



Catálise por Compostos de Coordenação

Regina Buffon *

rbuffon@iqm.unicamp.br

Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química

Informações do Artigo

Histórico do Artigo
Criado em Outubro de 2002

Palavras-Chaves

Catálise
Catalisadores
Sistemas catalíticos
Compostos de coordenação
Compostos organometálicos
Ligantes
Esfera de coordenação
Estrutura química
Ligações químicas
Complexos metálicos

Resumo

Até 1960, catalisadores baseados em compostos de coordenação eram pouco utilizados e, ainda assim, o eram principalmente em escala laboratorial. De lá para cá, entretanto, houve uma rápida emergência de novos sistemas catalíticos, devido, principalmente, ao grande desenvolvimento da Química de Organometálicos, decorrente, em grande parte, da utilização de complexos organometálicos (e/ou de coordenação) em 3 reações industrialmente importantes: os processos Ziegler, Wacker e Oxo. Combinações apropriadas de ligantes (efeitos eletrônicos e estéreos) influenciam fortemente a estrutura e a reatividade de complexos cataliticamente ativos. Com o crescente conhecimento da química de coordenação, em particular da Química de Organometálicos, pode-se chegar à estrutura exata do complexo que catalisará uma determinada reação. Hoje em dia, uma reação química “limpa” é um dever, não apenas na indústria química, mas, também, no laboratório. Pode-se economizar energia e matéria-prima pelo uso de catalisadores altamente eficientes e seletivos, o que é o caso dos complexos de metais de transição. A fim de compreender a Catálise por Metais de Transição é necessário conhecer a Química dos complexos envolvidos: os reagentes orgânicos são primeiramente coordenados ao metal como ligantes (isto é, são ativados), e são, então, convertidos aos produtos através de diversos tipos de reações. Torna-se, então, necessário rever alguns fundamentos como estrutura, ligação e reações de complexos metálicos a fim de melhor entender os fenômenos envolvidos na catálise.

Chemkeys. Licenciado sob Creative Commons (BY-NC-SA)

Ligações e estruturas em complexos de metais de transição [1-6]

Complexos de metais de transição são constituídos por átomos ou íons metálicos ligados a átomos ou grupos de átomos chamados *ligantes*. Quando há ligações metal-carbono, os complexos são chamados *organometálicos*. Ligantes e metal formam um poliedro centrado no metal, havendo uma preferência pelas estruturas octaédrica (6 ligantes); pirâmide tetragonal e bipirâmide trigonal (5 ligantes); e tetraédrica e plano quadrada (4 ligantes). Frequentemente, essas geometrias são distorcidas.

Os metais de transição são elementos que, em alguns de seus compostos, possuem orbitais *d* semi-preenchidos. Esses metais exibem diversos estados de oxidação e se ligam a um número variável de ligantes. Os orbitais *d* semi-preenchidos, assim como os *s* e *p* das camadas superiores, são utilizados para a formação de ligações metal-ligante. O nível *nd* de um metal de transição tem, usualmente, menor energia do que o nível $(n+1)p$. Assim, por convenção, todos os elétrons da camada de valência desses metais são considerados como se estivessem na camada *nd*. Será, então, no nível *d* que os elétrons serão

* Autor para contato

mais facilmente adicionados (ou removidos). Assim, o número desses elétrons d , d^N , é relacionado com o estado de oxidação do metal. O estado de oxidação formal de um metal num complexo é definido como a carga remanescente no átomo metálico quando os ligantes são removidos (levando com eles os elétrons responsáveis pela ligação).

A regra dos 18 elétrons

Para um complexo mononuclear, há um número máximo de ligantes permitido para cada d^N . Para um complexo de fórmula geral $[MX_aL_b]^{c+}$, (X = ligantes monovalentes, do tipo haleto, hidreto, alquil, etc; L = ligantes neutros, do tipo CO, C_2H_4 , etc), o número total de elétrons na camada de valência é dado por:

$$N^\circ \text{ de elétrons} = N + a + 2b - c, \quad (\text{método covalente})$$

onde N corresponde ao grupo do metal. Como o número máximo é igual a 18, a equação acima é conhecida como a **Regra dos 18 Elétrons**. Quando o número de elétrons é inferior a 18, diz-se que o complexo é coordenativamente (e/ou eletronicamente) insaturado. Complexos coordenativamente insaturados, contendo 14 ou 16 elétrons, são os mais importantes em catálise.

Essa regra, na prática, nos auxilia a decidir se um dado complexo organometálico (contendo um metal do bloco d) é estável ou não; trata-se de um formalismo, que não revela nada sobre a distribuição dos elétrons numa ligação M-L ou detalhes mecânicos sobre a formação do complexo.

A ligação química

Ligantes que possuem apenas um orbital preenchido (o chamado "par isolado") para interações com o metal (NH_3 , H_2O), formam complexos de coordenação clássicos com o metal. Eles são combinados apenas pela interação dos elétrons do ligante com orbitais d , s ou p vazios do metal. Esses ligantes são bases de Lewis, e o metal, um ácido de Lewis. A ligação formada é rotacionalmente simétrica em torno do eixo metal-ligante e é, por isso, designada como ligação σ .

Ligantes do tipo Cl^- , Br^- , I^- e OH^- possuem dois ou mais orbitais preenchidos que podem interagir com dois orbitais

vazios do metal. Um dos orbitais do ligante (p_x ou p_y) forma uma ligação σ com o metal, e um outro (p_z), que deve estar orientado perpendicularmente ao eixo metal-ligante, pode formar uma ligação π .

Ligantes π -aceptores (ou π -ácidos): CO, fosfinas, isocianetos, nitrosila

CO: Como no caso de todos os ligantes ditos π -aceptores, a descrição da ligação M-CO envolve um efeito sinérgico. A doação σ do CO para o metal funciona junto com a retrodoação $M \rightarrow CO$, Figura 1, causando a formação de uma ligação M-CO mais forte do que se esperaria de cada uma dessas interações isoladamente.

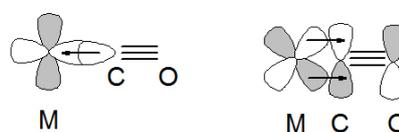


Figura 1: Ligação M-CO.

Quando a molécula de CO doa densidade eletrônica para o metal, a densidade eletrônica no metal aumenta, diminuindo sobre o CO. Esse deslocamento da densidade eletrônica reduz a eletronegatividade sobre o metal e a aumenta no CO, facilitando a retrodoação. Entretanto, a retrodoação aumenta a densidade eletrônica no CO, aumentando, assim, a σ -doação para o metal. Esse efeito sinérgico explica, por exemplo, porque o CO atua como uma base de Lewis, em relação aos metais, mais forte do que seria esperado, e também porque o CO se coordena preferencialmente a metais em baixo estado de oxidação (isto é, a metais capazes de retrodoar densidade eletrônica).

Esse conceito de ligação sinérgica também nos permite fazer previsões:

- As distâncias M-C envolvendo M-CO devem ser mais curtas do que se esperaria para ligações simples M-C_{sp};
- A ligação C-O deve ser enfraquecida devido à retrodoação, pois esta envolve orbitais antiligantes do CO;
- Qualquer alteração na eletronegatividade do metal (alteração na carga do complexo ou introdução de ligantes mais, ou menos, básicos) deve afetar a ligação M-CO.

As carbonilas em ponte estão, eletronicamente, mais próximas dos grupos carbonila orgânicos, com uma ordem de ligação de aproximadamente 2 (como nas cetonas). Mas, não se pode considerar uma carbonila ponte como sendo

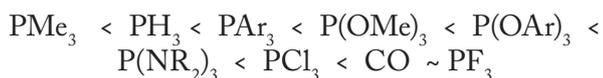
uma cetona: o ângulo M-C-M é $\leq 90^\circ$, enquanto que na molécula orgânica o ângulo do fragmento C-C-C é de $\sim 120^\circ$. Além disso, uma carbonila ponte é quase sempre acompanhada de uma ligação M-M, o que causaria uma deslocalização extensiva na unidade M-C-M, envolvendo a sobreposição de orbitais do metal com orbitais σ e π do CO.

Fosfinas: Para uma série de ligantes fosfinas, quando o substituinte R se torna mais eletronegativo, o par de elétrons fica menos disponível, diminuindo a capacidade σ -doadora da fosfina. Assim, indo de PPh_3 para PF_3 , a σ -doação para o íon metálico diminui substancialmente e, para uma série de complexos $\text{fac-M}(\text{CO})_3(\text{PR}_3)_3$, ν_{CO} deveria aumentar em energia, o que é efetivamente observado (Tabela 1). Uma segunda explicação (e mais popular) é baseada na retrodoação. Assumindo que para uma série de ligantes PR_3 a doação σ seja constante, quando aumenta a eletronegatividade de R o orbital σ^* da fosfina é estabilizado (diminui em energia) e a retrodoação $\text{M} \rightarrow \text{L}$ é favorecida. Como a retrodoação remove densidade eletrônica do átomo metálico, as frequências ν_{CO} das carbonilas ligadas ao metal devem se deslocar para maiores energias quando aumenta a eletronegatividade de R, pois diminui a capacidade de retrodoação $\text{M} \rightarrow \text{CO}$.

Tabela 1: $\nu_{\text{CO}}(\text{cm}^{-1})$ para diversos complexos do tipo $\text{fac-M}(\text{CO})_3\text{L}_3$ [3].

Ligante	$\nu_{\text{CO}}(\text{cm}^{-1})$	Média ponderada (1:2) $\nu_{\text{CO}}(\text{cm}^{-1})$
Piridina (py)	1888, 1746	1793
Dien	1898, 1758	1805
CH_3CN	1915, 1783	1827
PPh_3	1934, 1835	1868
PMe_3	1945, 1854	1884
PClPh_2	1977, 1885	1916
$\text{P}(\text{OMe})_2\text{Me}$	1970, 1892	1918
$\text{P}(\text{OMe})_3$	1977, 1888	1918
$\text{P}(\text{OPh})_3$	1994, 1922	1946
PCl_2Ph	2016, 1943	1967
PCl_2OEt	2027, 1969	1988
PCl_3	2040, 1991	2007
PF_3	2090, 2055	2067

A retrodoação é uma explicação geralmente aceita; entretanto, é muito difícil de determinar a contribuição relativa da σ -doação/retrodoação π . Mas, é com base em dados de ν_{CO} para uma grande variedade de complexos que a série de acidez π foi montada:



É possível, agora, explicar porque os demais ligantes usualmente preferem ser trans a um ligante CO. Como o CO é um dos mais fortes ligantes π -aceptores, a retrodoação será maximizada quando o outro ligante que vai competir pela retrodoação a partir do mesmo orbital do metal for um ligante π -ácido mais fraco. A menos que haja fortes interações estereais, ligantes fracamente π -ácidos se coordenarão em posição trans a ligantes fortemente π -ácidos.

Influências estereais

O efeito estereo de um ligante pode influenciar o comportamento químico, a ligação e as propriedades espectroscópicas de um complexo. O tamanho estereo do ligante é expresso pelo seu ângulo de cone, θ , Figura 2. Para ligantes simétricos, como PR_3 , o valor de θ é igual ao ângulo de uma superfície cilíndrica cônica centrada a 228 pm do átomo de P (corresponderia à ligação M-P) e apenas tocando o raio de van der Waals dos átomos mais externos dos grupos R. Quando diversas conformações dos grupos R forem possíveis, usa-se aquela que fornecer o menor valor de θ , desde que não haja interação estereal significativa entre os grupos R.

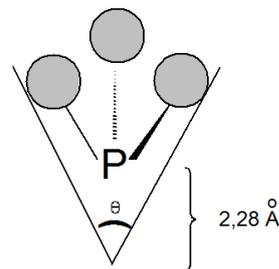


Figura 2: Ângulo de cone.

Embora as fosfinas sejam os ligantes mais extensivamente estudados, θ foi determinado também para vários outros ligantes (Tabela 2).

Tabela 2: Ângulos de cone para vários ligantes [3].

Ligante	$\theta(^\circ)$	Ligante	$\theta(^\circ)$
H	75	diphos	125
PH_3	87	<i>t</i> -butil	126
CH_3	90	$\text{P}(\text{OPh})_3$	128
F	92	PEt_3 , PPr_3 , $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_3$	132
CO	95	$\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$	136
Cl, Et	102	PPh_3	145
PF_3	104	$\text{P}(\text{NMe}_2)_3$	157
Br, Ph	105	$\text{P}(\textit{i}\text{-Pr})_3$	160
I, $\text{P}(\text{OMe})_3$	107	$\text{P}(\textit{t}\text{-Bu})_3$	182
$\text{P}(\text{OEt})_3$	109	$\text{P}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	184
PMe_3	118		

Outros ligantes π -aceptores

É interessante destacar aqueles que são isoeletrônicos com o CO, e que podem ser arranjados na seguinte ordem de caráter π -aceptor:



Quando esses ligantes π -aceptores competem com o CO pelos elétrons d do metal, ν_{CO} aumenta. Os ligantes das extremidades dessa série de π -aceptores, CN^- e NO^+ , diferem significativamente do CO, não sendo sempre bons análogos. O CN^- , por exemplo, que é rico em elétrons (carga negativa), é um bom σ -doador e um fraco π -aceptor, formando, por conseguinte, complexos clássicos onde o metal se apresenta em alto estado de oxidação. No outro extremo, NO^+ é altamente retirador de elétrons, formando uma ligação linear $\text{M}-\text{N}\equiv\text{O}$. Mas, se o NO possuir um elétron adicional (NO^-), a ligação $\text{M}-\text{N}=\text{O}$ resultante será angular, Figura 3.

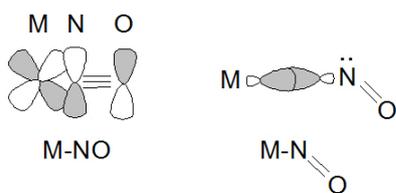


Figura 3: Ligação M-NO.

Ligantes alcenos

Em complexos contendo monoolefinas ou poliolefinas não-conjugadas, as características estruturais mais importantes são: i) orientação da ligação C-C em relação ao plano principal de coordenação molecular; ii) as distâncias M-C e C-C (no alceno), e iii) a não-planaridade do alceno coordenado, de acordo com os ângulos α e β , Figura 4.

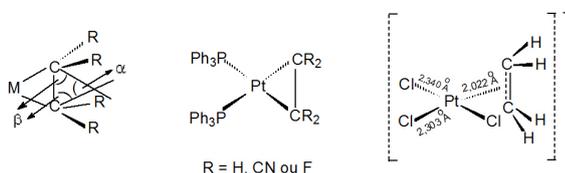


Figura 4: Características estruturais da ligação Metal-alceno.

O valor de β é definido como sendo o ângulo entre o vetor ligação C-C e a linha normal ao plano CR_2 , enquanto que α é o ângulo entre essas duas linhas normais. Conforme os substituintes R se afastam de M, e da geometria planar do alceno, o valor de α aumenta (a partir de 0°) e os valores de β diminuem (a partir de 90°). Para complexos do tipo ML_3 , de configuração d^{10} , no qual ao menos um ligante é um

alceno, o vetor ligação C-C fica no plano de coordenação de M. A distância C-C no alceno, entretanto, é de 144 pm, aproximadamente 10 pm maior do que no alceno não coordenado. Quando $\text{R} = \text{CN}$ ou F , $\alpha = 64^\circ$ ou 80° , respectivamente. Em complexos ML_4 , d^8 , o vetor ligação C-C é, usualmente, perpendicular ao plano de coordenação molecular. Cálculos teóricos indicam que esse modo de coordenação perpendicular é preferido principalmente devido às interações estéricas desfavoráveis que haveria na geometria planar. No complexo $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\eta^2-\text{C}_2\text{H}_4)]$, ($\eta^2-\text{C}_2\text{H}_4$) fica no plano equatorial.

Ligação M-alceno

No modelo Dewar-Chatt-Ducanson, o orbital molecular π do alceno doa densidade eletrônica para um orbital vazio do metal, fazendo uma ligação σ . Paralelamente, um orbital preenchido do metal doa densidade eletrônica para um orbital molecular π^* do alceno, e tem-se, novamente, uma interação sinérgica, Figura 5.

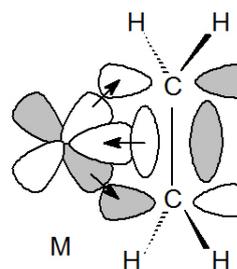


Figura 5: Ligação M-alceno.

Tanto a despopulação do orbital molecular π como a população do orbital molecular π^* do alceno provocam a diminuição da ordem da ligação C-C. Assim, esse modelo explica de maneira adequada o aumento no comprimento da ligação C-C durante a coordenação. Substituintes eletronegativos sobre o alceno, como F, Cl ou CN, aumentam a eletronegatividade do orbital molecular π^* do alceno e, conseqüentemente, reforçam a retrodoação $\text{M}\rightarrow\text{L}$. Esses complexos apresentam, usualmente, maiores distâncias C-C e menores distâncias M-C do que complexos em que o alceno é o etileno ou contém substituintes alquil.

O estado de oxidação do metal também afeta a ligação M-C. Complexos de Pt^0 (d^{10}) retrodoam mais densidade eletrônica para o alceno do que metais mais eletronegativos, como Pt^{2+} (d^8). Ligantes espectadores fortemente σ -doadores também podem fortalecer a retrodoação $\text{M}\rightarrow\text{alceno}$. A importância relativa da σ -doação e da retrodoação π , num dado complexo, depende de todos esses fatores.

Cálculos teóricos indicam que o grau com que os substituintes no alceno estão afastados do átomo metálico depende do estado de oxidação formal do metal, e é uma consequência direta da ligação sinérgica. Substituintes grandes também preferem a conformação afastada, a fim de minimizar as interações estéricas com o átomo metálico ou com os outros ligantes.

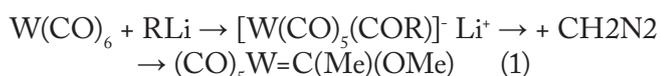
A complexação também altera a carga eletrônica nos alcenos coordenados. *A coordenação a metais em baixo estado de oxidação*, que possuem ligantes espectadores fortemente σ -doadores, causa a transferência de carga negativa para o alceno, e o torna suscetível a um ataque eletrofílico. Mas, se *a coordenação envolver metais em alto estado de oxidação*, e que contenham ligantes fracamente σ -doadores, haverá uma perda de carga do alceno, tornando-o suscetível a um ataque nucleofílico.

Ligantes alcinos

Por serem mais eletronegativos do que os alcenos, são π -aceptores ainda mais fortes. É, muitas vezes, mais apropriado encará-los como metalaciclopropenos.

Ligantes carbeno e alquilideno

O primeiro complexo contendo um ligante carbeno foi relatado por E. O. Fischer em 1964. Por isso, essa classe de compostos é conhecida como *Carbenos de Fischer*. O primeiro carbeno foi preparado pela reação de $W(CO)_6$ com metil-lítio, gerando um ânion acila, alquilado com diazometano, eq. 1:



Esta rota foi aperfeiçoada pela substituição do diazometano por outros agentes alquilantes, como $R_3O+BF_4^-$ ou $MeOSO_2F$.

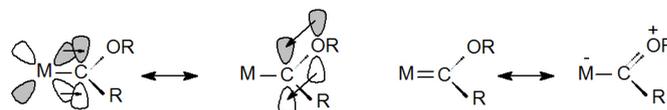
Características dos carbenos de Fischer:

- o metal está em baixo estado de oxidação;
- os ligantes espectadores são π -aceptores;
- o carbono carbênico possui substituintes capazes de doar densidade eletrônica π para o carbono;
- em reações, o carbeno se comporta como um eletrófilo.

A ligação $M=C$: o átomo de carbono apresenta uma hibridização sp^2 , em que dois elétrons ocupam um desses

orbitais, fazendo uma ligação σ com o metal. O orbital p_z , vazio, aceita densidade eletrônica do metal através de orbitais d preenchidos do metal, fazendo a ligação dupla $M=C$.

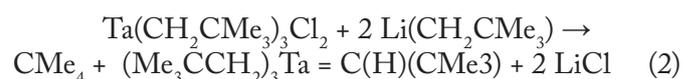
Por outro lado, orbitais p preenchidos do oxigênio também podem ser doados para o carbono carbênico, formando uma ligação dupla $C=O$, de acordo com o Esquema 1.



Esquema 1: Ligação química no carbeno de Fischer.

A ligação $M-C$ é menor do que o esperado para uma ligação simples, mas é muito longa para uma ligação dupla: a ordem de ligação deve estar entre 1 e 2.

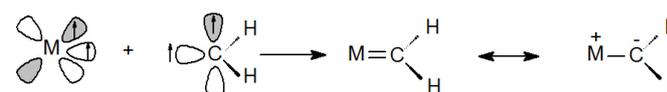
Dez anos após a descoberta do carbeno de Fischer, eletrofílico, R. R. Schrock descobriu uma classe de carbenos nucleofílicos, atualmente conhecidos como *alquilidenos de Schrock*, eq. 2.



Esses alquilidenos (ou carbenos nucleofílicos) apresentam as seguintes características:

- o metal se apresenta em alto estado de oxidação (em geral, o maior possível), e se localiza, principalmente, à esquerda da Tabela Periódica;
- os ligantes espectadores não são π -aceptores (fazem apenas ligações σ) nem neutros;
- não há substituintes π -doadores sobre o carbono carbênico.

Ligação $M=C$: o átomo de carbono apresenta hibridização sp^2 , sendo que há um elétron em cada orbital sp^2 (ligações σ) e um no orbital p_z (ligação π), que se sobrepõem com dois orbitais do metal, cada um com um elétron, Esquema 2.

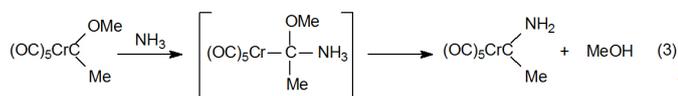


Esquema 2: Ligação química no alquilideno de Schrock.

Pode-se dizer, então, que no carbeno de Fischer o orbital p_z , vazio, está num nível de energia bem mais alto do que os orbitais d (de simetria π) do metal. Conseqüentemente, a densidade eletrônica π estará mais localizada sobre o metal, e o carbeno é eletrofílico. No caso do *alquilideno*

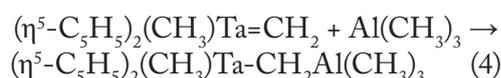
de Schrock, o orbital p_z está num nível de energia menor do que os orbitais dn do metal, de modo que a densidade eletrônica π está mais localizada sobre o carbono, e o alquilideno é nucleofílico.

A Natureza eletrofílica do carbeno de Fischer pode ser evidenciada pela reação com uma base de Lewis, eq. 3.

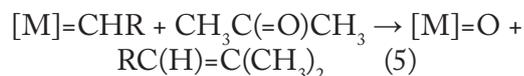


Nesta reação, o nucleófilo NH_3 ataca o átomo de carbono do carbeno, formando um intermediário que elimina metanol. A reação é favorável porque o nitrogênio não é tão eletronegativo quanto o oxigênio, e sua capacidade π -doadora é maior.

A natureza nucleofílica do alquilideno de Schrock pode ser ilustrada pela reação com Me_3Al , eq. 4.



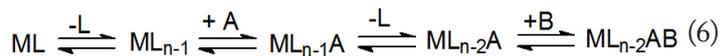
Uma característica do alquilideno de Schrock é sua reatividade em reações de pseudo-Wittig com aldeídos e cetonas, eq. 5.¹



Reações Suscetíveis de Ocorrerem na Esfera de Coordenação de Organometálicos [1,3,5-7]

Associação-dissociação de ligantes

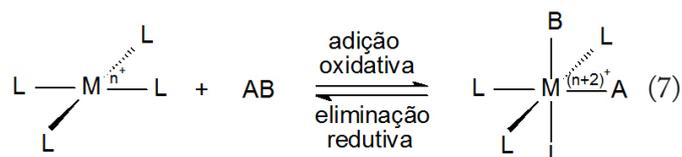
Corresponde à formação e posterior quebra da ligação metal-ligante. Numa reação de uma molécula **A** com uma molécula **B**, catalisada por um complexo de metal de transição, **A** (e/ou **B**) frequentemente se coordena ao metal, o que requer um sítio de coordenação disponível, que pode ser originado pela dissociação de um outro ligante qualquer. O complexo coordenativamente insaturado ML_{n-1} pode reagir com **A** para formar ML_{n-1}A , e a dissociação de outro ligante **L**, seguida da associação de **B**, produz ML_{n-2}AB , eq. 6. Essa seqüência dissociação-associação de ligantes é chamada de intercâmbio de ligantes.



A dissociação de um ligante é frequentemente rápida e ocorre por indução térmica; a fotoindução (comum para ligantes CO) é ainda mais rápida. Para que uma reação catalítica proceda, é importante que a ligação metal-ligante não seja muito forte, a fim de não prejudicar a formação de um sítio de coordenação vago. Ainda, as ligações **M-A** e **M-B** não podem ser muito fracas: se o fossem, **A** e **B** não seriam ligados ao metal em concentrações suficientes para permitir uma rápida reação entre eles.

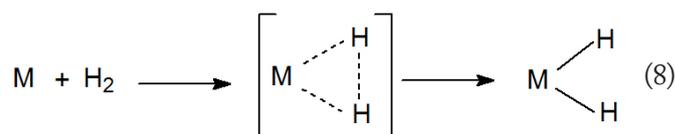
Adição oxidativa - eliminação reductiva

Na adição oxidativa, um complexo coordenativamente insaturado, num estado de oxidação relativamente baixo, sofre um aumento de duas unidades tanto no seu estado de oxidação como no seu número de coordenação. O processo reverso é chamado de eliminação reductiva, eq. 7.



Para que ocorra adição oxidativa, deve haver sítios de coordenação vagos (isto é, um composto hexacoordenado não é um bom candidato a esse tipo de reação, a menos que ele perca ligantes durante o processo). Também deve haver orbitais adequados disponíveis para a formação de ligações. Por exemplo, $[\text{Fe}(\text{CO})_4]^{2-}$ possui apenas 4 ligantes mas, para adicionar **A-B** seria preciso utilizar orbitais moleculares antiligantes, o que, obviamente, não seria energeticamente favorável.

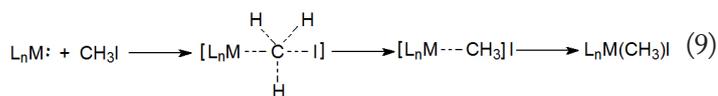
O mecanismo da adição oxidativa depende da natureza de **A-B**. Se **A-B** for apolar (como no caso do H_2), o mecanismo mais provável seria uma reação concertada levando a um estado de transição de 3 centros, eq. 8.



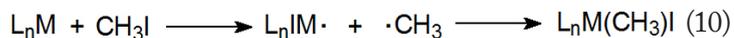
O Oxigênio molecular também pode ser adicionado reversivelmente mas, nesse caso, a ligação **A-B** não é completamente rompida. A ordem de ligação do O_2 é reduzida de 2 para praticamente 1.

¹ Reagente de Wittig: $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$

Se **A-B** for uma molécula eletrofílica polar, como o CH_3I , as reações tenderão a proceder por um mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$ envolvendo a transferência de 2 elétrons, eq. 9:



ou via radicalar, eq. 10:



Além dos sítios de coordenação vagos, há outros fatores que são importantes para avaliar a tendência de um complexo a sofrer adição oxidativa:

- a facilidade de oxidação do metal (usualmente passando de d^8 a d^6 , com a perda formal de dois elétrons);
- a estabilidade relativa do número de coordenação 4 em relação ao 5 ou 6;
- a força das novas ligações formadas (**M-A** e **M-B**) em relação à ligação rompida (**A-B**).

A oxidação do metal é mais fácil para sistemas ricos em elétrons do que para os mais pobres: é, portanto, mais provável para metais em baixo estado de oxidação. A facilidade de oxidação aumenta de cima para baixo num grupo da Tabela Periódica ($\text{Co}^+ < \text{Rh}^+ < \text{Ir}^+$).

Fatores que facilitam a adição oxidativa:

- presença de elétrons d disponíveis na camada de valência;
- baixo potencial de ionização dos elétrons de valência;
- pequena energia de ligação **A-B**;
- altas energias de ligação **M-A** e **M-B**;
- ligantes auxiliares fortemente σ -doadores (para estabilizar o maior estado de oxidação do metal no produto) e ligantes pouco volumosos (para minimizar a repulsão estérea no produto).

Condições que favorecem a eliminação reductiva:

- orientação *cis*;
- presença de ligantes volumosos;
- formação de um produto eletronicamente estável;
- alta carga formal no átomo metálico.

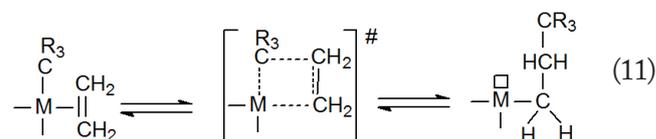
As reações de adição oxidativa são as mais importantes na formação de ligações metal-carbono e metal-hidrogênio. Muitos compostos importantes em catálise sofrem reações de adição oxidativa com complexos metálicos, e a maioria dos ciclos catalíticos envolve reações

de adição oxidativa-eliminação reductiva. Essas reações são frequentemente lentas em comparação com o intercâmbio de ligantes.

Inserção/migração

Uma das mais importantes reações envolvidas em catálise, na esfera de coordenação do metal, é a reação de inserção, em que um átomo ou grupo de átomos é inserido entre o átomo metálico e um outro ligante. Num passo subsequente (e frequentemente rápido), um ligante externo (uma molécula de solvente, por exemplo) ocupa o sítio de coordenação liberado quando da inserção.

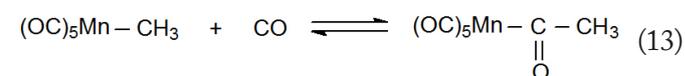
A reação de inserção pode ser descrita em termos de dois estados de transição diferentes. Um estado de transição a 3 centros explica a inserção de CO entre um átomo metálico e um grupo alquil, eq. 11:



Esta reação também pode ser descrita como migração de um ligante alquil. No caso da polimerização de olefinas, a reação é mais bem explicada através de um estado de transição a quatro centros, eq. 12:



Um exemplo clássico de uma reação de inserção de CO é apresentado na eq. 13:

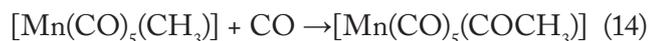


O produto desta reação parece ter sido formado pela inserção de um grupo CO numa ligação $\text{Mn}-\text{CH}_3$. A reação reversa é chamada de descarbonilação, mas também pode ser chamada de desinserção ou de eliminação. Estudos por espectroscopia no infravermelho com ^{13}CO mostraram que a reação, efetivamente, procede através de uma migração do ligante CH_3 , e não por inserção do CO.

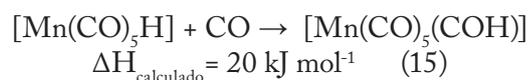
Qual seria a driving force para essas reações?

Essas reações envolvem a quebra de uma ligação $\text{M}-\text{C}$ e a formação de uma ligação $\text{C}-\text{C}$. Além disso, forma-se uma ligação entre o metal e uma base de Lewis (o CO,

no exemplo acima, mas podem ser fosfinas ou aminas). A variação de entalpia para a reação 14.



foi calculada em $-54 \pm 8 \text{ kJ mol}^{-1}$. Assim, quanto menor a energia requerida para quebrar a ligação M-R e quanto maior a energia liberada quando as ligações C-C e M-CO são formadas, mais favorável será a reação. Como CO gasoso é consumido, espera-se que a variação de entropia iniba a espontaneidade da reação. Mesmo assim, a entalpia deve ser predominante. Entretanto, esse tipo de reação nem sempre é favorável, eq. 15:

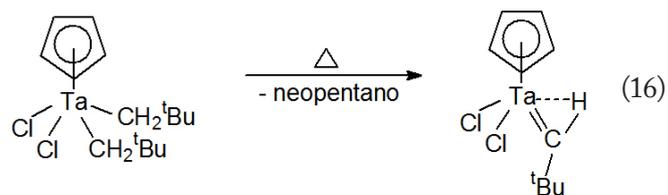


Tão importante quanto a “inserção” de CO numa ligação M-C é a “inserção” de uma olefina numa ligação M-H. O processo começa com a migração do ligante alquil (vide supra). A reação reversa, β -eliminação, em particular a β -H-eliminação, é um dos principais caminhos de decomposição de complexos M-alquil. O processo de decomposição pode ser evitado usando complexos nos quais a β -eliminação não seja possível (ligantes sem hidrogênio em posição β) ou nos quais o H_β esteja tão longe do metal que a migração não possa ocorrer ($\text{C}\equiv\text{CH}$, linear). Além disso, a β -eliminação só pode ocorrer se houver um sítio de coordenação vago que possa ser ocupado pelo H na etapa de migração. Assim, complexos com 18 elétrons, que possuem ligantes que permanecem firmemente ligados ao átomo metálico, são cineticamente inertes em relação à β -eliminação. Exemplo: $[\text{Fe}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{Cp}(\text{CO})_2]$.

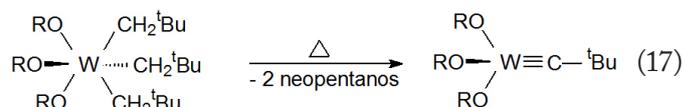
As reações de inserção/migração são lentas em comparação com o intercâmbio de ligantes; por isso são, freqüentemente, o passo determinante da velocidade da reação.

Reações de α -eliminação [7]

Nesse tipo de processo, mais comum em complexos de metais à esquerda das séries de transição, um hidrogênio localizado num carbono α em relação ao metal será eliminado. O átomo metálico, deficiente em elétrons, forma uma ligação agóstica com esse hidrogênio (uma interação agóstica implica doação de densidade eletrônica a um centro metálico altamente eletrofílico por átomos vizinhos). No exemplo da eq. 16, esse processo ativa um hidrogênio que será, então, eliminado com o ânion neopentila como neopentano.

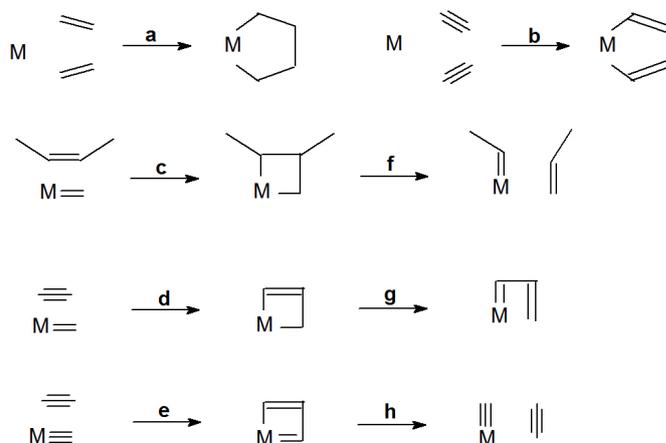


No complexo alquilideno formado há uma forte interação entre o tântalo e os elétrons do H_α do ligante alquilideno, estabilizando a molécula. Entretanto, devido a essa interação, em certos casos a α -eliminação pode acontecer duas vezes consecutivas, resultando em complexos alquilidinos, eq. 17:



Reações de ciclometalação [7]

Nesse processo, fragmentos insaturados formam um composto metalacíclico, como ilustrado no Esquema 3.

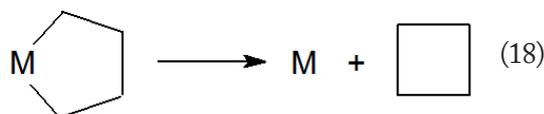


Esquema 3: Reações de ciclometalação.

Nos exemplos **a** e **b**, o estado de oxidação do metal aumenta de duas unidades, como num processo de adição oxidativa. A diferença é que, na adição oxidativa uma ligação é quebrada na molécula que está sendo adicionada; na ciclometalação, os fragmentos são adicionados juntos. Nos demais casos, ao menos quando se trata de um complexo alquilideno ou alquilidino (isto é, o metal está num alto estado de oxidação e o ligante em questão é considerado como duplamente, ou triplamente, aniônico), tem-se uma verdadeira ciclometalação, análoga às cicloadições 2+2, que deve proceder por um mecanismo concertado.

A reação reversa da ciclometalação pode ser importante

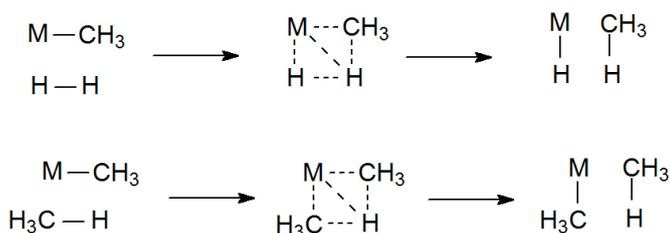
num ciclo catalítico. Nos casos **a** e **b**, a simples retro-cicloadição não é produtiva, pois regeneraria as espécies iniciais. Mas, uma eliminação redutiva resultaria numa nova espécie orgânica, eq. 18.



Para as reações c-e, as retro-reações **f-h** poderiam ocorrer, levando a novos produtos.

Metátese de ligação σ [7]

É um processo descrito recentemente que consiste numa reação 2+2 concertada, seguida imediatamente pela sua retro-reação, Esquema 4. O estado de transição é fortemente polarizado, de tal maneira que na reação de M-R com H-H ele contém uma unidade $[\text{H}\dots\text{H}\dots\text{R}]\text{M}^+$ com uma carga altamente negativa nos grupos terminais. Metais à esquerda das séries de transição dispõem de orbitais vazios apropriados para a estabilização do complexo aniônico no estado de transição.



Esquema 4: Metátese de ligação σ .

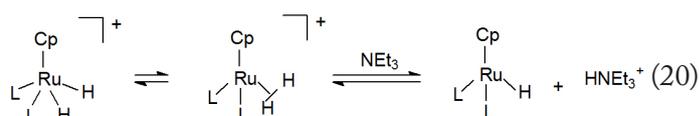
Clivagem heterolítica do hidrogênio molecular [7]

Nesse caso, a clivagem do hidrogênio molecular resulta num próton e num hidreto. No caso ideal, essa clivagem é promovida pelo íon metálico e assistida por uma base (que captura o próton). Não há alteração no estado de oxidação formal do átomo metálico. Esse mecanismo foi proposto para complexos de Ru^{2+} que reagem com hidrogênio molecular de acordo com a eq. 19:



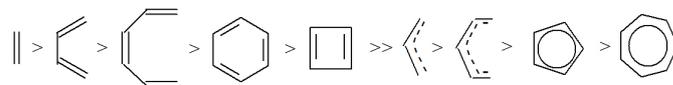
Nesse exemplo, o rutênio tem um número de elétrons *d* suficiente para permitir uma adição oxidativa de H_2 , que poderia ser seguida de eliminação redutiva de HCl. É difícil distinguir experimentalmente os dois mecanismos. Entretanto, foi observado por RMN de ^1H que, nos equilíbrios descritos pela eq. 20, as constantes

de velocidade para o intercâmbio com NEt_3 são muito maiores do que para a formação da espécie di-hidreto.



Ataque nucleofílico a ligante coordenado [1,5]

Hidrocarbonetos insaturados, por serem ricos em elétrons, normalmente não sofrem ataques nucleofílicos. Entretanto, ao se coordenarem a um metal de transição, parte de sua densidade eletrônica é transferida para o metal, fazendo com que se tornem sensíveis a um ataque nucleofílico. Assim, um íon metálico que possua ligantes bons π -aceptores e/ou uma carga positiva será capaz de ativar o hidrocarboneto insaturado para esse tipo de ataque. Mas, a reatividade dos hidrocarbonetos insaturados não é necessariamente a mesma. A ordem de reatividade representada no Esquema 5 foi obtida em relação a complexos catiônicos eletronicamente saturados (18 elétrons):



Esquema 5: Reatividade relativa de alcenos coordenados.

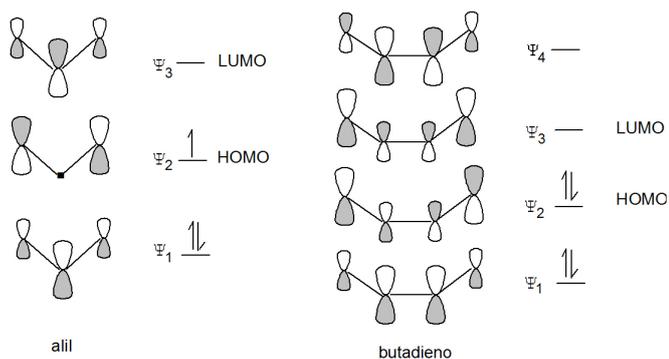
Quando houver, na esfera de coordenação do metal, mais do que um desses ligantes, esta série permite prever qual deles sofrerá o ataque nucleofílico. Além disso, pode-se estimar quão ativador deve ser o íon metálico a fim de que o ataque nucleofílico possa ocorrer.

Pode-se ver que hidrocarbonetos insaturados acíclicos são mais reativos do que os cíclicos, e que os que apresentam coordenação η^{par} são mais reativos do que os com $\eta^{\text{ímpar}}$. Além disso, em polienos pares e abertos, a adição nucleofílica ocorre preferencialmente na posição terminal; nos polienos ímpares, a adição ocorrerá na posição terminal apenas se o fragmento metálico for fortemente retirador de elétrons.

Essas preferências podem ser explicadas assumindo que as reações sejam controladas pela carga. Os orbitais dos ligantes coordenados ao metal serão preenchidos de maneira análoga à representada para o ligante π -alil e para o butadieno, Esquema 6.

Para os ligantes de cadeia de par, o HOMO está duplamente preenchido. Se o metal for deficiente em elétrons, até dois

elétrons poderiam ser transferidos do HOMO do ligante para o metal, e a carga líquida no ligante poderia atingir o valor de +2. Ligantes ímpares possuem apenas um elétron no HOMO e, para que haja ligação, é preciso que o metal participe com um elétron. Assim, no máximo um elétron poderia ser transferido para o metal, e a carga máxima do ligante seria +1. Num complexo que possua ambos os tipos de ligantes, o ligante par será mais positivo do que o ligante ímpar, e será atacado preferencialmente.

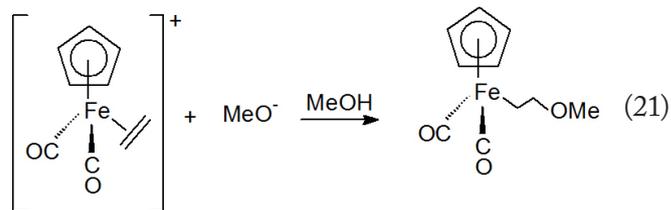


Esquema 6: Orbitais de fronteira para os fragmentos η^3 -alil e butadieno.

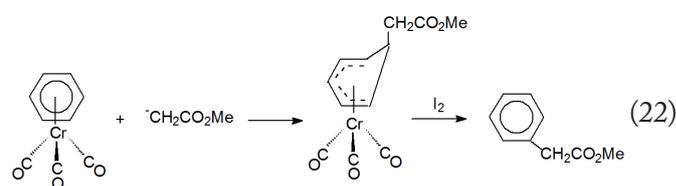
No caso de polienos cíclicos, a carga positiva no anel estaria mais bem distribuída, devido à simetria. Como consequência, qualquer sítio num ligante fechado teria menos carga positiva do que pelo menos alguns sítios num ligante aberto com o mesmo número de elétrons π .

A última regra se refere à regioquímica do ataque pelo nucleófilo. Consideremos o butadieno. Seu LUMO tem lóbulos maiores nas extremidades do orbital. O nucleófilo (se ele for razoavelmente mole) será atraído para aquela parte do orbital. No caso de ligantes abertos com número ímpar de elétrons π a situação é um pouco mais complicada. O ataque pode ocorrer tanto nas posições terminais como nas posições intermediárias, dependendo da densidade eletrônica do fragmento metálico. Usualmente, o ataque ocorrerá nos carbonos terminais de ligantes η^3 -alil mas, para complexos metálicos relativamente ricos em elétrons, como $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\eta^3\text{-alil})]^+$, a adição ocorrerá no C2 a fim de formar compostos metalacíclicos. Essa diferença regioquímica pode ser explicada considerando, novamente, os orbitais do sistema alílico. Para fragmentos metálicos ricos em elétrons os nucleófilos serão atraídos para o carbono do meio, pois aí haverá a maior carência de densidade eletrônica (Ψ_3 será realmente o LUMO). No caso de fragmentos metálicos pobres em elétrons, densidade eletrônica será removida do ligante, e Ψ_2 se comportará como LUMO. Nesse orbital os lóbulos maiores estão nas posições terminais do ligante, que tenderão a ser atacadas pelos nucleófilos.

A inércia do ligante ciclopentadienil faz com que ele seja muito utilizado como ligante estabilizante, que não sofrerá reação, eq. 21. (Entretanto, ele pode sofrer reações com eletrófilos: pode sofrer substituição eletrofílica.)



Já o benzeno se torna bem mais reativo após a coordenação, sofrendo reações impossíveis para a molécula livre, eq. 22:



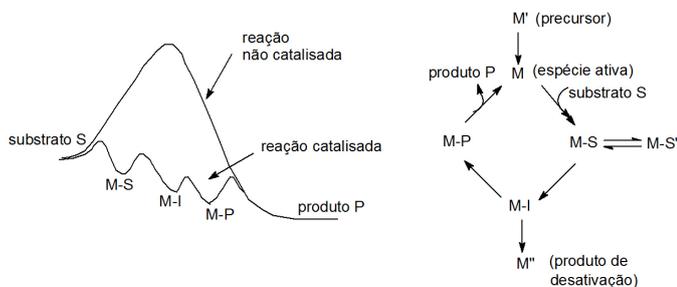
Catálise [4,6-10]

Definições

Um catalisador é uma substância que altera a velocidade de conversão de reagentes a produtos, sem ser consumida no processo. Teoricamente, um catalisador pode tanto aumentar como diminuir a velocidade da reação. Nesse último caso, são mais conhecidos como inibidores. O catalisador propriamente dito apenas aumenta a velocidade da reação, mas não altera a posição de equilíbrio da mesma, o que é decidido pelas estabilidades termodinâmicas relativas entre reagentes e produtos. Para a maioria dos metais de transição, o caminho reacional de uma reação catalisada é completamente diferente daquele da reação não catalisada. O catalisador, em geral, é uma espécie gerada in situ, nas condições reacionais, Esquema 7.

O substrato coordena-se ao centro metálico (é um ligante), onde sofrerá transformações, levando aos produtos da reação e permitindo que a espécie inicial seja regenerada. A cada vez que um produto é formado e que a espécie inicial é recuperada, tem-se um *ciclo catalítico*. Idealmente, esse ciclo deveria se repetir indefinidamente. Entretanto, é possível que espécies sejam desviadas para fora do ciclo, tornando-se inativas, ou que contaminantes presentes no meio reacional gerem espécies igualmente inativas. A

atividade catalítica é, geralmente, expressa como o número de ciclos que são realmente efetuados em presença de um determinado catalisador. Tem-se, então, o *Número de Turnover*, TON (= número de ciclos = número de rotação), dado por: n° moles de produto/n° moles de catalisador. Quando se trabalha em batelada, a curva que representa a variação do número de turnover (ou da conversão) em função do tempo é do tipo apresentado na Figura 6.



Esquema 7: Efeito do catalisador sobre o caminho da reação.

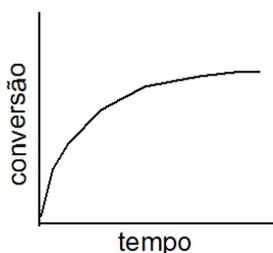


Figura 6: Curva típica da evolução de reações catalíticas em batelada em função do tempo.

Conforme os reagentes vão sendo consumidos, produtos e reagentes passam a competir pelo sítio de coordenação, e a taxa de conversão diminui. A taxa de conversão é dada pela *Frequência de Turnover* (= frequência de rotação), isto é, pelo número de ciclos efetuados por unidade de tempo ($dTON/dt$). Assim, para um sistema em batelada, só faz sentido falar em *Frequência de Turnover Inicial*. Em catálise heterogênea, é comum a utilização de reatores dinâmicos, em que o catalisador é depositado sobre um leito (fixo ou não) e os reagentes são alimentados continuamente (em fluxo). Ao atravessarem o leito catalítico, os substratos são convertidos em produtos. Nesta situação, a conversão (e, conseqüentemente, o *Número de Turnover*) é quase constante em função do tempo, e a *Frequência de Turnover* também o será. Esses parâmetros são quase constantes porque nada é perfeito e, por maior que seja a vida útil do catalisador, ele acabará por ser desativado. Catalisadores heterogêneos, entretanto, geralmente oferecem a possibilidade de serem regenerados, muitas vezes através de simples calcinação.

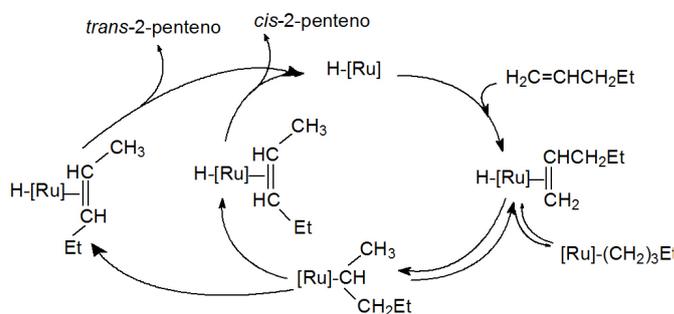
Exemplos de Reações Catalisadas por Complexos Organometálicos ou Compostos de Coordenação

Isomerização de Olefinas [8]

A isomerização não se refere apenas à migração de ligação dupla por transferência de átomos de hidrogênio, mas também pela transferência de diversos substituintes: Cl, OH, OAc ou CN. É uma reação que encontra diversas aplicações industriais, principalmente na indústria farmacêutica e de cosméticos.

Há dois mecanismos propostos para essa reação. Entretanto, independentemente do mecanismo envolvido, a isomerização é um fenômeno cinético. Se a reação não for interrompida, a mistura reacional final representará o equilíbrio termodinâmico entre todos os isômeros possíveis.

O mecanismo mais comum envolve a migração de um ligante hidreto para um dos carbonos vinílicos da olefina coordenada ao íon metálico, levando à formação de um intermediário metal-alkil que, através de β -eliminação, conduz aos produtos da reação. No caso do 1-penteno, são obtidos o *cis*- e o *trans*-2-penteno, Esquema 8.



Esquema 8: Mecanismo da reação de isomerização via migração do ligante hidreto.

A β -eliminação sofrida pelo hidrogênio do carbono 3 pode ocorrer de duas maneiras, produzindo o isômero *cis* ou o *trans*. A β -eliminação que leva ao produto *cis* é mais rápida do que a que conduz ao produto *trans*. No início da reação (com o catalisador $[RuHCl(PPh_3)_3]$, a 50°, em benzeno), obtém-se uma razão *cis/trans* = 60/40. O fator que determina qual será o isômero favorecido parece ser a conformação do grupo 2-pentil no momento em que ocorre a β -eliminação. A Figura 7 ilustra a visão ao longo da ligação C_2-C_3 (com o C_3 na frente).

Se os substituintes no C_3 girarem no sentido anti-horário, de modo que o íon Ru e o Ha fiquem em posições eclipsadas, ocorrerá eliminação do isômero *cis*. Se houver

rotação no sentido contrário, formar-se-á o isômero trans. (Obs.: a β -eliminação só acontece quando Ru e H estiverem em posição *cis*.) Esses princípios se aplicam a todos os catalisadores contendo um ligante hidreto, sejam eles pré-formados ou preparados *in situ*. Entretanto, a distribuição cinética dos isômeros *cis* e *trans* dependerá de fatores estéreos e eletrônicos que controlam o processo de β -eliminação.

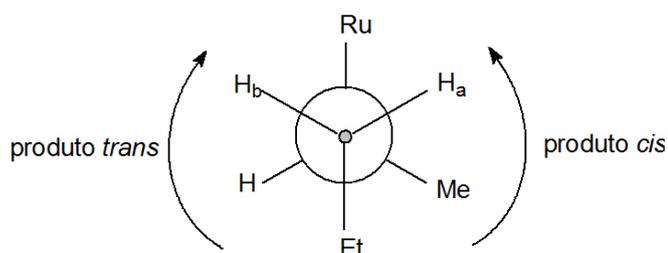
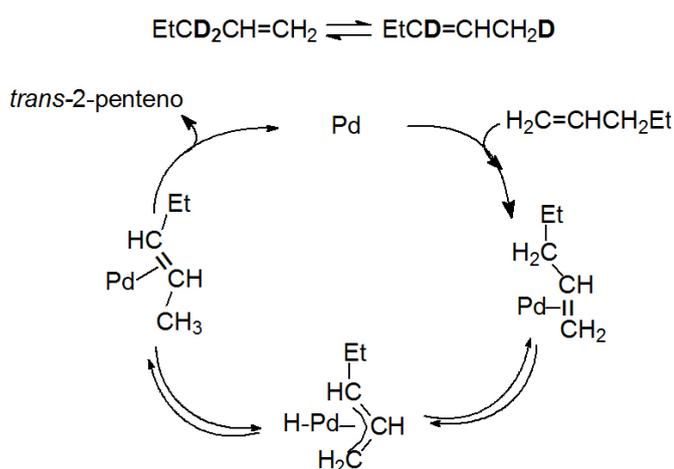


Figura 7: Visão do fragmento 2-pentil coordenado ao Ru ao longo da ligação C_2-C_3 .

O outro mecanismo envolve o deslocamento de um hidrogênio alílico da posição 3 para a posição 1, Esquema 9, como ilustrado para o 3,3-dideutério-1-penteno:



Esquema 9: Mecanismo de isomerização via intermediário π -álilico.

Os critérios experimentais que evidenciam a ocorrência desse mecanismo são:

- Altas razões *cis/trans* (~ 4) no início da reação;
- Deslocamento 1,3 de deutério, com pouco ou nenhum deutério no carbono 2 no início da reação.

Neste mecanismo, após coordenação da olefina ocorre transferência do hidrogênio alílico para o íon metálico, originando um intermediário π -alil (ou η^3 -alil). Este passo implica um aumento de duas unidades no estado de oxidação do metal. O hidrogênio pode retornar ao C_3 , regenerando a olefina inicial, ou pode “migrar” para o C_1 , levando ao isômero interno. Com o catalisador $PdCl_2$, o isômero *trans* é favorecido tanto cinética - como termodinamicamente.

Hidrogenação de Olefinas [6]

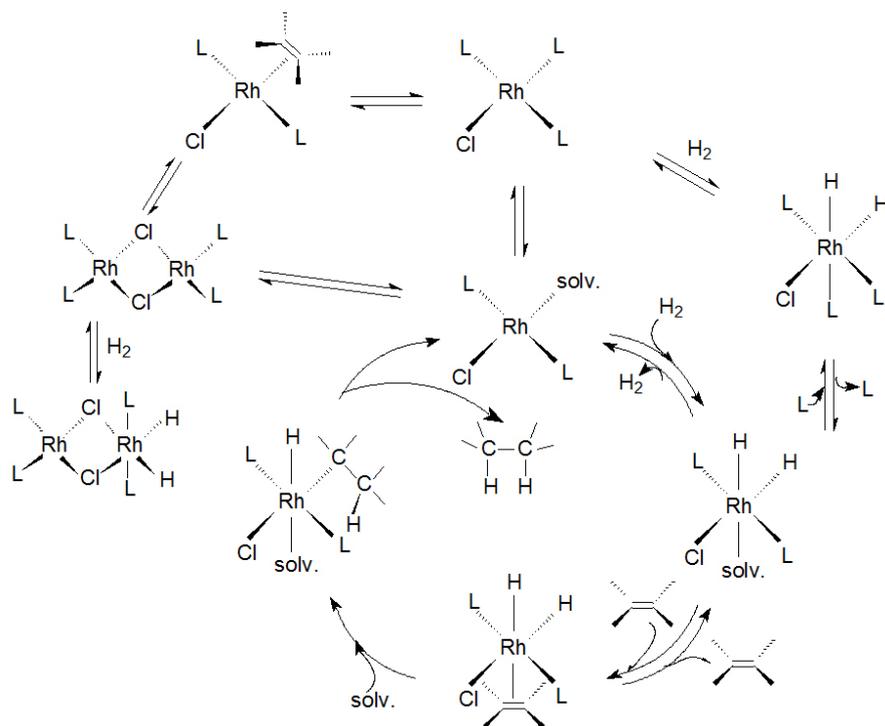
Um dos ciclos catalíticos mais estudados e, talvez, o mais bem compreendido, é o que representa a hidrogenação de olefinas em presença do catalisador de Wilkinson, um complexo de Rh contendo ligantes fosfina, Esquema 10. Este ciclo catalítico foi resolvido através do isolamento de diversos complexos ($[RhCl(PPh_3)_3]$, $[RhCl(PPh_3)_2(olefina)]$, $[Rh_2Cl_2(PPh_3)_4]$, $[RhH_2Cl(PPh_3)_3]$ e $[Rh_2H_2Cl_2(PPh_3)_4]$), usualmente não envolvidos diretamente nos passos cineticamente importantes do ciclo, e de uma série de experimentos cinéticos relacionados a cada uma das etapas previstas.

A análise dos dados cinéticos permitiu concluir que os passos cineticamente importantes envolvem a dissociação de um ligante PPh_3 do complexo $[RhCl(PPh_3)_3]$, conduzindo à formação do complexo coordenativamente insaturado $[RhCl(PPh_3)_2]$ (uma molécula de solvente poderia estar fracamente coordenada ao Rh nesta etapa). A subsequente hidrogenação de $[RhCl(PPh_3)_2]$ (uma adição oxidativa) é extremamente rápida. O complexo insaturado resultante sofre uma associação de ligante (PPh_3) produzindo $[RhClH_2(PPh_3)_3]$ (etapa rápida). Esta rota é muito mais eficiente do que a hidrogenação direta do complexo $[RhCl(PPh_3)_3]$ (a velocidade da reação é, ao menos, 104 vezes maior). O complexo tricoordenado $[RhCl(PPh_3)_2]$ tem uma forte tendência a dimerizar, formando uma espécie com ligantes Cl em ponte. Essa dimerização é impedida pela presença de H_2 , que intercepta o intermediário altamente reativo. A etapa de migração é a mais lenta (determinante da velocidade da reação) e praticamente irreversível.

As espécies envolvidas no ciclo propriamente dito não são observáveis: suas concentrações são muito pequenas para serem mensuráveis.

Este ciclo catalítico para hidrogenação de olefinas ilustra a ocorrência das reações de adição oxidativa, eliminação redutiva e migração. As características que permitem que esses complexos de Rh atuem como catalisadores de hidrogenação são:

- O Rh existe em dois estados de oxidação separados por duas unidades, permitindo as etapas de adição oxidativa e eliminação redutiva;
- Não há intermediários suficientemente estáveis para bloquear a continuidade das reações envolvidas no ciclo. Todos os intermediários estão presentes em baixas concentrações e reagem predominantemente dentro do ciclo, prevenindo a formação de complexos não-reativos. Se a concentração de fosfina for



Esquema 10: Ciclo catalítico proposto para o catalisador de Wilkinson.

muito elevada, ou a de hidrogênio for muito baixa, a maior parte do Rh se apresentará sob a forma de $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ ou do dímero $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_2]_2$.

Quando se usam olefinas que se ligam fortemente ao Rh (etileno ou 1,3-butadieno, por exemplo), a reação catalítica é mais lenta: esses compostos são inibidores competitivos. Ligantes que se ligam tão fortemente a ponto de inibirem completamente a reação (piridina, por exemplo) são conhecidos como venenos.

A reatividade das espécies intermediárias é fortemente influenciada pelos ligantes que não participam diretamente do ciclo catalítico (Tabela 3). Assim, a escolha apropriada desses ligantes é de fundamental importância para o design do catalisador.

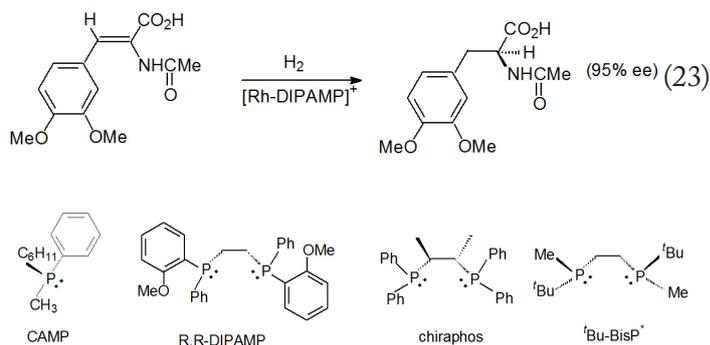
Tabela 3: Atividades relativas de complexos de Rh na hidrogenação do ciclo-hexeno [6]

Complexo de Rh	Atividade relativa
$\{\text{RhCl}[\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3]_3\}$	1,7
$\{[\text{RhCl}[\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_5)_3]_3]\}$	41
$\{\text{RhCl}[\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3)_3]_3\}$	86
$\{\text{RhCl}[\text{P}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{-OCH}_3)_3]_3\}$	100

Ligantes fosfina podem ser utilizados para controlar a seletividade na hidrogenação de olefinas pró-quirais, precursores de drogas de grande importância

para a indústria farmacêutica. Um exemplo é a hidrogenação do ácido acetamidocinâmico, produzindo um isômero específico de um derivado da fenilalanina, precursor do *l*-dopa, uma droga utilizada no tratamento da doença de Parkinson, eq. 23.

Essa hidrogenação estereosseletiva é conduzida na presença de um catalisador de Rh possuindo um ligante quelante bifosfina (DIPAMP). O ligante quiral cria uma vizinhança não-simétrica em torno do íon Rh, o que leva a uma adição seletiva do hidrogênio na posição anterior da ligação C=C do ácido acetamidocinâmico. O projeto original para essa síntese, da Monsanto, previa a utilização de uma fosfina monodentada quiral (CAMP) que, posteriormente, foi substituída pela DIPAMP, atualmente utilizada na produção comercial do isômero L do produto hidrogenado, Esquema 11.



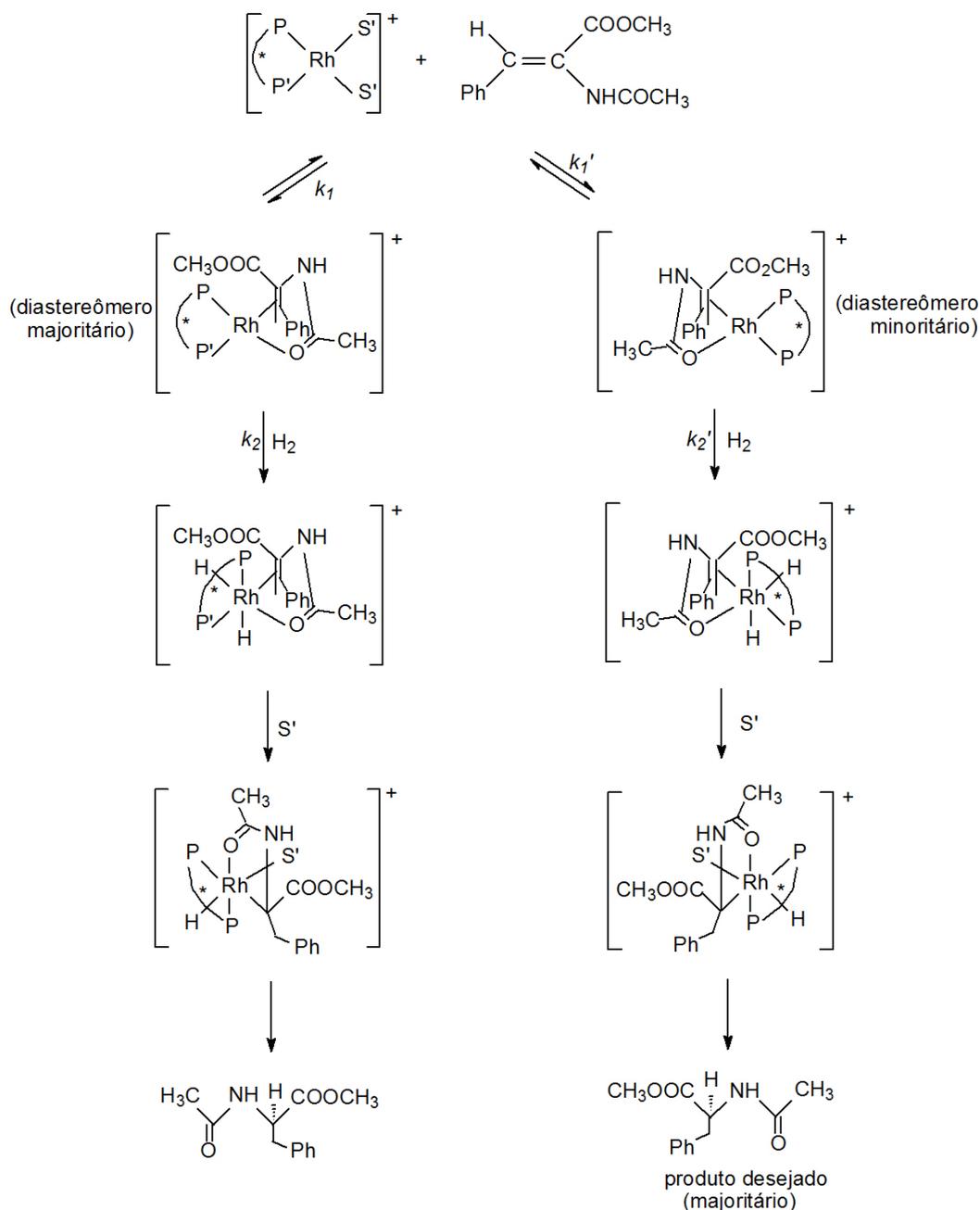
Esquema 11: Exemplos de fosfinas quirais.

A hidrogenação é efetuada em condições brandas (50°C, 3 atm), e o catalisador é preparado *in situ* pela adição de dois equivalentes da fosfina quiral a uma solução do complexo $[\text{Rh}(\text{dieno})(\text{solvente})_2]^+$. A solução contendo o catalisador é adicionada ao substrato, previamente misturado com etanol (ou 2-propanol) aquoso. Durante a hidrogenação, o substrato é dissolvido e o produto precipita. O precipitado, essencialmente o isômero opticamente ativo, é coletado por filtração. O catalisador e o produto racêmico permanecem em solução.

Estudos do mecanismo (usando a fosfina chiraphos, cuja quiralidade é gerada pelo grupo que une os dois átomos de fósforo) revelaram que a seqüência de complexação da olefina e adição do hidrogênio é invertida em relação à observada com o catalisador de Wilkinson, Esquema 12.

Nesse caso, a quiralidade não é determinada na complexação da olefina, mas resulta da cinética relativa de adição do hidrogênio aos isômeros do complexo contendo a olefina coordenada ($k_2' \gg k_2$).

Estudos mais recentes utilizando uma fosfina cuja quiralidade está nos átomos de fósforo ('Bu-BisP') mostraram que, nesse caso, a adição oxidativa precede a coordenação da olefina, como no caso do catalisador de Wilkinson [11].



Esquema 12: Mecanismo proposto para a hidrogenação assimétrica.

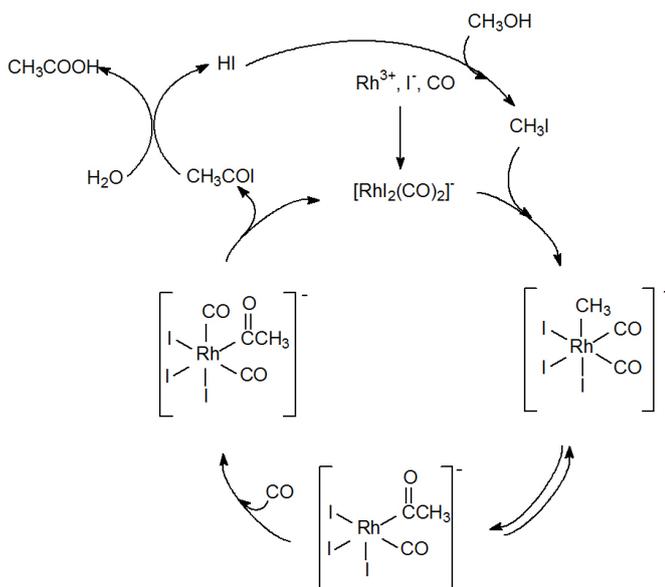
Hidroformilação de Olefinas [6]

O processo Oxo é um dos mais importantes processos industriais envolvendo a catálise por complexos de metais de transição. Para a manufatura do n-butiraldeído, utiliza-se um composto de [Rh]-fosfina, em condições brandas (80°C, 15 atm). Os reagentes CO e H_2 (gás de síntese) podem ser produzidos a partir do carvão ou do gás natural. O mecanismo

gaseificação (reação com vapor d'água a temperaturas elevadas), produzem gás de síntese. A principal fonte natural de gás de síntese é o gás natural, constituído principalmente de metano.

O ciclo catalítico para a carbonilação do metanol (de acordo com o processo Monsanto, operado pela British Petroleum) já foi confirmado através da identificação espectroscópica dos intermediários, Esquema 16, sendo que o intermediário-chave é o $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$. A coordenação do ligante CH_3 ao Rh requer a presença de um composto que o incorpore e que possa ser prontamente adicionado ao metal através de uma adição oxidativa: esse composto é o iodeto de metila, aqui chamado de co-catalisador. Ele não é consumido durante o processo e o ciclo catalítico não funciona na sua ausência. Posteriormente, ocorre a migração do ligante CH_3 para o CO. Na etapa final ocorre a eliminação redutiva de iodeto de acila que, por hidrólise, leva à formação do ácido acético.

Na prática, a reação é efetuada a 180°C e 15 atm. Problemas encontrados relacionam-se com a corrosão, pois o produto é constituído de uma solução aquosa contendo iodeto (todo o equipamento em contacto com essa solução deve ser construído com aço inoxidável, ou um análogo), e com a purificação dos produtos, pois a mistura final é complexa e o Rh deve ser recuperado com a maior eficiência possível (usa-se, então, um esquema complexo de destilação, com múltiplas colunas).



Esquema 16: Mecanismo para a carbonilação do metanol, processo Monsanto.

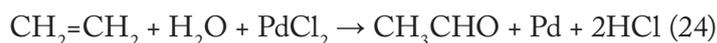
Essa reação também pode ser catalisada por $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ /

HI (processo BASF). As condições operacionais são mais severas ($210^\circ\text{C}/700$ atm), mas o mecanismo é muito parecido. A diferença crucial é análoga à observada no caso da hidroformilação: uma simples eliminação redutiva não pode acontecer, uma vez que os grupos acila e iodeto não estarão na esfera de coordenação do mesmo átomo de cobalto ($\text{Co}_2(\text{CO})_8 + \text{CH}_3\text{I} \rightarrow \text{ICO}(\text{CO})_4 + \text{CH}_3\text{Co}(\text{CO})_4$).

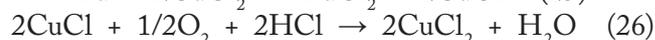
Oxidação de Olefinas

Processo Wacker [4,6]

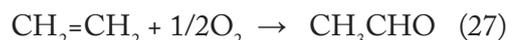
Um dos mais antigos processos de oxidação parcial de um hidrocarboneto é o processo Wacker para oxidação do etileno a acetaldeído. A reação estequiométrica da oxidação do etileno em presença de PdCl_2 , em solução aquosa, é conhecida desde 1894, eq. 24:



Mas, foi apenas em 1956 que essa reação foi combinada com uma rápida reoxidação, produzindo um ciclo econômico, eq. 25 e 26:

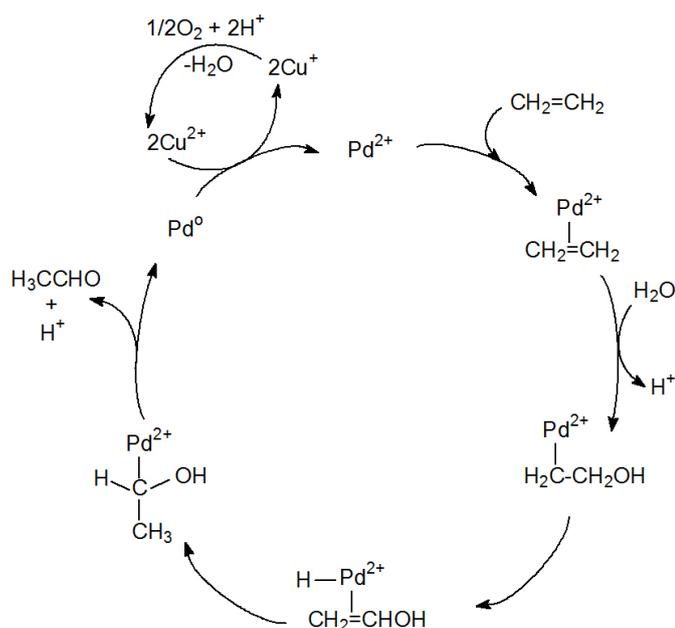


A soma de todas essas reações leva a uma estequiometria simples para a oxidação do etileno, eq. 27:

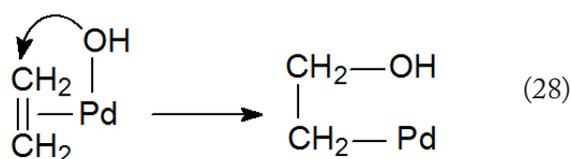


A química da oxidação do etileno é similar àquela já discutida para outros complexos de metais de transição, mas os detalhes do ciclo, Esquema 17, ainda não são bem compreendidos. Há uma concordância geral quanto ao deslocamento de um íon Cl^- da espécie $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ pelo etileno. Nos passos seguintes, outros íons cloretos são substituídos por H_2O ou OH^- . Como consequência, a velocidade da reação é fortemente afetada pela concentração de íons cloreto.

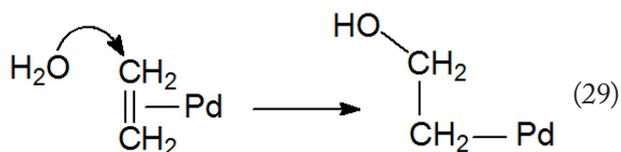
O maior ponto de discordância é o mecanismo de adição de OH ao etileno coordenado (o intermediário proposto nunca foi observado). Há uma proposição de que a adição de OH seja o resultado da migração de um ligante OH, eq. 28, o que estaria em concordância com os dados cinéticos observados.



Esquema 17: Mecanismo proposto para o processo Wacker.



A proposição alternativa é um ataque nucleofílico de uma molécula de água (ou de OH⁻) ao etileno coordenado, eq. 29.



Essa proposição é apoiada por estudos estereoquímicos da adição a *cis*- ou *trans*-CHD=CHD, que indicam um ataque por um nucleófilo externo. Assim, é possível que ambos os mecanismos sejam efetivos, e que as condições reacionais determinem qual o mecanismo predominante.

Um aspecto importante dessa oxidação é que o doador de oxigênio é a água, formada a partir de O₂ numa reação separada. A doação de oxigênio por uma espécie que não o O₂ é uma característica comum a oxidações catalíticas.

Os processos industriais para oxidação do etileno podem ser efetuados empregando-se 1 ou 2 reatores. No primeiro caso, todas as 3 reações ocorrem no mesmo reator; no segundo caso, a oxidação do etileno e a reoxidação do Pd são efetuadas num reator, e a reoxidação do cobre, no outro. Uma vantagem do processo a um reator é que

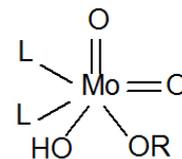
os reagentes (cloretos de Pd e de Cu em solução ácida), altamente corrosivos, exigindo a utilização de materiais altamente resistentes à corrosão, são confinados ao reator. No processo 2, não apenas dois reatores mas, também, tubulações e uma bomba devem ser construídos com materiais anti-corrosão. Entretanto, no processo a 2 reatores, pode-se utilizar ar, em vez de oxigênio, para reoxidar o Cu, o que não é possível no processo a 1 reator (que utiliza a reciclagem do gás, necessitando de oxigênio puro).

Epoxidação – Processo Oxirane [8, 10]

Epóxidos são matéria-prima para uma grande variedade de produtos químicos (poliéteres, dióis, aminoálcoois, etc). O óxido de etileno, o mais simples dos epóxidos, é produzido por oxidação do etileno com oxigênio do ar, em fase de vapor, usando um catalisador heterogêneo à base de prata. Este método, entretanto, não pode ser aplicado a alcenos maiores devido à maior facilidade de oxidação das ligações C-H alílicas. Complexos de molibdênio em fase homogênea (processo Arco, ou Oxirane) e sistemas heterogêneos de titânio (titânio(IV)/sílica, processo Shell) são comercialmente aplicados na produção de óxido de propileno usando hidroperóxidos de alquila como oxidantes, eq. 30.



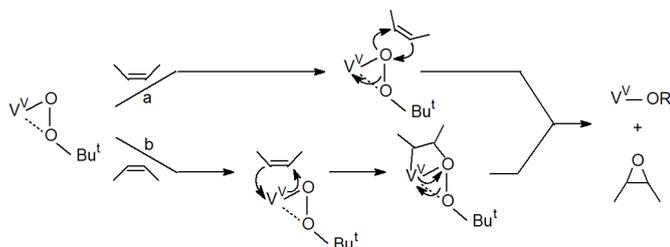
No caso do processo Oxirane, o ciclo catalítico seria conduzido por espécies de Mo(VI), Estrutura 1, que atuariam de maneira análoga à proposta para compostos de vanádio (mecanismo a, no Esquema 18, *vide infra*).



Estrutura 1: Espécie de Mo que conduziria o ciclo catalítico de epoxidação de olefinas.

A reação de epoxidação de olefinas pode ser efetuada sobre uma grande variedade de alcenos, sendo que os alcenos internos (2-buteno, ciclo-hexeno) reagem mais rapidamente do que os terminais. Até recentemente, sais ou complexos de molibdênio eram considerados os catalisadores mais ativos para essa reação, mas compostos de titânio e de vanádio apresentam a vantagem de serem capazes de catalisar seletivamente reações de epoxidação de álcoois alílicos.

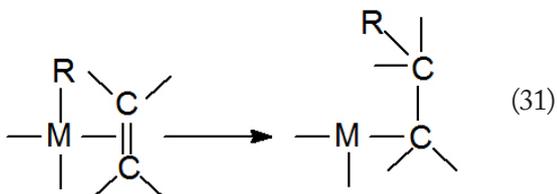
Para complexos alquilperoxovanádio(V) há dois mecanismos alternativos propostos na literatura, Esquema 18. Num deles, ocorreria um ataque nucleofílico da olefina no oxigênio eletrofílico da espécie alquilperoxovanádio (a), no outro, coordenação da olefina ao vanádio seguida de inserção na ligação metal-oxigênio (b). Nas duas proposições há um complexo alquilperoxovanádio que transfere um oxigênio para a ligação dupla olefínica.



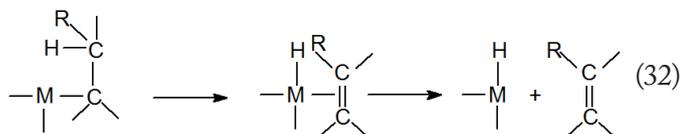
Esquema 18: Mecanismos propostos para a epoxidação catalisada por complexos de V.

Oligomerização de Olefinas [6]

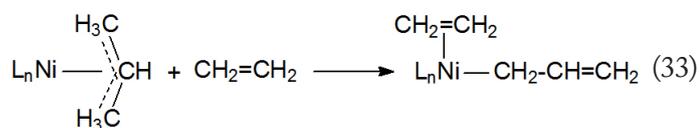
A oligomerização de olefinas pode ser catalisada por complexos de metais de transição, e os passos essenciais do ciclo catalítico envolvem a inserção de uma olefina entre o metal e um ligante alquil, eq. 31,



seguida de β -eliminação, que é o inverso de uma reação de inserção envolvendo um hidreto metálico como complexo inicial, eq. 32:

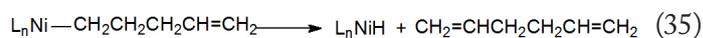
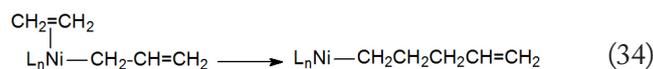


Um exemplo simples é a dimerização do etileno em presença de um haleto de π -alilníquel. Acredita-se que uma das formas ativas do catalisador, um hidreto de Ni, seja formada pela adição de uma olefina e deslocamento do ligante π -alil, eq. 33:

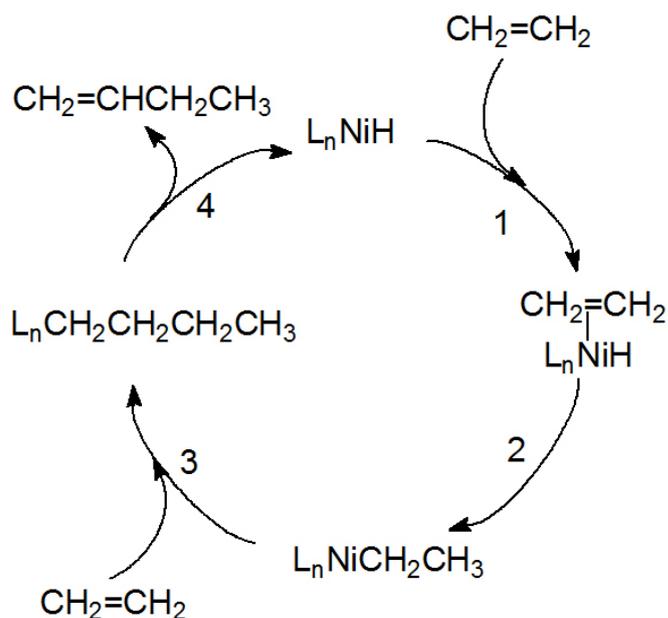


Essa reação envolve a conversão do ligante π -alil numa

espécie alquil. As etapas seguintes são a inserção, eq. 34, e a β -eliminação, eq. 35.



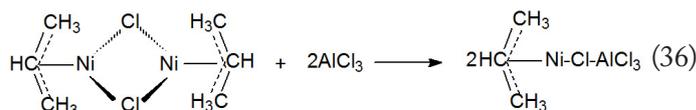
O hidreto de Ni assim formado entra no ciclo catalítico, Esquema 19, sendo consumido na etapa 2 e regenerado na etapa 4.



Esquema 19: Ciclo catalítico para oligomerização de olefinas.

O que se pode observar é que, além do etileno, o produto buteno também pode se coordenar ao metal na etapa 1: nesse caso, ocorreria formação de um trímero. A repetição do processo levaria a oligômeros maiores e até a polímeros.

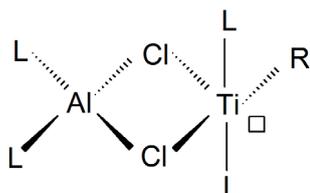
Os cloretos de π -alilníquel existem na forma de dímeros, com os cloretos em ponte. Os complexos de Ni ativados com AlCl_3 são altamente ativos: acredita-se que o papel do ácido de Lewis seja o de romper as pontes, através do compartilhamento de um par eletrônico do cloreto pelo Al, eq. 36.



Esta reação cria sítios de coordenação, permitindo que o Ni entre no ciclo catalítico.

Polimerização de Olefinas [4,6,14,15]

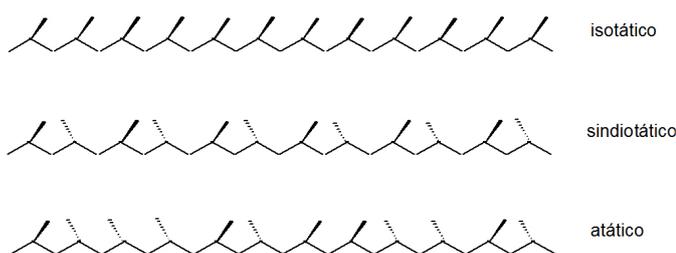
Os melhores catalisadores para polimerização de olefinas são complexos derivados de metais dos grupos 4-6, os mais comuns sendo de Ti, V, Cr e Zr. Eles são, freqüentemente, utilizados em combinação com promotores organometálicos, por exemplo, $\text{TiCl}_4 + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$. Esses sistemas são conhecidos como Catalisadores tipo Ziegler. Acredita-se que as espécies ativas envolvidas nesses sistemas sejam do tipo descrito pela Estrutura 2,



Estrutura 2: Modelo de sítio ativo para catalisadores do tipo Ziegler.

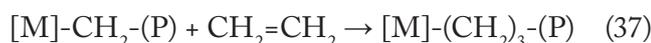
onde □ denota um sítio de coordenação vago, que permite a coordenação da olefina em posição cis em relação ao grupo alquil R.

Algumas polimerizações de etileno catalisadas por complexos de Ti e Zr procedem com altas taxas de conversão e seletividade, produzindo polietileno linear de alto peso molecular. Propileno também pode ser polimerizado e, em presença de ligantes selecionados, de modo a se obter um catalisador quirais, a polimerização pode atingir um alto grau de estereoespecificidade. Os tipos mais importantes de polipropileno são: isotático, sindiotático e atático, Esquema 20.

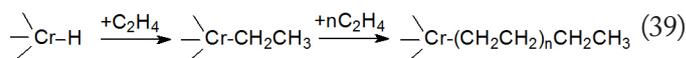
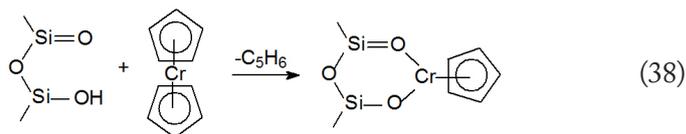


Esquema 20: Tipos mais importantes de polipropileno.

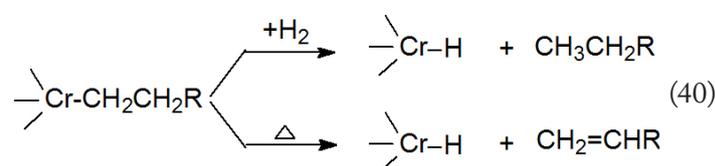
No mecanismo de polimerização proposto por Cossée a cadeia polimérica cresce através de inserções sucessivas do monômero (etileno, propeno, etc), eq. 37.



Um dos catalisadores comerciais mais utilizados é o cromo/sílica, preparado através de reação entre o cromoceno e a sílica, eq. 38 e 39.

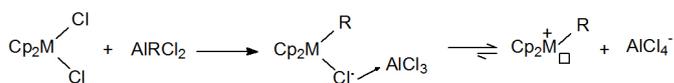


De algum modo formar-se-ia uma espécie $[\text{Cr}]-\text{H}$, que reagiria com etileno formando um complexo $[\text{M}]-\text{alquil}$ que, através de inserções sucessivas, levaria a um polímero de alta massa molecular. As moléculas poliméricas podem ser liberadas da superfície do catalisador de modo controlado, permitindo a obtenção de polímeros com a massa molar desejada. Nas duas situações propostas, hidrogenação ou β -eliminação induzida, Esquema 21, o hidreto metálico pode iniciar o crescimento de uma nova cadeia polimérica.



Esquema 21: Mecanismos de terminação em reações de polimerização.

Em fase homogênea, os sistemas catalíticos mais estudados na última década são metallocenos, principalmente titanocenos, zirconocenos e seus derivados. De maneira geral, as espécies “iniciadoras” são formadas pela alquilação de um composto estável, Cp_2MCl_2 . A seguir, a adição de um ácido de Lewis forte, à base de alumínio, leva à formação de uma espécie catiônica, à qual, normalmente, está coordenada uma molécula de solvente (no caso, THF), eq. 40.

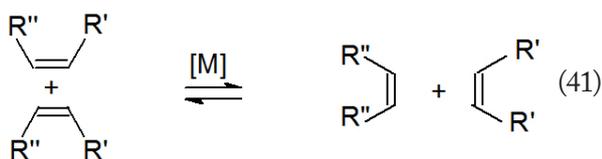


Para o composto $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)(\text{THF})]^+$ foi determinado que o ligante THF está praticamente perpendicular ao plano que separa os dois ligantes ciclopentadienil. Esse fato, associado ao comprimento da ligação Zr-O, sugere que haja uma interação π nessa ligação.

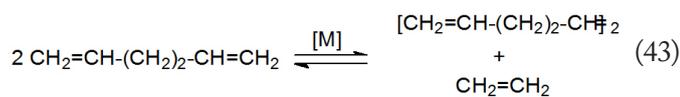
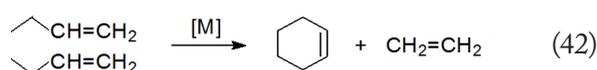
Ansa-Metallocenos de simetria C_2 permitem a obtenção de polipropileno isotático; no caso de simetria C_s , o polipropileno é sindiotático [15].

Metátese de Olefinas [9]

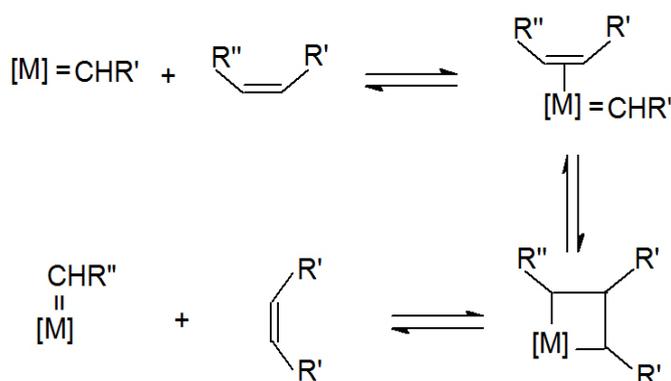
A reação catalítica de metátese de olefinas foi descoberta de maneira independente, no final da década de 1950, por pesquisadores trabalhando nas indústrias Du Pont de Nemours, Standard Oil of Indiana e Phillips Petroleum Co, e consiste num intercâmbio de fragmentos alquilídenos entre duas olefinas, segundo a eq. 41:



No caso de diolefinas terminais, a reação de metátese pode levar tanto à formação de um anel (reação conhecida como RCM = Ring Closing Metathesis), eq. 42, como à polimerização (conhecida como ADMET = Acyclic Diene METathesis Polymerization), eq. 43.



O mecanismo da reação, proposto em 1970 por Chauvin e comprovado através do isolamento de todos os intermediários, implica a presença de uma espécie metalcarbeno que, após coordenação da olefina, conduz à formação de um complexo metalaciclobutano, cuja evolução espontânea leva aos produtos finais, Esquema 22.

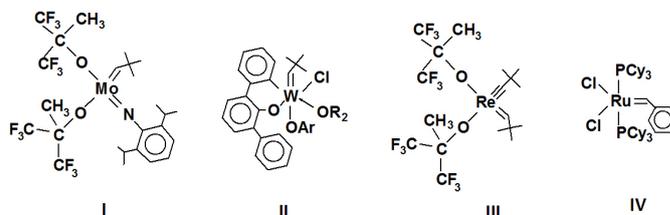


Esquema 22: mecanismo para a reação de metátese de olefinas.

Depois da comprovação deste mecanismo, os catalisadores homogêneos bem definidos (os mais ativos), complexos de W, Mo ou Re onde o metal apresenta uma configuração do, passaram a possuir, na sua esfera de coordenação, um

ligante alquilideno, Esquema 23.

Para garantir uma boa atividade catalítica, esses compostos devem conter ligantes retiradores de elétrons (fenóxidos substituídos ou fluoro-alcóxidos), que favoreçam a coordenação da olefina, e ligantes volumosos que impeçam a dimerização dos complexos (nesses complexos o metal é, em geral, eletronicamente insaturado).



Esquema 23: Complexos contendo um ligante alquilideno, ativos em metátese de olefinas.

Na década de 1990, foi relatada a síntese de um alquilideno de rutênio que apresenta características bem diferentes das apresentadas pelos complexos de W, Mo e Re. Primeiramente, o rutênio apresentaria o estado de oxidação do metal 2+ e o ligante fenilmetilideno teria um comportamento mais semelhante ao do carbeno de Fischer o que, pelo menos em relação à reação de pseudo-Wittig com acetona, parece acontecer. Isto significa que a etapa de ciclometalação corresponderia a uma adição oxidativa. Além disso, esse composto apresenta uma resistência muito significativa em relação à água (com fosfinas adequadas, pode ser utilizado em fase aquosa) e a grupos funcionais que poderiam estar presentes na olefina (OH, COOH, NH₂, por exemplo), o que amplia enormemente sua esfera de atuação. Foi demonstrado que a atividade catalítica do complexo análogo [RuX₂(PR₃)₂(=CHCHCPh₂)] na polimerização metatética por abertura de anel (ROMP = Ring Opening Metathesis Polymerization) do norborneno varia em função de X (haletos) e das fosfinas de maneiras aparentemente contraditórias:

- X promove um aumento na atividade catalítica na seguinte ordem: I⁻ < Br⁻ < Cl⁻, ou seja, maior a capacidade do ligante de retirar densidade eletrônica, maior a atividade catalítica do complexo resultante;
- Em relação às fosfinas, quanto maior sua capacidade **doadora**, maior a atividade catalítica.

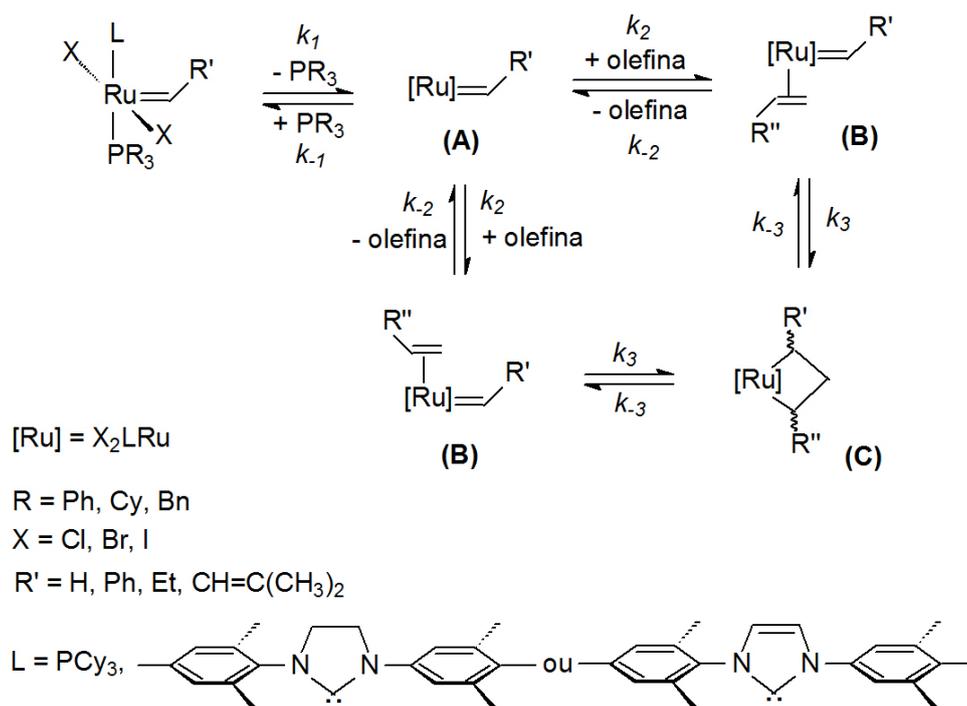
Esse fato foi relacionado com um mecanismo em que uma fosfina seria dissociada previamente à formação do intermediário metalaciclobutano. Quanto maior a basicidade de Lewis da fosfina, maior seria a estabilidade desse intermediário.

Estudos cinéticos mais recentes [16] envolvendo a

variação do ligante **L**, da fosfina, do haleto e do fragmento alquilideno (Esquema 24) confirmaram a necessidade de dissociação de uma fosfina, originando um intermediário tetracoordenado (**A**). Quando **L** é uma fosfina, o intermediário **A** é formado facilmente (k_1 é grande), mas a recoordenação da fosfina livre compete com a coordenação da olefina ($k_{-1}/k_2 \gg 1$). Assim, poucos ciclos catalíticos (baixos números de turnover) são completados pela espécie **A** antes que ela saia do ciclo através da recoordenação da fosfina. Por outro lado, nos complexos onde **L** é um ligante carbênico N-heterocíclico (NHC), a dissociação da fosfina não é eficiente (k_1 é pequeno) mas, uma vez dissociada, a fosfina não vai competir tanto com a olefina pelo sítio de coordenação ($k_{-1}/k_2 \sim 1$, e a concentração da olefina é grande). Dessa maneira, o complexo onde **L** é um ligante NHC pode efetuar inúmeros ciclos catalíticos antes de reordenar a fosfina. Vemos, então, que há dois fatores a serem considerados: a iniciação (dissociação da fosfina) e a atividade catalítica propriamente dita da espécie **A**. A maior atividade apresentada quando **L** é um ligante carbênico N-heterocíclico pode ser associada ao fato desses ligantes serem excelentes σ -doadores, ao contrário das fosfinas.

Assim, eles não apenas estabilizariam a espécie **B** como também facilitariam a adição oxidativa requerida para a formação do metalaciclobutano. O efeito negativo na velocidade de iniciação ainda não está bem compreendido, mas deve estar relacionado com diferentes efeitos estéreos apresentados por eles em relação às fosfinas.

Quando **L** é um NHC, a substituição de PCy_3 por PPh_3 causa um aumento tanto na velocidade de iniciação quanto na atividade catalítica da espécie **B**, sendo que k_1 aumenta de duas ordens de magnitude. Esse efeito pode estar relacionado com a menor basicidade do ligante PPh_3 em relação ao ligante PCy_3 , uma vez que se espera que fosfinas menos doadoras sejam mais lábeis. Entretanto, a velocidade de iniciação é praticamente a mesma quando se usa PCy_3 ou PBn_3 (Bn = benzil), apesar de PBn_3 ser menos básica do que PCy_3 , mostrando que não há uma correlação linear entre basicidade da fosfina e velocidade de



Esquema 24: Mecanismo de metátese de olefinas com o catalisador de Grubbs.

iniciação, e que efeitos estéreos devem estar envolvidos.

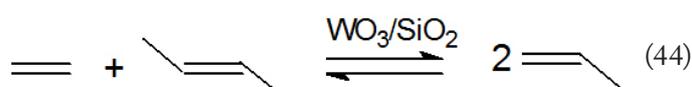
Em relação ao ligante haleto, quando **X** varia de Cl a I há uma grande variação na velocidade de iniciação ($\text{I} \gg \text{Br} > \text{Cl}$), mas a atividade é comparável, ou mesmo menor, do que quando $\text{X} = \text{Cl}$. Uma possível explicação é que a maior velocidade de iniciação seria devida a efeitos estéreos, enquanto que a coordenação da olefina requereria uma isomerização *trans-cis* dos ligantes haletos, mais difícil para ligantes maiores.

Quanto ao carbeno iniciador, grupos **R'** volumosos e doadores (alquil) produzem uma maior velocidade de iniciação por promoverem de maneira mais eficiente a dissociação da fosfina. O efeito de **R'** é significativo pois, ao contrário dos outros ligantes, esse substituinte pode variar ao longo da reação de metátese (vide mecanismo). Convém ressaltar que o grupo metilideno é um péssimo iniciador.

Concluindo, esses estudos sugerem que as melhores combinações de ligantes seriam: $\text{L} = \text{IMesH}_2$ e $\text{X} = \text{I}$, $\text{R} = \text{Cy}$, $\text{R}' = \text{Ph}$, ou $\text{X} = \text{Cl}$, $\text{R} = \text{R}' = \text{Ph}$. Catalisadores desse tipo são conhecidos como “Catalisadores de Grubbs de Segunda Geração”. A história do desenvolvimento desses sistemas está relatada na referência [17].

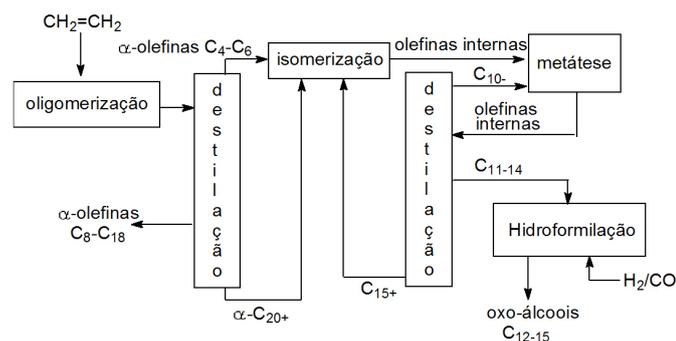
Apesar das inúmeras possibilidades oferecidas pela reação de metátese, poucos processos industriais são atualmente operacionais. Isto se deve, principalmente, a problemas

de desativação do catalisador e/ou a seu custo muito elevado. Historicamente, o **PHILLIPS TRIOLEFIN PROCESS** foi a primeira aplicação em grande escala da reação de metátese. Ele consistia em converter propeno em etileno e 2-buteno, eq. 44, para a síntese do polietileno e do polibutadieno. Por razões de ordem econômica, atualmente o processo inverso é mais interessante. Assim, Atlantic Richfield Co. (Channelview, Texas, desde o fim de 1985) utiliza a tecnologia Phillips para a produção de propeno, empregando um catalisador do tipo WO_3/SiO_2 (produção anual: 135.000 toneladas). O Instituto Francês do Petróleo desenvolveu o mesmo tipo de processo, mas utilizando Re_2O_7/Al_2O_3 como catalisador: uma planta piloto foi colocada em operação em Taiwan em 1989.



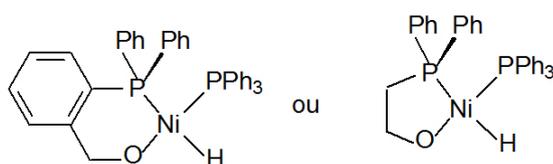
O processo **SHOP** (Shell Higher Olefins Process) transforma o etileno em olefinas de cadeia longa (C_8 a C_{18}) por reações sucessivas de oligomerização, isomerização e metátese, Esquema 25.

As olefinas $C_{11}-C_{14}$ são, em seguida, convertidas, por hidroformilação, em álcoois que conduzem, por oxoetilação, a detergentes não-iônicos. O catalisador é, provavelmente, do tipo MoO_3/Al_2O_3 . A aplicação comercial desse processo foi iniciada em Geismar, Luisiânia (EUA) em 1979 (270.000 toneladas/ano em 1982); uma segunda planta opera em Stanlow, Reino Unido, desde 1982 (120.000 toneladas/ano).



Esquema 25: Processo SHOP.

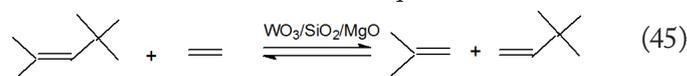
Na etapa inicial, de oligomerização, é utilizado um catalisador solúvel à base de níquel, Esquema 26:



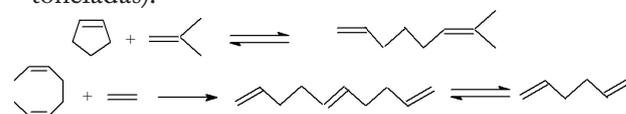
Esquema 26: Complexos de Ni provavelmente utilizados no processo SHOP.

No que se refere a produtos de especialidades, existem dois processos industriais:

- a. A síntese do neo-hexeno, base de produtos para a perfumaria, a partir do isobuteno, utilizando $WO_3/SiO_2/MgO$ como catalisador (Phillips, Houston, Texas, 1.400 toneladas/ano), eq. 45:



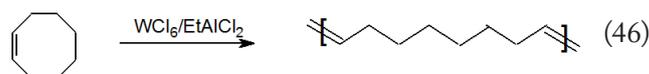
- b. A síntese de α,ω -dienos e de olefinas ramificadas, pela reação de metátese cruzada entre ciclo-olefinas e o etileno ou o isobuteno (processo FEAST da Shell), Esquema 27. O catalisador é Re_2O_7/Al_2O_3 (este processo funcionou em Berre, França, de 1987 até o início de 1994, com uma produção anual de 3.000 toneladas).



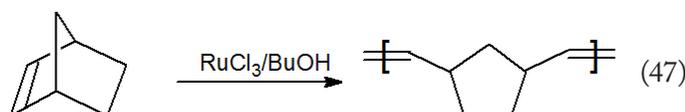
Esquema 27: Produção de α,ω -dienos e de olefinas ramificadas por metátese cruzada.

No domínio de polímeros, poucos produtos obtidos por metátese são economicamente interessantes ou apresentam uma propriedade suficientemente notável para contrabalançar um custo bastante elevado. Os produtos atualmente comercializados são:

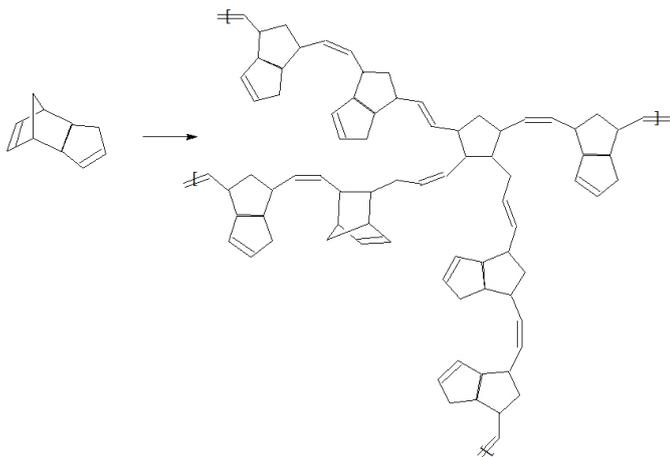
- a. **VESTENAMER**[®] (Hüls), obtido por polimerização do ciclo-octeno utilizando $WCl_6/AlEtCl_2$ como catalisador, eq. 46. Sua utilização é, principalmente, em blendas poliméricas empregadas na fabricação de lonas para freios, rolos impressores, etc., e na fabricação de pneus.



- b. **NORSOREX**[®] (produzido inicialmente pela CdF-Chimie, França, com uma produção de 5.000 toneladas/ano, está, atualmente, sob controle da Elf), obtido pela polimerização do norborneno, utilizando $RuCl_3$ /butanol como catalisador, eq. 47. O NORSOREX é um elastômero que possui propriedades muito interessantes de adsorção de solventes, de óleos e de petróleo. Também pode ser utilizado no isolamento acústico e como amortecedor de choques e vibrações.



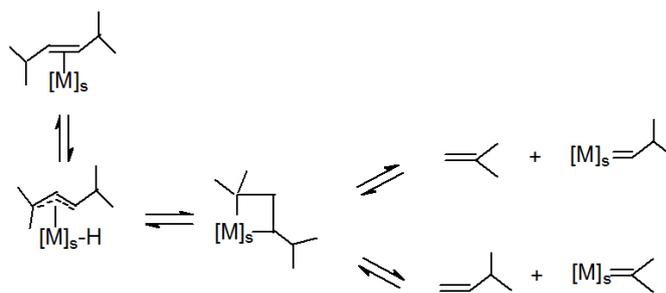
c. **METTON**[®] (Hercules, Deer Park, Texas, 13.600 toneladas/ano, desde 1988), e **TELENE**[®] (BFGoodrich), obtidos por polimerização do dicitopentadieno (DCPD) com o catalisador WCl_6 /fenol/ Et_2AlCl , Esquema 28. Na realidade, **METTON**[®]**RIM** é um processo no qual dois fluxos de reagentes são misturados e injetados num molde, no qual ocorre a polimerização do DCPD. O primeiro fluxo contém o catalisador numa solução de DCPD e o segundo, numa solução em DCPD, o co-catalisador e um moderador de polimerização (um éter).



Esquema 28: Polimerização do dicitopentadieno.

Esses polidicitopentadienos reticulados possuem propriedades extraordinárias de dureza, rigidez e resistência a choques. A principal utilização do produto está na fabricação, por moldagem, de carrocerias de veículos de lazer (tele-cabines, carrinhos de golfe, barcos de competição) e de peças para automóveis.

Em diversas reações apresentadas, comercialmente importantes, o catalisador é um óxido metálico, que não contém um ligante alquilideno. Assim, a menos que haja um co-catalisador que o origine (um agente alquilante, por exemplo, que originaria o alquilideno através de dupla alquilação seguida de α -H-eliminação), esse ligante deve ser formado a partir de uma reação entre o óxido metálico e a olefina. Há diversos mecanismos propostos para a formação do alquilideno inicial, sendo que o mais aceito envolve a formação de um intermediário π -alil e um aumento no estado de oxidação do metal de duas unidades, Esquema 29. O passo seguinte seria a formação de um metalaclobutano, que levaria à formação de duas espécies $[M]$ -alquilideno, que iniciariam a reação:

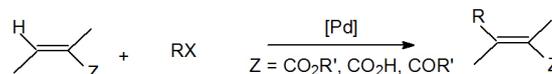


Esquema 29: Mecanismo π -alílico para formação do alquilideno inicial.

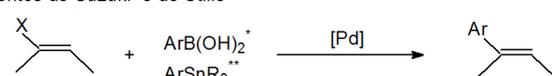
Reações de formação de ligações C-C catalisadas por Pd [5,18-22]

Reações catalisadas por paládio são muito importantes em síntese orgânica. Entre as mais conhecidas, podem ser citadas a reação de Heck, que envolve a inserção de um grupo C=C numa ligação M-C, os acoplamentos de Suzuki e de Stille, que envolvem uma etapa de transmetalização, e o acoplamento de Sonogashira, envolvendo alcinos, Esquema 30.

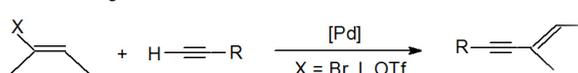
Reação de Heck



Acoplamentos de Suzuki^{*} e de Stille^{**}



Acoplamento de Sonogashira

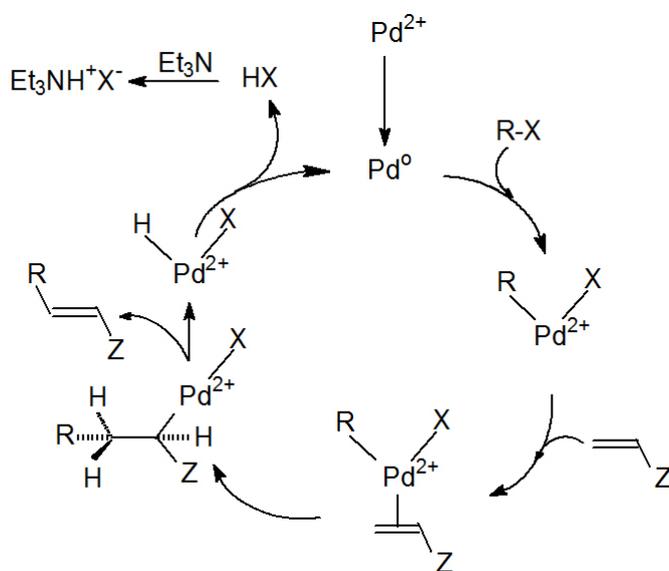


Esquema 30: Algumas reações de acoplamento catalisadas por Pd.

Todas essas reações envolvem a adição oxidativa de R-X, onde R é um grupo cujos carbonos em posição β não apresentam hibridização sp^3 (ou seja, são grupos aril, vinil, benzil ou alil) a um átomo de Pd. Entretanto, até recentemente o uso de derivados clorados, em geral muito mais baratos, era muito raro. A baixa reatividade dos cloretos de arila em reações catalisadas por paládio é, em geral, atribuída à dificuldade de serem adicionados oxidativamente ao Pd^0 . No início da década de 1990, entretanto, foi mostrado que a adição oxidativa de cloretos de arila a Pd^0 pode ocorrer em condições brandas desde que fosfinas ricas em elétrons estejam coordenadas ao Pd.

Reação de Heck

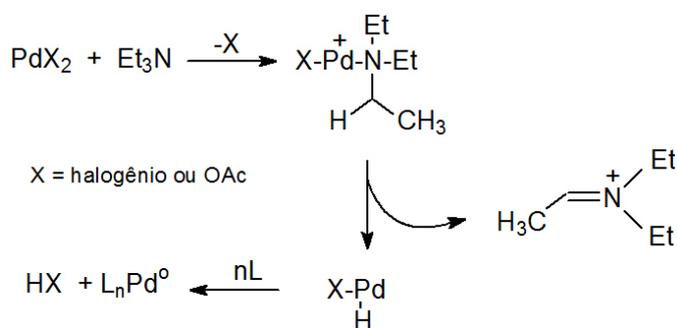
Nesta reação, efetuada sempre em presença de bases (em geral, uma amina), a adição oxidativa de R-X é seguida pela complexação de um alceno, de sua inserção na ligação M-C e da β -eliminação do produto, Esquema 31. Embora esse mecanismo seja amplamente aceito, ainda há controvérsias relacionadas, principalmente, com o papel da amina e com a esfera de coordenação do Pd em todo o ciclo catalítico. Embora o ciclo inicie com Pd⁰, os precursores catalíticos típicos são sais de Pd²⁺ ([PdCl₂], [Pd(OAc)₂] ou Na[PdCl₄]), reduzidos *in situ* a Pd⁰. Uma das funções da amina seria a de formar um sal de amônio quaternário com o XH liberado na última etapa do ciclo catalítico.



Z = H, R, Ph, CO₂R, CN, OMe, OAc, NHAc

Esquema 31: Ciclo catalítico proposto para a reação de Heck.

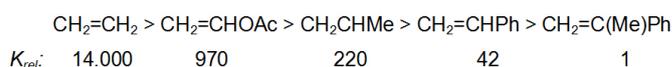
Sua outra função seria exatamente a de reduzir o Pd²⁺, provavelmente através das etapas propostas no Esquema 32:



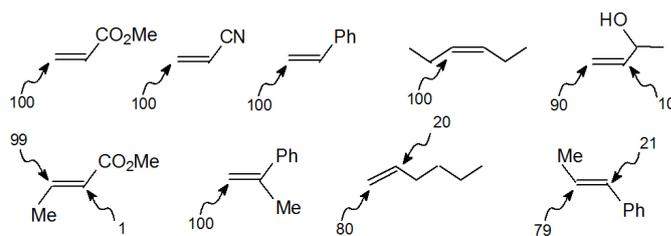
Esquema 32: Redução do Pd²⁺ por uma amina.

Tanto a velocidade da reação como sua regioseletividade dependem do impedimento estérico em torno da ligação

C=C a ser inserida, tendo-se observado a seguinte ordem de velocidade:



Observando-se a preferência pela posição de ataque de R, Esquema 33, torna-se evidente que os efeitos estéreos devem ser dominantes:

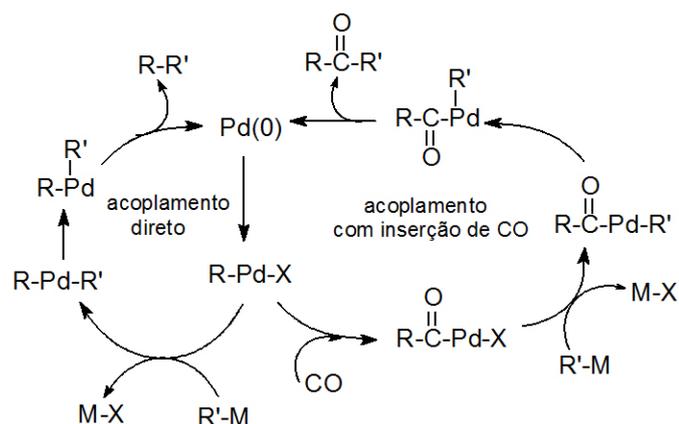


Esquema 33: Posições preferidas para o ataque de R em reações de Heck.

A estereoquímica associada com a reação de Heck é consistente com o esperado de um processo que envolve uma inserção 1,2 e β -eliminação – ou seja, adição e eliminação *syn* da olefina. Quando um alceno monosubstituído reage com haletos de arila, o hidrogênio β a ser removido é o que leva preferencialmente a uma substituição *trans*.

Reações de Acoplamento: Suzuki e Stille

O Esquema 34 apresenta um ciclo catalítico genérico para essas reações de acoplamento, que envolvem 4 etapas principais: adição oxidativa, transmetalção, isomerização *trans-cis* e eliminação redutiva do produto. Se a reação for efetuada em presença de CO (ao menos no caso do acoplamento de Stille), obtém-se uma cetona. No acoplamento de Suzuki, a transmetalção acontece a partir de um composto organometálico de boro; o acoplamento de Stille envolve um composto de estanho. Tanto num caso como no outro, é comum a necessidade de adição de uma base. Grupos orgânicos ligados ao boro apresentam baixa nucleofilicidade, que pode ser aumentada pela quaternização do boro com bases aniônicas. Alternativamente, sabe-se que grupos alcóxido, hidróxido ou acetóxido deslocam facilmente um haleto de um complexo [PdRXL_n], levando à formação de complexos Pd-OR que poderiam, então, ser mais facilmente transmetalados.

Esquema 34: Redução do Pd²⁺ por uma amina.

No caso da transmetalização com derivados de estanho, ela é, aparentemente, favorecida pela coordenação de uma base ao paládio.

A Tabela 5 ilustra o efeito da adição de diversas bases sobre o rendimento da reação de acoplamento do *p*-clorotolueno com o ácido fenilborônico, PhB(OH)₂, catalisada por [Pd₂(dba)₃]/P(*t*-Bu)₃. O efeito da variação da fosfina também é visto na Tabela 6.

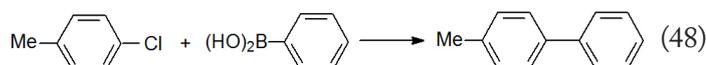


Tabela 5: Efeito da base sobre a reação 48

Base	Rendimento %	Base	Rendimento %
---	3	NEt ₃	50
Na ₂ (CO) ₃	23	K ₃ PO ₄	83
K ₂ (CO) ₃	29	Cs ₂ CO ₃	86

Tabela 6: Efeito da fosfina sobre a mesma reação da Tabela 5

Fosfina	Rendimento %	Fosfina	Rendimento %
---	0	PPh ₃	0
BINAP	0	dppf	0
P(<i>o</i> -tolil) ₃	10	Ph ₂ P(CH ₂) ₂ PPh ₂	0
PCy ₃	75	Cy ₂ P(CH ₂) ₂ PCy ₂	0
P(<i>t</i> -Bu) ₃	86		

Base: Cs₂CO₃; dppf = 1,1-bis(difenilfosfina)ferroceno; Cy = ciclohexil

Como a relação ótima [P]/[Pd] fica entre 1,0 e 1,5, aparentemente, os fatores determinantes para a seleção da fosfina seriam o ângulo de cone e a basicidade.

A Tabela 7 relaciona os eletrófilos e estanos adequados para o acoplamento de Stille: qualquer reagente da primeira coluna pode acoplar com qualquer reagente da segunda coluna.

Tabela 7: Reagentes para o acoplamento de Stille (X = Br, I; R = Me, *n*-Bu)

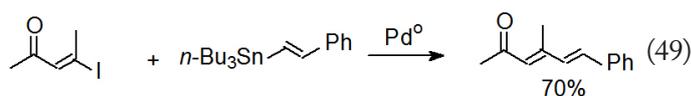
Eletrófilo	Estano
R(CO)Cl	H-SnR ₃
R'R''C=CR'''-CH ₂ -X	R'''C≡C-SnR ₃
ArCH ₂ -X	Ar-SnR ₃
R'R''C=CR'''-X	R'R''C=R'''-SnR ₃
Ar-X	ArCH ₂ -SnR ₃
R'C(H)(X)-CO ₂ R''	R'-SnR ₃ (R, R' = alquil)

Usualmente, o estano é preparado de tal maneira que um grupo será transferido preferencialmente aos outros. A ordem observada é a seguinte:

RC≡C- > RCH=CH- > aril > alil > benzil > CH₃(CO)CH₂- > alquil

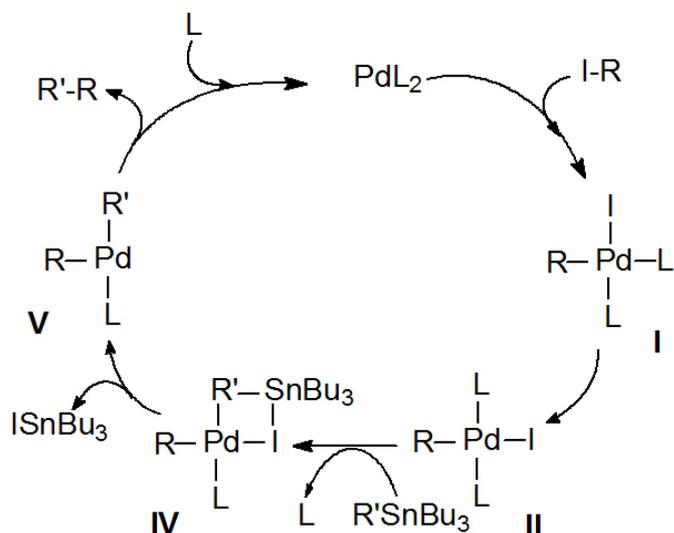
Os grupos não transferíveis são, geralmente, metil ou *n*-butil.

O acoplamento de Stille ocorre com quimio-, régio- e estereosseletividade. A equação 49 ilustra a retenção de configuração nas posições substituídas tanto do haleto de vinila como do grupo vinil proveniente do estano.



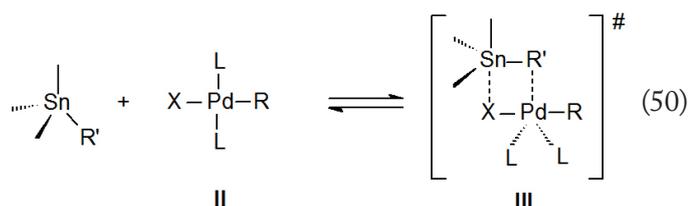
Como exceções, temos a inversão de configuração nos casos dos haleto de vinila e de benzila (na posição previamente ocupada pelo haleto), sugerindo um mecanismo do tipo S_N2 para a adição oxidativa de RX.

O Esquema 35 ilustra um mecanismo proposto recentemente e um pouco mais detalhado para a reação de acoplamento de Stille [21].



Esquema 35: Mecanismo alternativo para o acoplamento de Stille.

Inicialmente, ocorreria uma adição oxidativa *cis* de R-X ao complexo de paládio, seguida de isomerização e formação da espécie *trans* (favorecida tanto por razões estereicas como pelo efeito *trans*). As duas etapas seguintes envolvem o deslocamento de um ligante L, formando o intermediário **IV**, que dará origem aos produtos de transmetalção. A etapa de transmetalção é, normalmente, o passo determinante da velocidade da reação. Quando L é PPh₃, a reação é cerca de 3 vezes mais lenta do que quando L é AsPh₃, o que está de acordo com a proposição de deslocamento do ligante L. Um ataque nucleofílico do haleto coordenado ao Pd sobre o átomo de Sn torna o Pd mais eletrofílico e o C_α de R' mais eletrofílico, facilitando a liberação de L, eq. 50.



Como substituições associativas envolvendo átomos de Pd pentacoordenados ocorrem com preservação da estereoquímica no Pd, R' deve ocupar a posição previamente ocupada por L tanto no intermediário **IV** como no **V**, isto é, R deve ser *cis* a R'. Assim, o produto de acoplamento R-R' pode ser facilmente eliminado redutivamente, sem necessidade da etapa de isomerização prevista no mecanismo normalmente aceito (*vide supra*).

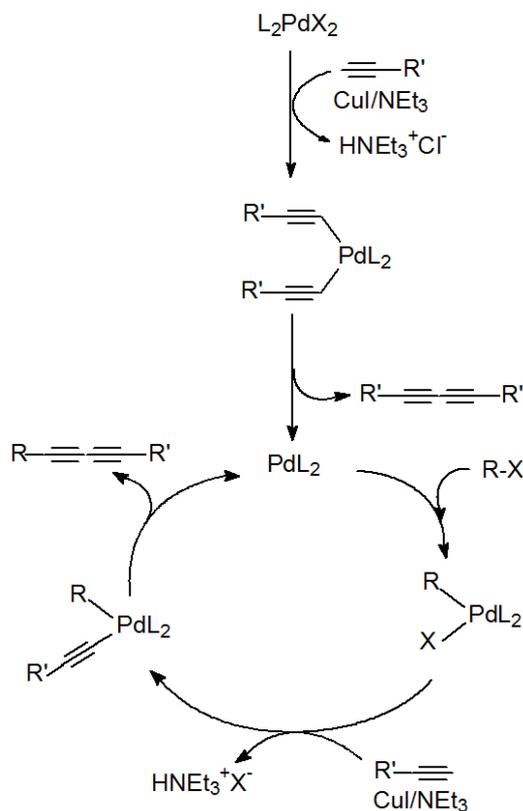
Acoplamento de Sonogashira [22]

Nesta reação, que envolve o acoplamento de alcinos com RX (R = aril, vinil, benzil ou alil), a etapa de transmetalção deve envolver um intermediário organometálico de cobre, a partir do qual o ligante alquínico (R'C≡C-) é transferido para o complexo de paládio, Esquema 36. Entretanto, há diversos exemplos na literatura de reações desse tipo efetuadas na ausência do haleto de cobre.

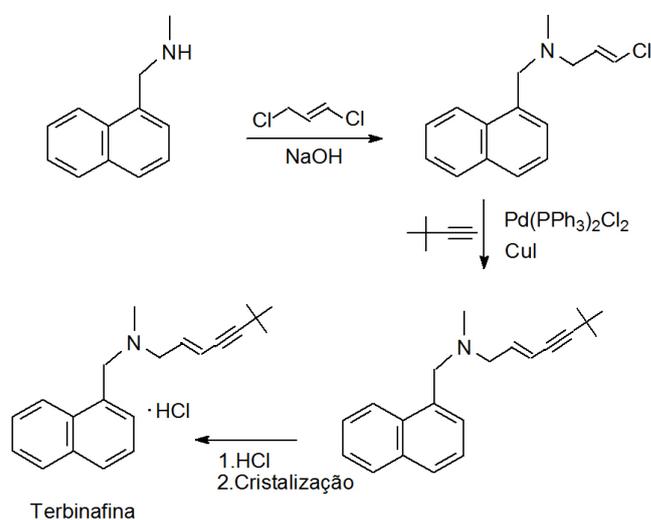
As condições reacionais dependem fortemente da reatividade do haleto, do alcino e da base. Para haletos orgânicos, a ordem de reatividade observada é: iodeto de vinila, brometo de vinila >> iodeto de arila > cloreto de vinila >> brometo de arila. A ordem de reatividade de algumas bases mais relevantes é: *n*-BuNH₂ > Et₃N > *i*-Pr₂NH > Et₂NH, e piperidina, pirrolidina > *i*-Pr₂NH.

Esta reação já encontra aplicação comercial na produção de insumos farmacêuticos, como na síntese da terbinafina,

Esquema 37. A concentração de paládio nessa reação é de 0,05 mol%.



Esquema 36: Ciclo catalítico para o acoplamento de Sonogashira.



Terbinafina

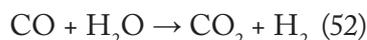
Esquema 37: Síntese da terbinafina através do acoplamento de Sonogashira.

Reação de Deslocamento do Gás d'Água (Water Gas Shift Reaction) [1]

O gás de síntese, CO/H₂, é originalmente obtido a partir da queima de carvão numa atmosfera de vapor d'água, eq. 51. Por isso, é também chamado de gás d'água:

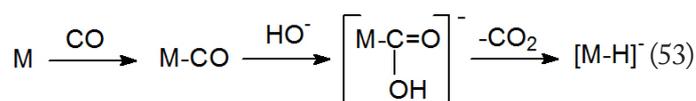


A proporção H_2/CO pode ser alterada mediante reação do CO com água, eq. 52:



As principais razões para alterar a concentração de H_2 são: *i)* o hidrogênio é uma matéria-prima mais versátil do que o gás d'água; *ii)* moléculas orgânicas pequenas tendem a possuir 3 a 4 vezes mais átomos de hidrogênio do que de carbono.

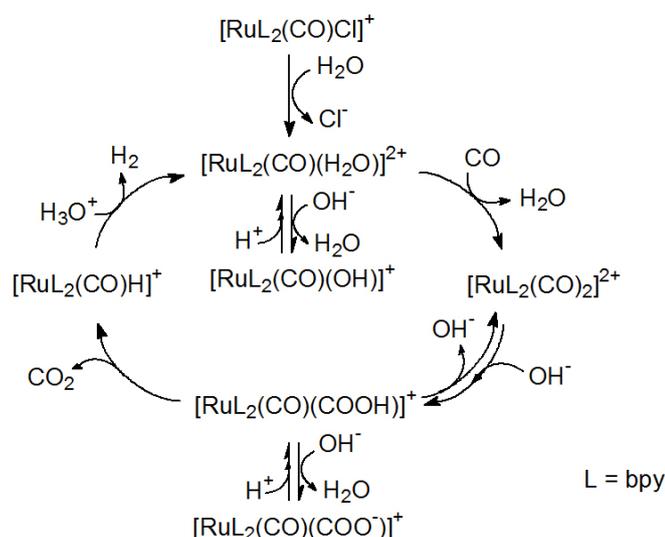
Embora, comercialmente, essa reação seja efetuada sobre Fe_3O_4 , também pode ser promovida por catalisadores homogêneos como $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$, $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})\text{Cl}]^+$. A vantagem de se realizar a reação com esses complexos organometálicos é que, além de permitirem a utilização de condições mais brandas de reação, eles propiciam o estudo do mecanismo envolvido. Assim, pode-se propor que a reação inicie com um ataque nucleofílico da hidroxila sobre um ligante CO coordenado, eq.53:



O hidreto, então, pode atacar a água, eq. 54:



O Esquema 38 representa um ciclo catalítico quando a reação é catalisada por $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})\text{Cl}]^+$, sendo que todos os intermediários já foram isolados e caracterizados.



Esquema 38: Ciclo catalítico para a reação de deslocamento do gás d'água.

Reações de Fischer-Tropsch [1]

A partir do gás de síntese pode-se produzir metanol, numa reação catalisada por Cu/Zn. Além de servir de substrato para a manufatura de ácido acético (ver carbonilação do metanol), ele também pode ser convertido em gasolina. O processo Mobil (que opera na Nova Zelândia desde 1986, com uma produção anual de 627 000 toneladas) emprega a zeólita ZSM-5 como catalisador. A reação global pode ser descrita pela eq. 55:



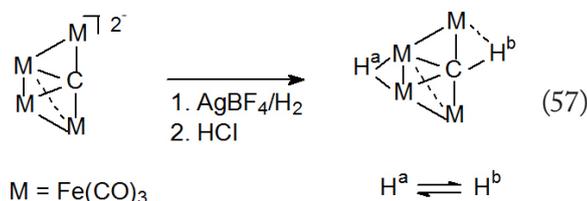
A zeólita ZSM-5 possui poros e canais interconectados de tamanho adequado para permitir que se formem moléculas de hidrocarbonetos com o número máximo de 10 átomos de carbono, exatamente na faixa da gasolina. Cerca de 90% dos produtos formados são alcenos ramificados e aromáticos. Entretanto, o método mais antigo para produção de gasolina é o processo Fischer-Tropsch, eq. 56, conhecido desde 1923:



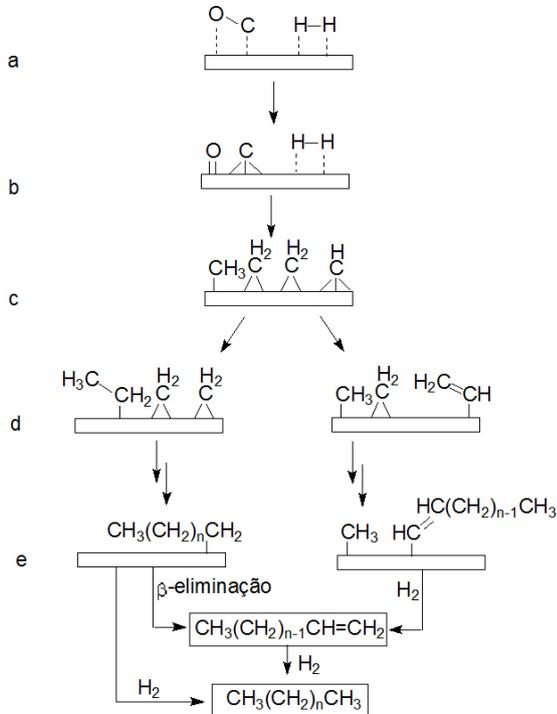
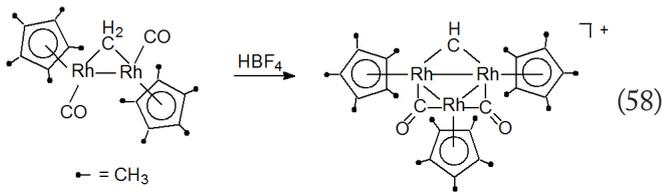
Também se formam álcoois e alcenos. A reação pode ser considerada como uma polimerização redutiva do monóxido de carbono, em que o hidrogênio molecular é o agente redutor. Essa reação é promovida por uma grande variedade de catalisadores heterogêneos, entre eles Fe e Co metálicos suportados sobre alumina. Acredita-se que o monóxido de carbono sofra dissociação na superfície do catalisador, originando carbetos que, por sua vez, sofrem hidrogenação gerando carbenos, Esquema 39 (b-c).

Diversos modelos organometálicos fornecem evidências para o mecanismo proposto no Esquema 39:

1. Átomos de carbono expostos em clusters sofrem hidrogenação fácil e reversível (em termos de migração intramolecular de H^a e H^b), eq. 57.

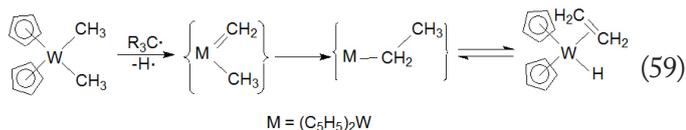


2. Grupos metileno em ponte sofrem interconversão a grupos metil e metilidino (CH), eq. 58.

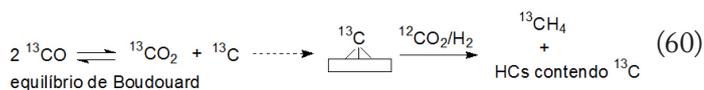


Esquema 39: Formação de hidrocarbonetos pelo processo Fischer-Tropsch.

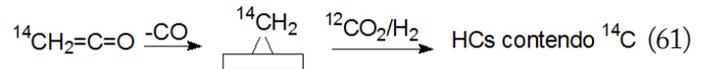
3. O acoplamento metil/metileno tem um precedente molecular na formação do complexo hidreto abaixo, que é iniciada radicalmente, eq. 59:



4. A formação de carbetos de superfície foi evidenciada através de experimentos de marcação isotópica explorando o equilíbrio de Boudouard do ¹³CO. Um tratamento subsequente do catalisador “¹³C carbetizado” com ¹²CO/H₂ fornece hidrocarbonetos que contêm ¹³C, eq. 60.



A passagem de ¹⁴CH₂=C=O sobre a superfície do catalisador gera grupos ¹⁴CH₂, que se transformam em hidrocarbonetos nas condições da reação de Fischer-Tropsch, eq. 61.



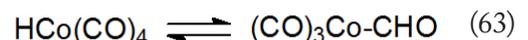
5. Uma evidência ainda mais convincente para a existência do mecanismo carbeta/metileno foi obtida através de estudos detalhados da decomposição de diazometano gasoso sobre catalisadores de Fischer-Tropsch. Nas superfícies de Ni, Pd, Fe, Co, Ru e Cu, em temperaturas variando de 25 a 200°C, normalmente apenas etileno e nitrogênio são formados. A polimerização dos grupos metileno ocorre apenas sobre Co, Fe e Ru quando se usam misturas CH₂N₂/H₂. Se a quimissorção dissociativa de hidrogênio não ocorrer, então a hidrogenação CH₂ → CH₃ não será possível, e os grupos metileno poderão apenas sofrer dimerização a etileno.

O processo Fischer-Tropsch é utilizado na África do Sul pela South African Synthetic Oil Limited (SASOL) e foi empregado pela Alemanha durante a 2ª Guerra Mundial.

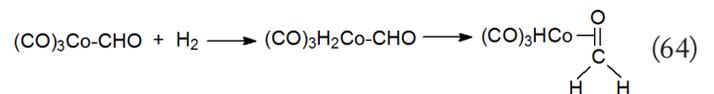
Álcoois e aldeídos também podem ser obtidos a partir do gás de síntese na presença de Co₂(CO)₈. Em presença de hidrogênio, tem-se, eq. 62:



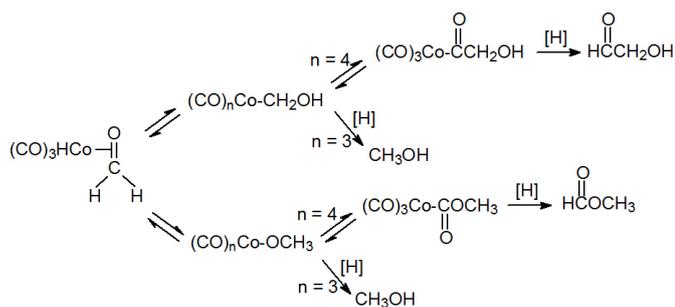
No passo subsequente, rápido e reversível, o átomo de hidrogênio de [HCo(CO)₄] migra para um ligante CO, eq. 63:



O passo seguinte, determinante da velocidade da reação, envolve a adição de hidrogênio ao complexo formil, coordenativamente insaturado. Após a eliminação redutiva, o formaldeído permanece coordenado, eq. 64:



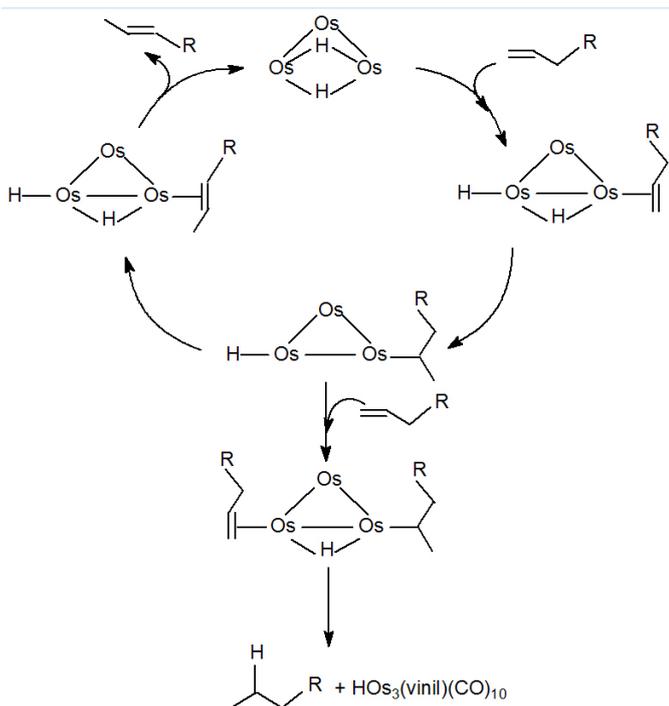
O Esquema 40 apresenta, de forma simplificada, as reações subsequentes.



Esquema 40: Formação de álcoois e de aldeídos pela reação de Fischer-Tropsch.

Clusters em Catálise [6]

Há poucos exemplos bem documentados de reações catalisadas por clusters metálicos. A principal razão para isso é a freqüente fragmentação do cluster, resultando em complexos mononucleares efetivamente ativos na reação em questão. Um exemplo comprovado de catálise por cluster é a isomerização/hidrogenação catalisada por $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$, Esquema 41 (os ligantes CO estão omitidos por simplicidade):



Esquema 41: Hidrogenação/isomerização de olefinas catalisada por $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]$.

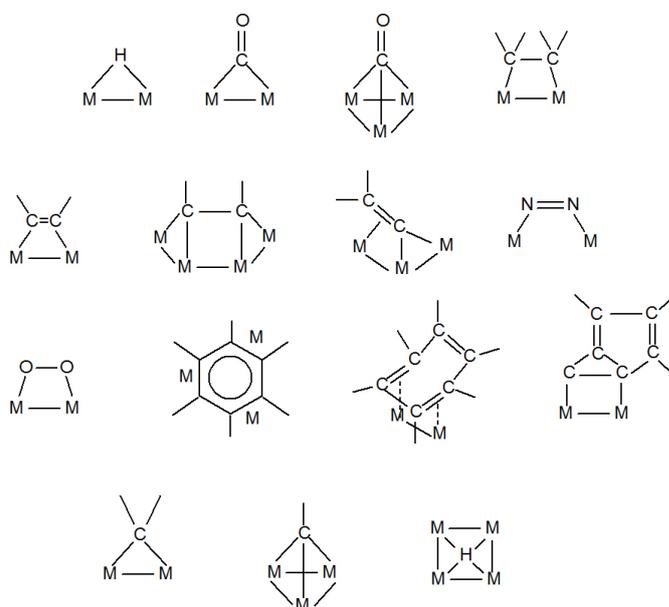
As principais motivações para a utilização de clusters em catálise podem ser assim resumidas:

- Os clusters permitem que um simples reagente se coordene de maneiras múltiplas, Esquema 42, oferecendo oportunidades impossíveis para espécies

mononucleares.

- Permitem ligações de reagentes diferentes em átomos vizinhos. Teoricamente, seria possível a preparação de clusters bimetalicos em que um metal seria escolhido especificamente para interagir com um reagente, e o outro metal se ligaria ao outro.
- Como os efeitos dos ligantes sobre a reatividade podem ser transmitidos de um átomo para o outro, poder-se-ia selecionar ligantes especiais para o átomo que não conteria os reagentes, deixando mais posições disponíveis no centro ativo.
- Reagentes teriam a oportunidade de migrar de um centro metálico para outro.

Entretanto, devido à sua fragilidade, os clusters são mais importantes do ponto de vista conceitual, sendo mais utilizados como precursores de catalisadores metálicos suportados.



Esquema 42: Coordenação de moléculas em clusters.

Química Organometálica de Superfície [23-26]

A Química Organometálica de Superfície é um campo da Química relativamente novo, que trata da reatividade de compostos organometálicos em relação a superfícies (em geral, às superfícies de óxidos, incluindo zeólitas, ou de metais suportados sobre óxidos). Contrariamente à técnica de deposição de vapor químico (CVD), a Química Organometálica de Superfície está relacionada apenas com a primeira camada de uma superfície. Os objetivos são múltiplos:

1. A compreensão, a nível molecular, das reações que ocorrem entre um complexo organometálico (em particular, complexos de metais de transição) e os grupos funcionais presentes na superfície de óxidos inorgânicos;
2. A caracterização dos novos complexos resultantes de tais reações de superfície; considera-se que o metal de transição estará ligado ao suporte através de ligantes “rígidos”, pertencentes ao suporte, mas conterà ainda, na sua esfera de coordenação, ligantes convencionais encontrados em compostos moleculares;
3. O conhecimento dos ligantes na esfera de coordenação do metal, assim como da sua reatividade, poderão facilitar a compreensão das possíveis atividades catalíticas de tais complexos de superfície;
4. Como resultado de um melhor conhecimento da reatividade de complexos moleculares com superfícies, espera-se transferir conceitos da Química de Coordenação para a Ciência de Superfícies.

Assim, pode-se ver que a Química Organometálica de Superfície visa muito mais do que simplesmente suportar complexos metálicos, ou heterogeneizar catalisadores homogêneos. Entretanto, de um ponto de vista prático, não se pode esquecer de mencionar as principais razões que têm levado a um crescente interesse pela heterogeneização de catalisadores homogêneos:

- a. separação do catalisador: a maior desvantagem dos catalisadores homogêneos é separar o catalisador (em geral, um complexo muito caro) dos produtos no final da reação. Em sistemas heterogêneos, isso pode ser efetuado facilmente por filtração, enquanto que os sistemas homogêneos requerem uma destilação muito eficiente ou um processo de troca iônica.
- b. eficiência: num sistema heterogêneo a reação catalítica ocorre na superfície, de modo que os átomos não-superficiais não são utilizados. Em sistemas homogêneos, todas as moléculas são, teoricamente, disponíveis para a catálise, de modo que esses sistemas são, potencialmente, mais eficientes.
- c. reprodutibilidade: catalisadores homogêneos têm a vantagem de serem totalmente reprodutíveis, pois possuem estequiometria e estruturas definidas. Já, os catalisadores heterogêneos dependem muito tanto do método de preparação como de sua história subsequente à preparação.
- d. especificidade: em geral, um dado catalisador homogêneo possuirá apenas um tipo de sítio ativo e será, por isso, mais específico do que um catalisador heterogêneo, onde diversos tipos de sítios ativos podem estar presentes na superfície. Além disso, a especificidade de um catalisador homogêneo pode ser, em muitos casos, modificada pela alteração

dos outros ligantes presentes, de modo a alterar a natureza eletrônica e/ou os requerimentos estéreo do sítio ativo.

- e. solvente: enquanto que a faixa de solventes adequados para um catalisador homogêneo é freqüentemente limitada pela solubilidade do catalisador, isso não é um problema para sistemas heterogêneos.
- f. corrosão e deposição: o uso de alguns catalisadores homogêneos em escala comercial causou inúmeros problemas como corrosão e deposição do metal nas paredes do reator, um problema que não é óbvio em escala laboratorial, onde se utilizam reatores de vidro.

Embora a “driving force” original para heterogeneizar catalisadores homogêneos tenha sido a de combinar as vantagens dos sistemas homogêneos às dos sistemas heterogêneos, a experiência mostrou que suporte e catalisadores podem ter efeitos sinérgicos benéficos:

- a. o suporte pode não ser um mero “suporte”, mas pode ter um papel positivo no sentido de conduzir a orientações preferidas do substrato sobre o sítio catalítico, promovendo seletividade;
- b. grupos funcionais orgânicos covalentemente ligados à superfície de sólidos cristalinos (ou de polímeros) podem ter suas reatividades modificadas, fazendo com que as propriedades químicas de complexos suportados sejam diferentes daquelas apresentadas pelos seus análogos em solução;
- c. o ancoramento de um complexo metálico naquilo que é, efetivamente, um ligante multidentado, pode alterar a estereoquímica em torno do íon metálico de uma maneira benéfica. Um exemplo é o caso da Pt ancorada em Nylon na hidrogenação do benzeno: Pt/Nylon 66, 6 ou 610 catalisa a formação de ciclohexeno, mas Pt/Nylon 3 produz exclusivamente ciclo-hexano;
- d. o ancoramento de um complexo algumas vezes possibilita a estabilização de estruturas cataliticamente ativas, mas instáveis. Isso freqüentemente decorre de uma separação de sítios, prevenindo a dimerização;
- e. um metal suportado pode, às vezes, ser mais resistente à umidade ou ao oxigênio atmosférico. É o caso do AlCl_3 que, suportado em poliestireno é praticamente insensível ao ar.

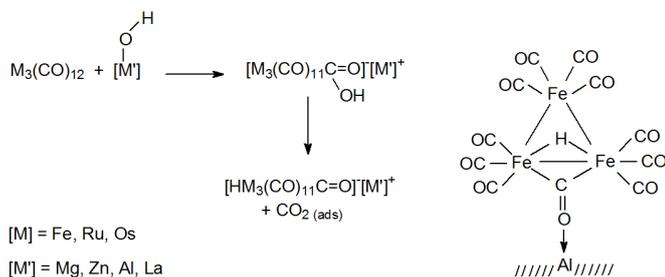
Regras Básicas que Governam a Reatividade de Compostos Organometálicos em Relação à Superfície de Óxidos Inorgânicos [23,26]

Uma grande variedade de reações de superfície conduzindo a complexos de superfície bem definidos já

é conhecida. Todas essas reações parecem obedecer às mesmas regras observadas na Química Molecular. Nos exemplos a serem vistos a seguir, a superfície de óxidos inorgânicos se comporta como um reagente comum, e as reações que ocorrem na superfície podem ser descritas da mesma maneira que qualquer reação efetuada em solução. Obviamente, pode haver diferenças devidas ao impedimento estérico e à rigidez do “ligante sólido”. Nessa revisão, serão focalizadas apenas as analogias e não possíveis diferenças.

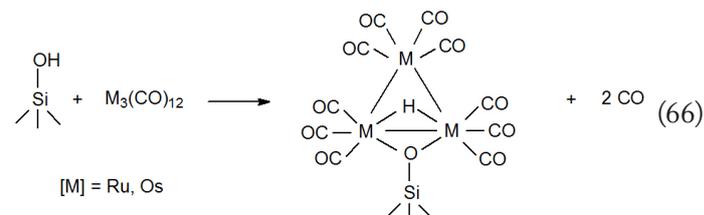
Ataque Nucleofílico a um CO coordenado

Metalcarbonilas do grupo 8 ($M_3(CO)_{12}$, onde $M = Fe, Ru, Os$) possuem uma tendência a sofrer ataque nucleofílico por grupos hidroxila presentes na superfície de óxidos básicos, tais como MgO, Al_2O_3, ZnO ou La_2O_3 parcialmente desidroxilados. Esse fenômeno resulta na formação dos correspondentes hidretos aniônicos. Os passos elementares dessa reação ainda não foram completamente compreendidos, mas, a partir do que é conhecido da Química Molecular, pode-se propor as etapas do Esquema 43.



Adição Oxidativa de Grupos OH da Superfície sobre Metais Zerovalentes

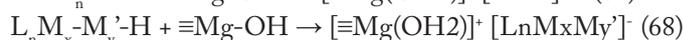
Quando clusters de metais zerovalentes como $[Ru_3(CO)_{12}]$ ou $[Os_3(CO)_{12}]$ reagem com um óxido inorgânico contendo grupos OH levemente ácidos (silanóis, por exemplo), ocorre uma adição oxidativa e formação de um cluster com ligante hidreto, eq. 66.



Esse tipo de reação provavelmente corresponde a um passo intermediário na oxidação de partículas metálicas sobre um suporte. Ela indica que os grupos OH superficiais da sílica (mas, possivelmente, também da sílica-alumina, alumina, etc) podem efetuar um ataque eletrofílico sobre ligações Metal-Metal da partícula, resultando num processo de oxidação numa região localizada da partícula.

Interação Ácido-Base de Brønsted

Ligantes hidreto coordenados a uma rede metálica sofrem abstração de prótons pela superfície de óxidos básicos, tais como Al_2O_3 e MgO , deixando uma carga negativa sobre o complexo, eq. 67 e 68. Esse comportamento ácido-base já foi observado tanto em complexos mononucleares como polinucleares.



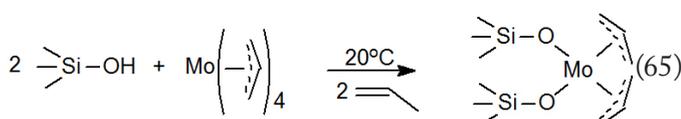
O fato de clusters polinucleares contendo ligantes hidreto sofrerem abstração de prótons sobre óxidos básicos pode estar na origem de novos conceitos em catálise, a fim de explicar alguns aspectos da “interação metal-suporte”. É bem conhecido, por exemplo, que a frequência $\nu(CO)$, quando a taxa de recobrimento é elevada, de $[Rh]-CO$ suportado, depende fortemente da basicidade do suporte. É possível, então, que durante o processo de redução de sais metálicos por H_2 , a temperaturas elevadas, o hidrogênio adsorvido sobre pequenas partículas metálicas migre para o suporte na forma de um próton. A pequena partícula resultante poderia desenvolver uma carga negativa fraca, devido a essa migração de prótons.

Esquema 43: Ataque nucleofílico a um CO coordenado.

Esse caráter nucleofílico dos grupos OH de superfície em relação ao CO coordenado varia de acordo com o suporte, tendo sido observada a seguinte ordem: $\equiv MgOH > \equiv ZnOH > \equiv LaOH > \equiv AlOH$.

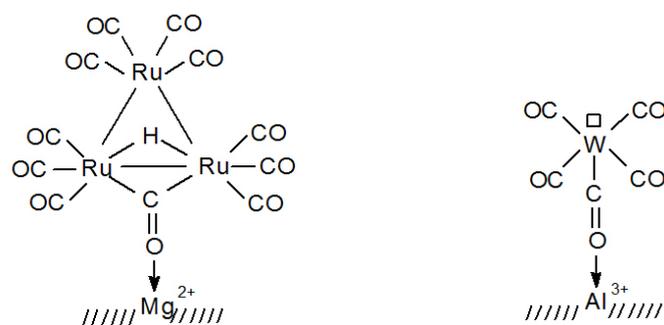
Clivagem Eletrofílica de Ligações Metal-Carbono

Esse tipo de reação ocorre quando uma ligação Metal-Alquil ou Metal-Alil reage com a superfície de um óxido que possui grupos OH eletrofílicos, o que é o caso da sílica, do óxido de titânio e da alumina parcialmente desidroxilada. Um exemplo típico é a reação da sílica com $Mo(\eta^5-C_3H_5)_4$, eq. 65.



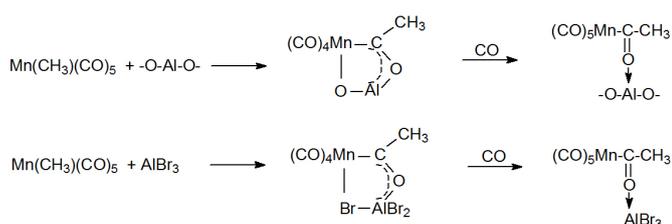
Interação Ácido-Base de Lewis

Ligantes carbonila coordenados a metais sofrem uma interação ácido-base com os sítios ácidos de Lewis da superfície. Aparentemente, esse fenômeno pode envolver tanto carbonilas terminais como carbonilas em ponte, Esquema 44.



Esquema 44: Interação ácido-base de Lewis.

As implicações, em catálise, de tais ataques eletrofílicos a CO coordenados são, provavelmente, muito mais amplas. Assim, a formação de ligações Carbono-Carbono através da inserção de CO numa ligação Metal-Alquil poderia ser favorecida. A fim de provar a ocorrência de tais fenômenos em catálise, é necessário estudar simultaneamente as etapas elementares sobre superfícies e com modelos moleculares. Dessa maneira, foi mostrado que a interação ácido-base de Lewis pode ocorrer num sistema complexo/suporte e promover a inserção de CO numa ligação Metal-Alquil. O mesmo tipo de reação é observado quando $[Mn(CH_3)(CO)_5]$ reage com $AlBr_3$ na presença de CO, mostrando que a Química de Superfície é paralela à Química Molecular, Esquema 45.

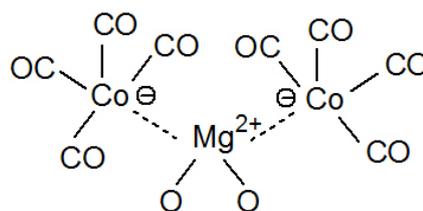


Esquema 45: Paralelo entre Química de Superfície e Química Molecular.

Reação de Desproporcionamento

Esta é uma reação bem conhecida da Química de Coordenação, em solução. Sobre uma superfície, foi observado que, quando $[Co_2(CO)_8]$ reage com zeólitas NaY ou com um óxido básico, tal como MgO, ocorre uma dismutação do Co zerovalente a $[Co(CO)_4]^-$ e Co^{2+} . Dados espectroscópicos sugerem que $[Co(CO)_4]^-$ interage com o cátion Mg^{2+} da superfície por um tipo de

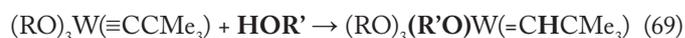
pareamento M-M heteronuclear, Estrutura 3:



Estrutura 3: Desproporcionamento do $Co_2(CO)_8$ na superfície de MgO.

Adição de um Grupo Silanol a um Ligante Alquilidino

Um complexo alquilidino de W(VI) pode reagir com moléculas do tipo HY para formar o correspondente complexo alquilideno, eq. 69:



Se o complexo alquilidino reagir com grupos OH da superfície de óxidos inorgânicos como sílica, alumina, sílica-alumina ou óxido de nióbio, ocorre uma reação similar, conduzindo a complexos alquilideno de W(VI) de superfície, ativos na reação de metátese de olefinas.

Vale lembrar, entretanto, que as propriedades dos grupos OH de superfície podem variar de óxido para óxido sendo, portanto, provável que ocorram, simultaneamente, outros tipos de reação de superfície (um ataque eletrofílico sobre um outro ligante, por exemplo).

Catálise por complexos organometálicos de superfície e/ou por seus derivados [26]

Clusters de superfície apresentam atividade catalítica nas reações de deslocamento do gás d'água (water gas shift -WGS), Fischer-Tropsch, hidrogenação do etileno e de isomerização de olefinas. Nesse item, vamos nos ater apenas a reações menos usuais.

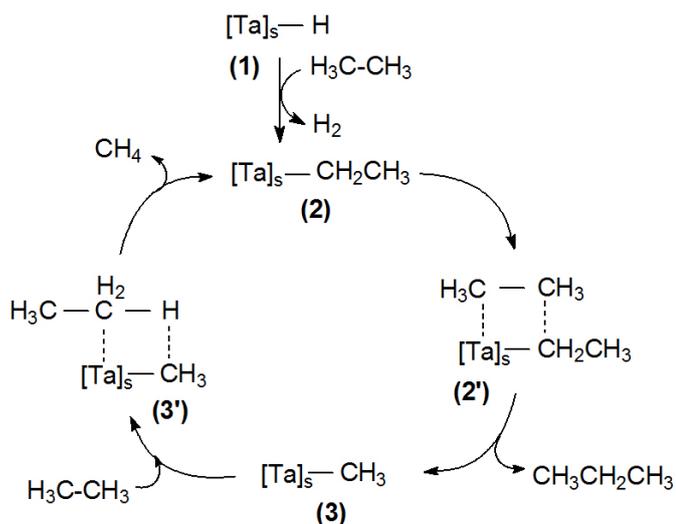
Metátese Catalítica de Alcanos

Uma nova reação catalítica foi observada com o hidreto de tântalo de superfície $[TaH(\equiv SiO)_2]$ (obtido a partir da reação entre o complexo $[Ta(=CHCMe_3)(CH_2CMe_3)_3]$ e a sílica, seguida de hidrogenólise) e foi chamada de metátese de alcanos em analogia à reação de metátese de olefinas.

Essa reação, sem precedentes na química organometálica clássica, ocorre pela clivagem e formação de ligações C-C de alcanos acíclicos, que são transformados numa mistura de homólogos de maior e menor cadeia carbonada, eq. 70.



O mecanismo ainda é desconhecido, mas existe a proposição de um ciclo catalítico baseado em observações experimentais (metátese do etano), Esquema 46.



Esquema 46: Ciclo catalítico para a metátese de alcanos.

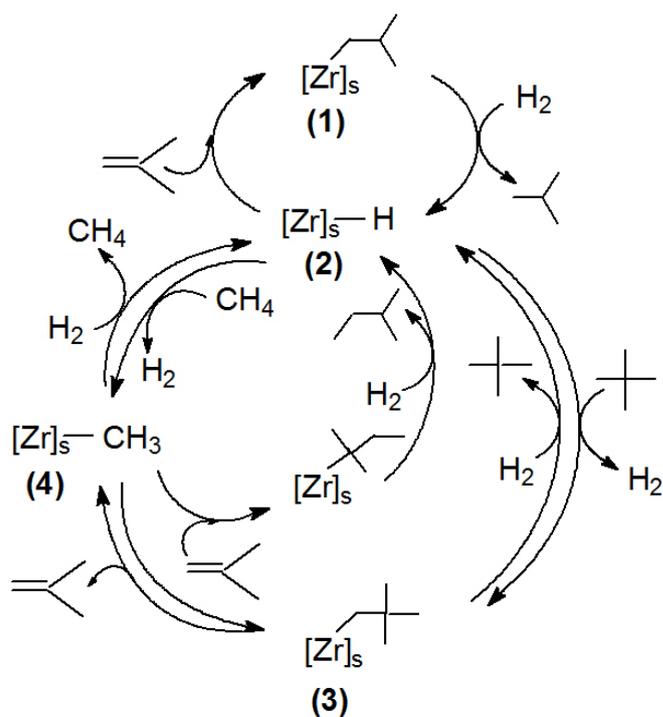
De acordo com o monitoramento por IV e determinação dos produtos de reação, foi proposta a clivagem de uma ligação C-H do alcano, por metátese de ligações σ , produzindo hidrogênio e uma espécie $[Ta]_s$ -etila (2). Esta espécie ativaria a ligação C-C do etano por metátese de ligações σ (2'), liberando propano e formando uma espécie $[Ta]_s$ -CH₃ (3). Na última etapa, ocorreria a liberação de metano e a regeneração da espécie ativa (2).

Hidrogenólise Catalítica de Alcanos

A clivagem catalítica de ligações C-H e C-C de alcanos com catalisadores convencionais requer altas temperaturas, tipicamente 500°C. Entretanto, os complexos $[(\equiv SiO)_3MH]$, M=Zr, Hf e Ti (obtidos a partir da reação entre MNp_4 com sílica, seguida de hidrogenólise), efetuam a hidrogenólise de alcanos simples, como neopentano, isobutano e propano, a baixas temperaturas (25 a 150°C) em presença de hidrogênio. Na hidrogenólise de neopentano com $[(\equiv SiO)_3MH]$, M=Zr e Hf, inicialmente são formados isobutano e metano. A conversões mais elevadas, o isobutano é transformado em metano e propano que, por sua vez, é transformado em

metano e etano. Como o etano não sofre a hidrogenólise, ao final obtém-se metano e etano numa relação 3:1. Traços de 2-metil-2-butano também são observados.

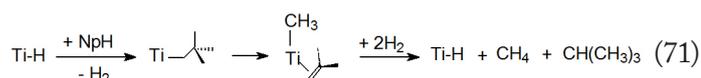
O mecanismo proposto para a hidrogenólise do neopentano foi deduzido de reações estequiométricas efetuadas com $[(\equiv SiO)_3ZrH]$, Esquema 47. A primeira etapa da reação é a ativação da ligação C-H do neopentano pelo hidreto de superfície, via metátese de ligações σ (2→3). A posterior transferência de metila β produz isobuteno e $[Zr]_s$ -Me (3→4). O isobuteno sofre hidrogenação pelo hidreto de superfície, produzindo isobutano (2→1→2). A última etapa do ciclo (4→2) é a hidrogenólise do fragmento de superfície $[Zr]_s$ -Me, produzindo metano. O 2-metilbutano é formado por adição do tipo Markovnikov do isobuteno ao fragmento $[Zr]_s$ -alquila (ciclo interno).



Esquema 47: Ciclo catalítico para a hidrogenólise de alcanos.

A ativação catalítica de ligações CH de alcanos à baixa temperatura nunca foi observada com hidretos de zircônio moleculares, provavelmente porque, em geral, são complexos de 16 elétrons, estabilizados por dois ligantes ciclopentadienila. O hidreto de superfície sendo, formalmente, uma espécie de 8 elétrons, coordenativamente insaturada, com o centro de zircônio mais eletrofílico do que em análogos moleculares, possibilitaria a reação com o alcano. Também deve ser considerada a coordenação do zircônio à superfície, que estabilizaria o complexo evitando a decomposição bimolecular, provável em espécies moleculares.

Diferentemente dos complexos $[(\equiv\text{SiO})_3\text{ZrH}]$ e $[(\equiv\text{SiO})_3\text{HfH}]$ que produzem, a partir de neopentano, metano e etano numa razão de 3:1, o complexo $[(\equiv\text{SiO})_3\text{TiH}]$ os produz numa razão de 1:1. Este resultado foi atribuído à isomerização do alceno durante o ciclo de hidrogenólise e ocorreria quando a espécie metal-alkila estivesse formada, podendo sofrer a eliminação de uma metila na posição β . Nesse caso, o intermediário metal-alkila persistiria por um tempo suficiente para que ocorresse a rotação da olefina e sua reinserção à ligação metal-carbono, eq. 71.



Polimerização de Olefinas e Degradação de Polímeros

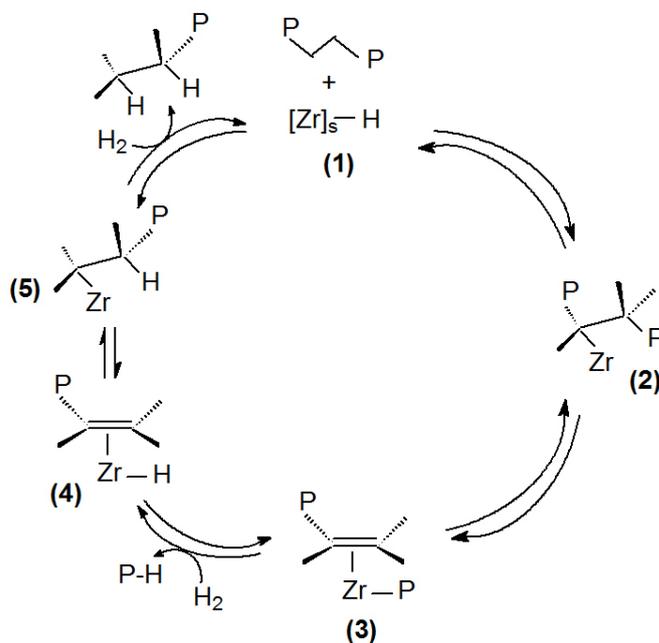
O hidreto de zircônio $[(\equiv\text{SiO})_3\text{ZrH}]$ na ausência de hidrogênio polimeriza olefinas como etileno e propileno. Curiosamente, o mesmo complexo é capaz de transformar polietileno em metano e etano, sob hidrogênio a 150°C.

A polimerização do etileno e propileno foi verificada por espectroscopia no IV *in situ*. Quando o complexo $[(\equiv\text{SiO})_3\text{ZrH}]$ foi exposto a etileno (200 Torr, temperatura ambiente) a banda relativa ao $\nu_{(\text{Zr-H})}$ desapareceu com o aparecimento de bandas características de polietileno. O mecanismo consiste na inserção da olefina na ligação $[\text{Zr}]_s\text{-H}$ e posteriores inserções em ligações $[\text{Zr}]_s\text{-alquila}$.

Amostras comerciais de polímeros foram degradadas com o catalisador em condições brandas (150°C e 1 atm de H_2). Em 5 horas de reação, o catalisador converte polietileno de baixo peso molecular (C_{18} a C_{50}) a alcanos na faixa de C_1 a C_9 (84%) e na faixa de C_{10} a C_{18} (16%). Após 62 horas de reação, foram obtidos somente alcanos leves ($< \text{C}_6$). Com polietileno de baixa densidade e de alta massa molecular ($M = 125000$), após 10 horas de reação, atingiu-se 100% de conversão a alcanos na faixa de C_1 a C_9 . Polipropileno isotático ($M = 250000$) foi clivado a 190°C, na ausência de solvente. Após 15 horas de reação, 40% do polipropileno foi convertido em alcanos leves ($< \text{C}_7$).

O mecanismo proposto, Esquema 48, foi baseado em etapas elementares conhecidas na química de organometálicos. A primeira etapa é a ativação não seletiva de uma ligação CH da cadeia polimérica por metátese de ligação σ com liberação de hidrogênio (1→2). A segunda etapa é a transferência de uma alkila β de parte da cadeia polimérica (2→3), seguida de eliminação do polímero clivado, gerando um hidreto de zircônio (3→

4). A etapa (2→3) pode ser considerada como o reverso da etapa chave de inserção de uma olefina a uma ligação metal-alkila, na polimerização Ziegler-Natta. Depois ocorre a hidrogenação da ligação dupla e restauração do hidreto de superfície (5→1).



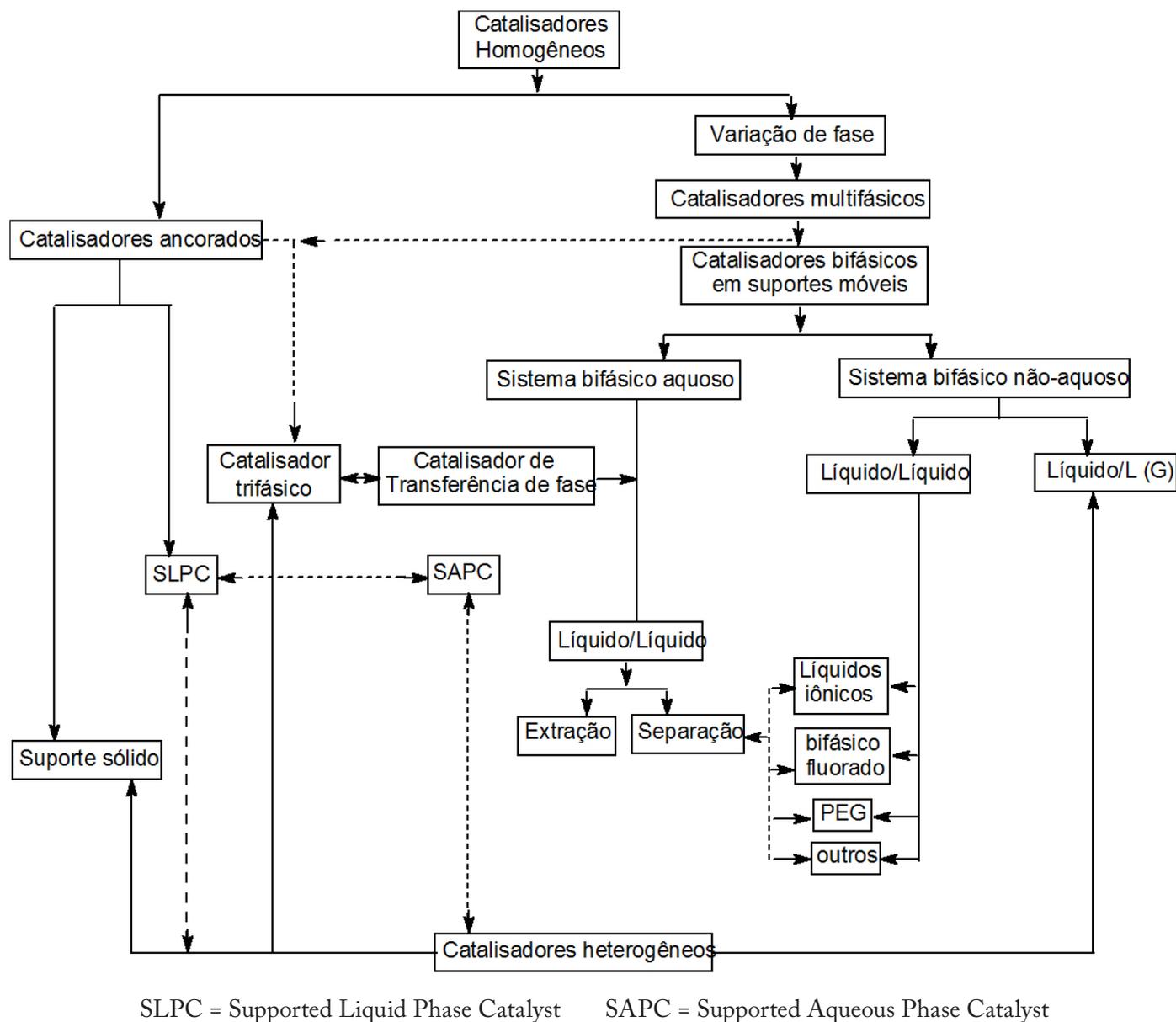
Esquema 48: Ciclo catalítico proposto para a degradação de polímeros.

Metátese de Olefinas

Basicamente duas estratégias têm sido utilizadas para sintetizar catalisadores para a metátese de olefinas via Q.O.M.S. A primeira consiste em utilizar complexos organometálicos de metais de transição que, tipicamente, apresentam boa atividade em catálise heterogênea como molibdênio, tungstênio e rênio. Por exemplo, o complexo $[(\text{CH}_3)\text{ReO}_3]$ é inativo para a metátese de olefinas acíclicas mas, quando suportado em nióbia, apresenta alta atividade. Pelo menos três diferentes espécies rênio-metila são formadas sobre a superfície. O catalisador pode ser reciclado, atingindo a conversão de, no mínimo, 2500 equivalentes de cis-2-penteno. A atividade foi correlacionada com a acidez de Lewis do suporte. A formação de 2,5-dimetil-2-hexeno, isobuteno, 3-metil-1-buteno e, provavelmente, 5-metil-2-hexeno, como produtos de reação de $[(\text{CH}_3)\text{ReO}_3]/\text{Nb}_2\text{O}_5$ com *trans*-2,5-dimetil-3-hexeno, sugerem que o primeiro metal-carbeno é formado através de um mecanismo π -alila.

A segunda estratégia consiste em sintetizar, diretamente sobre a superfície, complexos metal-alkilideno utilizando como modelo reações da química molecular. Esta estratégia está embasada no conhecimento de que

e Sistemas Bifásicos Não-Aquosos, alguns dos quais já encontram aplicação industrial (processo Rurchemie/Rhône-Poulenc e processo SHOP, respectivamente).



Esquema 49: Relações entre catalisadores homogêneos e heterogêneos via imobilização.

Catálise em sistemas bifásicos aquosos [10,12,13,22]

Esse método emprega um catalisador homogêneo dissolvido em água (fase ou suporte móvel). Através de uma simples separação de fases, catalisador e reagentes/produzidos são separados após a reação, aproximadamente nas mesmas condições de temperatura. Em relação aos produtos da reação, o catalisador pode ser considerado como estando imobilizado ou heterogeneizado no suporte líquido (fase aquosa), mas não ancorado. A solubilidade de compostos de coordenação em fase aquosa depende do desenvolvimento de ligantes hidrossolúveis. Esses ligantes, normalmente, contêm grupos substituintes altamente polares ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ e $-\text{NH}_2$, ou seus sais). Variando a natureza e o número dos substituintes polares, assim como o pH da água, praticamente todas as proporções desejadas de propriedades hidrofílicas/hidrofóbicas podem ser obtidas. Por exemplo, fosfinas sulfonadas são solúveis em meio aquoso em todos os pHs, enquanto que fosfinas substituídas com grupos carboxila ou amino são solúveis apenas em soluções básicas

ou ácidas, respectivamente. O caráter hidrofílico da trifenilfosfina sulfonada é significativamente aumentado quando se aumenta o número de fenilas sulfonadas na posição *meta*. A trifenilfosfina trissulfonada (TPPTS: as três fenilas são meta-substituídas) é utilizada no processo Oxo Rurchemie/Rhône-Poulenc.

Nesses sistemas bifásicos, a velocidade da reação é fortemente dependente da polaridade dos substratos. Por exemplo, na hidroformilação do propeno catalisada por ródio ($[\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3]$), a energia de ativação aparente é a mesma da reação em fase homogênea mas, no caso do 1-hexeno, o fator determinante passa a ser a transferência de massa: é necessário um mínimo de solubilidade dos reagentes na fase aquosa (que contém o catalisador).

Por isso, a hidroformilação de olefinas maiores (ou substituídas) é mais difícil, uma vez que a miscibilidade decresce com o aumento do número de carbonos. Algumas estratégias podem ser consideradas para contornar esse problema: a) modificação dos ligantes hidrossolúveis de modo a lhes conferir propriedades surfactantes; b) uso de ligantes anfífilos (sua solubilidade na fase aquosa depende do pH); c) adição de solventes e/ou co-solventes; d) adição de um catalisador de transferência de fase.

Embora até o momento esses sistemas bifásicos só tenham encontrado aplicação industrial na reação de hidroformilação, eles têm sido extensivamente estudados em outras reações: hidrogenação (de ligações C=C e C=O), reações de acoplamento (Suzuki, Sonogashira), reações de Heck, telomerização do butadieno e metátese de olefinas.

Catálise em sistemas bifásicos fluorados [31,32]

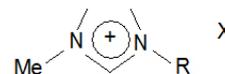
A catálise em sistemas bifásicos fluorados (FBS) faz uso da solubilidade/miscibilidade restrita e termicamente controlada entre hidrocarbonetos perfluorados e líquidos orgânicos (usualmente imiscíveis à temperatura ambiente). Catalisadores utilizados nesse sistema devem conter ligantes fluorados capazes de assegurar a solubilidade do complexo na fase fluorada. A reação catalítica é efetuada numa temperatura adequada para garantir a formação de uma única fase (geralmente acima de 60°C). Após a reação, o resfriamento à temperatura ambiente provoca a separação de fases: o catalisador permanece na fase fluorada e pode ser reutilizado; os produtos permanecem na fase orgânica.

A real aplicabilidade industrial desses sistemas é questionável: os ligantes fluorados também são caros. Além disso, ligantes e solventes fluorados são quimicamente inertes, mas são potencialmente nocivos ao ambiente (causadores do “efeito estufa”).

Catálise em líquidos iônicos [33-36]

Líquidos iônicos são materiais fluidos à temperatura ambiente, compostos inteiramente por íons. A fim de serem líquidos à temperatura ambiente, os cátions devem ser assimétricos. Entretanto, o ponto de fusão também é afetado pelo ânion (Tabela 8).

Tabela 8: Pontos de fusão de alguns sais de dialquilimidazólio



R	X	PF/°C	R	X	PF/°C
Me	Cl	125	Et	BF ₄	6
Et	Cl	87	Et	CF ₃ SO ₃ ⁻	-9
nBu	Cl	65	Et	(CF ₃ SO ₃) ₂ N ⁻	-3
Et	NO ₃	38	Et	CF ₃ CO ₂ ⁻	-14
Et	AlCl ₄	7	nBu	CF ₃ SO ₃ ⁻	16

As propriedades que os tornam atraentes como meio reacional para reações catalisadas por compostos de coordenação são, principalmente:

- Ausência da pressão de vapor (não evaporam);
- Estabilidade térmica razoável (há vários exemplos de materiais que são líquidos numa faixa de temperatura em torno de 300°C);
- Capacidade de dissolver uma grande variedade de compostos orgânicos, inorgânicos e organometálicos;
- Boa capacidade de dissolver gases (H₂, CO e O₂, por exemplo), o que permite que sejam utilizados em reações de hidrogenação, hidroformilação, carbonilação e mesmo de oxidações aeróbicas;
- Imiscibilidade com muitos solventes orgânicos, principalmente com alcanos, o que permite sua utilização em sistemas bifásicos (líquidos iônicos lipofílicos podem ser usados em sistemas bifásicos aquosos);
- Polaridade e hidrofiliicidade/lipofiliicidade ajustáveis através da escolha adequada da combinação cátion/ânion;
- Como seus ânions são, geralmente, fracamente coordenantes (BF₄⁻, PF₆⁻), são, potencialmente, solventes altamente polares mas não-coordenantes. Pode-se esperar, conseqüentemente, que tenham

um grande efeito sobre a velocidade da reação (aumentando-a) quando intermediários iônicos estiverem envolvidos.

- Em função dessas propriedades, vários cenários podem ser vislumbrados para os líquidos iônicos em catálise por compostos de coordenação:
- Sistemas monofásicos, onde catalisador e substrato estão dissolvidos no líquido iônico;
- Sistemas bifásicos, onde catalisador é solúvel no líquido iônico e substrato/produtos são solúveis na outra fase, ou vice-versa;
- Sistemas mono- ou bifásicos onde o ânion do líquido iônico atua como um ligante para o complexo catalítico;
- Sistemas trifásicos (líquido iônico, solvente orgânico e água, por exemplo): o catalisador permanece no líquido iônico, substrato e produtos na fase orgânica, e sais formados na reação (caso da reação de Heck, por exemplo) são extraídos para a fase aquosa.

Sistemas bifásicos têm sido extensivamente estudados, principalmente para a reciclagem de catalisadores de hidrogenação (complexos de Rh ou de Ru), hidroformilação (complexos de Pt ou de Rh), alcoxicarbonilação (complexos de Pd), dimerização/oligomerização (complexos de Ni ou de Pd), de substituição alílica e reação de Heck (complexos de Pd).

Catálise em fase aquosa suportada [10,22]

Nesse tipo de sistema, cujo conceito foi introduzido em 1989, o complexo catalítico é dissolvido num filme de água suportado num sólido hidrofílico de alta área superficial (vidros porosos, sílicas modificadas, etc). Muitas reações têm sido estudadas (principalmente, hidroformilação de olefinas, hidrogenação de aldeídos α,β -insaturados e alquilação de carbonatos alílicos) envolvendo principalmente complexos de Rh, Ru ou Pd, e o ligante hidrossolúvel TPPTS.

Em geral, os sistemas são recicláveis e não se tem observado lixiviação, embora em alguns casos a adsorção de compostos orgânicos na superfície do catalisador provoque sua desativação. Foi também observado que o teor de água e a porosidade do suporte afetam a atividade catalítica.

Catálise em fluidos supercríticos [37,38]

Fluidos super-críticos (SCFs) podem ser descritos como

fluidos que possuem uma combinação de propriedades associadas com um líquido ou com um gás. Acima de suas T_c e p_c , são gases. Em princípio, qualquer gás compressível pode ser usado como SCF, sendo que os mais comuns são: CO_2 ($T_c = 31,1^\circ C$; $p_c = 72,9$ bar); N_2 ($T_c = -147,0^\circ C$; $p_c = 33,5$ bar); NH_3 ($T_c = 132,5^\circ C$; $p_c = 112,5$ bar); C_2H_6 ($T_c = 32,2^\circ C$; $p_c = 48,2$ bar); C_3H_8 ($T_c = 96,8^\circ C$; $p_c = 48,0$ bar) e H_2O ($T_c = 374,1^\circ C$; $p_c = 218,3$ bar). Uma das vantagens dos SCFs é sua capacidade de dissolver gases, pouco solúveis em solventes líquidos: isso pode melhorar a performance de catalisadores homogêneos, particularmente para as reações que são de primeira ordem em relação aos reagentes gasosos. Também podem facilitar a recuperação de catalisadores. Por exemplo, uma redução controlada da pressão pode ser utilizada para precipitar seletivamente o catalisador, desde que ele tenha menor solubilidade do que os produtos no SCF a menores densidades.

Um aumento na pressão provoca um aumento na densidade e, conseqüentemente, na solubilidade, tanto do catalisador como de reagentes e produtos. Assim, a solubilidade vai limitar a pressão mínima a ser utilizada, e considerações econômicas vão determinar a pressão máxima.

Em relação à temperatura, reações em SCFs se comportam de forma análoga às reações em solventes líquidos. Temperaturas muito baixas causam velocidades de reação muito baixas, e temperaturas muito elevadas causam perda de seletividade e/ou decomposição do catalisador. A faixa de temperatura desejada restringe a escolha do SCF, cuja T_c deve ser inferior à temperatura desejada, ou estar dentro da faixa de temperatura desejada. Entretanto, deve-se evitar a escolha de um SCF cuja T_c seja muito inferior à faixa de temperatura desejada, pois isso requereria o emprego de pressões muito elevadas para assegurar uma densidade razoável.

A catálise homogênea em SCFs é um campo relativamente novo, mesmo se a oligomerização de etileno supercrítico (catalisada por $AlCl_3$) foi descrita em 1913. O maior problema é a pouca capacidade solubilizante do CO_2 supercrítico (solvente supercrítico mais comum), que limita a escolha de catalisadores, reagentes e substratos a compostos apolares, não-iônicos e de baixa massa molecular. Essas restrições têm sido contornadas pelo desenvolvimento de surfactantes, co-solventes e outros reagentes que podem aumentar significativamente a solubilidade de espécies polares ou iônicas em CO_2 supercrítico.

A modificação dos ligantes é uma estratégia para aumentar a solubilidade de complexos de metais de transição.

A substituição de grupos arila por grupos alquila em ligantes que os contenham aumenta a solubilidade. Se for um grupo perfluoroalquilado, o efeito é dramático, com a solubilidade aumentando em duzentas vezes.

Exemplos de reações catalisadas por complexos de metais de transição em CO₂ supercrítico são:

- Isomerização do 1-hexeno catalisada por Fe₃(CO)₁₂;
- Hidrogenação do isopreno catalisada por [Rh(hfacac)(R₂PCH₂CH₂PR₂)], onde R = C₆H₄-m-(CH₂)₂(CF₂)₅CF₃, e hfacac = hexafluoracetilacetato;
- Hidrogenação assimétrica de enaminas catalisada por um complexo catiônico de Rh, e de ácidos carboxílicos α,β-insaturados catalisada por [Ru(OCOCH₃)₂(H₈-BINAP)],
- Hidrogenação e hidrossililação de CO₂ catalisada por [RuH₂(PMe₃)₄];
- Hidroformilação de olefinas catalisada por Co₂(CO)₈ ou por complexos de Rh;
- Metátese de olefinas em presença do catalisador de Grubbs;
- Reações de Heck, acoplamentos de Suzuki, Stille e Sonogashira;
- Oxidação de alcanos catalisada por complexos de Fe; epoxidação de olefinas catalisada por complexos de Mo, Ti ou V.

Considerações finais

Apesar de muitos conceitos básicos terem se desenvolvido e permitido a compreensão das etapas elementares envolvidas na maioria dos ciclos catalíticos, o campo da catálise de coordenação ainda tem muitos desafios a enfrentar. Entre eles, pode se citado o desenvolvimento de catalisadores capazes de promover a ativação de ligações C-H, C-C alifáticas e C-F de maneira eficiente. Partículas metálicas coloidais, que podem ser consideradas como uma fronteira entre catálise homogênea e heterogênea, ainda não foram devidamente estudadas, pouco se conhecendo sobre a natureza dos ligantes que poderiam estabilizá-las. Modelagem molecular e estudos teóricos devem ser integrados aos estudos de mecanismos de reação, propiciando uma maior eficiência no projeto de novos catalisadores, principalmente quando se trata de catálise enantiosseletiva. Para que catalisadores desenvolvidos no meio acadêmico encontrem aplicação industrial, diversos fatores devem ser considerados, entre eles os números e

frequências de *turnover* que podem ser alcançados. Para produtos de química fina, números de *turnover* em torno de 1000 já podem ser considerados razoáveis; para produção em grande escala, esses números já devem ser maiores do que 50.000. A estabilidade e facilidade de manuseio são outros fatores muito importantes. Entretanto, o maior problema ainda é a recuperação do catalisador no final do processo. As diferentes estratégias de imobilização de complexos freqüentemente causam uma diminuição na atividade do catalisador, que precisa ser amplamente compensada pela reciclabilidade do mesmo. E, numa época em que as considerações ambientais exigem “reações limpas”, sistemas que permitam a supressão do uso de solventes (imobilização do complexo catalítico num suporte sólido) se tornam cada vez mais interessantes.

Outro desafio é o desenvolvimento de catalisadores capazes de produzir polietileno de baixa densidade (LDPE) utilizando baixas pressões. Além disso, a incorporação de monômeros polares (que melhoram a adesão e compactação de poliolefinas com outros materiais) é inviável com os atuais catalisadores baseados em metais da esquerda da tabela periódica. Complexos baseados em metais à direita das séries de transição são mais tolerantes a grupos funcionais, além de promoverem estruturas ramificadas únicas [39].

Considerações mais detalhadas sobre esses aspectos podem ser encontradas nas referências 10 e 40.

Referências

1. **Huheey, J.E.; Keiter, E.A.; Keiter, R.L.**, Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity, Harper Collins, New York, 1993.
2. **Shriver, D.F.; Atkins, P.W.; Langford, C.H.**, Inorganic Chemistry, Oxford University Press, Oxford, 1994.
3. **Lukehart, C.M.**, Fundamental Transition Organometallic Chemistry, Books/Cole, 1985.
4. **Crabtree, R.H.**, The Organometallic Chemistry of the Transition Metals, Wiley, New York, 1994.
5. **Spessard, G.O.; Miessler, G.L.**, Organometallic Chemistry. Prentice Hall, New Jersey, 1996.

6. **Gates, B.**, Catalytic Chemistry. Wiley, New York, 1992.
7. **van Santen, R.A.; van Leeuwen, P.W.N.M.; Moulijn, J.A.; Averill, B.A.** eds. Catalysis: an Integrated Approach. Stud. Surf. Sci. Catal., vol. 123. Elsevier, Amsterdam, 2000.
8. **Parshall, G.W.; Ittel, S.D.**, Homogeneous Catalysis: The Application and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Catalysts. Wiley, New York, 1992.
9. **Ivin, K.J.; Mol, J.C.**, Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization. Academic Press, London, 1997.
10. **Cornils, B.; Herrmann, W.A.** eds. Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds. Vol. 1 e 2. VCH, New York, 1996.
11. **Gridnev, I.D.; Yasutake, M.; Higashi, N.; Imamoto, T.**, Asymmetric Hydrogenation of Enamides with Rh-BisP* and Rh-MiniPHOS Catalysts. Scope, Limitations, and Mechanism, J. Am. Chem. Soc., 2001, 123: 5268-5276.
12. **Cornils, B.; Kuntz, E.G.**, Introducing TPPTS and Related Ligands for Industrial Biphasic Processes, J. Organomet. Chem., 1995, 502: 177-186.
13. **Kohlpaintner, C.W.; Fischer, R.W.; Cornils, B.**, Aqueous Biphasic Catalysis: Rurchemie/Rhône-Poulenc Oxo Process, Appl. Catal. A: Gen., 2001, 221: 219-225.
14. **Jordan, R.F.**, Cationic Metal-Alkyl Olefin Polymerization Catalysts, J. Chem. Educ., 1988, 65: 285-289.
15. **Kaminsky, W.; Laban, A.**, Metallocene Catalysis, Appl. Catal. A: Gen., 2001, 222:47-61.
16. **Sanford, M.S.; Love, J.A.; Grubbs, R.H.**, Mechanism and Activity of Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts, J. Am. Chem. Soc., 2001, 123: 6543-6554.
17. **Trnka, T.M.; Grubbs, R.H.**, The Development of $L_2X_2Ru=CHR$ Metathesis Catalysis: An Organometallic Success Story, Acc. Chem. Res., 2001, 34:18-29.
18. **Miyaura, N.; Suzuki, A.** Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds, Chem. Rev., 1995, 95: 2457-2483.
19. J. Organomet. Chem., 1999, 576 (edição especial sobre reações catalisadas por Pd)
20. **Buchwald, S.L.; Fox, J.M.**, Recent Progress in the Suzuki Reactions of Aryl Chlorides, The Strem Chemiker, Vol XVIII, no 1, 2000.
21. **Casado, A.L.; Espinet, P.**, Mechanism of the Stille Reaction. 1. The Transmetalation Step. Coupling of R1I and R2SnBu3 Catalyzed by trans-[PdR1IL2] (R1 = C6Cl2F3; R2 = Vinyl, 4-Methoxyphenyl; L = AsPh3), J. Am. Chem. Soc., 1998, 120: 8978-8985.
22. **Beller, M.; Bolm, C.**, Transition Metals for Organic Synthesis, Vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
23. **Basset, J.-M.; Candy, J.-P.; Choplin, A.; Didillon, B.; Quignard, F.; Théollier, A.** in Perspectives in Catalysis, Thomas & Zamaraev Eds., Blackwell Scientific Publications, Oxford, pp. 125.
24. **Hartley, F.R.**, Supported Metal Complexes, Riedel, Dordrecht, 1985.
25. **Iwasawa, Y.** Ed., Tailored Metal Catalysts, Riedel, Dordrecht, 1986.
26. **Wolke, S.I.; Buffon, R.**, Química Organometálica de Superfície Aplicada à Preparação de Catalisadores Heterogêneos Bem Definidos, Química Nova, 2002, 25: no prelo.
27. **Blum, J.; Avnir, D.; Schumann, H.**, Sol-gel Encapsulated Transition-Metal Catalysts, Chemtech, 1999, 29: February, 32-38.
28. **Sandee, A.J.; van der Veen, L.A.; Reek, J.N.H.; Kamer, P.C.J.; Lutz, M.; Spek, A.L.; van Leeuwen, P.W.N.M.**, A Robust, Environmentally Benign Catalyst for Highly Selective Hydroformylation, Angew. Chem., Int. Ed., 1999, 38: 3231-3235.
29. **Slaght, V.F.; Reek, J.N.H.; Kamer, P.C.J.; van**

- Leeuwen, P.W.N.M.**, Assembly of Encapsulated Transition Metal Catalysts, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, 40: 4271-4274.
- 30. Sandee, A.J.; Petra, D.G.I.; Reek, J.N.H.; Kamer, P.C.J.; van Leeuwen, P.W.N.M.**, Solid-Phase Synthesis of Homogeneous Ruthenium Catalysts on Silica for the Continuous Asymmetric Transfer Hydrogenation Reaction, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, 40: 1202-1208.
- 31. Horváth, I.T.; Rábai, J.**, Facile Catalyst Separation without Water – Fluorous Biphasic Hydroformylation of Olefins, *Science*, 1994, 266: October 7, 72-75.
- 32. Cornils, B.**, Fluorous Biphasic Systems – The New Phase-Separation and Immobilization Technique, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 1997, 36: 2057-2059.
- 33. Chauvin, Y.; Olivier-Bourbigou, H.**, Nonaqueous Ionic Liquids as Reaction Solvents, *Chemtech*, 1995, 25: September, 26-30.
- 34. Sheldon, R.**, Catalytic Reactions in Ionic Liquids, *Chem. Commun.*, 2001, 2399-2407.
- 35. Gordon, C.M.**, New Developments in Catalysis Using Ionic Liquids, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2001, 222: 101-117.
- 36. Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L.**, Ionic Liquids: Perspectives for Organic and Catalytic Reactions, *J Mol Catal. A: Chem.*, 2002, 182-183: 419-437.
- 37. Jessop, P.G.; Ikariya, T.; Noyori, R.**, Homogeneous Catalysis in Supercritical Fluids, *Chem. Rev.*, 1999, 99: 475-493.
- 38. Hyde, J.R.; Licence, P.; Carter, D.; Poliakoff, M.**, Continuous Catalytic Reactions in Supercritical Fluids, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2001, 222: 119-131.
- 39. Mecking, S.**, Olefin Polymerization by Late Transition metal Complexes – A Root of Ziegler Catalysts Gains New Ground, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, 40: 534-540.
- 40. Vos, D.E.; Vankelecom, I.F.J.; Jacobs, P.A.** eds. Chiral Catalyst Immobilization and Recycling, Wiley-VCH, Weinheim, 2000.