

Síntese de Complexos Ionofílicos de Rutênio e Aplicação Catalítica em Reações de Hidrogenação de CO₂

Lucas Macedo Vergani, Jackson Damiani Scholten

Instituto de Química, UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500, Agronomia, 91501-970, Porto Alegre-RS, Brasil

INTRODUÇÃO

O dióxido de carbono é normalmente visto como um rejeito em grande parte dos processos industriais. Dessa forma, a sua utilização como matéria prima é importante para o meio ambiente. A hidrogenação de CO₂ para obtenção de ácido fórmico e seus derivados, utilizando metais de transição como catalisadores, vem sendo bastante utilizada nas últimas décadas.¹

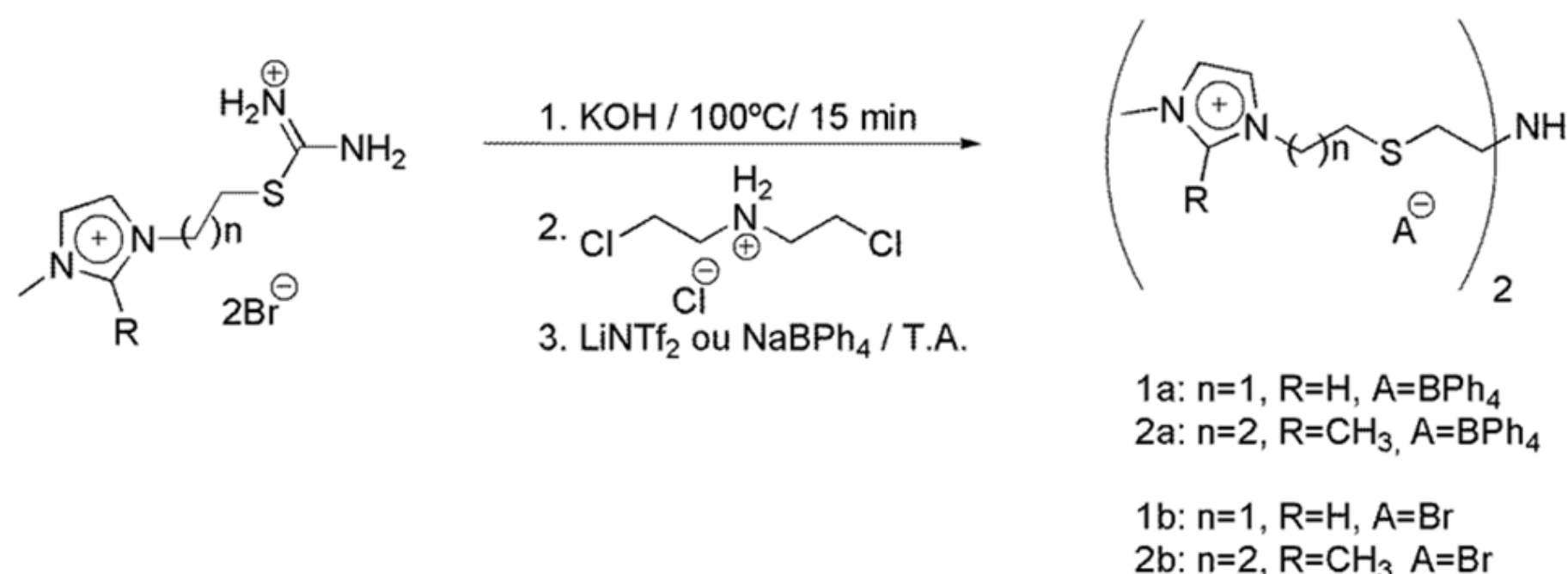
A obtenção de ligantes sulfurados, do tipo SNS, foi proposta² como uma alternativa à utilização de fosfinas, que geralmente necessitam de atmosfera inerte. Já existem trabalhos relatando a substituição de ligantes fosforados por ligantes sulfurados em catalisadores de rutênio para reações de hidrogenação de ésteres³, no entanto, eles ainda não foram utilizados como catalisadores na obtenção de ácido fórmico e seus derivados. Neste trabalho foram desenvolvidos novos sais de tialquilimidazólio com ânions Br⁻ e BPh₄⁻ que estão sendo empregados como ligantes ionofílicos para síntese de complexos de rutênio. Um dos complexos metálicos já obtido e caracterizado foi aplicado como precursor catalítico em reações de hidrogenação de CO₂, tendo apresentado uma boa eficiência para a formação do produto desejado.

OBJETIVOS

Obter novos complexos metálicos de rutênio e utilizá-los como catalisadores em reações de hidrogenação de CO₂.

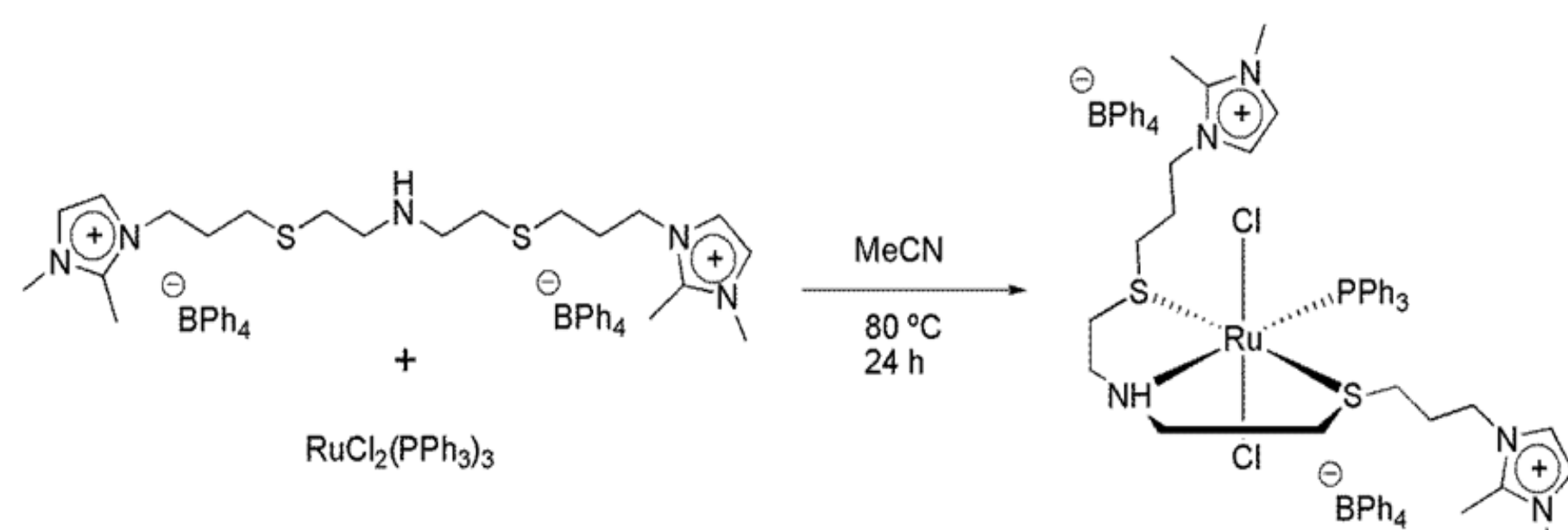
METODOLOGIA

A síntese dos sais de tialquilimidazólio seguiu um método que não necessitou de intermediários de odor desagradável ou tóxicos como tióis e levou à obtenção de produtos de alta pureza, através de processos simples de metátese aniônica e extração, ou precipitação. Utilizando essa rota sintética, foram obtidos novos sais de imidazólio sulfurados, como pode ser observado no Esquema 1.



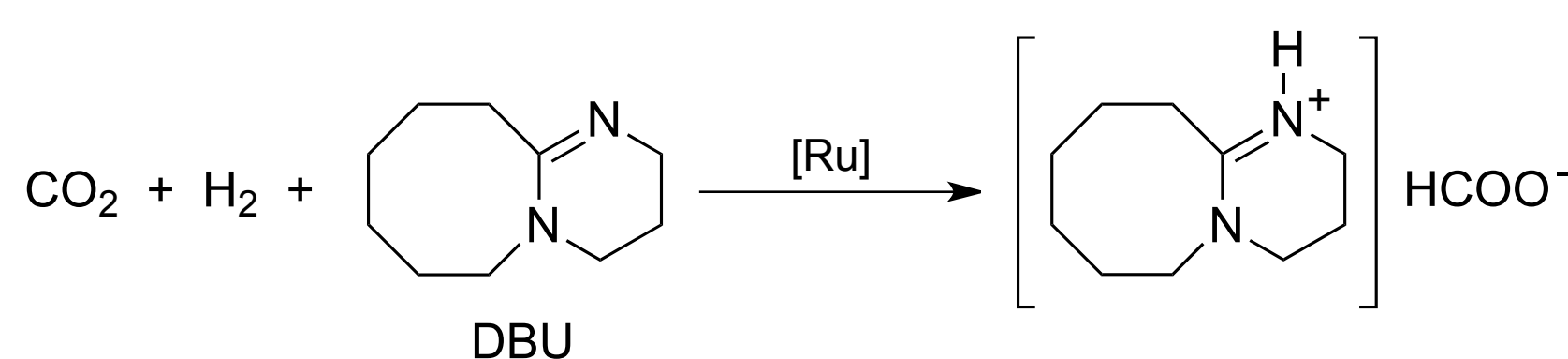
Esquema 1. Síntese dos sais derivados do cátion tialquilimidazólio.

Os sais 1a, 2a, e 2b foram utilizados para a síntese de complexos de rutênio, como pode ser observado no Esquema 2. O complexo obtido com o ligante 2a está sendo aplicado como precursor catalítico nas reações de hidrogenação para obtenção de formiato.



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

As reações de hidrogenação de CO₂ foram realizadas conforme mostrado no Esquema 3.



Esquema 3. Reações de hidrogenação de CO₂ para a formação de formiato de DBU.

Nas reações de hidrogenação, uma solução da base DBU (0,240 g; 1,57 mmol) e do pré-catalisador (0,015 g; 10 μmol), dissolvida em 10 mL do solvente ou mistura de solventes, é adicionada ao reator Parr. A purga do sistema com CO₂ é feita três vezes, e então é adicionada ao reator a quantidade desejada de CO₂ e logo após de H₂. O reator é levado até a temperatura desejada e a reação é iniciada. Após passado o tempo desejado, o reator é resfriado até a temperatura ambiente. O rendimento de formiato de DBU é obtido através de análise de RMN ¹H, utilizando DMF como padrão interno. Nas reações em que o solvente é um líquido iônico, os sinais do próprio solvente são utilizados como padrão interno para o cálculo do rendimento.

RESULTADOS

Os dados da Tabela 1 mostram que a reação de hidrogenação é favorecida em temperaturas elevadas e também pela utilização de uma mistura entre acetonitrila e THF como meio reacional. De fato, obteve-se um rendimento de 46% na primeira reação e de 99% quando a reação foi realizada em uma temperatura de 80 °C durante um tempo de 16 horas.

Para as reações realizadas em líquido iônico (BMI.NTf₂, OMI.NTf₂), os resultados se mostraram ainda mais promissores, com rendimentos de até 1,98 equivalentes de formiato para cada equivalente de DBU.

Tabela 1. Condições das reações de hidrogenação

Catalisador	T (°C)	t (h)	Solvente	Razão FORMIATO/DBU	
	1	50	16	MeCN	0,46
	2	80	16	MeCN	0,74
	3	60	2	MeCN/THF	0,08
	4	70	2	MeCN/THF	0,51
	5	80	2	MeCN/THF	0,80
	6	80	5	MeCN/THF	0,91
	7	80	16	MeCN/THF	0,99
	8	80	5	BMI.NTf ₂	1,55
	9	80	5	OMI.NTf ₂	1,98
RuCl ₂ PPh ₃	10	80	16	MeCN/THF	0,43

Base = DBU; DBU/cat = 160; P_{H₂} = 20 bar; P_{CO₂} = 20 bar; BMI.NTf₂ = bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-n-butil-3-metilimidazólio; OMI.NTf₂ = bis-(trifluorometanosulfonil)imidato de 1-octil-3-metilimidazólio.

CONCLUSÕES

Neste trabalho foram preparados novos sais de tialquilimidazólio do tipo SNS. O ligante 2a foi aplicado na síntese de um complexo ionofílico de Ru, o qual foi empregado como precursor catalítico na hidrogenação de CO₂. Ao utilizar o sistema desenvolvido, é possível conseguir um rendimento de 91% em formiato de DBU após 5 h sob condições amenas de reação (pressão total de 40 bar, 80 °C). O sistema que utiliza líquido iônico como solvente mostrou ser muito ativo, pois foi obtido cerca de 2,0 equivalentes de formiato em relação à base, além de abrir novas possibilidades de utilização do pré-catalisador em sistemas bifásicos.

REFERÊNCIAS

- Leitner, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2207-2221.
- McGuinness, D. S.; Wasserscheid. *Chem. Commun.* **2003**, 334-335.
- Spasyuk, D.; Smith, S., Gusev, D. G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 1-6.

AGRADECIMENTOS