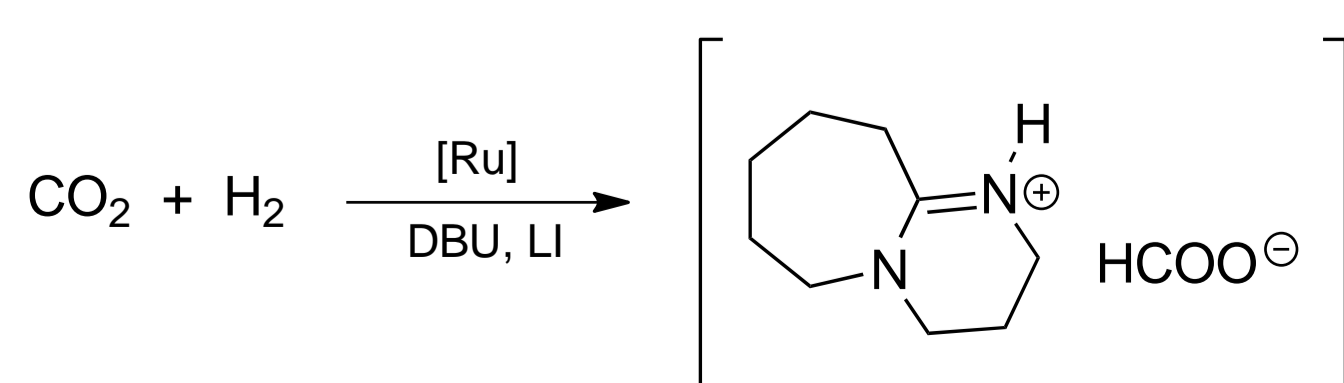
Esquema 1. Síntese dos sais de tialquilimidazólio.



Esquema 2. Síntese do complexo de Ru contendo o ligante ionofílico SNS.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As reações de hidrogenação de CO₂ catalisadas pelo complexo ionofílico de Ru em líquidos iônicos foram feitas conforme o Esquema 3.



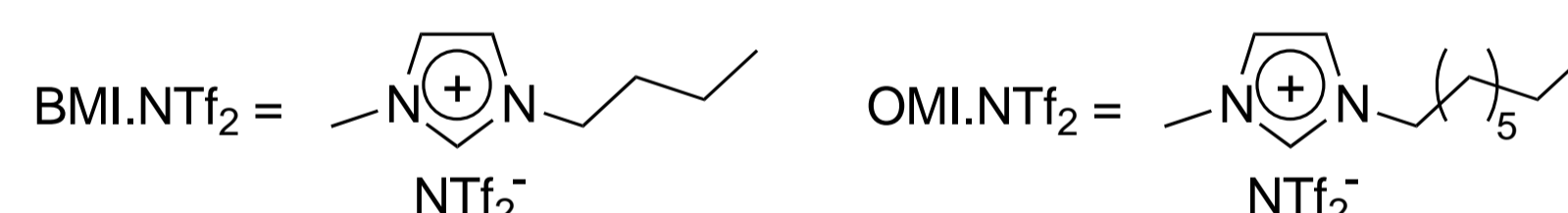
Esquema 3. Reações de hidrogenação de CO₂ em líquidos iônicos.

A utilização de líquidos iônicos como solvente/meio reacional favorece a dissolução dos gases, a dissolução do complexo que é bastante polar e a fixação do catalisador ionofílico na fase do líquido iônico. Foram testados dois líquidos iônicos, BMI.NTf₂ (BMI = 1-*n*-butil-3-metilimidazólio) e OMI.NTf₂ (OMI = 1-metil-3-octilimidazólio), sendo o último o mais eficiente nas reações de hidrogenação de CO₂ (Tabela 1). Este resultado deve estar relacionado à maior absorção de CO₂ e H₂ no líquido iônico contendo uma maior cadeia alquílica apolar (oito carbonos). Quando a reação de hidrogenação de CO₂ é realizada em líquido iônico como solvente, existe também a formação de espécies formiato de imidazólio, o que implica na obtenção de uma relação molar formiato:base maior do que a de 1:1.

Tabela 1. Reações de hidrogenação de CO₂ em líquidos iônicos catalisadas pelo complexo de Ru

Entrada	Líquido Iônico	Tempo (h)	Formiato (mmol)	Razão formiato:base
1	BMI.NTf ₂	5	2,06	1,3
2	OMI.NTf ₂	2	2,87	1,8
3	BMI.NTf ₂	2	1,89	1,2
4	BMI.NTf ₂	5	2,47	1,6
5	OMI.NTf ₂	5	3,22	2,0

Base = 1,6 mmol; cat. = 10 μmol; T = 80 °C; razão H₂:CO₂ = 1:1; P_{total} = 40 bar; razão DBU/cat. = 150; 5 mL de LI.



CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho mostram que o complexo de Ru contendo ligante ionofílico apresentou uma atividade catalítica satisfatória nas reações de hidrogenação de CO₂ em líquidos iônicos. Ao empregar o sistema desenvolvido, é possível obter uma razão molar entre formiato:base de 2:1 em condições relativamente amenas de reação (80 °C, 40 bar e 5 h). Portanto, as reações de hidrogenação de CO₂ em líquidos iônicos catalisadas pelo complexo de Ru contendo o ligante SNS indicam uma combinação efetiva de um meio com alta afinidade por CO₂ e um catalisador ativo para a obtenção de formiato sob condições amenas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Artz, J.; Müller, T.; Thenert, K.; Kleinekorte, J.; Meys, R.; Sternberg, A.; Bardow, A.; Leitner, W. *Chem. Rev.*, **2018**, *118*, 434-504.
- Leitner, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2207-2221.
- McGuinness, D. S.; Wasserscheid, P.; Morgan, D. H.; Dixon, J. T. *Organometallics* **2005**, *24*, 552-556.
- Matiello, G. I.; Pazini, A.; da Silva, K. I. M.; da Costa, R. G. M.; Ebeling, G.; Dupont, J.; Limberger, J.; Scholten, J. D. *Tetrahedron Lett.* **2019**, *60*, 780-784.

AGRADECIMENTOS