

Efeito promotor de Compostos S_2CPR_3 em Reações de Oligomerização em meio Bifásico.

Daniel Thiele* (PG), Roberto Fernando de Souza (PQ).

*dthiele@iq.ufrgs.br

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves 9500, bairro Agronomia, Porto Alegre, Rio Grande do Sul..

Palavras Chave: S_2CPR_3 , Organocloroaluminatos.

Introdução

O emprego de líquidos iônicos (LI) em reações de oligomerização de olefinas leves permite eliminar as principais dificuldades no emprego de catalisadores homogêneos nestes processos industriais, permitindo a separação dos produtos do meio reacional e posterior reutilização do catalisador no processo. Um exemplo importante é o emprego de líquidos iônicos do tipo organocloroaluminato como meio reacional no processo DIFASOL do IFP¹.

Estudo anterior sobre a dimerização de butenos², mostrou que o emprego de compostos S_2CPR_3 , associados ao precursor catalítico $[Ni(MeCN)_6][BF_4]_2$ (**1**), aumentavam a atividade na reação de dimerização, porém sem alteração na seletividade. O efeito foi atribuído à coordenação do aduto ao centro metálico. Nenhum estudo foi reportado desde então visando elucidar este efeito, sendo este o objetivo do presente trabalho, usando o aduto S_2CP (Ciclohexil)₃ (**2**).

Resultados e Discussão

Os testes catalíticos empregando o aduto **2** apresentam um comportamento distinto em relação aos sistemas em que **2** está ausente, conforme mostrado na tabela 1.

Tabela 1. Efeito de **2** em diferentes líquidos iônicos.

En	Líquido iônico (razão molar)	2	Fr/h ⁻¹
1	BMIC/AlCl ₃ /AlEtCl ₂ (0,45/0,50/0,05)	-	5663
2	BMIC/AlCl ₃ /AlEtCl ₂ (0,45/0,50/0,05)	1 eq.	5868
3	BMIC/AlCl ₃ /AlEtCl ₂ (0,40/0,55/0,05)	-	2772
4	BMIC/AlCl ₃ /AlEtCl ₂ (0,40/0,55/0,05)	1 eq.	9072

Condições gerais: 0,1 mmol de **1**; LI 3 mL; 1 hora; 10°C.

Podemos observar na tabela 1 que a promoção por compostos S_2CPR_3 ocorre apenas em condições ácidas no que se refere aos líquidos iônicos estudados, sugerindo uma reatividade diferenciada em função das diferentes espécies aniônicas de alumínio presentes. A seletividade permaneceu inalterada em todos os casos estudados, sendo de 95±2% em dímeros, dos quais 8±1% em dímeros lineares, 58±1% em mono ramificados e 34±1% em di ramificados, independente da presença de **2**. Isto sugere que a modificação de reatividade observada é

decorrente de mudanças eletrônicas e não estruturais da espécie ativa.

Esta interpretação pode ser corroborada por estudos de RMN-³¹P, resumidos na tabela 2. Podemos observar que **2** reage com o líquido iônico conforme entradas, 5, 6 e 10 a 11, gerando a espécie AlCl₃-P(Cy)₃ que aparece em torno de 31 ppm, quando AlCl₄⁻ é a predominante, sem efeito global na atividade. O aumento da reatividade só pode ser observado quando espécies mais ácidas estão presentes gerando, provavelmente a espécie S_2CPR_3 -Al₂EtCl₆⁻ entradas 8 e 9. A diferença entre os sistemas representados por 8 e 9, é que em 8 há a presença da espécie AlCl₃-P(Cy)₃, o que não ocorre no sistema representado em 9.

Tabela 2. δ de ³¹P em diferentes meios.

En.	Sistema	δ/ppm
5	2 + CH ₂ Cl ₂	19,9
6	2 + BMIC/AlCl ₃ (0,50/0,50)	31,3
7	2 + BMIC/AlCl ₃ (0,45/0,55)	41,5
8	2 + BMIC/AlCl ₃ /AlEtCl ₂ (0,45/0,50/0,05)	48,0
9	2 + BMIC/AlCl ₃ /AlEtCl ₂ (0,40/0,55/0,05)	48,1
10	P(Cy) ₃ + tolueno	9,7
11	P(Cy) ₃ + tolueno + AlCl ₃	31,5
12	P(Cy) ₃ + BMIC/AlCl ₃ (0,50/0,50)	31,0

H₃PO₄ em D₂O como referência.

Conclusões

A promoção da atividade catalítica na reação de dimerização de 1-buteno se dá pela formação de uma espécie S_2CPR_3 -Al₂EtCl₆⁻. Pode-se observar também que o aumento da reatividade é devido à modificação na propriedade eletrônica da espécie cataliticamente ativa, visto que modificações em seletividade, que representariam alterações estruturais, não são observadas, significando que as espécies de alumínio presentes podem atuar como ligantes.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e FAPERGS.

¹ Olivier-Bourbigou, H.; Travers, J. A. C. P., *Petrol.Technol. Q. Autumn* **1999**, 141.

² Chauvin, Y.; Olivier, H.; Wyrvalski, C. N.; Simon, L. C. e de Souza, R. F., *J. Catal.* **1997**, 165, 275.