



## QFL1606 – Química Ambiental III

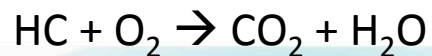
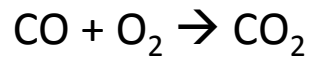
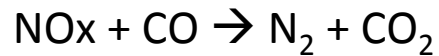
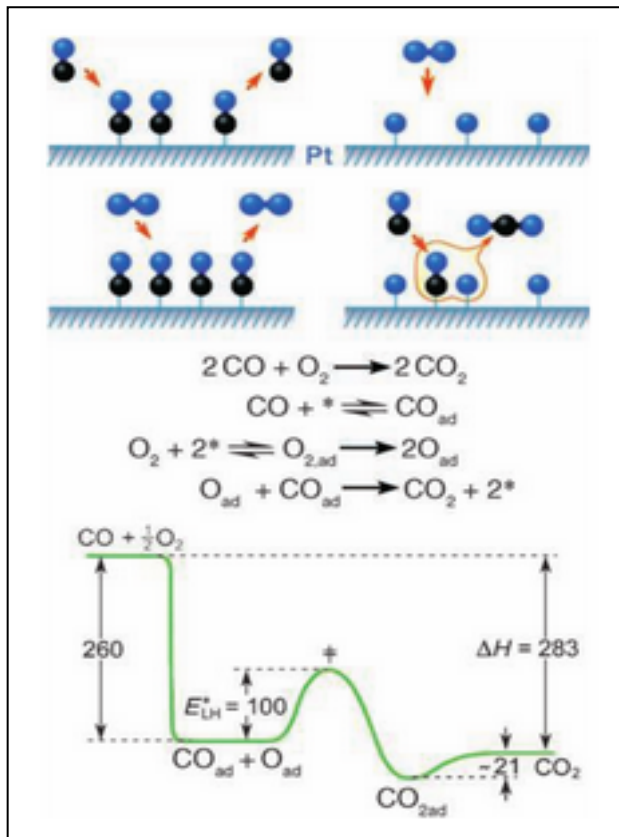
# 4. Catálise para uma Química Verde– Parte 1

**Profa. Liane M. Rossi**

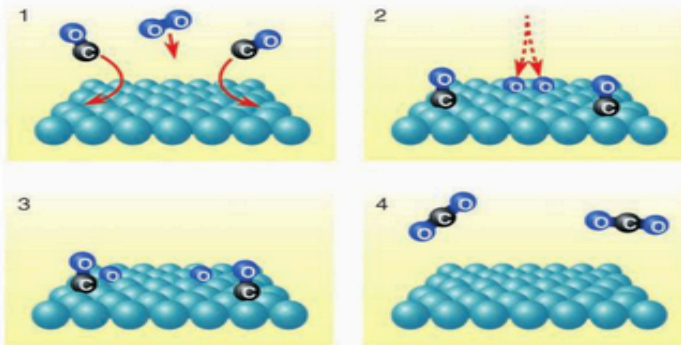
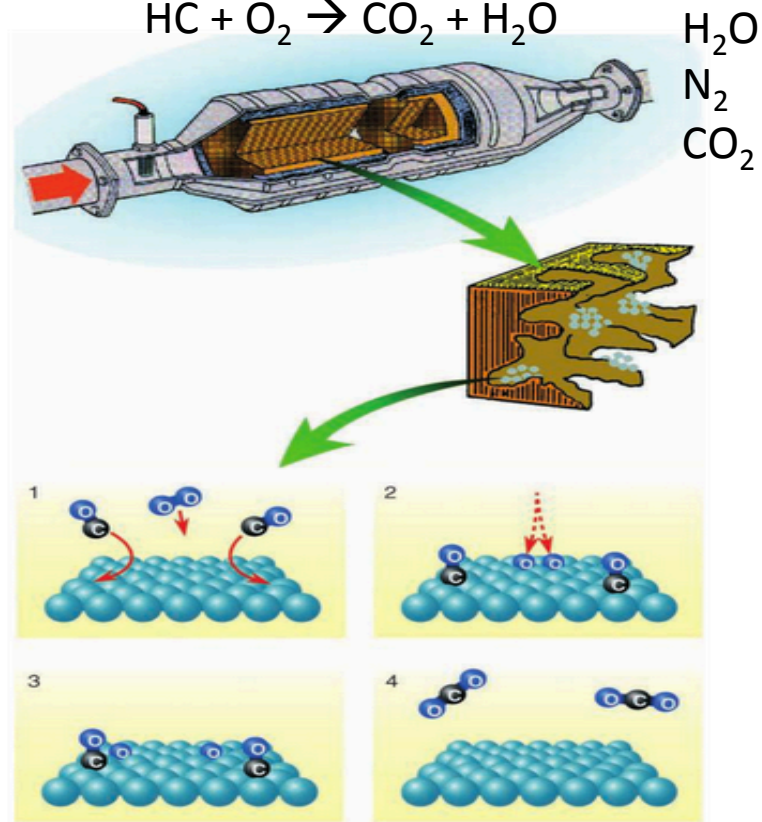
Departamento de Química Fundamental  
Instituto de Química da Universidade de São Paulo

# Catálise no dia a dia

## Oxidação de CO sobre Pt



NO<sub>x</sub>  
CO  
HC



# Catálise na indústria química pesada



- Síntese do ácido sulfúrico ( $\text{Pt/V}_2\text{O}_5$ ) – **1875**
- Síntese do ácido nítrico ( $\text{Pt/Rh}$ ) – **1906**
- Hidrogenação de óleos ( $\text{Ni}$ ) – **1907**
- Síntese da amônia ( $\text{Fe}$ ) – **1908**
- Síntese de metanol a partir de  $\text{CO/H}_2$  ( $\text{ZnO/Cr}_2\text{O}_3$ ) – **1923**
- Síntese de hidrocarbonetos a partir de  $\text{CO/H}_2$  ( $\text{Fe, Co, Ni}$ ) – **1925**
- Craqueamento de hidrocarbonetos ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ ) – **1937**
- Alquilação de olefinas ( $\text{AlCl}_3$ ) – **1932**
- Polimerização de etileno (compostos de  $\text{Ti}$ ) – **1954**

# Catálise na química fina

## Rotas para a síntese do Ibuprofeno

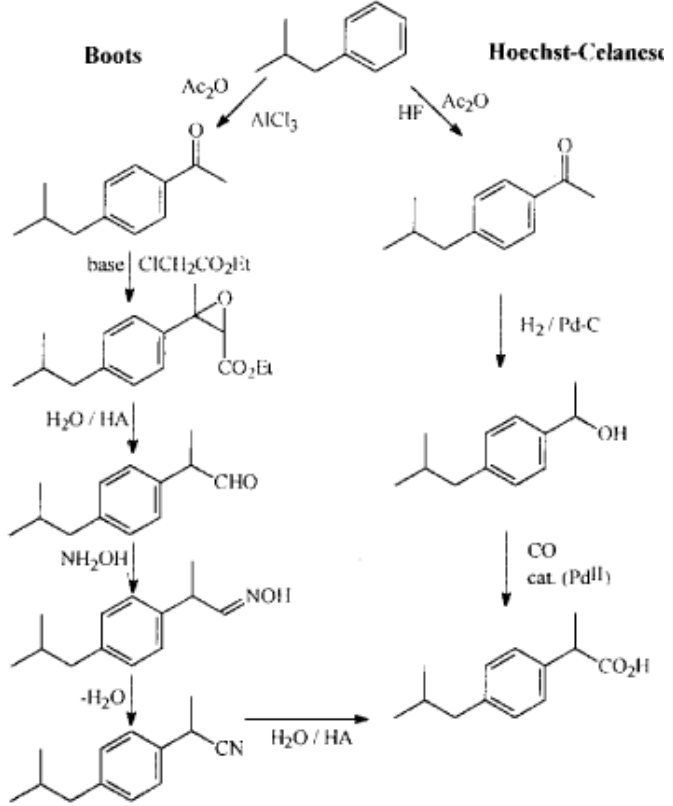
Rota mais verde:

3 etapas  
EA = 77%

Rota antiga (1960):

6 etapas

EA = 32%



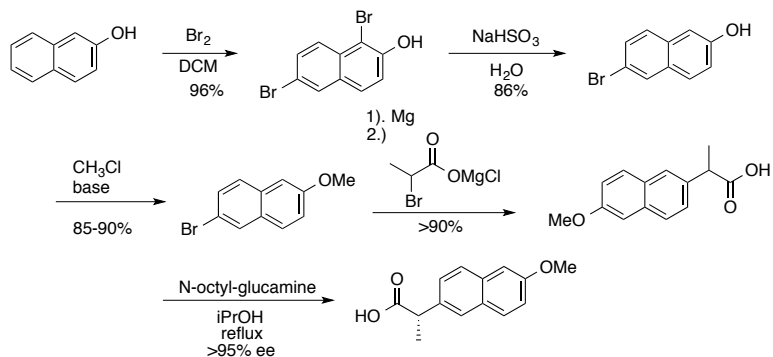
Hidrogenação catalítica  
Pd/Carbono

Carbonilação catalítica  
Complexo de  $Pd^{2+}$

# Catálise na química fina

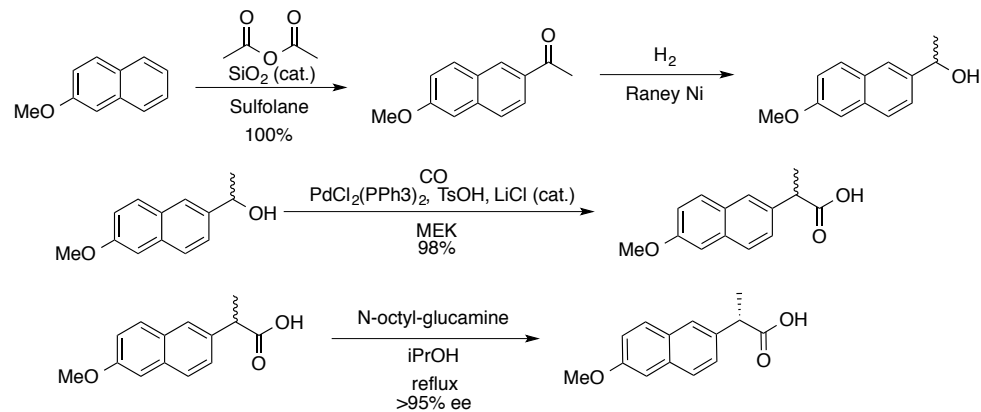
## Rotas para a síntese do Naproxeno

### Syntex synthesis (1972)



EA = 23%

### Schlitzer/Shaw Adapted Synthesis



EA = 77%

Evita o uso de halogenação, solventes clorados

# Catálise e Química Verde: reações catalíticas são alternativas verdes para reações estequiométricas

- reagentes inorgânicos estequiométricos
  - reduções estequiométricas usando metais (Na, Mg, Fe, Zn) ou hidretos metálicos ( $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$ ) e
  - oxidações com permanganato ou reagentes de cromo(VI).

Uma das principais fontes de geração de resíduos em síntese orgânica!

**A solução é** a substituição de metodologias estequiométricas por etapas catalíticas, muito mais limpas, quem empregam  $\text{H}_2$  ou  $\text{O}_2$ .

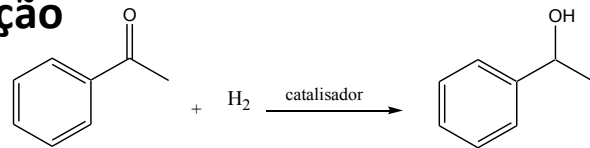
# Substituição de etapas estequiométricas por reações catalíticas

-Uso de reagentes amigáveis: O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>

-Minimização da geração de resíduos

-Economia atômica

## • Hidrogenação



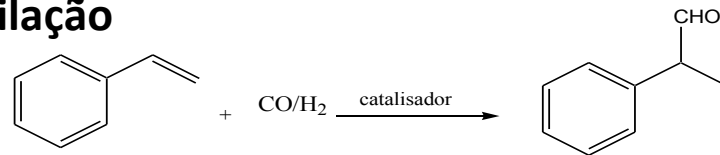
100% eficiência atômica

## • Carbonilação



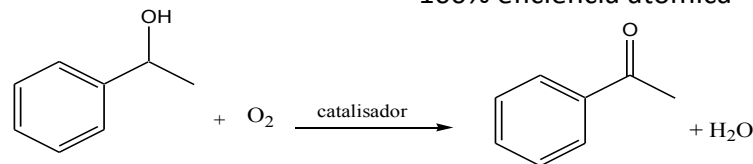
100% eficiência atômica

## • Hidroformilação



100% eficiência atômica

## • Oxidação



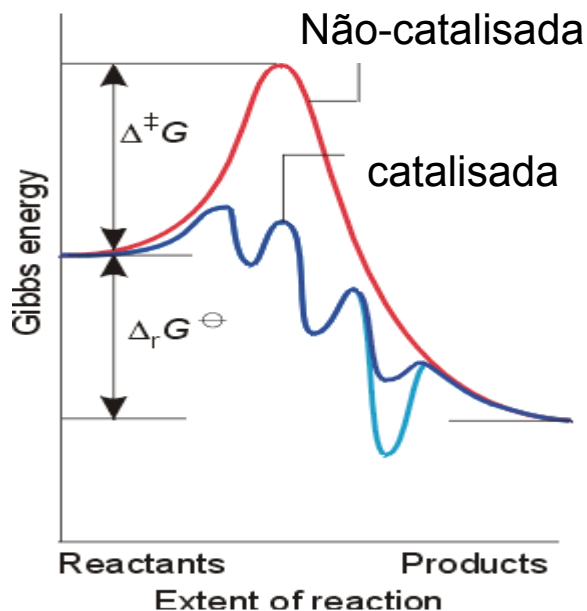
87% eficiência atômica

# Definição e fundamentos

***Catalisador*** – é uma substância que aumenta a velocidade de uma reação, mas ela própria não é consumida (*situação ideal*). A função do catalisador também pode ser de aumentar a seletividade de uma reação química ao acelerar apenas uma das possíveis reações competitivas.



Catálise é um processo ***puramente cinético*** e não um fenômeno termodinâmico.



- *catalisador acelera uma reação química sem afetar o equilíbrio da reação*

$$\Delta G^0 = - RT \ln k$$

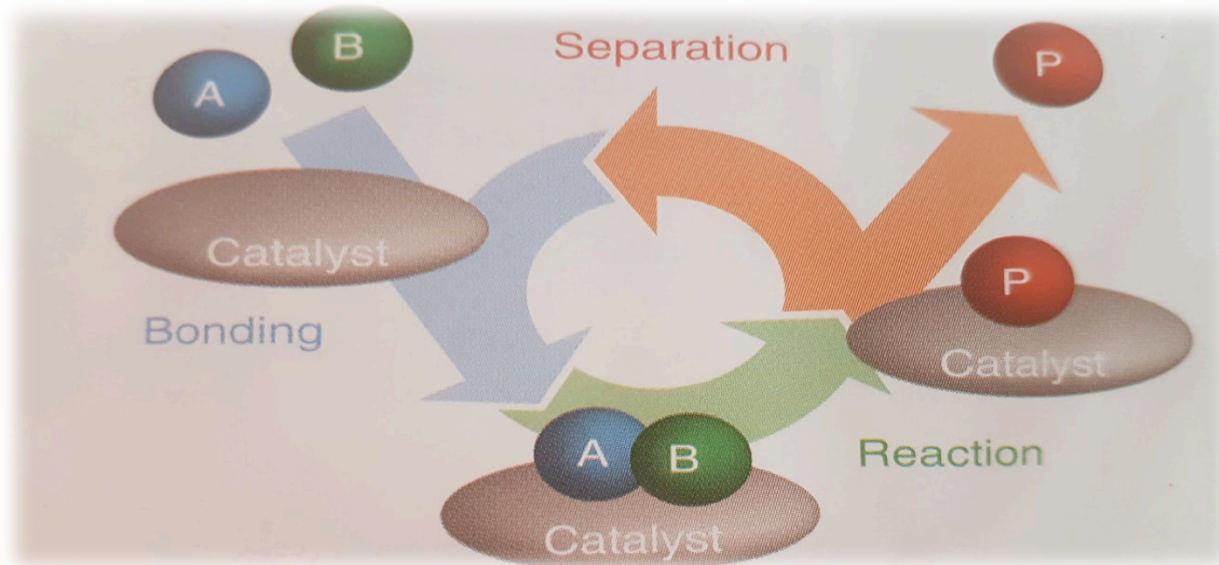
- **Uma reação catalisada é mais rápida (ou mais específica) por que o catalisador propicia um caminho de reação diferente com uma energia de ativação menor.**

$$k = A e^{(-E_a/RT)}$$

O processo catalítico funciona como um ciclo de envolve alguns passos:

1. ativação dos reagentes → adsorção (superfície) ou coordenação (centro metálico de um complexo ou enzima),
2. reação
3. dessorção do produto.

Observação importante: o catalisador não é consumido – o catalisador é regenerado neste ciclo



# Existem diferentes tipos de catalisadores

## Catálise Heterogênea

Catálise em superfície

Biocatálise

Organocatálise

Nanocatálise

## Catálise Homogênea

Catálise organometálica

Eletrocatalise

Fotocatálise

A maioria dos processos industriais emprega **catalisadores heterogêneos** (sólidos), porém existem reações que só ocorrem com **catalisadores homogêneos** (complexos metálicos), que são muito úteis em rotas sintéticas alternativas e mais verdes. Os diferentes tipos de catálise oferecem alternativas que empregam condições reacionais amenas e verdes.

# Atividade ou Eficiência catalítica

*“É uma medida de quão rápida é uma reação na presença do catalisador”*

Correlações que expressam atividade catalítica:

- velocidade de reação,  $r$  (conc. e  $T$  constante)
- velocidade inicial,  $r_0$
- constante de velocidade,  $k$
- energia de ativação,  $E_a$
- temperatura necessária para chegar a uma certa conversão

• **Número de turnover ou rotação (TON)** = [mol substrato convertido/mol catalisador]

Considerando o tempo de reação:

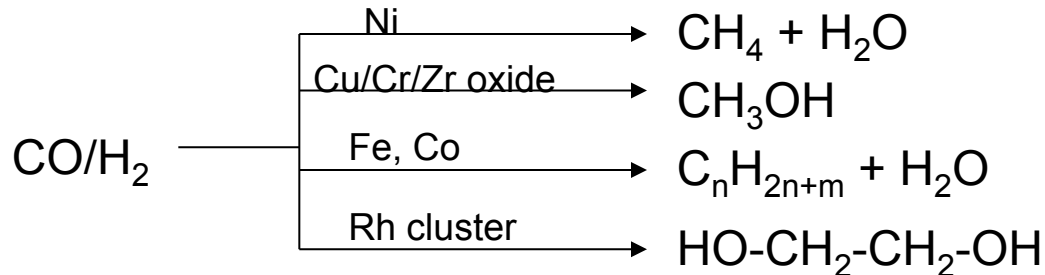
**Frequência de turnover ou rotação (TOF)** = [mol substrato convertido/(mol catalisador.hora)]

***Em catálise heterogênea*** é comum utilizar quantidade em massa no lugar da concentração e área superficial do catalisador no lugar da quantidade molar.

# Seletividade

*“A seletividade é a fração do material de partida que foi convertida no produto desejado” (mol/mol ou %)*

Um catalisador seletivo produz uma proporção elevada do produto desejado com uma quantidade mínima de produtos secundários. Ainda, o uso de diferentes catalisadores pode levar a produtos diferentes.



## **Estabilidade química, térmica e mecânica**

*“Um catalisador deve sobreviver a um número grande de ciclos catalíticos.”*

**Tempo de vida** = vida útil do catalisador

**Ciclos catalíticos** = conjunto de reações que consome os reagentes, forma produtos e regenera a espécie catalítica.



## QFL1606 – Química Ambiental III

# 4. Catálise para uma Química Verde– Parte 2

**Profa. Liane M. Rossi**

Departamento de Química Fundamental  
Instituto de Química da Universidade de São Paulo

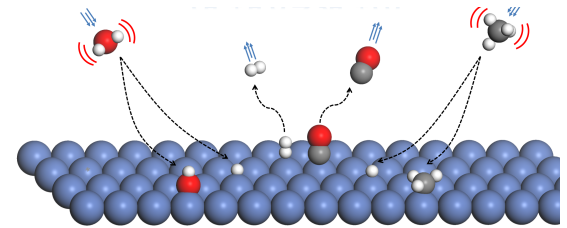
# Catálise Heterogênea

- **Catalisador em fase sólida:** Os sítios de adsorção dos reagentes estão na interface sólido/líquido ou sólido/gás, ou seja, somente os átomos da superfície são cataliticamente ativos.
  - ✓ Facilita a separação dos produtos
  - ✓ É robusto – ampla gama de condições de reação
  - ✓ Muito usados na indústria
  - ✓ Alta pressão, alta temperatura
  - ✓ A baixa seletividade pode ser um problema



# Etapas em Catálise Heterogênea

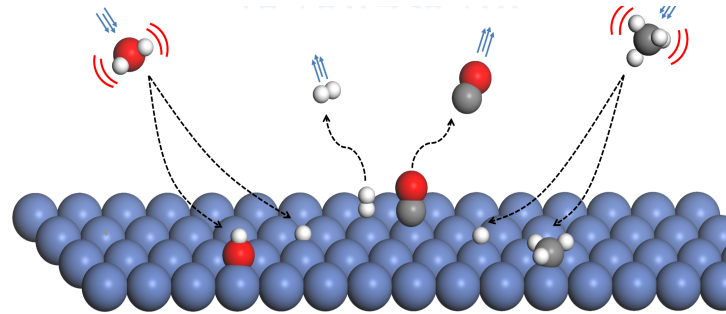
- ✓ Difusão dos reagentes até a interface catalisador-gás/líquido
- ✓ Difusão dos reagentes até poros e camadas internas
- ✓ **Adsorção dos reagentes na superfície dos poros**
- ✓ **Reação química na superfície**
- ✓ **Dessorção dos produtos da superfície**
- ✓ Difusão dos produtos para fora dos poros
- ✓ Difusão dos reagentes para fora da interface catalisador-gás/líquido



# Catálise heterogênea = Superfície

*"God made solids, but surfaces were the work of the devil."* -  
Wolfgang Pauli

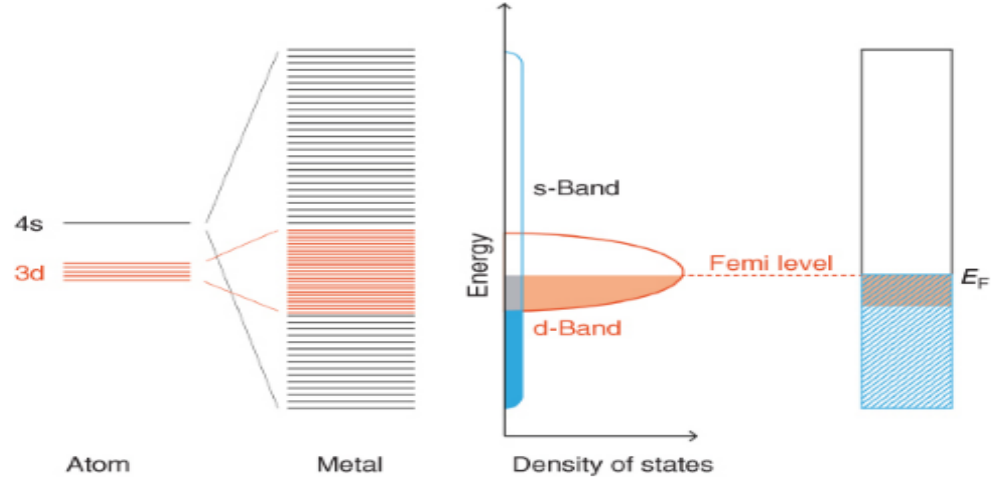
Processo catalítico  
heterogêneo se dá na  
superfície – por meio da  
**adsorção dos reagentes**



Existem vários tipos de átomos numa superfície real (planos, defeitos, cantos, etc.), portanto podem ocorrer diferentes caminhos de reação, comprometendo a seletividade.

# Quimiossorção

*Em sólidos, um conjunto grande de átomos com orbitais muito próximos em energia são descritos como bandas que comportam-se de um modo bastante semelhante as orbitais moleculares.*



*As bandas são preenchidas com elétrons até o **nível de Fermi** – O nível de Fermi pode ser considerado um nível eletrônico hipotético - HOMO (highest occupied molecular orbital, mas ele também define o LUMO (lowest unoccupied molecular orbital)*

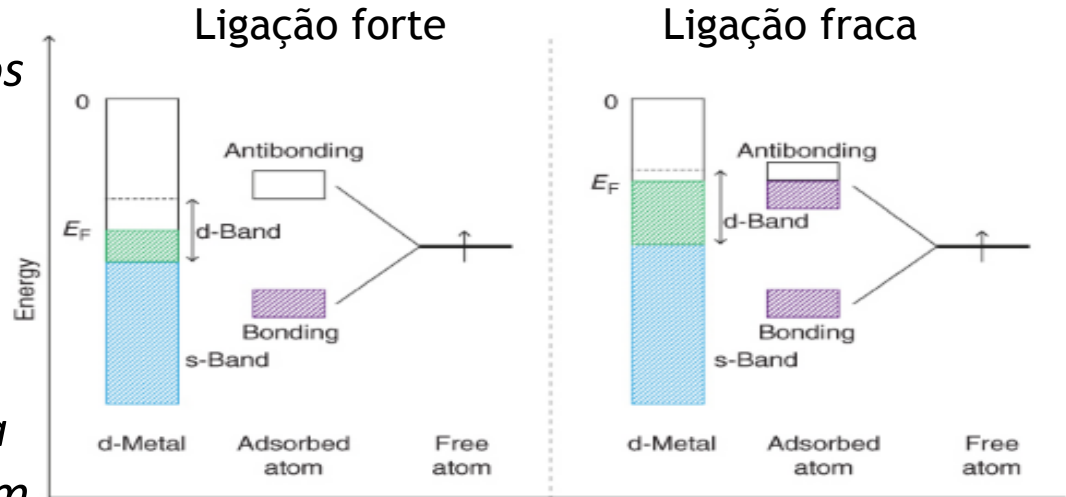
# Formação de orbitais de adsorção

Quando ocorre a ligação de uma molécula na superfície são formados novos orbitais - **orbitais de adsorção**.

Considerando um átomo e um elétron no seu nível mais externo.

À medida que o elétron se aproxima da superfície começa a interagir com os elétrons do metal, formando um **novo conjunto de orbitais** que descrevem a ligação desse átomo à superfície do metal;

Para um átomo com 1 elétron



**No novo conjunto de orbitais – Orbitais de adsorção**  
Todos os orbitais de adsorção formados serão preenchidos se estiverem abaixo do nível de Fermi ( $E_f$ )

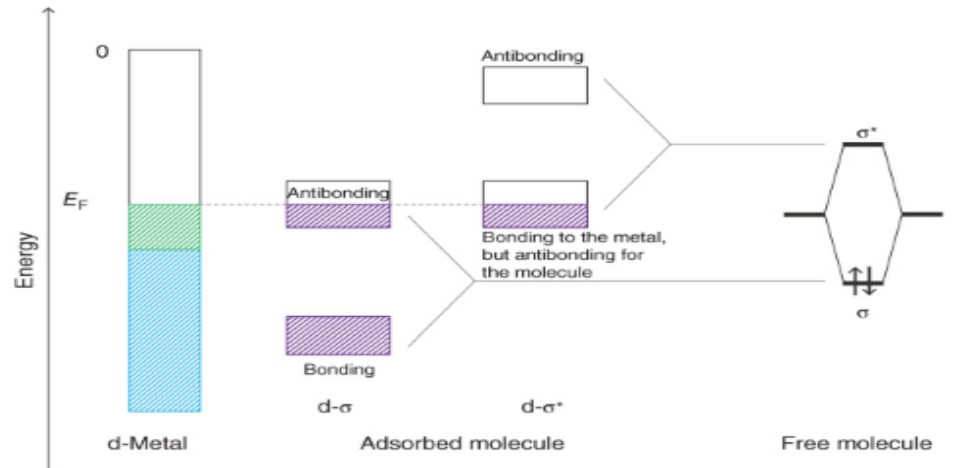
# Formação de orbitais de adsorção

Serão formados dois conjuntos de orbitais de adsorção constituídos por um orbital ligante e antiligante.

A posição destes orbitais em relação ao nível de Fermi vai influenciar dramaticamente o tipo de ligação.

Isto é, influencia a transferência de elétrons entre a molécula ligante e o metal e conseqüentemente na ocorrência ou não da ligação

Para uma molécula  $A_2$  - diatômica homonuclear



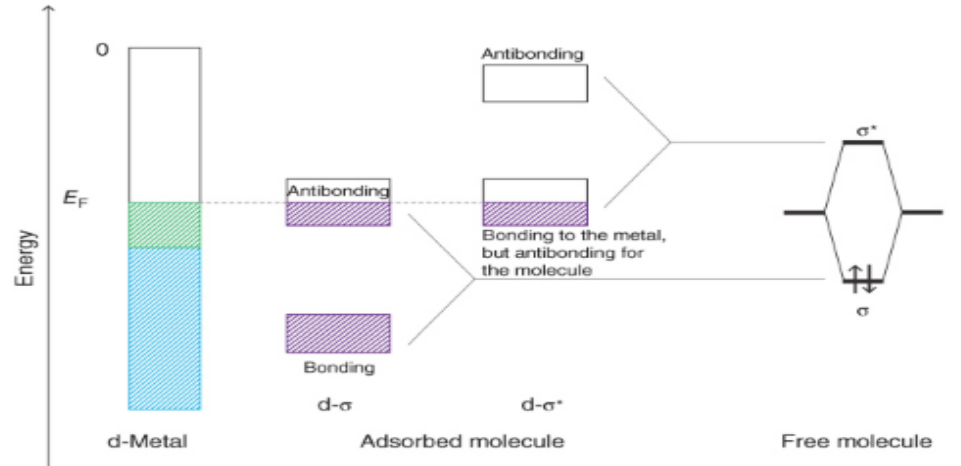
# Quimiossorção

*Se a energia dos orbitais antiligantes formado ( $d-\sigma$  de  $A_2$ ) estiver acima do nível de Fermi e as ligantes abaixo, a ligação química na superfície será bastante forte.*

*Se os orbitais ligante e antiligante estiveram abaixo do nível de Fermi, a ligação será fraca.*

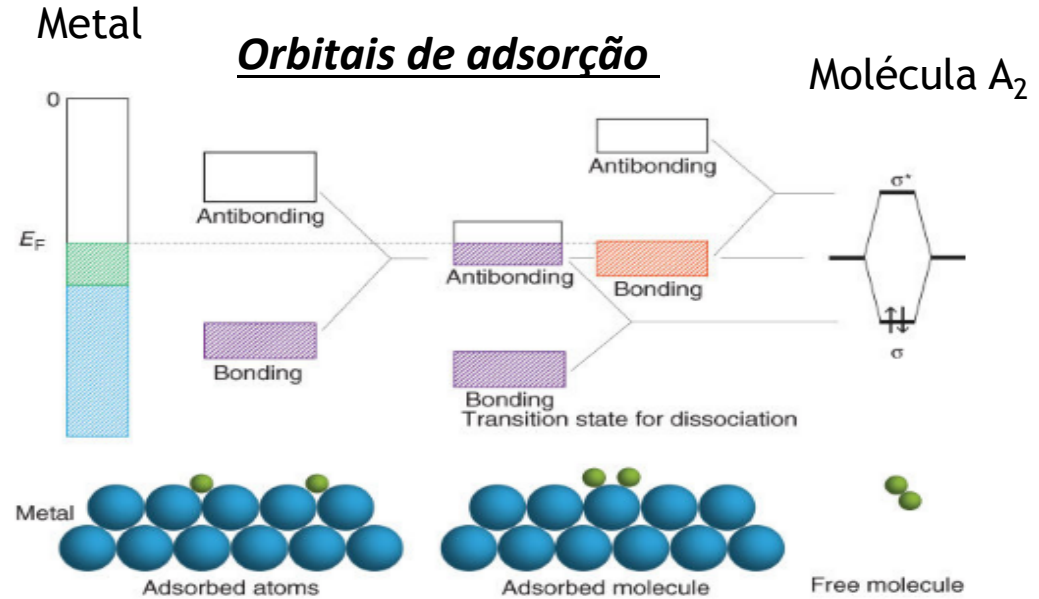
*O caso intermediário resulta quando a orbital antiligante de adsorção se encontra ligeiramente abaixo do nível de Fermi - interação moderada entre as orbitais atômicos e a superfície do metal*

Para uma molécula  $A_2$  - diatômica homonuclear



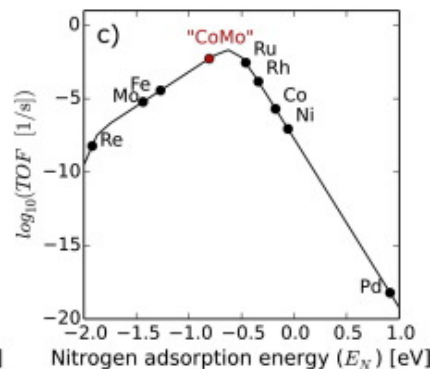
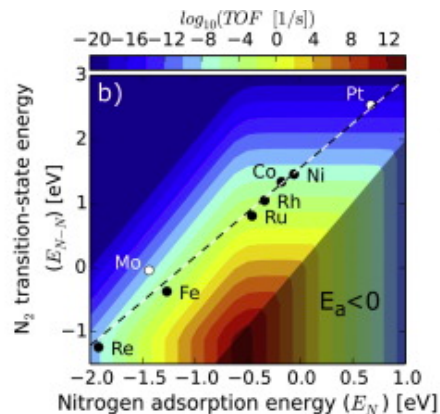
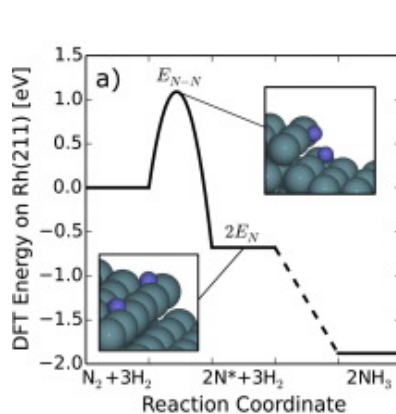
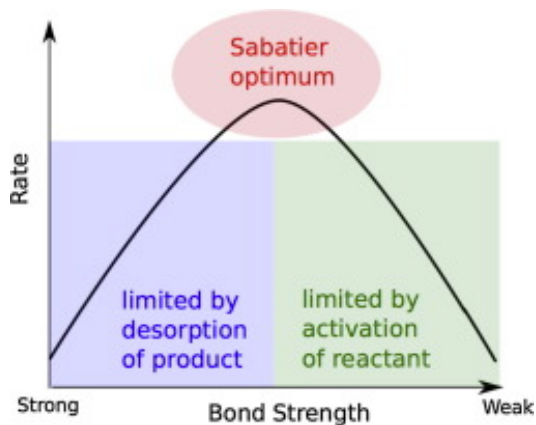
# Quimiossorção

*O preenchimento do conjunto de orbitais de adsorção formados a partir da orbital molecular antiligante  $\sigma^*$   $A_2$  não só aumenta a ligação da molécula ao metal como enfraquece a ligação entre  $A_2$  (orbital de caráter antiligante preenchido)*



# Princípio de Sabatier

A catálise será favorecida quando a ligação não é nem muito fraca (adsorção dos reagentes desfavorecida), nem muito forte (dessorção dos produtos desfavorecida)!

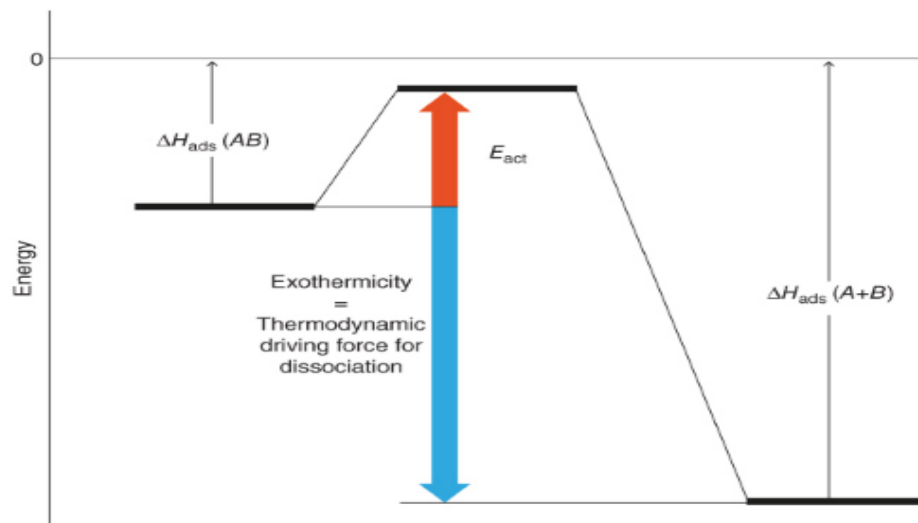




## Correlação entre cinética e termodinâmica – estado de transição

*Dissociação de AB depois de adsorver na superfície implica a passagem de uma barreira de ativação.*

*A força motriz para reação é a formação das novas ligações entre os átomos e a superfície do metal – que tem de ser mais fortes que a ligação existente entre os átomos na molécula.*



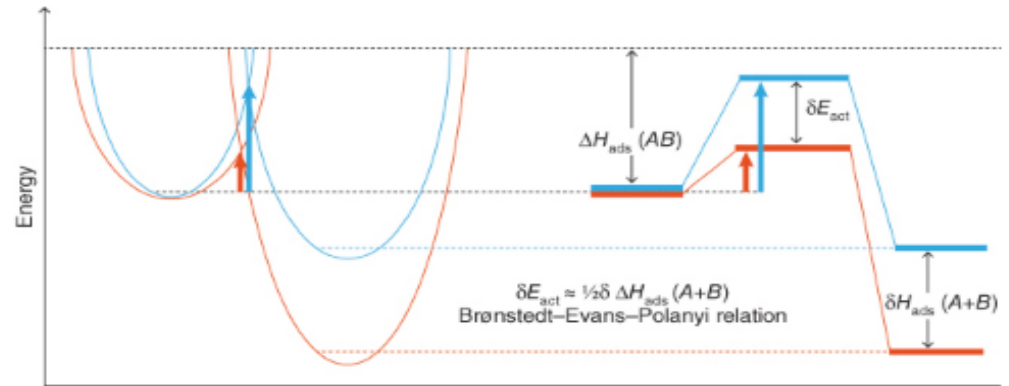
*A  $E_a$  para a dissociação também tem que ser menor do que o calor de adsorção da molécula, senão a molécula dessorve sem dissociar.*

## Correlação entre cinética e termodinâmica – estado de transição

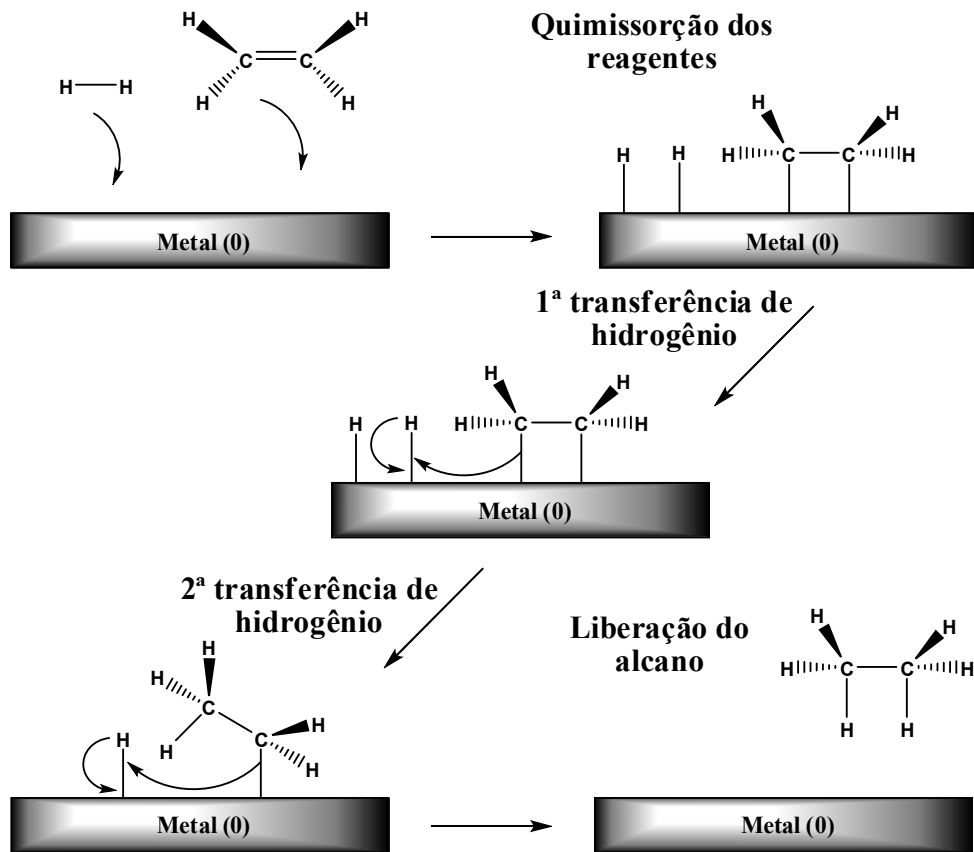
*Relação de Bronsted-Evans-Polanyi (BEP) - Correlação entre a energia de ativação de uma reação química com a variação de entalpia que ocorre durante todo o processo.*

*O calor de adsorção de uma mesma molécula intacta (AB) a dois metais diferentes pode ser considerado praticamente o mesmo. No entanto, a barreira para dissociação será menor para o átomo que se liga mais fortemente à superfície. Essa relação pode ser usada para encontrar tendências de reatividade entre os metais.*

$$\delta E_{\text{act}} = \alpha_1 \delta \Delta H_{\text{ads}}^{A+B} - \alpha_2 \delta \Delta H_{\text{ads}}^{AB} = \alpha_{\text{BEP}} (\Delta H_{\text{ads}}^{A+B} - \Delta H_{\text{ads}}^{AB}) = \alpha_{\text{BEP}} \Delta H_{\text{react}}^{A+B-AB}$$

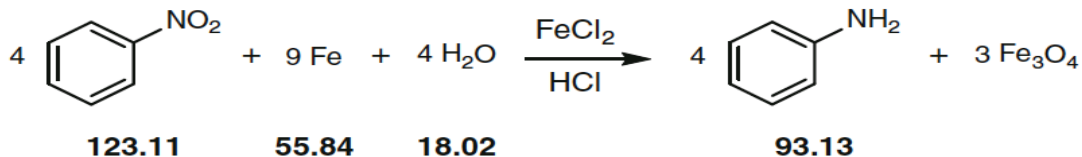


# Etapas para uma reação de hidrogenação catalítica



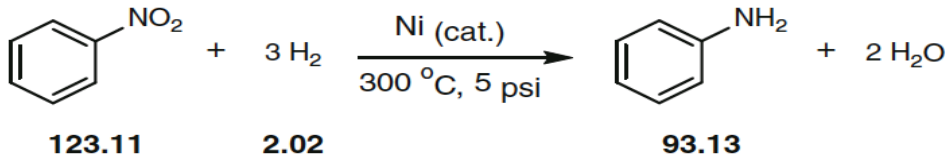
# Reações de redução catalítica são mais verdes que reduções estequiométricas

## *Traditional Béchamp Process:*



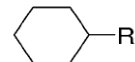
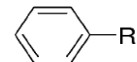
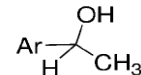
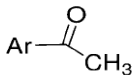
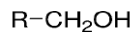
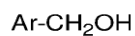
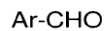
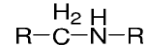
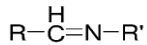
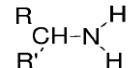
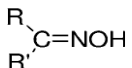
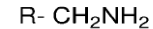
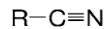
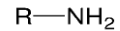
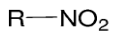
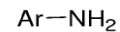
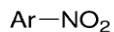
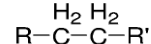
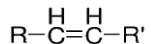
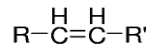
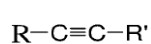
$$\% \text{ Atom Economy} = \frac{4 \times 93.13}{4 \times 123.11 + 9 \times 55.84 + 4 \times 18.02} \times 100\% = 35\%$$

## *Nickel Catalyzed Hydrogenation Process:*



$$\% \text{ Atom Economy} = \frac{93.13}{123.11 + 3 \times 2.02} \times 100\% = 72\%$$

# Reações de redução catalítica – catalisadores heterogêneos



Catalisadores preferidos

Lindlar catalyst (Pd/CaCO<sub>3</sub>/Pb(OAc)<sub>2</sub>/quinolina)

Pd/C; Pt/C; PtO<sub>2</sub>

Pt/C (Pd/C)

Pd/C; Rh/C; Raney I

Raney Ni; Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Raney Ni; Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Pd/C; Pt/C

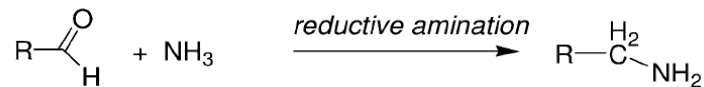
Pd/C (+ base)

Ru/C

Pd/C

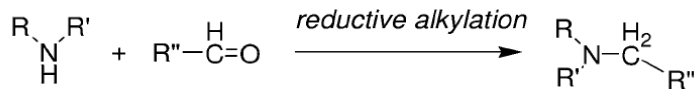
Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

# Reações de redução catalítica – catalisadores heterogêneos

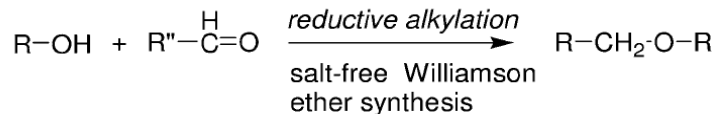


Catalisadores preferidos

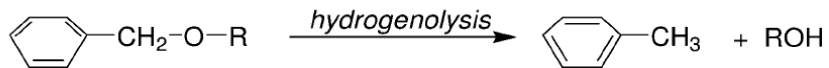
Raney Ni; Rh/C; Pd/



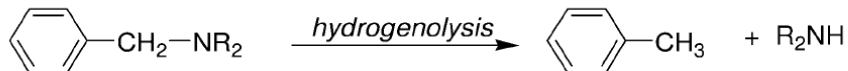
Pt/C; Pd/C



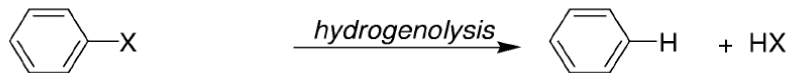
Pd/C



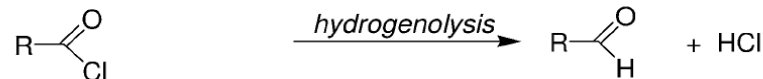
Pd/C



Pd/C



Pd/C (+ base)



Pd/BaSO<sub>4</sub>

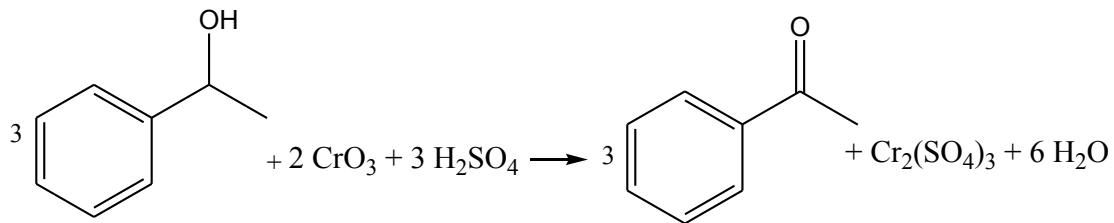
# Reações de oxidação catalítica

**Combustão** de matéria orgânica como carvão, gás natural ou a gasolina é uma reação de oxidação familiar a todos, porém é uma forma destrutiva ou não seletiva de oxidação - em que os produtos são **CO<sub>2</sub> e água**.

Em **oxidações seletivas**, a matéria orgânica é transformado usando O<sub>2</sub> (ou ar) ou algum outro acceptor de elétrons, em um novo produto químico de maior valor e interesse.

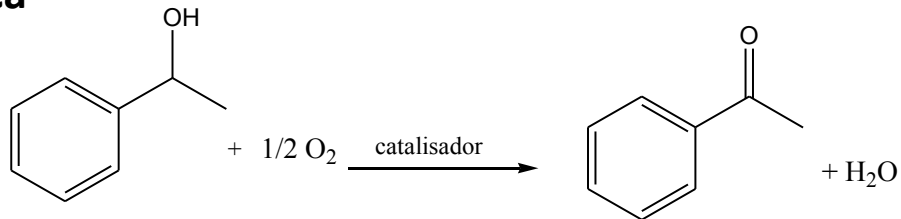
# Reações de oxidação catalítica são mais verdes que oxidações estequiométricas

## • Reação estequiométrica



Eficiência atômica:  $360/860 \times 100 = 42\%$

## • Reação catalítica



Au, Pd, Ru/suporte

Eficiência atômica:  $120/138 \times 100 = 87\%$





## QFL1606 – Química Ambiental III

# 4. Catálise para uma Química Verde– Parte 3

**Profa. Liane M. Rossi**

Departamento de Química Fundamental  
Instituto de Química da Universidade de São Paulo

# Catálise Homogênea

- ✓ *O catalisador está na mesma fase que o substrato*
- ✓ Todos os centros ativos são iguais (bem definidos) e estão disponíveis para a catálise
- ✓ Elevada atividade (baixa concentração de catalisador)
- ✓ Elevada seletividade para a formação do produto desejado
- ✓ Mecanismos de reações conhecidos ou fácil de serem estudados
- ✓ Baixa estabilidade térmica (podem decompor em  $<200^{\circ}\text{C}$ )
- ✓ Difícil separação do produto e reutilização do catalisador

Ex.: ácidos, bases, complexos metálicos e organometálicos, moléculas orgânicas, enzimas, etc.

# Modo de ação de um complexo catalisador

**Adsorção em catálise heterogênea**

=

**coordenação ou associação em catálise homogênea**

*Em catálise homogênea, complexos metálicos cataliticamente ativos devem possuir sítios de coordenação vacantes ou serem capazes de gerá-los em uma etapa inicial do ciclo catalítico (dissociação ou troca de ligantes).*

- A coordenação do reagente a um metal de transição:
  - aproxima os reagentes promovendo a reação
  - ativa o substrato para reações subsequentes
  - facilita o ataque nucleofílico

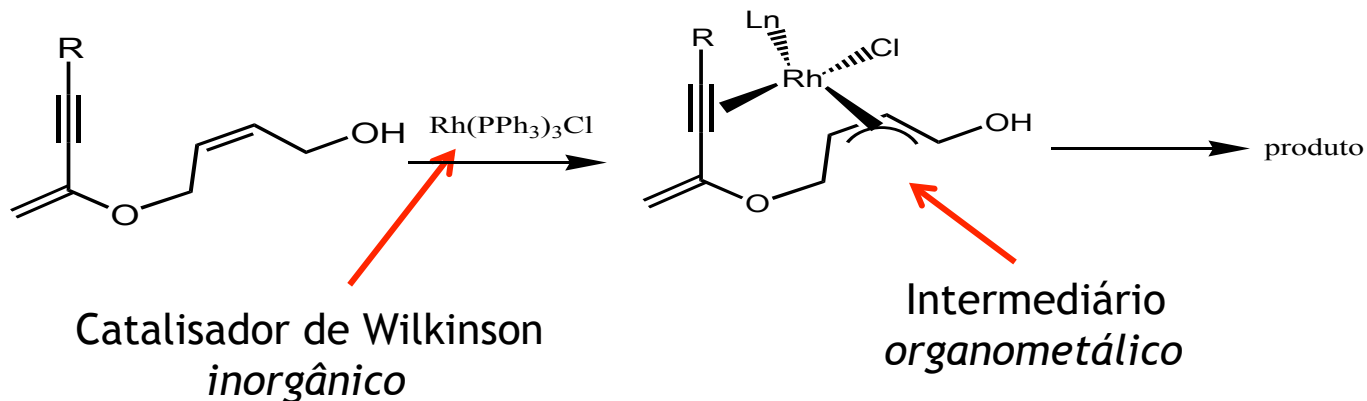
# Comparação de etapas catalíticas

Catálise Homogênea	Catálise heterogênea
Centros coordenativos livres	Difusão dos reagentes até a superfície do catalisador e sítios ativos
Coordenação de reagentes	Adsorção física dos reagentes
Adição oxidativa com formação de ligações químicas	Adsorção química
Reação de inserção, ataque nucleofílico ou eletrofílico	Reação na superfície do catalisador
Eliminação reductiva	Dessorção dos produtos e difusão dos reagentes para fora do catalisador

# É importante conhecer os princípios da química organometálica

É a área da química que trata dos compostos que contém *pelomenos uma ligação metal-carbono*.

Em catálise, mesmo que o catalisador inicial não seja um composto organometálico, certamente os intermediários em reações catalíticas serão:



# organometálicos... infinitas combinações

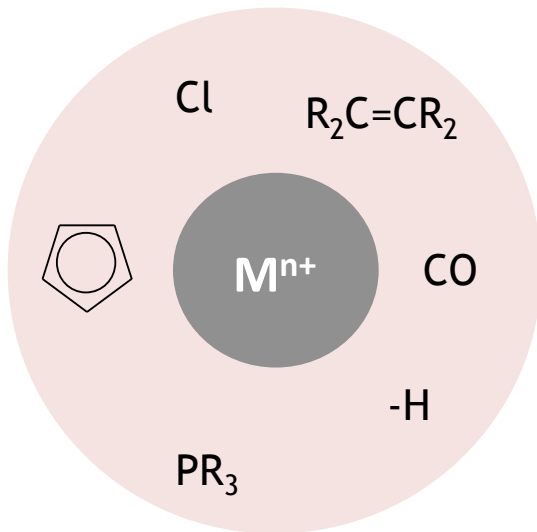
## LIGANTES AUXILIARES

Ligantes nitrogenados,  
fosfinas  
ciclopentadienil



## estabilização

*Parâmetros eletrônicos e estéreos governam a estabilidade e a labilidade de compostos organometálicos (efeito trans, ângulo de cone....)*



## FRAGMENTOS REATIVOS

Fragmentos orgânicos saturados e insaturados:  
-Benzeno  
-alquil, -alcenos, -alcinos,  
-dienos, - nitrilas, CO,  $H^-$ , etc.



**Ativação para reação  
subsequente**

# Contagem de elétrons

Ferramenta básica para entender estrutura e reatividade de organometálicos.

## *Regra dos 18 elétrons*

A **regra dos 18 elétrons** é uma regra geral que estabelece que um complexo organometálico estável é obtido quando a soma dos elétrons  $d$  do centro metálico, dos elétrons do ligante e da carga total do complexo é igual a **dezoito**.

# Como contar elétrons?

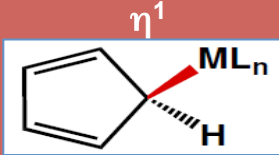
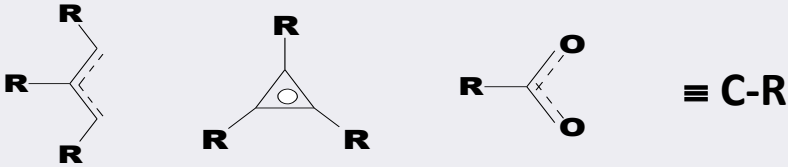
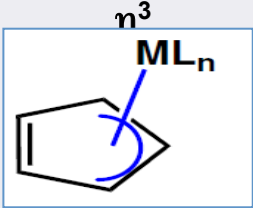
**Contagem "Covalente"**: considera o centro metálico no estado de oxidação zero e os ligantes como grupos neutros.

1. Número de elétrons de valência do centro metálico
  - Dado pelo grupo na tabela periódica
2. Carga global do complexo
  - Sobre o centro metálico!
3. Número de elétrons dos ligantes
  - Doados formalmente ao centro metálico!


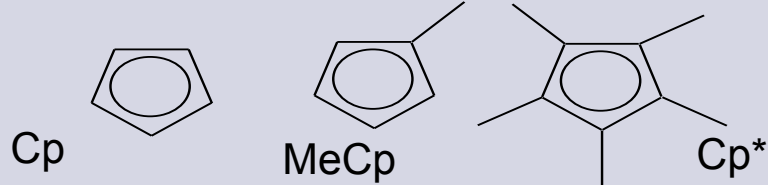
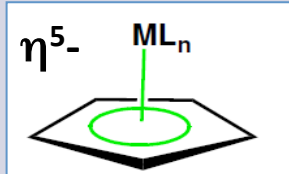
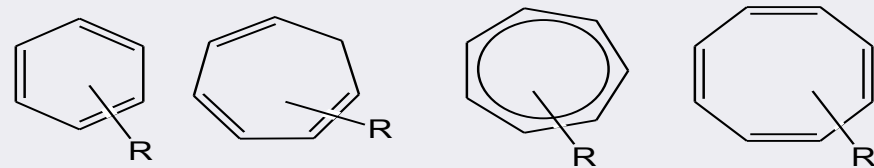
Método alternativo: *Contagem Iônica*, considera o estado de oxidação do centro metálico e os ligantes como pares de elétrons.



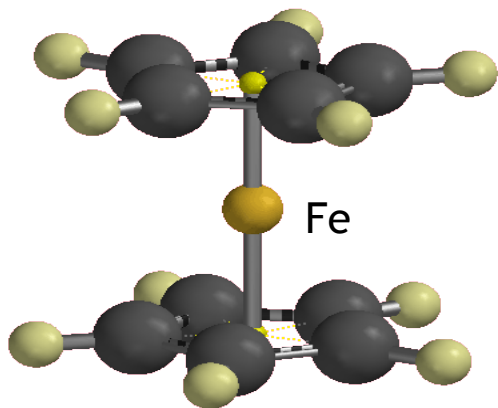
# Classificação dos ligantes segundo o número de elétrons doados

1 e-	Alquil ( $-\text{CH}_3$ , $-\text{CR}_3$ , $-\text{CR}=\text{CR}_2$ , $-\equiv\text{CR}$ ), hidreto ( $-\text{H}$ ), haleto ( $-\text{Cl}$ , $-\text{Br}$ , $-\text{I}$ ), alcóxido ( $-\text{OR}$ ), amideto ( $-\text{NR}_2$ ), $\eta^1$ -aril	
2 e-	Carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ ), isonitrila ( $\text{C}=\text{NR}$ ), nitrila ( $\text{N}=\text{CR}$ ), fosfina ( $\text{PR}_3$ ), alcenos ( $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$ ), alcino ( $\text{RC}\equiv\text{CR}$ ), carbeno ( $:\text{CR}_2$ ), piridina	
3 e-	 <p><math>\eta^3</math>-alil      ciclopropenil      acetato      carbino</p>	 <p><math>\eta</math> = hapticidade</p>

# Classificação dos ligantes segundo o número de elétrons doados

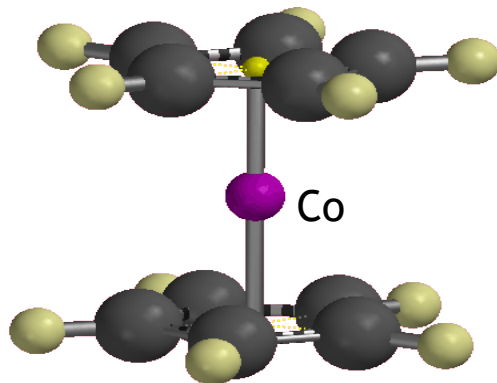
4 e <sup>-</sup>		$\eta^4$
5 e <sup>-</sup>		
6,7,8 e <sup>-</sup>		$\eta^6$ - $\eta^7$ - $\eta^8$ -

# Contagem de elétrons e previsão de estabilidade



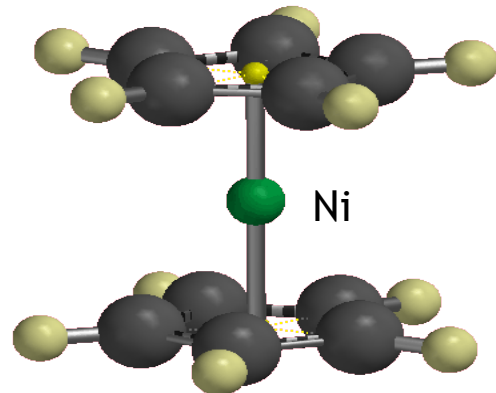
$$10 e^- + 8 e^- = 18 e^-$$

**Cp<sub>2</sub>Fe**, ferroceno: 18 e<sup>-</sup>  
Muito estável.



$$10 e^- + 9 e^- = 19 e^-$$

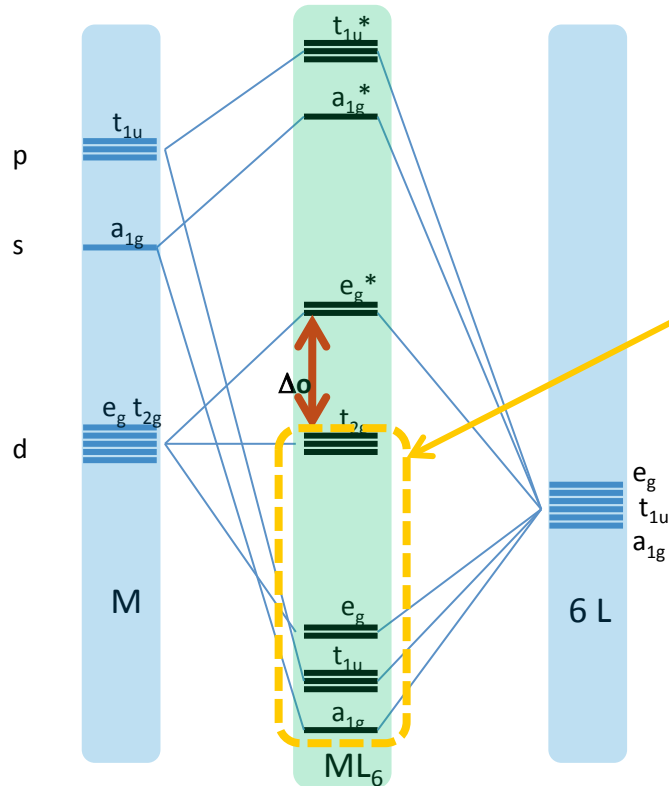
**Cp<sub>2</sub>Co**, cobaltoceno: 19 e<sup>-</sup>  
Redutor forte,  
reage ao ar.  
Forma o cátion (Cp<sub>2</sub>Co<sup>+</sup>)  
muito estável.



$$10 e^- + 10 e^- = 20 e^-$$

**Cp<sub>2</sub>Ni**, niqueloceno: 20 e<sup>-</sup>  
Reativo, perde facilmente  
o anel Cp, reage ao ar.

# Diagrama de OM qualitativo para complexos octaédricos



**Em complexos octaédricos,** existem 9 orbitais moleculares ligantes, portanto 18 elétrons é uma configuração estável; elétrons adicionais ocupariam orbitais anti-ligantes

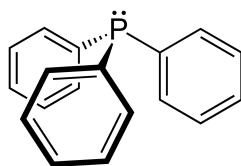
**A estabilidade depende da natureza do ligante (campo ligante) e da geometria!**

# Para modular a reatividade...

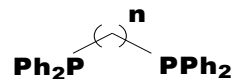
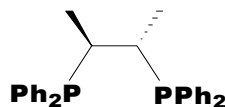
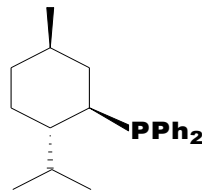
Fosfinas ( $PR_3$ ) , Fosfinitos( $POP(R_2)$ ), Fosfitos ( $POR_3$ )

É possível modular propriedades eletrônicas e estéreas pela variação do grupo R

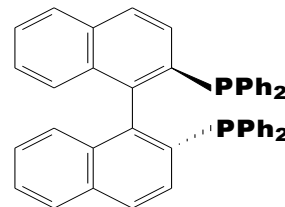
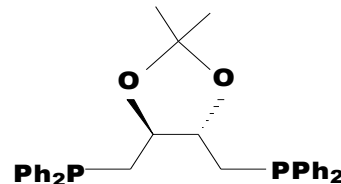
R = Me, Et,  
nPr, iPr,  
t-Bu, Ph...



$PPh_3$   
trifenilfosfina



n = 1 a 4



# Para modular a reatividade...

## •Efeito eletrônico (Tolman)

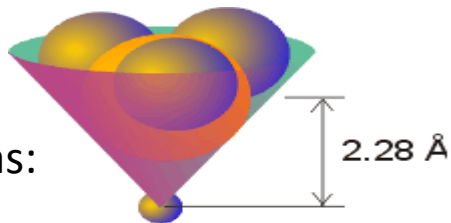
↑  
Eletronegatividade  
do grupo R

↑  
Caráter  $\pi$ -ceptor da  
fosfina (estabilidade de  
complexos 18 e-)

## •Efeito estérico (ângulo de cone)

•Estabilidade e labilidade são modulados pelo volume do grupo R

Ângulo de cone,  $\theta$



Ligante	$\theta$ (°)
PH <sub>3</sub>	87
PF <sub>3</sub>	104
PMe <sub>3</sub>	118
PEt <sub>3</sub>	132
PPh <sub>3</sub>	145
P( <i>i</i> -Pr) <sub>3</sub>	160
P( <i>t</i> -Bu) <sub>3</sub>	182

# Previsão de reatividade e mecanismo

A preferência de um átomo metálico por uma geometria particular e uma determinada contagem de elétrons normalmente não é tão forte que impeça a formação de outras.

Complexos organometálicos perdem ou ganham ligantes, formando transitoriamente outras geometrias e configurações dentro de um ciclo catalítico.

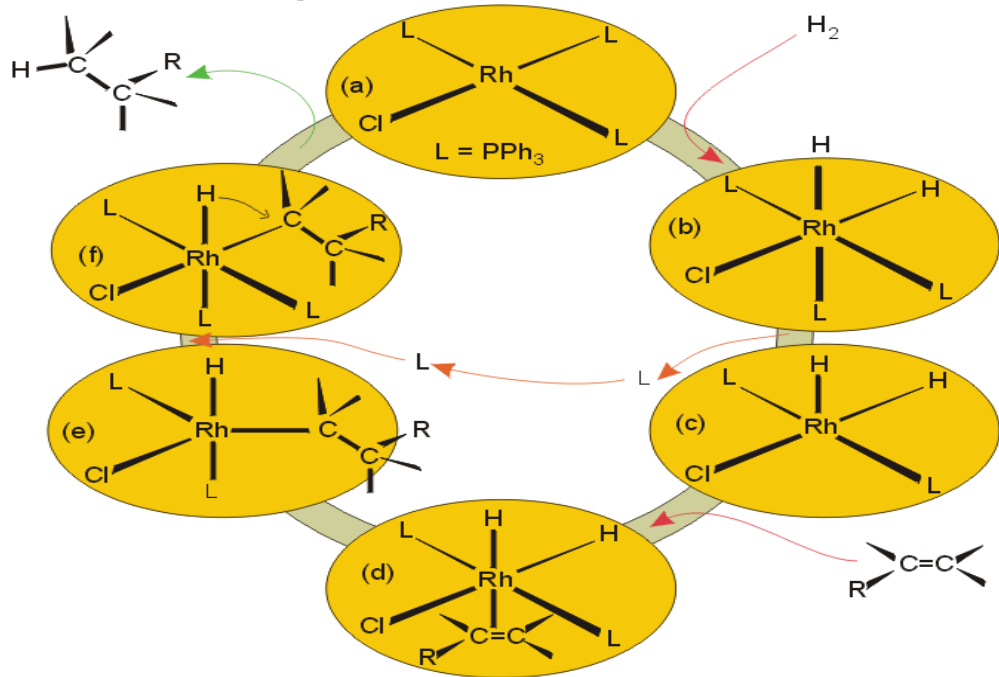
**Em catálise, complexos de 18 elétrons não são desejados:**

- precursores catalíticos
- estados de repouso em ciclos catalíticos
- ou apenas uma proposta ruim!

# Catálise e as ferramentas da química organometálica estrutura-reatividade-seletividade

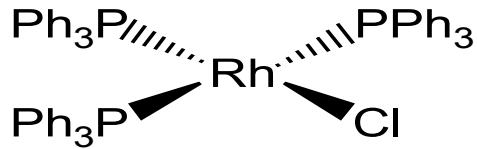
Mecanismo proposto com seis etapas:

Hidrogenação de  
alquenos -  
catalisador de  
Wilkinson  
 $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$



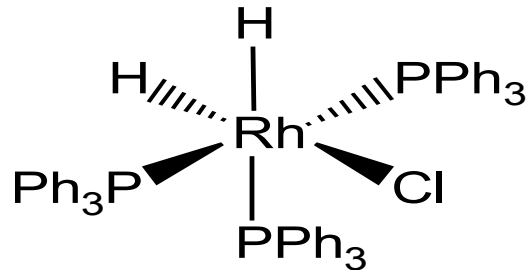


# Contagem de elétrons



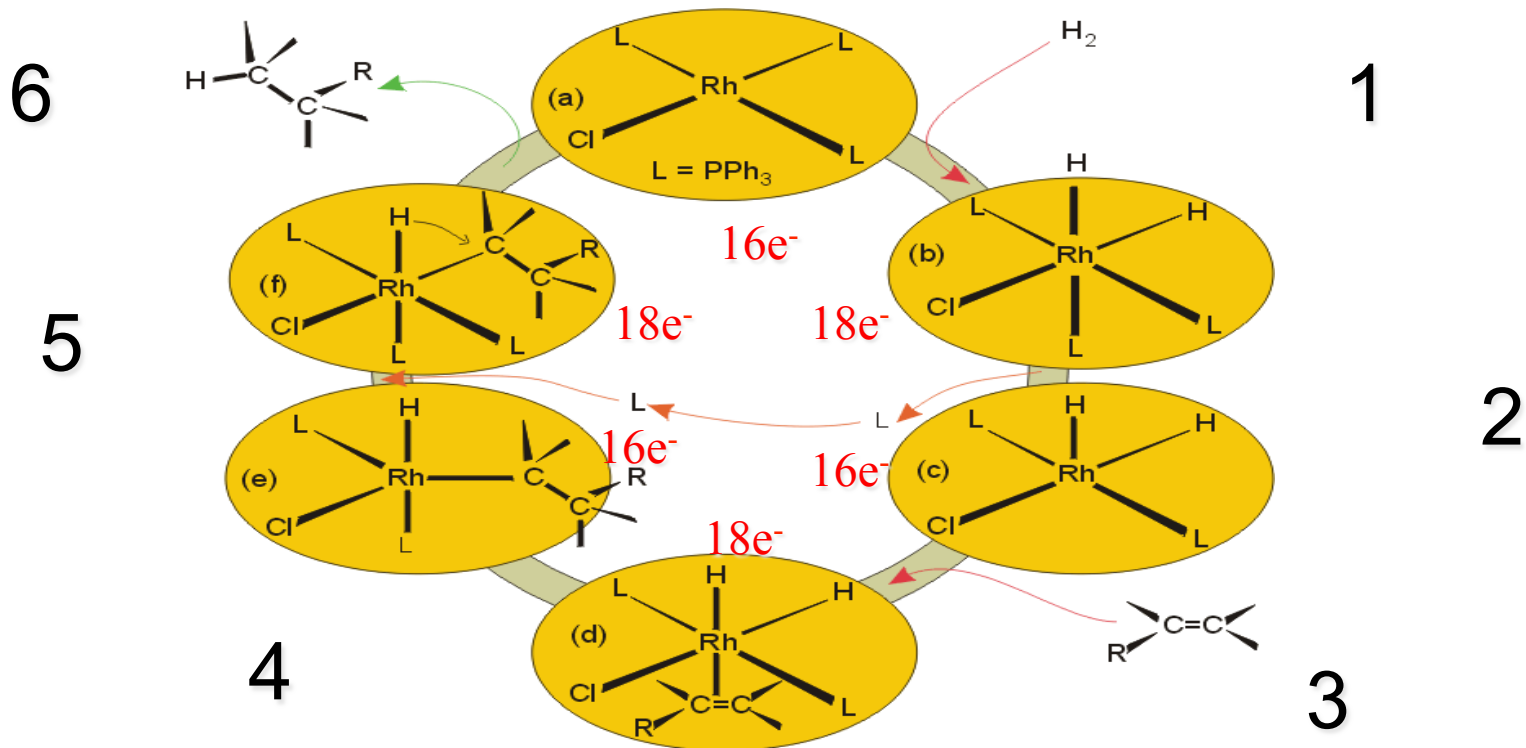
Rh (grupo 9)	= 9 elétrons
Cl	= 1 x 1 = 1 elétron
3 Fosfina	= 3 x 2 = 6 elétrons
Carga = 0	
	<hr/>
	<b>Total = 16 elétrons</b>

⇒ Pode receber mais dois elétrons e formar um complexo de  $18e^-$

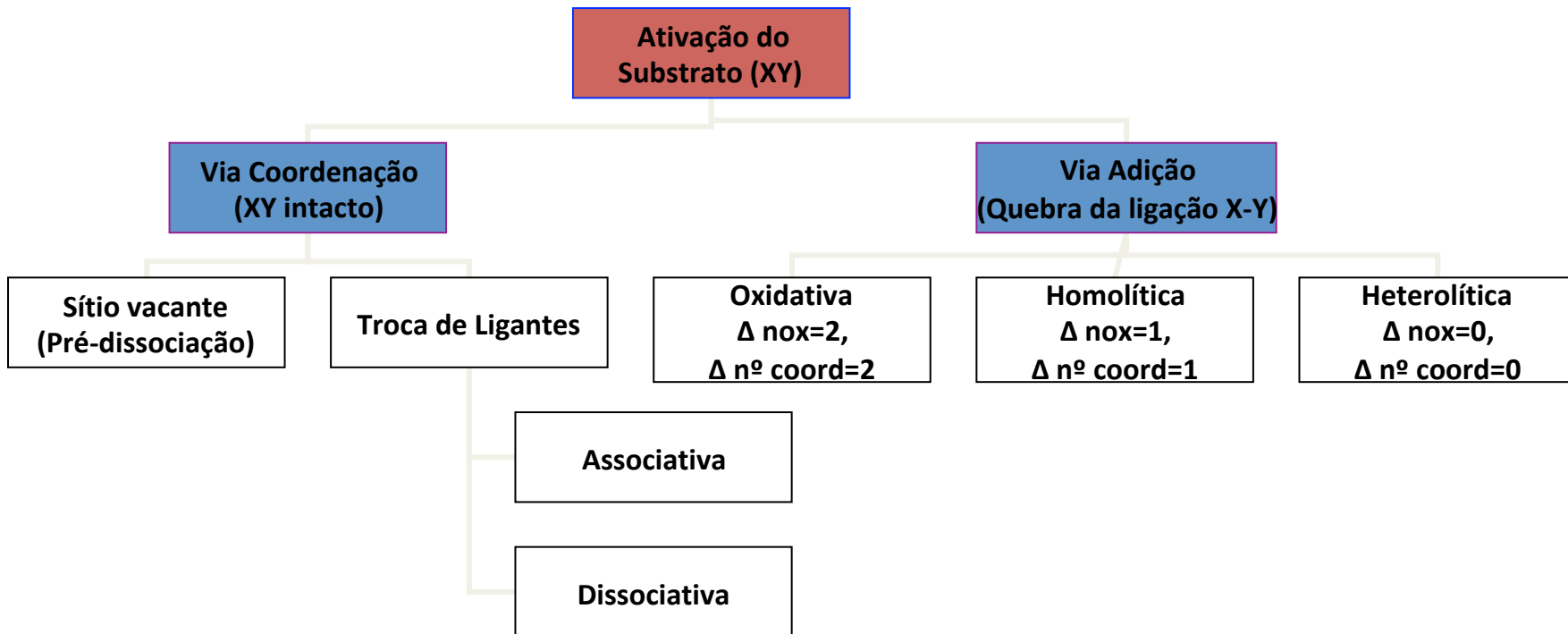


Hidretos	= 2 x 1 = 2 elétrons
	<hr/>
	<b>Total = 18 elétrons</b>

# Catálise e as ferramentas da química organometálica: contagem de elétrons



# Reações Fundamentais da Química Organometálica



# Reações Fundamentais da Química Organometálica

Interações entre  
ligantes coordenados  
no centro metálico

Isomerização  
 $\Delta \text{nox}=0$ ,  
 $\Delta \text{n}^\circ \text{ coord}=0$

Inserção (Migração)  
 $\Delta \text{nox}=0$ ,  
 $\Delta \text{n}^\circ \text{ coord}=1$

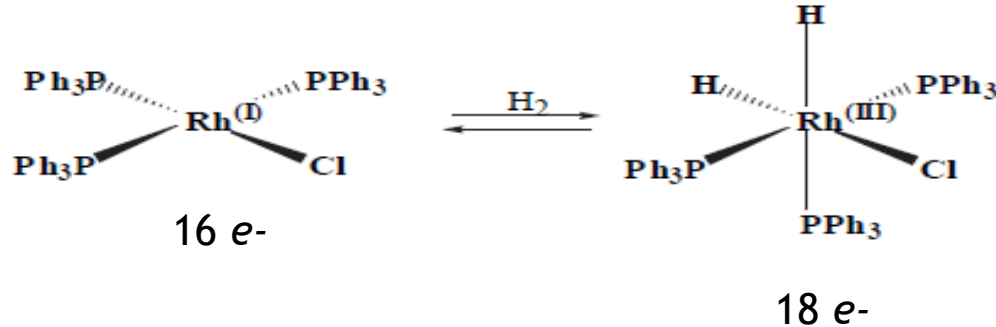
Eliminação

$\beta$   
 $\Delta \text{nox}=0$ ,  
 $\Delta \text{n}^\circ \text{ coord}=0$

Redutiva  
 $\Delta \text{nox}=2$ ,  
 $\Delta \text{n}^\circ \text{ coord}=2$

# Reações elementares

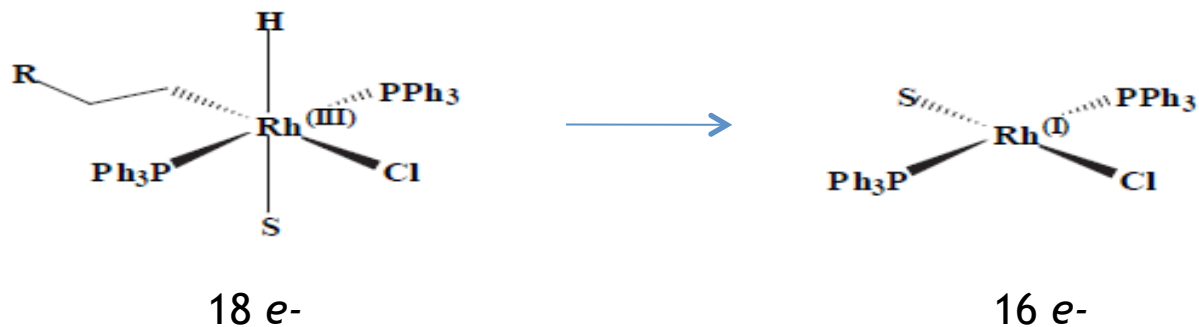
## ADIÇÃO OXIDATIVA



- A adição oxidativa de uma molécula  $\text{AX}$  a um complexo causa a dissociação da ligação  $\text{A-X}$  e a coordenação dos dois fragmentos.
- As moléculas covalentes  $\text{AX}$  ( $\text{H-X}$ ,  $\text{C-X}$ ,  $\text{H-H}$ ,  $\text{C-H}$ ,  $\text{C-C}$ , etc.) se adicionam ao metal de transição em baixo estado de oxidação, causando o aumento do mesmo em duas unidades.

# Reações elementares

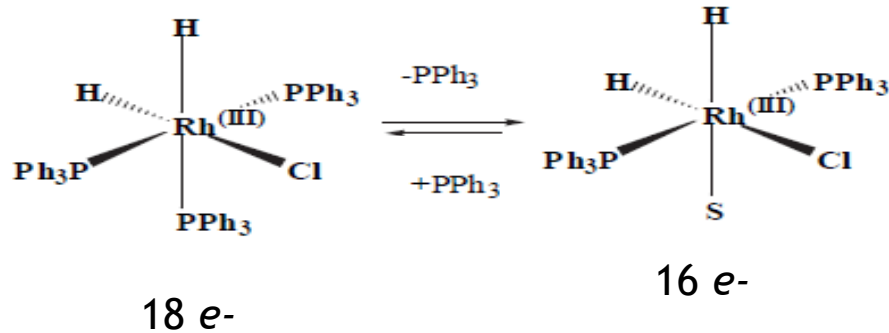
## ELIMINAÇÃO REDUTIVA



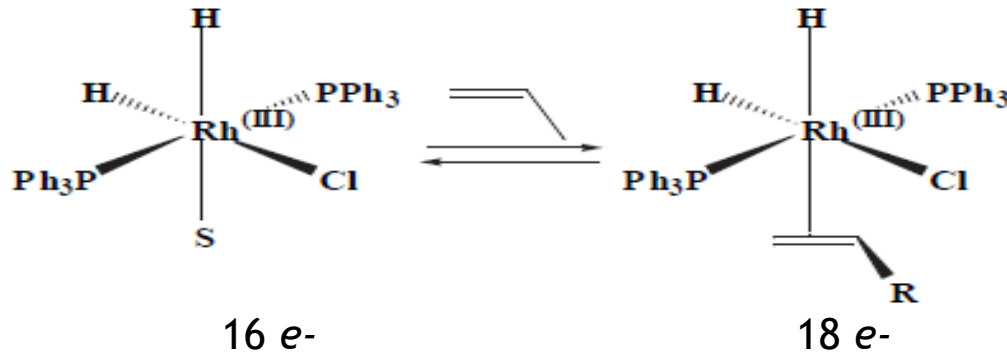
- Inverso da adição oxidativa, o produto é a formação de uma molécula AX a partir de dois fragmentos coordenados ao metal.
- O estado de oxidação do metal diminui em duas unidades.

# Reações elementares

## DISSOCIAÇÃO e ASSOCIAÇÃO



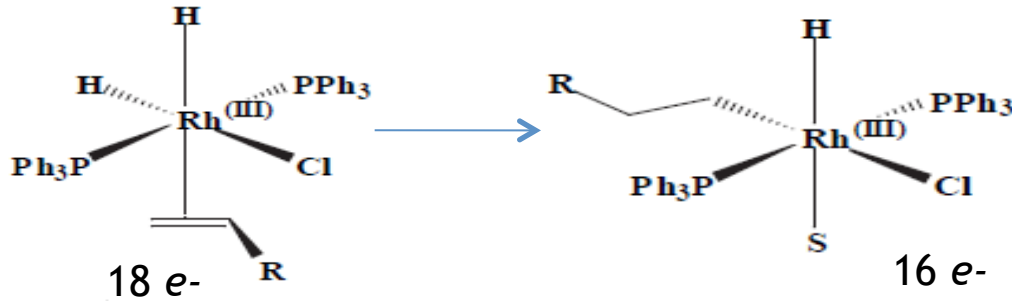
- Etapa sensível a natureza do grupo do ligante fosfina (aspectos estéreos e eletrônicos)



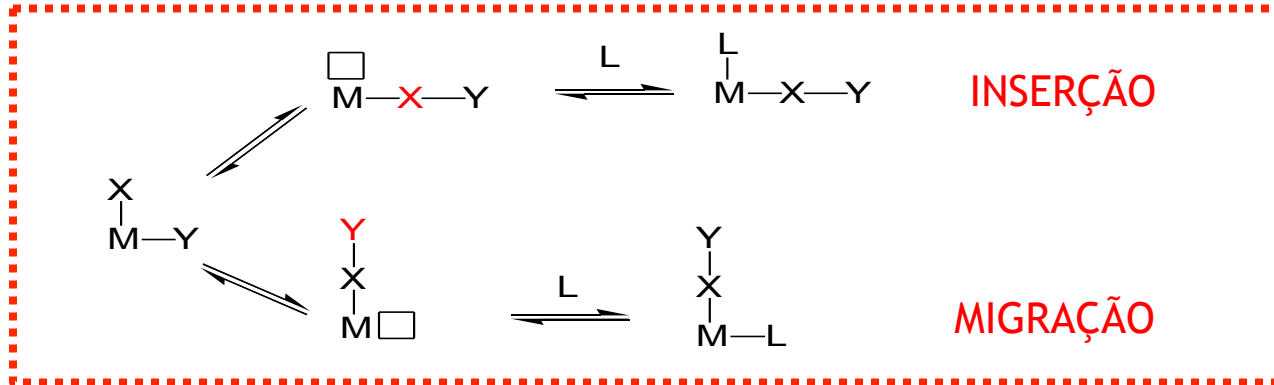
- *metal não muda de estado de oxidação*

# Reações elementares

## INSERÇÃO/MIGRAÇÃO -ELIMINAÇÃO

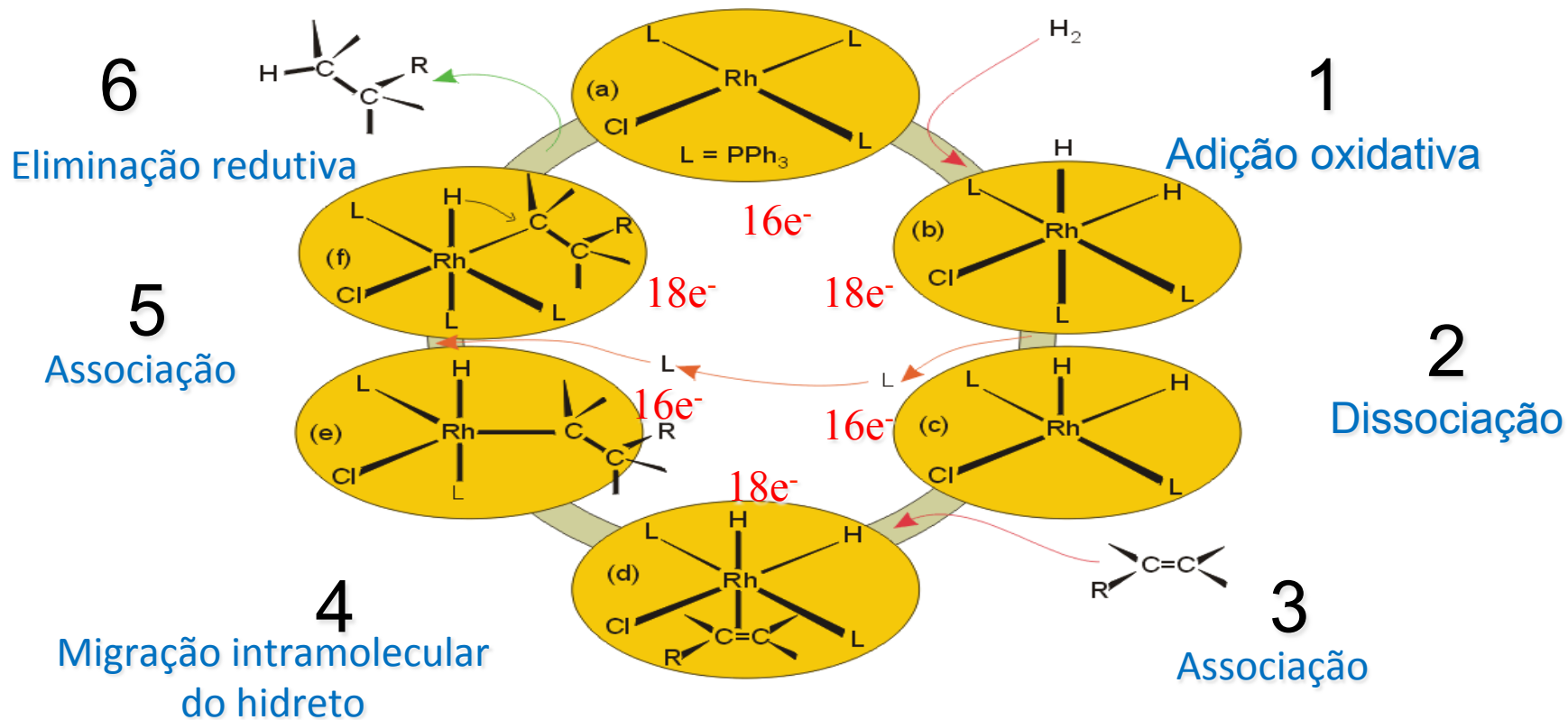


• *metal não muda de estado de oxidação*

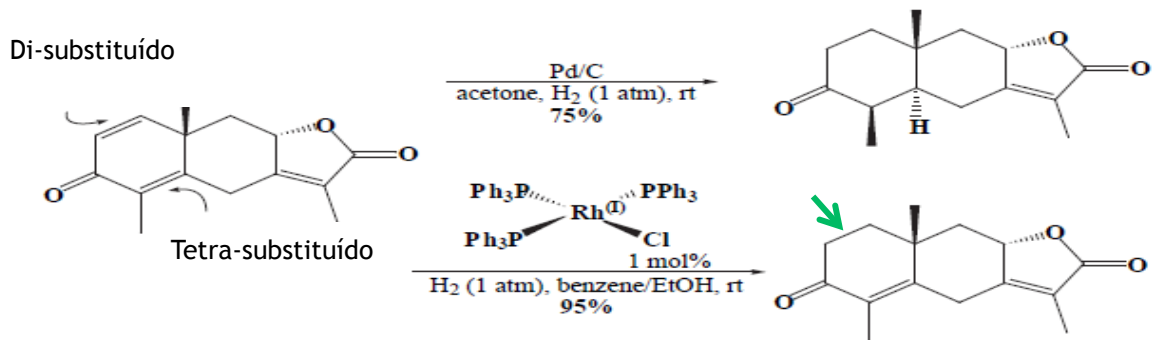




# Catálise e as ferramentas da química organometálica -reações elementares

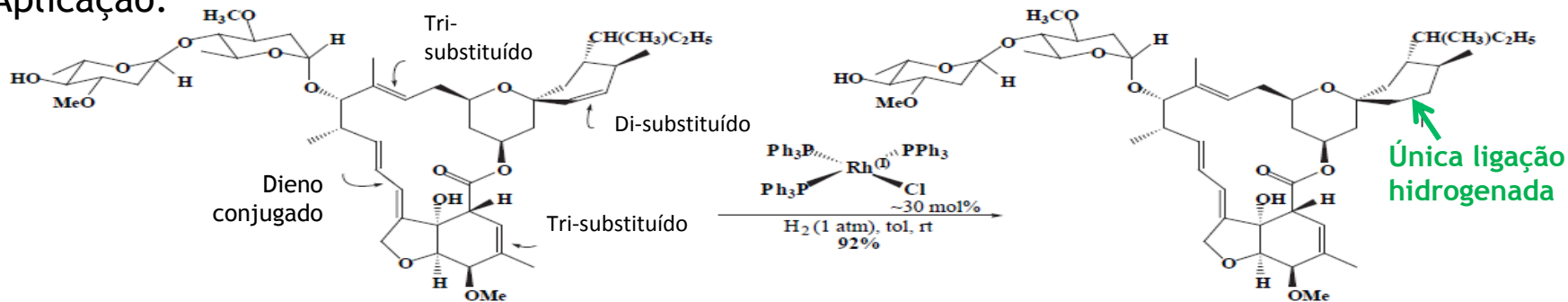


# Catálise homogênea x heterogênea x seletividade



J. R. Pedro et al., *J. Org. Chem.* 1996, 61, 3815

## Aplicação:



# Catálise Homogênea X Heterogênea

## • *Quanto à Eficiência*

---

	<b>Homogênea</b>	<b>Heterogênea</b>
<i>Centros ativos</i>	todos os átomos metálicos	apenas os átomos da superfície
<i>Concentração</i>	baixa	alta
<i>Seletividade</i>	alta	baixa
<i>Problemas de difusão</i>	praticamente ausente	presente
<i>Condições reacionais</i>	brandas (50-200°C)	severas (>250°C)
<i>Aplicabilidade</i>	limitada	ampla
<i>Perda de atividade</i>	Reações irreversíveis com os produtos (formação de clusters), envenenamento	Sinterização dos grãos metálicos, envenenamento

---

# Catálise Homogênea X Heterogênea

- *Quanto às propriedades do catalisador*

	Homogênea	Heterogênea
<i>Estrutura/ estequiometria</i>	definida	indefinida
<i>Possibilidades de modificação</i>	alta	baixa
<i>Estabilidade térmica</i>	baixa	alta
<i>Separação do catalisador</i>	difícil (destilação, decomposição química, extração)	desnecessária (ex. leito-fixo) ou por simples filtração (ex. suspensão)
<i>Reciclagem do catalisador</i>	possível	desnecessária (ex. leito-fixo) ou fácil (ex. suspensão)
<i>Custo por perdas do catalisador</i>	alto	baixo



## QFL1606 – Química Ambiental III

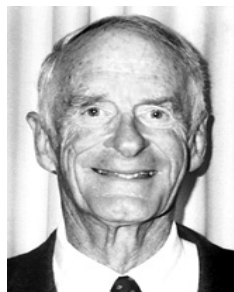
# 4. Catálise para uma Química Verde– Parte 4

**Profa. Liane M. Rossi**

Departamento de Química Fundamental  
Instituto de Química da Universidade de São Paulo

# Prêmio Nobel de Química 2001

Catálise  
assimétrica com  
ligantes quirais



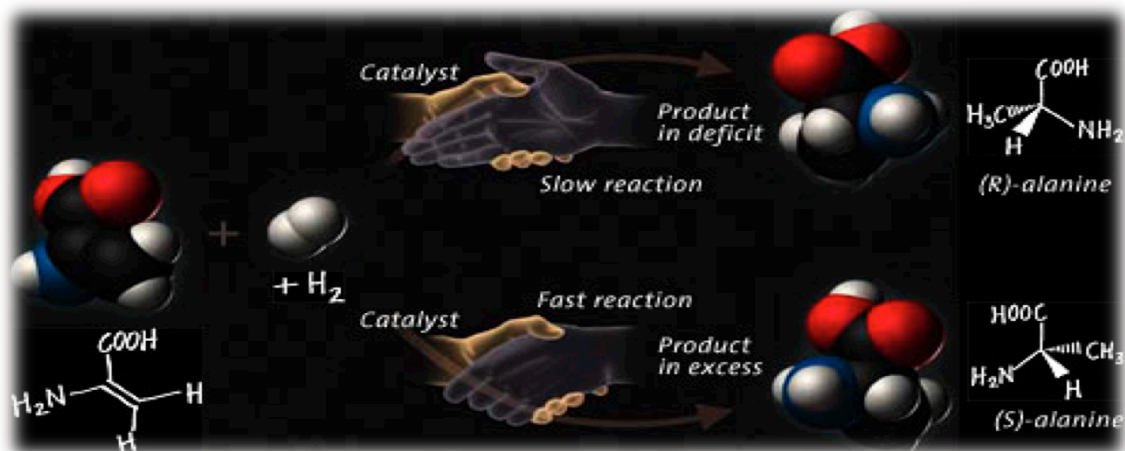
Knowles



Noyori

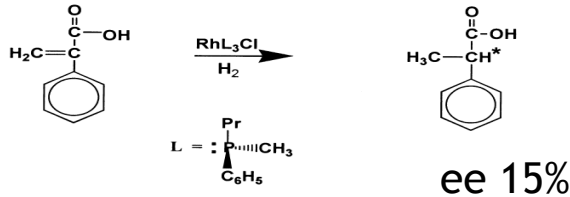


Sharpless

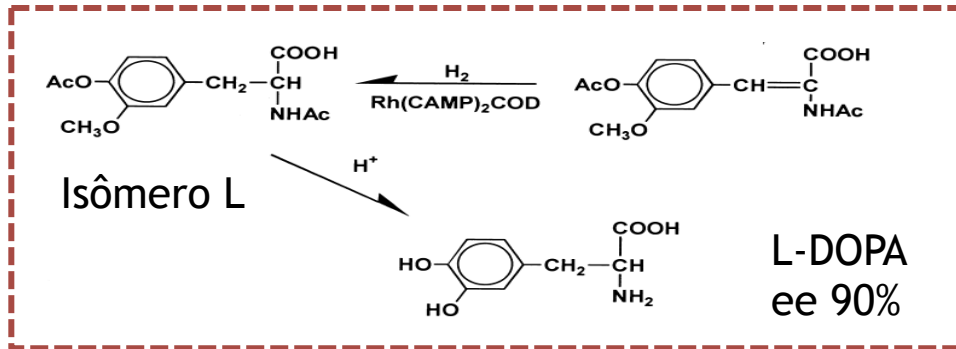


# Hidrogenação assimétrica

W. S. Knowles - substituição do ligante  $\text{PPh}_3$  por uma fosfina quiral demonstra que um complexo metálico quiral pode transferir quiralidade a um substrato pró-quiral durante a hidrogenação.

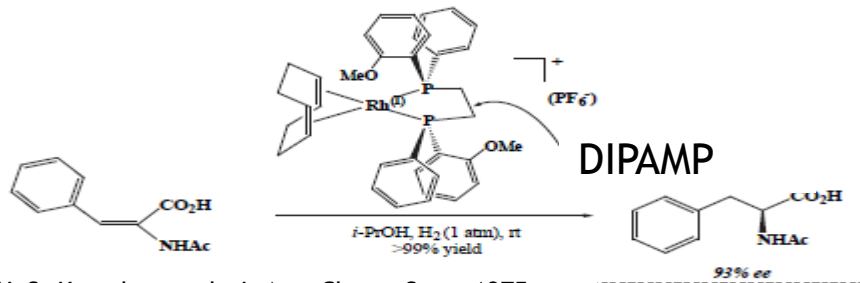
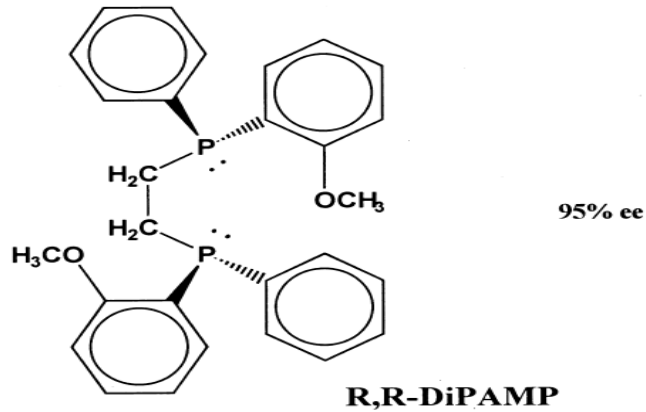


W. S. Knowles and M. J. Sabacky, Chem. Commun. 1968, 1445



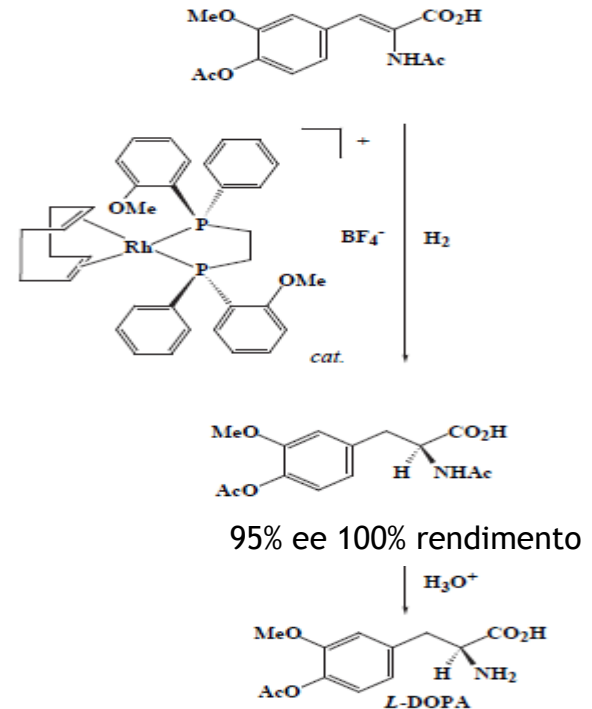
Fosfinas testadas		ee
1	$[\text{CH}_2\text{CH}^*(\text{Me})(\text{Et})]_2$	1%
2	Me, n-Pr	28%
3	Me, i-Pr	28%
4	Me, ciclo-hexil	32%
5	Me, fenil (PAMP)	58%
6	Me, ciclo-hexil (CAMP)	88%

# Hidrogenação assimétrica - Knowles



W. S. Knowles et al, J. Am. Chem. Soc., 1975,  
 97, 2567

## Processo Monsanto





# Prêmio Nobel de Química 2005

## Reações de metátese



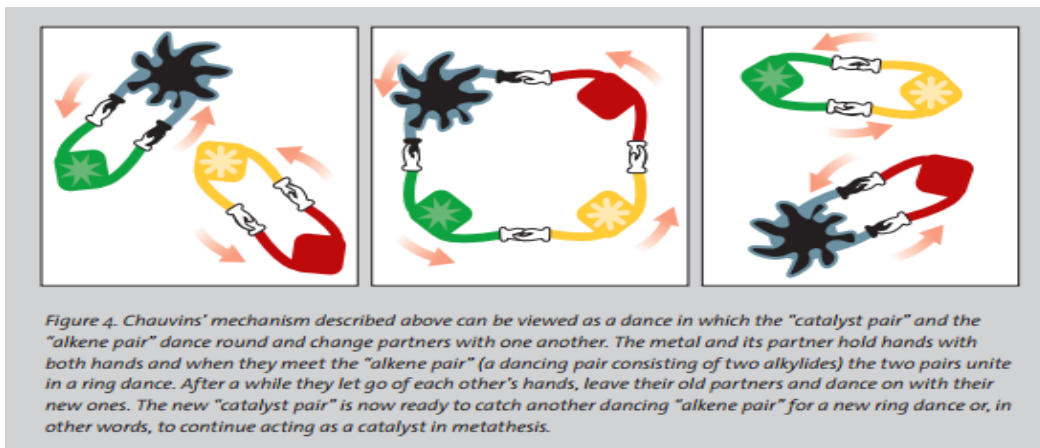
Photo: U. Montan  
**Yves Chauvin**



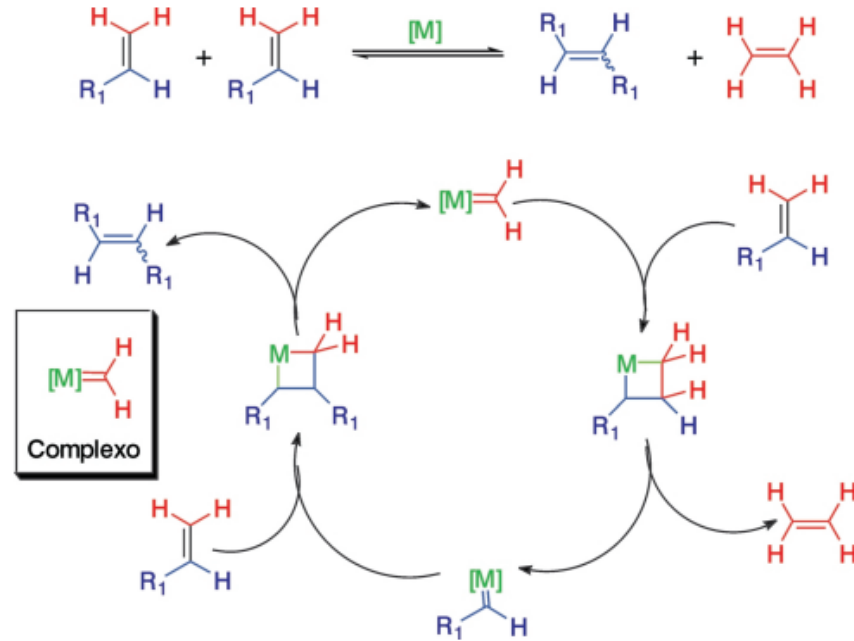
Photo: R. Paz  
**Robert H. Grubbs**



Photo: L.B. Hetherington  
**Richard R. Schrock**



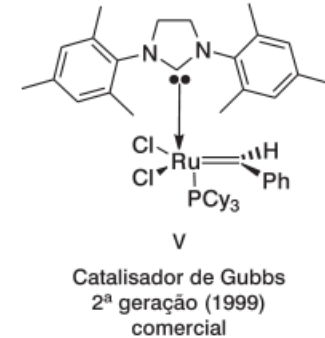
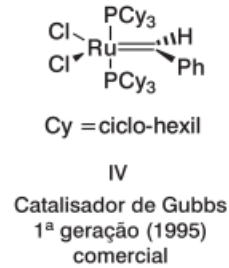
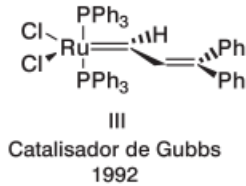
# Reação de metátese de olefinas



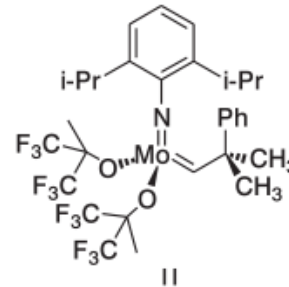
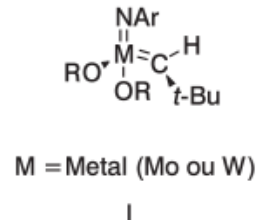
Mecanismo proposto por Chauvin, com a formação do complexo alquilideno

# Metátese – alguns catalisadores

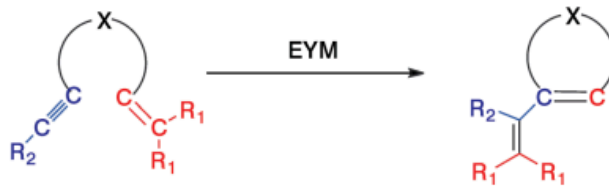
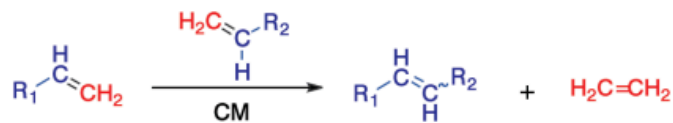
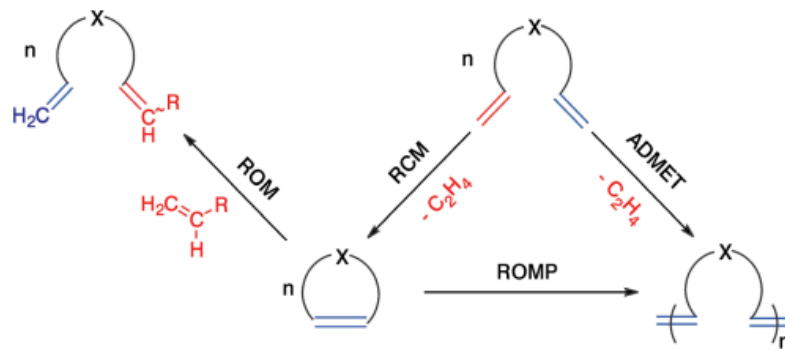
## Catalisadores de Grubbs



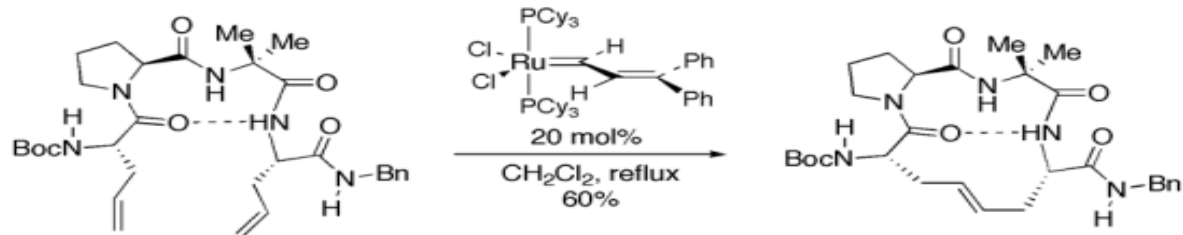
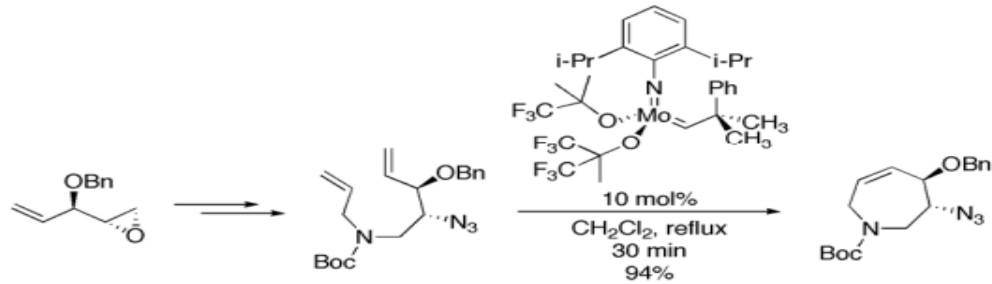
## Catalisadores de Schrock



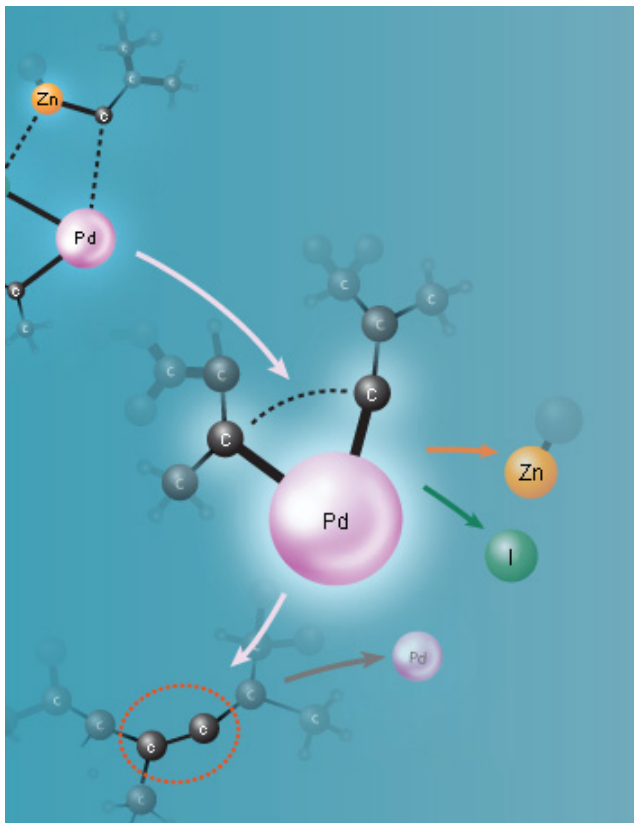
# Tipos de reação de metátese de olefinas e alquinos



# Metátese de olefinas - aplicação



# Prêmio Nobel de Química 2010



Reações de acoplamento Carbono-carbono catalisadas por paládio



© The Nobel Foundation. Photo: U. Montan

**Richard F. Heck**

Prize share: 1/3



© The Nobel Foundation. Photo: U. Montan

**Ei-ichi Negishi**

Prize share: 1/3



© The Nobel Foundation. Photo: U. Montan

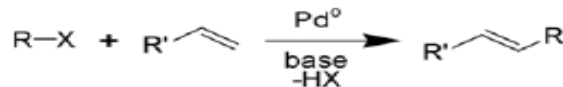
**Akira Suzuki**

Prize share: 1/3

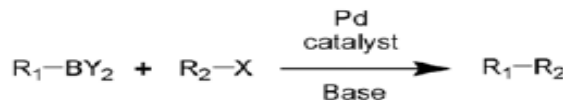
# Reações de acoplamento C-C

Os acoplamentos cruzados catalisados por paládio são de grande importância e são usados, por exemplo, em aproximadamente um quarto de todas as reações realizadas pela indústria farmacêutica.

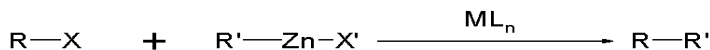
## Heck Reaction



## Suzuki Coupling



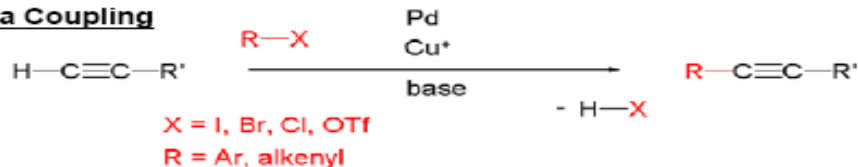
## Negishi Reaction



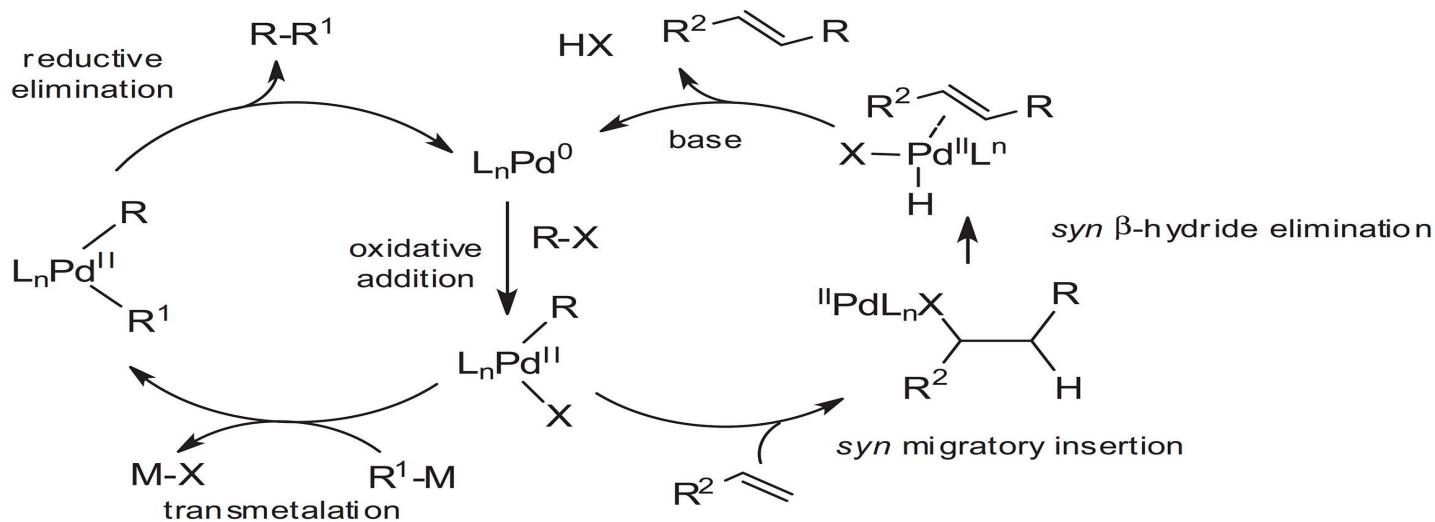
## Stille Coupling



## Sonogashira Coupling



# Mecanismo catálise homogênea



Negishi (M = ZnR)

Suzuki-Miyaura [M = B(OH)<sub>2</sub> or B(OR)<sub>2</sub>]

Stille (M = SnR<sub>3</sub>)

Sonogashira (M = Cu<sup>I</sup>)

Heck-Mizoroki

Heck-Matsuda (with  $[L_nPd^{II}R]^+$  after oxidative addition)



# Mecanismo catálise homogênea

ACCOUNTS  
of chemical research

## Computational Perspective on Pd-Catalyzed C–C Cross-Coupling Reaction Mechanisms

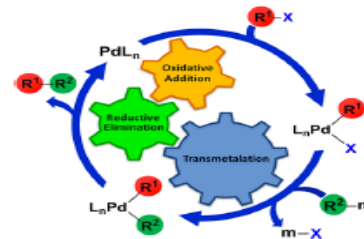
MAX GARCÍA-MELCHOR,<sup>†,‡</sup> ATAUALPA A. C. BRAGA,<sup>‡,§</sup>  
AGUSTÍ LLEDÓS,<sup>†</sup> GREGORI UJAQUE,<sup>\*,†</sup> AND  
FELIU MASERAS<sup>\*,†,‡</sup>

<sup>†</sup>Departament de Química, Edifici C.n, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Cerdanyola del Vallès, Catalonia, Spain, <sup>‡</sup>Institute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ), Avda. Països Catalans, 16, 43007 Tarragona, Catalonia, Spain, and <sup>§</sup>Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP 05508-900, Brazil

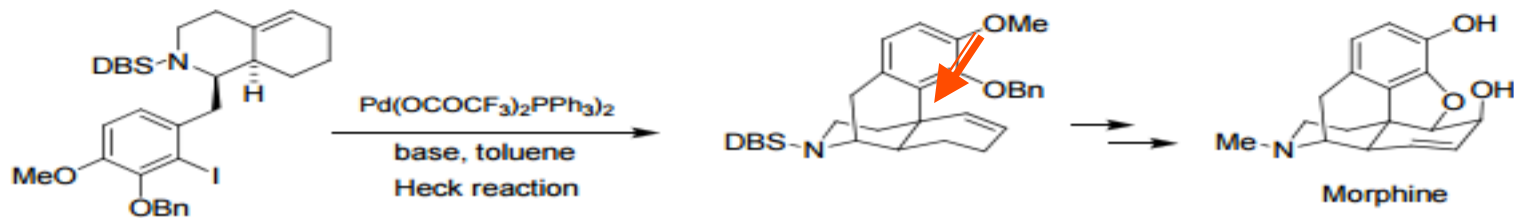
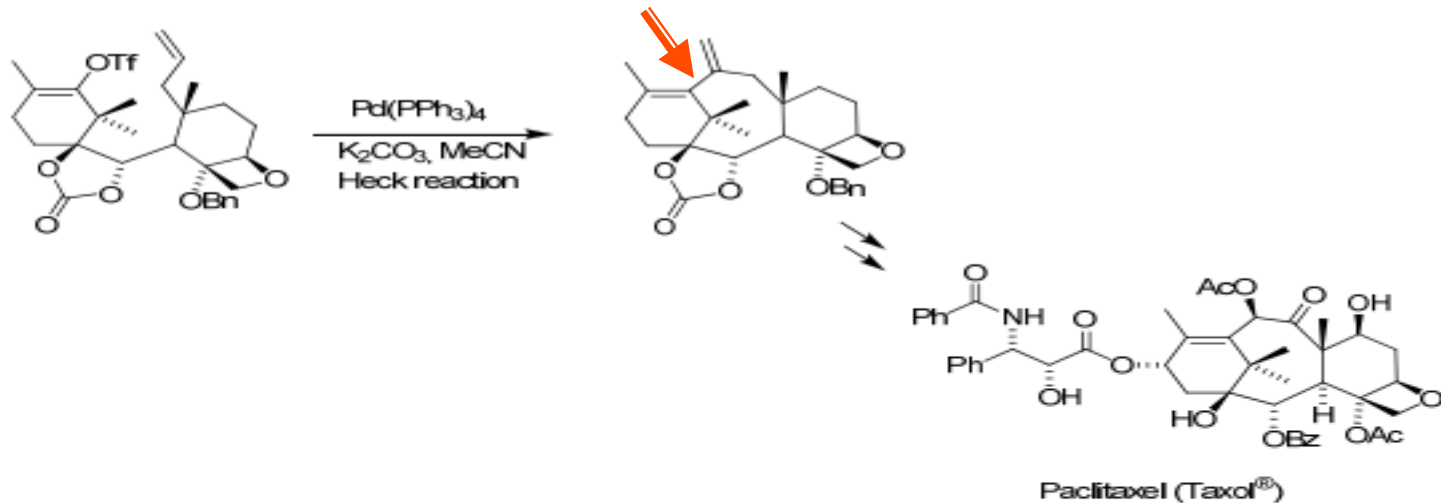
RECEIVED ON MARCH 21, 2013

### CONSPECTUS

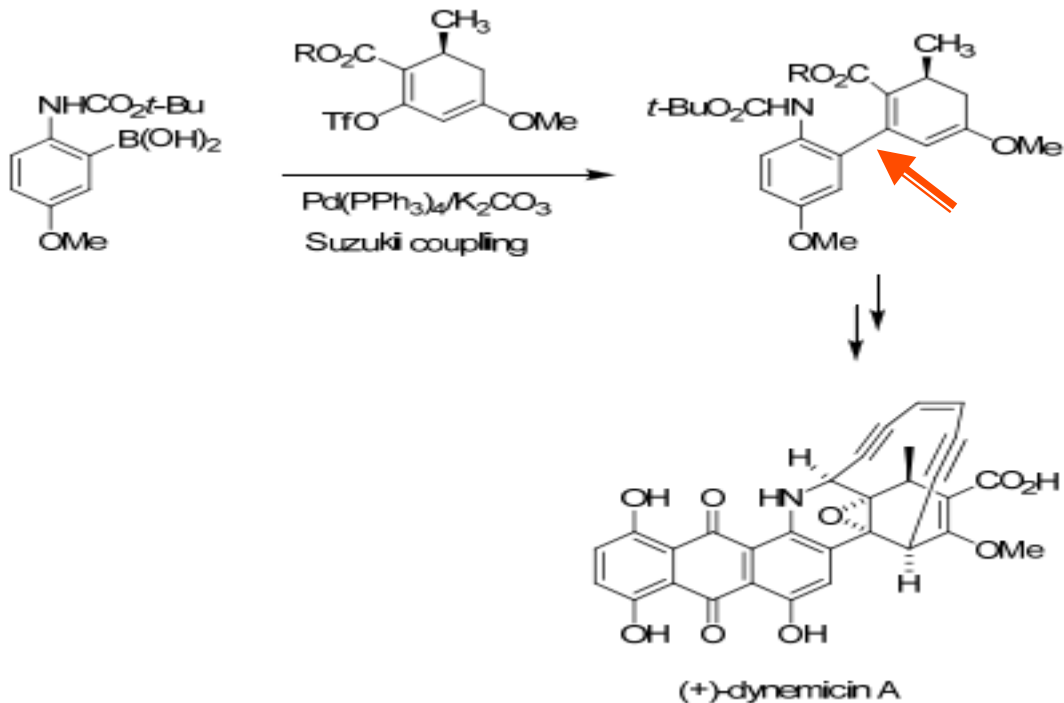
Palladium-catalyzed C–C cross-coupling reactions (Suzuki–Miyaura, Negishi, Stille, Sonogashira, etc.) are among the most useful reactions in modern organic synthesis because of their wide scope and selectivity under mild conditions. The many steps involved and the availability of competing pathways with similar energy barriers cause the mechanism to be quite complicated. In addition, the short-lived intermediates are difficult to detect, making it challenging to fully characterize the mechanism of these reactions using purely experimental techniques. Therefore, computational chemistry has proven crucial for elucidating the mechanism and shaping our current understanding of these processes. This mechanistic elucidation provides an opportunity to further expand these reactions to new substrates and to refine the selectivity of these reactions.



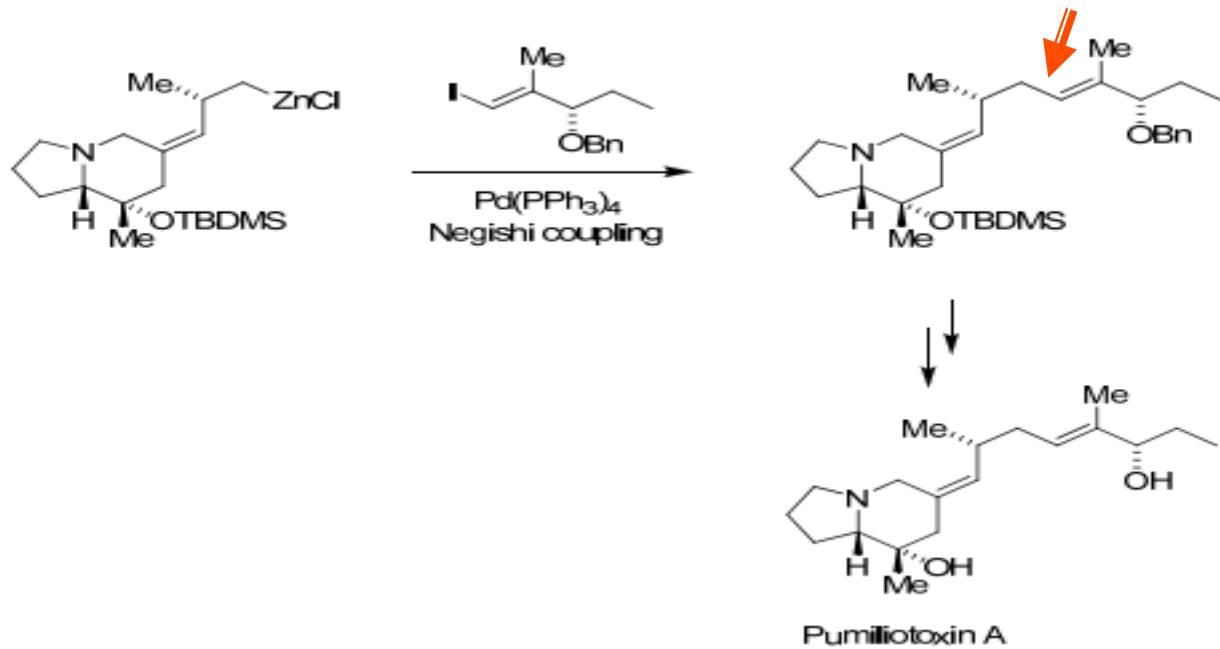
# Reações de acoplamento C-C: Reação de Heck



# Reações de acoplamento C-C: Reação de Suzuki

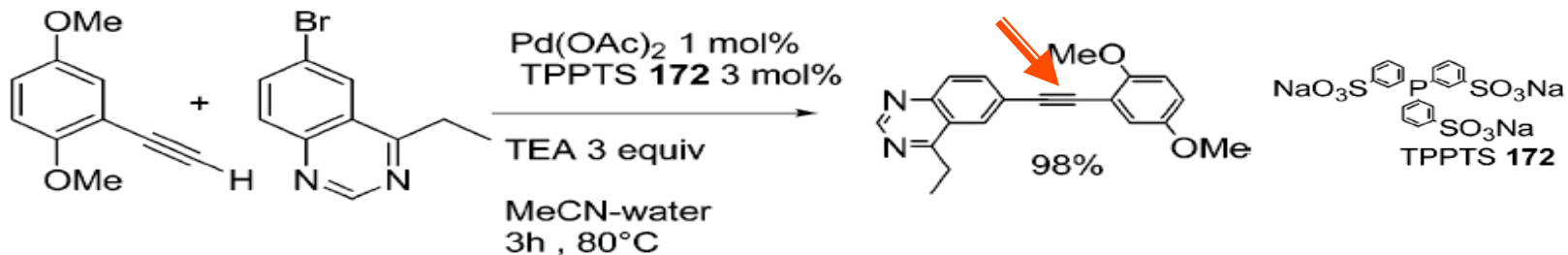
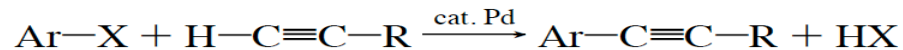


# Reações de acoplamento C-C: Reação de Negishi

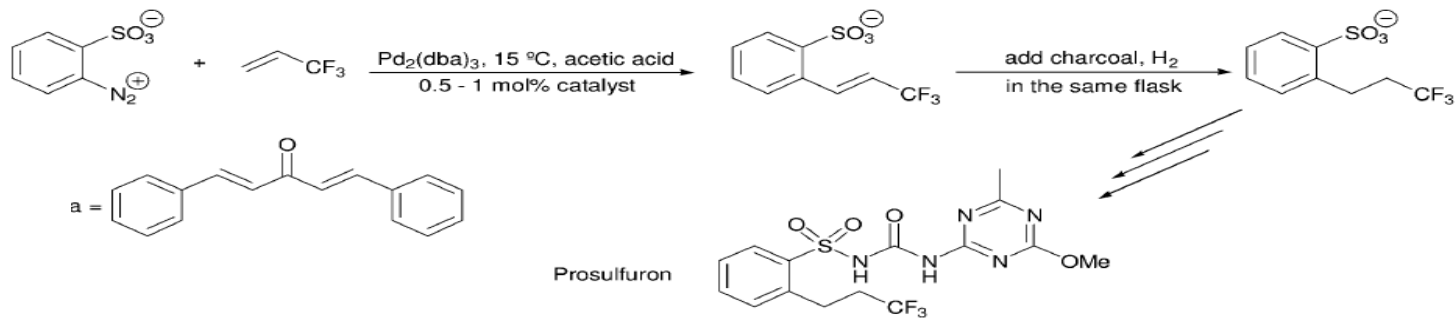


# Reações de acoplamento C-C: Reação de Sonogashira

Sonogashira Reaction:

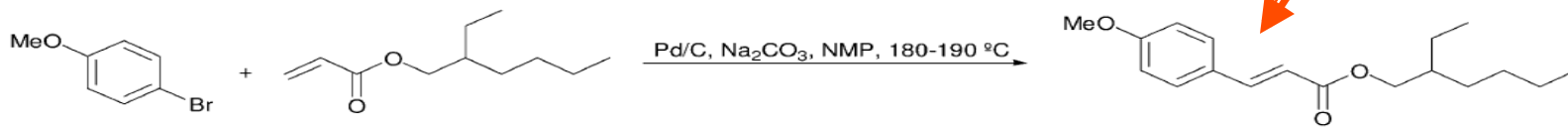


# Reações de acoplamento C-C – uso industrial



**Scheme 5.50** First industrial application of the Heck reaction.

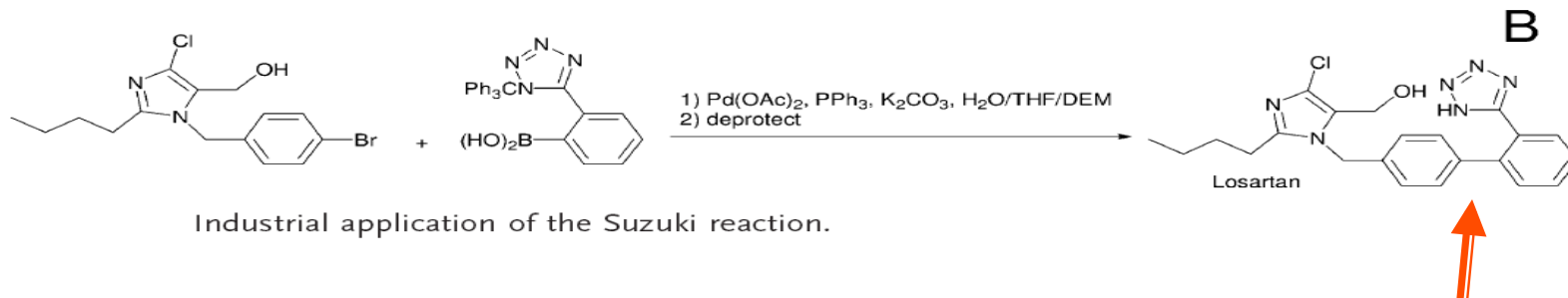
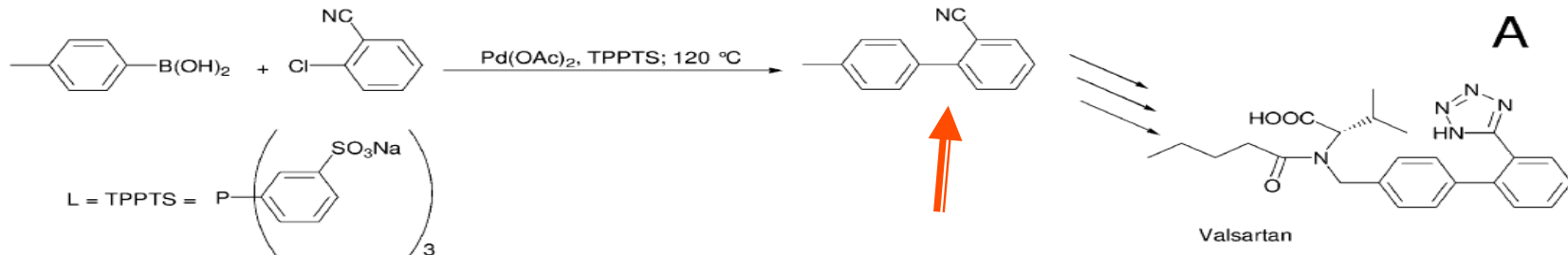
herbicide



Sunscreen production with immobilized Pd.

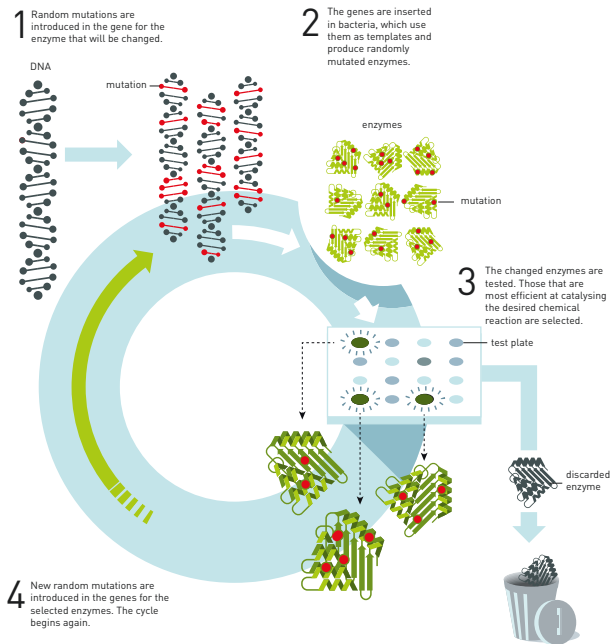
Industrial production of the UV-B sunscreen 2-ethylhexyl-*p*-methoxy-cinnamate

# Reações de acoplamento C-C-- uso industrial



Industrial application of the Suzuki reaction.

# Prêmio Nobel de Química 2018



© Nobel Media AB. Photo: A. Mahmoud  
**Frances H. Arnold**  
Prize share: 1/2



© Nobel Media AB. Photo: A. Mahmoud  
**George P. Smith**  
Prize share: 1/4



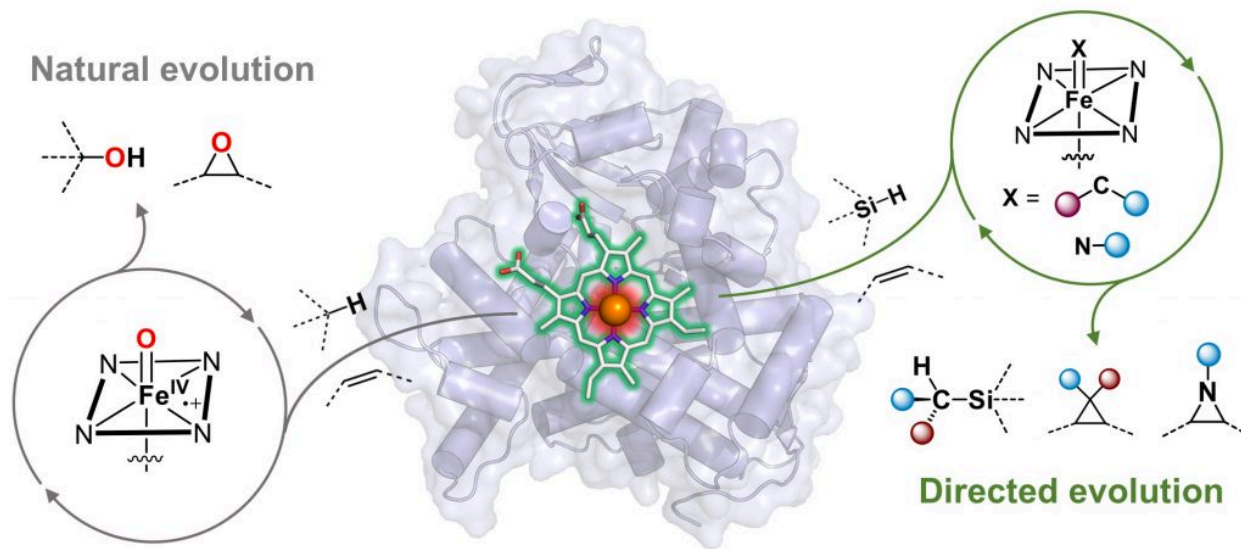
© Nobel Media AB. Photo: A. Mahmoud  
**Sir Gregory P. Winter**  
Prize share: 1/4

Frances Arnold recebeu o premio pelos estudos em evolução dirigida de enzimas que tem uma importancia muito grande em química sintética e biocatálise. O desenho de novas enzimas pode mudar a química que fazemos hoje em dia!



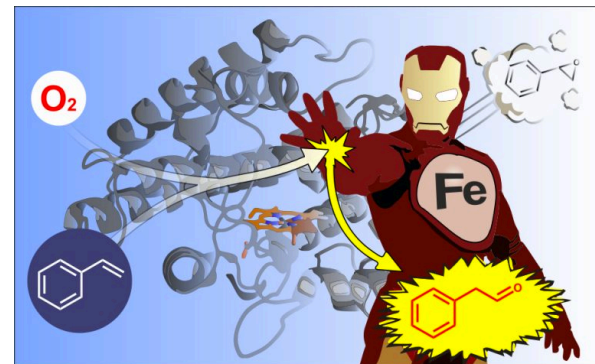
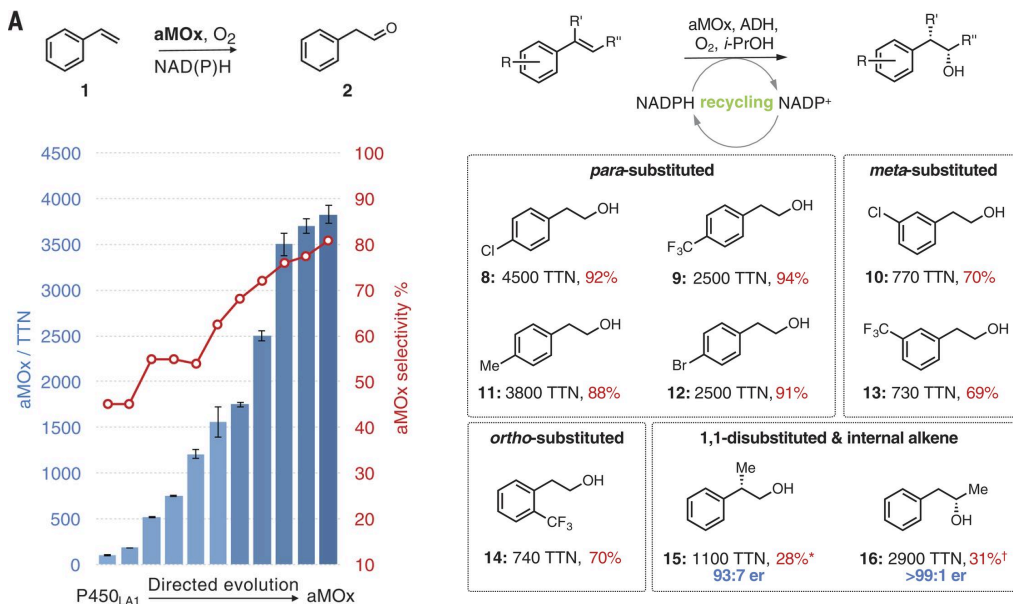
# Evolução dirigida para aplicação em síntese orgânica

Com a evolução dirigida, projetamos biocatalisadores para atingir níveis de atividade e seletividade que geralmente são superiores a seus equivalentes sintéticos, na formação de ligações carbono-carbono.



# Evolução dirigida para aplicação em síntese orgânica

Com a evolução dirigida da enzima citocromo P 450 , novos biocatalisadores foram obtidos para atingir níveis de atividade superiores e seletividade para a reação de oxidação de alquenos aos aldeídos (sem formar epóxidos). Essa reação tb foi usada para produzir álcoois enantiomericamente puros.



# Referências bibliográficas

Química Inorgânica, D. F. Shriver, P. W. Atkins, 3ªEd., Bookman, 2003, cap 17.

Química organometálica- elementos do bloco d, J. Dupont, Bookman, 2005.

Industrial catalysis: A practical Approach, J. Hagen, Wiley-VCH, 2006.

Catálise Heterogênea, Martin Schmal, SYNERGIA, 2011

Catalytic Chemistry, B. C. Gates, John Wiley & Sons, 1992.

The organometallic chemistry of transition metals, R.H.Crabtree, 5a ed. John Wiley & Sons, 2009.