



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



OBTENÇÃO DE α -OLEFINAS EM REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO
DO ETENO UTILIZANDO COMPLEXOS DE NÍQUEL EM MEIO
HOMOGÊNEO E BIFÁSICO

Andréia Cristina Estima Mello

Porto Alegre, 2005.

Dedico esta dissertação de Mestrado aos meus pais Paulo Roberto e Sonia Beatriz e a minha irmã Ana Paula pela força e incentivo. Ao Luciano, pelo carinho e apoio permanente.

AGRADECIMENTOS

Ao professor, pesquisador, Dr. Roberto Fernando de Souza, pelo projeto de pesquisa e orientação.

A professora Dra. Michèle Ôberson de Souza, pela participação da banca examinadora do qualificação.

Aos professores Dr. Osvaldo Casagrande Jr., Dra. Raquel Santos Mauler e Dr. Nilson Romeu Marcílio pela participação na banca examinadora da dissertação.

Agradeço especialmente ao meu namorado Luciano Gomes Furlan que sempre me apoiou nos momentos difíceis e muito me ajudou para a realização desta dissertação.

A todos os professores do curso de pós-graduação que de alguma maneira contribuíram para o meu desenvolvimento.

Aos colegas do laboratório K110, K121, K123 e funcionários da UFRGS.

Ao CNPQ, pela bolsa-auxílio concedida.

ÍNDICE GERAL

Capítulo 1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. OBJETIVOS.....	3
Capítulo 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1. Oligomerização de Olefinas.....	5
2.1.1. Oligomerização Iônica.....	6
2.1.2. Oligomerização Catalisada por Metais de Transição.....	6
2.1.2.1. Mecanismos para Oligomerização de Olefinas.....	7
2.1.2.1.1. Mecanismo Metal-Hidreto.....	7
2.1.2.1.2. Mecanismo de Isomerização.....	10
2.1.2.1.3. Mecanismo Metalacido.....	11
2.2. Sistemas Catalíticos Industriais para Oligomerização de Olefinas.....	12
2.2.1. Processo Industrial de Dimerização de Eteno a 1-Buteno.....	12
2.2.2. Processo Industrial de Dimerização de Propenos e Butenos.....	14
2.2.3. Processos Industriais de Oligomerização de Eteno a α -Olefinas.....	14
2.2.3.1. Processo Gulf : α - Olefinas.....	15
2.2.3.2. Processo SHOP-Shell.....	15
2.3. Catálise Bifásica.....	17
2.3.1. Líquidos Iônicos.....	18
2.3.1.1. História dos Líquidos Iônicos.....	18
2.3.1.2. Definição e Estrutura dos Líquidos Iônicos.....	20
2.3.2. Líquidos Iônicos em Reações Catalíticas.....	22
2.4. Aplicação das α -Olefinas.....	22
2.5. Cocatalisador MAO.....	23

Capítulo 3. PARTE EXPERIMENTAL.....	24
3.1. Reagentes e Solventes.....	24
3.2. Síntese e Caracterização dos Compostos.....	25
3.2.1. Síntese do Catalisador Ni-[P [^] O] (1).....	25
3.2.1.1. Síntese da Bromoacetofenona.....	25
3.2.1.2. Síntese do Brometo de Fenaciltrifenilfosfônio.....	26
3.2.1.3. Síntese do Benzoilmetileno-trifenilfosfina.....	27
3.2.1.4. Síntese do Bis (ciclooctadieno) de Níquel.....	28
3.2.1.5. Síntese do Complexo Ni-[P [^] O].....	28
3.2.2. Síntese do Precursor Ni-[Diimina] (2).....	30
3.2.2.1. Síntese do Ligante 1,4-bis(fenil)-acenaftenodiimina.....	30
3.2.2.2. Síntese do Complexo Dicloreto de 1,4-bis (fenil) acenaftenodiimina	
Níquel (II).....	30
3.2.3. Síntese do Líquido Iônico.....	31
3.2.3.1. Síntese do [BMIC].....	32
3.2.3.2. Síntese do Líquido Iônico [BMIC][BF ₄].....	32
3.3. Testes Catalíticos.....	33
3.3.1. Procedimento Padrão para as Reações de Oligomerização.....	34
3.3.2. Análise dos Produtos da Reação de Oligomerização do Eteno.....	35
3.3.3. Análise das Propriedades dos Produtos da Oligomerização.....	36
Capítulo 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
4.1. Estudo do Desempenho do Complexo Ni-[P [^] O].....	40
4.1.1. Efeito da Pressão.....	40
4.1.2. Efeito da Temperatura.....	45
4.1.3. Efeito do Volume de Líquido Iônico.....	49
4.1.4. Efeito da Velocidade de Agitação.....	53
4.1.5. Efeito do Tempo de Reação.....	56

4.3. Estudo do Desempenho do Complexo Ni-[Diimina].....	59
4.3.1. Efeito da Pressão.....	59
4.3.2. Efeito da Temperatura.....	63
4.3.3. Comparação entre o Catalisador Ni-[P [^] O] e o Precursor Ni-[Diimina]...	67
Capítulo 5. CONCLUSÃO.....	70
Capítulo 6. BIBLIOGRAFIA.....	72

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Complexo do tipo Ni-[P [^] O].....	1
Figura 2: Catalisador de Brookhart.....	2
Figura 3: Representação do modo de formação da ligação C-C.....	8
Figura 4: Mecanismo de oligomerização envolvendo um intermediário Metal-hidreto.....	8
Figura 5: Representação dos modos de adição a ligação M-H ou M-C.....	9
Figura 6: Etapas de adição e eliminação de um complexo metal-hidreto....	10
Figura 7: Mecanismo da reação de isomerização de posição da dupla ligação carbono-carbono, paralela à reação de oligomerização catalisada por um complexo Metal-hidreto.....	11
Figura 8: Mecanismo de oligomerização envolvendo um intermediário Metalacíclico.....	12
Figura 9: Diagrama do Processo Alfabutol.....	13
Figura 10: Representação do Princípio Geral da Catálise Bifásica.....	18
Figura 11: Tetrafluoroborato de 1-metil-3-n-butylimidazol, como solvente iônico empregado nas reações de oligomerização em sistemas bifásicos...	21
Figura 12: Estrutura hipotética de um “cluster” de MAO.....	23
Figura 13: Estrutura do Brometo de Fenaciltrifenilfosfônio.....	26
Figura 14: Estrutura do Benzoilmetilenotrifenilfosfina.....	27
Figura 15: Estrutura do Catalisador Ni-[P [^] O] (1): ¹ H-RMN.....	29
Figura 16: Estrutura do Catalisador Ni-[P [^] O] (1): ¹³ C-RMN.....	29
Figura 17: Estrutura do Precursor Ni-[Diimina] (2).....	31
Figura 18: Estrutura do MBIC.....	32
Figura 19: Reator Parr.....	33
Figura 20: Cromatograma de uma Reação de Oligomerização de Eteno...	36
Figura 21: Gráfico para determinação do Fator - β.....	38

Figura 22: Efeito da pressão na distribuição de olefinas em meio homogêneo para o complexo Ni-[P [^] O].....	43
Figura 23: Efeito da pressão na distribuição de olefinas em meio bifásico para o complexo Ni-[P [^] O].....	43
Figura 24: Variação do Fator - β e da F.R. em função da pressão de eteno em meio homogêneo para o complexo Ni-[P [^] O].....	44
Figura 25: Variação do Fator - β e da F.R. em função da pressão de eteno em meio bifásico para o complexo Ni-[P [^] O].....	45
Figura 26: Efeito da temperatura na distribuição de olefinas para o complexo Ni-[P [^] O] nos meios homogêneo e bifásico.....	47
Figura 27: Variação do Fator - β e da F.R em função da temperatura para o complexo Ni-[P [^] O] em meio homogêneo.....	48
Figura 28: Variação do Fator - β e da F.R em função da temperatura para o complexo Ni-[P [^] O] em meio bifásico.....	48
Figura 29: Efeito do volume de líquido iônico na distribuição de olefinas para o complexo Ni-[P [^] O] em meio bifásico.....	51
Figura 30: Variação do Fator - β e da F.R. em função do volume de líquido iônico utilizado nas reações de oligomerização do eteno para o complexo Ni-[P [^] O].....	52
Figura 31: Efeito da velocidade de agitação na distribuição de olefinas para o complexo Ni-[P [^] O] em meio bifásico.....	54
Figura 32: Variação do Fator - β e da F.R. em função da velocidade de agitação para o complexo Ni-[P [^] O] em meio bifásico.....	55
Figura 33: Complexo Quelato utilizado por Wassercheid.....	57
Figura 34: Efeito do tempo na distribuição de olefinas para o complexo Ni-[P [^] O] em meio bifásico.....	57
Figura 35: Variação do Fator - β e da F.R. em função do tempo de reação para o complexo Ni-[P [^] O] em meio bifásico.....	58

Figura 36: Efeito da pressão na distribuição de olefinas para o precursor Ni-[Diimina] em meio homogêneo.....	61
Figura 37: Efeito da pressão na distribuição de olefinas para o precursor Ni-[Diimina] em meio bifásico.....	61
Figura 38: Variação do Fator - β e da F.R. em função da pressão para o precursor Ni-[Diimina] em meio homogêneo.....	62
Figura 39: Variação do Fator - β e da F.R. em função da pressão de eteno para o precursor Ni-[Diimina] em meio bifásico.....	63
Figura 40: Efeito da temperatura na distribuição de olefinas para o precursor Ni-[Diimina] em meio homogêneo.....	65
Figura 41: Efeito da temperatura na distribuição de olefinas para o precursor Ni-[Diimina] em meio bifásico.....	65
Figura 42: Variação do Fator - β e da F.R. em função da temperatura para o precursor Ni-[Diimina] em meio homogêneo.....	66
Figura 43: Variação do Fator - β e da F.R. em função da temperatura para o precursor Ni-[Diimina] em meio bifásico.....	67
Figura 44: Comparação da distribuição de olefinas entre os meios homogêneo e bifásico variando a quantidade de metal utilizada.....	69

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Distribuição aproximada de α -olefinas produzidas pela Gulf.....	15
Tabela 2. Qualidade típica de α -olefina Shop	16
Tabela 3. Composição dos produtos SHOP, isomerização/metátese.....	17
Tabela 4. Aplicação das alfa-olefinas	22
Tabela 5. Reagentes químicos utilizados.....	25
Tabela 6. Condições operacionais utilizadas nas análises cromatográficas.	35
Tabela 7. Efeito da pressão para o complexo Ni-[P [^] O] em meio homogêneo e bifásico.....	41
Tabela 8: Efeito da temperatura para o complexo Ni-[P [^] O] em meio homogêneo e bifásico.....	46
Tabela 9: Efeito do volume de líquido iônico para o complexo [Ni-(P [^] O)] em meio bifásico.....	49
Tabela 10: Efeito da velocidade de agitação para o complexo [Ni-(P [^] O)] em meio bifásico.	53
Tabela 11: Efeito do tempo para o complexo [Ni-(P [^] O)] em meio bifásico	56
Tabela 12: Efeito da pressão para o precursor Ni-[Diimina] em meio homogêneo e bifásico.....	59
Tabela 13: Efeito da temperatura para o precursor Ni-[Diimina] em meio homogêneo e bifásico.....	64
Tabela 14: Comparação [Ni-(P [^] O)] x Ni-[Diimina].....	68

RESUMO

Neste trabalho são descritos estudos comparativos de reações de oligomerização do etileno utilizando complexos do tipo: Ni-[P[^]O] e Ni-[Diimina] (na presença de MAO como cocatalisador). A pesquisa foi realizada com o objetivo de verificar e comparar o comportamento dos dois complexos em estudo, quando estes passam do meio homogêneo para o meio bifásico (na presença de um líquido iônico). O líquido iônico utilizado é o tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazol. Foram avaliados parâmetros reacionais como pressão, temperatura, tempo de reação, velocidade de agitação e volume de líquido iônico para o catalisador Ni-[P[^]O] nos meios homogêneo e bifásico. Para o precursor Ni-[Diimina], os parâmetros avaliados foram pressão e temperatura nos dois meios. Os produtos obtidos são olefinas lineares e ramificadas, principalmente α -olefinas; com faixa de distribuição de C₄ a C₂₀ (Distribuição Shulz-Flowry). As atividades obtidas nos ciclos de reações variam entre 21 h⁻¹ a 32.772 h⁻¹, e os resultados são interpretados envolvendo os mecanismos de reação.

Devido as diferenças existentes entre nos complexos em estudo, verifica-se diferentes atividades e diferentes faixas de produtos oligoméricos. O comportamento obtido para cada complexo depende diretamente dos parâmetros reacionais utilizados, além do meio ao qual foram submetidos durante as reações.

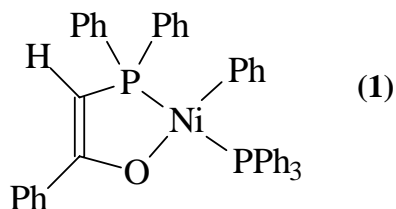
ABSTRACT

In this work are described comparative studies of ethylene oligomerization using complexes of the type Ni-[P[^]O] and Ni-[Diimina] (using MAO as cocatalyst). The objective is to compare the effect of the two compounds in the homogeneous and biphasic systems (in the presence of an ionic liquid). The used ionic liquid is 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate. They were evaluated in oligomerization reactions parameters as pressure, temperature, time of reaction, agitation speed and ionic liquid volume for the Ni-[P[^]O] catalyst in the homogeneous and biphasic systems. For the complex Ni-[Diimine], pressure and temperature in homogeneous and biphasic systems. The products are classified as linear and branched olefins, in your majority α -olefins with Schulz-Flowery distribution (C₄ a C₂₀ carbons). The activities varying among 21 h⁻¹ to 32.772 h⁻¹ and the results are interpreted involving the reaction mechanisms. Due the differences of the compounds, it is verified different activities and oligomers distributions, with dependence directly of the reactions parameters and the system utilized (homogeneous or biphasic).

1. INTRODUÇÃO

O futuro da indústria química depende significativamente da evolução dos processos catalíticos já que estima-se que 70% dos produtos químicos obtidos industrialmente envolvam em alguma transformação o contato com catalisador. As olefinas lineares superiores são uma classe destes produtos que tem gerado um grande interesse tecnológico industrial pois são imprescindíveis devido ao seu uso como comônômeros, intermediários para a fabricação de plastificantes, e também por serem a base para a síntese de detergentes biodegradáveis. Os principais métodos de preparação seletiva de olefinas superiores disponíveis atualmente empregam reações de oligomerização dos termos inferiores da série, sendo realizados atualmente em indústrias de grande porte.

Os complexos do tipo Ni-[P[^]O] (1), desenvolvidos por Keim¹ e colaboradores e utilizados no processo Shop da Shell, mostrado na figura 1, conduzem seletivamente à oligomerização do eteno a α -olefinas lineares superiores.

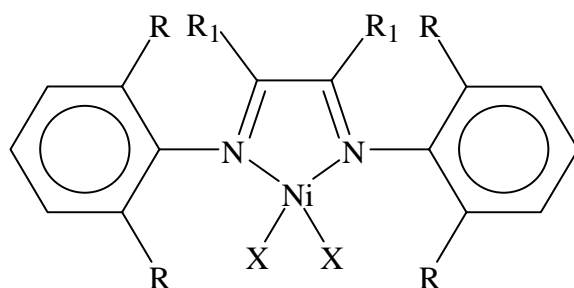


0

Figura 1. Complexo do tipo Ni-[P[^]O].

Com o surgimento dos catalisadores Não-Metalocênicos, a partir da década de 90, uma gama de novos compostos começou a surgir. Como exemplo, Brookhart e colaboradores² sintetizaram complexos de paládio e níquel contendo ligantes diimina volumosos na esfera de coordenação. Estes compostos, na presença de metilaluminoxano como cocatalisador, apresentam alta produtividade quando comparados aos compostos metalocênicos.

O catalisador de Brookhart, (2), é um aduto de níquel/dietil éter, mostrado na figura 2, que pode ser isolado ou gerado in situ pela reação do complexo dibrometo de níquel com ligante diimino e metilaluminoxano.



R = ⁱPr, Me

R₁ = H, Me

X = Cl, Br

(2)

Figura 2. Catalisador de Brookhart.

As reações de oligomerização em meio homogêneo são amplamente utilizadas mas ainda apresentam algumas limitações econômicas e, sobretudo, ambientais, tornando-se necessária a atualização tecnológica destes processos catalíticos. Uma das alternativas para tanto é o emprego de sistemas bifásicos, que oferecem fácil separação e recuperação dos centros catalíticos, mantendo as vantagens dos sistemas homogêneos já desenvolvidos como atividade, seletividade e reprodutibilidade.

Os líquidos iônicos, bastante usados em sistemas bifásicos, são capazes de solubilizar complexos de níquel, formadores dos catalisadores de oligomerização, e são imiscíveis com as olefinas reagentes ou formadas³.

Stenzel, O.⁴ verificou em seus estudos de oligomerização de olefinas em meio bifásico com solvente (líquido iônico) do tipo organocloroaluminato de 1-butil-3-metilimidazol, diferentes % na distribuição de dímeros, trímeros e tetrâmeros variando os monômeros utilizados (eteno, propeno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno e 1-octeno). Ele

observou um maior rendimento (67%) quando usado em suas reações de oligomerização o eteno como monômero. Para o propeno ele obteve um rendimento de 59%, para o 1-buteno (31%), 1-penteno (12%) e observou com seus resultados que, à medida que aumenta o número de átomos de carbono na cadeia monomérica, ocorre uma diminuição no rendimento da oligomerização, diminuindo também a percentagem de trímeros e tetrâmeros. Estes resultados obtidos por Stenzel, O.⁴ valorizaram a idéia de que a oligomerização realizada com o eteno nos daria um maior rendimento para olefinas leves, de nosso interesse.

Neste trabalho é descrito o estudo dos sistemas catalíticos constituídos por complexos de níquel em meio homogêneo e bifásico utilizando o líquido iônico tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazol, capaz de levar à formação seletiva de α -olefinas contendo de 4 a 20 átomos de carbono, pela oligomerização de eteno.

1.1. OBJETIVOS

Esta tese de mestrado teve como objetivo estudar as reações de oligomerização do eteno realizadas com complexos de níquel. As reações foram feitas com o intuito de testar os catalisadores Ni-[P[^]O] e Ni-[Diimina] nos meios homogêneo e bifásico. Foram comparados os resultados obtidos no meio bifásico com os obtidos no meio homogêneo para cada complexo utilizando diferentes parâmetros e propriedades. Verificou-se a potencialidade do líquido iônico tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazol frente a estes catalisadores para a oligomerização do eteno no meio bifásico. Obteve-se produtos olefínicos que vão de C₄ a C₂₀, priorizando as olefinas leves (C₄, C₆ e C₈), com o objetivo de obter alta seletividade para olefinas terminais.

No segundo capítulo, apresenta-se uma revisão bibliográfica onde são abordados os tipos de oligomerização existentes (a Oligomerização Iônica e a Oligomerização Catalisada por Metais de Transição). Serão revistos os diferentes tipos de mecanismos de oligomerização (Metal-Hidreto, Mecanismo de Isomerização e o Metalacilo). Serão revisados os sistemas catalíticos industriais existentes (Processos Industriais de Dimerização e principalmente os Processos Industriais de Oligomerizações de Eteno a

α -olefinas). Por último serão revisados aspectos da catálise bifásica (definição e história dos líquidos iônicos) e aplicações das α -olefinas.

O terceiro capítulo constitui-se dos procedimentos experimentais utilizados nas sínteses do catalisador Ni-[P[^]O], do precursor Ni-[Diimina] e do líquido iônico utilizado nas oligomerizações do eteno, e suas respectivas caracterizações. Analisou-se os complexos utilizados nas oligomerizações através do uso das técnicas de RMN de ¹H e ¹³C. Para os produtos (oligômeros) obtidos, utilizou-se a técnica de cromatografia gasosa com detector do tipo ionização de chama para a caracterização.

No quarto capítulo apresentou-se os resultados experimentais obtidos e discute-se de acordo com a revisão bibliográfica e os resultados da literatura científica.

No quinto capítulo, colocou-se as conclusões obtidas com a realização deste trabalho.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O estudo apresentado nesta dissertação se refere a processos catalíticos para obtenção de α -olefinas lineares através da oligomerização de eteno. Inicialmente serão apresentados os mecanismos propostos para as reações de oligomerização de eteno comentando sobre o tipo de intermediário envolvido nos ciclos catalíticos nos diferentes mecanismos de oligomerização: (i) metal-hidreto e (ii) metalacíclico. Será discutida a importância dos processos industriais correlatos, como DIMERSOL, ALFABUTOL e Processo SHOP da SHELL.

Esta revisão bibliográfica explorou o material existente sobre as reações de oligomerização de α -olefinas dando principal enfoque àquelas catalisadas por sistemas catalíticos do tipo complexos quelatos em meio homogêneo e, principalmente, meio bifásico, empregando complexos a base de níquel.

Finalmente, serão discutidos aspectos da catálise bifásica, com destaque para uso dos líquidos iônicos atualmente, principalmente aqueles constituídos a partir do cátion dialquilimidazólio, além de uma breve história destes líquidos como constituintes do meio bifásico, sua utilização e aplicações.

2.1. Oligomerização de Olefinas

Os sistemas catalíticos utilizados para oligomerização de olefinas costumam ser classificados quanto ao tipo de mecanismo envolvido, ou seja, quanto ao tipo de intermediário envolvido no mecanismo e que é responsável pelo crescimento da cadeia carbônica. Pode-se ter dois tipos de oligomerização de olefinas: oligomerização iônica (oligomerização aniônica e catiônica) e a oligomerização catalisada por metais de transição (sistemas catalíticos do tipo Ziegler-Natta e sistemas catalíticos Homogêneos).

2.1.1. Oligomerização Iônica

A oligomerização iônica pode ser dividida em:

- (1) Oligomerização aniônica que é também conhecida como catálise básica, promove o crescimento da cadeia carbônica através de intermediários do tipo carbânions. Este tipo de oligomerização é seletiva, porém apresenta baixa atividade.
- (2) Oligomerização catiônica, também conhecida como catálise ácida, e a adição ocorre segundo orientação Markovnikov, de um próton ou cátion à molécula de olefina formando um intermediário do tipo carbocátion. Esta caracteriza-se por apresentar baixas seletividades e atividades.

2.1.2. Oligomerização Catalisada por Metais de Transição

As reações de olefinas que utilizam catalisadores á base de metais de transição são amplamente estudadas industrialmente, pois esta catálise permite aliar características muito importantes: o controle da seletividade e a manutenção de atividades elevadas. Na literatura são encontrados exemplos de sistemas catalíticos envolvendo praticamente todos os tipos de metais de transição. Entretanto os metais do grupo 10 e em particular o níquel, são os mais estudados pois estes sistemas catalíticos além de apresentarem as características mencionadas acima, acrescentam a vantagem de que os seus precursores metálicos apresentam baixo custo.

Os sistemas catalíticos utilizando metais de transição podem ser divididos em duas classes: Ziegler-Natta e Catalisadores Homogêneos. Os catalisadores do tipo Ziegler-Natta são definidos como uma combinação entre um sal de metal de transição com um complexo organometálico, denominado cocatalisador, pertencente aos grupos 1, 2, 13 e 14, principalmente compostos do tipo alquilalumínio como TEA-(triethylalumínio) ou TIBA-(triisobutilalumínio). A combinação entre o sal de metal e o cocatalisador componentes acarretará a formação da espécie cataliticamente ativa *in situ*. Os sistemas catalíticos homogêneos estão divididos entre os catalisadores metalocênicos e os não-metalocênicos. Por definição, os catalisadores metalocênicos são compostos organometálicos em que o metal de transição (normalmente Zr, Ti ou Hf) apresenta-se

ligado a pelo menos um anel ciclopentadienil (Cp), substituído ou não. Os catalisadores não-metalocênicos são complexos de metal de transição que não apresentam nenhum anel ciclopentadienil (Cp) ligado ao metal de transição e apresentam um único sítio ativo. Entre estes catalisadores estão os que possuem ligantes à base de diiminas⁵ e trispirazoliboratos⁶. Dentre os catalisadores não-metalocênicos mais conhecidos estão os complexos Ni-[Diimina].

2.1.2.1. Mecanismos para Oligomerização de Olefinas

Existem dois grandes tipos de mecanismos aceitos para explicar a oligomerização de olefinas catalisadas por complexos de metais de transição: o primeiro mecanismo envolve um complexo do tipo metal-hidreto como intermediário, enquanto o segundo mecanismo envolve um complexo metalacíclico.

O mecanismo envolvendo um complexo metal-hidreto é proposto para a maioria dos casos de sistemas catalíticos de oligomerização de olefinas, enquanto o mecanismo metalacíclico é proposto para reações em que se observa a formação paralela de ciclobutano na oligomerização e/ou para explicar a elevada seletividade em olefinas lineares terminais (particularmente o dímero do eteno, 1-butenos).

2.1.2.1.1. – Mecanismo Metal-Hidreto

O mecanismo de oligomerização catalisada por um hidreto de metal de transição envolve três etapas básicas: inserção, propagação e terminação. Estas etapas são melhor explicadas a seguir e estão representadas na figura 1.⁷

- **Iniciação:** consiste na coordenação da olefina a um sítio livre na esfera de coordenação do centro metálico;
- **Propagação:** consiste na formação da espécie metal-alquil através da reação de deslocamento-1,2; e sucessivas reações deste tipo levam ao crescimento da cadeia;

A reação de crescimento de cadeia pode ocorrer de duas maneiras: por uma inserção da olefina ao sítio de coordenação do ligante R ou pela migração deste ligante

ao sítio da molécula de olefina coordenada. Utilizaremos a denominação de deslocamento-1,2, nome genérico que engloba as duas possibilidades: inserção e migração (Figura 3).

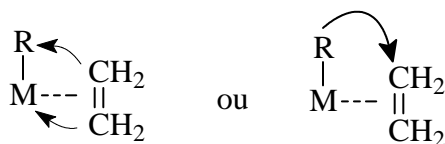


Figura 3. Representação do modo de formação da ligação carbono-carbono no processo de deslocamento-1,2.

- **Terminação:** reação de beta-eliminação, que consiste na abstração de um hidrogênio ligado carbono β em relação ao metal de transição, originando como produto a olefina e regenerando a espécie ativa (o complexo metal-hidreto).

Na figura 4 observa-se melhor a visualização destas etapas da oligomerização do eteno em forma genérica:

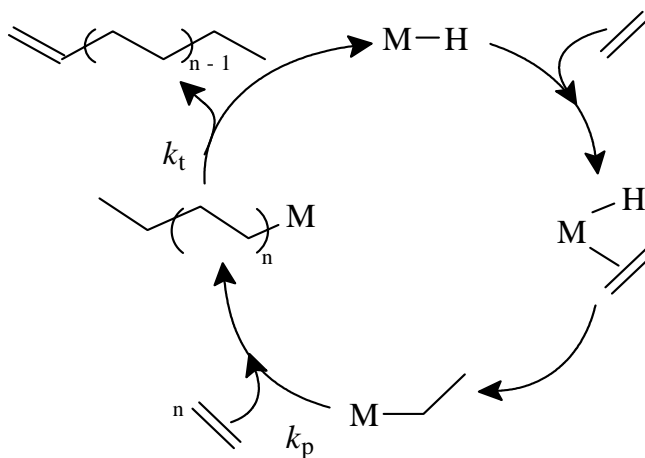


Figura 4. Mecanismo de oligomerização envolvendo um intermediário Metal-hidreto.

Inicialmente ocorre a formação da espécie ativa, intermediário metal-hidreto, que pode dar-se pela alquilação do centro metálico através de um agente alquilante (do tipo

alquilalumínio) seguido de uma beta-eliminação. Alternativamente, em função da natureza do precursor catalítico utilizado, pode ocorrer a eliminação de um grupamento alquila originalmente ligado ao metal.

A reação catalítica (iniciação) realiza-se entre um ligante R (alquila ou H) ligado ao metal e a molécula de substrato coordenada ao mesmo metal. A coordenação da olefina baixa a estabilidade da ligação M-R fazendo com que ocorra uma reação de deslocamento-1,2 e a formação da ligação M-R .

A posterior coordenação de outra unidade olefínica na ligação metal-alquil conduz a um aumento na cadeia do produto (etapa de propagação), gerando, sucessivamente, dímeros, trímeros, etc. A terceira etapa se dá pela reação de beta-eliminação que restaura o complexo metal-hidreto contendo o oligômero coordenado pela dupla ligação que é, em seguida, descoordenado regenerando a espécie ativa.

No mecanismo envolvendo uma espécie metal-hidreto como espécie cataliticamente ativa, além da capacidade de formação de ligações carbono-carbono e da coexistência da isomerização de posição das duplas ligações carbono-carbono merece destaque a possibilidade de diferentes orientações no encadeamento carbono-carbono (para monômeros com mais de 2 carbonos). Um alceno não simétrico pode orientar-se de duas maneiras ao ser inserido na ligação M-R: através do C₁ (também conhecido como modo Anti-Markownikov, M→C₁) ou através do C₂ (conhecido como modo Markownikov, M→C₂). Tal orientação define a estrutura dos produtos (lineares ou ramificados) e é influenciada pela presença de ligantes na esfera de coordenação no momento da reação. Na figura 5 está representado os modos de adição Markownikov e Anti-Markownikov.

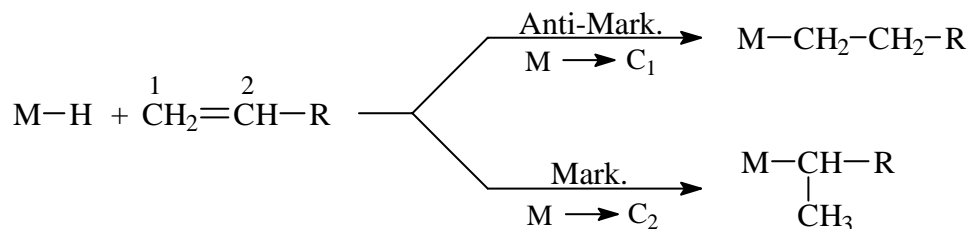


Figura 5. Representação dos modos de adição a ligação M-H ou M-C.

Uma análise mais detalhada da figura 1 mostra que três situações distintas podem ser obtidas considerando a relação entre a velocidade de propagação (k_p) e a velocidade de terminação (k_t): se $k_p \gg k_t$ teremos a formação de polímeros; se $k_p \approx k_t$ formam-se oligômeros; se $k_p \ll k_t$ haverá predominantemente a dimerização. O tipo de reação que ocorrerá vai depender da natureza do metal, do seu estado de oxidação, da natureza dos ligantes e dos parâmetros de reação. Para metais dos grupos 4 a 6, a propagação prevalece (polimerização). Para os metais do grupo 10 a beta-eliminação é favorecida, observando-se predominantemente dímeros ou oligômeros leves⁸. Entretanto, deve-se lembrar que dependendo dos ligantes ao redor do centro metálico, mesmo que sendo o níquel (grupo 10), pode-se também prevalecer a propagação, obtendo-se assim um polímero.

2.1.2.1.2. Mecanismo de Isomerização

Merece destaque o fato de que, na maior parte dos casos, o intermediário metal-hidreto também é ativo na reação de isomerização da posição da dupla ligação carbono-carbono em olefinas⁹. O deslocamento da dupla ligação ocorre pela adição da olefina ao metal-hidreto, formação da ligação metal-alkil pelo deslocamento 1,2; beta-eliminação com reconstituição do complexo metal-hidreto e descoordenação da olefina isomerizada. O processo de isomerização da posição da dupla ligação também pode ocorrer por outros mecanismos como, por exemplo, aquele envolvendo um complexo alílico¹⁰. A figura 6 mostra as etapas de adição-eliminação de um complexo metal-hidreto que é um dos mecanismos propostos para isomerização da dupla ligação carbono-carbono.

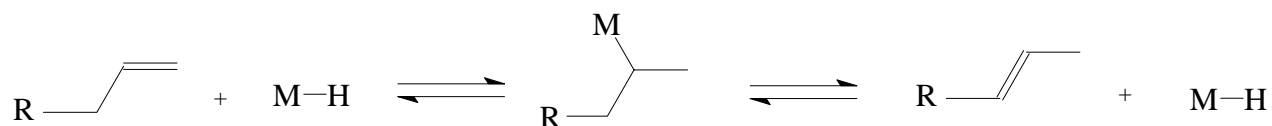


Figura 6: Etapas de adição e eliminação de um complexo metal-hidreto

A olefina formada pela adição Markownikov pode sofrer a beta-eliminação de dois modos: pela beta-eliminação de um hidrogênio ligado ao carbono 1, retornando então à olefina de partida (via não produtiva), ou pela beta-eliminação de um hidrogênio ligado ao carbono 2, levando a uma olefina interna. Ou seja, em um mecanismo de oligomerização catalisado por um complexo metal-hidreto pode haver, além da oligomerização, a simultânea isomerização das α -olefinas formadas a olefinas internas. Na realidade tal fato pode ser representado como uma reação paralela de isomerização de posição da dupla ligação, conforme mostrado na figura 7.

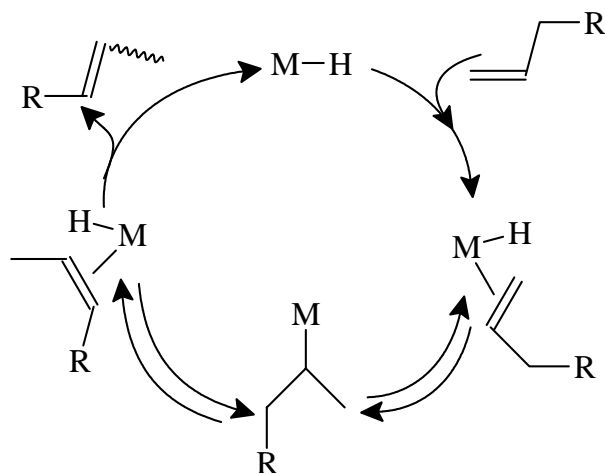


Figura 7. Mecanismo da reação de isomerização de posição da dupla ligação carbono-carbono, paralela à reação de oligomerização catalisada por um complexo metal-hidreto.

2.1.2.1.3. – Mecanismo Metalacíclico

No mecanismo envolvendo um intermediário metalaciclo ou metalacíclico⁷, como aquele mostrado na figura 8, inicialmente, ocorre a coordenação da olefina ao centro metálico formando o intermediário metalaciclo que, após deslocar o hidrogênio da posição 3 para posição 1, libera a olefina como produto da reação e o centro metálico para nova coordenação de reagente.

Trata-se de um ciclo catalítico bastante simples, que tem a virtude de explicar a ausência da reação de isomerização, usualmente paralela à reação de oligomerização e que, neste caso, não é detectada. O mecanismo envolvendo um intermediário metalociclopentano ocorre basicamente em reações de dimerização ou codimerização, com a participação de um metal em baixo estado de oxidação.

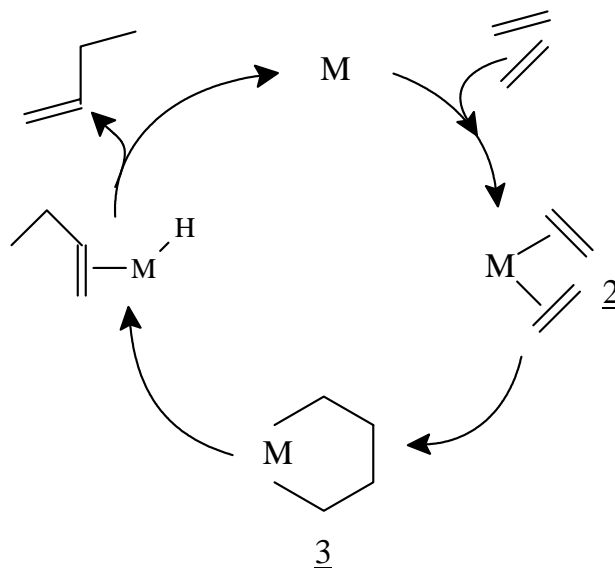


Figura 8. Mecanismo de oligomerização envolvendo um intermediário Metalacíclico.

2.2. Sistemas Catalíticos Industriais para Oligomerização de Olefinas

2.2.1 Processo Industrial de Dimerização de Eteno a 1-Buteno

Dentre os processos industriais de dimerização do eteno a 1-buteno pode-se destacar 4 processos utilizando sistemas homogêneos, quais sejam: Alfabutol (do IFP – Instituto Francês do Petróleo), Phillips, MIT (Massachusetts Institute of Technology) e Dow. Detalharemos apenas o processo Alfabutol por ser o único que realmente atingiu o estágio de comercialização.

Processo Alfabutol

O processo Alfabutol compreende na dimerização seletivamente do eteno a 1-buteno na presença de sistemas catalíticos compostos por complexos alcóxi-titânio, como o $Ti(OBu)_4$ e co-catalisadores do tipo alquil-alumínio, como o $AlEt_3$ ¹¹.

O processo Alfabutol é caracterizado por apresentar: baixas temperaturas operacionais (50 – 60°C); pressões de operações baixas, suficientes para manter os reagentes em fase líquida; não há ocorrência de consumo de solvente e não requer a utilização de material sofisticado.

A figura 9 apresenta um diagrama esquemático deste processo.

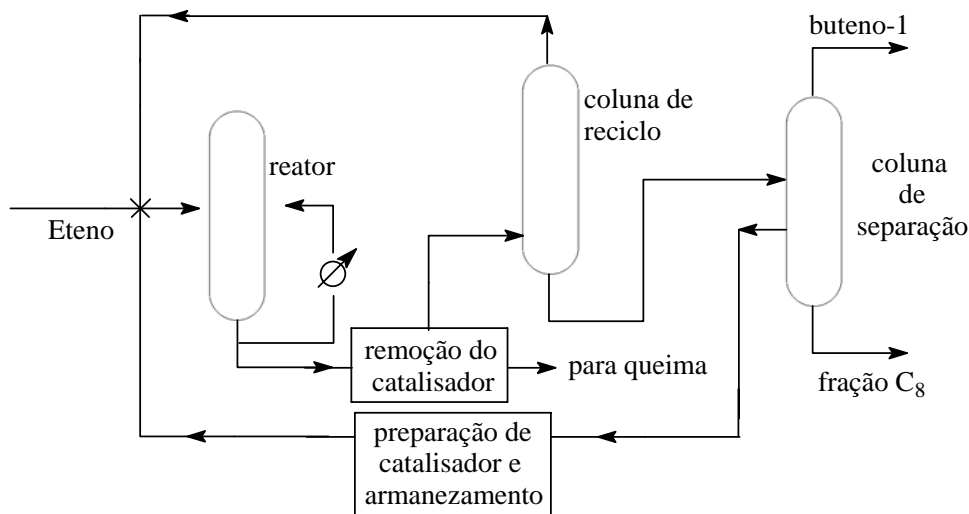


Figura 9. Diagrama do Processo Alfabutol.¹²

Através do diagrama pode-se observar que o sistema apresenta um setor de preparação do catalisador, um setor de reação de dimerização e um setor de remoção do catalisador e recuperação dos produtos, além de colunas de reciclagem e de separação.

O eteno é introduzido para dentro do reator através de um distribuidor de gás; a dimerização é conduzida a 50-60°C, 2 a 5atm por 5 a 6 horas. O calor da reação é removido por um sistema de refrigeração com ar ou água fria. O produto é retirado pela

base do reator contendo o catalisador utilizado. Após a remoção do catalisador, os hidrocarbonetos passam por uma coluna de separação e o eteno que não foi convertido passa por uma coluna de reciclagem voltando para o reator. Uma segunda coluna de separação divide o 1-buteno dos oligômeros (C₆).

A reação catalítica homogênea é levada a uma conversão de 80-85% de eteno com seletividade 1-buteno de aproximadamente 93%, o restante dos produtos são 0,3% de butenos e butano, 0,15% de etano e 0,05% de eteno.¹³

2.2.2 Processo Industrial de Dimerização de Propenos e Butenos

Processo Dimersol

O Instituto Francês do Petróleo (IFP) tem disponível para licenciamento vários processos de oligomerização. Entre eles está o processo dimersol que utiliza sistema catalítico homogêneo constituído por um complexo de níquel e um composto organometálico de alumínio, ambos líquidos nas condições normais de reação.

O processo Dimersol consiste na dimerização seletiva do propeno ou co-dimerização propeno-buteno para dar uma mistura de hexenos com excelente índice de octanagem, ou para dar heptenos e octenos que servem de matérias-primas para a produção de oxoálcoois. Este processo também produz gasolina a partir de eteno presente na fração de gás combustível. Além de produzir olefinas C₆ com excelente índice de octanagem a partir do propeno presente na fração C₃ do craqueamento catalítico.

2.2.3. Processos Industriais de Oligomerização de Eteno a α -Olefinas

Existem basicamente 3 processos industriais de oligomerização de eteno a α -olefinas:

- Processo Gulf (Gulf Oil Chemical Company);¹³
- Processo Ethyl (Ethyl Corporation);¹⁴
- Processo SHOP (Shell Higher Olefins Process – Shell Oil Company)¹⁵.

O processo Gulf e o processo Ethyl diferem em alguns detalhes como a temperatura e pressão (P = 14,5bar e T = 393K para o processo Ethyl e P = 275,8bar e

T = 463K para o processo Gulf), mas ambos usam AlEt_3 como cocatalisador. Nesta revisão comentaremos apenas os processos Gulf e SHOP por serem mais importantes industrialmente.

2.2.3.1. Processo Gulf: α - Olefinas

É um processo para produção de α -olefinas¹⁶ numa ampla distribuição de pesos moleculares, onde um sistema de reatores paralelos é alimentado com uma solução de catalisador tipo metal-alquil e eteno puro, utilizando alta pressão e temperatura. As α -olefinas produzidas tem número par de carbonos e a distribuição dos produtos (C_4 a C_{30+}) é dependente da pressão e temperatura utilizadas no sistema. Os reatores são vasos horizontais com serpentina de refrigeração interna e são necessárias muitas colunas de separação para a retirada das olefinas pesadas. Uma distribuição típica dos produtos pode ser observada na tabela 1.

Tabela 1: Distribuição aproximada de α -olefinas produzidas pela Gulf¹⁶.

Produto	%m
C_4 a C_8	35 a 50
C_{10} a C_{18}	39 a 42
C_{20} a C_{30+}	11 a 23

2.2.3.2. Processo SHOP (Shell Higher Olefin Process)

O processo SHOP¹⁷ consiste em quatro etapas: oligomerização de eteno, isomerização dos oligômeros formados, metátese destes produtos e hidroformilação. É uma combinação de vários processos desenvolvidos pela Shell. Este processo utiliza sistema de catálise bifásica, onde o catalisador é do tipo metal-quelato, um sal de níquel com ligante quelato $\text{P}^{\wedge}\text{O}$ que é dissolvido em butanodiol. São injetados no reator a solução de catalisador e eteno e as reações são realizadas com temperaturas entre 80–120 °C e pressões entre 70 e 140atm. Os produtos efluentes do reator são separados em colunas de decantação e posteriormente em colunas de fracionamento. A solução com catalisador sofre uma extração para retirada de produtos dissolvidos e retorna ao reator. É produzida uma mistura de α -olefinas com número par de carbonos e olefinas

internas com número ímpar e par. Numa primeira fase do processo o eteno é convertido a α -olefinas lineares. Os produtos com cadeia fora do intervalo C_{12} - C_{14} são isomerizados a olefinas internas. Estas olefinas internas, com cadeias carbônicas até C_{10} e maior que C_{14} sofrem metátese para formarem novamente olefinas na faixa C_{12} - C_{14} .

As α -olefinas formadas na etapa de oligomerização com cadeia C_{12} - C_{14} possuem as características apresentadas na tabela 2. As frações C_6 - C_{10} e C_{20+} são isomerizadas a olefinas internas. A distribuição dos produtos pode ser observada na tabela 3.

Tabela 2: Qualidade típica de α -olefina Shop (%m)¹⁸.

Tipo de Hidrocarboneto	Número de Carbonos			
	12	14	16	18
α -Olefinas	96	95	94,5	94
Olefinas Ramificadas	2	3	3,5	4
β -Olefinas	1,5	1,5	1,5	1,5
Parafinas	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Dienos Conjugados	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Aromáticos	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Mono-Olefinas	> 99,5	> 99,5	> 99,5	> 99,5

Tabela 3: Composição dos produtos SHOP, na etapa de isomerização/metátese¹⁸

Número de Carbonos	C_{11}/C_{12+} (%m)	C_{13}/C_{14} (%m)
10	0,5	-
11	54	-
12	45	< 1,0
14	< 1,0	55
15	-	44
16	-	< 0,5
Tipo de Hidrocarboneto (%m)		
Olefinas Lineares	96	96
Olefinas Ramificadas	3	3
Parafinas	< 0,5	< 0,5
Dienos Conjugados	< 0,1	< 0,1
Aromáticos	< 0,1	< 0,1
Mono-Olefinas	> 99,5	> 99,5

2.3 Catálise Bifásica

Inicialmente serão comentados sobre os processos catalíticos homogêneos para um melhor entendimento de como funcionam os processos catalíticos bifásicos. Estes são constituídos de uma única fase contendo o complexo catalítico, o solvente, a olefina de partida e os produtos. Os sistemas homogêneos têm a vantagem de apresentarem alta atividade, reprodutividade e seletividade. O principal problema das reações realizadas neste meio é o processo de separação dos produtos ou do catalisador, que fazem parte da mesma fase.

O solvente deve solubilizar e estabilizar a espécie ativa e não pode ser reativo frente ao metal de transição e competir com o reagente pelo centro de coordenação. Muitos processos utilizam os próprios produtos ou reagentes para solubilizar o sistema catalítico. Para realizar a separação dos produtos estes processos envolvem etapas como destilação, decomposição, transformação que conduzem a um desgaste do sistema catalítico diminuindo a produtividade através de perdas do metal¹⁹. Às vezes há necessidade de introduzir algum reagente para desativar o sistema e promover a separação do catalisador. Com isto, ocorre um aumento nos custos operacionais pois com o uso destes reagentes haverá posteriormente um tratamento dos mesmos.

Os sistemas bifásicos caracterizam-se por apresentarem duas fases líquidas imiscíveis entre si, são constituídos por uma fase apolar (orgânica) onde estarão os produtos obtidos, e uma fase polar (que pode ser aquosa ou algum outro líquido) onde estará o catalisador dissolvido. A recuperação dos produtos é efetuada por simples decantação das duas fases, desta forma, os processos térmicos são evitados e as perdas de catalisador para a fase orgânica são geralmente inferiores ao limite de detecção. A separação de produtos torna-se uma etapa simples para estes sistemas, além de não haver os problemas relacionados à superfície, comuns em sistemas heterogêneos (mudança de textura do suporte e estrutura da superfície).

No presente estudo foi utilizado um líquido iônico com características suficientemente polares para ser imiscível à fase orgânica. O catalisador, pouco solúvel na fase orgânica e muito mais solúvel no líquido iônico, é um complexo de coordenação (organometálico), usualmente utilizado em catálise homogênea.

A figura 10 mostra um esquema genérico de funcionamento dos sistemas bifásicos.

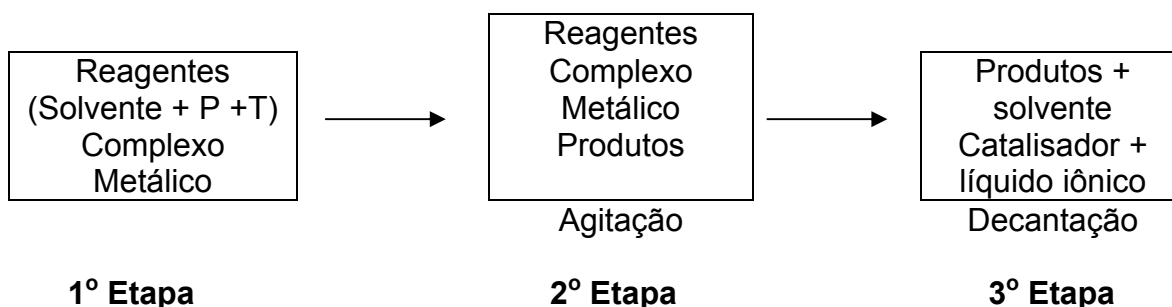


Figura 10. Representação do princípio geral da catálise bifásica.

Nos sistemas bifásicos a reação química ocorre na interface dos líquidos imiscíveis, quando estes contêm os reagentes. Reagentes suficientemente polares solubilizam-se na fase cataliticamente ativa, a reação ocorre então de maneira homogênea e os produtos por serem menos polares são extraídos pela fase orgânica.

Pode-se classificar os sistemas bifásicos em três etapas: na primeira, o complexo metálico e os reagentes permanecem em fases distintas. O solvente que é adicionado nesta etapa tem duas finalidades: facilitar a solubilidade da olefina que será transformada no meio reacional além de servir de meio onde as olefinas produtos possam ser solúveis. Na segunda etapa, os reagentes e catalisador encontram-se na mesma fase, mas os produtos são imiscíveis com a fase catalítica. Na terceira, os produtos são parcialmente miscíveis com a fase catalítica, exigindo uma etapa de extração.

As reações catalíticas realizadas no meio bifásico podem dar-se pelo uso de líquidos aquosos, orgânicos ou através de líquidos iônicos que tem sido uma alternativa para estas reações.

2.3.1 Líquidos Iônicos

2.3.1.1. História dos líquidos iônicos

Em 1965 Sundermeyer²⁰ publicou uma revisão bibliográfica contendo vários aspectos dos sais fundidos como suas propriedades físicas, estrutura, solubilidade para gases, falando sobre sais e metais, suas aplicações na eletroquímica e processos

eletrometalúrgicos e o dos líquidos iônicos em reações de catálise. Embora a tentativa inicial para a imobilização de metais de transição usando líquidos iônicos de amônio quaternário para catálise bifásica tenha sido realizada através de Parshall²¹ em 1972.

Em 1981, compostos de rutênio foram imobilizados em líquidos iônicos com cátion tetrabutílfosfônio para catálise na hidrogenação de monóxido de carbono para etilenoglicol a temperaturas de $T = 220^{\circ}\text{C}$ ²². Logo após, em 1990, Chauvin³² verificou a performance dos complexos de Níquel imobilizados com líquidos iônicos do tipo organoaluminato em reações de oligomerização de olefinas, utilizando o $[(\text{BMI})\text{BF}_4^-]$ (tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazol) e $[(\text{BMI})\text{PF}_6^-]$ (hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazol) como líquidos iônicos.

Desde então até os dias atuais, os líquidos iônicos vêm sendo cada vez mais utilizados, principalmente em reações de catálise bifásica. Vários solventes iônicos podem ser empregados na catálise bifásica, dependendo da estabilidade e sensibilidade do sistema catalítico.

Durante estes últimos 20 anos, a água tem emergido com um novo uso nas reações, ela tem sido usada em reações de catálise bifásica^{23, 24}. Seria o ideal utilizar água devido a sua abundância e seu baixo custo, além de ser o solvente com maior constante dielétrica. Todavia, sua aplicação é limitada pela baixa miscibilidade de substratos orgânicos em água. Ela representa um solvente interessante para catálise bifásica, mas só é usada para alguns catalisadores, poucos são os sistemas catalíticos que podem empregar este solvente devido a incompatibilidade química com os complexos de metais de transição. A grande maioria dos complexos metálicos é extremamente instável frente a traços de umidade.

Mais recentemente, solventes perfluorados são utilizados para reações catalíticas, embora apenas ligantes específicos são designados para solubilizar catalisadores na fase de perfluorados^{25, 26}. Além disso, a decomposição de solventes fluorados a altas temperaturas constitui de compostos muito tóxicos. Benvenuti e Carlini e colaboradores²⁷ realizaram um estudo em meio bifásico com sistemas fluorados na oligomerização do propileno com catalisadores de níquel.

Fluidos supercríticos (por exemplo: CO₂ Supercrítico) são descritos como novos solventes para reações catalíticas²⁸, mas as condições críticas (de temperatura e pressão) seriam uma limitação para o uso destes.

A mistura líquida de sais de amônio quaternários e compostos organometálicos tem sido utilizada no meio bifásico²⁹ pois são solventes muito efetivos para reações de dimerização e oligomerização de olefinas. Nestes últimos 10 anos, os líquidos iônicos tem sido uma nova classe de solventes utilizados neste meio²⁴.

2.3.1.2. Definição e Estrutura dos Líquidos Iônicos

Líquidos Iônicos, são por definição, sais líquidos compostos de íons que possuem uma estrutura iônico-covalente.³⁰

Como dito anteriormente, a catálise homogênea estende-se amplamente em aplicações como: polimerização, hidrogenação, oligomerização, etc. O uso de reações catalíticas homogêneas não é maior devido a dificuldades existentes em questões tecnológicas que envolvam a separação dos catalisadores dos seus produtos de reação, o que fez com que impedisse a industrialização catalítica neste meio.

Uma das maneiras de resolver este problema tecnológico é a introdução de solventes nos quais os catalisadores sejam miscíveis enquanto os produtos de reação são imiscíveis, cabendo portanto a separação de catalisador/produtos por simples decantação de duas fases líquidas, imiscíveis entre si. Este princípio já serve de base para diversas aplicações industriais de grande sucesso³¹.

Pesquisadores do Instituto Francês do Petróleo (IFP) introduziram, em 1985, o uso de organocloroaluminatos como solventes para reações de oligomerização de olefinas³². Estes organocloroaluminatos, descritos inicialmente por Hurley em 1951³³ mas utilizados por Hussey somente em 1982³⁴, fazem parte de uma classe de substâncias que se tornaram populares pelo nome de “sais fundidos” ou, posteriormente, “líquidos iônicos”.

O líquido iônico é formado basicamente da composição química entre um cátion monovalente do imidazol dissubstituído e um ânion derivado de ácido de Lewis que pode ser do tipo AlCl₄⁻, FeCl₄⁻, PF₆⁻, BF₄⁻ ou ZnCl₄²⁻.

O líquido iônico específico empregado neste trabalho está representado na figura 11, utilizando o ânion BF_4^- :

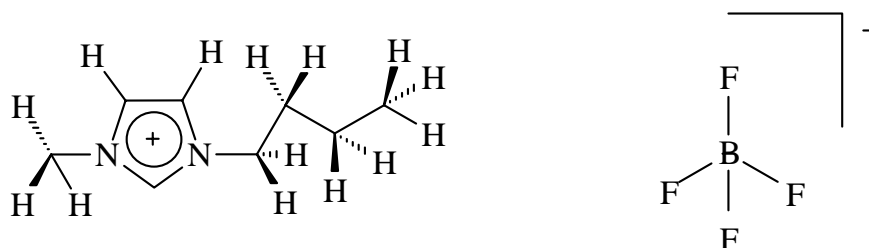


Figura 11. Tetrafluoroborato de 1-metil-3-n-butylimidazol, como solvente iônico empregado nas reações de oligomerização em sistemas bifásicos.

São descritas na literatura grandes variedades de cátions usados para a formação de líquidos iônicos, como: cátions de amônio^{35, 36, 37}, sulfônio³⁸, fosfônio³⁹, lítio⁴⁰, imidazol⁴¹, pirrolidínio⁴², oxazolio⁴³ e pirazólio⁴⁴, etc, com diferentes substituintes.

Há um particular interesse nos sais de cátions dialquilimidazol por causa das suas propriedades físico-químicas: suas características de líquidos iônicos nos quais os hidrocarbonetos são muito poucos solúveis, além de sua elevada densidade⁴⁵, que facilita a separação entre os produtos e a solução de catalisador no líquido iônico⁴⁶, sua compatibilidade química com os compostos alquil-alumínio, conhecidos como co-catalisadores em sistemas Ziegler-Natta empregados em polimerização e em oligomerização de olefinas; sua alta polaridade, que os qualifica como solventes para metais, característica amplamente empregada em eletroquímica⁴⁷, elevada condutividade elétrica, pressão de vapor reduzida⁴⁸ e elevado potencial de decomposição (ampla janela eletroquímica)⁴⁹. Líquidos iônicos a temperatura ambiente podem ser utilizados como solventes para sistema catalíticos bifásicos envolvendo complexos de metal de transição, como catalisadores ácidos para reações de alquilação⁵⁰ e como fluido de troca térmica⁵¹.

Uma grande variedade de sais fundidos a temperatura ambiente foram descritos, podendo-se citar os clorocupratos⁵², tetra-alquilboratos⁵³, tetrafluoroboratos⁵⁴ e os haloaluminatos de amônio, fosfônio ou sulfônio. Por exemplo, os halogenetos de 1,3-

dialquilimidazol, em mistura com cloreto de alumínio são líquidos a temperatura ambiente em larga faixa de composição.

2.3.2. Líquidos Iônicos em Reações Catalíticas

Os líquidos iônicos foram utilizados em reações de alquilação e acilação de aromáticos^{55,56}, como solvente em reações de hidroformilação de olefinas^{57,3}, em hidrogenação de olefinas⁵⁸ como catalisadores ácidos para oligomerização de olefinas leves⁵⁰, como solventes em sistemas bifásicos para polimerização de eteno com complexo de titânio⁵⁹ bem como na oligomerização de eteno, propeno e butenos^{60, 61} utilizando complexos catiônicos de níquel.

2.4. Aplicação das α -Olefinas

As olefinas são intermediários químicos que possuem várias aplicações industriais. A tabela 4 mostra exemplos de aplicações de α -olefinas.

Tabela 4: Aplicação das α -Olefinas¹⁷.

Número de carbonos da α -Olefina	Reagente	Produto	Aplicação
C ₄	1-Buteno	Comonômero	Polibuteno/PELBD
C ₆ , C ₈	Eteno	Comonômero	PELBD
C ₆ , C ₈ , C ₁₀	CO/H ₂ O	Ácidos Sintéticos	Ésteres
C ₈ , C ₁₀	CO, H ₂	Álcoois	Plastificantes
C ₁₀ , C ₁₂	CH ₃ CO ₃ H	Epóxido	Dióis
C ₈ , C ₁₀ , C ₁₂	H ₂ S	Mercaptanas	Hidroxiéteres e Aminas
C ₁₀ , C ₁₂ , C ₁₄	CO, H ₂	Aldeídos	Herbicidas e Aditivos para Plásticos
C ₁₄ , C ₁₆	H ₂ SO ₄ , SO ₃	Olefina Sulfonada	Ácidos, Detergentes, Álcoois Surfactantes
C ₁₄ , C ₁₆	C ₆ H ₅ OH	Alquil Fenol	Surfactantes, Aditivos para óleos lubrificantes
C ₁₆ , C ₁₈	HBr	Haletos de Alquila	Aminas
C ₁₆ , C ₁₈	(CH ₃) ₂ NH	Aminas terciárias	Surfactantes Catiônicos
C ₁₆ , C ₁₈	(CH ₃) ₂ CN	Nitrilas	Aminas, Amidas
C ₁₆ , C ₁₈ , C ₂₀	PH ₃	Fosfinas	Antiestáticos

2.5. Cocatalisador MAO

Para que os precursores sejam ativos, há a necessidade do uso de um cocatalisador, o qual é o responsável pela formação da espécie ativa alquilada. Os cocatalisadores mais utilizados são alquilalumínio (para catalisadores Ziegler-Natta e não metalocênicos) e metialuminoxanos (MAO, para metalocenos). Os aluminoxanos são obtidos por hidrólise controlada de compostos do tipo alquilalumínio.

O MAO, representado na figura 12, é um sólido de peso molecular de aproximadamente 800 g/mol, que é vendido em solução, apresenta boa solubilidade em solventes aromáticos e baixa solubilidade em hidrocarbonetos.

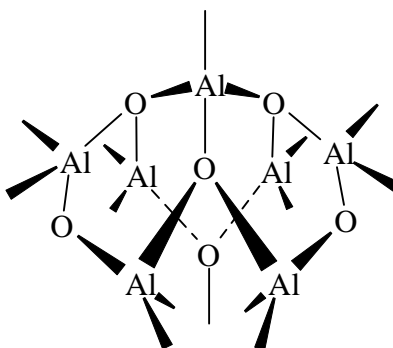


Figura 12. Estrutura hipotética de um “cluster” de MAO⁶².

As principais funções do MAO são:

- Alquilar o metal de transição;
- Atuar como agente capturador de impurezas do meio reacional tais como água ou oxigênio;
- Reativar as espécies inativas ou dormentes;
- Funciona como ácido de Lewis através da abstração de um íon metil ou cloreto, formando espécies ativas metálicas catiônicas que são estabilizadas pelo contra-íon.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes e Solventes

Os dois complexos de Níquel utilizados neste estudo são sensíveis ao ar e umidade. Desta maneira eles foram sintetizados sob certos cuidados e manuseados através de técnica de tubos Schlenk⁶³ empregando uma linha de vácuo utilizando atmosfera inerte de argônio, fazendo com que desta maneira eles fiquem isentos de água e oxigênio.

O trabalho em atmosfera inerte requer uma série de cuidados com a finalidade de eliminar a umidade necessitando de um tratamento prévio de purificação.

O gás inerte utilizado, argônio (Air Products, U5), antes de ser usado, passa por uma coluna de remoção de oxigênio (catalisador BASF, R3.11) e por uma coluna de secagem contendo peneira molecular (Merck, 3Å). Os solventes e reagentes líquidos foram destilados, sob um agente dessecante adequado e sob atmosfera inerte de argônio, e os reagentes sólidos foram secos sob o vácuo e mantidos em atmosfera inerte.

A tabela 5 mostra os reagentes químicos utilizados para esta pesquisa e suas respectivas procedências e grau de pureza.

Tabela 5: Reagentes químicos utilizados.

Reagentes	Procedência	Pureza (%)
Acetato de Etila	Merk	-
Acenaftenoquinona	Acros	-
Acetofenona	Acros	-
Acetonitrila	Merk	99
Ácido Fórmico	Merk	-
Anilina	Merk	-
Argônio	Air Products	99,99
Butadieno	Petroflex	98
Cicloexano	Merk	99,5
Ciclooctadieno	Acros	-
Clorobutano	Acros	-
Diclorometano	Merk	-
Eteno	White Martins	99,5
Èter Etílico	Merk	-
Metanol	Merk	-
Metil-imidazol	Merk	99
Trifenilfosfina	Aldrich	98

3.2. Síntese e Caracterização dos Compostos

3.2.1 Síntese do Catalisador Ni-[P[^]O] (1)

O catalisador Ni-[P[^]O] foi sintetizado conforme os procedimentos descritos na literatura⁶⁷.

3.2.1.1 Síntese da Bromoacetofenona (PhCOCH₂Br) - 1^a etapa

A bromoacetofenona (PhCOCH₂Br) foi sintetizada conforme descrito na literatura⁶⁴. Em um tubo de Schlenk munido de condensador de refluxo, funil equalizador de pressão e entrada para argônio, colocou-se 4,64g (0,035mol, 4mL) de acetofenona, 6mL de éter etílico (seco e destilado) e 0,0416g de AlCl₃. No funil colocou-se 5,59g (0,035mol, 2mL) de Br₂ que foi adicionado ao tubo a uma vazão de 1mL/min, mantendo o tubo em banho de gelo. Após o término da adição, tirou-se o banho de gelo e deixou-se o sistema sob agitação por mais 15min. O produto foi seco sob vácuo e depois de seco, lavado com duas porções de 4mL de uma mistura 1:1 de água:hexano resfriada. O

produto foi seco novamente sob vácuo produzindo 6g (0,03mol), num rendimento de 86%.

3.2.1.2. Síntese do Brometo de Fenaciltrifenilfosfônio ([Ph₃PCH₂C(O)Ph]Br -2^a etapa

O brometo de fenaciltrifenilfosfônio ([Ph₃PCH₂C(O)Ph]Br) foi sintetizado conforme a literatura⁶⁵. Num tubo de Schlenk , foi adicionada uma solução de 5,2g (20mmol) de PPh₃ em 50 mL de clorofórmio. O sistema foi mantido sob agitação e 4,0g (20mmol) de bromoacetofenona (produto da 1^a etapa) foram adicionados em cinco pequenas porções. Após a adição total , em 1h, filtrou-se o sistema e ao filtrado foi adicionado éter etílico até a formação de um precipitado branco (400mL). O precipitado foi separado do éter (filragem) e seco sob vácuo, dando 4,16g (461,3 g/mol; 9,02mmol), com rendimento de 45%.

Caracterização:

A atribuição dos sinais de RMN-¹H e de RMN-¹³C⁶⁶ do [Ph₃PCH₂C(O)Ph]Br, cuja a estrutura está representada na figura 13, resultou: RMN-¹H (CDCl₃, 200 MHz, Ambiente, δ em ppm): 8,3-8,4 (m, 2H,H5,H9); 7,9-8,0 (m, 2H, H10,H14); 7,5-7,8 (m, 6H, H6,H7,H8,H11,H12,H13); 6,3 (d,2H, H2); RMN-¹³C (CDCl₃, 50 MHz, Ambiente, δ em ppm): 119,5 (C1); 38,8 (C2); 134,7 (C5); 129,0 (C6); 134,1 (C10); 130,1 (C11); 134,8 (C12).

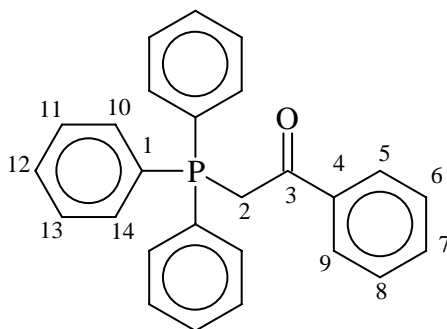


Figura 13. Estrutura do Brometo de Fenaciltrifenilfosfônio.

3.2.1.3. Síntese do Benzoilmetilenotrifetilfosfina ($\text{Ph}_3\text{PCHCOPh}$) 3ª etapa

A Benzoilmetilenotrifetilfosfina ($\text{Ph}_3\text{PCHCOPh}$) foi sintetizada conforme a literatura⁶⁵. Num tubo de Schlenk, foram colocados 70mL de solução de Na_2CO_3 30% em água (20mmol) e 4,0g (461,3g/mol; 8,7mmol) de brometo de fenaciltrifetilfosfônio (produto da 2ª etapa) deixando a mistura sob agitação durante 18h com borbulhador. Filtrou-se a mistura (filtro de Büchner), obtendo um sólido amarelo. Ao sólido adicionou-se 40mL de benzeno quente para dissolvê-lo. Foi transferido para um balão de 500mL. A adição de hexano (200mL) levou a precipitação do produto que foi decantado e lavado com duas porções de 15mL de hexano e, então, seco sob vácuo, obtendo-se 2,52g (380,43 g /mol; 6,63mmol), com rendimento de 76%.

Caracterização:

O espectro de RMN-¹H e de RMN-¹³C para o $\text{Ph}_3\text{PCHC(O)Ph}$ e a atribuição dos sinais é semelhante à do $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C(O)Ph}]\text{Br}$. A atribuição dos sinais do benzoilmetilenotrifetilfosfina, cuja estrutura está representada na figura 14, resultou: RMN-¹H (CDCl_3 , 200 MHz, Ambiente, δ em ppm): 7,9-8,0 (m, 2H, H5, H9); 7,6-7,8 (m, 2H, H10,H14); 7,3-7,6 (m, 6H, H6,H7,H8,H11,H12,H13); 4,4 (d,1H, H2); RMN-¹³C (CDCl_3 , 50 MHz, T. ambiente, δ em ppm): 127,8 (C1); 51,5 (C2);185,8 (C3); 141,8 (C4); 127,7 (C5); 128,5 (C6); 130,1 (C7); 133,9 (C10); 129,6 (C11); 132,8 (C12).

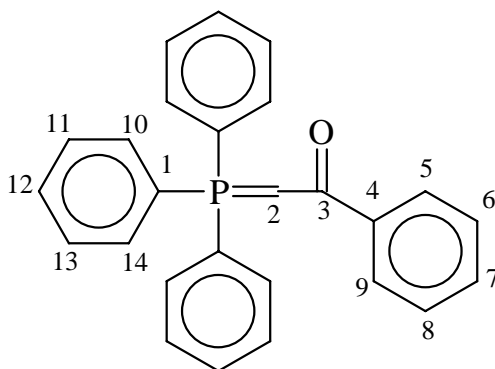
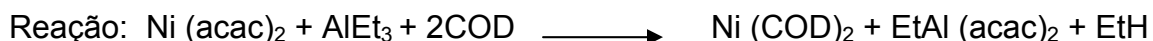


Figura 14. Estrutura do Benzoilmetilenotrifetilfosfina.

3.2.1.4. Síntese do Bis (ciclooctadieno) Níquel - [Ni(COD)₂]

O Bis (ciclooctadieno) níquel [Ni(Cod)₂] foi sintetizado conforme descrito na literatura¹⁰. Num reator de vidro dissolveu-se 6g (23,3mmol, 256,91g/mol) de [Ni(acac)₂] em 22mL de cis-cis-1,5-ciclooctadieno (COD) (66,6mmol) e 20mL de tolueno. Resfriou-se o sistema até -10°C e borbulhou-se butadieno por 6min. Colocou-se um funil equalizador de pressão ao reator e no funil adicionou-se 6mL de tolueno e 7mL de AlEt₃. A solução do funil foi adicionada gota a gota ao sistema, mantendo-o sob agitação a -10 °C ,com a solução do reator passando da cor verde a amarela. Após a adição total (1,5h) decantou-se e retirou-se o sobrenadante. Lavou-se o precipitado com 4 x 4mL de uma mistura éter etílico:butadieno (5:1) resfriada a 0°C. O produto foi seco sob vácuo e conservado sob argônio no freezer com papel alumínio, resultando em 2,0g do produto (7,26mmol), rendimento de 31%.



3.2.1.5. Síntese do Complexo [Ni (P^O)] - ([Ph₂PCHCOPh] [PPh₃] [Ph] Ni) - 4ª etapa

O complexo [Ni (P^O)] : ([Ph₂PCHCOPh] [PPh₃] [Ph] Ni) foi sintetizado conforme a literatura⁶⁷. Num tubo de Schlenk foi dissolvido 1,06g de [Ni(COD)₂] (3,67 mmol) em 15mL de tolueno. Colocou-se um funil equalizador de pressão ao tubo, e ao funil adicionou-se uma solução de 1,43g de bezoilmetileno-trifenilfosfina (produto da 3ª etapa) (3,75 mmol) e 0,98g de trifenilfosfina (3,75mmol) em 35mL de tolueno. A solução do funil foi adicionada ao tubo gota a gota, sob agitação e em banho de gelo. Após o final da adição (2h) , o sistema foi deixado sob agitação à temperatura ambiente por 24h, e a 50 °C por 2h (banho de óleo), sendo então seco sob vácuo a 50°C. O produto foi redissolvido em 11mL de tolueno e a ele adicionado 7mL de hexano. Resfriou-se a 0°C a fim de obter a precipitação do produto. Retirou-se o líquido sobrenadante e lavou-se o produto com duas porções de 8mL de hexano resfriado a 0°C. Secou-se a vácuo a 50°C, obtendo-se 1,05g de um sólido de cor amarela, com rendimento de 40%.

Caracterização:

A atribuição dos sinais de RMN-¹H obtidos para o composto Ni-[(P[^]O)] (1), cuja estrutura está representada na figura 15, resultou em: RMN-¹H (CDCl₃, 200 MHz, T. ambiente, δ em ppm): 7,1-7,8 (m, 32H; H1, H1', H2, H2', H5); 6,4 (m, 3H, H3); 5,0 (s, 1H, H4); O sinal a 5,0 ppm, singleto com intensidade um, pode ser atribuído ao próton Hd em concordância com o valor obtido na literatura.^{68,69}

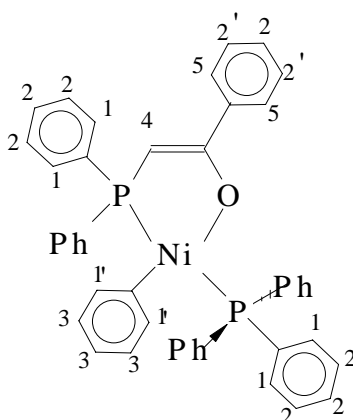


Figura 15. Estrutura do Catalisador Ni-[P[^]O] (1), para identificação do RMN-¹H.

A atribuição dos sinais de RMN-¹³C para o complexo [Ph₂PCHCOPh][PPh₃][Ph]Ni, cuja a estrutura está representada na figura 16, resultou em RMN-¹³C (CDCl₃, 50 MHz, Ambiente, δ em ppm): 77,0 (C1); 132,2 (C2); 128,6 (C3).

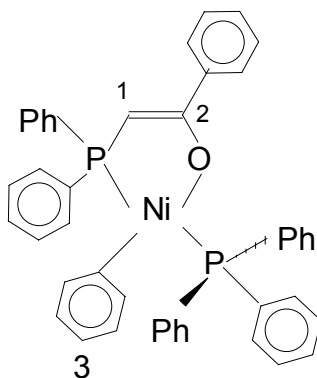


Figura 16. Estrutura do Catalisador [Ni(P[^]O)] (1), para identificação do RMN-¹³C.

3.2.2. Síntese do Precursor Ni-[Diimina] (2)

O precursor de níquel foi sintetizado conforme o procedimento descrito na literatura.⁷⁰

3.2.2.1. Síntese do Ligante 1,4-bis(fenil)-acenaftenodiimina(I)

Coloca-se em um tubo de Schlenk de 250 mL, 1,40g de acenaftenoquinona ($C_{12}H_6O_2$) (7,7mmol) e 1,5mL de Anilina ($C_6H_5NH_2$) (15,7mmol), 25mL de metanol e 0,5mL de ácido fórmico. A mistura permaneceu em agitação a temperatura ambiente durante 24 horas. Formou-se um precipitado laranja que foi decantado e lavado com 10mL de metanol. Dissolve-se o sólido formado com 10mL de diclorometano. Remove-se o solvente, sob pressão reduzida. O sólido obtido é seco, até peso constante, obtendo-se 1,55g do ligante 1,4-bis(fenil)-acenaftenodiimina com um rendimento de 61%.

Caracterização:

A atribuição dos sinais do RMN-¹H e do RMN-¹³C para o ligante Ni-[Diimina], cuja estrutura está representada na figura 17, resultou: RMN-¹H do ligante [Diimina] ($CDCl_3$, 200 MHz, Ambiente, δ em ppm): 8,16 [m, 2H, (H3H7)]; 8,05 [m, 2H, (H5H8)]; 7,48 [m, 2H, (H16,H22)]; 7,10 [m,4H,(H15,H18,H21,H24)]; 6,98 (m, 4H, (H14,H17,H20,H23)); RMN-¹³C do ligante [Diimina] ($CDCl_3$, 300 MHz, Ambiente, δ em ppm):159,4 (C11,C12); 150,6 (C13,C19); 143,6 (C4,C9); 129,3 (C23,C20,C17,C14); 128,2 (C2); 127,9 (C1); 118,1 (C24,C21,C18,C15); 125,2 (C6,C10); 123,7 (C5,C8);122,3 (C22,C16)

3.2.2.2. Síntese do Complexo Dicloreto de 1,4-bis(fenil)acenaftenodiimina Níquel (II)

Em um tubo de Schlenk de 250 mL, colocou-se 0,45g de $NiCl_2DME$ (2,10mmols) e 0,73g do ligante 1,4-bis(fenil)-acenaftenodiimina (2,19mmols). Adicionou-se 40mL de diclorometano. Deixou-se sob agitação em atmosfera inerte à temperatura ambiente, até que todo o níquel tenha reagido (48h). Remove-se o solvente à vácuo e lava-se o resíduo com 4 alíquotas de 10mL de éter etílico. O sólido alaranjado obtido é seco sob pressão reduzida até peso constante, obtendo-se 0,63g do complexo de 1,4-bis(fenil)-acenaftenodiimina Níquel (II) com um rendimento final de 66%.

Caracterização:

A atribuição dos sinais do RMN-¹H e do RMN-¹³C para o complexo Ni-[Diimina], cuja estrutura está representada na figura 17, resultou: RMN-¹H do complexo Ni-[Diimina] (CDCl₃, 200 MHz, Ambiente, δ em ppm): 8,20 [m, 2H, (H3H7)]; 8,15 [m, 2H, (H5H8)]; 7,50 [m, 2H, (H16H22)]; 7,30 [m, 4H, (H15H18H21H24)]; 7,15 (m, 4H, (H14,H17H20H23)); RMN-¹³C do complexo Ni-[Diimina] (CDCl₃, 300 MHz, Ambiente, δ em ppm): 159,3 (C11,C12); 150,6 (C13,C19); 145 (C4,C9); 129,2 (C23,C20,C17,C14); 128,15 (C2); 127,8 (C1); 117,9 (C24,C21,C18,C15); 125,1 (C6,C10); 123,6 (C5,C8); 121,9 (C22,C16).

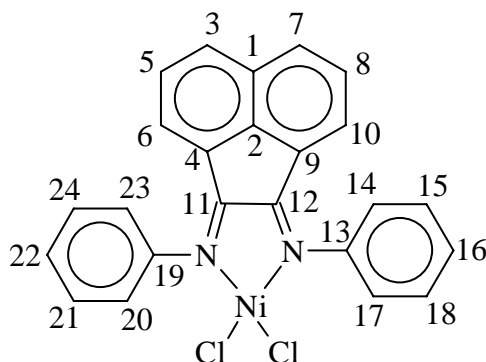


Figura 17. Estrutura do Precursor Ni-[Diimina] (2).

3.2.3. Síntese do Líquido Iônico

O meio iônico para imobilizar o catalisador nas reações de oligomerização de eteno foi o [MBI][BF₄]. Para a síntese dos sais fundidos é necessário primeiramente obter o cloreto de 1-butil-3-metilimidazol - (MBIC) a partir do metilimidazol, obtido comercialmente, para em seguida partir para a troca do íon cloreto pelo ânion BF₄⁻.

3.2.3.1. Síntese do [MBIC]

O [MBIC][BF₄] foi sintetizado conforme o procedimento já descrito por Einloft S.⁷¹ Para a síntese do [MBIC] primeiramente foi destilado o metilimidazol (0,9031mol; 74,16g) utilizado na reação com a adição de 1-clorobutano (0,9031mol; 83,6g) e de acetonitrila (72mL) e deixou-se sob agitação e refluxo por 48 horas. Enquanto a reação acima ocorre, destilou-se acetonitrila (100-150mL) e o acetato de etila (500mL).

A acetonitrila deve ser adicionada após o refluxo de 48 horas e enquanto a reação ainda estiver quente.

A medida que ocorre a transferência os cristais já devem ir se formando. Após toda a transferência, colocou-se na geladeira por 2 ou 3 horas e retirou-se o líquido por decantação. O sal foi seco sob vácuo. A figura 18 mostra a estrutura do MBIC que será reagido com NaBF₄ para a formação do líquido iônico.

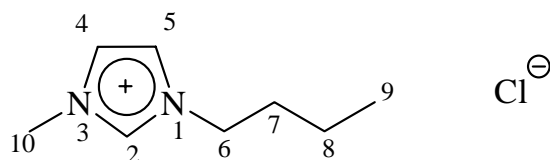


Figura 18. Estrutura do MBIC.

3.2.3.2. Síntese do Líquido Iônico [MBIC][BF₄]

Dissolveu-se BMI.Cl⁻, (119,05g; 0,6816mols) em acetona e adicionou-se NaBF₄ (85,82 g; 0,6816mols). Deixou-se a reação sob agitação por aproximadamente 24 horas a temperatura ambiente em um balão de um litro. Houve a formação de uma mistura heterogênea. Filtrou-se o produto em um filtro de vidro sinterizado contendo um pouco de celite para evitar a passagem dos cristais de NaCl formados na reação. Algumas gotas do filtrado foram adicionadas a uma solução aquosa de AgNO₃ para certificar-se da ausência de íons cloreto. O filtrado foi seco com MgSO₄ e após foi deixado sob vácuo sendo então armazenado em atmosfera inerte de argônio.

Caracterização⁵⁴ :

Para a caracterização do [MBI][BF₄] utilizou-se a mesma numeração utilizada para o MBIC, exceto que neste caso o ânion é o BF₄⁻ em lugar do Cl⁻. E a atribuição dos sinais do RMN-¹H e do RMN-¹³C estão representados na figura 18 e resultaram: RMN-¹H (Acetona, 300 MHz, Ambiente, δ em ppm): 9,25 (s, H2); 8,10 (s, H4); 7,09 (s, H5); 4,80 (t, H6); 4,25 (s, H10); 2,20 (m, H7); 1,80 (m, H8); 1,40 (t, H9). RMN-¹³C (CDCl₃, 300 MHz, Ambiente, δ em ppm): 136,6 (C2); 123,5 (C4); 121,9 (C5); 49,9 (C6); 36,3 (C10); 31,9 (C7); 19,3 (C8); 13,3 (C9).

3.3. Testes Catalíticos

As reações de oligomerização do eteno foram realizadas em um reator de aço inoxidável, do tipo semi-contínuo, com capacidade para 450mL, da marca Parr, da Instrument Company . A figura 19 mostra o reator utilizado.



Figura 19. Reator Parr.

O reator apresenta três válvulas que servem: uma válvula para regulação da pressão de gás, uma válvula para realização da purga do sistema (vácuo/argônio) e outra para saída do gás ao término da reação. Também possui uma entrada para injeção de líquidos, catalisador e cocatalisador, além de um termostato para verificação da temperatura.

Apresenta um agitador mecânico e uma serpentina interna em forma de “U” para a passagem de etanol que regula a temperatura desejada.

3.3.1. Procedimento Padrão para as Reações de Oligomerização

Foi adotado um procedimento padrão para a realização das reações de oligomerização. Este procedimento consiste em deixar o reator na estufa durante aproximadamente 5 horas e após colocá-lo sob vácuo na bancada durante 1 hora para resfriamento deste. Passado este tempo, introduz-se no reator, atmosfera inerte de argônio. Com o auxílio de seringas e agulhas também resfriadas após terem sido retiradas da estufa, transfere-se uma quantidade de 30 mL de ciclohexano (solvente utilizado nas reações de oligomerização); 1,7mL de MAO ($[Al/Ni] = 200$)⁷⁸ quando faz-se necessário o uso deste (reações com o precursor [Ni-Diimina]); e 3mL de líquido iônico (para a maioria das reações, exceto naquelas em que se verificou o efeito do volume de líquido iônico) para as reações realizadas em meio bifásico.

Depois de colocar dentro do reator, o solvente e o cocatalisador, deixa-se o sistema atingir o equilíbrio térmico durante um tempo de 5 a 10 minutos após ter sido atingida a temperatura desejada.

Após a estabilidade térmica atingida, adiciona-se o precursor em solução, realizando a purga para o sistema com vácuo/eteno alternadamente e injeta-se eteno na pressão desejada deixando a reação acontecer durante o tempo de 1 hora (tempo utilizado para a maioria das reações, exceto naquelas realizadas visando estudar o efeito do tempo de reação).

Ao término da reação, o reator é resfriado com etanol/N₂ líquido e a solução é vertido para um frasco de vidro (marca Schott) para posteriormente ser analisada.

3.3.2. Análise dos Produtos da Reação de Oligomerização do Eteno

Utilizou-se a cromatografia gasosa para a análise qualitativa e quantitativa dos produtos nas reações de oligomerização do eteno.

A análise dos produtos foi realizada em um cromatógrafo da marca Varian Star 3400 CX, equipado com um detector do tipo ionização de chama utilizando uma coluna capilar apolar Petrocol HD (sílica fundida com fase de metilsilicone) de 100m de comprimento, 0,25mm de diâmetro interno e 0,50µm de espessura do filme da fase estacionária. Os gases do detector utilizados são N₂, H₂ e ar comprimido.

As condições operacionais para as análises das reações de oligomerização do eteno foram efetuadas com uma pressão de 11psi de N₂ na cabeça da coluna, e estão melhor detalhadas na tabela 6:

Tabela 6: Condições operacionais utilizadas nas análises cromatográficas.

	Condições
(Gás de arraste) N ₂	0,5mL/min.
Temperatura do Injetor	250°C
Temperatura do Detector	250°C
Temperatura inicial do forno	36°C
Taxa de Aquecimento	5°C/min.
Temperatura final do forno	250°C
tempo	40 min.

A reação de oligomerização origina vários produtos formando uma mistura complexa de isômeros. Por isso através da cromatografia gasosa não determinou-se cada pico em isolado, e sim a identificação dos grupos de produtos que apresentam o mesmo número de átomos de carbono por molécula: C₄, C₆, C₈, C₁₀, C₁₂ até C₂₀.

A identificação dos grupos foi realizada através da comparação dos tempos de retenção de cromatogramas padrões realizados sob as mesmas condições de análise nas reações.

A figura 20 mostra um cromatograma típico de uma reação de oligomerização de eteno.

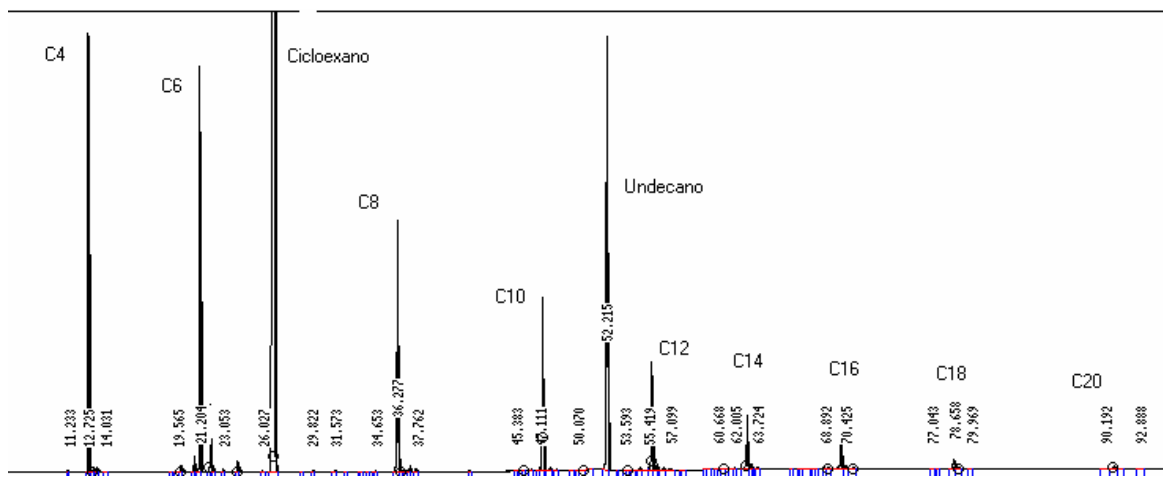


Figura 20. Cromatograma de uma Reação de Oligomerização de Eteno.

A quantificação dos grupos de produtos foi realizada através da integração das áreas, isto, porque na técnica de cromatografia gasosa com detecção de ionização em chama, a área observada no cromatograma é proporcional à massa da substância volatilizada, através da seguinte equação:

$$m_{olefina} = k_{olefina} \times A_{olefina}$$

Onde:

$m_{olefina}$ = massa de olefina produzida

$k_{olefina}$ = coeficiente de resposta do detector em relação a olefina produzida

$A_{olefina}$ = área correspondente a olefina no cromatograma

3.3.3. Análise das Propriedades dos Produtos da Oligomerização

O desempenho dos sistemas catalíticos tanto no meio homogêneo quanto no meio bifásico é avaliado utilizando-se três propriedades: a atividade catalítica (expressa em

termos de frequência de rotação), a seletividade no meio reacional e a distribuição de Schulz-Flowry (Fator- β).

A frequência de rotação é definida como:

$$\text{F.R.} = \frac{\text{n}^{\circ} \text{ de mols de olefina consumidos}}{\text{n}^{\circ} \text{ de mols complexo metálico} \times \text{tempo}}$$

A seletividade das reações de oligomerização do eteno é determinada a partir da análise dos produtos por cromatografia gasosa. Devido à grande quantidade de produtos obtidos para uma reação de oligomerização do eteno, a quantificação dos produtos é feita através da separação em grupos que apresentam o mesmo número de átomos de carbono por molécula. Por exemplo, o grupo de C₆ ou C₈ quando possuem seus isômeros.

Como a quantidade de produtos obtidos na oligomerização do eteno, varia desde C₄ até C₂₀, para a grande maioria dos casos e em meio bifásico, todos contendo seus isômeros, adotou-se a técnica do cálculo do fator- β obtida através de um gráfico que será melhor explicado a seguir.

Fator- β

Os produtos obtidos na oligomerização do eteno com os complexos (1) e (2) em estudo apresentam uma distribuição de cadeias oligoméricas que vai de C₄ até C₂₀ átomos de carbono. Por este motivo observam-se nas tabelas apresentadas a seguir os valores de fator- β , cadeias carbônicas de C₄ até C₁₀ e as de C₁₂₊ que representam os oligômeros de C₁₂ até C₂₀ que são chamadas de olefinas pesadas. E as olefinas leves são consideradas as cadeias de C₄, C₆ e C₈.

Por definição o fator- β é o coeficiente entre a velocidade de terminação (beta-eliminação) e a velocidade de propagação (deslocamento 1,2). A relação dos valores de fator- β é que definirá se a quantidade de olefina obtida é leve ou pesada.

O gráfico do fator- β é a representação de uma reta onde o eixo "Y" significa o logaritmo natural da percentagem de distribuição de olefinas versus o eixo "X" que representa a própria distribuição de olefinas obtidas de C₄ a C₂₀ átomos de carbono. E os

coeficientes angulares das retas, dependendo das condições de T e P é que dirão se os produtos são oligômeros leves (C_4, C_6 e C_8) e/ou oligômeros pesados (C_{12+}). Então, a inclinação desta reta será maior ou menor e dará um coeficiente angular dependente desta inclinação de acordo com os produtos obtidos. Uma inclinação negativa significa maior quantidade de oligômeros leves e uma inclinação positiva significa uma maior quantidade de oligômeros pesados.

O gráfico da figura 21, por exemplo, mostra uma inclinação onde se obtém uma maior quantidade de oligômeros leves. Deve-se lembrar, que esta relação com a inclinação da reta é válida para apenas uma reação, onde se obtém uma distribuição de C_4 a C_{20} . Quando se avaliam os valores de fator- β nos gráficos a seguir, estes envolvem mais de uma reação, então deve-se observar os produtos (se são oligômeros leves ou pesados), referentes aos valores de fator- β , e não as inclinações dos gráficos.

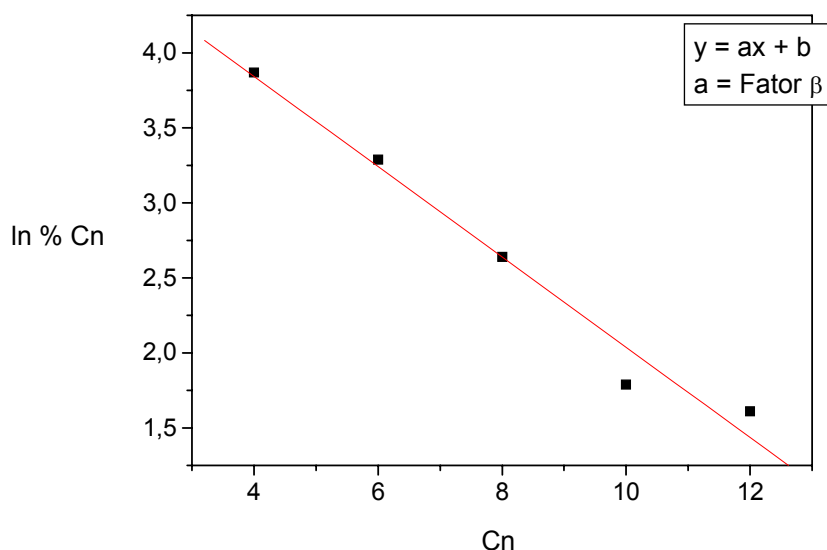


Figura 21. Gráfico para determinação do Fator- β

5. CONCLUSÃO

O estudo da reatividade dos sistemas catalíticos constituídos por complexos de níquel do tipo Ni-[P[^]O] e Ni-[Diimina], em meio homogêneo e bifásico (utilizando líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazol), demonstrou que estes sistemas são capazes de levar à formação seletiva de α -olefinas. Os produtos obtidos são olefinas contendo de 4 a 20 átomos de carbono, pela oligomerização de eteno.

Em quase todos os testes catalíticos os sistemas homogêneos apresentaram maiores atividades quando comparados aos bifásicos. Conclui-se que é possível e viável a utilização dos dois sistemas para obtenção de α -olefinas, entretanto é nos sistemas bifásicos onde se obtém as maiores seletividades.

Apesar de obter-se α -olefinas nos dois meios utilizados para os complexos de Ni-[P[^]O] e Ni-[Diimina], verificou-se uma elevada seletividade para o Ni-[P[^]O] e principalmente em sistema bifásico. Este ainda oferece a grande vantagem de separação dos produtos e recuperação do catalisador por simples decantação, podendo ser reutilizado em novos ciclos catalíticos.

Observou-se que a variação de parâmetros (como de temperatura, pressão, volume de líquido iônico, velocidade de agitação e tempo de reação) influencia diretamente nas propriedades dos oligômeros (seletividade, atividade, distribuição de olefinas).

Através das análises cromatográficas dos produtos obtidos verificou-se a isomerização presente em quase todos os testes catalíticos. Isto indica o possível mecanismo que envolve o intermediário metal-hidreto nos ciclos de reação. O efeito da pressão de eteno está relacionado com o mecanismo de reação e evidenciou o tipo de distribuição obtida (olefinas leves ou pesadas).

O efeito da temperatura afeta de uma maneira geral e mostra que as reações realizadas com o complexo Ni-[P[^]O] podem utilizar temperaturas mais altas (150°C) quando comparado ao complexo Ni-[Diimina] que desativa acima de 50°C.

O efeito do tempo de reação realizado para o complexo Ni-[P[^]O] não influencia na distribuição de olefinas, embora influencie na atividade medida para o sistema, pois com o menor tempo de reação (10min.) obteve-se a maior atividade (1164h⁻¹).

Ocorreu para a oligomerização do eteno com o complexo Ni-[P[^]O] e agitação mínima, um valor surpreendente na atividade, correspondente a 32772h⁻¹ e uma predominância na percentagem de olefinas pesadas (71% C₁₂+).

Com relação à variação da quantidade de Níquel observou-se um aumento na atividade medida para o sistema nos dois meios quando se diminui de 140 para 14μmol.

Pode-se dizer que dependendo das variantes utilizadas nos dois meios (homogêneo e bifásico), como pressão e temperatura, por exemplo, um ou outro catalisador será melhor. Comparando-se os dois catalisadores nas mesmas condições de reação e no mesmo meio reacional (homogêneo ou bifásico), diz-se que o catalisador Ni-[Diimina] é melhor do que o Ni-[P[^]O] quando relaciona-se a questão da atividade. Pois para esta propriedade, as reações realizadas com o Ni-[Diimina] demonstraram maiores valores de atividades. Mas quando se compara os dois catalisadores nas mesmas condições de reação, com relação à seletividade, as reações realizadas com o Ni-[P[^]O], mostraram melhores resultados quando comparadas aquelas obtidas com o Ni-[Diimina] para esta mesma propriedade.

Com isto, observou-se, que apesar de obter-se α-olefinas nos dois meios utilizados, para os complexos de Ni-[P[^]O] e Ni-[Diimina], verificou-se uma elevada seletividade para o Ni[P[^]O], principalmente em sistema bifásico. Este ainda oferece a grande vantagem de separação dos produtos e recuperação do catalisador por simples decantação, podendo ser reutilizado em novos ciclos catalíticos.

Conclui-se, então, que é possível e viável a utilização dos dois sistemas para obtenção de α-olefinas. Entretanto, é nos sistemas bifásicos onde se obtém as maiores seletividades.

6.0. BIBLIOGRAFIA

- ¹ Keim, W.; *Annals New York Acad. Sci.*, **1983**, 191.
- ² (a) L. K. Johnson, C. M. Killian, S. D. Arthur, J. Feldman, E. F. McCord, S. J. McLain, K. A. Kreutzer, M. A. Bennett, E. B. Coughlin, S. D. Ittel, A. Parthasarathy, D. Tempel, M. S. Brookhart, To Dupont de Nemours and Company and Univ. of North Caroline at Chapel Hill, PCT/US 96/01282, **1996**. (b) L. K. Johnson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 6414.
- ³ Cauvin, Y.; Oliver-Boubergou H.; *Chemtech*, **1995**, 26.
- ⁴ Stenzel, O.; Brüll, R.; Sanderson, R. D.; *J. Mol. Catal.A: Chem.* **2003**, 192, 217.
- ⁵ De Souza, R. F.; Mauler, R.S.; Simon, L.C.; Nunes, F.F.; Vescia, D.V.S.; Cavagnolli, A *Macromol. Rapid. Communic.*, **1997**, 18,795.
- ⁶ Trofimenko, S.; *Chem. Rev.*,**1993**, 93, 943.
- ⁷ Keim, W.; *Annals New York Acad. Sci.*, **1989**, 191.
- ⁸ Wilkinson G.; Stone, F. G. A.; E. W. Abel; *Comprehens. Organomettalic. Chemistry.*, **1982**.
- ⁹ Chauvin, Y.; Phung, N.-H.; Guichard-Loudet; N.; *Bull. Soc. Fr. Chim.*, **1966**, 10, 3223.
- ¹⁰ Souza R. F. ; *Tese de Doutorado*, Université Paul Sabatier, Toulouse, França, **1987**.
- ¹¹ Commerreuc, D.; Chauvin, Y.; Gaillard, J.; Léonard, J.; Andrews, J.; Dimerize ethylene to butene-1. *Hydrocarbon Process.*, **1984**, 118.
- ¹² Chauvin, Y.; Hennico, A.; Léger, G.; Occa, J. L.; *Upgrading of C₂, C₃, C₄ olefins by IFP Dimersol Technology. Vortrag gehalten anlässlich der DMGK – Fachtagung Katalytisches Craken und C₄-Chemie*, Karlsruhe, **1989**.
- ¹³ Gulf research Co. British Patent 1186610, *Chem. Abstract.*; **1970**; 73.
- ¹⁴ Turner, A. H., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1983**, 60, 623.
- ¹⁵ Reuben, B.; Wettcoff, H., *J. Chem. Educ.*, **1988**, 65, 605.
- ¹⁶ Gulf Oil Chemicals Co, *Alpha Olefins Hydrocarbon Process.*, **1979**, 128.
- ¹⁷ Jarallah, A. M.; Abtawi J. A.; Siddiqui, M. A. B.; Aitani, A. M.; *Catal. Today* **1992**, 14, 1.
- ¹⁸ Lutz, E. F.; *J. Chem. Educ.*, **1986**, 63 , 202.
- ¹⁹ Herrman, W. A.; Kohlpaintner, C. W.; *Angew. Chem. Int.*, **1993**, 32, 1524.

-
- ²⁰ Sundermeyer, W. *Angew. Chem. Int.*, **1965**, 4, 222.
- ²¹ Parshall, G. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 8716.
- ²² Knifton, J. F.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 3959.
- ²³ Cornils, B.; Hermann, W. A.; *Aqueous-phase Organometallic Catalysis*, **1998**.
- ²⁴ Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**, 419, 182.
- ²⁵ Horvath, L. T.; Rabai, J.; *Science*, **1994**, 266, 72.
- ²⁶ Horvath, L. T.; Cornils, B.; *Aqueous-phase Organometallic Catalysis*, **1998**, 548.
- ²⁷ Benvenuti, F.; Carlini C.; Marchionna M.; Galletti, A. M. R.; Sbrana, G.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2002**, 178, 9.
- ²⁸ Jessop, P. G.; Ikariya, T.; Noyori, R.; *Chem. Rev.* **1999**, 99, 475.
- ²⁹ Hussey, C. L. *Pure Appl. Chem.*, **1988**, 60, 1763.
- ³⁰ Dupont, J.; Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z.; *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 3667.
- ³¹ Wittcoff, H. A.; Reuben, B.G., *Industrial Organic Chemical in Perspective*, Part I, John Wiley e sons, Nova York, **1980**, 233.
- ³² Chauvin, Y.; Gilbert, B.; Guibard, I.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1990**, 1715.
- ³³ Hurley, F. H.; *J. Electrochem Soc.*, **1951**, 98.
- ³⁴ Hussey, H. C. *Adv. In MoltenSalt Chem.*, Mamantov, G., Ed. Elsevier: Amsterdam, **1983**, 5, 185.
- ³⁵ Bond, D. R.; Jackson, G. E.; João, H. C.; Hofmeyr, M. N.; Modro, T. A.; Nassimbene, L. R.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 1910.
- ³⁶ Hill, M. G.; Lamanna, W. M.; Mann K. R; *Inorg. Chem.*, **1991**, 30, 4690.
- ³⁷ Sun J.; Forsyth M.; Mac Farlane D. R.; *J. Phys. Chem. B.*, **1998**, 102, 8858.
- ³⁸ Miyatake K.; Yamamoto K.; Endo K.; Tsuchida E.; *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 7522.
- ³⁹ King J. A. , *General Electric Company*, Patente 5705696, *Chem. Abstrat.*, **1998**.
- ⁴⁰ Koch V. R.; Nanjundiah C.; Appetecchi G. B.; *J. Electrochem. Soc.*, **1995**, 142, 116.
- ⁴¹ Bonhôte, P.; Dias A. P.; Papageorgiou K.; Grätze, M.; *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 1168.
- ⁴² Macfarlane D. R.; Meakin P. ; Sun J. ; Amini N.; *J. Phys. Chem. B.*, **1999**, 103, 4164.
- ⁴³ Tomoharu, N.; Sanyo Chem. Ind., Patent 11273734, *Chem. Abstrat*, **1999**.

-
- ⁴⁴ Mamantov, G. J. C.; Dunstan T. D. J; *Electrochemical Systems*, Patent 5552241, *Chem. Abstrat*, **1996**.
- ⁴⁵ Fannin Jr, A. A.; Wilkes, J. S.; Williams, J. L. *J. Phys. Chem.*, **1984**, 88, 2614.
- ⁴⁶ Wasserscheid, P.; Keim, W. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2000**, 39, 3773.
- ⁴⁷ Seddon, K. R.; Stark, A.; Torres, M. J. *Pure Appl. Chem.*, **2000**, 72, 2275.
- ⁴⁸ Baker, S. N.; Baker, G. A.; Bright, F. V. *Green Chem.* **2002**, 165.
- ⁴⁹ Ngo, H. L.; Le Compte, K.; Hargens, L.; *Thermochim. Acta*, **2000**, 357, 97.
- ⁵⁰ Golledzinowski, M.; Birss, V. I.; Galuszka, J.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1993**, 32, 1795.
- ⁵¹ Watt, B. Industrial organic and Fuel Chemistry. In *Molten Salt Technology*; Lovering, Ed.; Plenum: Nova Iorque, **1982**, 13, 395.
- ⁵² Axtell, D. D.; Good, B. W.; Porterfield, W. W.; *J. Am Chem. Soc.*, **1973**, 95, 4555.
- ⁵³ Ford, W. T.; Hauri, R. J.; Hart, D. J; *J. Org. Chem.*, **1973**, 38, 3916.
- ⁵⁴ Suarez, P. A. Z.; *Dissertação de Mestrado*, UFRGS, Porto Alegre, **1996**.
- ⁵⁵ Pagni, R., Mamantov, G.; Mamantov, C. B.; *Adv. Molten Salt Chem* Ed.; Elsevier: Amsterdam, **1987**, 6, 211.
- ⁵⁶ Boon, J. A.; Levisky, L.; Wilkes, J. S.; Friedel-Craft, J.; *Org. Chem.* **1986**, 51, 480.
- ⁵⁷ Wassercheid, P. Waffenschmidt, H.; *J. Mol. Catal. A*, **2000**, 164, 61.
- ⁵⁸ Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; De Souza, R. F.; *J. Braz. Chem. Soc.*, **2000**, 11, 293.
- ⁵⁹ Carlin, R. T.; Wilkes, J. S.; *J. Mol. Catal.*, **1990**, 63, 125.
- ⁶⁰ Chauvin, Y.; Einloft, S. M.; Olivier, H.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1995**, 34, 1149.
- ⁶¹ Einloft, S. M.; Dietrich, F. K; Souza, R. F.; Dupont, J.; *Polyhedron*, **1996**, 15, 3257.
- ⁶² Gomes, P. T.; Oro, L. A.; Sola, E.; In *Fundamentos y Aplicaciones de la catalisis homogénea*, **2000**, 98.
- ⁶³ Yamamoto, A.; *Organotransition Metal Chemistry*, **1986**.
- ⁶⁴ Collective, *Organ. Synth.*, **1943**, 12, 480
- ⁶⁵ Ramirez, F.; S. Dehrshiwitz, *J. Org. Chem.*, **1957**, 22,41.
- ⁶⁶ Gray, G. A; *J. Am. Soc.*, **1973**, 95, 7736.
- ⁶⁷ Keim, W.; Kowaldt F.H.; Goddard R.; Kruger, C.; *Angew. Chem.*, **1978**, 17, 466.
- ⁶⁸ Bogdanovic, B.; *Advances in Organomettalic Chemistry*, Academic Press, **1976**, 17, 105.

-
- ⁶⁹ Morrel, D. G. ; Kochi J. K.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1975** 97, 7262 .
- ⁷⁰ Killian, C. M.; Tempel, D. J.; Johnson, L. K.; Brookhardt, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11664.
- ⁷¹ Einloft, S. M., *Tese de Doutorado*, PPGEMM – UFRGS, Porto Alegre, **1993**.
- ⁷² Brassat; Keim, W.; Killat, S.; Möthra M.; Mastroilli, P.; Novile C.; Suranna, G. J.; *J. Mol. Catal.* **2000**, 43, 41.
- ⁷³ Steven, A. S.; Brookhart, M.; *Organometallics*, **1999**, 18, 65.
- ⁷⁴ Wassercheid, P.; Hilgers, C.; Keim, W.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 214, 83.
- ⁷⁵ Wassercheid, P.; Eichmann, M.; *Catal. Today* **2001**, 66, 309.
- ⁷⁶ Gusmão, K. B.; Leca, F.; Loup, C.; Réau, R.; Trevisan, L. F. Q.; De Souza, R. F. ; *J. of Catalysis*, **2003**, 219, 59.
- ⁷⁷ Monteiro, A. L.; *Dissertação de Mestrado*, UFRGS, **1990**, 78.
- ⁷⁸ Simon, L. C.; Mauler, R. S.; de Souza, R. F.; *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*; **1999**, 37, 4656.
- ⁷⁹ Coevoet, D.; Cramail, H.; Deffieux, A.; Mladenov, C.; Pedentour, J. N.; Peruch, F.; *Polym. Int.*, **1999**, 48, 257.