UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO

Estudo da Reação Catalítica de Formação de Uretano a partir do Hexametilenodiisocianato

Rosane Angélica Ligabue

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul para a obtenção do título de Mestre em Química

Porto Alegre 1995

O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado entre março de 1992 e novembro de 1994, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob a orientação da Prof.ª Michèle Oberson de Souza e co-orientação do Prof. Adriano Lisboa Monteiro, inteiramente pela autora salvo eventuais agradecimentos que apareçam no texto, e julgado adequado para a obtenção do título de Mestre em Química pela banca examinadora composta dos seguintes membros:

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira
Escola de Engenharia
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof.ª Dr.ª Denise Schermann Azambuja
Instituto de Química
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos
Instituto de Química
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Aos meus pais,

com carinho

AGRADECIMENTOS

À professora Michèle O. de Souza pela orientação e dedicação demostrados durante o desenvolvimento deste trabalho e pela amizade sempre presente.

Um agradecimento muito especial ao professor Adriano L Monteiro, pela dedicação, disponibilidade, interesse e amizade demostrados no convívio diário e pela orientação neste último ano de trabalho.

Ao professor Roberto F. de Souza pelo interesse, amizade e pelas valiosas discussões demostrados no decorrer do trabalho.

Aos professores Carlos A. Ferreira, Denise S. Azambuja e João Henrique Z. dos Santos pela participação na banca examinadora.

Às amigas Marisa Tsao, Claudia N. Wyrvalski e Adriane S. Gruber pela amizade, companherismo e pelo apoio sempre presente nas horas difíceis.

Aos amigos Marcus Seferin, Fabiano Zinn, Paulo Dani, Viviane Fassina, Carlos Wolf, Jeane Dullius, Paulo Ziani e Antonieta Xavier, pela amizade e companherismo no convívio destes últimos anos.

Aos colegas do Laboratório de Reatividade e Catálise, pelo companherismo e auxílio sempre disponíveis.

Aos colegas do laboratório K102.

À todos os funcionários do Instituto de Química pela contribuição e auxílio na realização deste trabalho.

À Tintas Renner S. A. pelo auxílio financeiro.

À Capes pela bolsa concedida.

À todos aqueles que de uma forma ou de outra, contribuíram na minha formação e na conclusão desta tese.

RESUMO

Neste trabalho estudou-se o comportamento catalítico dos complexos β-dicetonatos: $Fe(acac)_3$, $Cr(acac)_3$ e $Cu(acac)_2$, e do complexo $[Ni(MeCN)_6](BF_4)_2$, empregados na reação de formação de uretanos a partir do hexametilenodiisocianato (HDI) e dos álcoois: etanol (EtOH), propionato de 2-hidroxietila (P2HE) e propionato de 2-hidroxipropila (P2HP). O desempenho destes complexos foi comparado em relação ao dos catalisadores comerciais. Os melhores resultados foram obtidos com o complexo $Fe(acac)_3$ que produz essencialmente o produto diuretano (seletividade ≥ 90%) com frequências de rotação que atingem 74,0 h^{-1} em 150 minutos de reação do HDI com EtOH, enquanto que o catalisador comercial dibutildilaurato de estanho (DBTDL), apresenta quantidades equivalentes de ambos os produtos (monouretano e diuretano) e frequências de rotação em torno de 29,0 h^{-1} para o mesmo sistema reacional. Os resultados catalíticos permitiram propôr mecanismos reacionais diferenciados. Nas condições experimentais empregadas, o estudo cinético dos sistemas catalíticos mais ativos permitiu determinar que as reações seguem um comportamento cinético de pseudo-1ª ordem.

ABSTRACT

The catalytic performance of metal-β-diketonate complexes: $Fe(acac)_3$, $Cr(acac)_3$, $Cu(acac)_2$, and $[Ni(MeCN)_6](BF_4)_2$ complex are described in the urethanes formation reactions from hexamethylene diisocyanate (HDI) and the alcohols (ethanol (EtOH), ethyl-2-hydroxipropionate (P2HE) and propyl-2-hydroxipropionate(P2HP)). The best results were obtained in the case HDI and EtOH catalysed by the $Fe(acac)_3$ complex. The diurethane adduct seletivity was ≥ 90% and turnover frequency reached 74.0 h^{-1} for a reaction time 150 minutes. Similar experiments using a commercial catalyst (butyltin dilaurate, DBTDL) showed no diurethane adduct seletivity and lower turnover frequency (29.0 h^{-1}). The catalytic results permited to propose a reaction mechanism. For experimental conditions used, the kinetic studies of the most active catalytic systems showed that the reactions follow a pseudo-first order behaviour.

SUMÁRIO

Introdução 01

Capítulo 1 : Revisão Bibliográfica 04

1.1. Introdução 04

1.2. Isocianatos Orgânicos 05

1.2.1. Obtenção dos Isocianatos 05

1.2.2. Reatividade dos Isocianatos 06

1.2.3. Aplicação dos Isocianatos em Sistemas Poliuretânicos 08

1.2.4. Influência da Natureza do Isocianato e do Álcool na Formação da Resina Poliuretânica 10

1.3. Reação de Formação de Uretano 12

1.4. Reação de Formação de Uretano na Ausência de Catalisador 13

1.5. Reação de Formação de Uretano em Presença de Catalisador 17

1.5.1. Reações de Formação de Uretano Catalisadas por Compostos Orgânicos 17

1.5.2. Reações de Formação de Uretano Catalisadas por Compostos Organometálicos 21

1.5.2.1. Reações Catalisadas por Sistemas β-Dicetonatos Metálicos 23

1.5.2.2. Reações Catalisadas por Complexos de Estanho 30

1.5.2.3. Reações Catalisadas por Outros Sistemas Organometálicos 36

1.6. Conclusões 38

Capítulo 2 : Resultados e Discussão 40

2.1. Introdução 40

2.2. Avaliação da Atividade e Seletividade dos Complexos Metálicos 41

2.3. Influência da Natureza do Catalisador no Sistema HDI/EtOH 42

2.3.1. Influência da Natureza do Catalisador na Reatividade 42

2.3.2. Influência da Natureza do Catalisador na Seletividade 47

2.4. Influência da natureza do Álcool na Reação de Formação de Uretanos 51

2.4.1. Influência da Natureza do Álcool na Atividade Catalítica 52

2.4.2. Influência da Natureza do Álcool na Seletividade dos Produtos 57

2.5. Cinética da Reação de Formação de Uretanos 59

2.5.1. Reação entre o HDI e o Álcool EtOH 60

2.5.2. Reação entre o HDI e os Álcoois P2HE e P2HP 65

2.6. Propostas Mecanísticas 68

2.6.1. Reações Catalisadas pelo Complexo $Fe(acac)_3$ 69

2.6.2. Reações Catalisadas pelo Complexo $Cu(acac)_2$ 74

2.6.3. Reações Catalisadas pelo Composto DBTDL 77

2.7. Conclusões 80

Capítulo 3 : Parte Experimental 81

3.1. Introdução 81

3.2. Equipamentos e Condições Analíticas 84

3.2.1. Cromatografia em Fase Gasosa 84

3.2.2. Espectroscopia Vibracional 85

3.2.3. Espectroscopia Eletrônica 86

3.2.4. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear 86

3.2.5. Análise Elementar 86

3.3. Síntese dos Complexos Metálicos 87

3.3.1. Síntese do Tris-acetilacetonato de Ferro(III) 87

3.3.2. Síntese do Tris-acetilacetonato de Cromo(III) 87

3.3.3. Síntese do Bis-acetilacetonato de Cobre(II) 88

3.3.4. Síntese do Bistetrafluorborato Hexaquisacetonitrila de Níquel(II) 88

3.4. Caracterização dos Complexos Sintetizados 89

3.4.1. Espectroscopia Vibracional 89

3.4.1.1. Complexos β-dicetonatos Metálicos 89

3.4.1.2. Complexo Bistetrafluorborato Hexaquisacetonitrila de Níquel(II) 91

3.4.2. Espectroscopia Eletrônica 92

3.4.2.1. Complexos β-dicetonatos Metálicos 92

3.4.2.2. Complexo Bistetrafluorborato Hexaquisacetonitrila de Níquel(II) 94

3.4.3. Análise Elementar 94

3.5. Obtenção dos Álcoois P2HE e P2HP 95

3.5.1. Hidrogenação do Acrilato de 2-hidroxietila (A2HE) 96

3.5.2. Hidrogenação do Acrilato de 2-hidroxipropila (A2HP) 99

3.6. Reações Catalíticas 102

3.6.1. Reação Catalítica de Formação de Uretanos 102

3.6.2. Análise da Reação Catalítica de Formação de Uretanos 103

3.7. Caracterização dos Produtos Diuretanos 106

3.7.1. Caracterização por Espectroscopia Vibracional 107

3.7.1.1. Produto Diuretano D-EtOH 107

3.7.1.2. Produto Diuretano D-P2HE 108

3.7.1.3. Produto Diuretano D-P2HP 109

3.7.2. Caracterização por Espectroscopia de RMN-^{1}H 110

3.7.2.1. Produto Diuretano D-EtOH 110

3.7.2.2. Produto Diuretano D-P2HE 111

3.7.2.3. Produto Diuretano D-P2HP 112

3.7.3. Caracterização por Espectroscopia de RMN-^{13}C 113

3.7.3.1. Produto Diuretano D-P2HE 114

3.7.3.2. Produto Diuretano D-P2HP 115

3.7.4. Análise Elementar 116

3.8. Reação entre o HDI e o Complexo $Fe(acac)_3$ 116

3.8.1. Caracterização por Espectroscopia Vibracional 117

3.8.2. Caracterização por Espectroscopia RMN-^{1}H 119

3.8.3. Análise Elementar 120

Conclusões 121

Referências Bibliográficas 124

Anexo 131

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Espectro de IV do dibutildiacetato de Sn(IV) em THF com e sem adição de H_2EG 33

Figura 2.1. Frequência de rotação em função do tempo para os complexos de Fe, Cu, Cr e Ni e os catalisadores comerciais a base de Sn, Zn e Ca empregados na reação entre o HDI o EtOH 43

Figura 2.2. Taxa de conversão do HDI em função do tempo de reação entre o HDI e o EtOH utilizando-se os catalisadores de Fe,Cu, Cr e Ni, Sn, Zn e Ca 44

Figura 2.3. Seletividade em M-EtOH e D-EtOH na reação entre o HDI e o EtOH para os diversos catalisadores estudados 49

Figura 2.4. Frequência de rotação em função do tempo de reação entre o HDI e o P2HE utilizando os catalisadores de Fe,Cu, Sn e Zn 53

Figura 2.5. Frequência de rotação em função do tempo de reação entre o HDI e o P2HP utilizando os catalisadores de Fe,Cu, Sn e Zn 53

Figura 2.6. Conversão do HDI em função do tempo de reação entre o HDI e o P2HE utilizando os catalisadores de Fe,Cu, Sn e Zn 56

Figura 2.7. Gráfico de ln[HDI] x t para a reação entre o HDI e o EtOH utilizando os catalisadores de Fe,Cu, Sn e Zn 62

Figura 2.8. Gráfico de ln[M-EtOH] x t para a reação entre o HDI e o EtOH utilizando os catalisadores de Fe,Cu, Sn e Zn 63

Figura 2.9. Gráfico de ln(1/1-C) x t para as reações entre o HDI e os álcoois P2HE e P2HP utilizando os catalisadores de Fe,Cu, Sn e Zn 67

Figura 3.1. Espectros de RMN-^{1}H dos compostos A2HE (a) e P2HE (b) 97

Figura 3.2. Espectros de RMN-^{1}H dos compostos A2HP (a) e P2HP (b) 100

Figura 3.3. Cromatograma típico para a reação catalítica entre o HDI e um álcool 103

Figura 3.4. Determinação do fator de resposta para o HDI 106

Figura A.1. Espectro vibracional da acetilacetona 131

Figura A.2. Espectro vibracional do complexo $Fe(acac)_3$ 131

Figura A.3. Espectro vibracional do complexo $Cu(acac)_2$ 132

Figura A.4. Espectro vibracional do complexo $Cr(acac)_3$ 132

Figura A.5. Espectro vibracional do complexo $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$ 133

Figura A.6. Espectro vibracional do produto D-EtOH 133

Figura A.7. Espectro vibracional do produto D-P2HE 134

Figura A.8. Espectro vibracional do produto D-P2HP 134

Figura A.9. Espectro vibracional do composto A 135

Figura B.1. Espectro eletrônico dos complexos $Fe(acac)_3$, $Cu(acac)_2$ e $Cr(acac)_3$ 135

Figura B.2. Espectro eletrônico do complexo $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$ 136

Figura C.1. Espectro de RMN-^{1}H do composto HDI 136

Figura C.2. Espectro de RMN-^{1}H do produto D-EtOH 137

Figura C.3. Espectro de RMN-^{1}H do produto D-P2HE 137

Figura C.4. Espectro de RMN-^{1}H do produto D-P2HP 137

Figura C.5. Espectro de RMN-^{1}H do composto A 138

Figura D.1. Espectro de RMN-^{13}C do composto HDI 138

Figura D.2. Espectro de RMN-^{13}C do produto D-P2HE 139

Figura D.3. Espectro de RMN-^{13}C do produto D-P2HP 139

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Principais tipos de aditivos utilizados na síntese de poliuretanos modificados 09

Tabela 1.2. Parâmetros cinéticos para a reação entre o PhNCO e alguns álcoois, à 20 °C e usado benzeno como solvente 15

Tabela 2.1. Valores de frequência de rotação e conversão de HDI em 150 minutos de reação entre o HDI e o EtOH, empregando os complexos metálicos e os catalisadores comerciais 45

Tabela 2.2. Seletividade em diuretano (S_D,%) e conversão do HDI (C,%) em função do tempo de reação entre o HDI e o EtOH, empregando-se os complexos metálicos e os catalisadores comerciais 48

Tabela 2.3. Valores de frequência de rotação em 150 min de reação entre o HDI e os álcoois EtOH, P2HE e P2HP, empregando-se os catalisadores a base de Fe, Cu, Sn e Zn 54

Tabela 2.4. Taxa de conversão de HDI em 150 min de reação entre o HDI e os álcoois EtOH, P2HE e P2HP, empregando-se os catalisadores a base de Fe, Cu, Sn e Zn 57

Tabela 2.5. Seletividade nos produtos diuretanos D-P2HE e D-P2HP em função do tempo para as reações HDI/P2HE e HDI/P2HP, empregando-se os catalisadores a base de Fe, Cu, Sn e Zn 58

Tabela 2.6. Valores das constantes $(k_1)_{obs}$ e $(k_2)_{obs}$ para a reação entre o HDI e o EtOH, utilizando-se os catalisadores a base de Fe, Cu, Sn e Zn 64

Tabela 2.7. Valores da constante k_{obs} para as reações entre o HDI e os álcoois P2HE e P2HP utilizando-se os catalisadores a base de Fe, Cu, Sn e Zn 67

Tabela 3.1. Gases, solventes e reagentes utilizados nas sínteses e nas reações catalíticas 83

Tabela 3.2. Complexos metálicos, catalisadores comerciais e padrão cromatográfico utilizados nas reações catalíticas 84

Tabela 3.3. Atribuição das bandas do espectro de IV para o complexo $Fe(acac)_3$ 90

Tabela 3.4. Atribuição das bandas do espectro de IV para o complexo $Cu(acac)_2$ 90

Tabela 3.5. Atribuição das bandas do espectro de IV para o complexo $Cr(acac)_3$ 91

Tabela 3.6. Atribuição das bandas do espectro de IV para o complexo $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$ 92

Tabela 3.7. Atribuição das transições observadas nos espectros eletrônicos dos complexos $Fe(acac)_3$,$Cu(acac)_2$ e $Cr(acac)_3$ 93

Tabela 3.8. Atribuição das transições observadas no espectro eletrônico do complexo $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$ 94

Tabela 3.9. Resultado da análise elementar para os complexos sintetizados 94

Tabela 3.10. Atribuição dos sinais para os espectros de RMN-^{1}H dos compostos A2HE e P2HE 97

Tabela 3.11. Atribuição dos sinais para os espectros de RMN-^{1}H dos compostos A2HP e P2HP 101

Tabela 3.12. Cálculo do fator de resposta do produto D-EtOH utilizando o método teórico 105

Tabela 3.13. Valores dos fatores de resposta para os produtos obtidos 105

Tabela 3.14. Atribuição das bandas do espectro de IV para o produto D-EtOH 107

Tabela 3.15. Atribuição das bandas do espectro de IV para o produto D-P2HE 108

Tabela 3.16. Atribuição das bandas do espectro de IV para o produto D-P2HP 109

Tabela 3.17. Atribuição dos sinais para o espectro de RMN-^{1}H do produto D-EtOH 110

Tabela 3.18. Atribuição dos sinais para o espectro de RMN-^{1}H do produto D-P2HE 111

Tabela 3.19. Atribuição dos sinais para o espectro de RMN-^{1}H do produto D-P2HP 112

Tabela 3.20. Atribuição dos sinais para o espectro de RMN-^{13}C do produto D-P2HE 114

Tabela 3.21. Atribuição dos sinais para o espectro de RMN-^{13}C do produto D-P2HP 115

Tabela 3.22. Resultado da análise elementar para os produtos D-EtOH, D-P2HE e D-P2HP 116

Tabela 3.23. Atribuição das bandas do espectro de IV para o composto A 118

Tabela 3.24. Atribuição dos sinais para o espectro de RMN-^{1}H do composto A 119

Tabela 3.25. Resultado da análise elementar para o composto A 120

ABREVIATURAS

HDI : 2,6-hexametilenodiisocianato

acac: ligante acetilacetonato

MeCN: acetonitrila

BF_4: tetrafluorborato

DBTDL: dibutildilaurato de estanho(IV)

oct: octoato

MDI: 4,4-difenilmetanodiisocianato

TDI: toluenodiisocianato

IPDI: isoforonadiisocianato

PhNCO: fenilisocianato

E: eletrófilo

Nu: nucleófilo

Ph: fenila

Me: metila

R: alquila ou arila

Et: etila

Bu: butila

t-Bu: terc-butila

i-Bu: iso-butila

L': laurato

S: solvente

E_a: energia de ativação de Arrhenius

$\Delta S^{\neq}$: entropia de ativação

$\Delta H^{\neq}$: entalpia de ativação

k_H/k_D: efeito isotópico primário do hidrogênio

Dabco: 1,4-diazobiciclo[2,2,2]octano

M: metal

$M(acac)_n$: complexo β-acetilacetonato

[CT]: complexo de transferência de carga

[CT]*: complexo de transferência de carga no estado excitado

FcH: ferroceno

FcH^+: íon ferrocínio

$[RNCO]^+$: radical cátion isocianato

hν: radiação ultravioleta

Hacac: acetilacetona

ε: aceptores de Michael

H_2EG: etilenoglicol

THF: tetrahidrofurano

RPE: espectroscopia de ressonância de spin eletrônico

r: distância de uma ligação

baen: 4,9-dimetil-5,8-diazododeca-4,8-dieno-2,11-diona

NiL_n: complexo de Ni(0)

M-O: ligação metal-oxigênio num complexo organometálico

η^2-CN: modo de coordenação através da ligação dupla C=N

M: massa molar

UV-vis: espectroscopia de ultravioleta - visível

IV: espectroscopia vibracional

ν: estiramento

ν_{as}: estiramento assimétrico

ν_s: estiramento simétrico

δ: deformação

π: deformação fora do plano

ρ_r: deformação "rock"

ρ_ω: deformação "wag"

RMN-^{1}H: espectroscopia de ressonância magnética nuclear de próton

RMN-^{13}C: espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono

δ: deslocamento químico (ppm)

$^nJ_{AB}$: constante de acoplamento químico entre os átomos A e B separados por n ligações

Introdução

As reações catalíticas de formação de uretanos (compostos que possuem o grupamento funcional -NHCOO-) obtidos a partir da adição de álcoois à isocianatos, tem grande importância tecnológica visto que este sistema é base de uma das principais reações na síntese de produtos poliuretânicos utilizados na produção de borrachas, tintas, espumas, plásticos, etc. [1,2].

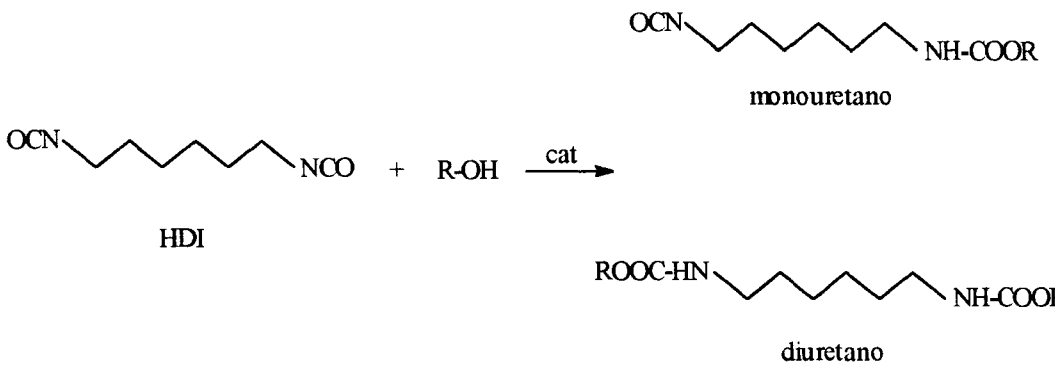
Nosso interesse nessas reações concentra-se na área de tintas, na qual tintas poliuretânicas exibem grandes vantagens em relação às demais, principalmente na área automotiva e em tintas resistentes à agentes químicos. Esse tipo de tinta é caracterizado pela dureza, resistência à abrasão, flexibilidade à baixa temperatura, resistência à solventes químicos e resistência à corrosão. Somando-se a essas características há também o fato de que tintas poliuretânicas podem ser curadas à temperatura ambiente ou levemente superior à ambiente, o que torna o sistema bastante atrativo industrialmente [3,4].

A química do poliuretano é baseada na reação de um grupo isocianato (NCO) com um grupo contendo um hidrogênio como álcoois, aminas, fenóis, água, etc.. Industrialmente esta reação é catalisada por diversos compostos químicos. A investigação de compostos que possam ser utilizados como catalisadores, com o objetivo de melhorar o desempenho do processo de obtenção de poliuretanos e consequentemente melhorar as propriedades finais do produto, bem como a produção seletiva de determinado produto poliuretano, justifica o interesse neste assunto.

A maioria dos trabalhos realizados nesta área estudam somente sistemas formados por isocianatos (monoisocianatos) e álcoois simples (metanol, butanol, etc.) utilizando catalisadores à base de compostos orgânicos e organometálicos.

Dentro deste contexto, nossa proposta de trabalho foi:

1°) fazer um estudo da reação catalítica de formação de uretanos (esquema abaixo), a partir de um diisocianato, o hexametilenodiisocianato (HDI) e monoálcoois,como um modelo aproximado da reação de síntese da resina poliuretânica em tintas;



2°) estudar a influência da natureza do álcoois: etanol (EtOH), propionato de 2-hidroxietila (P2HE), $EtCOOCH_2CH_2OH$ e propionato de 2-hidroxipropila (P2HP), $EtCOOCH_2CH(OH)CH_3$, na reação de formação de uretanos;

3°) verificar a potencialidade dos seguintes compostos de coordenação: tris(acetilacetonato) de ferro(III), $Fe(acac)_3$; bis(acetilacetonato) de cobre(II), $Cu(acac)_2$; tris(acetilacetonato) de cromo(III), $Cr(acac)_3$ e o bis(tetrafluorborato)hexaquisacetonitrila de níquel(II), $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$, através de sua eficiência catalítica e da influência destes sobre a seletividade na reação de formação de uretanos (monouretano e diuretano). Comparando-os com catalisadores utilizados industrialmente na produção de resinas poliuretânicas em tintas tais como: dibutildilaurato de estanho (IV), DBTDL, octoato de zinco, $Zn(oct)_2$ e octoato de cálcio, $Ca(oct)_2$;

As características como alta atividade e seletividade em diuretano para um catalisador, significam em termos de resina poliuretânica de uma tinta, um menor tempo de cura desta resina e uma completa reticulação da mesma.

Esta dissertação apresenta no capítulo 1 uma revisão bibliográfica sobre isocianatos e sistemas catalíticos utilizados na reação de formação de uretanos. Estas informações servirão de base para a discussão dos resultados experimentais contidos no capítulo 2. No terceiro capítulo, detalhamos toda a parte experimental que envolve estas

reações. Por fim, apresentamos as conclusões evidenciadas neste estudo da reação catalítica entre o HDI e os álcoois EtOH, P2HE e P2HP para formação de uretanos .

Revisão Bibliográfica

Capítulo 1

1.1. Introdução

A importância das reações catalíticas de formação de uretanos a partir de um isocianato e um álcool, tem resultado no surgimento de um grande número de estudos ressaltando entretanto mais os aspectos tecnológicos do processo do que os mecanísticos.

As dificuldades na elucidação do mecanismo deste tipo de reação, decorrem principalmente do fato da difícil caracterização da estrutura do complexo formado entre o catalisador e os reagentes, pois, ambos os reagentes (isocianato e álcool) constituem centros ativos que são objetos da ação do catalisador. Este fato é refletido no grande número de trabalhos descritos na literatura sobre isocianatos.

Neste capítulo apresentaremos inicialmente uma visão geral sobre a importância dos isocianatos orgânicos, sua obtenção, reatividade e aplicações. Numa segunda parte descreveremos os tipos de sistemas catalíticos, em especial os sistemas organometálicos utilizados nas reações de formação de uretanos para uma melhor compreensão do trabalho desenvolvido e dos resultados obtidos.

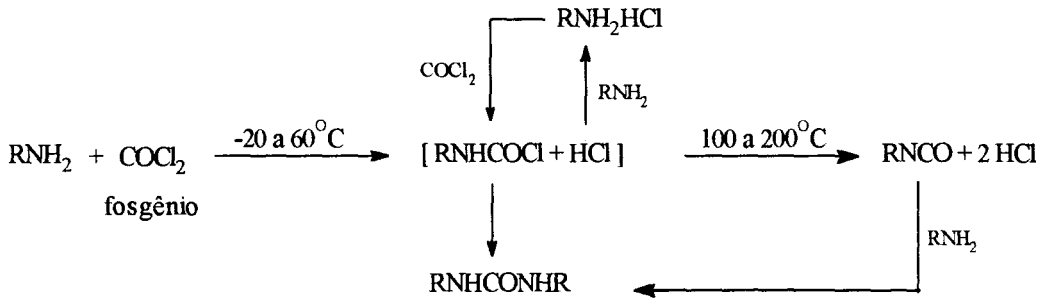
1.2. Isocianatos Orgânicos

Para muitos o nome isocianato está associado infelizmente ao trágico acidente ocorrido em 02 de dezembro de 1984, em uma planta da Union Carbide (Bopal, India), que causou a morte de mais de 1700 pessoas e 170000 casos de intoxicações por metilisocianato. O metilisocianato é um produto altamente tóxico e é usado por exemplo, na síntese do carbaril, um inseticida derivado do α-naftol. Esta toxicidade é uma característica geral destes compostos e seu uso consequentemente requer cuidados no seu manuseio [5].

Contudo, apesar destas dificuldades, os compostos isocianatos são muito importantes em sínteses orgânicas e são usados industrialmente e em particular, na química de polímeros onde eles tem sua maior aplicação na manufatura de poliuretanos através da adição a compostos dihidroxilados [6]. Eles também são empregados como reagentes importantes ou algumas vezes envolvidos como intermediários nas sínteses da uréia e derivados de carbamatos, que tem aplicação na indústria agroquímica e farmacêutica.

1.2.1. Obtenção de Isocianatos

Os isocianatos podem ser obtidos a partir de várias reações orgânicas , como por exemplo, a reação de uma amina primária com monóxido de carbono usando cloreto de páladio como catalisador [7]. Outro método é a reação entre uma amida não substituida e hipobrometo de sódio ou através da oxidação de isonitrilas com cloro e dimetilsulfóxido (Rearranjo de Hofmann) [7]. Mas, sem dúvida, o processo mais comum e utilizado industrialmente na produção de isocianatos é feito a partir da reação de fosgênio com uma amina primária [8](esquema 1.1). Em 1985, foram produzidos em escala mundial cerca de 2,5 milhões de toneladas de isocianatos a partir do fosgênio [9].

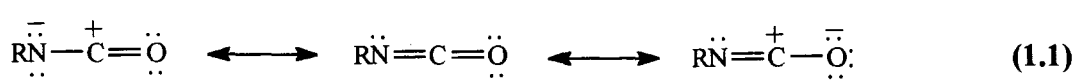


Esquema 1.1

O processo varia um pouco dependendo do isocianato produzido. Mas, em geral, o processo é conduzido através de uma reação entre uma solução de amina primária em solvente aromático (xileno, clorobenzeno) com fosgênio à temperaturas abaixo de 60 °C. A mistura resultante é digerida por várias horas com o aumento progressivo da temperatura até 200 °C e injeção adicional de fosgênio. A solução final dos produtos de reação são fracionados e o cloreto de hidrogênio, fosgênio não reagido e solventes são reciclados para serem utilizados novamente no processo.

1.2.2. Reatividade dos Isocianatos

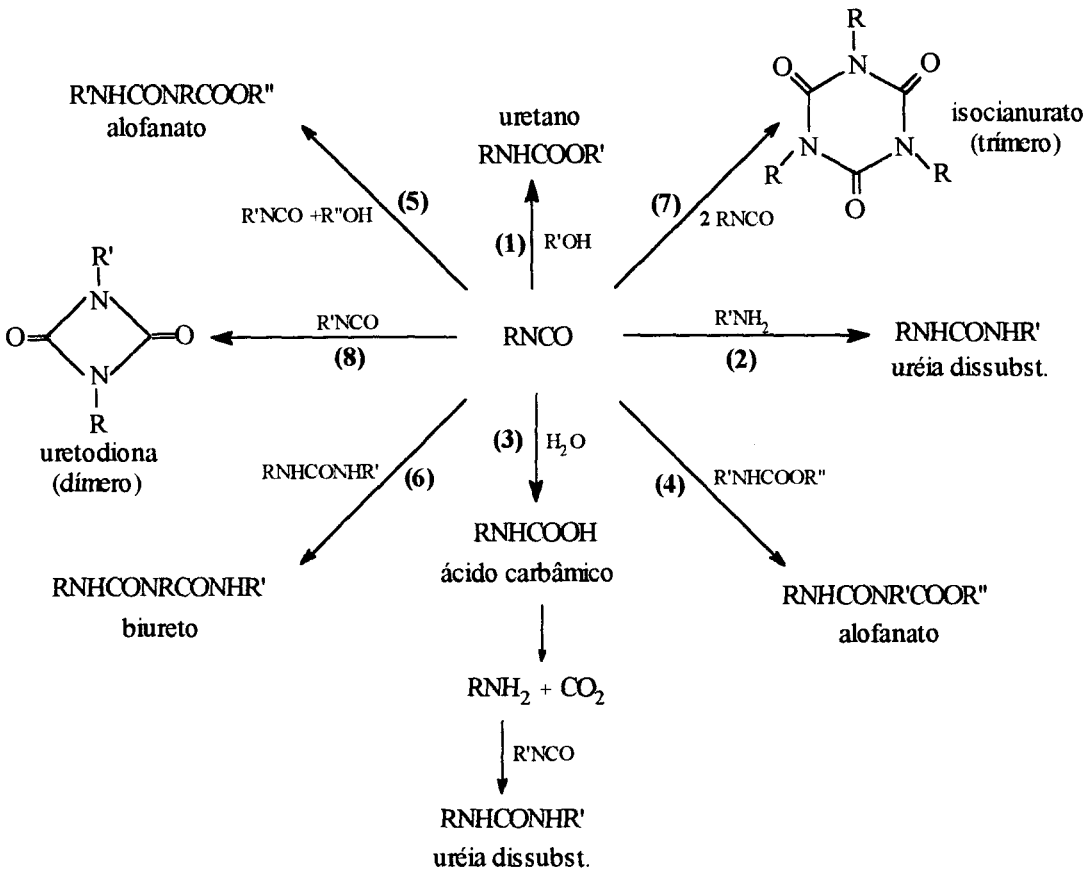
Os isocianatos são compostos que contém grupos altamente insaturados **(–N=C=O)**, onde o carbono apresenta-se como um centro deficitário eletronicamente, representado através dos híbridos de ressonância (equação 1.1).



(1.1)

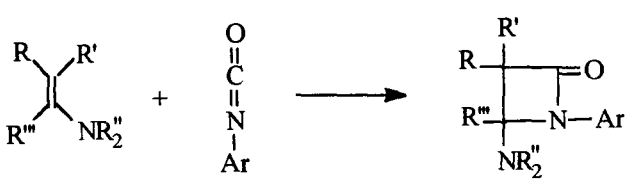
Essas características é que fazem com que os compostos isocianatos sejam muito reativos e suscetíveis a reações como a adição nucleofílica [8]. Como mostrado no esquema 1.2 os isocianatos podem por exemplo, reagir com um álcool para formar uretanos (1), com uma amina para formar uréia dissubstituída (2), com água para formar ácido carbâmico, que é instável e decompõem-se rapidamente em dióxido de carbono e uma amina. A amina por sua vez, pode reagir com um isocianato adicional para formar uréia dissubstituída (3).

Somando-se a essas reações têm-se, a possibilidade da reação entre um uretano e um isocianato formando alofanato (4),reação entre duas moléculas de isocianato e álcool formando também alofanato (5), reação entre uma uréia dissubstituída e um isocianato formando biureto (6) e trimerização do isocianato formando isocianurato (7). Isocianatos podem ainda, polimerizar formando uretodionas (dímero) (8), carbodiimidas e nylon-1.



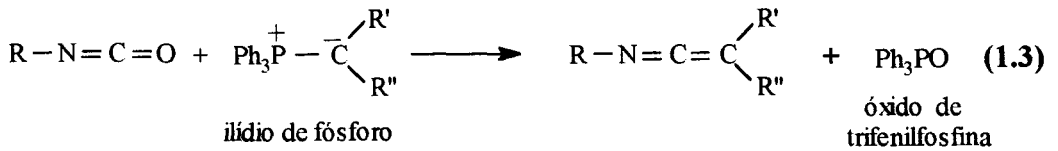
Esquema 1.2

A reatividade dos isocianatos estende-se a compostos que não tenham necessariamente hidrogênio ativo. É o caso da formação de β-lactamas, através da adição de enaminas à isocianatos [7] (equação 1.2).

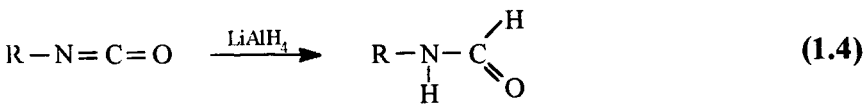


(1.2)

Isocianatos podem sofrer a Reação de Wittig, onde um ilídio de fósforo reage de maneira similar com a ligação C=O de cetenos e isocianatos [7] (equação 1.3).

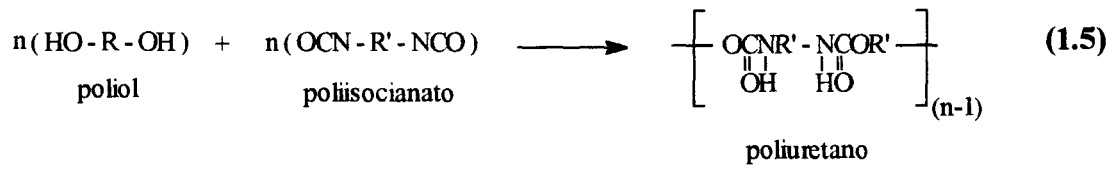


Estes compostos podem também, ser reduzidos a isonitrilas na presença de Cl_3SiH-Et_3N. E podem ser hidrogenados formando formamidas-N-substituídas, utilizando $LiAlH_4$ ou $NaBH_4$ como agente redutor [7] (equação 1.4).



1.2.3. Aplicação dos Isocianatos em Sistemas Poliuretânicos

Poliuretanos são produtos obtidos da reação de polimerização de adição entre poliálcoois e poliisocianatos (equação 1.5).



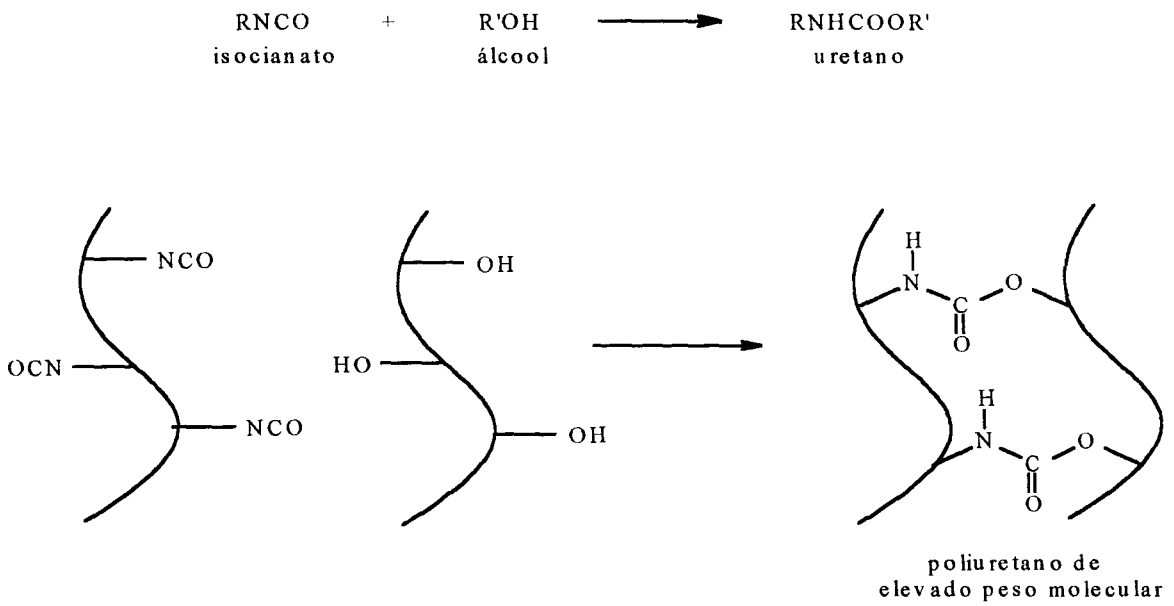
Dependendo de propriedades físicas como grau de reticulação e peso molecular os poliuretanos podem apresentar-se com uma dureza que oscila de elastômeros extremamente flexíveis até plásticos duros e rígidos. As características desejadas são obtidas com o uso de compostos (aditivos) que, quando utilizados na síntese de poliuretanos modificam as propriedades do produto final [10] (tabela 1.1).

Tabela 1.1 : Principais tipos de aditivos utilizados na síntese de poliuretanos modificados [10]

Tipo de Aditivo	Função	Compostos Utilizados
Catalisador	Acelerar as reações envolvidas	compostos organometálicos, aminas terciárias, etc
Agentes espumantes	Produzir estruturas de espumas de poliuretano (poliuretano expandido)	água
Surfactantes	Prevenir e ajudar o processo de formação de espumas	Fluídos de silicone
Pigmentos	Produzir a coloração desejada (fins estéticos)	TiO_2, negro de fumo
Modificantes	Modificar propiedades como dureza, desempenho, etc	Fibras
Retardantes de chama	Reduzir a inflamabilidade do material	Compostos contendo halogênio
Agentes Extensores (reticulantes)	Permitir a reticulação de cadeias poliméricas ou introduzir segmentos específicos	Polióis, poliamidas

Uma aplicação importante dos materiais poliuretânicos encontra-se na indústria de tintas. Uma tinta pode ser definida como uma mistura física de resina, pigmentos, solventes e aditivos. Nas tintas denominadas reativas, as reações químicas envolvendo a resina ocorrem ao longo do processo de secagem e cura, formando assim a película que reveste o material no qual ela foi aplicada. Um exemplo é a tinta constituída por um sistema resínico poliuretânico obtido a partir de um sistema à dois componentes, onde no momento da aplicação, a resina de poliisocianato é misturada com um co-reatante (polímero polifuncional contendo hidrogênios ativos, ex.: poliéster, poliacrilato, poliéter, etc.) formando a resina poliuretânica.

O esquema 1.3 apresenta a reação que ocorre nessa tinta, onde os sistemas misturados formam a resina poliuretânica que possue como característica um grande número de ligações uretanos. Este tipo de tinta encontra uma variedade de aplicações em revestimentos de madeira, metais, concreto, plástico, papel, etc., devido ao elevado desempenho do filme formado [10].

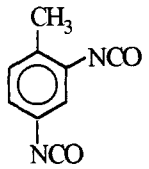


Esquema 1.3

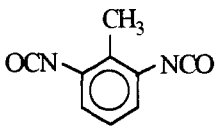
1.2.4. Influência da Natureza do Isocianato e do Álcool na Formação da Resina Poliuretânica

Industrialmente a resina poliuretânica de uma tinta é obtida pela reação de um grupamento isocianato de um diisocianato ou de um derivado do diisocianato (biureto, trímeros, etc.) com um grupo hidroxila de um poliól (poliéster, poliéter, poliacrilato).

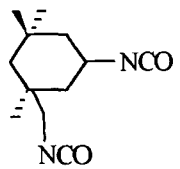
Os poliisocianatos mais utilizados nos sistemas resínicos das tintas poliuretânicas são os diisocianatos apresentados no esquema 1.4.



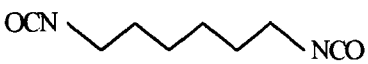
2,4-TDI



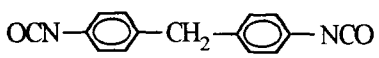
2,6-TDI



IPDI



HDI



MDI

Esquema 1.4

O uso de diisocianatos aromáticos ou alifáticos depende do tipo de aplicação da tinta. Isocianatos aromáticos como MDI e TDI, são mais reativos quimicamente (cerca de 50 vezes) do que os alifáticos e são usados em situações em que se deseja uma tinta com cura rápida. São usados principalmente em aplicações em interiores, pois eles tendem a amarelar com a exposição ao sol. Já os isocianatos alifáticos como HDI e IPDI, são menos reativos e menos tóxicos do que os aromáticos. Entretanto, por serem menos reativos, requerem o uso de catalisadores para obter um tempo de cura compatível com aquele obtido com isocianatos aromáticos. Como eles possuem excelente retenção de cor são usados na aplicação em exteriores. A tendência atual na indústria de tintas é o aumento progressivo no uso de isocianatos alifáticos, devido ao menor grau de toxicidade, bem como as vantagens obtidas por essa tinta tanto no aspecto estético como de aplicação.[2].

A escolha dos polióis também é importante na constituição da resina poliuretânica. Poliésteres são usados em aplicações que necessitam de resistência química, resistência à abrasão e à corrosão. Os poliéteres são usados em aplicações que requerem resistência à água e os poliacrilatos são usados principalmente onde o aspecto estético é importante [2].

1.3. Reação de Formação de Uretano

A adição da molécula ROH em um composto contendo grupos N=C=O (equação 1.6), é um processo heterolítico envolvendo um ataque nucleofílico do grupo hidroxila do álcool sobre o átomo de carbono da carbonila do isocianato.

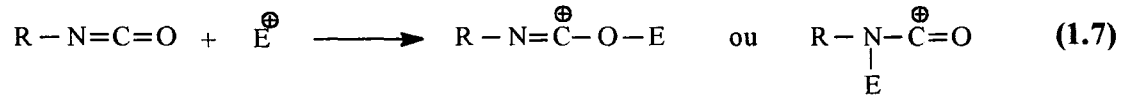
$$R-N=C=O \;+\; R'OH \longrightarrow R-\underset{\underset{H}{|}}{N}-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-OR' \qquad \textbf{(1.6)}$$

É de se esperar que, quando R for um grupo eletroretirador, a reação será favorecida, pois grupos eletroretiradores em R aumentariam a carga positiva sobre o átomo de carbono da carbonila favorecendo então o ataque nucleofílico [11]. Contudo, cálculos teóricos sobre estes compostos, propõem que quanto mais eletroretirador for R, o aumento da carga negativa sobre o átomo de nitrogênio é mais pronunciado do que o esperado aumento da carga positiva sobre o átomo de carbono [12]. Consequentemente, a velocidade total da reação poderá ser afetada, principalmente devido a influência de R sobre a facilidade da transferência do próton do álcool para o nitrogênio do isocianato formando o uretano.

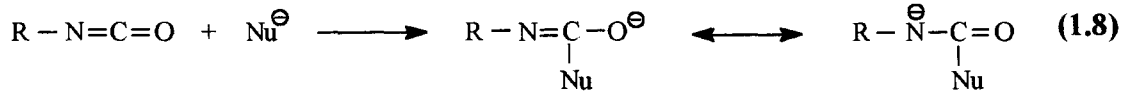
Além do efeito eletrônico citado acima, o efeito estérico através de grupos volumosos em R do isocianato impedem que a reação da equação 1.6 ocorra, pois o ataque sincronizado de um substrato sobre a ligação C=N do isocianato deve ocorrer acima ou abaixo do plano da molécula de isocianato, ocorrendo assim o máximo de sobreposição dos orbitais. Da mesma forma, em geral, o efeito estérico causado pelo álcool afeta a velocidade da reação na seguinte ordem : álcool $1^{ário}$ > álcool $2^{ário}$ > álcool $3^{ário}$ [11].

A ação do catalisador na reação entre uma molécula de álcool e uma molécula de isocianato na formação de uretanos não se limita a aumentar a velocidade desta reação. Ele também pode influenciar na seletividade do produto formado. Em escala industrial, a escolha do catalisador adequado pode ser especialmente importante na formulação das tintas poliuretânicas, através de um tempo menor para obter-se um desejado nível de reticulação da resina [2].

As reações entre um isocianato e um álcool em presença de catalisadores se processam, tanto com catalisadores eletrofílicos (um ácido de Lewis, E) como com nucleofílicos (uma base de Lewis, Nu), ativando o isocianato para o ataque do álcool [13] (equações 1.7 e 1.8).



(1.7)

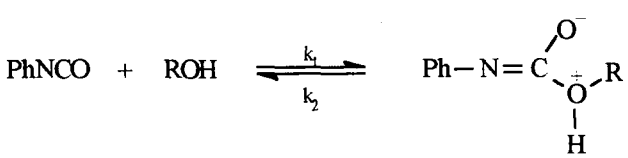


(1.8)

A partir do momento em que a ação do catalisador é possível tanto por *via* nucleofílica como eletrofílica, uma gama enorme de compostos tem sido descritos como ativos em catálise de formação de uretanos. Sendo assim, consideraremos agora, a reação de formação de uretanos tanto na ausência de catalisador bem como na sua presença, com ênfase nos mecanismos de ação dos mesmos.

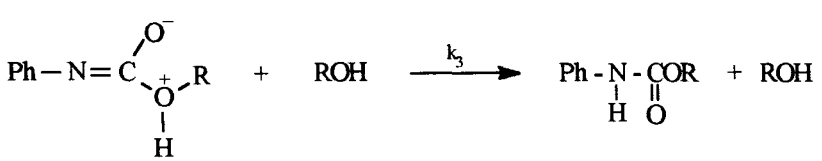
1.4. Reação de Formação de Uretanos na Ausência de Catalisador

Baker e colaboradores [14] observaram que, na reação de um isocianato com um determinado álcool na ausência de catalisador, aumentando a concentração inicial do álcool a velocidade da reação também aumentava. Segundo os autores, o álcool atuava como o próprio catalisador da reação, sendo que a reação ocorreria em duas etapas, com o álcool atuando cataliticamente sobre o intermediário **1**, na segunda etapa (equações 1.9 e 1.10).



(1.9)

(1)



(1.10)

(1)

Contudo, essa hipótese não foi suportada pelos seus resultados obtidos [15]. Por exemplo, a reação de fenilisocianato e metanol à 20 °C em benzeno, para uma

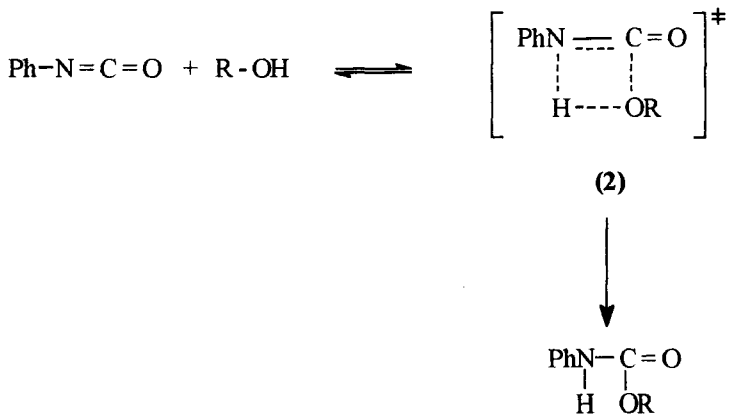
concentração de PhNCO de 0,24 M e concentração de MeOH de 0,48 M, o valor da constante de velocidade, k, foi de $2,2x10^4$ $l.mol^{-1}s^{-1}$. Quando a concentração de MeOH aumentou para 2,4 M, o valor de k aumentou para $3,15x10^4$ $l.mol^{-1}s^{-1}$. Este aumento de k é muito pequeno e não pode ser atribuido à catálise do álcool. Além do que, a energia de ativação foi maior para a concentração em MeOH de 2,4 M do que em concentração de 0,48 M.

Em estudos mais recentes, mostrou-se que o aumento da razão [álcool]/[PhNCO] também não apresentou um apreciável aumento na constante de velocidade [16]. Por exemplo, aumentando-se a razão [álcool alílico]/[PhNCO] de 1,5 para 4,0 o valor de k praticamente é constante, cerca de $0,18x10^4$ $l.mol^{-1}s^{-1}$. Quando a razão foi aumentada para 8,0; 11,5 e 16,0 o aumento observado em k não foi significativo (k = $0,27x10^4$ $l.mol^{-1}s^{-1}$ quando a razão foi de 16,0). Segundo os autores, esse aumento observado na velocidade de reação, pode ser devido ao aumento na polaridade do meio através do aumento da concentração do álcool além de um certo limite [16]. Um outro estudo sobre o efeito da polaridade na velocidade de reação, também observou esse aumento na velocidade com o aumento da concentração de um dos reagentes, além de um certo limite e esse efeito foi atribuido ao aumento da polaridade do meio por um dos reagentes [17].

Desta forma, a reação entre um isocianato e um álcool pode ser descrita como uma reação de adição nucleofílica em moléculas polarizadas. Sabendo-se que fenilisocianato pode existir em qualquer uma das formas apresentadas na equação 1.11, onde a carga positiva reside sobre o átomo de carbono da carbonila.

$$C_6H_5-N=C=O \longleftrightarrow C_6H_5-N=\overset{+}{C}-\overset{-}{O} \longleftrightarrow C_6H_5-\overset{-}{N}-\overset{+}{C}=O \qquad \textbf{(1.11)}$$

O carbono da carbonila do fenilisocianato sofre um ataque nucleofílico do álcool através de seu oxigênio formando o complexo ativado **2**, através de um mecanismo concertado (esquema 1.5).



Esquema 1.5

O estudo do efeito da natureza do álcool, nas reações envolvendo os álcoois metílico, etílico, n-propílico e n-butílico com fenilisocianato à 20 °C (tabela 1.2)[16], indicam uma constância dos valores de k e E_a (energia de ativação de Arrehenius, que dá uma medida da densidade eletrônica nos centros reativos), mostrando que o efeito indutivo do grupo alquila tem pouca influência sobre a densidade eletrônica do átomo de oxigênio. Contudo, quando os álcoois estudados são o álcool alílico e o metoxietanol, verifica-se que há um aumento da E_a de aproximadamente 2,0 Kcal/mol em relação aos álcoois anteriores. Neste caso o efeito eletroretirador dos grupos alila e metoxi, tem como consequência uma diminuição da densidade eletrônica no átomo de oxigênio do álcool [16].

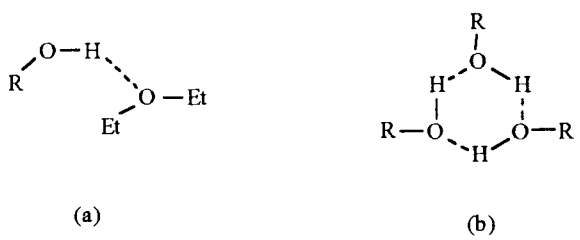
Tabela 1.2 : Parâmetros cinéticos para a reação entre fenilisocianato (PhNCO) e alguns álcoois, à 20 °C e usando benzeno como solvente [16]

Álcool	10^4k (l.mol^{-1}s^{-1})	E_a (kcal/mol)
Metílico	1,84	9,0±0,12
Etílico	2,08	8,6±0,16
n-Propílico	1,89	8,8±0,08
n-Butílico	1,93	8,8±0,13
Alílico	0,18	12,0±0,17
Metoxietanol	0,12	11,4±0,11

O mecanismo apresentado no esquema 1.5 foi confirmado pelas seguintes observações experimentais adicionais : quando usou-se álcool etílico substituído com um átomo de bromo ou cloro para reagir com fenilisocianato, à 40 °C em benzeno por 6 horas, não houve formação significativa de produto. Isto ocorre devido a grande capacidade eletroretiradora dos

átomos de halogênio que diminuem a densidade eletrônica do átomo de oxigênio do álcool reduzindo então, drasticamente a velocidade de reação e aumentando a E_a. Por outro lado, como o complexo ativado nesta reação é mais polar do que os reagentes, consequentemente um aumento na polaridade do solvente poderia aumentar a velocidade como já foi mencionado anteriormente. Isto realmente ocorre, pois em clorobenzeno (cte. dielétrica = 5,6 cgse) a reação procede numa velocidade bem maior que em benzeno (cte. dielétrica = 2,2 cgse) [16].

Outro mecanismo proposto leva em conta a possibilidade do álcool existir em uma forma associada, $(ROH)_n$ [11,18] (esquema 1.7). Os resultados obtidos para a reação conduzida com *p*-clorofenilisocianato e um determinado álcool em éter etílico, mostraram que a sequência de reatividade desse álcool é : tetrâmero ≈ trímero >> dímero >> monômero. Em éter etílico o monômero, que praticamente não reage, e o dímero estão ligados por pontes de hidrogênio às moléculas de solvente (esquema 1.6(a)). Já as espécies poliméricas são cíclicas (esquema 1.6(b)), não havendo portanto interação com as moléculas do solvente [19].

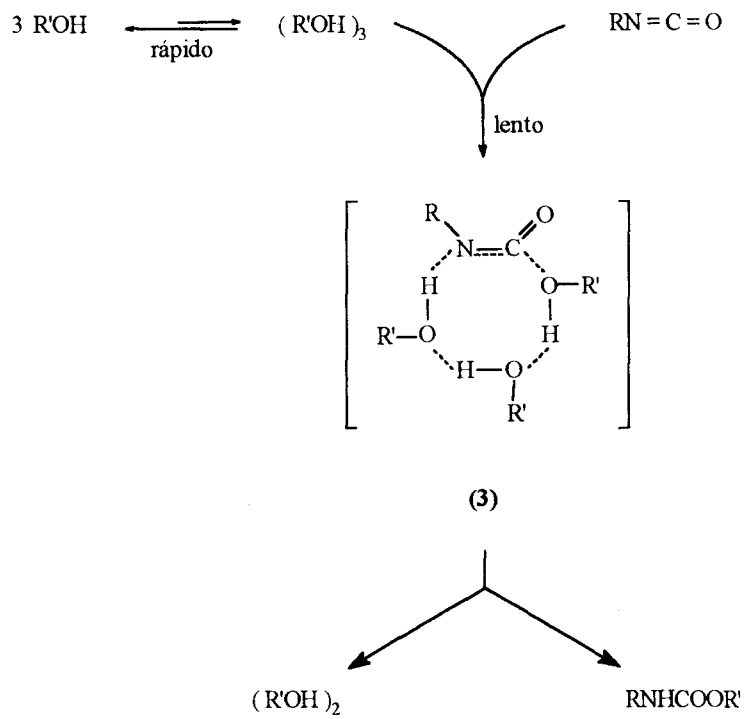


(a) (b)

Esquema 1.6

O fato de que a espécie alcoólica livre de solvente possui uma estrutura cíclica (esquema 1.6(b)), leva à proposição de que também a espécie correspondente ao estado de transição na adição do álcool ao isocianato deva ser uma espécie cíclica. Os altos valores negativos da entropia de ativação ($\Delta S^{\neq}$) para a reação à 40 °C estão de acordo com essa proposição [19].

Olah e colaboradores [18] propõem um mecanismo onde ocorre uma transferência direta de um próton para o átomo de nitrogênio, através de uma espécie cíclica **3** no estado de transição, sofrendo então um rearranjo prototrópico (esquema 1.7).



Esquema 1.7

A dependência da reatividade do álcool R'OH em relação ao grupamento R' do mesmo é complexa, pois vários fatores como efeitos estéricos, eletrônicos, competem entre si influenciando-a. Segundo Olah e colaboradores, esta complexidade, mais o moderado efeito isotópico ($k_H/k_D \approx 1,7$) [11], o grande valor negativo de $\Delta S^{\neq}$ (ca. -40 cal.grau^{-1}mol^{-1}) [20] e o pequeno valor de $\Delta H^{\neq}$ (ca. 8 Kcal/mol) [20] são todos compatíveis com o estado de transição proposto no esquema 1.7.

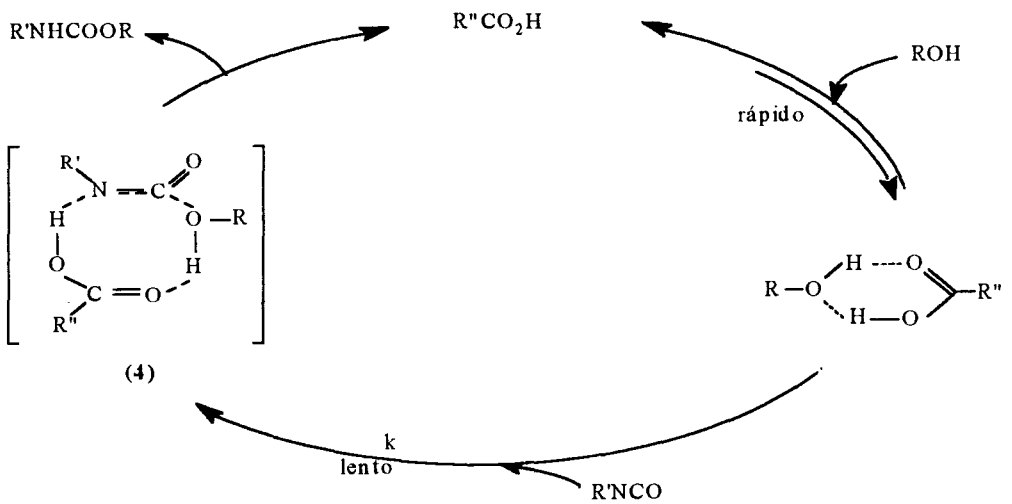
1.5. Reação de Formação de Uretanos em Presença de Catalisador

1.5.1. Reação de Formação de Uretano Catalisada por Compostos Orgânicos

Muitos compostos orgânicos tanto ácidos quanto básicos, já foram utilizados na formação de uretanos. Dentre estes, destacam-se os ácidos carboxílicos e as aminas terciárias. A seguir, são descritas algumas propostas da ação catalítica desses compostos.

A reação de alcoólise de isocianato pode ser catalisada por pequenas quantidades de ácidos carboxílicos, mas sua eficiência catalítica está inversamente relacionada com sua força ácida [21].

Observou-se que usando etanol, *p*-clorofenilisocianato e uma série de ácidos carboxílicos, a reação procede *via* um aduto 1:1 de álcool-catalisador, onde a concentração deste aduto, embora proporcional ao produto [álcool]x[ácido], depende pouco da força ácida. Este fato, sugere que o aduto é uma espécies cíclica, intermediário **4** (esquema 1.8), onde o ácido atua como um catalisador bifuncional e assume a função das moléculas extras de álcool como ocorre na reação sem catalisador (esquema 1.7).

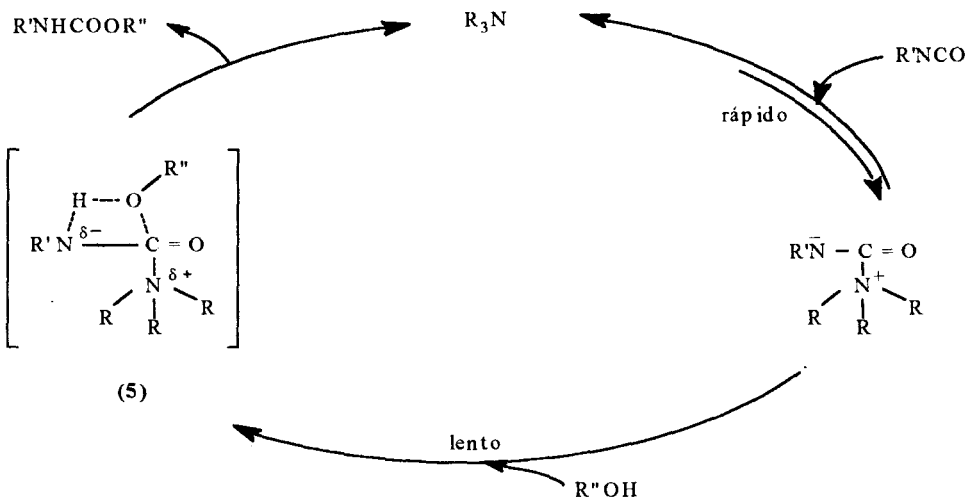


Esquema 1.8

A magnitude de k (esquema 1.8) é inversamente dependente da força ácida, isto sugere que a função do ácido de aumentar a nucleofilia do álcool é mais importante que sua função de transferência do próton [21].

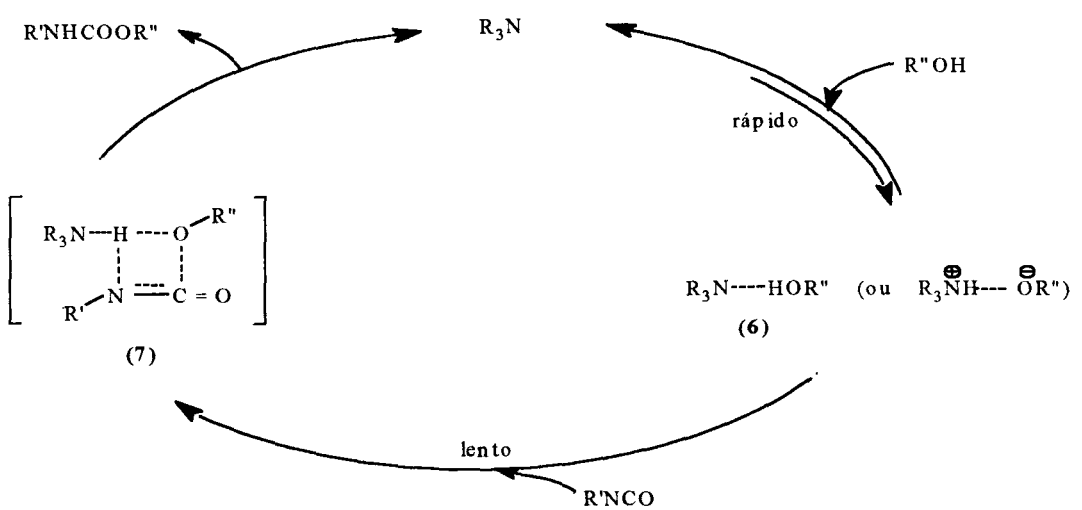
As aminas terciárias foram alguns dos primeiros compostos utilizados como catalisador na indústria poliuretânica, e continuam sendo usadas nos dias atuais. Por isso, a reação de formação de uretano catalisada por estes compostos, é sem dúvida a mais estudada.

Baker e colaboradores [22] observaram que a força catalítica aumenta com o aumento da basicidade da amina e diminui com o aumento do impedimento estérico das mesmas. Dois mecanismos são propostos por estes autores, onde ambos são compatíveis com os fatos citados acima. No primeiro mecanismo proposto, pode-se observar o efeito estérico da amina na formação do intermediário **5** (esquema 1.9).



Esquema 1.9

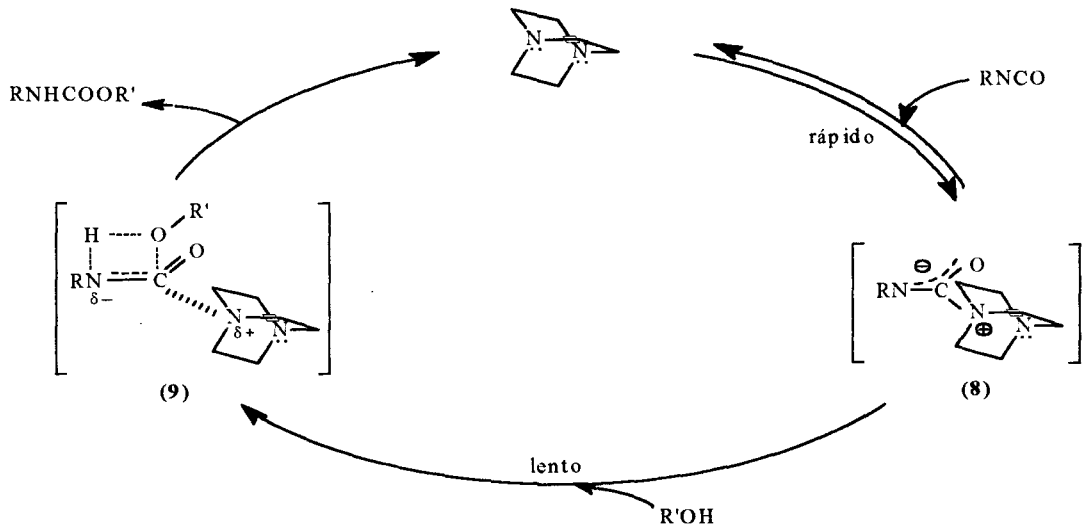
Contudo, com tióis, fenóis e outros álcoois ácidos, complexos polares (espécie **6**), são provavelmente formados com bases terciárias [23]. Neste caso, o efeito estérico tem pouca influência na formação do intermediário **7** (esquema 1.10).



Esquema 1.10

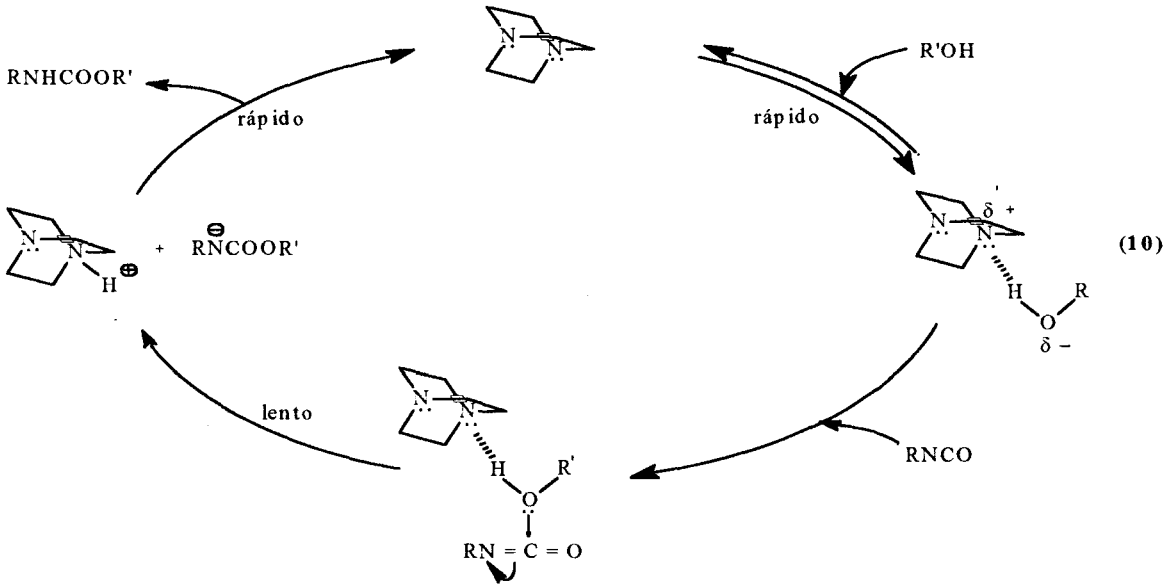
Um exemplo caracterizado de catálise promovida por aminas terciárias, é o do composto 1,4-diazobiciclo[2,2,2]octano (DABCO). Um dos mecanismos propostos [13] envolve primeiro a coordenação de uma molécula de isocianato ao DABCO formando a

espécie **8**, em seguida essa espécie reage com uma molécula de álcool na formação do intermediário **9** na etapa limitante (esquema 1.11).



Esquem 1.11

Um outro mecanismo descrito na literatura [2] para a reação anterior (esquema 1.11), envolve primeiro a coordenação de uma molécula de álcool ao DABCO, formando o intermediário **10**, que posteriormente reage com uma molécula de isocianato (esquema 1.12).



Esquema 1.12

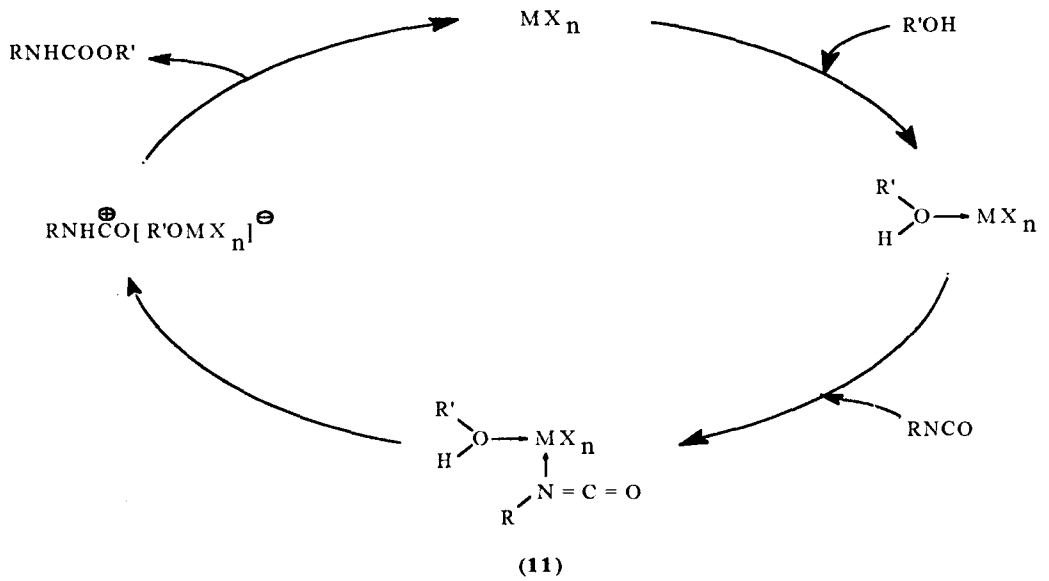
Os mecanismos descritos para o DABCO, nos esquemas 1.11 e 1.12, concordam plenamente com os mecanismos propostos por Baker (esquemas 1.9 e 1.10), reforçando a proposta de que, poderá predominar um dos dois mecanismos, dependendo da basicidade da amina e do impedimento estérico desta.

Estudos mais recentes descrevem a combinação de compostos de estanho e aminas terciárias, que propiciam um grande aumento na velocidade da reação de formação de uretano maior do que quando são usados separadamente. Segundo os autores, este fato deve-se ao comportamento sinergístico entre esses compostos. Um exemplo é a combinação de DABCO e dibutildilaurato de estanho (IV), DBTDL, onde a velocidade aumenta cerca de três vezes mais do que as obtidas quando usa-se os catalisadores separadamente [24,25].

1.5.2. Reações de Formação de Uretanos Catalisadas por Compostos Organometálicos

Os compostos organometálicos são considerados os catalisadores mais efetivos na formação de uretanos e consequentemente de maior interesse tecnológico. Vários compostos organometálicos são utilizados, como por exemplo os acetilacetonatos metálicos,

alquil e alcoxi metálicos e os halogenoestânicos entre outros. A razão principal pela qual esses compostos são ativos, reside no fato de que os compostos organometálicos funcionam como um ácido de Lewis, no qual coordena-se uma molécula de isocianato ou de álcool, quando não ambos [26]. Um mecanismo genérico do processo catalítico é apresentado no esquema 1.13, no qual envolve um complexo metálico e uma molécula de álcool que coordena-se ao metal tornando seu hidrogênio mais ácido, que por sua vez pode protonar uma molécula de isocianato livre ou uma molécula de isocianato também coordenada ao metal, formando a espécie intermediária **11** com subsequente formação do produto uretano.



(11)

Esquema 1.13

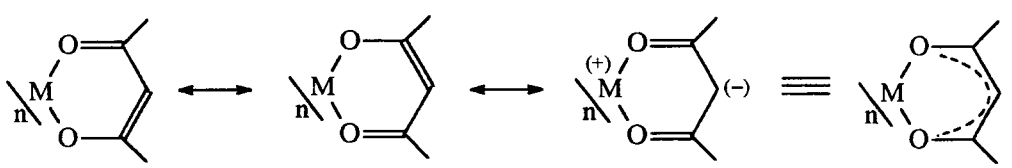
A gama de compostos organometálicos utilizados na reação de formação de uretanos é muito grande. Levando em conta este aspecto, apresentamos a seguir os principais sistemas catalíticos utilizados na reação de formação de uretanos. Limitamo-nos a uma revisão mais específica dividida entre sistemas β-dicetonatos principalmente os de ferro e cobre e complexos de estanho entre outros.

1.5.2.1. Reações Catalisadas por Sistemas β-Dicetonatos

O composto de ferro, $Fe(acac)_3$ tem sido descrito na literatura como catalisador em reações que envolvem isocianatos, nitrilas entre outros compostos. Junto com ele, um grande número de complexos acetilacetonatos metálicos, $M(acac)_n$ (M = Mg , Cd, Co, Li, Mn, Ni, Fe, Cu, Cr e Pd) também tem sido investigados [27,28].

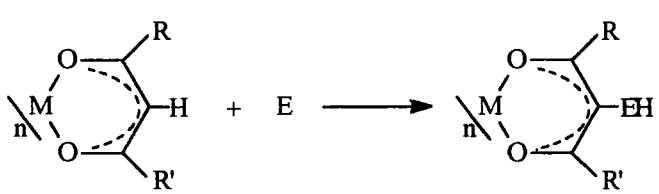
Os complexos β-dicetonatos metálicos são talvez os compostos de coordenação mais intensamente investigados [29,30]. Apesar da grande quantidade de informações disponíveis sobre sua estrutura e síntese, a exploração das propriedades nucleofílicas do anel metalorgânico são bem mais limitadas.

Através das formas canônicas da estrutura de ressonância do ligante β-dicetonato apresentado no esquema 1.14 onde n é o número de ligantes β-dicetonatos, observa-se um significante caráter nucleofílico entre os átomos de carbono intercarbonílicos [31].



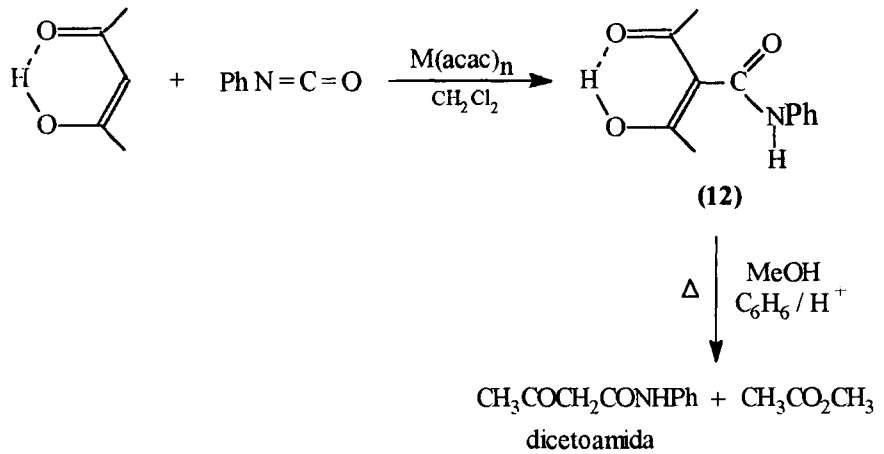
Esquema 1.14

A exploração deste potencial nucleofílico dos β-dicetonatos metálicos, tem sido utilizada em reações de adição do anel metalorgânico à eletrófilos neutros (E = aceptores de Michael ou nitrilas) (equação 1.12)[27,28,32].



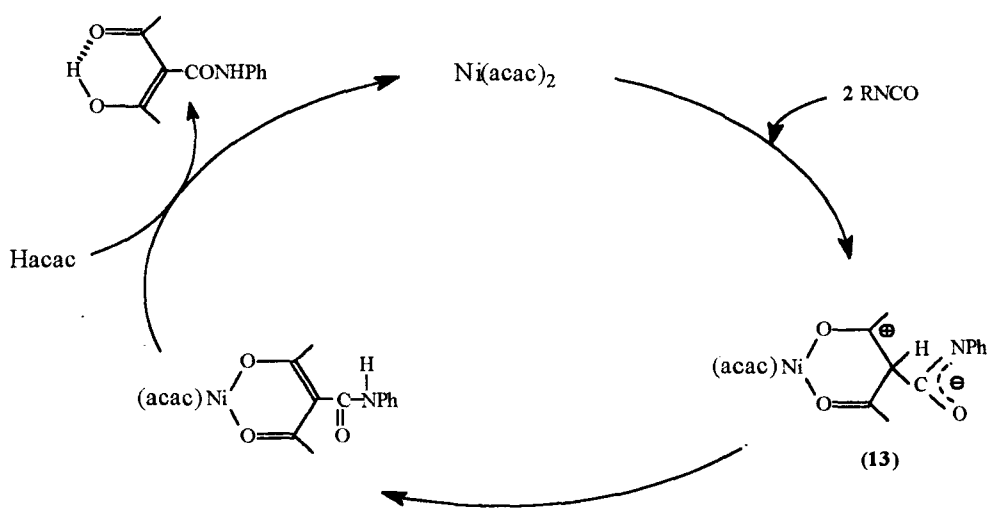
(1.12)

Um dos primeiros trabalhos nesta área, foi realizado por Eckberg e colaboradores [27], que estudaram a reação entre o PhNCO e Hacac (esquema 1.15), onde posteriormente o produto desta reação, composto **12**, reage com MeOH. Vários complexos $M(acac)_n$ (M = Ni, Fe, Co, Cu, Cr, Pd, Mg,Cd, Zn, Li, Mn e Al) foram utilizados como catalisadores.



Esquema 1.15

A proposta mecanística para a reação descrita no esquema 1.15, envolve um intermediário dipolar, espécie **13**, mostrado no esquema 1.16.

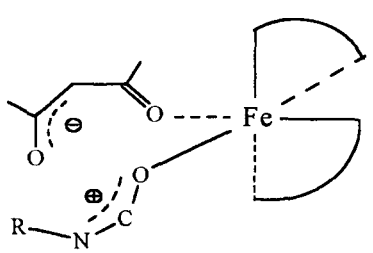


Esquema 1.16

Assim como no estudo de Eckberg, outros trabalhos [33,34] mostraram que a catálise de adição eletrofílica a anéis β-carbonilatos é típica de compostos $M(acac)_n$, embora seja afetada pela natureza do metal. Por exemplo, os catalisadores que se mostraram mais eficientes na reação descrita no esquema 1.15 foram os seguintes : $Ni(acac)_2$ > $Co(acac)_2$ > $Mn(acac)_2$ > $Cu(acac)_2$ > $Fe(acac)_3$. Enquanto $Pd(acac)_2$, $Cr(acac)_3$ e $Al(acac)_3$ não são ativos.

Esta constatação é muito importante, pois mostra que a reação apresentada no esquema 1.15, não é uma simples reação de adição de um nucleófilo monoaniônico à um eletrófilo. Na realidade, ela é um ataque nucleofílico do ligante acetilacetonato ao isocianato assistido pelo metal [31]. Como consequência disto, têm-se o fato de que, a estabilidade do aduto formado depende da natureza do metal. Um exemplo é o aduto $M(acacC_2N_2)_2$ formado pela reação entre $M(acac)_n$ e N_2C_2, onde somente com Ni(II) e Cu(II) obtêm-se produtos estáveis e isolados. A natureza dos substituintes R e R' (equação 1.12) também é importante, por exemplo, a troca de um grupo CH_3 por um grupo CF_3 no ligante acetilacetonato, faz com que o complexo de Cu(II) seja completamente inativo quando usado na mesma reação com C_2N_2 [31].

Outros trabalhos que também relatam a reação de isocianatos com álcoois catalisada por $Fe(acac)_3$, sugerem a possibilidade da espécie cataliticamente ativa ser um complexo 1:1 de isocianato-$Fe(acac)_3$, espécie **14**. Esta espécie apresentaria a coordenação do oxigênio da molécula de isocianato ao centro metálico [35,36].

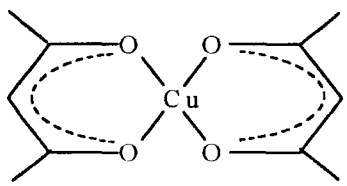


(14)

Um dos estudos mais abrangentes na catálise de formação de uretanos induzida por compostos de coordenação foi realizado por Lipatova e colaboradores [1]. Onde estudando a estrutura eletrônica do complexo formado pelo catalisador e reagente procuraram elucidar o mecanismo de reação. Para tanto, utilizaram como reações modelos, as reações entre o PhNCO e o MeOH, utilizando como catalisadores o $Cu(acac)_2$ e o cloreto de

trimetilestanho (IV), Me_3SnCl. No estudo da estrutura eletrônica do complexo $Cu(acac)_2$ e seus complexos com os reagentes, utilizou-se os seguintes métodos : RPE, UV-visível e cálculos teóricos usando o Método Semi-empírico Mulliken-Wolfsberg-Helmholz.

Este estudo mostrou que o caráter covalente da ligação química formada entre o átomo central e o ligante β-dicetonato é acompanhado pela deslocalização elétrons desemparelhados sobre estes ligantes, influenciando desta forma a habilidade do átomo metálico para coordenar moléculas eletrodoadoras. Esta habilidade é facilitada pela configuração quadrado planar destes compostos, que possuem as posições axiais livres (eixo z) para a coordenação de novas moléculas [37](espécie **15**).

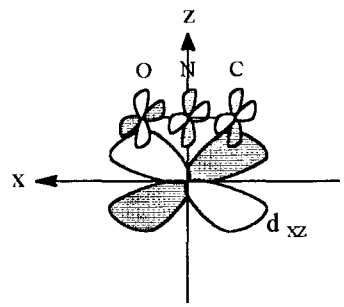


(15)

A ação catalítica do composto metálico leva a formação de um complexo intermediário com os reagentes. O aumento na velocidade da reação provocado pela diminuição da energia de ativação, é devido a mudança na estrutura eletrônica dos reatantes como um resultado do processo de coordenação [37].

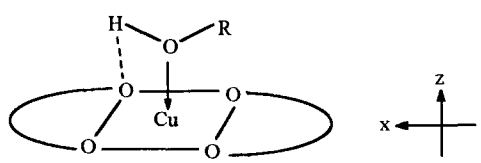
As mudanças nos espectros RPE e de absorção eletrônica devido a interação do $Cu(acac)_2$ com o isocianato, possibilita a conclusão de que o isocianato está coordenado através de um quinto sítio de coordenação, formando um complexo de composição 1:1, como $Cu(acac)_2L$. Observou-se também que moléculas eletrodoadoras como o álcool podem formar pontes de hidrogênio com o átomo de oxigênio do anel quelato, conduzindo a uma distorção da simetria quadrado planar em volta do íon Cu, podendo alcançar a simetria de uma pirâmide tetragonal. Segundo estes cálculos, a distância do ligante L coordenado ao Cu é de r = 2,1 Å para o complexo $MeOH\text{-}Cu(acac)_2$. Como era esperado a distância do ligante coordenado ao Cu é maior que a distância da ligação Cu-O do anel quelato que é r = 1,9 Å. Estes dados estão em concordância com os valores encontrados para os complexos análogos usando difração de raio-X [37].

Lipatova [1] supôs primeiramente que, na reação de formação de uretano, o complexo intermediário era formado entre o isocianato e o $Cu(acac)_2$. Isto é obtido através da interação do sistema π do grupo NCO (OM cheio) com o orbital $3d_{XZ}$ (OM vazio) do íon Cu (espécie **16**).



(16)

A molécula de álcool é capaz de interagir com os orbitais do Cu bem como formar pontes de hidrogênio com os átomos de oxigênio do anel quelato (espécie **17**).



(17)

Através da RPE, foi possível estabelecer o tipo de interação entre um β-dicetonato de Cu, isocianato e álcool. Na reação de formação de uretano em presença do bis-(3-etilacetilacetonato) de cobre (II), $Cu(3\text{-eacac})_2$ o complexo intermedário foi identificado como um complexo ternário catalisador-isocianato-álcool [38].

O conhecimento das peculiaridades da estrutura do complexo $Cu(acac)_2$ com isocianato e álcool possibilitou explicar a razão de sua atividade catalítica. A função do ligante β-dicetonato consiste na realização da orientação mútua de reagentes favoráveis para interação química e no enfraquecimento da ligação química que será destruída no curso da reação (ligação O-H no álcool e ligação N=C no isocianato) [38].

A partir dos cálculos teóricos, propôs-se que a configuração mais favorável para a interação com o álcool é do isocianato estar coordenado ao íon Cu de forma

curvada. Desta forma, a carga positiva sobre o átomo de carbono do isocianato aumenta enquanto a densidade eletrônica das ligações N=C e C=O diminuem, facilitando o ataque do álcool. Essa configuração do grupo NCO foi proposta com base nos seguintes fatos:

1) na transformação do grupo NCO em grupo uretano, ocorre uma distorção da estrutura linear do NCO;

2) deformação do grupo NCO pode ocorrer com ele coordenado ao catalisador;

Em sua segunda proposta Lipatova [1] supôs um intemediário entre o $Cu(acac)_2$ e o álcool, e pelos cálculos teóricos, observou-se que a ligação Cu-O é bastante forte, concordando com dados da literatura para complexos β-dicetonatos metálicos com moléculas eletrodoadoras[37].

A partir dos resultados dos cálculos, propuseram que a molécula de álcool no complexo com o catalisador ataca ao longo do eixo y (plano paralelo ao plano do catalisador), onde a interação parece ser mais facilitada devido ao fato de que, quando a carga negativa sobre o átomo de oxigênio diminui a densidade eletrônica dos orbitais atômicos p_z e p_x do oxigênio também diminui , enquanto a densidade eletrônica dos O.A. s e p_y aumentam.

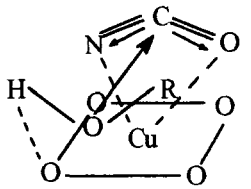
Como conclusões deste trabalho, sugere-se que a formação do produto uretano obtém-se através de um intermediário no qual :

1) a interação do grupo NCO com o átomo de Cu tem um caráter doador-aceptor, onde se estabelece uma variação das cargas sobre os átomos do grupo NCO e Cu, aumentando sua atração eletrostática;

2) o grupo OH do álcool, no complexo ternário é ligado ao oxigênio do ligante acac através de pontes de hidrogênio;

3) há uma diminuição da densidade eletrônica da ligação C=N e formação das novas ligações C-O e N-H do grupo uretano na estrutura eletrônica do complexo ternário, onde a molécula ROH ataca o RNCO coordenado ao íon Cu na direção do eixo z;

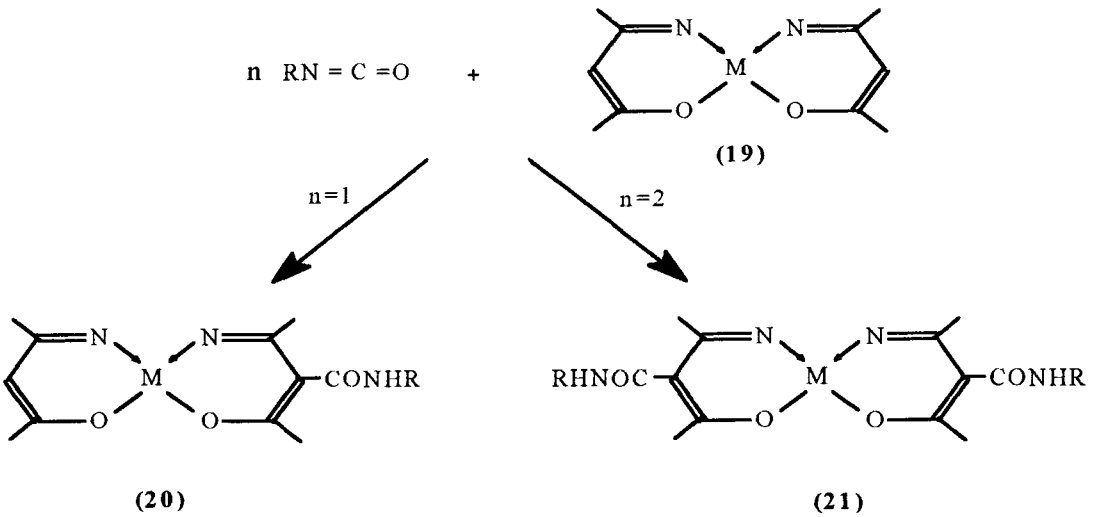
Ao mesmo tempo em que, ocorre a diminuição da densidade de carga da ligação N=C, há um aumento da carga sobre o átomo de carbono, quando na aproximação dos reagentes no complexo ternário. Sendo que, o átomo de oxigênio do álcool tem sua carga negativa diminuida, fazendo com que a destruição da ligação O-H e a passagem do hidrogênio para o nitrogênio seja facilitada (espécie **18**).



(18)

Sabe-se que a mudança na velocidade da reação em presença do catalisador é determinada pela redistribuição da densidade eletrônica nas moléculas que estão reagindo e por sua coordenação ao catalisador. No complexo $Cu(acac)_2$, a coordenação do grupo NCO de um isocianato aumenta a carga positiva do carbono deste grupo que poderá sofrer mais facilmente um ataque nucleofílico pelo oxigênio do álcool. Ocorre então uma transferência de densidade eletrônica do átomo de oxigênio para o grupo NCO, que se desloca para os átomos de nitrogênio e oxigênio do mesmo, aumentando a carga negativa sobre o átomo de nitrogênio e consequentemente facilitando a adição do hidrogênio do álcool neste nitrogênio (espécie **18**).

Da mesma forma que no estudo do $Fe(acac)_3$ (equação 1.12), foram realizados alguns estudos com o Cu(baen), composto **19**, na reação com vários isocianatos, RNCO (R = CH_3, C_2H_5, *i*-C_3H_7, *t*-C_4H_9 e C_6H_5) formando a monoamida, **20** e diamida, **21** do Cu(baen)[39] (esquema 1.17).



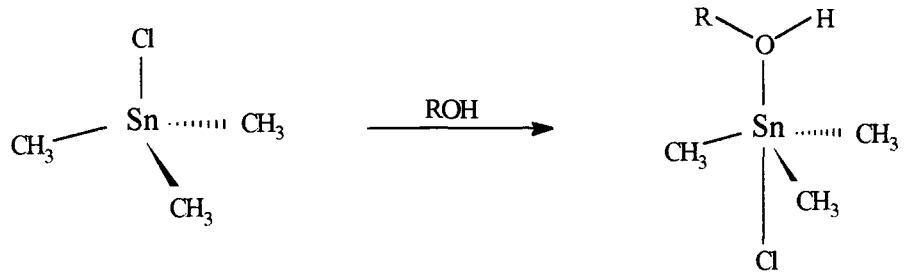
Esquema 1.17

As velocidades destas reações dependem do grupo R na seguinte ordem: Ph > Me > Et > *i*-Propil > *t*-Bu. Essa dependência estende-se a natureza do metal, por exemplo, Cu(baen) reage muito mais rápido que Ni(baen) na mesma reação [39].

Este trabalho assim como outros na mesma linha [27,28,32-34] demostram a possibilidade de adição da molécula de isocianato ao ligante β-dicetonato tanto no complexo de $Fe(acac)_3$ como no de $Cu(acac)_2$.

1.5.2.2. Reações Catalisadas por Complexos de Estanho

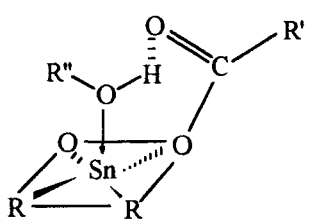
Lipatova e colaboradores [1], estudaram também a ação catalítica do Me_3SnCl, na reação do fenilisocianato e metanol. Segundo este estudo, a ação catalítica na formação de uretanos dos compostos organoestanhos, envolve em geral, sua habilidade para formar complexos com o álcool. Observando a mudança de geometria da molécula do catalisador, de tetraédrica para uma bipirâmide trigonal, quando da adição da molécula de álcool [40] (equação 1.13).



(1.13)

Neste caso o átomo de oxigênio do álcool está situado perpendicular ao plano, acima do átomo de estanho [1]. Segundo os autores, a carga negativa sobre o átomo de oxigênio diminui conduzindo provavelmente ativação do álcool. Este fato influenciaria na velocidade da reação, pelo decréscimo da energia de ativação, resultante da variação da entropia [41].

Experimentalmente, verificou-se que dentre uma série de catalisadores do tipo organoestanhos, os mais ativos são os carboxilatos de estanho. A estrutura dos complexos formados com a molécula de álcool explicaria essa diferença na atividade catalítica em relação aos outros compostos organoestanhos. No caso dos carboxilatos, há uma interação entre o átomo de hidrogênio do álcool com o oxigênio da carbonila do grupo acila através de pontes de hidrogênio, aumentando a carga negativa sobre o átomo de oxigênio do álcool ao mesmo tempo que a carga positiva do átomo de hidrogênio aumenta em relação a molécula de álcool livre. Tanto a coordenação do átomo de oxigênio do álcool ao estanho e a formação de pontes de hidrogênio entre o átomo de hidrogênio do álcool e o átomo de oxigênio do grupo acila (espécie **22**) são descritos por Goldstein e colaboradores [42].



(22)

Estudos anteriores, também evidenciaram através do uso de RMN ^{1}H e IV, a coordenação de uma molécula do álcool 1-metoxipropanol-2 a um composto de estanho, o DBTDL, na reação com fenilisocianto [43].

Robins e colaboradores [44], estudaram vários compostos de dibutilestanho (IV), do tipo $(n\text{-}C_4H_9)_2SnX_2$ (X = CH_3O^- , $C_{11}H_{23}CO_2^-$, $C_3F_7CO_2^-$, $C_6H_5SO_3^-$, Cl^- e AsF_6^-) empregados na reação entre o PhNCO e etilenoglicol (H_2EG), onde através da ordem de reação em relação aos reagentes e catalisador, propuseram um mecanismo envolvendo uma série de equilíbrios ácido-base (equações 1.14-1.17).

$$Bu_2SnX_2 + H_2EG \overset{L/S}{\rightleftharpoons} [\,Bu_2Sn(H_2EG)LS\,]^{++} + 2X^- \qquad \textbf{(1.14)}$$

(23) (inativo)

$$[\,Bu_2Sn(H_2EG)LS\,]^{++} + X^- \rightleftharpoons [\,Bu_2Sn(HEG)LS\,]^{+} + HX \qquad \textbf{(1.15)}$$

(23) **(24)** (pouco ativo)

$$[\,Bu_2Sn(HEG)LS\,]^{+} + X^- \rightleftharpoons Bu_2Sn(EG)LS + HX \qquad \textbf{(1.16)}$$

(24) **(25)**

$$2\,Bu_2Sn(EG)LS \rightleftharpoons [\,Bu_2Sn(EG)L\,]_2 + S \qquad \textbf{(1.17)}$$

(25) **(26)** (muito ativo)

A primeira etapa deste mecanismo (equação 1.14), envolve a complexação do catalisador com H_2EG (etilenoglicol) e PhNCO (representado por L) e/ou solvente THF (S), com simultânea dissociação de X^- para produzir a espécie inativa **23** (esquação 1.14). A força motriz desta estapa é a formação do quelato entre o H_2EG e o catalisador de estanho. A formação de um complexo ternário estanho-isocianato-álcool, tem sido descrita em alguns trabalhos [45,46] e existem fortes evidências que sustentam a existência de um complexo ternário [43,47,48]. Além disso, muitos complexos álcool-estanho (IV) [49-53] e isocianato-estanho (IV) [54] têm sido isolados e caracterizados.

A segunda etapa do mecanismo proposto, envolve a abstração de um próton pelo X^- da espécie **23** para formar a espécie **24**, que é uma espécie pouco ativa (equação 1.15). Esta etapa é seguida por uma segunda abstração de um próton do complexo álcool-estanho para produzir a espécie estanho-glicóxido **25** (equação 1.16). Esta última espécie está em equilíbrio com o complexo dimérico cataliticamente ativo **26** (equação 1.17).

Dados do IV mostram que, quando adiciona-se H_2EG ao dibutildiacetato de estanho (IV), o pico da carbonila do ligante acetato presente em 1602 cm^{-1} diminui, enquanto o pico do ácido acético, em 1720 cm^{-1} aumenta significantemente (figura 1.1). Este resultado concorda plenamente com a desprotonação do complexo ternário formado [44].

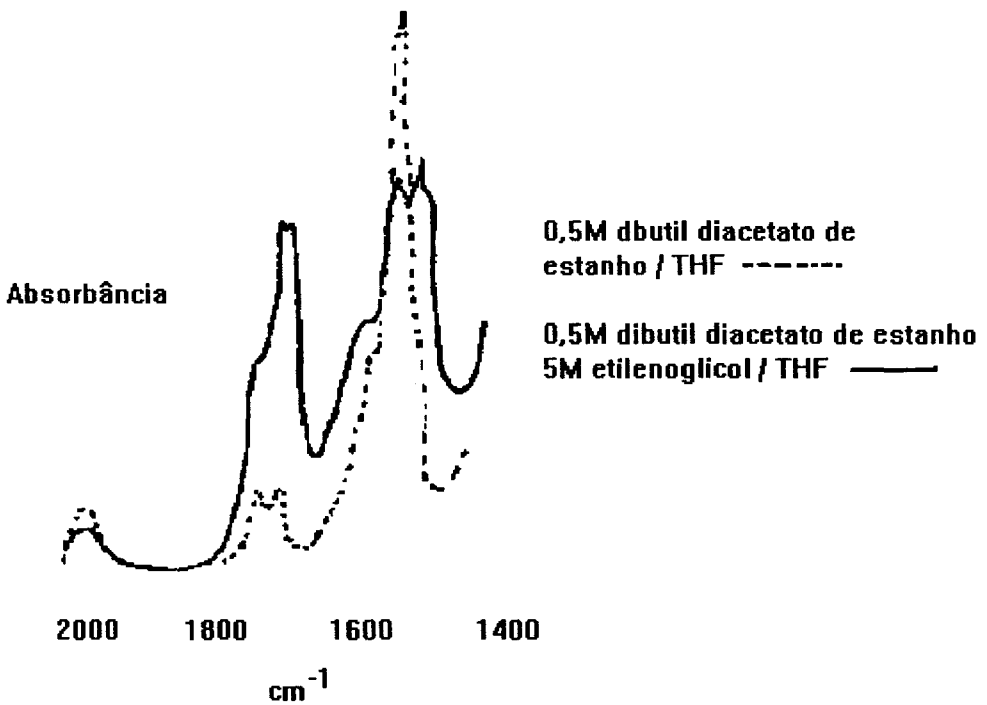
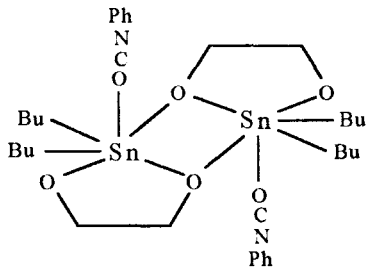


Figura 1.1 : Espectro de IV do dibutildiacetato de Sn (IV) em THF com e sem adição de H_2EG [44].

Por outro lado, o mecanismo depende da basicidade do X^-, o que também está em concordância com os resultados experimentais. Onde as velocidades relativas obtidas para a reação de $PhNCO/H_2EG$ catalisada por vários compostos $(n\text{-}C_4H_9)_2SnX_2$ segue a seguinte ordem, de acordo com a natureza do ligante X: $CH_3O^- > RCO_2^- > F_7C_3CO_2^- >> Cl^- \approx AsF_6^-$[44].

Os catalisadores com ânions do tipo bases fracas, $X^- = Cl^-$ e AsF_6^-, podem conduzir o equilíbrio da equação 1.15, para a espécie inativa **23**, explicando então, a baixa atividade catalítica destes compostos (ordem de velocidade acima). Aumentando a basicidade do ânion pode haver aumento na concentração das espécies desprotonadas **24** e **25** e consequentemente de **26**, resultando no aumento da velocidade da reação.

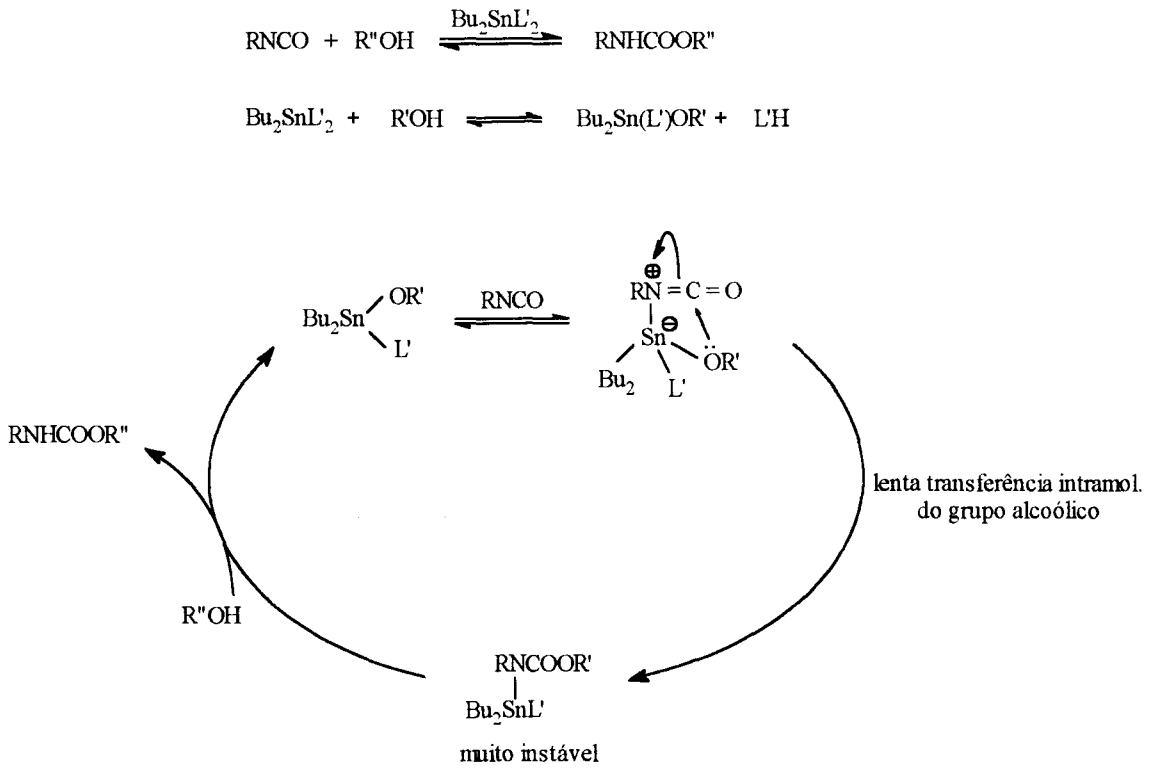
A partir de dados baseados em análise de difração de raio-X [55] e RMN [56] de derivados de estanhos similares, propôs-se a estrutura da espécie **26** mostrada abaixo.



(26)

A formação do uretano resulta da inserção do isocianato na ligação estanho-alcóxido do intermediário cataliticamente ativo, seguido pela alcoólise do resultante N-estanilcarbamato [57]. Tem sido mostrado que o oxigênio ponte na espécie **26**, pode ser ativado através de ataque eletrofílico [55,58-60], explicando-se desta forma, a alta atividade catalítica do dímero **26** em relação à espécie monomérica **24**, onde provavelmente, o oxigênio não ponte da espécie **26** é o sítio de ataque eletrofílico do isocianato coordenado.

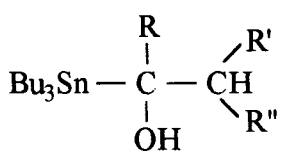
Pappas [61] propôs o mecanismo de catálise da reação entre um isocianato e álcool catalisado por DBTDL, apresentado no esquema 1.18.



Esquema 1.18

Este mecanismo (esquema 1.18), está de acordo com o mecanismo de equilíbrios ácido -base (equações 1.14-1.17).

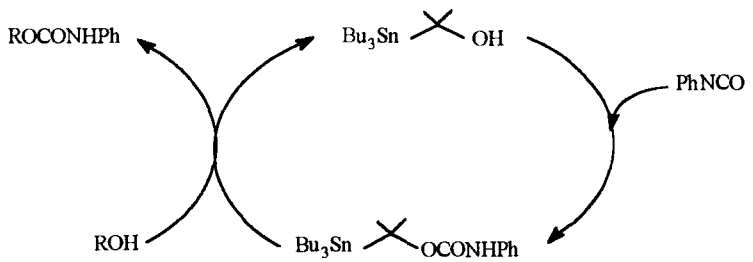
Um trabalho mais recente [62], utilizando o composto 2-tributilestanho propanol (composto **27**) como catalisador em reações de álcoois terciários (*t*-butil, 2-metil-butanol-2, 2-metil-pentanol-2, 2-metil-2-feniletanol) e isocianatos, mostrou a grande eficiência catalítica deste complexo na formação de uretanos e poliuretanos.



(27)

$R = CH_3$; $R' = R'' = H$

O mecanismo proposto para a reação de formação uretanos envolve a geração de um intermediário carbamato organoestanho α-substituído **28**, como espécie ativa (esquema 1.19).



(28)

Esquema 1.19

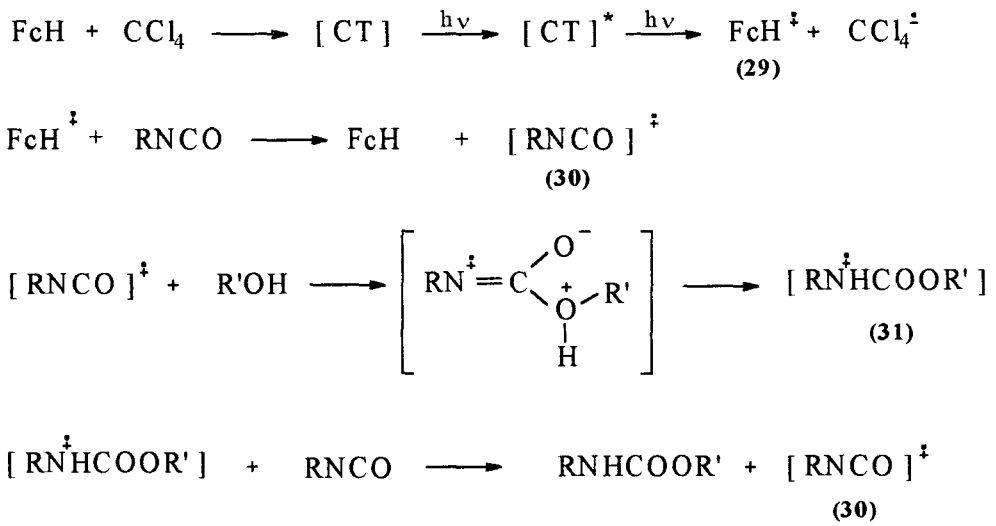
Segundo os autores a formação de **28** favorecendo a aumento na velocidade da reação, pode ser justificada pela formação de um complexo ácido-base intermolecular entre o catalisador e o PhNCO, que é resultado da coordenação do átomo de nitrogênio ao estanho e da ligação entre o átomo de oxigênio do catalisador e o átomo de carbono do isocianato. Este comportamento resulta na formação do intermediário **28**, que promove a reação de formação de uretano do respectivo álcool.

1.5.2.3. Reações Catalisadas por Outros Sistemas Organometálicos

Diversos compostos de ferro tem sido usados como catalisadores na reação de alcoólise de isocianatos [13,63-65]. Um estudo bastante interessante foi feito por McManus e colaboradores [13], onde os autores observaram a ação catalítica do ferroceno e seus derivados na reação entre o ciclohexilisocianato e o n-butanol em CCl_4, numa reação esta assistida por luz.

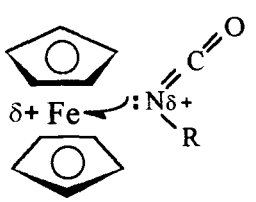
O mecanismo sugerido, parte do fato de que o ferroceno possui habilidade em formar complexos de transferência de carga [66]. Formando o íon ferrocínio, espécie **29**, que por sua vez, pode receber um elétron da molécula de isocianato na etapa

limitante da reação, produzindo o cátion radical isocianato **30**. Este cátion radical **30**, reage posteriormente com uma molécula de álcool formando o cátion radical **31**, que pode reagir com outra molécula de isocianato, formando por fim, o produto uretano e regenerando a espécie **30** inicial (esquema 1.20).



Esquema 1.20

Segundo os autores, a transferência de um elétron do isocianato para o íon ferrocínio, formando a espécie **30** na etapa limitante, deve ser muito lenta para isocianatos com grupos R muito volumosos. Uma vez que, a transferência do elétron deve ocorrer pela aproximação de uma molécula de isocianato como na espécie **32**.



(32)

1.6. Conclusões

Uma análise da bibliografia existente, permite-nos fazer algumas considerações a respeito dos estudos sobre a reação de formação de uretanos descritos na literatura até o presente momento:

- Existem muito poucos estudos desta reação utilizando compostos diisocianatos descritos na literatura. A maioria dos estudos utilizam isocianatos, por esse motivo, essa revisão apresentou estudos feitos apenas com estes últimos;

- Existe um grande número de estudos com compostos orgânicos e organometálicos que catalisam a reação de formação de uretanos. Esta reação é promovida tanto por catalisadores eletrofílicos como nucleofílicos. Dentre os compostos orgânicos destacam-se as aminas terciárias, sendo que o DABCO é um dos catalisadores mais usados industrialmente. O DABCO age como uma base de Lewis, coordenando o álcool através do hidrogênio ácido do mesmo;

- No caso de compostos organometálicos, vários complexos de metais de transição são capazes de catalisar a reação de formação de uretanos, principalmente os β-dicetonatos metálicos e os complexos aquil-carboxilatos de estanho. O fato de que, tanto o isocianato como o álcool são substratos ativos e que podem coordenar-se ao metal cria grandes dificuldades na elucidação do mecanismo de ação destes catalisadores;

- Os sistemas β-dicetonatos de Fe(III) e Cu(II) catalisam a formação de uretanos, assim como outros β-dicetonatos metálicos (Ni, Co, Cr, Pd, Mn, etc). Com o complexo $Fe(acac)_3$, o isocianato coordena-se ao ferro através do oxigênio da carbonila no lugar de um dos oxigênios do ligante acac (espécie **14**), mantendo assim a estrutura octaédrica inicial. Entretanto, com o $Cu(acac)_2$ o isocianato coordena-se ao átomo de cobre simultaneamente através do nitogênio e oxigênio do grupo NCO (espécie **18**). Como consequência, há uma distorção da estrutura do NCO inicialmente linear na molécula não coordenada. Em ambos os casos, a coordenação do isocianato ao metal resulta num aumento da carga positiva no carbono do grupo NCO do isocianato facilitando o ataque do álcool;

- Os isocianatos podem também reagir com o ligante acetilacetonato dos β-dicetonatos metálicos, adicionando-se ao carbono metino dos mesmos;

- Os compostos de estanho mais utilizados são os carboxilatos dibutilestanho, do tipo $(n\text{-}C_4H_9)_2SnX_2$. Os complexos de estanho tem um mecanismo de ação bastante diferente dos β-dicetonatos metálicos. Eles coordenam mais facilmente moléculas de álcool formando um intermediário cataliticamente ativo (espécie **26**) que reage com o isocianato formando o respectivo uretano;

O conjunto dos resultados descritos nesta revisão bibliográfica servirá de base para as discussões dos resultados obtidos no estudo da reação de formação de uretanos, pela reação entre o hexametilenodiisocinato (HDI) e vários álcoois catalisada pelos complexos $Fe(acac)_3$, $Cu(acac)_2$, $Cr(acac)_3$, DBTDL, $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$, $Zn(oct)_2$ e $Ca(oct)_2$ descritos no capítulo a seguir.

Resultados e Discussão

Capítulo 2

2.1. Introdução

Os resultados descritos a seguir foram obtidos no estudo da reação catalítica entre o hexametilenodiisocianato (HDI) e três álcoois diferentes: etanol (EtOH), propionato de 2-hidroxietila (P2HE) e o propionato de 2-hidroxipropila (P2HP) visando a formação preferencial do produto diuretano bem como, a determinação dos catalisadores mais ativos dentre os seguintes complexos de coordenação: $Fe(acac)_3$, $Cu(acac)_2$, $Cr(acac)_3$ e o $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$. Como estes sistemas reacionais representam uma aproximação do processo real de obtenção da resina poliuretânica, os resultados em termos de seletividade no produto diuretano leva a pensar em uma reticulação completa da resina poliuretânica. Enquanto que, uma alta atividade conduziria a um tempo de cura menor desta resina.

Este trabalho de dissertação foi também uma investigação sobre a reatividade dos diversos complexos utilizados, no sentido de conseguirmos uma melhor compreensão do mecanismo de ação desses compostos metálicos frente à reação de formação de uretanos, principalmente no caso em que a reação estudada envolve um composto diisocianato e não um isocianato como é usualmente descrito na literatura. Além do que, a reação entre o HDI e os álcoois citados simula a reação de síntese da resina poliuretânica em tintas reativas. Desta forma, nosso estudo estendeu-se a uma comparação da atividade catalítica desses complexos estudados em relação aos catalisadores utilizados industrialmente: dibutildilaurato de estanho (DBTDL), octoato de zinco, $Zn(oct)_2$ e o octoato de cálcio, $Ca(oct)_2$. O estudo do comportamento cinético da reação de formação de uretanos foi

importante para a proposição dos mecanismos de reação e com base nas constantes de velocidade obtidas pode-se fazer uma comparação entre os catalisadores ativos neste tipo de reação.

A primeira parte dos resultados refere-se à reatividade dos complexos metálicos: $Fe(acac)_3$, $Cu(acac)_2$, $Cr(acac)_3$ e $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$ apresentados através dos parâmetros atividade catalítica e seletividade nos produtos formados no sistema HDI/EtOH. Para o mesmo sistema foi feito um estudo comparando os complexos acima citados com os catalisadores comerciais: DBTDL, $Zn(oct)_2$ e $Ca(oct)_2$. A partir deste estudo indentificamos os catalisadores mais ativos na reação de formação de uretanos. Com esses últimos catalisadores estudamos a influência da natureza do álcool na reação de formação de uretanos.

Na segunda parte é apresentada uma análise cinética da reação de formação de uretanos e as propostas mecanísticas que envolvem os catalisadores que apresentaram melhor atividade catalítica nesta reação.

2.2. Avaliação da Atividade e Seletividade dos Complexos Metálicos

O desempenho dos sistemas catalíticos foi avaliado através de dois parâmetros: a atividade catalítica e a seletividade. A atividade catalítica é expressa em termos de frequência de rotação (F.R.), grandeza definida como a razão entre o número de moles de HDI consumidos pelo número de moles de complexo metálico utilizado e o tempo de reação. Ou seja:

$$F.R. = \frac{\text{nº de moles de HDI consumidos}}{\text{nº de moles de complexo metálico x tempo}} \quad (h^{-1})$$

A atividade catalítica também pode ser avaliada através da taxa de conversão (C) do HDI que é definida como:

$$C = \frac{\text{nº de moles de HDI consumidos}}{\text{nº de moles de HDI inicial}} \times 100 \quad (\%)$$

A seletividade no produto i (S_i) da reação é expressa por:

$$S_i = \frac{\text{nº de moles do produto i}}{\Sigma\ \text{nº de moles dos produtos}} \times 100 \quad (\%)$$

No caso da reação estudada, os produtos formados são monouretanos (M) ou diuretanos (D), pode-se então expressar as respectivas seletividades correspondentes S_M e S_D por: $S_M = n_M/(n_M+n_D) \times 100$ e $S_D = n_D/(n_M+n_D) \times 100$. Onde n_M e n_D são respectivamente o número de moles de monouretano e de diuretano.

2.3. Influência da Natureza do Catalisador no Sistema HDI/EtOH

Para realizar o estudo proposto sobre a influência da natureza dos compostos metálicos na reação catalítica de formação de uretanos, partiu-se de um sistema simples utilizando-se a reação modelo entre o HDI e o EtOH. Esta influência pode ser analisada através da atividade do complexo metálico e de sua seletividade na formação dos produtos.

2.3.1 Influência da Natureza do Catalisador na Reatividade

Inicialmente estudou-se o efeito da natureza do catalisador sobre a atividade catalítica através da frequência de rotação e conversão do HDI em função do tempo na reação de formação de uretanos a partir do HDI e EtOH, empregando como condições reacionais: relação molar EtOH/HDI = 10; relação molar HDI/cat. = 200, tolueno como solvente na reação com o complexo de níquel e diclorometano nas demais reações, e temperatura de reação de 30 °C. A relação EtOH/HDI foi utilizada em condições similares à

sistemas equivalentes descritos na literatura [78,79] com o objetivo de estudarmos posteriormente o comportamento cinético deste sistema e a relação HDI/cat. foi utilizada a fim de obtermos certeza de que a reação é catalítica e não estequiométrica. Os complexos

metálicos testados foram o $Fe(acac)_3$, $Cu(acac)_2$, $Cr(acac)_3$ e $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$. Estes compostos foram comparados com três catalisadores comerciais: DBTDL, $Zn(oct)_2$ e $Ca(oct)_2$.

As figuras 2.1 e 2.2 mostram o efeito da natureza dos catalisadores na frequência de rotação e na taxa de conversão do HDI em função do tempo para os complexos metálicos: $Fe(acac)_3$, $Cu(acac)_2$, $Cr(acac)_3$ e $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$ e os catalisadores comerciais: DBTDL, $Zn(oct)_2$ e $Ca(oct)_2$ empregados na reação entre o HDI e o EtOH.

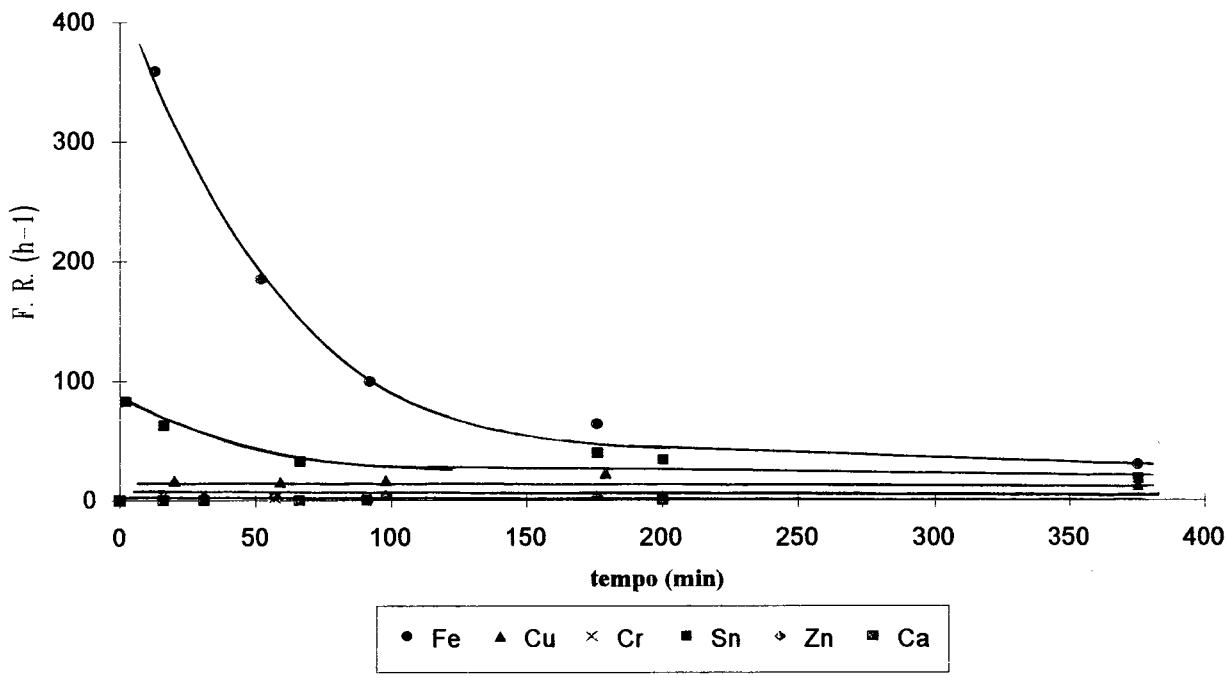


Figura 2.1 : Frequência de rotação em função do tempo reacional para os sistemas: $Fe(acac)_3$**[Fe]**, $Cu(acac)_2$**[Cu]**, $Cr(acac)_3$**[Cr]**, DBTDL**[Sn]**, $Zn(oct)_2$**[Zn]** e $Ca(oct)_2$**[Ca]** empregados na reação entre o **HDI** e o **EtOH** à 30 °C.

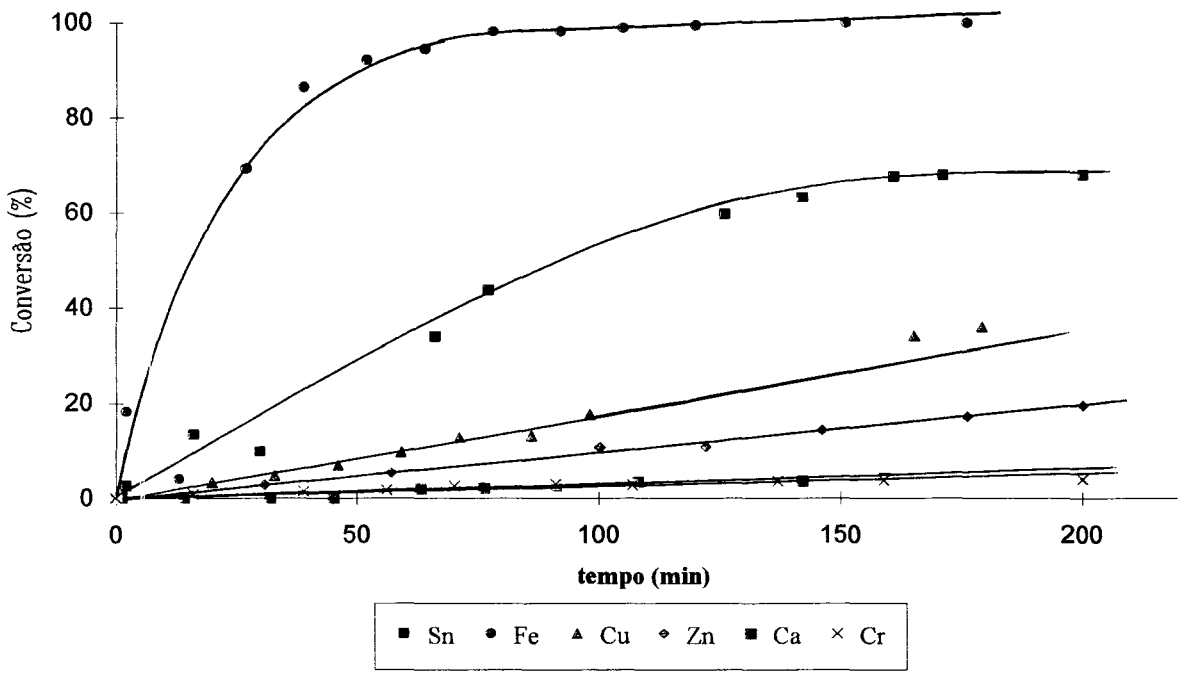


Figura 2.2 : Taxa de conversão do HDI em função do tempo de reação entre o **HDI** e o **EtOH** utilizando-se os catalisadores: $Fe(acac)_3$**[Fe]**, $Cu(acac)_2$**[Cu]**, $Cr(acac)_3$**[Cr]**, DBTDL**[Sn]**, $Zn(oct)_2$**[Zn]** e $Ca(oct)_2$**[Ca]** à 30 °C.

Na figura 2.1 observa-se a maior frequência de rotação para o complexo $Fe(acac)_3$ em relação aos outros compostos testados e na figura 2.2 pode-se observar que a taxa de conversão de HDI para o mesmo tempo de reação segue a seguinte ordem decrescente: Fe >> Sn >> Cu > Zn > Ca ≈ Cr.

A tabela 2.1 apresenta os resultados da frequência de rotação e conversão do HDI para um mesmo tempo de reação (150 minutos) entre o HDI e EtOH empregando-se os complexos metálicos e catalisadores comerciais testados, assim como os resultados obtidos para a reação conduzida na ausência de catalisador realizada nas mesmas condições experimentais.

Tabela 2.1 : Valores de frequência de rotação e conversão do HDI em 150 minutos de reação entre o HDI e o EtOH[(a)], empregando-se os complexos metálicos e os catalisadores comerciais testados.

Catalisador	F. R. (h^{-1})	Conversão do HDI (%)
sem catalisador	zero	zero
$Fe(acac)_3$	74,2	99,5
$Cu(acac)_2$	18,0	27,5
$Cr(acac)_3$	1,5	3,7
$Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$	zero	zero
DBTDL	29,5	65,7
$Zn(oct)_2$	3,6	14,3
$Ca(oct)_2$	0,1	4,2

(a) condições reacionais: T= 30°C ; relação molar EtOH/HDI=10 e relação molar HDI/cat.=200.

Os valores de frequência de rotação (F.R.) e conversão de HDI (C) apresentados na tabela 2.1 estão dentro da faixa de erro experimental (±10%).

Analisando-se a tabela 2.1 , observa-se que:

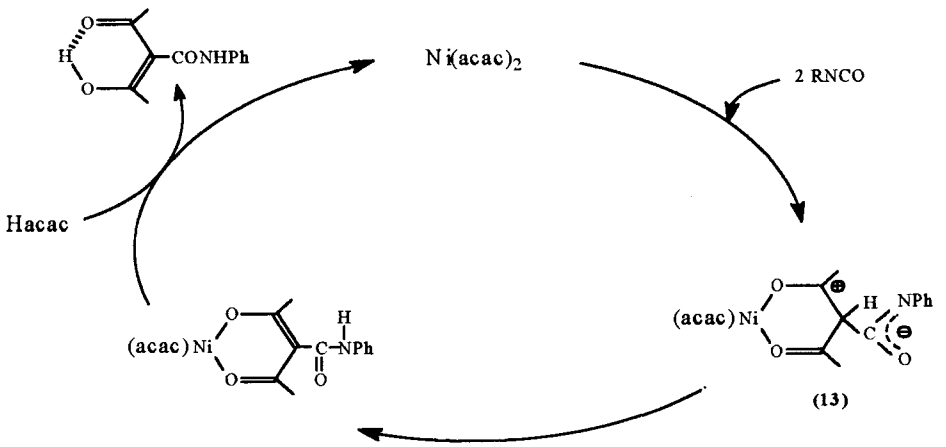
1) na ausência de catalisador não ocorre reação entre o HDI e o EtOH no período de 150 minutos. Uma experiência equivalente (sem catalisador) após três dias de reação apresentou o início de formação de diuretano. Esse resultado evidencia a ação dos diversos complexos metálicos que aceleram a velocidade desta reação, permitindo assim a formação de diuretanos num tempo menor;

2) entre os complexos metálicos testados apenas o composto dicatiônico de níquel não apresentou atividade catalítica detectável em 150 minutos de reação;

3) dentre os complexos β-dicetonatos metálicos estudados, o $Fe(acac)_3$ mostrou-se o mais ativo, sendo que a atividade catalítica apresenta a seguinte ordem decrescente para esses complexos: Fe >> Cu > Cr;

A diferença na atividade catalítica entre os complexos β-dicetonatos metálicos e o complexo dicatiônico de níquel, deve-se provavelmente à existência de ligantes acetilacetonatos nos complexos de Fe, Cu e Cr que sofrem a adição de uma molécula de diisocianato através de seu carbono metino formando um produto e liberando um sítio livre de

coordenação para uma nova molécula. Esta proposta é exemplificada abaixo para a reação com o complexo de Ni descrita na literatura [27].



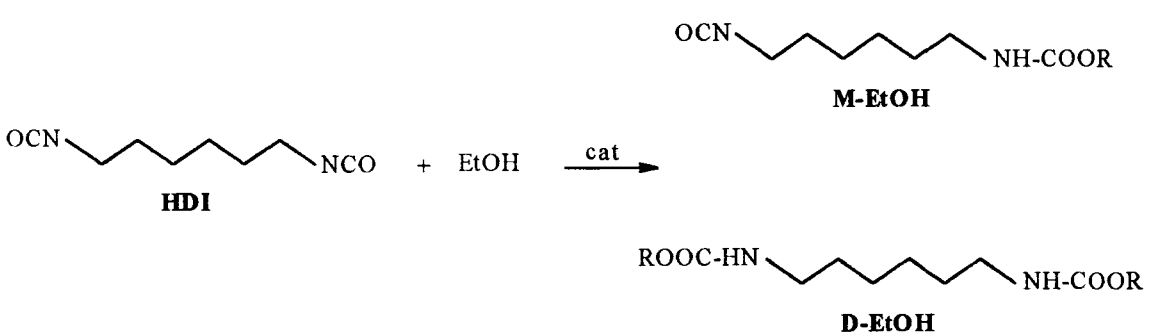
Os estudos realizados por Eckberg [27] com $Ni(acac)_2$ e outros complexos β-dicetonatos metálicos usados na reação entre o fenilisocianato (PhNCO), acetilacetona (Hacac) e metanol (MeOH) mostraram que dentre todos os complexos testados o $Ni(acac)_2$ foi o mais ativo para esta reação [27]. Este resultado com $Ni(acac)_2$ comparado aos resultados obtidos com o $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$ mostra claramente a influência da natureza do ligante no complexo metálico utilizado neste tipo de reação.

Por outro lado, essa dificuldade em promover a formação de um sítio livre de coordenação ao metal níquel pode ser explicada também, pela estabilidade do complexo $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$ em relação ao complexo $Fe(acac)_3$, que pode ser prevista pela teoria ácidos-bases duros e moles. No complexo de níquel, o cátion metálico Ni^{+2} é um metal considerado um ácido intermediário e o ligante MeCN é uma base mole [67]. A ligação entre o cátion Ni^{+2} e o ligante MeCN é relativamente forte tornando o complexo dicatiônico de níquel um complexo estável. Entretanto no complexo $Fe(acac)_3$, o cátion Fe^{+3} é considerado um ácido duro, enquanto o ligante acetilacetonato pode ser considerado uma base mole pela facilidade de polarização desta molécula [67]. Logo a ligação entre o cátion Fe^{+3} e o ligante acetilacetonato não é tão forte quanto a que ocorre no complexo de níquel, podendo ser facilitada a retirada de um ligante acetilacetonato no complexo $Fe(acac)_3$.

A diferença de atividade entre os complexos β-dicetonatos apresentada na tabela 2.1, pode se influenciada por diversos fatores como a natureza do átomo metálico e tamanho deste átomo entre outros fatores. A princípio, poder-se-ia esperar que quanto maior o tamanho do íon metálico (Cu > Fe > Cr) mais facilmente este acomodaria os elétrons provenientes da coordenação de uma molécula de HDI, influenciando desta forma na atividade catalítica como observa-se através do valor de frequência de rotação para o $Fe(acac)_3$ (74,2 h^{-1}) em relação ao $Cr(acac)_3$ (1,5 h^{-1}). Seguindo esta lógica, se esperaria que o $Cu(acac)_2$ apresentasse uma atividade maior que a apresentada pelos complexos $Fe(acac)_3$ e $Cr(acac)_3$, mas experimentalmente observa-se que a frequência de rotação para o $Cu(acac)_2$ (18,0 h^{-1}) é intermediária a frequência de rotação obtida pelos complexos β-dicetonatos de Fe e Cu. Este fato indica que a atividade também é influenciada por outros fatores, possivelmente efeitos eletrônicos e estéricos que atuam na estabilização da espécie catalíticamente ativa favorecendo ou não a etapa de formação do produto.

2.3.2 Influência da Natureza do Catalisador na Seletividade

A partir da reação catalítica entre o HDI e o EtOH obtém-se os produtos monouretano (M-EtOH) e diuretano (D-EtOH) como mostra a equação abaixo.



Os resultados de seletividade e conversão em função do tempo para reação entre o HDI e o EtOH catalisada pelos complexos metálicos de Fe, Cu, Cr e Ni e os catalisadores comerciais de Sn, Zn e Ca são descritos na tabela 2.2. Nesta tabela é apresentada apenas a seletividade no produto diuretano D-EtOH, pois a seletividade no monouretano M-EtOH é complementar. Por exemplo, no tempo de 64 minutos de reação entre o HDI e o

EtOH catalisada por $Fe(acac)_3$ a seletividade em D-EtOH é de 31,9 % e por consequência a seletividade em M-EtOH é de 68,1 %. O símbolo (-) descrito nesta tabela significa que não foi feito medida neste tempo de reação.

Tabela 2.2 : Seletividade em diuretano (S_D,%) e taxa de conversão do HDI (C,%) em função do tempo para a reação entre o HDI e o EtOH[(a)], empregando-se os complexos metálicos e os catalisadores comerciais testados.

	Composto											
Tempo (min)	$Fe(acac)_3$		$Cu(acac)_2$		$Cr(acac)_3$		DBTDL		$Zn(oct)_2$		$Ca(oct)_2$	
	S_D	C	S_D	C	S_D	C	S_D	C	S_D	C	S_D	C
27	31.9	69,3	0	0	0	2,6	0	1,0	-	-	0	0
64	65,4	94,4	-	-	-	-	-	-	-	-	0	1,9
66	-	-	0	12,0	-	-	18,3	33,9	0	2,6	-	-
100	-	-	0	17,6	0	10,7	33,3	43,7	-	-	-	-
105	99,1	98,9	-	-	-	-	-	-	0	2,8	0	3,4
126	100	100	-	-	0	10,8	-	-	-	-	-	-
159	100	100	-	-	-	-	41,3	67,7	0	3,7	0	4,2
161	100	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
165	100	100	4,2	34,0	-	-	-	-	-	-	-	-
176	100	100	4,4	35,0	0	17,2	41,6	67,9	-	-	-	-
200	100	100	-	-	0	19,5	48,5	68,0	0	4,0	0	4,3

(a) condições reacionais: T= 30°C ; relação molar EtOH/HDI=10 e relação molar HDI/cat.=200.

Os valores de seletividade em diuretano (S_D) e conversão de HDI (C) apresentados na tabela 2.2 estão dentro da faixa de erro experimental (±10%).

Analisando-se a tabela 2.2, verifica-se que com os catalisadores menos ativos ($Cr(acac)_3$, $Zn(oct)_2$ e $Ca(oct)_2$), para os quais a conversão não ultrapassa os 20% observa-se somente a formação de monouretano. Comportamento semelhante é observado para o $Cu(acac)_2$ até a taxa de 17% de conversão. Mas, para uma taxa de conversão maior (35%) observa-se a formação de diuretano (S_D = 4%).

A comparação entre os catalisadores de estanho (DBTDL) e de cobre, $Cu(acac)_2$ a uma mesma conversão de 34%, mostra que este último (165 minutos) leva cerca

de três vezes mais tempo para alcançar este valor de conversão que o primeiro (66 minutos), e cabe ressaltar que nesta mesma taxa de conversão de HDI o composto DBTDL é mais seletivo em diuretano (S_D = 18%) do que o $Cu(acac)_2$ (S_D = 4%).

Comparando o $Fe(acac)_3$ com o DBDTL a uma taxa de isoconversão de HDI de 68%, observa-se que o DBTDL leva cerca de 200 minutos para alcançar este valor de conversão enquanto o $Fe(acac)_3$ leve cerca de 27 minutos. Nesta mesma taxa de conversão o DBTDL mostra-se mais seletivo em diuretano (S_D = 48%) do que o complexo $Fe(acac)_3$ (S_D = 32%).

Pode-se visualizar através da figura 2.3, os resultados de seletividade em M-EtOH e D-EtOH obtidos no final da reação (200 minutos de reação) entre o HDI e o EtOH para cada catalisador empregado.

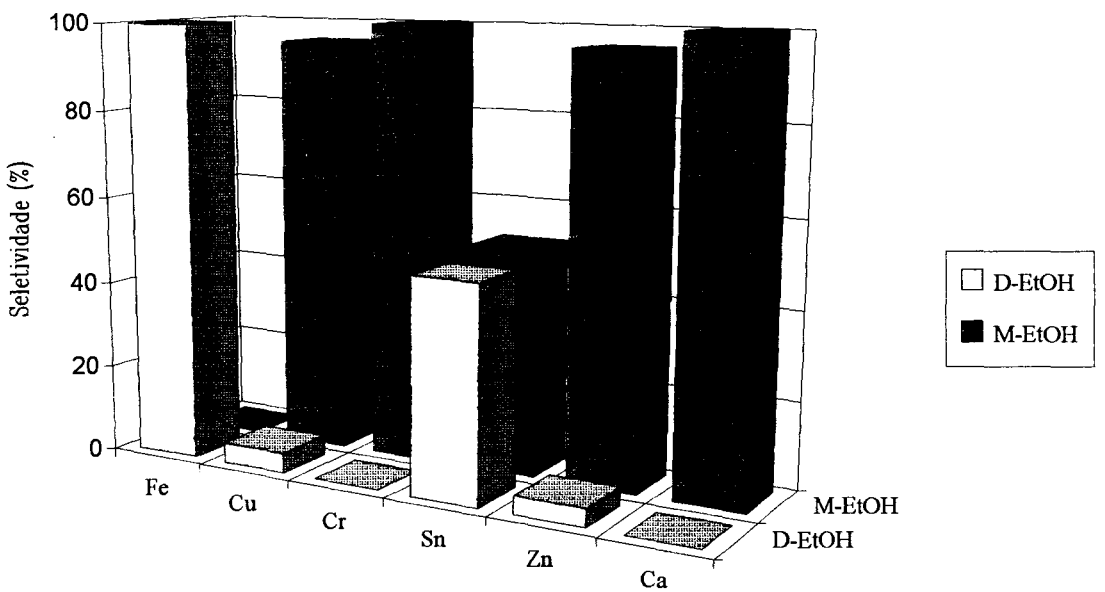


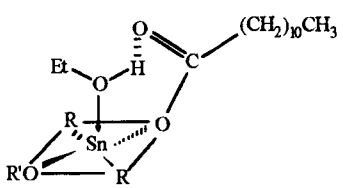
Figura 2.3 : Seletividade em M-EtOH e D-EtOH na reação entre o HDI e o EtOH em 200 min para os diversos catalisadores estudados.

Observa-se a partir dessa figura, que os catalisadores $Fe(acac)_3$ e o DBTDL são os que produzem maior quantidade do produto diuretano D-EtOH, que é o produto de maior interesse, pois sua obtenção significa em termos de resina poliuretânica a reticulação completa desta resina.

Após 200 minutos de reação entre o HDI e o EtOH a seletividade no produto D-EtOH com o complexo $Fe(acac)_3$ é de 100%, enquanto os complexos $Cu(acac)_2$ e $Cr(acac)_3$ bem como os compostos $Zn(oct)_2$ e $Ca(oct)_2$ são seletivos no produto M-EtOH. Entretanto o catalisador DBTDL conduz a quantidades proporcionais de M-EtOH/D-EtOH (51,5/48,5).

Essa diferença de seletividade no produto formado para cada catalisador utilizado, deve-se provavelmente a grande diferença de atividade existente entre estes compostos. O que leva a uma diferença da concentração relativa entre o HDI e o monouretano. Entretanto não é apenas a atividade que tem influência sobre a seletividade do produto formado como pode-se observar pelos resultados de seletividade entre o DBTDL e o $Fe(acac)_3$ em uma mesma taxa de conversão. O mecanismo que leva à formação da espécie cataliticamente ativa que gera o produto final, bem como fatores que afetam essa etapa de formação da espécie influenciam no resultado da seletividade.

A proporção praticamente igual de M-EtOH/D-EtOH (51,5/48,5) quando utiliza-se o DBTDL (figura 2.3) pode ser justificada devido ao fato deste complexo de Sn coordenar moléculas de álcool ao invés de moléculas de isocianato, como descrito por Lipatova [1]. Desta forma, a formação da espécie **33** mostrada abaixo, leva a crer que a possibilidade do álcool coordenado atacar uma molécula de diisocianato livre (molécula com dois gupos NCO livres) ou uma molécula de produto monouretano (molécula com apenas um grupo NCO livre) é a mesma, dependendo apenas da concentração existente de HDI e monouretano no meio reacional.



(33)

$R' = CH_3(CH_2)_{10}CO$
$R = CH_3(CH_2)_2CH_2$

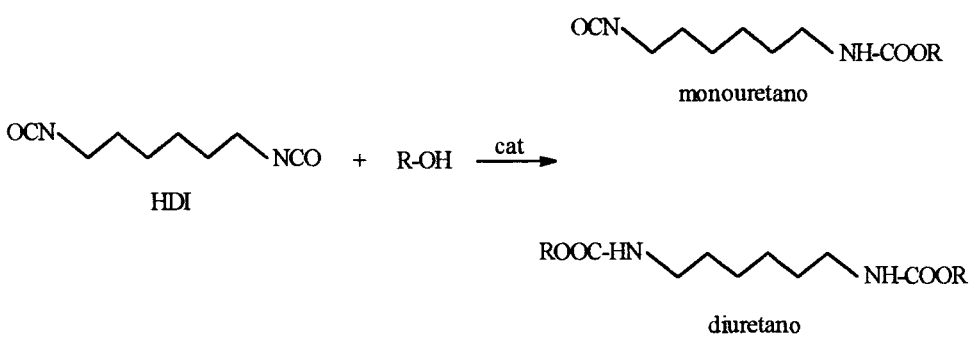
Poderia se pensar que pelo fato da molécula de álcool estar coordenada ao metal através de seu oxigênio (espécie **33**) sua nucleofilia diminuiria, uma vez que o metal aumenta sua densidade eletrônica através dos elétrons recebidos do álcool. Consequentemente, a reação com moléculas de HDI seria dificultada formando-se pouco produto diuretano e

monouretano, ou seja, se esperaria uma baixa atividade catalítica do catalisador DBTDL. Entretanto, observa-se formação de quantidade razoável tanto de produto monouretano como diuretano e a atividade catalítica deste composto é grande, ficando abaixo somente do complexo de $Fe(acac)_3$ que é o mais ativo. Uma explicação para este fato é que, a interação existente entre o átomo de hidrogênio do álcool EtOH e o átomo de oxigênio do grupo acila do ligante laurato através de pontes de hidrogênio aumenta a densidade eletrônica sobre o átomo de oxigênio do álcool, ao mesmo tempo que, a carga positiva sobre o átomo de hidrogênio aumenta em relação ao álcool livre, favorecendo então, o ataque do álcool a qualquer molécula com grupos NCO livres que se aproxime do álcool coordenado.

Diante do fato de que os resultados mais interessantes no estudo da reação de formação de uretanos com o sistema HDI/EtOH foram obtidos com os catalisadores $Fe(acac)_3$, $Cu(acac)_2$, DBTDL e o $Zn(oct)_2$, decidiu-se então, estudar a influência da natureza do álcool na atividade catalítica e na seletividade da reação de formação de uretanos a partir do HDI e de dois álcoois onde a diferença está somente na posição do grupo hidroxila, empregando-se esses catalisadores mais ativos.

2.4. Influência da Natureza do Álcool na Reação de Formação de Uretano

Os resultados descritos a seguir foram obtidos a partir do estudo da reação entre o HDI e os álcoois propionato de 2-hidroxietila (P2HE) e o propionato de 2-hidroxipropila (P2HP) empregando-se os catalisadores $Fe(acac)_3$, $Cu(acac)_2$, DBTDL e o $Zn(oct)_2$ como descrito na equação abaixo.



ROH : $CH_3CH_2COOCH_2CH_2OH$ **(P2HE)**; $CH_3CH_2COOCH_2CH(OH)CH_3$ **(P2HP)**

Os álcoois P2HE e P2HP são obtidos através da hidrogenação dos respectivos acrilatos de 2-hidroxietila (CH_2=$CHCOOCH_2CH_2OH$) e o acrilato de 2-hidroxipropila (CH_2=$CHCOOCH_2CH(OH)CH_3$) conforme descrito no ítem 3.5 do capítulo 3.

Esses acrilatos comerciais são monômeros dos compostos poliacrilatos usados industrialmente como componentes das tintas poliuretânicas. A não utilização desses compostos na forma de acrilatos é devido ao fato de que compostos alcenos podem reagir com isocianatos formando amidas insaturadas como mostra a equação abaixo. Este tipo de reação foi descrito na literatura para reações entre fenilisocianato com etileno [68], propeno [69], estireno [70], vinilciclohexano [71] e ciclopentenos [72] em presença de espécie Ni(0).

$$RNCO + CH_2 = CHR' \xrightarrow{NiL_n} RNHCOCH = CHR'$$

Para eliminar a possibilidade de reação do diisocianato HDI com a ligação dupla do acrilato, ao invés da reação de interesse do HDI com o grupo hidroxila do mesmo fêz-se a hidrogenação desses acrilatos.

2.4.1 Influência da Natureza do Álcool na Atividade Catalítica

Os resultados sobre o estudo da influência da natureza do álcool sobre a atividade catalítica é apresentada sob a forma de frequência de rotação em função do tempo de reação para o sistemas HDI/P2HE (figura 2.4) e HDI/P2HP (figura 2.5) utilizando-se os catalisadores: $Fe(acac)_3$, $Cu(acac)_2$, DBTDL e o $Zn(oct)_2$.

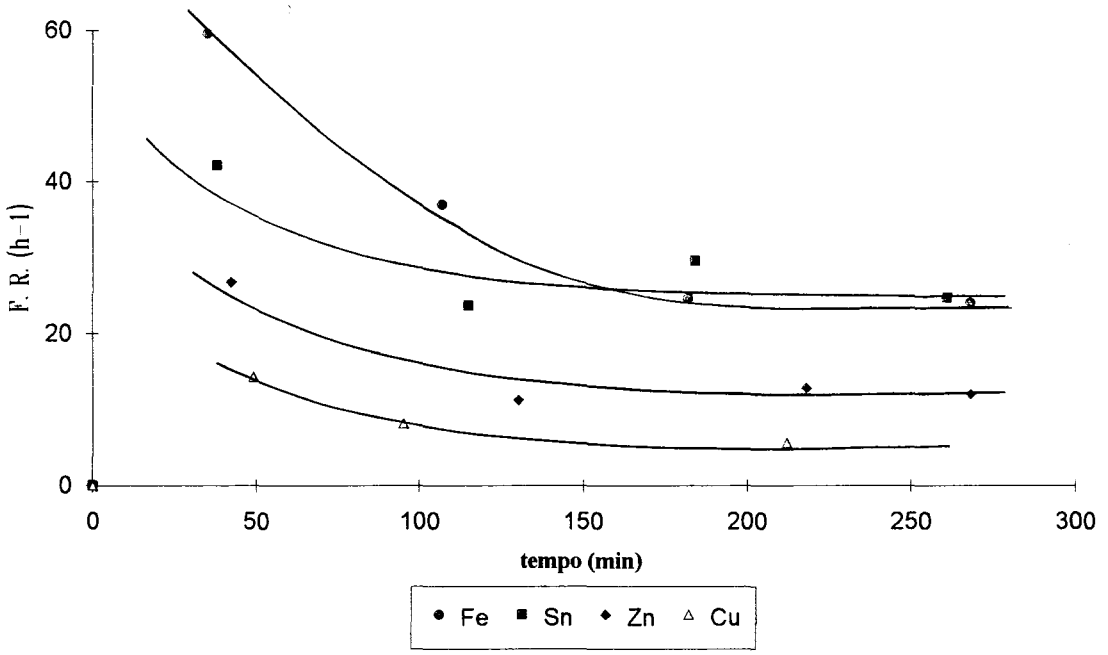


Figura 2.4 : Frequência de rotação em função do tempo na reação entre o **HDI** e o **P2HE** à 30 °C, utilizando-se os catalisadores: $Fe(acac)_3$**[Fe]**, $Cu(acac)_2$**[Cu]**, DBTDL**[Sn]** e o $Zn(oct)_2$**[Zn]**.

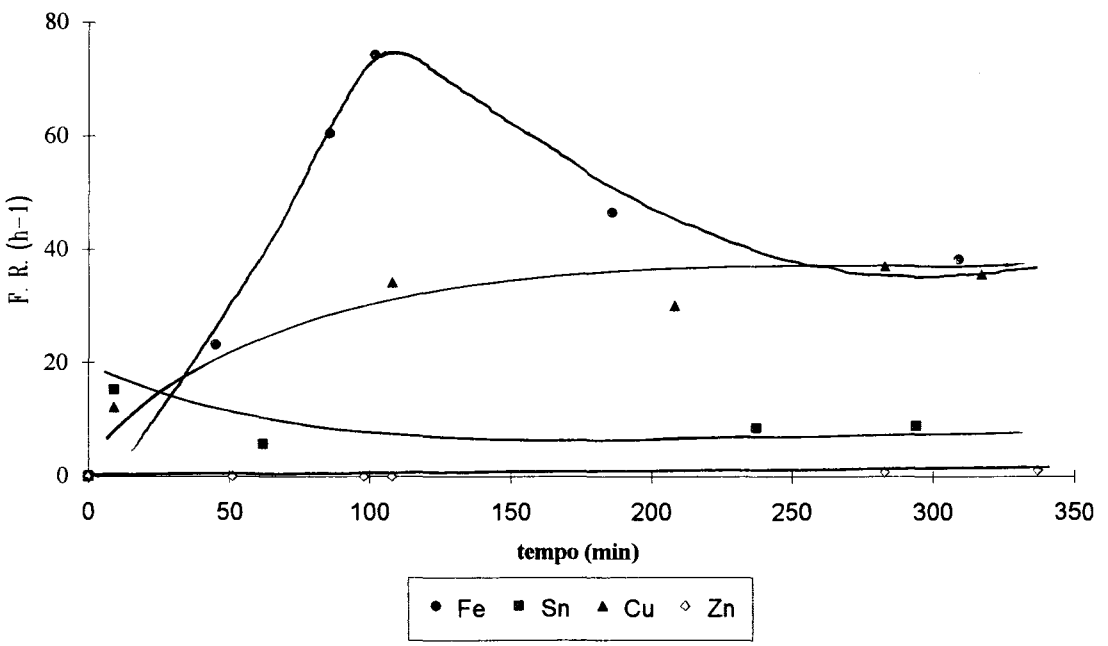


Figura 2.5 : Frequência de rotação em função do tempo na reação entre o **HDI** e o **P2HP** à 30 °C, utilizando-se os catalisadores: $Fe(acac)_3$**[Fe]**, $Cu(acac)_2$**[Cu]**, DBTDL**[Sn]** e o $Zn(oct)_2$**[Zn]**.

A partir dessas duas figuras acima, observa-se na reação com o álcool P2HE a frequência de rotação diminui rapidamente em função do tempo para o catalisador de Fe, enquanto que com os catalisadores de Cu, Zn e Sn essa diminuição é mais lenta. Mas, na reação com P2HP observa-se um aumento significativo na frequência de rotação para o catalisador de Fe próximo de 100 minutos de reação e um aumento menor mas constante para o catalisador de Sn. Enquanto que para os catalisadores de Cu e Zn praticamente não há variação na frequência de rotação.

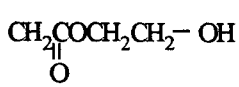
Na tabela 2.3 são apresentados os valores de frequência de rotação para um mesmo tempo de reação (150 minutos) entre o HDI e os álcoois EtOH, P2HE e P2HP empregando-se os catalisadores: $Fe(acac)_3$, $Cu(acac)_2$, DBTDL e o $Zn(oct)_2$.

Tabela 2.3 : Valores de frequência de rotação em 150 minutos de reação entre o HDI e os álcoois EtOH[(a)], P2HE[(b)] e P2HP[(c)], empregando-se os catalisadores: $Fe(acac)_3$, $Cu(acac)_2$, DBTDL e o $Zn(oct)_2$.

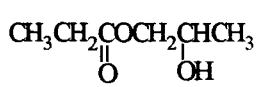
	Frequência de Rotação (h^{-1})		
Catalisador	EtOH	P2HE	P2HP
$Fe(acac)_3$	74,2	24,7	47,0
$Cu(acac)_2$	18,0	3,4	8,6
DBTDL	29,5	12,1	31,5
$Zn(oct)_2$	3,6	5,7	0,75

(a),(b), (c) condições reacionais: T= 30°C ; relação molar ROH/HDI=10 e relação molar HDI/cat.=200.

Analisando-se os dados dessa tabela, pode-se observar que ocorre a diminuição da atividade para os catalisadores $Fe(acac)_3$, $Cu(acac)_2$ e o DBTDL na reação com o álcool P2HE em relação ao álcool EtOH, enquanto que na reação com o álcool P2HP essa diminuição da atividade é menor para os mesmos catalisadores. Esse resultado demostra a influência da natureza do álcool na atividade, ou seja, o efeito do grupo éster (COO-) sobre a nucleofilia dos álcoois P2HE **(34)** e P2HP **(35)**.



(34)



(35)

Por outro lado, comparando-se os resultados obtidos na reação com o álcool P2HP em relação ao álcool P2HE, observa-se um aumento na atividade para os catalisadores $Fe(acac)_3$, $Cu(acac)_2$ e o DBTDL. Neste caso, poder-se-ia esperar que houvesse uma diminuição na frequência de rotação nas reações com o álcool P2HP em relação ao álcool P2HE. Pois, o primeiro sendo um álcool secundário poderia ter seu ataque à molécula de HDI coordenada dificultada devido ao seu impedimento estérico.

Entretanto, o efeito estérico de uma metila existente no álcool P2HP **(35)** e que não existe no álcool P2HE **(34)** parece não afetar significativamente a atividade desses catalisadores pois, a frequência de rotação aumenta para os catalisadores $Fe(acac)_3$, $Cu(acac)_2$ e DBTDL na reação com P2HP em relação à frequência de rotação obtida na reação com P2HE. Este fato observado, é resultado da competição entre os efeitos eletrônicos e estéricos presentes nestes álcoois.Neste caso, o efeito eletrônico é mais significativo que o estérico pois, o grupo éster existente nos dois álcoois que tem um efeito indutivo retirador de elétrons, é compensado em parte, pelo efeito doador de elétrons causado pela metila no álcool P2HP, tornando este álcool mais nucleofílico que o P2HE. Desta forma, o ataque ao HDI coordenado torna-se mais fácil aumentando assim a velocidade da reação.

Para as reações conduzidas com o catalisador $Zn(oct)_2$, estes fatores causam um efeito inverso na reatividade.

Apresentamos na figura 2.6 a taxa de conversão de HDI em função do tempo de reação para os sistemas HDI/P2HE e HDI/P2HP, empregando-se os catalisadores $Fe(acac)_3$, $Cu(acac)_2$, DBTDL e o $Zn(oct)_2$.

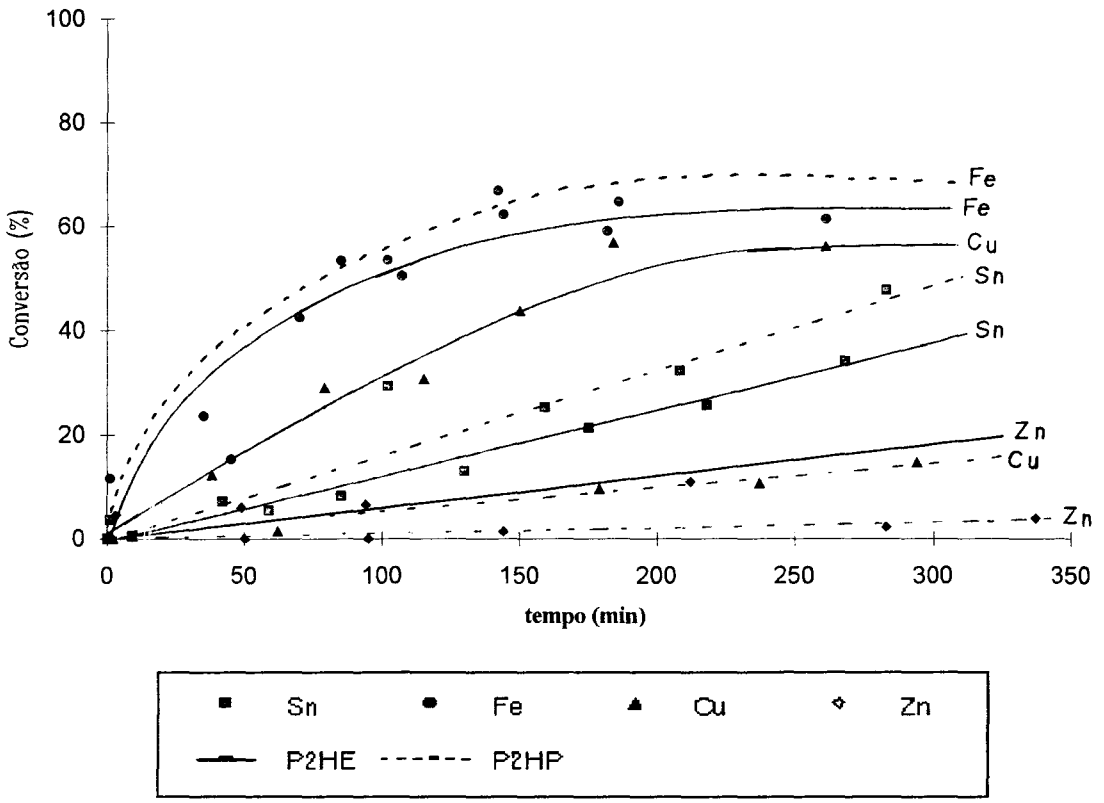


Figura 2.6 : Conversão do HDI em função do tempo na reação entre o **HDI** e os álcoois **P2HE** e **P2HP** à 30 °C, empregando-se os catalisadores: $Fe(acac)_3$**[Fe]**, $Cu(acac)_2$**[Cu]**, DBTDL**[Sn]** e o $Zn(oct)_2$**[Zn]**.

A partir da figura acima, obseva-se que a taxa de conversão do HDI com os catalisadores $Fe(acac)_3$ e DBTDL é maior na reação do HDI com P2HP do que na reação do HDI com P2HE. Entretanto com os catalisadores $Cu(acac)_2$ e $Zn(oct)_2$ o resultado é inverso.

Na tabela 2.4 é apresentado a taxa de conversão de HDI para um mesmo tempo de reação (150 minutos) entre o HDI e os álcoois EtOH, P2HE e P2HP, empregando-se os catalisadores: $Fe(acac)_3$, $Cu(acac)_2$, DBTDL e o $Zn(oct)_2$.

Tabela 2.4 : Taxa de conversão do HDI em 150 minutos de reação entre o HDI e os álcoois EtOH, P2HE[(a)] e P2HP[(b)], empregando-se os catalisadores: $Fe(acac)_3$, $Cu(acac)_2$, DBTDL e o $Zn(oct)_2$.

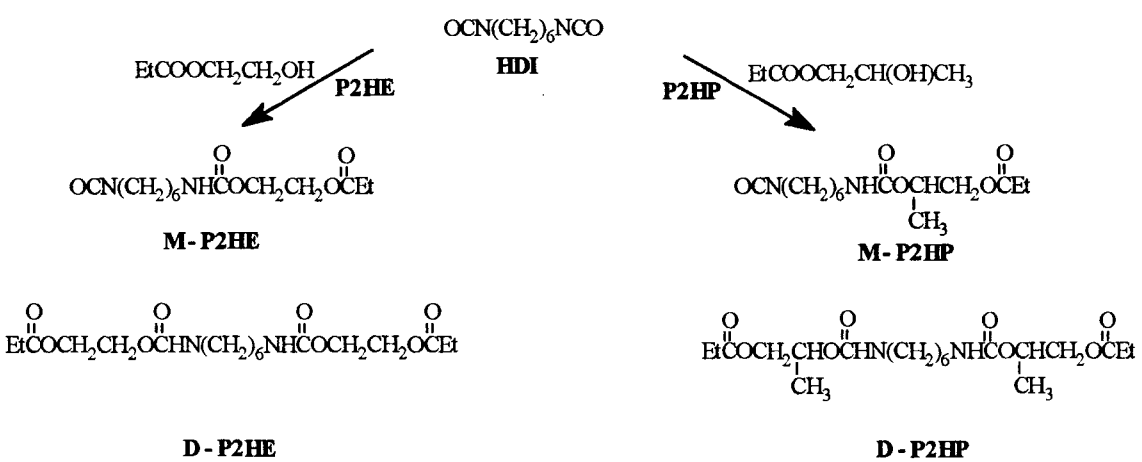
	Conversão do HDI (%)		
Catalisador	EtOH	P2HE	P2HP
$Fe(acac)_3$	99,5	59,0	66,8
$Cu(acac)_2$	27,5	43,7	7,7
DBTDL	65,7	18,5	26,9
$Zn(oct)_2$	14,3	10,7	1,4

(a) e **(b)** condições reacionais: T= 30°C ; relação molar ROH/HDI=10 e relação molar HDI/cat.=200.

Através dessa tabela, observa-se que em 150 minutos de reação a taxa de conversão do HDI é menor nas reações com os álcoois P2HE e P2HP em relação ao álcool EtOH, para todos os catalisadores com exceção do $Cu(acac)_2$ na reação com o álcool P2HE. Por outro lado, a taxa de conversão aumenta na reação com o álcool P2HP em relação ao álcool P2HE para os catalisadores $Fe(acac)_3$ e DBTDL, enquanto para o $Cu(acac)_2$ e o $Zn(oct)_2$ o resultado é inverso.

2.4.2 Influência da Natureza do Álcool na Seletividade dos Produtos

A partir da reação catalítica entre o HDI e os álcoois P2HE e P2HP pode-se obter os seguintes produtos mono e diuretano apresentados abaixo.



Onde M-P2HE e D-P2HE são respectivamente os produtos monouretano e diuretano obtidos da reação entre o HDI e o álcool P2HE, e os produtos M-P2HP e D-P2HP são os produtos monouretano e diuretano obtidos da reação entre o HDI e o álcool P2HP.

Os resultados de seletividade em função do tempo para as reações HDI/P2HE e HDI/P2HP utilizando-se os catalisadores: $Fe(acac)_3$, $Cu(acac)_2$, DBTDL e o $Zn(oct)_2$ são apresentados na tabela 2.5.

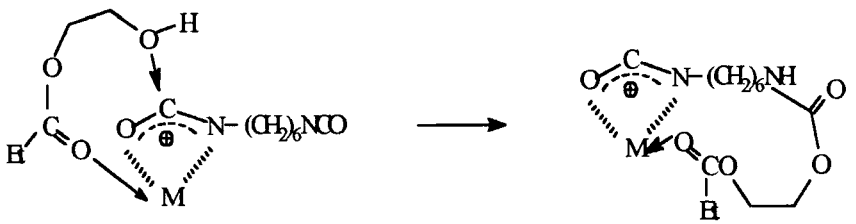
Tabela 2.5 : Seletividade nos produtos diuretanos D-P2HE e D-P2HP em função do tempo para as reações HDI/P2HE[(a)] e HDI/P2HP[(b)], utilizando-se os catalisadores: $Fe(acac)_3$, $Cu(acac)_2$, DBTDL e o $Zn(oct)_2$.

	Seletividade em D-P2HE (%)				Seletividade em D-P2HP (%)			
Cat. / Tempo (min)	Fe	Cu	Sn	Zn	Fe	Cu	Sn	Zn
3	100	0	100	100	-	0	0	-
38	100	100	100	100	-	100	-	0
42	100	100	100	100	100	100	-	-
51	100	100	100	100	100	100	0	0
60	100	100	100	100	100	100	-	-
68	100	100	100	100	100	100	-	0
85	100	100	100	100	100	100	0	-
98	100	100	100	100	100	100	-	0
142	100	100	100	100	100	100	0	100
175	100	100	100	100	100	100	0	100

(a) e **(b)** condições reacionais: T= 30°C ; relação molar ROH/HDI=10 e relação molar HDI/cat.=200.

Analisando-se os dados dessa tabela, observa-se que no sistema HDI/P2HE, todos os catalisadores empregados apresentam uma seletividade total no produto diuretano D-P2HE em todo o intervalo de reação, ou seja, apenas o produto D-P2HE é formado desde o início da reação. Da mesma forma, no sistema HDI/P2HP, os catalisadores $Fe(acac)_3$, $Cu(acac)_2$ e o $Zn(oct)_2$. apresentam uma seletividade total no produto diuretano D-P2HP. O composto DBTDL nesta reação, mostrou-se seletivo no produto monouretano M-P2HP.

A seletividade em diuretanos apresentada nos dois sistemas reacionais HDI/P2HE e HDI/P2HP, deve-se provavelmente ao fato de que, após o ataque do álcool ao grupo NCO do HDI coordenado ao centro metálico não mais ocorre a etapa de eliminação do produto monouretano formado. O monouretano sofre nova coordenação através do outro grupo NCO ainda livre. Isto pode ocorrer, pois a molécula de monouretano estaria interagindo com o metal através da carbonila do grupo éster (COO) proveniente do álcool (esquema 2.1).



Esquema 2.1

Este tipo de interação tem sido descrito na literatura, através de trabalhos como a dimerização de metilacrilato catalisada por complexo de Rh(III) [73,74].

2.5. Cinética da Reação de Formação de Uretanos

O tratamento descrito na literatura para o estudo cinético da formação de uretanos é conduzido, em geral, a partir de uma reação estequiométrica entre um isocianato e um álcool onde observa-se uma cinética de 2° ordem [15,75,76]. Se esta reação é conduzida com excesso de um dos reagentes (geralmente o álcool) a cinética passa a ser de pseudo-1° ordem em relação ao isocianato[77,78].

As reações estudadas neste trabalho foram realizadas sob condições de excesso de álcool em relação ao HDI (relação molar álcool:HDI de 10:1) semelhante às condições descritas na literatura para as reações realizadas entre o 4,4'-diciclohexametileno diisocianato e butanol [77] e as reações entre os isociantos: fenil, *o*-toluil e ciclohexil isocianatos com álcool pentílico [78].

Apresentamos a seguir os resultados do estudo cinético realizado para as reações do HDI com os álcoois EtOH, P2HE e P2HP.

2.5.1 Reação entre o HDI e o Álcool EtOH

A reação entre o HDI e o EtOH pode ser descrita como uma reação consecutiva e competitiva [79]. Sendo consecutiva, na medida que o reagente em excesso, no caso o EtOH, reage inicialmente com o HDI formando o intermediário M-EtOH. Este por sua vez, também passa a reagir com o EtOH formando o produto final D-EtOH e competitiva, pelo fato de que existe no meio tanto moléculas de HDI como moléculas de M-EtOH que podem reagir com o EtOH como mostra a equação abaixo:

$$HDI \xrightarrow[k_1]{EtOH} M\text{-}EtOH \xrightarrow[k_2]{EtOH} D\text{-}EtOH$$

Seguindo a análise descrita na literatura para reações do tipo acima [79], podemos descrever a e b respectivamente como sendo as concentrações iniciais do HDI e EtOH. E (a-x), (b-x-y), (x-y) e y respectivamente as concentrações de HDI, EtOH, M-EtOH e D-EtOH após um certo tempo t. Desta forma a velocidade da reação pode ser descrita como:

$$-d(a-x)/dt = k_1(a-x)^n(b-x-y)^m \qquad \textbf{(1)}$$

$$d(x-y)/dt = k_1(a-x)^n(b-x-y)^m - k_2(x-y)^{n'}(b-x-y)^{m'} \qquad \textbf{(2)}$$

Onde a equações (1) e (2) descrevem respectivamente a velocidade de formação do produto M-EtOH e a velocidade de formação do produto D-EtOH. E os coeficientes n, m, n' e m' correspondem às ordens parciais de cada etapa, em geral, o valor desses coeficientes corresponde é igual a 1,0 [79].

Então dividindo-se a equação (2) pela (1) temos que:

$$d(x-y)/d(a-x) = [k_1(a-x) - k_2(x-y)]/-k_1(a-x) \qquad \textbf{(3)}$$

Chamando-se (a-x) de u, (x-y) de v e a relação k_1/k_2 de r, pode-se escrever a equação (3) como sendo:

$$dv/du = (v-ru)/ru \qquad \textbf{(4)}$$

A integração da equação diferencial acima tem a seguinte solução:

$$v/a = [(r/r-1)(u/a)^{1/r}] - [(r/r-1)(u/a)] \qquad \textbf{(5)}$$

A concentração do produto intermediário M-EtOH (v) passa por um máximo quando dv/du = 0, nestas condições e a partir da equação (4) têm-se que:

$$v_{máx.} = ru_{máx.} \qquad \textbf{(6)}$$

A equação (1) pode ser reescrita como:

$$- du/dt = k_1u(b-x-y) \qquad \textbf{(7)}$$

Como a concentração do álcool EtOH é suficientemente grande sua variação com o tempo pode ser negligenciada: (b-x-y) ≈b. Então a equação (7) pode ser descrita como :

$$- du/dt = k_1ub \qquad (8)$$

A solução da equação diferencial acima é:

$$u = ae^{-bk_1t} \qquad \textbf{(9)}$$

Substituindo a equação (9) na equação (6) obtém-se:

$$v = k_1/k_2ae^{-bk_1t} \qquad \textbf{(10)}$$

A partir das equações (9) e (10) pode-se calcular as constantes de velocidades k_1 e k_2 escrevendo-as sob a forma logarítmica obtém-se:

$$\ln (a-x) = \ln a - bk_1t \qquad \textbf{(11)}$$

$$\ln (x-y) = \ln (k_1/k_2\, a) - bk_1t \qquad \textbf{(12)}$$

Estas equações acima podem ser descritas da seguinte forma:

$$\ln [HDI] = \ln [HDI]_0 - [EtOH]_0 k_1 t \qquad (13)$$

$$\ln [M\text{-}EtOH] = \ln k_1/k_2[HDI]_0 - [EtOH]_0 k_1 t \qquad (14)$$

Onde $[HDI]_0$ e $[EtOH]_0$ são as concentrações iniciais de HDI e EtOH no tempo t = 0 e [HDI] e [M-EtOH] são as concentrações de HDI e o produto intermediário M-EtOH após um tempo t.

A partir do gráfico ln [HDI] versus t (equação 13), obtém-se uma reta cuja a inclinação fornece o valor de $[EtOH]_0 k_1$ indicado como $(k_1)_{obs}$ e, o ponto onde a reta intercepta o eixo das ordenadas obtém-se o valor de $\ln [HDI]_0$. Com o gráfico ln [M-EtOH] versus t obtido através da equação 14, têm-se uma outra reta onde a inclinição fornece o valor de $[EtOH]_0 k_1$, $(k_1)_{obs}$ e, no ponto onde a reta intercepta o eixo das ordenadas obtém-se o valor de $\ln k_1/k_2[HDI]_0$. A partir desse último valor e dispondo-se do valor de $(k_1)_{obs}$ obtido anteriormente encontra-se o valor de $(k_2)_{obs}$.

As figuras 2.7 e 2.8 permitem visualizar as retas obtidas através dos gráficos ln [HDI] versus t e ln [M-EtOH] versus t para as reações conduzidas entre o HDI e o EtOH, empregando-se os catalisadores mais ativos neste sistema que são: $Fe(acac)_3$, $Cu(acac)_2$, DBTDL e $Zn(oct)_2$.

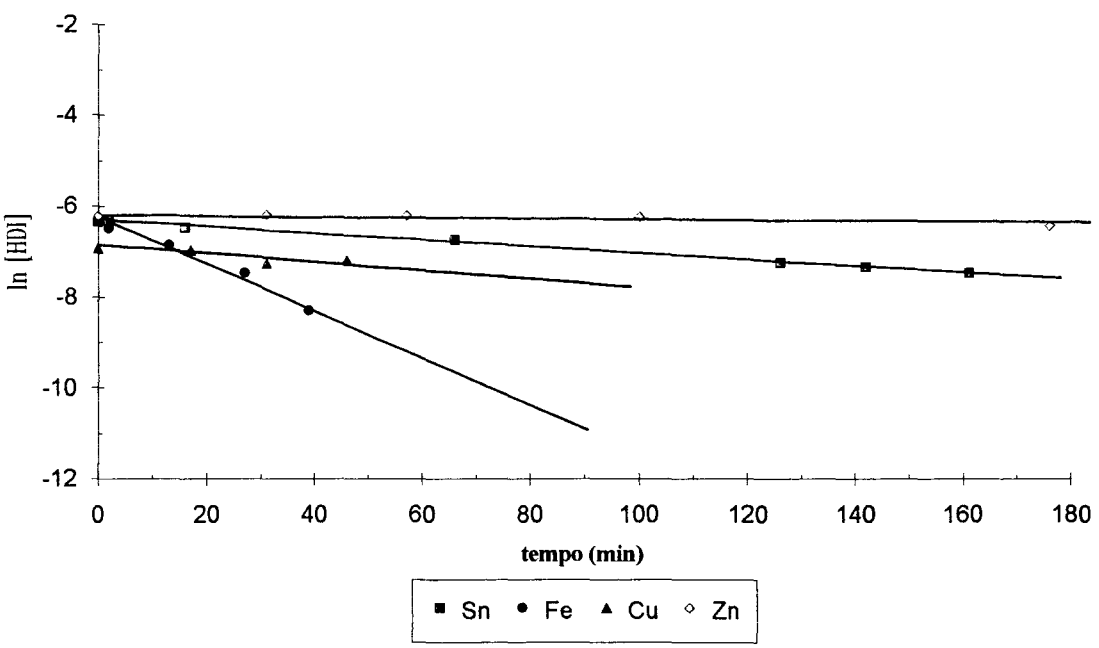


Figura 2.7 : Gráfico de ln [HDI] x t para a reação de **HDI** com **EtOH** à 30 °C, utilizando os catalisadores $Fe(acac)_3$**[Fe]**, $Cu(acac)_2$**[Cu]**, DBTDL**[Sn]** e $Zn(oct)_2$**[Zn]**.

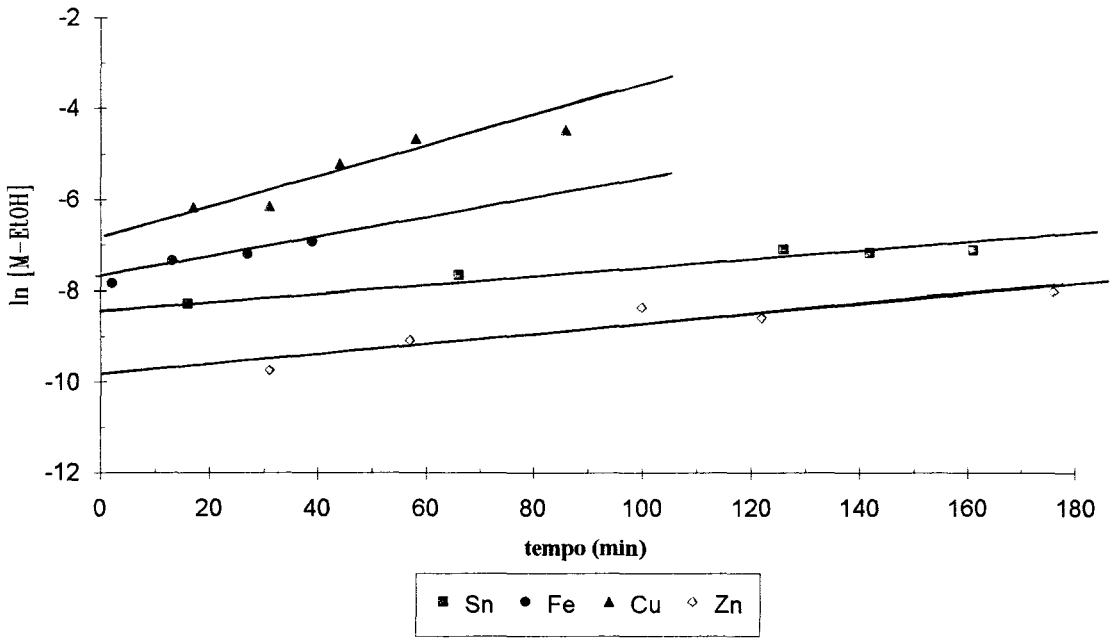


Figura 2.8 : Gráfico de ln [M-EtOH] x t para a reação de **HDI** com **EtOH** à 30 °C, utilizando os catalisadores $Fe(acac)_3$**[Fe]**, $Cu(acac)_2$**[Cu]**, DBTDL**[Sn]** e $Zn(oct)_2$**[Zn]**.

Nas figuras 2.7 e 2.8 pode-se observar pela inclinação das retas, que a reação feita com o $Fe(acac)_3$ é muito mais rápida que a realizada com os demais catalisadores. Para traçar o gráfico ln [M-EtOH] x t e assim obter o valor de $(k_2)_{obs}$ com o catalisador $Fe(acac)_3$, utilizou-se os três primeiros pontos que correspondem a valores baixos de conversão de HDI, enquanto que para os demais catalisadores foi possível traçar as retas com praticamente todos os pontos do gráfico pois, os catalisadores de Cu, Sn e Zn conduzem a taxas de conversões menores em todo o intervalo de reação.

Os valores encontrados para as constantes de velocidades $(k_1)_{obs}$ e $(k_2)_{obs}$ da reação entre o HDI e o EtOH utilizando-se os catalisadores $Fe(acac)_3$, $Cu(acac)_2$, DBTDL e $Zn(oct)_2$ são apresentados na tabela 2.6.

Tabela 2.6 : Valores das constantes $(k_1)_{obs}$ e $(k_2)_{obs}$ para a reação entre o HDI e o EtOH[(a)], utilizando-se os catalisadores $Fe(acac)_3$, $Cu(acac)_2$, DBTDL e $Zn(oct)_2$.

catalisador	$(k_1)_{obs}$ ($10^{-3}min^{-1}$)	$(k_2)_{obs}$ ($10^{-2}min^{-1}$)	$(k_2)_{obs}/(k_1)_{obs}$
$Fe(acac)_3$	42,0 ± 0,5	19,0 ±0,5	4,5
$Cu(acac)_2$	7,2 ± 0,08	0,6 ± 0,02	0,8
DBTDL	7,2 ± 0,09	5,2 ± 0,02	7,2
$Zn(oct)_2$	1,1 ± 0,01	0,1 ± 0,01	1,0

(a) condições reacionais: T= 30°C ; relação molar EtOH/HDI=10 e relação molar HDI/cat.=200.

Os valores de $(k_1)_{obs}$ e $(k_2)_{obs}$, apresentam-se dentro da faixa de erro experimental (±10%).

Analisando a tabela 2.6 observa-se que:

1) na reação empregando o $Fe(acac)_3$ a etapa de formação do produto diuretano D-EtOH é muito mais rápida do que a formação do monouretano M-EtOH ($(k_2)_{obs} >> (k_1)_{obs}$). Este fato está em concordância com os resultados de seletividade que mostram o $Fe(acac)_3$ seletivo na formação do produto diuretano D-EtOH;

2) os valores das constantes $(k_2)_{obs}$ e $(k_1)_{obs}$ para a reação com o DBTDL concordam com o fato de que este catalisador é bem mais seletivo na formação do produto diuretano, ou seja, a relação $(k_2)_{obs}/(k_1)_{obs}$ é maior com DBTDL do que com $Fe(acac)_3$. Entretanto, com este catalisador obtém-se valores mais baixos de seletividade no produto diuretano em relação aos obtidos com o $Fe(acac)_3$ para uma mesma taxa de conversão de HDI como foi mostrado nos resultados de seletividade (ítem 2.3.2). Isto ocorre devido a menor atividade deste catalisador em relação a obtida pelo $Fe(acac)_3$;

3) o fato de que a relação $(k_2)_{obs}/(k_1)_{obs}$, nas reações realizadas com os complexos $Cu(acac)_2$ e $Zn(oct)_2$, é menor ou igual a 1,0 demostra a tendência destes na formação do produto monouretano M-EtOH, como uma consequência da baixa atividade obtida por estes catalisadores;

2.5.2. Reação entre o HDI e os Álcoois P2HE e P2HP

A reação entre o HDI e os álcoois propionato de 2-hidroxietila (P2HE) e o propionato de 2-hidroxipropila (P2HP) não segue o mesmo comportamento descrito para a reação entre o HDI com o EtOH. Neste caso há formação apenas de um produto em todo o tempo de reação, com qualquer catalisador empregado. Desta forma, pode-se considerar esta reação como uma simples reação de 1ª ordem descrita pelas equações abaixo:

$$HDI + 2\,P2HE \xrightarrow{k_1} D\text{-}P2HE$$

$$HDI + 2\,P2HP \xrightarrow{k_1} D\text{-}P2HP$$

Da mesma forma que na reação entre o HDI e o EtOH, a velocidade destas reações pode ser descrita como:

$$-d[A]/dt = k_1[A][B]^2 \qquad \textbf{(15)}$$

Onde [A] e [B] são respectivamente as concentrações de HDI e do álcool P2HE (ou P2HP) após um certo tempo t.

Chamando de x_A a fração de A que se transforma em produto, pode-se descrever x_A como uma função da concentração inicial de HDI (A_0) e da concentração de HDI em um tempo t (A) como sendo:

$$x_A = [A]_0 - [A]/[A]_0$$

Para este tipo de reação a taxa de diminuição de A com o tempo é igual a taxa com que A se transforma em produto, ou seja:

$$-d[A]/dt = [A]_0 dx_A/dt$$

E como a concentração do álcool é suficientemente grande sua variação com o tempo pode ser negligenciada: $[B] \approx [B]_0$. Desta forma, substituindo essas transformações na equação 15 obtém-se:

$$- dxA/dt = k_1(1-x_A)[B]_o^2 \qquad \textbf{(16)}$$

A integração da equação diferencial acima tem como solução:

$$n\,(1/1-x_A) = k_1[B]_o^2 t \qquad \textbf{(17)}$$

Onde x_A é a conversão do HDI (C), logo a equação 17 pode ser escrita como:

$$\ln\,(1/1-C) = k_{obs}t \qquad \textbf{(18)}$$

A partir do gráfico ln (1/1-C) versus t (equação 18), obtém-se uma reta cuja a inclinação fornece o valor de k_{obs} que corresponde ao valor de $k_1[B]_o^2$.

A figura 2.9 permite visualizar as retas obtidas do grafico ln (1/1-C) x t para as reações entre o HDI e os álcoois P2HE e P2HP utilizando-se os catalisadores $Fe(acac)_3$, $Cu(acac)_2$, DBTDL e $Zn(oct)_2$.

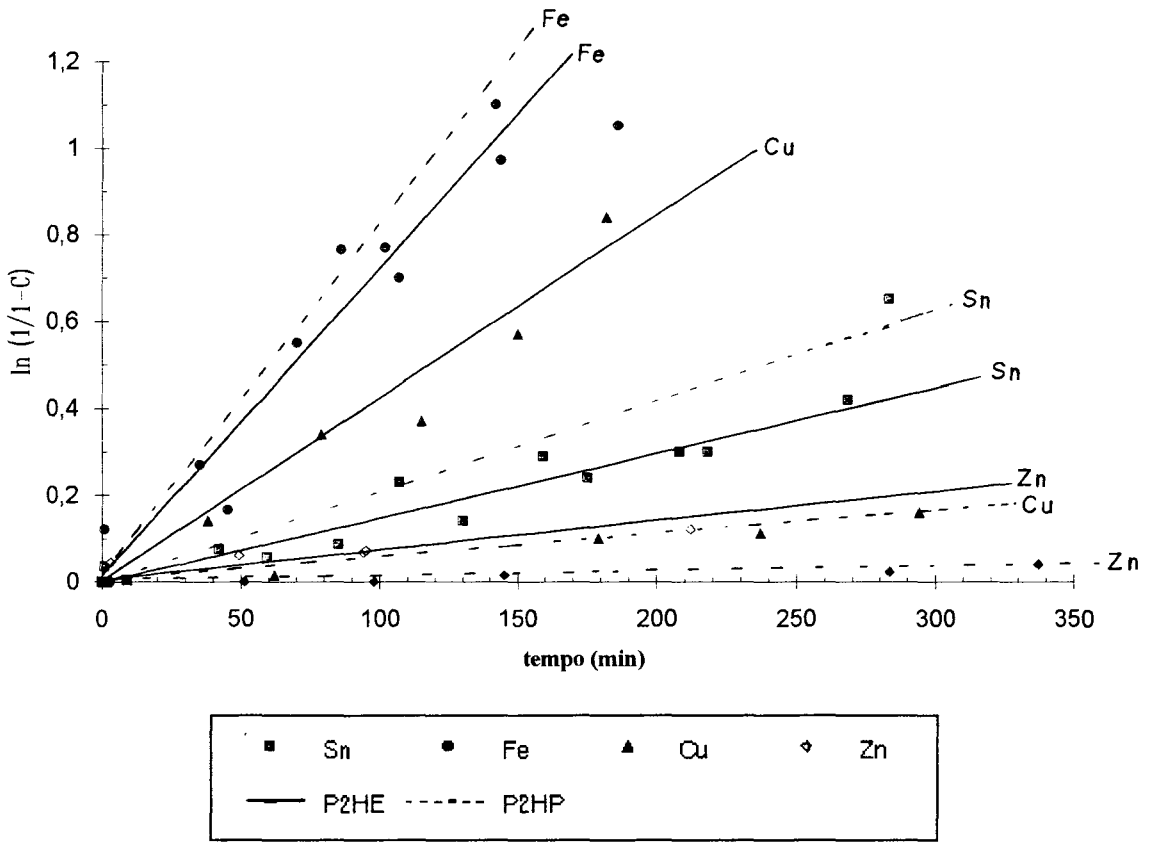


Figura 2.9 : Gráfico ln (1/1-C) x t para as reações entre o **HDI** e os álcoois **P2HE** e **P2HP** à 30 °C, utilizando os catalisadores $Fe(acac)_3$**[Fe]**, $Cu(acac)_2$**[Cu]**, DBTDL**[Sn]** e $Zn(oct)_2$**[Zn]**.

Os valores encontrados para a constante k_{obs} nas reações entre o HDI e os álcoois P2HE e P2HP usando os catalisadores $Fe(acac)_3$, $Cu(acac)_2$, DBTDL e $Zn(oct)_2$ são apresentados na tabela 2.7.

Tabela 2.7 : Valores da constante k_{obs} para as reações entre o HDI e os álcoois P2HE[(a)] e P2HP[(b)] usando os catalisadores $Fe(acac)_3$, $Cu(acac)_2$, DBTDL e $Zn(oct)_2$.

catalisador	$(k_{obs})_{P2HE}$ ($10^{-3}min^{-1}$)	$(k_{obs})_{P2HP}$ ($10^{-3}min^{-1}$)	k_{P2HE}/k_{P2HP}
$Fe(acac)_3$	6,4 ± 0,8	6,6 ± 0,8	1,0
$Cu(acac)_2$	4,3 ± 0,5	0,5 ± 0,06	0,1
DBTDL	1,4 ± 0,2	2,2 ± 0,3	1,6
$Zn(oct)_2$	0,4 ± 0,05	0,1 ± 0,01	0,3

(a) e **(b)** condições reacionais: T= 30°C ; relação molar ROH/HDI=10 e relação molar HDI/cat.=200.

Os valores de $(k_{obs})_{P2HE}$ e $(k_{obs})_{P2HP}$, apresentam-se dentro da faixa de erro experimental (±10%).

Analisando a tabela 2.7 observa-se que:

1) os valores obtidos para $(k_{obs})_{P2HE}$ e $(k_{obs})_{P2HP}$, nesta tabela, são menores que os valores de $(k_2)_{EtOH}$ (tabela 2.6) para todos os catalisadores. Este resultado mostra que a natureza do álcool tem influência sobre a atividade dos catalisadores e consequentemente, na velocidade de reação;

2) as reações com os álcoois P2HE e P2HP com $Fe(acac)_3$ possuem praticamente a mesma velocidade ($(k_{obs})_{P2HE} \approx (k_{obs})_{P2HP}$). Este resultado mostra que os efeitos eletrônicos e estéricos presentes nestes álcoois praticamente se anulam;

3) na reação com o DBTDL observa-se que $(k_{obs})_{P2HP} > (k_{obs})_{P2HE}$, uma vez que o efeito eletrônico doador de elétrons da metila no álcool P2HP (aumentando a nucleofilia deste álcool em relação ao álcool P2HE) é mais importante que o efeito estérico causado pela presença de um grupo metila neste álcool;

4) a diminuição da constante k_{obs} na reação com o álcool P2HP em relação ao álcool P2HE para os catalisadores $Cu(acac)_2$ e $Zn(oct)_2$, provavelmente ocorre devido ao fato de que o ataque do álcool ao HDI coordenado ao centro metálico do catalisador é dificultado pelo efeito estérico da metila no álcool P2HP, mostrando que nestes casos o efeito estérico é mais importante que o efeito eletrônico;

2.6. Propostas Mecanísticas

As reações de formação de uretanos catalisadas por complexos de metais de transição têm sido explicadas por diferentes mecanismos que concordam em um ponto: o ataque nucleofílico do álcool ao isocianato.

Nosso objetivo nesta etapa do trabalho é tentar estabelecer uma proposta mecanística que explique os resultados obtidos. De posse dos resultados de atividade

e seletividade juntamente com os dados da análise cinética obtidos para as reações entre o HDI e os álcoois EtOH, P2HE e P2HP é desenvolvido a seguir uma série de discussões sobre o possível mecanismo para estas reações envolvendo os três catalisadores $Fe(acac)_3$, $Cu(acac)_2$ e DBTDL que são os mais ativos dentre todos os catalisadores testados nestas reações.

2.6.1 Reações Catalisadas pelo Complexo $Fe(acac)_3$

Dentro das condições reacionais utilizadas para as reações entre o HDI e o álcool EtOH catalisada pelo complexo $Fe(acac)_3$ pode-se observar que:

- nesta reação o complexo $Fe(acac)_3$ é o mais ativo dentre os catalisadores testados;

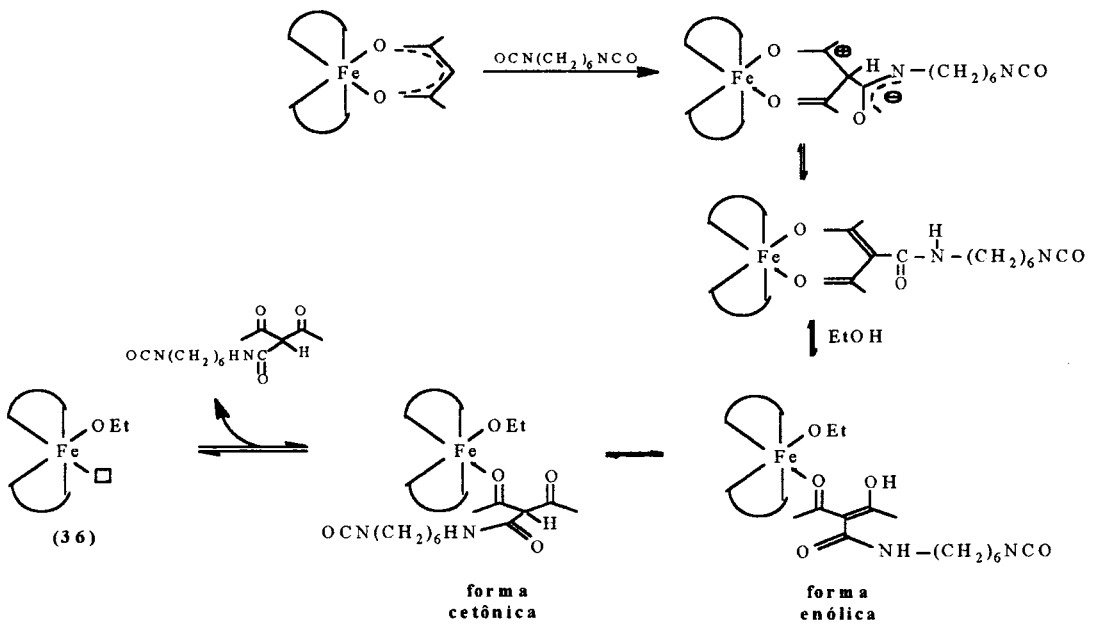
- os resultados de seletividade para esta reação mostram que em taxas de conversão do HDI consideráveis (C=69%) a seletividade no produto M-EtOH (S_M=68%) é maior que a seletividade no produto D-EtOH (S_D=31%). Entretanto, devido a alta atividade do complexo $Fe(acac)_3$ a formação de D-EtOH é muito rápida obtendo-se uma seletividade considerável no produto D-EtOH (S_D=65%) em uma taxa de conversão do HDI alta (C=94%);

- os resultados da análise cinética mostram que a formação do produto D-EtOH é muito mais rápida que a formação do produto M-EtOH, observado através da relação $(k_2)_{obs}/(k_1)_{obs}$=4,5;

Os trabalhos descritos na literatura e mencionados no capítulo 1 evidenciam a possibilidade de adição de uma molécula de isocianato ao carbono metino do ligante acetilacetonato existente nos complexos β-dicetonatos [27,33,34].

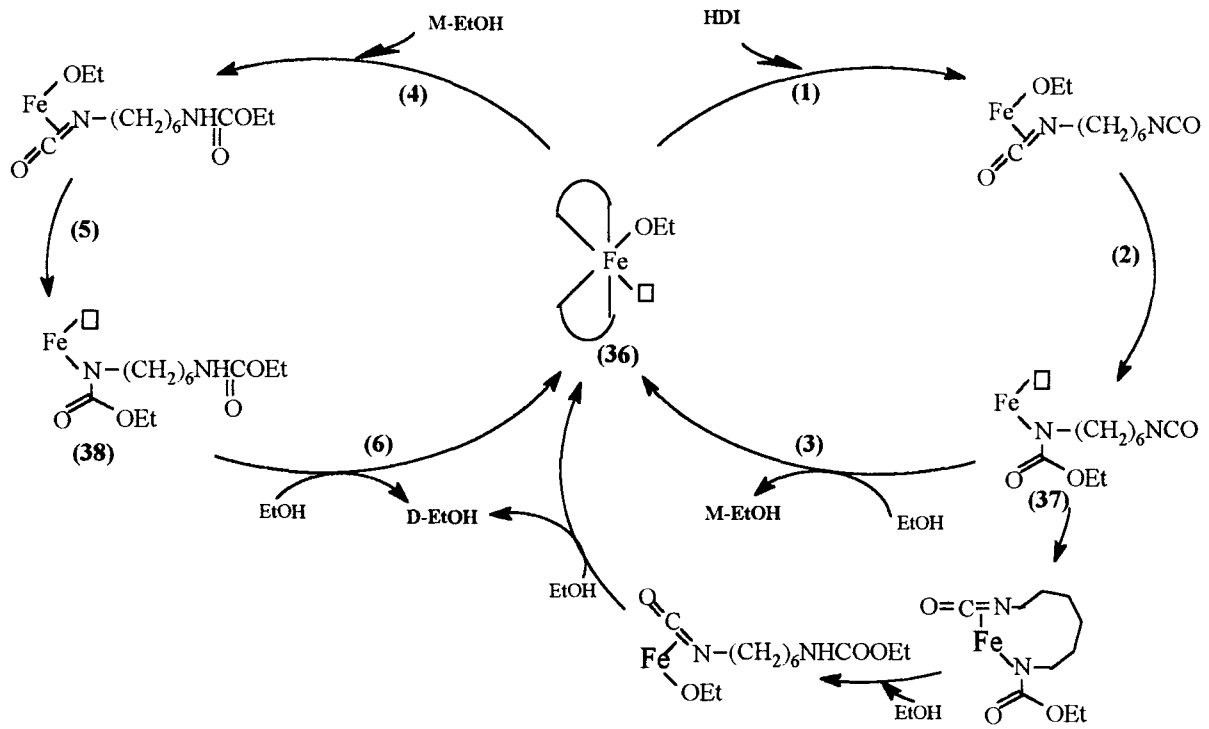
Através de resultados experimentais obtidos da reação entre o HDI e o $Fe(acac)_3$ à 30 °C, relação molar HDI/Fe=3 e usando diclorometano como solvente (reações descritas no ítem 3.8 do capítulo 3) observa-se a formação de um produto que é caracterizado como sendo o produto da adição de uma molécula de HDI ao ligante acetilacetonato do $Fe(acac)_3$. Este resultado indica que também substratos diisocianatos podem adicionar-se ao ligante acetilacetonato como ocorre com os estudos descritos na literatura [28,35,36]. Os

resultados descritos acima conduzem à proposta de formação da espécie cataliticamente ativa envolvida na reação entre o HDI e o EtOH catalisada pelo $Fe(acac)_3$ conforme apresentado no esquema 2.2.



Esquema 2.2

A espécie cataliticamente ativa metal-alcóxido **(36)** possue um sítio livre de coordenação onde uma molécula de HDI pode coordenar-se sendo ativada desta forma para o ataque nucleofílico do álcool EtOH como mostra o esquema 2.3.



D-EtOH = $EtOOCHN(CH_2)_6NHCOOEt$
M-EtOH = $EtOCNH(CH_2)_6NCO$

Esquema 2.3

O esquema 2.3 apresenta um provável mecanismo da reação entre o HDI e o EtOH catalisada pelo complexo $Fe(acac)_3$. Onde a espécie metal-alcóxido **(36)** pode coordenar uma molécula de HDI (etapa 1) através de uma coordenação η^2-C,N, ou seja, o HDI está coordenado através da ligação dupla C=N de um de seus grupos isocianatos. Este modo de coordenação é em geral, o modo mais comum de coordenação de isocianatos com metais como Rh, Re, Co, Fe [5]. A partir da coordenação do HDI ao metal Fe pode ocorrer a inserção do HDI na ligação metal-etóxido formando a espécie **(37)** que apresenta um novo sítio livre para coordenação (etapa 2).

As reações de inserção de isocianatos em uma ligação M-O de alguns metais-alcóxidos tem sido apresentada na literatura [57,80], onde em geral conduzem a formação de ligantes carbamatos como mostra a equação abaixo:

$$[M]OR + R'NCO \longrightarrow [M]\{NR'C(O)OR\}$$

Um estudo feito com um composto nióbio-alcóxido na reação entre um isocianato e um álcool mostra a formação do correspondente uretano e regeneração do composto de nióbio [81], como mostram as equações abaixo:

$$Nb(OR)_5 + n\,R'NCO \longrightarrow Nb(OR)_{n-5}\{NR'C(O)OR\}_n$$

$$Nb(OR)_{n-5}\{NR'C(O)OR\}_n + n\,ROH \longrightarrow Nb(OR)_5 + n\,R'HNCOOR$$

Assim sendo, no esquema 2.3, após a inserção do grupo isocianato do HDI na ligação M-OEt formando a espécie **(37)** (etapa 2), pode ocorrer o ataque nucleofílico externo de uma molécula de EtOH (etapa 3) com consequente regeneração da espécie cataliticamente ativa **(36)** e eliminação do produto M-EtOH. Da mesma forma, esse mecanismo pode ocorrer com a coordenação de uma molécula de M-EtOH no sítio livre existente na espécie **(36)** (etapa 4) com posterior inserção do grupo isocianato coordenado na ligação M-OEt formando a espécie **(38)** (etapa 5). A espécie **(38)** pode então, sofrer o ataque nucleofílico de uma molécula de EtOH regenerando a espécie cataliticamente ativa **(36)** e eliminando o produto D-EtOH (etapa 6). Outra forma possível de obtenção do produto diuretano, a partir da espécie **(37)** é ao invés de ocorrer um ataque nucleofílico de uma molécula de EtOH, pode ocorrer a cooredenação do outro grupo isocianato livre ao sítio livre dessa espécie com posterior ataque nucleofílico do álcool regenerando a espécie cataliticamente ativa **(36)** e eliminando o produto D-EtOH

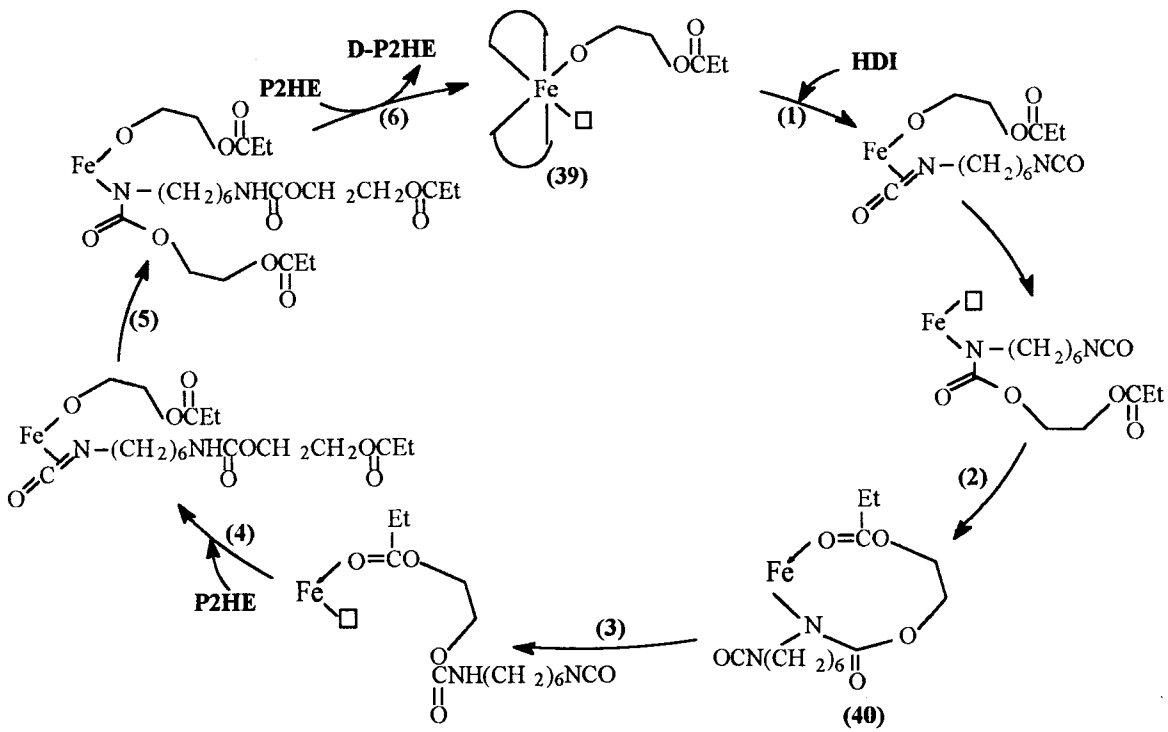
Este mecanismo explica a formação dos dois produtos uretanos M-EtOH e D-EtOH, como pode ser observado pelos resultados de seletividade numa conversão de HDI inferior a 69%. Entretanto, a alta atividade do complexo $Fe(acac)_3$ faz com que em taxas de conversões de HDI acima de 90% praticamente só existe M-EtOH que se transforma rapidamente em D-EtOH, conforme é observado através das constantes de velocidade, onde $(k_2)_{obs} >> (k_1)_{obs}$.

As reações entre o HDI e os álcoois P2HE e P2HP catalisadas pelo complexo $Fe(acac)_3$ mostram que :

- com ambos os álcoois há apenas formação do produto D-EtOH em todo o intervalo de reação;

- a velocidade de reação com os álcoois P2HE e P2HP é a mesma ($(k_{obs})_{P2HE} = 6{,}4 \times 10^{-3}\ min^{-1}$ e $(k_{obs})_{P2HP} = 6{,}6 \times 10^{-3}\ min^{-1}$);

Estes resultados conduzem à seguinte proposição do mecanismo para as reações entre o HDI e os álcoois P2HE e P2HP catalisadas pelo complexo $Fe(acac)_3$ apresentado no esquema 2.4 com o álcool P2HE.



HDI = $OCN(CH_2)_6NCO$
P2HE = $EtCOOCH_2CH_2OH$
D-P2HE = $EtCOOCH_2CH_2NH(CH_2)_6NHCOOCH_2CH_2OOCEt$

Esquema 2.4

Através do esquema 2.4 observa-se que a espécie cataliticamente ativa continua sendo uma espécie metal-alcóxido **(39)** e as etapas deste mecanismo são as mesmas que ocorre no mecanismo da reação com EtOH (esquema 2.3). Entretanto, neste caso, a interação existente entre o grupo carbonila do álcool e o metal Fe (espécie **40**) não permite a eliminação do produto M-P2HE formado na etapa 3. Deste modo, a molécula de M-P2HE pode coordenar-se através do outro grupo isocianato ainda livre (etapa 4) com posterior inserção na ligação Fe-O (etapa 5) e ataque nucleofílico de uma segunda molécula de álcool P2HE (etapa 6) eliminando finalmente o produto D-P2HE e regenerando a espécie ativa **39**, mostrando desta forma, a possibilidade de formação apenas do produto diuretano nas reações com os álcoois P2HE e P2HP.

O fato de a velocidade da reação para os dois álcoois ser praticamente a mesma, demonstra que os efeito estéricos e eletrônicos presentes nestes álcoois se anulam, não afetando as etapas do mecanismo proposto no esquema 2.4.

2.6.2 Reações Catalisadas pelo Complexo $Cu(acac)_2$

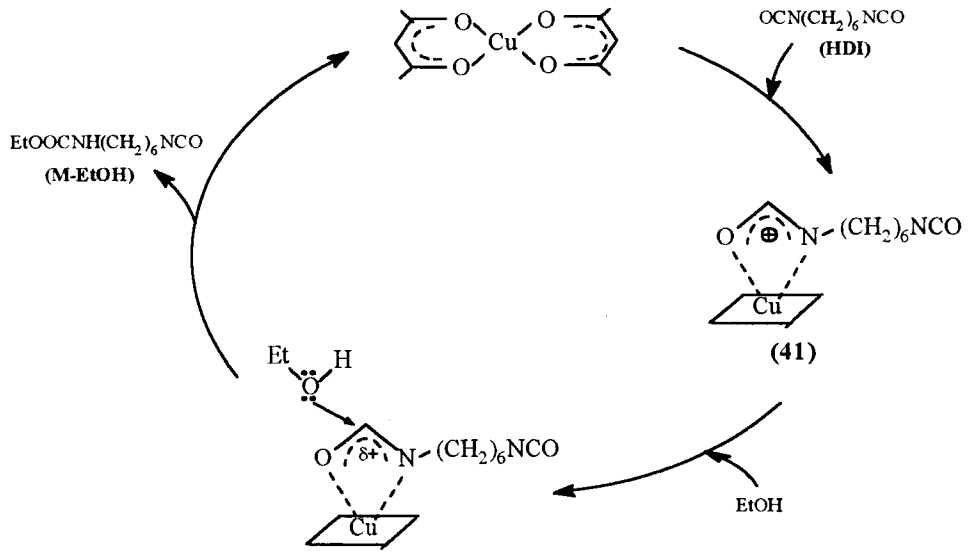
Na reação entre o HDI e o EtOH catalisada pelo complexo $Cu(acac)_2$ observa-se que:

- em baixas taxas de conversão de HDI (C=35%) o complexo $Cu(acac)_2$ é seletivo no produto M-EtOH (S_M=95,6%);

- o complexo $Cu(acac)_2$ é o menos ativo dentre os três catalisadores $Fe(acac)_3$, $Cu(acac)_2$ e DBTDL;

- o valor da constante $(k_1)_{obs}$ de formação do produto M-EtOH ($(k_1)_{obs}$=7,2 x 10^{-3} min^{-1}) é maior que o valor de $(k_2)_{obs}$ de formação do produto D-EtOH ($(k_2)_{obs}$=5,7 x 10^{-3} min^{-1});

Os resultados descritos acima conduzem à seguinte proposta de formação de monouretano a partir da reação entre o HDI e o EtOH catalisada pelo complexo $Cu(acac)_2$, conforme apresentado no esquema 2.5.



Esquema 2.5

O esquema 2.5 apresenta a coordenação do HDI através dos átomos de oxigênio e nitrogênio do grupo isocianato (espécie **41**), semelhante ao tipo de coordenação descrito por Lipatova e colaboradores [38] no estudo da reação entre o fenilisocianato e metanol.

A baixa atividade do complexo $Cu(acac)_2$ conduz a uma baixa conversão do HDI em M-EtOH em todo o intervalo da reação. Por outro lado, a alta concentração de moléculas de HDI em relação a moléculas de M-EtOH faz com que a probabilidade de coordenação de moléculas de HDI seja muito maior que a coordenação de moléculas de M-EtOH, formando consequentemente, somente o produto M-EtOH.

A pequena quantidade de produto D-EtOH (S_D=4,4%) formado a uma taxa de conversão de HDI de 35%, pode ser obtido pelo mesmo mecanismo mostrado no esquema 2.5, onde ao invés da coordenação de uma molécula de HDI há a coordenação de uma molécula de M-EtOH através de seu grupo isocianato livre.

Neste caso, a alta atividade do $Fe(acac)_3$ em relação ao $Cu(acac)_2$ na reação entre o HDI e o EtOH pode ser justificada através da formação da espécie ativa metal-alcóxido (36) formado na reação com o $Fe(acac)_3$ (esquema 2.3) e que não se forma na reação com $Cu(acac)_2$ (esquema 2.5). Esta espécie metal-alcóxido é mais ativa considerando que:

- nesta espécie têm-se o radical alcóxido do respectivo álcool EtOH que possue um poder nucleofílico maior em relação ao álcool EtOH;

- nesta espécie existe um sítio livre de coordenação, o que facilita a coordenação do HDI ao metal Fe ao eliminar a dificuldade de aproximação da molécula de HDI na esfera de coordenação do metal. Enquanto, com o $Cu(acac)_2$ a coordenação do HDI é dificultada pela própia estrutura do complexo;

Nas reações entre o HDI e os álcoois P2HE e P2HP catalisadas pelo complexo $Cu(acac)_2$ observa-se que:

- a atividade diminui nas reações com os álcoois P2HP (F.R.=8,6 h^{-1}) e P2HE (F.R.=3,4 h^{-1}) em relação a reação com EtOH (F.R.=18,0 h^{-1}). Este fato ocorre devido ao efeito eletrônico causado pelo grupo éster (COO) desses álcoois que diminui a nucleofilia desses álcoois;

- o complexo $Cu(acac)_2$ é seletivo na formação dos produtos D-P2HE e D-P2HP em todo o intervalo da reação. Este resultado é consequência da interação existente entre o grupo carbonila dos álcoois e o metal cobre, da mesma forma como ocorre com o complexo $Fe(acac)_3$ (esquema 2.4);

- a constante k_{obs} na reação com o álcool P2HP (k_{obs}=5,4 x 10^{-4} min^{-1}) é menor que a constante k_{obs} na reação com o álcool P2HE (k_{obs}=4,3 x $10^{-3}min^{-1}$). Este resultado reflete o efeito do impedimento estérico causado pela metila no álcool P2HP no momento do ataque do álcool à molécula de HDI coordenado (esquema 2.5).

A diferença de comportamento dos catalisadores de Fe e Cu frente aos álcoois P2HE e P2HP, tanto em relação a ordem de reatividade quanto a influência dos efeitos estéricos e eletrônicos, levam a pensar que a reação entre o HDI e estes álcoois catalisada pelos complexos de Fe e Cu não ocorrem através do mesmo mecanismo.

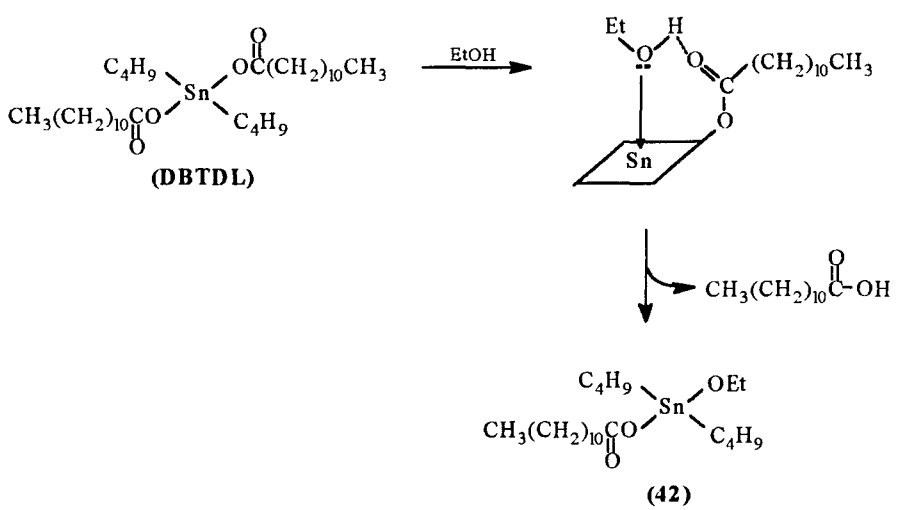
2.6.3 Reações Catalisadas pelo DBTDL

Através da reação entre o HDI e o álcool EtOH catalisada pelo composto DBTDL observa-se que:

- o composto DBTDL forma quantidades proporcionais de ambos os produtos M-EtOH e D-EtOH (51,5/48,5);

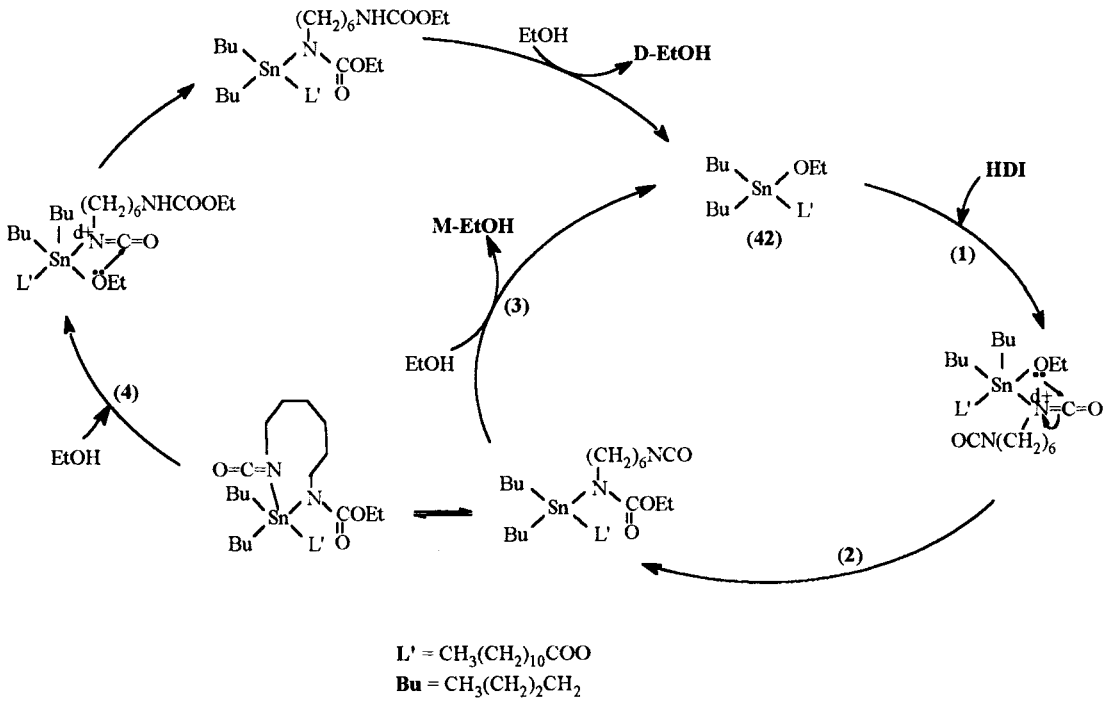
- o valor da constante $(k_1)_{obs}$ de formação do produto M-EtOH ($(k_1)_{obs}$=7,2 x 10^{-3} min^{-1}) é menor que o valor de $(k_2)_{obs}$ de formação do produto D-EtOH ($(k_2)_{obs}$=5,2 x 10^{-2} min^{-1}).

Estes resultados somados aos dados descritos na literatura sobre reações entre isocianatos e álcoois catalisadas por compostos de estanho [61], conduzem à seguinte proposta de formação da espécie cataliticamente ativa envolvida na reação entre o HDI e o EtOH catalisada pelo DBTDL, conforme apresentado no esquema 2.6.



Esquema 2.6

Da mesma forma que nas reações com $Fe(acac)_3$, com o composto DBTDL ocorre a formação de uma espécie ativa metal-alcóxido **(42)**, que não possue sítio livre de coordenação. Entretanto, esta espécie **(42)** permite a coordenação de uma molécula de HDI ao metal estanho como mostra o esquema 2.7.



Esquema 2.7

O esquema 2.7 apresenta o provável mecanismo de reação entre o HDI e o EtOH catalisada pelo composto DBTDL. Onde, através da espécie ativa estanho-etóxido **(42)** ocorre a coordenação de uma molécula de HDI ao metal estanho (etapa 1) seguido de uma inserção do grupo isocianato do HDI coordenado a ligação Sn-OEt (etapa 2) e por fim, através de um ataque nucleofílico de uma molécula de álcool EtOH obtém-se o produto M-EtOH regenerando a espécie ativa **(42)** (etapa 3). O produto diuretano D-EtOH pode ser formado, se após a etapa 2 ocorre uma coordenação do grupo NCO ainda livre, com posterior inserção do grupo isocianato coordenado a ligação Sn-OEt (etapa 4) seguido de um ataque nucleofílico de uma nova molécula de álcool EtOH.

A alta atividade deste complexo (F.R.=29,5 h^{-1}), que é menor do que a atividade do $Fe(acac)_3$ é consequência da formação espécie estanho-alcóxido **(42)**.

A proporção de M-EtOH/D-EtOH de 51,5/48,5 para uma conversão de 68% HDI, sugere que a molécula do produto M-EtOH pode estar próximo ao metal ou até mesmo em sua esfera de coordenação. Este fato é observado através da relação $(k_2)_{obs}/(k_1)_{obs}$=7,2 que indica que a formação do D-EtOH é mais rápida que a formação de M-EtOH.

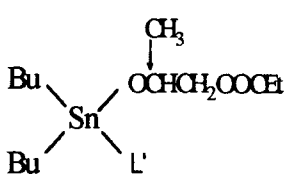
Nas reações entre o HDI e os álcoois P2HE e P2HP catalisada pelo DBTDL observa-se que:

- a atividade do composto DBTDL diminui na reação com P2HE (F.R.=12,1 h^{-1}) em relação a reação com EtOH (F.R.=29,5 h^{-1}) que é praticamente a mesma na reação com P2HP (F.R.=31,5 h^{-1});

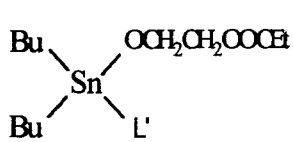
- o DBTDL é seletivo em D-P2HE na reação com o álcool P2HE, enquanto que na reação com o álcool P2HP o DBTDL é seletivo em M-P2HP;

- os valores das constantes k_{obs} nas reações com os álcoois P2HE e P2HP mostra que a relação $(k_{obs})_{P2HP}/(k_{obs})_{P2HE}$=1,6;

Ambos os resultados de atividade e cinética mostram que a reação entre o HDI e o álcool P2HP catalisada pelo DBTDL é facilitada, devido ao fato de que na espécie metal-alcóxido formada com este álcool (espécie **43**), o radical alcóxido tem sua nucleofilia aumentada por causa do efeito doador de elétrons da metila que compensa em parte o efeito retirador de elétrons do grupo éster (COO). Entretanto, na espécie metal-alcóxido formada com o álcool P2HE (espécie **44**) este efeito da metila não ocorre , logo a nucleofilia deste alcóxido é menor.



(43)



(44)

Da mesma forma que ocorre com o complexo $Fe(acac)_3$ (esquema 2.4), a formação do produto D-P2HE na reação com DBTDL é explicada através da

interação da carbonila do grupo éster do produto M-P2HE com o metal estanho, não permitindo a eliminação deste produto. Esta molécula de M-P2HE pode coordenar-se através de seu grupo isocianato livre ao metal estanho e seguir as etapas do mecanismo apresentado no esquema 2.7. Esta mesma interação parece não ocorrer no caso da reação do HDI com o álcool P2HP catalisada por DBDL, devido ao impedimento estérico causado pela molécula do álcool P2HP que resulta na formação apenas do produto M-P2HP.

2.7. Conclusões

Após uma análise deste capítulo, verifica-se que dentre todos os catalisadores estudados na reação entre o HDI e um álcool o complexo $Fe(acac)_3$ é o mais ativo. Uma característica relevante, é o fato de o complexo $Fe(acac)_3$ mostrar-se como um catalisador mais ativo que o catalisador comercial DBTDL nas reações do HDI com os álcoois EtOH, P2HE e P2HP. Por outro lado, o DBTDL mostrou-se mais ativo que os demais complexos estudados.

Entretanto, apenas com o $Fe(acac)_3$ e com o DBTDL ocorre a produção seletiva do produto D-EtOH no sistema reacional HDI/EtOH. Os demais complexos e catalisadores comerciais produzem seletivamente o produto M-EtOH. Nos sistemas HDI/P2HE e HDI/P2HP ocorre apenas a formação do produto diuretano para todos os catalisadores, excetuando-se na reação do HDI com P2HP catalisada por DBTDL, onde há formação do produto monouretano.

Parte Experimental

Capítulo 3

3.1. Introdução

Neste estudo foram empregados os seguintes complexos metálicos: $Fe(acac)_3$, $Cu(acac)_2$, $Cr(acac)_3$ e $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$, sintetizados por métodos descritos na literatura [84-87] e os compostos DBTDL, $Zn(oct)_2$ e $Ca(oct)_2$ obtidos comercialmente.

A reação estudada entre o hexametilenodiisocianato (HDI) e os álcoois etanol (EtOH), propionato de 2-hidroxietila (P2HE) e o propionato de 2-hidroxipropila (P2HP) deve ocorrer em um meio isento de água, uma vez que o HDI reage facilmente com a mesma. Por outro lado os complexos metálicos utilizados são higroscópicos, por isso as manipulações, sínteses e as reações catalíticas foram efetuadas em atmosfera inerte utilizando a técnica de Schlenk [82,83].

O trabalho em atmosfera inerte empregando uma linha de vácuo/argônio é realizado com a finalidade de eliminar a água e o oxigênio, tanto no meio reacional bem como dos reagentes e solventes utilizados. Por isso, reagentes e solventes passaram por um tratamento prévio de purificação e secagem. A seguir são relacionados os procedimentos executados para o tratamento dos gases, solventes, reagentes líquidos e compostos sólidos utilizados (tabela 3.1).

- O gás inerte utilizado, argônio, antes de ser usado na linha vácuo/argônio passa por uma purificação através de peneira molecular (Merck, 3Å) e em seguida por um catalisador para remoção de oxigênio (Basf, R3-11);

- Os solventes e reagentes líquidos foram tratados com agentes dessecantes apropiados (tabela 3.1) e destilados sob atmosfera inerte de argônio;

- Os compostos sólidos foram purificados, secos sob vácuo e mantidos sob atmosfera inerte de argônio;

Tabela 3.1 : Gases, solventes e reagentes utilizados nas sínteses e nas reações catalíticas.

Produto	Origem	Pureza e/ou observações	Secagem e/ou purificação
Argônio	Air Products	99,997%	Pen. mol. 3Å / cat. Basf R3-11
Hidrogênio	Air Products	99,95%	-
Acetato de etila	Vetec	99%	Destilado sobre P_2O_5
Acetona	Merck	99,5%	-
Benzeno	Merck	99,7%	Destilado sobre Na
Cicloexano	Merck	> 99,5%	Destilado sobre Na
Clorofórmio	Merck	99,5%	-
Clorofórmio d_1	Merck	> 99,5%	-
Diclorometano	Merck	99%	Destilado sobre P_2O_5
Éter etílico	Merck	99,5%	Destilado sobre Na
Éter de petróleo	Vetec	-	-
Metanol	Merck	99,8%	Destilado sobre Mg
Acetilacetona	Aldrich	99,5%	-
Acetonitrila	Vetec	99%	Destilado sobre P_2O_5
Ácido clorídrico	Merck	37% em água	-
Acrilato de 2-hidroxietila	Rohm & Haas	-	-
Acrilato de2-hidroxipropila	Rohm & Haas	-	-
Cloreto de cromo(III) hexahidratado	Merck	> 93%	Seco sob vácuo
Etanol absoluto	Merck	99,8%	Destilado sobre Mg
Hexametilenodiisocianato	Aldrich	98%	Destilado sob vácuo e guardado sobre pen. mol. 3Å
Hidróxido de amônio	Merck	Amoníaco em solução 25%	-
Hidróxido de sódio	Merck	99%	-
Níquel metálico	Riedel-de-Haën	>99%	Lavado com HCl, lavado com H_2O e seco sob vácuo
Nitrato de ferro(III) hexahidratado	Riedel-de-Haën	99,8%	Seco sob vácuo
Paládio/carbono E101 R/W	Degussa	5% em Pd	-
Sulfato de cobre(II) pentahidratado	Merck	99%	Seco sob vácuo
Tetrafluorborato de nitrosila	Aldrich	-	-
Uréia	A.C.S. Quimis	99%	-

A tabela 3.2 apresenta os complexos metálicos e catalisadores comerciais utilizados, bem como o padrão cromatográfico utilizado para a determinação quantitativa dos produtos das reações entre o HDI e os álcoois EtOH, P2HE e P2HP.

Tabela 3.2 : Complexos metálicos, catalisadores comerciais e padrão cromatográfico utilizados nas reações catalíticas.

Produto	Origem	Pureza e/ou observações	Secagem e/ou purificação
Bis-acetilacetonato de cobre(II)	LRC	-	Seco sob vácuo
Bis(tetrafluorborato) hexaquisacetonitrila de níquel(II)	LRC	-	Seco sob vácuo
Tris-acetilacetonato de cromo(III)	LRC	-	Seco sob vácuo
Tris-acetilacetonato de ferro(III)	LRC	-	Seco sob vácuo
Dibutil dilaurato de estanho(IV)	Carlise Chemical	-	-
Octoato de zinco	Akzo	-	-
Octoato de cálcio	Akzo	-	-
Naftaleno	Bazer Analyzed Reagent	98%	-

LRC : sintetizado no Laboratório de Reatividade e Catálise

3.2. Equipamentos e Condições Analíticas

3.2.1 Cromatografia em Fase Gasosa

A cromatografia em fase gasosa (CG) foi utilizada para a determinação quantitativa dos produtos monouretano e diuretano obtidos das reações catalíticas entre o HDI e os álcoois EtOH, P2HE e P2HP, bem como o consumo de HDI no decorrer da reação. A identificação dos produtos monouretano e diuretano foi feita por coinjeção do produto diuretano sintetizado em amostras de reações.

O monitoramento da reação foi feito através de injeções de alíquotas, realizadas em intervalos escolhidos de tempo durante toda a reação. A determinação quantitativa dos produtos uretanos formados foi feita pelo método da adição de um padrão interno, no caso, naftaleno.

As análises foram realizadas em um cromatógrafo HP-5890A equipado com um detector do tipo ionização de chama, utilizando uma coluna capilar LM-1 (polidimetilsiloxano) com 30m de comprimento e 0,25mm de diâmetro interno. As condições operacionais para as análises foram:

- chama : fluxo de H_2 = 33 ml/min
  fluxo de N_2 = 24 ml/min
  fluxo de Ar = 400 ml/min

- gás de arraste : fluxo de N_2 = 0,5 ml/min
- taxa de divisão do fluxo = 60

- temperatura do injetor = 220 °C
- temperatura do detector = 240 °C
- forno : temperatura inicial = 100 °C (5 min)
  temperatura final = 200 °C (40 min)
  taxa de aquecimento = 10 °C/min

3.2.2 Espectroscopia Vibracional

A caracterização dos complexos metálicos sintetizados e dos produtos diuretanos D-EtOH, D-P2HE e D-P2HP por espectroscopia vibracional foi realizada empregando os seguintes aparelhos: Espectrômetro Perkin-Helmer modelo 1430, no intervalo de 4000 a 450 cm^{-1} (precisão de ± 5 cm^{-1} entre 4000-2850 cm^{-1} e de ±3 cm^{-1} entre 2850-450 cm^{-1}) e um Espectrômetro FTIR Mattson Galaxy modelo 3020, no intervalo de 4000 a 450 cm^{-1} (precisão de ±1 cm^{-1} no intervalo de 4000-450 cm^{-1}). Nos dois aparelhos, o número de onda foi calibrado em relação à banda em 1601 cm^{-1} de um filme padrão de poliestireno. As amostras sólidas foram preparadas na forma de uma suspensão em nujol e pastilhas de KBr e as amostras líquidas na forma de filme entre janelas de NaCl e KBr.

3.2.3 Espectroscopia Eletrônica

A caracterização dos complexos sintetizados: $Fe(acac)_3$, $Cu(acac)_2$, $Cr(acac)_3$ e $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$ por espectroscopia eletrônica foi realizada empregando um Espectrômetro Shimadzu modelo 160-A, no intervalo de 1100 à 200 nm (precisão ± 0,5nm), empregando uma célula de quartzo com percurso ótico de 1 cm. As análises foram feitas a partir das seguintes soluções dos complexos: solução 10^{-2} M de $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$ em acetonitrila, solução 10^{-4} M de $Fe(acac)_3$ em diclorometano, solução 10^{-4} M de $Cu(acac)_2$ em clorofórmio e solução 10^{-4} M de $Cr(acac)_3$ em diclorometano.

3.2.4 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

A caracterização dos produtos diuretanos D-EtOH, D-P2HE e D-P2HP, bem como o acompanhamento da hidrogenação dos acrilatos de 2-hidroxietila e do 2-hidroxipropila nos respectivos álcoois foi feita por espectroscopia de RMN-^{1}H e RMN-^{13}C. As análises de RMN foram realizadas em um Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear Varian modelo VXR-200 com frequência do próton de 200 MHz e frequência de carbono de 50,3 MHz, probe multinuclear 5 mm, à temperatura ambiente. Os deslocamentos químicos foram expressos em ppm e calculados em relação ao tetrametilsilano (TMS) e clorofórmio.

3.2.5 Análise Elementar

As análises foram realizadas utilizando um Analisador Elementar Perkin-Helmer modelos 240B e 2400. As amostras dos complexos $Fe(acac)_3$, $Cu(acac)_2$ e $Cr(acac)_3$ bem como, as amostras dos produtos diuretanos foram preparadas ao ar enquanto a amostra do complexo $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$ foi preparada sob argônio.

3.3. Síntese dos Complexos Metálicos

3.3.1 Síntese do Tris-acetilacetonato de Ferro(III)[84]

Em um tubo de Schlenk dissolveu-se 1,35g (5 mmoles) de $Fe(NO_3)_3.6H_2O$ em 10 ml de MeOH. Após adicionou-se sob agitação 1,01g (10 mmoles) de acetilacetona (após à adição a solução adquire uma coloração vermelho escuro). Adicionou-se gota-a-gota e sob vigorosa agitação, 6 ml de uma solução aquosa 2,47 M de NaOH. Após cerca de 1 hora de adição observou-se a formação de um precipitado vermelho escuro que foi separado da solução por filtração. O produto foi recristalizado solubilizando-se em cerca de 30 ml de MeOH quente. A solução foi colocada em repouso por 24 horas à -18 °C. O produto recristalizado foi filtrado, seco sob vácuo e guardado sob argônio. O rendimento obtido foi 90% de $Fe(acac)_3$ ($\overline{M}$=353,07 g/mol).

3.3.2 Síntese do Tris-acetilacetonato de Cromo(III) [85]

Em um tubo de Schlenk dissolveu-se 2,66g (10 mmoles) de $CrCl_3.6H_2O$ em 100 ml de água. Após dissolução completa, adicionou-se sob agitação 20g (300 mmoles) de uréia e em seguida adicionou-se lentamente 6g (60 mmoles) de acetilacetona. Após essa adição, foi conectado ao tubo de Schlenk um condensador de bolas e aqueceu-se por 8 horas à temperatura de 80 °C. Após esse tempo obteve-se um precipitado violeta escuro que foi separado da solução por filtração. O produto foi recristalizado solubilizando-se em cerca de 20 ml de benzeno quente e adicionando-se lentamente 75 ml de éter de petróleo quente. A solução foi colocada em repouso por 24 horas à -18 °C. A separação dos cristais violeta obtido foi feito por filtração, após o produto foi seco sob vácuo e guardado sob argônio. O rendimento obtido foi 83% de $Cr(acac)_3$ ($\overline{M}$=349,07 g/mol).

3.3.3 Síntese do Bis-acetilacetonato de Cobre(II) [86]

Em um tubo de Schlenk adicionou-se sob agitação 2,51g (25 mmoles) de acetilacetona em 32 ml de uma solução aquosa 1,5 N de NH_4OH Adicionou-se a essa solução, lentamente e sob agitação, 3,25g (13 mmoles) de $CuSO_4.5H_2O$ dissolvidos em cerca de 50 ml de água. Imediatamente formou-se um precipitado azul que foi separado da solução por filtração e lavado com água até o filtrado ficar incolor. Após, o sólido azul foi lavado com cerca de 100 ml de acetona seguido de 15 ml de éter etílico. O produto foi recristalizado solubilizando-se em cerca de 100 ml de metanol quente. A solução foi colocada em repouso por 24 horas à -18 °C. A separação dos cristais azuis formados foi feita por filtração, após o produto foi seco sob vácuo e guardado sob argônio. O rendimento obido foi 86% de $Cu(acac)_2$ ($\overline{M}$=261,02 g/mol).

3.3.4 Síntese do Bistetrafluorborato Hexaquisacetonitrila de Níquel(II) [87]

Em um tubo de Schlenk sob argônio pesou-se 0,5g (8,5 mmoles) de níquel metálico, previamente tratado. Após adicionou-se 2g (17 mmoles) de $NOBF_4$ e solubilizou-se, sob agitação, em 30 ml de acetonitrila. Deixou-se reagir por 24 horas. Durante o período inicial de reação, observou-se a liberação de produto gasoso (NO), mudança da tonalidade da solução do incolor para o azul e a formação de um sólido. Para separar o solvente do sólido obtido utilizou-se destilação sob pressão reduzida, sendo o excesso de níquel previamente retirado com o auxílio de uma barra magnética. O produto foi recristalizado solubilizando-se em 35 ml de acetonitrila previamente aquecida à 60 °C e adicionando-se 10 ml de acetato de etila. A solução foi colocada em repouso à 18 °C por 24 horas. A separação do produto recristalizado foi realizada sob pressão reduzida. O rendimento obtido foi 90% de $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$ ($\overline{M}$=478,69 g/mol).

3.4. Caracterização dos Complexos Sintetizados

3.4.1 Espectroscopia Vibracional

As atribuições das bandas no infravermelho (IV) dos complexos sintetizados foram feitas em comparação ao espectro de IV do respectivo precursor e em comparação aos valores de números de onda característicos para os grupos existentes na molecula dados pela literatura [88].

3.4.1.1 Complexos β-Dicetonatos Metálicos

A atribuição das bandas no espectro de IV para os complexos acetilacetonatos metálicos é bem conhecida na literatura [88,89]. A principal caracteristica no espectro de IV desses complexos em relação ao precursor acetilacetona é o deslocamento da banda de estiramento C=O (ν_{CO}) para frequências mais baixas como efeito da complexação. Esse deslocamento na banda ν_{CO} é devido à formação de um complexo quelato em que a ligação dupla da carbonila está deslocalizada, levando a um enfraquecimento da ligação C-O [88]. Bandas abaixo de 600 cm^{-1} aparecem como consequência da vibração da ligação M-O no complexo acetilacetonato metálico [89].

Os espectros de IV da acetilacetona e dos complexos $Fe(acac)_3$, $Cr(acac)_3$, $Cu(acac)_2$ são apresentados em anexo, respectivamente como figuras A1, A2, A3 e A4.

A tabela 3.3 apresenta as atribuições das bandas do espectro de IV para o complexo $Fe(acac)_3$ em comparação com os valores obtidos na literatura.

Tabela 3.3 : Atribuição das bandas do espectro de IV para o $Fe(acac)_3$[88]

ν (cm^{-1})	Intensidade	Atribuição
2973	fraca	$\nu_{as}(CH_3)$
2927	fraca	$\nu_s(CH_3)$
1564	forte	$\nu(C\cdots C) + \nu(C\cdots O)$
1527	forte	$\nu(C\cdots O) + \nu(C\cdots C)$
1418	forte	$\delta(CH_3)$
1273	forte	$\nu(CH_3) + \nu(C\cdots C)$
1018	média	$\rho r(CH_3)$
918	média	$\nu(C\cdots C) + \nu(C\cdots O)$
764	média	$\pi(CH)$
664	média	$\nu(CH_3) + \nu(anel)$

A tabela 3.4 mostra as atribuições das bandas do espectro de IV para o $Cr(acac)_3$ em comparação com os valores obtidos na literatura.

Tabela 3.4 : Atribuição das bandas do espectro de IV para o $Cr(acac)_3$[88]

ν (cm^{-1})	Intensidade	Atribuição
1573	forte	$\nu(C\cdots C) + \nu(C\cdots O)$
1517	forte	$\nu(C\cdots O) + \nu(C\cdots C)$
1432	média	$\delta(CH_3)$
1371	forte	$\delta(CH_3)$
1276	média	$\nu(C\cdots CH_3) + \nu(C\cdots C)$
1193	fraca	$\delta(CH) + \nu(C\cdots CH_3)$
1021	média	$\rho r(CH_3)$
932	média	$\nu(C\cdots C) + \nu(C\cdots O)$
774	média	$\pi(CH)$
658	média	$\nu(CH_3) + \nu(anel)$

A tabela 3.5 apresenta as atribuições das bandas do espectro de IV para o $Cu(acac)_2$ em comparação com os valores obtidos da literatura.

Tabela 3.5 : Atribuição das bandas do espectro de IV para o $Cu(acac)_2$[88]

ν (cm^{-1})	Intensidade	Atribuição
2918	fraca	$\nu(CH_3)$
1573	forte	$\nu(C\cdots C) + \nu(C\cdots O)$
1550	forte	$\nu(C\cdots O) + \nu(C\cdots C)$
1419	média	$\delta(CH_3)$
1373	forte	$\delta(CH_3)$
1018	média	$\rho r(CH_3)$
946	média	$\nu(C\cdots C) + \nu(C\cdots O)$
782	média	$\pi(CH)$
664	média	$\nu(CH_3) + \nu$(anel)

A banda de ν(C=O) que na acetilacetona ocorre na reagião de 1636 cm^{-1} (figura A1) desloca-se para números de onda mais baixos nos complexos (figuras A2, A3 e A4). Esse deslocamento implica no enfraquecimento da ligação C-O provavelmente como resultado do aumento da ligação covalente M-O nestes compostos [89].

3.4.1.2 Complexos Bistetrafluorborato Hexaquisacetonitrila de Níquel(II)

O espectro de IV do complexo $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$ é mostrado na figura A5 (Anexo). Observa-se a presença da absorção característica do estiramento da ligação tripla das nitrilas alifáticas próximo a 2300 cm^{-1} e as absorções características do grupamento BF_4 em 1066 cm^{-1} e 890 cm^{-1}. As bandas em 3500 cm^{-1} e 1625 cm^{-1} devem-se, à presença de moléculas de água, dada à grande higroscopia deste composto.

As bandas de absorção características do grupo tetrafluorborato ocorrem no intervalo entre 1300-600 cm^{-1}. As principais são: uma banda fraca em 890 cm^{-1} atribuida ao estiramento $\nu_1(BF_4)$ e uma banda larga e forte na região de 1066 cm^{-1} correspondente a vibração de estiramento $\nu_3(BF_4)$ [90]. As bandas ν_1,ν_3 e ν_4 correspondem a outros modos de vibração do íon BF_4 num total de nove modos de vibração possíveis, distribuídos da seguinte maneira: (a) um modo de estiramento monodegenerado (ν_1); (b) um modo de deformação duplamente degenerado (ν_2); (c) um modo de estiramento triplamente degenerado (ν_3) e (d) um modo de deformação triplamente degenerado (ν_4)[90]. A tabela 3.6 mostra a atribuição das bandas do espectro de IV do $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$.

Tabela 3.6 : Atribuição das bandas do espectro de IV do $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$[90]

ν (cm^{-1})	Tipo	Atribuição
3500	forte e larga	ν(O—H)
3016	fraca	ν(C—H)
2320/2295	média	ν(C—N)
1643	média	δ(OH)
1288	fraca	$\nu_1 + \nu_4(BF_4^-)$
1066	forte e larga	$\nu_3(BF_4^-)$
890	larga	$\nu_1(BF_4^-)$
610	fraca	$\nu_4(BF_4^-)$

3.4.2 Espectroscopia Eletrônica

A atribuição da estrutura de um determinado complexo metálico pode ser avaliada com base no seu espectro eletrônico, pois os espectros de complexos octaédricos, quadrado planares e tetraédricos apresentam estruturas eletrônicas distintas [91].

3.4.2.1 Complexos β-Dicetonatos Metálicos

A figura B1 (Anexo) mostra os espectros eletrônicos dos complexos $Fe(acac)_3$, $Cr(acac)_3$ obtidos em solução em diclorometano e o espectro do complexo $Cu(acac)_2$ obtido em solução em clorofórmio. Na tabela 3.7 são apresentadas as atribuições para as absorções no espectro eletrônico desses complexos, de acordo com a literatura [91-94].

Tabela 3.7 : Atribuição das transições observadas nos espectros eletrônicos dos complexos $Fe(acac)_3$[(a)], $Cr(acac)_3$[(b)] e $Cu(acac)_2$[(c)].

Complexo	λ (nm)	$\lambda_{literatura}$ (nm)	ν (cm^{-1})	Atribuição
$Fe(acac)_3$	273	275	24300	$^4T_{1g}\rightarrow{}^4A_{2g}(F)$
	353	350	18500	$^4T_{1g}\rightarrow{}^4E_g$
	433	450	12600	$^4T_{1g}\rightarrow{}^4T_{2g}$
$Cr(acac)_3$	310	340	23260	$TC(^4A_{2g}\rightarrow{}^4T_{1g}(F))$
	381	375	17860	$^4A_{2g}\rightarrow{}^4T_{2g}$
	562	550	12950	$^4A_{2g}\rightarrow{}^4E_g$
$Cu(acac)_2$	245	abaixo 250	18810	$B_{2g}\rightarrow E_g$
	296	300	15190	$B_{2g}\rightarrow B_{1g}$

(a) $[Fe(acac)_3] = 10^{-4}$ M em CH_2Cl_2 ; percurso óptico = 1 cm
(b) $[Cr(acac)_3] = 10^{-4}$ M em CH_2Cl_2 ; percurso óptico = 1 cm
(b) $[Cu(acac)_2] = 10^{-4}$ M em $CHCl_3$; percurso óptico = 1 cm

O espectro do complexo $Fe(acac)_3$,figura B1 (Anexo), apresenta duas bandas pequenas nas regiões de 12600 cm^{-1}(433 nm) e 18500 cm^{-1}(353 nm) que correspondem respectivamente as transições $^4T_{1g}\rightarrow{}^4T_{2g}$ e $^4T_{1g}\rightarrow{}^4E_g$. Na região de 24300 cm^{-1}(273 nm) ocorre uma banda maior que correponde a transição $^4T_{1g}\rightarrow{}^4A_{2g}(F)$.

No espectro do complexo $Cr(acac)_3$, figura B1 (Anexo), observa-se uma banda pequena na região de 12950 cm^{-1}(562 nm) que corresponde a transição $^4A_{2g}\rightarrow{}^4E_g$ e na região de 17860 cm^{-1}(381 nm) aparece um ombro característico deste complexo que corresponde à transição $^4A_{2g}\rightarrow{}^4T_{2g}$. Na região de 310 nm ocorre uma banda grande que corresponde à transição de transferência de carga do ligante para o metal ($^4A_{2g}\rightarrow{}^4T_{1g}(F)$).

O complexo $Cu(acac)_2$, figura B1 (Anexo), apresenta em seu espectro eletrônico duas bandas de intensidade média na regiões de 15190 cm^{-1}(296 nm) e 18810 cm^{-1}(245 nm) que correspondem respectivamente às transições $B_{2g}\rightarrow B_{1g}$ e $B_{2g}\rightarrow E_g$.

As características apresentadas no espectro eletrônico dos complexos $Fe(acac)_3$ e $Cr(acac)_3$ são consistentes com uma coordenação octaédrica dos ligantes acetilacetonatos ao redor dos metais Fe e Cr [92-94]. O mesmo ocorre com o complexo $Cu(acac)_2$ que apresenta uma coordenação quadrado planar dos ligantes ao redor do metal Cu [94]. Todas as transições atribuidas para os complexos de Fe e Cr são previstas pelo diagrama Tanabe-Sugano e concordam com as indicações descritas na literatura [91-94].

3.4.2.2 Complexo Bistetrafluorborato Hexaquisacetonitrila de Níquel(II)

A figura B2 (Anexo) mostra o espectro eletrônico do complexo $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$ obtido em solução em acetonitrila. Na tabela 3.8 são apresentadas as atribuições para as absorções no espectro eletrônico deste complexo.

Tabela 3.8 : Atribuição das transições observadas no espectro eletrônico do complexo $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$[(a)].

λ (nm)	ν (cm^{-1})	Atribuição
966	10352	$^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$
718	13928	$^3A_{2g} \rightarrow {}^1E_g$
591	16920	$^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}$
362	27624	$^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$

(a) $[Ni(MeCN)_6(BF_4)_2] = 10^{-2}$ M em MeCN ; percurso óptico = 1 cm

O complexo de níquel em estudo, apresenta características consistentes com uma coordenação octaédrica dos ligantes ao redor do centro metálico [94] sendo que, as quatro transições observadas na região do visível são previstas pelo diagrama Tanabe-Sugano (sendo uma destas proibida por multiplicidade de spin).

3.4.3 Análise Elementar

Os valores obtidos para a análise elementar (C, H, N) realizada para os complexos sintetizados é apresentada na tabela 3.9.

Tabela 3.9 : Resultado da análise elementar para os complexos sintetizados.

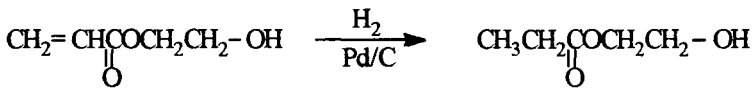
Complexo	Fórmula Molecular	$[C; H; N]_{exp.}$ (%)	$[C; H; N]_{calc.}$ (%)
$Fe(acac)_3$	$C_{15}H_{21}O_6Fe$	51,0 ; 5,99 ; -	51,2; 6,0 ; -
$Cr(acac)_3$	$C_{15}H_{21}O_6Cr$	51,7 ; 6,1 ; -	51,6 ; 6,1 ; -
$Cu(acac)_2$	$C_{10}H_{14}O_4Cu$	45,7 ; 5,4 ;-	46,0 ; 5,4 ;-
$Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$	$[C_{12}H_{18}N6]Ni[B_2F_8]$	26,4 ; 3,7 ; 15,4	28,0 ; 3,8 ; 15,4

Os resultados apresentados pelo complexo $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$ mostram uma diferença entre os valores experimentais e os valores teóricos da análise elementar, devido a alta higroscopia deste complexo que dificulta a preparação da amostra para essa análise.

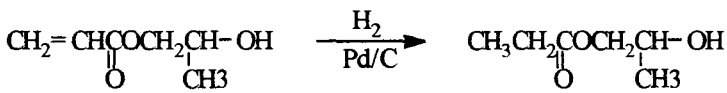
Os resultados obtidos pelas técnicas de IV, UV-visível e análise elementar mostram que os complexos metálicos $Fe(acac)_3$, $Cr(acac)_3$, $Cu(acac)_2$ e $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$ foram sintetizados com a pureza necessária para o uso em processos catalíticos.

3.5. Obtenção dos Álcoois P2HE e P2HP

Os álcoois propionato de 2-hidroxietila (P2HE) e propionato de 2-hidroxipropila (P2HP) utilizados nas reações catalíticas com o HDI para a formação de produtos mono e diuretanos, são obtidos a partir dos respectivos acrilatos: acrilato de 2-hidroxietila (A2HE) e acrilato de 2-hidroxipropila (A2HP) através da hidrogenação da ligação dupla carbono-carbono existente nestes compostos, como mostram as equações abaixo:



A2HE **P2HE**



A2HP **P2HP**

O acompanhamento da hidrogenação do acrilato no respectivo álcool foi feito através de RMN -^{1}H.

3.5.1 Hidrogenação do Acrilato de 2-hidroxietila (A2HE)

Em um reator de aço inoxidável de 180ml de volume interno, previamente purgado sob argônio, foram adicionados 39,72g (0,34 moles) do acrilato de 2-hidroxietila (A2HE) e, após, 120mg de Pd/C em suspensão (em cerca de 2,5ml diclorometano) foi introduzido através de uma válvula esfera. O reator foi então, conectado a uma bala de hidrogênio e sofreu diversas purgas por sequência pressão/descarga através da válvula de purga. Após adicionou-se hidrogênio até a pressão de 50 atm. A mistura reacional ficou sob agitação à temperatura ambiente por cerca de 2 horas, após esse tempo, a pressão marcada no manômetro era praticamente zero indicando que houve hidrogenação total, pois adicionou-se cerca de 10 atm de hidrogênio e não observou-se consumo. Retirou-se o líquido de dentro do reator e separou-se o Pd/C do líquido através de decantação. Por fim, fêz-se trap-a-trap a fim de eliminar os resíduos de Pd/C que permaneceram da decantação, obtendo-se um líquido incolor e viscoso.

A figura 3.1 apresenta o espectro de RMN-^{1}H dos compostos A2HE e P2HE respectivamente e na tabela 3.10 têm-se a atribuição dos picos dos espectros de RMN-^{1}H desses compostos.

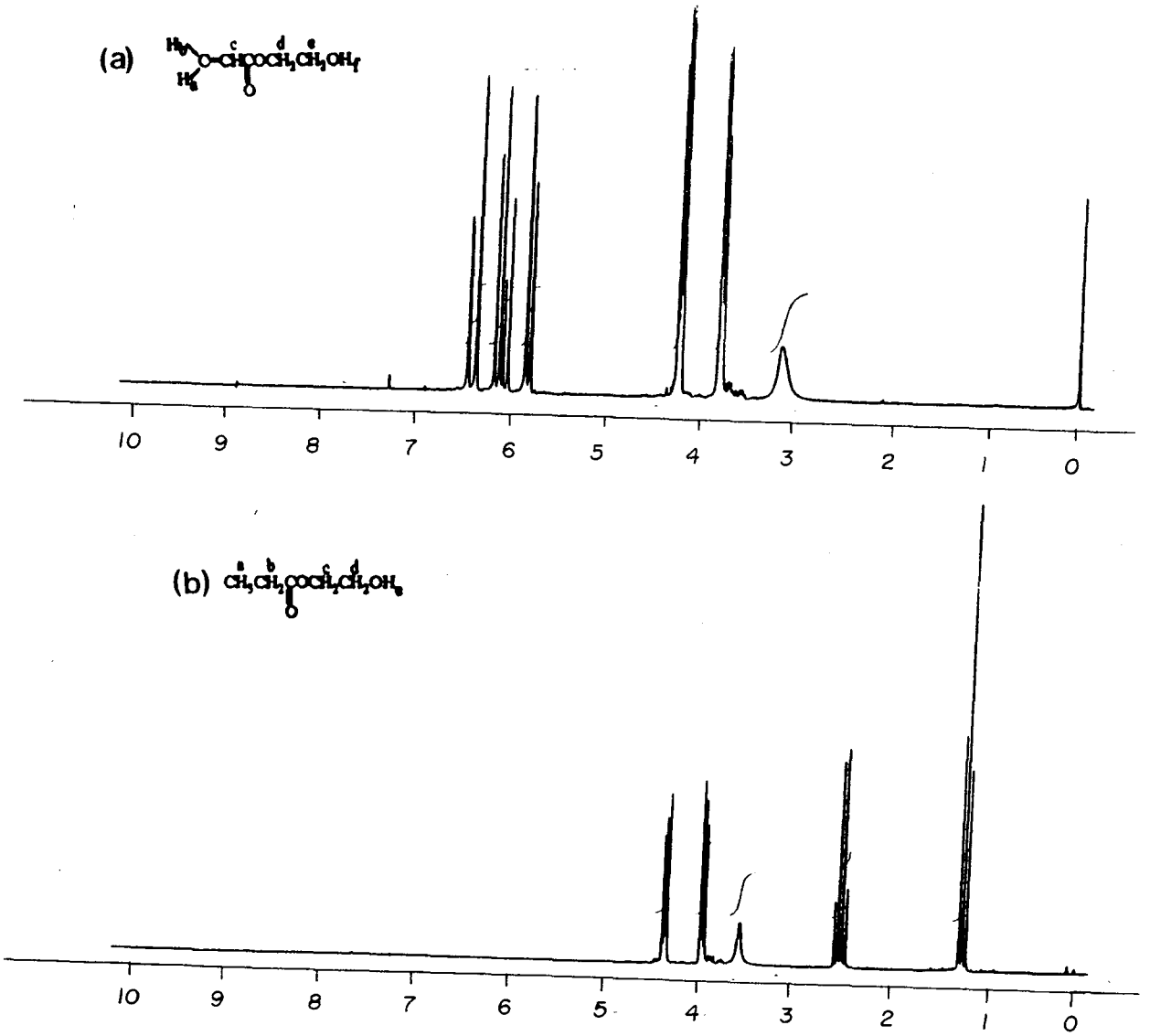


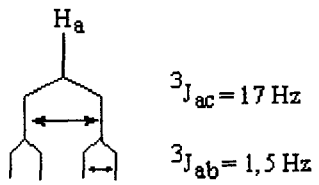
Figura 3.1 : Espectros de RMN-^{1}H dos compostos A2HE (a) e P2HE (b).

Tabela 3.10 : Atribuição dos sinais para os espectros de RMN-^{1}H dos compostos A2HE e P2HE.

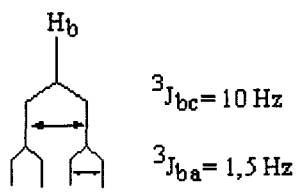
Composto	Próton	δ (ppm)	Multiplicidade (J,Hz)	Intensidade
A2HE	H_a	6,5	dd (17,0; 1,5)	1
	H_b	5,9	dd (10,0; 1,5)	1
	H_c	6,2	dd (17,0; 10,0)	1
	H_d	4,3	t (5,0)	2
	H_e	3,8	t (5,0)	2
	H_f	3,2	s	1
P2HE	H_a	1,2	t (7,5)	3
	H_b	2,4	q (7,6)	2
	H_c	4,2	t (5,0)	2
	H_d	3,8	t (5,0)	2
	H_e	3,4	s	1

dd= dublete de dublete; q= quarteto; t= triplete; s=singlete

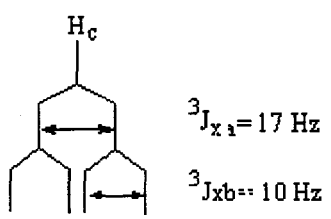
Os sinais entre 6,5 a 5,9 ppm na figura 3.1(a) referem-se aos prótons do grupamento vinílico existente no composto A2HE. A análise da multiplicidade mostra que a estrutura vinílica produz um sistema do tipo ABX. Os prótons H_a e H_b não são equivalentes em deslocamento químico. O próton H_a (6,5 ppm) é mais desblindado em comparação ao próton H_b (5,9 ppm), devido a sua relativa proximidade com o grupo éster (COO-), onde o dublete de dublete formado é devido a um acoplamento maior (17 Hz) correspondente ao acoplamento deste próton H_a com o próton H_c e um acoplamento menor (1,5 Hz) com o próton H_b.



Da mesma forma o sinal do próton H_b (5,9 ppm) apresenta a forma de um dublete de dublete formado por um acoplamento maior (10 Hz) correspondente ao acoplamento deste próton H_b com o próton H_c e um acoplamento menor (1,5 Hz) com o próton H_a.



O sinal H_c (6,15 ppm) também apresenta-se como um dublete de dublete formado por um acoplamento maior (17 Hz) correspondente ao acoplamento deste próton H_c com o próton trans H_a e um acoplamento menor (10 Hz) correspondente ao acoplamento deste próton H_c com o próton cis H_b.



Os valores obtidos para as constantes de acoplamento e deslocamentos químicos são semelhantes aos valores encontrados para o composto acrilato de metila (CH_2=CHCOOCH_3) na literatura [95].

Os demais picos em 4,3 ppm e 3,8 ppm correspondentes aos prótons H_d (OCH_2) e H_e (CH_2OH) estão na faixa de deslocamento químico esperado para estes prótons [96]. O sinal em 3,2 ppm refere-se ao próton H_f do grupo hidroxila.

Na figura 3.1, comparando-se o espectro (b) em relação ao (a) observa-se que no espectro (b) ocorre o desaparecimento dos sinais entre 6,5 - 5,9 ppm existentes em (a) e o surgimento de sinais em 1,2 ppm e 2,4 ppm. O sinal do próton H_a (1,2 ppm) apresenta-se na forma de um triplete com intensidade 3 que corresponde aos prótons do grupo CH_3 do composto P2HE e o sinal do próton H_b (2,4 ppm) tem a forma de um quarteto com intensidade 2 correspondente aos prótons do grupo CH_2 do mesmo composto. Estes sinais são formados a partir da hidrogenação do grupo vinila do composto A2HE (figura 3.1a). O desaparecimento dos sinais em 6,5 - 5,9 ppm dos prótons do grupo vinila indicam que houve uma hidrogenação completa do composto A2HE formando o álcool P2HE.

3.5.2 Hidrogenação do Acrilato de 2-hidroxipropila (A2HP)

Em um reator de aço inoxidável de 180ml de volume interno, previamente purgado sob argônio, foi adicionado através de uma válvula esfera, 24,68g (0,19 moles) de acrilato de 2-hidroxipropila (A2HP) em 15 ml (0,23 moles) de diclorometano e após 100mg de Pd/C. O reator foi então conectado a uma bala de hidrogênio , onde sofreu diversas purgas por sequência pressão/descarga através de uma válvula de purga. Após, adicionou-se o gás hidrogênio até a pressão de 30 atm. A mistura reacional ficou então, sob agitação à temperatura ambiente por cerca de 4 horas, após esse tempo, a pressão registrada no manômetro era inferior a 4 atm adicionou-se mais hidrogênio, mas não houve mais consumo indicando que houve hidrogenação total. Então, retirou-se o líquido do reator e separou-se o Pd/C do líquido através de decantação. O solvente diclorometano e os resíduos de Pd/C que permaneceram após decantação foram separados por trap-a-trap obtendo-se no final um líquido incolor e viscoso.

A figura 3.2 apresenta o espectro de RMN-^{1}H dos compostos A2HP e P2HP respectivamente e na tabela 3.11 têm-se as atribuições dos sinais dos espectros de RMN-^{1}H desses compostos.

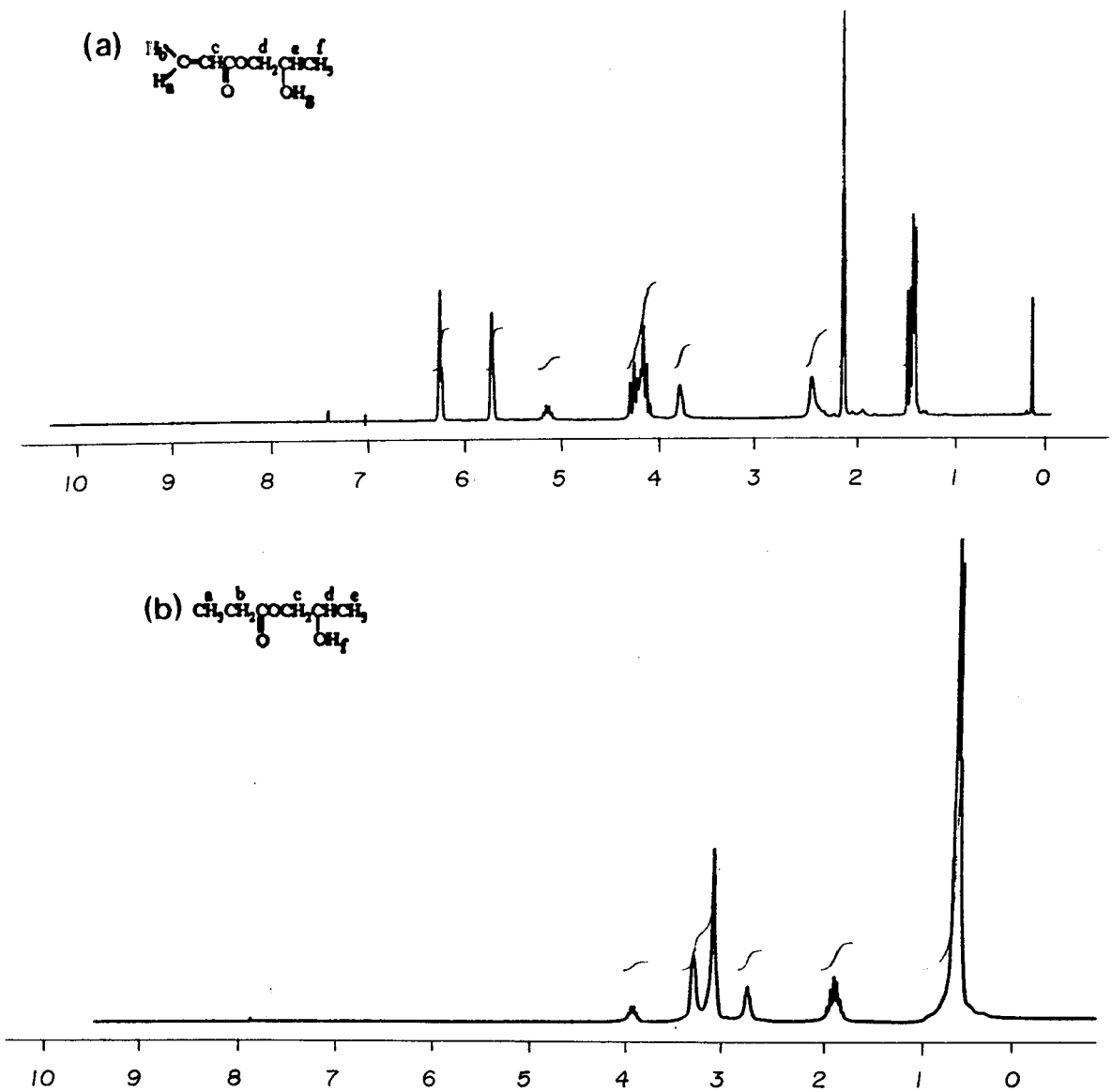


Figura 3.2 : Espectros de RMN-^{1}H dos compostos A2HP(a) e P2HP (b).

Tabela 3.11 : Atribuição dos sinais para os espectros de RMN-^{1}H dos compostos A2HP e P2HP.

Composto	Próton	δ (ppm)	Multiplicidade (J,Hz)	Intensidade
A2HP	H_a	6,2 - 6,0	m	1
	H_b	6,0 - 5,6	m	1
	H_d,H_e	1,9	t (1,6)	3
	H_f	1,3 - 1,1	m	3
	H_g	2,3	s	1
P2HP	H_a,H_e	0,7 - 0,9	m	10
	H_b	3,6	d (1,3)	2
	H_c	3,8	s	2
	H_d	2,0 - 2,3	m	1
	H_f	3,2	s	1

m= multiplete; t= triplete; d= dublete; s= singlete

Os espectros de RMN-^{1}H dos compostos A2HP e P2HP (figura 3.2a e 3.2b) apresentam sinais pouco resolvidos dificultando a análise destes espectros. Por outro lado, os espectros apresentam outros picos além dos picos designados aos prótons dos compostos A2HP e P2HP como uma decorrência do grau de pureza do produto A2HP que é um produto comercial.

Os prótons H_a (6,1 ppm) e H_b (5,6 ppm) no espectro RMN-^{1}H do composto A2HP (figura 3.2a), apresentam-se como dois multipletes respectivamente que correspondem aos acoplamentos que ocorrem entre si. Não é possível obter a constante de acoplamento devido à pouca resolução dos sinais destes prótons.

O sinal em 2,3 ppm apresenta a forma de um singlete correspondente ao próton H_g do grupo OH. O sinal em 1,9 ppm é formado por um dublete sobreposto a um singlete, este conjunto de sinais apresenta intensidade 3 correpondente aos prótons H_d do grupo OCH_2 e ao próton H_e do grupo CH. Por último, o sinal em 1,2 ppm apresenta-se como um multiplete formado pelo acoplamento do próton H_f com o próton H_e e o acoplamento do próton H_f com o próton H_g.

A figura 3.2b apresenta o espectro de RMN-^{1}H do composto P2HP, onde em 0,8 ppm observa-se um multiplete correspondente aos prótons H_a e H_e dos dois grupos CH_3 cuja a intensidade 10 é maior do que o valor esperado de 6. Isto ocorre, provavelmente devido às impurezas presentes neste composto que apresentam sinais nesta região.

O sinal em 2,2 ppm corresponde ao próton H_d e o sinal em 3,2 ppm refere-se ao próton H_g. Os sinais em 3,6 e 3,8 ppm correspondem respectivamente aos prótons H_b e H_c do composto P2HP. O desaparecimento de picos na região 6,1-5,6 ppm na figura 3.2b, indica que ocorreu a hidrogenação completa dos prótons vinílicos do composto A2HP formando o álcool P2HP.

Todos os valores de deslocamento químico e as atribuições feitas acima para o composto P2HP concordam com os valores encontrados na literatura [96].

3.6. Reações Catalíticas

3.6.1 Reação Catalítica de Formação de Uretanos

As reações catalíticas de formação de uretanos a partir do HDI e um álcool foram realizadas em um reator de vidro (tipo tubo de Schlenk) possuindo uma dupla camisa de aquecimento. Um teste catalítico típico é descrito a seguir, usando como exemplo a reação com o catalisador $Fe(acac)_3$.

Em um tubo de Schlenk preparou-se uma solução de 29mg de $Fe(acac)_3$ em 20 ml de diclorometano. No reator, previamente purgado sob argônio, e munido de uma barra magnética utilizada para agitação, foi colocado 50 ml de diclorometano e em seguida, 2,5 ml da solução de $Fe(acac)_3$ previamente preparada. Após, adicionou-se uma massa apropriada (em torno de 0,1g) de padrão interno, no caso naftaleno, seguido de 0,30g do substrato isociânico HDI e por último, transferiu-se uma quantidade tal de álcool a fim de se obter a relação molar desejada (ROH/HDI=10). A partir do instante em que a adição do álcool foi completa considera-se o tempo inicial da reação.

As reações entre o HDI e os álcoois EtOH, P2HE e P2HP utilizando os complexos $Fe(acac)_3$, $Cu(acac)_2$, $Cr(acac)_3$ e $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$ e os catalisadores comerciais DBTDL, $Zn(oct)_2$ e $Ca(oct)_2$ foram feitas nas seguintes condições reacionais: relação molar ROH/HDI=10, relação molar HDI/cat.=200, relação molar HDI/naftaleno=2,0, temperatura de 30 °C (obtida através de um banho termostático de etilenoglicol) e utilizando diclorometano

como solvente, exceto na reação com $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$ onde utilizou-se tolueno como solvente, devido ao fato de que este complexo é mais solúvel em tolueno do que em diclorometano.

O acompanhamento da reação foi efetuado através de coletas periódicas de alíquotas (1μl) retiradas do meio reacional e que foram analisadas por cromatografia gasosa.

3.6.2 Análise da Reação Catalítica de Formação de Uretanos

As reações catalíticas de formação de uretanos foram analisadas e acompanhadas por cromatografia gasosa. A figura 3.3 mostra o cromatograma típico para a reação catalítica entre o HDI e os álcoois EtOH, P2HE e P2HP formando os produtos mono e diuretanos dos respectivos álcoois.

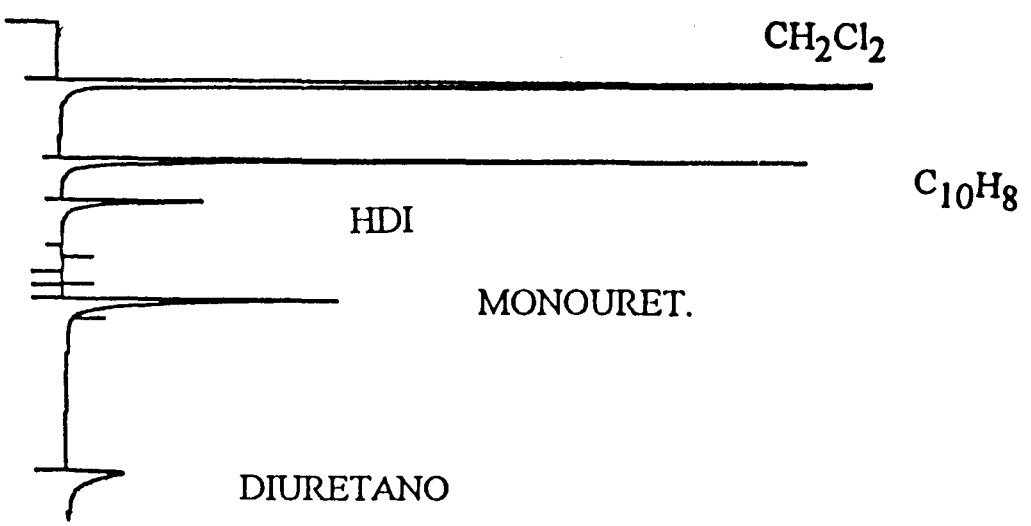


Figura 3.3 : Cromatograma típico obtido para a reação catalítica entre o HDI e um álcool.

A cromatografia gasosa, além de permitir a quantificação dos produtos obtidos nas reações, permite avaliar o desempenho do sistema catalítico através da atividade catalítica (frequência de rotação), conversão do HDI e seletividade dos produtos.

A quantificação dos produtos obtidos e também o consumo de HDI com o tempo foi realizado através do método do padrão interno. Uma vez que, o sistema de detecção é do tipo ionização de chama, a área observada no cromatograma é proporcional à massa de substância volatilizada:

$$\frac{m_{subst.}}{m_{padrão}} = K_{subst/padrão} \times \frac{A_{subst.}}{A_{padrão}} \qquad (1)$$

Onde $m_{subst.}$ é a massa HDI ou dos produtos mono ou diuretano, $m_{padrão}$ é a massa do padrão interno naftaleno, $A_{subst.}$ é a área de HDI ou dos produtos mono ou diuretano apresentada no cromatograma, $A_{padrão}$ é a área correspondente ao padrão interno naftaleno mostrada no cromatograma e $K_{subst/padrão}$ é o fator de resposta da substância HDI ou produto em relação ao padrão naftaleno.

A determinação dos fatores de respostas para os produtos monouretano e diuretano não foi possível utilizando-se a relação (1), pois, não conseguiu-se separar o produto puro da reação, a fim de obter-se quantidade suficiente do produto que pudesse ser utilizada em amostras com diversas relações $m_{produto}/m_{padrão}$ e obter-se através do cromatograma a relação $A_{produto}/A_{padrão}$ e conseqüentemente o fator de resposta do produto em relação ao padrão. Neste caso, a determinação do fator de resposta para os produtos monouretano e diuretano foi obtida através de um método teórico descrito na literatura [97]. Neste método leva-se em consideração o número de carbonos efetivos existentes na molécula do produto e do padrão, que são os grupos que efetivamente respondem em um detector de ionização de chama e a partir da relação molar relativa do produto em relação ao padrão e da massa molar de cada um obtém-se a resposta ponderal relativa do produto em relação ao padrão. Na tabela 3.12 é exemplificado este cálculo do fator de resposta (k) para o produto diuretano D-EtOH

Tabela 3.12 : Cálculo do fator de resposta do produto D-EtOH utilizando o método teórico [93].

	Naftaleno	D-EtOH
nº de C efetivos	10 x 1 =10	10x1+2x0,25-2x0,75=8
resposta molar relativa ao naftaleno	10/10=1	8/10=0,8
$\overline{M}$	128,06	260,20
resposta ponderal reltiva ao naftaleno	1 x (128,06/128,06)=1	0,8x(128,06/260,20)=0,394
k	1	2,54

Os fatores de resposta para todos os produtos foram calculados utilizando este método teórico [97] e são mostrados na tabela 3.13.

Tabela 3.13 : Valores dos fatores de resposta para os produtos obtidos.

Produto	k
M-EtOH	2,48
D-EtOH	2,54
M-P2HE	2,63
D-P2HE	2,75
M-P2HP	2,41
D-P2HP	2,50

O cálculo do fator de resposta para o HDI foi feito utilizando-se a relação (1), pois tendo-se esse composto puro foi possível preparar várias amostras com massas de HDI e naftaleno conhecidas, e determinando suas respectivas áreas no cromatograma obtém-se vários valores de $m_{HDI}/m_{naft.}$ e $A_{HDI}/A_{naft.}$. Estes valores são utilizados para traçar um gráfico onde se obtem uma reta cuja a inclinação corresponde ao fator de resposta.

Para cada amostra pesou-se uma quantidade de naftaleno (120mg ±5%) e uma quantidade adequada de HDI para obter as relações de massa desejada. Esta mistura foi diluída em 20 ml de diclorometano para obter um cromatograma semelhante ao obtido nos testes catalíticos. A solução foi injetada no cromatógrafo, obtendo-se então as áreas de substrato HDI e do padrão naftaleno.

Para cada relação de massa foram obtidos, no mínimo, três cromatogramas e as relações de massas foram escolhidas de modo a cobrir todos os valores de

relação de áreas obtidas para o HDI nos testes catalíticos. A figura 3.4 apresenta a reta obtida para o HDI, onde a inclinação fornece o valor do k para o HDI (k_{HDI}=2,41±0,06).

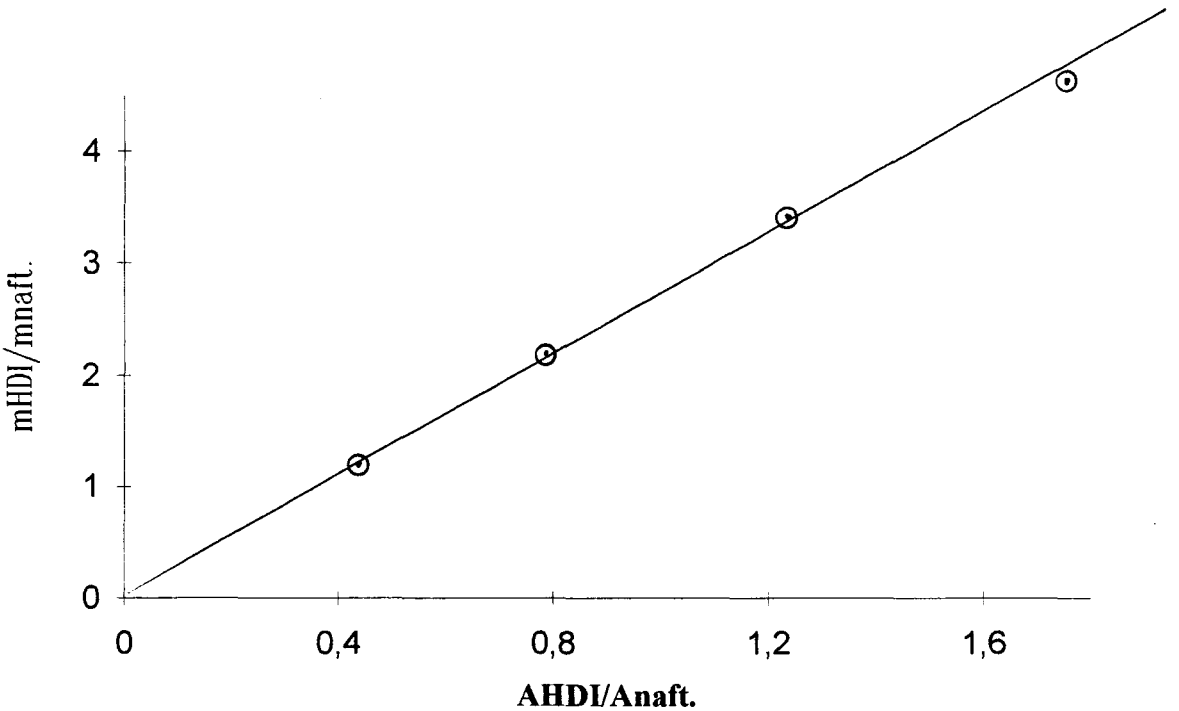


Figura 3.4 : Determinação do fator de resposta para o HDI.

Utilizou-se também o método teórico [97] para calcular o fator de resposta para o HDI, obteve-se o valor de k_{HDI}=2,39. Este valor está dentro do erro do valor obtido experimentalmente. Este fato mostra que o método descrito na literatura [97] pode ser utilizado para calcular os fatores de respostas de substâncias onde não é possível o cálculo experimental através da relação (1).

3.7. Caracterização dos Produtos Diuretanos

Os produtos diuretanos D-EtOH, D-P2HE e D-P2HP foram obtidos respectivamente, através de reações entre o HDI e os álcoois EtOH, P2HE e P2HP nas seguintes condições reacionais: relação molar ROH/HDI = 2, temperatura de 30°C, na ausência de catalisador, sem padrão interno e utilizando diclorometano como solvente. Após cerca de sete dias houve formação considerável de produto diuretano que foi separado do

meio através de uma destilação sob pressão reduzida e seco sob vácuo. Todos os produtos diuretanos apresentaram-se como um sólido branco e foram caracterizados por espectroscopia vibracional, espectroscopia de RMN e análise elementar descritas a seguir.

3.7.1 Caracterização por Espectroscopia Vibracional

As atribuições das bandas do IV dos produtos diuretanos obtidos foram feitas em comparação aos valores de frequências características para os grupos existentes na molécula dados pela literatura [96,98].

3.7.1.1 Produto Diuretano D-EtOH

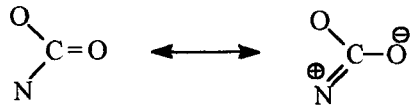
A figura A6 (Anexo) mostra o espectro de IV do produto diuretano D-EtOH e a tabela 3.14 apresenta as atribuições das bandas do espectro de IV para este produto em comparação com os valores obtidos na literatura [96,98].

Tabela 3.14 : Atribuição das bandas do espectro de IV para o produto D-EtOH.

ν (cm^{-1})	Intensidade	Atribuição
3318	média	ν(NH)
2991 e 2873	média	$\nu_{as}(CH_3)$ e $\nu_s(CH_3)$
2936 e 2855	média	$\nu_{as}(CH_2)$ e $\nu_s(CH_2)$
1682	forte	ν(C=O) (amida I)
1536	forte	δ(NH) + ν(CN) (amida II)
1482	fraca	$\delta(CH_2)$ ($\underline{CH_2}$-NH-CO)
1264	forte	δ(NH) (amida III)
655	fraca	ρ_ω(NH) (amida IV)

O espectro de IV do produto D-EtOH (figura A6) apresenta as bandas características de amidas secundárias indicada pela banda intensa em 3318 cm^{-1} correspondente ao estiramento do N-H livre e pelas bandas características chamadas de amida

I, II, III e IV que aparecem respectivamente em 1682, 1536, 1264 e 655 cm^{-1}. A banda de estiramento da carbonila (amida I) ocorre em comprimentos de ondas maiores do que a carbonila de cetonas, devido ao efeito de ressonância apresentado baixo:



O efeito de ressonância aumenta o comprimento da ligação C-O e reduz a frequência de absorção.

A banda amida II é resultante da interação entre a deformação angular do N-H e o estiramento da ligação C-N do grupo C-NH. Enquanto as bandas amidas III e IV correspondem respectivamente ao acoplamento da deformação angular de N-H com outras vibrações e a deformação simétrica fora do plano do grupamento N-H. Observa-se ainda, que na região de 2279 cm^{-1} característica do estiramento da ligação dupla acumulada N=C=O (HDI livre ou produto monouretano), não apresenta nenhuma banda indicando que o produto realmente é um diuretano.

3.7.1.2 Produto Diuretano D-P2HE

A figura A7 (Anexo) mostra o espectro de IV do produto diuretano D-P2HE e a tabela 3.15 apresenta as atribuições das bandas do espectro de IV deste produto em comparação com os valores obtidos na literatura [96,98].

Tabela 3.15 : Atribuição das bandas do espectro de IV para o produto D-P2HE.

ν (cm^{-1})	Intensidade	Atribuição
3318	forte	ν(NH)
2982 e 2873	média e forte	$\nu_{as}(CH_3)$ e $\nu_s(CH_3)$
2936 e 2855	média e forte	$\nu_{as}(CH_2)$ e $\nu_s(CH_2)$
1736	forte	ν(C=O) (O-C=O)
1682	forte	ν(C=O) (amida I)
1564	forte	δ(NH) + ν(CN) (amida II)
1273	forte	δ(NH) (amida III)
1191	forte	ν(C-O) (O-C=O)
673	média	ρ_ω(NH) (amida IV)

O espectro de IV do produto diuretano D-P2HE (figura A7) apresenta além das bandas características de amida secundárias (amida I, II, III e IV) duas outras bandas características deste produto, em 1736 cm^{-1} correspondente ao estiramento C=O de ésteres alifáticos saturados e na região de 1191 cm^{-1} correspondente ao estiramento da ligação C-O de ésteres propionatos.

3.7.1.3 Produto Diuretano D-P2HP

A figura A8 (Anexo) mostra o espectro de IV do produto diuretano D-P2HP e na tabela 3.16 são apresentadas as atribuições das bandas do espectro de IV para este composto em comparação com os valores obtidos na literatura [96,98].

Tabela 3.16 : Atribuição das bandas do espectro de IV para o produto D-P2HP.

ν (cm^{-1})	Intensidade	Atribuição
3327	forte	ν(NH)
2973 e 2873	média e forte	$\nu_{as}(CH_3)$ e $\nu_s(CH_3)$
2955 e 2855	média e forte	$\nu_{as}(CH_2)$ e $\nu_s(CH_2)$
1736	forte	ν(C=O) (O-C=O)
1636	forte	ν(C=O) (amida I)
1546	forte	δ(NH) + ν(CN) (amida II)
1473	média	$\delta(CH_2)$
1282	forte	δ(NH) (amida III)
1190	forte	ν(C-O) (O-C=O)
673	média	ρ_ω(NH) (amida IV)

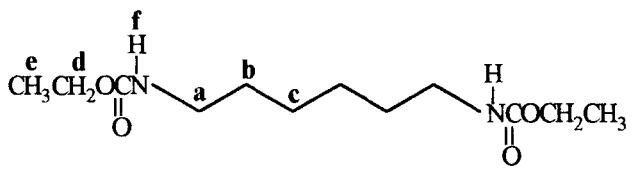
O espectro de IV da figura A8 apresenta as bandas de amidas secundárias e as bandas de ésteres alifáticos correspondente aos grupamentos característicos existentes no composto D-P2HP.

3.7.2 Caracterização por Espectroscopia de RMN-^{1}H

3.7.2.1 Produto Diuretano D-EtOH

Nas figuras C1 e C2 (Anexo) têm-se respectivamente os espectros de RMN-^{1}H do composto HDI e do produto diuretano D-EtOH e na tabela 3.17 a atribuição dos sinais do espectro do produto D-EtOH.

Tabela 3.17 : Atribuição dos sinais para o espectro de RMN-^{1}H do produto D-EtOH.



Próton	δ (ppm)	Multiplicidade (J,Hz)	Intensidade
H_a	4,1	q (7,1)	2
H_b	1,5	m	2
H_c	1,3	m	2
H_d	3,1	q (6,5)	2
H_e	1,2	t (7,1)	3
H_f	4,7	s	1

m= multipleto; q= quarteto; t= triplete; s= singlete

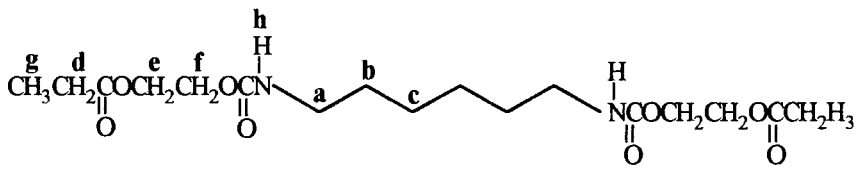
Como a molécula do produto D-EtOH é simétrica, no espectro de RMN-^{1}H deste composto o número total de prótons encontrados (12) é a metade do valor real de hidrogênios existentes na molécula de D-EtOH (24).

As atribuições dos sinais do espectro de RMN-^{1}H do produto D-EtOH foram obtidos em comparação com o espectro do substrato HDI e com valores descritos na literatura para os grupos característicos [96,98]. Pode-se observar que os sinais em 4,1 ppm, 1,5 ppm e 1,3 ppm correspondem respectivamente aos prótons H_a, H_b e H_c existentes no espectro do HDI. Os sinais em 3,1 ppm e 1,2 ppm correspondem respectivamente aos prótons H_d e H_e do grupo etila e o sinal em 4,7 ppm refere-se ao próton H_f do grupo N-H.

3.7.2.2 Produto Diuretano D-P2HE

A figura C3 (Anexo) apresenta o espectro de RMN-^{1}H do produto diuretano D-P2HE e na tabela 3.18 a atribuição dos sinais deste espectro.

Tabela 3.18 : Atribuição dos sinais para o espectro de RMN-^{1}H do produto D-P2HE.



Próton	δ (ppm)	Multiplicidade (J,Hz)	Intensidade
H_a	3,2	q (6,8)	2,5
H_b	1,5	m	3
H_c	1,4	m	2,5
H_d	2,4	q (6,6)	2
H_e e H_f	4,3	s	4
H_g	1,2	t (7,5)	3
H_h	4,8	s	1

m= multipleto; q= quarteto; t= triplete; s= singlete

Da mesma forma que no produto D-EtOH, as atribuições dos sinais de RMN-^{1}H do produto D-P2HE foi obtido em comparação com o espectro de RMN-^{1}H do HDI e com dados da literatura [96,98].

Os sinais em 3,2 ppm, 1,5 ppm e 1,4 ppm correspondem aos prótons metilênicos H_a, H_b e H_c provenientes do HDI. Os sinais nas regiões de 2,4 ppm e 1,2 ppm correspondem respectivamente aos prótons H_d e H_g do grupo etila terminal.

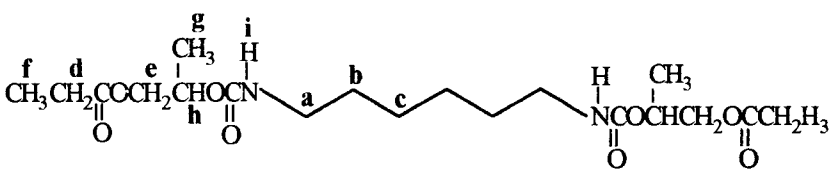
A característica mais relevante é o sinal em 4,3 ppm que apresenta intensidade 4,0 e corresponde aos prótons H_e e H_f mostrando que estes prótons são equivalentes, e que a pequena diferença de vizinhança não causa diferença nos deslocamentos químicos de ambos os prótons. Este fato é confirmado no RMN-^{13}C do composto D-P2HE (ítem 3.7.3.1).

Quanto ao número total de prótons obtido do espectro do D-P2HE, observam-se 36 hidrogênios enquanto a molécula do composto D-P2HE contém um total de 32 hidrogênios. Essa diferença deve-se ao fato de que, os sinais dos prótons H_a, H_b e H_c não são bem resolvidos dificultando a integração dos sinais.

3.7.2.3 Produto Diuretano D-P2HP

A figura C4 (Anexo) mostra o espectro de RMN-^{1}H do produto D-P2HP e a tabela 3.19 apresenta a atribuição dos sinais do espectro de RMN-^{1}H deste produto.

Tabela 3.19 : Atribuição dos sinais para o espectro de RMN-^{1}H do produto D-P2HP.



Próton	δ (ppm)	Multiplicidade (J,Hz)	Intensidade
H_a	3,1	q (6,7)	2
H_b	1,5	m	*
H_c	1,3	m	*
H_d	4,1	d (5,9)	2
H_e	3,3	m	2
H_f e H_g	1,1	m	*
H_h	2,5	s (7,0)	1

m= multipleto; s= sexteto; q= quarteto; d= dublete

(*) devido a proximidade e sobreposição desses picos foi tomado o valor total da integração cuja a intensidade é aproximadamente 12

A pouca resolução deste espectro deve-se principalmente ao fato de que, o produto diuretano D-P2HP é pouco solúvel nos solventes deuterados disponíveis, por exemplo acetona-d_6 e clorofórmio-d_1. Desta forma a atribuição dos sinais do espectro de RMN-^{1}H do produto D-P2HP foi feita por comparação dos deslocamentos químicos observados em relação ao álcool P2HP (figura 3.2b) e o HDI (figura C1) e por comparação com dados da literatura [96,98].

Os sinais em 1,1 ppm correspondem aos prótons H_f e H_g que ocorrem repectivamente como um triplete e um dublete. O cálculo da constante de acoplamento desses prótons não é possível devido à sobreposição dos picos. Mas comparando-se esses sinais com os sinais dos prótons dos grupos metila no espectro de RMN-^{1}H do álcool P2HP (figura 3.2b), observa-se que os sinais ocorrem na mesma região de deslocamento químico (0,8-1,1 ppm).

Os sinais que ocorrem em 1,3 ppm, 1,5 ppm e 3,1 ppm correspondem respectivamente aos prótons H_a, H_b e H_c da cadeia metilênica e o sinal em 3,3 ppm corresponde ao próton H_e do grupo metilênico (O=C-O-$\underline{CH_2}$-).

O sinal que na região de 4,1 ppm, quarteto que aparece como um dublete devido a resolução do espectro, corresponde ao próton H_d do grupo CH_2 da etila terminal. Esta atribuição é confirmada pela irradiação na região de 1,1 ppm (região que aparece os sinais dos prótons H_f e H_g) que transforma o dublete em 4,1 ppm e o sexteto 2,5 ppm em singletes.

O sinal que ocorre em 5 ppm, deve-se provavelmente, à presença de diclorometano que aparece geralmente na região de 5,2 ppm [98]. O diclorometano é o solvente utilizado na reação entre o HDI e o álcool P2HP para obtenção do produto diuretano D-P2HP.

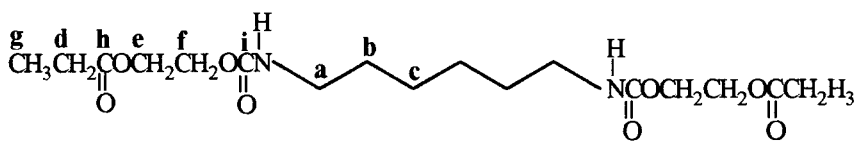
3.7.3 Caracterização por Espectroscopia de RMN-^{13}C

Os espectros de RMN-^{13}C mostrados a seguir para os compostos D-P2HE e D-P2HP são apresentados sob a forma de APT (teste de hidrogênios ligados) que fornece o número de átomos de prótons diretamente ligados a cada átomo de carbono em um espectrode RMN-^{13}C, sem os problemas de superposição ou distorção causados pela técnica de desacoplamento fora de ressonância. A técnica de APT permite distinguir picos de CH_3 e CH (ambos para baixo) dos picos de CH_2 e $C_{quaternário}$ (ambos para cima). Estas informações em conjunto com as informações de RMN-^{1}H nos permite caracterizar os produtos diuretanos D-P2HE e D-P2HP.

3.7.3.1 Produto Diuretano D-P2HE

As figuras D1 e D2 (Anexo) mostram respectivamente os espectros de RMN-^{13}C do HDI e do produto D-P2HE. A tabela 3.20 apresenta a atribuição dos sinais e os valores de deslocamento químico para o composto D-P2HE a partir da comparação com o espectro de RMN-^{13}C do HDI e com os valores descritos para os carbonos semelhantes encontrados na literatura [96,98].

Tabela 3.20 : Atribuição dos sinais para o espectro de RMN-^{13}C do produto D-P2HE.



Carbono	δ (ppm)	$\delta_{literatura}$ (ppm) [96,98]
C_a	40,8	44,6
C_b	30,1	31,6
C_c	27,4	27,1
C_d	26,2	26,4
C_e e C_f	62,6	66,0 e 63,7
C_g	9,0	9,1
C_h	174,2	172,0
C_i	156,2	157,5

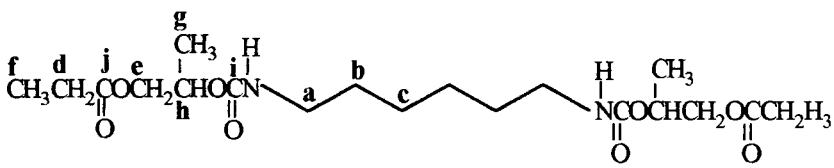
Todas as atribuições ocorrem nas regiões esperadas descritas na literatura [96,98].

No espectro de RMN-^{13}C do produto D-P2HE ocorre a confirmação da equivalência entre os carbonos C_e e C_f que aparecem como um único pico na região de 62,6 ppm.

3.7.3.2 Produto Diuretano D-P2HP

A figura D3 (Anexo) mostra o espectro de RMN-^{13}C do produto D-P2HP e na tabela 3.21 é apresentada a atribuição dos sinais e os valores de deslocamento químico para o composto D-P2HP através da comparação com os dados da literatura [96;98].

Tabela 3.21 : Atribuição dos sinais para o espectro de RMN-^{13}C do produto D-P2HP.



Carbono	δ (ppm)	$\delta_{literatura}$ (ppm) [91;94]
C_a	42,8	44,6
C_b	31,0	31,6
C_c	29,7	27,2
C_d	26,2	26,4
C_e	66,3	64,7
C_f	16,2	9,1
C_g	18,8	20,4
C_h	68,4	69,1
C_i	156,1	157,5
C_j	176,6	173,3

No espectro de RMN-^{13}C do produto D-P2HP observam-se outros sinais além dos descritos na tabela 3.21. Estes sinais devem-se provavelmente, às impurezas existentes neste produto provenientes do álcool P2HP (produto comercial) que é utilizado na reação com o HDI para obtenção do produto D-P2HP (não purificado). Mas, com as informações obtidas por este espectro em conjunto com as informações obtidas do espectro de RMN-^{1}H deste produto (figura C4), consegue-se observar a produção majoritária do produto diuretano D-P2HP.

3.7.4 Análise Elementar

Na tabela 3.22 são apresentados os valores da análise elementar (C,H,N) realizada para os produtos diuretanos D-EtOH, D-P2HE e D-P2HP.

Tabela 3.22 : Resultado da análise elementar para os produtos diuretanos D-EtOH, D-P2HE e D-P2HP.

Produto	Fórmula Molecular	$[C; H; N]_{exp.}$ (%)	$[C; H; N]_{calc.}$ (%)
D-EtOH	$C_{12}H_{24}O_4N_2$	55,6 ; 9,3 ; 10,3	55,4 ; 9,3 ; 10,8
D-P2HE	$C_{18}H_{32}O_8N_2$	54,0 ; 8,0 ; 8,8	53,5 ; 8,0 ; 6,9
D-P2HP	$C_{20}H_{36}O_8N_2$	57,1 ; 8,6 ; 8,2	55,5 ; 8,4 ; 6,5

Os valores de C,H,N experimental dos produtos D-P2HE e D-P2HP diferem um pouco dos valores calculados, devido às impurezas existentes nestes produtos sintetizados, que não foram purificados antes dessa análise. Estas impurezas são provenientes dos respectivos álcoois de partida P2HE e P2HP usados na síntese desses produtos diuretanos que levam a um aumento na percentagem de nitrogênio.

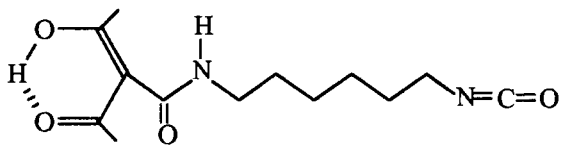
Os resultados obtidos pelas técnicas de IV, RMN e análise elementar mostram que os produtos diuretanos D-EtOH, D-P2HE e D-P2HP foram plenamente obtidos e caracterizados.

3.8. Reação entre o HDI e o $Fe(acac)_3$

A reação entre o HDI e o complexo $Fe(acac)_3$ foi uma tentativa de obtenção de um possível intermediário da reação de formação de uretanos catalisada por este complexo. A caracterização deste intermediário auxiliaria na elucidação do mecanismo de ação catalítica deste complexo nas reações entre HDI e os álcoois.

Com base no estudo realizado por Eckberg [27], conduziu-se uma reação entre o HDI e o $Fe(acac)_3$ (relação molar HDI/Fe=3,0) utilizando-se o seguinte procedimento experimental: num tubo de schlenk, previamente purgado e sob argônio, dissolveu-se sob agitação 224,32mg (0,64 mmoles) do complexo $Fe(acac)_3$ em 8 ml de

diclorometano. Em seguida adicionou-se 299,0mg (1,78 mmoles) de HDI para dentro do Schlenk. Após 30 minutos de reação, adicionou-se lentamente à solução vermelha escura, cerca de 80 ml de ciclohexano, previamente destilado sob argônio. Ocorre a formação de duas fases e lentamente começa a precipitar um sólido claro. A separação do precipitado foi feita por decantação utilizando-se uma cânula para retirar o líquido sobrenadante, em seguida, o sólido foi seco sob vácuo. O produto amarelo-alaranjado obtido foi caracterizado por espectroscopia de IV, RMN-^{1}H e análise elementar indicando que o produto é provavelmente o resultado da adição do HDI ao grupo metino do ligante acetilacetonato do complexo $Fe(acac)_3$ (composto A) semelhante ao que é descrito na literatura [27].



Composto A

3.8.1 Caracterização por Espectroscopia Vibracional

As atribuições das bandas do IV para o produto da reação entre o HDI e o complexo $Fe(acac)_3$, composto A, foi feita em comparação com os valores de frequências características para os grupos existentes na molécula dados pela literatura [96,98].

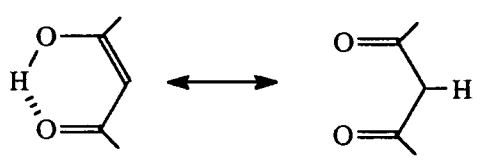
A figura A9 (Anexo) mostra o espectro de IV do composto A e na tabela 3.23 são apresentadas as atribuições das bandas do espectro de IV do composto A.

Tabela 3.23 : Atribuição das bandas do espectro de IV para o produto D-P2HP.

ν (cm^{-1})	$\nu_{literatura}$ (cm^{-1}) [96,98]	Atribuição
3336	3330-3060	ν(NH) +
	3400-2900	ν(OH) (enol)
2936	2940-2860	ν_{as}(C-H)
2854	2870-2845	ν_{s}(C-H)
2255	2275-2240	ν(N=C=O)
1673	abaixo 1700	ν(C=O) (amida I)
1627	1640-1610	ν(C=C) (C=C-O)
1573	abaixo de 1580	ν(C=O) (enol)
1464	1475-1445	$\delta(CH_2)$
1255	1305-1200	δ(NH) (amida III)
700	770-620	ρ_{ω}(NH) (amida IV)

O espectro de IV do composto A (figura A9) apresenta as bandas características de amidas secundárias indicada pela banda em 3336 cm^{-1} correspondente ao estiramento da ligação N-H e nas regiões de 1673, 1255 e 700 cm^{-1} correspondentes as bandas amida I, III e IV.

Os compostos β-dicetonas existem como uma mistura das formas tautoméricas cetônica e enólica:



forma enólica forma cetônica

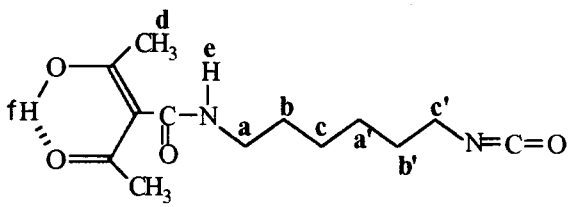
Em geral, a forma enólica apresenta uma banda larga próximo à 1580 cm^{-1} (para o composto A em 1573 cm^{-1}), mais intensa do que a absorção normal de carbonilas. Esta banda, provém da formação de ponte de hidrogênio intramolecular estabilizada por ressonância [96].

A utilização da técnica de RMN-^{13}C foi feita para auxiliar na caracterização do composto A, mas devido à interferência dos resíduos de Fe e o fato de que para alguns carbonos com tempo de relaxação elevado, a seqüência de pulsos e o número de aquisições utilizadas não foram suficientes para obter um espectro com sinais atribuíveis. Por isso, não foram utilizados os resultados desta análise.

3.8.2 Caracterização por Espectroscopia de RMN-^{1}H

A figura C5 (Anexo) apresenta o espectro de RMN-^{1}H do composto A e a tabela 3.24, as atribuições dos sinais deste espectro obtido em comparação com os dados da literatura [96,98].

Tabela 3.24 : Atribuição dos sinais para o espectro de RMN-^{1}H do composto A.



Próton	δ (ppm)	Intensidade
H_a	4,1	2,5
$H_{a'}$	3,2	2,5
$H_{b+b'}$	1,5	*
$H_{c+c'}$	1,3	*
H_d	1,6	*
H_e	4,7	1

(*) devido à proximidade e sobreposição desses picos foi tomado o valor total a integração cuja a intensidade é 14

O espectro da figura C5 não possue uma boa resolução devido à presença de resíduos do complexo $Fe(acac)_3$ presentes na amostra do composto A. Este composto sofreu diversas tentativas de purificação que não conseguiram eliminar totalmente os resíduos do complexo de Fe. Entretanto, pode-se observar que os sinais em 1,3 ppm, 1,5 ppm, 3,2 e 4,1 ppm correspondem respectivamente aos prótons $H_{c+c'}$, $H_{b+b'}$, H_a e $H_{a'}$ da cadeia metilênica. O sinal observado em 1,6 ppm correponde ao próton H_d dos grupos metila e o sinal que ocorre em 4,7 ppm corresponde ao próton H_e do grupo NH. Essas atribuições foram obtidas com o auxílio da técnica de irradiação.

O sinal do próton H_f não é detectável na região de deslocamento químico que foi obtido o espectro de RMN-^{1}H do composto A (0-9,8 ppm). Geralmente este tipo de próton que ocorre na forma enólica aparece acima de 11 ppm (11-16 ppm) [98].

O número total de prótons obtidos da soma das integrações é 20 que corresponde ao número real de hidrogênios existentes na molécula do composto A.

Tentou-se utilizar a técnica de RMN-^{13}C para a caracterização do composto A, mas a interferência dos resíduos do complexo de Fe e o fato de que para alguns carbonos com tempo de relaxação elevado, com a sequência de pulsos e o número de aquisições utilizadas, fizeram com que não fosse obtido um espectro com sinais claramente atribuíveis. Descartou-se então, os resultados obtidos por esta análise.

3.8.3 Análise Elementar

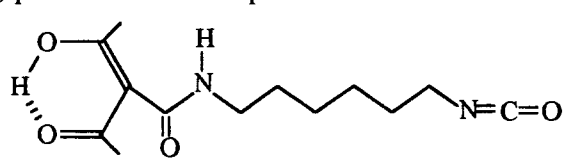
Na tabela 3.25 são apresentados os valores da análise elementar (C,H,N) realizada para o composto A.

Tabela 3.25 : Resultado da análise elementar para o composto A.

Fórmula Molecular	$[C; H; N]_{exp.}$ (%)	$[C; H; N]_{calc.}$ (%)
$C_{13}H_{20}O_4N_2$	56,2 ; 8,8 ; 14,8	58,2; 7,5 ; 10,4

Os valores de C,H,N experimental do composto A diferem dos valores calculados, devido às impurezas existentes neste produto sintetizado.

Os resultados obtidos pelas técnicas de IV, RMN-^1H e análise elementar confirmam a obtenção do composto A através da reação de adição do HDI ao grupo metino do ligante acetilacetonato, produzindo o composto com estrutura mostrada abaixo.



Composto A

Conclusões

Com base nos resultados obtidos no estudo da reação catalítica de formação de uretano podemos concluir que:

1. Dentre os complexos de metais de transição utilizados, o complexo $Fe(acac)_3$ apresentou um alto potencial na produção seletiva de diuretanos (90% D-EtOH, 100% D-P2HE e 100% D-P2HP em 150 minutos de reação) e uma boa atividade catalítica demostrada através dos valores de frequência de rotação e conversão de HDI;

2. Os complexos metálicos $Cu(acac)_2$ e $Cr(acac)_3$, apresentaram-se extremamente seletivos no produto monouretano M-EtOH (100% de seletividade) quando empregados na reação do HDI com EtOH. Entretanto, nas reações do HDI com os álcoois P2HE e P2HP esses mesmos compostos foram seletivos nos respectivos produtos diuretanos. A atividade apresentada por esses complexos, nos três sistemas reacionais foi muito menor que a obtida pelo complexo de $Fe(acac)_3$. Como exemplo, pode-se citar os valores de frequência de rotação em 150 minutos de reação entre o HDI e o EtOH obtidos para o $Cu(acac)_2$ (18,0 h^{-1}) e para o $Cr(acac)_3$ (1,5 h^{-1}) em relação ao $Fe(acac)_3$ (74,0 h^{-1}).

3. O complexo $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$, não apresentou atividade catalítica quando empregado nos sistemas reacionais HDI/EtOH, HDI/P2HE e HDI/P2HP.

4. Nas condições reacionais escolhidas, ROH/HDI=10 e 30 °C, os resultados obtidos para todos os complexos mostraram que a atividade e a seletividade são extremamente dependentes da conversão de HDI e da natureza do álcool utilizado.

5. O complexo $Fe(acac)_3$ mostrou-se mais ativo que o DBTDL em todos os sistemas onde foi empregado. Como exemplo, têm-se que os valores obtidos em

150 minutos de reação entre o HDI e os álcoois EtOH, P2HE e P2HP mostraram, respectivamente, os valores de atividade de 74,0 h^{-1}, 25,0 h^{-1} e 47,0 h^{-1} para o complexo de ferro, enquanto que para o DBTDL os valores obtidos foram de 29,0 h^{-1} , 12,0 h^{-1} e 32,0 h^{-1}. Por outro lado, o $Cu(acac)_2$ possui uma menor atividade que o DBTDL, como pode ser observado pelos valores de frequência de rotação obtidos em 150 minutos de reação mostrando, respectivamente nos mesmos sistemas citados acima, os valores de atividade de 18,0 h^{-1}, 3,0 h^{-1} e 9,0 h^{-1}.

6. Quando emprega-se o $Fe(acac)_3$ para o sistema HDI/EtOH, em 200 minutos de reação obtém-se seletivamente o produto D-EtOH (99,0%), enquanto o DBTDL produz quantidades equivalentes de ambos os produtos (49,0% D-EtOH e 51,0% M-EtOH). No sistema HDI/P2HE ocorre a produção seletiva do produto D-P2HE (100%) empregando-se tanto o $Fe(acac)_3$ como o DBTDL, enquanto no sistema HDI/P2HP o $Fe(acac)_3$ produz seletivamente o produto D-P2HP (100%) e o DBTDL conduz ao produto M-P2HP (100%).

Tanto os resultados de atividade quanto de seletividade obtidos pelo complexo $Fe(acac)_3$ em relação ao catalisador comercial DBTDL, citados acima, são extremamente interessantes, pois a substituição do catalisador comercial a base de estanho por $Fe(acac)_3$ eliminaria os problemas de toxicidade ligados à presença de estanho na tinta. Por outro lado, como os sistemas reacionais estudados representam uma aproximação do processo real de obtenção da resina poliuretânica, poder-se-ia esperar que o complexo de ferro por ser mais seletivo na formação de diuretano do que o composto de estanho no sistema HDI/EtOH, conduzisse, no caso do processo industrial, a uma completa reticulação da resina poliuretânica. Além disso, o $Fe(acac)_3$ mostrando também uma atividade superior, poderia levar a um tempo de cura da tinta poliuretânica muito menor do que aquele obtido com o DBTDL.

O trabalho apresentado conduziu a propostas de mecanismo bastante interessantes, referentes à formação das espécies cataliticamente ativas dos compostos $Fe(acac)_3$, $Cu(acac)_2$ e DBTDL. Sugere-se a formação, no caso dos complexos a base de ferro e estanho, de uma espécie ativa metal-alcóxido mais reativa que a espécie gerada pelo complexo de cobre (**41**), resultando na alta atividade do complexo $Fe(acac)_3$ e do composto DBTDL em relação ao complexo de cobre.

O estudo cinético realizado sugere que o $Fe(acac)_3$ forma um complexo ativado com energia de ativação inferior aos demais complexos estudados, permitindo um aumento na velocidade de reação.

Como sugestões para a sequência deste trabalho, poderia-se fazer alguns experimentos com a finalidade de tentar obter e isolar um intermediário onde pudesse ser observado a presença desta espécie metal-alcóxido ou confirmar inequivocamente a passagem por esta espécie.

Por outro lado, como os resultados obtidos com o $Fe(acac)_3$ mostraram-se bastante interessantes, poderia-se passar a estudar uma etapa mais avançada do processo, testando este catalisador em sistemas constituídos de derivados isociânicos e poliacrilatos que produzem a resina poliuretânica de uma tinta, e conseqüentemente obter os testes relacionados à qualidade e desempenho do produto final.

Referências Bibliográficas

[1] T. E. Lipatova, Yu. Nizel'sky, *Adv. Urethane Sci. Technol.*, **8** , 217(1981).

[2] M. S. Ceh, *Handbook Coating Addit.(Eng.)*, Leonard J. Dekker : N. Y., **2** , 263(1992).

[3] T. A. Potter, J. L. Williams, *J. Coat. Technol.*, **59** , 749(1987).

[4] T. A. Potter, H. G. Schmelzer, R. D. Baker, *Prog. Organ. Coat.*, **12** , 321(1984).

[5] P. Braunstein, D. Nobel, *Chem. Rev.*, **89** , 1927(1989).

[6] K. Ashida, K. C. Frisch, *International Progress in Urethanes*, Technomoc Publishing Co., 5(1988).

[7] J. March, *Advance Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Struture*, 3ª ed., Jonh Wiley & Sons, N. Y. , 370 - 1108(1985).

[8] D. H. Chadwick, T. H. Cleveland, *International Kirk - Othmer Encyc. Chem. Technol.*, 3ª ed., Jonh Wiley & Sons, N. Y. , 789 - 818(1981).

[9] E. E. Hardy, *Kirk - Othmer Concise Encyc. Chem. Technol.*, 3ª ed., Jonh Wiley & Sons, N. Y. , 868(1985).

[10] C. R. Wolf, *Dissertação do Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil (1993).

[11] D. P. N. Satchell, R. S. Satchell, *Chem. Soc. Rev.*, **4** , 231(1975).

[12] P. J. Lillford, D. P. N. Satchell, *J. Chem. Soc.*, **B** , 1016 (1970).

[13] S. P. McManus, H. S. Bruner, H. D. Coble, M. Ortiz, *J. Org. Chem.*, **42**(8) , 1428(1977).

[14] J. W. Baker, M. M. Davies, J. Gaunt, *J. Chem. Soc.*, 24 (1949).

[15] J. W. Baker, J. Gaunt, *J. Chem. Soc.*, **9** , 27(1949).

[16] S. Sivakamasundari, R. Ganesan, *J. Org. Chem.*, **49** , 720(1984).

[17] R. M. Keefer, L. J. Andrews, *J. Am. Chem. Soc.*, **78** , 3637(1956).

[18] G. A. Olah, J. Nishimura, P. Kreienbuehl, *J. Am Chem. Soc.*, **95** , 7672(1973).

[19] S. A. Lammiman, R. S. Satchell, *J. C. S. Perkin II*, 2300(1972).

[20] S. G. Entelis, O. V. Nesterov, *Russ Chem. Rev.*, **35** , 917(1966).

[21] S. A. Lammiman, R. S. Satchell, *J. C. S. Perkin II*, 877(1974).

[22] J. W. Baker, J. B. Holdsworth, *J. Chem. Soc.*, 7131(1947).

[23] J. Hetfleys, P. Svoboda, M. Jakcubrova, V. Chvalovsky, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, **38** , 717(1973).

[24] P. A. Manis, N. Malwitz, S. W. wong, K. C. Frisch, *"Amine catalysis of polyurethane foams"*, 30th Annual Polyurethane Technical Marketing Conference, Oct. 15-17 (1986).

[25] I. S. Bechara, *"The mechanism of tin-amine synergism in the of isocyanate reaction with alcohols"*, Urethane Chemistry and Applications, ACS Symp. Ser. No. 172, 393-402(1981).

[26] A. E. Oberth, R. S. Bruenner, *Ind. Eng. Chem. (Fundamentals)*, **8** ,383(1969).

[27] R. P. Eckberg, J. H. Henry, J. W. Kenney, P. N. Howells, R. A. Henry, *Inorg. Chem.*, **16** , 12, 3128(1977).

[28] B. Corain, *J. Organomet. Chem.*, **19** ,57(1978).

[29] A. R. Siedle, in G. Wilkinson, *Comprehensive Coordination Chemistry*, 2ª ed., Pergamon Press, Oxford (1987).

[30] S. Kawaguchi, *Coord. Chem. Rev.*, **70** , 51(1986).

[31] B. Corain, M. Basato, *J. Mol. Catalysis*, **81** , 133(1993).

[32] J. H. Nelson, P. N. Howells, G. C. DeLullo, G. L. Landen, *J. Org. Chem.*, **45** , 1246(1980).

[33] B. Corain, C. Crotti, A. DelPra, F. Filira, G. Zanotti, *Inorg. Chem.*, **20** ,2044(1981).

[34] B. Corain, M. Basato, A. Marcomini, H. -F. Klein, *Inorg. Chim. Acta.*, **74** ,1(198).

[35] K. C. Frisch, *Polyurethane Technology*, Wiley-Interscience, New York, 1(1969).

[36] V. V. Komratova, V. A. Grigorera, A. J. Ivanov, S. M. Baturin, G. S. Entelis, *Kinet. Katal.*, **11** , 1406(1970).

[37] D. P. Graddon, *Coord. Chem. Rev.*, **4** ,1(1969).

[38] T. E. Lipatova, Yu. Nizel'sky, *Uspechi Chimii Poliyretanov*, kiev, Naukovadumka, 214(1972).

[39] P. N. Howells, J. W. Kenney, J. H. Nelson, R. A. Henry, *Inorg. Chem.*, **15** ,124(1976).

[40] Z. A. Starikova, E. A. Shugam, *J. Strukt. Chimii*, **10** ,290(1969).

[41] S. G. Entelis, O.V. Nesterov, *Uspechi Chimii*, **35** , 2178(1966).

[42] I. J. Goldstein, E. N. Gurjanova, T. I. Perepelkina, *Izvestija Akad. Nauk. USSR*, N2 , 251(1971).

[43] K. C. Frisch, S. L. Reegen, W. V. Flautz, J. P. Oliver, *J. Polmer Science*, A-1, **5** , 35(1967).

[44] J. Robins, B. H. Edwards, S. K. Tokach, *Adv. Urethane Sci. Technol.*, **9** ,65(1984).

[45] J. Robins, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9** ,821(1965).

[46] J. W. Britain, P. G. Gemeinhardt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **4** ,207(1960).

[47] K. C. Frisch, S. L. Reegen, B. Thir, *J. Polym. Sci.*, C, **16** , 2191(1967).

[48] S. L. Reegen, K. C. Frisch, *J. Polym. Sci.*, A-1, **8** ,2883(1970).

[49] G. Sterr, R. Mattes, *Z., Anorg. Chem.*, **322** ,319(1963).

[50] L. Randaccio, *J. Organomet. Chem.*, C-58, 55(1973).

[51] B. S. Saraswat, G. Srivastava, R. C. Mehrotra, *Inorg. Chim. Acta.*, **36** , 289(1979).

[52] B. S. Saraswat, G. Srivastava, R. C. Mehrotra, *J. Organomet. Chem.*, **164** , 153(1979).

[53] R. K. Kanjolia, V. D. Gupta, *Indian Chem. Soc.*, **58** , 340(1981).

[54] L. Owens, J. M. Woods, A. K. Filo, L. L. Pytlewski, D. E. Chasan, N. M. Karayannis, *Inorg. Chim..Acta.*, **37** , 89(1979).

[55] S. David, C. Pascard, M. Cesario, *Nouv. J. Chim.*, **3** , 63(1979).

[56] P. J. Smith, R. F. M. White, *J. Organomet. Chem.*, **40** , 341(1972).

[57] A. J. Bloodworth, A. G. Davies, *J. Chem. Soc.*, 5238(1965).

[58] D. Wagner, J. P. H. Verheyden, J. G. Mofatt, *J. Org. Chem.*, **39** , 24(1974).

[59] S. David, A. Thieffry, *Tetrahedron Lett.*, **22** , 2647(1981).

[60] S. David, A. Thieffry, A. Veyrieres, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, 1796(1981)

[61] S. P. Pappas, *"Notes from coatings science course"*, North dakota State Univ., June (1988).

[62] M. Ratier, D. Khatmi, J. G. Duboudin, *Appl. Organomet. Chem.*, **6** , 293(1992).

[63] L. B. Weisfeld, *J. Chem. Ed.*, **38** , 88(1961).

[64] R. S. Bruenner, A. E. Oberth, *J. Org. Chem.*, **31** , 887(1966).

[65] A. E. Oberth, R. S. Bruenner, *Ind. Eng. Chem.*, **61** , 383(1969).

[66] R. Foster, *Organic Charge-Transfer Complexes*, Academic Press, New York, 278(1969).

[67] J. P. Collmam, L. S. Hegedus, j. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransiton Metal Chemistry*, Unix. Science Books, 2ª ed., (1987).

[68] H. Hoberg, E. Hernandez, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 544(1986).

[69] H. Hoberg, K. Sümmermann, E. Hernandez, C. Ruppin, D. Guhl, *J. Organomet. Chem.*, C-35, 344(1988).

[70] E. Hernandez, H. Hoberg, *J. Organomet. Chem.*, **315** , 245(1986).

[71] H. Hoberg, D. Guhl, *Angew. Chem.*, **28** , 1035(1989).

[72] H. Hoberg, *personal communication*

[73] M. Brookhart, E. Hauptman, *J. Am. Chem. Soc.*, **114** , 4437(1992).

[74] M. Brookhart, S. Sabo-Etienne, *J. Am. Chem. Soc.*, **113** , 2777(1991).

[75] M. N. Belgacem, J. Quillerou, A. Gandini, *Eur. Polym. J.*, **29**(9) , 1217(1993).

[76] W. G. P. Robertson, J. E. Stutchbury, *J. Chem. Soc.*, 4000(1964).

[77] S. D. Seneker, T. A. Potter, *J. Coat. Technol.*, **63**(793), 19(1991).

[78] S. P. Pappas, E. H. Urruti, *"Kinects of reactions of oxime-blocked aromatic and aliphatic isocyanates with amines and alcohols. Reaction mechanisms and structure-reativity relationships"*, Water-Borne & Higher Solids Coatings Symposium, feb. 5-7 (1986).

[79] B. Frémaux, *Eléments de Cinétique et de Catalyse*, Technique et Documentation-Lavoisier, 1ª ed., 112(1989).

[80] A. Bloodworth, A. G. Davies, *J. Chem Soc.*, 6858(1965).

[81] R. C. Mehrotra, A. K. Rai, R. Bohra, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36** , 1887(1974).

[82] A Yamamoto, *Organotransition Metal Chemistry: Fundamental Concepts and Applications*, John Wiley & Sons, New York, (1986).

[83] O. L. Alves, *Química Nova*, **9**(4) , 276(1982).

[84] I. Yoshida, H. Kobayashi, K. Ueno, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **47**(9) , 2203(1974).

[85] T. Moeller, *Inorg. Syntheses*, **5** , 130(1957).

[86] R. D. Peacock, *J. Chem. Ed.*, **48** , 133(1971).

[87] B. Hathaway, D. G. Holah, A. E. Underhill, *J. Chem. Soc.*, 244(1962).

[88] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and coordination Compounds*, 3ª ed., John Wiley & Sons, New York, 249(1977).

[89] R. West, R. Riley, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **5** , 295(1958).

[90] N. N. Greenwood, *J. Chem. Soc.*, 3811(1959).

[91] W Manch, W. C. Fenelius, *J. Chem. Ed.*, **38** , 4, 192(1961).

[92] A. B. P. Lever, *Inorganic Eletronic Spectroscopy*, 2ª ed., Elsevier Science Publishers, 419(1984).

[93] A. M. Fatta, R. L. Linyvedt, *Inorg. Chem.*, **11** , 88(1972).

[94] A. M. Fatta, R. L. Linyvedt, *Inorg. Chem.*, **10** , 478(1971).

[95] L. Carmona, *Tese de Doutorado*, Universite Paul Sabatier, Toulouse, França (1993).

[96] R. M. Silverstein, G. C. Bassler, T. C. Morrill, *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 5ª ed., Editora Guanabara koogan S. A. (1994).

[97] J. F. Gardais, Ph. Gorin, A. Prévôt, J. Serpinet, J. Tranchant, G. Untz, *Mannuel Pratique de Chromatograhie en Phase Gazeuse*, 3ª ed., Masson, Paris (1982).

[98] W. Kemp, *Organic Spectroscopy*, 2ª ed., MacMillan Publishers Ltd., (1987).

ANEXO

I. Espectros de Infravermelho

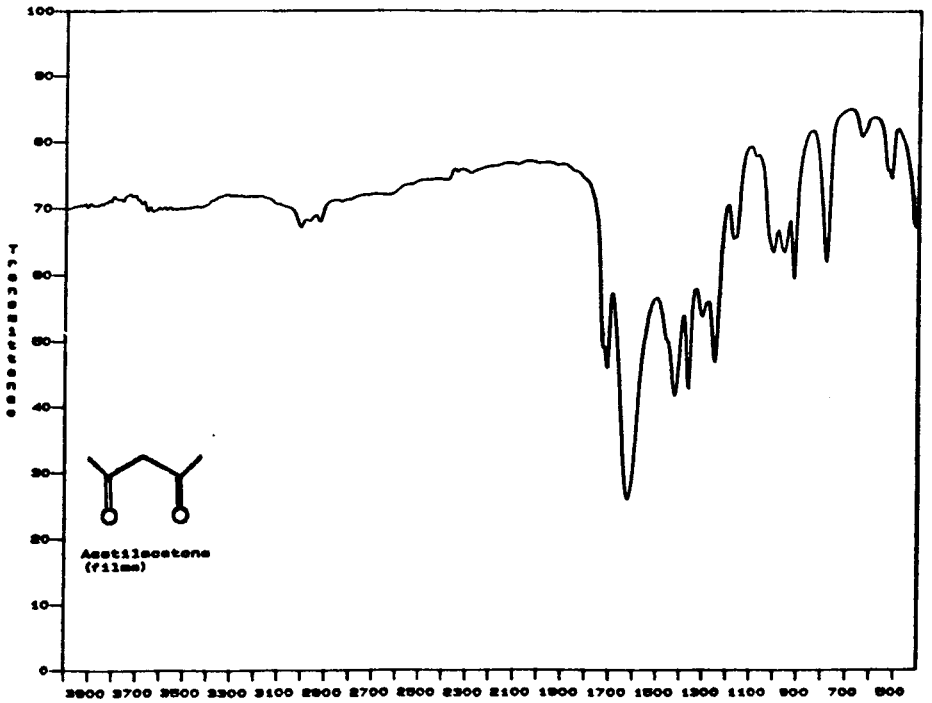


Figura A1: Espectro de infravermelho do composto acetilacetona (filme)

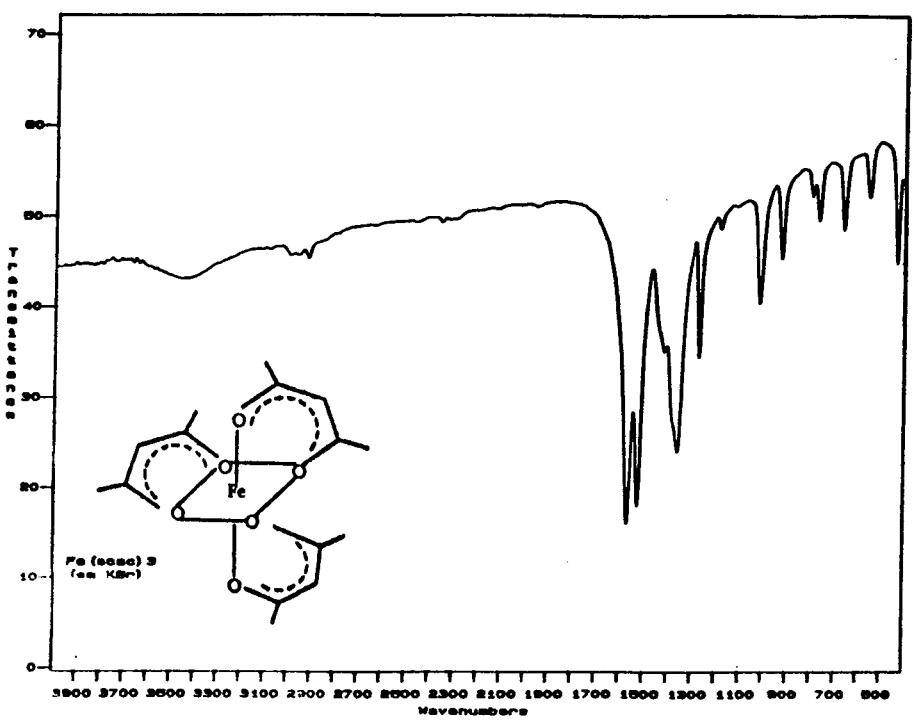


Figura A2: Espectro de infravermelho do complexo $Fe(acac)_3$ (em KBr)

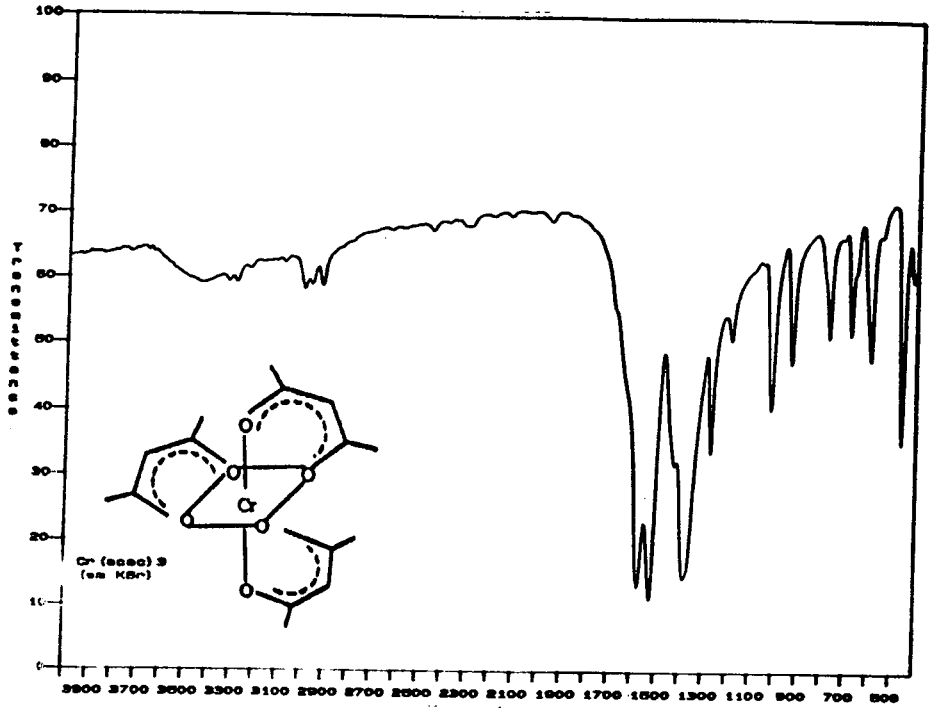


Figura A3: Espectro de infravermelho do complexo $Cr(acac)_3$ (em KBr)

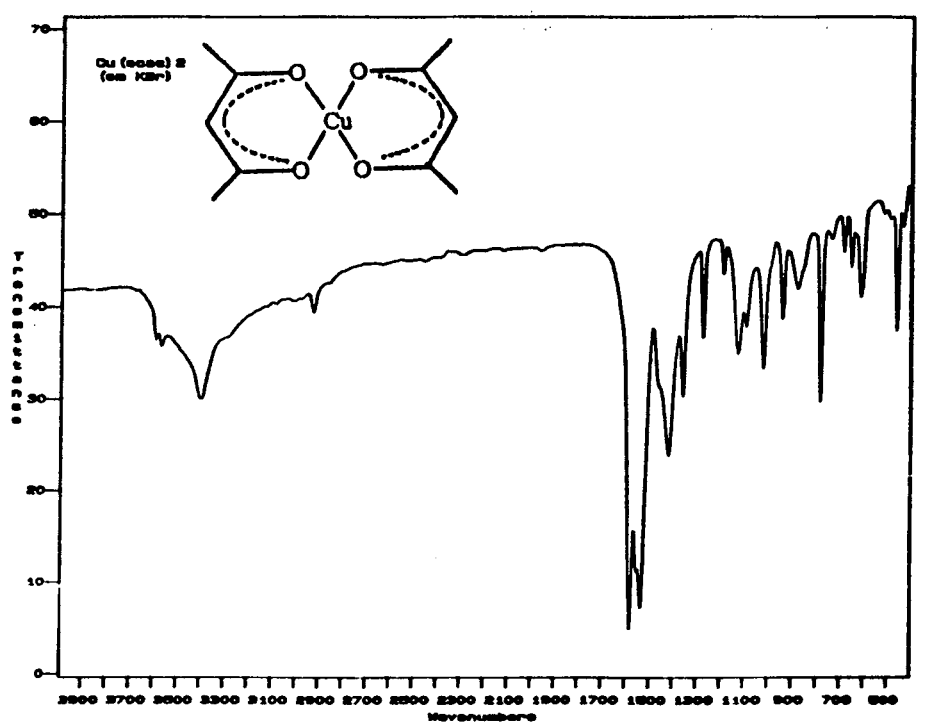


Figura A4: Espectro de infravermelho do complexo $Cu(acac)_2$ (em KBr)

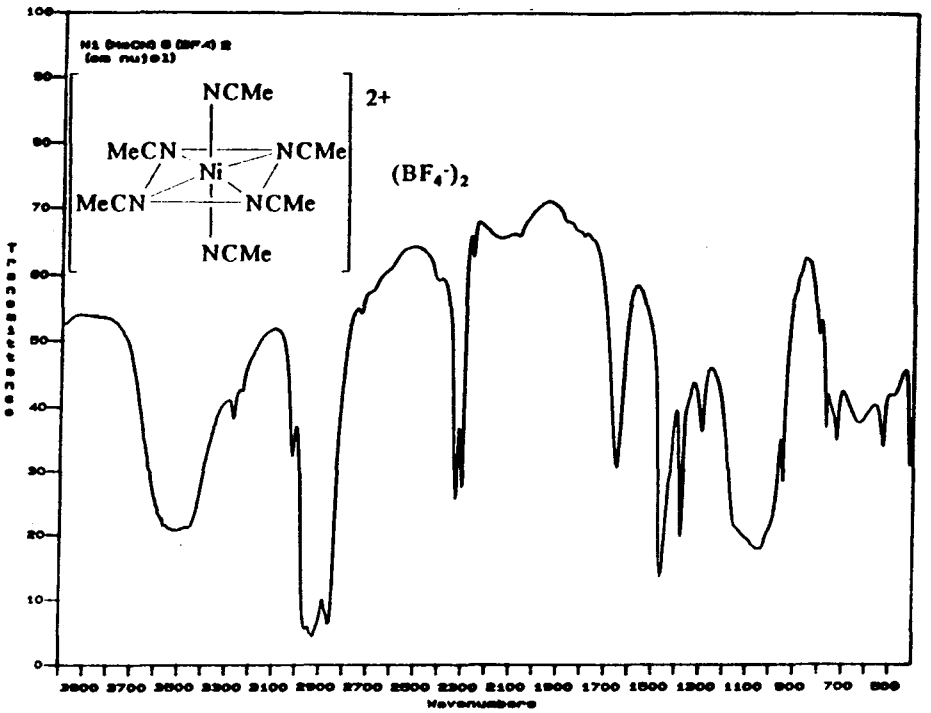


Figura A5: Espectro de infravermelho do complexo $Ni(MeCN)_6(BF4)_2$ (em nujol)

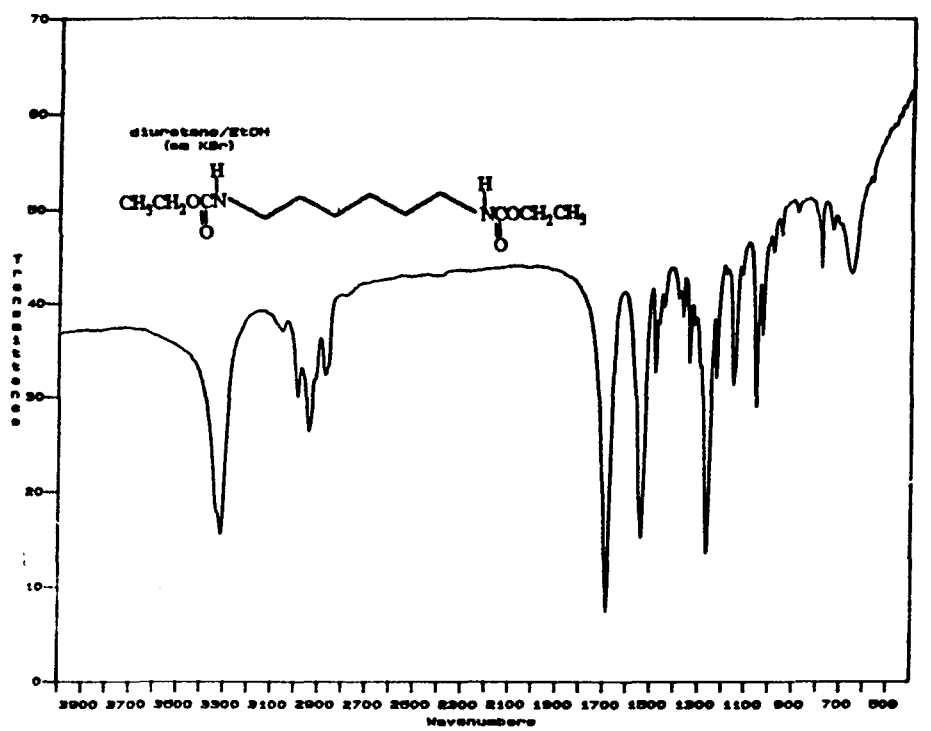


Figura A6: Espectro de infravermelho do produto D-EtOH (em KBr)

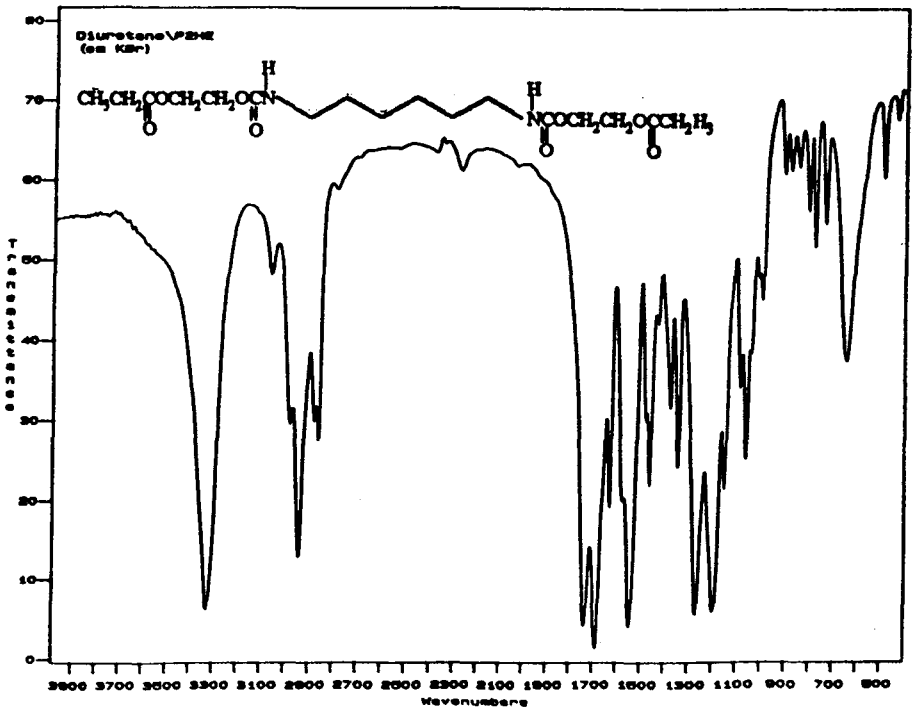


Figura A7: Espectro de infravermelho do produto D-P2HE (em KBr)

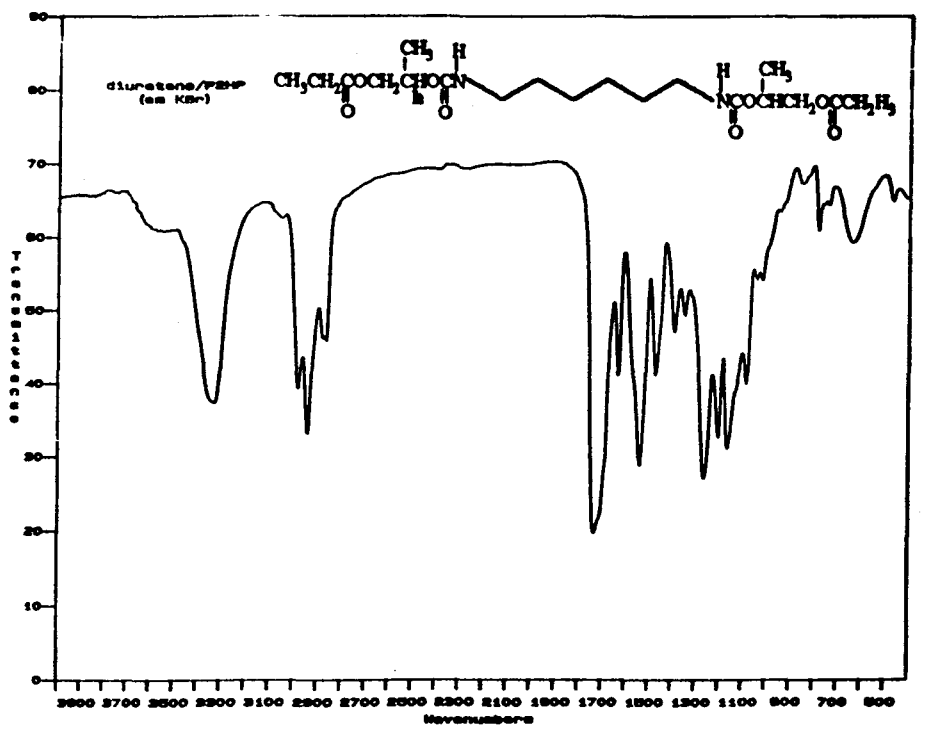


Figura A8: Espectro de infravermelho do produto D-P2HP (em KBr)

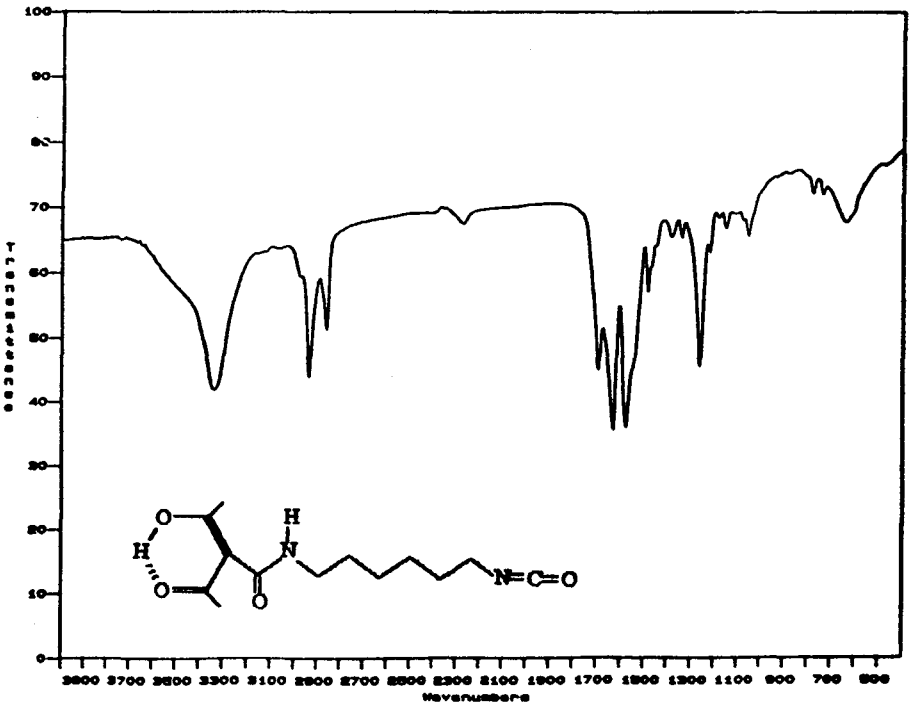


Figura A9: Espectro de infravermelho do composto A (em KBr)

II. Espectros de Ultravioleta-Visível

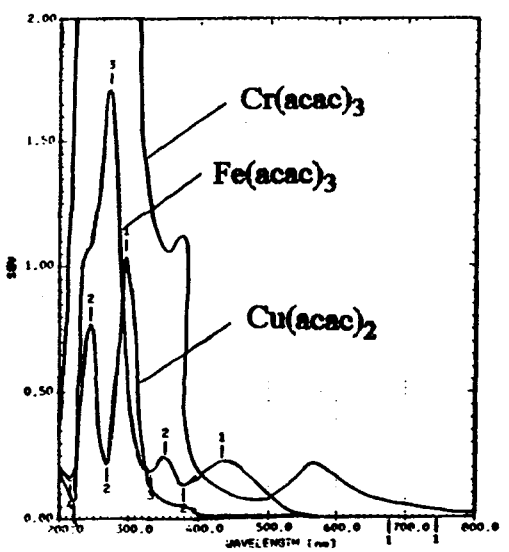


Figura B1: Espectros de UV-visível dos complexos $Fe(acac)_3$, $Cr(acac)_3$ e $Cu(acac)_2$

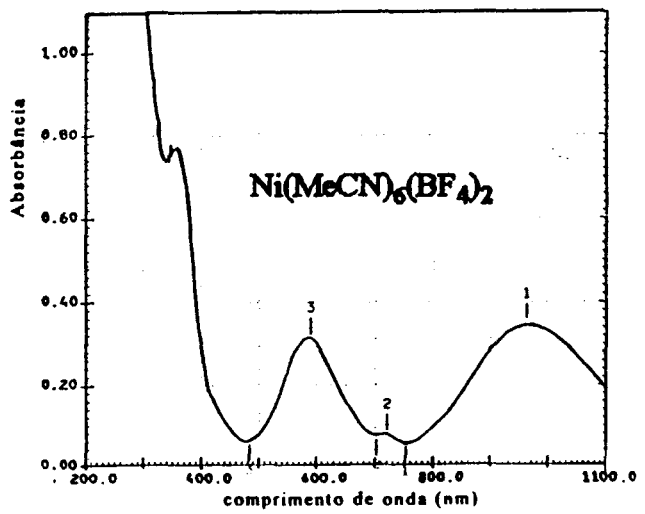


Figura B2: Espectro de UV-vi'sivel do complexo $Ni(MeCN)_6(BF4)_2$

III. Espectros de RMN-^{1}H

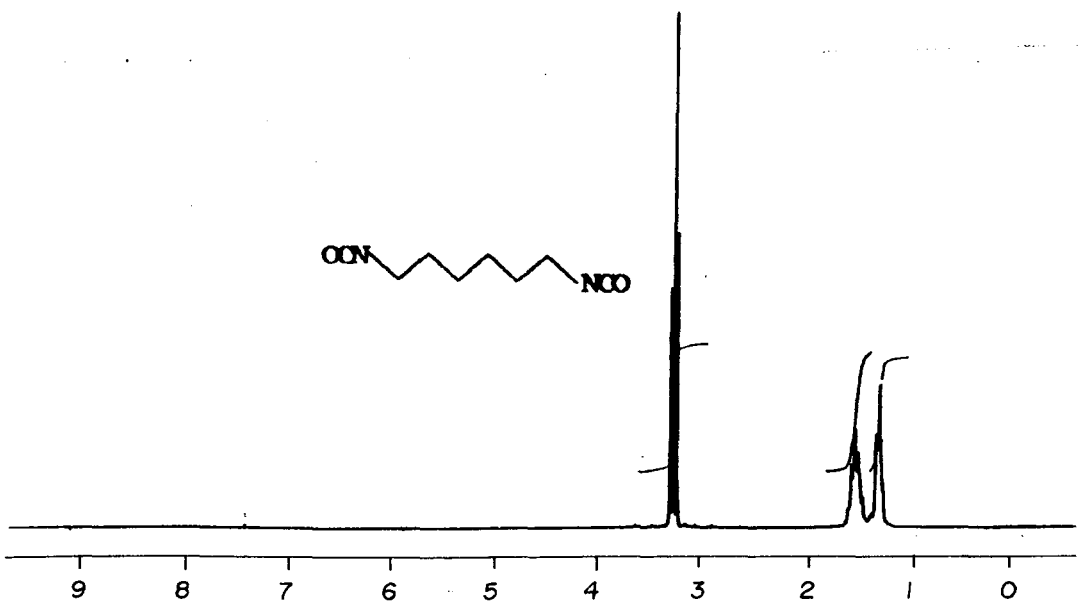


Figura C1: Espectro de RMN-^{1}H do composto HDI

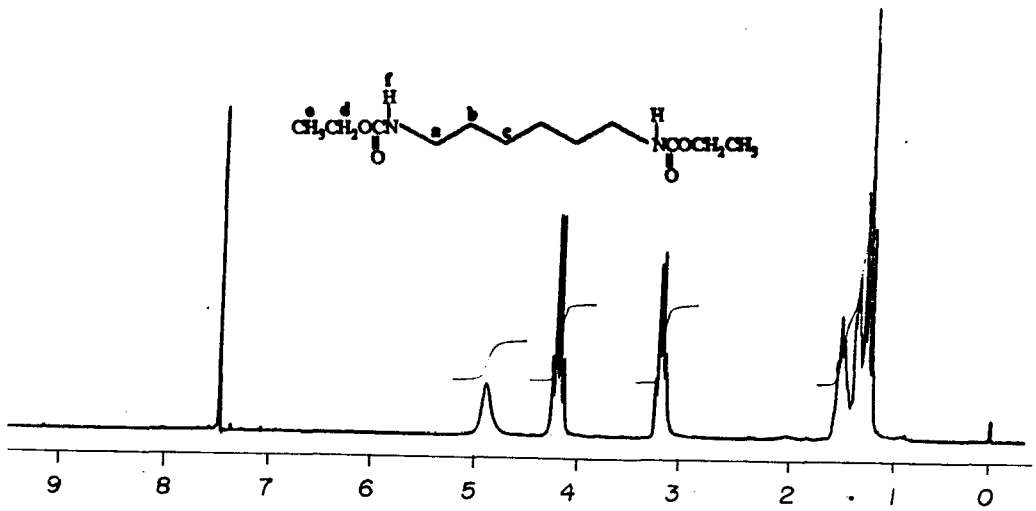


Figura C2: Espectro de RMN-^{1}H do produto D-EtOH

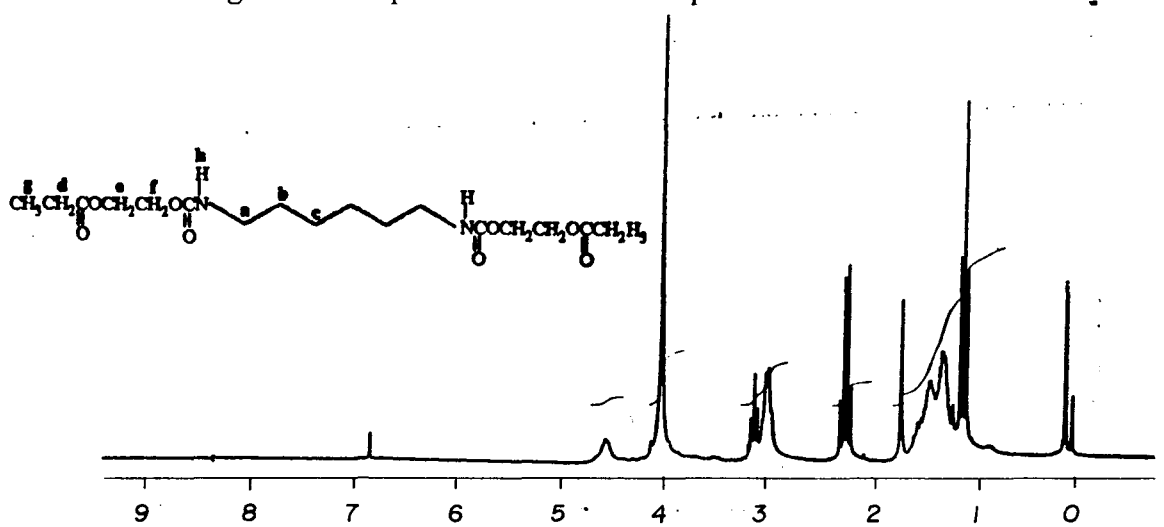


Figura C3: Espectro de RMN-^{1}H do produto D-P2HE

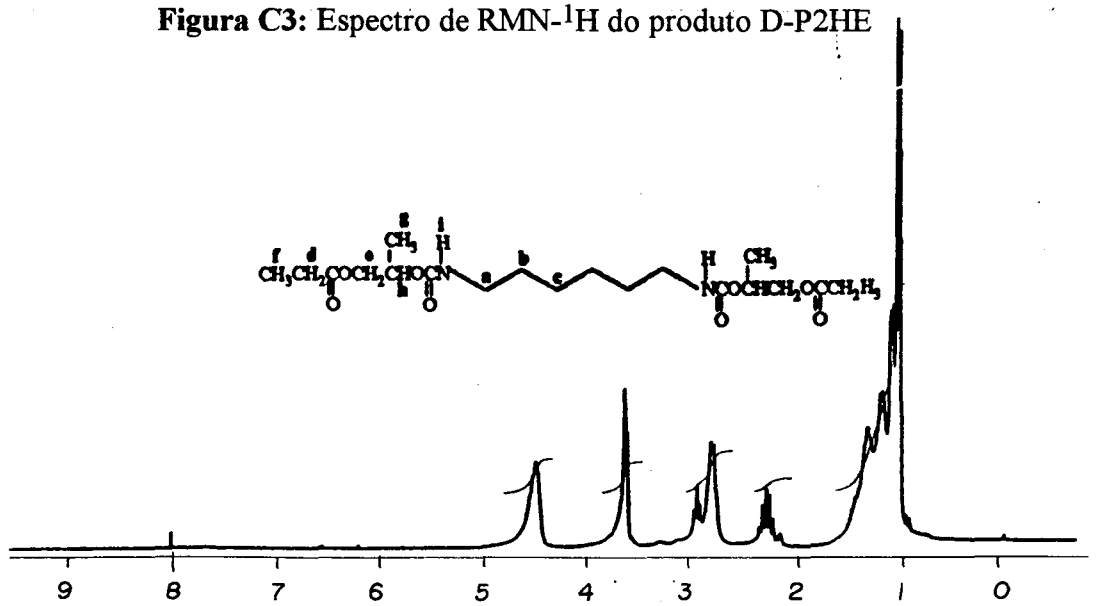


Figura C4: Espectro de RMN-^{1}H do produto D-P2HP

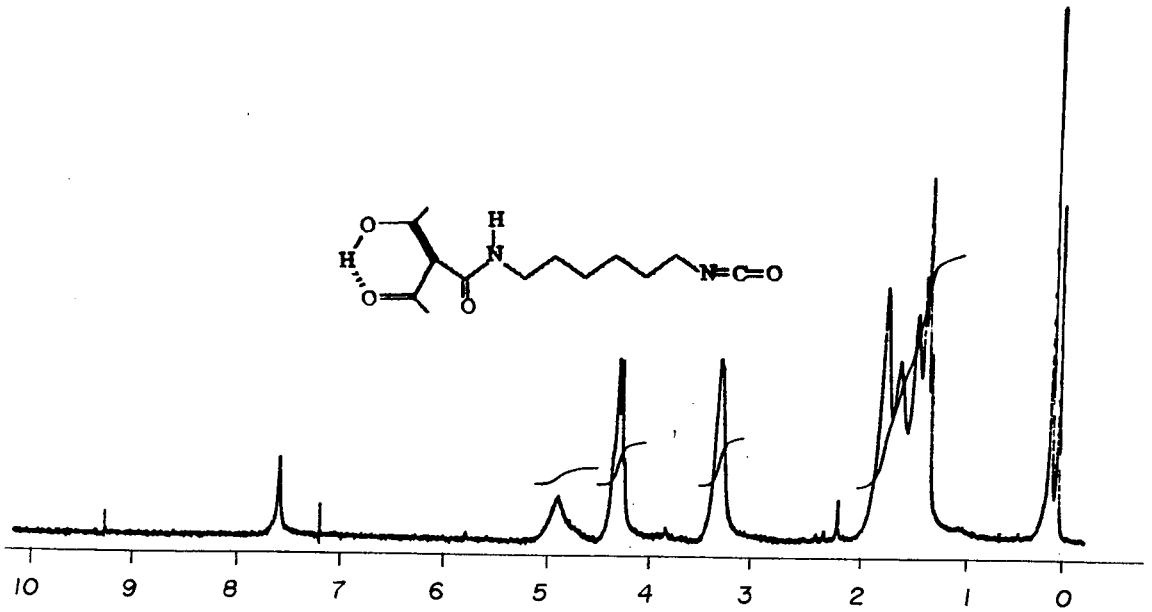


Figura C5: Espectro de RMN-^{1}H do composto A

IV. Espectros de RMN-^{13}C

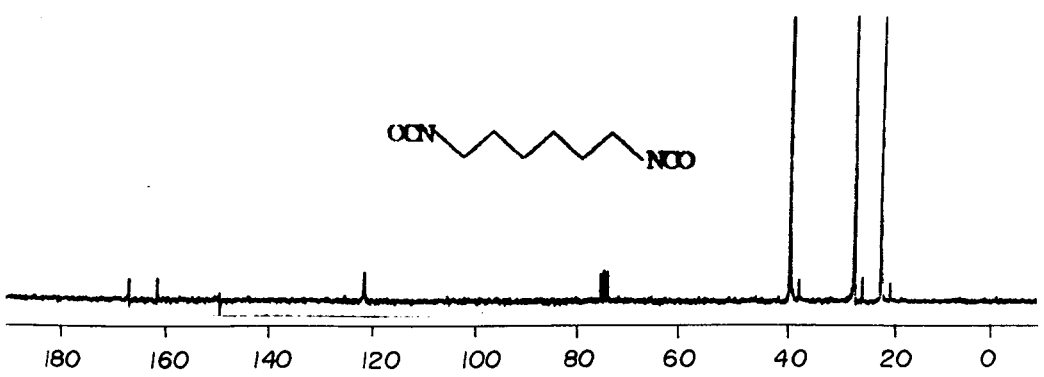


Figura D1: Espectro de RMN-^{13}C do composto HDI

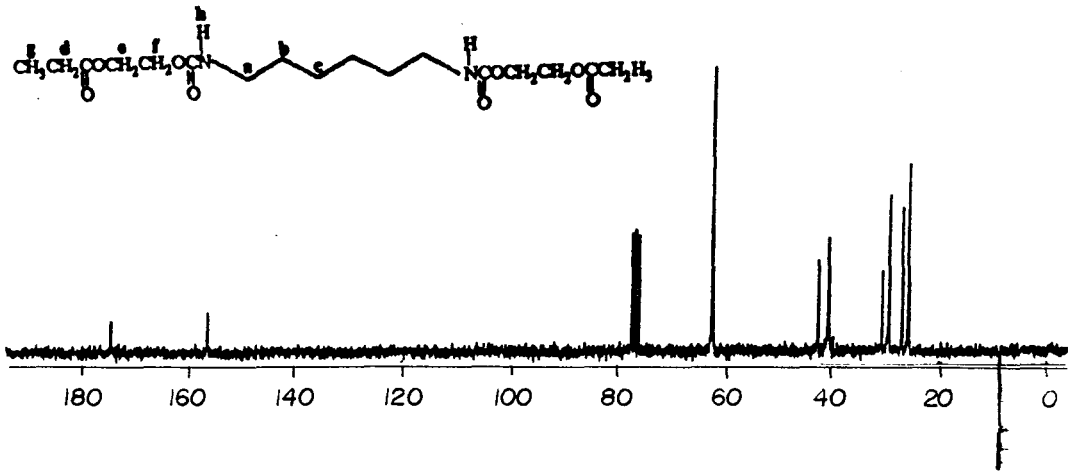


Figura D2: Espectro de RMN-^{13}C do produto D-P2HE

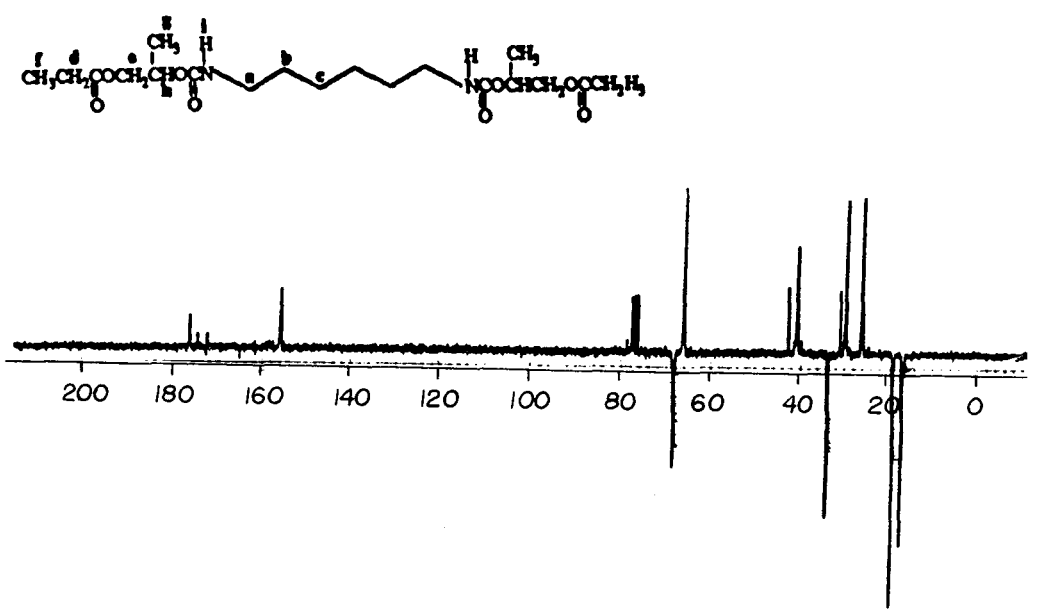


Figura D3: Espectro de RMN-^{13}C do produto D-P2HP