

Atividade 1 – TON & TOF

QFL 5835 – Catálise: uma visão integrada

Douglas Lopes, 7990061

Publicações

(1) Mechanistic insight into cobalt-catalyzed stereodivergent semihydrogenation of alkynes: The story of selectivity control. Qi, X. et al. *Journal of Catalysis* 362, **2018**, 25-34.

(2) Mild homogeneous oxidation and hydrocarboxylation of cycloalkanes catalyzed by novel dicopper (II) aminoalcohol-driven cores. Fernandes, T. A. et al. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 426, **2017**, 357-367.

(3) Functionalized superparamagnetic Fe₃O₄ as an efficient quasi-homogeneous catalyst for multicomponent reactions. Rajesh, U. C. et al. *RSC Advances* 4, **2014**, 41323-41330.

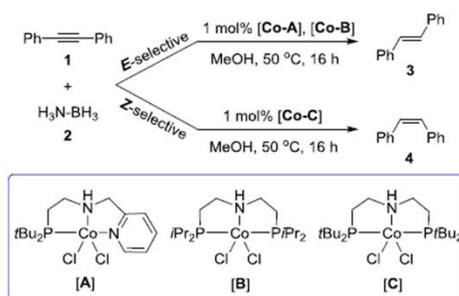
(4) Ternary intermetallic LaCoSi as a catalyst for N₂ activation. Gong, Y. et al. *Nature Catalysis* 1, **2018**, 178-185.

(5) Iridium Catalysts for Acceptorless Dehydrogenation of Alcohols to Carboxylic Acids: Scope and Mechanism Cherepakhin V., Williams T. J. *ACS Catalysis* 8, **2018**, 3754-3763.

Mechanistic insight into cobalt-catalyzed stereodivergent semihydrogenation of alkynes: The story of selectivity control.

Qi, X. et al. *Journal of Catalysis* 362, 2018, 25-34.

X. Qi *et al.* desenvolveram uma série de catalizadores NNP e PNP *pincer* cobalt eficientes para semi-hidrogenação de alquinos. Os catalizadores exibem alta estereosseletividade, não havendo formação de produtos completamente reduzidos. A investigação se dá no âmbito da quimiosseletividade e estereodivergência dos catalizadores [A], [B] e [C], sob o ponto de vista mecanístico, fazendo-se uso de ferramentas de cálculo DFT.



Scheme 1. Stereodivergent transfer semihydrogenation of alkynes using cobalt pincer complexes.

Mechanistic insight into cobalt-catalyzed stereodivergent semihydrogenation of alkynes: The story of selectivity control

Qi, X. et al. *Journal of Catalysis* 362, 2018, 25-34.

A investigação do mecanismo via cálculos DFT foi confrontada com dados experimentais para as reações utilizando-se o catalisadores [A], [B] e [C], conforme a Tabela 1. O valor de TON é expresso em mol%, porém não há dados explícitos sobre o TOF. A publicação não exhibe gráficos de conversão do reagente, o que impede um cálculo apropriado para o valor de TOF. Assim sendo, só possível estimar muito grosseiramente o valor utilizando os rendimentos e conversões expostos, levando-se ainda em consideração, que o dado obtido é subestimado em relação ao dado real, em se tratando da avaliação da cinética de reação. Não obstante, para a linha 5 da tabela 1, foi adicionada uma nova quantidade de [C] após 3h de reação, tornando, portanto, o cálculo de TOF mais impreciso ainda.

Portanto, os valores de TOF que puderam ser obtidos para as reações em questão possuem, intrinsecamente, pouco significado para a cinética do processo.

Table 1
Cobalt Complex [A] and [C] Catalyzed Semi-hydrogenation of 1,2-diphenylethyne.^a

Entry	[Co]	t/h	Conv. 1 (%) ^c	Yield 3 (%) ^c	Yield 4 (%) ^c
1	[A]	3	100	99	0
2	[B]	3	100	99	0
3	[C]	3	78	7	69
4	[C]	16	78	7	70
5 ^b	[C]	16	96	7	87

^a Reaction conditions: substrate 1 (89 mg, 0.5 mmol), [Co] (0.00375 mmol, 0.75 mol%), H₃NBH₃ (15.5 mg, 0.5 mmol) in MeOH (2 mL) at 50 °C for t h.

^b More [C] (1.6 mg, 0.75 mol%) was added to this reaction system after 3 h.

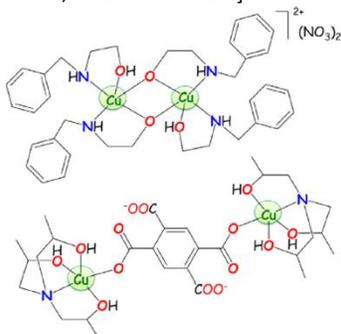
^c The conversion and yield were determined by gas chromatography using biphenyl as the internal standard.

Entry from Table 1	TOF (mol mol ⁻¹ h ⁻¹)
1	44,0
2	44,0
3	30,7
4	5,83
5	7,25

Mild homogeneous oxidation and hydrocarboxylation of cycloalkanes catalyzed by novel dicopper (II) aminoalcohol-driven cores.

Fernandes, T. A. et al. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 426, 2017, 357-367.

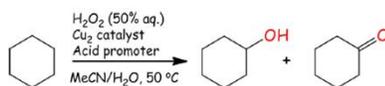
Alquenos são substratos bastante inertes em relação à funcionalização da ligação C-H para a síntese de produtos oxidados, porém são extremamente abundantes na natureza e possuem baixo custo. Os compostos de coordenação **1** e **2** possuem sítios ativos *multicopper* inserido em um *N,O-environment*, inspirados em biocatalizadores, capazes de agir como catalizadores homogêneos em reações de oxidação de cicloalcanos com peróxido de hidrogênio fornecendo como produtos cetonas e álcoois; e hidrocarboxilação de cicloalcanos fornecendo o respectivo ácido carboxílico.



Scheme 1. Structural formulae of dicopper(II) compounds **1** (top) and **2** (bottom).

Mild homogeneous oxidation and hydrocarboxylation of cycloalkanes catalyzed by novel dicopper (II) aminoalcohol-driven cores.

Fernandes, T. A. et al. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 426, 2017, 357-367.



Scheme 2. Oxidation of cyclohexane to cyclohexanol and cyclohexanone.

A publicação se apresenta bastante rica em termos da análise da performance dos catalisadores **1** e **2**. Ainda que valores de TON e TOF não estejam explicitados para a maior parte dos testes catalíticos realizados, é possível calculá-los com maior precisão graças a presença de curvas cinéticas para diferentes experimentos.

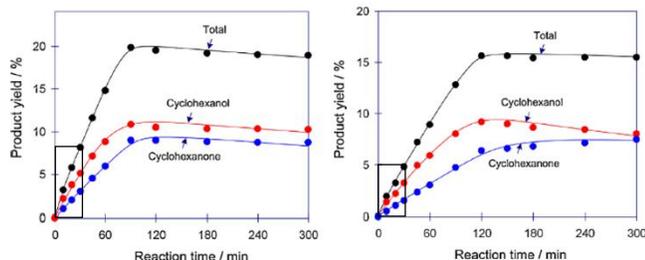
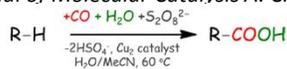


Fig. 3. Kinetic curves of product accumulation in the cyclohexane oxidation by H_2O_2 catalyzed by **1** (a) and **2** (b) in the presence of TFA promoter. Reaction conditions: pre-catalyst **1** or **2** (5 μ mol), TFA (0.05 mmol), C_6H_{12} (1.0 mmol), H_2O_2 (5.0 mmol), CH_3CN (up to 2.5 mL of the total volume), 50 °C.

Catalisador	TON (mol mol ⁻¹)	TOF (mol mol ⁻¹ h ⁻¹)
1	40	34
2	32	20

Mild homogeneous oxidation and hydrocarboxylation of cycloalkanes catalyzed by novel dicopper (II) aminoalcohol-driven cores.

Fernandes, T. A. et al. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 426, 2017, 357-367.



Scheme 3. Hydrocarboxylation of C_n cycloalkanes into C_{n-1} cycloalkanecarboxylic acids.

Curiosamente, a mesma publicação fornece poucos dados no que se refere à hidrocarboxilação de cicloalcanos. Apenas os dados expostos na **Tabela 3** são reportados, não havendo curvas cinéticas para as investigações catalíticas como fora observado para experimentos anteriores. Portanto, não é mais possível estimar valores confiáveis de TOF. Trata-se de uma situação crítica pois impede, de certa forma, a comparação da performance do catalisador para as diferentes reações abordadas no mesmo artigo.

As estimativas dos TOFs foram feitas considerando-se como principal produto o ácido carboxílico.

Table 3
Single-pot hydrocarboxylation of C_n (n=5–8) cycloalkanes into the corresponding C_{n-1} cycloalkanecarboxylic acids catalyzed by 1 and 2^a.

Entry	Cycloalkane	Catalyst	Product Yield, % ^b			
			Acid	Ketone	Alcohol	Total ^c
1	C ₅	1	26.7	0.5	0.1	27.3
2		2	20.9	0.3	0.1	21.3
3	C ₆	1	38.4	1.5	0.3	40.2
4		2	38.2	2.1	0.4	40.7
5	C ₇	1	24.2	9.5	2.7	36.4
6		2	26.1	8.3	2.2	36.6
7	C ₈	1	13.4	11.8	4.8	30.0
8		2	10.1	10.4	3.6	24.1

^a Cyclic ketones and alcohols are also formed as by-products. Reaction conditions (unless stated otherwise): cycloalkane (1.00 mmol), Cu catalyst (0.01 mmol), p(CO)=20 atm, K₂S₂O₈ (1.50 mmol), H₂O (2.0 mL)/MeCN (4.0 mL), 60 °C, 4 h in an autoclave (20.0 mL capacity).

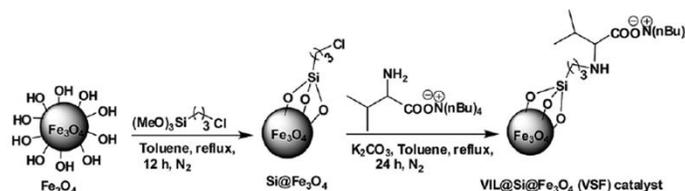
^b Moles of product/100 mol of alkane.

^c Yield of all products.

Entry from Table 3	TON (mol mol ⁻¹)	TOF (mol mol ⁻¹ h ⁻¹)
1	26,7	6,68
2	20,9	5,23
3	38,4	9,60
4	38,2	9,55
5	24,2	6,05
6	26,1	6,53
7	13,4	3,35
8	10,1	2,53

Functionalized superparamagnetic Fe₃O₄ as an efficient quasi-homogeneous catalyst for multicomponent reactions.

Rajesh, U. C. et al. *RSC Advances* 4, 2014, 41323-41330.



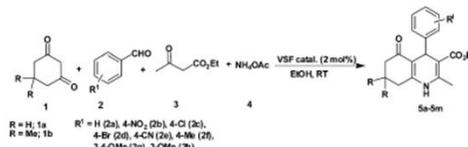
Scheme 1 Synthesis of [NBu₄][Val]@Si@Fe₃O₄ (VSF) catalyst.

O grupo de pesquisa preparou um catalizador pela imobilização ou suporte de líquido iônico [NBu₄][AA] em nanopartículas sólidas de Fe₃O₄ (VSF), capazes de exibir propriedades de catálise quase-homogênea, modalidade que permite se aproveitar das vantagens que a catálise homogênea e heterogênea tem a oferecer. O catalisador quase-homogêneo é utilizado na síntese *one-pot* de 1,4-dihidropiridinas e 2-amino-4-(indol-3-yl)-4H-chromenes.

Functionalized superparamagnetic Fe_3O_4 as an efficient quasi-homogeneous catalyst for multicomponent reactions.

Rajesh, U. C. et al. *RSC Advances* 4, 2014, 41323-41330.

A publicação apresenta completa caracterização do catalisador, bem como investigações de condições otimizadas para reações de obtenção de 1,4-dihidropiridinas. Os dados, organizados em tabelas, são apresentados explicitando-se tempo de reação e rendimentos, o que permitiria estimar um valor de TOF. Porém, o mais interessante fator do artigo é a comparação com outros catalisadores através do valor de TON já calculado pelos autores. Dentre as publicações examinadas até o presente momento esta é a primeira a avaliar e comparar a atividade catalítica usando dados de TON e não somente rendimento. Ainda assim, cabem críticas à publicação pela falta de dados cinéticos mais explícitos, visto que o valor de TOF só pode ser calculado para rendimentos altíssimos no tempo em que a reação se completa. Enfatiza-se, novamente, que determinar valores de TOF para rendimentos superiores a 20-30% é bastante vago sob o ponto de vista cinético do processo.



Scheme 2 VSF catalyzed one-pot synthesis of 1,4-dihydropyridines.

Table 3 Comparative study of MNP catalysts for the synthesis of 1,4-dihydropyridines 5a, 5j and 5m

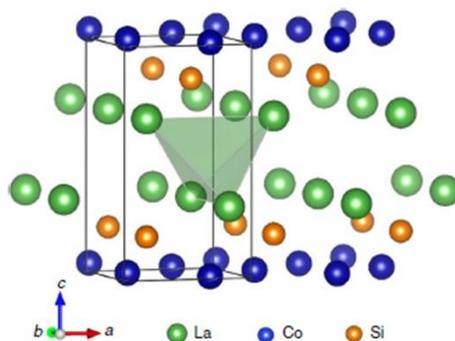
S	Catalyst	Time (min)	Temp. (°C)	Yield (%)	TON	Ref.
5m	γ - Fe_2O_3	25	90	95	6.53	28
5m	γ - Fe_2O_3 - SO_3H	60	90	98	9.44	29
5j	Fe_3O_4 - CeO_2	33	RT	93	3.75	30
5m	ZrO_2 - Al_2O_3 - Fe_3O_4	90	80	94	43.34	31
5a	VSF	25	RT	94	39.66	—
5m	VSF	35	RT	85	35.86	—

Catalisador	TOF (mol mol ⁻¹ h ⁻¹)
γ - Fe_2O_3	15,67
γ - Fe_2O_3 - SO_3H	9,44
Fe_3O_4 - CeO_2	6,82
ZrO_2 - Al_2O_3 - Fe_3O_4	28,89
VSF	95,18
VSF	61,47

Ternary intermetallic $LaCoSi$ as a catalyst for N_2 activation.

Gong, Y et al. *Nature Catalysis* 1, 2018, 178-185.

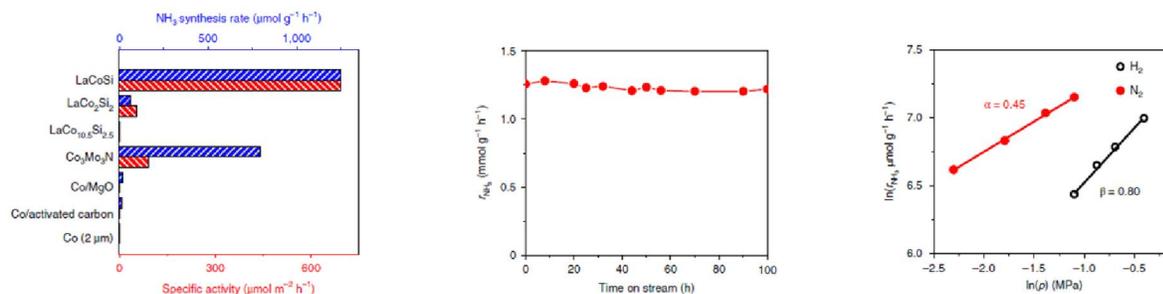
A ligação $N\equiv N$ possui uma enorme energia, configurando-se como um dos maiores desafios na síntese da amônia. A ativação da ligação N_2 é geralmente tratada como a etapa determinante da reação. O grupo de pesquisa foi capaz de desenvolver um catalisador intermetálico que promove a formação de amônia alterando a etapa determinante da reação sob condições moderadas.



Ternary intermetallic LaCoSi as a catalyst for N_2 activation.

Gong, Y et al. *Nature Catalysis* 1, 2018, 178-185.

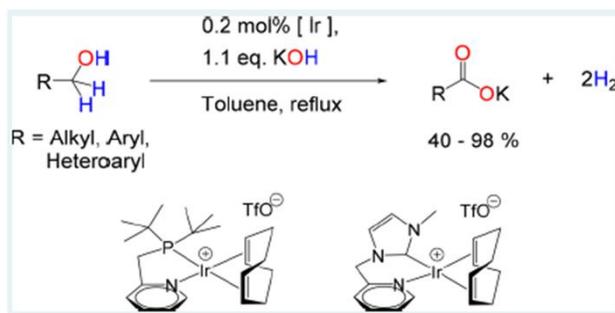
A análise catalítica e cinética do catalisador desenvolvido é extremamente detalhada na presente publicação, de forma que comparações com outras espécies capazes de promover a síntese da amônia são feitas a partir de valores de TOF (em unidades de $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$). Ainda que curvas cinéticas de conversão por tempo não sejam explicitamente publicadas, o grau de detalhamento dos autores merece admiração. Parâmetros como a ordem da reação em relação a cada um dos reagentes, bem como a etapa determinante da reação e durabilidade do catalisador (figuras abaixo) são sempre detalhados. O rendimento obtido para LaCoSi foi de 0,355% (o dobro comparado ao catalisador comercial utilizado). Valores de TON não foram calculados. Vale a crítica de que, os parâmetros reacionais não foram publicados, como por exemplo, massa de catalisador utilizada, proporção e quantidade de reagentes, o que dificulta que o leitor realize por si só o cálculo de TON.



Iridium Catalysts for Acceptorless Dehydrogenation of Alcohols to Carboxylic Acids: Scope and Mechanism

Cherepakhin V., Williams T. J. *ACS Catalysis* 8, 2018, 3754-3763.

Os autores desenvolveram catalisadores com sítios de Iridio tornando viável a desidrogenação de álcoois primários a ácidos carboxílicos. O escopo de substratos é bastante variado, havendo obtenção de ácidos carboxílicos ou carboxilatos em rendimentos de moderados a excelentes.



Iridium Catalysts for Acceptorless Dehydrogenation of Alcohols to Carboxylic Acids: Scope and Mechanism

Cherepakhin V., Williams T. J. *ACS Catalysis* 8, 2018, 3754-3763.

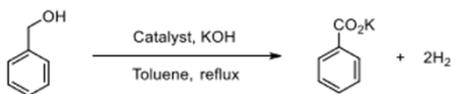


Table S2. Observed rate constants k_{obs} for benzyl alcohol dehydrogenation with different iridium pre-catalysts.

Pre-catalyst	k_{obs} , mL·h
1	18.9 ± 0.2
2	37.7 ± 0.7
5	8.0 ± 0.1

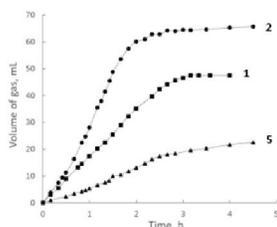


Figure S49. Hydrogen evolution profiles of benzyl alcohol dehydrogenation with 1, 2, and 5.

Trata-se da mais completa publicação dentre as analisadas. Ainda que TON e curvas cinéticas não sejam apresentadas para todos os substratos utilizados nos testes catalíticos (o que é perfeitamente compreensível devido ao grande escopo de substratos utilizados), os autores exploraram dados de TON e constante de velocidade da reação (que pode ser relacionado ao TOF) para o álcool benzoico (escolhido por evitar reação de Guerbet, gerando subprodutos). A constante de velocidade para os catalizadores 1, 2 e 5 permitem, quantitativamente, avaliar quantitativamente a eficiência das espécies contendo Ir. Não obstante, para os complexos 1 e 2, o número de turnovers reportado é de 16400 e 40600, respectivamente. Os autores, portanto, tiveram o cuidado de registrar tais parâmetros que, em certa medida, permitem uma comparação da eficiência do catalisador com trabalhos passados e futuros.

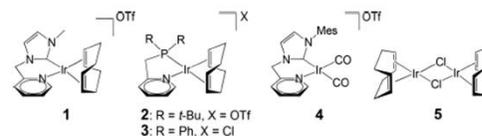


Figure 1. Iridium complexes 1–5.