

1. Introdução

Nos últimos anos a preocupação com o desenvolvimento de métodos menos agressivos ao meio ambiente vem atraindo grande atenção da comunidade científica. A desvantagem da catálise em meio homogêneo está na difícil separação dos produtos do meio reacional, na dificuldade de recuperação do catalisador e na necessidade de grande quantidade de solventes orgânicos. Essas razões tornam os processos em meio homogêneo pouco vantajosos para processos industriais. Dentre os sistemas catalíticos heterogêneos estudados, uma alternativa muito interessante é a utilização da catálise bifásica líquido-líquido.

A adequação dos processos catalíticos de oligomerização de olefinas para um sistema bifásico utilizando líquidos iônicos como meio de imobilização do catalisador apresenta inúmeras vantagens. Além da possibilidade de reutilização do catalisador sem grandes dificuldades na separação do meio reacional, líquidos iônicos do tipo organocloroaluminatos podem conferir características interessantes ao sistema catalítico e são industrialmente considerados como solventes verdes.

2. Objetivos

Estudar o comportamento dos complexos do tipo cobalto- β -diimina (dicloro-1,5-*bis*(fenil)pentanodiiminacobalto(II) (C1) e dicloro-1,5-*bis*(2,6-dimetilfenil)pentanodiiminacobalto(II) (C2) em reações de oligomerização do propeno em meio bifásico, visando obtenção principal da fração C6 de produtos.

3. Metodologia

3.1 Síntese do ligante L1 e do complexo C1

O ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno foi sintetizado como descrito por Tang et al. em 2006. O complexo foi sintetizado como proposto por Caovilla em 2010 (figura 1).

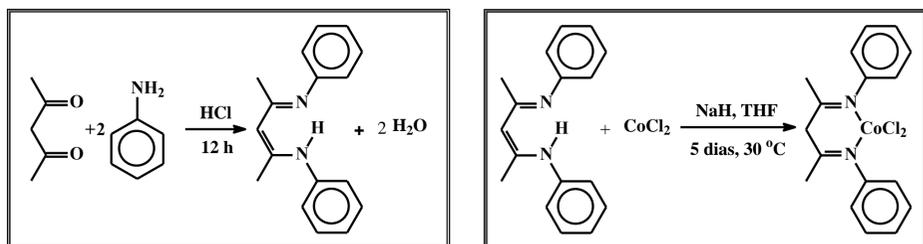


Figura 1: Síntese do ligante L1 (esquerda) e do complexo C1 (direita)

3.2 Síntese do ligante L2 e do complexo C2

O ligante L2 2-(2,6-dimetilfenil)amino-4-(2,6-dimetilfenil)imino-2-penteno foi sintetizado como descrito por Budzelaar et al. em 1998, e o respectivo complexo de cobalto foi sintetizado segundo Caovilla em 2010 (figura 2).

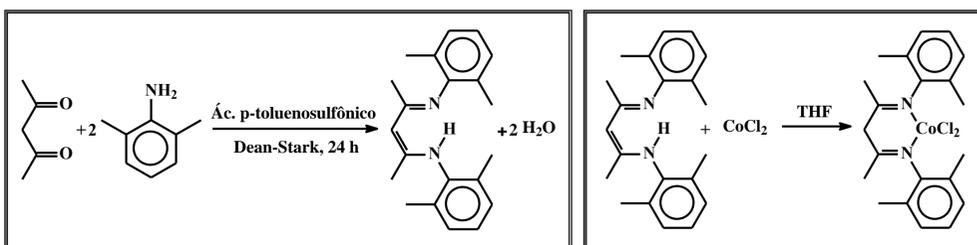


Figura 2: Síntese do ligante L2 (esquerda) e do complexo C2 (direita)

3.3 Síntese do líquido iônico

O líquido tetracloroaluminato de 1-butil-3-metil-imidazólio é sintetizado a partir do cloreto de alumínio sublimado e do cloreto de 1-butil-3-metil-imidazólio (figura 3).

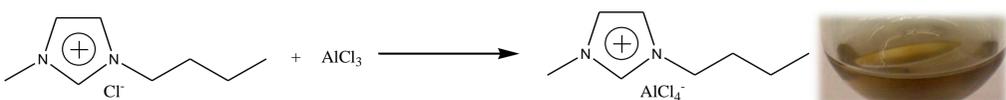


Figura 3: Síntese do líquido iônico

A acidez do líquido iônico é ajustada utilizando sesquicloreto de etil alumínio (EASC), de forma que o líquido iônico possua um caráter levemente ácido.

3.3 Realização dos testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados em um reator de vidro (figura 4) de 200 mL, com dupla camisa para circulação do banho termostatizado, dotado de válvula de purga, termopar para controle de temperatura e agitação magnética.



Figura 4: Reator

Condições reacionais

$n_{Ni} = 10 \mu\text{mol}$
 $V_{\text{solvente}} = 20 \text{ mL}$ (tolueno ou ciclohexano)
 $V_{\text{líquido iônico}} = 3 \text{ mL}$
 $P_{\text{propeno}} = 5 \text{ atm}$
 $T = 10 \text{ ou } 30^\circ\text{C}$
 $t = 30 \text{ min}$



Figura 5: Reação em meio bifásico com C1 (esquerda) e C2 (direita)

3.4 Caracterização dos oligômeros obtidos

Os oligômeros foram analisados quantitativamente por Cromatografia Gasosa, empregando equipamento Shimadzu GC-2010, com uma coluna Petrocol DH (polimetilsilicone) de 100 m x 0,25 mm e H_2 como gás de arraste. As condições operacionais foram: $T_{\text{injetor}}: 250^\circ\text{C}$, $T_{\text{detector}}: 250^\circ\text{C}$; Forno: $T_i: 36^\circ\text{C}$ e $T_f: 250^\circ\text{C}$; rampa de aquecimento de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, atenuação 8 e razão de split de 70.

4. Resultados e Discussão

Os resultados obtidos para o estudo do solvente e da variação da temperatura se encontram na tabela 1. Nela podemos perceber que o solvente que apresenta melhores resultados para frequência de rotação e seletividade para a fração C6 é o ciclohexano. Com o estudo da temperatura, notou-se um aumento na seletividade para a fração C6 quando a reação ocorre a menor temperatura, porém ocorreu também diminuição da atividade do sistema catalítico. Dentro da fração C6, não houve grandes modificações na distribuição de produtos pela variação de temperatura e de solvente, como pode ser visto na tabela 2. Em todas as condições testadas o produto majoritário foi o *trans*-metil-4-penteno-2.

Tabela 1: Resultados para as reações bifásicas

Entrada	Complexo	Solvente	Temp (°C)	FR (Hz)	Seletividade (%)					
					C6	C9	C12	C15	C18	C21
1	C1	tolueno	30	0,1	91	1	5	0	2	1
2	C1	ciclohexano	30	0,5	100	0	0	0	0	0
3	C2	tolueno	30	0,1	91	1	4	0	2	2
4	C2	ciclohexano	30	0,8	99	1	0	0	0	0
5	C1	tolueno	10	0,2	95	1	2	0	1	1
6	C1	ciclohexano	10	0,4	100	0	0	0	0	0

Tabela 2: Fração C6 de produtos

Entrada	4-MP-1	2,3-DMB1	4-MP-2c	4-MP-2t	2-MP	H1	H3	H2t	2-MP-2	H2c	2,3-DMB2
1	7	0	6	58	0	3	1	21	0	4	0
2	4	5	5	53	0	4	2	16	7	4	0
3	7	0	7	58	0	3	1	20	0	4	0
4	6	3	5	54	2	1	2	18	3	5	1
5	8	0	7	57	0	4	1	17	2	4	0
6	6	0	6	59	0	3	2	17	3	4	0

5. Conclusão

Com os resultados obtidos nas reações, concluiu-se que os complexos de Co- β -diimina são ativos e seletivos para a oligomerização de propeno em meio bifásico. A melhor condição obtida para a reação foi aquela em que utilizou-se ciclohexano como solvente e temperatura de 30°C . O comportamento de ambos complexos estudados foi semelhante, obtendo-se uma distribuição de produtos similar.

6. Referências

- Budzelaar, P. H. M., Gelder R. de, Gal, A. W., *Organometallics*, 1998, 17, 4121-4123.
Caovilla, M. *Oligomerização de eteno empregando complexos de cobalto- β -diimina, homogêneos e heterogeneizados*. 2010. 99f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
Tang, L., Duan, X., Li X., Li Y., *J. Organometal. Chem.*, 2006, 691, 2023-2030.