

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUIMICA

BRUNA PES NICOLA

**COMPLEXOS HETEROGENEIZADOS DE NÍQUEL COM LIGANTE  $\beta$ -DIIMINA:  
APLICAÇÃO EM REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO DE ETENO**

Porto Alegre  
2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUIMICA

BRUNA PES NICOLA

**COMPLEXOS HETEROGENEIZADOS DE NÍQUEL COM LIGANTE  $\beta$ -DIIMINA:  
APLICAÇÃO EM REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO DE ETENO**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso - QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química.

Prof(a). Dr(a). Katia Bernardo Gusmão

Orientadora

Porto Alegre  
2018

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente aos meus pais, por terem me proporcionado oportunidades suficientes que me deram condições de estudar em uma universidade de qualidade como a UFRGS e para que eu esteja concluindo o curso. Agradeço também pela compreensão nas diversas vezes que tive de me ausentar e pela paciência nesta longa espera de seis anos até que este momento chegasse. Foi difícil, mas consegui!

Agradeço em especial à minha mãe, Ana Maria, pelo apoio e compreensão demonstrados, principalmente nestes últimos e difíceis meses durante a reta final, e também pelos lanchinhos com tanto carinho de todos os dias. Foi decisivo pra que eu tenha conseguido, da minha maneira, dar conta de tudo.

Agradeço também ao meu namorado e melhor amigo, Douglas Paixão, por absolutamente toda ajuda (muita ajuda mesmo), em todos os aspectos, por acreditar em mim, pelo incondicional apoio e carinho, estar sempre ao meu lado, me motivar e fazer com que eu seja uma pessoa melhor desde que entrou da minha vida. Tudo isso tornou as coisas mais simples e possíveis de serem realizadas.

Aos meus amigos e colegas de curso que me acompanham há muitos anos, Duda Sangiogo Gil, Gabriela Franarin, Matheus Fialho, Paula Pessini, Pedro Horn, Louise Reimann e também Douglas Paixão, muito obrigada pela amizade e pelos momentos compartilhados ao longo dessa trajetória. Pelos momentos bons, de diversão ou de comemoração (ultimamente tem sido vários), e pelos momentos difíceis, como a tensão de pré e pós-prova, pelos estudos até de madrugada, pelos resumos compartilhados, e por toda ajuda prestada durante os intermináveis semestres.

Não poderia deixar de agradecer aos professores do Instituto de Química da UFRGS pelo conhecimento transmitido e por, cada um de sua forma, terem me tornado uma aluna melhor e mais resistente. Com certeza está saindo uma Bruna muito melhor da que entrou em 2012.

Dedico meus agradecimentos também aos colegas de laboratório que estiveram comigo ao longo dessa jornada, não só pela ajuda prestada como também pela amizade de todos os dias. Muito obrigada Yuri, Andrieli, Kate, Dani, Little Boxes, Anna Paula Ehlert e Luane. Agradeço muito e em especial ao Cristiano (Casca) por toda a ajuda prestada,

que não foi pouca, e por sempre me socorrer quando eu precisei, sem ele seria muito mais difícil. Muito obrigada!

Agradeço também a Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Sibeles Pergher, da UFRN, pela participação fundamental e indispensável neste trabalho, e também pelo fornecimento da zeólita deslamina da ITQ-2 para que fosse possível o desenvolvimento do projeto.

Não poderia deixar de agradecer ao Enederson Rossetto por toda ajuda prestada e por transmitir seu conhecimento, o que foi essencial para que eu conseguisse realizar o presente trabalho.

Finalmente, meus mais especiais, sinceros e profundos agradecimentos a Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Katia Bernardo Gusmão, por ser a melhor, mais incrível e atenciosa orientadora que eu poderia ter, além de estar sempre presente. Por ser além de orientadora uma mãezona, muitas vezes psicóloga e sempre uma grande amiga, por essa relação linda e horizontal que ela mantém com todos os seus alunos e que inspira tanta gente. A professora Katia é responsável pela minha escolha profissional, permanência no curso e principalmente conclusão dele. Me faltam palavras para agradecer por todo apoio, confiança, incentivo, motivação e por não ter desistido de mim em nenhum momento ao longo destes cinco anos. Muito obrigada por toda a orientação e ajuda prestada pra que eu tenha conseguido realizar este trabalho. Para mim tu és um exemplo e inspiração não apenas profissionalmente, como também um exemplo de pessoa incrível e maravilhosa. Enfim, sem ela nada disso teria sido possível. Muito, muito, muito obrigada!

## RESUMO

O ligante  $\beta$ -diimina 2-(fenil)-4-(fenil)amino-2-penteno foi ancorado covalentemente na zeólita deslaminada ITQ-2. Para isto, o ligante foi combinado ao 3-cloropropiltrimetoxisilano (CPTMS) e ancorado na zeólita através dos grupos silanol da matriz do aluminossilicato, e posteriormente o níquel foi complexado ao material. Além disso, foi sintetizado o complexo homogêneo análogo. Ambos foram testados em reações catalíticas de oligomerização de eteno com o propósito de investigar os efeitos da heterogeneização do precursor catalítico. Também foram estudadas diferentes razões Al/Ni e sua influência nos valores de atividade catalítica e seletividade. O complexo heterogeneizado também foi submetido a testes de reciclo para avaliar a reutilização do catalisador. Finalmente, foi possível comparar o material deslaminado com dois diferentes materiais mesoporosos estudados previamente, quando utilizados como suportes para precursores catalíticos. Os materiais sintetizados foram caracterizados utilizando diversas técnicas como RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{29}\text{Si}$  (CP-MAS), FTIR, CHN, adsorção de  $\text{N}_2$  e absorção atômica. Os resultados das reações de oligomerização revelaram a seletividade de forma, ou seja, a influência do suporte na seletividade de forma dos produtos obtidos. Foi possível observar elevados valores para atividade catalítica para o precursor heterogeneizado com a ITQ-2 quando comparado aos materiais mesoporosos.

Palavras-chave: ITQ-2, Ni- $\beta$ -diimina, oligomerização

## ABSTRACT

The  $\beta$ -diimine ligand 2-(phenyl)amine-4-(phenyl)imine-2-pentene was covalently anchored in the delaminated zeolite ITQ-2. The ligand was combined with the 3-chloropropyltrimethoxysilane (CPTMS) and supported on the zeolite through the silanol groups of the aluminosilicate matrix, and subsequently the nickel was complexed. In addition, the homogeneous analogous complex was also synthesized. Both were tested on catalytic reactions of ethylene oligomerization in order to investigate the effects of heterogenization of the catalytic precursor. Different Al/Ni ratios and their influence on catalytic activity and selectivity values were also studied. The heterogenized complex was also subjected to recycle tests to evaluate the reuse of the catalyst. Finally, it was possible to compare the delaminated material with previously studied mesoporous materials when used as supports for catalytic precursors. The synthesized materials were characterized using various techniques such as  $^1\text{H}$  NMR and  $^{29}\text{Si}$  NMR (CP-MAS), FTIR,  $\text{N}_2$  adsorption and atomic absorption. The results of the oligomerization reactions revealed the shape selectivity, i.e. the influence of the carrier on the selectivity of the obtained products. It was possible to observe high values for catalytic activity for the precursor heterogenized with ITQ-2 when compared to the mesoporous materials.

Key words: ITQ-2, Ni- $\beta$ -diimine, oligomerization

## SUMÁRIO

<b>ÍNDICE DE FIGURAS .....</b>	<b>III</b>
<b>ÍNDICE DE TABELAS .....</b>	<b>V</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURAS.....</b>	<b>VI</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>3</b>
2.1 Ligantes do tipo $\beta$ -diimina .....	3
2.2 Complexos $\beta$ -diimina de Níquel .....	4
2.2.1 Homogêneos .....	4
2.2.2 Heterogeneizados.....	7
2.2.2.1 Encapsulados em zeólita.....	8
2.2.2.2 Imobilizados em Sílicas híbridas .....	9
2.2.2.3 Imobilizados em Materiais Mesoporosos.....	9
2.2.2.3.1 MCM-41 .....	10
2.2.2.3.2 SBA-15.....	12
2.2.2.3.3. Al-MCM-41 e Al-SBA-15 .....	12
2.3 Zeólita Deslaminada ITQ-2 .....	14
2.4 Mecanismo de Oligomerização do Eteno.....	16
<b>3. OBJETIVOS.....</b>	<b>18</b>
<b>4. METODOLOGIA .....</b>	<b>19</b>
4.1 Síntese do Ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno .....	19
4.2 Síntese do Aduto $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2$ .....	19
4.3 Síntese do Complexo Dibromo( <i>N,N</i> -bis(fenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II).....	20
4.4 Heterogeneização do ligante.....	20
4.4.1 Obtenção do Ligante Funcionalizado.....	20
4.4.2 Ancoramento do Ligante na Zeólita Deslaminada ITQ-2 .....	21
4.5 Síntese do Complexo Heterogeneizado de Níquel (ITQ-2- $\beta$ -diimina-Ni).....	22
4.6 Testes Catalíticos.....	23
4.7 Teste de Reciclo .....	24
4.8 Técnicas de caracterização dos materiais sintetizados.....	24
4.8.1 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN $^1\text{H}$ ).....	24

4.8.2 Ressonância Magnética Nuclear de Silício (RMN <sup>29</sup> Si – CP-MAS).....	24
4.8.3 Análise Elementar (CHN).....	25
4.8.4 Espectroscopia de Absorção Atômica por Chama (FAAS) .....	25
4.8.5 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) .....	25
4.8.6 Adsorção de Nitrogênio .....	26
4.8.7 Cromatografia Gasosa (CG) .....	26
4.9 Cálculo da atividade e seletividade para as reações catalíticas.....	26
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>28</b>
5.1 Síntese e Caracterização do Ligante β-diimina.....	28
5.1.1 Mecanismo de formação da imina .....	28
5.1.2 Caracterizações do ligante .....	28
5.1.2.1 Análise Elementar (CHN) .....	28
5.1.2.2 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN <sup>1</sup> H) .....	29
5.1.2.3 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....	31
5.2 Síntese e Caracterização do Complexo Homogêneo de Níquel .....	32
5.2.1 Síntese do Complexo Homogêneo de Níquel.....	32
5.2.2 Caracterização do Complexo Homogêneo de Níquel.....	32
5.2.2.1 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....	33
5.3 Síntese e Caracterização do Ligante Heterogeneizado .....	34
5.3.1 Síntese do Ligante Heterogeneizado.....	34
5.3.2 Caracterização do Ligante Heterogeneizado.....	34
5.3.2.1 Análise Elementar (CHN) .....	35
5.3.2.2 Adsorção de Nitrogênio .....	35
5.3.2.3 Ressonância Magnética Nuclear de Silício (RMN <sup>29</sup> Si – CP-MAS) ...	36
5.4 Síntese e Caracterização do Complexo ITQ-2-β-diimina-Ni .....	37
5.4.1 Síntese do Complexo Heterogeneizado de Níquel .....	37
5.4.2 Caracterização do Complexo Heterogeneizado de Níquel .....	37
5.4.2.1 Espectroscopia de Absorção Atômica por Chama (FAAS).....	37
5.5 Testes Catalíticos.....	38
5.6 Teste de Reciclo .....	41
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>43</b>
<b>7. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>44</b>

**ÍNDICE DE FIGURAS**

<b>Figura 1:</b> Representação genérica de um sistema quelante $\beta$ -difuncional .....	3
<b>Figura 2:</b> Tautomerismo das estruturas $\beta$ -diiminas .....	3
<b>Figura 3:</b> Complexo de Ni- $\beta$ -diimina sintetizado por Feldman e utilizado em reações de polimerização do eteno .....	5
<b>Figura 4:</b> Complexo de Ni utilizado na isomerização e oligomerização de 1-hexeno por Zhang e colaboradores .....	5
<b>Figura 5:</b> Complexos $\beta$ -diiminato de Ni utilizados em reações de oligomerização e polimerização do eteno .....	6
<b>Figura 6:</b> Complexos de Ni utilizados na oligomerização e polimerização do eteno, sintetizados por Li e colaboradores.....	6
<b>Figura 7:</b> Complexos de Ni empregados na oligomerização do eteno .....	7
<b>Figura 8:</b> Complexo de Ni- $\beta$ -diimina suportado na zeólita beta.....	8
<b>Figura 9:</b> Complexos de Ni- $\beta$ -diimina suportados no material mesoporoso MCM-41....	10
<b>Figura 10:</b> Estrutura da zeólita deslaminada ITQ-2.....	14
<b>Figura 11:</b> Mecanismo metal-hidreto para complexos de Ni(II) .....	16
<b>Figura 12:</b> Família de compostos alquilalumínio utilizados no estudo realizado por Souza e colaboradores .....	17
<b>Figura 13:</b> Síntese do ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno .....	19
<b>Figura 14:</b> Síntese do complexo dibromo( <i>N,N</i> -bis(fenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II). 20	
<b>Figura 15:</b> Ilustração das etapas de obtenção do ligante funcionalizado .....	21
<b>Figura 16:</b> Ancoramento do ligante no suporte ITQ-2 .....	22

<b>Figura 17:</b> Obtenção do complexo ITQ-2- $\beta$ -diimina-Ni.....	22
<b>Figura 18:</b> Mecanismo de formação da imina.....	28
<b>Figura 19:</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ para o ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno. .....	30
<b>Figura 20:</b> Tautomerismo imino-enamina para o ligante sintetizado .....	30
<b>Figura 21:</b> Espectro de infravermelho para o ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno .....	31
<b>Figura 22:</b> Espectro de infravermelho do complexo dibromo( <i>N,N</i> -bis(fenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II).....	33
<b>Figura 23:</b> Esquema genérico para a reação de condensação .....	34
<b>Figura 24:</b> (a) Espectro de RMN $^{29}\text{Si}$ (CP-MAS) da zeólita deslaminada ITQ-2. (b) Espectro de RMN $^{29}\text{Si}$ (CP-MAS) do ligante heterogeneizado .....	36
<b>Figura 25:</b> Resultados do teste de reciclo .....	42

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Resultados para a oligomerização do eteno utilizando o complexo homogêneo (C1), e o mesmo ancorado em Si-MCM-41 sem alumínio (MC1), Al-MCM-41, Si/Al=15 (AM <sub>15</sub> C1), Si-SBA-15 sem alumínio (SC1), Al-SBA-15, Si/Al=15 (AS <sub>15</sub> C1) e Al-SBA-15, Si/Al=5 (AS <sub>5</sub> C1).....	13
<b>Tabela 2:</b> Valores teóricos e experimentais obtidos por análise elementar para o ligante sintetizado. ....	29
<b>Tabela 3:</b> Dados do espectro de RMN <sup>1</sup> H do ligante sintetizado. ....	29
<b>Tabela 4:</b> Valores de número de onda das bandas do espectro de infravermelho do ligante, atribuídos aos seus respectivos grupos funcionais.....	32
<b>Tabela 5:</b> Resultado da análise elementar para o ligante heterogeneizado. ....	35
<b>Tabela 6:</b> Resultado da análise quantitativa de FAAS comparados aos resultados da análise elementar de CHN. ....	38
<b>Tabela 7:</b> Resultados dos testes catalíticos utilizando os complexos homogêneo e heterogeneizado.....	38
<b>Tabela 8:</b> Comparação entre os precursores catalíticos heterogeneizados utilizando ITQ-2, MCM-41 e SBA-15. ....	40

## LISTA DE ABREVIATURAS

- $\alpha$ -C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> – olefinas terminais com cadeias de quatro a oito carbonos
- $\alpha$ -C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub> – olefinas terminais com cadeias de oito a doze carbonos
- $\alpha$ -C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> – olefinas terminais com cadeias de dez a quatorze carbonos
- $\alpha$ -C<sub>30</sub>-C<sub>40</sub> – olefinas terminais com cadeias de trinta a quarenta carbonos
- ITQ-2 – Instituto de Tecnología Química nº 2
- ITQ-6 – Instituto de Tecnología Química nº 6
- ZSM-5 – Zeolite Socony Mobil nº 5
- MCM-41 – Mobil Composition of Matter nº 41
- Al-MCM-41 – Mobil Composition of Matter nº 41 modificada com alumínio
- SBA-15 – Santa Barbara Amorphous nº 15
- Al-SBA-15 – Santa Barbara Amorphous nº 15 modificada com alumínio
- BMI-Cl – cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio
- RMN <sup>1</sup>H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
- RMN <sup>29</sup>Si (CP-MAS) – Ressonância Magnética Nuclear de Silício (Cross-Polarisation Magic Angle Spinning)
- CHN – Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio
- FAAS – Análise de Absorção Atômica com Chama
- FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
- BET – Brunauer-Emmett-Teller
- CG – Cromatografia Gasosa
- MAO – Metilaluminoxano
- EASC – Sesquicloreto de etilalumínio
- CPTMS – Cloropropiltrimetoxisilano
- THF – Tetrahidrofurano
- CDCl<sub>3</sub> – Clorofórmio Deuterado
- F.R. – Frequência de Rotação

## 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de materiais e métodos para reações catalíticas de oligomerização de olefinas para obterem-se alfa-olefinas, tanto de cadeias curtas como de cadeias longas, é tema de extrema relevância a ser estudado na química. Tal importância se deve ao fato destes materiais apresentarem uma ampla gama de aplicações. As alfa-olefinas na faixa de  $\alpha$ -C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub> são matéria prima para a fabricação de plastificantes; as que se encontram entre  $\alpha$ -C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> lineares são utilizadas no processo de produção de detergentes; na porção  $\alpha$ -C<sub>30</sub>-C<sub>40</sub>, são aplicadas na indústria de lubrificantes. Em especial, que são de interesse para este trabalho, as alfa-olefinas que se encontram na fração  $\alpha$ -C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> possuem alto valor agregado por serem empregadas como co-mônômeros em reações de polimerização.

Desta forma, é essencial que se desenvolvam sistemas que sejam mais eficientes, menos agressivos ao meio ambiente e economicamente viáveis para a obtenção destes materiais. Catalisadores homogêneos apresentam vantagens por possuírem centros reativos uniformes, mecanismos bem definidos, alta eficiência catalítica, apresentando elevados valores para atividade e seletividade, além de demonstrarem resultados bastante reprodutíveis. Porém, um dos principais problemas da catálise homogênea é a separação do catalisador dos produtos. Para isso ocorrer, é necessária uma etapa de destilação, gerando grande volume de efluentes e elevado consumo de energia. Ainda assim, não é possível a reciclagem do catalisador.

O uso de materiais heterogeneizados se demonstra uma alternativa promissora para a resolução destes problemas. Esta estratégia alia as vantagens da catálise homogênea, possibilitando diversas variações funcionais nos ligantes orgânicos, com as vantagens do uso de materiais inorgânicos como suporte, tais como seletividade de forma, estabilidade química e térmica e alta área específica. Essa combinação resulta na obtenção de materiais inéditos, cujas propriedades diferem consideravelmente dos seus componentes isolados individuais. A heterogeneização de complexos homogêneos apresenta como principais vantagens o aumento da resistência do catalisador, a possibilidade do controle da seletividade dos produtos, variando ligante e suporte, a

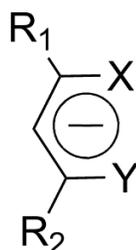
facilidade da separação dos produtos do meio reacional e, conseqüentemente, a possibilidade de reutilização do catalisador.

Neste trabalho, foi realizada a heterogeneização de um complexo homogêneo de níquel, utilizando um ligante do tipo  $\beta$ -diimina, na zeólita deslaminada ITQ-2, e este novo material foi testado em reações de oligomerização do eteno.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Ligantes do tipo $\beta$ -diimina

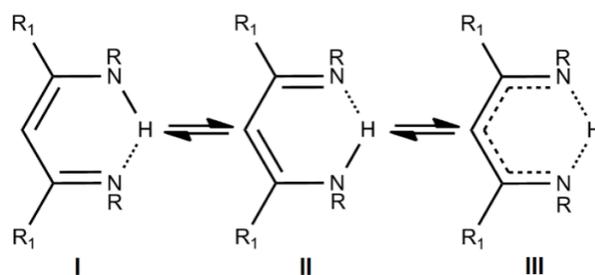
O ligante monoaniônico, conjugado e  $\beta$ -difuncional, cuja sua estrutura genérica está representada na Figura 1, é um dos principais sistemas quelantes na química de coordenação.<sup>1</sup>



**Figura 1:** Representação genérica de um sistema quelante  $\beta$ -difuncional.

Os ligantes deste tipo apresentam como característica interessante sua versatilidade, que se justifica na variedade de estruturas que podem ser obtidas quando se varia os grupos  $R_1$  e  $R_2$ , e também os grupos X e Y. Frequentemente X e Y aparecem como O, S e NR, onde o grupo R ligado ao nitrogênio pode ser aril ou aquil. Neste último caso, quando  $X = Y = NR$ , essas estruturas são chamadas  $\beta$ -imino-enamina ou  $\beta$ -diiminas.<sup>1</sup>

A síntese desses ligantes frequentemente é realizada a partir de uma  $\beta$ -dicetona (2,4-pentanodiona) e, devido a isso, estas espécies possuem características similares ao seu material de partida.<sup>2</sup> Assim como as  $\beta$ -dicetonas, as  $\beta$ -diiminas apresentam tautomerismo,<sup>3</sup> como ilustrado na Figura 2, e são frequentemente representadas pela estrutura III.



**Figura 2:** Tautomerismo das estruturas  $\beta$ -diiminas.

Além das características já citadas, é interessante ressaltar que a modificação de ambos os substituintes no nitrogênio, além das possíveis adaptações na estrutura dos ligantes  $\beta$ -diimina, são estratégias promissoras para a investigação de efeitos eletrônicos e estéricos de complexos metálicos formados a partir destes ligantes. Visto que a coordenação com o centro metálico se dá através dos átomos de nitrogênio, o substituinte R ligado a este interfere diretamente na ligação com o metal, o que possibilita a modificação na reatividade do complexo formado. Quanto aos efeitos estéricos, presume-se que o volume deste mesmo grupo R influencie na seletividade de forma de produtos quando estes complexos são utilizados em reações catalíticas, como por exemplo a oligomerização do eteno.

Devido a versatilidade destes ligantes, é recorrente o seu uso como precursores catalíticos, quando complexados a metais, em diversos trabalhos encontrados na literatura. Webster<sup>4</sup> mostra em seu trabalho diversos complexos, utilizando inúmeras variações de ligantes do tipo  $\beta$ -diimina, em diferentes tipos de reações catalíticas, empregando metais como Ti, V, Cr, Fe, Co, Cu, Zn e Ni. Em especial os complexos Ni- $\beta$ -diimina e suas aplicações, especificamente as de interesse para este trabalho, serão apresentadas nos tópicos a seguir.

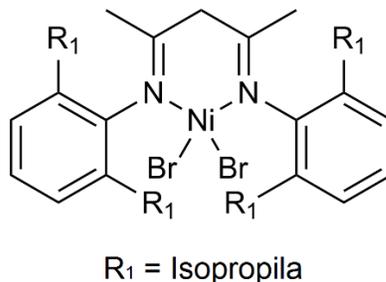
## **2.2 Complexos $\beta$ -diimina de Níquel**

Os complexos de níquel utilizando ligante do tipo  $\beta$ -diimina são amplamente utilizados em reações catalíticas, tanto na sua forma homogênea, como também na sua forma heterogeneizada. Essa heterogeneização pode se dar de diversas formas e em diferentes materiais. Alguns exemplos dessas aplicações serão detalhados nos próximos tópicos.

### **2.2.1 Homogêneos**

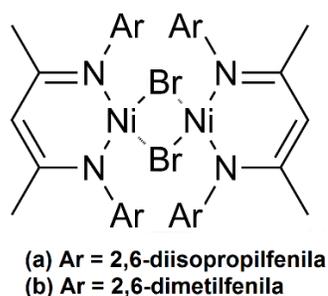
Em 1997, Feldman e colaboradores<sup>5</sup> sintetizaram os primeiros complexos com ligantes  $\beta$ -diimina utilizando Pd e Ni como metal. O complexo de Ni- $\beta$ -diimina foi testado

em reações de polimerização do eteno, utilizando MAO como co-catalisador. O complexo de Ni utilizado por Feldman está ilustrado na Figura 3.



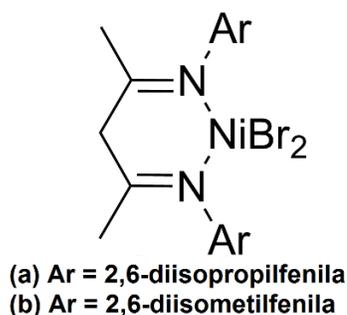
**Figura 3:** Complexo de Ni-β-diimina sintetizado por Feldman e utilizado em reações de polimerização do eteno.

Zhang e colaboradores,<sup>6</sup> em 2005, sintetizaram um complexo de Ni-β-diiminato, representado na Figura 4, e testaram na isomerização e oligomerização de 1-hexeno, também utilizando MAO como ativador. Foi observada uma alta propensão a isomerização.



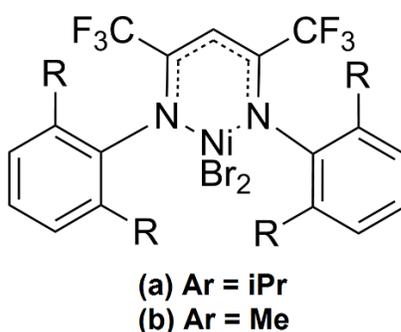
**Figura 4:** Complexo de Ni utilizado na isomerização e oligomerização de 1-hexeno por Zhang e colaboradores.

Em 2006, Zhang e colaboradores<sup>7</sup> também testaram complexos β-diiminato de Ni na oligomerização e polimerização de eteno, utilizando também MAO como co-catalisador, razão molar Al/Ni igual a 200, tolueno como solvente e variando a temperatura da reação. Os produtos obtidos por Zhang nestas condições variaram de oligômeros na faixa de C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> a polietileno de alto peso molecular, sendo a quantidade de oligômeros consideravelmente maior que a de polímeros. Os complexos utilizados neste trabalho estão representados na Figura 5.



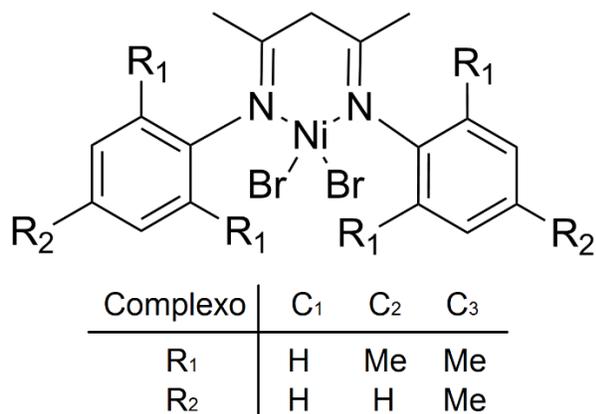
**Figura 5:** Complexos  $\beta$ -diiminato de Ni utilizados em reações de oligomerização e polimerização do eteno.

Ainda em 2006, Li e colaboradores<sup>8</sup> estudaram a influência dos grupos eletroretiradores *o*-aril, em complexos de Ni, na oligomerização e polimerização do eteno, também utilizando MAO como co-catalisador e tolueno como solvente. As temperaturas estudadas foram de 60, 30, 0 e -10 °C. Como resultado foi observada uma formação paralela de oligômeros na faixa de C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> e de polietileno. Apenas na temperatura de 60 °C foi observada uma maior quantidade de oligômeros em relação a quantia de polímeros. Para as outras condições, foi observado que a medida que a temperatura foi diminuída, a atividade para a polimerização aumentava enquanto a atividade para a oligomerização diminuía. Os complexos de Ni utilizados neste estudo estão representados na Figura 6.



**Figura 6:** Complexos de Ni utilizados na oligomerização e polimerização do eteno, sintetizados por Li e colaboradores.<sup>8</sup>

Rossetto e colaboradores,<sup>9</sup> em 2013, estudaram a influência da estrutura de três ligantes em complexos de Ni- $\beta$ -diimina na oligomerização do eteno, ilustrados na Figura 7.



**Figura 7:** Complexos de Ni empregados na oligomerização do eteno.

Para essas reações em meio homogêneo foram utilizados 20  $\mu\text{mol}$  de Ni, EASC como co-catalisador e 60 mL de tolueno como solvente. Foram estudadas diferentes razões Al/Ni (30, 50, 100 e 200) e diferentes pressões de eteno (5, 10 e 15 atm). A temperatura para as reações foi de 10  $^{\circ}\text{C}$  e o tempo reacional de 30 minutos. O melhor resultado em termos de atividade foi com razão Al/Ni igual a 100. Porém, observou-se a diminuição da atividade para os catalisadores contendo substituintes metila no anel aromático e um aumento na seletividade dos mesmos, com valores acima de 95% para produtos C<sub>4</sub> e acima de 85% para  $\alpha$ -olefinas. Este efeito foi associado ao impedimento estérico dos grupos metila nos ligantes.

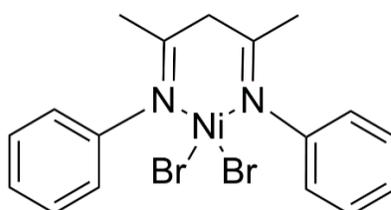
Recentemente, Borba e colaboradores<sup>10</sup> estudaram os mesmos complexos de níquel utilizados anteriormente por Rosseto,<sup>9</sup> porém, desta vez, estes foram testados na oligomerização do propeno. Foram estudadas duas diferentes razões Al/Ni (iguais a 100 e 200), também utilizando EASC como co-catalisador. Os três complexos se mostraram ativos na dimerização e trimerização do propeno, e todos apresentaram melhores valores de atividade e seletividade para C<sub>6</sub> (>80%) quando a razão Al/Ni foi igual a 200.

### 2.2.2 Heterogeneizados

Na literatura são encontradas diversas formas de heterogeneização de complexos. Nos próximos tópicos, serão descritas produções cuja a aplicação de complexos de Ni com ligante do tipo  $\beta$ -diimina convergem com os interesses deste trabalho.

### 2.2.2.1 Encapsulados em zeólita

Mignoni e colaboradores,<sup>11</sup> em 2010, sintetizaram as zeólitas ZSM-5 e zeólita beta utilizando o líquido iônico cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI-Cl) como template, com diferentes razões Si/Al. A zeólita beta preparada foi utilizada como suporte para o complexo de níquel  $\beta$ -diimina, representado na Figura 8, e o complexo suportado foi testado em reações catalíticas de oligomerização do eteno.



**Figura 8:** Complexo de Ni- $\beta$ -diimina suportado na zeólita beta.

A zeólita beta foi escolhida como suporte para o complexo de Ni devido ao fato de apresentar cavidades que permitem a imobilização do complexo. Deste modo, foi avaliada a seletividade de forma dos produtos da oligomerização do eteno devido a estrutura zeolítica do material em que o complexo foi suportado.

Diferentes razões Al/Ni foram testadas, utilizando pressão de eteno de 5 bar e 10  $\mu$ mol de Ni. Nessas condições, os catalisadores homogêneo e heterogeneizado apresentaram altos valores para atividade catalítica para a oligomerização do eteno. Os complexos de níquel incorporados na estrutura da zeólita beta apresentaram elevados valores de seletividade para fração de C<sub>4</sub> (até 94%) e, dentro desta fração, altos valores para 1-buteno (86%).

Esses resultados sugerem que a estrutura da zeólita beta atua como um suporte seletivo, inibindo a re-coordenação do 1-buteno e, desta forma, evitando a isomerização e o crescimento da cadeia de oligômeros. Este é um caso em que o suporte zeolítico contribui consideravelmente para o desempenho do complexo de níquel, proporcionando assim maiores valores de atividade e seletividade.

### 2.2.2.2 Imobilizados em Sílicas híbridas

Em 2013, Rossetto e colaboradores,<sup>9</sup> compararam a atividade dos complexos homogêneos de Ni, previamente representados na Figura 7, com seus análogos heterogeneizados em sílicas híbridas, que foram obtidos a partir do método sol-gel. Para estes novos complexos, nos testes catalíticos de oligomerização do eteno, foram utilizadas as mesmas condições reacionais que para os complexos homogêneos, porém para todas as reações a pressão de eteno foi de 15 bar e as razões Al/Ni variaram de 100 à 1200.

A comparação dos resultados obtidos a partir do complexo homogêneo com o heterogeneizado nas sílicas híbridas demonstra que a heterogeneização do complexo é acompanhada pela diminuição da atividade catalítica. Este fenômeno é justificado pela dificuldade da olefina para acessar o centro metálico, o que resulta em menos espécies ativas disponíveis, acarretando em uma menor frequência de rotação.

Também foi possível observar que os complexos heterogeneizados necessitaram uma maior quantidade de co-catalisador. Este fato foi atribuído a presença de grupos hidroxila das sílicas que consomem parte do alquilalumínio que ativa a espécie metálica.

Além disso, os complexos heterogeneizados apresentaram maiores valores de seletividade para as frações C<sub>4</sub> e  $\alpha$ -C<sub>4</sub> quando comparados aos complexos homogêneos. Esta ascensão nos valores de seletividade demonstra que o suporte exerce influência para a seletividade dos produtos, impedindo estericamente a formação de olefinas internas e favorecendo a formação de olefinas terminais.

Por fim, foram realizados testes de reciclo para avaliar a atividade e a seletividade quando o catalisador é reutilizado. A partir dos resultados, pode-se observar uma diminuição da atividade catalítica quando o catalisador foi reutilizado, porém a seletividade para  $\alpha$ -C<sub>4</sub> foi mantida.

### 2.2.2.3 Imobilizados em Materiais Mesoporosos

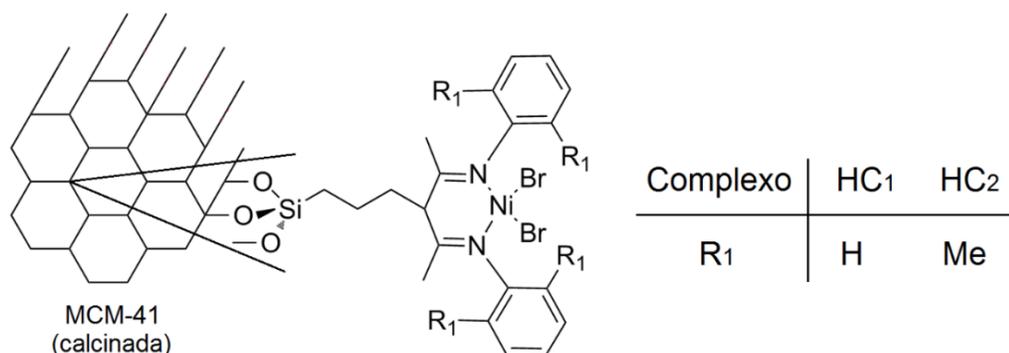
Materiais mesoporosos apresentam diversas características que tornam atrativo o seu uso como suportes para complexos homogêneos. Dentre elas estão sua estrutura

porosa ordenada de nanocanais uniformes, alta área específica, a alta seletividade de forma conferida por estas matrizes, e um grande número de grupos hidroxila, o que possibilita a modificação interna e externa dos materiais através de ligação covalente com os complexos homogêneos. Nos itens a seguir serão apresentados trabalhos em que os materiais mesoporosos MCM-41 e SBA-15 foram utilizados para a heterogeneização de complexos homogêneos de Ni.

### 2.2.2.3.1 MCM-41

A MCM-41 é um material mesoporoso que foi desenvolvido por pesquisadores da Mobil Oil Corporation,<sup>12</sup> e possui uma estrutura caracterizada por poros unidimensionais dispostos em um arranjo hexagonal.

Em 2015, Rossetto e colaboradores<sup>13</sup> estudaram dois complexos de Ni com ligante do tipo  $\beta$ -diimina, suportados no material mesoporoso MCM-41, para reações de oligomerização do eteno e do propeno. Os complexos heterogeneizados estão ilustrados na Figura 9.



**Figura 9:** Complexos de Ni- $\beta$ -diimina suportados no material mesoporoso MCM-41.

As reações de oligomerização do eteno foram realizadas tanto com os complexos na sua forma homogênea, como também heterogeneizados. As condições reacionais utilizadas foram de 15 atm de eteno, 60 mL de tolueno como solvente, temperatura de 10 °C, tempo reacional de 30 minutos e utilizando EASC como co-catalisador.

Analisando os resultados obtidos a partir dos complexos suportados no material mesoporoso MCM-41, é possível obter conclusões similares àquelas alcançadas com o

uso das sílicas híbridas. Apesar disso, os resultados para atividade e seletividade são maiores para complexos utilizando MCM-41 quando comparados a complexos heterogeneizados pelo método sol-gel. Em ambos os casos, os complexos homogêneos mostraram atividades catalíticas superiores aos complexos heterogeneizados. Os menores valores para atividade neste último caso podem ser explicados não apenas pelo acesso dificultado da olefina ao centro metálico, devido ao impedimento estérico causado pelo suporte, como também pela menor quantidade de espécies ativas presentes no meio. Assim como no trabalho com as sílicas híbridas, observou-se a necessidade de uma maior quantidade de alquilalumínio na presença do suporte MCM-41, visto que os grupos hidroxila, presentes na matriz do material mesoporoso, consomem parte da espécie ácida destinada a ativação do catalisador. Neste caso também foi possível observar um aumento da seletividade para as frações C<sub>4</sub> e  $\alpha$ -C<sub>4</sub>, demonstrando que o suporte MCM-41 age como obstáculo estérico para a formação de olefinas internas.

Para as reações de oligomerização do propeno foram utilizadas as mesmas condições reacionais, porém a pressão máxima utilizável neste caso é de 6 atm. Ambos os complexos se mostraram ativos para esta reação. No entanto, resultados inesperados foram obtidos com os complexos heterogeneizados, quando utilizado tolueno como solvente. Observou-se uma reação concorrente à oligomerização, a alquilação do tolueno com o propeno, chamada de reação de Friedel-Crafts. Estes produtos podem ser explicados pela contribuição da acidez de Lewis do suporte mesoporoso utilizado. A partir desta constatação, foi utilizado ciclohexano como solvente da reação, a fim de inibir a reação paralela à oligomerização. Desta vez, os produtos obtidos se mantiveram na faixa de C<sub>6</sub>, porém notou-se uma diminuição na atividade catalítica para oligomerização. Este decréscimo nos valores de atividade foram justificados pela menor solubilidade do propeno em ciclohexano.

Finalmente foram realizados testes de reciclo, nos quais o complexo heterogeneizado escolhido se mostrou ativo. Foi observado um declínio na atividade da reação no primeiro reciclo, que se manteve nos reciclos seguintes.

### 2.2.2.3.2 SBA-15

A SBA-15, assim como a MCM-41, possui mesoporos ordenados hexagonalmente.<sup>14</sup> Porém, além desta matriz mesoporosa, este material apresenta microporos conectados a estes mesoporos, o que proporciona ao material melhor difusividade e melhor estabilidade hidrotérmica em comparação a MCM-41.

Ainda em 2015, Rosseto e colaboradores<sup>15</sup> realizaram um estudo muito similar ao citado anteriormente,<sup>13</sup> porém, utilizando agora a matriz mesoporosa SBA-15 como suporte. Os novos materiais também foram testados nas reações de oligomerização do eteno e do propeno, utilizando as mesmas condições reacionais, além de serem submetidos a testes de reciclo para avaliar a possibilidade de reutilização dos catalisadores heterogeneizados.

Os resultados obtidos neste estudo foram coerentes com o esperado, semelhantes aos do trabalho anterior. Nas reações de oligomerização do eteno, foi observado, para os complexos heterogeneizados, uma diminuição da atividade catalítica e um aumento da seletividade para produtos na faixa de C<sub>4</sub> e  $\alpha$ -C<sub>4</sub>, quando comparados aos complexos homogêneos análogos. Para as reações de oligomerização do propeno, assim como no estudo com a MCM-41, foram observados produtos de alquilação quando utilizado tolueno como solvente. Com os testes de reciclo, foi observado que a atividade do primeiro reciclo se manteve praticamente inalterada em relação a primeira reação, e somente no segundo reciclo pode-se observar um declínio nos valores de atividade e seletividade dos produtos de interesse.

### 2.2.2.3.3. Al-MCM-41 e Al-SBA-15

Tendo em vista os excelentes resultados obtidos nos trabalhos anteriores,<sup>13,15</sup> Rosseto e colaboradores<sup>16</sup> realizaram um novo estudo para investigar a influência do alumínio nas estruturas dos materiais mesoporosos, MCM-41 e SBA-15, na atividade catalítica das reações de oligomerização do eteno. Para isso, foram sintetizados novos materiais com diferentes razões Si/Al, aos quais o complexo de Ni- $\beta$ -diimina escolhido foi suportado. As reações de oligomerização do eteno foram realizadas nas mesmas

condições reacionais citadas anteriormente.<sup>13,15</sup> Na Tabela 1 encontram-se os resultados obtidos comparados com os complexos heterogeneizados nas matrizes que não continham alumínio.

**Tabela 1:** Resultados para a oligomerização do eteno utilizando o complexo homogêneo (C1), e o mesmo ancorado em Si-MCM-41 sem alumínio (MC1), Al-MCM-41, Si/Al=15 (AM<sub>15</sub>C1), Si-SBA-15 sem alumínio (SC1), Al-SBA-15, Si/Al=15 (AS<sub>15</sub>C1) e Al-SBA-15, Si/Al=5 (AS<sub>5</sub>C1).

Entrada	Complexo	T (°C)	F.R.(10 <sup>3</sup> h <sup>-1</sup> )	SC <sub>4</sub> (%)	S <sub>α-C<sub>4</sub></sub> (%)
1	<b>C1</b>	30	150.5	75	30
2	<b>C1</b>	10	71.9	86	49
3	<b>MC1</b>	10	18.1	97	76
4	<b>AM<sub>15</sub>C1</b>	10	37.4	96	83
5	<b>SC1</b>	10	25.4	72	99
6	<b>AS<sub>15</sub>C1</b>	10	30.8	96	72
7	<b>AS<sub>5</sub>C1</b>	10	37.4	96	89

Nas entradas 1 e 2 da Tabela 1 são mostradas duas reações do complexo homogêneo com temperaturas de 30 e 10 °C. A 30 °C o complexo apresentou maior valor de atividade catalítica, porém, a 10 °C, foi observado um aumento nos valores de seletividade para C<sub>4</sub> e α-C<sub>4</sub>. Devido a isso, a temperatura de 10 °C foi escolhida para as reações posteriores.

As reações que comparam os suportes MCM-41 e Al-MCM-41 são apresentadas nas entradas 3 e 4. Com estes resultados, foi possível observar que para complexo heterogeneizado cujo suporte continha alumínio na sua estrutura, os valores obtidos para atividade catalítica e seletividade para produtos α-C<sub>4</sub> foram maiores do que para o suporte sem alumínio.

A mesma comparação foi feita para os complexos suportados no material mesoporoso SBA-15, mas desta vez com duas razões Si/Al. Avaliando as entradas 5, 6 e 7 da tabela, nota-se um aumento tanto nos valores de atividade quanto nos valores de seletividade para os produtos C<sub>4</sub> à medida que a quantidade de alumínio foi aumentada.

Com este estudo fica evidente a influência na atividade catalítica causada pela presença de alumínio na estrutura do suporte. O efeito observado é explicado pelo

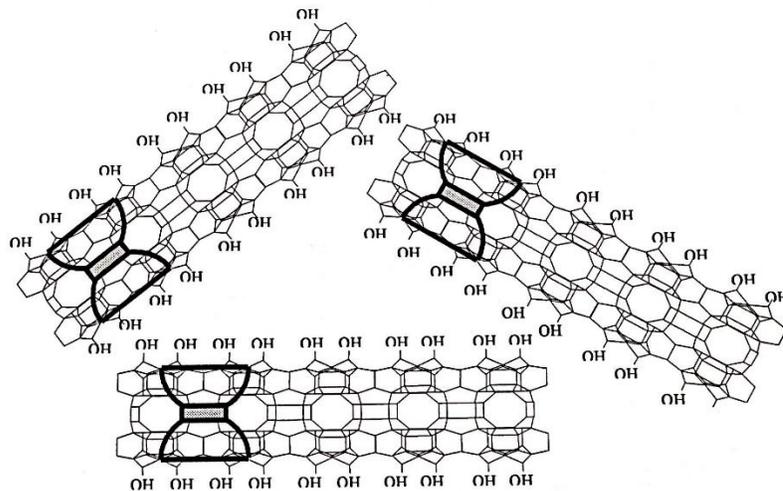
aumento da acidez do material, que é proporcional ao aumento de quantidade de alumínio. Desta forma, quanto mais ácido for o suporte, mais significativa é a retirada de densidade eletrônica do níquel, e mais reativo será o centro metálico, contribuindo diretamente para uma maior atividade catalítica.

Fazendo um comparativo entre os suportes, nota-se que a reação utilizando como suporte a SBA-15 sem alumínio se mostrou mais ativa e menos seletiva do que a reação utilizando MCM-41 sem alumínio. No entanto, os suportes Al-MCM-41 (Si/Al=15) e Al-SBA-15 (Si/Al=5) apresentaram valores de atividade e seletividade similares.

### 2.3 Zeólita Deslaminada ITQ-2

Entre a família das zeólitas deslaminadas, a ITQ-2 foi a primeira a ser descrita por Corma e colaboradores,<sup>17</sup> desenvolvida no Instituto de Tecnologia Química, em Valência – Espanha, e por este motivo leva o nome de ITQ.

Este material trata-se de um aluminossilicato formado por lâminas individuais, formadas por uma distribuição hexagonal de taças, que conferem a este sólido uma elevada superfície externa (>700 m<sup>2</sup>/g). A Figura 10 ilustra a estrutura da zeólita ITQ-2.



**Figura 10:** Estrutura da zeólita deslaminada ITQ-2.

Além da sua elevada superfície externa, este material apresenta outras características interessantes como estabilidade térmica e química, e acredita-se que sua

estrutura diferenciada pode direcionar a formação de produtos específicos (seletividade de forma). Também apresenta um grande número de hidroxilas em sua superfície, o que qualifica este material para a modificação a partir de ligações covalentes, podendo ser utilizado também como suporte para complexos homogêneos. Finalmente, a ITQ-2 alia propriedades das zeólitas, como acidez e estabilidade, com a elevada acessibilidade a moléculas volumosas, característica de materiais mesoporosos como a MCM-41.<sup>18</sup>

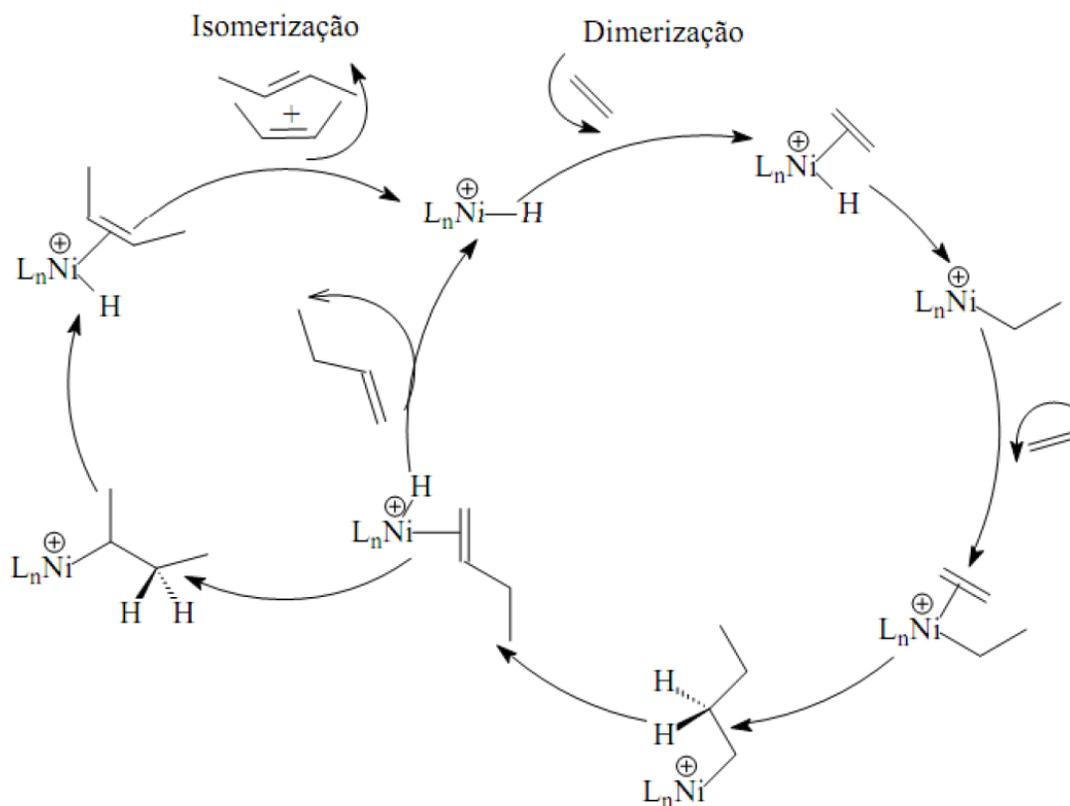
Um dos poucos estudos encontrados na literatura que utiliza este material como suporte foi realizado por Sánchez e colaboradores.<sup>19</sup> Os autores suportaram complexos de paládio em materiais mesoporosos (MCM-41) e zeólitas deslaminadas como ITQ-2 e ITQ-6. Esses materiais heterogeneizados foram testados em reações de hidrogenação de três diferentes alcenos, e posteriormente comparados com seus análogos homogêneos.

Os testes foram realizados a fim de avaliar a possibilidade de recuperação dos catalisadores suportados e explorar a influência da natureza do suporte. Como resultados, os autores puderam observar que utilizando sílica amorfa, a atividade catalítica permaneceu inalterada quando comparada a obtida com complexo homogêneo. Quando o suporte utilizado foi o material mesoporoso MCM-41, houve um aumento na atividade do catalisador. Essa ascensão nos valores de atividade foi ainda maior quando utilizados os catalisadores suportados nos materiais zeolíticos deslaminados. Neste caso, a atividade obtida com o suporte ITQ-2 foi aproximadamente o dobro da obtida com o catalisador homogêneo não suportado. Os resultados deste estudo evidenciam as vantagens do uso destes materiais devido suas elevadas superfícies, acessibilidade e propriedades de adsorção.

Até então não há nenhum trabalho descrito na literatura utilizando complexos homogêneos de níquel suportados na zeólita deslaminada ITQ-2, e tampouco nenhum estudo empregando complexos suportados neste material para reações de oligomerização de olefinas.

## 2.4 Mecanismo de Oligomerização do Eteno

O mecanismo mais recorrente para complexos de níquel descritos na literatura é o mecanismo metal-hidreto, onde esta estrutura é a espécie ativa que se regenera ao fim de cada ciclo catalítico. A espécie catalítica metal-hidreto, que está representada no mecanismo ilustrado na Figura 11, foi identificada por Keim,<sup>20</sup> empregando RMN  $^1\text{H}$  *in situ*.



**Figura 11:** Mecanismo metal-hidreto para complexos de Ni(II).

O ciclo catalítico acima demonstra uma sequência de reações elementares da catálise. Neste mecanismo, a espécie ativa metal-hidreto representada é previamente formada pela ação do co-catalisador. Posteriormente, ocorre a coordenação da olefina ao metal, seguida da inserção desta na ligação metal-hidreto, dando origem a uma nova espécie metal-alquil. Na sequência uma nova molécula da olefina é coordenada ao centro metálico e então é inserida na espécie metal-alquil. Estas etapas de coordenação e inserção da olefina acontecem até que ocorra a  $\beta$ -eliminação do hidrogênio e a



### 3. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é o desenvolvimento de um novo material heterogeneizado, utilizando a zeólita deslaminada ITQ-2 como suporte, para a obtenção de sistemas catalíticos ativos e seletivos na reação de oligomerização do eteno, além de avaliar a possibilidade de reutilização deste novo catalisador.

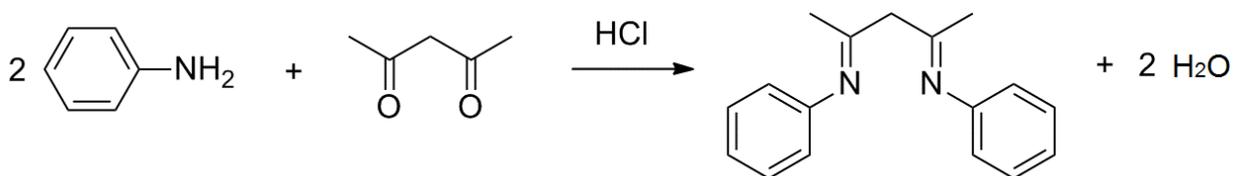
Os objetivos específicos são:

- a. Sintetizar e caracterizar o ligante do tipo  $\beta$ -diimina escolhido a partir dos resultados promissores nos trabalhos descritos na literatura;
- b. Sintetizar o complexo homogêneo de níquel a partir do ligante  $\beta$ -diimina;
- c. Suportar covalentemente o ligante na zeólita deslaminada ITQ-2 (Si/Al=25);
- d. A partir do novo material heterogeneizado, sintetizar o complexo ITQ-2- $\beta$ -diimina-Ni;
- e. Testar este complexo frente a reações catalíticas de oligomerização do eteno, utilizando EASC como co-catalisador;
- f. Avaliar o efeito da heterogeneização do complexo homogêneo frente a atividade catalítica e seletividade;
- g. Comparar o emprego de um material laminar (ITQ-2) como suporte com os resultados obtidos com os precursores heterogeneizados utilizando materiais mesoporosos como MCM-41 e SBA-15;
- h. Avaliar a possibilidade de reutilização do catalisador, realizando testes de reciclo.

## 4. METODOLOGIA

### 4.1 Síntese do Ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno

O ligante foi sintetizado conforme descrito por Tang e colaboradores,<sup>22</sup> utilizando acetilacetona e anilina, porém sem o uso do solvente. A um Schlenk foi adicionado 20,5 mL (200 mmol) de 2,4-pentanodiona e 36 mL (400 mmol) de anilina sob agitação magnética. Essa mistura foi resfriada com um banho de gelo para a adição lenta de 8,3 mL de ácido clorídrico concentrado, que atua como catalisador desta reação. A síntese foi realizada a temperatura ambiente e, depois de 72 horas, foi observada a formação de um sólido. Este foi filtrado e lavado com hexano, e posteriormente neutralizado com uma solução saturada de carbonato de potássio e extraído com diclorometano. O solvente foi evaporado à pressão reduzida e o sólido obtido foi dissolvido com a menor quantidade de diclorometano necessária para que a solução fosse bastante concentrada. A esta solução foi adicionado metanol em um volume três vezes maior do que o volume do solvente, para a cristalização do ligante. Com o intuito de purificar o cristal formado, o ligante foi recristalizado, também utilizando metanol como não-solvente. O rendimento obtido foi de 45%. O esquema da síntese do ligante está ilustrado na Figura 13.



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

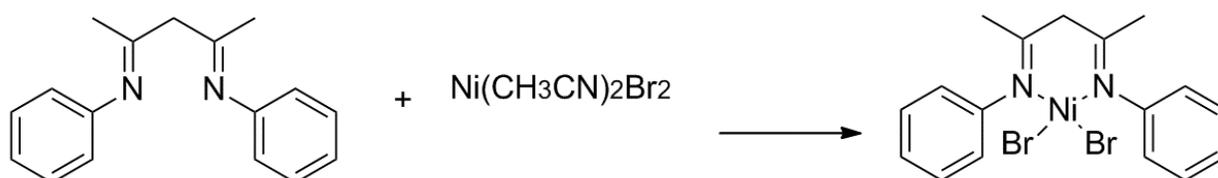
### 4.2 Síntese do Aduto $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2$

O aduto de níquel foi sintetizado de acordo com o método proposto por Hathaway e colaboradores.<sup>23</sup> Em um balão Schlenk foram pesados 4,981 g (22,8 mmol) de  $\text{NiBr}_2$  e posteriormente foi adicionado 240 mL de acetonitrila. A mistura reacional permaneceu

sob agitação e refluxo à 80 °C até que se observou a formação de uma solução azul petróleo. Essa mistura foi concentrada e obteve-se um sólido amarelo claro que foi filtrado e lavado com acetonitrila, e finalmente seco sob fluxo de argônio. O rendimento da síntese foi de 88% e o aduto sintetizado foi utilizado na síntese dos complexos de níquel, homogêneo e heterogeneizado.

### 4.3 Síntese do Complexo Dibromo(*N,N*-bis(fenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II)

O complexo foi sintetizado de acordo com o método proposto por Feldman e colaboradores.<sup>5</sup> Em um Schlenk foi pesado 3,21 g (10,7 mmol) de  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2$ , seguido da adição de 40 mL de diclorometano. A um segundo Schlenk foi adicionado 1,53 g (6 mmol) do ligante  $\beta$ -diimina previamente sintetizado, que foi dissolvido em 20 mL de diclorometano. A solução contendo o ligante foi adicionada ao Schlenk que continha o aduto em suspensão, e este sistema foi deixado sob agitação magnética e temperatura ambiente durante 5 dias. Após transcorrido este tempo, a mistura reacional foi filtrada em um filtro Schlenk e o solvente foi retirado a pressão reduzida. Como produto, obteve-se 430 mg (1,94 mmol) de um sólido roxo, com rendimento de 32%. O esquema da reação da síntese do complexo homogêneo está representado na Figura 14.



**Figura 14:** Síntese do complexo dibromo(*N,N*-bis(fenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II).

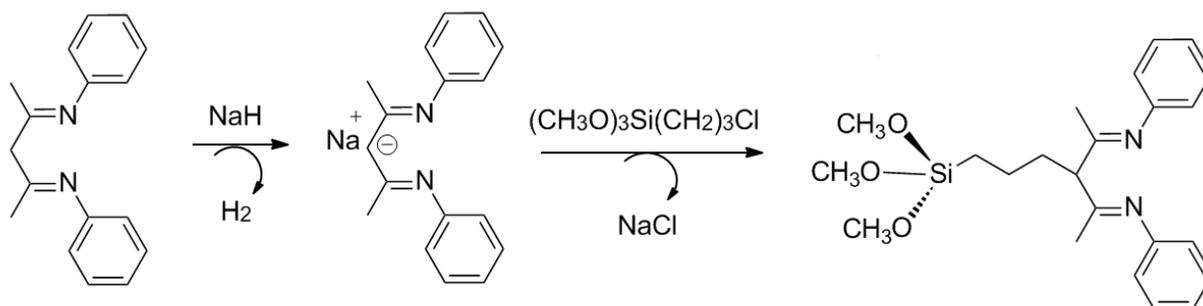
## 4.4 Heterogeneização do ligante

### 4.4.1 Obtenção do Ligante Funcionalizado

Primeiramente, foi realizada a retirada do óleo do hidreto de sódio em que ele é armazenado. Em um Schlenk, foi pesado o NaH e então adicionou-se 40 mL de

diclorometano, e esta mistura foi mantida sob agitação durante 1 hora. Transcorrido este tempo, a mistura permaneceu em repouso para que decantasse e então o sobrenadante foi retirado. O procedimento foi repetido e, em seguida, o sólido foi seco à pressão reduzida. Retirado o óleo, foi pesado, em um Schlenk (1), 0,30 g (12,5 mmol) de NaH.

Em um segundo Schlenk (2), foi pesado 2,1 g (8,3 mmol) de ligante e adicionado 10 mL de diclorometano. Em seguida, o conjunto (2) foi adicionado ao conjunto (1) e o conjunto final foi mantido sob agitação durante 30 minutos, a 35 °C. Observou-se a liberação de H<sub>2(g)</sub>. Posteriormente, o solvente foi removido à pressão reduzida. Foi observada a formação de um sólido verde escuro, referente ao sal sódico formado. A este sólido, foi adicionado 5 mL de tolueno, 5 mL de THF e 1,5 mL (9 mmol) de CPTMS. A solução ficou sob refluxo, a 80 °C, durante 3 horas, e posteriormente centrifugada para a remoção de NaCl e NaH em excesso. O sobrenadante contendo o ligante funcionalizado foi reservado para posterior utilização. A metodologia da reação é mostrada na Figura 15.

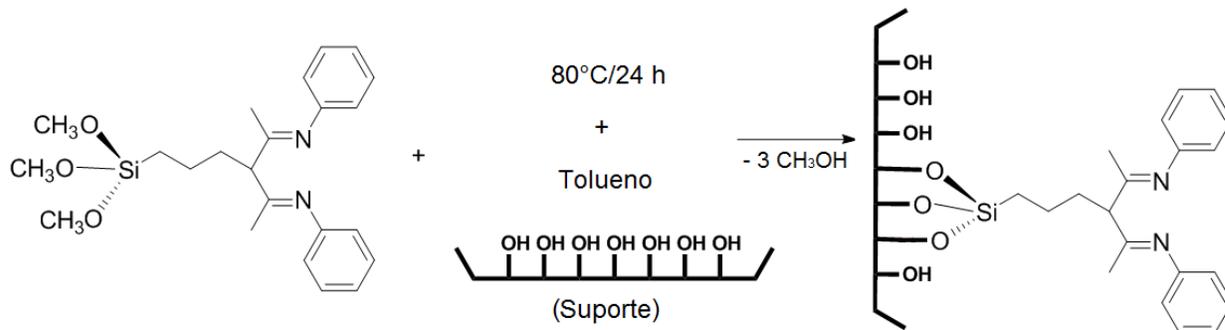


**Figura 15:** Ilustração das etapas de obtenção do ligante funcionalizado.

#### 4.4.2 Ancoramento do Ligante na Zeólita Deslaminada ITQ-2

Primeiramente, em um Schlenk, foi pesado 2,77g da zeólita deslaminada ITQ-2, que foi pré-tratada sob vácuo à 120 °C, por aproximadamente 6 horas, para a remoção de umidade. Em seguida, ao Schlenk contendo a zeólita, foram adicionados 80 mL de tolueno, previamente seco e destilado, e a solução contendo o ligante funcionalizado, obtida conforme item 4.4.1. A reação ficou sob agitação e refluxo a 80 °C, sob atmosfera inerte, por 24 horas. Transcorrido tempo de reação, os sólidos resultantes foram filtrados

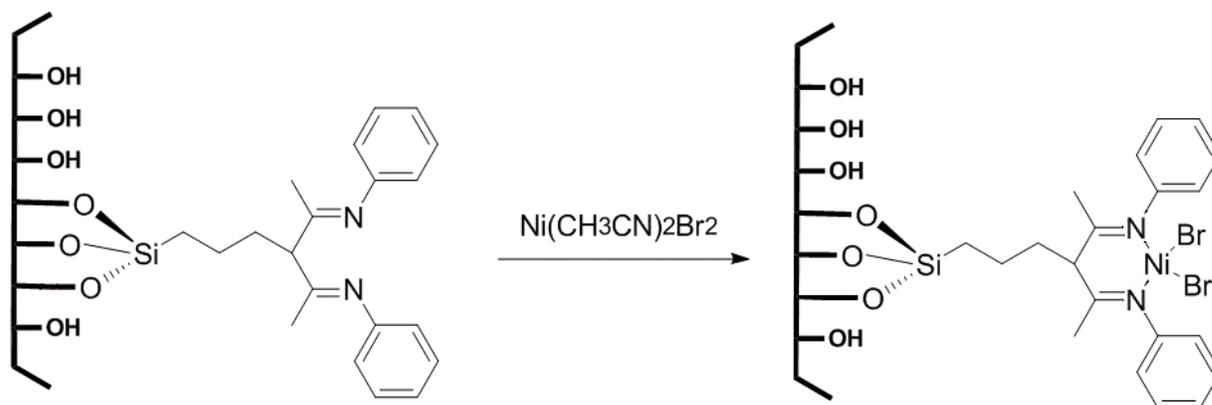
em um filtro Schlenk, lavados com 3 alíquotas de diclorometano seco e posteriormente secos a pressão reduzida. Foi obtido 3,3 g de ligante heterogeneizado. As etapas deste processo estão representadas na Figura 16.



**Figura 16:** Ancoramento do ligante no suporte ITQ-2.

#### 4.5 Síntese do Complexo Heterogeneizado de Níquel (ITQ-2-β-diimina-Ni)

Para a síntese dos complexos heterogeneizados de níquel, foi pesado em um Schlenk, 0,235 g (0,784 mmol) do aduto de níquel Ni(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> previamente sintetizado. A este Schlenk contendo o aduto de níquel, foi adicionado 10 mL de diclorometano. Em seguida, este conjunto foi transferido para o Schlenk contendo o ligante heterogeneizado. A mistura ficou sob agitação, a temperatura ambiente, ao longo de 4 dias. Transcorrido este tempo, o sólido obtido foi filtrado e lavado com acetonitrila para a remoção do excesso de aduto de níquel não coordenado ao ligante. Posteriormente, o solvente foi evaporado à pressão reduzida. O esquema da síntese é ilustrado na Figura 17.



**Figura 17:** Obtenção do complexo ITQ-2-β-diimina-Ni.

#### 4.6 Testes Catalíticos

As reações foram realizadas em um reator PARR de aço inoxidável de 450 mL, com agitação mecânica, controle de temperatura e alimentação contínua de eteno à pressão de 15 bar. Para as reações em meio homogêneo foram utilizadas as temperaturas de 10 °C e 30 °C para avaliar qual condição apresentava melhores resultados. Com base nisso, para as reações utilizando o precursor heterogeneizado a temperatura utilizada foi de 10 °C. Para todas as reações o solvente utilizado foi o tolueno (60 mL) e o tempo reacional de 30 minutos. O co-catalisador escolhido foi o EASC, e as razões Al/Ni empregadas foram de 200 e 50, variando não apenas a quantidade de alumínio, como também a quantidade de Ni dentro dessas razões.

A adição dos reagentes ao reator foi realizada sob atmosfera de argônio. Primeiramente foi adicionado ao reator 50 mL de tolueno e posteriormente o co-catalisador, que foi inserido como uma solução de EASC em tolueno (10% v/v). A adição do co-catalisador nesta etapa tem como objetivo retirar qualquer traço de umidade do sistema antes da adição do precursor catalítico. Em seguida, o reator foi alimentado com uma baixa pressão de eteno, que ficou sob agitação durante 5 minutos para a saturação do sistema. Transcorrido esse tempo, o complexo heterogeneizado foi transferido para o reator em uma suspensão em 10 mL de tolueno e em seguida a pressão de eteno foi elevada até 15 bar. Após 30 minutos de reação, a alimentação de eteno foi interrompida, bem como a agitação mecânica. O reator enfim foi resfriado até -10 °C para garantir que todos os produtos da oligomerização do eteno estejam no estado líquido. Os produtos foram transferidos para um Schott previamente pesado, contendo etanol acidificado, que foi adicionado com o propósito de evitar que a reação prossiga após a sua interrupção, evitando, desta forma, reações de isomerização. Finalmente os produtos são pesados para fins de cálculo de atividade e seletividade da reação. A caracterização dos produtos foi feita por Cromatografia Gasosa.

## 4.7 Teste de Reciclo

Os testes de reciclo foram realizados em um reator de vidro com dupla camisa, para a circulação do banho termostaticado de etanol, agitação magnética e acompanhamento de temperatura empregando um termopar. Foi utilizado 60 mL de tolueno como solvente da reação, temperatura de 10 °C, 5 bar de eteno, tempo reacional de 30 minutos e razão molar Al/Ni igual a 200. Ao final de cada reação a agitação magnética foi desligada, a alimentação de eteno ao reator interrompida, o banho de etanol desconectado, a dupla camisa retirada e o reator resfriado em nitrogênio líquido. Posteriormente, os produtos foram transferidos para um Schott previamente pesado, contendo etanol acidificado. A transferência foi realizada fazendo uso de uma cânula, utilizando a própria pressão de eteno, de forma que o catalisador permanecesse integralmente no reator e não tivesse contato com o ar. Para as reações seguintes o sistema foi remontado e foi feita reposição do solvente e da solução de EASC (10% v/v). A caracterização dos produtos, assim como os testes catalíticos anteriores, foi feita por Cromatografia Gasosa.

## 4.8 Técnicas de caracterização dos materiais sintetizados

### 4.8.1 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN <sup>1</sup>H)

Esta técnica foi utilizada para caracterizar o ligante β-diimina sintetizado. As análises foram realizadas em um equipamento Bruker Fourier 300, utilizando CDCl<sub>3</sub> como solvente.

### 4.8.2 Ressonância Magnética Nuclear de Silício (RMN <sup>29</sup>Si – CP-MAS)

O ligante heterogeneizado e a zeólita deslaminada ITQ-2 antes da heterogeneização foram caracterizadas empregando esta técnica e posteriormente os espectros foram comparados. O equipamento utilizado foi o Agilent 500 MHz. As condições de análise foram: pulso de 2,9 μs, tempo de relaxação de 5 segundos, tempo de aquisição de 17 ms, tempo de contato de 7 ms e o número de scans foi 12000.

#### **4.8.3 Análise Elementar (CHN)**

O ligante  $\beta$ -diimina sintetizado foi analisado por Análise Elementar e os dados obtidos de teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram comparados com os valores teóricos esperados. Além disso, o ligante heterogeneizado foi caracterizado com o uso desta técnica para que fosse determinado o conteúdo orgânico do material a partir do percentual de nitrogênio na amostra. Desta forma pode-se conhecer a quantidade de ligante que permaneceu ancorada no material após a heterogeneização e, a partir disso, foi calculada a quantidade de aduto necessária para a posterior síntese do complexo heterogeneizado. O equipamento utilizado para esta caracterização foi PerkinElmer Séries II 2400 e a margem de erro da técnica é de  $\pm 0,4$ .

#### **4.8.4 Espectroscopia de Absorção Atômica por Chama (FAAS)**

O complexo heterogeneizado de níquel foi caracterizado por espectroscopia de absorção atômica com chama (FAAS) com o objetivo de determinar o teor de níquel nestes materiais e, desta maneira, determinar a quantidade de material necessária em cada reação para que contivesse a quantidade molar de níquel estabelecida. O equipamento utilizado foi Espectrômetro FAAS PerkinElmer AAnalyst 200.

#### **4.8.5 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)**

O ligante sintetizado e o complexo homogêneo de níquel foram caracterizados utilizando esta técnica e seus dados foram comparados. Na realização das análises utilizou-se um acessório para ATR e os espectros foram obtidos no intervalo de  $4000-500\text{ cm}^{-1}$ . As amostras foram analisadas no seu estado sólido utilizando o equipamento Bruker modelo ALPHA.

#### 4.8.6. Adsorção de Nitrogênio

A zeólita deslaminada ITQ-2, bem como o ligante heterogeneizado, foram caracterizados utilizando Adsorção de Nitrogênio com o intuito de comparar as áreas BET destes materiais antes e depois da heterogeneização. O equipamento utilizado foi o Micrometrics TriStar II 3020.

#### 4.8.7 Cromatografia Gasosa (CG)

Os produtos das reações de oligomerização foram caracterizados por cromatografia gasosa, utilizando um cromatógrafo Shimadzu GC-2010 Plus com detector FID, com coluna Petrocol DH (polimetilsilicone) de 100,0 m de comprimento, diâmetro interno de 0,25 mm, espessura de 0,5  $\mu\text{m}$  e  $\text{N}_2$  como gás de arraste.

As condições operacionais foram:  $T_{\text{injetor}} = 250 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{detector}} = 250 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{inicial}}$  da coluna =  $36 \text{ }^\circ\text{C}$ , com rampa de aquecimento de  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $105 \text{ }^\circ\text{C}$ , que permanece durante 60 minutos e volta a subir com uma taxa de  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  até  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Foi utilizado isooctano como padrão interno afim de possibilitar a quantificação dos produtos obtidos. Conhecendo o fator de resposta de cada olefina pode-se calcular a quantidade de cada produto na amostra e na massa total da reação. Conhecidos estes valores, é possível calcular a atividade e a seletividade da reação, bem como a seletividade de cada olefina dentro de suas frações.

#### 4.9 Cálculo da atividade e seletividade para as reações catalíticas

A atividade catalítica das reações foi calculada a partir da equação representada abaixo:

$$F.R. (h^{-1}) = \frac{n \text{ de mol de produtos}}{n \text{ de mol de Ni} \times \text{tempo (h)}}$$

As seletividades para os produtos C<sub>4</sub> e α-C<sub>4</sub> foram obtidas a partir das seguintes equações:

$$S_{C_4(\%)} = \frac{\sum \text{produtos } C_4}{\sum \text{total de produtos}}$$

$$S_{\alpha C_4(\%)} = \frac{\sum \alpha C_4}{\sum \text{produtos } C_4}$$

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Síntese e Caracterização do Ligante $\beta$ -diimina

#### 5.1.1 Mecanismo de formação da imina

O ligante foi sintetizado via adição nucleofílica da anilina à 2,4-pentanodiona, catalisada pelo ácido clorídrico. O mecanismo de formação da imina a partir de uma amina primária e uma cetona está representada na Figura 18.

Primeiramente, a amina adiciona-se ao grupo carbonila da cetona, formando um intermediário tetraédrico (I). Posteriormente ocorre a transferência intermolecular do próton do nitrogênio para o oxigênio, produzindo um aminoálcool (II). Em meio ácido, a protonação do oxigênio forma um bom grupo abandonador ( $\text{H}_2\text{O}$ ), e a saída deste grupo gera o íon imínio (III). Finalmente, a transferência de um próton desta espécie para a água regenera o íon hidrônio (espécie catalítica) e gera a imina desejada (IV).

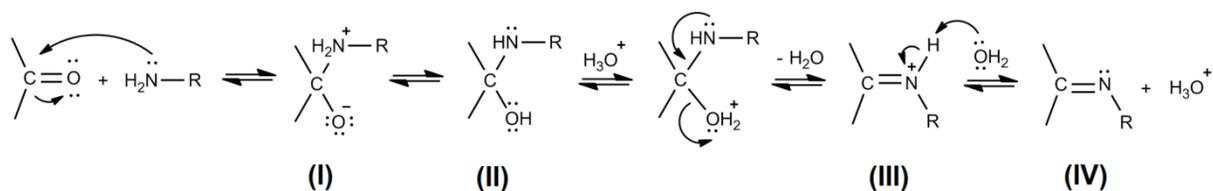


Figura 18: Mecanismo de formação da imina.

#### 5.1.2 Caracterizações do ligante

O ligante  $\beta$ -diimina sintetizado foi caracterizado por Análise Elementar (CHN), RMN  $^1\text{H}$ , e Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).

##### 5.1.2.1 Análise Elementar (CHN)

A caracterização por análise elementar foi realizada com o intuito de obter as percentagens mássicas de carbono, hidrogênio e nitrogênio e compara-las com os

valores teóricos para a estrutura prevista. Os valores teóricos e experimentais obtidos para o ligante sintetizado estão apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2:** Valores teóricos e experimentais obtidos por análise elementar para o ligante sintetizado.

Elemento	Valor Teórico (%)	Valor Experimental (%)
C	81,56	82,21
H	7,25	7,29
N	11,20	12,21

Com base nos dados apresentados na Tabela 2, observa-se que os valores obtidos por análise elementar de CHN são aproximados aos valores teóricos para o ligante, indicando que a síntese foi realizada com sucesso.

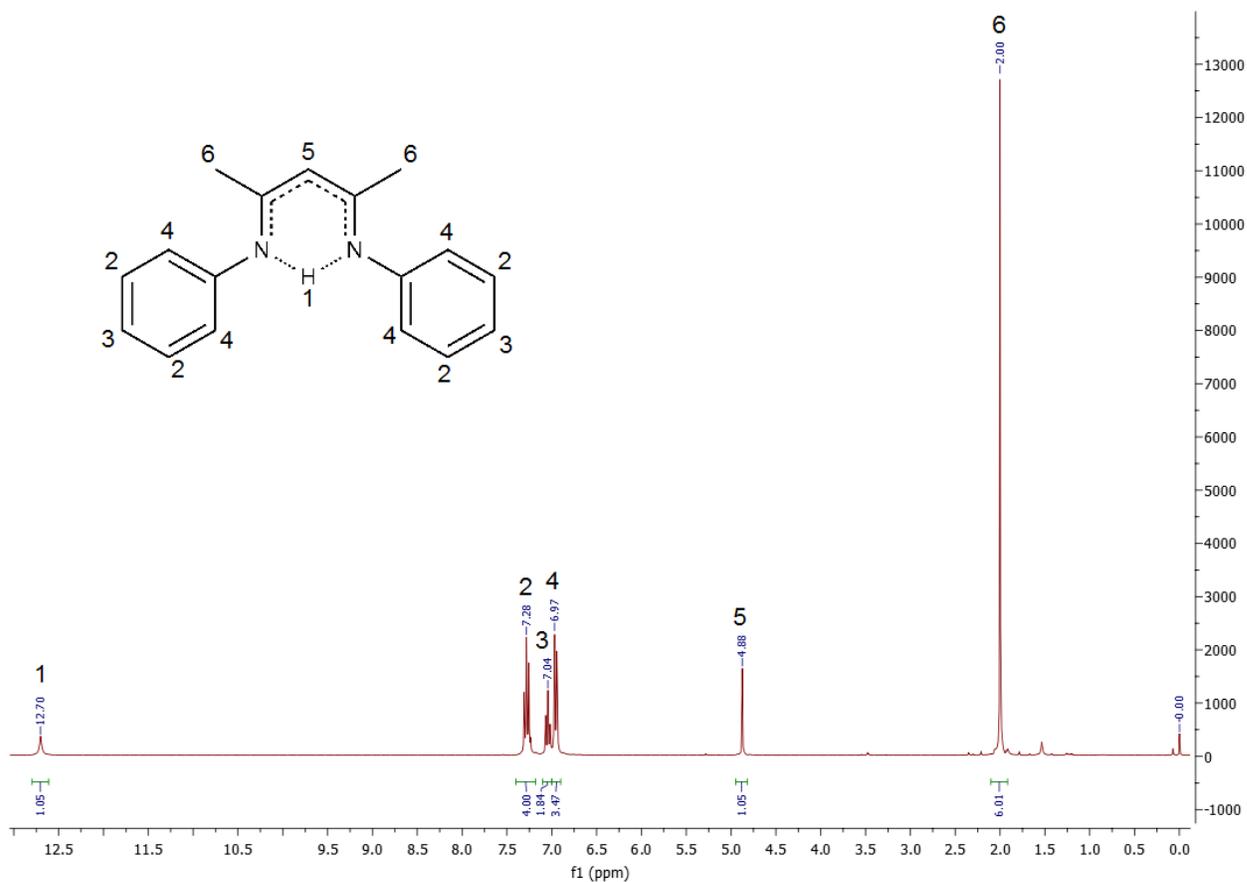
### 5.1.2.2 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN $^1\text{H}$ )

Esta técnica de caracterização fornece informações sobre o número de hidrogênios de uma molécula e, através do deslocamento químico ( $\delta$ ) e da integração de cada sinal do espectro, é possível confirmar a estrutura desta molécula.

O espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio obtido para o ligante sintetizado é representado na Figura 19. Na Tabela 4 estão apresentados os valores de deslocamento químico atribuído a cada hidrogênio comparados com os descritos na literatura.<sup>9</sup>

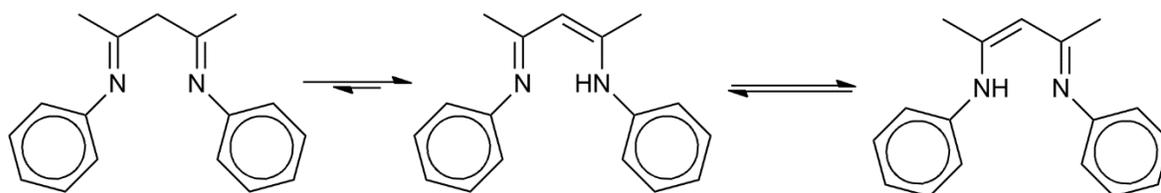
**Tabela 3:** Dados do espectro de RMN  $^1\text{H}$  do ligante sintetizado.

Atribuições	$\delta$ (ppm)	$\delta$ (ppm) <sup>9</sup>
s, 1H, N-H	12,70	12,72
t, 4H, <i>m</i> -ArH	7,28	7,30
t, 2H, <i>p</i> -ArH	7,04	7,06
d, 4H, <i>o</i> -ArH	6,97	6,97
s, 1H, $\beta$ -CH	4,88	4,89
s, 6H, $\alpha$ -CH <sub>3</sub>	2,00	2,02



**Figura 19:** Espectro de RMN <sup>1</sup>H para o ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno.

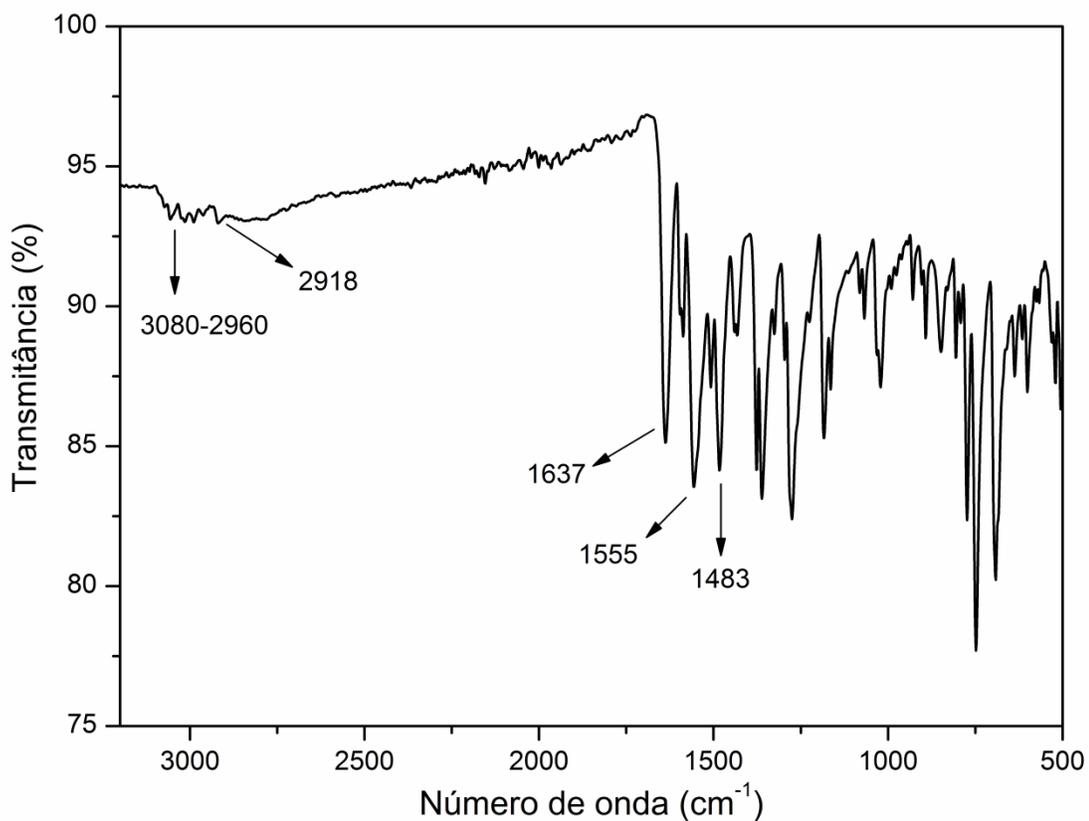
Com base nos resultados mostrados na Tabela 4 e na Figura 19 pode-se afirmar que foi obtida a estrutura do ligante desejado e que ele se encontra na sua forma pura. A presença do sinal em 12,70 ppm atribuído ao átomo do hidrogênio ligado ao nitrogênio confirma o tautomerismo imino-enamina descrito por Brownstein,<sup>3</sup> mostrado na Figura 20.



**Figura 20:** Tautomerismo imino-enamina para o ligante sintetizado.

### 5.1.2.3 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

O ligante foi caracterizado utilizando esta técnica com o objetivo de identificar os grupos funcionais presentes na molécula. O espectro obtido para o ligante sintetizado é apresentado na Figura 21.



**Figura 21:** Espectro de infravermelho para o ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno.

Os valores de número de onda das bandas foram atribuídos a cada grupo funcional do ligante e são apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4:** Valores de número de onda das bandas do espectro de infravermelho do ligante, atribuídos aos seus respectivos grupos funcionais.

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Grupo Funcional
3080-2960	C-H de aromáticos
2918	C-H de metilas
1637	C=C
1555	C=N
1483	N-H

A partir dos dados da Tabela 4 e do espectro representado na Figura 21, pode-se observar a presença das bandas esperadas para o ligante  $\beta$ -diimina sintetizado.

## 5.2 Síntese e Caracterização do Complexo Homogêneo de Níquel

### 5.2.1 Síntese do Complexo Homogêneo de Níquel

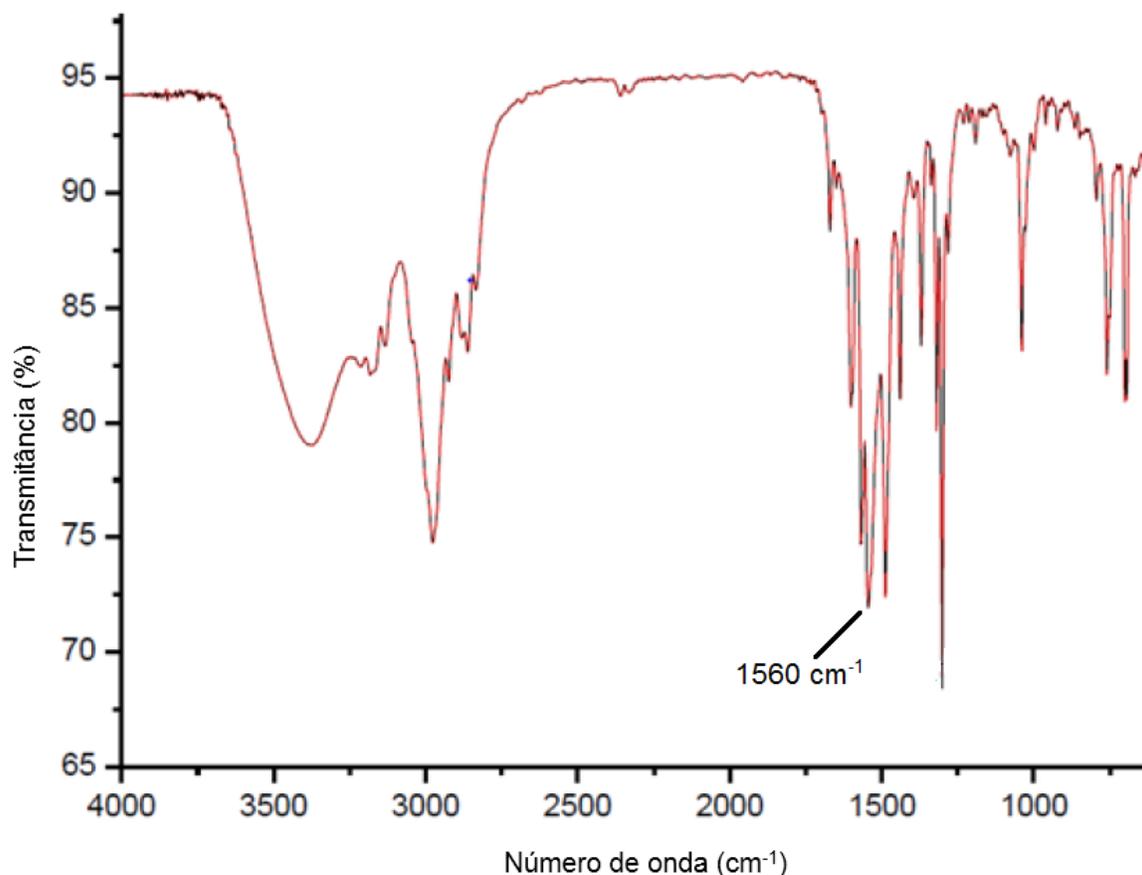
O complexo de níquel foi sintetizado a partir da coordenação do ligante  $\beta$ -diimina bidentado ao centro metálico. O ligante bidentado é do tipo LL e doa 4 elétrons ao metal. Os dois ligantes brometo, também coordenados ao níquel, são do tipo X, e cada um doa 1 elétron ao metal. Ao total, o complexo sintetizado possui 16 elétrons de valência, é paramagnético e apresenta geometria tetraédrica.

### 5.2.2 Caracterização do Complexo Homogêneo de Níquel

O complexo homogêneo foi caracterizado por Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).

### 5.2.2.1 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

O complexo foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho com o propósito de comparar os resultados obtidos com o espectro do ligante. O espectro obtido pela caracterização do complexo é ilustrado na Figura 22.



**Figura 22:** Espectro de infravermelho do complexo dibromo(*N,N*-bis(fenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II).

O espectro de infravermelho do ligante apresenta uma banda intensa referente a ligação C=N em 1555 cm<sup>-1</sup>. A complexação do níquel no ligante gera um aumento na frequência da banda associada a ligação C=N para 1560 cm<sup>-1</sup>. Era esperado que a energia associada às vibrações desta ligação em iminas diminuísse após a complexação com metais, porém, o aumento de energia observado indica uma mudança na estrutura conjugada do ligante livre (enamina) para uma estrutura não-conjugada do ligante

quando coordenado ao centro metálico (diimina). Esta evidência confirma a síntese bem sucedida do complexo homogêneo de níquel.

### 5.3 Síntese e Caracterização do Ligante Heterogeneizado

#### 5.3.1 Síntese do Ligante Heterogeneizado

A heterogeneização do ligante foi realizada através do método proposto por Rosseto.<sup>13</sup>

Conforme é mostrado na Figura 15, primeiramente é realizada a desprotonação do ligante, utilizando NaH, para a formação do sal sódico. Posteriormente, esta espécie reage com o cloropropilmetoxisilano (CPTMS), sob refluxo na presença de THF e tolueno, e através de uma reação de substituição nucleofílica bimolecular SN<sub>2</sub> é formado o ligante funcionalizado.

Finalmente, o ligante funcionalizado reage com a zeólita deslaminada ITQ-2 por meio de uma reação de condensação, sob refluxo em tolueno, formando grupos siloxanos (Si-O-Si) e produzindo metanol, conforme o esquema genérico ilustrado na Figura 23.

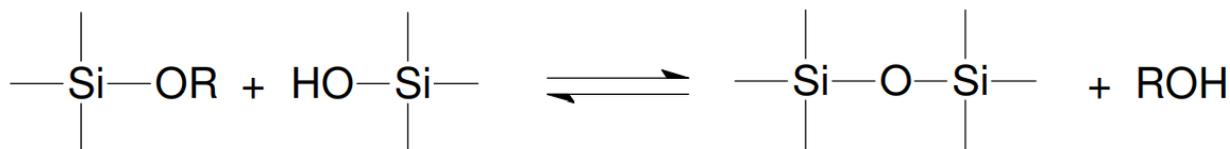


Figura 23: Esquema genérico para a reação de condensação.

#### 5.3.2 Caracterização do Ligante Heterogeneizado

O material foi caracterizado por Análise Elementar (CHN), Adsorção de Nitrogênio, para a obtenção da área BET, e por Ressonância Magnética Nuclear de Silício (RMN <sup>29</sup>Si – CP-MAS).

### 5.3.2.1 Análise Elementar (CHN)

O ligante heterogeneizado foi caracterizado por esta técnica com o intuito de determinar a presença de ligante suportado na zeólita deslaminada ITQ-2 e permitir a quantificação de matéria orgânica no material. Os resultados obtidos por esta caracterização são apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5:** Resultado da análise elementar para o ligante heterogeneizado.

Elemento	Percentual na amostra (%)
C	8,25
H	1,59
N	0,83

Com base nos dados da Tabela 5, foi possível calcular quantidade de ligante presente no material a partir do percentual de nitrogênio. Como resultado final, cada grama de material heterogeneizado continha 0,296 mmol de ligante.

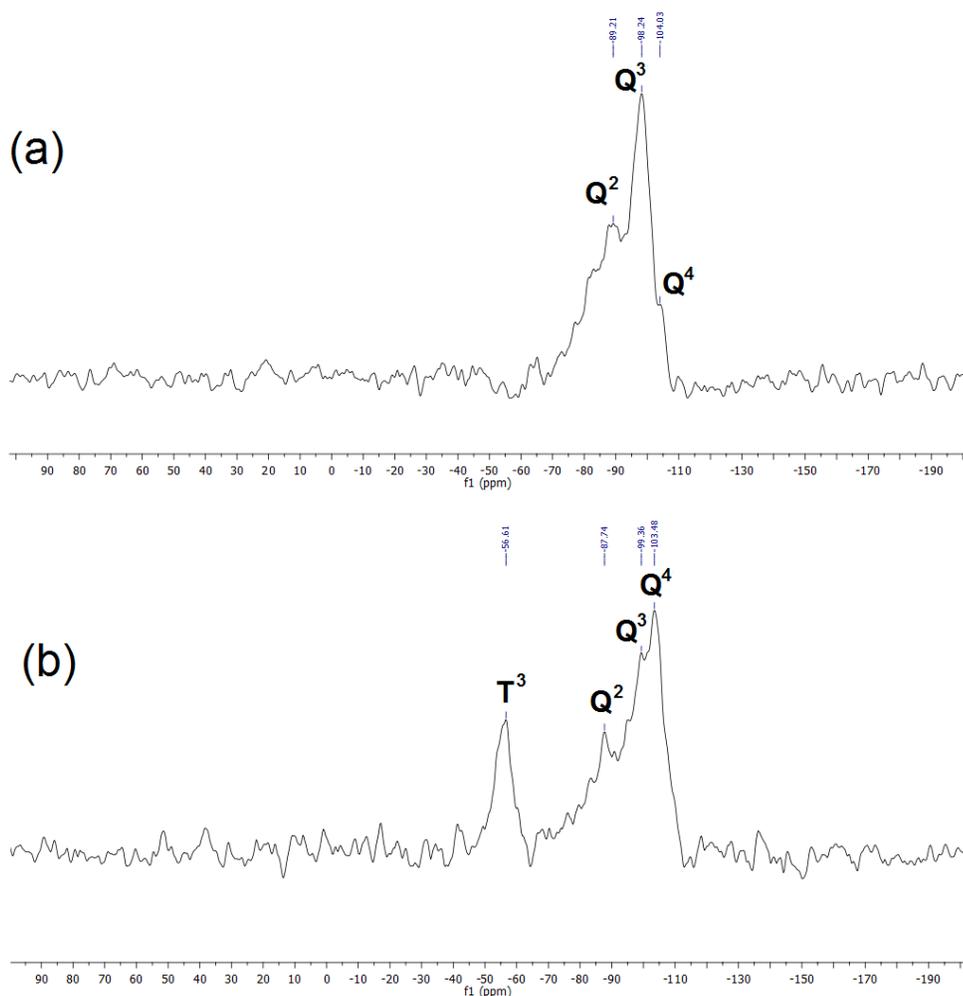
### 5.3.2.2 Adsorção de Nitrogênio

A partir da técnica de Adsorção de Nitrogênio é possível obter a área BET ou área superficial específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ ). O ligante heterogeneizado foi caracterizado por esta técnica para avaliar mudanças na sua superfície após o ancoramento do ligante e comparar com a área superficial específica da zeólita deslaminada ITQ-2 antes da heterogeneização.

O valor de área superficial específica para o material heterogeneizado foi de  $70 \text{ m}^2/\text{g}$ , e a da zeólita antes da heterogeneização é  $>700 \text{ m}^2/\text{g}$ . Este resultado demonstra que o ligante foi ancorado com sucesso na superfície do material.

### 5.3.2.3 Ressonância Magnética Nuclear de Silício (RMN $^{29}\text{Si}$ – CP-MAS)

O material heterogeneizado também foi caracterizado por esta técnica e o espectro obtido foi comparado ao espectro da zeólita ITQ-2 antes da heterogeneização. Ambos os espectros estão representados na Figura 24.



**Figura 24:** (a) Espectro de RMN  $^{29}\text{Si}$  (CP-MAS) da zeólita deslaminada ITQ-2. (b) Espectro de RMN  $^{29}\text{Si}$  (CP-MAS) do ligante heterogeneizado.

No espectro de RMN  $^{29}\text{Si}$  da zeólita ITQ-2 é possível observar um sinal em -89,21 ppm referente ao grupo Q<sup>2</sup> [silanol geminal,  $(\text{SiO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$ ], outro sinal em -98,24 ppm associado ao grupo Q<sup>3</sup> [silanol simples,  $(\text{SiO})_3\text{Si}(\text{OH})$ ] e finalmente o sinal atribuído ao grupo Q<sup>4</sup> [siloxano,  $(\text{SiO})_4\text{Si}$ ], em -104,03 ppm.

Depois do ancoramento do ligante, no espectro de RMN  $^{29}\text{Si}$  do material heterogeneizado (Figura 24b), pode-se observar uma diminuição no sinal referente ao grupo  $\text{Q}^3$  (-99,36ppm) acompanhado do aumento da intensidade do sinal associado ao  $\text{Q}^4$  (-103,48 ppm), devido ao consumo do grupo  $\text{Si}(\text{OH})$  para formação dos grupos siloxanos. Ainda neste segundo espectro, é possível notar a presença de outro sinal em -56,61 ppm, atribuído ao grupo  $\text{T}^3$  [ $\text{C-Si}(\text{OSi})_3$ ], confirmando a ligação covalente entre o ligante e a superfície da zeólita.

## **5.4 Síntese e Caracterização do Complexo ITQ-2- $\beta$ -diimina-Ni**

### **5.4.1 Síntese do Complexo Heterogeneizado de Níquel**

A partir dos dados obtidos pela análise elementar do ligante heterogeneizado, foi calculada a quantidade necessária de aduto de níquel, cuja síntese está descrita no item 4.2. O cálculo foi realizado considerando 20% de excesso para garantir que a maioria das moléculas do ligante ancorado na superfície da sílica se coordene ao níquel.

### **5.4.2 Caracterização do Complexo Heterogeneizado de Níquel**

#### **5.4.2.1 Espectroscopia de Absorção Atômica por Chama (FAAS)**

O complexo heterogeneizado foi caracterizado por espectroscopia de absorção atômica com chama (FAAS) com o objetivo de determinar a quantidade de níquel no material. Após determinado o teor de níquel, esses dados foram comparados com o conteúdo orgânico (quantidade de ligante ancorado no suporte) no material heterogeneizado, obtido por análise elementar. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6:** Resultado da análise quantitativa de FAAS comparados aos resultados da análise elementar de CHN.

	Conteúdo Orgânico (mmol/g)	Quantidade de Níquel (mmol/g)
ITQ-2-β-diimina-Ni	0,296	0,245

Os dados da Tabela 6 mostram que a quantidade de níquel incorporada ao material heterogeneizado é semelhante à quantidade de ligante ancorado na sílica. O fato da quantidade de níquel ser um pouco menor provavelmente é consequência da presença de ligantes inacessíveis no material, dificultando o acesso do aduto de níquel a moléculas de ligante.

### 5.5 Testes Catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados em duplicata e os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7:** Resultados dos testes catalíticos utilizando os complexos homogêneo e heterogeneizado.

Entrada	Complexo	n <sub>Ni</sub> (μmol)	Razão Al/Ni	T (°C)	F.R. (10 <sup>3</sup> h <sup>-1</sup> )	S <sub>C4</sub> (%)	S <sub>α-C4</sub> (%)	S <sub>C6</sub> (%)	S <sub>C8</sub> (%)
1	Homogêneo	15	200	10	71,9	86	49	9	4
2		15	200	30	150,5	75	30	17	7
3	ITQ-2-Ni	15	200	10	63,7	92	69	5	3
4	ITQ-2-Ni	15	50	10	10,7	85	93	2	13
5	ITQ-2-Ni	25	50	10	18,1	90	86	3	7

Primeiramente foram estudadas duas temperaturas com o objetivo de descobrir qual apresentava os melhores resultados. Nas entradas 1 e 2, pode-se observar que a temperatura de 30 °C apresenta maiores valores para atividade catalítica, porém, a 10 °C, os valores de seletividade se mostraram mais promissores. Menores seletividades a 30 °C podem ser explicadas pelo efeito difusional, ou seja, quando o catalisador é muito ativo, falta eteno no meio reacional, ocorrendo a re-coordenação de uma molécula de buteno, de forma que a reação concorrente à oligomerização, a isomerização, é

favorecida. Maiores seletividades a 10 °C podem ser justificadas pela maior solubilidade do eteno a baixas temperaturas, evitando desta forma a isomerização. Com base nisso, todas as outras reações foram realizadas com a temperatura de 10 °C.

Na sequência, foi avaliada a influência da heterogeneização do catalisador, com reações realizadas utilizando as mesmas condições reacionais, mesma quantidade de níquel e mesma razão molar Al/Ni. Nas entradas 1 e 3, observa-se um leve decréscimo na atividade catalítica, que foi acompanhado da ascensão do valor da seletividade para os produtos  $\alpha$ -C<sub>4</sub>. Esse aumento nos valores de seletividade pode ser atribuída à influência do suporte utilizado na heterogeneização do precursor catalítico. Acredita-se que o formato das taças que formam a estrutura da zeólita deslaminada ITQ-2 evita a reação de isomerização, direcionando a formação de olefinas terminais e conferindo aos produtos seletividade de forma, conforme esperado.

Com o intuito de se obter um maior controle na seletividade dos produtos, decidiu-se atenuar a atividade catalítica reduzindo a quantidade de co-catalisador no meio reacional. Para isso, a razão Al/Ni foi diminuída, mantendo a quantidade de níquel e diminuindo a quantidade de alumínio. Os resultados para esta condição são apresentados na entrada 4 da Tabela 7. Comparando as entradas 3 e 4, observa-se uma diminuição expressiva no valor da atividade catalítica, paralelo ao aumento da seletividade para olefinas terminais dentro da fração C<sub>4</sub> ( $\alpha$ -C<sub>4</sub>). Além disso, a seletividade para butenos diminuiu de uma condição para outra. Devido a menor atividade do catalisador, em vez de ocorrer a  $\beta$ -eliminação, a cadeia de produtos continua crescendo, aumentando a seletividade para octenos.

Por conta desta diminuição significativa na atividade catalítica com a alteração da razão Al/Ni, se optou por manter esta razão menor, porém agora aumentando a quantidade de níquel e, proporcionalmente, aumentando a quantidade de alquil. Tendo em vista que parte do alquil é consumido pelas eventuais impurezas do solvente, quando utilizamos uma maior quantidade de alquil, a quantidade de co-catalisador que permanece no meio reacional será maior. Desta forma, mais espécies catalíticas serão formadas. O resultado referente a esta condição reacional é apresentado na entrada 5 da Tabela 7. É possível constatar um sutil aumento na frequência de rotação quando

comparado com a entrada 4, porém suficiente para elevar a seletividade para produtos C<sub>4</sub>, e diminuir a seletividade para α-C<sub>4</sub>.

Com o resultado obtido na entrada 3 da Tabela 7, pode-se ainda fazer um comparativo entre os precursores catalíticos heterogeneizados utilizando os materiais mesoporosos MCM-41 e SBA-15, ambos pura sílica ou contendo alumínio, com o complexo heterogeneizado na ITQ-2, visto que as condições reacionais utilizadas no trabalho anterior<sup>16</sup> são idênticas às desta reação. Para fazer este comparativo, os dados obtidos neste trabalho comparados aos resultados anteriores estão representados na Tabela 8.

**Tabela 8:** Comparação entre os precursores catalíticos heterogeneizados utilizando ITQ-2, MCM-41 e SBA-15.

Entrada	Complexo	F.R.(10 <sup>3</sup> h <sup>-1</sup> )	S <sub>C4</sub> (%)	S <sub>α-C4</sub> (%)
1	MCM-41-Ni <sup>a</sup>	18,1	97	76
2	Al-MCM-41-Ni <sup>a</sup> (Si/Al=15)	37,4	96	83
3	SBA-15-Ni <sup>a</sup>	25,4	72	99
4	Al-SBA-15-Ni <sup>a</sup> (Si/Al=15)	30,8	96	72
5	Al-SBA-15-Ni <sup>a</sup> (Si/Al=5)	37,4	96	89
6	ITQ-2-Ni (Si/Al=25)	63,7	92	69

Razão molar Al/Ni=200, T=10 °C, tempo reacional=0,5 h, solvente: tolueno (60 mL), co-catalisador: EASC

<sup>a</sup> Reações estudadas em trabalhos anteriores.<sup>16</sup>

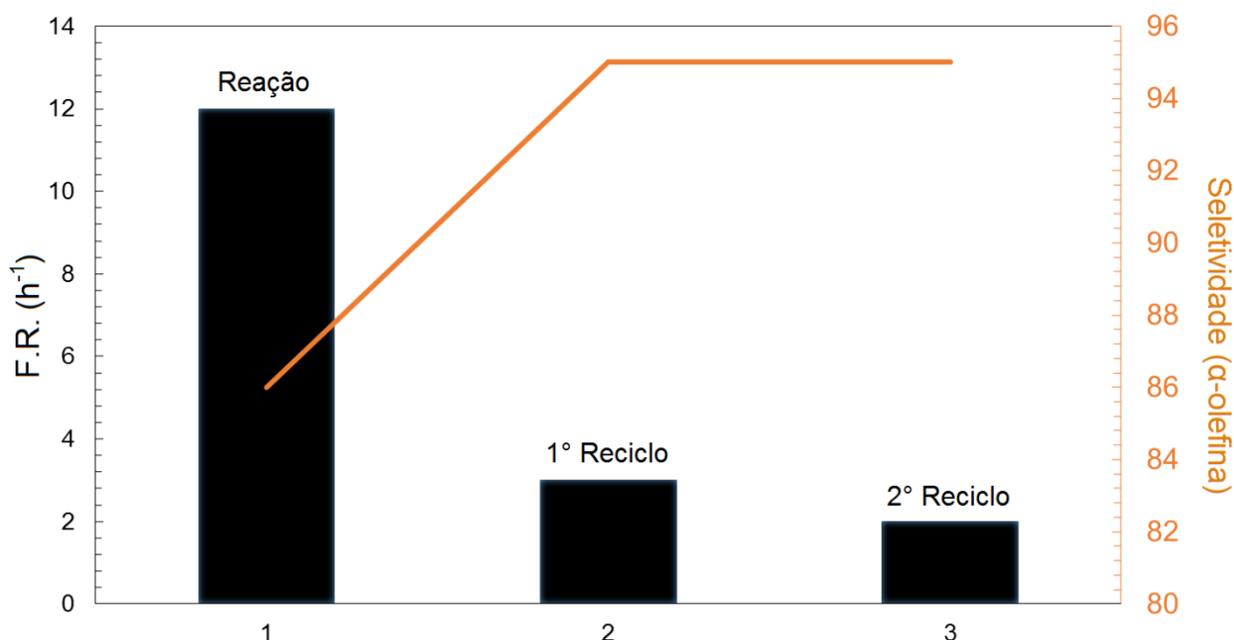
Com o comparativo mostrado na Tabela 8, percebe-se que quando os precursores catalíticos foram heterogeneizados com o material laminar há um aumento significativo na atividade catalítica quando comparado aos precursores heterogeneizados com os materiais mesoporosos MCM-41 e SBA-15. O complexo suportado na ITQ-2 se demonstrou mais ativo inclusive que aqueles heterogeneizados com os materiais mesoporosos modificados com alumínio, que apresentavam atividades maiores que os seus análogos sem a presença do alumínio. É interessante ressaltar que o conteúdo de

alumínio (e conseqüentemente a acidez) da ITQ-2 é menor do que a dos materiais aluminossilicatos descritos, e ainda assim o precursor ancorado neste material se demonstrou mais ativo, o que sugere que se a acidez desta zeólita fosse ainda maior, as reações apresentariam valores mais altos para atividade catalítica.

Este aumento na frequência de rotação vem acompanhado também de um decréscimo nos valores de seletividade para  $\alpha$ -C<sub>4</sub> quando comparados aos outros materiais. O material deslaminado apresenta elevada superfície externa, de forma que o complexo suportado nesta superfície está menos impedido estericamente do que quando estão suportados no interior dos mesoporos dos materiais MCM-41 e SBA-15. Estando menos impedidos, é mais fácil o acesso da olefina aos centros metálicos, aumentando desta forma a atividade catalítica. Quando a reação se demonstra muito ativa, se torna mais difícil o controle da seletividade, conforme discutido nos resultados das reações homogêneas das entradas 1 e 2 da Tabela 7.

## 5.6 Teste de Reciclo

Na Figura 25 é apresentado o gráfico referente aos resultados dos testes de reciclo. Observa-se uma diminuição nos valores de atividade catalítica quando o precursor heterogeneizado é reutilizado, porém, esta diminuição de atividade é acompanhada do aumento dos valores de seletividade para  $\alpha$ -C<sub>4</sub>. É possível sugerir que esta diminuição expressiva nos valores de atividade ocorra devido a desativação por excesso de alquil, visto que há reposição do mesmo a cada reação.



**Figura 25:** Resultados do teste de reciclo.

Os valores de frequência de rotação neste caso são menores quando comparados aos resultados obtidos nas reações cujos resultados são apresentados na Tabela 7. Essa diferença nos valores é atribuída ao fato de que as reações foram efetuadas em reatores diferentes (de aço inoxidável para as reações padrão e de vidro para o teste de reciclo), com sistemas de agitação diferentes (mecânico para as reações padrão e magnética para o teste de reciclo) e pressões de eteno diferentes para se adequar ao reator de vidro.

## 6. CONCLUSÕES

No presente trabalho foram atingidos todos os objetivos propostos. A síntese do ligante  $\beta$ -diimina foi realizada com sucesso e sua estrutura foi confirmada através de caracterizações como RMN  $^1\text{H}$ , análise elementar e espectroscopia de infravermelho. Também foi possível realizar a síntese do complexo homogêneo de níquel, para posteriormente avaliar a influência da heterogeneização nos resultados das reações de oligomerização do eteno.

O ligante sintetizado foi ancorado com sucesso na zeólita deslaminada ITQ-2, permanecendo 0,296 mmol de ligante a cada grama de suporte. Posteriormente, foi realizada a síntese do complexo heterogeneizado de níquel, e através da caracterização do material por FAAS foi possível observar que a maior parte do ligante ancorado na zeólita foi coordenado ao centro metálico.

Os resultados dos testes catalíticos de oligomerização do eteno revelaram elevado valor de atividade quando utilizado o precursor suportado na zeólita ITQ-2. Além disso, foi realizado um estudo de diferentes razões Al/Ni e, desta forma, foi possível avaliar e interpretar resultados para diferentes condições reacionais.

Ainda foi possível fazer um comparativo entre o uso do material laminar para a heterogeneização dos complexos de níquel, realizado neste trabalho, com o uso de materiais mesoporosos como MCM-41 e SBA-15, desenvolvido em trabalhos anteriores.<sup>16</sup> Ainda que se tenha notado uma diminuição nos valores de seletividade com o uso da ITQ-2 como suporte, observou-se que a atividade praticamente dobrou quando comparado ao melhor resultado para atividade catalítica utilizando materiais mesoporosos SBA-15 (Si/Al=5).

Finalmente, por meio de testes de reciclo foi possível comprovar a possibilidade de reutilização do precursor heterogeneizado. Apesar da diminuição da atividade catalítica quando o catalisador foi reutilizado, concomitantemente se observa também um aumento na seletividade para os produtos na faixa de interesse, as  $\alpha$ -olefinas.

## 7. REFERÊNCIAS

- [1] Parks, J.; Holm, R.; *Inorganic Chemistry*, 7, **1968**, 1408-1416.
- [2] Bourget-Merle, L.; Lappert, M. F.; Severn, J. R.; *Chem. Rev.*, 102, **2002**, 3031-3065.
- [3] Brownstein, S.; Gabe, E. J.; Prasad, L.; *Canadian Journal of Chemistry*, 61, **1983**, 1410-1413.
- [4] Webster, R. L.; *Dalton Transactions*, 46, **2017**, 4483-4498.
- [5] Feldman, J.; McLain, S. J.; Parthasarathy, A.; Marshall, W. J.; Calabrese, J. C.; Arthur, S. D.; *Organometallics*, 16, **1997**, 1514-1516.
- [6] Zhang, J.; Gao, H.; Ke, Z.; Bao, F.; Zhu, F.; Wu, Q.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 231, **2005**, 27-34.
- [7] Zhang, J.; Ke, Z.; Bao, F.; Long, J.; Gao, H.; Zhu, F.; Wu, Q.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 249, **2006**, 31-39.
- [8] Li, Y.; Wang, L.; Gao, H.; Zhu, F.; Wu, Q.; *Appl. Organometal. Chem.*, 20, **2006**, 436-442.
- [9] Rossetto, E.; Caovilla, M.; Thiele, D.; de Souza, R. F.; Bernardo-Gusmão, K.; *Appl. Catal. A: Gen.*, 454, **2013**, 152-159.
- [10] Borba, K. M. N.; de Souza, M. O.; de Souza, R. F.; Bernardo-Gusmão, K.; *Appl. Catal. A: Gen.*, 538, **2017**, 51-58.
- [11] Mignoni, M.L.; de Souza, M. O.; Pergher, S. B. C.; de Souza, R.F.; Bernardo-Gusmão, K.; *Appl. Catal. A: Gen.*, 374, **2010**, 26-30.
- [12] Beck, J. S.; Vartulli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T-W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L.; *J. Am. Chem. Soc.*, 114, **1992**, 10834-10843.
- [13] Rossetto, E.; Nicola, B. P.; de Souza, R. F.; Bernardo-Gusmão, K.; Pergher, S. B. C.; *Journal of Catalysis*, 323, **2015**, 45-54.
- [14] Meynen, V.; Cool, P.; Vansant, E. F.; *Microporous and Mesoporous Materials*, 125, **2009**, 170-223.
- [15] Rossetto, E.; Nicola, B. P.; de Souza, R. F.; Bernardo-Gusmão, K.; Pergher, S. B. C.; *Appl. Catal. A: Gen.*, 502, **2015**, 221-229.

- [16] Rossetto, E.; Zanette, T.; da Rocha, R. S.; Nicola, B. P.; Pergher, S. B. C.; Bernardo-Gusmão, K.; *Molecular Catalysis*, (submetido).
- [17] Corma, A.; Fornes, V.; Pergher, S. B. C.; Maesen, T. L.; Buglass, J. G.; *Nature*, 396, **1998**, 353-356.
- [18] Pergher, S. B.C.; Detoni, C.; Mignoni, M. L.; **Materiais Laminares Pilarizados: preparação, caracterização, propriedades e aplicações**. Erechim: EDIFAPES, 2005, p. 80.
- [19] González-Arellano, C.; Corma, A.; Iglesias, M.; Sánchez, F.; *Catalysis Today*, 107-108, **2005**, 362-370.
- [20] Keim, W.; *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 415, **1993**, 191.
- [21] Wyrvalski, C. N.; de Souza, M. O.; de Souza, R. F.; *Química Nova*, 19(5), **1996**, 493-496.
- [22] Tang, L.; Duan, Y.; Li, X.; Li, Y.; *Journal of Organometallic Chemistry*, 691, **2006**, 2023-2030.
- [23] Hathaway, B. F.; Holah, D. G.; *J. Chem. Soc.*, 0, **1964**, 2400.