

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIOGRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

***LÍQUIDOS IÔNICOS EM CATÁLISE BIFÁSICA:
HIDROFORMILAÇÃO DE α -OLEFINAS SUPERIORES***

Silvana Maria Silva

Tese de Doutorado

Porto Alegre, 25 de Abril de 2003.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

***LÍQUIDOS IÔNICOS EM CATÁLISE BIFÁSICA:
HIDROFORMILAÇÃO DE α -OLEFINAS SUPERIORES****

Silvana Maria Silva

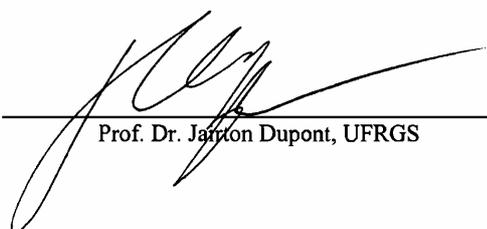
Tese apresentada ao PPGQ/UFRGS em preenchimento final dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química. Realizada em cooperação sob orientação do Prof. Dr. Jairton Dupont (IQ/UFRGS – Brasil) e do Prof. Piet W. N. M. van Leeuwen (Institute of Molecular Chemistry – University of Amsterdam – Holanda)

Porto Alegre, 25 de Abril de 2003.

*Trabalho financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq

A dissertação “*Líquidos Iônicos em Catálise Bifásica: Hidroformilação de α -Olefinas Superiores*” de autoria de Silvana Maria Silva foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora.

Orientador:

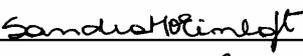


Prof. Dr. Janton Dupont, UFRGS

Banca Examinadora:



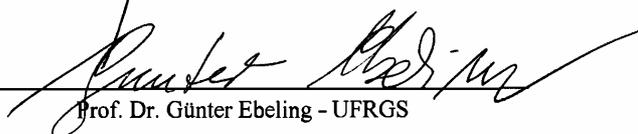
Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suárez - UnB



Prof. Dr. Sandra Mara Oliveira Einloft - PUCRS



Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza - UFRGS



Prof. Dr. Günter Ebeling - UFRGS

Porto Alegre, 25 de Abril de 2003.

Para:

D. Vanira e Rosana

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Jairton Dupont pela sua orientação, profissionalismo e grande incentivo para que este trabalho se tornasse possível.

Ao Prof. Piet W. N. M. van Leeuwen pela sua orientação, sua confiança e sua grande contribuição para a realização deste trabalho.

Aos membros da banca: Prof. Dr. Paulo A. Z. Suárez, Prof. Dr. Sandra M. O. Einloft, Prof. Dr. Gunther Ebeling, Prof. Dr. Roberto F. de Souza pelas valorosas participações.

À Prof. Yeda P. Dick pelo grande apoio e incentivo.

À Cristina e ao Alexandre pelo inestimável companheirismo e discussões científicas que em muito contribuíram para a realização deste trabalho.

Ao Raymond e à Zoraida pela amizade, confiança e, principalmente, pela grande contribuição para a realização de parte deste trabalho.

Aos colegas do LMC: Glédison, Adriane, Lia, Mara, Paulo, Mário, Fabrício, Marcelo, e ao pessoal dos polímeros: Lobo, Fábio Mota, Fábio, Elton, Fernando, Adriana, Luciano, Andréia.

Aos membros e colegas do HomKat/UvA: Luc, Mark B., Edyta, Vincent, Eric, Gino, Guido, Bert, Mark, Kevita, Gerhardt, Paul Kamer, Joost Reek pelo grande apoio profissional oferecido desde o momento de minha chegada em terras além-mar.

Aos amigos Angelica, Karina, Mathieu, Manu, Fabrizio, Christian, Teresa, Javier, Sofia, Vicente, Joe pela amizade e carinho demonstrados, tornando minha estadia tão agradável e proveitosa.

Às amigas Stefania, Karin, Izabel e Carmem pela grande amizade e força.

À Elga e à Totô pelo apoio em todos os momentos ao longo destes quatro anos.

À minha família: mãe, irmã, pai, irmãos, sobrinhos, cunhados e ao bijou pelo apoio, carinho e compreensão ao longo desta jornada.

A todos: Muito Obrigado!

LISTA DE TRABALHOS GERADOS A PARTIR DESTA TESE

PUBLICAÇÕES:

Raymond P. J. Bronger, Silvana M. Silva, Paul C. J. Kamer, Piet W. N. M. van Leeuwen “A novel dicationic phenoxaphosphino-modified Xantphos-type ligand – a unique ligand specifically designed for a high activity, selectivity and recyclability” *Chemical Communications* **2002** (24), 3044-3045.

Jairton Dupont, Silvana M. Silva, Roberto F. de Souza “Mobile phase effects in Rh/sulfonated phosphine/molten salts catalysed the biphasic hydroformylation of heavy olefins” *Catalysis Letters* **2001**, 77 (1-3), 131-133.

CONGRESSOS:

S. M. Silva, R. F. de Souza, J. Dupont Hidroformilação Bifásica de Olefinas Pesadas: Efeitos da Fase Móvel *11º Congresso Brasileiro de Catálise e 1º Congresso de catálise do Mercosul*, 11 a 14 de Setembro de 2001. Bento Gonçalves/RS, Brasil.

S. M. Silva, R. F. de Souza, J. Dupont Hidroformilação Bifásica de 1-Octeno utilizando Sistemas Catalíticos tipo Rh/difosfina Imobilizados em Líquidos Iônicos *24ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ*, 28 a 31 de Maio de 2001. Poços de Caldas/MG, Brasil.

S. M. Silva, R. F. de Souza, J. Dupont Mobile Phase Effects in Rh/sulfonated Phosphine Molten Salts Catalysed the Biphasic Hydroformylation of Heavy Olefins *III Netherlands' Catalysis and Chemistry Conference*, 04 a 06 de Março de 2002. Noordwijkerhout, Holanda.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE ESQUEMAS	x
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xv
ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	xvi
RESUMO.....	xviii
ABSTRACT.....	xix
1 “INTRODUÇÃO GERAL: ASPECTOS BIBLIOGRÁFICOS SOBRE A REAÇÃO DE HIDROFORMILAÇÃO EM LÍQUIDOS IÔNICOS”	20
1.1 A REAÇÃO DE HIDROFORMILAÇÃO.....	21
1.1.1 Hidroformilação Bifásica Aquosa de Olefinas	24
1.1.2 Hidroformilação Bifásica em Solventes Fluorados	27
1.1.3 Hidroformilação de Olefinas em CO ₂ Supercrítico	28
1.1.4 Hidroformilação Bifásica em Líquidos Iônicos.....	29
1.2 PROPOSTA MECANÍSTICA PARA A REAÇÃO DE HIDROFORMILAÇÃO	33
1.3 Desafio das reações de hidroformilação: desenvolvimento de ligantes com propriedades diferenciadas.....	36
1.4 OBJETIVOS E SUMÁRIO DESTA TESE.....	37
1.5 BIBLIOGRAFIA	39
2 “HIDROFORMILAÇÃO BIFÁSICA DE α-OLEFINAS UTILIZANDO SISTEMA CATALÍTICO RÓDIO/DIFOSFINA IMOBILIZADO EM LÍQUIDOS IÔNICOS”.....	43
2.1 INTRODUÇÃO	44
2.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
2.2.1 Reações de Hidroformilação	48
2.2.2 Emprego de Diferentes Sistemas Catalíticos.....	48
2.2.3 Influência da Razão Sulfoxantphos (6)/Catalisador	52

2.2.4	Influência da Pressão de Gás de Síntese (CO/H ₂)	53
2.2.5	Influência da Temperatura	54
2.2.6	Efeito da Fase Móvel Sobre o Sistema Reacional	56
2.3	CONCLUSÕES	58
2.4	EXPERIMENTAL	58
2.4.1	Síntese de Ligantes	58
2.4.2	Síntese de Catalisadores	60
2.4.3	Síntese dos Líquidos Iônicos	61
2.4.4	Procedimento Típico para as Reações Catalíticas	62
2.5	BIBLIOGRAFIA	62
3	<i>“ASPECTOS GERAIS DAS REAÇÕES GÁS/LÍQUIDO/LÍQUIDO. SOLUBILIDADES E PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE GASES DE HIDROFORMILAÇÃO EM HEXAFLUOROFOSFATO DE 1-n-BUTIL-3-METIL-IMIDAZÓLIO”</i>	66
3.1	INTRODUÇÃO	67
3.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
3.3	CONCLUSÕES	82
3.4	EXPERIMENTAL	83
3.5	BIBLIOGRAFIA	83
4	<i>“FORMAÇÃO DO COMPLEXO CATALÍTICO RÓDIO/SULFOXANTPHOS DURANTE A REAÇÃO DE HIDROFORMILAÇÃO DE 1-OCTENO EM LÍQUIDO IÔNICO: ESTUDOS DE INFRAVERMELHO E RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR A ALTAS PRESSÕES”</i>	85
4.1	INTRODUÇÃO	86
4.2	RESULTADOS E DISCUSSÃO	93
4.2.1	Experimentos de Infravermelho a Altas Pressões ou <i>in situ</i> (HPIR).....	93
4.2.2	Experimentos de RMN a Altas Pressões ou <i>in situ</i> (HPNMR)	100
4.3	CONCLUSÕES	102
4.4	EXPERIMENTAL	103
4.4.1	Síntese de Ligantes	103

4.4.2	Procedimento Típico para as Reações Catalíticas	104
4.4.3	Imobilização do Catalisador	104
4.4.4	Experimentos de Infravermelho a Altas Pressões (<i>in situ</i>).....	104
4.4.5	Experimentos de Ressonância Magnética Nuclear a Altas Pressões (<i>in situ</i>)	104
4.5	BIBLIOGRAFIA	105
5	“CONCLUSÃO GERAL”	109

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1.1.....	21
Esquema 1.2.....	29
Esquema 1.3.....	30
Esquema 1.4.....	31
Esquema 1.5.....	32
Esquema 1.6.....	33
Esquema 1.7.....	34
Esquema 1.8.....	35
Esquema 2.1.....	45
Esquema 2.2.....	45
Esquema 2.3.....	48
Esquema 3.1.....	68
Esquema 4.1.....	87

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Processos catalíticos bifásicos.....	24
Figura 1.2	Estrutura de alguns ligantes tipo fosfina e difosfina hidrossolúveis.	25
Figura 1.3	Rota de obtenção do complexo polimérico hidrossolúvel Rh/PPA(Na ⁺)/DPPEA. ¹⁹	27
Figura 1.4	Estrutura de complexos solúveis em solventes fluorados.	28
Figura 1.5	Estrutura dos ligantes modificados para hidroformilação catalítica bifásica em BMI.PF ₆	31
Figura 1.6	Ângulos de cone e mordedura de ligantes fosforados tipo mono e difosfina, respectivamente.	36
Figura 1.7	Estrutura dos ligantes difosfina.	37
Figura 2.1	Estrutura de algumas difosfinas e seus respectivos ângulos de quelação (β_n), entre parênteses as faixas de flexibilidade relacionadas com a estrutura dos ligantes.	47
Figura 2.2	Estrutura das diferentes fosfinas utilizadas.	49
Figura 2.3	Gráfico da conversão <i>versus</i> número de recargas. Condições: T=80°C, P=50 bar (H ₂ /CO=1/1), V _{BMI.PF₆} = 3 mL, Razão molar substrato/catalisador igual a 1000.	51
Figura 2.4	Gráfico da pressão de gás de síntese <i>versus</i> a conversão e a seletividade do sistema. Condições reacionais: V _{BMI.PF₆} = 3 mL. Razão molar 1-octeno/catalisador igual a 1000. Razão molar ligante/catalisador igual a 4. T = 80°C. Tempo total das reações 24 horas.	53
Figura 2.5	Gráfico da temperatura reacional a conversão e a regioseletividade do sistema. Condições reacionais: V _{BMI.PF₆} = 3 mL. Razão molar 1-octeno/catalisador igual a 1000. Razão molar ligante/catalisador igual a 4. Tempo total das reações 24 horas.	55
Figura 3.1	Principais passos durante uma reação catalítica gás/líquido/líquido. A ₁ =reagente gasoso; A ₂ =reagente líquido; P ₁ =produto de reação. Uma fase gasosa e dois líquidos imiscíveis estão presentes; A ₁ é solúvel somente na fase líquida 1.	68
Figura 3.2	Fatores que podem controlar reação catalítica gás/líquido/líquido.	69

Figura 3.3 Gráfico da variação da solubilidade do H ₂ em função da pressão. A reta representa a regressão linear dos dados. Condições: VBMI.PF ₆ = 10 mL, velocidade de agitação = 750 rpm, T = 25°C.	74
Figura 3.4 Gráfico da variação da solubilidade do CO em função da pressão. A reta representa a regressão linear dos dados. Condições: VBMI.PF ₆ = 10 mL, velocidade de agitação = 750 rpm, T = 25°C.	75
Figura 3.5 Gráfico da variação da solubilidade do CO/H ₂ (1:1) em função da pressão. A reta representa a regressão linear dos dados. Condições: VBMI.PF ₆ = 10 mL, velocidade de agitação = 750 rpm, T = 25°C.	75
Figura 3.6 Perfil de transferência de massa de diferentes gases na fase móvel BMI.PF ₆ + H ₂ O. Condições: VBMI.PF ₆ = 10 mL, velocidade de agitação = 750 rpm, T = 25°C, P = 15 atm.	76
Figura 3.7 Perfil de transferência de massa do gás de síntese (CO/H ₂) na fase móvel BMI.PF ₆ + tolueno. Condições: VBMI.PF ₆ = 10 mL, velocidade de agitação = 750 rpm, T = 25°C.	77
Figura 3.8 Gráfico da variação da solubilidade do H ₂ em função da pressão para a fase móvel: BMI.PF ₆ + H ₂ O. A reta representa a regressão linear dos dados. Condições: VBMI.PF ₆ = 10 mL, velocidade de agitação = 750 rpm, T = 25°C.	78
Figura 3.9 Gráfico da variação da solubilidade do CO em função da pressão para a fase móvel: BMI.PF ₆ + H ₂ O. A reta representa a regressão linear dos dados. Condições: VBMI.PF ₆ = 10 mL, velocidade de agitação = 750 rpm, T = 25°C.	79
Figura 3.10 Gráfico da variação da solubilidade do CO/H ₂ em função da pressão para a fase móvel: BMI.PF ₆ + H ₂ O. A reta representa a regressão linear dos dados. Condições: VBMI.PF ₆ = 10 mL, velocidade de agitação = 750 rpm, T = 25°C.	79
Figura 3.11 Gráfico da variação da solubilidade do H ₂ /CO em função da pressão para a fase móvel: BMI.PF ₆ + tolueno. A reta representa a regressão linear dos dados. Condições: VBMI.PF ₆ = 10 mL, velocidade de agitação = 750 rpm, T = 25°C.	80
Figura 3.12 Influência da taxa de agitação sobre o coeficiente de transferência de massa $k_L a$ para diferentes pressões. Condições: VBMI.PF ₆ = 10 mL, T = 25°C.	81

Figura 3.13 Influência da presença de gás inerte sobre o coeficiente de transferência de massa $k_L a$ a diferentes pressões. Taxa de agitação de 750 rpm, T=25°C.....	82
Figura 4.1 Estrutura dos ligantes 4,5-bis(difenilfosfino)-9,9-dimetilxanteno (Xantphos) e sal dissódico de 9,9-dimetilxanteno-2,7-bissulfonato-4,5-bis(difenilfosfina)xanteno (Sulfoxanphos).	89
Figura 4.2 Estrutura do ligante sal di(1- <i>n</i> -butil-3-metilimidazólio) de 9,9-dimetilxanteno-2,7-bissulfonato-4,5-bis(difenilfosfinao)xanteno.....	94
Figura 4.3 Acompanhamento da formação do complexo catalítico Rh-difosfina a diferentes temperaturas. Condições: faixa de temperatura: 40 a 100°C; P=15 bar (25°C); [Rh(acac)(CO) ₂] = 3 x 10 ⁻³ mol/L; Razão Lig/ Rh = 4; Líquido Iônico = BMI.PF ₆ (V = 15 mL).	94
Figura 4.4 Influência da pressão de gás de síntese sobre a formação do complexo catalítico. Condições: faixa de pressão: 05 a 45 bar; T = 100°C (espectros coletados após 1 hora a esta temperatura); [Rh(acac)(CO) ₂] = 3 x 10 ⁻³ mol/L; Razão Lig/ Rh = 4; Líquido Iônico = BMI.PF ₆ (V = 15 mL).....	95
Figura 4.5 Formação do complexo Rh-difosfina a diferentes pressões de hidrogênio. Condições: T = 100°C (espectros coletados após 1h); [Rh(acac)(CO) ₂] = 3 x 10 ⁻³ mol/L; Razão Lig/ Rh = 4; Líquido Iônico = BMI.PF ₆ (V = 10 mL).	97
Figura 4.6 Espectro de infravermelho da reação de hidroformilação do 1-octeno utilizando Sulfoxantphos como ligante e BMIPF ₆ como solvente. (a) região de formação do complexo catalítico antes e durante reação. (b) região de formação dos produtos (nonanal). Condições: T = 100°C (espectros coletados após 1h); P _{H2} = 16.7 bar; P _{CO} = 4.2 bar; [Rh(acac)(CO) ₂] = 1.75 x 10 ⁻³ mol/L; Razão Lig/ Rh = 4; Substrato = 1-octeno; Razão Substrato/Rh= 900; Volume de Líquido Iônico = 10 mL.....	98
Figura 4.7 Formação do complexo Rh-difosfina utilizando diferentes ligantes baseados na estrutura do xanteno. Condições: T = 100°C (espectros coletados após 1h); P _{H2} ≈ 16 bar; P _{CO} ≈ 4.2 bar; [Rh(acac)(CO) ₂] ≈ 1.7 x 10 ⁻³ mol/L; Razão Lig/ Rh = 4; Razão Substrato/Rh= 900; Volume de Líquido Iônico = 10 mL.....	99
Figura 4.8 Espectro de ³¹ P NMR a alta pressão do complexo Rh(sulfoxantphos) em BMIPF ₆ . Condições: T = 40°C (espectros coletados após 1h); P _{CO/H2} ≈ 15 bar; [Rh(acac)(CO) ₂] ≈ 1.3 x 10 ⁻² mol/L; Razão Lig/Rh = 1; Volume de líquido iônico = 3 mL.....	102

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 Principais características das reações catalisadas por metais de transição em meio homogêneo e heterogêneo ³	23
Tabela 1.2 Solubilidade de algumas α -olefinas em água a 25°C.....	26
Tabela 1.3 Classificação dos sais fundidos.	29
Tabela 1.4 Propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos BMI.PF ₆ e BMI.BF ₄ . ³	30
Tabela 2.1 Hidroformilação bifásica do 1-octeno utilizando diferentes sistemas catalíticos imobilizado no líquido iônico BMI.PF ₆ com tempo reacional de 4 h. ^a	50
Tabela 2.2 Atividade e seletividade catalítica na hidroformilação do 1-octeno com complexos de ródio/difosfina imobilizados em BMI.PF ₆ ^a	52
Tabela 2.3 Hidroformilação de olefinas pesadas usando Rh(acac)(CO) ₂ /difosfina imobilizados em diferentes fases móveis ^a	56
Tabela 3.1 Valores do coeficiente de transferência gás/líquido (k_{La}) e de solubilidade ($[gás]^{sat}$) utilizando o líquido iônico BMI.PF ₆ em diferentes pressões. ^a	73
Tabela 3.2 Valores de solubilidade ($[gás]^{sat}$) utilizando diferentes fases móveis. ^a	78
Tabela 3.3 Efeito da taxa de agitação sobre a solubilidade e o coeficiente de transferência de massa k_{La} , do sistema BMI.PF ₆ /gás de síntese (CO/H ₂). ^a	81
Tabela 4.1 Ângulos de quelação e faixas de flexibilidade para diferentes ligantes difosfina. ³	88
Tabela 4.2 Posições características da ν_{CO} para os complexos Rh-hidreto	92
Tabela 4.3 Reação de hidroformilação do 1-octeno a diferentes pressões de hidrogênio.....	96
Tabela 4.4 Reação de hidroformilação do 1-octeno com os diferentes ligantes (1) e (2). ^a	99

ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A₁ : reagente gasoso

A₂ : reagente líquido

β_n : ângulo de quelação ou “*bite angle*”

BF₄⁻ : ânion tetrafluoroborato

BINAS : bis(difenilfosfinometil)-1,1'-binaftaleno sulfonada

BISBI : 2,2'-bis[(difenilfosfino)metil]-1,1'-bifenil

BMI : cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio

BMI.BF₄ : tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio

BMI.Cl : cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio

BMI.PF₆ : hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio

BMISulfoxantphos : sal de di(1-*n*-butil-3-metilimidazólio) de 9,9-dimetilxanteno-2,7-bissulfonato-4,5-bis(difenilfosfino)xanteno

CIR : “*cylindrical internal reflectance*”

Co : cobalto

CO : monóxido de carbono

COD : ciclo-octadieno

CO/H₂ : gás de síntese

DIOP : 2,3-*o*-isopropilideno-2,3-dihidroxi-1,4-bis(difenilfosfino)butano

DMTPPNOR : 3,4-dimetil-2,5,6-trifenil-1-fosfanorborna-2,5-dieno sulfonada

DPEphos : bis[2-(difenilfosfino)fenil]éter

DPPE : 1,2-bis(difenilfosfino)etano

DPPEA : bis-[2-(difenilfosfino)etil]amina

ea : posição equatorial – axial em um complexo bipirâmide trigonal

ee : posição diequatorial em um complexo bipirâmide trigonal

FR : frequência de rotação do catalisador

FVH : “*film variable hold-up*”

[gas]^{sat} : concentração de gás na fase líquida

GC/MS : cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas

H₂ : hidrogênio

HPIR : infravermelho *in situ* ou infravermelho a altas pressões

HPNMR : ressonância magnética nuclear *in situ* ou ressonância magnética nuclear a altas pressões

ICP/MS : “*inductively coupled plasma – mass spectrometry*”

IV : infravermelho

J : constante de acoplamento

K : coeficiente de solubilidade de Henry

k_{La} : coeficiente de transferência de massa gás líquido

Lig/Cat : razão ligante catalisador

n/i : relação entre aldeído linear e aldeído ramificado

P_f : pressão final

PF₆⁻ : ânion hexafluorofosfato

P_i : pressão inicial

PPA : ácido poli-4-pentanóico

PVC : polivinilacrilato

R : constante dos gases ideais

Rh : ródio

¹H RMN : ressonância magnética nuclear de hidrogênio

³¹P RMN : ressonância magnética nuclear de fósforo

rpm : rotações por minuto

SAPC : catálise suportada em fase aquosa

scCO₂ : dióxido de carbono supercrítico

SHOP : “*Shell Higher Olefins Process*”

Sulfoxantphos : sal dissódico de 9,9-dimetilxanteno-2,7-bissulfonato-4,5-bis(difenilfosfino)xanteno

θ : ângulo de cone

T : temperatura

T-BDCP : trans-1,2-bis[(difenilfosfinometil)ciclopropano

THF : tetrahidrofurano

Tioxantphos : 2,8-dimetil-4,6-bis(difenilfosfino)tiofenóxi

TMEDA : tetrametiletileno diamina

TPPMS : trifenilfosfina monosulfonada

TPPTS : trifenilfosfina trissulfonada

UCC : Union Carbide Corporation

V_g : volume do gás

V_l : volume do líquido

χ : parâmetro eletrônico para ligantes fosfina

Xantphos : 9,9-dimetil-4,6-bis(difenilfosfino)xanteno

RESUMO

O uso estratégico de sistemas bifásicos para preservação das vantagens da catálise homogênea tem se mostrado uma alternativa tecnológica interessante, já que se aliam altas atividades e seletividades, com a possibilidade de recuperação/re-utilização do sistema catalítico. O sistema catalítico Rh(acac)(CO)₂/Sulfoxantphos imobilizado no líquido iônico hidrofóbico 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.PF₆) promove a reação de hidroformilação de olefinas pesadas com seletividades em aldeídos superiores a 98%. A regioseletividade deste sistema é fortemente dependente da natureza do líquido iônico e da fase móvel envolvidos na reação. Estudos sobre transferência de massa gás/líquido também foram realizados e demonstraram que CO é mais solúvel do que H₂ no BMI.PF₆, na ordem de duas vezes mais, nas condições reacionais utilizadas. A formação do complexo de catalítico em BMI.PF₆ foi monitorada por infravermelho (HPIR) e ressonância magnética nuclear (HPNMR) *in situ*. As mesmas espécies catalíticas *ee* e *ea*-(difosfina)Rh(CO)₂H observadas em solventes orgânicos foram formadas no BMI.PF₆. O uso de HPIR sob condições de hidroformilação mostrou que o equilíbrio dinâmico *ee:ea* segue um comportamento semelhante ao observado em meio homogêneo onde solventes orgânicos clássicos, como o tolueno, são utilizados.

ABSTRACT

With homogeneous systems high activities and selectivities are obtained, however one of the major problems associated with that is to recover the catalyst. In this respect, the use of two-phase catalysis can be highly advantageous since catalyst separation and reutilisation combined with good activities and selectivities are possible. Rh(acetylacetonate)(CO)₂/sulfonated-xantphos immobilised in pure hydrophobic 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid catalyses the hydroformylation of heavy olefins with selectivities up to 98% in aldehydes. The selectivity is strongly dependent upon the nature of the ionic phase and co-solvent (mobile phase). Gas/liquid mass transfer studies were also done and they demonstrated that CO is more soluble rather than H₂ in BMI.PF₆, in order of two times more in the reaction conditions used in this work. The formation of Rh-Sulfoxantphos complex in BMI.PF₆ was monitored by high pressure IR (HPIR) and NMR (HPNMR). The same *ee* and *ea*-(diphosphine)Rh(CO)₂H catalytic species observed in organic solvents are formed in the BMI.PF₆ ionic liquid. The HPIR under hydroformylation conditions showed the *ee:ea* follows similar trend that is observed when conventional organic solvents are used, such as toluene.

***1 “INTRODUÇÃO GERAL: ASPECTOS BIBLIOGRÁFICOS
SOBRE A REAÇÃO DE HIDROFORMILAÇÃO EM
LÍQUIDOS IÔNICOS”***

provaram ser muito mais estáveis e mais seletivos para formação de produtos lineares que os catalisadores não-modificados de cobalto. Os catalisadores modificados também são ativos para a hidrogenação, o que poderia ser uma vantagem já que álcoois são os produtos desejados da hidroformilação. Entretanto, uma considerável quantidade de alcanos também pode ser formada como sub-produto reacional. Como resultado prático da maior estabilidade dos complexos de cobalto modificados com fosfina, os processos industriais puderam ser operados em condições reacionais mais brandas, 70 bar e 170°C respectivamente.

Um grande progresso no processo de hidroformilação foi alcançado quando os catalisadores de segunda geração a base de ródio foram descobertos. Wilkinson e colaboradores⁴ demonstraram que os complexos de ródio-trifenilfosfina catalisavam a reação de hidroformilação em condições muito mais brandas que os similares de cobalto. Além disto, as seletividades dos complexos de ródio eram consideravelmente maiores que àquelas apresentadas pelos complexos de cobalto, praticamente a hidrogenação não era observada e a seletividade em produtos lineares poderia ser superior a 95%. Entretanto produtos de isomerização da olefina, alquenos internos, foram observados, diminuindo a taxa de hidroformilação. Quando comparado aos processos com Co, a grande vantagem dos processos com ródio são as condições reacionais utilizadas (em média 30 bar e 120°C) diminuindo os custos de capital e processo.

Entretanto a dificuldade na separação do catalisador dos produtos finais de reação, bem como a reutilização do mesmo, oneram em muito os custos dos processos em meio homogêneo tornando desvantajosa sua aplicação prática apesar das seletividades e atividades serem atraentes à sua aplicação industrial. Uma outra desvantagem deste sistema é a grande demanda de solventes orgânicos, que além de aumentarem os custos de processos, causam grande impacto ambiental.⁵ Já os sistemas heterogêneos apresentam facilidade na separação dos produtos e catalisadores e reutilização dos mesmos, entretanto na hidroformilação são raros os exemplos empregando estes sistemas.² Geralmente, sistemas empregando os princípios da catálise heterogênea fazem uso de catalisadores suportados em matrizes poliméricas ou a combinação de precursores de ródio com dendrímeros funcionalizados.^{6,7} Jongsman e colaboradores demonstraram que catalisadores de ródio modificados com fosfitos foram imobilizados em redes poliméricas e utilizados em reatores de fluxo contínuo.⁸

Os sistemas bifásicos, ou a catálise em meio bifásico que em princípio aliam as vantagens da catálise homogênea e heterogênea (Tabela 1.1), têm se mostrado como importante alternativa tecnológica nos últimos tempos.⁹ O princípio básico da catálise bifásica

reside no fato de um catalisador molecular solúvel em uma fase (polar, por exemplo) enquanto que os substratos e/ou produtos são solúveis em outra fase (apolar, por exemplo).^{3,10,11} Exemplificando na figura 1.1 está esquematizado de modo simplificado um sistema catalítico onde o catalisador está dissolvido em uma das fases e os reagentes em outra.

Tabela 1.1 Principais características das reações catalisadas por metais de transição em meio homogêneo e heterogêneo³

Característica	Sistema Homogêneo	Sistema Heterogêneo
Composição do catalisador e natureza dos sítios ativos	Moléculas discretas e sítios ativos bem definidos	Entidades moleculares não-discretas e sítios ativos não estão bem definidos
Propriedades do catalisador	Modificável, seletivo, baixa estabilidade térmica	Pouco modificável, pouco seletivo, termicamente robusto
Condições reacionais	Brandas	Mais severas
Separação produtos e reciclagem catalisador	Praticamente impossível	Fácil e direta
Problemas difusionais	Não são importantes	Limitantes do processo
Reprodutibilidade	Elevada	Baixa

No caso (a) uma fase contendo os reagentes é muito pouco solúvel com a fase contendo o catalisador e a reação pode ocorrer em uma das fases, nas duas, ou na interface das mesmas. Neste caso os parâmetros reacionais como a velocidade de agitação, os coeficientes de transferência de massa, tornam-se fundamentais no controle da atividade e seletividade do sistema. Nestes sistemas o grande inconveniente é o controle extremo das condições reacionais para evitar que a velocidade difusional seja a etapa lenta do processo, ou melhor, a etapa determinante da cinética global da reação. Ao final deste processo geralmente os produtos são separados por simples decantação e a fase contendo o catalisador pode ser reutilizada. No caso (b) uma única fase é obtida durante a reação, a qual se processa nesse meio homogêneo, portanto neste caso os processos difusionais não possuem grande influência sobre a cinética da reação. No final da reação, duas fases são formadas e a separação dos produtos, bem como reutilização do catalisador se dá como no caso (a).

Várias são as fases móveis que podem ser empregadas para a imobilização do catalisador molecular. Álcoois, por exemplo, possuem baixa miscibilidade com hidrocarbonetos e podem dissolver complexos de metais de transição e, desta forma, são bons candidatos para atuar como solventes na catálise bifásica. Este é o princípio do processo

industrial Shell High Olefins Process – SHOP, onde produtos da oligomerização do eteno são obtidos a partir de um complexo fosfina-enolato de Ni dissolvido em 1,4-butanodiol. Este solvente é imiscível com as olefinas formadas, as quais são separadas por decantação ao final do processo. O processo SHOP opera com uma produção anual superior a 10^6 ton de olefinas..^{12,13}

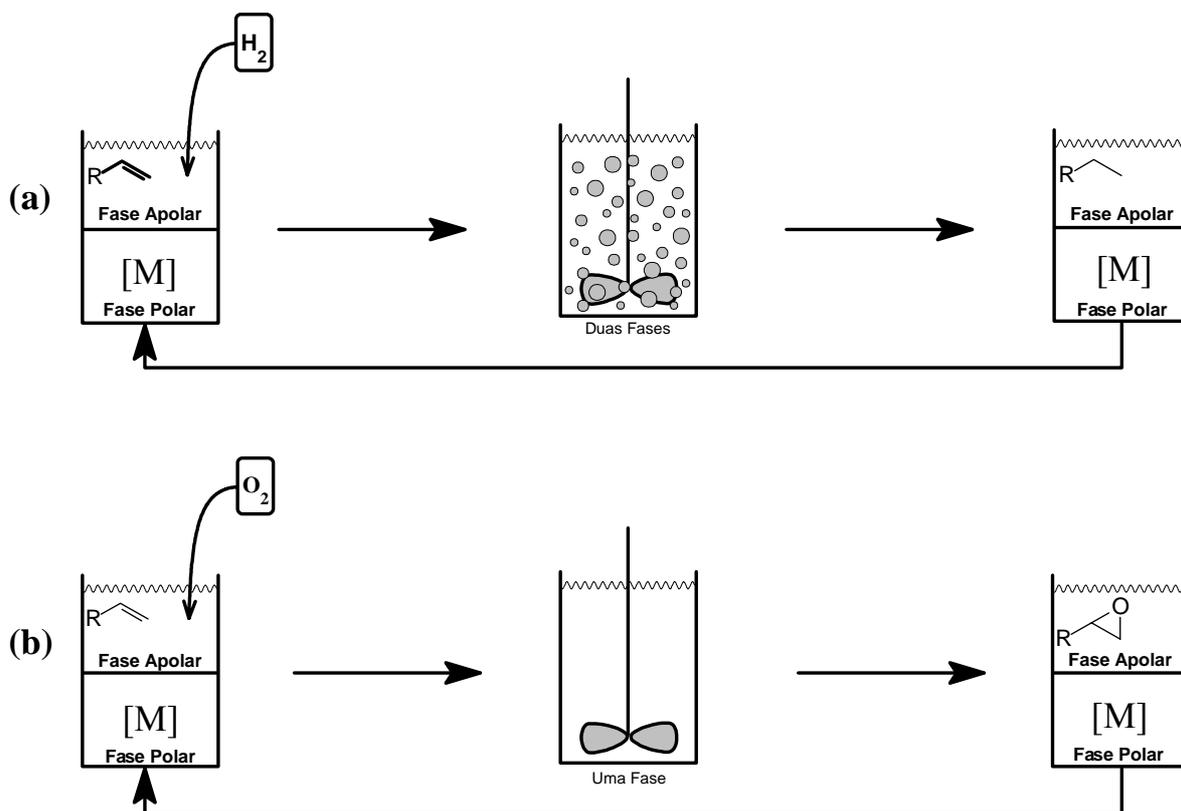


Figura 1.1 Processos catalíticos bifásicos.

Para o caso da hidroformilação são vários os sistemas que se utilizam os princípios da catálise bifásica, os quais serão objetos de dissertação nos subitens a seguir. Entretanto é importante mencionar que para a reação de hidroformilação de α -olefinas as aplicações industriais do sistemas bifásicos encontram-se restritas ao uso de água como solvente.¹⁴

1.1.1 Hidroformilação Bifásica Aquosa de Olefinas

Os sistemas catalíticos bifásicos aquosos para a reação de hidroformilação a base de complexos de ródio são formados, na sua grande maioria por ligantes tipo fosfinas sulfonadas, necessárias para solubilizar o catalisador na fase polar. A trifenilfosfina trissulfonada (TPPTS), figura 1.2, combinada com um precursor catalítico de Rh foi aplicada com sucesso na hidroformilação bifásica de propeno no processo industrial comercializado pela

Ruhrchemie/Rhône-Poulenc.¹⁴ Outros ligantes sulfonados, tipo fosfina e difosfina (Figura 2), como a DMTPPNOR, BINAS e a Sulfoxantphos, foram recentemente empregadas na hidroformilação de α -olefinas superiores.^{15,16} Estas fosfinas sulfonadas são obtidas por técnicas comuns de sulfonação, utilizando $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{SO}_3$.

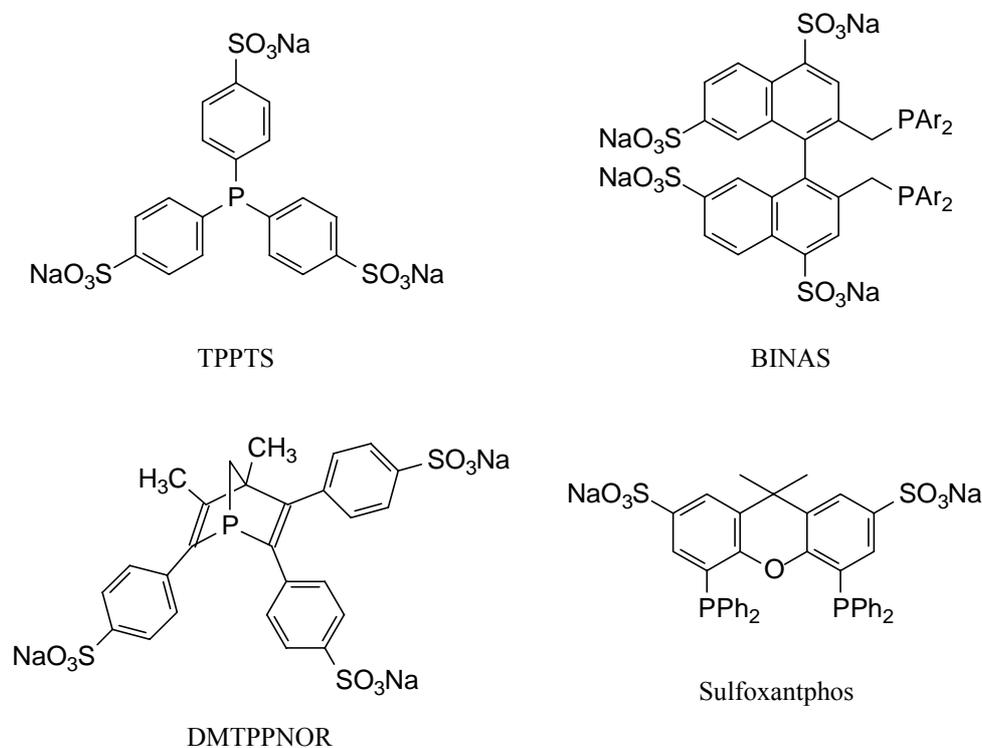


Figura 1.2 Estrutura de alguns ligantes tipo fosfina e difosfina hidrossolúveis.

A aplicação industrial da hidroformilação catalítica bifásica em água está restrita ao propeno, uma vez que olefinas superiores tem uma miscibilidade (os valores podem ser vistos na tabela 1.2) limitada na fase aquosa, o que diminui muito a atividade do sistema. Para minimizar estes problemas agentes surfactantes e/ou co-solventes orgânicos são empregados, o uso destes auxiliares de solubilidade pode ser considerado como uma desvantagem visto que estes solventes orgânicos causam grandes problemas ambientais, além de onerarem os custos do processo pela necessidade da separação destes dos produtos finais de reação.⁵ Hanson e colaboradores¹⁷ desenvolveram fosfinas com superfície ativa para aumentar a taxa reacional de olefinas superiores, para tal utilizaram tris(ω -fenilalquil)fosfinas na hidroformilação de 1-octeno e estireno e mostraram que a atividade do sistema aumenta com o aumento da cadeia alquila.

Tabela 1.2 Solubilidade* de algumas α -olefinas em água a 25°C.¹⁸

α - Olefina	Solubilidade em água (% mássica)
Propeno	0.0200
Buteno	0.0222
Penteno	0.0148
Hexeno	0.0053
Hepteno	0.032
Octeno	0.00027
Deceno	0.00057

Com o intuito de melhorar a atividade e seletividade dos sistemas de hidroformilação bifásica em meio aquoso, novos sistemas catalíticos vêm sendo desenvolvidos, como os ligantes poliméricos hidrossolúveis, os quais foram descritos por Alper e colaboradores.¹⁹ O complexo hidrossolúvel Rh/PPA(Na⁺)/DPPEA, mostrado na figura 1.3, foi obtido a partir do derivado do ácido poli-4-pentanóico (PPA) e da bis[2-(difenilfosfina)etil]amina, e se mostrou altamente ativo na hidroformilação de olefinas alifáticas, entretanto baixas seletividades foram observadas. Recentemente Hjortkjaer e colaboradores²⁰ também descreveram um outro sistema catalítico hidrossolúvel onde trifenilfosfina foi ligado ao ácido poliacrílico e a polietilenoimina. Difosfinas baseadas na estrutura da β -ciclodextrina também foram desenvolvidas com intuito de melhorar a solubilidade de olefinas superiores na água, entretanto baixos valores de atividade e seletividade (razão $n/i \approx 3$) foram alcançados.^{21,22}

Apesar do grande uso da água como solvente na hidroformilação bifásica, esta apresenta certas limitações como: a) na maioria dos casos ligantes especiais são necessários, como o caso de fosfinas hidrossolúveis; b) a formação de emulsões, dificultando a separação das fases; c) a desativação do complexo catalítico pode acontecer; d) reações que envolvam

*Definições: a) Miscibilidade: capacidade dos corpos de misturarem-se entre si. Aplica-se especialmente aos líquidos. b) Solubilidade: propriedade que apresenta um sólido e um líquido, os quais podem formar uma mistura homogênea. A solubilidade depende da natureza do solvente e do soluto e da temperatura. Esta propriedade estende-se também aos líquidos e gases como soluto. In: Barceló, J. R. *Diccionario Terminologico em Quimica* 2ª ed., Salvat Ed., Barcelona 1959, 454 e 600 pp.

reagentes sensíveis à água; e) a pouca miscibilidade dos substratos orgânicos em água; f) dificuldade de remoção dos compostos orgânicos da água.³

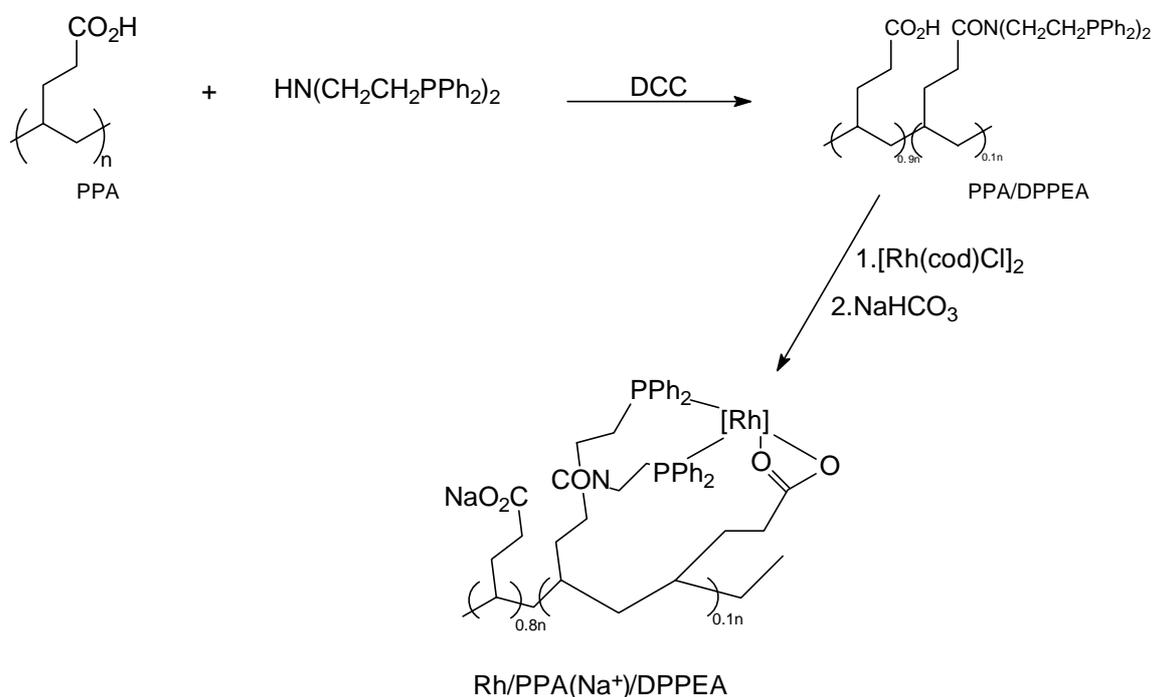


Figura 1.3 Rota de obtenção do complexo polimérico hidrossolúvel Rh/PPA(Na^+)/DPPEA.¹⁹

1.1.2 Hidroformilação Bifásica em Solventes Fluorados

Recentemente hidrocarbonetos perfluorados foram utilizados como solventes para a catálise bifásica.^{23,24,25} Estes compostos fluorados são quimicamente inertes e possuem pouca tendência em participar de interações do tipo van der Waals, conseqüentemente, solubilizam uma vasta gama de gases e são pouco miscíveis com solventes orgânicos a temperatura ambiente.²³ Os catalisadores organometálicos contendo ligantes modificados, como fosfinas e acetilacetonatos (Figura 1.4) são utilizados para promover a solubilidade do sistema catalítico nestes solventes.

Para o caso da reação de hidroformilação este sistema tem sido empregado principalmente para o caso de α -olefinas. Horváth e Rabai²⁶ descreveram a hidroformilação catalítica do 1-octeno utilizando um sistema de solventes composto por tolueno/perfluorometilciclohexano a 100°C e 10 atm de CO/H_2 , usando um catalisador gerado *in situ* a partir de $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ e a fosfina fluorada $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_4\text{C}_6\text{F}_{13})_3$ obtendo uma conversão de 85% e uma relação aldeído linear/ramificado (relação n/i) de 2,9. Este mesmo sistema foi

utilizado para investigar a hidroformilação do 1-deceno e do etileno utilizando reatores batelada e de fluxo semi-contínuo.

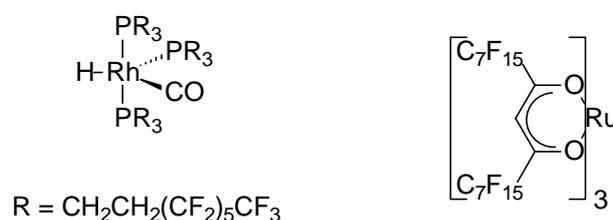


Figura 1.4 Estrutura de complexos solúveis em solventes fluorados.

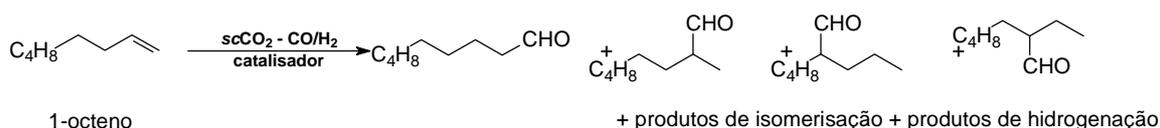
A grande desvantagem deste sistema é a necessidade da utilização de ligantes modificados, os quais possuem um alto custo de obtenção. Além disto os resultados em regioseletividade são baixos quando comparados a outros sistemas bifásicos.

1.1.3 Hidroformilação de Olefinas em CO₂ Supercrítico

Um solvente pouco usual, mas ecologicamente aceitável é o dióxido de carbono supercrítico (*scCO*₂)²⁷. Quando líquidos ou gases são aquecidos sob pressão, são transformados, a temperaturas e pressões acima de suas temperatura e pressão críticas, em um estado denominado de supercrítico, no qual nenhuma distinção pode ser feita entre seu estado líquido e o gasoso, sendo estas fases idênticas do ponto de vista de densidade e de todas as outras propriedades. O *scCO*₂ é empregado para extração de produtos naturais, como no caso da cafeína, e de biomoléculas, como por exemplo proteínas.^{27a,b}

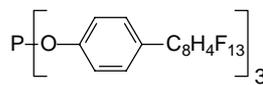
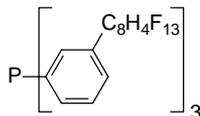
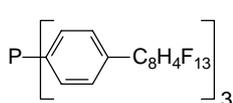
O *scCO*₂ tem sido utilizado em reações de hidroformilação de olefinas superiores como solvente do complexo catalítico de Rh/fosfina, como está demonstrado no esquema 1.2.^{27a} Para assegurar a solubilidade do complexo no solvente, geralmente ligantes tipo fosfina fluorada são empregados. Koch e Leitner²⁸ demonstraram que outros substratos olefínicos, como estireno e 2,3-dimetil-2-buteno, podem ser transformados quantitativamente em seus aldeídos correspondentes utilizando *scCO*₂ entre 40 e 65°C.

A principal vantagem do *scCO*₂ é a facilidade de remoção do mesmo por simples redução da pressão. Entretanto, uma das grandes desvantagens deste sistema catalítico é a necessidade da utilização de ligantes fluorados, os quais possuem alto custo de obtenção. Na literatura,²⁷ nenhuma evidência foi dada quanto a reutilização e recuperação do sistema catalítico, demonstrando uma outra desvantagem da utilização de *scCO*₂ como solvente na hidroformilação catalítica.



Precursor catalítico = [Rh(cod)(acac)]

Ligantes:



Esquema 1.2

1.1.4 Hidroformilação Bifásica em Líquidos Iônicos

Na busca de novos solventes para a catálise bifásica os líquidos iônicos têm sido empregados com grande sucesso em diferentes sistemas reacionais,^{29,30,31} em especial em reações catalíticas a base de metais de transição.³²

Em geral, esta classe de compostos é definida como eletrólitos líquidos compostos inteiramente por íons. Recentemente, o critério do ponto de fusão tem sido utilizado para distinguir sais fundidos, que possuem alto ponto de fusão e são altamente viscosos e corrosivos, de líquidos iônicos, que são líquidos a temperaturas inferiores a 100°C e pouco viscosos. Contudo, líquidos iônicos ou sais fundidos são mais bem descritos como estruturas cristalinas iônico-covalentes.³³ A tabela 1.3 mostra a classificação dos sais fundidos.

Tabela 1.3 Classificação dos sais fundidos.

Tipo de Sal Fundido	Exemplo	PF (°C)
Inorgânico	NaCl	801
Orgânico	P(nBu) ₄ Cl	80
Misturas eutéicas	LiCl/KCl (6/4)	352
Organomineral	HNEt ₃ Cl/CuCl (1/1)	25

Estes materiais, principalmente, os derivados do cátion 1,3-dialquil-imidazólio (Esquema 1.3) e ânions fracamente coordenantes apresentam propriedades muito atraentes à sua aplicação prática, tais como:^{3,33} a) possuem características estruturais e químicas diferenciadas. Sendo a grande maioria dos hidrocarbonetos pouco solúveis nestes materiais facilita a separação entre os reagentes/produtos e o sistema catalítico; b) alguns possuem compatibilidade com compostos alquil-alumínios; c) alta polaridade, podendo ser solventes para complexos de metais de transição; d) elevada estabilidade térmica e eletroquímica e

pressão de vapor praticamente nula; e) possibilidade de modular suas propriedades físico-químicas através da mudança dos ligantes alquila ligados ao cátion imidazólio ou o tipo de ânion.



$R_1, R_2 = \text{Me, Et, Pr, i-Pr, n-Bu...}$

$X^\ominus = \text{BF}_4, \text{PF}_6, \text{BPh}_4, \text{RCO}_2\text{...}$

Esquema 1.3

Dentre os vários sais baseados no cátion 1,3-dialquilimidazólio, destacam-se os contendo o ânion tetrafluoroborato (BF_4^-) e hexafluorofosfato (PF_6^-), devido às suas propriedades físico-químicas diferenciadas, e que podem ser vistas na tabela 1.4.

Estes líquidos iônicos podem ser considerados como fases polares e suas propriedades como solventes são determinadas em grande parte pela sua habilidade em atuar como doador/receptor em ligações de hidrogênio e pelo grau de localização da carga nos ânions. Estes possuem uma estrutura altamente ordenada através de ligações de hidrogênio e por isto têm sido empregados com sucesso em reações catalíticas a base de metais de transição.³

Tabela 1.4 Propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos BMI.PF₆ e BMI.BF₄.³

Líquido Iônico	η^a (P)	d^b (g/mL)	jE^c (V)	κ^d (S/cm)	T^e (°C)	Solubilidade ^f		
						H ₂ O	alcanos	ROH ^g
BMI.BF ₄	2,33	1,17	6,1	0,0023	-81	sim	não	sim
BMI.PF ₆	3,12	1,37	7,0	0,0019	10	não	não	sim

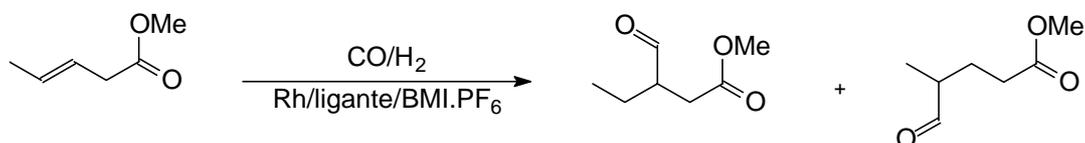
^aviscosidade; ^bdensidade; ^cjanela eletroquímica; ^dcondutividade; ^etransição de fase; ^f50% em massa; ^gmetanol e etanol.

A principal vantagem da catálise bifásica em líquidos iônicos é que estes permitem, na maioria dos casos, a transposição direta dos processos homogêneos para os sistemas bifásicos sem a necessidade de se modificarem ligantes ou complexos catalíticos e as atividades e seletividade do sistema catalítico são preservadas.³⁴ Outra vantagem destes sistemas é fácil separação de produtos e catalisador, que na grande maioria dos casos é realizada por simples decantação da fase orgânica, desta forma possibilitando a reutilização do sistema catalítico sem grandes perdas de atividade e seletividade.³⁵

A reação de hidroformilação foi uma das primeiras reações catalíticas baseadas em metais de transição a ser transposta para sistemas onde líquidos iônicos eram utilizados como meio reacional. Nestes trabalhos catalisadores a base de rutênio foram dispersos em sais de

fosfônio com baixo ponto de fusão, e produtos de hidroformilação de olefinas terminais e internas eram obtidas a partir da utilização de pressões moderadas de gás de síntese.³⁶ A hidroformilação de 1-hexeno com catalisadores à base de ródio e trifenilfosfina dissolvidos em tosilatos de (alquil)arilfosfônio de baixo ponto de fusão foi descrita.³⁷ Neste caso o sal solidifica ao final da reação e os produtos são separados por simples filtração, o catalisador retido no sal pode ser reutilizado por diversas vezes sem perda significativa de atividade e seletividade.

O líquido iônico hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.PF₆) também tem sido empregado com sucesso em reações de hidroformilação de diferentes substratos orgânicos. Produtos de hidroformilação do 3-metilpentenoato foram obtidos com bom rendimento e alta seletividade quando este líquido iônico foi empregado,³⁸ como mostrado no esquema 1.4. Chauvin e colaboradores³⁹ mostraram que o catalisador clássico de ródio Rh(acac)(CO)₂ associado a trifenilfosfina e dissolvido em BMI.PF₆ é capaz de obter produtos da hidroformilação de 1-penteno com 99% de rendimento e FR superiores a 300h⁻¹, sob condições reacionais brandas. Entretanto neste caso uma pequena parte do catalisador foi extraída para a fase orgânica.



Esquema 1.4

O uso de ligantes modificados com grupos polares, como grupos sulfonados ou com sais de amônio quaternário, figura 1.5, é uma forma de evitar a perda do metal para a fase orgânica durante a reação de hidroformilação em BMI.PF₆. Ligantes hidrossolúveis clássicos, como a trifenilfosfina, mono e trissulfonada, e a sulfoxantphos foram empregados na hidroformilação de α -olefinas de cadeia longa com sucesso, apresentando vantagens significativas em relação ao sistema bifásico aquoso clássico.^{40,41}

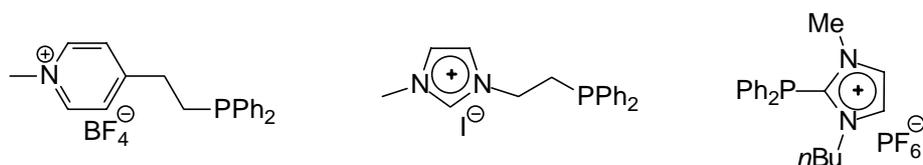
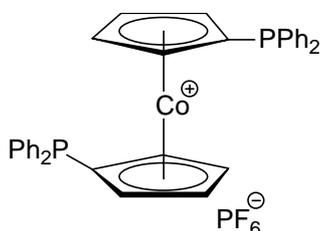


Figura 1.5 Estrutura dos ligantes modificados para hidroformilação catalítica bifásica em BMI.PF₆.

Uma série de novos ligantes com características de sais quaternários, i. é., fosfinas contendo o cátion imidazólio e piridínio foram preparadas a partir de 1-vinylimidazol e 4-vinilpiridina. Os complexos de Rh correspondentes foram imobilizados em diferentes líquidos iônicos e empregados em reações de hidroformilação de várias olefinas.^{42,43}

Wasserscheid e colaboradores,⁴⁴ demonstraram que a obtenção de produtos de hidroformilação do 1-octeno com complexos de Rh e ligantes tipo cobaltoceno, esquema 1.5, imobilizados no líquido iônico BMI.PF₆ também foi possível, altas atividades e seletividades foram alcançadas. Por exemplo, atividades catalíticas superiores a 800h⁻¹, com 94% de seletividade em *n*-nonanal, e perda de material catalítico praticamente não detectável foram os resultados obtidos empregando o ligante citado anteriormente.



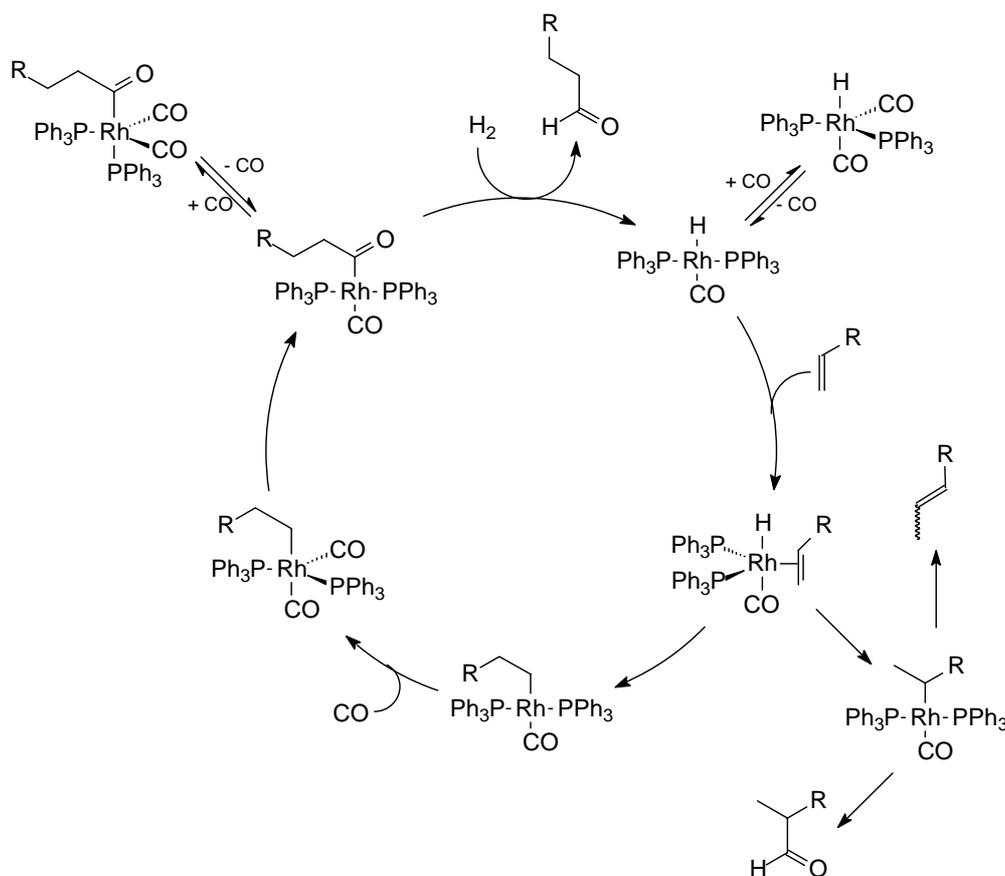
Esquema 1.5

Pelo que foi mostrado pode se dizer que o BMI.PF₆ é o líquido iônico para a hidroformilação bifásica de α -olefinas, em especial pela fácil separação dos produtos e reciclagem catalítica promovida por ele. De fato, BMI.PF₆ tem sido essencial para a estabilização dos catalisadores de ródio sob as condições de esforço térmico sofrido pelo catalisador durante a destilação dos produtos. Além disto, a baixa miscibilidade deste líquido iônico com a água e com solventes apolares possibilitam a utilização de métodos simples de extração para a separação e regeneração do catalisador, prevenindo os problemas associados à destilação.

É importante citar que a presença de água no BMI.PF₆ ou os usos de co-solventes orgânicos possuem influência sobre a atividade e a seletividade da hidroformilação de olefinas. Quando onde água foi utilizada como co-solvente atividades superiores a 99% foram alcançadas. Entretanto este aumento de atividade foi acompanhado por uma diminuição drástica da razão *n/i* de 13.1 para 1.7 para os sistemas onde BMI.PF₆ puro e BMI.PF₆/H₂O foram utilizados, respectivamente.⁴¹ Este fato pode estar ligado a mudanças estruturais na estrutura polimérica das nano-estruturas organizadas deste líquido iônico.⁴¹ Este assunto será objeto de estudo no capítulo subsequente deste trabalho (Capítulo 3).

1.2 PROPOSTA MECANÍSTICA PARA A REACÃO DE HIDROFORMILAÇÃO

Embora a reação de hidroformilação tenha sido aplicado com sucesso na indústria por mais de 50 anos, seu mecanismo ainda não está completamente definido.¹ O ciclo catalítico dissociativo para a reação de hidroformilação aceitável foi proposto por Heck e Breslow⁴⁵ em 1961. O mecanismo mostrado no esquema 1.6 foi inicialmente proposto para catalisadores de cobalto não-modificados, mas pode ser válido para sistemas onde Rh-fosfina são utilizado, entretanto pequenas alterações são necessárias.

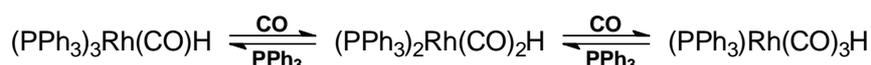


Esquema 1.6

O primeiro passo deste ciclo consiste na dissociação do ligante CO para gerar a espécie insaturada $(PPh_3)_2Rh(CO)H$. A coordenação da olefina, formação do complexo alquila pela migração do hidreto e a coordenação de um ligante CO resulta na formação do complexo $(PPh_3)_2Rh(CO)_2(\text{alquila})$. Subseqüentemente, a migração do alquila para um ligante CO forma a espécie insaturada $(PPh_3)_2Rh(CO)(\text{acila})$. Este complexo acila pode reagir com um ligante CO e formar a espécie saturada $(PPh_3)_2Rh(CO)_2(\text{acila})$ ou reagir com hidrogênio para formar o aldeído, regenerando a espécie insaturada $(PPh_3)_2Rh(CO)H$. A coordenação de

outro ligante CO regenera o precursor catalítico $(PPh_3)_2Rh(CO)_2H$. O complexo de ródio modificado com ligante fosfina mais investigado é o $(PPh_3)_3Rh(CO)H$ que a temperatura e pressão ambiente troca ligantes trifenilfosfina por ligantes CO, resultando numa série de complexos com número menor de ligantes fosfinas.⁴⁶

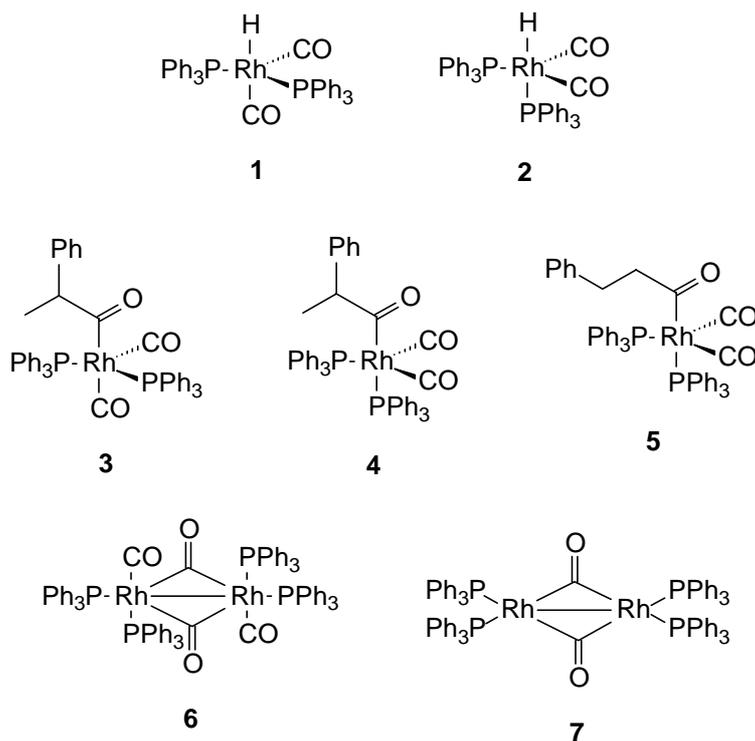
A linearidade dos produtos de hidroformilação aumenta com o aumento da concentração de trifenilfosfina e diminui com o aumento da pressão parcial de CO. Este comportamento pode ser explicado pelo impedimento estérico em torno do centro metálico, que aumenta com o aumento do número de trifenilfosfinas coordenadas ao centro metálico, portanto em um complexo estericamente impedido a formação de aldeído linear é favorecida em relação ao seu homólogo ramificado. A pressão parcial de monóxido de carbono influencia a linearidade nestes sistemas pelo deslocamento do equilíbrio para complexos contendo menos ligantes trifenilfosfina, esquema 1.7.



Esquema 1.7

Brown e Kent⁴⁷ caracterizaram detalhadamente a estrutura das espécies envolvidas na reação de hidroformilação com o complexo $(PPh_3)_3Rh(CO)H$, utilizando técnicas de espectroscopia de ressonância magnética multinuclear. Eles demonstraram que as espécies presentes durante a reação à temperatura e pressão de gás de síntese ambiente eram formadas a partir do complexo $(PPh_3)_2Rh(CO)_2H$. Este complexo é formado pelo equilíbrio entre dois isômeros estruturais e existe numa proporção de 85:15, no qual duas fosfinas estão ligadas ao centro metálico em posição equatorial-equatorial, complexo tipo *ee* (**1**), e o outro isômero está ligado pela posição equatorial-axial, complexo tipo *ea* (**2**), respectivamente. Estas estruturas tipo bipirâmide trigonal podem ser visualizadas no esquema 1.8.

Reação dos isômeros $(PPh_3)_2Rh(CO)_2H$ com estireno conduz aos complexos acila ramificados correspondentes (**3**) e (**4**), dos quais o isômero *ea* (**4**) é a espécie dominante, provavelmente devido a fatores estéricos. Ambos os complexos isomerizam lentamente ao complexo acila linear (**5**). Para 1-octeno e 1-deceno somente o complexo acila linear tipo *ea* é observado. As duas fosfinas nos complexos acila estão em troca rápida via rotações pseudo-Berry e a maiores temperaturas uma troca entre fosfina livre e CO é observada. As espécies tipo $(L)_2Rh(CO)_2H$ com ligantes fosfinas formam comumente complexos diméricos (**6**) e (**7**).⁴⁸



Esquema 1.8

O mais detalhado e comumente aceito estudo cinético com catalisadores de Rh modificados com trifenilfosfina foi publicado por Cavalieri d'Oro e colaboradores em 1980.⁴⁹ A 90-110°C equação de taxa reacional, válida para uma faixa de pressão de CO de 1 a 25 bar e de hidrogênio de 1 a 45 bar foi determinada como é mostrado na equação 1.1.

$$taxa = k \times [Rh] \times [PPh_3]^{-0.7} \times [propeno]^{0.6} \times [H_2]^{0.05} \times [CO]^{-0.1} \quad \text{Eq. 1.1}$$

Pela análise da equação 1.1 pode-se notar que a taxa é praticamente independente da pressão de gás de síntese. A taxa é pouco afetada pelo aumento da pressão de CO. A concentração de trifenilfosfina retarda a taxa reacional e uma ordem positiva é alcançada para a concentração de olefina. Estes resultados indicam que o passo determinante do ciclo catalítico está no início do mesmo, ou melhor, a complexação do alqueno parece ser o passo determinante da reação.⁴⁸

A complexação do alqueno é de primeira ordem e depende diretamente da cinética envolvida para a dissociação do ligante (aproximadamente uma ordem um negativa em relação ao CO e à trifenilfosfina). O fato de se ter uma ordem positiva em relação ao propeno de 0,6 ao invés de 1,0 pode ser explicada pelo fato de valores de pressão parcial terem sido utilizados e não a concentração exata do mesmo na equação da taxa reacional.

1.3 DESAFIO DAS REAÇÕES DE HIDROFORMILAÇÃO: DESENVOLVIMENTO DE LIGANTES COM PROPRIEDADES DIFERENCIADAS

Atualmente as pesquisas na área de hidroformilação estão centradas na síntese de novos ligantes e compostos de coordenação, devido a grande necessidade de melhorar a seletividade em produtos lineares de hidroformilação pelo seu grande valor comercial. Pelo seu grande uso em reações catalíticas, a influência da estrutura das fosfinas sobre o desempenho da reação foi estudada detalhadamente.⁵⁰

Tolman e colaboradores introduziram o conceito de ângulo de cone θ e o parâmetro eletrônico χ para classificar os ligantes fosforados de acordo com suas propriedades eletrônicas e estéricas.⁵¹ O ângulo θ é definido pelo cone formado geralmente a partir de 2,28 Å do centro metálico em relação ao átomo de fósforo correspondentes, que confina todos os átomos substituintes do fósforo, isto pode ser visualizado na figura 1.6. O parâmetro eletrônico χ é definido como o deslocamento na frequência de onda do infravermelho do estiramento simétrico da ligação CO do complexo genérico (ligante)Ni(CO)₃ comparado ao complexo de referência [P(*t*-Bu)₃]Ni(CO)₃. Geralmente, quanto mais elétron-retiradores são os ligantes do complexo genérico, maior é são as frequências de estiramento da carbonila.^{51b}

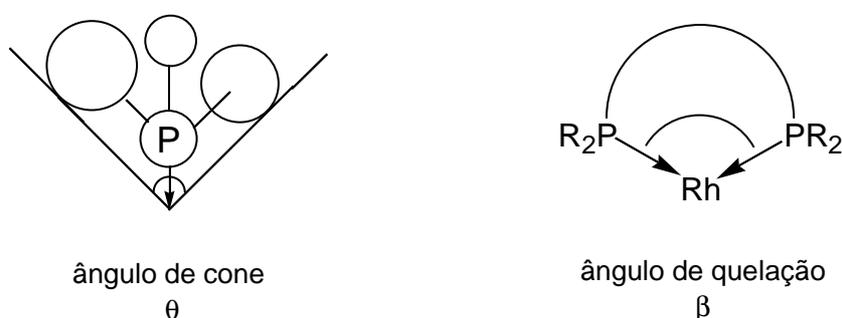


Figura 1.6 Ângulos de cone e mordedura de ligantes fosforados tipo mono e difosfina, respectivamente.

Casey e Whiteker⁵² desenvolveram o conceito de ângulo de mordedura ou “*natural bite angle*” (β_n) como uma característica adicional dos ligantes difosfina (Figura 1.6). Este é definido como o ângulo de quelação preferencial determinado somente pela estrutura do ligante e independente dos ângulos de valência do metal e foi determinado por cálculos de mecânica molecular. Em alguns casos as seletividades em produtos lineares na reação de hidroformilação estão diretamente ligadas a estrutura do ligante difosfina na hidroformilação de 1-alcenos catalisada por ródio.⁵⁰ Estudos sistemáticos sobre a estrutura destes ligantes e sua influência sobre o desempenho do sistema catalítico ainda são poucos, e mesmo com o

desenvolvimento de uma grande variedade de ligantes difosfina ainda não existe um consenso sobre como estes ligantes controlam a regiosseletividade na reação de hidroformilação.

Como já dito anteriormente, os ângulos de quelação podem controlar a regiosseletividade da reação de hidroformilação, entretanto um outro fator chamado de faixa de flexibilidade torna estes ângulos não fixos, ou melhor, o mesmo ligante pode assumir diferentes ângulos de quelação de acordo com os parâmetros reacionais empregados. Esta faixa de flexibilidade está vinculada diretamente a estrutura dos ligantes e depende da energia envolvida para formação do complexo no meio reacional.⁵²

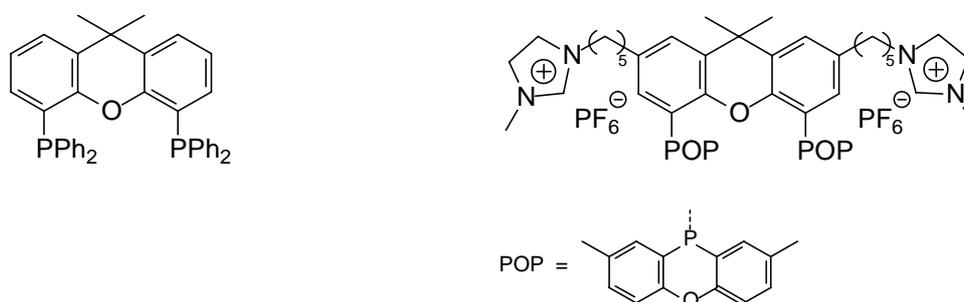


Figura 1.7 Estrutura dos ligantes difosfina.

Ligantes difosfina baseados na estrutura do xanteno (figura 1.7), como o 4,5-bis(difenilfosfina)-9,9-dimetilxanteno, ou simplesmente Xantphos, que possui um $\beta_n = 112^\circ$ e faixa de flexibilidade entre $97-135^\circ$ fornece altas relações aldeído linear/ramificado e vêm sendo utilizados cada vez mais na hidroformilação de olefinas superiores em meio homogêneo.^{53,54} Seu homólogo sulfonado, a Sulfoxantphos (figura 1.2), também fornece valores de regiosseletividade similares para reações em sistemas bifásico aquosos e com líquidos iônicos.^{16,41} Um outro ligante baseado na estrutura do xanteno e mostrado na figura 1.7, foi desenvolvido para uso específico em reações de hidroformilação bifásicas em líquidos iônicos, os ótimos resultados obtidos, tanto em atividade quanto em regiosseletividade, além da indetectável perda de metal para a fase orgânica, demonstram o potencial oferecido por este ligante.⁵⁵

1.4 OBJETIVOS E SUMÁRIO DESTA TESE

A reação de hidroformilação é uma das mais importantes reações industriais, onde a partir de gás de síntese (CO/H₂), produtos de maior valor agregado como álcoois e aldeídos são obtidos. Os processos industriais mais conhecidos envolvem catalisadores a base de ródio

ou cobalto em meio homogêneo ou em meio bifásico, neste último os princípios da catálise bifásica em meio aquoso são utilizados.

Uma importante alternativa tecnológica para a reação de hidroformilação catalítica são os sistemas empregando os líquidos iônicos baseados no cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio combinados com diferentes ânions. Estes sistemas preservam as vantagens da catálise homogênea e heterogênea, tais como: altas atividades e seletividades, condições reacionais brandas, reprodutibilidade dos resultados e a separação/re-utilização do sistema catalítico. É importante salientar que pelas vantagens apresentadas pelo uso de líquidos iônicos na hidroformilação bifásica de α -olefinas superiores vários artigos versando sobre o assunto foram publicados ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Outro grande desafio apresentado pela hidroformilação de α -olefinas superiores é o aumento da seletividade para produtos lineares (*n*), já que estes possuem grande aplicação na indústria de plásticos. No intuito de melhorar a seletividade do sistema, sem perda de atividade, ligantes tipo difosfina baseados na estrutura do xanteno vêm sendo empregados na hidroformilação de olefinas. Com estes ligantes boas taxas reacionais foram alcançadas, assim como ótimas seletividades.

Neste sentido o principal objetivo deste trabalho é o estudo da reação de hidroformilação de α -olefinas superiores em sistemas bifásicos, utilizando líquidos iônicos derivados do ânion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio, como meio imobilizante dos precursores catalíticos do tipo Rh/difosfina.

Uma outra meta deste trabalho foi estudo da solubilidade dos gases no líquido iônico puro, e no líquido iônico combinado com co-solventes, já que em reações catalíticas bifásicas este parece ser um importante parâmetro reacional de controle. Além disto, a investigação das espécies catalíticas envolvidas no sistema reacional foi realizada, utilizando-se técnicas espectroscópicas de infravermelho e ressonância magnética nuclear de hidrogênio e fósforo a altas pressões, as quais permitem o monitoramento da reação *in situ*.

O estudo dos parâmetros reacionais, e a otimização destes, foi realizado. Para isto, sistemas catalíticos de Rh, associados a ligantes contendo a estrutura do xanteno, foram utilizados. Os resultados obtidos bem como a discussão destes estão descritos no capítulo 2 deste trabalho.

Já no capítulo 3 os resultados obtidos sobre a transferência de massa gás/fase móvel, onde a fase móvel é o líquido iônico puro ou associado a um outro solvente, e os efeitos deste

fator sobre a cinética e o mecanismo reacional. Isto é de grande importância já que os trabalhos desenvolvidos sobre este assunto até o momento, simplesmente, fazem uma adaptação dos sistemas catalíticos empregados na fase aquosa para os sistemas contendo líquido iônico, considerando estes como um simples solvente. Para realizar este estudo um reator com agitação controlada, e contendo um sensor para leitura de pressão foi utilizado.

No capítulo 4 será apresentado os resultados obtidos com o acompanhamento da reação de hidroformilação do 1-octeno, utilizando um sistema catalítico tipo Rh/sulfoxantphos dissolvido em hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio, por técnicas espectroscópicas de infravermelho e ressonância magnética nuclear *in situ*. Esta parte do trabalho foi realizada em conjunto com o grupo do Prof. Piet W. N. M. van Leeuwen, sendo toda a parte experimental realizada em seus laboratórios.

Ao final deste trabalho, no capítulo 5, as conclusões finais a partir da análise dos resultados serão apresentadas.

1.5 BIBLIOGRAFIA

¹ Frohning, C. D.; Kohlpaintner, C. W. In *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*; Cornils, B. and Herrmann, W. A. (Edt); Wiley-VCH: Nova Iorque, 1998, p 29.

² Trzeciak, A. M.; Ziółkowski, J. J.; *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190-192, 883.

³ Dupont, J.; *Quím. Nova* **2000**, 23, 825.

⁴ Evans, D.; Osborn, J. A.; Wilkinson, G.; *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 3133.

⁵ Kirschner, E. M.; *Chem. & Eng.* **1994**, 13.

⁶ Nozaki, K.; Itoi, Y.; Shibahara, F.; Shirakawa, E.; Ohta, T.; Takaya, H.; Hiyama, T.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4051.

⁷ Bourque, S. C.; Maltais, F.; Xiao, W. J.; Tardif, O.; Alper, H.; Arya, P.; Manzer, L. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3035.

⁸ Jongsman, T.; Aert, H.; Fossen, M.; Challa, G.; van Leeuwen, P. W. N. M.; *J. Mol. Catal.* **1993**, 83, 37.

⁹ Cornils, B.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1575.

¹⁰ Herrmann, W. A.; Kohlpaintner, C. W.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1524.

-
- ¹¹ Darensbourg, D. J.; Stafford, N. W.; Joó, F.; Reibenspies, J.H.; *J. Organomet. Chem.* **1995**, 488, 99.
- ¹² Keim, W.; Behr, A.; Limbäker, B.; Krüger, C.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 503.
- ¹³ Horvath, I. T.; Kiss, G.; Cook, R. A.; Bond, J. E.; Stevens, P. A.; Rabai, J.; Mozeleski, E. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3133.
- ¹⁴ Cornils, B.; Kuntz, E. G. In *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis Concepts and Applications*; B. and Herrmann, W. A. (Edt); Wiley-VCH: Nova Iorque, 1998, p 271.
- ¹⁵ Herrmann, W. A.; Kohlpaintner, C. W.; Manetsberger, R. B.; Bahrmann, H.; Kottmann, H.; *J. Mol. Catal. A Chem.* **1995**, 76, 65.
- ¹⁶ Goedheijt, M. S.; Kamer, P. C. J.; van Leuween, P. W. N. M.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, 134, 243.
- ¹⁷ a) Bartik, T.; Bartik, B.; Hanson, B. E.; *J. Mol. Catal.* **1994**, 88, 43. b) Bartik, T.; Ding, H.; Bartik, B.; Hanson, B. E. *J. Mol. Catal. A Chem.* **1995**, 98, 117.
- ¹⁸ *Handbook of Chemistry and Physics*; Lide, D. R. (Edt); CRC Press LLC: Florida; 80^a ed.; 1999, p (8) 91.
- ¹⁹ Ajjou, A. N.; Alper, H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1466.
- ²⁰ Malmström, T.; Andersson, C.; Hjortkjaer, J.; *J. Mol. Catal. A Chem.* **1999**, 139, 139.
- ²¹ Reetz, M. T.; Waldvogel, S. R.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 865.
- ²² Monflier, E.; Fremy, G.; Castanet, Y.; Mortreux, A.; *Angew. Chem. Int. Engl.* **1995**, 34, 2269.
- ²³ Fish, R. H.; *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1677.
- ²⁴ Hope, E. G.; Stuart, A. M.; *J. Fluor. Chem.* **1999**, 100, 75.
- ²⁵ Rutherford, D.; Juliette, J. J. J.; Rocaboy, C.; Horváth, I. T., Gladysz, J. A.; *Catal. Today* **1998**, 42, 381.
- ²⁶ Horváth, I. T.; Rabai, J.; *Science* **1994**, 266, 72.
- ²⁷ a) Beckman, E. J.; *Science* **1996**, 271, 613. b) Johnston, K. P.; Harrison, K. L.; Clarke, M. J.; Howdle, S. M.; Heitz, M. P.; Bright, F. V.; Carlier, C.; Randolph, T. W.; *Science* **1996**,

-
- 271, 624. c) Jessop, P. G.; Ikariya, T.; Noyori, R.; *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 475. d) Xiao, J.; Nefkens, S. C. A.; Jessop, P. G.; Ikariya, T.; Noyori, R.; *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2813.
- ²⁸ Koch, D.; Leitner, W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13398.
- ²⁹ Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L.; *J. Mol. Catal. A Chem.* **2002**, *182-183*, 419.
- ³⁰ a) Tsuda, T.; Nohira, T.; Ito, Y.; *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 1891. b) Chen, P.-Y.; Sun, I-W.; *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 1169.
- ³¹ a) Dupont, J.; Fonseca, G. S.; Umpierre, A. P.; Fichtner, P. F. P.; Teixeira, S. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4228. b) Cole, A. C.; Jensen, J. L.; Ntai, I.; Tran, K. L. T. T.; Weaver, K. J.; Forbes, D. C.; Davis, Jr., J. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5962.
- ³² a) Zimmermann, J.; Wasserscheid, P.; Tkatchenko, I.; Stutzmann, S.; *Chem. Commun.* **2002**, 760. b) Dell'Anna, M. M.; Gallo, V.; Mastroilli, P.; Nobile, C. F.; Romanazi, G.; Suranna, G. P.; *Chem. Commun.* **2002**, 434. c) Ligabue, R. A.; Dupont, J.; de Souza, R. F.; *J. Mol. Catal. A Chem.* **2001**, *169*, 11. d) Lau, R. M.; van Rantwijk, F.; Seddon, K. R.; Sheldon, R. A.; *Org. Lett.* **2000**, *2*, 4189.
- ³³ Dupont, J.; de Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z.; *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667.
- ³⁴ Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; *Polyhedron* **1996**, *15*, 1217.
- ³⁵ Simon, L. C.; Dupont, J.; de Souza, R. F.; *J. Appl. Catal.* **1998**, *175*, 215. b) Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *255*, 207. c) Silva, S. M.; Suarez, P. A. Z.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; *Polymer Bull.* **1998**, *40*, 431.
- ³⁶ Knifton, J. F.; *J. Mol. Catal.* **1987**, *43*, 65. b) Knifton, J. F.; *J. Mol. Catal.* **1988**, *47*, 99.
- ³⁷ Karodia, N.; Guise, S.; Newlands, C.; Andersen, J. -A.; *Chem. Commun.* **1998**, 109.
- ³⁸ Keim, W.; Vogt, D.; Waffenschmidt, H.; Wasserscheid, P.; *J. Catal.* **1999**, *186*, 481.
- ³⁹ Chauvin, Y.; Musmann, L.; Olivier, H.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2698.
- ⁴⁰ Wasserscheid, P.; Waffenschmidt, H.; Machnitzki, P.; Kottsieper, K. W.; Stelzer, O.; *Chem. Commun.* **2001**, 451.
- ⁴¹ Silva, S. M.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; *Catal. Lett.* **2001**, 131.

-
- ⁴² Kottsieper, K. W.; Stelzer, O.; Wasserscheid, P.; *J. Mol. Catal. A Chem.* **2001**, *175*, 285.
- ⁴³ Favre, F.; Olivier-Bourbignou, H.; Commereuc, D.; Saussine, L.; *Chem. Commun.* **2001**, 1360.
- ⁴⁴ Brasse, C. C.; Englert, U.; Salzer, A.; Waffenschmidt, H.; Wasserscheid, P.; *Organometallics* **2000**, *19*, 3818.
- ⁴⁵ Heck, R. F.; Breslow, D. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4023.
- ⁴⁶ Pruetz, R. L.; Smith, J. A.; *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 327.
- ⁴⁷ Brown, J. M.; Kent, A. G.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1987**, 1597.
- ⁴⁸ van Leeuwen, P. W. N. M.; van Koten, G. In *Catalysis: an integrated approach to homogeneous, heterogeneous and industrial catalysis*; Moulijn, J. A.; van Leeuwen, P. W. N. M. and van Saten, R. A. (Edt); Elsevier: Amsterdã, 1993, p 201.
- ⁴⁹ Cavalieri d'Oro, P.; Raimondo, G.; Pagani, G.; Gregório, G.; Andreta, A.; *Chim. Ind.* **1980**, *62*, 572.
- ⁵⁰ Beller, M.; Cornils, B.; Frohning, C. D.; Kohlpaintner, C. W. *J. Mol. Catal. A Chem.* **1995**, *104*, 17.
- ⁵¹ a) Tolman, C. A. *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313. b) Tolman, C. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2953.
- ⁵² Casey, C. P.; Whiteker, G. T.; Melville, M. G.; Petrovich, L.M.; Gavney, J.; Powell, D. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5535.
- ⁵³ Kranenburg, M.; Burgt, Y. E. M. van der; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Goubitz, K.; Fraanje, J.; *Organometallics*, **1995**, *14*, 3081.
- ⁵⁴ van der Veen, L. A.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; *Organometallics*, **1999**, *18*, 4765.
- ⁵⁵ Bronger, R. P. J.; Silva, S. M.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; *Chem. Commun.* **2002**, 3044.

**2 “HIDROFORMILAÇÃO BIFÁSICA DE α -OLEFINAS
UTILIZANDO SISTEMA CATALÍTICO RÓDIO/DIFOSFINA
IMOBILIZADO EM LÍQUIDOS IÔNICOS”**

2.1 INTRODUÇÃO

Devido às limitações ambientais estarem se tornando cada vez mais rigorosas, as reações orgânicas, os processos catalíticos e de separação requerem a utilização e o desenvolvimento de solventes e tecnologias alternativas.¹ O solvente ideal deveria ter baixa volatilidade, ser química e fisicamente estável, ser reciclável e, eventualmente, fácil de manusear. Ainda mais, se este solvente permitisse transformações mais rápidas e seletivas, o impacto tecnológico seria ainda maior.

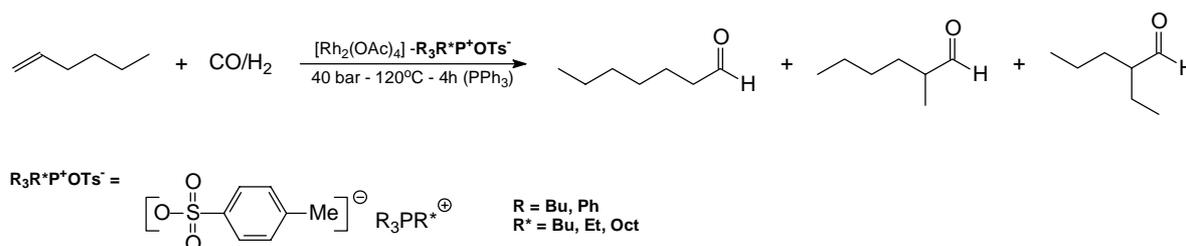
Nos últimos 20 anos, a água tem se mostrado como um novo meio reacional, e tem sido usada como solvente em reações catalíticas industriais.^{2,3} Entretanto, sua aplicação é bastante limitada devido à baixa solubilidade dos substratos orgânicos, o que geralmente conduz a baixas taxas reacionais. Além disto, a água é um solvente coordenante e reações podem ocorrer entre ela e os complexos organometálicos. Uma outra limitação do uso deste solvente na catálise bifásica é a necessidade de modificação dos catalisadores, como no caso da reação de hidroformilação bifásica aquosa de olefinas onde catalisadores de ródio hidrossolúveis, baseados em ligantes fosfina hidroxiladas ou sulfonadas, vêm sendo empregados.^{4,5,6,7}

Recentemente, solventes perfluorados demonstraram a sua utilidade em diferentes reações orgânicas e catalíticas.^{8,9} Contudo, em reações catalíticas, como no caso das reações de hidroformilação, ligantes específicos são necessários para que ocorra a solubilização do complexo catalítico na fase perfluorada.⁸ Além disto, a decomposição destes solventes a altas temperaturas conduz a produção de compostos e derivados fluorados, os quais são, freqüentemente detectados na fase dos produtos.¹⁰

Fluidos supercríticos, como o *sc*CO₂, também foram descritos como solventes alternativos para diferentes reações catalíticas, inclusive em reações de hidroformilação.¹¹ Sua grande estabilidade física e química faz com que esta classe de solventes seja denominada de ecologicamente corretos.¹² Infelizmente, as condições críticas necessárias para sua utilização, bem como a modificação dos complexos catalíticos, limitam muito sua aplicação.

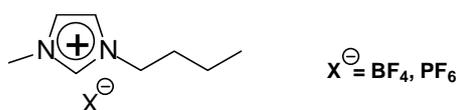
Dentre estes novos solventes para a catálise bifásica os líquidos iônicos tem se tornado uma alternativa cada vez mais interessante. Estes possuem caráter iônico, caracterizando-se por apresentarem condutividade elétrica e por serem líquidos a temperatura ambiente.

A utilização destes compostos como solventes foi reconhecida desde a década de 1970, onde tiveram destaques os trabalhos de Parshall e Knifton.^{13,14} Estes trabalhos empregaram sais de amônio e fosfônio quaternários solúveis em substâncias orgânicas apolares. Karodia e colaboradores empregaram tosilatos de tetralquil/arilfosfônio como solventes na hidroformilação do 1-hexeno, conforme mostrado no esquema 2.1, altas atividades foram observadas, entretanto a seletividade em aldeídos lineares não se mostrou atrativa.¹⁵



Esquema 2.1

Sais fundidos derivados do cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI), mostrados no esquema 2.2, foram utilizados na hidrogenação catalítica de olefinas com complexos a base de Rh, Ru e Co, com excelentes resultados em termos de atividade e seletividade.¹⁶ Estes sais apresentaram-se líquidos a temperatura muito abaixo da ambiente, estáveis ao ar e imiscíveis em compostos orgânicos apolares, o que permitiu fácil separação de fases, obtendo-se ao final da reação uma fase orgânica contendo os produtos e uma outra fase contendo o catalisador.



Esquema 2.2

A aplicação destes líquidos iônicos em catálise vem crescendo muito nas últimas décadas e são diversas as reações catalíticas em que são empregados como solvente e meio imobilizante para o catalisador, entre as principais pode-se citar as reações de dimerização,¹⁷ hidrodimerização,¹⁸ hidroformilação,¹⁹ entre outras reações de síntese orgânica.²⁰

Na reação de hidroformilação o líquido iônico hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.PF₆) vem sendo cada vez mais utilizado na catálise de diferentes

substratos orgânicos. Produtos de hidroformilação do 3-metil-pentenoato foram obtidos com bom rendimento e alta seletividade quando este líquido iônico foi empregado.²¹

Durante a execução deste trabalho o BMI.PF₆ foi empregado na reação de hidroformilação de α -olefinas superiores (>C₈). Wasserscheid e colaboradores,²² demonstraram a obtenção de produtos de hidroformilação do 1-octeno, onde complexos de Rh combinados com ligantes tipo cobaltoceno foram dissolvidos no líquido iônico BMI.PF₆ citado anteriormente, obtendo boas atividades e seletividades. Este líquido iônico foi também utilizado para obtenção de aldeídos do hexeno-1.^{23,24}

Um dos grandes desafios da reação de hidroformilação de α -olefinas superiores é o aumento da seletividade para produtos lineares (*n*), já que estes produtos possuem grande valor agregado. A seletividade em aldeídos lineares depende de parâmetros reacionais, como temperatura e pressão, e principalmente do tipo de ligante. Os ligantes mais empregados são as fosfinas, como a trifenilfosfina, para sistemas homogêneos² e a trifenilfosfina sulfonada², para os bifásicos aquosos. A aplicação destas fosfinas conduz a altas taxas reacionais, entretanto suas características estéricas não permitem boas seletividades.

No intuito de melhorar a seletividade do sistema, sem perda de atividade, muitos pesquisadores vêm desenvolvendo ligantes com propriedades estéricas diferenciadas.²⁵ Casey e colaboradores²⁶ mostraram que o ângulo de quelação das difosfinas tem efeito direto na regioseletividade da hidroformilação de 1-alquenos catalisada pôr ródio. Este ângulo, para o caso específico das difosfinas, foi definido como ângulo de quelação ou “*natural bite angle*” (β_n), o qual é determinado somente pela estrutura dos ligantes e independentes dos ângulos de valência do metal. A estrutura de alguns ligantes difosfina comumente utilizados na reação de hidroformilação, bem como os valores de seus ângulos de quelação e respectiva faixa de flexibilidade, podem ser vistas na Figura 2.1.

Geralmente quanto maior o ângulo de quelação, maior a seletividade em produtos lineares de hidroformilação, entretanto este fato está vinculado à flexibilidade da estrutura dos ligantes. Cálculos de mecânica molecular sugerem que alguns ligantes difosfina podem assumir diferentes ângulos de quelação, ou faixa de flexibilidade, dependendo a energia envolvida para formação do complexo catalítico no meio reacional.²⁶

Ligantes difosfina baseados na estrutura do xanteno, como a 4,5-bis(difenilfosfino)-9,9-dimetilxanteno **4**, mostrada na figura 2.1, fornecem altas relações aldeído

linear/ramificado e vêm sendo utilizados cada vez mais na hidroformilação de olefinas superiores em meio homogêneo^{27,28} e em meio bifásico aquoso^{6,7}. Com estes ligantes boas taxas reacionais foram alcançadas, assim como ótimas seletividades. Durante o desenvolvimento deste trabalho este tipo de ligante foi utilizado na hidroformilação bifásica de octeno-1 em hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio.²⁹

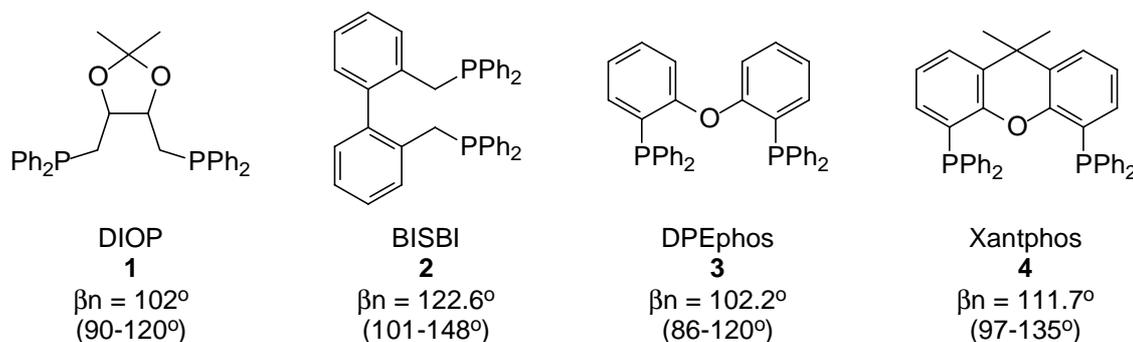


Figura 2.1 Estrutura de algumas difosfinas e seus respectivos ângulos de quelação (β_n), entre parênteses as faixas de flexibilidade relacionadas com a estrutura dos ligantes.

Ligantes fósforo-diamida,³⁰ foram empregados na hidroformilação em meio homogêneo de 1-octeno, entretanto as seletividades foram inferiores àquelas observadas com ligantes difosfina baseados na estrutura do xanteno. Recentemente, difosfinas baseados na estrutura do xanteno e com características similares aos líquidos iônicos foram desenvolvidas e aplicadas na hidroformilação bifásica do 1-octeno (Capítulo 1 - figura 1.7) mostrando que este sistema mantém os mesmos resultados em atividade e regioseletividade quando comparado a sistemas homogêneos similares.³¹

2.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

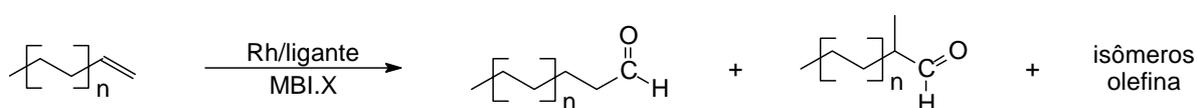
Neste trabalho se estudou a hidroformilação bifásica de α -olefinas lineares de cadeia longa com número de carbonos igual ou superior a oito, utilizando líquido iônico como meio imobilizante do sistema catalítico. O substrato modelo para realizar o referido estudo foi o octeno-1. O precursor catalítico de ródio utilizado durante todo o desenvolvimento deste trabalho foi Rh(acac)(CO)₂. Os ligantes tipo fosfinas (mono e di) empregados são os usualmente usados em estudos acadêmicos e na indústria.

Primeiramente diversos sistemas catalíticos foram testados e a partir da escolha do sistema em que se obtinha o melhor resultado em regioseletividade a otimização do processo foi realizada através da variação de alguns parâmetros reacionais, tais como:

temperatura, pressão de gás de síntese e relação ligante/catalisador. O sistema otimizado foi empregado para o 1-deceno, o 1-dodeceno e o 1-octadeceno. O estudo do efeito de diferentes fases móveis para imobilização do sistema catalítico também foi realizado.

2.2.1 Reações de Hidroformilação

A reação de hidroformilação de α -olefinas lineares em sistemas bifásicos, com líquidos iônicos, e diferentes sistemas catalíticos Rh/ligantes, leva a obtenção de aldeídos lineares e ramificados, como produtos majoritários. Produtos de isomerização da olefina, bem como de hidrogenação podem ser também formados. (Esquema 2.3)



Esquema 2.3

É importante ressaltar que em na maioria das reações realizadas durante o desenvolvimento deste trabalho produtos de hidrogenação não foram detectados. Os produtos formados, aldeídos e isômeros, foram caracterizados por cromatografia gasosa e espectrometria de massas.

2.2.2 Emprego de Diferentes Sistemas Catalíticos

O desenvolvimento inicial deste trabalho empregou diferentes sistemas catalíticos, dos quais alguns foram obtidos *in situ*, isto é, a partir do precursor catalítico de ródio e o ligante desejado imobilizados diretamente no líquido iônico no momento da reação. Diversos foram os ligantes fosfina empregados, as estruturas destes ligantes são mostradas na Figura 2.2. Para facilitar, estes ligantes serão identificados por números durante a apresentação dos resultados.

A escolha de ligantes fosfina reside no fato de que estes promovem bons resultados em conversão, bem como estas serem os únicos ligantes utilizados nas plantas industriais de hidroformilação.² O uso de ligantes difosfinas tem como principal objetivo melhorar a regioseletividade da reação em comparação com os ligantes monofosfinas, já que a relação n/i (produto linear/produto ramificado), está intrinsecamente ligada com a estrutura do ligante utilizado.^{6,26,27}

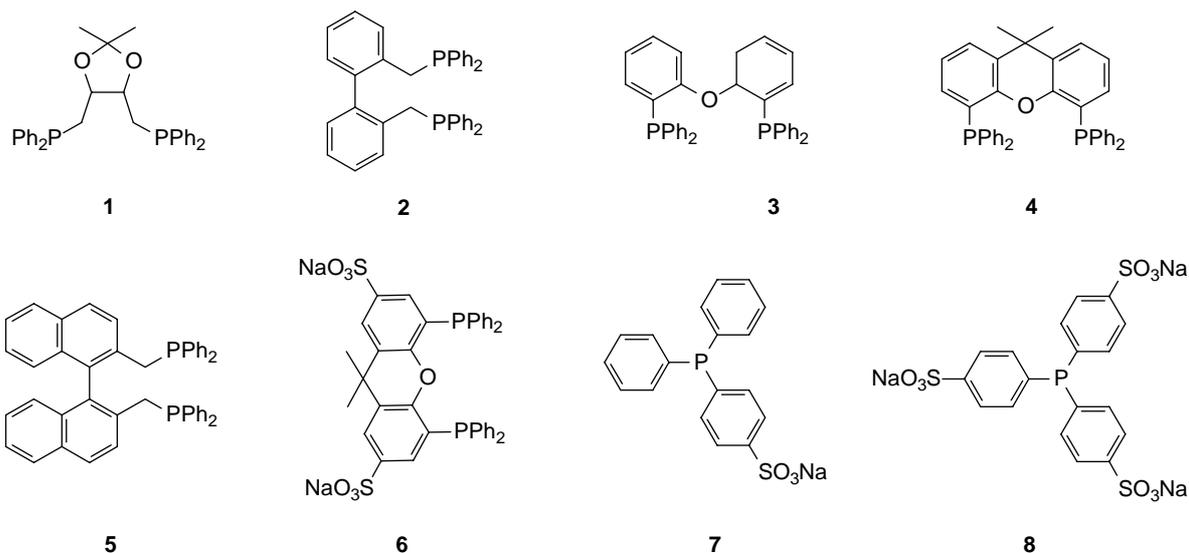


Figura 2.2 Estrutura das diferentes fosfinas utilizadas.

O líquido iônico escolhido para realização dos experimentos foi o hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMIPF₆), o qual foi utilizado em reações de hidroformilação de diferentes substratos ao longo do desenvolvimento desta tese.^{21,21,23,24} As condições experimentais arbitradas para iniciar o desenvolvimento do trabalho foram: 3 mL de líquido iônico; relação molar substrato catalisador de 1000; relação molar catalisador ligante foi de 1 e 3, conforme o caso. A temperatura foi fixada em 80°C, a pressão em 50 bar e o tempo reacional foi de 4 horas. O substrato empregado foi o 1-octeno. Os resultados preliminares obtidos nas condições citadas estão mostrados na Tabela 2.1.

Pela comparação dos resultados obtidos nos experimentos 4 e 12, onde se utilizou uma quantidade maior de ligante, percebe-se que o aumento da relação ligante/catalisador tem influência na quimio e regioseletividade do sistema. Utilizando-se uma quantidade molar maior de ligante ocorre um sensível aumento na formação de aldeídos, bem como em aldeídos lineares. Isto concorda com o que foi previamente descrito na literatura, onde a razão ótima ligante/catalisador observada é quatro, provavelmente, resultado da dissociação do equilíbrio intrínseco do mecanismo de reação, que depende diretamente da concentração absoluta no meio.²⁷

Estes fatos também podem explicar as diferenças que ocorrem quando se utilizam ligantes monossulfonados. Comparando-se os experimentos 9 e 10 com o 4, percebe-se que os ligantes monofosfinas fornecem valores de regioseletividade maiores que o obtido com a difosfina, quando a relação molar é igual a 1, entretanto com o aumento desta relação para 3 percebe-se que ocorre uma sensível diferença entre os dois sistemas (exp. 12 e 13). Com o

ligante difosfina **1**, ocorreu uma melhora tanto na quimio quanto na regioseletividade do sistema. Entretanto para o caso do ligante monofosfina **8**, experimento 13, a quimiosseletividade do sistema foi afetada, ocorrendo à formação de produtos de hidrogenação (alcanos e álcoois) em torno de 17%, já a regioseletividade não sofreu influência sensível.

Tabela 2.1 Hidroformilação bifásica do 1-octeno utilizando diferentes sistemas catalíticos imobilizado no líquido iônico BMLPF₆ com tempo reacional de 4 h.^a

Exp.	Catalisador	Lig.	Lig/Cat (molar)	Conv. (%)	FR ^b (h ⁻¹)	Isomer. ^c (%)	<i>n</i> -ald ^d (%)	Rel. (<i>n</i> / <i>i</i>)
1	Rh[H ₂ {P(CH ₂ OH) ₃ } ₄]Cl ^e	-----	-----	64	160	16	68	2.2
2	RhDIOPOHBF ₄	-----	-----	48	120	56	61	1.6
3	RhCl(PPh ₃) ₃	-----	-----	99	248	6	58	1.4
4	Rh(CO) ₂ acac	1	1	98	246	30	63	1.7
5	Rh(CO) ₂ acac	2	1	81	202	40	67	2
6	Rh(CO) ₂ acac	3	1	99	246	7	68	2.1
7	Rh(CO) ₂ acac	4	1	99	246	9	68	2.1
8	Rh(CO) ₂ acac	5	1	74	185	52	63	1.7
9	Rh(CO) ₂ acac	6	1	19	46	29	69	2.2
10	Rh(CO) ₂ acac	7	1	99	246	38	68	2.2
11	Rh(CO) ₂ acac	8	1	98	246	44	69	2.2
12	Rh(CO) ₂ acac	1	3	88	220	7	80	3.9
13	Rh(CO) ₂ acac ^f	8	3	99 ^g	62	11	71	2.4

^aCondições reacionais: T=80°C, P=50 bar (H₂/CO=1/1), V_{BMLPF₆}= 3 mL, relação molar substrato/catalisador igual a 1000; ^bFrequências de rotação (FR) calculada como mol de 1-octeno convertido por mol de catalisador por hora, considerando o tempo total do experimento; ^c% de isomerização do 1-octeno; ^dregioseletividade calculada como mol de *n*-ald/(*n*ald+*i*ald); ^ecolocou-se 1 mL de metanol; ^fexperimento realizado em 16h; ^gObtenção de produtos de hidrogenação ≈ 17%.

Os ligantes sulfonados, os quais são largamente utilizados em processos catalíticos bifásicos aquosos,^{2,6} foram empregados neste trabalho para contornar os problemas de extração do complexo catalítico da fase iônica. Utilizando-se ligantes sulfonados a reutilização do sistema catalítico foi possível em várias recargas (até seis recargas foram realizadas), o que não ocorria com a utilização dos ligantes não sulfonados, a análise da fase orgânica por ICP/MS foi realizada e nenhum metal foi detectado. Isto pode ser mais bem visualizado na Figura 2.3.

Pela análise do gráfico da figura 2.3 percebe-se que quando da utilização do ligante não sulfonado **1** percebeu-se uma diminuição contínua na conversão do sistema, já com ligante não sulfonado **4** (Xantphos) está diminuição na conversão foi mais drástica, de 99% para 58% nas duas recargas realizadas. Quando a difosfina sulfonada, sal dissódico de 2,7-bisulfonato-4,5-bis(difenilfosfino)-9,9-dimetilxanteno ou Sulfoxantphos (**6**) foi empregada a conversão do sistema foi praticamente a mesma em todas as seis recargas realizadas. Este fato é um indicativo que os ligantes **1** e **4** são extraídos para a fase orgânica a cada recarga. É importante salientar que não houve perda na seletividade do sistema durante a realização das recargas para nenhum dos ligantes empregados, e nem formação de produtos de hidrogenação.

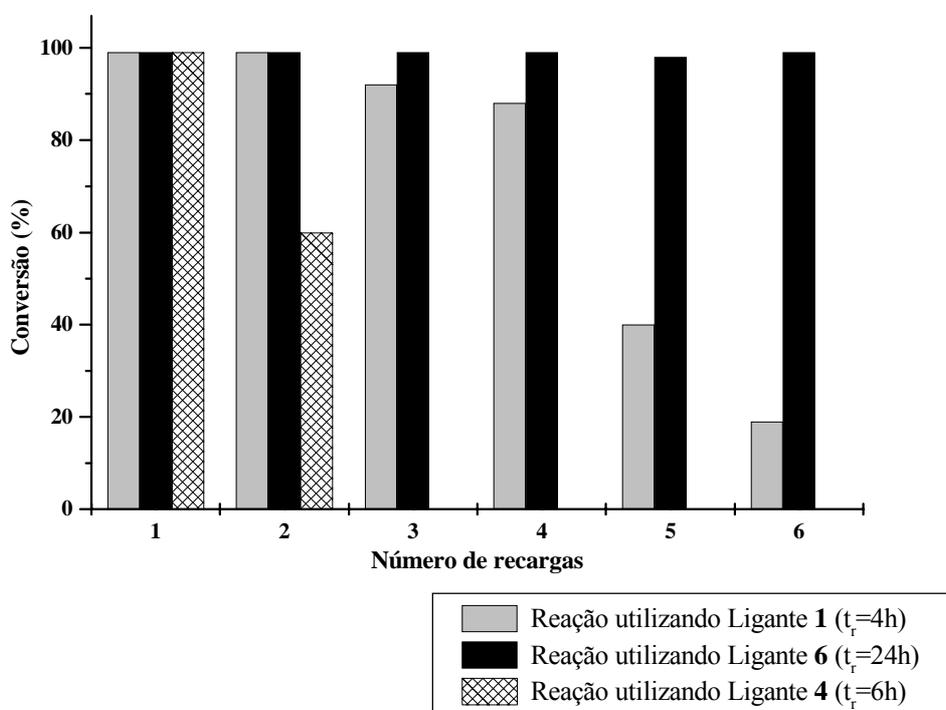


Figura 2.3 Gráfico da conversão *versus* número de recargas. Condições: T=80°C, P=50 bar (H₂/CO=1/1), V_{BMLPF6} = 3 mL, Razão molar substrato/catalisador igual a 1000.

Pelos fatos acima expostos, a Sulfoxantphos, foi escolhida para realizar a otimização do sistema catalítico. Apesar de ser baixa a conversão obtida com este ligante, exp. 9, se percebe que esta difosfina possui todas as características necessárias para ser utilizada em catálise bifásica onde líquidos iônicos são empregados como meio imobilizante.

Pela figura 2.3, com o aumento do tempo reacional de 4 para 24 horas, a conversão do sistema foi praticamente total. E sendo este ligante sulfonado evita-se a extração do mesmo da fase iônica. Além disso é uma difosfina, com um ângulo de quelação razoavelmente grande, $\beta_n \approx 112^\circ$, o que influencia positivamente, como já foi dito anteriormente, na regioseletividade do sistema.

É importante salientar também que este ligante, ou mesmo os derivados estruturais do mesmo, têm sido cada vez mais estudados na busca de melhorar a regioseletividade das reações de hidroformilação de α -olefinas lineares, tanto nos sistemas homogêneos quanto nos sistemas bifásicos, aquosos ou com líquidos iônicos.^{6,29,31,32}

2.2.3 Influência da Razão Sulfoxantphos (6)/Catalisador

As condições reacionais empregadas para a verificação do aumento da razão molar ligante/catalisador sobre o sistema foram fixadas em: 3 mL de líquido iônico BMI.PF₆, tempo reacional de 24 h, pressão de gás de síntese de 15 bar e temperatura 80°C. A relação molar catalisador substrato foi de 1000. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 Atividade e seletividade catalítica na hidroformilação do 1-octeno com complexos de ródio/difosfina imobilizados em BMI.PF₆^a

Exp.	Razão Lig./Cat (molar)	Conversão (%)	FR ^b (h ⁻¹) ^d	Rel. <i>n/i</i>	Isomer. ^c [%]	n-ald ^d (%)
14	1	95	39	3.2	19	76
15	2	93	39	3.5	19	78
16	3	87	36	4.5	23	82
17	4	90	37	4.8	15	83
18	5	37	15	3.5	34	78

^aReações catalíticas realizadas a 80°C e 50 bar CO/H₂ (1:1) em 3 mL de BMIPF₆. Razão molar 1-octeno/catalisador igual a 1000. Tempo total das reações 24 horas; ^bFrequências de rotação (FR) calculada como mol de 1-octeno convertido por mol de catalisador por hora, considerando o tempo total do experimento; ^c% de isomerização do 1-octeno; ^dregioseletividade calculada como mol de n-ald/(nald+iald).

Com o aumento da razão molar de ligante em relação ao catalisador percebe-se uma diminuição na conversão. Esta diminuição é mais acentuada quando a razão lig/cat é igual a 5, exp. 18. Este fato pode ser explicado pela saturação do líquido iônico pelo ligante, o que pode ter diminuído a solubilização do gás na fase iônica, diminuindo a transferência de massa impossibilitando a boa atividade do sistema. Estudos em catálise bifásica, onde existe

um gás e um líquido em contato, demonstram que a transferência de massa entre as fases envolvidas na reação é de vital importância para a boa atividade do sistema.^{33,34,35}

A seletividade do sistema também sofre influência do aumento de ligante no meio, percebe-se que a seletividade catalítica foi mantida, de forma geral, em torno de 80%, para todos os casos em que as razões molares foram inferiores a 5. Para os casos em que as razões oscilaram entre 3 e 4, exp. 16 e 17, praticamente não se nota diferença entre as respostas do sistema. Comportamento semelhante verificado para o ligante tioxantphos em meio homogêneo.⁵³

2.2.4 Influência da Pressão de Gás de Síntese (CO/H₂)

Para estudar o efeito da pressão de gás sobre o sistema as condições reacionais utilizadas foram as que seguem: relação molar ligante/catalisador igual a 4; tempo reacional de 24 horas, temperatura 80°C. Utilizaram-se 3 mL de BMI.PF₆ e uma razão substrato/catalisador igual a 1000. Os resultados obtidos podem ser vistos na Figura 2.4.

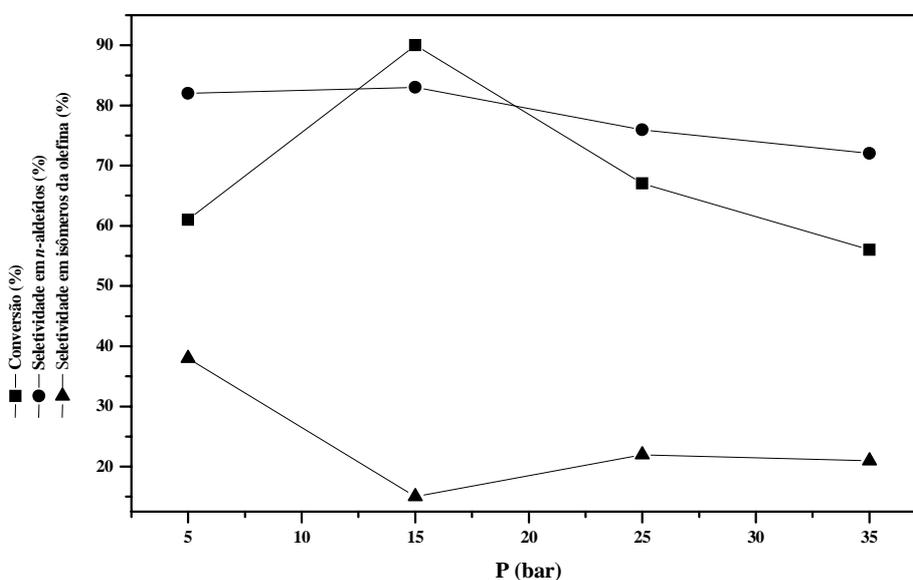


Figura 2.4 Gráfico da pressão de gás de síntese versus a conversão e a seletividade do sistema. Condições reacionais: VBMI.PF₆ = 3 mL. Razão molar 1-octeno/catalisador igual a 1000. Razão molar ligante/catalisador igual a 4. T = 80°C. Tempo total das reações 24 horas.

Uma diminuição na conversão do sistema é verificada quando a pressão de gás de síntese baixa de 15 para 5 bar, figura 2.4. Isto pode acontecer pela baixa quantidade de gás dissolvida no líquido iônico, que provavelmente não é suficiente para manter estáveis as

espécies catalíticas envolvidas na reação de hidroformilação. Este mesmo fato, provavelmente, permite que a reação de isomerização tenha um efeito mais pronunciado para o caso de pressões mais baixas (figura 2.4). É interessante notar que a diminuição na pressão não possui influência significativa na regioselectividade do sistema.

Quando a pressão do gás é aumentada para 25 e 35 bar percebe-se uma diminuição na atividade do sistema de forma gradual e significativa. Isto, provavelmente ocorre pelo aumento das espécies diméricas tipo $[\text{Rh}(\text{ligante})(\text{CO})(\mu\text{-CO})_2]$, geralmente formadas quando há um aumento na pressão de gás de síntese sobre o sistema. Estas espécies são responsáveis pela diminuição da atividade catalítica.³²

Pela Figura 2.4 pode-se notar que a regioselectividade, percentagem de *n*-aldeído formada, também é afetada pela pressão de gás de síntese. Há uma diminuição na quantidade de aldeído formada quando a pressão é aumentada para valores acima de 15 bar, isto pode ser explicado pelo fato de que a altas pressões ocorre a formação de complexos de ródio dicarbonilas estericamente menos impedidos, os quais são responsáveis pela diminuição da regioselectividade na reação de hidroformilação.^{2,36}

2.2.5 Influência da Temperatura

Para estudar o efeito da temperatura sobre o sistema as condições reacionais utilizadas foram as que seguem: pressão de gás de síntese igual a 15 bar já que ofereceram os melhores resultados em regioselectividade; relação molar ligante/catalisador igual a 4; tempo reacional de 24 horas. Utilizaram-se 3 mL de BMI.PF_6 e uma razão substrato/catalisador igual a 1000. Os resultados obtidos podem ser vistos na Figura 2.5.

Pela análise do gráfico da Figura 2.5, percebe-se que a 60°C ocorre uma drástica diminuição da conversão e da seletividade do sistema. Este comportamento concorda com o que está descrito na literatura para sistemas homogêneos com catalisadores de Ródio modificados com ligantes fosfinas.³⁶ Aumentando-se a temperatura para 100°C ocorre um decréscimo na conversão do sistema. Entretanto, a seletividade do sistema melhora sensivelmente, este comportamento é muito similar ao percebido quando o ligante **4** foi utilizado em sistema homogêneo.²⁷

Com o aumento da temperatura para 120 e 140°C, percebe-se que houve um aumento da conversão do sistema, entretanto perda de quimiosseletividade. O aumento da conversão pode estar relacionado com o aumento da solubilidade do substrato no líquido

iônico, e a perda em seletividade pela formação de espécies catalíticas instáveis durante o ciclo.

As plantas industriais homogêneas operam a 120°C para manter a razão n/i alta. A reatividade a estas temperaturas é baixa quando comparadas às plantas com catalisadores de ródio não-modificados, a mesma temperatura, mas ainda altas o suficiente para que a taxa de conversão seja considerada razoável.³⁶

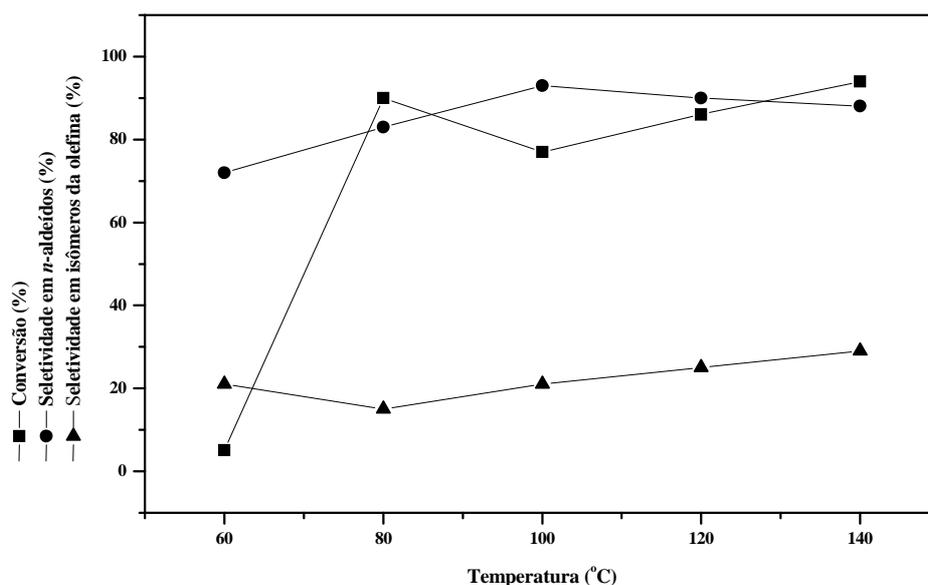


Figura 2.5 Gráfico da temperatura reacional a conversão e a regioseletividade do sistema. Condições reacionais: $\text{VBMLPF}_6 = 3 \text{ mL}$. Razão molar 1-octeno/catalisador igual a 1000. Razão molar ligante/catalisador igual a 4. Tempo total das reações 24 horas.

Para o caso de sistemas bifásicos aquosos, sabe-se que a temperatura reacional tem papel fundamental, já que com o aumento desta a solubilidade do substrato orgânico também é melhorada. Geralmente, para se manter a boa razão entre taxa de conversão e seletividade do sistema, temperaturas superiores a 80°C são necessárias.²

Para reações de hidroformilação bifásica em líquidos iônicos ainda não foi realizado um estudo sistemático do efeito da temperatura sobre a reatividade do sistema, entretanto pelos resultados obtidos percebe-se que é de fundamental importância o conhecimento deste parâmetro sobre o sistema. Sabe-se que a taxa reacional da hidroformilação bifásica aquosa de 1-octeno está muito limitada pela baixa solubilidade deste substrato na água, em torno de 0,0001 mol%, já em sistemas bifásicos onde BMI.PF_6 , apesar de baixa solubilidade do 1-

octeno, esta ainda é suficientemente alta para permitir elevadas taxas reacionais. A solubilidade deste substrato no referido líquido iônico é aproximadamente 2,5 mol% a 25°C.²²

2.2.6 Efeito da Fase Móvel Sobre o Sistema Reacional

Com as condições reacionais otimizadas, pressão de gás de síntese igual a 15 bar, temperatura reacional de 100°C, razão molar difosfina/Rh igual a 4, a reação de hidroformilação do 1-octeno empregando diferentes fases móveis, isto é, o líquido iônico puro na presença de diferentes co-solventes, foi investigada. O sistema que apresentou o melhor resultado foi testado para olefinas de maior cadeia carbônica, como 1-deceno, 1-dodeceno e 1-octadeceno. Os resultados obtidos estão descritos na tabela 2.3. Um aspecto importante a ser enfatizado é que nenhum produto de hidrogenação foi detectado para quaisquer das condições utilizadas, ver tabela 2.3.

Tabela 2.3 Hidroformilação de olefinas pesadas usando Rh(acac)(CO)₂/difosfina imobilizados em diferentes fases móveis^a

Exp.	Fase Móvel (mL)	Lig.	Olefina	Conv. (%)	FR ^d (h ⁻¹)	Rel. <i>n/i</i>	Isomer. ^e (%) ^e	<i>n</i> -ald ^f (%)
28	BMI.PF ₆ (3)	6	1-octeno	77	32	13	21	93
29	BMI.PF ₆ (6)	6	1-octeno	82	34	15	17	94
30	BMI.PF ₆ (3)/H ₂ O ^b	6	1-octeno	99	41	1.7	20	64
31	BMI.PF ₆ (3)/PhMe(3)	6	1-octeno	83	34	1.7	51	62
32	BMI.BF ₄ (3)	6	1-octeno	98	41	2.4	74	71
33	H ₂ O(4)	6	1-octeno	93	39	1.8	45	64
34	PhMe(4)	4	1-octeno	98	41	2.2	16	69
35	BMI.PF ₆ (3)	4	1-octeno	99	41	1.7	18	63
36	BMI.PF ₆ (3)	6	1-deceno	79	33	61	5.8	98
37	H ₂ O(3)	6	1-deceno	99	42	6.9	19	87
38	BMI.PF ₆ (3)	6	1-dodeceno	79	33	10	21	91
39	BMI.PF ₆ (3) ^c	6	1-octadeceno	34	14	49	42	98
40	BMI.PF ₆ (3)/PhMe(3)	6	1-octadeceno	76	32	3.6	67	79

^aReações catalíticas realizadas a 100°C e 15 bar de CO/H₂ (1:1). Razão molar substrato/cat. = 1000. Razão molar lig./cat. = 4. Tempo reações 24 horas; ^bo sal saturado com água (12% em massa); ^cproduto sólido extraído com tolueno; ^dFrequência de rotação do catalisador calculada como mol de 1-octeno convertido por mol de catalisador por hora, considerando o tempo total do experimento; ^e% de isomerização do 1-octeno; ^fregiosseletividade calculada como mol de *n*-ald/(*n*-ald+*i*-ald).

É importante ressaltar que para o caso da catálise organometálica bifásica, líquidos iônicos são mais considerados como “suportes líquido-poliméricos” do que “solventes”. Portanto, na maioria das vezes os precursores catalíticos estão imobilizados no líquido iônico, e não dissolvidos. De fato, líquidos iônicos puros baseados no cátion imidazólio são estruturas líquido-poliméricos de interações tipo ligação de hidrogênio extremamente ordenadas.³⁷ Entretanto líquidos iônicos “contaminados” com solventes não podem ser considerados como estruturas homogêneas, mas devem ser considerados como nano-estruturas com regiões polares e apolares,³⁸ similares àquelas encontradas em alguns cristais líquidos ou meio altamente surfactantes. Estas não homogeneidades podem ser geradas pela adição controlada de água (no caso do BMI.PF₆ mais do que 12 % em massa)³⁹ ou outras substâncias, o que permite que moléculas neutras prefiram regiões menos polares e espécies iônicas as regiões mais polares.

Pelos resultados apresentados na tabela 2.3, pode se notar que para a relação *n/i* e para a quimiosseletividade existe uma relação intrínseca entre a fase móvel utilizada na reação de hidroformilação com o sistema catalítico Rh/Sulfoxantphos. As maiores razões *n/i* e quimiosseletividades, para qualquer olefina testada, foram alcançadas quando o líquido iônico empregado foi o BMI.PF₆ puro, o qual possui características hidrofóbicas (exp. 28,36,38,39). Entretanto quando as fases móveis utilizadas foram BMI.BF₄, um líquido iônico com maior caráter hidrofílico, água até a saturação do BMI.PF₆ e tolueno como co-solvente, os resultados foram bem menores quando comparados aos anteriores, ver exp. 30-32.

Este comportamento pode estar associado às mudanças que ocorrem na estrutura do líquido iônico quando colocado em contato com outras espécies químicas. Líquidos iônicos puros, como BMI.PF₆, são substâncias bem organizadas que possuem uma estrutura polimérica de interações fracas, porém quando em contato com outras substâncias, co-solventes, são mais bem representados por “nano-estruturas” com regiões polares e apolares. Este tipo de não homogeneidade permite que moléculas neutras permaneçam nas regiões menos polares e facilitem a difusão de espécies polares nas regiões mais polares ou onde há a presença de co-solvente. Este comportamento muda drasticamente a miscibilidade parcial dos alquenos, do gás de síntese e, conseqüentemente dos produtos de hidroformilação na fase móvel, ou seja, o líquido iônico contendo o sistema catalítico.

Além disto um outro fator que pode afetar a atividade reacional quando da utilização de água como co-solvente, é o fato desta decompor o líquido iônico BMI.PF₆ em ácido

fluorídrico e outros ácidos derivados do ânion hexafluorofosfato. Esta decomposição pode ser acelerada na presença de metais de transição, uma vez que a hidrólise sofrida por sais derivados do hexafluorofosfato é catalisada por estes.⁴⁰

Estudos para determinar a influência do co-solvente na solubilidade parcial do gás de síntese no líquido iônico foram realizados e são objetos de discussão do deste trabalho no capítulo subsequente desta dissertação.

2.3 CONCLUSÕES

Pela análise dos resultados mostrados no subitem anteriores pode-se dizer que o sistema catalítico formado *in situ* pela combinação do precursor catalítico de ródio e o ligante sulfoxantphos imobilizado no líquido iônico puro BMIPF₆ é interessante na obtenção de produtos lineares de hidroformilação de α -olefinas superiores. Este mesmo sistema pode ser reutilizado por mais de cinco vezes sem perda de atividade e seletividade do sistema e sem perda detectável de metal para a fase orgânica.

Outro fato importante observado é que a utilização do líquido iônico puro forneceu os melhores resultados em regioseletividade do sistema demonstrando que a presença de co-solvente ou o uso de outro líquido iônico, BMIBF₆, tem influência direta no mecanismo reacional.

2.4 EXPERIMENTAL

Todas as reações foram realizadas usando técnicas de síntese em atmosfera inerte,⁴¹ argônio ou nitrogênio. Os solventes foram purificados de acordo com métodos descritos na literatura.⁴² Todos os produtos químicos (Strem ou Aldrich) utilizados foram empregados sem purificação prévia. Os espectrogramas de massa foram obtidos em um aparelho GC/MS Shimadzu QP-5050 (EI, 70 eV). A análise de cromatografia gasosa foi realizada em Cromatógrafo Varian Star 3400CX 9 (gás de arraste hidrogênio) com coluna capilar (30 m) com fase estacionária dimetilpolisiloxano, utilizando-se di-*n*-butiléter como padrão interno.

2.4.1 Síntese de Ligantes

2.4.1.1 *Preparação da 4,5-bis(difenilfosfino)-9,9-dimetilxanteno (Xantphos, 4)*⁵³

40.8 mL (28.6mmol) de *sec*-BuLi (0.7 M em ciclohexano) foi adicionado, lentamente, sobre uma solução de 2.0 g (9.5 mmol) de 9,9-dimetilxanteno e 3.32 g (28.6

mmol) de tetrametiletenodiamina (TMEDA) em 100 mL de éter seco, sob agitação constante e a 25°C. Após completa adição a mistura reacional foi mantida sob agitação vigorosa e constante por 16 h. Ao final deste período, uma solução de 6.3 g (28.5 mmol) de clorodifenilfosfina em 30 mL de hexano foi adicionada lentamente, após a completa adição a mistura reacional foi deixada sob agitação por mais 16 h. Passado este tempo, o solvente foi removido sob pressão reduzida e diclorometano foi adicionado ao óleo resultante. Esta solução foi lavada com água e seca com MgSO₄ e o solvente removido sob pressão reduzida. Obteve-se uma graxa esbranquiçada que foi lavada com hexano, obtendo-se ao final um sólido branco amarelado. Rendimento: 90%. Caracterização: RMN¹H (CDCl₃; ppm): δ 7.40 (dd, 2H), 7.26-7.15 (m, 20H), 6.96 (t, 2H), 6,54 (dd, 2H), 1,65 (s, 6H); RMN³¹P (CDCl₃; ppm): δ -17.5.

2.4.1.2 *Preparação do sal dissódico de 2,7-bisulfonato-4,5-bis(difenilfosfino)-9,9-dimetilxanteno (Sulfoxantphos, 6)*⁶

Xantphos pulverizada foi adicionada lentamente sobre 3.0 mL H₂SO₄ fumegante (25 –30% de SO₃ livre) a 5°C . Depois da completa adição, a solução marrom resultante foi deixada sob agitação vigorosa e constante, a temperatura ambiente, por 16 h. Ao final deste período a mistura reacional foi vertida sobre gelo triturado, e sob atmosfera inerte, ocorrendo a formação de uma suspensão esbranquiçada. Esta suspensão foi vertida sobre uma solução de 23 mL de tri-isocetilamina em 100 mL de tolueno. A fase orgânica foi lavada com água, e então se adicionou uma solução de NaOH 6.25 M até pH 12. A fase aquosa foi decantada e neutralizada com solução de H₂SO₄ 3 M. A retirada de água sob pressão reduzida forneceu um sólido branco, que foi purificado por refluxo em metanol durante 30 min. A suspensão resultante foi filtrada a quente, a retirada do solvente sob pressão reduzida resultou em um sólido amarelo pálido. Rendimento: 86%. Caracterização: RMN¹H (CD₃OD; ppm): δ 8.00 (s, 2H), 7.28-7.18 (m, 22H), 1.69 (s, 6H); RMN³¹P (CD₃OD; ppm): δ -14.7.

2.4.1.3 *Preparação da trifenilfosfina monossulfonada (TPPMS, 7)*

25 mL de H₂SO₄ fumegante (25 –30% de SO₃ livre) foi adicionado, lentamente, 12.5 g (47.7 mmol) de trifenilfosfina pulverizada a 0°C. Após a completa adição, aqueceu-se a, mistura a 70°C, a solução resultante é resfriada e vertida sobre 300 mL de gelo triturado sob atmosfera inerte e agitação, ocorrendo a formação de uma suspensão esbranquiçada. Esta suspensão foi neutralizada com solução de NaOH 50%. Deixou-se em

repouso por 1 hora, ocorrendo precipitação de um sólido branco que foi filtrado . Esta sólido foi purificado por dissolução em água a 40°C e filtrado em celite. A solução aquosa foi evaporada a pressão reduzida, obtendo ao final a TPPMS. Rendimento: 77%. Caracterização RMN³¹P (D₂O; ppm): δ -6.5 ppm.

2.4.1.4 *Preparação de trifetilfosfina trissulfonada (TPPTS, 8)*⁴³

A 24.5 mL de H₂SO₄ fumegante (25–30% de SO₃ livre) adicionou-se lentamente 5.25 g (20.0 mmol) de trifetilfosfina pulverizada a 0°C. Após a completa adição da trifetilfosfina colocou-se mais 8 mL de ácido, lentamente. Deixou-se esta mistura sob agitação constante e a 20°C por 150 h. A pós este tempo, a mistura foi vertida sobre 200 g de gelo triturado sob atmosfera inerte. A esta mistura adicionou-se 24 mL de trioctilamina em 90 mL de tolueno. Deixou-se em agitação por 30 min e a fase orgânica foi separada. A esta fase orgânica adicionou-se solução de NaOH 5% até pH 5.5, a fase orgânica foi separada e descartada, a fase aquosa foi evaporada sob pressão reduzida, a 40°C, obtendo-se um sólido branco. A purificação foi realizada através de lavagem com uma mistura acetona-metanol-água. Rendimento: 58%. Caracterização RMN³¹P (D₂O; ppm): δ -5.9 ppm.

2.4.2 Síntese de Catalisadores

2.4.2.1 *Preparação de Rh[H₂P(CH₂OH)₃]₄]Cl*⁴

A uma solução de 0.182 g (1.47 mmol) tris(hidroximetil)fosfina em 15 mL de THF seco foi adicionado lentamente a uma solução de 0.077 g (0.156 mmol) de [RhCl(cod)]₂ em 15 mL de THF, a 25°C, ocorrendo a formação de um precipitado amarelo. O solvente foi retirado por filtração e a recristalização do sólido foi realizada em éter etílico/diclorometano. O sólido amarelo resultante é seco sob pressão reduzida. Rendimento: 90%. Caracterização IR (KBr cm⁻¹): 1966 (ν_{RhH}).

2.4.2.2 *Preparação de [Rh{diopOH}(cod)]BF₄*⁴⁴

A uma solução, sob agitação constante e vigorosa a 25°C, de 0.073 g (0.146 mmol) de DIOP em 2 mL de THF foi adicionado 0.0375 g (0.076 mmol) de [RhCl(cod)]₂. Após 10 min foi adicionado excesso de solução de HBF₄ em éter etílico até que a solução ficasse amarelo claro. Esta solução ficou sob agitação constante durante 30 min. O solvente foi retirado sob pressão reduzida e o sólido amarelo formado foi recristalizado com éter etílico.

O sólido resultante foi seco sob pressão reduzida. Rendimento: 56%. Caracterização IR (KBr, cm^{-1}): 3444 (ν_{OH})

2.4.3 Síntese dos Líquidos Iônicos⁴⁵

2.4.3.1 Preparação de cloreto de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.Cl)

Uma solução de 1.5:1 em volume de cloreto de *n*-butila e metilimidazol em acetonitrila foi colocada em refluxo durante 48 horas. Ao final da reação removeu-se todo o solvente e o excesso de reagente sob pressão reduzida e o sólido resultante foi dissolvido em acetonitrila seca. Esta solução foi vertida lentamente em acetato de etila ocorrendo a precipitação de um sólido branco, o qual foi filtrado e seco sob pressão reduzida. Rendimento: 89%. Caracterização RMN¹H (CDCl₃; ppm): 10.84 (s, 1H, H2), 7.50 (s, 1H, H4), 7.38 (s 1H, H5), 4.35 (t, 2H, ³J_{HH}= 7.4 Hz, H6), 4.17 (s, 3H, H10), 1.93 e 1.43 (2m, 4H, H7 e H8), 1.02 (t, 3H, ³J_{HH}= 7.3 Hz, H9).

2.4.3.2 Preparação de hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMIPF₆)

A uma solução aquosa de 46.8 g (268.1 mmol) de BMI.Cl adicionou-se uma solução aquosa de 10.7 g (268,1 mmol) de NaOH em 100 mL de água sob constante agitação e a 25°C. Após 30 min, adicionou-se lentamente e a 0°C, 39.1 g (268.1 mmol) de ácido hexafluorofosfórico (solução aquosa 60% em massa). Após a completa adição deixou-se sob agitação vigorosa e constante por 12 horas. Após este tempo a fase aquosa foi retirada por simples decantação e descartada. A fase insolúvel foi lavada diversas vezes com água e após colocada sob pressão reduzida a 40°C. Após 1 hora diclorometano e MgSO₄ foram adicionados. A solução foi filtrada passadas 2 h. Retirou-se o diclorometano sob pressão reduzida, obtendo-se um líquido amarelo claro viscoso. Rendimento: 80%. Caracterização RMN¹H (puro; ppm): 8.75 (br, 1H, H2), 7,50 (br, 2H, H4 e H5), 4.17 (br, H6), 3.86 (br, 3H, H10), 1.81 e 1.21 (br, 4H, H7 e H8), 0.86 (br, H9).

2.4.3.3 Preparação de tetrafluoroborato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄)

Em um frasco Schlenk foram colocados 97.9 g (286.2 mmol) de tetrafluoroborato de sódio sobre uma mistura de 50 g (286.2 mmol) de BMI.Cl em acetona. Esta mistura permaneceu sob agitação durante 24 horas. Ao final deste tempo a mistura reacional foi filtrada obtendo-se uma solução amarela clara. O solvente foi retirado sob pressão reduzida e um líquido amarelo viscoso foi obtido. Rendimento: 87%. Caracterização (puro; ppm):

8.53 (s, 1H, H2), 7.44 (s, 1H, H4), 7.38 (s, 1H, H5), 4.07 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, H6), 3.8 (s, 3H, H10), 1.68 e 1.13 (2m, 4H, H7 e H8), 0.69 (t, 3H, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, H9).

2.4.4 Procedimento Típico para as Reações Catalíticas

Todas as reações catalíticas foram realizadas sob atmosfera de argônio ou nitrogênio em um reator de aço inoxidável de 100 mL usando agitação magnética (300-400 rpm). Os espectrogramas de massa foram obtidos em um aparelho GC/MS Shimadzu QP-5050 (EI, 70eV). A análise de cromatografia gasosa foi realizada em Cromatógrafo Varian Star 3400CX (gás de arraste hidrogênio) com coluna capilar de 30 m (fase estacionária (dimetilpolisiloxano) e padrão interno di-*n*-butil éter.

2.4.4.1 Imobilização do catalisador

O catalisador foi imobilizado misturando Rh(acac)CO₂, a temperatura ambiente (25°C), com diferentes concentrações de ligantes em diclorometano ou metanol, e posterior adição do líquido iônico. Após homogeneização do sistema os voláteis foram retirados a 40°C, sob pressão reduzida (0.1 bar), durante 1 h. Ao final obteve-se uma solução que variava de amarelo-claro a laranja escuro, dependendo do ligante que estava sendo utilizando.

2.4.4.2 Experimentos catalíticos

Realizados em reator de aço inoxidável com 100 mL de capacidade interna. A solução catalítica previamente preparada e o substrato desejado foram introduzidos no reator sob atmosfera inerte. Após, o reator foi pressurizado com a mistura gasosa CO/H₂ (1:1) na pressão desejada. A reação foi iniciada colocando o reator em um banho de óleo com temperatura controlada, pré-aquecido a temperatura do experimento. As reações catalíticas foram finalizadas pela remoção do reator do banho aquecido e a despressurização foi realizada após o resfriamento do mesmo em banho de gelo. Ao final de todos os experimentos a camada orgânica separou-se fase iônica. Os produtos foram analisados por cromatografia gasosa e CG/MS.

2.5 BIBLIOGRAFIA

¹ Kirschner, E. M.; *Chem. & Eng.* **1994**, 13.

-
- ² Cornils, B.; Kuntz, E. G. In *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis Concepts and Applications*; B. and Herrmann, W. A. (Edt); Wiley-VCH: Nova Iorque, 1998, p 271.
- ³ Kuntz, E.; *Chemtech* **1987**, *17*, 570.
- ⁴ Fukuoka, A.; Kosugi, W.; Morishita, F.; Hirano, M.; McCaffrey, L.; Henderson, W.; Komyia, S.; *Chem. Commun.* **1999**, 489.
- ⁵ Herrmann, W. A.; Kohlpaintner, C. W.; Bahrmann, H.; Konkol, W.; *J. Mol. Catal.* **1992**, *73*, 191.
- ⁶ Goedheijt, M. S.; Kamer, P. C. J.; van Leuween, P. W. N. M.; *J. Mol. Catal. A Chem.* **1998**, *134*, 243.
- ⁷ Goedheijt, M. S.; Hanson, B. E.; Reek, J. N. H.; Kamer, P. C. J.; van Leuween, P. W. N. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1650.
- ⁸ Horváth, I. T.; Rabai, J.; *Science* **1994**, *266*, 72.
- ⁹ a) Fish, R. H.; *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1677. b) Hope, E. G.; Stuart, A. M.; *J. Fluor. Chem.* **1999**, *100*, 75. c) Rutherford, D.; Juliette, J. J. J.; Rocaboy, C.; Horváth, I. T., Gladysz, J. A.; *Catal. Today* **1998**, *42*, 381.
- ¹⁰ Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L.; *J. Mol. Catal. A Chem.* **2002**, *182-183*, 419.
- ¹¹ Koch, D.; Leitner, W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13398.
- ¹² a) Beckman, E. J.; *Science* **1996**, *271*, 613, b) Johnston, K. P.; Harrison, K. L.; Clarke, M. J.; Howdle, S. M.; Heitz, M. P.; Bright, F. V.; Carlier, C.; Randolph, T. W. *Science* **1996**, *271*, 624, c) Jessop, P. G.; Ikariya, T.; Noyori, R.; *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 475, d) Xiao, J.; Nefkens, S. C. A.; Jessop, P. G.; Ikariya, T.; Noyori, R.; *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2813.
- ¹³ Knifton, J. F.; *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3959.
- ¹⁴ Parshall, G. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8716.
- ¹⁵ Karodia, N.; Guise, S.; Newlands, C.; Andersen, J.-A.; *Chem. Commun.* **1998**, 2341.
- ¹⁶ a) Suarez, P. A. Z; Dullius, J. E. L; Einloft, S.; Souza, R. F.; Dupont, J.; *Polyhedron* **1996**, *15*, 1217. b) Suarez, P. A. Z; Dullius, J. E. L; Einloft, S.; Souza, R. F.; Dupont, J.; *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *255*, 207.

-
- ¹⁷ a) Ligabue, R. A.; Dupont, J.; Souza, R. F.; *J. Mol. Catal. A Chem.* **2001**, *169*, 11; b) Silva, S. M.; Souza, R. F.; Dupont, J.; *Polymer Bull.* **1998**, *40*, 401; c) Chauvin, Y.; Einloft, S.; Olivier, H.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 1149.
- ¹⁸ Dullius, J. E. L.; Suarez, P. A. Z.; Einloft, S.; Souza, R. F.; Dupont, J.; Fischer, J.; De Cian, A.; *Organometallics* **1998**, *17*, 815.
- ¹⁹ Chauvin, Y.; Musmann, L.; Olivier, H.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2698.
- ²⁰ a) Handy, S. T.; Zhang, X.; *Organic Lett.* **2001**, *3*, 233. b) Owens, G. S.; Abu-Omar, M. M.; *Chem. Commun.* **2000**, 1165.
- ²¹ Keim, W.; Vogt, D.; Waffenschmidt, H.; Wasserscheid, P.; *J. Catal.* **1999**, *186*, 481.
- ²² Brasse, C. C.; Englert, U.; Salzer, A.; Waffenschmidt, H.; Wasserscheid, P.; *Organometallics* **2000**, *19*, 3818.
- ²³ Favre, F.; Olivier-Bourbignou, H.; Commereuc, D.; Saussine, L.; *Chem. Commun.* **2001**, 1360.
- ²⁴ Sellin, M. F.; Webb, P. B.; Cole-Hamilton, D. J.; *Chem. Commun.* **2001**, 781.
- ²⁵ van Leeuwen, P. W. N. M.; Kamer, P. C. J.; Reek, J. N. H.; Dierkes, P.; *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2741-2769.
- ²⁶ Casey, C. P.; Whiteker, G. T.; Melville, M. G.; Petrovich, L.M.; Gavney, J.; Powell, D. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5535.
- ²⁷ Kranenburg, M.; van der Burgt, Y. E. M.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Goubitz, K.; Fraanje, J.; *Organometallics* **1995**, *14*, 3081.
- ²⁸ van der Veen, L. A.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; *Organometallics* **1999**, *18*, 4765.
- ²⁹ Wasserscheid, P.; Waffenschmidt, H.; Machnitzki, P.; Kottsieper, K. W.; Stelzer, O.; *Chem. Commun.* **2001**, 451.
- ³⁰ van der Slot, S. C.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Fraanje, J.; Goubitz, K.; Lutz, M.; Spek, A. L.; *Organometallics* **2000**, *19*, 2504.
- ³¹ Bronger, R. P.J.; Silva, S. M.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; *Chem. Commun.* **2002**, 3044.

-
- ³² Sandee, A. J.; Slagt, V. F.; Reek, J. N. H.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; *Chem. Commun.* **1999**, 1633.
- ³³ Lee, Y.; Yeh, M.; Shih, Y.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 1572.
- ³⁴ Wu, H.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, *32*, 1323.
- ³⁵ Sun, Y.; Landau, R. N.; Wang, J.; LeBlond, C.; Blackmond, D. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1348.
- ³⁶ Frohning, C. D.; Kohlpaintner, C. W. In *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*; Cornils, B. and Herrmann, W. A. (Edt); Wiley-VCH: Nova Iorque, 1998, p 29.
- ³⁷ Dupont, J.; de Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z.; *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667.
- ³⁸ Schröder, U.; Wadhawan, J. D.; Compton, R. G.; Marken, F.; Suarez, P. A. Z.; Consorti, C. S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; *New J. Chem.* **2000**, *24*, 1009.
- ³⁹ Seddon, K. R.; Stark, A.; Torres, M.-J.; *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 2275.
- ⁴⁰ Clark, H. R.; Jones, M. M.; *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 28.
- ⁴¹ Alves, O. L.; *Quím. Nova* **1986**, *9*, 276.
- ⁴² Armarego, W. L. F.; Perrin, D. D.; *Purification of Laboratory Chemicals*; Butterworths: Londres, 4a ed., 1998.
- ⁴³ Herrmann, W. A.; Kellner, J.; Riepl, H.; *J. Organometal. Chem.* **1990**, *389*, 103.
- ⁴⁴ Selke, R.; Holz, J.; Riepe, A.; Börner, A.; *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 769.
- ⁴⁵ Suarez, P. A. Z.; Consorti, C. S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; *Org. Synth.* **2002**, *79*, 236.

**3 “ASPECTOS GERAIS DAS REAÇÕES
GÁS/LÍQUIDO/LÍQUIDO. SOLUBILIDADES E
PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DE GASES DE
HIDROFORMILAÇÃO EM HEXAFLUOROFOSFATO DE 1-n-
BUTIL-3-METIL-IMIDAZÓLIO”**

3.1 INTRODUÇÃO

No caso de reações homogêneas, isto é, reações gás/líquido, o catalisador está contido no líquido e o reagente gasoso, por sua vez, dissolvido neste sistema. Para o caso de reações gás/líquido/líquido, isto é reações bifásicas, é essencial que a solubilidade do catalisador seja negligenciável em uma das duas fases líquidas. Para o caso de reações catalíticas em sistemas bifásicos aquosos o complexo catalítico pode ser mantido na fase aquosa onde a reação catalítica deve acontecer com a utilização de ligantes hidrossolúveis. Nestes sistemas catalíticos diferentes situações são possíveis quando se quer considerar um tratamento quantitativo. Neste caso, as seguintes situações podem ocorrer:

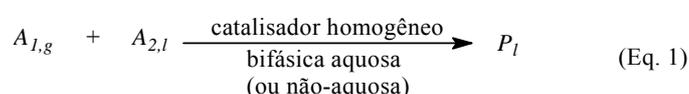
1. Os reagentes gasosos estão dissolvidos na fase que contém o catalisador onde reagem para formar produtos imiscíveis, os quais somente serão solúveis em uma das duas fases líquidas, ou seja, na fase dos produtos. Os reagentes gasosos são transferidos para a fase que contém o catalisador da seguinte maneira (a) diretamente da fase gasosa e/ou (b) a partir da fase líquida onde estes gases também são solúveis.
2. Os reagentes gasosos são solúveis em somente um dos líquidos. Isto requer que a reação catalítica se processe somente na interface das fases líquido/líquido, isto é, os produtos, solúveis em somente uma das fases, são formados na camada limite ou na interface limite das fases para o caso das reações instantâneas.

Estes processos não estão completamente entendidos e necessitam estudos mais aprofundados. Por exemplo, no sistema gás/líquido/líquido os produtos de reação são praticamente insolúveis na fase aquosa, como acontece no processo Ruhrchemie/Rhône-Poulenc. Muitos sistemas catalíticos hidrossolúveis têm sido utilizados nas reações de hidrogenação e hidroformilação, como exemplo o $\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3$.^{1,2,3} Por outro lado, se o catalisador homogêneo não é solúvel na fase aquosa, mas sim no líquido orgânico, a reação catalítica pode também ocorrer na fase orgânica. Como no caso da hidroformilação bifásica do álcool alílico, onde os produtos de reação são solúveis na fase aquosa e o catalisador na fase orgânica.⁴ Em alguns casos, como no processo SHOP, a segunda fase líquida é formada durante a reação.⁵

Para as considerações realizadas nesta breve revisão o sistema bifásico consiste de uma fase orgânica e uma segunda fase “imobilizadora” do complexo catalítico. Para o

desenvolvimento teórico que segue, consideram-se os resultados obtidos quando a fase imiscível utilizada foi água, já que praticamente não se têm estudos mais profundos sobre a cinética da reação de hidroformilação quando se utilizam líquidos iônicos como fase imiscível, entretanto estudos sobre a solubilidade de diferentes gases, CO, H₂, Ar e outros, no líquido iônico BMIPF₆ foi realizado por Anthony *et alli*.⁶ Neste estudo as propriedades termodinâmicas destes gases também foram determinadas.

Em todos os casos mencionados acima a reação, esquema 3.1, pode acontecer somente quando os componentes são transferidos para a fase catalítica ou pelo menos para a interface das fases na qual a reação pode acontecer. O transporte de uma fase para outra necessita de uma força motriz, isto é, da existência de gradientes de concentração.



Esquema 3.1

Na figura 3.1 podem ser visualizados os principais passos de uma reação catalítica gás/líquido/líquido (representado no esquema 3.1). O produto de reação P_l é formado pela reação entre o reagente gasoso A_1 e o reagente A_2 na fase líquida 1 na presença de uma segunda fase líquida que contém o catalisador. Ambos os líquidos são imiscíveis entre si e A_1 é somente solúvel na fase líquida 1.

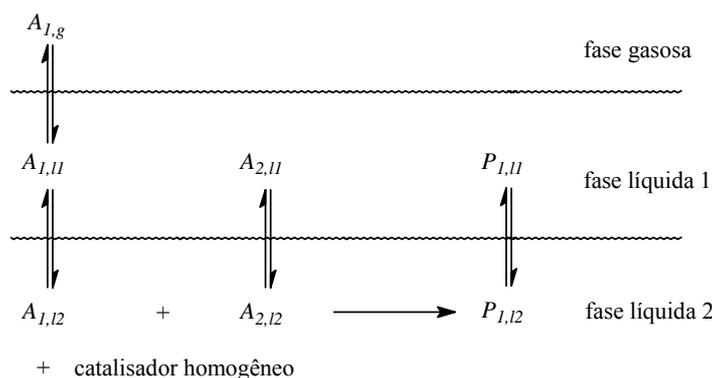


Figura 3.1 Principais passos durante uma reação catalítica gás/líquido/líquido. A_1 =reagente gasoso; A_2 =reagente líquido; P_l =produto de reação. Uma fase gasosa e dois líquidos imiscíveis estão presentes; A_1 é solúvel somente na fase líquida 1.

São vários os fatores de influência sobre taxa reacional total e na seletividade do sistema que devem ser considerados para uma discussão quantitativa. Para iniciar uma breve discussão qualitativa, é importante considerar pelo menos quatro fatores muito importantes,

são eles: transferência de massa na interface; solubilidade; equilíbrio termodinâmico entre as fases; cinética intrínseca. A figura 3.2 mostra estes fatores qualitativos a serem considerados e os fatores quantitativos que derivam destes.

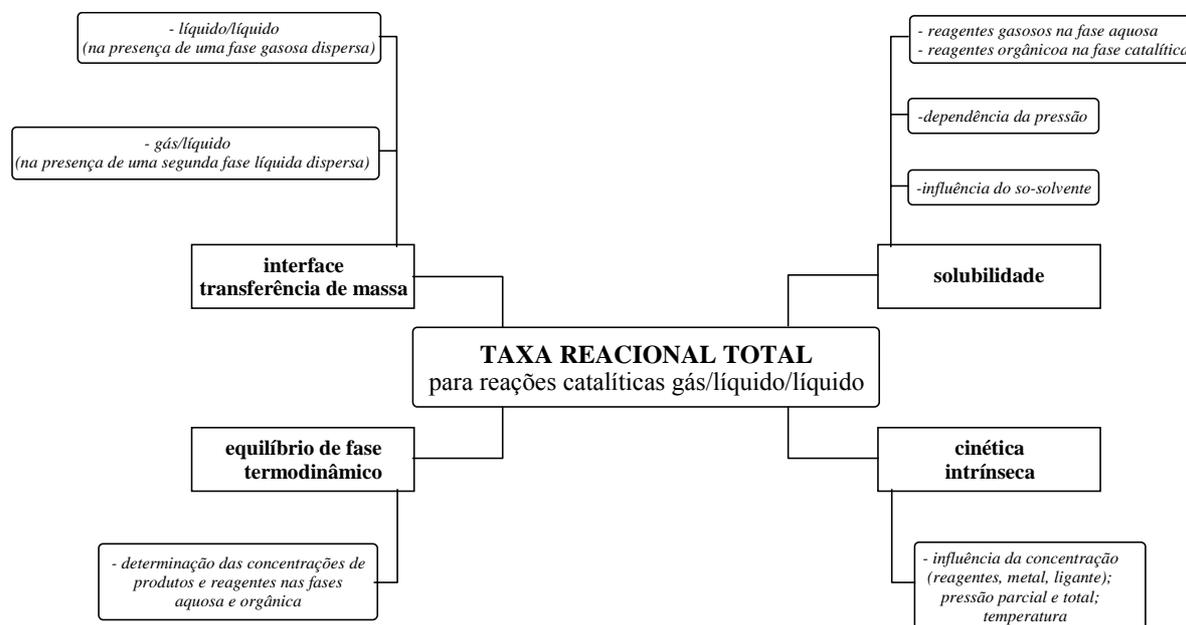


Figura 3.2 Fatores que podem controlar reação catalítica gás/líquido/líquido.

Pela reação mostrada no esquema 3.1, reação entre $A_{1,g}$ e $A_{2,l}$ em uma fase aquosa contendo o catalisador, o aumento das taxas de transferência de massa do gás para a água através de uma fase orgânica dispersa pode ser descrito, através de uma nova teoria de transferência de massa sem parâmetros adicionais de ajuste, chamada modelo de “*film variable hold-up*” (FVH).⁷ Este modelo leva em conta a distribuição da fase orgânica (por exemplo, 1-octeno) e uma fase aquosa contínua próxima à interface gás/líquido e explica quantitativamente a influência da permeabilidade da fase orgânica no aumento observado. Experimentalmente este aumento foi verificado na taxa de transferência de massa de uma solução de sulfito aquosa na presença de uma fase 1-octeno dispersa. Outros dados experimentais para a transferência de O_2 e CO_2 concordam com o descrito acima.

A baixa solubilidade dos reagentes orgânicos na fase catalítica geralmente diminui drasticamente a taxa reacional efetiva. Este fato pode ser contornado nas reações gás/líquido/líquido, pela adição de co-solventes. No caso da hidrogenação de 1-octeno, que é realizada em um reator semibatelada, na presença do catalisador hidrossolúvel $[RhCl(COD)]_2(TPPTS)$ formado *in situ*, a adição de solventes como etanol, *n*-propil-amina ou etileno glicol aumentam a concentração de substrato na fase catalítica sem perda de

catalisador para a fase orgânica. Além disto, a solubilidade do hidrogênio na fase aquosa catalítica é regida pela lei de Henry, para pressões superiores a 10 atm.⁸

Portanto, a cinética inicial, mostra taxas reacionais de primeira ordem com relação ao hidrogênio dissolvido e ao 1-octeno na fase aquosa. Finalmente, pela medida das concentrações, e pelo uso dos modelos termodinâmicos, os quais tornam possível calcular a concentração de reagentes e produtos nas fases aquosa e orgânica, a cinética completa da reação de hidrogenação e de isomerização pôde ser analisada.⁸

Vários fatores da figura 3.2 controlam a atividade e a seletividade da hidrogenação bifásica de aldeídos α,β -insaturados para álcoois alílicos, por exemplo na obtenção de 3-metil-2-butenol-1 a partir de 3-metil-2-butenal, com catalisadores de rutênio foram considerados fatores de influência sobre a taxa reacional total, a velocidade de agitação, a influência da concentração de aldeído, ligante e concentração de metal.

A reação de hidroformilação gás/líquido/líquido de 1-octeno foi estudado por Purwanto e Delmas, utilizando o catalisador hidrossolúvel $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2(\text{TPPTS})$ formado *in situ* em um reator batelada a pressões entre 1.5 e 2.5 atm e temperaturas entre 60 e 70°C.⁹ A adição de um co-solvente também aumenta a solubilidade do 1-octeno na fase aquosa, que por sua vez aumenta a taxa reacional de hidroformilação.⁹ Estudos cinéticos mostraram que a reação é de primeira ordem em relação ao 1-octeno e a concentração de catalisador. A taxa reacional aumentou com o aumento das pressões parciais de hidrogênio e para baixas pressões parciais de CO, e inibição total foi verificada quando altas pressões de CO foram utilizadas. Esta dependência da pressão parcial de CO é típica nas reações de hidroformilação com complexos de ródio. Um aumento da área na interface líquido/líquido e portanto um aumento na taxa reacional dos sistemas bifásicos aquosos é também observado quando se utilizam agentes surfactantes.¹⁰

Se reação catalítica é realizada no modo de transferência de fase, as taxas de transferência de massa dos intermediários iônicos entre as fases orgânica e aquosa, seus equilíbrios de partição bem como sua taxa reacional na fase orgânica deve ser considerados para obtenção da taxa reacional total.¹¹ Finalmente, para descrever a dinâmica das reações de transferência de fase líquido/líquido um novo modelo foi desenvolvido, baseado na teoria de dois filmes líquidos em contato.¹²

3.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O coeficiente de transferência de massa gás/líquido e a solubilidade do H₂, CO e da mistura gasosa CO/H₂ (1:1) foi determinada em relação ao líquido iônico BMIPF₆. Estes parâmetros foram calculados a diferentes pressões, aplicando-se uma velocidade de agitação fixa de 750 rpm e a uma temperatura de 25°C. Cabe salientar que o estudo de transferência de massa é de fundamental importância na modelagem de reatores gás/líquido/líquido.¹³

A técnica experimental utilizada envolve a absorção de gás na fase líquida, que foi observada através da queda de pressão com o tempo do experimento, permitindo desta forma determinar um valor para o coeficiente de transferência de massa gás líquido (k_{La}). A pressão total do sistema diminui até que o equilíbrio seja atingido, ou melhor, até a saturação do gás no líquido iônico ($[gás]^{sat}$). A técnica empregada para medida destes parâmetros é muito similar à utilizada por Carr e colaboradores.¹⁴ Este mesmo princípio foi utilizado para medir a solubilidade de diferentes gases e determinar suas propriedades termodinâmicas no líquido iônico BMI.PF₆,⁶ este estudo foi publicado durante a realização desta tese.

É importante salientar que esta técnica foi utilizada para a verificação do efeito da utilização de água como co-solvente no sistema com BMI.PF₆, até o limite máximo de solubilização, ou seja em torno de 12% em massa, sobre a solubilidade parcial dos gases.¹⁵

O efeito do gás inerte, Ar, sobre a solubilidade dos gases e sobre o coeficiente de transferência de massa foi verificado. A influência da taxa de agitação sobre o a uma determinada temperatura também foi estudada.

Para definição das equações para os cálculos de solubilidade de H₂, CO e CO/H₂ e do coeficiente de transferência de massa gás/líquido (k_{La}) no BMI.PF₆, foram baseadas nas seguintes hipóteses:^{14,16}

- 1) a lei do gás ideal é válida para a faixa de pressão empregada;
- 2) a absorção do gás no líquido é descrita pela Lei de Henry;
- 3) existe um equilíbrio térmico entre o gás e o líquido;
- 4) a absorção de gás no líquido é desprezível enquanto não houver agitação;
- 5) tempo para pressurização do reator na pressão desejada é desprezível em relação ao tempo requerido para saturação do mesmo;
- 6) a pressão de vapor do líquido é praticamente nula frente à pressão total;

- 7) a resistência a transferência de massa da fase gás e insignificante em relação à fase líquida;
- 8) o líquido, durante o experimento, está homogêneo e mantém sua concentração uniforme.

A partir das considerações acima a solubilidade dos gases pode ser calculada utilizando-se a Lei dos gases ideais, ou seja:

$$P_i - P_f = (n_{gi} - n_{gf}) \frac{RT}{V_g} \quad (\text{eq. 3.2})$$

$$(n_{gi} - n_{gf}) = [gás]^{sat} \times V_l \quad (\text{eq. 3.3})$$

$$[gás]^{sat} = \frac{V_g}{V_l} \times \frac{1}{RT} \times (P_i - P_f) \quad (\text{eq. 3.4})$$

Onde P_i e P_f são as pressões inicial e final do experimento, respectivamente. T temperatura na qual a medida foi realizada, V_l volume do líquido e V_g volume do gás, R constante de gases ideais. Para realização dos experimentos V_l foi definido como o volume do líquido, fixado em 10 mL. O volume do gás foi determinado como sendo o volume interno do reator (50 mL) menos o volume ocupado pelo líquido, isto é, 40 mL. A temperatura foi fixada em 25°C.

Desenvolvendo a equação 3.4, com a substituição e inserção de diferentes termos matemáticos, chega-se a equação (eq. 3.5), utilizada anteriormente em outros estudos sobre solubilidade de gases em líquidos,^{14,17} desejada para obtenção de $k_L a$, em função da pressão e do tempo.

$$\frac{P_f}{P_i} \times \ln \left(\frac{P_i - P_f}{P - P_f} \right) = k_L a \times t \quad (\text{eq. 3.5})$$

As equações 3.4 e 3.5 foram utilizadas para calcular $[gás]^{sat}$ e $k_L a$, respectivamente, para o caso do líquido iônico puro. Os resultados obtidos de $k_L a$ e $[H_2]^{sat}$, $[CO]^{sat}$ e $[CO/H_2]^{sat}$ em função da pressão inicial e final do sistema são mostrados na tabela 3.1 e nas figuras 3.3,

3.4 e 3.5. Pelos resultados apresentados demonstram que k_{La} e a solubilidade dos gases possuem uma dependência significativa da pressão.

Tabela 3.1 Valores do coeficiente de transferência gás/líquido (k_{La}) e de solubilidade ($[gás]^{sat}$) utilizando o líquido iônico BMI.PF₆ em diferentes pressões.^a

Gás	Pressão (atm)		$k_{La}/10^{-4}$ (s ⁻¹)	$[gás]^{sat}$ (mol/L)
	P_i	P_f		
H_2	14.2	13.9	2.14	0.0485
	23.9	23.6	2.05	0.0646
	35.3	34.7	2.28	0.0969
CO	14.8	14.3	3.05	0.0808
	24.7	24.0	3.48	0.113
	34.6	33.7	3.37	0.145
CO/H_2	15.9	15.4	3.17	0.0808
	25.2	24.6	3.35	0.0969
	35.8	35.1	3.36	0.113

^aAnálises realizadas com VBMI.PF₆ = 10 mL, com velocidade de agitação de 750 rpm e a T=25°C.

Quando uma solução líquido/gás é diluída, ou melhor, quando a molaridade do gás na solução é pequena nas condições de pressão e temperatura consideradas, o soluto obedece a Lei de Henry, desde que o gás nestas condições se comporte como um gás ideal, esta lei é expressa conforme segue.

$$M = \frac{n_{gás}}{V_l} = K \times P_{gás} \quad (\text{eq. 3.6})$$

Para esta equação, $n_{gás}$ é definido como o número de moles de gás, $P_{gás}$ é a pressão do gás e V_l é o volume do solvente. É importante ressaltar que para o caso de soluções diluídas, os volumes da solução e do solvente puros podem ser considerados os mesmos. Portanto, conforme a equação 3.6, a solubilidade de um gás ideal em um líquido, a temperatura constante, é proporcional a sua pressão parcial sobre a solução, mas somente para os casos em que a solução for diluída e o gás tiver comportamento ideal.

Em uma dada temperatura, a constante de proporcionalidade K pode ser chamada de coeficiente de solubilidade de Henry, o qual depende da natureza do soluto e do solvente. Este coeficiente representa a solubilidade de um gás, expressa em molaridade, quando a pressão

parcial do gás é de 1 atm, na temperatura considerada.¹⁸ Logo, considerando as hipóteses apresentadas no início desta discussão, isto é que os gases estudados obedecem à lei dos gases ideais para a faixa de pressão empregada e considerando que a absorção dos mesmos no líquido iônico pode ser descrita pela Lei de Henry, os coeficientes de solubilidade de Henry (K) foram determinados.

Estes coeficientes foram determinados através dos coeficientes angulares das retas obtidas a partir das regressões lineares dos dados. Isto pode visualizado nas figuras 3.3, 3.4 e 3.5, as quais representam a regressão linear dos dados obtidos com H_2 , CO e CO/H_2 . Os valores obtidos após o tratamento matemático adequado foram os seguintes: $K_{H_2} = 2.34 \times 10^{-3} \pm 0.03 \text{ mol.}(\text{atm.L})^{-1}$; $K_{CO} = 3.293 \times 10^{-3} \pm 0.003 \text{ mol.}(\text{atm.L})^{-1}$; $K_{CO/H_2} = 1.634 \times 10^{-3} \pm 0.002 \text{ mol.}(\text{atm.L})^{-1}$. Berger et alli.¹⁶ utilizando um procedimento similar determinaram, para o caso do hidrogênio, um valor de $K = 3. \times 10^{-3} \text{ mol.}(\text{atm.L})^{-1}$, este valor é consistente com o encontrado em nosso sistema. Os valores dos coeficientes de transferência de massa no líquido iônico BMI.PF₆ foram determinados, os resultados obtidos também concordam com os obtidos neste trabalho.

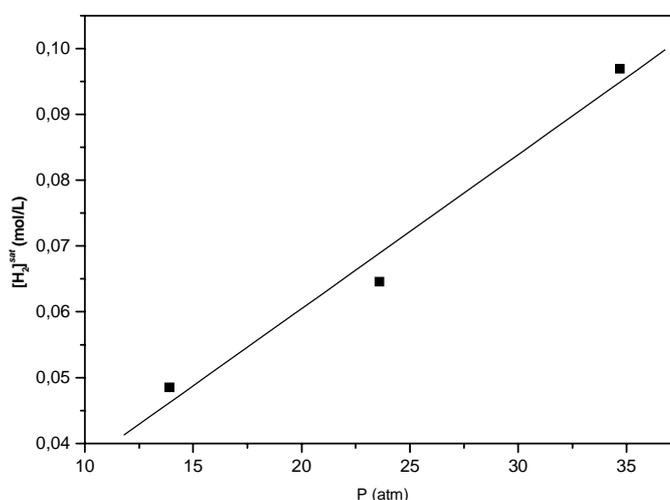


Figura 3.3 Gráfico da variação da solubilidade do H_2 em função da pressão. A reta representa a regressão linear dos dados. Condições: VBMI.PF₆ = 10 mL, velocidade de agitação = 750 rpm, T = 25°C.

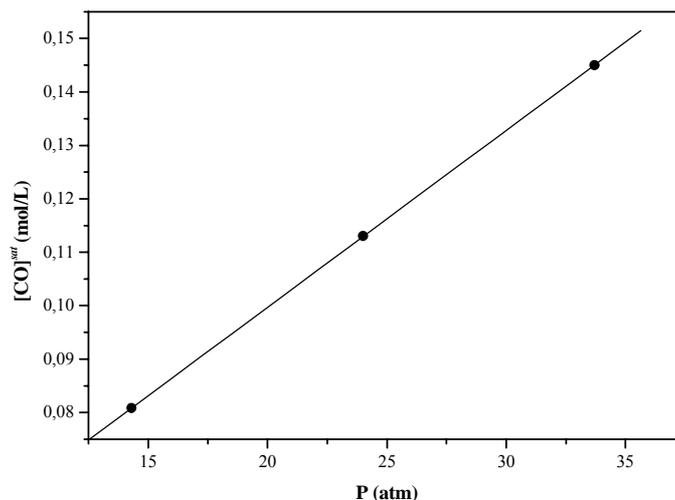


Figura 3.4 Gráfico da variação da solubilidade do CO em função da pressão. A reta representa a regressão linear dos dados. Condições: VBMI.PF₆ = 10 mL, velocidade de agitação = 750 rpm, T = 25°C.

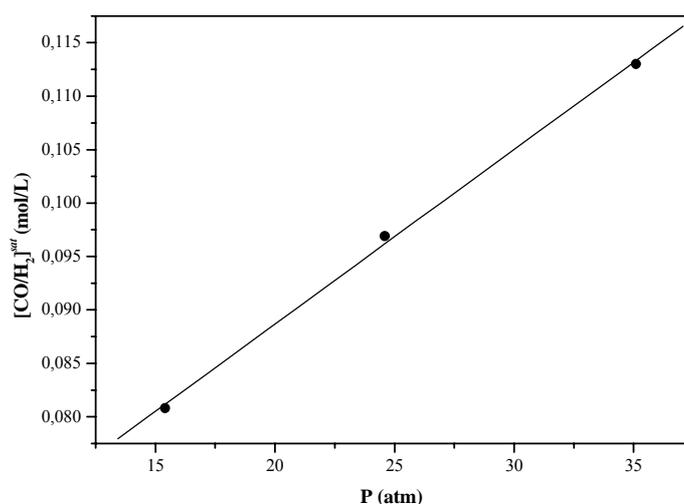


Figura 3.5 Gráfico da variação da solubilidade do CO/H₂ (1:1) em função da pressão. A reta representa a regressão linear dos dados. Condições: VBMI.PF₆ = 10 mL, velocidade de agitação = 750 rpm, T = 25°C.

Pelos resultados obtidos percebe-se que o hidrogênio molecular é 1.5 vezes menos solúvel que o monóxido de carbono no BMI.PF₆. Anthony et al.⁶ demonstraram que o H₂ é realmente menos solúvel do que o CO no referido líquido iônico, na ordem de 13 vezes menos. Entretanto, é importante ressaltar que neste trabalho valores experimentais não foram obtidos já que o limite de detecção destes gases estava abaixo do limite do equipamento, os valores obtidos foram estimados através de equacionamento matemático.

A determinação deste coeficiente é de grande importância, pois através deste e com a utilização da equação 3.6, pode-se calcular a solubilidade dos gases estudados no líquido iônico BMIPF₆ para qualquer pressão em que os mesmos tenham comportamento ideal, considerando a temperatura constante.

A primeira consideração a ser feita para estudar a solubilidade de gases em diferentes fases móveis foi que a mistura dos líquidos no interior do reator estivesse homogênea quando sob agitação constante. O volume total de líquido utilizado foi de 10 mL, para facilitar os cálculos. A quantidade de água e tolueno utilizada foi a quantidade solúvel máxima destes solventes no líquido iônico. Estas quantidades já estão descritas na literatura.¹⁶ Para água esta quantidade está em torno de 12% em massa, a 20°C e para o tolueno 32%, a 25°C. No caso da água foram realizados experimentos com H₂, CO e CO/H₂, e para o tolueno realizou-se experimentos somente com o gás de síntese. A velocidade de agitação utilizada foi de 750 rpm a temperatura de 25°C. Para os cálculos consideraram-se as mesmas equações e as mesmas hipóteses, anteriormente citadas no início desta discussão. Valores absolutos de $k_L a$ são de difícil obtenção, pois o comportamento da fase móvel não obedece a uma distribuição linear quando a equação 4 é empregada. Na figura 3.6 e 3.7 estão demonstrados o perfil de transferência de massa para os diferentes gases estudados na fase móvel BMI.PF₆ + água e o perfil de transferência de massa em diferentes pressões de gás de síntese na fase móvel BMI.PF₆ + tolueno, respectivamente.

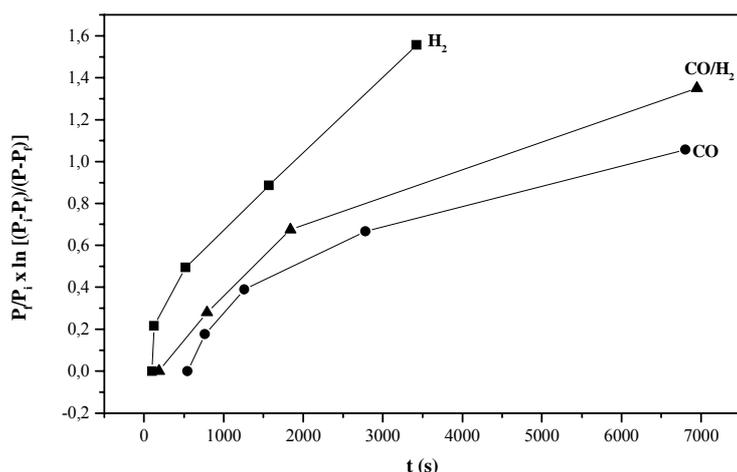


Figura 3.6 .Perfil de transferência de massa de diferentes gases na fase móvel BMI.PF₆ + H₂O. Condições: VBMI.PF₆ = 10 mL, velocidade de agitação = 750 rpm, T = 25°C, P = 15 atm.

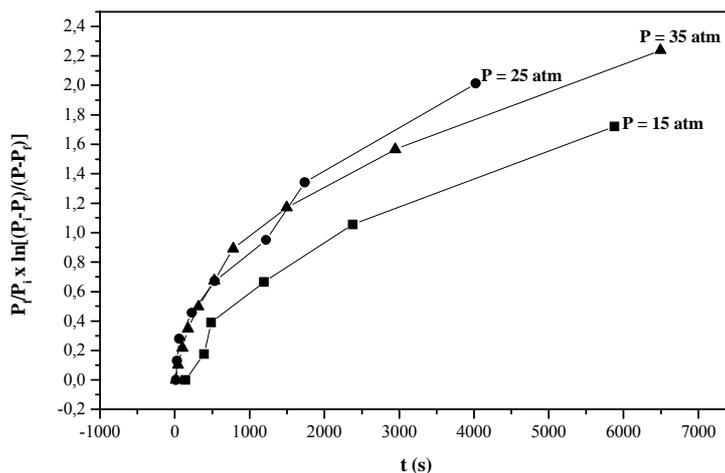


Figura 3.7 Perfil de transferência de massa do gás de síntese (CO/H₂) na fase móvel BMI.PF₆ + tolueno. Condições: VBMI.PF₆ = 10 mL, velocidade de agitação = 750 rpm, T = 25°C.

Já a solubilidade dos gases em função da pressão total do sistema, os valores absolutos de M (mol/L), foram calculados. A tabela 3.2, e os gráficos, representados nas figuras 3.8, 3.9, 3.10 e 3.11, mostram os resultados obtidos. Considerando as hipóteses apresentadas no início desta discussão, isto é, que os gases estudados obedecem à lei dos gases ideais para a faixa de pressão e temperatura empregadas e considerando que a absorção destes gases pode ser descrita pela lei de Henry, os coeficientes de solubilidade de Henry (K) foram determinados.

Os valores de K foram determinados através dos coeficientes angulares das retas obtidas a partir das regressões lineares dos dados, após o tratamento matemático adequado, sendo os valores obtidos para o caso em que a móvel foi BMI.PF₆ + água: $K_{H_2} = 2.46 \times 10^{-3} \pm 0.04 \text{ mol.}(\text{atm.L})^{-1}$; $K_{CO} = 3.4 \times 10^{-3} \pm 0.1 \text{ mol.}(\text{atm.L})^{-1}$; $K_{CO/H_2} = 3.3000 \times 10^{-3} \pm 0.001 \text{ mol.}(\text{atm.L})^{-1}$. Para o caso em que a fase móvel utilizada foi BMI.PF₆ + tolueno obteve-se $K_{CO/H_2} = 3.273 \times 10^{-3} \pm 0.002 \text{ mol.}(\text{atm.L})^{-1}$.

Comparando-se os dados com os obtidos para fase móvel onde somente BMI.PF₆ foi utilizado percebe-se, que de maneira geral, a utilização de uma outra fase móvel, modificada com um solvente, aumenta a solubilidade dos gases estudados.^{8,9,10} Este fato pode explicar o aumento de conversão observado quando estas mesmas fases móveis foram empregadas na reação de hidroformilação do 1-octeno, ver tabela 2.5 no Capítulo 2, exp. 28, 30 e 31.

Tabela 3.2 Valores de solubilidade ($[gás]^{sat}$) utilizando diferentes fases móveis.^a

Fase Móvel	Gás	Pressão (atm)		$[gás]^{sat}$ (mol/L)
		P_i	P_f	
<i>BMI.PF₆</i> + <i>H₂O</i>	<i>H₂</i>	14.9	14.4	0.0808
		24.6	24	0.0969
		34.8	34	0.129
	<i>CO</i>	15.4	14.8	0.0969
		25.4	24.5	0.145
		34.8	33.8	0.162
	<i>CO/H₂</i>	15.0	14.6	0.0646
		25.0	24.4	0.0969
		34.9	34.1	0.129
<i>MBI.PF₆</i> + <i>TOLUENO</i>	<i>CO/H₂</i>	15.2	14.6	0.0969
		24.7	23.9	0.129
		35.3	34.2	0.178

^aAnálises realizadas com V da fase móvel = 10 mL, com velocidade de agitação de 750 rpm e a T=25°C. Os experimentos foram realizados sob atmosfera inerte.

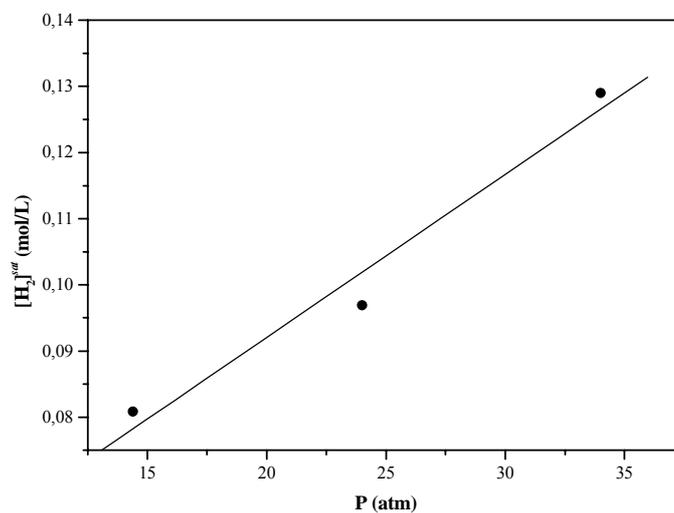


Figura 3.8 Gráfico da variação da solubilidade do H_2 em função da pressão para a fase móvel: $BMI.PF_6 + H_2O$. A reta representa a regressão linear dos dados. Condições: $V_{BMI.PF_6} = 10$ mL, velocidade de agitação = 750 rpm, $T = 25^\circ C$.

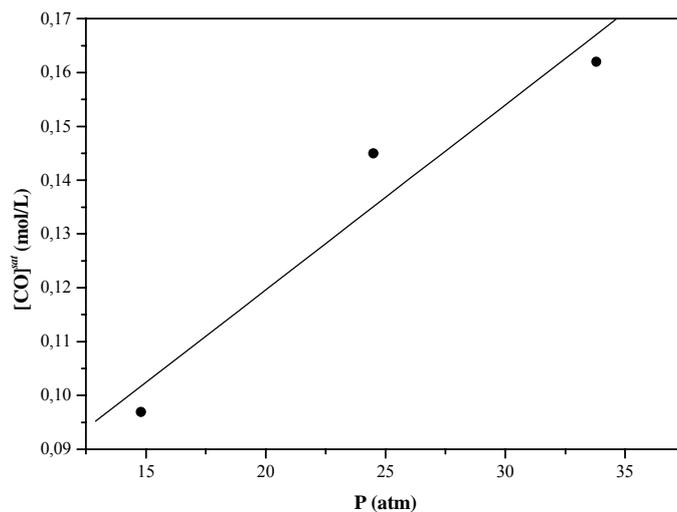


Figura 3.9 Gráfico da variação da solubilidade do CO em função da pressão para a fase móvel: BMLPF₆ + H₂O. A reta representa a regressão linear dos dados. Condições: VBMLPF₆ = 10 mL, velocidade de agitação = 750 rpm, T = 25°C.

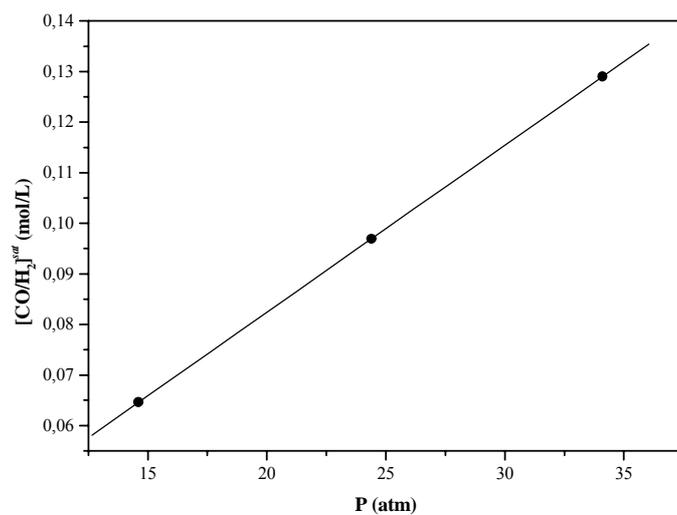


Figura 3.10 Gráfico da variação da solubilidade do CO/H₂ em função da pressão para a fase móvel: BMLPF₆ + H₂O. A reta representa a regressão linear dos dados. Condições: VBMLPF₆ = 10 mL, velocidade de agitação = 750 rpm, T = 25°C.

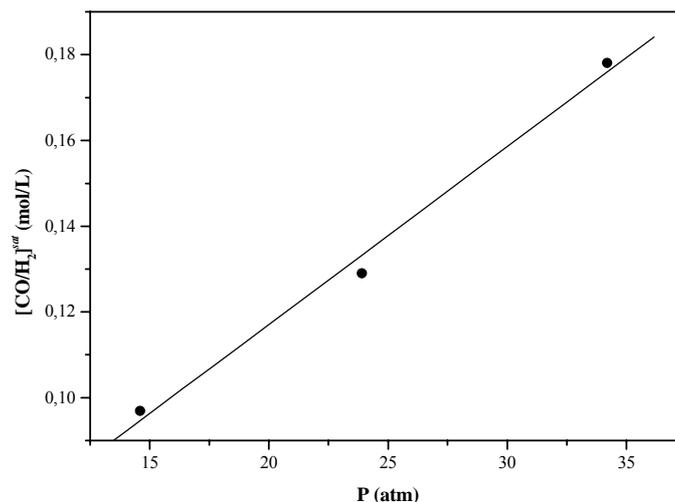


Figura 3.11 Gráfico da variação da solubilidade do H₂/CO em função da pressão para a fase móvel: BMIPF₆ + tolueno. A reta representa a regressão linear dos dados. Condições: VBMI.PF₆ = 10 mL, velocidade de agitação = 750 rpm, T = 25°C.

A influência da taxa de agitação sobre o sistema também foi estudada, e os resultados obtidos estão na Tabela 3.3.

Pode-se notar que para taxas de agitação de até 750 rpm, conforme a pressão aumenta, o coeficiente $k_L a$ aumenta. Porém um comportamento diferenciado foi verificado para taxa de agitação de 1000 rpm, neste caso a baixas pressões percebe-se o aumento deste coeficiente, entretanto, conforme aumenta a pressão, ocorre uma diminuição gradual neste coeficiente. Isto pode ser explicado pelo da agitação ser tão rigorosa que espalha parte do líquido iônico pelas paredes internas do reator, diminuindo a superfície de contato entre o gás e o líquido iônico, desta forma um menor volume de gás será solubilizado.

Pelos resultados apresentados percebe-se que taxas de agitação acima de 250 rpm, e pressões maiores que 15 atm, a concentração de gás no líquido iônico não sofre nenhuma influência, já que $[CO/H_2]$ não mudou nestes casos. Entretanto percebe-se a forte influência da taxa de agitação sobre o coeficiente de transferência de massa, isto pode ser mais bem visualizado na figura 3.12.

Outro resultado interessante obtido e mostrado na tabela 3.3, e que pode ser melhor visualizado na figura 3.13, é o fato da existência de gás inerte no meio. O gás inerte utilizado foi Argônio, o mesmo utilizado nas reações de hidroformilação a taxa de agitação escolhida foi de 750 rpm, por mostrar os melhores resultados para $k_L a$. A temperatura em que os experimentos foram realizados foi 25°C.

Tabela 3.3 Efeito da taxa de agitação sobre a solubilidade e o coeficiente de transferência de massa k_{La} , do sistema BMI.PF₆/gás de síntese (CO/H₂).^a

Taxa de Agitação (rpm)	P (atm)		$k_{La}/10^{-4}$ (s ⁻¹)	$[CO/H_2]^{sat}$ (mol/L)
	P_i	P_f		
250	15.1	14.6	1.335	0.0808
	25.0	24.6	1.462	0.0646
	34.7	34.3	1.870	0.0646
500	15.1	14.6	2.471	0.0808
	24.8	24.2	3.155	0.0969
	34.7	34.0	3.626	0.113
750	15.1	14.6	2.619	0.0808
	24.7	24.1	3.236	0.0969
	34.9	34.2	4.372	0.113
1000	14.9	14.4	2.744	0.0808
	24.6	24.0	3.089	0.969
	34.5	33.8	3.183	0.113
750 ^b	15.9	15.4	3.17	0.0808
	25.2	24.6	3.35	0.0969
	35.8	35.1	3.36	0.113

^aExperimentos realizados a 25°C e inserção de gás sob vácuo; ^bExperimento realizado a 25°C e inserção de gás sob atmosfera inerte.

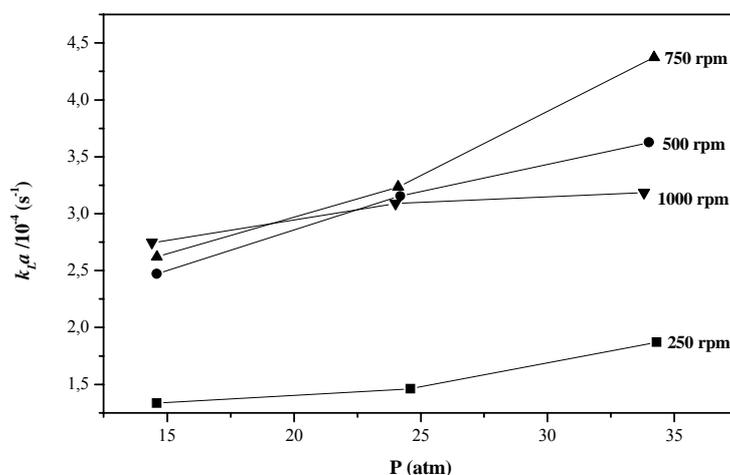


Figura 3.12 Influência da taxa de agitação sobre o coeficiente de transferência de massa k_{La} para diferentes pressões. Condições: VBMIPF₆ = 10 mL, T = 25°C.

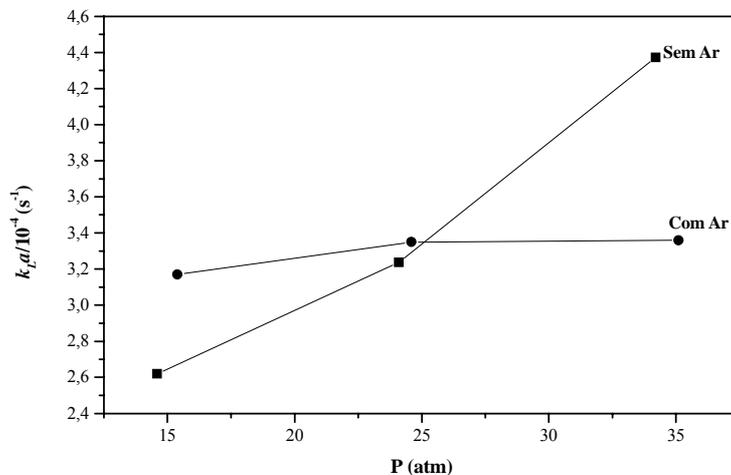


Figura 3.13 Influência da presença de gás inerte sobre o coeficiente de transferência de massa k_{La} a diferentes pressões. Taxa de agitação de 750 rpm, T=25°C.

Pelos resultados apresentados percebe-se que para baixas e médias pressões a presença de gás inerte auxilia a transferência de massa entre as fases, entretanto este efeito é inverso para o caso de pressões maiores que 25 atm. É importante salientar que a presença de gás inerte no sistema não influencia de forma alguma a concentração de gás na fase iônica, como pode ser visto na Tabela 3.3.

3.3 CONCLUSÕES

Pelos resultados mostrados pode se dizer que o coeficiente de solubilidade de Henry (K) aumenta na presença de um co-solvente. Este efeito é pronunciado quando água é utilizada como co-solvente, o que justificaria o aumento de conversão do sistema reacional para 99% quando água foi introduzida no meio reacional, entretanto este aumento de atividade é acompanhado de uma queda sensível na seletividade. No caso do tolueno este mesmo comportamento é verificado, entretanto a conversão apresentada pelo sistema fica em torno de 80%, apesar da solubilidade do gás ser ainda maior no BMI.PF₆ quando este co-solvente foi utilizado.

Já o coeficiente de transferência gás/líquido k_{La} de maneira geral aumenta com o aumento da velocidade de agitação. Entretanto para o caso de baixas pressões e altas

velocidades este comportamento não é seguido ocorrendo uma diminuição na transferência de gás para o líquido.

3.4 EXPERIMENTAL

Os gases em estudo foram utilizados sem prévia purificação. Gás de síntese (CO/H₂, 1:1), CO, H₂, Argônio foram adquiridos da White Martins. Os solventes foram purificados de acordo com métodos descritos na literatura.¹⁹ Todos os produtos químicos (Strem ou Aldrich) utilizados foram empregados sem purificação prévia.

A técnica experimental utilizada para aquisição dos dados referentes a determinação dos citados parâmetros foi feita conforme método descrito na literatura.¹⁴ Para realização das medidas utilizou-se um reator Parr de volume interno de 50 mL equipado com agitador mecânico com controlador de velocidade. A este reator estava conectado um sensor digital de pressão ligado a um computador, o que possibilitou a aquisição dos dados correspondentes a variação da pressão com o tempo.

Adicionaram-se 10 mL de BMIPF₆ no reator, o sistema foi deixado a pressão reduzida e a 60°C por 4 horas para evacuação de gás do interior do sistema. Após a introdução do gás a ser medido, ligou-se simultaneamente a agitação e aquisição dos valores de pressão no computador. Cada experimento durou o tempo necessário para saturação do líquido iônico pelo gás, ou melhor, até que não houvesse mais variação de pressão.

Este mesmo processo foi empregado para os casos em que se mediu a solubilidade de H₂, CO, CO/H₂ no líquido iônico puro, a uma temperatura controlada de 25°C, para pressões de 15, 25 e 35 atm, e para velocidades de agitação de 250, 500, 750 e 1000 rpm. Quando se utilizou co-solvente juntamente com o líquido iônico, as medidas foram feitas sob gás inerte, e o mesmo procedimento acima foi utilizado.

3.5 BIBLIOGRAFIA

¹ Kuntz, E. G.; *Chemtech* **1987**, *17*, 570.

² a) Wiebus, E.; Cornils, B.; *Chem. Ing. Tech.* 1994, *66*, 916. b) Cornils, B.; Kuntz, E. G.; *J. Organometal Chem.* 1995, *502*,177; c) Herrmann, W. A.; Kohlpaintener, C. W.; *Angew Chem Int. Ed. Engl.* 1993, *105*, 1588.

³ Gosselin, J. M.; Mercier, C.; Allmang, G.; Grass, F.; *Organometallics* **1991**, *10*, 2126.

-
- ⁴ Deshpande, R. M.; Divekar, S. S.; Bhanage, B. M.; Chaudhari, R. V.; *J. Mol. Catal.* **1992**, *75*, L19.
- ⁵ a) Keim, W.; Behr, A.; Limbäker, B.; Krüger, C.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 503. b) Horvath, I. T.; Kiss, G.; Cook, R. A.; Bond, J. E.; Stevens, P. A.; Rabai, J.; Mozeleski, E. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3133.
- ⁶ Anthony, J. L.; Maginn, E. J.; Brennecke, J. A.; *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7315.
- ⁷ van Ede, C. J.; van Houten, R.; Beenackers, A. A. C. M.; *Chem. Eng. Sci.* **1995**, *50*.
- ⁸ Hablot, I.; Jenck, J.; Casamatta, G.; Delmas, H.; *Chem. Eng. Sci.* **1992**, *47*, 2689.
- ⁹ Purwanto, P.; Delmas, H.; *Catal. Today* **1995**, *24*, 135.
- ¹⁰ Larpent, C.; LeMenn, F. B.; Patin, H.; *New J. Chem.* **1991**, *15*, 361.
- ¹¹ Lee, Y.; Yeh, M.; Shih, Y.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 1572.
- ¹² Wu, H.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, *32*, 1323.
- ¹³ van Elk, E. P.; Borman, P. C.; Kuipers, J. A. M.; Versteeg, G. F.; *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *56*, 1491.
- ¹⁴ Deimling, A.; Karandikar, B. M.; Shah, Y. T.; Carr, N. L.; *Chem. Eng. J.* **1984**, *29*, 127.
- ¹⁵ Seddon, K. R.; Stark, A.; Torres, M.-J.; *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 2275.
- ¹⁶ Berger, A.; de Souza, R. F.; Delgado, M. R.; Dupont, J.; *Tetrahedron Asymm.* **2001**, *12*, 1825.
- ¹⁷ Sun, Y.; Landau, R. N.; Wang, J.; LeBlond, C.; Blackmond, D. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1348.
- ¹⁸ Pilla, L.; *Físico-química*; Livros Técnicos e Científicos: Rio de Janeiro, vol. 2, 1980.
- ¹⁹ Armarego, W. L. F.; Perrin, D. D.; *Purification of Laboratory Chemicals*; Butterworths: Londres, 4^a ed., 1998.

***4 “FORMAÇÃO DO COMPLEXO CATALÍTICO
RÓDIO/SULFOXANTPHOS DURANTE A REAÇÃO DE
HIDROFORMILAÇÃO DE 1-OCTENO EM LÍQUIDO
IÔNICO: ESTUDOS DE INFRAVERMELHO E
RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR A ALTAS
PRESSÕES”***

4.1 INTRODUÇÃO

O mecanismo geral aceito para a reação de hidroformilação catalisada por complexos de ródio foi proposto por Wilkinson no final dos anos 60 e foi mostrado no capítulo 1.¹ O catalisador ativo é um complexo tipo ródio hidreto de geometria bipirâmide trigonal, o qual geralmente contém dois ligantes com fósforo. De acordo com este mecanismo, a seletividade é determinada no passo em que o complexo pentacoordenado $L_2Rh(CO)H(\text{alqueno})$ é convertido em outro complexo linear ou ramificado $L_2Rh(CO)(\text{alquila})$. Para as espécies lineares Rh-alquila este passo é irreversível a baixas temperaturas e pressão de CO suficientemente altas.² A estrutura do complexo ródio alqueno, portanto, tem um papel muito importante no controle da regioseletividade, e, contrariamente aos complexos $L_2Rh(CO)_2H$, nunca foram observados diretamente.³

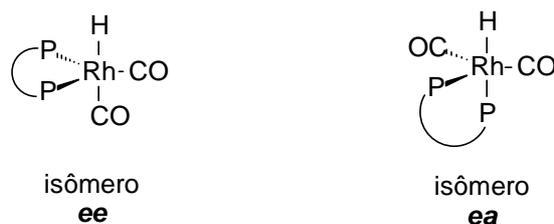
Sabe-se que as propriedades dos ligantes têm um grande efeito na atividade e seletividade do catalisador, e por esta razão existem muitos estudos buscando uma relação entre estas propriedades, a geometria do catalisador e a performance catalítica na reação de hidroformilação.^{3,4,5,6} Tolman introduziu o conceito de ângulo de cone θ e o parâmetro eletrônico χ como medida das propriedades estéricas e eletrônicas de ligantes fosforados monodentados, respectivamente.⁷

O ângulo de cone θ é definido como o cone originado a partir do centro metálico a uma distância de 2.28 Å do átomo de fósforo, e que inclua todos os substituintes do átomo de fósforo, isto está esquematizado na figura 1.6, do capítulo 1. Para ligantes com ângulos θ maior que 160°, existe somente espaço para um ligante no plano equatorial de uma estrutura bipirâmide trigonal do catalisador de ródio. Estes ligantes formam catalisadores com uma estrutura $HRhL(CO)_3$, os quais são catalisadores muito ativos na reação de hidroformilação.^{8,9}

O parâmetro eletrônico χ é definido como o deslocamento da frequência do infravermelho (em número de ondas) do estiramento simétrico da ligação CO no complexo $Ni(CO)_3(\text{ligante})$ comparado com o complexo de referência $Ni(CO)_3P(t-Bu)_3$.⁷ Muitos estudos têm sido realizados para determinar os valores de χ de diferentes ligantes e a correlação desta propriedade com a atividade e seletividade do correspondente complexo catalítico na reação de hidroformilação.⁹ Ligantes elétron-retiradores demonstram um aumento da taxa reacional resultante da fácil dissociação do CO e uma coordenação da olefina mais forte. Pesquisadores como Moser¹⁰ e van Leeuwen⁶ e colaboradores mostraram que a introdução de grupos

elétron-retiradores nos ligantes fosforados, independentemente dos efeitos estéricos, podem promover a atividade e seletividade catalítica.

Casey e Whiteker desenvolveram o conceito de ângulo de quelação ou “natural bite angle” (β_n) como uma característica adicional dos ligantes fosforados bidentados, ou difosfinas, baseado em cálculos de mecânica molecular.³ Este ângulo β_n foi definido como o ângulo de quelação preferencial determinado somente pela estrutura dos ligantes (Figura 1.6, do capítulo 1) e independente dos ângulos de valência do metal.¹¹ O ângulo de quelação possui grande influência sobre a forma de coordenação dos ligantes bidentados ao centro metálico. Geralmente, ligantes com $\beta_n \geq 100^\circ$ coordenam preferencialmente nas posições equatoriais de um complexo tipo bipirâmide trigonal, ou melhor, na coordenação tipo *ee*, como mostrado no esquema 4.1. Já ligantes com ângulos de quelação em torno de 90° preferem a coordenação tipo *ea* onde um dos átomos de fósforo está na posição equatorial e o outro está na posição axial ou apical (Esquema 4.1).



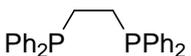
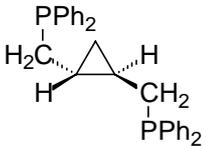
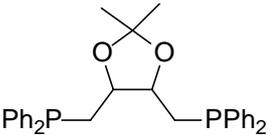
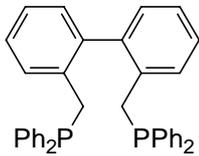
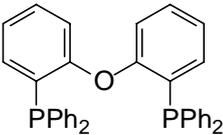
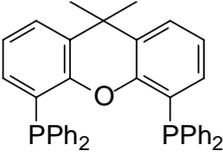
Esquema 4.1

Brown e Kent também demonstraram que para complexos tipo $\text{L}_2\text{Rh}(\text{CO})_2\text{H}$, onde $\text{L} = \text{PPh}_3$, os ligantes encontram-se coordenados de uma forma di-equatorial (*ee*) e equatorial-axial (*ea*) e um equilíbrio dinâmico entre estas duas estruturas isoméricas é estabelecido quando da formação do complexo catalítico.¹² Em outros trabalhos onde difosfinas foram utilizadas foi demonstrada a existência deste mesmo equilíbrio entre complexos *ee* e *ea* (Esquema 1).¹³ A razão *ee:ea* destes complexos sofrem forte influência da basicidade das fosfinas utilizadas, esta razão aumenta com a diminuição da basicidade destes ligantes.⁶ Outros fatores podem ter influência sobre a formação dos mesmos, como a pressão de gás de síntese e temperatura, os quais serão objeto de estudo deste trabalho.

Sabe-se que o estabelecimento deste equilíbrio dinâmico entre os isômeros estruturais *ee* e *ea* tem efeito direto na regioseletividade da hidroformilação de 1-alcenos catalisada pôr ródio onde ligantes difosfina são utilizados.⁶ Entretanto, cálculos de mecânica molecular sugerem que alguns ligantes difosfina podem assumir diferentes ângulos de quelação

dependendo a energia envolvida para formação do complexo catalítico, este parâmetro adicional para a difosfina é chamado de faixa de flexibilidade.³ Na tabela 4.1 alguns ângulos de quelação e faixas de flexibilidade de diferentes ligantes difosfina são mostrados.

Tabela 4.1 Ângulos de quelação e faixas de flexibilidade para diferentes ligantes difosfina.^{3,14}

Ligantes	β_n (graus)	Faixa de Flexibilidade (graus)
 DPPE	85	70-95
 T-BDCP	107	93-131
 DIOP	102	90-120
 BISBI	123	101-148
 DPEPhos	102	86-120
 Xantphos	112	97-135

Vários exemplos de ligantes difosfina têm sido aplicados na reação de hidroformilação, alguns estão demonstrados na Tabela 4.1, com o intuito de buscar a

correlação entre o ângulo de quelação e a seletividade em aldeídos lineares.^{5,6} Precursores catalíticos de Rh combinados com difosfinas de ângulos de quelação pequenos, como a DPPE, demonstraram baixa seletividade para produtos lineares.¹⁵ Em estudos adicionais sobre a estrutura destes catalisadores foi demonstrada a preferência destes em formar espécies diméricas de Rh.¹⁶

Casey e Whiteker demonstraram que ligantes com grandes ângulos de quelação têm preferência em se coordenarem na forma *ee*.³ Eles estudaram a estrutura do complexo formado sob condições de hidroformilação usando BISBI como ligante (Tabela 4.1). Os átomos de fósforo no complexo Rh-hidreto HRh(BISBI)(CO)₂ estão ambos coordenados no plano equatorial. Pelo fato da seletividade em aldeídos lineares ser alta quando BISBI é utilizada no sistema reacional, foi concluído que esta coordenação di-equatorial é responsável pelas altas razões *n/i* obtidas. A introdução de substituintes elétron-retiradores nos grupos arila do ligante BISBI proporciona um aumento na regioseletividade e atividade da reação.¹³

Dentre os inúmeros ligantes difosfinas com grandes β_n e estreita faixa de flexibilidade, ligantes baseados na estrutura do xanteno, como a 4,5-bis(difenilfosfino)-9,9-dimetilxanteno (Xantphos), mostrado na tabela 4.1 e na figura 4.1, e o sal dissódico de 9,9-dimetilxanteno-2,7-bissulfonato-4,5-bis(difenilfosfina)xanteno (Sulfoxanphos) (Figura 4.1), vêm sendo utilizados em reações catalíticas de hidroformilação de olefinas em meio homogêneo^{14,17}, bifásico aquoso¹⁸ e bifásico com líquidos iônicos,¹⁹ fornecendo altas relações aldeído linear/ramificado e conservando altas taxas reacionais.²⁰

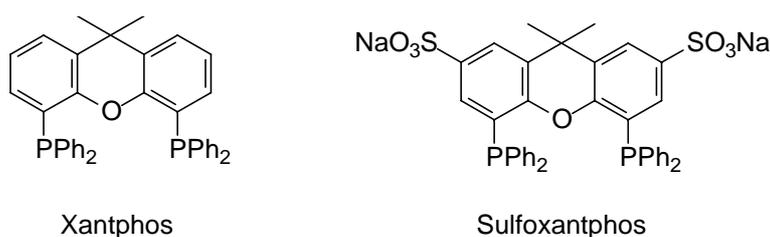


Figura 4.1 Estrutura dos ligantes 4,5-bis(difenilfosfino)-9,9-dimetilxanteno (Xantphos) e sal dissódico de 9,9-dimetilxanteno-2,7-bissulfonato-4,5-bis(difenilfosfina)xanteno (Sulfoxanphos).

Devido aos bons resultados fornecidos por estes ligantes a formação do complexo catalítico Rh-difosfina vêm sendo cada vez mais investigado através do uso de técnicas espectroscópicas *in situ* com a finalidade de caracterizar os intermediários catalíticos presentes durante a reação.^{20,21,22,23} A reação de hidroformilação foi monitorada usando técnicas espectroscópicas a alta pressão. Este método fornece uma idéia realística sobre a

relação entre a estrutura dos intermediários e a atividade e seletividade observadas. Deve-se notar, entretanto, que este método é muito sensível com respeito à escala de tempo das técnicas espectroscópicas utilizadas e seus limites de detecção. Na maioria dos casos, os complexos observados são os estados latentes do catalisador ou produtos de decomposição do mesmo e os intermediários presentes em baixas concentrações, freqüentemente, não são observados.

Diferentes técnicas têm sido desenvolvidas para caracterizar a estrutura dos complexos na solução. Cada técnica espectroscópica tem suas vantagens e desvantagens. Portanto a combinação dos dados obtidos com as diferentes técnicas é necessária para uma caracterização completa. Geralmente, as técnicas mais empregadas em combinação para a caracterização dos complexos intermediários durante a reação de hidroformilação são a Ressonância Magnética Nuclear (RMN) e o Infravermelho (IV).

A Ressonância Magnética Nuclear é um método eficiente para a caracterização dos intermediários catalíticos, através da combinação dos dados de RMN dos diferentes núcleos, ^1H , ^{13}C e ^{31}P e ^{103}Rh , pode se obter uma caracterização completa da estrutura do complexo. Embora esta técnica forneça muita informação sobre o complexo, existem duas grandes limitações. A primeira é a faixa de concentração necessária para obtenção de uma razão sinal/ruído razoável, no caso desta técnica, está em torno de 10-100mM, valor acima da concentração usado nos experimentos catalíticos (<1 mM) e a segunda é que tubos padrões de RMN para estudos *in situ* não estão disponíveis. Outra possível limitação, e que para líquidos iônicos parece ser de fundamental importância, desta técnica é que a difusão do gás e transferência de massa são limitantes da taxa reacional, uma vez que a mistura reacional não pode ser agitada: diferentes complexos formados a partir do catalisador são observados (formação de dímeros).^{24,25}

As posições e a multiplicidade das ressonâncias e das constantes de acoplamento observadas nos espectro de RMN são características da estrutura dos complexos. A posição do hidreto no espectro de ^1H RMN varia entre -8 a -12 ppm dependendo das propriedades eletrônicas dos ligantes coordenados ao centro metálico.^{6,26} A constante de acoplamento $^1J_{\text{RhH}}$ observada para o isômero *ee* é aproximadamente 3 Hz, para o isômero *ea* este valor é bem maior.^{27,28} A constante de acoplamento $^2J_{\text{PH}}$ fornece informações sobre a forma de coordenação dos ligantes fosforados ou o grau de distorção da estrutura bipirâmide trigonal.^{6,27,28,29}

Os deslocamentos químicos do fósforo dependem dos substituintes e para o caso dos ligantes bidentados do tipo de anel quelato P-Rh-P formado. Geralmente, ligantes fosfinas, mono e bidentados, coordenam na forma de uma bipirâmide trigonal em relação ao ródio com deslocamentos químicos em torno de 20-40 ppm. O valor da constante $^1J_{\text{Rh-P}}$ é em torno de 120-150 Hz, indicando a existência de um equilíbrio dinâmico entre os isômeros estruturais *ee* e *ea*.^{6,12,17b,30}

O deslocamento químico para os complexos carbonila é aproximadamente 195 ppm, estes ligantes encontram-se na posição equatorial e axial e uma troca rápida entre estas posições é observada. A constante de acoplamento $^1J_{\text{RhC}}$ varia de 50-70 Hz, a constante de acoplamento $^2J_{\text{PC}}$ varia de 3 Hz (relação *cis*) e 50 Hz (relação *trans*).^{12,26} Os deslocamentos químicos para os carbonos do complexo Rh-acila estão em torno de 240 ppm.^{12,31} ^{103}Rh RMN é usado somente em alguns casos para a investigação dos complexos de ródio formados, e ainda são poucos os dados existentes na literatura, e demonstram que os deslocamentos químicos observados neste caso dependem da natureza eletrônica dos ligantes utilizados.

Outra importante técnica espectroscópica que vem sendo cada vez mais utilizada na investigação dos complexos formados sob condições reacionais de hidroformilação é o Infravermelho.^{10,32,33} A informação obtida com esta técnica está restrita aos ligantes carbonila, a posição e o número de bandas observadas fornece informações sobre o modo de coordenação destes ligantes e indiretamente dos ligantes fosforados (equilíbrio *ee:ea*). A frequência referente ao Rh-hidreto é muito fraca e somente observada em alguns casos. A concentração utilizada para a análise na espectroscopia de IV está na mesma faixa de concentração usada em experimentos catalíticos, aproximadamente 1 mM. Portanto, esta técnica fornece informações precisas dos intermediários presentes durante a reação de hidroformilação.^{10,32,33}

Da mesma forma que nos experimentos de RMN, os espectros de IV devem ser registrados sob pressão de gás de síntese, desta forma na última década muitas células de IV foram desenvolvidas para se obter os espectros sob pressão.^{10,34} Um dos métodos desenvolvidos é a aplicação de uma autoclave conectada a uma célula de IV, entretanto algumas desvantagens são apresentadas por este sistema, como limitações na transferência de massa e variação de temperatura.^{8,34,35} Estas desvantagens podem influenciar o tipo de complexo, como a formação de dímeros. Uma célula de IV desenvolvida para evitar estes problemas é a chamada célula CIR (“*cylindrical internal reflectance*”) como a que foi usada por Moser em suas pesquisas, os espectros obtidos com esta célula forneceram dados reais

sobre os intermediários catalíticos e produtos de decomposição do catalisador presentes durante a reação de hidroformilação.¹⁰

A posição das frequências na região da carbonila fornece informações sobre a estrutura dos complexos presentes (Tabela 4.2). A formação de dímeros e clusters pode ser verificada facilmente, devido à posição diferenciada das frequências das carbonilas em ponte e das carbonilas terminais. As bandas das carbonila em ponte são observadas entre 1900 – 1800 cm^{-1} , já as bandas referentes a carbonila terminal aparecem entre 2100 - 1900 cm^{-1} . A posição exata destas bandas depende das propriedades eletrônicas dos ligantes utilizados e o modo de coordenação dos ligantes carbonila (*ee* ou *ea*).^{6,36} As frequências do estiramento CO nos complexos Rh-acila são observadas na região de 1700 cm^{-1} , mas esta absorção é frequentemente muito fraca e por esta razão é ocultada pelas absorções intensas da carbonila dos aldeídos formados ($\pm 1740 \text{ cm}^{-1}$)³³ Na tabela 4.2 são descritas as frequências características do estiramento CO nos complexos Rh-hidreto contendo diferentes ligantes fosforados.

Tabela 4.2 Posições características da ν_{CO} para os complexos Rh-hidreto

Complexo	Coordenação CO	ν_{CO} (cm^{-1}) ^a
HRh(fosfina) ₂ (CO) ₂ ^b	<i>ea</i>	2030,1970
	<i>ee</i>	1990,1945
HRh(fosfito) ₂ (CO) ₂ ^c	<i>ea</i>	2070,2010
	<i>ee</i>	2040,1985
HRh(fosfito)(CO) ₃ ^d	-----	2090,2045,2010

^aValores médios. A ν_{CO} depende das propriedades eletrônicas dos ligantes. ^bReferências 6 e 10. ^cReferências 28, 29 e 36. ^dReferência 8

Para o caso específico de ligantes difosfina vários estudos vêm sendo realizados para determinar a estrutura dos complexos formados sob condições de hidroformilação em meio homogêneo empregando infravermelho *in situ*.^{31,37} van der Veen *et alli* estudaram a formação do complexo catalítico Rh-difosfina, empregando ligantes baseados na estrutura do xanteno, e demonstraram, através desta técnica espectroscópica, a existência do equilíbrio dinâmico *ee:ea*. E de fato, a utilização de deutério provou que das quatro bandas obtidas nos espectros, duas estão relacionadas com o isômero *ee*, 2025-2050 cm^{-1} e 1960-1980 cm^{-1} , e as outras duas com o isômero *ea*, 1980-2005 cm^{-1} e 1935-1960 cm^{-1} . Estes dados também foram confirmados pelo uso de ressonância magnética nuclear de ³¹P e ¹H *in situ*.⁶

Na literatura ainda não há exemplos do uso destas técnicas para investigação mecanística das reações de hidroformilação conduzidas em líquidos iônicos. Entretanto estas

técnicas vêm sendo utilizadas para investigação de outras reações em líquidos iônicos, como a investigação do mecanismo reacional envolvido na acetilação Friedel-Crafts do benzeno em líquidos iônicos através do uso de infravermelho *in situ*.³⁸ A utilização de ²H RMN para investigação do mecanismo reacional de uma série de reações orgânicas em líquidos iônicos, sem a utilização de solventes deuterados, também foi realizada.³⁹

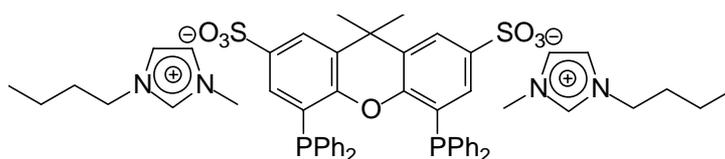
4.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.2.1 Experimentos de Infravermelho a Altas Pressões ou *in situ* (HPIR)

A utilização desta técnica permitiu o acompanhamento da formação de complexos de Rh(difosfina)(CO)₂H *in situ*, e a existência do equilíbrio dinâmico entre dois isômeros estruturais foi verificado, *ee* e *ea* (esquema 4.1). Estes isômeros têm certa influência sobre a regioseletividade da reação de hidroformilação, isto é na formação de produtos lineares, este equilíbrio está diretamente ligado às características estéricas e eletrônicas das difosfinas.^{6,17a,22}

Dois ligantes baseados na estrutura do xanteno foram investigados: a Sulfoxantphos, ligante **1** (figura 4.1), e o sal di(1-*n*-butil-3-metilimidazólio) de 9,9-dimetilxanteno-2,7-bissulfonato-4,5-bis(diphenilfosfinao)xanteno, a BMISulfoxantphos, ligante **2**, mostrada na figura 4.2. De forma geral foram utilizados de 10 mL de líquido iônico, no caso hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMIPF₆), pois o equipamento utilizado só é sensível o suficiente para volumes de líquido iguais ou superiores ao valor utilizado. As concentrações de ligante e precursor catalítico foram próximas as utilizadas para estudos similares em meio homogêneo.^{17b}

Nos espectros obtidos pode-se ver a formação do complexo Rh(difosfina)(CO)₂H, o qual é evidenciado pelo aparecimento de quatro bandas de absorção na região da carbonila, entre 2100 e 1900 cm⁻¹. Duas destas bandas, ν_1 e ν_3 , estão relacionadas com o complexo tipo *ee*, enquanto as outras duas bandas, ν_2 e ν_4 , estão relacionadas com o complexo *ea*. Estas bandas foram definidas em estudos anteriores, realizados em meio homogêneo, utilizando a troca de hidrogênio/deutério.^{6,30,31}



BMISulfoxantphos

Figura 4.2 Estrutura do ligante sal di(1-*n*-butil-3-metilimidazólio) de 9,9-dimetilxanteno-2,7-bissulfonato-4,5-bis(difenilfosfinao)xanteno.

Para o caso deste trabalho, onde BMI.PF₆ foi o solvente utilizado, a formação destas mesmas quatro bandas foi verificada, durante a formação do complexo catalítico a diferentes temperaturas (40 a 100°C) e taxa de agitação de 750 rpm. É importante salientar que primeiramente se acompanhou a formação do complexo catalítico antes de estudar a reação de hidroformilação *in situ*. A formação do complexo catalítico pode ser visualizada na figura 4.3.

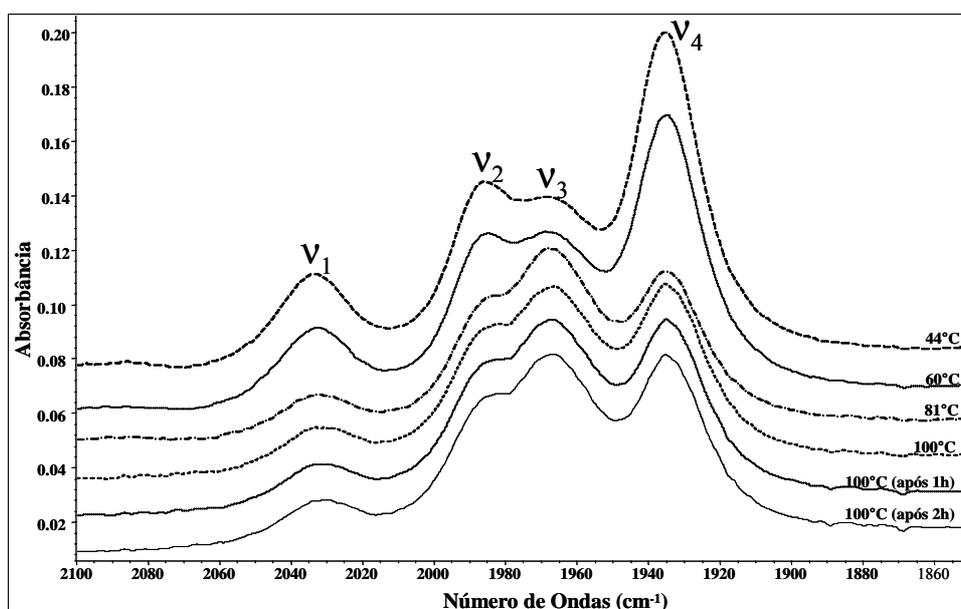


Figura 4.3 Acompanhamento da formação do complexo catalítico Rh-difosfina a diferentes temperaturas. Condições: faixa de temperatura: 40 a 100°C; P=15 bar (25°C); [Rh(acac)(CO)₂] = 3 x 10⁻³ mol/L; Razão Lig/ Rh = 4; Líquido Iônico = BMI.PF₆ (V = 15 mL).

Pela análise da figura 4.3 verifica-se a formação das quatro bandas referentes ao equilíbrio dinâmico *ee:ea*, inerente a complexos formados a partir de ligantes difosfinas. Nota-se que a formação do complexo Rh-difosfina já ocorre a baixas temperaturas, a partir de 40°C, e que um equilíbrio *ee:ea* é estabelecido, além disso pode-se dizer que o isômero *ea* está em maior proporção do que o isômero *ee*. Aumentando-se a temperatura este equilíbrio se modifica no sentido de aumentar a proporção do isômero *ee*, como se pode verificar para

temperaturas iguais ou superiores a 80°C. Este equilíbrio não sofreu nenhuma alteração mesmo quando permaneceu por mais tempo (até 2h) a 100°C. Estes fatos concordam com resultados anteriormente observados (capítulo 2 – subitem 2.2.5), onde uma seletividade em *n*-aldeídos de 92% foi obtida durante a reação de hidroformilação de α -olefinas a 100°C, utilizando Rh/Sulfoxantphos imobilizados em BMI.PF₆. Este mesmo sistema apresentou seletividade em *n*-aldeídos em torno de 70% quando a temperatura reacional utilizada foi 60°. ⁴⁰

Outro ponto importante neste estudo é a influência da pressão de gás de síntese sobre a formação do complexo catalítico, e conseqüentemente, no equilíbrio dinâmico resultante. Os resultados estão demonstrados na figura 4.4.

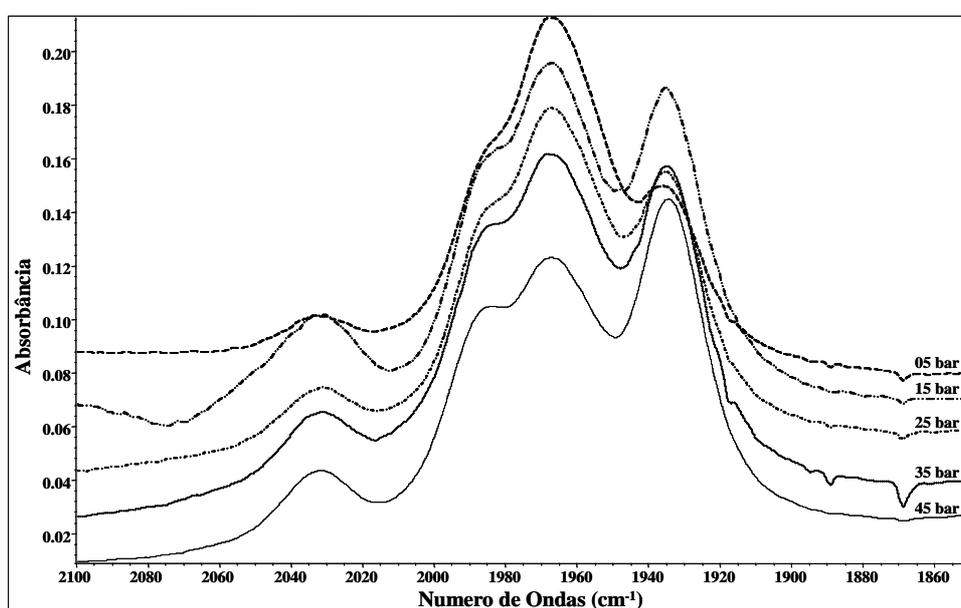


Figura 4.4 Influência da pressão de gás de síntese sobre a formação do complexo catalítico. Condições: faixa de pressão: 05 a 45 bar; T = 100°C (espectros coletados após 1 hora a esta temperatura); [Rh(acac)(CO)₂] = 3 x 10⁻³ mol/L; Razão Lig/ Rh = 4; Líquido Iônico = BMI.PF₆ (V = 15 mL).

Pela figura 4.4 é possível observar que a pressão tem influência direta sobre o equilíbrio entre os complexos *ee:ea*. O comportamento verificado é que quanto maior a pressão de gás de síntese a um ligeiro aumento nas intensidades das bandas ν_2 e ν_4 , as quais estão relacionadas com o complexo *ea*. Isto pode estar ligado ao fato o aumento na pressão de gás de síntese, a pressão de CO no sistema também aumenta, e este gás é muito mais solúvel, na ordem de 13 vezes mais solúvel que o hidrogênio no líquido iônico BMI.PF₆ (capítulo 3), ^{41,42} desta forma influenciando o equilíbrio estabelecido.

Após estudar o comportamento da formação do complexo Rh(difosfina) dentro do sistema partiu-se para o estudo da reação de hidroformilação do 1-octeno, já que pelos resultados obtidos foi possível monitorar a formação do complexo. Nestes estudos utilizaram-se 10 mL de hexafluorofosfato de 1-*n*-butil-3-metilimidazólio (BMI.PF₆), e em torno de 2.5 mL de substrato. O tempo reacional foi contado a partir de uma hora após a estabilização do complexo formado a uma temperatura de 100°C. A formação dos produtos de reação foi acompanhada por cromatografia gasosa e espectrometria de massas. Nestes experimentos fez-se o estudo da influência do aumento da pressão de gás hidrogênio sobre o sistema, pois se sabe que o aumento deste, ou melhor, o decréscimo, em CO no sistema, aumenta a atividade do sistema.^{17b,43} Os resultados obtidos estão mostrados na tabela 4.3 e na figura 4.5.

Tabela 4.3 Reação de hidroformilação do 1-octeno a diferentes pressões de hidrogênio.

Exp.	Reação	P _{H2} [bar]	P _{CO} [bar]	Conv. (%)	FR (h ⁻¹)	Quimiossel. (Ald. %)	Regiossel. (n-Ald.%)	R (<i>n/i</i>)
1	CO:H ₂ 1:1	5.0	5.0	63	382	63	88	7
2	CO:H ₂ 1:2	10.1	5.1	66	386	55	86	6
3	CO:H ₂ 1:4	16.7	4.2	68	411	53	86	6

Condições: T = 100°C (após 1h de estabilização do complexo formado); Tempo reacional = 1 h e 30 min. Razão Ligante/Rh = 4; Razão Substrato/ Rh = 900; Líquido iônico = BMIPF₆ (V = 10 mL) ; [Rh] ≈ 1,7 x 10⁻⁶ mol/L.

Nestes experimentos verificou-se que a pressão de hidrogênio praticamente não possui influência sobre o equilíbrio dinâmico estabelecido entre os dois possíveis complexos formados durante a obtenção do complexo Rh(disfosfina) (Figura 4.5). Mesmo quando se aumenta a pressão de hidrogênio em quatro vezes em relação à pressão de CO, o equilíbrio permanece praticamente inalterado. Neste caso pode-se reafirmar que o monóxido de carbono possui muito maior solubilidade no líquido iônico, como já comentado anteriormente, não alterando de forma significativa a atividade do sistema. Em meio homogêneo, aumentando a pressão de hidrogênio em 5 vezes em relação ao CO, um aumento de 50% na atividade do sistema para P_{H2} = 50 bar, entretanto uma diminuição na regioselectividade do sistema também foi observada.^{17b,43}

Na tabela 4.3, verifica-se que o aumento de hidrogênio no sistema não possui influência significativa sobre a atividade do sistema, já que praticamente não existe diferença entre as FR obtidas. Contrário ao observado em meio homogêneo,^{17b,43} neste caso o aumento na pressão de hidrogênio não influi sobre a atividade catalítica na reação de hidroformilação realizada em BMI.PF₆.

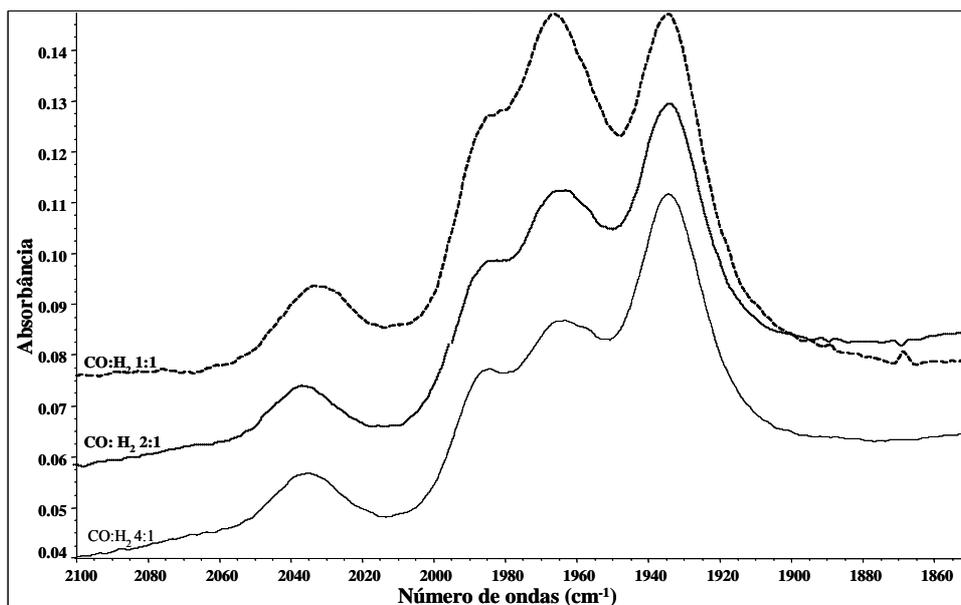
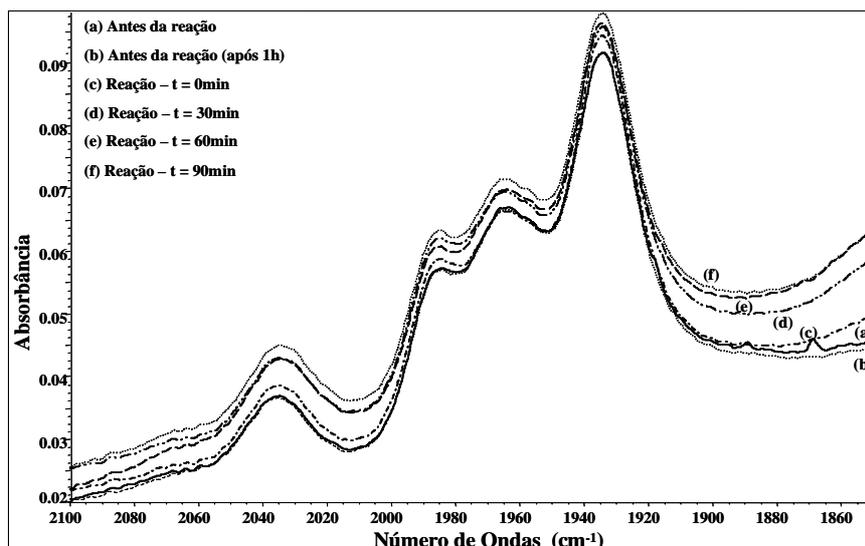


Figura 4.5 Formação do complexo Rh-difosfina a diferentes pressões de hidrogênio. Condições: $T = 100^{\circ}\text{C}$ (espectros coletados após 1h); $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2] = 3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$; Razão Lig/ Rh = 4; Líquido Iônico = BMI.PF_6 ($V = 10 \text{ mL}$).

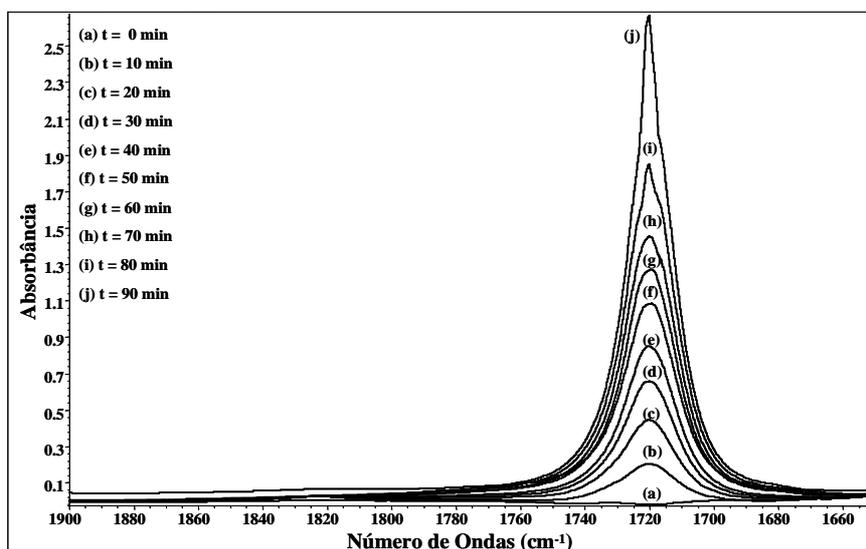
É importante mencionar que durante a reação de hidroformilação do 1-octeno em BMI.PF_6 o complexo catalítico formado não sofre nenhuma modificação, e pode ser visualizado na figura 4.6.

Isto permite afirmar que o equilíbrio *ee:ea* não é influenciado pelos produtos formados durante a reação e que nenhum outro complexo Rh(carbonila) é observado, logo apenas a formação de complexos $\text{Rh}(\text{difosfina})(\text{CO})_2\text{H}$ foi detectada durante as reações de hidroformilação, isto permite dizer que o passo determinante da reação está localizado no início do ciclo catalítico (capítulo 1). Este fato está em concordância com os resultados obtidos nas reações de hidroformilação homogênea do 1-octeno utilizando ligantes baseados na estrutura do xanteno.^{17b,43} Todos os experimentos catalíticos realizados sob condições de hidroformilação neste trabalho seguiram este comportamento.

Na figura 6(b) pode-se observar a formação do produto de hidroformilação pelo aumento da banda em 1720 cm^{-1} , característica do estiramento CO de aldeído, demonstrando que a técnica de infravermelho, amplamente utilizada na obtenção de dados cinéticos em reações catalíticas homogêneas com solventes orgânicos tradicionais pode ser utilizada para o monitoramento de reações catalíticas realizadas em líquidos iônicos.



(a)



(b)

Figura 4.6 Espectro de infravermelho da reação de hidroformilação do 1-octeno utilizando Sulfoxantphos como ligante e BMIPF₆ como solvente. (a) região de formação do complexo catalítico antes e durante reação. (b) região de formação dos produtos (nonanal). Condições: T = 100°C (espectros coletados após 1h); P_{H₂} = 16.7 bar; P_{CO} = 4.2 bar; [Rh(acac)(CO)₂] = 1.75 × 10⁻³ mol/L; Razão Lig/ Rh = 4; Substrato = 1-octeno; Razão Substrato/Rh= 900; Volume de Líquido Iônico = 10 mL.

Outro estudo realizado foi a comparação do sistema utilizando o ligante Sulfoxantphos e BMISulfoxantphos, ligantes 1 e 2, respectivamente. Os resultados obtidos podem ser observados na tabela 4.4 e na figura 4.7.

Tabela 4.4 Reação de hidroformilação do 1-octeno com os diferentes ligantes (1) e (2).^a

Exp	Reação	P _{H2} [bar]	P _{CO} [bar]	Conv. (%)	FR (h ⁻¹)	Quimiossel. (Ald. %)	Regiossel. (n-Ald.%)	R (n/i)
3	CO:H ₂ 1:4	16.7	4.2	68	411	53	86	6
4	CO:H ₂ 1:4 (2)	15.9	4.0	48	299	62	93	13

^aCondições: T = 100°C (após 1h de estabilização do complexo formado); Tempo reacional = 1 h e 30 min. Razão Ligante/Rh = 4; Razão Substrato/ Rh = 900; Líquido iônico = BMIPF₆ (V = 10 mL); [Rh] ≈ 1,7 x 10⁻³ mol/L. Reações realizadas com diferentes pressões de hidrogênio.

Este estudo é importante já que os ligantes possuem estruturas muito semelhantes, mas pequenas diferenças em relação as suas propriedades eletrônicas. Pela figura 4.7 observa-se que existe uma diferença ínfima na localização das bandas do complexo catalítico formado nos dois espectros. Para o caso do ligante 1 as bandas ν_1 e ν_3 , relacionadas com espécies do tipo *ee*, estão localizadas em 2035 e 1963 cm⁻¹ respectivamente; já as bandas relacionadas com espécies do tipo *ea*, ν_2 e ν_4 se localizam em 1984 e 1936 cm⁻¹. Para o ligante 2 as bandas ν_1 , ν_2 , ν_3 e ν_4 estão localizadas em 2036, 1985, 1964 e 1934 cm⁻¹, respectivamente.

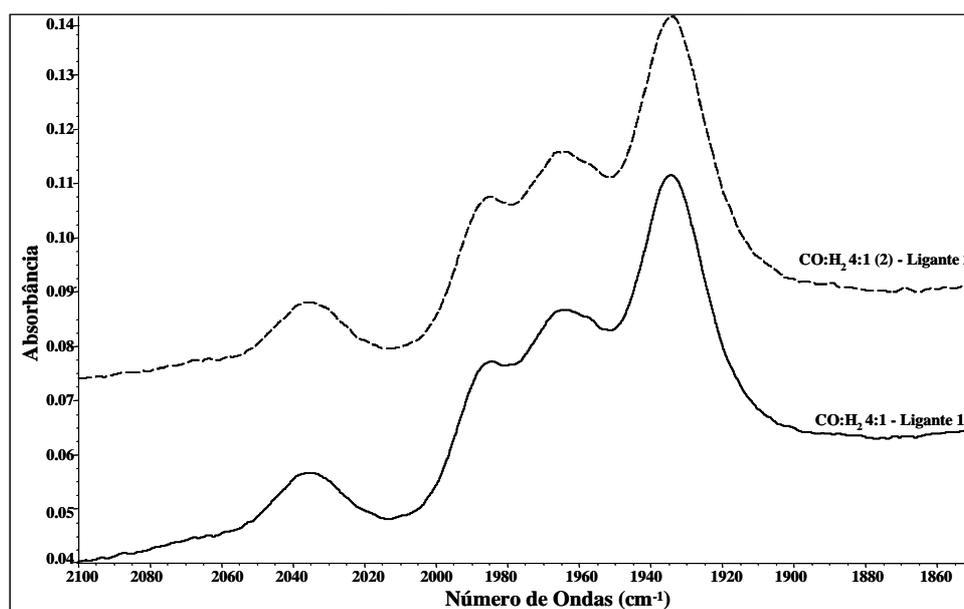


Figura 4.7 Formação do complexo Rh-difosfina utilizando diferentes ligantes baseados na estrutura do xanteno. Condições: T = 100°C (espectros coletados após 1h); P_{H2} ≈ 16 bar; P_{CO} ≈ 4.2 bar; [Rh(acac)(CO)₂] ≈ 1.7 x 10⁻³ mol/L; Razão Lig/ Rh = 4; Razão Substrato/Rh= 900; Volume de Líquido Iônico = 10 mL.

Apesar da pequena diferença entre as localizações das bandas nos dois espectros de infravermelho para os ligantes 1 e 2 percebeu-se já, pelos resultados da tabela 4.4, uma ligeira diferença nos resultados de atividade e regioselectividade da reação de hidroformilação, demonstrando que as pequenas diferenças eletrônicas existentes entre os ligantes possuem

influência direta na resposta do sistema. Este fato foi observado em outros casos já descritos na literatura em reações de hidroformilação do 1-octeno em meio homogêneo com ligantes baseados na estrutura do xanteno.^{17b, 22,37}

É importante ressaltar que todos os experimentos durante o desenvolvimento deste trabalho, a quantidade de substrato utilizado estava dentro da ordem de solubilidade do mesmo no líquido iônico utilizado,⁴⁴ portanto o substrato estava completamente solúvel no sistema, logo as reações aconteceram em meio homogêneo. Os experimentos foram conduzidos desta forma para ser possível a comparação com sistemas homogêneos já estudados, onde o solvente mais comumente usado é o tolueno.

4.2.2 Experimentos de RMN a Altas Pressões ou *in situ* (HPNMR)

Foram realizados experimentos de ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{31}P para obtenção de informações sobre a formação do complexo catalítico de Rh. Estes experimentos foram realizados em um tubo de safira que suporta pressões de até 20 bar. O aparelho utilizado para as medidas foi um Bruker AMX 300, informações detalhadas sobre a parte experimental utilizada estão descritas no item 4.3 deste trabalho.

Esta técnica espectroscópica é de grande ajuda na investigação dos complexo catalítico formados e quando aliada a espectroscopia de infravermelho permite obter informações ainda mais precisas sobre a estrutura do complexo e sobre o modo de coordenação dos ligantes ao centro metálico, isto é, o equilíbrio dinâmico *ee:ea*. Para o caso específico dos líquidos iônicos esta técnica apresentou certas limitações, que estão relacionadas a seguir.

No caso deste trabalho a reação de hidroformilação não pôde ser monitorada, pois não havia como agitar a mistura reacional, e para o caso dos líquidos iônicos isto é um fator de extrema importância, já que a transferência de massa parece ser um fator limitante da taxa reacional nestes sistemas. Mesmo em sistemas homogêneo com solventes orgânicos convencionais as espécies diméricas foram observadas.^{24,25} Portanto fez-se uso da técnica apenas para confirmar alguns dados constatados quando do uso do infravermelho, investigando somente a formação do complexo de Rh(difosfina), formado *in situ* a partir da mistura do precursor catalítico Rh(acac)(CO)₂ e difosfina **1**.

Outro fator limitante foi a temperatura, não podendo utilizar-se temperaturas inferiores a 10°C para o caso do líquido iônico investigado, o BMIPF₆, pois esta é a temperatura de

fusão deste líquido iônico.⁴⁵ Portanto, nos testes realizados a 10°C não se pôde observar o aparecimento de nenhum sinal que anteriormente eram observados a temperaturas mais altas. É importante mencionar este fato já que em solventes orgânicos comuns o uso de baixa temperatura, inferiores a 0°C, permite melhorar muito os sinais obtidos e desta forma obter informações mais precisas.⁴⁶

No caso dos experimentos realizados vale a pena mencionar que não se fez uso de nenhum solvente deuterado sendo usado como referência para aquisição dos dados o próprio líquido iônico puro, através de dados obtidos na literatura.⁴⁷ Para o ligante **1** estudado a formação do complexo Rh(difosfina)(CO)₂H foi evidenciado pela espectroscopia de ³¹P, que mostra o aparecimento de um dublete característico a 29 ppm, isto pode ser observado na figura 4.8. No caso de ¹H RMN não foi possível verificar o aparecimento do sinal característico de hidreto, possivelmente devido a saturação em hidrogênio, já que solventes deuterados não foram utilizados.

São pouco os trabalhos em literatura sobre o uso de técnicas espectroscópicas, especialmente RMN, para a investigação de mecanismo reacional em líquidos iônicos. As poucas referências fazem uso de solventes deuterados para obtenção de resultados.^{39,48} Neste trabalho sem o uso de solventes deuterados foi possível verificar o aparecimento do dublete característico da formação do complexo Rh(difosfina), como pode ser observado na figura 4.8.

Como foi mostrado previamente o complexo Rh(difosfina)(CO)₂H consiste de uma mistura de isômeros *ee* e *ea* que estão em equilíbrio dinâmico, o valor obtido para a constante de acoplamento ¹J_{RhP} de 145 Hz confirma existência do equilíbrio *ee:ea*.^{6,17b,22} Portanto, como o já citado, está técnica vem a confirmar os dados obtidos nos experimentos de infravermelho.

Os sinais observados região entre 10 - 15 ppm podem estar relacionados com as espécies diméricas tipo [Rh(**1**)(CO)(μ-CO)]₂, que geralmente são formadas quando uma pressão maior de CO é inserida no sistema e que foi observado durante experimentos utilizando catalisadores suportados em fase aquosa onde sulfoxantphos foi utilizada como ligante, estas espécies provavelmente são responsáveis pela diminuição da atividade do sistema catalítico.²⁵ Nas condições experimentais utilizadas neste trabalho estes dímeros podem ser formados pela maior solubilidade do CO no BMI.PF₆, de acordo com o que está descrito na literatura⁴¹ e com as constatações expostas no capítulo 3 deste trabalho.

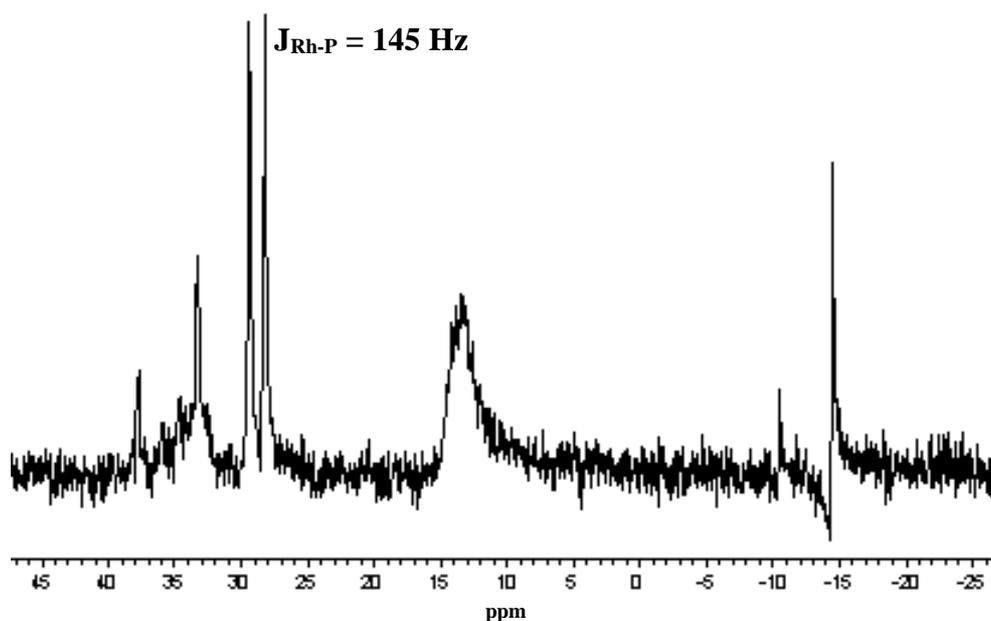


Figura 4.8 Espectro de ^{31}P NMR a alta pressão do complexo Rh(sulfoxantphos) em BMIPF_6 . Condições: $T = 40^\circ\text{C}$ (espectros coletados após 1h); $P_{\text{CO}/\text{H}_2} \approx 15$ bar; $[\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2] \approx 1.3 \times 10^{-2}$ mol/L; Razão Lig/Rh = 1; Volume de líquido iônico = 3 mL.

4.3 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos com o uso de infravermelho a alta pressão demonstraram que esta técnica é de grande importância para a elucidação do mecanismo da reação de hidroformilação. Analisando os dados obtidos pode se dizer que provavelmente o mecanismo envolvido nesta reação em líquidos iônicos é o mesmo das reações em meio homogêneo já que os espectros obtidos, em todos os experimentos realizados, foram muito semelhantes aqueles obtidos em experimentos em meio homogêneo com solventes orgânicos tradicionais e com ligantes de estrutura similar aos utilizados.

Já a técnica de ressonância magnética nuclear, para o caso de líquidos iônicos, mostrou certas limitações, indicando que a mesma deve ser melhorada para o uso nestes sistemas. Mesmo com pequenas limitações ela pode ser utilizada como complemento da técnica de infravermelho e veio a confirmar os resultados obtidos. Além disto a não utilização de solventes deuterados para realização dos experimentos demonstra o grande potencial desta técnica para investigação do mecanismo e cinética reacional em reações catalíticas utilizando líquidos iônicos.

Portanto estas técnicas se mostraram ferramenta fundamental no desenvolvimento experimental de parte desta tese de doutorado, já que permitiram o estudo do mecanismo

envolvido na reação catalítica de hidroformilação do 1-octeno em líquidos iônicos derivados do cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio.

4.4 **EXPERIMENTAL**

Todas as reações foram realizadas usando técnicas de síntese em atmosfera inerte,⁴⁹ argônio ou nitrogênio. Os solventes foram purificados de acordo com métodos descritos na literatura.⁵⁰ Todos os produtos químicos (Strem ou Aldrich) utilizados foram empregados sem purificação prévia. Os espectrogramas de massa foram obtidos em um aparelho GC/MS Shimadzu QP-5050 (EI, 70 eV). A análise de cromatografia gasosa foi realizada em um cromatógrafo Interscience HR GC Mega 2 (gás de arraste hélio) com coluna capilar DB1 (30 m) utilizando *n*-butil-éter como padrão interno. Os líquidos iônicos foram preparados com o método previamente descrito no Capítulo 2, subitem 2.4.3 desta tese.

4.4.1 **Síntese de Ligantes**

4.4.1.1 *Síntese do sal dissódico de 9,9-dimetilxanteno-2,7-bissulfonato-4,5-bis(diphenilfosfinao) xanteno (Sulfoxantphos, ligante 1)*

A síntese deste ligante foi previamente descrita no capítulo 2 deste trabalho e foi realizado conforme método previamente descrito na literatura.^{18a}

4.4.1.2 *Síntese do sal di(1-*n*-butil-3-metilimidazólio) de 9,9-dimetilxanteno-2,7-bissulfonato-4,5-bis(diphenilfosfinao)xanteno (BMISulfoxantphos, ligante 2):*

A uma solução de 0.329 g (1.881 mmol) cloreto de um 1-*n*-butil-3-metilimidazólio em 10 mL de água deionizada e desgaseificada foi adicionada uma solução aquosa de 0.738 g (0.941 mmol) de Sulfoxantphos, a suspensão resultante foi deixada sob agitação vigorosa e constante por 72 h. Ao final deste período aqueceu-se a suspensão aproximadamente a 70°C e deixou-se a esta temperatura por 2h. A água foi retirada sob pressão reduzida, o sólido pastoso resultante foi cristalizado com éter etílico/metanol a 4°C. Caracterização: RMN¹H (CD₂Cl₂; ppm): δ 9.59 (s, 2H), 7.94 (d, 2H), 7.29-7.17 (m, 24H), 7.07 (d, 2H), 4.05 (t, 4H), 3.75 (s, 6H), 1.75-1.67 (m; 4H), 1.64 (s, 6H), 1.23 (m, 4H), 0.86 (t, 6H); RMN³¹P (CD₂Cl₂): ppm): δ -15.

4.4.2 Procedimento Típico para as Reações Catalíticas

Todas as reações catalíticas foram realizadas sob atmosfera de argônio em um reator de aço inoxidável de 75 mL usando agitação mecânica controlada (750 rpm). Os espectrogramas de massa foram obtidos em um aparelho JEOL JMS-SX/SX102A. A análise de cromatografia gasosa foi realizada em Cromatógrafo a Gás Interscience HR GC Mega 2 (gás de arraste hélio) com coluna DB1 (30 m) e padrão interno di-*n*-butil-éter. Espectros de RMN foram obtidos em um espectrômetro Bruker AMX 300. Os espectros de infravermelho foram obtidos utilizando um equipamento Nicolet 510, em sistema sob alta pressão os espectros foram conseguidos com o uso de uma autoclave de aço inoxidável equipada com agitador mecânico e janelas de ZnS.

4.4.3 Imobilização do Catalisador

O catalisador foi imobilizado misturando Rh(acac)CO₂, a temperatura ambiente (25°C), com diferentes concentrações de ligantes em diclorometano ou metanol, e posterior adição do líquido iônico. Após homogeneização do sistema se evaporaram os voláteis a 40°C, sob pressão reduzida (0.1 bar), durante 1 h. Ao final obteve-se uma solução amarela clara.

4.4.4 Experimentos de Infravermelho a Altas Pressões (*in situ*)

A solução catalítica previamente preparada foi introduzida na autoclave especial equipada com agitador mecânico e janelas de ZnS. A autoclave foi então “lavada” três vezes com a mistura gasosa a ser utilizada, e após foi pressurizada a pressão final do experimento a ser estudado. A formação do catalisador foi monitorada por FT-IR durante um tempo total de aproximadamente 2 horas. Após este tempo o substrato foi adicionado e a reação monitorada (pressão e temperatura reacional forma registradas) por mais 1h e 30 min. Os produtos foram analisados por cromatografia gasosa.

4.4.5 Experimentos de Ressonância Magnética Nuclear a Altas Pressões (*in situ*)

A solução catalítica previamente preparada foi transferida para a autoclave, equipada com agitador mecânico, que pressurizada com a mistura gasosa a uma pressão final determinada para cada experimento. Esta solução permaneceu nesta autoclave a uma temperatura de 40°C, com agitação controlada e constante por aproximadamente duas horas. Após este tempo 2.5 mL desta solução foram transferidos para um tubo de RMN de safira de

0.5 cm. Este tubo foi então pressurizada a pressão de cada experimento, com diferentes proporções de H₂ e CO, e colocado no espectrômetro para que as medidas desejadas fossem realizadas a diferentes temperaturas.

4.5 BIBLIOGRAFIA

- ¹ Evans, D.; Osborn, J. A.; Wilkinson, G.; *Chem. Soc. (A)* **1968**, 3133.
- ² a) Lazzaroni, R.; Uccello-Barrettta, G.; Benetti, M.; *Organometallics* **1989**, 8, 2323. b) Casey, C. P.; Petrovich, L. M. J.; *Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6007.
- ³ Casey, C. P.; Whiteker, G.T.; Melville, M. G.; Petrovich, L. M.; Gavney Jr., J. A.; Powell, D. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 5535.
- ⁴ Buisman, G. J. H.; van der Veen, L. A.; Klootwijk, A.; de Lange, W. G. J.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Vogt, D.; *Organometallics* **1997**, 16, 29.
- ⁵ Casey, C. P.; Paulsen, E. L.; Beuttenmueller, E.W.; Proft, B. R.; Matter, B. A.; Powell, D. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 63.
- ⁶ van der Veen, L. A.; Boele, M. D. K.; Bregman, F. R.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Goubitz, K.; Fraanje, J.; Schenk, H.; Bo, C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11616.
- ⁷ a) Tolman, C. A.; *Chem. Rev.* **1977**, 77, 313. b) Tolman, C. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 30, 299.
- ⁸ Jongsma, T.; Challa, G.; van Leeuwen, P. W. N. M.; *J. Organomet. Chem.* **1991**, 421, 121.
- ⁹ van Leeuwen, P. W. N. M.; Roobeck, C. F.; *J. Organometal. Chem.* **1983**, 258, 343.
- ¹⁰ Moser, W. R.; Papile, C. J.; Brannon, D. A.; Duwell, R. A.; *J. Mol. Catal.* **1987**, 41, 271.
- ¹¹ Casey, C. P.; Whiteker, G. T.; *Isr. J. Chem.* **1990**, 30, 299.
- ¹² Brown, J. M.; Kent, A. G.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1987**, 1597.
- ¹³ Casey, C. P.; Paulsen, E. L.; Beuttenmueller, E.W.; Proft, B. R.; Petrovich, L. M.; Matter, B. A.; Powell, D. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 11817.
- ¹⁴ Kranenburg, M.; van der Burgt, Y. E. M.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Goubitz, K.; Fraanje, J.; *Organometallics*, **1995**, 14, 3081.
- ¹⁵ Pittman Jr., C. U.; Hirao, A. J.; *J. Org. Chem.* **1978**, 43, 640.

-
- ¹⁶ Freixa, Z.; Pereira, M. M.; Pais, A. A. C. C.; Bayon, J.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 3245.
- ¹⁷ van der Veen, L. A.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; *Organometallics*, **1999**, *18*, 4765.
- ¹⁸ a) Goedheijt, M. S.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *134*, 243. b) Goedheijt, M. S.; Hanson, B. E.; Reek, J. N. H.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1650.
- ¹⁹ Wasserscheid, P.; Waffenschmidt, H.; Machnitzki, P.; Kottsieper, K. W.; Stelzer, O.; *Chem. Commun.* **2001**, 451.
- ²⁰ Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Reek, J. N. H.; *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 895.
- ²¹ van Leeuwen, P. W. N. M.; Kamer, P. C. J.; Reek, J. N. H.; Dierkes, P.; *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 2741.
- ²² van der Veen, L. A.; Keeven, P. K.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2105.
- ²³ del Rio, I.; Ruiz, N.; Claver, C.; van der Veen, L. A.; van Leeuwen, P. W. N. M.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *161*, 39.
- ²⁴ Bianchini, C.; Man Lee, H.; Meli, A.; Vizza, F.; *Organometallics* **2000**, *19*, 849.
- ²⁵ Sandee, A. J.; Slagt, V. F.; Reek, J. N. H.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; *Chem. Commun.* **1999**, 1633.
- ²⁶ van Rooy, A.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Goubitz, K.; Fraanje, F.; Veldman, N.; Spek, A. L.; *Organometallics* **1996**, *15*, 835.
- ²⁷ Nozaki, K.; Sakai, N.; Nanno, T.; Higashijima, T.; Mano, S.; Horiuchi, T.; Takaya, H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 413.
- ²⁸ Buisman, G. J. H.; van der Veen, L. A.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; *Organometallics* **1997**, *16*, 5681.
- ²⁹ Buisman, G. J. H.; Vos, E. J.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 409.

-
- ³⁰ van der Veen, L. A.; Keeven, P. H.; Schoemaker, G. C.; Reek, J. N. H.; Kamer, P. C. J.; Van Leeuwen, P. W. N. M.; Lutz, M.; Spek, A. L.; *Organometallics*, **2000**, *19*, 872-883.
- ³¹ van der Slot, S. C.; ; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Fraanje, J.; Goubitz, K.; Lutz, M.; Spek, A. L.; *Organometallics* **2000**, *19*, 2504.
- ³² Garland, M.; Pino, P.; *Organometallics* **1991**, *10*, 1693.
- ³³ a) Feng, J.; Garland, M.; *Organometallics* **1999**, *18*, 417. b) Liu, G.; Volken, R.; Garland, M.; *Organometallics* **1999**, *18*, 3429.
- ³⁴ Morris, D. E.; Tinker, H. B.; *Chemtech* **1972**, 554.
- ³⁵ Garland, M.; Bor, G.; *Inorg. Chem.* **1989**, 28,410.
- ³⁶ Yagupsky, G.; Wilkinson, G.; *J. Chem. Soc. A* **1968**, 725.
- ³⁷ del Rio, I.; Pámies, O.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Claver, C.; *J. Organometal. Chem.* **2000**, *608*, 115.
- ³⁸ Csihony, S.; Mehdi, H.; Horváth, I. T.; *Green Chem.* **2001**, *3*, 307.
- ³⁹ Durazo, A.; Abu-Omar, M. M.; *Chem. Commun.* **2002**, 66.
- ⁴⁰ Dupont, J.; Silva, S. M.; Souza, R. F.; *Catal. Lett.* **2001**, *77*, 131.
- ⁴¹ Anthony, J. L.; Maginn, E. J.; Brennecke, J. F.; *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7315.
- ⁴² Berger, A.; de Souza, R. F.; Delgado, M. R.; Dupont, J.; *Tetrahedron Asymm.* **2001**, *12*, 1825.
- ⁴³ van der Veen, L. A.; Kamer, P. C. J.; van Leeuwen, P. W. N. M.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, *38*, 336.
- ⁴⁴ Brasse, C. C.; Englert, U.; Salzer, A.; Waffenschmidt, H.; Wasserscheid, P.; *Organometallics* **2000**, *19*, 3818.
- ⁴⁵ Suarez, P. A. Z.; Consorti, C. S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; *Org. Synth.* **2001**, *79*, 236.
- ⁴⁶ Castellanos-Páez, A.; Castellón, S.; Claver, C.; Van Leeuwen, P. W. N. M.; de Lange, W. G. J.; *Organometallics* **1998**, *17*, 2543.

⁴⁷ a) Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; Souza, R. F.; Dupont, J. *Polyhedron* **1996**, *15*, 1217. b) Brauer, D. J.; Kottsieper, K. W.; Liek, C.; Stelzer, O.; Waffenschmidt, H.; Wasserscheid, P. J. *Organometal. Chem.* **2001**, *630*, 177.

⁴⁸ Mann, B. E.; Guzman, M. H. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *330*, 143.

⁴⁹ Alves, O. L. *Quím. Nova* **1986**, *9*, 276.

⁵⁰ Armarego, W. L. F.; Perrin, D. D. In: “*Purification of Laboratory Chemicals*” Butterworth-Heinemann Ed., Londres, 4^a ed., **1998**.

5 “CONCLUSÃO GERAL”

Pela análise dos resultados mostrados durante a descrição deste trabalho pode-se afirmar que o sistema catalítico formado *in situ* pela combinação do precursor catalítico clássico de ródio $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ e o ligante sulfoxantphos imobilizado no líquido iônico puro BMIPF_6 é interessante na obtenção de produtos lineares de hidroformilação de α -olefinas superiores, este sistema pode ser reutilizado sem perda de atividade e seletividade do sistema e sem perda detectável de metal para a fase orgânica.

Outro fato importante observado é que a utilização do líquido iônico puro forneceu os melhores resultados em regioseletividade do sistema demonstrando que a presença de co-solvente ou o uso de outro líquido iônico, BMIBF_4 , tem influência direta no mecanismo reacional.

Já os estudos de solubilidade de gases, H_2 , CO e gás de síntese demonstraram que o Coeficiente de Solubilidade de Henry K aumenta na presença de um co-solvente. Este efeito é mais pronunciado quando água é utilizada o que justificaria o aumento de conversão do sistema reacional para 99% quando água foi introduzida no meio reacional, entretanto este aumento de atividade é acompanhado de uma queda sensível na seletividade durante a reação de hidroformilação do 1-octeno.

O coeficiente de transferência gás/líquido k_{la} de maneira geral aumenta com o aumento da velocidade de agitação. Entretanto para o caso de baixas pressões e altas velocidades este comportamento não é seguido ocorrendo uma diminuição na transferência de gás para o líquido.

O emprego de técnicas espectroscópicas, como infravermelho a alta pressão (HPIR) demonstraram que esta técnica é de grande importância para a elucidação do mecanismo da reação de hidroformilação. Pela análise dos dados obtidos pode se dizer que provavelmente o mecanismo envolvido nesta reação em líquidos iônicos é o mesmo das reações em meio homogêneo já que os espectros obtidos, em todos os experimentos realizados, foram muito semelhantes àqueles obtidos em experimentos em meio homogêneo com solventes orgânicos tradicionais e com ligantes de estrutura similar aos utilizados.

Já a técnica de ressonância magnética nuclear, para o caso de líquidos iônicos, mostrou certas limitações, indicando que a mesma deve ser melhorada para o uso nestes sistemas. Mesmo com pequenas limitações ela pode ser utilizada como complemento da técnica de infravermelho e veio a confirmar os resultados obtidos. Além disto a não utilização de solventes deuterados para realização dos experimentos demonstra o grande potencial desta

técnica para investigação do mecanismo e cinética reacional em reações catalíticas utilizando líquidos iônicos.

Portanto estas técnicas espectroscópicas *in situ* se mostraram ferramenta fundamental no desenvolvimento experimental de parte desta tese de doutorado, já que permitiram o estudo do mecanismo reacional envolvido na reação catalítica de hidroformilação do 1-octeno em líquidos iônicos derivados do cátion 1-*n*-butil-3-metilimidazólio.