

Jairton Dupont\*

Instituto de Química - UFRGS - Av. Bento Gonçalves, 9500 - 91501-970 - Porto Alegre-RS

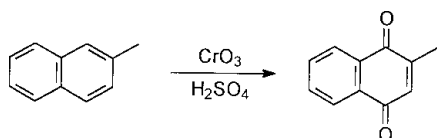
Recebido em 25/11/99; aceito em 18/4/00

**ATOM ECONOMY, MOLECULAR ENGINEERING AND BIPHASIC ORGANOMETALLIC CATALYSIS: MOLECULAR CONCEPTS FOR THE GENERATION OF "GREEN" TECHNOLOGIES.** For economical and ecological reasons, synthetic chemists are confronted with the increasing obligation of optimizing their synthetic methods. Maximizing efficiency and minimizing costs in the production of molecules and macromolecules constitutes, therefore, one of the most exciting challenges of synthetic chemistry. The ideal synthesis should produce the desired product in 100% yield and selectivity, in a safe and environmentally acceptable process. In this highlight the concepts of atom economy, molecular engineering and biphasic organometallic catalysis, which address these issues at the molecular level for the generation of "green" technologies, are introduced and discussed.

**Keywords:** green chemistry; atom economy; molecular engineering; biphasic catalysis.

## INTRODUÇÃO

Neste final de milênio, por razões econômicas e ambientais, a química tem a obrigação de otimizar os seus métodos de síntese<sup>1</sup>. Maximizar a eficiência e minimizar custos constituem em um dos maiores desafios da química de síntese moderna. A indústria química, na maioria de seus processos, produz uma quantidade maior do que aceitável de subprodutos. Por exemplo, cada quilograma de metil-hidroquinona produzido (matéria prima para a produção de vitaminas K-3) é acompanhado de 18 kg de rejeitos aromáticos e sais de cromo, além de necessitar uma quantidade apreciável de solventes orgânicos no processo de purificação (Esquema 1).



Esquema 1. Oxidação do  $\beta$ -metilnaftaleno

Estima-se que o fator  $E$ , representado pela razão entre a massa dos produtos secundários e a massa produto desejado (em kg) para os diferentes tipos de indústria, aumenta significativamente com sua especialização (Tabela 1)<sup>1,2</sup>. Neste sentido, as indústrias de produtos farmacêuticos vêm sendo denominadas atualmente de usinas de sais ("salt factories").

Tabela 1. Fator  $E$  nos diferentes tipos das indústrias químicas.

Tipo de Indústria	Produção (ton/ano)	$E$
Refinarias de Petróleo	Dezenas de milhões	0,1
Química Pesada	Centenas de milhares	1 a 5
Química Fina	Milhares	5 a 50
Química Farmacêutica	Centenas	25 a 100

\* e-mail: dupont@if.ufrgs.br

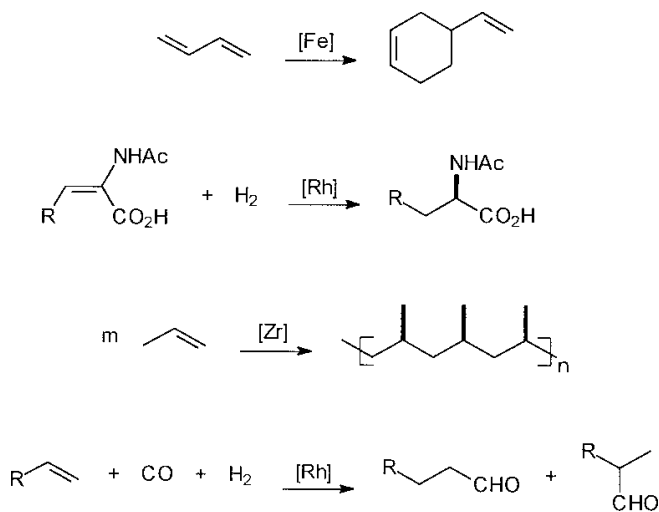
Uma síntese ideal deve, em princípio, gerar o produto desejado com 100% de rendimento e seletividade através de uma reação e um processo seguro e ecologicamente aceitável<sup>3,4,5</sup>. Os problemas inerentes aos processos reacionais tem, primariamente, sua origem a nível molecular, isto é, se a reação não for eficiente (rendimento, seletividade, emprego de solventes, separação de produtos e reagentes, etc.) dificilmente o processo poderá ser rentável. A seguir, discutiremos os conceitos de economia atômica<sup>3,4,5</sup> e engenharia molecular<sup>6</sup> que abordam a eficiência máxima de um processo químico do ponto vista molecular. Além disso, apresentaremos e discutiremos os conceitos da catálise bifásica organometálica que vem demonstrando ser uma das melhores abordagens para a geração de processos com eficiência máxima. Neste artigo o termo organometálicos se refere a qualquer composto que contenha um fragmento orgânico ligado a um centro metálico. Esta definição é amplamente empregada em catálise uma vez que durante o ciclo catalítico há, na imensa maioria dos casos o envolvimento de uma ligação metal-carbono, mesmo que o precursor não seja um complexo organometálico clássico<sup>7,8</sup>.

## ECONOMIA ATÔMICA E ENGENHARIA MOLECULAR

Do ponto de vista estritamente reacional a "eficiência sintética" está relacionada não somente com o rendimento e seletividade (químico, régio, diastéreo e enantiosseletividade) mas também, com a economia de átomos, isto é, com a maximização da incorporação dos átomos dos reagentes nos produtos. Conseqüentemente, uma reação química ideal deve ser não somente seletiva mas principalmente uma simples adição (intra ou intermolecular) na qual qualquer outro reagente envolvido deve participar em quantidades catalíticas<sup>3,4</sup>.

Em termos de economia atômica, as reações de adição e cicloadição são os processos ideais, pois todos átomos dos reagentes se encontram incorporados no produto final. No esquema 2 são apresentados exemplos de reações com economia de átomos (ciclodimerização, hidrogenação, polimerização e hidroformilação)<sup>4,5</sup>.

Entretanto, do ponto de vista prático, a maioria dos produtos químicos não podem ser obtidos através de reações que contemplem o conceito de economia de átomos na sua plenitude, seja pela dificuldade inerente de atingirem-se rendimentos quantitativos ou elevada seletividade, seja pelo número limitado de produtos que se pode acessar através dessas reações.



**Esquema 2.** Exemplos de reações ideais em termos de economia de átomos.

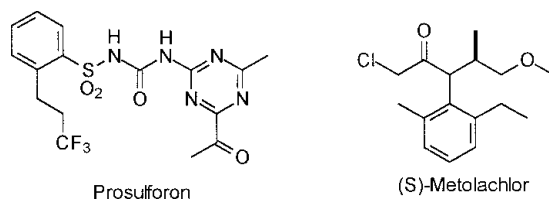
Quando, em uma reação clássica do tipo  $A + B \rightarrow C + D$ , onde  $C$  é o produto desejado, o produto não desejado  $D$  deve ser composto pelo menor número de átomos possíveis e/ou inócuo (água, por exemplo). Como a maioria das limitações envolvidas nesses processos têm sua origem a nível molecular, um novo campo interdisciplinar, denominado genericamente de *engenharia molecular*<sup>6</sup>, está emergindo com o objetivo de resolver esses problemas através de modificações estruturais do processo químico a nível molecular.

A catálise promovida por metais de transição vem demonstrando ser uma das melhores abordagens em termos de *economia de átomos* e *engenharia molecular*, seja no sentido de se melhorarem os processos existentes ou seja, mais importante ainda, no descobrimento de novas reações. Nesse sentido, a catálise organometálica homogênea<sup>7,8</sup> se sobrepõe em relação à catálise heterogênea, uma vez que, na maioria das vezes, as reações catalíticas em meio homogêneo ocorrem em alto rendimento, elevada seletividade e em condições brandas. Mais importante ainda, as propriedades estéricas e eletrônicas dos catalisadores homogêneos podem ser moduladas a nível molecular, pela variação do centro metálico e/ou dos ligantes, permitindo, assim, a produção *sob medida* de produtos moleculares e macromoleculares.

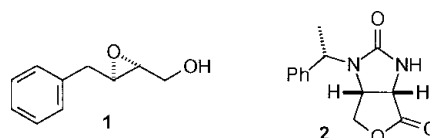
Na Tabela 2 são apresentados alguns exemplos de produtos obtidos através de processos catalíticos, onde a etapa determinante envolve o emprego de um sistema catalítico organometálico em meio homogêneo.

**Tabela 2.** Produção anual (estimada) de alguns produtos químicos obtidos através de processos envolvendo complexos organometálicos<sup>7,8</sup>.

Produto	Produção anual (em toneladas)	Centro Metálico
Polipropileno	$7,7 \times 10^6$	Ti e Zr
Produtos oxo	$5,0 \times 10^6$	Co e Rh
Acetaldeído	$2,2 \times 10^6$	Pd
Ácido acético	$1,0 \times 10^6$	Rh
Isooctenos	$2,0 \times 10^5$	Ni
Metolachlor	$1,0 \times 10^3$	Ir
Prosulforon	$1,0 \times 10^2$	Pd
Mentol	$1,5 \times 10^3$	Rh



Os exemplos apresentados na Tabela 2 vão desde produtos de química pesada, como o polipropileno, produtos oxo, acetaldeído, ácido acético e isooctenos até produtos de química fina, como herbicidas (metolachlor e prosulforon) e o mentol. Além disso, poderíamos incluir produtos da química farmacêutica como inibidores de proteases (Roche e Vertex) onde a primeira etapa envolve a preparação do epóxido não-racêmico **1**, através da reação de epoxidação de Sharpless ou ainda a produção do (+)-bition que envolve o emprego do intermediário **2** (Esquema 3), tendo como etapa principal uma reação de hidrogenação assimétrica catalisada por complexos quirais de irídio<sup>7</sup>.



**Esquema 3.** Produtos da indústria farmacêutica gerados por processos catalíticos homogêneos.

Entretanto, era de se esperar que o número de processos industriais fosse muito maior do que os que estão em operação atualmente, tendo em vista a base de conhecimentos acumulados em química organometálica e a vasta gama de novos métodos mais eficientes disponíveis (tanto de formação como de quebra de ligações) que foram amplamente desenvolvidos nas últimas três décadas.

A separação dos produtos da mistura reacional, a recuperação do catalisador e o emprego de solventes orgânicos são os maiores inconvenientes dos processos catalíticos homogêneos<sup>8-10</sup>. Essas são as principais razões, apesar dos benefícios, de que grande parte dos processos catalíticos homogêneos não são empregados industrialmente.

O processo catalítico ideal deve envolver, em princípio, as principais vantagens da catálise homogênea (alto rendimento e seletividade, condições reacionais brandas e possibilidade de modular as propriedades estéricas e eletrônicas do catalisador) e da catálise heterogênea (facilidade de separação dos produtos do meio reacional e recuperação do catalisador).

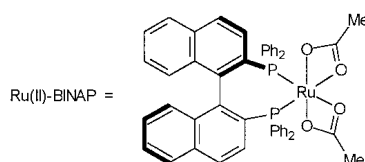
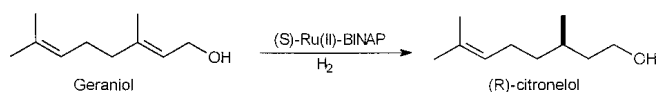
Em alguns casos, os processos catalíticos em meio homogêneo não necessitam o emprego de solventes, os produtos são facilmente separados do meio reacional e o catalisador é facilmente reciclado<sup>11</sup>.

Por exemplo, a reação de hidrogenação assimétrica do geraniol, catalisada por complexos de Ru(II)-BINAP dissolvido no próprio substrato, conduz quantitativamente ao citronelol com 99% de e.e. (Esquema 4). Nesse caso, o citronelol é retirado do meio reacional por destilação e o catalisador pode ser reutilizado em novas bateladas<sup>12</sup>.

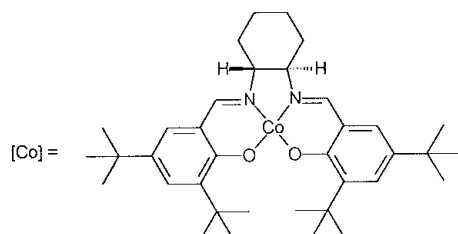
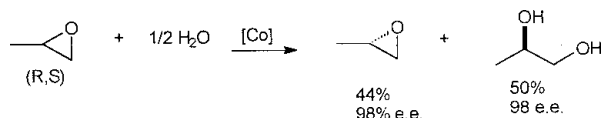
Outro exemplo notável envolve a hidrólise, com resolução cinética de epóxidos terminais, catalisada por complexos quirais de cobalto (Esquema 5). A reação se processa na ausência de solvente, os produtos são separados por destilação e o sistema catalítico pode ser reutilizado várias vezes sem perder sua eficiência (atividade e seletividade)<sup>13</sup>.

Entretanto, esses são raros exemplos em que os requisitos do ponto de vista da economia de átomos e da engenharia molecular

são amplamente preenchidos. Em sua grande maioria, os processos catalíticos em meio homogêneo requerem o emprego de solventes e os catalisadores são dificilmente recuperados. Neste sentido, vários líquidos estão sendo investigados como solventes ecologicamente aceitáveis, destacando-se a água<sup>10,14</sup>, hidrocarbonetos perfluorados<sup>15-17</sup>, líquidos supercríticos (em particular o dióxido de carbono)<sup>18</sup>, e os sais fundidos (líquidos iônicos)<sup>19</sup>.



Esquema 4. Hidrogenação assimétrica do geraniol.



Esquema 5. Resolução cinética do óxido de propileno.

### CATÁLISE ORGANOMETÁLICA BIFÁSICA

A catálise bifásica (líquido-líquido), em princípio, agrupa as vantagens da catálise homogênea e as da heterogênea (Tabela 3) e vem emergindo nos últimos anos como a melhor abordagem em termos de engenharia molecular.

Os processos catalíticos em meio homogêneo ocorrem em uma única fase (geralmente líquida) contendo o precursor catalítico,

substratos e produtos. Por outro lado, em sistemas heterogêneos o precursor se encontra numa fase (sólida, na maioria dos casos) e os substratos e produtos numa ou mais fases (geralmente líquida e/ou gasosa). Note que no caso dos sistemas heterogêneos os catalisadores não são espécies moleculares discretas mas sim partículas metálicas.

O conceito da catálise bifásica implica em que o catalisador molecular seja solúvel em uma fase (polar, por exemplo) enquanto que os substratos e/ou produtos sejam solúveis em outra fase (apolar, por exemplo).

Na Figura 1 está esquematizado de modo simplificado um sistema catalítico onde o catalisador está dissolvido numa fase polar (água por exemplo) e os reatantes numa segunda fase.

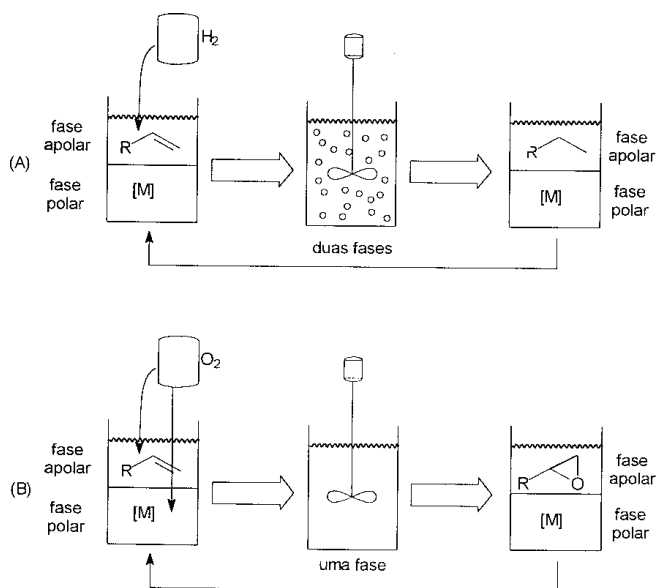


Figura 1. Esquema simplificado dos principais processos catalíticos bifásicos (líquido-líquido).

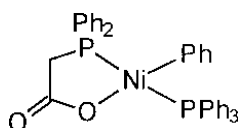
No primeiro caso (A) a fase contendo os reatantes é muito pouco miscível com a fase contendo o catalisador e a reação pode ocorrer em uma das fases ou na interface e os parâmetros reacionais, como a velocidade de agitação, coeficientes de transferência de massa, tornam-se fundamentais para o controle da atividade e seletividade do sistema. Nesses casos, é importante assegurar-se de que a reação não está sob controle difusional, para tanto é necessário empregarem-se condições reacionais onde a velocidade difusional não seja a

Tabela 3. Principais características das reações catalisadas por metais de transição em meio homogêneo e heterogêneo.

Característica	Homogênea	Heterogênea
Composição do catalisador e natureza dos sítios ativos	Moléculas discretas com sítios catalíticos bem definidos	Entidades moleculares não-discretas e sítios catalíticos não bem definidos.
Determinação do mecanismo reacional	Relativamente fácil através do emprego de técnicas clássicas espectroscópicas.	Muito difícil
Propriedades do catalisador	Facilmente modificável, seletivo, baixa estabilidade térmica, atua em condições reacionais brandas	Difícilmente modificável, baixa seletividade, termicamente robusto.
Separação dos produtos e reciclagem do catalisador	Geralmente muito difícil ou impossível	Geralmente fácil e direto
Problemas difusionais	Geralmente não são importantes	Podem ser limitantes no processo
Reprodutibilidade	Elevada	Relativamente baixa

etapa lenta do processo, isto é, a determinante da cinética global. Esse fenômeno é o principal inconveniente desse tipo de processo catalítico bifásico. No final do processo, os produtos são separados, geralmente, por decantação e a fase contendo o catalisador pode ser empregada novamente. No segundo caso (B) durante o processo reacional, uma única fase é obtida, a reação se processa nesse meio homogêneo e os processos difusionais não são mais tão importantes como no caso (A). No final da reação, duas fases são formadas e o processo de separação e reciclagem do catalisador se efetua como no caso (A).

Várias são as fases móveis (“solventes”) que podem ser empregadas para a “imobilização” do precursor catalítico. Por exemplo, álcoois dissolvem facilmente complexos de metais de transição e possuem muito pouca miscibilidade com hidrocarbonetos sendo potenciais candidatos para atuar como solventes para a catálise bifásica. Neste sentido, a reação de oligomerização de eteno catalisada por um complexo fosfina-enolato de níquel é uma típica reação bifásica líquido-líquido, onde, o catalisador é dissolvido em 1,4-butanodiol e as olefinas formadas não são miscíveis (Esquema 6)<sup>20</sup>.

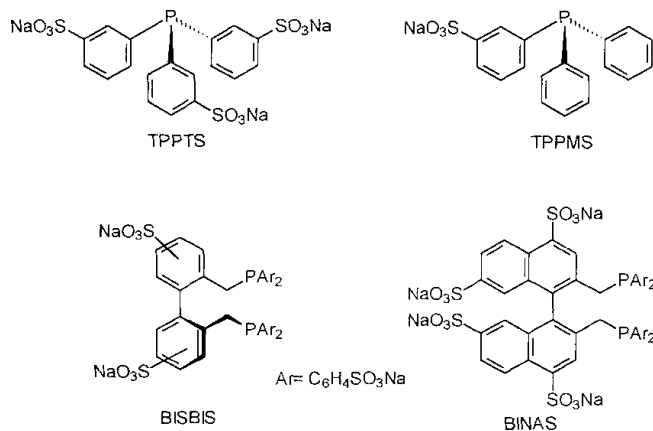


Esquema 6. Um dos catalisadores empregados no processo SHOP.

Os produtos são separados por simples decantação e a fase polar contendo o catalisador pode ser empregada para novas recargas. Este processo é empregado industrialmente pela Shell e denominado de SHOP (“Shell High Olefin Process”) e opera com produção anual de 10<sup>6</sup> toneladas de olefinas.<sup>6</sup> Entretanto, a imensa maioria dos processos catalíticos industriais bifásicos, atualmente em operação, emprega a água como agente de imobilização.

### CATÁLISE BIFÁSICA EM ÁGUA

Os sistemas catalíticos bifásicos em meio aquoso, a base de complexos de metais de transição possuem na maioria dos casos fosfinas sulfonadas, necessárias para garantir a solubilidade do catalisador na fase polar. No Esquema 7 são apresentados os exemplos clássicos de fosfinas sulfonadas, geralmente obtidas pela sulfonação direta (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HNO<sub>3</sub>) das respectivas fosfinas.



Esquema 7. Exemplos de fosfinas hidrosolúveis empregadas em catálise organometálica bifásica.

Na Tabela 4 são apresentados exemplos mais significativos de processos industriais que empregam sistemas organometálicos em meio bifásico aquoso. Além disto, uma série de complexos de metais de transição contendo ligantes hidrosolúveis foram desenvolvidos e são empregados numa série de transformações químicas, inclusive em catálise assimétrica.

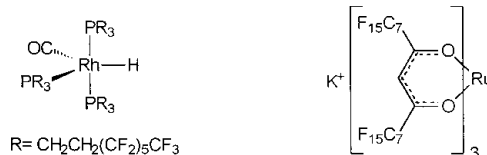
Entretanto, o emprego de água como solvente em catálise bifásica apresenta um certo número de limitações:

- i) ligantes especiais hidrosolúveis devem ser empregados;
- ii) formação de emulsões, dificultando o processo de separação;
- iii) desativação do complexo catalítico;
- iv) reações que não envolvam espécies sensíveis à água;
- v) pouca miscibilidade de grande parte dos substratos orgânicos e gases.
- vi) notória dificuldade de remoção de compostos orgânicos da água.

O leitor interessado na química em meio aquoso pode consultar os livros e artigos de revisão recentemente publicados<sup>10</sup>.

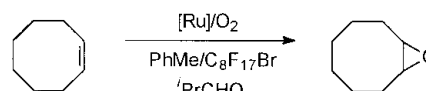
### CATÁLISE BIFÁSICA EM SOLVENTES FLUORADOS

Mais recentemente, hidrocarbonetos perfluorados foram introduzidos como líquidos de imobilização para a catálise organometálica bifásica.<sup>15-17</sup> Estes hidrocarbonetos são compostos inertes quimicamente e são estudados há muito tempo, principalmente como substitutos para o sangue humano (“sangue artificial”). Tais compostos possuem muito pouca tendência em participar de interações do tipo van der Waals e, conseqüentemente, solubilizam uma vasta gama de gases e não são miscíveis com vários solventes orgânicos à temperatura ambiente. Os catalisadores organometálicos contendo ligantes modificados, isto é, como fosfinas e acetilacetona fluoradas (Esquema 8) são miscíveis com esse tipo de fase.



Esquema 8. Exemplos de complexos solúveis em solventes fluorados.

Esses sistemas foram empregados com algum sucesso nas reações de hidroformilação de olefinas, na oxidação de aldeídos, compostos sulfurados e olefinas, e oligomerização de olefinas. A reação se processa, na maioria dos casos, como esquematizado na Figura 1 (B). Por exemplo, nas reações de epoxidação, os substratos dissolvidos em tolueno e o catalisador dissolvido no solvente perfluorado formam duas fases (Esquema 9)<sup>17</sup>.



Esquema 9. Epoxidação do cicloocteno por complexos de Ru dissolvidos em solventes fluorados.

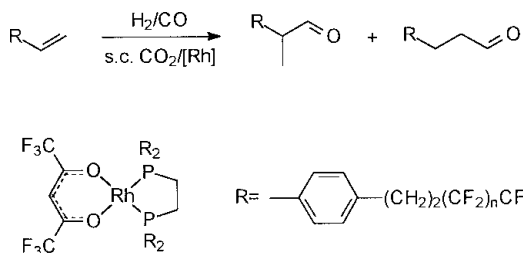
O aquecimento desse sistema, acima de 64°C, em presença de oxigênio leva à formação de uma única fase e ao final da reação com o abaixamento de temperatura, duas fases são formadas, a fase catalítica é separada e empregada em novas bateladas. Entretanto, esses sistemas apresentam inconvenientes, tais como a necessidade de síntese de ligantes/complexos especiais assim como a dificuldade em se preparar os solventes fluorados além de seu elevado custo e potencial toxicidade.

**Tabela 4.** Alguns processos industriais envolvendo catálise organometálica bifásica em água.<sup>8-10</sup>

Reação	Catalisador	Processo
Hidroformilação do propeno a n-butanal	Rh-TPPTS ou Rh-BISBIS	Rhodia/Ruhrchemie
Hidroformilação do hexeno a heptaaldeídos	Rh-BISBIS	Hoechst-AG
Hidroformilação do álcool alílico	HRhCO(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /heptanol	Hoechst-AG
Hidrogenação de aldeídos a,b-insaturados	Rh ou -TPPTS	Rhodia
Hidrodimerização do butadieno	Pd, TPPMS	Kuraray
Oligomerização de alcinos terminais	Rh/fosfinas hidrossolúveis	Hoechst-AG
Carbonilação (produção do ibuprofeno)	PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /HCl	Boots/Hoechst-AG

## PROCESSOS CATALÍTICOS ORGANOMETÁLICOS EM CO<sub>2</sub> SUPERCRÍTICO

Um solvente nada usual mas ecologicamente aceitável e de elevada importância para a indústria é o dióxido de carbono supercrítico<sup>18</sup>. Quando líquidos ou gases são aquecidos sob pressão, eles são transformados, a temperaturas acima de suas temperaturas críticas e abaixo de suas pressões críticas, num estado denominado de supercrítico, no qual nenhuma distinção pode ser feita entre o estado líquido e o gasoso. As fases líquidas e gasosas são idênticas do ponto de vista da densidade e de todas as outras propriedades. O dióxido de carbono supercrítico (T<sub>c</sub>=31°C, P<sub>c</sub>=73 bar) é empregado geralmente a 40°C e pressões entre 80 e 200 bar para a extração de produtos naturais (remoção da cafeína do café, por exemplo). Em alguns casos, é até possível extrair biomoléculas, como por exemplo, proteínas<sup>18a,b</sup>. A principal vantagem do emprego do CO<sub>2</sub> supercrítico reside na sua facilidade de remoção pela simples redução da pressão. O emprego de CO<sub>2</sub> supercrítico como solvente para catálise organometálica é recente sendo que alguns resultados já foram publicados, indicando que o emprego deste fluido "ecológico" como solvente possui um grande potencial. Um exemplo típico envolve a hidroformilação de olefinas que leva à formação de aldeídos ramificados e lineares catalisada por complexos de ródio dissolvidos em CO<sub>2</sub> supercrítico (Esquema 10).<sup>18a</sup> Note que nestes casos a reação é provavelmente homogênea. No entanto, para assegurar a solubilidade do complexo no solvente é geralmente necessário o emprego de ligantes fluorados,

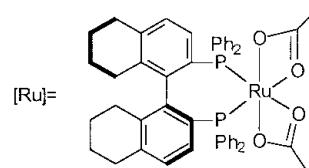
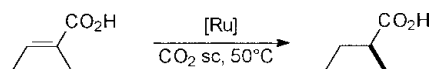
**Esquema 10.** Hidroformilação de olefinas por complexos de ródio dissolvidos em CO<sub>2</sub> supercrítico.

Reações catalíticas de hidrogenação assimétrica foram realizadas com algum sucesso em CO<sub>2</sub> supercrítico. Por exemplo, o ácido tíglico é hidrogenado por complexos de rutênio a ácido 2-bunatóico (Esquema 11) com seletividades similares às obtidas nas mesmas condições com solventes orgânicos (e.e. em torno de 80%)<sup>18d</sup>.

Entretanto, em todos os casos estudados nenhuma evidência de que o catalisador possa ser recuperado foi descrita, indicando claramente as limitações dos sistemas em CO<sub>2</sub> supercrítico.

## CATÁLISE BIFÁSICA EM SAIS FUNDIDOS

Recentemente, uma nova classe de compostos, os líquidos iônicos, vêm sendo empregados, com grande sucesso, como solventes para as reações (orgânicas e organometálicas) e em processos de extração<sup>19</sup>.

**Esquema 11.** Hidrogenação assimétrica do ácido tíglico por complexos de Ru dissolvidos em CO<sub>2</sub> supercrítico.

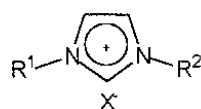
Sais fundidos ou líquidos iônicos podem ser definidos como líquidos que apresentam estrutura iônico-covalente. Nesta definição estão incluídos desde compostos puramente inorgânicos até compostos organo-minerais (Tabela 5).

**Tabela 5.** Classificação dos sais fundidos.

Tipo de sal fundido	Exemplo	PF (°C)
Inorgânico	NaCl	801
Orgânico	P <sup>(n)Bu</sup> <sub>4</sub> Cl	80
Misturas eutéicas	LiCl/KCl (6/4)	352
Organomineral	HNEt <sub>3</sub> Cl/CuCl (1/1)	25

Estes materiais, principalmente os derivados da associação do cátion 1,3-imidazólio e ânions fracamente coordenantes (Esquema 12), apresentam propriedades de grande atrativo<sup>19-22</sup>:

- sua característica de líquidos iônicos nos quais os hidrocarbonetos são muito pouco solúveis, além de sua elevada densidade, o que facilita a separação entre os produtos e a solução catalítica no líquido iônico;
- sua compatibilidade química com compostos alquil-alumínio, conhecidos co-catalisadores em sistemas Ziegler-Natta, empregados em polimerização e em oligomerização de olefinas;
- sua alta polaridade, que os qualifica como solventes para complexos de metais de transição;
- sua elevada estabilidade térmica e eletroquímica e baixa pressão de vapor, isto é, são ecologicamente aceitáveis;
- facilmente acessíveis, apresentam possibilidade de modular suas propriedades físico-químicas através da mudança dos radicais do cátion imidazólio e do tipo de ânion.



R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = Me, Et, Pr, Bu, etc.

X = BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, BPh<sub>4</sub><sup>-</sup>, RCO<sub>2</sub><sup>-</sup>, etc.

**Esquema 12.** Exemplos de líquidos iônicos baseados nos sais de imidazólio.

**Tabela 6.** Propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos BMI.BF<sub>4</sub>, BMI.PF<sub>6</sub> e BMI.AICl<sub>4</sub>, a 30°C.<sup>23, 24</sup>

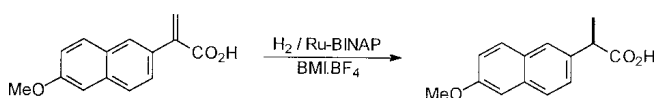
Líquido	$\eta^a$	$d^b$	JE <sup>c</sup>	$\kappa^d$	T <sup>e</sup>	Solubilidade <sup>f</sup>		
Iônico	(P)	(g.mL <sup>-1</sup> )	(V)	(S.cm <sup>-1</sup> )	(°C)	H <sub>2</sub> O	alcanos	ROH <sup>g</sup>
BMI.BF <sub>4</sub>	2.33	1.17	6.1	0.0023	-81	Sim	Não	Sim
BMI.PF <sub>6</sub>	3.12	1.37	7.0	0.0019	-61	Não	Não	Sim
BMI.AICl <sub>4</sub>	2.94	1.23	—	0.0241	-88	— <sup>h</sup>	Não	— <sup>h</sup>

<sup>a</sup> Viscosidade; <sup>b</sup> densidade; <sup>c</sup> janela eletroquímica; <sup>d</sup> condutividade elétrica; <sup>e</sup> transição de fase; <sup>f</sup> 50% em massa; <sup>g</sup> metanol e etanol; <sup>h</sup> instáveis.

Dentre os vários sais baseados no cátion 1,3-dialquilimidazólio, destacam-se os contendo o ânion BF<sub>4</sub> e PF<sub>6</sub> devido a suas propriedades físico-químicas diferenciadas (Tabela 6).

Estes líquidos iônicos podem ser considerados como fases polares e suas propriedades de solventes sendo determinadas em grande parte pela habilidade do sal em atuar como doador e/ou receptor em ligações de hidrogênio e também pelo grau de localização das cargas nos ânions. Na maioria dos casos, os líquidos iônicos baseados no cátion 1,3-dialquilimidazólio são solventes extremamente ordenados através de ligações de hidrogênio e estão sendo empregados com grande sucesso como agentes de imobilização de catalisadores a base de metais de transição. Neste sentido, o sal BMI.PF<sub>6</sub> pode ser visto como um solvente orgânico clássico. Medidas dos coeficientes de partição de vários compostos orgânicos (benzeno, anilina, ácido ftálico, etc.) entre BMI.PF<sub>6</sub> e água mostraram que estes seguem a mesma tendência que os coeficientes de partição obtidos com os mesmos compostos entre 1-octanol e água<sup>25</sup>. Além disto, foi demonstrado que compostos aromáticos que possuem boa miscibilidade parcial no sal BMI.PF<sub>6</sub> (o naftaleno, por exemplo, possui uma solubilidade de até 0,3 fração molar a 40°C) e podem ser facilmente removidos do sal empregando-se CO<sub>2</sub> supercrítico<sup>26</sup>.

A principal vantagem da catálise organometálica bifásica em líquidos iônicos é que estes permitem na maioria dos casos a transposição direta dos processos homogêneos para os sistemas bifásicos sem a necessidade de se modificarem ligantes e/ou complexos<sup>23</sup>. Assim, processos catalíticos envolvendo reações de oligomerização<sup>19,27,28</sup>, hidrogenação<sup>23,27,29-31</sup>, telomerização<sup>32,33</sup>, carbonilação<sup>27,34</sup>, acoplamento cruzado<sup>35</sup>, metátese<sup>36</sup> e substituição alílica<sup>37</sup> foram realizadas com sucesso em líquidos iônicos. Na quase totalidade destes processos os produtos são facilmente separados por simples decantação e a fase iônica contendo o catalisador pode ser reutilizada para novas bateladas. Por exemplo, a reação de hidrogenação assimétrica de ácidos- $\alpha$ -arilpropionícos por complexos de Ru-BINAP pode ser diretamente transposta para sistemas bifásicos empregando-se líquidos iônicos (Esquema 13)<sup>31</sup>.

**Esquema 13.** Hidrogenação assimétrica em sais fundidos.

O rendimento e a seletividade são os mesmos obtidos em solventes orgânicos, mas no caso bifásico o catalisador é facilmente recuperado e empregado novamente sem perder sua performance catalítica. Note que este tipo de transposição para sistemas bifásicos não pode ser feito com outros agentes de imobilização (aquosos e fluorados, por exemplo) uma vez que se devem empregar ligantes modificados para garantir a solubilização e imobilização do catalisador.

Além disto, recentemente o IFP industrializou o processo de produção de isooctenos (através da oligomerização de butenos) catalisada por complexos de níquel imobilizados em líquidos iônicos do tipo BMI.AICl<sub>4</sub>.<sup>38</sup>

## CONCLUSÕES

A necessidade de se desenvolverem novos processos mais eficientes e ecologicamente aceitáveis tem como consequência direta a imposição de minimizar-se a quantidade de rejeitos tóxicos e de subprodutos dos processos químicos. Atualmente, com o desenvolvimento de novos processos de síntese, é necessário levar em consideração o ponto de vista ambiental. A viabilidade econômica de um processo é muitas vezes influenciado por tais fatores.

Os conceitos de economia de átomos, engenharia molecular e catálise organometálica bifásica que abordam este problema do ponto de vista molecular devem estar no centro das preocupações, principalmente no que tange o desenvolvimento de tecnologias limpas para a produção de produtos de química fina e farmacêutica.

*“The discovery of truly new reactions is likely to be limited to the realm of transition-metal organic chemistry, which will almost certainly provide us with additional “miracle reagents” in the years to come.”* O descobrimento de verdadeiras novas reações está provavelmente limitada ao campo da química orgânica dos metais de transição, a qual vai quase que com certeza nos prover reagentes miraculosos nos anos a vir. Esta afirmação feita a quase dez anos atrás por D. Seebach<sup>39</sup> é ainda válida. Entretanto, além da preocupação em se empregar reações que contemplem o conceito de economia de átomos deve-se procurar por líquidos de imobilização ecologicamente aceitáveis. Neste sentido, nunca se deve esquecer que a melhor opção para qualquer processo químico é não empregar-se solventes. Aliás, a maioria dos processos empregados atualmente em química combinatória são realizados no estado sólido!

Quando da necessidade de empregar-se algum solvente a escolha certamente estará centrada em algum dos líquidos de imobilização discutidos anteriormente. Certamente não existe o líquido universal, para cada processo, entretanto, pode-se encontrar o meio ideal.

## AGRADECIMENTOS

A FAPERGS e o CNPq pelo apoio financeiro. Aos Profs. Roberto F. de Souza, Adriano L. Monteiro, Osvaldo L. Casagrande Jr. e Gunter Ebeling pelas valiosas e intensas discussões. A Profa. Yeda P. Dick pela revisão do manuscrito. Aos estudantes do Laboratório de Catálise Molecular pela incansável dedicação no desenvolvimento da Química Organometálica.

## REFERÊNCIAS

- Bolm, C.; Beckmann, O.; Dabard, O. A. G.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 907.
- (a) Laszlo, P.; *La Chimie Nouvelle*, Flammarion; Paris, 1995. (b) Sheldon, R. A.; *J. Mol. Catal.* **1996**, *107*, 75.
- Trost, B. M.; *Science* **1991**, *254*, 1471.
- Trost, B. M.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 259.
- Hall, Jr, H. K.; *Chemtech* **1997**, *27*, 20.
- Horvath, I. T.; Kiss, G.; Cook, R. A.; Bond, J. E.; Stevens, P. A.; Rabai, J.; Mozeleski, E. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3133.

7. Herrmann, W. A.; Cornils, B.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1048.
8. *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*; Cornils, B.; Herrmann, W. A. Eds; Wiley-VCH; Weinheim, 1996.
9. Herrmann, W. A.; Kohlpaintner, C. W.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1524.
10. (a) *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis, Concepts and Applications*; Cornils, B.; Herrmann, W.; A. Eds; Wiley-VCH; Weinheim, 1996. (b) Chaudhari, R. V.; Bhattacharya, A.; Bhanage, B. M.; *Catal. Today* **1995**, *24*, 123.
11. Para processos sem solvente veja por exemplo: Metzger, J. O.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 2975.
12. Noyori, R.; *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*; John Wiley, NY, 1994; p. 16-94.
13. Tokunaga, M.; Larrow, J. F.; Kakiuchi, F.; Jacobsen, E. N.; *Science* **1997**, *277*, 936.
14. (a) Cornils, B.; Wiebus, E.; *Chemtech* **1995**, *25*, 34; (b) Cornils, B.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1575.
15. Fish, R. H.; *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 1677.
16. Horvath, I. T.; Rabai, J.; *Science* **1994**, *266*, 72.
17. Klement, I.; Lütjens, H.; Knochel, P.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1454.
18. (a) Beckman, E. J.; *Science* **1996**, *271*, 613; (b) Johnston, K. P.; Harrison, K. L.; Clarke, M. J.; Howdle, S. M.; Heitz, M. P.; Bright, F. V.; Carlier, C.; Randolph, T. W.; *Science* **1996**, *271*, 624; (c) Jessop, P. G.; Ikariya, T.; Noyori, R.; *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 475; (d) Xiao, J.; Nefkens, S. C. A.; Jessop, P. G.; Ikariya, T.; Noyori, R.; *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 2813.
19. Chauvin, Y.; Olivier-Bourbigou, H.; *Chemtech* **1995**, *9*, 26.
20. Keim, W.; Behr, A.; Limbäcker, B.; Krüger, C.; *Angew. Chem Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 503.
21. Seddon, K. R. In *Molten Salt Chemistry*; Mamantov, G.; Marassi, R., Eds.; Reidel Publishing Co.; Dordrecht, The Netherlands, 1987; p 365.
22. Welton, T.; *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071.
23. Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; *Polyhedron* **1996**, *15*, 1217.
24. Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; *J. Chim. Phys.* **1998**, *95*, 1626.
25. Huddleston, J. G.; Willauer, H. D.; Swalloski, R. P.; Visser, A. E.; Rogers, R. D.; *Chem. Commun.* **1998**, 1765.
26. Blachard, L. A.; Hancu, D.; Beckman, E. J.; Brennecke, J. F.; *Nature* **1999**, *399*, 28.
27. Chauvin, Y.; Musmann, L.; Olivier, H.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2698.
28. Simon, L. C.; Dupont, J.; de Souza, R. F.; *J. Appl. Cat.* **1998**, *175*, 215.
29. Suarez, P. A. Z.; Dullius, J. E. L.; Einloft, S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; *Inorg. Chim. Acta.* **1997**, *255*, 207.
30. Müller, L. A.; Dupont, J.; de Souza, R. F.; *Macromol. Rap. Commun.* **1998**, *19*, 409.
31. Monteiro, A. L.; Zinn, F. K.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 177.
32. Silva, S. M.; Suarez, P. A. Z.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; *Polymer Bulletin* **1998**, *40*, 401.
33. J. E. L. Dullius, P. A. Z. Suarez, S. Einloft, R. F. de Souza, J. Dupont, J. Fischer, A. de Cian, *Organometallics* **1998**, *17*, 815.
34. Zim, D.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; Monteiro, A. L.; *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 7071.
35. (a) Kaufmann, D. E.; Nouroozian, M.; Henze, H.; *Synlett* **1996**, 1091. (b) Herrmann, W. A.; Böhm, V. P. W.; *J. Organomet. Chem.* **1999**, *572*, 141.
36. Chauvin, Y.; Di Marco van Tiggelen, F.; Patente EUA 5,675,051, 1996; *Chem. Abstr.* **1996**, *123*, 344115j.
37. Chen, W.; Xu, L.; Chatterton, C.; Xiao, J.; *Chem. Commun.* **1999**, 1247.
38. Freemantle, M.; *Chem. Eng. News* **1998**, (March 30), 32.
39. Seebach, D.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *102*, 1363.