

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**ESTUDO DA FORMAÇÃO DE LIGAÇÕES C-C E C-O, PROMOVIDAS POR  
COMPLEXOS DE PALÁDIO**

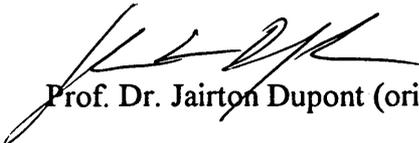
**MARIÂNGELA DE CAMARGO**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química  
para a obtenção do título de mestre em química

Porto Alegre

1993

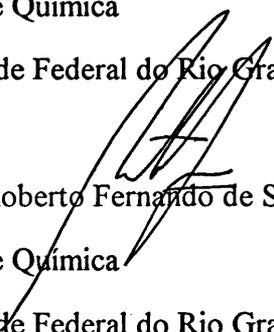
O trabalho descrito nesta dissertação foi realizado entre março/ 90 a julho/ 93, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob a orientação do Prof. Dr. Jairton Dupont e co-orientação do Prof. Dr. Roberto F. de Souza, inteiramente pela autora, salvo eventuais agradecimentos que aparecerão no texto e julgado adequado à obtenção do título de Mestre em Química pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:



Prof. Dr. Jairton Dupont (orientador)

Instituto de Química

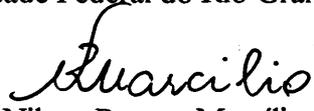
Universidade Federal do Rio Grande do Sul



Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza (co-orientador)

Instituto de Química

Universidade Federal do Rio Grande do Sul



Prof. Dr. Nilson Romeu Marcílio

Escola de Engenharia Química

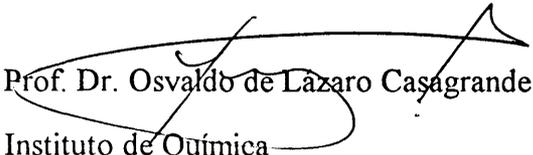
Universidade Federal do Rio Grande do Sul



Prof. Dr. Márcia Martinelli

Instituto de Química

Universidade Federal do Rio Grande do Sul



Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Junior

Instituto de Química

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

## AGRADECIMENTOS

- Ao amigo, Jorge Mibielli, pelo amor, incentivo e companheirismo.
- A Marlene, Gesualda, Mercedes, Goreti e especialmente a Madalena, pelo apóio e amizade.
- A minha mãe, Esmeraldina Maria Peruzzo de Camargo, por tudo.
- A amiga Sônia d'Avila Pereira, pelo apóio e amizade.
- Ao Prof. Dr. Jairton Dupont pela idealização, orientação deste trabalho e amizade.
- Ao Prof. Dr. Roberto F. de Souza pela orientação e discussões deste trabalho.
- A amiga, Jeane L. Dullius (iniciação científica) e Antônio M. Blota (aperfeiçoamento) pelo auxílio na parte experimental do trabalho.
- Ao colega Paulo Dani, pelos catalisadores.
- Aos colegas e amigos, Dione, Henrique, Mario, Nara, Rossana, Renato Halfen e Viviane, pelo apóio e amizade.
- Aos amigos, Fabiano e Alexsandro, pelo carinho e amizade.
- Aos colegas e amigos dos laboratórios D 110, K 108 e K 110, pelo coleguismo e amizade.
- Ao Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Junior, ao Prof. Dr. Nilson Romeu Marcílio, e a Prof. Dr. Márcia Martinelli, pela participação da banca examinadora.
- Aos funcionários Edison S. de Mello, Joice E. Martins e Manuel L. Silveira
- A CAPES pela bolsa concedida
- A todos aqueles que de alguma maneira colaboraram no desenvolvimento deste trabalho.

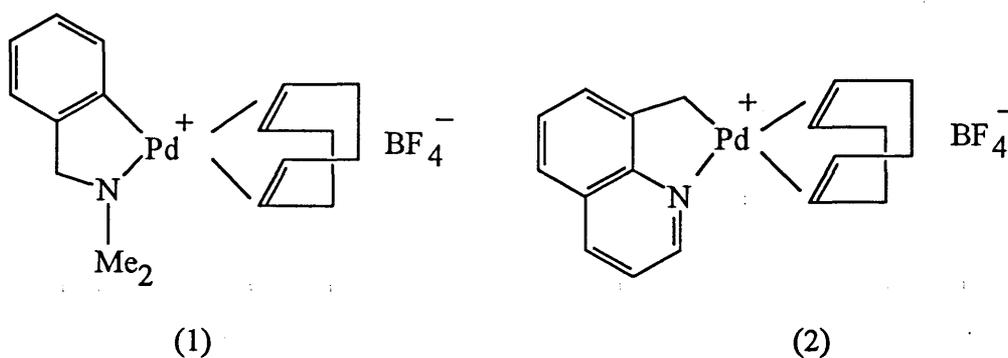
## SUMÁRIO

1. APRESENTAÇÃO DO TRABALHO .....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
2.1. Introdução .....	3
2.2. A espécie cataliticamente ativa .....	13
2.3. Mecanismo .....	20
2.4. Objetivos .....	26
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	29
3.1. Preparação e Caracterização dos precursores catalíticos .....	29
3.1.1. Síntese do tetrafluorborato de (N,N-dimetilbenzilamina-2-C,N) ciclooctadieno paládio. ....	32
3.1.2. Síntese do tetrafluorborato de (8-metilquinoleína-C,N) ciclooctadieno paládio. ....	34
3.2 - Definição das condições reacionais .....	35
3.3. Análise da reação e caracterização dos telômeros .....	36
3.4. Influência da natureza do catalisador .....	40
3.4.1. Discussão dos resultados .....	42
3.5. Influência dos parâmetros reacionais .....	45
3.5.1. Influência da relação molar butadieno/ metanol .....	45
3.5.2. Influência da temperatura .....	48
3.5.3. Influência do tempo de reação .....	50

3.5.4.Discussão dos resultados . . . . .	53
3.6.Influência de outros álcoois na reação de telomerização do butadieno . .	54
3.6.1.Discussão dos resultados . . . . .	55
3.7.Mecanismo proposto . . . . .	56
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL . . . . .	59
4.1.Reagentes e solventes . . . . .	59
4.2.Equipamento e condições analíticas . . . . .	61
4.2.1. Cromatografia em fase gasosa . . . . .	61
4.2.2. Espectroscopia do infravermelho . . . . .	62
4.2.3. Espectroscopia de ressonância magnética nuclear . . . . .	62
4.2.4. Espectroscopia de massas . . . . .	62
4.3. Síntese dos complexos catalíticos . . . . .	63
4.3.1. Síntese do complexo $[Pd(dmba)COD]^+BF_4^-$ . . . . .	63
4.3.1.1. Síntese do dímero $[Pd(dmba)Cl]_2$ . . . . .	63
4.3.2. Síntese do complexo $[Pd(8mq)COD]^+BF_4^-$ . . . . .	65
4.3.2.1. Síntese do dímero $[Pd(8mq)Cl]_2$ . . . . .	65
4.4.Testes catalíticos . . . . .	66
4.4.1.Descrição de uma reação de telomerização . . . . .	67
4.5.Grandezas reacionais . . . . .	68
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS . . . . .	71
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS . . . . .	72

## RESUMO

Neste trabalho foi estudado o potencial da reação de telomerização do butadieno, utilizando o álcool metílico como reagente nucleofílico, catalisada por ciclometalatos catiônicos de paládio, mostrado na figura i, na obtenção de ligações carbono-carbono e carbono-heteroátomo.



(1) tetrafluorborato de (N,N-dimetilbenzilamina-2-C-N)ciclooctadieno paládio

(2) tetrafluorborato de (8-metilquinoleína-C-N)ciclooctadieno paládio

figura i: Catalisadores ciclometalatos catiônicos de paládio

O estudo da natureza do catalisador, junto com dados da literatura, nos possibilitou a determinação de uma proposta mecanística para os catalisadores estudados. O estudo dos efeitos dos parâmetros reacionais sobre a atividade e seletividade conduziu à determinação do melhor sistema catalítico para a reação de telomerização.

A avaliação do comportamento catalítico foi realizado através da seletividade destes catalisadores na formação de telômeros com 2 e 4 unidades de butadieno.

A obtenção de cadeias lineares, insaturadas e funcionalizadas de hidrocarbonetos, usados para a síntese de produtos naturais, especialmente em sínteses de química fina, incentivam o desenvolvimento de estudos nesse campo.

## ABSTRACT

In this work we studied the the telomerization of butadiene with methanol catalyzed by cationic palladium cyclometallates (1) and (2) showed in figure i. Functionalized, insaturated and linear products were synthetized.

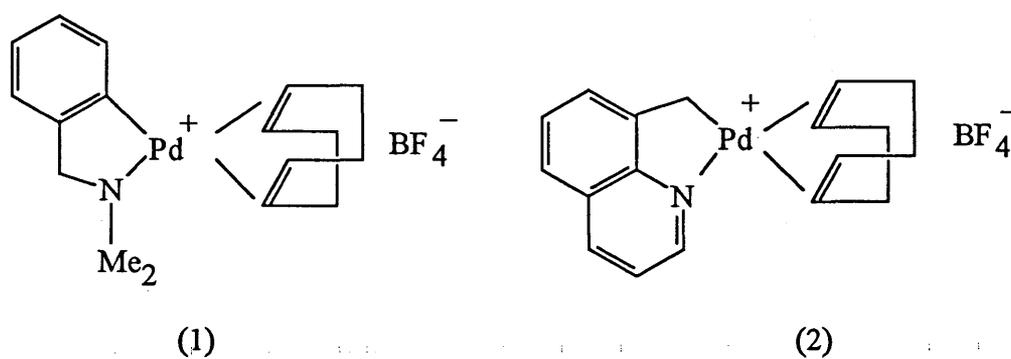


figura i: Cationic palladium cyclometallates

The catalytic behaviour was evaluated by the selectivity on telomers with 2 or 4 units of butadienes.

A mechanism of telomerization reaction was proposed based on the results obtained and on other mechanisms discussed in the literature.

This kind of products used in the natural products synthesis and mainly in fine chemical support studies in this area.

## LISTA DE ABREVIATURAS E DEFINIÇÕES

C = Carbono

X = Heteroátomo; O = Oxigênio

COD = Ciclooctadieno-1,5

Ph = Fenila

P = Fósforo

Ni = Níquel

Pd = Paládio

PPh<sub>3</sub> = Trifenilfosfina

[Pd(OAc)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> = Acetato de Paládio

[Pd(acac)<sub>2</sub>] = Acetilacetonato de Paládio

MeOH = Metanol

EtOH = Etanol

i-PrOH = Isopropanol

i-BuOH = Isobutanol

t-BuOH = t-butanol

Et<sub>2</sub>O = Éter etílico

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = Diclorometano

DMSO = Dimetilsulfóxido

DMF = Dimetilformamida

NEt<sub>3</sub> = Trietilamina

C<sub>8</sub>-OMe = Metoxioctadieno (os índices -1 e/ou -3 correspondem à posição do carbono no qual ocorre a presença do grupamento -OMe)

C<sub>16</sub>-OMe = Metoxihexadecatetraeno (os índices -1 e/ou -3 correspondem à posição do carbono no qual ocorre a presença do grupamento -OMe)

dmba = Dimetil benzilamina

mfba = Metil fenil benzilamina

8-mq = 8-metil quinoleína

Me = Metila

Et = Etila

i-Pr = Isopropila

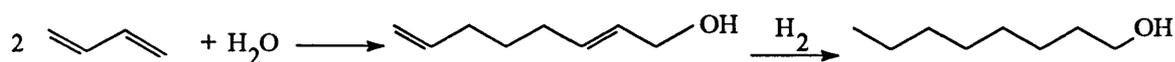
t-Bu = t-butila

IV = Espectroscopia do infravermelho

RMN <sup>1</sup>H = Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton

## 1-APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

O grande interesse tecnológico nas reações de telomerização é a obtenção, em uma única etapa, de compostos com novas ligações C-C e C-X (C=carbono, X=heteroátomo), lineares, insaturados e funcionalizados em posição C<sub>1</sub> ou C<sub>3</sub>. Um exemplo relevante é a preparação de n-octan-1-ol (equação 1.1).



Equação 1.1: Síntese do n-octan-1-ol

O objetivo deste trabalho é o estudo da seletividade nas reações de telomerização do butadieno com metanol, na obtenção de compostos contendo 4 unidades ou mais de butadieno, utilizando como precursores catalíticos ciclometalatos catiônicos de paládio.

Os telômeros apresentam grande aplicação industrial como aditivos lubrificantes para superfícies (exemplo: filme fotográfico) e lubrificantes para máquinas, como agentes dispersantes, surfactantes, como precursores para detergente biodegradáveis, e como intermediários para a síntese de produtos naturais ou produtos de base para a indústria farmacêutica[1].

No capítulo 2 apresentaremos uma revisão bibliográfica das reações de telomerização de butadieno com reagentes nucleofílicos, utilizando como precursores catalíticos complexos organometálicos. Atenção principal será dedicada a descrição dos estudos mecanísticos destas reações,

O capítulo 3 tratará do conjunto dos resultados obtidos, referente as sínteses dos precursores catalíticos, as condições reacionais utilizadas, a análise das reações e a caracterização dos telômeros. Será discutida a influência da natureza dos precursores catalíticos nas reações de telomerização, bem como a otimização dos parâmetros reacionais sobre a telomerização do butadieno com o metanol para a obtenção dos telômeros com 2, 4 ou mais unidades de butadieno. Este capítulo é concluído com nossa proposta de mecanismo reacional.

No capítulo 4 descreveremos os procedimentos experimentais, as sínteses dos precursores catalíticos, a descrição dos testes catalíticos e as grandezas reacionais utilizadas nas determinações das composições relativas dos telômeros.

Por último, no capítulo 5, resumiremos o conjunto de resultados obtidos, e apresentaremos perspectivas para futuros trabalhos nesta área.

## 2-REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1-INTRODUÇÃO

Reações catalíticas, homogêneas e heterogêneas, são usualmente caracterizadas por uma diversidade de caminhos de reação e conseqüentemente de produtos da reação. Um dos principais desafios no desenvolvimento de reações catalíticas é o controle da seletividade, pois o ideal é a obtenção de alta seletividade com respeito aos produtos ou ao produto desejado da reação [2].

Atualmente reações catalíticas que apresentam alta seletividade são economicamente e ecologicamente mais aceitáveis, devido aos fatos de não apresentarem volumes indesejáveis de sub-produtos e obter-se a regeneração do precursor catalítico.

Reações catalisadas homoganeamente podem em geral ser mais facilmente controladas que as correspondentes reações heterogêneas, devido à temperatura da reação ser usualmente mais baixa e o sistema catalítico melhor definido [2].

No caso de sistemas de catálise homogênea é frequentemente possível variar a composição do precursor catalítico. O estudo da influência de tais modificações sobre a natureza e a distribuição dos produtos é de fundamental importância para melhorar a eficiência destes catalisadores [3]. A partir destas investigações frequentemente obtêm-se informações relevantes sobre o mecanismo reacional, sobretudo a partir da relação entre a estrutura do precursor catalítico e a sua seletividade e atividade.

Nos últimos 40 anos vem sendo feitos grandes progressos em síntese orgânica via complexos organometálicos, especialmente no desenvolvimento de novos métodos para a formação da ligação C-C e C-X (X=heteroátomo, N, O, S, etc.). Estas reações são de

considerável importância econômica, de onde provém um maior interesse dos químicos orgânicos, tanto a nível acadêmico como industrial.[4]

Como exemplos de processos industriais importantes atualmente empregados em síntese orgânica na formação de ligações C-C e C-X, baseados em sistemas catalíticos homogêneos com complexos organometálicos, destacam-se:

-o que conduz seletivamente à oligomerização de eteno a alfa-olefinas lineares superiores com alto rendimento, empregando complexos quadrado planares de níquel. Estes possuem um anel quelato de 5 membros, contendo no mínimo um átomo de fósforo. Os melhores resultados obtidos foram com quelatos do tipo Ni-P<sup>^</sup>O, apresentado na figura 2.1.1, desenvolvidos por Keim e colaboradores utilizado no processo SHOP da Shell [5];

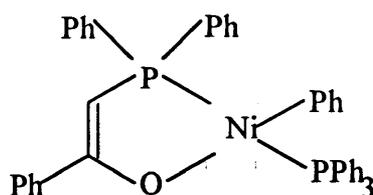


Figura 2.1.1: Composto modelo para o catalisador utilizado no processo SHOP da Shell

-o que realiza a hidrogenação assimétrica de olefinas pró-quirais empregando complexo de ródio solúveis, complexo este desenvolvido por Knowles [6], (equação 2.1.1). Este processo é utilizado pela Monsanto para manufatura da L-Dopa, droga utilizada no tratamento no mal de Parkinson.



As reações de oligomerização de olefinas estão bem relatadas para sistemas catalíticos envolvendo majoritariamente metais do grupo 10 [9], principalmente complexos de níquel, os quais foram extensivamente estudados.

Particular atenção dá-se ao uso de dienos como matéria prima para a preparação seletiva de produtos de elevado valor agregado. Na obtenção destes, destacam-se dois tipos de reações de dienos conjugados catalisadas por complexos de paládio [10].

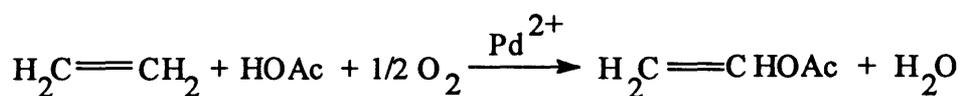
O primeiro tipo de reação é a dimerização linear para formar 1, 3, 7-octatrieno, conforme a equação 2.1.3, na ausência de nucleófilos, sendo mais característica a reação de dimerização com incorporação de nucleófilos visualizado na equação 2.1.6;

O segundo tipo é a reação de cociclização de dieno com aldeídos, isocianatos e etc, como pode ser visto na equação 2.1.11.

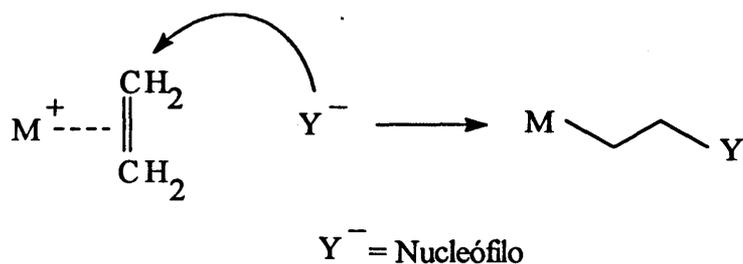


Equação 2.1.3: Dimerização linear do butadieno, na ausência de nucleófilos

As reações de olefinas com sais de paládio (II) envolvem oxidações catalíticas, como exemplo a síntese do acetato de vinila (equação 2.1.4) [11], mas adições estequiométricas de nucleófilos a complexos catiônicos olefínicos (equação 2.1.5) com outros metais além de paládio foram extensivamente estudadas.[12] Os reagentes nucleofílicos podem ser íons como  $\text{OH}^-$ ,  $\text{X}^-$ ,  $\text{RCOO}^-$ ,  $\text{RS}^-$ , ou moléculas neutras como por exemplo  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_2\text{R}$ ,  $\text{NHRR}'$ ,  $\text{SR}_2$ . Geralmente, a reação ocorre por ataque externo do nucleófilo sobre o carbono terminal da olefina coordenada, formando produtos funcionalizados.

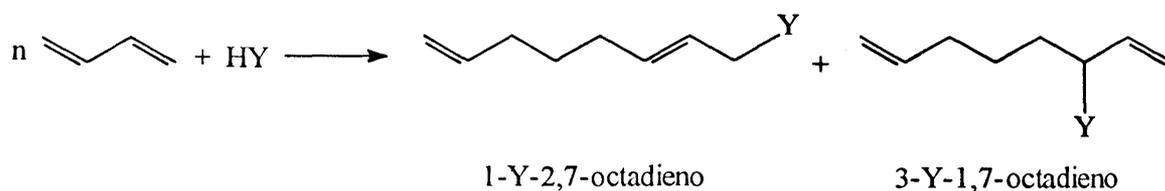


Equação 2.1.4: Síntese do acetato de vinila



Equação 2.1.5: Reação de adição nucleofílica em olefinas coordenadas a complexos catiônicos

Similarmente, nucleófilos reagem com butadieno com formação de produtos diméricos, nos quais os nucleófilos adicionam-se principalmente na posição terminal, produzindo o 1-substituído-2,7-octadieno, substituído em posição  $\text{C}_1$ , e minoritariamente o produto ramificado 3-substituído-1,7-octadieno, substituído em posição  $\text{C}_3$ , equação 2.1.6. Esta reação é denominada **TELOMERIZAÇÃO** que é definida como " a oligomerização de dienos juntamente com a adição de um reagente nucleofílico " [13].



Equação 2.1.6: Dimerização linear do butadieno, na presença de nucleofílicos

Na reação de telomerização o dieno é denominado taxogênio ou monômero, o reagente nucleofílico de telogênio e os produtos formados são os telômeros. Os telogênios mais utilizados nestas reações são: água[14], álcoois[15], aminas[16], compostos metilênicos ativos [17], etc...

As reações de telomerização de dienos são catalisadas por metais do grupo 10, (Ni, Pd), [18]. Dependendo da adição do reagente nucleofílico ao dieno coordenado ao complexo catalítico, pode-se explicar a formação dos produtos, nos quais o grupo Y está em posição alílica.

As reações de telomerização do butadieno conduzem a formação de 4 tipos de telômeros substituídos (figura 2.1.2), sendo o telogênio que influencia no tipo de telômero que irá formar-se. Por exemplo, a utilização de silano ( $\text{HSiR}_3$ ), como nucleófilo conduz ao derivado 1-substituído-2,6-octadieno e a utilização de acetofenona ( $\text{PhCOMe}$ ) conduz ao derivado 3-substituído-1,6-octadieno, constituindo um caso particular [19].

Por outro lado, a maioria dos telogênios como por exemplo água, álcoois, ácido carboxílico, etc conduzem ao derivado 1-substituído-2,7-octadieno que a maioria das vezes vem acompanhado do 3-substituído-1,7-octadieno e do octatrieno-1,3,7 que acompanha o produto majoritário [19].

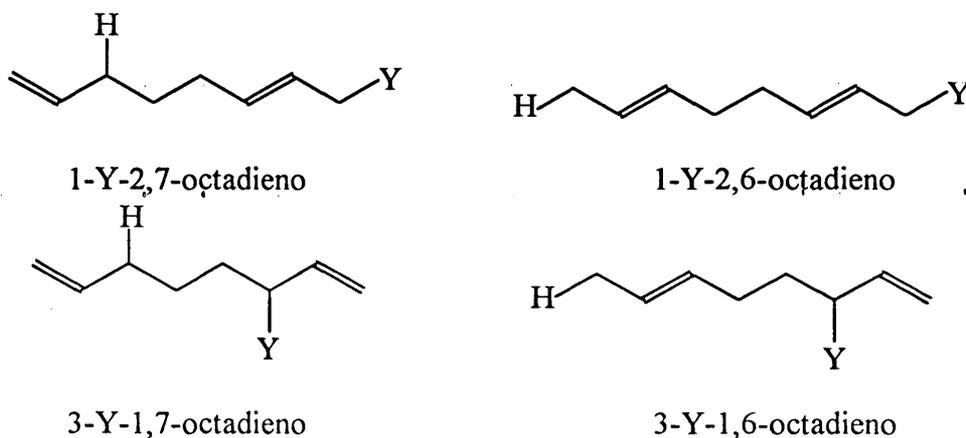
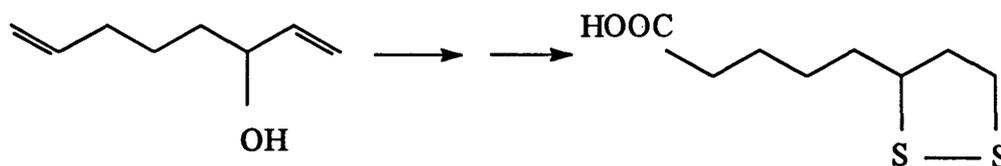


Figura 2.1.2: Telômeros com duas unidades do butadieno

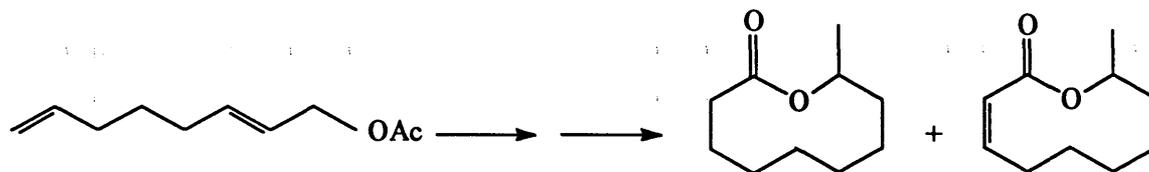
A aplicação de telômeros como intermediários nas sínteses de uma grande variedade de produtos naturais, foi utilizado pela primeira vez por J.Tsuji, [20] , como por exemplo:

-Na obtenção do ácido lipóico, equação 2.1.7, á partir do telômero 3-hidroxi-1,7-octadieno.



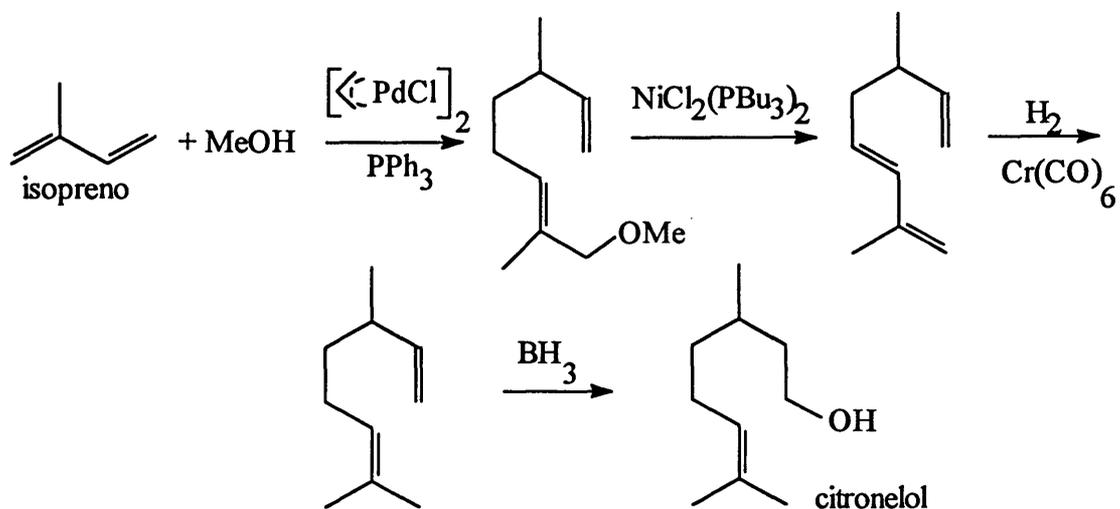
Equação 2.1.7: Obtenção do ácido lipóico

-Na síntese de lactonas com cadeias anelares de 10 membros, que são convenientemente preparadas a partir do telômero 1-acetóxi-2,7-octadieno,(equação 2.1.8 ) [20].



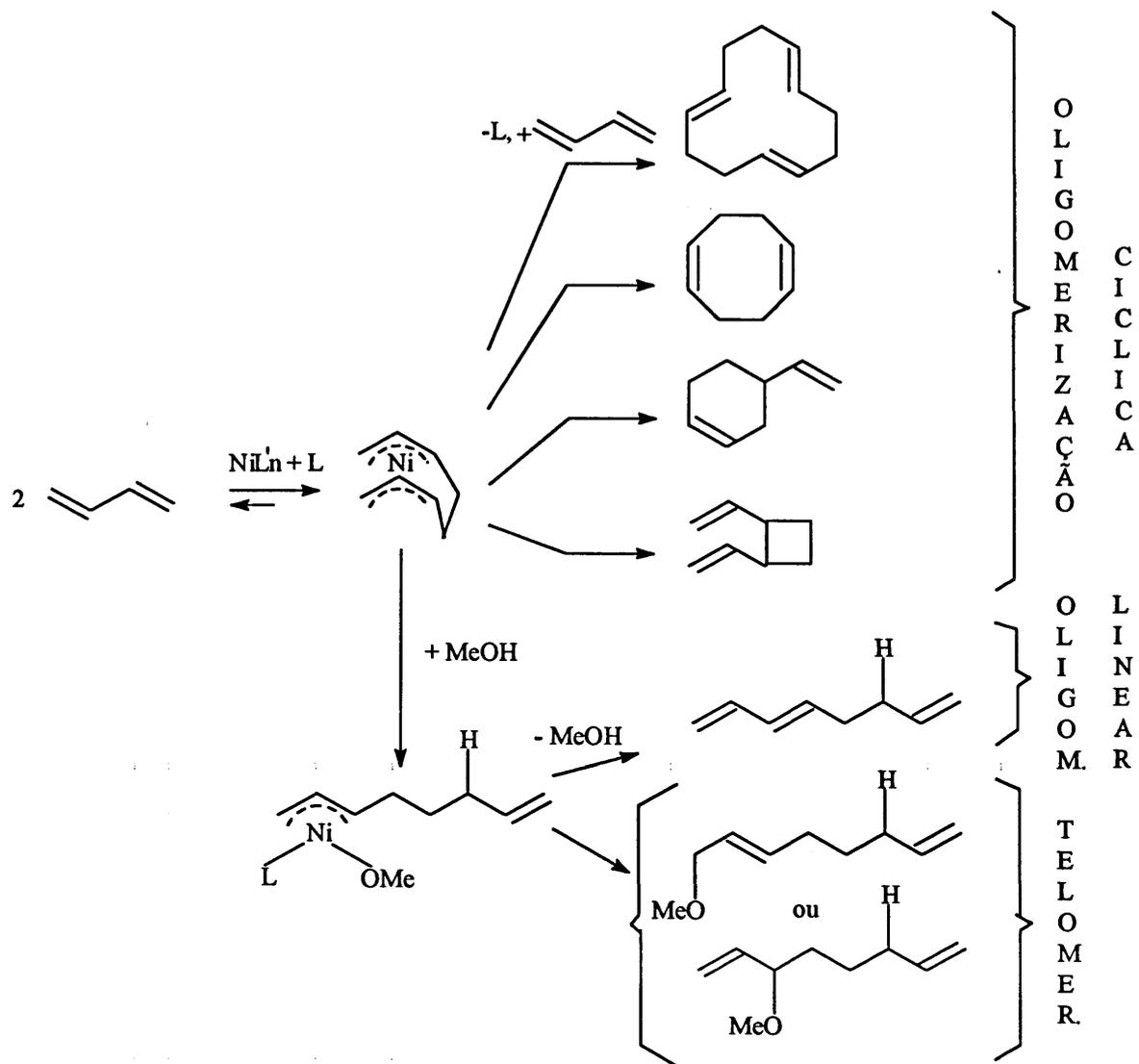
Equação 2.1.8: Síntese de lactonas, derivada do telômero de butadieno

Existem extensivos trabalhos que utilizam outros telômeros de butadieno como intermediários na síntese de produtos naturais [20], sendo que dienos-1,3 substituídos também podem ser usados nas reações de telomerização. Todavia uma mistura de estereo- e regioisômeros tem sido obtidos. Utilizando sistemas catalíticos particulares pode-se obter seletivamente dímeros do butadieno ou do isopreno, como por exemplo a telomerização enantioselectiva desenvolvida por Hidai e colaboradores, para a conversão do isopreno no produto natural citrionelol, mostrada na equação 2.1.9 [17]



Equação 2.1.9: Síntese do citronelol

As reações de telomerização do butadieno podem também ser catalizadas por complexos de níquel [22]. Entretanto a seletividade e atividade do catalisador a base de níquel são mais baixas que as do catalisador de paládio e uma mistura de oligômeros lineares ou cíclicos são obtidos juntamente com os telômeros, como pode ser visto nas reações da equação 2.1.10. A competição na formação dos produtos pode ser explicada pela formação do intermediário bis-alílico comum a ambas reações mostrada na figura 2.1.3, os quais foram isolados e identificados para o caso do níquel.



L'=ligante lábil (ex: COD)

L =ligante de fósforo (ex: fosfinas)

Equação 2.1.10: Reações do butadieno catalisadas por complexos de níquel

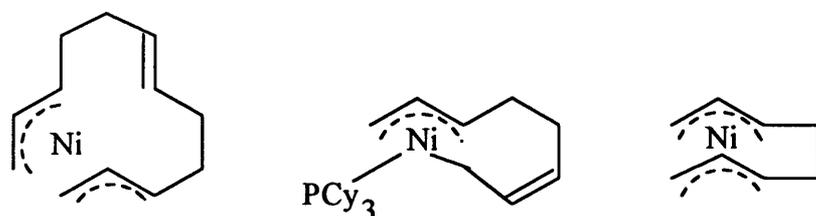
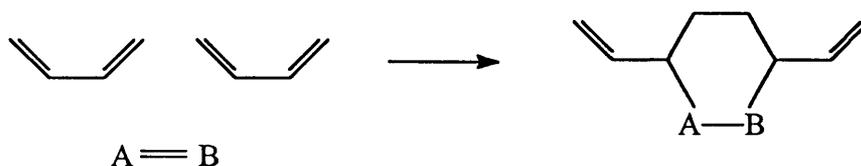


Figura 2.1.3: Principais complexos de níquel isolados nas reações

A segunda reação característica catalisada por complexos de paládio é a cociclicização de butadieno com a ligação C=O (O=oxigênio) de aldeído e a ligação C=N (N=nitrogênio) de isocianatos e bases de Schiff para formar compostos heterocíclicos de seis membros com dois grupos vinílicos, conforme mostrado na equação 2.1.11.

Estas reações de cociclicização de butadieno são possíveis apenas com catalisador de paládio [1], as cociclicizações de butadieno catalisadas por complexos de níquel envolvem apenas ligações olefinicas e acetilênicas.



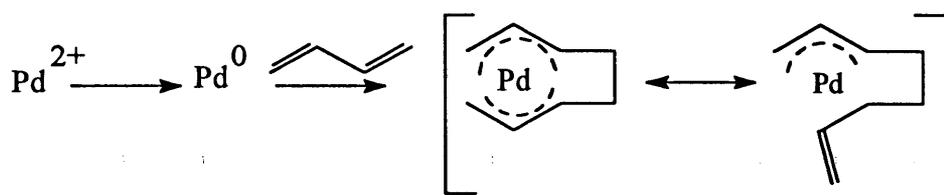
Equação 2.1.11: Síntese de compostos heterocíclicos de 6 membros, catalisadas por paládio (sendo 'A=B : RCH=O, R<sub>2</sub>C=NR, ...)

A utilização de complexos à base de paládio é particularmente atrativa, devido ao fato do paládio (II) ser ao mesmo tempo um possante eletrófilo e um bom oxidante a dois elétrons, o que evita em princípio a formação de radicais livres. Além disso, o paládio (0)

é facilmente reoxidado a paládio (II) por vários oxidantes, portanto sendo facilmente reciclável [23].

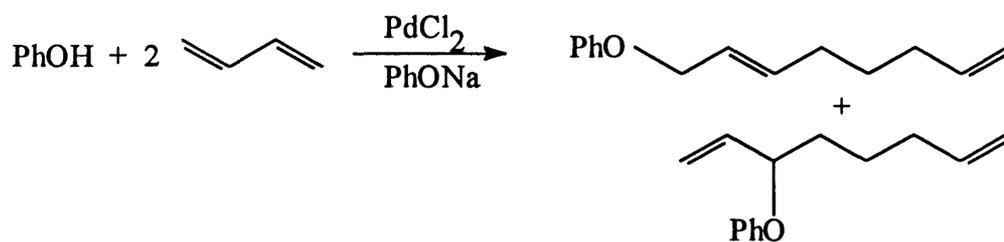
## 2.2-A ESPÉCIE CATALITICAMENTE ATIVA

A espécie ativa na dimerização de butadieno [24], catalisada por complexos de paládio, conforme considerações mecanísticas (descritas no cap. 2.3) é a espécie de paládio com valência zero, a qual forma o complexo bis- $\pi$ -alílico (equação 2.2.1).



Equação 2.2.1: Formação do complexo bis- $\pi$ -alílico

A primeira reação de telomerização do butadieno com fenol usando  $\text{PdCl}_2$  como precursor catalítico foi desenvolvida por Smutny e colaboradores [25]. Nesta reação ocorreu a formação do fenoxibuteno e o orto- e para- butenilfenol em baixa conversão, todavia com a adição de fenóxido de sódio foram obtidos com boa conversão o 1-fenoxi-2,7-octadieno como produto majoritário e o 3-fenóxi-1,7-octadieno minoritariamente (equação 2.2.2).



Equação 2.2.2: Reação de telomerização de butadieno e fenol

O composto de paládio como  $\text{PdCl}_2$ , tem todavia baixa ou nenhuma atividade nas reações de telomerização, mas quando utilizado na presença de excesso de base, como hidróxido de potássio, hidróxido de sódio, fenóxido de sódio ou amins terciárias, pode formar a espécie ativa. Por exemplo, o composto  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  pode ser usado como catalisador com excesso de base.

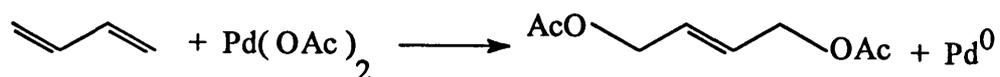
Complexos de paládio são bons catalisadores para a reação de telomerização do butadieno, mas com baixa atividade na ausência de ligantes apropriados. Assim foi verificado que a atividade e seletividade do catalisador de paládio pode ser grandemente aumentada pelo uso, especialmente, de trifenilfosfina como ligante.

Hagiara e colaboradores, realizaram eficientes dimerização e telomerização de butadieno utilizando como catalisador complexos de paládio de valência zero [26] como por exemplo  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ , coordenado por dienófilos do tipo anidrido maleico ou benzoquinona.

Foi verificado que não apenas complexos de paládio (0), mas também certos compostos de paládio bivalente podem ser usados como catalisador ativo em combinação com  $\text{PPh}_3$ , pois os complexos de paládio (0) são trabalhosos para sintetizar e instáveis ao ar.

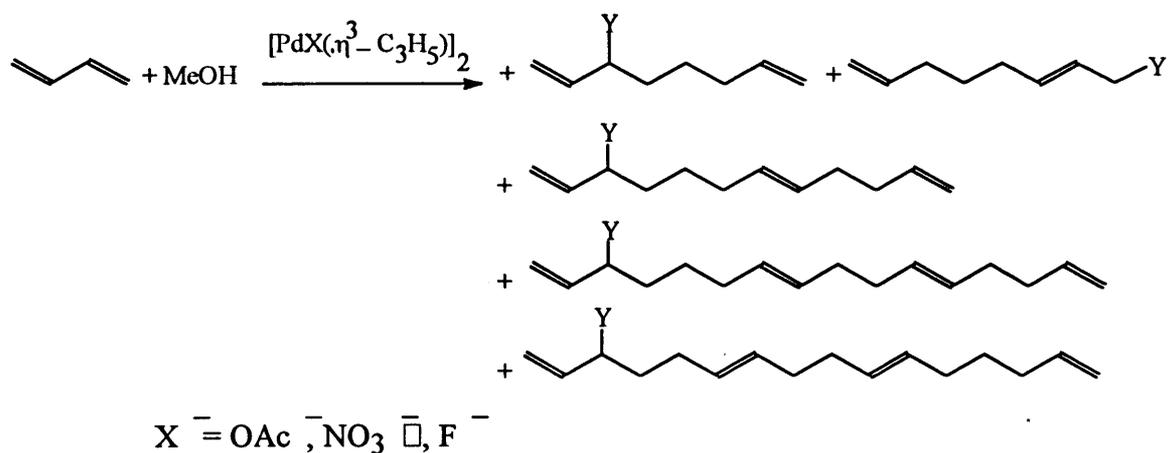
Os compostos estáveis de paládio como acetato de paládio [ Pd(OAc)<sub>2</sub> ]<sub>3</sub> com PPh<sub>3</sub> e acetilacetato de paládio [ Pd(acac)<sub>2</sub> ] foram também empregados como catalisadores.

Os compostos de paládio, usados com PPh<sub>3</sub>, foram reduzidos "*in situ*", para o estado de valência zero o qual é estabilizado pela coordenação da PPh<sub>3</sub>, os quais atuam então como verdadeiro catalisador. Por exemplo, [Pd(OAc)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> com PPh<sub>3</sub> reage oxidativamente com quantidade estequiométrica de butadieno para formar diacetoxibuteno e paládio (0) equação 2.2.3.

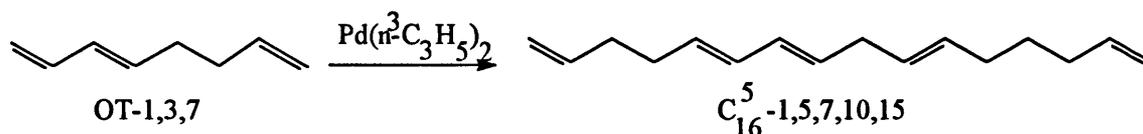


Equação 2.2.3: Síntese de diacetoxibuteno

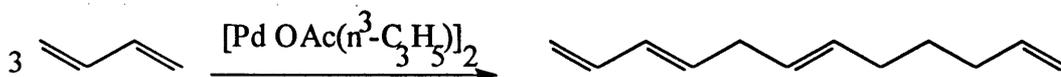
Medena e colaboradores, relataram a formação de telômeros com 2, 3 e 4 unidades de butadieno, visualizado na equação 2.2.4, os catalisadores por eles utilizados foram os complexos  $\eta^3$ -alílicos neutros de paládio [27]. Até então, conhecia-se poucos exemplos de síntese de compostos lineares de cadeia longa com 12 ou 16 átomos de carbono, podendo-se citar a formação de n-hexadecapentaeno por dimerização linear do octatrieno-1,3,7 trans (equação 2.2.5) [28] e a formação de dodecatetraeno por trimerização linear do butadieno (equação 2.2.6) [29].



Equação 2.2.4: Reação de obtenção de telômeros com 2, 3 e 4 unidades de butadieno, utilizando complexo neutro de paládio



Equação 2.2.5: Formação de hexadecapentaeno por dimerização linear do octatrieno-1,3,7 trans (OT-1,3t,7)



Equação 2.2.6: Formação do dodecatetraeno por trimerização linear do butadieno

Os complexos de paládio bis (cloreto de  $\eta^3$ -alil paládio) e o bis(brometo de  $\eta^3$ -alil paládio) não foram efetivos nas reações de telomerização de butadieno [19].

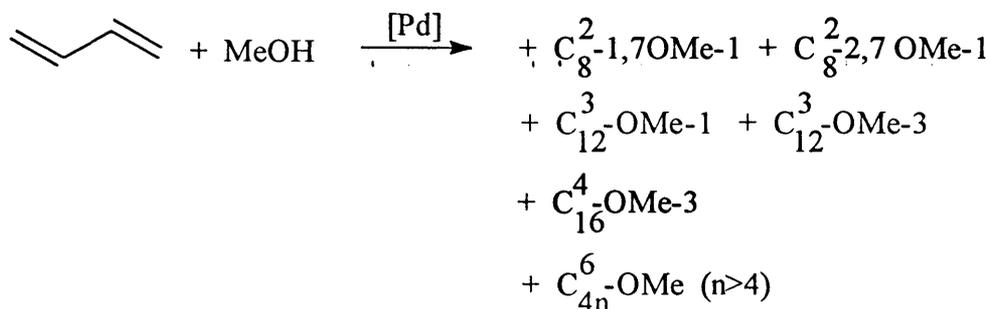
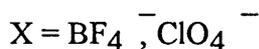
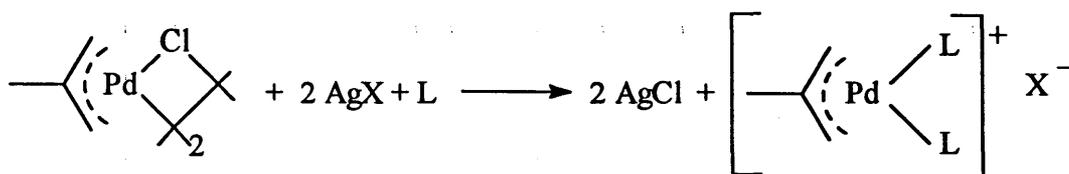
Beger e colaboradores [19], estudaram a influência dos telogênios, como por exemplo álcoois primários, secundários e terciários, aminas, etc, no rendimento dos telômeros, utilizando como catalisador Pd(acac)<sub>2</sub> conjuntamente com PPh<sub>3</sub>. Eles observaram que os álcoois primários, por serem menos impedidos reagem mais facilmente com butadieno do que os álcoois volumosos, os quais apresentam menor reatividade na obtenção dos telômeros. Determinando a seguinte ordem reacional para os álcoois:



A reatividade das aminas na obtenção dos telômeros aumentam na ordem:



Matsuda e colaboradores, relataram a formação de telômeros com mais de 4 unidades de butadieno, utilizando como catalisador um sistema formado pelo complexo de paládio η<sup>3</sup>-alílico neutro, como por exemplo o bis(cloreto de η<sup>3</sup>-alil paládio) e sais de prata em um solvente dipolar aprótico (equação 2.2.7) [30].



Equação 2.2.7: Reação de obtenção de telômeros com mais de 4 unidades de butadieno, utilizando complexo neutro de paládio com sais de prata

Tkatchenko e colaboradores, em trabalhos utilizando compostos de paládio na reação de telomerização de butadieno com compostos nucleofílicos, levando a formação de produtos funcionalizados, obtiveram a formação de telômeros com 2, 4 e 6 unidades de butadieno[31].

Os catalisadores utilizados foram complexos catiônicos de  $\eta^3$ -alil paládio complexo 1 na figura 2.2.1, preparados com sais de alilfosfinas e compostos de paládio de valência zero, equação 2.2.8, os quais são estabilizados por ligantes monodentados 1a, 1b e 1c ou bidentados 1d na figura 2.2.1. [32].

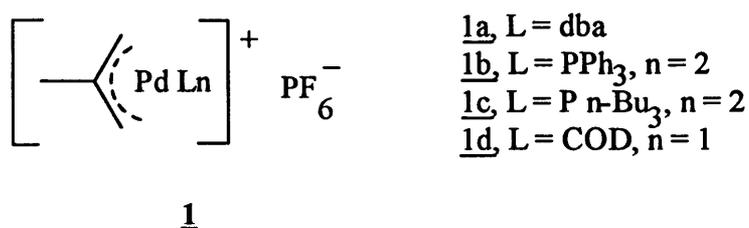
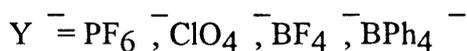
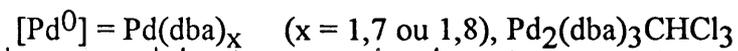
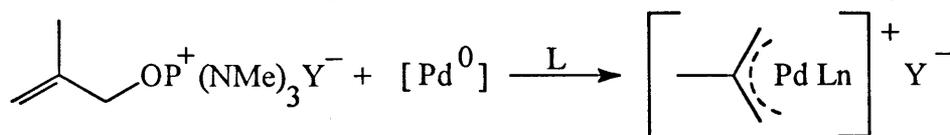
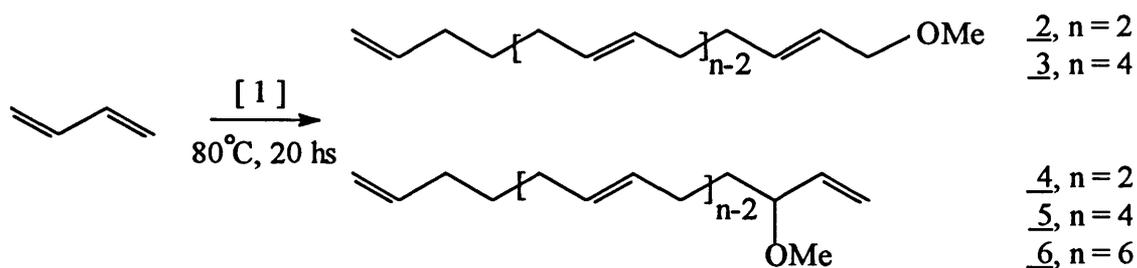


Figura 2.2.1: Complexo catiônico  $\eta^3$ -alil paládio



Equação 2.2.8: Síntese do complexo catiônico  $\eta^3$ -alil paládio, a partir de sais de alilfosfinas

Utilizando o complexo 1a, fig. 2.2.1, como catalisador "*in situ*", na reação de telomerização do butadieno com metanol, Tkatchenco e colaboradores obtiveram uma mistura do éter  $H(C_4H_6)_nOMe$ , sendo que praticamente telômeros com número "n" par foram os únicos produtos formados. O produto 3- metoxihexadecatetraeno número 5 equação 2.2.9, foi preferencialmente formado. Os produtos esperados 1- e 3- metoxioctadieno números 2 e 4, respectivamente, e os produtos números 3 e 6 na equação 2.2.9, foram também detectados .



#### Equação 2.2.9: Telômeros do butadieno, a partir de complexos de paládio

Os telômeros pesados formados na reação, como o telômero 6 na equação 2.2.9 foram detectados a partir de análise por HPLC.

Com os complexos catiônicos 1b e 1c fig. 2.2.1, como catalisadores, foi obtida uma mistura de telômeros e oligômeros, todavia os compostos metoxioctadienos foram preferencialmente formados. Reações feitas com o complexo 1d, fig. 2.2.1, conduziram a mesma distribuição de produtos como observada para o complexo 1a, fig. 2.2.1.

Os diferentes parâmetros reacionais, tais como ligantes sobre o complexo, relação molar MeOH: butadieno, temperatura e tempo de reação, tem influência direta sobre a seletividade e rendimento dos produtos formados.

O aumento da razão molar MeOH: butadieno leva a um aumento na seletividade para metoxioctadienos produtos números 2 e 4 na equação 2.2.9, sendo que o aumento da

seletividade para telômeros derivados de 2 unidades de butadieno não foi observado para a razão 1: 4, mas para a razão 1: 2. Com aumento da relação molar de MeOH: butadieno foi formado preferencialmente metoxihexadecatetraeno, produto número 5 na equação 2.2.9 .

A conversão de butadieno foi praticamente nula a temperatura ambiente e total a temperaturas superiores a 80°C. No estudo de variação do tempo de reação, de 1 a 20 horas, foi mostrado que a conversão do butadieno é total, após 8 horas de reação.

Em reações de telomerização, [31] utilizando outros álcoois alifáticos que não metanol, verifica-se a diminuição na conversão de butadieno com aumento do impedimento estérico do grupo alquil do álcool, por exemplo Me<math>\approx</math>Et>i-Pr>>t-Bu, confirmando estudos desenvolvidos por Berger.

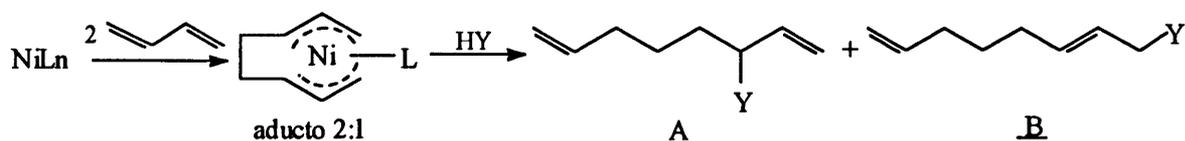
### 2.3-MECANISMO

O mecanismo das reações catalisadas por metais do grupo 10 faz parte dos assuntos mais estudados da catálise homogênea, envolvendo compostos organometálicos. Contando com o auxílio de numerosos estudos feitos em reações de oligomerização, duas classes de mecanismos foram postulados para as reações de telomerização catalisadas por paládio, baseados nos resultados obtidos com catalisadores de níquel [33].

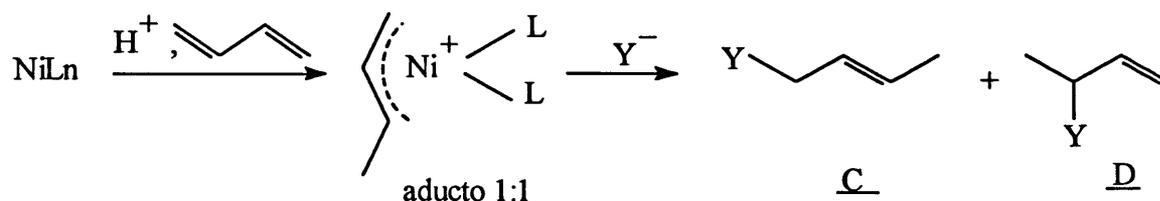
Os sugeridos para a telomerização com catalisador de paládio estão divididos em: um via mecanismo monometálico e outro via mecanismo bimetálico.

A reação de telomerização catalisada por níquel consiste de dois caminhos: o primeiro (equação 2.3.1) a partir de duas unidades de butadieno, leva a formação do

aducto 2:1 e o segundo (equação 2.3.2) a partir de uma unidade de butadieno como monômero leva a formação do aducto 1:1 [33].



Equação 2.3.1: Reação de telomerização catalisada por complexo de níquel, com duas unidades de butadieno

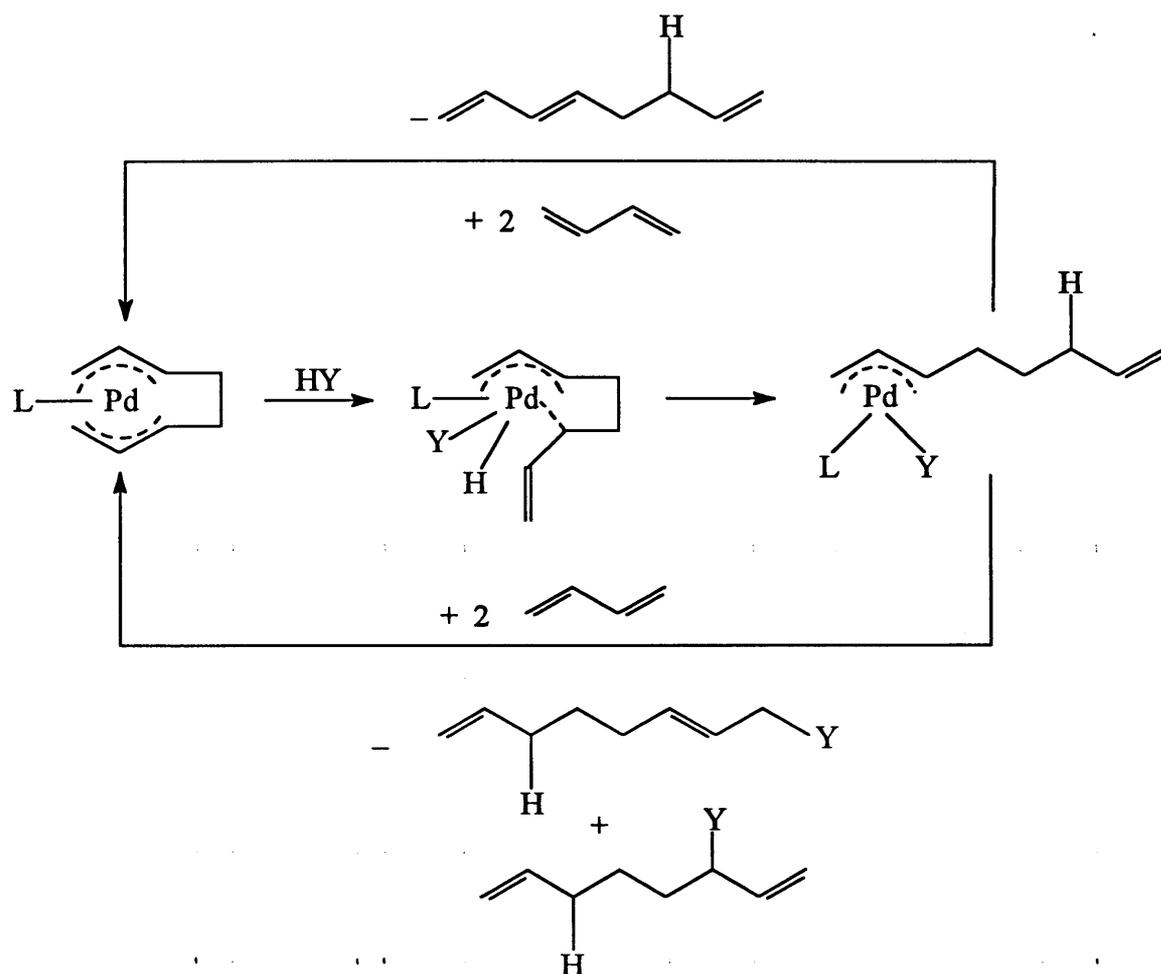


Equação 2.3.2: Reação de telomerização catalisada por complexo de níquel, com uma unidade de butadieno

Na equação 2.3.1., o complexo de bis- $\eta^3$  alil níquel reagindo com uma molécula do talogênio produz o composto (A) e o (B). Na equação 2.3.2., com uma molécula de butadieno e um próton lábil ocorre a formação do complexo mono- $\eta^3$  alil níquel que pode então reagir com o ânion nucleofílico para produzir o composto (C) e (D).

O aducto 2:1 (equação 2.3.1) forma usualmente o produto desejado nestas reações, todavia ocorre a formação de produtos laterais, como os da equação 2.3.2. Este fato confirma a preferência pelo uso de catalisadores a base de paládio, que são mais seletivos [34].

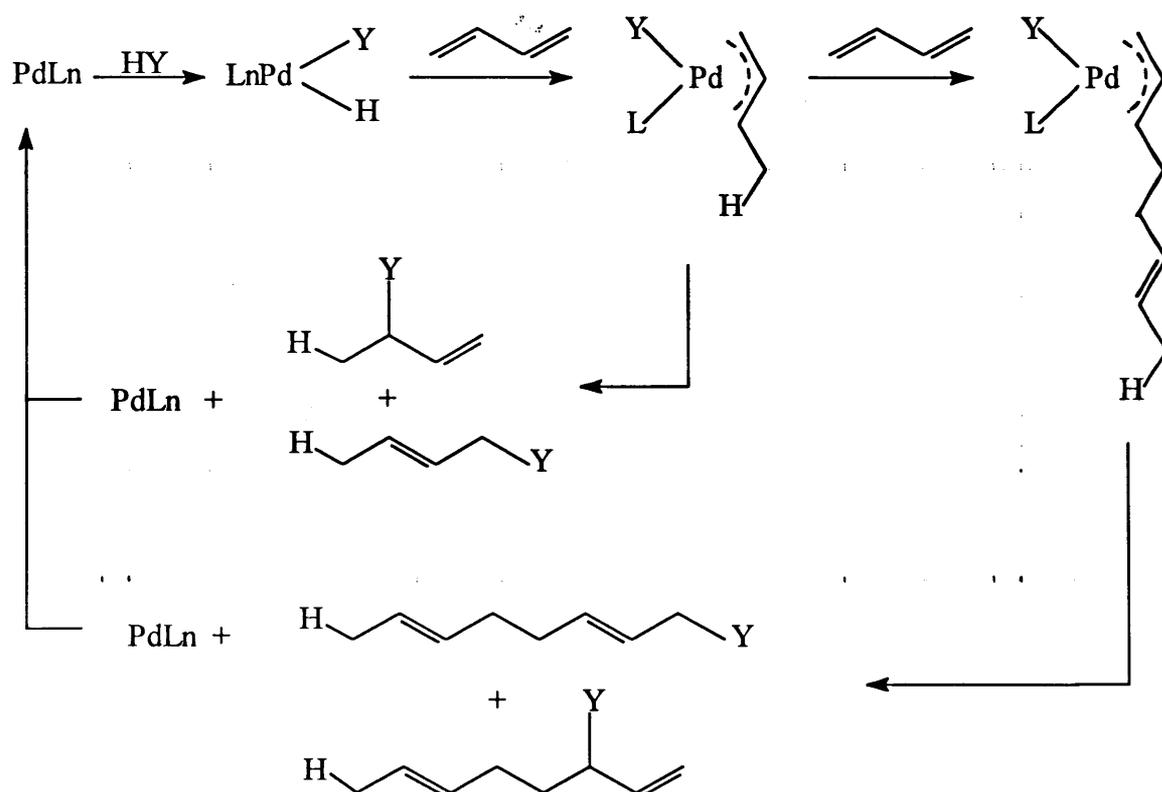
As telomerizações catalisada por paládio não estão ainda tão bem estudadas como as oligomerizações e telomerizações catalisadas por complexos de níquel. Para a classe dos mecanismos monometálicos, três proposições foram postulados para a formação dos telômeros derivados com duas unidades de butadieno.[33, 36], como podem ser vistos nas equações 2.3.3, 2.3.4 e 2.3.6.



Equação 2.3.3: Formação de telômeros de butadieno, pelo mecanismo do complexo bis(alílico)

O mecanismo mostrado na equação 2.3.3 envolve o equilíbrio do complexo bis- $\eta^3$  alil e o complexo mono- $\eta^3$  alil de paládio coordenado por fosfinas, como intermediário, resultado da complexação de duas moléculas de butadieno, uma do talogênio e uma do catalisador.

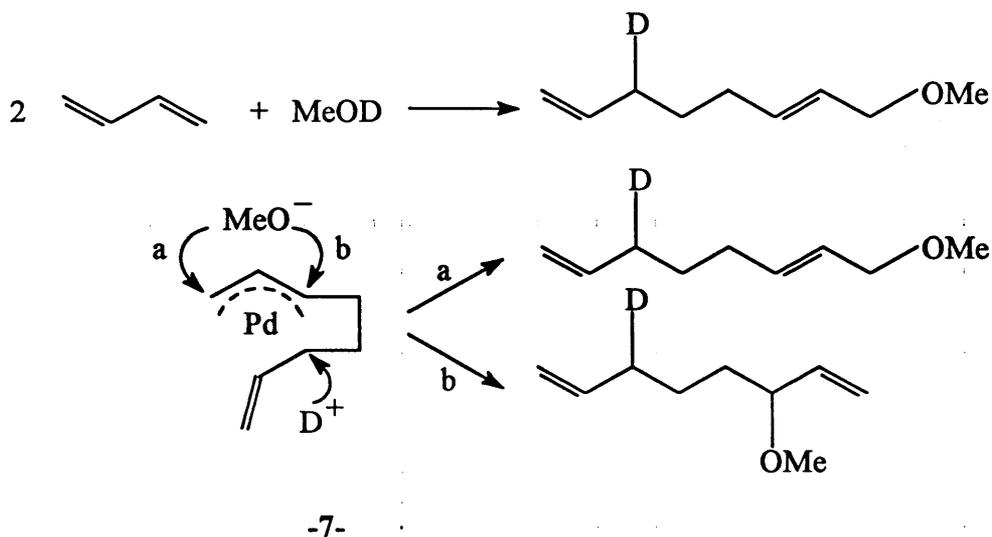
A formação do telômero 1-Y-2,7-octadieno, ocorre pela adição (1,6) do talôgeno (HY) ao ligante alílico; em outras palavras, o intermediário é protonado no C<sub>6</sub> com a quebra da ligação  $\sigma$ -alil paládio por meio prótico e atacado pelo nucleófilo no C<sub>1</sub> da ligação  $\pi$ -alil paládio para formar o correspondente telômero. O telômero ramificado 3-Y-1,7-octadieno é obtido por adição (3,6). O composto octatrieno-1,3,7 é formado pela reação de  $\beta$ -eliminação, na qual ocorre a migração do hidrogênio do C<sub>4</sub> para o C<sub>6</sub>, se não existir adição do nucleófilo ao complexo intermediário.



Equação 2.3.4: Formação de telômeros de butadieno, pelo mecanismo metal-hidreto

O mecanismo monometálico mostrado na equação 2.3.4 envolve a formação do hidreto de paládio pela adição oxidativa de uma molécula do telogênio. A inserção subsequente do butadieno na ligação metal-hidreto, com posterior eliminação redutiva forma os telômeros, com uma unidade de butadieno. Duas inserções seguidas de uma molécula de butadieno, com posterior eliminação redutiva tem-se a formação dos telômeros 1-Y-2,6-octadieno e o 3-Y-1,6-octadieno.

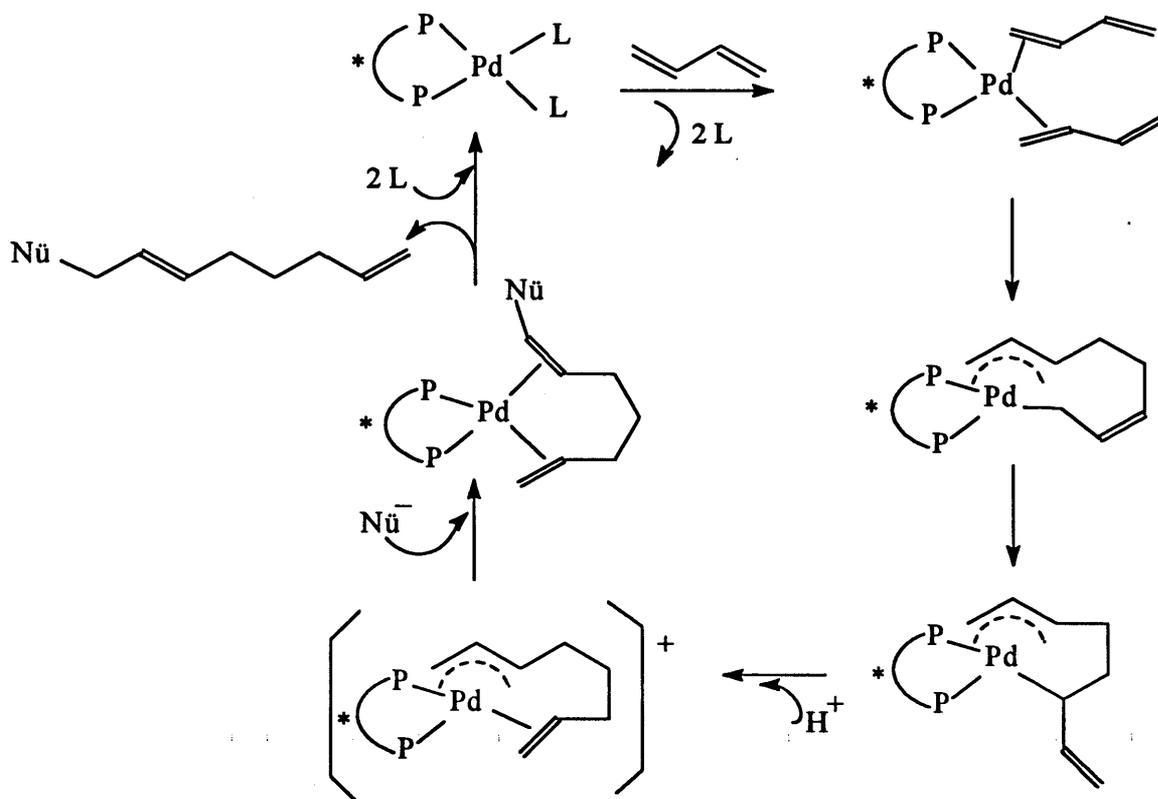
O mecanismo da equação 2.3.3 explica a formação majoritária do deutério-6-metóxi-1-octadieno-2,7 para a reação do butadieno com metanol deuterado mostrado na equação 2.3.5. Esta reação permite explicar a adição (1,6) ou (3,6) do metanol deuterado no complexo bis- $\eta^3$  alil (intermediário 7) [35].



Equação 2.3.5: Síntese do telômero deuterado do butadieno, pela adição do telogênio ao complexo intermediário mono- $\eta^3$  alil paládio

Atualmente o mecanismo monometálico mais aceito é o da telomerização enantioselectiva do butadieno, proposto por Keim e colaboradores [36]. Neste o ligante

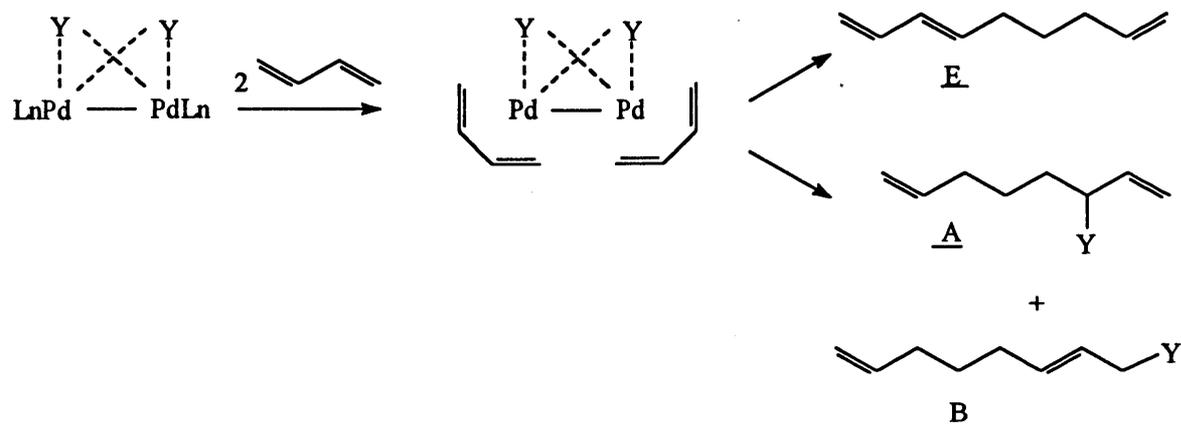
quelante quiral do precursor catalítico não se descoordena do paládio durante o ciclo catalítico, como pode ser visualizado na equação 2.3.6.



Equação 2.3.6: Mecanismo da telomerização enantioselectiva do butadieno

A segunda classe de mecanismo envolve a formação de um complexo bimetálico de paládio, onde duas moléculas de butadieno associam-se ao complexo bimetálico ponte de paládio, com uma subsequente adição linear para formar um novo complexo como pode ser visto na equação 2.3.7. Se o telogênio for adicionado neste ponto ao complexo tem-se a formação do produto 3-substituído-1,7-octadieno (A) e o 1-substituído-2,7-octadieno (B). Se a eliminação do dímero ocorrer antes da adição do nucleófilo pode-se então formar o produto octatrieno (E) [37].

Esta classe de mecanismo que utiliza um complexo bimetálico de paládio como intermediário é o único mecanismo proposto que permite explicar a formação de telômeros com 4 ou mais unidades de butadieno [19].



Equação 2.3.7: Mecanismo de reação de telomerização, tendo como intermediário o complexo bimetálico de paládio

## 2.4-OBJETIVOS

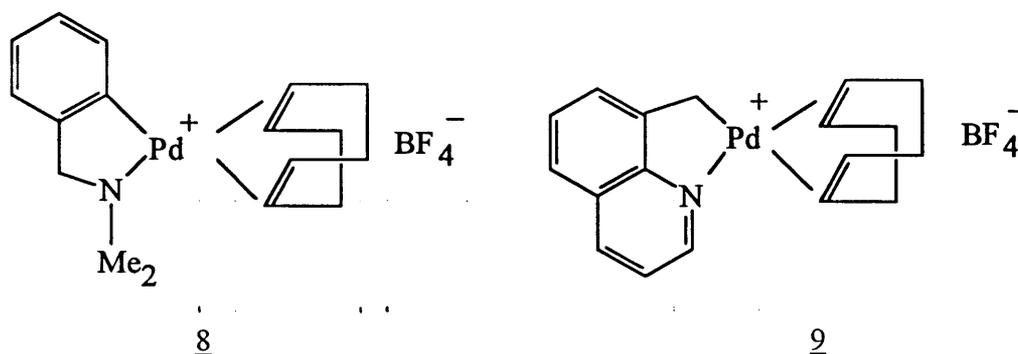
Pode-se dizer que os catalisadores utilizados até o presente momento para as reações de telomerização convergem na sua grande maioria para a formação de produtos contendo duas unidades de butadieno, exceto no caso dos complexos catiônicos de paládio empregados por Tkatchenko e colaboradores.

Como é conhecido, o efeito marcante de ligantes fosfinas as quais aceleram ou retardam as reações catalisadas por paládio dependendo do meio reacional, torna-se assim

muito importante a seleção do ligante. Atualmente tem-se buscado ligantes que induzam maior seletividade a reação e que não sejam oxidados nem reduzidos no meio reacional. Atualmente em catalise homogênea os estudos estão centrados no uso de ligantes quelantes nitrogenados.[38].

Por outro lado, apesar dos complexos ciclometalatos catiônicos de paládios, serem conhecidos a mais de 30 anos em reatividades frente a pequenas moléculas, tais como alcinos, CO, RNC, alcenos...[39], até o presente momento, nenhum estudo sobre a potencialidade destes ciclometalatos catiônicos foi efetuado em catálise.

Neste trabalho nosso primeiro objetivo foi sintetizar os complexos ciclometalatos catiônicos de paládio, mostrados na figura 2.4.1, como o tetrafluorborato de (N,N-dimetilbenzilamina-2-C-N) ciclooctadieno paládio, complexo 8, que apresenta ligações do metal com C-aromático e com N-benzilideno, e o tetrafluorborato de (8-metilquinoleína-C,N) ciclooctadieno paládio, complexo 9, que apresenta ligações do metal com C-alifáticos e com N-piridínico, os quais apresentam excelente estabilidade em temperatura ambiente.



8-Tetrafluorborato de (N,N-dimetilbenzilamina-2-C-N) ciclooctadieno paládio

9-Tetrafluorborato de (8-metilquinoleína-C-N) ciclooctadieno paládio

Figura 2.4.1: Complexos ciclometalatos catiônicos de paládio

Uma vez definidos os complexos a base de paládio e a viabilidade de obtenção dos mesmos, os objetivos estabelecidos para o nosso trabalho foram estudar as propriedades catalíticas dos complexos na reação de telomerização do butadieno com metanol, bem como avaliar o efeito de parâmetros reacionais envolvidos nesta reação, tais como: relação molar butadieno: metanol, temperatura, tempo e influência da natureza estérica do reagente nucleofílico.

### 3-RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1-PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS PRECURSORES CATALÍTICOS

Os complexos ciclometalatos de paládio são conhecidos a mais de 30 anos, estes complexos quando sintetizados foram logo reconhecidos como tendo um grande potencial para síntese orgânica [40].

Os complexos ciclometalatos de paládio, mostrado esquematicamente na figura 3.1.1., apresentam ligante coordenado a três elétrons doadores, o qual pode ser comparado a um grupamento  $\eta^3$ -alil, e duas moléculas de solvente por molécula de paládio, as quais são facilmente substituídas por outros reagentes.

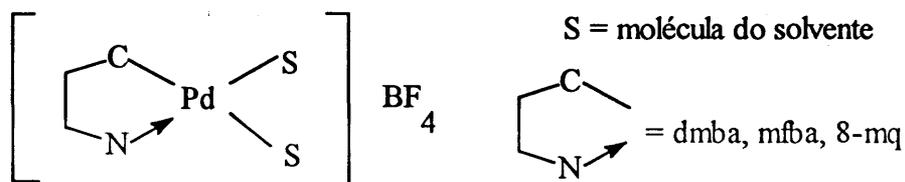
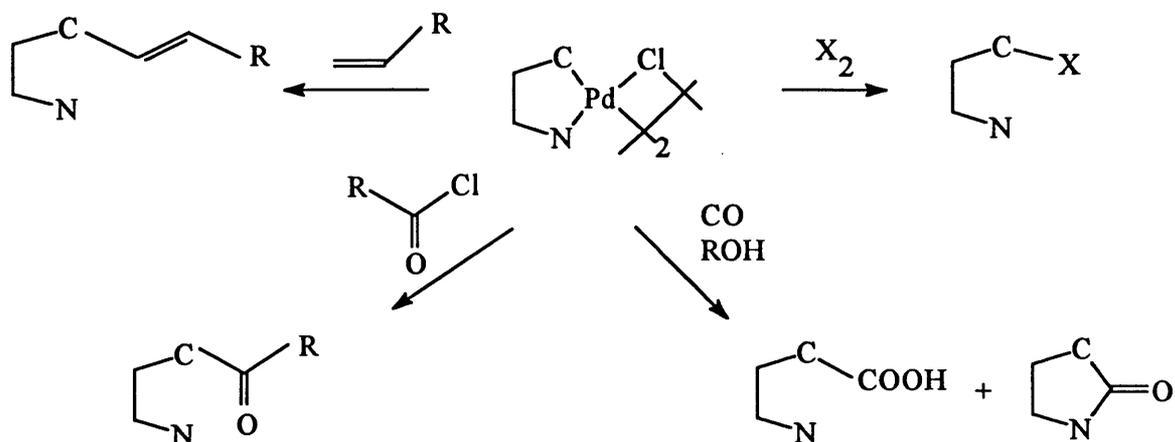


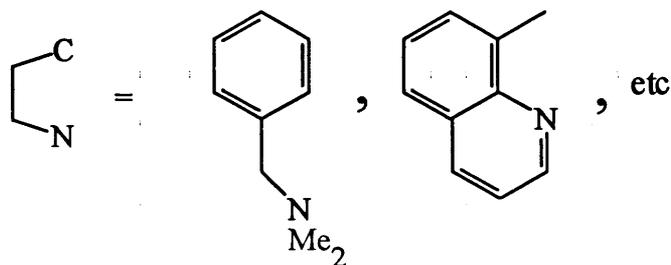
Figura 3.1.1.: Complexo ciclometalato de paládio

Observou-se notável desenvolvimento na área de síntese orgânica devido ao grande interesse na reatividade dos ciclometalatos frente à reação de inserção de reagentes orgânicos insaturados como CO, RCN, alcenos, alcinos, etc [39], na ligação metal - carbono. Como exemplo, apresentando na equação 3.1.1, tem-se a reação do complexo

ciclometalato de paládio com monóxido de carbono ou com várias olefinas, levando a formação de cetonas heterocíclicas ou novos grupos vinílicos.



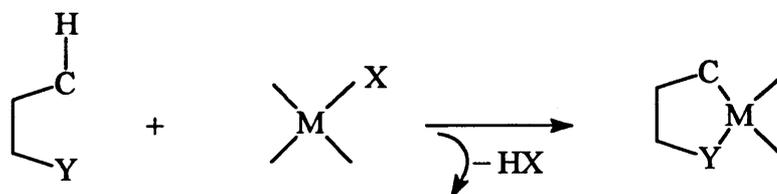
onde:



**Equação 3.1.1: Reações com o complexo ciclometalato de paládio**

Grande variedade de estudos foram dedicados a complexos de paládio (II). Estes compostos foram empregados na maioria das reações de ciclometalação, as quais foram relatadas para outros complexos de metais do grupo 10 [39].

Estes complexos são geralmente obtidos através da reação de ativação intramolecular direta de ligantes orgânicos com complexos de metais de transição tais como  $[Pd(OAc)_2]_3$  ou  $Na_2PdCl_4$ , representada esquematicamente na equação 3.1.2..



onde: Y = grupo ou átomo doador de 2 elétrons (N, P, As, O, S)

X = grupo aniônico de saída (haleto, alquil, hidreto, acetato)

M = metal de transição

### Equação 3.1.2.: Síntese de ciclometalatos

Os complexos ciclometalatos em geral são reagentes acessíveis, apresentam uma boa estabilidade ao ar e a umidade, podendo ser guardados por vários anos, motivos que marcam a base de aplicações destes complexos em síntese orgânica.

Os complexos por nós escolhidos entre centenas de ciclometalatos de paládio, foi devido a facilidade de suas sínteses, a grande estabilidade ao ar e a presença de ligações paládio-carbono distintas, isto é, Pd-carbono aromático e Pd-carbono benzilidênico.

Estes foram o derivado da N,N-dimetilbenzilamina com  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  que apresenta ligações do paládio com carbono-aromático e com N-benzilideno,<sup>8</sup> figura 3.1.1.1. [41] e o 8-metilquinoleína com acetato de paládio, o qual apresenta ligações do paládio com carbono-alifático e com N-piridínico, <sup>9</sup> figura 3.1.2.1. [42].

**3.1.1-SÍNTESE DO TETRAFLUORBORATO DE ( N,N-DIMETIL BENZILAMINA-2-C,N )CICLOOCTADIENO PALÁDIO (Figura 3.1.1.1.)**

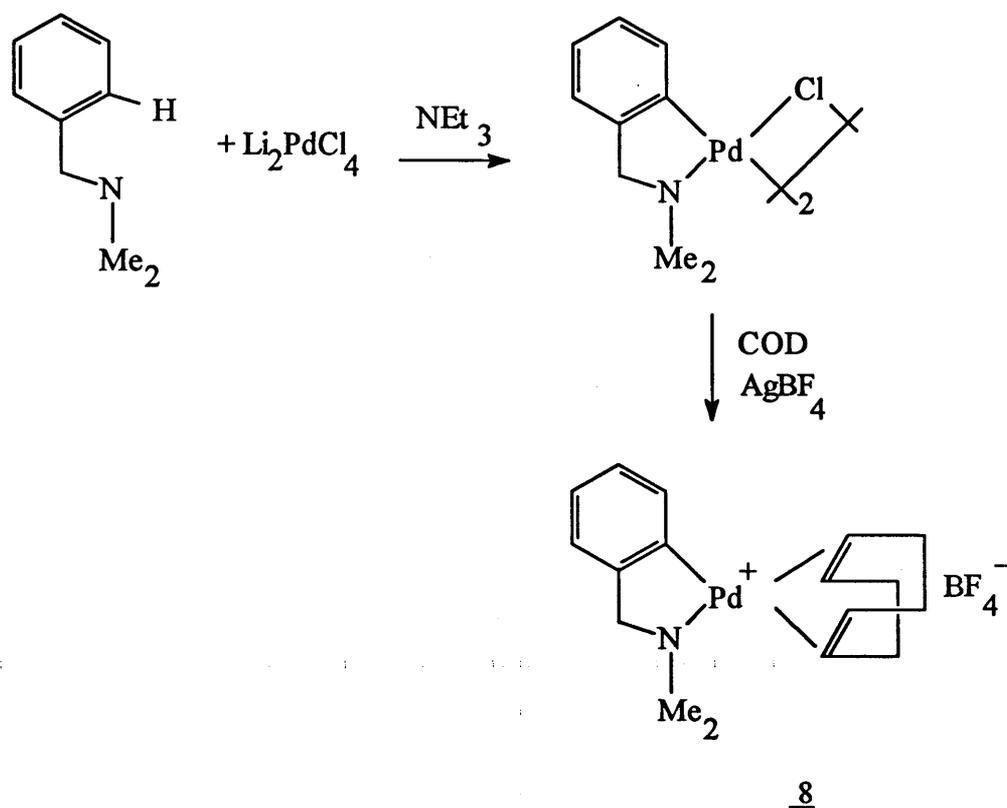


Figura: 3.1.1.1: Síntese do precursor catalítico de paládio, derivado da N,N-dimetilbenzilamina

Li<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> foi dissolvido em metanol, e a esta solução foi adicionado N,N-dimetilbenzilamina e lentamente o NEt<sub>3</sub> dissolvido em metanol, a temperatura ambiente sob agitação magnética. O precipitado amarelo obtido, estável ao ar, foi filtrado, lavado com MeOH e Et<sub>2</sub>O e seco a pressão reduzida.

O dímero  $[\text{Pd}(\text{dmba})\text{Cl}]_2$  assim obtido, foi analisado por espectroscopia de IV (em KBr), aonde foi possível observar as bandas de absorções típicas de anel dissubstituído a  $745\text{ cm}^{-1}$  e  $736\text{ cm}^{-1}$ . No espectro de RMN  $^1\text{H}$  (em  $\text{CDCl}_3$ ), verifica-se a presença de picos de prótons do grupamento  $\text{N}(\text{CH}_3)$  a 2,83 ppm (s) e os picos na região de prótons aromáticos, cujos deslocamentos químicos foram na faixa de 6,8 - 7,3 ppm [41].

O dímero  $[\text{Pd}(\text{dmba})\text{Cl}]_2$ , foi dissolvido em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a temperatura ambiente, sob agitação magnética, e a esta solução foram adicionados uma solução de  $\text{AgBF}_4$  dissolvido em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e o COD lentamente.

O precipitado branco do sal, foi separado em funil sinterizado, a solução foi concentrada a vácuo, adicionado o n-hexano para a recristalização, o precipitado foi seco sob pressão reduzida.

O complexo 8 figura 3.1.1.1.(381,58mg, 86,8%), assim obtido foi analisado por espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$ . Os resultados estão de acordo com os da literatura, onde verifica-se a presença de picos de prótons do grupamento  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$  a 2,92 ppm (s) e os picos dos prótons do ligante COD para o grupamento  $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2$  a 2,73 ppm (m) e o do grupamento  $\text{HC}-\text{CH}$  a 5,51 ppm (d) [43].

### 3.1.2-SÍNTESE DO TETRAFLUORBORATO DE ( 8-METILQUINOLEÍNA-C,N ) CICLOOCTADIENO PALÁDIO (Figura 3.1.2.1.)

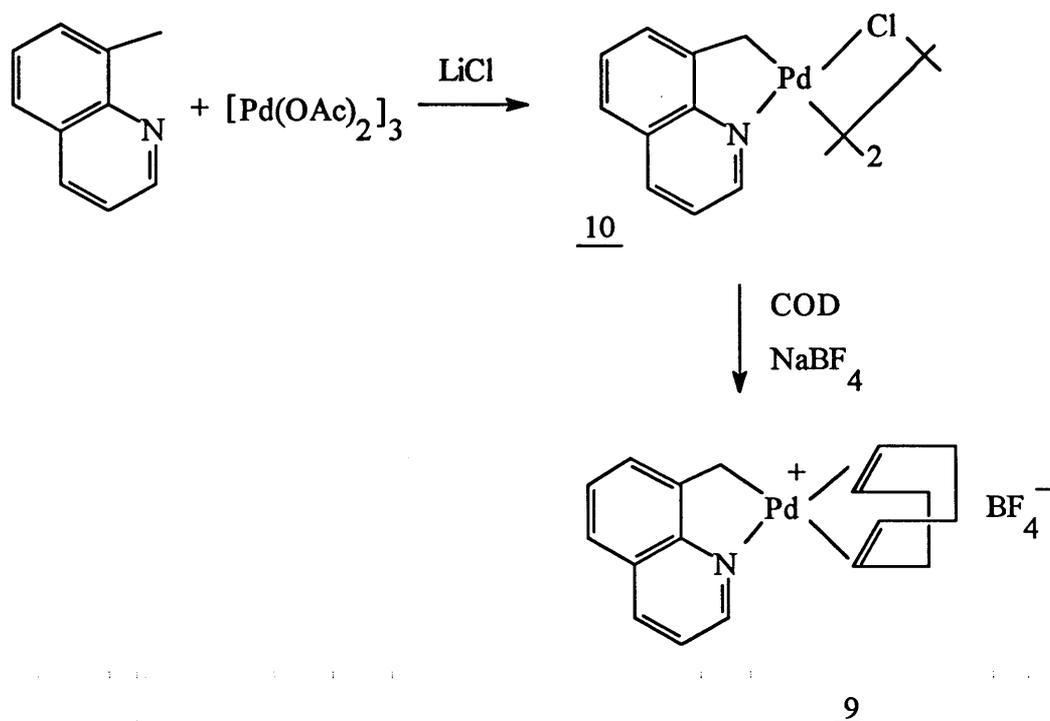


Figura 3.1.2.1: Síntese do precursor catalítico de paládio, derivado da 8-metilquinoleína

$[Pd(OAc)_2]_3$  foi dissolvido em  $CH_2Cl_2$  a temperatura ambiente sob agitação, e a esta solução foi adicionado a 8-metilquinoleína. Após 4 h de reação o solvente foi evaporado, obtendo-se um produto oleoso laranja avermelhado.

Este óleo foi dissolvido em acetona, adicionando-se a esta uma solução de LiCl, colocando-se esta solução final em agitação e aquecimento por 1 h, após a mistura foi filtrada para remover o acetato de lítio, e ao filtrado foi adicionado  $H_2O$ , o precipitado

amarelo pálido formado, foi filtrado, dissolvido em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , recristalizado com n-hexano e seco a pressão reduzida.

Devido a pouca solubilidade em solventes orgânicos, não caracterizamos o dímero em solução.

O dímero  $[\text{Pd}(\text{8-mq})\text{Cl}]_2$ , 10 figura 3.1.2.1 foi dissolvido em  $\text{CH}_3\text{OH}$  na temperatura ambiente, e a esta solução foram adicionados uma solução de  $\text{NaBF}_4$  dissolvido em metanol e o COD lentamente.

O precipitado branco acinzentado (92% de rendimento) foi filtrado em filtro sinterizado, seco a pressão reduzida e caracterizado por espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$ , onde os resultados estão de acordo com a literatura, verificando-se os picos de prótons do grupamento  $-\text{CH}_2-$  a 3,79 ppm (s) e os picos de prótons do ligante COD para o grupamento  $\text{H}_2\text{C}_1-\text{CH}_2$  a 2,36 ppm (s) e o do grupamento  $\text{H}-\text{C}_1-\text{C}_1-\text{H}$  a 5,55 ppm (s) [43].

### 3.2-DEFINIÇÃO DAS CONDIÇÕES REACIONAIS

Para o estudo da influência da natureza do precursor catalítico e dos parâmetros reacionais sobre a reação de telomerização de butadieno com metanol utilizamos as condições de reação empregadas por Tkatchenko e colaboradores [31]. Estes autores utilizando como precursor catalítico o complexos  $\eta^3$ -alil catiônico de paládio, figura 3.2.1 [31], obtiveram os melhores resultados conhecidos até esta data na formação de telômeros com 4 e 6 unidades de butadieno. As condições reacionais utilizadas foram relação molar butadieno: MeOH de 300: 75, temperatura de  $80^\circ\text{C}$  e 20 horas de reação, com 0,25 mmol do precursor catalítico.

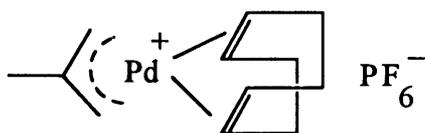


Figura 3.2.1: Complexo  $\eta^3$ -alílico catiônico de paládio

Nas condições acima descritas realizamos nossos primeiros ensaios catalíticos. A seguir verificando que com a redução da quantidade molar do precursor catalítico para 0,113 mmol, e a relação molar do butadieno: MeOH para 150: 37,5, mantendo-se a relação de 4:1, e com a diminuição do tempo de reação para 6 horas, mantendo-se a mesma temperatura, obtínhamos resultados satisfatórios, optamos por estas condições para dar continuidade aos estudos.

O efeito da relação molar de butadieno: metanol foi estudado variando-se a relação de 5:1 até 1:1, num intervalo de temperatura de 25°C até 100°C e um intervalo de tempo de reação de uma a 20 horas de reação.

### 3.3-ANÁLISE DA REAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS TELÔMEROS

Nos ensaios catalíticos da reação de telomerização do butadieno e metanol teve-se a formação de uma mistura de produtos, os quais foram analisados por cromatografia gasosa, como visualizado no cromatograma na figura 3.3.1, utilizando uma relação molar 4: 1 de butadieno/MeOH, 0,113 mmol do complexo de paládio [Pd(8-mq)COD], 80°C e 6 horas de agitação magnética. Os picos correspondentes as frações C<sub>8</sub>-OMe e C<sub>16</sub>-OMe

principais partes de interesse deste trabalho foram identificadas por espectroscopia de massas.

A análise quantitativa dos produtos da reação foi realizada empregando o método do padrão interno, utilizando tetradecano, de modo a determinarmos as variações das grandezas reacionais, tais como seletividade, atividade e número de rotação, os quais foram calculados para os diferentes telômeros, conforme as fórmulas definidas na sessão 4.5.. Os valores das grandezas foram definidos para o total das frações, isto é, foi considerado como um único telômero a mistura das frações C<sub>8</sub>-OMe-1 e C<sub>8</sub>-OMe-3, uma vez que a quantidade de C<sub>8</sub>-OMe-3 é muito pequena em relação a quantidade de C<sub>8</sub>-OMe-1, sendo observado o inverso para os telômeros da fração C<sub>16</sub>-OMe.

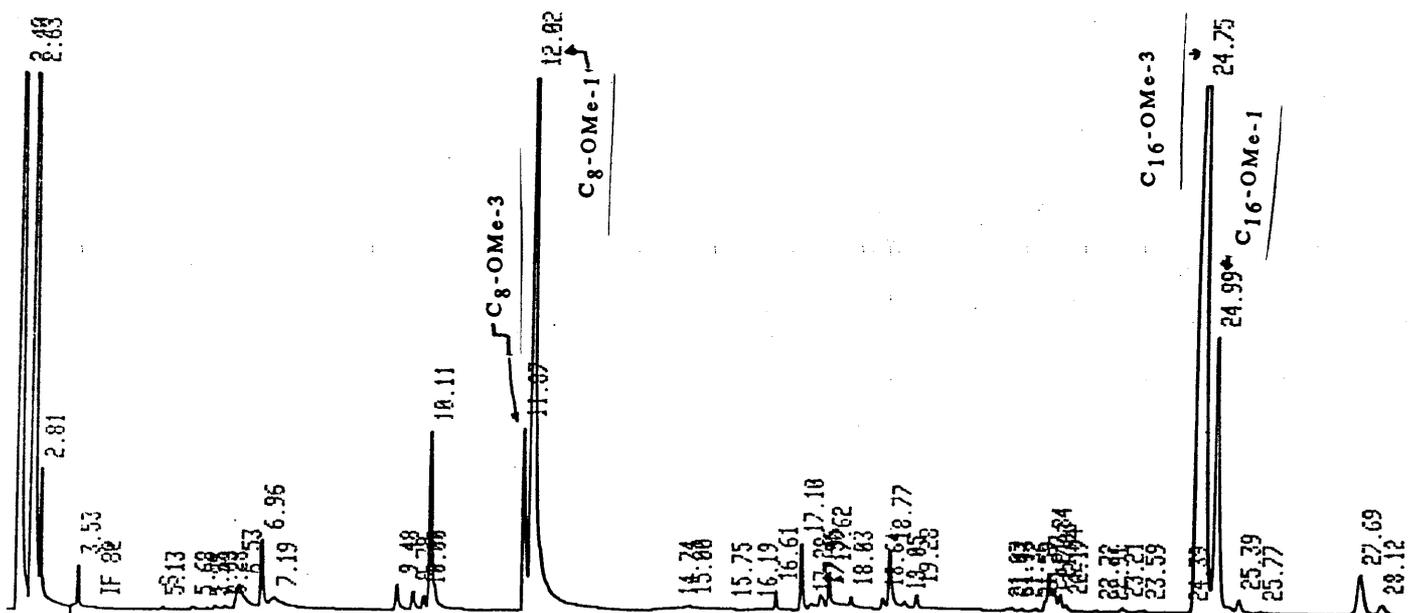


Figura 3.3.1: Cromatograma de uma reação de telomerização

As frações C<sub>8</sub>-OMe e C<sub>16</sub>-OMe, foram isoladas da mistura reacional por microdestilação, a qual foi realizada em duas etapas. Na primeira etapa destila-se com aquecimento à uma temperatura de 60°C à 70°C sob vácuo, gerado por trompa d'água, a fração mais leve, a fração C<sub>8</sub>-OMe. Na segunda etapa, com aquecimento à uma

temperatura de 85°C à 100°C sob vácuo, gerado por bomba de vácuo, destila-se a fração C<sub>16</sub>-OMe, ficando uma terceira fração, dita fração pesada, que não conseguimos destilar.

As frações C<sub>8</sub>-OMe e C<sub>16</sub>-OMe isoladas e a fração pesada não destilada, foram identificadas pelas técnicas de espectroscopia RMN <sup>1</sup>H e IV.

No espectro de absorção na região do IV do telômero derivado de 4 unidades de butadieno, apresentado na figura 3.3.2, podemos observar as bandas características de ligação dupla terminal a 990cm<sup>-1</sup> e 920 cm<sup>-1</sup>. A 970 cm<sup>-1</sup> a configuração trans dos telômeros é sugerida, pelo fato do espectro de IV mostrar uma banda intensa, a qual é atribuída a deformação fora do plano da ligação C-H da dupla ligação -CH=CH- em configuração trans[44]. A 1100 cm<sup>-1</sup> observa-se uma banda intensa, referente a função éter e a 1640 cm<sup>-1</sup> a banda da ligação C=C terminal é confirmada. [35]

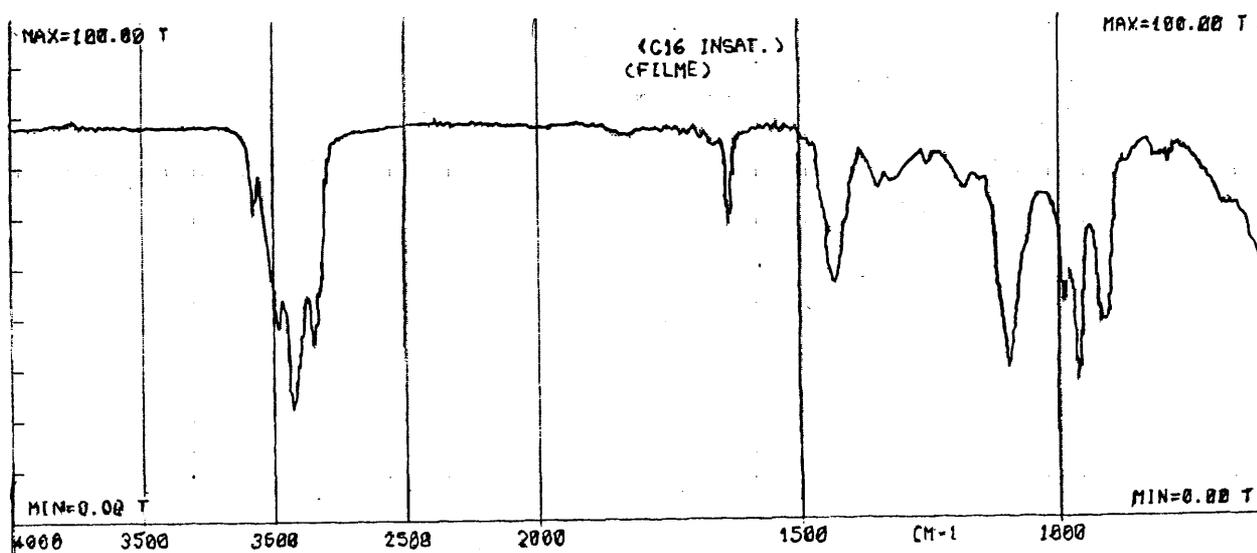


Figura 3.3.2: Espectro de absorção na região do IV do telômero derivado de 4 unidades de butadieno

A figura 3.3.3 apresenta o espectro de RMN <sup>1</sup>H do telômero do butadieno: metanol da fração com 4 unidades de butadieno, (C<sub>16</sub>-OMe) no qual podemos verificar a mistura dos isômeros 1-metoxi-2,7-hexadecatetraeno e o 3-metoxi-1,7-hexadecatetraeno.

O espectro mostra a presença dos picos dos prótons do grupamento  $-\text{CH}_2-\text{O}$  do  $\text{C}_{16}\text{-OMe-1}$  a 3,80 ppm (d), do grupamento  $-\text{CH}_2-\text{O}$  do  $\text{C}_{16}\text{-OMe-3}$  a 3,45 ppm (q) e do grupamento  $\text{CH}_3-\text{O}-$  a 3,25 ppm (2s). Os picos dos prótons do grupamento  $\text{CH}_2\text{=}$  na região de 1,8 ppm - 2,2 ppm (mf), do grupamento  $\text{CH}_2$  desblindado em 1,2 ppm - 1,70 ppm (mf) e do grupamento  $\text{H=}$  em 4,8 ppm - 6,0 ppm (m) [19].

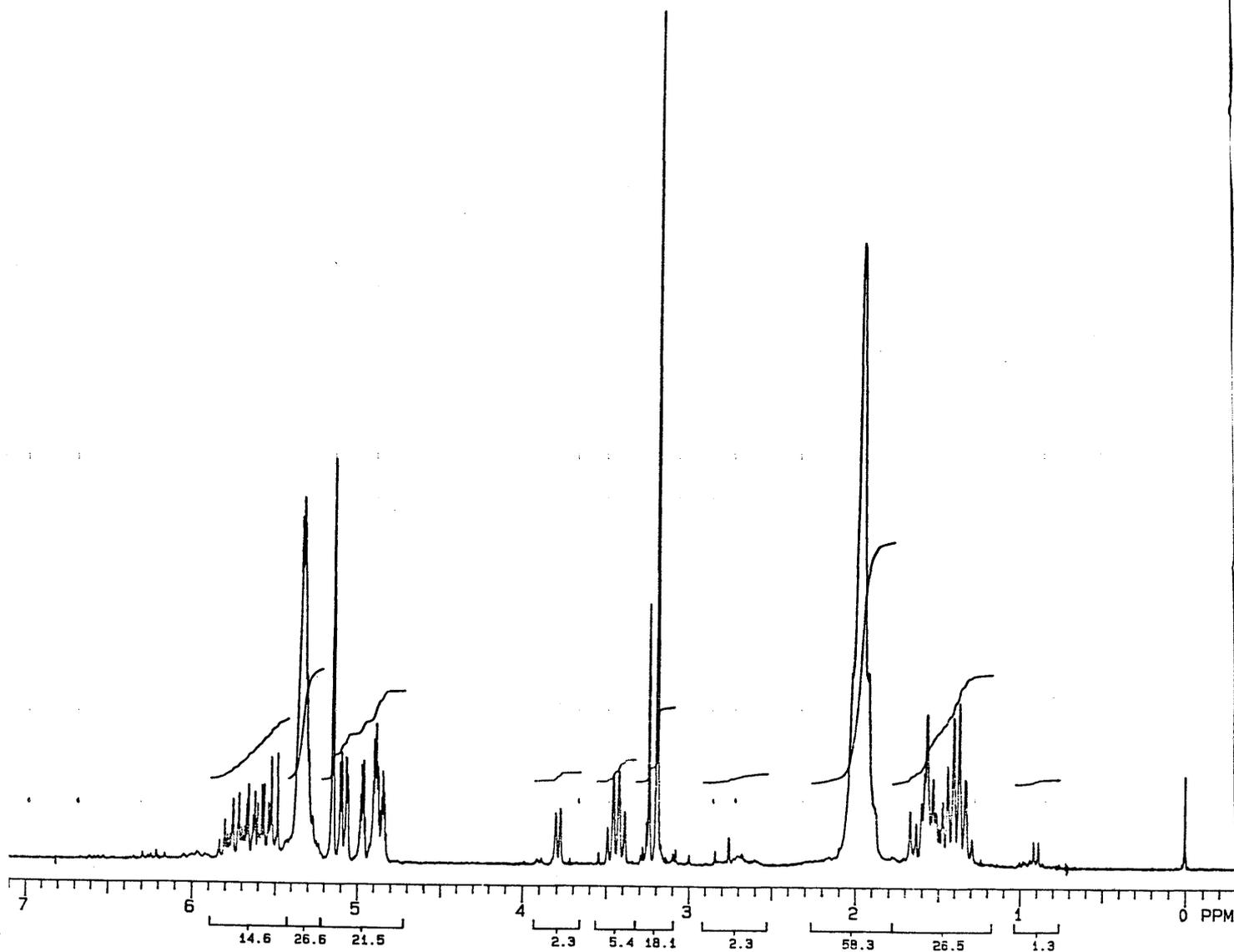


Figura 3.3.3: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do telômero derivado de 4 unidades de butadieno em  $\text{CDCl}_3$

A fração pesada, que não destilou na microdestilação, foi analisada por espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$  e IV. Esta foi identificada como a fração metóxitetracosahexaeno, com 6 unidades de butadieno, a qual não foi detectada por cromatografia gasosa nas condições de análise por nós utilizada, motivo pelo qual não termos a análise quantitativa desta fração em nossos resultados.

Pelos resultados da microdestilação, verificamos que teve-se uma maior conversão de butadieno para esta fração pesada, nos ensaios catalíticos realizados no intervalo de temperatura de  $80^\circ\text{C}$  a  $90^\circ\text{C}$  e tempo de reação superior a 6 horas, para uma relação molar butadieno/ metanol de 5/ 1.

### 3.4-INFLUÊNCIA DA NATUREZA DO CATALISADOR

Para se estudar a influência da natureza do catalisador de paládio sobre a reação de telomerização do butadieno com metanol, foram utilizados os catalisadores apresentados na tabela 1.

Os ensaios catalíticos foram realizados em reator de aço inox com agitação magnética, sob atmosfera de argônio, utilizando como solvente  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (5,0 ml), sendo adicionados posteriormente o metanol (37,5 mmol) o butadieno (150 mmol) e 0,113 mmol, dos precursores catalíticos. A temperatura de reação foi de  $80^\circ\text{C}$  e o tempo de reação de 6h de agitação magnética.

NÚMERO	COMPLEXOS	SELETIVIDADE (%)		CONVERSÃO (%)
		C <sub>8</sub> OMe	C <sub>16</sub> OMe	
1	[Pd(dmba)COD] <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> (a)	16	13	60
2	[Pd(8-mq)COD] <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> (a)	7	25	70
3	[Pd(8-mq)Cl] <sub>2</sub> (a)	--	--	15
4	[Pd(8-mq)COD] <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> /PPh <sub>3</sub> (b)	20,5	3,5	55
5	Pd(OAc) <sub>2</sub> /8mq (c)	--	--	10
6	[Pd(MeCN) <sub>4</sub> ] <sup>2+</sup> (BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (d)	20	2	45
7	[Pd(mfba)COD] <sup>+</sup> BF <sub>4</sub> (d)	20	15	65

TABELA-1: Complexos catalíticos utilizados na reação de telomerização butadieno/metanol

CONDICÕES: Relação molar butadieno:MeOH de 4:1, 0,113 mmol do precursor catalítico, T = 80°C, 6 h em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

- (a)-Síntese descrita no capítulo 3, Figura 3.1.1.1. e 3.1.2.1.  
 (b)-Complexo número (2) com 1 equivalente de trifenilfosfina,  
 (c)-Complexo número (2) com 1 equivalente de 8-metilquinoleina,  
 (d)-Complexos sintetizados no Laboratório de Síntese Assimétrica,

### 3.4.1-DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os testes catalíticos efetuados com os precursores de paládio apresentados na tabela 1, conduziram a uma mistura de produtos, identificados como descrito na seção 3.3.

Para todos os complexos catiônicos de paládio com exceções para os complexos neutros números (3) e (5), relacionados na tabela 1, podemos verificar a formação dos telômeros de butadieno com metanol, sendo que quando foi mantido o ligante a 3 elétrons como nos complexos números (1), (2) e (7), obtivemos melhores seletividades e conversões na formação dos telômeros com 2 e 4 unidades de butadieno.

Os resultados obtidos por nós de seletividade e conversão (tabela 1), indicam a influência dos ligantes nas reações de telomerização de butadieno com metanol, observando-se para os casos comparativos dos complexos números (1), (2) e (7), que variando-se a estrutura dos ligantes a 3 elétrons, obtém-se uma variação na seletividade dos telômeros.

Para o complexo que apresenta o ligante a 3 elétrons e tem maior estabilidade no caso o complexo número (2), tem-se melhores resultados em termos de seletividade e conversão para os telômeros mais pesados.

Num primeiro plano, os ensaios catalíticos da reação de telomerização do butadieno e metanol, foram efetuados com o catalisador  $[Pd(dmba)COD]^+BF_4^-$  (1), com o qual obtivemos a formação de muitos subprodutos, além das frações  $C_8-OMe$  e  $C_{16-OMe}$  de interesse. O catalisador  $[Pd(8-mq)COD]^+BF_4^-$  (2), mostrou uma melhor seletividade para as frações  $C_8-OMe$  e  $C_{16-OMe}$  de interesse em relação ao número (1), tendo ainda uma maior seletividade e conversão para os telômeros mais pesados, isto, pode ser melhor visualizado nos cromatogramas comparativos, mostrados na figura 3.4.1.

Com o complexo neutro de paládio, derivado da 8-metil quinoleína número (3), verificamos que na reação de telomerização, não ocorre formação de telômeros com 2 e 4 unidades de butadieno, verificando-se pequena conversão de subprodutos, tais como oligômeros.

A presença, "*in situ*" de um ligante fortemente coordenante como PPh<sub>3</sub>, junto ao complexo [Pd(8-mq)COD]<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, complexo número (4), leva a formação preferencial de telômeros com duas unidades de butadieno.

Para o complexo no qual o paládio tem valência II, como no caso acetato de paládio adicionado "*in situ*" com 8-metil quinoleína, complexo número (5), também não foi observado a formação dos telômeros de interesse, apenas pequena conversão em oligômeros.

O complexo catiônico de paládio número (6), o qual não possui ligante a 3 elétrons, mostrou-se mais seletivo na formação de telômeros derivados a partir de duas unidades de butadieno.

O complexo catiônico de paládio número (7), foi seletivo na formação de telômeros com 2 e 4 unidades de butadieno, sendo nas nossas condições reacionais, o mesmo apresentou menor seletividade para produtos pesados em comparação com o complexo número (2), sendo porém mais seletivo que o complexo número (1).

Obtivemos melhores conversões de butadieno, para os complexos catalíticos números (1), (2), (4) e (7) os quais apresentam ligantes a 3 elétrons. Para o complexo catalítico número (2), temos conversão mais alta do butadieno, para a formação de telômeros pesados, assim como melhor seletividade para o telômero derivado de 4 unidades de butadieno.



### 3.5-INFLUÊNCIA DOS PARÂMETROS REACIONAIS

Para o estudo da influência dos parâmetros reacionais da reação de telomerização do butadieno com metanol, utilizamos o precursor catalítico  $[\text{Pd}(8\text{-mq})\text{COD}]^+\text{BF}_4^-$  número (2) na tabela 1, o qual forneceu os melhores resultados em termos de seletividade das frações, com 4 e mais de 4 unidades de butadieno dentre os compostos precursores estudados. Foram estudados a relação molar butadieno: metanol, temperatura e tempo de reação.

#### 3.5.1-INFLUÊNCIA DA RELAÇÃO MOLAR BUTADIENO:METANOL

Para estes estudos, utilizamos 0,113 mmol do catalisador número 2 da tabela 1, dissolvido em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , (5,0 ml), adicionando posteriormente o metanol e o butadieno (150 mmol) à 80°C. A duração da reação foi de 6 horas sob agitação magnética.

Os resultados obtidos da seletividade, atividade e número de rotação em função da variação molar estão apresentados na tabela 2. As figuras 3.5.1.1 e 3.5.1.2, mostram as variações da seletividade e, atividade do catalisador, respectivamente, em função da proporção relativa butadieno: metanol.

NÚM.	REL. BUT./ MET.	SELETIVIDADE (%)		ATIVIDADE (h <sup>-1</sup> )		NÚM. ROTAÇÃO	
		C <sub>8</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>16</sub>
1 M	5: 1	6	19	9,8	33,2	29,5	49,8
2 M	4: 1	7	25	9,6	42,6	28,9	64,0
3 M	2: 1	16	22	24,0	39,2	72,0	58,7
4 M	1: 1	9	19	18,3	44,0	54,9	66,0

TABELA 2: Variação da seletividade, atividade e número de rotação em função da relação molar butadieno: metanol, para o complexo catalítico número (2) tabela 1.

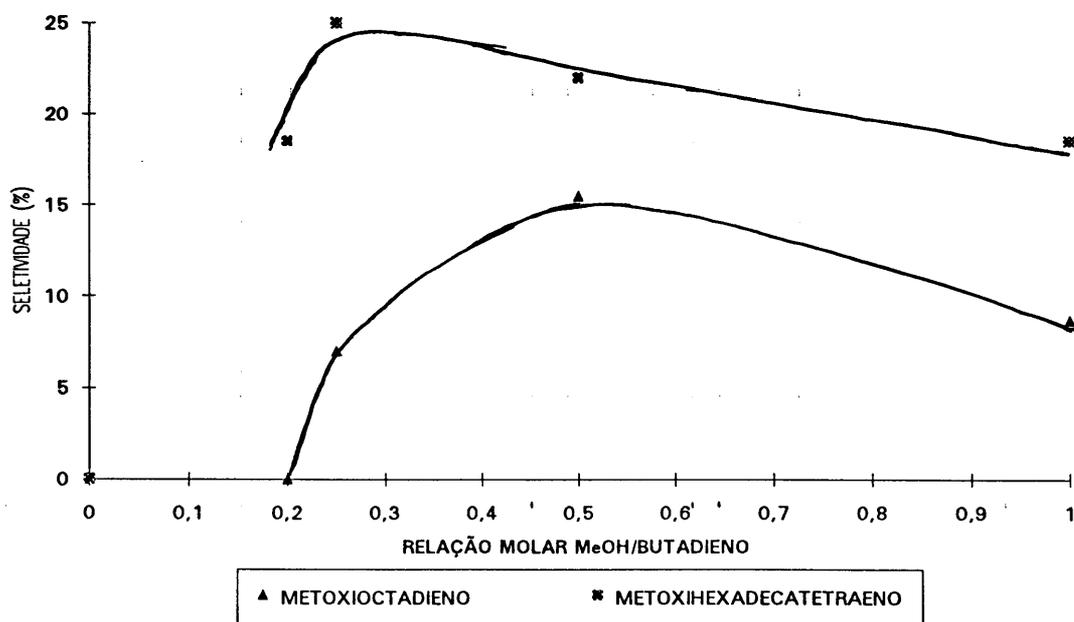


Figura 3.5.1.1: Gráfico da variação da seletividade na formação de telômeros do butadieno em função da relação molar metanol/butadieno (conforme dados da tabela 2)

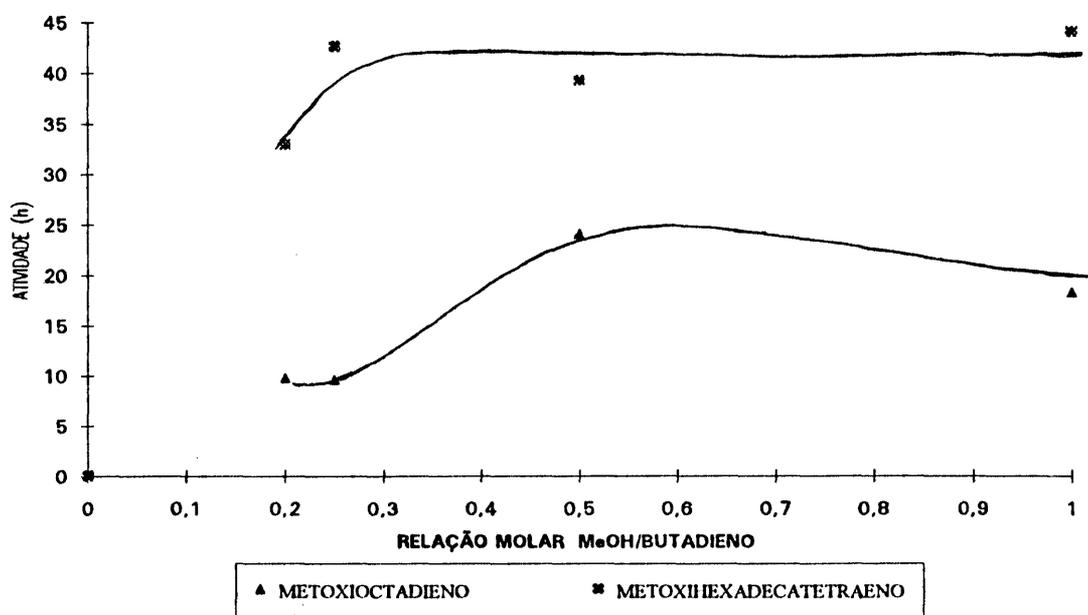


Figura 3.5.1.2: Gráfico da variação da atividade na obtenção de telômeros do butadieno em função da relação molar metanol/butadieno (conforme dados da tabela 2)

Os resultados observados com a variação da relação butadieno: metanol, foi que a seletividade em relação ao metoxioctadieno aumenta, com aumento da relação até 2:1, sendo que nesta relação, obteve-se o máximo de seletividade, verificando-se que com a relação 1:1, tem-se um decaimento.

Na obtenção do metoxihexadecatetraeno, tem-se melhores resultados de seletividade na relação 4:1.

### 3.5.2-INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

Os ensaios foram efetuados nas mesmas condições descritas no item 3.5.1., para relação molar 4: 1 de butadieno: MeOH, variando-se a temperatura da reação através do banho termostático.

Os resultados obtidos de seletividade, atividade e número de rotação em função da variação da temperatura estão apresentados na tabela 3. Os gráficos da seletividade e atividade em função da temperatura nas figuras 3.5.2.1 e 3.5.2.2.

NÚM.	T (°C)	SELETIVIDADE (%)		ATIVIDADE (h <sup>-1</sup> )		NÚM. ROTAÇÃO	
		C <sub>8</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>16</sub>
1 T	25	3	3	0,6	0,7	1,7	1,1
2 T	61	18	19	19,2	23,0	57,5	34,5
3 T	81	7	25	9,6	42,6	29,0	64,0
4 T	85	11	19	16,4	32,5	49,3	48,7
5 T	100	5	11	5,3	13,0	15,8	19,5

TABELA 3: Variação da seletividade, atividade e número de rotação em função da temperatura para o complexo catalítico número (2) da tabela 1.

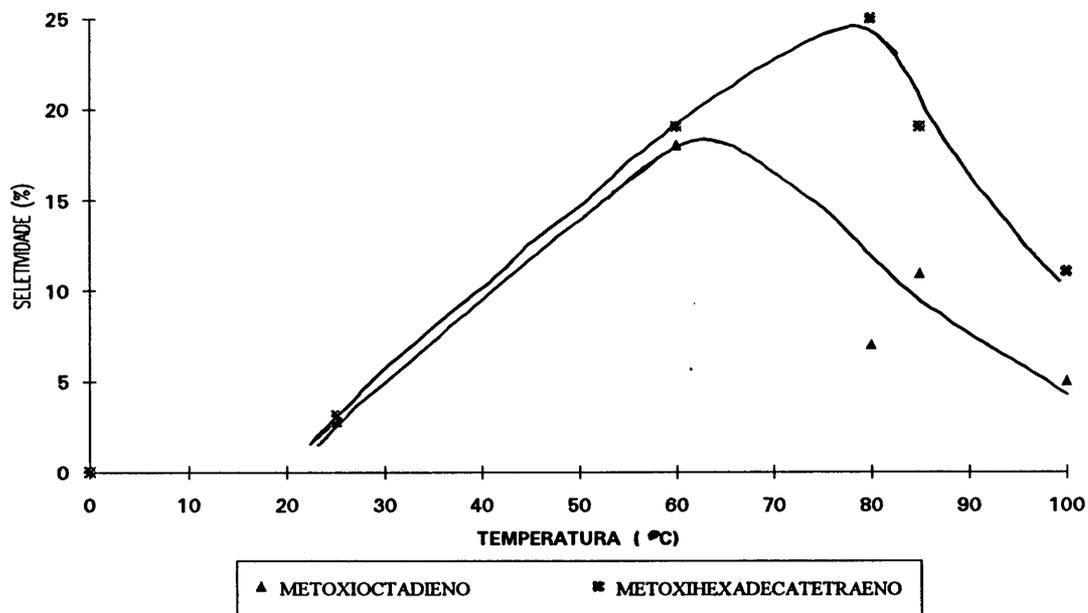


Figura 3.5.2.1: Gráfico da variação da seletividade na formação de telômeros do butadieno em função da temperatura (conforme dados da tabela 3)

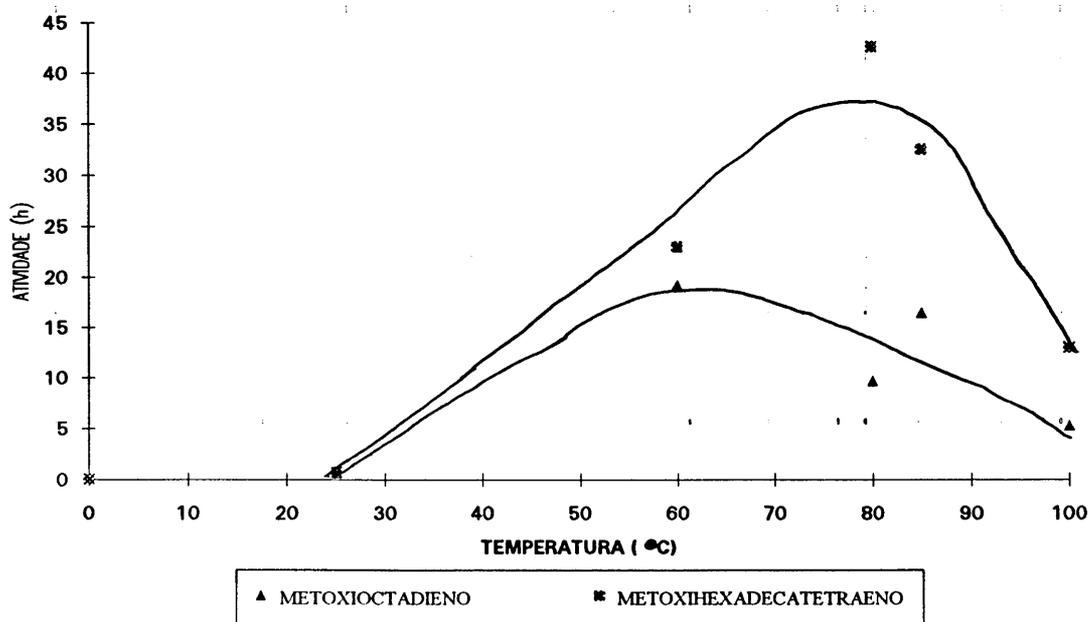


Figura 3.5.2.2: Gráfico da variação da atividade na obtenção de telômeros do butadieno em função da temperatura (conforme dados da tabela 3)

A temperatura ambiente a formação dos telômeros metoxioctadieno e metoxihexadecatetraeno é praticamente nula, sendo que a temperatura 60°C tem-se uma boa seletividade para o metoxioctadieno, e sua posterior diminuição com o aumento da temperatura.

Para metoxihexadecatetraeno tem-se uma boa seletividade a 80°C, ocorrendo também uma diminuição da mesma para temperaturas maiores.

### **3.5.3-INFLUÊNCIA DO TEMPO DE REAÇÃO**

Os ensaios foram efetuados nas mesmas condições descritas no item 3.5.1, para a relação molar 4: 1 de butadieno: MeOH, variando-se o tempo de reação.

Os resultados de seletividade, atividade e número de rotação em função da variação do tempo estão apresentados na tabela 4. As figuras 3.5.3.1 e 3.5.3.2 mostram as variação da seletividade e atividade em função do tempo de reação.

NÚM	TEMP (hs)	SELETIVIDADE (%)		ATIVIDADE (h <sup>-1</sup> )		NÚM. ROTAÇÃO	
		C <sub>8</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>16</sub>
1 t	1:30	0,3	0,7	0,8	1,81	0,6	0,7
2 t	2	4	1	7,6	18,56	7,6	9,3
3 t	4	14	15	17,8	21,1	35,6	21,1
4 t	6	7	25	9,6	42,6	28,9	64,0
5 t	8	12,5	29	15,2	39,4	60,8	78,7
6 t	10	10,5	28	9,3	27,8	46,5	69,5
7 t	20	10	20	5,2	11,0	52,0	55,3

TABELA 4: Variação da seletividade, atividade e número de rotação na obtenção de telômeros do butadieno em função do tempo de reação para o complexo catalítico número (2) da tabela 1.

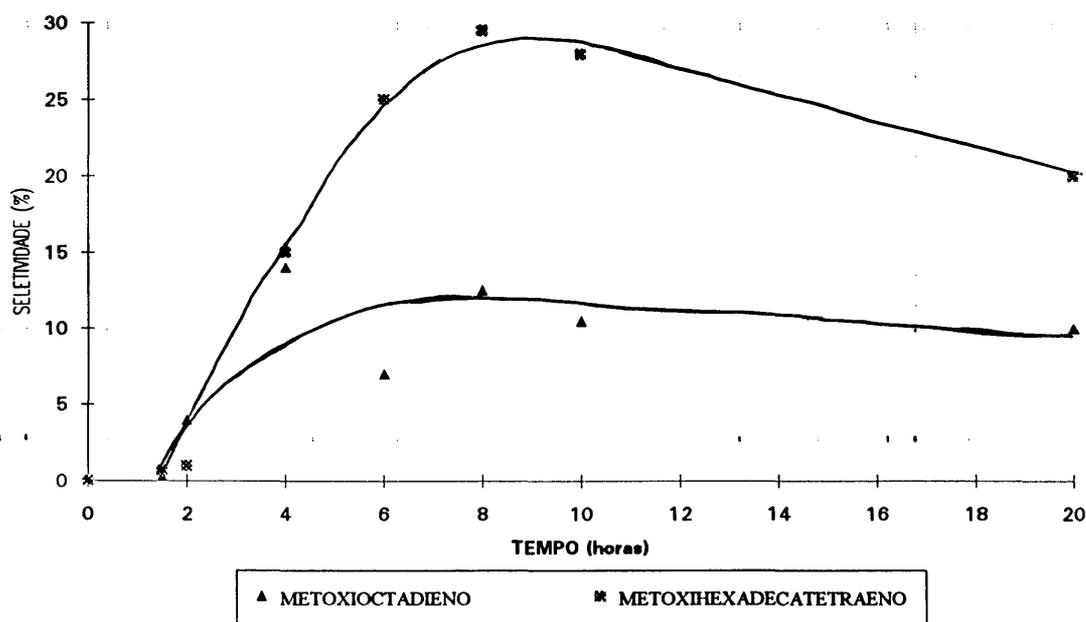


Figura 3.5.3.1: Gráfico da variação de seletividade na obtenção de telômeros do butadieno em função do tempo de reação (conforme dados da tabela 4)

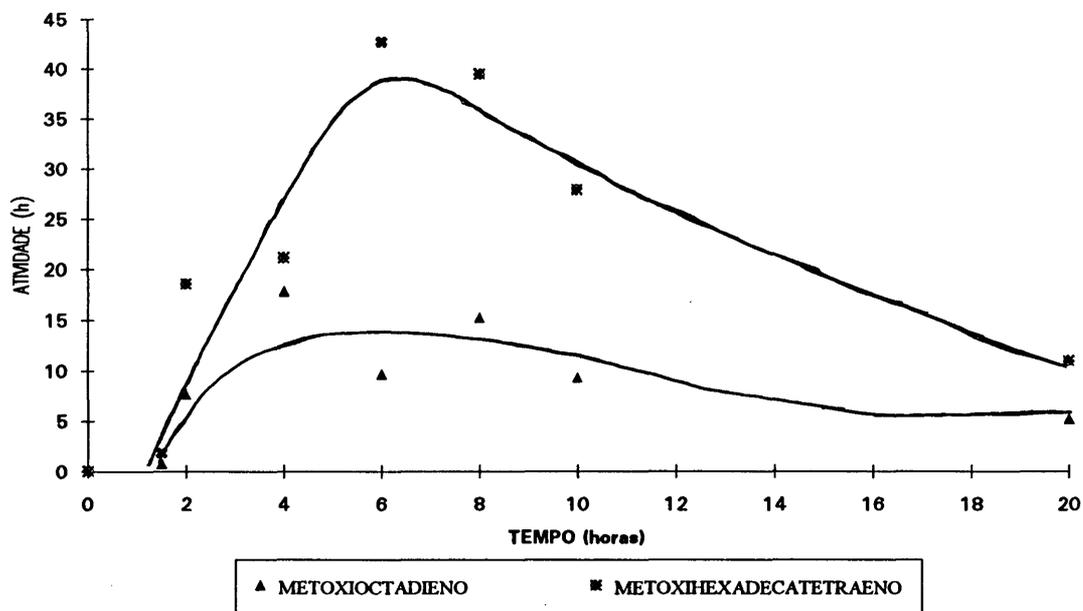


Figura 3.5.3.2: Gráfico da variação da atividade na obtenção de telômeros do butadieno em função do tempo de reação (conforme dados da tabela 4)

A seletividade do catalisador na obtenção dos telômeros metoxioctadieno e metoxihexadecatetraeno foi baixa para tempos de reação inferiores a 2 horas. A formação do metoxioctadieno só foi verificada a partir de 1 hora e 30 minutos de reação, ocorrendo um aumento de seletividade com aumento do tempo de reação. O máximo de seletividade foi obtido com 4 horas de reação. Para o metoxihexadecatetraeno obteve-se um bom resultado de seletividade com 8 horas de reação, sendo que esta permaneceu praticamente constante com o aumento do tempo de reação.

### 3.5.4-DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados obtidos com os complexos ou ciclometalatos catiônicos de paládio apresentados na tabela 1, em termos de seletividade na obtenção de telômeros lineares, insaturados e funcionalizados com unidades pares de butadieno foram satisfatórios. Tal observação está baseada no fato de ser possível obter-se seletivamente as frações com 2, 4 e até 6 unidades de butadieno, isoladamente, com bom rendimento. Acreditamos ainda que, com uma melhor otimização das condições reacionais dos parâmetros estudados poderemos obter um maior rendimento para as frações mais pesadas.

Para obtenção da fração de telômeros com 2 unidades de butadieno com maior rendimento, observamos que adicionando "*in situ*", ao complexo catiônico de paládio um ligante apropriado como trifenilfosfina, resultado obtido para o complexo número (4) na tabela 1, no qual obtivemos 60% de rendimento para esta fração.

Comparando nossos resultados com os obtidos pelo grupo de Tkatchenko e colaboradores [19], o qual estudou o emprego dos complexos  $\eta^3$ -alílicos catiônicos de paládio na obtenção de telômeros com 4 e mais de 4 unidades de butadieno, temos uma idéia da grande uso dos catalisadores por nós estudados. Tal constatação se baseia no fato de que nossos estudos com ciclometalatos catiônicos de paládio recentemente iniciados, apresentam excelentes resultados de seletividade, com uma quantidade molar de catalisador (0,113 mmol) menor do que a (0,25 mmol) utilizada por Tkatchenko e colaboradores.

Nos ensaios catalíticos, obtivemos em geral para as frações pesadas, derivadas de 4 e 6 unidades de butadieno, uma conversão de aproximadamente  $60 \pm 10\%$  de butadieno, sendo por microdestilação obtido um rendimento de 70% para as frações pesadas.

Para os telômeros derivados de 4 e mais de 4 unidades de butadieno, Tkatchenko e colaboradores, utilizando 0,25 mmol do complexo  $\eta^3$ -alílico catiônico de paládio, figura

3.2.1., 10 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , relação molar de butadieno: metanol de 300: 75, temperatura de  $80^\circ\text{C}$  e 4 horas de reação, obtiveram uma seletividade de 48%, e um número de rotação de 68.

Para o complexo catalítico, número (2) na tabela 1, utilizando 0,113 mmol do catalisador, 5,0 ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , relação molar de butadieno: metanol de 150: 35,5, temperatura de  $80^\circ\text{C}$  e 6 horas de reação, obtivemos uma seletividade de 60%, e um número de rotação de 64.

### **3.6-INFLUÊNCIA DE OUTROS ÁLCOOIS NA REAÇÃO DE TELOMERIZAÇÃO DO BUTADIENO**

Para se verificar a influência de outros álcoois, além do metanol, na telomerização do butadieno os ensaios foram efetuados nas mesmas condições utilizadas para o metanol e com o mesmo catalisador, o complexo número (2) da tabela 1.

Os álcoois utilizados nas reações de telomerização com butadieno e seus respectivos resultados estão relacionados na tabela 5.

Os resultados da tabela 5 foram obtidos por análise de cromatografia gasosa dos produtos da reação. Posteriormente as frações foram isoladas por microdestilação e caracterizadas por espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$  e IV, sendo os dados comparados com os da literatura[19].

NÚMERO	ALCOOL	RESULTADO
1 A	Metanol (MeOH)	seletivo para síntese de telômeros com 2 e mais de 4 unidades de butadieno,
2 A	T-butanol (t-BuOH)	não ocorreu formação de telômeros com duas ou mais unidades de butadieno
3 A	Isobutanol (i-BuOH)	seletivo para a formação de telômeros com duas unidades de butadieno
4 A	Isopropanol (i-PrOH)	seletivo para a formação de telômeros com duas unidades de butadieno

TABELA 5: Resultados da influência dos álcoois utilizados nas reações de telomerização com butadieno

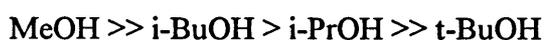
### 3.6.1-DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O butadieno reage com álcoois para formar o 1-alcóxi-2,7-octadieno como produto principal da reação, acompanhado por pequena quantidade do 3-alcóxi-1,7-octadieno, ou 1,3,7-octatrieno, dependendo da natureza do álcool empregado em presença de complexos de paládio.

Comparando nossos resultados com de Berger e colab. (descritos seção.2.2.) e de Tkatchenko e colab. verificamos também que o álcool primário com menor impedimento espacial, no caso o metanol, favorece uma boa seletividade na formação dos telômeros com 2 ou mais unidades de butadieno, para álcoois primários com impedimento espacial, iso-butanol, diminui a seletividade na obtenção dos telômeros, obtivemos apenas a formação de telômeros com 2 unidades de butadieno.

Com o álcool secundário, iso-propanol, tivemos a formação de telômeros com duas unidades de butadieno, com uma seletividade menor que para os álcoois primários. Com o terciário, terc-butanol, não obtivemos a formação de telômeros.

Para o catalisador  $[Pd(8-mq)COD]^+BF_4^-$ , verificamos que a ordem reacional dos álcoois com relação a sua influência na seletividade da reação de telomerização foi:



### 3.7.-MECANISMO PROPOSTO

O mecanismo da formação de ligações C-C e C-O catalisadas por complexos de paládio até o presente momento não está ainda totalmente elucidado. Os mecanismos propostos atualmente estão baseados nos dos complexos de níquel, os quais já foram extensivamente estudados [4].

Nos nossos ensaios catalíticos, para as reações de telomerização com 2 unidades de butadieno com metanol, o nucleófilo foi incorporado principalmente na posição terminal, para formar o 1-metóxi-2,7-octadieno, acompanhando minoritariamente o 3-metóxi-2,7-octadieno. Na presença de complexos de paládio, no caso dos telômeros formados com 4 unidades de butadieno, o nucleófilo incorpora-se preferencialmente na posição C<sub>3</sub>,

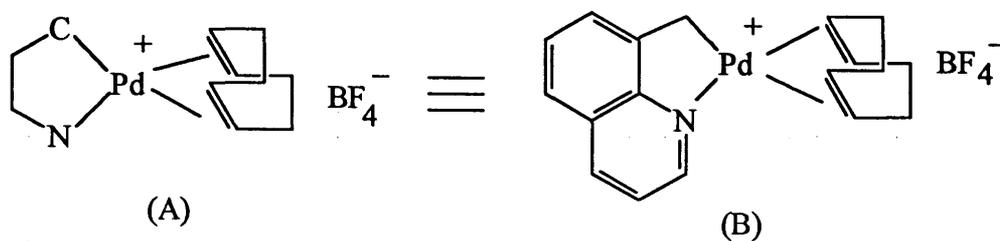
formando o 3-metóxi-1,7-hexadecatetraeno e minoritariamente o 1-metóxi-2,7-hexadecatetraeno.

Os mecanismos propostos na literatura para as reações de telomerização com 2 unidades de butadieno estão baseados num mecanismo tipo  $\pi$ -alílico, no qual um complexo intermediário  $\pi$ -alílico sofre ataque nucleofílico pelo álcool, formando os isômeros de éter como produtos da reação mostrado no seção 2.3. figuras 2.3.3. e 2.3.4.

O mecanismo aceito atualmente é o proposto por Keim e colaboradores [36], para a reação de telomerização enantioselectiva do butadieno no qual não ocorre a descoordenação do ligante a três elétrons, apresentada na seção 2.3. figura 2.3.6.

O mecanismo atualmente mais aceito para a obtenção de telômeros com 4 ou mais unidades de butadieno é o que apresenta como intermediário o complexo bimetálico de paládio proposto por Tkatchenko e colaboradores, descrito na seção 2.3. figura 2.3.7.

Tendo como base o mecanismo proposto por Keim e nossos resultados propomos nesta tese, um mecanismo para obtenção de telômeros com duas unidades de butadieno, para o catalisador  $[\text{Pd}(\text{8-mq})\text{COD}]^+\text{BF}_4^-$ , visualizado na figura 3.7.1.



Representação esquemática (A) do catalisador  $[\text{Pd}(\text{8-mq})\text{COD}]^+\text{BF}_4^-$  (B)

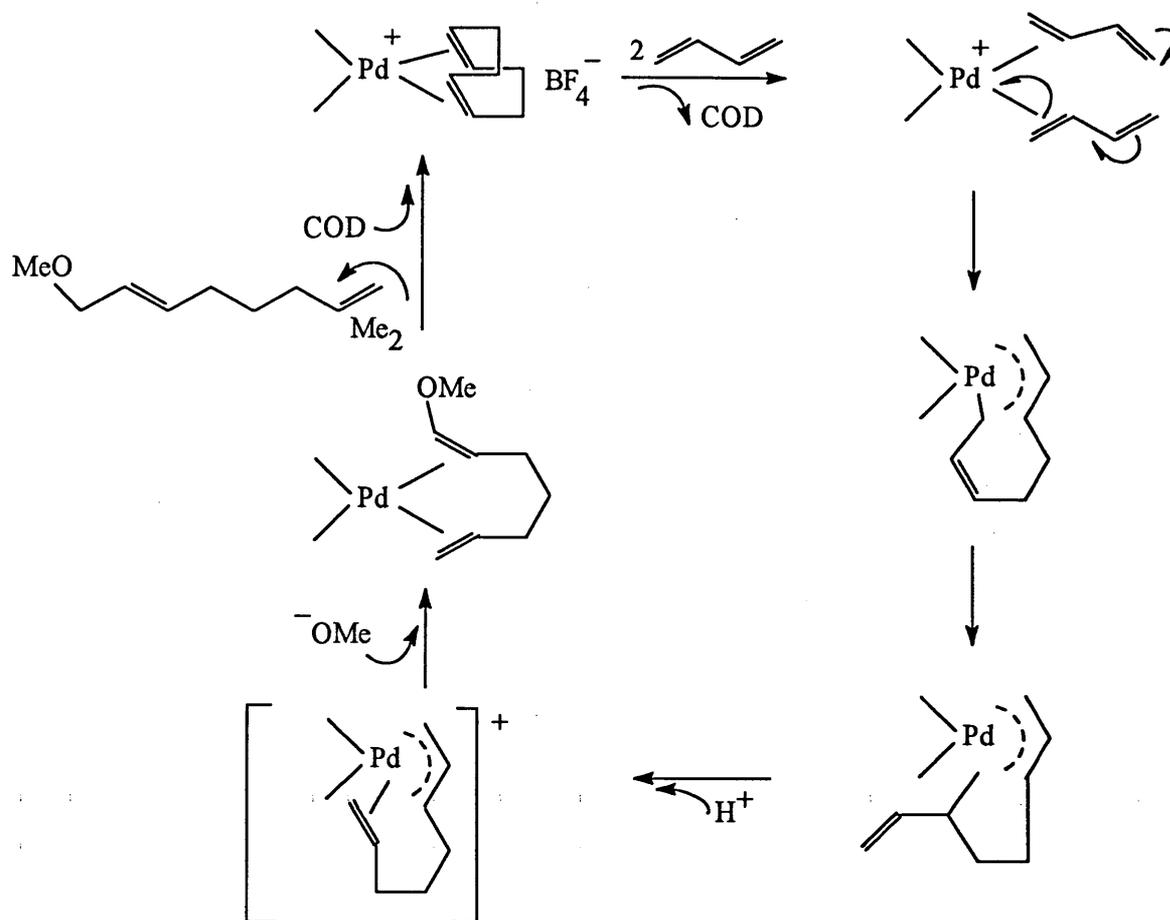


Figura 3.7.1: Mecanismo proposto para a reação de telomerização com 2 unidades de butadieno baseado no mecanismo de Keim, para os catalisadores ciclometalatos catiônicos de paládio.

## 4-PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Como as reações de telomerização são sensíveis à presença de água e/ou oxigênio, a parte experimental deste trabalho foi desenvolvida utilizando-se uma linha com sistema de vácuo/ argônio. Para manipulação dos reagentes e solventes utilizados nas reações de telomerização, empregou-se a técnicas de tubos de Schlenk[45].

### 4.1-REAGENTES E SOLVENTES

Para os testes catalíticos com os complexos organometálicos, os reagentes e solventes devem estar isentos de umidade e oxigênio, sendo para tanto previamente tratados com agentes dessecantes adequados e após destilados sob argônio.[46]

Os reagentes e solventes utilizados nas reações de sínteses orgânica, foram submetidos as purificações adequadas a cada caso, conforme descritos na literatura [46].

Os solventes e os reagentes empregados nas sínteses e testes catalíticos estão apresentados nas tabelas 6 e 7, respectivamente.

SOLVENTE	FÓRMULA	ORIGEM	PUREZA (%)
Dicloro metano	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Merck	99
Éter etílico	Et <sub>2</sub> O	Merck	99,5
n-Hexano	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	PPH	99

TABELA 6: Solventes empregados nas sínteses dos complexos catalíticos e reações de telomerização

REAGENTE	FÓRMULA	ORIGEM	PUREZA(%)
Acetato de Paládio	[Pd(OAc) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub>	Degusa	
Tetrafluorborato de sódio	NaBF <sub>4</sub>	Aldrich	98
Trifenilfosfina	PPh <sub>3</sub>	Riedel	98
Trietilamina	NEt <sub>3</sub>	Riedel	99
Ciclooctadieno-1,5	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub>	Aldrich	>99
8-metil quinoleína	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> N	Sint. laborat.	~98
N,N-dimetil benzilamina	C <sub>9</sub> H <sub>11</sub> N	Sint. laborat.	~98
Butadieno	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	Copesul	>98
Argônio	Ar	Air Products	>99,997
Tetradecano	C <sub>14</sub> H <sub>30</sub>	Aldrich	>99
Metanol	CH <sub>3</sub> OH	Merck	99,5
Terc-butanol	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> COH	Merck	99
Iso-butanol	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> OH	Merck	99
Iso-propanol	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHOH	Grupo Quimica	99

TABELA 7: Reagentes, gases e padrão empregados nas sínteses dos complexos catalíticos e reações de telomerização.

## 4.2-EQUIPAMENTO E CONDIÇÕES ANALÍTICAS

### 4.2.1-CROMATOGRAFIA EM FASE GASOSA

Esta técnica foi utilizada para a determinação qualitativa e quantitativa dos produtos obtidos dos testes catalíticos de telomerização do butadieno: metanol. A determinação qualitativa foi realizada por utilização conjunta de cromatografia gasosa e espectroscopia de massa e a quantitativa por cromatografia gasosa utilizando-se o método do padrão interno.

As análises foram feitas em um cromatógrafo HP-5890A, equipado com detector de ionização de chama com coluna do tipo PB-1, com fase de polidimetilsiloxano, de 30 m de comprimento e 0,32 mm de diâmetro interno, acoplado a um integrador HP 3392A.

#### CONDIÇÕES OPERACIONAIS:

CHAMA:Fluxo H<sub>2</sub>=33ml/min

Fluxo O<sub>2</sub>=400ml/min

Fluxo N<sub>2</sub>=20ml/min

GÁS DE ARRASTE:Fluxo N<sub>2</sub>=1,0ml/min

Escape do divisor=88,2ml/min

Saída da coluna=1,1ml/min

TEMPERATURAS:injetor=250°C

detector=250°C

forno: inicial=50°C (5 min.)

velocidade de aquecimento=10°C/min

final=180°C (15 min.)

#### **4.2.2-ESPECTROSCOPIA DO INFRAVERMELHO**

A caracterização dos compostos por espectroscopia de IV foram realizados em um espectômetro PERKIN-ELMER 1430 RATIO RECORDING faixa de número de onda de 200  $\text{cm}^{-1}$  a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . A precisão é de 6  $\text{cm}^{-1}$  na faixa de 4000  $\text{cm}^{-1}$  a 2000  $\text{cm}^{-1}$  e de 2  $\text{cm}^{-1}$  na faixa de 2000  $\text{cm}^{-1}$  a 650  $\text{cm}^{-1}$ . As frequências foram calculadas em relação a banda 1601  $\text{cm}^{-1}$  de filme padrão de poliestireno. As amostras foram analisadas em pastilhas de brometo de potássio sob forma de filme para os produtos líquidos, e em suspensão de Nujol para os produtos sólidos.

#### **4.2.3-ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR**

As análises por espectroscopia de RMN-H foram realizadas num espectômetro de ressonância magnética nuclear do tipo VARIAN VXR 200, os deslocamentos químicos ( $\delta$ ) foram expressos em ppm e calculadas em relação ao tetrametilsilano (TMS) ( $\delta = 0,0$  ppm).

#### **4.2.4-ESPECTROSCOPIA DE MASSA**

As frações C<sub>8</sub>-OMe e C<sub>16</sub>-OMe hidrogenadas e os demais produtos da reação foram caracterizadas em um espectômetro de massas HP 5988A, sendo as fragmentações e os cromatogramas analisados com o auxílio de um computador HP 7946.

A cromatografia das amostras foi realizada numa coluna SE-30, de 12 m de comprimento e 0,32 mm de diâmetro, cuja fase estacionária foi um filme de polimetilsilicone.

### 4.3-SÍNTESE DOS COMPLEXOS CATALÍTICO

Os complexos catalíticos empregados nas reações de telomerização do butadieno, foram sintetizados e identificados conforme descrito na literatura [41, 42, 43].

#### 4.3.1-SÍNTESE TETRAFLUORBORATO (N,N DIMETILBENZILAMINA-2-C,N) CICLOOCTADIENO PALÁDIO-complexo (8) da fig..3.1.1.1.

##### 4.3.1.1-SÍNTESE DO (N,N- DIMETIL BENZILAMINA-2-C-N) DI(μ-CLORO) DIPALADIO (II) [Pd(dmba)Cl]<sub>2</sub>

Li<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub> (13,12g, 52mmol) foi dissolvido em metanol (30 ml) na temperatura ambiente e então adicionamos a esta solução a N,N-dimetilbenzilamina (7,42g, 55mmol) sob agitação.

Após 5 minutos de agitação adicionamos a NEt<sub>3</sub> (5,05g, 50mmol) dissolvidos em metanol (50 ml) gota a gota, a adição levou em torno de uma hora.

A mistura foi então deixada em agitação por 24 horas, o precipitado amarelo formado, foi filtrado em funil sinterizado, lavado com MeOH (3×50 ml), com Et<sub>2</sub>O (2×50 ml) e seco a pressão reduzida, obtendo-se assim o dímero (8,15g, 53,75%).

O dímero [Pd(dmba)Cl]<sub>2</sub> assim obtido, foi analisado por espectroscopia de IV (em KBr), aonde foi possível observar as bandas de absorções típicas de anel dissustituído a 745 cm<sup>-1</sup> e 736 cm<sup>-1</sup>. No espectro de RMN H<sup>1</sup> (em CDCl<sub>3</sub>), verifica-se a presença de picos de prótons do grupamento N(CH<sub>3</sub>) a 2,83 ppm (s) e os picos na região de prótons aromáticos, cujos deslocamentos químicos foram na faixa de 6,8 - 7,3 ppm [41].

#### 4.3.1.2.-SÍNTESE DO PRECURSOR CATALÍTICO-8-fig. 3.1.1.1

O dímero obtido como descrito no parágrafo 4.3.1.1 (278,5mg, 0,5mmol ) foi dissolvido em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 ml) a temperatura ambiente, sob agitação e então a esta solução foram adicionados gota a gota uma solução de AgBF<sub>4</sub> (294,6mg, 1,5mmol) dissolvidos em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (15 ml), ficando em agitação 5 min, adicionando-se então o COD (0,1 ml) lentamente, e deixando em agitação por mais 1 hora.

O precipitado branco do sal, foi separado por filtração em um funil sinterizado, lavado com (3×5 ml) de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, a solução foi então concentrada a pressão reduzida, até 2 ml, e adicionado n-hexano (15 ml) para a recristalização.

O precipitado branco, foi filtrado em funil sinterizado, lavado com n-hexano e seco sob pressão reduzida por 8 horas, o complexo ( 381,58 mg, 86,8% ) assim obtido foi analisado por espectroscopia de RMN <sup>1</sup>H, Os resultados estão de acordo com os da literatura, onde verifica-se a presença de picos de prótons do grupamento N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> a 2,92 ppm (s) e os picos dos protóns do ligante COD para o grupamento H<sub>2</sub>C-CH<sub>2</sub> a 2,73 ppm (m) e o do grupamento HC-CH a 5,51 ppm (d) [43].

### 4.3.2-SÍNTESE DO COMPLEXO TETRAFLUORBORATO DE (8-METILQUINOLEÍNA-C,N) CICLOOCTADIENO PALÁDIO(II)-complexo (9) da

fig.3.1.2.1

#### 4.3.2.1-SÍNTESE DO COMPLEXO (8-METILQUINOLEÍNA-C,N) DI( $\mu$ -CLORO) DIPALADIO (II)-complexo (10) da fig. 3.1.2.1

[Pd(OAc)<sub>2</sub>]<sub>3</sub> (4,48g, 20mmol) foi dissolvido em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 ml), a temperatura ambiente sob agitação, a esta solução marron, foi adicionado a 8-metilquinoleína (2,86 g, 20 mmol), foi deixada esta solução em agitação por 4horas.

Esta solução foi filtrada em um funil sinterizado, para remover possíveis impurezas, lavando com CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2×10 ml), para não ter-se perdas quantitativas, evaporamos o solvente no rota vapor, obtendo-se um produto oleoso laranja avermelhado, o dímero ponte de acetato.

Este óleo foi dissolvido em acetona, e adiciona-se a esta uma solução de LiCl, colocando-se sob agitação e aquecimento, temperatura próximo ao ponto de ebulição da acetona, por 1 hora, após a mistura foi então filtrada a quente para remover o acetato de lítio. Depois de lavado com água, o precipitado amarelo pálido que se formou, foi filtrado e então dissolvido em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> ( $\pm$  3ml), recristalizado com n-hexano, o sólido amarelo foi então filtrado em filtro sinterizado, lavado com n-hexano (2×5,0 ml), seco a vácuo, obtendo-se o complexo próprio para consumo (4,96g, 87%).

#### 4.3.2.2.-SÍNTESE DO PRECURSOR CATALÍTICO-9 fig. 3.1.2.1

O dímero obtido conforme descrito no parágrafo 4.3.2.1. (700mg, 1,2mmol), foi dissolvido em metanol (10,0 ml), na temperatura ambiente, a esta solução foram adicionados uma solução de NaBF<sub>4</sub> (352mg, 3,2mmol), dissolvido em metanol (5,0 ml), e mantido sob agitação magnética por 5 minutos quando adicionou-se lentamente COD (1,5 ml). A adição do COD proporcionou uma solução um precipitado branco acinzentado, esta solução foi deixada em agitação por 3 horas.

O precipitado branco acinzentado foi filtrado em funil sinterizado, lavado com metanol (3×10 ml), para remoção do sal, o complexo (1,0g, 92%), assim obtido foi seco sob pressão reduzida, caracterizado por espectroscopia de RMN <sup>1</sup>H, onde os resultados estão de acordo com a literatura, verificando-se os picos de prótons do grupo -CH<sub>2</sub>- a 3,79 ppm (s) e os picos de prótons do ligante COD para o grupo H<sub>2</sub>C-CH<sub>2</sub> a 2,36 ppm (s) e o do grupo H-C-C-H a 5,55 ppm (s) [43].

#### 4.4-TESTES CATALÍTICOS

O objetivo das reações de telomerização do butadieno utilizando metanol como reagente nucleofílico, foi verificar a influência da natureza do precursor catalítico e dos parâmetros reacionais na obtenção seletiva de telômeros com 4 e mais de 4 unidades de butadieno.

Os testes catalíticos para cada ponto foram realizados 2 (ou mais) vezes, para obtenção de reprodutibilidade dos resultados.

Os testes catalíticos foram realizados em batelada em um reator de aço inox apresentado na figura 4.4.1, com volume interno de 100 cm<sup>3</sup>, contendo no seu interior um copo de vidro, no qual são realizadas as reações. A temperatura foi controlada através de um banho termocriostático e as pressões dos ensaios catalíticos foram de até 8 atm.

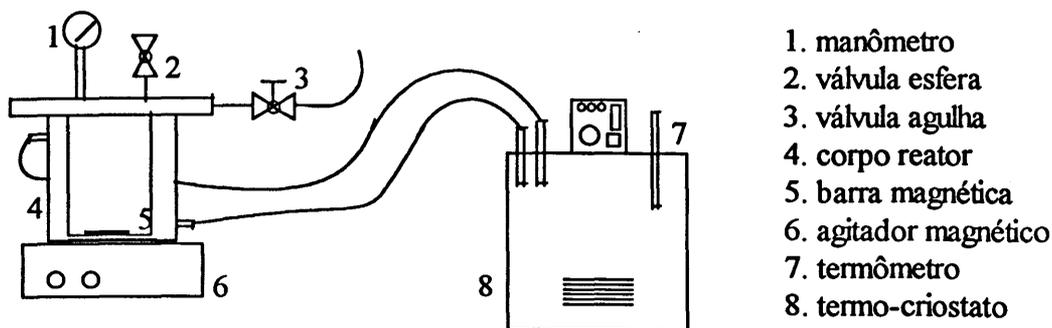


Figura 4.4.1: Reator empregado nas reações de telomerização

#### 4.4.1-DESCRIÇÃO DE UMA REAÇÃO DE TELOMERIZAÇÃO

No copo de vidro do reator, previamente seco, foi pesado o precursor catalítico  $[(8\text{-mq})\text{PdCOD}]^+\text{BF}_4^-$  (0,113 mmol, 500mg). A este juntamos uma barra magnética e o colocamos no reator. O reator foi então fechado e evacuado através da válvula agulha, para ficar isento de oxigênio e água e após foi purgado com argônio.

Através da válvula esférica com auxílio de seringas, sob atmosfera de argônio, foram adicionados ao reator o solvente ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 5,0 ml), o nucleófilo MeOH (37,5 mmol), e por último o butadieno (150 mmol), previamente condensado em banho de acetona/ $\text{N}_2$ .

Adotamos este procedimento, ou seja, a dissolução do catalisador dentro do reator, devido sua pouca solubilidade em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  e outros solventes orgânicos comuns.

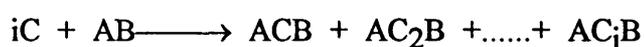
Após a adição de todos os reagentes, as válvulas esfera e agulha do reator foram fechadas e o mesmo foi submetido ao aquecimento e agitação magnética. Após o término da reação o reator foi resfriado até alcançar a temperatura ambiente e desgaseificado lentamente pela válvula esfera.

#### 4.5-GRANDEZAS REACIONAIS

Para todas as reações, foi realizada a análise cromatográfica gasosa, aonde determinarmos a composição relativa dos produtos formados. A análise quantitativa dos telômeros foi feita utilizando o método do padrão interno (tetradecano), para determinar-se a seletividade dos complexos de paládio utilizados, bem como a atividade e número de rotação das reações.

Estas grandezas estão definidas a seguir:

Considerando a reação:



A SELETIVIDADE do catalisador é definida como:

$$S = \frac{m_{C_i}}{\sum m} \times 100$$

Onde:  $-m_{C_i}$  = quantidade do produto "AC<sub>i</sub>B" produzido

$-m$  = quantidade total de produtos produzidos

Sendo:  $m_{C_i}$  = para cada produto, determinado pela relação das áreas

Área do padrão(tetradecano)-----Massa do padrão

Área do produto "i"-----Massa do produto "i"(m<sub>j</sub>)

Observação: A seletividade do catalisador, pode também ser definida em função da quantidade molar do produto.

A ATIVIDADE do catalisador é medida em termos de frequência de rotação e para cada fração é definida como:

$$A = \frac{n_{\text{prod}}}{n \times t}$$

Onde:  $n_{\text{prod}}$  = número de mol do butadieno convertido no produto "AC<sub>i</sub>B"

$n$  = número de mol do catalisador

$t$  = tempo de reação

O NÚMERO DE ROTAÇÃO do catalisador, para formar a fração AC<sub>i</sub>B é definido como:

$$N. ROT. = \frac{n_i}{n}$$

Onde:  $n_i$  = número de mol do produto "AC<sub>i</sub>B" produzido

$n$  = número de mol do catalisador

## 5-CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

As reações de telomerização de butadieno com metanol em presença dos precursores catalíticos de paládio, tais como os paladociclos por nós sintetizados, apresentaram resultados satisfatórios, observado para a seletividade dos telômeros pesados.

No estudo da influência dos ligantes do precursor catalítico verificamos que variando o ligante a três elétrons, tem-se uma variação na seletividade dos telômeros, variação esta relacionada com a estabilidade do complexo, quanto mais estável o complexo maior seletividade para formação dos telômeros pesados.

Os parâmetros reacionais apresentaram uma influência direta na seletividade dos telômeros formados, assim como o tipo de nucleófilo empregado.

Para a variação da relação molar butadieno: metanol, obtém-se maior seletividade na obtenção de telômeros com 2 unidades de butadieno para a relação 2: 1 e para 4 unidades de butadieno na relação 4:1.

A temperatura e o tempo de reação tem influência direta na seletividade dos produtos. Bom rendimento foi obtido para produtos pesados quando as condições reacionais foram em temperatura superior a 60°C e tempo maior que 6 horas, quando a relação 4:1 de butadieno:metanol foi utilizada.

Como perspectiva para trabalhos futuros, está a síntese de novos paladociclos e o uso dos mesmos para verificação de seu comportamento frente a reações de telomerização.

Reações dos paladociclos por nós estudados em reações de telomerização do butadieno com outros nucleófilos, como exemplo fenol, etc.

## 6-REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Tsuji, J., *Acc. Chem. Research*, 1973, 6, 8.
- [2] Bogdanovic, B., *Advances in Organom. Chem.*, 1979, 17, 105.
- [3] Collman, L., Hegedus, L., *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, 1987.
- [4] Baker, R., *Chem. Reviews*, 1973, 5, 487-530.
- [5] Keii, T., Soga, K., International Symposium on Future Aspects of Olefins Polymerization, *Catalytic polymerization of olefins*, 1986, 201.
- [6] Knowles, W. S., *Acc. Chem. Res.*, 1983, 16, 106.
- [7] Smidt, J., Hafner, W., Jiro, R., Sieber, R., Sedlmeier, J., Sabel, A., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1962, 80.
- [8] Tsuji, J., *Acc. Chem. Res.*, 1969, 2, 144.
- [9] Lefebure, G., Chauvin, Y., *Aspects Homog. Catal.*, 1970, 1, 107.
- [10] Tsuji, J., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1973, 46, 1896.
- [11] Maitlis, P. M., *The Organic Chemistry of Palladium*, Academic Press, V II, New York, 1971.
- [12] Parshall, G. W., *Homogeneous Catalysis*, John Wiley & Sons Ed, 1980, 28.

- [13] Keim, W., Köhnes, A., Röthel, T., *J. Organom. Chem.*, 1990, 382, 295.
- [14] Bianchini, J. P., Gaydo, E. M., Waegell, B., Eisenbeis, A., Keim, W., *J. Mol. Catal.*, 1985, 30, 197.
- [15] Shields, T. C., Walter, W. E., *Chem. Commun.*, 1971, 193.
- [16] Heimbach, P., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1968, 7, 882.
- [17] Hata, G., Takahashi, K., Miyake, A., *J. Org. Chem.*, 1971, 36, 2116.
- [18] Baker, R., Onions, A., Popplestone, R. S., Smith, T. N., *J. C. S. Perkin II*, 1975, 1133.
- [19] Poirier, J., *These de docteur Ingenieur*, Université Claude Bernard, Lyon, France, 1981.
- [20] Tsuji, J., *Pure & Appl. Chem.*, 1979, 51, 1235.
- [21] Hidai, M., Mizuta, H., Yagi, H., Nagai, Y., Hata, K., Uchida, Y., *J. Org. Chem.*, 1982, 232, 89.
- [22] Wilke, G., Bogdanovic, B., Hardt, P., Heimbach, P., Keim, W., Kroner, M., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1966, 5, 151.
- [23] Dupont, J., *Thèse de doctorat*, Université Louis Pasteur, Strasbourg, France, 1988.
- [24] Tsuji, J., *Adv. Organomet. Chem.*, 1979, 17, 141.
- [25] Smutny, E. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1967, 89, 6793.
- [26] Takahashi, S., Shibano, T., Hagiara, N., *Tetrah. Lett.*, 1967, 2451.
- [27] Medena, D., Van Helden, R., *Rec. Trav. Chim.*, 1971, 90, 324.

- [28] Keim, W., Chung, H., *J. Org. Chem.*, **1972**, *37*, 947.
- [29] Astakhova, A.S., Berenblyum, A., Korableva, L. G., Lavrent'eu, I. P., Rogachev, B. G., Khidekel, M.L., *Chem. Abstr.*, **1971**, *75*, 88750b.
- [30] Matsuda, T., Takagi, M., Kikukawa, K., *Chem. Abstr.*, **1976**, *4*, 48275v.
- [31] Tkatchenco, I., Porier, J., Grenouillet, P., Neibecker, D., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1982**, *10*, 767.
- [32] Tkatchenko, I., Grenouillet, P., Neibecker, D., *Inorg. Chem.*, **1980**, *19*, 3189.
- [33] Mark, H., Bikates, N., Overberger, C., Menges, G., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, **1989**, *16*, 533-554.
- [34] Jolly, P. W., Wilke, G., *The Org. Chem. of Nickel*, Academic Press, V II, New York, **1975**, 133.
- [35] Takahashi, S., Yamazaki, H., Hagiara, N., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **1968**, *41*, 254.
- [36] Keim, W., Köhnes, A., Röthel, T., *Organic Synthesis via Organometallic*, **1990**, Dötz/ Hoffmann Eds., 15.
- [37] Pittman, C., Jacobson, S. E., *J. Molec. Cat.*, **1977/ 78**, *3*, 293.
- [38] Bolm, C., *Organic Synthesis via Organometallic*, **1990**, Dötz/Hoffmann Eds., 223.
- [39] Ryabov, A. D., *Synthesis*, **1985**, 233.
- [40] Pfeffer, M., *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, **1990**, *109*, 567-576.
- [41] Deeming, A. J., Rothwell, J. P., *J. Organomet. Chem.*, **1981**, *205*, 117.
- [42] Cope, A. C., Friedrich, E. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **1968**, *80*, 909.

[43] Dupont, J., *Rapport de D. E. A.*, Université Louis Paster, Strasburg, France, 1984.

[44] Takahashi, S., Yamazaki, H., Hagihara, N., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1968, 41, 454.

[45] Alves, O. L., *Quim. Nova*, 1986, 9, 276.

[46] Perrin, D. D., Armarego, W. L. F., *Purification of Laboratory Chemicals*, Pergamon Press, 3rd Edition, 1988.