

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Tese de Doutorado em Química

OLIGOMERIZAÇÃO DE OLEFINAS EMPREGANDO COMPLEXOS DE METAIS DE  
TRANSIÇÃO DISSOLVIDOS EM LÍQUIDOS IÔNICOS ORGANO-ALUMINATOS

Daniel Thiele

Orientador: Roberto Fernando de Souza

Porto Alegre, dezembro/2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Daniel Thiele

OLIGOMERIZAÇÃO DE OLEFINAS EMPREGANDO COMPLEXOS DE METAIS DE  
TRANSIÇÃO DISSOLVIDOS EM LÍQUIDOS IÔNICOS ORGANO-ALUMINATOS

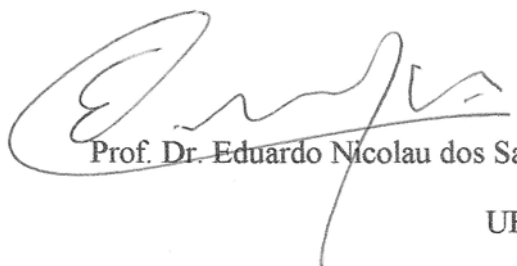
Tese apresentada como requisito parcial para a  
obtenção do grau de Doutor em Química

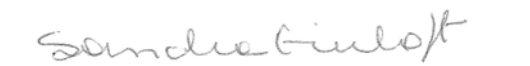
Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza  
Orientador

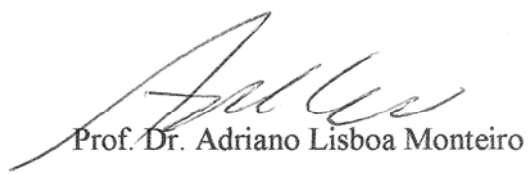
Porto Alegre, dezembro/2010.

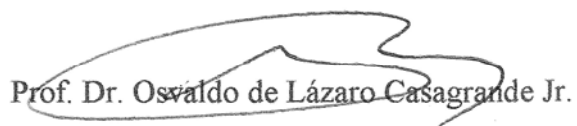
A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre (novembro/2006) e (dezembro/2010), no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Roberto Fernando de Souza . A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

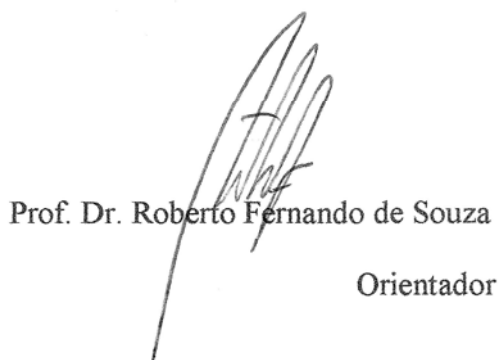
**Comissão Examinadora:**

  
Prof. Dr. Eduardo Nicolau dos Santos  
UFMG

  
Prof. Dra. Sandra Mara Oliveira Einloft  
PUCRS

  
Prof. Dr. Adriano Lisboa Monteiro  
IQ/UFRGS

  
Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr.  
IQ/UFRGS

  
Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza  
Orientador

Daniel Thiele

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Professor Roberto Fernando de Souza pela oportunidade e orientação.

À Fabiana Grosser, pelas análises de infravermelho dos ligantes e dos complexos.

Aos Professores Eduardo Nicolau dos Santos, Adriano Lisboa Monteiro, Kátia Bernardo Gusmão, Sandra Mara Oliveira Einloft, Oscar William Perez Lopez e Osvaldo Lázaro Casagrande Jr. pela aceite para a participação na Banca Examinadora.

À minha família pelo apoio, dedicação e confiança.

Aos colegas do laboratório K-110, K-119 K-121 e K-102 pela amizade e ajuda.

Ao CNPq, pelo suporte financeiro na forma da bolsa de doutorado.

A todos os amigos que me acompanharam durante esse período apoiando e contribuindo para o desenvolvimento deste trabalho de maneira direta ou indireta.

## PRODUÇÃO CIENTÍFICA

### Artigos publicados em revistas internacionais

- Oligomerization of Ethylene Catalyzed by Iron and Cobalt in Organoaluminate Dialkylimidazolium Ionic Liquids. *Catalysis Letters*, v. 138, p. 50-55, **2010**.
- Ethylene oligomerization by bis(imino)pyridine cobalt catalyst in BMI.A1Cl<sub>4</sub>, *Catalysis Communications* submetido.
- Ethylene oligomerization using nickel  $\beta$ -diimine complexes. Em preparação.

### Trabalhos publicados em Congressos

- XXI Simpósio Ibero-Americano de Catálise. Oligomerização de eteno em meio bifásico organo-aluminato empregando catalisadores catiônicos de ferro, cobalto e níquel. **2008**.
- 14º Congresso Brasileiro de Catálise. Oligomerização de eteno em meio bifásico organoaluminato empregando catalisadores catiônicos de ferro, cobalto e níquel. **2007**.
- XXII Congresso Ibero-Americano de Catálise. Oligomerização de etileno empregando catalisadores bisiminopiridil de cobalto em líquido iônico. **2010**.

# ÍNDICE GERAL

AGRADECIMENTOS	II
PRODUÇÃO CIENTÍFICA	III
ÍNDICE DE FIGURAS	IX
ÍNDICE DE TABELAS	XII
LISTA DE ABREVIATURAS	XIII
RESUMO	XV
ABSTRACT	XVI
1. INTRODUÇÃO – SITUAÇÃO DO TEMA DE PESQUISA	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1. CLASSES DE CATALISADORES	21
2.1.1. Catalisadores bidentados [P,O]	22
2.1.2. Catalisadores bidentados [N,N] - $\alpha$ -diimina	23
2.1.3. Complexos derivados da fenantrolina	25
2.2. COMPLEXOS BIS(IMINO)PIRIDINA DE COBALTO E FERRO	27
2.2.1. Complexos 2,6-bis(imino)piridina de ferro e cobalto alquil substituídos	28
2.2.2. Complexos 2,6-bis(imino)piridina de ferro e cobalto substituídos com grupos retiradores para a oligomerização de eteno	29
2.2.3. Mecanismo de oligomerização	30
2.3. LÍQUIDOS IÔNICOS	32
2.3.1. Líquido iônico tetracloro aluminato de 1-butil-3-metilimidazólio	34
2.3.2. Imobilização de complexos homogêneos em LIs para oligomerização de olefinas	37
3. OBJETIVOS	41

4. PARTE EXPERIMENTAL	42
4.1. Reagentes e Solventes Utilizados	42
4.1.1. Desidratação de hidratados de haletos metálicos	44
4.2.2. Purificação do AlCl <sub>3</sub>	44
4.1.3. Síntese do aducto (THF) <sub>1,5</sub> FeCl <sub>2</sub> e (THF) <sub>1,5</sub> CoCl <sub>2</sub>	45
4.2. SÍNTESE DO LÍQUIDO IÔNICO	45
4.2.1. Síntese do cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio	46
4.2.2. Preparação do líquido iônico aluminato	46
4.3. SÍNTESE DOS COMPLEXOS CATIONICOS DE FERRO, COBALTO E NÍQUEL (II)	47
4.4. SÍNTESE DOS LIGANTES BIS(IMINO)PIRIDINA	47
4.4.1. Síntese do ligante 2,6-bis[1-(fenilimina)etil]piridina (1)	48
4.4.2. Síntese dos ligante 2,6-bis[1-(2-metilfenilimina)etil]piridina (2)	49
4.4.3. Síntese do ligante 2,6-bis[1-(4-metilfenilimino)etil]piridina (3)	49
4.4.4. Síntese do ligante 2,6-bis[1-(2,6-dimetilfenilimina)etil]piridina (4)	50
4.4.5. Síntese do ligante 2,6-bis[1-(2,4,6-trimetilfenilimina)etil]piridina (5)	50
4.4.6. Síntese do ligante 2,6-bis[1-(4-clorofenilimina)etil]piridina (6)	51
4.4.7. Síntese do ligante 2,6-bis[1-(4-fluorfenilamina)etil]piridina (7)	51
4.4.8. Síntese do ligante 2,6-bis[1-(4-trifluormetilfenilimina)etil]piridina (8)	52
4.4.9. Síntese do ligante 2,6-bis[1-(2-trifluormetilfenilimina)etil]piridina (9)	52
4.4.10. Síntese do ligante 2,6-bis[1-(2-trifluormetil-4-	

fluorfenilimina)etil]piridina (10)	53
4.4.11. Síntese do ligante 2,6-bis[1-(2-trifluormetil-4-clorofenilimina)etil]piridina (11)	53
4.4.12. Síntese do ligante 2,6-bis[1-(2-trifluormetil-4-bromofenilimina)etil]piridina (12)	54
4.5. SÍNTESE DOS COMPLEXOS BIS(IMINO)PIRIDINA DE FERRO E COBALTO (II)	54
4.5.1. Síntese do complexo 1a	56
4.5.2. Síntese do complexo 2a	56
4.5.3. Síntese do complexo 3a	56
4.5.4. Síntese do complexo 4a	57
4.5.5. Síntese do complexo 5a	57
4.5.6. Síntese do complexo 6a	58
4.5.7. Síntese do complexo 7a	58
4.5.8. Síntese do complexo 8a	58
4.5.9. Síntese do complexo 9a	59
4.5.10. Síntese do complexo 10a	59
4.5.11. Síntese do complexo 11a	60
4.5.12. Síntese do complexo 12a	60
4.5.13. Síntese do complexo 1b	60
4.5.14. Síntese do complexo 2b	61
4.5.15. Síntese do complexo 3b	61
4.5.16. Síntese do complexo 4b	62
4.5.17. Síntese do complexo 5b	62
4.5.18. Síntese do complexo 6b	63
4.5.19. Síntese do complexo 7b	63
4.5.20. Síntese do complexo 8b	63
4.5.21. Síntese do complexo 9b	64
4.5.22. Síntese do complexo 10b	64



4.5.23. Síntese do complexo 11b	65
4.5.24. Síntese do complexo 12b	65
4.6. SÍNTESE DO METIL ALUMINOXANO	66
4.7. TESTES CATALÍTICOS	67
4.8. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DOS PRODUTOS	68
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
5.1. ESTUDO DOS COMPLEXOS CATIÔNICOS DE COBALTO E FERRO	70
5.1.1. Oligomerização de eteno com o complexo catiônico de ferro (II)	
(1)	70
5.1.1.1. Oligomerização de eteno com o sistema ferro/AlEtCl <sub>2</sub> .	72
5.1.1.2. Oligomerização de eteno com o sistema ferro/AlEt <sub>2</sub> Cl.	74
5.1.1.3. Oligomerização de eteno com o sistema ferro/AlEt <sub>3</sub> .	78
5.1.1.4. Oligomerização de eteno com o sistema ferro/MAO.	80
5.1.1.5. Comparativo entre os diferentes sistemas de ferro na oligomerização.	83
5.1.2. Oligomerização de eteno com o complexo catiônico de cobalto	
(II) (4).	88
5.1.2.1. Oligomerização de eteno com o sistema cobalto/AlEtCl <sub>2</sub> .	89
5.1.2.2. Oligomerização de eteno com o sistema cobalto/AlEt <sub>2</sub> Cl.	93
5.1.2.3. Oligomerização de eteno com o sistema cobalto/AlEt <sub>3</sub> .	96
5.1.2.4. Oligomerização de eteno com o sistema cobalto/MAO.	99
5.1.2.5. Comparativo entre os diferentes sistemas de cobalto na oligomerização.	100
5.2. ESTUDO DOS CATALISADORES BIS(IMINO)PIRIDINA DE COBALTO E FERRO (II).	103
5.2.1. Oligomerização de eteno com o complexo bis(imino)piridina de cobalto (II).	104

5.2.1.1. Influência da relação [Al]/[Co]	104
5.2.1.2. Efeito da temperatura no desempenho do complexo 10a	107
5.2.1.3. Influência da metila como substituinte	110
5.2.1.4. Influência da substituição em posição <i>orto</i> .	115
5.2.1.5. Influência da substituição em posição <i>para</i> .	118
5.2.1.6. Influência da substituição em posições <i>orto</i> e <i>para</i> .	121
5.2.2. Oligomerização de eteno com o complexo bis(imino)piridina de ferro (II).	124
6. CONCLUSÕES	128
7. BIBLIOGRAFIA	130

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Exemplos de compostos de coordenação utilizados para a oligomerização.	22
<b>Figura 2.</b> Controle do quelato no desempenho de catalisadores de níquel-[P,O].	23
<b>Figura 3.</b> Influência do grupo pirazol nos catalisadores SHOP.	23
<b>Figura 4.</b> Catalisadores $\alpha$ -diimina desenvolvidos por Brookhart e colaboradores.	24
<b>Figura 5.</b> Catalisadores $\alpha$ -diimina <i>para</i> substituídos.	24
<b>Figura 6.</b> Catalisadores $\alpha$ -diimina estudados por Alt e colaboradores.	25
<b>Figura 7.</b> Complexos 2-benzazol-1,10-fenantrolinas estudados por Sun e colaboradores.	26
<b>Figura 8.</b> Complexos 2,9-bis(imino)-1,10-fenantrolinas estudados por Sun e colaboradores.	26
<b>Figura 9.</b> Complexos 2-Imino-1,10-fenantrolinas estudados por Sun e colaboradores.	27
<b>Figura 10.</b> Complexos 2,6-bis(imino)piridina de ferro e cobalto.	27
<b>Figura 11.</b> Complexos aldimino e cetoimino 2,6-bis(imino)piridina.	28
<b>Figura 12.</b> Mecanismo de oligomerização proposto para complexos bis(imino)piridina de cobalto.	32
<b>Figura 13.</b> Exemplos de cátions de líquidos iônicos.	33
<b>Figura 14.</b> Exemplos de ânions de líquidos iônicos.	34
<b>Figura 15.</b> Espécies de alumínio em líquidos iônicos cloro-aluminatos.	34
<b>Figura 16.</b> Espécies de alumínio em função da composição do líquido iônico.	35
<b>Figura 17.</b> Espécies de alumínio em líquidos iônicos organocloro-aluminatos.	36
<b>Figura 18.</b> Catalisadores de níquel imobilizados em LIs aluminatos para oligomerização.	39
<b>Figura 19.</b> Sublimação do $AlCl_3$ .	44

<b>Figura 20.</b> Montagem para a síntese dos aductos $(\text{THF})_{1,5}\text{MCl}_2$ .	45
<b>Figura 21.</b> Estrutura dos complexos catiônicos de cobalto e ferro empregados.	47
<b>Figura 22.</b> Metodologia para a síntese dos ligantes.	48
<b>Figura 23.</b> Metodologia para a síntese dos complexos.	55
<b>Figura 24.</b> Montagem para a síntese do metil aluminoxano.	67
<b>Figura 25.</b> Dependência da atividade e seletividade do sistema Fe-AlEtCl <sub>2</sub> com a temperatura.	73
<b>Figura 26.</b> Dependência das seletividades do sistema Fe-AlEtCl <sub>2</sub> com a temperatura.	74
<b>Figura 27.</b> Dependência da atividade e seletividade do sistema Fe-AlEt <sub>2</sub> Cl com a temperatura.	76
<b>Figura 28.</b> Dependência das seletividades do sistema Fe-AlEt <sub>2</sub> Cl com a temperatura.	77
<b>Figura 29.</b> Dependência da atividade e seletividade do sistema Fe-AlEt <sub>3</sub> com a temperatura.	79
<b>Figura 30.</b> Dependência das seletividades do sistema Fe-AlEt <sub>3</sub> com a temperatura.	80
<b>Figura 31.</b> Dependência da atividade e seletividade do sistema Fe-MAO com a temperatura.	82
<b>Figura 32.</b> Dependência das seletividades do sistema Fe-MAO com a temperatura.	83
<b>Figura 33.</b> Atividades do catalisador de ferro com diferentes ativadores.	84
<b>Figura 34.</b> Seletividades do catalisador de ferro com diferentes ativadores.	86
<b>Figura 35.</b> Mecanismo de oligomerização e reações paralelas.	87
<b>Figura 36.</b> Dependência da atividade e seletividade do sistema Co-AlEtCl <sub>2</sub> com a temperatura.	91
<b>Figura 37.</b> Dependência das seletividades do sistema Co-AlEtCl <sub>2</sub> com a temperatura.	92
<b>Figura 38.</b> Dependência da atividade e seletividade do sistema Co-AlEt <sub>2</sub> Cl com a temperatura.	95

<b>Figura 39.</b> Dependência das seletividades do sistema Co-AlEt <sub>2</sub> Cl com a temperatura.	96
<b>Figura 40.</b> Dependência da atividade e seletividade do sistema Co-AlEt <sub>3</sub> com a temperatura.	97
<b>Figura 41.</b> Dependência das seletividades do sistema Co-AlEt <sub>3</sub> com a temperatura.	98
<b>Figura 42.</b> Atividades do catalisador de cobalto com diferentes ativadores.	101
<b>Figura 43.</b> Seletividades do catalisador de cobalto com diferentes ativadores.	102
<b>Figura 44.</b> Atividade e seletividade em buteno-1 do complexo <b>10a</b> para diferentes relações [Al]/[Co].	107
<b>Figura 45.</b> Atividade e seletividade em C <sub>4</sub> do complexo <b>10a</b> em diferentes temperaturas.	109
<b>Figura 46.</b> Atividade e seletividade em buteno-1 do complexo <b>10a</b> em diferentes temperaturas.	110
<b>Figura 47.</b> Desempenho dos catalisadores substituídos com metila.	114
<b>Figura 48.</b> Desempenho dos catalisadores substituídos com metila na seletividade em buteno-1.	115
<b>Figura 49.</b> Desempenho dos catalisadores substituídos em <i>orto</i> .	117
<b>Figura 50.</b> Desempenho dos catalisadores substituídos em <i>orto</i> na seletividade em buteno-1.	118
<b>Figura 51.</b> Desempenho dos catalisadores substituídos em <i>para</i> .	120
<b>Figura 52.</b> Desempenho dos catalisadores substituídos em <i>para</i> na seletividade em buteno-1.	121
<b>Figura 53.</b> Desempenho dos catalisadores substituídos em <i>orto</i> e <i>para</i> .	123
<b>Figura 54.</b> Desempenho dos catalisadores substituídos em <i>orto</i> e <i>para</i> na seletividade em buteno-1.	124

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela I.</b> Demanda mundial de olefina.	18
<b>Tabela II.</b> Processos industriais de oligomerização de eteno.	19
<b>Tabela III.</b> Espécies identificadas em LIs partindo de compostos do tipo $AlEt_nCl_{3-n}$ .	37
<b>Tabela IV.</b> Reagentes utilizados e procedimento para purificação.	42
<b>Tabela V.</b> Ligantes sintetizados neste trabalho.	48
<b>Tabela VI.</b> Complexos de cobalto (II) sintetizados neste trabalho.	55
<b>Tabela VII.</b> Complexos ferro (II) sintetizados neste trabalho.	55
<b>Tabela VIII.</b> Vazões dos gases para análise cromatográfica.	68
<b>Tabela IX.</b> Fator de resposta determinado para cada olefina.	69
<b>Tabela X.</b> Oligomerização de eteno em $BMI.AlCl_4$ usando complexos de ferro como catalisador .	71
<b>Tabela XI.</b> Oligomerização de eteno em LI usando complexos de cobalto como catalisador.	88
<b>Tabela XII.</b> da relação $[Al]/[Co]$ e temperatura sobre o catalisador de cobalto.	105
<b>Tabela XIII.</b> Influência do ligante sobre o catalisador de cobalto.	111
<b>Tabela XIV.</b> Influência do ligante sobre o catalisador de ferro.	125

## LISTA DE ABREVIATURAS

$\text{AlCl}_3$  = cloreto de alumínio

BMICl = cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio

BMI.PF<sub>6</sub> = hexaflúorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio

BMI.AlCl<sub>4</sub> = tetracloroaluminato de 1-butil-3-metilimidazólio

FR = frequência de rotação

R = grupo alquil, aril, halogênio ou CF<sub>3</sub>, conforme indicado no texto

LI = líquido iônico

OMe = grupo metóxi

THF = tetra hidrofurano

[P,O] = quelato que se liga ao metal pelo fósforo e oxigênio

[N,N] = quelato que se liga ao metal por dois átomos de nitrogênio

[N,O] = quelato que se liga ao metal pelo nitrogênio e oxigênio

[S,S] = quelato que se liga ao metal por dois átomos de enxofre

[P,P] = quelato que se liga ao metal por dois átomos de fósforo

[P,N] = quelato que se liga ao metal pelo fósforo e nitrogênio

[N,N,N] = quelato que se liga ao metal por três átomos de nitrogênio

[N,S,N] = quelato que se liga ao metal por dois átomos de nitrogênio e um de enxofre

MAO = metil aluminoxano

C<sub>n</sub> = olefina com n carbonos

[Al]/[Co] = relação molar entre o composto alquil alumínio e o precursor catalítico de cobalto

[Al]/[Fe] = relação molar entre o composto alquil alumínio e o precursor catalítico de ferro

<sup>13</sup>C-NMR = ressonância magnética nuclear de carbono

$^1\text{H-NMR}$  = ressonância magnética nuclear de próton

EPR = Ressonância paramagnética eletrônica

$\alpha\text{-C}_n\%$  = seletividade em  $\alpha$ -olefina com n carbonos

$\text{C}_{\geq n}\%$  = seletividade em olefina com n ou mais carbonos

MPa = mega pascal

EADC = dicloreto de etilalumínio

DEAC = cloreto de dietilalumínio

TEA = trietilalumínio



## RESUMO

No presente trabalho estudaram-se catalisadores de ferro e cobalto imobilizados em líquidos iônicos organo-aluminatos aplicados para a reação de oligomerização de eteno. Inicialmente avaliaram-se complexos catiônicos de ferro e cobalto estudando-se o desempenho dos mesmos em várias temperaturas e co-catalisadores: EADC, DEAC, TEA e MAO (comercial). Os resultados obtidos com estes catalisadores de ferro e cobalto tiveram como referência o desempenho do sistema análogo de níquel. Observou-se que o desempenho destes catalisadores é fortemente influenciado pela temperatura da reação de oligomerização, assim como o co-catalisador utilizado. Na maioria dos casos, o aumento da temperatura resultou no aumento de atividade acompanhada de uma diminuição na seletividade em dimerização e em  $\alpha$ -olefinas. Quando MAO foi utilizado como ativador, obteve-se a maior seletividade na obtenção de  $\alpha$ -olefinas.

Na segunda parte do presente trabalho, catalisadores bis(imino)piridina de ferro e cobalto foram imobilizados no líquido iônico tetracloroaluminato de 1-butil-3-metilimidazólio e foram avaliados para a oligomerização de eteno utilizando MAO (sintetizado) como ativador. Os complexos de cobalto mostram-se ativos, com atividades na faixa de 3000 a 17000 h<sup>-1</sup>. Estes catalisadores apresentaram elevada seletividade para a dimerização de eteno a butenos, sendo o buteno-1 formado majoritariamente.

## ABSTRACT

In this work iron and cobalt catalysts immobilized in ionic liquid organo-aluminates were studied and applied for the reaction of oligomerization of ethylene. Cationic coordination compounds of iron and cobalt were evaluated. The influence of temperature and nature of co-catalysts (EADC, DEAC, TEA and MAO) on activity and selectivity of the oligomerization reaction was evaluated. The results obtained with these catalysts were compared to the performance of the analog nickel catalyst. It was observed that the performance of these catalysts is strongly influenced by the temperature of the oligomerization reaction, as well as the co-catalyst used. In most cases, the increase in temperature resulted in increased activity accompanied by a decrease in selectivity for dimerization and for  $\alpha$ -olefins. When MAO was used as activator, the highest selectivity in obtaining  $\alpha$ -olefins was achieved.

In the second stage of this work, bis(imino)pyridine iron and cobalt catalysts were immobilized in the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetrachloroaluminate and were evaluated for the oligomerization of ethylene using MAO (synthesized) as activator. The complexes of cobalt were active, with activities ranging from 3000 to 17000 h<sup>-1</sup>. These catalysts showed high selectivity for the dimerization of ethylene to butenes and butene-1 was predominantly formed.

# 1. INTRODUÇÃO – SITUAÇÃO DO TEMA DE PESQUISA

---

Dentro da indústria petroquímica, um segmento de grande importância é o que se refere à obtenção de produtos intermediários para a síntese de uma vasta gama de produtos necessários à nossa qualidade de vida. Uma parte do conjunto de ações envolvidas na obtenção de tais intermediários inclui as reações de oligomerização.

Reações de oligomerização se constituem da adição sequencial de grupamentos olefínicos até atingir um tamanho de cadeia desejado. Dependendo de seu uso, estes sofrem posteriormente transformações para os produtos de interesse. Se o número de unidades adicionadas é dois, chama-se o processo de dimerização, três, trimerização, e assim por diante, chegando-se, no caso extremo, às reações de polimerização, que constituem um capítulo à parte, não abordado neste trabalho.

Os constituintes básicos mais comuns de serem submetidos ao processo de oligomerização são olefinas leves, como eteno, propeno e buteno-1. A faixa de produtos obtidos a partir de reações de oligomerização pode variar bastante e está intimamente associada ao tipo de substrato e à natureza do processo empregado.

A principal forma de se obter oligômeros de olefinas leves envolve processos catalíticos<sup>1</sup>, empregando compostos de metais de transição capazes de induzir a formação de ligações carbono-carbono. Neste tipo de processo, se o substrato for eteno, a faixa usual de produtos compreende olefinas contendo entre 4 a 30 carbonos, ou seja, C<sub>4</sub> a C<sub>30</sub>, sendo o processo SHOP da SHELL o processo industrial mais conhecido empregando eteno como substrato em reações de oligomerização<sup>1</sup>. Os produtos de interesse são as alfa-olefinas lineares. Produtos obtidos a partir de eteno na faixa C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub> são majoritariamente empregados como co-monômeros em reações de polimerização, visando obter polietenos de baixa densidade. Produtos que se situam na faixa C<sub>8</sub> a C<sub>12</sub> têm aplicação posterior como plastificante. Produtos C<sub>12</sub> a C<sub>16</sub> têm emprego na produção de detergentes. Produtos mais pesados, C<sub>30</sub> a C<sub>40</sub> são empregados como óleos lubrificantes.

Os sistemas de oligomerização empregando catalisadores de metais de transição são bem descritos na literatura e sistemas de elevada seletividade tem sido descritos para os diversos substratos. Dentre esses sistemas podem-se destacar aqueles que levam à produção seletiva de buteno-1, hexeno-1 e octeno-1 através de reações de dimerização<sup>2</sup>, trimerização<sup>3</sup> e tetramerização seletiva de eteno<sup>4</sup>. O desenvolvimento de sistemas seletivos em hexeno-1 a partir de propeno bem como a obtenção seletiva de octenos lineares a partir da dimerização de buteno-1<sup>5</sup>. Tais exemplos mostram que a literatura sobre sistemas catalíticos ativos em reações de oligomerização é bastante rica e diversificada<sup>1,3,6-9</sup>. Esse desenvolvimento é, em especial para a trimerização e tetramerização seletiva, consequência direta da demanda, cada vez maior, pela produção seletiva de olefinas específicas. A tabela I mostra dados publicados por pesquisadores do IFP sobre a demanda de olefinas<sup>10</sup>.

**Tabela I.** Demanda mundial de olefina<sup>10</sup>.

	$\alpha$ -Olefinas lineares	Buteno-1	Hexeno-1
Demanda/10 <sup>6</sup> ton. <sup>a</sup>	4,3	1,1	0,650
Taxa de crescimento/% <sup>b</sup>	3,5	5,3	4,7
Procedência das olefinas	Oligomerização	Dimerização seletiva	Trimerização seletiva
	/90%	/35%	/≤10%

<sup>a</sup> dados de demanda de 2006; <sup>b</sup> Taxa de crescimento estimada para o período 2006-2020.

A tabela I mostra que há uma demanda anual de olefinas em torno de 6 milhões de toneladas/ano, com taxa de crescimento no período de 2006 a 2020 entre 3,5 e 5,3 % anuais dependendo do tipo de olefina. Estes valores por si só refletem a importância da reação de oligomerização na indústria petroquímica. Observa-se que a maior taxa de crescimento na demanda de olefinas se concentra em buteno-1 e hexeno-1. Percebe-se claramente que o desenvolvimento de catalisadores para a produção seletiva de buteno-1 e em especial de hexeno-1 viáveis do ponto de vista industrial é um campo importante, pois menos de 35 % de buteno-1 é obtido pela dimerização seletiva e menos de 10% do hexeno-1 é obtido pela trimerização seletiva de eteno.

O eteno é uma matéria-prima importante, e sua oligomerização representa a principal fonte de  $\alpha$ -olefinas na indústria. A produção de  $\alpha$ -olefinas foi inicialmente realizada pelo processo "estequiométrico" Alfen. Um processo de uma etapa catalítica foi desenvolvido pela Gulf (Chevron Phillips). O processo *Ethyl* (Ineos) é uma combinação de reações estequiométricas e catalíticas de crescimento da cadeia. Um notável sistema catalítico para a oligomerização de eteno com formação seletiva de  $\alpha$ -olefinas lineares é a processo SHOP desenvolvido por Keim e colaboradores utilizando catalisadores bidentados de níquel [P,O]. Novos processos utilizando catalisadores de zircônio (Linear-1) ou níquel ( $\alpha$ -Sablin) foram desenvolvidos visando à produção de olefinas maximizando as frações C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub> mais desejadas para a produção de copolímeros<sup>10</sup>. A tabela II mostra vários processos industriais para a obtenção de  $\alpha$ -olefinas e suas condições de operação.

**Tabela II.** Processos industriais de oligomerização de eteno<sup>11</sup>.

Empresa	Nome do processo	Catalisador	Temperatura /°C	Composição das olefinas	Pressão de trabalho/MPa
Ineos	Ethyl	AlR <sub>3</sub>	100-120	C <sub>4</sub> -C <sub>30+</sub>	10-12
BP Amoco		AlR <sub>3</sub>	130-140	C <sub>4</sub> -C <sub>18</sub>	19
Chevron Phillips	Gulfene	Al	40-100	C <sub>4</sub> -C <sub>30+</sub>	3-6
Idemitsu		Zr + Al	100-150	C <sub>4</sub> -C <sub>20</sub>	
Shell	SHOP	Ni	50-120	C <sub>4</sub> -C <sub>30+</sub>	2-15
IFP-Axens	AlphaSelect	Zr + Al	40-150	C <sub>4</sub> -C <sub>10</sub>	0,5-15
UOP	Linear-1	Ni	50-80	C <sub>4</sub> -C <sub>10</sub>	6-14
Sabic-Linde	$\alpha$ -Sablin	Zr + Al	60-100	C <sub>4</sub> -C <sub>18</sub>	2-3

Apesar da grande quantidade de conhecimento acumulada na área, a aplicação industrial em maior escala dos sistemas catalíticos conhecidos para reações de oligomerização é limitada

pelo custo associado à separação dos produtos do meio reacional e ao impacto ambiental associado ao emprego de sistemas homogêneos em reações de oligomerização. Dessa forma, existe uma grande necessidade do emprego de tecnologias mais limpas em reações catalíticas, que permitam uma fácil separação dos produtos do meio reacional. Um sistema ideal é aquele que também permite a reutilização do sistema catalítico, sem perda significativa de atividade e seletividade, assim permitindo uma diminuição do custo inerente a esses processos, bem como diminuição do impacto ambiental a eles associados.

Entre as metodologias apontadas na literatura que visam permitir a separação do catalisador dos produtos e por consequência o seu reaproveitamento podemos citar o uso de dendrímeros<sup>12-16</sup>, solventes perfluorados<sup>17,18</sup>, catalisadores heterogêneos<sup>19-28</sup> e a imobilização de catalisadores homogêneos em líquidos iônicos (LIs)<sup>29</sup>. Entre essas metodologias, o emprego de catalisadores heterogêneos e a imobilização de catalisadores em LIs são as metodologias mais adotadas.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

A “Química Verde” pode ser convenientemente definida como uma química que utiliza de forma eficiente as matérias-primas, eliminando o desperdício e evitando o uso de substâncias tóxicas e/ou reagentes perigosos e solventes na fabricação e aplicação de produtos químicos, ao mesmo tempo em que busca minimizar o consumo de energia nos processos químicos<sup>30</sup>. O princípio orientador é a concepção de produtos e processos que podem então serem chamados “benignos”, enquadrando-se nos princípios da química verde segundo por Anastas<sup>31</sup>. Química verde significa prevenção da poluição primária ao invés do tratamento de resíduos de fim de processo<sup>30</sup>.

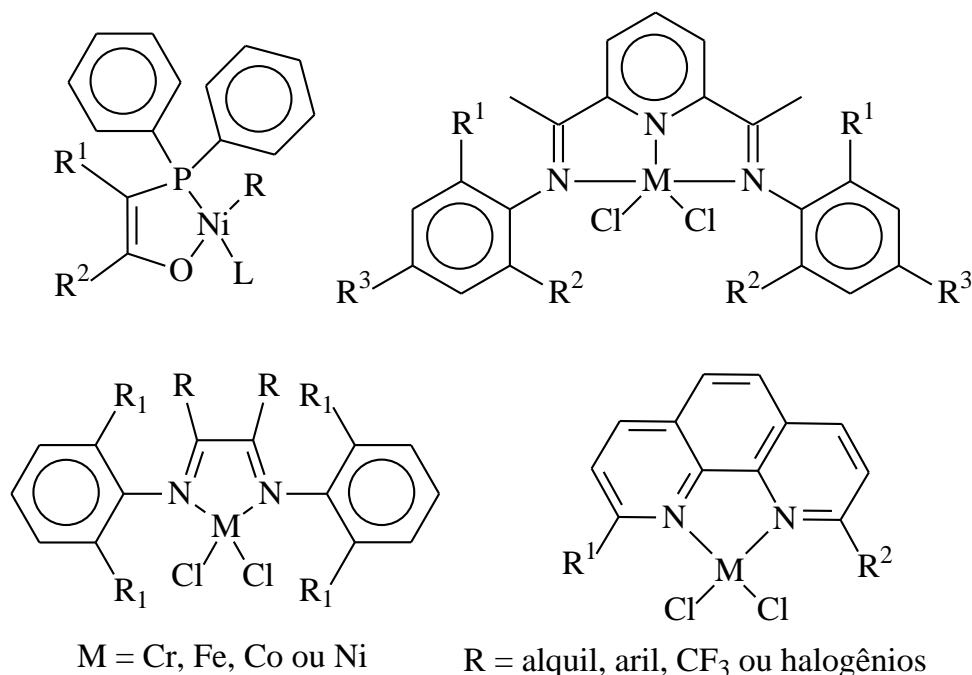
Dentro da problemática industrial, um dos grandes problemas é o grande volume de efluentes produzidos nos processos químicos. Dentro do conceito de química verde, que visa um desenvolvimento sustentável, é crucial a busca pela minimização do volume de efluentes. Para alcançar essa meta deve-se buscar, sempre que possível substituir reações estequiométricas por processos catalíticos. Dentro desse contexto de química verde encontram-se inseridas as reações catalisadas por metais de transição.

O desenvolvimento de catalisadores de oligomerização é uma área de intensa investigação científica. O esforço direcionado para este campo da petroquímica levou ao desenvolvimento de uma ampla gama de catalisadores seletivos para a oligomerização de olefinas. Especificamente falando da oligomerização de eteno, a produção seletiva de olefinas como o buteno-1, hexeno-1 ou octeno-1 são possíveis. Inúmeros artigos de revisão estão disponíveis com uma descrição detalhada dos avanços obtidos nessa área para os vários metais empregados para a oligomerização de olefinas<sup>1,3,6-8,10,32-36</sup>.

### 2.1. CLASSES DE CATALISADORES

A intensa pesquisa voltada para o desenvolvimento de catalisadores seletivos de oligomerização levou a obtenção de uma vasta biblioteca de compostos de coordenação para este fim. Em geral, os compostos de coordenação utilizados no estudo das reações de oligomerização envolvem majoritariamente ligantes bidentados ou tridentados. Os ligantes bidentados costumam

ser do tipo [N,N]<sup>37-40</sup>, [N,O]<sup>41-44</sup>, [P,O]<sup>45-49</sup>, [S,S]<sup>50-52</sup>, [P,P]<sup>53</sup> e [P,N]<sup>54-61</sup>. Quanto a catalisadores tridentados para a oligo/polimerização, são descritos na literatura complexos do tipo [N,N,N]<sup>62-64</sup>, [N,S,N]<sup>65-67</sup>, e várias outras possibilidades de combinações<sup>32-36</sup>. Na figura 1 são mostradas algumas classes de catalisadores descritas na literatura.



**Figura 1.** Exemplos de compostos de coordenação utilizados para a oligomerização<sup>37-40,45-49,62-64</sup>.

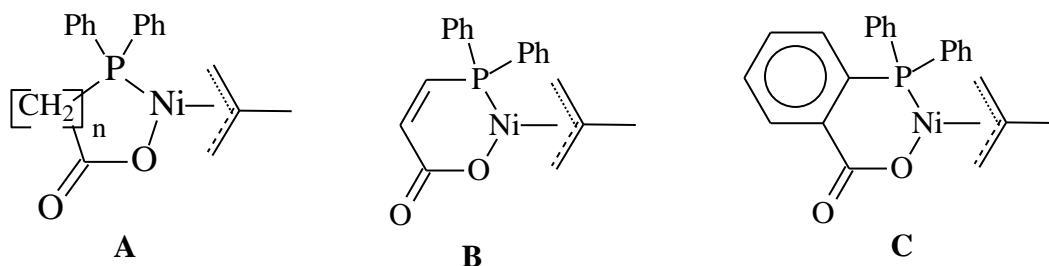
### 2.1.1. Catalisadores bidentados [P,O]

Os complexos Níquel-[P,O] foram desenvolvidos por Keim e utilizados no processo SHOP da Shell, chegando a produzir compostos na faixa de graxas. Estes catalisadores são provavelmente a principal fonte de produção de  $\alpha$ -olefinas lineares, não apenas pela sua atividade e seletividade, mas também porque estes catalisadores são tolerantes a 1,4-butanodiol, o que permite uma fácil separação dos produtos do meio.

Estes catalisadores têm sua atividade e a distribuição de produtos consideravelmente influenciada pelo tamanho da cadeia do quelato<sup>68</sup>, presença de grupos hétero-aromáticos<sup>45</sup>, da natureza do grupo fosfino<sup>48</sup>. Keim e colaboradores<sup>68</sup> evidenciaram que quelatos de 5 membros, mostrado na figura 2 estrutura **A**, são mais ativos do que seus correspondentes de 6 ou 7 membros, no entanto, aumentando-se o tamanho da cadeia do quelato, a formação de olefinas

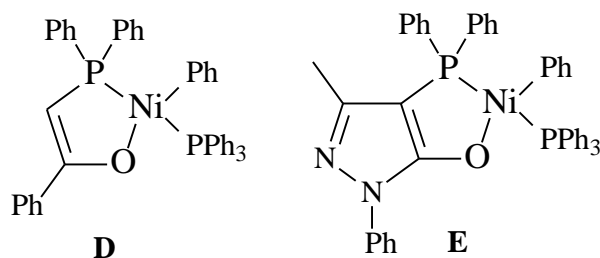


mais leves é favorecida. A atividade de catalisadores com quelatos de 6 membros pode ser aumentada pela incorporação de uma dupla ligação, complexo **B**. Quando um anel aromático foi incorporado na estrutura do complexo, o desempenho do catalisador de 5 e 6 membros foi idêntico.



**Figura 2.** Controle do quelato no desempenho de catalisadores de níquel-[P,O]<sup>68</sup>.

Em um estudo de Matt e colaboradores<sup>45</sup>, foi observado com os complexos mostrados na figura 3, que a presença de um grupo pirazol na estrutura do catalisador, **E**, favorece consideravelmente a obtenção de olefinas de menor tamanho, quando comparado ao catalisador **D**.

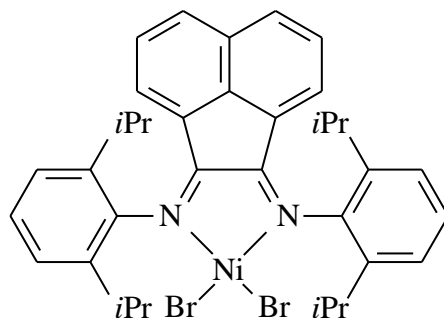


**Figura 3.** Influência do grupo pirazol nos catalisadores SHOP<sup>45</sup>.

### 2.1.2. Catalisadores bidentados [N,N] - $\alpha$ -diimina.

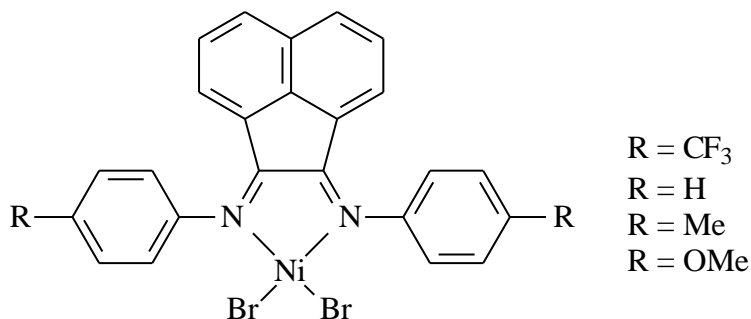
Complexos de níquel apresentam uma grande tendência em sofrer reações de eliminação de hidrogênio- $\beta$ . Essa característica fez com que sua utilização estivesse restrita por muito tempo como catalisador de dimerização ou para produção de olefinas de baixo peso molecular. Porém, com a associação do níquel a ligantes bidentados volumosos como os mostrados na figura 4, desenvolvidos por Brookhart e colaboradores.<sup>69</sup>, foi possível obter-se catalisadores de níquel para

a polimerização de eteno. Esses complexos  $\alpha$ -diimina passaram, desde então, a ser intensamente investigados.



**Figura 4.** Catalisadores  $\alpha$ -diimina desenvolvidos por Brookhart e colaboradores<sup>69</sup>.

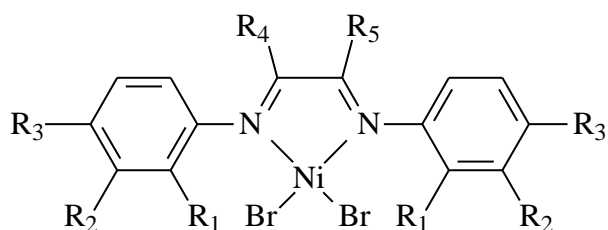
Brookhart e Svejda<sup>37</sup> estudaram o desempenho dos complexos  $\alpha$ -diimina de níquel que apresentavam substituição em *para* do grupo imino, ver figura 5. Estes autores observaram que a redução da densidade eletrônica no centro metálico através da adição de um grupo retirador de elétrons no ligante produz catalisadores mais ativos, sem afetar de maneira significativa a seletividade para a formação de  $\alpha$ -olefinas. Observaram também que o tempo de vida desses catalisadores de oligomerização de eteno é dependente da natureza e da concentração do co-catalisador de alumínio.



**Figura 5.** Catalisadores  $\alpha$ -diimina *para* substituídos<sup>37</sup>.

Alt e colaboradores<sup>40</sup> estudaram uma série de complexos  $\alpha$ -diimina variando os substituintes e sua posição, figura 6, avaliando o efeito no desempenho dos catalisadores. Estes autores observaram que os complexos apenas *para* substituídos no grupo imino por halogênios e

$R_4 = \text{Me}$  e  $R_5 = \text{Et}$ , produzem quase que exclusivamente oligômeros,  $\alpha = 0,68-0,75$ . Quando os grupos  $R_4$  e  $R_5$  são etila, esses catalisadores passam a produzir polímero em elevadas proporções, comparados a quantia de oligômeros formados. Para catalisadores onde  $R_4$  e  $R_5$  são fenila, com  $R_1$  sendo um halogênio, exclusivamente polímero é formado.



**Figura 6.** Catalisadores  $\alpha$ -diimina estudados por Alt e colaboradores<sup>40</sup>.

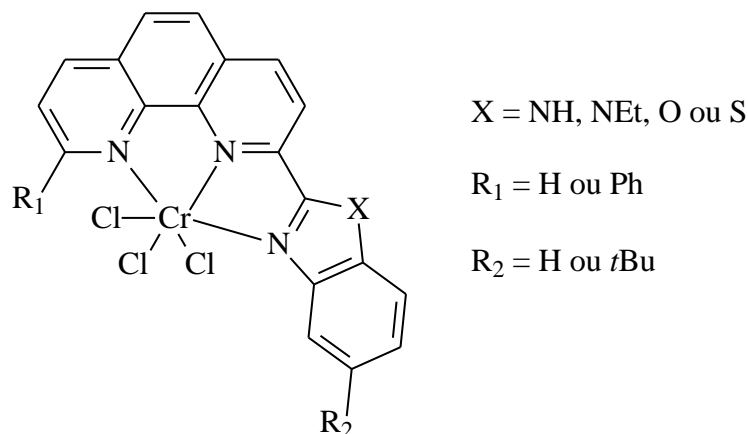
Alt e colaboradores<sup>70</sup> verificaram que os catalisadores  $\alpha$ -diimina podem ter sua seletividade aumentada pela adição de moléculas doadoras à mistura de oligomerização. A presença de compostos polares contendo grupos básicos de Lewis leva a uma perda de atividade por envenenamento parcial, mas não foram capazes de desativar completamente os catalisadores nas condições utilizadas.

### 2.1.3. Complexos derivados da fenantrolina.

Entre as inúmeras classes de compostos de coordenação que vem sendo estudadas para a reação de oligomerização de  $\alpha$ -olefinas, os derivados de fenantrolina tem apresentado um bom desempenho. Vários são os estudos aplicados para este tipo de complexos, avaliando a estrutura do ligante e sua influência no desempenho desses catalisadores e a influência do centro metálico<sup>63,71-76</sup>.

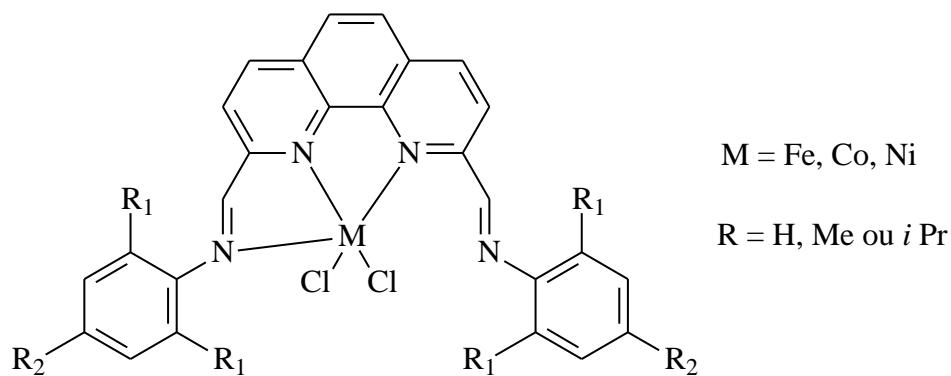
Sun e colaboradores<sup>63</sup> estudaram complexos 2-benzazol-1,10-fenantrolina de cromo, figura 7, avaliando a influência do héteroátomo e dos substituintes  $R_1$  e  $R_2$  (H, Ph, ou *t*Bu). A natureza do heteroátomo afetou atividade dos catalisadores na ordem  $O > N > S$ , sem afetar de maneira significativa a distribuição das olefinas ou a seletividade em  $\alpha$ -olefinas produzidas. A incorporação de substituintes mais volumosos resultou em elevação na atividade, fato atribuído a

uma provável proteção do sítio ativo com consequente aumento na atividade catalítica pela presença desses grupos.



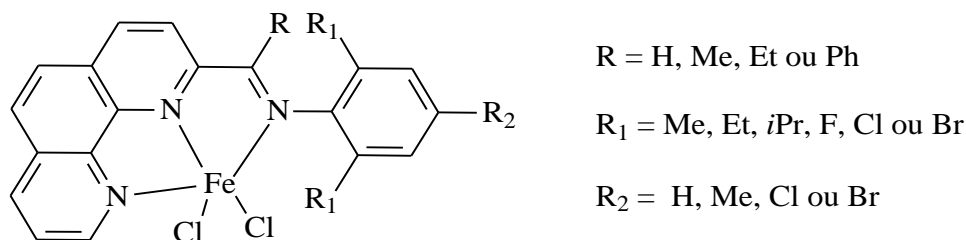
**Figura 7.** Complexos 2-benzazol-1,10-fenantrolinas estudados por Sun e colaboradores<sup>63</sup>.

Sun e colaboradores<sup>75</sup> também estudaram os complexos 2,9-bis(imino)-1,10-fenantrolina de ferro, cobalto e níquel, figura 8. Os complexos de níquel e cobalto foram ativos para a oligomerização de eteno, enquanto os catalisadores de ferro não apresentaram atividade. Durante a reação de oligomerização, uma diminuição da atividade foi observada, após 30 minutos a atividade final foi tipicamente 10 a 15% da atividade inicial. Os catalisadores de níquel mostraram-se mais ativos quando comparados aos correspondentes de cobalto, em condições análogas. Os catalisadores de níquel mostraram-se seletivos para a oligomerização de eteno enquanto que os catalisadores de cobalto foram seletivos para a dimerização de eteno.



**Figura 8.** Complexos 2,9-bis(imino)-1,10-fenantrolinas estudados por Sun e colaboradores<sup>75</sup>.

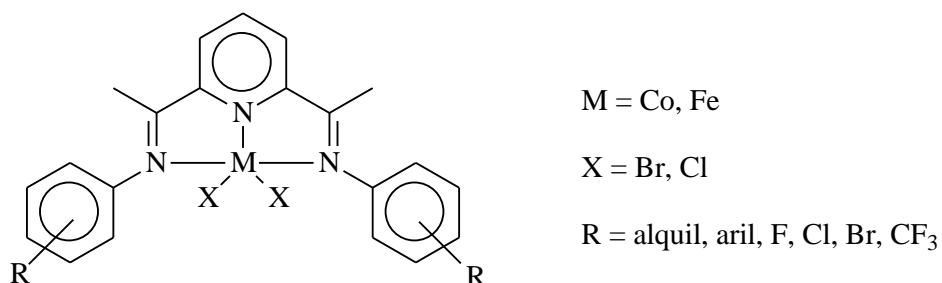
A ineficiência dos complexos 2,9-bis(imino)-1,10-fenantrolina de ferro como catalisador para a oligomerização de eteno levou Sun e colaboradores a estudar os complexos 2-Imino-1,10-fenantrolinas de ferro<sup>71,72</sup>, figura 9. Os complexos que apresentaram substituição em R = H, Ph<sup>71</sup>, ou Et<sup>72</sup>, apresentaram atividades inferiores ao complexo metil substituído, embora o etil substituído tenha-se mostrado mais estável a temperaturas mais elevadas<sup>72</sup>. Em geral, todos os complexos (R = Me) com doadores de elétrons apresentaram alta atividade catalítica e seletividade elevada para a obtenção de  $\alpha$ -olefinas.



**Figura 9.** Complexos 2-Imino-1,10-fenantrolinas estudados por Sun e colaboradores<sup>71,72</sup>.

## 2.2. COMPLEXOS BIS(IMINO)PIRIDINA DE COBALTO E FERRO

Em 1998, Brookhart, Bennett e Gibson reportaram independentemente que compostos 2,6-bis(imino)piridina de ferro ou cobalto (II)<sup>77-80</sup> ativados por MAO, figura 10, são catalisadores eficazes para a oligo/polimerização de eteno com distribuição do tipo Schulz-Flory.



**Figura 10.** Complexos 2,6-bis(imino)piridina de ferro e cobalto<sup>77-80</sup>.

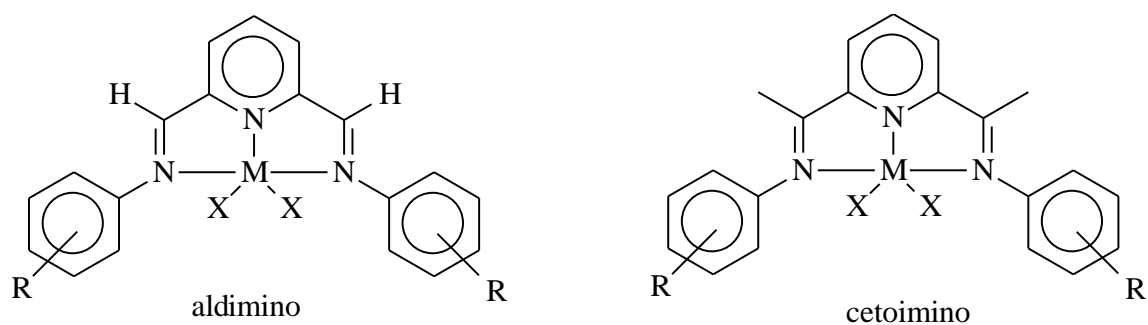
Os complexos 2,6-bis(imino)piridina, em geral, mostram alta atividade para a polimerização de eteno, com produção de cadeias estritamente lineares e atividades comparáveis as de metallocenos. Eles também apresentam uma notável seletividade para a oligomerização de

eteno a  $\alpha$ -olefinas lineares quando ligantes com substituintes menos volumosos no grupo imino-aril são empregados, ou quando o ligante contém dois grupos imino distintos<sup>33</sup>.

As vantagens associadas a esses complexos de ferro e cobalto sobre outros tipos de catalisadores abrangem desde a facilidade de preparação e manuseio e com a utilização de metais de relativo baixo custo. Outra característica vantajosa desses catalisadores está associada à obtenção de uma gama considerável de estruturas, ligantes e complexos, utilizando metodologias de síntese bastante simples. Isso permite avaliar a influência do tamanho, natureza e regioquímica dos substituintes dos grupos imino no controle da oligomerização de eteno.

### 2.2.1. Complexos 2,6-bis(imino)piridina de ferro e cobalto alquil substituídos

Inúmeros estudos acerca de alquil derivados 2,6-bis(imino)piridina de ferro e cobalto são descritos na literatura<sup>77-86</sup>. Estes complexos podem atuar como catalisadores de oligomerização ou polimerização, dependendo do padrão de substituição no ligante. Tipicamente, esse catalisador não tem período de indução e ao longo do curso da reação, uma diminuição da atividade é notada, a atividade final é reduzida a 10-20% da atividade inicial<sup>80</sup>. A natureza do centro metálico tem uma grande influência sobre a atividade do catalisador. Em geral, os catalisadores de ferro são mais ativos que os análogos de cobalto. Outra tendência geral para esses complexos, os derivados aldimino são menos ativos quando comparados aos correspondentes cetoimino<sup>80,82</sup>, figura 11.



**Figura 11.** Complexos aldimino e cetoimino 2,6-bis(imino)piridina<sup>80,82</sup>.

Modificações no grupo N-aril da estrutura do catalisador levam a alterações na atividade e distribuição dos produtos obtidos<sup>77-86</sup>. Em geral, a redução do tamanho do substituinte nas posições *orto* no grupo N-aril leva ao favorecimento de formação de oligômeros no lugar de polímeros, assim como a presença de um grupo OMe<sup>84</sup>. Mesmo quando o grupo N-aril é 2,6-dissubstituído por metilas, os complexos de ferro e cobalto comportam-se como catalisadores de

polimerização, enquanto que complexos 2,4; 2,3 e 3,5- dissustituído no grupo N-aril comportam-se como catalisadores de oligomerização<sup>85</sup>. Em geral, a presença de apenas um substituinte pequeno em *orto* leva a obtenção de catalisadores de oligomerização<sup>82</sup>.

### **2.2.2. Complexos 2,6-bis(imino)piridina de ferro e cobalto substituídos com grupos retiradores para a oligomerização de eteno.**

O êxito obtido com os catalisadores 2,6-bis(imino)piridina na obtenção seletiva de  $\alpha$ -olefinas, levou a um extenso estudo dos padrões de substituição nestes complexos aplicados para a reação de oligo/polimerização de eteno, o que inclui o estudo de halogênios<sup>81,87-93</sup>. Entre os trabalhos descritos na literatura encontram-se estudos envolvendo catalisadores 2,6-substituídos ou 2-substituídos por cloro, bromo ou iodo<sup>91</sup>. Para o caso de complexos 2,6-substituídos, estes se comportam como catalisadores de polimerização, independentemente do halogênio, tanto para o ferro como para o cobalto. No entanto, para os complexos 2-substituídos, comportaram-se como catalisadores de oligomerização para o ferro com distribuição Schulz-Flory de 0,59 a 0,83, enquanto os complexos de cobalto foram inativos.

Qian e colaboradores estudaram complexos 2,6-bis(imino)piridina de ferro e cobalto substituídos nas posições 2,6; 2,5 e 2,4 por flúor<sup>92</sup>. Estes pesquisadores constataram que os complexos de cobalto eram inativos enquanto que os complexos de ferro oligomerizam eteno a olefinas superiores com distribuição Schulz-Flory de 0,44 para o catalisador 2,6-substituído. Os catalisadores 2,5 e 2,4-substituídos produziram olefinas de distribuição Schulz-Flory 0,33 e 0,34, respectivamente.

Uma limitação encontrada por esse tipo de catalisador encontra-se na relativa baixa estabilidade térmica, e a rápida perda de atividade. Essa limitação é acentuada para catalisadores substituídos por halogênios. Essa limitação pôde ser minimizada usando complexos substituídos simultaneamente por grupos alquil e halogênios<sup>87-90</sup>, ou pela incorporação de compostos de boro na estrutura do catalisador<sup>93</sup>. Os complexos que apresentam boro em sua estrutura são ativos a 120 °C. Ionkin e colaboradores estudaram complexos bis(imino)piridina de ferro e cobalto assimétricos para a oligomerização de eteno<sup>90</sup>. Esses catalisadores apresentaram elevada atividade mesmo a 120 °C, perdendo atividade mais lentamente, quando comparado com complexos simétricos<sup>90</sup>.

Hu e colaboradores estudaram catalisadores de ferro 2,6-metil substituídos, 2,6-flúor substituídos e 2-flúor-4-metil substituídos<sup>87</sup>. O complexo 2-flúor-4-metil substituído apresentou a maior atividade nas condições em que os catalisadores foram estudados, bem como a seletividade foi deslocada para a formação de olefinas mais leves, mais de 95% das olefinas encontram-se na faixa C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>, que é muito maior do que a obtida a partir dos demais complexos.

Alt e Görl estudaram complexos 2-alkil-4-halogênio substituídos do grupo N-aril<sup>89</sup>. Observou-se para os complexos substituídos por halogênios que a eletronegatividade é um fator determinante para a atividade. O complexo com flúor foi o mais ativo, diminuindo a atividade com cloro ou bromo.

O estudo de grupos retiradores também se estendeu a catalisadores substituídos por triflúorometil (CF<sub>3</sub>)<sup>5,86,94,95</sup>. Sua influência no desempenho dos catalisadores depende de um segundo grupo a ele associado. Quando se combina na estrutura do catalisador o grupo CF<sub>3</sub> com grupo F, tornam-se muito ativos<sup>5</sup>. Na ausência de outro grupo fortemente retirador seu efeito na atividade é quase negligenciável<sup>86</sup>, mas pode aumentar o tempo de vida do catalisador<sup>95</sup>.

### 2.2.3. Mecanismo de oligomerização

A ativação de complexos 2,6-bis(imino)piridina de ferro (II) por MAO ainda é um assunto de debate. O estado de oxidação da espécie ativa de catalisadores 2,6-bis(imino)piridina de ferro é uma questão controversa desde sua aplicação inicial como catalisador de oligo/polimerização. Gibson e colaboradores observaram em seus estudos a cerca desses catalisadores que seu comportamento em termos de atividade e características dos polímeros formados é a mesma, tanto para o precursor de ferro (II) ou ferro (III)<sup>80</sup>. Estudos posteriores de Budzelaar e colaboradores constataram que também não havia diferenças no comportamento de catalisadores de ferro, partindo-se precursores de ferro (0) ou seu análogo de ferro (II)<sup>96</sup>. Estudos teóricos iniciais apontaram que o estado de oxidação do catalisador de ferro como sendo (II)<sup>97,98</sup>, que vieram a ser contestados por trabalhos teóricos mais recentes, apontando ferro (III) como estado de oxidação do catalisador<sup>99,100</sup>, ou mesmo podendo ocorrer as duas espécies simultaneamente<sup>101</sup>.

Estudos de Mössbauer e EPR sugeriram a oxidação de Fe (II) a espécies Fe (III) na presença de MAO<sup>102</sup>, divergindo de estudos realizados por outros autores que analisaram a ativação por <sup>1</sup>H NMR *in situ* e EPR, indicando a redução de Fe (III) a Fe (II) na presença de

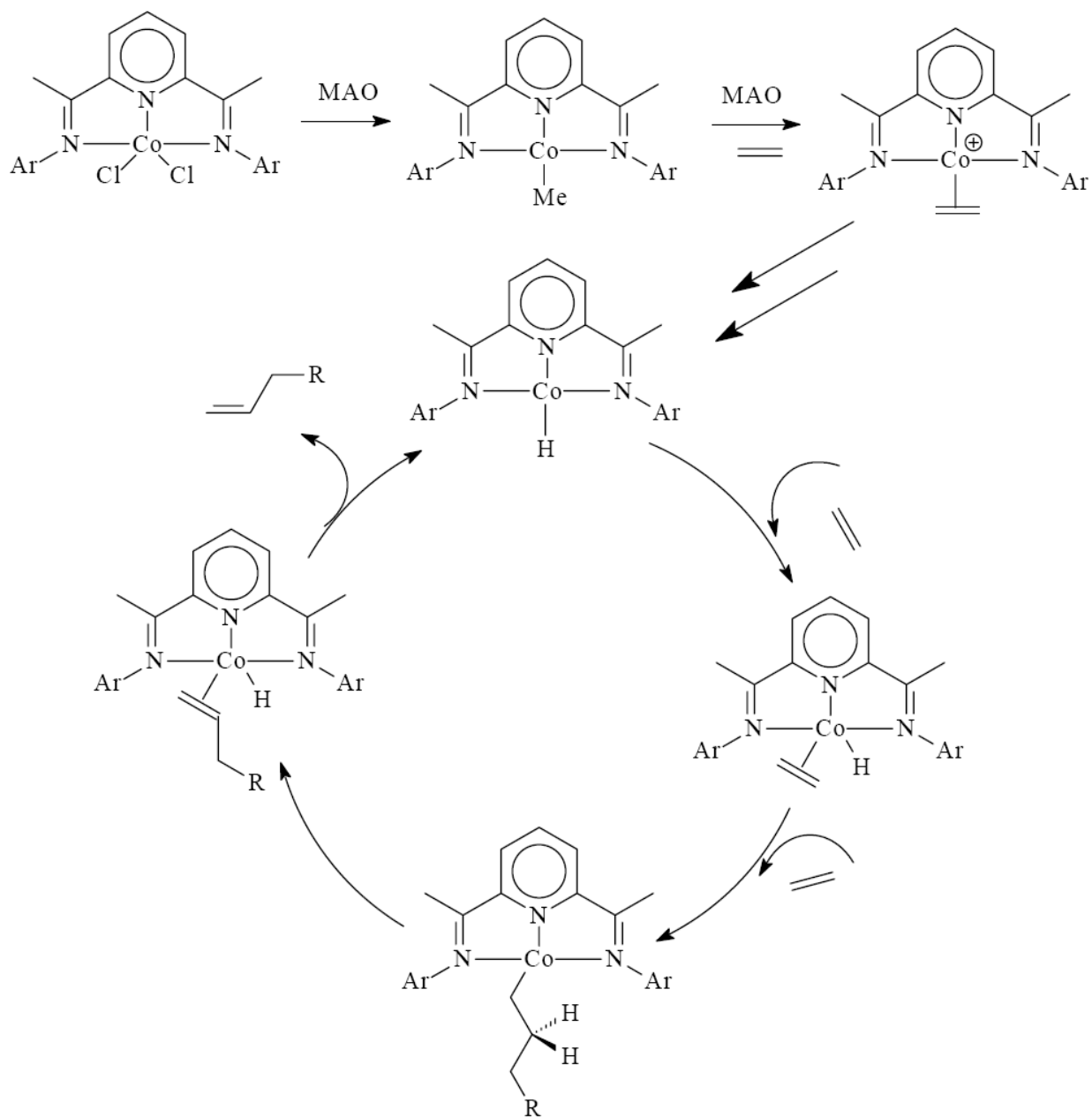


MAO, mas com participação simultânea das duas espécies como catalisadores<sup>103</sup>. No entanto há um consenso quanto ao papel do co-catalisador de se ligar ao ferro bem como atuar como par iônico na espécie ativa<sup>104-107</sup>.

A ativação dos complexos 2,6-bis(imino)piridina de cobalto (II) tem sido bastante estudada pois permite isolar espécies diamagnéticas, o que facilita sua análise por <sup>1</sup>H NMR. Por vários métodos foi possível obter espécies quadrado planares de cobalto (I) capazes de promover a polimerização de eteno<sup>108-110</sup>, embora uma espécie de cobalto (II) não possa ser excluída<sup>111</sup>.

Após a formação da espécie ativa e havendo um sítio vacante para a coordenação de uma molécula de eteno, a etapa de propagação da cadeia é atribuída a seguir segundo o mecanismo Cossee–Arlman<sup>112</sup>. Este mecanismo envolve etapas sequenciais de coordenação do monômero, seguida pela inserção/migração de eteno via mecanismo concertado de quatro centros. Esta propagação se segue até ocorrer a terminação de cadeia. A taxa de propagação da reação de oligo/polimerização de eteno catalisada por complexos do tipo 2,6-bis(imino)piridina de ferro (II) ou cobalto (II) ativados por MAO foi determinada como sendo de primeira ordem em relação à concentração de monômero<sup>80,82</sup>. Essa dependência da taxa de propagação com respeito à pressão do eteno é consistente com o esperado segundo o mecanismo Cossee-Arlman.

A etapa de terminação parece ocorrer de forma distinta para catalisadores de ferro e cobalto. No caso do ferro, observam-se distribuições bimodais de peso molecular dos polímeros formados, para catalisadores de polimerização em diferentes concentrações de MAO, consistente com a transferência de cadeia para o co-catalisador<sup>33</sup>. Por outro lado, a ocorrência de isomerização de alcenos durante oligomerização de eteno catalisada por complexos 2,6-bis(imino)piridina de cobalto (II), enquanto que o mesmo não é observado, de maneira significativa, com os correspondentes complexos de ferro, sugere que a terminação para os complexos de cobalto ocorre via transferência de hidrogênio β para o metal (β-eliminação)<sup>33</sup>, sendo confirmado por estudo experimental<sup>113,114</sup> e teórico<sup>114</sup>. Na figura 12 é mostrado o mecanismo para a oligomerização de cobalto, baseado nas evidências acima apontadas.



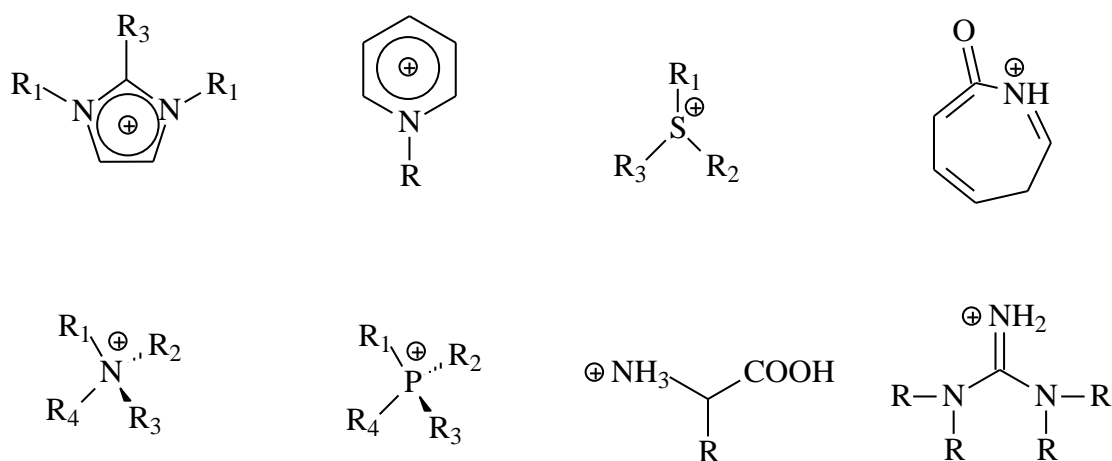
**Figura 12.** Mecanismo de oligomerização proposto para complexos bis(imino)piridina de cobalto<sup>33,80,82,108-110,112-114</sup>.

### 2.3. LÍQUIDOS IÔNICOS

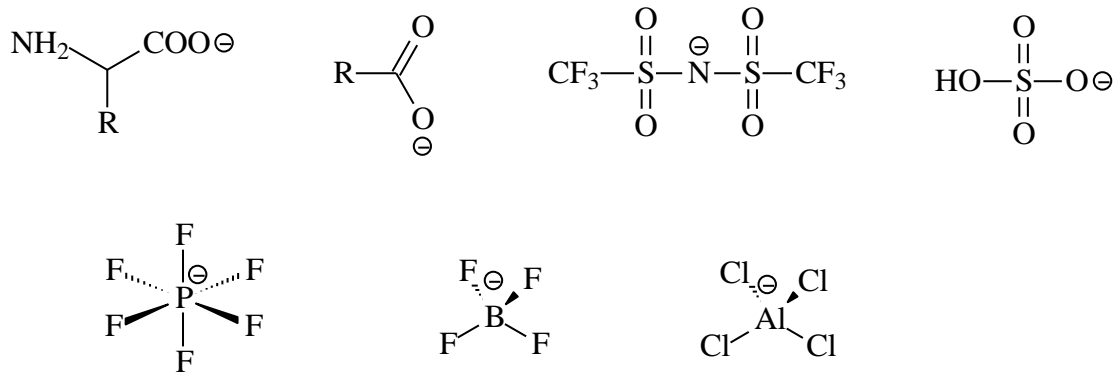
Líquidos iônicos ou sais fundidos são geralmente definidos como sais que são líquidos na temperatura ambiente. Entretanto, muitos compostos de ponto de fusão até 100 °C também têm sido denominados de líquidos iônicos. Uma denominação mais apropriada para líquidos iônicos é

de líquidos que apresentam estrutura iônico-molecular<sup>115</sup>. Os líquidos iônicos apresentam diversas propriedades características entre as quais se encontra uma ampla janela eletroquímica, uma larga faixa de composição na qual se apresentam em estado líquido (halo-aluminatos), sendo considerados sem pressão de vapor mensurável (não voláteis)<sup>115</sup> e apresentam elevada estabilidade térmica, com decomposição em temperaturas em torno de 400 °C, dependendo do líquido iônico<sup>116</sup>.

Com respeito a seu uso como meio reacional, os líquidos iônicos dissolvem um grande número de compostos inorgânicos e organometálicos, sendo imiscíveis com muitos solventes orgânicos, permitindo seu uso como um sistema bifásico, em especial com compostos olefínicos. Características como a lipofilicidade ou hidrofobicidade dos líquidos iônicos podem ser ajustadas pela escolha do sistema cátion-ânion. Geralmente os ânions são não coordenantes e podem apresentar elevada acidez<sup>116</sup>. Estas propriedades lhes conferem um grande número de aplicações como, por exemplo, na eletroquímica, solventes para reações orgânicas e catalíticas ou atuar como catalisador em reações de alquilação entre outras. Existem diversas classes de líquidos iônicos como os *NN*-dialquilimidazólio, *N*-alquilpiridínio, trialquilsulfônio, tetraalquilamônio e tetraalquilfosfônio mostrados na figura 13 e na figura 14 são mostrados alguns ânions.



**Figura 13.** Exemplos de cátions de líquidos iônicos.

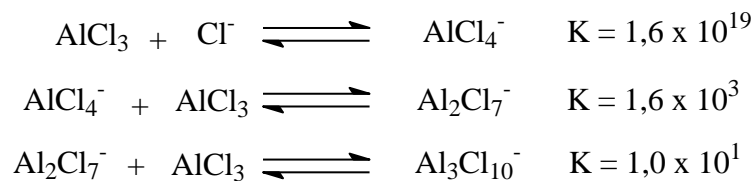


**Figura 14.** Exemplos de ânions de líquidos iônicos.

Existem diversos artigos de revisão publicados descrevendo os tipos de líquidos iônicos, suas propriedades e aplicações nas mais diversas áreas<sup>115-126</sup>, entre outros, sendo aqui descritos, apenas as propriedades mais relevantes para sua aplicação em reações de oligomerização de olefinas.

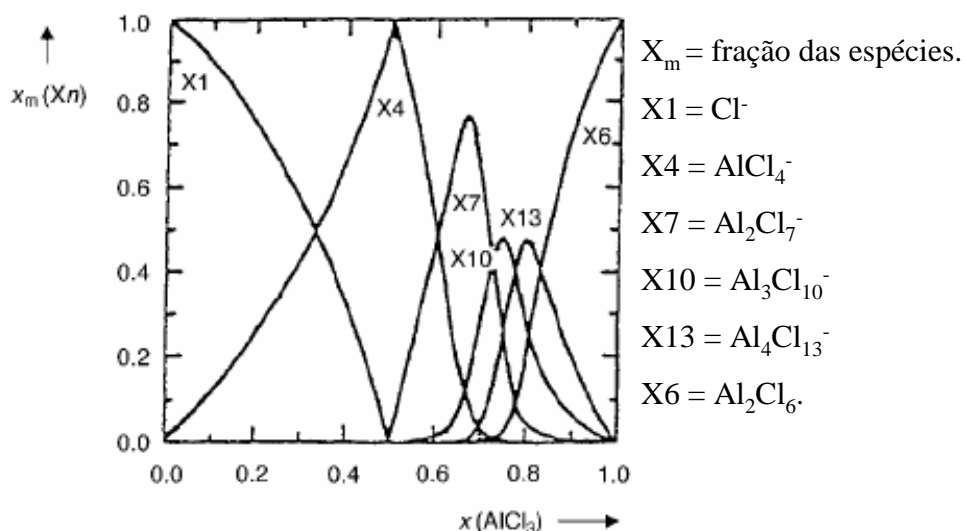
### 2.3.1. Líquido iônico tetracloro aluminato de 1-butil-3-metilimidazólio

Líquidos iônicos de alumínio estão entre os primeiros sais fundidos à temperatura ambiente, tendo sido preparados em 1951<sup>127</sup>. A combinação de sais de amônio quaternário com cloreto de alumínio produz líquidos iônicos cujas propriedades físico-químicas dependem, principalmente da fração molar do cloreto de alumínio. A fração molar de alumínio é determinante para a determinação da espécie de alumínio presente no meio, tendo reflexo direto na acidez do mesmo. Na figura 15 são mostradas as espécies que podem ser encontradas nos líquidos iônicos cloro-aluminatos assim como as constantes de estabilidade dos produtos formados.



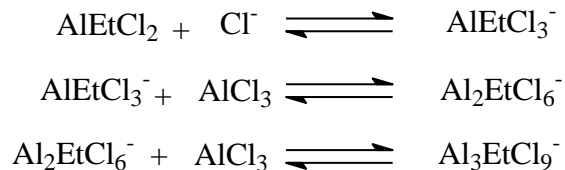
**Figura 15.** Espécies de alumínio em líquidos iônicos cloro-aluminatos<sup>128</sup>.

Quando são empregadas quantidades equimolares de  $\text{AlCl}_3$  e  $\text{BMICl}$ , a espécie aniônica presente é  $\text{AlCl}_4^-$  e o líquido iônico é dito neutro. Quando há um excesso de  $\text{AlCl}_3$  em relação à quantidade de  $\text{BMICl}$ , o líquido iônico cloro-aluminato é dito ácido e contém como espécies aniônicas de alumínio  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  e  $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$ . Esse comportamento faz com que seja possível encontrar várias espécies de alumínio simultaneamente no líquido iônico aluminato. Na figura 16 são mostradas as espécies de alumínio presentes no líquido iônico em função de sua composição molar.



**Figura 16.** Espécies de alumínio em função da composição do líquido iônico<sup>121</sup>.

Da mesma forma, se o líquido iônico for do tipo organocloro-aluminato, ou seja, formado pela combinação de  $\text{BMICl}$ ,  $\text{AlCl}_3$  e um agente alquilante do tipo alquil alumínio, como por exemplo o dicloreto de etilalumínio,  $\text{AlEtCl}_2$ , o comportamento é similar ao mostrado na figura 15, podendo gerar as espécies mostradas na figura 17 dependendo das quantidades de cada espécie presente, conforme foi demonstrado na literatura<sup>129</sup>.



**Figura 17.** Espécies de alumínio em líquidos iônicos organocloro-aluminatos<sup>129</sup>.

Como pode ser visto na figura 16, a capacidade associativa de líquidos iônicos é grande, podendo gerar espécies tetranucleares de alumínio. Da mesma forma como os líquidos iônicos cloro-aluminatos possuem grande capacidade associativa, seus análogos organocloro-aluminatos também a possuem<sup>130</sup>, embora ela seja dependente da acidez da espécie alquil alumínio empregada<sup>129</sup>. Líquidos iônicos organocloro-aluminatos são particularmente interessantes para o emprego em reações de oligomerização. Este interesse é devido à capacidade associativa das espécies de alumínio o que permite não só a imobilização de catalisadores, mas também permite a imobilização de co-catalisadores<sup>131</sup>, somado ao fato de serem praticamente imiscíveis com os produtos de oligomerização formados. Estas características os tornam tecnologicamente mais atraentes do que os demais LIs, pois permite uma utilização mais efetiva de todos os componentes.

Estudos quantitativos com líquidos iônicos organocloro-aluminatos feitos com o uso de espectroscopia Raman, indicaram que além de se formarem espécies polinucleares nos líquidos iônicos organocloro-aluminatos, dependendo do composto alquil alumínio de partida, espécies mistas podem ser formadas<sup>132</sup>, pela distribuição dos grupos alquil com as espécies de alumínio presentes, embora seja conhecido da literatura que o co-catalisador seja progressivamente extraído quando este líquido iônico está em contato com hidrocarbonetos<sup>133</sup>. A tabela III mostra as espécies de alumínio presentes nos líquidos iônicos organocloro-aluminatos obtidos com os diferentes compostos alquil alumínio de partida.

**Tabela III.** Espécies identificadas em LIs partindo de compostos do tipo  $\text{AlEt}_n\text{Cl}_{3-n}$ .

		Espécies primárias			Espécies secundárias	
n = 0	$\text{Cl}^-$ e	$\text{AlCl}_4^-$ e	$\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ e			
	$\text{AlCl}_4^-$	$\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$	$\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$			
n = 1	$\text{Cl}^-$ e	$(\text{EADC})\text{Cl}^-$ e	$(\text{EADC})_2\text{Cl}^-$ e	$(\text{EADC})_3\text{Cl}^-$	$(\text{AlCl}_3)$ $(\text{EADC})\text{Cl}^-$	
	$(\text{EADC})\text{Cl}^-$	$(\text{EADC})_2\text{Cl}^-$	$(\text{EADC})_3\text{Cl}^-$			
n = 2	$\text{Cl}^-$ e	$(\text{DEAC})\text{Cl}^-$ e	$(\text{DEAC})_2\text{Cl}^-$ e	$(\text{DEAC})_2\text{Cl}^-$	$(\text{EADC})(\text{DEAC})\text{Cl}^-$	
	$(\text{DEAC})\text{Cl}^-$	$(\text{DEAC})_2\text{Cl}^-$	DEAC	e DEAC		
n = 3	$\text{Cl}^-$ e	$(\text{TEA})\text{Cl}^-$ e	$(\text{TEA})\text{Cl}^-$ e			$(\text{EADC})(\text{DEAC})$
	$(\text{TEA})\text{Cl}^-$	$(\text{TEA})_2\text{Cl}^-$	$(\text{TEA})_2\text{Cl}^-$			
$X_{\text{Al}}$	0-0,5	0,5-0,67	0,67-0,75	0,75-1		

$X_{\text{Al}}$  = fração molar de Al; EADC =  $\text{EtAlCl}_2$ ; DEAC =  $\text{Et}_2\text{AlCl}$ ; TEA =  $\text{Et}_3\text{Al}$ .

### 2.3.2. Imobilização de complexos homogêneos em LIs para oligomerização de olefinas

Catalisadores para a obtenção seletiva de buteno-1 e hexeno-1 são conhecidos, além daqueles que produzem  $\alpha$ -olefinas lineares com distribuição Schulz-Flory<sup>1,3,6-8,10,32-36</sup>. Apesar disso, a aplicação em maior escala desses complexos é limitada pela desativação do catalisador ao fim do processo catalítico, resultando em sua subutilização, bem como em custos que poderiam ser evitados referentes a sua disposição final.

Dessa forma e dentro do contexto de química verde e de economia atômica, existe uma grande necessidade do emprego de tecnologias mais limpas em reações catalíticas, que permitam uma fácil separação dos produtos do meio reacional. O que se procura é um sistema que permita a reutilização do sistema catalítico, sem perda significativa de atividade e seletividade, levando assim a uma diminuição do custo inerente a esses processos, bem como à diminuição do impacto ambiental a eles associados.

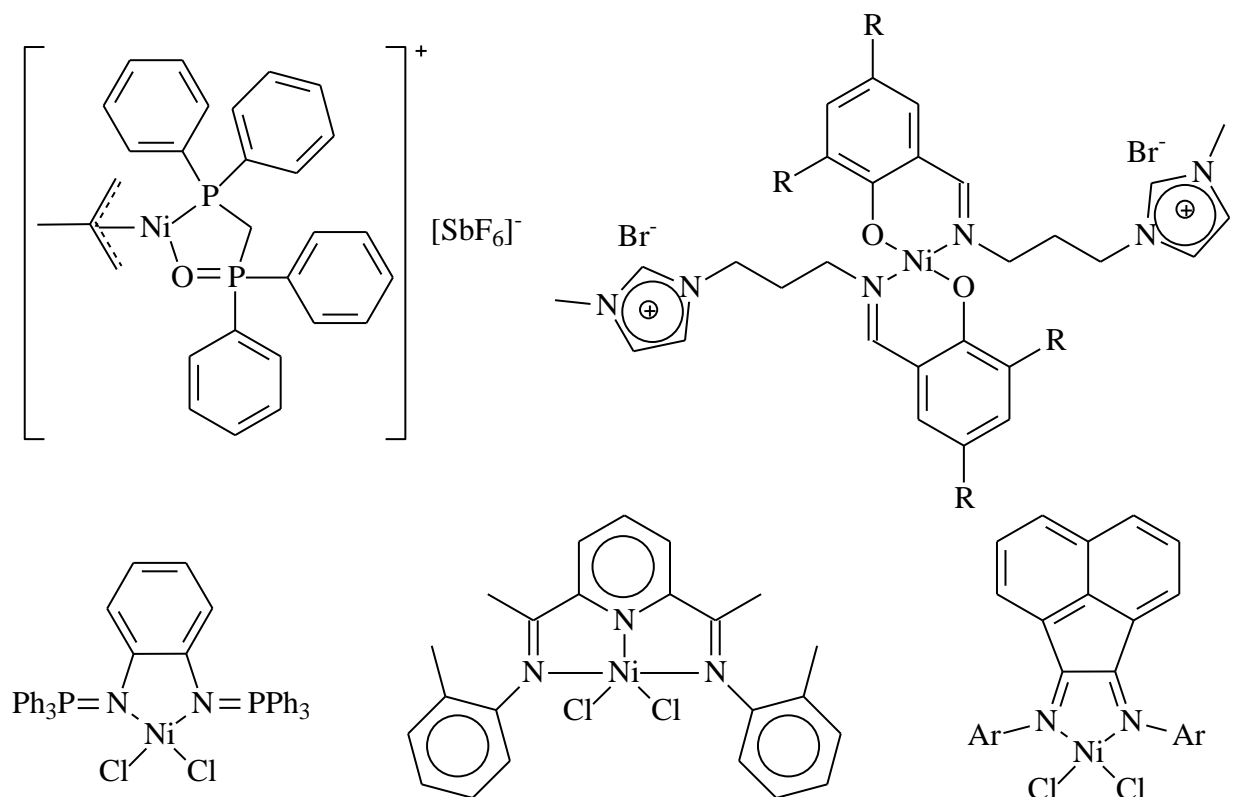
A introdução dos líquidos iônicos como meio de imobilização para catalisadores de metais de transição abriu diversas possibilidades para ampliar o uso de catalisadores homogêneos, principalmente no que tange a sua principal desvantagem que é sua reutilização. Sua grande vantagem é sua capacidade de solubilizar grande parte dos compostos de metais de transição e uma solubilidade ajustável de compostos orgânicos dependendo da escolha do cátion e do ânion que constituem o LI.

Chauvin e colaboradores foram os primeiros a perceberem o potencial tecnológico do uso de LIs para a imobilização de catalisadores homogêneos para a oligomerização de olefinas<sup>29</sup>. Em seu estudo, descreveram a dimerização de propeno utilizando catalisadores de níquel em LIs que continham ânions cloro-aluminatos. Nesse trabalho foi observado que quando o líquido iônico empregado como meio de imobilização para catalisadores de níquel é básico, isto é, relação molar BMICl/AlCl<sub>3</sub> é superior a 1, o sistema não apresenta atividade catalítica. No entanto o catalisador de níquel apresentava atividade quando imobilizado em LIs ácidos, isto é, relação molar BMICl/AlCl<sub>3</sub> é inferior a 1. A inexistência de atividade catalítica, em condições básicas do líquido iônico, foi atribuída à formação de espécies NiCl<sub>4</sub><sup>-</sup> ou NiCl<sub>3</sub>L<sup>-</sup>, detectadas por espectroscopia UV-visível, formadas devido ao excesso de cloretos presentes no líquido iônico.

Estudos posteriores de Chauvin e colaboradores estudaram a influência da acidez dos LIs aluminatos em maior profundidade<sup>134</sup>. Foi demonstrado que LIs BMICl/AlCl<sub>3</sub> < 1, isto é ácidos, resultam em catalisadores mais ativos, embora uma progressiva perda de seletividade tenha sido observada pela abstração do ligante fosfina pelas espécies de alumínio. Estudos posteriores realizados por Wasserscheid e colaboradores demonstraram que o uso de líquidos iônicos tamponados resultam em sistemas com atividades mais elevadas, quando comparados aos não tamponados, com aumento na seletividade<sup>135,136</sup>. Para o caso de precursores catalíticos catiônicos, demonstrou-se que o líquido iônico aluminato que maximizava a eficiência deste tipo de catalisadores de níquel era aquele que apresentava relação BMICl/AlCl<sub>3</sub> = 1<sup>137</sup>. Outros aspectos como a cadeia lateral dos LIs<sup>138</sup>, influência de aditivos do tipo fosfina-CS<sub>2</sub><sup>139,140</sup>, influência do reator<sup>136,141</sup>, influência do ânion em complexos catiônicos de níquel<sup>142</sup>, a atuação do LI na regeneração do catalisador<sup>143</sup> e controle difusional<sup>144,145</sup> também foram avaliados na oligomerização de olefinas em LIs catalisada por complexos de níquel.



No que tange especificamente o uso de LIs como meio de imobilização de catalisadores para a oligomerização de eteno, descrevem-se o uso de catalisadores de tungstênio<sup>146</sup> e níquel<sup>138,147-151</sup>. Na figura 18 são mostrados alguns dos catalisadores estudados na oligomerização de eteno em LIs.



**Figura 18.** Catalisadores de níquel imobilizados em LIs aluminatos para oligomerização<sup>138,148,149,151</sup>.

Em geral, todos os estudos de oligomerização de eteno envolvendo complexos de níquel imobilizados em LIs aluminatos apresentam seletividade moderada a baixa para a formação de  $\alpha$ -olefinas, sendo a atividade e seletividade fortemente influenciadas pela pressão<sup>147</sup> e principalmente pela temperatura na qual os testes são efetuados<sup>147,150,151</sup>. O aumento da pressão conduz ao aumento na seletividade para a formação de  $\alpha$ -olefinas, por outro lado, o aumento da temperatura leva, invariavelmente, a uma diminuição na seletividade para a formação  $\alpha$ -olefinas.

O baixo desempenho dos catalisadores de níquel imobilizados em LIs aluminatos para oligomerização levou os pesquisadores da área a avaliarem ânions diferentes para esta reação<sup>138,149</sup>. Tratando-se de catalisadores *Ziegler-Natta*, a seletividade em  $\alpha$ -olefinas foi baixa para todos os LIs estudados<sup>149</sup> assim como as atividades, comparadas a LIs organocloro-aluminatos, eram em muito inferiores. Efetivamente, o único catalisador que apresentou elevada seletividade para a formação de  $\alpha$ -olefinas, acompanhada de uma atividade satisfatória, é um catalisador [P,O], não *Ziegler-Natta*, imobilizado no LI BMI.PF<sub>6</sub><sup>138</sup>.

A baixa seletividade dos catalisadores de níquel imobilizados em LIs aluminatos para a obtenção de  $\alpha$ -olefinas, associada à abstração de ligantes pelas espécies de alumínio<sup>134,148</sup> tem-se mostrado um fator limitante no uso desses LIs para estudos de oligomerização de olefinas.

Apesar dos fatores negativos associados ao uso de LIs aluminatos, estes são capazes de imobilizar, junto com o catalisador, o co-catalisador. Isso os torna atrativos do ponto de vista tecnológico, como meio de imobilização de catalisadores *Ziegler-Natta*, pois além de maximizar o uso do catalisador, permitirá reduzir a quantidade de ativador necessária<sup>131</sup>.

A fim de viabilizar o uso de LIs aluminatos para a imobilização de catalisadores de oligomerização, alguns fatores devem ser levados em consideração na seleção dos catalisadores a serem estudados. O primeiro é a escolha de ligantes que possam se coordenar fortemente ao metal, minimizando a abstração do ligante pelas espécies de alumínio. A segunda característica a ser considerada é que o complexo apresente um arranjo espacial tal que minimize a isomerização das olefinas formadas.

Os complexos bis(imino)piridina de ferro e cobalto descritos na literatura até o momento, têm apresentado excelentes resultados como catalisadores de oligomerização e/ou polimerização, aliando elevadas atividades com elevadas seletividades para a obtenção de  $\alpha$ -olefinas mesmo em elevadas temperaturas, sugerindo uma baixa capacidade de isomerização de olefinas por parte desses catalisadores. Isso os torna potenciais candidatos para o estudo em LIs aluminatos.

Dessa forma decidiu-se estender o estudo de complexos de cobalto e ferro para a reação de oligomerização de eteno imobilizados no LI BMI.AlCl<sub>4</sub>.

### 3. OBJETIVOS

---

O objetivo do presente trabalho é avaliar o potencial de complexos de ferro e cobalto como catalisadores de oligomerização imobilizados no líquido iônico tetracloroaluminato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.AiCl<sub>4</sub>). Nesta etapa será estudada a interação destes compostos de coordenação com diferentes co-catalisadores a fim de determinar qual sistema apresentará a melhor seletividade na síntese de  $\alpha$ -olefinas lineares. Seus resultados serão comparados com o complexo catiônico de níquel<sup>147</sup> de estrutura análoga aos de ferro e cobalto.

Na segunda etapa, os catalisadores bis(imino)piridina de ferro e cobalto serão estudados dissolvidos no líquido iônico tetracloroaluminato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.AiCl<sub>4</sub>), buscando-se estudar o comportamento catalítico desses compostos de coordenação em relação ao grau e tipo de substituição dos ligantes na atividade e na seletividade destes catalisadores para a síntese de  $\alpha$ -olefinas lineares.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1. REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS

Todos os experimentos foram conduzidos em atmosfera de argônio seco usando técnica de tubos de Schlenk<sup>152</sup>. O sal fundido organocloroaluminato tem sua composição alterada quando exposto ao ar levando a sua decomposição. Os solventes utilizados foram purificados e secos. A tabela IV indica a procedência, pureza e a técnica de purificação dos gases, solventes e reagentes utilizados.

**Tabela IV.** Reagentes utilizados e procedimento para purificação.

Produto	Fórmula	Origem	Pureza (%)	Purificação
Ácido fórmico	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Aldrich	96	<i>a</i>
Ácido <i>p</i> tolueno sulfônico	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> S.H <sub>2</sub> O	Vetec	PA	<i>b</i>
Acetato de etila	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	Vetec	P.A.	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Acetonitrila	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	Nuclear	P.A.	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Alumínio	Al	Qualitec	>95	<i>a</i>
Anilina	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	Aldrich	>99,5	<i>b</i>
Benzeno	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Merck	PA	<i>b</i>
Carbonato de sódio	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Vetec	PA anidro	<i>a</i>
Catalisador sílica/alumina grade 135	-	Aldrich	-	<i>a</i>
Cloreto de <i>n</i> -butila	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> Cl	Acros	> 99	<i>a</i>
Cloreto de cobalto (II) hexa-hidratado	CoCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	Acros	PA	<i>c</i>
Cloreto de dietil alumínio	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> AlCl	Akzo Nobel	> 97	<i>a</i>
Cloreto de ferro (II) tetra-hidratado	FeCl <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	Acros	>99	<i>c</i>
Cloreto de sódio	NaCl	Nuclear	P.A.	<i>a</i>
Cloreto de tionila	SOCl <sub>2</sub>	Fluka	>99	<i>b</i>
4-cloro anilina	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ClN	Aldrich	99	<i>a</i>
Cobalto metálico	Co	Riedel	>99	<i>d</i>

Decano	C <sub>10</sub> H <sub>22</sub>	Acros	>99	<i>a</i>
Dicloreto de etil alumínio	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> AlCl <sub>2</sub>	Akzo Nobel	> 97	<i>a</i>
2,6-diacetilpiridina	C <sub>9</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	Aldrich	99	<i>a</i>
Diclorometano	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Vetec	PA	<i>a</i>
2,6-dimetil anilina	C <sub>8</sub> H <sub>11</sub> N	Aldrich	99	<i>b</i>
Etanol	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	Vetec	PA	<i>a</i>
Ferro metálico	Fe	Riedel	>99	<i>d</i>
4-flúor anilina	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> FN	Aldrich	99	<i>a</i>
<i>Iso octano</i>	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	Merck	HPLC	<i>a</i>
2-metil anilina	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N	Acros	99	<i>b</i>
4-metil anilina	C <sub>7</sub> H <sub>9</sub> N	Aldrich	99	<i>b</i>
1-metil imidazol	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	Acros	> 99	Destilado
Metanol	CH <sub>4</sub> O	Vetec	PA	<i>a</i>
1,2-dimetil imidazol	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	Acros	>98	Destilado
Níquel metálico	Ni	Riedel	>99	<i>d</i>
Sulfato de alumínio (III) octadeca-hidratado	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> .18H <sub>2</sub> O	JT Baker	99	<i>a</i>
Tetraflúoroborato de nitrosênio	NOBF <sub>4</sub>	Acros	>97	<i>a</i>
Tetrahidrofurano	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	Vetec	PA	<i>b</i>
Tolueno	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	JT Baker	HPLC	<i>b</i>
Tricloreto de Alumínio	AlCl <sub>3</sub>	Innova	> 98	<i>e</i>
Trimetil alumínio	AlC <sub>3</sub> H <sub>9</sub>	Akzo Nobel	> 97	<i>a</i>
2,4,6-trimetil anilina	C <sub>9</sub> H <sub>13</sub> N	Aldrich	98	<i>b</i>
2-triflúorometil anilina	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> F <sub>3</sub> N	Aldrich	99	<i>b</i>
4-triflúorometil anilina	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> F <sub>3</sub> N	Aldrich	99	<i>b</i>
2-triflúorometil-4-fluor anilina	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> F <sub>4</sub> N	Aldrich	99	<i>b</i>
2-triflúorometil-4-cloro anilina	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> ClF <sub>3</sub> N	Aldrich	97	<i>b</i>
2-triflúorometil-4-bromo anilina	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> BrF <sub>3</sub> N	Aldrich	97	<i>b</i>

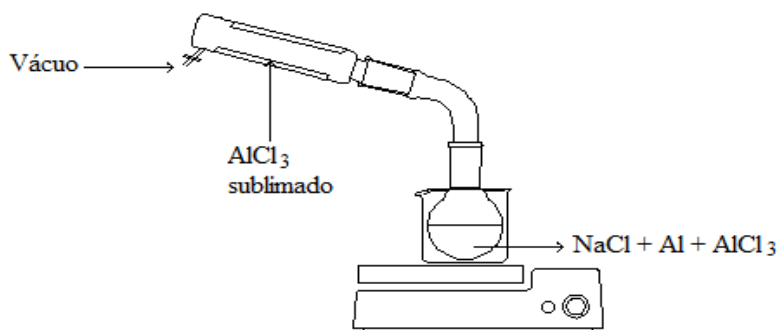
*a*: Utilizado sem purificação; *b*: ver referência <sup>153</sup>; *c*: Ver item 4.1.1; *d*: lavado com ácido clorídrico diluído, após com água até neutralidade e seco sob vácuo; *e*: Ver item 4.1.2.

#### 4.1.1. Desidratação de hidratados de haletos metálicos

Vários haletos metálicos não podem ser desidratados por aquecimento sob vácuo, pois estes se decompõem. Para contornar esta dificuldade, Pray descreveu uma maneira prática para obtenção de haletos metálicos de maneira quantitativa<sup>154</sup>, sendo esta metodologia utilizada neste trabalho. Pesou-se aproximadamente 20 g haleto metálico hidratado, transferindo-o para um balão de 3 bocas com capacidade de 250 mL e mantendo-o sob vácuo por 30 minutos. Seguiu-se da adição sob agitação, gota a gota, de 50 mL de cloreto de tionila, destilado imediatamente antes de sua utilização. Manteve-se a suspensão sob agitação na temperatura ambiente até que cessou a evolução de ácido clorídrico e dióxido de enxofre. Gradualmente aumentou-se a temperatura até a suspensão entrar em refluxo, mantendo-se nesta temperatura por duas horas. O cloreto de tionila residual foi evaporado a pressão reduzida e o sólido seco por 12 horas sob vácuo com purga de argônio.

#### 4.1.2. Purificação do $\text{AlCl}_3$

Para a sublimação do  $\text{AlCl}_3$  utilizou-se um tubo Schlenk de 40 cm de comprimento. No balão adicionaram-se cloreto de alumínio, cloreto de sódio e alumínio metálico. Aqueceu-se a mistura, sob vácuo, a uma temperatura de  $185^\circ\text{C}$ , observando-se a mistura fundir com subsequente sublimação e cristalização do cloreto de alumínio na parte superior das paredes internas do tubo. O procedimento foi efetuado na capela. Após sublimação do  $\text{AlCl}_3$  o aquecimento é cessado e obtém-se o tricloreto de alumínio purificado, aderido à parede do tubo. Sob fluxo de argônio o  $\text{AlCl}_3$  aderido na parede interna do tubo é raspado e transferido para um tubo Schlenk. Na figura 19 é demonstrado o esquema empregado para a sublimação do  $\text{AlCl}_3$ .

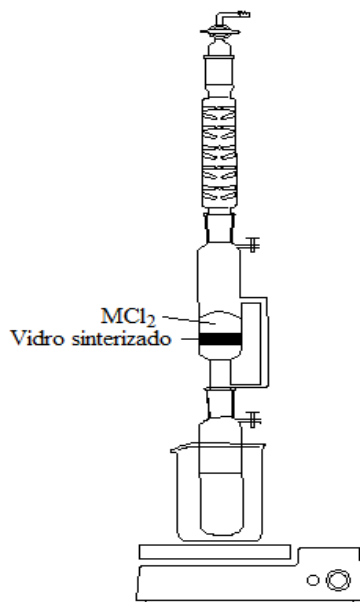


**Figura 19.** Sublimação do  $\text{AlCl}_3$ .

### 4.1.3. Síntese do aducto $(\text{THF})_{1,5}\text{FeCl}_2$ e $(\text{THF})_{1,5}\text{CoCl}_2$

Os aductos metálicos de THF foram preparados segundo procedimento descrito por Kern e colaboradores<sup>155</sup>.

Adicionaram-se 50 mL de THF, previamente destilado, a um balão de duas bocas sob argônio. Conectou-se ao balão um funil do tipo Schlenk de vidro sinterizado G3 com um conector lateral e, acima deste, um condensador conforme figura 20. Adicionou-se 1 g do cloreto metálico anidro sobre o vidro sinterizado e iniciou-se o refluxo brando do THF. Conforme ocorreu a formação do aducto, solúvel em THF, este foi arrastado para o balão contendo o solvente. Após 8 horas de refluxo, obteve-se quantitativamente o aducto metálico.



**Figura 20.** Montagem para a síntese dos aductos  $(\text{THF})_{1,5}\text{MCl}_2$ .

## 4.2. SÍNTESE DO LÍQUIDO IÔNICO

A descrição do procedimento de preparação do líquido iônico organocloroaluminato empregado no presente estudo será dividida em três etapas com o objetivo de facilitar sua compreensão. Estas três etapas serão: *i*) síntese do cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio; *ii*) purificação do tricloreto de alumínio; *iii*) preparação do líquido iônico organocloro-aluminato de 1-butil-3-metilimidazólio.

#### 4.2.1. Síntese do cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio

A preparação do cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio foi feita seguindo o procedimento descrito na literatura<sup>156</sup>.

O cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (BMICl) foi obtido através de uma mistura 1,2/1 (mol/mol) de cloreto de butila e 1-metilimidazol. A solução permaneceu sob agitação, em temperatura de refluxo, durante 48 horas tendo acetonitrila como solvente. No final da reação, removeu-se o cloreto de butila que não reagiu e a acetonitrila sob pressão reduzida. A seguir, dissolveu-se o produto em quantidade mínima possível de acetonitrila seca. A solução foi então aquecida a 60 °C e foi gotejada sobre acetato de etila, como meio precipitante. A solução contendo o produto desejado, BMICl foi resfriada a -20 °C por uma hora para total precipitação do produto e então o solvente foi removido por decantação e o sólido seco a pressão reduzida.

#### 4.2.2. Preparação do líquido iônico aluminato

Para a preparação dos líquidos iônicos estudados, pesa-se em tubos Schlenk individuais quantidades requeridas de cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio e de tricloreto de alumínio, necessário para obter-se a fração molar de tricloreto de alumínio desejada.

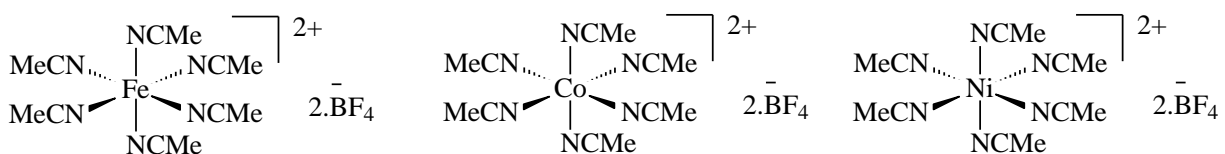
O tubo Schlenk contendo o tricloreto de alumínio é refrigerado de forma que a temperatura no interior do mesmo não exceda 30 °C, para prevenir a degradação do líquido iônico dado à formação exotérmica do líquido iônico. O cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio é então adicionado lentamente para evitar um elevado aquecimento da solução. É importante salientar que os compostos são sólidos a temperatura ambiente e que com a adição gradual do cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio, a mistura torna-se líquida, atingindo uma leve tonalidade amarela. Terminada a adição do cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio, o líquido é posto sob vácuo por cerca de 30 minutos, de forma a eliminar qualquer contaminante volátil presente. Para encerrar, adiciona-se a quantidade necessária do agente alquilante ( $\text{AlEtCl}_2$ ,  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ ,  $\text{AlEt}_3$  ou MAO) para atingir a fração molar total de alumínio desejada. O líquido iônico obtido é então mantido sob agitação durante a noite.



### 4.3. SÍNTESE DOS COMPLEXOS CATIÔNICOS DE FERRO, COBALTO E NÍQUEL (II)

As preparações dos precursores catalíticos de ferro, cobalto e níquel (II), foram feitas seguindo procedimento descrito na literatura<sup>157,158</sup>. A seguir, descreve-se em detalhe a síntese do complexo catiônico de níquel. As sínteses dos complexos catiônicos de ferro e de cobalto realizaram-se em procedimento análogo ao aqui descrito.

Em um Schlenk, sob argônio, adicionaram-se 50 mmol de  $\text{NOBF}_4$  e, em seguida, adicionou-se 30 mmol de níquel metálico na forma de suspensão em acetonitrila ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ). Deixou-se o sistema, sob agitação, reagir por 24 horas na temperatura de  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . Durante o período inicial de reação, observou-se a liberação de  $\text{NO}$  gasoso, com coloração laranja e concomitante mudança de tonalidade da solução de incolor para azul e a formação de um sólido. Passadas 24 horas, o excesso de níquel presente no sistema foi retirado com o auxílio de uma barra magnética e o solvente foi evaporado à pressão reduzida. O sólido foi dissolvido no menor volume possível de acetonitrila previamente aquecida a  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , seguida da adição de acetato de etila a frio. Ocorreu imediata recristalização do complexo de níquel. Para obter-se uma máxima recristalização, a solução foi refrigerada a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  e mantida nessa temperatura por duas horas. Após este período, o líquido sobrenadante foi removido como uso de uma seringa e o sólido seco sob vácuo. Na figura 21 mostra-se a estrutura dos complexos catiônicos de cobalto, ferro e níquel sintetizados.

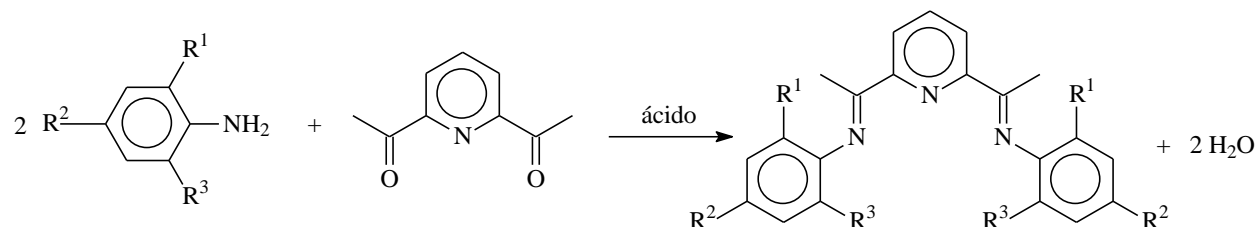


**Figura 21.** Estrutura dos complexos catiônicos de cobalto e ferro empregados.

### 4.4. SÍNTESE DOS LIGANTES BIS(IMINO)PIRIDINA

Os ligantes bis(imino)piridina foram preparados empregando-se três rotas sintéticas distintas, descritas na literatura. Sintetizaram-se os ligantes pela condensação de dois equivalentes da anilina desejada com um equivalente de 2,6-diacetilpiridina, em meio ácido, por 24 horas. Utilizaram-se benzeno, tolueno, metanol ou diclorometano como solvente para a síntese

dos ligantes. Os catalisadores ácidos empregados foram o ácido *p*-toluenosulfônico<sup>159</sup>, ácido fórmico<sup>93</sup> ou sílica modificada com alumina<sup>160</sup>. Mostra-se na figura 22 de maneira genérica a rota de síntese adotada para a preparação dos ligantes.



**Figura 22.** Metodologia para a síntese dos ligantes.

Preparam-se nesse estudo 12 ligantes para a posterior síntese dos compostos de coordenação de ferro e cobalto. Mostram-se na tabela V os ligantes sintetizados. Os ligantes foram caracterizados por <sup>1</sup>H-RMN e <sup>13</sup>C-RMN.

**Tabela V.** Ligantes sintetizados neste trabalho.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
R <sup>1</sup>	H	Me	H	Me	Me	H	H	H	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>
R <sup>2</sup>	H	H	Me	H	Me	Cl	F	CF <sub>3</sub>	H	F	Cl	Br
R <sup>3</sup>	H	H	H	Me	Me	H	H	H	H	H	H	H

### Síntese do ligante 2,6-*bis*[1-(fenilimina)etil]piridina (1)

Pesaram-se 1,792 g (11,0 mmol) da 2,6-diacetilpiridina, seguido da adição de 2,6 mL (28,6 mmol) de anilina a um balão de 100 mL. Adicionaram-se 20 mL de metanol e 0,4 mL de ácido fórmico 96%. A solução permaneceu sob agitação por 72 horas, a temperatura ambiente. Encerrada a reação, removeu-se o solvente sob vácuo e, ao óleo obtido, foi adicionado etanol para a precipitação. A solução foi mantida a -20 °C por 24 horas. O precipitado obtido foi filtrado e lavado com etanol e dissolvido, em etanol, para uma segunda precipitação. Obtiveram-se 1,755 g (5,6 mmol) do ligante com rendimento de 51 %. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ ppm 8,35 (2H, *m-H* Py), 7,87 (1H, *p-H* Py), 7,38 (4H, *m-ArH*), 7,12 (2H, *p-ArH*), 6,85 (4H, *o-ArH*), 2,41 (6H,

$\text{CH}_3\text{-C=N}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  ppm 167,3 ( $\text{C=N}$ ), 155,4 ( $o\text{-C Py}$ ), 151,3 ( $i\text{-C Ar}$ ), 136,8 ( $p\text{-C Py}$ ), 129,0 ( $m\text{-C Ar}$ ), 123,6 ( $p\text{-C Ar}$ ), 122,3 ( $m\text{-C Py}$ ), 119,2 ( $o\text{-C Ar}$ ), 16,2 ( $\text{CH}_3\text{-C=N}$ ). IV:  $\text{C=N}$   $1635\text{ cm}^{-1}$ .

### Síntese dos ligante 2,6-bis[1-(2-metilfenilimina)etil]piridina (2)

Pesaram-se 1,380 g (8,4 mmol) da 2,6-diacetilpiridina, seguido da adição de 4,3 mL (40,1 mmol) de 2-metilanilina a um balão de 100 mL. Adicionaram-se 20 mL de diclorometano e 0,4 mL de ácido fórmico 96%. A solução permaneceu sob agitação por 72 horas, a temperatura ambiente. Encerrada a reação, removeu-se o solvente sob vácuo e, ao óleo obtido, foi adicionado etanol absoluto para a precipitação. A solução foi mantida a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 horas. O precipitado obtido foi filtrado e lavado com etanol e dissolvido a quente em etanol para uma segunda precipitação. Obtiveram-se 1,215 g (3,6 mmol) do ligante com rendimento de 42 %.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  ppm 8,41 (2H,  $m\text{-H Py}$ ), 7,89 (1H,  $p\text{-H Py}$ ), 7,30-7,15 (4H,  $3\text{-ArH} + 5\text{-ArH}$ ), 7,04 (2H,  $4\text{-ArH}$ ), 6,70 (2H,  $6\text{-ArH}$ ), 2,35 (6H,  $\text{CH}_3\text{-C=N}$ ), 2,13 (6H,  $o\text{-CH}_3\text{Ar}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  ppm 166,8 ( $\text{C=N}$ ), 155,4 ( $o\text{-C Py}$ ), 149,9 ( $i\text{-C Ar}$ ), 136,8 ( $p\text{-C Py}$ ), 130,4 ( $3\text{-C Ar}$ ), 127,1 ( $2\text{-C Ar}$ ), 126,4 ( $5\text{-C Ar}$ ), 123,6 ( $4\text{-C Ar}$ ), 122,2 ( $m\text{-C Py}$ ), 118,1 ( $6\text{-C Ar}$ ), 17,8 ( $o\text{-CH}_3\text{ Ar}$ ), 16,3 ( $\text{CH}_3\text{-C=N}$ ). IV:  $\text{C=N}$   $1637\text{ cm}^{-1}$ .

### Síntese do ligante 2,6-bis[1-(4-metilfenilimino)etil]piridina (3)

Pesaram-se 1,615 g (9,9 mmol) da 2,6-diacetilpiridina, seguido da adição de 3,183 g (29,7 mmol) de 4-metilanilina a um balão de 100 mL. Adicionaram-se 20 mL de metanol e 0,4 mL de ácido fórmico 96%. A solução permaneceu sob agitação por 72 horas, a temperatura ambiente. Encerrada a reação, removeu-se o solvente sob vácuo e, ao óleo obtido, adicionou-se etanol para a precipitação. A solução foi mantida a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  por 24 horas. O precipitado obtido foi filtrado e lavado com etanol e dissolvido, em etanol, para uma segunda precipitação. Obtiveram-se 2,467 g (7,2 mmol) do ligante com rendimento de 73 %.  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  ppm 8,33 (2H,  $m\text{-H Py}$ ), 7,85 (1H,  $p\text{-H Py}$ ), 7,19 (4H,  $m\text{-ArH}$ ), 6,76 (4H,  $o\text{-ArH}$ ), 2,41 (6H,  $\text{CH}_3\text{-C=N}$ ), 2,36 (6H,  $o\text{-CH}_3\text{Ar}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  ppm 167,3 ( $\text{C=N}$ ), 155,6 ( $o\text{-C Py}$ ), 148,6 ( $i\text{-C Ar}$ ),

136,7 (*p*-C Py), 133,0 (*p*-C Ar), 129,5 (*m*-C Ar), 122,2 (*m*-C Py), 119,3 (*o*-C Ar), 20,9 (*p*-CH<sub>3</sub> Ar), 16,1 (CH<sub>3</sub>-C=N). IV: C=N 1640 cm<sup>-1</sup>.

#### **Síntese do ligante 2,6-bis[1-(2,6-dimetilfenilimina)etil]piridina (4)**

Pesaram-se 1,287 g (7,9 mmol) da 2,6-diacetilpiridina a um balão de 250 mL e adicionaram-se 1,358 g (7,9 mmol) de ácido *p*-toluenosulfônico, seguido da adição de 70 mL de benzeno. Agitou-se a solução por cerca de 30 minutos, a 70 °C. A seguir, adicionaram-se 2,1 mL (17,4 mmol) de 2,6-dimetilanilina. A solução permaneceu sob refluxo por 24 horas. A água formada durante a reação foi removida por destilação azeotrópica com *Dean-Stark*. Transcorridas 24 horas de reação, removeu-se o solvente à pressão reduzida. Adicionaram-se ao sólido 30 mL de diclorometano, e 30 mL de solução saturada de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, sendo agitado por 30 minutos. Separou-se a fase aquosa da fase orgânica e a fase aquosa extraída com duas alíquotas de 10 mL de diclorometano. As fases orgânicas foram combinadas e lavadas com uma alíquota de 20 mL de água. O diclorometano foi removido à pressão reduzida. Adicionou-se ao óleo obtido etanol absoluto para a precipitação. A solução foi mantida no freezer por 12 horas. O sólido obtido foi lavado com etanol, dissolvido a quente com tolueno e reprecipitado com etanol absoluto. O sólido foi filtrado, lavado com etanol e seco sob vácuo por 24 horas. Obtiveram-se 1,805 g (4,9 mmol) do ligante com rendimento de 62%. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ ppm 8,49 (2H, *m*-H Py), 7,92 (1H, *p*-H Py), 7,09 (4H, *m*-ArH), 6,95 (2H, *p*-ArH), 2,25 (6H, CH<sub>3</sub>-C=N), 2,06 (12H, *o*-CH<sub>3</sub>Ar). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ ppm 167,2 (C=N), 155,1 (*o*-C Py), 148,7 (*i*-C Ar), 136,8 (*p*-C Py), 127,9 (*m*-C Ar), 125,4 (*o*-C Ar), 123,0 (*p*-C Ar), 122,2 (*m*-C Py), 17,9 (*o*-CH<sub>3</sub> Ar), 16,4 (CH<sub>3</sub>-C=N). IV: C=N 1645 cm<sup>-1</sup>.

#### **Síntese do ligante 2,6-bis[1-(2,4,6-trimetilfenilimina)etil]piridina (5)**

Pesaram-se 1,111 g (6,8 mmol) da 2,6-diacetilpiridina a um balão de 250 mL e adicionaram-se 1,172 g (6,8 mmol) de ácido *p*-toluenosulfônico, seguido da adição de 80 mL de benzeno. A seguir, se adicionou 2,1 mL (15,0 mmol) de 2,4,6-trimetilanilina. A solução permaneceu sob refluxo por 24 horas. A água formada durante a reação foi removida por destilação azeotrópica com *Dean-Stark*. Transcorridas 24 horas de reação, neutralizou-se a

solução com 30 mL de solução saturada de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, agitada por 30 minutos. A fase aquosa foi separada da fase orgânica e extraída com duas alíquotas de 10 mL de benzeno. Combinaram-se as fases orgânicas e lavou-se com uma alíquota de 20 mL de água. O benzeno foi removido à pressão reduzida. Ao óleo obtido adicionou-se metanol para a precipitação do ligante. Lavou-se o sólido obtido com etanol, dissolvido à quente com tolueno e reprecipitado com etanol. O sólido foi filtrado lavado com etanol e seco sob vácuo por 24 horas. Obtiveram-se 1,162 g (2,9 mmol) do ligante com rendimento de 43%. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ ppm 8,47 (2H, *m-H* Py), 7,90 (1H, *p-H* Py), 6,90 (4H, *m-ArH*), 2,30 (6H, *p-CH*<sub>3</sub>Ar), 2,24 (6H, CH<sub>3</sub>-C=N), 2,02 (12H, *o-CH*<sub>3</sub>Ar). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ ppm 167,4 (C=N), 155,2 (*o-C* Py), 146,2 (*i-C* Ar), 136,7 (*p-C* Py), 132,2 (*p-C* Ar), 128,5 (*m-C* Ar), 125,2 (*o-C* Ar), 122,1 (*m-C* Py), 20,7 (*p-CH*<sub>3</sub> Ar), 17,9 (*o-CH*<sub>3</sub> Ar), 16,4 (CH<sub>3</sub>-C=N). IV: C=N 1637 cm<sup>-1</sup>.

#### **Síntese do ligante 2,6-bis[1-(4-clorofenilimina)etil]piridina (6)**

Em um balão de 50 mL, pesaram-se 2,389 g (18,7 mmol) de 4-cloroanilina, 1,273 g (7,8 mmol) de 2,6-diacetilpiridina, 0,657 g de catalisador sílica/alumina 135 (Si/Al-135) e 1,250 g de peneira molecular 4Å, previamente ativada. Adicionaram-se 15 mL de tolueno anidro. A suspensão foi mantida sob agitação por 4 dias a 40 °C. Filtrou-se a suspensão e o sólido foi lavado com tolueno 4 alíquotas de 5 mL. As alíquotas de tolueno foram combinadas, removendo-se o solvente sob vácuo, resultando em um sólido amarelo. O sólido foi dissolvido em metanol e precipitado a baixa temperatura (-20 °C). O ligante precipitado foi filtrado, lavado com metanol gelado e seco sob vácuo. Obtiveram-se 1,740 g (4,6 mmol) do ligante com rendimento de 58 %. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ ppm 8,33 (2H, *m-H* Py), 7,88 (1H, *p-H* Py), 7,35 (4H, *m-ArH*), 6,79 (4H, *o-ArH*), 2,40 (6H, CH<sub>3</sub>-C=N). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ ppm 168,0 (C=N), 155,2 (*o-C* Py), 149,7 (*i-C* Ar), 136,9 (*p-C* Py), 129,1 (*m-C* Ar), 129,0 (*p-C* Ar), 122,5 (*m-C* Py), 120,7 (*o-C* Ar), 16,3 (CH<sub>3</sub>-C=N). IV: C=N 1639 cm<sup>-1</sup>.

#### **Síntese do ligante 2,6-bis[1-(4-fluorfenilamina)etil]piridina (7)**

Em um balão de 50 mL, pesaram-se 1,4 g (14,7 mmol) de 4-fluoranilina, 0,799 g (4,9 mmol) de 2,6-diacetilpiridina, 0,392 g de catalisador sílica/alumina 135 (Si/Al-135) e 1,250 g de

peneira molecular 4Å, previamente ativada. Adicionaram-se 15 mL de tolueno anidro. A suspensão foi mantida sob agitação por 4 dias a 40 °C. Filtrou-se a suspensão e o sólido foi lavado com tolueno 4 alíquotas de 5 mL. As alíquotas de tolueno foram combinadas, removendo-se o solvente sob vácuo, resultando em um sólido amarelo. O sólido foi dissolvido em metanol e precipitado a baixa temperatura (-20 °C). O ligante precipitado foi filtrado, lavado com metanol gelado e seco sob vácuo. Obtiveram-se 1,147 g (3,3 mmol) do ligante com rendimento de 67 %. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ ppm 8,33 (2H, *m-H* Py), 7,88 (1H, *p-H* Py), 7,08 (4H, *m-ArH*), 6,85-6,77 (4H, *o-ArH*), 2,41 (6H, CH<sub>3</sub>-C=N). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ ppm 168,0 (C=N), 159,6 (*p-C* Ar), 155,4 (*o-C* Py), 147,1 (*i-C* Ar), 136,8 (*p-C* Py), 122,4 (*m-C* Py), 120,7 (*o-C* Ar), 115,7 (*m-C* Ar), 16,2 (CH<sub>3</sub>-C=N). IV: C=N 1632 cm<sup>-1</sup>.

#### Síntese do ligante 2,6-bis[1-(4-trifluormetilfenilimina)etil]piridina (8)

Em um balão de 50 mL, adicionaram-se 2,2 mL (17,1 mmol) de 4-trifluormetilânilina, 1,163 g (7,1 mmol) de 2,6-diacetilpiridina, 0,570 g de catalisador sílica/alumina 135 (Si/Al-135) e 1,250 g de peneira molecular 4Å, previamente ativada. Adicionaram-se 15 mL de tolueno anidro. A suspensão foi mantida sob agitação por 4 dias a 40 °C. Filtrou-se a suspensão e o sólido foi lavado com tolueno 4 alíquotas de 5 mL. As alíquotas de tolueno foram combinadas, removendo-se o solvente sob vácuo, resultando em um sólido amarelo. Este sólido foi dissolvido em metanol e precipitado a baixa temperatura (-20 °C). O ligante precipitado foi filtrado, lavado com metanol gelado e seco sob vácuo. Obtiveram-se 1,867 g (4,2 mmol) do ligante com rendimento de 58 %. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ ppm 8,36 (2H, *m-H* Py), 7,92 (1H, *p-H* Py), 7,65 (4H, *m-ArH*), 6,93 (4H, *o-ArH*), 2,40 (6H, CH<sub>3</sub>-C=N). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ ppm 167,9 (C=N), 155,0 (*o-C* Py), 154,3 (*i-C* Ar), 137,4 (*p-C* Py), 126,3 (*m-C* Ar), 125,8 (*p-C* Ar), 124,3 (CF<sub>3</sub>), 122,8 (*m-C* Py), 119,2 (*o-C* Ar), 16,4 (CH<sub>3</sub>-C=N). IV: C=N 1697 cm<sup>-1</sup>.

#### Síntese do ligante 2,6-bis[1-(2-trifluormetilfenilimina)etil]piridina (9)

Em um balão de 50 mL, adicionaram-se 2,2 mL (17,7 mmol) de 2-trifluormetilânilina, 1,203 g (7,4 mmol) de 2,6-diacetilpiridina, 0,588 g de catalisador sílica/alumina 135 (Si/Al-135) e 1,250 g de peneira molecular 4Å, previamente ativada. Adicionaram-se 15 mL de tolueno

anidro. A suspensão foi mantida sob agitação por 4 dias a 40 °C. Filtrou-se a suspensão e o sólido foi lavado com tolueno 4 alíquotas de 5 mL. As alíquotas de tolueno foram combinadas, removendo-se o solvente sob vácuo, resultando em um sólido amarelo pálido. Este sólido foi dissolvido em metanol e precipitado a baixa temperatura (-20 °C). O ligante precipitado foi filtrado, lavado com metanol gelado e seco sob vácuo. Obtiveram-se 1,735 g (3,9 mmol) do ligante com rendimento de 52 %. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ ppm 8,37 (2H, *m-H* Py), 7,92 (1H, *p-H* Py), 7,69 (2H, 3-ArH), 7,53 (2H, 5-ArH) 7,20 (2H, 4-ArH), 6,82 (2H, 6-ArH), 2,38 (6H, CH<sub>3</sub>-C=N). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ ppm 168,5 (C=N), 154,9 (*o-C* Py), 149,6 (*i-C* Ar), 137,2 (*p-C* Py), 132,6 (5-C Ar), 126,5 (3-C Ar), 123,9 (CF<sub>3</sub>), 123,2 (4-C Ar), 123,1 (*m-C* Py), 119,7 (6-C Ar), 119,5 (2-C Ar), 16,8 (CH<sub>3</sub>-C=N). IV: C=N 1650 cm<sup>-1</sup>.

#### **Síntese do ligante 2,6-bis[1-(2-trifluormetil-4-fluorfenilimina)etil]piridina (10)**

Em um balão de 50 mL, adicionaram-se 2,0 mL (15,4 mmol) de 2-trifluormetil-4-fluoranilina, 0,988 g (6,1 mmol) de 2,6-diacetilpiridina, 0,484 g de catalisador sílica/alumina 135 (Si/Al-135) e 1,250 g de peneira molecular 4Å, previamente ativada. Adicionaram-se 20 mL de tolueno anidro. A suspensão foi mantida sob agitação por 4 dias a 40 °C. Filtrou-se a suspensão e o sólido foi lavado com tolueno 4 alíquotas de 5 mL. As alíquotas de tolueno foram combinadas, removendo-se o solvente sob vácuo, resultando em um sólido branco. O sólido obtido foi lavado com metanol e seco sob vácuo. Obtiveram-se 1,357 g (2,8 mmol) do ligante com rendimento de 46 %. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ ppm 8,36 (2H, *m-H* Py), 7,92 (1H, *p-H* Py), 7,42 (2H, 3-ArH), 7,26 (2H, 5-ArH) 6,79 (2H, 6-ArH), 2,38 (6H, CH<sub>3</sub>-C=N). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ ppm 169,5 (C=N), 158,5 (4-C Ar), 154,8 (*o-C* Py), 145,6 (*i-C* Ar), 137,2 (*p-C* Py), 123,2 (*m-C* Py), 123,0 (CF<sub>3</sub>), 121,4 (6-C Ar), 120,7 (2-C Ar), 119,5 (5-C Ar), 113,8 (3-C Ar), 16,8 (CH<sub>3</sub>-C=N). IV: C=N 1644 cm<sup>-1</sup>.

#### **Síntese do ligante 2,6-bis[1-(2-trifluormetil-4-clorofenilimina)etil]piridina (11)**

Em um balão de 50 mL, adicionaram-se 2,4 mL (17,2 mmol) de 2-trifluormetil-4-cloroanilina, 1,168 g (7,2 mmol) de 2,6-diacetilpiridina, 0,573 g de catalisador sílica/alumina 135 (Si/Al-135) e 1,250 g de peneira molecular 4Å, previamente ativada. Adicionaram-se 20 mL de

tolueno anidro. A suspensão foi mantida sob agitação por 4 dias a 40 °C. Filtrou-se a suspensão e o sólido foi lavado com tolueno 4 alíquotas de 5 mL. As alíquotas de tolueno foram combinadas, removendo-se o solvente sob vácuo, resultando em um sólido branco. O sólido obtido foi lavado com metanol e seco sob vácuo. Obtiveram-se 1,219 g (2,4 mmol) do ligante com rendimento de 33 %. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ ppm 8,35 (2H, *m-H* Py), 7,92 (1H, *p-H* Py), 7,68 (2H, 3-ArH), 7,50 (2H, 5-ArH) 6,77 (2H, 6-ArH), 2,38 (6H, CH<sub>3</sub>-C=N). <sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ ppm 169,2 (C=N), 154,6 (*o-C* Py), 148,0 (*i-C* Ar), 137,3 (*p-C* Py), 132,6 (5-*C* Ar), 128,7 (4-*C* Ar), 126,7 (3-*C* Ar), 123,3 (*m-C* Py), 123,0 (CF<sub>3</sub>), 121,3 (6-*C* Ar), 120,9 (2-*C* Ar), 16,9 (CH<sub>3</sub>-C=N). IV: C=N 1639 cm<sup>-1</sup>.

#### Síntese do ligante 2,6-bis[1-(2-trifluormetil-4-bromofenilimina)etil]piridina (12)

Em um balão de 50 mL, adicionaram-se 2,2 mL (15,7 mmol) de 2-trifluormetil-4-bromoanilina, 1,046 g (6,4 mmol) de 2,6-diacetilpiridina, 0,513 g de catalisador sílica/alumina 135 (Si/Al-135) e 1,250 g de peneira molecular 4Å, previamente ativada. Adicionaram-se 20 mL de tolueno anidro. A suspensão foi mantida sob agitação por 4 dias a 40 °C. Filtrou-se a suspensão e o sólido foi lavado com tolueno 4 alíquotas de 5 mL. As alíquotas de tolueno foram combinadas, removendo-se o solvente sob vácuo, resultando em um sólido branco. O sólido obtido foi lavado com metanol e seco sob vácuo. Obtiveram-se 1,587 g (2,6 mmol) do ligante com rendimento de 41 %. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ ppm 8,35 (2H, *m-H* Py), 7,92 (1H, *p-H* Py), 7,81 (2H, 3-ArH), 7,64 (2H, 5-ArH) 6,86 (2H, 6-ArH), 2,38 (6H, CH<sub>3</sub>-C=N).

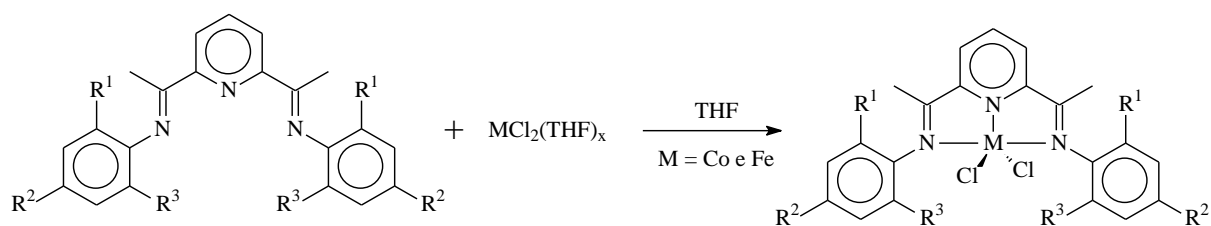
<sup>13</sup>C NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ ppm 169,1 (C=N), 154,6 (*o-C* Py), 148,5 (*i-C* Ar), 137,3 (*p-C* Py), 135,6 (5-*C* Ar), 129,5 (3-*C* Ar), 124,8 (4-*C* Ar), 123,3 (*m-C* Py), 122,9 (CF<sub>3</sub>), 121,6 (6-*C* Ar), 121, (2-*C* Ar), 16,9 (CH<sub>3</sub>-C=N). IV: C=N 1643 cm<sup>-1</sup>.

#### 4.5. SÍNTESE DOS COMPLEXOS BIS(IMINO)PIRIDINA DE FERRO E COBALTO (II)

Os ligantes preparados foram empregados para a síntese dos compostos de coordenação bis(imino)piridina de cobalto (II) e para a síntese dos compostos de coordenação bis(imino)piridina de ferro (II). A rota sintética adotada para a preparação dos complexos de ferro e cobalto foi descrita por Small e colaboradores<sup>77</sup>. Ela consiste em reagir o aducto de THF do



cobalto ou ferro em tetrahidrofurano. Mostra-se de maneira esquemática na figura 23 o procedimento adotado para a síntese dos complexos.



**Figura 23.** Metodologia para a síntese dos complexos.

A partir da rota sintética acima mostrada, prepararam-se doze complexos de cobalto (II) com os ligantes bis(imino)piridina. Mostram-se, na tabela VI, os complexos sintetizados e a correspondente representação adotada para sua identificação futura.

**Tabela VI.** Complexos de cobalto (II) sintetizados neste trabalho.

Co	1a	2a	3a	4a	5a	6a	7a	8a	9a	10a	11a	12a
$R^1$	H	Me	H	Me	Me	H	H	H	$CF_3$	$CF_3$	$CF_3$	$CF_3$
$R^2$	H	H	Me	H	Me	Cl	F	$CF_3$	H	F	Cl	Br
$R^3$	H	H	H	Me	Me	H	H	H	H	H	H	H

De maneira análoga à síntese dos complexos de cobalto, a partir da rota sintética acima mostrada, prepararam-se doze complexos de ferro (II) com os ligantes bis(imino)piridina. Mostram-se, na tabela VII, os complexos sintetizados e a correspondente representação adotada para sua identificação nas seções posteriores. Os complexos foram caracterizados por CHN e FT-IR. Análises de  $^1H$ -NMR não foram realizadas com os complexos por estes serem paramagnéticos.

**Tabela VII.** Complexos ferro (II) sintetizados neste trabalho.

Fe	1b	2b	3b	4b	5b	6b	7b	8b	9b	10b	11b	12b
$R^1$	H	Me	H	Me	Me	H	H	H	$CF_3$	$CF_3$	$CF_3$	$CF_3$
$R^2$	H	H	Me	H	Me	Cl	F	$CF_3$	H	F	Cl	Br
$R^3$	H	H	H	Me	Me	H	H	H	H	H	H	H

### Síntese do complexo 1a

Preparou-se o complexo **1a** pela reação direta do ligante **1** com o aducto  $\text{CoCl}_2(\text{THF})_{1,5}$  em THF. Descreve-se a seguir o procedimento em detalhe. Em um tubo Schlenk pesaram-se 0,439 g (1,84 mmol) de  $\text{CoCl}_2(\text{THF})_{1,5}$ , dissolvidos em 15 mL de THF. Em outro tubo Schlenk, pesaram-se 0,607 g (1,94 mmol) do ligante **1**, permanecendo sob vácuo por duas horas. Dissolveu-se o ligante com 10 mL de THF. A solução do ligante foi adicionada à solução contendo o  $\text{CoCl}_2$  e agitada por 24 horas. Filtrou-se a solução em um funil Schlenk de vidro sinterizado. O sólido obtido foi lavado com THF (4 alíquotas de 5 mL) e seco sob vácuo até peso constante. Obtiveram-se 0,629 g (1,42 mmol) do complexo **1a**, com rendimento de 77 %. Fórmula molecular:  $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{CoN}_3$ . CHN esperado: C = 56,91 %; H = 4,32 %; N = 9,48 %. CHN obtido: C = 56,50 %; H = 4,04 %; N = 9,20 %. IV:  $\text{C}=\text{N}$   $1590\text{ cm}^{-1}$ .

### Síntese do complexo 2a

Preparou-se o complexo **2a** pela reação direta do ligante **2** com o aducto  $\text{CoCl}_2(\text{THF})_{1,5}$  em THF. Em um tubo Schlenk pesaram-se 0,506 g (2,13 mmol) de  $\text{CoCl}_2(\text{THF})_{1,5}$ , dissolvidos em 15 mL de THF. Em outro tubo Schlenk, pesaram-se 0,762 g (2,23 mmol) do ligante **2**, permanecendo sob vácuo por duas horas. Dissolveu-se o ligante com 10 mL de THF. A solução do ligante foi adicionada à solução contendo o  $\text{CoCl}_2$  e agitada por 24 horas. Filtrou-se a solução em um funil Schlenk de vidro sinterizado. O sólido obtido foi lavado com THF (4 alíquotas de 5 mL) e seco sob vácuo até peso constante. Obtiveram-se 1,043 g (2,06 mmol) do complexo **2a**, com rendimento de 97 %. Fórmula molecular:  $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{CoN}_3 \cdot 0,5\text{ THF}$ . CHN esperado: C = 59,19% H = 5,36% N = 8,28 %. CHN obtido: C = 59,00 %; H = 5,75 %; N = 8,08 %. IV:  $\text{C}=\text{N}$   $1589\text{ cm}^{-1}$ .

### Síntese do complexo 3a

Preparou-se o complexo **3a** pela reação direta do ligante **3** com o aducto  $\text{CoCl}_2(\text{THF})_{1,5}$  em THF. Em um tubo Schlenk pesaram-se 0,519 g (2,18 mmol) de  $\text{CoCl}_2(\text{THF})_{1,5}$ , dissolvidos em 15 mL de THF. Em outro tubo Schlenk, pesaram-se 0,781 g (1,94 mmol) do ligante **3**, permanecendo sob vácuo por duas horas. Dissolveu-se o ligante com 10 mL de THF. A solução

do ligante foi adicionada à solução contendo o  $\text{CoCl}_2$  e agitada por 24 horas. Filtrou-se a solução em um funil Schlenk de vidro sinterizado. O sólido obtido foi lavado com THF (4 alíquotas de 5 mL) e seco sob vácuo até peso constante. Obtiveram-se 0,971 g (2,02 mmol) do complexo **3a**, com rendimento de 93 %. Fórmula molecular:  $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{CoN}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ . CHN esperado: C = 57,52 %; H = 5,04 %; N = 8,75 %. CHN obtido: C = 57,55%; H = 4,91 %; N = 8,68 %. IV: C=N  $1579 \text{ cm}^{-1}$ .

### Síntese do complexo 4a

Preparou-se o complexo **4a** pela reação direta do ligante **4** com o aducto  $\text{CoCl}_2 \cdot (\text{THF})_{1,5}$  em THF. Em um tubo Schlenk pesaram-se 0,169 g (1,33 mmol) de  $\text{CoCl}_2 \cdot (\text{THF})_{1,5}$ , dissolvidos em 15 mL de THF. Em outro tubo Schlenk, pesaram-se 0,515 g (1,39 mmol) do ligante **4**, permanecendo sob vácuo por duas horas. Dissolveu-se o ligante com 10 mL de THF. A solução do ligante foi adicionada à solução contendo o  $\text{CoCl}_2$  e agitada por 24 horas. Filtrou-se a solução em um funil Schlenk de vidro sinterizado. O sólido obtido foi lavado com THF (4 alíquotas de 5 mL) e seco sob vácuo até peso constante. Obtiveram-se 0,651 g (1,28 mmol) do complexo **4a**, com rendimento de 96 %. Fórmula molecular:  $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{CoN}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ . CHN esperado: C = 59,07 %; H = 5,55 %; N = 8,27 %. CHN obtido: C = 59,28 %; H = 5,49 %; N = 7,42 %. IV: C=N  $1587 \text{ cm}^{-1}$ .

### Síntese do complexo 5a

Preparou-se o complexo **5a** pela reação direta do ligante **5** com o aducto  $\text{CoCl}_2 \cdot (\text{THF})_{1,5}$  em THF. Em um tubo Schlenk pesaram-se 0,523 g (2,20 mmol) de  $\text{CoCl}_2 \cdot (\text{THF})_{1,5}$ , dissolvidos em 15 mL de THF. Em outro tubo Schlenk, pesaram-se 0,873 g (2,20 mmol) do ligante **5**, permanecendo sob vácuo por duas horas. Dissolveu-se o ligante com 10 mL de THF. A solução do ligante foi adicionada à solução contendo o  $\text{CoCl}_2$  e agitada por 24 horas. Filtrou-se a solução em um funil Schlenk de vidro sinterizado. O sólido obtido foi lavado com THF (4 alíquotas de 5 mL) e seco sob vácuo até peso constante. Obtiveram-se 0,987 g (1,87 mmol) do complexo **5a**, com rendimento de 85%. Fórmula molecular:  $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{Cl}_2\text{CoN}_3$ . CHN esperado: C = 61,49 %; H = 5,92 %; N = 7,97 %. CHN obtido: C = 58,35 %; H = 5,77 %; N = 6,62 %. IV: C=N  $1589 \text{ cm}^{-1}$ .

### Síntese do complexo 6a

Preparou-se o complexo **6a** pela reação direta do ligante **6** com o aducto  $\text{CoCl}_2 \cdot (\text{THF})_{1,5}$  em THF. Em um tubo Schlenk pesaram-se 0,263 g (1,11 mmol) de  $\text{CoCl}_2 \cdot (\text{THF})_{1,5}$ , dissolvidos em 15 mL de THF. Em outro tubo Schlenk, pesaram-se 0,444 g (1,16 mmol) do ligante **6**, permanecendo sob vácuo por duas horas. Dissolveu-se o ligante com 10 mL de THF. A solução do ligante foi adicionada à solução contendo o  $\text{CoCl}_2$  e agitada por 24 horas. Filtrou-se a solução em um funil Schlenk de vidro sinterizado. O sólido obtido foi lavado com THF (4 alíquotas de 5 mL) e seco sob vácuo até peso constante. Obtiveram-se 0,503 g (0,92 mmol) do complexo **6a**, com rendimento de 83 %. Fórmula molecular:  $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{Cl}_4\text{CoN}_3 \cdot 0,5 \text{ THF}$ . CHN esperado: C = 50,39 %; H = 3,86 %; N = 7,67 %. CHN obtido: C = 50,12 %; H = 3,58 %; N = 7,57 %. IV: C=N  $1589 \text{ cm}^{-1}$ .

### Síntese do complexo 7a

Preparou-se o complexo **7a** pela reação direta do ligante **7** com o aducto  $\text{CoCl}_2 \cdot (\text{THF})_{1,5}$  em THF. Em um tubo Schlenk pesaram-se 0,326 g (1,37 mmol) de  $\text{CoCl}_2 \cdot (\text{THF})_{1,5}$ , dissolvidos em 15 mL de THF. Em outro tubo Schlenk, pesaram-se 0,501 g (1,44 mmol) do ligante **7**, permanecendo sob vácuo por duas horas. Dissolveu-se o ligante com 10 mL de THF. A solução do ligante foi adicionada à solução contendo o  $\text{CoCl}_2$  e agitada por 24 horas. Filtrou-se a solução em um funil Schlenk de vidro sinterizado. O sólido obtido foi lavado com THF (4 alíquotas de 5 mL) e seco sob vácuo até peso constante. Obtiveram-se 0,646 g (1,32 mmol) do complexo **7a**, com rendimento de 97 %. Fórmula molecular:  $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{CoF}_2\text{N}_3 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ . CHN esperado: C = 51,66 %; H = 3,72 %; N = 8,61 %. CHN obtido: C = 51,76 %; H = 3,50 %; N = 8,45 %. IV: C=N  $1589 \text{ cm}^{-1}$ .

### Síntese do complexo 8a

Preparou-se o complexo **8a** pela reação direta do ligante **8** com o aducto  $\text{CoCl}_2 \cdot (\text{THF})_{1,5}$  em THF. Descreve-se a seguir o procedimento em detalhe. Em um tubo Schlenk pesaram-se 0,268 g (1,13 mmol) de  $\text{CoCl}_2 \cdot (\text{THF})_{1,5}$ , dissolvidos em 15 mL de THF. Em outro tubo Schlenk, pesaram-se 0,544 g (1,21 mmol) do ligante **8**, permanecendo sob vácuo por duas horas.

Dissolveu-se o ligante com 10 mL de THF. A solução do ligante foi adicionada à solução contendo o  $\text{CoCl}_2$  e agitada por 24 horas. Filtrou-se a solução em um funil Schlenk de vidro sinterizado. O sólido obtido foi lavado com THF (4 alíquotas de 5 mL) e seco sob vácuo até peso constante. Obtiveram-se 0,622 g (1,07 mmol) do complexo **8a**, com rendimento de 95 %. Fórmula molecular:  $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{CoF}_6\text{N}_3$ . CHN esperado: C = 47,69 %; H = 2,96 %; N = 7,25 %. CHN obtido: C = 47,69 %; H = 2,75 %; N = 7,18 %. IV:  $\text{C}=\text{N}$  1594  $\text{cm}^{-1}$ .

### Síntese do complexo **9a**

Preparou-se o complexo **9a** pela reação direta do ligante **9** com o aducto  $\text{CoCl}_2(\text{THF})_{1,5}$  em THF. Em um tubo Schlenk pesaram-se 0,197 g (0,83 mmol) de  $\text{CoCl}_2(\text{THF})_{1,5}$ , dissolvidos em 15 mL de THF. Em outro tubo Schlenk, pesaram-se 0,391 g (0,87 mmol) do ligante **9**, permanecendo sob vácuo por duas horas. Dissolveu-se o ligante com 10 mL de THF. A solução do ligante foi adicionada à solução contendo o  $\text{CoCl}_2$  e agitada por 24 horas. Filtrou-se a solução em um funil Schlenk de vidro sinterizado. O sólido obtido foi lavado com THF (4 alíquotas de 5 mL) e seco sob vácuo até peso constante. Obtiveram-se 0,444 g (0,72 mmol) do complexo **9a**, com rendimento de 87 %. Fórmula molecular:  $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{CoF}_6\text{N}_3 \cdot 0,5 \text{ THF}$ . CHN esperado: C = 48,80 %; H = 3,44 %; N = 6,83 %. CHN obtido: C = 48,82 %; H = 3,20 %; N = 6,56 %. IV:  $\text{C}=\text{N}$  1589  $\text{cm}^{-1}$ .

### Síntese do complexo **10a**

Preparou-se o complexo **10a** pela reação direta do ligante **10** com o aducto  $\text{CoCl}_2(\text{THF})_{1,5}$  em THF. Em um tubo Schlenk pesaram-se 0,169 g (0,71 mmol) de  $\text{CoCl}_2(\text{THF})_{1,5}$ , dissolvidos em 15 mL de THF. Em outro tubo Schlenk, pesaram-se 0,363 g (0,75 mmol) do ligante **10**, permanecendo sob vácuo por duas horas. Dissolveu-se o ligante com 10 mL de THF. A solução do ligante foi adicionada à solução contendo o  $\text{CoCl}_2$  e agitada por 24 horas. Filtrou-se a solução em um funil Schlenk de vidro sinterizado. O sólido obtido foi lavado com THF (4 alíquotas de 5 mL) e seco sob vácuo até peso constante. Obtiveram-se 0,421 g (0,61 mmol) do complexo **10a**, com rendimento de 86 %. Fórmula molecular:  $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{CoF}_8\text{N}_3 \cdot 1 \text{ THF}$ . CHN esperado: C = 47,18 %; H = 3,37 %; N = 6,11 %. CHN obtido: C = 47,17 %; H = 3,13 %; N = 6,11 %. IV:  $\text{C}=\text{N}$  1590  $\text{cm}^{-1}$ .

### Síntese do complexo **11a**

Preparou-se o complexo **11a** pela reação direta do ligante **11** com o aducto  $\text{CoCl}_2 \cdot (\text{THF})_{1,5}$  em THF. Em um tubo Schlenk pesaram-se 0,175 g (0,74 mmol) de  $\text{CoCl}_2 \cdot (\text{THF})_{1,5}$ , dissolvidos em 15 mL de THF. Em outro tubo Schlenk, pesaram-se 0,408 g (0,79 mmol) do ligante **11**, permanecendo sob vácuo por duas horas. Dissolveu-se o ligante com 10 mL de THF. A solução do ligante foi adicionada à solução contendo o  $\text{CoCl}_2$  e agitada por 24 horas. Filtrou-se a solução em um funil Schlenk de vidro sinterizado. O sólido obtido foi lavado com THF (4 alíquotas de 5 mL) e seco sob vácuo até peso constante. Obtiveram-se 0,353 g (0,52 mmol) do complexo **11a**, com rendimento de 70 %. Fórmula molecular:  $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{Cl}_4\text{CoF}_6\text{N}_3 \cdot 0,5 \text{ THF}$ . CHN esperado: C = 43,89 %; H = 2,80 %; N = 6,14 %. CHN obtido: C = 43,80 %; H = 2,66 %; N = 5,84 %. IV: C=N  $1588 \text{ cm}^{-1}$ .

### Síntese do complexo **12a**

Preparou-se o complexo **12a** pela reação direta do ligante **12** com o aducto  $\text{CoCl}_2 \cdot (\text{THF})_{1,5}$  em THF. Em um tubo Schlenk pesaram-se 0,163 g (0,69 mmol) de  $\text{CoCl}_2 \cdot (\text{THF})_{1,5}$ , dissolvidos em 15 mL de THF. Em outro tubo Schlenk, pesaram-se 0,434 g (0,72 mmol) do ligante **12**, permanecendo sob vácuo por duas horas. Dissolveu-se o ligante com 10 mL de THF. A solução do ligante foi adicionada à solução contendo o  $\text{CoCl}_2$  e agitada por 24 horas. Filtrou-se a solução em um funil Schlenk de vidro sinterizado. O sólido obtido foi lavado com THF (4 alíquotas de 5 mL) e seco sob vácuo até peso constante. Obtiveram-se 0,286 g (0,37 mmol) do complexo **12a**, com rendimento de 54 %. Fórmula molecular:  $\text{C}_{23}\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{Cl}_2\text{CoF}_6\text{N}_3 \cdot 0,5 \text{ THF}$ . CHN esperado: C = 38,84 %; H = 2,48 %; N = 5,44 %. CHN obtido: C = 38,95 %; H = 2,25 %; N = 5,29 %. IV: C=N  $1591 \text{ cm}^{-1}$ .

### Síntese do complexo **1b**

Preparou-se o complexo **1b** pela reação direta do ligante **1** com o aducto  $\text{FeCl}_2 \cdot (\text{THF})_{1,5}$  em THF. Em um tubo Schlenk pesaram-se 0,215 g (0,92 mmol) de  $\text{FeCl}_2 \cdot (\text{THF})_{1,5}$ , dissolvidos em 15 mL de THF. Em outro tubo Schlenk, pesaram-se 0,301 g (0,96 mmol) do ligante **1**, permanecendo sob vácuo por duas horas. Dissolveu-se o ligante com 10 mL de THF. A solução

do ligante foi adicionada à solução contendo o  $\text{FeCl}_2$  e agitada por 24 horas. Concentrou-se a solução sob vácuo até cerca de 40 % do volume original e filtrou-se a solução em um funil Schlenk de vidro sinterizado. O sólido obtido foi lavado com THF (4 x 5 mL) e seco sob vácuo até peso constante. Obtiveram-se 0,314 g (0,67 mmol) do complexo **1b**, com rendimento de 73 %. Fórmula molecular:  $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{FeN}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ . CHN esperado: C = 53,99 %; H = 4,75 %; N = 8,99 %. CHN obtido: C = 53,44 %; H = 4,21 %; N = 8,78 %. IV:  $\text{C}=\text{N}$  1589  $\text{cm}^{-1}$ .

### Síntese do complexo 2b

Preparou-se o complexo **2b** pela reação direta do ligante **2** com o aducto  $\text{FeCl}_2 \cdot (\text{THF})_{1,5}$  em THF. Em um tubo Schlenk pesaram-se 0,241 g (1,03 mmol) de  $\text{FeCl}_2 \cdot (\text{THF})_{1,5}$ , dissolvidos em 15 mL de THF. Em outro tubo Schlenk, pesaram-se 0,368 g (1,08 mmol) do ligante **2**, permanecendo sob vácuo por duas horas. Dissolveu-se o ligante com 10 mL de THF. A solução do ligante foi adicionada à solução contendo o  $\text{FeCl}_2$  e agitada por 24 horas. Concentrou-se a solução sob vácuo até cerca de 40 % do volume original e filtrou-se a solução em um funil Schlenk de vidro sinterizado. O sólido obtido foi lavado com THF (4 x 5 mL) e seco sob vácuo até peso constante. Obtiveram-se 0,463 g (0,92 mmol) do complexo **2b**, com rendimento de 89 %. Fórmula molecular:  $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{FeN}_3 \cdot 0,5\text{THF}$ . CHN esperado: C = 59,55 %; H = 5,40 %; N = 8,33 %. CHN obtido: C = 59,79 %; H = 5,51 %; N = 7,78 %. IV:  $\text{C}=\text{N}$  1587  $\text{cm}^{-1}$ .

### Síntese do complexo 3b

Preparou-se o complexo **3b** pela reação direta do ligante **3** com o aducto  $\text{FeCl}_2 \cdot (\text{THF})_{1,5}$  em THF. Em um tubo Schlenk pesaram-se 0,298 g (1,27 mmol) de  $\text{FeCl}_2 \cdot (\text{THF})_{1,5}$ , dissolvidos em 15 mL de THF. Em outro tubo Schlenk, pesaram-se 0,455 g (1,33 mmol) do ligante **3**, permanecendo sob vácuo por duas horas. Dissolveu-se o ligante com 10 mL de THF. A solução do ligante foi adicionada à solução contendo o  $\text{FeCl}_2$  e agitada por 24 horas. Concentrou-se a solução sob vácuo até cerca de 40 % do volume original e filtrou-se a solução em um funil Schlenk de vidro sinterizado. O sólido obtido foi lavado com THF (4 alíquotas de 5 mL) e seco sob vácuo até peso constante. Obtiveram-se 0,312 g (0,65 mmol) do complexo **3b**, com rendimento de 51 %. Fórmula molecular:  $\text{C}_{23}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{Cl}_2\text{Fe} \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ . CHN esperado: C = 57,89 %;

H = 5,07 %; N = 8,81 %. CHN obtido: C = 58,18 %; H = 4,87 %; N = 8,60 %. IV: C=N não identificado.

### Síntese do complexo **4b**

Preparou-se o complexo **4b** pela reação direta do ligante **4** com o aducto  $\text{FeCl}_2(\text{THF})_{1,5}$  em THF. Em um tubo Schlenk pesaram-se 0,237 g (1,01 mmol) de  $\text{FeCl}_2(\text{THF})_{1,5}$ , dissolvidos em 15 mL de THF. Em outro tubo Schlenk, pesaram-se 0,392 g (1,06 mmol) do ligante **4**, permanecendo sob vácuo por duas horas. Dissolveu-se o ligante com 10 mL de THF. A solução do ligante foi adicionada à solução contendo o  $\text{FeCl}_2$  e agitada por 24 horas. Concentrou-se a solução sob vácuo até cerca de 40 % do volume original e filtrou-se a solução em um funil Schlenk de vidro sinterizado. O sólido obtido foi lavado com THF (4 alíquotas de 5 mL) e seco sob vácuo até peso constante. Obtiveram-se 0,402 g (0,81 mmol) do complexo **4b**, com rendimento de 81 %. Fórmula molecular:  $\text{C}_{25}\text{H}_{27}\text{Cl}_2\text{FeN}_3$ . CHN esperado: C = 60,51 %; H = 5,48 %; N = 8,47 %. CHN obtido: C = 60,75 %; H = 6,00 %; N = 7,48 %. IV: C=N  $1588\text{ cm}^{-1}$ .

### Síntese do complexo **5b**

Preparou-se o complexo **5b** pela reação direta do ligante **5** com o aducto  $\text{FeCl}_2(\text{THF})_{1,5}$  em THF. Em um Schlenk pesaram-se 0,222 g (0,84 mmol) de  $\text{FeCl}_2(\text{THF})_{1,5}$ , e dissolvido em 15 mL de THF. Em outro Schlenk, pesaram-se 0,395 g (0,99 mmol) do ligante **5**, permanecendo sob vácuo por duas horas. Dissolveu-se o ligante com 10 mL de THF. A solução do ligante foi adicionada à solução contendo o  $\text{FeCl}_2$  e agitada por 24 horas. Concentrou-se a solução sob vácuo até cerca de 40 % do volume original e filtrou-se a solução em um funil Schlenk de vidro sinterizado. O sólido obtido foi lavado com THF (4 x 5 mL) e seco sob vácuo até peso constante. Obtiveram-se 0,273 g (0,49 mmol) do complexo **5b**, com rendimento de 58 %. Fórmula molecular:  $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{Cl}_2\text{FeN}_3 \cdot 0,5\text{THF}$ . CHN esperado: C = 62,16 %; H = 6,30 %; N = 7,50 %. CHN obtido: C = 61,43 %; H = 6,54 %; N = 7,09 %. IV: C=N  $1591\text{ cm}^{-1}$ .



### Síntese do complexo **6b**

Preparou-se o complexo **6b** pela reação direta do ligante **6** com o aducto  $\text{FeCl}_2(\text{THF})_{1,5}$  em THF. Em um tubo Schlenk pesaram-se 0,118 g (0,50 mmol) de  $\text{FeCl}_2(\text{THF})_{1,5}$ , dissolvidos em 15 mL de THF. Em outro tubo Schlenk, pesaram-se 0,212 g (0,55 mmol) do ligante **6**, permanecendo sob vácuo por duas horas. Dissolveu-se o ligante com 10 mL de THF. A solução do ligante foi adicionada à solução contendo o  $\text{FeCl}_2$  e agitada por 24 horas. Concentrou-se a solução sob vácuo até cerca de 40 % do volume original e filtrou-se a solução em um funil Schlenk de vidro sinterizado. O sólido obtido foi lavado com THF (4 alíquotas de 5 mL) e seco sob vácuo até peso constante. Obtiveram-se 0,241 g (0,47 mmol) do complexo **6b**, com rendimento de 95 %. Fórmula molecular:  $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{Cl}_4\text{FeN}_3$ . CHN esperado: C = 49,55 %; H = 3,37 %; N = 8,25 %. CHN obtido: C = 51,44 %; H = 3,46 %; N = 8,38 %. IV: C=N não identificado.

### Síntese do complexo **7b**

Preparou-se o complexo **7b** pela reação direta do ligante **7** com o aducto  $\text{FeCl}_2(\text{THF})_{1,5}$  em THF. Em um tubo Schlenk pesaram-se 0,195 g (0,83 mmol) de  $\text{FeCl}_2(\text{THF})_{1,5}$ , dissolvidos em 15 mL de THF. Em outro tubo Schlenk, pesaram-se 0,305 g (0,86 mmol) do ligante **7**, permanecendo sob vácuo por duas horas. Dissolveu-se o ligante com 10 mL de THF. A solução do ligante foi adicionada à solução contendo o  $\text{FeCl}_2$  e agitada por 24 horas. Concentrou-se a solução sob vácuo até cerca de 40 % do volume original e filtrou-se a solução em um funil Schlenk de vidro sinterizado. O sólido obtido foi lavado com THF (4 alíquotas de 5 mL) e seco sob vácuo até peso constante. Obtiveram-se 0,313 g (0,65 mmol) do complexo **7b**, com rendimento de 78 %. Fórmula molecular:  $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{F}_2\text{FeN}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ . CHN esperado: C = 51,99 %; H = 3,74 %; N = 8,66 %. CHN obtido: C = 51,82 %; H = 3,51 %; N = 8,56 %. IV: C=N 1596  $\text{cm}^{-1}$ .

### Síntese do complexo **8b**

Preparou-se o complexo **8b** pela reação direta do ligante **8** com o aducto  $\text{FeCl}_2(\text{THF})_{1,5}$  em THF. Em um tubo Schlenk pesaram-se 0,050 g (0,39 mmol) de  $\text{FeCl}_2(\text{THF})_{1,5}$ , dissolvidos em 15 mL de THF. Em outro tubo Schlenk, pesaram-se 0,186 g (0,41 mmol) do ligante **8**,

permanecendo sob vácuo por duas horas. Dissolveu-se o ligante com 10 mL de THF. A solução do ligante foi adicionada à solução contendo o  $\text{FeCl}_2$  e agitada por 24 horas. Concentrou-se a solução sob vácuo até cerca de 40 % do volume original e filtrou-se a solução em um funil Schlenk de vidro sinterizado. O sólido obtido foi lavado com THF (4 alíquotas de 5 mL) e seco sob vácuo até peso constante. Obtiveram-se 0,157 g (0,27 mmol) do complexo **8b**, com rendimento de 69 %. Fórmula molecular:  $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{Cl}_2\text{FeF}_6 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ . CHN esperado: C = 47,21 %; H = 3,10 %; N = 7,18 %. CHN obtido: C = 47,10 %; H = 3,26 %; N = 6,83 %. IV: C=N 1611  $\text{cm}^{-1}$ .

### Síntese do complexo **9b**

Preparou-se o complexo **9b** pela reação direta do ligante **9** com o aducto  $\text{FeCl}_2 \cdot (\text{THF})_{1,5}$  em THF. Em um tubo Schlenk pesaram-se 0,218 g (0,93 mmol) de  $\text{FeCl}_2 \cdot (\text{THF})_{1,5}$ , dissolvidos em 15 mL de THF. Em outro tubo Schlenk, pesaram-se 0,437 g (0,97 mmol) do ligante **9**, permanecendo sob vácuo por duas horas. Dissolveu-se o ligante com 10 mL de THF. A solução do ligante foi adicionada à solução contendo o  $\text{FeCl}_2$  e agitada por 24 horas. Concentrou-se a solução sob vácuo até cerca de 40 % do volume original e filtrou-se a solução em um funil Schlenk de vidro sinterizado. O sólido obtido foi lavado com THF (4 alíquotas de 5 mL) e seco sob vácuo até peso constante. Obtiveram-se 0,390 g (0,64 mmol) do complexo **9b**, com rendimento de 68 %. Fórmula molecular:  $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{Cl}_2\text{FeF}_6 \cdot 0,5\text{THF}$ . CHN esperado: C = 49,05 %; H = 3,46 %; N = 6,86 %. CHN obtido: C = 49,52 %; H = 3,67 %; N = 6,50 %. IV: C=N 1588  $\text{cm}^{-1}$ .

### Síntese do complexo **10b**

Preparou-se o complexo **10b** pela reação direta do ligante **10** com o aducto  $\text{FeCl}_2 \cdot (\text{THF})_{1,5}$  em THF. Em um tubo Schlenk pesaram-se 0,103 g (0,81 mmol) de  $\text{FeCl}_2 \cdot (\text{THF})_{1,5}$ , dissolvidos em 15 mL de THF. Em outro tubo Schlenk, pesaram-se 0,414 g (0,85 mmol) do ligante **10**, permanecendo sob vácuo por duas horas. Dissolveu-se o ligante com 10 mL de THF. A solução do ligante foi adicionada à solução contendo o  $\text{FeCl}_2$  e agitada por 24 horas. Concentrou-se a solução sob vácuo até cerca de 40 % do volume original e filtrou-se a solução em um funil Schlenk de vidro sinterizado. O sólido obtido foi lavado com THF (4 x 5 mL) e seco sob vácuo

até peso constante. Obtiveram-se 0,357 g (0,52 mmol) do complexo **10b**, com rendimento de 64 %. Fórmula molecular:  $C_{23}H_{15}N_3Cl_2FeF_8 \cdot 1THF$ . CHN esperado: C = 47,40 %; H = 3,39 %; N = 6,14 %. CHN obtido: C = 47,18 %; H = 3,20 %; N = 6,24 %. IV:  $C=N$  1589  $cm^{-1}$ .

### Síntese do complexo **11b**

Preparou-se o complexo **11b** pela reação direta do ligante **11** com o aducto  $FeCl_2 \cdot (THF)_{1,5}$  em THF. Em um tubo Schlenk pesaram-se 0,105 g (0,83 mmol) de  $FeCl_2 \cdot (THF)_{1,5}$ , dissolvidos em 15 mL de THF. Em outro tubo Schlenk, pesaram-se 0,450 g (0,87 mmol) do ligante **11**, permanecendo sob vácuo por duas horas. Dissolveu-se o ligante com 10 mL de THF. A solução do ligante foi adicionada à solução contendo o  $FeCl_2$  e agitada por 24 horas. Concentrou-se a solução sob vácuo até cerca de 40 % do volume original e filtrou-se a solução em um funil Schlenk de vidro sinterizado. O sólido obtido foi lavado com THF (4 alíquotas de 5 mL) e seco sob vácuo até peso constante. Obtiveram-se 0,377 g (0,55 mmol) do complexo **11b**, com rendimento de 67 %. Fórmula molecular:  $C_{23}H_{15}N_3Cl_4FeF_6 \cdot 0,5THF$ . CHN esperado: C = 44,09 %; H = 2,81 %; N = 6,17 %. CHN obtido: C = 44,09 %; H = 2,77 %; N = 6,10 %. IV:  $C=N$  1588  $cm^{-1}$ .

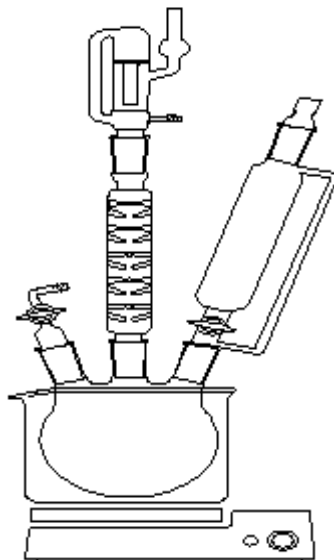
### Síntese do complexo **12b**

Preparou-se o complexo **12b** pela reação direta do ligante **12** com o aducto  $FeCl_2 \cdot (THF)_{1,5}$  em THF. Em um tubo Schlenk pesaram-se 0,097 g (0,76 mmol) de  $FeCl_2 \cdot (THF)_{1,5}$ , dissolvidos em 15 mL de THF. Em outro tubo Schlenk, pesaram-se 0,486 g (0,80 mmol) do ligante **12**, permanecendo sob vácuo por duas horas. Dissolveu-se o ligante com 10 mL de THF. A solução do ligante foi adicionada à solução contendo o  $FeCl_2$  e agitada por 24 horas. Concentrou-se a solução sob vácuo até cerca de 40 % do volume original e filtrou-se a solução em um funil Schlenk de vidro sinterizado. O sólido obtido foi lavado com THF (4 x 5 mL) e seco sob vácuo até peso constante. Obtiveram-se 0,312 g (0,41 mmol) do complexo **12b**, com rendimento de 53 %. Fórmula molecular:  $C_{23}H_{15}N_3Cl_2FeBr_2F_6 \cdot 0,5THF$ . CHN esperado: C = 39,00 %; H = 2,49 %; N = 5,46 %. CHN obtido: C = 39,02 %; H = 3,01 %; N = 5,35 %. IV:  $C=N$  1592  $cm^{-1}$ .

A análise de IV dos complexos de ferro e cobalto mostrou um deslocamento da banda de estiramento da ligação C=N, para números de onda mais baixos. Para o caso dos complexos de cobalto, os deslocamentos observados ficaram entre 43 a 103  $\text{cm}^{-1}$  enquanto que para os complexos de ferro, os deslocamentos observados ficaram entre 36 a 86  $\text{cm}^{-1}$ , indicando a coordenação do ligante ao metal.

#### 4.6. SÍNTESE DO METIL ALUMINOXANO

O metil aluminoxano empregado para os testes catalíticos com os complexos de precursores catalíticos ferro e cobalto bis(imino)piridina em LI foi sintetizado conforme procedimento descrito por Reddy e colaboradores<sup>161</sup>. Pesaram-se, para um balão com três bocas de 250 mL, 12,107 g (18,2 mmol) de sulfato de alumínio (III) octadeca-hidratado e adicionaram-se 40 mL de tolueno destilado. A suspensão foi resfriada a 0 °C e agitada vigorosamente. Uma solução de 20,9 mL (0,218 mol) de trimetil alumínio (TMA) em 60 mL de tolueno destilado foi adicionada lentamente à suspensão de sulfato de alumínio (III) octadeca-hidratado, mantendo a temperatura a 0 °C. Terminada a adição do trimetil alumínio, a solução foi aquecida lentamente até 30 °C e manteve-se a reação nesta temperatura por quatro horas. Aumentou-se a temperatura gradualmente até 50 °C, mantendo-se a reação nesta temperatura por seis horas. A solução foi filtrada em um funil Schlenk de vidro sinterizado eliminando o sulfato de alumínio (III). A solução de metil aluminoxano (MAO) foi transferida para uma ampola. A quantificação do TMA residual foi feita por <sup>1</sup>H-NMR de uma amostra de MAO dissolvido em tolueno-d<sub>8</sub>, comparando-se as áreas referentes a metila do MAO ( $\delta$  -0,35 ppm) com a metila do TMA ( $\delta$  -0,20 ppm). A solução de MAO apresentou 33% de TMA residual em sua composição. Na figura 24 mostra-se a montagem da viraria utilizada para a síntese do metil aluminoxano



**Figura 24.** Montagem para a síntese do metil aluminoxano.

#### 4.7. TESTES CATALÍTICOS

Os testes catalíticos foram realizados em um reator de 200 mL de vidro, com agitação magnética, um termopar para monitorar a temperatura da reação com imprecisão de  $\pm 1$  °C e alimentação contínua de eteno a 10 bar, por um período de 30 minutos. Coletaram-se os produtos da reação a -60 °C, sendo analisados imediatamente, sem neutralização prévia do catalisador.

Para as reações de oligomerização com os precursores catalíticos catiônicos em LI, a quantidade desejada do precursor foi transferida para o reator, seguida da adição de 20 mL de *iso* octano. Purgou-se a solução com eteno por três vezes. Após o reator atingir a temperatura desejada, agitou-se a solução sob 2 bar de eteno por cinco minutos. Despressurizou-se o reator seguido da adição do LI BMI. $\text{AlCl}_4$ , contendo a quantidade desejada do co-catalisador. Manteve-se a reação por um período de 30 minutos, após os quais se deu a quantificação dos produtos formados.

Para as reações de oligomerização com os precursores catalíticos ferro e cobalto bis(imino)piridina em LI adotou-se o seguinte procedimento. Pesaram-se 10  $\mu\text{mol}$  do precursor para um Schlenk. O complexo foi dissolvido em 3 mL do líquido iônico BMI. $\text{AlCl}_4$  e a solução foi transferida para o reator, seguida da adição de 20 mL de tolueno. Purgou-se a solução com

eteno por três vezes. Após o reator atingir a temperatura desejada, agitou-se a solução sob 10 bar de eteno por cinco minutos. Despressurizou-se o reator seguido da adição da quantidade desejada do co-catalisador. Manteve-se a reação por um período de 30 minutos, após os quais se deu a quantificação dos produtos formados.

#### 4.8. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DOS PRODUTOS

Os produtos dos testes catalíticos foram analisados por cromatografia gasosa, CG, usando um cromatógrafo Varian Star 3400 CX. Para a separação dos produtos utilizou-se uma coluna capilar PETROCOL DH, com goma de metilsilicone, 100 metros de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e espessura do filme de 0,50  $\mu\text{m}$ . As condições de análise empregadas na coluna foram: temperatura inicial de 36 °C, por 15 minutos, seguida de uma taxa de aquecimento de 5 °C/minuto até atingir a temperatura de 250 °C, a taxa de *split* empregada foi de cerca de 170. Na tabela VIII são mostradas as vazões dos gases empregadas na análise cromatográfica.

**Tabela VIII.** Vazões dos gases para análise cromatográfica.

Gás	Vazão (mL /minuto)
H <sub>2</sub> coluna	0,50
H <sub>2</sub> detector	30
H <sub>2</sub> <i>split</i>	83
N <sub>2</sub> detector	16
Ar comprimido	316

Foram identificados em todos os testes catalíticos produtos de oligomerização na faixa de C<sub>4</sub> a C<sub>10</sub>. Para a quantificação dos produtos, determinaram-se os fatores de resposta das olefinas de cada faixa como sendo a  $\alpha$ -olefina linear correspondente. As olefinas produzidas nas reações de oligomerização empregando complexos catiônicos foram quantificadas com decano como padrão interno. As quantificações dos resultados, quando do estudo dos catalisadores ferro e cobalto bis(imino)piridina, procederam-se utilizando *iso* octano como padrão interno. Mostra-se na tabela IX o fator de resposta obtido para cada olefina.

**Tabela IX.** Fator de resposta determinado para cada olefina.

Olefina	Fator de resposta	
	Decano	<i>Iso octano</i>
buteno-1	0,765	0,915
hexeno-1	0,611	0,935
octeno-1	0,752	0,950
1-deceno	0,779	0,966

Os resultados de atividade, aqui expressos como frequência de rotação, FR (mol de eteno convertido/ mol de precursor catalítico x hora), são expressos como valores médios de ao menos dois experimentos independentes, apresentando um desvio do valor médio de até 10 %.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

O estudo de catalisadores de ferro e cobalto, aplicados para a reação de oligomerização de eteno, imobilizados em líquido iônico foi realizada em duas etapas. Em um primeiro momento, estudou-se o desempenho de catalisadores catiônicos de ferro ( $[\text{Fe}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2$ , **1**) e de cobalto ( $[\text{Co}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2$ , **4**) para essa reação, comparando-se seus resultados com o catalisador análogo de níquel ( $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2$ , **3**). Nesse estudo avaliaram-se os desempenhos desses catalisadores frente a diferentes co-catalisadores e temperatura, com o propósito de analisar seu efeito no desempenho catalítico desses complexos. Seus resultados serviram como base para os estudos da segunda etapa.

Na segunda etapa estudaram-se complexos bis(imino)piridina de ferro e cobalto (II) para a reação de oligomerização de eteno em líquido iônico. Nesse estudo buscou-se avaliar o desempenho catalítico desses complexos em líquido iônico, utilizando uma série de ligantes com diferente grau de substituição, posições da substituição e mesmo da natureza dos substituintes. Seu objetivo foi de determinar a possibilidade da síntese seletiva em faixas específicas de  $\alpha$ -olefinas lineares pela alteração dos substituintes nesses compostos de coordenação.

### 5.1. ESTUDO DOS COMPLEXOS CATIÔNICOS DE COBALTO E FERRO

No estudo dos complexos catiônicos de cobalto (II) e ferro (II),  $[\text{Fe}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2$  (**1**) e  $[\text{Co}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2$  (**4**), avaliou-se o desempenho destes frente a diversos co-catalisadores, à variação de temperatura e sua influência na atividade e seletividade na reação de oligomerização de eteno utilizando o líquido iônico BMI. $\text{AlCl}_4$  como meio de imobilização desses complexos. Os co-catalisadores empregados foram  $\text{AlEtCl}_2$ ,  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ ,  $\text{AlEt}_3$  e MAO.

#### 5.1.1. Oligomerização de eteno com o complexo catiônico de ferro (II) (1)

O complexo de ferro **1** mostrou-se ativo em todas as condições estudadas. A atividade é fortemente influenciada pela natureza do co-catalisador e pela temperatura da reação de



oligomerização no líquido iônico BMI. $\text{AlCl}_4$ . Mostram-se os resultados dos experimentos conduzidos com este composto de coordenação na tabela X.

**Tabela X.** Oligomerização de eteno em BMI. $\text{AlCl}_4$  usando complexos de ferro como catalisador .

Entrada	Cat.	$\mu\text{mol}$	T. $^{\circ}\text{C}$	Co- catalisador	$[\text{Al}]/[\text{Fe}]^{\text{d}}$	FR $\text{h}^{-1}$	C <sub>4</sub> C <sub>6</sub> C <sub>≥8</sub>			
							wt%		wt%	wt%
							C <sub>4</sub>	1-C <sub>4</sub>		
1	<b>1</b>	21,5	10	$\text{AlEtCl}_2$	120	1000	98,2	86,7	1,8	-
2	<b>1</b>	18,5	30	$\text{AlEtCl}_2$	140	16400	86,0	42,1	13,2	0,8
3	<b>1</b>	20,4	50	$\text{AlEtCl}_2$	120	12300	81,1	40,1	17,4	1,5
4	<b>1</b>	19,9	10	$\text{AlEt}_2\text{Cl}$	130	560	98,7	91,2	1,3	-
5	<b>1</b>	22,3	30	$\text{AlEt}_2\text{Cl}$	110	2800	95,8	78,4	4,2	-
6	<b>1</b>	20,2	50	$\text{AlEt}_2\text{Cl}$	130	19500	79,0	27,5	19,0	2,0
7	<b>1</b>	18,3	10	$\text{AlEt}_3$	140	1000	99,1	91,9	0,9	-
8	<b>1</b>	16,0	30	$\text{AlEt}_3$	160	14000	89,3	47,1	10,7	-
9	<b>1</b>	15,1	50	$\text{AlEt}_3$	170	8100	92,8	57,7	6,9	0,3
10	<b>1</b>	16,6	10	MAO	160	70	100	100	-	-
11	<b>1</b>	13,8	30	MAO	200	400	97,7	95,8	2,3	-
12	<b>1</b>	18,1	50	MAO	150	4600	91,2	66,7	8,5	0,3
13	<b>1</b>	18,3	30 <sup>a</sup>	$\text{AlEtCl}_2$	140	350	88,3	63,3	11,7	-
14	<b>2</b>	18,1	30	$\text{AlEtCl}_2$	140	25900	73,3	27,9	24,2	2,5
15	<b>3</b>	21,5	10 <sup>b</sup>	$\text{AlEtCl}_2$	120	215000	42,6	14,5	36,2	21,5
16	<b>3</b>	16,3	10 <sup>c</sup>	$\text{AlEt}_2\text{Cl}$	156	159000	68,1	18,4	26,6	5,3

Líquido iônico BMIC: $\text{AlCl}_3$ :co-catalisador; razão molar 1:1; 0,22; 30 min.; 10 bar eteno; **1**  $[\text{Fe}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2$ ; **2**  $\text{FeCl}_2$ ; **3**  $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2$ . <sup>a</sup>. sem líquido iônico; <sup>b</sup>. Temperatura da reação atingiu 85 $^{\circ}\text{C}$ ; <sup>c</sup>. Temperatura da reação atingiu 65 $^{\circ}\text{C}$ ; <sup>d</sup>. imprecisão na razão  $[\text{Al}]/[\text{Fe}] \pm 30$ .

O objetivo inicial para o estudo do complexo catiônico de ferro na reação de oligomerização de eteno no líquido iônico BMI. $\text{AlCl}_4$  foi avaliar o efeito de vários parâmetros sobre a atividade e a seletividade dessa reação. O comportamento catalítico do complexo catiônico de ferro **1** foi estudado sob várias condições. Inicialmente, avaliou-se seu

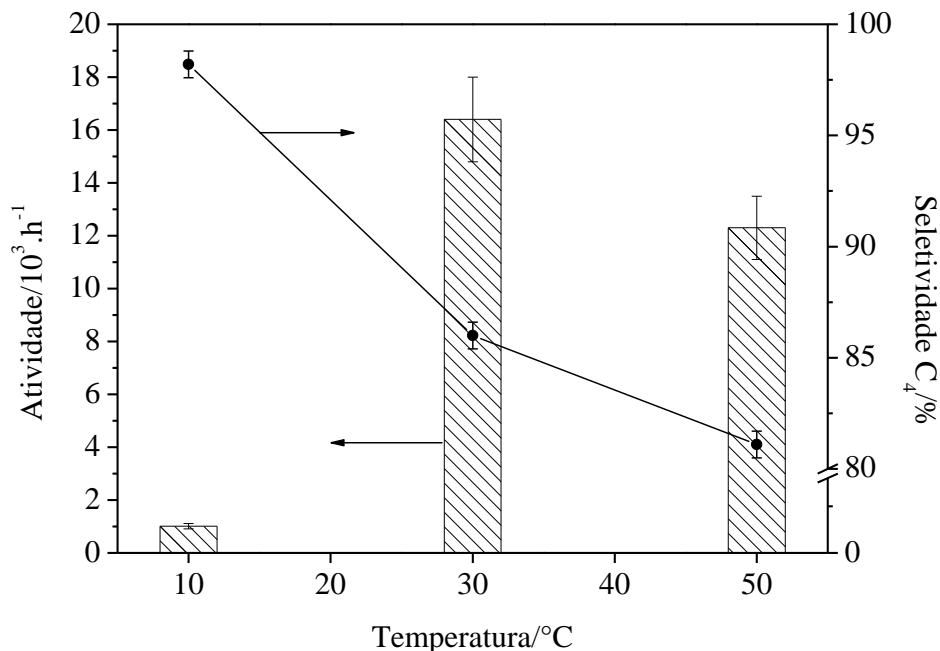
comportamento frente à variação na natureza dos ativadores empregados (co-catalisadores), sendo eles  $\text{AlEtCl}_2$ ,  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ ,  $\text{AlEt}_3$  e MAO (comercial). Para cada co-catalisador estudado, também avaliou-se o desempenho do sistema catalítico em diferentes temperaturas: 10 °C, 30 °C e 50 °C. Para fins de comparação, testes com o complexo **3**, descrito na literatura foram realizados.

#### 5.1.1.1. Oligomerização de eteno com o sistema ferro/ $\text{AlEtCl}_2$ .

Os resultados dos experimentos do complexo catiônico de ferro quando ativado com o co-catalisador  $\text{AlEtCl}_2$  são mostrados nas entradas 1 a 3 da tabela X. Os experimentos foram conduzidos nas temperaturas de 10 °C, 30 °C e 50 °C. Percebe-se claramente que a temperatura afeta, de maneira considerável, a atividade e a seletividade do catalisador de ferro testado no líquido iônico  $\text{BMI}.\text{AlCl}_4$ . Em condições de baixa temperatura, isto é, neste estudo a 10 °C (entrada 1), o catalisador apresenta uma baixa atividade quando comparada aos experimentos realizados a 30 °C e 50 °C (entradas 2 e 3, respectivamente). Quando a temperatura na qual a reação de oligomerização é realizada aumenta para 30 °C, a atividade no catalisador aumenta em uma ordem de grandeza, passando para  $16 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ . Esse aumento observado na atividade do catalisador deve-se, provavelmente, a um maior número de espécies ativas nessa temperatura, quando comparado ao experimento realizado a 10 °C. O experimento efetuado a 50 °C, entrada 3, apresentou uma diminuição na atividade de oligomerização, quando comparado com o teste feito a 30 °C. Possivelmente essa diminuição seja consequência de uma parcial decomposição da espécie ativa, embora a diminuição na concentração de eteno na solução não pode ser descartada<sup>66</sup>.

Assim como a atividade é influenciada pela temperatura na oligomerização de eteno com o complexo de ferro **1**, a seletividade também mostrou-se dependente da temperatura. Na temperatura de 10 °C, o catalisador de ferro mostrou uma seletividade de 98,2 % na dimerização de eteno para butenos. Para o experimento realizado a 30 °C observa-se um decréscimo na seletividade em butenos, passando para 86,0 %. Além de aumentar consideravelmente a formação de hexenos nessa temperatura, de 1,8 % a 10 °C para 13,2 % a 30 °C, observaram-se traços de octenos. Enquanto a seletividade de dimerização decresce com a temperatura, a atividade

apresenta um máximo a 30 °C. Na figura 25 mostra-se o comportamento da atividade e da seletividade com a temperatura.

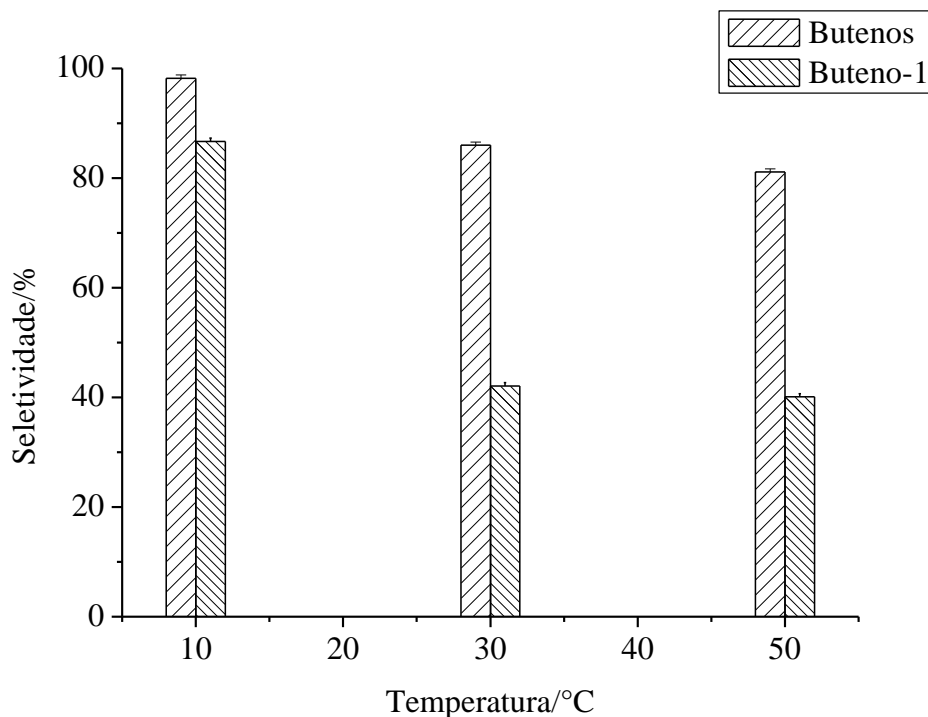


**Figura 25.** Dependência da atividade e seletividade do sistema Fe-AlEtCl<sub>2</sub> com a temperatura.

A seletividade em buteno-1 segue o mesmo perfil, no que se refere à dependência com a temperatura, da seletividade em dimerização de eteno, porém de maneira mais acentuada. Percebe-se que para a temperatura de 10 °C, a seletividade em a formação de buteno-1 é elevada, de 86,7 % do total de butenos. No entanto, com o aumento da temperatura, a seletividade diminui para 42,1 % a 30 °C. Um posterior aumento na temperatura para 50 °C não reduz significativamente a seletividade em buteno-1. As variações das seletividades com a temperatura são mostradas na figura 26.

Comparando os resultados obtidos para a oligomerização de eteno com o complexo catiônico de ferro **1**, entradas 1 a 3, com seu análogo de níquel **3**, entrada 15, percebe-se que o complexo **3** é pelo menos uma ordem de grandeza mais ativo do que o catalisador de ferro na temperatura de 50 °C, e duas ordens de grandeza mais ativo quando comparado com o teste feito

com o catalisador de ferro a 10 °C, quando ativados pelo co-catalisador AlEtCl<sub>2</sub>. Enquanto o complexo de níquel é mais ativo do que o catalisador de ferro, o catalisador de ferro é mais seletivo tanto para a dimerização de eteno para butenos como para a formação de  $\alpha$ -olefinas.



**Figura 26.** Dependência das seletividades do sistema Fe-AlEtCl<sub>2</sub> com a temperatura.

#### 5.1.1.2. Oligomerização de eteno com o sistema ferro/AlEt<sub>2</sub>Cl.

Os testes catalíticos de oligomerização de eteno no líquido iônico BMI.AlCl<sub>4</sub> realizados com o complexo catiônico de ferro ativado com o co-catalisador AlEt<sub>2</sub>Cl são mostrados nas entradas 4 a 6 na tabela X. Quando o complexo de ferro **1** foi ativado pelo co-catalisador AlEt<sub>2</sub>Cl, assim como o observado para o conjunto de experimentos nos quais foi ativado com o co-catalisador AlEtCl<sub>2</sub>, o catalisador resultante mostrou-se dependente da temperatura quanto à sua atividade e seletividade.

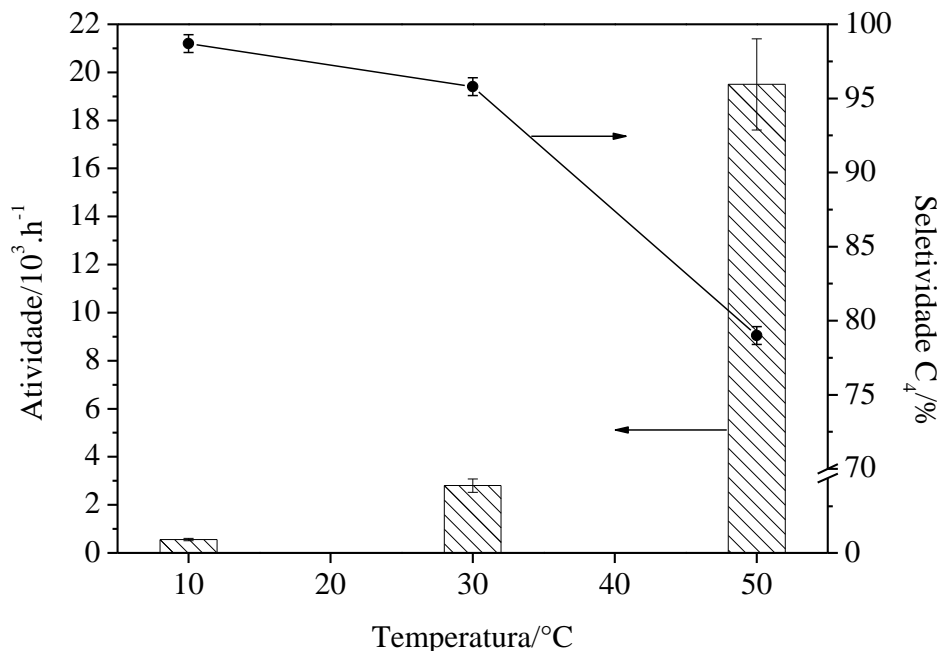
O experimento conduzido na temperatura de 10 °C (entrada 4) apresentou uma baixa atividade do catalisador, de valor muito próximo ao observado quando da utilização do AlEtCl<sub>2</sub>

como co-catalisador. Quando a temperatura na qual a reação de oligomerização é realizada aumenta para 30 °C, a atividade no catalisador aumenta em uma ordem de grandeza, passando para  $2,8 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ . Para os testes de oligomerização realizados nas temperaturas de 10 e 30 °C, percebe-se que quando o complexo é ativado por um co-catalisador mais ácido,  $\text{AlEtCl}_2$ , resulta em uma maior atividade, de maneira similar ao que foi observado para o complexo **3** na oligomerização de propeno<sup>162</sup>. O experimento efetuado a 50 °C, entrada 6, apresentou um aumento na atividade de oligomerização comparado com o experimento a 30 °C, exibindo uma atividade de  $19,5 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ .

Diferentemente do que fora observado anteriormente no estudo do efeito da temperatura no sistema de oligomerização ferro- $\text{AlEtCl}_2$ , o sistema de oligomerização ferro- $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  mostrou um crescimento exponencial da atividade com a temperatura, mostrando ser estável na faixa de temperatura no qual esse sistema foi estudado. Dada essa dependência exponencial da atividade com a temperatura para o sistema ferro- $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ , calculou-se a energia de ativação aparente plotando o logaritmo da frequência de rotação observada pelo recíproco da temperatura. A partir do cálculo do coeficiente angular que, no conceito de Arrhenius, corresponde a  $-E_a/R$  de onde pode-se calcular a energia de ativação. A energia de ativação para o sistema de oligomerização ferro- $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  foi determinado sendo de  $16 \text{ kcal.mol}^{-1}$ . O valor da energia de ativação calculado para esse sistema é muito similar ao que é observado para complexos de polimerização de níquel, tais como  $16,8$  a  $17,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$  reportado por Ziegler e colaboradores<sup>163</sup>, ou de  $16,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$  reportado por Zhang e Dalla Lana<sup>164</sup>.

Enquanto o comportamento da atividade de oligomerização do sistema ferro- $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  apresenta um perfil diferente do sistema ferro- $\text{AlEtCl}_2$  no que se refere à sua dependência com a temperatura, esses sistemas apresentam o mesmo perfil quanto à sua seletividade em dimerização de eteno a butenos. Na temperatura de 10 °C o sistema ferro- $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  mostra uma seletividade na dimerização de eteno de 98,7 %, entrada 4. Para o experimento realizado a 30 °C observa-se um pequeno decréscimo na seletividade em butenos, passando para 95,8 %, sendo o restante hexenos, entrada 5. A oligomerização de eteno a 50 °C mostrou uma sensível diminuição na seletividade em dímeros, 79,0 % com a formação de 2 % de octenos do total de olefinas, entrada 6. Comparativamente, enquanto a seletividade de dimerização decresce com o aumento

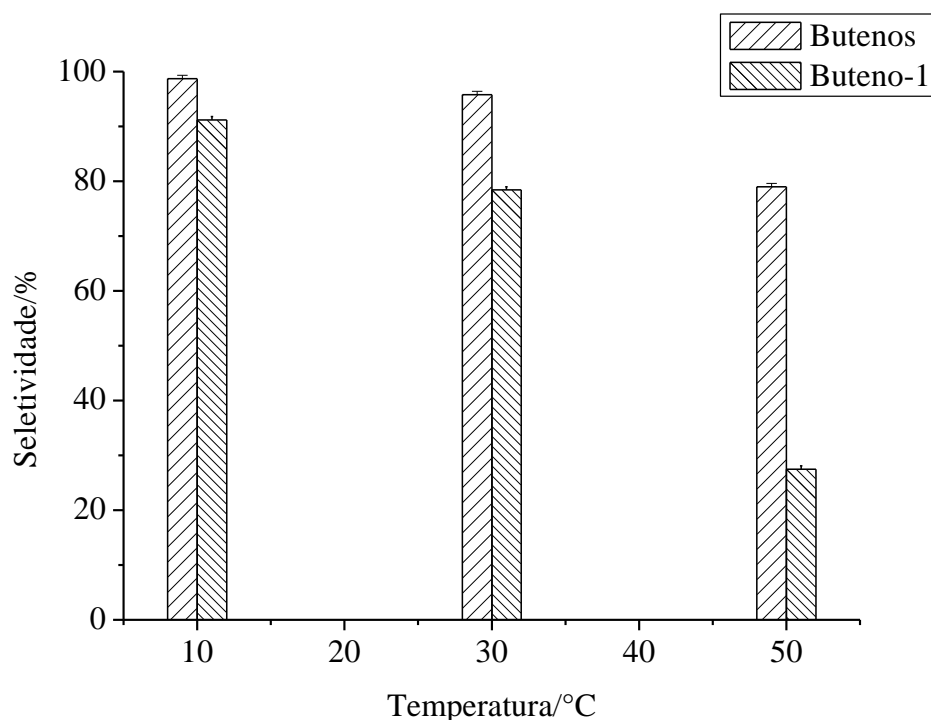
na temperatura, a atividade cresce exponencialmente com a temperatura. Na figura 27 mostra-se o comportamento da atividade e da seletividade com a temperatura.



**Figura 27.** Dependência da atividade e seletividade do sistema Fe-AlEt<sub>2</sub>Cl com a temperatura.

A seletividade em buteno-1 foi fortemente dependente da temperatura na qual foi realizada a reação de oligomerização de eteno para o sistema ferro-AlEt<sub>2</sub>Cl. Sua dependência para com a temperatura foi ainda mais pronunciada do que aquela observada para o sistema ferro-AlEtCl<sub>2</sub>. Claramente percebe-se pela tabela X uma queda de 91,2 % para 78,4 % quando a temperatura da reação passa de 10 °C, mais seletivo, para 30 °C acompanhada de uma queda na seletividade em dímeros e aumento na atividade do catalisador observada, entradas 4 e 5, respectivamente. A queda na seletividade em buteno-1 é ainda mais acentuada quando a temperatura da reação passa para 50 °C, diminuindo para 27,5 %, entrada 6. O aumento da temperatura resulta na queda tanto da seletividade em buteno-1 quanto na seletividade em dimerização. A queda observada em buteno-1 não pode ser desvinculada da observada na seletividade em dímeros, pois parte do buteno-1 formado pode estar sendo consumido para a formação de olefinas mais pesadas, o que está de acordo com o aumento do percentual de

hexenos e a formação de octenos nas temperaturas de 30 °C e 50 °C. No entanto este não deve ser o único fator responsável, pois não é o suficiente para justificar a variação em buteno-1 observada de 30 °C para 50 °C. A queda observada deve ser consequência do favorecimento da taxa de isomerização a temperaturas mais elevadas. As variações das seletividades com a temperatura são mostradas na figura 28.



**Figura 28.** Dependência das seletividades do sistema Fe-AlEt<sub>2</sub>Cl com a temperatura.

Pelos resultados obtidos para a oligomerização de eteno com o complexo catiônico de ferro (1), entradas 4 a 6 com seu análogo de níquel (3), entrada 16, percebe-se que o complexo (3) é mais ativo do que o catalisador de ferro, quando ativados pelo co-catalisador AlEt<sub>2</sub>Cl. Neste caso percebe-se que apesar de existir uma grande diferença quanto à atividade do sistema, ferro-AlEt<sub>2</sub>Cl em relação ao sistema níquel-AlEt<sub>2</sub>Cl, as diferenças nas seletividades são pequenas. Note que enquanto o catalisador de níquel apresenta uma seletividade em butenos de 68,1 %, o catalisador de ferro apresenta uma seletividade em dímeros de 79,0 %. Essa diferença é ainda menor quando é levada em consideração a seletividade em buteno-1 de ambos os catalisadores,

embora deva ser ressaltado que a temperatura da reação feita para o caso do catalisador níquel tenha atingido 65 °C, prejudicando uma comparação mais efetiva entre estes dois metais.

### 5.1.1.3. Oligomerização de eteno com o sistema ferro/AlEt<sub>3</sub>.

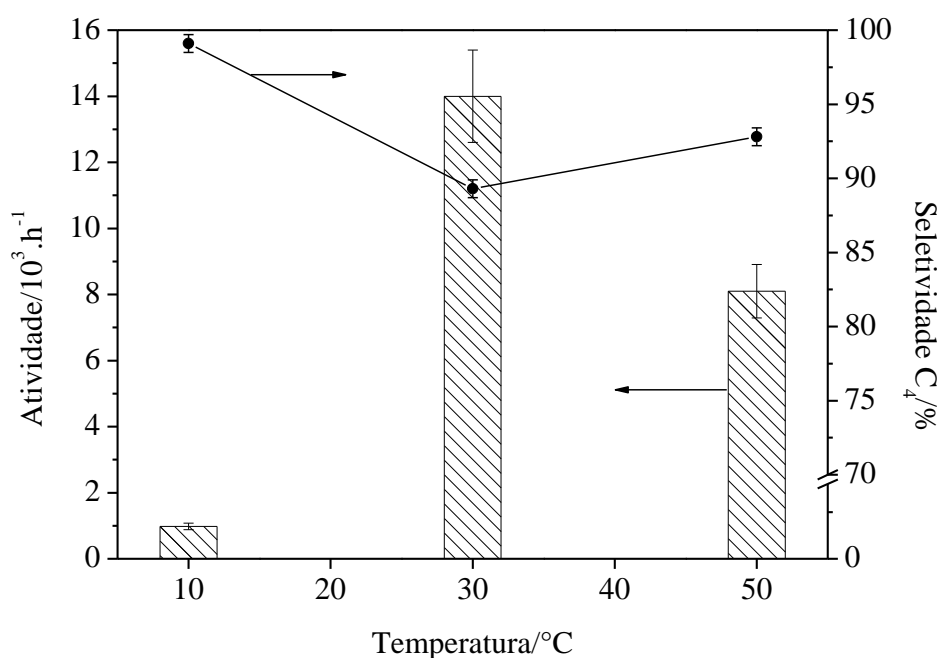
Os testes catalíticos de oligomerização de eteno no líquido iônico BMI.AlCl<sub>4</sub> realizados com o complexo catiônico de ferro ativado com o co-catalisador AlEt<sub>3</sub> são mostrados nas entradas 7 a 9 na tabela X. Quando o complexo de ferro (**1**) foi ativado pelo co-catalisador AlEt<sub>3</sub>, assim como o observado para o conjunto de experimentos nos quais foi ativado com os ativadores previamente estudados, o catalisador resultante mostrou-se dependente da temperatura quanto a sua atividade e seletividade.

O perfil dos resultados obtidos para o sistema ferro-AlEt<sub>3</sub> para a oligomerização de eteno é muito similar ao que foi obtido para o sistema ferro-AlEtCl<sub>2</sub>, como pode ser visto comparando as entradas 1 a 3 com as entradas 7 a 9. Assim como observado para os testes catalíticos estudados anteriormente, utilizando AlEtCl<sub>2</sub> ou AlEt<sub>2</sub>Cl como co-catalisadores, o teste a 10 °C resultou em atividade do catalisador de 1000 h<sup>-1</sup>. O teste catalítico realizado a 30 °C revelou uma atividade, de 14 x 10<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> muito semelhante àquela obtida pelo sistema ferro-AlEtCl<sub>2</sub>. Possivelmente a similaridade observada deve-se à formação de uma mesma espécie ativa, embora tenham-se utilizado ativadores diferentes. Deve-se ressaltar que Chauvin e colaboradores<sup>134</sup> observaram que as espécies de alumínio podem sofrer uma redistribuição em líquidos iônicos que apresentem o ânion AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup> e que as espécies alquil alumínio também podem se coordenar ao metal na forma ativa do co-catalisador<sup>165</sup>. Quando a temperatura da reação foi de 50 °C, a atividade observada sofreu uma diminuição se comparada com àquela obtida na temperatura de 30 °C, passando a 8,1 x 10<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>.

A seletividade quanto à olefinas com diferentes números de carbono obtida assemelha-se ao obtido para os experimentos realizados a 10 °C e 30 °C, comportando-se essencialmente como um catalisador de dimerização de eteno a butenos. Na temperatura de 10 °C o catalisador apenas apresenta a formação de traços de hexenos, 0,9 %. A reação executada a 30 °C apresentou uma queda de aproximadamente 10 % na seletividade em dimerização, passando a 89,3 %, sendo o restante hexenos. A principal distinção do sistema ferro-AlEt<sub>3</sub> para o sistema ferro-AlEtCl<sub>2</sub> que pode ser feita refere-se à seletividade em butenos observada na temperatura de 50 °C, quando



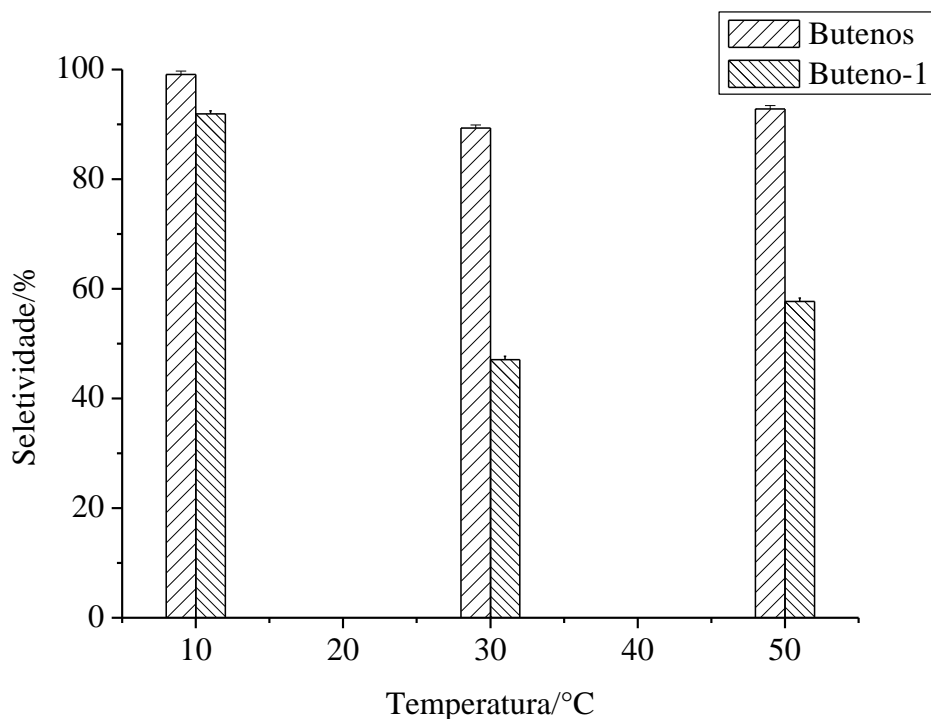
esses experimentos são comparados com seus análogos avaliados a 30 °C. Enquanto o sistema ferro-AlEt<sub>3</sub> tem uma maior seletividade em dímeros a 50 °C que em 30 °C, o sistema ferro-AlEtCl<sub>2</sub> é pouco menos seletivo comparando-se os experimentos realizados nessas duas temperaturas. Comparativamente, enquanto a seletividade de dimerização decresce com o aumento na temperatura com um mínimo em 30 °C e após sofre um aumento, a atividade mostra um comportamento inverso com um máximo em 30 °C. Na figura 29 mostra-se o comportamento da atividade e da seletividade com diferentes temperaturas dos testes catalíticos.



**Figura 29.** Dependência da atividade e seletividade do sistema Fe-AlEt<sub>3</sub> com a temperatura.

A seletividade em buteno-1 observada para o sistema ferro-AlEt<sub>3</sub> apresenta variações para as diferentes temperaturas nas quais este catalisador foi avaliado. Esta dependência se assemelha ao que foi observado para o sistema ferro-AlEtCl<sub>2</sub> assim como foi observada essa similaridade quanto à dependência da atividade com a temperatura. De maneira muito similar ao anteriormente observado para os outros co-catalisadores, na temperatura de 10 °C o catalisador apresenta uma elevada seletividade em buteno-1, de aproximadamente 91,9 %. Percebe-se claramente que elevadas seletividades em buteno-1 ocorrem em valores de atividade baixa,

quando a reação de oligomerização de eteno é realizada no líquido iônico BMI.AiCl<sub>4</sub> com o complexo **1**. Isso mostra que há um comprometimento entre esses dois parâmetros com o complexo em estudo. Quando se avalia o resultado do teste realizado a 30 °C observa-se que a seletividade em buteno-1 diminuiu praticamente pela metade quando comparada a 10 °C. Isso demonstra que a taxa de isomerização das olefinas formadas neste sistema é bastante sensível à temperatura. Um aumento na temperatura de oligomerização para 50 °C resultou em um aumento da seletividade do catalisador que acompanha uma perda de atividade possivelmente por decomposição do mesmo nessa condição. Obteve-se dessa maneira uma dependência similar com a temperatura nas seletividades avaliadas que são mostradas na figura 30.



**Figura 30.** Dependência das seletividades do sistema Fe-AlEt<sub>3</sub> com a temperatura.

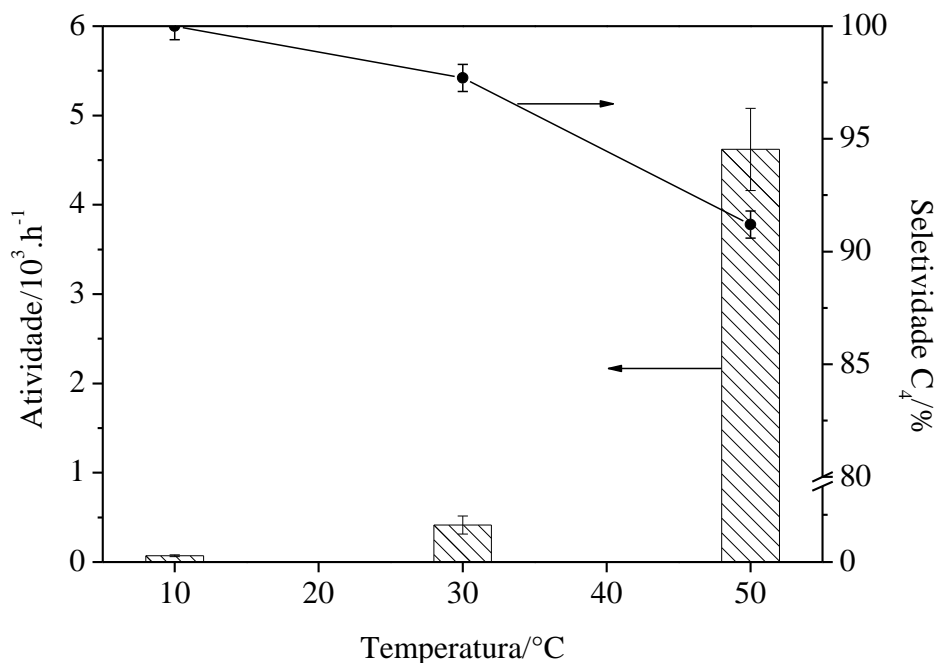
#### **5.1.1.4. Oligomerização de eteno com o sistema ferro/MAO.**

O último co-catalisador utilizado no estudo do complexo catiônico de ferro na oligomerização de eteno no líquido iônico BMI.AiCl<sub>4</sub> a ser descrito, neste trabalho é o metil aluminoxano, obtido de fonte comercial. Assim como os demais sistemas, ele foi avaliado em

três temperaturas. O catalisador resultante mostrou ser bem menos ativo do que os demais sistemas avaliados. Os resultados obtidos com o complexo catiônico de ferro quando ativado com o co-catalisador MAO são mostrados nas entradas 10 a 12 da tabela X. Na temperatura de 10 °C praticamente não houve formação de olefinas, sendo a atividade do sistema limitada a 70 h<sup>-1</sup>, entrada 10. O aumento na temperatura da reação para 30 °C teve um efeito tímido sobre a atividade, elevando seu valor para 400 h<sup>-1</sup>, entrada 11. Esse valor é menos da metade daquele observado para os sistemas anteriormente apresentados neste estudo. Somente para a temperatura de 50 °C pode-se observar um crescimento mais significativo na atividade, passando a 4,6 x 10<sup>3</sup> h<sup>-1</sup>, entrada 12.

Assim como para o sistema ferro-AlEt<sub>2</sub>Cl, calculou-se a energia de ativação aparente para o sistema ferro-MAO. O valor da energia de ativação obtido para o sistema ferro-MAO foi de 19 kcal.mol<sup>-1</sup>. Este valor é ligeiramente maior do que para o sistema ferro-AlEt<sub>2</sub>Cl, determinado como 16 kcal.mol<sup>-1</sup>, mas essa pequena diferença resultou em um catalisador significativamente menos ativo. Esse valor é muito similar ao que é observado para complexos de polimerização de níquel, tais como 16,8 a 17,5 kcal.mol<sup>-1</sup> reportado por Ziegler e colaboradores<sup>163</sup>, ou de 16,3 kcal.mol<sup>-1</sup> reportado por Zhang e Dalla Lana<sup>164</sup>.

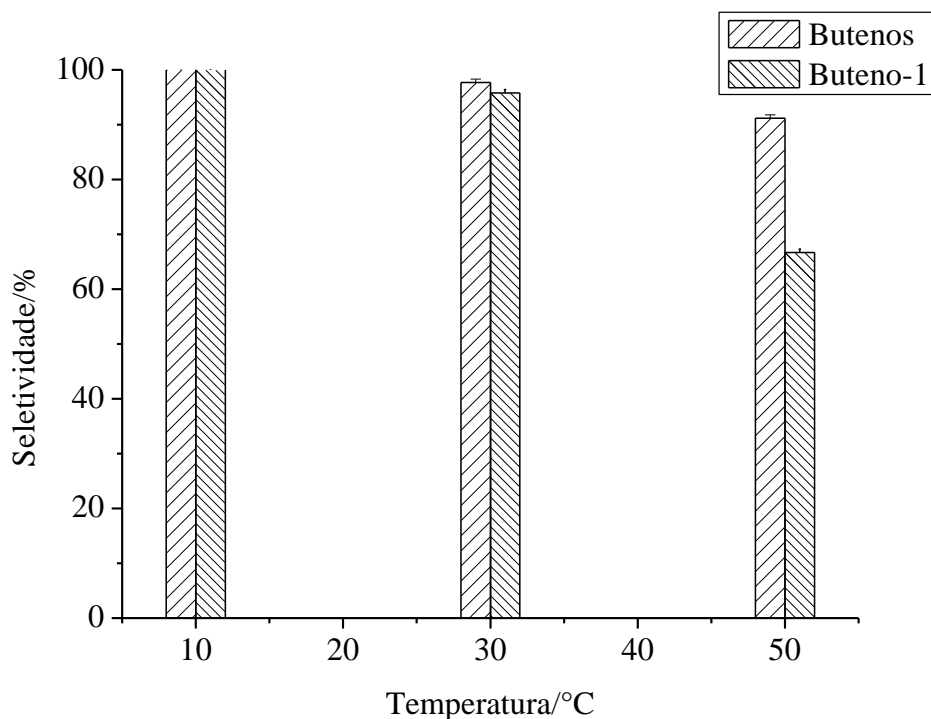
No que se refere à seletividade em dimerização, o catalisador resultante da ativação do complexo de ferro pelo co-catalisador MAO mostrou ter maior estabilidade quanto à formação das diferentes olefinas no intervalo de temperaturas nas quais ele foi avaliado. O experimento feito a 10 °C apresentou 100 % de seletividade na formação de butenos. O aumento da temperatura para 30 °C manteve a seletividade em 97,7%, sendo o restante hexenos. Essa seletividade somente foi observada nos sistemas anteriores na temperatura de 10 °C. Na temperatura de 50 °C a seletividade em butenos sofreu uma queda maior, mas ainda assim manteve-se alta, 91,2 %, e apresentou a formação de traços de octenos. Assim como os demais sistemas, a seletividade em dímeros decresce à medida que aumenta a atividade de oligomerização do catalisador. Na figura 31 mostra-se o comportamento da atividade e da seletividade com diferentes temperaturas dos testes catalíticos.



**Figura 31.** Dependência da atividade e seletividade do sistema Fe-MAO com a temperatura.

Em termos de seletividade em buteno-1, o sistema catalítico ferro-MAO mostrou ser o mais seletivo entre aqueles até agora estudados. Embora esse sistema tenha apresentado uma variação com a temperatura em menor amplitude em termos de seletividade, tanto para a formação de dímeros quanto para a formação de buteno-1, ele também sofre variações com a temperatura tal como foi observado com os sistemas estudados anteriormente.

De maneira muito similar ao anteriormente observado para os outros co-catalisadores, na temperatura de 10 °C o catalisador apresenta uma elevada seletividade em buteno-1, de 100 %. O experimento efetuado a 30 °C apresentou uma pequena queda na seletividade do catalisador para a formação de buteno-1. Isso demonstra que a taxa de isomerização das olefinas formadas deste sistema é pouco favorecida nesse intervalo de temperatura. Um aumento na temperatura de oligomerização para 50 °C resultou em um decréscimo da seletividade do catalisador, nesse caso acentuada, sendo de 66,7 % em buteno-1. Obteve-se dessa maneira uma dependência similar com a temperatura nas seletividades avaliadas que são mostradas na figura 32.



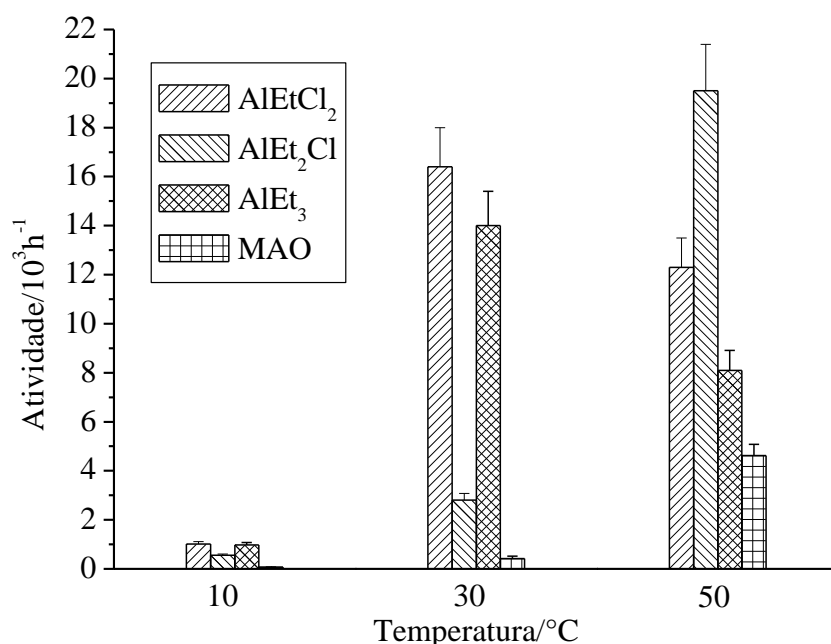
**Figura 32.** Dependência das seletividades do sistema Fe-MAO com a temperatura.

#### 5.1.1.5. Comparativo entre os diferentes sistemas de ferro na oligomerização.

Até o presente ponto, os sistemas estudados foram avaliados de maneira independente, exceto em alguns pontos. Passaremos agora a comparar todos os sistemas estudados nos dois pontos de maior interesse do presente estudo: a atividade do catalisador e sua seletividade na formação de  $\alpha$ -olefinas. Como não existem outros estudos envolvendo catalisadores de ferro para a oligomerização de olefinas no líquido iônico BMI. $\text{AlCl}_4$ , uma comparação direta de catalisadores não será possível. No entanto comparações podem ser feitas com complexos em meio homogêneo e com catalisadores de níquel, nos quais esse assunto já foi explorado. Nas figuras 5.9 e 5.10 faz-se a comparação entre todos os sistemas estudados para a atividade e seletividade em buteno-1, respectivamente.

Todos os sistemas de ferro estudados para a oligomerização de eteno no líquido iônico BMI. $\text{AlCl}_4$  apresentam baixa atividade quando avaliados na temperatura de 10 °C, sendo o sistema ferro-MAO o que apresenta uma atividade muito menor do que os demais. Possivelmente

o comportamento similar dos três sistemas avaliados até o momento, no que tange à atividade observada, deva-se a um baixo grau de ativação do complexo de ferro nessa temperatura pelos três co-catalisadores. Para que o complexo possa ser ativado é necessária a remoção de ligantes acetonitrila, reduzindo em um primeiro momento seu número de coordenação para que posteriormente possa sofrer a alquilação pelo co-catalisador e a partir da inserção de uma molécula de eteno gerar um grupo ferro-alquil, que ao sofrer  $\beta$ -eliminação gera o catalisador. Dessa maneira, a ativação do catalisador nessa temperatura não deve ser favorecida, independentemente do co-catalisador empregado na temperatura de 10 °C, o que pode justificar os baixos valores de frequência de rotação observados.



**Figura 33.** Atividades do catalisador de ferro com diferentes ativadores.

Os experimentos realizados na temperatura de 30 °C mostraram uma alteração no perfil de atividades. Percebe-se que os co-catalisadores AlEtCl<sub>2</sub> e AlEt<sub>3</sub> geram as espécies mais ativas, de atividades muito próximas nessa temperatura. Como mencionado anteriormente, as seletividades desses dois sistemas também são muito próximas, o que deve significar a mesma espécie ativa em ambos os casos, tendo em vista que pode ocorrer a reorganização das espécies

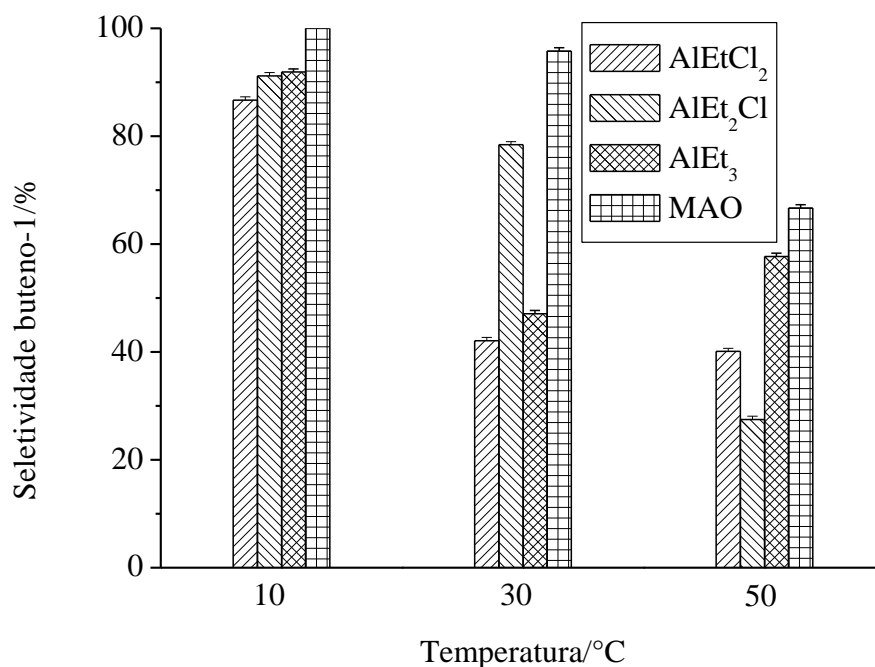
de alumínio em líquidos iônicos baseados no ânion  $\text{AlCl}_4^{-134}$ . Por outro lado, a ativação do complexo **1** pelo co-catalisador  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  leva a formação de uma espécie de atividade muito menor, quando comparado aos dois anteriormente citados. Possivelmente a espécie  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  tem uma menor capacidade de sofrer um rearranjo estrutural no líquido iônico utilizado, o que justificaria um perfil de atividade tão discrepante em relação ao observado com o  $\text{AlEtCl}_2$  e  $\text{AlEt}_3$ . A ativação do complexo **1** ainda é baixa quando o MAO é utilizado como co-catalisador. Possivelmente isso seja consequência de uma baixa capacidade de abstração do ligante acetonitrila da esfera de coordenação do ferro. Existem casos na literatura mostrando baixa capacidade de oligomerização de alguns complexos de ferro<sup>166</sup>. Também podem ser encontrados na literatura caso de complexos que não são ativados por  $\text{AlEtCl}_2$  ou  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ , nos quais o MAO e seus derivados apresentam o melhor desempenho em meio homogêneo<sup>73</sup>, ou mesmo em líquido iônico<sup>149</sup>.

Os testes catalíticos de oligomerização com o complexo de ferro efetuados na temperatura de 50 °C apresentaram um perfil muito similar ao que foi observado para a temperatura de 30 °C. No caso da utilização de  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  como co-catalisador, percebe-se que este passou a ser o catalisador mais ativo, evidenciando a necessidade de maiores temperaturas para ativar o complexo a partir desse co-catalisador. Por outro lado, o catalisador resultante pela ativação do ferro por  $\text{AlEtCl}_2$  ou  $\text{AlEt}_3$  apresentou uma queda na atividade quando comparado com os testes realizados a 30 °C. Isso indica uma menor estabilidade do catalisador com a temperatura quando esses ativadores são utilizados.

A fim de determinar o papel do líquido iônico sobre o desempenho do sistema, determinou-se a atividade para a reação de oligomerização com o complexo de ferro ativado por  $\text{AlEtCl}_2$  em *iso* octano, mostrado na entrada 13. Este complexo exibiu uma atividade para o teste de oligomerização em meio homogêneo inferior por um fator de 50 em relação ao realizado na presença de líquido iônico. Isso demonstra a grande capacidade de estabilização da espécie ativa no líquido iônico comparado ao meio homogêneo para esse complexo. Este resultado sugere que a reação de oligomerização ocorra na fase do líquido iônico. Para confirmar essa hipótese, a fase orgânica referente ao teste mostrado na entrada 2 foi separada do líquido iônico e submetido à mesma condição de oligomerização, sem observar um aumento na massa de olefinas na fase orgânica. Isso nos permite afirmar que oligomerização ocorre unicamente na fase do líquido iônico. Como referência para o desempenho do complexo **1** como catalisador de oligomerização

fez-se o teste com  $\text{FeCl}_2$ , entrada 14, e este apresentou uma maior atividade para oligomerização em líquido iônico porém de menor seletividade do que o complexo **1** nas mesmas condições.

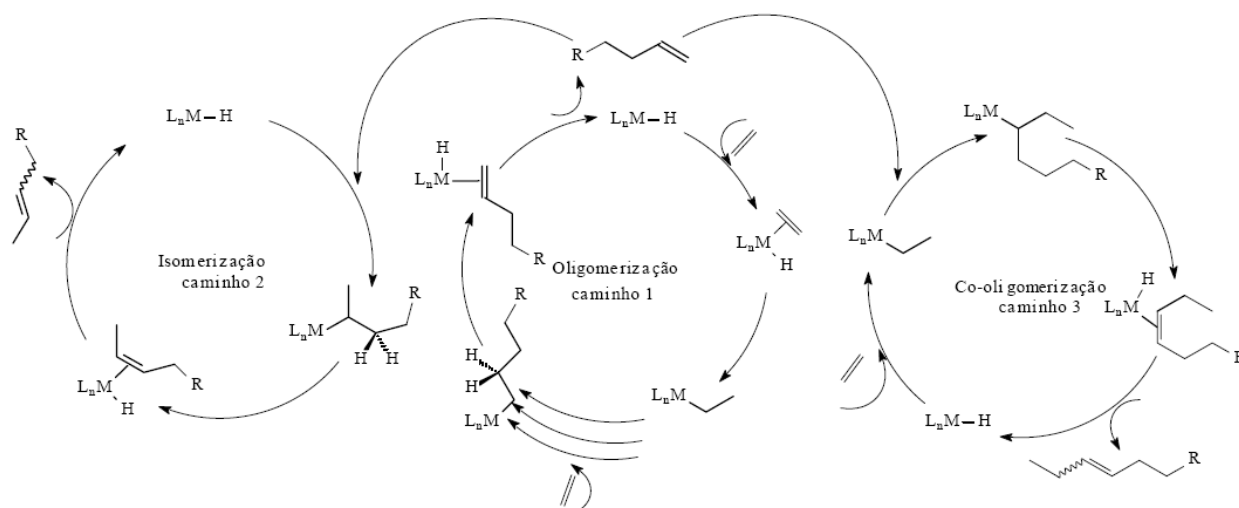
Analisando as seletividades em buteno-1 obtidas para os testes nas diferentes temperaturas com os ativadores utilizados, nota-se uma gradual diminuição da seletividade com a temperatura. Como se pode perceber pela figura 34, na temperatura de 10 °C todos os sistemas apresentam elevada seletividade em buteno-1, acima de 90 %, exceto para o sistema ferro- $\text{AlEtCl}_2$ , com 86,7 % de seletividade. O aumento da temperatura para 30 °C resultou na perda de seletividade em todos os sistemas estudados, em graus diferentes dependendo de cada ativador utilizado. O sistema utilizando  $\text{AlEtCl}_2$  como ativador foi aquele que apresentou a maior redução observada na seletividade em buteno-1, seguido do sistema ferro- $\text{AlEt}_3$ , ferro- $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ . O sistema ferro-MAO apresentou a menor redução na seletividade na formação de buteno-1. A queda na seletividade foi ainda mais acentuada na temperatura de 50 °C, exceto para o sistema ferro- $\text{AlEt}_3$  que apresentou um ganho em seletividade.



**Figura 34.** Seletividades do catalisador de ferro com diferentes ativadores.



De maneira geral, a seletividade em buteno-1 é inversamente proporcional à atividade do catalisador de oligomerização e na maioria dos casos diminui com o aumento da temperatura. Esses resultados podem ser entendidos quando levamos em consideração que a espécie ativa da oligomerização também é responsável pela isomerização de olefinas bem como pode promover a co-oligomerização de olefinas, conforme mecanismo mostrado na figura 35. Levando em consideração que as quantidades de olefinas internas aumentam com a temperatura, é razoável supor que a taxa de isomerização está sendo favorecida, através do caminho 2 da figura 35, corroborado pelos resultados mostrados na tabela X.



**Figura 35.** Mecanismo de oligomerização e reações paralelas.

Outra característica observada foi a formação de olefinas mais pesadas em temperaturas mais elevadas. Espera-se que o aumento da temperatura para a reação de oligomerização favoreça a taxa de terminação da cadeia, sendo observado exatamente o oposto. Possivelmente a formação de olefinas mais pesadas ocorra por co-oligomerização, através do caminho 3 da figura 35. Esta afirmativa está baseada na observação de Chauvin e colaboradores<sup>167</sup> que demonstraram que a reatividade de olefinas em oligomerização diminui com o aumento da cadeia da olefina, sendo, portanto necessário fornecer mais energia para permitir o crescimento de cadeia a partir dessas olefinas. Outro fator que pode ser apontado para explicar esses resultados foi descrito por Eichmann e colaboradores<sup>145</sup> que mostraram que o transporte de massa é um fator importante na reação de oligomerização. Se considerarmos que a velocidade de difusão de eteno no líquido iônico é inferior à velocidade de formação de novas olefinas, as espécies ativas que não possuem moléculas de eteno são dirigidas para o caminho 2 e 3 mostrados na figura 35, favorecendo a

reação de isomerização e/ou co-oligomerização. No entanto deve-se destacar que no processo de ativação do complexo **1**, possivelmente os ligantes são abstraídos, não havendo um ligante com impedimento suficiente para direcionar a seletividade no sentido da formação de olefinas terminais lineares.

### 5.1.2. Oligomerização de eteno com o complexo catiônico de cobalto (II) (**4**).

O complexo catiônico de cobalto **4** mostrou-se ativo em todas as condições estudadas. A atividade é fortemente influenciada pela natureza do co-catalisador e pela temperatura da reação de oligomerização no líquido iônico BMI.AiCl<sub>4</sub>, sendo mais ativo quando ativado por co-catalisadores mais ácidos. A seletividade em dimerização, assim como a seletividade em buteno-1 também mostraram-se bastante suscetíveis as condições experimentais nas quais os testes catalíticos foram conduzidos. Mostram-se os resultados dos experimentos conduzidos com este composto de coordenação na tabela XI.

**Tabela XI.** Oligomerização de eteno em LI usando complexos de cobalto como catalisador.

Entrada	Cat.	μmol	T. °C	Co- catalisador	[Al]/[Co] <sup>d</sup>	FR /h <sup>-1</sup>	C <sub>4</sub> /wt%		C <sub>6</sub> /wt%	C <sub>≥8</sub> /wt%
							C <sub>4</sub>	1-C <sub>4</sub>		
17	<b>4</b>	16,5	10	AlEtCl <sub>2</sub>	150	230	97,9	96,8	2,1	-
18	<b>4</b>	12,7	30	AlEtCl <sub>2</sub>	200	14100	87,4	48,8	12,5	0,1
19	<b>4</b>	12,3	50	AlEtCl <sub>2</sub>	200	33200	66,7	21,0	30,0	3,4
20	<b>4</b>	14,3	10	AlEt <sub>2</sub> Cl	180	1000	98,9	94,8	1,1	-
21	<b>4</b>	18,2	30	AlEt <sub>2</sub> Cl	140	4500	95,4	77,7	4,6	-
22	<b>4</b>	16,9	50	AlEt <sub>2</sub> Cl	150	19500	81,1	37,6	16,9	2,0
23	<b>4</b>	16,3	10	AlEt <sub>3</sub>	160	140	97,3	98,7	2,7	-
24	<b>4</b>	14,0	30	AlEt <sub>3</sub>	180	400	92,5	95,3	7,5	-
25	<b>4</b>	18,4	50	AlEt <sub>3</sub>	140	350	91,1	95,8	8,9	-
26	<b>4</b>	15,0	10	MAO	180	130	97,2	98,9	2,8	-
27	<b>4</b>	13,8	50	MAO	200	670	98,0	96,0	2,0	-
28	<b>4</b>	12,7	30 <sup>a</sup>	AlEtCl <sub>2</sub>	200	90	76,5	87,0	23,5	-
29	<b>5</b>	13,0	30	AlEtCl <sub>2</sub>	140	21800	76,1	29,3	21,4	2,5
15	<b>3</b>	21,5	10 <sup>b</sup>	AlEtCl <sub>2</sub>	120	215000	42,6	14,5	36,2	21,5
16	<b>3</b>	16,3	10 <sup>c</sup>	AlEt <sub>2</sub> Cl	156	159000	68,1	18,4	26,6	5,3

Líquido iônico BMIC:AlCl<sub>3</sub>:co-catalisador; razão molar 1:1:0,22; 30 min.; 10 bar eteno; 30 minutos; **3** [Ni(MeCN)<sub>6</sub>][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>; **4** [Co(MeCN)<sub>6</sub>][BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>; **5** CoCl<sub>2</sub> <sup>a</sup> Sem líquido iônico; <sup>b</sup> Temperatura da reação atingiu 85°C; <sup>c</sup> Temperatura da reação atingiu 65°C; <sup>d</sup> imprecisão na razão [Al]/[Co] ± 30.

#### 5.1.2.1. Oligomerização de eteno com o sistema cobalto/AlEtCl<sub>2</sub>.

O estudo do complexo catiônico de cobalto **4** foi realizado nas mesmas condições nas quais foram realizados os testes com o complexo de ferro **1**, isto é, ensaios nas temperaturas de 10 °C, 30 °C e 50 °C para os ativadores AlEtCl<sub>2</sub>, AlEt<sub>2</sub>Cl, AlEt<sub>3</sub> e MAO. Fez-se este estudo no intuito de determinar o comportamento do cobalto frente a esses parâmetros determinando a fim de determinar uma potencial utilização deste metal em estudos futuros com vários ligantes, e ao mesmo tempo comparar seu desempenho frente ao complexo de ferro.

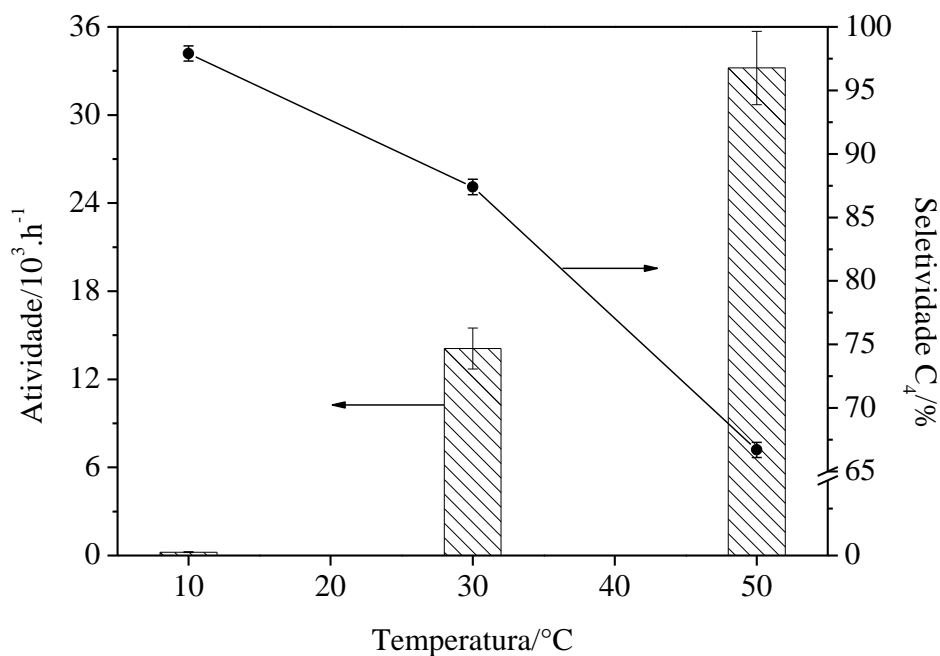
Os resultados dos experimentos do complexo catiônico de cobalto no líquido iônico BMI.AlCl<sub>4</sub> quando ativado com o co-catalisador AlEtCl<sub>2</sub> são mostrados nas entradas 17 a 18 da tabela X. O teste catalítico realizado a 10 °C revelou uma atividade muito baixa nessa temperatura para este complexo ativado por AlEtCl<sub>2</sub>, comparando-se com os experimentos nas temperaturas de 30 °C e 50 °C, entradas 18 e 19 respectivamente. Comparando-se o desempenho do sistema Cobalto-AlEtCl<sub>2</sub> com o sistema ferro-AlEtCl<sub>2</sub> na temperatura de 10 °C, nota-se que o primeiro é cinco vezes menos ativo do que o segundo nessa condição. Isto indica uma dificuldade mais acentuada para a ativação do complexo de cobalto comparado ao complexo de ferro nessa condição.

O aumento na temperatura da reação de oligomerização para 30 °C revelou um aumento substancial na atividade do catalisador, por um fator 60, resultando em 14 x 10<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> de frequência de rotação. Este valor é comparável ao alcançado pelo catalisador de ferro nas mesmas condições, vide entrada 2 da tabela X. Essa variação indica uma considerável ativação nesse intervalo de temperatura. O experimento efetuado a 50 °C, entrada 19, apresentou uma elevação na frequência de rotação para 33,2 x 10<sup>3</sup> h<sup>-1</sup> na reação de oligomerização quando comparado com o teste a 30 °C, embora por um fator bem menor se comparado ao obtido nas temperaturas de 10 e 30°C. Nota-se que o complexo de cobalto ativado por AlEtCl<sub>2</sub> resulta em um catalisador mais robusto que o complexo de cobalto ativado pelo mesmo co-catalisador no intervalo de temperatura na qual foi avaliado, não apresentando decomposição. Apesar de ser observado um

crescimento de atividade com a temperatura, conforme mostrado nos dados da tabela XI, não foi possível determinar a energia de ativação haja vista o dado de atividade obtido a 10 °C estar muito abaixo do esperado, fugindo da tendência dos demais dados.

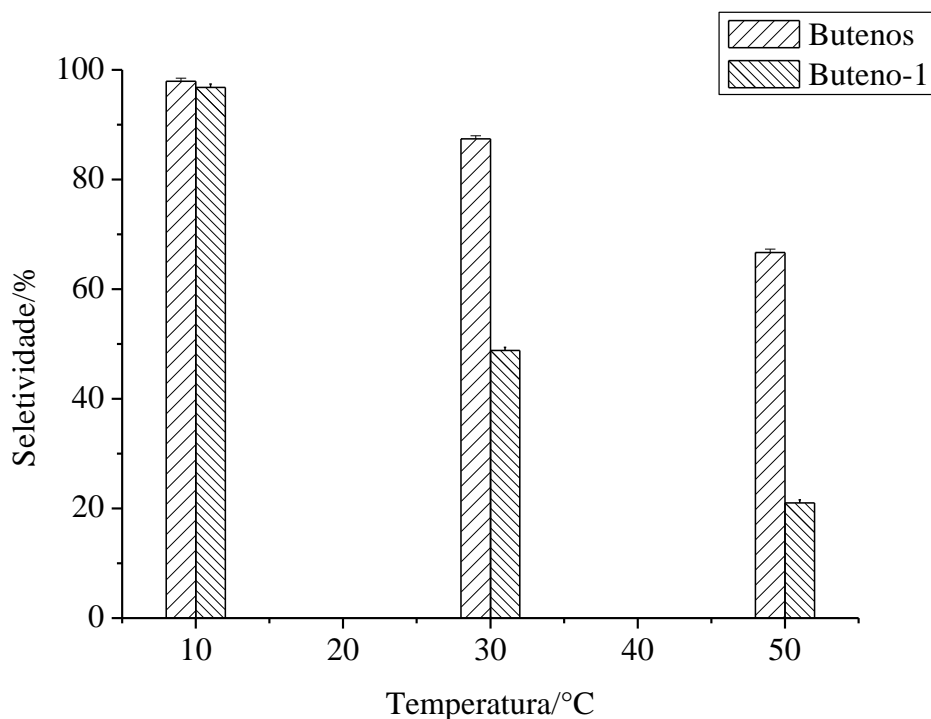
A grande variação observada na frequência de rotação do sistema cobalto-AlEtCl<sub>2</sub> resultou em grandes variações na seletividade na dimerização de eteno a buteno nas diferentes temperaturas nas quais conduziram-se os testes. Enquanto a frequência de rotação para a reação de oligomerização aumentava com a temperatura, perdeu-se seletividade na formação de butenos. Na figura 36 são mostrados os distintos comportamentos para a atividade e a seletividade em butenos no intervalo de temperatura estudado.

O teste de oligomerização a 10 °C com o sistema cobalto-AlEtCl<sub>2</sub> apresentou uma seletividade muito elevada para a formação de butenos. O valor obtido com o sistema cobalto-AlEtCl<sub>2</sub> para a seletividade em butenos, considerando-se a incerteza associada a sua determinação, é idêntico ao obtido pelo seu análogo de ferro mostrado na tabela X, embora o último tenha sido mais ativo do que o anterior por um fator de cinco nessa condição. Na temperatura de 30 °C observa-se uma perda de seletividade na formação de butenos, 87,4 % para C<sub>4</sub>, e o surgimento de traços de octenos, 0,1 % de C<sub>8</sub>. Valores similares aos obtidos com o catalisador de ferro nas mesmas condições. O teste feito a 50 °C apresentou uma queda substancial na seletividade em butenos, 66,7 % em C<sub>4</sub>, indicando uma maior tendência a formar hexenos em comparação ao seu análogo de ferro.



**Figura 36.** Dependência da atividade e seletividade do sistema Co-AlEtCl<sub>2</sub> com a temperatura.

O comportamento do complexo de cobalto **4** ativado pelo co-catalisador AlEtCl<sub>2</sub> nas diferentes temperaturas em que foi avaliado apresentou um comportamento similar para a formação de buteno-1 ao que foi observado para a formação de butenos. Este perfil foi de perda de seletividade com o aumento na temperatura de teste do catalisador de cobalto. O perfil de seletividades nas diferentes temperaturas em que o complexo de cobalto foi estudado é apresentado na figura 37. Tanto para a seletividade em dimerização quanto para a seletividade em buteno-1 percebe-se uma queda com a temperatura, porém na última a queda é muito mais acentuada do que na primeira. Este aspecto demonstra que a taxa de isomerização das olefinas é muito mais favorecida em comparação com a taxa de propagação na direção da formação de hexenos ou octenos.



**Figura 37.** Dependência das seletividades do sistema Co-AlEtCl<sub>2</sub> com a temperatura.

Comparando os resultados em termos de seletividade obtidos para o sistema cobalto-AlEtCl<sub>2</sub> com seu análogo de ferro, percebe-se que ambos apresentam valores de seletividade muito próximos nas temperatura de 10 e 30 °C, havendo somente uma distinção a 50 °C. Essa diferenciação no comportamento desses dois catalisadores pode ser entendida quando levado em consideração que o catalisador de ferro começa a apresentar decomposição nessa temperatura. Dessa maneira passa a existir um menor número de espécies ativas, suportada pela perda de atividade e, consequentemente, também reduz o número de espécies ativas para a isomerização, visto que são as mesmas para as duas reações, ao passo que para o cobalto não há indícios de decomposição e sim um aumento do número de espécies ativas, visto o aumento da atividade a 50 °C, comparado ao experimento realizado a 30 °C.

O complexo de cobalto **4** ativado pelo co-catalisador AlEtCl<sub>2</sub>, utilizando-se como referência sua condição de mais elevada atividade, apresentou uma frequência de rotação inferior para a formação de olefinas superiores quando comparado com o correspondente sistema de

níquel, entrada 15. Visivelmente o catalisador de níquel é muito mais ativo. Esse fato pode também ser constatado pela grande variação de temperatura apresentada por este catalisador, visto que a reação de oligomerização é exotérmica. Mesmo iniciando o teste a 10 °C, a temperatura final da reação alcançou 65 °C e tendo-se mantido nesse patamar ao longo do curso da reação. Ao passo que o catalisador de níquel foi mais ativo, o catalisador de cobalto apresentou uma maior seletividade na formação de olefinas leves, 66,7 % em butenos contra 42,6 % do catalisador de níquel. No entanto, houve pouca diferença desses dois catalisadores quando é avaliado o percentual de buteno-1 formado. Isso indica que o catalisador de cobalto tenha uma menor capacidade de oligomerização, sua capacidade de isomerização é comparável ao catalisador de níquel.

#### **5.1.2.2. Oligomerização de eteno com o sistema cobalto/ $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ .**

Os testes catalíticos de oligomerização de eteno no líquido iônico  $\text{BMI}.\text{AlCl}_4$  realizados com o complexo catiônico de cobalto ativado com o co-catalisador  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  são mostrados nas entradas 20 a 22 na tabela XI. Quando o complexo de cobalto **4** foi ativado pelo co-catalisador  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ , assim como o observado para o conjunto de experimentos nos quais foi ativado com o co-catalisador  $\text{AlEtCl}_2$ , o catalisador resultante mostrou-se dependente da temperatura quanto a sua atividade, embora a variação observada tenha sido em menor amplitude.

O experimento conduzido na temperatura de 10 °C, entrada 20, apresentou uma baixa atividade do catalisador de  $1000 \text{ h}^{-1}$ . Este é valor maior do que o observado quando da utilização de  $\text{AlEtCl}_2$  como ativador do complexo de cobalto,  $230 \text{ h}^{-1}$ . Levando-se em conta os dados obtidos para a temperatura de 10 °C percebe-se uma inversão na atividade do catalisador de cobalto em comparação com o ferro para estes dois co-catalisadores nessa temperatura.

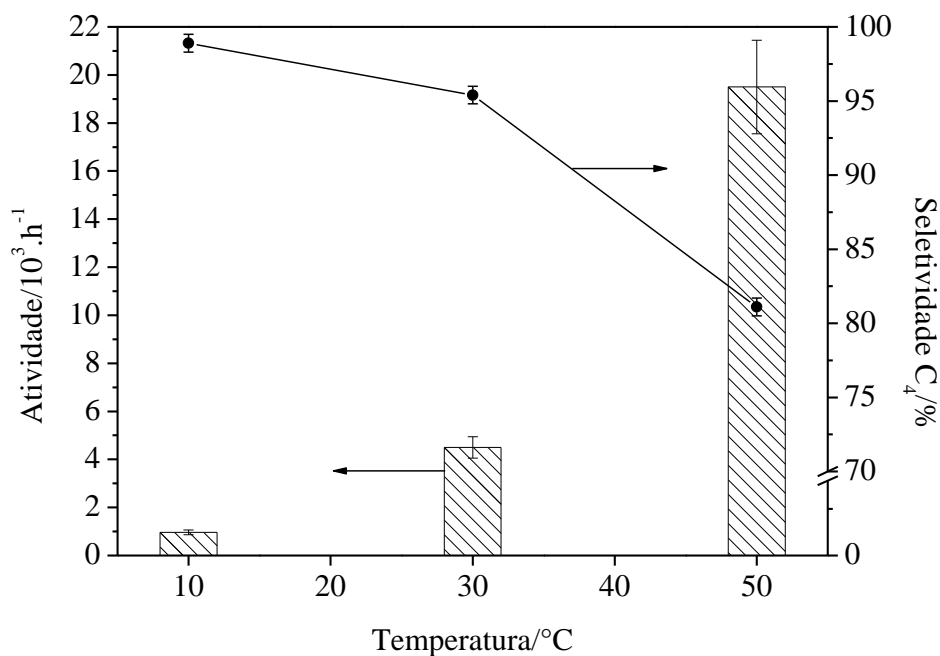
Quando estuda-se a reação de oligomerização na temperatura de 30 °C, a atividade do catalisador aumenta para  $4,5 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ . Esse crescimento na atividade é maior que o observado para o sistema ferro- $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  implicando que o processo de ativação do complexo de cobalto é mais rápido do que o do complexo de ferro. O experimento efetuado a 50 °C, entrada 22, apresentou um aumento na atividade de oligomerização comparado com o experimento a 30 °C, exibindo uma atividade de  $19,5 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ . Esse valor é idêntico ao observado para o sistema análogo de ferro. Analisando a tendência dos resultados obtidos para os sistemas cobalto- $\text{AlEtCl}_2$

e cobalto- $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ , evidencia-se uma maior atividade de oligomerização quando o complexo **4** foi ativado por um co-catalisador mais ácido,  $\text{AlEtCl}_2$ , resulta em uma maior atividade de maneira similar ao que foi observado para o complexo **3** na oligomerização de propeno<sup>162</sup>, bem como o que é observado com outros complexos de cobalto<sup>168,169</sup>.

A partir dos dados de frequência de rotação nas diferentes temperaturas calculou-se a correspondente energia de ativação. Obteve-se  $14 \text{ kcal.mol}^{-1}$  para a energia de ativação, valor  $2 \text{ kcal.mol}^{-1}$  inferior ao valor apresentado pelo sistema ferro- $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  e  $5 \text{ kcal.mol}^{-1}$  inferior ao valor apresentado pelo sistema ferro-MAO.

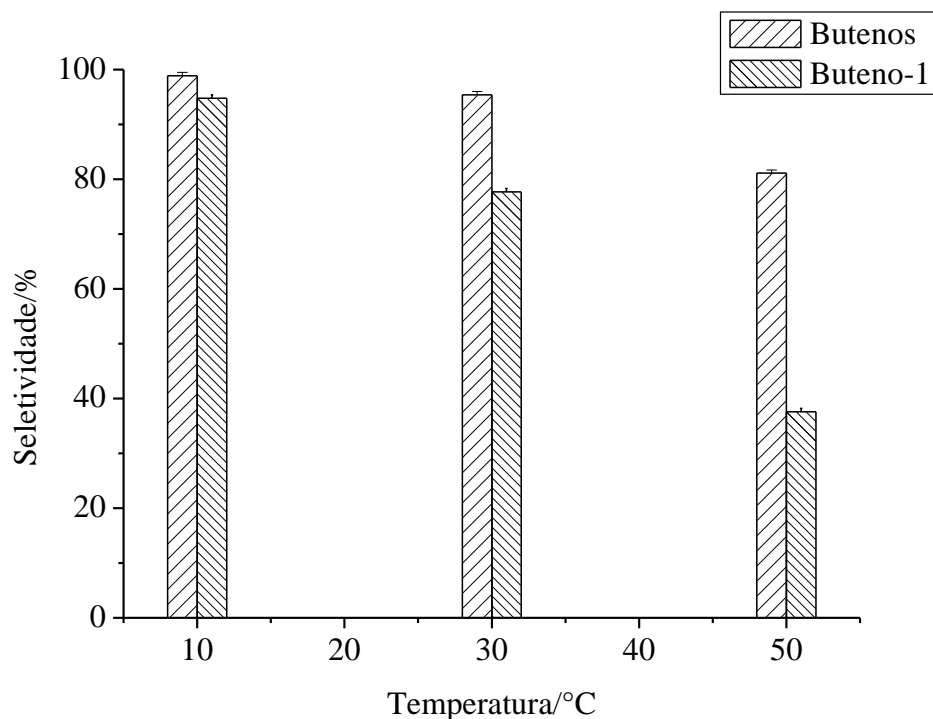
O complexo de cobalto ativado por  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  mostrou-se essencialmente um catalisador de dimerização de eteno a butenos, como pode ser observado pelos dados de seletividade na formação de  $\text{C}_4$ . A seletividade para dimerização é elevada na temperatura de  $10 \text{ }^\circ\text{C}$ , sendo de  $98,9 \%$ , superior ao observado pelo sistema cobalto- $\text{AlEtCl}_2$  e de mesma grandeza que o sistema ferro- $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ . Isso indica um favorecimento da taxa de terminação frente à taxa de crescimento da cadeia. Um aumento na temperatura de oligomerização para  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  acarretou uma diminuição na seletividade em  $95,4 \%$  na formação de  $\text{C}_4$ , concomitantemente com o aumento na atividade de oligomerização. A queda na seletividade tem a mesma amplitude daquela observada com o sistema análogo de ferro, porém menos acentuada do que o observado para o sistema cobalto- $\text{AlEtCl}_2$ . Comparando as seletividades dos sistemas anteriormente citados com suas respectivas atividades percebe-se claramente o compromisso entre seletividade e atividade, reforçando a idéia do favorecimento da reação de co-oligomerização com o aumento da temperatura, conforme discutido na secção 5.1.1.5. A oligomerização de eteno a  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  mostrou uma sensível diminuição na seletividade em dímeros, para  $81,1 \%$  com a formação de octenos de  $2 \%$  do total de olefinas. Na figura 38 mostra-se o comportamento da atividade e da seletividade em butenos com a temperatura.





**Figura 38.** Dependência da atividade e seletividade do sistema Co-AlEt<sub>2</sub>Cl com a temperatura.

A seletividade em buteno-1 mostrou-se dependente da temperatura na qual foi realizada a reação de oligomerização de eteno para o sistema cobalto-AlEt<sub>2</sub>Cl. Sua dependência para com a temperatura foi ainda menos acentuada do que aquela observada para os sistemas cobalto-AlEtCl<sub>2</sub> e ferro-AlEt<sub>2</sub>Cl. Claramente percebe-se pela tabela XI uma queda de 94,8 % para 77,7 % quando a temperatura da reação passa de 10 °C, mais seletivo, para 30 °C, entradas 20 e 21, respectivamente, acompanhada de uma queda na seletividade em butenos e aumento na atividade observada do catalisador. A queda na seletividade em buteno-1 é ainda mais acentuada quando a temperatura da reação é de 50 °C, condição na qual a seletividade atinge 37,6 %, entrada 22. A comparação entre os sistemas cobalto-AlEt<sub>2</sub>Cl e ferro-AlEt<sub>2</sub>Cl sugere uma menor capacidade de isomerização do catalisador de cobalto, visto que as atividades de oligomerização são muito próximas. As variações das seletividades com a temperatura são mostradas na figura 39.



**Figura 39.** Dependência das seletividades do sistema Co-AlEt<sub>2</sub>Cl com a temperatura.

Na comparação do complexo de cobalto ativado por AlEt<sub>2</sub>Cl com o complexo análogo de níquel ativado pelo mesmo co-catalisador percebe-se que o complexo **3** é mais ativo do que o catalisador de cobalto, vide dados de frequência de rotação mostrados nas entradas 22 e 16, respectivamente. No entanto, percebe-se que o sistema cobalto-AlEt<sub>2</sub>Cl é mais seletivo para a formação de buteno-1 em comparação ao sistema níquel-AlEt<sub>2</sub>Cl, vide diferença nas seletividades. Note que enquanto o catalisador de níquel apresenta uma seletividade em butenos de 68,1 %, o catalisador de ferro apresenta uma seletividade em dímeros de 81,1 %.

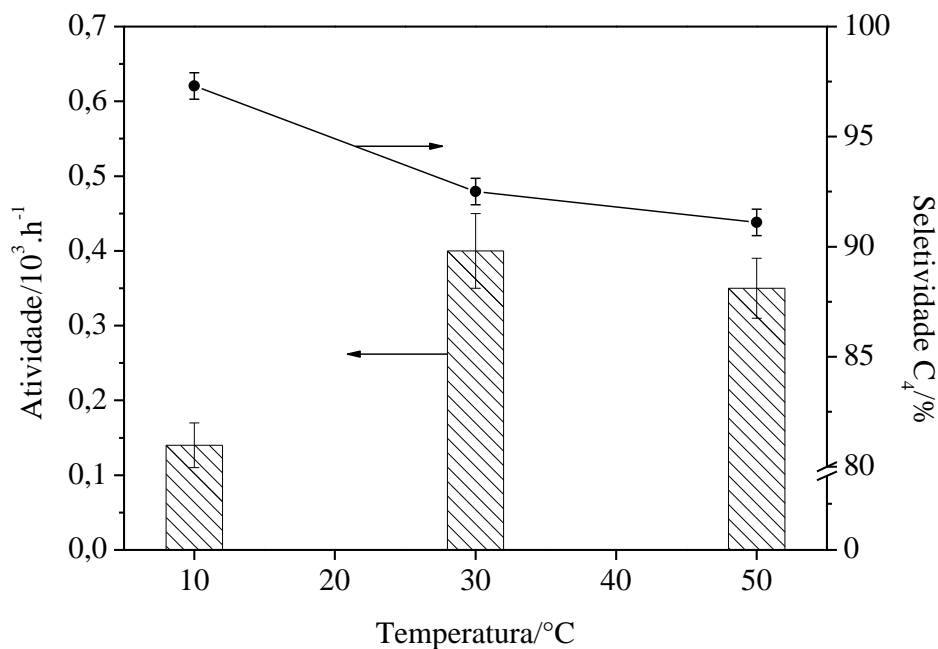
### 5.1.2.3. Oligomerização de eteno com o sistema cobalto/AlEt<sub>3</sub>.

Os testes catalíticos para a reação de oligomerização de eteno no líquido iônico BMI.AlCl<sub>4</sub> realizados empregando o complexo catiônico de cobalto ativado pelo co-catalisador AlEt<sub>3</sub> são mostrados nas entradas 23 a 25 na tabela XI. Quando o complexo de cobalto **4** foi

ativado pelo co-catalisador  $\text{AlEt}_3$ , o catalisador resultante mostrou uma menor influência da temperatura na atividade, seletividade na dimerização e em buteno-1 quando comparado com todos os sistemas previamente descritos.

O perfil dos resultados de atividade obtidos para o sistema cobalto- $\text{AlEt}_3$  para a oligomerização de eteno é muito similar ao que foi obtido para o sistema ferro- $\text{AlEt}_3$ , o que pode ser observado comparando as entradas 7 a 9 com as entradas 23 a 25, porém a amplitude de sua variação é muito menor para o caso do catalisador de cobalto. O teste de oligomerização efetuado na temperatura de  $10\text{ }^\circ\text{C}$  apresentou um valor de frequência de rotação bastante reduzido,  $140\text{ h}^{-1}$ , quando comparado com o obtido para a ativação do complexo de cobalto com  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  (entrada 20) e de magnitude parecida ao observado quando  $\text{AlEtCl}_2$  é utilizado como co-catalisador (entrada 17). Esse valor é até mesmo inferior ao observado para o sistema ferro- $\text{AlEt}_3$ .

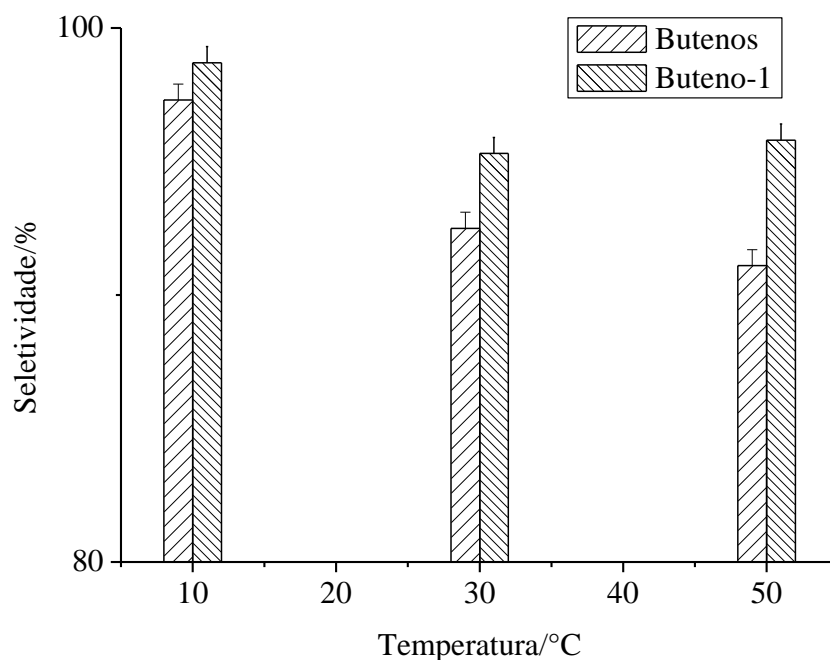
O aumento na temperatura de teste do complexo de cobalto ativado por  $\text{AlEt}_3$  teve uma influência mínima sobre o desempenho do catalisador em termos de atividade. No teste catalítico realizado a  $30\text{ }^\circ\text{C}$  obteve-se uma atividade de  $400\text{ h}^{-1}$  e para o teste catalítico realizado a  $50\text{ }^\circ\text{C}$  a atividade foi de  $350\text{ h}^{-1}$ .



**Figura 40.** Dependência da atividade e seletividade do sistema  $\text{Co-AlEt}_3$  com a temperatura.

Apesar da grande diferença de atividade para a formação de olefinas superiores exibida pelos complexos de ferro e cobalto ativados por  $\text{AlEt}_3$ , a seletividade de formação de butenos manteve-se em valores muito próximos comparando-se os dois catalisadores nas mesmas temperaturas. Na temperatura de  $10\text{ }^\circ\text{C}$  o catalisador apresenta uma seletividade em butenos de  $97,3\%$ . A reação executada a  $30\text{ }^\circ\text{C}$  apresentou uma seletividade em butenos de  $92,5\%$ , enquanto que a reação feita a  $50\text{ }^\circ\text{C}$  teve uma seletividade em butenos de  $91,1\%$ . Na figura 40 mostra-se o comportamento da atividade e da seletividade com diferentes temperaturas dos testes catalíticos.

A seletividade em buteno-1 observada para o sistema cobalto- $\text{AlEt}_3$  apresenta pouca variação nas diferentes temperaturas nas quais este catalisador foi avaliado. Na temperatura de  $10\text{ }^\circ\text{C}$  o catalisador apresenta uma elevada seletividade em buteno-1, de  $98,7\%$ , entrada 23. Quando se avalia o resultado do teste realizado a  $30\text{ }^\circ\text{C}$ , entrada 24, observa-se que a seletividade em buteno-1 apresentou uma alteração pequena,  $95,3\%$  de seletividade em buteno-1. O teste feito a  $50\text{ }^\circ\text{C}$  não resultou em uma alteração significativa da seletividade do catalisador, entrada 25. A variação das seletividades de dimerização e de buteno-1 são mostradas na figura 41.



**Figura 41.** Dependência das seletividades do sistema  $\text{Co-AlEt}_3$  com a temperatura.

#### 5.1.2.4. Oligomerização de eteno com o sistema cobalto/MAO.

Os resultados dos testes catalíticos de oligomerização de eteno no líquido iônico BMI. $\text{AlCl}_4$  realizados com o complexo catiônico de cobalto ativado com o co-catalisador MAO (comercial) são mostrados nas entradas 26 e 27 da tabela XI. Quando o complexo de cobalto **4** foi ativado pelo co-catalisador MAO, assim como o observado para o conjunto de experimentos nos quais foi ativado com o co-catalisador  $\text{AlEt}_3$ , o catalisador resultante apresentou pouca dependência da temperatura quanto a sua atividade, embora tenha apresentado para a seletividade em dímeros e em buteno-1.

O catalisador resultante mostrou ser pouco ativo para a reação de oligomerização de eteno, com atividades um pouco superiores as observadas para o sistema cobalto- $\text{AlEt}_3$ . Na temperatura de 10 °C praticamente não houve formação de olefinas, fato constatado pela baixa atividade do sistema limitada a 130  $\text{h}^{-1}$ . O aumento na temperatura da reação para 50 °C teve um efeito limitado sobre a atividade, elevando seu valor para 670  $\text{h}^{-1}$ . Esse valor é muito inferior daquele observado para os sistemas ferro-MAO e muito próximo ao obtido pelo sistema cobalto- $\text{AlEt}_3$  na mesma temperatura. A similaridade dos valores de atividade do sistema cobalto-MAO com o sistema cobalto- $\text{AlEt}_3$  sugere que ambos sofrem uma rápida decomposição pela ação destes dois ativadores.

A análise da seletividade em dimerização do catalisador resultante da ativação do complexo de cobalto pelo co-catalisador MAO não apresentou variação significativa na seletividade na formação de butenos nas temperaturas em que foi avaliado. O experimento feito a 10 °C apresentou 97,2 % de seletividade na formação de butenos. Na temperatura de 50 °C a seletividade em butenos manteve-se alta, 98,0 %, sem formação de octenos. A constância da seletividade em butenos a 50 °C sugere que este catalisador não é capaz de formar olefinas superiores via mecanismo de co-oligomerização.

Em termos de seletividade em buteno-1, o sistema catalítico cobalto-MAO mostrou-se o mais seletivo dentre os sistemas de cobalto aqui estudados. Embora esse sistema tenha-se mostrado invariável em termos de seletividade a formação de dímeros, ele sofreu uma pequena redução com a temperatura na formação de buteno-1, tal como foi observado com os sistemas estudados anteriormente. De maneira muito similar ao observado para os outros co-catalisadores, na temperatura de 10 °C o catalisador apresenta uma elevada seletividade em buteno-1, de 98,9

%). O experimento efetuado a 50 °C apresentou uma pequena queda na seletividade do catalisador para a formação de buteno-1. Isso denota que a taxa de isomerização das olefinas formadas deste sistema é pouco favorecida nesse intervalo de temperatura.

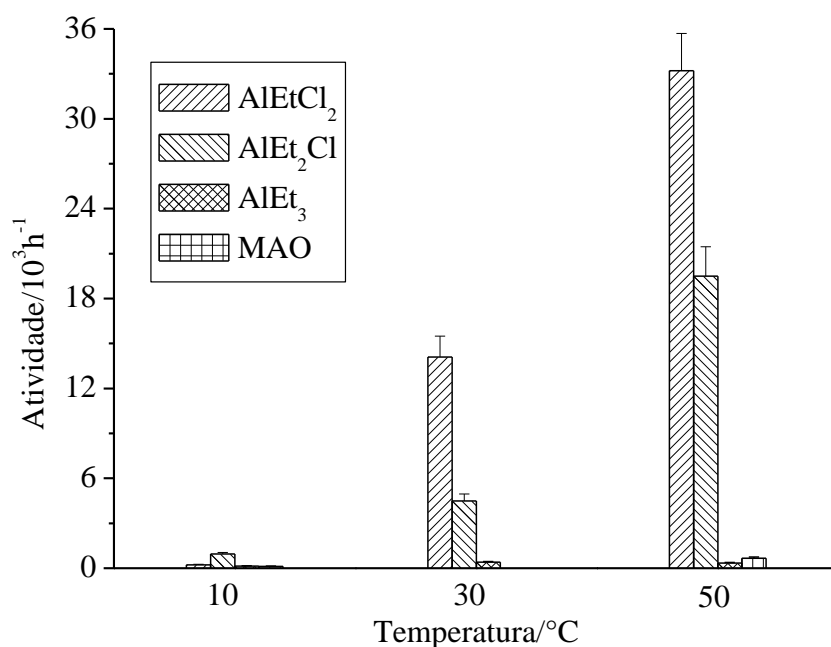
#### **5.1.2.5. Comparativo entre os diferentes sistemas de cobalto na oligomerização.**

Os sistemas de cobalto estudados para a oligomerização de eteno no líquido iônico BMI. $\text{AlCl}_4$  apresentam atividades variáveis com a temperatura, aumentando progressivamente com a mesma. Todos os sistemas de cobalto avaliados na temperatura de 10 °C apresentaram uma atividade baixa, sendo o sistema cobalto- $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  o que apresenta a maior atividade na série avaliada. A ligação cobalto-acetonitrila deve ser mais fraca em comparação a ligação ferro-acetonitrila, visto que no primeiro complexo há um elétron em um orbital molecular antiligante desestabilizando o complexo em comparação ao complexo de ferro que obedece à regra dos 18 elétrons. Essa característica auxilia na perda de moléculas de acetonitrila para ocorrer a alquilação do metal, implicando que o processo de ativação do cobalto seria mais rápido do que o observado para o ferro. Assim sendo, o catalisador de cobalto deveria apresentar maiores atividades para os sistemas estudados, na comparação com seus análogos de ferro. Na maioria dos casos, observou-se o oposto ao esperado.

Possivelmente a explicação na inversão dos resultados frente ao esperado está exatamente na instabilidade da ligação cobalto-acetonitrila. Essa condição de alta labilidade da referida ligação permite, provavelmente, a perda de todos os seis ligantes acetonitrila. Ao ocorrer a referida perda não há mais um impedimento espacial para ocorrer uma segunda alquilação e consequente eliminação reductiva dos fragmentos alquila, levando a formação de cobalto metálico inativo para a oligomerização. Estudando catalisadores de níquel em líquidos iônicos do tipo aluminatos, McGuinness e colaboradores<sup>143</sup> mostraram que quando ocorre a formação de níquel metálico durante a reação, o cátion imidazólio pode sofrer uma adição oxidativa regenerando o catalisador. Dada a baixa atividade observada na temperatura de 10 °C parece razoável excluir a possibilidade de regenerar o catalisador de cobalto por este mesmo processo. A figura 42 mostra a variação da atividade com a temperatura para todos os sistemas de cobalto.

Para os experimentos realizados na temperatura de 30 °C, percebe-se que os co-catalisadores  $\text{AlEtCl}_2$  e  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  geram as espécies mais ativas, enquanto que os testes feitos

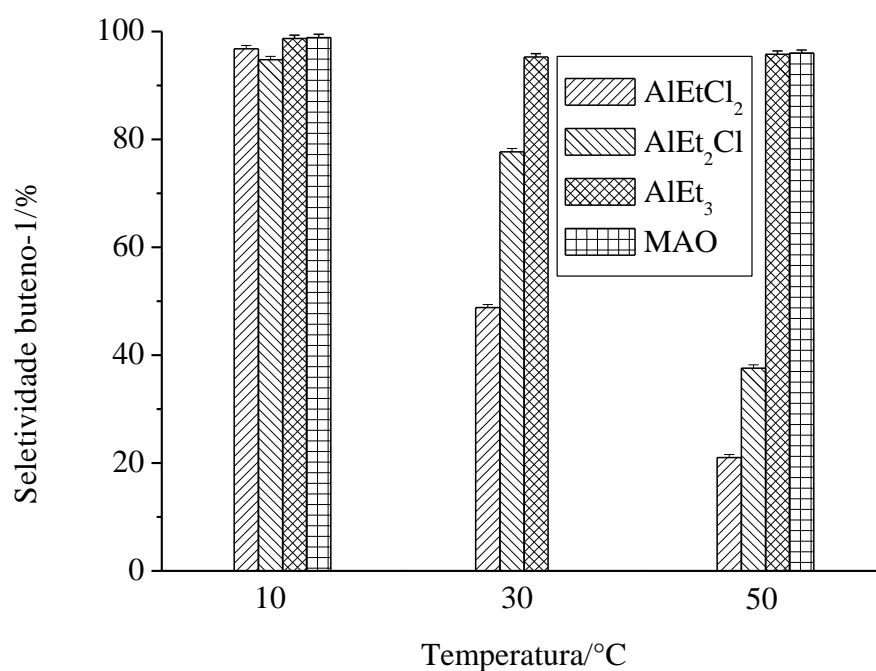
empregando  $\text{AlEt}_3$  como co-catalisador gerou um catalisador muito menos ativo. Nitidamente a ordem de atividade para o catalisador de cobalto está associada com a acidez de Lewis do co-catalisador que o gerou, de maneira similar ao comportamento do complexo de níquel **3** em meio homogêneo<sup>162</sup>. Se a ação do co-catalisador estivesse restrita a redução do número de coordenação do metal para posterior alquilação, a atividade deveria ser independente da acidez do ativador. A dependência da atividade com a acidez é ainda mais acentuada a 50 °C.



**Figura 42.** Atividades do catalisador de cobalto com diferentes ativadores.

É conhecido da literatura que no processo de ativação do complexo ocorre a formação de um par iônico do complexo metálico, agora catiônico com um ânion de alumínio originado na etapa de abstração de um ligante<sup>170</sup>. No entanto, a dependência da atividade com a acidez de Lewis do co-catalisador pode ser compreendida se for levada em consideração a possibilidade do ativador estar coordenado ao metal, assim como já é evidenciado em meio homogêneo<sup>104,165,171,172</sup>. Dessa forma, a desativação do catalisador devido à formação de cobalto metálico a partir do complexo **4** deve ser restrita ao uso de  $\text{AlEt}_3$  e MAO.

De uma maneira geral, nota-se uma gradual diminuição da seletividade em buteno-1 com a temperatura para o complexo catiônico de cobalto ativado por  $\text{AlEtCl}_2$  ou  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ . Como se pode perceber pela figura 43, na temperatura de 10 °C todos os sistemas apresentam seletividade em buteno-1 acima de 90 %. O aumento da temperatura para 30 °C resultou em perda acentuada na seletividade em buteno-1 quando o complexo catiônico de cobalto foi ativado por  $\text{AlEtCl}_2$  ou  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ . O sistema utilizando  $\text{AlEtCl}_2$  como ativador foi aquele que apresentou a maior redução observada na seletividade em buteno-1, seguido do sistema cobalto- $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ . O sistema cobalto- $\text{AlEt}_3$  apresentou a menor redução na seletividade na formação de buteno-1. A diminuição foi ainda mais acentuada na temperatura de 50 °C.



**Figura 43.** Seletividades do catalisador de cobalto com diferentes ativadores.

Assim como o observado para o catalisador de ferro, a seletividade em buteno-1 é inversamente proporcional à atividade do catalisador de oligomerização e diminui com o aumento da temperatura. O perfil idêntico nas seletividades em buteno-1 para os complexos catiônicos de ferro e cobalto, quando ativados com os co-catalisadores avaliados neste trabalho,



sugere a mesma tendência quanto à isomerização e/ou co-oligomerização das olefinas produzidas pela oligomerização do eteno.

Quando se testam catalisadores homogêneos imobilizados na presença de um solvente orgânico, sejam eles imobilizados em sólidos ou líquidos como é o caso dos líquidos iônicos, deve-se determinar em que fase a reação catalítica ocorre. Dessa maneira, realizaram-se testes com o complexo catiônico de cobalto em meio homogêneo, mostrado na entrada 28. O catalisador de cobalto praticamente não apresentou atividade para a formação de olefinas via reação de oligomerização, sugerindo fortemente que a reação de oligomerização não ocorra na fase orgânica, mas sim no líquido iônico. Para confirmar esta hipótese efetuou-se um teste empregando a fase orgânica obtida pela separação da mesma do líquido iônico, de um teste de oligomerização nas condições mostradas na entrada 18, avaliando se ocorreria uma alteração na quantidade de olefinas presentes na fase orgânica. Não observou-se um aumento na massa de olefinas da fase orgânica. Isso nos permite afirmar que a oligomerização ocorre unicamente na fase do líquido iônico, com retenção do complexo nessa fase. Para fins de comparação de desempenho do complexo **4**, fez-se um teste de oligomerização com  $\text{CoCl}_2$ , mostrado na entrada 29. O teste efetuado com o  $\text{CoCl}_2$  mostrou-se mais ativo do que àquele executado com o complexo catiônico **4**.

## **5.2. ESTUDO DOS CATALISADORES BIS(IMINO)PIRIDINA DE COBALTO E FERRO (II).**

O desempenho de catalisadores de níquel imobilizado em LIs aluminatos, mostrou-se bastante insatisfatórios para a formação de  $\alpha$ -olefinas lineares, apesar de apresentarem elevadas atividades para a formação de olefinas superiores. De maneira sistemática, todos os complexos de níquel estudados ativados por um co-catalisador apresentaram uma baixa seletividade em  $\alpha$ -olefinas. Sabe-se que nos líquidos iônicos do tipo aluminato pode ocorrer a abstração do ligante, do metal pelas espécies de alumínio<sup>134,148</sup>, quando há um excesso de  $\text{AlCl}_3$  em relação ao cátion, embora a literatura descreva situações em presença equimolar de  $\text{AlCl}_3$  em relação ao cátion que também apresentem um desempenho limitado<sup>149</sup>.

A fim de buscar catalisadores mais viáveis para o uso na oligomerização de eteno a olefinas superior em líquidos iônicos, decidiu-se avaliar o potencial de catalisadores de cobalto e

ferro. Nossos estudos iniciais, apresentados nas seções anteriores, apontaram uma grande dependência da seletividade em  $\alpha$ -olefinas com a temperatura e principalmente com a atividade. Em um primeiro momento, esses resultados de seletividade em muito assemelhavam-se aos obtidos com os catalisadores de níquel descritos na literatura. No entanto, ressalta-se que a acetonitrila não oferece um impedimento suficientemente grande para inibir a isomerização das olefinas formadas. Tal função exige a utilização de ligantes mais robustos e que tenham uma ligação química mais forte com o metal, a fim de inibir a abstração do ligante pelas espécies de alumínio do LI.

O emprego de compostos de coordenação de cobalto e ferro associados ao ligante bis(imino)piridina tem sido extensivamente estudado como catalisadores de oligo/polimerização de  $\alpha$ -olefinas<sup>33</sup>. A grande quantidade de estudos associados a esses compostos de coordenação se deve ao grande desempenho que os mesmos obtiveram em termos de atividade e seletividade. Tipicamente elevadas atividades são observadas para a oligomerização de eteno a  $\alpha$ -olefinas superiores. No entanto, a principal característica que os tornou notórios é a grande seletividade em  $\alpha$ -olefinas que esses compostos de coordenação apresentam quando empregados na reação de oligomerização de eteno. Em geral, os catalisadores associados a essa classe de compostos de coordenação apresentam seletividades superiores a 90 % em  $\alpha$ -olefinas, indicando que estes catalisadores tenham uma baixa tendência a catalisar a isomerização de olefinas.

### **5.2.1. Oligomerização de eteno com o complexo bis(imino)piridina de cobalto (II).**

O desempenho em meio homogêneo dos catalisadores bis(imino)piridina nos levou a avaliar seu desempenho em líquido iônico para a oligomerização do eteno. Os catalisadores estudados mostraram-se ativos nas condições estudadas e apresentaram elevada seletividade na dimerização de eteno a butenos, com seletividade moderada a alta em buteno-1. A seletividade em hexeno-1 não é mostrada devido a baixa reprodutibilidade observada neste resultado.

#### **5.2.1.1. Influência da relação [Al]/[Co]**

O composto de coordenação **10a** foi escolhido para otimizar as condições nas quais os demais catalisadores foram avaliados. Os parâmetros otimizados foram a temperatura da reação e

a relação co-catalisador/catalisador, [Al]/[Co]. A quantidade de catalisador foi mantida fixa em 10  $\mu\text{mol}$  de maneira a minimizar variações de pesagem, bem como evitar um consumo muito elevado de eteno, o que poderia conduzir a uma situação em que incorresse em limitação por transporte de massa. A pressão foi mantida constante a 10 bar. A tabela XII apresenta os resultados obtidos na oligomerização de eteno.

**Tabela XII.** Influência da relação [Al]/[Co] e temperatura sobre o catalisador de cobalto.

Entrada	Temperatura/ $^{\circ}\text{C}$	[Al]/[Co] <sup>a</sup>	FR/ $\text{h}^{-1}$	C <sub>4</sub> %	1-C <sub>4</sub> %	C <sub>6</sub> %
30	30	200	4800	98,5	95,8	1,5
31	30	400	8600	94,7	83,8	5,3
32	30	600	15300	95,6	80,1	4,4
33	30	800	5100	96,3	85,7	3,7
34	30	1000	3000	98,3	95,2	1,7
35	10	600	6200	97,2	89,3	2,8
36	50	600	17000	89,4	67,1	10,6

Catalisador **10a**; 10  $\mu\text{mol}$ ; 3 mL de  $\text{BMI}.\text{AlCl}_4$ + 20 mL de tolueno; 10 bar eteno; co-catalisador: MAO; Tempo: 30 minutos, <sup>a</sup> relação molar.

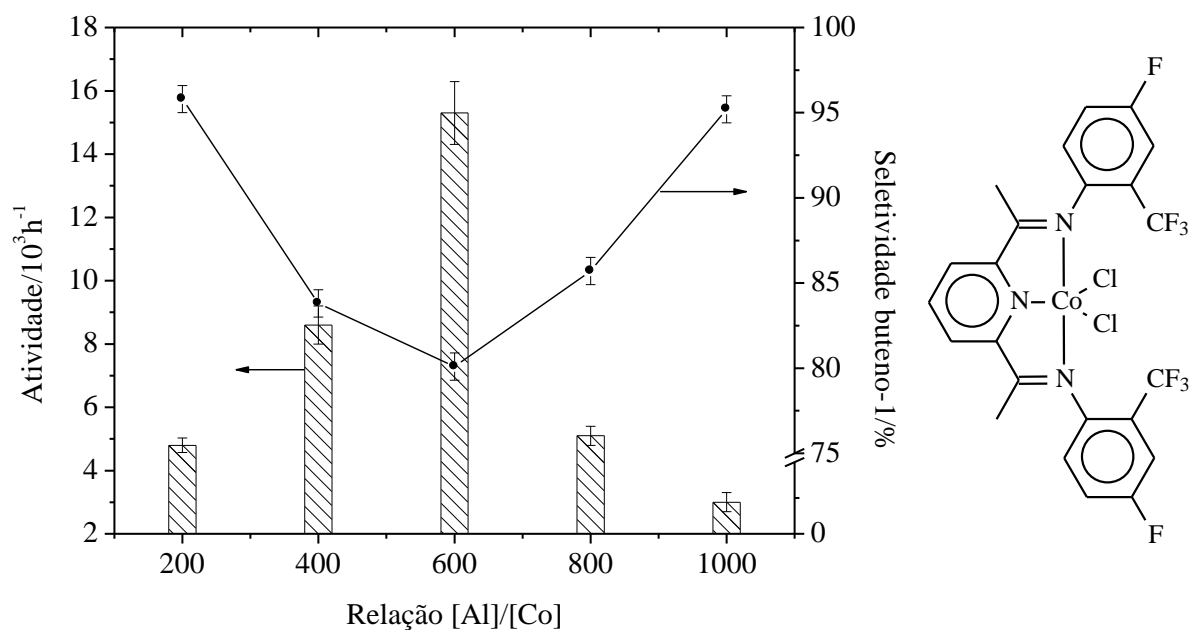
O emprego de co-catalisadores halogenados, do tipo  $\text{AlEt}_x\text{Cl}_{3-x}$ , é atrativa do ponto de vista de minimização de sua utilização quando empregados associados em líquidos iônicos baseados no ânion aluminato<sup>131</sup>. No entanto esses ativadores mostraram-se pouco eficientes na formação de catalisadores seletivos de cobalto e ferro na síntese de  $\alpha$ -olefinas, partindo-se de complexos catiônicos desses metais, resultados mostrados nas seções anteriores. Outro aspecto é que esses co-catalisadores têm eficiência limitada quando associados a catalisadores bis(imino)piridina de cobalto (II) para a oligomerização de eteno. De fato, testes iniciais realizados com esses ativadores, em meio homogêneo não resultaram na formação de olefinas superiores. Dessa maneira, executaram-se todos os estudos, aqui mostrados, com os complexos de cobalto utilizando-se MAO como co-catalisador, sintetizado conforme procedimento descrito na seção 4.6.

A relação [Al]/[Co] foi o primeiro parâmetro a ser otimizado. Nesse estudo, empregaram-se relações de 200, 400, 600, 800 e 1000. Os resultados obtidos são mostrados nas entradas 30-34 da tabela XII. Nota-se uma influência da relação [Al]/[Co] no desempenho do composto de coordenação **10a** na oligomerização de eteno, especialmente na atividade observada do catalisador de cobalto. Percebe-se claramente, comparando as entradas 30 a 32, que o aumento da relação [Al]/[Co] leva a um aumento na atividade de oligomerização observada, atingindo seu máximo para uma relação [Al]/[Co] = 600. Acima desta quantidade de co-catalisador, foi observada uma diminuição na atividade. A diminuição observada na atividade de oligomerização para as relações [Al]/[Co] de 800 e 1000 possivelmente é consequente de uma decomposição da espécie ativa decorrente das elevadas quantidades de co-catalisador presentes no meio. Essa possível decomposição em condições redutoras mais acentuadas origina-se pela múltipla alquilação do cobalto, o que pode conduzir ao favorecimento da eliminação redutiva, tendo como produtos  $\text{Co}^0$  e alceno. Ressalta-se que o complexo **10a** apresentou uma atividade muito maior daquelas observadas pelo complexo catiônico de cobalto estudado nas seções anteriores, quando ativado por MAO (comercial). De fato, a atividade apresentada pelo catalisador bis(imino)piridina de cobalto é comparável ao obtido quando o complexo catiônico de cobalto foi ativado por  $\text{AlEtCl}_2$  na mesma temperatura.

A seletividade da reação de oligomerização de eteno no líquido iônico  $\text{BMI}.\text{AlCl}_4$  mostrou-se dependente da relação [Al]/[Co] utilizada nos testes catalíticos. Individualmente, as condições que apresentaram maior seletividade na dimerização de eteno a butenos são aquelas nas quais utilizaram-se relações [Al]/[Co] de 200 e 1000, com seletividade de 98,5 % e 98,3 %, para butenos, nessa ordem. Nos testes feitos com o complexo de cobalto que se utilizaram relações [Al]/[Co] de 400, 600 e 800 houve uma diminuição, embora não acentuada, na seletividade na dimerização de eteno a butenos. As seletividades para butenos nos testes em que se utilizaram as relações [Al]/[Co] de 400, 600 e 800 foram, respectivamente, 94,7 %, 95,6 % e 96,3 %. Para esses três casos não há variação significativa, pois a imprecisão na sua determinação foi de 0,8 %.

Avaliando-se a seletividade na formação de buteno-1, na fração de butenos, para as diferentes relações [Al]/[Co] nas quais efetuaram-se os testes com o complexo de cobalto **10a** apresentaram variações mais significativas. O teste feito com relação [Al]/[Co] de 200, mostrou a maior seletividade na formação de buteno-1, com 98,5 % de seletividade. O teste efetuado com

relação [Al]/[Co] de 400 apresentou uma diminuição na seletividade de buteno-1, para 83,3 %. A tendência de queda na seletividade com o aumento da quantidade de MAO foi observada até a relação [Al]/[Co] 600. Quando utilizaram-se quantidades de ativadores superiores, passou-se a observar uma inversão na dependência da seletividade com a relação [Al]/[Co], isto é, a seletividade aumenta com a quantidade de co-catalisador. Essa dependência da seletividade com a relação [Al]/[Co], para a formação de buteno-1, pode ser compreendida quando inclui-se a atividade nessa avaliação. Nota-se que ocorre a maior seletividade na síntese de buteno-1 para a condição que teve a menor frequência de rotação para a formação de olefinas superiores. Na figura 44 mostra-se a dependência da seletividade em buteno-1 e da atividade com a relação [Al]/[Co].



**Figura 44.** Atividade e seletividade em buteno-1 do complexo **10a** para diferentes relações [Al]/[Co].

### 5.2.1.2. Efeito da temperatura no desempenho do complexo 10a

Determinada a razão [Al]/[Co] que propiciou a maior atividade para a formação de olefinas via oligomerização de eteno, determinou-se a temperatura de trabalho para posterior

comparação dos demais complexos de cobalto. Nas seções anteriores, determinou-se o comportamento do complexo catiônico de cobalto **4** para as temperaturas de 10 °C, 30 °C e 50 °C. Para fins de comparação as mesmas temperaturas foram utilizadas para avaliar o desempenho do catalisador de cobalto resultante da ativação do complexo **10a** por MAO.

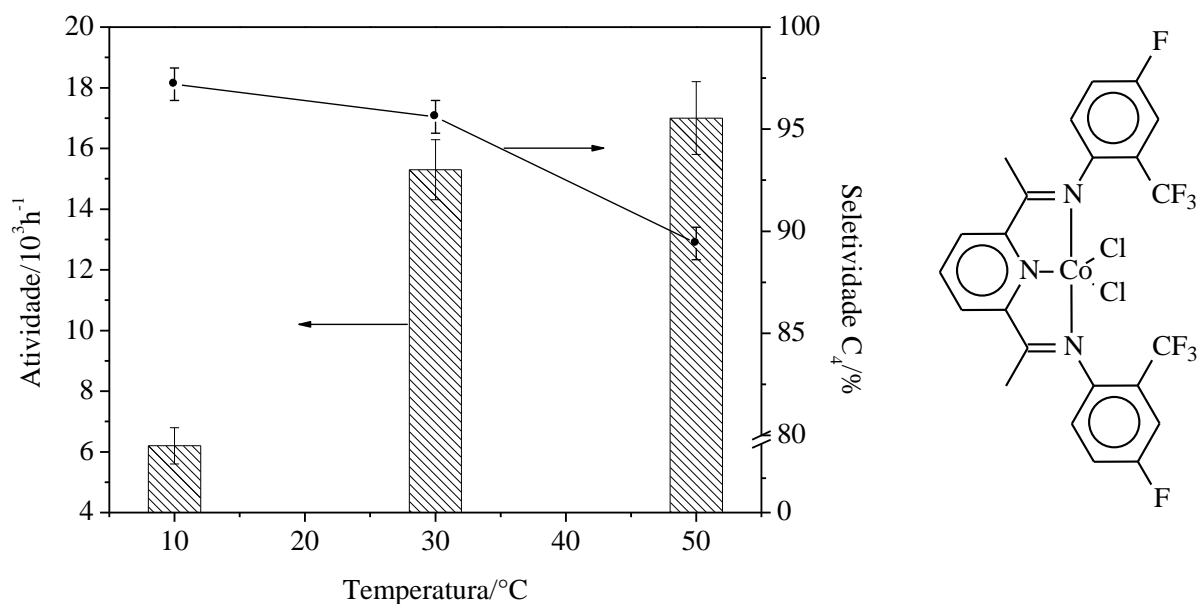
O teste feito a 10 °C apresentou uma atividade de 6200 h<sup>-1</sup>. Quando comparamos este resultado com aqueles obtidos para o complexo de cobalto **4**, ativado por diferentes co-catalisadores na mesma temperatura, nota-se que o complexo **10a** resultou em um catalisador consideravelmente mais ativo. Nos estudos anteriores, a atividade do complexo **4** não atingiu 1000 h<sup>-1</sup> e, mais especificamente, quando ativado por MAO a atividade do catalisador foi insignificante, vide tabela XI. Com base nessa comparação dos resultados citados pode-se evidenciar o efeito eletrônico mais acentuado do ligante bis(imino)piridina no complexo de cobalto, assim como um maior impedimento para a decomposição da espécie ativa.

A elevação da temperatura da reação de oligomerização para 30 °C elevou a atividade para 15300 h<sup>-1</sup>, apresentando a mesma tendência do complexo **4** ativado por diferentes co-catalisadores nesse intervalo de temperatura. O teste com o complexo **10a** feito na temperatura de 50 °C apresentou um pequeno acréscimo na atividade de oligomerização de eteno, quando comparado com o teste executado a 30 °C. Uma comparação entre o complexo catiônico de cobalto **4** com complexo **10a**, ambos ativados por MAO, ressalta o efeito eletrônico anteriormente mencionado para a formação do catalisador de cobalto possibilitando a formação de olefinas via oligomerização quando esses complexos são avaliados em líquido iônico BMI.AICl<sub>4</sub>.

O complexo de cobalto **10a** ativado por MAO mostrou-se essencialmente um catalisador de dimerização de eteno a butenos, vide dados de seletividade na formação de C<sub>4</sub>, nas temperaturas em que foi avaliado. A seletividade na dimerização é elevada na temperatura de 10 °C, sendo de 97,2 %. Um aumento na temperatura de oligomerização para 30 °C não acarretou em uma alteração significativa na seletividade, considerando-se a imprecisão associada, 95,6 % para a formação de C<sub>4</sub>. A oligomerização de eteno a 50 °C mostrou uma diminuição na seletividade na formação de dímeros, para 89,4 %, sendo o restante hexenos.

O comportamento observado na seletividade na formação de butenos nas diferentes temperaturas demonstrou uma tendência de diminuição com o aumento da temperatura, assim

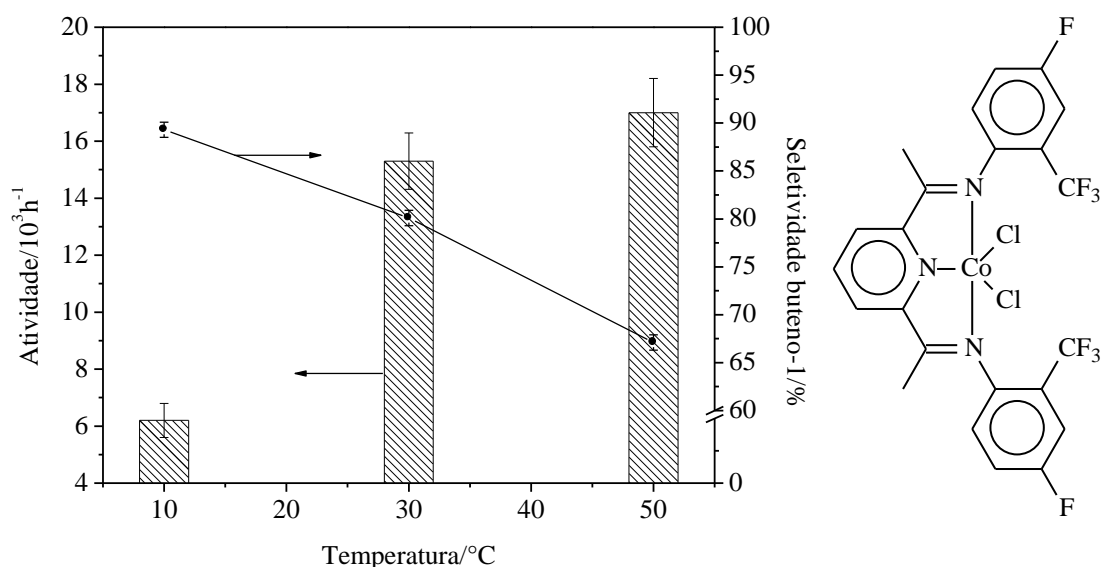
como foi observado no estudo do complexo catiônico de cobalto **4**. No entanto, ao contrário do que era observado anteriormente, a perda mais significativa não ocorre quando há um acréscimo substancial da atividade. Na figura 45 mostra-se o comportamento da atividade e da seletividade em butenos com a temperatura.



**Figura 45.** Atividade e seletividade em C<sub>4</sub> do complexo **10a** em diferentes temperaturas.

A seletividade na formação de buteno-1 apresentou uma maior amplitude na sua variação com a temperatura na qual foi realizada a reação de oligomerização de eteno, comparado com a seletividade na formação de butenos. Para a temperatura de 10 °C, o catalisador teve uma seletividade de 89,3 % para buteno-1 do total de butenos. O teste efetuado a 30 °C apresentou uma seletividade em buteno-1 de 80,1, inferior ao obtido a 10 °C. A redução na seletividade foi ainda mais acentuada no teste executada a 50 °C, apresentando uma seletividade de 67,1 %. Este perfil de queda é muito similar ao observado com o complexo catiônico de cobalto **4**, assim como a outros sistemas já descritos<sup>147,150,151</sup>. No entanto, apesar da mesma tendência de queda, destaca-se que as seletividades observadas são muito superiores àquelas observadas com o complexo **4**, levando-se em conta a temperatura e principalmente quando são consideradas as seletividades observadas para valores de atividade próximos. Para fins ilustrativos, compara-se o sistema Co-

AlEtCl<sub>2</sub> de atividade 14100 h<sup>-1</sup> e 48,8 % de buteno-1, entrada 18 da tabela XI, ao mostrado na entrada 32 da tabela XII, **10a**-MAO atividade de 15300 h<sup>-1</sup> e 80,1 % de buteno-1, evidenciando o potencial dessa classe de catalisadores. As variações das seletividade e atividade com a temperatura são mostradas na figura 46.



**Figura 46.** Atividade e seletividade em buteno-1 do complexo **10a** em diferentes temperaturas.

### 5.2.1.3. Influência da metila como substituinte

Com base nos resultados obtidos para o estudo da relação [Al]/[Co] e da temperatura, estabeleceu-se como condição padrão a relação [Al]/[Co] = 600, visto que apresentou a maior atividade. A temperatura escolhida foi de 30 °C. Embora não tenha sido a que apresentou a maior seletividade na formação de buteno-1, foi a que apresentou a melhor relação entre atividade e seletividade, sendo, portanto, selecionada para avaliar o efeito dos substituintes no desempenho do catalisador. Os resultados obtidos na reação de oligomerização de eteno com os diferentes catalisadores de cobalto imobilizados no líquido iônico BMI.AICl<sub>4</sub> são mostrados na tabela XIII.



**Tabela XIII.** Influência do ligante sobre o catalisador de cobalto.

Entrada	Complexo	FR/ h <sup>-1</sup>	C <sub>4</sub> %	1-C <sub>4</sub> %	C <sub>6</sub> %
37	1a	4300	98,5	84,1	1,5
38	2a	6000	96,0	87,0	4,0
39	3a	4000	93,7	65,9	6,3
40	4a	5300	94,8	79,2	5,2
41	5a	4800	94,3	84,1	5,7
42	6a	7200	95,6	69,3	4,4
43	7a	8000	93,9	67,5	6,1
44	8a	8000	94,2	75,3	5,8
45	9a	9800	96,8	80,1	3,2
46	10a	15300	95,6	80,1	4,4
47	11a	13700	96,0	83,6	4,0
48	12a	10400	96,5	83,2	3,5

10 µmol; 3 mL de BMI.AlCl<sub>4</sub>+ 20 mL de tolueno; 10 bar eteno; co-catalisador: MAO; Tempo: 30 minutos; [Al]/[Co] = 600; temperatura 30 °C.

No estudo dos catalisadores do tipo bis(imino)piridina de cobalto (II) empregaram-se ligantes não substituídos (complexo **1a**) com substituintes metila em diferentes posições e diferente grau de substituição (complexos **1a-5a**), aromáticos halogenados substituídos com cloro e flúor (complexos **6a** e **7a**), substituídos com o grupo triflúorometil (complexos **8a** e **9a**) e ligantes simultaneamente substituídos com o grupo triflúorometil e halogenados no anel aromático (complexos **10a-12a**). Dessa forma, o estudo contempla tanto ligantes doadores quanto retiradores do ponto de vista eletrônico.

O primeiro conjunto de complexos de cobalto estudados buscou avaliar a influência do número de substituintes no desempenho do catalisador de cobalto. Utilizaram-se complexos com diferentes números de substituintes metila e em diferentes posições. O complexo **1a** foi utilizado como referência para avaliar o desempenho dos demais complexos na oligomerização de eteno no líquido iônico BMI.AlCl<sub>4</sub>, visto que este complexo não apresenta substituintes em sua estrutura. Na tabela XIII apresentam-se os resultados obtidos nos testes desses catalisadores, entradas 37 a 41.

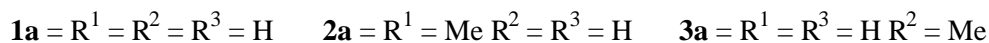
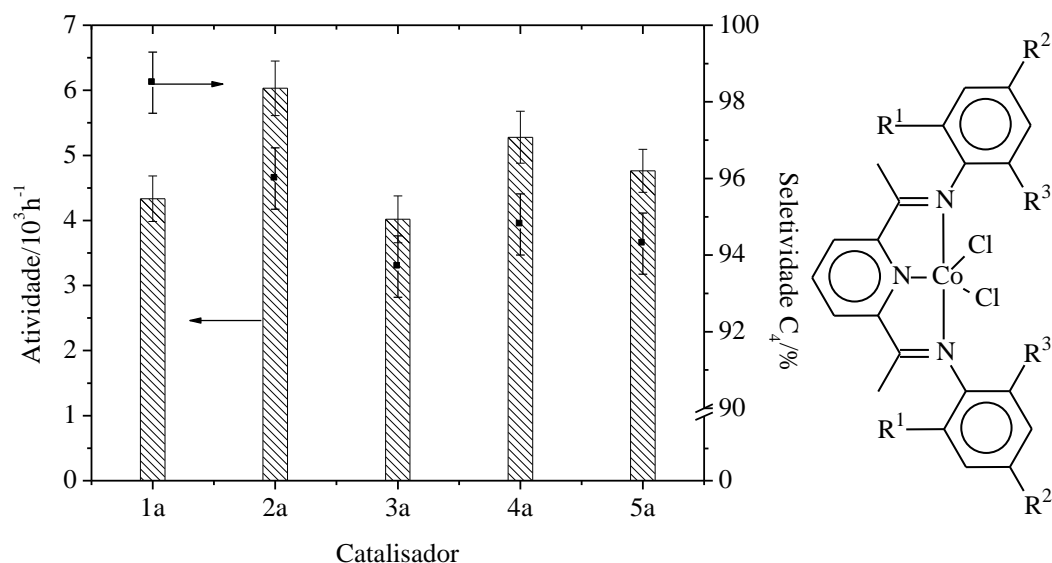
O primeiro complexo avaliado foi o **1a**, o qual apresentou uma atividade de 4300 h<sup>-1</sup>. A inserção de uma metila na posição 2 no grupo imino resultou na elevação da atividade para 6000 h<sup>-1</sup>, entrada 38 complexo **2a**. Isso demonstra a necessidade de um substituinte nessa posição para favorecer a reação de oligomerização. A alteração da posição da substituição da metila da posição 2 (*orto*) para 4 (*para*) acarretou em uma perda acentuada na atividade. O complexo **3a** apresentou uma atividade de 4000 h<sup>-1</sup>. Esta atividade é, inclusive, inferior ao observado com o complexo **1a**, conforme mostram as entradas 37 e 39. Por esses resultados pode-se inferir que a substituição na posição 2 é necessária para a atividade e, como uma substituição na posição 4 pelo mesmo grupo diminui a atividade, nota-se um componente estéreo como responsável por essa variação de atividade. Azoulay e colaboradores estudando catalisadores de polimerização<sup>173</sup> demonstraram que a presença de substituintes em posição *orto* de anéis aromáticos do tipo imino aumenta a barreira de rotação do mesmo devido à interação com grupos adjacentes, tornando mais rígida a estrutura do catalisador. No estudo desses pesquisadores, a atividade de polimerização aumentou progressivamente com o aumento da barreira rotacional, o que é corroborado pelos resultados até aqui apresentados, o que também está de acordo com resultados teóricos obtidos por Morokuma e colaboradores<sup>174</sup>. No entanto nem sempre há a mesma relação entre impedimento espacial e atividade<sup>77,81</sup>.

O complexo **4a**, que apresenta dois substituintes metila nas posições dois e seis, apresenta uma atividade de 5300 h<sup>-1</sup>. Comparando esse resultado com os catalisadores anteriores percebe-se uma atividade maior do que aquela observada com o catalisador **1a**, porém inferior ao obtido com o complexo **2a**. Em uma primeira análise isso poderia significar que a partir de certo grau de substituição o impedimento espacial nas posições *orto* passa a bloquear o acesso do substrato ao centro metálico, prejudicando o avanço do ciclo catalítico. No entanto, deve-se levar em conta também que o complexo **4a** apresenta dois grupos doadores, enquanto que o catalisador **2a** possui apenas um grupo doador. Em um trabalho de Kim e colaboradores fica mais evidente essa questão<sup>85</sup>. Estes autores estudaram o comportamento de catalisadores de cobalto dissustituídos por metila nas posições 2,6; 2,5; 2,4; e 2,3. Esses autores constataram uma considerável variação na atividade de acordo com a posição de substituição, tendo atividade decrescente na seguinte ordem: 2,6 > 2,5 > 2,3 ~ 2,4. O complexo **5a**, que difere do catalisador **4a** devido a inserção de uma metila na posição 4, apresentou uma atividade inferior em relação ao complexo **4a**. A comparação entre os resultados dos complexos **2a** - **3a** e entre os complexos **4a** - **5a**, sugere um

efeito negativo na atividade devido à substituição pela metila, possivelmente de natureza eletrônica.

Enquanto variações significativas foram observadas na atividade dos complexos de cobalto até aqui estudados, o mesmo não pode ser dito acerca da seletividade nas olefinas com diferentes números de carbonos. De fato, a seletividade foi muito parecida para todos os catalisadores até aqui estudados. Apenas a seletividade do complexo **1a** pode ser considerada distinguível, pois os demais catalisadores apresentam seletividade em butenos idênticas, considerando-se a amplitude da incerteza associada (0,8 %). No entanto, o aspecto mais marcante do resultado na seletividade é que ele em nada é parecido ao que é apresentado por esses catalisadores quando são estudados em meio homogêneo. Os complexos estudados comportam-se essencialmente como catalisadores de dimerização de eteno a butenos no líquido iônico BMI.AICl<sub>4</sub>. Esses mesmos complexos, na literatura são descritos como catalisadores para a polimerização do eteno<sup>77,80,81,85,175</sup> à exceção do complexo **2a**, que é um catalisador de oligomerização mas apresenta uma constante de distribuição Schulz-Flory na faixa 0,53-0,72 dependendo das condições utilizadas<sup>82</sup>.

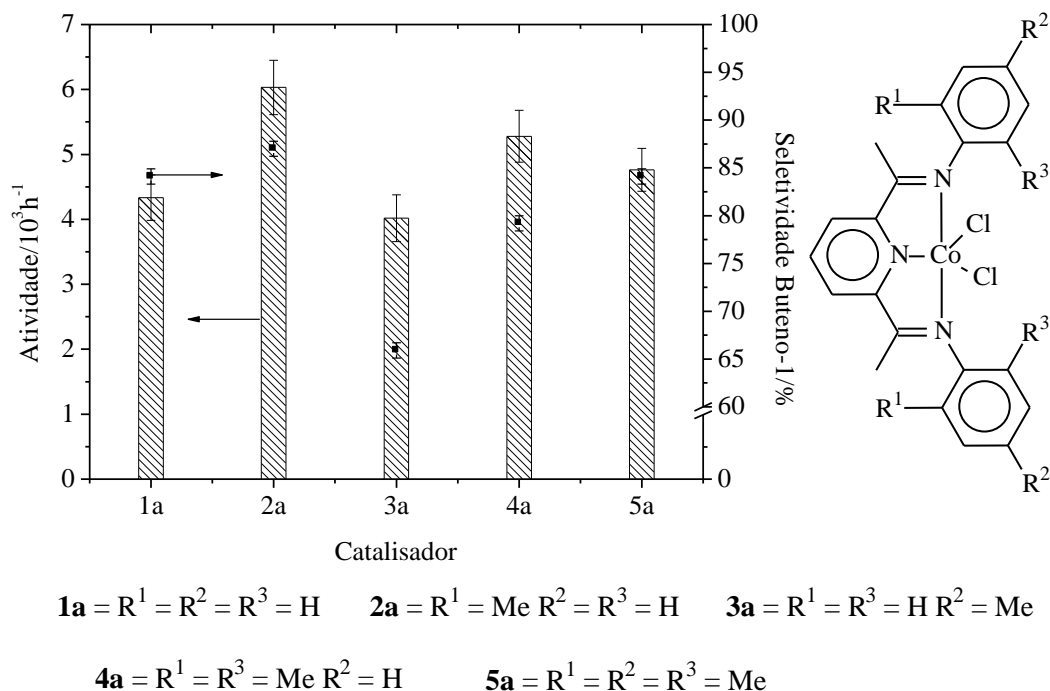
Nos catalisadores descritos na literatura<sup>134,135,138,143,146-151</sup>, já havia sido observada uma tendência à formação de compostos mais leves em meio líquido iônico comparado ao meio homogêneo, em especial para a dimerização de propeno ou buteno, no entanto não uma alteração tão significativa<sup>148,150,151</sup>. Lecocq e colaboradores<sup>149</sup> descreveram um complexo de níquel utilizando o mesmo ligante do complexo **2a** e o catalisador também apresentou elevada seletividade em a dimerização de eteno. Aparentemente, a natureza iônica do BMI.AICl<sub>4</sub> favorece fortemente a etapa de terminação em detrimento da propagação da cadeia, potencializado nos catalisadores do tipo bis(imino)piridina. Possivelmente este direcionamento na seletividade é resultante de uma menor afinidade de cadeias maiores de natureza apolar na fase do líquido iônico. Na figura 47 mostram-se os perfis de atividade e seletividade em butenos para os catalisadores estudados.



**Figura 47.** Desempenho dos catalisadores substituídos com metila.

Analisando as seletividades para a formação de buteno-1, variações significativas nas mesmas puderam ser observadas. O complexo **1a** utilizado como referência apresentou uma seletividade na formação de buteno-1 de 84,1 %. O catalisador **2a** que difere do anterior pela presença de uma metila na posição 2 mostrou um ganho de seletividade para 87,0 %. Isso demonstra que, além de um efeito benéfico na atividade devido à substituição na referida posição, a presença desse substituinte também dificulta a isomerização das olefinas sintetizadas. O efeito da substituição na seletividade em buteno-1 é mais pronunciado no complexo **3a**. Nesse complexo ocorreu um decréscimo significativo na seletividade em  $\alpha$ -olefinas, seletividade de 65,9 %. Nota-se que além de ocasionar uma diminuição na atividade do catalisador, a presença de um grupo metila é desfavorável para a seletividade. Como evidentemente a diminuição na seletividade não pode ser de origem estérea (compare entradas 37 e 39), sua causa é de natureza eletrônica. O efeito dos complexos **4a** e **5a** sobre a seletividade não é clara, pois não pode ser feita uma relação direta com o grau de substituição, nem a posição da mesma. Apenas nota-se uma relação de aumento de seletividade com a diminuição da atividade de oligomerização de

eteno, no entanto, esse perfil diverge dos resultados obtidos com o complexo **2a**. Na figura 48 mostram-se os perfis de atividade e seletividade em buteno-1 para os catalisadores avaliados.



**Figura 48.** Desempenho dos catalisadores substituídos com metila na seletividade em buteno-1.

#### 5.2.1.4. Influência da substituição em posição *orto*.

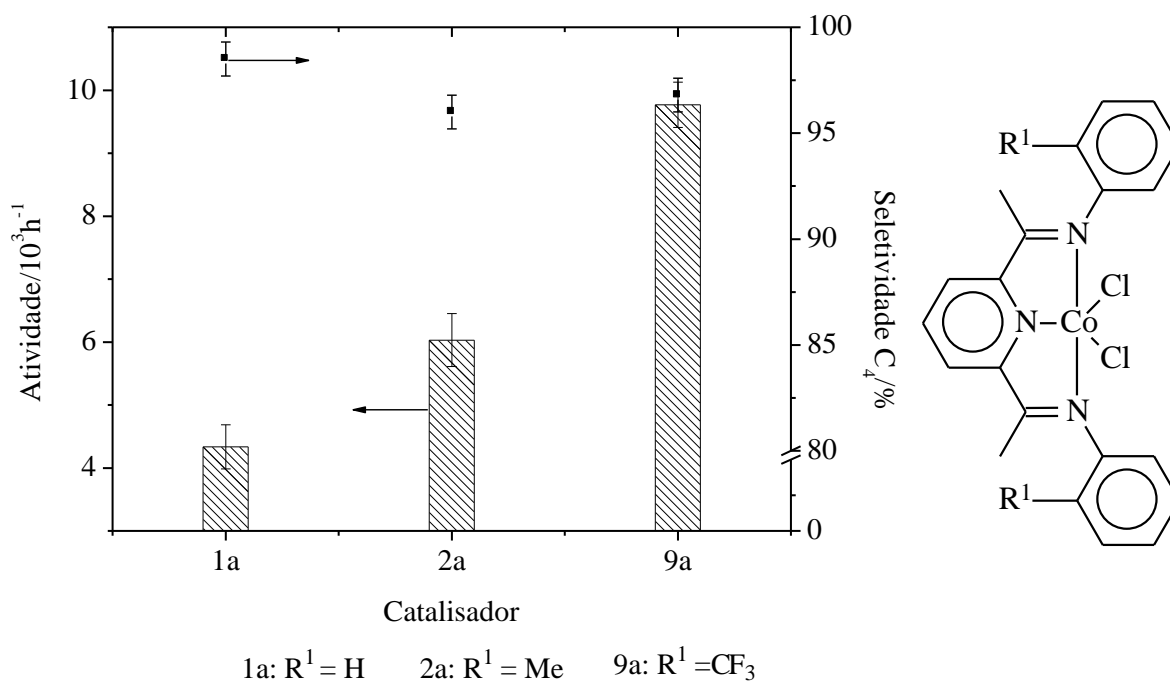
Como apontado na seção anterior, os catalisadores devem ter seu desempenho modulado de acordo com suas características eletrônicas e espaciais. Pelos complexos estudados até o momento, nenhuma inferência clara pôde ser feita, visto que foi avaliado apenas o grau de substituição e a posição da substituição. Para tanto, utilizou-se apenas um tipo de substituinte, que apresenta efeito indutivo doador. Para melhor avaliar o efeito eletrônico no desempenho dos catalisadores substituídos na posição 2, utilizou-se, o grupo CF<sub>3</sub>, de caráter eletrônico retirador.

Nessa seção serão analisados os catalisadores **1a**, **2a** e **9a**. Estes complexos apresentam como substituintes os grupos hidrogênio ou metila ou triflúorometil, respectivamente. Na seção anterior o desempenho dos complexos de cobalto **1a** e **2a** já foram analisados e observou-se, comparando seu comportamento com complexos substituídos em diferentes posições, que um efeito estereo pode influenciar a atividade do complexo, possivelmente causado pelo aumento da

barreira de rotação do grupo imino<sup>173</sup>. A inserção de um substituinte triflúorometil na posição 2 do grupo imino representa um aumento do impedimento espacial, comparado ao apresentado pelo complexo **2a**, mas, principalmente em uma alteração significativa da natureza eletrônica do complexo. Essa alteração no tipo do ligante acarretou em uma alteração significativa no desempenho do catalisador, evidenciado pelo ganho substancial da atividade na oligomerização de eteno observado comparando as entradas 37 e 38 com a entrada 45 da tabela XIII.

A comparação desses resultados com os obtidos na literatura mostra um perfil semelhante ao aqui apresentado em termos de atividade<sup>5</sup>, ou seja, um aumento na atividade da presença de substituintes retiradores eletrônicos, quando comparados com substituintes de caráter doador. No entanto, de acordo com a literatura, o impedimento espacial na posição 2 é bastante importante para definir se um complexo do tipo bis(imino)piridina pode ou não promover a oligomerização do eteno a olefinas superiores. Um exemplo bem característico é apresentado por Chen e colaboradores<sup>91</sup>, que estudaram complexos substituídos na posição *orto* por cloro, bromo e iodo em meio homogêneo. Os autores observaram no referido estudo que estes complexos são inativos para a oligomerização de eteno. Isso demonstra que apesar da natureza eletrônica ser importante, o fator espacial também possui um papel importante para esse tipo de catalisador.

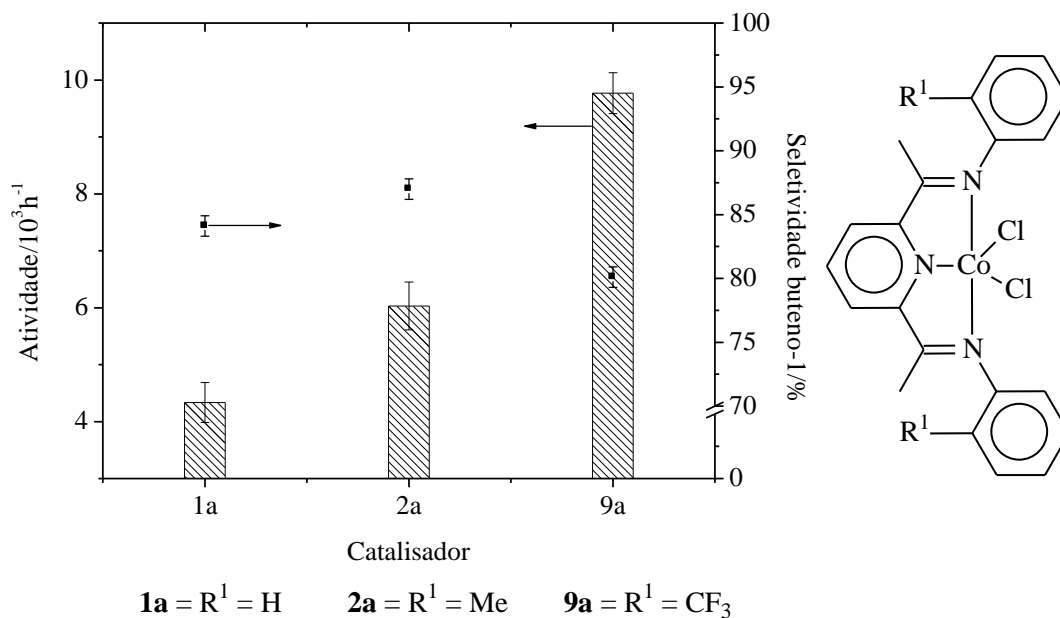
A variação na natureza do substituinte não produziu uma alteração na natureza das olefinas quanto ao tamanho das mesmas. Como pode-se ver pela tabela XIII, os complexos estudados comportam-se essencialmente como catalisadores de dimerização de eteno a butenos, não sendo influenciados pela natureza do ligante. Na literatura<sup>82</sup> o complexo **2a** é um catalisador de oligomerização que apresenta uma constante de distribuição Schulz-Flory entre 0,53 e 0,72 dependendo das condições utilizadas. A troca do substituinte metila pelo grupo triflúorometil, em meio homogêneo<sup>5</sup>, resultou na formação concomitante de oligômeros com valor da constante de distribuição Schulz-Flory de 0,73 acompanhada da formação de polímero de baixo peso molecular. Esses resultados divergem significativamente com os obtidos no presente estudo. Na figura 49 mostram-se os perfis de atividade e seletividade em butenos para os catalisadores avaliados na presente seção.



**Figura 49.** Desempenho dos catalisadores substituídos em *orto*.

Na avaliação da influência da natureza do substituinte na posição *orto* de ligantes bis(imino)piridina em complexos de cobalto, verifica-se uma alteração no comportamento desses catalisadores na seletividade na síntese de buteno-1 de acordo com a natureza do substituinte. A comparação entre os complexos **1a** com o complexo **2a** já havia revelado uma dependência com o substituinte na seletividade na formação de buteno-1, conforme discutido na seção 5.2.1.3. Essa dependência havia se mostrado, principalmente, consequência de um maior impedimento espacial na posição *orto*. Esse efeito mostrou-se particularmente importante na inibição da reação de isomerização de olefinas, mecanismo paralelo ao de oligomerização, no estudo de complexos bis(imino)piridina de cobalto (II) para a dimerização de  $\alpha$ -olefinas<sup>176</sup>. Nesse estudo, a taxa de isomerização das olefinas superiores foi inversamente proporcional ao tamanho do substituinte. Nesse estudo, além do componente espacial, a atividade parece ter influência sobre o percentual de buteno-1 obtido ao fim da reação. Com base na comparação entre os complexos **2a** e **9a**, visualiza-se uma diminuição significativa na seletividade em buteno-1 com o aumento na atividade de oligomerização. Apesar da diminuição na seletividade em buteno-1 para o complexo **9a**, deve-se ressaltar que estes complexos são aqueles que apresentam o melhor desempenho

neste parâmetro, comparados com catalisadores do tipo *Ziegler-Natta* até o momento descritos na literatura<sup>134,135,143,146-151</sup> e são comparáveis ao obtido por Wasserscheid e colaboradores<sup>138</sup>, melhor sistema de oligomerização até o momento descrito na literatura. Na figura 50 mostram-se os perfis de atividade e seletividade em buteno-1 para os catalisadores estudados.



**Figura 50.** Desempenho dos catalisadores substituídos em *orto* na seletividade em buteno-1.

#### 5.2.1.5. Influência da substituição em posição *para*.

Até o momento, não foi possível dissociar, de maneira conclusiva, o efeito eletrônico do efeito espacial de acordo com os resultados até aqui discutidos e comparados com a literatura. Para esse fim estudaram-se catalisadores *para* substituintes é particularmente interessante. Isso deve-se ao fato que a orientação dos grupos em avaliação não é dirigida ao centro metálico. Dessa forma, o fator espacial deixa de ser relevante na análise dos grupos substituintes<sup>177,178</sup>. Com o intuito de avaliar mais precisamente a natureza do efeito eletrônico no desempenho desses complexos, incluíram-se os catalisadores **6a**, **7a** e **8a** no presente estudo. Os resultados dos catalisadores *para* substituídos são mostrados nas entradas 37, 39, 42 a 44 da tabela XIII.

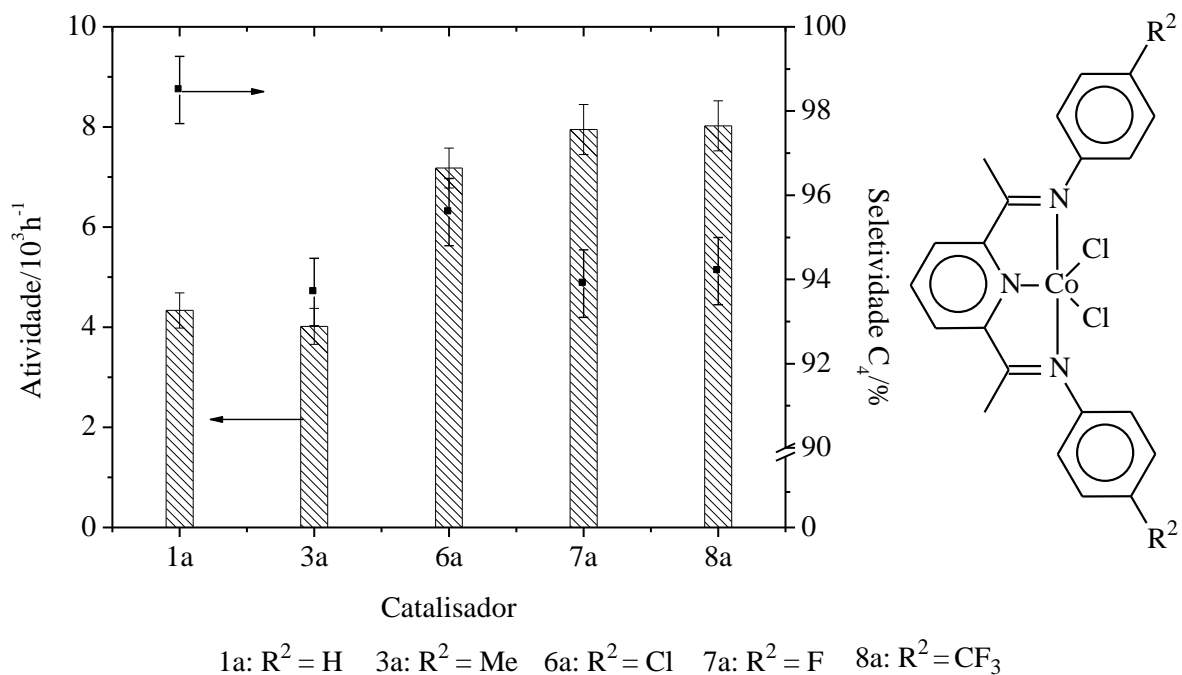
Conforme mencionado na seção 5.2.1.3, a inserção de um grupo doador na posição 4 do grupo imino ocasionou uma diminuição na atividade de oligomerização comparado com o



catalisador não substituído nessa posição. A troca do substituinte para um de efeito eletrônico oposto, isto é, retirador, levou a um aumento na atividade de oligomerização. Nitidamente esse efeito deve-se à natureza do substituinte. Comparando com catalisadores de ferro descritos na literatura<sup>93</sup>, a substituição em *para* resultou na perda de atividade independente da natureza eletrônica do substituinte, sendo que a substituição por um grupo eletrônico doador reduziu a atividade por um fator 11 enquanto que o grupo retirador reduziu por um fator de 1,5.

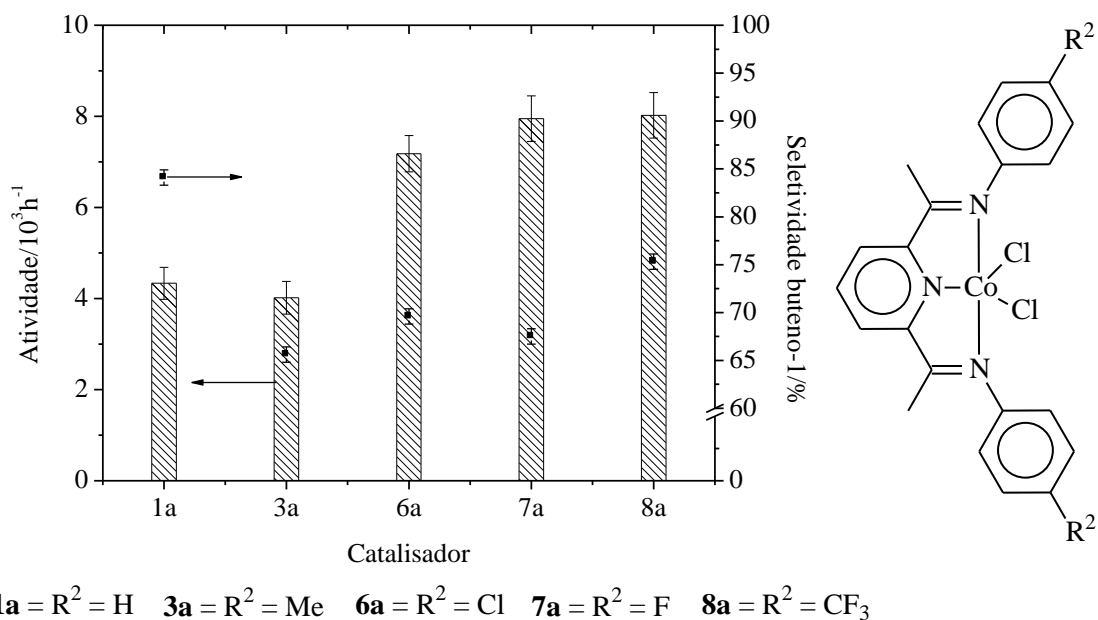
Budzelaar e colaboradores<sup>179</sup> estudaram o efeito de substituintes quanto a sua natureza eletrônica e quanto à posição de substituição por simulação computacional a nível DFT, buscando determinar quais os efeitos que esses parâmetros causam nas propriedades  $\sigma$ -doadora e  $\pi$ -acceptora. Esses autores evidenciaram que substituintes na posição 4 do anel piridina têm efeito principalmente na propriedade  $\pi$ -acceptora desse tipo de estrutura, sendo que substituintes retiradores tendem a estabilizar o complexo de metal de transição por acentuar essa propriedade. Apesar da propriedade  $\pi$ -acceptora ser a mais importante quando também é avaliada a substituição na posição 4 no anel de N-aril, seu efeito não é tão significativo nessa característica. A natureza da substituição na posição 4 no anel de N-aril tem efeito mais significativo nas propriedades  $\sigma$ -doadora desses ligantes, sendo que grupos retiradores tendem a desestabilizar o fragmento metálico.

Os catalisadores apresentados nesta seção, assim como os previamente descritos, comportaram-se como catalisadores de dimerização de eteno a butenos, independentemente das alterações efetuadas na estrutura dos catalisadores até aqui estudados. Na figura 51 mostram-se os perfis de atividade e seletividade em butenos para os catalisadores estudados.



**Figura 51.** Desempenho dos catalisadores substituídos em *para*.

A variação da natureza do substituinte na posição 4 do anel N-aryl, apresentou um efeito bastante interessante sobre a seletividade em a formação de buteno-1. É marcante o fato que, independente do substituinte, um decréscimo de seletividade na formação de buteno-1 é observada, comparando-se os catalisadores estudados com o complexo de cobalto **1a**. O complexo **1a** foi o mais seletivo, 84,1 %. O Complexo **8a**, que apresenta o substituinte  $\text{CF}_3$ , foi o segundo mais seletivo dessa série de catalisadores estudados, seletividade de 75,3 %. Os complexos **3a**, **6a** e **7a** apresentam um comportamento similar quanto à seletividade em buteno-1, variando de 65,9 % até 69,3 %. Este perfil é bastante interessante, pois revela que entre os complexos que apresentam substituintes, os ligantes que apresentam em sua estrutura cloro ou flúor tem desempenho comparável ao ligante que possui um substituinte doador, no que tange a seletividade em a formação de buteno-1, distinguindo-os do complexo **8a** que apresenta grupo retirador. Na figura 52 mostram-se os perfis de atividade e seletividade em buteno-1 para os catalisadores estudados.



**Figura 52.** Desempenho dos catalisadores substituídos em *para* na seletividade em buteno-1.

#### 5.2.1.6. Influência da substituição em posições *orto* e *para*.

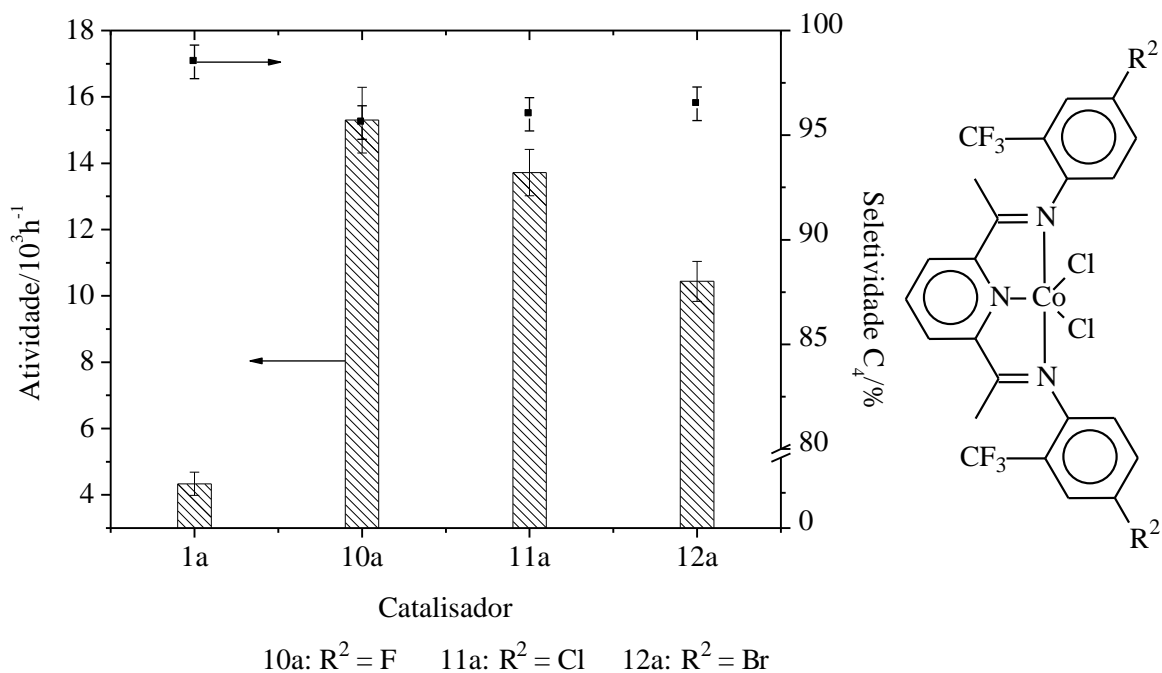
Até o momento pôde-se observar que a presença de substituintes na posição 2 do anel N-aril é importante para o desempenho do catalisador no que tange sua atividade e formação seletiva de  $\alpha$ -olefinas. O efeito na atividade é acentuado quando da presença de substituintes eletro-retiradores, sem comprometer a seletividade na formação de olefinas terminais. Outro aspecto importante foi que a substituição na posição 4 do grupo N-aril por halogênios ou  $\text{CF}_3$  resulta em catalisadores mais ativos. Gibson e colaboradores<sup>5</sup> reportaram que ligantes que apresentem em sua estrutura, simultaneamente, o grupo  $\text{CF}_3$  e flúor, resultam em catalisadores mais ativos quando comparados com aqueles que possuem apenas um desses substituintes. Dessa maneira, decidiu-se testar catalisadores dissustituídos: na posição 2 por  $\text{CF}_3$  e flúor, cloro ou bromo na posição 4.

Os resultados obtidos com os catalisadores **10a-12a** podem ser vistos nas entradas 46 a 48 da tabela XIII. O complexo **10a**, substituído por  $\text{CF}_3$  e F nas posições 2 e 4, respectivamente, mostrou-se o mais ativo entre todos os complexos estudados. Verifica-se que este complexo é consideravelmente mais ativo do que o complexo **9a**. Quando se compara o complexo **10a** com

seus correspondentes substituídos por cloro e bromo, complexos **11a** e **12a** respectivamente, percebe-se uma relação direta da atividade desses catalisadores com a eletronegatividade desses substituintes. Essa tendência na comparação dos catalisadores aqui avaliados é similar ao observado por Lutz e colaboradores em seu estudo em meio homogêneo<sup>175</sup>, embora no estudo desses autores as variações tenham sido menos significativas.

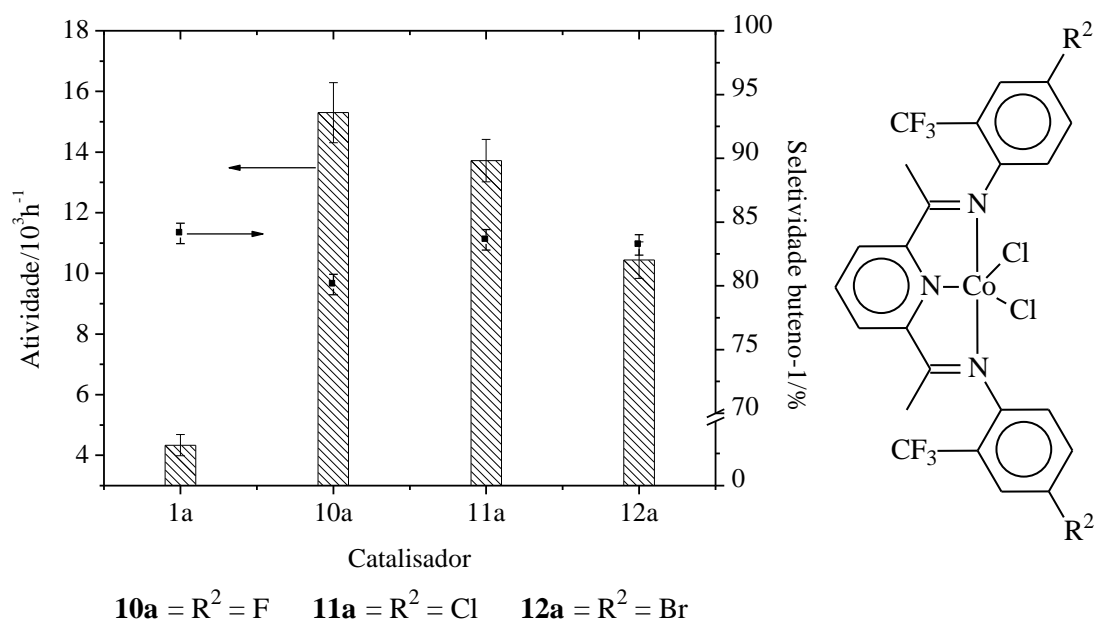
Enquanto variações apreciáveis na atividade puderam ser observadas em consequência da presença de halogênios como segundo substituinte no anel aromático, o mesmo não foi observado para formação de olefinas superiores. Assim como os demais catalisadores do tipo bis(imino)piridina aqui apresentados, comportaram-se como catalisadores de dimerização, independentemente do substituinte. Esse comportamento é muito diferente ao que é apresentado por esses catalisadores em meio homogêneo, onde se comportam como catalisadores de oligo/polimerização, revelando que a natureza iônica do  $\text{BMI} \cdot \text{AlCl}_4$  favorece fortemente a etapa de terminação em detrimento da etapa de propagação da cadeia olefínica. O favorecimento para a produção de olefinas mais leves quando catalisadores de oligomerização são imobilizados em LIs aluminatos<sup>141,149</sup>. Sabe-se que a solubilidade de eteno em líquidos iônicos é inferior em comparação com solventes orgânicos<sup>141</sup>. Os catalisadores bis(imino)piridina de cobalto não sofrem influência na etapa de terminação com respeito à concentração de monômero, enquanto que a dependência da etapa de propagação é de primeira ordem<sup>113</sup>. Dessa forma, devido à baixa disponibilidade de eteno no meio, a cadeia não pode continuar crescendo, sendo que a etapa de terminação passa a ser a única rota disponível, justificando a seletividade para a dimerização de eteno observada. Na figura 53 mostram-se os perfis de atividade e seletividade na formação de butenos para os catalisadores estudados.

As variações efetuadas na estrutura do catalisador pela incorporação de substituintes na posição 4 do grupo N-aril não resultaram em uma perda na seletividade na formação de buteno-1, assim como foi observado no estudo de catalisadores *para* substituídos, seção 5.2.1.5. De fato, as seletividades para a formação de buteno-1 com os complexos de cobalto **10a-12a** encontram-se entre os catalisadores mais seletivos apresentados ao longo deste trabalho. Este é um aspecto particularmente relevante, pois demonstra de maneira inequívoca que a conjunção de substituintes escolhidos de maneira apropriada pode resultar em sistemas ativos e ao mesmo tempo seletivos para produção de  $\alpha$ -olefinas quando esses catalisadores são estudados em líquidos iônicos do tipo  $\text{BMI} \cdot \text{AlCl}_4$ .



**Figura 53.** Desempenho dos catalisadores substituídos em *orto* e *para*.

Outro fator importante a ser destacado é que os catalisadores de bis(imino)piridina de cobalto (II) descritos nesse trabalho apresentaram a melhor relação de atividade e seletividade em a formação de  $\alpha$ -olefinas para sistemas catalíticos do tipo *Ziegler-Natta* de oligomerização descritos na literatura<sup>134,135,143,146-151</sup>, sendo de desempenhos comparáveis com catalisadores do tipo SHOP<sup>138</sup>. Na figura 54 mostram-se os perfis de atividade e seletividade em buteno-1 para os catalisadores estudados.



**Figura 54.** Desempenho dos catalisadores substituídos em *orto* e *para* na seletividade em buteno-1.

### 5.2.2. Oligomerização de eteno com o complexo bis(imino)piridina de ferro (II).

Os resultados obtidos com os complexos bis(imino)piridina de cobalto (II) mostraram que estes catalisadores são bastante eficientes na síntese seletiva de  $\alpha$ -olefinas, apesar de que no líquido iônico BMI.AlCl<sub>4</sub> ocorra quase que exclusivamente a formação de butenos. No entanto, na literatura referente aos complexos bis(imino)piridina de ferro (II), estes têm sido reportados como catalisadores, em geral, mais eficientes para a reação de oligo/polimerização de eteno, com tendência para a formação de produtos mais pesados na comparação direta com seus complexos análogos de cobalto<sup>5,77,80,82,85,175</sup>. A partir desses dados, aliados do desempenho dos correspondentes catalisadores bis(imino)piridina de cobalto, ampliou-se o estudo para os catalisadores de ferro, buscando principalmente o direcionamento na seletividade em a formação de hexeno-1 ou octeno-1, olefinas de maior valor agregado, devido a um crescente interesse em polímeros com ramificações butila e/ou hexila. Os resultados obtidos com os catalisadores de ferro são apresentados na tabela XIV.

**Tabela XIV.** Influência do ligante sobre o catalisador de ferro.

Entrada	Complexo	FR/ h <sup>-1</sup>	C <sub>4</sub> %	1-C <sub>4</sub> %	C <sub>6</sub> %
49	1b	200	100	99	-
50	2b	300	99	98	1
51	3b	100	100	99	-
52	4b	200	99	97	1
53	5b	200	99	96	1
54	6b	200	100	98	-
55	7b	200	100	99	-
56	8b	300	99	98	1
57	9b	400	98	98	2
58	10b	600	98	99	2
59	11b	500	100	97	-
60	12b	400	100	96	-
61	10b <sup>i</sup>	400	100	96	-

10 µmol; 3 mL de BMI.AiCl<sub>4</sub>+ 20 mL de tolueno; 10 bar eteno; co-catalisador: MAO; Tempo: 30 minutos; [Al]/[Fe] = 600; temperatura 30 °C; <sup>i</sup> TMA como co-catalisador [Al]/[Fe] = 200.

Os resultados obtidos no estudo de catalisadores bis(imino)piridina de ferro (II) mostrou que estes catalisadores têm um desempenho limitado quando imobilizados no líquido iônico BMI.AiCl<sub>4</sub>, conforme pode-se observar pelos dados apresentados na tabela XIV. Apontou-se anteriormente que esse tipo de catalisador de ferro, em meio homogêneo, têm sido reportado como catalisadores, em geral, mais eficientes para a reação de oligo/polimerização de eteno, com tendência para a formação de produtos mais pesados na comparação direta com seus complexos análogos de cobalto. No entanto, esses complexos mostraram um comportamento no líquido iônico BMI.AiCl<sub>4</sub> distinto do esperado para oligomerização de eteno, divergindo nesse meio, com relação à atividade e seletividade observadas no meio homogêneo.

Para catalisadores de cobalto não foi observada nenhuma alteração na seletividade na formação de butenos ou olefinas mais pesadas pela alteração da natureza e/ou posição do(s) substituinte(s), no entanto pode-se verificar que estes parâmetros influenciavam na atividade de oligomerização, bem como na seletividade na formação de buteno-1. Quando estudaram-se os

catalisadores de ferro, por outro lado, todos os catalisadores apresentaram valores de atividade e seletividades muito próximas. Ao nível da significância dos dados obtidos eles devem ser considerados idênticos, pois os resultados estão dentro do erro experimental. A fim de verificar a eficiência do MAO utilizado como co-catalisador, um teste foi feito com o trimetilalumínio (TMA), como co-catalisador na mesma quantidade em que ele está presente nos testes com o MAO utilizado para os demais experimentos (o MAO utilizado para o estudo desses catalisadores tem 33 % de TMA residual). Comparando este dado com os demais percebe-se um desempenho idêntico.

Vários estudos são descritos na literatura envolvendo o processo de ativação dos complexos bis(imino)piridina de ferro (II) e cobalto (II). Quando da ativação dos complexos de cobalto, relatou-se que estes na presença de  $\text{AlMe}_3$  podem formar um complexo radical  $\text{LAlMe}_2$ <sup>172</sup>. Como não há um paralelo dessa reatividade descrita quando da ativação de complexos bis(imino)piridina de ferro (II) na literatura, a metátese do ligante pode ser excluída como possível causa do fraco resultado pelos catalisadores de ferro no líquido iônico BMI. $\text{AlCl}_4$ .

Especificamente no estudo da ativação de complexos bis(imino)piridina de ferro (II) pode-se observar que a presença de TMA na composição do MAO tem influência no desempenho desses catalisadores<sup>180</sup>. Quando foi analisada mais profundamente a reatividade desses complexos de ferro frente a diferentes compostos alquil-alumínio, inúmeras espécies foram reportadas. Em todas elas foi determinada uma interação do centro metálico com os ativadores estudados<sup>104,107</sup>. Quando ativadores de fórmula  $\text{AlR}_3$  foram utilizados, espécies neutras do tipo  $[\text{LFe}^{\text{II}}(\mu\text{Me})_2\text{AlMe}_2]$  foram observadas<sup>107</sup>. A ativação dos complexos de ferro por MAO, no entanto, resultou na formação de pares iônicos. Outro aspecto importante na ativação dos complexos de ferro por MAO foi que a natureza do par iônico sofre alteração de acordo com a relação  $[\text{Al}]/[\text{Fe}]$  utilizada no estudo<sup>107</sup>. Para relações  $[\text{Al}]/[\text{Fe}] < 200$  a espécie predominante foi  $[\text{LFe}^{\text{II}}(\mu\text{Me})(\mu\text{Cl})\text{AlMe}_2]^+[\text{MeMAO}]^-$  enquanto que a espécie predominante para  $[\text{Al}]/[\text{Fe}] > 500$  foi  $[\text{LFe}^{\text{II}}(\mu\text{Me})_2\text{AlMe}_2]^+[\text{MeMAO}]^-$ <sup>104</sup>.

Em ambas as condições de faixas da relação  $[\text{Al}]/[\text{Fe}]$  pode-se obter a ativação do complexo para a polimerização do eteno. Quando relações  $[\text{Al}]/[\text{Fe}] \sim 200$  são utilizadas, também são obtidos catalisadores ativos para a polimerização de eteno, embora as atividades sejam inferiores as observadas para relações  $[\text{Al}]/[\text{Fe}]$  maiores<sup>80</sup>. Este perfil sugere que a presença de



um átomo de cloro em ponte entre o átomo de ferro e o de alumínio é prejudicial para a atividade do catalisador.

Quando se trata da adição de co-catalisadores a líquidos iônicos de ânion aluminato, várias espécies organo-aluminato podem ser formas, em consequência da “distribuição” dos grupos alquil com as espécies de alumínio presentes no líquido iônico<sup>134</sup>. Possivelmente esse fator, somado à provável formação de espécies do tipo  $[\text{LFe}^{\text{(II)}}(\mu\text{Me})(\mu\text{Cl})\text{AlMe}_2]^+[\text{MeMAO}]^-$ , de muito menor atividade são os responsáveis pelo desempenho atípico desses catalisadores no líquido iônico  $\text{BMI}.\text{AlCl}_4$  comparados ao seu desempenho em meio homogêneo, levando a uma similaridade entre todos os resultados obtidos.

## 6. CONCLUSÕES

---

Neste trabalho foi demonstrado que catalisadores catiônicos de ferro e cobalto podem promover a reação de oligomerização de eteno em meio bifásico organo-aluminato. O desempenho desses catalisadores depende fortemente do co-catalisador utilizado para ativar os complexos catiônicos, bem como da temperatura na qual os catalisadores são estudados. Tipicamente os complexos catiônicos de ferro e cobalto são pouco ativos em baixas temperaturas ao mesmo tempo em que apresentam elevada seletividade para a formação de butenos em comparação com as olefinas mais pesadas. De modo geral, na temperatura de 10 °C, os catalisadores são bastante seletivos para a formação de buteno-1. O progressivo aumento na temperatura resulta em uma gradual perda de seletividade em dimerização e, de maneira mais acentuada, perda na seletividade na formação de buteno-1.

O favorecimento da formação de olefinas mais pesadas em temperaturas mais elevadas possivelmente acontece pelo favorecimento da reação de co-oligomerização entre o eteno e os butenos formados. A ativação dos complexos catiônicos de ferro e cobalto com diferentes co-catalisadores resultou em catalisadores com atividades inferiores ao seu análogo de níquel, porém foram mais seletivos para a dimerização de eteno a butenos e com seletividades em buteno-1 superiores às observadas com o complexo de níquel, consequência de uma menor tendência de ocorrer a isomerização de olefinas catalisada por estes metais.

O estudo dos complexos bis(imino)piridina de cobalto (II) ativados por MAO resultaram em catalisadores ativos e seletivos na oligomerização de eteno, sendo essencialmente catalisadores de dimerização de eteno a butenos, independentemente da estrutura do ligante. A atividade desses catalisadores de cobalto foi fortemente influenciada pela estrutura do ligante. Observou-se que a substituição na posição *orto* do anel N-aril é essencial para a atividade do complexo e a seletividade na formação de buteno-1. O substituinte CF<sub>3</sub> nessa posição apresentou a maior atividade, sem uma perda drástica na seletividade em buteno-1.

A série de complexos de cobalto *para* substituídos revelou que a presença de halogênios ou CF<sub>3</sub> nessa posição aumenta a atividade do catalisador, no entanto, independente da natureza do substituinte nessa posição, uma perda significativa na seletividade em buteno-1 foi observada.

A presença simultânea de substituintes nas posições 2 e 4 do anel N-aril por CF<sub>3</sub> e halogênios, respectivamente, resultou em um aumento mais pronunciado na atividade sem grandes alterações na seletividade em buteno-1.

O desempenho dos complexos bis(imino)piridina de cobalto (II) no líquido iônico BMI.AlCl<sub>4</sub> ativados por MAO resultaram no sistema *Ziegler-Natta* de oligomerização com a melhor relação atividade/seletividade até agora descrito na literatura. Seu desempenho é inclusive comparável ao obtido por catalisadores do tipo SHOP.

Enquanto o estudo de complexos bis(imino)piridina de cobalto (II) resultaram em catalisadores ativos e seletivos para a dimerização de eteno a butenos, os correspondentes catalisadores de ferro demonstraram um desempenho muito fraco para a oligomerização de eteno no líquido iônico BMI.AlCl<sub>4</sub>, podendo praticamente serem considerados inativos neste meio. Com base na análise dos estudos de ativação dos complexos de ferro descritos na literatura, o baixo desempenho desses catalisadores deve ser causado pela formação majoritária de espécies do tipo [LFe<sup>(II)</sup>(μMe)(μCl)AlMe<sub>2</sub>]<sup>+</sup>[MeMAO]<sup>-</sup>.

## 7. BIBLIOGRAFIA

---

1. Sckupińska, J.; *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 613.
2. Hou, J.; Sun, W.-H.; Zhang, S.; Ma, H.; Deng, Y.; Lu, X.; *Organometallics* **2006**, *25*, 236.
3. Dixon, J.T.; Green, M.J.; Hess, F.M.; Morgan, D.H.; *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3641.
4. Bollmann, A.; Blann, K.; Dixon, J.T.; Hess, F.M.; Killian, E.; Maumela, H.; McGuinness, D.S.; Morgan, D.H.; Neveling, A.; Otto, S.; Overett, M.; Slawin, A.M.Z.; Wasserscheid, P.; Kuhlmann, S.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14712.
5. Tellmann, K.P.; Gibson, V.C.; White, A.J.P.; Williams, D.J.; *Organometallics* **2005**, *24*, 280.
6. Pillai, S.M.; Ravindranathan, M.; Sivaram, S.; *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 353.
7. Speiser, F.; Braunstein, P.; Saussine, L.; *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 784.
8. Janiak, C.; *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 66.
9. Martens, J.A.; Verrelst, W.H.; Mathys, G.M.; Brown, S.H.; Jacobs, P.A.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5687.
10. Forestière, A.; Olivier-Bourbigou, H.; Saussine, L.; *Oil Gas Sci. Technol. Rev. IFP.* **2009**, *64*, 649.
11. Belov, G.P.; Matkovsky, P.E.; *Petrol. Chem.* **2010**, *50*, 283.
12. Müller, C.; Ackerman, L.J.; Reek, J.N.H.; Kamer, P.C.J.; van Leeuwen, P.W.N.M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14960.
13. Blom, B.; Overett, M.J.; Meijboom, R.; Moss, J.R.; *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 3491.
14. Benito, J.M.; de Jesús, E.; de la Mata, F.J.; Flores, J.C.; Gómez, R.; Gómez-Sal, P.; *Organometallics* **2006**, *25*, 3876.
15. Ahamad, T.; Alshehri, S.M.; Mapolie, S.F.; *Catal. Lett.* **2010**, *138*, 171.
16. Malgas, R.; Mapolie, S.F.; Ojwach, S.O.; Smith, G.S.; Darkwa, J.; *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 1612.

17. Benvenuti, F.; Carlini, C.; Marchionna, M.; Galletti, A.M.R.; Sbrana, G.; *J. Mol. Catal. A* **2002**, *178*, 9.
18. Keim, W.; Vogt, M.; Wasserscheid, P.; Drießen-Hölscher, B.; *J. Mol. Catal. A* **1999**, *139*, 171.
19. Guo, C.-Y.; Xu, H.; Zhang, M.; Zhang, X.; Yan, F.; Yuan G.; *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 1467.
20. Mignoni, M.L.; de Souza, M.O.; Pergher, S.B.C.; de Souza, R.F.; Bernardo-Gusmão, K.; *Appl. Catal., A* **2010**, *374*, 26,
21. Hulea, V.; Fajula, F.; *J. Catal.* **2004**, *225*, 213.
22. Jeon, J.-K.; Park, S.-K.; Park, Y.-K.; *Catal. Today* **2004**, *93–95*, 467.
23. Heveling, J.; Nicolaidis, C.P.; Scurrrell, M.S.; *Appl. Catal., A* **2003**, *248*, 239.
24. Pae, Y.I.; Lee, S.H.; Sohn, J.R.; *Catal. Lett.* **2005**, *99*, 241.
25. Heveling, J.; Nicolaidis, C.P.; Scurrrell, M.S.; *Catal. Lett.* **2004**, *95*, 87.
26. Heveling, J.; Nicolaidis, C.P.; *Catal. Lett.* **2006**, *107*, 117.
27. Lallemand, M.; Finiels, A.; Fajula, F.; Hulea, V.; *Appl. Catal., A* **2006**, *301*, 196.
28. Lallemand, M.; Rusu, O.A.; Dumitriu, E.; Finiels, A.; Fajula, F.; Hulea, V.; *Appl. Catal., A* **2008**, *338*, 37.
29. Chauvin, Y.; Gilbert, B.; Guibard, I.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1715.
30. Sheldon, R.A.; *Chem. Commun.* **2008**, 3352.
31. Anastas, P.T.; Kirchoff, M.M.; *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 686.
32. Bianchini, C.; Giambastiani, G.; Luconi, L.; Meli, A.; *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 431.
33. Bianchini, C.; Giambastiani, G.; Rios, I.G.; Mantovani, G.; Meli, A.; Segarra, A.M.; *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 1391.
34. McGuinness, D.S.; *Chem. Rev.* no prelo.
35. Gibson, V.C.; Spitzmesser, S.K.; *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283.
36. Ittel, S.D.; Johnson, L.K.; *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169.

37. Svedja, M.; Brookhart, M.; *Organometallics* **1999**, *18*, 65.
38. Killian, C.M.; Johnson, L.K.; Brookhart, M.; *Organometallics* **1997**, *16*, 2005.
39. Meneghetti, S.P.; Lutz, P.J.; Kress, J.; *Organometallics* **1999**, *18*, 2737.
40. Helldörfer, M.; Backhaus, J.; Alt, H.G.; *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *351*, 34.
41. Speiser, F.; Braunstein, P.; *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4234.
42. Zhao, W.; Qian, Y.; Huang, J.; Duan, J.; *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 2614.
43. Qian, Y.; Zhao, W.; Huang, J.; *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 459.
44. Kermagoret, A.; Braunstein, P.; *Dalton Trans.* **2008**, 1564.
45. Kuhn, P.; Sémeril, D.; Jeunesse, C.; Matt, D.; Lutz, P.; Welter, R.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1477.
46. Kermagoret, A.; Braunstein, P.; *Dalton Trans.* **2008**, 822.
47. Malinoski, J.M.; Brookhart, M.; *Organometallics* **2003**, *22*, 5324.
48. Heinicke, J.; Köhler, M.; Peulecke, N.; Keim, W.; *J. Catal.* **2004**, *225*, 16.
49. Komon, Z.J.A.; Bu, X.; Bazan, G.C.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12379.
50. Cavell, K.J.; Masters, A.F.; *Aust. J. Chem.* **1994**, *47*, 769.
51. Cavell, K.J.; Masters, A.F.; *J. Chem. Research* **1983**, 72.
52. Abeywickrema, R.; Bennet, M.A.; Cavell, K.J.; Kony, M.; Masters, A.F.; Webb, A.G.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 59.
53. Dennett, J.N.L.; Gillon, A.L.; Heslop, K.; Hyett, D.J.; Fleming, J.S.; Lloyd-Jones, C.E.; Orpen, A.G.; Pringle, P.G.; Wass, D.F.; *Organometallics*, **2004**, *23*, 6077.
54. Speiser, F.; Braunstein, P.; *Organometallics* **2004**, *23*, 2613.
55. Speiser, F.; Braunstein, P.; *Organometallics* **2004**, *23*, 2625.
56. Speiser, F.; Braunstein, P.; *Organometallics* **2004**, *23*, 2633.
57. Sun, W.-H.; Li, Z.; Hu, H.; Wu, B.; Yang, H.; Zhu, N.; Leng, X.; Wang, H.; *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1474.

58. Liang, L.-C.; Lee, W.-Y.; Yin, C.-C.; *Organometallics* **2004**, *23*, 3538.
59. Jie, S.; Agostinho, M.; Kermagoret, A.; Cazin, C.S.J.; Braunstein, P.; *Dalton Trans.* **2007**, 4472.
60. Braunstein, P.; Chauvin, Y.; Mercier, S.; Saussine, L.; *C. R. Chim.* **2005**, *8*, 31.
61. Speiser, F.; Braunstein, P.; Saussine, L.; Welter, R.; *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1649.
62. Zhang, M.; Zhang, W.; Xiao, T.; Xiang, J.-F.; Hao, X.; Sun, W.-H.; *J. Mol. Catal. A* **2009**, *309*, 166.
63. Zhang, M.; Wang, K.; Sun, W.-H.; *Dalton Trans.* **2009**, 6354.
64. Ajellal, N.; Kuhn, M.C.A.; Boff, A.D.G.; Horner, M.; Thomas, C.M.; Carpentier, J.F.; Casagrande, O.L.; *Organometallics* **2006**, *25*, 1213.
65. de Oliveira, L.L.; Campedelli, R.R.; Bergamo, A.L.; dos Santos, A.H.D.P.; Casagrande Jr., O.L.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 1318.
66. de Oliveira, L.L.; Campedelli, R.R.; Kuhn, M.C.A.; Carpentier, J.-F.; Casagrande Jr., O.L.; *J. Mol. Catal. A* **2008**, *288*, 58.
67. Liu, J.; Li, Y.; Liu, J.; Li, Z.; *J. Mol. Catal. A* **2006**, *244*, 99.
68. Keim, W.; Schulz, R.P.; *J. Mol. Catal.* **1994**, *92*, 21.
69. Johnson, L.K.; Killian, C.M.; Brookhart, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414.
70. Helldörfer, M.; Alt, H.G.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *89*, 1356.
71. Sun, W.-H.; Jie, S.; Zhang, S.; Zhang, W.; Song, Y.; Ma, H.; *Organometallics* **2006**, *25*, 666.
72. Zhang, M.; Zhang, W.; Xiao, T.; Xiang, J.-F.; Hao, X.; Sun, W.-H.; *J. Mol. Catal. A* **2010**, *320*, 92.
73. Jie, S.; Zhang, S.; Sun, W.-H.; Kuang, X.; Liu, T.; Guo, J.; *J. Mol. Catal. A* **2007**, *269*, 85.
74. Jie, S.; Zhang, S.; Wedeking, K.; Zhang, W.; Ma, H.; Lu, X.; Deng, Y.; Sun, W.-H.; *C. R. Chim.* **2006**, *9*, 1500.
75. Wang, L.; Sun, W.-H.; Han, L.; Yang, H.; Hu, Y.; Jin, X.; *J. Organomet. Chem.* **2002**, *658*, 62.

76. Sun, W.-H.; Zhang, S.; Jie, S.; Zhang, W.; Li, Y.; Ma, H.; Chen, J.; Wedeking, K.; Fröhlich, R.; *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4196.
77. Small, B.L.; Brookhart, M.; Bennett, A.M.A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049.
78. Small, B.L.; Brookhart, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7143.
79. Britovsek, G.J.P.; Bruce, M.; Gibson, V.C.; Kimberley, B.S.; Maddox, P.J.; Mastroianni, S.; McTavish, S.J.; Redsha, C.; Solan, G.A.; Stroemberg, S.; White, A.J.P.; Williams, D.J.; *Chem. Commun.* **1998**, 849.
80. Britovsek, G.J.P.; Bruce, M.; Gibson, V.C.; Kimberley, B.S.; Maddox, P.J.; Mastroianni, S.; McTavish, S.J.; Redsha, C.; Solan, G.A.; Stroemberg, S.; White, A.J.P.; Williams, D.J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8728.
81. Liu, J.-Y.; Zheng, Y.; Li, Y.-G.; Pan, L.; Li, Y.-S.; Hu, N.-H.; *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1233.
82. Britovsek, G.J.P.; Mastroianni, S.; Solan G.A.; Baugh, S.P.D.; Redshaw, C.; Gibson, V.C.; White, A.J.P.; Williams, D.J.; Elsegood, M.R.J.; *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2221.
83. Bianchini, C.; Giambastiani, G.; Guerrero, I.R.; Meli, A.; Passaglia, E.; Gragnoli, T.; *Organometallics* **2004**, *23*, 6087.
84. Su, B.; Zhao, J.; Zhang, Q.; Qin, W.; *Polym. Int.* **2009**, *58*, 1051.
85. Kim, I.; Han, B.H.; Ha, Y.-S.; Ha, C.-S.; Park, D.-W.; *Catal. Today* **2004**, *93–95*, 281.
86. Pelascini, F.; Peruch, F.; Lutz, P.J.; Wesolek, M.; Kress, J.; *Eur. Polymer J.* **2005**, *41*, 1288.
87. Zhang, Z.; Zou, J.; Cui, N.; Ke, Y.; Hu, Y.; *J. Mol. Catal. A* **2004**, *219*, 249.
88. Zhang, Z.; Chen, S.; Zhang, X.; Li, H.; Ke, Y.; Lu, Y.; Hu, Y.; *J. Mol. Catal. A* **2005**, *230*, 1.
89. Görl, C.; Alt, H.G.; *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 4580.
90. Ionkin, A.S.; Marshall, W.J.; Adelman, D.J.; Fones, B.B.; Fish, B.M.; Schiffhauer, M.F.; *Organometallics* **2008**, *27*, 1147.
91. Chen, Y.; Chen, R.; Qian, C.; Dong, X.; Sun, J.; *Organometallics* **2003**, *22*, 4312.
92. Chen, Y.; Qian, C.; Sun, J.; *Organometallics* **2003**, *22*, 1231.



93. Ionkin, A.S.; Marshall, W.J.; Adelman, D.J.; Fones, B.B.; Fish, B.M.; Schiffhauer, M.F.; *Organometallics* **2008**, *27*, 1902.
94. Bluhm, M.E.; Folli, C.; Döring, M.; *J. Mol. Catal. A* **2004**, *212*, 13.
95. Ionkin, A.S.; Marshall, W.J.; Adelman, D.J.; Fones, B.B.; Fish, B.M.; Schiffhauer, M.F.; *Organometallics* **2006**, *25*, 2978.
96. Scott, J.; Gambarotta, S.; Korobkov, I.; Budzelaar, P.H.M.; *Organometallics* **2005**, *24*, 6298.
97. Griffiths, E.A.H.; Britovsek, G.J.P.; Gibson, V.C.; Gould, I.R.; *Chem. Commun.* **1999**, 1333.
98. Khoroshun, D.V.; Musaev, D.G.; Vreven, T.; Morokuma, K.; *Organometallics* **2001**, *20*, 2007.
99. Raucoules, R.; de Bruin, T.; Raybaud, P.; Adamo, C.; *Organometallics* **2008**, *27*, 3368.
100. Cruz, V.L.; Ramos, J.; Martínez-Salazar, J.; Gutiérrez-Oliva, S.; Toro-Labbé, A.; *Organometallics* **2009**, *28*, 5889.
101. Martínez, J.; Cruz, V.; Ramos, J.; Gutiérrez-Oliva, S.; Martínez-Salazar, J.; Toro-Labbé, A.; *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 5023.
102. Britovsek, G.J.P.; Clentsmith, G.K.B.; Gibson, V.C.; Goodgame, D.M.L.; McTavish, S.J.; Pankhurst, Q.A.; *Catal. Commun.* **2002**, *3*, 207.
103. Bryliakov, K.P.; Semikolenova, N.V.; Zudin, V.N.; Zakharov, V.A.; Talsi, E.P.; *Catal. Commun.* **2004**, *5*, 45.
104. Bryliakov, K.P.; Semikolenova, N.V.; Zudin, V.N.; Zakharov, V.A.; Talsi, E.P.; *Organometallics* **2004**, *23*, 5375.
105. Talsi, E.P.; Babushkin, D.E.; Semikolenova, N.V.; Zudin, V.N.; Panchenko, V.N.; Zakharov, V.A.; *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 2046.
106. Zakharov, I.I.; Zakharov, V.A.; *Macromol. Theory Simul.* **2004**, *13*, 583.
107. Bryliakov, K.P.; Talsi, E.P.; Semikolenova, N.V.; Zakharov, V.A.; *Organometallics* **2009**, *28*, 3225.
108. Gibson, V.C.; Humphries, M.J.; Tellmann, K.P.; Wass, D.F.; White, A.J.P.; Williams, D.J.; *Chem. Commun.* **2001**, 2252.

109. Kooistra, T.M.; Knijnenburg, Q.; Smits, J.M.M.; Horton, A.D.; Budzelaar, P.H.M.; Gal, A.W.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 4719.
110. Steffen, W.; Blömker, T.; Kleigreve, N.; Kehr, G.; Fröhlich, R.; Erker, G.; *Chem. Commun.* **2004**, 1188.
111. Knijnenburg, Q.; Hettterscheid, D.; Kooistra, T.M.; Budzelaar, P.H.M.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1204.
112. Humphries, M.J.; Tellmann, K.P.; Gibson, V.C.; White, A.J.P.; Williams, D.J.; *Organometallics* **2005**, *24*, 2039
113. Gibson, V.C.; Tellmann, K.P.; Humphries, M.J.; Wass, D.F.; *Chem. Commun.* **2002**, 2316
114. Tellmann, K.P.; Humphries, M.J.; Rzepa, H.S.; Gibson, V.C.; *Organometallics* **2004**, *23*, 5503.
115. Dupont, J.; de Souza, R.F. ; Suarez, P.A.Z., *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667.
116. Sheldon, R.; *Chem. Commun.* **2001**, 2399.
117. Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L.; *J. Mol. Catal. A* **2002**, *182–183*, 419.
118. Chauvin, Y.; Olivier-Bourbigou, H.; *Chemtech* **1995**, *25*, 26.
119. Seddon, K.R.; *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1997**, *68*, 351.
120. Welton, T.; *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071.
121. Wasserscheid, P.; Keim, W.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772.
122. Welton, T.; *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2459.
123. Dupont, J.; Suarez, P.A.Z.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 2441.
124. Ohno, H.; Fukumoto, K.; *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1122.
125. Greaves, T.L.; Drummond, C.J.; *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 206.
126. Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L.; Morvan, D.; *Appl. Catal. A* **2010**, *373*, 1.
127. Hurley, F.H.; Wier, T.P.J. *Electrochem. Soc.* **1951**, *98*, 203.
128. Melton, T.J.; Joyce, J.; Maloy, J.T.; Boon, J.A.; Wilkes, J.S.; *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 3865.

129. Chauvin, Y.; Tiggelen, F.D.M.-V.; Olivier, H.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, **1993**, 1009.
130. Gilbert, B.; Chauvin, Y.; Guibard, I.; *Vibrational Spectroscopy* **1991**, *1*, 299.
131. Favre, F.; Forestiere, A.; Hugues, F.; Olivier-Bourbigou, H.; Chodorge, J.A.; *Oil Gas-Europ. Mag.* **2005**, *31*, 83.
132. Gilbert, B.; Olivier-Bourbigou, H.; Favre, F.; *Oil Gas Sci. Technol., Rev. IFP* **2007**, *62*, 745.
133. Gilbert, B., Chauvin, Y.; Olivier, H.; Tiggelen, F. Di Marco-Van; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3867.
134. Chauvin, Y.; Einloft, S.; Olivier, H.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 1149.
135. Ellis, B.; Keim, W.; Wasserscheid, P.; *Chem. Commun.* **1999**, 337.
136. Wasserscheid, P.; Eichmann, M.; *Catal. Today* **2001**, *66*, 309.
137. Thiele, D.; de Souza, R.F.; *J. Mol. Catal. A* **2007**, *264*, 293.
138. Wasserscheid, P.; Gordon, C.M.; Hilgers, C.; Muldoon, M.J.; Dunkin, I.R.; *Chem. Commun.* **2001**, 1186.
139. Chauvin, Y.; Olivier, H.; Wyrvalski, C.N. ; Simon, L.C.; de Souza, R.F.; *J. Catal.* **1997**, *165*, 275.
140. de Souza, R.F.; Thiele, D.; Monteiro, A.L.; *J. Catal.* **2006**, *241*, 232.
141. Wasserscheid, P.; Hilgers, C.; Keim, W.; *J. Mol. Catal. A* **2004**, *214*, 83.
142. Simon, L.C.; Dupont, J.; de Souza, R.F.; *Appl. Catal. A* **1998**, *175*, 215.
143. McGuinness, D.S.; Mueller, W.; Wasserscheid, P.; Cavell, K.J.; Skelton, B.W.; White, A.H.; Englert, U.; *Organometallics* **2002**, *21*, 175.
144. de Souza, R.F.; Leal, B.C.; de Souza, M.O.; Thiele, D.; *J. Mol. Catal. A* **2007**, *272*, 6.
145. Eichmann, M.; Keim, W.; Haumann, M.; Melcher, B.U.; Wasserscheid, P.; *J. Mol. Catal. A* **2009**, *314*, 42.
146. Olivier, H.; Laurent-Gerot, P.; *J. Mol. Catal. A* **1999**, *148*, 43.
147. Einloft, S.; Dietrich, F.K.; de Souza, R.F.; Dupont, J.; *Polyhedron* **1996**, *15*, 3257.

148. Bernardo-Gusmão, K.; Queiroz, L.F.T.; de Souza R.F.; Leca, V.; Loup, C.; Réau, R.; *J. Catal.* **2003**, *219*, 59.
149. Lecocq, V.; Olivier-Bourbigou, H.; *Oil Gas Sci. Technol., Rev. IFP* **2007**, *62*, 761.
150. Pei, L.; Liu, X.; Gao, H.; Wu, Q.; *Appl. Organometal. Chem.* **2009**, *23*, 455.
151. Song, K.-M.; Gao, H.-Y.; Liu, F.-S.; Pan, J.; Guo, L.-H.; Zai, S.-B.; Wu, Q.; *Catal. Lett.* **2009**, *131*, 566.
152. Alves, O.L.; *Quím. Nova* **1986**, *9*, 276.
153. Armarego, W.L.F.; Chai, C.L.L.; *Purification of Laboratory Chemicals*, 5a Ed., Elsevier Science, Burlington, 2003.
154. Pray, A.R.; In: Moeller, T.; *Inorganic Syntheses* **1957**, *5*, 153.
155. Kern, J.R.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1962**, *24*, 1105.
156. de Souza, R.F.; Dupont, J.; Consorti, C.S.; Suarez, P.A.Z.; In : L. S. Hegeudus, *Organic Syntheses* **2002**, *79*, 236.
157. de Souza, R.F.; Monteiro, A.L.; Seferin, M.; de Souza, M.O.; Stedile, F.C.; Wirvalski, C.N.; Baumvol, I.J.R.; *J. Coord. Chem.* **1996**, *40*, 311.
158. Hathaway, B.J.; Holah, D.G.; Underhill, A.E.; *J. Chem. Soc.* **1962**, 2444.
159. Schmidt, R.; Welch, M.B.; Palackal, S.J.; Alt, H.G.; *J. Mol. Catal. A* **2002**, *179*, 155.
160. Qian, C.; Gao, F.; Chen, Y.; Gao, L.; *Synlett* **2003**, *10*, 1419.
161. Reddy, S.S.; Radhakrishnan, K.; Sivaram, S.; *Polym. Bull.* **1996**, *36*, 165.
162. Wyrvaslki, C.N.; de Souza, M.O.; de Souza, R.F.; *Quim. Nova* **1996**, *19*, 493.
163. Deng, L.; Margl, P.; Ziegler, T.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 1094.
164. Zhang, Q.; Lana, I.G.D.; *Chem. Eng. Sci.* **1997**, *52*, 4187.
165. de Souza, R.F.; Simon, L.C.; Alves, M.C.M.; *J. Catal.* **2003**, *214*, 165.
166. Kermagoret, A.; Tomicki F.; Braunstein, P.; *Dalton Trans.* **2008**, 2945.
167. Chauvin, Y.; Gaillard, J.F.; Quang, D.V.; Andrews, J.W.; *Chem. Ind.* **1974**, 375.

168. Chandran, D.; Kwak, C.H.; Oh, J.M.; Ahn, I.Y.; Ha, C.-S.; Kim, I.; *Catal. Lett.* **2008**, *125*, 27.
169. Sun, T.; Wang, Q.; Fan, Z.; *Polymer* **2010**, *51*, 3091.
170. Chen, E.Y.-X.; Marks, T.J.; *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391.
171. Skobelev, I.Y.; Panchenko, V.N.; Lyakin, O.Y.; Bryliakov, K.P.; Zakharov, V.A.; Talsi, E.P.; *Organometallics* **2010**, *29*, 2943.
172. Soshnikov, I.E.; Semikolenova, N.V.; Bushmelev, A.N.; Bryliakov, K.P.; Lyakin, O.Y.; Redshaw, C.; Zakharov, V.A.; *Organometallics* **2009**, *28*, 6003.
173. Azoulay, J.D.; Itigaki, K.; Wu, G.; Bazan, G.C.; *Organometallics* **2008**, *27*, 2273.
174. Froese, R.D.J.; Musaev, D.G.; Morokuma, K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1581.
175. Pelascini, F.; Peruch, F.; Lutz, P.J.; Wesolek, M.; Kress, J.; *Eur. Polymer J.* **2005**, *41*, 1288.
176. Small, B.L.; *Organometallics* **2003**, *22*, 3178.
177. Popeney, C.; Guan, Z.; *Organometallics* **2005**, *24*, 1145.
178. Popeney, C.S.; Guan, Z.; *Macromolecules* **2010**, *43*, 4091.
179. Zhu, D.; Budzelaar, P.H.M.; *Organometallics* **2008**, *27*, 2699.
180. Talzi, E.P.; Babushkin, D.E.; Semikolenova, N.V.; Zudin, V.N.; Zakharov, V.A.; *Kinet. Catal.* **2001**, *42*, 147.