

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

**OLIGOMERIZAÇÃO DO ETENO USANDO COMPLEXOS
Ni-DIIMINA IMOBILIZADOS EM PENEIRAS MOLECULARES
MODIFICADAS COM LÍQUIDOS IÔNICOS**

Camila Pedot Aguilar

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, março de 2011.

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

OLIGOMERIZAÇÃO DO ETENO USANDO COMPLEXOS
Ni-DIIMINA IMOBILIZADOS EM PENEIRAS MOLECULARES
MODIFICADAS COM LÍQUIDOS IÔNICOS

Camila Pedot Aguilar

Dissertação realizada sob orientação do Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza e co-orientação da Prof^a. Dr^a. Katia Bernardo Gusmão, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

Porto Alegre, março de 2011.

Dedico este trabalho de pesquisa...

Aos meus pais Ademir e Aladir por seu amor incondicional.

Aos meus irmãos Rogério e Renata meus eternos amigos e companheiros.

Aos meus cunhados Virgínea e Diego.

A minha família Busatta por todo o carinho.

Ao meu amor Cassiano Busatta por toda paciência, apoio e incentivo!!!

Agradecimentos

Aos meus orientadores Roberto Fernando de Souza e Katia Bernardo Gusmão pelo apoio, confiança e amizade em mim depositada nesses dois anos.

A Professora Sibeles Pergher e ao Professor Rogério Dallago pelas análises e pela disponibilidade na utilização da mufla.

A Cláudia Cassol pelas análises de BET.

A todas as minhas amigas pela amizade, conversas e desabafos durante toda essa minha caminhada.

Aos colegas do Laboratório de Reatividade e Catálise pela amizade, risadas, paciência e por toda a ajuda.

Ao meu grande amigo Marcelo Luis Mignoni pela zeólita beta fornecida.

Ao Instituto de Química da UFRGS.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de mestrado.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1	OLIGOMERIZAÇÃO CATALÍTICA DE ETENO	3
2.2	CATALISADORES HOMOGÊNEOS A BASE DE NÍQUEL	3
2.2.1	Complexos de Níquel-diimina	5
2.2.2	Mecanismo de Oligomerização empregando complexos de Níquel	9
2.2.3	Principais Processos Industriais de Oligomerização de olefinas	10
2.2.3.1	Shell Higher Olefin Process - SHOP	11
2.2.3.2	Dimersol	12
2.2.3.3	Alfabutol	12
2.2.3.4	Difasol	12
2.3	CATALISADORES HETEROGÊNEOS A BASE DE NÍQUEL	13
2.3.1	Sistemas Suportados em Peneiras Moleculares	13
2.3.1.1	Zeólita Beta	14
2.3.1.2	MCM-41	16
2.3.2	Sistemas Utilizando Líquidos Iônicos	19
2.3.3	Catalisadores suportados na fase líquido iônico	20
3	OBJETIVOS	24
3.1	OBJETIVO GERAL	24
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	24
4	PARTE EXPERIMENTAL	25
4.1	SÍNTESES	25
4.1.1	Síntese do ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno	26
4.1.2	Síntese do aduto <i>bis</i> -(acetonitrila) dibromo-níquel(II)	28
4.1.3	Síntese do complexo dibromo-1,5- <i>bis</i> fenil-2,4-pentanodiimina níquel(II)	28
4.1.4	Síntese dos Líquidos Iônicos	29
4.1.4.1	Cloreto de 1-(3-trimetoxisililpropil)-3-metilimidazólio	29
4.1.4.2	Tetrafluoroborato de 1-(3-trimetoxisililpropil)-3 metilimidazólio	30
4.1.5	Síntese da Zeólita Beta	31
4.1.6	Síntese da Sílica Mesoporosa – [Si]-MCM-41	31
4.1.7	Síntese da Sílica Mesoporosa – [Si,Al]-MCM-41	32
4.1.8	Síntese das Peneiras Moleculares Modificadas com Líquido Iônico Sililado	32
4.1.9	Complexo de Ni(II) suportado na Peneira Molecular Modificada	33
4.2	TÉCNICAS E EQUIPAMENTOS DE ANÁLISE	33
4.2.1	Cromatografia em Fase Gasosa (CG)	33
4.2.2	Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	34
4.2.3	Análise Elementar (CHN)	34
4.2.4	Análise Termogravimétrica (TGA)	34
4.2.5	Adsorção de N ₂	35
4.2.6	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV)	35
4.2.7	Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível (UV-VIS)	35
4.2.8	Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)	35
4.2.9	Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)	36
4.2.10	Difração de Raios-X (XRD)	36
4.3	TESTES CATALÍTICOS	37
4.3.1	Reação de reciclo do catalisador	38

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS SINTETIZADOS	39
5.1.1	Caracterização do Ligante	39
5.1.2	Caracterização do complexo	41
5.1.3	Suporte – LIMCM-41, LIAI-MCM-41 e LiZeo β	43
5.1.4	Complexos heterogeneizados – NiLiZeo β , NiLIMCM-41 e NiLIAI-MCM-41	52
5.2	REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO	56
5.2.1	Testes Catalíticos em Fase Homogênea	56
5.2.2	Testes Catalíticos em Fase Heterogênea	58
5.2.2.1	NiLiZeo β	58
5.2.2.2	Reciclo do complexo NiLiZeo β	60
5.2.2.3	NiLIMCM-41	61
5.2.2.4	NiLIAI-MCM-41	62
6	CONCLUSÕES	63
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Complexos de Ni(II) com ligantes 2-piridilfosfol ³³ .	5
Figura 2: Complexo α -diimina de Ni ³⁵ .	6
Figura 3: Estruturas dos complexos com o: 3 ligante β -diimina e 4 ligante α -diimina (Complexo de Brookhart).	6
Figura 4: Complexos Ni-diimina.	7
Figura 5: Complexo Dibromo Ni (II) com diferentes substituintes arila.	7
Figura 6: Estrutura molecular dos complexos de Zr (8), Fe (9), Ni (10) e Co (11) empregados nas reações de polimerização. Em todas as estruturas, R = SiMe ₃ e R' = piperidina.	9
Figura 7: Esquema do ciclo catalítico da dimerização do buteno e isomerização do 1-buteno.	10
Figura 8: Estrutura do complexo quelato de níquel, segundo Keim e colaboradores.	11
Figura 9: Diferenças estruturais das peneiras moleculares.	14
Figura 10: Estrutura da zeólita beta.	15
Figura 11: Estrutura do complexo dibromo-1,5-bis(fenil)-2,4-pentanodiiminaNi(II) ⁵ .	15
Figura 12: Estruturas das peneiras moleculares mesoporosas: a) hexagonal; b) cúbica; c) lamelar ⁴³ .	17
Figura 13: Estrutura do suporte mesoporoso MCM-41.	17
Figura 14: Estrutura do cátion 1,3-dialquilimidazólio.	19
Figura 15: Estruturas dos complexos diiminofosforanos de Ni (II).	20
Figura 16: Imagem ilustrativa da imobilização do complexo no material mesoporoso MCM-41 modificado com líquido iônico.	21
Figura 17: Estrutura do complexo [Rh(NBD)(PPh ₃) ₂]PF ₆ .	22
Figura 18: Representação da síntese do ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno.	27
Figura 19: Estrutura do ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno.	27
Figura 20: Tautomerismo imino-enamina do ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno.	28
Figura 21: Síntese do complexo dibromo-1,5-bis(fenil)-2,4-pentanodiiminaNi(II).	29
Figura 22: Síntese do cloreto de 1-(3-trimetoxisililpropil)-3-metilimidazólio.	29
Figura 23: Cloreto de 1-(3-trimetoxisililpropil)-3-metilimidazólio	30

Figura 24: Síntese do tetrafluoroborato de 1-(3-trimetoxisililpropil)-3-metilimidazólio.	30
Figura 25: Tetrafluoroborato de 1-(3-trimetoxisililpropil)-3-metilimidazólio.	31
Figura 26: Síntese da peneira molecular modificada com líquido iônico sililado.	33
Figura 27: Reator de vidro utilizado nas reações de oligomerização.	37
Figura 28: Sistema utilizado para a reutilização do catalisador.	38
Figura 29: Espectro de infravermelho do ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno.	40
Figura 30: Espectro de absorção na região do UV-vis do ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno.	40
Figura 31: Espectro de infravermelho do complexo dibromo-1,5-bis-fenil-2,4-pentanodiiminaníquel(II).	42
Figura 32: Espectro de absorção na região do UV-vis do complexo dibromo-1,5-bisfenil-2,4-pentanodiiminaníquel(II).	42
Figura 33: Espectro de infravermelho da [Si]-MCM-41 modificada com o líquido iônico sililado (LIMCM-41).	44
Figura 34: Espectro de infravermelho da [Si,Al]-MCM-41 modificada com o líquido iônico sililado (LIAI-MCM-41).	44
Figura 35: Espectro de infravermelho da zeólita beta modificada com o líquido iônico sililado (LIZeo β).	45
Figura 36: Análise de DRX do material [Si]-MCM-41 e LIMCM-41.	46
Figura 37: Análise de DRX do material LIAI-MCM-41 e [Si,Al]-MCM-41.	46
Figura 38: Análise de DRX do material LIZeo- β e zeólita beta.	47
Figura 39: Caracterização da [Si]-MCM-41 através da análise de BET.	47
Figura 40: Caracterização da [Si,Al]-MCM-41 através da análise de BET.	48
Figura 41: Análise termogravimétrica da [Si]-MCM-41 com o líquido iônico sililado: LIMCM-41.	50
Figura 42: Análise termogravimétrica da [Si,Al]-MCM-41 com o líquido iônico sililado: LIAI-MCM-41.	51
Figura 43: Análise termogravimétrica da zeólita beta com o líquido iônico sililado: LIZeo β .	51
Figura 44: Espectro de infravermelho do complexo suportado na zeólita beta (NiLIZeo β).	52

Figura 45: Espectro de infravermelho do complexo suportado na [Si]-MCM-41 (NiLIMCM-41).-----	53
Figura 46: Espectro de infravermelho do complexo suportado na [Si,Al]-MCM-41 (NiLIAI-MCM-41).-----	53
Figura 47: Espectro de dispersão de energia do complexo NiLIZeo β .-----	54
Figura 48: Espectro de dispersão de energia do complexo NiLIMCM-41.-----	54
Figura 49: Espectro de Dispersão de Energia do complexo NiLIAI-MCM-41.-----	55

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Resultados dos testes catalíticos em reações de oligomerização de eteno ³⁵ . --8	
Tabela 2: Oligomerização de eteno com complexo beta-diimina de níquel sob condições homogênea (a) e heterogênea (b).----- 16	
Tabela 3: Reagentes utilizados e métodos de purificação. ----- 25	
Tabela 4: Expressões utilizadas para os cálculos de atividade e seletividade dos oligômeros.----- 38	
Tabela 5: Resultados da análise de CHN do ligante β -diimina. ----- 39	
Tabela 6: Resultados da análise de CHN do complexo de Ni(II). ----- 41	
Tabela 7: Resultados de BET para os suportes [Si]-MCM-41 e LIMCM-41, [Si,Al]-MCM-41 e LIAI-MCM-41, Zeo β e LIZeo β .----- 48	
Tabela 8: Resultados da análise de CHN dos suportes LIMCM-41, LIAI-MCM-41 e LIZeo β .----- 49	
Tabela 9: Resultado da análise de AAS do complexo de níquel-beta-diimina/Peneiras Moleculares. ----- 55	
Tabela 10: Resultados de atividade e seletividade dos testes catalíticos em meio homogêneo. ----- 57	
Tabela 11: Resultados dos testes catalíticos do complexo suportado na zeólita beta modificada com líquido iônico. ----- 59	
Tabela 12: Resultados dos testes catalíticos de reciclo do complexo suportado na Zeólita beta modificada com líquido iônico. ----- 60	
Tabela 13: Resultados dos testes catalíticos do complexo suportado na [Si]-MCM-41 modificada com líquido iônico – NiLIMCM-41. ----- 61	

RESUMO

O presente trabalho descreve o estudo da reação de oligomerização de eteno catalisada pelo complexo de níquel-beta-diimina imobilizado na zeólita beta, [Si]-MCM-41 e [Si,Al]-MCM-41 modificadas com líquidos iônicos. As caracterizações por DRX e BET dos suportes modificados – LIZeo β , LIMCM-41 e LIAI-MCM-41 – demonstraram que a organização do material foi mantida mesmo após a incorporação do líquido iônico. Através da análise de BET pode-se concluir que a imobilização do líquido iônico ocorreu dentro dos poros do suporte, pois as áreas superficiais diminuíram devido a incorporação de grandes quantidades de grupos orgânicos. Esses resultados sugerem que o líquido iônico pode ser confinado nos poros dos materiais utilizados como suporte.

As propriedades catalíticas dos materiais sintetizados foram testadas em diferentes condições reacionais, sendo que os parâmetros variados foram: razão Al/Ni, temperatura, pressão e número de mols do catalisador.

Os catalisadores homogêneos se mostraram mais ativos, porém pouco seletivos na reação de oligomerização de eteno quando comparados com os sistemas heterogêneos, fato que pode ser explicado devido ao efeito de confinamento sofrido pelos catalisadores no interior dos canais desses materiais utilizados como suporte. Os complexos de NiLIZeo β mostraram-se ativos, com atividades superiores a 23 s⁻¹ e seletividades maiores do que 80% de butenos, entre eles mais de 85% de 1-buteno, porém o sistema NiLIMCM-41 se mostrou menos ativo quando comparado com o anterior, com atividades superiores a 1 s⁻¹, com 100% de seletividade em butenos chegando a 96% de seletividade em 1-butenos. Já o sistema NiLIAI-MCM-41 se mostrou mais ativo quando comparado com o NiLIMCM-41, obtendo-se atividade de 2,3 s⁻¹ chegando a 90% de seletividade para 1-butenos.

ABSTRACT

This work describes the study of the ethylene oligomerization reaction catalyzed by nickel-beta-diimine complex immobilized on zeolite beta, [Si]-MCM-41 and [Si,Al]-MCM-41 modified with ionic liquids. The characterizations by XRD and BET modified brackets - LIZeo β , LIMCM-41 and LiAl-MCM-41 - have shown that the organization of the material was retained even after incorporation of the ionic liquid. Through the BET analysis can conclude that the immobilization of ionic liquid occurred inside the pores of the support, because the surface area decreased due to the incorporation of large amounts of organic groups. These results suggest that ionic liquid can be confined in the pores of the materials used as supports.

The catalytic properties of synthesized materials were tested in different reaction conditions, being that the parameters varied were: Al / Ni molar ratio, temperature, pressure and number of moles of the catalyst.

The homogeneous catalysts were more active, but less selective in oligomerization of ethylene compared to the heterogeneous systems, which can be explained by the effect of confinement suffered by the catalyst within the channels of these materials used as supports. NiLIZeo β complexes were active, with activities higher than 23 s^{-1} and selectivity higher than 80% of butenes, including more than 85% of 1-butene, but the system NiLIMCM-41 was less active when compared with the above, with activities above 1 s^{-1} , with 100% selectivity in butenes reaching 96% selectivity in 1-butenes. Since the system NiLiAl-MCM-41 was more active when compared with the NiLIMCM-41, resulting in activity of 2.3 s^{-1} reaches 90% selectivity to 1-butenes.

ABREVIATURAS

AAS	Espectrometria de Absorção Atômica
Al/Ni	Relação molar entre o alumínio, proveniente do alquilalumínio, e o níquel do precursor catalítico
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BMI.Cl	Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio
CDCl₃	Clorofórmio deuterado
CG	Cromatografia Gasosa
CHN	Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio
¹³C-NMR	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono
DEAC	Cloreto de dietilalumínio
EASC	Sesquicloreto de etilalumínio
EDS	Espectroscopia por Dispersão de Energia
FAAS	Espectrometria de absorção atômica com atomização por chama
¹H-NMR	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
IFP	Instituto Francês do Petróleo
IV	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho
LIAL-MCM-41	Al-MCM-41 modificada com o líquido iônico
LIMCM-41	MCM-41 modificada com o líquido iônico
LIZeoβ	Zeólita beta modificada com o líquido iônico
LLDPE	Polietileno linear de baixa densidade
MAO	Metilaluminoxano
[Si]-MCM-41	Mobil Composition of Matter 41
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NiLIAL-MCM-41	Complexo de níquel imobilizado na Al-MCM-41 modificada com o líquido iônico
NiLIMCM-41	Complexo de níquel imobilizado na MCM-41 modificada com o líquido iônico
NiLIZeoβ	Complexo de níquel imobilizado na Zeólita beta modificada com o líquido iônico
SHOP	Shell Higher Olefin Process
SILC	Catalisador suportado em líquido iônico

<i>TGA</i>	Análise Termogravimétrica
<i>TiBA</i>	Triisobutilalumínio
<i>TMA</i>	Trimetilalumínio
<i>Tppti</i>	Ligante tri(m-sulfonil)trifenil fosfina tris(1-butil-3-metil-imidazólio)
<i>UV-Vis</i>	Espectroscopia Eletrônica na Região do Ultravioleta/Visível
<i>XRD</i>	Difração de Raios-X

1 INTRODUÇÃO

A reação de oligomerização do eteno ocupa uma posição de grande importância na indústria petroquímica, pois permite a produção de olefinas leves, principalmente as α -olefinas, sendo que dependendo do tamanho da cadeia dessas α -olefinas, quando utilizadas em diferentes tipos de reações, podem ser obtidos vários produtos, sendo os mais importantes: polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) (C4-C10), poli- α -olefina (C4-C10), plastificantes (C6-C10), lubrificantes (C8-C10) e surfactantes (C12-C20)¹.

Dentre os processos comerciais para oligomerização do eteno, usando a catálise homogênea, destacam-se aqueles desenvolvidos pelas companhias Shell (SHOP)² e pelo IFP (Dimersol e Alfabutol)^{3,4}. Estes sistemas permitem a obtenção de produtos com elevada atividade e seletividade, porém apresentam a desvantagem da separação dos produtos do meio reacional fazendo com que isso aumente a dificuldade de reciclagem do catalisador. A utilização de sistemas catalíticos heterogêneos pode se tornar interessante para solucionar a questão da separação do catalisador dos produtos reacionais, aumentar a resistência dos catalisadores e viabilizar as suas reutilizações.

Atualmente, uma grande variedade de estruturas zeolíticas e materiais mesoporosos estão disponíveis, permitindo várias combinações com influência marcante no resultado final da reação⁵.

Como exemplo de uma estrutura zeolítica passível deste tipo de utilização, pode-se citar a zeólita beta, descrita em uma patente da Mobil Oil Corporation⁶. A zeólita beta é uma zeólita que apresenta um sistema tridimensional de canais de microporosos (diâmetro de 7,5 Å), circunscrito por anéis de 12 tetraedros, que pode ser sintetizada diretamente com uma relação Si/Al consideravelmente alta. Suas características de elevada acidez, estabilidade térmica, hidrotérmica e a facilidade de difusão de moléculas relativamente grandes, através de seus canais, fizeram desta zeólita um material muito interessante do ponto de vista catalítico.

O uso de sólidos mesoporosos como suporte, no caso [Si]-MCM-41 e [Si,Al]-MCM41, apresentou novas perspectivas, pois devido as suas características morfológicas e diâmetro dos poros entre 2 e 50 nm possibilitaram a introdução de compostos de maior impedimento estérico nas cavidades. Os sólidos [Si]-MCM-41 e [Si,Al]-MCM-41 (Mobil Composition of Matter 41)⁷ possuem grande estabilidade

térmica e apresentam um arranjo de poros hexagonal, com canais lineares e paralelos, construídos com uma matriz de sílica como uma colméia.

Nos últimos anos, tem-se empregado líquidos iônicos como solventes em diversos tipos de reações catalíticas (catálise bifásica). Recentemente, um novo tipo de imobilização foi descrito na literatura, no qual o complexo é suportado em líquido iônico ancorado em sílica mesoporosa e empregado em reações de hidroformilação^{8,9,10}, carbonilação¹¹, hidrogenação¹², reações de Heck¹³ e epoxidação¹⁴.

Neste trabalho, o complexo de níquel-beta-diimina foi imobilizado na zeólita beta, [Si]-MCM-41 e [Si,Al]-MCM-41, modificados com o líquido iônico tetrafluoroborato de 1-(3-trimetoxisililpropil)-3-metilimidazólio na presença de líquido iônico BMI.BF₄ em excesso. O catalisador obtido foi empregado em reações de oligomerização do eteno.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 OLIGOMERIZAÇÃO CATALÍTICA DE ETENO

A oligomerização seletiva de eteno tem sido um tema de grande interesse, tanto na área acadêmica quanto na indústria, sendo que nos últimos tempos, a demanda econômica do mercado deixou de produzir uma vasta gama de α -olefinas concentrando-se na produção seletiva das frações mais desejadas.

Os constituintes básicos mais comuns a serem submetidos ao processo de oligomerização com interesse tecnológico são as olefinas leves, como o eteno, propeno e buteno-1. Os produtos de interesse são as α -olefinas lineares, principalmente o buteno-1 que é um produto petroquímico de alto valor agregado e de maior interesse dentre os butenos, pois esse alceno pode ser utilizado como monômero na produção de polímeros, enquanto os 2-butenos são desejados para uso em processos de alquilações realizadas para aumentar a octanagem da gasolina.

O desenvolvimento de catalisadores de metais de transição para oligomerização e polimerização de eteno recebeu muita atenção nas últimas décadas^{15,16}. Um dos catalisadores mais conhecidos são os complexos de níquel do tipo SHOP que podem produzir α -olefinas lineares sem a utilização de um cocatalisador. Desde que Brookhart e colaboradores reportaram que complexos de α -diimina de níquel^{17,18,19} e de ferro^{20,21} foram altamente eficientes na oligomerização/polimerização de eteno na presença de MAO, vários outros complexos de níquel com ligantes do tipo [N,N]^{22,23}, [N,O]^{24,25,26}, [N,P]²⁷, [P,P]^{28,29} estão sendo explorados como precursores catalíticos na polimerização e/ou oligomerização de olefinas.

2.2 CATALISADORES HOMOGÊNEOS A BASE DE NÍQUEL

As reações de oligomerização e dimerização de eteno são realizadas utilizando catalisadores homogêneos de metais de transição e são importantes processos utilizados para converter matérias-primas básicas em produtos úteis e de grande valor comercial.

A pesquisa atual tem levado a um grande número de catalisadores que oligomerizam seletivamente eteno a butenos, hexenos e octenos³⁰. Para butenos, os mais conhecidos são os catalisadores de níquel, devido a sua elevada atividade e seletividade, uma vez que esses complexos favorecem fortemente a β -eliminação¹⁷.

A ativação destes complexos com cocatalisadores do tipo alquilalumínio seguida da reação com eteno levam a formação de oligômeros com alta atividade e seletividade ou uma mistura de oligômeros e polímeros³¹.

Wyrvalski e colaboradores³² descreveram o comportamento catalítico do complexo dicatiônico $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$ combinado com diferentes cocatalisadores do tipo alquilalumínio na dimerização do propeno, com o objetivo de mostrar a influência da natureza do composto alquilalumínio utilizado na reação. Esses sistemas se mostraram muito ativos na oligomerização de propeno e conduziram essencialmente a reações de dimerização. Alterações na razão alumínio/níquel (Al/Ni) e na natureza do composto alquilalumínio determinaram variações expressivas da atividade do sistema. Sendo que a frequência de rotação do sistema cresce na sequência: $\text{Al}_2\text{Et}_3 < \text{Al}_2\text{Et}_4\text{Cl}_2 < \text{Al}_2\text{Et}_2\text{Cl}_4 < \text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$. A proposta é de que a frequência de rotação aumenta com o aumento da acidez do cocatalisador, desde que o composto organoalumínio seja um agente alquilante suficientemente forte para assegurar a formação das espécies catalíticas ativas necessárias. A espécie ativa formada a partir do $\text{Al}_2\text{Et}_2\text{Cl}_4$ é a mais ácida, mas a sua eficiência em formar as espécie ativas é menor, pois apresenta um menor poder alquilante. O cocatalisador de maior eficiência, $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$, é aquele que tem o balanço adequado entre o poder alquilante e a acidez.

Em 2004, de Souza e colaboradores³³ avaliaram os ligantes 2-piridilfosfol com diferentes substituintes nos complexos de níquel (Figura 1) em reações de oligomerização de eteno na presença do cocatalisador alquilalumínio. Todos os complexos apresentaram, sob condições reacionais brandas (1,1 bar, 0°C), altas atividade catalíticas, com frequência de rotação variando em torno de 1,9 a 3,4 s^{-1} , onde os produtos majoritariamente são butenos (71-89%), entretanto sob as mesmas condições reacionais, a seletividade em buteno-1 é extremamente baixa (1-2%). Esses resultados mostram que os catalisadores contendo diferentes ligantes 2-piridilfosfol dão alta seletividade em buteno demonstrando ter um grande potencial na catálise homogênea.

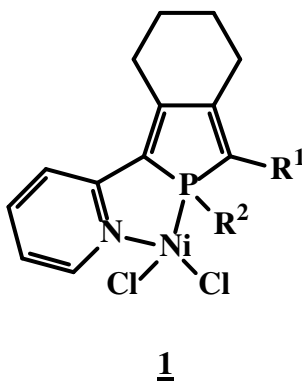
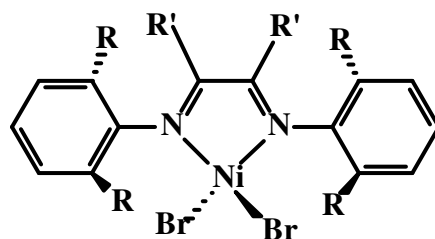


Figura 1: Complexos de Ni(II) com ligantes 2-piridilfosfol³³.

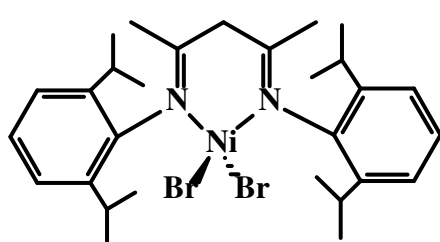
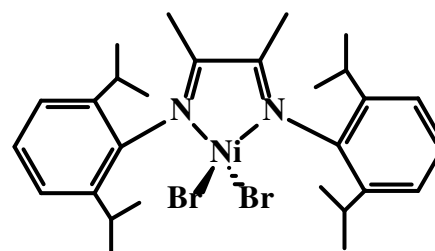
2.2.1 Complexos de Níquel-diimina

Novos estudos estão sendo realizados com o intuito de se obter melhores condições reacionais no processo de formação de oligômeros de eteno utilizando complexos níquel-diimina. Uma grande variedade de ligantes tem sido empregada com sucesso com esses sistemas, e a escolha cuidadosa dos ligantes pode ser usada para variar a composição do produto de oligômeros a polímeros.

Em uma publicação, Brookhart¹⁸ e colaboradores relataram o desenvolvimento de catalisadores de α -diimina de Ni(II) e Pd(II) que polimerizam eteno e α -olefinas. A explicação para a habilidade destes catalisadores de metais de transição em formar polímeros reside no volume estérico dos ligantes α -diimina. Os anéis arila do ligante α -diimina, como por exemplo na Figura 2, são aproximadamente ortogonais ao plano formado pelo metal coordenado aos átomos de nitrogênio, gerando impedimento estérico e dificultando a saída da cadeia polimérica. Também foi relatado que quando o complexo de níquel não possui ligantes *orto* as reações de β -eliminação são favorecidas o que resulta em formação de oligômeros.

2**R = *i*-Pr****R' = H, Me ou R', R' = 1,8 dinaftil**Figura 2: Complexo α -diimina de Ni³⁵.

Artur e colaboradores³⁴ sintetizaram catalisadores de níquel (II) contendo ligante β -diimina (complexo **3** da Figura 3), análogo aos complexos de Brookhart (complexo **4** da Figura 3), sendo que o complexo Ni- β -diimina, quando utilizado em reações de polimerização, foi menos ativo quando comparado ao complexo de Brookhart (complexo **4** da Figura 3).

34Figura 3: Estruturas dos complexos com o: **3** ligante β -diimina e **4** ligante α -diimina (Complexo de Brookhart).

Mais tarde, Brookhart¹⁷ e colaboradores relataram que, quando ligantes diimina sem substituintes volumosos na posição orto são usados, os catalisadores de níquel produzem uma distribuição do tipo Schulz-Flory de oligômeros de eteno (Figura 4).

Tabela 1: Resultados dos testes catalíticos em reações de oligomerização de eteno³⁵.

Complexo	TOF ^a	α -olefina/%	α
7.1	113	91	0,68
7.2	49	92	0,70
7.3	45	91	0,71
7.4	50	95	0,74

MAO, [Al]/[Ni] = 250; pressão 20 atm. ^a mol eteno consumido/mol de catalisador de Ni/h.

Um dos principais cocatalisadores utilizado no trabalho reportado por Brookhart e colaboradores, é o metilaluminoxano (MAO), que além de ter como função de ativar os catalisadores, tem funções especiais como inibidor da desativação do catalisador e captador de impurezas³⁶. Os sistemas catalíticos α -diimínicos de Ni/MAO apresentaram atividades comparáveis a dos catalisadores metalocênicos. Diversos estudos mostraram que diferentes ativadores tais como sesquicloreto de etilalumínio (EASC), cloreto de dietilalumínio (DEAC), trimetilalumínio (TMA) e triisobutilalumínio (TiBA) podem ter atividades equivalentes à do MAO e podem ser usados como cocatalisadores^{37,38}.

Em 2003, Zhou e colaboradores³⁹ publicaram um estudo em que os complexos de Zr (**8**), Fe (**9**), Ni (**10**) e Co (**11**), Figura 6, sintetizados a partir do sal de β -diimina-lítio, tiveram as suas propriedades catalíticas investigadas frente a reação de polimerização de eteno. A atividade catalítica desses complexos aumenta com a ordem: Fe < Co < Zr < Ni. O comportamento desses catalisadores de metais de transição, especialmente para olefinas, é influenciado pela configuração eletrônica e pelos sítios de coordenação insaturados com relação ao átomo central. Com o aumento do raio atômico dos íons do Fe para o Ni, o grau de coordenações insaturadas também aumentou e, assim, o complexo de níquel possui uma elevada atividade catalítica.

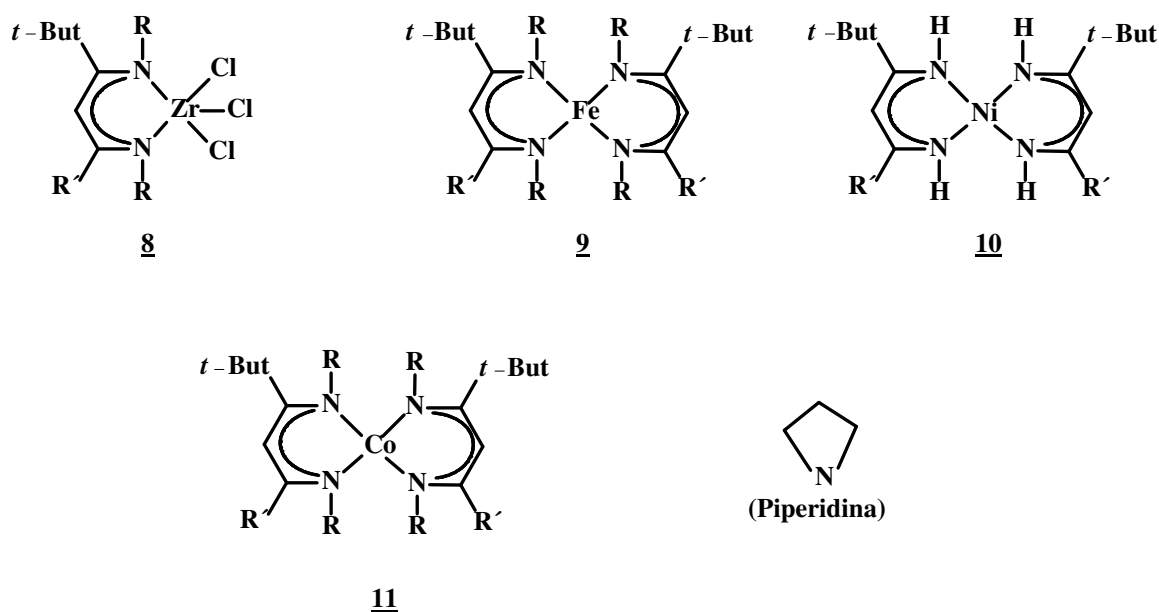


Figura 6: Estrutura molecular dos complexos de Zr (**8**), Fe (**9**), Ni (**10**) e Co (**11**) empregados nas reações de polimerização. Em todas as estruturas, R = SiMe₃ e R' = piperidina.

2.2.2 Mecanismo de Oligomerização empregando complexos de Níquel

A oligomerização de olefinas efetuada por um sistema do tipo Ziegler-Natta, compreende a inserção da ligação dupla da olefina reagente em uma ligação metal-carbono ou metal-hidreto de um complexo organometálico. Os sistemas que envolvem um intermediário do tipo metal-hidreto, como observado na Figura 7, são os mais observados e, portanto o que melhor pode explicar o mecanismo de um grande número de catalisadores de metais de transição nas reações de oligomerização.

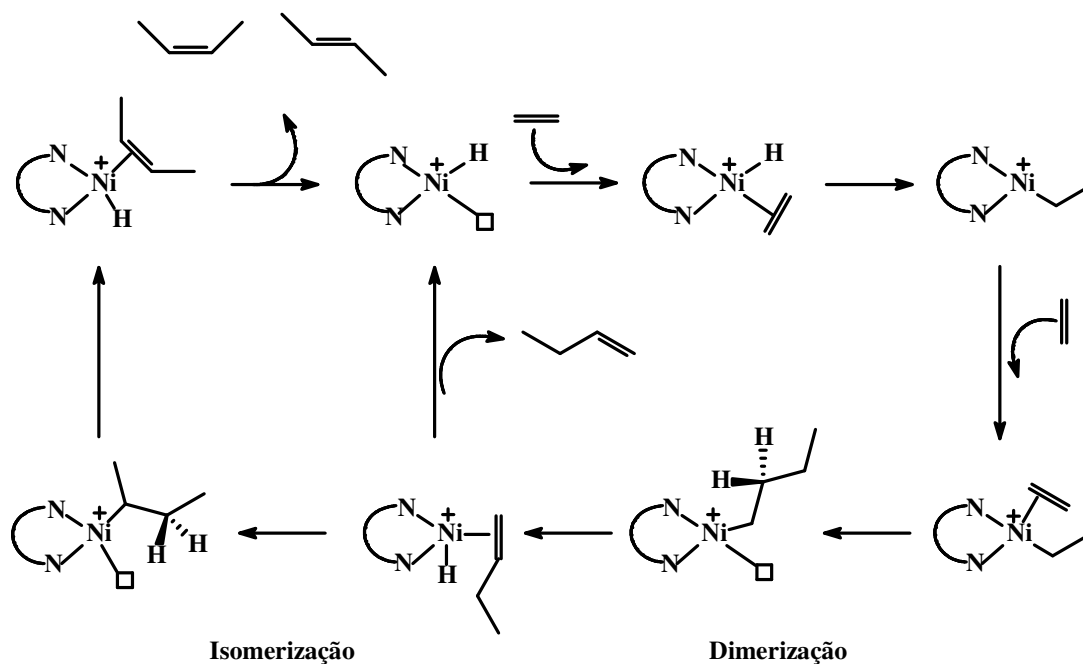


Figura 7: Esquema do ciclo catalítico da dimerização do buteno e isomerização do 1-buteno.

Com a formação da espécie ativa níquel-hidreto, formado pelo cocatalisador alquilalumínio, cria-se um sítio vago para a coordenação do eteno. A seguir ocorre a inserção do eteno na ligação Ni-H, obtendo-se uma ligação Ni-etil e um novo sítio vacante. O crescimento da cadeia de carbono ocorre através de sucessivas coordenações e inserções de eteno ao níquel e à ligação Ni-alkil. Através da eliminação do hidrogênio β (β-eliminação) formam-se as α-olefinas lineares, e a espécie ativa é regenerada.

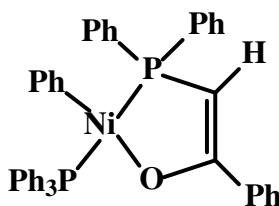
As olefinas internas ou ramificadas são formadas pela coordenação e posterior isomerização, ou pela inserção da α-olefina na ligação níquel-alkil. Porém, o eteno coordena-se ao níquel mais facilmente que as α-olefinas, favorecendo a alta linearidade e alta porcentagem das α-olefinas.

2.2.3 Principais Processos Industriais de Oligomerização de olefinas

Os principais processos comerciais de oligomerização de olefinas, usando catalisadores homogêneos, foram desenvolvidos por empresas como a Shell (Processo SHOP) e como o IFP (Processos Dimersol, Alfabutol e Difasol).

2.2.3.1 Shell Higher Olefin Process - SHOP

Desenvolvido pela Shell em 1977, o processo SHOP é um importante processo de oligomerização em meio homogêneo que faz uso de complexos organometálicos de níquel, representados comumente como NiP[^]O por ter um ligante bidentado ligado ao níquel por um átomo de fósforo e um átomo de oxigênio. Na Figura 8 está representado um exemplo deste tipo de catalisador desenvolvido por Keim e colaboradores em 1975.



12

Figura 8: Estrutura do complexo quelato de níquel, segundo Keim e colaboradores⁴⁰.

Devido ao fato de que os catalisadores do tipo SHOP produzem uma ampla gama de olefinas, indo desde as baixas massas moleculares até massas moleculares elevadas, existe a necessidade de acoplar a esse processo reações de isomerização e metátese, diminuindo a quantidade de oligômeros leves e pesados obtidos e maximizando o aproveitamento em termos de produtos com elevado valor agregado.

A grande vantagem desta combinação de diferentes etapas é a alta flexibilidade para produzir uma larga variedade de olefinas, que estão dentro da faixa de peso molecular requerida comercialmente.

Na primeira etapa, o eteno é oligomerizado na presença de um catalisador homogêneo do tipo níquel-fosfina, numa faixa de temperatura que varia de 90-100°C e pressões na ordem de 100-110 bar. O solvente utilizado é de natureza polar, usualmente o polióis, que são imiscíveis com as olefinas formadas durante a reação catalítica, gerando uma mistura de olefinas lineares na faixa C4-C40, com distribuição do tipo Schulz-Flory.

As olefinas formadas são imiscíveis com o solvente polar, fase que contém o catalisador, que é assim facilmente separado o que possibilita o seu reaproveitamento repetidas vezes, ou seja, sua reciclagem.

Na segunda etapa do processo, ocorre isomerização da dupla ligação das frações

inferiores a C₆ e superiores a C₁₈, com o uso de um catalisador de potássio, gerando uma mistura em equilíbrio de alcenos internos.

Na última etapa, a mistura atravessa um leito sobre um catalisador de molibdênio suportado em alumina, responsável pela metátese das olefinas internas obtidas na etapa anterior.

2.2.3.2 Dimersol

Chauvin e colaboradores, do Instituto Francês do Petróleo (IFP) desenvolveram catalisadores para a dimerização do propeno e buteno, os quais são altamente ativos⁴¹. O sistema catalítico deste processo industrial é do tipo Ziegler-Natta constituído de sais de níquel e de compostos alquilalumínio, sendo este empregado em meio homogêneo. Os dímeros do propeno são majoritariamente empregados para melhorar o número de octanagem da gasolina. O processo Dimersol também tem encontrado aplicação na dimerização de buteno para preparação de plastificantes.

2.2.3.3 Alfabutol

O processo Alfabutol⁴² compreende a dimerização seletiva do eteno a buteno-1 na presença de sistemas catalíticos compostos por metais de transição, no caso o Ti, e cocatalisadores do tipo alquilalumínio, como o AlEt₃.

Esse processo é caracterizado por operar a baixas temperaturas (50 – 60°C), e pressões, suficientes para manter os reagentes na fase líquida e sem uso de solventes.

2.2.3.4 Difasol

Este processo baseia-se na dimerização de alcenos, geralmente propeno e buteno, a hexeno e octeno. É um processo muito importante desenvolvido pelo Instituto Francês do Petróleo (IFP), empregando líquidos iônicos organocloroaluminatos como solvente e um catalisador de níquel. A reação ocorre mediante um sistema bifásico onde o

catalisador fica dissolvido na fase líquido iônico e os produtos ficam em uma segunda fase, facilitando a separação.

2.3 CATALISADORES HETEROGÊNEOS A BASE DE NÍQUEL

A heterogeneização de catalisadores homogêneos é um campo de interesse permanente, como forma de solucionar os problemas de separação dos produtos do meio reacional ocorridos nas reações em meio homogêneo. A vantagem da catálise heterogênea sobre a catálise homogênea é a utilização de suportes como meio de imobilização de metais para promover as reações desejadas. O uso de suportes permite uma fácil separação dos produtos do meio reacional, uma vez que o catalisador é um sólido e os produtos líquidos ou gasosos, dependendo do sistema em estudo, além de permitir a reutilização deste catalisador.

2.3.1 Sistemas Suportados em Peneiras Moleculares

Segundo Pastore⁴³, peneiras moleculares são sólidos, com porosidade definida e com capacidade de distinção de moléculas por suas dimensões e geometrias. Essa distinção de moléculas baseada nas dimensões moleculares é o efeito de peneiramento molecular.

As peneiras moleculares mesoporosas e as zeólitas, como por exemplo [Si]-MCM-41, [Si,Al]-MCM-41 e a zeólita Beta, são materiais que adquiriram importância como catalisadores e adsorventes. Sua utilização se concentra em processos empregando moléculas relativamente pequenas devido ao tamanho dos seus poros estarem em torno de 20-100Å^{44,45} para o primeiro caso e 8Å⁴⁶ para o segundo.

Além das propriedades de peneiramento molecular, esses materiais apresentam outras propriedades características, como alta capacidade de adsorção, troca iônica e acidez de Brønsted e de Lewis, devido a substituição isomórfica de íons silício por alumínio, como pode ser observado na Figura 9.

Na sílica (estrutura **13** da Figura 9), cada átomo de silício está ligado a quatro átomos de oxigênio, sendo que neste caso o sistema está eletricamente neutro. Porém quando ocorre a substituição de um átomo de silício pelo metal alumínio, sendo este no

estado de oxidação +3, uma carga negativa é gerada (estrutura **14** da Figura 9), e essa carga negativa deve ser compensada por um íons compensadores de carga na superfície desse suporte, porém esses íons apresentam mobilidade devido ao fato de não estarem ligados de forma covalente à essa estrutura.

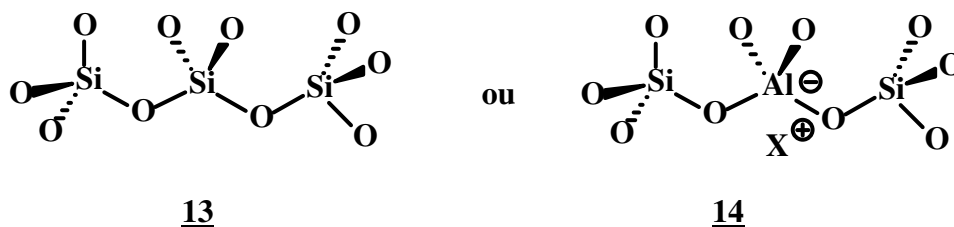


Figura 9: Diferenças estruturais das peneiras moleculares.

2.3.1.1 Zeólita Beta

Zeólitas são aluminossilicatos microporosos hidratados com estruturas cristalinas extremamente peculiares, largamente utilizados a nível mundial numa vasta gama de aplicações industriais tais como: remoção de íons e moléculas em soluções e misturas gasosas, desidratantes, desodorantes e agentes antibactérias, suportes de catalisadores, agentes suavizantes de adubo, formulação de detergentes, tratamento de efluentes, entre outros.

As estruturas zeolíticas são compostas pelo encadeamento de um átomo de silício ou alumínio, coordenado por quatro átomos de oxigênio em geometria tetraédrica, arranjados em uma estrutura cristalina. Este tipo de estrutura cristalina microporosa faz com que as zeólitas apresentem elevada área específica e se diferenciem de outros sólidos por impedir o acesso, ao seu interior, de moléculas maiores do que a dimensão de seus poros, daí a propriedade que originou o termo peneira molecular⁴⁶.

Devido ao seu excelente desempenho catalítico, a zeólita beta, tem sido amplamente aplicada em refino do petróleo e processos petroquímicos⁴⁷. A estrutura da zeólita, como pode ser observada na Figura 10, permite a transferência de matéria entre os espaços inter cristalinos, no entanto esta transferência é limitada pelo diâmetro dos poros da zeólita. Desta forma, só podem ingressar ou sair do espaço inter cristalino

aquelas moléculas cujas dimensões são inferiores a certo valor crítico, que varia de uma zeólita para outra⁴⁸.

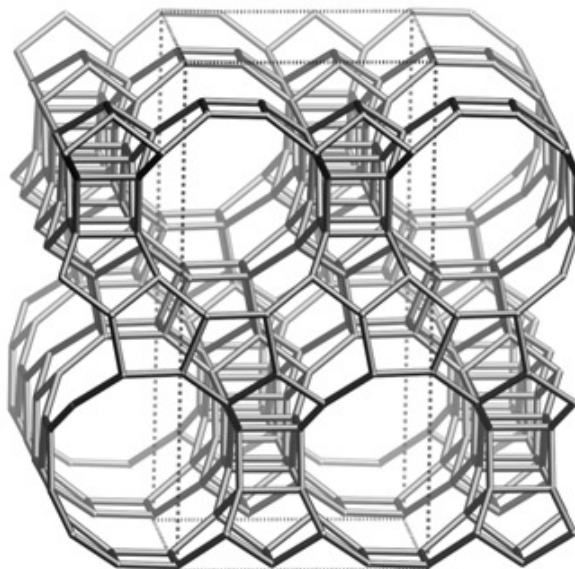
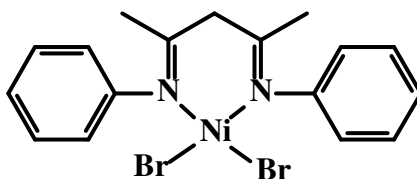


Figura 10: Estrutura da zeólita beta⁴⁹.

Em 2010 Mignoni e colaboradores⁵, relataram reações de oligomerização de eteno com o complexo níquel-beta-diimina, representado na Figura 11, ativado por metilaluminoxano (MAO) com uma relação Al/Ni 50 em meio homogêneo e heterogêneo. Para os testes catalíticos em meio heterogêneo o complexo foi suportado na zeólita beta sintetizada utilizando o líquido iônico BMI.Cl como direcionador de estrutura. Neste caso, a zeólita não foi calcinada, sendo realizadas as reações com o líquido iônico nos canais desse material. Foi utilizado em ambas as reações 5 bar de eteno, 23°C, 10 µmol do complexo de níquel em isooctano durante 30 min. Como pode ser observado na Tabela 2 o sistema heterogêneo (Entrada 3) se mostrou mais ativo quando comparado com o análogo homogêneo (Entrada 1) para a oligomerização de eteno. O complexo de níquel incorporado na zeólita beta apresentou alta seletividade para butenos (em torno de 94%) sendo que destes 85,7% para buteno-1.



15

Figura 11: Estrutura do complexo dibromo-1,5-bis(fenil)-2,4-pentanodiiminaNi(II)⁵.

Tabela 2: Oligomerização de eteno com complexo beta-diimina de níquel sob condições homogênea (a) e heterogênea (b).

Entrada	Sistema	Al/Ni	TOF/h ⁻¹	S (% C ₄)	S (% C _{4-α})
1	a	50	739	44,3	55,2
2	b	25	1430	93,0	86,5
3	b	50	1297	93,8	87,1
4	b	100	1553	91,3	85,7
5	b	200	1576	93,3	85,7

Condições reacionais: 5 bar, 10 μmol de complexo de níquel, 30 mL isooctano, 23°C, 0,5 h, cocatalisador MAO.

O aumento da atividade e, sobretudo, o aumento da seletividade em olefinas terminais (α -olefinas) conduz à conclusão de que a estrutura da zeólita beta funcionou como um suporte de foma seletiva, o que inibiu a re-coordenação e conseqüentemente a isomerização do buteno-1. Este é um caso em que o suporte zeolítico contribuiu fortemente para o desempenho do complexo de Ni, que deu origem a maior atividade e seletividade do sistema.

2.3.1.2 MCM-41

A busca de novos materiais, apresentando propriedade de peneiras moleculares contendo poros em uma faixa de diâmetros maiores (de 20 a 100Å), levou a descoberta pelos cientistas da Mobil, em 1992, de uma família de materiais denominados M41S⁵⁰, composta por três tipos de fases: uma com simetria hexagonal (MCM-41), apresentando um sistema de poros unidirecional, outra com simetria cúbica (MCM-48) e uma terceira fase lamelar (MCM-50), que sofre colapso quando é calcinada para remoção do tensoativo, como representado na Figura 12.

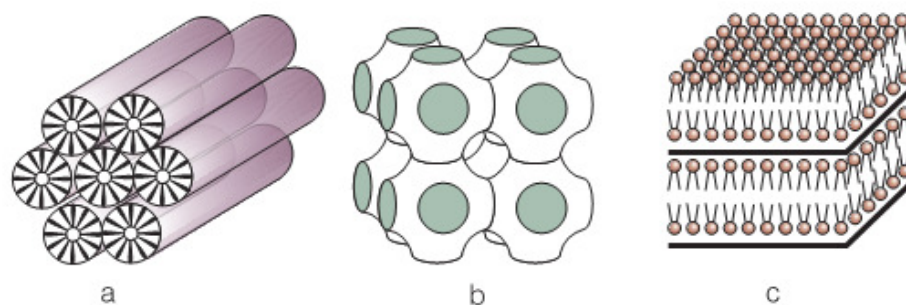


Figura 12: Estruturas das peneiras moleculares mesoporosas: a) hexagonal; b) cúbica; c) lamelar⁴³.

Dentre as fases estáveis, a MCM-41 é a mais estudada devido à facilidade de síntese quando comparada com a MCM-48. A MCM-41, como pode ser observada na Figura 13, possui uma regularidade no ordenamento dos poros, arranjo hexagonal de poros uniformes e bem definidos, com canais lineares constituídos por uma matriz de sílica. Além disso, apresenta área específica superior a $700 \text{ m}^2/\text{g}$, alta porosidade e elevada capacidade de adsorção. Devido aos seus poros de diâmetros bem definidos este material permite a difusão seletiva de moléculas em seu interior.

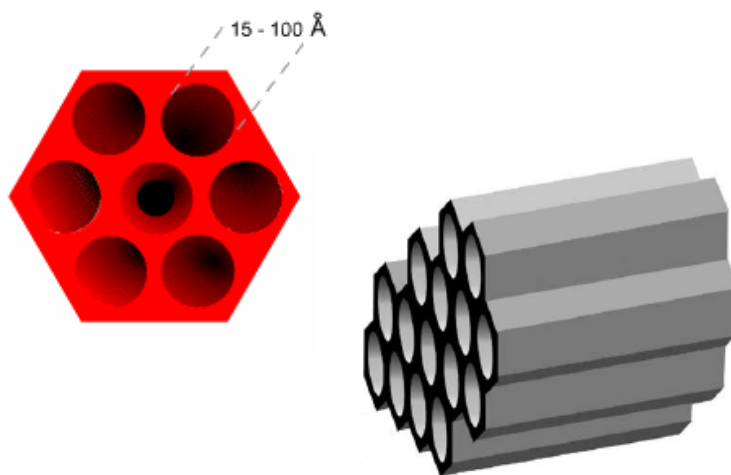


Figura 13: Estrutura do suporte mesoporoso MCM-41⁵¹.

É conhecido que a incorporação de alumínio nas estruturas que contêm somente silício gera sítios ácidos na estrutura. A incorporação do alumínio é de interesse especial, pois, como nas zeólitas, sua adição resulta na formação de sítios ácidos do tipo Brönsted e na presença de cátions compensadores de carga que permitem troca iônica. Estes materiais costumam ser representados por [Si,Al]-MCM-41.

Hulea e colaboradores⁵², em 2004, publicaram um estudo onde foi descrito a síntese do material mesoporoso Ni-Al-MCM-41 em diferentes razões Si/Al (10, 20, 30, 50 e 80). As propriedades catalíticas desses materiais, com diferentes concentrações de sítios ácidos, foi avaliada na reação de oligomerização de eteno. Conforme os resultados pode-se observar que a densidade dos sítios ácidos tem uma grande importância no controle da atividade dos catalisadores testados. A quantidade de oligômeros aumenta a medida que a concentração de sítios ácidos diminui de Ni-Al-MCM-41 (Si/Al = 10) – 0,072 mmol para Ni-Al-MCM-41 (Si/Al = 80) – 0,3 mmol. Para esclarecer o papel dos sítios ácidos foi realizado um novo teste catalítico na presença de um catalisador Ni-NH₄-Al-MCM-41 onde pode-se considerar que a maioria dos sítios ácidos foram neutralizados. Através desses testes resultados conclui-se que uma acidez muito baixa é tão prejudicial quanto a acidez muito elevada para a atividade catalítica e, portanto, considera-se que tanto o níquel quanto os sítios ácidos são necessários para a atividade catalítica.

Em 2010, de Souza e colaboradores⁵³ testaram a reatividade do complexo Ni(MeCN)₆(BF₄)₂ imobilizado em diferentes suportes: [Si]-MCM-41 e [Si,Al]-MCM-41 sintetizado com uma razão Si/Al = 30. O catalisador Ni/[Si]-MCM-41 apresentou alta atividade, de 3230 h⁻¹, na reação de oligomerização do eteno na presença de AlEt₃ como cocatalisador. No entanto, mesmo com a alta atividade o sistema chegou a uma seletividade de 73% para buteno e sendo 63% destes buteno-1, o que é uma seletividade satisfatória levando em consideração a elevada atividade do sistema. Os melhores valores de seletividade foram obtidos para o sistema Ni/[Si,Al]-MCM-41 com 95% para butenos e 88% para buteno-1. A baixa densidade eletrônica no níquel no suporte Ni/[Si,Al]-MCM-41, devido a presença de Al formando sítios ácidos no suporte, pode ser a responsável pelos baixos valores de atividade quando comparado aos obtidos pelo sistema Ni/[Si]-MCM-41.

Comparando-se os dois sistemas o Ni/[Si]-MCM-41 mostra maior atividade sem uma grande perda de seletividade para buteno-1, sendo este o melhor suporte para o complexo de níquel na reações de oligomerização.

2.3.2 Sistemas Utilizando Líquidos Iônicos

Nos últimos anos os químicos começaram a dar mais atenção a sistemas catalíticos que não podem ser definidos simplesmente como homogêneos ou heterogêneos. As pesquisas têm se concentrado em tentar aproveitar o que há de melhor em ambos os sistemas: a alta seletividade dos catalisadores homogêneos associada a facilidade de separação dos catalisadores heterogêneos. Essa junção é algumas vezes indicada chamando-se os catalisadores de homogêneos “heterogeneizados”.

Um sistema que visa combinar o que há de melhor nos catalisadores homogêneos e heterogêneos tem sido o uso de duas fases líquidas imiscíveis a temperatura ambiente, porém miscíveis em temperaturas elevadas.

Nos últimos anos o uso de catalisadores de metais de transição dissolvidos em sais fundidos em temperatura ambiente, ou líquidos iônicos, tem recebido uma grande atenção da comunidade científica. Na sua grande maioria, são derivados dos cátions 1,3-dialquilimidazólio, Figura 14, com contra-íons como $(PF_6)^-$, $(BF_4)^-$ e $(CF_3SO_3)^-$. Esses sistemas possuem baixa constante dielétrica, pontos de fusão menores do que $100^\circ C$ (e muitas vezes bem abaixo disso), uma viscosidade muito baixa e uma pressão de vapor efetivamente igual a zero. Estes líquidos iônicos normalmente são polares e são bons solventes de complexos inorgânicos (catalisadores), sendo imiscíveis com a maioria dos hidrocarbonetos. Sendo assim, eles fornecem uma alternativa para a catálise bifásica em que o catalisador é imobilizado no líquido iônico e podem ser facilmente separados dos produtos e reciclados, obtendo-se assim um sistema heterogêneo bifásico. Entre os diferentes tipos de líquidos iônicos disponíveis, os sais de imidazólio são amplamente utilizados, muitas vezes em combinação com compostos halogenioalumínio (III) ou alquilhalogenioalumínio (III)^{54,55,56}.



16

Figura 14: Estrutura do cátion 1,3-dialquilimidazólio.

As reações de oligomerização de eteno^{57,58,59}, propeno^{60,61} e buteno-1^{62,63} com catalisadores de níquel em líquidos iônicos foram relatados por diversos grupos de pesquisa ao longo dos últimos anos.

Em 2004, Bernardo-Gusmão⁶⁴ e colaboradores realizaram a síntese do complexo de diiminofosforano de Ni(II) (**17** - **20**), representados na Figura 15, sendo que estes combinados com um cocatalisador alquilalumínio foram ativos e seletivos para a oligomerização de eteno em reações em meio bifásico. Em fase homogênea, a seletividade está relacionada com a natureza dos ligantes diiminofosforanos. Em meio bifásico, com o líquido iônico 1-n-butil-3-metilimidazólio organocloroaluminato, ocorre um aumento da atividade do catalisador e diminuição da seletividade após a repetição de vários ciclos. Estes dados sugerem que os ânions organocloroaluminatos substituem o ligante diiminofosforano na esfera de coordenação das espécies ativas do níquel, gerando assim um sistema contendo ligantes mais ativos e menos seletivos. Em conclusão, os líquidos iônicos organocloroaluminatos não são solventes apropriados para os catalisadores do tipo Ziegler-Natta de Ni contendo ligantes orgânicos neutros clássicos.

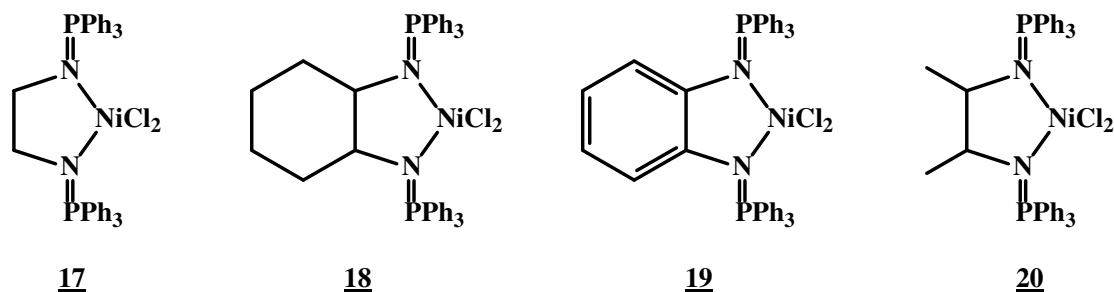


Figura 15: Estruturas dos complexos diiminofosforanos de Ni (II).

2.3.3 Catalisadores suportados na fase líquido iônico

Após o sucesso dos líquidos iônicos em sistemas bifásicos apareceu o interesse em sua utilização como modificadores de superfície de sólidos.

O conceito de catalisador suportado no líquido iônico envolve a superfície de um material de apoio que é modificada com uma camada de líquido iônico ligado covalentemente a esse material. O tratamento dessa superfície com líquidos iônicos adicionais formam várias camadas deste líquido iônico livre no material de suporte.

Essas camadas servem como a fase reacional na qual o catalisador homogêneo é dissolvido, como pode ser observado na imagem ilustrativa da Figura 16. Embora o material resultante seja um sólido, a espécie ativa está dissolvida no líquido iônico e comporta-se como um catalisador homogêneo. As vantagens de se utilizar o sistema líquido iônico suportado é que ele requer uma quantidade muito reduzida do líquido iônico, o que é desejável em termos econômicos⁶⁵.

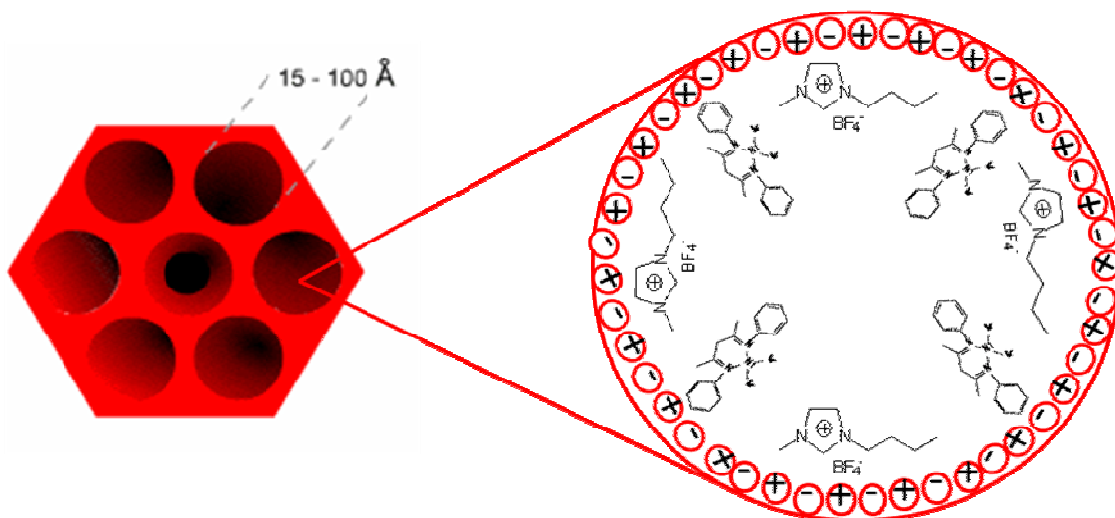
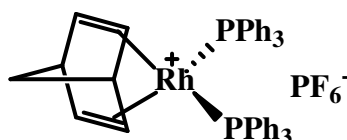


Figura 16: Imagem ilustrativa da imobilização do complexo no material mesoporoso MCM-41 modificado com líquido iônico.

Este sistema, no qual o catalisador é suportado em um material modificado com líquido iônico foi relatado por Mehnert⁸, sendo utilizado em reações de hidroformilação. Na investigação o substrato hexeno-1 foi tratado com gás (CO/H_2 com uma razão 1:1) para a produção de n-heptanal, sendo que o catalisador suportado no líquido iônico apresentou melhor atividade, de 65 min^{-1} , quando comparado com o sistema bifásico, de 23 min^{-1} . Essa diferença na atividade pode estar relacionada com a maior concentração de espécies de ródio na interface sendo que geralmente a área da interface no suporte é maior em comparação com o sistema bifásico. A fim de comparação também foi avaliada a reação em meio homogêneo, em tolueno, quando obteve-se 400 min^{-1} de atividade. Embora o sistema homogêneo é favorecido devido a sua alta atividade, o sistema suportado no líquido iônico é atraente em função da facilidade de separação do catalisador dos produtos do meio reacional bem como a possibilidade de sua reutilização.

Mehnert e colaboradores¹² reportaram o primeiro exemplo de transposição de um sistema de reação de hidrogenação catalítica homogênea, constituída de uma fase líquido iônico para um sistema no qual esta fase esta confinada na superfície de um material de suporte. Neste estudo foi utilizado o complexo $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$ (NBD – norbornadieno, PPh_3 – trifenilfosfina), o qual tem sido bem investigado tanto em líquidos iônicos quanto em meio orgânico para reações de hidrogenação.



21

Figura 17: Estrutura do complexo $[\text{Rh}(\text{NBD})(\text{PPh}_3)_2]\text{PF}_6$.

Para a preparação do catalisador, o ródio foi dissolvido no líquido iônico hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$, e acetona dando uma solução de cor laranja. Depois a mistura foi tratada com sílica gel e os componentes voláteis foram evaporados sob pressão reduzida obtendo-se assim um sólido de cor laranja. Este catalisador apresentou um aumento na atividade em comparação com a reação em meio homogêneo e no sistema bifásico. O catalisador homogêneo mostrou uma atividade de 46 min^{-1} em uma reação a 50°C , enquanto que o catalisador suportado no líquido iônico alcançou 447 min^{-1} para a mesma reação a 30°C . Com relação ao sistema bifásico líquido iônico, este apresentou 4 min^{-1} de atividade a 600 psi e 447 min^{-1} para o catalisador suportado sob condições similares nas reações. Este fato é atribuído ao efeito da concentração. Como a maior parte da reação ocorre na interface, entre a camada de líquido iônico e a fase orgânica, a área de interface e da concentração das espécies ativas são variáveis muito importantes. Assim, usando um suporte com alta área específica com uma pequena quantidade de líquido iônico a concentração de espécies ativas de ródio é significativamente maior na interface em comparação com o sistema bifásico.

Em reações de hidrogenação e hidroformilação, o sistema contendo o catalisador suportado em líquido iônico (SILC) tem sido aplicado com sucesso já que reduziu significativamente a quantidade da fase líquido iônico e permitiu à utilização da tecnologia de leito fixo. Nos testes catalíticos os catalisadores mostraram elevada

atividade e excelente estabilidade quando comparados com os sistemas homogêneos⁶⁶. Em resumo, o conceito de catalisadores suportados em líquido iônico foi usado com sucesso nas reações de hidrogenação e hidroformilação e pode ser expandida para outras áreas da catálise.

Com base nestes resultados nós nos propusemos a estudar o efeito do catalisador níquel-beta-diimina suportado nas peneiras moleculares modificadas com líquido iônico em reações de oligomerização de eteno.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal desse trabalho é investigar a potencialidade do desenvolvimento de novos sistemas nos quais o complexo níquel-beta-diimina será imobilizado em peneiras moleculares modificadas modificados com o líquido iônico tetrafluoroborato de 1-(3-trimetoxisililpropil)-3-metilimidazólio na presença de líquido iônico BMI.BF₄ em excesso. O trabalho visa à obtenção de catalisadores ativos para oligomerização de olefinas passíveis de serem reciclados.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver peneiras moleculares (zeólita beta, sílica [Si]-MCM-41 e [Si,Al]-MCM-41) modificadas com líquido iônico visando à obtenção de suportes para a imobilização dos complexos beta-diimina de níquel;
- Obter sistemas catalíticos ativos e seletivos para a oligomerização de olefinas empregando os peneiras moleculares modificadas com líquidos iônicos como suportes dos complexos visando catalisadores possíveis de serem regenerados.
- Testar as propriedades catalíticas do complexo beta-diimina de níquel homogêneo e heterogêneo em diferentes condições reacionais, os parâmetros a serem avaliados foram: razão Al/Ni, temperatura, pressão e número de mols do catalisador.
- Comparar os resultados obtidos dos complexos em meio homogêneo com os complexos heterogeneizados;
- Correlacionar as diferenças entre os materiais utilizados como suporte com as propriedades catalíticas dos sistemas.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 SÍNTESES

Todas as sínteses foram realizadas sob atmosfera inerte de argônio, empregando-se as técnicas de Schlenk. Para os testes catalíticos foi utilizado eteno (White Martins 99,99%). O cocatalisador sesquicloreto de etilalumínio, EASC, foi utilizado após prévia diluição em tolueno (solução 10 %).

O gás argônio, utilizado como atmosfera inerte, procedente da White Martins, com 99,99 % de pureza foi purificado através da passagem por uma coluna de remoção de oxigênio (catalisador BASF) seguida pela passagem por uma coluna de secagem preenchida com peneira molecular (Merck, 3 Å).

Os solventes utilizados foram tratados com agentes dessecantes e destilados antes do uso, como descritos na Tabela 3.

Tabela 3: Reagentes utilizados e métodos de purificação.

Produto	Fórmula	Origem	Pureza (%)	Método de Purificação
Tolueno	$C_6H_5CH_3$	Nuclear	P.A.	Destilado sobre Na^0
Clorofórmio	$CHCl_3$	Nuclear	P.A.	Destilado sobre P_2O_5
Acetilcetona	$C_5H_8O_2$	Vetec	99%	Destilação <i>Trap-a-trap</i>
Éter etílico	$(C_2H_5)_2^o$	Nuclear	P.A.	Destilado sobre Na^0
Anilina	C_6H_7N	Nuclear	P.A.	Destilação <i>Trap-a-trap</i>
Ácido Clorídrico	HCl	Quimex		-
Hexano	C_6H_{14}	Nuclear	P.A.	Destilado sobre Na^0
Diclorometano	CH_2Cl_2	Nuclear	P.A.	Destilado sobre P_2O_5
Carbonato de Sódio	Na_2CO_3	Vetec	P.A.	-
Acetonitrila	CH_3CN	Vetec	P.A.	Destilação <i>Trap-a-trap</i>

Produto	Fórmula	Origem	Pureza (%)	Método de Purificação
Brometo de Níquel (II)	NiBr ₂	Sigma Aldrich		-
1-Metilimidazol	C ₄ H ₆ N ₂	Sigma Aldrich		Destilação <i>Trap-a-trap</i>
3-Cloropropiltrimetoxissilano	C ₆ H ₁₅ ClO ₃ Si	Sigma Aldrich	97%	-
Acetona	C ₃ H ₆ O	Vetec	P.A.	Seca com CaSO ₄
Tetrafluoroborato de sódio	NaBF ₄	Sigma Aldrich		-
Brometo de Cetiltrimetilamônio	C ₁₉ H ₄₂ NBr	Sigma Aldrich	99%	-
Sílica Aerosil 200		Degussa		-
Hidróxido de tetrametilamônio	C ₄ H ₁₃ NO	Sigma Aldrich		-
Óxido de Alumínio	Al ₂ O ₃	Sigma Aldrich		-
Sesquicloreto de etilalumínio	(C ₂ H ₅) ₃ Al ₂ Cl ₃	Akzo Nobel		-

4.1.1 Síntese do ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno

Para a síntese do ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno, foi seguida a metodologia descrita por Tang e colaboradores⁶⁷.

Num balão de vidro com entrada para argônio, adicionou-se 30 mL de tolueno com 10 mL de acetilcetona (100 mmol) e 18 mL de anilina (200 mmol). Essa mistura foi resfriada em um banho de gelo seguida da adição lenta de 8,3 mL de ácido clorídrico concentrado para protonar o oxigênio da 2,4-pentanodiona. Após 24 h observou-se a formação de um precipitado. Filtrou-se a mistura reacional e lavou-se com hexano. O

sólido foi neutralizado e extraído pela adição de 8 mL de diclorometano, 50 mL de água destilada e 20 mL de solução saturada de carbonato de sódio e então, em uma pêra de separação, realizou-se a extração da fase orgânica. Concentrou-se a solução sob pressão reduzida e adicionou-se metanol para cristalização do ligante e deixou-se no freezer. Obteve-se 9,13g (36,5 mmol) do ligante com rendimento de 36,5 %. O produto obtido foi um sólido de cor amarela escura. A rota de síntese está ilustrada na Figura 18.

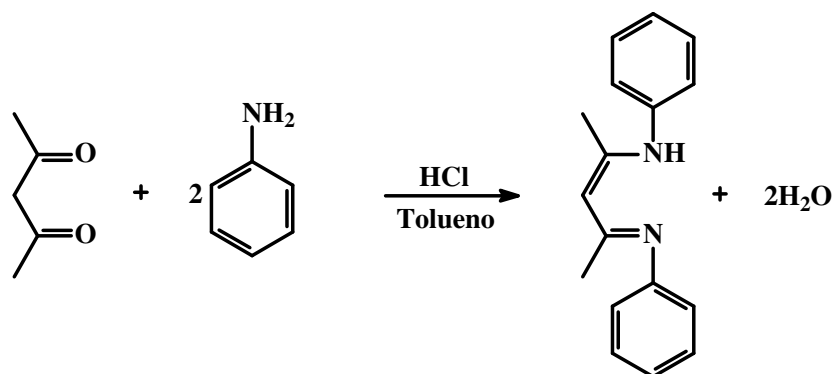


Figura 18: Representação da síntese do ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno.

O ligante, cuja estrutura está representada na Figura 19 foi caracterizado por RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz, Temp. ambiente, δ em ppm): 12,7 (s, 1H, H₉), 7,3-6,9 (m, 10H, H₄, H₅, H₆, H₇, H₈), 4,9 (s, 1H, H₂), 2 (6H, H₁, H₃).

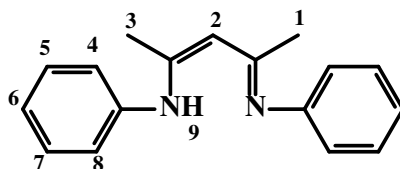


Figura 19: Estrutura do ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno.

A partir dos resultados de RMN-¹H, observa-se a presença do sinal em 12,7 ppm atribuído ao átomo de hidrogênio ligado ao nitrogênio indicando que o ligante encontra-se na forma enamida, com uma ligação de hidrogênio intramolecular⁶⁸ (em ressonância) conforme a Figura 20.

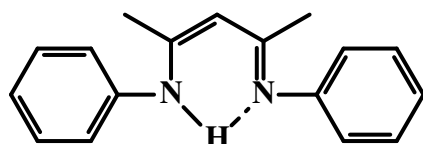


Figura 20: Tautomerismo imino-enamina do ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno.

4.1.2 Síntese do aduto *bis*-(acetonitrila) dibromo-níquel(II)

O aduto foi sintetizado de acordo com o método de Hathaway e colaboradores⁶⁹.

Em um tubo de Schlenk de 250 mL adicionou-se 120 mL de acetonitrila e em seguida adicionou-se 2,26g de NiBr₂ (anidro). Esta suspensão permaneceu sob refluxo a 80°C até apresentar uma coloração com tonalidade azul petróleo. Concentrou-se a solução final sob pressão reduzida até aproximadamente 40 mL, logo após filtrou-se em filtro Schlenk e lavou-se o sólido com 30 mL de acetonitrila e posteriormente secou-se sob fluxo de argônio.

4.1.3 Síntese do complexo dibromo-1,5-*bis*fenil-2,4-pentanodiimina níquel(II)

O complexo foi sintetizado de acordo com o método de Feldman e colaboradores³⁴. Em um tubo de Schlenk de 250 mL adicionou-se o ligante diimina sintetizado em 4.1.1 (0,77 g, 3,08 mmol) juntamente com 40 mL de diclorometano. A esta solução adicionou-se o aduto *bis*-(acetonitrila)dibromoNi(II) (0,914 g, 3,04 mmol). Submeteu-se essa solução a agitação magnética por 4 dias a temperatura ambiente. Após decorrido o tempo da síntese, concentrou-se a solução até aproximadamente 15 mL e filtrou-se em funil de vidro sinterizado, evaporou-se o solvente percolado no filtro sob vácuo, sendo o sólido resultante (roxo claro) o complexo de níquel (Figura 21). Obteve-se 0,48g do complexo com um rendimento de 33%.

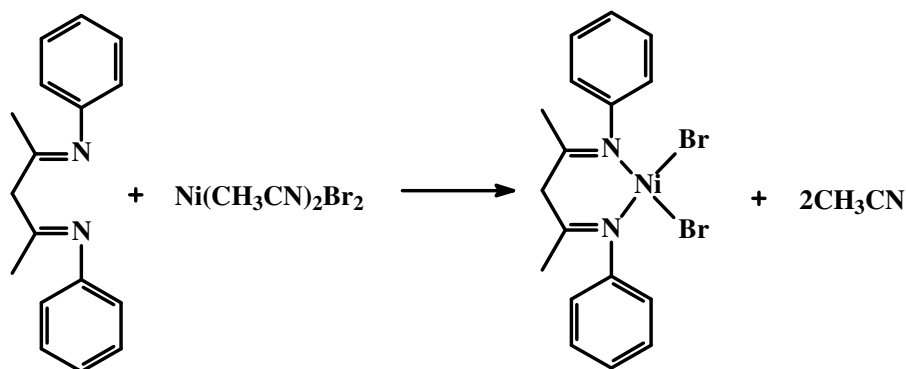


Figura 21: Síntese do complexo dibromo-1,5-*bis*(fenil)-2,4-pentanodiiminaNi(II).

4.1.4 Síntese dos Líquidos Iônicos

4.1.4.1 Cloreto de 1-(3-trimetoxisililpropil)-3-metilimidazólio

O procedimento empregado para preparação do líquido iônico foi realizado segundo metodologia proposta por Sahoo e colaboradores⁷⁰.

Para a síntese, pesou-se 3,36 g (40 mmol) de 1-metilimidazol e 7,92 g de 3-cloropropiltrimetoxisilano (40 mmol) e adicionou-se sob argônio em um balão. Manteve-se sob agitação durante 24 h a 95°C. Observou-se, após o aquecimento, a formação de um óleo viscoso.

A reação esquemática da síntese pode ser observada na Figura 22.

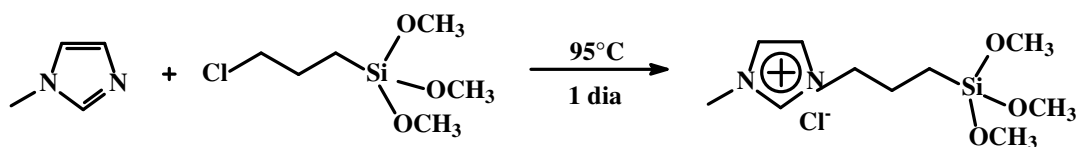


Figura 22: Síntese do cloreto de 1-(3-trimetoxisililpropil)-3-metilimidazólio.

As atribuições dos sinais de RMN-¹H e de RMN-¹³C do composto cloreto de 1-(3-Trimetoxisililpropil)-3-metilimidazólio, cuja estrutura está representada na Figura 23, são: RMN-¹H (CDCl₃, 300 MHz, temperatura ambiente, δ em ppm) 10,5 (s, 1H, H₉), 7,83 (s, 1H, H₈), 7,54 (s, 1H, H₇), 4,36 (t, 2H, H₆) ³J(HH)= 7,6Hz, 4,1 (s, 3H, H₁₀), 3,6 (s, 9H, H₁, H₂, H₃), 2,0 (m, 2H, H₅), 0,65 (t, 2H, H₄) ³J(HH)= 7,9Hz; RMN-¹³C (CDCl₃,

75 MHz, temperatura ambiente, δ em ppm) 138 (C9), 125-122 (C8, C7), 76 (C6), 51 (C1, C2, C3), 37 (C10), 24 (C5), 6 (C4).

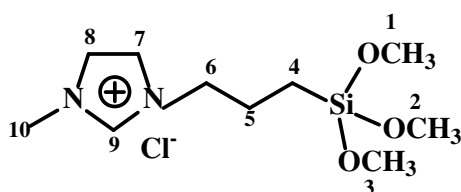


Figura 23: Cloreto de 1-(3-trimetoxisililpropil)-3-metilimidazólio

4.1.4.2 Tetrafluoroborato de 1-(3-trimetoxisililpropil)-3 metilimidazólio

A metodologia de síntese para este líquido iônico também foi realizada segunda metodologia proposta por Sahoo e colaboradores⁷⁰. Adicionou-se à solução acima descrita (3,2 g; 10 mmol) 15 mL de acetona e tetrafluoroborato de sódio (1,15 g; 10,5 mmol). Manteve-se a mistura sob agitação a temperatura ambiente por 3 dias. Em seguida, filtrou-se e evaporou-se o solvente.

A reação de formação do líquido iônico está representado na Figura 24 que foi analisado pelas técnicas de RMN ^1H e RMN de ^{13}C . Obteve-se 2,95 g do líquido iônico com rendimento de 85%.

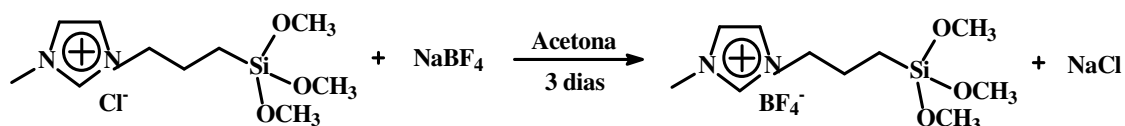


Figura 24: Síntese do tetrafluoroborato de 1-(3-trimetoxisililpropil)-3-metilimidazólio.

As atribuições dos sinais de RMN- ^1H e de RMN- ^{13}C do composto tetrafluoroborato de 1-(3-trimetoxisililpropil)-3-metilimidazólio, cuja estrutura está representada na Figura 25, são: RMN- ^1H (CDCl_3 , 300 MHz, Temp. ambiente, δ em ppm) 8,9 (s, 1H, H₉), 7,39 (s, 1H, H₈), 7,34 (s, 1H, H₇), 4,2 (t, 2H, H₆) $^3J(\text{HH})= 7,6\text{Hz}$, 3,9 (s, 3H, H₁₀), 3,6 (s, 9H, H₁, H₂, H₃), 2,0 (m, 2H, H₅), 0,65 (t, 2H, H₄) $^3J(\text{HH})= 7,9\text{Hz}$; RMN- ^{13}C (CDCl_3 , 75 MHz, Temp. ambiente, δ em ppm) 137 (C9), 125-122 (C8, C7), 53 (C6), 51 (C1, C2, C3), 37 (C10), 24 (C5), 6 (C4).

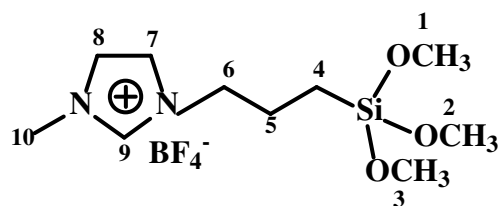


Figura 25: Tetrafluoroborato de 1-(3-trimetoxisililpropil)-3-metilimidazólio.

4.1.5 Síntese da Zeólita Beta

A zeólita beta, com uma razão de Si/Al = 20 foi sintetizada pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Reatividade e Catálise da UFRGS, conforme descrito na literatura⁵. Antes de ser utilizada esta foi calcinada a temperatura de 600°C durante 6 horas com uma taxa de aquecimento de 3°C/min para remoção do líquido iônico, usado como direcionador de estrutura, presente em suas cavidades.

4.1.6 Síntese da Sílica Mesoporosa – [Si]-MCM-41

Sintetizou-se a MCM-41 conforme descrito na literatura⁷¹.

Dissolveu-se, a 40°C, 5g de brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) em 35,5 mL de água. Simultaneamente, dispersou-se 0,96 g de sílica aerosil 200 DEGUSSA em 8,65 g de uma solução de 25% de hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH). A temperatura ambiente, adicionou-se a suspensão anterior sobre a solução de CTABr inicial. Misturou-se, 4,52 g da sílica aerosil sob a suspensão resultante. Manteve-se o gel formado sob agitação mecânica durante 1 h para a sua homogeneização. Como o gel ficou muito consistente, foi adicionado mais 25 mL de água. Após, colocou-se o gel em autoclaves de aço inox forradas com teflon em estufa a 135°C durante 24 h, em modo estático. Lavou-se o sólido resultante com água até que o pH da água de lavagem manteve-se neutro (750 mL) e secou-se a 90°C por 9 h. Por fim, a amostra obtida foi calcinada em ar sob condições estáticas a 540°C por 6 h, a uma taxa de aquecimento de 0,5°C/min, com patamares de 60 min cada a 150 e 350°C.

4.1.7 Síntese da Sílica Mesoporosa – [Si,Al]-MCM-41

Sintetizou-se a Al-MCM-41 conforme descrito na literatura⁷¹.

Dissolveu-se, a 40°C, 5 g de brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) em 35,5 mL de água. Simultaneamente, dispersou-se 0,96 g de sílica aerosil 200 DEGUSSA em 8,65 g de uma solução de 25% de hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH). A temperatura ambiente, adicionou-se a suspensão anterior sobre a solução de CTABr inicial. Misturou-se, 4,52 g da sílica aerosil sob a suspensão resultante. Manteve-se o gel formado sob agitação mecânica durante 1 h para a sua homogeneização. Como o gel ficou muito consistente, foi adicionado mais 25 mL de água. Logo após o início da reação adicionou-se 0,391 g de óxido de alumínio, obtendo-se uma relação Si/Al = 13,8. Em seguida, colocou-se o gel em autoclaves de aço inox forradas com teflon em estufa a 135°C durante 24 h, em modo estático. Lavou-se o sólido resultante com água até que o pH da água de lavagem manteve-se neutro (750 mL) e secou-se a 90°C por 9 h. Por fim, a amostra obtida foi calcinada em ar sob condições estáticas a 540°C por 6 h, a uma taxa de aquecimento de 0,5°C/min, com patamares de 60 min cada a 150 e 350°C.

4.1.8 Síntese das Peneiras Moleculares Modificadas com Líquido Iônico Sililado

Dissolveu-se o líquido iônico sililado, Item 4.1.4.2, (6,5 mmol) em clorofórmio (50 mL) e misturou-se com 1 g da peneira molecular, item 4.1.5 (zeólita beta), 4.1.6 (MCM-41) ou 4.1.7 (Al-MCM-41), (previamente seca sob vácuo e aquecido até 180°C durante a noite). Aqueceu-se a mistura a 65°C sob refluxo por 26 h. Resfriou-se até a temperatura ambiente, filtrou-se o sólido e lavou-se com clorofórmio (50 mL) e dietiléter (50 mL). Após, secou-se o sólido a pressão reduzida.

Os materiais sintetizados foram denominados como: LIZeo β , LIMCM-41, LIAL-MCM-41. A reação de formação do líquido iônico sililado com o material poroso está esquematizada na Figura 26.

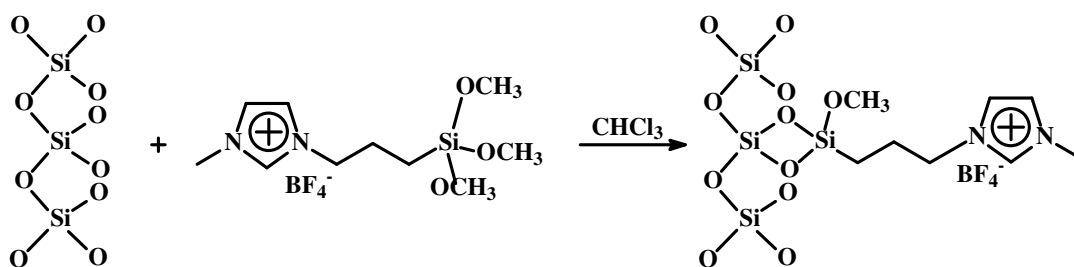


Figura 26: Síntese da peneira molecular modificada com líquido iônico sililado.

4.1.9 Complexo de Ni(II) suportado na Peneira Molecular Modificada

Em um Schlenk adicionou-se o complexo níquel-beta-diimina (0,30 mmol) solubilizado em 10 mL de diclorometano, 300 mg do líquido iônico BMIBF₄ e 1 g da peneira molecular modificada, sintetizada na etapa acima descrita. Deixou-se sob agitação durante 1 h a temperatura ambiente. Após, evaporou-se o solvente.

Os materiais sintetizados foram denominados como: NiLIZeoβ, NiLIMCM-41 e NiLIAI-MCM-41.

4.2 TÉCNICAS E EQUIPAMENTOS DE ANÁLISE

As técnicas utilizadas para a caracterização dos compostos sintetizados foram: Cromatografia em fase gasosa (CG), Ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C, Análise elementar (CHN), Análise termogravimétrica (TGA), Adsorção de N₂, Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), Espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-Vis), Difração de raio-X, Espectroscopia por dispersão de energia (EDS) e Espectroscopia de absorção atômica (AAS) que serão descritas a seguir.

4.2.1 Cromatografia em Fase Gasosa (CG)

O cromatógrafo utilizado foi o Cromatógrafo Varian Star 3400 Cx, equipado com um detector de ionização em chama. A coluna utilizada foi uma Petrocol DH com

resina de metilsilano, a qual possui 100 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro interno.

4.2.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Para verificar a estrutura, os compostos sintetizados: o ligante e o líquido iônico sililado, foram analisados em um espectrômetro de ressonância magnética nuclear RMN Varian 300, operando a 300 MHz para espectros de RMN-¹H e a 75 MHz para os de RMN-¹³C. Foram preparadas amostras (20 mg) em um tubo para RMN de 5 mm de diâmetro e solubilizadas em clorofórmio deuterado (CDCl₃).

4.2.3 Análise Elementar (CHN)

A análise elementar dos compostos sintetizados foram realizados no equipamento Perkin Elmer M CHN/O, Modelo 2400. Os dados obtidos por esta técnica dos compostos sintetizados são expressos em porcentagem de massa de carbono, hidrogênio e nitrogênio contidos na amostra, pode-se fazer a comparação com relação à porcentagem teórica calculada da amostra em análise.

4.2.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas do ligante, líquido iônico e dos suportes (LIZeoβ, LIMCM-41 e LIAI-MCM-41) foram realizadas no instrumento TGA Q50 V6.4 Build 193, fabricado pela TA Instruments. Sob atmosfera inerte de nitrogênio, onde as amostras foram submetidas a uma faixa de temperatura de 20-800 C, com taxa de aquecimento de 10 C/min.

4.2.5 Adsorção de N₂

A área específica dos materiais porosos calcinados (MCM-41, Al-MCM-41, LIZeo β , LIMCM-41 e LIAI-MCM-41) foram determinadas através da adsorção de N₂, após tratamento prévio das amostras (300 mg) por 3 horas a 80 °C sob vácuo, foram efetuadas no equipamento QuantaChrome Nova modelo 2200e, utilizando o método BET para determinar a área específica.

4.2.6 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV)

Os dados de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro de infravermelho SHIMADZU. Todos os espectros foram coletados no intervalo de 4000-600 cm⁻¹, com 32 scans e resolução de 2 cm⁻¹. Para a análise de infravermelho foram preparadas pastilhas dos materiais com o uso de um pastilhador e uma prensa hidráulica manual. A diluição da amostra foi realizada com KBr.

4.2.7 Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível (UV-VIS)

As amostras do ligante e do complexo foram analisadas por espectroscopia ultravioleta-visível entre 200 e 800 nm. As análises foram realizadas em um equipamento Varian (Cary 100) com o acessório DRA-CA-301 (Labsphere) para análise de sólidos onde este foi acoplado ao aparelho. Uma pequena quantidade de amostra foi espalhada sobre uma célula com janela de quartzo confeccionada para este tipo de análise.

4.2.8 Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM 5800F, acoplado a um detector de energia dispersiva de raios-X (EDS - do inglês *Energy Dispersive Spectroscopy*) com uma tensão de aceleração de 10 kV, para

que através da observação do espectro seja possível fazer uma análise tanto quantitativamente quanto qualitativamente da amostra em questão. Cada amostra foi fixada numa fita dupla face presente na base superior de um cilindro de alumínio denominado *stub*. As amostras foram recobertas por uma fina camada de carbono através do processo de metalização com carbono, antes de serem analisadas.

4.2.9 Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)

O princípio fundamental da espectroscopia de absorção atômica envolve a medida de absorção da intensidade da radiação eletromagnética, proveniente de uma fonte de radiação primária, por átomos gasosos no estado fundamental.

A etapa da digestão tornou-se necessária uma vez que a técnica detecta apenas o níquel dissolvido, fazendo com que o níquel adsorvido nos suportes precisasse ser extraído. As amostras (20 mg do complexo heterogêneo) foram tratadas utilizando-se 2 mL de HCl, 6 mL de HNO₃, 5 mL de HF, adicionadas em autoclaves de teflon e, posteriormente, as mesmas digeridas utilizando-se um digestor durante 10 h a 150°C. Após o resfriamento das amostras, procedeu-se a diluição a 50 mL.

A determinação quantitativa de níquel dos catalisadores heterogêneos foi realizada por espectrometria de absorção atômica (AAS do inglês Atomic Absorption Spectrometry) com chama (FAAS – do inglês Flame Atomic Absorption Spectrometry). Esta técnica é a mais utilizada para análises elementares em níveis de mg/L. As análises foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica Perkin Elmer A. Analyst 200.

4.2.10 Difração de Raios-X (XRD)

A análise de difração de raios-X foi efetuada no Laboratório de Difractometria de Raios-X do Instituto de Física da UFRGS. O equipamento utilizado foi o DIFRAKTOMETER modelo Siemens D500 com radiações de CuK α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).

4.3 TESTES CATALÍTICOS

Os testes catalíticos foram realizados em triplicata, em um reator de vidro, com capacidade de aproximadamente 200 mL e agitação magnética, mostrado na Figura 27. Este reator possui uma dupla camisa á qual está conectada um banho termostático de circulação de etanol encarregado de controlar a temperatura. Esse sistema permitiu a adição dos reagentes sob atmosfera inerte, pois é dotado de uma válvula de purga que permite controlar o fluxo de argônio. A pressão foi controlada através de um manômetro.



Figura 27: Reator de vidro utilizado nas reações de oligomerização.

As propriedades catalíticas foram testadas em diferentes condições reacionais, os parâmetros variados foram: razão Al/Ni, temperatura, pressão e número de mols do catalisador. Após o término da reação o reator foi resfriado com uma mistura de etanol e N_2 (temperatura de $-40^{\circ}C$) sendo que o seu conteúdo foi vertido em um frasco do tipo Schott para posterior análise cromatográfica, utilizando como padrão interno o isooctano. Os testes catalíticos foram avaliados em termos de atividade e seletividade, como mostra a Tabela 4, as expressões utilizadas para os cálculos.

Tabela 4: Expressões utilizadas para os cálculos de atividade e seletividade dos oligômeros.

Atividade	$\frac{\text{mol de eteno consumido}}{\text{mol de catalisador} \times \text{tempo (s)}}$
Seletividade (% buteno-1)	$\frac{\text{área buteno-1}}{\sum \text{área butenos}}$
Seletividade (% butenos internos)	$\frac{\text{área buteno interno}}{\sum \text{área butenos}}$

4.3.1 Reação de reciclo do catalisador

A reação de reciclo do catalisador também foi realizada no reator de vidro, com capacidade de aproximadamente 200 mL e agitação magnética. Após a primeira reação, os produtos foram retirados do reator através de uma cânula e coletados em um tubo de Schlenk refrigerado, como pode ser observado na Figura 28. Através desta técnica conseguiu-se isolar o catalisador de NiLIZeo β no reator mantendo sob atmosfera inerte de argônio. O reciclo foi realizado adicionando-se mais 30 mL de tolueno e o cocatalisador EASC.

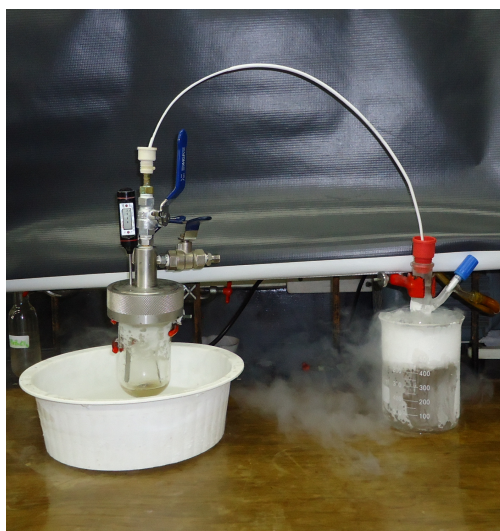


Figura 28: Sistema utilizado para a reutilização do catalisador.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

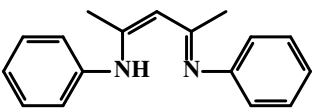
Inicialmente serão apresentados os resultados da caracterização dos compostos sintetizados, comparando-os com os da literatura. Após, serão detalhados os resultados dos testes catalíticos de oligomerização.

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS SINTETIZADOS

5.1.1 Caracterização do Ligante

O ligante β -diimina foi analisado por análise elementar com o objetivo de encontrar as porcentagens mássicas de C, N e H e posterior comparação com os valores teóricos calculados. Na Tabela 5 encontram-se os valores obtidos nas análises de CHN sendo que os resultados encontrados condizem com os valores teóricos calculados, indicando a pureza desse ligante.

Tabela 5: Resultados da análise de CHN do ligante β -diimina.

Ligante	Elemento	Valores	
		Experimentais (%)	Calculados (%)
	C	81,24	81,56
	H	7,41	7,25
	N	11,35	11,19

Através da análise de espectroscopia de infravermelho, pode-se determinar a presença de grupos funcionais específicos da molécula do ligante β -diimina. O espectro de infravermelho do ligante, Figura 29, apresenta bandas específicas em torno de 3056 e 2920 cm^{-1} devidos aos estiramentos axiais de C-H de aromáticos. A presença dos grupos C=N, C=C e N-H são confirmados pela presença das bandas em 1642 pelo estiramento axial de C=N, 1560 pela deformação angular simétrica de C=C e 1473 cm^{-1} pela deformação angular simétrica de N-H.

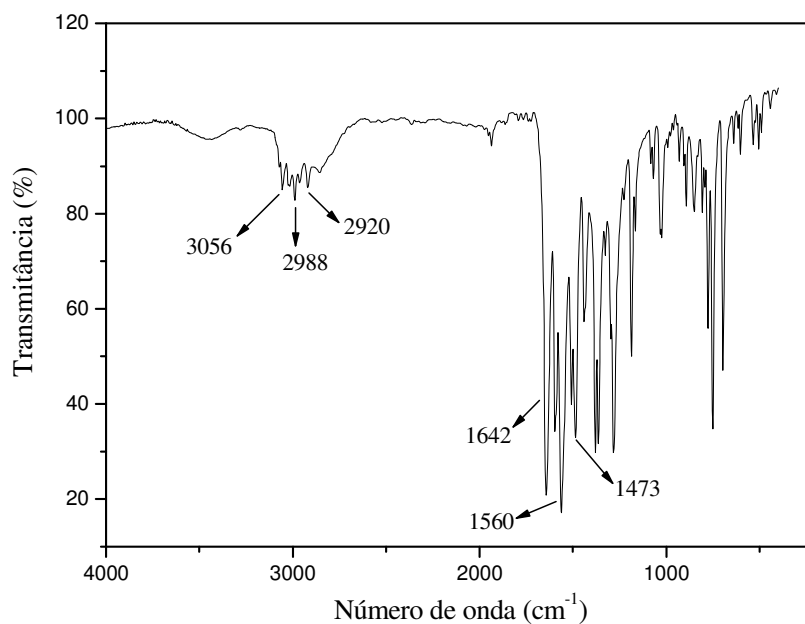


Figura 29: Espectro de infravermelho do ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno.

O espectro de absorção UV-Vis do ligante puro pode ser visualizado na Figura 30, onde este apresenta uma banda na região de 307 nm característica das transições intramoleculares ($\pi - \pi^*$)⁷². Sugere-se que o ombro presente na região de 400 nm deva-se a presença da ligação de hidrogênio intramolecular do ligante β -diimina.

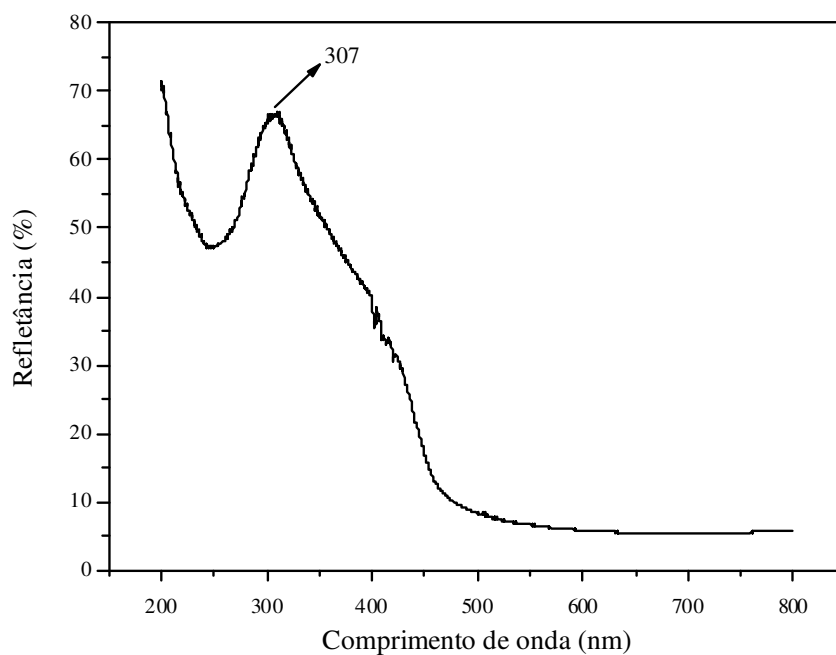
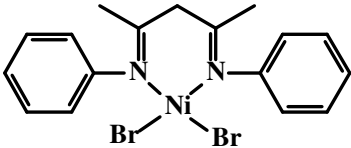


Figura 30: Espectro de absorção na região do UV-vis do ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno.

5.1.2 Caracterização do complexo

O complexo de Ni(II) foi analisado por análise elementar com o objetivo de encontrar as porcentagens mássicas de C, N e H e com isso comparar esses resultados com os valores teóricos calculados. Na Tabela 6 encontram-se os valores obtidos nas análises de CHN sendo que os resultados encontrados não condizem com os valores teóricos calculados, provavelmente devido a presença de uma pequena quantidade de ligante que não foi complexado pelo metal.

Tabela 6: Resultados da análise de CHN do complexo de Ni(II).

Ligante	Elemento	Valores Calculados (%)	Valores Experimentais (%)
	C	43,50	44,76
	H	3,87	4,12
	N	5,98	6,01

O espectro de infravermelho do complexo apresenta uma intensa banda referente a ligação C=N indicada em 1598 cm^{-1} . Pode-se observar que ocorre um deslocamento da banda referente a ligação C=N do ligante Figura 29, de 1642 cm^{-1} para 1598 cm^{-1} no complexo, o que geralmente é esperado devido a um enfraquecimento da ligação C=N, que ocorre pela coordenação do ligante a um centro metálico acarretando a diminuição da frequência da banda da ligação. Isto indica uma mudança da estrutura conjugada, do ligante livre, para uma estrutura não conjugada dos respectivos complexos, revelando uma síntese bem sucedida dos complexos Ni- β -diimina, como esperado pelos autores.

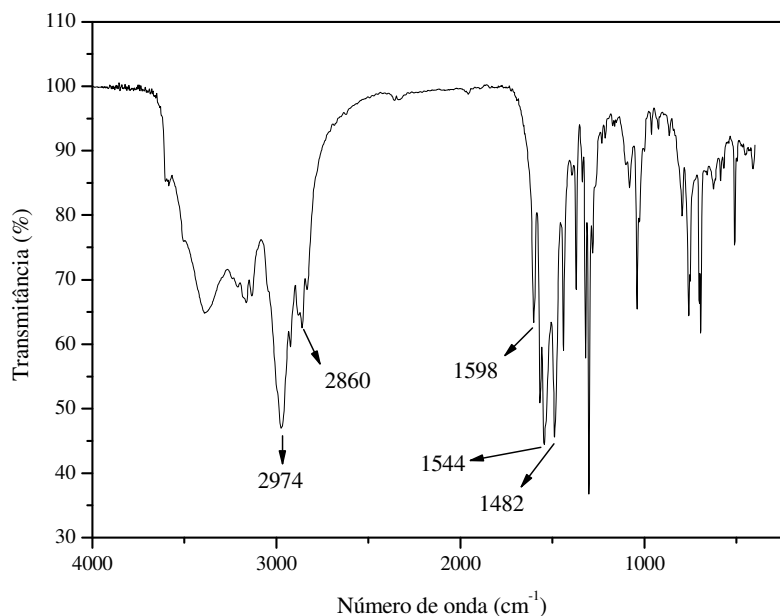


Figura 31: Espectro de infravermelho do complexo dibromo-1,5-*bis*-fenil-2,4-pentanodiiminaníquel(II).

O espectro de absorção UV-Vis do complexo pode ser visualizado na Figura 32, onde observa-se uma pequena modificação da banda em relação ao ligante referente as transições intramoleculares, $\pi-\pi^*$, na região de 310 e 352 nm e uma banda referente a transição do metal em torno de 517 nm.

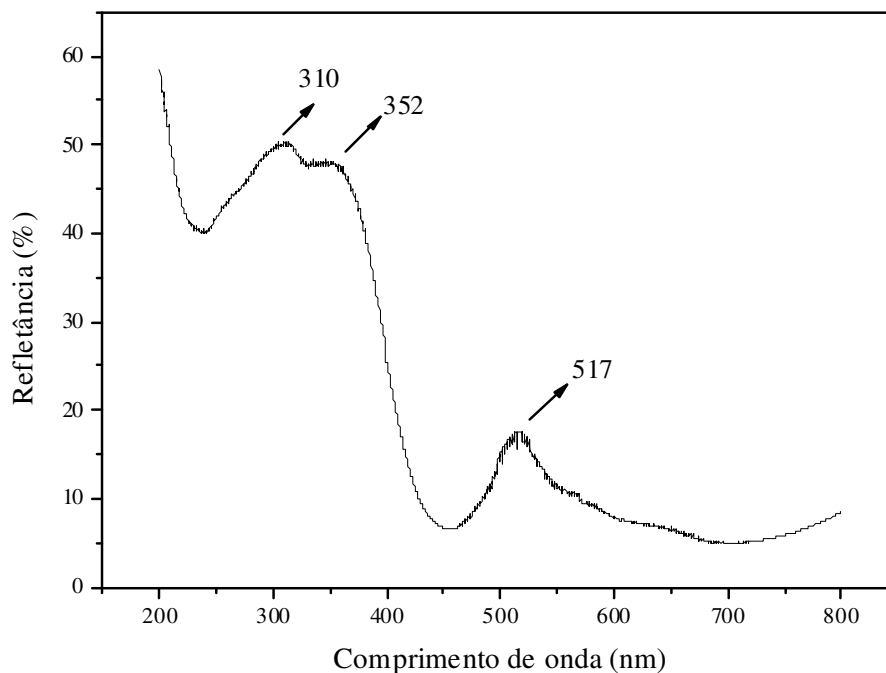


Figura 32: Espectro de absorção na região do UV-vis do complexo dibromo-1,5-*bis*fenil-2,4-pentanodiiminaníquel(II).

5.1.3 Suporte – LIMCM-41, LIAI-MCM-41 e LIZEoß

Através da análise de espectroscopia de infravermelho, pode-se determinar a presença de grupos funcionais específicos da estrutura do líquido iônico, comprovando assim a incorporação do líquido iônico no material de suporte.

Observa-se através dos espectros das Figura 33, Figura 34 e Figura 35, bandas específicas em torno de 1080, 800 e 450 atribuídas as vibrações características da estrutura mesoporosa (Si-O)⁷³ e uma ampla banda em torno de 3430 cm⁻¹ devido a presença grupos silanóis (SiO-H). Observa-se uma banda específica em 547 cm⁻¹ característica da absorção da zeólita beta⁷⁴. Seshadri e colaboradores⁷⁵, reportaram que a banda lateral na região 964 cm⁻¹ poderia estar relacionada com a incorporação do metal Al na rede de materiais porosos. Todavia, neste trabalho, pode-se observar que a presença da mesma poderia estar relacionada ao estiramento vibracional do grupo Si-O-, uma vez que o aumento do teor de Al³⁺ na rede do material não provoca nenhum deslocamento na região de absorção. Tal observação está em concordância com trabalhos recentemente publicados por Eimer e colaboradores⁷⁶. As bandas em 3170 e 3120 cm⁻¹ são atribuídas as vibrações C-H do anel aromático imidazol e ao estiramento C-H dos grupos alquila pertencentes ao agente sililante. Além desses, a banda atribuída ao estiramento C=N é visto em aproximadamente 1630 cm⁻¹ comprovando-se assim a imobilização do líquido iônico nos suportes. Esses resultados estão de acordo com os estudos realizados utilizando sistemas similares^{70,77}.

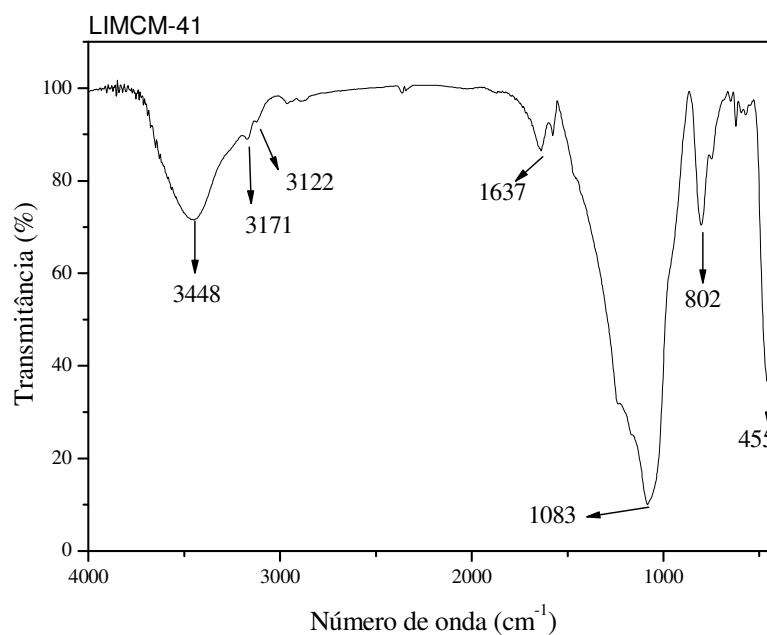


Figura 33: Espectro de infravermelho da [Si]-MCM-41 modificada com o líquido iônico sililado (LIMCM-41).

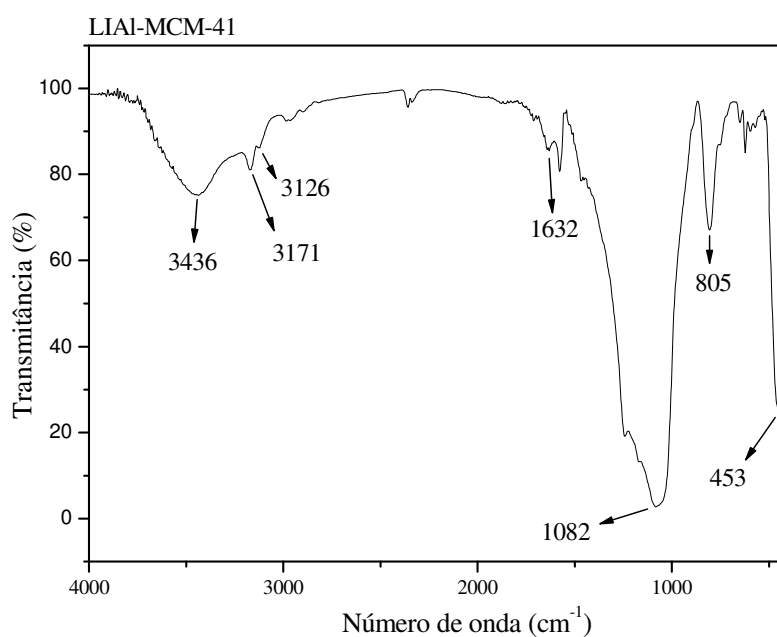


Figura 34: Espectro de infravermelho da [Si,Al]-MCM-41 modificada com o líquido iônico sililado (LIAI-MCM-41).

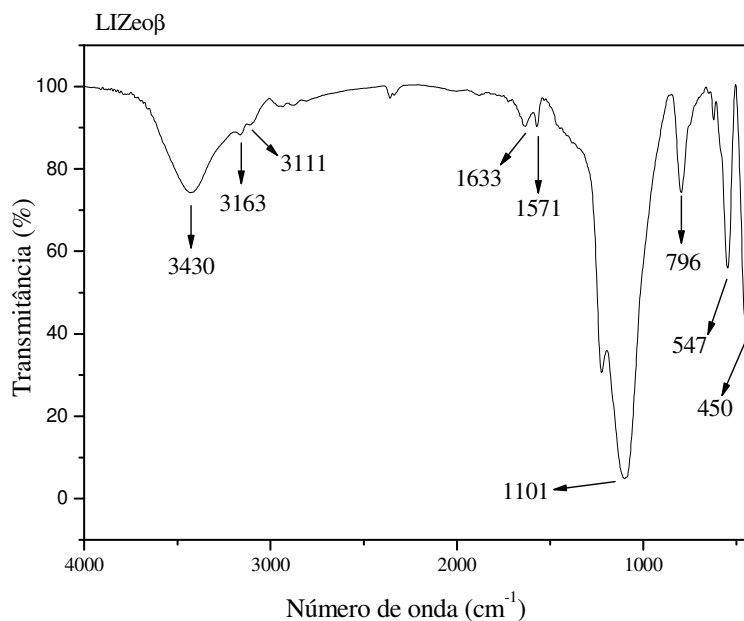


Figura 35: Espectro de infravermelho da zeólita beta modificada com o líquido iônico sililado (LIZeoβ).

Os difratogramas de raios X (DRX) das amostras de [Si]-MCM-41 e LIMCM-41, [Si,Al]-MCM-41 e LIAI-MCM-41, Zeoβ e LIZeoβ podem ser visualizados nas Figura 36, Figura 37 e Figura 38. Observa-se que os materiais [Si]-MCM-41 e [Si,Al]-MCM-41 apresentam os sinais característicos da organização hexagonal de mesoporos (100), (110) e (200)⁴⁴, assim como nos difratogramas da Zeoβ os quais apresentam picos característicos da zeólita beta modificada com o líquido iônico (LIZeoβ) e da zeólita beta (lado direito superior da figura), indicando a cristalinidade do material. Ao compararmos os gráficos concluímos que não houve mudanças na organização da rede, demonstrando que as estruturas destes suportes não sofreram modificações mesmo após a imobilização do líquido iônico sililado em suas cavidades. O gráfico da Figura 38 está de acordo com o DRX encontrado na literatura⁵.

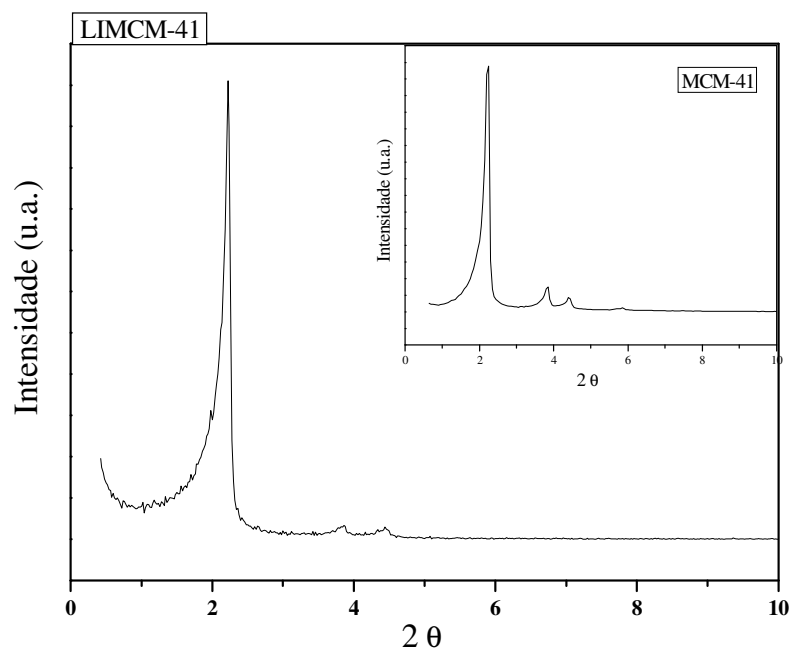


Figura 36: Análise de DRX do material [Si]-MCM-41 e LIMCM-41.

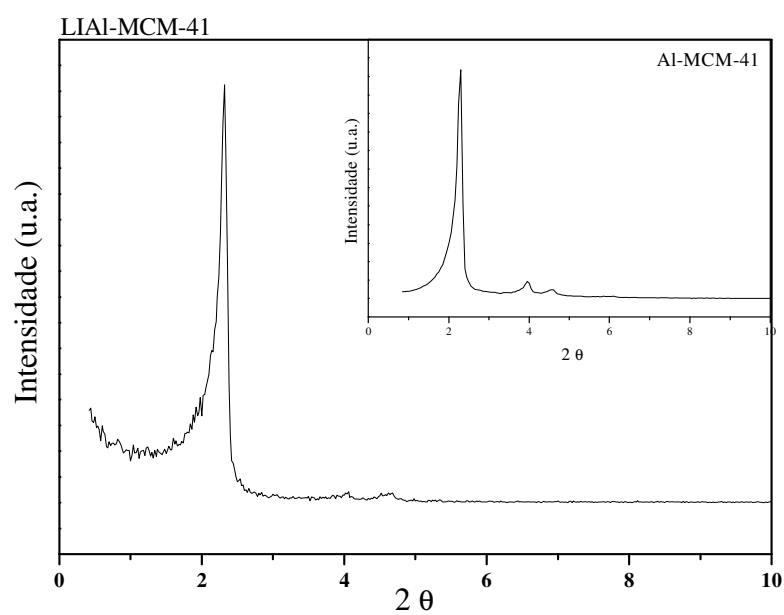


Figura 37: Análise de DRX do material LIAI-MCM-41 e [Si,Al]-MCM-41.

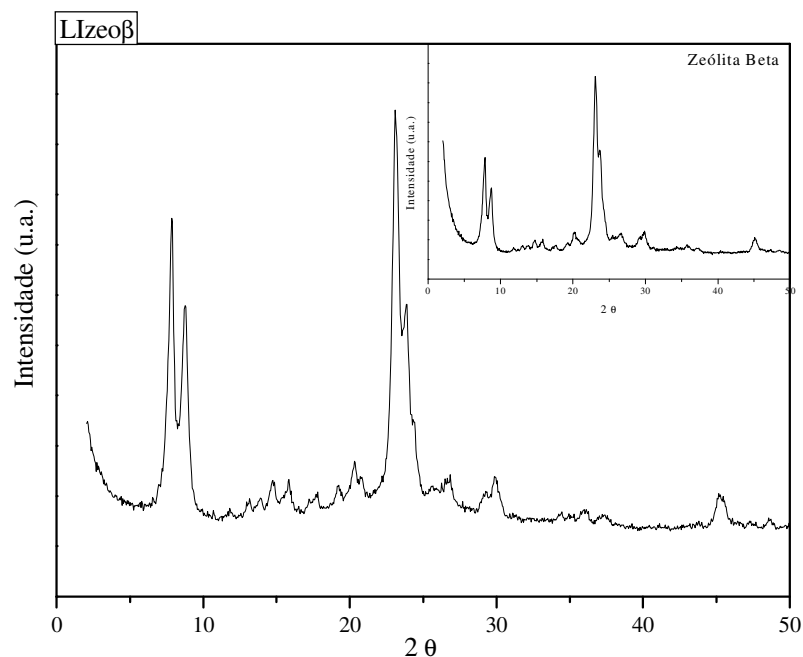


Figura 38: Análise de DRX do material LIZEO-β e zeólita beta.

Através dos resultados da análise de adsorção de nitrogênio das amostras [Si]-MCM-41 e [Si,Al]-MCM-41, representados nas Figura 39 e Figura 40, foram obtidas isotermas do tipo IV (como definida pela IUPAC) com histereses do tipo H₁, que é característico de um material mesoporoso com canais cilíndricos uniformes, altamente ordenados.

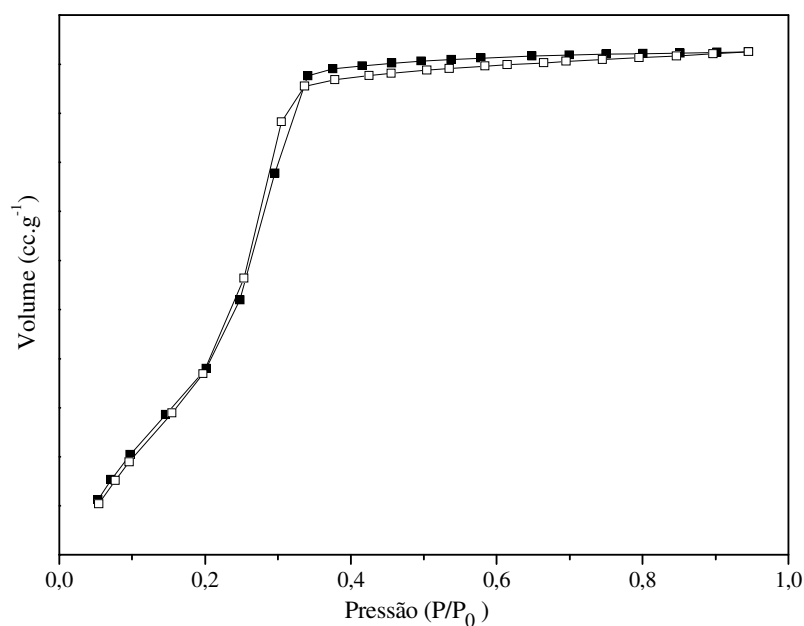


Figura 39: Caracterização da [Si]-MCM-41 através da análise de BET.

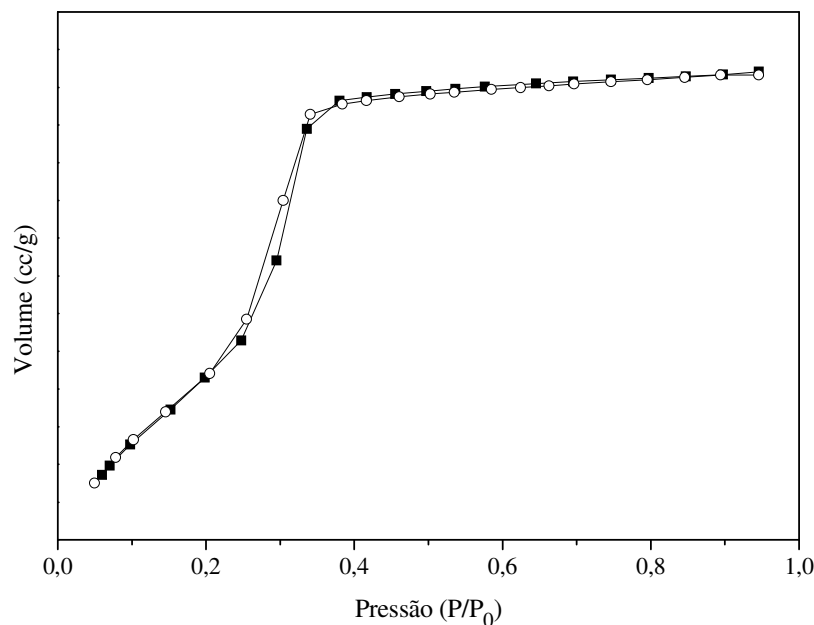


Figura 40: Caracterização da [Si,Al]-MCM-41 através da análise de BET.

Observando os resultados da análise de área específica, pode-se confirmar os resultados obtidos através da análise de DRX onde as características dos materiais foi mantida mesmo após a incorporação do líquido iônico.

Tabela 7: Resultados de BET para os suportes [Si]-MCM-41 e LIMCM-41, [Si,Al]-MCM-41 e LIAI-MCM-41, Zeo β e LIZeo β .

Suporte	Área Específica ^a (m ² g ⁻¹)	Diâmetro de poros ^b (Å)
[Si]-MCM-41	1038	34
LIMCM-41	403	28
[Si,Al]-MCM-41	860	29
LIAI-MCM-41	465	25
Zeo β ⁵	418	-
LIZeo β	32	-

^a Calculado pelo método BET.

^b Calculado pelo método BJH.

Como pode ser observado na Tabela 7, ocorreu uma diminuição significativa das áreas específicas para LIMCM-41 de 1038 a 403 m²g⁻¹, para LIAI-MCM-41 de 860 a 465 m²g⁻¹ e também para o LIZeo β de 418 para 32 m²g⁻¹ assim como nos diâmetros de

poros dos suportes mesoporosos devido à incorporação de grandes quantidades de grupos orgânicos. Esses resultados sugerem que o líquido iônico pode ser imobilizado nos poros dos materiais.

Através da análise de CHN, pode-se estimar a quantidade de líquido iônico que foi incorporado nos suportes. Na Tabela 8, encontram-se os valores obtidos através da análise de CHN para o suporte LIMCM-41 na qual obteve-se 2,31% de N₂, LIAI-MCM-41 sendo que obteve-se 2,76 % de N₂ e para o LIZeoβ obteve-se 2,29% de N₂ no suporte. Através destes resultados pode-se calcular a quantidade de líquido iônico incorporado no suporte, que foi de 22,2% indicando que apenas 47% do líquido iônico adicionado na LIMCM-41 foi imobilizado, assim como 27,5% indicando que 61% do líquido iônico adicionado foi imobilizado na LIAI-MCM-41 e 22 % indicando que apenas 41 % do líquido iônico adicionado foi imobilizado no LIZeoβ.

Tabela 8: Resultados da análise de CHN dos suportes LIMCM-41, LIAI-MCM-41 e LIZeoβ.

Suporte	Elemento	Valores Experimentais (%)
LIMCM-41	C	7,28
	H	2,14
	N	2,31
LIAI-MCM-41	C	10,57
	H	2,23
	N	2,76
LIZeoβ	C	8,92
	H	1,39
	N	2,29

Foram realizadas análises térmicas dos suportes modificados com o líquido iônico - LIMCM-41, LIAI-MCM-41 e a LIZeoβ - a fim de verificar a estabilidade do líquido iônico após a incorporação. A temperatura de decomposição abaixo de 150 °C, para os três suportes, é atribuída a perda de água adsorvida na superfície dos materiais. Na Figura 41, pode-se observar a temperatura de decomposição máxima em torno de 430°C (faixa compreendida entre 340°C a 510°C) é atribuída à decomposição do

líquido iônico ligado covalentemente a estrutura da [Si]-MCM-41, correspondendo a uma perda de aproximadamente 12% da massa do líquido iônico presente no material de suporte. Na Figura 42 observa-se uma perda de massa em torno de 425°C (entre 310°C e 500°C) atribuída à decomposição do líquido iônico ligado covalentemente a estrutura da [Si,Al]-MCM-41, correspondendo a uma perda de aproximadamente 13,2% da massa do líquido iônico presente no material de suporte. Através da análise termogravimétrica do suporte LIZeo β , conforme mostra a Figura 43, pode-se observar que ocorre uma perda de aproximadamente 10% da massa do líquido iônico presente no material de suporte, na temperatura de 415 °C (faixa compreendida entre 330°C e 480°C). Foi realizada a análise de TGA do líquido iônico não imobilizado onde verificou-se que este se decompõe em torno de 400 °C (faixa compreendida entre 290 °C e 500 °C). Comparando-se as temperaturas de decomposição percebe-se que a temperatura do líquido iônico imobilizado é superior a do líquido iônico livre e dessa forma podemos concluir que o líquido iônico está adsorvido quimicamente nos materiais utilizados como suporte.

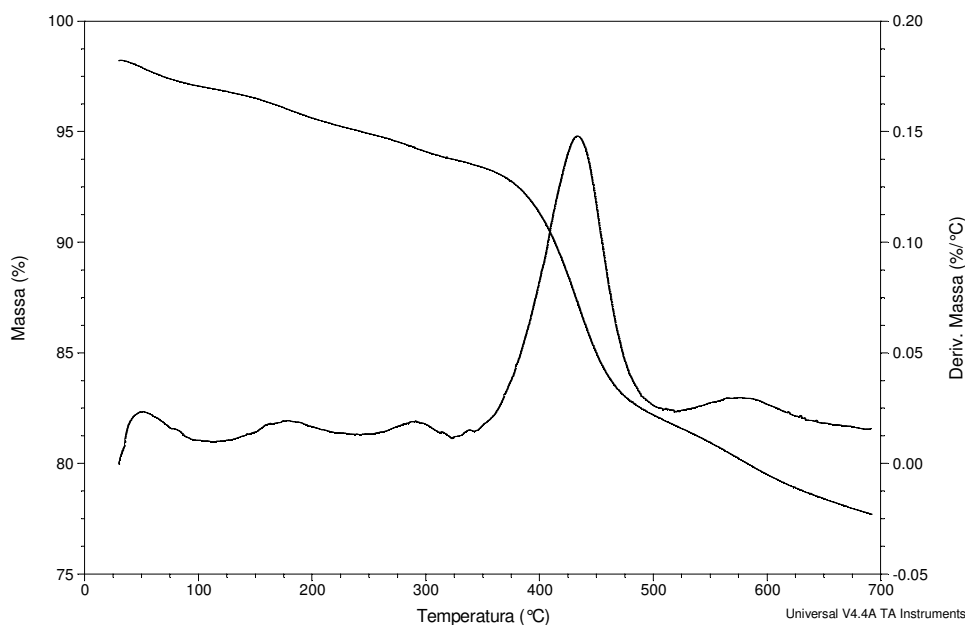


Figura 41: Análise termogravimétrica da [Si]-MCM-41 com o líquido iônico sililado: LIMCM-41.

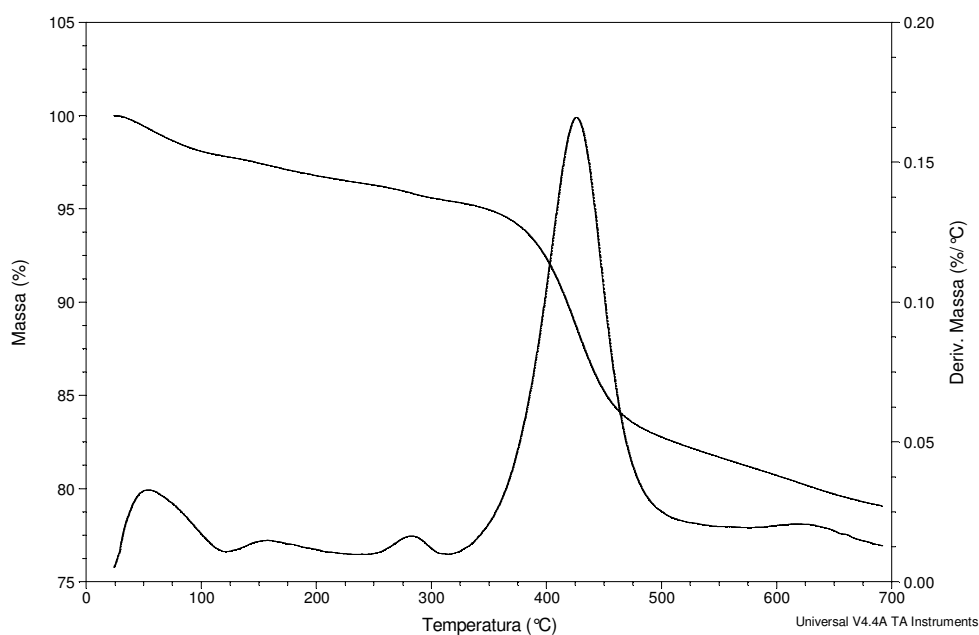


Figura 42: Análise termogravimétrica da [Si,Al]-MCM-41 com o líquido iônico sililado: LIAI-MCM-41.

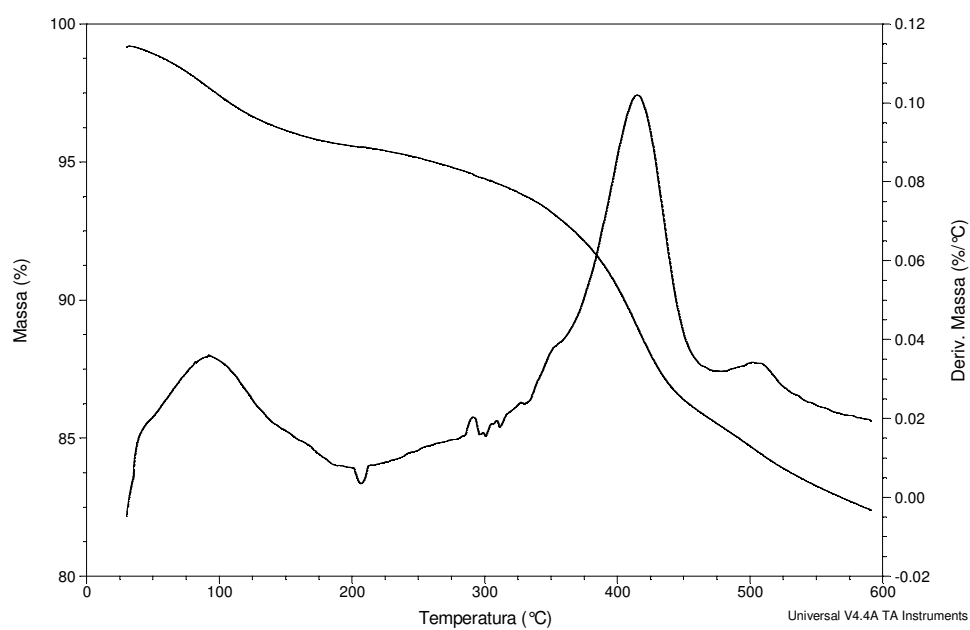


Figura 43: Análise termogravimétrica da zeólita beta com o líquido iônico sililado: LIZeoβ.

5.1.4 Complexos heterogeneizados – NiLIZeo β , NiLIMCM-41 e NiLIAI-MCM-41

Através do espectro de infravermelho dos complexos heterogeneizados, Figura 44, Figura 45 e Figura 46, observa-se bandas específicas em torno de 1098, 794 e 448 cm^{-1} atribuídas as vibrações características da estrutura mesoporosa (Si-O), uma banda em 546 cm^{-1} característica da absorção da zeólita beta⁷⁴ e uma ampla banda em torno de 3400 cm^{-1} devido a presença grupos silanóis (SiO-H). As bandas em aproximadamente 3150 e 3100 cm^{-1} são atribuídas as vibrações C-H do anel aromático imidazol e ao estiramento C-H dos grupos alquila pertencentes ao agente sililante. O aparecimento das bandas em torno de 2960 e 2870 cm^{-1} , nos espectros dos complexos heterogêneos, são atribuídas aos estiramentos simétricos e assimétricos da ligação C-H presentes no complexo sugerindo assim que o complexo foi imobilizado no suporte.

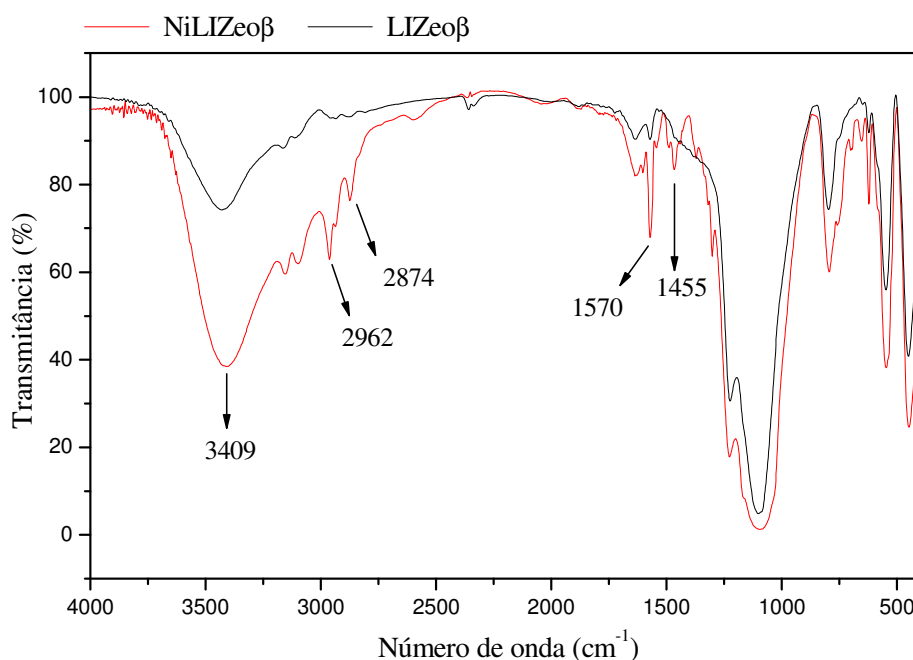


Figura 44: Espectro de infravermelho do complexo suportado na zeólita beta (NiLIZeo β).

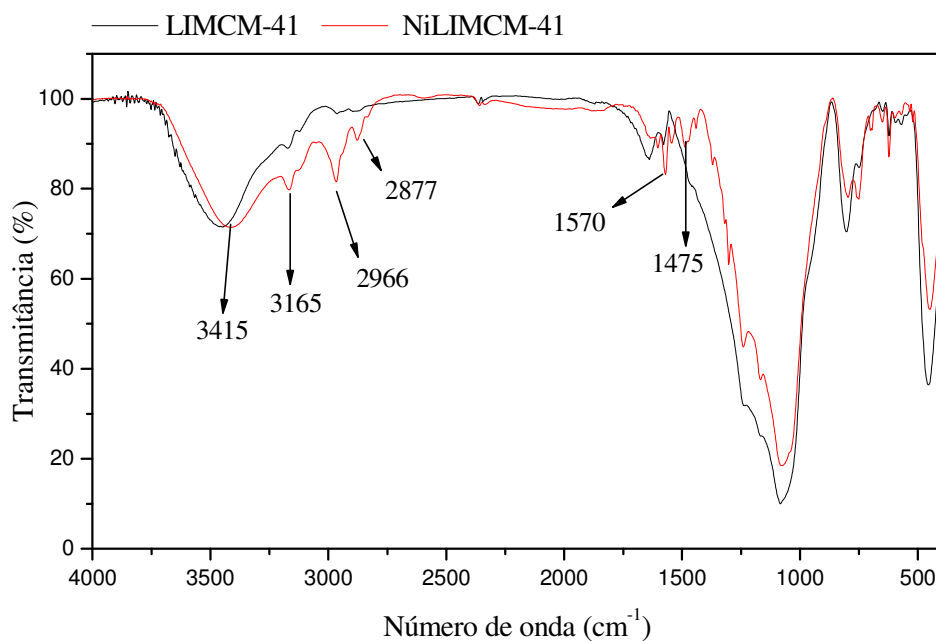


Figura 45: Espectro de infravermelho do complexo suportado na [Si]-MCM-41 (NiLIMCM-41).

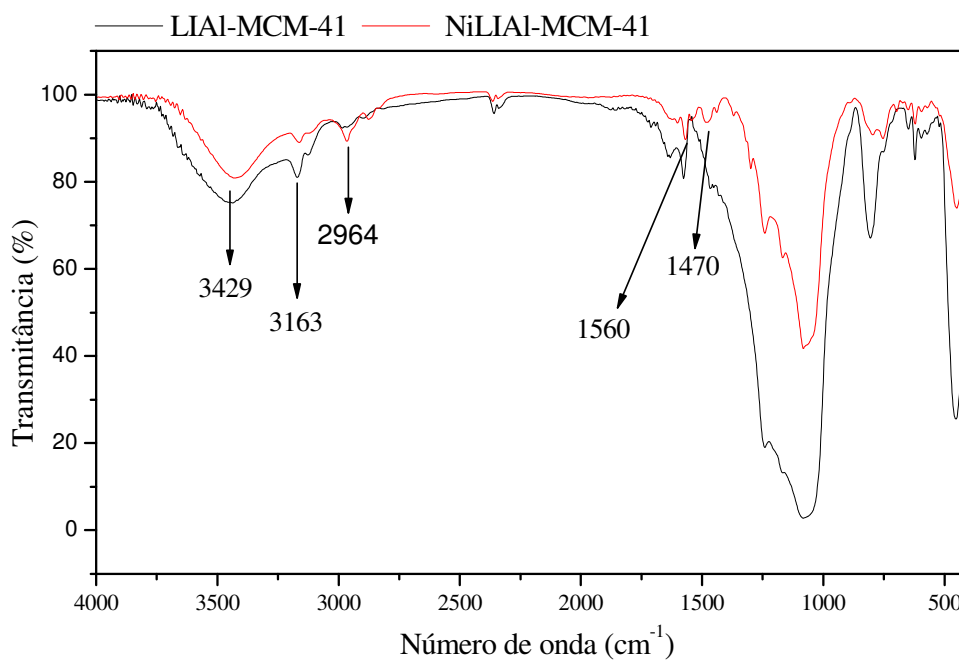


Figura 46: Espectro de infravermelho do complexo suportado na [Si,Al]-MCM-41 (NiLIAI-MCM-41).

Através da análise de espectrometria por dispersão de energia (EDS), foi possível ter uma noção qualitativa dos elementos químicos presentes, com o objetivo de confirmar a presença de Ni nos catalisadores. Através das Figura 47, Figura 48 e Figura 49 pode-se observar que os catalisadores heterogêneos NiLIZeo β , NiLIMCM-41 e NiLIAI-MCM-41 possuem em sua composição química os elementos níquel e bromo, oriundos do complexo níquel-betadiimina, além de carbono, oxigênio e silício presentes no suporte.

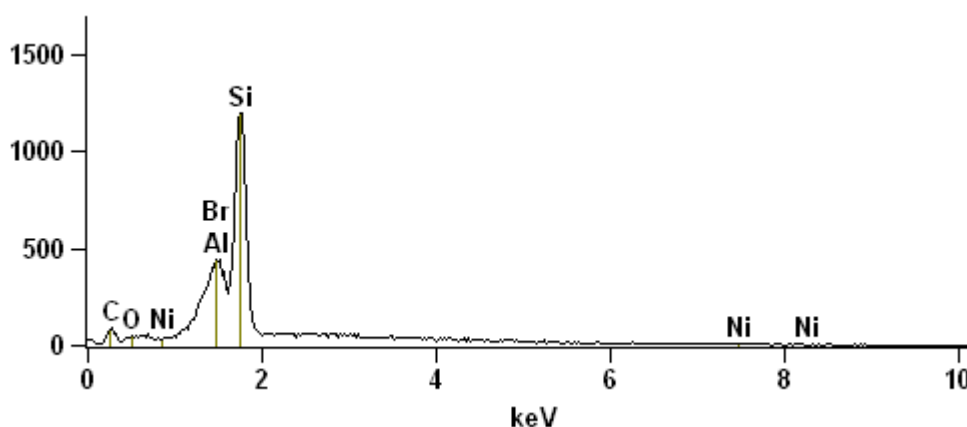


Figura 47: Espectro de dispersão de energia do complexo NiLIZeo β .

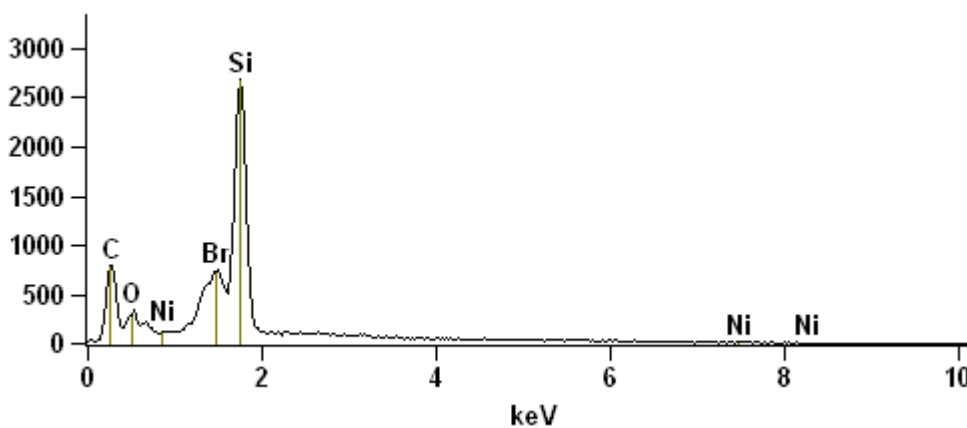


Figura 48: Espectro de dispersão de energia do complexo NiLIMCM-41.

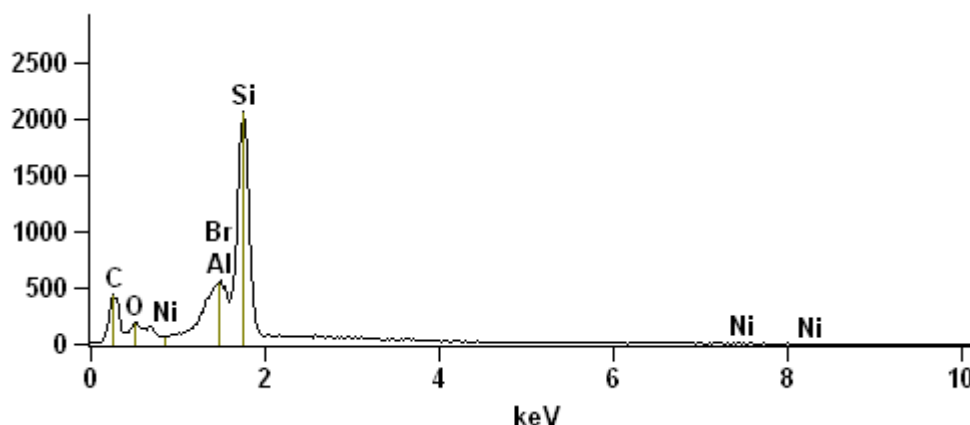


Figura 49: Espectro de Dispersão de Energia do complexo NiLIAL-MCM-41.

Com o objetivo de confirmar a imobilização do complexo de níquel nas peneiras moleculares, os complexos heterogeneizados foram analisados por absorção atômica com chama. As análises foram feitas em triplicata e o valor obtido encontra-se na Tabela 9, sendo que pode-se observar que a quantidade de níquel para incorporação por grama de peneira molecular condiz com o valor quantificado pela análise, indicando a total imobilização do complexo. Também foi realizado a análise do complexo NiLIZeo β após uma reação de oligomerização, sendo que o resultado indica que ocorreu uma perda de mais de 50% do complexo imobilizado na zeólita beta.

Tabela 9: Resultado da análise de AAS do complexo de níquel-beta-diimina/Peneiras Moleculares.

Suporte	Complexo (mg) ^a	(mmol Ni/ g Peneira Molecular) ^b	Níquel (mmol Ni/ g Peneira Molecular) ^c
NiLIZeo β	67	0,22	0,21
NiLIMCM-41	70	0,21	0,23
NiLIAL-MCM-41	67	0,21	0,24
NiLIZeo β ^d	67	0,22	0,10

^a Quantidade de complexo adicionado nas peneiras moleculares.

^b Quantidade de níquel adicionada para incorporação por grama de peneiras moleculares.

^c Quantidade de níquel quantificado por AAS.

^d Quantidade de níquel quantificado por AAS após uma reação.

5.2 REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO

As reações de oligomerização de eteno foram realizadas utilizando um tempo de reação de 30 minutos, tolueno como solvente e usando como co-catalisador EASC. A quantidade de catalisador utilizada, a temperatura, pressão e a quantidade do cocatalisador EASC foi otimizada conforme será descrito a seguir nos resultados e discussão. Após o término da reação, o reator foi resfriado com uma mistura de etanol e N₂ líquido (para chegar a temperatura de até - 40°C) sendo que o seu conteúdo foi vertido em um frasco para posteriormente ser analisado e quantificado por cromatografia gasosa utilizando como padrão interno isooctano. Os testes catalíticos foram avaliados em termos de atividade (s⁻¹) e seletividades (% de butenos e % de buteno-1 na fração C₄).

5.2.1 Testes Catalíticos em Fase Homogênea

No primeiro momento foram realizados estudos, em meio homogêneo, para avaliar a seletividade e atividade do complexo níquel-beta-diimina para posterior comparação com os testes catalíticos realizados com os complexos heterogeneizados.

A Tabela 10 apresenta os resultados dos testes catalíticos nas condições experimentais utilizadas nesse trabalho onde variou-se a relação Al/Ni, a temperatura, a pressão e a concentração do catalisador.

Inicialmente variou-se a razão Al/Ni entre 25 e 100, entradas **1** a **4**, onde observa-se que ocorre um máximo na atividade do sistema na razão Al/Ni 50. O aumento da atividade com o aumento da razão Al/Ni pode ser explicado devido ao aumento do número de espécies ativas no meio reacional, sendo que após um máximo ocorre um decréscimo da atividade devido a desativação do catalisador, pois ocorre a formação de Ni(0). Cavell e Masters⁷⁸ notaram que a contaminação do cocatalisador Et₂AlCl com Et₃Al reduziu a atividade do catalisador de Ni em oligomerização de olefinas. Assim como Kissin e colaboradores⁷⁹ reportaram que complexos de níquel contendo ligante sulfonado são reduzidos a espécies inativas de Ni (0) por Et₃Al. Essas observações podem sugerir que impurezas presentes no cocatalisador podem ser responsáveis, em parte, pela degradação do catalisador³⁵.

Variando-se a temperatura reacional inicial de 10 para 23°C, entradas **4** e **5**, pode-se observar que conforme aumenta a temperatura aumenta a atividade do sistema. Em todos os testes foi observado o aumento na temperatura do meio reacional, conseqüência do caráter exotérmico da reação de oligomerização. As temperaturas máximas variaram de 40°C a 80°C, o que condiz com as altas atividades dos sistemas. Dubois e colaboradores⁸⁰ e Souza e colaboradores^{81,82}, realizaram estudos sobre a influência da temperatura nas reações de oligomerização, utilizando complexos de níquel, onde os autores obtiveram os melhores resultados de seletividade quando utilizadas baixas temperaturas, sendo assim as reações foram realizadas a 10 °C.

Tabela 10: Resultados de atividade e seletividade dos testes catalíticos em meio homogêneo.

Entrada	Catalisador (μmol)	Al/Ni	T (°C)	Pressão (atm)	Atividade (s^{-1})	Seletividade (%)		
						C ₄ (1-C ₄)	C ₆	C _{≥8}
1	5	25	10	5	4,7	85 (77)	10	5
2	5	50	10	5	19,4	78 (45)	20	2
3	5	75	10	5	15,9	77 (31)	17	6
4	5	100	10	5	14,4	85 (48)	13	2
5	5	100	23	5	73,1	79 (26)	19	2
6	10	50	10	5	15,7	76 (31)	19	5
7	5	50	10	10	17,9	80 (40)	17	3

Condições reacionais: solvente = tolueno, cocatalisador = EASC.

Quando variou-se a concentração do catalisador, entradas **2** e **6**, pode ser observado que aumentando-se a quantidade do catalisador de 5 para 10 μmol a atividade e a seletividade do sistema diminuem possivelmente devido a um problema difusional. A medida que aumenta-se o número de mols do catalisador aumenta-se também a quantidade de espécies ativas no meio reacional com isso diminui a quantidade de eteno por espécie catalítica, fazendo com que a atividade e a seletividade em buteno seja menor, assim como reportado por Busico e colaboradores⁸³.

O último parâmetro a ser avaliado foi a pressão, entradas **2** e **7**, a fim de verificar o efeito da pressão sobre a atividade e seletividade na oligomerização do eteno. Pode-se

observar, através da Tabela 10, que não houve uma mudança significativa na seletividade do sistema, fato que pode ser explicado devido ao sistema estar próximo da saturação. Ao analisar as atividades por unidade de pressão observa-se que a atividade por unidade de pressão é mais elevada a 5 atm (entrada 2) que quando comparada com a pressão a 10 atm (entrada 7).

5.2.2 Testes Catalíticos em Fase Heterogênea

O complexo foi suportado em diferentes materiais para ser utilizado nas reações de oligomerização de eteno com o objetivo de se obter as melhores condições de atividade e seletividade na produção de α -olefinas. Os resultados dos testes catalíticos em meio heterogêneo serão apresentados a seguir.

5.2.2.1 NiLIZeo β

O complexo níquel-beta-diimina suportado na zeólita beta teve suas propriedades catalíticas testadas em diferentes condições reacionais, como pode ser observado na Tabela 11, a fim de encontrar as condições em que a reação apresente os melhores valores de atividade e seletividade. Empregou-se a mesma quantidade de precursor catalítico heterogeneizado utilizado nas melhores condições da catálise homogênea, ou seja, 5 μ mol.

O primeiro parâmetro a ser estudado foi a razão Al/Ni. As entradas **8**, **9** e **10** apresentam os resultados dos testes catalíticos variando-se a relação molar entre o número de mols de alumínio proveniente do catalisador e o número de mols de níquel. Como indicam os resultados, a medida que aumenta a razão Al/Ni a atividade do sistema também aumenta devido ao aumento das espécies ativas no meio reacional. Comparando esse resultado com os obtidos por Bernardo-Gusmão e colaboradores⁵, esse sistema se mostrou superior em termos de atividade, apresentando seletividades similares.

Após ser avaliada a razão Al/Ni, passou-se para determinar a temperatura ideal da reação visando se obter a melhor atividade e seletividade na produção de butenos. Na entrada **10**, pode-se observar que o sistema a uma temperatura de 10°C apresentou a seletividade em torno de 73% de buteno-1. Já na entrada **11**, na qual utilizou-se a temperatura de 23°C houve um decréscimo da seletividade em buteno-1 quando

comparado com a entrada **10**, para um valor em torno de 43%. Como pode ser observado, esse sistema, nas condições acima descritas, mostra-se superior em relação a seletividade quando comparado ao sistema homogêneo, entradas **4** e **5**, sendo assim as demais reações foram realizadas a 10 °C.

Os estudos seguintes foram realizados variando-se a pressão do sistema entre 2,5; 5 e 10 atm, a fim de verificar o efeito da pressão sobre a atividade na oligomerização do eteno. Pode-se observar nas entradas **9**, **12** e **13** o papel da pressão no sistema é muito importante. Comparando-se as pressões entre 2,5 e 5 atm, a pouca diferença nos valores de atividade pode ser explicada pela dificuldade que o eteno tem de se inserir no interior das cavidades da zeólita devido a presença do líquido iônico utilizado como suporte do catalisador. Por outro lado, aumentando-se a pressão de 5 para 10 atm, aumenta-se a solubilidade do eteno, como consequência o eteno se insere no interior das cavidades, ficando mais próximo das espécies ativas, o que pode explicar o aumento da atividade.

Tabela 11: Resultados dos testes catalíticos do complexo suportado na zeólita beta modificada com líquido iônico.

Entrada	Al/Ni	T (°C)	Pressão (atm)	Atividade (s ⁻¹)	Seletividade (%)		
					C ₄ (1-C ₄)	C ₆	C _{>8}
8	25	10	5	1,1	96 (93)	2	2
9	50	10	5	3,3	96 (86)	4	-
10	100	10	5	3,8	86 (73)	6	8
11	100	23	5	23,5	100 (43)	-	-
12	50	10	2,5	3,0	77 (89)	4	5
13	50	10	10	9,1	94 (82)	4	2

Condições reacionais: solvente = tolueno, cocatalisador = EASC, n_{Catalisador} = 5 μmol.

Comparando-se as reações em meio homogêneo (entrada **7**) e heterogêneo (entrada **13**) a 10 atm, observa-se que as reações em meio heterogêneo são mais seletivas em buteno-1 do que as reações em meio homogêneo, comprovando que o catalisador encontra-se no interior das cavidades da zeólita beta e que o aumento da seletividade deve-se ao efeito de confinamento do catalisador. Porém, observando as

seletividades em hexenos e octenos, as reações também podem estar ocorrendo em meio homogêneo, como pode ser comprovado através da análise de absorção atômica, onde após uma reação houve perda do complexo de níquel imobilizado na zeólita beta.

Segundo Hulea e colaboradores⁵², a elevada atividade decorre da presença de sítios ácidos presentes na zeólita deixando o metal deficiente de elétrons e consequentemente fortalecendo a interação entre o eteno coordenado ao metal, justificando o aumento da atividade.

5.2.2.2 Reciclo do complexo NiLIZeo β

A Tabela 12 apresenta os resultados dos testes catalíticos do reciclo do catalisador NiLIZeo β . Como pode ser observado as atividades do reciclo foram menores do que quando comparadas com a entrada **13** porém apresenta a mesma seletividade para buteno-1. Esse fato pode ser explicado devido ao reator utilizado no reciclo não ser o apropriado para este tipo de reação, sendo que pode-se ter perdido oligômeros no momento da passagem dos produtos do reator para o tubo de Schlenk. Contudo, a partir desses resultados pode-se concluir que o catalisador utilizado pode ser utilizado em pelo menos três reações onde apesar da diferença de atividade entre as três reações obteve-se seletividade para buteno-1 superior a 90%.

Tabela 12: Resultados dos testes catalíticos de reciclo do complexo suportado na Zeólita beta modificada com líquido iônico.

Entrada	Atividade (s ⁻¹)	Seletividade (%)		
		C ₄ (1-C ₄)	C ₆	C _{>8}
14	4,9	100 (91)	-	
15	0,13	100 (98)	-	-
16	0,06	100 (98)	-	-

. Condições reacionais: solvente = tolueno, cocatalisador = EASC.

n Catalisador = 5 μ mol, Temperatura = 10°C, Pressão = 10 atm, Al/Ni = 50.

5.2.2.3 NiLIMCM-41

A Tabela 13 apresenta os resultados dos testes catalíticos empregando o complexo suportado na [Si]-MCM-41 modificada com líquido iônico sililado. As condições experimentais utilizadas nesta etapa do trabalho foram escolhidas com base nos melhores resultados obtidos com o sistema empregando a zeólita beta que são: temperatura (10°C), número de mols do catalisador (5 μ mol), pressão (10 atm) e tempo reacional (30 min).

A razão Al/Ni foi variada e, como pode ser observada na Tabela 13, o sistema apresenta baixa atividade, quando comparada com o sistema suportado na zeólita beta, porém é 100% de seletivo em butenos. Variando-se a razão Al/Ni de 25 a 100 observa-se que na relação Al/Ni 50 a seletividade do sistema não teve uma variação significativa enquanto que, com relação a atividade, o sistema chega a um máximo de produtividade, o que indica o aumento de espécies ativas no meio reacional. Após, ocorre um decréscimo devido, provavelmente a desativação do catalisador devido a formação do Ni(0).

Tabela 13: Resultados dos testes catalíticos do complexo suportado na [Si]-MCM-41 modificada com líquido iônico – NiLIMCM-41.

Entrada	Al/Ni	Atividade (s^{-1})	Seletividade (%)		
			C ₄ (1-C ₄)	C ₆	C _{>8}
17	25	0,97	100 (94)	-	-
18	50	1,4	100 (96)	-	-
19	100	1	100 (93)	-	-

Condições reacionais: solvente = tolueno, cocatalisador = EASC.

n Catalisador = 5 μ mol, Temperatura = 10°C, Pressão = 10 atm.

Ao analisar as seletividades entre o sistema homogêneo e heterogêneo, observa-se que neste caso o efeito do confinamento do catalisador no interior das cavidades da MCM-41 foi determinante para a alta seletividade do sistema heterogêneo.

5.2.2.4 NiLIAI-MCM-41

Também foram realizados testes catalíticos empregando o complexo suportado na [Si,Al]-MCM-41, modificada com líquido iônico sililado. As condições experimentais utilizadas nesta etapa do trabalho foram as mesmas utilizadas no sistema NiLIMCM-41 que são: temperatura (10°C), número de mols do catalisador (5 μmol), pressão (10 atm) e tempo reacional (30 min). Pode-se observar que esse sistema obteve elevada atividade, em torno de $2,3 \text{ s}^{-1}$, chegando a 90% de seletividade para buteno-1, sendo que esta atividade foi superior a atividade do sistema NiLIMCM-41. Apesar dessa diferença nas atividades entre os dois sistemas, a seletividade para buteno-1 continuou elevada.

Ao analisar os suportes utilizados nas reações em meio heterogêneo, NiLIZeo β , NiLIMCM-41, NiLIAI-MCM-41, a diferença no tamanho dos poros desses materiais não foi um fator determinante para o valor da atividade nas reações e sim a presença de sítios ácidos na estrutura da zeólita beta e da [Si,Al]-MCM-41. Neste caso, a zeólita beta e a [Si,Al]-MCM-41 foram sintetizadas com diferentes razões Si/Al, sendo a zeólita beta com uma razão Si/Al = 20 e a [Si,Al]-MCM-41 com uma razão Si/Al = 13,8, indicando que a força dos sítios ácidos na zeólita beta é mais elevada. Hulea e colaboradores⁵² considera que tanto o Ni quanto os sítios ácidos são necessários para a ativação da reação de oligomerização.

Comparando os resultados obtidos neste trabalho com outros trabalhos que empregam complexos de níquel em reações de oligomerização de eteno, pode-se observar que os valores de atividade são similares⁵³ ou inferiores^{5,33,35,52,64,80} ao reportados neste trabalho sendo que em todos os casos a seletividade para buteno-1 foi superior.

6 CONCLUSÕES

Os estudos realizados mostram que é possível imobilizar o complexo nos materiais porosos modificados com o líquido iônico sililado onde os precursores catalíticos sintetizados mostraram-se ativos nas reações de oligomerização de eteno.

As caracterizações mostraram que a organização dos poros do suporte não é modificada após a imobilização do líquido iônico (análise por XRD) e que essa imobilização ocorre no interior dos poros dos suportes (adsorção de N_2).

Os estudos apresentados mostram que é possível imobilizar o complexo níquel-beta-diimina nos suportes: zeólita beta, [Si]-MCM-41 e [Si,Al]-MCM-41. As imobilizações foram confirmadas por IV, Absorção Atômica e EDS.

A comparação entre os sistemas homogêneo e heterogêneo empregando o complexo beta diimina níquel indicou que todos os sistemas heterogêneos testados (NiLIZEo β , NiLIMCM-41 e NiLIAI-MCM-41) são menos ativos, porém muito mais seletivos na formação de buteno-1 quando comparado com o análogo homogêneo. O fato destes sistemas serem mais seletivos indica um efeito favorável com relação a porosidade dos materiais e o efeito de confinamento sofrido pelos catalisadores no interior dos canais desses materiais utilizados como suporte.

Com a zeólita beta, o sistema se mostrou ativo nos testes de oligomerização de olefinas e seletivo tanto na fração C_4 quanto em α olefinas, podendo atingir frequências de rotação superiores a 23 s^{-1} e seletividades maiores do que 80% de butenos, entre eles mais de 85% de buteno-1.

Na [Si]-MCM-41, o sistema se mostrou menos ativo quando comparado com o anterior, podendo atingir frequências de rotação superiores a 1 s^{-1} , porém 100% seletivo em butenos chegando a 96% de seletividade em buteno-1.

O sistema NiLIAI-MCM-41 se mostrou mais ativo quando comparado com o NiLIMCM-41, devido a falta de acidez neste suporte, obtendo-se atividade de $2,3\text{ s}^{-1}$ chegando a 90% de seletividade para buteno-1.

Comparando-se os sistemas heterogêneos, conclui-se que a diferença no tamanho dos poros dos materiais utilizados como suporte, não influenciou na atividade do sistema e sim a presença, a força desses sítios ácidos, e ausência de sítios ácidos nos materiais. Sugere-se que o efeito dos sítios ácidos do suporte com o sítio metálico, presentes na zeólita beta e na [Si,Al]-MCM-41, aumente a força de interação do eteno coordenado ao metal fazendo com que a atividade do sistema seja mais elevada.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- ¹ Flapper, J.; Kooijman, H.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Leeuwen, P. W. N. M.; C. J.; Kamer P. C. J.; *Organometallics* **2009**, *28*, 3272.
- ² Freitas, E. R.; Gum, C. R.; *Chem. Eng. Prog.* **1979**, *25*, 1, 73.
- ³ Chauvin, Y.; Gaillard, J.F.; Quang, D. V.; Andrews, J.W.; *Chem. Ind.* **1974**, 375.
- ⁴ Commereuc, D.; Chauvin, Y.; Gaillard, J.F.; Léonard, J.; Andrews, J.; *Hydrocarbon Process* **1984**, *63*, 118.
- ⁵ Mignoni, M. L.; Souza, M. O.; Pergher, S. B. C.; de Souza, R. F.; Bernardo-Gusmão, K.; *Appl. Catal. A: Gen.* **2010**, *374*, 26.
- ⁶ Wadlinger, R. L.; Kerry, G. T.; Rosinski, E. J.; *US Patent* **1967**, 3, 308, 069.
- ⁷ Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.
- ⁸ Mehnert, C.P.; Cook, R.A.; Dispenziere, N.C.; Afeworki, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12932.
- ⁹ Riisager, A.; Wasserscheid, P.; van Hal, R.; Fehrmann, R.; *J. Catal.* **2003**, *219*, 452.
- ¹⁰ Panda, A. G.; Bhor, M. D.; Jagtap, S. R.; Bhanage, B. M.; *Appl. Catal. A: Gen.* **2008**, *347*, 142.
- ¹¹ Riisager, A.; Fehrmann, R.; *Patent Application* 2005/00735, **2005**.
- ¹² Mehnert, C. P.; Mozeleski, E. J.; Cook, R. A.; *Chem. Commun.* **2002**, 3010.
- ¹³ Hagiwara, H.; Sugawara, Y.; Isobe, K.; Hoshi, T.; Suzuki, T.; *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2325.
- ¹⁴ Yamaguchi, K.; Yoshida, C.; Uchida, S.; Mizuno, N.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 530.
- ¹⁵ Ittel, D. S.; Johnson, L. K.; *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169.
- ¹⁶ Liu, F. S.; Gao, H. Y.; Song, K. M.; Zhang, L.; Zhu, F. M.; Wu, Q.; *Polyhedron* **2009**, *28*, 1386.
- ¹⁷ Killian, C. M.; Tempel, D. J.; Johnson, L. K.; Brookhart, M.; *Organometallics* **1997**, *16*, 2005.
- ¹⁸ Johnson, L. K.; Killian, C. M.; Brookhart, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414.
- ¹⁹ Gates, D.P.; Svejda, S.A.; Onate, E.; Killian, C.M.; Johnson, L.K.; White, P.S.; Brookhart, M.; *Macromolecules* **2000**, *33*, 2320.

-
- ²⁰ Bianchini, C.; Giambastiani, G.; Rios, I.G.; Mantovani, G.; Meli, A.; Segra, A.M.; *Coord. Chem. Rev.* 2006, 250, 1391.
- ²¹ Gibson, V.C.; Redshaw, C.; Solan, G.A.; *Chem. Rev.* 2007, 107, 1745.
- ²² Nelkenbaum, E.; Kapon, M.; Eisen, M.S.; *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 2297.
- ²³ Lee, B.Y.; Bu, X.; Bazan, G.C.; *Organometallics* **2001**, 20, 5425.
- ²⁴ Zhang, D.; Jin, G.X.; Weng, L.H.; Wang, F.; *Organometallics*, **2004**, 23, 3270.
- ²⁵ Wehrmann, P.; Mecking, S.; *Organometallics* **2008**, 27, 1399.
- ²⁶ Jenkins, J.C.; Brookhart, M.; *Organometallics* **2003**, 22, 250.
- ²⁷ Daugulis, O.; Brookhart, M.; *Organometallics* **2002**, 21, 5926.
- ²⁸ Stephen, J.; Dossett, S.J.; Gillon, A.; Orpen, A.G.; Fleming, J.S.; Pringle, P.G.; Wass, D.F.; Jones, M.D.; *Chem. Commun.* **2001**, 699.
- ²⁹ Cooley, N.A.; Green, S.M.; Wass, D.F.; *Organometallics* **2001**, 20, 4769.
- ³⁰ Mukherjee, S.; Patel, B. A.; Bhaduri, S.; *Organometallics* **2009**, 28, 3074.
- ³¹ Speiser, F.; Braunstein, P.; Saussine, L., *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38,784.
- ³² Wyrvalski, C. N.; Souza, M. O.; Souza, R. F.; *Quim. Nova* **1996**, 19, 5.
- ³³ de Souza, R. F.; Bernardo-Gusmão, K.; Cunha, G. A.; Loup, C.; Leca, F.; Réau, R.; *J. Catal.* **2004**, 226, 235.
- ³⁴ Feldman, J.; McLain, S. J.; Parthasarathy, A.; Marshall, W. J.; Calabrese, J. C.; Arthur, S. D.; *Organometallics* **1997**, 16, 1514.
- ³⁵ Svedja, M.; Brookhart, M.; *Organometallics* **1999**, 18, 65.
- ³⁶ Hamielec, A. E.; Soares, J. B. P.; *Progress in Polymer Science* **1996**, 21, 651.
- ³⁷ Escher, F. F. N.; Mauler, R. S.; Souza, R. F.; *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2001**, 12, 47.
- ³⁸ Simon, L. C.; Mauler, R. S.; Souza, R. F.; *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **1999**, 37, 4656.
- ³⁹ Zhou M. ; Huang S. ; Weng L. ; Sun W. ; Liu D. J. ; *Organomet. Chem.* **2003**, 665, 237.
- ⁴⁰ Keim, K.; Hoffmann, B.; Lodewick, R.; Peuckert, M.; Schmitt, G.; *J. Mol. Catal.* **1979**, 6,79.
- ⁴¹ Commereuc, D.; Chauvin, Y.; Léger, G.; Gaillard, J.; *Revue de L'Institut Français du Pétrole.* **1982**, 37, 639.
-

-
- ⁴² Commereuc, D.; Chauvin, Y.; Gaillard, J.; Léonard, J.; Andrews, J.; *Hydrocarbon Proces.* **1984**, *11*, 118.
- ⁴³ Mascarenhas, A. J. S.; Oliveira, E. C.; Pastore, H. O.; *Quím. Nova na Escola* **2001**, 25.
- ⁴⁴ Mokaya, R.; Jones, W.; *Chem. Commun.* **1997**, 2185.
- ⁴⁵ Udayakumar, S.; Park, S. W.; Park, D. W.; Choi, B. S.; *Catalysis Communications* **2008**, *9*, 1563.
- ⁴⁶ Martins, L.; Cardoso, D.; *Química Nova* **2006**, *29*, 358.
- ⁴⁷ Tianying, N.; Yingxia, L.; Jianwei, L.; Biaohua, C.; *Chin. J. Catal* **2009**, *30*, 191.
- ⁴⁸ Querol, X.; Moreno, N.; Umaña, J. C.; Alastuey, A.; Hernández, E.; López-Soler, A.; Plana, F.; *International Journal of Coal Geology* **2002**, *50*, 413..
- ⁴⁹ Database of Zeolite Structures, IZA, <http://www.iza-structure.org/databases>.
- ⁵⁰ Beck, J. S.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.
- ⁵¹ Vinua, A.; Karthikb, M.; Miyaharac, M.; Murugesanb, V.; Ariga, K.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *230*, 151.
- ⁵² Hulea, V.; Fajula, F.; *J. Catal.* **2004**, *225*, 213.
- ⁵³ de Souza, M. O.; Rodrigues, L. R.; Gauvin, R. M.; de Souza, R. F.; Pastore, H. O.; Gengembre, L.; Ruiz, J. A. C.; Gallo, J. M. R.; Milanesi, T. S.; Milani, M. A.; *Catal. Commun.* **2010**, *11*, 597.
- ⁵⁴ Welton, T.; *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071.
- ⁵⁵ Wasserscheid, P.; Keim, W.; *Angew. Chem.* **2000**, *39*, 3772.
- ⁵⁶ Earle, M. J.; Seddon, K. R.; *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1391.
- ⁵⁷ Wasserscheid, P.; Goedon, C. M.; Hilgers, C.; Muldoon, M. J.; Dunkin, I. R.; *Chem. Commun.* **2001**, 1186.
- ⁵⁸ Einloft, S.; Dietrich, F.K.; Souza, R.F.D.; Dupont, J.; *Polyhedron*, **1996**, *15*, 3257.
- ⁵⁹ Wasserscheid, P.; Hilgers, C.; Keim, W.; *J Mol Catal A: Chem*, **2004**, *214*, 83.
- ⁶⁰ Chauvin, Y.; Gilbert, B.; Guibard, I.; *Chem. Commun.*, **1990**, 1715.
- ⁶¹ McGuinness, D. S.; Mueller, W.; Wasserscheid, P.; Cavell, K. J.; Skelton, B. W.; White, A. H.; Englert, U.; *Organometallics* **2002**, *21*, 175.
- ⁶² Simon, L. C.; de Souza, R. F.; *Appl. Catal. A: Gen.* **1998**, *775*, 215.
- ⁶³ Thiele, D.; de Souza, R. F.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *264*, 293.

-
- ⁶⁴ Bernardo-Gusmão, K.; Queiroz, L. F. T.; de Souza, R. F.; Leca, F.; Loup, C.; Réau, R.; *J. Catal.* **2003**, *219*, 59.
- ⁶⁵ Mehnert, C.; Cook, R. A.; Dispenziere, N. C.; Afeworki, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12932.
- ⁶⁶ Mehnert, C.; Mozeleski, E. J.; Cook, R. A.; *Chem. Commun.* **2002**, 3010.
- ⁶⁷ Tang L.; Duan Y.; Li X.; Li Y.; *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 2023.
- ⁶⁸ Landolsi, K.; Rzaigui, M.; Bouachir, F.; *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 9463.
- ⁶⁹ Hathaway, B. J.; Holah, D. G.; *J. Chem. Soc.* **1964**, 2400.
- ⁷⁰ Sahoo, S.; Kumar, P.; Lefebvre F.; Halligudi, S. B.; *Appl. Catal. A: Gen.* **2009**, *354*, 17.
- ⁷¹ Corma, A.; Kan, Q.; Navarro, M. T.; Pariente, J. P.; Rey, F.; *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 2123.
- ⁷² Smith, H. E.; *Chem. Rev.* **1983**, *83*, 4.
- ⁷³ Udayakumar, S.; Lee, M. K.; Shim, H. L.; Park, D. W.; *Applied Catalysis A: General* **2009**, *365*, 88.
- ⁷⁴ Tianying, N.; Yingxia, L.; Jianwei, L.; Biaohua, C.; *Chin. J. Catal.* **2009**, *30*, 191.
- ⁷⁵ Seshadri, K. S.; Sinha, P. K.; Lal, K. B.; *Appl. Catal. A : Gen.* **2003**, *242*, 347.
- ⁷⁶ Eimer, A.; Pierella, L. B.; Monti, G. A.; Anunziata, O. A.; *Catal. Commun.* **2003**, *4*, 118.
- ⁷⁷ Lou, L. L.; Yu, K.; Ding, F.; Zhou, W.; Peng, X.; Liu, S.; *Tetrahedron Letters* **2006**, *47*, 6513.
- ⁷⁸ Cavell, K. J.; Masters, A. F.; *Aust. J. Chem.* **1986**, *39*, 1129.
- ⁷⁹ Kissin, Y. V.; Beach, D. L. J.; *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1989**, *27*, 147.
- ⁸⁰ Zhang, J.; Ke, Z.; Bao, F.; Long, J.; Gao, H.; Zhu, F.; Wu, Q.; *J. Mol. Cat. A: Chemical* **2006**, *249*, 31.
- ⁸¹ Sauthier, M.; Leca, F.; de Souza, R. F.; Bernardo-Gusmão, K.; Queiroz, L. F. T.; Toupet, L.; Réau, R.; *New J. Chem.* **2002**, *26*, 630.
- ⁸² de Souza, R. F.; Bernardo-Gusmão, K.; Cunha, G. A.; Loup, C.; Leca, F.; Réau, R.; *J. Catal.* **2004**, *226*, 235.
- ⁸³ Busico, V.; Cipullo, R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9329.