



(11) *Número de Publicação:* PT 757036 E

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)
C07C271/02 A

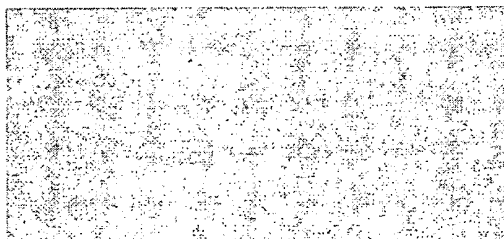
(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) <i>Data de depósito:</i> 1996.07.04	(73) <i>Titular(es):</i> ENICHEM S.P.A. PIAZZA DELLA REPUBBLICA, 16 I-20124 MILANO IT
(30) <i>Prioridade:</i> 1995.08.04 IT MI951733	
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1997.02.05	(72) <i>Inventor(es):</i> GABRIELE LUGLI FAUSTO CALDERAZZO DANIELA BELLI DELL'AMICO PAOLO BIAGINI ALESSANDRA MERIGO IT IT IT IT IT
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 2001.05.16	(74) <i>Mandatário(s):</i> ANTÓNIO JOÃO COIMBRA DA CUNHA FERREIRA RUA DAS FLORES 74 4/AND. 1294 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES DE CARBAMATO DE METAL SUBSTITUÍDO COM N-ALQUILO

(57) *Resumo:*

PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE SOLUÇÕES DE CARBAMATO DE METAL SUBSTITUÍDO COM N-ALQUILO



DESCRIÇÃO

“Processo para a preparação de soluções de carbamato de metal substituído com N-alquilo”

O presente invento refere-se a um processo para a preparação de soluções de carbamato de metal substituído com N-alquilo.

Mais especificamente, o presente invento refere-se a um processo para a preparação de soluções de carbamatos de metal substituídos com N-alquilo, operando sob condições não-anidras, partindo de soluções aquosas dos sais dos metais dos quais o correspondente carbamato vai ser obtido.

A síntese de carbamatos de metal substituídos com N-alquilo possuindo a fórmula geral seguinte:



em que:

- M representa um metal pertencendo aos grupos 2 e 14 do sistema periódico;
- R' e R'', iguais ou diferentes, representam radicais orgânicos do tipo alifático, cicloalifático ou aromático, contendo de 1 a 20 átomos de carbono;
- n' é a valência do metal;

está amplamente descrita na arte conhecida.

Por exemplo, em “*Journal of the Chemical Society*” (1970), Part A, p. 2250, G. Chandra *et al.* descrevem a preparação de carbamato de titânio por reacção entre a correspondente amida de titânio e dióxido de carbono. Uma reacção análoga é descrita por M. H. Chisholm *et al.* em “*Journal of the American Chemical Society*” (1977), vol. 99, p. 782.

T. V. Ashwort *et al.* em “*Journal of Organometal Chemistry*” (1976), vol. 121, p. 58 e G. LaMonica *et al.* em “*Journal of the Chemical Society. Chemical Communication*” (1976), p. 1777, descrevem a síntese de carbamatos de metal partindo de hidretos de metal, aminas e dióxido de carbono.



A patente italiana Nº 1.038.285 descreve a síntese de carbamatos de metal, em particular carbamatos de urânio, por meio de um processo em que um halogeneto de metal é feito reagir, num solvente orgânico, com uma amina e dióxido de carbono. Um método análogo, em particular com respeito à síntese de carbamatos de cobre (II), é descrito por E. Agostinelli em "*Gazzetta Chimica Italiana*" (1988), vol. 118, p. 729.

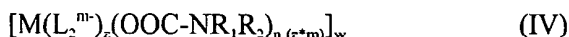
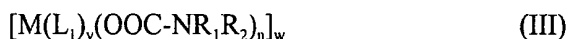
Em US-A-1,983,041 divulga-se um processo para a produção de carbamatos dos metais formadores de álcalis a partir de água, amónia, dióxido de carbono, um sal solúvel do metal, na presença de água e um diluente líquido miscível com água, mas no qual o carbamato a ser produzido é menos solúvel do que em água.

Contudo, em todos os casos descritos anteriormente, é necessário partir de derivados dos metais que não são fáceis de preparar, tais como, por exemplo, amidas ou alcoolatos, ou a partir de cloretos anidros que geralmente não estão industrialmente disponíveis para todos os metais. Além disso, as condições de síntese são tais que a água tem de ser rigorosamente excluída durante todas as fases reaccionais.

É portanto evidente que não existe explicação na arte conhecida para como obter carbamatos de metal partindo de soluções aquosas dos sais de metais a partir dos quais o carbamato correspondente vai ser obtido. Também é evidente que as sínteses descritas na arte conhecida são particularmente simples apenas se os sais dos metais de partida são pelo menos levemente solúveis nos solventes apróticos em que a síntese é realizada ou, ainda melhor, quando os sais dos metais possuem uma natureza fortemente covalente, o que os torna solúveis mesmo em solventes de hidrocarbonetos. Exemplos de sais de metais solúveis em solventes de hidrocarbonetos são o cloreto de silício (SiCl_4), o cloreto de titânio (TiCl_4), o cloreto de vanádio (VCl_4) e o cloreto de molibdénio (MoCl_5).

A Requerente verificou agora inesperadamente que soluções de carbamatos de metal substituídos com N-alquilo podem ser preparadas, operando sob condições não-anidras, a partir de soluções aquosas dos sais dos metais de que se querem obter os carbamatos correspondentes, apesar da bem conhecida sensibilidade destes carbamatos à água. Este processo permite ultrapassar as desvantagens da arte conhecida.

Como tal, o presente invento refere-se a um processo para a preparação de soluções de carbamatos de metal substituídos com N-alquilo, possuindo as fórmulas gerais (I), (II), (III) e (IV):



em que:

- M representa um metal pertencendo aos grupos 2 e 14 da Tabela Periódica dos Elementos adoptada pela IUPAC;
- L₁ representa uma molécula neutra capaz de se ligar por si ao metal M, com uma ligação de coordenação, sem por em perigo a estabilidade do próprio carbamato;
- L₂^{m-} representa halogenetos, nitratos, sulfatos, acetatos;
- R₁ e R₂, iguais ou diferentes, representam um radical orgânico contendo de 1 a 20 átomos de carbono;
- n representa o estado de oxidação do metal M;
- x representa um inteiro ou fracção entre 0,25 e n-1;
- y representa um inteiro ou fracção entre 0,25 e 3;
- z representa um inteiro ou fracção entre 0,25 e n-1;
- w representa um inteiro dentro da gama de 1 a 12;
- m representa um inteiro entre 1 e 3;

caracterizado por uma solução aquosa do sal do metal, do qual se pretende obter o correspondente carbamato, ser feita reagir com uma solução orgânica consistindo em um solvente aprótico e uma amina secundária possuindo a fórmula geral (V):



em que R₁ e R₂ possuem o mesmo significado definido anteriormente, saturada com dióxido de carbono.

Os radicais orgânicos R₁ e R₂ nas fórmulas gerais (I) a (IV) são preferivelmente radicais alquilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo ou alquilarilo. São particularmente preferidos os radicais orgânicos R₁ e R₂ possuindo de 2 a 10 átomos de carbono.

Exemplos típicos de radicais orgânicos R₁ e R₂ são metilo, etilo, propilo, n-butilo, isopropilo, isobutilo, n-hexilo, ciclo-hexilo, metilciclo-hexilo, fenilo, benzilo, etilfenilo,



feniletilo, xililo.

Exemplos típicos de metais pertencendo aos grupos 2 a 14 do sistema periódico que podem ser utilizados para o propósito do presente invento são titânio, vanádio, crómio, ferro, cobalto, níquel, cobre, prata, zircónio, nióbio, neodímio, disprosio, gadolínio, samário, praseodímio, urânio. Os metais anteriores podem estar em qualquer um dos seus diversos estados de oxidação.

Exemplos típicos de ligandos neutros L_1 , úteis para o propósito do presente invento, são aminas ou fosfinas orgânicas, nitrilos orgânicos. Os ligandos neutros L_1 preferidos são aminas e nitrilos orgânicos.

Exemplos típicos de ligandos aniónicos L_2^{m-} são halogenetos, nitratos, sulfatos, acetatos. Os ligandos aniónicos L_2^{m-} preferidos são halogenetos, sulfatos, acetatos.

Os valores que os índices n , x , y , z , w e m podem ter nas anteriores fórmulas gerais (I), (II), (III) e (IV) são seleccionados dentro das gamas especificadas anteriormente, dependendo da natureza do metal M , dos ligandos L_1 e L_2^{m-} e dos radicais R_1 e R_2 .

Os sais de metal úteis para o propósito do presente invento são sais de metal formados a partir de ácidos minerais tais como, por exemplo, halogenetos, sulfatos, fosfatos, ou a partir de ácidos orgânicos tais como, por exemplo, acetatos, formatos, propionatos. Estes sais têm de ser solúveis em água e não podem causar reacções de decomposição ou de forte hidrólise que conduzam à formação de produtos insolúveis.

Exemplos típicos de sais metais que podem ser utilizados são cloreto de titânio ($TiCl_3$), cloreto de crómio ($CrCl_2$), cloreto ferroso ($FeCl_2$), cloreto férrico ($FeCl_3$), cloreto de cobalto ($CoCl_2$), cloreto de níquel ($NiCl_2$), acetato de cobre ($Cu(CH_3COO)_2$), $LnCl_3$, em que Ln representa um lantanídeo, *i.e.* um metal com um número atómico entre 57 e 71, tal como por exemplo neodímio ou praseodímio, $AcCl_4$, em que Ac representa um actinídeo, *i.e.* um metal com um número atómico entre 89 e 103, tal como por exemplo tório ou urânio. Estes sais também podem ser utilizados nas suas formas hidratadas.

Solventes apróticos úteis para o propósito do presente invento são hidrocarbonetos alifáticos tais como, por exemplo, pentano, hexano, octano, decano; hidrocarbonetos alifáticos clorados, tais como cloreto de metileno; hidrocarbonetos aromáticos tais como, por exemplo, benzeno ou tolueno; éteres tais como éter dietílico. Também pode ser utilizada uma

mistura de dois ou mais dos solventes anteriores.

Os solventes apróticos preferidos são hexano, cloreto de metileno, éter dietílico.

As aminas secundárias possuindo a fórmula geral (V), úteis para o propósito do presente invento, são dietilamina, di-n-propilamina, di-isopropilamina, di-n-butilamina, di-sec-butilamina, di-n-pentilamina, di-n-hexilamina, di-ciclo-hexilamina.

As aminas preferidas são di-n-propilamina e di-n-butilamina.

As soluções aquosas dos sais de metal podem ser preparadas vantajosamente através de diversos métodos bem conhecidos na arte anterior, tal como descritos, por exemplo, em "*Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie*", Springer-Verlag Ed. (Berlin-Heidelberg-New York), nos volumes referidos aos metais considerados em cada caso. Entre os métodos aí descritos, um dos mais simples e industrialmente mais interessantes é o que se refere à produção de soluções aquosas de sais de metal fazendo reagir o óxido do metal de interesse com soluções aquosas de ácidos minerais ou orgânicos, gerando o correspondente sal inorgânico ou orgânico em solução.

As soluções aquosas dos sais de metal podem também ser preparadas por dissolução do sal directamente em água, quando o sal está facilmente disponível no mercado.

Uma vez que, tal como mencionado anteriormente, a única restrição a ser respeitada é a de que o sal de metal de partida seleccionado seja estável numa solução aquosa e não dê origem a produtos de hidrólise total insolúveis, os peritos na arte podem identificar o método mais conveniente para obter as soluções aquosas anteriores sem qualquer limitação ou melhoria do presente invento.

Segue-se uma descrição geral do processo do presente invento.

Para este propósito, a solução aquosa do sal de metal seleccionado é preparada a uma concentração entre 10^{-2} M e 10^1 M, preferivelmente entre 10^{-1} M e 1M, dependendo do tipo de sal e de metal. Por exemplo, dissolvem-se 5,0 mmoles do sal de metal seleccionado em 10 cm^3 de água e leva-se a uma temperatura entre -5°C e $+25^\circ\text{C}$, preferivelmente a 0°C .

Prepara-se então uma segunda solução, dissolvendo uma amina secundária possuindo a fórmula geral (V) num solvente aprótico tal como, por exemplo, hexano, de modo a obter



uma concentração da amina entre $10^{-1}M$ e $1M$. Por exemplo, de 20 a 100 mmoles de uma amina secundária possuindo a fórmula geral (V), são dissolvidas em 100-150 ml de um solvente aprótico e leva-se a uma temperatura entre $-15^{\circ}C$ e $+25^{\circ}C$, preferivelmente entre $-15^{\circ}C$ e $0^{\circ}C$. Esta solução é depois saturada com dióxido de carbono, fazendo borbulhar o gás através de um tubo de vidro imerso na solução de amina, o qual termina num septo de vidro poroso, para ajudar a dispersão e dissolução do gás na solução, a qual é mantida a uma temperatura entre $-15^{\circ}C$ e $+25^{\circ}C$, preferivelmente entre $-15^{\circ}C$ e $0^{\circ}C$. A operação de saturação requer pouco tempo, geralmente entre 10 e 15 minutos.

No final da saturação, a solução aquosa do sal de metal preparada tal como descrito acima é adicionada à solução da amina secundária. Deste modo formam-se duas fases (aquosa/orgânica), que são mantidas em contacto por meio de leve agitação durante o tempo desejado, geralmente entre alguns minutos e vários dias, sendo a solução mantida à temperatura pré-estabelecida, geralmente entre $-15^{\circ}C$ e $+25^{\circ}C$, preferivelmente entre $-15^{\circ}C$ e $0^{\circ}C$.

A razão molar entre o sal de metal e a amina utilizada na reacção pode variar dentro de uma ampla gama. Contudo, o menor valor nunca será inferior a n (em que n representa o estado de oxidação do metal M), ao passo que o maior valor dependerá do tipo de metal utilizado. Os valores preferidos estão entre 2 e 15.

A fase orgânica pode subsequentemente ser separada da fase aquosa utilizando métodos conhecidos na arte, tais como por exemplo funil de separação, decantação ou centrifugação, assegurando que a temperatura de operação está entre $-15^{\circ}C$ e $+25^{\circ}C$.

Em alguns casos, dependendo do tipo de metal utilizado, a mistura consistindo nas duas fases aquosa/orgânica é colocada num banho frio, geralmente a uma temperatura entre $-30^{\circ}C$ e $-20^{\circ}C$, e em alguns minutos consegue-se congelar a fase aquosa, permitindo-se assim a separação da fase orgânica a uma temperatura baixa, por exemplo por meio de sifão.

A fase orgânica, após separação da fase aquosa, é seca, por exemplo em sulfato anidro seco, e analisada para quantificar o teor de carbamato de metal. De facto, esta fase contém o N-alquilcarbamato possuindo as fórmulas gerais (I) ou (II) ou (III) ou (IV) do metal seleccionado, com rendimentos que variam de 30% até 90%. Os rendimentos são calculados sobre a quantidade de metal que reagiu como um sal na solução aquosa.

O processo do presente invento é geralmente levado a cabo em ar. Contudo, em

alguns casos específicos, pode ser conduzido sob uma corrente de azoto, utilizando a bem conhecida técnica de vácuo-azoto, para evitar processos de oxidação do ião metálico.

A possibilidade de obter N-alquilcarbamatos possuindo as fórmulas gerais (I) ou (II) ou (III) ou (IV) depende do tipo de solvente aprótico e de metal utilizados. De facto, por exemplo, utilizando solventes com valores de saturação em água mais elevados e/ou aumentando o tempo de contacto entre a fase aquosa e a fase orgânica, dependendo do tipo de metal utilizado, é possível obter oxocarbamatos possuindo a fórmula geral (II), ao passo que com solventes com menores valores de saturação em água, uma temperatura de 0°C e tempos de contacto inferiores a três minutos, é possível obter carbamatos possuindo a fórmula geral (I).

O tipo de amina secundária possuindo a fórmula geral (V) utilizada também influencia a reacção e a natureza do produto final. Por exemplo, a di-n-butilamina dá carbamatos possuindo uma maior solubilidade em hidrocarbonetos alifáticos em comparação com a di-etilamina. Para além disso, o tipo de amina utilizada pode favorecer mais a produção de carbamatos de metal substituídos com N-alquilo possuindo a fórmula (III) do que da fórmula (I) ou (II).

As soluções de carbamatos de metal substituídos com N-alquilo possuindo as fórmulas gerais (I), (II), (III) e (IV), obtidas com o processo do presente invento, podem ser utilizadas, como catalisadores, em reacções de polimerização de monómeros insaturados.

Os monómeros insaturados que podem ser polimerizados utilizando as soluções anteriores são monómeros olefinicos tais como, por exemplo, etileno, propileno, 1-buteno, hexeno, octeno, estireno; ou monómeros diolefinicos tais como, por exemplo, butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno.

A utilização de soluções de carbamato de metal de N-alquilo, obtidas com o processo do presente invento depende, tal como descrito na arte conhecida, do tipo de monómero insaturado a ser utilizado. Por exemplo, carbamatos de metal pertencendo ao grupo 4 tais como, por exemplo, titânio ou zircónio, ou grupo 5 tais como, por exemplo, vanádio ou nióbio, são particularmente adequados para a polimerização de olefinas (etileno, propileno); os carbamatos de metal pertencendo ao grupo 9 tais como, por exemplo, cobalto, ou grupo 10 tais como, por exemplo, níquel, ou grupo 3 tais como, por exemplo, neodímio, são particularmente adequados para a polimerização de diolefinas (butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno).

Os Exemplos seguintes são proporcionados para uma melhor ilustração do presente invento e para sua concretização.

Exemplo 1

Preparação de uma solução em hexano de carbamato de neodímio possuindo a fórmula $\text{Nd}(\text{O}_2\text{CNBu}_2)_3$.

1,0 g ($5,9 \times 10^{-3}$ grama/átomo de Nd) de óxido de neodímio (Nd_2O_3) é suspenso em 15 ml de água contendo $17,7 \times 10^{-3}$ equivalentes de HCl. A suspensão é agitada a 40°C durante 20 minutos, obtendo-se a completa dissolução do óxido de neodímio. A solução límpida assim obtida, contendo tricloreto de neodímio (NdCl_3), é arrefecida a 0°C .

São adicionados 150 ml de hexano, num frasco de 250 ml, a 10 ml ($58,9 \times 10^{-3}$ moles) de di-n-butilamina, arrefecida a -15°C e saturada com dióxido de carbono por borbulhamento do gás através de um tubo de vidro equipado na extremidade com um septo poroso, imerso na solução de hexano. Após 15 minutos de borbulhamento o tubo é removido, a solução é deixada chegar a 0°C e é adicionada a solução aquosa de tricloreto de neodímio (NdCl_3) arrefecida a 0°C . A mistura das duas fases (aquosa/orgânica) é mantida sob leve agitação a 0°C , durante 2 minutos, durante os quais ocorre uma completa descoloração da fase aquosa, enquanto que a fase orgânica se torna azul clara.

O frasco contendo a mistura é colocado num banho frio (-25°C), o que provoca a rápida solidificação da camada aquosa. A camada de hexano é então separada por sifão, são adicionados 2,0 g de sulfato de sódio e a mistura é deixada repousar durante algumas horas. A solução é então separada do sulfato de sódio e evaporada a pressão reduzida (1,33 Pa), recuperando-se 3,4 g de um sólido rosa-azul claro correspondente a $\text{Nd}(\text{O}_2\text{CNBu}_2)_3$, possuindo um teor em neodímio de 21,5% e em dióxido de carbono de 19,5% [calculado para $\text{Nd}(\text{O}_2\text{CNBu}_2)_3 \cdot \text{Nd} = 21,8\%$ e $\text{CO}_2 = 20,0\%$]. O rendimento, calculado sobre o neodímio utilizado na reacção, mostra ser de 86%.

Exemplo 2

Preparação de uma solução em hexano de carbamato de praseodímio possuindo a fórmula mínima $\text{Pr}_2(\text{O})(\text{O}_2\text{CNBu}_2)_4$.

Seguindo o mesmo procedimento operatório, tal como no Exemplo 1, 1,6 g ($4,5 \times 10^{-3}$ grama/átomo de Pr) de tricloreto de praseodímio hidratado ($\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) são



suspensos em 15 ml de água e a solução é arrefecida a 0°C. A solução assim obtida é adicionada a 100 ml de hexano contendo 5,4 ml ($31,8 \times 10^{-3}$ moles) de di-n-butilamina, saturada a 0°C com dióxido de carbono.

A mistura de duas fases (aquosa/orgânica) é mantida sob leve agitação durante 10 minutos a 0°C.

A fase de hexano é então separada da fase aquosa congelada. Da evaporação do hexano são recuperados 1,5 g de um sólido, correspondendo a $\text{Pr}_2(\text{O})(\text{O}_2\text{CNBu}_2)_4$, possuindo um teor em praseodímio de 28,9% [calculado para $\text{Pr}_2(\text{O})(\text{O}_2\text{CNBu}_2)_4:\text{Pr} = 28,6\%$]. O rendimento, calculado sobre o praseodímio utilizado na reacção, é de 68%.

Exemplo 3

Preparação de uma solução em hexano de carbamato de hólmio possuindo a fórmula mínima $\text{Ho}_2(\text{O})_2(\text{O}_2\text{CNBu}_2)_2$.

Seguindo o mesmo procedimento operatório, tal como no Exemplo 1, 0,96 g ($5,07 \times 10^{-3}$ grama/átomo de Ho) de óxido de hólmio (Ho_2O_3) são suspensos em 15 ml de água contendo $15,2 \times 10^{-3}$ equivalentes de HCl. A solução, após arrefecimento a 0°C, é adicionada a 100 ml de hexano contendo 6,1 ml (36×10^{-3} moles) de di-n-butilamina saturada a 0°C com dióxido de carbono.

A mistura de duas fases (aquosa/orgânica) é mantida sob leve agitação durante 30 minutos a 0°C.

A fase de hexano é então separada da fase aquosa congelada. A partir da evaporação do hexano são recuperados 0,92 g de um sólido, correspondendo a $\text{Ho}_2(\text{O})_2(\text{O}_2\text{CNBu}_2)_2$, possuindo um teor em hólmio de 41,0% e em CO_2 de 13,5%. O rendimento, calculado sobre o hólmio utilizado na reacção, é de 45%.

Exemplo 4

Preparação de uma solução em heptano de carbamato de cobre possuindo a fórmula $\text{Cu}(\text{NHPr}_2)_2(\text{OCONPr}_2)_2$.

Seguindo o mesmo procedimento operatório, tal como no Exemplo 1, 1,11 g ($6,5 \times 10^{-3}$ grama/átomo de Cu) de cloreto de cobre hidratado ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) são suspensos em 20 ml de água e a solução é mantida a temperatura ambiente. A solução é adicionada a

100 ml de heptano contendo 8,9 ml (65×10^{-3} moles) de di-n-propilamina saturada, a temperatura ambiente, com dióxido de carbono.

A mistura de duas fases (aquosa/orgânica) é mantida sob leve agitação durante 48 horas a temperatura ambiente.

A fase de heptano é então separada da fase aquosa por meio de um funil de separação, seca sobre 2,0 g de sulfato de sódio e depois evaporada a temperatura ambiente com uma bomba de vácuo (1,33 Pa). A partir da evaporação do heptano são recuperados 2,9 g de um sólido que corresponde a $\text{Cu}(\text{NHPr}_2)_2(\text{OCONPr}_2)_2$, possuindo um teor em cobre de 10,8% [calculado para $\text{Cu}(\text{NHPr}_2)_2(\text{OCONPr}_2)_2:\text{Cu} = 11,5\%$]. O rendimento, calculado sobre o cobre utilizado na reação, é de 76%.

Exemplo 5

Preparação de uma solução em heptano de carbamato de cobalto possuindo a fórmula $\text{Co}(\text{OCONBu}_2)_2$.

Seguindo o mesmo procedimento operatório, tal como no Exemplo 1, 1,36 g ($5,7 \times 10^{-3}$ grama/átomo de Co) de cloreto de cobalto hidratado ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) são suspensos em 30 ml de água e a solução é arrefecida a 0°C. A solução é adicionada a 100 ml de heptano contendo 9,7 ml ($57,1 \times 10^{-3}$ moles) de di-n-butilamina saturada, a 0°C, com dióxido de carbono.

A mistura de duas fases (aquosa/orgânica) é mantida sob leve agitação durante 3 minutos a 0°C.

A fase de heptano é então separada da fase aquosa por meio de um funil de separação, seca sobre 2,0 g de sulfato de sódio e depois evaporada a temperatura ambiente com uma bomba de vácuo (1,33 Pa). A partir da evaporação do heptano são recuperados 1,72 g de um sólido que corresponde a $\text{Co}(\text{OCONBu}_2)_2$, possuindo um teor em cobalto de 14,9% [calculado para $\text{Co}(\text{OCONBu}_2)_2:\text{Co} = 14,6\%$]. O rendimento, calculado sobre o cobalto utilizado na reação, é de 76%.



Exemplo 6

Preparação de uma solução em heptano de carbamato de níquel possuindo a fórmula $\text{Ni}(\text{OCONBu}_2)_2$.

Seguindo o mesmo procedimento operatório, tal como no Exemplo 5, 1,12 g ($4,7 \times 10^{-1}$ grama/átomo de Ni) de cloreto de níquel hidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) são suspensos em 10 ml de água e a solução é arrefecida a 0°C . A solução é adicionada a 100 ml de heptano contendo 9,0 ml (53×10^{-3} moles) de di-n-butilamina saturada, a 0°C , com dióxido de carbono.

A mistura de duas fases (aquosa/orgânica) é mantida sob leve agitação durante 3 minutos a 0°C .

A fase de heptano é então separada da fase aquosa por meio de um funil de separação, seca sobre 2,0 g de sulfato de sódio e depois evaporada a temperatura ambiente com uma bomba de vácuo (1,33 Pa). A partir da evaporação do heptano são recuperados 1,2 g de um sólido que corresponde a $\text{Ni}(\text{OCONBu}_2)_2$, possuindo um teor em níquel de 15,0% [calculado para $\text{Ni}(\text{OCONBu}_2)_2:\text{Ni} = 14,6\%$]. O rendimento, calculado sobre o níquel utilizado na reacção, é de 65%.

Exemplo 7

Preparação de uma solução em heptano de carbamato de urânio possuindo a fórmula mínima $\text{U}_2(\text{O})(\text{OCONBu}_2)_6$.

Seguindo o mesmo procedimento operatório, tal como no Exemplo 1, 2,8 g ($7,3 \times 10^{-3}$ grama/átomo de U) de cloreto de urânio (UCl_4) são suspensos em 20 ml de água e a solução é arrefecida a 0°C . A solução é adicionada a 100 ml de heptano contendo 12,4 ml ($73,0 \times 10^{-3}$ moles) de di-n-butilamina saturada, a 0°C , com dióxido de carbono.

A mistura de duas fases (aquosa/orgânica) é mantida sob leve agitação durante 30 minutos a 0°C .

A fase de heptano é então separada da fase aquosa por meio de um funil de separação, seca sobre 2,0 g de sulfato de sódio e depois evaporada a temperatura ambiente com uma bomba de vácuo (1,33 Pa). A partir da evaporação do heptano são recuperados 3,9 g de um sólido de cor verde que corresponde a $\text{U}_2(\text{O})(\text{OCONBu}_2)_6$, possuindo um teor em urânio de 30,5% [calculado para $\text{U}_2(\text{O})(\text{OCONBu}_2)_6:\text{U} = 31,2\%$]. O rendimento, calculado sobre o



urânio utilizado na reacção, é de 68%.

Exemplo 8

Preparação de uma solução em tolueno de carbamato de crómio possuindo a fórmula $\text{Cr}_2(\text{NHBu}_2)_2(\text{OCONBu}_2)_4$.

Todas as operações são realizadas sob uma corrente de azoto, de acordo com a bem conhecida técnica de vácuo-azoto.

1,02 g ($8,3 \times 10^{-3}$ grama/átomo de Cr) de cloreto de crómio (CrCl_2) são carregados num tubo de ensaio Schlenk de 50 ml, contendo 15 ml de água desarejada e a solução é arrefecida a 0°C .

100 ml de tolueno e 4,0 ml ($23,6 \times 10^{-3}$ moles) de di-n-butilamina saturada são adicionados, por esta ordem, a um segundo tubo de ensaio Schlenk, e o tubo de ensaio é então arrefecido num banho a 0°C . Uma corrente de dióxido de carbono é passada através de um tubo de vidro, terminando num septo poroso, mergulhado na solução de tolueno até à saturação. A solução aquosa de cloreto de crómio é adicionada a esta solução.

A mistura de duas fases (aquosa/orgânica) é mantida sob leve agitação durante 5 minutos a 0°C .

O tubo de ensaio é depois imerso num banho frio a -20°C , a camada aquosa é congelada e a fase de tolueno é recuperada, seca sobre 2,0 g de sulfato de sódio durante 2 horas e depois filtrada. O filtrado é evaporado sob vácuo (1,33 Pa) e são recuperados 1,88 g de um sólido de cor vermelho-negro que corresponde a $\text{Cr}_2(\text{NHBu}_2)_2(\text{OCONBu}_2)_4$, possuindo um teor em crómio de 9,2% [calculado para $\text{Cr}_2(\text{NHBu}_2)_2(\text{OCONBu}_2)_4:\text{Cr} = 9,9\%$]. O rendimento, calculado sobre o crómio utilizado na reacção, é de 40%.

Exemplo 9

Preparação de uma solução em tolueno de carbamato de titânio possuindo a fórmula mínima $\text{Ti}_3(\text{O})(\text{OCONBu}_2)_7$.

É realizado o mesmo procedimento, tal como levado a cabo no Exemplo 8.

0,51 g ($3,31 \times 10^{-3}$ grama/átomo de Ti) de cloreto de titânio (TiCl_3) são carregados num tubo de ensaio Schlenk de 50 ml, contendo 10 ml de água desarejada e a solução é

arrefecida a 0°C.

100 ml de tolueno e 10,0 ml ($58,9 \times 10^{-3}$ moles) de di-n-butilamina são adicionados, por esta ordem, a um segundo tubo de ensaio Schlenk, e o tubo de ensaio é então arrefecido num banho a 0°C. Uma corrente de dióxido de carbono é passada através de um tubo de vidro terminando num septo poroso, mergulhado na solução de tolueno até à saturação. A solução aquosa de cloreto de titânio é adicionada a esta solução.

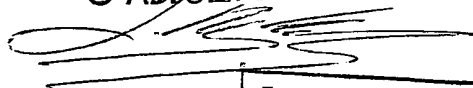
A mistura de duas fases (aquosa/orgânica) é mantida sob leve agitação durante 5 minutos a 0°C. Forma-se uma solução semi-sólida, que é deixada durante 10 horas a temperatura ambiente. Depois deste período de tempo, a camada de tolueno torna-se azul escura.

Continuando a operar sob azoto, a mistura é transferida para um tubo de ensaio de vidro para centrifugação, equipado com uma tampa. Após centrifugação durante 15 minutos, a camada superior de tolueno, que é intensamente corada de azul, é separada por sifão e são adicionados 2,0 g de sulfato de sódio. Após 2 horas a mistura é filtrada e o solvente é eliminado por evaporação sob vácuo (1,33 Pa).

São recuperados 0,7 g de um sólido de cor azul-negro possuindo um teor em titânio de 10,1%. O rendimento, calculado sobre o titânio utilizado na reacção, é de 42%.

Lisboa, 12. MAR 2001

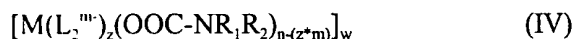
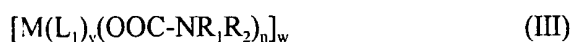
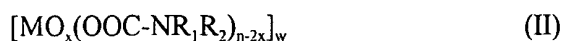
Por ENICHEM S.p.A.
- O AGENTE OFICIAL -
O ADJUNTO



Eng.º ANTÓNIO JOÃO
DA CUNHA FERREIRA
Ag. Of. Pr. Ind.
Rua das Flores, 74-4.º
1200-195 LISBOA

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a preparação de soluções de carbamatos de metal substituídos com N-alquilo, possuindo as fórmulas gerais (I), (II), (III) e (IV):



em que:

- M representa um metal pertencendo aos grupos 2 e 14 da Tabela Periódica dos Elementos adoptada pela IUPAC;
- L_1 representa uma molécula neutra capaz de se ligar por si ao metal M, com uma ligação de coordenação, sem por em perigo a estabilidade do próprio carbamato;
- L_2^{m-} representa halogenetos, nitratos, sulfatos, acetatos;
- R_1 e R_2 , iguais ou diferentes, representam um radical orgânico contendo de 1 a 20 átomos de carbono;
- n representa o estado de oxidação do metal;
- x representa um inteiro ou fracção entre 0,25 e n-1;
- y representa um inteiro ou fracção entre 0,25 e 3;
- z representa um inteiro ou fracção entre 0,25 e n-1;
- w representa um inteiro dentro da gama de 1 a 12;
- m representa um inteiro entre 1 e 3;

caracterizado por uma solução aquosa do sal do metal, do qual se pretende obter o correspondente carbamato, ser feita reagir com uma solução orgânica consistindo em um solvente aprótico e uma amina secundária possuindo a fórmula geral (V):



em que R_1 e R_2 possuem o mesmo significado definido anteriormente, saturada com dióxido de carbono.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, em que os radicais orgânicos R_1 e R_2



nas fórmulas gerais (I) a (IV) são radicais alquilo, cicloalquilo, arilo, arilalquilo ou alquilarilo.

3. Processo de acordo com a reivindicação 2, em que os radicais orgânicos R_1 e R_2 possuem de 2 a 10 átomos de carbono.

4. Processo de acordo com qualquer reivindicação antecedente, em que os radicais orgânicos R_1 e R_2 são metilo, etilo, propilo, n-butilo, isopropilo, isobutilo, n-hexilo, ciclohexilo, metilciclo-hexilo, fenilo, benzilo, etilfenilo, feniletilo, xililo.

5. Processo de acordo com qualquer reivindicação antecedente, em que os metais pertencentes aos grupos 2 a 14 do sistema periódico são titânio, vanádio, crômio, ferro, cobalto, níquel, cobre, prata, zircônio, nióbio, neodímio, disprósio, gadolínio, samário, praseodímio, urânio.

6. Processo de acordo com qualquer reivindicação antecedente, em que os ligandos neutros L_1 são aminas ou fosfinas orgânicas e nitrilos orgânicos.

7. Processo de acordo com a reivindicação 6, em que os ligandos neutros L_1 são aminas e nitrilos orgânicos.

8. Processo de acordo com qualquer reivindicação antecedente, em que os ligandos aniônicos L_2^{m-} são halogenetos, sulfatos e acetatos.

9. Processo de acordo com qualquer reivindicação antecedente, em que os sais de metal são sais de metal formados a partir de ácidos minerais ou ácidos orgânicos.

10. Processo de acordo com a reivindicação 9, em que os sais minerais são halogenetos, sulfatos, fosfatos.

11. Processo de acordo com a reivindicação 9, em que os sais orgânicos são acetatos, formatos, propionatos.

12. Processo de acordo com a reivindicação 9, em que os sais de metal são cloreto de titânio ($TiCl_3$), cloreto de crômio ($CrCl_2$), cloreto ferroso ($FeCl_2$), cloreto férrico ($FeCl_3$), cloreto de cobalto ($CoCl_2$), cloreto de níquel ($NiCl_2$), acetato de cobre ($Cu(CH_3COO)_2$), $LnCl_3$, em que Ln representa um lantanídeo, *i.e.* um metal com um número atômico entre 57



e 71, AcCl_4 , em que Ac representa um actínídeo, *i.e.* um metal com um número atómico entre 89 e 103, ou as suas formas hidratadas.

13. Processo de acordo com a reivindicação 12, em que o lantanídeo é neodímio ou prascodímio.

14. Processo de acordo com a reivindicação 12, em que o actínídeo é tório ou urânio.

15. Processo de acordo com qualquer reivindicação antecedente, em que o solvente aprótico é seleccionado a partir de hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos alifáticos clorados, hidrocarbonetos aromáticos, éteres ou misturas de dois ou mais dos solventes anteriores.

16. Processo de acordo com a reivindicação 15, em que os hidrocarbonetos alifáticos são pentano, hexano, octano, decano.

17. Processo de acordo com a reivindicação 16, em que o hidrocarboneto alifático é hexano.

18. Processo de acordo com a reivindicação 15, em que o hidrocarboneto alifático clorado é cloreto de metileno.

19. Processo de acordo com a reivindicação 15, em que os hidrocarbonetos aromáticos são benzeno ou tolueno.

20. Processo de acordo com a reivindicação 15, em que o éter é éter dietílico.

21. Processo de acordo com qualquer reivindicação antecedente, em que as aminas secundárias possuindo a fórmula geral (V) são dietilamina, di-n-propilamina, di-isopropilamina, di-n-butilamina, di-sec-butilamina, di-n-pentilamina, di-n-hexilamina, di-ciclo-hexilamina.

22. Processo de acordo com a reivindicação 21, em que as aminas são di-n-propilamina e di-n-butilamina.

23. Processo de acordo com qualquer reivindicação antecedente, em que a solução aquosa do sal de metal é preparada a uma concentração entre 10^{-2}M e 10^1M .

24. Processo de acordo com a reivindicação 23, em que a solução aquosa do sal de metal é preparada a uma concentração entre $10^{-1}M$ e $1M$.

25. Processo de acordo com qualquer reivindicação antecedente, em que a solução aquosa do sal de metal é levada a uma temperatura entre $-5^{\circ}C$ e $+25^{\circ}C$.

26. Processo de acordo com a reivindicação 25, em que a solução aquosa do sal de metal é levada a uma temperatura de $0^{\circ}C$.

27. Processo de acordo com qualquer reivindicação antecedente, em que a solução da amina secundária possuindo a fórmula geral (V) no solvente aprótico é preparada a uma concentração entre $10^{-1}M$ e $1M$.

28. Processo de acordo com qualquer reivindicação antecedente, em que a solução da amina secundária possuindo a fórmula geral (V) no solvente aprótico é levada a uma temperatura entre $-15^{\circ}C$ e $+25^{\circ}C$.

29. Processo de acordo com a reivindicação 28, em que a solução da amina secundária possuindo a fórmula geral (V) no solvente aprótico é levada a uma temperatura entre $-15^{\circ}C$ e $0^{\circ}C$.

30. Processo de acordo com qualquer reivindicação antecedente, em que a solução da amina secundária possuindo a fórmula geral (V) no solvente aprótico é saturada com dióxido de carbono.

31. Processo de acordo com qualquer reivindicação antecedente, em que a solução aquosa do sal de metal é adicionada à solução da amina secundária possuindo a fórmula geral (V) no solvente aprótico e saturada com dióxido de carbono.

32. Processo de acordo com a reivindicação 31, em que as duas soluções são mantidas em contacto, sob leve agitação, durante um tempo entre alguns minutos e vários dias, a uma temperatura entre $-15^{\circ}C$ e $+25^{\circ}C$.

33. Processo de acordo com a reivindicação 32, em que as duas soluções são mantidas em contacto, sob leve agitação, durante um tempo entre alguns minutos e vários dias, a uma temperatura entre $-15^{\circ}C$ e $0^{\circ}C$.

34. Processo de acordo com qualquer reivindicação antecedente, em que a razão molar entre o sal de metal e a amina utilizada na reacção está entre 2 e 15.

Lisboa, : 2001

Por ENICHEM S.p.A.
- O AGENTE OFICIAL -

O ADJUNTO



Eng.º ANTÓNIO JOÃO
DA CUNHA FERREIRA
Ag. Of. Pr. Ind.
Rua das Flores, 74-4.º
1200-195 LISBOA