



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Isomerização/Metátese de 2- *trans*-buteno em Sistemas Bifásicos com Líquidos Iônicos

Autor: Guilherme de Lemos Pinto Aydos

Orientador: Oscar W. Perez Lopez

Co-orientador: Jairton Dupont

Porto Alegre, dezembro de 11

Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iii
Resumo	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	vi
Lista de Abreviaturas e Siglas	vii
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	3
2.1 Reações de Metátese	3
2.2 Isomerização de olefinas por metais de transição	5
2.3 Líquidos Iônicos: definição e papel na catálise organometálica	6
2.3.1 Principais LI e propriedades	6
2.3.2 Sistemas catalíticos utilizando líquidos Iônicos	8
2.3.3 Reações Tandem de Isomerização/Metátese em LI	8
3 Materiais e Métodos	12
3.1 Generalidades	12
3.2 Síntese dos líquidos iônicos BMI·PF ₆ e BMI·BF ₄	12
3.2.1 Obtenção do alquilsulfonato	12
3.2.2 Alquilação do N-alquilimidazol	13
3.2.3 Metátese do ânion	13
3.3 Síntese do complexo de metátese (5, Figura 2.3)	13
3.4 Síntese do complexo isomerizador (8), RuHClCO(PPh ₃) ₃	14
3.5 Testes catalíticos de metátese/isomerização em batelada	14
3.6 Testes catalíticos de metátese/isomerização em sistema de batelada-alimentada	15
3.7 Análise cromatográfica	16
4 Resultados e discussão	17
4.1 Reações em batelada	17
4.2 Teste catalítico em sistema de batelada-alimentada	20
5 Conclusões e Trabalhos Futuros	21
6 Referências	22

Agradecimentos

Ao professor Oscar W. Perez Lopez pela orientação neste trabalho.

Ao professor Jairton Dupont e Dr. Crestina Consorti do Laboratório de Catálise Molecular do Instituto de Química pela co-orientação e suporte para a realização dos experimentos.

Aos meus pais e minha namorada Cristhianne pelo apoio incondicional durante todas as etapas da minha graduação que resultou neste trabalho.

Resumo

A química de líquidos iônicos e os avanços na área de catálise organometálica, principalmente no que se refere à utilização de novos ligantes, têm aberto novas perspectivas para a utilização de complexos homogêneos em processos tipicamente heterogêneos. O presente trabalho apresenta o atual estado da arte no que se refere ao desenvolvimento de sistemas homogêneos bifásicos utilizando líquidos iônicos como fluido catalítico.

Neste estudo, reações simultâneas (*tandem*) de isomerização/metátese foram utilizadas para a transformação de 2-*trans*-buteno em alcenos lineares de até sete carbonos num rendimento total de 13,21%. Avanços também foram realizados na direção do desenvolvimento de sistemas contínuos capazes de serem utilizados industrialmente, através da utilização de reatores de batelada-alimentada com remoção de voláteis.

Lista de Figuras

Figura 2.1: Mecanismo das reações de metátese de olefinas	3
Figura 2.2: Tipos de metáteses de olefinas (Trnka, Grubbs, 2001).....	3
Figura 2.3: Exemplos de complexos empregados em metátese de olefinas (Consorti, Aydos e Dupont, 2010)	4
Figura 2.4: Metátese de propeno (Frederico, Brocksom e Brocksom2005).....	4
Figura 2.5: Representação esquemática da produção de PDCP(Frederico, Brocksom e Brocksom, 2005.	4
Figura 2.6 : Etapas de adição e eliminação do complexo metal hidreto	5
Figura 2.7: Ciclo catalítico de isomerização. A: via não produtiva e B: β -eliminação produtiva	5
Figura 2.8: Exemplo da aplicação de catalisadores de Grubbs para isomerização de olefinas (Donohoe, O’Riordan e Rosa, 2009)	6
Figura 2.9: Cátions comumente utilizados para síntese de líquidos iônicos. R, R1, R2, R3 e R4 = cadeias alquílicas (Franzoi et al., 2011).	6
Figura 2.10: Partição dos catalisadores no sistema Li/tolueno.	8
Figura 2.11: Sistema catalítico bifásico consorciado.	9
Figura 2.12: Distribuição de produtos da reação de trans-3-hexeno com 5 , RuHClCO(PPh ₃) ₃ , e BMI.PF ₆ . Tempo de reação: 2 h (barras achuradas), 24 h (barras cinzas), e 48 h (barras pretas).	11
Figura 3.1: Câmara de luvas para manipulação dos complexos catalíticos.	12
Figura 3.2: Esquema geral para obtenção de alquilsulfonatos. Neste trabalho: R ¹ =CH ₃ , R ² =C ₄ H ₉	12
Figura 3.3: Segunda etapa de síntese dos líquidos iônicos. Neste trabalho: R ³ =CH ₃ , R ⁴ =H.	13
Figura 3.4: Metátese do ânion.	13
Figura 3.5: Síntese do ligante ionofílico: (a) DIAD, PPh ₃ , THF; (b) MeSO ₂ Cl, NEt ₃ , CH ₂ Cl ₂ ; (c) 1,2-dimetilimidazólio, MeCN; (d) KPF ₆ ; (e) Pd(OAc) ₂ /tri(o-tolilfosfina), etileno, NaOAc, DMF.	14
Figura 3.6: Reatores utilizados para testes em bateladas.	15
Figura 3.7: Sistema de batelada-alimentada.	15
Figura 3.8: Cromatógrafo Gasoso utilizado para análise.	16
Figura 4.1: Cromatograma da fase orgânica (Experimento 6, Tabela 4.2)	19

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Ânions amplamente utilizados para formação de LI.....	7
Tabela 2.2: Isomerização/metátese de trans-3-hexeno ^a	10
Tabela 4.1: Condições reacionais dos testes catalíticos	17
Tabela 4.2: Testes catalíticos de Isomerização/metátese de <i>trans</i> -2-buteno ^a	18
Tabela 4.3: Isomerização/metátese de <i>trans</i> -2-buteno ^a em batelada-alimentada	20

Lista de Abreviaturas e Siglas

ADMET	<i>Acyclic diene metathesis polymerization</i>
Ac ⁻	Ânion Acetato
BMI.BF ₄	Tetrafluoroborado de 1-3-butilmetilimidazólio
BMI.PF ₆	hexafluorofosfato de 1-3-butilmetilimidazólio
CG	Cromatografia gasosa
CM	Metátese cruzada
DAI	1,3-dialquilimidazólio
DIAD	Diisopropil azodicarboxilato
DMF	Dimetilformamida
FID	Detector de ionização a chama
LI	Líquidos Iônicos
NHC	Carbeno N-heterocíclico
NTf ₂ ⁻	Ânion bis(trifluorometilsulfonil)imida
PDCP	Polidiciclopentadieno
Pf ₂ ⁻	Ânion bis(perfluorometilsulfonil)imida
r.t.	Temperatura ambiente
RCM	<i>Ring-closing metátese</i>
ROCM	<i>Ring-opening cross metathesis</i>
ROMP	<i>Ring-opening metathesis polymerization</i>
TfA ⁻	Ânion trifluoroacetato
TfO ⁻	Ânion Trifluorometilsulfonato
THF	Tetrahidrofurano

1 Introdução

Atualmente, os catalisadores homogêneos são amplamente utilizados na indústria de química fina e fármacos enquanto que os processos industriais de larga escala utilizam, na sua grande maioria, catalisadores heterogêneos. Este cenário deve-se principalmente ao fato de que catalisadores heterogêneos apresentam custo mais baixo e são de fácil recuperação e reutilização. Destacam-se, neste sentido, os processos de craqueamento de olefinas, produção de amônia e de ácido sulfúrico, entre outros.

Por outro lado, catalisadores homogêneos apresentam maior seletividade e atividade catalítica. Paralelamente, a utilização destes catalisadores viabiliza a produção de novos materiais, difíceis de serem obtidos através do uso de catalisadores heterogêneos. Esta dupla aptidão permite o desenvolvimento de processos mais eficientes, com menor número de etapas e redução dos custos com separação de subprodutos.

A metátese de olefinas, por exemplo, tem se mostrado uma importante rota para a obtenção de novas moléculas insaturadas, cujo preparo por qualquer outro método é frequentemente muito difícil (Frenzel e Nuyken, 2002). O Prêmio Nobel de Química de 2005 foi outorgado aos químicos Yves Chauvin (Instituto Francês do Petróleo), Robert H. Grubbs (Instituto de Tecnologia da Califórnia) e Richard R. Schrock (Instituto de Tecnologia de Massachusetts), desenvolvedores de algumas aplicações do método de metátese que permitiram o desenvolvimento de novos medicamentos, substâncias biologicamente ativas, polímeros e a preparação de novos materiais.

Entretanto, a maior limitação para a utilização industrial de complexos homogêneos está relacionada à difícil recuperação ou reutilização dos catalisadores e à necessidade de purificação dos produtos. Sistemas catalíticos bifásicos têm se mostrado uma alternativa promissora para solução deste problema, principalmente através da utilização de líquidos iônicos (LI), que atuam como solventes para os catalisadores. Estes sistemas permitem a decantação da fase iônica, que imobiliza os complexos catalíticos, e a simples remoção dos produtos reacionais. Além disso, a fase iônica pode ser reaproveitada em vários ciclos catalíticos sem alteração na atividade catalítica ou na seletividade dos complexos.

Os LI, ou sais fundidos, são eletrólitos formados pela combinação de um cátion assimétrico volumoso com um ânion fracamente coordenante, que pertencem a uma classe de solventes com pontos de fusão abaixo de 100 °C. Estas substâncias reúnem um conjunto de características interessantes, tais como, líquidos sob uma ampla faixa de temperatura, densidades elevadas, negligenciável pressão de vapor, desprezível inflamabilidade, baixa toxicidade, boa estabilidade química e térmica, habilidade catalítica, alta condutividade iônica e ampla janela eletroquímica de potencial (Franzoi et al., 2011). Os LI permitem a transposição direta de reações homogêneas conhecidas para sistemas bifásicos sem a necessidade de utilização de qualquer ligante ou complexo novo (Dupont, de Souza e Suarez, 2002).

Contudo, o papel dos líquidos iônicos não se restringe à solubilização dos complexos organometálicos, esses materiais têm sido utilizados, por exemplo, para modelar a cinética reacional de reações *tandem* em sistemas bifásicos. Destaca-se neste sentido o trabalho pioneiro de Consorti, Aydos e Dupont (2010) que reporta um sistema homogêneo bifásico capaz de obter olefinas lineares com até 18 carbonos através da metátese/isomerização de 3-*trans*-hexeno.

Em face destes avanços, realça a possibilidade de se utilizarem os processos de catálise homogênea bifásica na indústria de grande escala. Para isso, entretanto, é necessário confirmar e modular a sua viabilidade técnica e econômica. Este estudo se insere nessa linha de pesquisa e desenvolvimento.

O objetivo deste trabalho é a obtenção de olefinas lineares de cadeias relativamente maiores através da metátese/isomerização de 2-*trans*-buteno em sistemas catalíticos homogêneos bifásicos com líquidos iônicos. Este substrato é o principal componente da corrente petroquímica chamada refinado-II. Sua transformação tem importância estratégica para o desenvolvimento da matriz produtiva do setor petroquímico, pois agrega valor e potencial de mercado a uma *commodity* de baixa rentabilidade.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Reações de Metátese

A metátese de olefinas é uma transformação catalítica na qual ocorre a permuta de fragmentos alquilídenos através da ruptura de ligações duplas seguidas de rearranjos (Grubbs, 2003). Estas reações foram descobertas em meados dos anos cinquenta e os mecanismos atualmente aceitos foram propostos cerca de vinte anos mais tarde (Hérrison, Chauvin, 1971). De acordo com Chauvin a coordenação de uma olefina ao carbeno de uma espécie organometálica leva à formação reversível de um metalaciclo (Figura 2.1). Após a formação deste intermediário a reação pode evoluir de duas formas: ciclo-reversão, dando origem às espécies de partida ou metátese produtiva, formando olefinas com o alquilideno do catalisador.

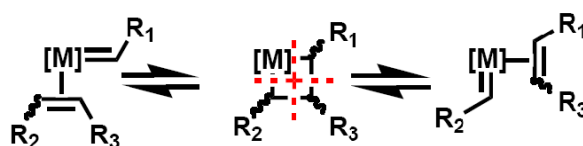


Figura 2.1: Mecanismo das reações de metátese de olefinas

Uma vez que todas as etapas deste mecanismo são reversíveis, o equilíbrio termodinâmico pode ser facilmente deslocado. A forma mais eficiente de influenciar o equilíbrio é através da remoção de determinado produto. Este método é extremamente eficiente nos casos de metátese cruzada (CM) envolvendo olefinas terminais, fechamento metatético de anel (ring-closing metathesis - RCM) e polimerização metatética de dienos acíclicos (ADMET) devido a fácil remoção do eteno formado durante o processo. A Figura 2.2 ilustra os diferentes tipos de metátese de olefinas.

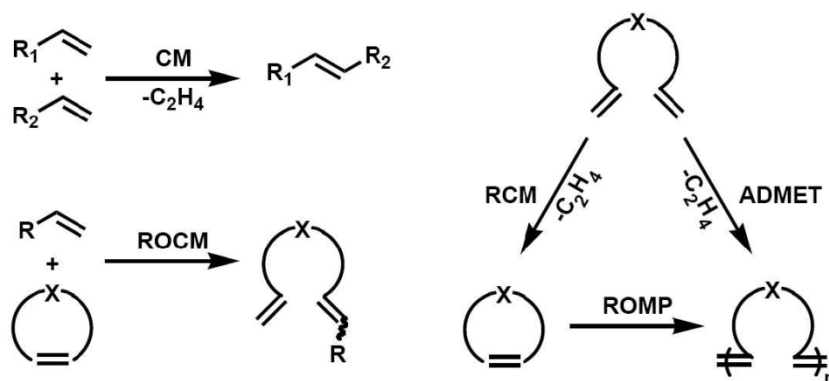


Figura 2.2: Tipos de metáteses de olefinas (Trnka, Grubbs, 2001)

Embora se utilize uma série de metais de transição tais como titânio, tungstênio, molibdênio, ósmio e rênio, a seletividade excepcional do rutênio por ligações duplas tem despertado crescente interesse por essa família de catalisadores. As primeiras versões apresentavam ligantes tri-fenilfosfina que, posteriormente, foram substituídos por triciclohexilfosfina, dando origem a espécies mais ativas conhecidas como catalisadores de Grubbs de primeira geração. Posteriormente, a utilização de ligantes carbenos N-heterocíclicos (NHC) resultou numa série de catalisadores conhecida como de segunda geração. Na Figura 2.3 são apresentados alguns exemplos de complexos de rutênio atualmente empregados em metátese de olefinas.

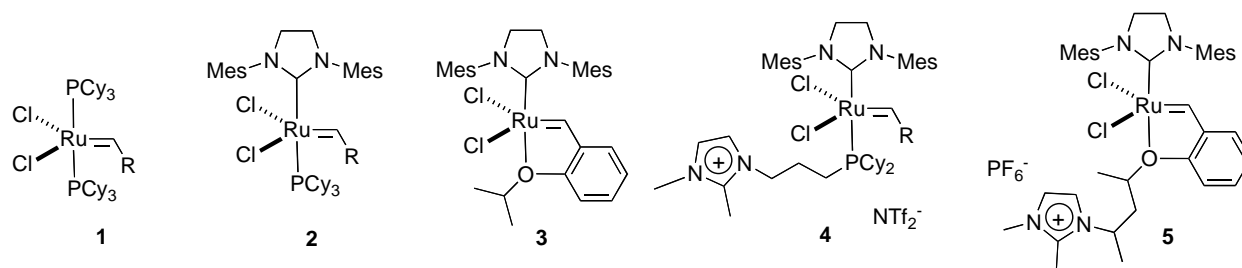


Figura 2.3: Exemplos de complexos empregados em metátese de olefinas (Consorti, Aydos e Dupont, 2010)

A grande vantagem das reações de metátese é o fácil acesso a moléculas e polímeros difíceis (ou até mesmo inviáveis) de serem obtidos por outro modo (Astruc, 2005; Nicolaou et al., 2005). Industrialmente a metátese é utilizada para produção de algumas olefinas através do processo de metátese cruzada, empregando catalisadores heterogêneos de molibdênio. De 1966 a 1972, a Phillips Petroleum produziu etileno e 2-buteno a partir do propeno, em um trabalho conhecido como "processo Phillips de triolefinas", mostrado na Figura 2.4.

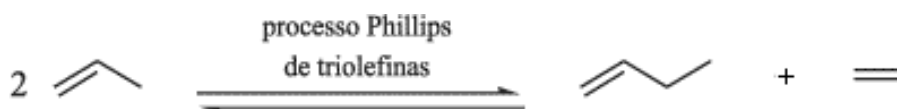


Figura 2.4: Metátese de propeno (Frederico, Brocksom e Brocksom 2005)

A reação de metátese cruzada também é a etapa chave no "Shell Higher Olefin Process" (SHOP), em que o isobutileno e o 3,3-dimetil-1-buteno (neo-hexeno) são produzidos a partir do etileno e de 2,4,4-trimetil-2-penteno. O neo-hexeno é utilizado na indústria de perfumes. Além disso, muitos polímeros são derivados da reação de metátese de olefinas, pelo processo de abertura de anel seguido por polimerização (ROMP; "ring-opening metathesis polymerization"). Entre estes polímeros está o polioctenâmero que é empregado como elastômero, o polinorborneno utilizado em química ambiental como adsorvente de óleos e o polidiciclopentadieno (PDCP), material de elevada resistência utilizado em pára-choques de veículos (Figura 2.5)

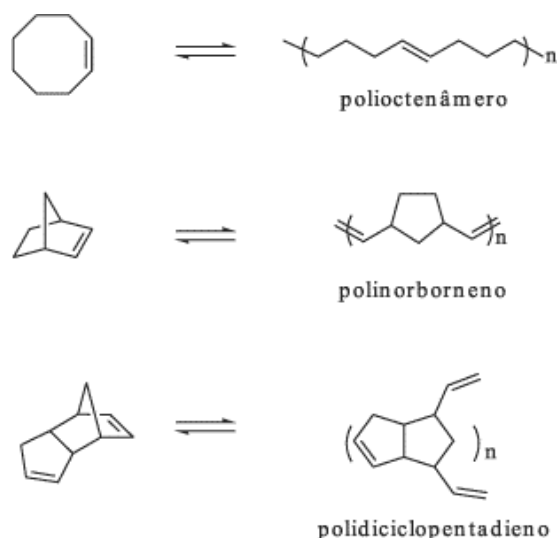


Figura 2.5: Representação esquemática da produção de PDCP (Frederico, Brocksom e Brocksom, 2005).

2.2 Isomerização de olefinas por metais de transição

A isomerização de olefinas se refere à migração da ligação dupla por transferência de átomos de hidrogênio. Há dois mecanismos propostos para essa reação. Todavia, independentemente do mecanismo envolvido, a isomerização é um fenômeno cinético. Portanto se a reação não for interrompida, a mistura reacional final representará o equilíbrio termodinâmico entre todos os isômeros possíveis. (Herrmann e Prinz, 2002).

O mecanismo mais comum para o deslocamento da ligação dupla ocorre pela adição da olefina ao metal-hidreto, formação da ligação metal-alkil seguida de β -eliminação com reconstituição do complexo metal-hidreto e descordenação da olefina isomerizada conforme Figura 2.6.

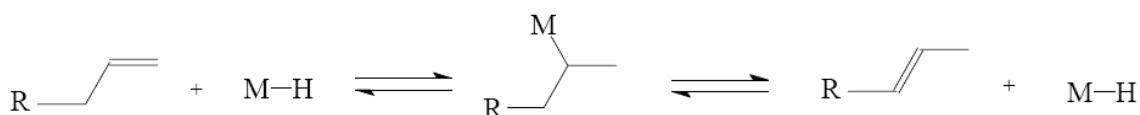


Figura 2.6 : Etapas de adição e eliminação do complexo metal hidreto

A β -eliminação sofrida pelo hidrogênio pode ocorrer de duas maneiras, produzindo a olefina de partida (via não produtiva) ou produzindo olefina isomerizada. Na Figura 2.7 apresenta-se o ciclo catalítico de isomerização completo.

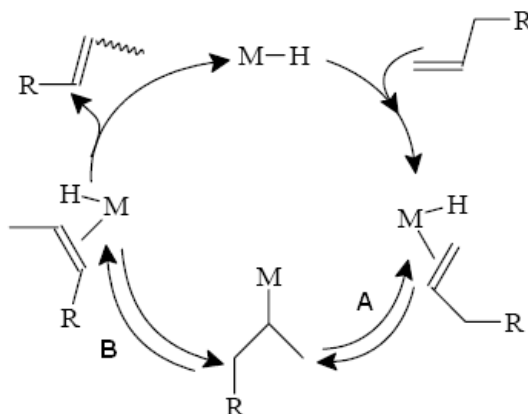


Figura 2.7: Ciclo catalítico de isomerização. A: via não produtiva e B: β -eliminação produtiva

Outro mecanismo envolve o deslocamento de um hidrogênio alílico. Neste caso, após coordenação da olefina, ocorre transferência do hidrogênio alílico para o íon metálico, originando um intermediário π -alil. Este passo implica um aumento de duas unidades no estado de oxidação do metal. O hidrogênio pode retornar ao carbono original, regenerando a olefina inicial, ou pode “migrar” para o isômero.

Um exemplo clássico de complexo organometálico utilizado para isomerização de olefinas é o catalisador de Wilkinson [(PPh₃)₃RhCl] frequentemente utilizado na isomerização de ésteres alílicos (Boons, Burton e Isles, 1996). No entanto, a descoberta de que os catalisadores de metátese, tais como o Grubbs de segunda geração, podem ser utilizados para isomerização de olefinas tem aberto novas perspectivas para o desenvolvimento de novas rotas de síntese. A utilização de catalisadores de Grubbs para esta aplicação foi reportada, por exemplo, por Arisawa, Terada, Nakagawa e Nishida (2002) e por Donohoe, O’Riordan e Rosa (2009) (Figura 2.8).

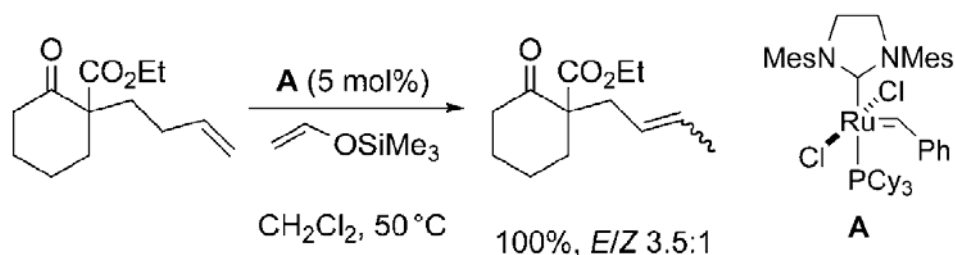


Figura 2.8: Exemplo da aplicação de catalisadores de Grubbs para isomerização de olefinas (Donohoe, O’Riordan e Rosa, 2009)

2.3 Líquidos Iônicos: definição e papel na catálise organometálica

Líquidos iônicos (LI) são fluidos descritos como estruturas poliméricas supramoleculares do tipo $[(DAI)_x(X)_{x-n}]^{n+}[(DAI)_{x-n}(X)_x]^{n-}$ (onde DAI é o cátion e X é o ânion) conforme Dupont (2011). Este padrão estrutural é uma tendência geral tanto para o estado sólido, quanto para o estado líquido, e é mantido, em grande parte, também na fase gasosa (Dupont 2004).

Na prática os LI são sais com temperaturas de fusão inferiores a 100 °C e que apresentam pressão de vapor insignificante a temperaturas brandas. Sais derivados do cátion 1,3-dialquilimidazólio (DAI) pertencem à classe de líquidos iônicos mais aplicada como meio reacional em reações químicas. Esses líquidos apresentam propriedades físico-químicas moduláveis como densidade, viscosidade, mobilidade iônica, polaridade. Além disso, a baixa pressão de vapor e inflamabilidade fazem com que esses materiais possam ser aplicados como solvente para a síntese orgânica e catálise (Song, 2004), como lubrificantes (Reich, Stewart, Bohaychick e Urbanski, 2003), e como fase estacionária para cromatografia (Anderson e Armstrong, 2003).

2.3.1 Principais LI e propriedades

Na Figura 2.9 e Tabela 2.1 são apresentados alguns cátions e ânions mais comumente utilizados na formação dos LI. Os LI, em particular os derivados do cátion dialquilimidazólio, apresentam uma grande variação nas suas propriedades físico-químicas em função do ânion e dos substituintes presentes no anel imidazólio e também das interações entre ânions e cátions. Assim, os LI não podem ser vistos como espécies iônicas isoladas: a estrutura destes compostos é formada por ligações de hidrogênio fracas entre cátions e ânions, interações do tipo empilhamento π entre os anéis aromáticos e interações do tipo van der Waals entre as cadeias alifáticas (Consorti et al., 2001).

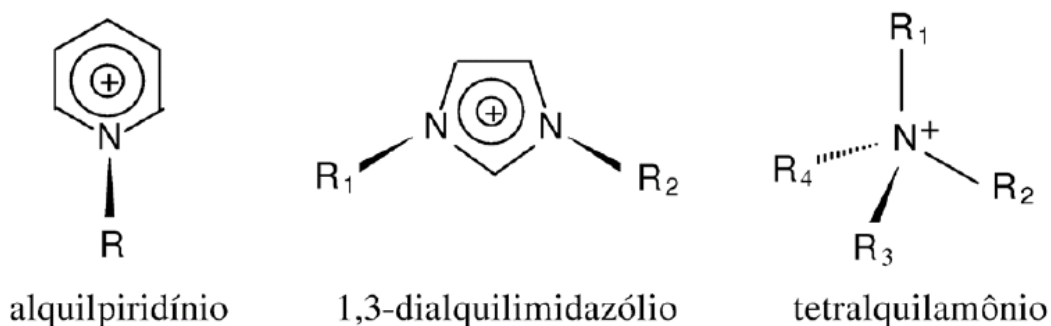


Figura 2.9: Cátions comumente utilizados para síntese de líquidos iônicos. R, R1, R2, R3 e R4 = cadeias alquílicas (Franzoi et al., 2011).

Tabela 2.1: Ânions amplamente utilizados para formação de LI.

Ânions	Nome	Abreviação
Cl^-	Cloreto	.Cl
Br^-	Brometo	.Br
BF_4^-	Tetrafluorborato	.BF ₄
PF_6^-	Hexafluorfosfato	.PF ₆
NO_3^-	Nitrato	.NO ₃
$\text{AlCl}_4^-/\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$	Cloroaluminato	.AlCl ₄ /.Al ₂ Cl ₇
CH_3CO_2^-	Acetato	.Ac
CF_3CO_2^-	Trifluoracetato	.TfA
CH_3SO_4^-	Metilsulfato	.MeSO ₄
CF_3SO_3^-	Trifluormetilsulfonato	.TfO
$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$	bis(trifluormetilsulfonil)imida	.NTf ₂
$(\text{CF}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$	bis(perfluormetilsulfonil)imida	.Pf ₂ N

Fonte: Franzoi et al. (2011)

Não existem modelos que consigam prever as propriedades físico-químicas dos líquidos iônicos com exatidão. Entretanto algumas delas como, por exemplo, ponto de fusão, densidade, viscosidade, condutividade iônica e miscibilidade em água foram estudadas para determinados tipos de LI com objetivo de estabelecer correlações entre os cátions e ânions utilizados e tais propriedades (Wei, 2008).

A miscibilidade dos LI em água é fortemente dependente dos ânions (Seddon, K. R.; Stark, A. e Torres, M. J., 2000). Por exemplo, à temperatura ambiente, Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , CH_3CO_2^- (Ac⁻) e CF_3CO_2^- (TfA⁻) conferem caráter hidrofílico ao LI, já LI contendo ânions como PF_6^- e $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ (NTf₂⁻) são imiscíveis em água (hidrofóbicos). LI contendo ânions como BF_4^- e CF_3SO_3^- (TfO⁻) estão entre os que serão miscíveis em água dependendo do comprimento da cadeia carbônica catiônica, como por exemplo, o tetrafluorborato de 1-etil-3-metilimidazólio (EMI.BF₄) e de 1-butil-3-metilimidazólio (BMI.BF₄) que são hidrofílicos enquanto que (CnMI.BF₄, n > 4) forma sistemas aquosos bifásicos.

A estrutura do cátion é um fator que influencia a viscosidade dos LI. Mantendo-se o mesmo ânion, a elongação da cadeia alquílica causa um aumento na viscosidade dos LI com cátions 1-alquil-3-metilimidazólio. Este aumento foi relacionado com o aumento das interações do tipo Van der Waals entre as cadeias alquílicas. Com relação aos ânions, por exemplo, os fluorados BF_4^- e PF_6^- formam LI muito mais viscosos (forte interação H-F) do que aqueles formados pelo ânion fracamente básico NTf₂⁻ (onde a carga negativa está deslocalizada sobre os dois grupos sulfóxido). Assim, quanto maior a intensidade das interações do tipo ligação de hidrogênio, as espécies estarão mais fortemente coordenadas. Isto implica em uma maior dificuldade de difusão das espécies ao longo da rede cristalina, fazendo com que a viscosidade aumente (Buzzeo, M. C.; Evans, R. G. e Compton, R. C.; 2004).

2.3.2 Sistemas catalíticos utilizando líquidos iônicos

A principal aplicação dos LI em catálise é o desenvolvimento de sistemas catalíticos bifásicos líquido/líquido considerados uma das mais importantes alternativas para a solução dos problemas associados aos processos catalíticos homogêneos. Estes sistemas quando comparados com sistemas monofásicos permitem uma melhor separação dos produtos da mistura reacional, fácil recuperação e reutilização dos complexos catalíticos e podem dispensar a utilização de solventes orgânicos voláteis (Anastas e Kirchhoff, 2002). Os LI permitem a transposição direta de reações homogêneas conhecidas para sistemas bifásicos sem a necessidade de utilização de qualquer ligante ou complexo novo (Dupont, de Souza e Suarez, 2002). Além disso, a fase móvel pode ser usada para modular a seletividade (Umpierre et al, 2005) e/ou ativar espécies catalíticas (da Costa e Gladysz, 2007). Além disso, ligantes ionofílicos podem ser utilizados para aumentar a afinidade entre o catalisador e a fase iônica. Por exemplo, no trabalho reportado por Consorte e colaboradores (2009) para sistema bifásico tolueno/LI, a alta afinidade do complexo catalítico pela fase do LI garante quantidades não detectáveis de Ru na fase orgânica (medidas por absorção atômica). Nota-se que para o mesmo sistema bifásico, o catalisador de Grubbs de segunda geração tem uma baixa afinidade pela fase do LI e encontra-se particionado preferencialmente na fase do tolueno (Figura 2.10). Sistemas reacionais como este permitem que os produtos sejam removidos do meio reacional por simples decantação e que a fase iônica seja utilizada para vários ciclos catalíticos sem qualquer tratamento.

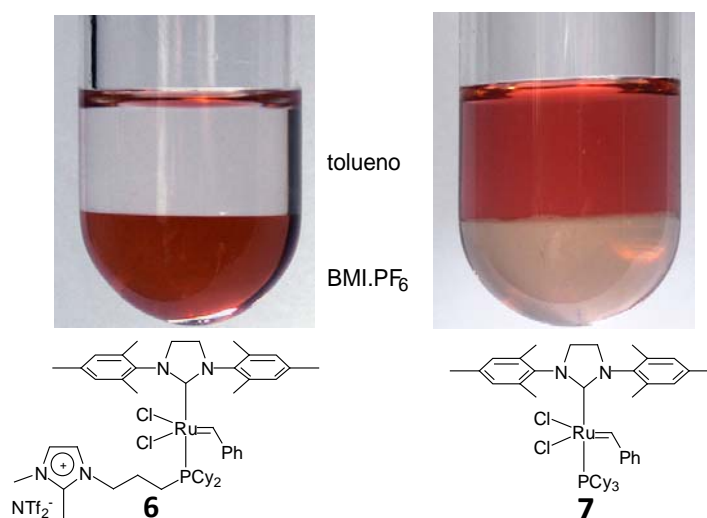


Figura 2.10: Partição dos catalisadores no sistema LI/tolueno.

2.3.3 Reações Tandem de Isomerização/Metátese em LI

Estudos recentes mostram que reações concomitantes (*tandem*) são uma importante alternativa para o aumento da eficiência de rotas de síntese (Tietze, 1996 e Gavenonis, Arroyo e Snapper 2010). Estes processos permitem a conversão de múltiplos substratos com benefícios econômicos e ambientais, devido à significativa redução nas etapas de separação e purificação dos produtos. Sistemas de reações *tandem* têm sido utilizados, por exemplo, para produção de polímeros de cadeia ramificada a partir de um único monômero (Yang et al., 2009). Neste caso, utiliza-se um catalisador para oligomerização, por exemplo, conversão de eteno em α -olefinas e um segundo complexo responsável pela polimerização de eteno com incorporação de α -olefinas durante o crescimento da cadeia polimérica. Várias outras aplicações de reações simultâneas envolvendo

isomerização de olefinas internas (Dragutan e Dragutab, 2006), isomerização/hidroboração (Ghebreyessus e Angelici, 2006) e isomerização/hidroformilação (Beller, Zimmermann e Geissler, 1999) foram também reportadas. A otimização de processos de reações concomitantes está relacionada à concepção de catalisadores e condições reacionais que minimizem a interferência que pode ocorrer entre as reações simultâneas. Uma possibilidade é trabalhar com sistemas multifásicos em que cada catalisador reage preferencialmente em uma das fases distintas, como por exemplo, sistemas onde uma fase é um solvente orgânico e outra um líquido iônico.

Consorti, Aydos e Dupont (2010) reportaram um estudo envolvendo sistemas catalíticos homogêneos bifásicos utilizando líquidos iônicos para reações de isomerização/metátese de 3-trans-hexeno a alcenos de maior massa molecular (Figura 2.11). Os resultados deste trabalho serão aqui discutidos, pois são fundamentais para o entendimento da estratégia utilizada no presente estudo.

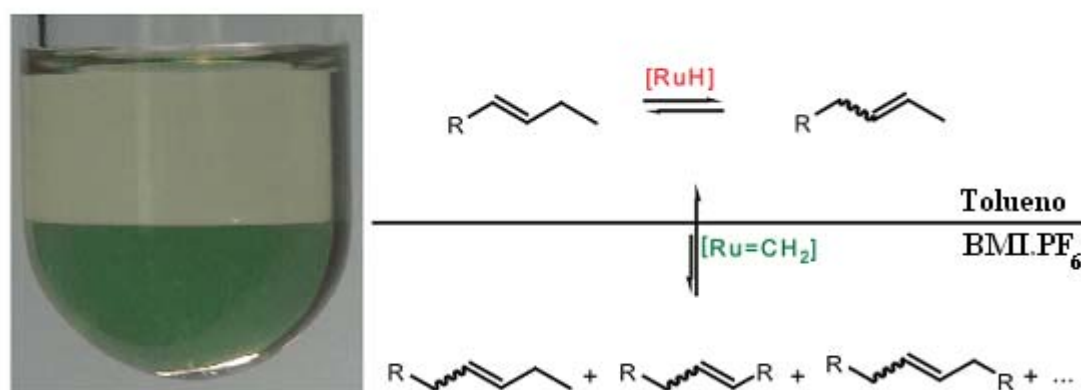


Figura 2.11: Sistema catalítico bifásico consorciado

No estudo referenciado, os autores utilizaram catalisadores de metátese clássicos tais como os complexos de Grubbs e Hoveyda consorciados com outros complexos responsáveis pela isomerização de olefinas em sistemas bifásicos tolueno/líquidos iônicos. Como os complexos de Grubbs e Hoveyda apresentam melhores resultados quando utilizados em temperaturas brandas, (Vougioukalakis e Grubbs, 2010) o primeiro passo foi o estudar o comportamento de diversos catalisadores para isomerização de 1-hexeno em tolueno a 45 °C. A reação de 1-hexeno com $\text{RuHClCO}(\text{PPh}_3)_3$, $\text{RuHClCO}(\text{PCy}_3)_3$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, e $\text{PdCl}_2(\text{NPh})_2$ resultou em uma mistura termodinâmica de isômeros geométricos e de posição. O complexo $\text{RuHClCO}(\text{PPh}_3)_3$ foi o mais ativo nas condições estudadas com conversão de 98% do substrato a olefinas internas em 30 minutos. .

Para as reações concomitantes de metátese/isomerização os autores utilizaram como substrato o trans-3-hexeno, pois qualquer outra olefina formada é indicação direta de metátese precedida de isomerização da ligação dupla. Os compostos **2** e **5** (Figura 2.3) foram testados puros nas condições iniciais do estudo (solução de substrato em tolueno e reação a 45 °C), (Entradas 1 e 5, Tabela 2.2). Como esperado o complexo de Grubbs de segunda geração **2** deu origem a uma distribuição de olefinas C4-C10 após 24 h. O complexo ionofílico **5** (análogo ao complexo de Hoveyda) apresentou uma menor habilidade para isomerização de olefinas se observado a pequena quantidade de C5 e C7 na mistura reacional após 24 h. Além disso, é importante observar que, nas condições reacionais, o complexo **5** é apenas parcialmente solúvel em tolueno.

Tabela 2.2: Isomerização/metátese de trans-3-hexeno^a.

Ent	Catalisador	C4 ^c	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12	C13	C14	C15	C16	C17
1	2	3.5	22.2	45.4	21.5	6.0	1.0	0.2							
2	2 , BMI.PF ₆	2.2	18.9	51.0	21.7	5.3	0.7								
3	2 , RuHCICO(PPh ₃) ₃	10.	20.0	30.2	22.7	11.0	3.8	1.0	0.3	0.1					
4	2 , RuHCICO(PPh ₃) ₃ , BMI.PF ₆	7.9	22.2	30.1	23.1	10.9	4.1	1.3	0.3	0.1	0.1				
5	5		6.1	87.9	6.0										
6	5 , BMI.PF ₆		10.0	78.9	11.1										
7	5 , RuHCICO(PPh ₃) ₃	6.9	19.8	27.4	23.1	14.3	5.9	2.0	0.5	0.1					
8	5 , RuHCICO(PPh ₃) ₃ , BMI.PF ₆ ^b	11.	19.9	25.4	20.7	13.2	6.0	2.5	0.8	0.2	0.1	0.05			
9	5 , RuHCICO(PPh ₃) ₃ , BMI.PF ₆	13.	17.2	20.1	17.0	13.7	8.6	5.1	2.7	1.3	0.6	0.3	0.1	0.07	0.04
10	5 , RuHCICO(PPh ₃) ₃ , DMI.PF ₆	12.	20.6	25.4	20.8	12.3	5.7	2.3	0.7	0.2					
11	4 , RuHCICO(PPh ₃) ₃ , BMI.PF ₆	16.	19.7	22.1	17.6	12.3	6.1	3.3	1.4	0.6	0.2	0.1			

^aCondições reacionais: *trans*-3-hexeno (2 mmol), tolueno (4 mL), catalisador de metátese (0,01 mmol), RuHCICO(PPh₃)₃ (0,02 mmol), LI (500 mg), 45 °C, 24 h. Rendimentos em mol% determinados em CG utilizando propilbenzeno como padrão interno; o número de carbonos representa todos isômeros geométricos ou de posição. Não foi observada isomerização de *trans*-3-hexeno em na reação em branco com tolueno/BMI.PF₆. ^b Tempo de reação de 2 h. ^c Fração C4 pode conter quantidades indeterminadas de C2 e C3.

Os experimentos foram repetidos na presença de líquido iônico BMI.PF₆ (Entradas 2 e 6, Tabela 2.2). Embora as quantidades de C4-C10 tenham permanecido praticamente inalteradas para o sistema bifásico catalisado por **2**, um pequeno acréscimo na quantidade de C5 e C7 foi observado no sistema catalisado por **5**, que é totalmente solúvel no líquido iônico. Outra observação relevante é que o complexo **2** apresenta baixa afinidade por líquidos iônicos, portanto a reação ocorre preferencialmente na fase orgânica.

Em todos os experimentos a mistura de isômeros geométricos e de posição foi estudada para cada número de carbono. Os produtos reacionais foram hidrogenados com Pd/C e análises de CG-MS e comparações com amostras padrão de alcanos mostraram que apenas olefinas lineares estavam presentes. Como mostrado na Tabela 2.2 (Entrada 3 e 7), em presença do catalisador de isomerização RuHCICO(PPh₃)₃, ambos os sistemas apresentaram significativo incremento na quantidade de olefinas C4-C12. O aumento na taxa de isomerização consequente da utilização do co-catalisador ficou evidente nos dois sistemas, e outras olefinas que não C6 passaram a representar 70% da distribuição de produtos. Uma alta taxa de isomerização é uma condição essencial para atingir crescentes concentrações de olefinas de maior cadeia. Fragmentos alquilídenos maiores que C3 estão rapidamente disponíveis a partir isomerização do substrato *trans*-3-hexeno a 2-hexenos ou pela migração da ligação dupla dos produtos de metátese entre 3-hexenos e 2-hexenos (C7-C10). Embora a migração da ligação dupla ocorra dentro de uma escala de tempo que parece semelhante ao da reação de metátese, para que ocorra um crescimento de cadeia eficiente é indispensável que a reação de isomerização seja mais rápida que a de metátese.

A catálise bifásica foi utilizada para verificar a possibilidade de aumentar seletividade de olefinas maiores tornando a reação de isomerização mais rápida e a reação de metátese mais lenta. Os autores verificaram que a diferença entre as taxas de reação de metátese e isomerização pode ser modulada se o catalisador ionofílico de metátese for

imobilizado na fase iônica enquanto o complexo isomerizador for solúvel na fase orgânica. Conseqüentemente, a concentração aparente de olefinas diminui na fase iônica e, nesse caso, a reação de isomerização se tornaria relativamente mais rápida. Além disso, o sistema bifásico utilizando **5**/RuHClCO(PPh₃)₃ (Entrada 9, Tabela 2.2) é certamente o mais eficiente, com 80% do substrato convertido em uma mistura de olefinas C4-C17 e 49% olefinas superiores a C6. Quando foi utilizado o catalisador de Grubbs de segunda geração **2**, ambos catalisadores apresentaram alta afinidade pela fase orgânica e a introdução de uma fase iônica teve pouco efeito sobre a seletividade do sistema (comparar entradas 3 e 4, Tabela 2.2). Com cerca de 2 h de reação (entrada 8, Tabela 2.2) o complexo **5** já apresentou distribuição semelhante a do complexo **2** após 24 h, mostrando claramente o papel do líquido iônico na modelagem da velocidade das reações. As distribuições dos produtos reacionais em 2, 24, e 48 h foram plotadas na Figura 2.12, onde foi verificado um crescimento lento no número médio de carbonos. Em 48 h, puderam ser identificadas olefinas de até 18 carbonos. Outra evidência sobre o controle cinético exercido pela utilização de líquidos iônicos foi obtida quando foi utilizado hexafluorofosfato de 1-decil-3-metilimidazólio (DMI.PF₆), esse líquido iônico apresenta caráter mais apolar e favorece a partição de olefinas na fase iônica (Entrada 10, Tabela 2.2). Nesse caso, foi obtido um percentual menor de olefinas de cadeia maior, muito semelhante à distribuição observada no teste homogêneo (Entrada 7, Tabela 2.2). A importância do uso de um catalisador de metátese ionofílico é destacada pelo complexo ionofílico **4** (Figura 2.3), que se assemelha ao do catalisador de Grubbs de segunda geração **2** na atividade catalítica (entrada 11, Tabela 2.2). Uma melhoria significativa na produção de olefinas cadeias maiores, foi constatada novamente (embora com alta concentração de olefina C4 em comparação ao complexo **2**), ratificando o controle cinético promovido pela utilização de BMI.PF₆.

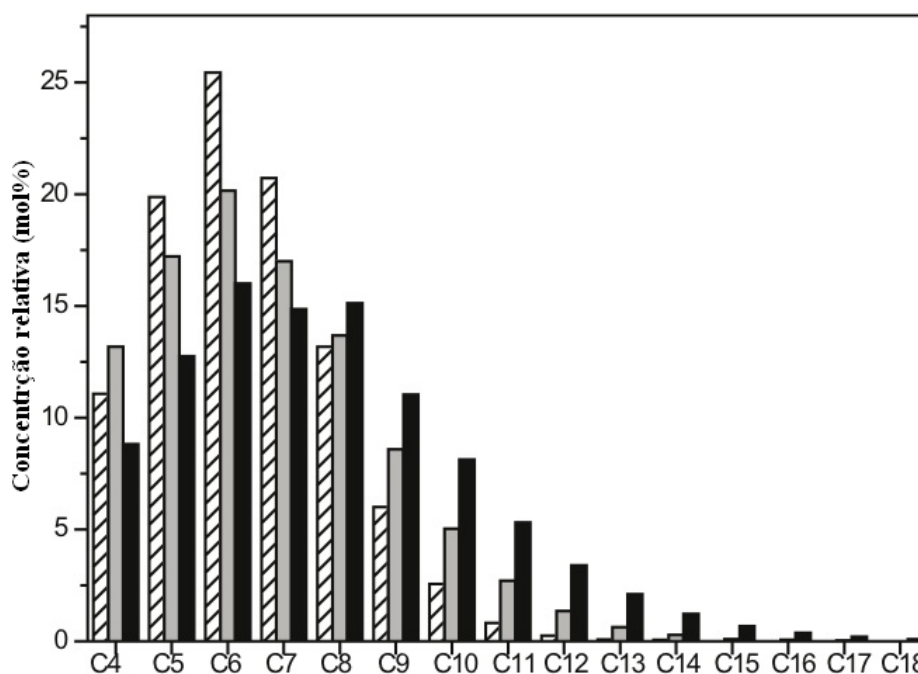


Figura 2.12: Distribuição de produtos da reação de trans-3-hexeno com **5**, RuHClCO(PPh₃)₃, e BMI.PF₆. Tempo de reação: 2 h (barras achuradas), 24 h (barras cinzas), e 48 h (barras pretas).

3 Materiais e Métodos

3.1 Generalidades

Todas as manipulações de complexos catalíticos foram realizadas em câmara de luvas (Figura 3.1) ou utilizando técnicas padrão de Schlenk. Tolueno e THF secos e livres de oxigênio foram obtidos através de refluxo com sódio metálico em presença de benzofenona seguidos de destilação em atmosfera de argônio; diclorometano foi submetido a refluxo em CaCl_2 e degaseificado por congelamento sob vácuo. Os demais solventes e reagentes foram adquiridos dos fornecedores Aldrich e Acros e utilizados sem tratamento prévio.



Figura 3.1: Câmara de luvas para manipulação dos complexos catalíticos.

3.2 Síntese dos líquidos iônicos $\text{BMI}^+\text{PF}_6^-$ e $\text{BMI}^+\text{BF}_4^-$

A síntese dos líquidos iônicos foi realizada de acordo com Cassol et al., 2006 e está dividida em três etapas:

3.2.1 Obtenção do alquilsulfonato

A obtenção de alquilsulfonato é realizada pela reação de alcoóis com cloreto de alquilsulfonatos em presença de base e temperatura ambiente, conforme Figura 3.2.

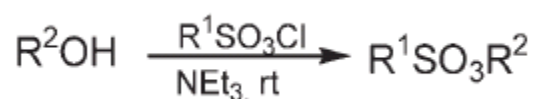


Figura 3.2: Esquema geral para obtenção de alquilsulfonatos. Neste trabalho: $\text{R}^1=\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{C}_4\text{H}_9$.

Cloreto de metanosulfonila foi adicionado a uma solução de n-butanol e tri-etilamina em diclorometano a uma temperatura de cerca de $-10\text{ }^\circ\text{C}$. Após a mistura, a reação foi mantida sob agitação por 2 horas à temperatura ambiente. Água foi adicionada à mistura

para promover a remoção dos contaminantes por extração. A fase orgânica foi lavada com água e seca com carbonato de sódio e o solvente foi evaporado dando origem a butil-metanosulfonato, um líquido incolor.

3.2.2 Alquilação do N-alquilimidazol

A segunda etapa da síntese é a alquilação do N-alquilimidazol com o produto da etapa anterior. Esta reação também ocorre à temperatura ambiente conforme Figura 3.3.

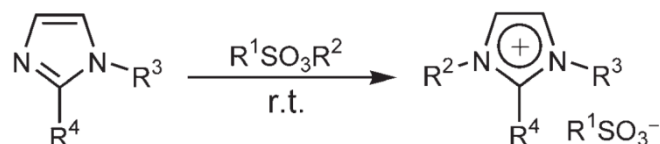


Figura 3.3: Segunda etapa de síntese dos líquidos iônicos. Neste trabalho: $R^3=\text{CH}_3$, $R^4=\text{H}$.

Nesta etapa, butil-metanosulfonato foi misturado com 1-metilimidazol e mantido sob agitação à temperatura ambiente pela utilização de banho-maria. Após 24 horas, cristais de metanosulfonato de 1-Butil-3-metilimidazólio foram adicionados para favorecer a cristalização e o sistema foi mantido em repouso por 72 h. O produto foi recristalizado em acetona para remoção de contaminantes e a acetona removida sob vácuo.

3.2.3 Metátese do ânion

Para permuta do ânion do metanosulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio esse sal foi dissolvido em água e adicionou-se hexafluorofosfato de potássio ou tetrafluoro borato para a produção de $\text{BMI}\cdot\text{PF}_6$ ou $\text{BMI}\cdot\text{BF}_4$ respectivamente. A mistura foi agitada por cerca de 30 minutos e a fase aquosa foi descartada. O líquido remanescente foi lavado com água dissolvido em diclorometano e seco com cloreto de magnésio. Após a evaporação do solvente obteve-se os líquidos iônicos de interesse. Na Figura 3.4 apresenta-se um esquema genérico que ilustra esta etapa.

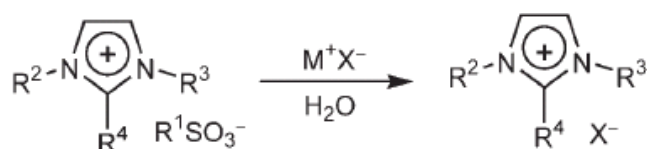


Figura 3.4: Metátese do ânion.

3.3 Síntese do complexo de metátese (5, Figura 2.3)

A estratégia utilizada para a síntese do complexo de metátese **5** foi a reportada na literatura por Consorti, et al. em 2009, na qual o fragmento derivado do cátion imidazólio é introduzido ao catalisador de Hoveyda (**3**, Figura 2.3) via átomo de oxigênio. O ligante foi preparado pela reação de 2-iodofenol com 2,4-pentanodiol na presença de PPh_3 e diisopropil azodicarboxilato (DIAD) obtendo o mesilato **9**. A alquilação de 1,2-dimetilimidazólio com o mesilato seguida da metátese do anion resultou no composto **10**. Através de reação de Heck Vinilação de **10** (em excesso de etileno), catalisada por $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{tri}(\text{o-tolilfosfina})$ e utilizando acetato de sódio como base, obteve-se o ligante **11** conforme Figura 3.5.

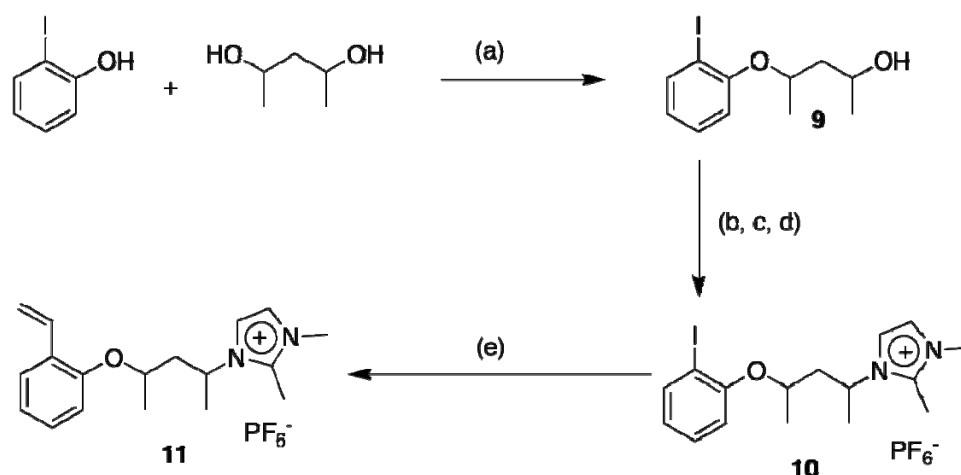


Figura 3.5: Síntese do ligante ionofílico: (a) DIAD, PPh₃, THF; (b) MeSO₂Cl, NEt₃, CH₂Cl₂; (c) 1,2-dimetilimidazólio, MeCN; (d) KPF₆; (e) Pd(OAc)₂/tri(*o*-tolilfosfina), etileno, NaOAc, DMF.

O complexo de Ru carbeno **5** foi obtido através da reação do ligante **11** com o catalisador de Grubbs de segunda geração **3** em presença de CuCl₂. A mistura foi dissolvida em CH₂Cl₂ e mantida sob refluxo por 1,5 h. O solvente foi evaporado e o sólido resultante dissolvido em acetona e filtrado em alumina. A acetona foi evaporada e o sólido lavado com éter etílico e levado ao vácuo. O complexo formado apresenta cor verde e foi obtido com rendimento de 81,3% com base no ligante.

3.4 Síntese do complexo isomerizador (**8**), RuHClCO(PPh₃)₃

O procedimento adotado para a síntese do complexo **8** (Ahmad, 1979) consiste no refluxo por cerca de 10 minutos de uma mistura de duas soluções: uma solução de tri-fenilfosfina em 2-metoxietanol e outra de RuCl₃ em 2-metoxietanol e formaldeído (aquoso 37%). A segunda solução é adicionada vagarosamente após o início do refluxo da primeira. O produto foi filtrado e o sólido remanescente submetido a quatro lavagens consecutivas com etanol, água, etanol e *n*-hexano respectivamente. Após secagem sob vácuo um complexo creme acinzentado foi obtido com rendimento de 28% com base no RuCl₃.

3.5 Testes catalíticos de metátese/isomerização em batelada

A primeira etapa deste estudo foi realizada em batelada utilizando-se três reatores distintos conforme ilustrado na Figura 3.6. Os volumes dos reatores A, B e C são de 29, 177 e 96 ml respectivamente. No interior da câmara de luvas foram carregados em um Schlenk 19 mg (0,02 mmol) de RuHClCO(PPh₃)₃, 9 mg (0,01 mmol) do complexo **5**, 5 g de tolueno e 0,5 g de Li. A mistura foi levada para bancada e *n*-undecano (30 µl, 22 mg) foi introduzido com seringa através do septo. O conteúdo do Schlenk foi transferido ao reator previamente evacuado com a utilização de cânula sob atmosfera inerte. O cilindro de substrato foi conectado ao reator e após purga da tubulação a válvula do cilindro foi aberta e permitiu-se a transferência de massa do cilindro para o reator por um período de dois minutos. O cilindro de substrato foi pesado após a carga do reator e a massa de substrato transferida calculada. Valores típicos de carga de substrato para os reatores A, B e C são de 500, 1200, 800 mg respectivamente. O reator foi colocado em banho térmico e mantido com agitação magnética. Após 24 h o reator foi resfriado à temperatura ambiente despressurizado e uma alíquota da fase orgânica (líquida) foi analisada por

cromatografia gasosa. No reator Fisher-Porter (C) utilizou-se uma camisa superior na qual era circulado fluido de resfriamento (etanol/água 3:1) a uma temperatura de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

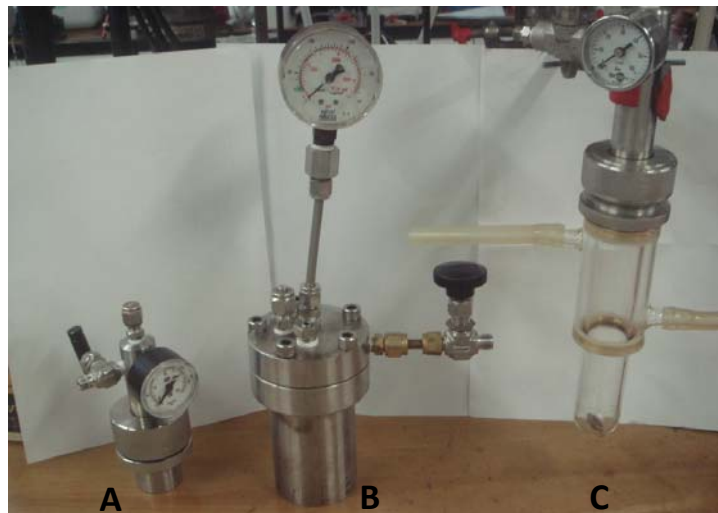


Figura 3.6: Reatores utilizados para testes em bateladas.

3.6 Testes catalíticos de metatase/isomerização em sistema de batelada-alimentada

Para o sistema de batelada-alimentada o reator Fisher-Porter foi carregado de forma análoga ao sistema de batelada e com as mesmas quantidades de catalisadores, tolueno, *n*-undecano e LI, porém neste caso o substrato não foi introduzido de uma só vez e sim de forma contínua por uma cânula introduzida através de um septo localizado no topo do reator. A cânula de alimentação foi inserida até o fundo do reator para que o substrato fosse borbulhado no sistema bifásico. A vazão de alimentação foi controlada de forma indireta através da manipulação da válvula agulha (v) localizada no topo de reator e acoplada a um borbulhador para a estimativa da vazão de saída (Figura 3.7)



Figura 3.7: Sistema de batelada-alimentada.

3.7 Análise cromatográfica

Para a determinação do rendimento dos sistemas catalíticos estudados, ao final do tempo reacional (24 h) coletou-se uma alíquota da fase orgânica e realizou-se análise por cromatografia gasosa. As análises de CG foram realizadas em um cromatógrafo gasoso Agilent 6820 com coluna capilar (DB-17-0,25 mm, 25 m, S 0,32mm) e detector de ionização a chama - FID (Figura 3.8). Os produtos reacionais foram hidrogenados em presença de Pd/C e analisados por CG-MS. Comparações com amostras padrão de alcanos mostraram que apenas olefinas lineares estavam presentes. O padrão interno *n*-undecano (30 μ l) e a massa molar dos produtos foram utilizados para conversão de base mássica para base molar dos resultados de rendimento e para o cálculo do percentual mássico recuperado. Em todos os experimentos a mistura de isômeros geométricos e de posição foi estudada para cada número de carbono.



Figura 3.8: Cromatógrafo Gasoso utilizado para análise.

4 Resultados e discussão

As condições reacionais dos ensaios catalíticos realizados estão apresentadas na Tabela 4.1. A pressão interna do reator foi considerada 210 kPa (pressão de vapor do 2-*trans*-buteno a 21°C) uma vez que na escala dos manômetros utilizados não se pôde observar a influência da temperatura ou dos demais componentes neste parâmetro.

Tabela 4.1: Condições reacionais dos testes catalíticos.

Experimento	Reator/Volume (cm ³)	Temperatura (°C)	Pressão (kPa)	Núm. mols de RuHClCO(PPh ₃) ₃	Líquido Iônico utilizado
1	A / 29	45	250	0,02	BMI·PF ₆
2 ^a	A / 29	45	1000	0,02	BMI·PF ₆
3	A / 29	45	250	0,02	BMI·BF ₄
4	A / 29	45	250	0,04	BMI·PF ₆
5	A / 29	60	250	0,02	BMI·PF ₆
6	B / 177	60	250	0,02	BMI·PF ₆
7	C / 96	60	250	0,02	BMI·PF ₆
8	C / 96	45	250	0,02	BMI·PF ₆
9 ^b	C / 96	60	250	0,02	BMI·PF ₆
10 ^c	C / 96	45	250	0,02	BMI·PF ₆

^a Reator pressurizado com argônio. ^b Reator Fisher-Porter sem camisa superior de resfriamento.

^c Reação no sistema de batelada-alimentada.

4.1 Reações em batelada

O ponto de partida deste trabalho foi o teste catalítico utilizando o reator **A** (Figura 3.6). O reator foi carregado com *trans*-2-buteno (280 mg), tolueno (5 mL), catalisador de metátese **5** (0,01 mmol), RuHClCO(PPh₃)₃ (0,02 mmol) e BMI·PF₆ (500 mg) e submetido a uma temperatura de 45 °C por 24 h (Experimento 1, Tabela 4.2). A análise cromatográfica da fase orgânica indicou a concentração de cerca de 19 % (base molar) de uma mistura de produtos com cadeia carbônica maior que quatro carbonos. Este resultado evidencia que ocorreu reação de metátese precedida de isomerização do substrato, uma vez que a simples metátese de *trans*-2-buteno tem como único produto a mistura de seus isômeros *cis* e *trans*. Através da comparação entre a massa do padrão interno (*n*-undecano) e a massa de produtos determinou-se o percentual mássico recuperado, ou seja, o percentual mássico de produtos presentes na fase orgânica como 54%. O percentual mássico absoluto foi determinado através da multiplicação entre a concentração relativa de produtos e o percentual mássico recuperado.

Tabela 4.2: Testes catalíticos de Isomerização/metátese de *trans*-2-buteno^a

Experimento	Concentração relativa (mol %) ^b					Concent. Rel. Produtos>C4	% mássico recuperado	% Absoluto Produtos>C4
	C3 ^c	C4	C5	C6	C7			
1	12,5	68,3	15,4	3,9	<0,5	19,3	54,7	10,5
2 ^d	10,8	69,0	15,6	4,6	<0,5	20,2	61,2	12,4
3 ^e	12,8	68,6	15,3	3,3	<0,5	18,6	32,8	6,1
4 ^f	14,1	67,0	15,1	3,8	<0,5	18,9	37,9	7,2
5	14,1	66,4	15,0	4,5	<0,5	19,5	56,8	11,1
6	10,4	62,7	19,2	6,1	1,6	26,9		
7	10,7	64,9	18,6	4,8	1,1	24,4	47,0	11,5
8	12,1	64,7	17,1	5,1	0,9	23,2	57,0	13,2
9 ^g	11,8	61,8	18,8	6,4	1,2	26,4	43,5	11,5

^a Condições reacionais: *trans*-2-buteno (entre 300 e 1200 mg), tolueno (5 mL), catalisador de metátese **5** (0,01 mmol), RuHClCO(PPh₃)₃ (0,02 mmol), BMI.PF₆ (500 mg), 45 °C, 24 h. ^b Rendimentos em mol% determinados em CG; ^c Fração C3 pode conter quantidades indeterminadas de C2. ^d Pressão interna 10 bar. ^e BMI.BF₄ (500 mg), ^f RuHClCO(PPh₃)₃ (0,04 mmol), ^g Reator Fisher-Porter sem camisa de refrigeração.

A primeira alternativa estudada para a otimização do sistema foi o aumento da pressão do sistema através da pressurização do reator até uma pressão de 10 bar com argônio (Experimento 2, Tabela 4.2). O objetivo desse procedimento foi aumentar a concentração de substrato no meio reacional. Verificou-se um incremento de 20 % no percentual absoluto de produtos C5 e C6 e uma concentração relativa de 20,2 % de produtos C5e C6 na fase orgânica.

Posteriormente, utilizou-se o LI BMI.BF₄ na tentativa de confirmar a influência do líquido iônico no desempenho do sistema (Experimento 3, Tabela 4.2). Verificou-se um pequeno decréscimo na concentração relativa de produtos C5 e C6 em relação ao Experimento 1. Além disso, uma significativa redução no percentual absoluto de produtos foi observada. Este resultado foi muito mais influenciado pela diminuição do percentual mássico recuperado do que pela variação no percentual relativo na fase orgânica, o que indica provavelmente que ocorreu evaporação de produtos entre as etapas de coleta da alíquota e análise. Resultados semelhantes foram obtidos no Experimento 4 (Tabela 4.2) indicando que o percentual mássico recuperado não é um dado confiável e não deve ser analisado separadamente pois a volatilidade dos produtos é alta à temperatura ambiente. Entretanto, os valores de concentração relativa também permaneceram praticamente inalterados quando a quantidade RuHClCO(PPh₃)₃ foi duplicada e este é um forte indício de que a velocidade de isomerização não é o fator limitante para o desempenho do sistema.

Provavelmente o principal limitante para a obtenção de rendimentos melhores é a metátese improdutiva ocasionada pela presença de eteno e propeno dissolvidos no meio reacional. Portanto, a temperatura reacional foi aumentada para reduzir a concentração dessas frações leves na fase líquida (Experimento 5, Tabela 4.2). Neste caso observou-se uma concentração relativa de produtos C5 e C6 de 19,5 % (base molar). Outra estratégia utilizada para reduzir a concentração de eteno e propeno no meio reacional foi

substituição do reator **A** pelo reator **B** (Figura 3.6), cujo volume é cerca de seis vezes maior, mantendo o mesmo meio reacional.

Quando o reator **B** foi utilizado, a massa de substrato carregada foi aproximadamente 150% maior que a massa carregada no reator **A** e como o reator **B** é cerca de seis vezes maior que o **A**, a concentração de leves no meio reacional diminuiu. Neste caso, obteve-se um significativo incremento na concentração relativa de produtos C5 e C6 e se observou a formação de C7 (1,6%), totalizando uma concentração relativa de 26,9% de produtos C5-C7 confirmando a hipótese de metátese improdutiva como fator limitante da reação.

Na figura 4.1 apresenta-se o cromatograma da fase orgânica onde se pode visualizar a distribuição de produtos e a presença dos picos referentes aos isômeros C7. Observa-se também, que geralmente os picos ocorrem aos pares, correspondendo à mistura termodinâmica de isômeros *cis* e *trans*. Além disso, destaca-se que com a coluna cromatográfica e nas condições das análises não foi possível separar eteno de propeno, sendo então assumido que o primeiro pico seja uma mistura indeterminada destes dois componentes.

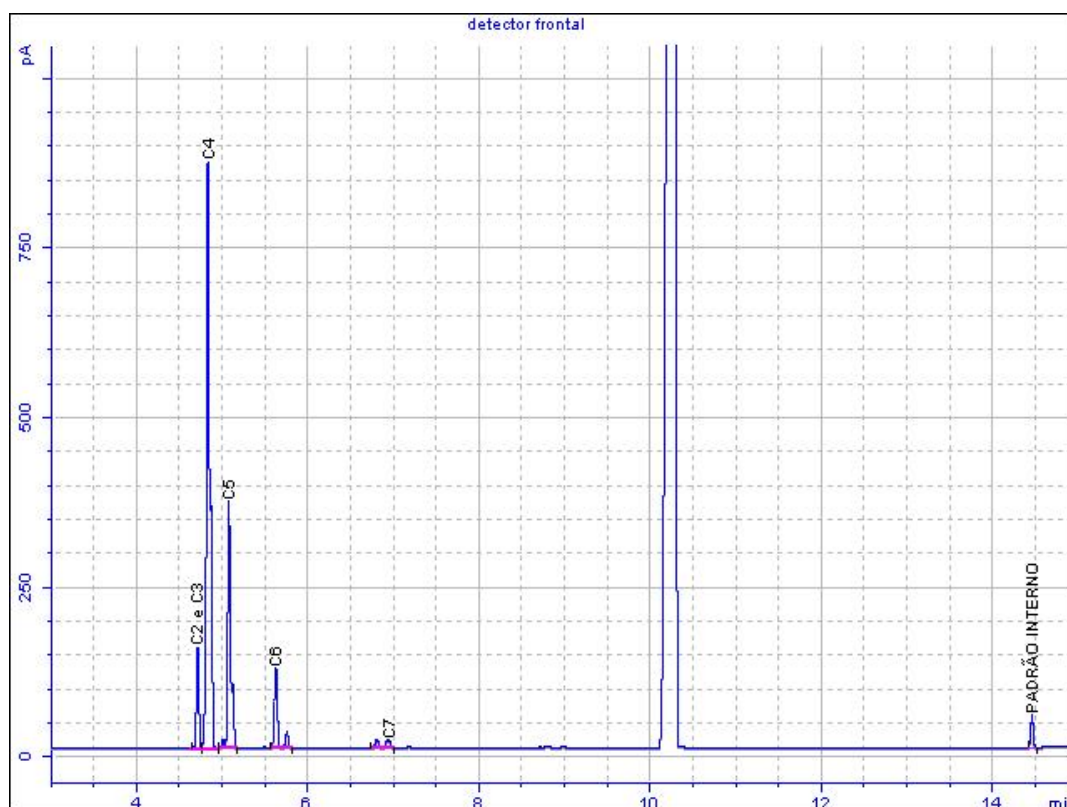


Figura 4.1: Cromatograma da fase orgânica (Experimento 6, Tabela 4.2)

O terceiro modelo de reator foi utilizado na tentativa de reduzir a concentração de olefinas C2 e C3 no meio catalítico. Desta vez fez-se uso do reator Fisher-Porter **C** (Figura 3.6) com um sistema de resfriamento superior (Experimentos 7 e 8, Tabela 4.2). Foram obtidos percentuais relativos de produtos C5-C7 de 24,42 e 23,2% respectivos às temperaturas de reação de 60 e 45 °C. Entretanto, a utilização do sistema de resfriamento não apresentou influência positiva sobre os resultados, pois quando o resfriamento não foi utilizado (Experimento 9, Tabela 4.2) o percentual relativo de produtos C5-C7 na fase orgânica foi de 26,4%.

4.2 Teste catalítico em sistema de batelada-alimentada

Como a viabilidade do sistema catalítico foi provada para reações em batelada, nosso próximo passo foi o estudo em sistemas de batelada-alimentada (Figura 3.7). Entretanto, este sistema mostrou-se ser pouco confiável, pois a válvula para controle da saída de voláteis no topo do reator trabalhava com uma abertura muito pequena e não garantia um fluxo mássico constante, na maioria dos casos, interrompendo o fluxo após algumas horas. Um dos resultados obtidos com este sistema está apresentado na Tabela 4.3. Como se pode observar, os resultados não são diferentes daqueles obtidos por sistemas em batelada, entretanto uma melhor estratégia de controle deve ser utilizada para a obtenção de resultados mais confiáveis.

Tabela 4.3: Isomerização/metátese de *trans*-2-buteno^a em batelada-alimentada

Experimento	Concentração relativa (mol %) ^b					Concent. Rel. Produtos>C4	% mássico recuperado	% Absoluto Produtos>C4
	C3 ^c	C4	C5	C6	C7			
10	9,2	64,1	19,4	6,0	1,3	19,3	54,7	10,5

^a Condições reacionais: *trans*-2-buteno (1730 mg em 24 horas), tolueno (5 mL), catalisador de metátese **5** (0,01 mmol), RuHClCO(PPh₃)₃ (0,02 mmol), BMI.PF₆ (500 mg), 45 °C, 24 h. ^b Rendimentos em mol% determinados em CG. ^c Fração C3 pode conter quantidades indeterminadas de C2.

5 Conclusões e Trabalhos Futuros

O presente estudo comprova a possibilidade de obter-se olefinas lineares de cadeias relativamente longas a partir de 2-*trans*-buteno, utilizando sistemas catalíticos bifásicos com LI em reações *tandem* de isomerização/metátese. Estes sistemas utilizam um catalisador de metátese com alta afinidade pela fase iônica e um complexo isomerizador solúvel na fase orgânica para modular a cinética reacional.

Reações em batelada permitiram a transformação do substrato em alcenos lineares de até sete carbonos num rendimento total de 13,2%. Avanços também foram realizados na direção do desenvolvimento sistemas capazes de serem operados industrialmente, através da utilização de reatores de batelada-alimentada com remoção contínua de voláteis.

Estes resultados são suficientes para motivar estudos de viabilidade econômica da transformação, mesmo que parcial, da corrente de refinado II em olefinas com maior potencial de mercado e valor agregado. Além disso, trabalhos futuros devem ser realizados para aumentar a seletividade do sistema, principalmente através do aprimoramento da estratégia de controle dos processos de batelada-alimentada.

6 Referências

- Ahmad, N; Levison, J. J; Robinson, S. D; Uttlky, M. F; Wonchoba, E. R; Parshall, G. W; *Inorg. Synth.*, Vol. XV (Ed.: W. P. George), McGraw-Hill, 1974, pp. 45-64.
- Anastas, P. T; Kirchhoff, M. M; *Acc. Chem. Res.* 2002, 35 (9), 686-694.
- Anderson, J. L; Armstrong, D. W; *Anal. Chem.* 2003, 75, 4851-4858.
- Arisawa, M; Terada, Y; Nakagawa, M; Nishida, A; *Angew. Chem.* 2002
- Astruc, D. *New Journal of Chemistry*, v. 29, p. 42-56, 2005.
- Beller, M; Zimmermann, B; Geissler, H; *Chem.-Eur. J.*, 1999, 5, 1301-1305.
- Boons G. J; Burton A; Isles S.; *Chem. Commun.* 1996, 141.
- Buzzeo, M. C.; Evans, R. G.; Compton, R. C.; *Chem. Phys. Chem.* 2004, 5, 1106.
- Cassol, C.C; Ebeling, G; Ferrera, B; Dupont, J; *Adv. Synth. Catal.* 2006, 348, 243-248.
- Consorti, C. S.; de Souza, R. F.; Dupont, J.; Suarez, P. A. Z.; *Quim. Nova* 2001, 24, 830.
- Consorti, C. S; Aydos G. L. P; Ebeling, G; Dupont J; *Org. Lett.*, 2008, 10, 237-240.
- Consorti, C. S; Aydos, G. L. P; Dupont, J; *Chemical Communications* 2010 , 46, 9058- 2010
- da Costa, R. C; Gladysz, J. A; *Adv. Synth. Catal.* 2007, 349 (1-2), 243-254
- Donohoe, T.J; O'Riordan, T.J.C; Rosa, C.P; 2009 *Angewandte Chemie* - 48 (6), 1014-1017.
- Dragutan, V; Dragutan, I; *J. Organomet. Chem.*, 2006, 691, 5129-5147.
- Dupont, J; de Souza, R. F; Suarez, P. A. Z; *Chem. Rev.* 2002, 102 (10), 3667-3691
- Dupont, J; *Acc. Chem. Res.* 2011. DOI: 10.1021/ar2000937.
- Dupont, J; *Braz. Chem. Soc.* 2004, 15, 341-350.
- Franzoi, A.C., Brondani, D., Zapp, E., Mocolini, S.K; Fernandes, S. C; Vieira I. C; Dupont, J; *Quim. Nova*, Vol. 34, No. 6, 1042-1050, 2011
- Frederico, D; Brocksom, U; Brocksom, T.J; *Química Nova*, 2005, 28, 692-702
- Gale, R. J.; Gilbert, B.; Osteryoung, R. A.; *Inorg. Chem.* 1978, 17, 2728
- Gavenonis, J; Arroyo, R. V; Snapper, M. L.; *Chem. Commun.*, 2010, 46, 5692-5694
- Ghebreyessus, K. Y; Angelici, R. J; *Organometallics*, 2006, 25, 3040-3044.

Grubbs, R. H; Handbook of Metathesis; Ed. Wiley-VCH: Weinheim, 2003.

Hérrison, J.L; Chauvin, Y.; Makromol. Chem. 1971, 141, 161-167.

Herrmann, W. A; Prinz, M; Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds, Vol. 3, 2nd ed., 2002, p. 1119.

Nicolau, K.C.; Bulger, P.G. e Sarlah, D. Angewandte Chemie, International Edition, v. 44, p. 4490-4527, 2005.

Reich, R. A; Stewart, P. A; Bohaychick, J; Urbanski, J. A; Lubr. Eng. 2003, 59, 16-22.

Seddon, K. R.; Stark, A.; Torres, M. J.; Pure Appl. Chem. 2000, 72, 2275.

Song, C. E; Chem. Commun. 2004, 1033-1043.

Tietze, L. F; Chem. Rev., 1996, 96, 115-136.

Trnka, T. M; Grubbs, R. H; Acc. Chem. Res. 2001, 34, 18-29.

Umpierre, A. P; Machado, G; Fecher, G. H; Morais, J; Dupont, J, Adv. Synth. Catal. 2005, 347 (10), 1404-1412.

Vougioukalakis G.C; Grubbs, R. H; Chem. Rev., 2010, 110, 1746-1787.

Wei, D.; Ivaska, A.; Anal. Chim. Acta 2008, 607, 126.

Wilkes, J. S.; Levisky, J. A.; Wilson, R. A.; Hussey, C. L.; Inorg. Chem. 1982, 21, 1263.

Yang, M; Yan, W.D; Han, X.Y; Liu, B. .; Wen, L. F; e Liu, P. G; Macromolecules, 2009, 42, 905-907.