Este exemplar corresponde à redação final da Tese defendida por Eduardo Nicolau dos Santos e aprovada pela comissão julgadora.

Prof. Dr. Ulf F. Schuchardt
4 de dezembro de 1991

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

920212

TELOMERIZAÇÃO DO BUTADIENO COM METANOL, CATALISADA POR COMPLEXOS CATIÔNICOS DE η^3-METALILPALADIO EM FASE HOMOGÊNEA E HETEROGENEIZADOS EM RESINAS DE TROCA IÔNICA.

EDUARDO NICOLAU DOS SANTOS
TESE DE DOUTORADO -1991

ORIENTADOR: PROF. DR. ULF FRIEDRICH SCHUCHARDT

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Aos meus pais,

Thirso (in memorian) e Eloiza

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Ulf Schuchardt pela sugestão do tema e orientação e amizade
- Aos Drs. Igor Tkatchenko e Denis Neibecker, do Laboratoire de Chimie de Coordination, CNRS-França, pelas boas sugestões.
- Ao Prof. Paul Binger do Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Alemanha, pelas análises de CG/EM, RMN e análise de paládio.
- À Profa. Maria Vargas pela correção final da tese.
- À todos os colegas de laboratório, pelo companheirismo e ajuda, e especialmente ao Wagner, Guerreiro, Dias, Jão, Soninha, Barão e Alexandre.
- Aos funcionários do Instituto de Química pela boa vontade, especialmente ao Valter, Mário, Fontana, Iveraldo, Eliene e D. Iara.
- Ao Instituto de Química da UNICAMP pela possibilidade de utilização de suas instalações.
- À FAPESP, CAPES e UNICAMP pelas bolsas de estudo.
- Ao CNPq pela passagem aérea e ao CNRS pelas diárias e pela possibilidade de utilização de suas instalações durante o estágio na França.
- À FINEP-PRONAC pelo financiamento do projeto
- À Petroquímica União, Degussa e DuPont pela doação de reagentes.

- Aos meus parentes, especialmente a minha irmã Luciana e minha mãe Eloiza, pelo apoio e incentivo.
- Agradecimentos muito especiais à Dedé, minha esposa, pelo amor e compreensão.

- A todos que colaboraram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

MEUS SINCEROS AGRADECIMENTOS

Índice

página

Índice de Figuras.....iv
Índice de Gráficos.....v
Índice de Tabelas.....vi
Lista de Abreviações.....viii
Sumário.....ix
Sumary.....xi

I. INTRODUÇÃO.....01

1. Conceitos Gerais Sobre Catálise.....01
1.1. Comparação Entre Catalisadores Homogêneos e Heterogêneos.03

2. Exemplos de Catalisadores e Processos Catalíticos.....04
2.1. Catalisadores Heterogêneos.....04
2.2. Catalisadores Homogêneos.....06
2.2.1. Catalisadores Homogêneos Heterogeneizados.....06
2.2.1.1. Catalisadores Homogêneos Suportados em Polimeros...06
2.2.1.2. Catalisadores Homogêneos Heterogeneizados em Sistemas Bifásicos Líquido-Líquido.....12

3. Reação de Telomerização de 1,3-Diolefinas.....13
3.1. Telomerização do 1,3-Butadieno.....14
3.1.1. Formação de Telômeros com Mais de Duas Unidades de Butadieno.....19
3.2. Telomerização do Isopreno.....22
3.3. Ciclotelomerização.....23

4. Mecanismos de Telomerização de 1,3-Diolefinas.....25

II. OBJETIVOS E RELEVÂNCIA.....33

III. PARTE EXPERIMENTAL.....34

1. Técnicas Gerais.....34

2. Solventes.....34

3. Reagentes.....35

4. Complexos de Paládio.....38

5. Preparação dos Catalisadores.....41
5.1. Catalisadores Utilizados "In Situ" Preparados a Partir de Sais de Prata (Método 1).....41
5.2. Catalisadores Utilizados "In Situ" Preparados a Partir de Um Sal de Aliloxifosfônio (Método 2).....42
5.3. Catalisadores Heterogeneizados em Resinas de Troca Catiônica.....42

6. Testes Catalíticos.....44

7. Análise dos Produtos.....45
7.1. Análise Qualitativa.....45
7.2. Isolamento dos Produtos Principais.....46
7.3. Análise Quantitativa.....47

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....48

1. Complexos de Paládio Utilizados Como Catalisador.....48
1.1. Complexos Contendo Metanol Coordenado ao Paládio.....48
1.2. Complexos Contendo o Contra-íon Coordenado ao Paládio....53
1.3. Complexos Contendo Dibenzilidenoacetona Coordenada ao Paládio.....55

2. Análise Qualitativa dos Produtos de Telomerização do Butadieno com Metanol.....58

3. Premissas Para a Compreensão da Discussão Sobre o Sistema Catalítico.....65

4. Variação das Condições Reacionais.....68
4.1. Influência do Solvente.....68
4.2. Influência do Tempo de Reação.....68
4.3. Influência da Quantidade de Metanol.....69

5. Adição de Ligantes.....70

6. Variação do Contra-íon.....73
6.1. Efeito dos Contra-íons Perfluorados.....73
6.2. Efeito dos Contra-íons Oxigenados.....76
6.2.1. Atividade Catalítica dos Complexos Isolados.....77

7. Processos de Desativação do Catalisador.....79
7.1. Formação de Paládio Metálico.....79
7.2. Participação do Contra-íon no Processo Desativação.....80
7.3. Tentativas de Estabilização/Reativação do Catalisador....80

8. Efeito da Concentração do Catalisador na Atividade e Seletividade do Sistema Catalítico.....81

9. Variação das Condições Reacionais na Presença do Catalisador em Baixa Concentração.....84
9.1. Variação do Tempo de Reação.....84
9.2. Efeito da Temperatura de Reação.....86

10. Heterogeneização do Catalisador em Resinas de Troca Catiônica.....89
10.1. Preparação do Catalisador Suportado.....89
10.2. Testes Catalíticos com o Catalisador Heterogeneizado....92

V. CONCLUSÃO. 96

VI. BIBLIOGRAFIA. 99

VII. APENDICES

INDICE DE FIGURAS

Figura página

1. Representação esquemática da ação de um catalisador na energia de ativação de uma reação.....01

2. Diagrama esquemático de catalisadores heterogêneos típicos...05

3. Equilíbrio de dissociação da fosfina em catalisadores de ródio suportados em PES/DVB-PPh2.....09

4. Catalisador de ródio suportado em polímeros contendo uma fosfina quiral.....10

5. Espectros de RMN-^{1}H dos complexos 18, 19a, 19b e 19c.....49

6. Atribuição dos hidrogênios referentes à Tabela 6.....50

7. Espectro de I.V. do complexo 19d.....52

8. Espectro de I.V. do complexo 23.....54

9. Atribuição dos hidrogênios e carbonos de 25.....56

10. Espectros na região do infravermelho da dba e de 25.....57

11. Possibilidades de coordenação para a dba em 25.....57

12. Cromatogramas dos produtos de catálise.....59

INDICE DE GRAFICOS

Gráfico página

1. Quantidade de dba incorporada nos produtos em função do tempo de reação.....69

2. Quantidade de bd incorporada nos produtos em função do tempo de reação, com e sem dba.....72

3. Variação de FT com a concentração do catalisador.....83

4. Quantidade de bd incorporada nos produtos para o $[Pd]PF_6$.....85

5. Quantidade de bd convertida e incorporada nos produtos em função do tempo.....86

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela página

1. Catalisadores de níquel para a telomerização do butadieno...16

2. Catalisadores de paládio para a telomerização do butadieno..16

3. Características dos polímeros de troca iônica.....43

4. Preparação de catalisadores suportados em resinas de troca iônica.....44

5. Destilação fracionada dos produtos de catálise.....47

6. Análise dos espectros de RMN-^{1}H da Figura 5.....50

7. Absorções principais no I.V. dos complexos com metanol.....51

8. Intensidade relativa dos picos dos espectros de massas dos produtos.....61

9. Fragmentos comuns a oligômeros e telômeros do bd.....62

10. Fragmentos característicos de telômeros do butadieno.....62

11. Identificação dos produtos da telomerização do bd com metanol catalisada por $[(\eta^3-C_4H_7)Pd(MeOH)_2]PF_6$.....64

12. Variação da seletividade co catalisador com o solvente.....68

13. Variação da atividade e seletividade em função do tempo.....69

14. Variação da atividade e seletividade em função da quantidade de metanol.....70

15. Adição de ligantes fracamente coordenantes ao sistema catalítico.....71

16. Adição de dba ao sistema catalítico em tolueno como solvente.....72

17. Variação da atividade e seletividade do sistema catalítico em função do contra-íon perfluorado.....73

18. Variação da atividade e seletividade do sistema catalítico em função do contra-íon perfluorado.....74

19. Efeito da adição do sal de tetrabutilamônio (NBu_4^+) do

contra-íon do catalisador.....75
20. Efeito do contra-íon oxigenado em thf.....77

21. Efeito do contra-íon oxigenado em metanol.....78

22. Efeito da concentração do [Pd]PF_6 na atividade e seletividade do sistema.....82

23. Efeito da concentração do [Pd]BF_4 na atividade e seletividade do sistema.....82

24. Desempenho dos catalisadores em baixa concentração em função do tempo de reação.....85

25. Efeito da temperatura no desempenho do catalisador.....87

26. Desempenho do catalisador heterogeneizado em resinas fortemente ácidas e superácidas.....92

27. Desempenho do catalisador suportado na resina de troca iônica fracamente ácida.....94

LISTA DE ABREVIAÇÕES

acac: acetilacetonato

ba: 4-fenil-3-buten-1-ona (benzildenoacetona)

bd: 1,3-butadieno

bn: benzonitrila

Bu: butil

BPPM: (2S,4S)-N-t-butoxicarbonil-2,4-bis(difenilfosfina)-metilpirrolidina

C_{4n}^{n+1}: oligômero linear do butadieno com cadeia carbônica de 4n átomos de carbono e n+1 duplas ligações

C_{4n}^{n} Y-1: telômero do butadieno com cadeia carbonica linear de 4n átomos de carbono com n duplas ligações e um grupamento Y substituído na posição 1.

C_{4n}^{n} Y-3: idem anterior, com grupamento Y na posição 3

CIRA: (2R,3R)-2,3-bis(difenilfosfino)butano

CG/EM: cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas

M^+: íon molecular

m/z : massa molecular / carga iônica

cod: 1,5-ciclooctadieno

Cp : ciclopentadienila

Cy : ciclohexila

dba : 1,5-difenil-1,4-dien-3-ona (dibenzilidenoacetona)

DIOP : 2,2-dimetil-1,3-dioxalano-4,5-bis(metileno)-bis(difenilfosfina)

diphos : bis(difenilfosfino)etano

dmf : dimetilformamida

dmso : dimetilsulfóxido

DVB : divinilbenzeno

FT : frequência de "turnover"

I.V. : espectro na região do infravermelho

Me : metila

NORPHOS: (2R,3R)-2,3-bis(difenilfosfino)biciclo[2.2.1]hept-5-eno

NT: número de "turnover"

OAc: acetato

OAc-P: Merck IV (resina de troca iônica)

OSO_2-P: sílica gel sulfonada (sólido de troca iônica)

OTf: trifluorometanossulfonato (triflato)

OTf-P: Nafion (resina de troca iônica)

OTs: p-toluenossulfonato

OTs-P: Lewatit SPC 118 (resina de troca iônica)

[Pd]A: catalisador homogêneo de paládio com o contra-íon A, utilizado "in situ"

PES: poli(estireno)

PES/DVB: copolímero de estireno e divinilbenzeno

PES/DVB-PPh_2: PES/DVB funcionalizado com difenilfosfina

p.f.: ponto de fusão

Ph: fenil

Pr: propil

PTFE: poli(tetrafluoroetileno)

R.: rendimento

RMN: espectro de ressonância magnética nuclear

^{1}H: de prótons

^{13}C: de carbono 13

δ: deslocamento químico

ppm: parte por milhão

S_i: seletividade para o produto i

thf: tetrahidrofurano

TPPTS: tri(sulfofenil)fosfina trissódio

TMEDA: tetrametiletilenodiamina

rpm: rotações por minuto

TELOMERIZAÇÃO DE BUTADIENO COM METANOL, CATALISADA POR COMPLEXOS CATIÔNICOS DE η^3-METALILPALADIO EM FASE HOMOGENEA E HETEROGENEIZADOS EM RESINAS DE TROCA IÔNICA.

AUTOR: EDUARDO NICOLAU DOS SANTOS
ORIENTADOR: ULF F. SCHUCHARDT
Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas
Caixa Postal 6154 - 13081 - Campinas - SP

SUMARIO

A telomerização de butadieno (bd) com metanol é catalisada pelo sistema obtido na reação do bis(cloreto de η^3-metalil-paládio) com um sal de prata dos seguintes contra-íons: hexafluoro-fosfato, hexafluorossilicato, tetrafluoroborato, hexafluoroantimo-nato, p-toluenossulfonato (OTs), trifluorometanossulfonato (OTf) e acetato (OAc). Os produtos formados são principalmente dímeros, tetrâmeros e hexâmeros do bd de cadeia carbônica linear , contendo o grupo metoxila na posição 1 ou 3 . São formados trímeros e pentâmeros como subprodutos. A seletividade e atividade do catalisador dependem das condições reacionais como solvente, tempo e temperatura de reação, concentração do metanol e do catalisador. A seletividade para telômeros superiores é aumentada a medida em que é favorecida a formação de um complexo catiônico bimetálico com o metanol ligado em ponte. Assim, solventes polares, baixa concentração de metanol e alta concentração de catalisador, favorecem a formação de tetrâmeros e hexâmeros, porém também ocasionam a desativação mais rápida do catalisador. Com alta concentração de metanol e baixa concentração de catalisador prevalece o complexo monometálico responsável pela produção de dímeros, que sofre desativação mais lentamente que o bimetálico. A medida que a concentração do metanol diminui, devido ao seu consumo na reação, o crescimento da cadeia é favorecido e a seletividade para telômeros com mais de seis unidades de bd aumenta. Nestas condições, ligantes como a benzilidenoacetona, dibenzilidenoacetona e benzonitrila se coordenam ao paládio, diminuindo a atividade catalítica, mas aumentando a seletividade para telômeros de menor massa molecular.

Quanto maior o poder de coordenação do contra-íon utilizado, ($PF_6^- \sim SiF_6^{-2} \sim SbF_6^- < BF_4^- <$ OTf < OTs), maior a seletividade para dímeros e menor a atividade catalítica, devido à formação de um complexo neutro de paládio resultante da coordenação do contra-íon. Com acetato como contra-íon ocorre um ciclo catalítico concorrente ao principal, que tem espécies bimetálicas de paládio com o acetato ligado em ponte , que catalisam principalmente a formação de trímeros e pentâmeros do bd. Quanto mais instável for o contra-íon perfluorado ($SbF_6^- < SiF_6^{-2} \sim PF_6^- < BF_4^-$), maior será a sua participação no processo de desativação do catalisador pela formação de complexos de fluoropaládio.

Com 0,125 mmol de catalisador, 300 mmol de metanol e tetrafluoroborato como contra-íon, em tolueno a 100°C por 20 h, são convertidos 531 mmol de bd (número de "turnover" de 4250) com seletividade para tetrâmeros de 35%. Esta atividade está entre as mais altas descritas na literatura para a telomerização do bd utilizando catalisadores de paládio. Com 0,425 mmol de catalisador 150 mmol de metanol e hexafluorofosfato como contra-íon, em tolueno a 80°C por 4 horas, são convertidos 353 mmol de bd (número de "turnover" de 830) e a seletividade para tetrâmeros é de 51%.

Foram isolados complexos catiônicos de η^3-metalilpaládio relacionados ao ciclo catalítico que provavelmente contém metanol ligado em ponte a dois átomos de paládio. Foram também isolados o hexafluorofosfato de η^3-metalilpaládio(dibenzilidenoacetona) e o p-toluenossulfonato de η^3-metalilpaládio.

A heterogeneização do catalisador em resinas de troca iônica superácida (Nafion), fortemente ácida (Lewatit SPC 118), fracamente ácida (Merck IV), bem como em sílica sulfonada é possível, mas os catalisadores resultantes são menos ativos que o homogêneo análogo devido a problemas difusionais e à aceleração da decomposição provocada pela matriz polimérica. A seletividade para dímeros é aumentada quando comparada às dos catalisadores homogêneos devido à dificuldade de formação de complexos bimetálicos no domínio destas resinas.

TELOMERIZATION OF BUTADIENE WITH METHANOL, CATALYZED BY CATIONIC η^3-METHALLYLPALLADIUM COMPLEXES IN HOMOGENEOUS PHASE AND HETEROGENEIZED ON ION-EXCHANGE RESINS.

Author: EDUARDO NICOLAU DOS SANTOS
Supervisor: ULF F. SCHUCHARDT
Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas
Caixa Postal 6154 - 13081 - Campinas - SP

SUMMARY

The telomerization of butadiene (bd) with methanol is catalyzed by a system obtained in the reaction of bis(η^3-methallylpalladium chroride) with a silver salt of the following counter-ions: hexafluorophosphate, hexafluorosilicate, tetrafluoroborate, hexafluoroantimonate, p-toluenesulfonate (OTs), trifluoromethanesulfonate (OTf) and acetate (OAc). The products are mainly dimers, tetramers and hexamers of bd with a linear carbon chain, which is methoxysubstituted in the 1 or the 3 position. Trimers and pentamers are formed as side products.

The selectivity and activity of the catalyst depend on reaction conditions such as solvent, reaction time and temperature, methanol and catalyst concentration. The selectivity for higher telomers is increased by favoring the formation of a cationic bimetallic complex with methanol bridging the two metals. Therefore, polar solvents, low methanol concentration and high catalyst concentration favor the formation of tetramers and hexamers, but the catalyst suffers rapid deactivation. With a higher methanol and lower catalyst concentration a monometallic complex is formed which is responsible for the production of dimers and undergoes slower deactivation than the bimetallic one. With the decrease of methanol concentration, due to its consumption during the reaction, the growth of the carbon chain is favored and the selectivity for telomers with more than six butadienes increases. Under these conditions, ligands such as benzylideneacetone, dibenzylideneacetone and benzonitrile coordinate to palladium, lowering the catalitic activity, but

increasing the selectivity for . low molecular weight telomers.

By increasing the coordination strength of the counter-ion employed (PF_6^- ~ SiF_6^- ~ SbF_6^- < BF_4^- < OTf < OTs), the selectivity for dimers increase , but the catalytic activity diminishes, due to the formation of a neutral palladium complex. With acetate as a counter-ion, the catalytic cycle involves bimetallic species of palladium with bridging acetates which catalyse mainly the formation of trimers and pentamers of bd. By decreasing the stability of the perfluorinated counter-ion (SbF_6^- < SiF_6^{-2} ~ PF_6^- < BF_4^-), the deactivation of the catalyst, due to the formation of fluoropalladium complexes, becomes more dominant.

Using 0.125 mmol of catalyst, 300 mmol of methanol and tetrafluoroborate as counter-ion, in toluene at 100 °C during 20 h, 531 mmol of butadiene is converted (turnover number of 4250) and the selectivity for tetramers is 35%. This activity is amongst the highest described in the literature for the telomerization of butadiene using palladium catalysts. With 0.425 mmol of catalyst, 150 mmol of methanol and hexafluorophosphate as counter-ion, in toluene at 80 °C during 4 h, 353 mmol of bd are converted (turnover number of 830) and the selectivity for tetramers is 51%.

Cationic η^3-methallylpalladium complexes related to the catalytic cycle, probably containing methanol bridged to two palladium ions, were isolated. The complexes η^3-methallyl-palladium(dibenzylideneacetone) hexafluorophosphate and η^3-methallylpalladium sulfonate were also obtained.

Heterogeneization of the catalyst on superacidic (Nafion), strongly acidic (Lewatit SPC 118) and weakly acidic (Merck IV) ion-exchange resins, as well as on sulfonated silica is possible, but the resulting catalysts are less active than the similar homogeneous ones due to diffusion problems and faster decomposition promoted by the polymeric matrix. The selectivity for dimers is increased in comparison with that of similar homogeneous catalysts, due to the difficulty of formation of the bimetallic complexes in the domain of these resins.

I. INTRODUÇÃO

1. CONCEITOS GERAIS SOBRE CATÁLISE

Um catalisador é uma substância que, quando adicionada a um meio reacional, acelera uma reação química, sem no entanto, ser incorporado aos produtos da reação. Em outras palavras, o catalisador diminui a energia de ativação de uma dada reação, como mostrado na Figura 1 [1].

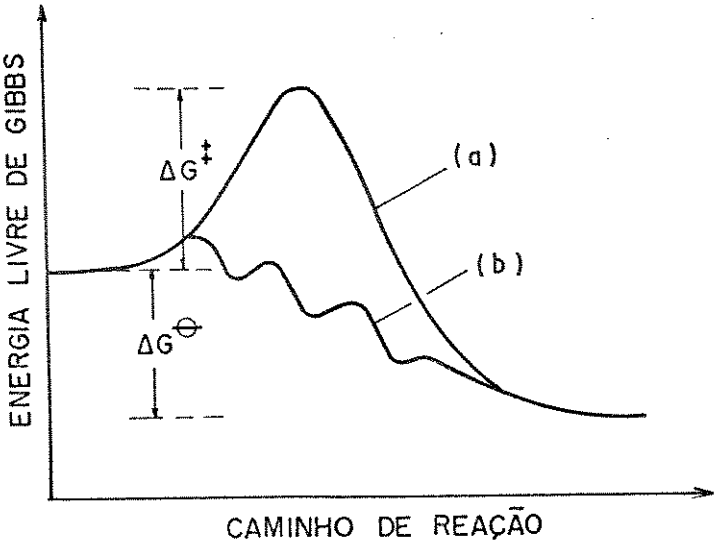


Figura 1: Representação esquemática da ação de um catalisador na energia de ativação de uma reação. (a) caminho não catalisado, (b) caminho catalisado.

A eficiência ou atividade de um catalisador é expressada pela frequência de "turnover" (FT). Para a conversão do substrato A aos produtos B_i, catalisada por Q e com a lei de velocidade υ

$$A \xrightarrow{Q} B_1 + B_2 + \ldots B_i \qquad \upsilon = \frac{-d[A]}{dt}$$

a frequência de "turnover" é dada por:

$$FT = \frac{\upsilon}{[Q]} = -\frac{d[A]}{dt} \cdot \frac{1}{[Q]}$$

No entanto, na prática é usada a aproximação:

$$FT = - \frac{\Delta n_A}{n_Q . \Delta t}$$

Δn_A = número de moles de A consumidos no intervalo de tempo Δt

n_Q = número de moles do catalisador

A seletividade do catalisador para um determinado produto B_i ($\%S_i$) é dada pela fórmula :

$$\%S_i = \frac{x_i . n_{Bi}}{x_1 . n_{B_1} + x_2 . n_{B_2} + \ldots x_i . n_{B_i}} = \frac{x_i . n_{Bi}}{-\Delta n_A}$$

x_i = número de moléculas de A incorporadas em B_i

n_{B_i} = número de moles do produto B_i

O número de "turnover" (NT) é a quantidade de substrato que pode ser convertida em produtos a partir de uma certa quantidade de catalisador, antes de sua desativação completa. O NT é dado por:

$$NT = - \frac{\Delta n_A}{n_Q}$$

Os catalisadores têm encontrado vasta aplicação na indústria química. Cerca de 70% dos produtos químicos industrializados passam, pelo menos em uma etapa de sua manufatura, por um processo catalítico[2].

A catálise é formalmente dividida em catálise homogênea, onde reagentes e catalisador se encontram na mesma fase e catálise heterogênea, onde os reagentes e o catalisador se encontram em fases distintas. A catálise homogênea ocorre normalmente na esfera de coordenação de um complexo de coordenação ou organometálico de

estrutura bem definida. A catálise heterogênea ocorre normalmente na superfície de um sólido, na maioria das vezes não uniforme. No entanto, a analogia entre algumas espécies intermediárias formadas na esfera de coordenação de complexos de coordenação ou organometálicos e na superfície de catalisadores heterogêneos já foi sugerida em 1971 por Heinemann[3] e confirmada pelos modernos métodos de análise[4].

1.1 COMPARAÇÃO ENTRE CATALISADORES HOMOGÊNEOS E HETEROGÊNEOS

Os catalisadores heterogêneos apresentam vantagens quando comparados aos homogêneos, como[5]:

a) Maior estabilidade térmica e química. Os catalisadores heterogêneos são mais robustos que os catalisadores homogêneos térmica e quimicamente. Isto permite uma elevada vida útil e a possibilidade de regeneração, por exemplo, por calcinação na presença de oxigênio molecular.

b) Maior facilidade de utilização industrial. Os catalisadores heterogêneos, por serem sólidos, permitem a sua fácil separação dos produtos (líquidos ou gases) e reutilização em uma nova reação. Além disto, é possível em muitos casos a sua utilização em reatores contínuos de leito fixo ou fluidizado. A utilização de catalisadores homogêneos implica em etapas que encarecem o processo, como a separação dos catalisadores dos produtos e a recuperação dos metais quando estes são caros.

Os catalisadores homogêneos apresentam certas vantagens sobre os catalisadores heterogêneos, como[5]:

a) Maior seletividade. Os catalisadores homogêneos são, via de regra, mais seletivos que os heterogêneos porque, sendo complexos de coordenação bem caracterizados, só existe um tipo de sítio catalítico, o que, em princípio resulta na redução de possibilidades de formação de outros produtos. Os catalisadores heterogêneos, além de terem mais de um tipo de sítio catalítico,

tipicamente operam em condições mais drásticas de temperatura e pressão, o que também favorece a formação de subprodutos.

b) Maior facilidade de modificação. Os catalisadores homogêneos podem ter sua atividade e seletividade profundamente modificadas pela simples substituição de um ligante na esfera de coordenação do complexo.

c) Maior facilidade de caracterização e reprodução. A caracterização de um catalisador homogêneo é facilmente conseguida pelas técnicas espectroscópicas utilizadas na química de coordenação e organometálica, visto que se encontram em solução; enquanto que a caracterização completa de superfícies de sólidos é um problema muito mais complexo. Outro problema crucial na caracterização de catalisadores heterogêneos é a contagem do número de sítios ativos, através da qual pode-se estabelecer o desempenho absoluto dos catalisadores. A reprodutibilidade da síntese de catalisadores heterogêneos também é mais complexa, sobretudo no caso de metais suportados em sólidos.

A estabilidade e a maior facilidade de utilização em processos industriais fazem com que os catalisadores heterogêneos sejam os mais utilizados na química de base. A alta seletividade e facilidade de modificação dos catalisadores homogêneos, os fazem mais adequados para a indústria de química fina, onde os substratos são normalmente moléculas complexas e de elevado valor, portanto requerem alta seletividade. Não obstante, o emprego de catalisadores homogenêos em processos de larga escala vem crescendo. Estes catalisadores já respondem por 10-15% do mercado mundial de substâncias químicas produzidas através de processos catalíticos[2].

2. EXEMPLOS DE CATALISADORES E PROCESSOS CATALITICOS

2.1 CATALISADORES HETEROGÊNEOS

Os catalisadores heterogêneos são tipicamente metais, ligas

metálicas e sais de metáis suportados ou não em sólidos de alta área superficial como a sílica gel e a γ-alúmina, óxidos metálicos e zeólitos. As Figuras 2(a) e 2(b) mostram diagramas esquemáticos de catalisadores heterogêneos típicos[1]. A platina suportada

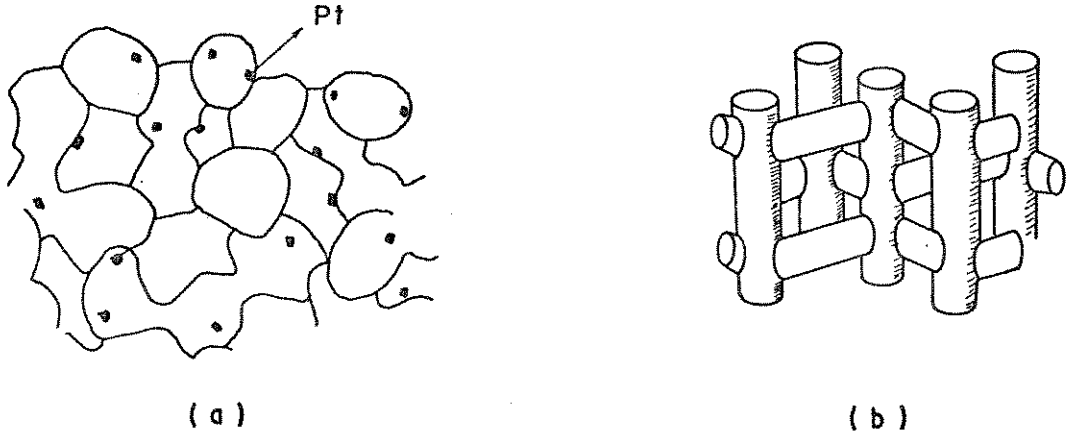
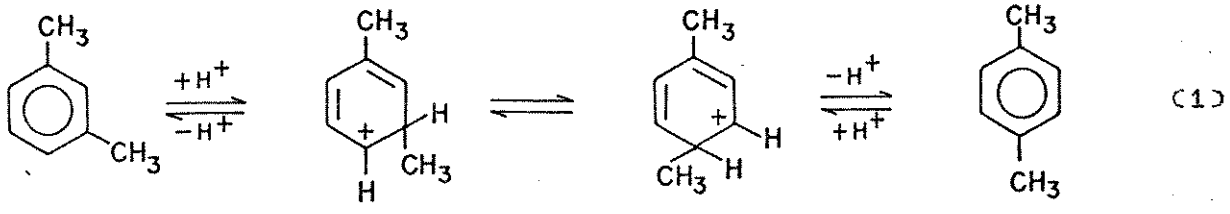


Figura 2: Diagrama esquemático de catalisadores heterogêneos típicos. (a) partículas metálicas suportadas em sílica gel, (b) estrutura do zeólito ZSM-5, onde os tubos representam os canais definidos pela estrutura cristalina.

sobre sílica mostrada na Figura 2(a) é um catatalisador para a hidrogenação de olefinas. O ZSM-5 mostrado na Figura 2(b) é um aluminossilicato com os sítios de alumínio fortemente ácidos. Um dos muitos empregos do ZSM-5 é a isomerização do m-xileno a p-xileno, que é uma reação de importância industrial. Esta reação ocorre pelo mecanismo mostrado na Equação 1. A molécula do



(1)

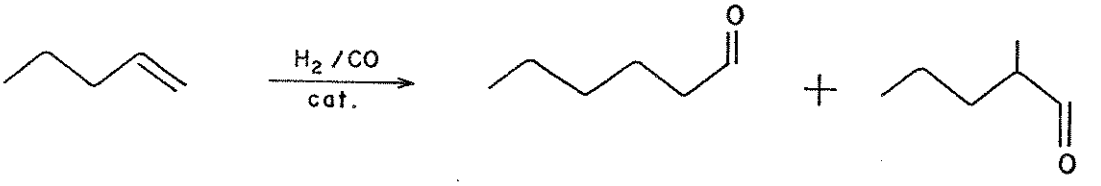
p-xileno difunde-se rapidamente nos canais do zeólito, ao passo que o m-xileno, devido ao seu formato, tem um maior tempo de

residência e por isso maior possibilidade de ser isomerizado.

2.2 CATALISADORES HOMOGÊNEOS

Embora este tópico inclua também a catálise ácido-base em solução, limitaremos a discussão a complexos organometálicos.

Dentre os processos químicos industriais de larga escala que empregam catalisadores homogêneos, um dos mais importantes é a hidroformilação de olefinas, que utiliza catalisadores de cobalto ou ródio. Como exemplo, a hidroformilação do 1-penteno para 1-hexanal e 2-metil-1-pentanal, catalisada por $[HRh(CO)(PPh_3)_3]$, é mostrada na Equação 2[6].



(2)

2.2.1 CATALISADORES HOMOGÊNEOS "HETEROGENEIZADOS"

Com o propósito de adequar os catalisadores homogêneos a processos contínuos, procurou-se ligar quimicamente estes catalisadores a sólidos ou dissolvê-los em uma fase imissível com os produtos, possibilitando a separação da fase contendo o catalisador por símples decantação.

2.2.1.1 CATALISADORES HOMOGÊNEOS SUPORTADOS EM POLÍMEROS

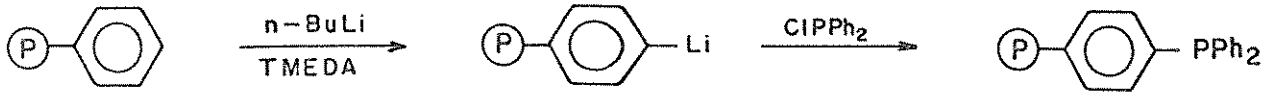
Catalisadores homogêneos suportados em polímeros (ou ancorados) são complexos de coordenação que estão ligados quimicamente a um polímero orgânico ou inorgânico. Tipicamente esta ligação é feita através da entrada do grupo funcional do polímero na esfera de coordenação do metal (Equação 3).

$$P\text{-}L' + ML_n \rightleftharpoons P\text{-}L'ML_{n-1} + L \qquad (3)$$

P = polímero orgânico ou inorgânico, ML_n = complexo de coordenação

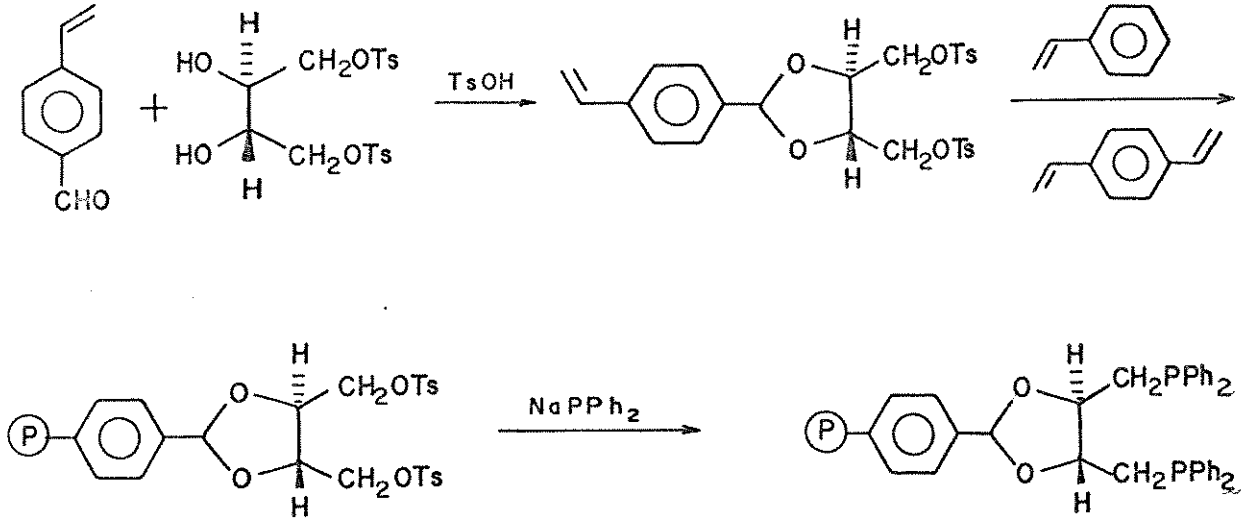
O polímero orgânico mais comumente utilizado como suporte é o poli(estireno/divinilbenzeno) (PES/DVB) e o polímero inorgânico mais comumente utilizado como suporte é a sílica gel. O suporte funcionalizado pode ser obtido pela modificação do polímero pré-formado, como exemplificado no Esquema 1, ou pela polimerização do monômero funcionalizado, como exemplificado no Esquema 2[7].

Esquema 1: Preparação do PES/DVB funcionalizado com trifenilfosfina (PES/DVB-PPh_2).



Ⓟ = PES/DVB

Esquema 2: Preparação de um polímero contendo um grupo funcional quiral.



Ts = p-toluenossulfonila Ⓟ = PES/DVB

Os catalisadores homogêneos suportados em polímeros foram extensamente estudados na década de 70 e na primeira metade da década de 80, como pode ser visto em artigos de revisão recentes[7-9]. No entanto, a principal expectativa com relação a estes catalisadores, que seria a sua adequação a reatores contínuos de leito fixo ou fluidizado, não se concretizou até agora devido a problemas intrínsecos a estes catalisadores como a sua baixa estabilidade e a lixiviação do metal no polímero[9]. A lixiviação é um problema difícil de ser resolvido, visto que nos catalisadores homogêneos os ligantes são lábeis e portanto, o complexo pode se dissociar do polímero e passar para a solução. O problema pode ser minimizado pela utilização de polímeros com elevada concentração de grupos funcionais. No entanto, uma condição necessária para que um catalisador homogêneo seja ativo é a presença de sítios de coordenação vazios no metal. Desta forma, diminuindo-se a possibilidade de lixiviação, normalmente se diminui também a atividade catalítica.

A hidroformilação do 1-penteno (Equação 2), por exemplo, pode ser catalisada pelo complexo $[HRh(CO)(PPh_3)_3]$ em solução ou pelo catalisador suportado $[HRh(CO)(P\text{-}PPh_2)_3]$, onde $P\text{-}PPh_2$ é um fragmento de $PES/DVB\text{-}PPh_2$[6]. No catalisador homogêneo, uma elevada concentração de trifenilfosfina é desejável para favorecer a formação do aldeído linear. No catalisador suportado, a seletividade para o produto linear é superior quando comparada ao homogêneo para uma mesma razão fosfina/ródio. Isto se deve ao fato de que, no catalisador suportado, a formação de espécies contendo duas fosfinas coordenadas, responsáveis pela produção do aldeído linear, é favorecida pela matriz polimérica, como mostrado na Figura 3[8]. A formação dessas espécies é favorecida pela matriz polimérica, através de um efeito análogo ao efeito quelato. No entanto, estudos em reatores contínuos empregando este catalisador mostram que o ródio é lixiviado do polímero a uma razão tal que inviabiliza a sua utilização em processos industriais[9].

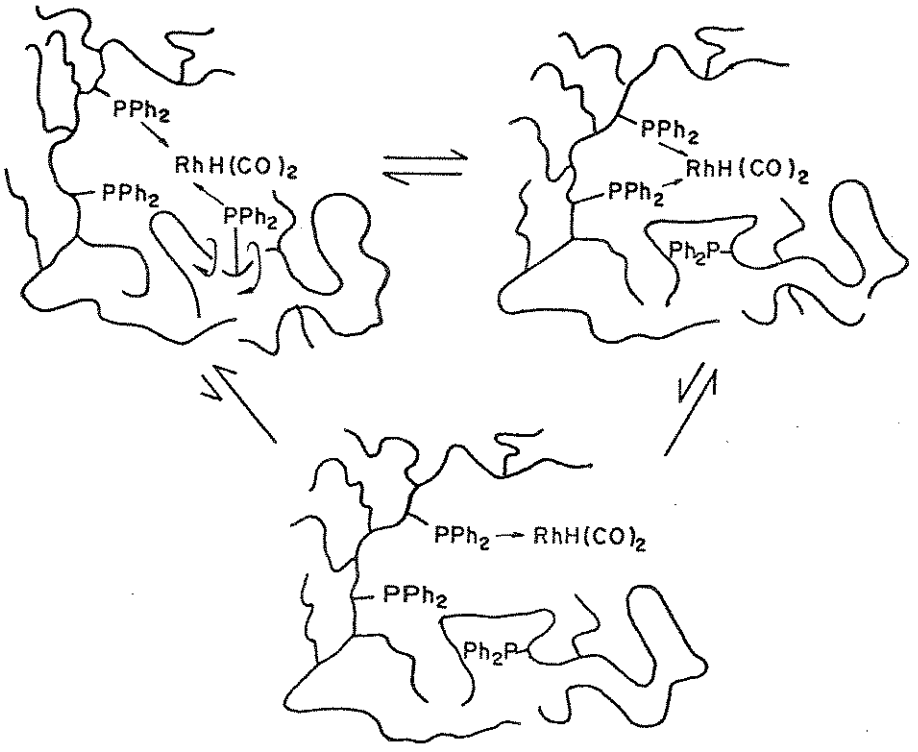


Figura 3: Equilíbrio de dissociação da fosfina em catalisadores de ródio suportados em PES/DVB-PPh_2.

Se os catalisadores homogêneos suportados em polímeros têm se mostrado inadequados para processos industriais de larga escala, o mesmo não é verdadeiro para processos industriais de pequena escala (química fina). Estes catalisadores são particularmente interessantes quando tanto o ligante quanto o metal de transição são caros, como no caso de catálise estereosseletiva utilizando ligantes quirais. Por exemplo, a fosfina quiral, ligada ao PES/DVB e preparada segundo a rota mostrada no Esquema 2[7], forma um complexo com o ródio, mostrado na Figura 4(a). Este polímero com ródio foi utilizado como catalisador para a hidrogenação estereosseletiva de olefinas pró-quirais, como o ácido α-acetamidocinâmico, usando benzeno/etanol como solvente[10]. No entanto, a atividade catalítica foi muito baixa, devido ao baixo

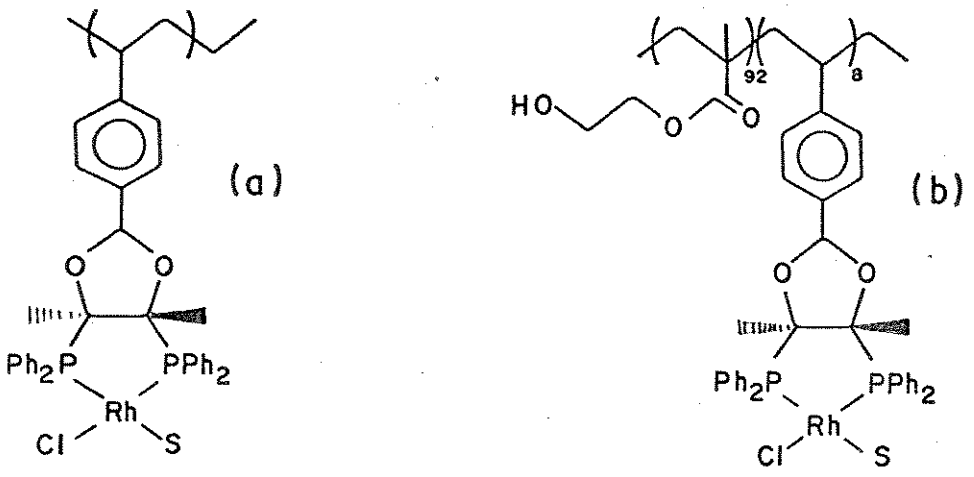


Figura 4: Catalisador de ródio suportado em polímeros contendo uma fosfina quiral.(a) matriz apolar, (b) matriz polar.

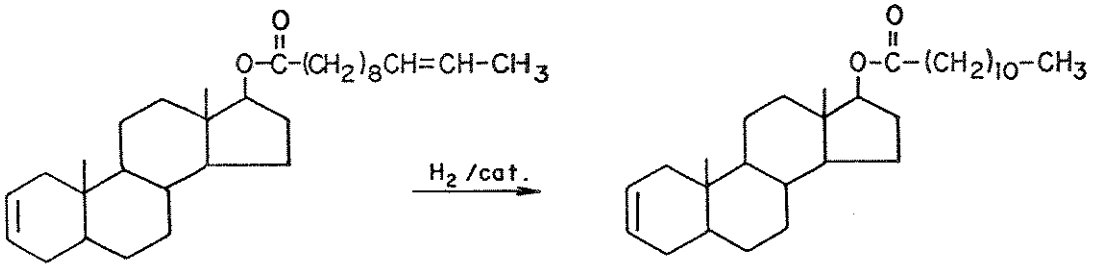
grau de inchamento do polímero neste sistema de solventes. Pela copolimerização do estireno funcionalizado com a mesma fosfina quiral (8%) e metacrilato de hidroxietila (92%), foi possível obter um polímero com polaridade mais elevada. Com o catalisador de ródio suportado neste polímero mostrado na Figura 4(b), a N-acetil-(R)-fenilalanina foi hidrogenada em etanol a 25°C sob 1 a 2,5 bar de hidrogênio com 100% de conversão e 86% de excesso enantiomérico [11]. O catalisador foi reciclado várias vezes sem perda de atividade.

Além de facilitar a separação do catalisador, a matriz polimérica utilizada como suporte pode introduzir efeitos que, eventualmente, favorecem o sistema catalítico de alguma forma. Os catalisadores homogêneos suportados podem, em alguns casos, ser mais ativos que os homogêneos análogos devido a efeitos atribuídos à matriz polimérica, como isolamento dos sítios ativos, promoção de insaturação coordenativa ou estabilização do catalisador pela matriz polimérica[7,8].

O catalisador suportado pode ser também mais seletivo que o homogêneo análogo devido a efeitos introduzidos pela matriz polimérica. Como já mencionado , a matriz polimérica pode provocar o aumento da seletividade para aldeídos lineares na

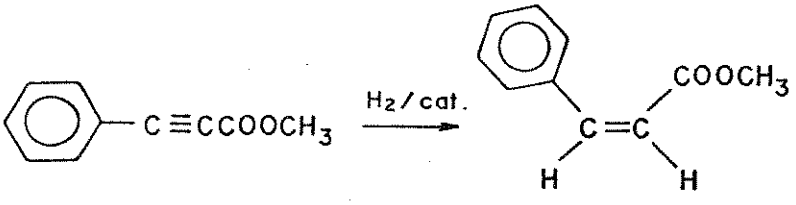
reação de hidroformilação de olefinas, devido à concentração de ligantes em torno do metal[6].

Utilizando-se um catalisador de ródio suportado, o [(P-PPh_2)Rh(PPh_3)$_2$Cl], onde P-PPh_2 é um fragmento do PES/DVB-PPh_2 (2% DVB), é possível promover a hidrogenação regiosseletiva do esteróide mostrado na Equação 4[12]. Devido ao tamanho dos poros da matriz polimérica, apenas a cadeia lateral do esteróide, e não o seu núcleo, pode difundir-se até os sítios de coordenação do catalisador, ocorrendo assim a hidrogenação seletiva da dupla ligação da cadeia lateral.

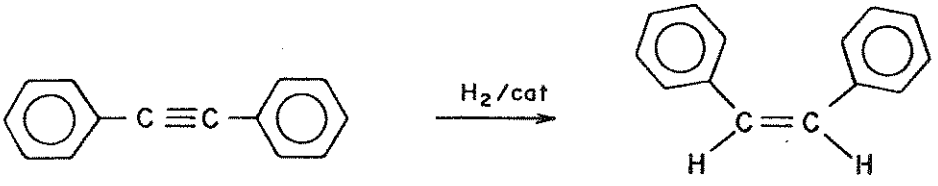


(4)

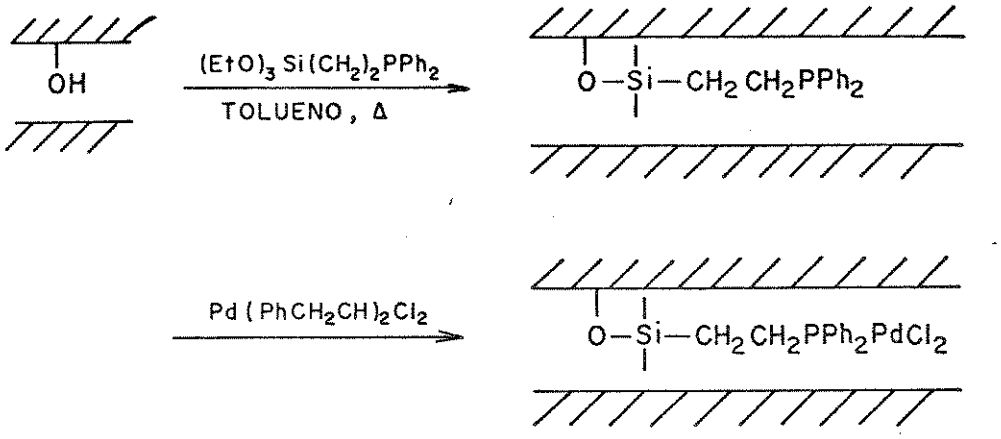
Através do controle da porosidade da matriz polimérica é também possível induzir ao catalisador homogêneo suportado, seletividade por tamanho e formato. Por exemplo, um complexo de paládio pode ser suportado em montmorilonita, uma classe de argila esmectítica, segundo o Esquema 3[13]. O catalisador suportado promove a hidrogenação seletiva de uma série de alquinos substituídos aos correspondentes alquenos cis, com uma seletividade superior a 95%, como exemplificado nas Equações 5 e 6.



(5)



(6)



Esquema 3: Complexo de paládio suportado em montmorilonita.

Com estes catalisadores, o fenil-acetileno pode ser hidrogenado 22 vezes mais rapidamente que o difenil-acetileno. Esta diferença de velocidade é atribuida ao impedimento estérico imposto pelas lamelas da montmorilonita à esfera de coordenação do átomo central no estado de transição. Isto significa que acetilenos não impedidos estericamente podem ser hidrogenados seletivamente na presença de acetilenos impedidos estericamente, o que caracteriza a seletividade por formato (shape selectivity).

2.2.1.2 CATALISADORES HOMOGÊNEOS HETEROGENEIZADOS EM SISTEMAS BIFÁSICOS LÍQUIDO/LÍQUIDO.

Uma elegante solução para o problema da separação/reutilização de catalisadores homogêneos tem sido a utilização de sistemas bifásicos líquido/líquido. O catalisador é mantido em uma fase polar (normalmente água ou 1,4-butanodiol) por ligantes solúveis em água como o sal tri-sódico da tri(m-sulfofenil)fosfina (TPPTS). A separação do catalisador dos produtos apolares dá-se por simples decantação. A Ruhrchemie produziu em 1987, 100.000 toneladas de n-butiraldeído pela hidroformilação do propeno utilizando um catalisador de ródio com TPPTS dissolvido em água[14].

A catálise em outros sitemas bifásicos líquido/líquido, utilizando a TPPTS[15] e outros ligantes[16], tem sido extensamente estudada nos últimos anos e tem sido objeto de várias patentes.

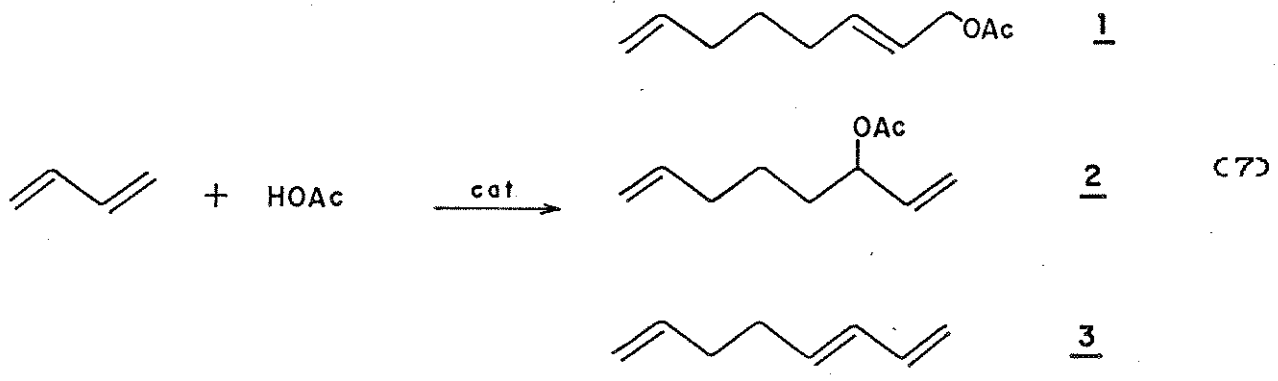
Em conclusão, catalisadores homogêneos são mais seletivos, moldáveis e mais facilmente caracterizáveis, mas os catalisadores heterogêneos são mais utilizados em processos industriais devido à sua alta estabilidade e possibilidade de utilização em reatores contínuos.

Os catalisadores homogêneos suportados em polímeros mostraram-se inadequados para processos industriais de larga escala. No entanto, esta classe de catalisadores pode oferecer vários benefícios em relação aos catalisadores homogêneos análogos, como o aumento de seletividade e atividade.

Os catalisadores homogêneos heterogeneizados em sistemas bifásicos líquido/líquido estão sendo extensamente estudados e já têm várias aplicações em processos industriais.

3. REAÇÃO DE TELOMERIZAÇÃO DE 1,3-DIOLEFINAS

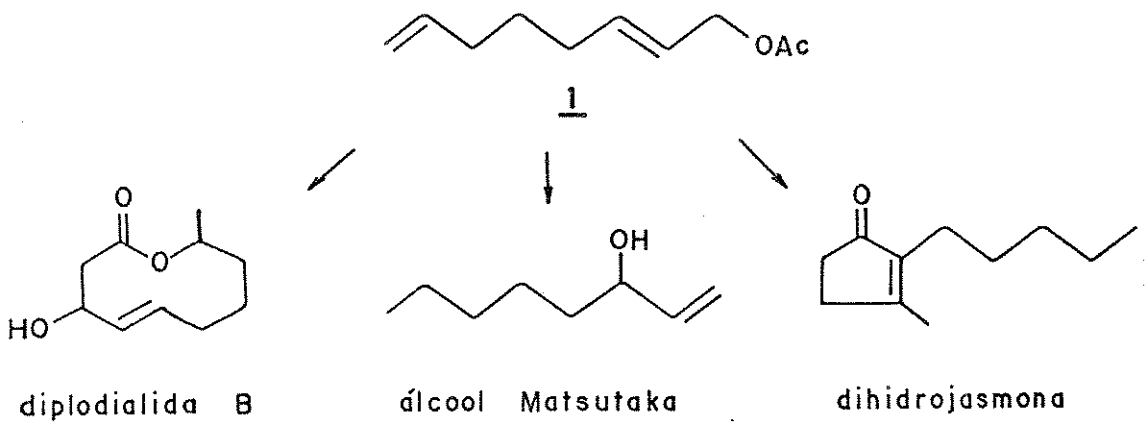
A telomerização é definida como a oligomerização de dienos com concomitante adição de um nucleófilo (agente telogênico)[16]. Por exemplo, duas moléculas de butadieno (bd) reagem com uma de ácido acético para formar os produtos 1 e 2 (OAc= acetato) mostrados na Equação 7, que são telômeros do bd com ácido acético e 3 que é um oligômero do bd.



(7)

A reação de telomerização foi descoberta independentemente por Smutny[18] e Takahashi et al.[19] em 1967. Esta reação foi objeto de extensos estudos até meados da década de 80, como mostram os artigos de revisão publicados por Tsuji[20] e Behr[17].

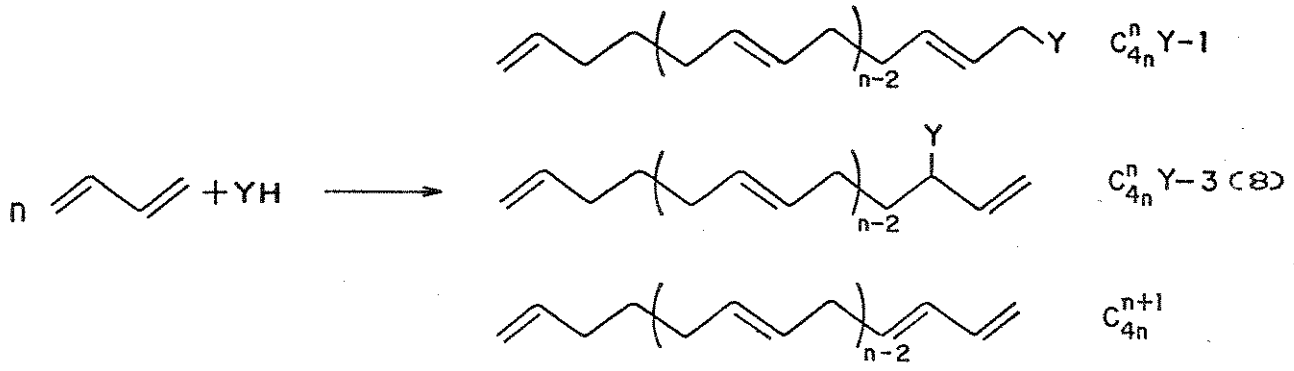
Os produtos de telomerização têm sido utilizados como precursores na síntese de vários produtos naturais, fármacos, plastificantes e outros produtos da química fina[20,21]. Por exemplo, os produtos 1 e 2 da telomerização do butadieno com ácido acético, catalisada por $[Pd(OAc)_2]/PPh_3$, são materiais de partida para a síntese de vários produtos naturais[20], como mostrado no Esquema 4.



Esquema 4: Síntese de produtos naturais a partir de 1.

3.1 TELOMERIZAÇÃO DO 1,3-BUTADIENO

O 1,3-butadieno pode ser telomerizado com uma grande variedade de nucleófilos, resultando nos produtos descritos na Equação 8. A formação ou não, e a seletividade para determinado produto dependem das condições reacionais[17]. O nucleófilo YH pode ser água, um ácido carboxílico, um álcool primário ou secundário, fenol, um silanol, uma amina primária ou secundária, amônia, uma enamina, um nitroalcano assim como compostos contendo grupos metilênicos ativados por dois grupos eletronegativos como cetonas e ésteres. A fórmula genérica $C_{4n}^{n}Y\text{-}1$ representa um composto que



incorporou n unidades de butadieno e tem um substituinte Y na posição 1. O sobrescrito denota o número de duplas ligações e o subscrito o número de carbonos da cadeia. Os números antecedendo a fórmula denotam as posições das duplas ligações, quando estas são conhecidas. Assim, a fórmula $2,7\text{-}C^2_8OAc\text{-}1$, representa um composto que tem uma cadeia carbônica linear com oito átomos de carbono, acetoxi-substituido na posição 1 e com duplas ligações nas posições 2 e 7, portanto o composto 1 da Equação 7. A fórmula C^5_{16} denota um composto com cadeia carbônica linear de dezesseis átomos de carbono, com cinco duplas ligações em posições não determinadas, portanto um hexadecapentaeno.

A telomerização do butadieno com nucleófilos resulta, na grande maioria dos casos, no dímero $2,7\text{-}C^2_8Y\text{-}1$ (principal), acompanhado de quantidades menores de $1,7\text{-}C^2_8Y\text{-}3$ e 3. Eventualmente são formados os compostos 4 e 5, produtos de adição 1:1 do nucleófilo à olefina. Em muito poucos exemplos são formados produtos que incorporam mais de duas unidades de butadieno (Equação 8, n > 2) [17].

4

5

Um grande número de complexos de metais de transição catalisam esta reação. Os mais importantes são complexos de níquel

e paládio, mas também são ativos complexos de cobalto, ródio e platina. Os sistemas catalíticos contendo sais de níquel(II) e agentes redutores ou complexos de níquel(O) mostrados na Tabela 1[17], são ativos na telomerização do butadieno, e formam os produtos mostrados na Equação 8 (n=2) e os produtos 3 e 4 .

Tabela 1. Catalisadores de níquel para a telomerização do butadieno:

$[NiCl_2]$, diphos, $NaBH_4$	$[NiCp_2]$,Ph_3
$[Ni(acac)_2]$,$PPh(OPr^i)_2$,$NaBH_4$	$[Ni(cod)_2]PR_3$
$[NiCl_2]$,PR_3,BuLi	$[Ni(P(OPh)_3)_4]$
$[NiBr_2]$,PR_3,NaOPh	$[Ni(acac)_2]$,$P(OR)_3$,$Al(OEt)Et_2$
$[NiL_4]$	$[Ni(acac)_2]PhP(OPr^i)_2$

Os melhores catalisadores para a reação de telomerização são complexos de paládio. O produto principal é 2,7-C_8^2Y-1, acompanhado de 1,7-C_8^2Y-3 e, na maioria dos casos, de 3 (Equação 7). Normalmente não são formados os produtos 4 e 5. Alguns sistemas catalíticos a base de paládio estão mostrados na Tabela 2[17].

Tabela 2: Catalisadores de paládio para a telomerização do butadieno

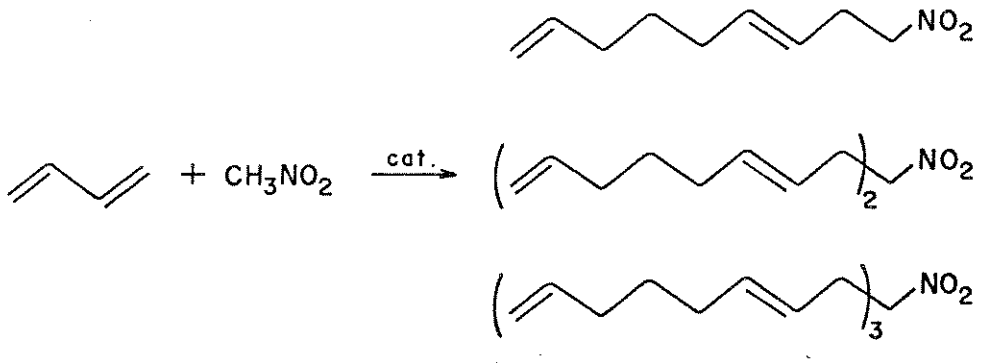
$[Pd(Cl_2)(py)_2]$	$[PdCl_2]$/NaOPh
$[Pd(PPh_3)_4]$	$[PdCl_2(PhCN)_2]$/NaOPh
$[Pd(C_3H_5)_2]$	$[Pd_2(dba)_3]$/2 PPh_3
$[Pd(C_3H_5)OAc]_2$	$[Pd(acac)_2]$/PPh_3/HOAc
$[Pd(OAc)_2]/PR_3$	$[PdCl_2(PPh_3)_2]$

A adição de ligantes, principalmente fosfinas e fosfitos influencia a atividade e a seletividade dos sistemas catalíticos.

Por exemplo, a telomerização do butadieno com ácido acético, catalisada pelo sistema $[Pd(acac)_2]/PPh_3$, após 20 h a 90°C, resulta em uma conversão de 45% do bd (NT= 600 mol bd/mol Pd), produzindo 1 (50%), 2 (15%), 3 (20%) e 4+5 (15%), (Y=OAc)[21]. A adição de 2(N,N-dimetilamino)etanol a este sistema leva a conversão total do bd após 2 h a 90°C (NT= 1330 mol bd/mol Pd), resultando em 1 (71%), 2 (21%) e 3 (8%). Outras aminas terciárias mostram o mesmo efeito. Com a substituição da trifenilfosfina por trifenilfosfito, a conversão é de 75% após meia hora a 50°C (NT= 1000 mol bd/mol Pd), produzindo 1 (85%) e 2 (7%)[22].

A adição de co-catalisadores como o dióxido de carbono pode ser determinante na atividade e seletividade dos sistemas catalíticos. Por exemplo, quando um sistema catalítico contendo bd, água, $[Pd(acac)_2]$ e trifenilfosfina em t-butanol como solvente é aquecido a 85°C, o único produto formado é 3. Adicionando-se dióxido de carbono ao sistema catalítico, são também formados o 2,7-C_8^2OH-1 (65%) e o 1,7-C_8^2OH-3 (19%)[23]. Uma explicação proposta pelos autores é que, na presença de dióxido de carbono, são formados os meio-ésteres do ácido carbônico (C_8^2OCOOH-1 e C_8^2OCOOH-3), que em solventes polares se descarboxilam, resultando nos octadienois e regenerando o dióxido de carbono.

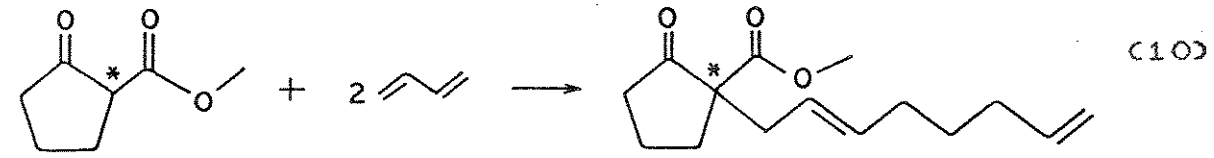
Na telomerização do butadieno com nitrometano, catalisada por $[PdCl_2(PPh_3)_2]$ em presença de excesso de hidróxido de sódio, são produzidos principalmente os compostos mostrados na Equação 9[24].

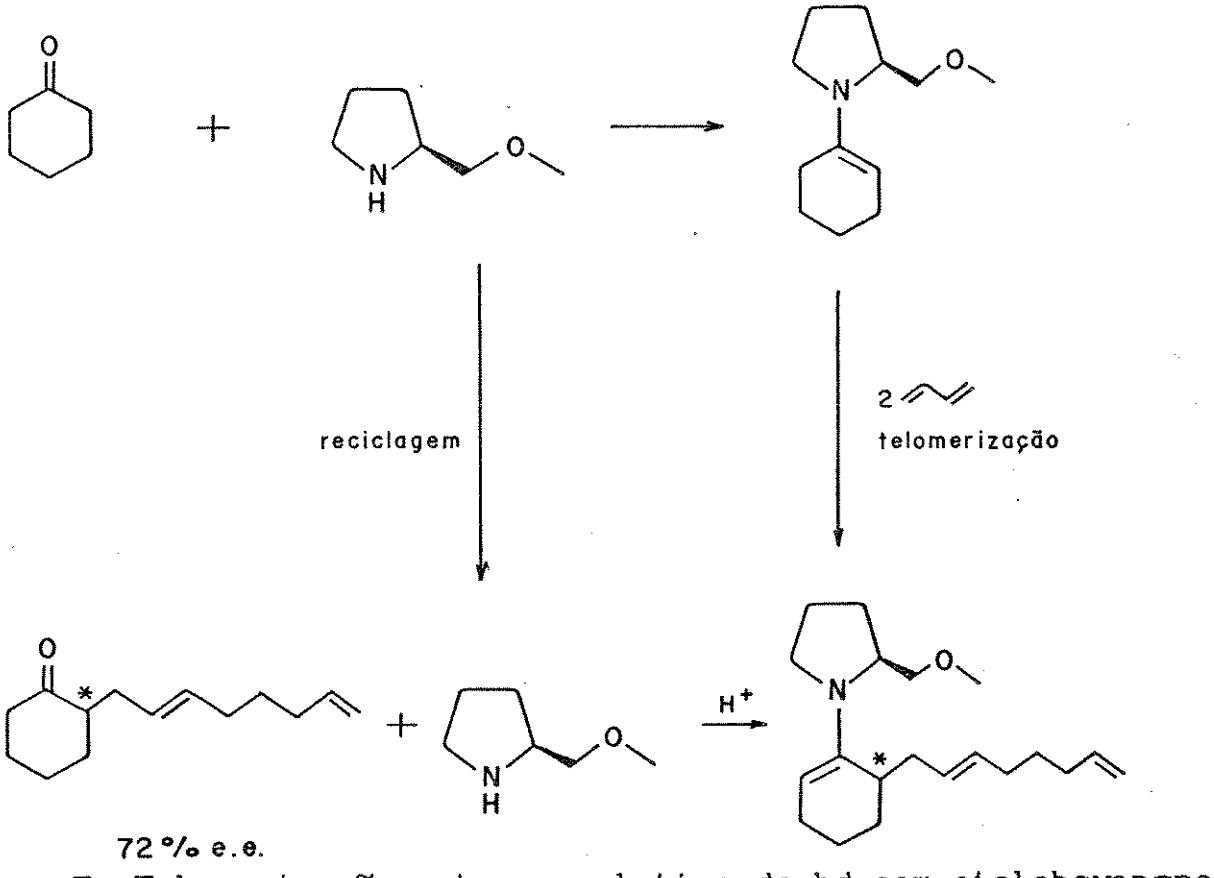


(9)

A seletividade para os produtos pode ser modificada variando a razão bd/nitrometano e o tempo de reação. O 9-nitro-heptadecatetraeno é produzido com maior seletividade, pode ser utilizado como composto de partida na síntese da cis-civetona, um produto natural de interesse comercial[25].

Keim et al.[26], obtiveram excessos enantioméricos (e.e.) de 41% na telomerização de bd com compostos β-dicarbonílicos (Equação 10) e de 71% com a ciclohexanona "via" uma enamina (Esquema 5), catalisada por $[Pd(OAc)_2]$ na presença de fosfinas quirais bidentadas (DIOP, BPPM, CIRA e NORPHOS).



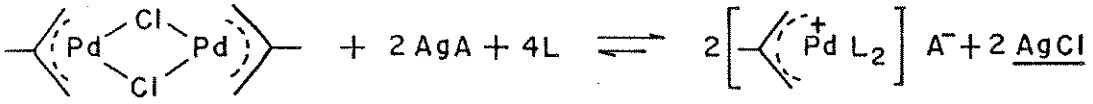


Esquema 5: Telomerização estereosseletiva do bd com ciclohexanona.

3.1.1 FORMAÇÃO DE TELÔMEROS COM MAIS DE DUAS UNIDADES DE BUTADIENO

Pelos exemplos apresentados anteriormente, fica claro que a telomerização do butadieno com um nucleófilo normalmente leva a dímeros substituídos. Raramente são formados telômeros com mais de duas unidades de butadieno. Por exemplo, complexos diméricos de η^3-alilpaládio com acetato, nitrato, fluoreto ou sulfato ligados em ponte a dois átomos de paládio são catalisadores para a telomerização do butadieno com metanol[27]. Além dos dímeros C_8^2OMe-1 e C_8^2OMe-3 são produzidos trímeros C_{12}^3OMe (vários isômeros) e tetrâmeros (principalmente C_{16}^4OMe-3). Os produtos de massa molecular mais elevada não foram caracterizados. Quando o ânion ligado em ponte é o cloreto ou brometo, não ocorre reação.

Em uma patente japonesa[29] é descrito um sistema catalítico gerado pela reação do bis(cloreto de η^3-metalilpaládio) com um sal de prata de um contra-íon não coordenante em um solvente dipolar e aprótico, conforme mostrado na Equação 11. Após a separação do



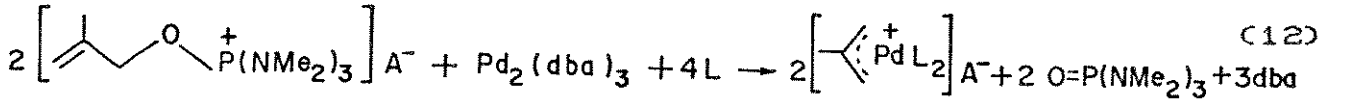
(11)

$A^- = BF_4^-, ClO_4^-, \frac{1}{2} SiF_6^{2-}$

L = dmso, dmf

cloreto de prata formado, o catalisador é utilizado "in situ" para a telomerização do butadieno com metanol. São formados os produtos descritos na Equação 8 (Y= OMe, n= 2 a 6).

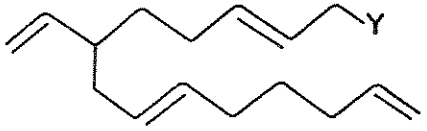
Tkatchenko et al.[29] descreveram a formação de telômeros do butadieno com metanol, contendo duas a seis unidades de butadieno, utilizando como catalisadores complexos de η^3-metalilpaládio, preparados conforme a Equação 12. Quando L é fracamente



(12)

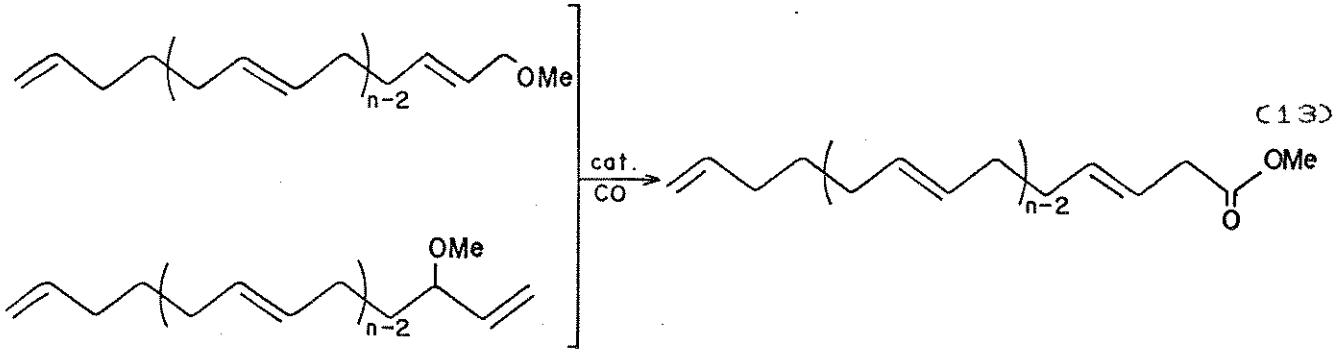
L = cod, PPh_3, $P(n\text{-}Bu)_3$, $P(OPh)_3$

coordenante (hmpa, cod), são formados os produtos descritos na Equação 8 (Y= OMe, n= 2 a 6). Os produtos principais têm números pares de unidades de butadieno (n=2 ,4 ,6) e a seletividade para cada produto depende das condições reacionais. Em tolueno, a 80°C são produzidos C_8^2OMe-1 (20%), C_{16}^4OMe-3 (32%) e C_{24}^6OMe (9%), sendo que 94% do bd é convertido (NT= 1130 mol bd/mol Pd). A reação pode ser extendida a outros álcoois como o etanol e o isopropanol. Nos casos em que L é um ligante fosforado como a trifenilfosfina, o produto principal é C_8^2OMe-1 e na fração de tetrâmeros, ao invés de produtos com a cadeia carbônica linear, é formado 6 (Y=OMe).



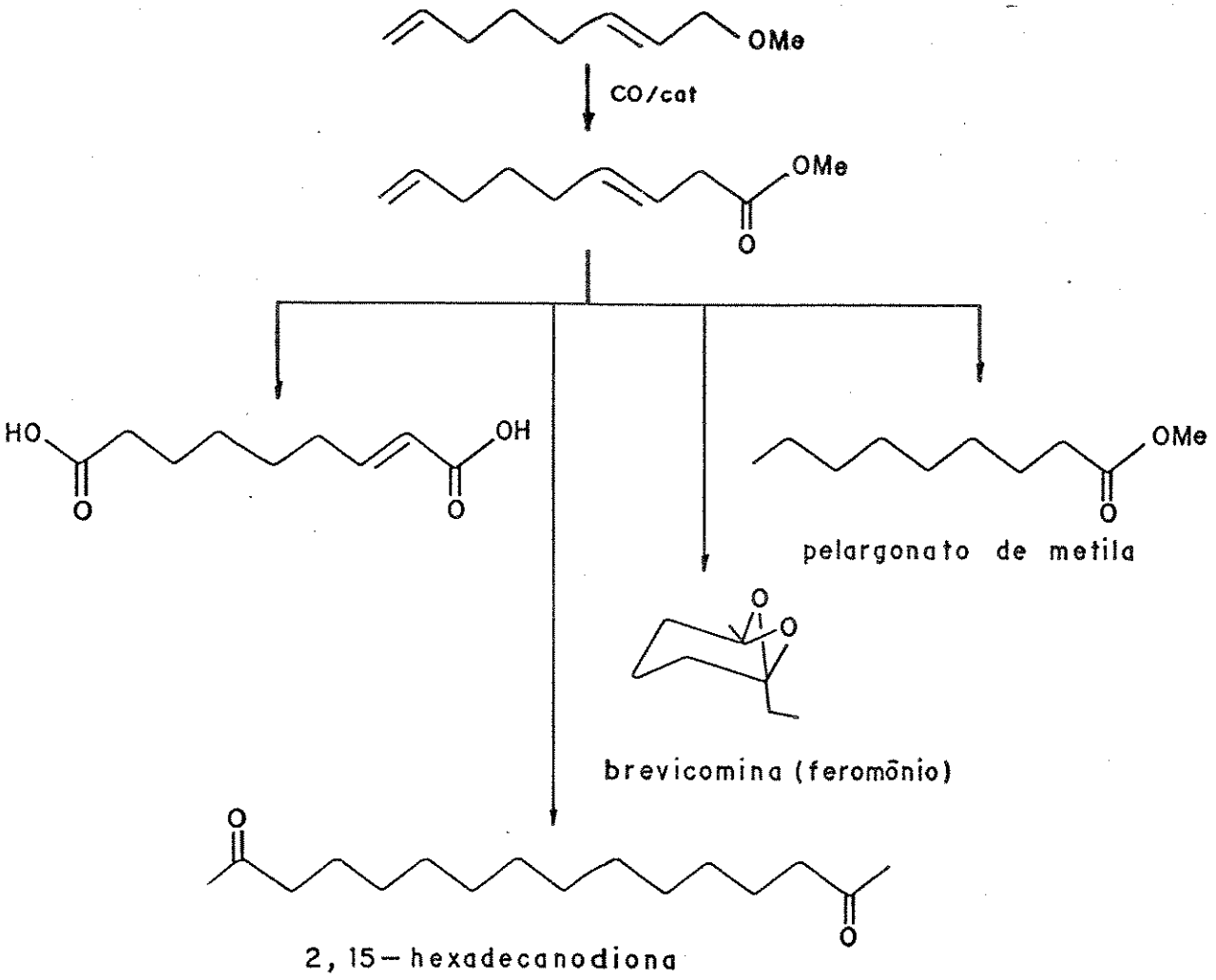
6

Os mesmos autores descreveram a carbonilação dos telômeros com cadeia carbônica linear, catalisada pelo bis(cloreto de η^3-metalilpaládio) , sob 30 bar de monóxido de carbono, em tolueno a 100°C, como mostrado na Equação 13[30]. Independentemente do

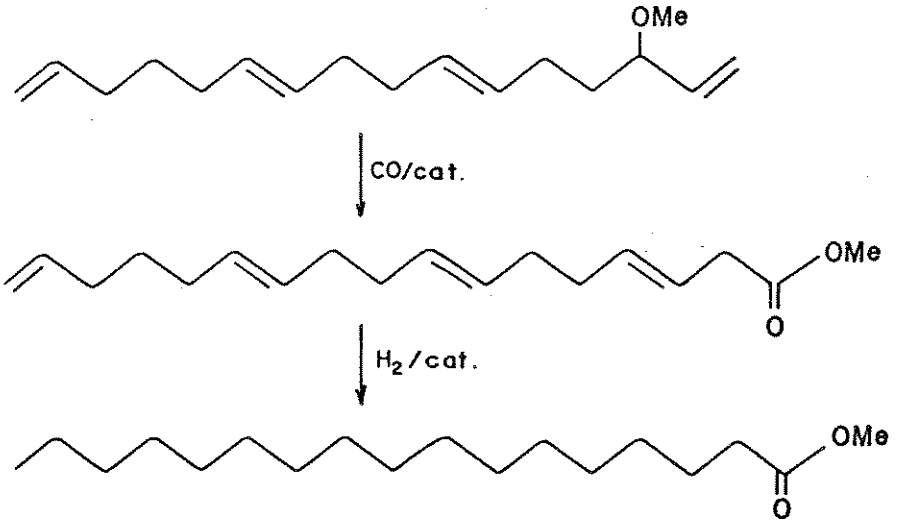


(13)

telômero ser substituido na posição 1 ou 3, o produto principal tem o grupo éster substituido na posição 1. Esta reação consiste em uma rota de valorização dos produtos da telomerização do butadieno com o metanol, visto que a partir dos ésteres é possível obter produtos de interesse comercial, como mostrado nos esquemas 6 e 7.



Esquema 6: Síntese de produtos de interesse comercial a partir do C_8^2OMe-1.



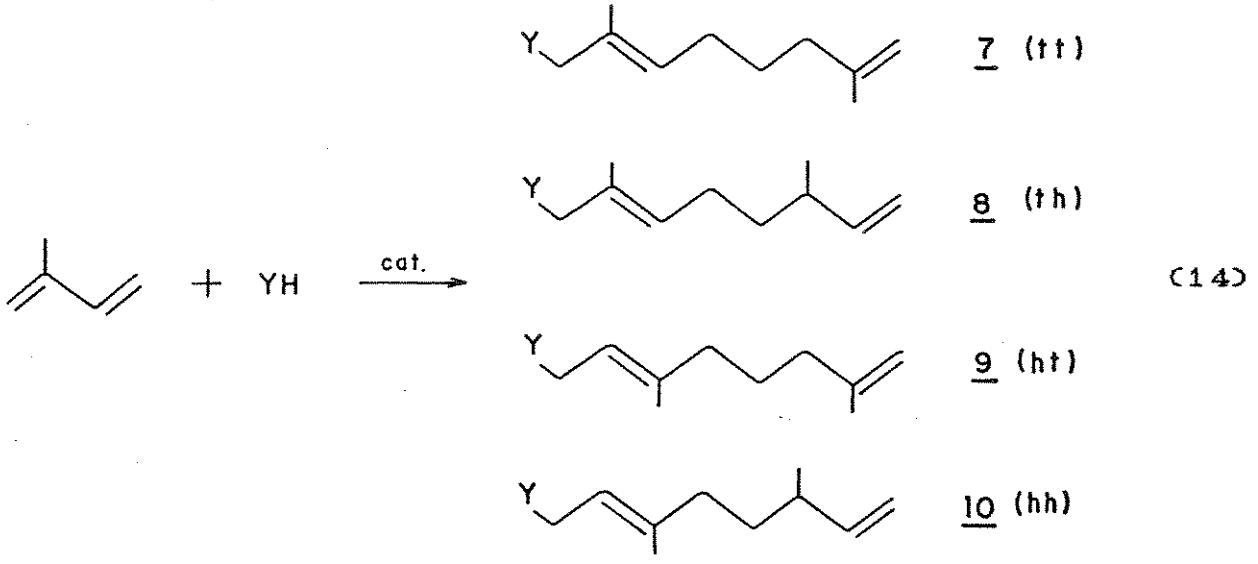
Esquema 7: Síntese do margarato de metila a partir de C_{16}^4OMe-3.

Na telomerização do bd com dietilamina catalisada por complexos de bis(η^3-alil)paládio ou bis(η^3-alil)platina são produzidos apenas $C_8^2NEt_2$-1 e $C_8^2NEt_2$-3. Por outro lado, com o bis(η^3-alil)níquel como catalisador, também é formado o $C_{12}^3NEt_2$ [31]. Utilizando-se um sistema catalítico contendo [$Pd(OAc)_2$] e trifenilfosfina (PPh_3/Pd= 1, 2 e 3), é produzido apenas o $C_8^2NEt_2$-1. Com a adição de trietilalumínio a este sistema, o tetrâmero 6 (Y= NEt_2) é formado com seletividade de 42% [32].

3.2 TELOMERIZAÇÃO DO ISOPRENO

Além do butadieno é possível telomerizar 1,3-diolefinas como o isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetilbutadieno, 2,4-hexadieno e o 3-metileno-7-metil-1,7-octadieno (miriceno) [17].

O isopreno, sendo um dieno não simétrico, apresenta as possibilidades de acoplamento mostradas na Equação 14, sendo que a parte da molécula de isopreno substituida com o grupo metila é designada como cabeça e a não substituida é designada como cauda.



(14)

tt = cauda-cauda, th = cabeça-cauda, ht = cauda-cabeça, hh = cabeça-cabeça, YH= álcoois, água, aminas, etc...

Como os compostos 7 a 10 têm uma dupla ligação interna, são possíveis mais quatro isômeros E/Z. Além disto, são possíveis quatro regio-isômeros com o grupo Y subtituído na posição 3. Portanto, teoricamente, são possíveis 12 isômeros para a telomerização do isopreno com um nucleófilo.

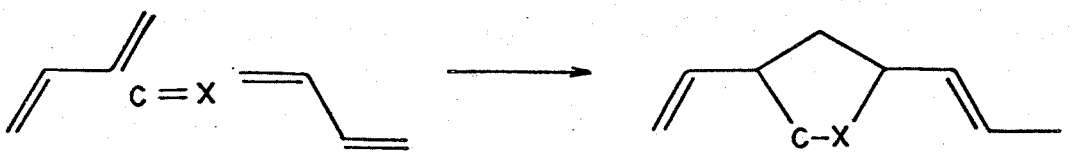
Os telômeros do isopreno pertencem à classe dos monoterpenos, substâncias de ocorrência natural. Nestas substâncias naturais o acoplamento das moléculas é normalmente cabeça-cauda (9), mas exceções são conhecidas.

Na telomerização do isopreno com água[33] catalisada pelo sistema [$Pd(acac)_2$]/trifenilfosfina/dioxido de carbono, são obtidos os terpenóis 7, 8 e 9 (Y=OH), acompanhados dos régio-isômeros substituídos na posição 3, e de dímeros não substituídos do isopreno. Com o [$Pd(acac)_2$] suportado em PES/DVB-PPh_2 e dióxido de carbono como co-catalisador, são formados os mesmos produtos. A atividade e a seletividade do catalisador suportado dependem do grau de reticulação do suporte, da razão fósforo/paládio e do solvente. Utilizando-se o PES/DVB-PPh_2 (2% DVB), após 4h de reação, são formados dímeros (54%) e terpenóis (46%). A fração de terpenóis é composta de 84% de 8 (Y=OH). Neste caso, a seletividade do catalisador suportado é comparável à do sistema homogêneo análogo.

3.3 CICLOTELOMERIZAÇÃO

Um importante tipo de telomerização é aquela com nucleófilos que possuem uma dupla ligação com um hetero-átomo, como C=O e C=N. As reações genéricas estão mostradas nas Equações 15 e 16, onde

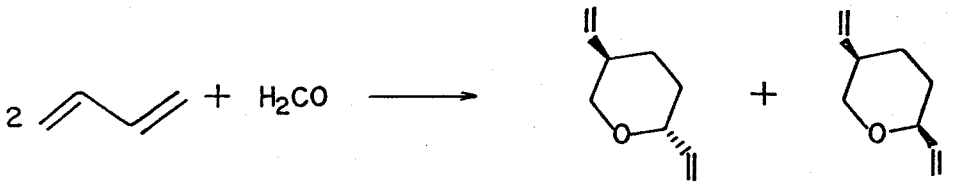
(15)



(16)

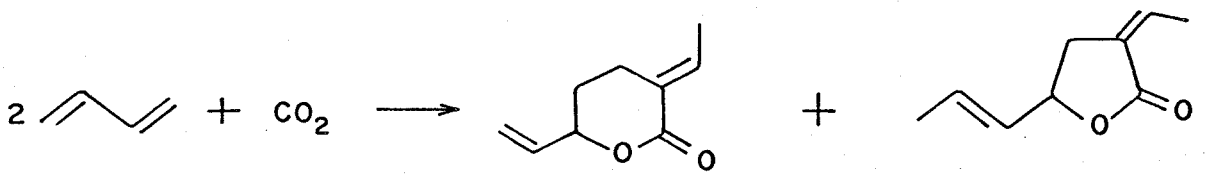
C=X é a ligação dupla de moléculas como aldeídos, cetonas, dióxidode carbono, bases de Schiff e isocianatos.

Por exemplo, a telomerização do butadieno com p-formaldeído em 2-propanol é catalisada por $[Pd(OAc)_2]$ em presença de uma fosfina bidentada quiral (DIOP, NORPHOS, CIRA). São formados os 2,5-divinil-tetrahidropiranos mostrados na Equação 17 com excesso enantiomérico de até 35%, dependendo da fosfina utilizada[34].



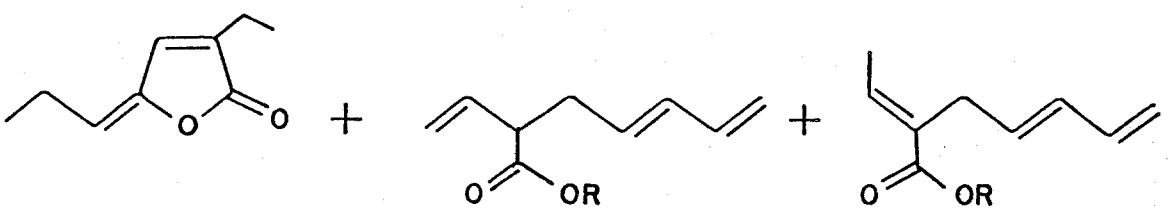
(17)

Uma interessante rota para a síntese de lactonas é a ciclotelomerização de bd com dióxido de carbono. Por exemplo, utilizando-se um sistema catalítico contendo $[Pd(CH_3CN)_4](BF_4)_2$, p-hidroquinona, trietilamina e difenilcianometilfosfina, aquecido a 90°C por 15 h, são obtidos os produtos mostrados na Equação 18[35]. Nestas condições reacionais, a γ-lactona 11 é obtida em 73% de seletividade.



(18)

11



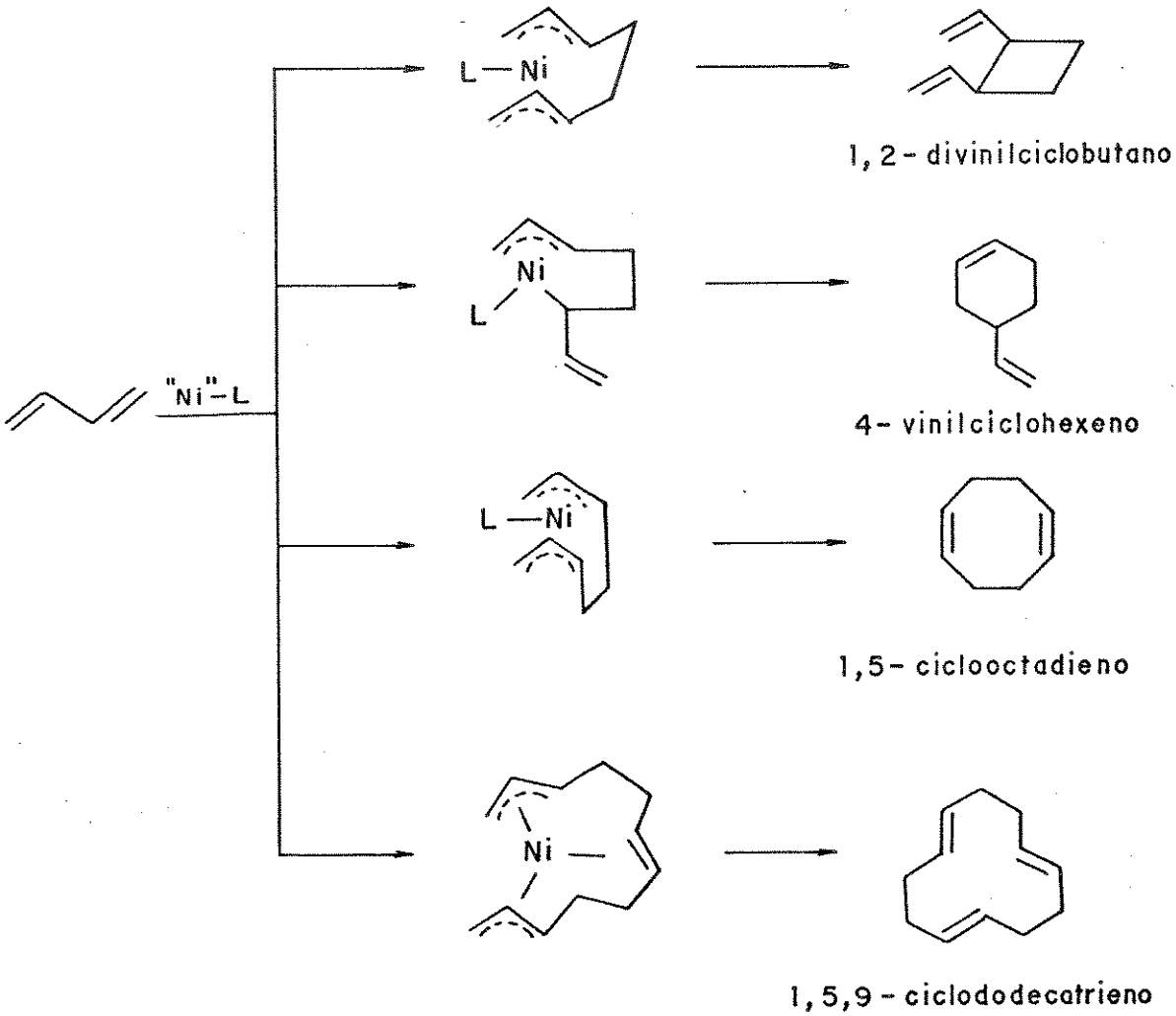
R = H

R =

R =

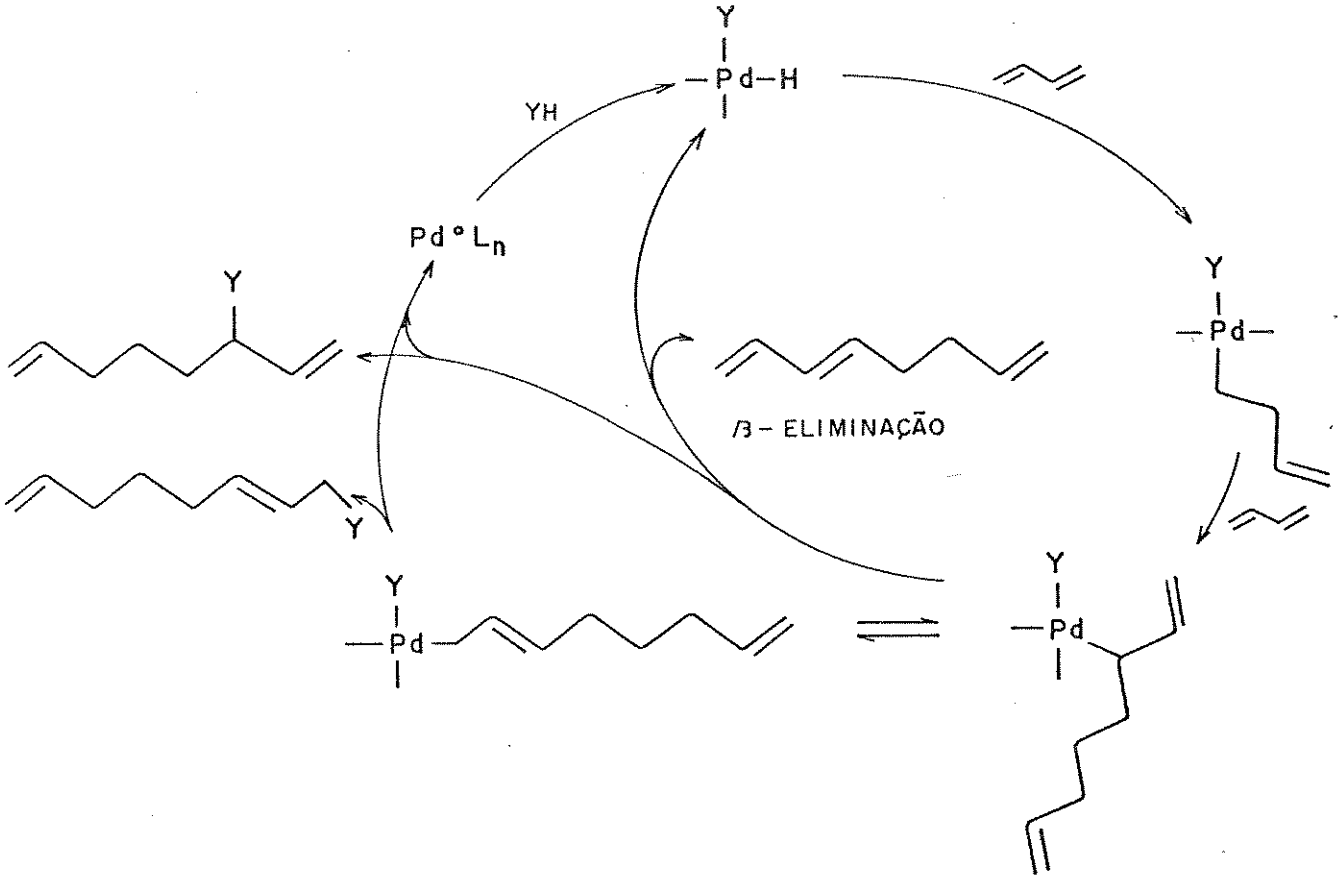
4. MECANISMO DE TELOMERIZAÇÃO DO 1,3-BUTADIENO

Embora os mecanismos da oligomerização de 1,3-diolefinas e sua telomerização com nucleófilos YH tenham sido extensamente estudados[36-43], ainda são objeto de controvérsias. A oligomerização do bd catalisada por complexos de níquel(0) leva normalmente a produtos cíclicos. Estudos mecanísticos feitos por Wilke[38], mostraram que no ciclo catalítico ocorre a formação de intermediários bis-η^3-alílicos, como mostrado no Esquema 8.



Esquema 8: Oligomerização do bd catalisadas por complexos de níquel.

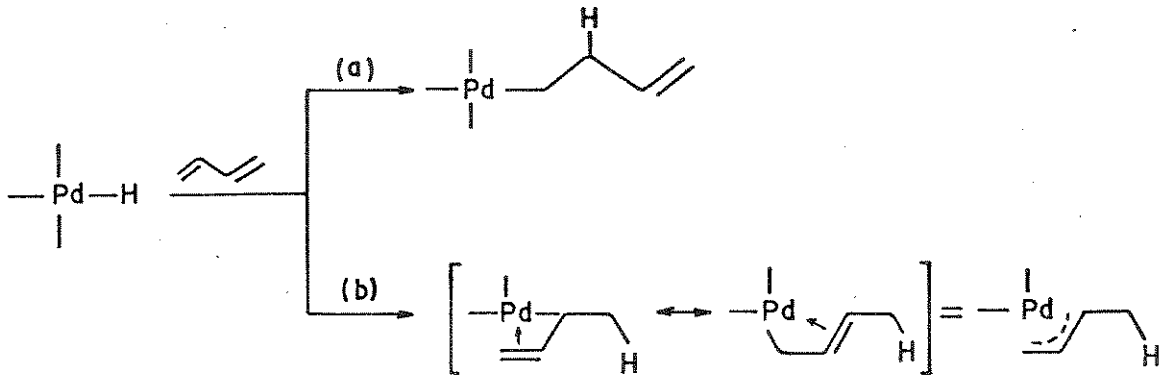
A oligomerização e a telomerização do bd catalisadas por complexos de paládio levam a produtos de cadeia aberta. Para explicar a diferença de reatividade entre catalisadores de níquel e paládio , Maitlis[37] propôs que na telomerização do butadieno catalisada por paládio, a primeira etapa seria a adição oxidativa do nucleófilo (YH) a um complexo de paládio(0), com a formação de um hidreto metálico. Os produtos seriam formados por inserções consecutivas à ligação Pd-R (R= H, alquenil), como mostrado no Esquema 9. Apenas o paládio e não o níquel, pode formar facimente hidretos metálicos, o que explicaria a diferença de reatividade entre os dois metais.



Esquema 9: Mecanismo de telomerização "via" hidreto metálico.

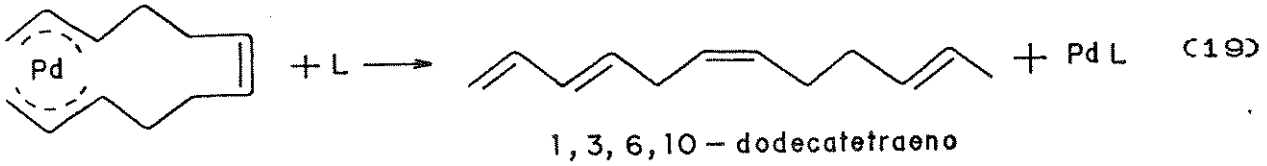
No entanto este mecanismo não explica a formação exclusiva de

produtos lineares, visto que a inserção de uma dupla ligação à ligação Pd-H poderia dar-se de duas maneiras, como mostrado no Esquema 10. Apenas o caminho a explicaria a formação dos produtos, mas o caminho b também é possivel.



Esquema 10: Inserção do bd a uma ligação paládio-hidreto

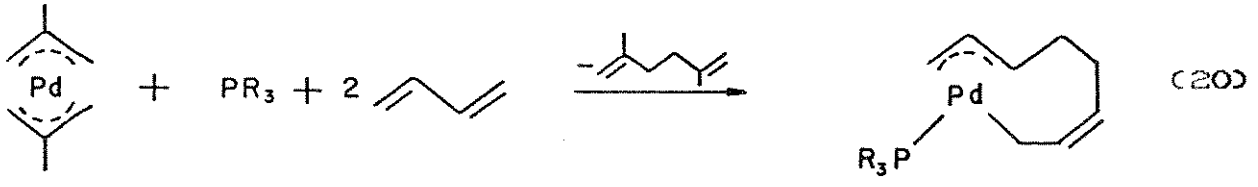
Jolly et al.[38] mostraram que é possivel a formação de produtos lineares a partir de complexos bis-η^3-alílicos de paládio, como mostrado na Equação 19.



(19)

1,3,6,10 – dodecatetraeno

Um estudo detalhado da reação de telomerização do butadieno com vários nucleófilos, catalisada por [bis(η^3-metalil)paládio] na presença de fosfinas, feito por Jolly et al.[39,40], mostra que a telomerização envolve apenas intermediários monometálicos de paládio. A primeira etapa é a formação de um intermediário η^3, η^1-alílico (12) mostrado na Equação 20. A adição de ácido acético

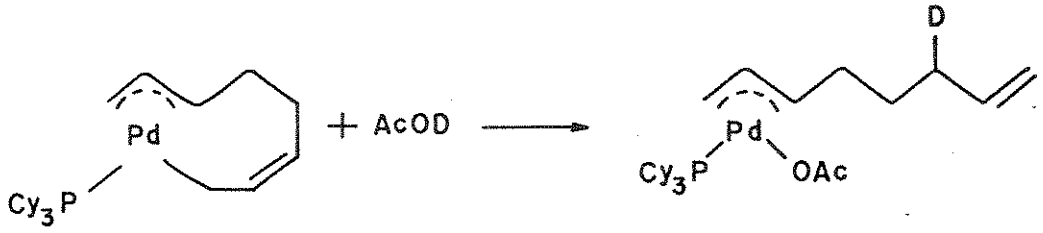


(20)

12

R = Me, Pr^i, Cy , NMe_2, Ph

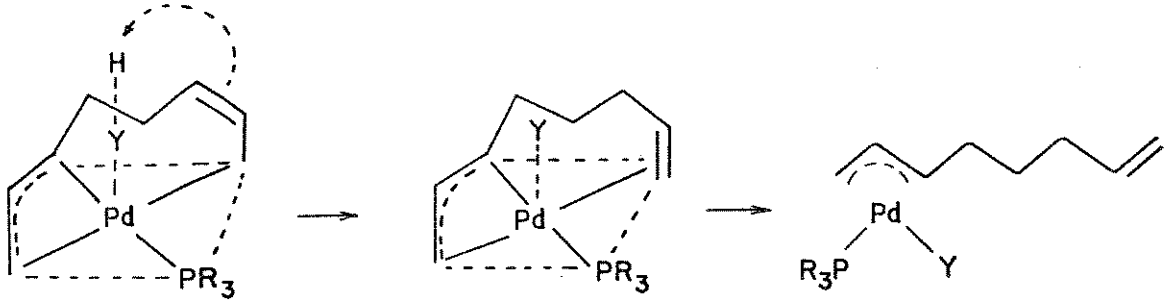
deuterado a 12 (R=Cy) indica que o deutério sempre vai para o carbono 6, como mostrado na Equação 21.



(21)

12 (R=Cy)

Isto sugere que na reação de telomerização ocorre primeiramente a formação de um intermediário do tipo 12, com subsequente coordenação do nucleófilo ao átomo metálico, e posterior transferência do próton, como mostrado no Esquema 11.

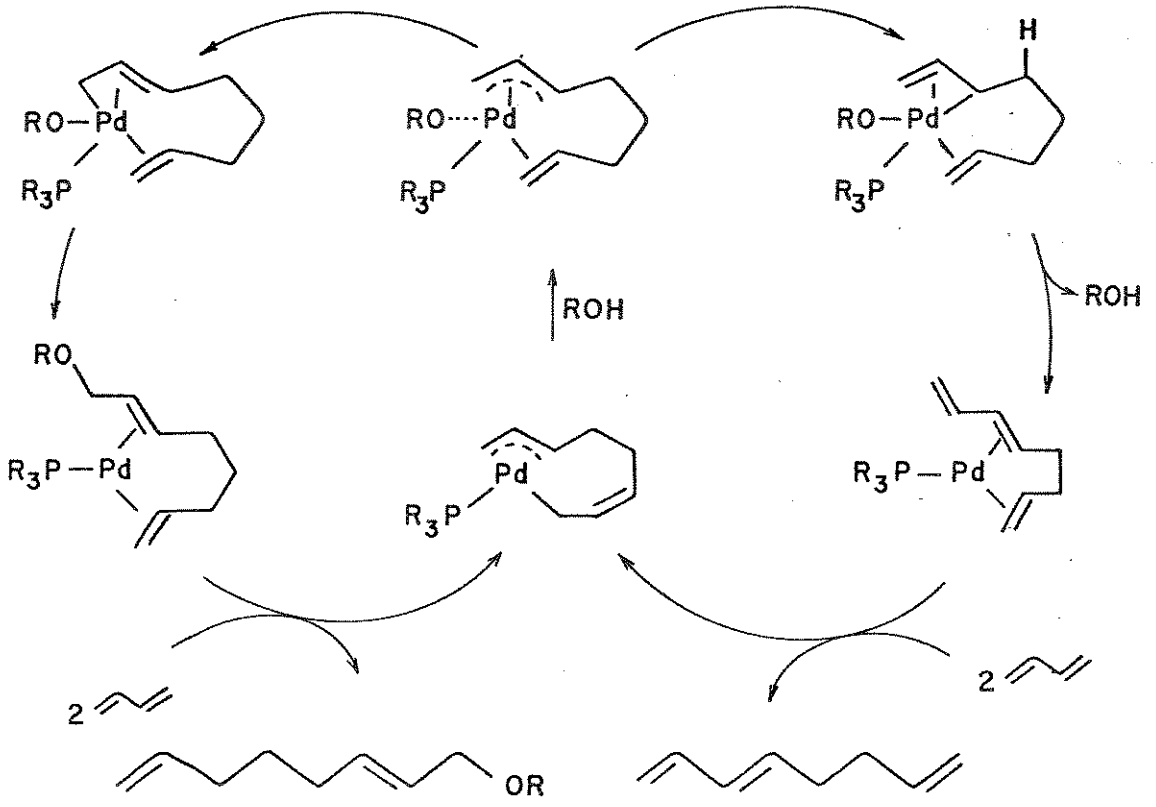


12 + YH 13 14

Esquema 11: Transferência do hidrogênio do nucleófilo para a cadeia carbônica na telomerização do bd catalisada pelo sistema [(η^3-metalil)Pd]$_2$/PR$_3$.

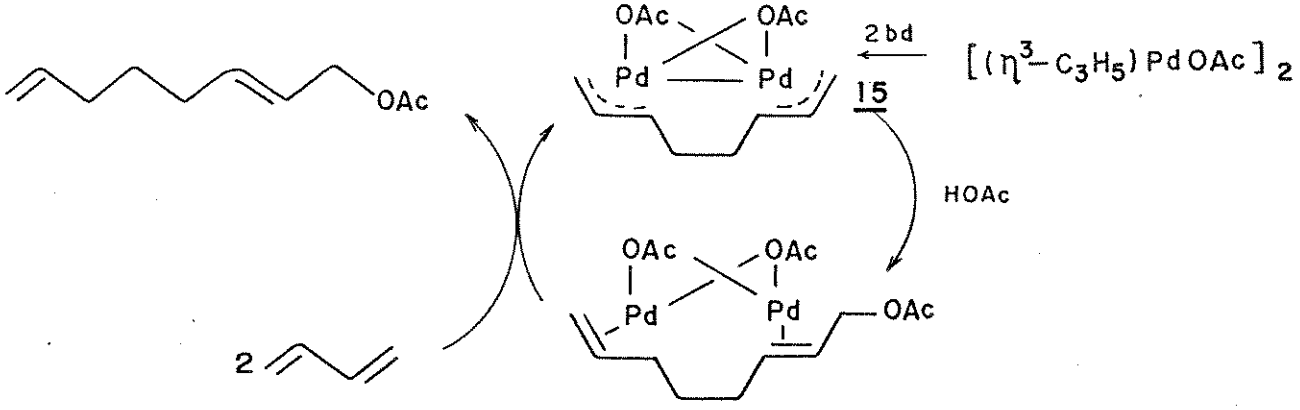
O complexo 13 foi caracterizado em solução para $Y^- = BF_4^-$, PF_6^-, OAc^-, OMe^- e o complexo 14 foi isolado e identificado. Baseado nos intermediários isolados foi proposto o ciclo catalítico mostrado no Esquema 12, para a telomerização do butadieno com álcoois[40].

Os intermediários 13 e 14 ($Y=OAc^-$) podem ser isolados pela reação estequiométrica de 12 (R=Me) com ácido acético. Isto sugere que o mecanismo proposto para a telomerização de bd com álcoois (Esquema 12) é também válido para a telomerização com ácido acético.



Esquema 12: Ciclo catalítico para a telomerização de bd com álcoois.

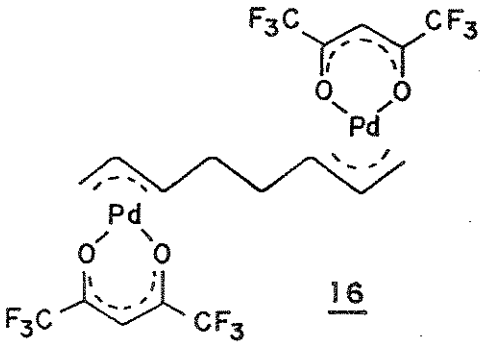
Entretanto, Keim et al.[41] propuseram um mecanismo bimetálico para a reação de telomerização do butadieno com ácido



Esquema 13: Ciclo catalítico para a telomerização de bd com ácido acético

acético catalisada por $[(\eta^3\text{-}C_3H_5)PdOAc]_2$ ou $[Pd(OAc)_2]_3$. Foi sugerido que a espécie catalíticamente ativa é um complexo bimetálico contendo ligação Pd-Pd (15), mostrada no Esquema 13.

Na presença de tri-o-tolilfosfito, o complexo 15 apresenta atividade e seletividade comparáveis ao complexo 16, onde não há

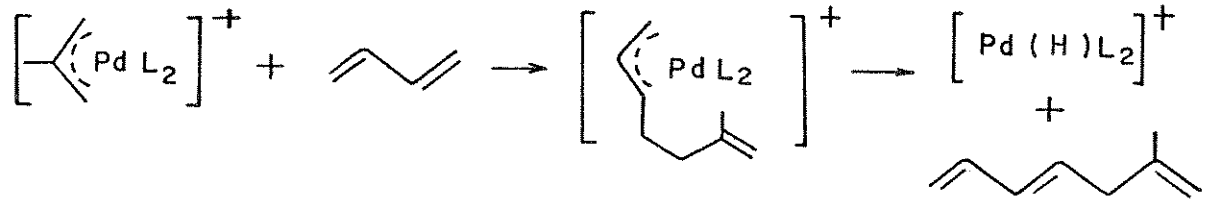


16

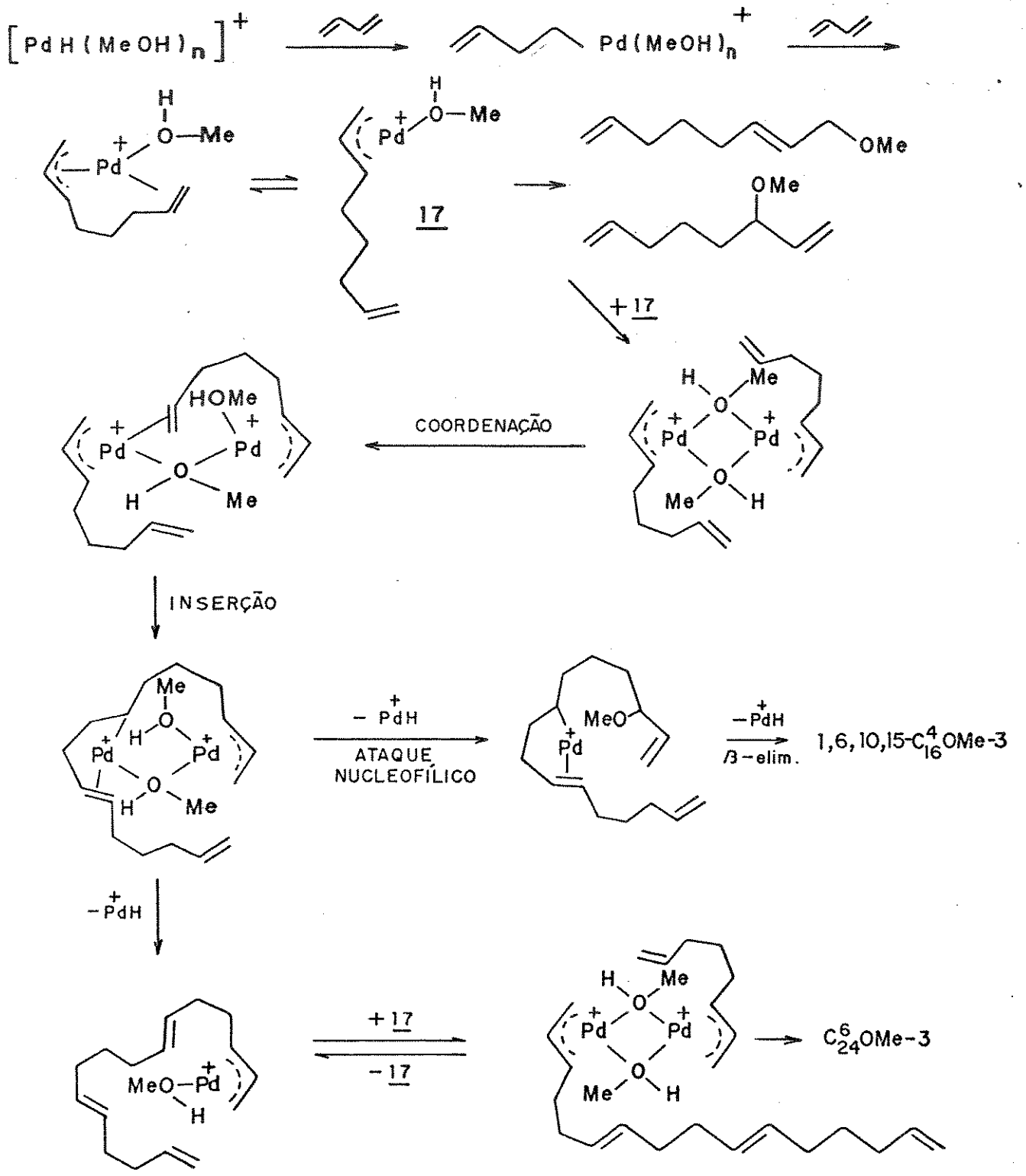
ligação Pd-Pd. Na opinião dos autores, isto não descarta a possibilidade do mecanismo bimetálico, visto que o verdadeiro catalisador pode ser formado "in situ".

Pittman et al.[42] tentaram distinguir entre os mecanismos monometálico e bimetálico na telomerização do butadieno com ácido acético pela utilização de complexos de paládio suportados em PES/DVB-PPh_2. Nesta matriz polimérica, a formação de espécies bimetálicas é improvável. No entanto, a seletividade para os produtos é igual tanto para o catalisador homogêneo quanto para o catalisador suportado com a mesma razão PR_3/Pd. Consequentemente, as reações devem ocorrer pelo mesmo mecanismo monometálico.

Poirier[43] propôs o mecanismo mostrado no Esquema 14, para explicar a formação de telômeros com mais de dois butadienos na telomerização com metanol catalisada por complexos catiônicos de η^3-metalilpaládio. A primeira etapa seria a saída do ligante η^3-metalílico, formando um hidreto de paládio. A formação de



L = hmpa , dba , MeOH



Esquema 14: Mecanismo de formação de telômeros com mais dois bd.

cadeias com oito carbonos ocorreria por inserções consecutivas na ligação metal-hidreto. Embora hajam controvérsias sobre a formação exclusiva de produtos lineares pela inserção do butadieno na ligação metal-hidreto, existe uma analogia entre o complexo 17 (Esquema 14) e o complexo 14, que foi caracterizado por Jolly[39].

Independentemente do verdadeiro caminho de formação de 17, o mecanismo proposto explica completamente os resultados obtidos, sendo relevantes as seguintes observações:

- são formados quase que exclusivamente produtos com números pares de butadieno, devido à dimerização das cadeias C_8
- o composto C_8^2OMe-1 pode ser dimerizado a C_{16}^4OMe-3 na presença do catalisador;
- a atividade catalítica e a seletividade independem do ligante η3-alílico do precursor catalítico (alil, metalil, fenilalil).

Como conclusão, a formação das cadeias C_8 na reação de telomerização deve se dar pelo acoplamento simultâneo de duas moléculas de butadieno e não através de um mecanismo de inserção por etapas. Aparentemente, a espécie cataliticamente ativa pode ser monometálica ou bimetálica, dependendo do sistema catalítico. A formação de telômeros superiores ($>C_8$) dá-se através de espécies bimetálicas de paládio.

II. OBJETIVOS E RELEVÂNCIA

Como mostrado na introdução, existem poucos sistemas catalíticos para a telomerização de 1,3-dienos com nucleófilos que formam produtos com mais que duas unidades de olefina. Também existem controvérsias a respeito do mecanismo que leva à formação destes produtos.

O objetivo deste trabalho foi estudar um sistema catalítico ativo na telomerização do butadieno com metanol que produz telômeros com mais de duas unidades de butadieno. Procuramos:

- Melhorar a sua atividade

- Maximizar a seletividade para $C_{16}^{4}OMe$

- Estudar a imporância do contra-íon

- Estudar a importância de ligantes fracamente coordenantes

- Melhorar a compreensão do mecanismo de catálise

- Heterogeneizar o catalisador em resinas de troca catiônica

Como mostrado nos Esquemas 6 e 7 da introdução, os telômeros metoxissubstituídos podem ser carbonilados a ésteres em presença de monóxido de carbono e do bis(cloreto de η^3-metalilpaládio). Estes ésteres são insumos para a síntese de vários produtos naturais e podem ser insumos alternativos para a indústria de surfactantes.

III. PARTE EXPERIMENTAL

1. TÉCNICAS GERAIS

As manipulações em atmosfera inerte foram realizadas em vidraria do tipo Schlenk acopladas a uma linha dupla de vácuo e argônio. O argônio comercial (White Martins) foi purificado pela passagem em uma coluna de BTS para desoxigenação e posteriormente seco pela passagem em tubos contendo hidróxido de potássio e peneira molecular 4 Å [44].

As transferências de líquidos foram feitas com seringas. As transferências de material sólido sensível ao ar foram feitas encostando-se as entradas dos Schlenk, ambos sob fluxo de argônio, e transferindo-se com uma espátula. As filtrações sob atmosfera inerte foram feitas por filtração inversa, forçando por pressão de argônio a passagem do líquido a ser filtrado por um tubo de polietileno com um chumaço de algodão na extremidade, de um Schlenk para outro. A vedação do tubo de polietileno contra os Schlenk foi feita através de septos de borracha perfurados na espessura do tubo.

Os espectros de ressonância magnética nuclear protônica (RMN-^{1}H), salvo menção em contrário foram obtidos em um espectrômetro Brucker AW 80, em clorofórmio-d_1 como solvente e tetrametilsilano como referência interna.

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro Perkin-Elmer 1430 em dispersão com nujol.

2. SOLVENTES

Os solventes utilizados, de grau analítico, foram previamente secos e desoxigenados segundo os procedimentos da literatura [45].

HIDROCARBONETOS: Foram aquecidos sobre refluxo sob atmosfera de argônio com fita de sódio e benzofenona (3g/L) por cerca de 8h, até que a solução permanecesse de cor azul escura e então destilados sob atmosfera inerte para um Schlenk contendo peneira

molecular 4 A.

TETRAHIDROFURANO: Foi previamente seco sobre pastilhas de hidróxido de potássio e tratato como os hidrocarbonetos.

METANOL: Foi previamente seco por destilação fracionada, refluxado com metóxido de magnésio por 6h sob argônio e posteriormente destilado para um balão Schlenk com peneira molecular 3 A. O metóxido de magnésio foi preparado pelo refluxo do metanol com magnésio/iodo.

DICLOROMETANO: Foi previamente seco por destilação de 5% do volume total do solvente (a água é removida pela formação de um azêotropo) e então aquecido sob refluxo sobre pentóxido de difósforo por 6 h e destilado sob argônio.

ACETONA: Foi agitada com sulfato de cálcio (25g/L) durante oito horas . O sulfato de cálcio foi removido por filtração e uma nova porção foi adicionada. A acetona foi então destilada sob argônio para um balão contendo peneira molecular 4 A.

3. REAGENTES

Os reagentes comerciais, de grau analítico, foram utilizados sem purificação prévia. Os seguintes reagentes sofreram tratamento:

TETRAFLUOROBORATO DE PRATA (Aldrich): Foi seco a 60°C sob vácuo (10^{-1} mbar) na presença de pentóxido de difósforo.

PENEIRA MOLECULAR 3 A ou 4 A (Merck): Foi deixada em estufa a 110°C por 4 h e calcinada em uma mufla a 300°C na presença de oxigênio para a queima dos resíduos carbonáceos. Finalmente, foi seca a 270°C sob vácuo (10^{-1} mbar). A peneira molecular foi

estocada em um Schlenk e transferida através de um cotovelo de vidro para o frasco onde foi utilizada.

BUTADIENO (99,55%, Petroquímica União): Foi seco pela passagem em um tubo contendo peneira molecular antes de ser introduzido na autoclave. As principais impurezas são o 1,2-butadieno e butenos.

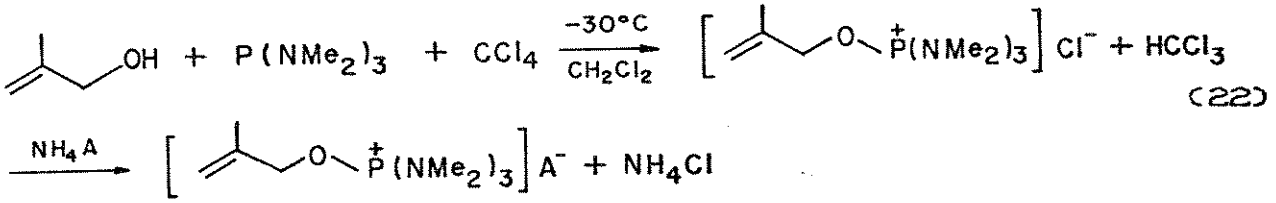
Os seguintes reagentes foram sintetizados conforme procedimento da literatura.

BENZILIDENOACETONA[46] (4-fenil-3-buten-2-ona): Em um balão de 200 mL equipado com agitador mecânico foram misturados 80 mL (63,5 g, 1,1 mol) de acetona, 40 mL (42 g, 0,4 mol) de benzaldeído recentemente destilado e 40 mL de água. A esta mistura foram adicionados lentamente através de um funil de adição, 10 mL de uma solução de hidróxido de sódio 10%. A temperatura da mistura foi mantida entre 25 e 30 °C com o auxílio de um banho de água. Após o término da adição, a mistura foi agitada por mais 15 min à temperatura ambiente . Foi adicionada uma solução de ácido clorídrico 5% até que o pH ficasse levemente ácido. As duas fases formadas foram separadas em um funil de separação e a fase aquosa foi extraída com 10 mL de benzeno. O extrato com benzeno foi adicionado à fase orgânica e esta foi lavada com água. O benzeno foi então removido por evaporação em banho de vapor e o produto foi destilado a vácuo (p.e.=148-160 °C/ 30 mbar). Rend. 440 g, 75% [lit.: 430-470g, 74-81%].

DIBENZILIDENOACETONA (1,5-difenil-1,4-dien-3-ona)[47]: Uma solução resfriada de hidróxido de sódio (100 g) em água (1 L) e etanol (0,8 L) foi colocada em um balão de 2 L com agitador mecânico em um banho de água. A solução foi mantida entre 20 e 25°C e agitada vigorosamente enquanto a metade de uma mistura de benzaldeído (106 g, 1 mol) e acetona (29 g, 0,5 mol) foi adicionada, ocorrendo a formação de um precipitado amarelo após alguns minutos. Depois de

15 minutos a outra metade dos reagentes foi adicionada e a mistura foi agitada por mais meia hora. O sólido foi recolhido em um funil de Büchner, lavado com água (5 x 200 mL) e dissolvido em diclorometano. A fase orgânica foi lavada com água destilada. O resíduo amarelo obtido pela evaporação do diclorometano foi recristalizado em acetato de etila (100 ml solvente/40g material). Rend.: 87 g (75%), p.f. 112°C [lit: 93 g (80%), p.f. 110-111°C].

HEXAFLUOROFOSFATO DE 2- METALILOXITRIS(DIMETILAMINO)FOSFÔNIO [48]: Foi sintetizado conforme a Equação 22.. Em um balão Schlenk, foram postos diclorometano (10 mL), tetracloreto de carbono (5,0 g, 32 mmol) e 2-metilpropenol (1,6 g, 10 mmol) e a mistura foi resfriada a -40°C e mantida a esta temperatura enquanto foi adicionada ao longo de 30 min, uma solução de tris (dimetilamino)fosfina (1,6 g, 10 mmol) em diclorometano (10 mL) . Posteriormente foram adicionados 10mL de água. A fase aquosa foi separada e lavada com 10 mL de éter etílico. Foi adicionada uma solução de hexafluorofosfato de amônio (1,9 g, 12 mmol) em água (4 mL). Ocorreu a imediata precipitação de um composto branco, que foi lavado com éter etílico, recristalizado em metanol e seco a 80°C sob vácuo e pentóxido de difosforo . Rend.: 3,3 g (87%), p.f.: 150°C dec. [lit.: 3,6 g (96%), p.f.: 200°C dec.].



(22)

TETRAFLUOROBORATO DE 2-METALILOXITRIS(DIMETILAMINO)FOSFÔNIO[48]:

Foi preparado segundo a Equação 22 utilizando-se um procedimento análogo ao anterior, porém substituindo-se o hexafluorofosfato de

amônio pelo tetrafluoroborato de amônio. Rend.: 2,37g (74%), p.f.:131°C [lit.: 2,85 g (89%), p.f.: 131°C].

p-TOLUENOSSULFONATO DE PRATA[49]: O p-toluenossulfonato de sódio (388 mg, 2,00 mmol) foi dissolvido em 10ml de água e adicionado ao nitrato de prata (340mg, 2,00 mmol) dissolvido em 5 mL de água. Ocorreu a imediata precipitação do p-toluenonossulfonato de prata. A solução foi resfriada em banho de gelo por 30 min para completar a precipitação. O sólido branco, em forma de escamas, foi separado por filtração e lavado com 3x10 mL de água gelada e então seco sob vácuo por 6h. Rend.:0,51 g (92%) [lit.:0,53 g (95%).

ACETATO DE PRATA: Foi preparado pela adaptação do procedimento do p-toluenossulfonato de prata, substituindo-se o p-toluenossulfonato de sódio por acetato de sódio (158 mg, 2 mmol) dissolvido em 5 ml de água .Rend.: 0,19 g (57%).

4. COMPLEXOS DE PALÁDIO

TRIS(DIBENZILIDENOACETONA)DIPALÁDIO.CLOROFÓRMIO[50]: Em um balão de fundo redondo foram adicionados cloreto de paládio (1,05 g; 5,92 mmol), metanol (150 mL), dba (4,60 g; 19,6 mmol) e acetato de sódio (3,90 g, 47,5 mmol). A mistura foi agitada a 40°C por 4 h, resultando em um precipitado vermelho púrpura, que foi removido por filtração, lavado com água e acetona, dissolvido em clorofórmio quente (120mL) e filtrado. Ao filtrado foram adicionados lentamente 170 mL de éter etílico. O precipitado púrpura escuro, em forma de agulhas, foi separado por filtração, lavado com éter e seco sob vácuo.Rend.: 4,46 g (73%), p.f.: 123-124°C dec. [lit: 4,89 g (80%), p.f.: 122-124°C].

BIS(CLORETO DE η^3-METALILPALÁDIO)[51]: Dicloreto de paládio (2,22 g, 12,5 mmol) e cloreto de sódio (1,48 g; 25 mmol) foram agitados por 2 h em 5mL de água para a formação do tetracloropaladato de

sódio. Foram adicionados metanol (30 mL) e cloreto de metalila (3,25 ml, 33,5 mmol). O monóxido de carbono foi borbulhado na solução por 1 h, até que se tornasse amarela . Foram adicionados 150 mL de água e o composto foi extraído com clorofórmio (2x50 mL). A fase orgânica foi lavada com água (2x75 mL), seca com cloreto de cálcio e evaporada até a secura. O produto foi recristalizado em diclorometano/hexano Rend.:2,1 g (83%), p.f.: 165°C [lit.: 2,25 g (93%), p.f.:166-168°C].

BIS(CLORETO DE η^3-2-FENILALILPALADIO)[52]: A um balão de fundo redondo equipado com condensador de refluxo, contendo cloreto de paládio (0,50 g; 2,83 mmol), cloreto de sódio (0,33 g, 5,64 mmol) e acetato de sódio (0,23 g, 2,83 mmol) em 40mL de ácido acético, foi adicionada lentamente uma solução de α-metil-estireno (10,5 mL, 4,2 mmol) em ácido acético (10 mL). Depois de 4h ocorreu a formação de um precipitado amarelo esverdeado e a solução passou de vermelha para amarela. O precipitado foi dissolvido em diclorometano (10 mL). O filtrado foi concentrado, diluído em água, neutralizado com bicarbonato de sódio e extraído com diclorometano (10 mL). Os extratos de diclorometano foram combinados, lavados com água e secos com cloreto de cálcio. O solvente foi removido em um evaporador rotativo, resultando em um pó amarelo-esverdeado. O resíduo bruto foi recristalizado em benzeno fornecendo 0,527g do produto. Rend.:0,46 g (63%), p.f.: 237-242°C [lit: 0,62 g (85%), p.f.: 242°C].

COMPLEXOS DE PALÁDIO CONTENDO METANOL : Sob atmosfera inerte, foram postos em um Schlenk, hexafluorofosfato de prata (126 mg, 0,50 mmol) e bis(cloreto de η^3-metalilpaládio) (98 mg, 0,25 mmol). Foram adicionados metanol (6 mL), tolueno (20 mL) e a mistura foi agitada por 5 min. O sobrenadante amarelado foi separado do cloreto de prata por filtração inversa e o solvente foi evaporado até a separação de uma fase de aspecto oleoso, de cor amarela e de maior densidade. O sobrenadente incolor foi removido com uma

seringa, e o líquido amarelo (18) foi analisado por espestroscopia de I. V. e RMN-^{1}H . Deixando-se o complexo 18 sob vácuo (10^{-1} mbar) por 3 h à temperatura ambiente, obtém-se um líquido amarelo esverdeado e mais viscoso (19a).

O complexo 19b foi obtido reagindo-se o bis(cloreto de η^3-metalilpaládio) (98 mg, 0,25 mmol) com o tetrafluoroborato de prata (98 mg, 0,50 mmol) em metanol puro (10 mL)como solvente. Após a filtração do cloreto de prata, o solvente foi evaporado sob vácuo e o resíduo foi mantido por 3 h a 10^{-1} mbar, resultando em um líquido amarelo-esverdeado (19b). O complexo 19c foi obtido da mesma forma, utilizando-se o hexafluorossilicato de diprata (89 mg, 0,25 mmol) em lugar do tetrafluoroborato de prata. O complexo 19d foi obtido da mesma forma, utilizando-se o trifluorometanossulfonato de prata (128 mg, 0,50 mmol) em lugar do tetrafluoroborato de prata.

BIS(ACETATO DE η^3-METALILPALADIO) (22): Em um Schlenk de 50 mL foram postos acetato de prata (167 mg, 1,00 mmol) e bis(cloreto de η^3-metalilpaládio) (197 mg, 0.50 mmol). Os compostos foram degasados por 3 ciclos de vácuo e argônio, foram adicionados 10mL de thf e a mistura foi agitada por 5 min. O cloreto de prata formado foi separado por filtração inversa e o solvente do filtrado foi evaporado até a secura. O resíduo amarelo foi triturado com espátula e utilizado sem purificação posterior. Rend.: 217 mg (100%).

BIS(p-TOLUENOSSULFONATO DE η^3-METALILPALADIO) (23): Em um Schlenk de 50mL foram postos bis(cloreto de η^3-metalilpaládio) (197 mg, 0,50 mmol) e p-toluenossulfonato de prata (279 mg, 1,00 mmol). Os compostos foram desoxigenados por três cliclos de vácuo e argônio, foram adicionados 10 mL de metanol e a mistura foi agitada magneticamente por 5 min. Ocorreu a precipitação do cloreto de prata, que foi separado por filtração inversa. O solvente do filtrado foi evaporado completamente sob vácuo e o sólido

resultante foi dissolvido em 5 mL de thf. Foram adicionados 20 mL de tolueno e a mistura de solventes foi evaporada sob vácuo até ocorrer a formação de um precipitado verde amarelado em forma de escamas, que foi lavado com tolueno (3 x 50 mL) e seco sob vácuo por 6 h. O precipitado, examinado ao microscópio, mostrou que as escamas são compostas de aglomerados de pequenos cristais em forma de agulha .Rend.: 83%, p.f.: 162-163°C dec.

HEXAFLUOROFOSFATO DE (η3-METALIL)(DIBENZILIDENOACETONA)PALADIO (25): Sob atmosfera inerte, foram postos em um Schlenk hexafluorofosfato de prata (126 mg, 0,50 mmol) e bis(cloreto de η^3-metalilpaládio) (98 mg, 0,25 mmol). Foram adicionados 20 mL de thf e a mistura foi agitada magneticamente por 5 min. O sobrenadante amarelo foi separado do cloreto de prata por filtração inversa e recolhido em um Schlenk contendo dibenzilidenoacetona (dba) (234 mg, 1,00 mmol). A solução foi agitada por 15 min e concentrada a 5 mL.

Foram adicionados 20 mL de tolueno e o solvente foi evaporado até começar a formar-se um pó amarelo. O balão foi deixado em repouso para a completa precipitação. O precipitado amarelo vivo foi separado por filtração inversa, lavado com tolueno (3x10 mL) e seco sob vácuo (10^{-1} mbar) por 6 h à temperatura ambiente. Rend.: 0,20 mg(74%), p.f.: 144-145°C dec.

5. PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

5.1 CATALISADORES UTILIZADOS "IN SITU" PREPARADOS A PARTIR DE SAIS DE PRATA (método 1).

Estes catalisadores foram preparados em thf ou metanol pela agitação por 5 min , à temperatura ambiente do bis(cloreto de η^3-metalilpaládio) (98 mg, 0,25 mmol) com os seguintes sais de prata:

-hexafluorofosfato de prata (126 mg, 0,50 mmol)

-tetrafluoroborato de prata (98 mg, 0,50 mmol)

-hexafluorossilicato de diprata (89 mg, 0,25 mmol)
-hexafluoroantimonato de prata (172 mg, 0,50 mmol)
-trifluorometanossulfonato de prata (128 mg, 0,50 mmol)
-p-toluenossulfonato de prata (140 mg, 0,50 mmol)
-acetato de prata (84 mg, 0,50 mmol)

O cloreto de prata precipitado foi removido por filtração inversa e o sobrenadante foi utilizado diretamente como catalisador para as reações em fase homogênea.

O catalisador utilizado "in situ" contendo o η^3-2-fenilalil como ligante η^3-alílico foi preparado analogamente pela reação do bis(cloreto de η^3-2-fenilalilpaládio) (129 mg, 0,25 mmol) com o tetrafluoroborato de prata (98 mg, 0,50 mmol) .

5.2 CATALISADOR UTILIZADO "IN SITU" PREPARADO A PARTIR DE UM SAL DE ALILOXIFOSFÔNIO (método 2)

Este catalisador foi preparado pela reação por 2 h à temperatura ambiente do tris(dibenzilidenoacetona)dipaládio. clorofórmio (0,260 mg, 0,25 mmol) com o hexafluorofosfato de metaliloxitris(dimetilamino) fosfônio (0,170 mg, 0,50 mmol), em tolueno, diretamente na autoclave.

5.3 CATALISADORES HETEROGENEIZADOS EM RESINAS DE TROCA CATIÔNICA

PREPARAÇÃO DAS RESINAS

As resinas de troca iônica comerciais, Merck IV, Lewatit SPC 118 e Nafion foram lavadas a 60°C com as seguites soluções H_2SO_4 1N, NaOH 1N, H_2SO_4 1N e com metanol (30 mL/g de resina) . A sílica sulfonada[53] foi gentilmente cedida pelo Prof. M. Capka do Institut of Chemical Process Fundamentals, Praga, Tchecoslováquia.

A troca dos íons H^+ por potássio foi obtida pela agitação à temperatura ambiente da resina na forma ácida com várias porções KCl 1N (30 mL/g resina). A troca foi considerada completa quando o

pH da solução após a agitação se igualou ao pH antes da agitação. As resinas contendo tetrabutilamônio (NBu_4^+) como contra-íon foram obtidas a partir das resinas contendo potássio, deixando-os em contato com uma solução 1N de brometo de tetrabutilamônio (30 mL/g resina) por uma semana. A solução sobrenadante foi então substituída por uma nova e deixada por mais três dias em contato com as resinas. As resinas contendo Na^+, K^+ ou NBu_4^+ como contra-íons foram lavados exaustivamente com água, metanol e secas sob vácuo a 80°C por 8h. As características das resinas de troca iônica utilizadas encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3: Características dos polímeros de troca iônica

Nome Comercial	Abreviacao[a,b]	grupo funcional[c]	acidez	cap. troca (meq/g)
Merck IV	XOAc-P	P-COOH	fraca	9,8
Levatit SPC 118	XOTs-P	P-$C_4H_6SO_3H$	forte	4,7
Nafion	XOTf-P	P-$(CF_2)_2SO_3H$	super	0,91
Silica sulfonada	XOSO_2-P	P-$(CH_2)_3OC_6H_4SO_3H$	forte	0,81

[a] por analogia aos contra-ions acetato (OAc), p-toluenossulfonato (OTs) e trifluorometanossulfonato (OTf).

[b] X= cation utilizado

[c] matriz polimerica: XOAc-P= poli(acrilato/DVB), macroporoso; XOTs-P= PES/DVB macroporoso; XOTf-P= PTFE, gel, XOSO_2-P= silica

PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES SUPORTADOS

O bis(cloreto de η^3-metalilpaládio) (98 mg, 0,25 mmol) foi agitado com o tetrafluoroborato de prata (98 mg, 0,50 mmol) em thf ou metanol, por 5 min à temperatura ambiente. Após a separação do

cloreto de prata a solução foi agitada com 1 a 2 g das resinas de troca iônica nas condições descritas na Tabela 4.

Tabela 4: Preparação dos catalisadores suportados em resinas de troca iônica.

RESINA X= NBu_4^+	MASSA RES. (g)	SOLV.	TEMPO[b] (min)	CONTEÚDO DE Pd[c] peso(%)	mmol Pd/g	cor[d] ant.	dep.
XOAc-P	1,2	thf	60	4,24	0,40	be	am
XOAc-P[a]	0,7	MeOH	60	7,45	0,70	be	am
XOTs-P	1,0	thf	15	4,98	0,47	be	be
XOTf-P	2,2	MeOH	15	2,10	0,20	in	am
$XOSO_2$-P	1,0	thf	15	5,26	0,50	be	be

a : X= Na^+
b : até o sobrenadante tornar-se incolor;
c : determinado no laboratório Dornis und Kolbe, Mülheim a.d. Ruhr Alemanha
d : ant.= antes da agitação, dep.= depois da agitação, be= bege, am= amarelo, in= incolor

A agitação foi mantida por um tempo três vezes superior ao necessário para a descoloração da solução. O sobrenadente foi então removido por filtração inversa e os catalisadores foram lavados com solvente (3 x 10 mL) e secos sob vácuo, à temperatura ambiente, por 3 h.

6. TESTES CATALÍTICOS

Os testes catalíticos foram conduzidos em uma autoclave de 200 mL em aço 316, com um copo de vidro ajustado à parede interna e equipada com manômetro com o mecanismo em aço 316 (0-80 bar), válvula do tipo agulha para entrada e saída de gases e válvula de esfera (1/4" d.i.) para entrada e saída de líquidos.

Tipicamente, a autoclave foi carregada com uma solução do catalisador (0,5 mmol em Pd) em 20mL do solvente, metanol (6 mL), pesada com 0,1 g de precisão e resfriada em uma mistura de gelo

seco e acetona por 30 min. O butadieno foi passado por um tubo em "U" contendo peneira molecular 4 Å e condensado em um trap resfriado com gelo seco e acetona. O butadieno (ca. 50 mL, 33-35g) foi transferido para a autoclave, sob atmosfera inerte, através de uma pipeta. A autoclave foi fechada e mantida sobre agitação magnética em um banho de óleo pré-aquecido com temperatura controlada por um termômetro de contato (± 1°C). Após 20 h a autoclave foi deixada esfriar até atingir a temperatura ambiente e posteriormente pesada. O excesso de butadieno foi degasado lentamente sob agitação e a autoclave foi novamente pesada. A autoclave foi aberta e os produtos, solventes e butadieno dissolvido, foram transferidos para um frasco tarado e então pesados.

Na reciclagem do catalisador heterogeneizado, os produtos foram removidos da autoclave, sob atmosfera inerte, com uma pipeta, através da válvula de esfera. O catalisador foi mantido no interior da autoclave e lavado com metanol (2 X 10 mL). A autoclave foi novamente carregada e o teste catalítico prosseguiu como descrito anteriormente.

7. ANÁLISE DOS PRODUTOS

7.1 ANÁLISE QUALITATIVA

Primeiramente, os produtos foram separados do solvente por destilação a vácuo (10^{-3} mbar, 20°C). Os produtos voláteis foram separados dos não voláteis por destilação de curto caminho (10^{-4} mbar, 55 a 130°C). Os produtos destilados foram analisados por cromatografia gasosa em um cromatógrafo Siemens Schromat I, equipado com uma coluna capilar (25 m x 0,2 mm d.i.) recoberta com Carbowax 20M, um injetor com divisor (200°C, split 1:100) e um detector por ionização em chama (250°C). A coluna foi aquecida de 50 a 240°C a uma velocidade de 8°C/min e a pressão do gás de arraste (H_2) foi mantida constante em 0,7 bar. Os produtos foram

adicionalmente analisados em uma coluna capilar (43 m x 0,2 mm d.i.) recoberta com SP 2250. A temperatura do injetor foi fixada em 150°C e a do detector em 200°C . A coluna foi aquecida de 50 a 180°C a 6°C/min e mantida a 180°C por 15 min. A pressão do gás de arraste (He) foi fixada em 1,2 bar.

A análise dos produtos de catálise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG/EM) foi feita no Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr, Alemanha. Os produtos foram caracterizados por CG/EM nas mesmas condições que para a análise cromatográfica na coluna Carbowax 20M, com H_2 como gás de arraste com o cromatógrafo acoplado um espectrômetro de massas Varian-MAT CH5 com ionização por impacto eletrônico de 70 eV. (temperatura da fonte: 250°C). Usando as mesmas condições, foi feita outra análise, porém com a hidrogenação dos produtos , pela sua passagem em uma coluna de catalisador situada no interfaceamento do cromatógrafo com o espectrômetro de massas.

7.2 ISOLAMENTO DOS PRODUTOS PRINCIPAIS

Com a finalidade de construir curvas de calibração para a análise cromatográfica quantitativa, os produtos C_8^2OMe-1 e C_{16}^4OMe-3 foram isolados por destilação a vácuo, nas condições descritas na Tabela 5.

Na fração 2 obtivemos o C_8^2OMe-1 com 98% de pureza cromatográfica. Na fração 5 obtivemos o C_{16}^4OMe-3 com 92% de pureza cromatográfica. Para eliminar o C_{16}^5, a fração 5 foi adicionalmente purificada por cromatográfia líquida em coluna de sílica gel 60, 230-400 mesh. A amostra foi eluída com hexano/éter etílico (5%), sob pressão de 3 bar de argônio (flash chromatography)[54]. A fração mais pura obtida através da cromatografia líquida (fração 6) continha C_{16}^4OMe-3 (85%) e C_{16}^4OMe-1 (15%).

Tabela 5 - Destilação fracionada dos produtos de catálise.

FRAÇÃO	PRESSÃO (mbar)	FAIXA DE EBULIÇÃO (°C)	PRODUTOS
1	20	20-65	solvente + dímeros
2	15	65	C_8^2OMe-1
3	15	65-70	dímeros + trímeros
4	10^{-1}	28-103	trímeros + tetrâmeros
5	10^{-1}	103-105	C_{16}^5 + C_{16}^4OMe-3+C_{16}^4OMe-1

7.3 ANÁLISE QUANTITATIVA

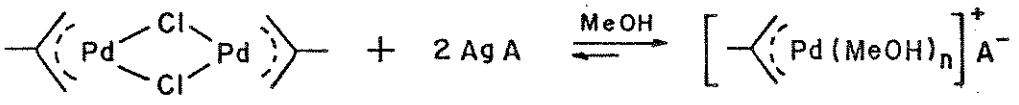
Utilizando-se dodecano como padrão interno, foram obtidas curvas de calibração na cromatografia (razão das massas vs razão das áreas), para o butadieno, o C_8^2OMe-1 e o C_{16}^4OMe-3, (Apêndice 3) em um cromatógrafo a gás CG 37, equipado com uma coluna de aço (1,5 m x 0,128'') recheada com SE-30 (10%) sobre Chromosorb W-HP, um injetor "on column" (300°C) e um detector de ionização em chama (300°C). A coluna foi mantida a 50°C por 5 min e aquecida a 16°C/min até 260°C e mantida por mais 10 min à esta temperatura. O fluxo de saída da coluna do gás de arraste (N_2) foi mantido a 25 mL/min. Os fluxos dos gases de queima no detector foram de 250 mL/min de ar comprimido (medicinal) e 25 mL/min de hidrogênio. O registro do cromatograma, bem como a integração das áreas dos picos foram feitos com um integrador/processador CG 300.

Após a tranferência dos produtos da autoclave para o frasco estoque, foi retirada uma alíquota da mistura reacional (m_a) e transferida para um frasco contendo um padrão interno (dodecano 99%) em quantidade conhecida (m_p), que foi posteriormente pesado. A amostra foi diluída com thf e analisada por cromatografia gasosa nas mesmas condições que para a confecção das curvas de calibração cromatográficas. O procedimento para os cálculos encontra-se no Apêndice 3.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. COMPLEXOS DE PALÁDIO UTILIZADOS COMO CATALISADORES

Os catalisadores em fase homogênea foram preparados pela reação do bis(cloreto de η^3-metalilpaládio) com um sal de prata de um contra-íon fracamente coordenante, como mostrado na equação 23. Salvo menção em contrário, os catalisadores foram utilizados "in situ".



(23)

$A = PF_6^-$, BF_4^-, $\frac{1}{2}SiF_6^{2-}$, SbF_6^-, OTf^-, OTs^-, OAc^-

Para melhor compreender o sistema catalítico, procuramos isolar complexos a partir da solução contendo o catalisador, pela evaporação do solvente.

1.1 COMPLEXOS CONTENDO METANOL COORDENADO AO PALÁDIO

Com o PF_6^- como contra-íon, o catalisador foi preparado conforme a Equação 23 em uma mistura de tolueno/metanol (3/1). Após a remoção do cloreto de prata formado, a mistura de solventes foi evaporada a vácuo até que se separaram duas fases líquidas: uma incolor e uma amarela. A fase incolor foi identificada como tolueno e o líquido amarelo é o complexo 18 . A exposição deste líquido ao vácuo (10^{-1} mbar) por 3 h, resultou em um líquido mais viscoso, de cor amarelo-esverdeada (complexo 19a). Com o BF_4^- (19b), SiF_6^{2-} (19c) e trifluorometanossulfonato (OTf^-) (19d) como contra-íon, o catalisador foi preparado em metanol puro. Após a separação do cloreto de prata, o metanol foi evaporado a vácuo, resultando em um líquido viscoso amarelo-esverdeado (19b e 19c). Com o OTf^- como contra-íon, além do líquido amarelo (19d), formou-se um sólido branco, provavelmente o [(η^3-C_4H_7)PdOTf]. Os espectros de RMN-^{1}H destes complexos encontram-se na Figura 5 e a sua análise na Tabela 6.

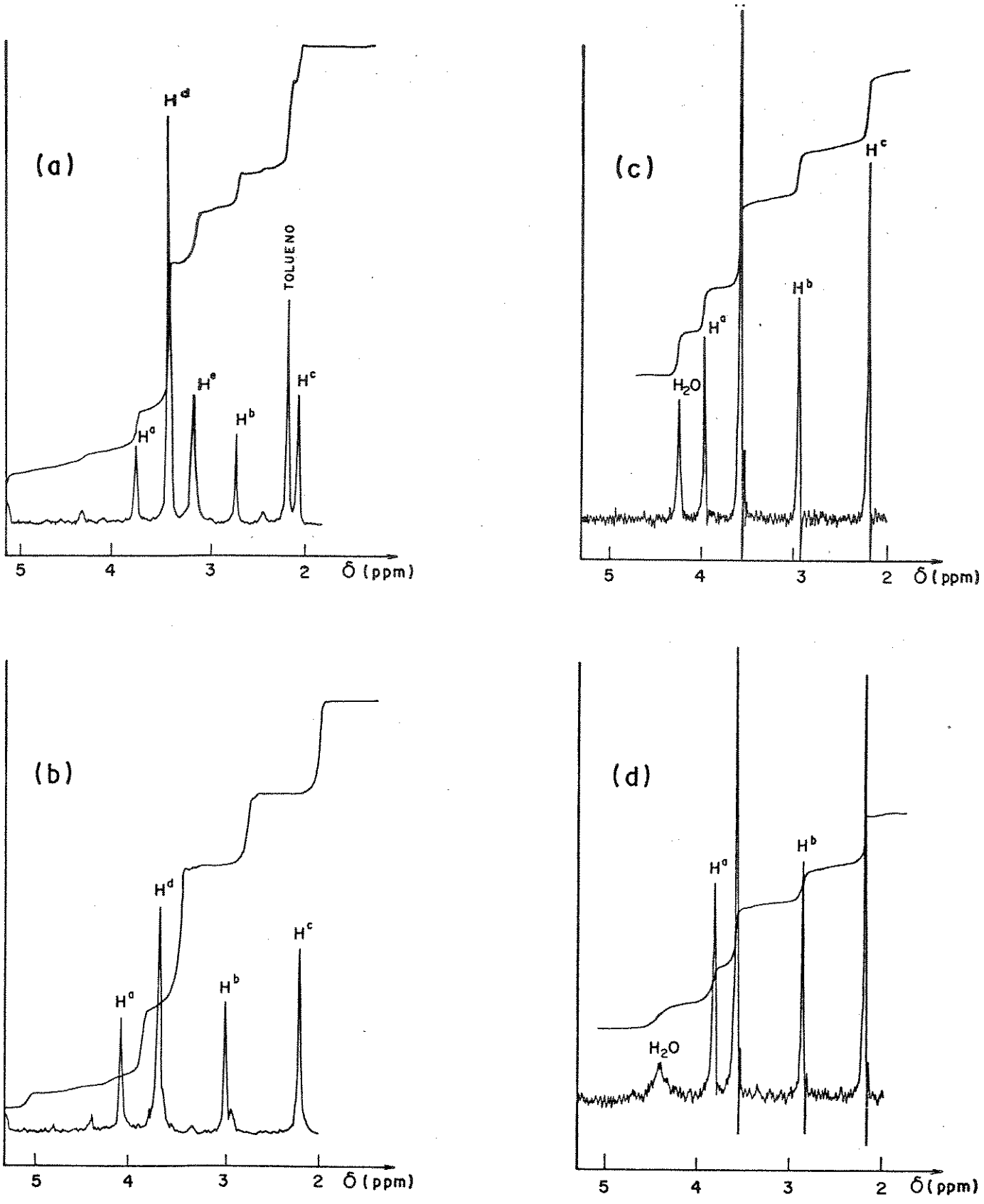


Figura 5: Espectros de RMN-^{1}H dos complexos. (a) 18 ,(b) 19a, (c) 19b, (d) 19c.

Tabela 6: Análise dos espectros de RMN-^{1}H da Figura 5.

Comp.	Solv.	δ, ppm (integração)*				
		H^a	H^b	H^c	H^d	outros
18	CD_2Cl_2	3,82(2H)	2,86(2H)	2,20(3H)	3,50(9H)	3,29(3H^e)
19a	CD_2Cl_2	4,05(2H)	2,97(2H)	2,20(3H)	3,66(4H)	3,61(~1H)
19b	$CDCl_3$	4,00(2H)	2,90(2H)	2,20(3H)	3,60(4H)	4,20(2H)
19c	$CDCl_3$	3,83(2H)	2,84(2H)	2,20(3H)	3,58(4H)	4,40(~1H)

* atribuição dos hidrogênios referente a Figura 6

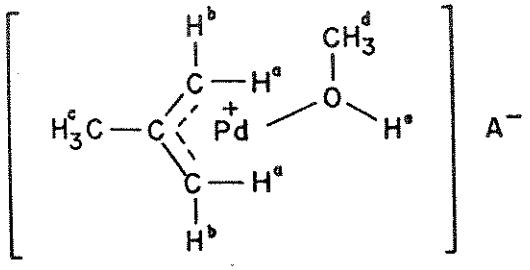


Figura 6: Atribuição dos hidrogênios referentes à Tabela 6

No espectro de RMN-^{1}H do metanol livre de ácidos (80 g/L em CCl_4, 0,1% H_2O) ocorrem picos em 3,34 ppm (d, 3H^d) e 4,17 ppm (q, 1H^e), indicando que há um acoplamento entre os hidrogênios H^d e H^e. A posição do H^e depende marcantemente do solvente[55].

Para o complexo 18, pela integração dos picos do RMN-^{1}H podemos concluir que há três moléculas de metanol por ligante η^3-metalílico . Este resultado foi reproduzido em uma nova síntese do complexo em um experimento de controle.

Nos complexos 19a, b e c ocorre um pico por volta de 3,6 ppm, cuja integração é de 4H, que foi atribuido aos hidrogênios H^d. O H^e apareceria juntamente com os hidrogênios da água, por volta de 4,2 ppm. Uma outra possibilidade é a atribuição do pico em 3,6 ppm aos hidrogenios 3H^d + 1H^e. Para averiguarmos esta última hipótese, tentamos deslocar o metanol coordenado pela adição de dmso-d_6 ao

próprio tubo de ressonância contendo a solução cujo espectro está mostrado na Figura 5 b. Com a adição de dmso-d_6 a cor da solução passa de amarelo para marrom devido ao deslocamento do metanol da esfera de coordenação do complexo. O sinal em 3,58 ppm é deslocado para 3,38 ppm e desdobrado em um dublete, provavelmente devido ao acoplamento com o H^e. A integração deste sinal comparada com à do H^c é de 1:1. O quarteto esperado para o H^e provavelmente se encontra encoberto em um pico largo observado entre 3,3 e 2,9 ppm atribuido a 2 H^b + 1 H^e, cuja integração é 3 H. Portanto, a hipótese do pico em 3,6 ppm nos espectros mostrados na Figura 5 ser devido a $3H^d$ + $1H^e$ não pode ser descartada.

As absorções principais dos espectros na região do infravermelho para estes complexos estão listadas na Tabela 7.

Tabela 7: Absorções principais no I.V. dos complexos com metanol. Condições: filme líquido entre janelas de KBr.

	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})			
Composto	ν_{O-H}	δ_{O-H}	ν_{C-O}	ÂNION[b]
metanol[a]	3645	1346	1034	
19a	3540	1280	1005	850(ν_3), 560 (ν_4)
19b	3450	1280	1010	1170(ν_3), 525 (ν_4)
19d	3325	1300	1023	1230, 1200, 1171(ν_{SO_2}, ν_{CF})

a : em estado gasoso[65] b: referência 66

Com o aumento do poder de coordenação do contra-íon (PF_6^- < BF_4^- < OTf^-), ocorre diminuição no número de ondas da absorção ν_{O-H}. Este comportamento está de acordo com o observado por van Leween[56] para complexos dicatiônicos de magnésio, manganês, cobalto ou níquel hexasolvatados por etanol com BF_4^-, ClO_4^- ou NO_3^- como contra-íons.

Na maioria dos casos, são observadas absorções atribuídas à água coordenada (3250 cm^{-1} e 1630 cm^{-1})[67], provavelmente

originada dos sais de prata utilizados para a síntese, que são difíceis de serem obtidos secos. Pela integração no espéctro de RMN-^{1}H, a quantidade de água não excede a 1 mol H_2O/mol complexo. Quando estes complexos são expostos ao ar, o seu espectro de I.V. é bastante modificado. Ocorre o deslocamento do estiramento ν_{O-H} para número de onda mais elevado, o aumento das absorções em 3250 cm^{-1} e 1630 cm^{-1} . A modificação mais significativa ocorre para o complexo 19d. Os I.V. deste complexo antes e depois da exposição ao ar estão mostrados, respectivamente nas Figuras 7a e 7b.

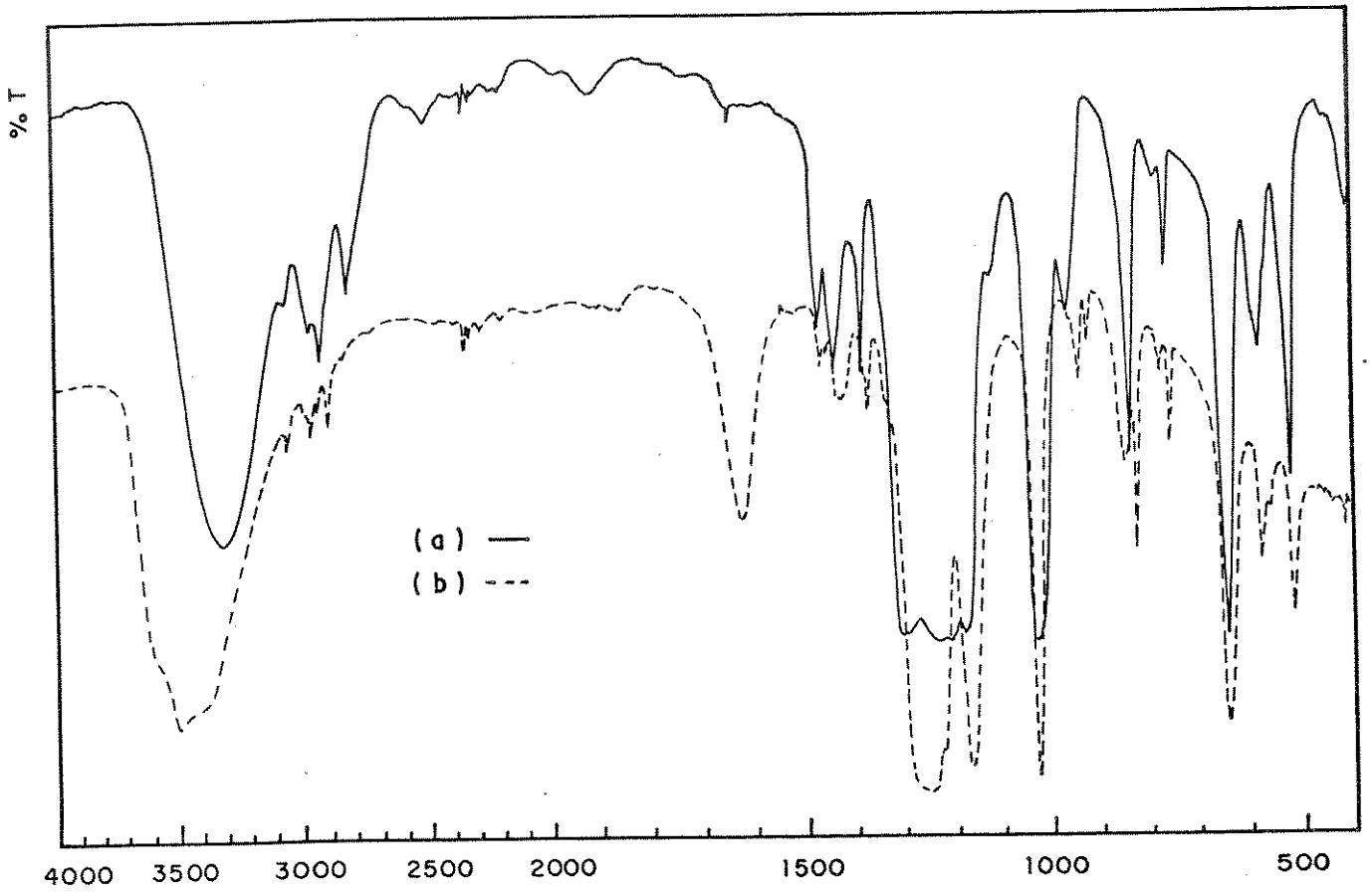
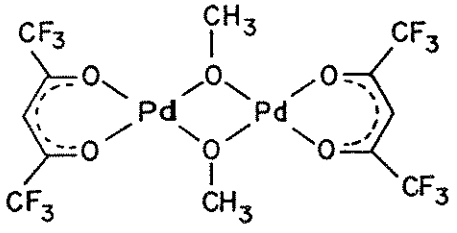


Figura 7: I.V. do complexo 19d. (a) atmosfera inerte, (b) após exposição ao ar.

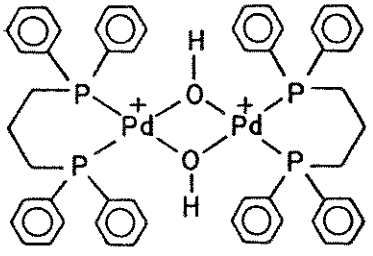
A absorção a 1633 cm^{-1} é devida a água que provavelmente desloca o metanol da esfera de coordenação do paládio, dando origem ao aquo-complexo[67].

A partir dos dados de RMN-^{1}H e de I.V. concluímos que o complexo 18 tem um ligante η^3-metalílico e três moléculas de metanol por átomo de paládio. Para satisfazer o número de coordenação quatro para o paládio, propomos que uma das moléculas de metanol não esteja ligada diretamente ao metal, mas por pontes de hidrogênio às outras moléculas de metanol.

Os complexos 19a, b, c e d têm um ligante η^3-metalílico e uma molécula de metanol por átomo de paládio. Visto que os contra-íons não são fortemente coordenantes , propomos que cada molécula de metanol esteja ligada em ponte a dois átomos de paládio, formando um complexo dimérico de fórmula $[(\eta^3\text{-}C_4H_7)Pd(MeOH)]_2(A)_2$, onde A é o contra-íon. Complexos análogos contendo dois íons metóxido[57] (20) ou hidróxido[58] (21) ligados em ponte a dois átomos de paládio já foram obtidos e completamente caracterizados. As estruturas moleculares obtidas por análise de difração de raios X mostram que nos dois casos os átomos coordenados ao paládio estão em um arranjo quadrado planar.



20



21

1.2 COMPLEXOS CONTENDO CONTRA-ÍONS COORDENADOS AO PALÁDIO

A evaporação do solvente da solução contendo o catalisador resulta em complexos sólidos quando o contra-íon é o acetato (22) ou p-toluenossulfonato (23).

O espectro de RMN-^{1}H do complexo 22 apresenta picos atribuídos ao η^3-metalila (δ = 3,69 ppm, singlete, $2H_{anti}$; 2,66

UNICAMP

ppm, singlete alargado $2H_{syn}$; 2,25 ppm, singlete, 3H, metila) e aos hidrogênios do grupo acetato (δ = 2,39 ppm, singlete, 3H). O espectro de I.V. apresenta absorções atribuidas ao grupo η^3-metalila e ao acetato. Por analogia ao complexo $[(\eta^3-C_3H_5)PdOAc]_2$ [27], propomos uma estrutura dimérica com o acetato ligado em ponte a dois átomos de paládio para o complexo 22.

O espectro de RMN-^{1}H do complexo 23 apresenta as absorções atribuídas ao η^3-metalila (δ = 3,88 ppm, singlete, $2H_{anti}$; 2,77 ppm, singlete, $2H_{syn}$; 2,09 ppm, singlete, 3H metila) e ao p-toluenossulfonato (δ =2,39 ppm, singlete, 3H metila; 7,82 ppm, dublete, $2H_o$, J_{o-m} = 6 Hz; 7,22 ppm, dublete, $2H_m$). O espectro de I.V. deste complexo está mostrado na Figura 8 e apresenta principalmente absorções atribuidas ao p-toluenossulfonato. Quando comparadas às do p-toluenossulfonato de sódio [59] (24), onde

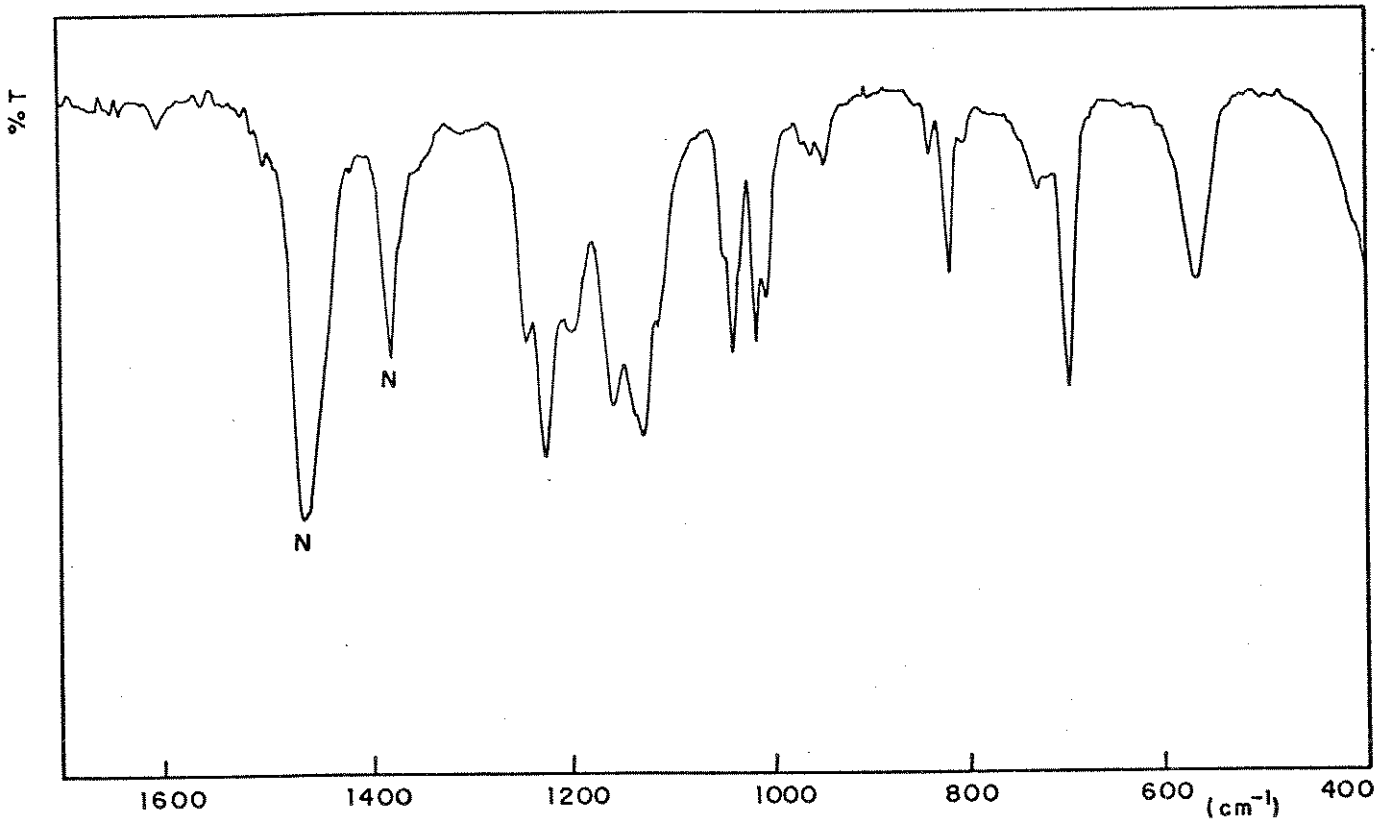
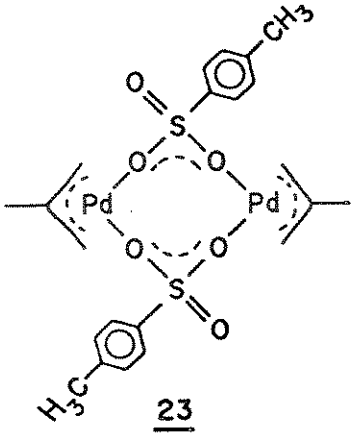
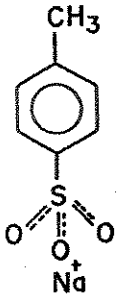


Figura 8: Espectro de I.V. do complexo 23 (N = nujol).

as ligações S-O do sulfonato são equivalentes, todas as absorções, inclusive aquelas atribuidas ao anel aromático, estão deslocadas para frequências mais altas, o que indica maior localização das duplas ligações (S=O e C=C) e, portanto, a coordenação do contra-íon. Por analogia ao $[(\eta^3-C_3H_5)PdOAc]_2$ [27], propomos para 23 uma estrutura dimérica com dois íons p-toluenossulfonato ligados em ponte.



23



24

1.3 COMPLEXO CONTENDO DIBENZILIDENOACETONA COORDENADA AO PALÁDIO

Para averiguarmos a participação de ligantes fracamente coordenantes como a dibenzilidenoacetona (dba) no processo catalítico, isolamos o complexo contendo dba como ligante, a partir de uma solução contendo o catalisador e dba (1:2), pela evaporação do solvente até o início da precipitação de um sólido amarelo-ouro (25). Foram obtidos espectros de RMN-^{1}H e RMN-^{13}C de 25 em um espectrômetro Brucker 200 MHz em thf-d_8 como solvente e utilizando-se tms como padrão interno. As atribuições dos hidrogênios e carbonos estão mostradas na Figura 9.

O espectro de RMN-^{1}H apresentou os seguintes picos: δ= 7,74 ppm, dublete, $2H^e$ (J H^e - H^f = 16 Hz); 7,23 ppm, dublete, $2H^f$; 7,40 ppm, multiplete, $4H^h$ + $2H^j$; 7,68 ppm, multiplete, $4H^h$; 3,87 ppm, singlete, $2H^c_{anti}$; 2,87 ppm, singlete, $2H^c_{syn}$; 2,19 ppm, singlete, $3H^a$.

O espectro de RMN-^{13}C apresentou os seguintes picos: 188,35

ppm, singlete, C^d; 143,18 ppm, dublete, C^e; 136,34 ppm, singlete, C^g 130,92 ppm, dublete, C^f; 129,51 ppm, dublete, C^h; 129,14 ppm, dublete, C^i; 126,54 ppm, dublete, C^j; 57,94 ppm, triplete, C^c; 22,56 ppm, quarteto, C^a; 15,72 ppm, singlete, C^b.

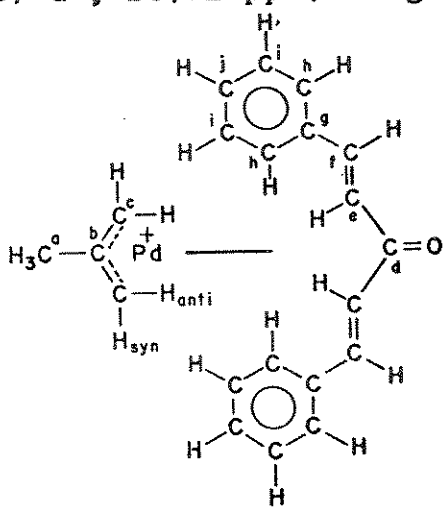


Figura 9: Atribuição dos hidrogêneos e carbonos de <u>25</u>

Na região da dba, ambos os espectros correspondem aos da dba não coordenada, indicando que este ligante foi deslocado pelo thf-d_8 ou pela água do solvente. No entanto, pela integração no espectro de RMN-^1H é possivel concluir que há apenas uma dba por paládio. Os dados de análise elementar são coerentes com a fórmula $[(\eta^3-C_4H_7)Pd(dba)]PF_6$ (calculado: 46,63% C, 3,88% H; encontrado: 46,52% C, 3,92% H).

O espectro de I.V. do complexo sólido, em dispersão com nujol, mostra que a dba está coordenada ao paládio, como pode ser visto nas Figuras 10a e 10b. No complexo <u>25</u> (Figura 10a), ocorrem absorções atribuidas ao PF_6^- (830 cm^{-1} e 560 cm^{-1}). A absorção atribuida à carbonila é deslocada de 1651 cm^{-1} para 1625 cm^{-1}. Além disto, ocorrem variações significativas nas absorções relacionadas à dupla ligação. As absorções em 1620 cm^{-1} ($\nu_{C=C}$) e 1595 cm^{-1}($\nu_{C=C_{ass}}$) são deslocadas para 1550 cm^{-1} e 1520 cm^{-1}, respectivamante. A absorção em 983 cm^{-1} (δ $^{H}\!\!\searrow_{C=C}\!\!\searrow_{H}$) tem a intensidade bastante diminuida com a coordenação. Isto indica que

a coordenação da dba ao paládio dá-se através da dupla ligação e não através da carbonila[50].

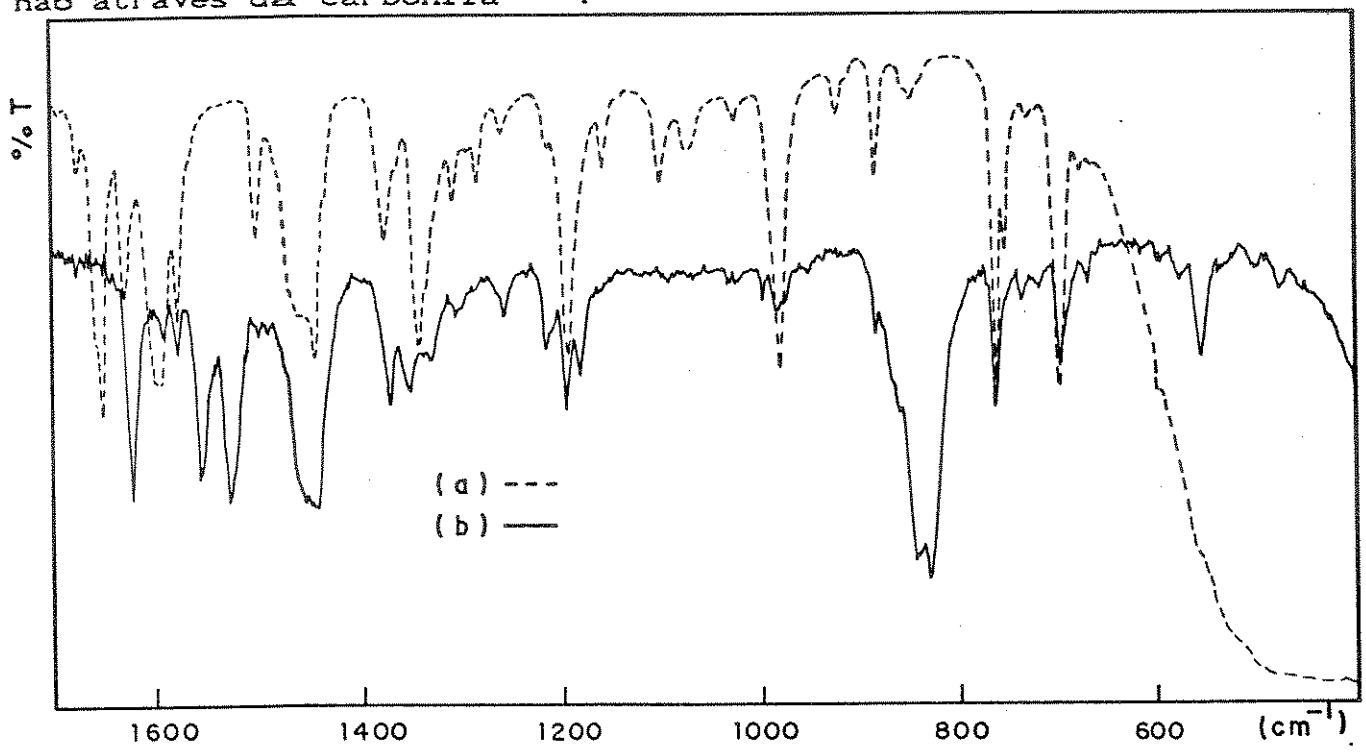
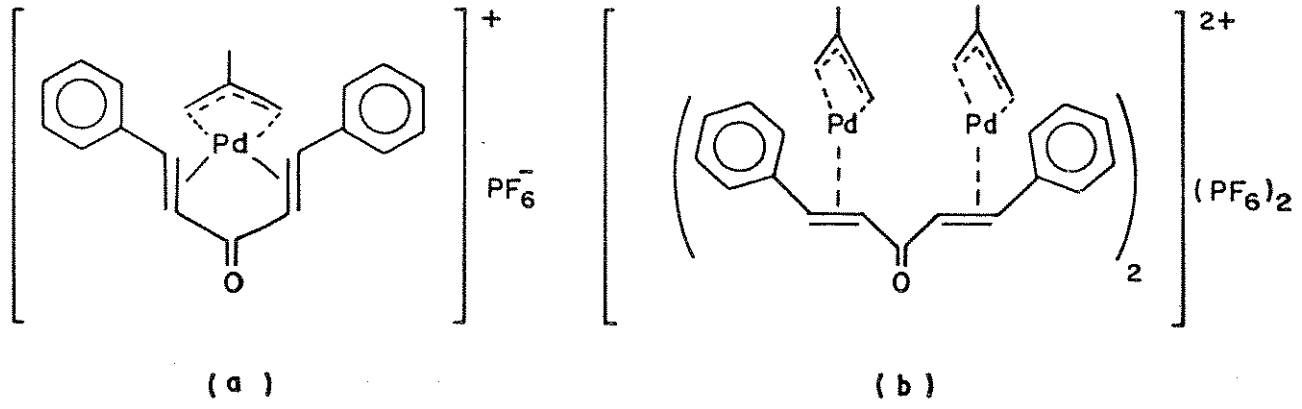


Figura 10: Espectros na região do infravermelho,(a) dba, (b) 25.

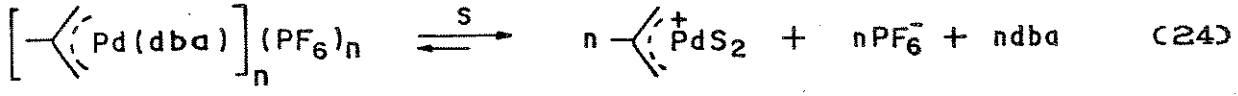
Para que o complexo possua o número de coordenação quatro e uma estrutura do tipo quadrado planar são sugeridas as estruturas mostradas nas Figuras 11a e 11b.



(a) (b)

Figura 11: Possibilidades de coordenação para a dba em 25. (a)monometálico, (b)bimetálico.

Com o intuito de distinguirmos entre as duas possibilidades, tentamos determinar a massa molecular do complexo 25 por osmometria de pressão de vapor. Utilizando acetona como solvente, obtivemos uma massa molecular média ($\bar{M}$) de 188, o que pode significar um complexo monometálico dissociado em três fragmentos (540/3) ou um complexo bimetálico dissociado em 6 fragmentos, (1080/6), conforme a Equação 24. Entretanto, considerando a massa



(24)

n = 1, 2

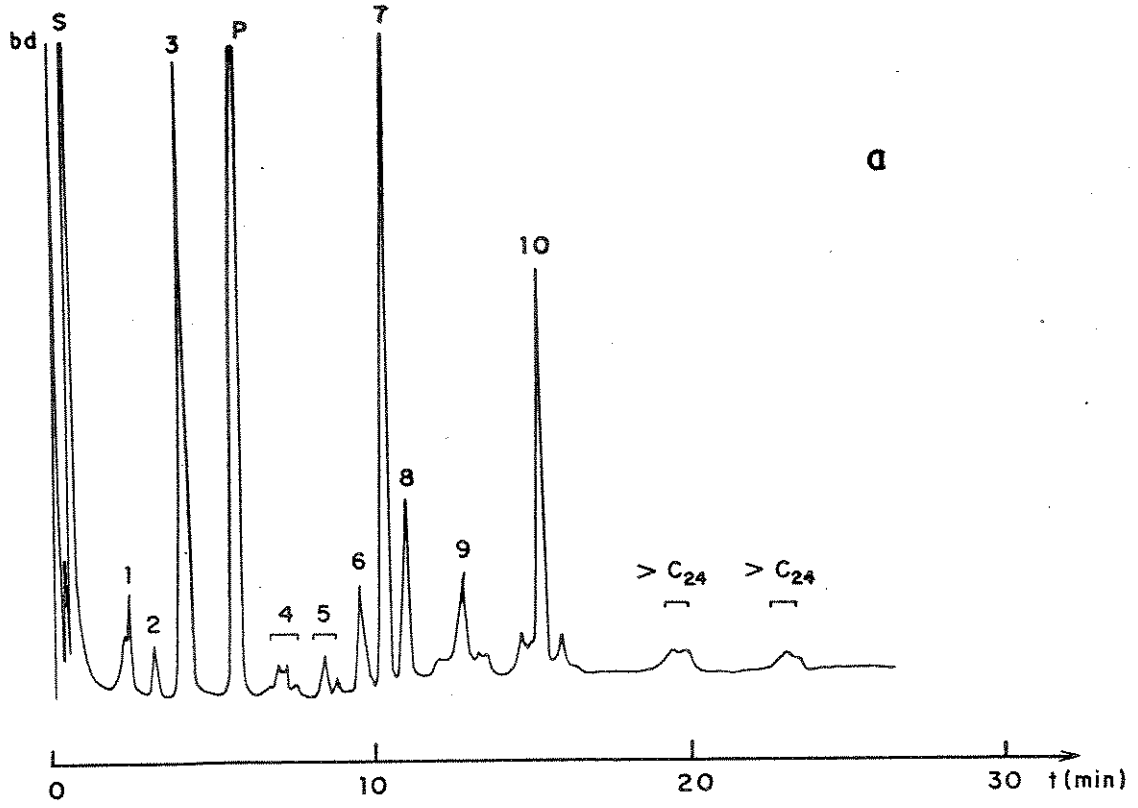
molecular média obtida, podemos concluir que em acetona o complexo está quase completamente dissociado.

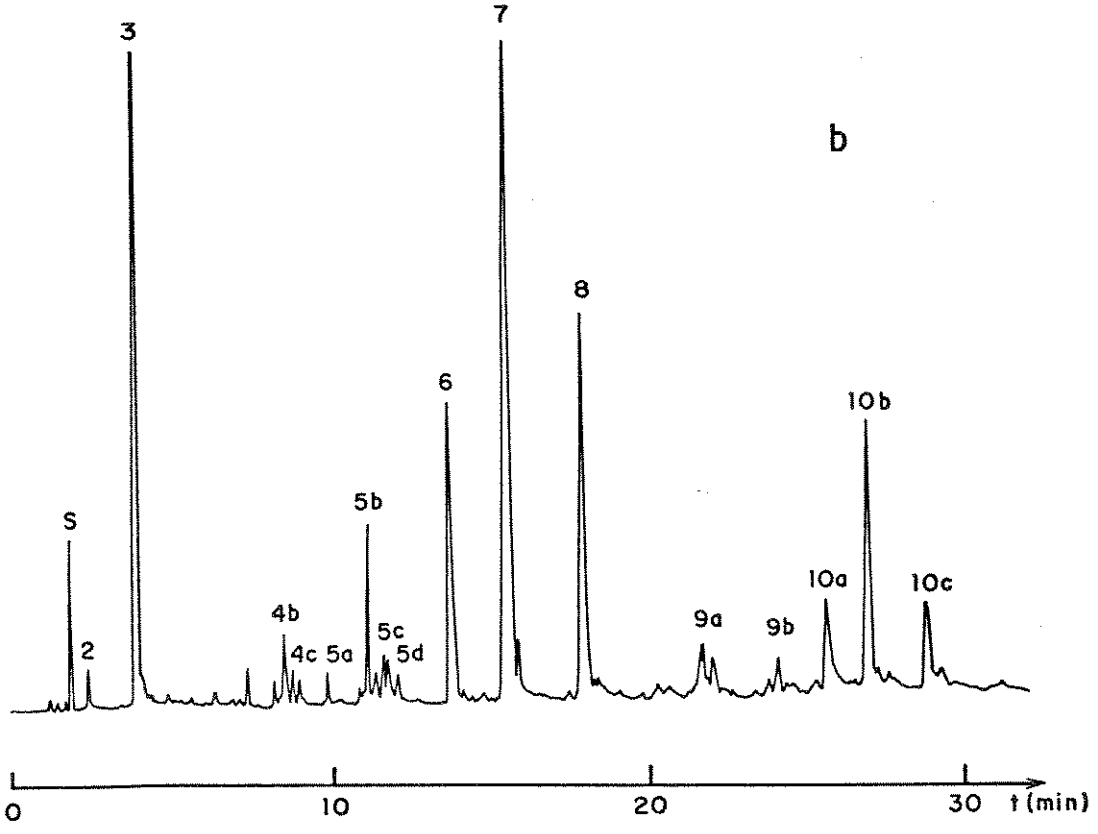
O espectro de I.V. do complexo 25 em solução de thf mostra bandas em 1650 cm^{-1} (dba livre) e a 1620 cm^{-1} (dba coordenada) de intensidades relativas iguais, indicando que em thf seco e à temperatura ambiente, aproximadamente 50% da dba está dissociada.

Em tolueno, o complexo não é solúvel à temperatura ambiente. A adição de algumas gotas de metanol à suspensão do complexo em tolueno provocam a sua solubilização, devido ao deslocamento da dba da esfera de coordenação do paládio pelo metanol. Portanto a dba é deslocada da esfera de coordenação do paládio por solventes coordenantes como o thf, o metanol e a acetona.

2. ANÁLISE QUALITATIVA DOS PRODUTOS DA TELOMERIZAÇÃO DO BUTADIENO COM METANOL.

Reagindo o bis(cloreto de η^3-metalilpaládio) com o hexafluorofosfato de prata, obtemos um catalisador "in situ" ativo na telomerização do butadieno com o metanol. A análise cromatográfica dos produtos de catálise em várias colunas resulta nos cromatogramas mostrados na Figura 12. Nas condições de análise quantitativa (Figura 12a), são obtidos dez conjuntos de picos de produtos. Utilizando-se uma coluna capilar de 25 m recoberta com


bd
S
3
P
7
a
10
8
9
1
2
4
5
6
> C24
> C24
0
10
20
30
t (min)


3
7
b
8
6
10b
S
5b
4b
5c
4c
5a
5d
9a
9b
10a
10c
2
0
10
20
30
t (min)

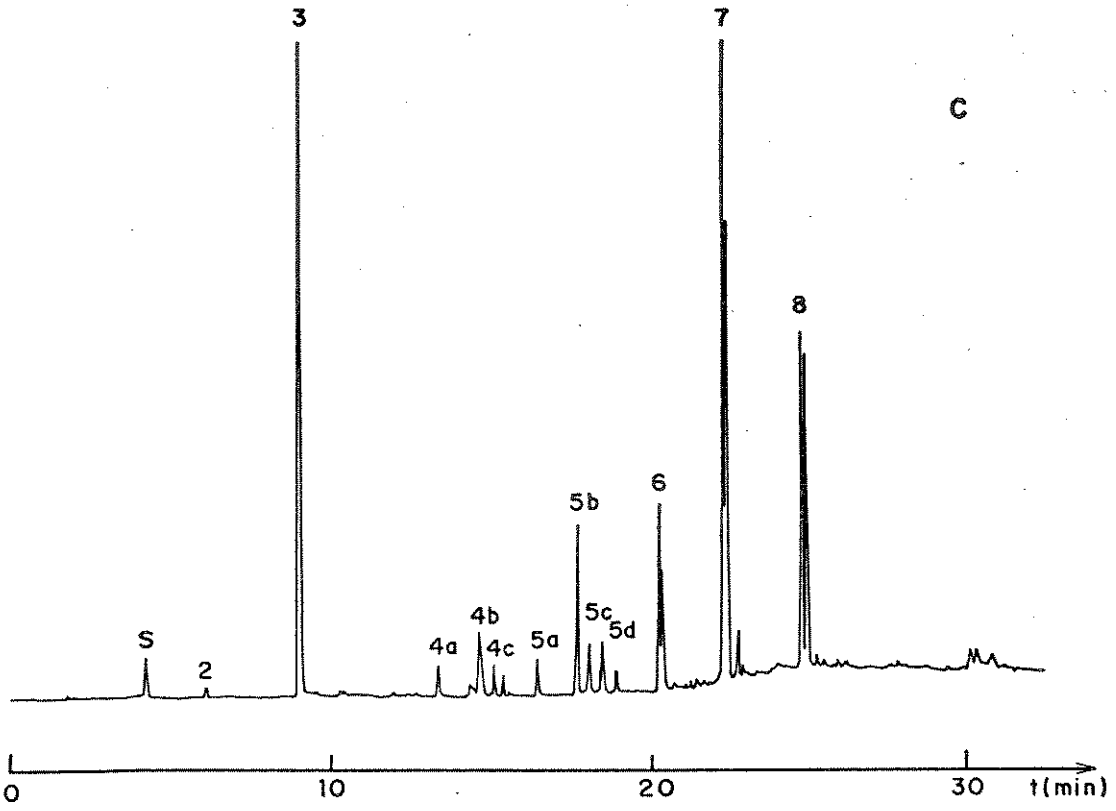


Figura 12: Cromatogramas dos produtos de catálise. (a) coluna de 1,5 m recheada com SE 30 10% ,(b) coluna capilar de 25 m recoberta com Carbowax 20M, (c) coluna capilar de 43 m recoberta com SP 2250

Carbowax 20 M (Figura 12b) a resolução dos picos é melhorada. Utilizando-se uma coluna capilar de 43 m recoberta com SP 2250 os conjuntos de picos 4 e 5 são separados na linha de base e os picos 6, 7 e 8 são desdobrados (Figura 12c). Devido à temperatura máxima permitida para esta coluna (190^{o}C), o conjunto de picos 10, que tem um ponto de ebulição superior, não pode ser eluido.

Os produtos foram identificados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas utilizando-se a coluna Carbowax 20M (Figura 12b). As intensidades relativas dos picos m/z dos espectros de massas dos produtos principais estão mostrados na Tabela 8.

Tabela 8: Intensidade relativa dos picos dos espectros de massa dos produtos (ionização por impacto eletrônico de 70 eV., fonte 250°C)

	Produto (nº do pico)*						
m/z	2	3	6	7	8	9a	10b
41	68	64	44	53	43	67	52
45	8	53	--	4	37	29	32
55	32	33	25	28	78	55	40
67	15	58	50	58	100	72	82
71	100	100	--	80	18	80	50
79	24	32	100	100	61	100	100
81	4	7	10	18	36	35	32
85	37	11	--	7	37	10	7
93	17	26	12	15	29	51	26
97	5	36	--	5	7	--	5
107			19	39	24	43	51
119			4	8	10	11	17
133			4	8	11	14	15
147			2	5	5	17	7
161				3	2	8	10
175				3	2		2
187				1	1		3
M^+	140	140	216	248	248	302	---
M^+-MeOH	108	108	---	216	216	270	324

* referente ao cromatograma da Figura 12b.

Os produtos apresentam fragmentos comuns a oligômeros e telômeros do butadieno, bem como fragmentos característicos de telômeros, conforme mostrado nas Tabelas 9 e 10[43]. Os espectros de massas, não só permitem a diferenciação de oligômeros e telômeros, mas também fornecem uma forte evidência com respeito à posição do grupamento metoxila na cadeia carbônica, Os compostos contendo o grupamento metoxila na posição 1, têm o pico em m/z=45, correspondente ao fragmento $C_2H_5O^+$ (Tabela 10), em maior intensidade. Já os compostos contendo grupamentos metoxila na posição 3 têm o pico em m/z = 71, correspondente ao fragmento $C_4H_7O^+$ (Tabela 10), em maior intensidade.

Tabela 9: Fragmentos comuns a oligômeros e telômeros do butadieno.

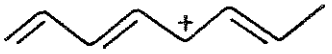
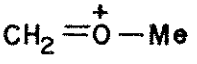
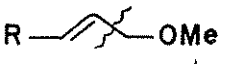
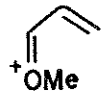
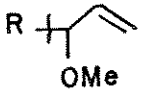
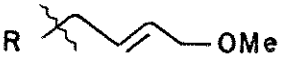
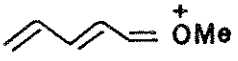
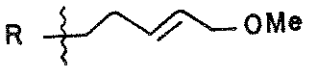
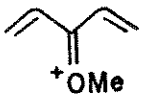
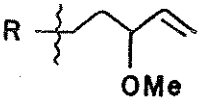
m/z	Fórmula molecular	Estrutura provável
41	$C_3H_5^+$	
55	$C_4H_7^+$	
67	$C_5H_7^+$	
79	$C_6H_7^+$	
93	$C_7H_9^+$	
107	$C_8H_{11}^+$	

Tabela 10 : Fragmentos característicos de telômeros do butadieno.

m/z	Fórmula molecular	Estrutura provável	origem provável
45	$C_2H_5O^+$		
71	$C_4H_7O^+$		
85	$C_5H_9O^+$		
97	$C_6H_9O^+$		
			

Para a obtenção de informações adicionais, os produtos foram hidrogenados cataliticamente antes da entrada no espectrometro de

massas. Os produtos hidrogenados resultantes são alcanos de cadeia aberta e sem ramificações. Então, todos os produtos de catálise são oligômeros ou telômeros com a cadeia carbônica aberta e sem ramificações. Portanto, na Figura 12c os picos de cada conjunto (4, 5, 6, 7, 8 e 9) são isômeros de dupla ligação (posicionais e *cis-trans*) e posicionais do grupo metoxila.

Pela análise dos espectros de massas e pela comparação com espectros do banco de dados para substâncias semelhantes (no Max-Plank Institut für Kohlenforshung) os produtos foram identificados como mostrado na Tabela 11.

Além destes produtos são também formados o 1,3,6 e 1,3,7-octatrieno (C_8^3), mostrados no cromatograma da Figura 12a (conjunto de picos 1) e identificados por injeção de padrão em uma coluna de 4 m recheada com Carbowax 20M (5%), sobre Chromosorb W-HP. Injetando-se os produtos sem destilação prévia na coluna de 1,5 m recheada de SE-30 (10%) e mantendo-se a temperatura final de programação por 20 minutos, são observados picos com tempos de retenção superiores aos do conjunto 10 (Figura 12a). Isto é um indicativo de que são formados telômeros de massa molecular mais elevada ($C_{4n}^n OMe$, n= 7, 8, 9, etc...).

Os produtos principais $C_8^2 OMe$-1 e $C_{16}^4 Me$-3, referentes aos picos 3 e 7 da Figura 12a, respectivamente, foram isolados e analisados por espectroscopia de RMN-^{1}H e I.V.

O $C_8^2 OMe$-1, foi isolado com 98,5% de pureza e apresenta os seguintes dados espectroscópicos:

IV : 1640 cm^{-1}($\nu_{C=C}$), 1120 cm^{-1}(ν_{C-O}), 970 cm^{-1}(γ_{C-H}dupla trans) 990 cm^{-1}, 910 cm^{-1} (γ_{C-H}vinílico)

RMN-^{1}H: δ= 5,63-4,85 ppm, multiplete, 5H^a ; 3,84 ppm, dublete, 2H^b; 3,29 ppm, singlete, 3H^c; 2,14-1,94 ppm, multiplete, 4H^d ; 1,65-1,46 ppm, multiplete, 2H^e.

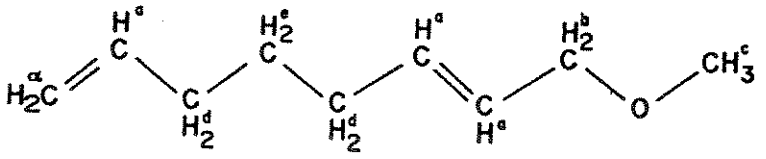


Tabela 11: Identificação dos produtos da telomerização do bd com metanol catalisada por $[(\eta^3-C_4H_7)Pd(MeOH)_2]PF_6$.

	Produtos		Abreviação
Pico*	M^+	Identificação	
S	92	tolueno	
2	140	metoxi-octadieno	C_8^2OMe
3	140	1-metoxi-2,7 octadieno	$2,7\text{-}C_8^2OMe\text{-}1$
4a	194	3-metoxi-dodecatrieno	$C_{12}^3OMe\text{-}3$
4b	194	3-metoxi-dodecatrieno	"
4c	194	3-metoxi-dodecatrieno	"
5a	194	1-metoxi-dodecatrieno	$C_{12}^3OMe\text{-}1$
5b	194	1-metoxi-dodecatrieno	"
5c	194	1-metoxi-dodecatrieno	"
5d	248	metoxi-hexadecatetraeno	C_{16}^4OMe
6	218	hexadecapentaeno	C_{16}^5
7	248	3-metoxi-hexadecatetraeno	$C_{16}^4OMe\text{-}3$
8	248	1-metoxi-hexadecatetraeno	$C_{16}^4OMe\text{-}1$
9a	302	metoxi-eicosapentaeno	$C_{20}^5OMe\text{-}3$
9b	302	metoxi-eicosapentaeno	C_{20}^5OMe
10a	356	metoxi-tetracosahexaeno	C_{24}^6OMe
10b	338	metoxi-tetracosahexaeno	$C_{24}^6OMe\text{-}3$
10c	338	metoxi-tetracosahexaeno	C_{24}^6OMe

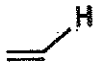
* referente ao cromatograma da Figura 12b.

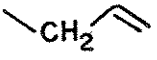
Foi também isolada uma mistura composta de $C_{16}^4Me\text{-}3$ (85%) + $C_{16}^4Me\text{-}1$ (15%), que apresenta os seguintes dados espectroscópicos:

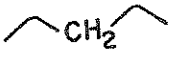
IV : 1640 cm^{-1}($\nu_{C=C}$), 1110 cm^{-1}(ν_{C-O}), 970 cm^{-1}(γ_{C-H}dupla trans) 990 cm^{-1}, 910 cm^{-1} (γ_{C-H}vinílico)

RMN-^{1}H:

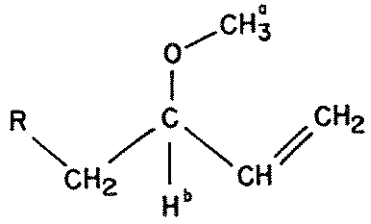
Absorções comuns aos isômeros:

δ= 5,95 - 4,86 ppm, multiplete, 

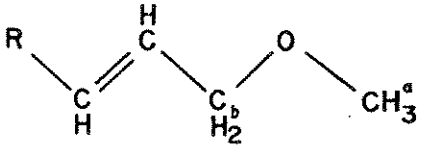
δ= 2,02 ppm , pico alargado, 

δ= 1,77 - 1,11 ppm, multiplete, 

Absorções características dos isômeros:



C_{16}^4Me-3



C_{16}^4Me-1

H^a	δ= 3,25 ppm; s; 3H	δ= 3,30 ppm; s; 3H
H^b	δ= 3,49 ppm; dt; 1H	δ= 3,85 ppm; d; 2H

s= singlete, d= dublete, dt= dublete de triplete

Os dados de espectroscopia de IV e RMN-^{1}H dos produtos estão de acordo com as estruturas propostas anteriormente.

3. PREMISSAS PARA A COMPREENSÃO DA DISCUSSÃO SOBRE O SISTEMA CATALÍTICO

Salvo menção em contrário, no estudo dos sistemas catalíticos, os catalisadores foram utilizados "in situ". Além da

utilização "in situ" ser mais simples do ponto de vista experimental, os catalisadores assim obtidos são frequentemente mais ativos que os complexos isolados. O catalisador preparado segundo a Equação 23, em solução contendo metanol deve possuir um ligante η^3-metalílico e duas moléculas de metanol coordenados ao paládio para satisfazer ao número de coordenação quatro, portanto sua fórmula é $[(\eta^3\text{-}C_4H_7)Pd(MeOH)_2]^+A^-$. O catalisador, quando utilizado "in situ", será abreviado como [Pd]A, onde A é o contra-íon.

Os produtos formados, salvo menção em contrário, são os descritos no ítem IV.2. A atividade do catalisador e a seletividade para determinado produto dependem das condições reacionais (solvente, tempo de reação, concentração do metanol concentração do catalisador e temperatura de reação), da adição ou não de ligantes e do contra-íon utilizado. Portanto, a atividade e a seletividade são funções de pelo menos sete variáveis. Para estudar este sistema variamos uma delas de cada vez mantendo as outras fixas. As conclusões que vem a seguir foram tiradas de uma análise global dos resultados e não da interpretação isolada de um conjunto de dados. A partir desta análise, chegamos à conclusão de que o mecanismo proposto no Apêndice 1, que é essencialmente igual ao proposto por Poirier[43], pode explicar globalmente os resultados obtidos e será utilizado desde o princípio na interpretação dos dados. Este Apêndice poderá ser desdobrado de modo a permitir a sua consulta simultaneamente à leitura da discussão.

Como proposto no mecanismo, os produtos com o mesmo comprimento de cadeia carbonica são formados a partir dos mesmos intermediários. Para facilitar a compreensão dos resultados, a seletividade será apresentada como a somatória dos produtos C_{4n}^nOMe-1, C_{4n}^nOMe-3 e C_{4n}^{n+1}, que é representada pelo símbolo C_{4n}. Por exemplo, o símbolo C_8 significa a somatória dos produtos C_8^3OMe-1, C_8^2OMe-3 e C_8^3. Os telômeros superiores com números pares de unidades de butadieno como C_{16}, C_{24}, C_{32}, etc..., são formados

pela dimerização de cadeias C_8 e serão representados pelo símbolo C_{8n} (n > 1).

A distribuição detalhada dos produtos encontra-se no Apêndice 2. Como pode ser visto neste Apêndice a fração C_8 é composta principalmente do produto substituido na posição 1 (C_8^3OMe-1), o que está de acordo com a maioria dos resultados descritos na literatura. Por outro lado, as frações C_{16} e C_{24} são compostas principalmente de produtos substituidos na posição 3 . Uma possível explicação para este fato é que a dupla ligação na posição 10 da cadeia carbônica do intermediário 30 (Apêndice 1) pode se coordenar ao paládio, deslocando a molécula de metanol vizinha à posição 1 da cadeia , fazendo com que o ataque nucleofílico se dê na posição 3.

Com a finalidade de comparar o desempenho dos sistemas catalíticos estudados, foram utilizados vários parâmetros que dizem respeito à atividade e à seletividade dos sistemas, conforme descrito a seguir.

Número de "turnover" (NT): é o número de moles de butadieno convertidos (n_{bdc}) por mol de catalisador utilizado (n_{Pd}).

$$NT = \frac{n_{bdc}}{n_{Pd}} \quad \frac{(mol\ bd)}{(mol\ Pd)}$$

O NT está relacionado com a estabilidade do catalisador e indica o número total de moles de butadieno (bd) que podem ser convertidos em produtos a partir de um mol de catalisador.

Frequência de "turnover" (FT): é o número de moles de bd convertidos (n_{bdc}) por mol de catalisador (n_{Pd}) por unidade de tempo (t). A FT está relacionada com a atividade do catalisador.

$$FT = \frac{n_{bdc}}{n_{Pd} \times t} \quad \frac{(mol\ bd)}{(mol\ Pd\ .h)}$$

Seletividade ($\%S_i$): é a porcentagem do butadieno convertido (bdc) incorporada a um determinado produto i.

$$\%S_i = \frac{n_{bdi}}{n_{bdc}} \times 100 \quad (\%)$$

4. VARIAÇÃO DAS CONDIÇÕES REACIONAIS

4.1 INFLUÊNCIA DO SOLVENTE

Na Tabela 12, observamos que utilizando o $[Pd]PF_6$ como

Tabela 12. Variação da seletividade do catalisador com o solvente. Condições reacionais: $[Pd]PF_6$, solvente (20 mL), bd (650 mmol), MeOH (150 mmol), 80°C, 20 h.

				Seletividade (%)					
nº	solvente	catal. (mmol)	NT	C_8	C_{12}	C_{16}	C_{20}	C_{24}	$>C_{24}$
1	tolueno	0,57	950	20	5	38	4	9	24
2	thf	0,50	1060	11	2	25	2	10	50

catalisador, a seletividade do sistema catalítico varia com o solvente. Os telômeros superiores do tipo C_{8n} são formados a partir de complexos bimetálicos dicatiônicos de paládio 29 e 31 (Apêndice 1). Por serem dicatiônicos, estes complexos são estabilizados a medida que a polaridade do solvente aumenta. Portanto, em thf, um solvente mais polar que o tolueno, os produtos de maior massa molecular são formados em maior seletividade.

4.2 INFLUÊNCIA DO TEMPO DE REAÇÃO

Na Tabela 13 podemos observar que, com o decorrer do tempo de

reação a seletividade para os produtos de maior massa molecular (>C_{24}) é aumentada devido à falta de metanol, que é necessário para o processo de interrupção da cadeia carbônica. Como podemos ver pelo NT, a conversão global do butadieno aumenta. Por outro lado, a diminuição da FT indica que o catalisador é desativado com o decorrer da reação.

Tabela 13: Variação da atividade e seletividade em função do tempo. Condições reacionais: [Pd]PF_6 (0,57 mmol); tolueno (20 mL), bd (650 mmol), metanol (150 mmol), 80°C.

				Seletividade (%)					
nº	tempo (h)	FT_1 (h^{-1})	NT	C_8	C_{12}	C_{16}	C_{20}	C_{24}	$>C_{24}$
3	1	380	380	32	3	49	2	11	3
4	4	160	650	19	3	51	3	13	11
1	20	50	950	20	5	38	4	9	24

4.3 INFLUENCIA DA QUANTIDADE DE METANOL NO SISTEMA CATALÍTICO

No gráfico 1 pode ser visto que, em thf, após uma hora de

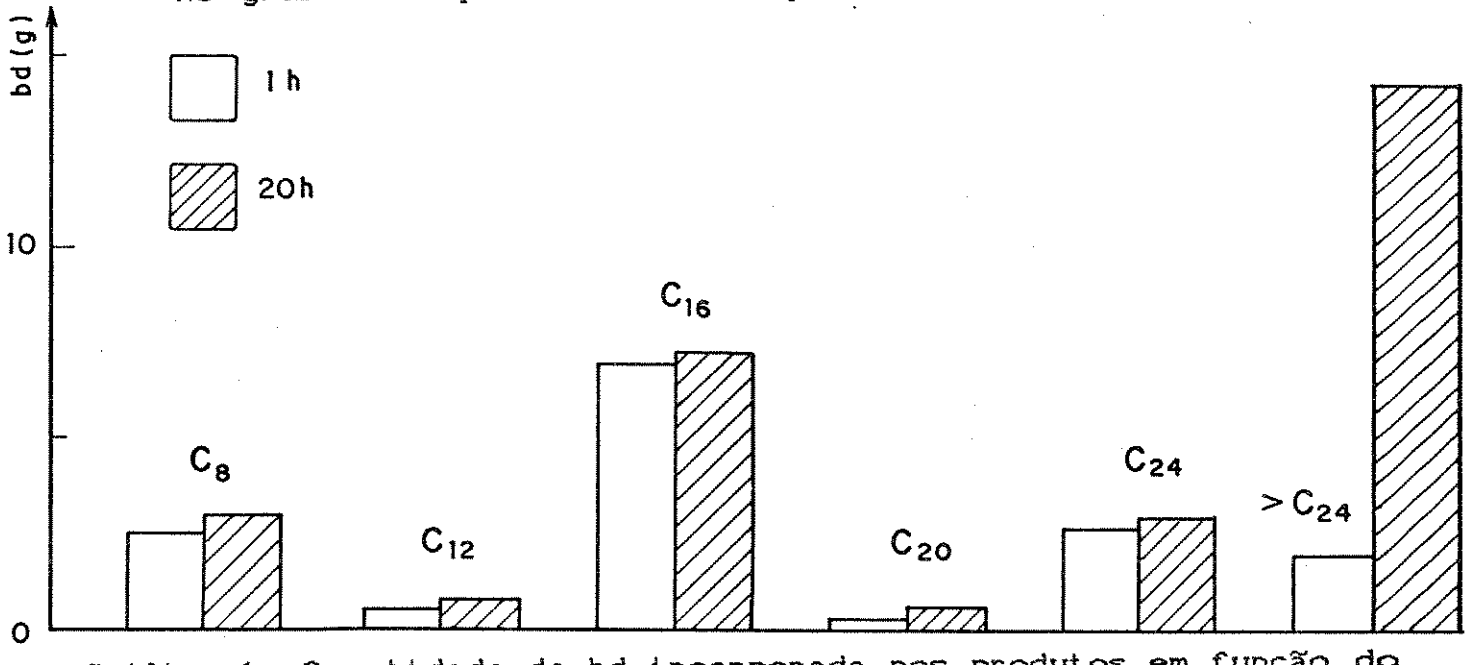


Gráfico 1: Quantidade de bd incorporada nos produtos em função do tempo de reação. Condições reacionais: veja Tabela 14.

reação, são formados quase que exclusivamente produtos > C_{24}, devido a falta de metanol provocada pelo seu consumo na reação.

Na Tabela 14 observamos que a formação de produtos maiores que C_{24} implica na diminuição da seletividade para os produtos de menor massa molecular. Utilizando-se maior quantidade de metanol (300 mmol) a seletividade da primeira hora de reação é essencialmente mantida. A adição de quantidades maiores de metanol leva à formação de C_8^2OMe-1 como produto principal[43]. Isto se deve ao fato de que aumentando-se a quantidade de metanol é

Tabela 14: Variação da atividade e seletividade em função da quantidade de metanol. Condições reacionais: [Pd]PF_6 (0,50 mmol), thf (20 mL), bd (650 mmol); 80°C.

				Seletividade (%)					
nº	t(h)	MeOH (mmol)	NT	C_8	C_{12}	C_{16}	C_{20}	C_{24}	$>C_{24}$
4	1	150	555	17	3	47	2	18	13
2	20	150	1060	11	2	25	2	10	50
6	20	300	1070	27	2	46	2	11	12

favorecida a formação do complexo monometálico 28 (Apêndice 1) com duas moléculas de metanol coordenadas ao paládio, responsável pela formação de C_8. Nestas condições reacionais, a concentração do metanol não altera a atividade do sistema catalítico, como pode ser visto na Tabela 14, entradas 2 e 6.

5. ADIÇÃO DE LIGANTES AO SISTEMA CATALÍTICO

A adição de fosfinas e fosfitos ao sistema catalítico modifica completamente o mecanismo da catálise. São formados principalmente dímeros e os telômeros C_{16} têm cadeia ramificada (composto 6, Y= OMe)[43]. Já com a adição de ligantes fracamente coordenantes como a benzilidenoacetona (ba), dibenzilidenoacetona

(dba) e benzonitrila (bn), são formados os produtos lineares descritos no ítem VI.2., porém a atividade e a seletividade são influenciadas pelo ligante.

Na Tabela 15, observamos que para thf como solvente,

Tabela 15: Adição de ligantes fracamente coordenantes ao sistema catalítico. Condições reacionais: $[Pd]PF_6$ (0,50 mmol), thf (20 mL), bd (650 mmol), MeOH (150 mmol), 80°C, 20h.

			Seletividade (%)					
nº	ligante	NT	C_8	C_{12}	C_{16}	C_{20}	C_{24}	$>C_{24}$
2	-	1060	11	2	25	2	10	50
7	2 ba	1050	17	3	29	1	10	40
8	2 dba	925	16	3	32	2	9	38
9	4 bn	890	20	3	35	3	12	27

ba: benzilidenoacetona, dba: dibenzilidenoacetona, bn: benzonitrila

aumentando-se o poder de coordenação do ligante (ba < dba < bn) a seletividade para produtos de menor massa molecular aumenta e a atividade do catalisador diminui. Isto se deve à coordenação do ligante ao catalisador quando a concentração de metanol diminui devido ao seu consumo na reação. O efeito principal dos ligantes é o bloqueio dos sítios de coordenação do metal necessários para a atividade catalítica. Assim, é formada uma menor quantidade produtos $>C_{24}$, e, consequentemente, a seletividade para os produtos de menor massa molecular é aumentada, mas a atividade catalítica é diminuida.

Utilizando-se o $[(\eta^3\text{-}C_4H_7)Pd(dba)]PF_6$ (25) como catalisador nas mesmas condições reacionais da Tabela 15, obtemos seletividade igual à da entrada 8, porém ocorre um decréscimo daatividade (NT=860). A diminuição da atividade catalítica de complexos isolados, quando comparada a sistemas análogos utilizados "in situ", já foi observada por vários autores[58] e pode estar relacionada com a decomposição parcial do catalisador ou a

formação de dímeros cataliticamente inativos, a medida que se concentra o meio reacional para o isolamento do complexo.

Para tolueno como solvente (Tabela 16), na ausência de ligantes, o catalisador é ativo após a quarta hora de reação e a seletividade para produtos $>C_{24}$ é aumentada. Com a adição de dba, a seletividade de reação é mantida após a quarta hora.

Tabela 16: Adição de dba ao sistema catalítico em tolueno como solvente . Condições reacionais: $[Pd]PF_6$ (0,57 mmol), tolueno (20 mL), bd (650 mmol), MeOH (150 mmol), 80°C.

				Seletividade (%)					
nº	ligante	T(h)	NT	C_8	C_{12}	C_{16}	C_{20}	C_{24}	$>C_{24}$
2	-	4	650	19	3	51	3	13	11
3	-	20	950	20	5	38	4	9	24
10	2 dba	4	660	21	3	49	2	11	14
11	2 dba	20	720	25	2	48	3	9	12

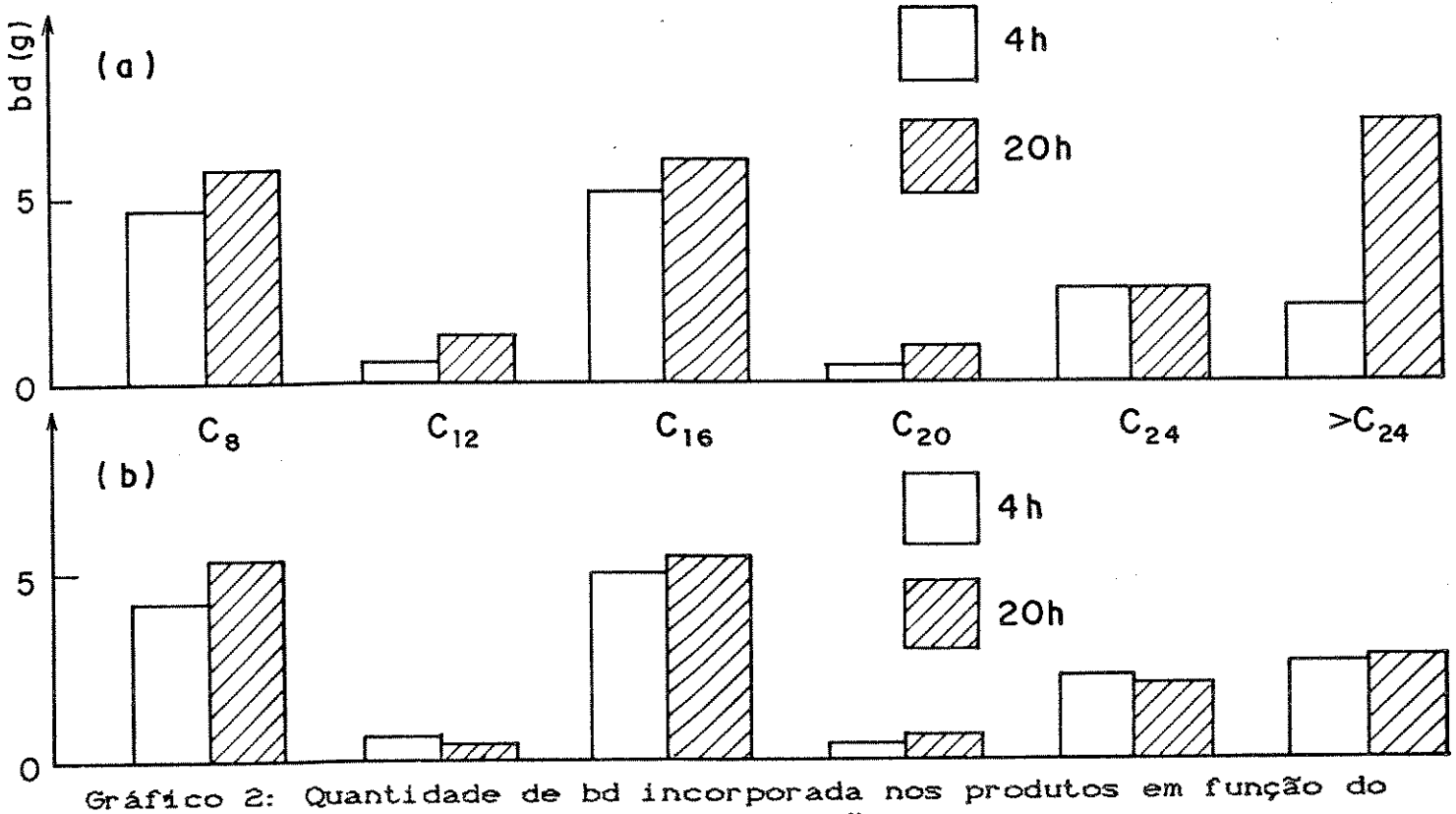


Gráfico 2: Quantidade de bd incorporada nos produtos em função do tempo de reação. (a) sem dba, (b) com dba

No Gráfico 2a, fica evidente que, na ausência de dba, o catalisador permanece ativo após a quarta hora de reação, formando principalmente produtos $>C_{24}$. No Gráfico 2b observamos que em presença de dba, após a quarta hora de reação a atividade catalítica é bastante diminuida, evidenciando que a dba se coordena ao catalisador nestas condições reacionais.

Utilizando-se o catalisador preparado pela reação do hexafluorofosfato de metaliloxitris(dimetilamino)fosfônio com o tris(dba)dipaládio (ítem III.5.2), nas mesmas condições reacionais que para a entrada 11 (Tabela 16), são obtidos essencialmente os mesmos resultados. No entanto, por este método de preparação não é possível obter o sistema catalítico livre de dba e hmpa.

6. VARIAÇÃO DO CONTRA-ION NO SISTEMA CATALÍTICO

6.1 EFEITO DOS CONTRA-IONS PERFLUORADOS

Na Tabela 17, observamos que, em tolueno a 60°C, os contra-íons perfluorados testados têm pequena influência na atividade catalítica do sistema. A seletividade é praticamente a mesma para o $[Pd]PF_6$ e o $[Pd]_2SiF_6$. Para o $[Pd]BF_4$, o complexo

Tabela 17: Variação da atividade e seletividade do sistema catalítico em função do contra-íon perfluorado . Condições reacionais: catalisador (0,50 mmol), tolueno (20mL), bd (650 mmol), MeOH (300 mmol), 60°C, 4h.

			Seletividade (%)					
nº	Catalisador	NT	C_8	C_{12}	C_{16}	C_{20}	C_{24}	$>C_{24}$
12	$[Pd]PF_6$	490	32	2	50	1	11	4
13	$[Pd]_2SiF_6$	490	28	3	52	2	9	6
14	$[Pd]BF_4$	510	52	1	40	1	5	1

catiônico (26) está em equilíbrio com um complexo neutro (27 , A = BF_4^-) formado pela coordenação do contra-íon ao paládio, como pode ser visto no Apêndice 1. O complexo neutro é menos ativo que o catiônico e só leva a formação de C_8, por isso a seletividade para dímeros aumenta.

Na Tabela 18 observamos que a seletividade para compostos $>C_{24}$ aumenta quando comparada aos resultados da Tabela 17, devido ao uso de thf ao invés de tolueno, à menor quantidade de metanol adicionada (150 mmol) e ao maior tempo de reação (20 h). Nas condições reacionais descritas na Tabela 18, a atividade é semelhante para o $[Pd]PF_6$ e $[Pd]_2SiF_6$, pois a capacidade de coordenação desses contra-íons é semelhante. Sendo o SiF_6^{2-} um diânion, a formação dos complexos catiônicos bimetálicos 29 e 31 (Apêndice 1) é favorecida. Consequentemente, a seletividade diminui para C_8 e aumenta para telômeros superiores do tipo C_{8n}.

Tabela 18: Variação da atividade e seletividade do sistema catalítico em função do contra-íon perfluorado. Condições reacionais: catalisador (0,50 mmol), thf (20ml), bd (650 mmol), MeOH (150 mmol), 80°C, 20h.

			Seletividade (%)					
nº	Catalisador	NT	C_8	C_{12}	C_{16}	C_{20}	C_{24}	$>C_{24}$
2	$[Pd]PF_6$	1060	11	2	25	2	10	50
15	$[Pd]_2SiF_6$	1080	5	1	22	3	12	57
16	$[Pd]BF_4$	960	31	9	32	5	8	15
17	$[Pd]SbF_6$	185	60	14	13	2	1	10

Para o $[Pd]BF_4$, o aumento da seletividade para C_8, a diminuição de seletividade para produtos $>C_{24}$ e a diminuição da atividade catalítica são devidos à coordenação do contra-íon ao paládio.

Embora o SbF_6^- tenha a capacidade de coordenação semelhante às do PF_6^- e SiF_6^{2-}, para o [Pd]SbF_6, o contra-íon se decompõe nestas condições reacionais, desativando o catalisador. Um possível caminho de desativação do catalisador envolvendo o contra-íon está mostrado na Equação 25. O complexo contendo fluoreto ligado ao paládio tem atividade catalítica baixa[27].

$$PdL_n^+SbF_6^- \rightleftharpoons PdFL_{n-1} + SbF_5 \qquad (25)$$

L= MeOH, bd

Na Tabela 19 observamos o efeito da adição de um sal de tetrabutilamônio do mesmo contra-íon que o catalisador. Com a

Tabela 19: Efeito da adição do sal de tetrabutilamônio (NBu_4^+) do contra-íon do catalisador. Condições reacionais: catalisador (0,50 mmol), thf (20 mL), bd (650 mmol), MeOH (150 mmol), 80°C, 20h.

			Seletividade (%)					
nº	Catalisador	NT	C_8	C_{12}	C_{16}	C_{20}	C_{24}	$>C_{24}$
2	[Pd]PF_6	1060	11	2	25	2	10	50
18	[Pd]PF_6+5$NBu_4^+PF_6^-$	75	35	1	28	3	11	22
16	[Pd]BF_4	960	31	9	32	5	8	15
19	[Pd]BF_4+5$NBu_4^+BF_4^-$	800	26	15	28	9	9	14
20*	[Pd]BF_4	420	38	4	45	2	8	4

* tempo de duração 1h

adição de hexafluorofosfato de tetrabutilamônio na razão molar 5:1, observamos uma intensa queda na atividade catalítica quando comparada com a entrada 2. Isto indica que há um mecanismo de desativação do catalisador relacionado com o PF_6^- nestas condições reacionais. Um equilíbrio análogo ao mostrado na Equação 25 é válido também para o PF_6^- como contra-íon[60], mas está deslocado para a esquerda. Com a adição de excesso de PF_6^- na forma do sal de

tetrabutilamônio, o equilíbrio é deslocado para a direita, no sentido da desativação do catalisador.

Para [Pd]BF_4, o equilíbrio análogo ao da Equação 25 está bastante deslocado para a esquerda[60]. Nestas condições reacionais, o BF_4^- não sofre dissociação de fluoreto. Como este contra-íon tem maior capacidade de coordenação, a adição de tetrafluoroborato de tetrabutilamônio deslocará o equilíbrio no sentido da formação do complexo neutro contendo BF_4^- coordenado ao paládio. Como já discutido anteriormente, o complexo neutro é menos ativo cataliticamente que o catiônico e o NT é diminuido. É também notável que neste sistema catalítico, os produtos com número ímpar de unidades de butadieno (C_{12} e C_{20}) são formados em seletividade entre 5% e 15%, ao passo que para os demais contra-íons a seletividade para estes produtos fica abaixo de 5%. A entrada 20, em que o tempo reacional é de 1h, sugere que o aumento da seletividade para estes produtos dá-se no final da reação, quando a concentração de metanol decresce e o BF_4^- se coordena ao paládio. É possível que para este contra-íon ocorra um mecanismo concorrente ao mostrado no Apêndice 1, que leve à formação de produtos com números ímpares de butadieno.

6.2 EFEITO DOS CONTRA-ÍONS OXIGENADOS

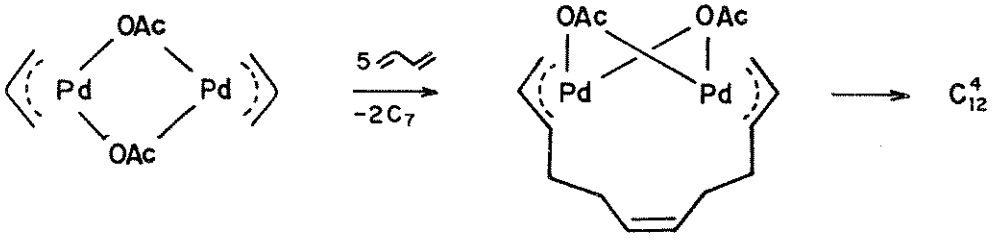
Preparamos sistemas catalíticos contendo contra-íons com maior capacidade de coordenação que os perfluorados. O trifluorometanossulfonato ou triflato (OTf^-) tem a capacidade de coordenação entre o BF_4^- e o ClO_4^-[61], portanto não se coordena ou se coordena fracamente à maioria dos cátions metálicos, o p-toluenossulfonato ou tosilato (OTs^-) se coordena fracamente e o acetato (OAc^-) tem uma capacidade de coordenação moderada, porém superior à do tosilato.

Na Tabela 20 observamos que a medida que aumentamos o poder de coordenação do contra-íon ($OTf^- < OTs^-$), a seletividade para dímeros (C_8) aumenta, devido ao favorecimento da formação do

Tabela 20: Efeito do contra-íon oxigenado em thf. Condições reacionais: catalisador (0,5 mmol), thf (20ml), bd (650 mmol), MeOH (150 mmol), 80°C, 20h.

			Seletividade (%)					
nº	Catalisador	NT	C_8	C_{12}	C_{16}	C_{20}	C_{24}	$>C_{24}$
21	[Pd]OTf	360	45	5	26	2	2	20
22	[Pd]OTs	420	85	2	7	1	2	3
23	[Pd]OAc	240	33	19	6	34	6	3

complexo neutro com o contra-íon ligado ao paládio (27, Apêndice 1). Com o acetato como contra-íon, ocorre um mecanismo paralelo ao descrito no Apêndice 1, que envolve complexos dinucleares de paládio análogos aos da Equação 26[27], onde o OAc^- está ligado em ponte a dois átomos de paládio, fornecendo a distância adequada para a formação de C_{12} e C_{20}. É importante ressaltar que na entrada 23, a fração C_8 é composta principalmente de dímeros não substituido (C_8^3, 92%) e que são observados também trímeros C_{12}^4. Estes produtos também são formados com o bis(acetato de η^3-alilpaládio) na ausência de metanol[27].



(26)

6.2.1 ATIVIDADE CATALÍTICA DE COMPLEXOS ISOLADOS

A atividade catalítica de alguns complexos isolados está mostrada na Tabela 21. Nas mesmas condições reacionais, o catalisador utilizado "in situ" é mais ativo que o complexo isolado. Por exemplo, nestas condições reacionais, para o [Pd]OTf o NT é de 400 mol bd/ mol Pd, sendo mais ativo que o complexo

Tabela 21: Efeito do contra-íon oxigenado em metanol. Condições reacionais: catalisador (0,5 mmol), bd (650 mmol), MeOH (600 mmol, 24 ml), 80°C, 20h.

				Seletividade (%)					
nº	Compl.	Contra-íon	NT	C_8	C_{12}	C_{16}	C_{20}	C_{24}	$>C_{24}$
24	19d	OTf^-	235	72	5	17	1	3	2
25	23	OTs^-	540	67	2	26	1	2	2
26	22	OAc^-	250	48	16	13	14	1	8

$[(\eta^3\text{-}C_4H_7)Pd(MeOH)]_2(OTf)_2$ (19d), porém a seletividade é a mesma.

Em metanol puro como solvente a ionização do catalisador é favorecida devido ao aumento de polaridade do meio reacional. Assim, para o $[(\eta^3\text{-}C_4H_7)Pd(OTs)]_2$ (23) , tanto a atividade quanto a seletividade para telômeros superiores é maior quando comparadas às do [Pd]OTs em thf. Pelo mesmo motivo, as pontes de acetato do $[(\eta^3\text{-}C_4H_7)Pd(OAc)]_2$ são rompidas e a seletividade para C_{12} e C_{20} diminuem.

Concluimos que com contra-íons perfluorados, o catalisador decompõe-se formando complexos de fluoropaládio, que são cataliticamente inativos. Quanto mais instável for o contra-íon nas condições reacionais (SbF_6^- > PF_6^- ~ SiF_6^{2-} > BF_4^-), maior será a sua participação no processo de desativação do catalisador.

O complexo catiônico de paládio está em equilíbrio com um complexo neutro, formado pela coordenação do contra-íon. Aumentando-se a capacidade de coorenação do contra-íon (PF_6^- ~ SiF_6^{2-} < BF_4^- < OTf^- < OTs^-), o equilíbrio é deslocado no sentido da formação do complexo neutro, que é menos ativo que o catiônico. O OAc^- é o mais coordenante entre os contra-íons estudados, porém ocorre um mecanismo de catálise concorrente ao principal.

7. PROCESSOS DE DESATIVAÇÃO DO CATALISADOR

7.1 FORMAÇÃO DE PALÁDIO METÁLICO

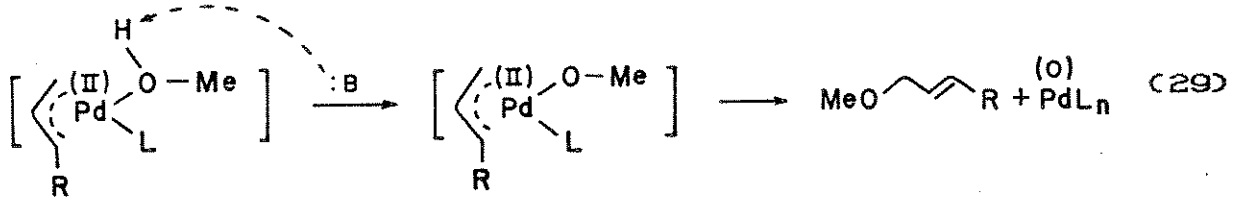
Na grande maioria dos testes catalíticos já mencionados, ao término da reação ocorreu ou o escurecimento da solução ou a deposição de um precipitado preto. Ambos são indicativos da formação de paládio metálico. É fato conhecido que, em presença de metanol, o paládio(II) é reduzido a paládio(0), como exemplificado na Equação 27, uma rota para a síntese do $Pd_2(dba)_3.dba$[50].

$$2PdCl_2 + 2MeOH + 4dba + 4NaOAc \rightarrow Pd_2(dba)_3.dba + 2H_2CO + 4HOAc \quad (27)$$

Complexos do grupo da platina em estado de oxidação zero contendo fosfitos como ligantes, também podem ser sintetizados pela redução de sais de metal(II) pelo metanol na presença de uma amina, como mostrado na Equação 28[62].

$$M_2Cl_2 + (RO)_3P + 2\ R_3N + MeOH \rightarrow [(RO)_3P]_4M + H_2CO + 2\ R_3NH^+Cl^- \quad (28)$$

Como na reação estudada o ciclo catalítico envolve complexos η^3-alílicos de paládio, foi proposto que uma possível rota de desativação do catalisador é a mostrada na Equação 29[43].



(29)

Esta reação seria catalisada por base. De fato, quando adicionamos etóxido de sódio em quantidade estequiométrica ao $[(\eta^3\text{-}C_4H_7)Pd(dba)]PF_6$ (25) em metanol, observamos a imediata mudança de coloração da solução de amarela para vermelha devido à

formação de $Pd_2(dba)_3$ e precipitação de paládio metálico.

Mesmo na ausência de bases fortes, o metanol coordenado a um eletrófilo como o paládio(II) catiônico pode ser desprotonado produzindo o metóxido. O complexo formado sofre um acoplamento redutivo do metóxido com o grupo alila, resultando em paládio(0). Na ausência de ligantes estabilizantes como fosfinas e fosfitos, o paládio(0) forma rapidamente aglomerados de paládio metálico nas condições reacionais, que são cataliticamente inativos.

7.2 PARTICIPAÇÃO DO CONTRA-ÍON NA DESATIVAÇÃO DO CATALISADOR

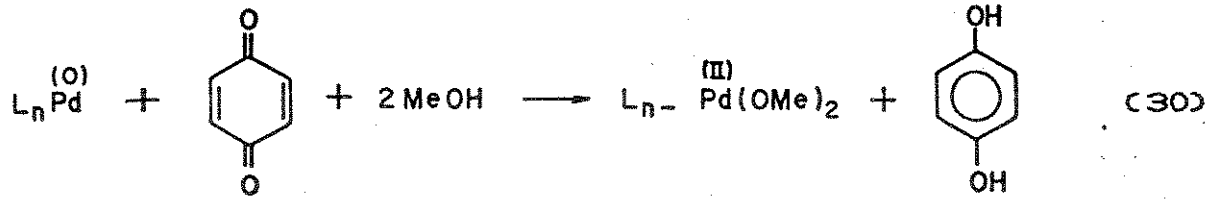
Como já discutido anteriormente no ítem IV.6.1, a decomposição de contra-íons perfluorados leva à formação de fluoretos que se coordenam ao paládio, produzindo complexos cataliticamente inativos. Quanto mais instável o contra-íon nas condições reacionais (SbF_6^- > SiF_6^{2-} ~ PF_6^- > BF_4^-), maior será a sua participação no processo de desativação do catalisador.

Os contra-íons oxigenados, por serem bases conjugadas de ácidos mais fracos que os perfluorados, têm maior participação no processo de desprotonação do metanol, o que leva a desativação mais rápida do catalisador. Além disto, devido à sua maior capacidade de coordenação, estes contra-íons formam complexos neutros de paládio que são menos ativos que os catiônicos.

7.3 TENTATIVAS DE ESTABILIZAÇÃO/REATIVAÇÃO DO CATALISADOR

Na tentativa de reduzir o processo de desativação do catalisador por desprotonação do metanol, adicionamos HBF_4.thf ao [Pd]BF_4, em tolueno a 80°C por 20 h. Ocorreu uma queda de atividade de 20% e um aumento de seletividade para C_8 quando comparado ao sistema sem HBF_4.thf nas mesmas condições reacionais. Isto indica que a adição de ácidos não tráz nenhum benefício ao sistema.

Para tentar reoxidar o paládio(0) a paládio(II) conforme a equação 30, adicionamos p-benzoquinona em quantidade equimolar ao



(30)

[Pd]PF_6 em tolueno a 80°C por 4h. A atividade catalítica é reduzida em 10% quando comparada ao siatema sem p-benzoquinona nas mesmas condições reacionais. Isto indica que a p-benzoquinona não atuou como um agente oxidante e sim como um ligante, provocando um efeito similar ao da adição de dba.

Para tentar regenerar o complexo de η^3-metalilpaládio a pela adição oxidativa do paládio(0) formado na reação com um sal de aliloxifosfônio (processo análogo ao mostrado na equação 12, pagina 21), adicionamos o tetrafluoroborato de metaliloxitris(dimetilamino)fosfônio ao [Pd]BF_4 em tolueno a 80°C por 20 h. Novamente ocorreu a destivação do catalisador e aumento de seletividade para dímeros quando comparado ao sistema sem o sal de aliloxifosfônio nas mesmas condições reacionais. Isto pode ser explicado pelo deslocamento do equilíbrio no sentido da formação do complexo neutro de paládio, devido a adição de exesso de BF_4^-.

8. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DO CATALISADOR NA ATIVIDADE E SELETIVIDADE DO SISTEMA CATALÍTICO

Aumentando-se a concentração do catalisador, a seletividade para C_8 diminui e a seletividade para telômeros superiores é aumentada como pode ser visto na tabela 22. Isto se deve ao fato de que a formação dos intermediários bimetálicos 29 e 31 (Apêndice 1) responsáveis pela produção dos telômeros superiores do tipo C_{8n} é favorecida. A seletividade para C_{16} atinge um máximo (51%) com a concentração entre 16 e 20 mmol/L e posteriormente dimiui devido ao favorecimento da formação de telômeros > C_{24}.

Comparando-se entrada 29 com a entrada 32 notamos que com [Pd]PF_6 , aumentando-se a quantidade de metanol adicionada, a seletividade, para produtos de mais baixo peso molecular é

Tabela 22: Efeito da concentração do [Pd]PF_6 na atividade e seletividade do sistema. Condições reacionais:, tolueno (20 mL), bd (650 mmol), MeOH (150 mmol), 80°C, 4h.

					Seletividade (%)					
nº	cat (mmol)	[cat] (mmol/L)	FT_1 (h^{-1})	NT	C_8	C_{12}	C_{16}	C_{20}	C_{24}	$>C_{24}$
27	0,129	4,9	345	1380	34	6	46	4	7	3
28	0,250	9,6	277	1110	24	4	48	4	9	11
29	0,426	16,4	207	830	19	2	51	2	13	13
30	0,541	20,8	172	690	18	4	51	3	13	11
31	0,750	28,8	120	485	17	4	43	3	8	25
32*	0,531	16,6	204	815	33	4	49	3	8	3

* 300 mmol de MeOH (bd : MeOH = 2:1)

aumentada devido ao favorecimento da etapa de interrupção do crescimento da cadeia (a incorporação do metanol). No entanto, a quantidade de metanol não influencia a atividade deste sistema catalítico.

Na Tabela 23 observamos que também com o [Pd]BF_4, aumentando-se a concentração do catalisador, a seletividade para C_8 é diminuida e a seletividade para telômeros superiores do tipo C_{8n} é aumentada.

Tabela 23: Efeito da concentração do [Pd]BF_4 na atividade e seletividade do sistema. Condições reacionais: tolueno (20 mL), bd (650 mmol), MeOH (300 mmol), 80°C, 4 h.

					Seletividade (%)					
nº	[cat] (mmol)	[cat] (mmol/L)	FT_1 (h^{-1})	NT	C_8	C_{12}	C_{16}	C_{20}	C_{24}	$>C_{24}$
33	0,125	3,9	430	1720	49	3	38	3	2	5
34	0,250	7,6	382	1530	41	2	40	1	5	11
35	0,385	11,5	298	1190	34	2	42	1	6	15

Como pode ser observado no Gráfico 3, a atividade catalítica diminui com o aumento da concentração tanto do $[Pd]PF_6$ quanto do $[Pd]BF_4$. Isto mostra que há um processo de desativação do catalisador que é acelerado pelo aumento de sua concentração. Como já foi discutido em detalhes no ítem VI.7.1, um dos processos de desativação do catalisador ocorre através da desprotonação do metanol coordenado ao paládio(II) e posterior eliminação redutiva

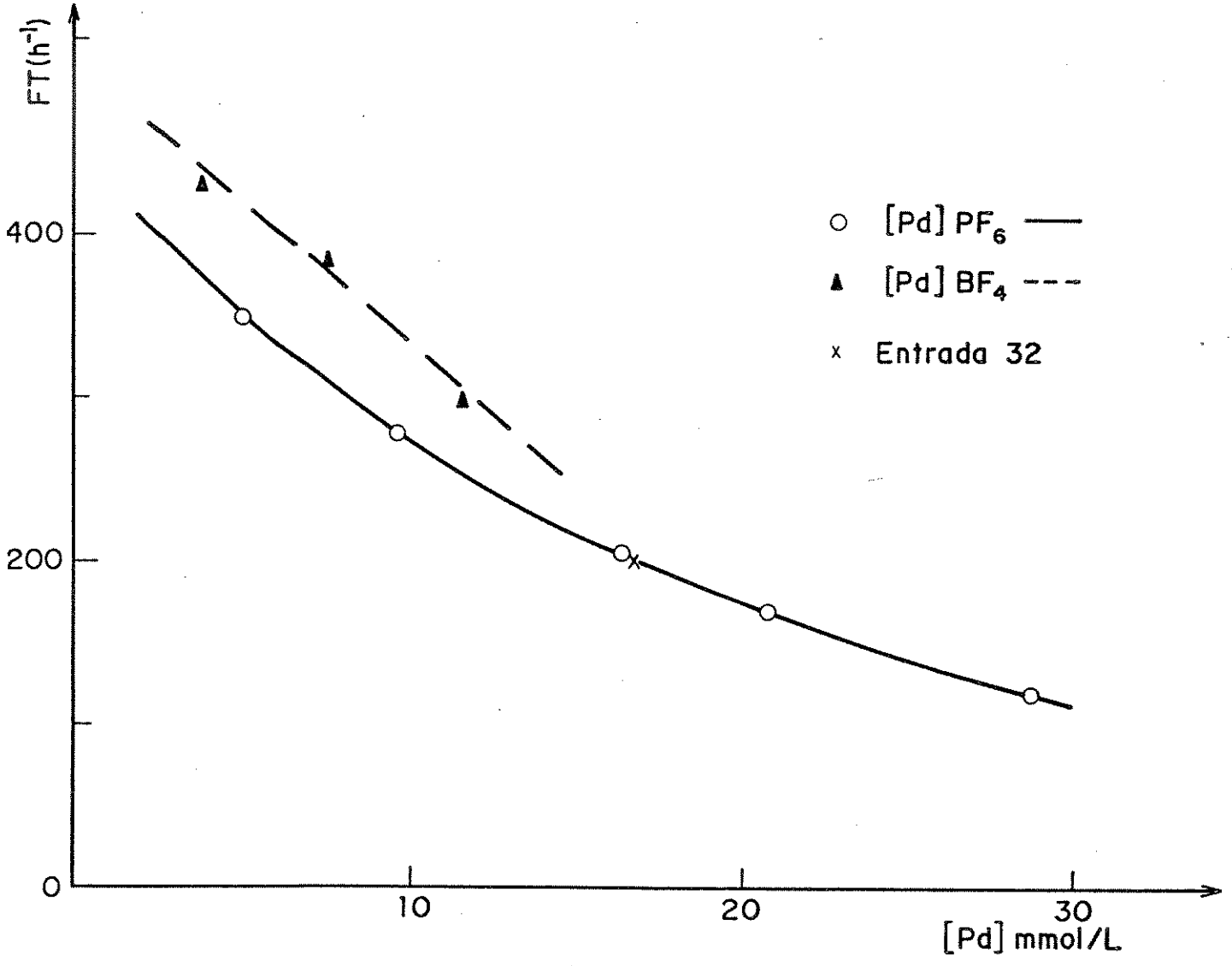


Gráfico 3: Variação da FT com a concentração do catalisador

do metóxido com um ligante η^3-alílico, formando paládio(0) (Equação 29, p. 79). Com aumento da concentração do catalisador, a formação do complexo catiônico bimetálico com o metanol ligado em ponte é favorecida. A ligação do metanol a dois centros eletrofílicos favorece a sua desprotonação e, portanto, acelera o processo de desativação do catalisador. Fica também evidente no Gráfico 3 que o $[Pd]BF_4$ é mais ativo que o $[Pd]PF_6$, porque o tetrafluoroborato é um contra-íon mais estável e se decompõe mais lentamente nestas condições reacionais.

Nas mesmas condições reacionais da entrada 33, não ocorre nenhuma mudança na atividade ou seletividade do sistema quando se utiliza o bis(cloreto de η^3-2-fenilalilpaládio) em substituição ao bis(cloreto de η^3-metalilpaládio) na preparação do catalisador. Isto é um indicativo de que o ligante η^3-alílico deve sair da esfera de coordenação do paládio durante o ciclo catalítico.

9. VARIAÇÃO DAS CONDIÇÕES REACIONAIS NA PRESENÇA DO CATALISADOR EM BAIXA CONCENTRAÇÃO

9.1 VARIAÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO

Na Tabela 24 podemos observar que a baixa concentração de catalisador, a seletividade para C_8 aumenta com o decorrer do tempo de reação. Isto ocorre porque com o decorrer do tempo o catalisador vai sendo desativado e a concentração das espécies cataliticamente ativas diminui. Como já foi visto, isto implica no aumento da seletividade para C_8.

No Gráfico 4 podemos observar que após a quarta hora de reação são formados principalmente C_8. O aumento de seletividade para C_{12} (C_{12}^3OMe-3) nestas condições reacionais sugere que a formação deste produto se deva a espécies monometálicas de paládio.

Tabela 24: Desempenho dos catalisadores em baixa concentração em função do tempo de reação. Condições reacionais: cat (0,125 mmol), tolueno (20 mL), bd (650 mmol), MeOH (300 mmol), 80°C.

					Seletividade (%)					
nº	cat	t(h)	FT(h^{-1})	NT	C_8	C_{12}	C_{16}	C_{20}	C_{24}	$>C_{24}$
36	[Pd]BF_4	1	815	815	38	6	42	3	3	8
33	"	4	430	1720	49	3	38	3	2	5
37	"	10	290	2900	52	3	36	1	2	6
38	"	20	180	3555	52	3	31	2	3	9
27*	[Pd]PF_6	4	345	1380	34	6	46	4	7	3
39*	"	20	110	2220	52	8	32	4	3	1

* 150 mmol de MeOH

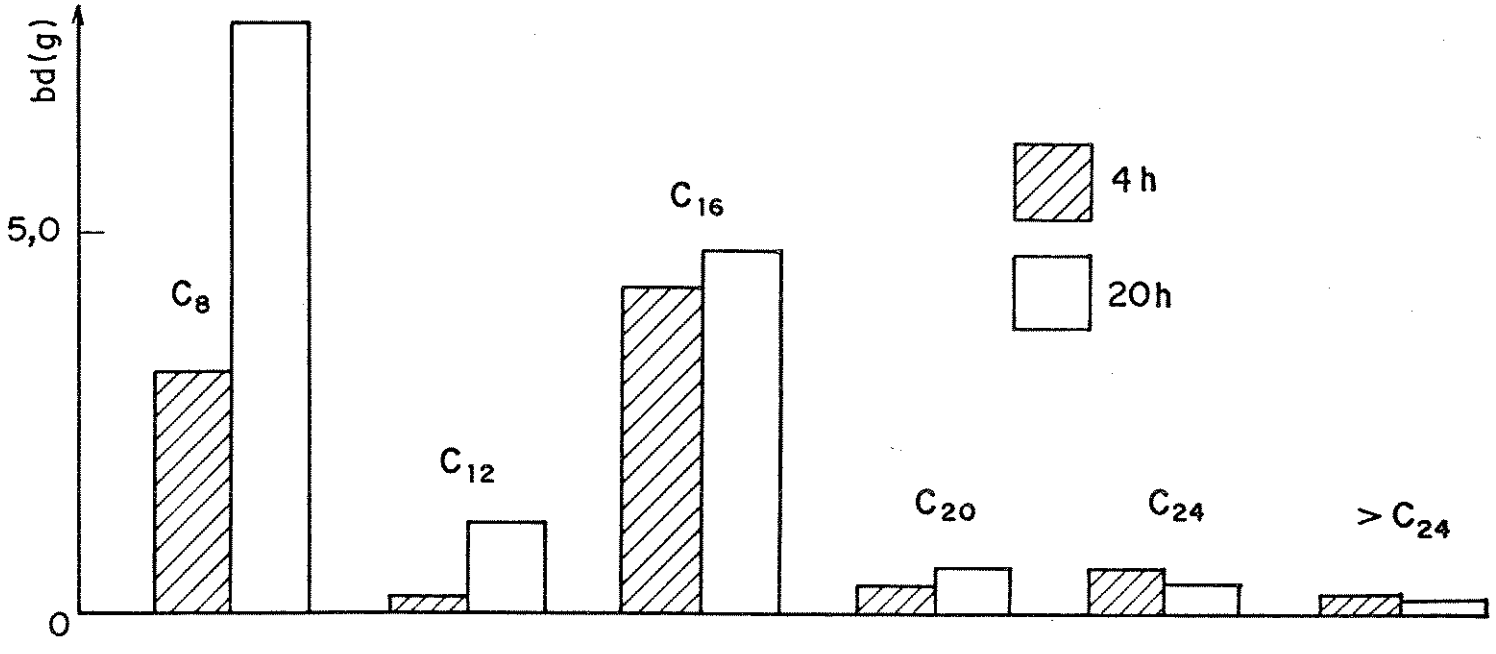


Gráfico 4: Quantidade de bd incorporada nos produtos para o [Pd]PF_6. Condições reacinais mostradas na Tabela 24.

A importância da estabilidade do contra-íon na atividade do sistema catalítico com o decorrer do tempo de reação pode ser vista no Gráfico 5. O [Pd]PF_6^- é desativado mais rapidamente que o [Pd]BF_4^-, devido ao fato do PF_6^- ser mais instável do que o BF_4^-.

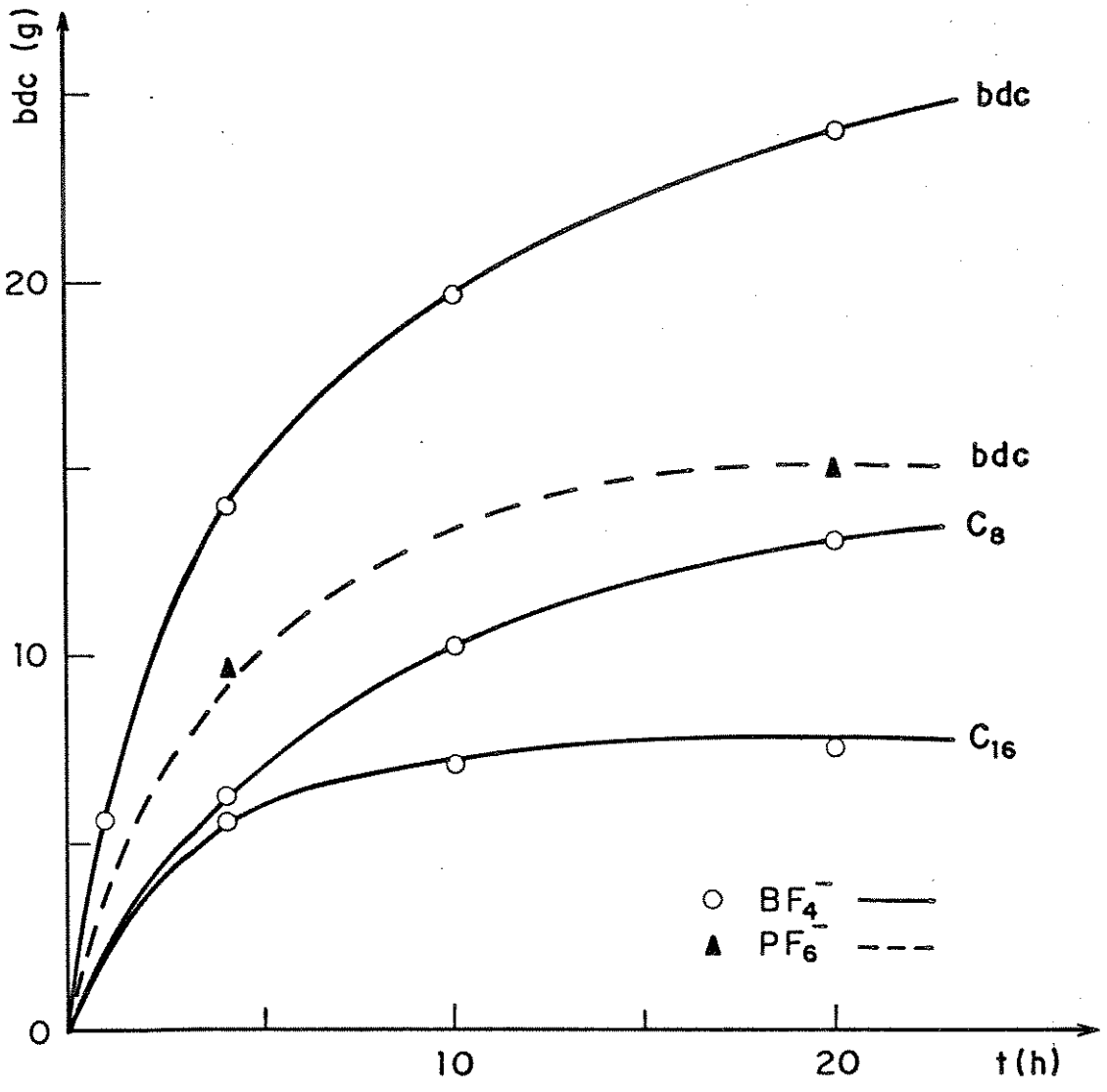


Gráfico 5: Quantidade de bd convertida e incorporada nos produtos em função do tempo. Condições reacionais da tabela 24.

9.2 EFEITO DA TEMPERATURA DE REAÇÃO

Na Tabela 25 podemos observar que para o $[Pd]BF_4$, aumentando-se a temperatura da reação, a seletividade para C_8 diminui, ao passo que a seletividade para telômeros superiores do tipo C_{8n} é levemente aumentada. Com o aumento da temperatura o equilíbrio mostrado no Apêndice 1 entre o complexo catiônico (26) e o complexo neutro (27) formado pela coordenação do contra-íon, é deslocado no sentido da formação do complexo catiônico . Este complexo, por sua vez, formará os complexos bimetálicos responsáveis pela produção de telômeros superiores. A 120°C cerca de 20% da fração C_8 é composta de dímeros não substituídos do butadieno, que podem ser produtos de ciclo-adição térmica do tipo Diels-Alder, que resulta no 4-vinilcicloexeno. Para o $[Pd]PF_6$ a seletividade é praticamente mantida com o aumento da temperatura de 60°C para 80°C.

Tabela 25: Efeito da temperatura no desempenho do catalisador. Condições reacionais: cat (0,125 mmol), tolueno (20 mL), bd (650 mmol), MeOH (300 mmol), 20h.

				Seletividade (%)					
nº	cat.	temp.(°C)	NT	C_8	C_{12}	C_{16}	C_{20}	C_{24}	$>C_{24}$
40	$[Pd]BF_4$	60	2415	57	2	31	1	2	7
38	"	80	3555	52	3	31	2	3	9
41	"	100	4250	44	4	35	3	3	11
42	"	120	3440	48	4	32	2	4	10
43*	$[Pd]PF_6$	60	1703	53	6	35	3	2	1
39*	"	80	2220	52	8	32	4	3	1

* 150 mmol de metanol

No Gráfico 6 podemos observar que, para o $[Pd]BF_4$, com o

aumento da temperatura até 100°C , a atividade catalítica é aumentada. Por volta de 100°C, a atividade catalítica e o rendimento para C_{16} atingem o valor máximo . A 120°C o catalisador é decomposto mais rapidamente e nenhum benefício é obtido. O aumento da atividade com o aumento da temperatura para [Pd]PF_6 é mais moderado, porque o processo de decomposição do contra-íon é também favorecido.

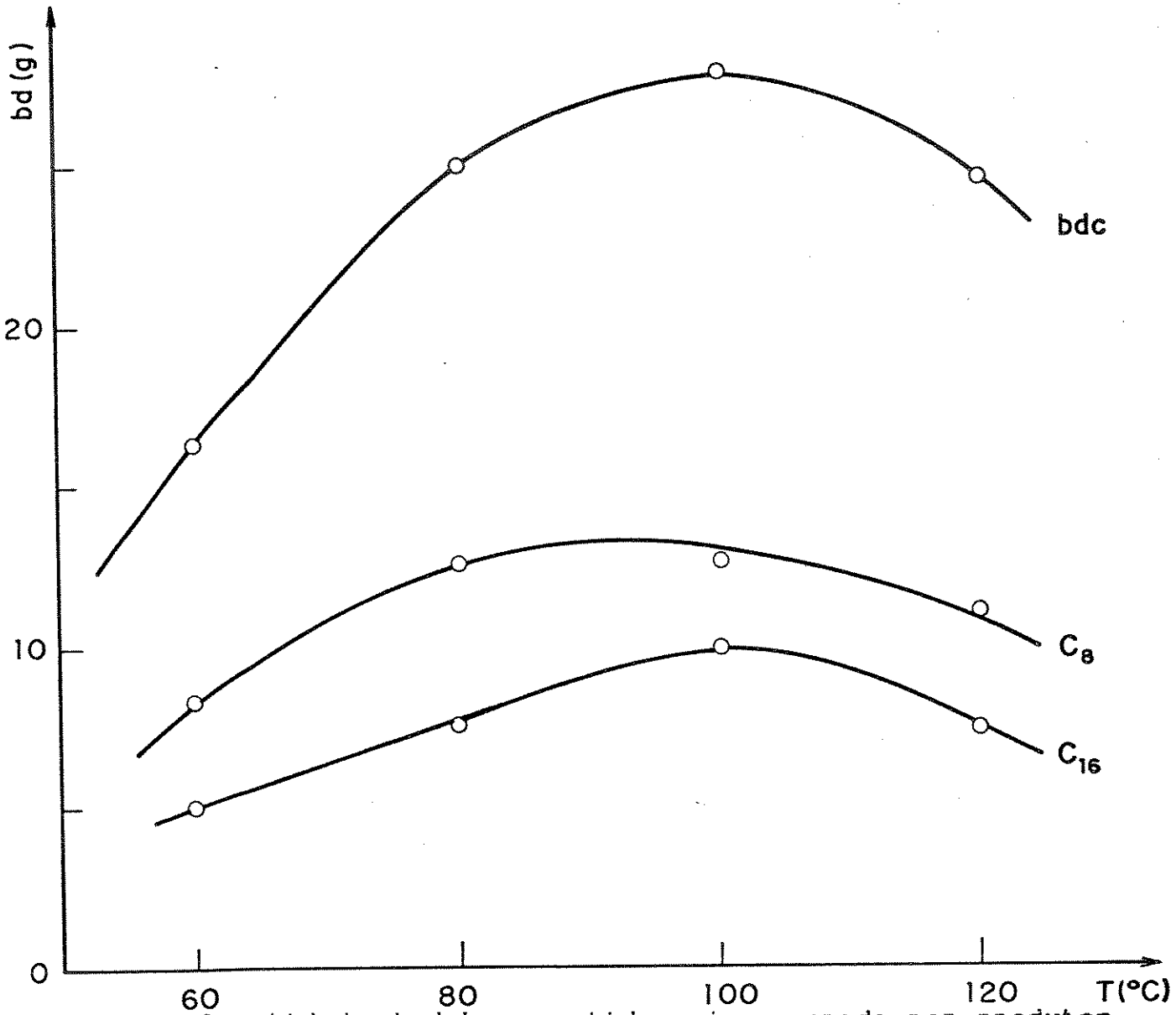


Gráfico 6: Quantidade de bd convertida e incorporada nos produtos em função da temperatura para o [Pd]BF_4 . Condições reacionais da tabela 25.

A maior conversão obtida foi a da entrada 42 (NT = 4250). Esta atividade está entre as mais altas descritas na literatura para a telomerização do butadieno catalisada por paládio, que é tipicamente de 1000 mol bd / mol Pd. Esta atividade é quatro vezes superior à melhor descrita por Poirier[43] para a telomerização do bd com metanol com a formação de telômeros superiores[29]. A maior seletividade para C_{16} obtida foi a da entrada 36 (51%).

10. HETEROGENEIZAÇÃO DO CATALISADOR EM RESINAS DE TROCA CATÔNICA

Com o objetivo de tornar o sistema catalítico estudado mais interessante do ponto de vista de aplicações, procuramos heterogeneizar o complexo catiônico de η^3-alilpaládio em polímeros orgânicos e inorgânicos.

10.1 PREPARAÇÃO DO CATALISADOR SUPORTADO

Com o decorrer do trabalho, ficou claro que a espécie cataliticamente ativa para a formação de telômeros superiores (>C_8) tem todos os sítios de coordenação ocupados pelos substratos. Assim, podemos dizer que a espécie ativa é de paládio "nú" catiônico, ou seja, sem ligantes fortemente coordenantes. Mostramos que em um sistema catalítico contendo níquel ligado à poli(4-vinilpiridina) catalisa a ciclooligomerização do butadieno, produzindo principalmente *t*,*t*,*t*-1,5,9-ciclododecatrieno[63]. Este produto é formado a partir de níquel "nú", portanto o catalisador se dissocia do polímero durante o ciclo catalítico, mas fica no seu domínio, sendo recoordenado posteriormente. São possíveis várias reciclagens, mas cerca de 15 % do níquel é lixiviado em cada uma.

O complexo de η^3-metalilpaládio foi heterogeneizado em poli(4-vinilpiridina-2% DVB) pela simples agitação de uma solução do $[Pd]BF_4$ em metanol em presença do polímero comercial . O

complexo de paládio foi totalmente absorvido resultando em um sobrenadente incolor, sendo que o polímero passou de branco para amarelo claro. No entanto, o catalisador resultante é completamente inativo para a telomerização do butadieno com metanol a 80°C, devido à difilculdade da formação de sítios de coordenação vazios, pois quando um fragmento de piridina sai da esfera de coordenação do paládio, o sítio de coordenação é imediatamente ocupado por um outro fragmento.

Como a espécie cataliticamente ativa é catiônica, heterogeneizamos os catalisadores em resinas de troca catiônica. Desta forma, o catalisador poderia ter todos os sítios de coordenação disponíveis e permanecer ligado ao polímero por interações eletrostáticas, como mostrado na Equação 31. Foram

$$X^+A^-\text{-P} \quad + \quad [Pd]^+BF_4^- \quad \underset{\longleftarrow}{\overset{S}{\longrightarrow}} \quad [Pd]^+A^-\text{-P} \quad + \quad X^+BF_4^- \qquad (31)$$

A^--P = OTf-P, OTs-P, OAc-P, OSO_2-P

$X^+ = Na^+, K^+, NBu_4^+$ S = MeOH, thf

utilizadas várias resinas comerciais de acidez variável e, sempre que disponíveis, com estrutura macroporosa para minimizar os problemas difusionais. Como mencionado na Tabela 3 da parte experimental, o Nafion (OTf-P) é uma resina de troca catiônica superácida com estrutura do tipo gel de politetrafluoroetileno copolimerizado com monômeros perfluorados, contendo um grupo sulfonato. Estes grupos trocadores de íons são similares ao trifluorometanossulfonato (OTf^-). A Lewatit SPC 118 (OTs-P) é uma resina de troca catiônica fortemente ácida com matriz macroporosa de PES/DVB sulfonado. Os grupos trocados de íons são similares ao p-toluenossulfonato (OTs^-). A Merck IV é uma resina de troca catiônica fracamente ácida com estrutura macroporosa de ácido acrílico copolimerizado com divinilbenzeno. Os grupos trocadores de íons são análogos ao acetato (OAc^-). A sílica sulfonada (OSO_2-P) é uma sílica gel funcionalizada com um grupo

sililpropanoxi-p-fenilsulfonato de sódio[53].

A troca iônica entre um sólido e uma solução pode ocorrer se:

- a espécie a ser trocada é, pelo menos parcialmente solúvel no solvente utilizado;
- os íons do soluto e dos grupos funcionais do sólido estejam, pelo menos parcialmente dissociados.
- nas condições de troca iônica, o sólido tenha uma estrutura que permita a difusão destes íons.

Para as resinas de troca iônica, estas condições são facilmente alcançadas utilizando-se água como solvente. No entanto, a água decompõe o catalisador e não pode ser utilizada. O metanol foi escolhido como solvente para a troca iônica devido à sua elevada constante dielétrica e também por ser o solvente da reação catalítica. As resinas foram utilizadas na forma neutra, visto que em meio ácido o catalisador também é decomposto.

Utilizando-se os polímeros com potássio como contra-íon ($X^+=K^+$) e metanol como solvente, a heterogeneização do catalisador se completou entre 3 e 6 h. Porém, com excessão do KOAc-P, ocorreu a decomposição parcial do catalisador formando cristalitos de paládio metálico, o que foi evidenciado pelo escurecimento das resinas. Além disto, ocorreu a precipitação do tetrafluoroborato de potássio (IV: 1080 cm^{-1}, muito forte), que não pode ser satisfatoriamente removido pela lavagem com diferentes solventes orgânicos. Para evitar a decomposição do catalisador, substituímos o metanol por thf, porém a troca não se completou no tempo monitorado (24 h). Substituimos então o contra-íon das resinas por tetrabutilamônio. A troca iônica foi concluida em metanol ou thf entre 15 e 60 min, dependendo da resina. Para os polímeros macroporosos o solvente pode ser thf. Para a resina do tipo gel (Nafion) foi necessária a utilização de metanol para se obter um inchamento adequado, que permitisse a difusão dos íons para o seu interior. Devido à rapidez com que a troca ocorreu, não se observou decomposição do catalisador. O problema de precitação do par iônico formado foi evitado, pois o tetrafluoroborato de

tetrabulilamônio é bastante solúvel em solventes orgânicos.

Embora não hajam evidências inequívocas de que o paládio tenha sido heterogeneizado na forma de complexo η^3-metalílico, há uma série de evidências indiretas que indicam isto:

- o paládio foi absorvido pela resina, como mostram os dados de análise elementar (Tabela 4), mas o espectro de I.V. do catalisador suportado não apresentou bandas de BF_4^-
- ocorreu a mudança de coloração do OTf-P (incolor para amarelo) e do OAc-P (areia para areia-amarelado)
- o espectro de I.V. do [Pd]OAc-P com uma carga de 0,70 mmol Pd/g resina apresentou diferenças quando comparado com a resina sem paládio, pois ocorreu uma banda a 835 cm^{-1} que é a banda de maior intensidade relativa para o complexo $[(\eta^3\text{-}C_4H_7)PdOAc]_2$ (22)

10.2 TESTE CATALÍTICO COM CATALISADORES HETEROGENEIZADOS

O desempenho dos catalisadores heterogeneizados em resinas fortemente ácidas e superácida está mostrado na Tabela 26 e

Tabela 26: Desempenho dos catalisadores heterogeneizados em resinas fortemente ácidas e superácida. Condições reacionais: catalisador (0,5 mmol em Pd), bd (650 mmol), MeOH (600 mmol), 80°C, 20h.

			Seletividade (%)					
nº	catalisador	NT	C_8	C_{12}	C_{16}	C_{20}	C_{24}	$>C_{24}$
24	19d	235	72	5	17	1	3	2
44	[Pd]OTf-P	60	74	12	12	<1	<1	2
25	23	540	67	2	26	1	2	2
45	[Pd]OTs-P	165	77	5	14	1	1	1
46*	"	210	87	3	8	<1	1	1
47	[Pd]OSO_2-P	130	67	9	13	3	3	5

* aumento da velocidade de agitação de 100 rpm para 500 rpm.

comparado com o desempenho dos catalisadores homogêneos análogos.

Podemos observar que os catalisadores heterogeneizados são bem menos ativos que os catalisadores homogêneos análogos. Este fato já foi observado por vários autores[7].

A difusão do butadieno, uma molécula de baixa polaridade, é dificultada em matrizes altamente polares como as resinas de troca iônica. Em matrizes do tipo gel como o OTf-P este problema é mais crítico. Uma possível solução para a diminuição do problema difusional para este suporte seria a utilização de membranas de troca iônica feitas de uma blenda polimérica composta de PTFE poroso e OTf-P. Esta membrana foi empregada com sucesso como suporte para catalisadores catiônicos de níquel utilizados para a isomeração de olefinas[64]. Para o OTs-P que é uma resina macroporosa, o problema difusional também existe, pois aumentando-se a velocidade de agitação na autoclave (entrada 46) a atividade aumenta. No entanto, este problema não nos parece suficientemente grande para explicar a intensa queda de atividade do catalisador heterogeneizado quando comparada à do homogêneo análogo.

Nos catalisadores heterogeneizados, a seletividade é diminuida para telômeros superiores com números pares de butadieno (C_{16} e C_{24}). Isto ocorre porque a matriz polimérica promove o isolamento dos complexo catiônico monometálico, dificultando a formação do complexo bimetálico responsável pela produção destes telômeros. Apesar de dificultada, a aproximação dos complexos monometálicos é possível através de troca iônica no interior do polímero.

Como mencionado, aumentando-se a velocidade de agitação na autoclave (entrada 46), a difusão do butadieno é mais rápida e a atividade do catalisador aumenta. No entanto, a troca iônica no interior da resina não será influenciada e os produtos serão formados a partir de complexos monometálicos, portanto a seletividade para C_8 aumenta. O aumento da seletividade para C_8 e C_{12}(C_{12}^3OMe-3) para os catalisadores heterogeneizados é mais um

indicativo de que estes produtos são formados a partir de complexos monometálicos.

Na Tabela 27 observamos que o catalisador [Pd]OAc-P (0,40 mol Pd/g resina) tem apenas 10% da atividade do catalisador homogêneo. Como já mencionado, para o [Pd]OAc ocorre um mecanismo de catálise concorrente, mas não menos importante, ao descrito no Apêndice 1. Este mecanismo envolve a formação de um complexo bimetálico com o íon acetato ligado em ponte a dois átomos de paládio, mostrado na Equação 27 que leva à produção de C_{12} e C_{20} [27,41].

Tabela 27: Desempenho do catalisador suportado na resina de troca iônica fracamente ácida. Condições reacionais: catalisador (0,5 mmol em Pd), bd (650 mmol), MeOH (600 mmol), 80°C, 20h.

				Seletividade (%)					
nº	cat.	mmol Pd/ g resina	NT	C_8	C_{12}	C_{16}	C_{20}	C_{24}	$>C_{24}$
26	22	----	250	48	16	13	14	1	8
48	[Pd]OAc-P	0,40	20	84	13	2	<1	<1	1
49	"	0,70	190	56	25	6	8	1	4
50*	"	0,70	130	73	12	1	9	<1	5

* reciclagem do catalisador da reação 49

No [Pd]OAc-P, a formação de complexos catiônicos é dificultada devido à alta concentração de grupos carboxílicos no interior do polímero (capacidade de troca 10 meq./g). Quando um grupo carboxílico dissocia-se do complexo de paládio , outro grupo coordena-se imediatamente. Assim, nestas resinas, o mecanismo principal de catálise envolve o complexo bimetálico com o carboxilato ligado em ponte a dois átomos de paládio. A aproximação por troca iônica dos complexos monometálicos no interior do polímero é mais difícil no OAc-P devido a maior capacidade de coordenação do grupo funcional (análogo ao acetato).

Aumentando-se a carga de paládio na resina (entrada 49), a formação do complexo bimetálico com o acetato em ponte é favorecida e a atividade do catalisador aumenta, atingindo 75% do valor obtido em fase homogênea. Além disto, o catalisador pode ser reciclado (entrada 50), porém a atividade e seletividade são alteradas.

V. CONCLUSÕES

1. Os produtos principais são telômeros lineares com duas , quatro ou seis unidades de butadieno.

2. Para obter boa *atividade* para o sistema catalítico:

   - O catalisador deve ser utilizado "in situ".

   - O contra-íon do catalisador deve ser estável nas condições reacionais (o mais estável é o BF_4^-).

   - Para cada contra-íon há uma temperatura que leva à maior atividade. Abaixo desta temperatura o contra-íon pode se coordenar ao paládio. Acima desta temperatura o contra-íon pode se decompor.

   - O catalisador deve estar em alta diluição (aproximadamente 3 mmol / L).

   - Na reação de telomerização do bd catalisada por paládio tipicamente são convertidos 1000 mol de bd por mol de paládio. A conversão de 4250 mol bd por mol de paládio (entrada 41) está entre as mais altas descritas na literatura.

3. Para otimizar a *seletividade* para C_{16}:

   - Há um compromisso entre a quantidade de metanol adicionada e a seletividade para C_{16}. Se a quantidade de metanol adicionada é muito pequena, são formados telômeros > C_{24}. Se a quantidade de metanol adicionada é muito elevada são formados principalmente C_8. Portanto, a quantidade de metanol deve estar em um valor intermediário (aproximadamente 600 mol / mol de catalisador).

   - Há um compromisso entre a concentração do catalisador e a seletividade para C_{16}. Com baixa concentração de catalisador são

formados principalmente C_8. Com a concentração de catalisador muito elevada são formados telômeros $>C_{24}$. Portanto, a concentração deve estar em um valor intermediário (entre 10 e 20 mmol / L).

- O contra-ion não deve se coordenar ao paládio (os menos coordenantes são o PF_6^- e o SiF_6^{2-})

- A melhor seletividade obtida para C_{16} foi de 52% (entrada 13).

- O melhor rendimento para C_{16} foi de 372 mmol por mol de catalisador (entrada 41). Além disto, os produtos C_8 (935 mol/ mol de catalisador) também têm, potencialmente, interesse comercial.

- Seria interessante utilizar as seguintes condições reacionais: $[Pd]BF_4$ (0,125 mmol), metanol (600 mmol), bd (1200 mmol), 100°C, 20h, sem solvente.

4. O mecanismo apresentado no Apêndice 1 está apoiado pelos seguintes fatos:

- O mecanismo explica os resultados obtidos.

- A seletividade e atividade do catalisador independem do ligante η^3-alílico (metalil ou 2-fenilalil).

- O aumeto do poder de coordenação do contra-ion ou da concentração do metanol leva ao aumento de seletividade para C_8.

- Os telomeros superiores têm números pares de unidades de bd, porque são formados pela dimerização de cadeias C_8.

- O $[(\eta^3-C_4H_7)Pd(MeOH)]_2(PF_6)_2$ (complexo 19a , pag 53) deve ter uma molécula de metanol ligada em ponte a dois átomos de paládio e portanto têm certa analogia com os intermediários bimetálicos 29 e 31 propostos no Apêndice 1.

- O aumento de seletividade para produtos de massa molecular mais elevada com o aumento da concentração do catalisador e a diminuição da seletividade com a sua diluição ou heterogeneização em resinas de troca iônica são uma forte evidência que estes produtos são formados a partir de complexos bimetálicos.

5. A heterogeneização do catalisador em resinas de troca iônica é possível, mas resulta na diminuição da atividade catalítica e da seletividade para C_{16}.

VI. BIBLIOGRAFIA

[1] D. F. Shriver, P. W. Atkins e C. H. Langford, "Inorganic Chemistry", Oxford University Press, Oxford, 1990, pp. 542-571.

[2] W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 235.

[3] H. Heinemann, *Chemtech* (1971) 286.

[4] R.L. Burwell, *Surv. Progr. in Chem.*, 8 (1977) 2.

[5] F. R. Hartley, "Supported Metal Complexes", D. Reidel Pub. Co., Dordrecht, 1985.

[6] C. U. Pittman Jr. e R. M. Hanes, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 5402.

[7] H. Hirai e N. Toshima, em "Tailored Metal Catalysts", Y. Iwasawa (Ed.), D. Reidel Pub. Co., Dordrecht, 1986, pp. 87-140.

[8] C. U. Pittman Jr., em "Comprehensive Organometallic Chemistry", G. Wilkinson, F. G. A. Stone e T. W. Abel (Eds.), Pergamon Press, Oxford, vol. 8, 1982, pp. 553-611.

[9] P.E. Garrou e B. C. Gates, em "Syntheses and Separation Using Functional Polymers", D. C. Sherrington e P. Hodge (Eds), John Wiley and Sons Ltd., 1988, pp. 123-147.

[10] W. Dumont, J.-C. Poulin, T.-P. Dang e H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.*, 95 (1973) 8295.

[11] N. Takahashi, H. Imai, C. A. Bertels e J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 5400, idem, 100 (1978) 264.

[12] R. H. Grubbs, E. M. Sweet e S. Phisabut, em "Catalysis in Organic Syntheses", P. N. Rylander e H. Greenfield (Eds), Academic Press, New York, 1976, p.153.

[13] B. M. Choudary, K. Mukkatini e Y. V. Subba Rao, *J. Mol. Catal.*, 48 (1988) 151.

[14] E. G. Krunts, *Chemtech* (1987) 570.

[15] E. G. Krunts, "Proceedings of the VI International Symposium on Homogeneous Catalysis", Lyon, França, 1990, P-47.

[16] G. Pfeifer, S. Chan, A. Bendayan, B. Waegell e J.-P. Zahra, *J. Mol. Catal.*, 59 (1990) 1.

[17] A. Behr, em "Aspects of Homogeneous Catalysis", R. Ugo (Ed), D. Reidel Pub. Co., Dordrecht, 1984, pp. 5-73.

[18] E. J. Smutny, *J. Am. Chem. Soc.*, 89 (1967) 6793.

[19] S. Takahashi, T. Shibano e N. Hagihara, *Tetrahedron Lett.* (1967) 2451.

[20] J. Tsuji, *Adv. Organometal. Chem.*, 17 (1979) 141.

[21] A. Behr, em "Industrial Application of Homogeneous Catalysis", A. Morteaux e F. Petit (Ed), D. Reidel Pub. Co., Dordrecht, 1988, pp.141-175.

[22] W. E. Walker, R. M. Manyik, K. E. Atkins e M. L. Farmar, *Tetrahedron Lett.* (1970) 3817.

[23] W. E. Walker, R. M. Manyik e K. E. Atkins, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1971) 330.

[24] T. Mitsyasu e J. Tsuji, *Tetrahedron*, 30 (1974) 831.

[25] J. Tsuji e T. Mandai, *Tetrahedron Lett.* (1977) 3285.

[26] W. Keim, A. Koehnes, T. Roethel e D. Enders, *J. Organometal. Chem.*, 328 (1990) 295.

[27] D. Medema e R. Van Helden, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas*, 90 (1971) 324.

[28] S. Hattori e K. Tatsouka, Patente Japonesa 7427849 (Mitsubishi Chem. Ind. Co. Ltd.); C.A. 82: P125881 (1975).

[29] P. Grenouillet, D. Neibecker, J. Poirier e I. Tkatchenko, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 767.

[30] D. Neibecker, J. Poirier e I. Tkatchenko, *J. Org. Chem.*, 54 (1989) 2459.

[31] A. M. Lazutkin, V. M. Mastikhin e A. I. Lazutkina, *Kinetika i Kataliz.*, 19 (1978) 1061.

[32] T. Antonsson, A. Langlet e C. Moberg, *J. Organometal. Chem.*, 363 (1989) 237.

[33] J.-P. Bianchini, E. M. Gaydou, B. Waegell, A. Eisenbeis e W. Keim, *J. Mol. Catal.*, 30 (1985) 197.

[34] W. Keim, W. Meltzow, A. Koehnes e T. Roethel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1989) 1151

[35] P. Braunstein, D. Matt e D. Nobel, *J. Am. Chem. Soc.*, 110 (1988) 3207.

[36] G. Wilke, B. Bogdanovic, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrücke, D. Walter e H. Zimmermann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 5 (1966) 151.

[37] P. M. Maitlis, "The Organic Chemistry of Palladium", vol. 2, Academic Press, New York, 1971, p. 46.

[38] R. Benn, P. W. Jolly, R. Mynott, G. Schenker, *Organometallics*, 4 (1985) 1136.

[39] R. Benn, P. W. Jolly, R. Mynott, B. Raspel, G. Schenker, K.-P. Schick e G. Schroth, *Organometallics*, 4 (1985) 1945.

[40] P. W. Jolly, R. Mynott, B. Raspel e K.-P. Schick, *Organometallics*, 5 (1986) 473.

[41] A. Behr, G. Ilsemann, W. Keim, C. Krüger e Y.-H. Tsay, *Organometallics*, 5 (1986) 514.

[42] C. U. Pittman Jr., S. K. Wuu e S. E. Jacobson, *J. Catal.*, 44 (1986) 87.

[43] J. Poirier, Tese de Doutorado, Universidade Claude-Bernard-Lyon, França, 1981.

[44] D. F. Shriver e M. A. Drezdzon, "The Manipulation of Air-Sensitive Compounds", John Wiley and Sons, New York, 1986.

[45] D. D. Perrin, W. L. F. Armarego e D. R. Perrin, "Purification of Laboratory Chemicals", 2ª edição, Pergamon Press, Oxford, 1983.

[46] N. L. Drake e P. Allen, Jr., *Org. Synth.*, 1 (1943) 77.

[47]C. R. Conard e M. A. Dolliver, *Org. Synth.*, 2 (1943) 167.
[48] D. Neibecker e B. Castro, *J. Organometal. Chem.*, 134 (1977) 105.

[49] M. Fieser e L. Fieser, "Reagents for Organic Syntheses", vol.

2, John Willey and Sons, New York, p. 370.

[50] T. Ukai, H. Kawazuka, Y. Ishii, J. J. Bonnet e J. A. Ibers, *J. Organometal. Chem.*, 65 (1974) 253.

[51] W. T. Dent, R. Long e A. J. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* (1964) 1585.

[52] H. C. Volger, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas*, 87 (1968) 225.

[53] R. Selke e M. Capka, *J. Mol. Catal.*, 63 (1990) 319.

[54] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.*, 43 (1978) 2923.

[55] R. M. Silverstein, G. C. Bassler e T. C. Morrill, "Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos", 3ª edição, Guanabara, Rio de Janeiro, 1979, p. 181.

[56] P. N. N. M. van Leeuwen, *Rec. Trav. Chim. Pays Bas*, 86 (1967) 247.

[57] A. R. Seide e L. H. Pignolet, *Inorg. Chem.*, 21 (1982) 3090.

[58] C. Pisano, G. Consiglio, A. Sironi e M. Moret, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1991) 421.

[59] "The Sadtler Standard Infrared Spectra", grating, vol. 22, 1971, espectro 21294k.

[60] R Smutzler e G. S. Reddy, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 191.

[61] F. J. Waller, *Br. Polymer J.*, 16 (1984) 191.

[62] M. Meier, F. Basolo, R. G. Pearson, *Inorg. Chem.*, 8 (1969) 795.

[63] F. S. Dias, E. N. dos Santos e U. Schuchardt, *J. Mol. Catal.*, 55 (1989) 340.

[64] A. M. Hodges, M. Linton, A. W-H. Man, K. J. Carvell, J. A. Heyt e A. J. Seen, *Appl. Organometal. Chem.*, 4 (1990) 465.

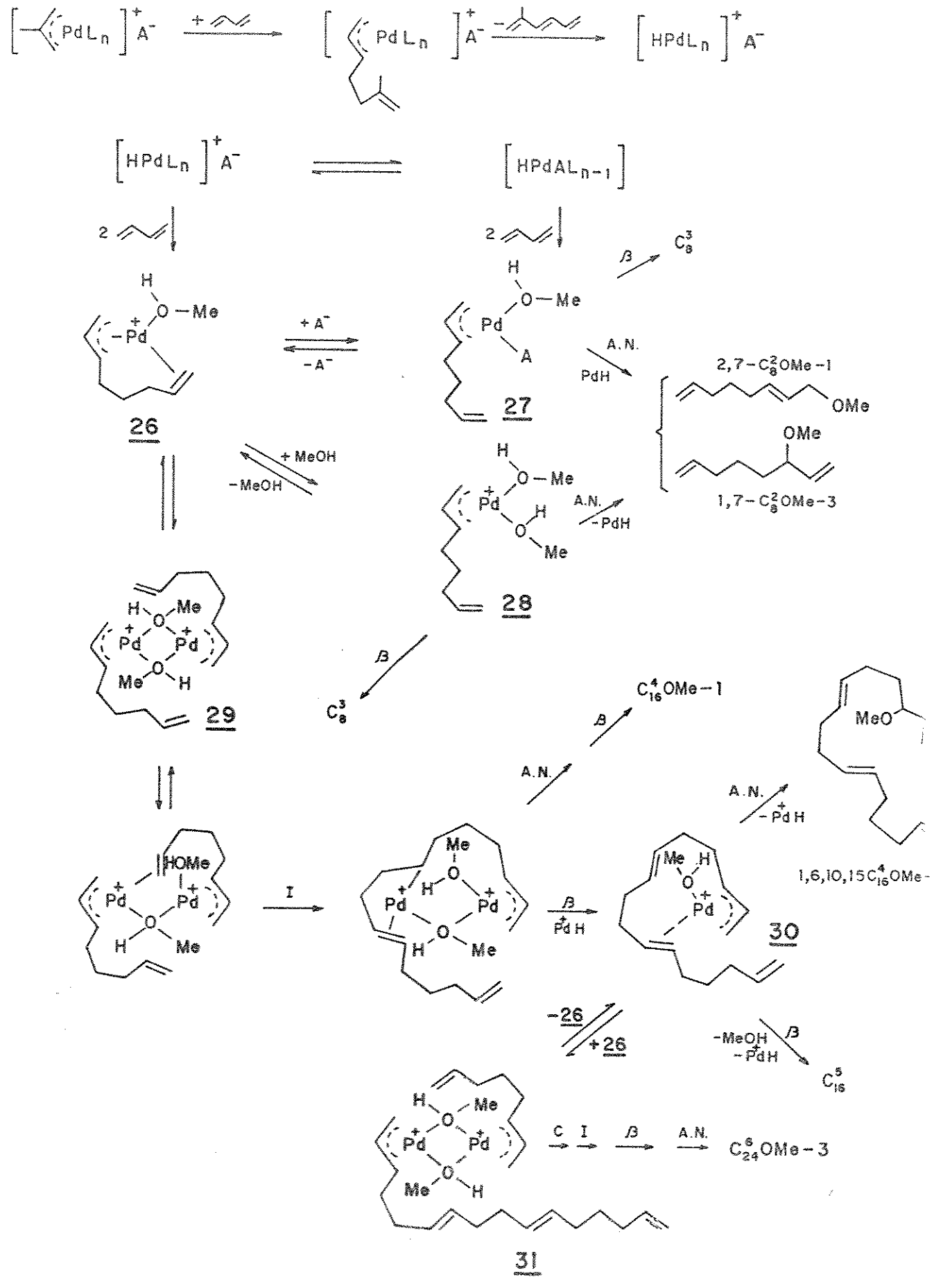
[65] J. A. Davies, F. R. Hartley, S. G. Murray, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1980) 2246.

[66] L. J. Bellamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", 2ª Ed., Champman & Hall Ltd., London, 1958, p. 96.

[67] K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 3ª Ed., John Wiley and Sons Ltd, New York, 1978, p. 151.

VII. APÊNDICES

APÊNDICE 1



A = Contra-íon , β = β-eliminação , C = Coordenação , A.N. = Ataque Nucleofílico

I = Inserção

APÊNDICE 2

nº	C_8^3	C_8^2OMe-3	C_8^2OMe-1	C_{12}^3OMe-3	C_{12}^3OMe-1	C_{16}^5	C_{16}^4OMe-3	C_{16}^4OMe-1
1	1	1	18	2	3	3	29	6
2	1	1	9	1	1	5	17	3
3	1	1	30	1	1	2	45	2
4	2	1	16	2	1	3	45	3
5	2	1	14	2	1	3	43	1
6	1	3	23	1	1	3	32	11
7	2	1	14	1	2	4	20	5
8	3	2	11	1	2	4	23	5
9	3	1	16	2	1	4	26	5
10	2	1	18	2	1	3	43	2
11	2	1	22	1	1	3	38	7
12	1	1	30	1	1	1	47	2
13	1	1	26	2	1	1	50	1
14	1	1	50	<1	1	1	39	1
15	3	<1	2	2	<1	2	18	2
16	2	1	28	4	5	4	23	5
17	25	10	25	7	7	1	7	5
18	20	3	12	1	<1	1	27	<1
19	1	1	24	5	10	1	24	3
20	2	2	34	3	1	3	40	2
21	5	3	37	2	3	1	16	9
22	2	3	80	1	1	<1	5	2
23	30	2	1	9	10	2	4	<1
24	5	14	53	3	2	<1	12	5
25	5	5	57	1	1	5	12	9
26	40	2	6	16	<1	3	10	<1
27	2	2	30	4	2	1	43	2
28	1	2	21	3	3	2	44	2
29	1	1	17	1	1	3	45	3
30	1	1	16	3	1	3	45	3
31	2	1	14	2	2	4	36	3

n°	C_8^3	C_8^2OMe-3	C_8^2OMe-1	C_{12}^3OMe-3	C_{12}^3OMe-1	C_{16}^5	C_{16}^4OMe-3	C_{16}^4OMe-1
32	1	2	30	2	2	3	39	7
33	1	2	46	2	1	<1	37	1
34	1	1	39	1	1	1	37	2
35	<1	1	33	1	1	2	37	3
36	1	2	35	3	3	<1	41	1
37	1	2	49	2	1	1	34	1
38	2	2	48	2	1	1	29	1
39	2	2	48	6	2	1	30	1
40	<1	2	55	1	1	1	28	2
41	2	3	39	2	2	2	29	5
42	11	4	33	2	2	2	27	3
43	1	2	50	5	1	1	33	1
44	31	10	33	12	<1	2	7	3
45	7	6	64	5	<1	<1	13	1
46	4	3	80	2	1	<1	8	1
47	20	7	40	9	<1	2	9	3
48	57	1	26	12	1	1	1	<1
49	35	3	18	16	9	2	4	<1
50	51	4	18	8	4	1	<1	<1

APÊNDICE 3

CÁLCULOS:

Foram obtidas curvas de calibração cromatográfica utilizando dodecano como padrão interno para o bd, C_8^2OMe-1 e C_{16}^4OMe-3. Todas as curvas tiveram boa correlacão linear (r = 0,999) e foreceram as seguintes equações:

$$\frac{m_{bd}}{m_p} = 0,821 \cdot \frac{A_{bd}}{A_p} + 0,08$$

$$\frac{m_{(C_8^2OMe\text{-}1)}}{m_p} = 1,27\frac{A_{(C_8^2OMe\text{-}1)}}{A_p} + 0,09$$

$$\frac{m_{(C_{16}^4OMe\text{-}3)}}{m_p} = 1,23\ \frac{A_{(C_{16}^4OMe\text{-}1)}}{A_p} + 0,05$$

m_i = massa do composto na amostra
A_i = área do composto no cromatograma.

A massa de um produto i (m_i) ao término da reação foi calculada pela equação:

$$m_i = 1,3 \times \frac{m_t \times m_p}{m_a} \times \frac{A_i}{A_p}$$

m_i = massa do produto i ao término da reação;
m_t = massa total dos produtos e solventes ao termino da reação;
m_a = massa de alíquota formada para a análise;
A_i = área do pico correspondente ao produto i;
A_p = área do pico correspondente ao dodecano;
A_{bd} = área do pico correspondente ao butadieno.

O butadieno residual foi determinado cromatograficamente, empregando a fórmula:

$$m_{bdr} = \left(0,821 \times \frac{A_{bd}}{A_p} + 0,080 \right) \times \frac{m_t}{m_a} \times m_p$$

O butadieno total convertido em produtos foi feito pela seguinte fórmula.

$$m_{bdc} = m_{bdt} - m_{bdl} - m_{bdr}$$

onde,

m_{bdc} = butadieno convertido em produtos;
m_{bdt} = butadieno total introduzido na autoclave;
m_{bdl} = butadieno liberado após o término da reação;
m_{bdr} = butadieno residual dissolvido com produtos e solventes;