

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**COMPLEXOS CATIÔNICOS DE NÍQUEL NA FORMAÇÃO
CATALÍTICA DE LIGAÇÕES CARBONO-CARBONO**

VIVIANE FASSINA

Tese para obtenção do título de Doutor em Química

Porto Alegre, setembro de 2004.

DECLARAÇÃO DE AUTORIA

O trabalho descrito na presente tese foi realizado no Laboratório de Reatividade e Catálise, sob a orientação de Professor Doutor Adriano Lisboa Monteiro, no período de agosto de 1999 a setembro de 2001, inteiramente pela autora, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Porto Alegre, setembro de 2004.

Viviane Fassina

Para *Marcus*, no dia do seu aniversário.

AGRADECIMENTOS

Ao Marcus, por tudo e pelas coisas que não tem preço.

Ao Prof. Dr. Adriano Lisboa Monteiro pela orientação, por estar sempre disponível para falar de trabalho e por ter tido tantas idéias diferentes e ter me feito desenvolvê-las.

Aos Profs. Drs. Vinícius Calliman, André Arigony Souto, Renato Paim Halfen e Roberto Fernando de Souza pela participação como banca examinadora.

À Prof^a. Dr^a. Raquel dos Santos Mauler pelas análises de Ressonância Magnética de ¹³C dos polímeros.

Ao colega Fábio Motta pelas análises de Cromatografia de permeação em gel dos polímeros.

À Carolina Ramminger, pela inestimável ajuda na execução deste trabalho e com quem eu sempre pude contar.

Aos colegas do setor de toxicologia do Laboratório de Perícias do IGP e ao Perito Criminalístico Fábio das Neves Leite, chefe do laboratório, por todo apoio e compreensão.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA NO PERÍODO DE EXECUÇÃO DESTE TRABALHO

PUBLICAÇÕES EM PERIÓDICOS INTERNACIONAIS:

- **η^3 benzyl-niquel-diimine complex: Synthesis and catalytic properties in ethylene polymerization**

Viviane Fassina, Carolina Ramminger, Raquel Santos Mauler, Marcus Seferin, Roberto Fernando de Souza, and Adriano Lisboa Monteiro

Macromolecular Rapid Communication, **2003**, *24*, 667.

- **Nickel Catalyzed Hydrovinilation of Arylethylenes: General Method of Synthesis of α -arylpropionic Acids Intermediates**

Viviane Fassina, Carolina Ramminger, Marcus Seferin and Adriano L. Monteiro

Tetrahedron, **2000**, *56*, 7403.

- **Transition-Metal Catalyzed Synthesis of Ketoprofen**

Carolina Ramminger, Danilo Zim, Vanusa R Lando, Viviane Fassina and Adriano Lisboa Monteiro

Journal of the Brazilian Chemical Society., **2000**, *11*, 105.

TRABALHOS COMPLETOS PUBLICADOS EM CONGRESSOS

- **Hidrovinilação Enantiosseletiva de Estireno Catalisada por um Complexo Dicatiônico de Níquel**

Josephine Orso, Viviane Fassina, Carolina Ramminger, Marcus Seferin e Adriano Lisboa Monteiro

Trabalhos Técnicos do 10º Congresso Brasileiro de Catálise, Salvador, 1999, Vol 2, p 443 -447

- **Síntese de intermediários de ácidos α -aril-propiónicos via hidrovinilação catalítica seletiva de ariletilenos**

Viviane Fassina¹, Carolina Ramminger¹, Adriano Lisboa Monteiro^{1*}.

Trabalhos Técnicos do 11º Congresso Brasileiro de Catálise/ 1º Congresso de Catálise do Mercosul, Bento Gonçalves, 2001.

- **Polimerização de etileno catalisada por novo complexo Ni-diimina**

Viviane Fassina, Carolina Ramminger, Roberto Fernando de Souza e Adriano Lisboa Monteiro*.

Trabalhos Técnicos do 11º Congresso Brasileiro de Catálise/ 1º Congresso de Catálise do Mercosul, Bento Gonçalves, 2001.

SUMÁRIO

SUMÁRIO	III
LISTA DE FIGURAS	V
LISTA DE TABELAS:	VIII
ABREVIATURAS	IX
RESUMO	X
ABSTRACT	XI
1 INTRODUÇÃO	12
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 HIDROVINILAÇÃO CATALÍTICA DE OLEFINAS	15
2.1.1 Hidrovinilação catalítica de ariletilenos	16
2.1.2 Mecanismo da hidrovinilação.....	19
2.1.3 Aplicações dos compostos 3- <i>aryl</i> -1-butenos	24
2.1.4 Hidrovinilação catalítica enantiosseletiva	28
2.2 POLIMERIZAÇÃO DE α -OLEFINAS CATALISADA POR COMPLEXOS DE NÍQUEL.....	33
3 PARTE EXPERIMENTAL	37
3.1 REAÇÕES DE HIDROVINILAÇÃO	37
3.1.1 Ensaio típico de Hidrovinilação	37
3.1.2 Quantificação dos produtos de hidrovinilação:	39
3.1.3 Caracterização dos produtos de hidrovinilação:	39
3.1.4 Oxidação dos produtos de hidrovinilação - obtenção dos ácidos α - <i>aryl</i> propiônicos	44
3.2 REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO	45
3.2.1 Síntese do catalisador $[(\eta^5\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni-dimina}][\text{PF}_6]$	45
3.2.2 Ensaio típico de polimerização do etileno:.....	46
3.2.3 Caracterização dos polímeros:.....	46
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
4.1 REAÇÕES DE HIDROVINILAÇÃO.....	48
4.1.1 Considerações iniciais	48
4.1.2 Hidrovinilação do estireno	49
4.1.3 Hidrovinilação de ariletilenos	52
4.1.4 Hidrovinilação assimétrica do estireno.....	58
4.1.5 Hidrovinilação de outros substratos.....	63
4.2 REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO.....	65

4.2.1	<i>Considerações iniciais</i>	65
4.2.2	<i>Polimerização do 3-fenil-1-buteno</i>	65
4.2.3	<i>Polimerização do etileno</i>	68
5	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Exemplo de reação de codimerização de olefinas.....	12
Figura 2 – Exemplos de reações de acoplamento cruzado (D = substituinte).....	13
Figura 3– Reação de hidrovinição.....	15
Figura 4 – Hidrovinição de ariletilenos com sistema catalítico proposto por RajanBabu	18
Figura 5 - Hidrovinição do norborneno com sistema catalítico proposto por RajanBabu.....	18
Figura 6 – Catalisador de Keim para hidrovinição de ariletilenos.....	19
Figura 7 - Formação da espécie cataliticamente ativa e mecanismo proposto para a hidrovinição seletiva do estireno catalisada pelo sistema $[(\eta^3\text{-alil})\text{NiX}]_2/\text{fosfina}/\text{organoalumínio}^{11}$	20
Figura 8 – Possíveis produtos formados na hidrovinição de estireno catalisada por Ni-hidreto	21
Figura 9- Produtos formados na hidrovinição do norbornadieno, catalisada por complexos de níquel ou cobalto ($\text{M}(\text{acac})_x/\text{DPPE}/\text{Al}_2\text{Et}_x\text{Cl}_{(6-x)}$, onde $\text{M}=\text{Co}$ ou Ni ; $\text{X}=2,3$ ou 4 e $\text{cat} =$ catalisador).....	22
Figura 10 - Estados de transição propostos para as etapas de β -eliminação e inserção, empregando-se catalisadores modificados pelo uso de fosfinas	23
Figura 11 – Ácidos α -arilpropiônicos, antiinflamatórios não esteroidais.....	25
Figura 12 - Processo Boots para a produção do Ibuprofeno	25
Figura 13 – Processo Monsanto para a produção de Ibuprofeno	26
Figura 14 - Síntese catalítica do Ibuprofeno.....	27
Figura 15 - Polimerização isotática do (R)-(-)-3-fenil-1-buteno	27
Figura 16 – Catalisador de Wilke (forma dimérica).....	28
Figura 17 - Ligantes quirais empregados na hidrovinição assimétrica de ariletilenos catalisada por complexos de paládio	29
Figura 18 – Hidrovinição assimétrica do 6-metóxi-2-vinil-naftaleno	30
Figura 19 – Ligantes dialquilfosfolanos. (a) monofosfina não hemi-lábil. (b) monofosfina hemi-lábil.....	30
Figura 20 - Ligantes quirais. (a) fosforamidita quiral. (b) diarilfosfinito de 2-acetamido-2-deoxiglicopiranosídeo	31
Figura 21 – Reprodução do modelo de estado de transição (“51”), proposto por RajanBabu, para justificar a indução assimétrica pela sistema $(\eta^3\text{-alil})\text{NiBr}_2 / (\text{R})\text{-MOP} / \text{BARF}^{30}$	32
Figura 22 – Ligantes fosfolano-acetal na hidrovinição assimétrica do 4-isobutilestireno	33
Figura 23 – Posições axiais (Ax) e equatoriais (Eq) do complexo níquel-diimina.....	34

Figura 24 – Mecanismo da polimerização catalisada por complexos do tipo níquel-diimina, empregando cocatalisador organoalumínio.....	35
Figura 25 - Substratos empregados nas reações de hidrovinição	38
Figura 26 - Produtos possíveis na hidrovinição do estireno	49
Figura 27 - Cromatograma dos produtos da hidrovinição do estireno, empregando o sistema $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2 / \text{AlEt}_2\text{Cl} / \text{PPh}_3$ sob condições não otimizadas	50
Figura 28 – Cromatograma dos produtos da hidrovinição do estireno, empregando o sistema $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2 / \text{AlEt}_2\text{Cl} / \text{PPh}_3$ sob condições otimizadas.....	51
Figura 29 – Cromatograma dos produtos da hidrovinição da 4-vinil-benzofenona, empregando o sistema $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2 / \text{AlEt}_2\text{Cl} / \text{PPh}_3$, em presença de estireno e após alteração da ordem de adição dos reagentes.....	55
Figura 30 – Mecanismo proposto para a hidrovinição seletiva do estireno	56
Figura 31 – Hidrovinição do α -metilestireno	57
Figura 32 – Hidrovinição do indeno.....	57
Figura 33 – Síntese de ácidos α -arilpropiónicos	58
Figura 34 – Ligantes quirais comerciais empregados	60
Figura 35 - Cromatograma dos produtos da hidrovinição enantiosseletiva do estireno, empregando o sistema $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2 / \text{AlEt}_2\text{Cl} / \text{PPFA}$. No detalhe, a resolução cromatográfica dos enantiômeros obtidos (e.e. = 38 %).	62
Figura 36 – Quimiosseletividade na hidrovinição do norborneno	64
Figura 37 – Cromatograma dos produtos da hidrovinição do norborneno, empregando o sistema $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2 / \text{AlEt}_2\text{Cl} / \text{PPh}_3$. (A) representa os isômeros de massa molar = 122 g/mol (Figura 12). (B) representa os isômeros de massa molar = 150 g/mol, produtos da hidrovinição dos isômeros (A). (C) representa isômeros de massa molar = 216 g/mol, codímeros do norborneno com isômeros (A).	64
Figura 38 – Síntese do complexo catiônico níquel-benzil-DAD	67
Figura 39 - Catalisador sintetizado por Bazan.....	68
Figura 40 - Caracterização dos polímeros por espectroscopia no infravermelho. A) Espectro no I.V. de um polietileno de baixa densidade (PEBD) comercial. B) Espectro no I.V. típico dos polímeros produzidos ao se utilizar o sistema $[(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{-Ni-DAD}]\text{PF}_6$ (1)/metilaluminoxana (MAO) na polimerização do etileno.	72
Figura 41 - Termograma típico adquirido por Calorimetria Diferencial de Varredura de um polímero obtido ao se utilizar o sistema $[(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{-Ni-DAD}]\text{PF}_6$ (1)/metilaluminoxana (MAO) na polimerização do etileno.....	73

Figura 42 - Espectro de RMN de ^{13}C típico de um polímero obtido ao se utilizar o sistema $[(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{-Ni-DAD}]\text{PF}_6$ (1)/metilaluminoxana (MAO) na polimerização do etileno. 74

LISTA DE TABELAS:

Tabela I - Otimização das condições reacionais para obtenção seletiva de 3-fenil-1-buteno ^{a,b}	51
Tabela II– Hidrovinilação do estireno catalisada por $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2 / \text{AlEt}_2\text{Cl} / \text{PPh}_3^a$	52
Tabela III – Hidrovinilação de ariletilenos catalisadas pelo sistema $\text{Ni}(\text{MeCN})_6[\text{BF}_4]_2 / \text{AlEt}_2\text{Cl} / \text{PPh}_3$, sob condições otimizadas ^a	53
Tabela IV – Hidrovinilação do estireno empregando ligantes bidentados ^a	59
Tabela V – Hidrovinilação do estireno catalisada por complexos catiônicos de Ni e Pd ^a	60
Tabela VI - Influência do ligante quiral na hidrovinilação assimétrica do estireno ^a	61
Tabela VII – Condições reacionais usadas na polimerização do 3-fenil-1-buteno empregando-se o sistema $(\text{DAD})\text{NiCl}_2 / \text{MAO}^a$	66
Tabela VIII - Influência da temperatura no desempenho do sistema $[(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{-Ni-DAD}]\text{PF}_6$ (1)/metilaluminoxana (MAO) na polimerização do etileno ^a	69
Tabela IX - Efeito da variação da relação $[\text{Al}]/[\text{Ni}]$ no desempenho do sistema $[(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{-Ni-DAD}]\text{PF}_6$ (1)/metilaluminoxana (MAO) na polimerização do etileno ^a	70
Tabela X - Influência do solvente no desempenho do sistema $[(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{-Ni-DAD}]\text{PF}_6$ (1)/metilaluminoxana (MAO) na polimerização do etileno ^a	70
Tabela XI- Identificação e quantificação das ramificações dos polímeros obtidos por RMN de ¹³ C	75
Tabela XII - Caracterização dos polímeros obtidos na polimerização do etileno, empregando o sistema $[(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{-Ni-DAD}]\text{PF}_6$ (1)/metilaluminoxana (MAO) ^a	76

ABREVIATURAS

acac = acetilacetato

COD = ciclooctadieno

Cy = cicloexilfosfina

Et = etil

Me = metil

Mn = Peso molecular Numérico Médio

Mw = Peso Molecular Ponderal Médio

Mw/Mn = Distribuição de Peso molecular

P = cadeia de polímero

Ph = fenil

THF = Tetraidrofurano

α -diimina = ArN=C(R)C(R)=NAr

RESUMO

A reação de hidrovinilação catalítica de aríletenos empregando o sistema $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_6][\text{BF}_4]_2 / \text{AlEt}_2\text{Cl} / \text{PPh}_3$ foi otimizada a fim de se obter seletivamente e em altos rendimentos os produtos 3-aril-1-butenos, potenciais intermediários na síntese dos ácidos α -aril propiônicos. Uma série de substratos aríletenos contendo substituintes elétron-doadores, elétron-retiradores e tipo base de Lewis puderam ser seletivamente hidrovinilados, a temperatura ambiente e sob condições amenas, alterando-se as razões relativas entre os componentes do sistema e utilizando-se um protocolo adequado. Adicionalmente, a hidrovinilação de olefinas ativadas e com substituintes na porção vinílica também foi efetuada. A versão assimétrica deste sistema foi testada na hidrovinilação do estireno, empregando-se uma série de fosfinas quirais. A maior parte das fosfinas conduziu a sistemas altamente ativos. As melhores enantioseletividades foram obtidas empregando-se a (S)-N,N-dimetil-1-[(R)-2-(difenilfosfino)ferrocenil]etilamina (50 % e.e. à temperatura ambiente). Finalmente, um novo complexo catiônico de níquel contendo ligante diimina, o $[(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni-DAD}][\text{PF}_6]$ onde DAD = 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)acenaftenediimina, foi sintetizado e testado em reações de polimerização de 3-fenil-1-buteno e etileno. Os testes revelaram que o complexo era ativo apenas na polimerização do etileno, em presença de pequenas quantidades de cocatalisador metilaluminoxana (MAO) e sob condições amenas (0° a 80°C e $P_{\text{etileno}} = 1,05 \text{ atm}$). Os polímeros obtidos apresentaram baixas densidades ($0,86 - 0,89 \text{ g/cm}^3$), ausência de T_m , pesos moleculares variando entre 80 e 290 kg/mol e altos teores de ramificação.

ABSTRACT

The hydrovinylation of arylenes catalyzed by $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2 / \text{AlEt}_2\text{Cl} / \text{PPh}_3$ was modulated to obtain 3-aryl-1-butenes in high yields and selectivities. A wide variety of arylenes containing electron-donating or electron-withdrawing groups and Lewis basic group, can be hydrovinylated at room temperature and under mild conditions by changing the relative ratios of the three-component catalyst. Similar activities and selectivities were observed for *o*-, *m*- and *p*- substituted styrenes. Also, the hydrovinylation of olefins with substituents in the vinyl fragment, such as α -methylstyrene and indene, can be accomplished. The asymmetric hydrovinylation of styrene catalyzed by a dicationic nickel complex in the presence of Et_2AlCl and a series of chiral phosphorous-containing ligand was performed under mild conditions with very good activities. The best enantioselectivities were achieved using (S)-N,N-dimethyl-1-[(R)-2-(diphenylphosphino)ferrocenyl]ethylamine (50% ee. at room temperature). At last, a new cationic Ni(II) complex containing a bulky diimine ligand, the $[(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni-DAD}][\text{PF}_6]$ where DAD = 1,4-bis(2,6-diisopropylphenyl)acenaphthenediimine, was synthesized and tested in ethylene polymerization. The results have shown the system is active in the presence of small amounts of methylaluminoxane (MAO) as co-catalyst and under mild reaction conditions (temperatures between 0°C and 80°C and $P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 1,05 \text{ atm}$). The polymers so obtained showed low density (0,86 – 0,89 g/cm^3), lack of T_m , molecular weights between 80 and 290 kg/mol and extensive branching.

1 INTRODUÇÃO

A formação de novas ligações carbono-carbono ou carbono-heteroátomo é um dos objetivos fundamentais da química orgânica sintética e a incorporação seletiva de fontes abundantemente disponíveis de C, H, O e N em outros substratos constitui-se em um de seus grandes desafios. Para tanto, diversas estratégias sintéticas têm sido propostas, e entre as que despertam grande interesse estão aquelas que envolvem a aplicação de complexos de metais de transição como precursores catalíticos para reações de acoplamento carbono – carbono. Vários esforços têm sido feitos, nesse sentido, para o desenvolvimento de sistemas catalíticos que permitam a obtenção de altos níveis de quimio- regio e enantiosseletividade, com a utilização de fontes de carbono como CO, HCN, etileno ou propeno e que possam ser executadas sob condições amenas e pouco agressivas ao meio ambiente.

Neste contexto, as reações de acoplamento carbono-carbono mediadas por complexos de metais de transição poderiam ser divididas em duas classes: (a) reações de acoplamento onde duas unidades olefínicas são unidas, à semelhança de uma reação de adição, em reações de dimerização, codimerização, oligomerização e polimerização (Figura 1) e (b) reações de acoplamento onde dois grupamentos alquil, aril ou vinil, cada um ligado a um grupo funcional ou a um metal, são unidos à semelhança de uma reação de condensação. Pode-se citar a reação de Negishi, a reação de Heck, a reação de Suzuki e a reação de Kumada, entre outras, como exemplos típicos desta última classe de reações, que também é conhecida como reações de acoplamento cruzado ou Cross Coupling (Figura 2).

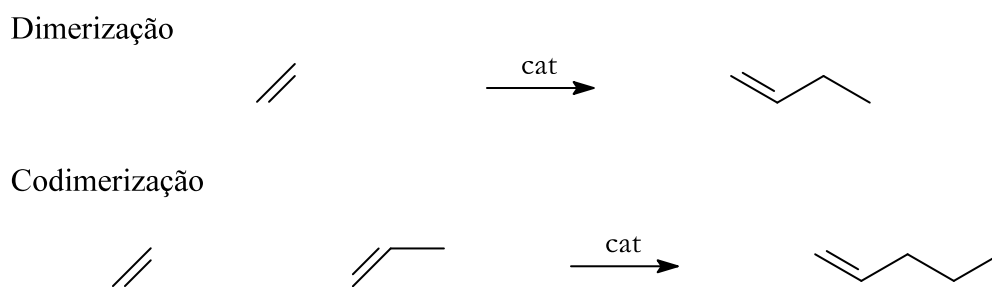


Figura 1 – Exemplo de reação de codimerização de olefinas

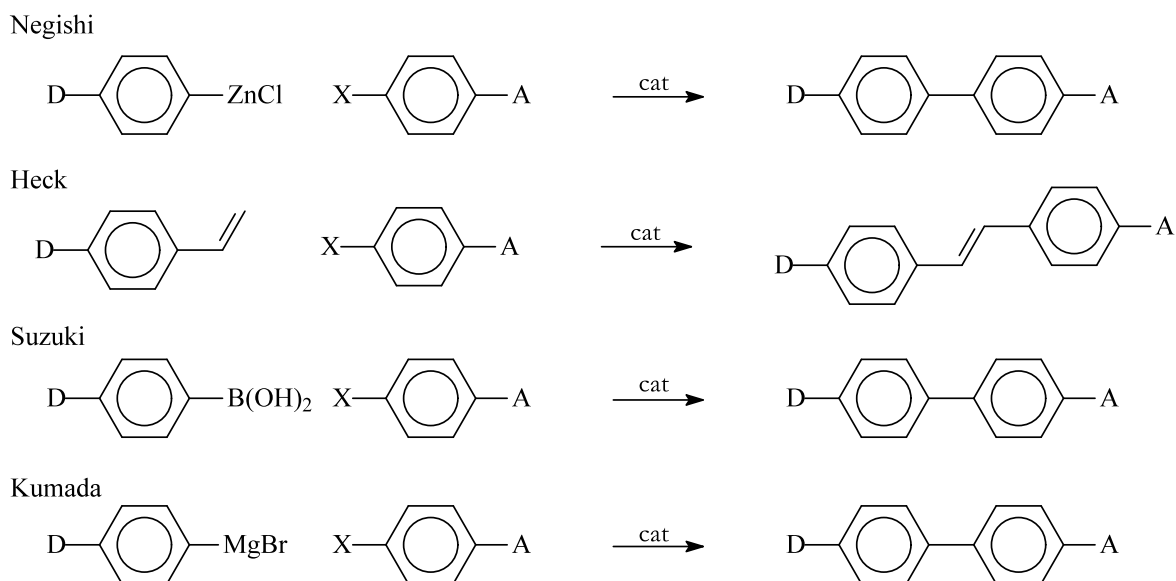


Figura 2 – Exemplos de reações de acoplamento cruzado (D, A = substituintes)

Complexos de níquel têm papel destacado em ambos os tipos de reação, sendo as reações de acoplamento do tipo oligomerização, as aplicações mais conhecidas destes complexos em reações catalíticas, provavelmente por razões históricas e econômicas.

Em nosso laboratório, a síntese de novos complexos de níquel, bem como sua utilização em reações de dimerização, oligomerização, polimerização e codimerização de olefinas, empregando sistemas homogêneos e heterogêneos, vêm sendo extensivamente estudadas.

Neste trabalho, tivemos como objetivo principal explorar a aplicação de complexos catiônicos de níquel em sistemas catalíticos para a formação de ligações carbono-carbono em dois tipos de reação: reações de hidrovinição de olefinas e reações de polimerização de olefinas.

A reação de hidrovinição de olefinas é um caso particular de codimerização, no qual uma das olefinas é o etileno. Dentre os compostos que podem ser obtidos nesta reação, destacam-se os 3-aryl-1-butenos, que podem ser utilizados potencialmente como monômeros em reações de polimerização, e como intermediários na síntese de ácidos α -arylpropiónicos, compostos largamente utilizados na indústria farmacêutica por suas propriedades antiinflamatórias, analgésicas e antipiréticas. Embora alguns ácidos α -arylpropiónicos sejam comercializados sob a forma de racematos, cabe salientar que, para alguns casos, apenas um dos enantiômeros do ácido apresenta atividade farmacológica.

Com isso em mente, propusemo-nos a aplicar o sistema catalítico $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2 / \text{AlEt}_2\text{Cl} / \text{PPh}_3$ à hidrovinição de aril-etilenos e outros substratos visando à obtenção seletiva de 3-aryl-1-butenos, e por conseguinte de um método genérico para a síntese desses intermediários.

A seguir, passamos a avaliar o potencial de indução assimétrica do sistema citado, substituindo-se o ligante trifenilfosfina por ligantes fosforados quirais comercialmente disponíveis.

Posteriormente, consideramos a utilização do produto da hidrovinilação do estireno, o 3-fenil-1-buteno, em reações de polimerização, empregando-se inicialmente o sistema catalítico (1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)acenaftenodiimina)NiCl₂ /MAO e após, o sistema catalítico [(η³-CH₂C₆H₅)Ni-(1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)acenaftenodiimina)][PF₆]/MAO, cujo precursor catalítico foi desenvolvido durante este trabalho especificamente para este fim.

Finalmente, aplicamos o complexo [(η³-CH₂C₆H₅)Ni-(1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)acenaftenodiimina)][PF₆] sintetizado em reações de polimerização de etileno, avaliando seu desempenho, tendo sido todos os produtos das reações, isolados e caracterizados pelas técnicas convencionais de análise.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, examinaremos os principais tópicos que motivaram e fundamentaram a escolha do assunto desta tese e seus respectivos objetivos, colhidos na avaliação da literatura disponível. Salientamos que, apesar de serem abordadas as reações de hidrovinição e de polimerização, esta revisão bibliográfica está centrada na reação de hidrovinição, cujo estudo envolveu os principais objetivos deste trabalho. Assim, o levantamento bibliográfico das reações de polimerização foi feito levando-se em conta a perspectiva da utilização deste tipo de reação na transformação do produto oriundo da reação de hidrovinição. Conforme o que está descrito na discussão dos resultados do presente trabalho, a busca por sistemas catalíticos para a polimerização dos produtos de hidrovinição acabou por conduzir ao desenvolvimento de um novo sistema para a polimerização de etileno. Em função deste resultado, apresentaremos, também, neste capítulo uma breve descrição de sistemas catalíticos baseados em complexos de níquel para a polimerização de etileno.

2.1 HIDROVINILAÇÃO CATALÍTICA DE OLEFINAS

A reação conhecida como hidrovinição de olefinas é uma classe particular de codimerização onde um dos co-mônômeros é o etileno (Figura 3). O termo “hidrovinição” foi criado pela analogia que esta reação apresenta com a reação de hidroformilação (adição de H/CHO a uma olefina)¹. A reação de hidrovinição é particularmente atraente no contexto das reações de formação de ligação carbono – carbono porque, por intermédio de um sistema catalítico, ambos os reagentes são incorporados no produto, e a ligação dupla resultante pode ser utilizada em transformações subseqüentes a moléculas altamente funcionalizadas. Além disso, este tipo de reação é particularmente interessante por permitir a geração de um centro quiral.

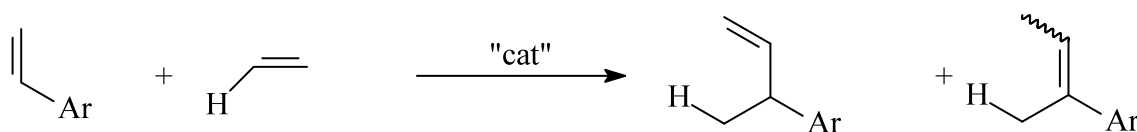


Figura 3– Reação de hidrovinição

Nos primeiros trabalhos que trataram da codimerização de estireno /etileno, empregavam-se cerca de 1000 atm de etileno e RhCl_2 ² ou RuCl_3 ³ como catalisadores. Estas reações eram sempre acompanhadas pela isomerização do produto inicialmente formado.

Desde então, vários complexos de metais de transição como Ru^{4-6} , Co^{7-10} , Pd e Ni vêm sendo testados como precursores catalíticos neste tipo de reação, sendo que os complexos a base de Ni e Pd são os mais estudados^{1:11}, como será mostrado adiante.

Tipicamente, são usados complexos catiônicos do tipo $(\eta^3\text{-alil})\text{NiX}_2$ (onde X = haleto) ativados por ácidos de Lewis¹², complexos catiônicos de Ni contendo ligantes do tipo mesitila¹³ e complexos do tipo $(\eta^3\text{-alil})\text{NiX}_2$ ¹⁴⁻¹⁷ ou $(\eta^3\text{-alil})\text{PdX}_2$ ¹⁸, onde o haleto é abstraído por um sal de prata com ânion não coordenante.

A utilização de vários tipos de compostos como substratos para a reação de hidrovinição tem sido proposta, tais como os ariletilenos, dienos, alcinos e compostos bicíclicos insaturados, sendo que alguns destes, em decorrência de uso, serão detalhados na seqüência deste capítulo.

A maior parte dos sistemas desenvolvidos envolve a realização das reações em sistemas fechados e homogêneos, existindo, contudo, exemplos de reações realizadas em líquido iônico¹⁹ e/ou fluido supercrítico²⁰⁻²² e em reator de membrana²³.

2.1.1 Hidrovinição catalítica de ariletilenos

Dentre os vários substratos utilizados nesta reação¹², destacam-se os compostos do tipo ariletileno, pois podem, através da hidrovinição, gerar intermediários de interesse para a química farmacêutica, especificamente na síntese de antiinflamatórios não esteroidais, tais como os ácidos α -aril-propiónicos^{24,25}.

Normalmente, a hidrovinição do estireno serve como reação modelo para avaliação e desenvolvimento de novos sistemas catalíticos, sendo a mesma dificultada pela isomerização do 3-aril-1-butenos inicialmente formado a uma mistura dos isômeros E/Z 2-aril-2-butenos (Figura 3) e a oligomerização de ambas as olefinas de partida.

A obtenção seletiva de 3-aril-1-butenos pode ser conseguida por via catalítica empregando-se complexos de metais de transição de Ru⁵ e, especialmente, Ni(II) e Pd(II), estes últimos sendo aqueles que formam os sistemas catalíticos mais ativos.

Os primeiros catalisadores de níquel para a hidrovinição consistiam em um complexo de níquel e um cocatalisador ácido de Lewis. Em 1965, Muller apresentava o primeiro sistema catalítico deste tipo para a codimerização entre etileno e estireno. O sistema era formado por $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{AlR}_3/\text{P}(\text{OR}')_3$, onde R e R' são grupamentos do tipo alquila. Com este catalisador obtinham-se oligômeros e uma pequena quantidade de codímeros²⁶

A maioria dos catalisadores baseados em complexos de níquel estudados para a hidrovinição de ariletilenos necessita de um cocatalisador do tipo ácido de Lewis para a formação da espécie ativa. Os compostos organoalumínio são os cocatalisadores mais empregados neste tipo de sistema, tendo sido também utilizados compostos como $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ e BBr_3 ¹.

Quanto ao controle da seletividade da reação em 3-aryl-1-butenos, o trabalho pioneiro foi apresentado por Kawata e colaboradores, cujo catalisador era composto por um complexo $[(\sigma\text{-aryl})\text{Ni}(\text{PPh}_3)\text{Br}]$ em presença de $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$, a 0°C e pressão de etileno inferior a 1 atm^{27} . Vinte anos depois, foi apresentado um sistema catalítico similar a esse, que empregava, no entanto, o complexo catiônico de níquel $[\text{Ni}(2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2)(\text{MeCN})(\text{P}(\text{CH}_2\text{Ph})_3)]^+[\text{BF}_4]^-$, na ausência de um ácido de Lewis¹³. Este sistema foi aplicado com sucesso à hidrovinição seletiva do estireno. A reação assim catalisada não pode ser conduzida a baixas temperaturas, pois resultava em conversões muito baixas nestas condições. Em temperaturas altas, ocorria a perda da seletividade em 3-fenil-1-buteno, devido à concorrência com reações de isomerização. A variação do ligante fosforado utilizado mostrou que fosfinas com ângulo de cone menor do que aquela originalmente empregada favorecia a dimerização do estireno em detrimento de sua hidrovinição. Também é importante salientar que o uso de fosfinas quelantes tornava este catalisador inativo e que, embora este catalisador fosse eficiente na hidrovinição do estireno, conduzia a baixos rendimentos para ariletilenos substituídos na porção vinila e para 2-vinilnaftaleno. A maior vantagem deste precursor catalítico catiônico é, sem dúvida, sua tolerância a substratos que contenham substituintes básicos, uma vez que já há uma ligação níquel-carbono no complexo, não sendo necessária a adição de um ácido de Lewis para a formação da espécie cataliticamente ativa. Isto foi evidenciado na detecção do 2,4,6-trimetilestireno ao final da hidrovinição do estireno, indicando o acoplamento aril/etileno e subsequente formação da espécie níquel-hidreto.

Digno de nota é o sistema catiônico que é gerado *in situ* pela reação do complexo $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{NiCl}]_2$ com um sal de prata ou com um composto alquilalumínio, em presença de um ligante eletrodador, apresentado pelo grupo de Gunter Wilke^{12;28}. Embora operando em temperaturas muito baixas, este sistema extremamente ativo conduziu a síntese seletiva de 3-aryl-1-butenos mostrando, inclusive, a capacidade de obter enantiosseletividade, o que será mostrado adiante.

Um sistema similar ao anteriormente mencionado foi apresentado por RajanBabu em 1998, empregando um catalisador enantiosseletivo na hidrovinição de diversos substratos insaturados (Figura 4)¹⁶. Para a geração da espécie cataliticamente ativa podia ser utilizado o triflato de prata ou um sal de prata com contra-íon tetraril borato, o que proporcionava a formação de um complexo catiônico tendo um contra-íon pouco coordenante. Também operando em baixas temperaturas, este sistema catalítico tem se mostrado um dos mais importantes para a hidrovinição seletiva tanto de substratos ariletilenos quanto de outros substratos olefínicos^{11;29;30}.

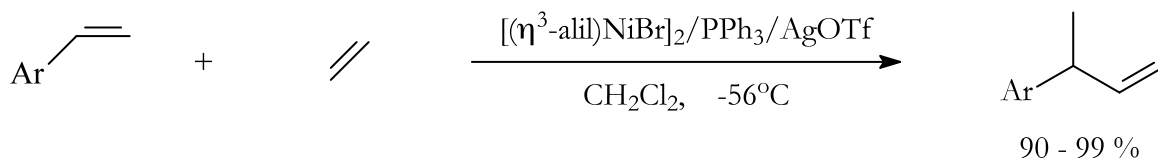


Figura 4 – Hidrovinilação de ariletilenos com sistema catalítico proposto por RajanBabu

Resultados muito interessantes²⁹ foram obtidos ao se aplicar o mesmo sistema à hidrovinilação do norborneno (Figura 5), tendo sido o tipo de produto formado determinado pela fosfina que era empregada. No caso da tricicloexilfosfina, obtinha-se quantitativamente o produto esperado da hidrovinilação (aduto norborneno/etileno 1:1), enquanto que com a trifenilfosfina chegava-se ao aduto norborneno/etileno 2:1. Esta seletividade foi creditada às diferenças entre os ângulos de cone das duas fosfinas e entre as reatividades das duas olefinas.

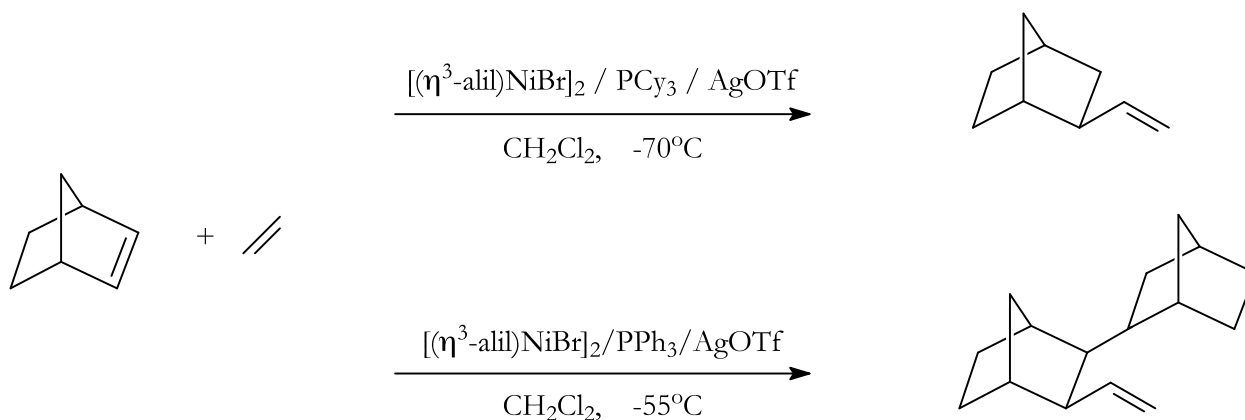


Figura 5 - Hidrovinilação do norborneno com sistema catalítico proposto por RajanBabu

As primeiras reações de hidrovinilação catalisadas por complexos de paládio levavam preferencialmente à formação de codímeros lineares. Estes sistemas eram constituídos por compostos de paládio livres de ligantes, como PdCl_2 ³¹ e $[(\text{PhCH}=\text{CH}_2)\text{PdCl}_2]$ ³². Sistemas que incorporaram ligantes eletrodoadores, como os ligantes fosforados, mostraram-se capazes de catalisar a hidrovinilação seletiva de ariletilenos. Em 1974 foi patenteado pela Mitsubishi Chemical o primeiro processo catalítico para a síntese de 3-aryl-1-butenos, envolvendo um sistema baseado em complexos catiônicos do tipo π -alil de paládio formados *in situ* e fosfinas trissubstituídas. Embora este processo não mostrasse a formação de codímeros lineares, apresentava o problema de competição entre hidrovinilação e isomerização do 3-aryl-1-buteno formado. Além disso, havia também a formação de dímeros do estireno³³.

Keim utilizou catalisadores baseados em complexos catiônicos de paládio modificados pela coordenação a um ligante hemi-lábil, do tipo P-O, como o complexo ilustrado na (Figura 6). Dentre os sistemas catalíticos apresentados nesse trabalho, aquele que mostrou o melhor desempenho permitia que se atingisse, no máximo, 68 % de conversão de estireno, com 75% de seletividade em 3-fenil-1-buteno, sendo obtidos, também, produtos de isomerização deste composto³⁴.

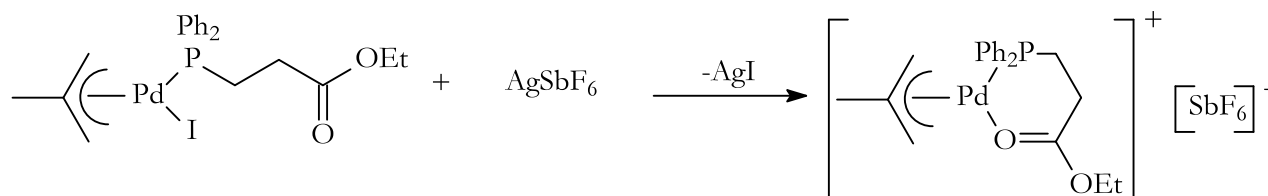


Figura 6 – Catalisador de Keim para hidrovinição de ariletilenos

O uso de complexos de paládio coordenados a fosfinas básicas, como a benzilcicloexilfenilfosfina, também retardou a isomerização do 3-fenil-1-buteno às olefinas conjugadas, termodinamicamente mais estáveis³⁵.

São poucos os exemplos de complexos de rutênio aplicados com sucesso à hidrovinição de ariletilenos. Após o trabalho pioneiro de Umezaki³, Yi e colaboradores empregaram a combinação [(PCy₃)₂(CO)Ru(Cl)H] e HBF₄.OEt₂ chegando a seletividade de até 98% em 3-fenil-1-buteno⁵.

2.1.2 Mecanismo da hidrovinição

Todas as evidências disponíveis apontam para um mecanismo envolvendo um intermediário catiônico Ni-hidreto, associado a um contra-íon fracamente coordenante^{12;27;28;36}. Tomando como exemplo um precursor catalítico do tipo [(η³-alil)NiX]₂/fosfina/organoalumínio, a espécie [Ni-H]⁺ seria formada a partir da dissociação da ligação Ni-X do complexo P-Ni-X(alil) (16 e), assistida pelo ácido de Lewis, seguida da coordenação da olefina (estireno ou etileno) ao centro metálico, com posterior inserção da mesma na ligação Ni-alil e subsequente β-eliminação de hidreto (Figura 7).

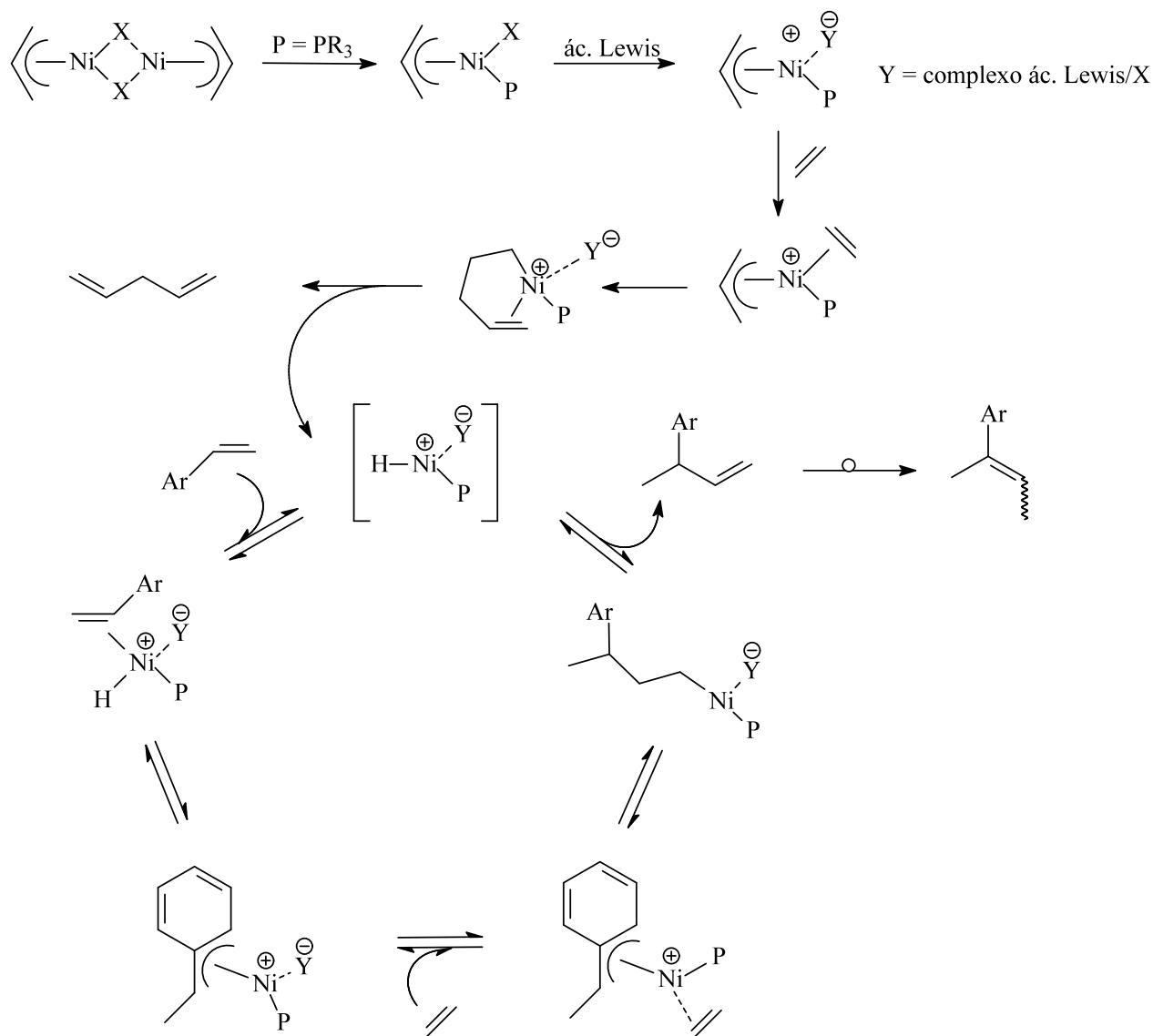


Figura 7 - Formação da espécie cataliticamente ativa e mecanismo proposto para a hidrovinição seletiva do estireno catalisada pelo sistema $[(\eta^3\text{-alil})\text{NiX}]_2/\text{fosfina}/\text{organoalumínio}$ ¹¹

A grande diversidade de produtos obtidos em uma reação de hidrovinição pode ser compreendida pela participação de uma espécie ativa deste tipo, pois os complexos metal-hidreto são apontados como espécies ativas para reações de oligomerização, dimerização, codimerização, isomerização e, em alguns casos específicos, polimerização de olefinas^{37;38}. Assim, na hidrovinição de ariletilenos uma série de produtos pode ser esperada. Além dos produtos da hidrovinição do estireno (ariletileno modelo) e alguns obtidos por reações subsequentes à esta reação, compostos oriundos de reações paralelas envolvendo a mesma espécie cataliticamente ativa, também podem ser formados, conforme é mostrado na Figura 8.

Dentre estes se destacam os compostos provenientes de reações de isomerização, cooligomerização de produtos e substratos, dimerização do etileno e polimerização térmica do estireno. Fica, assim, demonstrada a necessidade da otimização do sistema catalítico empregado para a obtenção quimio- e regioseletiva do produto desejado.

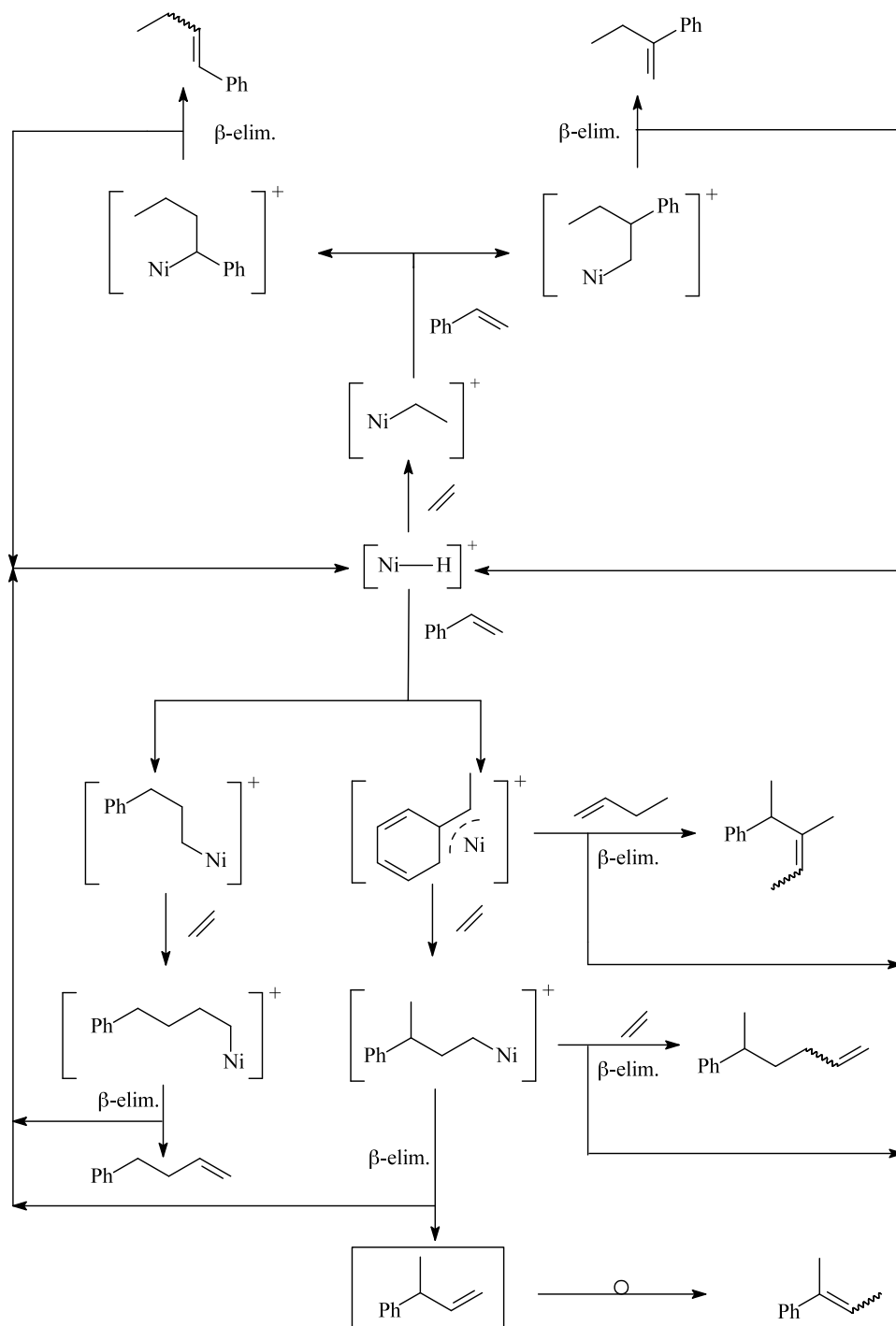


Figura 8 – Possíveis produtos formados na hidrovinação de estireno catalisada por Ni-hidreto

Os parâmetros natureza do catalisador (entendida como o complexo metálico, os ligantes que possam modificar seu comportamento e eventuais cocatalisadores) e condições reacionais empregadas influenciam marcadamente a distribuição dos produtos formados. Isto pode ser exemplificado através dos resultados obtidos por Pillai na hidrovinilação do norbornadieno (Figura 9)⁷.

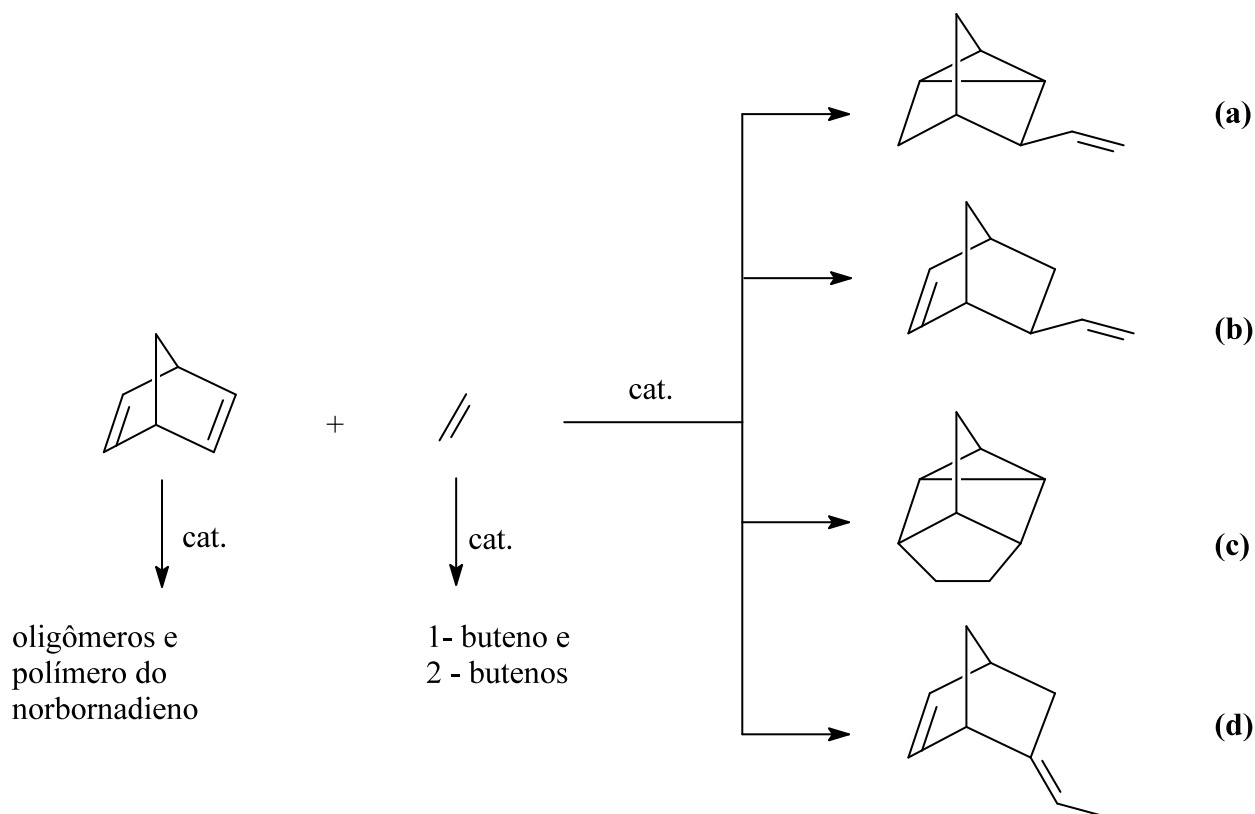


Figura 9- Produtos formados na hidrovinilação do norbornadieno, catalisada por complexos de níquel ou cobalto ($M(\text{acac})_x/\text{DPPE}/\text{Al}_2\text{Et}_x\text{Cl}_{(6-x)}$, onde $M=\text{Co}$ ou Ni ; $X=2,3$ ou 4 e $\text{cat} =$ catalisador)

Quando compostos de cobalto eram empregados, formavam-se os produtos **a** e **b**, enquanto que, a utilização de complexos de níquel, nas mesmas condições, promovia a geração dos produtos **c** e **d**. Quando a difosfina não era acrescentada ao meio reacional, ambos os sistemas tornavam-se catalisadores ativos para a oligomerização do norbornadieno, alterando assim a quimiosseletividade do sistema. O emprego de diferentes cocatalisadores organoalumínio modificava a quimiosseletividade da reação, no caso do emprego do cobalto, e a regioseletividade para os produtos de hidrovinilação, no caso do uso de níquel. A temperatura da reação influenciava a quimiosseletividade de ambos os sistemas. A hidrovinilação foi observada

em uma faixa estrita de temperatura (entre $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$), acima da qual apenas ocorria a dimerização do etileno e oligo/polimerização do estireno.

Para os catalisadores de hidrovinição, o uso de ligantes fosforados é, geralmente, essencial. Em alguns poucos casos foi demonstrado que o catalisador torna-se inativo na ausência do ligante adequado. Embora seja difícil estabelecer-se uma regra geral para a influência destes ligantes sobre os sistemas catalíticos, pois há efeitos diversos para diferentes metais e substratos envolvidos nas reações, podem-se apontar alguns estudos com conclusões interessantes a respeito desta questão. Especificamente, é interessante apresentar alguns resultados sobre a influência do ligante fosforado sobre a seletividade dos sistemas. Por exemplo, no caso da oligomerização do etileno catalisada por π -alil-NiBr.PR₃/Et₃Al₂Cl₃, desenvolvida no Instituto Max Planck²⁸, observou-se que quanto maior era o volume da fosfina empregada, mais ocorria a formação de oligômeros superiores. Em um artigo de revisão sobre oligomerização catalítica de olefinas, Skupinska³⁹ afirma que este efeito poderia ser explicado pela formação de uma espécie pentacoordenada (**a**, na Figura 10) envolvida na etapa de β -eliminação, diminuindo a velocidade de terminação no caso do uso de fosfinas volumosas, o que não ocorreria para as etapas de crescimento da cadeia, onde haveria a formação de um estado de transição como a espécie **b** na mesma figura, favorecendo, assim, a oligomerização em detrimento da dimerização do substrato.

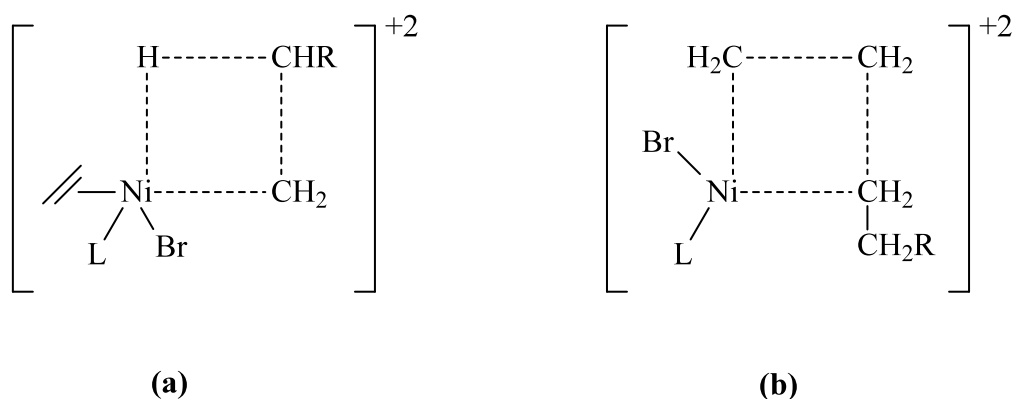


Figura 10 - Estados de transição propostos para as etapas de β -eliminação e inserção, empregando-se catalisadores modificados pelo uso de fosfinas

É importante salientar que o aumento do volume das fosfinas, além de aumentar a obtenção de oligômeros superiores, pode promover uma redução na atividade do sistema catalítico e, também, uma diminuição nas reações paralelas de isomerização dos produtos formados.

No caso específico da hidrovinição de ariletilenos, atribui-se ao ligante fosforado a estabilização do complexo catiônico Ni-benzila, formado preferencialmente em relação a um

complexo Ni-etila e que seria o responsável pela seletividade do sistema em 3-aril-1-butenos (Figura 7), conforme será discutido no capítulo 3.

Generalizando, a distribuição dos produtos formados em uma reação de dimerização ou oligomerização geralmente depende da natureza do catalisador, aqui compreendido como o complexo de metal de transição, ligantes que possam modificar seu comportamento e eventuais cocatalisadores. Além disso, as condições reacionais também cumprem um papel determinante na modelagem de um sistema catalítico.

Em nosso Laboratório, temos aplicado o sistema $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2$ / alquilalumínio / fosfina na reação de hidrovinição do estireno e outros substratos ariléticos, visando à obtenção seletiva de 3-aril-1-butenos⁴⁰. As etapas iniciais do trabalho envolviam a avaliação do potencial do sistema na reação em questão, assim, como a otimização da reação utilizando-se o estireno como substrato modelo e alguns testes preliminares para a hidrovinição de outros ariléticos. Altas atividades e seletividades em relação ao 3-fenil-1-buteno foram obtidas trabalhando-se com os tempos e as temperaturas reacionais, a pressão de etileno, as razões $[\text{estireno}]/[\text{Ni}]$ e $[\text{fosfina}]/[\text{Ni}]$ e até mesmo a fosfina empregada. Contudo, apesar deste sistema ser ativo, quimio- e regioseletivo quando estireno era usado como substrato, o mesmo não era verificado quando se empregavam outros substratos ariléticos, principalmente aqueles que continham substituintes do tipo base de Lewis. Como vários ácidos α -aril-propiónicos interessantes para a indústria farmacêutica possuem substituintes do tipo base de Lewis, os esforços foram direcionados para a obtenção de condições que proporcionassem a formação de 3-aril-1-butenos em altos rendimentos, não importando o tipo de substrato empregado.

2.1.3 Aplicações dos compostos 3-aril-1-butenos

Alguns ácidos α -arilpropiónicos, devido às suas propriedades farmacológicas, encontram-se entre os princípios ativos mais prescritos na América (Figura 11), atraindo assim o interesse no desenvolvimento de diversas estratégias para sua síntese^{24,25}. Além disso, alguns desses ácidos, apesar de serem comercializados sob a forma racêmica, apresentam apenas uma das formas enantioméricas com atividade farmacológica, caso do (S)-(+)-Ibuprofeno. A obtenção do excesso enantiomérico seria vantajosa por permitir a diminuição das doses farmacêuticas administradas.

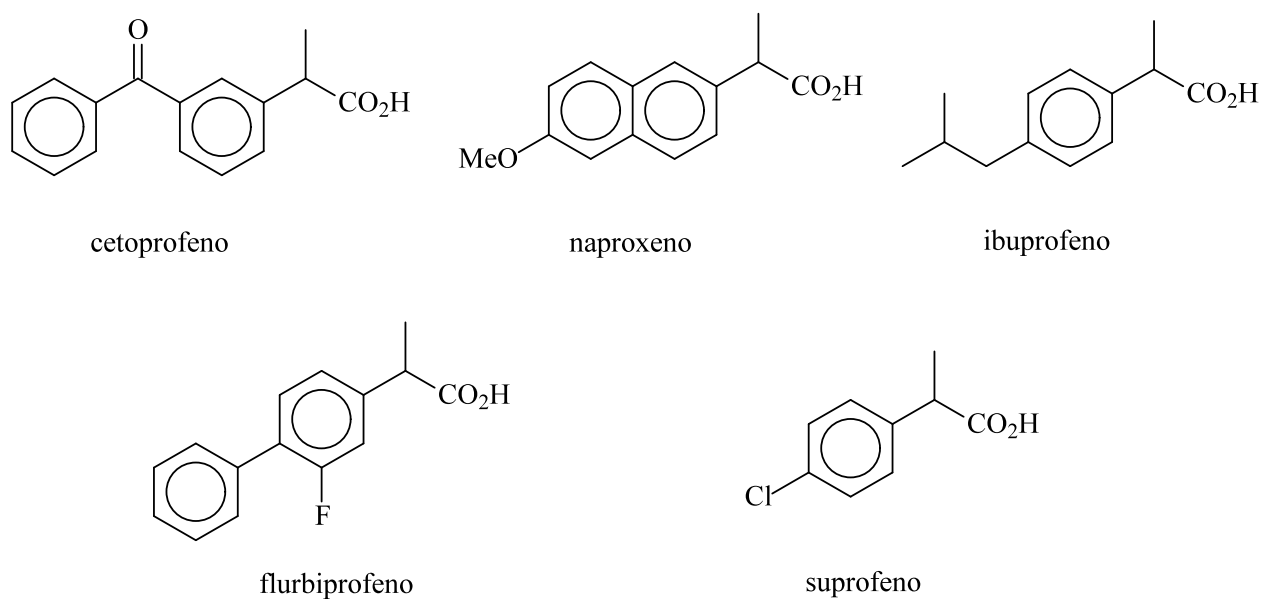


Figura 11 – Ácidos α -arilpropiônicos, antiinflamatórios não esteroidais

Entre os processos industriais existentes para a síntese do ibuprofeno, encontram-se os desenvolvidos pela Boots⁴¹, envolvendo seis etapas não catalíticas (Figura 12), e pela Monsanto⁴², que emprega uma rota eletroquímica e permite a síntese enantiosseletiva do (S)-(+)-ibuprofeno (Figura 13).

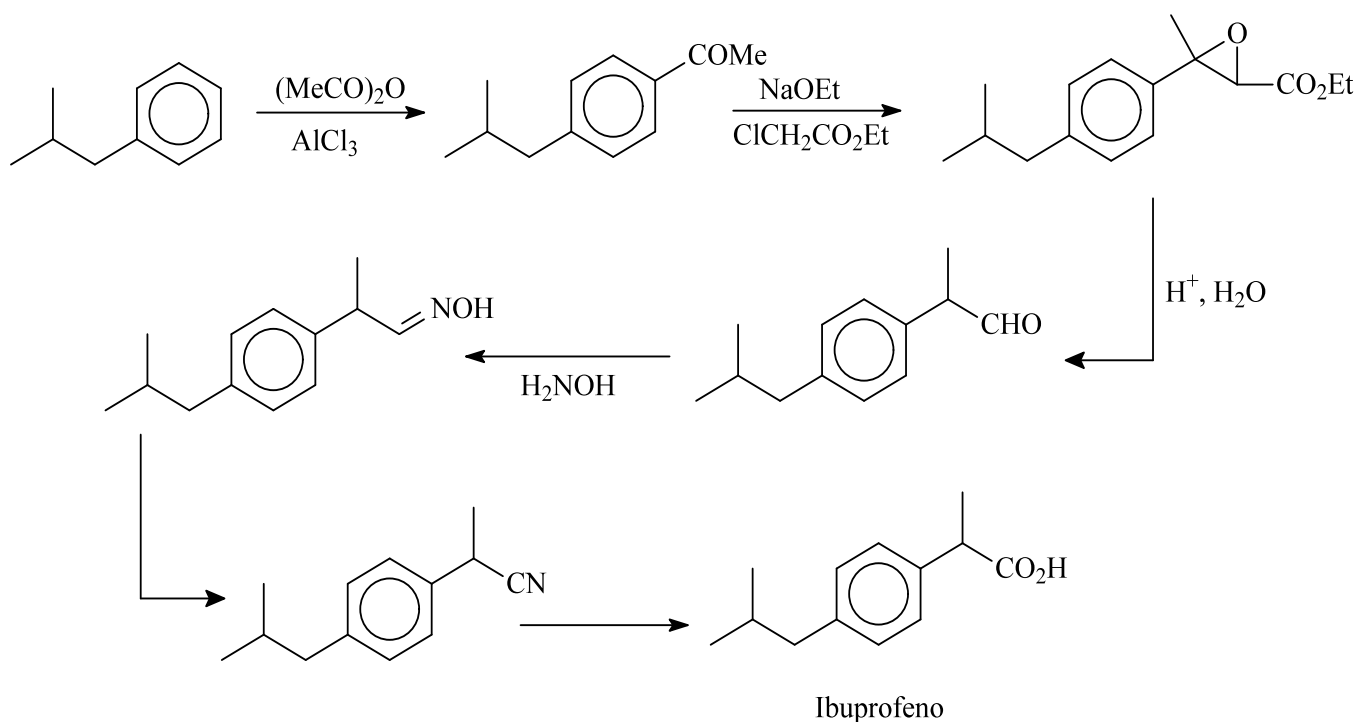


Figura 12 - Processo Boots para a produção do Ibuprofeno

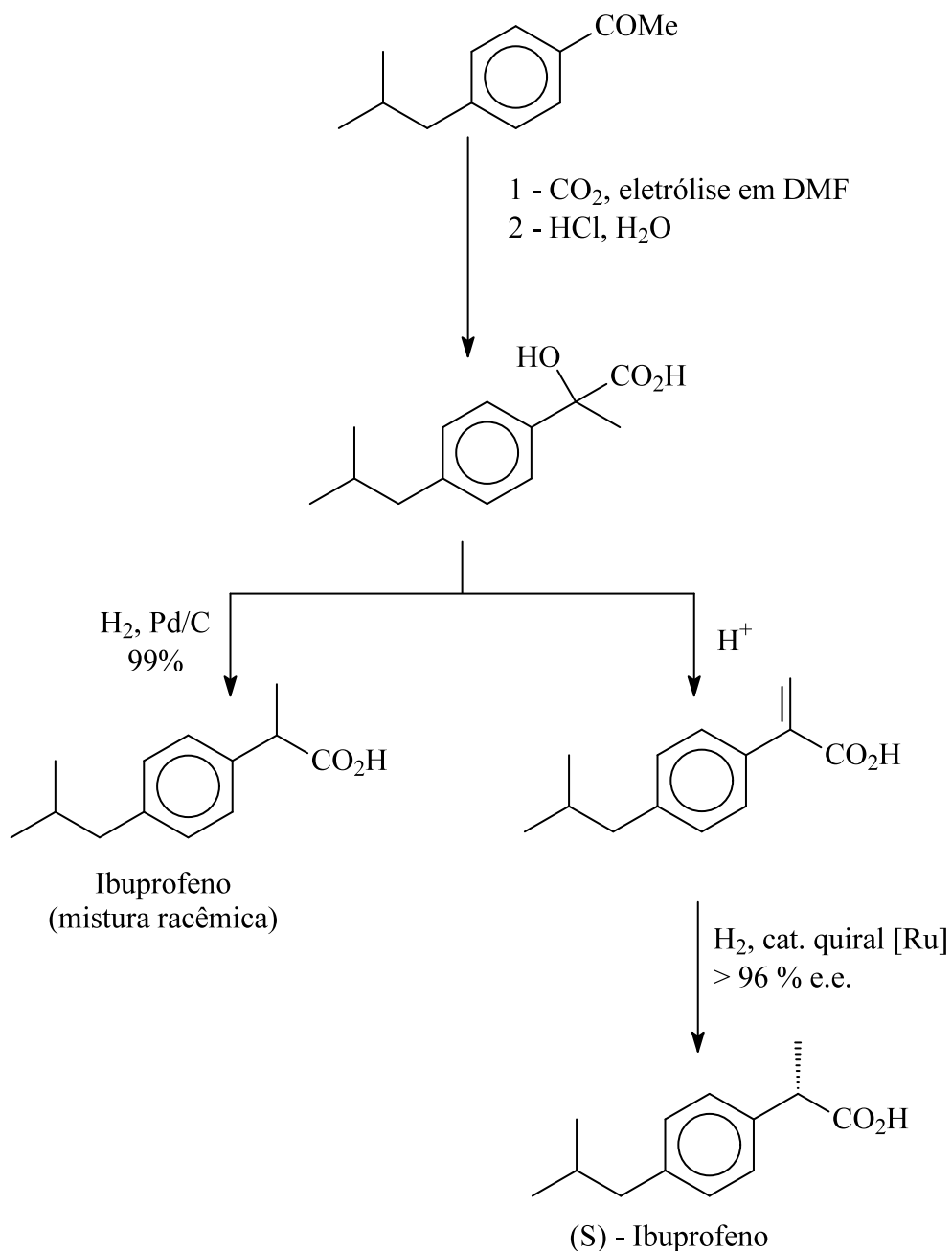


Figura 13 – Processo Monsanto para a produção de Ibuprofeno

Sob este prisma, as reações catalisadas por metais de transição estão dentre as mais promissoras metodologias para a síntese desta classe de anti-inflamatórios. Se conduzida seletivamente, a hidrovinição de ariltilenos leva à formação de 3-aryl-1-butenos, que por oxidação simples, produzirão ácidos α -aryl-propiónicos, como mostra a Figura 14. Conforme colocado anteriormente, como em muitos casos apenas um das espécies apresenta atividade farmacológica, a hidrovinição enantiosseletiva de ariltilenos trata-se de uma proposta conveniente, uma vez que poderia levar à formação do ácido α -aryl-propiónico

enantiomericamente puro em apenas três etapas, visto que a etapa posterior de oxidação não altera a configuração do centro quiral já formado.

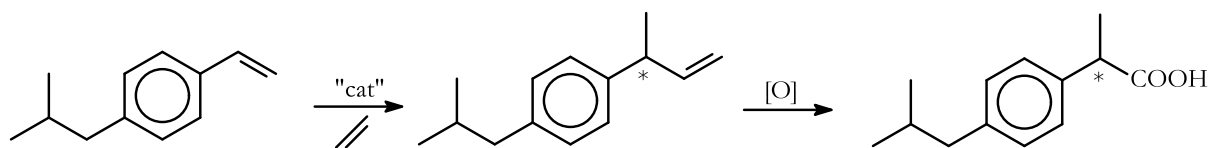


Figura 14 - Síntese catalítica do Ibuprofeno

Além do uso citado, os compostos 3-aryl-1-butenos podem ser utilizados como monômeros em reações de homopolimerização ou copolimerização. O primeiro exemplo deste uso data de 1964 e descreve o emprego do 3-fenil-1-buteno como monômero em polimerização catiônica com AlCl_3 e à baixa temperatura⁴³. Estudos posteriores demonstraram que a polimerização do (R)-(-)-3-fenil-1-buteno podia ser efetuada usando-se um sistema catalítico do tipo Ziegler-Natta, tendo sido produzido um polímero isotático, amorfo, com temperatura de decomposição acima de 400 °C e cuja orientação era controlada pelo catalisador e pela quiralidade do monômero¹² (Figura 15).

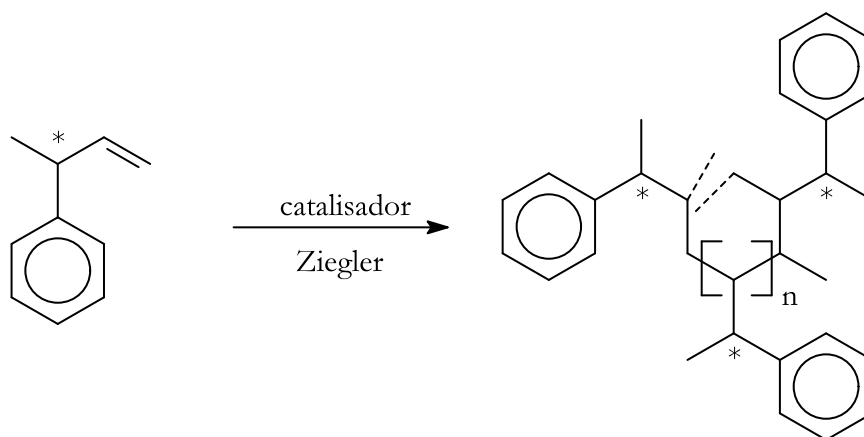


Figura 15 - Polimerização isotática do (R)-(-)-3-fenil-1-buteno

A polimerização de substratos semelhantes ao 3-fenil-1-buteno como 3-fenil-1-propeno (alil-benzeno) foi inicialmente realizada empregando catalisadores do tipo Ziegler-Natta, à base de titânio e em meio heterogêneo^{44;45}. A polimerização catiônica do mesmo substrato e do propenilbenzeno por AlBr_3 ou $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ também foi reportada⁴⁶. Mais recentemente, sistemas catalíticos homogêneos a base de complexos metallocenos de zircônio e titânio, em presença de cocatalisador do tipo metilaluminoxa (MAO), tem sido utilizados para a polimerização do 3-fenil-1-propeno^{47;48}.

2.1.4 Hidrovinilação catalítica enantiosseletiva

O principal interesse nas reações de hidrovinilação reside na geração de um novo centro assimétrico em um substrato olefínico e consideráveis esforços têm sido investidos na obtenção de altas enantiosseletividades. A codimerização estereoespecífica de etileno e ariltilenos pode ser aplicada à síntese de um enantiômero, em particular, de ácidos α -arilpropiônicos, uma vez que o 3-aryl-1-buteno formado não sofrerá alteração na configuração de seu centro quiral na etapa subsequente de oxidação ao respectivo ácido.

Conforme já abordado, a modelagem da seletividade nas reações de hidrovinilação está associada ao uso de ligantes fosforados, tendo sido os catalisadores de níquel modificados pelo emprego monofosfinas, difosfinas ou ligantes hemi-lábeis (do tipo P^O ou P^N). Nestas reações, se a espécie Ni-hidreto é o verdadeiro catalisador, sua adição a uma das faces pró-quirais do substrato olefínico determinará a enantiosseletividade do sistema, se ao complexo estiver ligada uma fosfina quiral.

Assim sendo, o controle da enantiosseletividade está invariavelmente associado à presença de ligantes quirais e particular atenção tem sido dispensada ao estudo de sistemas contendo fosfinas quirais, com centro quiral no átomo de P e/ou em um grupamento orgânico ligado ao mesmo.

Em 1988, Wilke e colaboradores sintetizaram uma fosfina quiral que chamaram de azafosfoleno e a utilizaram, em conjunto com $[(\eta^3\text{-alil})\text{NiCl}]_2/\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$, na hidrovinilação assimétrica do estireno (Figura 16). A reação mostrou-se altamente seletiva para a formação de 3-fenil-1-buteno (90%) e com excessos enantioméricos superiores a 95 % em (-)-3-fenil-1-buteno, quando conduzida a $-70\text{ }^\circ\text{C}$, estando entre os melhores resultados obtidos até hoje⁴⁹. Até recentemente, este era considerado o melhor ligante para a hidrovinilação enantiosseletiva do norborneno, vinilarenos e ciclopentadieno

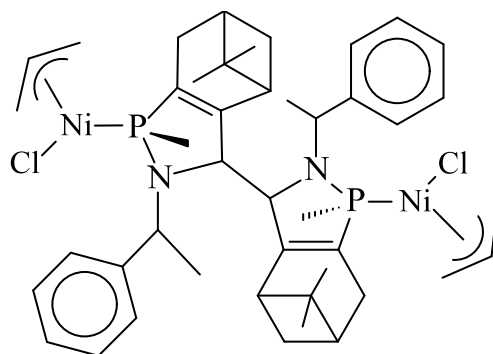


Figura 16 – Catalisador de Wilke (forma dimérica)

Mais recentemente, o mesmo sistema foi testado, em temperatura ambiente, empregando CO_2 supercrítico²² ou uma combinação de CO_2 supercrítico/líquido iônico¹⁹ como meios reacionais. Estes apresentam como vantagem serem menos agressivos ao meio ambiente e proporcionarem uma separação mais fácil dos produtos do catalisador, contudo conduziram a desempenhos inferiores ao do sistema inicial proposto por Wilke.

Complexos de paládio com ligantes fosforados quirais também foram utilizados nas reações de hidrovinição assimétrica, tendo proporcionado bons excessos enantioméricos, mas baixos rendimentos^{18,35}. Os melhores resultados foram conseguidos com os ligantes mostrados na Figura 17^{35;50;51}.

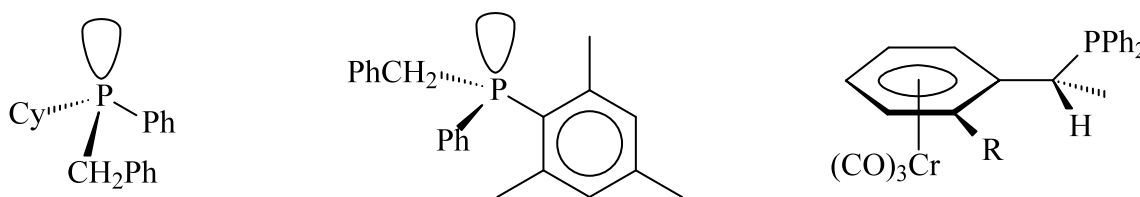


Figura 17 - Ligantes quirais empregados na hidrovinição assimétrica de ariletlenos catalisada por complexos de paládio

Avaliando-se a bibliografia disponível sobre o tema, destacam-se largamente sobre os demais os resultados alcançados por RajanBabu e colaboradores com catalisadores a base de níquel. Em seus trabalhos utilizando o sistema constituído pelo complexo $[(\eta^3\text{-alil})\text{NiBr}]_2$, um ácido de Lewis com contra-íon pouco coordenante e ligantes hemi-lábeis como MOP ((R)-2-difenilfosfina-2'-alcoxy-1,1'-binaftil) na hidrovinição de ariletlenos, enantiosseletividades de até 80% e rendimentos maiores que 97% foram conseguidos, quando na presença do contra-íon apropriado, sugerindo haver uma ação sinérgica do cocatalisador e do ligante no desempenho do catalisador. Especificamente, o contra-íon do complexo catiônico, gerado *in situ*, exerceria um papel determinante na indução da enantiosseletividade (Figura 18)¹⁶. A influência do complexo aniônico, que se formaria quando da reação entre o precursor catalítico e o ácido de Lewis, sobre a indução assimétrica em hidrovinição já fora salientada pelo grupo de Wilke em seus primeiros trabalhos sobre hidrovinição enantiosseletiva¹². Wilke chega a propor um modelo que simulava a estrutura da espécie cataliticamente ativa nesta reação, onde considera importante o volume do ânion complexo gerado.

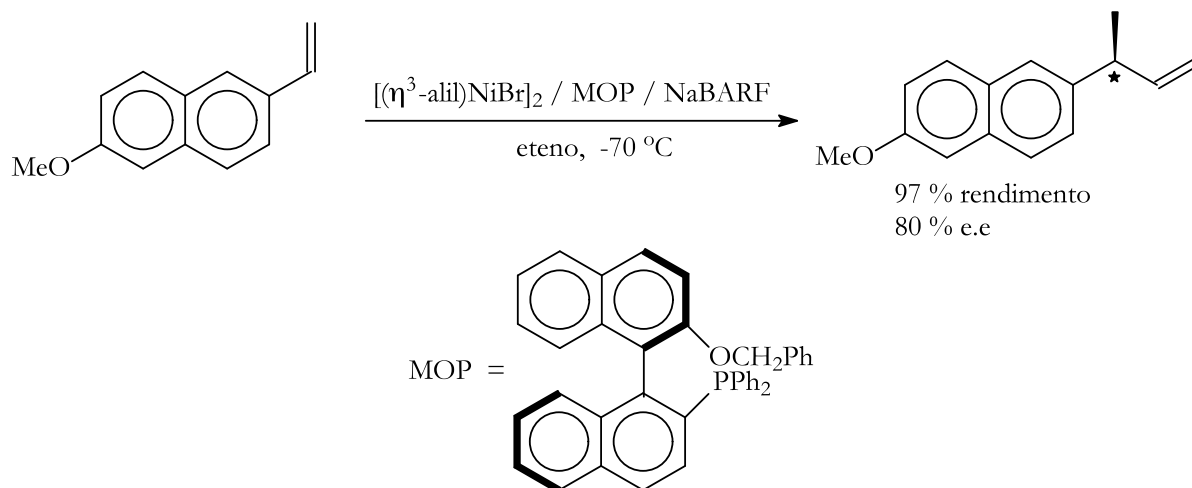


Figura 18 – Hidrovinilação assimétrica do 6-metóxi-2-vinil-naftaleno

Em 1999, RajanBabu se utiliza de novos ligantes quirais hemi-lábeis para a indução de enantiosseletividade na hidrovinilação de substratos ariletileno. Uma série de compostos do tipo dialquilfosfolanos, como os compostos mostrados na Figura 19 (1-aryl-2,5-dialquilfosfolanos), foi aplicada à hidrovinilação do estireno, empregando um sistema catalítico como aquele apresentado na Figura 18. Neste trabalho, foi avaliada a proposta de que o contra-íon exerceria papel importante na reação de hidrovinilação. Quando o ligante **(a)** era utilizado (monofosfina não hemi-lábil), a reação de hidrovinilação não ocorria, a não ser que fossem utilizados ânions fracamente coordenantes, como o ânion trifalato (em AgOTf) ou perclorato (em AgClO_4). Se o complexo $[(\eta^3\text{-alil})\text{NiBr}]_2$ fosse posto a reagir com AgBF_4 , $\text{Na}(\text{BPh}_4)$, AgSbF_6 ou NaBARF ($\text{BARF} = \text{B}[(3,5\text{-}(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3)]_4^-$) na presença do ligante **(a)**, praticamente não havia reação. Em contraste, quando o ligante **(b)**, hemi-lábil, era utilizado, os melhores resultados eram obtidos com o uso de contra-íon não coordenantes como BARF e SbF_6^- , sendo que os ânions OTf^- e ClO_4^- não se mostravam efetivos¹⁴.

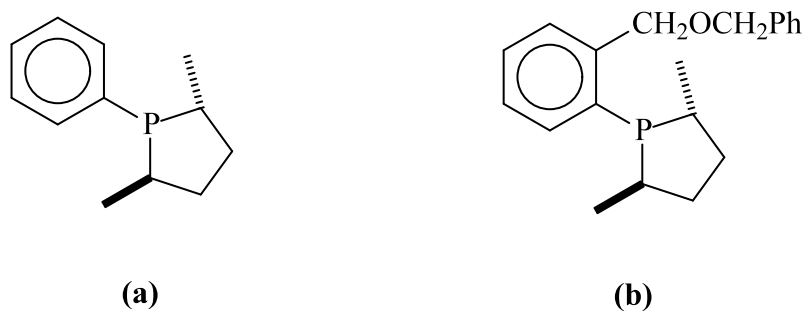


Figura 19 – Ligantes dialquilfosfolanos. **(a)** monofosfina não hemi-lábil. **(b)** monofosfina hemi-lábil

Mais recentemente, RajanBabu⁵² e Leitner⁵³, empregando ligantes fosforamiditos quirais e diarilfosfinitos quirais derivados de açúcares e (Figura 20), respectivamente, juntamente com $[(\eta^3\text{-alil})\text{NiBr}_2] / \text{NaBARF}$, obtiveram resultados comparáveis em termos de atividade e excesso enantiomérico ao sistema de Wilke para hidrovinição de ariltilenos.

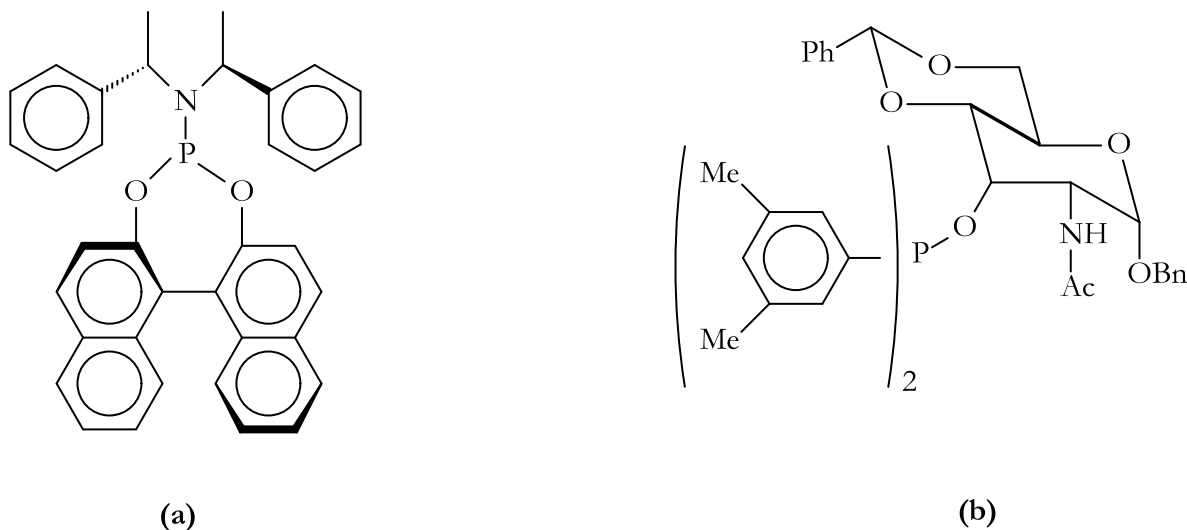


Figura 20 - Ligantes quirais. (a) fosforamidita quiral. (b) diarilfosfinito de 2-acetamido-2-deoxiglicopiranosídeo

Em 2003, o grupo de RajanBabu apresentou um artigo de revisão sobre a reação de hidrovinição assimétrica onde foi proposto um modelo heurístico do estado de transição para a indução assimétrica na reação de hidrovinição catalisada por $(\eta^3\text{-alil})\text{NiBr}_2 / (\text{R})\text{-MOP} / \text{BARF}$, reproduzido na Figura 21³⁰.

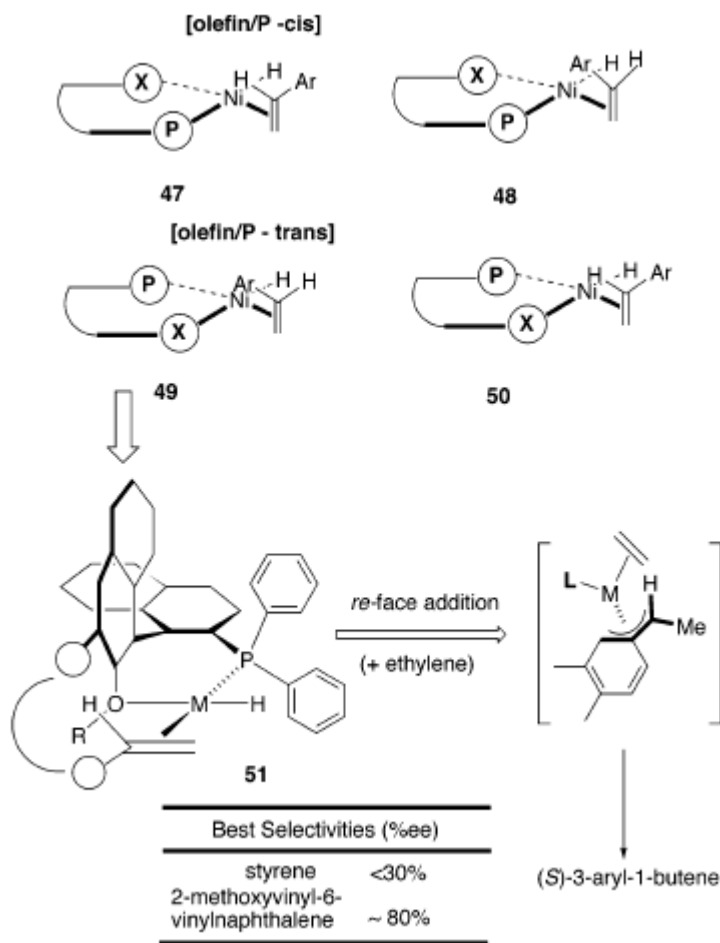


Figura 21 – Reprodução do modelo de estado de transição (“51”), proposto por RajanBabu, para justificar a indução assimétrica pela sistema $(\eta^3\text{-alil})\text{NiBr}_2$ / (R)-MOP / BARF³⁰

A adição do vinilareno em um dentre os quatro complexos quadrados níquel-hidreto possíveis é mostrada na figura acima (“47 a 50”). Neste estado de transição preferencial, a olefina se coordena em posição *trans* à fosfina (situação com menor impedimento espacial) e a inserção à ligação metal-hidreto ocorre pela face *re* da olefina, conduzindo ao enantiômero principal observado nas reações. Na orientação proposta no estado “51”, a interação entre o hidrogênio *orto* ao grupamento OR da MOP e a porção aromática do substrato vinilareno seria minimizada, assim como a distância entre o átomo de níquel e o carbono benzílico seria reduzida durante a formação da ligação. Essa interação retardaria a inserção na face *si*. Este argumento é consubstanciado pelos resultados experimentais observados. Quando foram empregadas as mesmas condições reacionais na hidrovinilação do estireno e do 2-metoxi-6-vinilnaftaleno, obtiveram-se excessos enantioméricos bastante superiores para o substrato volumoso.

Em seu artigo mais recente, RajanBabu volta a explorar as monofosfinas do tipo dialquil fosfolanos⁵⁴. Baseando-se em um modelo similar ao apresentado na Figura 21, o autor presume

que, ao introduzirem-se diferentes grupos laterais hemi-lábeis quirais nos compostos dialquilfosfolanos, poderia haver diferenças na indução assimétrica do sistema. Exemplos representativos destes compostos estão apresentados na Figura 22.

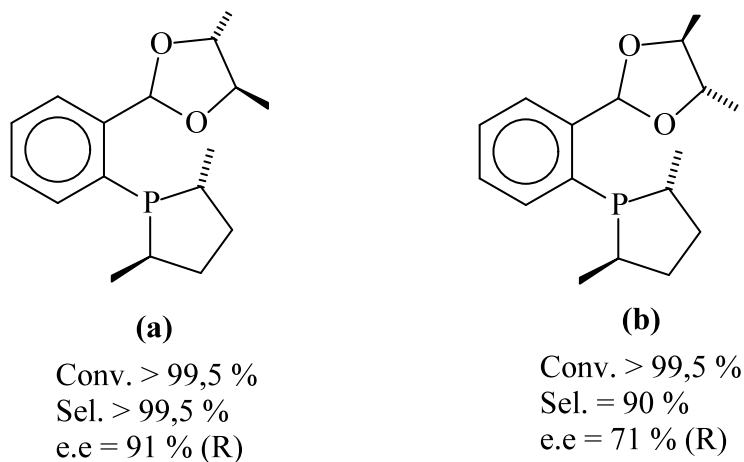


Figura 22 – Ligantes fosfolano-acetal na hidrovinição assimétrica do 4-isobutilestireno

No que se pode considerar um avanço interessante no estudo da catálise assimétrica, foram preparados diversos compostos do tipo P-(2-X-aril)-2,5-dialquilfosfolanos, onde X representa dioxan-2-il ou dioxalan-2-il. Estes compostos foram empregados como ligantes (L) no sistema $(\eta^3\text{-alil})\text{NiBr}_2$ / L/ BARF. Segundo os autores, esta é a primeira vez em centros quirais na cadeia lateral de um ligante são os elementos de controle na catálise assimétrica.

Como pode ser visto na figura acima, os grupos laterais quirais do ligante influenciam a reatividade do sistema na hidrovinição enantiosseletiva do 4-isobutilestireno, precursor do ibuprofeno. Cabe, ainda destacar que, neste mesmo trabalho, foram apresentados ligantes capazes de promover a formação seletiva de (R)- ou de (S)-3-(4-isobutilfenil)-1-buteno, com altos rendimentos e excessos enantioméricos.

O sistema catalítico desenvolvido em nosso Laboratório para a hidrovinição de estireno é baseado em complexo dicatiônico de níquel/organoalumínio/fosfina e tem sua reatividade modulada pela adição de um ligante fosforado. O uso de fosfinas quirais pode conduzir a excessos enantioméricos à semelhança dos trabalhos já citados.

2.2 POLIMERIZAÇÃO DE α -OLEFINAS CATALISADA POR COMPLEXOS DE NÍQUEL

Complexos de metais de transição dos grupos 4, 5 e 6 vem sendo aplicados em sistemas catalíticos para a polimerização de olefinas em diferentes processos industriais. Em contraste com

os catalisadores baseados nestes metais de transição, complexos de metais dos grupos 8, 9 ou 10 frequentemente compõem sistemas catalíticos para dimerização ou oligomerização de etileno e α -olefinas, conforme já referido.

Contudo, em 1995, Brookhart e colaboradores mostraram que os complexos catiônicos do tipo $[(ArN=C(R)C(R)=NAr)M(CH_3)(OEt)_2]^+[BAr'_4]^-$, contendo ligantes diimina (onde $M = Ni$ ou Pd , $Ar' = 3,5-C_6H_3(CF_3)_2$, $R = Me$ ou H e $Ar = 2,6$ -diisopropilfenil), catalisavam a formação de polietilenos ramificados na ausência de co-mônômeros, apresentando alta atividade^{37,55}. Os sistemas $Ni(\text{diimina})Br_2 / MAO$ (metilaluminoxana) foram ativos na polimerização de etileno e propeno, em temperaturas entre 0 e 25°C e pressões de monômero entre 1 e 4 atm. Os polímeros produzidos iam desde o polietileno linear ao ramificado, sendo que o grau de ramificação variava drasticamente com a estrutura do complexo metálico usado, bem como com as condições experimentais empregadas⁵⁶⁻⁵⁸.

A obtenção de polietileno com alto peso molecular a partir dos sistemas descritos foi creditada à presença de ligantes muito volumosos⁵⁸, como a diimina coordenada ao níquel mostrada na Figura 23, que bloqueariam as posições axiais da espécie cataliticamente ativa. Esta foi postulada como sendo um complexo catiônico $Ni(\text{diimina})$ de geometria quadrada, cujas posições equatoriais são ocupadas pelo carbono da cadeia polimérica e pela olefina coordenada. Os substituintes na posição *orto* dos anéis da diimina causariam um impedimento estérico nas posições axiais do complexo.

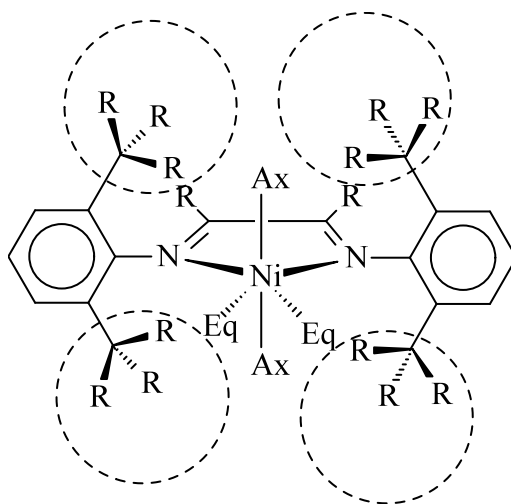


Figura 23 – Posições axiais (Ax) e equatoriais (Eq) do complexo níquel-diimina

O mecanismo proposto para a polimerização do etileno catalisada por complexos de $Ni(\text{diimina})$ foi extensivamente estudado^{37,58-61}, encontrando-se sumariamente descrito na Figura 24.

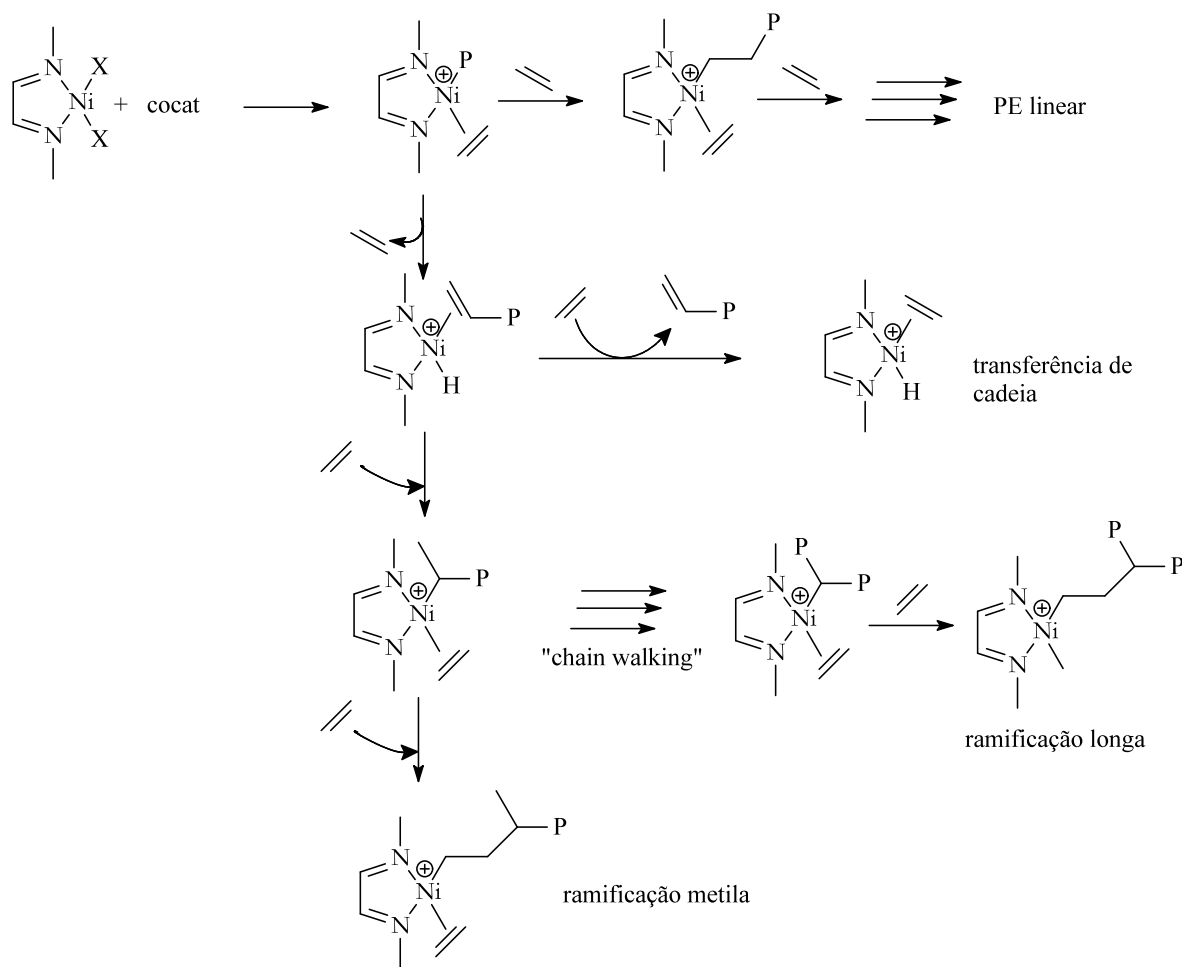


Figura 24 – Mecanismo da polimerização catalisada por complexos do tipo níquel-diimina, empregando cocatalisador organoalumínio

As etapas podem ser resumidas como segue:

- ativação do catalisador, por cocatalisador do tipo organoalumínio, com formação de sítio livre para coordenação posterior da olefina.
- iniciação da cadeia, através da coordenação da olefina ao sítio ativo e posterior inserção da mesma na ligação metal-carbono.
- crescimento da cadeia, através de sucessivas inserções da olefina na em ligações metal-carbono.

A existência de ramificações tem sido atribuída à migração da espécie Ni-alkil ao longo da cadeia polimérica através de sucessivas etapas de β -eliminação e re-inserção do polímero formado na ligação metal-hidreto. A formação das ramificações na cadeia polimérica pode ser explicada por uma seqüência de reações de deslocamentos 1,2 e de β -eliminação, conduzindo à migração do centro metálico ao longo da cadeia principal, conhecida como "chain walking" (deslocamento sobre a cadeia).

O comportamento diferenciado destes complexos tem sido justificado por estes apresentarem centro catiônico altamente eletrofílico, ligantes volumosos e contra-íons não coordenantes. A alta eletrofilia do centro metálico aceleraria a etapa de inserção de olefinas à ligação metal-carbono, sendo a etapa de inserção favorecida frente à transferência de cadeia pelo uso de ligantes volumosos, enquanto que a coordenação do substrato olefínico seria facilitada pela presença de contra-íons não coordenantes.

É importante destacar a característica diferenciada do processo de polimerização conduzido por este tipo de sistema, uma vez que se podem obter polímeros ramificados e de baixa densidade sem a necessidade de utilizar-se comonômeros, o que significa considerável vantagem econômica. Além disso, o material polimérico obtido pode apresentar propriedades intermediárias entre o polietileno linear de alta densidade e os elastômeros.

Em trabalhos anteriores desenvolvidos em nosso laboratório foi demonstrado que o complexo $[(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{-Ni-diimina})[\text{PF}_6]]$ (diimina = $\text{ArN}=\text{C}(\text{R})\text{C}(\text{R})=\text{NAr}$, e $\text{Ar} = 2,6\text{-C}_6\text{H}_3(\text{iPr})_2$ e $\text{R} = \text{H}$) quando associado a pequenas quantidades de cloreto de dietilalumínio é ativo na polimerização de etileno, sob condições reacionais suaves⁵⁶.

3 PARTE EXPERIMENTAL

Todas as reações foram realizadas em atmosfera inerte, empregando-se a técnica de tubos de Schlenck, com auxílio de uma linha de vácuo-argônio. Os solventes utilizados foram secos e destilados antes do uso empregando-se técnicas descritas na literatura⁶².

3.1 REAÇÕES DE HIDROVINILAÇÃO

Dos reagentes usados nas reações de hidrovinição, o catalisador $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2$ foi preparado a partir da oxidação de níquel metálico com NOBF_4 ⁶³, o cocatalisador (AlEt_2Cl), o etileno e os ligantes empregados foram utilizados tal como recebidos. Dentre os substratos (Figura 25), o composto **1c** foi sintetizado a partir do *iso*-butilbenzeno⁶⁴, o substrato **1e** foi feito através de reação de Wittig, enquanto que os compostos **1 (d, f, g, j, k)** foram obtidos através de reação de Heck modificada⁶⁵. Os demais reagentes foram secos e purificados conforme descrito na literatura.

3.1.1 Ensaio típico de hidrovinição

As reações catalíticas foram realizadas em um reator de aço inox de 100 mL de volume interno, sob pressão de etileno e agitação magnética. Em um ensaio típico, uma solução de $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2$ (27,3 mg, 0,057 mmol) e PPh_3 (60,4 mg, 0,23 mmol) em 20 mL de CH_2Cl_2 é transferida para o reator previamente purgado. Depois estireno (2,65 g, 25,44 mmol), tetradecano (0,46 g) e AlEt_2Cl (0,79 mL, solução 0,36 M em tolueno) são adicionados ao reator que então é fechado e a mistura é mantida sob agitação magnética por 1 hora a temperatura ambiente e sob 10 atm de pressão de etileno. Decorrido esse tempo, a reação é interrompida pela despressurização do reator e adição de 1,0 mL de metanol e, então, os produtos são analisados. Nos casos em que foram empregados substratos contendo grupamentos tipo base de Lewis, a ordem de adição foi alterada como segue: após a transferência da solução do catalisador e da fosfina para o reator sob argônio, este é purgado com etileno antes da adição da solução de AlEt_2Cl . O reator é fechado e a mistura é mantida sob agitação magnética e atmosfera de etileno por 10 minutos. Depois deste tempo, uma solução do substrato e do padrão interno é adicionada e daí a mistura resultante é pressurizada a 10 atm procedendo-se como descrito acima.

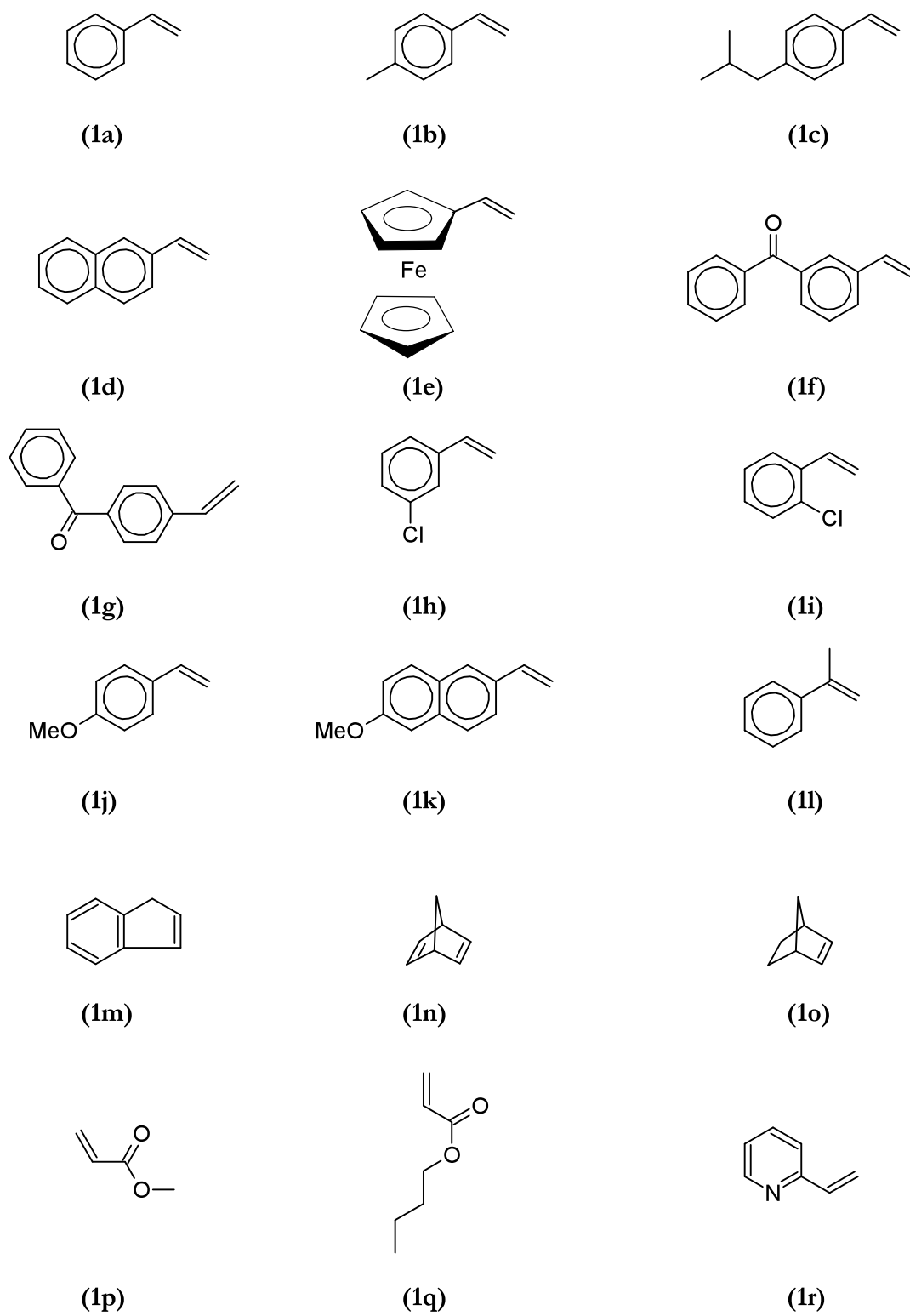


Figura 25 - Substratos empregados nas reações de hidrovinylação

3.1.2 Quantificação dos produtos de hidrovinição

A análise quantitativa dos produtos obtidos nas reações de hidrovinição foi feita por cromatografia gasosa, utilizando o método do padrão interno (tetradecano). Foi utilizado um cromatógrafo Varian 3400 CX ou HP 5890, equipado com coluna capilar L&M – 1 (Poli-dimetil-siloxana) e Simplicity – 5 (Poli-difenil-siloxana), respectivamente, usando um detector do tipo FID nas seguintes condições:

$$T_{\text{injetor}} = T_{\text{detector}} = 250 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$P_{\text{gás de arraste}} = 10 \text{ psi (Hidrogênio) ou } 15 \text{ psi (Nitrogênio)}$$

Programação de temperatura do forno:

$$T_{\text{inicial}} = 60 \text{ }^{\circ}\text{C Tempo} = 5 \text{ min}$$

$$\text{Velocidade de aquecimento} = 10 \text{ }^{\circ}\text{C/ min}$$

$$T_{\text{final}} = 250 \text{ }^{\circ}\text{C, Tempo} = 10 \text{ min.}$$

Quando foram feitos testes para a síntese enantiosseletiva de 3-fenil-1-buteno, a quantificação do excesso enantiomérico foi feita por cromatografia gasosa, utilizando-se uma coluna capilar com fase estacionária quiral tipo OV 1701, 20% 2,6-Me-3-Pe- β -ciclodextrina, nas seguintes condições:

$$T_{\text{injetor}} = T_{\text{detector}} = 250 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$P_{\text{gás de arraste}} = 10 \text{ psi}$$

Programação de temperatura do forno:

$$T_{\text{inicial}} = 60 \text{ }^{\circ}\text{C Tempo} = 1 \text{ min}$$

$$\text{Velocidade de aquecimento} = 1 \text{ }^{\circ}\text{C/ min}$$

$$T_{\text{final}} = 72 \text{ }^{\circ}\text{C, Tempo} = 1 \text{ min.}$$

$$\text{Velocidade de aquecimento} = 20 \text{ }^{\circ}\text{C/ min}$$

$$T_{\text{final}} = 120 \text{ }^{\circ}\text{C, Tempo} = 15 \text{ min.}$$

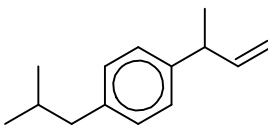
A determinação da configuração absoluta dos produtos obtidos foi feita em um polarímetro Perkin-Elmer 243, comparando-se os resultados obtidos com valores tabulados na literatura⁶⁶.

3.1.3 Caracterização dos produtos de hidrovinição

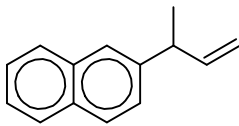
Os produtos originados nas reações de hidrovinição foram isolados do meio reacional através da remoção do solvente, à pressão reduzida, e purificados. A caracterização dos mesmos foi efetuada por Ressonância Magnética de ¹H e de ¹³C, empregando-se um Espectrômetro Varian VXR-200 ou Varian XL-300, Espectroscopia no Infravermelho, utilizando-se um Espectrofotômetro Bomem B-102 e por Espectrometria de Massas acoplada à Cromatografia em Fase Gasosa em um aparelho CG/MS Shimadzu QP-5050 (IE, 70 eV), conforme segue.

3-fenil-1-buteno (2a):	
-------------------------------	---

Óleo incolor, destilado em forno de bolas (70° C, 2 mm Hg), 87 % de rendimento. ^1H RMN (200 MHz, CDCl_3 , 20° C): δ = 1,37 (d, J = 6,9 Hz, 3 H), 3,44 – 3,49 (m, 1 H), 5,01 – 5,09 (m, 2 H), 5,98 – 6,07 (m, 1 H), 7,19 – 7,30 (m, 5 H). ^{13}C RMN (50,3 MHz, CDCl_3 , 20° C): δ = 20,5 (CH_3), 43,1 (CH), 113,0 ($\text{CH}_2_{\text{olef}}$), 126,1; 127,2; 128,4 (CH_{arom}), 143,2 (CH_{olef}), 145,5 (C_q). IV (KCl/filme) ν = 1638, 1602, 998, 915 cm^{-1} . CG/MS (IE, 70 eV): m/z (%) = 132 (M^+ , 21 %), 117 (100), 105 (8), 91 (27), 77 (18), 65 (9), 51 (17), 39 (12).

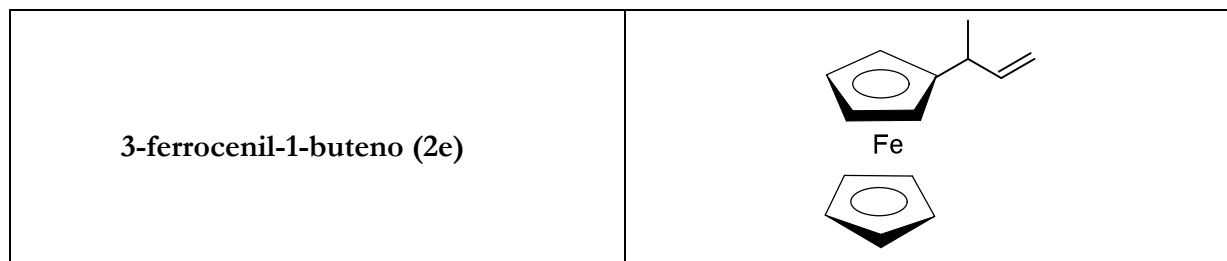
3-(4-isobutilfenil)-1-buteno (2c):	
---	--

Líquido incolor, destilado em forno de bolas (90 - 100°C, 2 mm Hg), 68 % de rendimento. ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3 , 20° C): δ = 0,82 (d, J = 6,6 Hz, 6 H), 1,28 (d, J = 6,9 Hz, 3 H), 1,77 (septeto, J = 6,7 Hz, 1 H), 2,37 (d, J = 7,1 Hz, 2 H), 3,38 (quinteto, J = 6,8 Hz, 1 H), 4,91 – 5,00 (m, 2 H), 5,87 – 5,99 (m, 1 H), 7,02 (AB, J = 8,2 Hz, $\Delta\nu=12$, 4 H). ^{13}C RMN (75,4 MHz, CDCl_3 , 20° C): δ = 20,7 (CH_3), 22,4 (2CH_3), 30,2 (CH), 42,8 (CH), 45,0 (CH_2), 112,8 ($\text{CH}_2_{\text{olef}}$), 126,9; 129,1 (CH_{arom}), 139,4 (C_q), 142,7 (C_q), 143,5 (CH_{olef}). IV (KCl/filme) ν = 3082, 3052, 2957, 2868, 1637, 1512, 1465, 1368, 1017, 912, 844, 797 cm^{-1} . CG/MS (IE, 70 eV): m/z (%) = 188 (M^+ , 29 %), 189 (M^+1 , 5), 145 (100), 131 (93), 117 (40), 115 (27), 105 (15), 91 (28), 57 (47).

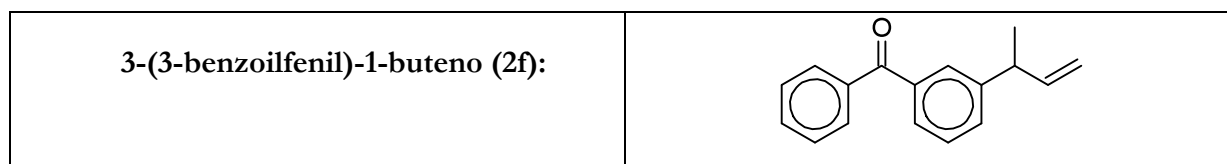
3-naftil-1-buteno (2d):	
--------------------------------	--

Líquido amarelo pálido, filtração da mistura reacional e destilação dos voláteis sob vácuo, 66 % de rendimento. ^1H RMN (200 MHz, CDCl_3 , 20° C): δ = 1,36 (d, J = 6,8 Hz, 3 H), 3,54 (quinteto, J = 6,8 Hz, 1 H), 4,96 – 5,15 (m, 2 H), 5,91 – 6,08 (m, 1 H), 7,28 – 7,72 (m, 7 H). ^{13}C RMN (50,3 MHz, CDCl_3 , 20° C): δ = 20,7 (CH_3), 43,2 (CH), 113,4 ($\text{CH}_2_{\text{olef}}$), 125,2; 125,3;

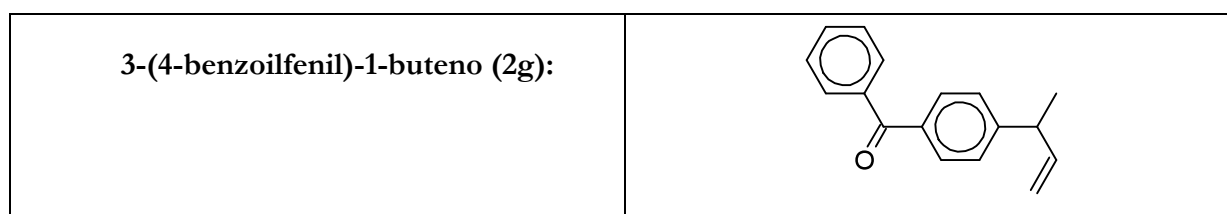
125,9, 126,2; 127,5; 127,6; 127,9 (CH_{arom}), 132,2; 133,7; 143,0 (C_q), 143,1 (CH_{olef}). **IV (KCl/filme)**
 $\nu = 3054, 2966, 2872, 1632, 1600, 1507, 1453, 1271, 914, 817, 748 \text{ cm}^{-1}$. **CG/MS (IE, 70 eV):**
 $m/z (\%) = 182 (\text{M}^+, 48), 167 (100), 166 (21), 165 (44), 152 (31), 153 (14), 82 (27)$.



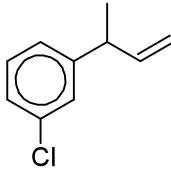
Óleo laranja, cromatografia Flash com hexano/ diclorometano (90:10, v/ v) como eluente, 71 % de rendimento. $^1\text{H RMN (200 MHz, CDCl}_3, 20^\circ \text{C): } \delta = 1,22 \text{ (d, } J = 7,0 \text{ Hz, 3 H), } 3,07 \text{ (quinteto, } J = 7,1 \text{ Hz, 1 H), } 3,96 - 4,24 \text{ (m, 9 H), } 4,86 - 4,96 \text{ (m, 2 H), } 5,81 - 5,99 \text{ (m, 1 H)}$. $^{13}\text{C RMN (75,4 MHz, CDCl}_3, 20^\circ \text{C): } \delta = 21,0 (\text{CH}_3), 37,4 (\text{CH}), 66,7; 66,9; 67,4; 67,5; 68,6 (\text{CH}_{\text{arom}}), 93,8 (\text{C}_q), 112,9 (\text{CH}_2_{\text{olef}}), 143,8 (\text{CH}_{\text{olef}})$. **IV (KCl/filme)** $\nu = 3093, 2967, 1635, 1453, 1106, 1000, 914, 816 \text{ cm}^{-1}$. **CG/MS (IE, 70 eV):** $m/z (\%) = 240 (\text{M}^+, 52), 238 (6), 225 (30), 223 (8), 121 (34), 57 (7), 56 (100)$.



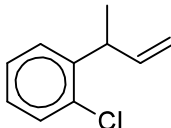
Óleo incolor, destilado em forno de bolas (135° C, 2 mm Hg), 80 % de rendimento. $^1\text{H RMN (300 MHz, CDCl}_3, 20^\circ \text{C): } \delta = 1,32 \text{ (d, } J = 7,2 \text{ Hz, 3 H), } 3,48 \text{ (quinteto, } J = 6,6 \text{ Hz, 1 H), } 4,96 - 5,04 \text{ (m, 2 H), } 5,86 - 6,03 \text{ (m, 1 H), } 6,99 - 7,83 \text{ (m, 9 H)}$. $^{13}\text{C RMN (75,4 MHz, CDCl}_3, 20^\circ \text{C): } \delta = 20,7 (\text{CH}_3), 43,0 (\text{CH}), 113,8 (\text{CH}_2_{\text{olef}}), 128,1; 128,2; 128,4; 128,8; 130,0; 131,4; 132,3 (\text{CH}_{\text{arom}}), 137,7 (\text{C}_q), 142,6 (\text{CH}_{\text{olef}}), 145,9 (\text{C}_q), 196,8 (\text{C=O})$. **IV (KCl/filme)** $\nu = 3082, 3076, 2965, 1733, 1660, 1598, 1578, 1448, 1282, 915, 715, 701 \text{ cm}^{-1}$. **CG/MS (IE, 70 eV):** $m/z (\%) = 236 (\text{M}^+, 22), 159 (27), 131 (80), 105 (100), 91 (15), 77 (66), 51 (22)$.



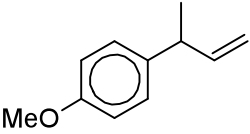
Líquido amarelo pálido, destilado em forno de bolas (150°C, 2 mm Hg), 74 % de rendimento. **¹H RMN (200 MHz, CDCl₃, 20° C):** δ = 1,40 (d, *J* = 7,0 Hz, 3 H), 3,55 (quinteto, *J* = 6,8 Hz, 1 H), 5,05 – 5,14 (m, 2 H), 5,93 – 6,09 (m, 1 H), 7,29 – 7,81 (m, 9 H). **¹³C RMN (75,4 MHz, CDCl₃, 20° C):** δ = 20,5 (CH₃), 43,2 (CH), 113,9 (CH₂_{olef.}), 127,1; 128,0; 128,1; 128,4; 129,9; 130,0; 130,1; 130,4; 132,1 (CH_{arom.}), 135,5 (C_q), 137,8 (C_q), 142,2 (CH_{olef.}), 150,5 (C_q), 196,3 (C=O). **IV (KCl/filme) ν** = 3082, 3058, 2968, 2872, 1659, 1605, 1447, 1440, 1316, 1279, 851, 702 cm⁻¹. **CG/MS (IE, 70 eV): m/z (%)** = 237 (M⁺+1, 7 %), 236 (M⁺, 38), 159 (44), 131 (30), 115 (15), 105 (100), 77 (75), 51 (24).

3-(3-clorofenil)-1-buteno (2h):	
---------------------------------	---

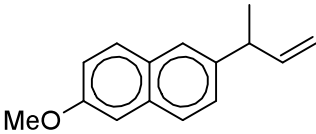
Líquido incolor, destilado em forno de bolas (65 - 75°C, 2 mm Hg), 75 % de rendimento. **¹H RMN (200 MHz, CDCl₃, 20° C):** δ = 1,43 (d, *J* = 7,1 Hz, 3 H), 3,52 (quinteto, *J* = 7,0 Hz, 1 H), 5,09 – 5,19 (m, 2 H), 5,96 – 6,12 (m, 1 H), 7,14 – 7,33 (m, 4 H). **¹³C RMN (75,4 MHz, CDCl₃, 20° C):** δ = 20,5 (CH₃), 42,8 (CH), 113,7 (CH₂_{olef.}), 125,5; 126,2; 127,4; 129,6 (CH_{arom.}), 134,1 (C_q), 142,3 (CH_{olef.}), 147,6 (C_q). **IV (KCl/filme) ν** = 3082, 2970, 2878, 1638, 1596, 1573, 1477, 1421, 1080, 917, 783 cm⁻¹. **CG/MS (IE, 70 eV): m/z (%)** = 166 (M⁺, 26 %), 151 (25), 131 (100), 115 (51), 116 (44), 103 (12), 91 (23), 77 (16), 51 (21).

3-(2-clorofenil)-1-buteno (2i):	
---------------------------------	---

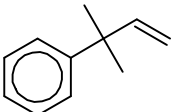
Líquido incolor, destilado em forno de bolas (50 - 65°C, 2 mm Hg), 59 % de rendimento. **¹H RMN (200 MHz, CDCl₃, 20° C):** δ = 1,26 (d, *J* = 7,0 Hz, 3 H), 3,93 (quinteto, *J* = 7,1 Hz, 1 H), 4,95 – 5,05 (m, 2 H), 5,83 – 6,00 (m, 1 H), 6,97 – 7,28 (m, 4 H). **¹³C RMN (50,3 MHz, CDCl₃, 20° C):** δ = 19,3 (CH₃), 38,8 (CH), 113,9 (CH₂_{olef.}), 126,9; 127,3; 128,1; 129,5 (CH_{arom.}), 133,6 (C_q), 141,4 (CH_{olef.}), 142,8 (C_q). **IV (KCl/filme) ν** = 3082, 3064, 2969, 1638, 1590, 1572, 1440, 1410, 1032, 996, 916, 753 cm⁻¹. **CG/MS (IE, 70 eV): m/z (%)** = 166 (M⁺, 56 %), 151 (60), 131 (81), 115 (75), 103 (100), 91 (25), 77 (36), 51 (56).

3-(4-metoxifenil)-1-butenos (2j):	
-----------------------------------	--

Líquido incolor, destilado em forno de bolas (75°C, 2 mm Hg), 76 % de rendimento. ^1H RMN (200 MHz, CDCl_3 , 20° C): δ = 1,33 (d, J = 7,0 Hz, 3 H), 3,35 - 3,52 (m, 1 H), 3,78 (s, 3 H), 4,97 - 5,10 (m, 2 H), 5,89 - 6,10 (m, 1 H), 6,84 (d, J = 8,8 Hz, 2 H), 7,13 (d, J = 8,8 Hz, 2 H). ^{13}C RMN (75,4 MHz, CDCl_3 , 20° C): δ = 20,8 (CH_3), 42,3 (CH), 55,2 (CH_3), 112,2 ($\text{CH}_2_{\text{olef}}$), 113,8; 128,1 (CH_{arom}), 137,6 (C_q), 143,6 (CH_{olef}), 157,9 (C_q). IV (KCl/filme) ν = 3076, 3034, 2964, 1632, 1611, 1583, 1247, 1179, 1037, 913, 830 cm^{-1} . CG/MS (IE, 70 eV): m/z (%) = 161 ($\text{M}^+ - 1$, 11 %), 162 (M^+ , 40), 147 (100), 131 (18), 115 (24), 103 (12), 91 (58), 77 (20), 51 (19).

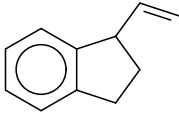
3-(6-metoxinaftil)-1-butenos (2k):	
------------------------------------	--

Líquido amarelo pálido, obtido a partir da filtração da mistura reacional e posterior remoção dos voláteis a pressão reduzida, 76 % de rendimento. ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3 , 20° C): δ = 1,43 (d, J = 6,8 Hz, 3 H), 3,59 (quinteto, J = 6,8 Hz, 1 H), 3,89 (s, 3 H), 5,05 - 5,11 (m, 2 H), 6,05 - 6,12 (m, 1 H), 7,10 - 7,74 (m, 6 H). ^{13}C (75,4 MHz, CDCl_3 , 20° C): δ = 20,7 (CH_3), 43,0 (CH), 55,2 (CH_3), 105,2 (CH_{arom}), 113, 2 ($\text{CH}_2_{\text{olef}}$), 118,6; 125,0; 126,7; 126,8; 129,1 (CH_{arom}), 133,2 (C_q), 140,6 (C_q), 143,3 (CH_{olef}), 157,3 (C_q). IV (KCl/filme) ν = 3052, 2963, 2842, 1634, 1605, 1505, 1484, 1266, 1231, 1033, 852, 808 cm^{-1} . CG/MS (IE, 70 eV): m/z (%) = 212 (M^+ , 88), 197 (100), 182 (30), 165 (73), 153 (35), 141 (15), 115 (21), 76 (12), 63(14), 51(11).

3-metil-3-fenil-1-butenos (2l):	
---------------------------------	---

Líquido incolor, destilado em forno de bolas (110° - 120°C, 2 mm Hg). ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3 , 20° C): δ = 1,49 (s, 6 H), 5,11 - 5,17 (m, 2 H), 6,12 (dd, J = 11,0 and 16,8 Hz, 1 H), 7,23 - 7,45 (m, 5 H). ^{13}C RMN (75,4 MHz, CDCl_3 , 20° C): δ = 28,5 (2 CH_3), 47,8 (C_q), 110,9 ($\text{CH}_2_{\text{olef}}$), 126,1; 126,4; 128,4 (CH_{arom}), 148,3 (CH_{olef}) 148,8 (C_q). IV (KCl/filme) ν = 3085,

3060, 2967, 1636, 1600, 1494, 1445, 1362, 912, 763, 699 cm^{-1} . **CG/MS (IE, 70 eV): m/z (%) =** 146 (M^+ , 29), 131 (100), 129 (14), 116 (16), 115 (16), 103 (7), 91 (55), 65(22), 51 (16).

Determinação da estrutura de (2m):	
---	---

A hidrovinilação do indeno poderia conduzir tanto ao 1-vinil-indano quanto ao 2-vinil-indano. Contudo, o espectro de ^1H RMN da complexa mistura de $\text{C}_{11}\text{H}_{12}$ e de isômeros de fórmula $\text{C}_{13}\text{H}_{16}$, produtos da reação de hidrovinilação de **(1m)** mostrou um quarteto em 3.75 ppm ($J = 8.0$ Hz), revelando de acordo com a literatura a presença do 1-vinil-indano⁶⁷. A mistura de $\text{C}_{11}\text{H}_{12}$ e dos isômeros de fórmula $\text{C}_{13}\text{H}_{16}$ foi colocada em um reator de aço inox com Pd/C e 10 atm of hidrogênio e a reação foi acompanhada por CG/MS. A hidrogenação da fração $\text{C}_{11}\text{H}_{12}$ conduziu a apenas um produto, indicando que 1-vinil-indano tratava-se da espécie inicial formada na reação de hidrovinilação.

3.1.4 Oxidação dos produtos de hidrovinilação - obtenção dos ácidos α -aril propiônicos

Ácido α -(4-isobutilfenil) propiônico (Ibuprofeno)

A uma solução de **(2c)** (71 mg, 0,38 mmol) em 10 mL of $t\text{BuOH}$ e 20 mL de água, foram adicionados KMnO_4 (185 mg, 1,17 mmol), NaIO_4 (1.46 g, 6,86 mmol) e K_2CO_3 (366 mg, 2,64 mmol). O pH da solução foi ajustado a 8 com uma solução aquosa 3 M de NaOH e a mistura reacional foi agitada por 3 horas a temperatura ambiente. Após esse tempo, o pH da mistura foi ajustado a um com HCl concentrado e NaHSO_3 foi adicionado para reduzir o MnO_2 . A mistura foi extraída com éter etílico e o extrato etéreo foi tratado com uma solução aquosa 3 M de NaOH. A fase aquosa foi acidificada com HCl concentrado e extraída com éter. O extrato orgânico foi seco com MgSO_4 , filtrado e após a remoção dos voláteis a pressão reduzida, o ácido foi obtido como um sólido branco (56 mg, 71%). ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3 , 20°C): $\delta =$ 0,81 (d, $J = 6,4$ Hz, 6 H), 1,45 (d, $J = 6,9$ Hz, 3 H), 1,76 (septeto, $J = 6,9$ Hz, 1 H), 2,36 (d, $J = 7,2$ Hz, 2 H), 3,62 (q, $J = 6,9$ Hz, 1 H), 7,08 (AB, $J = 8,1$ Hz, $\Delta\nu = 35$, 4H). **IV(KCl/Nujol) $\nu =$** 3000 - 2500, 1719, 1508, 1462, 1420, 1231, 1184, 780 cm^{-1} . **CG/MS (IE, 70 eV): m/z (%) =** 206 (M^+ , 45 %), 161 (100), 163 (90), 119 (56), 117 (56), 107 (58), 91 (93), 77 (17).

Ácido α -(3-benzoilfenil)propiônico (Cetoprofeno)

A síntese do Cetoprofeno foi feita empregando-se o mesmo procedimento descrito para a obtenção do ibuprofeno, partindo-se do composto 3-(3-benzoilfenil)-1-buteno (**2f**). O produto foi obtido como um óleo incolor com um rendimento 65%. $^1\text{H RMN}$ (200 MHz, CDCl_3 , 20°C): δ = 1,48 ppm (d, J = 7,08 Hz, 3H); 3,78 ppm (q, J = 7,08 Hz, 1H); 7,35 – 8,39 ppm (m, 9H); 9,10 – 9,80 (b, 1H). IV(KCl/filme) ν = 3449, 3062, 2974, 1717, 1659, 1597, 1448, 1318, 1283, 720, 703 cm^{-1} .

3.2 REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

O catalisador 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)acenaftenodiimina) NiCl_2 ((DAD) NiCl_2) foi sintetizado de acordo com a literatura⁶⁸ e o cocatalisador metilaluminoxana foi empregado tal qual como recebido.

Os ensaios para a polimerização do 3-fenil-1-buteno foram feitos sob atmosfera inerte e à temperatura ambiente, utilizando-se um tubo de Schlenck com agitação magnética, no qual eram colocados o catalisador, o cocatalisador, o solvente e o substrato. As reações foram monitoradas ao longo do tempo (3, 24 ou 48 h) através da retirada e análise das alíquotas por cromatografia gasosa e precipitação em etanol acidificado.

3.2.1 Síntese do catalisador $[(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni-DAD}][\text{PF}_6]$

Em tubo Schlenck contendo uma solução de $\text{Ni}(\text{COD})_2$ ⁶⁹ em 10 mL de THF foram adicionados uma solução de 0,240 g (0,47 mmol) do ligante DAD (DAD = 1,4-bis(2,6-diisopropilfenil)acenaftenodiimina)⁷⁰ em THF e 55 mL de cloreto de benzila a -30°C . Após 90 minutos de agitação nesta temperatura, adicionou-se o TIPF_6 (0,170 g, 0,48 mmol) e agitou-se por mais 30 minutos. Depois da evaporação do solvente a baixa temperatura, o resíduo obtido foi extraído com diclorometano, sendo o extrato filtrado em Celite para a remoção do TiCl_4 formado. O filtrado foi concentrado no vácuo e a adição de hexano levou à precipitação de um sólido roxo intenso que foi seco sob vácuo, obtendo-se 0,265 g (71 %) do complexo desejado.

O espectro de infravermelho do complexo foi feito em um espectrômetro Bomem B-102 empregando-se espectroscopia de refletância difusa (DRIFT). O espectro de UV-Vis foi obtido, sob atmosfera inerte, em um espectrofotômetro Shimadzu 1601PC, e a determinação do teor de níquel foi feita via titulação complexométrica com EDTA.

$^1\text{H RMN}$ (300 MHz, C_6D_6 , 20°C): δ = 0,9 – 1,5 ppm (m, 19 H), 3,26 ppm (s, largo, 3 H), 6,4 – 7,4 ppm (m, 19 H). $\text{I.V: } \nu(\text{PF})$: 849 e 558 cm^{-1} . ($\text{C}_{43}\text{H}_{47}\text{N}_2\text{NiPF}_6$)(794,79): Calc. Ni 7,38. Encontrado 7,21. Calc. C 64,83; H 5,91; N 3,52. Encontrado: C 61,24; H 6,19; N 3,92. As

análises de CHN do complexo sintetizado são coerentes com $(C_{43}H_{47}N_2NiPF_6) \cdot (3H_2O)$, sendo as moléculas de água decorrentes da manipulação da amostra. UV (CH_2Cl_2): λ_{max}/nm ($\epsilon/L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$) – 325(5359), 506 (582), 551(616).

3.2.2 Ensaio típico de polimerização do etileno

As reações de polimerização foram feitas em um reator de vidro de 100 mL dotado de dupla camisa para termostatização, agitação magnética, entrada de etileno para alimentação contínua de gás a pressão atmosférica (1,05 bar) e termopar para monitoramento de temperatura. Em um experimento típico, uma solução do precursor catalítico $[(\eta^3-CH_2C_6H_5)Ni - DAD][PF_6]$ é transferida para o reator e purgada com etileno. Ao se atingir a temperatura desejada, controlada por um banho externo, o cocatalisador metilaluminoxana (MAO) é adicionado e a pressão de etileno é mantida constante durante o tempo de reação. Depois de 1 hora, o reator é despressurizado e aberto e o polímero é precipitado em etanol acidificado (1 % vol), filtrado e seco em estufa a vácuo a 60°C por 12 horas até peso constante.

3.2.3 Caracterização dos polímeros

Nas reações de polimerização, a microestrutura dos polímeros obtidos foi avaliada pelo número de ramificações por 1000 átomos de carbono na cadeia principal, empregando-se Ressonância Magnética Nuclear⁶⁰ de ^{13}C . As análises foram feitas em um Espectrômetro Varian XL-300, operando em 75 MHz e a 80 °C, com um ângulo de pulso de 71,7 °, tempo de aquisição de 1,5 s e intervalo de 4,0 s. As amostras de polímero para RMN foram preparadas em 1,2-*o*-diclorobenzeno (10 % m/v) e *d*⁶-benzeno (30 % v/v) em um tubo de 5 mm, com auxílio de soprador térmico. As análises de Infravermelho dos polímeros foram feitas em filme em um espectrofotômetro Bomem B-102. As análises térmicas de Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) foram obtidas em um aparelho TA DSC 2010, sendo a amostra polimérica aquecida de 20 °C até 200 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, resfriada até -20 °C, a uma taxa de 10 °C/min e novamente aquecida até 200 °C (10 °C/min). O grau de cristalinidade foi calculado através da entalpia de fusão, a partir dos termogramas obtidos na segunda varredura, adotando-se o valor 293 J/g para a entalpia de um material 100 % cristalino. A determinação das massas molares foi feita por cromatografia de permeação em gel (GPC) em um equipamento Waters 150CV, equipado com três colunas Styragel (10^3 , 10^4 e 10^6 Å) e um detector de índice de refração. As análises empregaram 1,2,4-triclorobenzeno como solvente a 140 °C e as massas molares foram calculadas utilizando uma curva universal de calibração construída com padrões de

polietileno, polipropileno e poliestireno. As densidades dos polímeros foram determinadas seguindo-se o método padrão⁷¹.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os principais resultados obtidos durante o desenvolvimento do tema proposto divididos em duas partes, a saber, reações de hidrovinição e de polimerização de olefinas.

São apresentados primeiramente os resultados provenientes da aplicação do sistema $\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2/ \text{AlEt}_2\text{Cl}$ / ligante à hidrovinição de olefinas, da modelagem do sistema catalítico, de sua aplicação a diversos substratos e da sondagem acerca de seu potencial em processos enantiosseletivos. Em seguida são mostrados os resultados obtidos em reações de polimerização do 3-fenil-1-buteno, produto da hidrovinição do substrato modelo empregado neste estudo, e na aplicação do sistema $[(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni-DAD}][\text{PF}_6]/$ alquilalumínio à polimerização do etileno.

4.1 REAÇÕES DE HIDROVINILAÇÃO

4.1.1 Considerações iniciais

Em trabalhos anteriores desenvolvidos em nosso laboratório, o sistema catalítico $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2/ \text{AlEt}_2\text{Cl}$ / PPh_3 foi aplicado à hidrovinição do estireno e esta reação otimizada visando a obtenção seletiva do 3-fenil-1-buteno⁴⁰. As condições reacionais assim determinadas foram tomadas como ponto de partida para novas reações, propostas neste trabalho. Tais reações foram estudadas para cumprir o objetivo de ampliar a versatilidade do sistema catalítico já estudado, aplicando-o à transformação de substratos quimicamente diversos. Os resultados obtidos nestas reações foram avaliados a partir dos parâmetros de conversão (Conv.), seletividade (Sel.) e rendimento (Rend.), definidos como segue.

$$\text{Conv. (\%)} = \frac{\text{n}^\circ \text{ de mols de substrato convertido}}{\text{n}^\circ \text{ inicial de mols de substrato}} \times 100$$

O parâmetro seletividade diz respeito à capacidade do sistema de formar 3-aryl-1-butenos (ou outro produto de interesse, no caso do emprego de substratos não ariletílenos) em detrimento de qualquer outro produto originário de reação com o substrato ariletíleno, ou de isomerização do produto de interesse.

$$\text{Sel. (\%)} = \frac{\text{n}^\circ \text{ de mols de 3 - aril - 1 - buteno}}{\text{n}^\circ \text{ de mols de substrato convertido}} \times 100$$

No contexto deste trabalho, em alguns casos, visto a possibilidade de ocorrência de várias reações paralelas, tanto a quimiosseletividade, tomada como a relação entre os produtos da primeira reação de hidrovinição e a quantidade de substrato convertido, quanto a

regiosseletividade, relacionada com a proporção do produto de interesse formado com relação aos demais produtos de hidrovinição do substrato, também foram avaliadas.

$$\text{Quimiosseletividade (\%)} = \frac{\text{n}^\circ \text{ de mols de produtos de hidrovinição}}{\text{n}^\circ \text{ de mols de substrato convertido}} \times 100$$

$$\text{Regiosseletividade (\%)} = \frac{\text{n}^\circ \text{ de mols de 3 - aril - 1 - buteno}}{\text{n}^\circ \text{ de mols de produtos de hidrovinição}} \times 100$$

O rendimento das reações no composto desejado foi determinado a partir do produto entre a conversão e a seletividade.

A possibilidade de síntese enantiosseletiva do estireno foi analisada a partir do cálculo do excesso enantiomérico (e.e.).

$$\text{e.e. (\%)} = \frac{|\text{mols do isômero (R)} - \text{mols do isômero (S)}|}{(\text{mols do isômero (R)} + \text{mols do isômero (S)})} \times 100$$

4.1.2 Hidrovinição do estireno

Conforme mencionado anteriormente, quando da aplicação do sistema catalítico $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2 / \text{AlEt}_2\text{Cl} / \text{PPh}_3$ à hidrovinição do estireno, vários produtos podem ser formados, decorrentes da formação de uma espécie cataliticamente ativa do tipo níquel-hidreto (Figura 26).

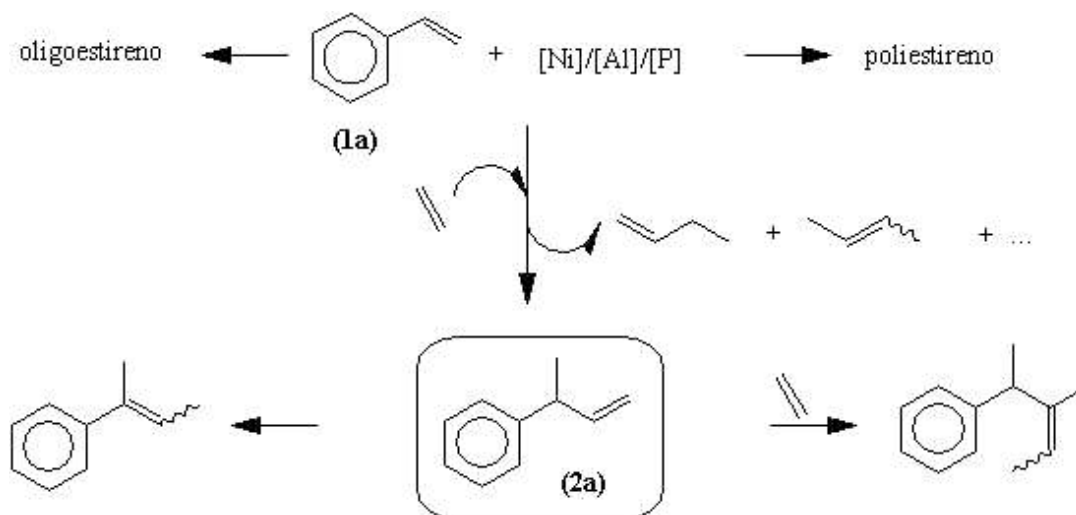


Figura 26 - Produtos possíveis na hidrovinição do estireno

Vários destes produtos foram, realmente, observados ao aplicar-se o sistema catalítico mencionado à hidrovinição do estireno, sob condições reacionais não otimizadas (Figura 27).

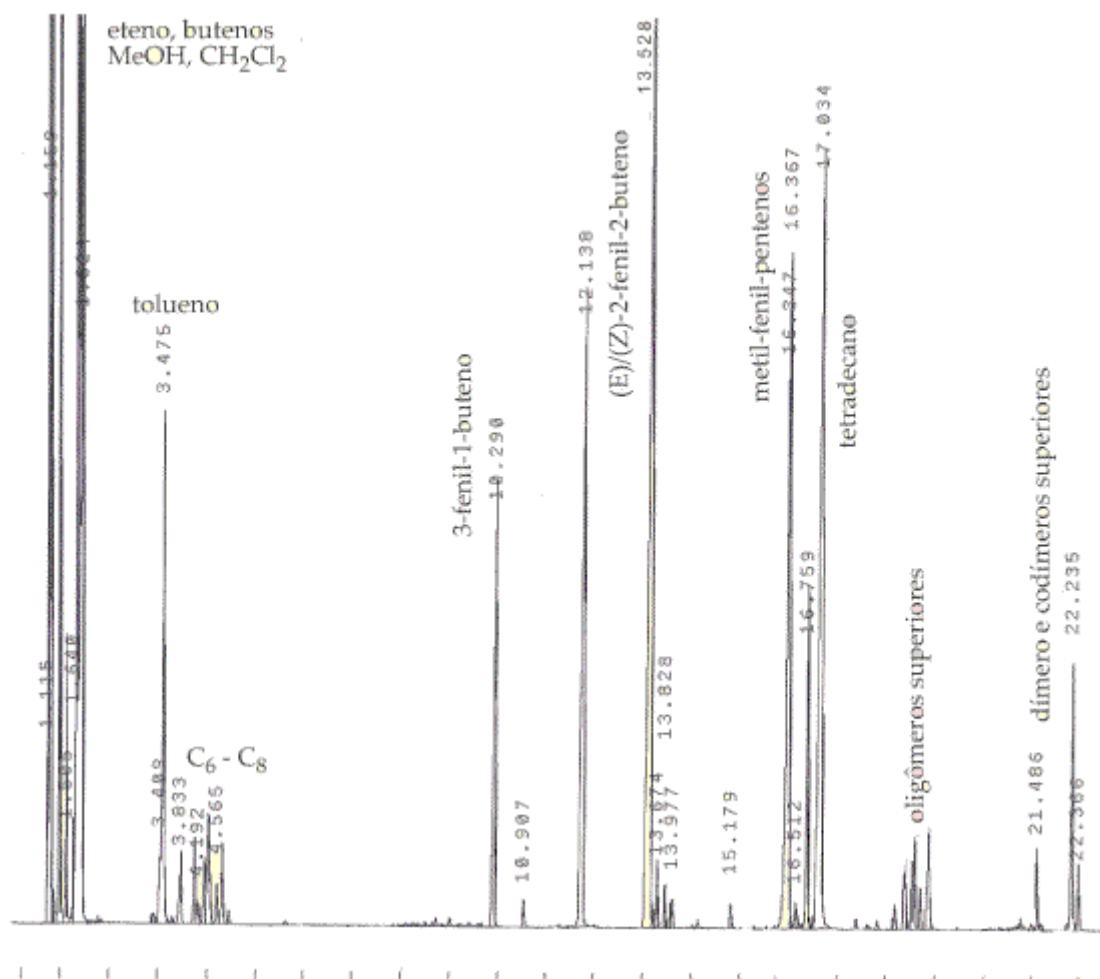


Figura 27 - Cromatograma dos produtos da hidrovinilação do estireno, empregando o sistema $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2 / \text{AlEt}_2\text{Cl} / \text{PPh}_3$ sob condições não otimizadas

Contudo, através do emprego de condições reacionais específicas, o sistema pôde ser modelado (Tabela I) para a formação seletiva do produto de interesse, no caso, o 3-fenil-1-buteno (Figura 28). Para tanto, avaliaram-se as variações dos tempos reacionais, da relação molar $[\text{P}]/[\text{Ni}]$ e da temperatura da reação. Foi verificado que a realização das reações à temperatura ambiente aumentava a seletividade no composto almejado, pois prevenia a polimerização do estireno e diminuía a formação dos demais subprodutos. Foi com o aumento da relação $[\text{P}]/[\text{Ni}]$ (ensaios 3 e 5), todavia, que foi possível obter-se o melhor rendimento em 3-fenil-1-buteno. Atribuímos este efeito à estabilização que esta razão molar entre ligante e centro metálico confere ao intermediário catiônico η^3 -benzil formado, responsável pela regioquímica da reação de hidrovinilação do estireno, o que será discutido adiante.

Tabela I - Otimização das condições reacionais para obtenção seletiva de 3-fenil-1-buteno^{a,b}.

Ensaio	Tempo (min)	T (°C)	[P] / [Ni]	Rendimento (%) ^c
1	240	50	2	2
2	60	50	2	4
3	60	25	2	20
4	30	25	2	61
5	60	25	4	96
6	50	25	4	98

a) Condições reacionais: 0,1 mmol de $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2$; $P_{\text{etileno}} = 10$ bar; 20 mL CH_2Cl_2 , $[\text{AlEt}_2\text{Cl}] / [\text{Ni}] = 5$, $\text{P} = \text{PPh}_3$, $[\text{estireno}] / [\text{Ni}] = 400$. b) Conversão total do estireno. c) Determinado por CG.

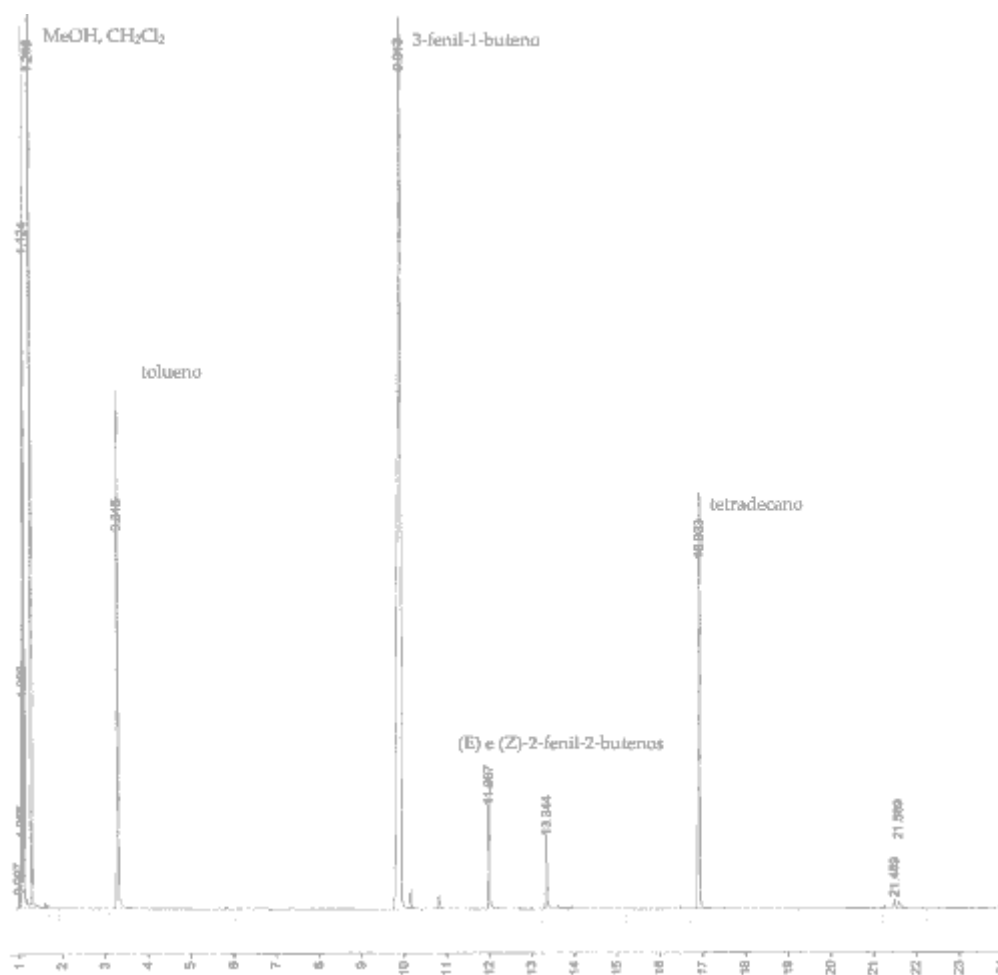


Figura 28 – Cromatograma dos produtos da hidrovinição do estireno, empregando o sistema $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2 / \text{AlEt}_2\text{Cl} / \text{PPh}_3$ sob condições otimizadas

A fim de avaliar-se a possibilidade de manterem-se elevadas a atividade e a seletividade do sistema catalítico, mesmo aumentando-se a quantidade de estireno no meio reacional, efetuamos os ensaios apresentados na Tabela II (ensaios 1-3). Constatamos que, mesmo aumentando a quantidade de estireno em cerca de 16 vezes em relação à condição inicial, tanto a atividade quanto a seletividade eram mantidas, chegando-se a produzir 39 g (29,5 mmol) de 3-fenil-1-buteno partindo-se de 22 mg (0,047 mmol) de precursor catalítico (ensaio 3). Nestas reações utilizou-se uma pressão de etileno superior àquela normalmente empregada, com a finalidade de prevenir-se a isomerização do 3-fenil-1-buteno a olefinas internas. Todavia não foi observada a formação de butenos ao final das reações.

Tabela II– Hidrovinilação do estireno catalisada por $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2 / \text{AlEt}_2\text{Cl} / \text{PPh}_3^a$

Ensaio	Tempo (min)	[Substrato]/[Ni]	T (°C)	[P] / [Ni]	Rendimento (%) ^b
1	50	400	25	4	98
2 ^c	360	1500	25	4	93
3 ^d	360	6600	25	4	92


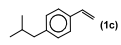
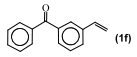
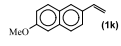
a) Condições reacionais: 0,1 mmol de $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2$; $P_{\text{etileno}} = 10$ bar; 20 mL CH_2Cl_2 , $[\text{AlEt}_2\text{Cl}] / [\text{Ni}] = 5$, $\text{P} = \text{PPh}_3$. b) Determinado por CG. c) $P_{\text{etileno}} = 30$ bar. d) $P_{\text{etileno}} = 35$ bar, $[\text{Al}] / [\text{Ni}] = 8$.

4.1.3 Hidrovinilação de ariletilenos

Concluída a fase inicial do trabalho, que envolvia as reações de hidrovinilação promovidas pelo sistema $\text{Ni}(\text{MeCN})_6[\text{BF}_4]_2 / \text{AlEt}_2\text{Cl} / \text{L}$ (ligante) empregando o estireno como substrato modelo, partimos para a verificação de seu desempenho frente à utilização de outros substratos ariletilenos. Uma vez que nosso principal objetivo era a síntese seletiva dos 3-aril-1-butenos, variamos os parâmetros reacionais (tempo, relação $[\text{Al}] / [\text{Ni}]$ e $[\text{substrato}] / [\text{Ni}]$), a fim de que fossem encontradas as condições ideais para a obtenção do máximo rendimento possível no produto desejado, para cada substrato empregado. Os resultados obtidos nesta etapa do trabalho, empregando-se as condições otimizadas, estão relacionados na Tabela III.

Inicialmente, testamos substratos derivados do estireno que apresentavam substituintes no anel aromático. Observamos que, ao empregarmos estirenos substituídos por grupamentos alquil e o vinilnaftaleno (reações 2-4), a alteração do tempo reacional e/ou da relação $[\text{cocatalisador alquilalumínio}] / [\text{complexo de níquel}]$ possibilitava a manutenção dos mesmos resultados interessantes obtidos com o estireno. Genericamente, com o aumento da razão molar $[\text{Al}] / [\text{Ni}]$ era possível atingir-se uma boa atividade, sem perda de seletividade. O mesmo foi verificado ao se utilizar o vinil-ferroceno (ensaio 5).

Tabela III – Hidrovinilação de ariletlenos catalisadas pelo sistema $\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2 / \text{AlEt}_2\text{Cl} / \text{PPh}_3$, sob condições otimizadas ^a

							
1 (a - k)		2 (a - k)					
Ensaio	Substrato	t (min)	[Al]/[Ni]	[Substrato]/[Ni]	Conv. (%) ^b	Sel. (%)	Rend. (%) ^{b,c}
1	estireno (1a)	50	5	400	100	98	98(87)
2	4-metil-estireno (1b)	60	5	400	98	86	84
3	 (1c)	30	10	200	100	95	94(68)
4	2-vinil-naftaleno (1d)	40	10	100	97	96	93(66)
5	vinil-ferroceno (1e)	45	5	100	100	99	99(71)
6	 (1f)	60	38	100	100	>99	>99(84)
7	4-benzoil-estireno (1g)	60	38	100	100	88	88(74)
8	3-cloro-estireno (1h)	60	7	400	95	98	93(75)
9	2-cloro-estireno (1i)	60	6	300	93	95	88(59)
10	4-metoxi-estireno (1j)	60	10	350	100	95	95(76)
11	 (1k)	40	20	100	97	99	96(76)

a) Reações executadas à temperatura ambiente em 20 mL CH_2Cl_2 , $P_{\text{etileno}} = 10$ bar, 0,025 mmol $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2$ e $[\text{P}]/[\text{Ni}] = 4$. b) Determinado por CG. c) Rendimento isolado.

Contudo, no caso do emprego de estirenos substituídos por grupamentos do tipo base de Lewis (reações 6-11), somente as alterações mencionadas não foram suficientes. De fato, quando se utilizou a 4-benzoilestireno nas condições usuais, mesmo aumentando-se a relação $[\text{Al}]/[\text{Ni}]$, não se observou qualquer reação. Cogitamos do substituinte do substrato (de caráter básico) estar reagindo com o ácido de Lewis usado como cocatalisador, impedindo a formação da espécie cataliticamente ativa e, por conseguinte, tornando o sistema inativo.

Até então, as reações eram preparadas juntando-se catalisador, cocatalisador, trifenilfosfina e substrato arilético para, depois, introduzir-se o etileno no meio reacional. A ordem de adição dos reagentes foi então alterada, acreditando-se que a espécie cataliticamente ativa pudesse ser primeiramente formada, sob atmosfera de etileno e em presença de pequena quantidade de estireno, para depois entrar em contato com o substrato. Ao final da reação, as presenças de estireno/3-fenil-1-buteno e de 4-benzoilestireno/3-(4-benzoilfenil)-1-buteno revelaram a eficácia de tal modificação (Figura 29). O uso de uma pequena quantidade de estireno antes da adição do substrato arilético de interesse, permitiu verificar-se que o sistema catalítico estava ativo quando da adição do substrato que continha grupamento básico e, estando a espécie cataliticamente ativa formada, foi possível a subsequente hidrovinição de tal substrato.

Tendo sido possível realizar-se a hidrovinição de um substrato contendo grupamento básico, partiu-se para a tentativa de se aumentar a atividade do sistema, através da elevação da razão $[Al]/[Ni]$, a fim de que pudessem ser obtidos rendimentos maiores no produto desejado. Para as reações subsequentes (ensaios 6-11), foi mantida a adição do substrato, após a reação entre o cocatalisador e catalisador/fosfina (formação da espécie ativa) sob atmosfera de etileno, tendo sido obtidos altos rendimentos e alta seletividade nos produtos desejados.

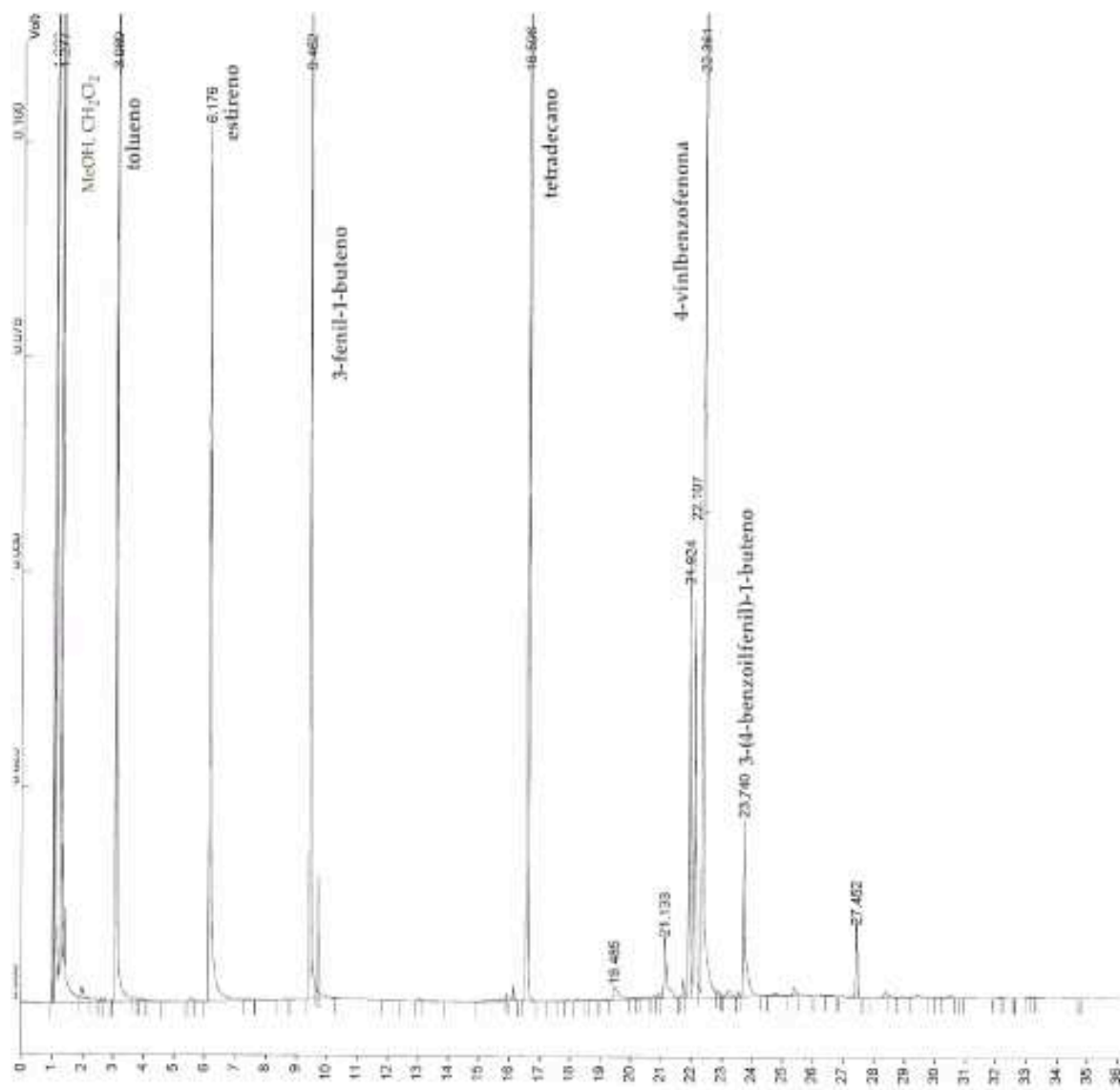


Figura 29 – Cromatograma dos produtos da hidrovinição do 4-benzoestireno, empregando o sistema $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2 / \text{AlEt}_2\text{Cl} / \text{PPh}_3$, em presença de estireno e após alteração da ordem de adição dos reagentes

Adicionalmente constatamos poucas diferenças de reatividade e seletividade ao serem empregados substratos contendo substituintes tanto nas posições *meta* e *para* (reações 6 e 7) quanto em *meta* e *orto* (reações 8 e 9).

As altas seletividades alcançadas nas reações de hidrovinição dos substratos arílicos anteriormente relacionados podem ser explicadas analisando-se o mecanismo proposto para a reação de hidrovinição do estireno (Figura 30). A regioquímica desta reação tem sido creditada à maior estabilidade do intermediário catiônico η^3 -benzil- Ni^{II} formado em relação aos demais intermediários possíveis como η^1 -benzil-Ni ou Ni- etil (Figura 7).

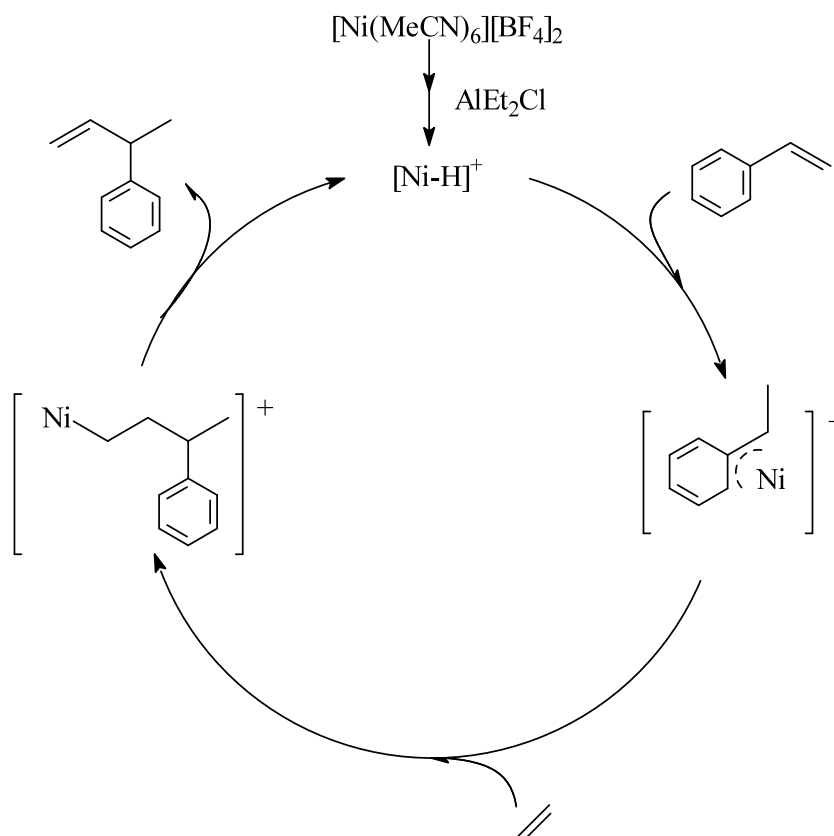


Figura 30 – Mecanismo proposto para a hidrovinição seletiva do estireno

De fato, já foi demonstrada a existência de complexos catiônicos benzílicos de níquel, que exibem atividade na oligomerização catalítica do estireno. O complexo $[\text{Ni}(\eta^3\text{-CH}_2\text{Ph})(\text{PPh}_3)_2][\text{PF}_6]$, foi sintetizado, isolado e teve sua estrutura determinada por cristalografia por raios-X⁷².

Além de arílenos apresentando substituintes no anel aromático, outros substratos contendo substituintes nos carbonos α e β também foram testados. O α -metil-estireno (**11**) foi hidroviniado (Figura 31) com rendimentos moderados (58 – 68 %) em 3-metil-3-fenil-1-buteno (**21**), observando-se a formação de grandes quantidades de butenos, oligômeros do etileno e a existência de níquel metálico no final das reações. Isto pode ser associado ao efeito estérico do substituinte metila que dificulta a coordenação da olefina ao centro metálico, favorecendo as reações de dimerização/oligomerização do etileno e proporcionando uma menor reprodutibilidade dos resultados. Além dos butenos/oligômeros, e dos produtos de hidrovinição, apenas produtos da reação do α -metil-estireno (**11**) com duas moléculas de etileno foram observados. As tentativas de se baixar a atividade do sistema, diminuindo-se a razão $[\text{Al}]/[\text{Ni}]$ e aumentando-se os tempos reacionais, proporcionaram a redução de produtos de

dimerização e oligomerização, mas não conduziram a um aumento de rendimento no produto desejado.

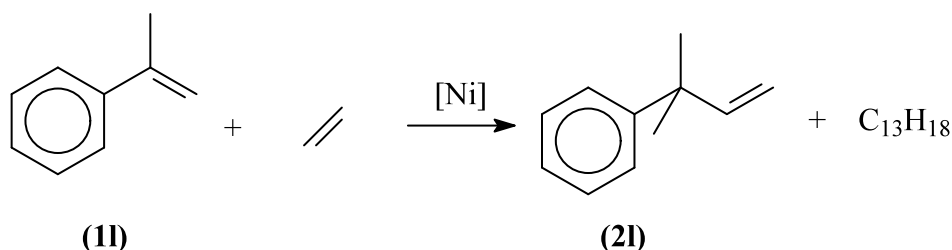


Figura 31 – Hidrovinilação do α -metilestireno

A hidrovinilação do indeno (**1m**) (Figura 32) conduziu a uma conversão máxima de 60 % e seletividade de 95 % em codímeros etileno-indeno, porém apenas 60 % desta fração constituía-se do produto desejado, o 1-vinil-indano (**2m**). Quando conversões maiores eram obtidas (83-100%), a seletividade nos produtos de codimerização diminuía (70-92%) e a quantidade de 1-vinil-indano (**2m**) caía drasticamente (2-30%). Inicialmente, ficamos em dúvida sobre qual era a regioquímica da reação de hidrovinilação, já que a mesma poderia ocorrer tanto pelo carbono α quanto pelo carbono β e, pelo menos três isômeros com massas correspondentes ao produto de hidrovinilação tinham sido detectados. A mistura desses três compostos foi hidrogenada, tendo sido obtido apenas um produto, indicando que a reação ocorrera ou pelo carbono α ou pelo carbono β , restando saber apenas por qual deles. A análise da mistura por RMN de ^1H , indicou tratar-se do 1-vinil-indano (**2m**).

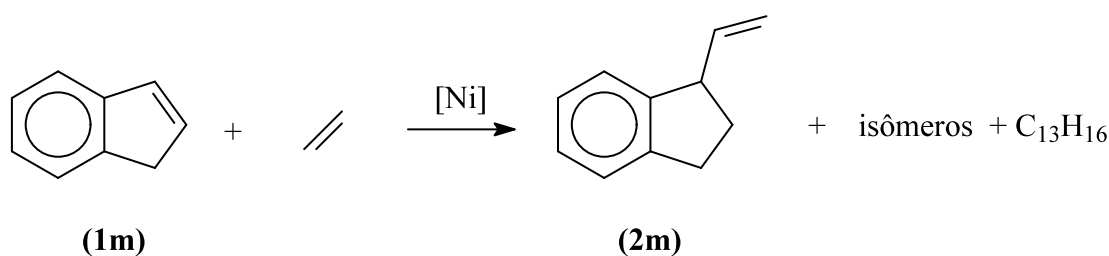


Figura 32 – Hidrovinilação do indeno

Uma vez que o sistema catalítico empregado mostrou-se versátil o suficiente para promover a hidrovinilação de outros substratos ariléticos com a mesma eficiência do substrato modelo, a seqüência hidrovinilação de arilético seguida de oxidação do 3-aril-1-buteno formado constitui-se em uma alternativa razoável como um método geral para a síntese de ácidos α -arilpropiônicos.

Os produtos da hidrovinição do 4-isobutil-estireno, do 3-benzoilestireno e do 2-metoxi-6-vinil-naftaleno, todos potenciais precursores de agentes antiinflamatórios, foram obtidos com excelente rendimento (reações 3, 6 e 11). A oxidação de **2c** e **2f** foi efetuada empregando se $\text{KMnO}_4/\text{NaIO}_4$ como oxidantes (Figura 33) conduzindo ao Ibuprofeno® e ao Cetoprofeno® com 71 e 65% de rendimento, respectivamente.

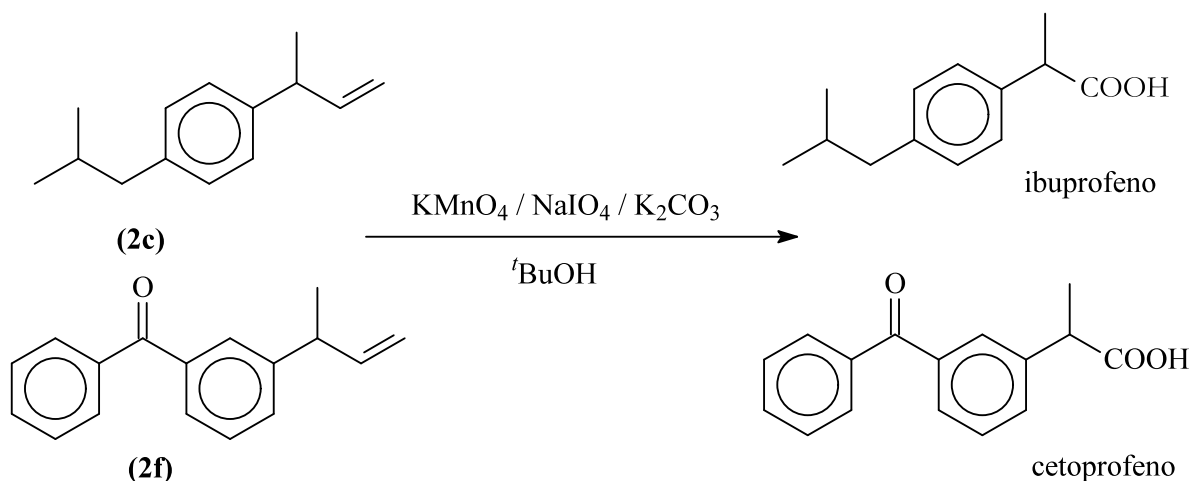


Figura 33 – Síntese de ácidos α -arilpropiónicos

4.1.4 Hidrovinição assimétrica do estireno

A etapa seguinte do trabalho envolveu a avaliação da possibilidade da síntese enantiosseletiva do 3-fenil-1-buteno. Para atingir tal objetivo, foi necessário empregarem-se ligantes quirais ao invés de trifenilfosfina. Como muitos destes ligantes são bidentados, especialmente os ligantes do tipo hemi-lábeis, tais como as aminofosfinas quirais, utilizou-se a difosfina DPPE [1,2-bis-(difenilfosfina) etano] e a aminofosfina PPFA [N, N-dimetil-1-[2-(difenilfosfino)ferrocenil]-etilamina] como ligantes bidentados modelo para o sistema. No caso da utilização deste tipo de ligantes, a relação [fosfina]/[Ni] é particularmente importante na determinação da atividade do sistema, tendo sido observado, em trabalho anterior, que uma relação $\text{P/Ni} = 4$ ([fosfina]/[Ni] = 2) conduz a sistemas inativos para a hidrovinição do estireno⁶⁶. Por analogia, esta conclusão foi estendida para o ligante hemi-lábil aminofosfina.

Conforme mostrado na Tabela IV, observou-se que a utilização da DPPE no lugar da PPh_3 (ensaios 1 e 2), alterando-se apenas a relação molar ligante/níquel para 1 ($\text{P/Ni} = 2$ para a difosfina), conduziu a um sistema seletivo, porém exibindo baixas atividades. A variação da relação $[\text{Al}]/[\text{Ni}]$, bem como do tempo reacional, levou à obtenção de um sistema que, ao consumir todo o estireno, mantinha-se altamente ativo a ponto de proporcionar tanto a dimerização do etileno, com a conseqüente formação de butenos e elevação da temperatura do

meio, quanto a isomerização dos produtos de hidrovinição, com perda de seletividade em 3-fenil-1-buteno (ensaios 3-6). Por esta razão, o melhor resultado em relação à seletividade, foi conseguido sem que a reação atingisse conversão total do substrato. Por analogia, foram determinadas as condições reacionais para o emprego da PPFA (ensaio 7).

Tabela IV – Hidrovinição do estireno empregando ligantes bidentados^a.

Ensaio	Tempo (min)	[AlEt ₂ Cl]/[Ni]	Conversão (%)	Rendimento (%) ^c
1 ^b	35	5	100	89
2	60	5	16	16
3	300	15	100	25
4	135	15	100	65
5	70	15	100	65
6	65	10	90	89
7 ^d	40	15	100	89

a) Condições reacionais: 0,05 mmol de [Ni(MeCN)₆][BF₄]₂; P_{etileno} = 10 bar; 20 mL CH₂Cl₂, [Estireno]/ [Ni] = 200, fosfina = DPPE = difenilfosfinaetano, [P]/[Ni]= 2, T = ambiente. b) Fosfina = PPh₃; [P]/[Ni] = 4. c) Determinado por CG. d) Fosfina = PPFA = N,N-dimetil-1-[2-(difenilfosfina)ferrocenil]-etilamina e [P]/[Ni]=1.

Estes resultados foram bastante interessantes, uma vez que, de acordo com a literatura, as difosfinas e aminofosfinas tornam pouco ativos os sistemas catalíticos para hidrovinição^{11;13;16}.

De fato, quando utilizamos os catalisadores [(η³-C₄H₇)Ni(COD)][PF₆] e [(η³-C₄H₇)PdCl]₂/ AgBF₄, empregando a PPh₃ como ligante, e os testamos sob as nossas condições reacionais otimizadas na reação de hidrovinição do estireno, os mesmos se revelaram altamente ativos, mas pouquíssimo seletivos (Tabela V, ensaios 1 e 4). Porém ao substituímos a PPh₃ pela PPFA ou DPPE, nenhuma reação foi observada (ensaios 2, 3 e 5).

Tabela V – Hidrovinilação do estireno catalisada por complexos catiônicos de Ni e Pd^a.

Ensaio	Catalisador	Fosfina	[Estireno]/ [Metal]	t (min)	Rend. (%) ^e
1 ^b	$[(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\text{Ni}(\text{COD})][\text{PF}_6]$	PPh_3	400	60	4
2 ^c	$[(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\text{Ni}(\text{COD})][\text{PF}_6]$	DPPE ^d	400	60	0
3 ^c	$[(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\text{Ni}(\text{COD})][\text{PF}_6]$	PPFA	400	60	0
4 ^b	$[(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\text{PdCl}_2] / \text{AgBF}_4$	PPh_3	150	30	5
5 ^c	$[(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)\text{PdCl}_2] / \text{AgBF}_4$	PPFA	150	30	0

a) Condições reacionais: 0,05 mmol de metal; $P_{\text{etileno}} = 15$ bar; 20 mL CH_2Cl_2 ; $[\text{P}]/[\text{Ni}] = 1$; T= ambiente. b) Conversão total. c) Conversão zero. d) $[\text{P}]/[\text{Ni}] = 2$. e) Determinado por CG.

A partir dos resultados obtidos com a utilização da DPPE e da PPFA na reação de hidrovinilação do estireno, a etapa seguinte do trabalho constituiu-se na modificação do sistema catalítico em estudo, com o objetivo de avaliar seu potencial na síntese enantiosseletiva de (R)- ou (S)-3-fenil-1-buteno, tendo sido o ligante fosforado usado até então, substituído pelas fosfinas quirais comercialmente disponíveis, mostradas na Figura 34.

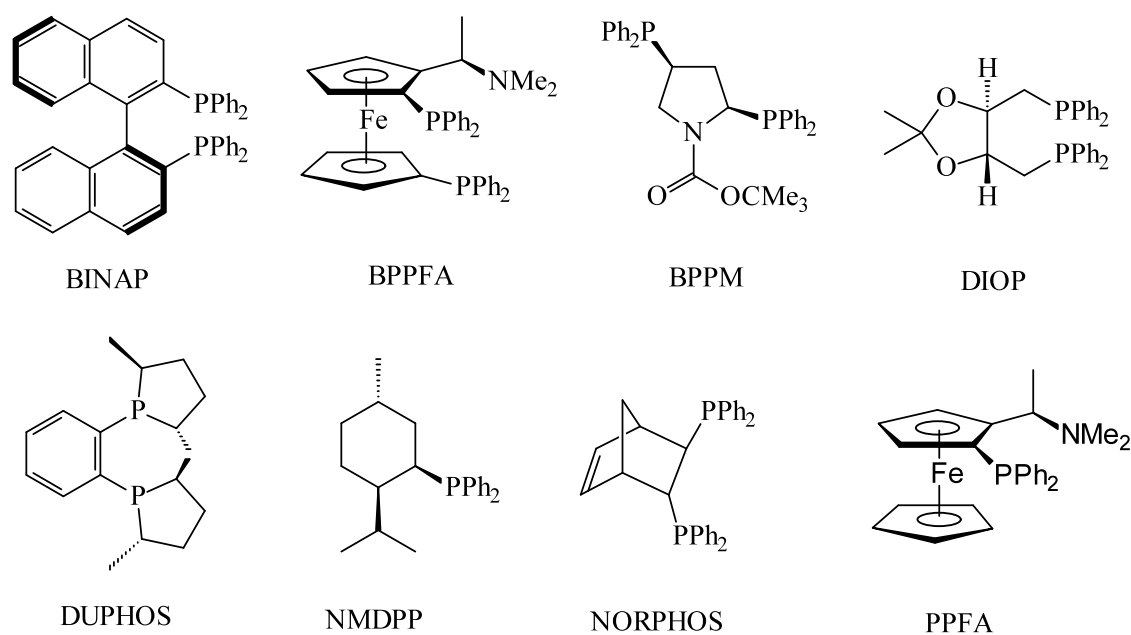


Figura 34 – Ligantes quirais comerciais empregados

As condições reacionais empregadas foram as mesmas que aquelas utilizadas para as reações envolvendo a trifenilfosfina. Foi observado que, para esta fosfina, a melhor relação molar $[\text{P}]/[\text{Ni}]$ para a obtenção de alta conversão e seletividade em 3-fenil-1-buteno era quatro. Contudo, conforme já mencionado, no caso de difosfinas, a relação molar $[\text{P}]/[\text{Ni}] = 4$ conduzia

a um sistema catalítico praticamente inativo, o que pode ser atribuído à grande estabilidade do complexo formado onde o centro metálico é coordenado por dois ligantes bidentados, perdendo atividade catalítica. Sendo assim, neste estudo foram empregadas relações molares $[P]/[Ni] = 2$ para difosfinas e 1 para PPFA, uma vez que se acredita que o nitrogênio também possa coordenar-se ao centro metálico.

A Tabela VI apresenta os resultados da hidrovinilação assimétrica do estireno. Com exceção da (+)-BINAP e da (+)-NORPHOS, todas as fosfinas conduziram a sistemas catalíticos altamente ativos nas condições reacionais empregadas. É fundamental destacar-se que, embora a Tabela VI mostre seletividades de moderadas a altas em 3-fenil-1-buteno (32 a 85%), a otimização dos parâmetros reacionais pode promover aumentos consideráveis na seletividade dos sistemas catalíticos. De fato, o estudo da hidrovinilação do estireno em presença da trifenilfosfina mostrou que a atividade e seletividade podem ser modeladas alterando-se as relações molares $[Al]/[Ni]$ e $[P]/[Ni]$, além do tempo de reação. A atividade dos sistemas catalíticos pode ser aumentada pela elevação da relação $[Al]/[Ni]$ e/ou diminuição da relação $[P]/[Ni]$, enquanto que a seletividade em 3-fenil-1-buteno pode ser incrementada em alguns casos pela diminuição de $[P]/[Ni]$.

Tabela VI - Influência do ligante quiral na hidrovinilação assimétrica do estireno^a.

Ensaio	Ligante	Temp. (°C)	Conv.(%) ^b	Sel.(%) ^b	e.e.(%) ^c (conf.) ^d
1	PPh ₃	25	100	77	-
2	(+)-BINAP	25	57	39	12(S)
3	(-)-BPPM	25	97	66	1(R)
4	(+)-DIOP	25	100	75	20(R)
5	(-)-DIOP	25	100	45	20(S)
6	(+)-Me-DUPHOS	25	100	32	6(S)
7	(+)-NMDPP ^e	25	100	57	30(S)
8	(+)-NORPHOS	25	14	80	20(S)
9	(+)-PPFA ^e	25	100	85	50(S)
10	(+)-PPFA ^e	-10	32	59	61(S)
11	BPPFA	25	100	45	4(R)

a) Condições reacionais: 0,025 mmol de $[Ni(MeCN)_6][BF_4]_2$, 20 mL de CH_2Cl_2 , t = 1 h, $P_{etileno} = 10$ bar, $[P]/[Ni] = 2$; $[estireno]/[Ni]/[AlEt_2Cl] = 400/1/5$. b) Determinado por CG. c) excesso enantiomérico obtido por CG com coluna capilar OV 1701 20 % 2,6-Me-3-Pe- β -ciclodextrina. d) Configuração absoluta do enantiômero em excesso obtida por polarimetria. e) $[P]/[Ni] = 1$.

A Figura 35 mostra um cromatograma típico para uma reação de hidrovinição enantiosseletiva.

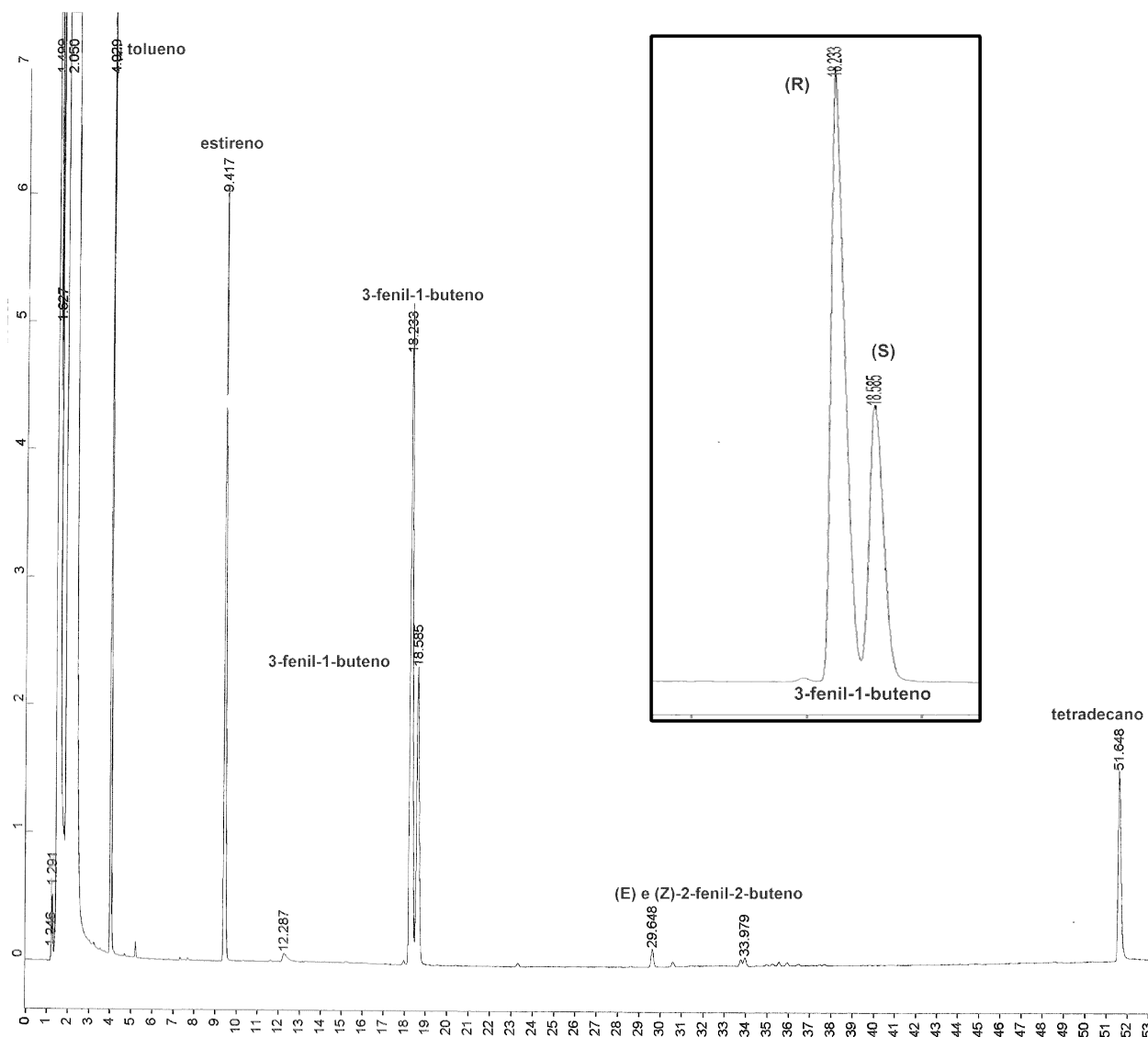


Figura 35 - Cromatograma dos produtos da hidrovinição enantiosseletiva do estireno, empregando o sistema $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2 / \text{AlEt}_2\text{Cl} / \text{PPFA}$. No detalhe, a resolução cromatográfica dos enantiômeros obtidos (e.e. = 38 %).

As principais reações secundárias promovidas pelo mesmo sistema catalítico são a isomerização do 3-fenil-1-buteno, a hidrovinição deste, conduzindo a fenil-metil-pentenos, e a oligomerização do estireno. Em todas as reações também se observa a homodimerização do etileno, formando butenos. Apesar destas reações secundárias serem significativas somente após o consumo de uma das olefinas reatantes, elas podem ser prevenidas mantendo-se constante a pressão de etileno ou utilizando-se tempos de reação menores, onde o estireno não é completamente consumido. Para cada ligante quiral, a uma determinada temperatura, existe uma

condição reacional ótima (P/Ni/Al e tempo de reação) onde a atividade e a seletividade em 3-fenil-1-buteno são satisfatórias.

Induções assimétricas baixas (1-20 % e.e.) foram observadas com todas as difosfinas testadas. A monofosfina NMDPP forneceu 30 % de e.e. e o melhor resultado foi obtido com a aminofosfina derivada do ferroceno, a PPFA (50 % e.e. à temperatura ambiente). Este é um resultado promissor se comparado com aquele obtido por um dos melhores sistemas de hidrovinição assimétrica do estireno descrito, onde o excesso de 95 % foi observado a $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$, mas à temperatura ambiente o mesmo cai para 50-70 %⁴⁹. No nosso caso, a indução assimétrica também pode ser aumentada através do abaixamento da temperatura (61 % e.e., $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$). Aminofosfinas quirais derivadas do ferroceno são ligantes ativos em reações de acoplamento cruzado assimétricas^{73;74}.

Por exemplo, 3-fenil-1-buteno foi produzido na reação do cloreto de fenil-etil-magnésio com o brometo de vinila catalisado por um mistura de cloreto de níquel e PPFA⁷⁵. Resultados obtidos nas reações de acoplamento cruzado empregando-se aminofosfinas derivadas do ferroceno modificadas provaram que o grupamento amino e seus ligantes são essenciais para a alta estereosseletividade. Apesar das reações não serem as mesmas, elas apresentam certas similaridades, tais como o catalisador metálico empregado (Ni), o ligante quiral (PPFA) e o produto formado (3-fenil-1-buteno).

4.1.5 Hidrovinição de outros substratos

Demonstrada a habilidade do sistema catalítico baseado no complexo dicatiônico $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2$ na hidrovinição de ariltilenos, decidimos considerar sua aplicação na hidrovinição de substratos insaturados diferentes dos ariltilenos

Dentre estes substratos, escolhemos o norborneno (**1n**) e, em particular, o norbornadieno (**1m**), devido à aplicabilidade do vinil-norborneno em reações de terpolimerização para a síntese de EPDM. Quanto ao norborneno, com algumas modificações nos parâmetros reacionais (tempo de reação, relação molar substrato / Ni, relação molar Al / Ni), foi possível chegar-se ao controle das reações paralelas à hidrovinição, tendo sido obtida quimiosseletividade de 80 a 97% em produtos de codimerização, mas com baixo controle de regioseletividade, como exemplificado na Figura 36. Devido a essa baixa regioseletividade e à formação de misturas complexas, não foi possível isolar-se os produtos de hidrovinição obtidos (Figura 37). Tentativas adicionais para a otimização deste sistema levaram a resultados irreprodutíveis.

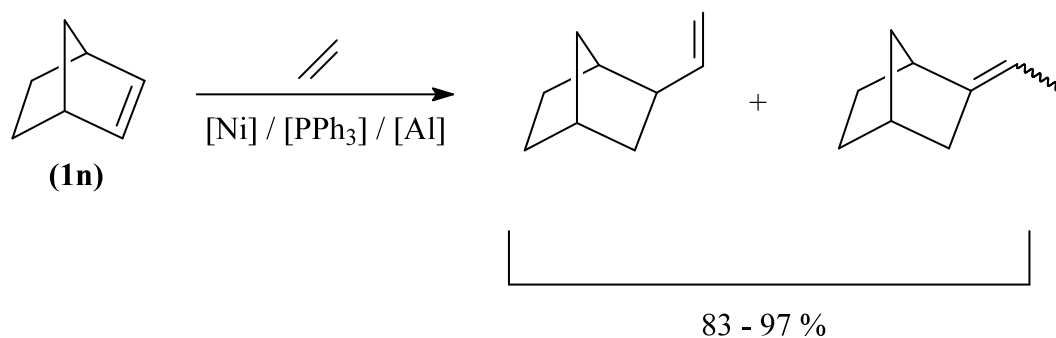


Figura 36 – Quimiosseletividade na hidrovinição do norborneno

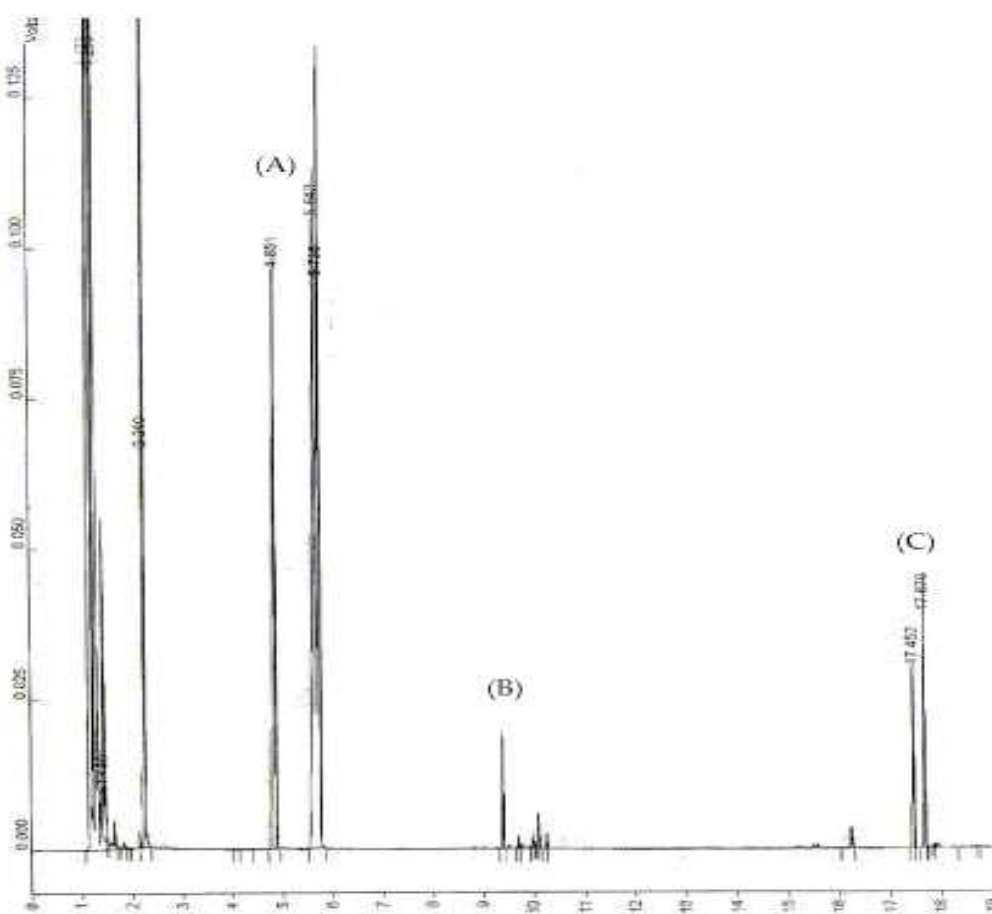


Figura 37 – Cromatograma dos produtos da hidrovinição do norborneno, empregando o sistema $[Ni(MeCN)_6][BF_4]_2 / AlEt_2Cl / PPh_3$. **(A)** representa os isômeros de massa molar = 122 g/mol (Figura 36). **(B)** representa os isômeros de massa molar = 150 g/mol, produtos da hidrovinição dos isômeros (A). **(C)** representa isômeros de massa molar = 216 g/mol, codímeros do norborneno com isômeros (A).

A hidrovinição do norbornadieno (**1m**), realizada nas condições em que o sistema foi otimizado para o substrato estireno, resultou em conversão completa do substrato, porém a

quimiosseletividade observada para hidrovinição foi muito baixa. Para que se possa aplicar o sistema em questão a este dieno seria necessário desenvolver-se um trabalho de otimização do processo, semelhante àquele realizado nas etapas iniciais deste estudo.

Finalmente, as reações de hidrovinição empregando olefinas ativadas, tais como os acrilatos de butila (**1o**) e de metila (**1p**), e a 2-vinil-piridina (**1q**) como substratos revelaram a formação de apenas polímeros e a ausência de produtos de codimerização.

4.2 REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

4.2.1 Considerações iniciais

Nos primeiros trabalhos apresentados sobre a hidrovinição do estireno, Wilke sugere que o 3-fenil-1-buteno formado na reação poderia ser utilizado como substrato para a formação de um homopolímero estereorregular com propriedades potencialmente interessantes¹². Assim, optamos por avaliar a possibilidade de polimerizar o 3-fenil-1-buteno através de reações catalisadas por complexos metálicos, em sistemas do tipo Brookhart.

4.2.2 Polimerização do 3-fenil-1-buteno

Brookhart e colaboradores mostraram que catalisadores de níquel ou paládio possuindo ligantes do tipo diimina podiam polimerizar etileno e α -olefinas em presença de metilaluminoxana (MAO) ou AlEt₂Cl³⁷. Assim sendo, decidimos iniciar nossos experimentos de polimerização do 3-fenil-1-buteno empregando o complexo 1,4-bis (2,6-diisopropilfenil)acenaftenodiimina)NiCl₂ ((DAD)NiCl₂), sabidamente ativo na polimerização do etileno, e metilaluminoxana (MAO) como cocatalisador. Os ensaios foram feitos sob atmosfera inerte e à temperatura ambiente, utilizando-se um tubo de Schlenck com agitação magnética. As reações foram monitoradas ao longo do tempo (3, 24 ou 48 h) através da retirada e análise das alíquotas por cromatografia gasosa e precipitação em etanol acidificado. As condições reacionais encontram-se sumarizadas na Tabela VII.

Primeiramente usamos diclorometano como solvente e as relações molares: [Al]/[Ni] = 100 e [substrato]/[Ni]=600. Mesmo após 48 horas de reação, não foi observada a formação de polímero (Tabela VII, ensaio 1). A substituição do solvente por tolueno e o aumento da quantidade de monômero conduziram ao mesmo resultado anterior (ensaio 2). Em ambos os casos, a adição do cocatalisador à mistura reacional contendo o solvente, o monômero e o precursor catalítico, alterava sua cor de laranja para verde.

Tabela VII – Condições reacionais usadas na polimerização do 3-fenil-1-buteno empregando-se o sistema (DAD)NiCl₂/ MAO^a.

Ensaio	Substrato	[substrato]/[Ni]	t (min)	Solvente
1	3-fenil-1-buteno	600	48	diclorometano
2	3-fenil-1-buteno	1370	24	tolueno
3	1-hexeno	1300	3	tolueno
4	3-metil-1-penteno	1300	24	tolueno
5	1-hexeno	18000	18	tolueno
6	estireno	18000	16	tolueno
7	mistura de isômeros ^b	18000	16	tolueno
8	mistura de isômeros ^{b,c}	16000	24	tolueno
9	mistura de isômeros ^{b,d}	18000	24	tolueno

a) 5-10 μmol de (DAD)NiCl₂, cocatalisador = MAO, [Al]/[Ni] = 100, T_{ambiente}. b) mistura de isômeros do 3-fenil-1buteno (88 % por CG). c) preparação da espécie ativa a 0°C e sob atmosfera de etileno. d) inversão da ordem de adição dos reagentes

Empregando-se as condições reacionais similares àquelas utilizadas para o 3-fenil-1-buteno, substituímos esta olefina primeiramente por 1-hexeno e, depois, por estireno, no intuito de avaliar o desempenho do sistema catalítico nas condições propostas (ensaios 3, 5 e 6). Observamos que, nos dois casos, não só ocorria a polimerização como, ao se adicionar o cocatalisador ao meio, este passava de laranja para rosa, quando se empregava 1-hexeno e azul, quando o substrato era o estireno. Os mesmos resultados foram obtidos quando da utilização de uma razão molar [substrato]/[Ni] na faixa de 18000. Contudo, quando substituímos o monômero por 3-metil-1-penteno, o sistema mostrou-se novamente inadequado para polimerização, indicando que a presença de uma ramificação na posição 3 da α-olefina poderia estar prejudicando a reação (ensaio 4).

Como a polimerização de alilbenzenos já havia sido descrita na literatura, empregando-se complexos do tipo Ziegler Natta e metallocenos de Zr e Ti, optamos por usar uma mistura do 3-fenil-1-buteno e de seus isômeros, E/Z-2-fenil-2-buteno, no intuito de verificar se alguma dessas espécies poderia ser polimerizada a partir do sistema (DAD)NiCl₂/ MAO (ensaios 7-9). Nas condições testadas, quando da adição do cocatalisador ao meio este passava de laranja para verde e, novamente, não havia a formação de polímeros. Finalmente, decidimos alterar a ordem de adição dos reagentes e formar a espécie ativa à temperatura de -10 °C, misturando-se primeiramente o catalisador e o cocatalisador em presença de etileno, para depois adicionarmos a

mistura de isômeros. A cor do meio não se alterou quando da adição do substrato, porém a reação de polimerização não logrou êxito.

Os resultados obtidos com o sistema (DAD)NiCl₂/ MAO indicaram que o mesmo não era adequado para a polimerização do 3-fenil-1-buteno, sendo necessário o emprego de outro sistema catalítico. Baseando-nos em complexos como [(η³-CH₂C(CH₃)₂)-Ni- α-diimina][PF₆] (α-diimina: ArN=C(R)C(R)=NAr, onde Ar = 2,6-C₆H₃(^tPr)₂ e R = H) e [(η³-CH₂C₆H₅)Ni(PPh₃)₂][PF₆] e no fato de que o primeiro catalisava a polimerização de etileno em presença de compostos alquil-alumínio e que o segundo proporcionava a oligomerização do estireno, propusemos a síntese de um complexo de níquel que apresentasse ligantes do tipo benzila e do tipo diimina que pudesse ser ativo em reações de polimerização. Para tanto, escolhemos a 1,4-bis(2,6-diisopropil-fenil)acenaftenodiimina (DAD) como ligante diimina.

4.2.2.1 Síntese do catalisador [(η³-CH₂C₆H₅)Ni-(DAD)][PF₆]

A adição da 1,4-bis(2,6-diisopropil-fenil)acenaftenodiimina (DAD) e cloreto de benzila a uma solução de Ni(COD)₂ (COD=ciclooctadieno) em THF a -30° C, seguida da adição de TlPF₆ levou à obtenção de um sólido de cor roxa. O complexo foi analisado por técnicas espectroscópicas e análise elementar, sendo os resultados coerentes com a formação de [(η³-CH₂C₆H₅)Ni-(DAD)][PF₆] em 70% de rendimento (Figura 38).

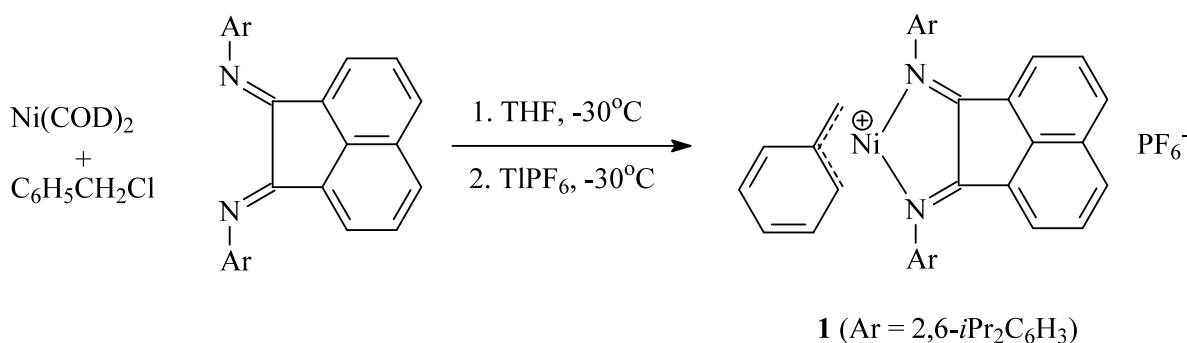


Figura 38 – Síntese do complexo catiônico [(η³-CH₂C₆H₅)Ni-(DAD)][PF₆]

Visando avaliar seu potencial como precursor catalítico, o complexo assim obtido foi testado em reações de polimerização do 3-fenil-1-buteno. As condições utilizadas foram as mesmas empregadas quando da utilização do catalisador (DAD)NiCl₂. Igualmente, ao avaliar-se o novo complexo como precursor catalítico, não foi observada a formação de polímeros, mesmo alterando-se o solvente da reação de diclorometano para tolueno, ou aumentando-se a razão

molar [substrato]/[Ni] de 600 para 18000. No entanto, em todos os casos, observou-se a mudança imediata da cor do meio reacional de vinho para verde, ao se adicionar o cocatalisador.

4.2.3 Polimerização do etileno

Uma vez que as tentativas imediatas para a utilização do complexo $[(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni-DAD}][\text{PF}_6]$ como precursor catalítico na polimerização do 3-fenil-1-buteno não lograram êxito, decidimos testá-lo frente à polimerização de etileno, já que, conforme colocado anteriormente, compostos semelhantes mostraram-se eficientes neste tipo de reação.

Durante a execução de nossos primeiros experimentos, foi apresentado por Bazan e colaboradores ⁷⁶ um complexo similar àquele por nós sintetizado e que era ativo na polimerização do etileno, na ausência de cocatalisador (Figura 39).

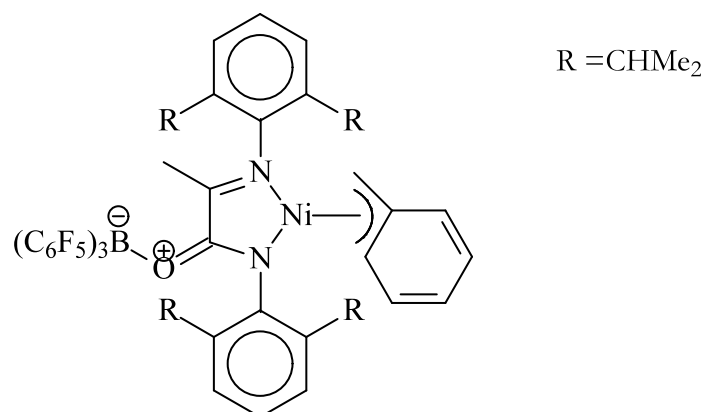


Figura 39 - Catalisador sintetizado por Bazan

Primeiramente o complexo sintetizado foi testado como precursor catalítico para a polimerização do etileno, sem a utilização de cocatalisador, uma vez que o mesmo já possuía a ligação metal-carbono necessária para que a reação se iniciasse. Quando empregamos o complexo dissolvido em diclorometano, a temperatura ambiente e sob 7 atm de etileno, não foi observada a formação de polímero nas alíquotas recolhidas durante as 2 horas nas quais monitoramos a reação. Contudo, quando adicionamos qualitativamente Metilaluminoxana (MAO) ao meio reacional, notamos a formação de polímero após 1 hora de reação.

A partir daí, analisamos o emprego do complexo $[(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni-DAD}][\text{PF}_6]$ como precursor catalítico nas reações de polimerização do etileno, em presença do cocatalisador Metilaluminoxana (MAO). A atividade do sistema catalítico foi avaliada em termos de Produtividade (Prod.), definida como segue:

$$\text{Prod.} = \frac{\text{massa de polímero}}{\text{mol cat.} \times \text{tempo}}$$

As condições iniciais foram escolhidas a partir dos trabalhos de De Souza e colaboradores⁵⁶, que utilizaram um catalisador semelhante, o $[(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)\text{-Ni-dad}][\text{PF}_6]$ (onde $\text{dad} = \text{ArN}=\text{CR}-\text{CR}=\text{NAr}$ e $\text{Ar} = 2,6\text{-C}_6\text{H}_3(\text{Pr})_2$), na polimerização do etileno.

Os primeiros experimentos avaliaram a influência da temperatura reacional no desempenho do sistema catalítico (Tabela VIII). O catalisador apresentou altas atividades na polimerização do etileno, sob condições amenas de temperatura e pressão, isto é, pressão de etileno de 1,050 bar (próxima à atmosférica) e temperaturas entre 0 e 80 °C. Comparando seu desempenho com o de seu análogo $[(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)\text{-Ni-dad}][\text{PF}_6]$, o complexo $[(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{Ni-DAD}][\text{PF}_6]$ apresentou atividades superiores, além de poder operar numa faixa de temperatura maior (0° a 80°C) sem sofrer desativação. Com o aumento da temperatura de 0 para 30 °C observa-se um aumento na atividade do sistema, sendo que a partir dessa temperatura a atividade diminui. Outros sistemas Ni-diimina apresentaram o mesmo comportamento, variando apenas a temperatura na qual a atividade máxima era atingida⁵⁶⁻⁵⁸.

Tabela VIII - Influência da temperatura no desempenho do sistema $[(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{-Ni-DAD}][\text{PF}_6]$ (1)/metilaluminoxana (MAO) na polimerização do etileno^a.

Ensaio	T (°C)	m de polímero obtida (g)	Prod. (Kg de polímero/mol cat.h)
1	0	1,748	60,9
2	30	2,479	93,8
3	60	1,951	78,7
4	80	1,129	44,2

a) Condições reacionais: $P_{\text{etileno}} = 1,05$ bar; Solvente = tolueno (80 mL); $[\text{Ni}] = 25 \mu\text{mol}$; $[\text{Al}]/[\text{Ni}] = 100$; $t = 1$ hora.

A atividade do sistema também está diretamente relacionada com a razão $[\text{Al}]/[\text{Ni}]$ empregada (Tabela IX, reações 3 e 5-9). Iniciando-se com $[\text{Al}]/[\text{Ni}] = 100$, a quantidade de polímero formada aumenta até um valor máximo quando $[\text{Al}]/[\text{Ni}] = 450$. A utilização de quantidades menores de catalisador manteve a produtividade e a reprodutibilidade do sistema (reações 6 e 7).

Tabela IX - Efeito da variação da relação $[Al]/[Ni]$ no desempenho do sistema $[(\eta^3-CH_2C_6H_5)-Ni-DAD]PF_6$ (1)/metilaluminoxana (MAO) na polimerização do etileno^a.

Ensaio	$[Al]/[Ni]$	m de polímero obtida (g)	Prod. (Kg de polímero/mol cat.h)
3	100	1,951	78,7
5	160	3,057	120,1
6	300	4,450	195,4
7 ^b	300	1,266	197,8
8 ^b	450	2,407	407,0
9 ^{b,c}	700	2,620	310,8

a) Condições reacionais: $P_{\text{etileno}} = 1,05$ bar; Solvente = tolueno (80 mL); $[Ni] = 25 \mu\text{mol}$; $T = 60$ °C; $t = 1$ hora. b) $[Ni] = 6 \mu\text{mol}$. c) $P_{\text{etileno}} = 1,07$ bar.

Adicionalmente constatamos que, contrariamente ao descrito na literatura⁵⁶, a troca de solvente de tolueno para ciclohexano (

Tabela X, reações 2 e 11) com a conseqüente diminuição da polaridade do meio, levou a um aumento na atividade do sistema. Esta poderia atingir valores superiores empregando-se agitação mecânica ao invés de agitação magnética, uma vez que a baixa solubilidade do polímero neste solvente dificulta a homogeneização do meio reacional, podendo provocar o encapsulamento dos sítios cataliticamente ativos.

Tabela X - Influência do solvente no desempenho do sistema $[(\eta^3-CH_2C_6H_5)-Ni-DAD]PF_6$ (1)/metilaluminoxana (MAO) na polimerização do etileno^a.

Ensaio	Solvente	m de polímero obtida (g)	Prod. (Kg de polímero/mol cat.h)
2	tolueno	2,479	93,8
11	ciclohexano	2,650	117,0

a) Condições reacionais: $P_{\text{etileno}} = 1,05$ bar; $V_{\text{Solvente}} = 80$ mL; $[Ni] = 25 \mu\text{mol}$; $[Al]/[Ni] = 100$; $T = 30$ °C; $t = 1$ hora.

O sistema mostrou-se inativo quando da substituição do cocatalisador (MAO) por triisobutilalumínio (TIBA) (reação 10), em oposição ao observado para o caso do complexo $[(\eta^3-CH_2C(CH_3)CH_2)-Ni-DAD][PF_6]$, que apresenta melhores resultados ao utilizar-se cocatalisadores do tipo alquil-alumínio, ao invés de MAO.

A microestrutura dos polímeros foi então avaliada empregando-se as técnicas usuais, sendo os resultados colocados a seguir.

A análise dos polímeros produzidos no decorrer deste estudo por espectroscopia no infravermelho indicou a formação de polietilenos de baixa densidade (PEBD), conforme mostrado na Figura 40, onde foram observadas as bandas características deste tipo de material: banda larga entre $3000 - 2840 \text{ cm}^{-1}$ (ν deformação axial do C-H dos grupos metileno, metila e outras ramificações alifáticas); banda em 1468 cm^{-1} ($\delta_{\text{as}} \text{ CH}_2$) 1376 cm^{-1} ($\delta_{\text{s}} \text{ CH}_3$) e 722 cm^{-1} ($\rho \text{ CH}_2$).

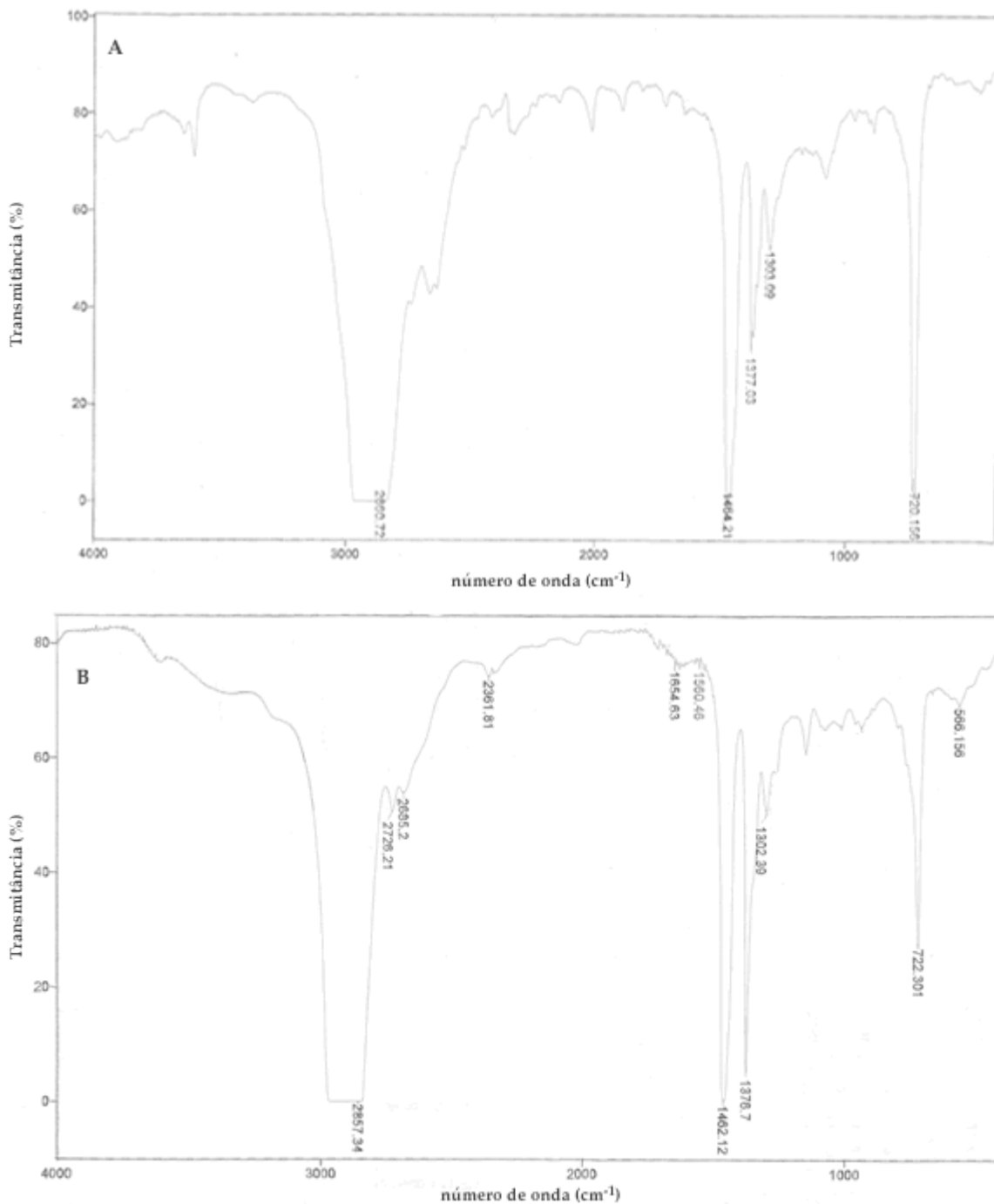


Figura 40 - Caracterização dos polímeros por espectroscopia no infravermelho. A) Espectro no I.V. de um polietileno de baixa densidade (PEBD) comercial. B) Espectro no I.V. típico dos polímeros produzidos ao se utilizar o sistema $[(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{-Ni-DAD}]\text{PF}_6$ (1)/metilaluminoxana (MAO) na polimerização do etileno.

O comportamento térmico dos polímeros foi avaliado empregando-se a Calorimetria Diferencial de Varredura. Por ser o processo de fusão dos polímeros dependente de fatores como

teor de ramificações e peso molecular e sendo a cristalinidade decorrente do alinhamento tridimensional das cadeias poliméricas, esta análise nos dá informações qualitativas sobre esses parâmetros. A Figura 41 mostra um termograma típico dos polímeros obtidos em nossos estudos. Pode-se notar a ausência de T_m e de cristalinidade, indicando a obtenção de materiais amorfos com alto teor de ramificação.

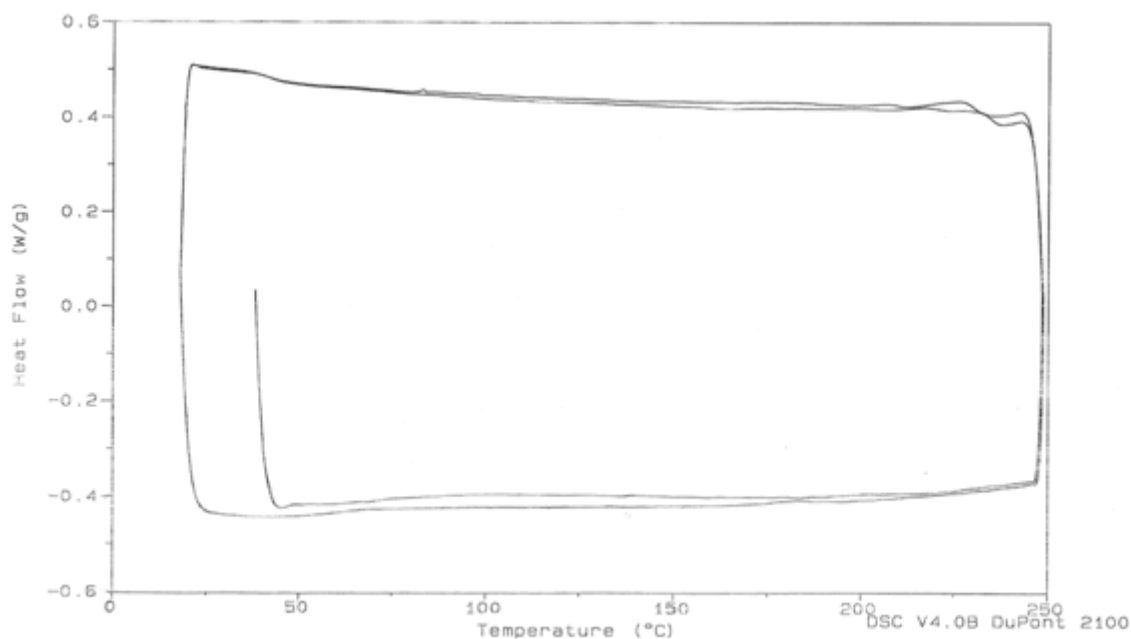


Figura 41 - Termograma típico adquirido por Calorimetria Diferencial de Varredura de um polímero obtido ao se utilizar o sistema $[(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{-Ni-DAD}]\text{PF}_6$ (1)/metilaluminoxana (MAO) na polimerização do etileno.

A determinação da densidade dos materiais produzidos proporcionou informações adicionais acerca de sua microestrutura. Os valores de densidades entre $0,86 - 0,89 \text{ g/cm}^3$ indicaram tratarem-se de polietilenos situados na faixa dos polietilenos de ultra baixa densidade (PEUBD) e elastômeros. Cabe salientar que o polietileno de baixa densidade (PEBD) é um homopolímero ramificado do etileno, produzido industrialmente⁷⁷ via polimerização radicalar, sob condições drásticas de temperatura e pressão (cerca de 2000 atm e 180 °C).

A identificação e a quantificação das ramificações da cadeia principal dos polietilenos foi determinada por espectroscopia de ressonância magnética (RMN) de ^{13}C . Um exemplo de espectro de RMN de ^{13}C de um polímero obtido com o emprego do sistema estudado na polimerização do etileno aparece na Figura 42. Basicamente foram formados polímeros altamente ramificados, com alto teor de ramificações curtas do tipo metila (Tabela XI).

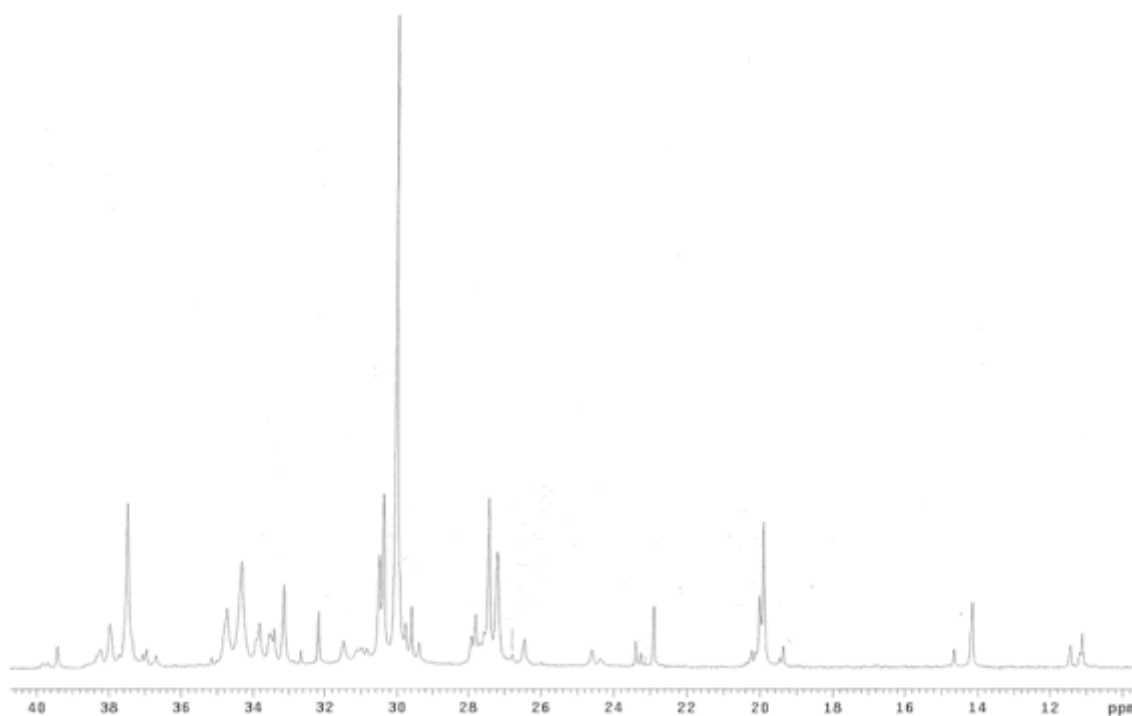


Figura 42 - Espectro de RMN de ^{13}C típico de um polímero obtido ao se utilizar o sistema $[(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{-Ni-DAD}]\text{PF}_6$ (1)/metilaluminoxana (MAO) na polimerização do etileno.

A microestrutura dos polímeros obtidos também é afetada pelos parâmetros reacionais, conforme pode ser visto analisando-se a Tabela XII. Observa-se um drástico aumento no teor de ramificações à medida em que a temperatura sobe de 0 °C para 80 °C (reações 1-4), o que está coerente com o comportamento descrito na literatura^{37,56-58}. O polímero obtido a 0°C além de apresentar o mais baixo teor de ramificações é o único que apresentou alguma cristalinidade (2,6 %).

Tabela XI- Identificação e quantificação de ramificações dos polímeros obtidos por RMN de ^{13}C

Ensaio	Tipos de Ramificação												Totais
	Metila					Longas							
	Isolada	1,4	1,5	1,6	Total	Etila	Propila	Butila	Amila	Isoladas	1,4	Total	
13	14	10	-	15	39	4	2	1	-	6	1	7	53
04	3	48	15	25	91	11	6	7	7	1	16	17	139
06	-	60	15	29	104	10	5	7	6	-	24	24	156
05	-	47	19	42	108	12	6	11	7	8	18	26	170
09	-	55	23	39	117	13	6	9	6	1	21	22	173
12	-	56	21	29	106	13	6	11	7	-	22	22	165
19	-	61	26	37	124	13	6	7	8	1	17	18	176

Tabela XII - Caracterização dos polímeros obtidos na polimerização do etileno, empregando o sistema $[(\eta^3\text{-CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{-Ni-DAD}]\text{PF}_6$ (1)/metilaluminoxana (MAO) ^a.

Reação	[Al]/[Ni]	T (°C)	N(ramif./1000 C)	M_w (kg/mol)	M_w/M_n	Densidade (g/cm ³)
1	100	0	53	290	1,95	0,884
2	100	30	139	189	1,82	0,876
3	100	60	156	102	1,90	0,869
4	100	80	170	81	1,85	0,873
5	160	60	Nd	123	2,00	0,881
6	300	60	Nd	148	1,82	0,892
7 ^b	300	60	173	137	1,68	0,865
8 ^b	450	60	Nd	140	1,82	0,874
9 ^{b,c}	700	60	165	142	1,85	0,875
10 ^{b,d}	450	60	-	-	-	-
11 ^e	100	30	176	142	1,70	nd

a) Condições reacionais: $P_{\text{etileno}} = 1,05$ bar; Solvente = tolueno (80 mL); $[\text{Ni}] = 25 \mu\text{mol}$; $t = 1$ hora. b) $[\text{Ni}] = 6 \mu\text{mol}$. c) $P_{\text{etileno}} = 1,07$ bar. d) Cocatalisador = TIBA (Tri-isobutilalumínio). e) Solvente = Ciclohexano.

Os polímeros obtidos apresentaram alto peso molecular. A massa molar média dos polímeros, determinada por cromatografia de permeação de gel, mostrou-se dependente da temperatura da reação. A diminuição da temperatura proporciona um aumento nos valores de massa molar. Contrariamente, a variação da razão $[\text{Al}]/[\text{Ni}]$ afeta apenas discretamente a massa molar média dos polímeros obtidos. Os valores de polidispersão mantiveram-se estáveis.

5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Jolly, P.; Wilke, G. In *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*; Cornils, B., Herrmann, W. A., eds. VCH: Nova Iorque, 1996; p 1024.
2. Alderson, T.; Jenner, E. L.; Lindsey, R. V.; *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 5638-&.
3. Umezaki, H.; Fujiwara, Y.; Sawara, K.; Teranishi, S.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 2230.
4. He, Z. J.; Yi, C. S.; Donaldson, W. A.; *Organic Letters* **2003**, *5*, 1567.
5. Yi, C. S.; He, Z. J.; Lee, D. W.; *Organometallics* **2001**, *20*, 802.
6. He, Z. J.; Yi, C. S.; Donaldson, W. A.; *Synlett* **2004**, 1312.
7. Pillai, S. M.; Tembe, G. L.; Ravindranathan, M.; *J. Mol. Catal.* **1993**, *84*, 77.
8. Hilt, G.; Luers, S.; Schmidt, F.; *Synthesis-Stuttgart* **2004**, 634.
9. Hilt, G.; Luers, S.; *Synthesis-Stuttgart* **2002**, 609.
10. Hilt, G.; du Mesnil, F. X.; Luers, S.; *Angewandte Chemie-International Edition* **2001**, *40*, 387.
11. RajanBabu, T. V.; *Chemical Reviews* **2003**, *103*, 2845.
12. Wilke, G.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 185.
13. Ceder, R.; Muller, G.; Ordinas, J. I.; *J. Mol. Catal.* **1994**, *92*, 127.
14. Nandi, M.; Jin, J.; RajanBabu, T. V.; *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9899.
15. RajanBabu, T. V.; Nomura, N.; Jin, J.; Radetich, B.; Park, H.; Nandi, M.; *Chemistry-A European Journal* **1999**, *5*, 1963.
16. Nomura, N.; Jin, J.; Park, H.; RajanBabu, T. V.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 459.
17. RajanBabu, T. V.; *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **2002**, *223*, B198.
18. Bayersdorfer, R.; Ganter, B.; Englert, U.; Keim, W.; Vogt, D.; *J. Organomet. Chem.* **1998**, *552*, 187.

19. Bosmann, A.; Francio, G.; Janssen, E.; Solinas, M.; Leitner, W.; Wasserscheid, P.; *Angew.Chem., Int.Ed.Engl.* **2001**, *40*, 2697.
20. Leitner, W.; *Pure Appl.Chem.* **2004**, *76*, 635.
21. Leitner, W.; *Applied Organometallic Chemistry* **2000**, *14*, 809.
22. Wegner, A.; Leitner, W.; *Chemical Communications* **1999**, 1583.
23. Eggeling, E. B.; Jastrzebski, J. T. B. H.; Vogt, D.; van Koten, G.; *J.Org.Chem.* **2000**, *65*, 8857.
24. Rieu, J. P.; Boucherle, A.; Cousse, H.; Mouzin, G.; *Tetrahedron* **1986**, *42*, 4095.
25. Sonawane, H. R.; Bellur, N. S.; Ahuja, J. R.; Kulkarni, D. G.; *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, *3*, 163.
26. Muller, H.; Wittenberg, D.; Seibt, H.; Scharf, E.; *Angew.Chem., Int.Ed.Engl.* **1965**, *4*, 327.
27. Kawata, N.; Maruya, K.; Mizoroki, T.; Ozaki, A.; *Bull.Chem.Soc.Jpn.* **1974**, *47*, 413.
28. Bogdanovic, B.; *Adv.Organomet.Chem.* **1979**, *17*, 105.
29. Kumareswaran, R.; Nandi, M.; RajanBabu, T. V.; *Organic Letters* **2003**, *5*, 4345.
30. RajanBabu, T. V.; Nomura, N.; Jin, J.; Nandi, M.; Park, H.; Sun, X. F.; *J.Org.Chem.* **2003**, *68*, 8431.
31. Barlow, M. G.; Bryant, M. J.; Haszeldine, R. N.; Mackie, A. G.; *J.Organomet.Chem.* **1970**, *21*, 215.
32. Kawamoto, K.; Imanaka, T.; Teranishi, S.; *Bull.Chem.Soc.Jpn.* **1970**, *43*, 2512.
33. Hattori, S., Munakata, H., Tatsuoka, K., and Shimizu, T.; US Patent 3,803,254; 1974; *Chem. Abstr.* **1970**, *21*, 215.
34. Britovsek, G. P.; Keim, W.; Mecking, S.; Sainz, D.; Wagner, T.; *J.Chem.Soc., Chem.Commun.* **1993**, 1632.
35. Albert, J.; Cadena, J. M.; Granell, J.; Muller, G.; Ordinas, J. I.; Panyella, D.; Puerta, C.; Sanudo, C.; Valerga, P.; *Organometallics* **1999**, *18*, 3511.

36. Müller, V.; Keim, W.; Kruger, C.; Betz, P.; *Angew.Chem., Int.Ed.Engl.* **1989**, *28*, 1011.
37. Johnson, L. K.; Killian, C. M.; Brookhart, M.; *J.Am.Chem.Soc.* **1995**, *117*, 6414.
38. Gates, B. *Catalytic Chemistry*; John Wiley & Sons: New York, 1991.
39. Skupinska, J.; *Chemical Reviews* **1991**, *91*, 613.
40. Monteiro, A. L.; Seferin, M.; Dupont, J.; de Souza, R. F.; *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 1157.
41. Monteiro, A. L.; Tese de Doutorado; 1993:Univ. Paul Sabatier.
42. Chan, A. S. C.; *Chemtech* **1993**, 46.
43. Kennedy, J. P.; Cohen, C. A.; Naegele, W.; *Polymer Letters* **1964**, *2*, 1159.
44. D'Alelio, G. F.; Finestone, A. B.; Taft, L.; Miranda, T. J.; *Journal of Polymer Science* **1960**, *44*, 83.
45. Pregaglia, G.; Binaghi, M.; *Journal of Polymer Science* **1961**, *51*, S61-S63.
46. Shimizu, A.; Otsu, T.; Imoto, M.; *Bull.Chem.Soc.Jpn.* **1968**, *41*, 953.
47. Byun, D.; Shin, D.; Liu, J.; Kim, S.; *Polym.Bull.(Berlin)* **1999**, *42*, 265.
48. Byun, D.; Shin, D.; Kim, S.; *Polym.Bull.(Berlin)* **1999**, *42*, 301.
49. Wilke, G., Monkiewicz, J., and Kuhn, H.; US Patent 4,912,274; 1990; *Chem. Abstr.* **1991**, *109*, 6735.
50. Albert, J.; Bosque, R.; Cadena, J. M.; Delgado, S.; Granell, J.; Muller, G.; Ordinas, J. I.; Bardia, M. F.; Solans, X.; *Chemistry-A European Journal* **2002**, *8*, 2279.
51. Englert, U.; Haerter, R.; Vasen, D.; Salzer, A.; Eggeling, E. B.; Vogt, D.; *Organometallics* **1999**, *18*, 4390.
52. Park, H.; RajanBabu, T. V.; *J.Am.Chem.Soc.* **2002**, *124*, 734.
53. Francio, G.; Faraone, F.; Leitner, W.; *J.Am.Chem.Soc.* **2002**, *124*, 736.
54. Zhang, A. B.; RajanBabu, T. V.; *Organic Letters* **2004**, *6*, 1515.

55. Killian, C. M.; Tempel, D. J.; Johnson, L. K.; Brookhart, M.; *J.Am.Chem.Soc.* **1996**, *118*, 11664.
56. de Souza, R. F.; Mauler, R. S.; Simon, L. C.; Nunes, F. F.; Vescia, D. V. S.; Cavagnolli, A.; *Macromolecular Rapid Communications* **1997**, *18*, 795.
57. Schleis, T.; Spaniol, T. P.; Okuda, J.; Heinemann, J.; Mulhaupt, R.; *J.Organomet.Chem.* **1998**, *569*, 159.
58. Gates, D. P.; Svejda, S. A.; Onate, E.; Killian, C. M.; Johnson, L. K.; White, P. S.; Brookhart, M.; *Macromolecules* **2000**, *33*, 2320.
59. Simon, L. C.; Mauler, R. S.; de Souza, R. F.; *J.Polym.Sci., Part A: Polym.Chem.* **1999**, *37*, 4656.
60. Galland, G. B.; de Souza, R. F.; Mauler, R. S.; Nunes, F. F.; *Macromolecules* **1999**, *32*, 1620.
61. Svejda, S. A.; Johnson, L. K.; Brookhart, M.; *J.Am.Chem.Soc.* **1999**, *121*, 10634.
62. Armarego, W. L. F.; Perin, D. D. *Purification of Laboratory Chemicals*; Butterworth-Heinemann: Oxford, 1996.
63. de Souza, R. F.; Monteiro, A. L.; Seferin, M.; de Souza, M. O.; Stedile, F. C.; Wyrvalski, C. N.; Baumvol, I. J. R.; *J.Coord.Chem.* **1996**, *40*, 311.
64. Parrinello, G.; Stille, J. K.; *J.Am.Chem.Soc.* **1987**, *109*, 7122.
65. Plevyak, J. E.; Heck, R. F.; *J.Org.Chem.* **1978**, *43*, 2454.
66. Seferin, M.; Dissertação de Mestrado; 1996: UFRGS.
67. Muller, G.; Ordinas, J. I.; *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical* **1997**, *125*, 97.
68. van Koten, G.; Vrieze, K. In *Adv. Organomet. Chem.*; Stone, F. G. A., West, R., eds. Academic Press: Nova Iorque, 1982; p 151.
69. Schunn, R. A.; Ittel, S. D.; Cushing, M. A.; *Inorg.Synth.* **1990**, *28*, 94.
70. Kliegman, J. N.; Barnes, R. K.; *J.Org.Chem.* **1970**, *35*, 3140-&.
71. Norma ASTM D792-91. 1991.

72. Ascenso, J. R.; Dias, A. R.; Gomes, P. T.; Romão, C. C.; Pham, Q. T.; Neibecker, D.; Tkatchenko, I.; *Macromolecules* **1989**, *22*, 998.
73. Togni, A.; *Angew.Chem., Int.Ed.Engl.* **1996**, *35*, 1475.
74. Kagan, B. H.; Diter, P.; Gref, A.; Guillaneux, D.; Masson, S.; Rebière, F.; Riant, O.; Samuel, O.; Taudien, S.; *Pure Appl.Chem.* **1996**, *68*, 29.
75. Hayashi, T.; Konishi, N.; Fukushima, M.; Kagotani, M.; Tajika, M.; Kumada, M.; *J.Am.Chem.Soc.* **1982**, *104*, 180.
76. Lee, B. Y.; Bazan, G. C.; Vela, J.; Komon, Z. J. A.; Bu, X.; *J.Am.Chem.Soc.* **2001**, *123*, 5352.
77. Ittel, S. D.; Johnson, L. K.; Brookhart, M.; *Chemical Reviews* **2000**, *100*, 1169.