

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**OLIGOMERIZAÇÃO DO PROPENO
CATALISADA POR COMPLEXOS β -DIIMINA DE NÍQUEL
EMPREGANDO LÍQUIDO IÔNICO**

Katiúscia Machado Nobre Borba

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, outubro de 2014.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**OLIGOMERIZAÇÃO DO PROPENO
CATALISADA POR COMPLEXOS β -DIIMINA DE NÍQUEL
EMPREGANDO LÍQUIDO IÔNICO**

Katiúscia Machado Nobre Borba

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

Porto Alegre, outubro de 2014.

AGRADECIMENTOS

Ao meu esposo Elizandro Max Borba pelo apoio, carinho e dedicação.

Aos meus pais por todo incentivo e amor.

À Prof.^a. Dra. Katia Bernardo Gusmão, pela sua orientação, amizade e disponibilidade.

Ao Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza (*in memoriam*), pela sua orientação, incentivo e confiança.

À Isabel Vicente por todo o auxílio e disponibilidade.

Aos meus amigos do Laboratório de Reatividade e Catálise, pelo apoio e amizade.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para a minha formação e concretização deste trabalho.

SUMÁRIO

Agradecimentos	iii
Lista de Figuras.....	vii
Lista de Tabelas	ix
Lista de Abreviaturas	x
Resumo	xii
Abstract.....	xiii
1. Introdução.....	1
2. Objetivos.....	4
3. Revisão Bibliográfica	5
3.1 Oligomerização Catalítica de Propeno.....	5
3.2 Complexos de Níquel.....	6
3.2.1 Complexos de Níquel-Diimina	6
3.2.2 Mecanismo de Oligomerização de α -olefinas: metal-hidreto	8
3.2.3 Mecanismos de Oligomerização de Propeno Utilizando Complexos de Níquel	9
3.3 Processos Industriais de Oligomerização Homogênea de Olefinas Leves e Processo Bifásico.	11
3.3.1 Shell Higher Olefin Process – SHOP	12
3.3.2 Alfabutol	13
3.3.3 Dimersol.....	13
3.3.4 Difasol.....	14
3.4 Líquidos Iônicos	15
3.4.1 Definição e Exemplos.....	15
3.4.2 Líquido Iônico Tetracloroaluminato de 1-Butil-3-Metilimidazólio (BMI.AiCl ₄)	17

4.	Procedimento Experimental	20
4.1	Síntese do Líquido Iônico	20
4.1.1	Síntese do Cloreto de 1-Butil-3-Metilimidazólio (BMI.Cl)	20
4.1.2	Purificação do $AlCl_3$	21
4.1.3	Síntese do Líquido Iônico BMI. $AlCl_4$	22
4.2	Síntese dos Ligantes.....	22
4.2.1	Ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno (L_1)	22
4.2.2	Ligante 2-(2,6-dimetilfenil)amino-4-(2,6-dimetilfenil)imino-2-penteno (L_2).....	23
4.2.3	Ligante 2-(2,4,6-trimetilfenil) amino-4-(2,4,6-trimetilfenil) imino-2-penteno (L_3).....	24
4.3	Síntese dos Complexos de Níquel	25
4.3.1	Síntese do Aduto $Ni(CH_3CN)_2Br_2$	25
4.3.2	Síntese do Complexo Dibromo (N,N-bis(fenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II) (C_1).....	25
4.3.3	Síntese do Complexo Dibromo (N,N-bis(2,4-dimetilfenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II) (C_2).....	26
4.3.4	Síntese do Complexo Dibromo (N,N-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II) (C_3).....	27
4.4	Reações de Oligomerização.....	28
4.4.1	Cromatografia Gasosa (CG)	31
5.	Resultados e Discussão.....	32
5.1	Síntese e Caracterização dos Ligantes	32
5.1.1	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de 1H	33
5.1.2	Espectroscopia de Infravermelho.....	37
5.2	Síntese e Caracterização dos Complexos.....	40
5.2.1	Espectros de Infravermelho dos Complexos	40

5.3	Avaliação das Propriedades Catalíticas	44
5.3.1	Cálculos dos Parâmetros p e q	44
5.3.2	Estruturas dos Catalisadores	46
5.4	Testes Catalíticos	48
5.4.1	Reações com Catalisadores Homogêneos de Níquel- β -diimina.....	48
5.4.2	Reações Bifásicas com Catalisadores de Níquel- β -diimina em Líquido Iônico BMI.AICl ₄	52
5.4.3	Testes de Reciclos com Catalisadores de Níquel- β -diimina em Líquido Iônico BMI.AICl ₄	56
6.	Conclusão	59
	Bibliografia	60

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema geral do complexo níquel- α -diimina	7
Figura 2: Esquema geral do complexo níquel- β -diimina.	7
Figura 3: Mecanismo metal-hidreto na reação de dimerização de eteno.	8
Figura 4: Dímeros na oligomerização do propeno.	10
Figura 5: Principais processos utilizados na obtenção de olefinas.	11
Figura 6: Estrutura do complexo de níquel do processo SHOP, segundo Keim e colaboradores.	12
Figura 7: Diagrama do processo Dimersol para a produção de octenos.	13
Figura 8: Síntese do líquido iônico utilizado no processo Difasol.	14
Figura 9: Diagrama do processo Difasol.	15
Figura 10: Estrutura do líquido iônico BMI.Cl.	20
Figura 11: Foto da aparelhagem para a sublimação do AlCl ₃	21
Figura 12: Síntese do líquido iônico BMI.AlCl ₄	22
Figura 13: Síntese do ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno.	23
Figura 14: Síntese do ligante 2-(2,6-dimetilfenil)amino-4-(2,6-dimetilfenil)imino-2-penteno.	24
Figura 15: Síntese do ligante 2-(2,4,6-trimetilfenil)amino-4-(2,4,6-trimetilfenil)imino-2-penteno.	25
Figura 16: Síntese do aduto Ni(CH ₃ CN) ₂ Br ₂	25
Figura 17: Síntese do complexo dibromo(N,N-bis(fenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II)	26
Figura 18: Síntese do complexo dibromo(N,N-bis(2,4-dimetilfenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II).	27
Figura 19: Síntese do complexo dibromo(N,N-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II).	27
Figura 20: Reator de vidro.	28
Figura 21: Ordem de adição dos reagentes nas reações homogêneas	29
Figura 22: Ordem de adição dos reagentes nas reações bifásicas	30
Figura 23: Sistema utilizado nas reações de reciclo.	30
Figura 24: Mecanismo de formação da Imina	33

Figura 25: Espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H do ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno.	34
Figura 26: Espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H do ligante 2-(2,6-dimetilfenil)amino-4-(2,6-dimetilfenil)imino-2-penteno.	35
Figura 27: Espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H do ligante 2-(2,4,6-trimetilfenil)amino-4-(2,4,6-trimetilfenil)imino-2-penteno.	36
Figura 28: Representação do isomerismo imino-enamina	37
Figura 29: Espectro vibracional de infravermelho do ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno.....	37
Figura 30: Espectro vibracional de infravermelho do ligante 2-(2,6-dimetilfenil)amino-4-(2,6-dimetilfenil)imino-2-penteno.....	38
Figura 31: Espectro vibracional de infravermelho do ligante 2-(2,4,6-trimetilfenil)amino-4-(2,4,6-trimetilfenil)imino-2-penteno.	39
Figura 32: Representação do isomerismo imino-enamina apresentado pelos ligantes β -diimina.	40
Figura 33: Espectro de infravermelho do complexo dibromo (N,N-bis(fenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II).....	41
Figura 34: Espectro de infravermelho do complexo dibromo (N,N-bis(2,4-dimetilfenil)-2,4-pentanodiimina) níquel (II).	42
Figura 35: Espectro de infravermelho do complexo dibromo (N,N – bis(2,4,6-trimetilfenil)-2,4-pentanodiimina) níquel (II).....	43
Figura 36: Mecanismo de reações de dimerização e isomerização de propeno.	45
Figura 37: Modelo em 3D das estruturas para os complexos C_1 , C_2 e C_3	47
Figura 38: Estrutura molecular do EASC.....	48
Figura 39: Propriedades ácidas e alquilantes dos compostos alquilalumínio.....	51
Figura 40: Evolução da seletividade de C_6 ao longo de três ciclos de oligomerização bifásica de propeno com os complexos C_1, C_2 e C_3	56
Figura 41: Evolução da atividade ao longo de três ciclos de oligomerização bifásica de propeno com os complexos C_1, C_2 e C_3	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Oligomerização de eteno em condições homogêneas e bifásicas.....	19
Tabela 2: Quantidades de reagentes utilizados nos testes homogêneos e bifásicos nas oligomerizações de propeno.	29
Tabela 3: Valores das bandas referentes à ligação C=N dos infravermelhos dos ligantes e dos complexos	44
Tabela 4: Resultados da Oligomerização do propeno dos complexos níquel- β -diimina em condições homogêneas.	49
Tabela 5: Resultados da Oligomerização do propeno dos complexos níquel- β -diimina em condições bifásicas.	53
Tabela 6: Seletividades dos produtos de isomerização nas condições homogêneas e bifásicas.	55
Tabela 7: Resultados de seletividades dos produtos obtidos em três ciclos de reação bifásica.....	57

LISTA DE ABREVIATURAS

¹H-NMR	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
Al/Ni	Relação molar alumínio / precursor catalítico de níquel
BMI.AICl₄	Tetracloroaluminato de 1-butil-3-metilimidazólio
BMICl	Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio
C₁	Complexo Dibromo (N,N-bis(fenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II)
C₂	Complexo Dibromo (N,N-bis(2,4-dimetilfenil)-2,4-pentanodiimina) níquel(II)
C₃	Complexo Dibromo (N,N-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2,4-pentanodiimina) níquel(II)
C₆	Olefinas com 6 carbonos
C₉	Olefinas com 9 carbonos
EASC	Ethylaluminum sesquichloride (Sesquicloreto de etilalumínio)
FR	Frequência de rotação
IFP	Institut Français du Pétrole
L₁	Ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno
L₂	Ligante 2-(2,6-dimetilfenil)amino-4-(2,6-dimetilfenil)imino-2-penteno
L₃	Ligante 2-(2,4,6-trimetilfenil) amino-4-(2,4,6-trimetilfenil) imino-2-penteno
LI	Líquido Iônico
SHOP	Shell Higher Olefin Process
1H	1-hexeno

c2H	cis-2-hexeno
t2H	trans-2-hexeno
3H	3-hexeno
2M1P	2-metil-1-penteno
t2M2P	trans-2-metil-2-penteno
4M1P	4-metil-1-penteno
c4M2P	cis-4-metil-2-penteno
t4M2P	trans-4-metil-2-penteno
2,3DM1B	2,3-dimetil-1-buteno
2,3DM2B	2,3-dimetil-2-buteno

RESUMO

No presente trabalho foram realizadas as sínteses de ligantes β -diimina e seus complexos de níquel correspondentes. Os complexos de Ni- β -diimina foram testados nas reações homogêneas e bifásicas de oligomerização de propeno. Nos testes homogêneos foram utilizados os complexos C₁, C₂ e C₃ e cocatalisador EASC (sesquicloreto de etilalumínio) com razões Al/Ni 100 e 200. Os catalisadores homogêneos se mostraram ativos e seletivos na oligomerização de propeno, sendo que a maior atividade foi obtida pelo C₁ na razão Al/Ni 200 ($32,3 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$) e a maior seletividade para C₆ foi obtida pelo C₃ na razão Al/Ni 200 (91%).

Os testes bifásicos foram realizados com complexos Ni- β -diimina dissolvidos em BMI.AlCl₄. Os catalisadores se mostraram mais ativos e mais seletivos em comparação com os testes homogêneos, sendo que a maior atividade foi obtida para o C₁ na razão Al/Ni 200 ($38,7 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$) e a maior seletividade para C₆ foi obtida para o C₃ na razão Al/Ni 200 (98,3%). Em ambas as reações o produto principal obtido foi o 2-metil-2-penteno. Entretanto, as reações homogêneas apresentaram uma maior tendência a formar produtos de isomerização, enquanto que nas reações bifásicas apresentaram uma maior tendência a formar dímeros. Para as reações de reciclo foi observado um aumento na atividade do sistema ao longo de cada novo ciclo.

ABSTRACT

In this work, synthesis of β -diimine ligands and its corresponding nickel complexes were performed. The Ni- β -diimine complexes were tested for propene oligomerization reactions in homogeneous and heterogeneous conditions. In the homogeneous tests, C₁, C₂ and C₃ complexes and EASC (ethylaluminum sesquichloride) cocatalyst with Al/Ni ratios of 100 and 200 were used. The homogeneous catalysts displayed activity and selectivity in propene oligomerization; the highest activity was attained by C₁ with Al/Ni ratio 200 ($32,3 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$), and the highest selectivity for C₆ was attained by C₃ with Al/Ni ratio 200 (91%).

The biphasic tests were performed with Ni- β -diimine dissolved in BMI.AiCl₄. When compared with homogeneous tests, catalysts were more active and more selective; the highest activity was attained by C₁ with Al/Ni ratio 200 ($38,7 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$), and the highest selectivity for C₆ was attained by C₃ with Al/Ni ratio 200 (98,3%). In both reactions, 2-methyl-2-pentene was the major product. However, homogeneous reactions were more likely to form isomerization products, as biphasic reactions were more likely to form dimers. For the recycling reactions, an increase in activity of the system along each new cycle was observed.

1. INTRODUÇÃO

As olefinas leves, como eteno e propeno, desempenham um papel de grande importância na indústria petroquímica; elas atuam na síntese de intermediários, de olefinas superiores, e na obtenção de produtos essenciais ao nosso cotidiano ou de maior valor agregado. Essas olefinas atuam na produção de polietileno, plastificantes, aditivos para a gasolina, detergentes e lubrificantes.

O principal método de síntese destes intermediários emprega as reações de oligomerização, que consistem em adições sequenciais de grupamentos olefínicos até que se atinja o número de carbonos desejados na cadeia. Para essas reações é necessário o uso de catalisadores que são complexos contendo metais de transição; tais complexos conferem seletividades fortemente relacionadas tanto com a natureza do metal quanto com a natureza dos ligantes.

As reações de oligomerização podem ser homogêneas ou heterogêneas. Em meio homogêneo, ocorre a obtenção seletiva ⁽¹⁾ e de elevada atividade de oligômeros que apresentam peso molecular e estrutura desejados. Contudo, esse processo apresenta algumas limitações tanto ambientais quanto econômicas, pois gera grandes volumes de efluentes e consome grande quantidade de energia; não é viável a reutilização do catalisador devido à sua difícil separação. Desse modo, e dentro do contexto da química verde, há uma grande necessidade do uso de reações bifásicas que permitam uma fácil separação entre o catalisador e o produto, para que o catalisador possa ser reutilizado em outras reações.

Os líquidos iônicos possuem propriedades desejadas para serem utilizados em reações bifásicas. Segundo Forestière e colaboradores ⁽²⁾, as principais razões pelas quais o líquido iônico BMI.AlCl₄ é um bom solvente para precursores catalíticos de Ni são: é um solvente não-prótico, compatível com as espécies ativas M-H ou M-C, sendo capaz de solubilizar grande parte dos catalisadores de metais de transição, apresentando uma solubilidade adequada com eteno, propeno e 1-buteno ⁽³⁾, suficiente para estabilizar o Ni e garantir atividade catalítica do sistema; além disso, apresenta pouca miscibilidade com olefinas de cadeias mais longas como hexenos e octenos, condição vantajosa para a

reutilização do catalisador em outras reações; e como última razão, o uso do líquido iônico não somente como solvente, mas também como cocatalisador quando se adiciona um alquilalumínio.

Os líquidos iônicos organoaluminatos, por sua vez, devem possuir acidez adequada para que o sistema apresente atividade catalítica. Segundo Chauvin e colaboradores ⁽⁴⁾, líquidos iônicos com caráter ácido geram espécies mais ativas de níquel. Esse fato torna extremamente atrativo o estudo de líquidos iônicos como solventes em catálise bifásica.

Os complexos de níquel têm apresentado posição de destaque como catalisadores de oligomerização. Podemos citar como exemplo o processo SHOP ⁽⁵⁾, que utiliza o eteno com formação seletiva de α -olefinas lineares. Na escolha do tipo de complexo de níquel, primeiramente é necessário analisar o ligante; este deverá se coordenar fortemente ao metal, minimizando a abstração do ligante pelas espécies de alumínio. A segunda característica a ser considerada é que o complexo apresente um arranjo espacial que minimize a isomerização.

Brookhart e colaboradores ⁽⁶⁾ mostraram, em 1995, complexos com ligantes diiminas com substituintes volumosos que eram capazes de converter eteno e α -olefinas em polímeros de peso molecular elevado. Os ligantes β -diimina foram estudados posteriormente por Feldman e colaboradores ⁽⁷⁾; segundo eles, os complexos formados por Ni β -diimina são menos reativos que o proposto por Brookhart ⁽⁶⁾, porém os produtos obtidos são mais lineares, tornando-os ideais para obtenção de α -olefinas lineares.

Além disso, os ligantes β -diimina possuem outras propriedades interessantes: são fáceis de sintetizar e possuem parâmetros eletrônicos e estéricos ajustáveis que afetam o desempenho catalítico dos complexos de metais de transição ⁽⁸⁾.

Com relação à ao uso de reações bifásicas, trabalhos recentes ⁽⁸⁾ ⁽⁹⁾, desenvolvidos no nosso grupo de pesquisa, mostram que tanto o uso do líquido iônico BMI.AICl₄, bem como o uso catalisadores β -diimina, quando empregados em reações de oligomerização, mostraram-se ativos e seletivos, tornando promissor o uso desses em

conjunto. Sendo assim, o objetivo principal do presente trabalho é estudar o potencial de complexos β -diimina de níquel como catalisadores de oligomerização em meio bifásico imobilizados em líquido iônico tetracloroaluminato de 1-butil-3-metilimidazólio ($\text{BMI}.\text{AlCl}_4$), buscando obter elevadas atividades e seletividades em dímeros.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é estudar o potencial de complexos de níquel β -diimina como catalisadores de oligomerização do propeno em meio bifásico imobilizados em líquido iônico tetracloroaluminato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.AiCl₄), buscando obter elevadas atividades e seletividades para produtos na faixa de seis carbonos.

No desenvolvimento do trabalho, são utilizados três diferentes complexos de níquel-diimina como precursores catalíticos e gás propeno como substrato. Com isso, o trabalho visa:

1. avaliar o efeito dos diferentes substituintes nos anéis aromáticos dos três diferentes complexos sobre a atividade e a seletividade, em reações catalíticas de oligomerização, dos complexos em meio homogêneo e meio bifásico empregando líquido iônico como solvente e gás propeno.
2. avaliar a possibilidade de reciclo dos complexos em meio bifásico.
3. comparar os resultados obtidos dos complexos homogêneos com os resultados obtidos com os complexos em meio bifásico.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

No presente trabalho, foi empregado o Líquido Iônico tetracloroaluminato de 1-butil-3-metilimidazólio ($\text{BMI}.\text{AlCl}_4$) juntamente com diferentes complexos de níquel como meio reacional para reações de oligomerização de propeno, buscando atingir um sistema com elevado desempenho.

Para uma melhor compreensão das vantagens do uso de líquidos iônicos em reações de oligomerização, serão discutidos os mecanismos pelos quais elas ocorrem. Em seguida será feito um comparativo entre catálise homogênea e bifásica. Por fim, serão apresentados os aspectos pertinentes ao uso dos líquidos iônicos em reações catalíticas de oligomerização.

3.1 OLIGOMERIZAÇÃO CATALÍTICA DE PROPENO

O propeno é uma das principais matérias primas petroquímicas e sua demanda vem crescendo rapidamente nos últimos anos. As grandes classes de produtos da petroquímica são as olefinas (eteno, propeno e derivados do C_4 , como o butadieno) e os aromáticos (benzeno, tolueno e xilenos, conhecidos como BTX), que são petroquímicos básicos (ou de primeira geração) obtidos nas centrais de matérias-primas, dos quais se obtêm diversos petroquímicos de segunda geração, tais como plásticos, intermediários para fibras e detergentes.

As reações de oligomerização do propeno geram outros produtos de valor agregado, como os hexenos, utilizados como aditivos da gasolina para aumentar sua octanagem, e os nonenos, que possibilitam a obtenção do nonanol, utilizado na síntese de plastificantes ⁽¹⁰⁾. O desenvolvimento da oligomerização do propeno é de grande interesse industrial, de maneira que inúmeros trabalhos estão sendo desenvolvidos.

3.2 COMPLEXOS DE NÍQUEL

Os complexos de Níquel são os precursores catalíticos mais frequentemente empregados em reações de oligomerização de olefinas. Catalisadores de níquel de alta performance que produzem oligômeros seletivos têm sido obtidos com a modificação dos ligantes. Pesquisas atuais mostram que catalisadores à base de níquel oligomerizam seletivamente tanto etenos quanto propenos a butenos, hexenos e octenos.

Chauvin e colaboradores, em 1995, relataram o uso de complexos de níquel em reações catalíticas de dimerização de propeno em líquidos iônicos. Os complexos utilizados eram do tipo $\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{L}$ ($\text{L} = \text{P}(\text{Bu})_3, \text{P}(\text{i-Pr})_3, \text{P}(\text{ciclohexil})_3, \text{P}(\text{benzil})_3$, ou Piridina). Os resultados mais interessantes foram obtidos com uma mistura equimolar de $[\text{NiCl}_2(\text{PR}_3)_2]$ e $[\text{NiCl}_2(\text{Piridina})_2]$ dissolvida em um líquido iônico ácido, ao qual foram adicionadas pequenas quantidades de dicloroetilalumínio e hidrocarbonetos aromáticos ⁽⁴⁾.

3.2.1 Complexos de Níquel-Diimina

Complexos formados por ligantes α e β -diiminas estão sendo amplamente estudados com o objetivo de se obter melhores condições reacionais; devido a suas importantes propriedades catalíticas, a escolha desses ligantes depende dos produtos finais a serem obtidos (oligômeros ou polímeros).

Brookhart e colaboradores ⁽¹¹⁾ foram os primeiros a relatar o uso de ligantes α -diimina em reações de oligomerização e polimerização de eteno, mostrando que as oligomerizações e polimerizações eram eficientes quando estes ligantes eram utilizados em complexos com os metais paládio e níquel. Isso se deve a um efeito eletrônico por causa do número de anéis arila do ligante α -diimina, como mostrado na Figura 1; a habilidade do complexo de formar polímeros se deve aos seus volumosos grupos, que geram um maior impedimento estérico, dificultando terminação do crescimento da cadeia polimérica via β -eliminação de hidrogênio.

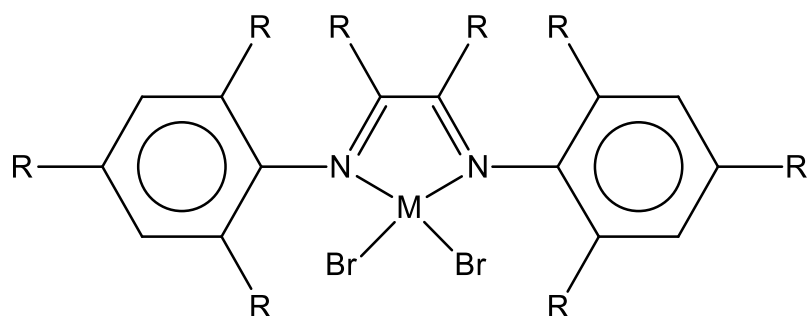


Figura 1: Esquema geral do complexo níquel- α -diimina ⁽¹¹⁾.

Os ligantes β -diiminas ganharam destaque a partir da década de 1990. Em 1996, Feldman e colaboradores ⁽⁷⁾ sintetizaram complexos de Níquel- β -diimina e Paládio- β -diimina (Figura 2) com o intuito de utilizá-los em reações de polimerização. Estes complexos se mostraram menos ativos nas reações de polimerização se comparados com os ligantes α -diimina.

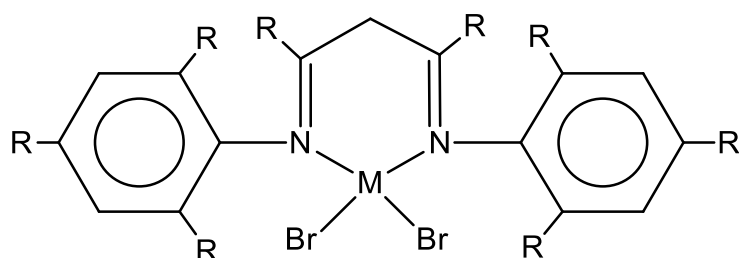


Figura 2: Esquema geral do complexo níquel- β -diimina.

Em 2002, Lappert e colaboradores ⁽¹²⁾ realizaram um estudo sobre a química dos complexos β -diimina. Os ligantes β -diimina desempenham um importante papel: é através da variação dos seus grupamentos R (geralmente H, alquil ou aril) que eles são capazes de induzir reações catalíticas ativas, seletivas e se adaptar a parâmetros eletrônicos e estéricos. Muitos desses complexos são coordenativamente insaturados; esta é uma das características chave que os permitem funcionar como catalisadores para diversos processos, tais como oligomerização, polimerização e copolimerização de olefinas, polimerização com abertura de anel, e copolimerização de dióxido de carbono.

Já em 2003, Zhou e colaboradores ⁽¹³⁾ investigaram o papel de complexos β -diimina (ferro, cobalto, níquel e zircônio), sintetizados a partir do β -diiminato de lítio, nas reações de polimerização de eteno. Entre os quatro metais de transição, o que apresentou a maior eficiência foi o níquel, seguido por zircônio, cobalto e ferro. A maior eficiência do níquel é justificada pela sua configuração eletrônica e pelo seu grau coordenativo insaturado. O níquel, por possuir maior raio iônico que ferro, possui maior grau coordenativo insaturado, o que reflete em sua maior atividade catalítica.

3.2.2 Mecanismo de Oligomerização de α -olefinas: metal-hidreto

Os mecanismos envolvendo intermediários do tipo metal-hidretos são usualmente os mais frequentes nas reações de oligomerização. Este sistema é empregado para explicar o desempenho de grande parte dos catalisadores de níquel. A Figura 3 exemplifica o ciclo catalítico de dimerização de eteno e o ciclo de isomerização das olefinas primárias formadas, com uma espécie Níquel-hidreto.

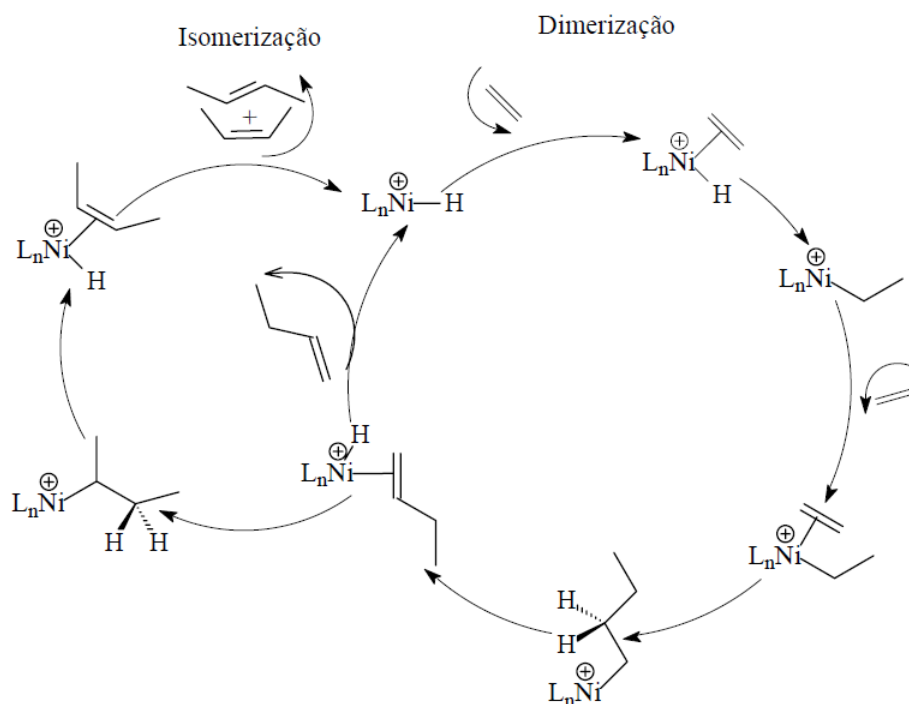


Figura 3: Mecanismo metal-hidreto na reação de dimerização de eteno ⁽¹⁴⁾.

A espécie catalítica metal-hidreto foi identificada através de $^1\text{H-NMR}$ *in situ*, por Keim e colaboradores⁽¹⁴⁾. Como podemos observar no esquema acima, a olefina é coordenada ao metal da espécie ativa e 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 seguida de β -eliminação, gerando uma α -olefina, ou através da isomerização de olefinas internas.

Além disso, pode ocorrer uma reação paralela onde ocorre a isomerização pela adição da espécie de hidreto nas olefinas produzidas ou mesmo na própria olefina de partida. Essa reação se torna indesejada quando o objetivo é a produção de α -olefinas lineares.

3.2.3 Mecanismos de Oligomerização de Propeno Utilizando Complexos de Níquel

A oligomerização das olefinas é efetuada por um sistema do tipo Ziegler–Natta, que compreende a inserção da ligação dupla da olefina reagente em uma ligação metal-carbono ou metal-hidreto de um complexo organometálico. Como mostra a Figura 4, este sistema pode originar tanto reações de oligomerização como reações de isomerização.

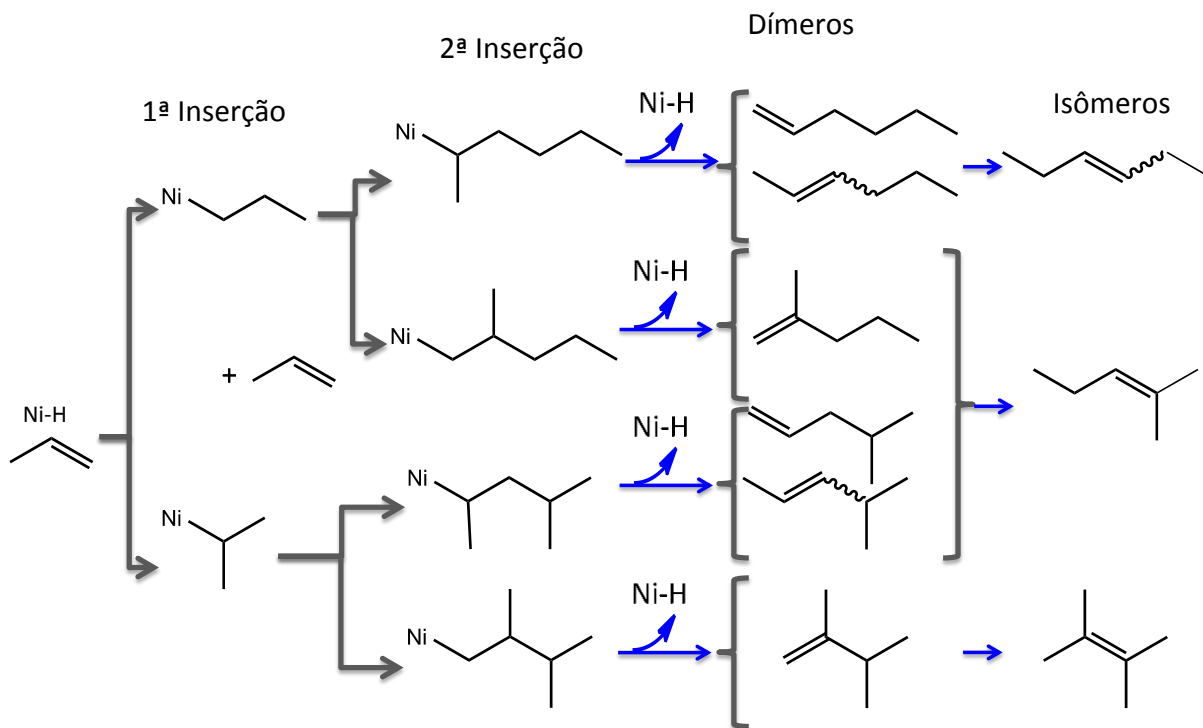


Figura 4: Dímeros na oligomerização do propeno.

Primeiramente ocorre a formação da espécie ativa Níquel-Hidreto; em seguida ocorre a inserção do propeno na ligação Ni-H, promovendo a 1^a inserção; o crescimento da cadeia ocorre através de sucessivas inserções de moléculas de propeno (2^a inserção).

A próxima etapa é a β -eliminação de hidrogênio e a regeneração da espécie ativa, quando formam-se os produtos lineares, os produtos ramificados e isômeros.

3.3 PROCESSOS INDUSTRIAIS DE OLIGOMERIZAÇÃO HOMOGÊNEA DE OLEFINAS LEVES E PROCESSO BIFÁSICO.

Os principais processos industriais de oligomerização catalítica homogênea são o processo SHOP⁽¹⁵⁾ ⁽¹⁶⁾, desenvolvido pela Shell, e os processos Alfabutol⁽¹⁷⁾ e Dimersol⁽¹⁸⁾, desenvolvidos pelo IFP.

O processo Difasol⁽¹⁹⁾ é um exemplo de processo de oligomerização catalítica bifásica, também desenvolvido pelo IFP. A Figura 5 mostra um digrama comparativo dos processos industriais homogêneos e do processo bifásico. A cada processo é mostrado quais as olefinas oligomerizadas e quais são os produtos obtidos.

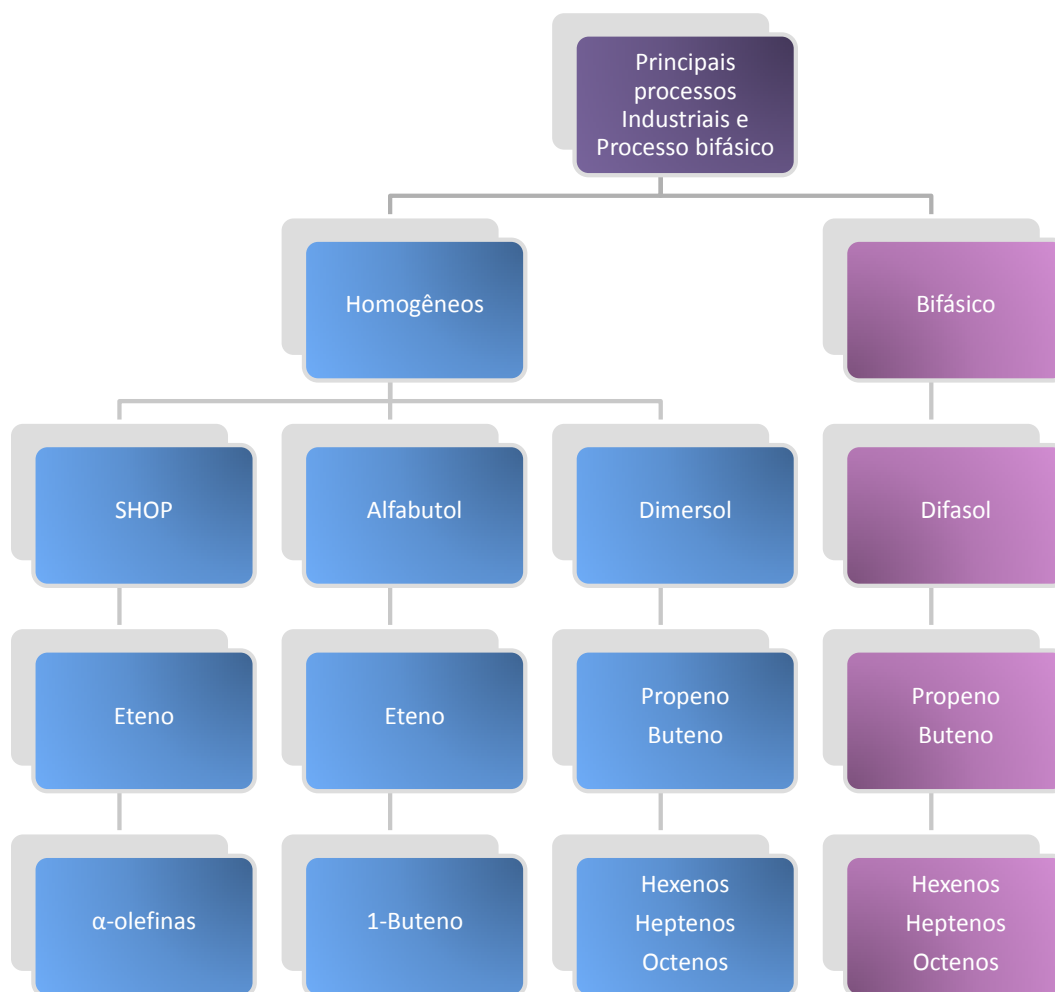


Figura 5: Principais processos utilizados na obtenção de olefinas.

3.3.1 Shell Higher Olefin Process – SHOP

Em 1975, Keim e colaboradores ⁽¹⁴⁾ desenvolveram um catalisador bidentado de Níquel do tipo [P,O], representado na Figura 6, que seria utilizado em 1977 nas reações de oligomerização do processo conhecido como SHOP.

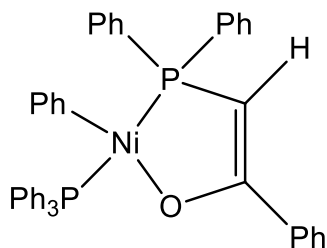


Figura 6: Estrutura do complexo de níquel do processo SHOP, segundo Keim e colaboradores ⁽¹⁴⁾.

Esse processo, desenvolvido pela Shell, é um dos processos de oligomerização mais conhecidos, e emprega o eteno como substrato nas reações de oligomerização de α -olefinas, compreendendo uma faixa de produtos entre 4 a 40 carbonos, podendo ser descrito em quatro etapas:

Oligomerização: Na reação, utiliza-se um solvente polar imiscível com os produtos; o eteno é então oligomerizado na presença de um catalisador do tipo Ni-quelato. A faixa de temperatura utilizada é de 80 – 120°C, e as pressões são da ordem de 68 – 136 atm. A reação tem como produtos α -olefinas lineares na fração C₄ – C₄₀.

Isomerização: Nessa etapa, as frações leves (inferiores a C₆) e pesadas (superiores a C₁₄) são isomerizadas, gerando uma mistura em equilíbrio de alcenos internos.

Metátese: A mistura passa por um reator de metátese das olefinas internas obtidas na etapa anterior, gerando uma fração C₁₀ – C₁₄.

Hidroformilação/Hidrogenação: A fração de olefinas C₁₀ – C₁₄ alimenta o reator de hidroformilação, onde ocorre a reação entre monóxido de carbono e hidrogênio a

150°C e 200 atm na presença de $\text{Co}_2(\text{CO})_8$. O produto é uma mistura de aldeídos, e estes podem ser facilmente reduzidos a álcoois.

3.3.2 Alfabutol

O processo Alfabutol foi desenvolvido pelo Instituto Francês do Petróleo com o intuito de dimerizar eteno seletivamente em 1-buteno. O processo é realizado através de um catalisador homogêneo de Ti e um cocatalisador do tipo alquilalumínio.

O processo é caracterizado por utilizar baixas temperaturas (50 a 60°C) e baixas pressões, sem o uso de solventes.

3.3.3 Dimersol

No processo Dimersol utiliza-se complexos de níquel combinados a um alquilalumínio em meio homogêneo. O processo consiste na dimerização e codimerização de propeno e buteno e tem como produtos hexenos, heptenos e octenos. A Figura 7 mostra um esquema do processo Dimersol para a produção de octenos.

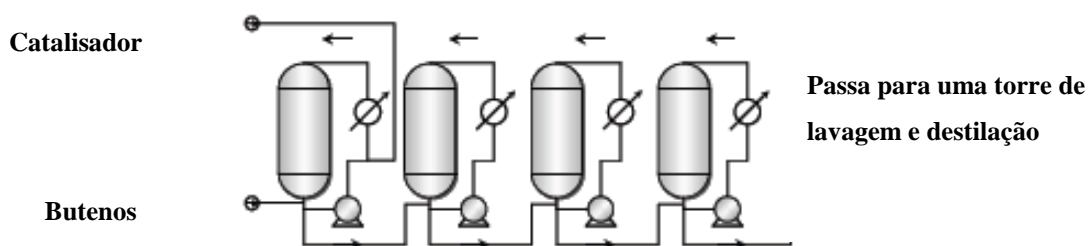


Figura 7: Diagrama do processo Dimersol para a produção de octenos ⁽²⁰⁾.

O processo é caracterizado pela produção de matérias-primas com as seguintes vantagens: não apresenta como produtos isômeros com carbono quaternário e apresenta alta seletividade para alcenos internos ramificados.

3.3.4 Difasol

O desenvolvimento do processo Difasol ^{(21) (22) (23) (24) (25)} foi baseado no grande potencial do uso de líquidos iônicos em reações de oligomerização. No início dos anos 90, Chauvin e colaboradores, do Instituto Francês do Petróleo, desenvolveram o processo Difasol, que consiste na imobilização de um complexo de níquel em líquido iônico cloroaluminato. A reação acontece em meio bifásico, ou seja, o catalisador junto com o líquido iônico fica em uma fase separada dos produtos. As etapas do processo são mostradas a seguir.

Primeiramente o líquido iônico empregado no processo Difasol é sintetizado a partir de alquilcloroaluminatos e N,N-dialquilimidazólio, conforme Chauvin e colaboradores ⁽²⁶⁾, como mostra a Figura 8.

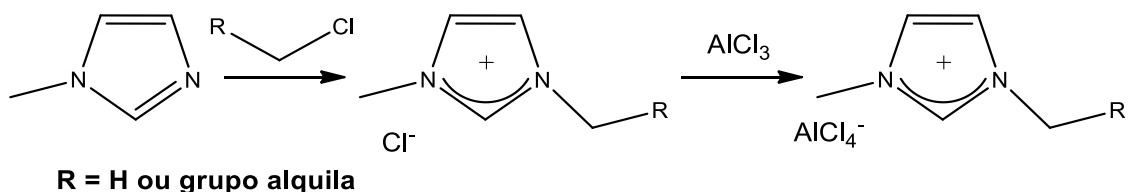


Figura 8: Síntese do líquido iônico utilizado no processo Difasol.

Esse líquido iônico apresenta suficiente solubilidade em butenos e é imiscível com octenos e olefinas superiores, facilitando a separação das fases. O precursor catalítico do processo Difasol é idêntico ao do processo Dimersol, sendo que nesse caso líquidos iônicos de tipo cloroaluminatos são empregados como solventes. Quando EtAlCl_2 é adicionado como ativador do complexo de níquel, ocorre paralelamente uma reação com o líquido iônico. O líquido iônico torna-se assim o solvente e o cocatalisador. Comparativamente, os processos Difasol e Dimersol apresentam as mesmas propriedades catalíticas, levando a produtos mais ramificados.

Na segunda etapa, os reagentes são introduzidos no primeiro tanque, à esquerda na Figura 9, sob agitação mecânica vigorosa. Ambas as fases passam para um tanque de

decantação, e após esse período a fase iônica volta para o reator e a fase orgânica passa para uma torre de destilação.

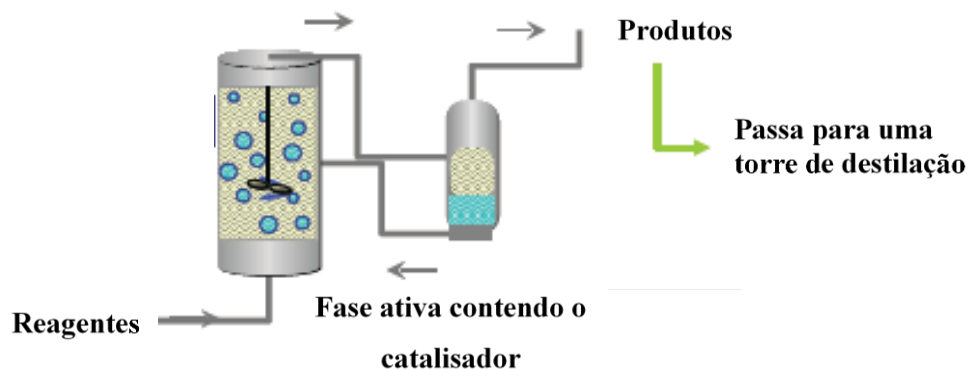


Figura 9: Diagrama do processo Difasol ⁽²⁰⁾.

As principais vantagens do processo são a redução do consumo do catalisador a 1/10 e de cocatalisador pela metade, quando comparado ao Dimersol. Além disso, o processo apresenta um aumento na seletividade mesmo operando a elevadas conversões, nas reações de dimerização de butenos.

3.4 LÍQUIDOS IÔNICOS

3.4.1 Definição e Exemplos

Líquidos iônicos (LIs) são sais condutores que são líquidos a temperaturas inferiores a 100° C na pressão ambiente. Os LIs são constituídos por um cátion orgânico e um ânion orgânico ou inorgânico. Normalmente, a presença de íons em uma substância ocasiona interações fortes o bastante para que a substância passe para o estado sólido. Nesse âmbito, os líquidos iônicos são uma anomalia, pois os íons não conseguem formar uma estrutura cristalina, como ocorre nos sais inorgânicos, mantendo-se então no estado líquido, mas retendo as propriedades de condutividade iônica ⁽²⁷⁾.

Substâncias iônicas líquidas são conhecidas há muito tempo e têm sido utilizadas em diferentes campos do conhecimento. Faraday foi um dos pioneiros no uso de sais em estado líquido no domínio da eletroquímica, sendo que nesta época se adotou a nomenclatura “sais fundidos à temperatura ambiente” (*room temperature molten salts*).

Embora sejam estudados há muito tempo, o interesse nessas substâncias cresceu nas últimas décadas devido à descoberta de propriedades físico-químicas peculiares e de uma ampla gama de aplicações, como o uso como solventes para diferentes reações catalíticas como hidrogenação, isomerização, oligomerização, polimerização, hidroformilação, oxidação, alquilação e acilação de olefinas e em capacitores como eletrólitos de impregnação.

As suas propriedades mais importantes são uma ampla janela eletroquímica, pressão de vapor desprezível, elevada estabilidade térmica, e uma grande variedade de composição.

LIs que possuem na sua estrutura o 1,3-dialquilimidazólio possuem propriedades físico-químicas que dependem tanto do substituinte alquila ligado ao nitrogênio do anel imidazólio quanto do ânion a ele associado⁽²⁸⁾. Estudos realizados com compostos à base de imidazólio em estado líquido, estado sólido e em solução⁽²⁹⁾ mostraram que estes LIs não podem ser vistos como formados por espécies iônicas isoladas.

Uma grande parte das pesquisas que envolvem líquidos iônicos os mostra como “solventes” homogêneos, e suas propriedades geralmente são comparadas com as dos solventes clássicos; sua natureza iônica os torna bons solventes de outras espécies iônicas; entretanto, não são capazes de solubilizar hidrocarbonetos, o que os torna bons candidatos a solventes em reações catalíticas, onde o principal objetivo é a produção de olefinas. Além disso, do ponto de vista industrial, os líquidos iônicos são considerados solventes “verdes”, pelo fato de poderem ser reutilizados nos processos⁽³⁰⁾.

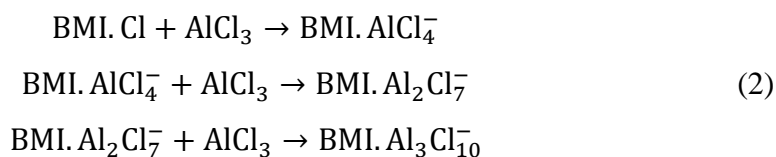
3.4.2 Líquido Iônico Tetracloroaluminato de 1-Butil-3-Metilimidazólio (BMI.AlCl₄)

Nos últimos cinquenta anos, os líquidos iônicos tornaram-se cada vez mais abundantes e disponíveis para uso em diversos meios. A partir da década de 1970, líquidos iônicos como o tetracloroaluminato de etilpiridino e o tetracloroaluminato de 1-butil-3-metilimidazólio passaram a ser utilizados como catalisadores em reações orgânicas, e ainda na década de 1970 foram estudados líquidos iônicos com cátions do tipo tetralquilamônio como solventes para o uso em reações bifásicas.

Nos sais do tipo halogeno-aluminatos, a fração de alumínio reflete diretamente no grau de acidez do líquido iônico, podendo apresentar características de doadores ou receptores de pares de elétrons, dependendo da composição da mistura. A fração molar de alumínio para o BMI.AlCl₄ pode ser calculada através da equação (1):

$$X = \frac{\text{AlCl}_3}{\text{AlCl}_3 + \text{BMI.Cl}} \quad (1)$$

Quando utilizamos quantidades equimolares de AlCl₃ e BMI.Cl, temos $X = 0,5$, uma mistura neutra. Para valores maiores que 0,5 temos um excesso de ácido de Lewis, tornando a mistura mais ácida, e para valores menores que 0,5 temos uma mistura menos ácida. A acidez do líquido iônico tem influência direta no número de espécies de alumínio presentes com o aumento da fração molar de cloreto de alumínio; há a formação de ânions polinucleares Al₂Cl₇⁻ e Al₃Cl₁₀⁻ conforme (2).



O líquido iônico BMI.AiCl₄, quando combinado com o agente alquilante sesquicloreto de etilalumínio (EASC), forma um líquido iônico do tipo organocloro-aluminato, que gera outras espécies polinucleares de alumínio.

Em 1996, Wyrvalski e colaboradores ⁽³¹⁾ mostraram os efeitos de um sistema catalítico constituído pelo complexo Ni(MeCN)₆(BF₄)₂ em conjunto com um composto alquilalumínio do tipo Al₂Et_{6-n}Cl_n (n=0,1,2,3) em reações de oligomerização do propeno. Foram analisadas as alterações nas razões alumínio/níquel e a natureza do composto alquilalumínio. Os resultados obtidos mostraram que a frequência de rotação do sistema aumentou na ordem Al₂Et₆ < Al₂Et₄Cl₂ < Al₂Et₂Cl₄ < Al₂Et₃Cl₃. Em relação ao composto alquilalumínio, verificou-se que, apesar da espécie Al₂Et₂Cl₄ ser a mais ácida, sua eficiência em formar espécies mais ativas foi menor, enquanto que com a espécie Al₂Et₃Cl₃ foram obtidos os melhores resultados. Concluiu-se então que o cocatalisador de maior eficiência é aquele que tem um balanço adequado entre a acidez e o poder alquilante, o que é característico de espécies mais ativas.

O agente alquilante participa da reação como cocatalisador; este é imobilizado no líquido iônico devido à sua capacidade associativa às espécies de alumínio ⁽⁴⁾. O agente alquilante é necessário para ativação do precursor catalítico. Nas reações homogêneas, o cocatalisador ativa a reação; já nas reações bifásicas o cocatalisador, além de ativar a reação, também aumenta o número de espécies de alumínio, aumentando a acidez do meio.

Em reações de reciclo, o cocatalisador auxilia o sistema a manter o caráter ácido pois, ao longo dos ciclos, espécies de alumínio que geram a espécie mais ativa de níquel continuam no líquido iônico, mantendo a atividade catalítica do sistema.

Gusmão e colaboradores ⁽³²⁾ avaliaram a seletividade e a atividade catalítica com repetição de ciclos em reações de oligomerização bifásicas de eteno com complexos de Níquel-1,2-diiminofosforano imobilizado em BMI.AiCl₄. Nessas reações foram realizadas comparações entre um sistema homogêneo, contendo clorobenzeno como solvente, e um sistema bifásico. As reações foram avaliadas após três ciclos, e os resultados obtidos são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Oligomerização de eteno em condições homogêneas e bifásicas⁽³²⁾.

Solvente	Ciclo	FR $\times 10^{-3}(\text{h}^{-1})$	C ₄		C ₆ -C ₁₂
			Total/%	α^a /%	Total/%
PhCl	–	1,8	64	6	36
MBI-Al	1 ^o	1,6	49	6	51
MBI-Al	2 ^o	2,4	32	5	67
MBI-Al	3 ^o	4,7	25	5	74

^a α = percentual de alfa-olefinas na fração C₄, ou seja, 1-buteno.

A Tabela 1 mostra as mudanças que ocorreram no sistema após três ciclos de reação; foram obtidos resultados de frequência de rotação (FR), seletividade de dímeros (C₄) e seletividade de olefinas na faixa de 6 a 12 carbonos (C₆ – C₁₂). A frequência de rotação é calculada através da razão do número de mols de eteno convertidos e pelo número de mols de catalisador reagido pelo tempo e a seletividade (%) é calculada através da razão do somatório das massas de butenos obtidos pelo somatório total de olefinas obtidas.

Através desses resultados, os autores constataram que a seletividade de oligômeros na faixa de C₆ a C₁₂ aumentava ao longo dos ciclos; concluiu-se que em presença de AlCl₄⁻ (LI) e AlEt₂Cl os ligantes diiminofosforano na esfera de coordenação do Ni lentamente dão lugar a outros ligantes, dando origem a um tipo singular de espécie ativa.

O líquido iônico BMLAlCl₄ em conjunto com cocatalisador, possui características atrativas do ponto de vista tecnológico para o uso em reações bifásicas, pois é um solvente ideal de fácil reciclagem e reutilização⁽³³⁾, além de permitir uma maior seletividade. Além disso, a reação bifásica permite uma drástica redução no consumo de catalisador e cocatalisador.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo, serão tratados os métodos utilizados para as sínteses do Líquido iônico, dos ligantes e dos complexos. Em uma segunda parte será detalhado como foram realizados os testes catalíticos: homogêneos, bifásicos e os reciclos.

4.1 SÍNTESE DO LÍQUIDO IÔNICO

Para a síntese do líquido iônico tetracloroaluminato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.AI₄Cl₄), são necessárias três etapas, descritas a seguir.

4.1.1 Síntese do Cloreto de 1-Butil-3-Metilimidazólio (BMI.Cl)

O líquido iônico cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.Cl), de fórmula estrutural apresentada na Figura 10, foi sintetizado, como descrito por Souza e colaboradores ⁽³⁴⁾, com o uso dos seguintes reagentes: 1-metilimidazol destilado (ALDRICH, 99%), acetonitrila (VETEC, P.A.), acetato de etila (VETEC, P.A.), 1-clorobutano (ACROS Organic, P.A.) e acetona (NUCLEAR, P.A.). Na secagem dos solventes, foi utilizado o pentóxido de fósforo (VETEC). Todas as etapas da síntese foram realizadas sob atmosfera inerte de Argônio (White Martins, 99,9% de pureza).

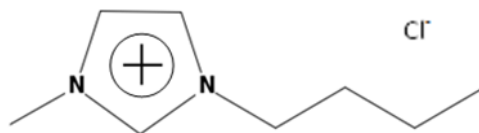


Figura 10: Estrutura do líquido iônico BMI.Cl.

Inicialmente foram misturados 135 mL do reagente 1-metilimidazol, previamente destilado, 190 mL de 1-clorobutano, sem nenhum tipo de purificação, e 100 mL de acetonitrila destilada. A mistura foi deixada em refluxo sob agitação durante

48 h a uma temperatura de 70 °C. Após o tempo de refluxo, com a ajuda de uma cânula, foi adicionado lentamente acetato de etila, que ocasiona a precipitação do líquido iônico. O sistema com o precipitado foi deixado em refrigeração durante 24h e o solvente foi removido por filtração. O líquido iônico foi seco sob vácuo por 2 dias, para garantir retirada completa do solvente.

4.1.2 Purificação do AlCl_3

Em um tubo Schlenk de 40 cm de comprimento, mostrado na Figura 11, adicionaram-se uma relação de 25 g de cloreto de alumínio (ALDRICH, 99%), 2 g de cloreto de sódio (NUCLEAR 99%) e 0,5 g de lascas de alumínio metálico (QUALITEC, >95%). A mistura foi aquecida sob vácuo até a temperatura de 185 °C, ocasionando a sublimação do AlCl_3 e sua cristalização nas paredes do tubo. O AlCl_3 cristalizado foi posteriormente raspado das paredes do recipiente em fluxo de argônio.



Figura 11: Foto da aparelhagem para a sublimação do AlCl_3 .

4.1.3 Síntese do Líquido Iônico BMI.ACl₄

A síntese do líquido iônico BMI.ACl₄ foi realizada pela simples mistura dos sólidos BMI.Cl e AlCl₃ purificado. Sua reação está representada na Figura 12. As frações molares utilizadas foram 0,55 AlCl₃/ 0,45 BMI.Cl. Em um tubo Schlenk, foram adicionados 7,754 g de BMI.Cl lentamente em 7,238 g de AlCl₃; como a reação é exotérmica, ela deve ser mantida em uma temperatura abaixo de 30 °C para evitar a degradação do líquido iônico. O líquido iônico obtido tem baixa viscosidade e uma tonalidade levemente amarelada.

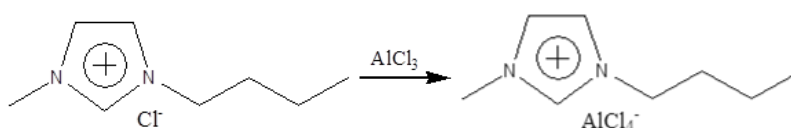


Figura 12: Síntese do líquido iônico BMI.ACl₄.

Adiciona-se a quantidade necessária do agente alquilante EASC para atingir a fração molar total de alumínio desejada. O líquido iônico obtido é então mantido sob agitação durante a noite.

4.2 SÍNTESE DOS LIGANTES

4.2.1 Ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno (L₁)

Para a síntese do ligante sem substituintes nos anéis aromáticos foi empregada a metodologia proposta por Tang e colaboradores ⁽³⁵⁾, em 2006, usando HCl como catalisador. Foram adicionados, em um balão de 250 mL, 30 mL de tolueno, 10,2 mL (100 mmol) de 2,4-pentadiona e 18 mL (200 mmol) de anilina sob agitação magnética. A mistura reacional foi resfriada em um banho de gelo seguida da adição lenta de 8,3 mL de ácido clorídrico concentrado para protonar o oxigênio da 2,4-pentadiona. A mistura foi deixada em refluxo durante 24h, e após observou-se a formação de um

precipitado amarelo no fundo do balão. A mistura foi filtrada e o sólido lavado com éter de petróleo a frio. O sólido foi neutralizado e extraído pela adição de 8 mL de diclorometano, 50 mL de H₂O destilada e 20 mL de trietilamina. A fase aquosa é extraída com éter, e da fase orgânica foi evaporado o solvente sob vácuo. O sólido obtido foi dissolvido em diclorometano e cristalizado em metanol, e então mantido no freezer por 24 horas para precipitação e recristalizado por duas vezes empregando o mesmo procedimento. Foi obtida uma massa de 7,63 g com rendimento de 30%. O produto obtido foi analisado pelas técnicas de ¹H-RMN e infravermelho. A reação é ilustrada na Figura 13.

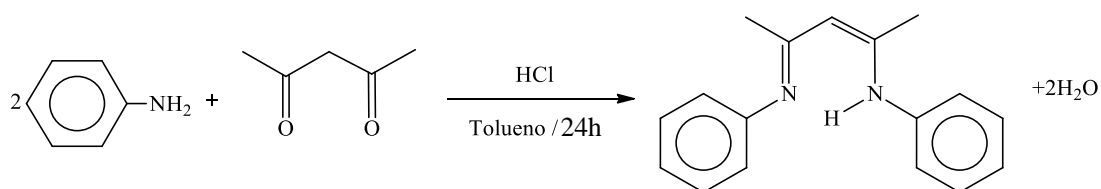


Figura 13: Síntese do ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno.

4.2.2 Ligante 2-(2,6-dimetilfenil)amino-4-(2,6-dimetilfenil)imino-2-penteno (L₂)

Para a síntese do ligante contendo dois substituintes metilas nos anéis aromáticos, foi empregado o método proposto por Budzelaar e colaboradores.⁽³⁶⁾, em 2008, usando ácido p-toluenossulfônico como catalisador. Foram adicionados, em um balão de 250 mL, 4,4 mL (42,8 mmol) de 2,4-pentanodiona e 7,379 g (42,8 mmol) do ácido p-toluenossulfônico em 100 mL de benzeno. A solução foi mantida a 70°C por 30 min, para protonar a 2,4-pentanodiona. Sob agitação, foram adicionados 11,1 mL (89,9 mmol) de 2,6-dimetilanilina. A solução foi refluxada durante 24 horas e a água foi removida por destilação azeotrópica. O benzeno foi removido a pressão reduzida. Ao sólido foram adicionados 8 mL de diclorometano, 50 mL de H₂O destilada e 20 mL de trietilamina. A fase aquosa foi separada da fase orgânica e então lavada com duas alíquotas de 10 mL de diclorometano e as fases orgânicas foram lavadas com duas alíquotas de 50 mL de água. O diclorometano foi separado da fase orgânica sob vácuo. O sólido resultante foi dissolvido em diclorometano e precipitado em metanol; então o

sólido foi mantido à noite no freezer e após foi recristalizado pelo mesmo procedimento. Foram obtidos 8,55 g do ligante com rendimento de 65%. O sólido obtido possui cor amarelo-escuro e foi analisado pelas técnicas de $^1\text{H-RMN}$ e infravermelho. A reação é ilustrada na Figura 14.

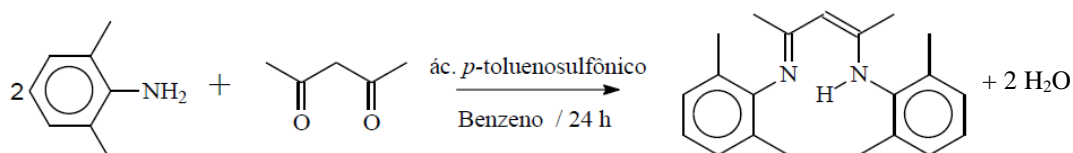


Figura 14: Síntese do ligante
2-(2,6-dimetilfenil)amino-4-(2,6-dimetilfenil)imino-2-penteno.

4.2.3 Ligante 2-(2,4,6-trimetilfenil) amino-4-(2,4,6-trimetilfenil) imino-2-penteno (L_3)

Para a síntese do ligante contendo três substituintes metilas nos anéis aromáticos, foi empregado o método proposto por Budzelaar e colaboradores ⁽³⁶⁾, em 2008, usando ácido p-toluenossulfônico como catalisador. Foram adicionados em um balão de 250 mL, 5,7 mL (55,5 mmol) de 2,4-pentanodiona e 9,559 g (55,5 mmol) de ácido p-toluenossulfônico em 100 mL de benzeno. A solução foi então mantida durante 30 minutos a uma temperatura de 70 °C para protonar a 2,4-pentanodiona. Sob agitação, foram adicionados 16,4 mL (116,6 mmol) de 2,4,6-trimetilanilina. A solução foi refluxada durante 24 horas e a água removida por destilação azeotrópica. Passadas as 24 horas, o benzeno foi removido sob vácuo. Ao sólido foram adicionados 8 mL de diclorometano, 50 mL de H_2O destilada e 20 mL de trietilamina. A fase aquosa foi separada da fase orgânica e então lavada com duas alíquotas de 10 mL de diclorometano; a fase orgânica foi lavada com duas alíquotas de 50 mL de água. O diclorometano foi removido sob vácuo. Obteve-se um líquido ao qual foi adicionado metanol para a cristalização, e após a refrigeração foi realizada a recristalização. Foram obtidos 12,05 g de um sólido branco com rendimento de 65%. O sólido foi analisado por $^1\text{H-RMN}$ e infravermelho. A reação é ilustrada na Figura 15.

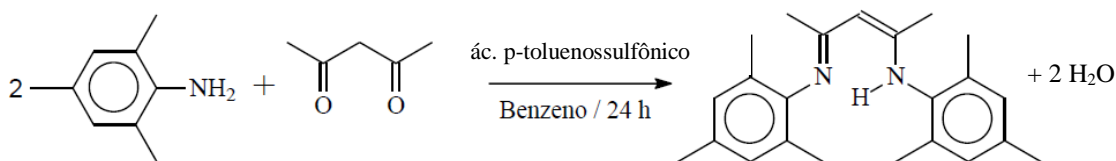


Figura 15: Síntese do ligante
2-(2,4,6-trimetilfenil)amino-4-(2,4,6-trimetilfenil)imino-2-penteno.

4.3 SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE NÍQUEL

Os complexos foram sintetizados por reações entre o aduto e os ligantes, descritas a seguir.

4.3.1 Síntese do Aduto Ni(CH₃CN)₂Br₂

O aduto foi sintetizado de acordo com o método de Hathaway e colaboradores⁽³⁷⁾. Primeiramente o sólido NiBr₂ foi seco em uma estufa a vácuo, para que fosse eliminada qualquer contaminação por água. Após foram pesados em um balão Schlenk 4,98 g (22,8 mmol) de NiBr₂ e adicionados 240 mL de acetonitrila previamente destilada. A mistura foi deixada em refluxo a uma temperatura de 80 °C durante 4 h, formando uma solução azul-petróleo. A solução foi filtrada em um filtro Schlenk e o sólido lavado com alíquotas de acetonitrila e o sólido resultante foi seco com fluxo de argônio. A reação é ilustrada na Figura 16.



Figura 16: Síntese do aduto Ni(CH₃CN)₂Br₂.

4.3.2 Síntese do Complexo Dibromo (N,N-bis(fenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II) (C₁)

O complexo foi sintetizado baseado no método de Feldman e colaboradores⁽⁷⁾. Em um tubo Schlenk foram pesados 3,210 g (10,7 mmol) de Ni(CH₃CN)₂Br₂ e em outro

tubo Schlenk foram pesados 1,530 g (6 mmol) de ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno (L_1). Ambos foram deixados sob vácuo para eliminar possíveis contaminações com água. Após foram adicionadas alíquotas de CH_2Cl_2 , sendo 40 mL no aduto e 20 mL no ligante. A solução contendo o ligante foi vertida na suspensão contendo o aduto. A mistura foi deixada sob agitação magnética e em temperatura ambiente durante 5 dias. Após, a mistura foi filtrada e o solvente foi removido a pressão reduzida. O produto obtido foi um sólido de cor roxa de 1,12 g com rendimento de 84%. A reação é ilustrada na Figura 17.

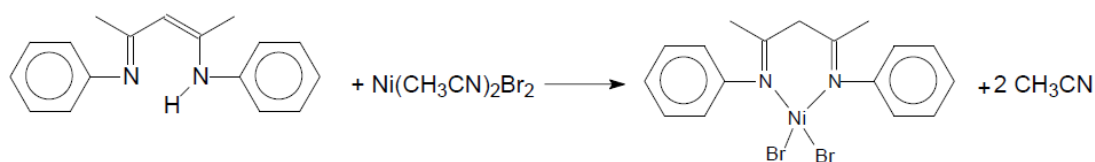


Figura 17: Síntese do complexo dibromo(N,N-bis(fenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II)

4.3.3 Síntese do Complexo Dibromo (N,N-bis(2,4-dimetilfenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II) (C_2)

O complexo foi sintetizado baseado no método de Feldman e colaboradores⁽¹³⁾. Em um tubo Schlenk foram pesados 3,210 g (10,7 mmol) de $Ni(CH_3CN)_2Br_2$ e em outro tubo Schlenk foram pesados 1,890 g (6 mmol) de ligante 2-(2,6-dimetilfenil)amino-4-(2,6-dimetilfenil)imino-2-penteno (L_2). Ambos foram deixados sob vácuo para eliminar possíveis contaminações com água. Após, foram adicionadas alíquotas de CH_2Cl_2 , sendo 40 mL no aduto e 20 mL no ligante. A solução contendo o ligante foi vertida na suspensão contendo o aduto. A mistura foi deixada sob agitação magnética e em temperatura ambiente durante 5 dias. Após, a mistura foi filtrada e o solvente foi removido a pressão reduzida. O produto obtido foi um sólido de cor roxa de 630 mg com rendimento de 34%. A reação é ilustrada na Figura 18.

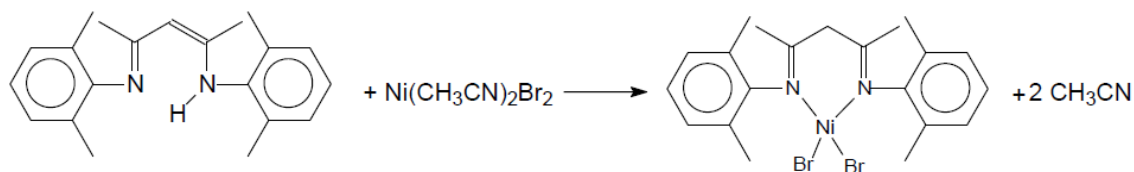


Figura 18: Síntese do complexo dibromo(N,N-bis(2,4-dimetilfenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II)

4.3.4 Síntese do Complexo Dibromo (N,N-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II) (C₃)

O complexo foi sintetizado baseado no método de Feldman e colaboradores ⁽⁷⁾. Em um tubo Schlenk, foram pesados 3,210 g (10,7 mmol) de Ni(CH₃CN)₂Br₂, e em outro tubo Schlenk foram pesados 1,530 g (6 mmol) de ligante 2-(2,4,6-trimetilfenil)amino-4-(2,6-dimetilfenil)imino-2-penteno (L₃). Ambos foram deixados sob vácuo para eliminar possíveis contaminações com água. Após, foram adicionados alíquotas de CH₂Cl₂, sendo 40 mL no aduto e 20 mL no ligante. A solução contendo o ligante foi vertida na suspensão contendo o aduto. A mistura foi deixada sob agitação magnética e em temperatura ambiente durante 5 dias. Após, a mistura foi filtrada e o solvente foi removido a pressão reduzida. O produto obtido foi um sólido de cor roxa com 307 mg e rendimento de 15%. A reação é ilustrada na Figura 19.

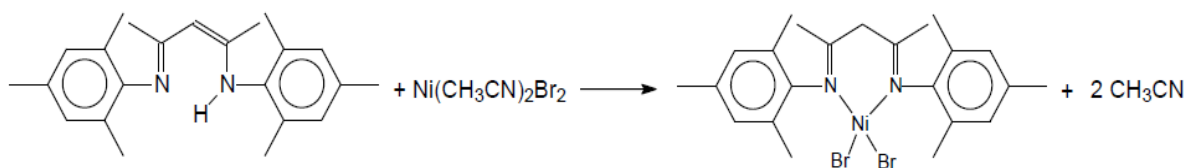


Figura 19: Síntese do complexo dibromo(N,N-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II)

4.4 REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO

As reações de oligomerização foram realizadas em um reator de vidro, mostrado na Figura 20, com dupla camisa para circulação de etanol empregando um banho termostaticado, agitação magnética e controle de temperatura através de um termopar. Todas as reações foram realizadas no mínimo em duplicata com o intuito de verificar a reprodutibilidade.



Figura 20: Reator de vidro

Nos testes catalíticos, homogêneos e bifásicos, foram testados complexos dissolvidos em tolueno e cicloexano em diferentes condições reacionais com o intuito de verificar as atividades e as seletividades dos complexos obtidos. As condições reacionais fixadas são: banho termostático a 30°C, alimentação contínua de propeno com pressão de 5 atm e como cocatalisador sesquicloreto de etilalumínio (EASC). Foram utilizadas duas razões de Al/Ni 100 e 200. As quantidades utilizadas nas reações homogêneas e bifásicas estão representadas na Tabela 2, foi mantido em todas as reações um volume total constante de 23,25 mL.

Tabela 2: Quantidades de reagentes utilizados nos testes homogêneos e bifásicos nas oligomerizações de propeno.

Reação	Al/Ni	C _{Ni}	V _{Solvente}	V _{EASC}	V _{BMI.AICI₄}
Homogênea	100	90 µmol	22,25 mL	1 mL	—
Homogênea	200	90 µmol	21,25 mL	2 mL	—
Bifásica	100	90 µmol	21,6 mL	0,25 mL	1,4 mL
Bifásica	200	90 µmol	20 mL	0,25 mL	3 mL

Os reagentes foram adicionados no reator na ordem mostrada na Figura 21, para as reações homogêneas e para as reações bifásicas na ordem apresentada na Figura 22. Em ambas as reações, após 30 minutos o reator era resfriado, as amostras eram coletadas e os produtos analisados por cromatografia gasosa. Todas as reações foram realizadas em duplicata.

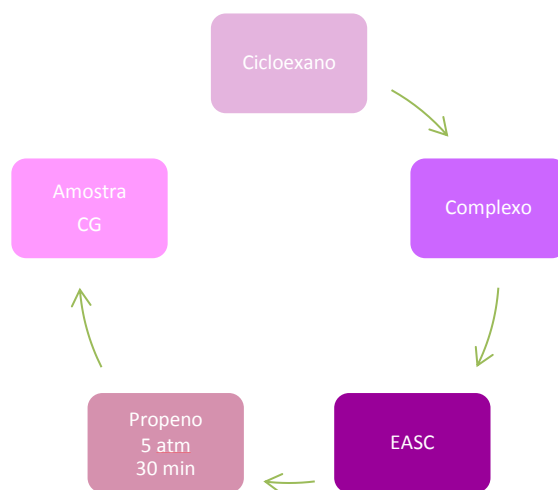


Figura 21: Ordem de adição dos reagentes nas reações homogêneas

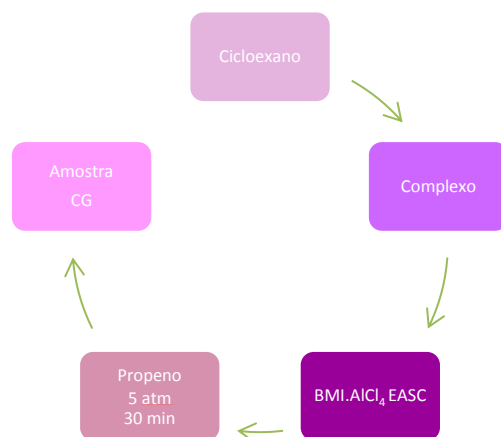


Figura 22: Ordem de adição dos reagentes nas reações bifásicas

As reações de reciclo foram realizadas por três ciclos no mesmo reator de vidro (Figura 23); a cada teste foi realizada a coleta dos produtos através de uma cânula e o solvente, contendo quantidade apropriada de EASC, foi novamente adicionado para iniciar nova reação.



Figura 23: Sistema utilizado nas reações de reciclo.

4.4.1 Cromatografia Gasosa (CG)

As análises cromatográficas realizadas nos produtos obtidos pelas reações de oligomerização de propeno, foram realizadas empregando equipamento Shimadzu GC-2010 com detector FID, com coluna Petrocol DH (polimetilsilicone) de 100 m x 0,25 mm e H₂ como gás de arraste. As condições operacionais foram: T_{injetor} = 250 °C, T_{detector} = 250°C; Forno: T_i = 36 °C e T_f = 250 ° C; rampa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹, atenuação 8 e razão de split de 70.

Nas amostras para cromatografia foi injetado um padrão interno (isooctano), a fim de possibilitar a quantificação dos produtos obtidos. A identificação de cada olefina foi realizada pelo método de co-injeção de padrões.

A partir dos cromatogramas foram calculadas as atividades (frequências de rotação) e seletividades entre as frações e nas frações de oligômeros.

A frequência de rotação foi expressa em número de mols de propeno consumido por mol de complexo de níquel por unidade de tempo em horas, como mostra a equação (3).

$$FR = \frac{n_{\text{propeno convertido}}}{n_{Ni} \times t} \quad (3)$$

As seletividades de reação foram calculadas em termos de % de olefinas, a seletividade de frações (dímeros ou trímeros) foi calculada através do somatório das massas das olefinas de cada fração pelo somatório do total de massas das olefinas, como mostrado em (4).

$$\text{Seletividade das frações} = \frac{\sum \text{massa de olefina de cada fração}}{\sum \text{massa total de olefinas}} \quad (4)$$

As seletividades de cada olefina obtida foram calculadas através da equação (5).

$$\text{Seletividade em cada olefina na fração} = \frac{\sum \text{massa de cada olefina na fração}}{\sum \text{massa de olefina na fração}} \quad (5)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Em um primeiro momento foram realizadas as sínteses e caracterizações dos ligantes, complexos e líquido iônico.

Na segunda parte do trabalho foi avaliado o desempenho dos catalisadores níquel- β -diimina em reações de oligomerização homogênea. Nesse estudo avaliaram-se os desempenhos dos catalisadores com diferentes substituintes. Após foram avaliados o desempenho dos catalisadores e o comportamento do líquido iônico nas reações bifásicas, mostrando um estudo comparativo entre as reações de oligomerização homogêneas e as bifásicas.

Por fim foram avaliadas as reações de reciclo através da possibilidade da reutilização dos catalisadores.

5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES

Os ligantes foram sintetizados através de adição nucleofílica em meio ácido⁽³⁸⁾; na primeira etapa a amina (anilina correspondente) se liga a um grupo carbonila da cetona (2,4-pentanodiona) para formar um intermediário tetraédrico bipolar. Ocorre então a transferência de próton intermolecular do nitrogênio para o oxigênio produzindo um aminoálcool. Após a protonação do oxigênio ocorre a perda da molécula de água produzindo um íon imínio. A transferência de um próton para a água produz a imina e regenera o íon hidrônio catalítico (Figura 24).

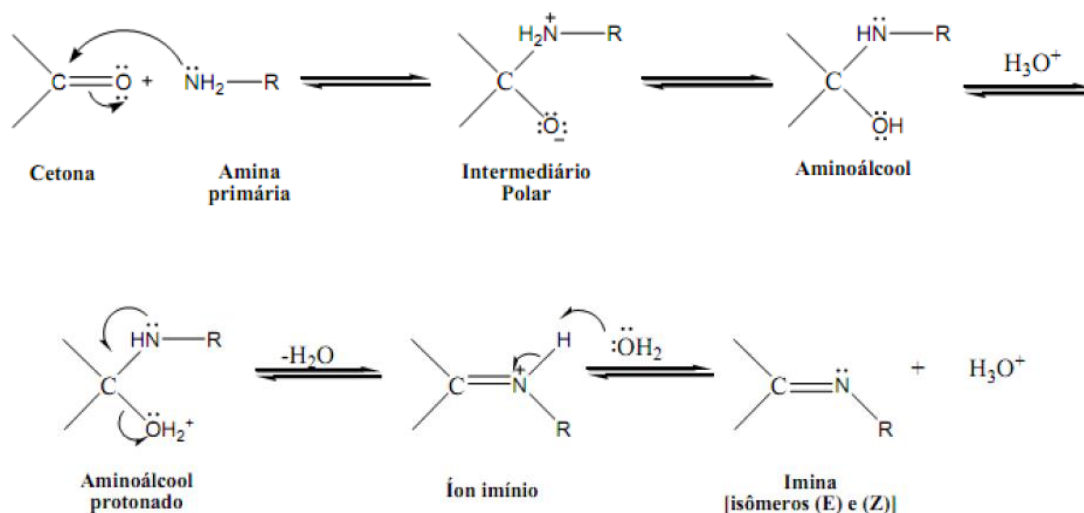


Figura 24: Mecanismo de formação da Imina⁽³⁸⁾.

Os ligantes β -diimina foram caracterizados por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (1H -RMN) e espectroscopia no infravermelho (IV).

5.1.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de 1H

A espectroscopia de 1H -RMN auxilia na identificação do esqueleto carbonohidrogênio de uma molécula orgânica, fornecendo informações sobre o número de hidrogênios. Além disso, é através do deslocamento químico (δ) e da integração de cada sinal dos espectros que pode-se confirmar a estrutura dos ligantes. Os espectros de ressonância magnética nuclear dos ligantes são apresentados nas Figuras 25, 26 e 27.

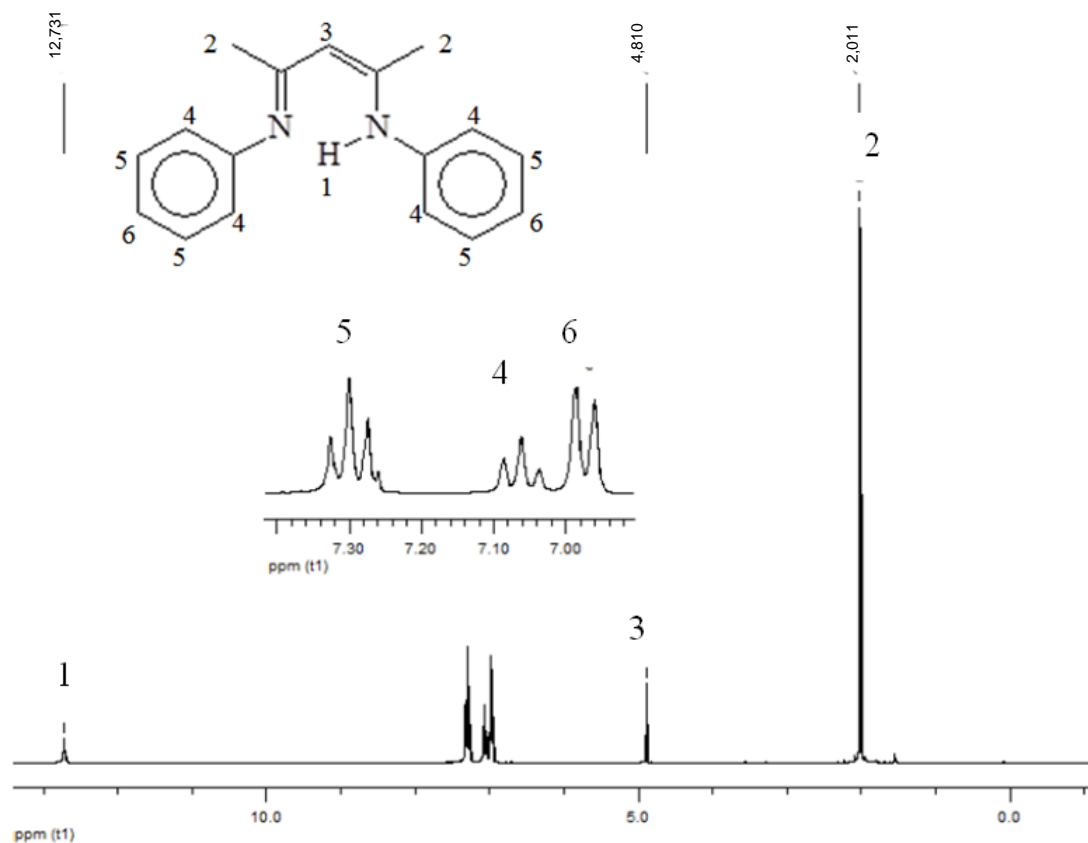


Figura 25: Espectro de ressonância magnética nuclear de ¹H do ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno.

Analisando os dados da Figura 25, de ¹H-RMN (400 MHz) observou-se o seguinte: 12,73 ppm (s, 1H, NH); 7,30 ppm (m, 4H, PhH em *meta*); 7,09 ppm (m, 4H, PhH *orto*); 6,93 ppm (t, 2H, PhH *para*); 4,81 ppm (s, 1H, =C-H) e 2,0 ppm (s, 6H, CH₃). Esses dados condizem com os resultados obtidos por Tang e colaboradores⁽³⁵⁾: (300 MHz, CDCl₃): 12,61 ppm (s, 1H, NH), 7,48–6,63 ppm (m, 10H, PhH), 4,81 ppm (s, 1H, =CH) e 1,94 ppm (s, 6H, CH₃). A análise foi realizada utilizando CDCl₃ como solvente.

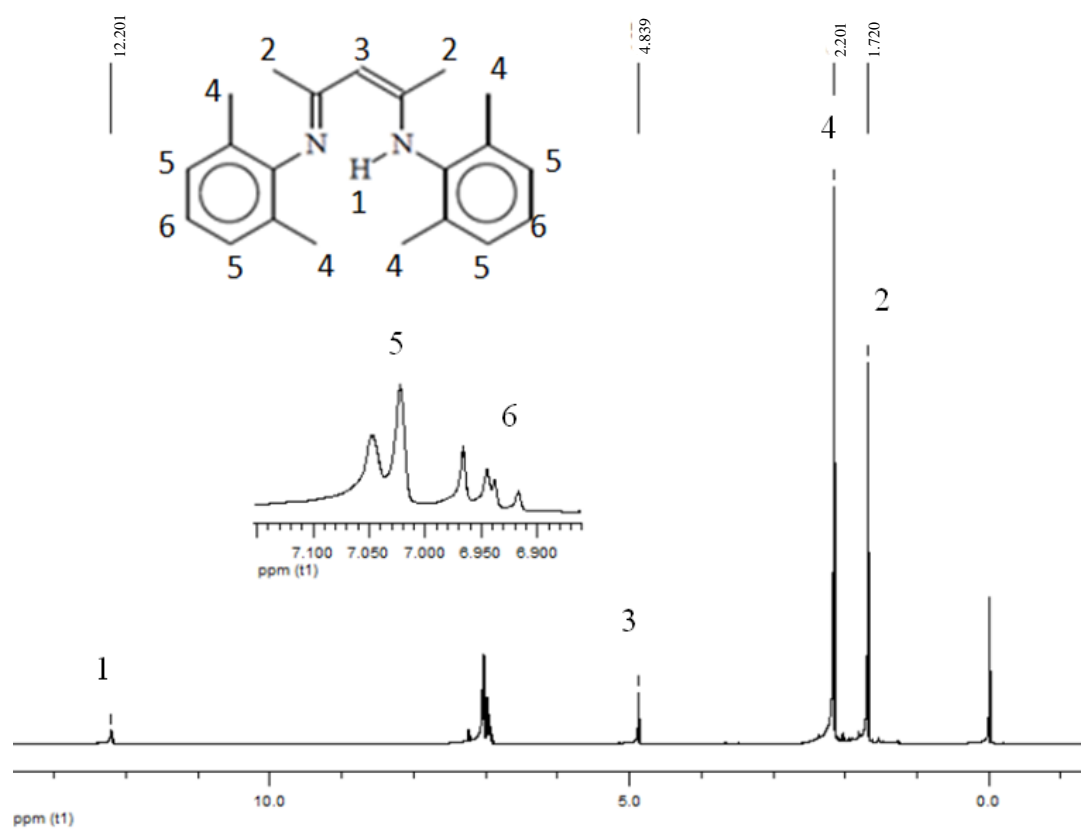


Figura 26: Espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H do ligante 2-(2,6- dimetilfenil)amino-4-(2,6-dimetilfenil)imino-2-penteno.

Analisando os dados da Figura 26, do espectro de ^1H -RMN (400 MHz) observou-se os seguintes picos: 12,2 ppm (s, 1H, NH); 7,03 ppm (m, 4H, Ph em *meta*), 6,93 ppm (m, 2H, Ph em *para*); 4,84 ppm (s, 1H, =CH); 2,20 ppm (s, 12H, Ph-CH₃) e 1,72 ppm (s, 6H, CH₃). Os picos estão de acordo com os apresentados por Budzelaar⁽³⁶⁾ para ^1H -RMN (200 MHz, CDCl₃): 12,2 ppm (NH); 4,91 ppm (=CH); 6,96-7,09 ppm (Ph em *meta* e *para*); 2,19 ppm (Ph-CH₃) e 1,72 ppm (CH₃). A análise foi realizada utilizando CDCl₃ como solvente.

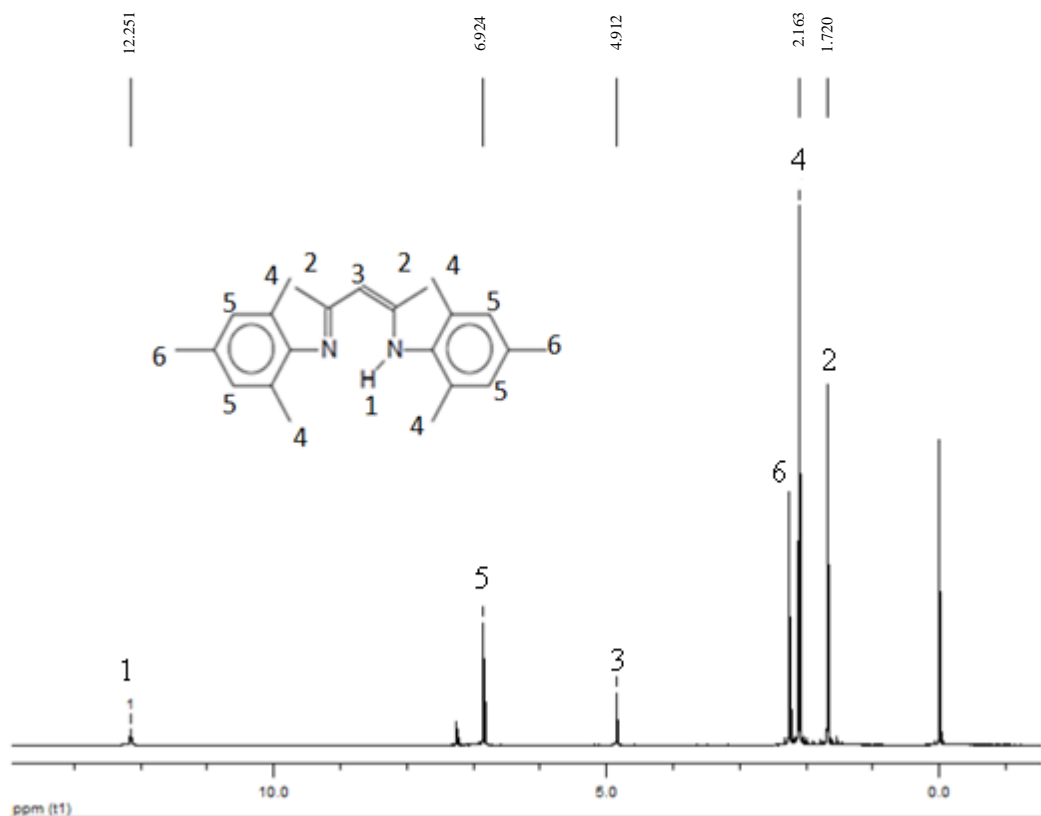


Figura 27: Espectro de ressonância magnética nuclear de ¹H do ligante 2-(2,4,6-trimetilfenil)amino-4-(2,4,6-trimetilfenil)imino-2-penteno.

Analisando os dados da Figura 27, do espectro de ¹H-RMN (400 MHz) observou-se os seguintes picos: 12,25 ppm (s, 1H, NH); 6,92 ppm (m, 4H, Ph em *meta*), 4,91 ppm (s, 1H, =CH); 2,15 ppm (s, 6H, Ph-CH₃); 2,12 ppm (s, 12H, Ph-CH₃) e 1,72 ppm (s, 6H, CH₃). Os picos estão de acordo com os apresentados por Budzelaar⁽³⁶⁾ para ¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃): 12,2 ppm (NH); 6,96-7,09 ppm (Ph em *meta* e *para*); 2,31 ppm (Ph-CH₃) e 1,72 ppm (CH₃). A análise foi realizada utilizando CDCl₃ como solvente.

Os resultados das análises de espectroscopia de ¹H-RMN mostram a presença do sinal 12,71 ppm para o ligante L₁, 12,20 ppm para o ligante L₂ e 12,17 ppm para o ligante L₃, atribuídos aos átomos de hidrogênio ligados aos átomos de nitrogênio em cada espectro, indicando que os ligantes se encontram na forma isomérica conformacional enamina, gerada por tautomerismo imino-enamina (Figura 28).

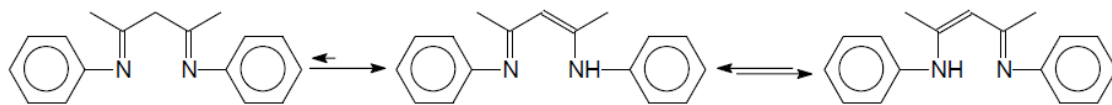


Figura 28: Representação do isomerismo imino-enamina

5.1.2 Espectroscopia de Infravermelho

Foram realizadas análises de espectroscopia de infravermelho para determinar os grupos funcionais presentes nas moléculas. As Figuras 29, 30 e 31 mostram os espectros de cada ligante.

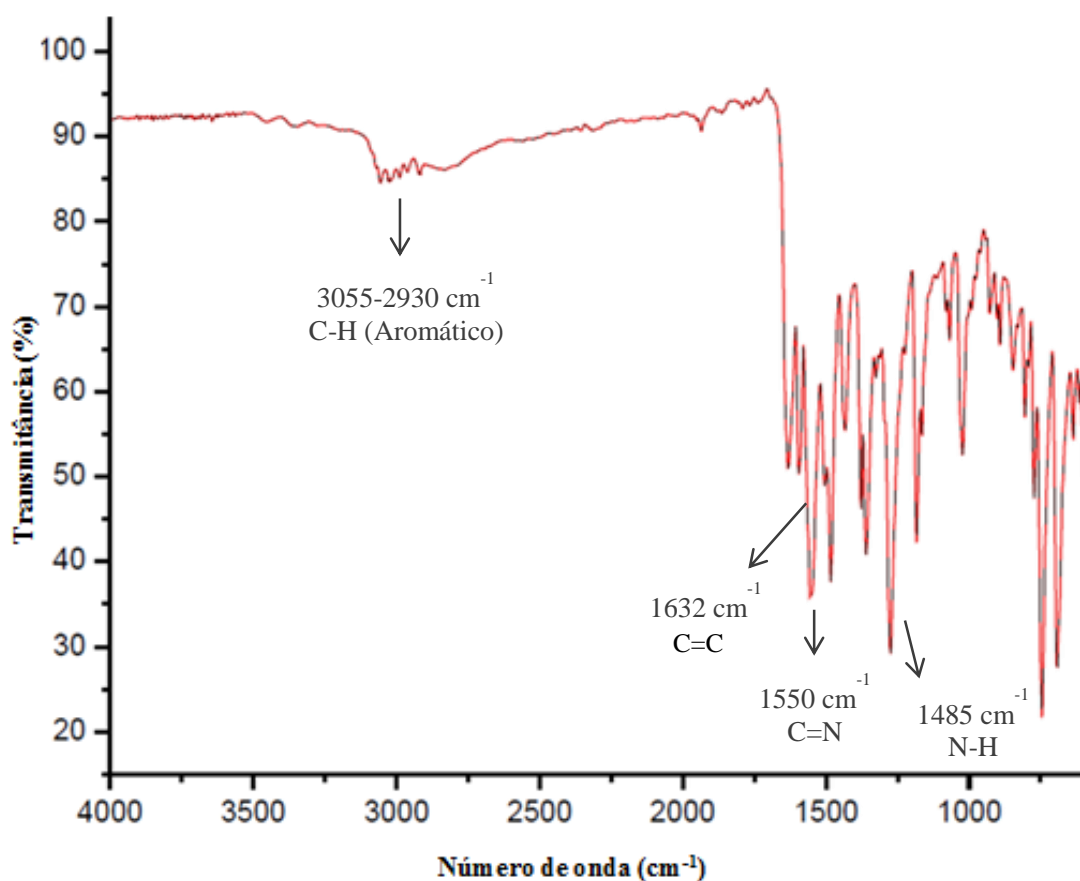


Figura 29: Espectro vibracional de infravermelho do ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno.

As informações de maior relevância retiradas do espectro de infravermelho obtido na Figura 29 são as relativas ao estiramento das ligações C=C, C=N, N-H e C-N, respectivamente em 1632, 1550, 1485 e 1180 cm^{-1} . A identificação das bandas referentes a esses estiramentos comprova a existência do equilíbrio imino-enamina (tautomerismo), sugerido para os ligantes do tipo β -diimina. Outra região bastante interessante de ser analisada é de 3055-2930 cm^{-1} , onde se observam bandas referentes à substituição de hidrogênio no anel aromático. Em 750 e 680 cm^{-1} observou-se duas bandas intensas, sendo atribuídas a um anel aromático monossustituído.

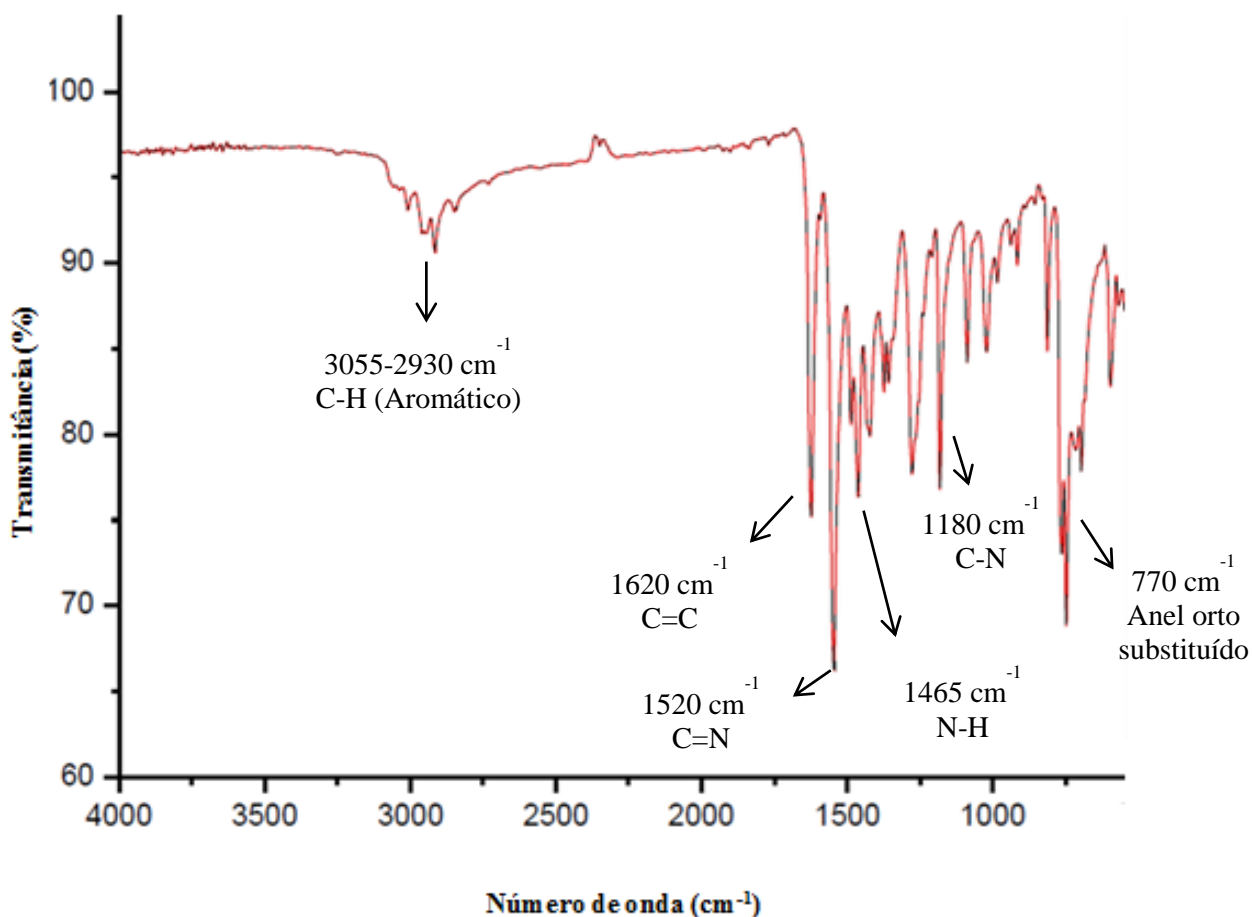


Figura 30: Espectro vibracional de infravermelho do ligante 2-(2,6-dimetilfenil)amino-4-(2,6-dimetilfenil)imino-2-penteno.

Do espectro de infravermelho obtido na Figura 30, as informações de maior relevância são as relativas ao estiramento da ligação C=C, C=N, N-H e C-N,

respectivamente em 1620, 1520, 1465 e 1180 cm^{-1} , e na região de 700 a 600 cm^{-1} observou-se uma banda intensa em 770 cm^{-1} , referente ao anel aromático *orto* substituído.

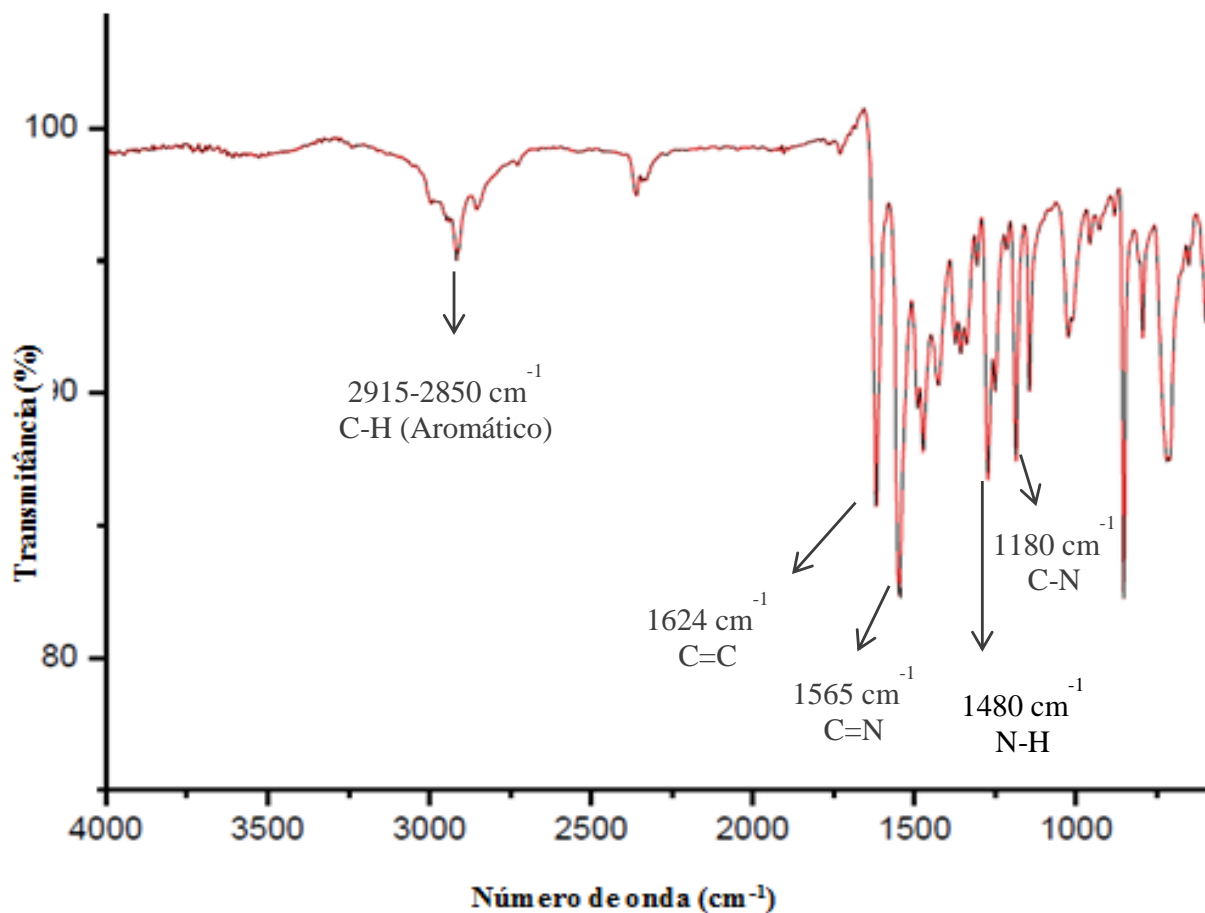


Figura 31: Espectro vibracional de infravermelho do ligante 2-(2,4,6-trimetilfenil)amino-4-(2,4,6-trimetilfenil)imino-2-penteno.

As informações de maior relevância retiradas do espectro de infravermelho obtido na Figura 31 são as relativas ao estiramento das ligações C=C, C=N, N-H e C-N, respectivamente em 1624, 1565, 1480 e 1180 cm^{-1} , e na região de 2915-2850 cm^{-1} observou-se uma banda de metilas aromáticas.

A identificação das bandas referentes a esses estiramentos comprova, junto com os resultados obtidos nas análises de ^1H -RMN, a existência do equilíbrio imino-enamina

(tautomerismo), sugerido para os ligantes do tipo β -diimina, como mostra a Figura 32.

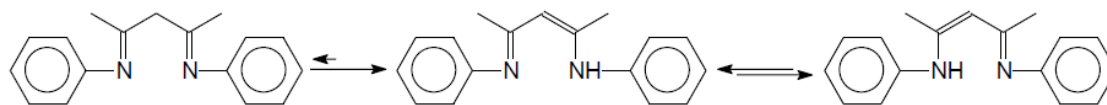


Figura 32: Representação do isomerismo imino-enamina apresentado pelos ligantes β -diimina.

5.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS

A síntese dos complexos homogêneos de níquel deu-se pela coordenação dos ligantes L_1 , L_2 e L_3 ao centro metálico do níquel. Os ligantes diimina e os bromos são, no total, doadores de 6 elétrons, sendo dois do tipo L, doadores de dois elétrons (neste caso, os átomos de nitrogênio) e dois do tipo X, doadores de 1 elétron (neste caso, os átomos de bromo). Os complexos de níquel, neste caso, possuem estrutura tetraédrica e são paramagnéticos.

5.2.1 Espectros de Infravermelho dos Complexos

Os complexos C_1 , C_2 e C_3 foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho para determinar os grupos funcionais presentes em suas moléculas. Os espectros de infravermelho para os complexos estão mostrados nas Figuras 33, 34 e 35.

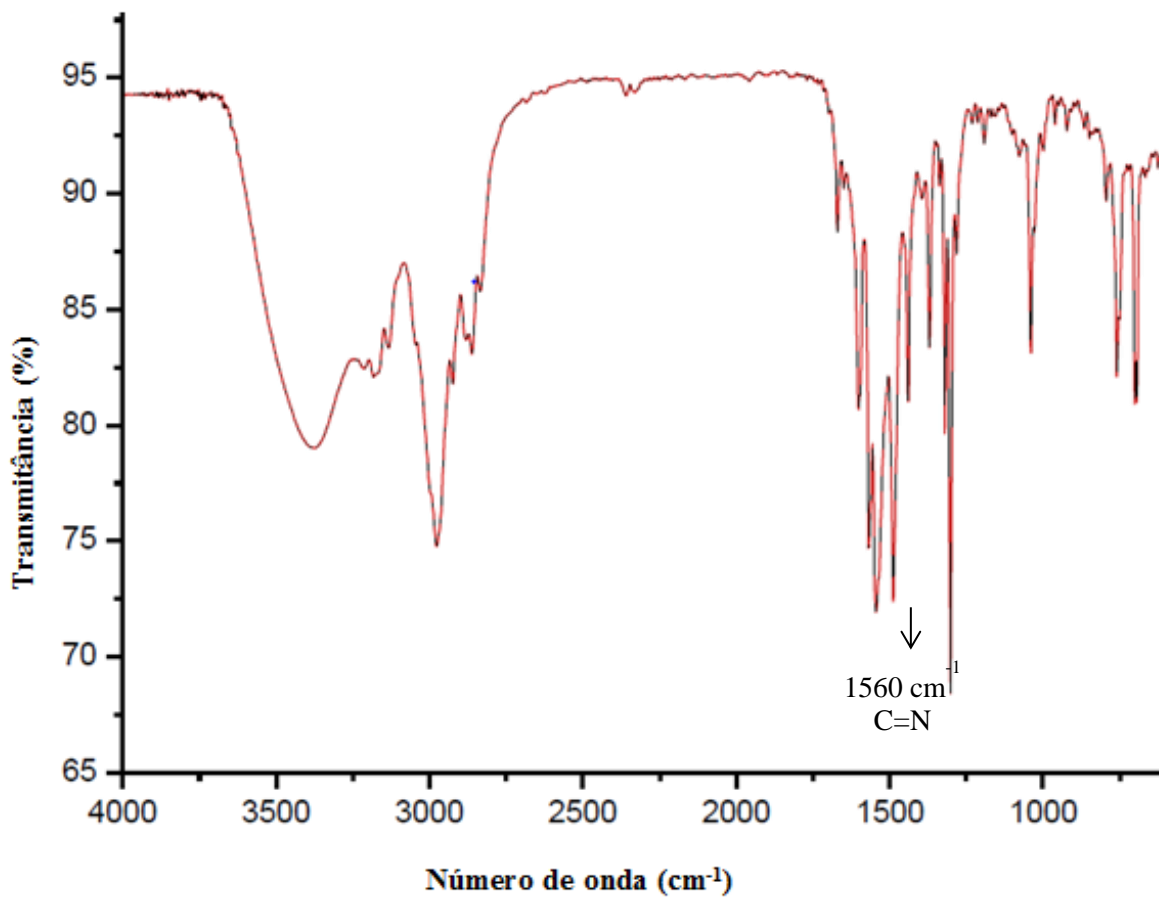


Figura 33: Espectro de infravermelho do complexo dibromo (N,N-bis(fenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II).

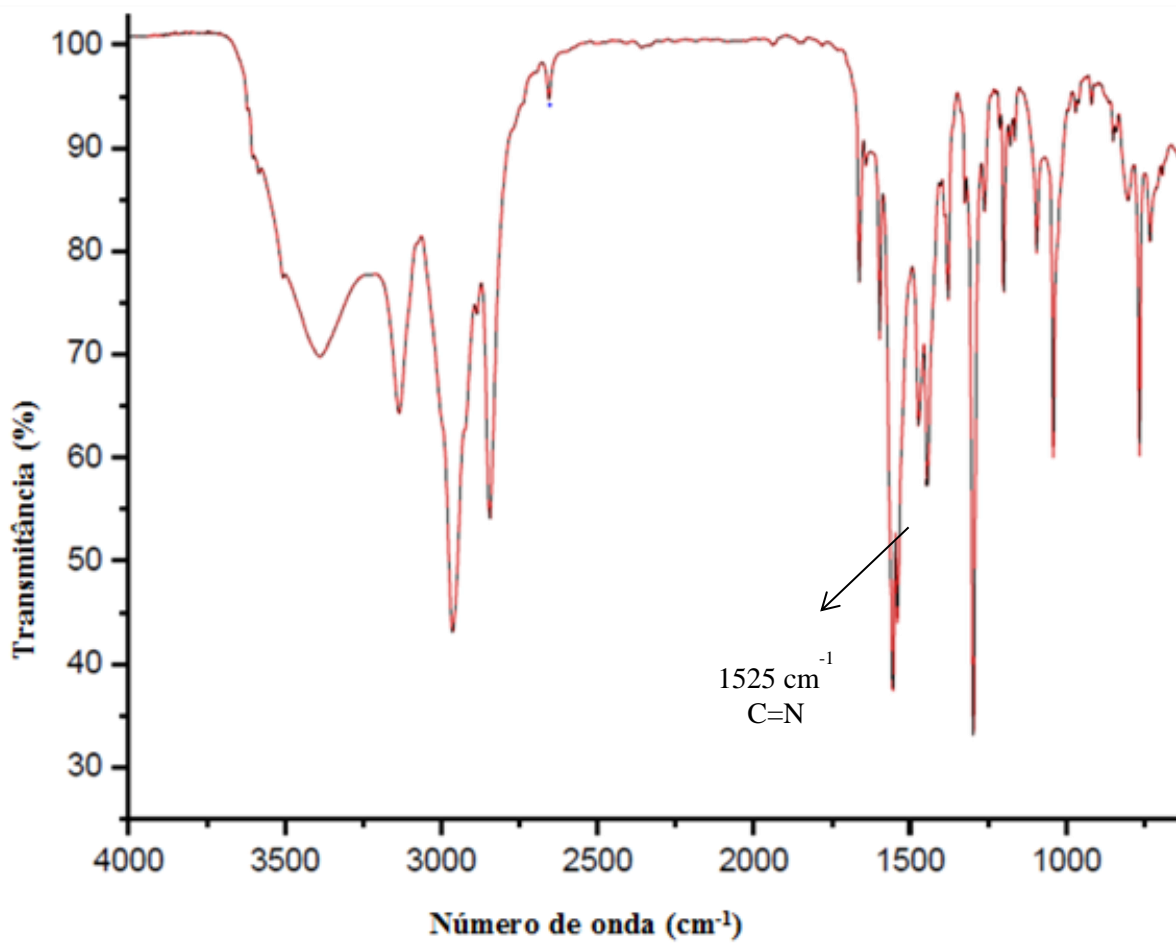


Figura 34: Espectro de infravermelho do complexo dibromo (N,N-bis(2,4-dimetilfenil)-2,4-pentanodiimina) níquel (II).

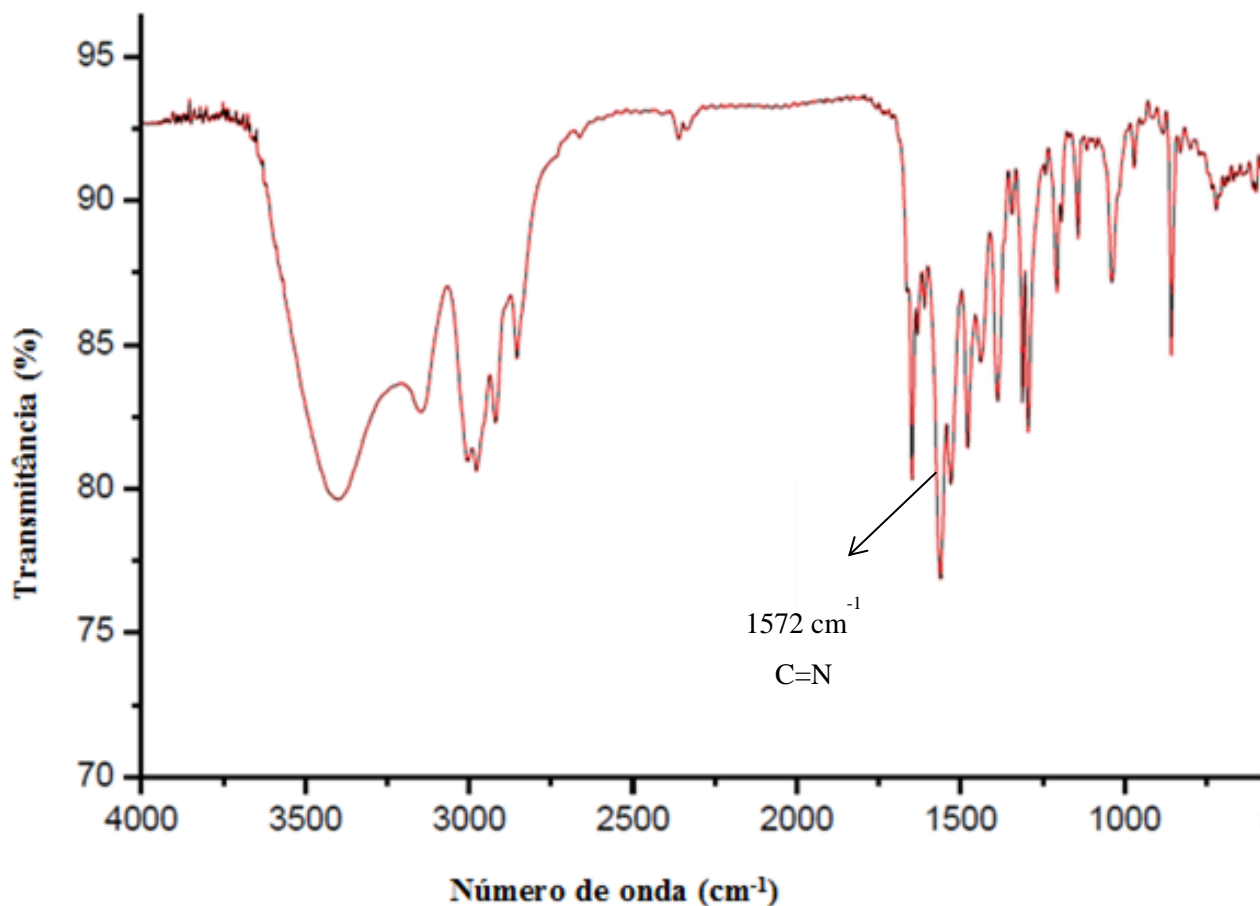
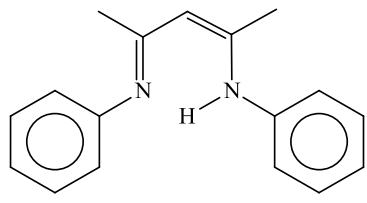
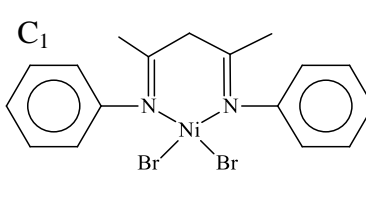
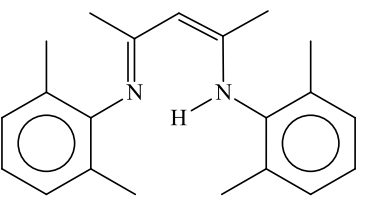
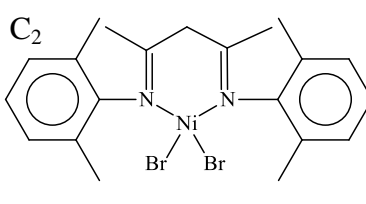
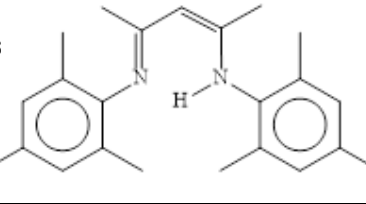
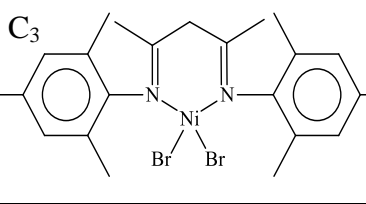


Figura 35: Espectro de infravermelho do complexo dibromo (N,N – bis(2,4,6-trimetilfenil)-2,4-pentandiimina) níquel (II).

Analisando os espectros, podemos observar um deslocamento de banda referente à ligação C=N de 1560 cm^{-1} no complexo C_1 , 1525 cm^{-1} no complexo C_2 e 1572 cm^{-1} no complexo C_3 . Comparando os resultados obtidos nos espectros de infravermelho dos ligantes com os resultados obtidos para os complexos, como mostra a Tabela 3.

Tabela 3: Valores das bandas referentes à ligação C=N dos infravermelhos dos ligantes e dos complexos

Estrutura do Ligante	$\nu(\text{cm}^{-1})$ ligação C=N	Estrutura do Complexo	$\nu(\text{cm}^{-1})$ ligação C=N
<p>L₁</p> 	1485	<p>C₁</p> 	1560
<p>L₂</p> 	1520	<p>C₂</p> 	1525
<p>L₃</p> 	1565	<p>C₃</p> 	1572

Observa-se que, referente à ligação C=N, os ligantes L₁, L₂ e L₃ apresentam uma intensa banda em 1485, 1520 e 1565 cm⁻¹, respectivamente, observando-se um deslocamento para valores de frequências maiores quando comparados com os respectivos complexos. Isso indica uma mudança da estrutura do ligante, como pode ser observado na Tabela 3, de conjugada para não conjugada quando coordenado ao metal, revelando uma síntese bem-sucedida dos complexos Ni-β-diimina, como esperado.

5.3 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES CATALÍTICAS

5.3.1 Cálculos dos Parâmetros p e q

A interpretação do mecanismo de oligomerização de propeno pode ser feita através dos parâmetros p e q⁽³⁹⁾, que correspondem ao modo de inserção da molécula no centro metálico. Na molécula de propeno, as etapas de inserção podem ocorrer tanto no

carbono terminal (C1) quanto no carbono interno (C2). Devido ao número de produtos resultantes da oligomerização de propeno, os valores de p e q facilitam a interpretação dos resultados frente às seletividades dos produtos. A Figura 36 mostra as rotas de inserção das moléculas de propeno na espécie catalítica.

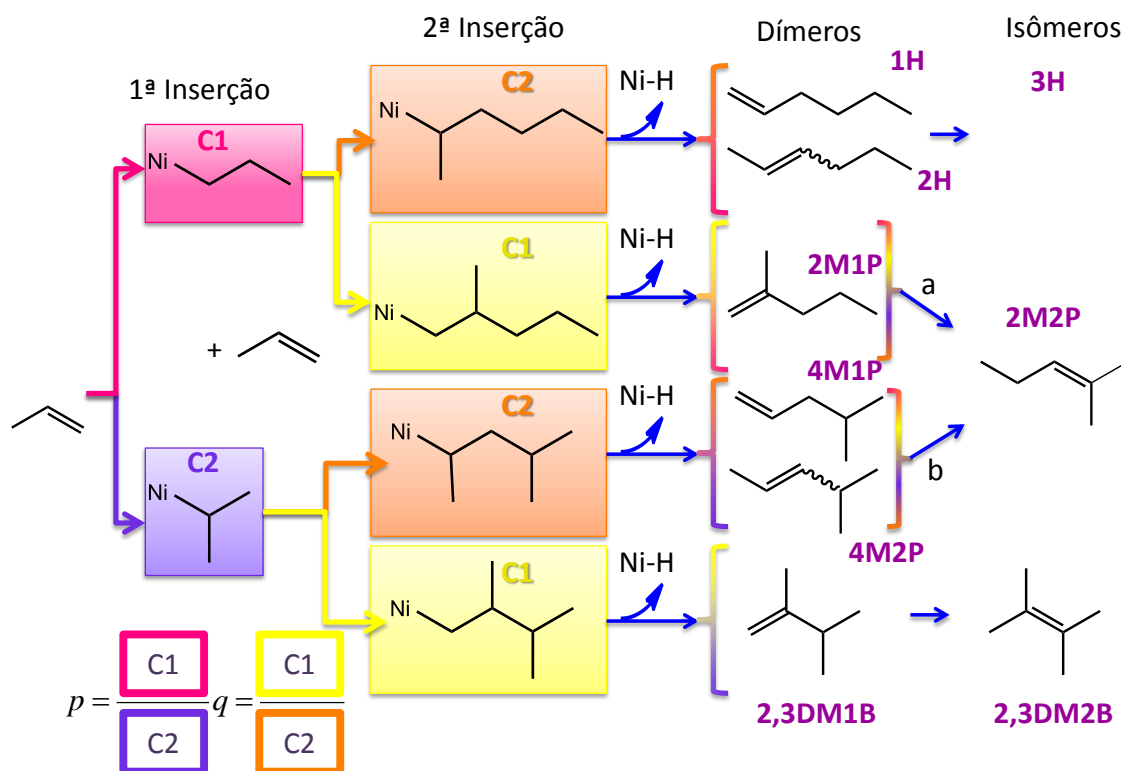


Figura 36: Mecanismo de reações de dimerização e isomerização de propeno.

Como o propeno é uma molécula dissimétrica, sua inserção no níquel pode ser obtida através do carbono 1 (Ni→C1) ou do carbono 2 (Ni→C2) da olefina a fim de que as duas inserções produzam um dímero. Combinações desses dois modos de inserção levam à formação de vários dímeros, como ilustrado na Figura 36. Cada dímero pode ser relacionado com o modo de inserção envolvido na sua produção. Os fatores p e q foram definidos por Bogdanovic⁽³⁹⁾. A direção da adição de propeno no primeiro passo pode ser definida pelo quociente p, onde

$$p = \frac{\% 1H + \% 2H + \% 3H + \% 2M1P + \% 2M2Pa}{\% 2,3DM1B + \% 2,3DM2B + \% 4M1P + \% 4M2P + \% 2M2Pb} \quad (6)$$

A direção média da adição de propileno no segundo passo é dada por q, onde

$$q = \frac{\% 2M1P + \% 2M2Pa + \% 2,3DM1B + \% 2,3DM2B}{\% 1H + \% 2H + \% 3H + \% 4M1P + \% 4M2P + \% 2M2Pb} \quad (7)$$

A Figura 36 mostra que 2M2P é um isômero formado pelos caminhos de reação (a) e (b) a partir de 2M1P ou 4M1P e 4M2P *cis* e *trans*, respectivamente.

Assumiu-se, como aproximação, que o 2M2P é formado proporcionalmente à quantidade de compostos de origem residuais (2M1P através do caminho (a) e 4M2P através do caminho (b)). Essas considerações levam às equações (8) e (9):

$$\% 2M2P = \% 2M2Pa + \% 2M2Pb \quad (8)$$

$$\frac{\% 2M2Pa}{\% 2M2Pb} = \frac{\% 2M1P}{\% 4M2P + \% 4M1P} \quad (9)$$

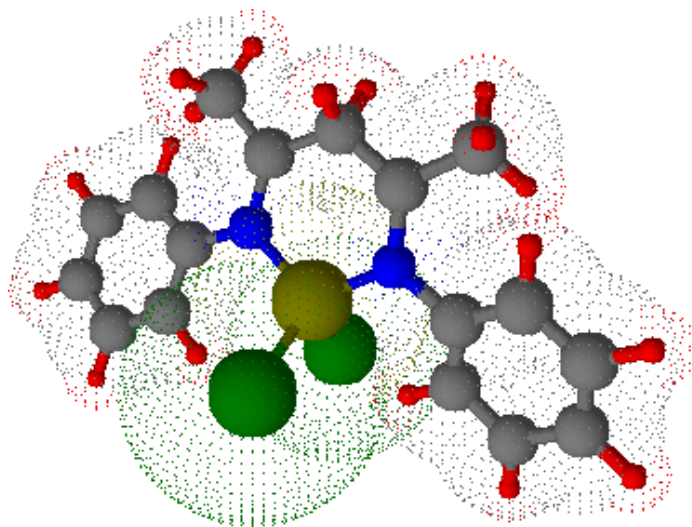
5.3.2 Estruturas dos Catalisadores

As oligomerizações de propeno foram realizadas empregando três complexos de níquel com o agente alquilante. Lembramos que esses complexos (mostrados na Figura 37) são:

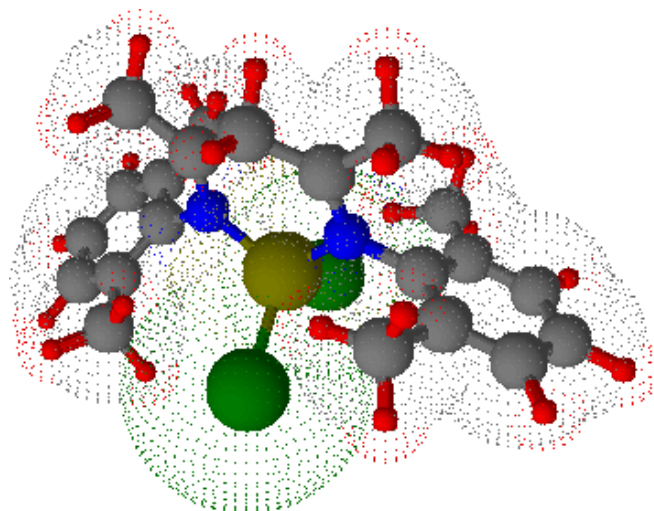
- dibromo (N,N-bis(fenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II) (C₁);
- dibromo (N,N-bis(2,4-dimetilfenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II) (C₂);
- dibromo (N,N-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II) (C₃).

Foi realizado um estudo comparativo entre o complexo C₁, que não possui substituintes metilas, e os complexos C₂ e C₃, para os quais foi estudado o efeito dos substituintes eletrodoadores metila.

dibromo (N,N-bis(fenil)-2,4-pentanodiimina)níquel (II)



dibromo (N,N-bis(2,4-dimetilfenil)-2,4-pentanodiimina) níquel (II)



dibromo (N,N-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2,4-pentanodiimina) níquel (II)

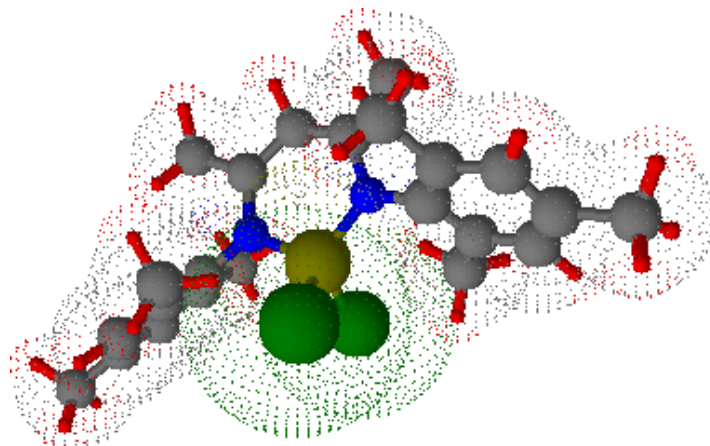


Figura 37: Modelo em 3D das estruturas para os complexos C₁, C₂ e C₃.

5.4 TESTES CATALÍTICOS

5.4.1 Reações com Catalisadores Homogêneos de Níquel-β-diimina

Nos testes catalíticos, foram utilizados EASC como agente alquilante e tolueno ou cicloexano como solvente. Todos os testes foram realizados nas mesmas condições de temperatura e pressão.

Os experimentos foram iniciados utilizando tolueno como solvente; nos resultados foi evidenciado que ocorria alquilação do tolueno pelo propeno. Este comportamento foi explorado em um recente trabalho desenvolvido em nosso laboratório ⁽⁴⁰⁾. Tendo em vista que o objetivo eram as reações oligomerização, o solvente utilizado foi substituído pelo cicloexano.

Os complexos homogêneos de níquel-β-diimina C₁ a C₃ foram investigados em reações de oligomerização do propeno ativados com EASC (Figura 38), a fim de avaliar o potencial catalítico destes complexos e posteriormente comparar os resultados com os complexos em líquido iônico.

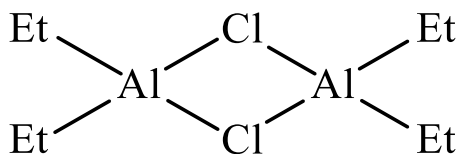


Figura 38: Estrutura molecular do EASC.

A Tabela 4 mostra o desempenho dos catalisadores C₁ a C₃, frente à mudança da quantidade de alquilalumínio (Al/Ni).

Tabela 4: Resultados da Oligomerização do propeno dos complexos níquel- β -diimina em condições homogêneas.

Razão	Al/Ni 100			Al/Ni 200		
Complexos	C ₁	C ₂	C ₃	C ₁	C ₂	C ₃
FR (10 ³ h ⁻¹)	25,4	21,4	15,2	32,3	27,4	19,5
S _{C₆} (%)	79	78	89	82	83	91
S _{C₉} (%)	21	22	11	18	17	9
4M1P	0,8	0,7	0,6	0,3	0,7	0,6
2,3DM1B	0,6	2,6	2,2	0,6	2,8	2,3
c4M2P	2,4	2,3	2,9	1,3	2,4	2,8
t4M2P	9,5	21	20,2	10,8	20,6	22
2M1P	0	0	0	0	0	0
1H	4,2	5,6	6,1	2,9	4,7	6,5
3H	18,1	4,9	3,7	16,9	4,2	3,1
2H	9,8	12,4	16,9	7,8	15,9	14,3
2M2P	54	46,8	46,5	58,8	44,6	48,4
2,3DM2B	0,6	3,7	0,9	0,6	4,1	0,4
p	32/68	23/77	27/73	27/73	25/75	24/76
q	1/99	6/94	3/97	2/98	7/93	3/97

Complexo: 90 μ mol, T = 30 °C, tempo = 30 min, solvente = cicloexano, cocatalisador = EASC, pressão 5 atm.

Pelos dados da Tabela 4, podemos observar que todos os complexos apresentaram-se ativos na oligomerização de propeno. Inicialmente foi avaliada a influência da razão Al/Ni no comportamento do catalisador. Foram estudadas as razões Al/Ni = 100 e Al/Ni = 200, sendo que os melhores resultados de atividade foram obtidos para a relação Al/Ni = 200. Por esta razão, devido à maior quantidade de espécies de alumínio, o número de espécies ativas aumentou, ocorrendo então um

aumento nas atividades. Também ocorreu um aumento das seletividades dos produtos na faixa de 6 carbonos.

Todos os experimentos foram realizados em reator de vidro de 200 mL utilizando 5 atm de pressão de propeno.

Analisando os dados da Tabela 4, é possível observar que para a razão Al/Ni 200 o complexo C₁ apresentou a maior atividade ($32,3 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$), se comparado com os complexos C₂ ($27,4 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$) e C₃ ($19,5 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$). A maior atividade do complexo 1 em reação é devido ao fato de a sua estrutura não apresentar nenhum substituinte metila nos anéis benzênicos, sugerindo que a falta das metilas provoca uma maior acessibilidade das moléculas de propeno, aumentando a atividade do sistema. Tanto no complexo C₂ quanto no complexo C₃, a acessibilidade do propeno é menor, devido ao impedimento estérico provocado pela existência de metilas nas posições *orto* e *orto – para* (Figura 37), respectivamente.

Helldörfer e colaboradores ⁽⁴¹⁾ realizaram um estudo comparativo sobre influência de catalisadores com ligantes níquel- α -diimina em reações de polimerização e oligomerização, e evidenciaram que a atividade é uma função das demandas estéricas, da eletronegatividade e da posição dos substituintes nas porções aril do ligante.

Em 2004, em um estudo que empregava complexos α -diimina e β -diimina para reações de polimerização e oligomerização, realizado por Warren e colaboradores ⁽⁴²⁾, foi descrita uma menor atividade para complexos β -diimina, quando comparados com complexos α -diimina. Entretanto, esta tendência é o oposto do observado em trabalhos que utilizaram complexos com ligante β -diimina; como por exemplo na polimerização de eteno ⁽⁴³⁾ e polimerização de estireno ⁽⁴⁴⁾. Em ambos os casos, foi verificado que o menor impedimento estérico dos ligantes favorece a oligomerização do eteno ⁽¹¹⁾.

Recentemente, Rossetto e colaboradores ⁽⁸⁾ realizaram um estudo sobre o uso de complexos de níquel- β -diimina em reações de oligomerização do eteno. Como resultado, foi obtida uma atividade de $210 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ para o complexo que não apresentava substituinte metila nos anéis fenila, sugerindo que um menor impedimento estérico da molécula aumenta a atividade do sistema ⁽⁸⁾.

Para todas as razões Al/Ni o produto majoritário foi 2M2P com valores de seletividade que variam de 58,8% a 46,5%, sendo esses resultados atribuídos para C₁ em Al/Ni 200 e C₁ Al/Ni 100, respectivamente. Depois do produto majoritário, o produto que apresentou a maior seletividade nas reações de oligomerização homogênea foi o t4M2P, com seletividades que variam de 22% a 9,5%. Além disso, o produto 3-hexeno teve seletividades significativas para o C₁ tanto para a razão Al/Ni 100 quanto para razão Al/Ni 200, os valores foram 18,1% e 16,9%, respectivamente.

Os resultados mostram que há uma grande quantidade de produtos de isomerização em todas as reações e principalmente nas reações realizados com o C₁. O produto 2M2P é um isômero formado por dois caminhos de reação a partir de 2M1P caminho (a), 4M1P e 4M2P *cis* e *trans* caminho (b) (Figura 36). Observa-se que não foi obtido o produto 2-metil-1-penteno para nenhum teste homogêneo; sendo assim, todo o produto 2-metil-2-penteno foi obtido a partir do *cis* 4-metil-1-penteno e do *trans* 4-metil-1-penteno.

Analisado os valores de p e q, na Tabela 4, fica evidente que tanto para as razões Al/Ni 100 e Al/Ni 200 a inserção das duas olefinas ocorre preferencialmente através dos caminhos das metilas Ni→C2(1ª inserção) e Ni→C2(2ª inserção) (Figura 36).

5.4.2 Reações Bifásicas com Catalisadores de Níquel-β-diimina em Líquido Iônico BMI.AlCl₄

As reações de oligomerização bifásicas foram realizadas a fim de avaliar as vantagens do uso de catalisadores níquel-β-diimina em líquido iônico BMI.AlCl₄.

Com o objetivo de comparar os resultados descritos na seção anterior com os resultados em líquido iônico foram utilizadas as mesmas condições de temperatura (30 °C) e pressão (5 atm). As quantidades dos precursores catalíticos foram de 90 μmol e foram investigadas as razões Al/Ni de 100 e 200. Os resultados obtidos para os catalisadores níquel-β-diimina/BMI.AlCl₄ são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Resultados da Oligomerização do propeno dos complexos níquel- β -diimina em condições bifásicas.

Razão	Al/Ni 100			Al/Ni 200		
Complexos	C ₁	C ₂	C ₃	C ₁	C ₂	C ₃
FR (10 ³ h ⁻¹)	26	23,1	17,4	38,7	25,2	22,1
S _{C6} (%)	83	81	90	86	84	98,3
S _{C9} (%)	17	19	10	14	16	1,7
4M1P	2,3	4,6	0,8	1,3	1,1	0,7
2,3DM1B	4,6	4,6	3,2	3,1	2,8	2,6
c4M2P	2,5	3,6	3,3	2,7	2,9	3,2
t4M2P	25,3	19,9	28,2	23,2	21,9	22,8
2M1P	0	0	0	0	0	0
1H	4,8	4,8	4,7	5,8	8,5	5,8
3H	3,4	4,3	3,1	5,6	4,8	4,5
2H	14,5	17,6	17,6	13,3	12,8	13,9
2M2P	36	35,7	36,2	40,6	41,8	42,8
2,3DM2B	6,6	4,5	2,9	4,4	3,4	3,7
p	23/77	26/74	25/75	25/75	26/74	24/76
q	11/89	9/91	6/94	8/92	6/94	6/94

Complexo: 90 μ mol, T = 30°C, tempo = 30 min, pressão 5 atm, solvente = cicloexano, cocatalisador = EASC, líquido iônico = BMI.AiCl₄.

Foram realizados testes com os complexos C₁, C₂ e C₃ em líquido iônico BMI.AiCl₄ em reações de oligomerização do propeno, a fim de avaliar o comportamento das atividade e seletividades nas razões Al/Ni 100 e 200. Analisando os dados da Tabela 5, foram novamente observadas maiores atividades para os complexos quando as reações foram realizadas na razão Al/Ni 200. Portanto fica evidenciado que a

mudança da natureza das espécies de alumínio provoca um aumento na reatividade da reação.

Como mostra a Tabela 5, a atividade dos complexos C_1 ($38,7 \times 10^3 h^{-1}$) e C_3 ($22,1 \times 10^3 h^{-1}$) na razão Al/Ni 200 aumenta com a diminuição do impedimento estérico, como já havia sido observado nos teste de oligomerização em meio homogêneo (Tabela 4).

O aumento da atividade dos sistemas empregando líquido iônico pode ser uma consequência da mudança da polaridade do meio ⁽⁴⁶⁾ e do aumento do número de contraíons de alumínio ^{(47) (48) (49) (50) (51)}.

Os resultados de seletividades representados na Tabela 5 mostram o que o complexo C_3 em Líquido Iônico apresentou 98% de seletividade para produtos na faixa de 6 carbonos e 2% de seletividade para C_9 , mostrando que novamente foi o mais seletivo para C_6 em comparação aos complexos C_1 e C_2 , e se comparado as reações homogêneas na Tabela 4.

Os valores obtidos para p e q mostrados na Tabela 5 indicam que, tanto no sistema bifásico como no homogêneo, a inserção das duas olefinas ocorre preferencialmente através dos caminhos $Ni \rightarrow C2(1^a \text{ inserção})$ e $Ni \rightarrow C2(2^a \text{ inserção})$ (Figura 36).

O produto majoritário obtido nas reações bifásicas foi o 2-metil-2-penteno, repetindo assim o resultado obtido nas reações homogêneas. Entretanto os valores encontrados nas reações bifásicas foram mais baixos em relação aos análogos das homogêneas. Fica também evidenciado uma grande diminuição nos valores de seletividade de 3-hexeno nas reações bifásicas para o C_1 em ambas as razões; além disso, todas as seletividades para 3-hexeno tiveram seus valores diminuídos. Os resultados mostram que há uma diminuição das reações de isomerização em Líquido Iônico $BMI.AICl_4$. Na Tabela 6 são apresentados os valores das seletividades dos produtos de isomerização para que possamos comparar a quantidade de isômeros formados nas reações homogêneas e nas bifásicas frente aos complexos utilizados.

Tabela 6: Seletividades dos produtos de isomerização nas condições homogêneas e bifásicas.

Razão		Al/Ni 100			Al/Ni 200		
Complexos		C ₁	C ₂	C ₃	C ₁	C ₂	C ₃
Produtos		S(%)	S(%)	S(%)	S(%)	S(%)	S(%)
Homogêneo	3H	18,1	4,9	3,7	16,9	4,2	3,1
	2M2P	54	46,8	46,5	58,8	44,6	48,4
	2,3DM2B	0,6	3,7	0,9	0,6	4,1	0,4
	Total	72,7	55,4	51,1	76,3	52,9	51,9
Heterogêneo	3H	3,4	4,3	3,1	5,6	4,8	4,5
	2M2P	36	35,7	36,2	40,6	41,8	42,8
	2,3DM2B	6,6	4,5	2,9	4,4	3,4	3,7
	Total	46	44,5	42,2	50,6	50	51

Analisando a Tabela 6, foi possível observar que os valores totais de produtos de isomerização tiveram seus valores diminuídos na presença de líquido iônico. Uma das explicações para essa diminuição é o fato de que, nas reações bifásicas, as olefinas são coordenadas com o catalisador de níquel no início da reação, formando os produtos. Devido à baixa solubilidade dos produtos formados com o líquido iônico, eles se separam em duas fases. Portanto as etapas de coordenação e isomerização permanecem ocorrendo somente na interface entre as duas fases. Já nas reações homogêneas durante todo o tempo de reação o catalisador está na mesma fase dos produtos, ocorrendo mais isomerizações.

Ainda para o C₁, foi observado um aumento na seletividade dos produtos trans-4-metil-2-penteno e 2-hexeno, Tabela 5. Esses resultados corroboram com a observação de que a utilização do Líquido Iônico causa uma diminuição nas isomerizações e um aumento na seletividade de dímeros.

5.4.3 Testes de Reciclos com Catalisadores de Níquel- β -diimina em Líquido Iônico BMI. AlCl_4

Pela otimização dos parâmetros foram realizadas as reações de reciclo com os complexos de Níquel- β -diimina C_1 , C_2 e C_3 somente pra a razão Al/Ni 200. Foram realizados 3 ciclos para cada um dos complexos. A respeito da seletividade (Figura 40), é possível observar que a seletividade em dímeros decresce ao longo dos ciclos, mas a distribuição de produtos na fração C_6 permanece a mesma das reações bifásicas (Tabela 7). Sendo o complexo C_3 o mais seletivo para produtos na faixa de seis carbonos.

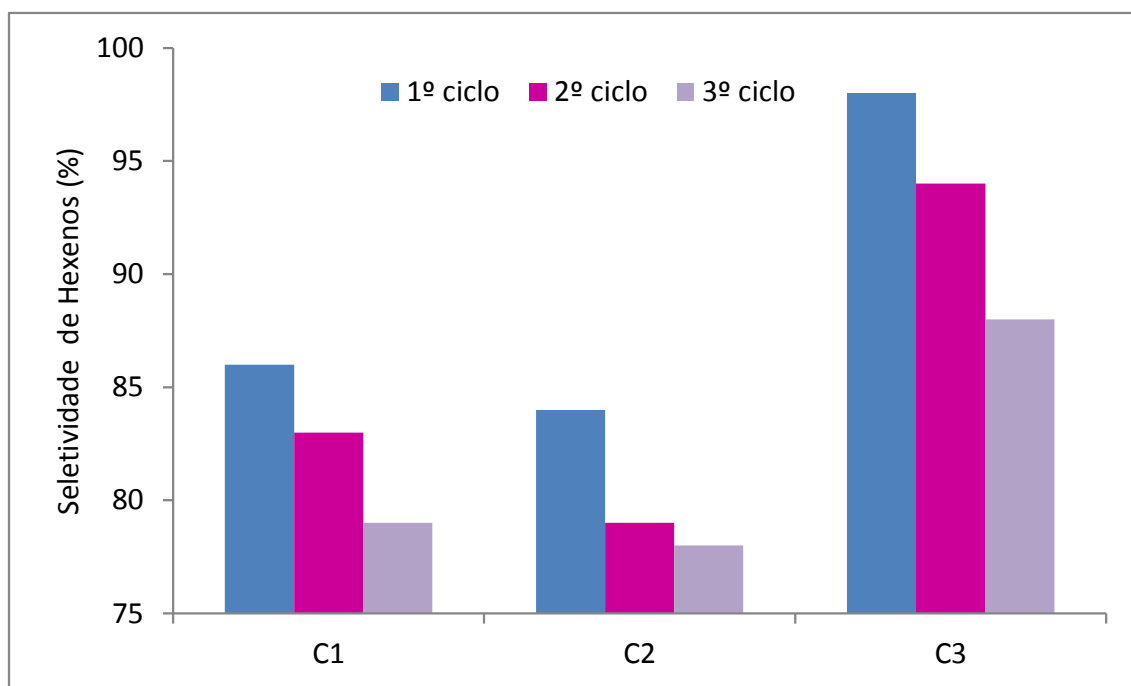


Figura 40: Evolução da seletividade de C_6 ao longo de três ciclos de oligomerização bifásica de propeno com os complexos C_1 , C_2 e C_3 .

Tabela 7: Resultados de seletividades dos produtos obtidos em três ciclos de reação bifásica

Reações de Reciclo									
Complexos	C ₁			C ₂			C ₃		
Ciclos	1°	2°	3°	1°	2°	3°	1°	2°	3°
Seletividade (%)									
4M1P	1,3	3,5	3,9	1,1	3,3	3,1	0,7	1,5	3,2
2,3DM1B	3,1	6,5	5,8	2,8	6,2	4,6	2,6	3,3	1,8
c4M2P	2,7	3,1	6,3	2,9	4,1	6,3	3,2	5,2	4,8
t4M2P	23,2	24,1	26,5	21,9	22,6	27	22,8	24,8	26,5
2M1P	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1H	5,8	6,7	7,2	8,5	8,8	10,2	5,8	3,2	1,5
3H	5,6	1,4	0,9	4,8	2,5	1,1	4,5	1,9	1,1
2H	13,3	16,2	13,2	12,8	15,3	16,1	13,9	16,4	18,5
2M2P	40,6	33,4	31,9	41,8	36,4	29,3	42,8	40,9	38,3
2,3DM2B	4,4	5,1	4,3	3,4	0,8	2,3	3,7	2,8	4,3

Analisando os dados de atividade das reações de reciclo, mostrados na Figura 41, é possível observar um aumento na atividade do sistema para os complexos. Segundo Chauvin e colaboradores, para um sistema que contém líquido iônico de caráter ácido, corre um aumento na atividade da reação devido ao aumento de espécies ácidas de alumínio⁽⁴⁾.

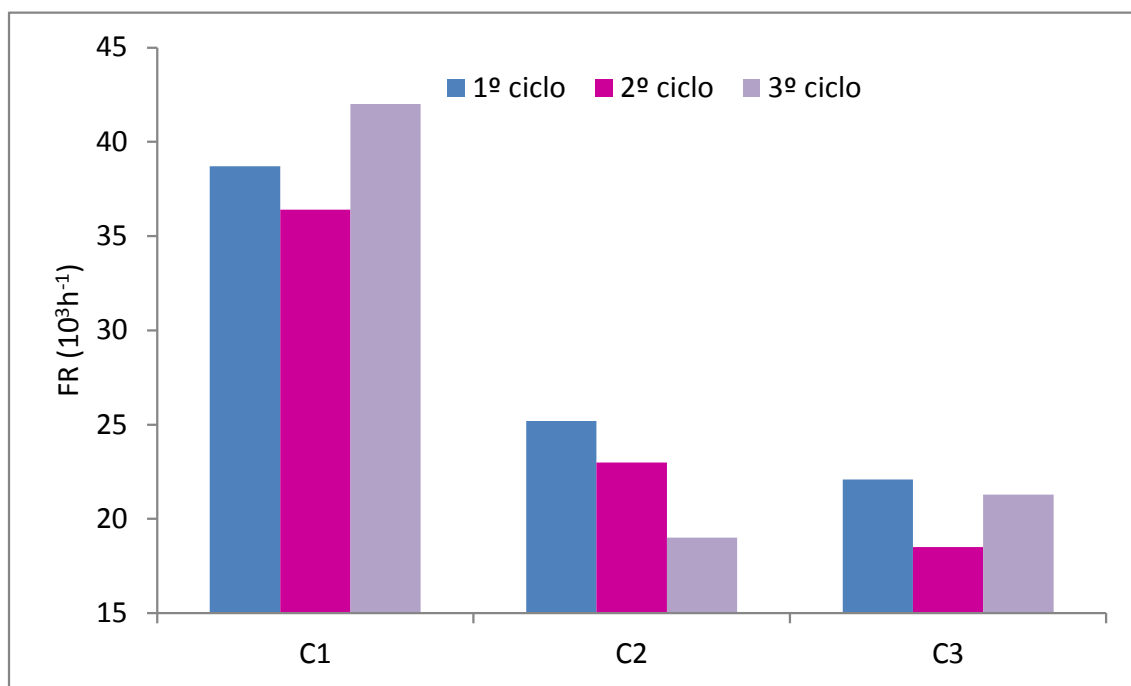


Figura 41: Evolução da atividade ao longo de três ciclos de oligomerização bifásica de propeno com os complexos C₁, C₂ e C₃.

Gusmão e colaboradores⁽³²⁾, em um trabalho que efetuava a oligomerização bifásica de eteno com complexos de Níquel-diiminofosforano em BMI.AICl₄, observaram que em repetidos ciclos as atividades aumentavam. Além disso, comparados com os valores de atividades obtidos em fase homogênea, os em fase bifásica eram maiores, porém ocorria diminuição das seletividades. Os autores sugeriram que os ligantes diiminofosforano são lentamente deslocados da esfera de coordenação do níquel por ânions de alquilalumínio, levando a um tipo singular de espécie ativa.

É provável que o aumento da atividade ao longo dos ciclos é devido ao aumento do número de espécies ácidas de alumínio na solução. A diferença de atividades e seletividades, em meio líquido iônico, para os três complexos testados sugere que os ligantes β-diiminas permanecem na esfera de coordenação do níquel.

As reações de reciclo se mostram eficientes, pois o sistema teve sua atividade aumentada ao longo dos ciclos e a distribuição de produtos foi praticamente a mesma das reações bifásicas.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi demonstrado que o uso do líquido iônico BMIAlCl₄ nas reações de oligomerização bifásica e nas reações de reciclo se mostrou eficiente.

O complexo C₁ foi o mais ativo tanto nas reações homogêneas quanto nas reações bifásicas. Entretanto, o complexo C₃ foi o que apresentou as maiores seletividades para produtos na faixa de seis carbonos.

Nas reações homogêneas e bifásicas, o principal produto obtido foi o 2-metil-2-penteno, seguido do trans-4-metil-2-penteno. Todos os complexos mostraram uma maior tendência de gerar produtos via isomerização nas reações homogêneas de oligomerização do propeno, enquanto que nas reações bifásicas de oligomerização do propeno os complexos mostraram uma maior tendência de gerar produtos via dimerização. Para o C₁, foi observada uma significativa diminuição na seletividade dos produtos de isomerização, aumentando assim os produtos de dimerização direta.

As reações de reciclo mostraram um aumento na atividade do sistema ao longo de cada ciclo, concluindo que o líquido iônico aumenta o número de espécies ativas na solução, deixando o sistema mais ativo a cada ciclo; o líquido iônico também diminui a isomerização dos produtos; além disso, por ser praticamente imiscível nos produtos, ele é de fácil separação, permitindo sua reutilização.

As seletividades obtidas para metilpentenos e a baixa obtenção de produtos de isomerização das reações de reciclo em meio de líquido iônico demonstram que o sistema apresenta potencial para aplicação na obtenção de aditivos para gasolina.

BIBLIOGRAFIA

1. Skupinska, J. *J. Chem. Rev.* 1991, pp. 613-648.
2. Forestière, A., Olivier-Bourbigou, H. e Saussine, L. *Oil Gas Sci. Technol Rev.* 2009, Vols. 64, 649.
3. Eichmann, M., Keim, W., Haumann, M., Melcher, B., Wassercheid, P. *Jornal of molecular catalysis A: chemical.* 2009.
4. Chauvin, Y., Einloft, S. e Olivier, H. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995, Vol. 34, pp. 1149 - 1155.
5. Kermagoret, A. e Braunstein, P. *Dalton Trans.* 822, 2008.
6. Johnson, L.K., Killian, C. M. e Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, p. 6414.
7. Feldman, J., Mclain, S. J., Parthasarathy, A., Marshall, W. J., Calabrese, J. C. e Arthur, S. D. *Organometallics.* 16, 1997, pp. 1514-1516.
8. Rossetto, E., Caovilla, M., Thiele, D., Souza, R. F., Gusmão, K. B. *Applied Catalysis A: General.* 2013, Vol. 454, pp. 152– 159.
9. Mignoni, M., Souza, M., Pergher, S., Souza, R., Gusmão, K. B. *Applied Catalysis A: General.* 374, 2010, pp. 26-30.
10. Wittcoff, H. A. e Reuben, B. G. *Industrial Organic Chemicals in Perspective, Part I: Raw Materials and Manufacture.* John Wiley & Sons Inc. s.l. : John Wiley & Sons Inc., 1980.
11. Svejda, S.A. e Brookhart, M. *Organometallics.* 1999, Vol. 18, p. 65.
12. Bourget-Merle, L., Lappert, M. e Severn, J. *Chem. Rev.* 2002, Vol. 102, p. 3031–3065.
13. Zhou, M., Huang, S., Weng, L., Sun, W. e Liu, D. *J. Organomet. Chem.* 2003, Vol. 665, pp. 237-245.

14. **Keim, W., Graziani, M. e Giongo, M.** *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis*. 4, 1998.
15. **Freitas, E. R. e Gum, C. R.** *Chem. Eng. Prog.* 1975.
16. **Reuben, B. e Wittcoff, H. J.** *J. Chem. Educ.* 1988.
17. **Commereuc, D., Chauvin, Y., Gaillard, J., Léonard, J. e Andrews, J.** *Hydrocarbon Process.* 1984, pp. 118-120.
18. **Chauvin, Y., Gaillard, J. F., Quang, D. V. e Andrews, J. W.** *Chemistry and Industry*. 1974, pp. 375 - 378.
19. **Favre, F., Forestiere, A., Hugues, F., Olivier-Bourbigou, H. e Chodorge, J.A.** *Oil Gas-Eur. Mag.* 2005, Vol. 31, pp. 83 - 87.
20. **Chauvin, Y.** Olefin Metathesis: The Early Days. *Nobel Prize in Chemistry 2005*. [Online]
http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/2005/chauvin-slides.pdf.
21. **Souza, R. F. , Chauvin, Y. , Olivier, H.** *FR2736562-A1* 1995.
22. **I.F.P.** *US6203712* 1999.
23. **Commereuc, D., Forestiere, A, Hugues, F., Olivier-Bourbigou, H.** *Us20020052537* 2002.
24. —. *DE10152597-A1; GB2369827-A; US20020052537-A1; FR2815959-A1; NL1019231-C2; US6646173-B2; GB2369827-B; TW591004-A* 2002, 2003, 2004.
25. **Commereuc, D., Chauvin, Y., Léger, G. e Gaillard, J.** *Revue L' Institut Français du Petrole*. 1982, Vol. 37, p. 679.
26. **Chauvin, Y., Musmann, L e Olivier, H.** *Angewan. Chemie*. International Edition, 1995, Vol. 34, p. 2698.
27. **Botton, J. P.** Porto Alegre, RS : Universidade Federal do Rio Grande do Sul, abril de 2007. Tese de Doutorado.

28. **Hagirawa, R. e Ito, Y.** *Journal of Fluorine Chemistry*. 2000, Vol. 105, 2, pp. 221-227.
29. **Avent, A. G., Chaloner, P. A., Day, M. P., Seddon e K. R., Welton, T.** *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. 1994, pp. 3405-3413.
30. **Pei, L. e Liu, X. Gao, H. E Wu, Q. Q.** *Appl. Organometal. Chem.* 23, 2009, p. 455.
31. **Wyrvalski, C.N., Souza, M. O. e Souza, R. F.** *Química Nova*. 1996.
32. **Gusmão, K. B., Queiroz, L. F. T., Souza, R. F., Leca, F., Loup, C. e Reau, R.** *Journal of Catalysis*. 2003, Vol. 219, pp. 59–62.
33. **Thiele, D. e Souza, R.F.** *Journal of Molecular Catalysis*. 2011.
34. **Souza, R.F., Monteiro, A.L., Seferin, M., Souza, M.O., Stedile, F.C., Wirvalski, C.N., Baumvol, I.J.R.** *J. Coord. Chem.* 1996, Vol. 40, p. 311.
35. **Tang, L., Duan, Y., Li, X e Li, Y.** *J. Organometal. Chem.* 691, 2006, p. 2023.
36. **Budzelaar, P. H. M., R., De Gelder e Gal, A.W.** *Organomet.* 17, 1998, p. 4121.
37. **Hatthaway, B. F. e Holah, D. G.** *J. Chem. Soc.* 122, 1962, p. 2444.
38. **Solomons, T. W. G. e Fryhle, C. B.** *Química Orgânica*. s.l. : LTC, 2006. Vol. 2.
39. **Bogdanovic, B.** *In Advances in Organometallic Chemistry*. 1964, Vol. 17, p. 129.
40. **Vicente, I., Gusmão, K. B., Souza, M. O. e Souza, R. F.** *J. Braz. Chem. Soc.* 2014. (No Prelo).
41. **Helldorfer, M., Backhaus, J. e Alt, H.** *Inorganica Chimica Acta*. 2003, Vol. 351, pp. 34 - 42.

42. **Kogut, E., Zeller, A., Warren, T. H. e Strassner, T. H.** *J. Am. Chem. Soc.* 2004, Vol. 126, p. 11984.
43. **Li, Y., Wang, L., Gao, H., Zhu, F. e Wu, Q.** *Appl. Organometal. Chem.* 2006, Vol. 20, p. 436.
44. **Li, Y., Gao, M. e Wu, Q.** *Appl. Organomet. Chem.* 2008, Vol. 22, p. 659.
45. **Souza, M., Souza, R. F., Rodrigues, L., Pastore, H. O., Gauvin, R. M., Gallo, J. M. R. e Favero, C.** *Catalysis Communications.* 2013, Vol. 32, pp. 32–35.
46. **Dupont, J., Suarez, P. A., Souza, R. F., Burrow, R. A. e Kintzinger, J. P.** *Chem. Eur. J.* 2000, Vol. 6, p. 2377.
47. **Melton, T.J., Joyce, J., Maloy, J.T., Boon, J.A. e Wilkes, J.S.** *J. Electrochem. Soc.* 1990, Vol. 137, p. 3865.
48. **Gale, R.J., Gilbert, B. e Osteryoung, R.A.** *Inorg. Chem.* 17, 1978, p. 2728.
49. **Tait, S. e Osteryoung, R.A.** *Inorg. Chem.* 23, 1984, p. 4352.
50. **Fannin Jr., A. A., Floreani, D. A., King, L. A., Landers, J. S., Piersma, B. J., Stech, D. J., Vaughn, R. L., Wilkes, J. S. e Williams, J. L.** *J. Phys. Chem.* 88, 1984, p. 2614.
51. **Fuller, J., Carlin, R.T., De Long, H.C. e Haworth, D.** *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1994, p. 299.