



# CATÁLISE POR ORGANOMETÁLICOS

Profa. Sílvia Dias

# COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS

## BIBLIOGRAFIA

- 1) Shriver, D. F., Atkins, P. W.; “Química Inorgânica”, Bookman, São Paulo, 2008.
- 2) Elschenbroich, C. H., Salzer, A.; “Organometallics. A Introduction”, VCH, New York, 1992.
- 3) Huheey, J. E., Keiter, E. A., Keiter, R. L.; “Inorganic Chemistry”, 4th edition, Harper Collins College Publishers, 1993.

Uma abordagem mais atrativa para aumentar a velocidade de uma reação química do que aumentar a temperatura é utilizar um catalisador.

Muitos catalisadores metálicos industriais são utilizados na forma de pó ou de screens (gauzes), mas a maioria é utilizada na forma de agregados altamente dispersos em suportes.

Uma das razões é que muitos catalisadores metálicos industriais são muito caros, sendo eficiente torná-los expostos em uma superfície e acessíveis aos reagentes.

# CLUSTERS ORGANOMETÁLICOS LIGADOS A SUPERFÍCIES DE ÓXIDOS METÁLICOS

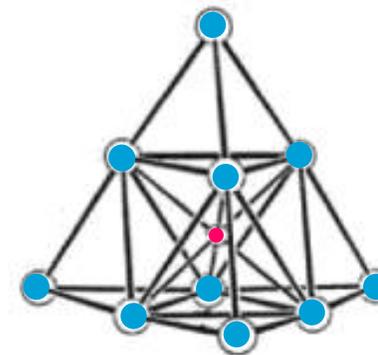
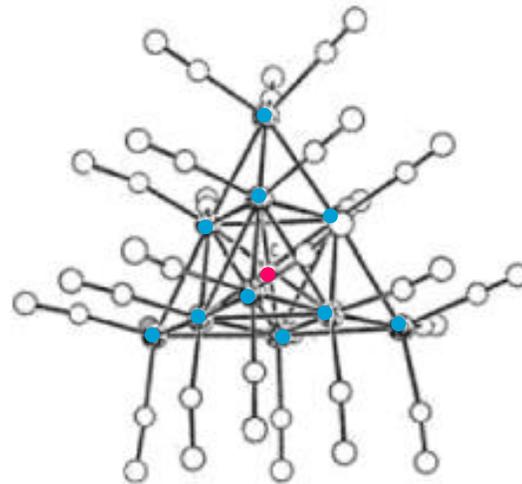
A preparação desses precursores moleculares requer o controle da química da superfície do suporte, e já que muitos clusters organometálicos são frágeis, o método é de interesse em pesquisas e não para grandes escalas.

Ex.:  $[\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]^{2-}$  em MgO para hidrogenação de etileno.

EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) sugere que as unidades de  $\text{Os}_{10}$  são cataliticamente ativas para reações de conversão de hidrocarbonetos.

Este cluster pode ser obtido em bom rendimento através da pirólise à vácuo de  $\text{Os}_3(\text{CO})_{11}(\text{py})$  à  $260^\circ\text{C}$  por cerca de 3 dias.

**Fig. 4.10** The molecular structure of  $[\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]^{2-}$  (from ref. 167; reproduced with permission of the Royal Society of Chemistry)



Os: azul; C: rosa.

## Avanços em técnicas analíticas revelam as sutilezas dos catalisadores industriais:

“Hunting for the hidden chemistry in heterogeneous catalysts” C&EN Chicago, 2017, 95(29), 28-32.

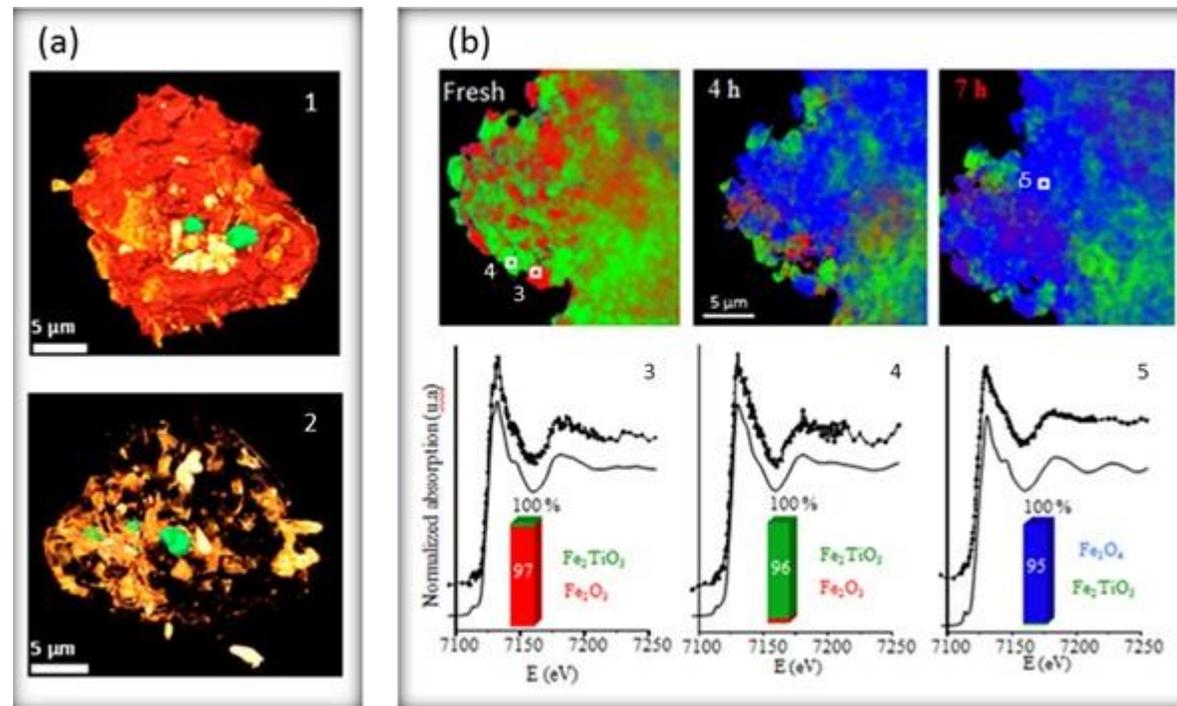
<https://cen.acs.org/articles/95/i29/Hunting-hidden-chemistry-heterogeneous-catalysts.html>

Similar ao apodrecimento na superfície de frutas, partículas de catalisadores metálicos contaminados de FCC (fluid catalytic cracking) mostram a parte interna sem apodrecimento, baseado em nanotomografia de raios X (Ni: azul e verde; Fe: laranja e vermelho). Crédito: Bert Weckhuysen/Utrecht University.



Gonzalez-Jimenez, Weckhuysen, B.M. et al., Angew. Chem. Communications, DOI: 10.1002/anie.201204930.

- (a) Tomografia em 3D de uma partícula de catalisador de Fisher-Tropsch em nanoescala (19,5  $\mu\text{m}$  de diâmetro), com Fe em vermelho ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ ), Zn em verde ( $\text{ZnO}$ ) and Ti + K em branco/amarelo/laranja (para  $\text{TiO}_2$  and  $\text{K}_2\text{O}$ ; branco para as concentrações mais altas).
- (b) Mapas de composição química em 2D [1] mostrando a distribuição espacial de diferentes espécies de ferro sob uma área de  $21 \times 21 \mu\text{m}^2$ . Catalisador fresco e após 4 h sob condições de reação de 10 bar,  $\text{H}_2/\text{CO} = 1$  and  $350^\circ\text{C}$ . verde =  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ , vermelho =  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e azul =  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Depois de 7h, verde =  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ , vermelho =  $\text{FeC}_x$  e azul =  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .



# HIDROFORMILAÇÃO DE OLEFINAS: (PROCESSO OXO)

A reação de um alqueno com monóxido de carbono e hidrogênio, catalisada por sais de ródio e cobalto para formar um aldeído é chamada de hidroformilação:



Esta foi descoberta por Roelen em 1938 sendo considerada a reação de alquenos mais antiga e mais volumosa, sendo a mais importante delas a conversão de propileno à butiraldeído.

Cerca de 5 milhões de toneladas de aldeídos e derivados (principalmente álcoois) são produzidos anualmente.

O nome **hidroformilação** surgiu do fato que em um senso formal um átomo de **hidrogênio** e um grupo **formil** são **adicionados** através de uma **dupla ligação**. O resultado do processo é a extensão da cadeia carbônica por um e a introdução de oxigênio na molécula.

Até recentemente, **catalisadores de cobalto** eram preferencialmente usados nos processos industriais por causa dos **custos** comparativamente **mais baixos e altas atividades**. Hoje, a maioria das plantas industriais usa catalisadores de **Rh**.

# Catálise Homogênea:

## Produção de n-butiraldeído

catalisador: fosfina de ródio

condições suaves: 80 °C e 15 atm

reagentes: CO e H<sub>2</sub> (gas de síntese)

produtos de carvão ou gás natural.

## Etapas:

- associação e dissociação do ligante (1, 2)
- adição oxidativa (3, 4)
- eliminação redutiva (5)
- inserção cis (6, 7)

Gates, B. C. *Catalytic Chemistry*, Wiley, 1992.

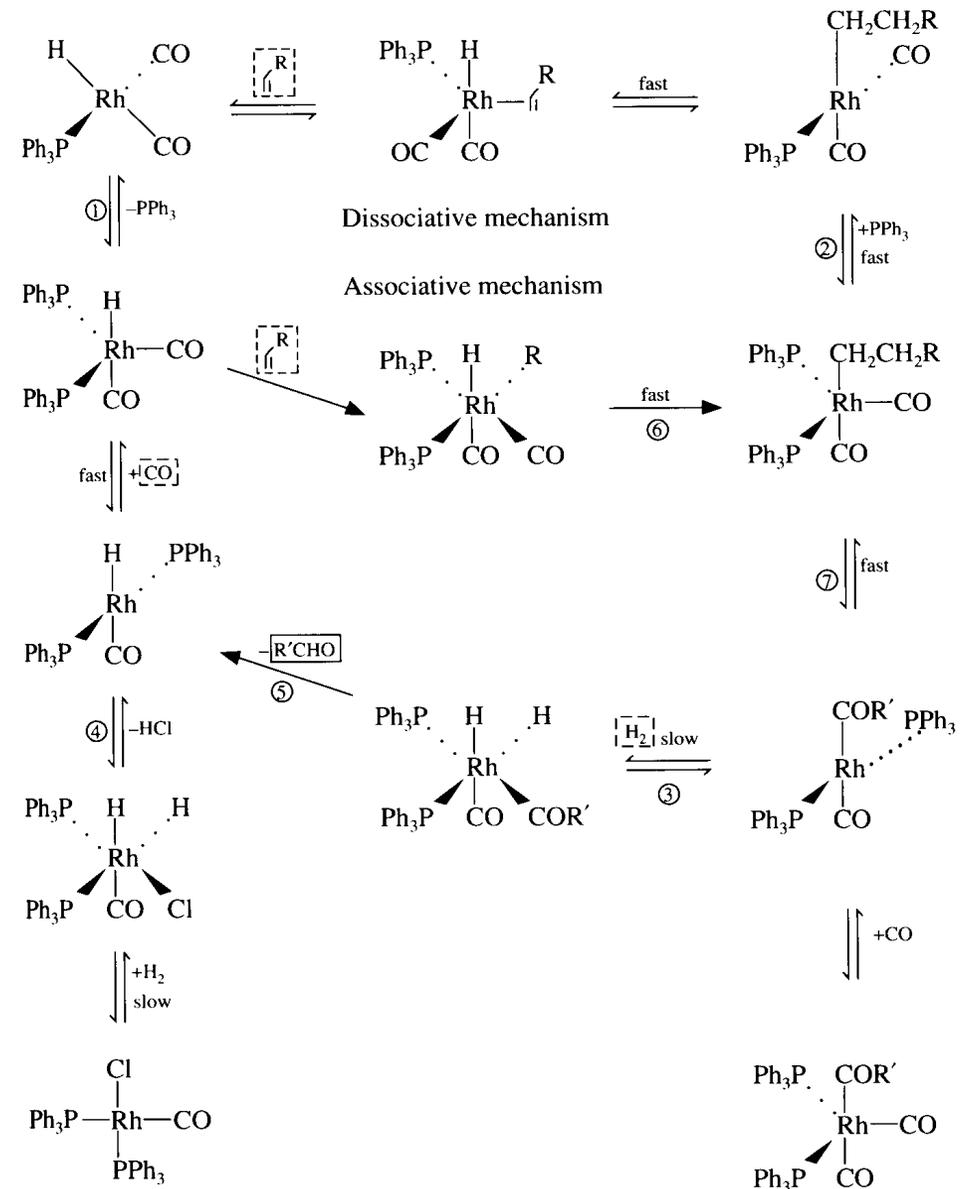
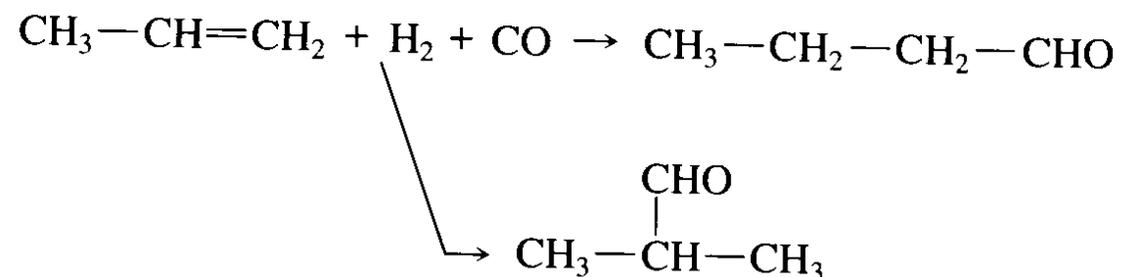


Figure 2-37  
Catalytic cycles proposed for the propylene hydroformylation reaction.

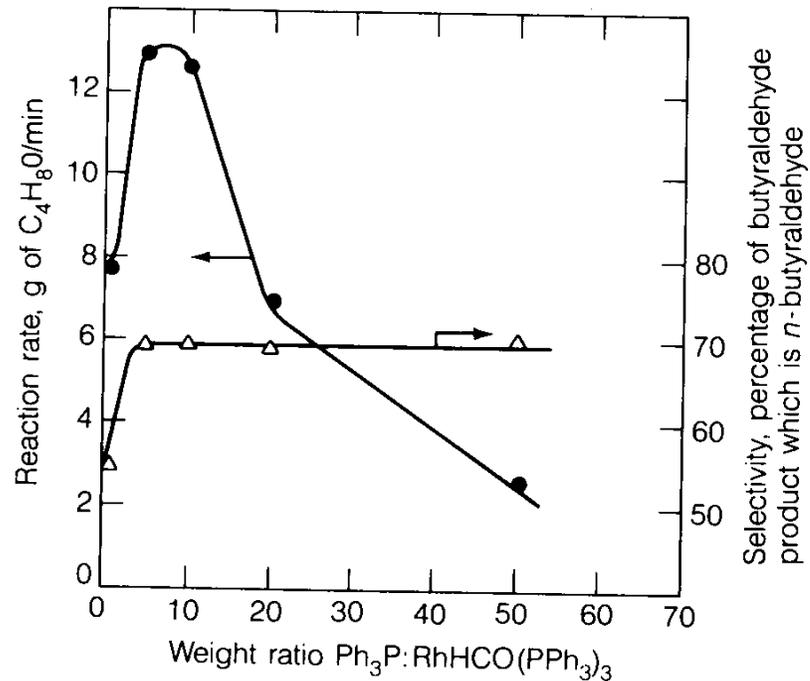
Formação de dois produtos: n-butiraldeído e isobutiraldeído.



Desde que o **aldeído** de cadeia linear possui **grande valor comercial**, esforços têm sido feitos para desenvolver catalisadores com máxima seletividade para a formação de **n-butiraldeído**.

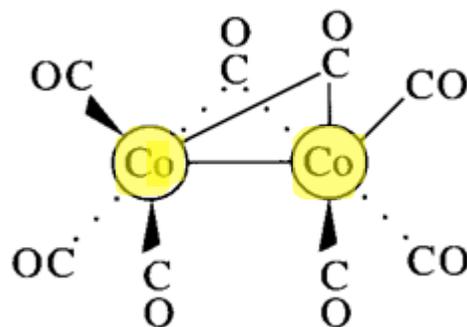
O valor relativamente bem caro do ródio requer que este catalisador tenha longa duração e não seja perdido do sistema reacional. Espera-se que o uso de catalisadores de Rh continuem a aumentar nas reações de hidroformilação.

# A atividade do catalisador depende da concentração do ligante:

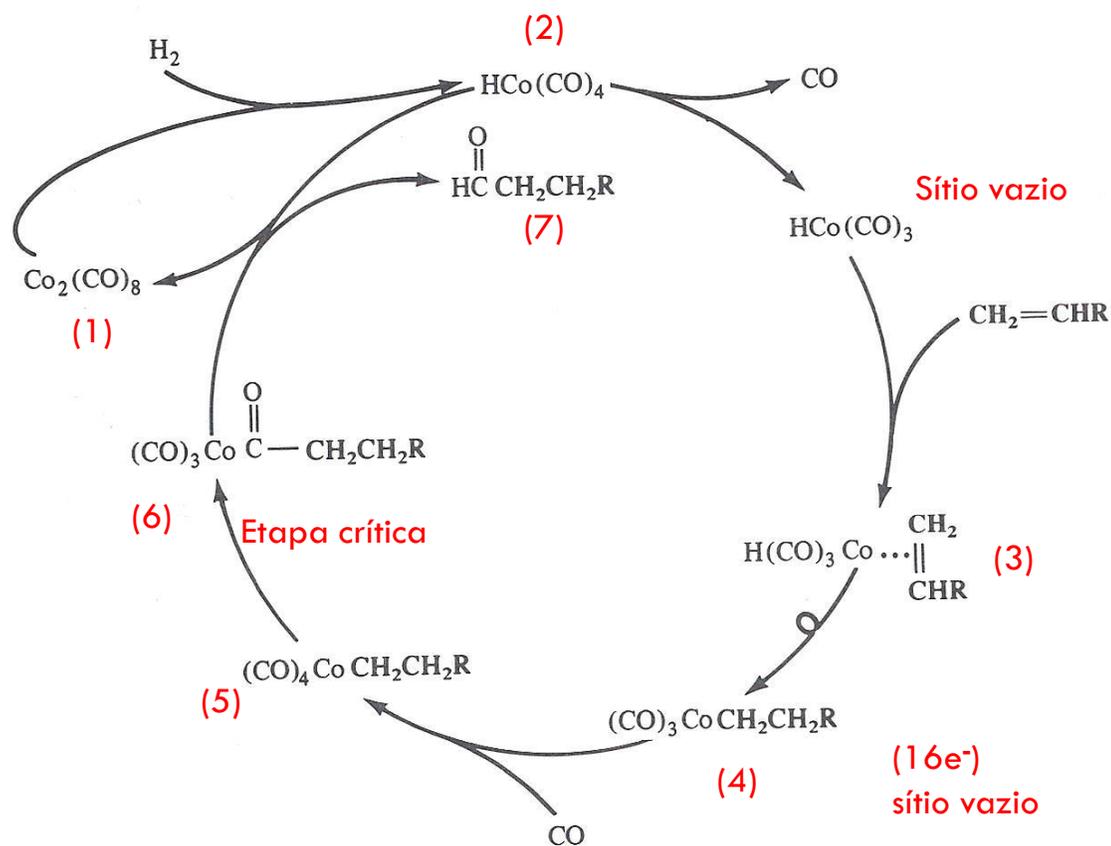


**Figure 2-38**  
Dependence of rate and selectivity of hydroformylation of propylene on the phosphine:rhodium concentration ratio at 100°C and 35 atm. The reactant consisted of a 1:1:1 molar ratio of  $\text{CO}:\text{H}_2:\text{C}_3\text{H}_6$  [51].

Complexos de Rh são catalisadores industriais para a hidroformilação de propileno. No entanto, complexos de Co, embora menos ativos, ainda estão sendo aplicados. Complexos de Co são utilizados para olefinas de cadeias longas, produzindo aldeídos os quais são reduzidos para dar os oxoálcoois. A conversão destes em grupos sulfonados  $C_{12}$ - $C_{15}$  produz os detergentes.



○ mecanismo mais aceito para o ciclo catalítico é o proposto por Heck e Breslow:



- 1)  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  reage com  $\text{H}_2 \rightarrow \text{HCo}(\text{CO})_4$  (18e<sup>-</sup>).
- 2)  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  (perde CO)  $\rightarrow \text{HCo}(\text{CO})_3$  (16e<sup>-</sup>).
- 3) Coordenação de olefina (18e<sup>-</sup>).
- 4) Inserção migratória na ligação Co-H.
- 5) Um CO de (5) migra para a Co-CH<sub>3</sub> gerando (6).
- 6) Reação com  $\text{H}_2$  ou  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  libera o aldeído (7).
- 7) O aldeído é transformado em álcoois: butanol (plastificante) e detergentes (álcoois maiores).

Algumas **desvantagens** estão associadas com o catalisador de **carbonila de Co** (conversão de **propileno à butiraldeído**):

(1)  $T = 140-175\text{ }^{\circ}\text{C}$  e pressão = 200 atm são requeridas;

(2) Aldeídos de cadeias ramificadas predominam sobre moléculas lineares (mais desejáveis já que detergentes lineares são mais biodegradáveis que os ramificados).

Um catalisador modificado de Co,  $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{PBU}_3$ , desenvolvido pela Shell melhora a razão linear/ramificada, mas produz uma reação mais lenta e assim esta é ocorre a temperaturas mais altas ( $175^{\circ}\text{C}$  e 50-100 atm).

A **Union Carbide** tem melhorado a razão até mais com vários catalisadores de Rh. Por exemplo,  $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$  catalisa a reação à  $90-100^{\circ}\text{C}$  e 12 atm. Alguns anos atrás a companhia anunciou um novo catalisador de ródio para hidroformilação à baixa pressão modificado com fosfitos,  $\text{P}(\text{OR})_3$ , o qual trabalha com alquenos menos ativos tais como 2-buteno e 2-metilpropeno.

# GÁS DE SÍNTESE

A história da química orgânica industrial pode ser organizada em torno das reatividades relativas das matérias-primas (feedstocks) orgânicas usadas durante uma época particular.

1910-1950 → “período do acetileno” já que este estava prontamente disponível, altamente reativo, mas um tanto caro.

1950-atual → alquenos predominaram.

Aparentemente, parece que os alquenos estão sendo substituídos pelo gás de síntese ( $H_2/CO$ ) como matéria-prima de escolha.

A evolução da catálise homogênea para uso industrial tem sido estendida para matérias-primas mais baratas e menos reativas.

O gás de síntese pode ser produzido a partir do carvão e por isso o carvão aumentou de preço na época do embargo do petróleo em 1970.

A primeira mistura H<sub>2</sub>/CO a ter importância comercial foi aquela obtida da ação de vapor em carvão em brasa e, por causa da sua origem, ficou conhecida com “water gas”.



No séc. XIX, “water gas” era frequentemente usado para proposta domésticas (ascender lâmpadas).

A razão  $H_2/CO$  pode ser **alterada** com a reação water-gas shift reaction, a qual pode ser catalisada por uma variedade de **catalisadores homogêneos e heterogêneos**:



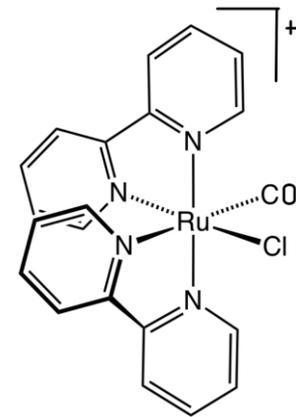
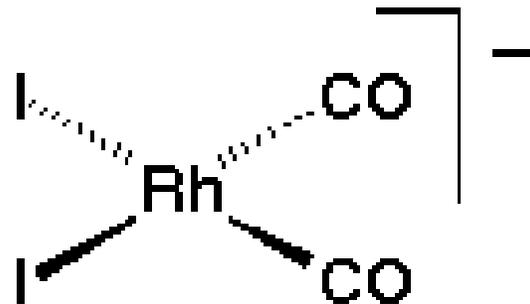
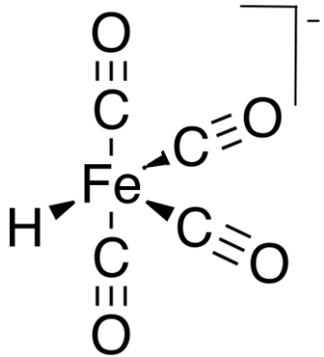
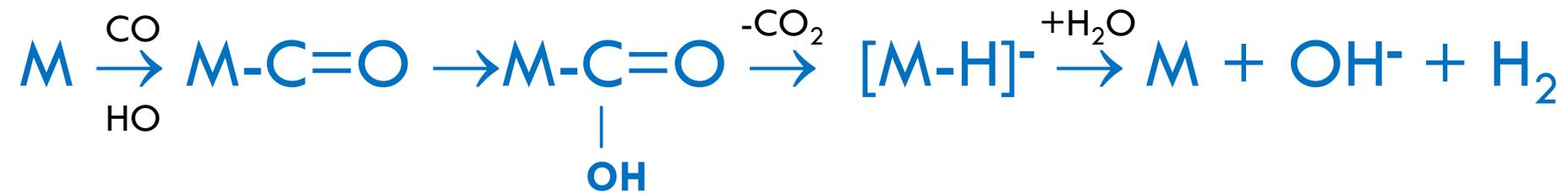
Existem várias razões para se querer alterar a  $[H_2]$ :

1°)  $H_2$  é um **reagente** químico industrial **mais versátil** que water gas;

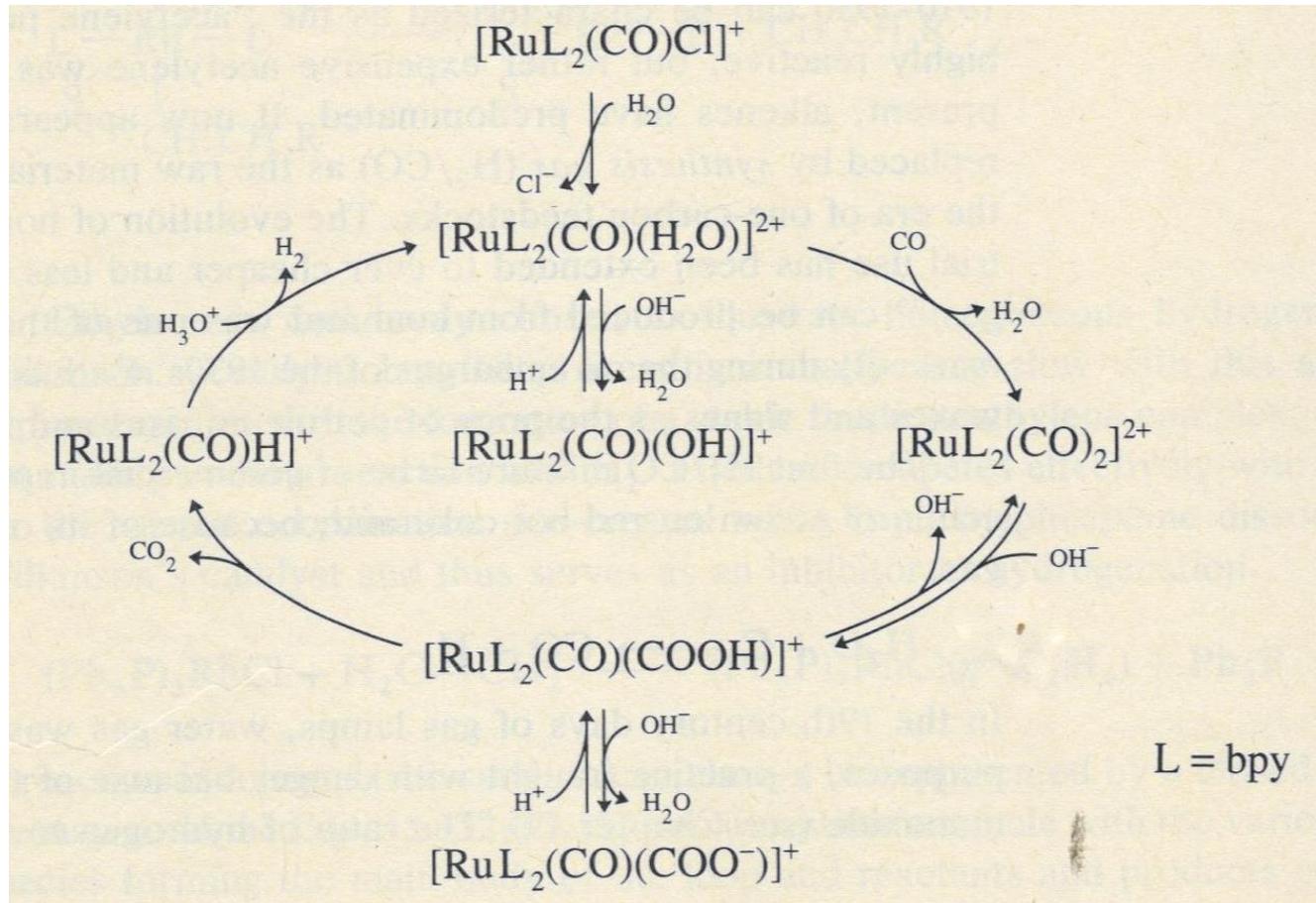
2°) **pequenas moléculas orgânicas** tendem a ter de **3 a 4 vezes átomos de H** que C, então se a razão molar  $H_2/CO$  pode ser alterada para 2, um bom feedstock é obtido.

Comercialmente, the water-gas shift reaction é usualmente conduzida sobre  $Fe_3O_4$ . Contudo, interesse crescente tem ocorrido na catálise homogênea.

Complexos de carbonilas metálicas como  $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^-$ ,  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$  e  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})\text{Cl}]^+$  são efetivos e embora seus mecanismos não tenham sido completamente elucidados, as reações podem ser vistas como iniciadas por um ataque nucleofílico no monóxido de carbono coordenado:



Um esquema para a reação catalisada por  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})\text{Cl}]^+$  pode ser (todos os intermediários foram isolados):



A substituição de H<sub>2</sub>O por Cl<sup>-</sup> em  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})\text{Cl}]^+$  produz  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$  que existe em equilíbrio com produz  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})(\text{OH})]^+$ . O CO desloca a H<sub>2</sub>O para produzir  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})_2]^{2+}$  o qual sofre ataque nucleofílico para formar um hidroxycarbonil complexo. A decarbonilação ocorre com a formação do hidreto, seguido pela liberação de H<sub>2</sub> e regeneração do catalisador.

A rota preferida para o gás de síntese é atualmente por **reforma de metano** (principal componente do **gás natural**):  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$

# PROCESSO MONSANTO DE ÁCIDO ACÉTICO

Independente da fonte do gás de síntese, este é o ponto de partida para muitos reagentes químicos industriais.

Enormes quantidades de metanol são produzidos comercialmente a partir do gás de síntese:



Metanol pode ser convertido diretamente em outros importantes reagentes tais como ácido acético, formaldeído e até gasolina.

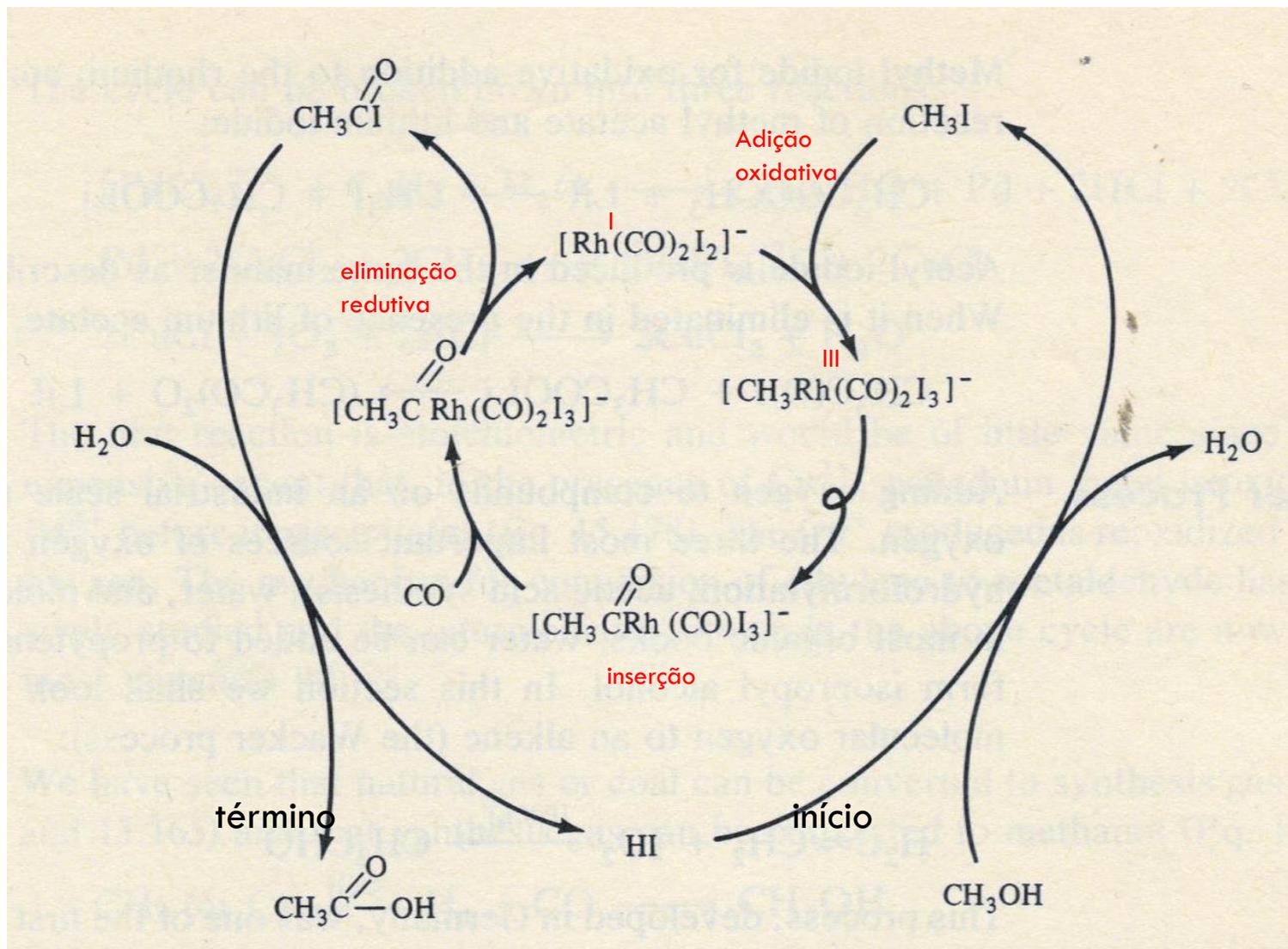
Um dos maiores sucessos da catálise homogênea é a conversão de metanol em ácido acético:



O mecanismo para a reação acredita-se ser conforme o esquema a seguir, iniciando-se com  $\text{CH}_3\text{OH}$ , no canto direito inferior e terminando com  $\text{CH}_3\text{COOH}$  no canto esquerdo inferior.

A reação pode ser iniciada com qualquer sal de ródio, e.g.,  $\text{RhCl}_3$ , e uma fonte de iodo, onde os dois se combinam com  $\text{CO}$  para produzir o catalisador ativo,  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$ . O iodeto de metila surge da reação do metanol com o iodeto de hidrogênio.

Note que o ciclo catalítico envolve **adição oxidativa, inserção e eliminação redutiva**, com uma produção de ácido acético a partir da **inserção do monóxido de carbono no metanol**. O estado de oxidação do ródio varia entre +1 e +3.



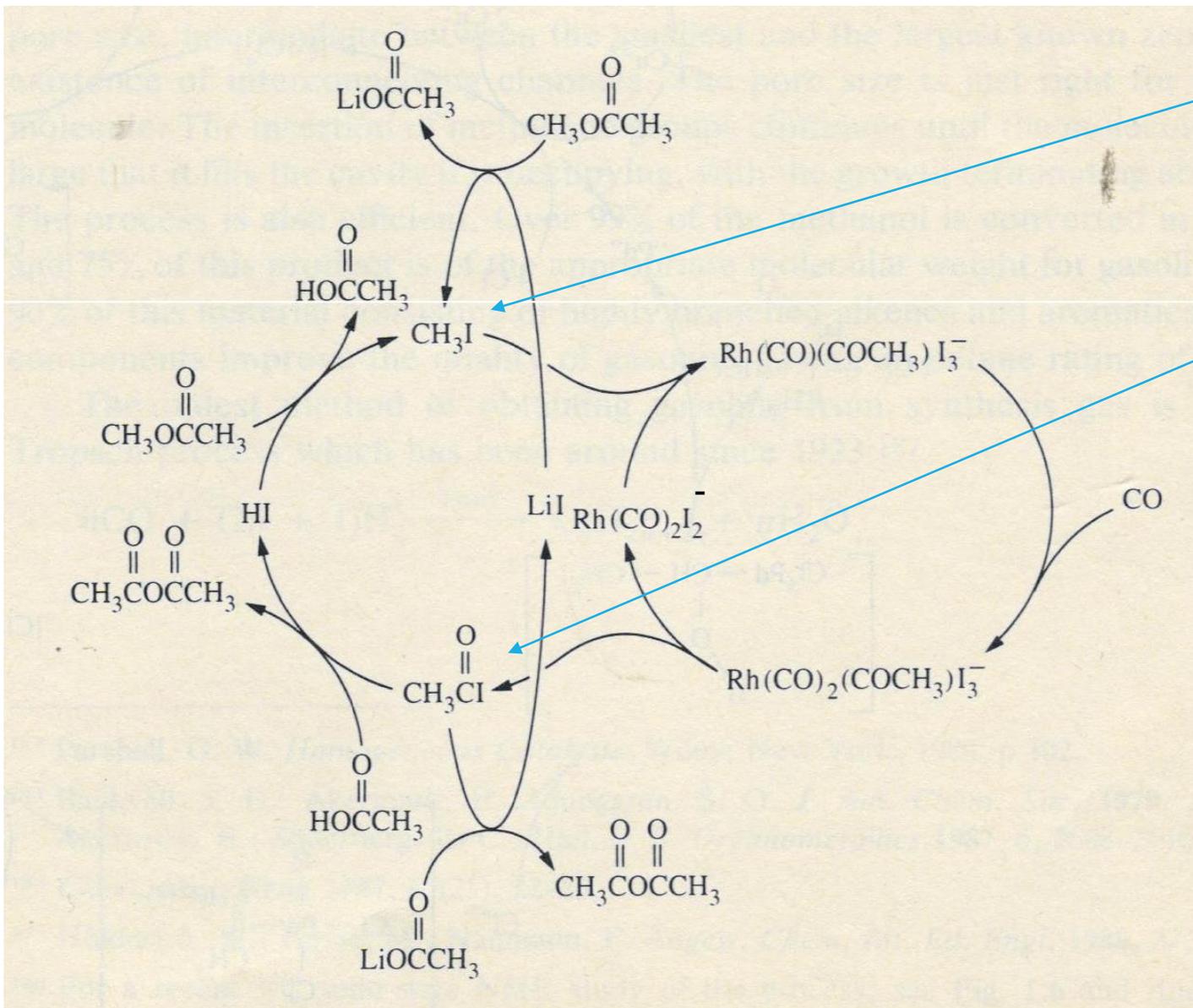
O catalisador é tão eficiente que a reação irá proceder à pressão atmosférica, embora na prática, o sistema seja pressurizado para aumentar a velocidade da reação.

A tecnologia tem sido licenciada mundialmente, com mais de 6,5 milhões de toneladas de ácido acético sendo produzido anualmente.

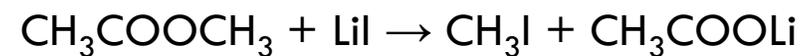
Em 1983, a empresa Tennessee Eastman começou um processo similar para produzir **anidrido acético** a partir de **acetato de metila**:



As etapas desta reação de carbonilação são muito similares aquelas da produção de ácido acético:



O iodeto de metila é usado para a adição oxidativa para o complexo de ródio que é gerado da reação de acetato de metila e iodeto de lítio:



O iodeto de acetila é produzido da mesma forma como descrito no ciclo do ácido acético. Quando este é eliminado na presença de acetato de lítio, o anidrido acético é formado.

# PROCESSO WACKER

A adição de oxigênio à compostos em uma escala industrial requer uma fonte barata de oxigênio.

As **três fontes** mais importantes de **oxigênio** são **CO** (i.e., hidroformilação, síntese de ácido acético), **H<sub>2</sub>O** e **O<sub>2</sub>**.

A água pode ser adicionada à propileno sob condições ácidas para formar o álcool isopropílico.

A seguir, iremos estudar a adição catalítica de oxigênio molecular à um alqueno:

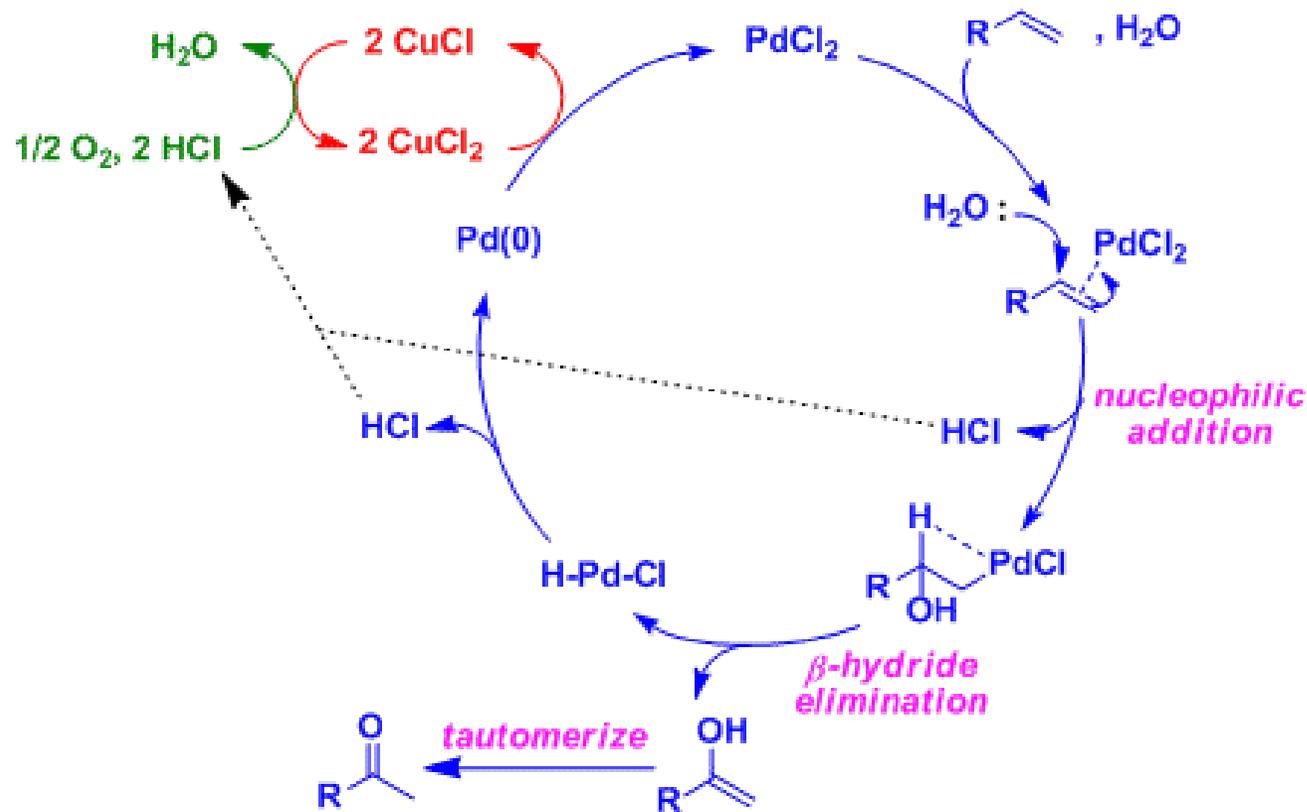


Este processo, desenvolvido na Alemanha, foi um dos primeiros a prever a importância de alquenos após a 2ª Guerra Mundial.

Cerca de  $2 \times 10^6$  de Kg de aldeído são produzidos anualmente por este método. O **acetaldeído** é facilmente **oxidado à ácido acético** e a conversão global do etileno à ácido representa a rota principal para a sua síntese.

“A invenção do processo Wacker foi um **trunfo do senso comum**”. O ciclo pode ser dividido em três reações:





O ciclo catalítico cooperativo envolve a oxidação do alceno pelo Pd(II), a oxidação do Pd(0) pelo Cu(II) e a oxidação do Cu(I) pelo  $\text{O}_2$ . A primeira reação é estequiométrica e poderia ser de pouco valor já que paládio é caro, exceto que, na presença de Cu(II), o paládio metálico é oxidado de volta a Pd(II) antes deste precipitar.