

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

Daniel Thiele

**OLIGOMERIZAÇÃO DE OLEFINAS LEVES COM
CATALISADORES DE NÍQUEL EM MEIO
BIFÁSICO ORGANO-ALUMINATO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza
Orientador

Porto Alegre, julho de 2006.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre abril de 2004 e julho de 2006, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Roberto Fernando de Souza. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Eduardo Nicolau dos Santos
(UFMG)

Profa. Dra. Sandra Mara Oliveira
Einloft (PUCRS)

Prof. Dr. Osvaldo Lázaro Casagrande Jr.
(UFRGS)

Prof. Dr. Roberto Fernando
de Souza (Orientador)

Mestrando Daniel Thiele

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Roberto Fernando de Souza pela oportunidade, excelente orientação, por sua disponibilidade sempre que necessário, valorosas discussões e amizade em todos os momentos.

Aos Professores Eduardo Nicolau dos Santos, Sandra Mara Oliveira Einloft e Osvaldo Lázaro Casagrande Jr. pela participação na Banca Examinadora.

Aos meus pais Aloysio e Leoni e meus irmãos Marcelo e Sirlei pelo apoio, dedicação e confiança.

Aos colegas do laboratório K-110, pela amizade, ajuda e paciência.

Aos amigos Edson, Bárbara, Maria Cristina, Raquel, Bauer, Adilson, Gilson, Anderson, Pedro, Jackson e Lucas pela companhia e paciência.

Ao Professor Jairton Dupont pelos esclarecimentos, pelos artigos cedidos e pelos reagentes fornecidos.

Ao Professor Adriano Lisboa Monteiro e à técnica Joyce pelas análises de ^{31}P -NMR.

Ao CNPq pelo suporte financeiro à pesquisa.

À Degussa pelo catalisador Pd/carbono fornecido.

À Innova pelo cloreto de alumínio fornecido.

A todos e amigos que me acompanharam durante esse período apoiando e contribuindo para o desenvolvimento deste trabalho.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Artigos publicados em revistas internacionais

- Effect of phosphine–CS₂ adducts on the nickel-catalyzed butenes oligomerization in organochloroaluminate imidazolium ionic liquids. Roberto Fernando de Souza, Daniel Thiele, Adriano Lisboa Monteiro, *Journal of Catalysis*, 241, **2006**, 232.
- The Role of Aluminum Species in Biphasic Butene Dimerization Catalyzed by Nickel Complexes. Daniel Thiele, Roberto Fernando de Souza, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 264, **2007**, 293.

Trabalhos publicados em Congressos

- Efeito da Acidez de Líquidos Iônicos Organocloroaluminatos em Reações de Oligomerização usando Catalisadores Ziegler-Natta. Daniel Thiele, Roberto Fernando de Souza. Aceito para o XX SICAT – *Simpósio Ibero-Americano de Catálise*, 17-22 de setembro **2006**, Gramado, Rio Grande do Sul.
- Dimerização de propeno em sistema bifásico: [Ni(MeCN)₆][BF₄]₂/ líquido iônico (BMIC/AlCl₃/AlEtCl₂) /Olefinas. Bárbara Caroline Leal, Daniel Thiele, Michele Oberson de Souza, Roberto Fernando de Souza. Aceito para o XX SICAT – *Simpósio Ibero-Americano de Catálise*, 17-22 de setembro **2006**, Gramado, Rio Grande do Sul.
- Efeito promotor de Compostos S₂CPR₃ em Reações de Oligomerização em meio Bifásico. Daniel Thiele, Roberto Fernando de Souza, *29º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, **2006**, Águas de Lindóia, São Paulo.

- Dimerização de Propeno em meio Bifásico. Bárbara Caroline Leal, Daniel Thiele, Michele Oberson de Souza, Roberto Fernando de Souza, *29º Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, **2006**, Águas de Lindóia, São Paulo.
- Dimerização de buteno catalisada por complexos de níquel em meio bifásico: efeito da composição do líquido iônico no desempenho do sistema. *13º Congresso Brasileiro de Catálise 3º Congresso de Catálise do Mercosul*, **2005**, v. 1, p. 498. Foz do Iguaçu, Paraná.

ÍNDICE GERAL

AGRADECIMENTOS	II
PRODUÇÃO CIENTÍFICA	III
ÍNDICE DE FIGURAS	VIII
ÍNDICE DE ESQUEMAS	X
ÍNDICE DE TABELAS	XI
LISTA DE ABREVIATURAS	XII
RESUMO	XIV
ABSTRACT	XV
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. Mecanismos de Oligomerização de α -Olefinas	4
2.1.1. Mecanismo Metal-Hidreto	5
2.1.2. Mecanismo Metalaciclo	6
2.2. Oligomerização de Olefinas em Meio Homogêneo	8
2.2.1. Dimerização de eteno	8
2.2.2. Dimerização de propeno e 1-buteno	10
2.2.3. Oligomerização de eteno	11
2.2.4. Tri e tetramerização de eteno	12
2.3. Oligomerização de Olefinas em Meio Heterogêneo	13
2.4. Oligomerização de Olefinas usando Estruturas Dendríméricas	14
2.5. Oligomerização de Olefinas usando Sistemas Perfluorados	15
2.6. Líquidos Iônicos	16
2.6.1. Líquidos iônicos e estrutura	18

2.6.2. Líquidos iônicos e solubilidade de compostos orgânicos	18
2.6.3. Líquidos iônicos como meio de imobilização de catalisadores	20
2.6.4. Líquidos iônicos e carbenos	20
2.6.5. Líquidos iônicos aluminatos	21
2.6.6. Líquidos iônicos em reações de oligomerização	24
2.7. Processo Difasol	26
3. OBJETIVOS	28
4. PARTE EXPERIMENTAL	29
4.1. Reagentes e Solventes Utilizados	29
4.2. Síntese do Líquido Iônico	30
4.2.1. Síntese do cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio e do cloreto de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio	30
4.2.2. Purificação do AlCl_3	31
4.2.3. Preparação do líquido iônico	31
4.3. Síntese do Complexo $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2$	33
4.4. Síntese do Aduto Ditiocarboxilato de Triciclohexilfosfônio	33
4.5. Testes Catalíticos	34
4.6. Procedimento Analítico	36
4.6.1. Análise Cromatográfica	36
4.6.2 Análise de ^{31}P -NMR	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1. Efeito da Acidez do líquido Iônico em Reações de Dimerização	40

5.1.1. Líquidos iônicos de $X_{Al} = 0,50$	41
5.1.2. Líquidos iônicos de $X_{Al} = 0,55$	43
5.1.3. Líquidos iônicos de $X_{Al} = 0,65$	45
5.1.4. Efeito da espécie $Al_2Cl_7^-$ sobre a atividade	47
5.1.5. Líquidos iônicos tamponados	49
5.1.6. Líquidos iônicos e carbenos em sistemas de oligomerização	50
5.2. Efeito de Compostos Fosfina- CS_2 em Reações de Oligomerização	52
5.2.1. Testes catalíticos	53
5.2.2. Análises de ^{31}P -NMR	54
5.2.3. Efeito de compostos fosfina- CS_2 no mecanismo	58
6. CONCLUSÕES	60
7. BIBLIOGRAFIA	62
8. ANEXOS	70

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Catalisadores de dimerização de eteno.	9
Figura 2. Catalisadores de dimerização de eteno.	9
Figura 3. Precursores catalíticos empregados por Braunstein <i>et al.</i> .	11
Figura 4. Distribuição de olefinas obtidas por Braunstein <i>et al.</i> .	12
Figura 5. Ligantes P ⁺ O empregados.	15
Figura 6. Exemplos de líquidos iônicos.	17
Figura 7. Exemplos de líquidos iônicos <i>zwitterionicos</i> .	17
Figura 8. Posições 2, 4 e 5 do anel imidazólio.	18
Figura 9. Solubilidade do 1-hexeno em diversos líquidos iônicos.	19
Figura 10. Diagrama de fase do líquido iônico aluminato de 1-etil-3-metilimidazólio.	22
Figura 11. Espécies de alumínio em função da composição do líquido iônico.	22
Figura 12. Sublimação do AlCl ₃ .	31
Figura 13. Termograma do aduto ditiocarboxilato de triciclohexilfosfônio.	34
Figura 14. Montagem do reator para os testes catalíticos.	35
Figura 15. Cromatograma típico obtido.	37
Figura 16. Cromatograma típico obtido após hidrogenação.	38
Figura 17. Consumo de 1-buteno para líquidos iônicos de X _{Al} = 0,50.	42
Figura 18. Consumo de 1-buteno usando líquidos iônicos de X _{Al} = 0,55.	45
Figura 19. Consumo de 1-buteno usando líquidos iônicos de X _{Al} = 0,65.	47
Figura 20. Espectro de ³¹ P-NMR do sistema 2 + CH ₂ Cl ₂ .	70
Figura 21. Espectro de ³¹ P-NMR do sistema 2 + BMIC/AlCl ₃ (0,50/0,50).	70

Figura 22. Espectro de ^{31}P -NMR do sistema 2 + BMIC/ AlCl_3 (0,45/0,55).	71
Figura 23. Espectro de ^{31}P -NMR do sistema 2 +BMIC/ AlCl_3 /AlEtCl ₂ (0,45/0,50/0,05).	71
Figura 24. Espectro de ^{31}P -NMR do sistema 2 +BMIC/ AlCl_3 /AlEtCl ₂ (0,40/0,55/0,05).	72
Figura 25. Espectro de ^{31}P -NMR do sistema P(Cy) ₃ + tolueno.	72
Figura 26. Espectro de ^{31}P -NMR do sistema P(Cy) ₃ + tolueno + AlCl_3 .	73
Figura 27. Espectro de ^{31}P -NMR do sistema P(Cy) ₃ + BMIC/ AlCl_3 (0,50/0,50).	73

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Aplicação de olefinas obtidas por oligomerização de eteno.	2
Esquema 2. Mecanismo metal-hidreto.	5
Esquema 3. Mecanismo metalaciclo.	7
Esquema 4. Catalisador tris(pirazolil)metano para trimerização de eteno.	13
Esquema 5. Influência de compostos fosfina-CS ₂ .	25
Esquema 6. Abstração de ligantes em líquidos iônicos ácidos.	25
Esquema 7. Efeito tamponante de bases em líquidos iônicos aluminatos.	26
Esquema 8. Processo integrado Dimersol-Difasol.	27
Esquema 9. Mecanismo de dimerização de butenos.	39
Esquema 10. Espécies de alumínio em líquidos iônicos cloro-aluminatos.	40
Esquema 11. Espécies de alumínio em líquidos iônicos organocloro-aluminatos.	40
Esquema 12. Influência de Al ₂ Cl ₇ ⁻ na dimerização de 1-buteno.	49
Esquema 13. Desativação e regeneração de catalisador em líquido iônico.	51
Esquema 14. Reatividade de 2 frente as espécies de alumínio do líquido iônico.	57
Esquema 15. Modos de coordenação limites metal-olefina.	58

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I. Desempenho de catalisadores de dimerização de eteno.	8
Tabela II. Desempenho de catalisadores de dimerização de eteno.	9
Tabela III. Dimerização de propeno a 1-hexeno.	10
Tabela IV. Reagentes utilizados e procedimento para purificação.	29
Tabela V. Líquidos iônicos estudados.	32
Tabela VI. Vazões para a análise cromatográfica.	36
Tabela VII. Desempenho do sistema usando líquidos iônicos de $X_{AI} = 0,50$.	41
Tabela VIII. Desempenho do sistema usando líquidos iônicos de $X_{AI} = 0,55$.	44
Tabela IX. Desempenho do sistema usando líquidos iônicos de $X_{AI} = 0,65$.	46
Tabela X. Desempenho do sistema frente a líquidos iônicos diferentes.	48
Tabela XI. Efeito de 2 em diferentes meios.	53
Tabela XII. Deslocamentos químicos de ^{31}P de 2 em diferentes sistemas.	55

LISTA DE ABREVIATURAS

TGA = análise termogravimétrica

COD = 1,5-ciclo-octadieno

AlCl_3 = cloreto de alumínio

BDMIC = cloreto de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio

BMIC = cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio

FR = frequência de rotação

X_{AlT} = fração molar total de alumínio

X_{Al} = fração molar de cloreto de alumínio

R = grupo alquil

hfacat = 1,1,1,5,5,5- hexafluoro-2,4-pentanodionato

$\text{P}^{\wedge}\text{O}$ = ligante quelante que se liga ao metal pelo fósforo e oxigênio

MAO = metilaluminoxano

n alquilante = número de mol de alquilante

n AlCl_3 = número de mol de cloreto de alumínio

n BMIC = número de mol de cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio

C_n = olefina com n carbonos

LIO = olefina interna linear

LAO = α -olefina linear

PE = poli-etilenos

P = pressão

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

Al/Ni = relação molar entre o composto alquil alumínio e o precursor catalítico de níquel

$^{31}\text{P-NMR}$ = ressonância magnética nuclear de fósforo

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

S = seletividade

S_{C8} = seletividade em dimerização

S_{R2} = seletividade em 3,4-dimetil-hexano

S_{R1} = seletividade em 3metil-heptano

S_L seletividade em *n*-octano

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

$C_{\geq n}\%$ = seletividade em olefina com mais de n carbonos

P = seletividade na formação da espécie Ni-C₁ no primeiro modo de inserção da olefina

Q = seletividade na formação da espécie Ni-C₁ no segundo modo de inserção da olefina

RESUMO

No presente trabalho, foi estudado o efeito da composição de líquidos iônicos organocloro-aluminatos de 1-butil-3-metilimidazólio na atividade e na distribuição dos produtos de dimerização catalisado pelo complexo de níquel $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2$. Para tanto, trabalhou-se com três tipos de líquidos iônicos. O primeiro com fração molar de alumínio 0,50, o segundo com fração molar de alumínio 0,55 e o terceiro com fração molar de alumínio 0,65. Estes líquidos iônicos foram modificados pela adição de diferentes quantidades do co-catalisador AlEtCl_2 . O aumento na quantidade de co-catalisador levou a um aumento na atividade do sistema, exceto para os líquidos iônicos de fração molar de AlCl_3 0,50, sendo a atividade independente da quantidade de co-catalisador presente nesse tipo de líquido iônico. A atividade se mostrou inversamente proporcional com a acidez dos líquidos iônicos estudados. A mudança do cátion 1-butil-3-metilimidazólio para 1-butil-2,3-dimetilimidazólio, não mostrou alteração na distribuição dos produtos de dimerização.

No estudo de compostos fosfina- CS_2 como promotores de atividade em reações de dimerização em líquidos iônicos organocloro-aluminatos, foi observado que o efeito está associado à composição do líquido iônico. O efeito promotor pôde ser observado somente em líquidos iônicos ácidos, isto é, $X_{\text{Al}} > 0,50$, e foi mostrado que este comportamento é consequência da reatividade desses compostos frente às espécies de alumínio presentes no líquido iônico.

ABSTRACT

The effect of the composition of the 1-butyl-3-methyl-imidazolium organochloroaluminate ionic liquid on the activity and distribution of the products of 1-butene dimerization catalyzed by a nickel complex under biphasic conditions is described. Three classes of ionic liquids have been employed, the first one with an aluminum (AlCl_3) molar fraction of 0.50, the second one with an aluminum molar fraction of 0.55 and the third one with an aluminum molar fraction of 0.65. These ionic liquids were modified with different amounts of AlEtCl_2 co-catalyst. An increase in the amount of co-catalyst added to the ionic liquid increases the global activity of the system, except for an AlCl_3 molar fraction of 0.50 whereas catalytic activity decreases with an enhancement of the ionic liquid acidity. Changing the cation from 1-butyl-3-methylimidazolium to 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium gives rise to no modification in selectivity towards dimer products.

On the study of phosphine- CS_2 compounds as activity promoters on dimerization reactions in organochloroaluminate ionic liquids it has been observed that the effect is related to the ionic liquid composition. The promoting effect has been observed in acidic ionic liquids, *i.e.* $X_{\text{Al}} > 0,50$, and it has been showed that their behavior is a consequence of the reactivity of those compounds with the aluminum species present in the ionic liquid.

1. INTRODUÇÃO

Dentro da indústria petroquímica, um segmento de grande importância é o que se refere à obtenção de produtos intermediários para a síntese de uma vasta gama de produtos. Uma parte do conjunto de ações envolvidas na obtenção de tais intermediários inclui as reações de oligomerização já que estas se constituem na adição seqüencial de grupamentos olefinicos até que seja atingido um tamanho de cadeia desejado para posterior transformação do intermediário obtido no produto de interesse. Se o número de unidades adicionadas é dois, chama-se o processo de dimerização, três, trimerização, e assim por diante, chegando-se, no caso extremo, às reações de polimerização, incluindo um número muito elevado de unidades monoméricas, que constituem um capítulo não abordado neste trabalho.

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

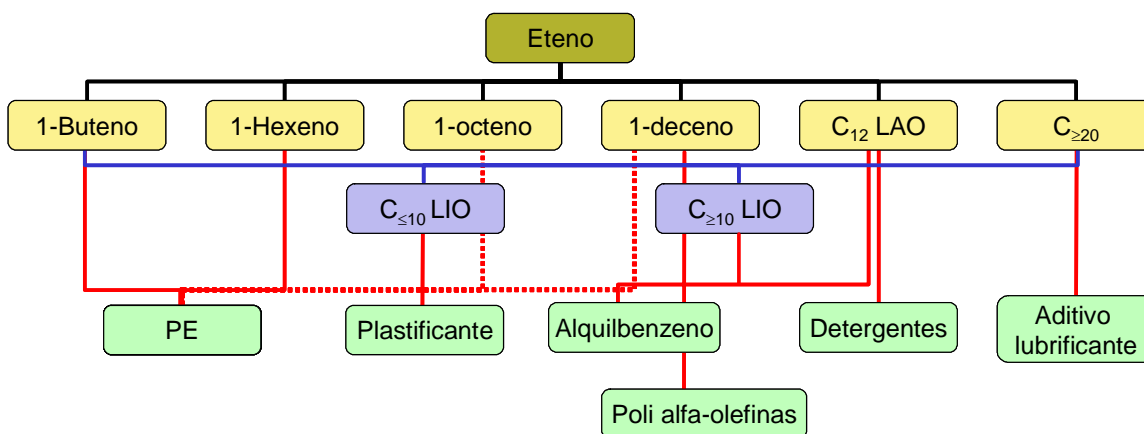
A principal forma de se obter produtos por meio de reações de oligomerização envolve processos catalíticos ¹, empregando compostos de metais de transição capazes de induzir a formação de ligações carbono-carbono. Neste tipo de processo, se o substrato for eteno, a faixa usual de produtos se situa entre 4 a 30 carbonos, ou seja, C₄ a C₃₀. O processo SHOP (Shell Higher Olefins Process) da Shell é o processo industrial mais conhecido que emprega eteno como substrato em reações de oligomerização ¹. Os produtos de interesse são as alfa-olefinas lineares. Produtos obtidos a partir de eteno na faixa C₄ a C₁₀ são majoritariamente empregados como comômeros em reações de polimerização, com o objetivo de se obter polietilenos lineares de baixa densidade. Produtos que se situam na faixa C₈ a C₁₂ também têm aplicação para a preparação de plastificantes. Produtos C₁₂ a C₁₆ têm emprego na produção de detergentes enquanto produtos mais pesados, C₃₀ a C₄₀ são empregados como óleos lubrificantes.

Quando o substrato é o propeno, os produtos de maior interesse são aqueles oriundos da reação de dimerização, isto é, produtos C₆. Dentre todos os produtos possíveis na reação de

dimerização de propeno, os de maior interesse, são os 2,3-dimetilbutenos, produtos de elevada octanagem, sendo, portanto, empregados como aditivos em combustíveis. Outro produto de interesse é o 1-hexeno. A produção de 1-hexeno a partir de reações de dimerização de propeno é de particular interesse porque até pouco tempo a única maneira de obtê-lo era a partir de reações de oligomerização de eteno, sendo o 1-hexeno apenas um dos possíveis produtos. Este aspecto mudou significativamente com o advento de catalisadores seletivos de trimerização de eteno ². A obtenção seletiva de 1-hexeno a partir da dimerização de propeno foi recentemente reportada por Gibson *et al.* ³.

A dimerização do 1-buteno visa, principalmente, obter produtos C₈ lineares ou com baixa taxa de ramificação, que são destinados à produção de plastificantes, enquanto os produtos di-ramificados encontram aplicação como aditivos de gasolina. O processo Dimersol do IFP é um exemplo destacado de aplicação industrial da dimerização de propeno e 1-buteno ⁴ em meio homogêneo.

A fim de melhor salientar a importância das reações de oligomerização de α -olefinas, é mostrado o esquema 1 que ilustra o emprego dos principais produtos de oligomerização de eteno.



Esquema 1. Aplicação de olefinas obtidas por oligomerização de eteno.

Os sistemas de oligomerização empregando catalisadores de metais de transição são bem descritos na literatura. Recentemente sistemas de elevada seletividade têm sido descritos para os diversos substratos. Dentre esses sistemas pode-se destacar aqueles que levam à produção seletiva de 1-hexeno e 1-octeno através de reações de trimerização ² e tetramerização ⁵ seletiva de

eteno. O desenvolvimento de sistemas seletivos para a formação de 1-hexeno a partir de propeno, bem como a obtenção seletiva de octenos lineares através da dimerização de 1-buteno ³. Tais exemplos mostram que a literatura sobre sistemas catalíticos ativos em reações de oligomerização é bastante rica e diversificada ^{1,2,6-9}.

Apesar do enorme conhecimento acumulado no campo da oligomerização, os diferentes sistemas conhecidos ainda encontram limitações, principalmente no que se refere à utilização de quantidades consideráveis de solventes orgânicos para efetuar as reações e a separação do catalisador do solvente e produtos de oligomerização. Isto gera um grande impacto ambiental de tal maneira que muitos sistemas homogêneos, apesar de apresentarem elevada atividade e seletividade, se tornam de difícil aplicação. Dessa forma, necessita-se de metodologias que permitam utilizar sistemas que apresentem a atividade e seletividade dos sistemas homogêneos, porém sem sofrer das mesmas limitações.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O presente trabalho tem como foco o emprego de líquidos iônicos organocloro-aluminatos como meio reacional para as reações de oligomerização. Dessa forma procura-se atingir um sistema de elevado desempenho tanto em termos de atividade quanto de seletividade.

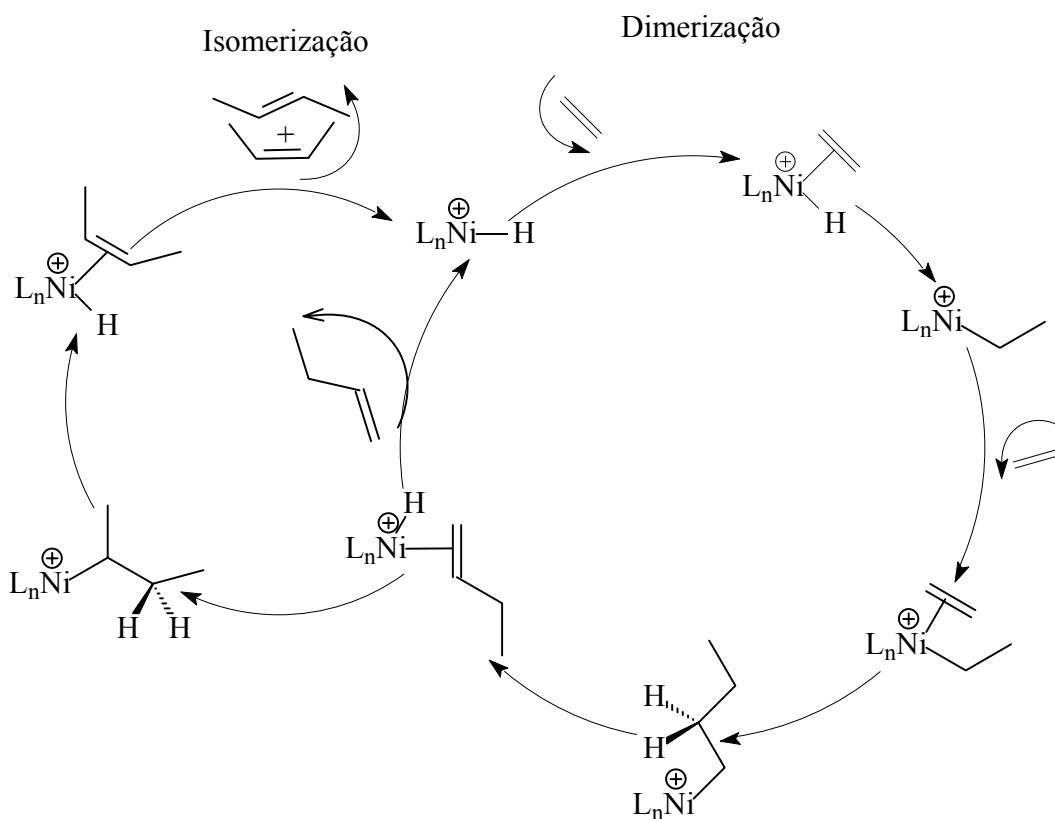
Para melhor compreender o potencial de líquidos iônicos em reações de oligomerização, serão discutidos, inicialmente, os mecanismos mais aceitos para reações de oligomerização. Em seguida pretende-se estabelecer um paralelo entre a catálise homogênea, e as metodologias que se apresentam como alternativas à mesma, apresentando as vantagens e desvantagens de cada caso. Por fim serão apresentados os aspectos pertinentes dos líquidos iônicos para seu emprego nas reações de oligomerização e como eles podem interferir nestas reações.

2.1. MECANISMOS DE OLIGOMERIZAÇÃO DE α -OLEFINAS

Os sistemas de oligomerização de olefinas podem ser divididos em dois tipos de mecanismo: metal-hidreto e metalaciclo. Os sistemas envolvendo intermediários do tipo metal-hidreto são os mais usualmente observados nas reações de oligomerização sendo que estas mesmas espécies ativas podem também promover reações de isomerização, uma reação paralela à reação de oligomerização, normalmente indesejada já que conduz à transformação de olefinas terminais (α -olefinas) em olefinas internas. Já os sistemas envolvendo um intermediário metalacíclico, mais raros e limitados a um pequeno número de metais de transição, geralmente levam a reações de dimerização ou trimerização com elevados teores de α -olefinas lineares. Estes dois mecanismos serão agora discutidos em maior detalhe.

2.1.1. Mecanismo Metal-Hidreto

Este é o mecanismo que é mais comumente observado e portanto empregado para explicar o desempenho de grande número de catalisadores de oligomerização. O esquema 2 exemplifica as reações de oligomerização que ocorrem por este mecanismo envolvendo uma espécie catalítica é do tipo níquel-hidreto e também inclui o ciclo de isomerização das olefinas primárias formadas levando à formação de olefinas internas.



Esquema 2. Mecanismo metal-hidreto.

A fim de simplificar a representação do mecanismo metal-hidreto, foi representado o ciclo catalítico da reação de dimerização de eteno, empregando catalisadores de níquel. Como pode ser visto no esquema acima, a espécie catalítica é do tipo metal-hidreto. Tal espécie é proposta com base em casos em que a mesma foi devidamente identificada, como descrito por Keim *et al.* utilizando ^1H-NMR *in situ* ¹⁰. Além de se tratar de hidreto de metal de transição também é

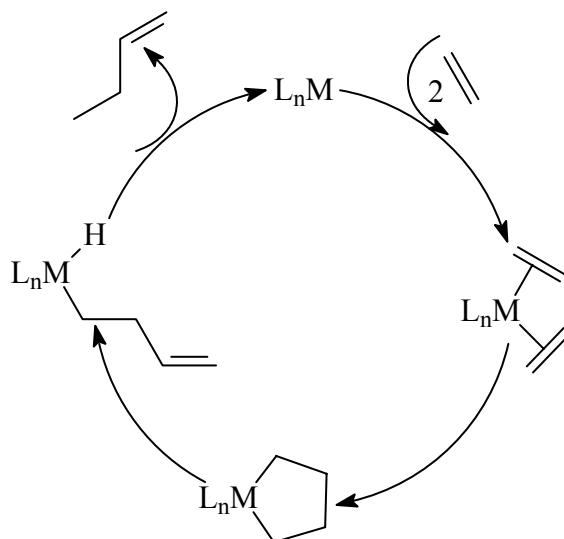
fundamental que a espécie seja insaturada tanto do ponto de vista eletrônico quanto do ponto de vista de número de coordenação, já que se necessita de um sítio coordenativamente insaturado para o início do processo pela coordenação da olefina. Neste tipo de mecanismo, depois de formada a espécie ativa, ocorre a coordenação da olefina ao metal. A seguir ocorre a inserção da olefina na ligação metal-hidreto, gerando uma espécie metal-alquil. Segue-se uma nova coordenação da olefina e posterior inserção da mesma na espécie metal-alquil, e assim por sucessivas etapas até que ocorra a β -eliminação, que pode gerar uma α -olefina, produto cinético, ou olefina interna, produto termodinâmico.

O mecanismo metal-hidreto é atribuído quando é empregado Ni(II) como precursor catalítico, possui dependência de primeira ordem com respeito à pressão na atividade.

A espécie catalítica metal-hidreto também é capaz de promover reações de isomerização, como é mostrado no esquema acima, uma reação paralela indesejada quando o objetivo é a produção de α -olefinas lineares. Esta reação paralela ocorre pela adição da espécie hidreto nas olefinas produzidas ou mesmo na própria olefina de partida, quando são empregadas olefinas superiores, tendendo a gerar espécies metal-alquil de posição interna, cuja posterior β -eliminação irá gerar olefinas internas.

2.1.2. Mecanismo Metalaciclo

O mecanismo metalaciclo é usualmente atribuído quando ocorrem reações de dimerização ou trimerização com elevados teores de α -olefinas lineares^{2,11,12}. Ao contrário do mecanismo anterior, a espécie catalítica ativa não é do tipo metal-hidreto, mas sim é insaturada eletronicamente e possui dois sítios coordenativamente insaturados. Este mecanismo é mostrado no esquema 3.



Esquema 3. Mecanismo metalacíclo.

Como pode ser visto no esquema acima, para que uma reação de oligomerização possa ocorrer pelo mecanismo metalacíclo, a espécie ativa precisa apresentar dois sítios coordenativamente insaturados, ser insaturado do ponto de vista eletrônico e facilmente suscetível de sofrer oxidação e redução, visto que neste mecanismo o metal muda de estado de oxidação em dois elétrons em etapa intermediária.

Em um primeiro momento, ocorre a coordenação de duas olefinas ao metal, que promovem uma reação de ciclometalação, levando a oxidação do centro metálico. Em posterior etapa, ocorre uma β -eliminação de hidrogênio ligado a um carbono em posição 2, que é transferido para o carbono terminal. Após a dissociação da olefina, o catalisador é regenerado reiniciando o ciclo. Um fato importante é que neste tipo de mecanismo não há, no saldo líquido da reação uma espécie metal-hidreto, levando a sistemas de elevadas seletividades em α -olefinas para as reações de oligomerização de eteno.

Características típicas de uma reação de oligomerização via mecanismo metalacíclo são espécies ativas em baixo estado de oxidação, cinética de segunda ordem com respeito à pressão e uma alta seletividade em α -olefinas, quando a olefina de partida é o eteno, e produtos di-ramificados em reações de dimerização de olefinas superiores¹³.

2.2. OLIGOMERIZAÇÃO DE OLEFINAS EM MEIO HOMOGÊNEO

A maior parte dos esforços na pesquisa de novos sistemas catalíticos de oligomerização concentra-se no estudo de sistemas homogêneos. A seguir serão brevemente discutidos alguns avanços recentes no desenvolvimento de novos sistemas catalíticos de oligomerização, empregando a catálise homogênea.

2.2.1. Dimerização de eteno

Entre as reações de oligomerização de maior interesse está a dimerização de eteno a 1-buteno. Potencialmente, sistemas catalíticos a base de níquel são os mais interessantes para atingir este objetivo, uma vez que, devido ao elevado número de elétrons em orbitais *d* do níquel, a reação de β -eliminação é muito favorecida. Por outro lado, esta característica conduz ao maior problema para o desenvolvimento de sistemas seletivos na obtenção de 1-buteno, já que da mesma forma que a β -eliminação é muito favorecida, a isomerização da dupla ligação também é, levando a sistemas ao mesmo tempo muito ativos para a dimerização de eteno, porém com seletividade baixa em 1-buteno. Nas tabelas I e II são mostrados os resultados de alguns catalisadores, que são mostrados nas figuras 1 e 2, respectivamente, para a reação de dimerização de eteno.

Tabela I. Desempenho de catalisadores de dimerização de eteno ¹⁴.

Complexo	Al/Ni	FR / 10 ³ h ⁻¹	C ₄ %	α -C ₄ %	C _{≥6} %
1	2	30,2	81	14	19
2	2	16,2	87	18	13
3	2	44,3	80	10	20

Condições reacionais: Co-catalisador AlEtCl₂; 30 °C; 35 minutos; 10 atm.

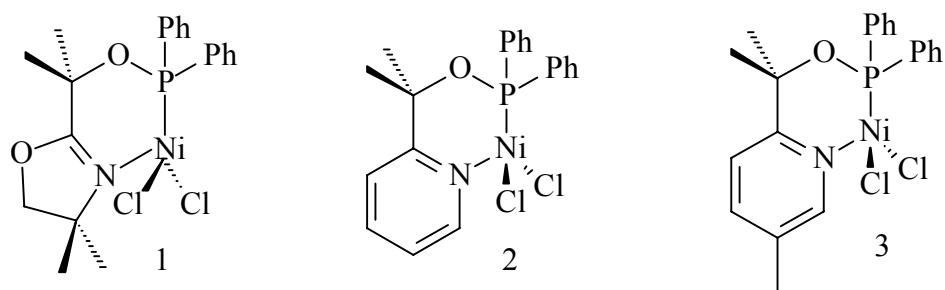


Figura 1. Catalisadores de dimerização de eteno ¹⁴.

Tabela II. Desempenho de catalisadores de dimerização de eteno ¹⁵.

Complexo	Presão/atm	FR/10 ³ h ⁻¹	C ₄ %	α-C ₄ %	C _{≥6} %
4 ^a	1,1	8,3	79	2	21
5 ^a	1,1	11,5	89	1	11
4b	1,1	6,8	71	1	29
5b	1,1	12,2	82	2	18
5 ^a	21	56,2	90	55	10
5b	21	21,6	96	65	4

AlEt₂Cl como co-catalisador; 0 °C; 1 hora; Al/Ni = 70.

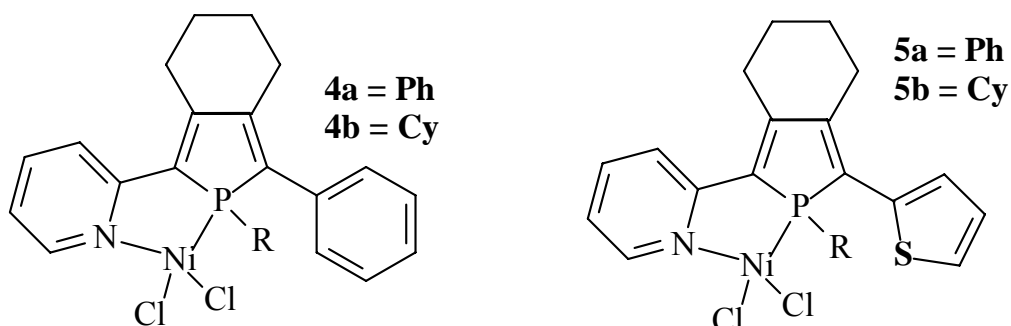


Figura 2. Catalisadores de dimerização de eteno ¹⁵.

Os resultados mostrados nas tabelas I e II expressam o que sistematicamente ocorre para os sistemas de dimerização de eteno baseados em níquel reportados na literatura ¹⁶⁻²². Como se pôde observar, sistemas bidentados de níquel são, usualmente, pouco eficientes para a dimerização de eteno a 1-buteno, exceção feita a alguns casos nos quais se alia elevada atividade

e seletividade para a obtenção de 1-buteno ²³, embora sistemas de elevada seletividade em 1-buteno na fração C₄, mas moderada seletividade em dimerização também sejam conhecidos ²⁴.

Com o emprego recente de ligantes tridentados associados ao níquel, esse aspecto foi alterado. Com o surgimento desses novos sistemas, podem-se obter seletividades de até 95 % (o que é ligeiramente superior ao que é obtido empregando o sistema a base de titânio para a dimerização de eteno no processo Alphabutol de 93 % ²⁵) em 1-buteno ^{26,27}, embora nem todo precursor catalítico tridentado seja eficiente para a obtenção de 1-buteno ²⁸.

2.2.2. Dimerização de propeno e 1-buteno

Até recentemente, o maior interesse nas reações de dimerização de propeno e buteno era a produção de dimetilbutenos, no caso do propeno ²⁹⁻³², e de diramificados, no caso do buteno. O interesse por estes produtos devia-se a que apresentam elevado número de octano, tendo aplicação como aditivos de gasolina ³³.

Com o advento de sistemas tridentados tendo cobalto como metal para as reações de dimerização de propeno e 1-buteno, a obtenção de 1-hexeno ³ e octenos de elevada linearidade ^{34,35} foram possíveis. A tabela III mostra alguns resultados para a dimerização de propeno.

Tabela III. Dimerização de propeno a 1-hexeno ³.

Tempo/ min.	FR/10 ³ h ⁻¹	S ^a 1-hexeno/ %	S _{C6} /%
10	38,1	91	86,2
20	38,2	90	83,4
30	27,0	91	80,3
60	15,3	90	77,5

MAO como co-catalisador; - 20 °C; Al/Co = 1000; P = 1 atm; ^a seletividade na fração C₆.

Com estes resultados é promissor o desenvolvimento de sistemas seletivos para 1-hexeno também pela dimerização de propeno e não apenas pela trimerização de eteno, uma vez que o 1-hexeno é largamente empregado como monômero para copolimerização visando polietilenos de

baixa densidade e possui maior valor agregado do que os dimetilbutenos. Da mesma forma, a produção de octenos de elevada linearidade também é atrativa uma vez que estes resultam em plastificantes de maior valor do que os octenos ramificados.

2.2.3. Oligomerização de eteno

A oligomerização de eteno a α -olefinas superiores, ao contrário da dimerização de eteno, empregando catalisadores de níquel apresenta resultados muito bons em termos de conteúdo de α -olefinas. Existem duas famílias de catalisadores a base de níquel ativos na oligomerização de eteno a α -olefinas lineares, quais sejam, os catalisadores do tipo Brookhart³⁶ e do tipo SHOP^{37,38}. Uma grande dificuldade enfrentada pelos catalisadores do tipo SHOP é a produção de produtos olefínicos de elevada massa molecular. Dessa forma, há a necessidade de acoplar a esse tipo de catalisador reações de isomerização e metátese, diminuindo a massa molecular dos oligômeros obtidos e maximizando o aproveitamento em termos de produtos com elevado valor agregado. Recentemente Matt *et al.*³⁷ descreveram que o acoplamento de um anel pirazol ao ligante P[^]O favorecia a formação de produtos mais leves (até 99 % na faixa C₄-C₁₆).

Outro resultado interessante no sentido de controlar a massa molecular dos oligômeros obtidos com catalisadores do tipo SHOP é a influência de interações intramoleculares do tipo ponte de hidrogênio, descrito por Braunstein *et al.*³⁸. Os precursores catalíticos empregados são mostrados na figura 3. A distribuição dos produtos obtidos é mostrada na figura 4.

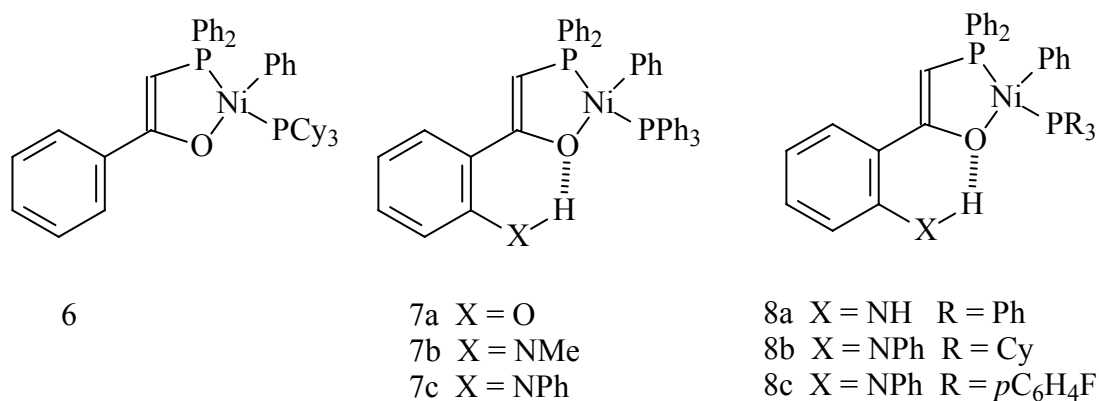


Figura 3. Precursores catalíticos empregados por Braunstein *et al.*³⁸.

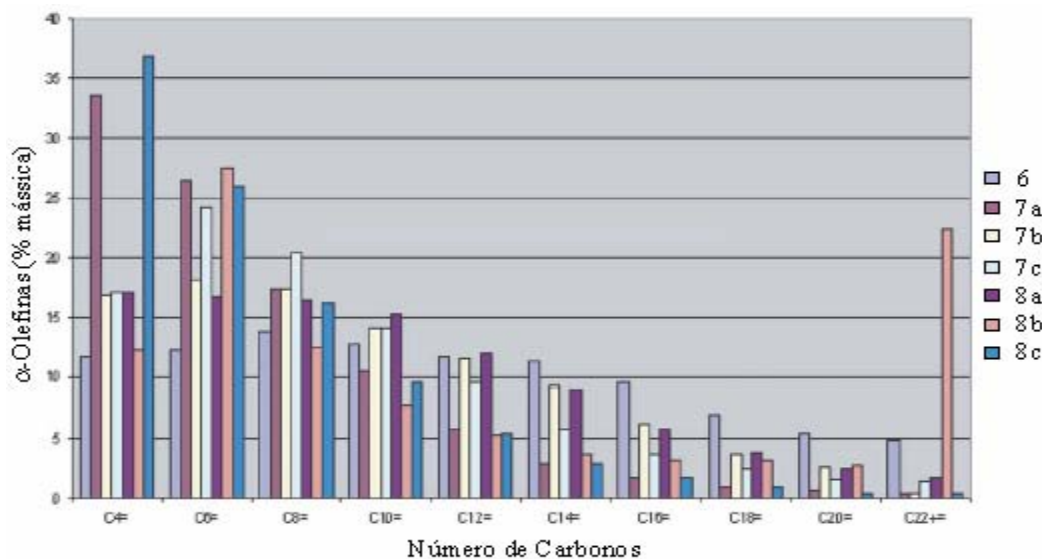


Figura 4. Distribuição de olefinas obtidas por Braunstein *et al.* ³⁸.

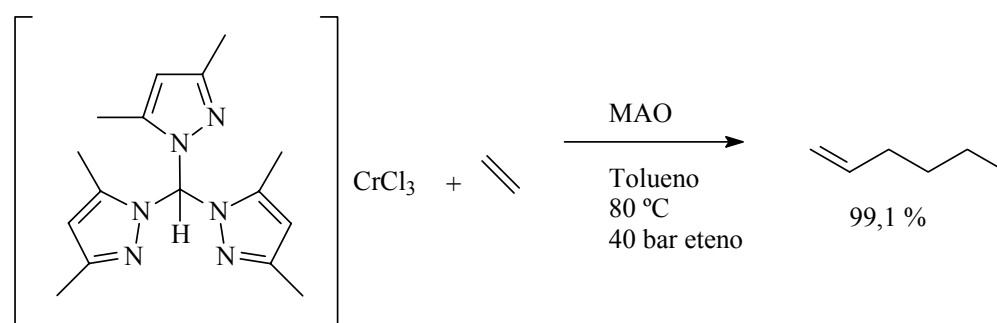
Como se pode perceber pela figura 4, a existência de interações intramoleculares pode afetar a distribuição dos produtos obtidos, afetando a reação de β -eliminação, resultando em produtos de menor massa molecular. Os precursores catalíticos obtiveram seletividades em α -olefinas, na faixa C₄-C₈, de 95 a 99 %.

Embora os catalisadores a base de níquel sejam muito estudados em reações de oligomerização, também existem muitos estudos relacionados a outros metais como por exemplo cobalto ³⁹⁻⁴², ferro ^{43,44}, cromo ^{45,46}, vanádio e titânio ⁴⁷, entre outros. Embora o emprego destes metais em reações de oligomerização já seja feito há muito tempo, só recentemente tem-se dedicado grande atenção a esses tipos de catalisadores para reações de oligomerização, uma vez que seu emprego resulta em seletividades em α -olefinas usualmente superiores a 90 %, com atividades em muitos casos superiores a $1 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$.

2.2.4. Tri e tetramerização de eteno

A descoberta de catalisadores seletivos para a trimerização de eteno a 1-hexeno não é recente e data de 1967 ⁴⁸ durante processo de polimerização de eteno, na qual eram observadas

ramificações butilas, decorrentes da copolimerização de eteno com 1-hexeno, sendo publicada em literatura aberta somente em 1977 ⁴⁹. Desde então grandes avanços foram feitos nessa área, especialmente no que diz respeito ao estudo mecanístico levando geralmente a atribuição de um intermediário metalaciclo ⁵⁰⁻⁵² ou misto metalaciclo/metal-hidreto ², embora a real natureza dos intermediários, como o estado de oxidação não seja conhecido ⁵³. Dessa forma, houve o desenvolvimento de sistemas altamente seletivos a 1-hexeno ⁵⁴, e também em 1-octeno ⁵⁵. Para a trimerização de eteno atingi-se uma seletividade total a 1-hexeno acima de até 99 %. No esquema 4 é mostrado um dos sistemas que estão entre os mais seletivos para a trimerização seletiva de eteno a 1-hexeno, usando o sistema catalítico de cromo baseado em ligantes tris(pirazolil)metano e metil aluminoxano como co-catalisador ⁵⁶.



Esquema 4. Catalisador tris(pirazolil)metano para trimerização de eteno ⁵⁶.

2.3. OLIGOMERIZAÇÃO DE OLEFINAS EM MEIO HETEROGÊNEO

O emprego da catálise heterogênea tem sido a metodologia mais estudada como alternativa aos sistemas homogêneos de oligomerização. A vantagem da catálise heterogênea sobre a homogênea é o emprego 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 serão líquidos e/ou gasosos, dependendo do sistema em estudo. Entre os suportes empregados encontram-se as zeólitas ^{9,57}, alumina ⁵⁸, sílica-alumina ⁵⁹, óxidos de zircônio e titânio ⁶⁰ entre outros.

Geralmente se fazem necessários tratamentos térmicos em condições enérgicas para a preparação de catalisadores heterogêneos. Dessa forma, a imobilização de catalisadores

homogêneos em suportes fica muito prejudicada, visto que tais catalisadores passariam por decomposição parcial ou total. A forma encontrada para contornar esse problema foi o emprego de sais de metal de transição para a preparação de catalisadores heterogêneos, levando a sistemas menos ativos e geralmente menos seletivos. A baixa seletividade geralmente obtida, pode ser parcialmente contornada quando zeólitas são empregadas como suportes, cuja escolha do tipo de zeólita, pelo tamanho de poro, pode ter grande influência sobre a seletividade dos produtos obtidos ⁶¹.

Um grande inconveniente enfrentado em sistemas heterogêneos de oligomerização é o efeito conhecido como hetero-oligomerização. A hetero-oligomerização é um fenômeno que ocorre pela quebra de uma ligação carbono-carbono, devido às elevadas temperaturas necessárias em determinados sistemas, levando a produtos com números anômalos de carbonos, isto é, a não incorporação de números inteiros de monômeros no produto ⁶². Outra razão para seu surgimento está relacionada com a acidez do suporte, conduzindo a uma reação paralela de oligomerização catiônica. A influência da acidez é um tópico contraditório em sistemas heterogêneos de oligomerização, sendo considerada benéfica em alguns casos ⁶³ e prejudicial em outros ⁶⁴, especialmente quando zeólitas são empregadas. Elevada acidez em zeólitas não é benéfica visto que pode levar ao bloqueio dos poros das zeólitas quando produtos mais pesados são formados por oligomerização catiônica, levando à desativação do sistema, devido à saturação dos poros da zeólita.

2.4. OLIGOMERIZAÇÃO DE OLEFINAS USANDO ESTRUTURAS DENDRIMÉRICAS

O uso de dendrímeros é outra alternativa que foi apontada em relação aos sistemas homogêneos. Este sistema constitui do uso de catalisadores homogêneos que são modificados através da inserção de dendrímeros na estrutura do ligante do catalisador, de forma a permitir a posterior separação do catalisador dos produtos através de ultrafiltração ⁶⁵ ou associando estes catalisadores a solventes polares como água ou metanol ⁶⁶. Um dos resultados mais interessantes neste tipo de sistema foi apresentado por van Leeuwen *et al.* ⁶⁶. Neste trabalho foi observado que a modificação de um catalisador P⁺O com estruturas dendriméricas levava a um aumento na atividade em oligomerização. Outra constatação feita foi a formação de espécies bis(P⁺O)Ni em

solventes polares em condições reacionais (80 °C e 40 bar de eteno) ser reversível, fato que na ausência de estruturas dendriméricas não ocorria, levando a desativação do sistema. Este fato é particularmente interessante pois permite que precursores como Ni(COD)₂, onde COD é 1,5-ciclo-octadieno possa ser empregado na presença de um equivalente do ligante dendrimérico, diminuindo uma etapa de síntese. A desvantagem desse tipo de sistema foi a relativa baixa atividade apresentada e o fato de haver reversibilidade parcial na formação da espécie bis(P[^]O)Ni em condições reacionais, inativa para reações de oligomerização. Na figura 5 são mostrados os ligantes P[^]O empregados.

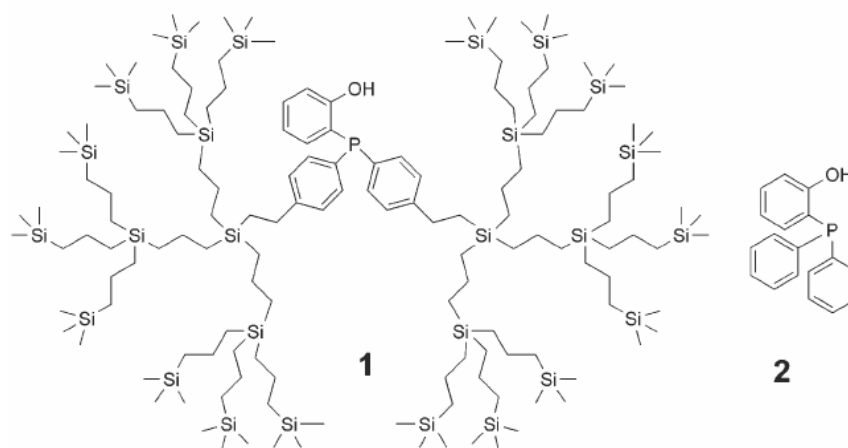


Figura 5. Ligantes P[^]O empregados ⁶⁶.

2.5. OLIGOMERIZAÇÃO DE OLEFINAS USANDO SISTEMAS PERFLUORADOS

O emprego de sistemas perfluorados em reações catalíticas tem grande potencial, visto que este sistema funciona como meio de imobilização de catalisadores homogêneos. Este sistema consiste em dissolver os catalisadores em solventes perfluorados, que são compostos apolares de baixa interação intermolecular resultando em solventes imiscíveis com a maior parte dos compostos orgânicos ⁶⁷. Isso permite o desenvolvimento de catalisadores que fiquem retidos na fase perfluorada enquanto que os produtos geram uma segunda fase resultando em uma fácil separação dos produtos do meio reacional.

O emprego de sistemas perfluorados em reações de oligomerização foi empregado por Keim *et al.* ⁶⁸ para a oligomerização de eteno. Foi observado neste trabalho que o emprego dos solventes perfluorados afetava consideravelmente o tamanho dos oligômeros obtidos, atingindo um tamanho máximo de C₁₆ quando a oligomerização era realizada no solvente perfluorado e C₃₀ quando o solvente era tolueno. Apesar dessa vantagem, foi observado que o catalisador não ficava totalmente retido na fase perfluorada.

Em estudo posterior, Carlini *et al.* ⁶⁷ estudaram a oligomerização de eteno e a dimerização de propeno em meio perfluorado. A fim de evitar uma gradual perda de catalisador para a fase dos produtos, diversos solventes perfluorados foram empregados e ligantes fluorados, bem como fosfinas fluoradas foram empregadas para este fim, porém sem sucesso. Outro inconveniente associado a este sistema é o elevado custo, visto da necessidade de ligantes especiais e mesmo do solvente ⁶⁹.

2.6. LÍQUIDOS IÔNICOS

Líquidos iônicos ou sais fundidos são geralmente definidos como sais que são líquidos na temperatura ambiente. Entretanto muitos compostos de ponto de fusão até 100 °C também têm sido denominados de líquidos iônicos. Uma denominação mais apropriada para líquidos iônicos é de líquidos que apresentam estrutura iônico-molecular ⁷⁰. Os líquidos iônicos apresentam diversas propriedades características entre as quais se encontra uma ampla janela eletroquímica, uma larga faixa de composição na qual se apresentam em estado líquido (halo-aluminatos), sendo considerados sem pressão de vapor mensurável (não voláteis) ⁷⁰ e apresentam elevada estabilidade química, decomposição em temperaturas de cerca de 400 °C, dependendo do líquido iônico ⁷¹. A generalização de que líquidos iônicos não apresentam pressão de vapor foi recentemente posta em xeque com uma publicação tratando da separação por destilação de dois líquidos iônicos em alto vácuo ⁷², embora nenhuma evidência de que a separação tivesse ocorrido por destilação de íons ⁷³.

Com respeito a seu uso como meio reacional, os líquidos iônicos dissolvem um grande número de compostos inorgânicos, orgânicos e organometálicos, sendo imiscíveis com muitos solventes orgânicos, permitindo seu uso como um sistema bifásico. A lipofilicidade ou

hidrofobicidade dos líquidos iônicos pode ser ajustada pela escolha do sistema cátion-ânion. Geralmente não são coordenantes e podem apresentar elevada acidez⁷¹. Estas propriedades lhes conferem um grande número de aplicações como por exemplo eletroquímica, solventes para reações orgânicas e catalíticas ou atuar como catalisador em reações de alquilação entre outras. Existem diversas classes de líquidos iônicos como os *N,N*-dialquilimidazólio, *N*-alquilpiridínio, trialquilsulfônio, tetraalquilamônio e tetraalquilfosfônio mostrados na figura 6 e *zwitteriônicos* mostrados na figura 7.

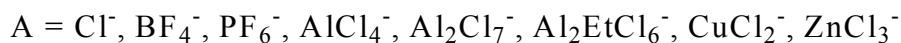
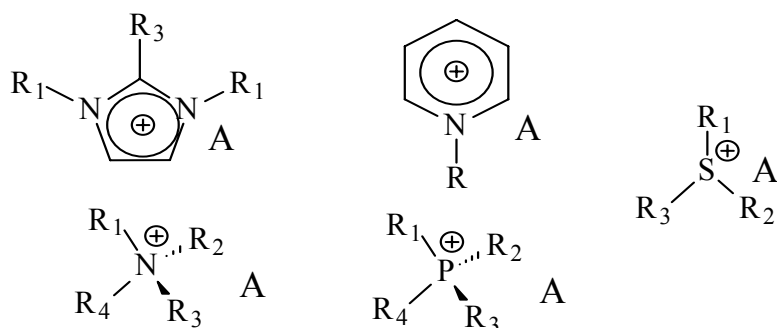


Figura 6. Exemplos de líquidos iônicos⁷¹.

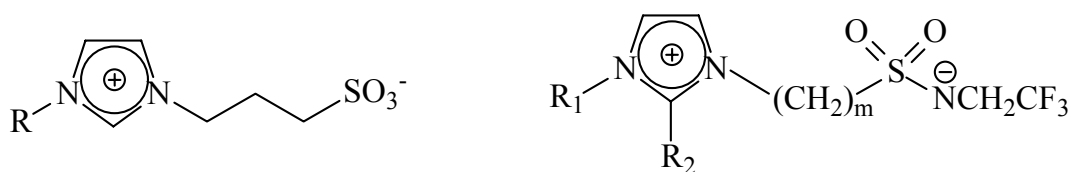


Figura 7. Exemplos de líquidos iônicos *zwitteriônicos*⁷⁴.

Existem diversos artigos de revisão publicados descrevendo os tipos de líquidos iônicos, suas propriedades e aplicações nas mais diversas áreas^{70,71,74-80}, entre outros, sendo aqui descritos, apenas as propriedades mais relevantes para sua aplicação em sistema catalíticos.

2.6.1. Líquidos iônicos e estrutura

Uma característica dos líquidos iônicos, especialmente aqueles derivados do anel imidazólio é a formação de estruturas supramoleculares ⁸¹ de elevada organização mesmo no estado líquido. A formação desse tipo de estruturas é possível graças a interações de pontes de hidrogênio cátion-ânion. Esta interação geralmente ocorre com os hidrogênios das posições 2, 4 e 5 do anel imidazólio ^{82,83} e um hetero-átomo. Quando o ânion é o tetrafenilborato, ocorre a interação do tipo C-H-- π entre o hidrogênio da posição 2 do anel imidazólio e o centróide da fenila ⁸⁴. Na figura 8 são mostradas as posições 2, 4 e 5.

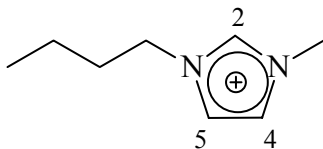


Figura 8. Posições 2, 4 e 5 do anel imidazólio.

2.6.2. Líquidos iônicos e solubilidade de compostos orgânicos

Devido ao caráter iônico e organização em estado líquido dos líquidos iônicos, os compostos orgânicos apolares ou de baixa polaridade são muito pouco solúveis ou mesmo insolúveis em líquidos iônicos gerando sistemas bifásicos. Isto mostra o grande potencial dos líquidos iônicos para a aplicação em reações como metátese, oligomerização, polimerização e alquilação. Na figura 9 é mostrada a solubilidade do 1-hexeno em diversos líquidos iônicos.

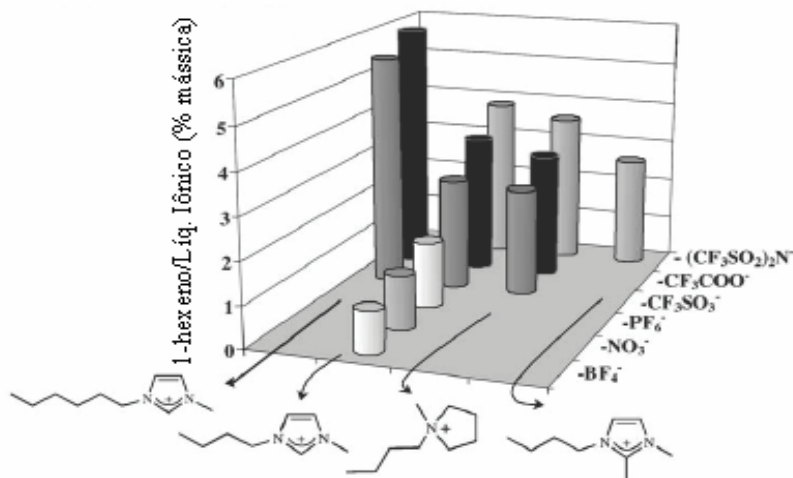


Figura 9. Solubilidade do 1-hexeno em diversos líquidos iônicos ⁷⁴.

Camper *et al.* ⁸⁵ e Scovazzo *et al.* ⁸⁶ em estudos independentes mostraram que a solubilidade de compostos orgânicos na faixa C₁-C₄ em líquidos iônicos a baixa pressão, aumentava conforme aumentava o número de carbonos do composto orgânico. Outra observação feita foi que esta solubilidade aumentava para compostos olefínicos, quando comparado ao alcano correspondente, e sendo maior no 1,4-butadieno do que no 1-buteno.

A baixa solubilidade ou insolubilidade de compostos orgânicos apolares ou de baixa polaridade, como foi mencionado anteriormente, tornam os líquidos iônicos um excelente meio para reações que envolvam substratos apolares ou de baixa polaridade, do ponto de vista tecnológico. Seu grande potencial é devido a permitir uma fácil separação dos produtos por simples decantação, muitos líquidos iônicos possuem densidade superior a 1,2 g/mL tornando fácil e relativamente rápida a sua separação, para posterior reutilização do mesmo. Geralmente esses benefícios não são totalmente obtidos quando do emprego de líquidos iônicos como meio para transformações de compostos orgânicos polares, que apresentam maior solubilidade nos líquidos iônicos, necessitando de etapas de extração dos produtos do líquido iônico. Uma maneira apontada para contornar essa dificuldade é realizar os processos de extração empregando CO₂ supercrítico ^{87,88}.

2.6.3. Líquidos iônicos como meio de imobilização de catalisadores

Um fator muito importante que deve ser avaliado para qualquer sistema que seja apontado como alternativa ao meio homogêneo é a capacidade desse sistema imobilizar o catalisador, dessa forma impedindo que o mesmo seja perdido quando da separação dos produtos, o que comprometeria seu desempenho para a sua reutilização.

Como foi descrito anteriormente, na seção 2.5, o emprego de sistemas perfluorados em reações de oligomerização não apresentou resultados satisfatórios quanto à capacidade de reter o catalisador na fase perfluorada, apresentando gradual perda do catalisador para os produtos ^{67,68}. Quanto ao emprego de dendrímeros em reações de oligomerização, não houve suficiente avaliação quanto a perdas do catalisador na sua separação dos produtos ^{65,66}. No que se refere ao emprego de líquidos iônicos em reações de oligomerização ⁸⁹ foi descrito para a dimerização de eteno empregando catalisadores de Ni^{II} em líquidos iônicos organocloro-aluminatos, que a retenção do catalisador no líquido iônico foi superior a 98 %, sendo reutilizado por 5 vezes sem perda de atividade e seletividade.

No que se refere à comparação dos diversos sistemas que são apontados como alternativa à catálise em meio homogêneo, existe um trabalho muito interessante de Cole-Hamilton ⁹⁰. Nesta publicação, foi comparada a perda de ródio empregado na hidroformilação de 1-octeno, em diversos meios. Entre os sistemas estudados, encontravam-se sistemas suportados, dendrímeros, perfluorados, líquidos iônicos, emprego de água como sistema bifásico, CO₂ supercrítico e a combinação das anteriores: dendrímero suportado, sistema suportado + CO₂ supercrítico, líquido iônico suportado e líquido iônico + CO₂ supercrítico. Os meios que apresentaram menor perda de catalisador foram empregando líquidos iônicos e os mesmos suportados, apresentando uma perda de ródio inferior a 0,005 e 0,004 mg Rh/mol produto, respectivamente.

2.6.4. Líquidos iônicos e carbenos

Para que uma substância seja empregada como solvente em um sistema catalítico, é necessário que ela seja estável do ponto de vista químico, não sendo reativa nas condições

reacionais e não coordenante. O emprego de líquidos iônicos nas mais diversas reações nem sempre preenche esses requisitos. Líquidos iônicos aluminatos facilmente sofrem hidrólise, impedindo que sejam empregados em condições que não seja em atmosfera inerte e podem ser coordenantes, dependendo da composição. Da mesma forma, líquidos iônicos baseados no ânion hexafluorofosfato podem sofrer decomposição, gerando ácido fluorídrico.

Entretanto, o que mais tem atraído a atenção na literatura no que se refere ao seu aspecto “não inocente” é formação de carbenos^{91,92}. Este aspecto é particularmente relevante no que se refere ao emprego de líquidos iônicos baseados no cátion 1,3-dialquilimidazólio como meio de imobilização de catalisadores. A formação de carbeno pode interferir diretamente no desempenho do catalisador devido às transformações causadas na esfera de coordenação do metal.

Geralmente há a formação de carbeno na posição 2 do anel imidazólio, o que é considerado um carbeno “normal”. Sua formação pode ocorrer pela desprotonação do hidrogênio ou mesmo pela adição oxidativa do mesmo em metais⁹³. Uma forma menos usual e portanto referido na literatura como “anômala”, é a formação de carbeno na posição 5 do anel imidazólio. Em uma publicação de Crabtree e Eisenstein *et al.*⁹⁴, foi explorada a possibilidade de formação de carbenos pelas posições 2 e 5 em um estudo computacional. Foi descrito que a formação de carbeno na posição 2 ocorre por um mecanismo diferente do que para a posição 5, e que a posição da formação de carbeno está associada ao tamanho do ânion. A formação de carbeno pela posição 2 ocorre para ânions menores e ocorre por migração de próton devido a forte interação do tipo ponte de hidrogênio levando a desprotonação na posição 2. A formação de carbeno na posição 5 é favorecida quando ânions maiores estão presentes e de baixa afinidade por ligações de hidrogênio e ocorrendo por adição oxidativa do anel imidazólio nesta posição ao metal.

2.6.5. Líquidos iônicos aluminatos

Uma classe de líquidos iônicos particularmente interessante é a que contém ânions aluminatos. Seu grande interesse é principalmente devido à capacidade dos líquidos iônicos cloro-aluminatos de se associarem gerando espécies polinucleares de alumínio, bem como de se associar com o co-catalisador. Outro aspecto que os torna interessantes é devido à preparação desse tipo de líquido iônico ocorrer em meio anidro, resultando em um meio adequado para

reações como de oligomerização. Uma grande vantagem desse tipo de líquido iônico é a ampla faixa de composição em que se encontra em estado líquido. A figura 10 mostra o seu diagrama de fase.

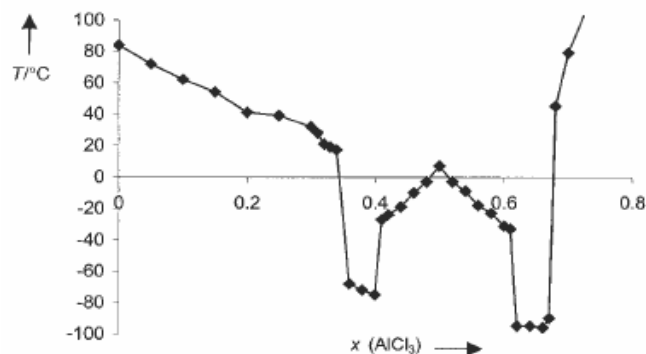


Figura 10. Diagrama de fase do líquido iônico aluminato de 1-etil-3-metilimidazólio ⁷⁸.

O comportamento acima pode ser explicado se for levado em conta que esse tipo de líquido iônico consiste em uma mistura de espécies e que sua complexidade aumenta com a fração molar de cloreto de alumínio presente. A figura 11 mostra as espécies presentes em função da composição em líquidos iônicos cloro-aluminatos.

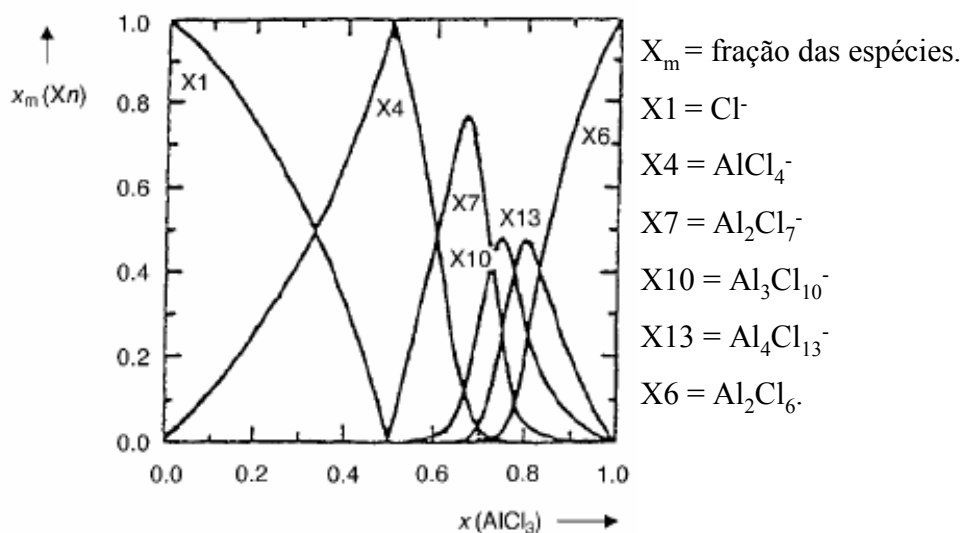


Figura 11. Espécies de alumínio em função da composição do líquido iônico ⁷⁸.

Como pode ser visto na figura 11, a capacidade associativa de líquidos iônicos é grande, podendo gerar espécies tetranucleares de alumínio. Da mesma forma como os líquidos iônicos cloro-aluminatos possuem grande capacidade associativa, seus análogos organocloro-aluminatos também a possuem ⁹⁵, embora ela seja dependente da acidez da espécie alquil alumínio empregada ⁹⁶. Líquidos iônicos organocloro-aluminatos são particularmente interessantes para o emprego em reações de oligomerização. Este interesse é devido à capacidade associativa das espécies de alumínio o que permite não só a imobilização de catalisadores mas também permite a imobilização de co-catalisadores, embora seja conhecido da literatura que o co-catalisador seja progressivamente extraído quando este líquido iônico está em contato com hidrocarbonetos ⁹⁷.

Quando se trata do emprego de líquidos iônicos cloro-aluminatos e/ou organocloro-aluminatos, um ponto importante a ser observado é que os mesmos têm acidez variável conforme a quantidade de composto de alumínio empregado. A composição destes líquidos iônicos costuma ser expressa como fração molar de alumínio, que será representada por X_{Al} , sendo definido pela equação (1):

$$X_{Al} = \frac{nAlCl_3}{nAlCl_3 + nBMIC} \quad (1)$$

onde n é o número de mol de cada componente presente. Outra expressão importante é a fração total de alumínio X_{AIT} , definida pela equação (2):

$$X_{AIT} = \frac{nAlCl_3 + nalquilante}{nAlCl_3 + nalquilante + nBMIC} \quad (2)$$

onde *nalquilante* é o número de mol do co-catalisador do tipo alquil alumínio.

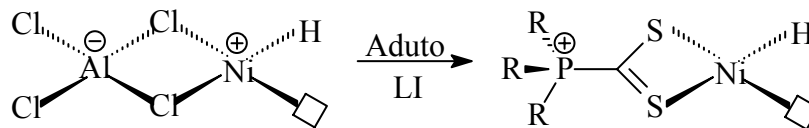
Líquidos iônicos cloro-aluminatos são muito suscetíveis à presença de espécies básicas o que leva a alteração da acidez do líquido iônico na presença das mesmas. Isto ocorre devido a fácil dissociação das espécies polinucleares de alumínio na presença de bases gerando espécies mononucleares, conhecidos como líquidos iônicos tamponados ⁹⁸. Mesmo líquidos iônicos em que somente a espécie $AlCl_4^-$ esteja presente são passíveis de decomposição, o que é conhecido como acidez latente ⁹⁹.

2.6.6. Líquidos iônicos em reações de oligomerização

O emprego de líquidos iônicos para reações de oligomerização é muito interessante, visto que permite atingir um sistema bifásico, o que possibilita uma fácil separação dos produtos do catalisador. Líquidos iônicos não são o primeiro exemplo de sistema bifásico para reações de oligomerização. O exemplo mais importante que antecede os líquidos iônicos como sistema bifásico para reações de oligomerização é o processo SHOP que emprega 1,4-butanodiol como solvente ⁷⁵. Também podem ser citados os processos de hidroformilação de propeno (Rhône-Poulenc) e a telomerização de butadieno (Kuraray) como processos industriais bifásicos, os quais são realizados empregando água como solvente ⁷⁵.

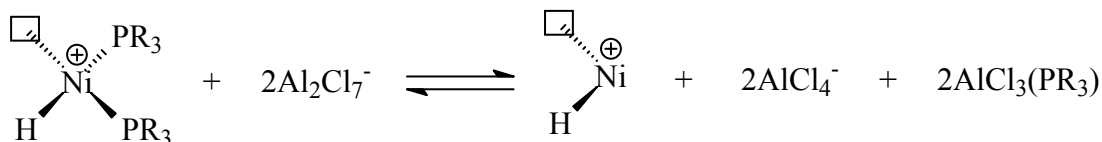
O primeiro sistema de oligomerização descrito na literatura especializada em líquidos iônicos data de 1990 ¹⁰⁰. Nesse trabalho, Chauvin *et al.* estudaram a dimerização de propeno empregando diversos tipos de líquidos iônicos organocloro-aluminatos. O sistema que levou a um melhor resultado em atividade catalítica foi o que continha o cátion 1-butil-3-metilimidazólio. Nesse trabalho foi observado que quando o líquido iônico empregado como meio de imobilização para catalisadores apresenta uma X_{AIT} menor que 0,50, chamado de líquido iônico básico, o sistema não apresentava atividade catalítica. A inexistência de atividade catalítica em condições básicas foi explicada pela formação de espécies $NiCl_4^-$ e $NiCl_3L^-$, uma vez que estas foram detectadas por espectroscopia UV-visível. Essas espécies são formadas devido ao excesso de cloretos presentes no líquido iônico. Outro fato descrito é que a atividade catalítica aumentava com o aumento de X_{AIT} . Vários trabalhos se seguiram empregando líquidos iônicos ácidos ^{89,101-105}.

Um fato particularmente interessante no que tange ao emprego de líquidos iônicos ácidos foi descrito por Chauvin *et al.* ¹⁰². Nesse trabalho foi mostrado que a combinação de líquido iônico organocloro-aluminato, um catalisador dicatiônico de níquel e compostos fosfina- CS_2 , apresentavam um considerável aumento na atividade catalítica de dimerização de *n*-butenos, chegando a triplicar a atividade catalítica, se comparado com o sistema em que esses compostos estavam ausentes. Esse efeito foi atribuído a uma possível coordenação do aduto à esfera de coordenação do catalisador, conforme mostrado no esquema 5, embora a seletividade dos produtos não tenha sido afetada e não foi mais explorada.



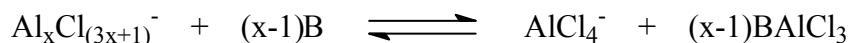
Esquema 5. Influência de compostos fosfina-CS₂¹⁰².

Uma questão muito debatida na literatura é a acidez de líquidos iônicos. Chauvin *et al.*¹⁰¹ estudando a dimerização de propeno com catalisadores NiCl₂.2L, onde L eram fosfinas, observaram que líquidos iônicos constituídos da mistura de BMIC/AlCl₃/AlEtCl₂ de composição molar 0,43/0,55/0,02, onde BMIC é cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio, possuía uma atividade muito superior ao líquido iônico BMIC/AlEtCl₂ de composição molar 0,45/0,55. Esse aumento de atividade foi atribuído ao excesso de AlCl₃ presente no líquido iônico. Porém foi observado que esse tipo de líquido iônico podia reagir com fosfinas coordenadas, esquema 6, removendo-as da esfera de coordenação do metal, alterando a seletividade dos produtos obtidos. A abstração de ligantes coordenados em líquidos iônicos ácidos também foi observada na dimerização de eteno usando catalisadores de níquel do tipo 1,2-diiminofosforano¹⁰⁵.



Esquema 6. Abstração de ligantes em líquidos iônicos ácidos¹⁰¹.

A fim de evitar a abstração de ligantes, Chauvin *et al.*¹⁰¹ empregaram compostos aromáticos como solvente para eliminar esse problema, valendo-se do fato de que os compostos aromáticos, como tolueno e tetrametilbenzeno, podem ser complexados pelo cloreto de alumínio, tamponando dessa forma o líquido iônico, diminuindo a acidez intrínseca desses líquidos iônicos. O esquema 7 mostra o efeito tamponante de bases sobre as espécies cloro-aluminato.



Esquema 7. Efeito tamponante de bases em líquidos iônicos aluminatos.

Posteriormente, Wasserscheid *et al.*^{106,107}, estudando o catalisador (COD)Ni(hfacat) (onde COD é 1,5-ciclo-octadieno e hfacat é 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanodionato) quando imobilizado em líquido iônico tamponado, verificaram que o mesmo apresenta uma atividade catalítica superior, na dimerização de 1-buteno, se comparado com um sistema que não foi tamponado. Estes líquidos iônicos tamponados também apresentaram um aumento na seletividade em termos de produtos lineares, se comparados aos seus análogos não tamponados. Líquidos iônicos tamponados foram empregados em estudos posteriores do mesmo autor^{108,109}.

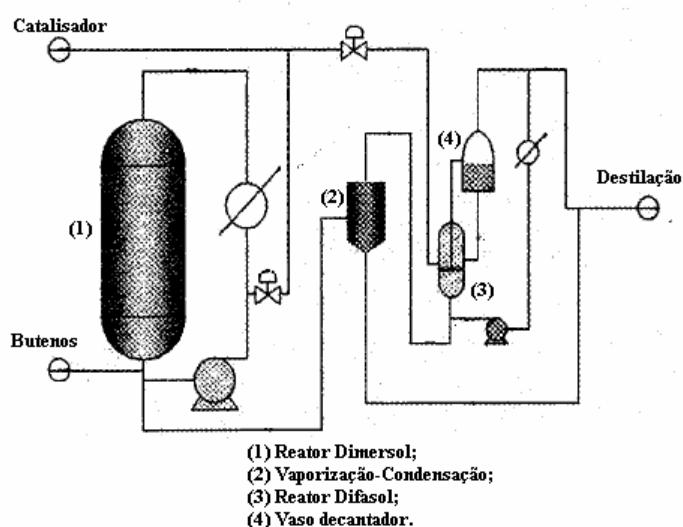
Wasserscheid *et al.*¹¹⁰, estudaram a influência de diferentes grupamentos R em líquidos iônicos do tipo hexafluorofosfato de 1-alkil-3-metilimidazólio na oligomerização de eteno. Foi observado nesse trabalho, que o aumento do tamanho do grupo alquil resultava na diminuição da atividade do sistema, apesar do eteno apresentar maior solubilidade em líquidos iônicos com grupamentos alquil maiores. Wasserscheid *et al.*¹¹¹ também estudaram o efeito do solvente na atividade de oligomerização de eteno. Nesse estudo foram comparados diclorometano, 1,4-butanodiol e o líquido iônico hexafluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazólio, quanto à sua capacidade coordenante através de medidas solvatocrômicas. Foi observado que a atividade era maior para solventes de menor capacidade coordenante, sendo o líquido iônico empregado o melhor meio entre os solventes estudados. Também são encontrados exemplos de empregos de sistemas catalíticos de níquel em estado de oxidação zero para reações de oligomerização em líquidos iônicos, ativados pela adição de ácido ao meio^{112,113}.

2.7. PROCESSO DIFASOL

O grande potencial de líquidos iônicos para reações de oligomerização levou ao desenvolvimento do processo Difasol do Instituto Francês do Petróleo, empregando líquidos

iônicos organocloro-aluminatos ¹¹⁴, tendo suas primeiras patentes publicadas em 1991 ¹¹⁵. A patente do processo Difasol foi publicada em 1999 ¹¹⁶, sofrendo posteriores melhorias ^{117,118}.

Algumas vantagens apresentadas do processo Difasol é a redução no consumo de catalisador a 1/10 e de co-catalisador pela metade, se comparada ao Dimersol ¹¹⁴. Outras vantagens apresentadas pelo processo Difasol na dimerização de butenos é o aumento na seletividade em dimerização mesmo operando a elevadas conversões, além de uma conversão constante independente da concentração de butenos na corrente de alimentação. No esquema 8 é mostrado o sistema integrado Dimersol-Difasol.



Esquema 8. Processo integrado Dimersol-Difasol ¹¹⁴.

3. OBJETIVOS

Como já foi demonstrado, o emprego de líquidos iônicos como meio de imobilização de catalisadores homogêneos apresenta grande potencial para sua utilização em reações de oligomerização, dada as suas propriedades físico-químicas características, permitindo fácil separação do catalisador do meio reacional e recuperação quantitativa do mesmo, para posterior reutilização.

Tendo em vista o que foi descrito da literatura sobre o emprego de líquidos iônicos como meio de imobilização de catalisadores homogêneos, tem-se por objetivo no presente trabalho avaliar a influência de diferentes composições em relação ao cloreto de alumínio e co-catalisador dicloro-etilalumínio, avaliando a interação destas duas espécies e sua influência sobre o desempenho de um sistema catalítico empregando um catalisador catiônico de níquel, uma vez que não há na literatura um estudo sistemático sobre esta interação e sua influência sobre sistemas catalíticos de oligomerização.

Também é objetivo do presente estudo elucidar o efeito promotor de atividade reportado em reações de dimerização, empregando compostos fosfina- CS_2 , quando em presença de líquidos iônicos organocloro-aluminatos de 1-butil-3-metilimidazólio e catalisadores dicatiônicos de níquel, empregando 1-butenos como substrato.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. REAGENTES E SOLVENTES UTILIZADOS

Todos os experimentos foram conduzidos em atmosfera de argônio seco usando técnica de tubos de Schlenk. O complexo de níquel utilizado nos testes catalíticos é sensível a contaminações, e degrada em presença de ar. O sal fundido organocloro-aluminato também tem sua composição alterada quando exposto ao ar levando a sua decomposição. Os solventes utilizados foram purificados e secos. A tabela IV indica a procedência, pureza e a técnica de preparo dos reagentes utilizados.

Tabela IV. Reagentes utilizados e procedimento para purificação.

Produto	Fórmula	Origem	Pureza (%)	Método de Purificação
Argônio	Ar	White Martins	> 99,999	Peneira molecular 3Å Catalisador BASF R 3-11
1-buteno	C ₄ H ₈	White Martins	> 99	Peneira molecular 3Å
Ciclo-hexano	C ₆ H ₁₂	Nuclear	P.A.	Destilado com Na/Benzofenona
Acetato de etila	C ₄ H ₈ O ₂	Vetec	P.A.	P ₂ O ₅
Metanol	CH ₃ OH	Vetec	P.A.	^a
Acetonitrila	C ₂ H ₃ N	Nuclear	P.A.	P ₂ O ₅
Dissulfeto de carbono	CS ₂	Merck	P.A.	^a
Níquel metálico	Ni	Riedel	>99	^b
Tetrafluoroborato de nitrosênio	NOBF ₄	Acros	>97	^a
Triciclo-hexil-fosfina	C ₁₈ H ₃₃ P	Aldrich	>97	^a

Dicloro-etilalumínio	$\text{AlC}_2\text{H}_5\text{Cl}_2$	Texas Alkyls	> 99	^a
1-metilimidazol	$\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_2$	Acros	> 99	Destilado
1,2-dimetilimidazol	$\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_2$	Acros	>98	Destilado
2,6-lutidina	$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$	Acros	>99	^a
Cloreto de butila	$\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$	Acros	> 99	^a
Cloreto de Alumínio	AlCl_3	Innova	> 98	^c
Alumínio	Al	Qualitec	>95	^a
Cloreto de sódio	NaCl	Nuclear	P.A.	^a

^a Utilizado sem prévia purificação; ^bVer item 3.3; ^c Ver item 3.2.2.

4.2. SÍNTESE DO LÍQUIDO IÔNICO

A descrição do procedimento de preparação do líquido iônico organocloro-aluminato empregado no presente estudo será dividido em três etapas com o objetivo de facilitar sua compreensão. Estas três etapas serão: *i*) síntese do cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio e síntese do cloreto de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio; *ii*) purificação do cloreto de alumínio; *iii*) a preparação do líquido iônico organocloro-aluminato de 1-butil-3-metilimidazólio ou 1-butil-2,3-metilimidazólio.

4.2.1. Síntese do cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio e do cloreto de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio

A preparação do cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio foi feita seguindo o procedimento descrito na literatura ¹¹⁹.

O cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIC) e o cloreto de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio (BDMIC) foram obtidos através de uma mistura 1,2/1 (mol/mol) de cloreto de butila e 1-metilimidazol ou 1,2-dimetilimidazol. A solução permaneceu sob agitação, em refluxo, durante 48 horas tendo acetonitrila como solvente. No final da reação, removeu-se o de cloreto de butila que não reagiu e acetonitrila sob pressão reduzida. A seguir, dissolveu-se o produto em quantidade mínima possível de acetonitrila. A solução foi aquecida a 60 °C e gotejada sobre

acetato de etila, como meio precipitante. As soluções contendo o produto desejado, BMIC ou BDMIC, foram resfriadas a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ por uma hora para total precipitação do produto e então o solvente foi removido por decantação e o sólido seco a pressão reduzida.

4.2.2. Purificação do AlCl_3

Para a sublimação do AlCl_3 utilizou-se um tubo Schlenk de 40 cm de comprimento. No tubo colocou-se cloreto de alumínio, cloreto de sódio e alumínio metálico. Aqueceu-se a mistura, sob vácuo, a uma temperatura de 185°C , observando-se a mistura fundir com subsequente sublimação e cristalização do cloreto de alumínio na parte superior das paredes internas do tubo. Após sublimação do AlCl_3 o aquecimento é cessado e obtém-se o cloreto de alumínio purificado, aderido à parede do tubo. Sob fluxo de argônio o AlCl_3 aderido na parede interna do tubo é transferido para um tubo Schlenk. Na figura 12 é demonstrado o esquema empregado para a sublimação do AlCl_3 .

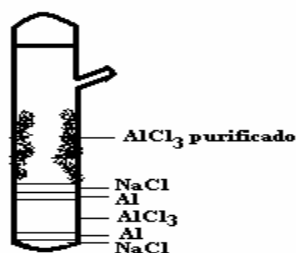


Figura 12. Sublimação do AlCl_3 .

4.2.3. Preparação do líquido iônico

Para a preparação dos líquidos iônicos estudados, pesa-se em tubos de Schlenk individuais as quantidades requeridas de cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ou de cloreto de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio e de cloreto de alumínio, necessário para obter-se a fração molar de alumínio desejada.

O tubo de Schlenk contendo o cloreto de alumínio é refrigerado de forma que a temperatura no interior do mesmo não exceda 30 °C, o que levaria a degradação do líquido iônico, dada a formação exotérmica do líquido iônico. O cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ou cloreto de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio é então adicionado lentamente para evitar um elevado aquecimento da solução. Os compostos são sólidos a temperatura ambiente e que com a adição gradual do cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ou cloreto de 1-butil-2,3-dimetilimidazólio, a mistura torna-se líquida, atingindo uma leve tonalidade amarela. Terminada a adição do cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio, o líquido iônico obtido é mantido sob vácuo por cerca de 30 minutos, de forma a eliminar qualquer contaminante volátil presente. Para encerrar, adiciona-se a quantidade necessária de alquilante para atingir a fração molar total de alumínio desejada, seguido da adição da quantidade desejada do agente tamponante, quando necessário, conforme indicado na tabela V, onde são mostrados os líquidos iônicos empregados no presente estudo. O líquido iônico obtido é então mantido sob agitação por 12 horas.

Tabela V. Líquidos iônicos estudados.

Entrada	Líquido Iônico	Composição (fração molar)
1	BMIC/ AlCl_3 / AlEtCl_2	(0,48 / 0,50 / 0,02)
2	BMIC/ AlCl_3 / AlEtCl_2	(0,45 / 0,50 / 0,05)
3	BMIC/ AlCl_3 / AlEtCl_2	(0,40 / 0,50 / 0,10)
4	BMIC/ AlCl_3 / AlEtCl_2	(0,43 / 0,55 / 0,02)
5	BMIC/ AlCl_3 / AlEtCl_2	(0,40 / 0,55 / 0,05)
6	BMIC/ AlCl_3 / AlEtCl_2	(0,35 / 0,55 / 0,10)
7	BMIC/ AlCl_3 / AlEtCl_2	(0,30 / 0,65 / 0,05)
8	BMIC/ AlCl_3 / AlEtCl_2	(0,25 / 0,65 / 0,10)
9	BMIC/ AlCl_3 / AlEtCl_2 / NaCl	(0,41 / 0,41 / 0,09 / 0,09)
10	BMIC/ AlCl_3 / AlEtCl_2 /2,6-lutidina	(0,41 / 0,41 / 0,09 / 0,09)
11	BDMIC/ AlCl_3 / AlEtCl_2	(0,45 / 0,50 / 0,05)
12	BMIC/ AlCl_3	(0,35 / 0,65)

4.3. SÍNTESE DO COMPLEXO $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2$

A preparação do precursor catalítico bistetrafluoroborato hexaquisacetoneitrila de níquel (II), $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2$ **1**, foi feita seguindo o procedimento descrito na literatura ¹²⁰.

Em um reator de vidro, sob argônio, se colocou 50 mmol de NOBF_4 e, em seguida, adicionou-se 30 mmol de níquel metálico na forma de suspensão em acetoneitrila, sendo o níquel previamente purificado mediante lavagem com ácido clorídrico diluído, seguido da lavagem com água até neutralidade e seco sob vácuo. Deixou-se o sistema, sob agitação, por 24 horas a 25 °C. Passadas 24 horas, o excesso de níquel presente no sistema foi retirado com o auxílio de uma barra magnética e o solvente foi evaporado à pressão reduzida. O sólido foi dissolvido no menor volume possível de acetoneitrila previamente aquecida a 50 °C, seguida da adição de acetato de etila a frio. Ocorreu imediata recristalização do complexo de níquel. Para obter-se uma máxima recristalização, a solução foi refrigerada a -20 °C e mantida nessa temperatura por duas horas. Após este período, o líquido sobrenadante foi removido com o uso de uma seringa e o sólido seco a pressão reduzida.

4.4. SÍNTESE DO ADUTO DITIOCARBOXILATO DE TRICICLOHEXILFOSFÔNIO

Para a preparação do aduto ditiocarboxilato de triciclohexilfosfônio, 10 mmol de triciclohexilfosfina foi adicionada em um Schlenk sob argônio. Adicionou-se 2 mL de dissulfeto de carbono e deixou-se a solução sob agitação por uma hora a 25 °C. Imediatamente após a adição do dissulfeto de carbono, formou-se um sólido vermelho tijolo. Após uma hora, foi adicionado 10 mL de etanol previamente seco, e a solução foi resfriada a -10 °C e mantida nessa temperatura por uma hora. Após uma hora, o etanol foi removido e o sólido seco a pressão reduzida. O aduto ditiocarboxilato de triciclohexilfosfônio foi caracterizado por análise termogravimétrica (TGA), empregando um equipamento TGA Q50, apresentando temperatura de decomposição de 82 °C e perda de massa de 20,5 % correlacionando bem com a perda de CS_2 nesta temperatura, que tem um valor esperado de 21,4 %. A figura 13 mostra o termograma obtido para o aduto ditiocarboxilato de triciclohexilfosfônio.

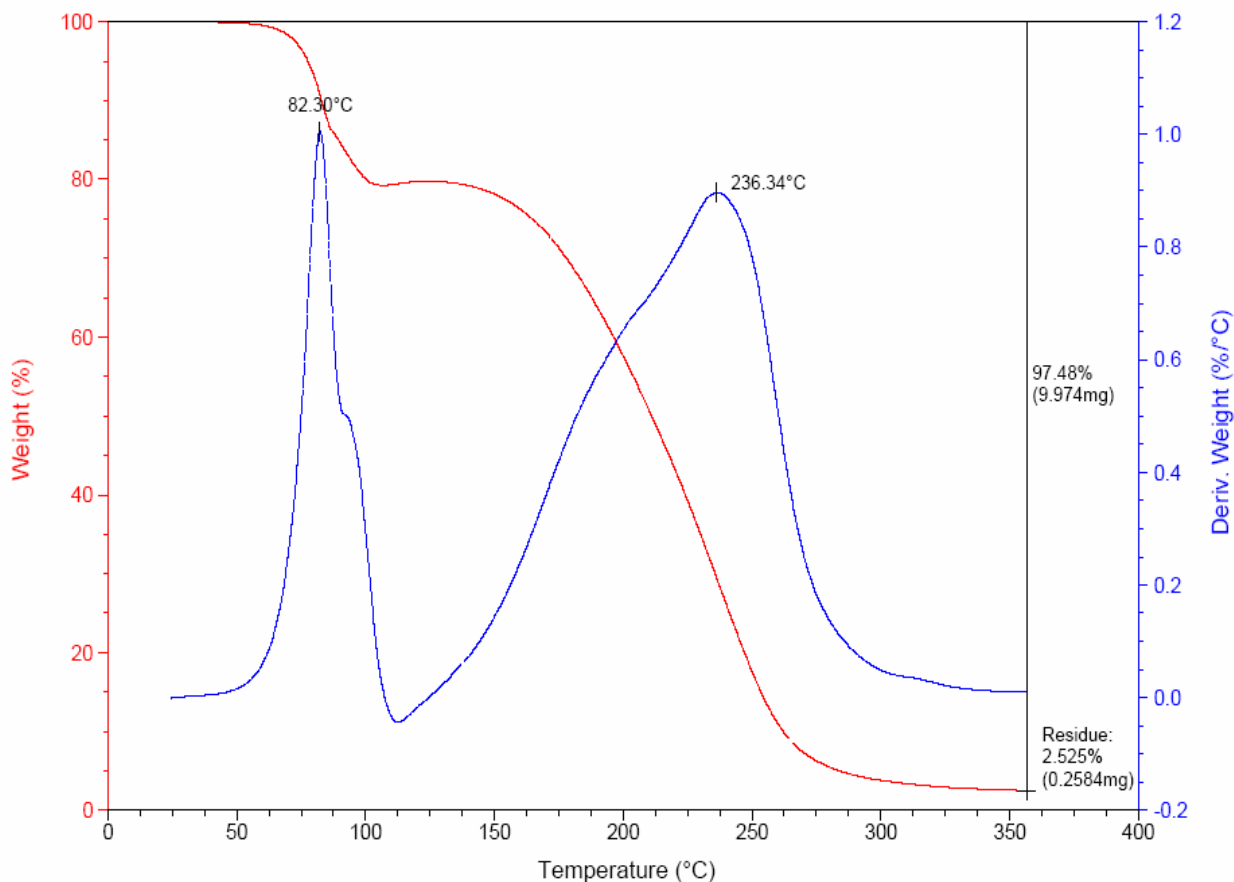


Figura 13. Termograma do aduto ditiocarboxilato de triciclohexilfosfônio.

4.5. TESTES CATALÍTICOS

Os testes catalíticos foram realizados em um reator de vidro de dupla camisa equipado com uma barra magnética e um termopar, para monitorar a temperatura do meio reacional durante o curso da reação, com alimentação contínua de 1-buteno a pressão de 1,08 bar e velocidade de agitação constante. A temperatura do meio reacional foi controlada por um banho termostático Lauda RML-6, ajustada de forma a manter a temperatura do meio reacional em 10 ± 2 °C. Estudando a influência da acidez no desempenho do sistema, em um teste catalítico típico, adicionou-se $0,10 \pm 0,01$ mmol do precursor catalítico ao reator, após ser mantido sob vácuo por 30 minutos. A seguir, se adicionou 7 mL de ciclo-hexano e purgou-se o reator com 1-buteno, seguido da adição de 3 mL de líquido iônico, iniciando a reação de dimerização de 1-buteno. Após 60 minutos, a reação foi interrompida parando a agitação, ocorrendo imediata separação da

fase apolar (contendo os produtos), da fase polar (líquido iônico mais catalisador), constituindo o primeiro ciclo. A fase orgânica foi removida com o auxílio de uma cânula. A seguir, acionou-se a agitação e a reação foi mantida por mais 80 minutos, constituindo o segundo ciclo, tendo um tempo total de reação de 140 minutos. O consumo de 1-buteno, durante os testes catalíticos, foi determinado pela perda de massa do cilindro acondicionado sobre uma balança Metler PZ7001-F. Na figura 14, é representado o esquema empregado nos testes catalíticos.



Figura 14. Montagem do reator para os testes catalíticos.

Para os testes catalíticos empregando o aduto ditiocarboxilato de triciclohexilfosfônio, empregou-se o mesmo procedimento com as seguintes modificações: adição de um equivalente do aduto em relação ao precursor catalítico e tempo total de reação de 60 minutos.

4.6. PROCEDIMENTO ANALÍTICO

4.6.1. Análise Cromatográfica

Os produtos dos testes catalíticos foram analisados por cromatografia gasosa, usando um cromatógrafo Varian Star 3400 CX. Para a separação dos produtos, utilizou-se uma coluna capilar PETROCOL DH, com goma de metilsilicone, 100 metros de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e espessura do filme de 0,50 μm . As condições de análise empregadas na coluna foram: temperatura inicial de 50 $^{\circ}\text{C}$, por 30 minutos, seguido de uma taxa de aquecimento de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ até atingir a temperatura de 250 $^{\circ}\text{C}$, sendo mantido nessa temperatura por 5 minutos, a taxa de *split* empregada foi de 170. Na tabela VI. são mostradas as vazões empregadas na análise cromatográfica.

Tabela VI. Vazões para a análise cromatográfica.

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

Foram identificados em todos os testes catalíticos produtos de dimerização, C₈, e trimerização, C₁₂. Para a quantificação dos produtos, determinou-se o fator de resposta da fração C₈, empregando 1-octeno como referência, obtendo o valor de $0,752 \pm 0,004$, usando *n* decano como padrão interno. Os resultados de atividade, aqui expressos como frequência de rotação, FR (mol de 1-buteno convertido x mol de Ni⁻¹ x hora⁻¹), são expressos como valores médios de pelo menos dois experimentos independentes, apresentando um desvio do valor médio de até 10 %. A figura 15 mostra um cromatograma típico obtido nos testes catalíticos.

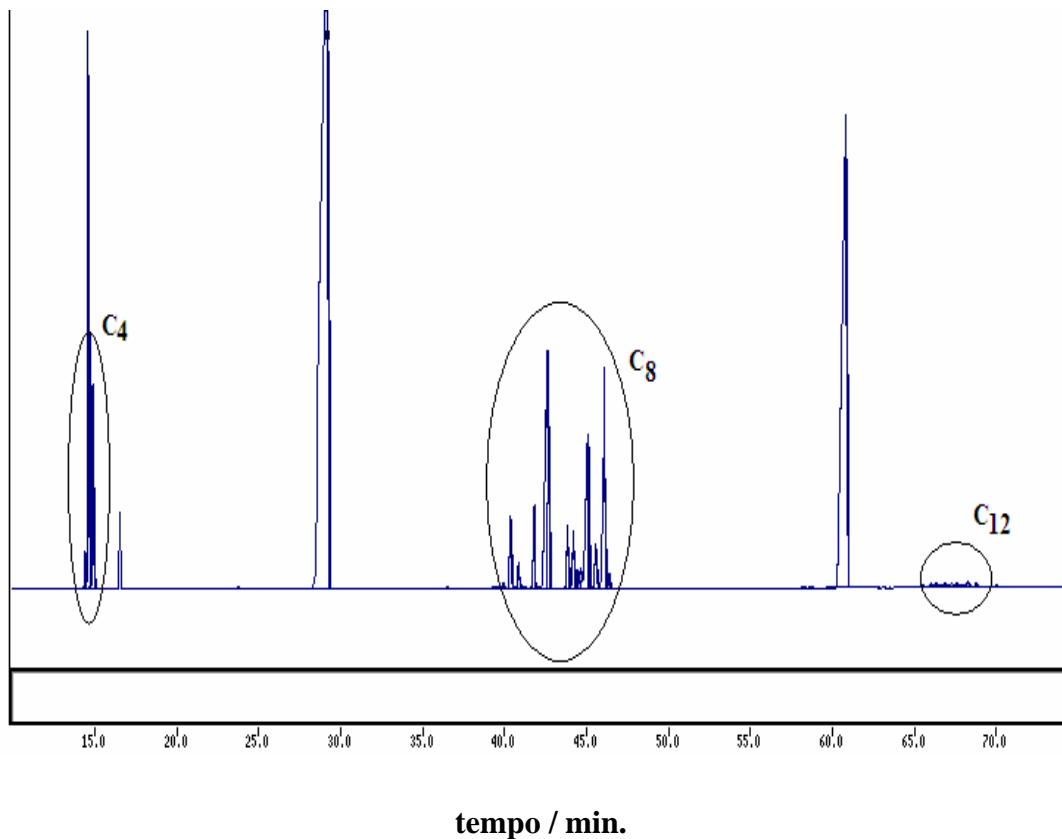


Figura 15. Cromatograma típico obtido.

Dada a grande quantidade de produtos de dimerização, e a dificuldade de separação dos mesmos, os produtos de dimerização foram submetidos à hidrogenação em um reator de aço tipo autoclave. Para a hidrogenação, a 1 mL de produto de dimerização foram adicionados 5 mL de metanol, e aproximadamente 25 mg do catalisador de Pd/Carbono, Degussa. A hidrogenação foi feita a 50 bar de hidrogênio molecular, na temperatura de 60 °C por um período de 12 horas. Os dímeros foram então identificados como lineares, S_L , monoramificados, S_{R1} , diramificados, S_{R2} . Os valores de seletividade de dímeros, S_{C8} , apresenta um desvio de 3 % em relação ao valor médio. As demais seletividades apresentam um desvio de 1 % em relação ao valor médio. Na figura 16 é mostrado um cromatograma típico de uma amostra hidrogenada.

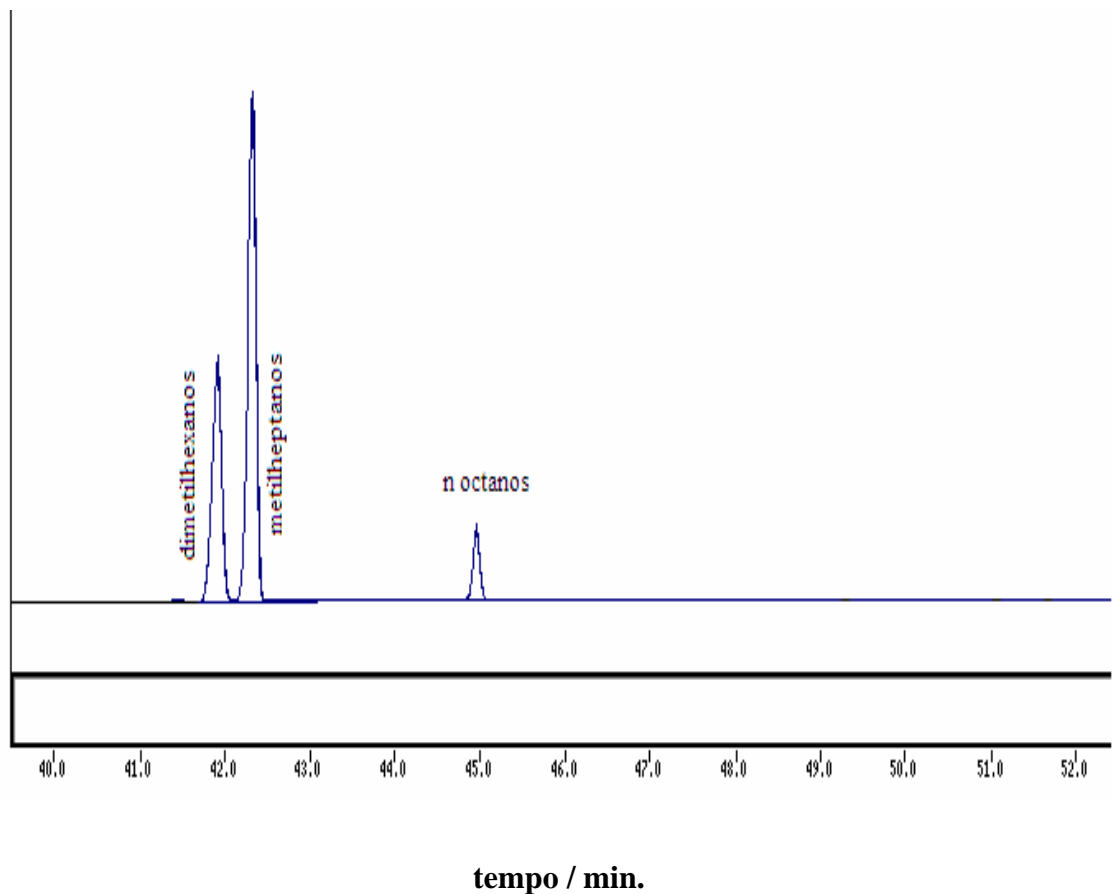


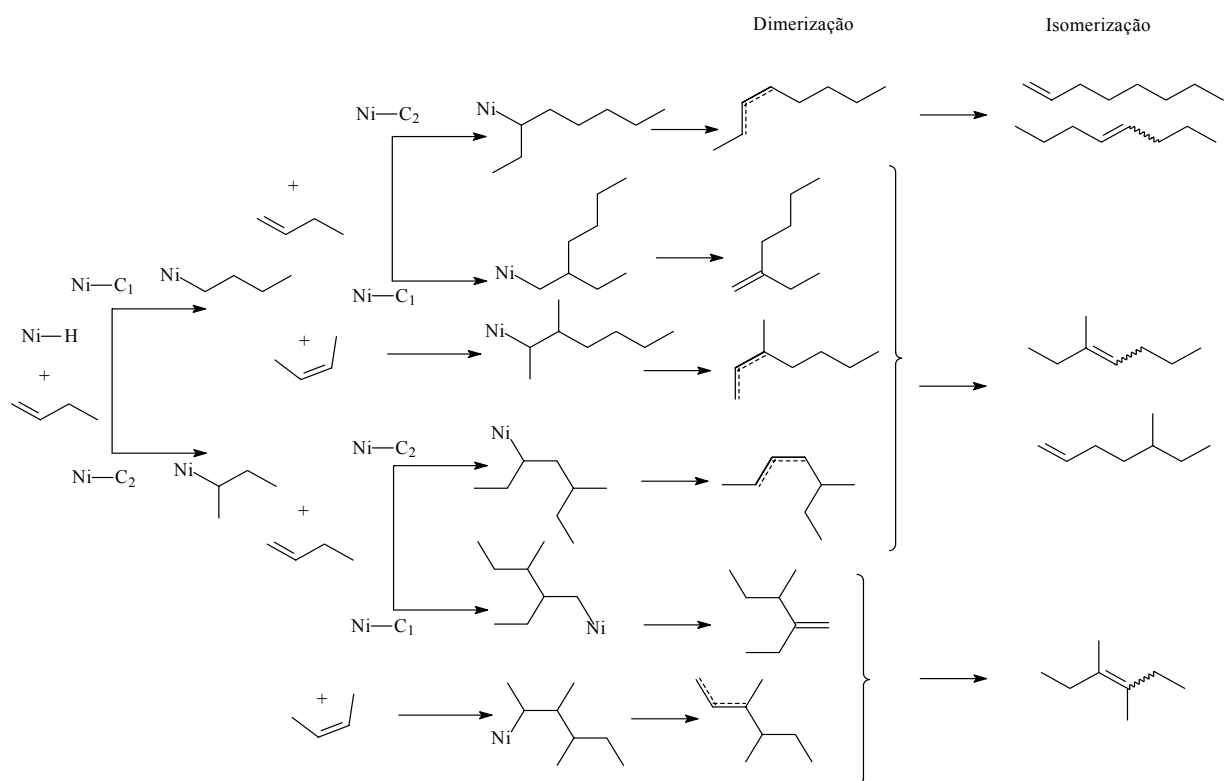
Figura 16. Cromatograma típico obtido após hidrogenação.

4.6.2 Análise de ^{31}P -NMR

Estudando a influência de compostos fosfina- CS_2 no desempenho do sistema catalítico em líquidos iônicos do tipo organocloro-aluminato e empregando catalisadores dicatiônicos de níquel, realizaram-se várias análises de ^{31}P -NMR. Elas consistiram da análise do aduto ditiocarboxilato de triciclohexilfosfônio em diversos meios assim como da triciclo-hexilfosfina. As análises foram realizadas em um equipamento Inova 300 MHz.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

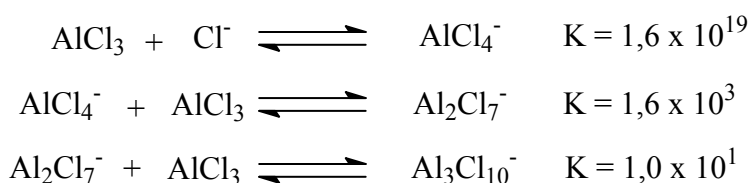
Reações de dimerização de olefinas como 1-buteno apresentam elevada complexidade quanto à interpretação do seu mecanismo, em termos da seletividade dos produtos, devido à combinação dos diversos modos de inserção possíveis e de reações paralelas como a isomerização. Para o caso do propeno, interpretações sobre o mecanismo podem ser feitas a partir de valores de P e Q¹³, que correspondem, respectivamente, à seletividade de inserção da olefina na ligação metal-hidreto e na ligação metal-carbono. Para o caso da dimerização de buteno isto já não é possível, pois há a formação de uma grande quantidade de produtos de dimerização, bem como pela interconversão de produtos devido à isomerização. Uma maneira usual de expressar os resultados é pelas seletividades dos produtos de hidrogenação, que se limitam a três: *n*-octano, 3-metil heptano e 3,4-dimetil hexano. No esquema 9 é mostrado o mecanismo da dimerização de butenos.



Esquema 9. Mecanismo de dimerização de butenos.

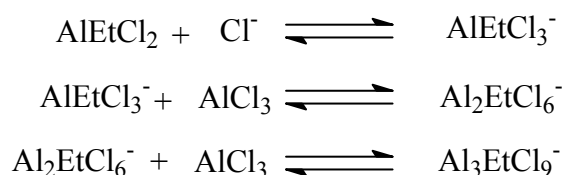
5.1. EFEITO DA ACIDEZ DO LÍQUIDO IÔNICO EM REAÇÕES DE DIMERIZAÇÃO

Os líquidos iônicos baseados em ânions cloro-aluminatos podem ter sua acidez controlada ajustando a relação molar de AlCl_3 e BMIC empregadas na sua síntese. Este controle pode ser feito devido as diferentes espécies aniônicas que se formam dependendo das quantidades relativas de cada espécie presente. No esquema 10 são mostradas as espécies que podem ser encontradas nos líquidos iônicos cloro-aluminatos assim como as constantes de estabilidade dos produtos formados.



Esquema 10. Espécies de alumínio em líquidos iônicos cloro-aluminatos ⁹⁸.

Quando são empregadas quantidades equimolares de AlCl_3 e BMIC, a espécie aniônica presente é AlCl_4^- e o líquido iônico é dito neutro. Quando há um excesso de AlCl_3 em relação à quantidade de BMIC, o líquido iônico cloro-aluminato é dito ácido e contém como espécies aniônicas de alumínio Al_2Cl_7^- e $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$. Da mesma forma, se o líquido iônico for do tipo organocloro-aluminato, ou seja, formado pela combinação de BMIC, AlCl_3 e um agente alquilante do tipo alquil alumínio, que no presente trabalho foi o dicloro-etilalumínio, AlEtCl_2 , o comportamento é similar ao mostrado no esquema 10, podendo gerar as espécies mostradas no esquema 11 dependendo das quantidades de cada espécie presente, conforme foi demonstrado na literatura ⁹⁶.



Esquema 11. Espécies de alumínio em líquidos iônicos organocloro-aluminatos ⁹⁶.

5.1.1. Líquidos iônicos de $X_{Al} = 0,50$

O estudo da influência da acidez de líquidos iônicos organocloro-aluminato de 1-butil-3-metilimidazólio utilizando 1-buteno como substrato foi feito empregando o precursor catalítico $[Ni(MeCN)_6][BF_4]_2$ **1**. Para esse estudo, foram preparados líquidos iônicos variando a quantidade de $AlCl_3$ presente ou variando a quantidade de $AlEtCl_2$ presente no líquido iônico. Os resultados com o líquido iônico neutro em relação à quantidade de $AlCl_3$ são mostrados na tabela VII.

Tabela VII. Desempenho do sistema usando líquidos iônicos de $X_{Al} = 0,50$.

Entrada	Líquido Iônico (fração molar)	Ciclo	FR ¹ / $10^3 h^{-1}$	S_{C8} ² /%	S_L ³ /%	S_{R1} ⁴ /%	S_{R2} ⁵ /%
13	BMIC/ $AlCl_3$ / $AlEtCl_2$ (0,48/0,50/0,02)	1	5,1	95	8	58	34
14	BMIC/ $AlCl_3$ / $AlEtCl_2$ (0,48/0,50/0,02)	2	4,7	94	8	58	34
15	BMIC/ $AlCl_3$ / $AlEtCl_2$ (0,45/0,50/0,05)	1	5,7	95	7	59	34
16	BMIC/ $AlCl_3$ / $AlEtCl_2$ (0,45/0,50/0,05)	2	6,5	94	7	59	34
17	BMIC/ $AlCl_3$ / $AlEtCl_2$ (0,40/0,50/0,10)	1	6,1	95	8	58	34
18	BMIC/ $AlCl_3$ / $AlEtCl_2$ (0,40/0,50/0,10)	2	7,6	94	7	59	34

¹ mol de buteno convertido x mol de Ni^{-1} x h^{-1} ; ² Seletividade em dímeros; ³ Seletividade em dímeros lineares;

⁴ Seletividade em dímeros monoramificados; ⁵ Seletividade em dímeros diramificados; $0,1 \pm 0,01$ mmol Ni; 10 ± 2 °C; 1,08 bar 1-buteno.

Analisando os resultados da tabela VII, pode-se observar que a seletividade para a formação de dímeros, fração C_8 , e a seletividade dos produtos de dimerização permanece inalterada quando líquidos iônicos organocloro-aluminatos de $X_{Al} = 0,50$ são empregados com diferentes quantidades de co-catalisador. Isto significa que diferentes quantidades de co-catalisador não altera a estrutura da espécie catalítica, como pode ser visto nas entradas 13, 15 e 17. Se forem comparados os mesmos tipos de líquidos iônicos, mas após o reciclo do sistema,

entradas 13-14; 15-16; e 17-18, (correspondendo a uma relação Al/Ni = 12; 30 e 60, respectivamente) pode-se observar que a seletividade também permanece inalterada, mostrando que o sistema apresenta uma boa estabilidade da espécie catalítica após o reciclo do catalisador.

Analisando o efeito de diferentes quantidades do agente alquilante presente no líquido iônico com $X_{Al} = 0,50$ sobre a atividade de dimerização de 1-buteno, pode-se observar que existe uma tendência em ocorrer um aumento na atividade de dimerização de 1-buteno com o aumento da quantidade de alquilante, entradas 13, 15 e 17. Apesar dessa tendência, deve-se levar em conta a imprecisão de cerca de 10 % nos valores de atividade, fazendo com que as diferenças observadas não sejam significativas. Tal observação implica que quando líquidos iônicos organocloro-aluminatos são empregados como meio reacional para reações de oligomerização, a atividade do sistema está relacionada à natureza da espécie alquilante presente, $Al_2EtCl_6^{-96}$, para a faixa de composição em análise, e não está com a quantidade da mesma presente no líquido iônico.

Analisando a influência do reciclo do catalisador sobre a atividade do sistema, pode-se observar que existe uma quantidade mínima de co-catalisador necessário presente no líquido iônico para garantir uma boa estabilidade na atividade do sistema. Tal observação pode ser feita quando é analisado o emprego do líquido iônico que possui em sua composição 0,02 de fração molar de $AlEtCl_2$, ver entradas 13 e 14. O mesmo também pode ser visto na figura 17.

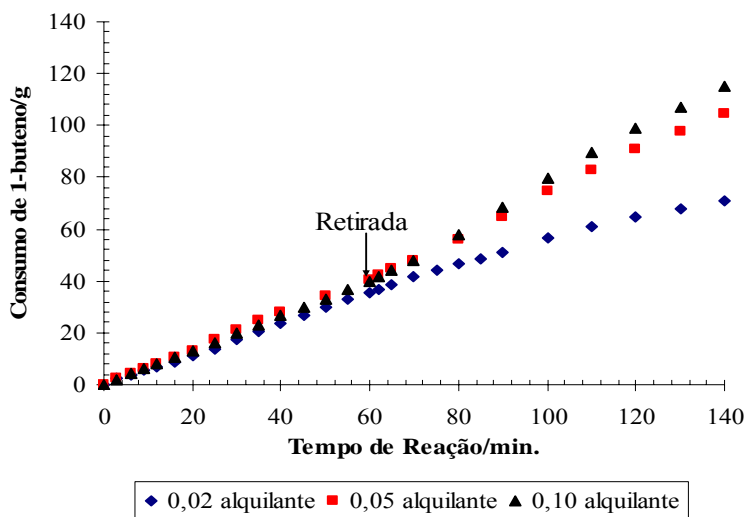


Figura 17. Consumo de 1-buteno para líquidos iônicos de $X_{Al} = 0,50$.

Pode-se perceber que quando a fração molar de AlEtCl_2 empregada varia de 0,02 até 0,10, correspondendo aos testes 13, 15 e 17, para o primeiro ciclo, o consumo de 1-buteno é praticamente o mesmo, independente da quantidade de AlEtCl_2 presente no líquido iônico organocloro-aluminato. Porém, após o reciclo do sistema, o líquido iônico contendo 0,02 de AlEtCl_2 passa a apresentar um comportamento distinto dos demais líquidos iônicos, apresentando uma queda no valor de atividade, como mostram as entradas 13 e 14. Os líquidos iônicos representados pelas entradas 15-16 e 17-18, ao contrário da situação anterior, apresentaram uma tendência em sofrer um aumento de atividade após o reciclo do sistema, se comparada com o primeiro ciclo. Este comportamento, ou seja, ocorrer um aumento no valor de atividade em etapas consecutivas em reações de dimerização já havia sido observado na literatura¹⁰⁵, e foi atribuído a uma alteração na polaridade do meio ou a uma alteração das espécies aniônicas de alumínio presentes.

5.1.2. Líquidos iônicos de $X_{\text{Al}} = 0,55$

O desempenho do sistema catalítico quando líquidos iônicos organocloro-aluminatos de composição levemente ácida são empregados, apresenta um comportamento distinto se comparado com o sistema que apresenta $X_{\text{Al}} = 0,50$. Os resultados podem ser vistos na tabela VIII.

Comparando os resultados dos líquidos iônicos organocloro-aluminatos de composição ácida, $X_{\text{Al}} = 0,55$, pode-se perceber um comportamento muito similar aos líquidos iônicos de composição neutra, $X_{\text{Al}} = 0,50$, no que diz respeito à seletividade em dimerização bem como na distribuição dos dímeros obtidos, exceto na situação representada pela entrada 20. A constância nos valores de seletividades pode ser explicada pelo fato de que a espécie Al_2Cl_7^- , que é introduzida ao líquido iônico em estudo quando há um excesso de AlCl_3 em relação à quantidade de BMIC, não altera a estrutura da espécie catalítica.

A inexistência de efeito sobre a seletividade dos produtos de dimerização quando da presença da espécie Al_2Cl_7^- não é uma característica comum em sistemas de oligomerização. Usualmente observa-se uma alteração na seletividade^{101,105}, como consequência da abstração de

ligantes da esfera de coordenação do metal pela espécie Al_2Cl_7^- . No presente caso, provavelmente a única espécie coordenada ao níquel são as espécies de alumínio, presentes no líquido iônico.

Tabela VIII. Desempenho do sistema usando líquidos iônicos de $X_{\text{Al}} = 0,55$.

Entrada	Líquido Iônico (fração molar)	Ciclo	FR ¹ / 10^3h^{-1}	S _{C8} ² /%	S _L ³ /%	S _{R1} ⁴ /%	S _{R2} ⁵ /%
19	BMIC/ AlCl_3 / AlEtCl_2 (0,43/0,55/0,02)	1	1,5	94	10	58	32
20	BMIC/ AlCl_3 / AlEtCl_2 (0,43/0,55/0,02)	2	0,9	74	15	45	40
21	BMIC/ AlCl_3 / AlEtCl_2 (0,40/0,55/0,05)	1	2,8	96	9	58	33
22	BMIC/ AlCl_3 / AlEtCl_2 (0,40/0,55/0,05)	2	2,8	92	8	58	34
23	BMIC/ AlCl_3 / AlEtCl_2 (0,35/0,55/0,10)	1	4,7	92	8	56	36
24	BMIC/ AlCl_3 / AlEtCl_2 (0,35/0,55/0,10)	2	4,9	92	7	58	35

¹ mol de buteno convertido x mol de Ni^{-1} x h^{-1} ; ² Seletividade em dímeros; ³ Seletividade em dímeros lineares; ⁴ Seletividade em dímeros monoramificados; ⁵ Seletividade em dímeros diramificados; $0,1 \pm 0,01$ mmol Ni; 10 ± 2 °C; 1,08 bar 1-buteno.

Quando a entrada 20 é analisada, percebe-se uma considerável queda na seletividade em dimerização e uma alteração na distribuição dos produtos de dimerização. A diminuição da seletividade em dimerização pode estar associada a uma parcial extração de AlEtCl_2 para a fase orgânica⁹⁷, resultando na perda da estabilidade da espécie catalítica, favorecendo a formação de produtos mais pesados.

Apesar da relativa estabilidade na seletividade quando líquidos iônicos organocloro-aluminatos de $X_{\text{Al}} = 0,55$ são empregados como meio reacional, o mesmo não pode ser dito com respeito à atividade de dimerização de 1-buteno. Isto pode ser observado se comparadas às tabelas VII e VIII. O mesmo vale para o consumo de 1-buteno, figuras 17 e 18.

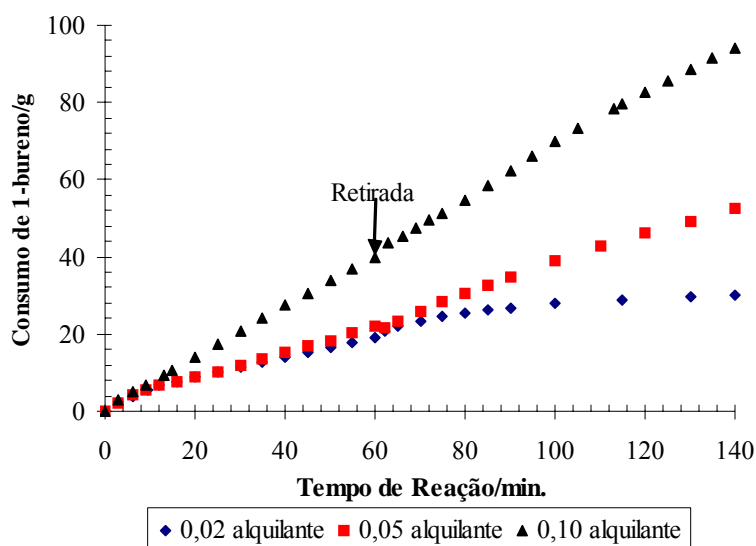


Figura 18. Consumo de 1-buteno usando líquidos iônicos de $X_{Al} = 0,55$.

Comparando os líquidos iônicos organocloro-aluminatos da tabela VII, com os seus análogos em quantidade de $AlEtCl_2$ da tabela VIII, pode-se perceber que há uma significativa diminuição na frequência de rotação para a dimerização de um 1-buteno. Esta diminuição está relacionada com a presença de espécie $Al_2Cl_7^-$, uma nova espécie aniônica presente no líquido iônico em estudo. Também se pode observar que a atividade já não é mais independente da quantidade de $AlEtCl_2$ presente no líquido iônico. O sistema passa a apresentar um aumento no consumo de 1-buteno, figura 18, conforme aumenta a quantidade de $AlEtCl_2$, levando a atividades mais elevadas. Isso indica que a espécie $Al_2Cl_7^-$ possui um efeito negativo na atividade do sistema, e que este efeito pode ser parcialmente compensado elevando a quantidade de $AlEtCl_2$ no líquido iônico.

5.1.3. Líquidos iônicos de $X_{Al} = 0,65$

O perfil no desempenho do sistema catalítico para a dimerização de 1-buteno, quando se passa de $X_{Al} = 0,50$ para $X_{Al} = 0,55$ também é observado quando se eleva a quantidade de $AlCl_3$

presente no líquido iônico para $X_{Al} = 0,65$. Em termos de seletividade, pode-se observar uma mudança significativa. Os resultados do desempenho do sistema catalítico com o líquido iônico de $X_{Al} = 0,65$ são mostrados na tabela IX.

Tabela IX. Desempenho do sistema usando líquidos iônicos de $X_{Al} = 0,65$.

Entrada	Líquido Iônico (fração molar)	Ciclo	FR ¹ /10 ³ h ⁻¹	S _{C8} ² /%	S _L ³ /%	S _{R1} ⁴ /%	S _{R2} ⁵ /%
25	BMIC/AlCl ₃ /AlEtCl ₂ (0,30/0,65/0,05)	1	0,4	75	26	45	29
26	BMIC/AlCl ₃ /AlEtCl ₂ (0,30/0,65/0,05)	2	0,3	64	20	43	37
27	BMIC/AlCl ₃ /AlEtCl ₂ (0,25/0,65/0,10)	1	0,6	69	16	35	49
28	BMIC/AlCl ₃ /AlEtCl ₂ (0,25/0,65/0,10)	2	0,7	76	14	44	42

¹ mol de buteno convertido x mol de Ni⁻¹ x h⁻¹; ² Seletividade em dímeros; ³ Seletividade em dímeros lineares; ⁴ Seletividade em dímeros monoramificados; ⁵ Seletividade em dímeros diramificados; 0,1 ± 0,01 mmol Ni; 10 ± 2 °C; 1,08 bar 1-buteno.

O comportamento do sistema catalítico, quando líquidos iônicos organocloro-aluminatos com fração molar de alumínio (X_{Al}) de 0,65 são empregados, apresenta uma considerável queda na seletividade em termos de produtos de dimerização. Também se pode perceber que quando há a presença de uma grande quantidade da espécie $Al_2Cl_7^-$, ocorre um aumento na formação de produtos lineares e com duas ramificações, sugerindo que esta espécie ou a espécie $Al_3EtCl_9^-$ também possam interagir com o metal, visto da formação de produtos mais pesados, diminuição na seletividade de dimerização, e na significativa mudança na distribuição dos produtos de dimerização obtidos embora a espécie $Al_2Cl_7^-$ seja considerada como não coordenante na literatura^{78,107}.

O comportamento do líquido iônico organocloro-aluminato de $X_{Al} = 0,65$ no que diz respeito à atividade mostra que quando há uma elevada quantidade de $AlCl_3$ na composição, ocorre uma significativa perda de atividade. Isso pode ser melhor visualizado se forem comparados o consumo de 1-buteno de um líquidos iônicos de $X_{Al} = 0,50$ com os de $X_{Al} = 0,65$, compare figuras 17 e 19.

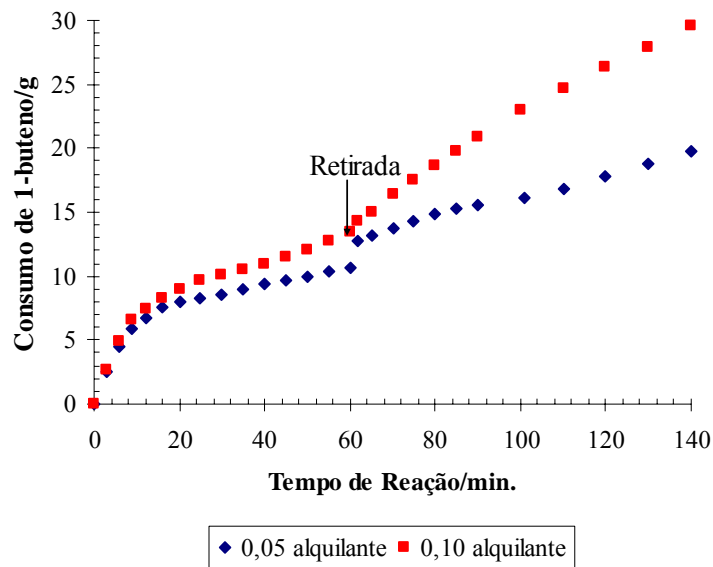


Figura 19. Consumo de 1-buteno usando líquidos iônicos de $X_{Al} = 0,65$.

5.1.4. Efeito da espécie $Al_2Cl_7^-$ sobre a atividade

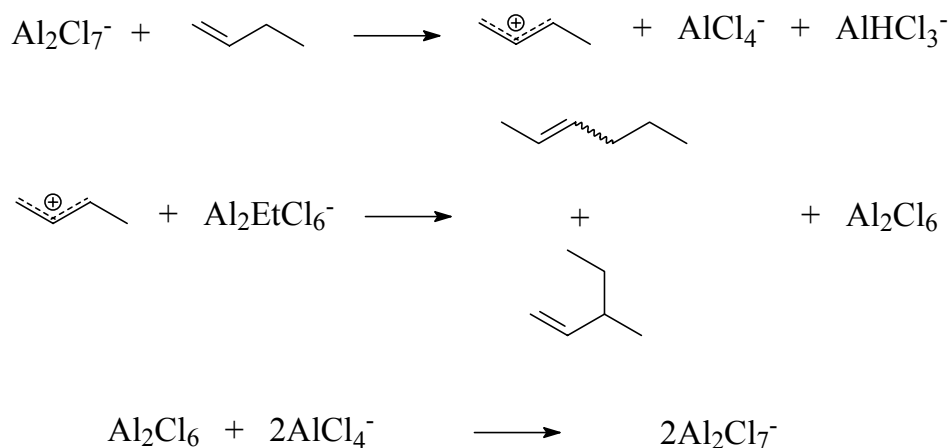
Uma explicação para a inibição da atividade de dimerização de 1-buteno pelo catalisador $[Ni(MeCN)_6][BF_4]_2$, quando a quantidade de $AlCl_3$ é superior à quantidade de BMIC utilizada na composição do líquido iônico, é relacionada à capacidade destes líquidos iônicos ácidos de poderem promover a abstração de hidreto ¹²¹. Tal observação foi feita a partir de reações de alquilação ¹²², nas quais a espécie $Al_2Cl_7^-$ pode abstrair um hidreto de um alcano. É conhecido que líquidos iônicos cloro-aluminatos de composição ácida podem promover reações de oligomerização catiônica ^{100,123}. A fim de confirmar essa possibilidade, foram realizados os experimentos mostrados na entradas 29 e 30, da tabela X.

Tabela X. Desempenho do sistema frente a líquidos iônicos diferentes.

Entrada	Líquido Iônico (fração molar)	Tempo /min.	FR ¹ /10 ³ h ⁻¹	S _{C8} ² /%	S _L ³ /%	S _{R1} ⁴ /%	S _{R2} ⁵ /%
29	BMIC/AlCl ₃ (0,35/0,65) ⁶	45	- ^{7,8}	-	-	-	-
30	BMIC/AlCl ₃ /AlEtCl ₂ (0,30/0,65/0,05) ⁶	60	- ⁹	-	-	-	-
31	BMIC/AlCl ₃ /AlEtCl ₂ / NaCl (0,41/0,41/0,09/0,09)	60	- ⁹	-	-	-	-
32	BMIC/AlCl ₃ /AlEtCl ₂ / 2,6-lutidina (0,41/0,41/0,09/0,09)	60	- ⁹	-	-	-	-
33	BDMIC/AlCl ₃ /AlEtCl ₂ (0,45/0,50/0,05)	60	3,3	95	7	59	34

¹ mol de buteno convertido x mol de Ni⁻¹ x h⁻¹; ² Seletividade em dímeros; ³ Seletividade em dímeros lineares; ⁴ Seletividade em dímeros monoramificados; ⁵ Seletividade em dímeros diramificados; ⁶ sem catalisador; ⁷ FR não foi calculada devido a natureza catiônica da oligomerização; ⁸ cerca de 18 g de um líquido amarelo altamente viscoso foi obtido como produto; ⁹ sem formação de produtos após 60 minutos; 0,1 ± 0,01 mmol Ni; 10 ± 2 °C; 1,08 bar 1-buteno.

Quando se realizou um teste na ausência de níquel, empregando um líquido iônico cloroaluminato como solvente, isto é, sem co-catalisador em sua composição, houve um considerável consumo de 1-buteno, gerando cerca de 18 g de líquido amarelo altamente viscoso característico de uma oligomerização catiônica, ver entrada 29. Isso mostra que efetivamente ocorre uma reação paralela à oligomerização catalisada pelo complexo dicatiônico de níquel em líquidos iônicos de composição ácida. Quando se realizou o mesmo teste com um líquido iônico organocloro-aluminato, entrada 30, não foi observada nenhuma formação de produtos de oligomerização tendo o co-catalisador suprimido a formação de oligômeros, via oligomerização catiônica. Este comportamento pode ser explicado se considerarmos que em líquidos iônicos que apresentem a espécie Al₂Cl₇⁻, ocorra inicialmente uma abstração de hidreto da olefina gerando um carbocátion alílico que sofre uma posterior alquilação por parte do co-catalisador, conforme mostrado no esquema 12.



Esquema 12. Influência de Al_2Cl_7^- na dimerização de 1-buteno.

As reações acima propostas explicam a queda nos valores de atividade com o aumento na quantidade de Al_2Cl_7^- presente no líquido iônico, bem como a dependência da atividade com a quantidade de AlEtCl_2 em líquidos iônicos ácidos, $X_{\text{Al}} > 0,50$. Dessa forma, quando a espécie Al_2Cl_7^- não está presente, não deve haver dependência da atividade com o teor de AlEtCl_2 , o que é observado na tabela VII. Por outro lado, quando a espécie Al_2Cl_7^- está presente, é esperada uma queda na atividade devido a alquilação do carbocátion gerado, consumindo parcialmente o co-catalisador. Esta queda é oriunda a uma menor formação de espécies catalíticas, uma vez que o precursor empregado no presente trabalho não é capaz de promover reações de oligomerização na ausência de co-catalisador ¹⁰². Também explica a dependência da atividade com respeito à quantidade de co-catalisador presente em líquidos iônicos organocloro-aluminatos de composição ácida, isto é, de $X_{\text{Al}} > 0,50$. Pois quando a espécie Al_2Cl_7^- estiver presente, haverá um aumento na atividade proporcional à quantidade de AlEtCl_2 presente devido a uma maior formação de espécies catalíticas.

5.1.5. Líquidos iônicos tamponados

Wasserscheid *et al.* ¹⁰⁶ propuseram o uso de líquidos iônicos tamponados como forma de eliminar o efeito negativo da espécie Al_2Cl_7^- sobre a atividade catalítica em reações de oligomerização. O emprego desses líquidos iônicos não só apresentou aumento na atividade, mas

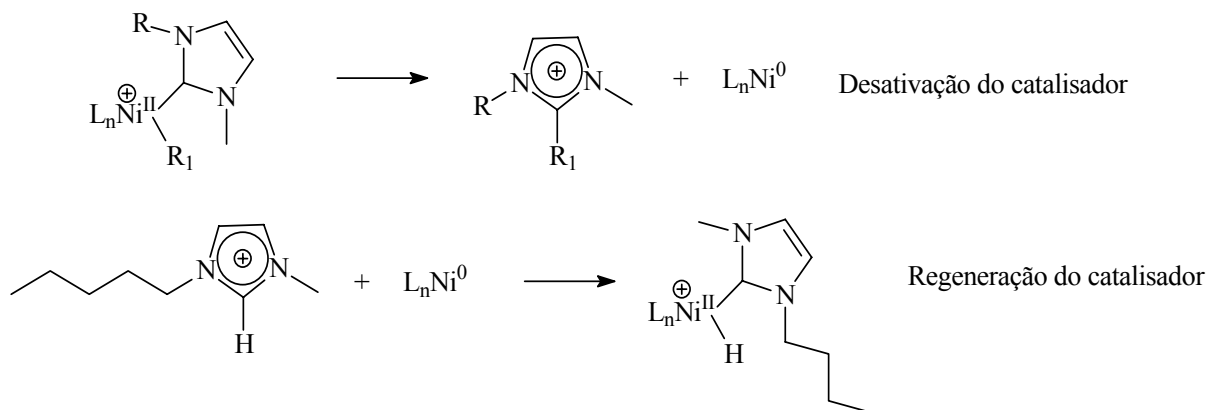
também aumento na seletividade em produtos de lineares de dimerização, para a dimerização de 1-buteno em líquidos iônicos cloro-aluminatos empregando catalisador de níquel neutro. A fim de verificar se haveria um aumento na atividade ou alteração na seletividade, líquidos iônicos organocloro-aluminatos tamponados, baseados em líquidos iônicos com fração molar em alumínio (X_{Al}) com valor 0,50, empregando um catalisador catiônico de níquel foram testados, conforme mostrado nas entradas 31 e 32.

Em ambos os casos, foi possível observar que a combinação de líquidos iônicos organocloro-aluminatos e agentes tamponantes suprimem a atividade catalítica em reações de oligomerização, empregando catalisadores catiônicos de níquel. A influência de haletos como agente tamponante, já havia sido verificada como inibitória em reações de oligomerização¹⁰⁶, possivelmente pela coordenação do haleto ao metal. A inibição da dimerização de 1-buteno quando se empregou a 2,6-lutidina como agente tamponante, sugere uma possível alquilação do agente tamponante, eliminando dessa forma o co-catalisador, não permitindo a formação de espécies ativas, uma vez que o precursor $[Ni(MeCN)_6][BF_4]_2$ não é capaz de promover reações de oligomerização na ausência de co-catalisador¹⁰². Um comportamento similar foi observado por Gibson *et al.*¹²⁴ e Gambarotta *et al.*¹²⁵, que observaram a alquilação do nitrogênio de derivados de piridina por compostos alquilalumínio. Assim, podemos concluir que líquidos iônicos tamponados são ineficientes quando empregados com catalisadores catiônicos de níquel, e que para esse tipo de catalisador, o líquido iônico organocloro-aluminato de maior eficiência é aquele que apresenta $X_{Al} = 0,50$.

5.1.6. Líquidos iônicos e carbenos em sistemas de oligomerização

Um problema comum enfrentado em reações catalisadas por metais de transição, imobilizados em líquidos iônicos baseados no cátion 1,3-dialquilimidazólio, é a formação de carbenos^{91,92}, que ocorre por desprotonação do anel imidazólio na posição 2, ou adição oxidativa ao metal pela posição 5⁹⁴. Em uma publicação de Wasserscheid *et al.*¹⁰⁹, essa possibilidade foi explorada, preparando precursores catalíticos baseados em carbenos heterocíclicos do anel imidazólio. Os precursores catalíticos empregados não apresentaram atividade catalítica em meio homogêneo, devido à formação de níquel metálico através de eliminação redutiva envolvendo

espécies carbeno e grupos etila e butila. Quando os mesmos precursores foram imobilizados em líquidos iônicos exibiram elevada atividade tanto para a dimerização de buteno quanto de propeno. Este comportamento distinto em meio bifásico foi atribuído à formação de carbeno no meio bifásico a partir da adição oxidativa do cátion imidazólio no níquel, regenerando o catalisador no líquido iônico, conforme mostrado no esquema 13.



Esquema 13. Desativação e regeneração de catalisador em líquido iônico ¹⁰⁹.

Os valores de seletividade obtidos são muito similares aos apresentados no presente trabalho ($S_L = 11,5\%$, $S_{R1} = 31,7\%$ e $S_{R2} = 56,8\%$), sugerindo que a espécie catalítica, provavelmente seja a mesma, em ambos os casos. Por outro lado, espécies de alumínio também podem coordenar ao metal, agindo como ligante na estrutura da espécie ativa ^{126,127}. A fim de esclarecer esta questão, foi preparado o líquido iônico organocloro-aluminato baseado no cátion 1-butil-2,3-dimetilimidazólio, evitando dessa forma a formação de carbeno e vendo se haveria algum efeito na seletividade dos produtos de dimerização obtidos. A formação de carbeno pela posição 5 não foi considerada pois Wasserscheid *et al.* ¹⁰⁹ não obtiveram nenhuma espécie com substituição na posição 5, sugerindo que não ocorra formação de carbeno nessa posição para este tipo de líquido iônico.

O resultado é visto na entrada 33. Pode-se observar que mudando o cátion 1-butil-3-metilimidazólio para o cátion 1-butil-2,3-dimetilimidazólio não mostra mudança na seletividade dos produtos de dimerização, compare entradas 15 e 33. O emprego do cátion 1-butil-2,3-dimetilimidazólio apresentou uma atividade ligeiramente inferior do que o cátion 1-butil-3-

metilimidazólio. Dessa forma, pode-se concluir que, embora possa ocorrer a formação de carbeno em líquidos iônicos, quando o ânion é do tipo organocloro-aluminato ou cloro-aluminato, este se coordena preferencialmente ao metal.

Pode-se observar que a composição do líquido iônico organocloro-aluminato representa um aspecto muito relevante para atingir uma máxima atividade de dimerização. Dessa forma, atividades da ordem de $7,6 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ puderam ser atingidas, embora este valor esteja abaixo do que foi obtido com o mesmo precursor em meio homogêneo em condições comparáveis, $21 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ ¹²⁸, embora a seletividade dos produtos de dimerização permaneça a mesma do sistema homogêneo.

5.2 EFEITO DE COMPOSTOS FOSFINA-CS₂ EM REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO

A importância do emprego de líquidos iônicos organocloro-aluminatos pode ser melhor compreendida se for levada em consideração que o uso desses tipos de líquidos iônicos em reações de dimerização de butenos permite um maior rendimento de produtos se comparado com o processo em meio homogêneo, o que ocorre se for comparado o processo Dimersol com o processo Difasol ambos do Instituto Francês do petróleo¹¹⁴. Essa vantagem também é acompanhada por uma diminuição no consumo de catalisador em meio bifásico, cerca de 10 vezes menos em meio bifásico e reduz pela metade o consumo de co-catalisador se comparado com o meio homogêneo.

Dessa forma, o emprego de líquidos iônicos em reações de oligomerização é ainda mais vantajoso se for possível empregar metodologias que aumentem ainda mais a atividade em dimerização de olefinas, empregando o mesmo sistema catalítico. Em 1997, Chauvin *et al.*¹⁰² reportaram que, quando da adição de compostos fosfina-CS₂ em um sistema catalítico dicatiônico de níquel imobilizado em líquido iônico organocloro-aluminato, um inesperado efeito de promoção da atividade na reação de dimerização de butenos foi observado. A simples adição do aduto ditiocarboxilato de triciclohexilfosfônio **2** ao líquido iônico organocloro-aluminato na presença do precursor $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2$ **1**, aumentou a atividade do sistema de $2,2 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ para $6,8 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$. O efeito promotor de compostos fosfina-CS₂ foi atribuído a coordenação de **2** ao catalisador. A coordenação do aduto ao níquel estava apoiada pelo fato de que nenhum efeito

era observado quando se realizaram experimentos em que o aduto era substituído por CS₂ ou pela correspondente fosfina.

Apesar dessa proposição, não se observou modificação na distribuição dos produtos de dimerização obtidos, não estando de acordo com uma modificação na estrutura do catalisador imposta pela coordenação de **2** ao níquel.

5.2.1. Testes catalíticos

De forma a melhor compreender o efeito de compostos do tipo fosfina-CS₂, o composto **2** foi empregado como composto sonda para estudar o efeito promotor de compostos fosfina-CS₂ em reações de oligomerização. Na tabela XI estão mostrados os resultados dos testes catalíticos empregando o aduto **2**.

Tabela XI. Efeito de **2** em diferentes meios.

Entrada	Líquido Iônico (fração molar)	2	FR ¹ /10 ³ h ⁻¹	SC ₈ ² /%	SL ³ /%	SR ₁ ⁴ /%	SR ₂ ⁵ /%
15	BMIC/AlCl ₃ /AlEtCl ₂ (0,45/0,50/0,05)	-	5,7	95	8	58	34
34	BMIC/AlCl ₃ /AlEtCl ₂ (0,45/0,50/0,05)	1 eq.	5,9	95	7	59	34
21	BMIC/AlCl ₃ /AlEtCl ₂ (0,40/0,55/0,05)	-	2,8	96	9	58	33
35	BMIC/AlCl ₃ /AlEtCl ₂ (0,40/0,55/0,05)	1 eq.	9,1	93	7	58	35
36*	BMIC/AlCl ₃ /AlEtCl ₂ (0,40/0,55/0,05)	-	3,3	93	8	58	34

¹ mol de buteno convertido x mol de Ni⁻¹ x h⁻¹; ² Seletividade em dímeros; ³ Seletividade em dímeros lineares; ⁴ Seletividade em dímeros monoramificados; ⁵ Seletividade em dímeros diramificados; * **2** coordenado ao precursor **1**; Tempo de dimerização: 60 minutos; 0,1 mmol Ni; 0,1 mmol **2**; 10 ± 2 °C; 1,08 bar 1-buteno.

Pelos resultados anteriormente apresentados, o líquido iônico organocloro-aluminato que apresenta X_{Al} = 0,50 se mostrou o melhor meio para o estudo de compostos fosfina-CS₂, uma vez esse tipo de líquido iônico proporciona um melhor desempenho para a reação de dimerização de

olefinas. Entretanto, nesse tipo de líquido iônico não foi observado efeito promotor pela presença de **2** no meio reacional, compare entradas 15 e 34. Por outro lado, a adição de **2** ao meio reacional quando o líquido iônico empregado possui $X_{Al} = 0,55$, apresenta o efeito promotor observado na literatura¹⁰², compare as entradas 21 e 35. Esse considerável aumento de atividade, de um fator de aproximadamente 3, em apenas um determinado tipo de líquido iônico sem alteração na distribuição dos produtos de dimerização obtidos, sugere um efeito diferente daquele anteriormente reportado. Esse efeito provavelmente deve ser oriundo de modificações eletrônicas na espécie catalítica impostas pela presença de **2** no meio e não a coordenação ao centro metálico do composto **2**.

Como uma última alternativa para verificar se o efeito na atividade não é originado pela coordenação de **2** ao níquel, reagiu-se o precursor catalítico **1** na presença de 1 equivalente de **2** em acetonitrila por uma hora a 25 °C. Imediatamente após a adição da acetonitrila a solução adquiriu uma coloração verde escura, indicando a coordenação de **2** ao níquel, o precursor **1** em acetonitrila tem coloração azul. Evaporado o solvente, o composto de níquel foi empregado na dimerização de 1-buteno com o líquido iônico de $X_{Al} = 0,55$. O resultado do teste pode ser visto na entrada 36. Observa-se que apesar de uma atividade ligeiramente superior, os resultados são comparáveis ao da entrada 21, indicando a remoção do aduto **2** da esfera de coordenação do níquel.

Dessa forma, o aumento observado na atividade deve ser originado por uma interação diferenciada de **2** frente as espécies de alumínio presentes no líquido iônico, que devem estar coordenadas ao centro metálico^{126,127}. O líquido iônico representado nas entradas 15 e 34 apresentam em sua composição as espécies $AlCl_4^-$ e a espécie $Al_2EtCl_6^-$. O líquido iônico representado nas entradas 21 e 35, possuem em sua composição, além das espécies anteriormente citadas a espécie $Al_2Cl_7^-$.

5.2.2. Análises de ³¹P-NMR

A fim de verificar se o composto **2** reage com as espécies aniônicas presentes nos líquidos iônicos, foram realizadas análises de ³¹P-NMR do aduto **2** em diferentes líquidos iônicos e diclorometano como referência, a fim de verificar sua eventual reatividade frente a cada espécie

presente. Também foram realizadas análises da triciclohexilfosfina livre e complexada por AlCl_3 em tolueno e na presença de um líquido iônico cloro-aluminato neutro. Os resultados são mostrados na tabela XII.

Tabela XII. Deslocamentos químicos de ^{31}P de **2** em diferentes sistemas.

Entrada	Sistema	δ/ppm
37	$\text{P}(\text{Cy})_3 + \text{tolueno}$	9,7
38	$\text{P}(\text{Cy})_3 + \text{tolueno} + \text{AlCl}_3$	31,5
39	$\text{P}(\text{Cy})_3 + \text{BMIC}/\text{AlCl}_3 (0,50/0,50)$	31,0
40	2 + CH_2Cl_2	19,9
41	2 + $\text{BMIC}/\text{AlCl}_3 (0,50/0,50)$	31,3
42	2 + $\text{BMIC}/\text{AlCl}_3 (0,45/0,55)$	41,5
43	2 + $\text{BMIC}/\text{AlCl}_3/\text{AlEtCl}_2 (0,45/0,50/0,05)$	48,0
44	2 + $\text{BMIC}/\text{AlCl}_3/\text{AlEtCl}_2 (0,40/0,55/0,05)$	48,1

H_3PO_4 em D_2O como referência.

Com as análises de ^{31}P -NMR pode-se observar que o composto **2** possui uma reatividade diferenciada frente às espécies de alumínio, presentes no líquido iônico organocloro-aluminato. Essa reatividade diferenciada é a responsável pelo surgimento do efeito promotor apenas em líquidos iônicos de $X_{\text{Al}} > 0,50$.

Na tabela XII são mostrados os principais deslocamentos químicos obtidos nas análises de ^{31}P -NMR, cujos espectros podem ser vistos em anexo. O valor do deslocamento químico do composto **2** em diclorometano é de 19,9 ppm, entrada 40. Pode-se perceber que quando o composto **2** é adicionado aos líquidos iônicos, ocorre uma alteração de seu deslocamento químico para valores mais elevados, entradas 41 a 44. Pode-se perceber que em nenhum caso se observa triciclohexilfosfina livre, visto que não é observado nenhum sinal em 9,7 ppm, entrada 37, em boa concordância com a literatura, 10,5 ppm¹²⁹.

Quando **2** é adicionado a um líquido iônico cloro-aluminato neutro, entrada 41, observa-se um deslocamento químico em 31,3 ppm. Esse valor de deslocamento químico corresponde ao obtido quando triciclohexilfosfina é adicionada a um líquido iônico cloro-aluminato neutro,

entrada 39. Se for analisada a entrada 38, pode-se observar que esse deslocamento químico corresponde ao da triciclohexilfosfina complexada pelo AlCl_3 .

Esses resultados mostram que quando a espécie aniônica presente em líquidos iônicos baseados em alumínio é AlCl_4^- , o composto **2** reage com essa espécie gerando um composto $\text{AlCl}_3\text{-P(Cy)}_3$, ou seja podem promover a decomposição de compostos fosfina- CS_2 . A decomposição da espécie AlCl_4^- na presença de bases foi reportada por Osteryoung *et al.* e denominada de acidez latente ⁹⁹. Dessa forma a formação da espécie $\text{AlCl}_3\text{-P(Cy)}_3$ deve-se dar inicialmente pela interação da espécie AlCl_4^- com **2** levando a sua decomposição e a P(Cy)_3 formada decompõe a espécie AlCl_4^- , levando a formação de $\text{AlCl}_3\text{-P(Cy)}_3$ e liberação de Cl^- .

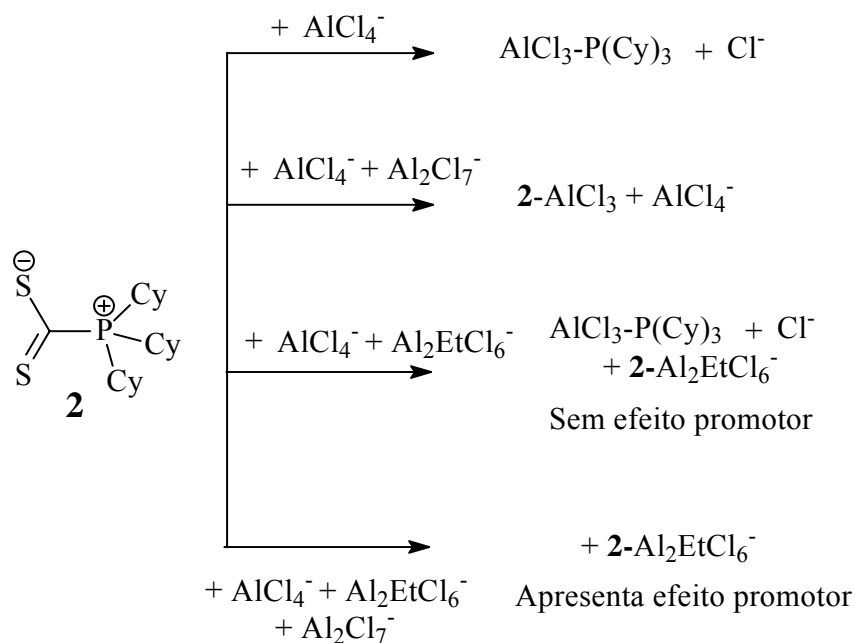
Um pequeno incremento na quantidade de AlCl_3 em um líquido iônico cloro-aluminato leva ao surgimento de um novo sinal em 41,5 ppm, entrada 42. Isso significa que um líquido iônico ácido possui uma reatividade diferenciada frente a **2**. No líquido iônico representado pela entrada 42, as espécies aniônicas presentes são AlCl_4^- , majoritária, e a espécie Al_2Cl_7^- , cerca de 1/3 do total de espécies aniônicas presentes. Quando a um líquido iônico cloro-aluminato de composição neutra é adicionada uma pequena quantidade de co-catalisador, gera-se uma nova espécie aniônica que é $\text{Al}_2\text{EtCl}_6^-$. A presença dessa espécie no líquido iônico leva ao surgimento de um deslocamento químico de 48,0 ppm, entrada 43, que é o mesmo valor observado quando a espécie Al_2Cl_7^- também está presente em líquidos iônicos organo-aluminatos, entrada 44.

Tais mudanças de deslocamento químico podem ser explicadas pelo efeito eletro retirador das espécies de alumínio. Sabe-se que mudando a composição do líquido iônico modifica-se a eletronegatividade do alumínio, como consequência das quantidades relativas de cada espécie aniônica presente ⁹⁶. Dessa forma, pode-se afirmar que espécies polinucleares de alumínio apresentam uma maior eletronegatividade do que as espécies mononucleares, aumentando sua capacidade eletro retiradora. Dessa forma a espécie correspondente a 41,5 ppm possivelmente é do tipo **2**- AlCl_3 , enquanto a espécie presente em cerca de 48 ppm provavelmente é do tipo **2**- $\text{Al}_2\text{EtCl}_6^-$.

Aparentemente pode parecer que a espécie **2**- AlCl_3 deveria apresentar um maior valor de deslocamento químico, visto que é uma espécie ácida de Lewis, ao contrário da espécie $\text{Al}_2\text{EtCl}_6^-$, uma base de Lewis. Entretanto, este resultado deve ser decorrente da coordenação do aduto **2** ao

AlCl_3 pelos átomos de enxofre, enquanto que no caso $2\text{-Al}_2\text{EtCl}_6^-$ a interação seja do tipo cátion-ânion, pelos átomos de alumínio e fósforo, respectivamente.

A espécie $2\text{-Al}_2\text{EtCl}_6^-$ é a responsável pelo efeito promotor na atividade observado nos testes catalíticos usando líquidos iônicos organocloro-aluminatos de composição ácida. A diferença entre os sistemas representados pelas entradas 43 e 44 reside no fato de que no sistema representado pela entrada 43 também existem as espécies $\text{AlCl}_3\text{-P(Cy)}_3$ e Cl^- , além da espécie $2\text{-Al}_2\text{EtCl}_6^-$. Associando esses resultados com os mostrados na tabela XI pode-se afirmar que a espécie $2\text{-Al}_2\text{EtCl}_6^-$ pode-se coordenar ao metal, promovendo a atividade enquanto que no caso em que corre parcial decomposição do aduto **2**, o cloreto liberado coordena-se ao catalisador envenenando-o, diminuindo o número de espécies ativas, e levando a uma falsa impressão de que nenhum efeito ocorre, quando da adição de **2** a um sistema neutro. Enquanto que em sistemas ácidos que só apresentam a espécie $2\text{-Al}_2\text{EtCl}_6^-$ o efeito promotor se deve a capacidade eletro retiradora da mesma quando coordenada ao metal. No esquema 14 estão esquematizadas as interações de **2** com as diferentes espécies de alumínio presente nos líquidos iônicos estudados.

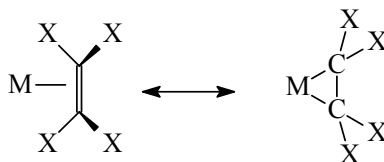


Esquema 14. Reatividade de **2** frente as diferentes espécies de alumínio do líquido iônico.

Como o efeito promotor na atividade em reações de oligomerização se mostrou relacionado à espécie $2\text{-Al}_2\text{EtCl}_6^-$, uma forma de se observar esse efeito promotor seria preparando um líquido iônico de mistura equimolar de AlCl_3 e BMIC e posteriormente adicionar um equivalente do agente alquilante de forma a se obter um valor de $X_{\text{AIT}} = 0,667$ para o líquido iônico, o que em termos de espécies de alumínio significa somente a existência da espécie $\text{Al}_2\text{EtCl}_6^-$. Isso poderia ser interessante visto que permitiria avaliar uma gama mais vasta de compostos, entretanto do ponto de vista tecnológico não é interessante uma vez que aumentaria muito o consumo de co-catalisador, aumentando o custo de uma eventual aplicação. Dessa forma, permanece como desafio o estudo de sistemas em que o efeito promotor possa ser observado em líquidos iônicos neutros de baixo teor de co-catalisador em sua composição, o que implica em desenvolver sistemas que evitem o efeito da acidez latente, tornando viável sua aplicação.

5.2.3. Efeito de compostos fosfina- CS_2 no mecanismo

Para se compreender o efeito de compostos fosfina- CS_2 como promotores de atividade deve-se compreender a ligação metal-olefina. Existem dois casos limites para este tipo de ligação. A primeira ocorre através da formação de somente uma ligação σ com o metal empregando os elétrons π da olefina. O segundo caso ocorrerá quando o metal, ao qual a olefina está coordenada, possui um elevado número de elétrons no orbital d do metal. Dessa forma ocorre a formação de uma ligação π , pela retrodoação de elétrons do metal para a olefina, passando a se comportar não mais como uma olefina coordenada mas sim como um grupo alquil. Este comportamento será tanto mais pronunciado quanto mais desativada for a olefina, pela presença de hetero-átomos. Quando o metal for catiônico, apesar de haver uma menor retrodoação se comparado ao estado de oxidação zero, há uma maior afinidade do metal pelos elétrons da olefina, havendo uma maior desativação da olefina. Esses dois modos são mostrados no esquema 15.



Esquema 15. Modos de coordenação limites metal-olefina.

A reação de oligomerização consiste, essencialmente, da adição seqüencial de unidades olefinicas. Esta reação, do ponto de vista da química orgânica, pode ser considerada uma adição nucleofílica a dupla ligação. Quando é empregado um metal catiônico para mediar esta reação, como há uma maior afinidade do metal pelos elétrons da olefina, esta se tornará mais desativada favorecendo a adição do grupo alquil sobre a olefina. Da mesma forma, quando são associados ligantes eletroretiradores aos sistemas de oligomerização, é esperada que as olefinas coordenadas se tornem ainda mais desativadas, favorecendo ainda mais a adição de grupos alquil, resultando na elevação da atividade desses sistemas, tal como foi observado pela associação de ligantes fosfina-CS₂ a líquidos iônicos organocloro-aluminatos.

6. Conclusões

Líquidos iônicos quando empregados como meios de imobilização para catalisadores em reações de oligomerização se mostraram, no caso do complexo dicatiônico de níquel $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2$ como precursor catalítico, um bom meio reacional.

Foi observado que a composição ideal para um líquido iônico organocloro-aluminato em reações de oligomerização é o de mistura equimolar de AlCl_3 e BMIC, ou seja, $X_{\text{Al}} = 0,50$ que possui uma quantidade de co-catalisador em sua composição de forma que sua composição final seja $X_{\text{AIT}} > 0,52$, para garantir uma maior estabilidade do sistema catalítico após seu reciclo.

Para líquidos iônicos de $X_{\text{Al}} = 0,50$ foi observado que a atividade é independente da quantidade de co-catalisador presente, sendo a atividade dependente apenas da natureza do co-catalisador.

Quando líquidos iônicos ácidos são empregados, isto é, de $X_{\text{Al}} > 0,50$, a atividade torna-se dependente da quantidade de co-catalisador presente no líquido iônico. Esta dependência está associada com a capacidade de indução de oligomerização catiônica por parte da espécie Al_2Cl_7^- , fazendo-se necessário uma maior quantidade de co-catalisador, que inibe este tipo de oligomerização.

Foi observado que conforme aumenta a acidez do líquido iônico aluminato, X_{Al} , maior será a quantidade de co-catalisador necessária para garantir a atividade do sistema catalítico após o seu reciclo.

A imobilização de catalisadores homogêneos não altera a seletividade dos produtos de dimerização, embora favoreça a formação de uma maior quantidade de oligômeros mais leves.

A extração de co-catalisador por parte de hidrocarbonetos pode gerar uma perda de atividade e seletividade em dimerização, possivelmente pela coordenação da espécie Al_2Cl_7^- ao complexo catiônico de níquel.

Pôde-se observar que líquidos iônicos neutros, $X_{\text{Al}} = 0,50$, substituem o uso de líquidos iônicos tamponados quando são empregados catalisadores catiônicos de níquel.

Observou-se que, apesar da possibilidade de formação de carbeno empregando líquidos iônicos organocloro-aluminatos, estes não apresentam influência sobre o desempenho do sistema em termos de seletividade, para esse tipo de líquido iônico em reações de oligomerização, nas condições reacionais empregadas, sendo a seletividade determinada principalmente pela espécie $\text{Al}_2\text{EtCl}_6^-$, quando o complexo $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2$ é empregado como precursor catalítico.

Observou-se que a interação entre as espécies de alumínio tem um papel importante no desempenho dos líquidos iônicos organocloro-aluminatos em reações de oligomerização.

A adição de compostos fosfina- CS_2 em líquidos iônicos organo-aluminatos, quando associados a complexos catiônicos de níquel, resulta em sistemas de atividade superior se comparados aos sistemas em que os compostos fosfina- CS_2 estão ausentes.

A ausência de efeito promotor na atividade, quando líquidos iônicos organo-aluminatos de $X_{\text{Al}} = 0,50$, deve-se a decomposição da espécie AlCl_4^- , tendo conseqüente liberação de Cl^- ao meio que envenena o catalisador, reduzindo o número de espécies ativas.

O efeito promotor na atividade de compostos fosfina- CS_2 está associado à formação de uma espécie do tipo $2\text{-Al}_2\text{EtCl}_6^-$, em líquidos iônicos ácidos pela capacidade eletroretiradora da espécie formada.

7. Bibliografia

1. Sckupińska, J.; *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 613.
2. Dixon, J.T.; Green, M.J.; Hess, F.M.; Morgan, D.H.; *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3641.
3. Tellmann, K.P.; Gibson, V.C.; White, A.J.P.; Williams, D.J.; *Organometallics* **2005**, *24*, 280.
4. Chauvin, Y.; Gaillard, J.F.; Quang, D.V.; Andrews, J.W.; *Chem. Ind.* **1974**, 375.
5. Bollmann, A.; Blann, K.; Dixon, J.T.; Hess, F.M.; Killian, E.; Maumela, H.; McGuinness, D.S.; Morgan, D.H.; Neveling, K.; Otto, S.; Overett, M.; Slawin, A.M.Z.; Wasserscheid, P.; Kuhlmann, S.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14712.
6. Pillai, S.M.; Ravindranathan, M.; Sivaram, S.; *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 353.
7. Speiser, F.; Braunstein, P.; Saussine, L.; *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 784.
8. Janiak, C.; *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 66.
9. Martens, J.A.; Verrelst, W.H.; Mathys, G.M.; Brown, S.H.; Jacobs, P.A.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5687.
10. Vogt, D. In *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*; Cornils, B. Herrmann, W.A (Edts.); WILEY-VCH, Weinheim, 1996, p. 255.
11. Tobisch, S.; Ziegler T.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9059.
12. Tomov, A.K.; Chirinos, J.J.; Jones, D.J.; Long, R.J.; Gibson, V.C.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10166.
13. Bogdanović B.; In *Advances in Organometallic Chemistry*, Stone, F.G.A.; West, R.; Academic Press, New York, 1964, vol. 17, p.129.
14. Speiser, F.; Braunstein, P.; Saussine, L.; Welter, R.; *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1649.
15. de Souza, R.F.; Bernardo-Gusmão, K.; Cunha, G.A.; Loup, C.; Leca, F.; Réau, R.; *J. Catal.* **2004**, *226*, 235.

16. Zhang, You-Ming; Lin, Q.; Wei, Tai-Bao; Zhang, Dong-Heng; Jie, Su-Yun; *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358, 4423.
17. Tang, X.; Sun, Wen-Hua; Gao, T.; Hou, J.; Chen, J.; Chen, W.; *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 1570.
18. Bluhm, M.E.; Folli, C.; Walter, O.; Doring, M.; *J. Mol. Catal. A* **2005**, 229, 177.
19. Speiser, F.; Braunstein, P.; Saussine, L.; *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 4234.
20. Taquet, Jean-philippe; Siri, O.; Braunstein, P.; Welter, R.; *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 6944.
21. Kim, I.; Kwak, C.H.; Kim, J.S.; Ha, Chang-Sik; *Appl. Catal., A* **2005**, 287, 98.
22. Heinicke, J.; Köhler, M.; Peulecke, N.; Kindermann, M.K.; Keim, W.; Köckerling, M.; *Organometallics* **2005**, 24, 344.
23. Komon, Z.J.A.; Bu, X.; Bazan, G.C.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12379.
24. Kunrath, F.A.; de Souza, R.F.; Casagrande, O.L.; Brooks, N.R.; Young, V.G.; *Organometallics* **2003**, 22, 4739.
25. Commereuc, D.; Chauvin, Y.; Gaillard, J.; Léonard, J.; Andrews, J.; *Hydroc. Process.* **1984**, 118.
26. Hou, J.; Sun, W.H.; Zang, S.; Ma, H.; Deng, Y.; Lu, X.; *Organometallics* **2006**, 25, 236.
27. Ajellal, N.; Kuhn, M.C.A.; Boff, A.D.G.; Hörner, M.; Thomas, C.M.; Carpentier, J.F.; Casagrande, O.L.; *Organometallics* **2006**, 25, 1213.
28. Speiser, F.; Braunstein, P.; Saussine, L.; *Dalton. Trans.* **2004**, 1539.
29. Benvenuti, F.; Carlini, C.; Marchetti, F.; Marchionna, M.; Galletti, A.M.R.; Sbrana, G.; *J. Organomet. Chem.* **2001**, 622, 286.
30. Carlini, C.; Marchionna, M.; Patrini, R.; Galletti, A.M.R.; Sbrana, G.; *Appl. Catal., A* **2001**, 207, 387.
31. Carlini, C.; Marchionna, M.; Galletti, A.M.R.; Sbrana, G.; *J. Mol. Catal. A* **2001**, 169, 79.
32. Carlini, C.; Marchionna, M.; Galletti, A.M.R.; Sbrana, G.; *Appl. Catal., A* **2001**, 210, 173.
33. Golonbok, M.; de Bruijn, J.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2000**, 39, 267.

34. Small, B.L.; *Organometallics* **2003**, *22*, 3178.
35. Small, B.L.; Schmidt, R.; *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1014.
36. Svejda, S.A.; Brookhart, M.; *Organometallics* **1999**, *18*, 65.
37. Kuhn, P.; Sémeril, D.; Jeunesse, C.; Matt, D.; Lutz, P.; Welter, R.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1477.
38. Braunstein, P.; Chauvin, Y.; Mercier, S.; Saussine, L.; *C. R. Chimie* **2005**, *8*, 31.
39. Chen, Y.; Qian, C.; Sun, J.; *Organometallics* **2003**, *22*, 1231.
40. Chen, Y.; Chen, R.; Qian, C.; Dong, X.; Sun, J.; *Organometallics* **2003**, *22*, 4312.
41. Bianchini, C.; Mantovani, G.; Meli, A.; Migliacci, F.; Zanobini, F.; Laschi, F.; Sommazzi, A.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 1620.
42. Sun, Wen-Hua; Tang, X.; Gao, T.; Wu, B.; Zhang, W.; Ma, H.; *Organometallics* **2004**, *23*, 5037.
43. Zhanga, Z.; Chena, S.; Zhanga, X.; Lia, H.; Kea, Y.; Lua, Y.; Hua, Y.; *J. Mol. Catal. A* **2005**, *230*, 1.
44. Zhang, Z.; Zoua, J.; Cui, N.; Ke, Y.; Hua, Y.; *J. Mol. Catal. A* **2004**, *219*, 249.
45. Zhang, W.; Sun, Wen-Hua; Zhang, S.; Hou, J.; Wedeking, K.; Schultz, S.; Fröhlich, R.; Song, H.; *Organometallics* **2006**, *25*, 1961.
46. McGuinness, D.S.; Gibson, V.C.; Wass, D.F.; Steed, J.W.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12716.
47. McGuinness, D.S.; Gibson, V.C.; Steed, J.W.; *Organometallics* **2004**, *23*, 6288.
48. Manyik, R.M.; Walker, W.E.; Wilson, T.P.; US 3300458, **1967**.
49. Manyik, R.M.; Walker, W.E.; Wilson, T.P.; *J. Catal.* **1977**, *47*, 197.
50. Agapie, T.; Schofer, S.J.; Labinger, J.A.; Bercaw, J.E.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1304.
51. Groppo, E.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Spoto, G.; Zecchina, A.; *J. Catal.* **2006**, *240*, 172.
52. Yu, Zhi-Xiang; Houk, K.N.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 808.

53. Jabri, A.; Crewdson, P.; Gambarotta, S.; Korobkov, I.; Duchateau, R.; *Organometallics* **2006**, *25*, 715.
54. McGuinness, D.S.; Wasserscheid, P.; Keim, W.; Morgan, D.; Dixon, J.T.; Bollmann, A.; Maumela, H.; Hess, F.; Englert, U.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5272.
55. Overett, M.J.; Blann, K.; Bollmann, A.; Dixon, J.T.; Haasbroek, D.; Killian, E.; Maumela, H.; McGuinness, D.S.; Morgan, D.H.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10723.
56. Yoshida, T.; Yamamoto, T.; Okada, H.; Murakita, H.; US2002/0035029, **2002**.
57. Hulea, V.; Fajula, F.; *J. Catal.* **2004**, *225*, 213.
58. Jeon, Jong-Ki; Park, Seong-Ki; Park, Young-Kwon; *Catal. Today* **2004**, *93–95*, 467.
59. Heveling, J.; Nicolaides, C.P.; Scurrrell, M.S.; *Appl. Catal., A* **2003**, *248*, 239.
60. Pae, Y.I.; Lee, S.H.; Sohn, J.R.; *Catal. Lett.* **2005**, *99*, 241.
61. Nkosi, B.; Ng, F.T.T.; Rempel, G.L.; *Appl. Catal., A* **1997**, *161*, 153.
62. Heveling, J.; Nicolaides, C.P.; Scurrrell, M.S.; *Catal. Lett.* **2004**, *95*, 87.
63. Heveling, J.; Nicolaides, C.P.; *Catal. Lett.* **2006**, *107*, 117.
64. Lallemand, M.; Finiels, A.; Fajula, F.; Hulea, V.; *Appl. Catal., A* **2006**, *301*, 196.
65. Blom, B.; Overett, M.J.; Meijboom, R.; Moss, J.R.; *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 3491.
66. Müller, C.; Ackerman, L.J.; Reek, J.N.H.; Kamer, P.C.J.; van Leeuwen, P.W.N.M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14960.
67. Benvenuti, F.; Carlini, C.; Marchionna, M.; Galletti, A.M.R.; Sbrana, G.; *J. Mol. Catal. A* **2002**, *178*, 9.
68. Keim, W.; Vogt, M.; Wasserscheid, P.; Drießen-Hölscher, B.; *J. Mol. Catal. A* **1999**, *139*, 171.
69. Olivier, H.; *J. Mol. Catal. A* **1999**, *146*, 285.
70. Dupont, J.; de Souza, R.F.; Suarez, P.A.Z.; *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667.
71. Sheldon, R.; *Chem. Commun.* **2001**, 2399.

72. Earle, M.J.; Esperança, J.M.S.S.; Gilea, M.A.; Lopes, J.N.C.; Rebelo, L.P.N.; Magee, J.W. ; Seddon, K.R. ; Widegren, J.A.; *Nature* **2006**, *439*, 831.
73. Wasserscheid, P.; *Nature* **2006**, *439*, 797.
74. Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L.; *J. Mol. Catal. A* **2002**, *182–183*, 419.
75. Chauvin, Y.; Olivier-Bourbigou, H.; *Chemtech* **1995**, *25*, 26.
76. Seddon, K.R.; *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1997**, *68*, 351.
77. Welton, T.; *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071.
78. Wasserscheid, P.; Keim, W.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772.
79. Welton, T.; *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2459.
80. Dupont, J.; Suarez, P.A.Z.; *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 2441.
81. Consorti, C.S.; Suarez, P.A.Z.; de Souza, R.F.; Burrow, R.A.; Farrar, D.H.; Lough, A.J.; Loh, W.; da Silva, L.H.M.; Dupont, J.; *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4341.
82. Avent, A.G.; Chaloner, P.A.; Day, M.P.; Seddon, K.R.; Welton, T.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 3405.
83. Elaiwi, A.; Hitchcock, P.B.; Seddon, K.R.; Srinivasan, N.; Tan, Yu-May; Welton, T.; Zora, J.A.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3467.
84. Dupont, J.; Suarez, P.A.Z.; de Souza, R.F.; Burrow, R.A.; Kintzinger, Jean-Pierre; *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2377.
85. Camper, D.; Becker, C.; Koval, C.; Noble, R.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 1928.
86. Morgan, D.; Ferguson, L.; Scovazzo, P.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 4815.
87. Leitner, W.; *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 746.
88. Leitner, W.; *Nature* **2003**, *423*, 930.
89. Einloft, S.; Dietrich, F.K.; de Souza, R.F.; Dupont, J.; *Polyhedron* **1996**, *15*, 3257.
90. Cole-Hamilton, D.J.; *Science* **2003**, *299*, 1702.
91. Arduengo III, A.J.; *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913.

92. Dupont, J.; Spencer, J.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 5296.
93. McGuinness, D.S.; Cavell, K.J.; Yates, B.F.; Skelton, B.W.; White, A.H.; *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8317.
94. Appelhans, L.N.; Zuccaccia, D.; Kovacevic, A.; Chianese, A.R.; Miecznikowski, J.R.; Macchioni, A.; Clot, E.; Eisenstein, O.; Crabtree, R.H.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16299.
95. Gilbert, B.; Chauvin, Y.; Guibard, I.; *Vibrational Spectroscopy* **1991**, *1*, 299.
96. Chauvin, Y.; Tiggelen, F. Di Marco-Van; Olivier, H.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans*, **1993**, 1009.
97. Gilbert, B., Chauvin, Y.; Olivier, H.; Tiggelen, F. Di Marco-Van; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3867.
98. Melton, T.J.; Joyce, J.; Maloy, J.T.; Boon, J.A.; Wilkes, J.S.; *J. Electrochem. Soc.* **1990**, *137*, 3865.
99. Quarmby, I.C.; Osteryoung, R.A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2649.
100. Chauvin, Y.; Gilbert, B.; Guibard, I.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1715.
101. Chauvin, Y.; Einloft, S.; Olivier, H.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 1149.
102. Chauvin, Y.; Olivier, H.; Wyrvalski, C.N.; Simon, L.C.; de Souza, R.F.; *J. Catal.* **1997**, *165*, 275.
103. Simon, L.C.; Dupont, J.; de Souza, R.F.; *Appl. Catal., A* **1998**, *175*, 215.
104. Olivier, H.; Laurent-Gérot, P.; *J. Mol. Catal. A.* **1999**, *148*, 43.
105. Bernardo-Gusmão, K.; Queiroz, L.F.T.; de Souza, R.F.; Leca, F.; Loup, C.; Réau, R.; *J. Catal.* **2003**, *219*, 59.
106. Ellis, B.; Keim, W.; Wasserscheid, P.; *Chem. Commun.* **1999**, 337.
107. Wasserscheid, P.; Keim, W.; WO9847616-A1, **1998**.
108. Wasserscheid, P.; Eichmann, M.; *Catal. Today* **2001**, *66*, 309.
109. McGuinness, D.S.; Mueller, W.; Wasserscheid, P.; Cavell, K.J.; Skelton, B.W.; White, A.H.; Englert, U.; *Organometallics* **2002**, *21*, 175.

110. Wasserscheid, P.; Hilgers, C.; Keim, W.; *J. Mol. Catal. A* **2004**, *214*,83.
111. Wasserscheid, P.; Gordon, C.M.; Hilgers, C.; Muldoon, M.J.; Dunkin, I.R.; *Chem. Commun.* **2001**, 1186.
112. Lecocq, V.; Olivier-Bourbigou, H.; US2003220191-A1, **2003**.
113. Lecocq, V.; Olivier-Bourbigou, H.; US9651831-B2, **2005**.
114. Favre, F.; Forestiere, A.; Hugues F.; Olivier-Bourbigou, H.; Chodorge, J.A.; *Oil Gas-Eur. Mag.* **2005**, *31* ,83.
115. Chauvin, Y.; Commereuc, D.; Guibard, I.; Hirschauer, A.; Olivier, H.; Saussine, L.; Commereuc, D.; EP448445-A, **1991**; CA2038712-A, **1991**; FR2659871-A, **1991**; US5104840-A, **1992**; JP4217633-A, **1992**; ZA9102014-A, **1992**; EP448445-A3, **1992**; EP448445-B1, **1999**; DE69130746-E, **1999**; JP3072352-B2, **2000**; CA2038712-C, **2003**.
116. I.F.P.; US6203712, **1999**.
117. Commereuc, D.; Forestiere, A.; Hugues, F.; Olivier-Bourbigou, H.; US20020052537-A1, **2002**.
118. Commereuc, D.; Forestiere, A.; Hugues, F.; Olivier-Bourbigou, H.; Olivier, B.H.; DE10152957-A1, **2002**; GB2369827-A, **2002**; US2002052537-A1, **2002**; FR2815959-A1, **2002**; NL1019231-C2, **2002**; US6646173-B2, **2003**; GB2369827-B, **2004**; TW591004-A, **2004**.
119. Dupont, J.; Consorti, C.S.; Suarez, P.A.Z.; de Souza, R.F.; In Hegedus, L.S. (Edt.); *Organic Syntheses*, John Willey & Sons, New York, 2002, vol. 79, p.236.
120. de Souza, R.F.; Monteiro, A.L.; Seferin, M.; de Souza, M.O.; Stedile, F.C.; Wyrvalski, C.N.; Baumvol, I.J.R.; *J. Coord. Chem.* **1996**, *40*, 311.
121. Xiao, L.; Johnson, K.E.; Treble, R.G.; *J. Mol. Catal. A* **2004**, *214*, 121.
122. Corma, A.; Garcia, H.; *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4307.
123. Goledzinowskit, M.; Birss, V.I.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993**, *32*, 1795.
124. Blackmore, I.J.; Gibson, V.C.; Hitchcock, P.B. ; Rees, C.W.; Williams, D.J.; White, A.J.P.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6012.

125. Scott, J.; Gambarotta, S.; Korobkov, I.; Budzelaar, P.H.M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13029.
126. de Souza, R.F.; Simon, L.C.; Alves, M.C.M.; *J. Catal.* **2003**, *214*, 165.
127. Wilke, G.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 185.
128. Simon, L.C.; *Dissertação de Mestrado* **1997**, UFRGS, Porto Alegre.
129. Schraml, J.; Čapka, M.; Blechta, V.; *Magn. Reson. Chem.* **1992**, *30*, 544.

8. Anexos

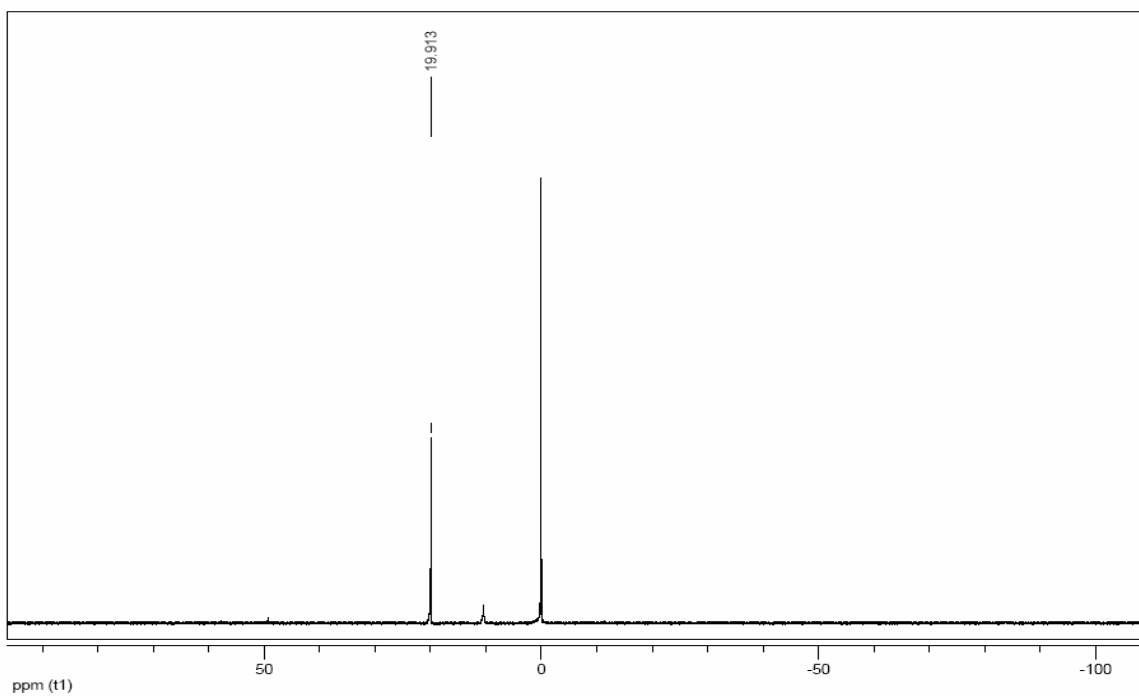


Figura 20. Espectro de ^{31}P -NMR do sistema **2** + CH_2Cl_2 .

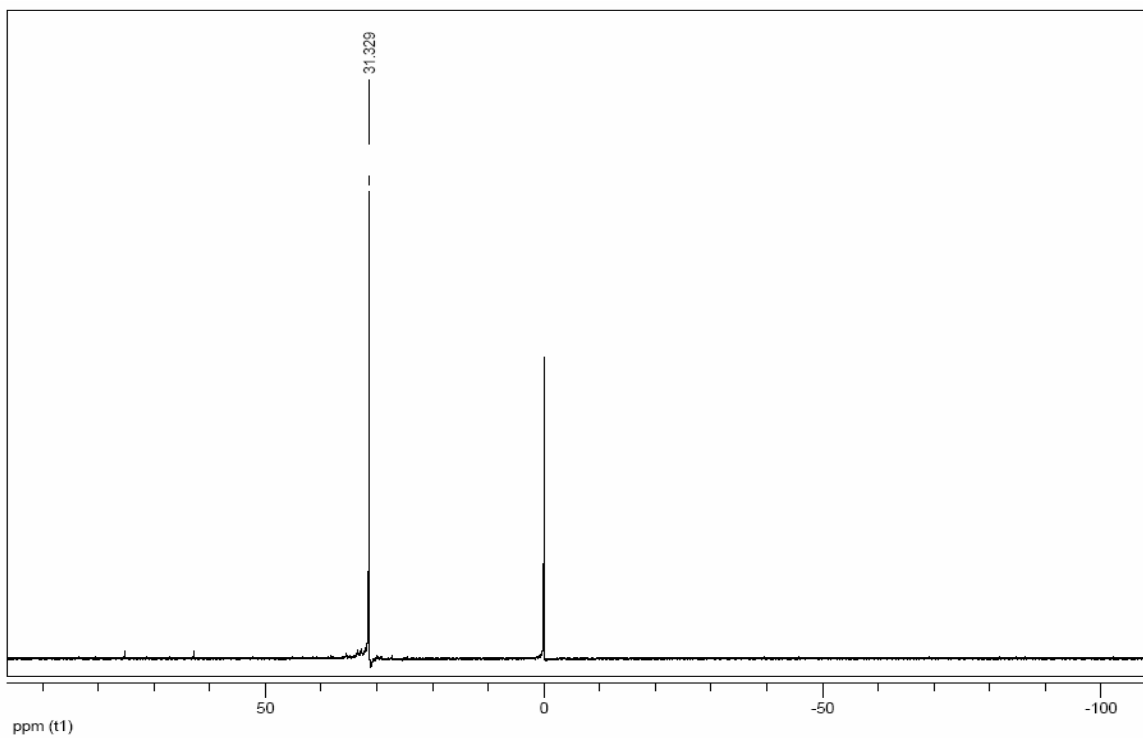


Figura 21. Espectro de ^{31}P -NMR do sistema **2** + $\text{BMIC}/\text{AlCl}_3$ (0,50/0,50).

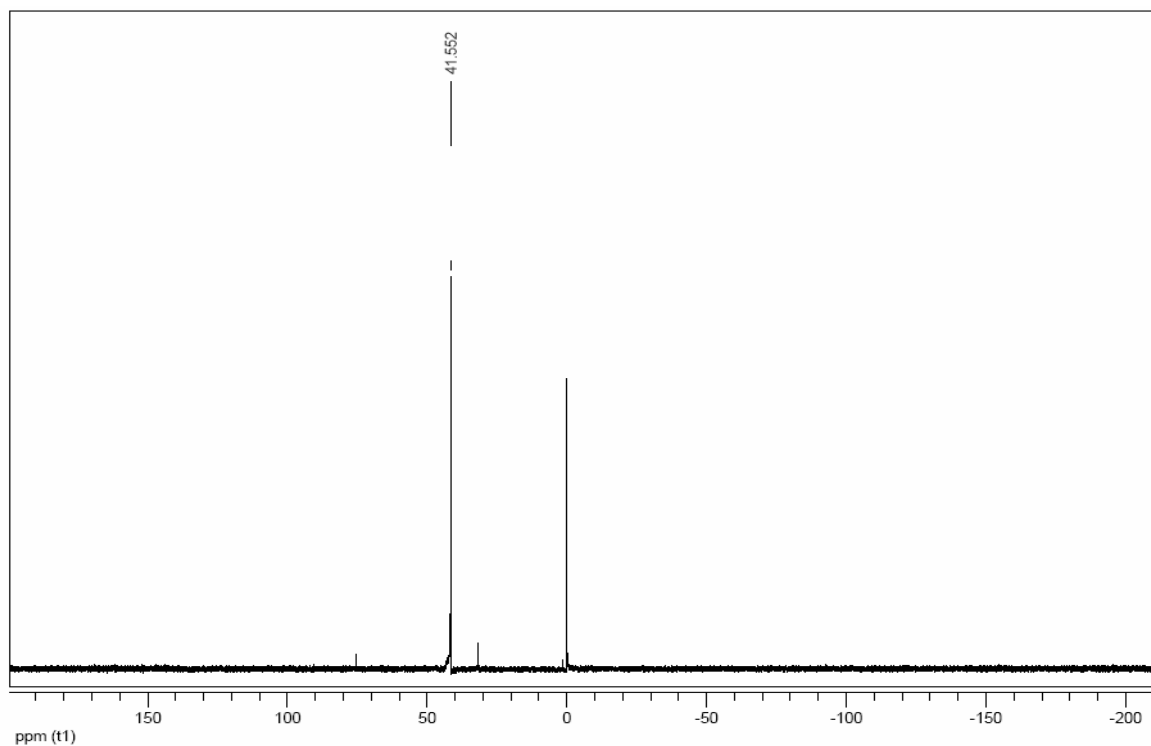


Figura 22. Espectro de ^{31}P -NMR do sistema **2** + BMIC/ AlCl_3 (0,45/0,55).

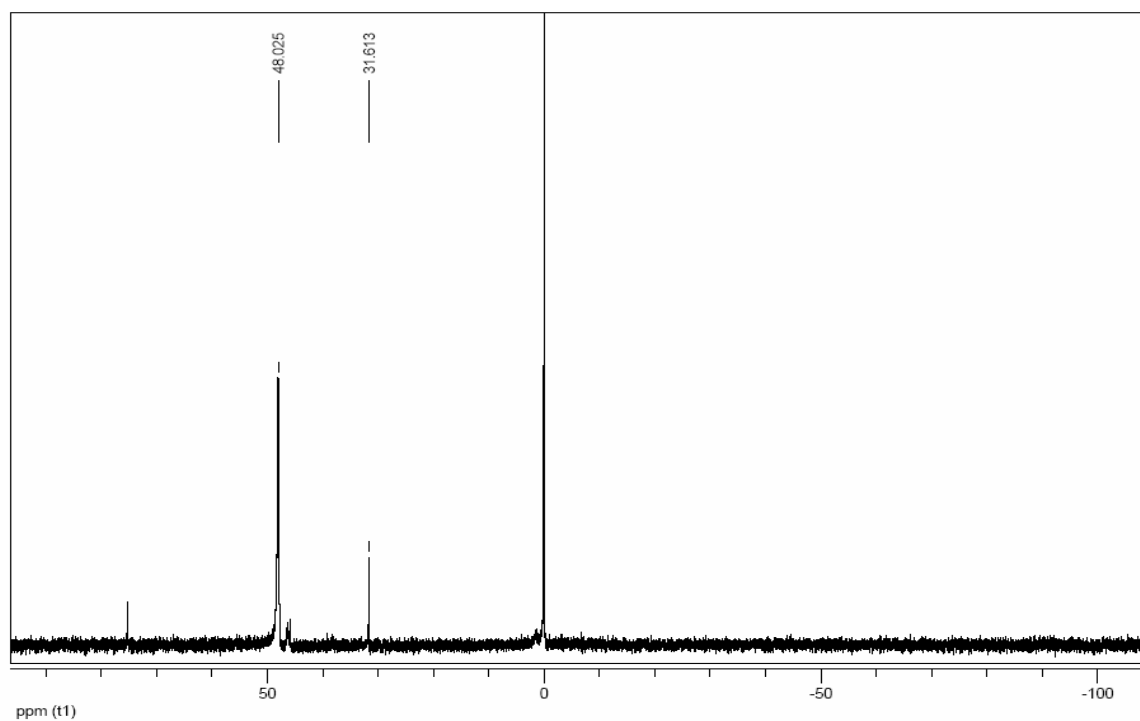


Figura 23. Espectro de ^{31}P -NMR do sistema **2** + BMIC/ AlCl_3 / AlEtCl_2 (0,45/0,50/0,05).

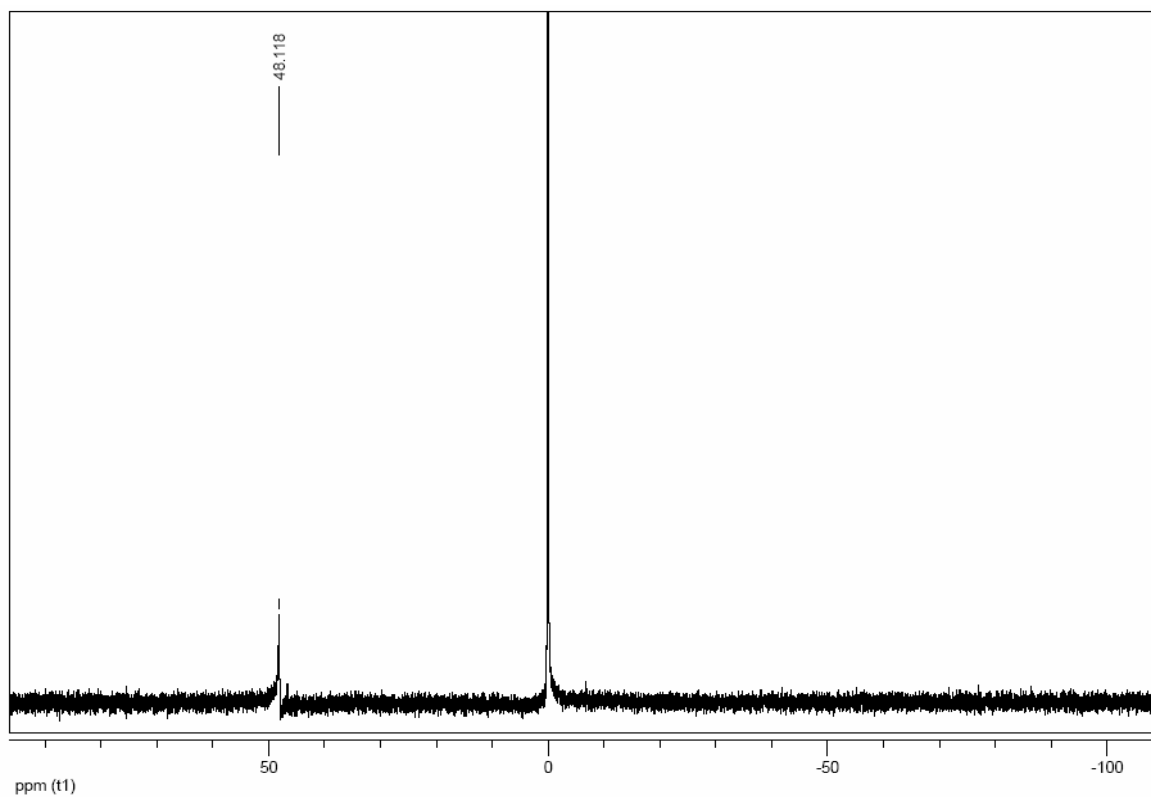


Figura 24. Espectro de ^{31}P -NMR do sistema **2** + BMIC/ AlCl_3 / AlEtCl_2 (0,40/0,55/0,05).

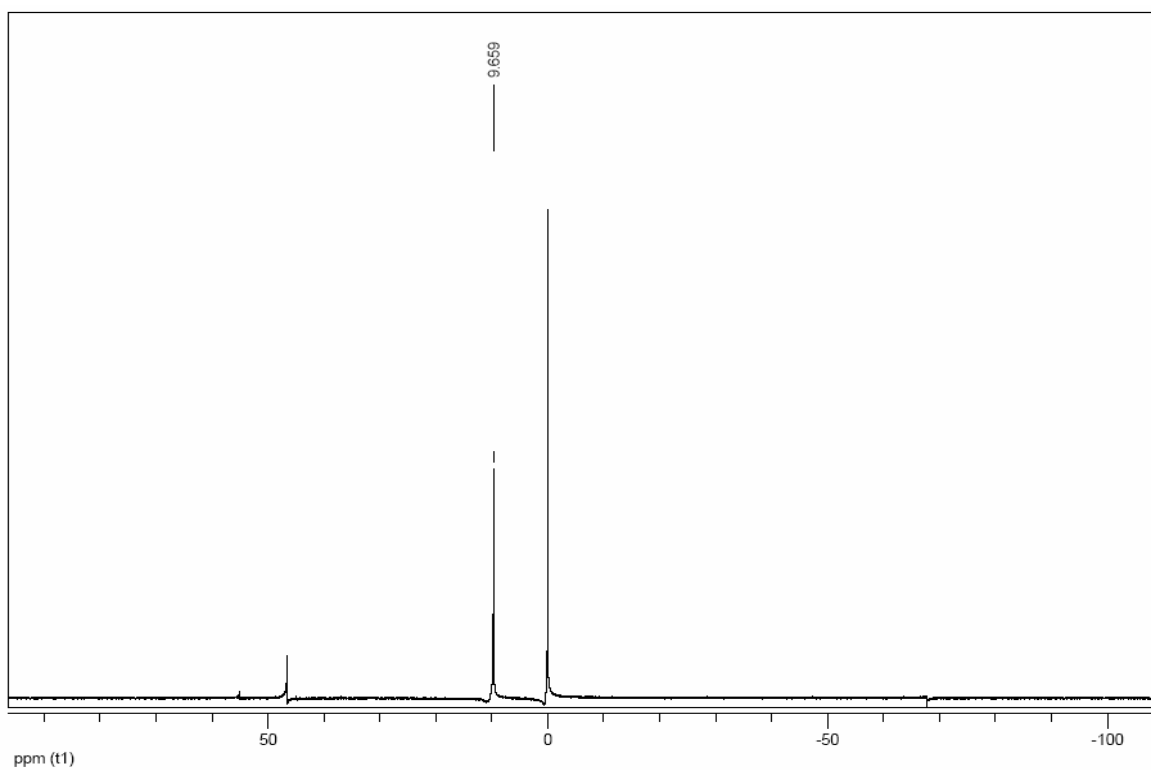


Figura 25. Espectro de ^{31}P -NMR do sistema $\text{P}(\text{Cy})_3$ + tolueno.

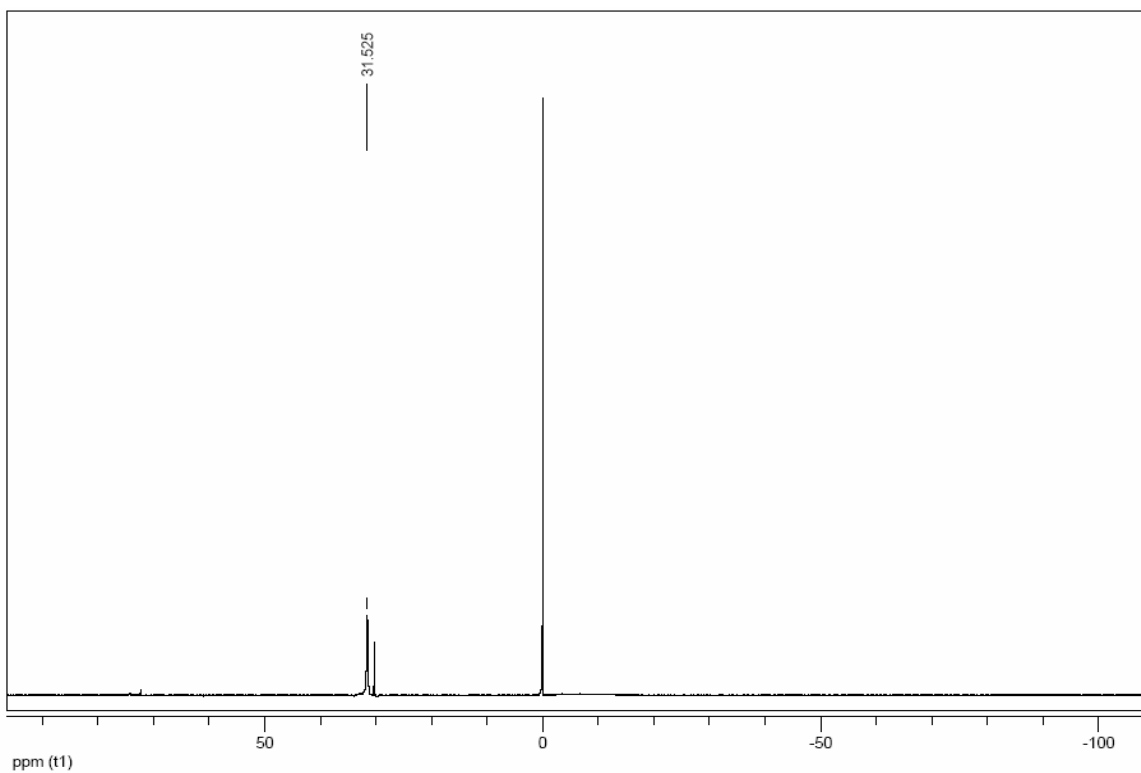


Figura 26. Espectro de ^{31}P -NMR do sistema $\text{P}(\text{Cy})_3 + \text{tolueno} + \text{AlCl}_3$.

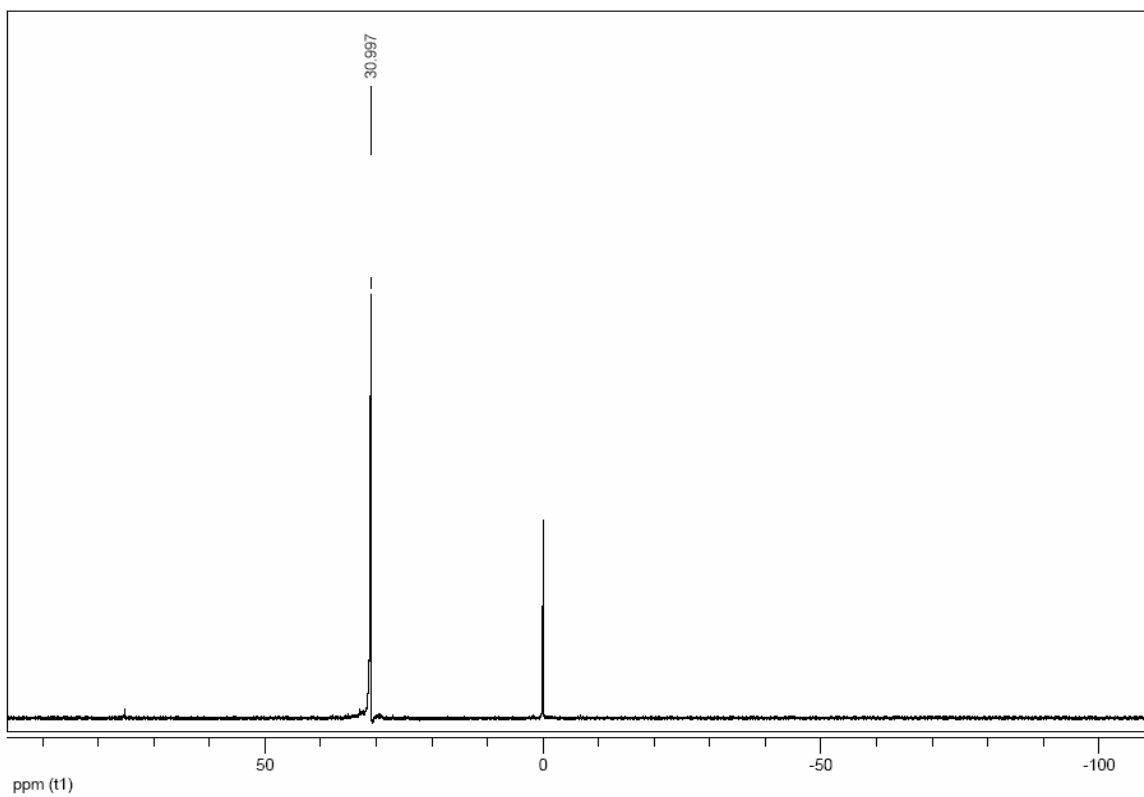


Figura 27. Espectro de ^{31}P -NMR do sistema $\text{P}(\text{Cy})_3 + \text{BMIC}/\text{AlCl}_3 (0,50/0,50)$.