

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

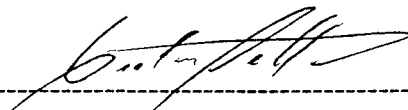
**REAÇÃO DE OLIGOMERIZAÇÃO DE ETENO COM O COMPLEXO  
 $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$  EM FASE HOMOGÊNEA E IMOBILIZADO EM RESINA  
TROCADORA DE ÍONS, AMBERLYST-15.**

Lucette Stella Magalhães Morais

Dissertação apresentada ao Curso de  
Pós-Graduação em Química para a  
obtenção do título de Mestre em Química.

Porto Alegre, 23/06/93

O trabalho descrito na presente dissertação foi elaborado entre março de 1989 e maio de 1993 no Laboratório de Reatividade e Catálise do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob a orientação da Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Michèle Oberson de Souza e a co-orientação do Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza, inteiramente pela autora, salvo eventuais agradecimentos que apareçam no texto e julgado adequado para a obtenção do título de Mestre em Química pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:



-----  
Dr. Geolar Fetter  
Dept. de Engenharia Química  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

-----  
Dr.<sup>a</sup> Yeda Pinheiro Dick  
Instituto de Química  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

-----  
Dr.<sup>a</sup> Ione Maluf Baibich  
Instituto de Química  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

## AGRADECIMENTOS

Um agradecimento muito especial à Prof.<sup>a</sup> Michèle Oberson de Souza, idealizadora e orientadora desta dissertação, pela orientação, dedicação, postura profissional e pela amizade sempre presentes em todos os instantes.

Ao Prof. Roberto Fernando de Souza pela sua extrema dedicação na co-orientação desta tese e um carinho especial pelo valor humano que demonstrou em várias facetas deste período.

Ao Prof. Jairton Dupont pela disponibilidade e amizade.

A todos os colegas que se tornaram amigos e que dispensei escrever seus nomes aqui pois já estão escritos em meu coração. Tudo o que disser não encerra tudo o que sinto: OBRIGADA.

À Prof.<sup>a</sup> Ieda Pinheiro Dick, à Prof.<sup>a</sup> Ione Maluf Baibich e ao Prof. Geolar Fetter, pela amizade e participação na banca examinadora.

A todos os funcionários do Instituto de Química, incluindo a Biblioteca e a Central Analítica pela disponibilidade e atenção.

Ao curso de Pós-Graduação deste Instituto que me acolheu como aluna.

Ao CNPq/RHAE pela bolsa concedida.

*Apredemos a viver, vivemos aprendendo. A todos que de uma forma ou outra me ensinaram a crescer um obrigada, de coração.*

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Rúia'.

À minha família

## GLOSSÁRIO

acac = acetilacetato  
IV = infravermelho  
Et = etila  
S = solvente  
Bz = benzeno  
UV = ultravioleta  
LRC = Laboratório de Reatividade e Catálise  
SHOP = Shell Higher Olefins Process  
IFP = Instituto Francês do Petróleo  
DVB = divinil benzeno  
P<sup>ˆ</sup>O = ligante quelante que se liga ao metal por um átomo de fósforo e um átomo de oxigênio.  
X = halogênio  
Ln = ligantes  
M = metal  
red. = redução  
alq. = alquilação  
R = alquil  
Cp = ciclopentadienil  
RMN-<sup>1</sup>H = Ressonância Magnética Nuclear de próton  
RMN-<sup>13</sup>C = Ressonância Magnética Nuclear de carbono 13  
bipy = bipyridina  
P = polímero  
k<sub>p</sub> = constante de velocidade de propagação  
k<sub>t</sub> = constante de velocidade de término  
Ph = fenil  
Me = metil  
anti-M = anti-Markovnikov  
Mark. = Markovnikov  
EDTA = etilenodiaminotetraacético  
NR = Número de Rotação, (n<sup>o</sup> moles de olefinas produzidas/n<sup>o</sup> moles de catalisador)  
FR = frequência de rotação (NR/tempo)  
dmpe = 2,2-dimetil 4 penteno-1-il

## ÍNDICE

I. Introdução	1
II. Revisão Bibliográfica	4
II.1. Reação de oligomerização	4
II.1.1. Aspectos mecanísticos	5
II.1.1.1. Mecanismo metal-hidreto	6
II.1.1.2. Mecanismo metalacíclico	14
II.1.2. Oligomerização do eteno	20
II.1.2.1. Metais de transição do grupo 4	23
II.1.2.1.1. Titânio	23
II.1.2.1.2. Zircônio	26
II.1.2.2. Metais de transição do grupo 5	28
II.1.2.2.1. Tântalo	28
II.1.2.3. Metais de transição do grupo 9	29
II.1.2.3.1. Ródio	29
II.1.2.3.2. Cobalto	31
II.1.2.4. Metais do grupo 10.	32
II.1.2.4.1. Platina	32
II.1.2.4.2. Paládio	33
II.1.2.4.3. Níquel	35
II.1.3. Processos industriais de oligomerização de eteno	41
II.2 Catalisadores	45
II.2.1. Suportes orgânicos	45
II.2.2. Resinas trocadoras de íons	47
II.2.2.1. Estrutura	47
II.2.2.1.1. Resinas microporosas ou tipo gel	51
II.2.2.1.2. Resinas macrorreticulares	52
II.2.2.2. Vantagens e desvantagens do uso de resinas como suporte	53
II.2.2.3. Propriedades de resinas trocadoras de íons	55
II.2.2.4. Amberlyst - 15	56
II.2.2.4.1. Propriedades físicas	57
II.2.2.4.2. Propriedades de troca iônica	59
II.2.2.4.3. Estabilidade	62
II.3. Considerações gerais	65

<b>III. Procedimento Experimental</b>	66
III.1. Reagente e solventes	66
III.2. Equipamento e Condições de Análise	68
III.2.1. Cromatografia em fase gasosa (CG)	68
III.2.2. Espectroscopia vibracional (IV)	69
III.2.3. Análise elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio	69
III.2.4. Espectroscopia eletrônica de UV-Vísivel	70
III.3. Síntese do Complexo Dicatiônico de Níquel $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$	70
III.3.1. Síntese	70
III.4. Caracterização do Complexo Dicatiônico de Níquel $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$ .	71
III.4.1. Análise qualitativa por espectroscopia vibracional (IV)	71
III.4.2. Análise elementar	74
III.4.3. Análise qualitativa por espectroscopia eletrônica (UV-Vísivel)	75
III.5. Testes Catalíticos	77
III.5.1. Bancada de reações	77
III.5.2. Sistema homogêneo. Reação de oligomerização de eteno	78
III.5.3. Sistema heterogeneizado	79
III.5.3.1. Preparação do precursor catalítico	80
III.5.3.1.1. Resina na forma sódica	80
III.5.3.1.2. Resina na forma ácida	81
III.5.3.2. Reação de oligomerização do eteno	82
III.5.3.3. Titulação da resina	82
III.5.4. Análise dos Produtos de Reação	84
<b>IV. Resultados e Discussão</b>	85
IV.1. Estudo do Sistema Catalítico Homogêneo	86
IV.1.1. Efeito da Natureza do Solvente	86
IV.1.2. Efeito da Temperatura Reacional	89
IV.1.3. Efeito do Tempo de Reação	91
IV.1.4. Efeito da Relação Molar do Complexo Organometálico com o Agente Alquilante (relação Al/Ni)	93
IV.2. Estudo do Sistema Heterogeneizado	97
IV.2.1. Resina na Forma Sódica	97
IV.2.1.1. Influência da Agitação	97

IV.2.1.2. Influência da Natureza do Co-catalisador	98
IV.2.1.3. Sensibilidade da Espécie Catalítica com Relação à Presença de Oxigênio	101
IV.2.1.4. Influência da Temperatura	102
IV.2.1.5. Efeito da Relação Molar: Co-catalisador/Precursor Catalítico, [Al]/[Ni]	103
IV.2.2. Resina Ácida	105
IV.2.2.1. Influência da Pressão de etileno e da relação molar: co-catalisador/precursor catalítico [Al]/[Ni]	106
IV.2.2.2. Influência da Temperatura	109
IV.2.2.3. Influência da Natureza do Solvente	111
IV.2.3. Comparação dos Sistemas Heterogeneizados: Resina na Forma Sódica e na Forma Ácida	112
IV.3. Comparação do Sistema em Fase Homogênea com o Sistema Heterogeneizado	115
IV,4. Mecanismo	117
<b>V. Conclusão</b>	122
<b>VI. Bibliografia</b>	125



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Dimerização x Oligomerização (do eteno) com o sistema  $\pi$ - $C_3H_5NiBr.PR_3/Et_3Al_2Cl_3$  (pág.39).

Tabela 2: Processos industriais de oligomerização de eteno a  $\alpha$ -olefinas (pág.41).

Tabela 3: Relação comparativa das percentagens de cada produto no processo Gulf, Ethyl e SHOP (pág.43).

Tabela 4: Tamanho dos macroporos das resinas macrorreticulares (pág.52).

Tabela 5: Propriedades das resinas trocadoras MICRORRETICULARES (pág.55).

Tabela 6: Propriedades das resinas trocadoras MACRORRETICULARES (pág.56).

Tabela 7: Propriedades da resina trocadora de cátions, Amberlyst-15 (pág.58).

Tabela 8: Comparação com resinas convencionais (pág.61).

Tabela :9 Características e processos de purificação dos solventes e dos padrões cromatográficos (pág.67).

Tabela 10: Origem, métodos de purificação e secagem dos reagentes (pág.67).

Tabela11: Características do gás inerte e outros gases usados (pág.68).

Tabela 12: Comparação dos resultados experimentais da análise elementar do complexo  $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$  com os valores teóricos (pág.74).

Tabela 13: Atribuições das bandas e valores experimentais comparáveis às referências (pág.75).

Tabela14: Influência da natureza do solvente na atividade e seletividade do sistema em fase homogênea (pág.87).

Tabela 15: A influência da temperatura na atividade e na seletividade do sistema homogêneo (pág.89).

Tabela 16: Influência do fator tempo na atividade e na seletividade deste sistema em fase homogênea (pág.91).

Tabela 17: Influência da relação molar do complexo organometálico com o composto alquilalumínio (relação  $[Al]/[Ni]$ ) (pág.94).

Tabela 18: Efeito da agitação na atividade do sistema (pág.98).

Tabela 19: Influência da natureza do co-catalisador na atividade e na seletividade do sistema em fase heterogênea (pág.99).

Tabela 20: Efeito da exposição ao ar do precursor catalítico heterogeneizado (pág.101).

Tabela 21: Influência da temperatura na atividade e na seletividade do sistema heterogeneizado (pág.102).

Tabela 22: Influência da relação [Al]/[Ni] sobre a atividade e seletividade do sistema catalítico heterogeneizado, com a resina na forma sódica (pág.103).

Tabela 23: Influência da pressão e da relação molar: co-catalisador/precursor catalítico [Al]/[Ni] na atividade e na seletividade do sistema em fase heterogeneizada com a resina na forma ácida (pág.107)

Tabela 24: Influência da temperatura na atividade e na seletividade do sistema heterogeneizado com a resina na forma ácida (pág.109).

Tabela 25: Influência da natureza do solvente na atividade e na seletividade do sistema, no sistema heterogeneizado com a resina na forma ácida (pág.111).

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Resina trocadora de íons (pág.47).

Figura 2: A isoterma da resina Amberlyst-15 da adsorção de nitrogênio a baixas temperaturas (pág.58).

Figura 3: Medidas de capacidade trocadora de sódio-cálcio para determinação das características de troca iônica da resina Amberlyst-15 e de resinas convencionais (pág.59).

Figura 4: Determinação das características de troca iônica da resina Amberlyst-15 através de medidas de cinética: (pág.60).

Figura 5 Estudo da adsorção de trietanolamina para determinação das características de troca iônica da resina Amberlyst-15 em vários solventes (pág.61).

Figura 6: Avaliação da estabilidade física da resina Amberlyst-15 por testes de umidade e de secura máxima das pérolas:(pág.62).

Figura 7: Estudos de avaliação da estabilidade química das pérolas da resina Amberlyst-15 através de medidas da degradação das resinas frente a testes de umidade (pág.63).

Figura 8: Estudo da estabilidade térmica da resina Amberlyst-15, forma ácida(pág.63)

Figura 9: Estudo dos efeitos de troca iônica na resina Amberlyst-15, usando como contra-íons ferro e/ou sódio: (pág.64).

Figura 10: Espectro de infravermelho da acetonitrila (pág.72).

Figura 11: Espectro de infravermelho do complexo  $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$  (pág.73).

Figura 12: Espectro eletrônico de UV-Vísivel do complexo  $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$  (pág.76).

Figura 13 Reator semi-contínuo (pág.78).

Figura 14 Cromatograma típico de uma reação de oligomerização de eteno com o sistema catalítico  $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2/\text{AlEt}_3$  (pág.84).

Figura 15 Influência do solvente na atividade do sistema homogêneo (pág.87).

Figura 16 Influência do solvente na seletividade do sistema homogêneo (pág.88).

Figura 17 Influência da temperatura na atividade do sistema homogêneo (pág.89).

Figura 18: Influência da temperatura na seletividade do sistema homogêneo (pág.90).

Figura 19: Perfil da atividade (frequência de rotação, FR) do sistema em fase homogênea, em função do tempo de reação (pág.92).

Figura 20: Variação da seletividade em buteno-1, C<sub>4</sub>(1), do sistema homogêneo em função do tempo (pág.93).

Figura 21: Efeito da razão [Al]/[Ni] sobre a atividade em oligomerização em meio homogêneo (pág.96).

Figura 22: Efeito da razão [Al]/[Ni] sobre a seletividade em oligomerização em meio homogêneo (pág.96).

Figura 23: Influência da natureza do co-catalisador sobre a produção de dímeros de eteno, e sobre a seletividade em buteno-1 na reação de oligomerização de eteno com o complexo Ni(MeCN)<sub>6</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> em fase heterogênea (pág.99).

Figura 24: Influência da natureza do co-catalisador na atividade da reação de oligomerização de eteno com o complexo Ni(MeCN)<sub>6</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> em fase heterogênea (pág.100).

Figura 25: Curva da atividade em função da relação [Al]/[Ni] no sistema heterogeneizado com a resina na forma sódica (pág.104).

Figura 26: Curva de seletividade em buteno-1 em função da relação [Al]/[Ni] no sistema heterogeneizado com a resina na forma sódica (pág.105).

Figura 27: Influência da pressão na seletividade em buteno-1, do sistema em fase heterogeneizada com a resina na forma ácida (pág.108).

Figura 28: Influência da pressão na atividade do sistema em fase heterogeneizada com a resina na forma ácida (pág.108).

Figura 29: Influência da temperatura na seletividade em buteno-1 do sistema heterogeneizado com a resina na forma ácida (pág.110).

Figura 30: Influência da natureza do solvente na seletividade em buteno-1 do sistema heterogeneizado com a resina na forma ácida (pág.112).

Figura 31: Efeito da relação [Al]/[Ni] sobre a frequência de rotação nos dois sistemas suportados (pág.113).

Figura 32: Efeito da relação [Al]/[Ni] sobre a seletividade de buteno-1 nos dois sistemas suportados (pág.113).

Figura 33: Influência da relação [Al]/[Ni] sobre a atividade dos três sistemas (pág.115).

Figura 34: Influência da relação [Al]/[Ni] sobre a seletividade em buteno-1 para os três sistemas (pág.116).

Figura 35: Espécie alquil-níquel catiônica (pág. 120).

## ABSTRACT

The ethylene oligomerization reaction catalysed by  $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$  and alkylaluminum compound ( $\text{AlEt}_3$  or  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ ) has been studied. The homogeneous phase reaction showed ethylene dimerization with high activity, depending on the co-catalyst / catalytic precursor ratio. Anchoring the cationic complex on ion-exchange resin Amberlyst-15 gave high enhancement of but-1-ene selectivity, up to 96%.

## RESUMO

Estudou-se a reação de oligomerização de eteno catalisada pelo complexo  $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$  mais um componente alquilalumínio ( $\text{AlEt}_3$  ou  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ ). A reação conduzida em meio homogêneo leva à dimerização de eteno com alta atividade, dependendo da relação co-catalisador / precursor catalítico. Imobilizando-se o complexo catiônico sobre resina trocadora de íons Amberlyst-15, obtem-se grande aumento da seletividade em buteno-1, atingindo valores de até 96% em  $\alpha$ -olefina.

## **I - INTRODUÇÃO :**

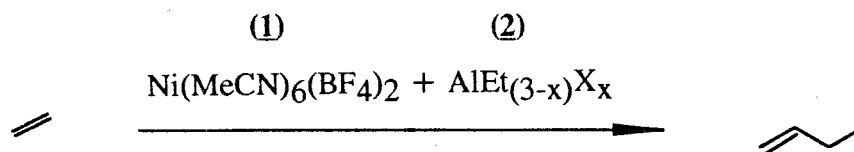
As reações de oligomerização constituem na atualidade o principal método de preparação seletiva de olefinas superiores. Processos industriais de grande envergadura efetuam reações de oligomerização empregando, na maior parte dos casos, catálise homogênea.

Apesar de esforços de pesquisa no campo da oligomerização, muitas limitações ainda persistem, sobretudo ligadas a reações paralelas, merecendo destaque a isomerização de posição de duplas ligações carbono-carbono ou então ligadas à própria natureza da catálise homogênea, isto é, alto custo dos catalisadores, dificuldade de recuperação do metal e alto custo operacional.



Neste trabalho são descritos a síntese, a caracterização, e principalmente, o comportamento catalítico do complexo bis tetrafluorborato de hexaquis(acetonitrila) níquel (II),  $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$  (1) na reação de oligomerização de eteno, em presença de ácidos de Lewis do tipo  $\text{AlEt}_{3-x}\text{X}_x$  (2).

O objetivo deste trabalho foi a preparação seletiva de buteno-1. Para tanto foram realizados estudos com o sistema  $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2/\text{AlEt}_{(3-x)}\text{X}_x$  em fase homogênea e heterogênea:



As propriedades iônicas do complexo de níquel permitiram sua imobilização sob resina trocadora de cátions, Amberlyst-15, sendo que este sistema representa uma inovação em catálise heterogênea.

O embasamento da proposição de uso dos complexos dicatiônicos de níquel, do tipo (1), nesta reação é de que, com o sistema estudado estão premiados interesses como:

- simplicidade do precursor catalítico, pouco oneroso ao processo;
- possibilidade de uso tanto em catálise homogênea quanto em heterogênea.

O trabalho apresentado visa servir de base ao amplo uso de sistemas catalíticos constituídos por complexos catiônicos de níquel em processos de formação seletiva de ligações carbono-carbono.

## **II. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA:**

### **II.1. Reação de oligomerização de olefinas**

O progresso da química de olefinas após a segunda guerra mundial foi apoiado no rápido crescimento da petroquímica, o que trouxe desenvolvimento nas áreas de solventes, intermediários para tintas, termoplásticos, elastômeros, fibras sintéticas, etc [1]. No setor automobilístico, as olefinas foram inicialmente consideradas como produtos secundários, sendo atualmente utilizadas na preparação de compostos alquilados e aditivos, hoje extensamente usados para aumentar o nível de octanagem da gasolina e assim melhorar a qualidade desta. Os processos da manufatura de olefinas úteis como monômeros para polimerização e o avanço tecnológico nos seus métodos de

polimerização foram fatores fundamentais no desenvolvimento da química de olefinas [1].

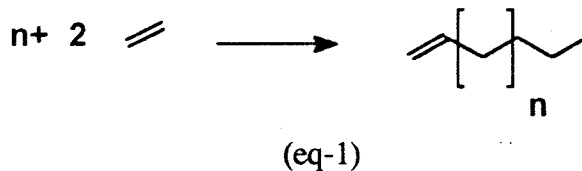
Os processos de oligomerização de olefinas podem ser divididos em:

- 1- processos envolvendo catalisadores do tipo complexos de metais de transição, com ou sem co-catalisadores, em sistemas homogêneos ou heterogêneos;
- 2- processos envolvendo catalisadores do tipo compostos organoalumínio;
- 3- processos envolvendo catalisadores do tipo sais inorgânicos e óxidos.

Este trabalho de revisão bibliográfica será direcionado, devido ao tema de pesquisa proposto, para o processo de oligomerização com o uso de complexos de metais de transição em sistemas homogêneos e heterogêneos.

### II.1.1. Aspectos mecânicos:

Numa reação de formação de olefinas superiores (vide eq-1), o peso molecular dos produtos depende do número,  $n$ , de moléculas de olefina reagente que se agrupam para dar origem ao produto. Há a formação de dímeros quando  $n=0$  e formação de oligômeros quando  $0 < n < 100$  e polímeros quando  $n > 100$  [1].

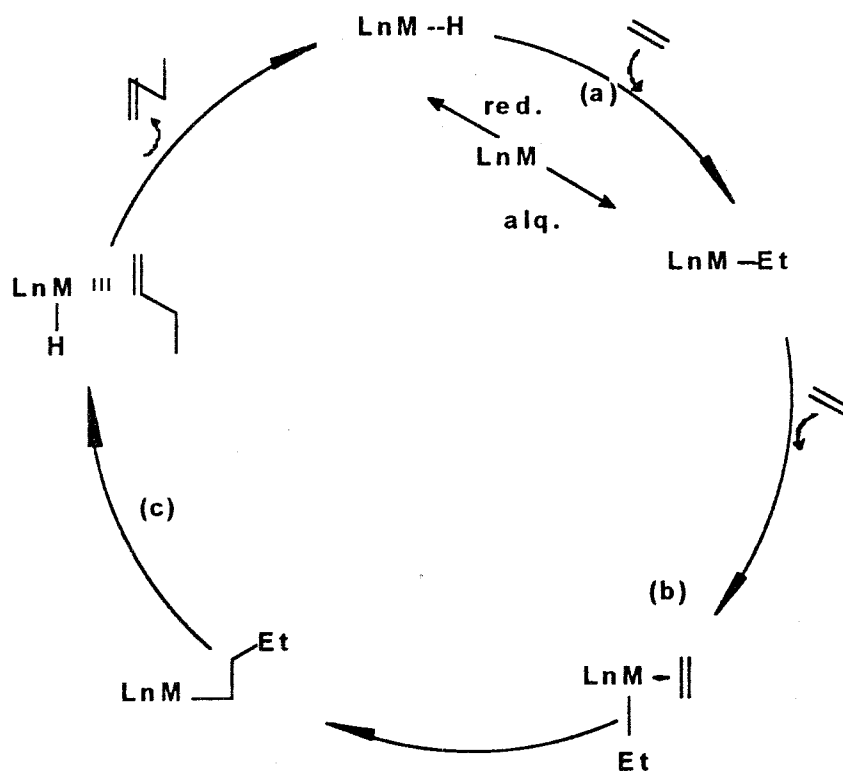


Dentre os mecanismos atualmente mais aceitos para explicar a oligomerização de olefinas induzida por complexos de metais de transição, destacam-se dois tipos:

- via intermediário metal-hidreto;
- via intermediário metalaciclo.

### II.1.1.1. Mecanismo metal-hidreto

Este tipo de mecanismo ocorre com a maioria dos sistemas catalíticos em que se usa co-catalisador do tipo alquil-alumínio (ou similar), enquadrando-se estes na classificação seguidamente encontrada de catálise do tipo Ziegler-Natta. O mecanismo de oligomerização catalisada por um hidreto de metal de transição envolve três etapas básicas: (a) iniciação, (b) propagação e (c) terminação, conforme mostrado no esquema abaixo [1].

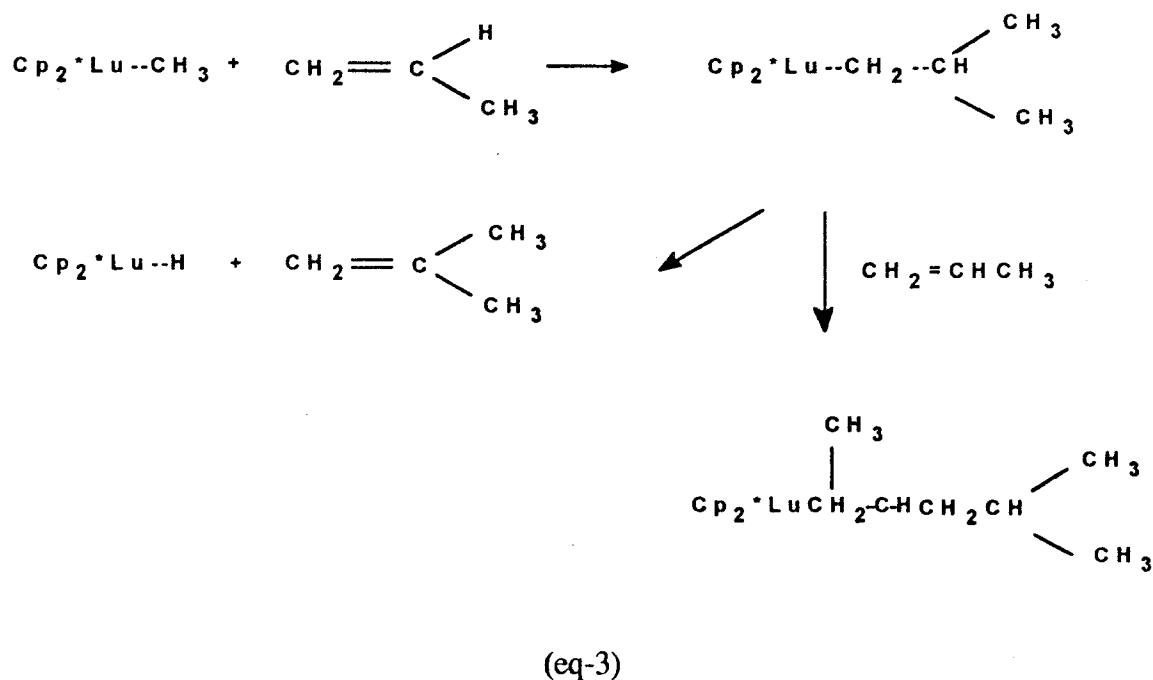




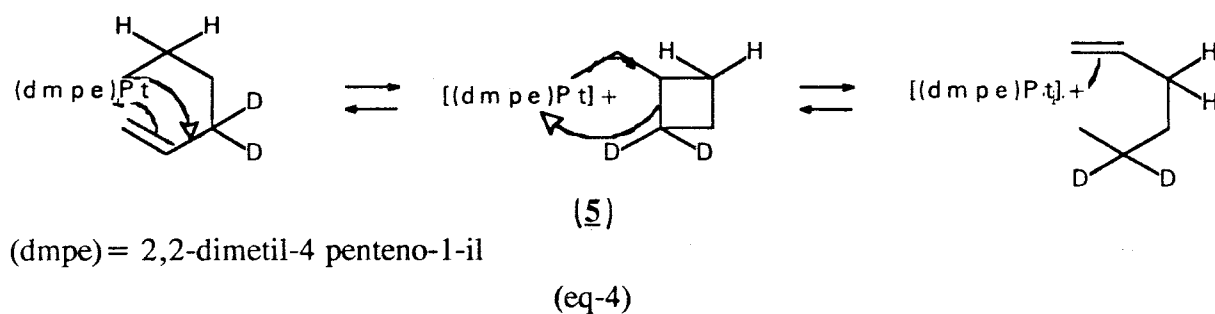
Schimdt e Brookhart [2.a] elucidaram este ponto com a preparação de complexos do tipo  $(Cp^*)(P(OMe)_3)CoR^+$  que geram "polímeros vivos" na reação com o eteno.

A etapa de propagação (b) apresenta dois estágios: coordenação de olefina e reação de formação da ligação carbono-carbono, C-C. A formação da ligação C-C é motivo de grande volume de publicações e mesmo controvérsia entre os diferentes autores. Do grande número de propostas mecanísticas, duas têm sido mais discutidas: o processo de inserção - migração, atualmente denominado deslocamento-1,2 (Cossee [3a] e Arlman e Cossee [3.b]), e o processo envolvendo complexo carbeno e complexo metalacido (Ivin e colaboradores [4.a] e Green [4.b]). Há ainda uma última proposta de Brookhart e Green [2.b], mais recente, que é a síntese dos dois mecanismos acima citados. Tanto a proposta de inserção direta quanto a de metátese envolvem o complexo metal-alquil insaturado.

O mecanismo de inserção direta (Cossee) foi questionado quando se observou a ausência de inserção da olefina em complexos que não apresentavam os ligantes (alquil e olefina) em posição *cis*. Foi Watson [5] quem primeiro apresentou um modelo experimental para o caminho de inserção migratória alquil-olefina (eq-3).

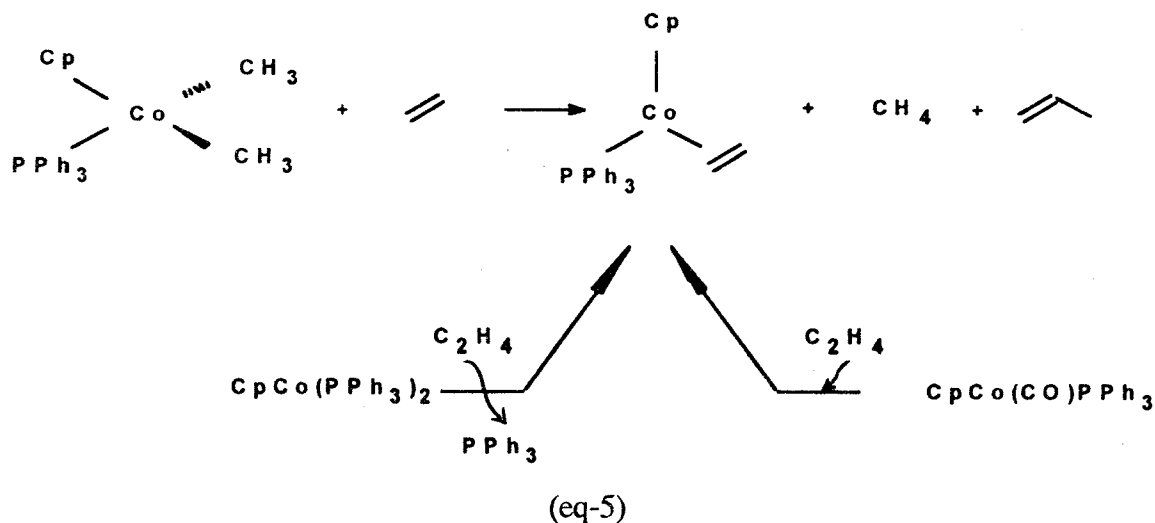


Observou-se a inserção reversível alquil-olefina (eq-4) usando um complexo quelato isotopicamente marcado (2,2-dimetil-4 penteno-1-il) platina(II), pois este sistema evita a competição da  $\beta$ -eliminação. O intermediário derivado ciclobutilcarbinil (**5**) é termodinamicamente menos estável e não é observado.

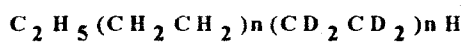
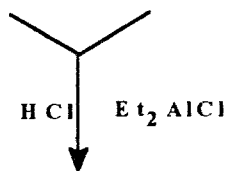
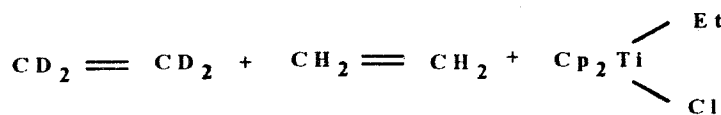


Evtt e Beyman [6] mostraram com estudos de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  que a inserção da olefina ocorre antes da etapa de eliminação de hidrogênio alfa (eq-5), de acordo com o mecanismo de Cossee.



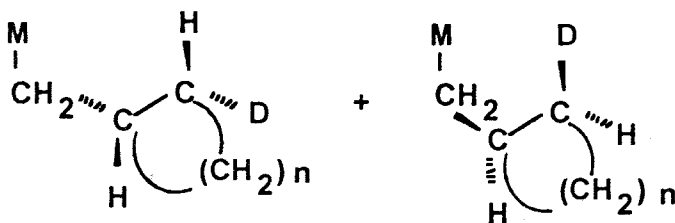
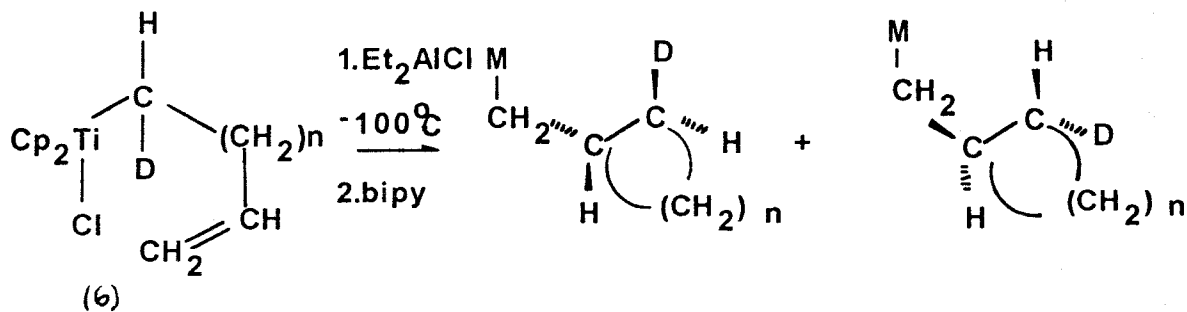


A diferença entre os dois caminhos sugeridos é o envolvimento da migração de hidrogênio alfa no mecanismo de Green. Na formação do carbeno, o efeito cinético isotópico primário deveria ser caracterizado por um valor da razão das constantes de velocidade  $k_H/k_D$  superior a 3. Soto e colaboradores [7] mostraram que o efeito cinético isotópico no caso da polimerização do eteno, envolvendo um catalisador do tipo Ziegler-Natta (eq-6), é de  $1,04 \pm 0,03$ , determinando assim a média do número de deutérios nas unidades da cadeia polimérica. Este resultado dá suporte consistente ao mecanismo que não envolve a migração de hidrogênio durante a etapa determinante da propagação [7].



(eq-6)

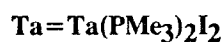
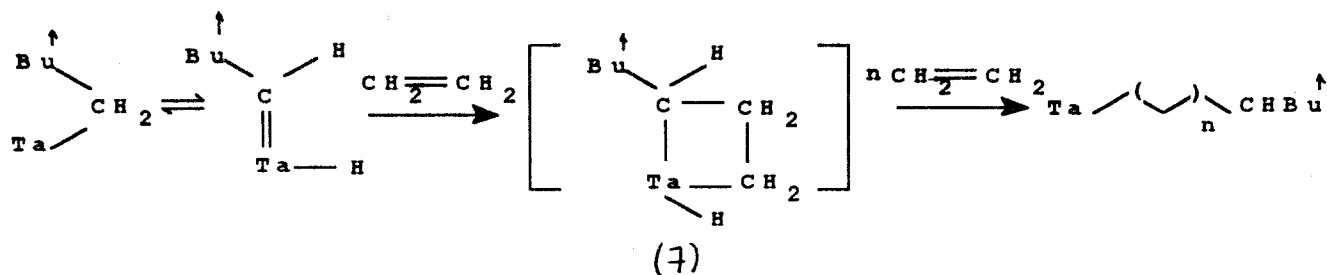
Soto e colaboradores [7] planejaram um experimento envolvendo a estereoquímica de distribuição isotópica (eq-7). O experimento investiga a inserção de uma  $\alpha$ -olefina na ligação M-C monodeuterada que gera diastereoisômeros (eq-7), através do efeito isotópico na estereoquímica da inserção de olefina, usando um complexo alquil titânio, (6). Este complexo alquil titânio contém a dupla ligação em ponta de cadeia ligada ao centro metálico. Se antes da ativação de inserção de hidrogênio em alfa ocorrer o proposto pelo mecanismo de Green, a simetria de CHD será quebrada e a razão dos diastereoisômeros se refletirá na razão da ativação das ligações C-H e C-D. Por outro lado, a migração-inserção direta não mostra efeito isotópico. Usando RMN- $^1\text{H}$  para identificar a razão da quantidade de diastereoisômeros no organometálico e nos produtos orgânicos terminais, foi encontrado um valor de  $1,000 \pm 0,005$  [8]. Este sistema apresentado por Soto e colaboradores mostra ainda a necessidade da presença de co-catalisador (ácido de Lewis) para a indução da inserção, já que em presença de bipyridina a reação termina, isto devido ao poder sequestrante do ligante nitrogenado.



$M = \text{Cp}_2\text{TiCl}$

(eq-7)

Turner e colaboradores [9] mostraram que o complexo de tântalo (7) sofre inserções reversíveis do ligante carbeno na forma de complexo alquil e mostrou evidências da formação de metalaciclobutano produzindo polímero vivo, em presença de eteno (eq-8). Com este sistema Turner e colaboradores demonstraram que o mecanismo de Green pode gerar polímeros de olefinas.



(eq-8)

Quando o complexo metil enriquecido com  $^{13}\text{C}$  foi usado como catalisador (eq-9), o espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  mostrou que a unidade metil do polímero terminal não possui nenhum dos carbonos marcados [10]. Este resultado experimental é incompatível com a hipótese do metalaciclobutano de Green.



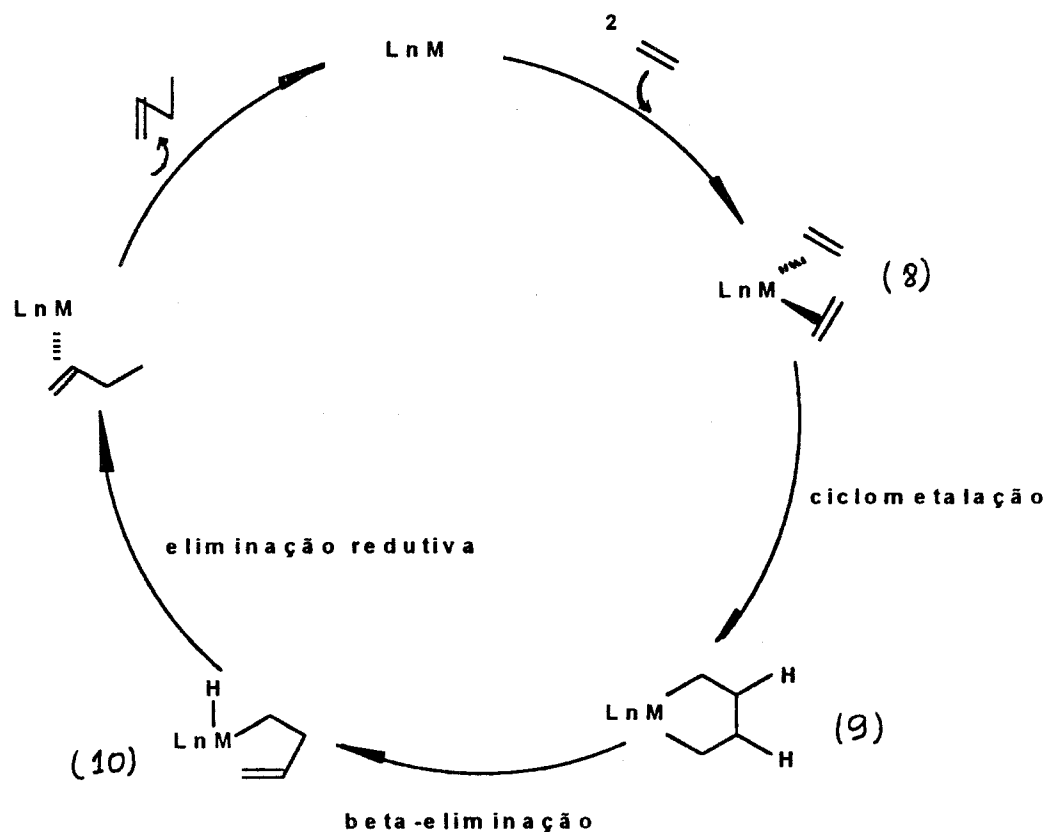
Produtos com alto peso molecular são típicos de catalisadores derivados de metais de transição dos grupos 4, 5 e 6; catalisadores derivados de metais do grupo 8 favorecem a  $\beta$ -eliminação e produzem por consequência dímeros ou oligômeros [11].

A natureza dos ligantes pode acarretar modificações no valor da razão  $k_p/k_t$ : ligantes doadores aumentam a razão  $k_p/k_t$  e ligantes aceptores diminuem a velocidade relativa da propagação da cadeia.

O estado de oxidação do metal também é fator determinante; comparando-se os estados de oxidação de um mesmo metal, observa-se que, quanto maior o estado de oxidação, menor é a propagação da cadeia [11], ou seja, há o favorecimento da  $\beta$ -eliminação.

#### II.1.1.2 Mecanismo metalacíclo

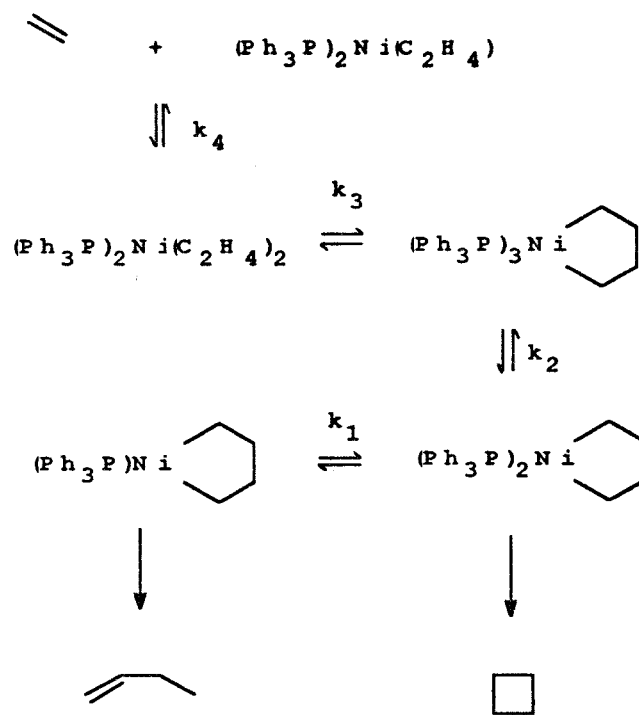
O mecanismo envolvendo um complexo metalacíclico é baseado em intermediários metalacíclopentanos (esquema abaixo) que são resultado de uma reação de ciclometalação envolvendo duas olefinas em torno de centro metálico [12,13]. No caso da oligomerização do eteno, inicialmente a coordenação de duas unidades de olefina ao complexo metálico produz o composto bis-olefina-metal, **(8)**. Por ciclometalação, forma-se o metalacíclopentano **(9)**, que por  $\beta$ -eliminação forma o complexo **(10)**. Através de uma reação de eliminação redutiva o produto (dímero) é liberado e regenera-se o complexo metálico para novo ciclo catalítico.



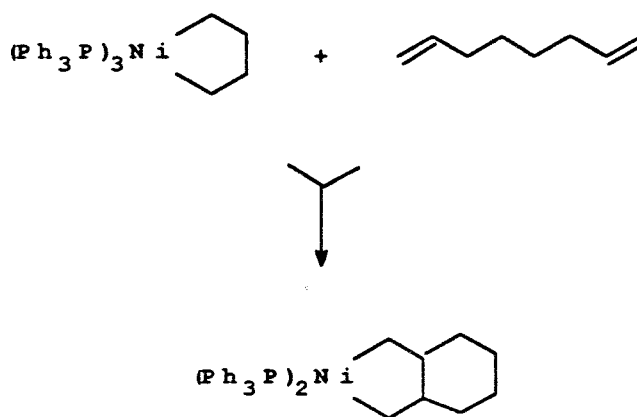
Têm sido isolados um grande número de complexos metalaciclos. Reação de dihaletos de metal de transição com 1,4-dilítiobutano ou com reagente de Grignard apropriado produz metalaciclopentanos de níquel [14,15], titânio [16,17], platina [18,19], cobalto [20a], ródio [20a] e cobre [20b]. Os complexos metalaciclopentanos de tântalo [21] e zircônio[22] podem ser preparados por redução de metalacenos e eteno. Em revisões gerais sobre metalaciclos podemos colher um grande número de exemplos de metalaciclopentanos [23].

Schrock e colaboradores [12], McLain e colaboradores [13], Grubbs e Miyashita [14.a] e Grubbs e colaboradores [15,] mostraram, através de dados espectroscópicos, a presença de metalaciclos como intermediários catalíticos.

Destacam-se os trabalhos que mostram que complexos biseteno de níquel em equilíbrio com metalacilo formam concomitantemente buteno-1 e ciclobutano (eq-11) [14.a]. Estes autores mostraram ainda que níquel bicicloalcanos podem ser formados igualmente por  $\alpha, \omega$  dienos (eq-12).

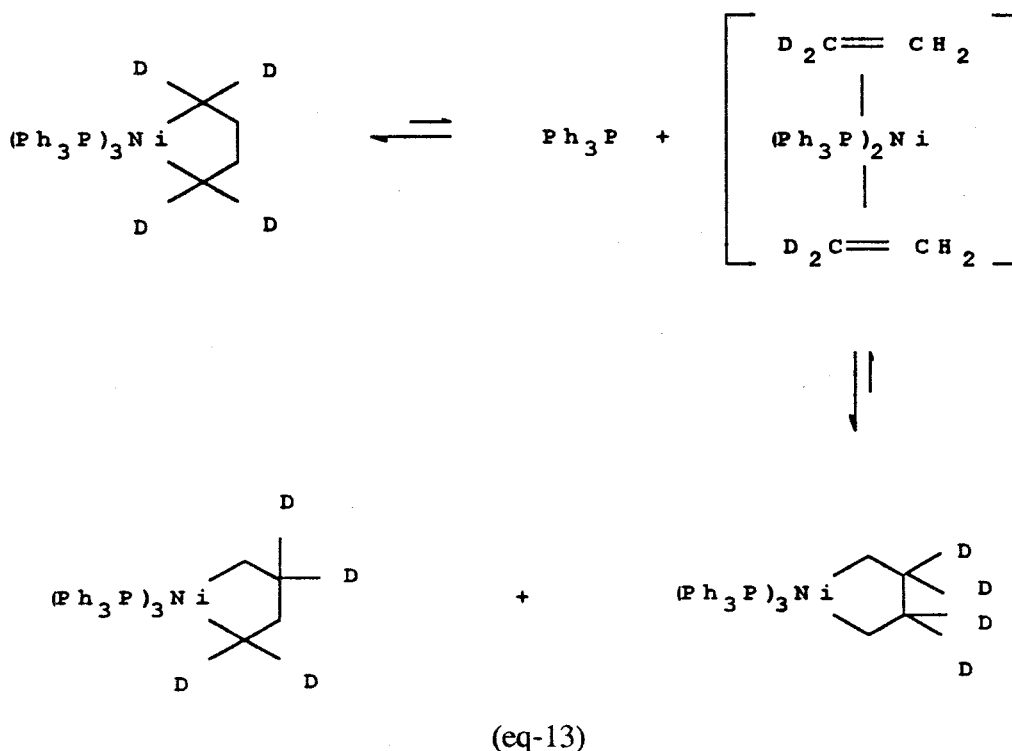


(eq-11)



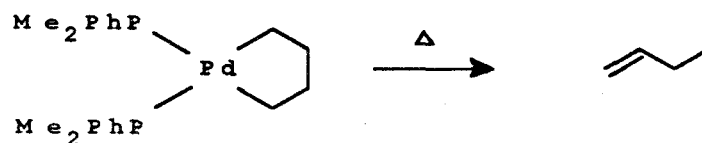
(eq-12)

A formação de metalaciclopentanos a partir de olefinas é uma reação reversível. Uma evidência desta reversibilidade é a redistribuição intramolecular de deutério (eq-13) observada por Grubbs e Miyashita [24]. A redistribuição ocorre aos pares sendo que dois deutérios da posição alfa são transpostos para a posição  $\beta$ , juntos. Um outro fato interessante é que se for adicionada fosfina, por exemplo,  $(PPh_3)_3$  a reação se torna mais lenta, o que sugere a existência de intermediário  $(Ph_3P)_2Ni(CH_2CH_2)_2$  com as olefinas coordenadas.



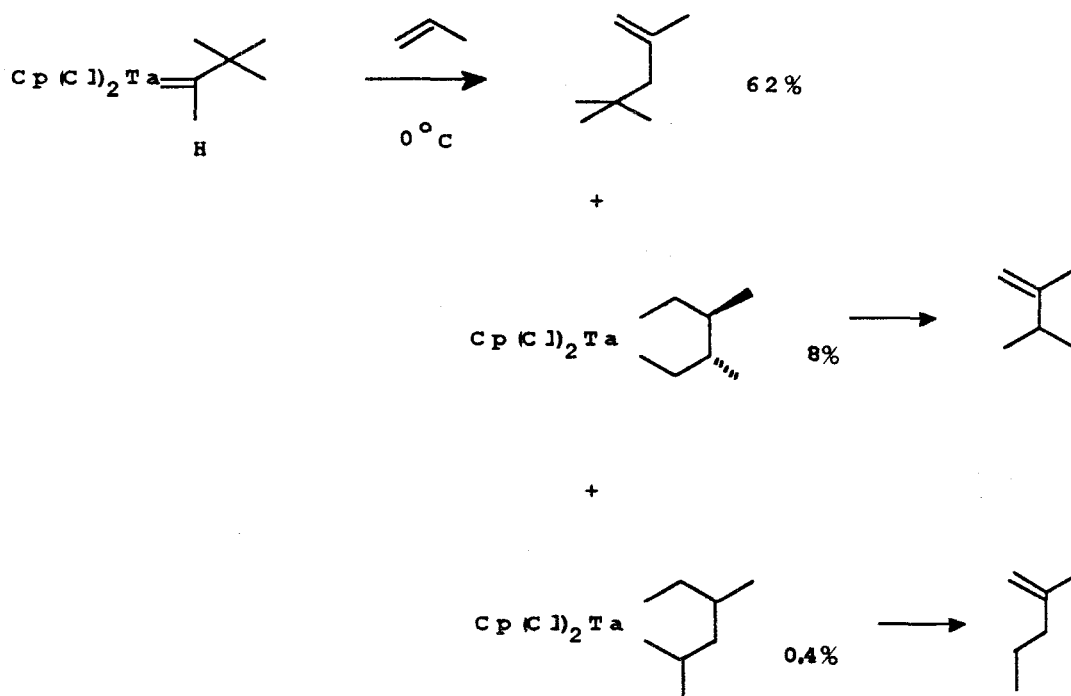
A reação mais produtiva dos metalaciclopentanos é a formação de buteno-1 (ou derivados substituídos) através de quatro carbonos no metalaciclo. Exemplos típicos são os trabalhos envolvendo Ni(II), Pd(II) [25] (eq-14), Pt(II) e Pt(IV) [26].





(eq-14)

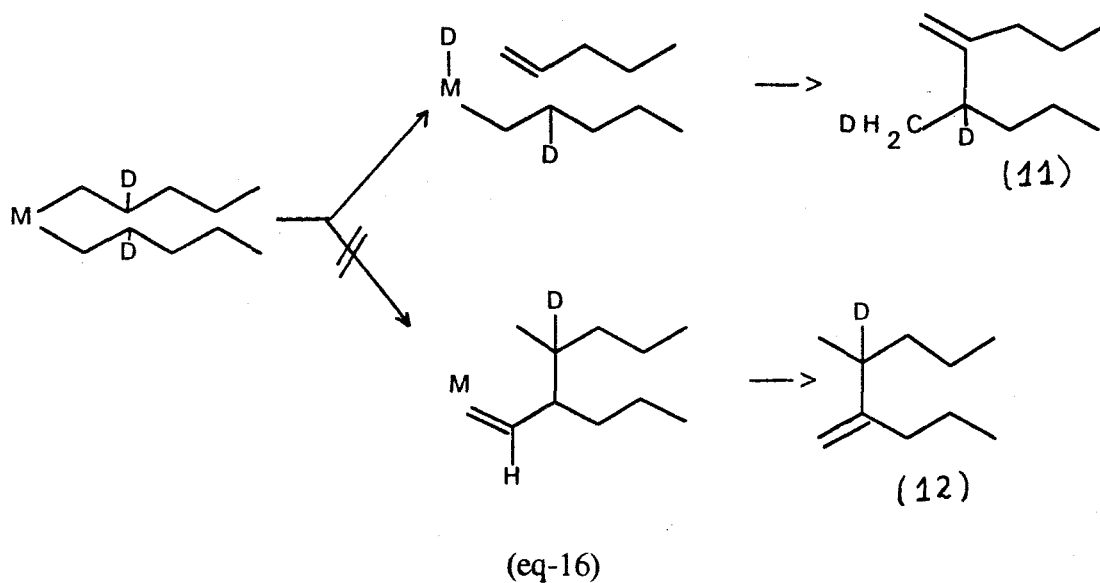
Considera-se que a eliminação do buteno-1 (ou derivado) no mecanismo envolvendo complexo metalacíclopentano ocorre por  $\beta$ -eliminação de hidrogênio ainda não comprovado. Existe uma evidência indireta desta afirmação na dimerização de olefina com o complexo carbeno de tântalo [12, 13] (eq-15), que reage com propeno formando seletivamente o trans  $\beta,\beta^1$ -dimetiltantalacíclopentano.



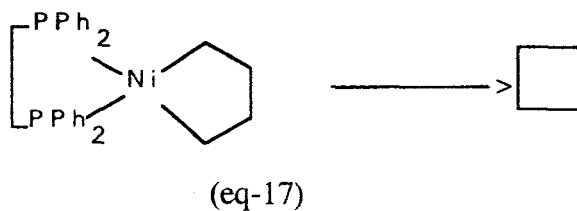
(eq-15)

McLain e colaboradores [13] fizeram a dimerização do penteno-1-2-d (99%  $d_1$ ) usando como sistema catalítico  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Cl}_2\text{Ta}$  (eq-16). Dois produtos diferentes foram sintetizados: o produto **(11)** e o produto **(12)**, na proporção 9:1. O

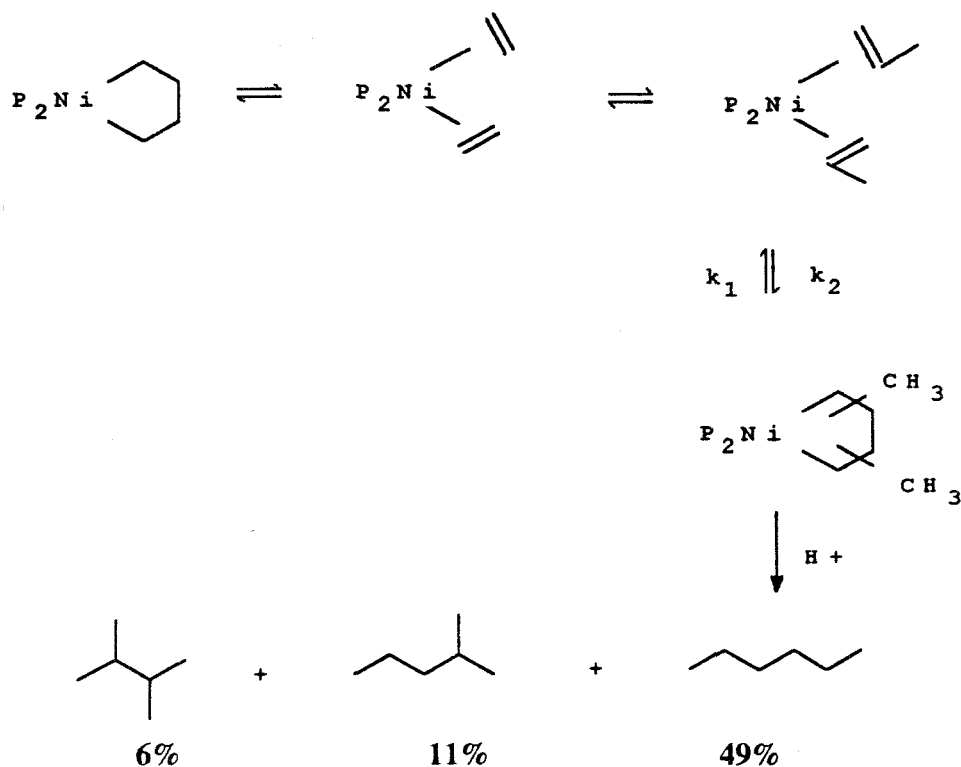
produto (11) foi caracterizado por RMN- $^{13}\text{C}$ . O produto (11) é consistente com a formação do intermediário hidreto-butenil que apóia o mecanismo da eliminação redutiva. O resultado de 90% do produto (11) é inconsistente com o processo de  $\alpha$ -hidrogênio mostrado pelo caminho (b).



No sistema representado pela (eq-17) o único produto é o ciclobutano, cuja formação é induzida pela presença de um ligante quelato do tipo P<sup>^</sup>P. O ciclobutano é formado por eliminação redutiva do complexo de estrutura quadrada, num processo permitido pelas regras de simetria [27, 28].



Finalmente, Grubbs e Miyashita [29] mostraram que o complexo níquelciclopentano bis(trifenilfosfina) troca rapidamente eteno com olefinas livres em solução (eq-18). Isto significa que a reação de abertura do anel possui uma energia de ativação pequena. Entretanto, a distribuição de isômeros dos produtos derivados de níquelciclopentano por  $(PPh_3)_2Ni(CH_2)_4$  e propeno sofre maior influência do equilíbrio termodinâmico (imposto pela repulsão das metilas); que explica a seletividade cinética da reação de ciclização.

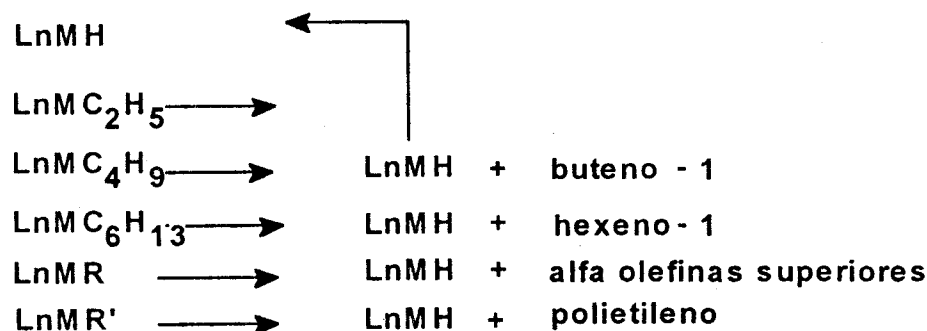


(eq-18)

### II.1.2 Oligomerização do eteno

A oligomerização do eteno é um importante método para obtenção seletiva de olefinas superiores usadas como intermediários na indústria química.

Para as reações catalíticas de oligomerização de eteno, dois tipos de mecanismos são os mais discutidos: (i) o mecanismo envolvendo um intermediário metalaciclo, aceito para a dimerização do eteno produzindo buteno-1 e ciclobutano e (ii) o mecanismo envolvendo um complexo hidreto metálico, que funciona por uma série de reações de deslocamento-1,2 como o esquema abaixo.



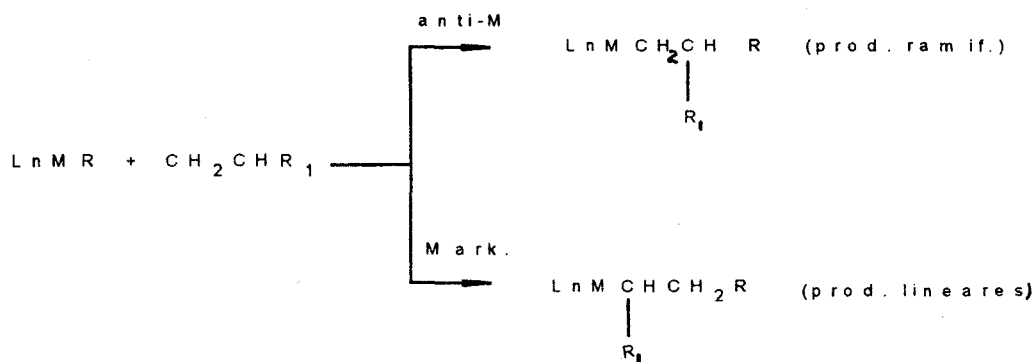
Entre os complexos de metal de transição, os que exibem maior atividade catalítica e maior seletividade na oligomerização do eteno são os complexos de titânio, zircônio e particularmente os de níquel [30]. Esta atividade e seletividade dependem dos fatores eletrônicos e estéricos do íon metálico.

O aumento da carga positiva do átomo central que alguns ligantes aceptores geralmente causam aumenta a atividade catalítica e diminui o peso molecular dos oligômeros obtidos.

Ligantes doadores de elétrons promovem a inserção da olefina entre a ligação M-C, aumentando a linearidade e o comprimento da cadeia.

Ligantes volumosos diminuem a  $\beta$ -eliminação, e oligômeros de maior peso molecular são obtidos.

A maior parte dos catalisadores de oligomerização tem também capacidade de isomerização da posição da dupla ligação carbono-carbono. A seletividade em alfa-olefinas só se obtém quando o catalisador é seletivo para eteno. O processo de cooligomerização leva à formação de olefinas ramificadas, conforme o modo de inserção da olefina, como mostra o esquema abaixo.



Com finalidades didáticas, os catalisadores usados podem ser divididos em dois grupos:

- tipo Ziegler-Natta ( com agente redutor);
- tipo não Ziegler-Natta (sem agente redutor).

Esses dois tipos de catalisadores serão discutidos posteriormente, quando se tratará da natureza dos catalisadores.

Exemplifica-se a seguir sistemas ativos em oligomerização de eteno empregando metais de transição de diversas classes, ressaltando desde já que grande parte dos trabalhos publicados na área se concentram sobre o níquel.

### II.1.2.1 Metais de transição do grupo 4

Como os elementos titânio, zircônio e háfnio não possuem deficiência de elétrons nos orbitais d da última camada, a olefina se comporta como um par de elétrons livres. A ligação entre a olefina e o metal é resultado de uma sobreposição dos orbitais s do metal com o orbital molecular  $\pi$  da olefina [31]. Esta coordenação fraca é um fator importante na catálise pois permite que a olefina mude sua posição para a forma não planar do estado de transição favorecendo as reações catalíticas. Serão mencionados nesta revisão bibliográfica os trabalhos mais relevantes usando os metais titânio e zircônio.

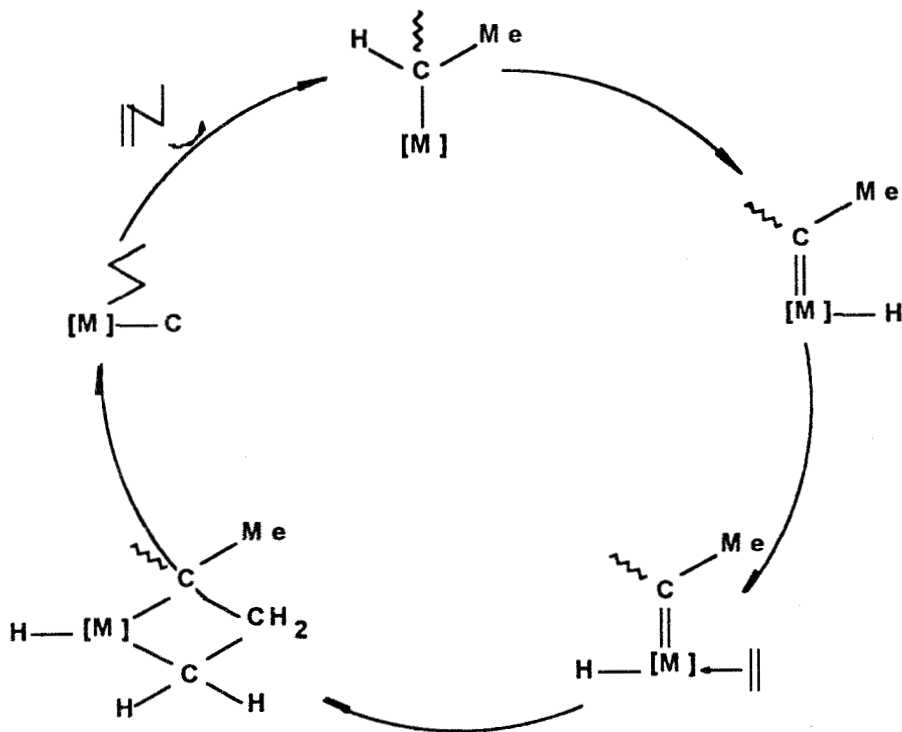
#### II.1.2.1.1 Titânio

A oligomerização de eteno induzida por complexos de titânio produz preferencialmente  $\alpha$ -olefinas, uma vez que o titânio não é ativo em isomerização da posição da dupla ligação C=C. Zhukov e colaboradores [32], com o sistema  $\text{Ti}(\text{O-n-Bu})_4/\text{AlEt}_3$ , descreveram a produção de buteno-1 com 99,5% de seletividade na fração  $\text{C}_4$ . A dimerização seletiva é superior a 90% e a maior parte dos dímeros formados é buteno-1 para uma razão  $[\text{Al}]/[\text{Ti}]=4$  [33]; a atividade pode ser aumentada através da adição de trifenilfosfina ou fenilacetileno.

A inserção da olefina na ligação Ti-C é a etapa fundamental no processo de crescimento de cadeia. Estudos acerca do mecanismo de inserção da olefina levaram a dois modelos de centro catalítico: o monometálico e o bimetálico. Os dois modelos são embasados em cálculos teóricos que mostraram o mecanismo bimetálico como energeticamente favorável [34]. Entretanto, Jolly e Marynick [35] provaram que a

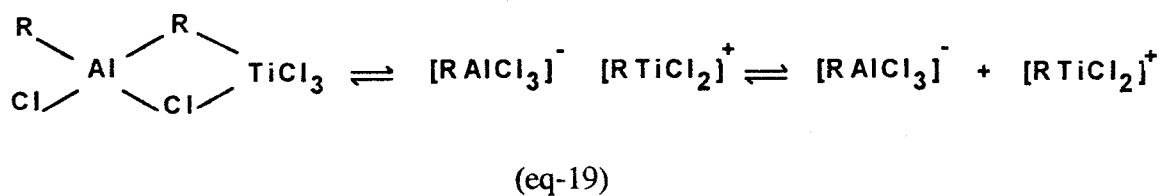
inserção da olefina na ligação Ti-C pode ocorrer na ausência do agente redutor no sistema  $[(Cp_2TiCH_3)]^+$ .

Para o modelo de centro catalítico monometálico há três propostas postuladas. A primeira proposta, apresentada por Cossee [36.a], Arlman [36.b] e Arlman e Cosse [36.c] sugerem a inserção da olefina via intermediário de quatro-centros (esquema abaixo). Neste caso, o composto alquil-alumínio alquila o íon titânio e forma-se uma estrutura octaédrica com um sítio de coordenação vacante, onde o eteno se coordena na primeira etapa do ciclo catalítico. A segunda proposta, feita por Ivin e colaboradores [37] e Green [38], envolve o mecanismo da metátese de olefinas, no qual o metal carbeno  $Ti=CHR$  formado por uma substituição de hidrogênio alfa é o centro catalítico responsável pelo crescimento da cadeia.



Rodriguez e colaboradores [39] propuseram para o sistema  $(\text{MeO})_4\text{Ti}/\text{AlEt}_3$  o mecanismo de centro catalítico bimetálico [40], onde primeiramente ocorre a alquilação do centro metálico, coordenação do eteno ao titânio e inserção da olefina na ligação Ti-C. Em seguida, ocorre a clivagem da ligação Al-C e formação da ponte Al-C-Ti; nesta etapa, o novo centro ativo é regenerado e o ciclo catalítico continua. Para o sistema  $(\text{MeO})_4\text{Ti}/\text{AlEt}_3$  é proposta uma estrutura trigonal-bipiramidal, podendo o composto organoalumínio trocar ligantes com o íon titânio formando assim a ligação lábil Ti-alquil e/ou formar, via ponte Al-O-Ti, a estrutura geométrica adequada reduzindo Ti(IV) a Ti(III). A complexação da olefina muda a geometria do complexo para octaédrica.

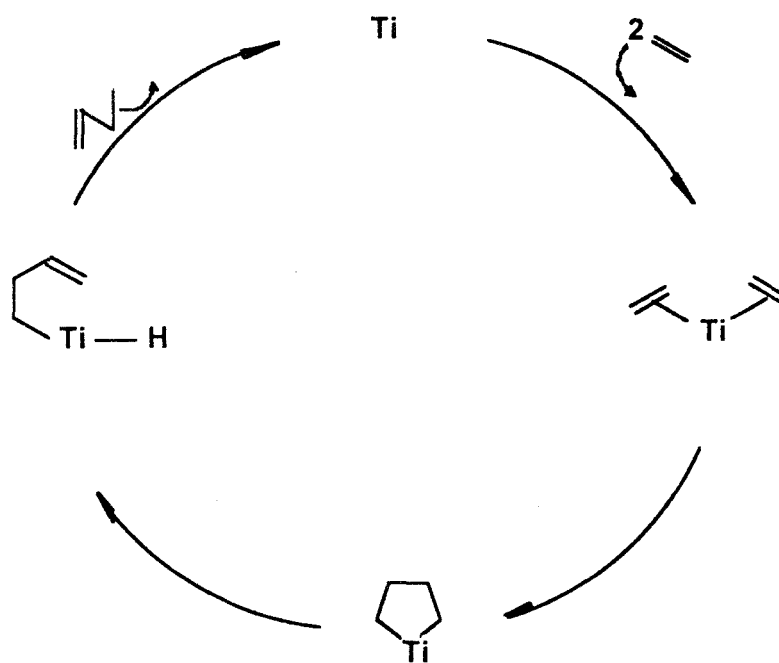
Langer [41] propôs para o sistema  $\text{TiCl}_4$  / cloreto de alquilalumínio uma estrutura iônica com três formas equivalentes (eq-19). Foi avaliada a influência da polaridade do solvente nesta reação e se obteve a seguinte ordem de atividade: hidrocarbonetos clorados > hidrocarbonetos aromáticos > hidrocarbonetos alifáticos. O aumento da velocidade de oligomerização do eteno com a polaridade do solvente neste tipo de sistemas dá suporte à existência de caráter iônico dos intermediários sugeridos.



Datta e colaboradores relatam em seu trabalho [42] a atividade catalítica do complexo  $(\eta\text{C}_4\text{H}_6)_2\text{Ti}(\text{dmpe})$  na dimerização do eteno, que apresenta alta seletividade em buteno-1 sem isomerização. O mecanismo proposto envolve a formação



de metalaciclopentano, em que duas moléculas de eteno coordenam no átomo de Ti formando a espécie titânio-IV ciclopentano que libera buteno-1 por  $\beta$ -eliminação. A presença de  $H^+$  ou  $H^-$  livres no sistema catalítico é responsável pela isomerização dos dímeros [43]. O Instituto Francês do Petróleo (IFP) desenvolveu o processo Alfabutol baseado na dimerização seletiva do eteno, conforme o esquema abaixo.



#### II.1.2.1.2 Zircônio

Os catalisadores de zircônio são em geral mais ativos na oligomerização de eteno que os de titânio, existindo exemplos de produções em torno de 15-30 kg de produto/g de Zr.h [44, 45], com uma seletividade para  $\alpha$ -olefinas de aproximadamente 99%, desde que se mantenha um excesso de eteno evitando assim a isomerização e cooligomerização dos produtos.

Vários fatores influenciam a atividade e seletividade destes sistemas catalíticos: solvente, temperatura, relação Al/Zr, concentração do substrato e tamanho da cadeia carbonada do precursor catalítico.

Os sistemas  $ZrCl_4$ ,  $Zr(OOCR)_4$ ,  $Zr(C_5H_7O_2)_4$  e  $Zr(CH_2C_6H_5)_4$  modificados com derivados cloroalquilalumínio apresentam alta atividade na oligomerização de eteno na produção de  $\alpha$ -olefinas [46, 47].

Foi estudada a relação Al/Zr e podemos citar os trabalhos de Langer e colaboradores [48] que mostram que, para o sistema  $ZrCl_4/Et_2AlCl$ , o aumento da relação Al/Zr de 0,25 para 4 provoca um aumento de atividade do sistema (passa de 6 a 32 kg de oligômeros/g de Zr.h), com oligômeros entre 150 e 224 g de peso molecular. Quando  $Et_2AlCl$  é trocado por  $Et_2Zn$  diminui a atividade para 6,3kg de oligômero/g Zr.h com alta seletividade para  $\alpha$ -olefinas 99,1-99,8% e aumenta o peso molecular dos oligômeros, em torno de 229-285g [44].

Estudos com o sistema  $Zr(i-PrCOO)_4/Et_3Al_2Cl_3$ , (Al/Zr=12) mostraram que só 20% do complexo de Zr introduzido no reator de oligomerização conduz a espécies cataliticamente ativas [49]. Os trabalhos de Mel'nicov e colaboradores [50] mostraram que o aumento da cadeia do alquil no complexo  $Zr(RCOO)_4$  diminui a atividade catalítica. Quanto à influência da temperatura, observa-se que aumentando a temperatura de 333K para 373K há um aumento na velocidade de reação e um aumento no peso molecular dos produtos [51]. A seletividade e a atividade catalítica do sistema  $Zr(RCOO)_4 / Et_nAlCl_{(3-n)}$  são alteradas conforme o solvente usado, sendo que aumentam na ordem tolueno > n-heptano > ciclohexano > ligroína, fato que pode estar relacionado com a diminuição de solubilidade do eteno nestes solventes.

A fim de comprovar a importância da concentração de substratos em relação à ocorrência das reações de oligomerização/cooligomerização/isomerização, podemos citar os trabalhos de Mel'nikov e colaboradores [49] que mostraram que a seletividade do sistema é correlata com a solubilidade do eteno no solvente reacional: quanto menor a solubilidade do eteno, maior é a obtenção de produtos de cooligomerização.

Shiraki e colaboradores [52] patentearam catalisadores de haletos de zircônio com compostos organoalumínios e sulfitos, dissulfitos, tiofenos, tiuréia, fosfinas ou aminas primárias que produzem, com grande atividade e uma seletividade de 95% , olefinas C<sub>6-20</sub>.

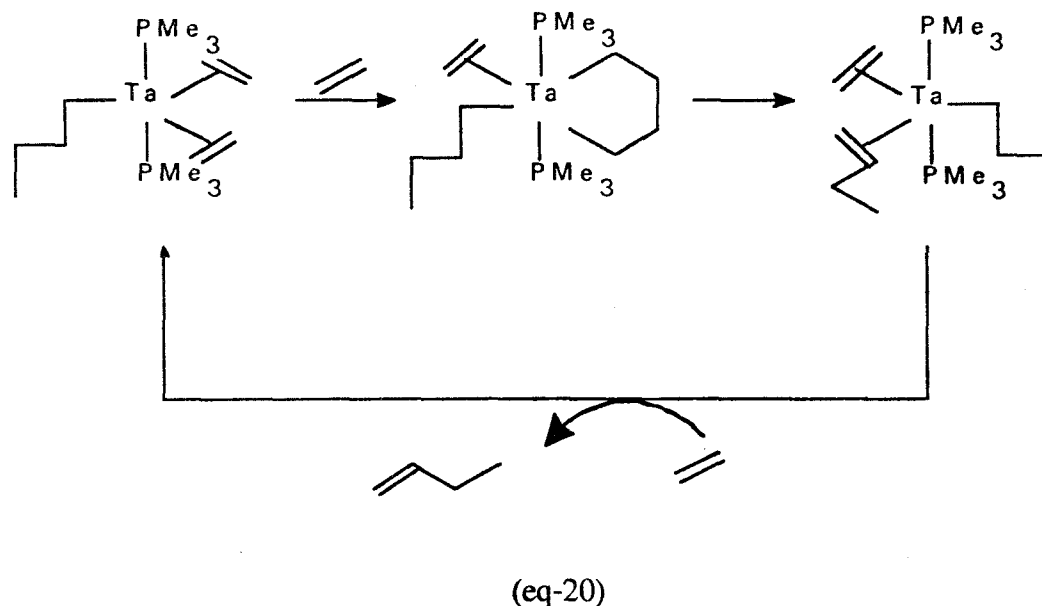
O sistema ZrCl<sub>4</sub>/EtAlCl<sub>2</sub> é inativo para a oligomerização de eteno e os catalisadores ZrCl<sub>4</sub>/BuLi e ZrCl<sub>4</sub>/Bu<sub>2</sub>Mg apresentam atividade muito baixa para essa mesma reação. Quando AlEt<sub>3</sub> é usado como co-catalisador para ZrCl<sub>4</sub> a atividade aumenta mas a seletividade diminui (4,8% de polietileno nos produtos) [44]. O mesmo é observado nos sistemas catalíticos Zr(acac)<sub>4</sub>/EtAlCl<sub>2</sub> [53] e (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)Zr/Et<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> [46].

## II.1.2.2 Metais de transição do grupo 5

### II.1.2.2.1. Tântalo

Os mecanismos da oligomerização de eteno catalisada por complexos do tipo tantalaciclopentano foram estudados por Schrock e colaboradores [54] e McLain e colaboradores [55]. A isomerização de posição da dupla ligação carbono-carbono observada com estes complexos é negligenciável. Por exemplo, CpTaCl<sub>2</sub>(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>) a 40

psi de pressão de eteno é seletivo para buteno-1 (3% de buteno-2) [56];  $\text{Ta}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)/2\text{P}(\text{CH}_3)_3$  produz seletivamente buteno-1 [57], via processo catalítico homogêneo. O centro catalítico proposto para este último sistema é  $(\text{C}_4\text{H}_9)\text{Ta}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{PMe}_3)_2$  que possui uma geometria bipiramidal (eq-20).



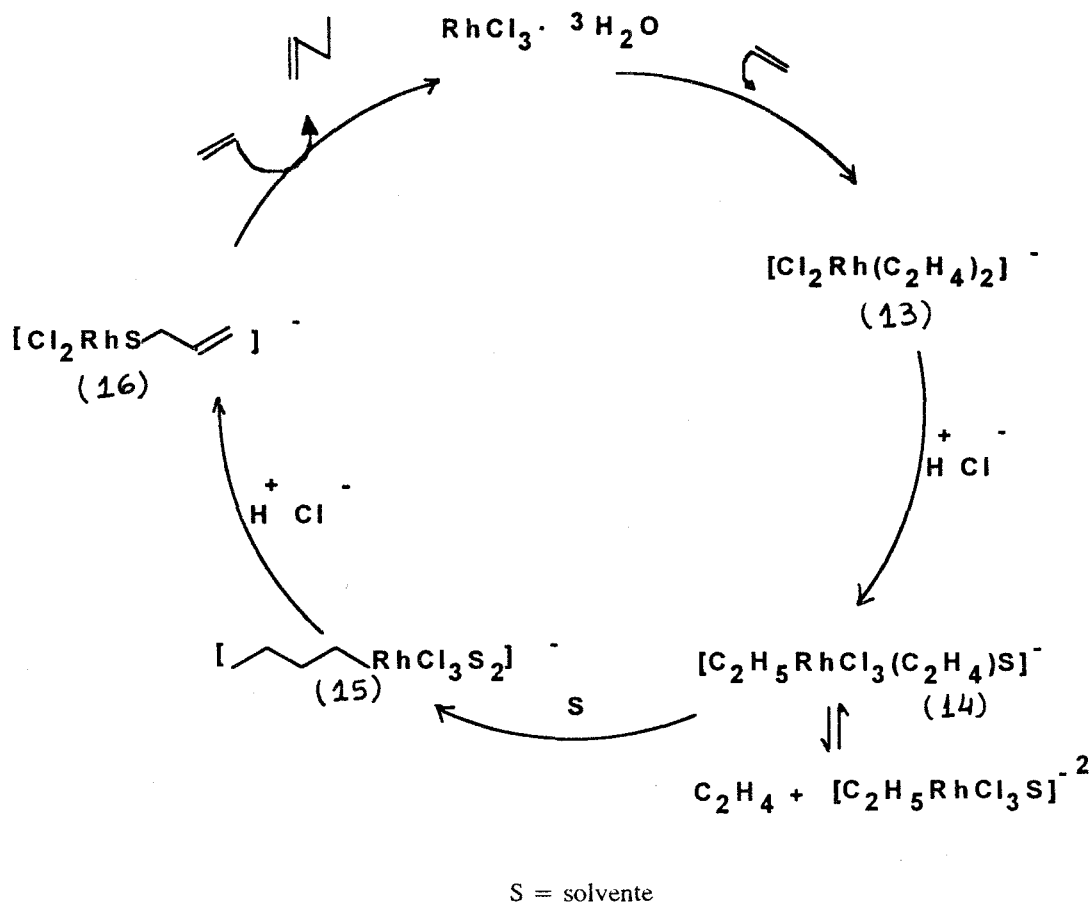
### II.1.2.3 Metais do grupo 9

#### II.1.2.3.1 Ródio

Cloreto de ródio é ativo na dimerização de eteno em temperaturas de  $300^\circ\text{C}$  a  $500^\circ\text{C}$  [14] em presença de ácido ( $\text{H}^+$ ).

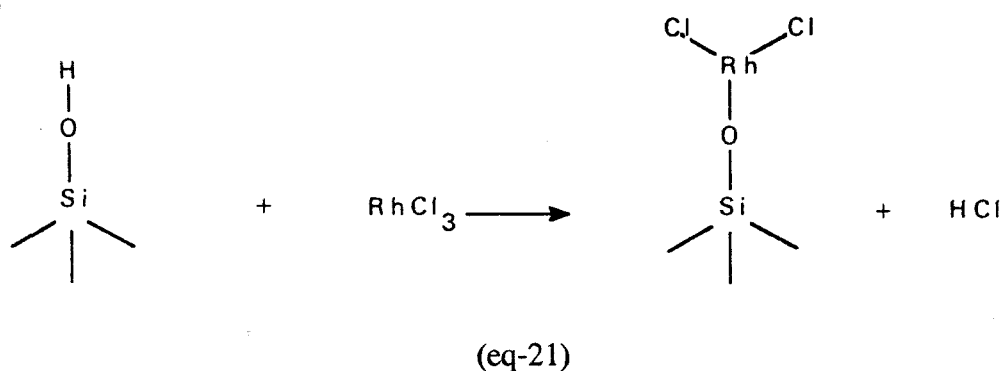
Cramer [58] propôs o mecanismo para a dimerização do eteno, conforme esquema abaixo, em que a ativação do catalisador ocorre por reação entre  $\text{RhCl}_3$  e eteno com a formação de um complexo aniônico A de ródio univalente com duas moléculas de eteno coordenadas. A forte protonação deste complexo aniônico (13) produz um complexo alquilado (14) e a inserção do eteno coordenado ao ródio por um

carbono  $\alpha$  (esta é a etapa determinante da reação) produz o complexo (15) que rapidamente se converte ao complexo (16) em que o produto (buteno) é trocado por eteno regenerando (13). As moléculas de solvente são introduzidas no caminho da reação para satisfazer o número de coordenação de Rh (III) e Rh (I).



Cloreto de ródio suportado em sílica gel mostrou-se mais ativo na dimerização do eteno que em fase homogênea [59]. Buteno-1 é formado no estágio inicial e isomerizado a buteno-2. A atividade de dimerização por unidade de peso de catalisador aumenta na ordem: suportado em sílica gel > suportado em sílica-alumina > suportado em alumina. As espécies ativas na catálise suportada se formam de acordo com o esquema da equação 21. A alta atividade da dimerização de eteno é atribuída ao efeito do ligante Si--O sobre o ródio. A energia de ativação calculada para a

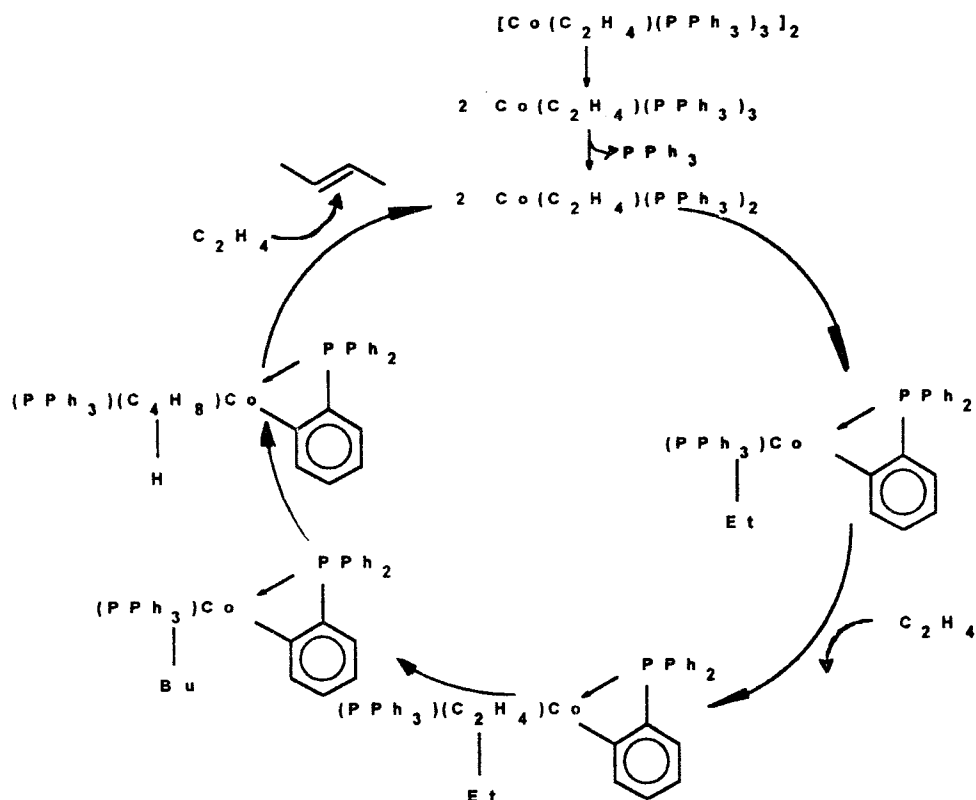
dimerização do eteno neste sistema é 7 kcal/mol, inferior aos resultados comumente encontrados em catálise homogênea. O complexo  $[\text{Rh}(\text{SnCl}_3)_2\text{Cl}_4]^{-3}$  imobilizado numa resina trocadora de ânions AV-17-8 é muito ativo, estável, mas torna-se seletivo para butenos internos [60].



#### II.1.2.3.2. Cobalto

Os sistemas Ziegler com cobalto têm atividade limitada na dimerização do eteno. Tris(acetilacetato)cobalto/ $\text{AlEt}_3$  converte eteno a  $30^\circ\text{C}$  em n-butenos com seletividade de 99,5% dos quais 95% de buteno-2 (cis e trans). A relação Al/Co de melhor atividade encontrada é entre 2 e 5 [61]. Adicionando trifenilfosfina observou-se a diminuição da velocidade da reação. Schmidt e colaboradores [62] fizeram um estudo da interação do trietilalumínio com o ligante acetilacetato que mostra a presença das espécies:  $\text{M}(\text{acac})_x$ ,  $\text{Et}_2\text{Al}(\text{acac})$ ,  $\text{Al}(\text{acac})_3$  e sua interação com o solvente.

Speier e Hung mostraram a cinética e o mecanismo da dimerização do eteno usando o sistema catalítico  $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_3]_2$  [63]. O produto majoritário é buteno-2 trans (63%) (esquema abaixo). A etapa determinante deste mecanismo é a conversão de A em B.



#### II.1.2.4 Metais do grupo 10

O uso de complexos de Pd e Pt na oligomerização de eteno é limitado pela baixa atividade e pelo elevado custo destes metais.

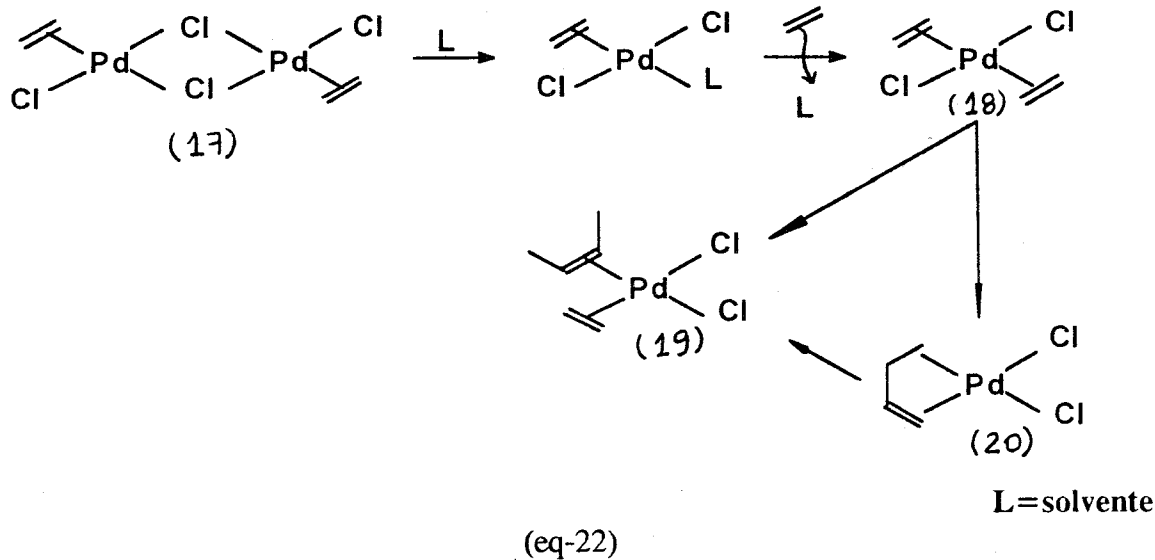
##### II.1.2.4.1 Platina

Os complexos de Pt(II) com ligantes  $\eta^3$ -alil são ativos em isomerização de olefinas [64].

Pt(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> suportado em poliestireno [65] ou no co-polímero p-cloroestireno-divinilbenzeno com BF<sub>3</sub>.OEt<sub>2</sub> em meio de hexano, dimeriza eteno a uma mistura de butenos.

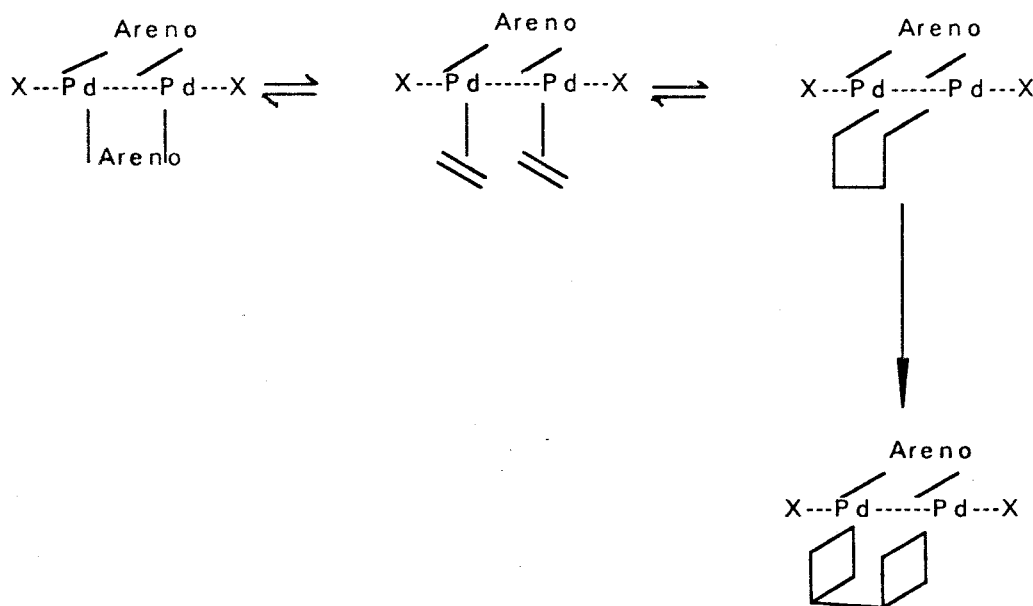
#### II.1.2.4.2. Paládio

Alguns sistemas derivados de  $\text{PdCl}_2$  podem catalisar a dimerização de eteno, porém a escolha do solvente nestes sistemas é primordial. No caso de solventes como o benzeno, hidrocarbonetos clorados e solventes de alta polaridade como o dimetilsulfóxido e dimetilformamida não ocorre dimerização [66]. Em solventes oxigenados a reação é lenta. Com solventes como o fenol e o ácido acético, a velocidade da reação é maior. Em presença de ácidos carboxílicos a velocidade de reação diminui à medida que aumenta o  $\text{pK}_a$ . Esta relação do solvente com a velocidade de reação é explicada pela cisão do complexo de Kharasch (17) no mecanismo proposto por Ketley e colaboradores [67.a] e Kawamoto e colaboradores [67.b] (eq-22). Estas reações ocorrem em condições relativamente brandas: 1-60 bar de pressão de eteno e a temperaturas entre  $25^\circ\text{-}100^\circ\text{C}$ . O detalhe mecanístico proposto por Ketley está na etapa de converção do complexo (18) até (19) passando pelo intermediário metal-hidreto (20) onde é sugerido o deslocamento-1,2.





Sistemas do tipo  $(\eta\text{-areno})\text{PdAl}_m\text{Cl}_{n-2}$  [68] catalisam a dimerização do eteno em temperatura ambiente com 85-90% de seletividade para os dímeros (eq-23).



(eq-23)

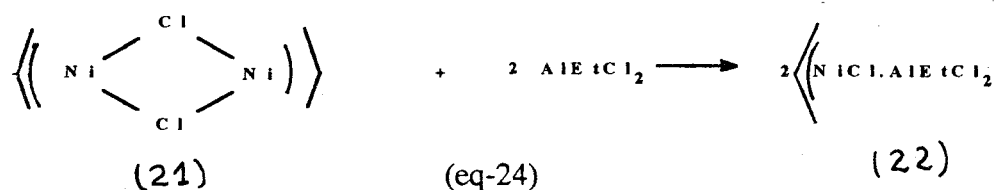
Também com  $\text{Pd}(\text{BzCN})_2\text{Cl}_2$  produziu-se exclusivamente butenos com seletividade de 96% para buteno-2 [69]. Foi feito estudo cinético sobre este sistema por Barlow e colaboradores [70].

Alguns trabalhos relatando experiências executadas em fase heterogênea encontram-se na literatura. Podemos citar  $\text{PdCl}_2$  suportado em sílica gel e em  $\gamma$ -alumina,  $\text{PdCl}_2(\text{Me}_2\text{SO})_2$  [71] e  $\text{K}^+\text{PdCl}_3^-(\text{Me}_2\text{SO})$  em sílica gel do tipo KSH-2 [71].

### II.1.2.4.3. Níquel

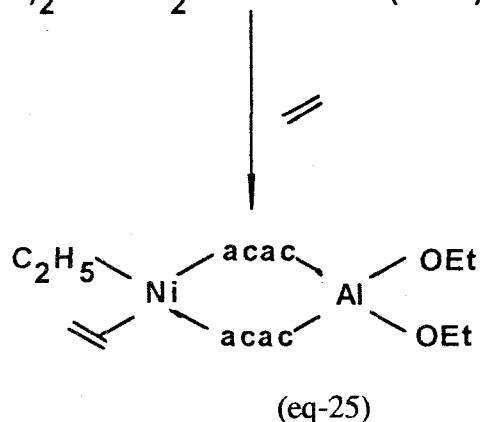
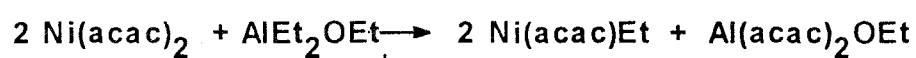
Por sua grande atividade e possibilidade de amplo controle de seletividade os complexos de níquel são os mais comumente usados nas reações de oligomerização de eteno. Estes catalisadores podem ser sintetizados "in situ" por reação do sal metálico com o agente redutor ou, ao invés de sal metálico, na forma de acetilacetonatos [72], sais de ácidos orgânicos [73], como complexos olefínicos [74] ou ainda compostos alílicos [75]. Os sistemas catalíticos à base de níquel podem ser de dois tipos: compostos de níquel II modificados com grupos alquil ou hidreto originários do agente redutor (catalisador do tipo Ziegler-Natta) e compostos quelatos de níquel.

Os haleto  $\eta^3$ -alil níquel formam o grupo de catalisadores mais ativos na dimerização de eteno [76]. Para o sistema  $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{NiCl}/\text{Et}_n\text{AlCl}_{3-n}]$  sendo ( $n=1,2$ ), a formação do centro catalítico ativado é proposto (eq-24).



Wilke e colaboradores [77] investigando o mecanismo desta reação concluíram que é o dímero haleto  $\eta^3$ -alil níquel (21) que reage com o agente redutor formando o precursor catalítico (22). A estrutura de alguns precursores similares já foi confirmada por estudos de difração de raio-X [78].

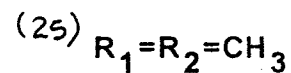
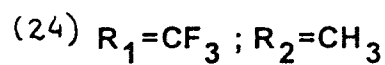
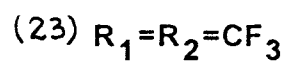
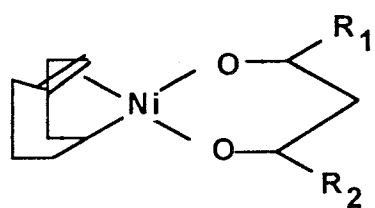
Com o complexo alil-catiônico  $[(\eta^3\text{-R-alil})(\eta^4\text{-ciclooctadieno-1,5})\text{níquel}]^+\text{Y}^-$  (eq-25), a 10 bar de pressão de eteno e a 20°C obtém-se frequências de rotação da ordem de  $80\text{ s}^{-1}$  [79]. Este é o sistema mais ativo descrito até hoje para a oligomerização de eteno. Este sistema produz principalmente butenos (94% de buteno-2) e hexenos (75% de hexeno-3 e metil-3-penteno-2). O mecanismo proposto via hidreto de níquel catiônico explica os produtos formados levando em conta a capacidade isomerizante que o sistema apresenta.



Para o sistema  $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{AlEt}_2\text{OEt}$  a etapa de alquilação ocorre como mostrado na equação acima. O agente redutor usado neste sistema  $\text{Et}_2\text{AlOEt}$  é um ácido de Lewis fraco por isso a atividade é pequena. Chauvin e colaboradores [80] usou o sistema  $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{EtAlCl}_2$  que apresenta uma atividade grande para dimerização de eteno em função de um agente redutor mais forte que o  $\text{Et}_2\text{AlOEt}$  acima mencionado. Estudos realizados [81] mostraram que o sistema acima é excelente catalisador para oligomerização e cooligomerização de  $\alpha$ -olefinas leves, com linearidade superior a 90%.

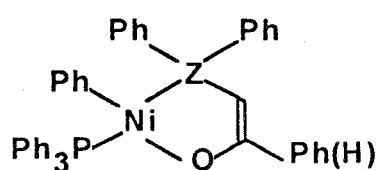
O sistema  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_5\text{H}_7)$  [82] apresentou alta atividade como catalisador na conversão de eteno (70-90%) a n-butenos e n-hexenos (145° a 150°C), com 80-86% na fração de dímeros onde buteno-1 representa 82-90%.

Os complexos de níquel do tipo quelato apresentam alta atividade e seletividade na oligomerização do eteno. Estes sistemas não exigem o uso de co-catalisador. A estrutura quadrado-planar, para os complexos de níquel, apresenta orbitais apropriados para a interação com a olefina e os ligantes quelantes favorecem esta estrutura. Assim sendo, os complexos como os do esquema abaixo, possuem grande atividade catalítica para a oligomerização de eteno. Com o complexo (23), por exemplo, Keim [83, 84] obtém oligômeros  $\text{C}_8$  com 80% de linearidade. Se compararmos o complexo (24) (com um ligante aceptor de elétrons) com o complexo (25) (com ligantes doadores de elétrons) há uma diminuição da barreira de energia da reação de inserção com o complexo (23) pois diminui a densidade eletrônica no íon metálico o que provoca um crescimento na cadeia do oligômero e uma maior linearidade dos produtos [84].



O complexo (26) (esquema abaixo) converte o eteno a 50°C e 10-100 bar a  $\alpha$ -olefinas com 99% de linearidade e superior a 95%  $\alpha$ -olefinas [85]. A

distribuição geométrica dos produtos pode ser modificada pelas condições de reação e pela adição de trifenilfosfina. O aumento da razão  $\text{Ph}_3\text{P}/\text{Ni}$  diminui a atividade catalítica pois esta bloqueia os centros de coordenação livres. Foi observado que a substituição de  $\text{Ph}_3\text{P}$  por trialquilfosfina inativa o sistema enquanto que se  $\text{Ph}_3\text{P}$  for substituída por uma fosfina do tipo  $(\alpha\text{-naftol})_3\text{P}$  há a formação de 70% de polietileno nos produtos de oligomerização do eteno [86].



$\text{Z}=\text{P}; \text{As}$

(26)

Bogdanovic [87] mostra que quadruplicando a razão fosfina/metálico pode-se alterar a razão oligômero/dímero. Efeitos estéricos e propriedades eletrônicas de ligantes são mencionados como causa de altas seletividades de alguns complexos na oligomerização do eteno como por exemplo nos trabalhos de Keim e colaboradores [88] em que se obtém 99% de linearidade e 98% de  $\alpha$ -olefinas  $\text{C}_4\text{-}_{30}$ , com o complexo  $\{[\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{O}]\text{NiH}(\text{PCy}_3)\}$ . Os complexos de níquel- $\text{P}^+\text{O}^-$  são comprovadamente ativos na produção de  $\alpha$ -olefinas lineares de baixo peso molecular  $\text{C}_4\text{-}_{10}$  em condições suaves e alta seletividade [89].

Na tabela 1 pode-se observar o efeito das diferentes fosfinas na isomerização e na relação oligomerização x dimerização [86]:

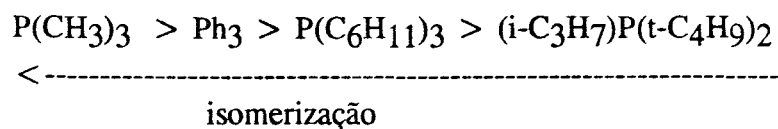
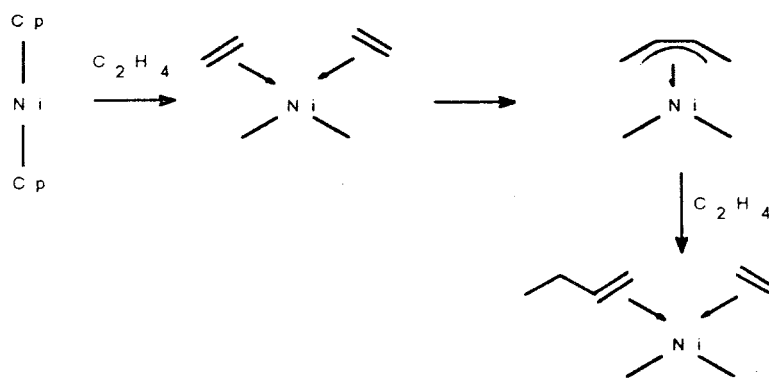


Tabela 1: Dimerização x Oligomerização (do eteno) sistema:  
 $\pi-C_3H_5NiBr.PR_3/Et_3Al_2Cl_3$

PR <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> %	C <sub>6</sub> %	C <sub>8</sub> %
P(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	>98	□≈1	....
Pφ <sub>3</sub>	90	10	....
P(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>3</sub>	70	25	5
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> P(t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	65	25	10
(i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> )P(t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ) <sub>2</sub>	25	25	50

condições: T=20°C; P eteno = 1atm

Tsutsui e Koyano [90] propuseram um mecanismo para a dimerização de eteno por niquelocenos sem a presença de ácidos de Lewis. Neste processo ocorre decomposição homolítica a 200°C e produção de átomos de níquel que catalisam a reação representada na equação 26.



A oligomerização do eteno com produção de ciclobutano e buteno-1 é base para a proposição da existência de intermediários níquelociclopentanos com ligantes fosfina como complexo tris-(trifenilfosfina)-tetrametilníquel(II) [57].

O uso de solventes fortemente polares como glicóis, metanol, metanol/H<sub>2</sub>O (0,05-20% H<sub>2</sub>O) permite uma separação do catalisador por formação de sistema de duas fases [91].

Alguns trabalhos são encontrados na literatura com resultados interessantes obtidos por complexos de níquel heterogenizados ativos em oligomerização catalítica de eteno:

- o complexo Ni(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> ancorado em poliestireno mostrou alta atividade na dimerização de eteno, diminuindo a atividade após reciclagem [92];

- foi feita uma comparação do sistema homogêneo Ni(acac)<sub>2</sub>/Et<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>/ligante fosforado com o correspondente heterogenizado (sendo o suporte o poliestireno). Observou-se produção de dímeros e trímeros para o sistema homogêneo e somente dímeros (exclusivamente buteno-1) para o sistema heterogêneo [93]. Este resultado foi discutido em função do efeito estérico e eletrônico do ligante fosforado e do suporte;

- os complexos quelatos (23), (24), (25) e (26) (figuras 20 e 21) foram heterogenizados sobre sílica/alumina e poliestireno. Observou-se que no caso do gel de sílica/alumina houve uma diminuição da atividade em relação ao análogo homogêneo, entretanto no caso do suporte polimérico a forma ativa tornou-se mais ativa e com alta seletividade (99%) para  $\alpha$ -olefinas lineares [94].

### II.1.3. Processos industriais de oligomerização de eteno

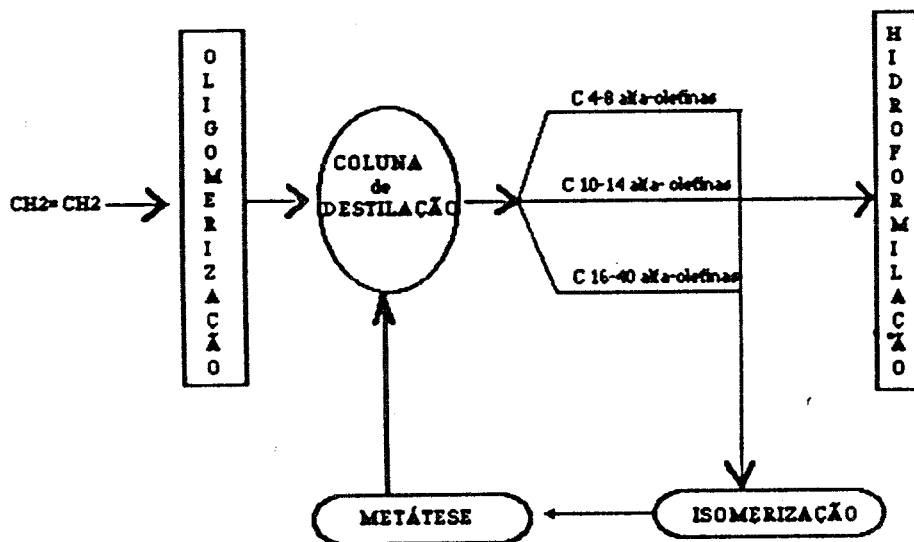
Há basicamente três processos industriais de oligomerização de eteno a  $\alpha$ -olefinas: o processo Gulf (Gulf Oil Chemical Co.) [95], o Ethyl (Ethyl Corp.) [96] que diferem em alguns detalhes (tabela 2) mas usam o mesmo catalisador  $AlEt_3$  e o processo SHOP (Shell Higher Olefins Process- Shell Oil Co. [97]) que usa um catalisador de níquel, num sistema do tipo Ziegler-Natta, além do Alfabutol.

Tabela 2: Processos industriais de oligomerização de eteno a  $\alpha$ -olefinas.

Processo	Ethyl	Gulf
Temperatura(K)	393	463
Pressão de eteno (bar)	14,479	275,786

O processo SHOP (esquema que se segue) consiste em três etapas: oligomerização do eteno, isomerização dos oligômeros formados e metátese destes produtos [97]. A oligomerização do eteno é um processo que envolve um complexo de níquel e ligantes como, por exemplo, ácido orto-(difenilfosfina) benzóico em meio de 1,4-butanodiol [98]. Os reatores de oligomerização operam a  $80^{\circ}$ - $120^{\circ}C$  e 1000-2000 psi. A alta pressão de eteno é condição necessária para maior seletividade em  $\alpha$ -olefinas. A velocidade da reação é controlada pelo incremento de catalisador, que é solúvel no solvente de reação e se apresenta praticamente imiscível nos produtos de reação que são insolúveis no 1,4-butanodiol. Isto facilita a recuperação dos produtos e a reciclagem do catalisador e do excesso de eteno.





A coluna de destilação de produtos apresenta três frações, a fração leve C<sub>4-8</sub>, a fração C<sub>10-14</sub> que é a desejada e a fração pesada C<sub>16-40</sub>. A fração leve e a fração pesada são conduzidas ao reator de isomerização onde as  $\alpha$ -olefinas são isomerizadas a olefinas internas. Os produtos de isomerização são conduzidos ao reator de metátese e olefinas internas de cadeia longa e de cadeia curta sofrem desproporcionamento [97a], (eq-27).



(eq-27)

Estas olefinas desproporcionadas reagem com eteno obtendo-se assim  $\alpha$ -olefinas [99] (eq-28). A fração C<sub>4-10</sub> é conduzida ao reator de hidroformilação onde é convertida a aldeídos correspondentes e depois a álcoois.



(eq-28)

Com produção de quase um milhão de toneladas de  $\alpha$ -olefinas em 1988 [100], o processo SHOP representa uma das mais importantes aplicações industriais da catálise homogênea.

Representa-se na tabela 3 uma relação comparativa das percentagens respectivas de cada produto de reação no processo Gulf, Ethyl e SHOP [101].

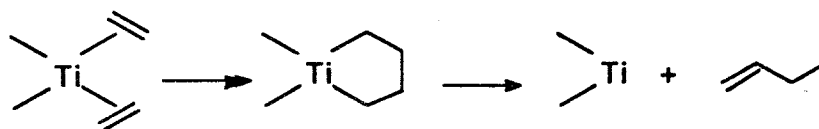
Tabela 3: Relação das percentagens de cada produto no processo Gulf, Ethyl e SHOP.

Processo	Gulf	Ethyl	SHOP
$\alpha$ -olefinas	91,0 - 97,0	63,0 - 97,5	96,0 - 97,5
olef. ramificadas	1,6 - 78,0	1,9 - 29,1	1,0 - 3,0
olef. internas	---	0,6 - 8,2	1,0 - 2,4
parafinas	1,4	0,1 - 0,8	0,1
total mono-olef.	98,6	99,0	99,9

Pode-se citar além destes principais processos, o processo que usa o sistema sal de níquel derivado de ácidos orgânicos associado ao composto  $AlEt_3$  [102] que foi patenteado nos Estados Unidos. Também, na URSS, os sistemas  $Zr(OPr)_4/Et_3Al_2Cl_3$  e  $TiCl_4/EtAlCl_2$  foram patenteados como catalisadores para processos industriais de oligomerização de eteno [103]. A Idemitsu patenteou, para fins industriais, sistemas catalíticos à base de complexos de zircônio [104].

No que se refere à reação de oligomerização limitada à dimerização há que salientar o processo Alfabutol de dimerização de eteno, [105], desenvolvido pelo Instituto Francês do Petróleo (IFP), onde eteno é dimerizado seletivamente a buteno-1. É usado um catalisador homogêneo à base de titânio IV solúvel (eq-29).

A evidência de um mecanismo tipo metalaciclopentano é confirmada pelos produtos, não havendo isomerização do buteno-1 primariamente formado.



Ti III  $\rightarrow$  polímeros

Ti IV  $\rightarrow$  dímeros

(eq-29)

O processo Alfabutol atua com temperaturas de 50°C a 60°C e pressões baixas, sem necessidade de aquecimento para início de reação e não há consumo de solvente durante a reação.

Comparando a produção de buteno-1 pelo craqueamento térmico de nafta com a produção de buteno-1 pelo processo Alfabutol do IFP este tem vantagens consideráveis:

- produto de melhor qualidade;
- pequeno investimento;
- seletividade próxima a 100% em buteno-1.

## II.2 CATALISADORES

### II.2.1. SUPORTES ORGÂNICOS

Polímeros orgânicos podem ser usados como suportes para catalisadores à base de complexos metálicos. Oferecem algumas vantagens sobre os suportes de óxidos inorgânicos[106]:

- (1) facilidade de funcionalização, particularmente no caso do poliestireno;
- (2) inércia química e natureza hidrofóbica, podendo ser usados para reações em fase aquosa;
- (3) facilidade de manipulação de estrutura na manufatura, podendo-se escolher propriedades físicas, porosidade, área superficial e características específicas [107(a)].

Uma das principais desvantagens dos polímeros é sua característica de maus condutores de calor e, no caso do poliestireno, pouca resistência mecânica.

Algumas propriedades físicas dos polímeros dependem de sua distribuição de peso molecular, da natureza química do monômero ou combinação de monômeros e das condições de polimerização. Olhando estas propriedades inerentes aos polímeros podemos dividi-los em três grandes grupos:

- (1) géis ou polímeros microporosos;
- (2) polímeros macrorreticulares;
- (3) polímeros "popcorn" ou espontâneos.

Os polímeros microporosos e macroporosos constituem a matriz das resinas trocadoras de íons e serão discutidos posteriormente.

Os polímeros do tipo "popcorn" [107.b] são formados espontaneamente sem a presença do iniciador por reação de polimerização de butadieno ou de copolimerização de butadieno-estireno. São duros, opacos e microporosos. São solúveis em presença de benzeno e tetracloreto de carbono mas insolúveis na maior parte dos solventes comuns, como por exemplo: diclorometano, éter, acetona, etc.

Existem vários trabalhos descritos na literatura usando polímeros como suporte para catalisadores homogêneos envolvendo várias formas de fixação [108].

Pomagailo e Dyachkovski [109] imobilizaram em polímeros, sistemas ativos na polimerização de eteno do tipo  $VCl_4/AlR_xCl_{3-x}$ ,  $VO(OR)_3/AlR_2Cl$  e  $Ti(OR)_4/AlR_2Cl$ . Para o sistema  $VCl_4$  fixado a polietileno-polialquilálcool- $Al(C_2H_5)_3Cl$  a  $70^\circ C$ , a ligação com o vanádio é praticamente substituída por alumínio. Mas em condições severas de reação ( $70^\circ C$ ;  $Al/V=60$ ) o catalisador imobilizado apresenta ligações V-C na superfície do suporte polimérico. Isto mostra que a natureza da imobilização, a natureza do composto organo-alumínio e as condições de reação são determinantes nos sistemas suportados.

Alta seletividade foi obtida na reação de ciclotrimerização do butadieno catalisada por complexos de níquel (0) ancorados em polímero [110].

Pittmann e colaboradores [111] apresentou um catalisador constituído de acetato de paládio ancorado em resinas difenilfosfina estireno-divinilbenzeno que se mostrou ativo na oligomerização do butadieno com eficiência catalítica de 1700 mol de

produto por mol de paládio. Num trabalho de complementação, este mesmo autor [112] fez estudos comparativos entre as reações catalisadas usando complexos suportados em polímeros e os mesmos complexos em fase homogênea; usando complexos de níquel, ródio e rutênio. Estes estudos foram avaliados através da velocidade de difusão, da mobilidade interna no polímero e da seletividade da reação.

## II.2.2. RESINAS TROCADORAS DE ÍONS:

### II.2.2.1. ESTRUTURA

As resinas trocadoras de íons apresentam dois tipos de estruturas;

- resinas microporosas, gelulares;
- resinas macroporosas, macrorreticulares.

Resinas trocadoras de íons são os polímeros funcionalizados associados a um agente de ligação, como por exemplo, estireno/divinilbenzeno-sulfonadas (figura 1) [113], que possuem cargas que são exatamente neutralizadas pelas cargas dos contra-íons. Os íons ativos são cátions num trocador catiônico e ânions num trocador aniônico.

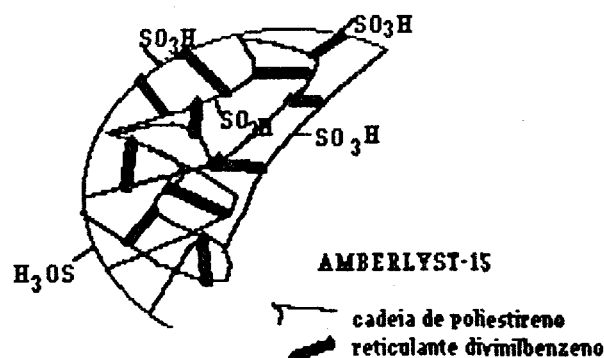


Figura 1: Resina trocadora de íons.

Uma resina trocadora de cátions típica consiste numa matriz polimérica, mantida unida por ligações transversais de uma cadeia polimérica por outra próxima formando um macro-reticulado. Os grupos de troca iônica são carregados por este esqueleto ou matriz polimérica. O grau de reticulação determina muitas propriedades físicas da resina, é normalmente expresso em termos de mol por cento de agente reticulador na estrutura polimerizada. As resinas altamente reticuladas são mais quebradiças, mais duras e mais impermeáveis que as de baixa reticulação. O grau de reticulação limita o inchamento da resina por ação do solvente. A estrutura das resinas é uma vasta rede que contém grupos funcionais que se ligam firmemente à rede. No caso de uma resina trocadora de cátions, como por exemplo, Amberlyst-15, que apresenta íons sulfonato carregados negativamente firmemente ligados à rede, estas cargas fixas são equilibradas por um número equivalente de cátions: íons hidrogênio na forma hidrogenada da resina ou íons sódio na sua forma sódica. Estes íons movem-se livremente nos poros quando cheios de solvente; são móveis e permutáveis por outros.

Os trocadores aniônicos são, semelhantemente, polímeros de peso molecular elevado, reticulados. O seu caráter alcalino se deve à presença de grupamentos amino, amino substituídos ou amônio quartenários. Os polímeros que possuem grupamentos amônio quartenário são bases fortes; os que possuem grupamentos amino ou amino substituídos têm propriedades fracamente básicas.

Uma resina trocadora aniônica muito usada, Amberlite IRA-68, é preparada pela copolimerização do estireno com divinilbenzeno, este em quantidade bem menor seguido de clorometilação e interação com uma base como a trimetilamina.

Pode-se definir uma resina de troca catiônica como um polímero reticulado de alto peso molecular, contendo grupos sulfônicos, carboxílicos, ou

fenólicos como parte integrante da matriz polimérica e uma quantidade equivalente de cátions. Uma resina de troca aniônica é um polímero que contém grupamentos amina (ou amônio quartenários) como parte integrante do retículo do polímero e uma quantidade equivalente de ânions.

A capacidade de troca iônica total da resina é dependente do número total de grupos ativos por unidade de peso do material, e quanto maior for o número de íons, maior será a capacidade. Usualmente expressa-se a capacidade de troca iônica em miliequivalentes por grama de resina trocadora ( $\text{meq.g}^{-1}$ ). A capacidade das resinas trocadoras fracamente ácidas ou fracamente básicas é função do pH [113].

Estes trocadores de íons podem ser usados em condições de temperatura e pressão similares às condições industriais, por exemplo, na desionização de águas industriais, na purificação de soluções radioativas, em processos analíticos de cromatografia em coluna e em muitas reações catalíticas de transformação de compostos orgânicos [114].

Na catálise, as resinas trocadoras de íons, podem assumir duas funções diferentes: como catalisadores propriamente ditos ou como suporte para complexos de metais de transição com atividade catalítica, usados em catálise homogênea [115]. Desta maneira, possibilita-se a heterogeneização de catalisadores homogêneos o que pode influenciar profundamente o curso da reação em termos de atividade e seletividade.

Pittman e Evans [116], Bailar [117] e Hanson e colaboradores [118] descreveram formas de ancoragem química de catalisadores homogêneos já conhecidos. Ancorados ou suportados na matriz polimérica os catalisadores podem ser empregados



em lugar de seus análogos homogêneos e a recuperação das espécies catalíticas se procede por simples separação mecânica.

Heinemann [119] sugeriu a existência de parâmetros de orientação nas ligações da resina - catalisador similares aos conhecidos na catálise enzimática.

Além dos trabalhos já citados neste capítulo [108] pode-se mencionar:

- a possibilidade de utilizar resinas catiônicas como suporte para carboxilatos de rutênio, de ródio e molibdênio na hidrogenação de olefinas foi levantada por Legzdins e colaboradores [120];

- Lazcano e colaboradores [121] prepararam complexos de paládio suportados por troca iônica entre  $(\text{PdCl}_4)^{-2}$  e a forma hidróxido de uma resina aniônica. Estes complexos foram testados em hidrogenação de diversos substratos e suas performances comparadas com as dos catalisadores heterogêneos de paládio clássicos: mostrou-se que este tipo de catalisadores hidrogena olefinas e acetilenos mas não hidrogena cetonas nem compostos aromáticos. Em geral, apresentaram-se mais ativos que os catalisadores clássicos e isto foi atribuído à boa dispersão de paládio que apresentam;

- Haag e Whitehurst [122] mostraram de maneira clara que no caso do paládio, a técnica de suportar permite trabalhar com quantidades superiores às toleráveis em fase homogênea sem correr o risco de desativação por recombinação dos centros ativos;

- Complexos de ródio suportados mostraram-se mais reativos [123] à reação de hidroformilação de 1-octeno em comparação com os análogos homogêneos. Foram usadas resinas trocadoras aniônicas e catiônicas como suporte.

Foram feitos estudos de RMN para caracterização dos ligantes protonados; e análise de infravermelho para as resinas aminofosfônicas;

- Chang [124] usou resinas trocadoras de íons do tipo macrorreticulares para suportar complexos dicatiônicos de paládio. Os complexos dicatiônicos de paládio suportados apresentaram alta atividade na carbometoxilação do propeno. Foram comparados com sistemas suportados neutros e observou-se uma maior atividade do sistema catiônico com a resina Nafion-H. Também foi feito estudo de pressão e temperatura.

#### **II.2.2.1.1. RESINAS MICROPOROSAS, OU TIPO GEL.**

Estas resinas possuem uma apresentação de pérolas transparentes e rígidas. A matriz polimérica destas resinas é tridimensional e apresenta estrutura homogênea e contínua. Os grupos terminais das cadeias poliméricas podem ser: grupos ácidos sulfônicos ( $-SO_3H$ ) ligados à matriz ou grupos básicos, tais como, tetralquilamônio ( $-NR_3OH$ ).

A catálise com resinas do tipo gelatinosas requer o uso de um meio que promova a expansão da matriz polimérica de forma que o solvente preencha os espaços entre as cadeias de poliestireno da matriz. Estes espaços constituem a estrutura dos microporos da fase gelatinosa onde os reagentes e o catalisador entram em contato.

As resinas tipo gel são caracterizadas por apresentarem 12% de poliestireno e mais de 12% de agente reticulante; isto faz com que a matriz apresente grande resistência ao inchamento. Tanto a difusibilidade quanto a cinética de troca de íons são desfavoráveis para o uso destas resinas em catálise. Um outro fator limitante

para a aplicação das resinas gelatinosas na catálise é a necessidade de expansão da matriz. Em função dos limites que as resinas microporosas apresentam, surgiram as resinas macroporosas.

#### II.2.2.1.2.RESINAS MACRORRETICULARES

São estruturas heterogêneas que consistem de aglomerados de microesferas do tipo gel. Cada microesfera tem uma matriz de estrutura de microporos similar à encontrada nas resinas gelatinosas, mas em tamanho muito menor.

Os macroporos são parte da estrutura rígida e opaca da pérola resultante. Enquanto as resinas gelulares possuem uma matriz de microporos contínua, as resinas macrorreticulares possuem áreas de microporos do tipo gel intercaladas com macroporos. Assim, os reagentes podem mover-se facilmente no interior da pérola através dos macroporos.

O tamanho dos macroporos das resinas macrorreticulares pode ser controlado na manufatura (tabela 4). Conforme diminui o diâmetro do poro aumenta a superfície interna da resina. As resinas macrorreticulares são caracterizadas por uma área superficial interna grande e os sítios catalíticos alocam-se no interior destas superfícies; os reagentes entram em contato com os sítios catalíticos nas resinas macrorreticulares através destes poros.

Tabela 4: Tamanho dos macroporos das resinas macrorreticulares.

RESINA	Diâmetro do Poro (Angstrom)
Amberlyst-15	265
Amberlyst XN-1005	175
Amberlyst XN-1010	51

As resinas macroporosas apresentam maior superfície de contato que as microporosas pois a área de superfície interna acessível onde se locam os sítios catalíticos é muito maior [125, 126].

Estas características das resinas determinam os limites do uso em catálise. As resinas do tipo gel só podem ser usadas como catalisadores efetivos em meios que permitam o inchamento para a formação dos microporos; enquanto que as resinas macrorreticulares apresentam um largo espectro de atuação [127]. O uso das resinas macrorreticulares dispensa o período de indução para a formação dos microporos que as resinas do tipo gel exigem.

A seletividade das resinas é influenciada pela variação do diâmetro dos poros das pérolas já que é o tamanho do poro que determina a entrada molecular no macroporo rígido, porém estes macroporos são suficientemente grandes se comparados com os diâmetros relativos ao impedimento estérico das moléculas dos solventes orgânicos rotineiros.

#### **II.2.2.2. VANTAGENS E DESVANTAGENS DO USO DE RESINAS COMO SUPORTE**

Em processos químicos de larga escala, são consideráveis as vantagens do uso de resina para heterogeneização de catalisadores homogêneos, podendo-se citar:

1º - facilidade de manuseio e estoque;

2º - operação em processos contínuos ou em bateladas, isto permitindo o controle do tempo de uso em operações contínuas;

- 3º - reutilização das resinas;
- 4º - pureza do produto e maior rendimento além da recuperação do catalisador;
- 5º - simplificação do modo de operação do processo por eliminação de etapas, o catalisador é facilmente removível;
- 6º - resinas macromoleculares permitem trabalhar em meios não-aquosos e polares; a expansão da matriz gelular não é requisito para efeito catalítico para resinas macrorreticulares;
- 7º - diminuição de recuperação e reativação das resinas quando contaminadas;
- 8º - diminuição da corrosão dos reatores por parte dos catalisadores que suportados não têm tanto contato com o equipamento;
- 9º - diminuição ou desaparecimento da perda progressiva de metal trocado ("leaching").

A maior desvantagem do uso de resinas trocadoras de íons em reações catalíticas está ligada ao fato de não suportarem temperaturas muito elevadas.

As resinas gelatinosas possuem maior resistência se usadas a temperaturas até 125°C e apresentam menor resistência a 150°C; enquanto que as resinas macrorreticulares têm boa resistência a 150°C. Já as resinas trocadoras de ânions têm limitações maiores: são resistentes a 60°C, porém apresentam-se menos eficientes a temperaturas de 90°C ou mais.

### II.2.2.3. PROPRIEDADES DE RESINAS TROCADORAS DE ÍONS

Resinas trocadoras de íons com estrutura macrorreticular são usadas para reações em que o meio é apolar ou hidrofóbico, entretanto, as resinas microrreticulares ou tipo gel são mais usadas para reações em meio aquoso ou em solventes polares. As tabelas 5 e 6 mostram as propriedades e características respectivamente das resinas do tipo Amberlite (microrreticulares) e do tipo Amberlyst (macrorreticulares) [125, 126].

Tabela 5: Propriedades das resinas trocadoras MICRORRETICULARES

Resinas Catiônicas	Esqueleto (Matriz)	Íon Funcional	Agente Reticulante (%DVB)	Capacidade Trocadora (meq/g)
Amberlite IR-118	estireno-DVB	$\text{RSO}_3\text{-H}$	4 a 5	5,0
Amberlite IRF-66	estireno-DVB	$\text{RSO}_3\text{-H}$	8	5,0
Amberlite IR-120	estireno-DVB	$\text{RSO}_3\text{-H}$	8	5,0
Amberlite IRC-84	acrilato-DVB	$\text{RCOOH}$	--	10,5
Resinas Aniônicas	Esqueleto (Matriz)	Íon Funcional	Agente Reticulante (%DVB)	Capacidade Trocadora (meq/g)
Amberlite IRA-400	estireno-DVB	amino quartenário	--	3,8
Amberlite IR-45	estireno-DVB	amino primário e secundário	--	5,8
Amberlite IRA-68	acrilato-DVB	amino terciário	--	5,6

Tabela 6: Propriedades das resinas trocadoras MACRORRETICULARES

Resinas Catiônicas	Esqueleto (Matriz)	Íon Funcional	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Capacidade Trocadora (meq/g)
Amberlyst-15	estireno-DVB	RSO <sub>3</sub> -H	45	4,4
Amberlyst XN-1005	estireno-DVB	RSO <sub>3</sub> -H	130	3,4
Amberlyst XN-1010	estireno-DVB	RSO <sub>3</sub> -H	570	3,3
Amberlyst XN-1011	estireno-DVB	RSO <sub>3</sub> -H	28	4,2
Resinas Aniônicas	Esqueleto (Matriz)	Íon Funcional	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Capacidade trocadora (meq/g)
Amberlyst A-26	estireno-DVB	amino quartenário	28	4,4
Amberlyst A-27	estireno-DVB	amino quartenário	65	2,6
Amberlyst A-21	estireno-DVB	amino terciário	25	4,8

#### II.2.2.4. AMBERLYST-15

Kunin e colaboradores [125] apresentaram uma nova técnica de polimerização que, usando um agente reticulante produz uma nova estrutura trocadora de íons, diferente da convencional homogênea gelular. Esta nova estrutura apresenta macroporos.

A técnica de polimerização envolve a polimerização em suspensão de misturas estireno-divinilbenzeno. Estes polímeros podem ser convertidos a trocadores de cátions de ácido sulfônico (Amberlyst-15) por técnicas convencionais de sulfonação e trocadores de ânions de amônio quartenário (Amberlyst XN-1001) por clorometilação seguida por aminação com trimetilamina.

As propriedades dos poros destas resinas trocadoras (tipo gel) foram estudadas por meios de adsorção de nitrogênio a -195°C e por medidas de densidade

(troca de hélio) e densidade aparente (porosimetria de mercúrio); as resinas trocadoras tipo macroporosas foram avaliadas por microscopia eletrônica da superfície.

A caracterização da resina macroporosa Amberlyst-15 foi feita por Kunin e colaboradores [126], no que se refere a suas propriedades físicas, propriedades trocadoras de íons e estabilidade. Também Chu e Tan Creti [128] através de estudos de raio-X determinaram a estrutura da resina Amberlyst-15.

#### II.2.2.4.1. PROPRIEDADES FÍSICAS

Usando o método BET (adsorção de nitrogênio a  $-195^{\circ}\text{C}$ ) foi feito um estudo adequado das características do poro da resina e medida a sua área superficial [126].

A porosidade da resina é calculada pela relação:

$$P = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_s}$$

onde:

$P$  = porosidade = (volume do poro) / (vol. do poro + vol. do polímero)

$\rho_a$  = densidade aparente = (g/cm<sup>3</sup>)/mercúrio trocado

$\rho_s$  = densidade total = (g/cm<sup>3</sup>)/hélio trocado

O valor do diâmetro do poro foi estimado através da relação [127]:

$$d = [4 (10)^4 P] / [S^S (1-P)]$$

onde;

$S$  = área superficial específica em m<sup>2</sup>/g de polímero seco.

$d$  = diâmetro do poro em Angstroms



A tabela 7 mostra os dados obtidos a partir das análises físicas para Amberlyst-15 e compara-os com dados de outras resinas trocadoras homogêneas.

Tabela 7: Propriedades da resina trocadora de cátions, Amberlyst-15 [126].

Resina	Capacidade de Reter Água (%)	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	$\rho_a$ (g/ml)	$\rho_s$ (g/ml)	Porosidade (P) (ml/ml)
Amberlyst -15	50	45	1,012	1,513	0,319
Amberlyst IR-120	46	< 0,1	1,489	1,518	0,018
Amberlite IR-112	62	< 0,1	1,495	1,518	0,015

A figura 2 descreve a isoterma de adsorção de nitrogênio a temperaturas baixas para a resina Amberlyst-15.

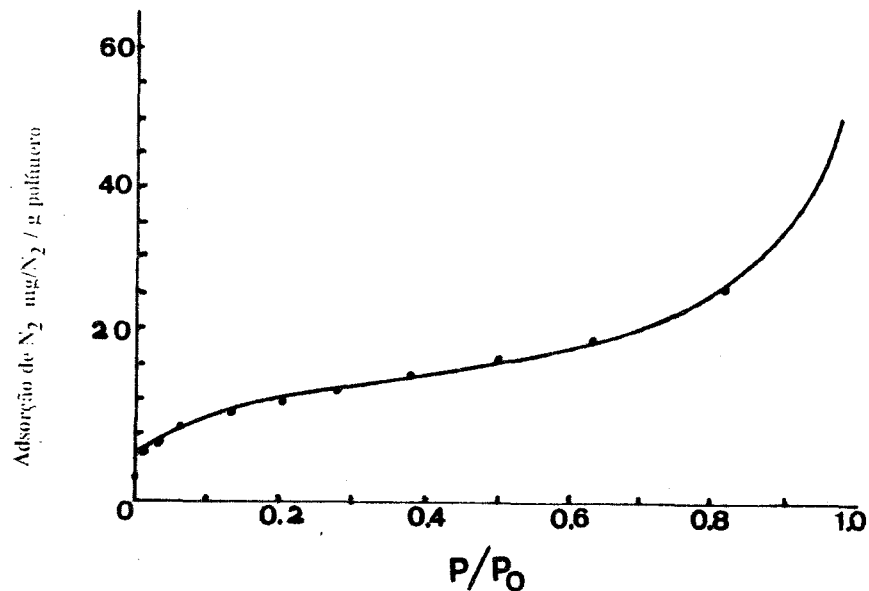


Figura 2: A isoterma da resina Amberlyst-15 da adsorção de nitrogênio a baixas temperaturas [126].

A interpretação da isoterma da resina Amberlyst-15 foi feita pelo método BET, pela equação:

$$\frac{P}{V_o(P_o - P)} = \frac{1}{V_M C} + \frac{C-1}{V_M C} \cdot \frac{P}{P_o}$$

Também foi usada a microscopia eletrônica que permite através da forma dos grãos diferenciar a resina Amberlyst-15 das resinas microporosas como por exemplo a Amberlite IR-120.

#### II.2.2.4.2. PROPRIEDADES DE TROCA IÔNICA

As características de troca iônica da resina macrorreticular Amberlyst-15 foram determinadas por medidas de capacidade trocadora de sódio-cálcio (figura 3), as medidas da cinética em uma série de solventes (figura 4) e pelo estudo da adsorção de trietilamina (figura 5) na resina seca. Em cada experimento foi feita a comparação com resinas convencionais [125,126].

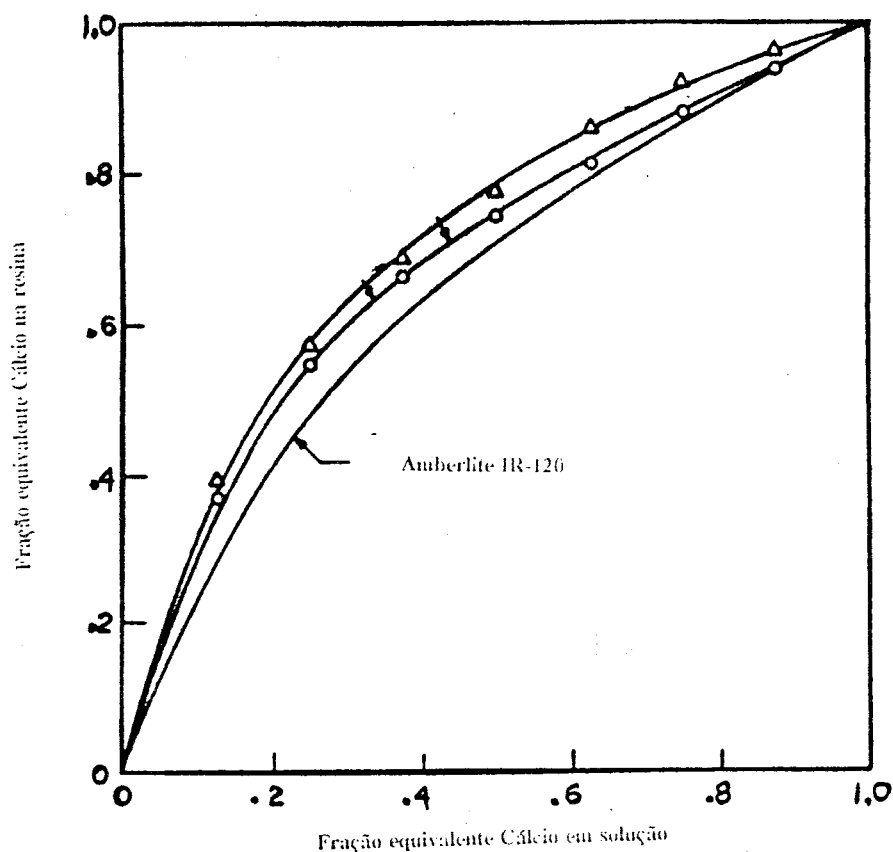


Figura 3: Medidas de capacidade trocadora de sódio-cálcio para determinação das características de troca iônica da resina Amberlyst-15 e de resina convencional [126].

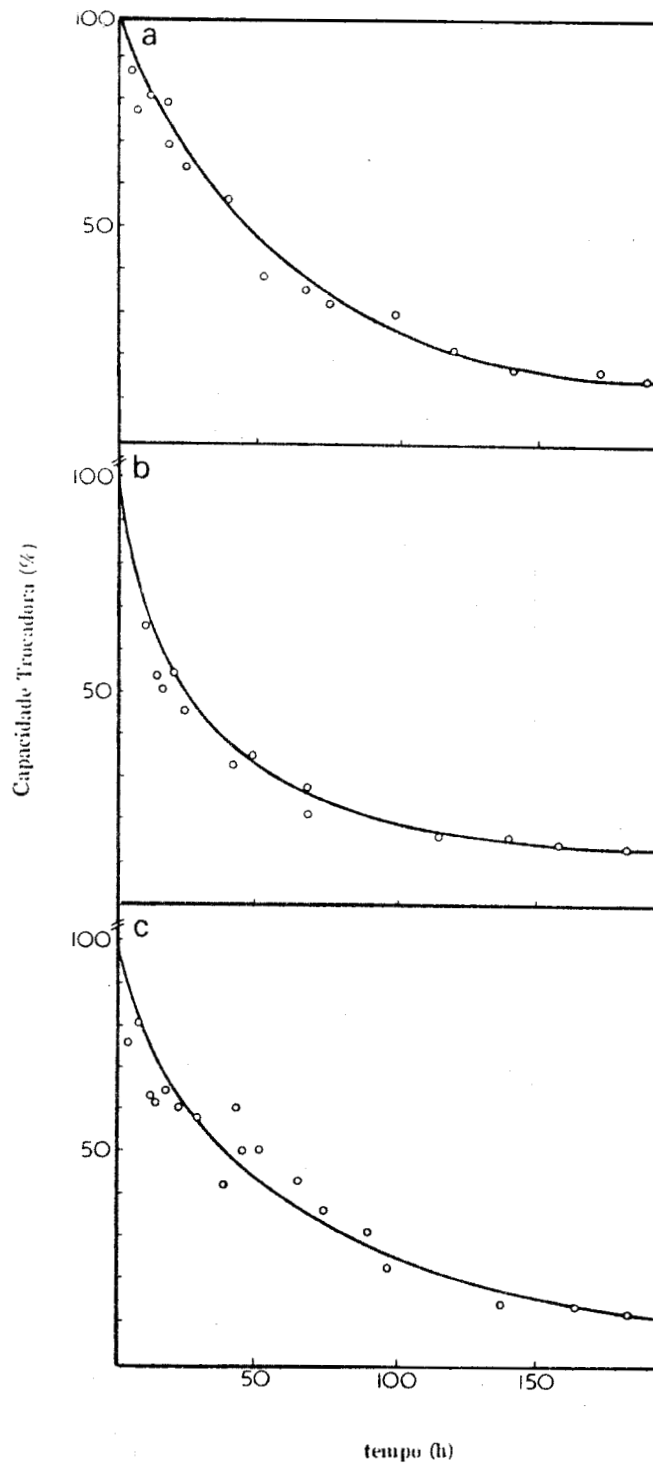


Figura 4: Determinação das características de troca iônica da resina Amberlyst-15 através de medidas de cinética: (a) em água; (b) em ácido sulfúrico 10N; (c) em benzeno [125].

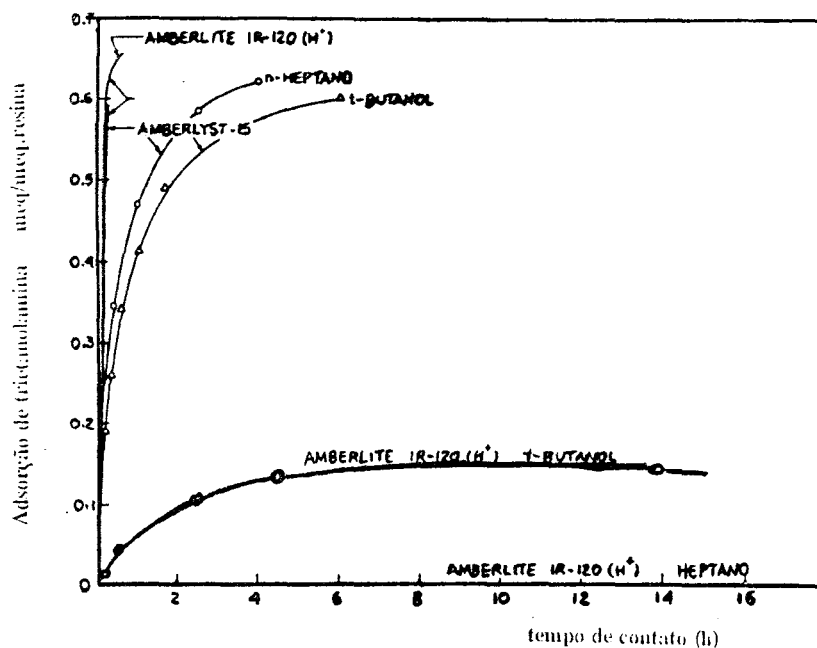


Figura 5: Estudo da adsorção de trietanolamina para determinação das características de troca iônica da resina Amberlyst-15 em vários solventes [126].

A capacidade de retenção de NaCl que a resina Amberlyst-15 apresentou foi comparada com os dados da resina Amberlite IR-120. Esta comparação evidencia a existência de macroporos na Amberlyst-15 (tabela 8), que possui maior capacidade de retenção que as resinas convencionais.

Tabela 8: Comparação com resinas convencionais.

	Amberlyst-15	Amberlite IR-122	Amberlite IR-120	Amberlite IR-112
umidade %H <sub>2</sub> O	50	42	46	62
capacidade trocadora (meq/g)	4,30	4,45	4,50	4,50
enxofre (%S)	13,8	14,2	14,4	14,3
capacidade trocadora (meq/ml)	1,75	2,10	1,90	1,20
[íons] fixados meq/molH <sub>2</sub> O	4,3	6,2	5,3	2,8

#### II.2.2.4.3. ESTABILIDADE

Na avaliação de estabilidade de materiais de troca iônica são considerados dois critérios:

- (1) a estabilidade física de cada partícula individual;
- (2) a estabilidade química da estrutura polimérica.

Os dados obtidos para a estabilidade física e química estão resumidos na figura 6 e na figura 7. A estabilidade física foi estudada submetendo as resinas a testes de umidade (hidratando-as com água) e secura máxima com lâmpada de I.V (fig.7). A estabilidade química das resinas (forma sódica) foi estudada medindo a degradação das resinas quando em contacto com 3%  $H_2O_2$  a  $45^{\circ}C$  (fig.7).

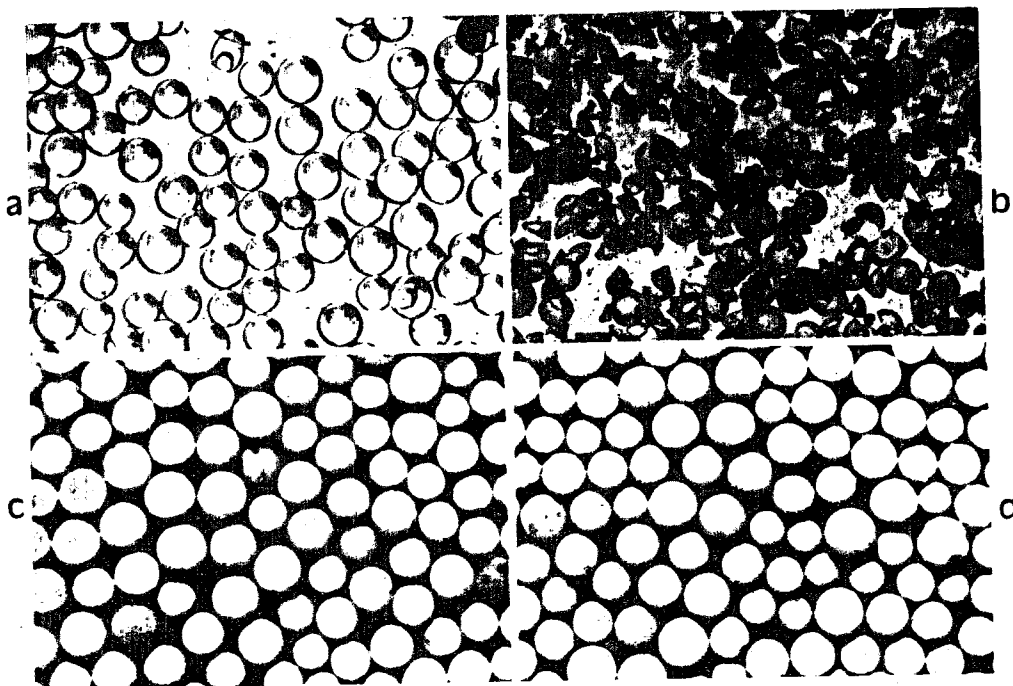


Figura 6: Avaliação da estabilidade física da resina Amberlyst-15 por testes de umidade e de secura máxima das pérolas: (a) resina convencional - antes do teste; (b) resina convencional - após o teste; (c) resina Amberlyst-15 - antes do teste; (d) resina Amberlyst-15 - após o teste [126].

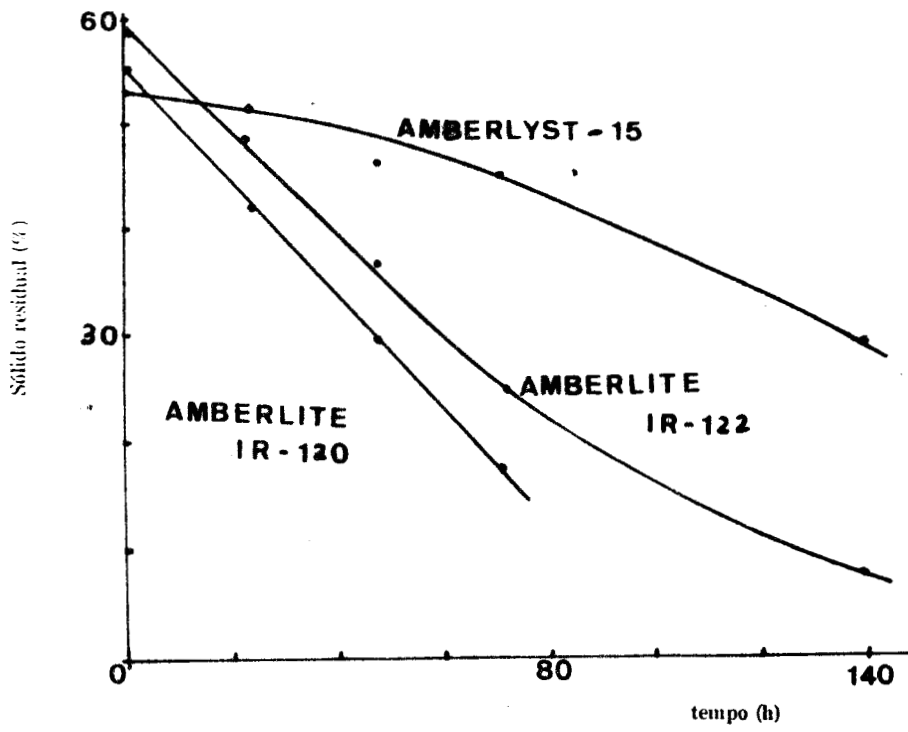


Figura 7: Estudos de avaliação da estabilidade química das pérolas da resina Amberlyst-15 através de medidas da degradação das resinas frente a testes de umidade [126].

Bothe e colaboradores [129] fizeram um estudo de estabilidade térmica da resina Amberlyst-15 (figura 8).

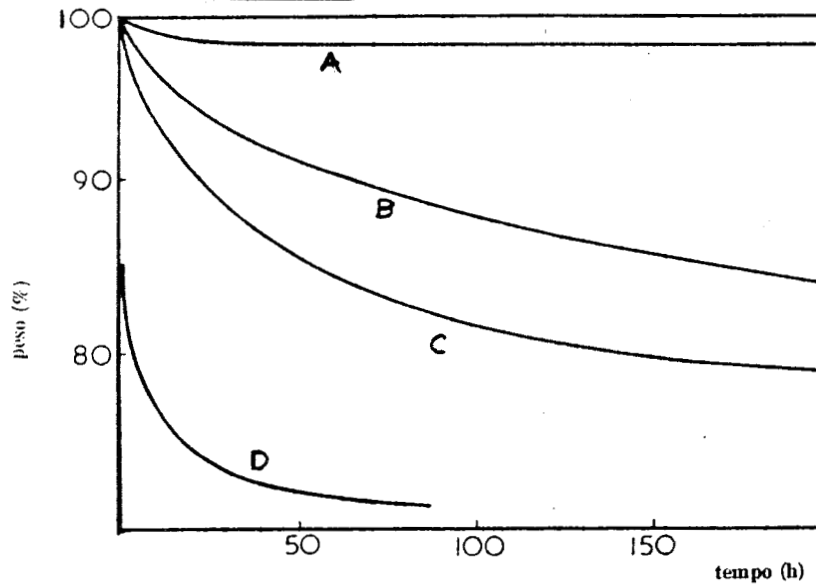


Figura 8: Estudo da estabilidade térmica da resina Amberlyst-15, forma ácida: (A) 150°C; (B) 180°C; (C) 200°C; (D) 240°C [129].

A estrutura macrorreticular da Amberlyst-15 mostra estabilidade química e física quando seca ou quando usada em sistemas de solventes não polares. Também pode ser usada em sistemas de atmosfera oxidante e sistemas contínuos de fluídos.

Na bibliografia encontra-se a resina macrorreticular Amberlyst-15 com grande número de aplicações: Coppola [130] usou esta resina para a clivagem de acetais; Graven e colaboradores [131] usaram esta resina para a remoção de vapores organofosforados; Uematsu e colaboradores [132] fizeram um estudo desta resina como suporte para catalisador de paládio catiônico; Hanson e colaboradores [133] suportaram complexos quelatos de ródio e de íridio, para hidrogenação catalítica; Uematsu e colaboradores [134] observaram a isomerização de buteno-1 quando trocaram o contra-íon da Amberlyst-15 por  $\text{Fe}^{+3}$  e fizeram um estudo dos efeitos de troca iônica (figura 9) com a resina nas formas :

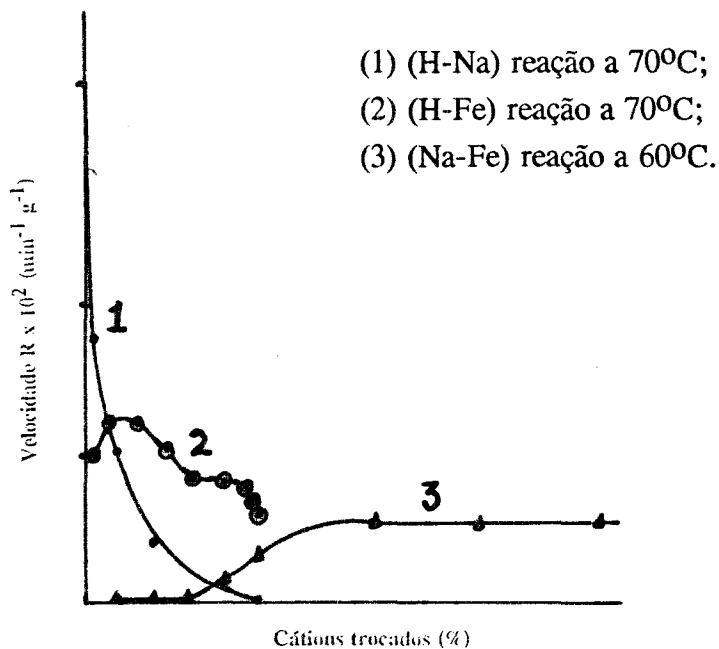


Figura 9: Estudo dos efeitos de troca iônica na resina Amberlyst-15, usando como contra-íons ferro e/ou sódio: (1) forma H-Na reação a 70°C; (2) forma H-Fe reação a 70°C; (3) forma Na-Fe reação a 60°C [134].

### II.3. Considerações gerais

A partir do estudo bibliográfico efetuado pode-se concluir que a reação de dimerização de eteno é de grande interesse, fazendo parte das principais reações de oligomerização com aplicação industrial.

Tendo em vista as propriedades químicas dos complexos organometálicos de níquel pré-citados e as características econômicas do processo, será estudada a dimerização de eteno catalisada por um sistema Ziegler-Natta à base de níquel. Visando a melhorar a aplicabilidade do processo envolvendo complexos organometálicos serão efetuados estudos comparativos da reação via processo homogêneo e heterogêneo (complexo imobilizado em resina trocadora iônica Amberlyst-15) similarmente a estudos já publicados.

A originalidade deste trabalho se encontra no aproveitamento das propriedades iônicas dos complexos estudados permitindo uma imobilização sobre o suporte orgânico sem necessitar novas ligações metal-suporte que modificariam a esfera de coordenação do metal.



### **III-PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

#### **III.1. REAGENTES E SOLVENTES**

Grande parte dos compostos organometálicos necessitam métodos de trabalho especiais por causa de sua sensibilidade em relação ao oxigênio e por consequência ao ar e umidade.

As técnicas básicas [135] que permitem manipulações na ausência de oxigênio são:

- (1) técnica de linha de vácuo;
- (2) técnica de Schlenk;
- (3) técnica de câmara de gás inerte

Neste trabalho, fez-se uso da técnica de Schlenk utilizando uma linha com sistema de vácuo/gás inerte. Todos os solventes foram purificados por destilação sob atmosfera de argônio na presença do agente dessecante adequado, como mostra a tabela 9, e os reagentes sólidos foram secos sob vácuo de  $10^{-3}$  mm de Hg.

Tabela 9: Características e processos de purificação dos solventes e dos padrões cromatográficos.

PRODUTO	ORIGEM	(%) PUREZA	SECAGEM, PURIFICAÇÃO
Ciclohexano	Merck	> 99,5	dest. sobre Na
Clorobenzeno	Grupo Química	> 99,8	dest. sobre $P_2O_5$
Diclorometano	Merck	> 99,8	dest. sobre $P_2O_5$
Tolueno	Merck	> 99,5	dest. sobre Na

Todos os reagentes empregados para síntese dos complexos organometálicos usados como precursores catalíticos, foram purificados e secos seguindo o mesmo critério de purificação e o mesmo procedimento de técnica em atmosfera inerte. A tabela 10 mostra os reagentes utilizados, sua origem e os métodos de purificação e secagem adotados.

Tabela 10: Origem, métodos de purificação e secagem dos reagentes.

PRODUTO	ORIGEM	(%) PUREZA	SECAGEM, PURIFICAÇÃO
Trietilalumínio	Alkyls Brasil	98	-----
$Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$	LRC*	-----	recristalização, vácuo.
Acetato de Etila	Vetec	99,8	destilação sobre $P_2O_5$
Acetonitrila	Vetec	99,5	destilação sobre $P_2O_5$
$NO(BF_4)$	Aldrich	-----	-----
Níquel metálico	Aldrich	99,99	lavagem ácida, vácuo
cloreto de dietilalumínio	Aldrich	98	-----

\*LRC = Laboratório de Reatividade e Catálise.

A tabela 11 apresenta as características e processos de purificação de reagentes gasosos e dos padrões cromatográficos utilizados neste trabalho.

Tabela 11: Características do gás inerte e outros gases usados.

PRODUTO	ORIGEM	(%)PUREZA	TRATAMENTO
Eteno	White Martins	> 99,97	-----
Hexeno-1	Aldrich	97	-----
Buteno-1	White Martins	98	-----
Butadieno	Copesul	> 98	-----
Argônio	Air Products	> 99,997	Peneira molecular 3A <sup>o</sup> e catalisador BASF R 3-11.

## III.2. EQUIPAMENTO E CONDIÇÕES DE ANÁLISE

### III.2.1. Cromatografia em fase gasosa (CG)

Esta técnica foi usada como método de análise quantitativa, pelo uso de padrão interno. Considerou-se as áreas dos picos como proporcionais às massas, tendo em vista a similiaridade da natureza dos compostos. Como método de análise qualitativa utilizou-se injeção conjunta de padrões cromatográficos com os produtos reacionais. As análises foram efetuadas sobre os produtos brutos de reação.

O cromatógrafo utilizado foi um HP-5890A com detector de ionização de chama acoplado a um integrador, HP-3392A. A coluna utilizada é capilar (LM-100 (OV-101)) de 50m de comprimento e 0,25mm de diâmetro interno.

#### Condições operacionais:

Gás de arraste : fluxo de hidrogênio = 1 a 3ml/min  
 taxa de divisão de fluxo = 60  
 purga do septo = 6ml/min

Chama :  
 fluxo de hidrogênio = 33ml/min  
 fluxo de oxigênio = 400ml/min  
 fluxo de nitrogênio = 20ml/min

Temperaturas : injetor = 250°C  
 detector = 250°C  
 forno : inicial = 30°C (5min)  
 velocidade de aquecimento = 10°C/min  
 final = 150°C (2min)

Atenuação = 4  
 Range = 4

### III.2.2. Espectroscopia Vibracional (IV)

A caracterização por espectroscopia de infravermelho do precursor catalítico bem como de alguns produtos de reação foi realizada num espectrômetro de infravermelho, Perkin-Elmer 1430 Ratio Recording, com faixa espectral de número de onda de  $4000\text{cm}^{-1}$  a  $200\text{cm}^{-1}$ . A precisão deste aparelho é de aproximadamente  $3\text{cm}^{-1}$ , na faixa de  $2000\text{cm}^{-1}$  a  $4000\text{cm}^{-1}$  e de aproximadamente  $1\text{cm}^{-1}$ , na faixa de  $200\text{cm}^{-1}$  a  $2000\text{cm}^{-1}$ . As frequências foram calibradas assumindo-se a banda em  $1601\text{cm}^{-1}$  de um filme padrão de poliestireno como referência.

O precursor catalítico  $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$  foi analisado entre placas de cloreto de sódio e de iodeto de cézio e em suspensão em Nujol. As amostras foram preparadas sob atmosfera inerte.

Os produtos reacionais sólidos foram analisados entre janelas de brometo de potássio em suspensão em Nujol.

### III.2.3. Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN)

O aparelho usado para as análises elementares do complexo de níquel dicatiônico  $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$  é do tipo Perkin-Elmer modelo 2400 acoplado a uma ultramicrobalança do tipo Perkin-Elmer AD-6.

Toda a manipulação das amostras do precursor catalítico para a análise elementar foi efetuada em atmosfera inerte. A precisão do aparelho é de 0,3%.

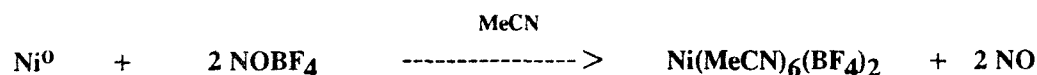
### III.2.4. Espectroscopia Eletrônica (UV-Vísivel)

Para a realização das análises espectroscópicas de ultra-violeta foi utilizado o espectrofotômetro UV-Vísivel SHIMADZU, UV-160A, equipado com registrador Plotter modelo Color X-Y e cubetas de quartzo com 1cm de percurso ótico. Foi feita varredura na faixa de comprimento de onda 1100nm a 200nm.

Todas as amostras foram preparadas sob atmosfera inerte, usando-se acetonitrila como solvente (previamente desidratado).

### III.3. SÍNTESE DO COMPLEXO DICATIÔNICO DE NÍQUEL- $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$

A síntese do complexo bistetrafluoroborato de hexaquis(acetonitrila) níquel(II) foi realizada reagindo-se níquel metálico com tetrafluroborato de nitrosila usando acetonitrila como solvente e como agente coordenante:



#### III.3.2. Síntese

A síntese do complexo  $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$  foi efetuada inteiramente sob atmosfera de argônio e na capela (desprendimento de monóxido de nitrogênio).

Num tubo de Schlenk sob argônio pesou-se 0,74g (0,0126 moles) de níquel metálico previamente tratado, adicionaram-se 1,59g (0,0136 mmoles) de  $\text{NOBF}_4$  e por fim 20ml de acetonitrila seca e destilada. Deixou-se reagir por 24 horas sob

agitação constante e à temperatura ambiente. De acordo com a reação observou-se desprendimento de gás NO (amarelo), durante o período inicial de reação. O produto formado apresenta uma coloração azulada quando dissolvido em acetonitrila.

Após a reação de síntese fez-se a recristalização do produto. Retirou-se o níquel metálico excedente com uma barra magnética e através de uma destilação eliminou-se o solvente. O produto seco foi dissolvido em acetonitrila aquecida a 60°C e após, filtrado em funil de vidro sinterizado, sob argônio.

Para a precipitação do complexo adicionou-se acetato de etila previamente seco e destilado sob argônio, e o conjunto foi colocado durante 2 horas em banho frio para completa precipitação. Este precipitado apresentou uma coloração azul intensa. Decantou-se, sob argônio, para retirar o agente de precipitação e procedeu-se à secagem do produto sob vácuo por pelo menos 10 horas, apresentando um rendimento de 90%. O produto quando molhado com acetonitrila apresentou cor azul intensa. À medida que se procedeu à sua secagem a cor deste se tornou azul fraca e depois, violeta.

### **III.4. CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO DICATIÔNICO DE NÍQUEL $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$**

#### **III.4.1. Análise qualitativa por espectroscopia vibracional (IV)**

As atribuições das bandas de IV do composto  $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$  foram feitas em comparação com dados da literatura [136] e em comparação com espectros de acetonitrila previamente tratada, nos mesmos moldes da acetonitrila utilizada para a síntese do complexo.

A figura 10 mostra o espectro de infravermelho da acetonitrila, solvente utilizado na síntese do complexo  $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$ , onde podemos observar as bandas fracas referentes às frequências de estiramento das ligações **C-H** ( $2997 \text{ cm}^{-1}$  e  $2938 \text{ cm}^{-1}$ ); as bandas fortes demonstrativas das frequências de estiramento da ligação **C-N** ( $2289 \text{ cm}^{-1}$  e  $2249 \text{ cm}^{-1}$ ).

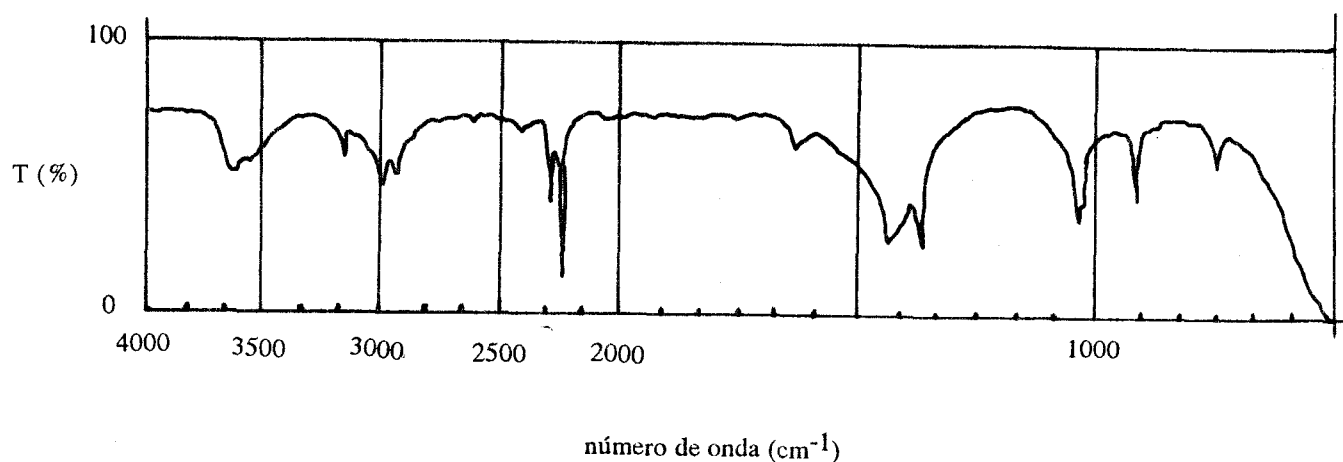


Figura 10: Espectro de infravermelho da acetonitrila.

A figura 11 mostra o espectro de infravermelho do complexo  $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$  onde podemos observar as bandas intensas referentes às frequências de estiramento das ligações **C-N** ( $2299 \text{ cm}^{-1}$  e  $2280 \text{ cm}^{-1}$ ); e a banda intensa e larga correspondente à frequência de estiramento da ligação **B-F** ( $1100 \text{ cm}^{-1}$ - $1000 \text{ cm}^{-1}$ ). A característica higroscópica deste complexo é evidenciada pela observação da presença das bandas intensas correspondentes à ligação **O-H**.

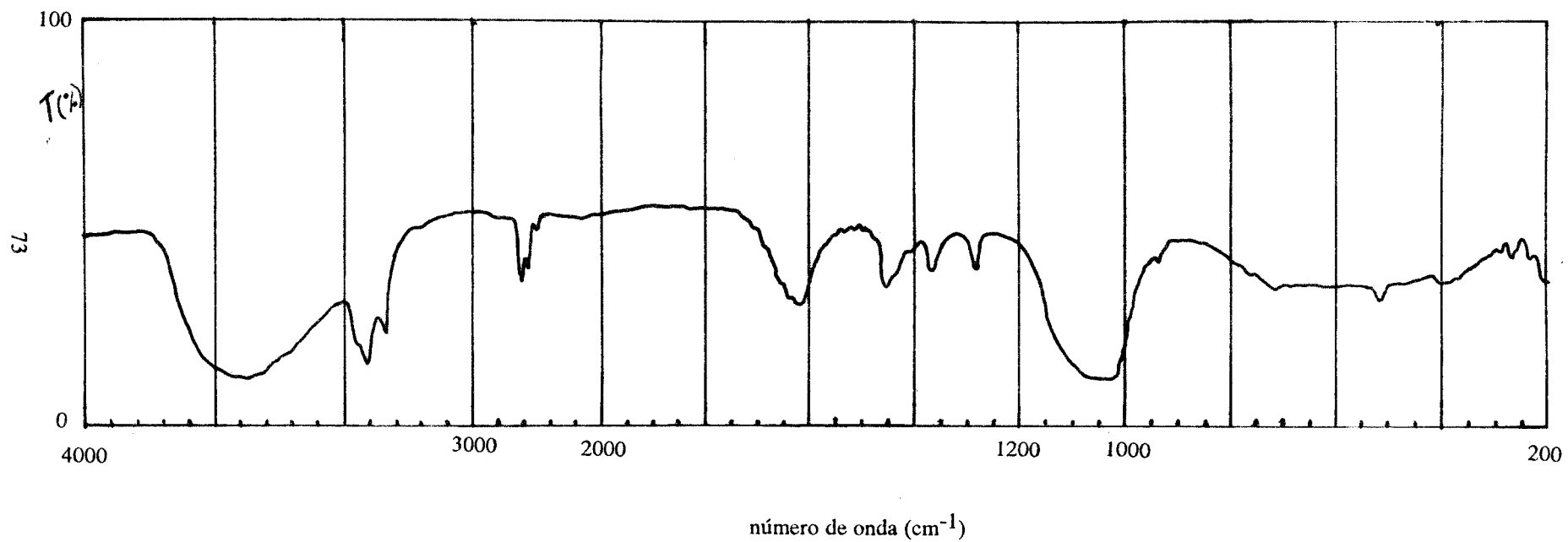


Figura 11: Espectro de infravermelho do complexo  $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$ , entre placas de iodeto de césio.



### III.4.2. Análise elementar

Encontram-se na tabela 12 os resultados da análise elementar do complexo  $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$  junto aos dados teóricos correspondendo ao complexo não hidratado e dihidratado,  $\text{Ni}(\text{MeCN})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BF}_4)_2$ .

Como foi comentado na discussão da análise por espectroscopia vibracional do complexo, os resultados experimentais encontrados mostram que este se encontra numa forma parcialmente hidratada.

A dificuldade experimental para efetuar essa análise, impediu a determinação definitiva da estrutura do complexo  $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$ , mas evidenciou sua forte tendência a coordenar moléculas de água.

Tabela 12: Comparação dos resultados experimentais da análise elementar do complexo  $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$  com os valores teóricos [139].

PERCENTUAL TEÓRICO		RESULTADOS EXPERIMENTAIS
$\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$	$\text{Ni}(\text{MeCN})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BF}_4)_2$	$\text{Ni}(\text{MeCN})_x(\text{H}_2\text{O})_y(\text{BF}_4)_2$
C = 30,11 % H = 3,76 % N = 17,56 %	C = 27,75 % H = 4,62 % N = 16,18 %	C = 27,96 % H = 3,75 % N = 15,41 %

### III.4.3. Análise qualitativa por espectroscopia eletrônica (UV-Vísivel)

Os resultados da análise qualitativa por espectroscopia eletrônica de ultravioleta resumidos na tabela 13 evidenciam a coordenação octaedral do complexo  $\{\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2\}$ .

Tabela 13: Atribuições das bandas e valores experimentais comparáveis às referências.

BANDA	ATRIBUIÇÕES	$\lambda$ (nm)	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Absorbância (A)	( $\epsilon$ ) ( $1/\text{mol}\cdot\text{cm}$ )
v1	${}^3\text{A}_{2g} - {}^3\text{T}_{2g}$ (F)	965	10.363	0,235	6,47
v2	${}^3\text{A}_{2g} - {}^1\text{E}_g$ (D)	719	13.908	0,064	1,76
v3	${}^3\text{A}_{2g} - {}^3\text{T}_{1g}$ (F)	588	17.007	0,211	5,81
v4	${}^3\text{A}_{2g} - {}^3\text{T}_{1g}$ (P)	364	27.473	0,448	12,3
v5		252		1,249	

Nos espectros eletrônicos deste tipo de complexos obtém-se por transferência de carga bandas entre 230nm e 350nm e bandas de transição d-d entre 320nm e 840nm [139].

O espectro do complexo  $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$ , figura 12, no UV-Vísivel mostra quatro bandas de absorção como é esperado para complexos com estrutura octaédrica. Essas bandas são resultado de transições d-d entre as quais somente três são permitidas por multiplicidade [140]. O valor da razão entre a banda 3 e a banda 1 ( $\nu_3/\nu_1 = 1,64$ ) mostra-se próximo ao valor mencionado na literatura ( $\nu_3/\nu_1 = 1,80$ ) [141]. Estes dados permitem também a visualização de uma banda de transferência de carga (252 nm) entre os ligantes (MeCN) e o centro metálico ( $\text{Ni}^{+2}$ ) característica deste tipo de complexos.

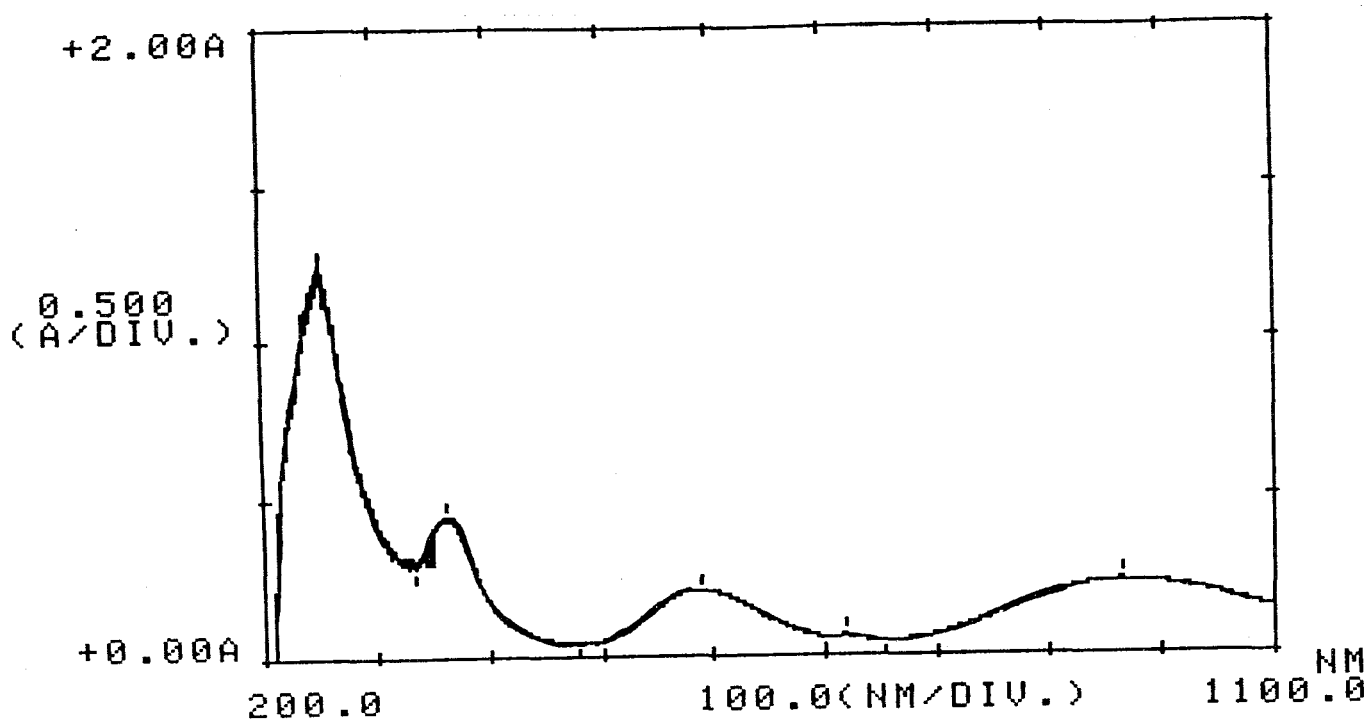


Figura 12: Espectro eletrônico de UV-Vísivel do complexo  $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$

Os valores de absorvidade ( $\epsilon$ ) foram calculados através da equação de Beer-Lambert e o valor do  $Dq$  foi obtido diretamente da transição de mais baixa energia ( $\nu_1$ ) [137 e 138].

Apesar das diversas análises (espectroscopia vibracional -IV-, espectroscopia eletrônica - UV-, e análise elementar -CHN) terem sido conduzidas sob atmosfera inerte, a análise por espectroscopia eletrônica permitiu a caracterização do complexo numa forma não hidratada pois a análise elementar foi obtida a partir do complexo em solução (em acetonitrila) e não na forma sólida, não havendo assim adsorção de água pelo sólido, já que este está em acetonitrila.

Acredita-se que essa estrutura (octaédrica com seis ligantes MeCN) representa a estrutura do precursor catalítico, uma vez que a obtenção da espécie cataliticamente ativa é efetuada em meio líquido.

### III.5. TESTES CATALÍTICOS

O uso do complexo dicatiônico de níquel,  $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$ , como precursor catalítico em reações de oligomerização de eteno foi a meta primordial deste trabalho, visando-se a avaliar suas potencialidades e características conforme o tipo de catálise - homogênea ou heterogeneizada.

#### III.5.1. Bancada de reações.

Os testes catalíticos, tanto do sistema homogêneo quanto do sistema heterogeneizado, foram realizados num reator semi-contínuo, do tipo Grignard, com adição contínua de eteno a pressão constante, através de sistema regulador de pressão de gases.

A figura 13 mostra a bancada de reações. Este sistema permite o controle do tempo de reação, de concentração do catalisador e do cocatalisador, da agitação na reação, da temperatura do reator (medida por termopar) através do banho e controle da pressão de eteno durante toda a reação. A temperatura do reator foi regulada pelo banho termostaticado e o controle da temperatura foi feita a partir da leitura obtida por um termopar.

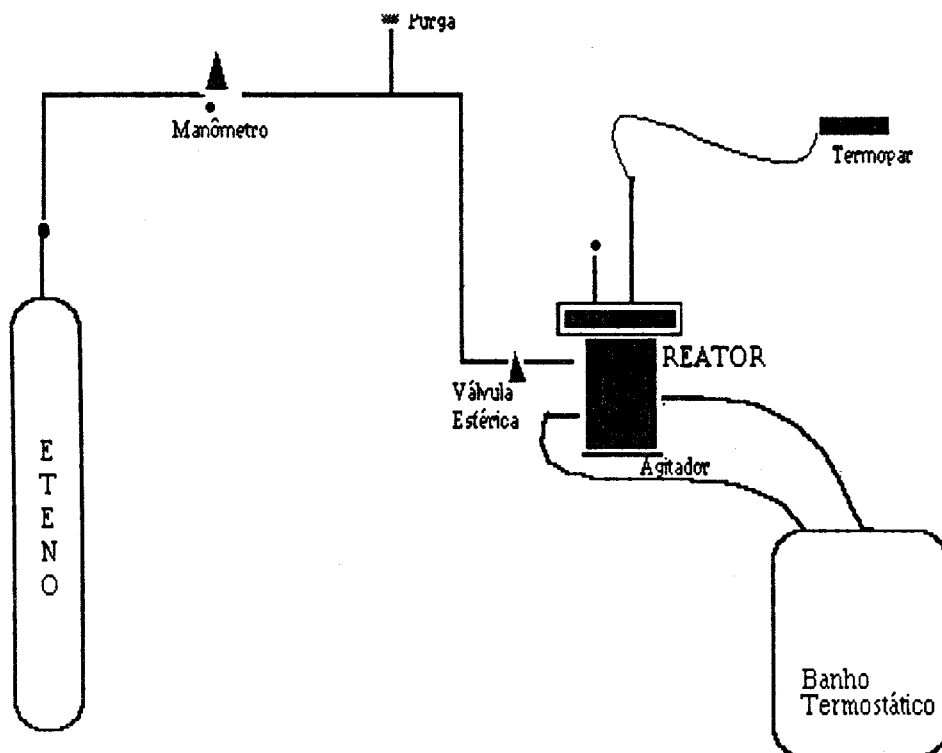


Figura 13: Reator semi-contínuo.

### III.5.2. Sistema Homogêneo. Reação de oligomerização do eteno.

O precursor catalítico,  $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$ , foi pesado em tubo de Schlenk. Dissolveu-se 0,09 mmol do complexo dicatiônico de níquel em 20ml de solvente, diclorometano ou clorobenzeno, quantidade na qual o complexo é solúvel.

À solução do precursor catalítico foi adicionado 1ml de ciclohexano, que na análise de cromatografia gasosa dos produtos de reação foi utilizado como padrão interno. A solução assim constituída foi adicionada à autoclave (fig.13), previamente purgada com argônio, através da válvula esférica. Este sistema foi resfriado em banho

de etanol ou acetona com nitrogênio líquido até à temperatura de  $-10^{\circ}\text{C}$ . Após o resfriamento, foi adicionada a solução de cocatalisador, conforme a experiência,  $\text{AlEt}_3$  ou  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  de concentração pré-determinada.

O título da solução de composto alquilalumínio pode ser controlado sistematicamente através de titulação de alumínio com uma solução padrão de EDTA, após a reação de hidrólise.

A autoclave foi conectada à bala de eteno e, após purga por seqüência pressão / descarga através da válvula de purga (fig.13), conectada ao sistema de banho criostático, através do qual foi regulada a temperatura desejada para o ensaio. O eteno foi então adicionado até à pressão desejada, mantendo-se a pressão constante até o final da reação por um sistema de diafragma de regulagem de pressão de gases. O tempo entre a adição do co-catalisador e a adição da olefina foi fixado em 10 minutos.

Após o término da reação, a autoclave foi resfriada com banho de etanol ou acetona / nitrogênio líquido até à temperatura de  $-10^{\circ}\text{C}$ . A mistura reacional foi retirada da autoclave e imediatamente analisada por cromatografia gasosa.

### **III.5.3. Sistema heterogeneizado**

O complexo dicatiônico de níquel,  $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$ , por sua natureza iônica, presta-se para heterogeneização com resinas trocadoras de íons. Neste trabalho usou-se uma resina macrorreticular catiônica comercializada com o nome de Amberlyst-15, escolhida devido aos precedentes estabelecidos em literatura no que se refere ao tipo de troca iônica, adaptação a solventes não aquosos, e acessibilidade de reagentes.

### III.5.3.1. Preparação do precursor catalítico

A resina usada neste trabalho, Amberlyst-15, possui a capacidade trocadora de 4,4 meq/g. O complexo dicatiônico de níquel,  $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$ , usado como precursor catalítico foi heterogeneizado usando-se apenas 10% da capacidade trocadora da resina. A resina Amberlyst-15 é comercializada sob a forma sódica e em nosso trabalho foi usada sob a forma sódica e sob a forma ácida. Para tanto a resina passou por processos de lavagem e de troca iônica.

#### III.5.3.1.1. Resina na forma sódica

Quando foi usada a resina na forma sódica, forma comercializada, apenas passou por sistema de lavagem. As lavagens da resina foram executadas usando o próprio solvente reacional, o diclorometano, pois ele apresentou boas características de lavagem. A resina foi lavada com 10ml de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  por três vezes, sempre sob agitação controlada para não quebrar as pérolas da mesma.

Após a lavagem decantou-se o solvente e secou-se a resina sob vácuo por 15 minutos. A resina foi colocada sob argônio para proceder à troca iônica do complexo dicatiônico de níquel previamente pesado também sob argônio e dissolvido em 20ml de diclorometano.

Deixou-se o conjunto sob agitação moderada sempre controlando a não destruição das pérolas da resina para que a avaliação da reação seja em função de propriedades físicas conhecidas da resina: área superficial ( $45\text{m}^2/\text{g}$ ) e diâmetro dos poros (265 Å). Monitorou-se a reação de troca iônica, analisando a solução do complexo  $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$  por Ultra-Violeta. Observou-se o desaparecimento do

sinal de absorção característico do complexo. Após uma hora a troca iônica foi completa, mas sempre se efetuou essa reação de troca iônica durante 24 horas.

Decantou-se o excesso de solvente, e neste ponto observou-se a formação de um sólido branco que analisado em I.V. mostrou as características de  $\text{NaBF}_4$  que foi produto da troca iônica da resina com o complexo. Lavou-se por três vezes com 10ml de diclorometano sob agitação por 5 a 10 minutos para lavagem correta. Após secou-se a vácuo por pelo menos 1 hora. Assim o complexo heterogeneizado estava pronto para ser empregado em testes catalíticos. A impregnação do complexo na resina foi feita em atmosfera inerte.

#### **III.5.3.1.2. Resina na forma ácida**

Testou-se também o sistema catalítico obtido pelo suporte do complexo de  $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$  sobre a resina na sua forma ácida.

A resina comercializada foi tratada com ácido clorídrico 2M até que a solução efluente apresentasse uma reação fortemente ácida com o indicador de Alaranjado de Metila. Neste ponto todos os íons  $\text{Na}^+$  foram trocados por íons  $\text{H}^+$  transformando a resina comercial em resina ácida. A resina assim trocada foi lavada com água bidestilada e deionizada e secada sob vácuo para depois proceder-se à mesma técnica de suporte, incluindo lavagem com diclorometano, anteriormente detalhada (III.5.3.1.1.).



### **III.5.3.2. Reação de oligomerização do eteno**

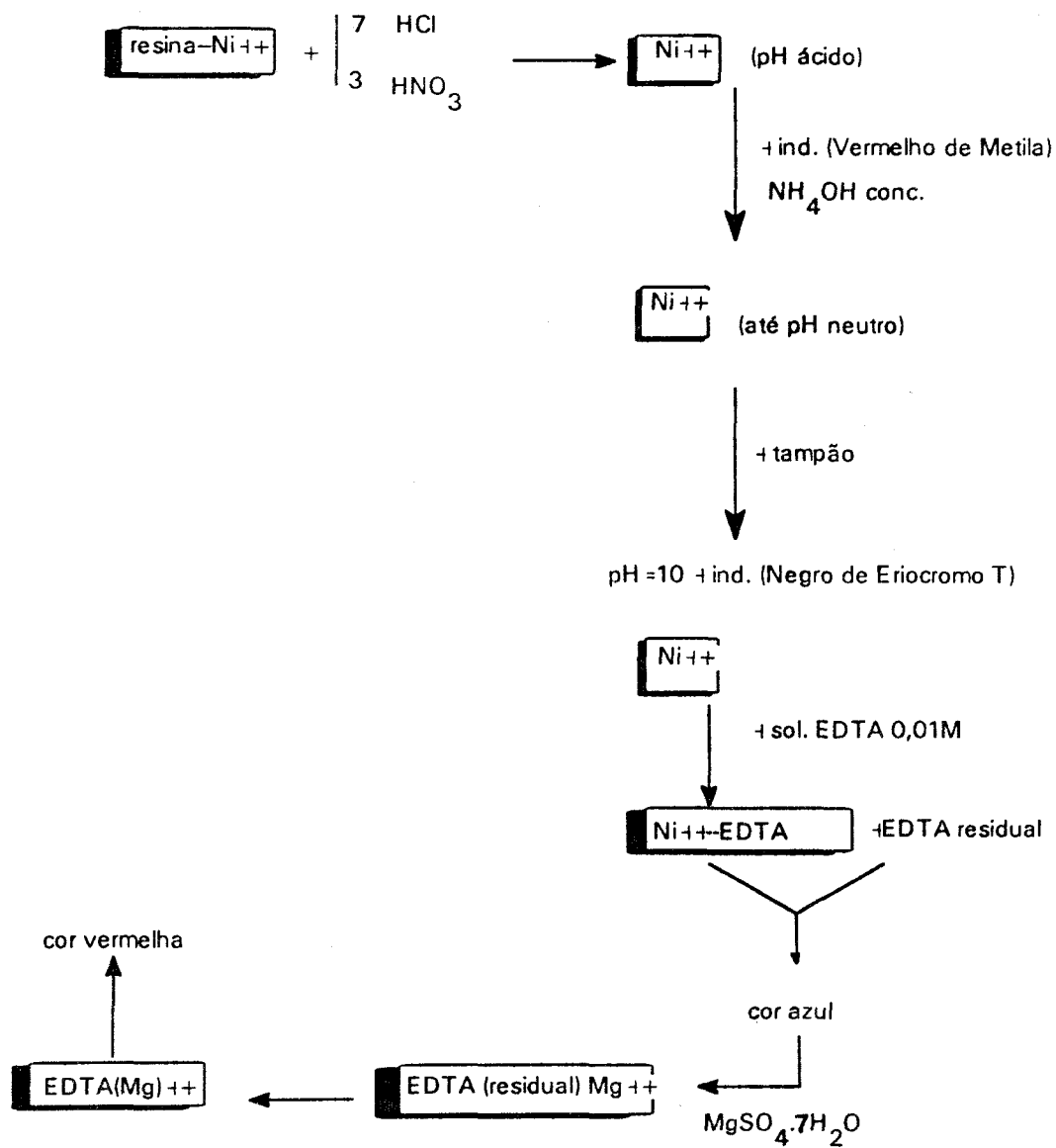
Todos os testes catalíticos heterogêneos foram feitos na mesma bancada de reações usada para o sistema homogêneo.

É importante frisar alguns detalhes da manipulação do precursor heterogeneizado. Colocou-se o precursor catalítico heterogeneizado no reator previamente purgado de forma que estivesse estritamente sob atmosfera inerte. Para isto, usaram-se juntas especialmente confeccionadas para a transferência de material sólido. Purgou-se o reator novamente e o processo seguiu o mesmo caminho do sistema homogêneo, com os mesmos cuidados de resfriamento e de agitação, sendo que, esta teve de ser regulada de maneira a não provocar fragmentação das pérolas da resina.

### **III.5.3.3. Titulação da resina**

Após a reação catalítica, para melhor entendimento de seu mecanismo, procedeu-se à titulação da resina para observação da quantidade de complexo de níquel que nela se manteve na resina após a reação. Desta forma tomou-se conhecimento da quantidade de níquel lixiviado da resina. Para tanto, usou-se a titulação de complexação com EDTA empregando-se como indicador o Negro de Eriocromo T (Negro de Solocromo).

Pelo esquema abaixo, pode-se observar o roteiro da titulação utilizado para a determinação da quantidade de complexo lixiviado da resina.



Esquema: Roteiro da Titulação

### III.5.4. Análise dos Produtos de Reação

A análise dos produtos dos testes catalíticos foi feita por cromatografia gasosa usando o método do padrão interno. A substância usada como padrão interno foi o ciclohexano que passou por processo de secagem e destilação apropriadas.

A confirmação da correspondência dos picos atribuídos para cada produto foi feita com padrões cromatográficos usando o método de coinjeção. Os padrões usados foram:

Buteno-1 (White Martins) > 98% de pureza;  
Hexeno-1 (Aldrich) 97% de pureza.

Abaixo, na figura 14, pode-se observar o perfil de um cromatograma típico de uma reação de oligomerização de eteno usando o sistema catalítico  $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2/\text{AlEt}_3$ .

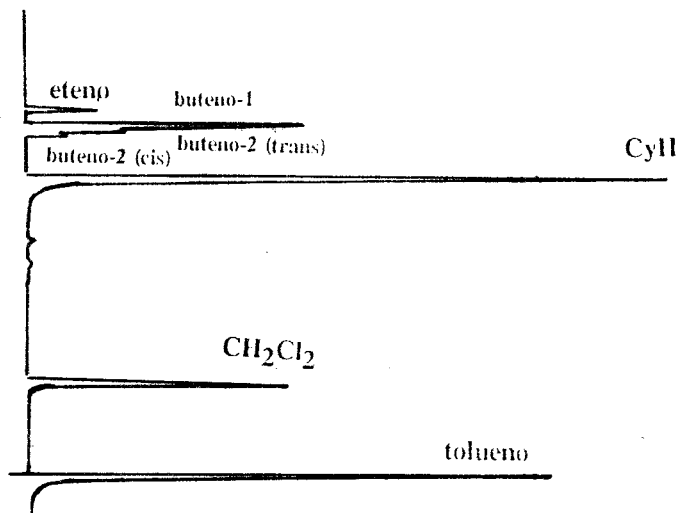


Figura 14: Cromatograma típico de uma reação de oligomerização de eteno com o sistema catalítico  $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2/\text{AlEt}_3$ .

#### IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Descreveu-se neste trabalho estudos relativos ao comportamento catalítico do sistema constituído pelo complexo  $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$  associado a um composto alquilalumínio do tipo  $\text{AlEt}_x\text{Cl}_{(3-x)}$  na reação de dimerização de eteno.

O sistema catalítico foi testado em meio homogêneo e em meio heterogeneizado no qual o complexo organometálico foi imobilizado sobre uma resina de troca iônica do tipo Amberlyst-15.

Determinou-se, para cada sistema e cada condição escolhida, a atividade, expressa como frequência de rotação ( $\text{h}^{-1}$ ) e sua seletividade em dimerização (taxa de

conversão em butenos) e seletividade em buteno-1 especificamente. O objetivo destes estudos foi a obtenção de um sistema catalítico capaz de produzir seletivamente buteno-1, problema tecnológico de relevante importância.

Para cada sistema (homogêneo e heterogêneo) estudou-se a influência de parâmetros reacionais considerados mais importantes como a natureza do solvente, a temperatura reacional, o tempo de estada no reator e a agitação, além do estudo da influência da relação molar do precursor catalítico com o co-catalisador (relação Al/Ni). Este último parâmetro (relação Al/Ni) foi incluído, pois costuma ser determinante sobre a atividade e seletividade em sistemas Ziegler-Natta.

#### **IV. 1. Estudo do sistema catalítico homogêneo**

##### **IV.1.1. Efeito da natureza do solvente**

A natureza catiônica do complexo  $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$  constituiu uma limitação considerável para a escolha do solvente utilizado nas reações de dimerização de eteno.

Tendo em vista as dificuldades encontradas para dissolver  $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$  em solventes apolares, ficamos limitados à escolha de solventes polares para constituição do meio reacional.

A fim de determinar a influência da natureza do solvente sobre a atividade e a seletividade do sistema, observamos o comportamento do sistema catalítico com dois solventes polares, tecnicamente aconselháveis: diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) e clorobenzeno ( $\text{PhCl}$ ).

Os resultados que figuram na tabela 14 mostram que tanto a seletividade em buteno-1, como a atividade (FR) do sistema catalítico foram influenciadas pela natureza do solvente.

Tabela 14: Influência da natureza do solvente na atividade e seletividade do sistema em fase homogênea.

REAÇÃO	Solvente	% buteno	% buteno-1	FR(h <sup>-1</sup> )
1	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	96	38	1274
2	PhCl	96	97	414

\*Condições de reação: P=10bar; T=50°C; t=1h; co-catal. = AlEt<sub>3</sub>; Al/Ni=5.

Usando o diclorometano como solvente obtém-se maior atividade (reação 1) mas usando-se clorobenzeno obtém-se maior seletividade em buteno-1 (reação 2).

Apesar da perda em atividade (fig.15), quando foi usado o clorobenzeno, a seletividade em buteno-1 (fig.16), produto visado, aumentou de 38% para 97% razão suficiente para escolha deste solvente como solvente de reação pois a seletividade é a principal questão a ser resolvida para a viabilização deste processo catalítico

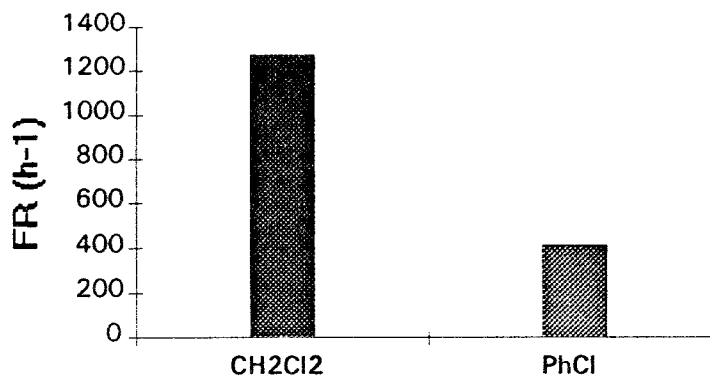


Figura 15: Influência do solvente na atividade do sistema homogêneo (T=50°C;P=10bar;t=1h;[Ni]=0,09mmol;co-catal = AlEt<sub>3</sub>).

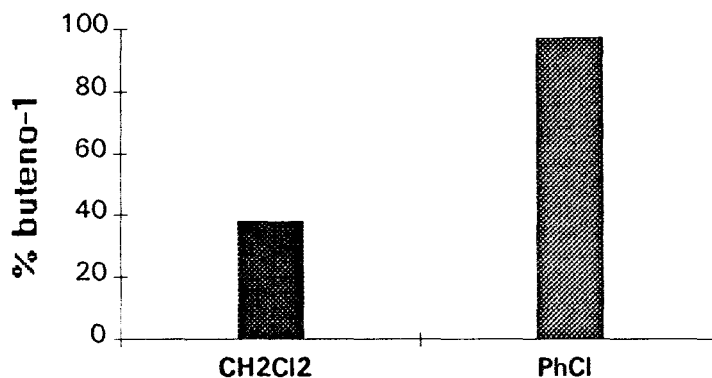


Figura 16: Influência do solvente na seletividade do sistema homogêneo ( $T=50^{\circ}\text{C}$ ;  $P=10\text{bar}$ ;  $t=1\text{h}$ ;  $[\text{Ni}]=0,09\text{mmol}$ ;  $\text{co-catal}=\text{AlEt}_3$ ).

Estes resultados mostram que a reação de isomerização do buteno-1 em buteno-2, evidenciada no estudo do efeito do tempo de reação (item IV.1.3.) é inibida quando o solvente é clorobenzeno. A análise do fenômeno não deve negligenciar que, com os altos valores de atividade obtidos para este sistema, a exotermicidade da reação, da ordem de  $14\text{ kcal. mol}^{-1}$  de ligação C-C formada e o tipo de reator utilizado conduzem inevitavelmente ao sobreaquecimento do meio reacional.

Em meio clorobenzeno a atividade do sistema é menor, o sobreaquecimento tem menor contribuição ocorrendo portanto as reações de oligomerização (formação de ligações C-C) e isomerização (quebra e formação de ligações C-H) em temperatura mais baixa que o sistema que emprega diclorometano. Nestas condições duas explicações podem ser levantadas:

1. sob baixa temperatura a reação de oligomerização é predominante sobre a reação de isomerização, acumulando-se buteno-1 no meio reacional;
2. sob alta temperatura ocorre decomposição térmica dos complexos de níquel presentes no meio reacional gerando espécies possivelmente ativas como catalisadores de isomerização de posição de duplas ligações carbono-carbono.

#### IV.1.2.Efeito da temperatura reacional

A atividade e seletividade dos sistemas catalíticos estudados foram fortemente dependentes da temperatura reacional escolhida.

O sistema  $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2/\text{AlEt}_3$  em fase homogênea mostrou-se particularmente sensível à variação de temperatura. Foram comparadas reações realizadas a  $-10^\circ\text{C}$ ,  $25^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$  e  $60^\circ\text{C}$  (tabela 15). Pela figura 17, pode-se observar que em temperaturas mais baixas a seletividade em buteno-1 chegou ao valor de 84%; já a temperaturas superiores a seletividade apresentou valores menores, entre 31 e 41%.

Tabela 15: A influência da temperatura na atividade e na seletividade do sistema homogêneo.

REAÇÃO	T ( $^\circ\text{C}$ )	% buteno	% buteno-1	FR ( $\text{h}^{-1}$ )
3	-10	97	84	465
4	25	94	31	995
5	50	96	41	1087
6	60	95	34	736

\*Condições reacionais foram:  $P=10\text{bar}$ ;  $[\text{Al}]/[\text{Ni}]=6$ ;  $t=1\text{h}$ ; solvente =  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; co-catal. =  $\text{AlEt}_3$ .

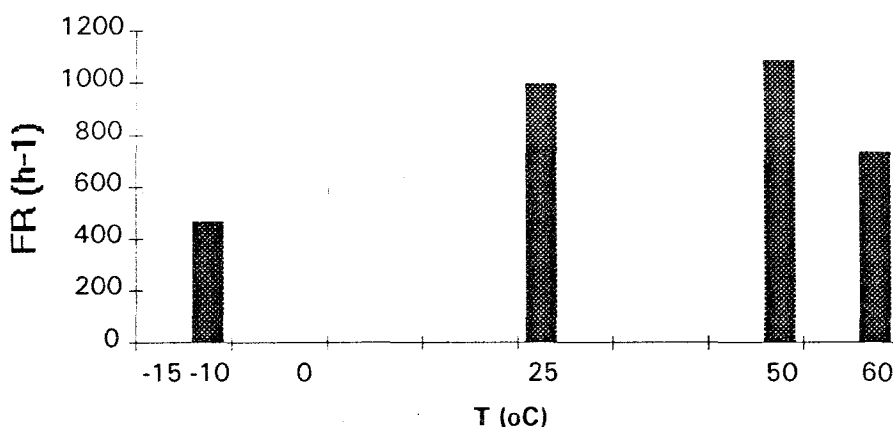


Figura 17: Influência da temperatura na atividade do sistema homogêneo ( $P=10\text{bar}$ ;  $[\text{Ni}]=0,09\text{mmol}$ ;  $t=1\text{h}$ ; co-catal =  $\text{AlEt}_3$  solv =  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).



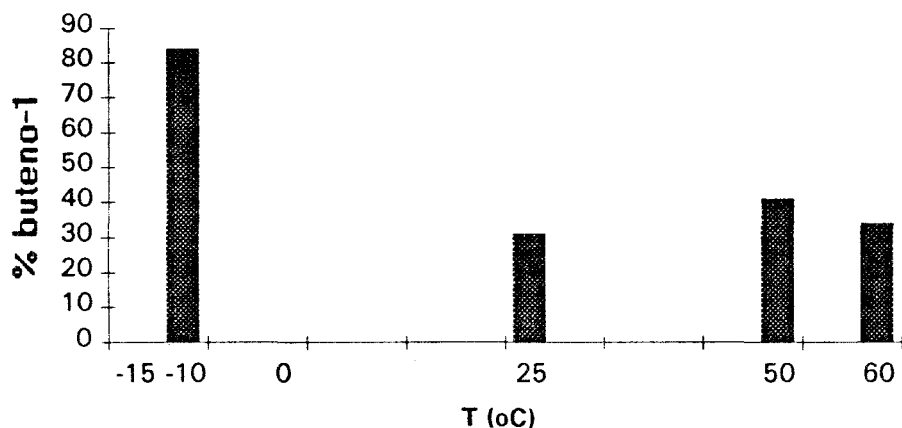


Figura 18: Influência da temperatura na seletividade do sistema homogêneo ( $P=10\text{bar}$ ;  $[\text{Ni}]=0,09\text{mmol}$ ;  $t=1\text{h}$ ;  $\text{co-catal}=\text{AlEt}_3$   $\text{solv}=\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

A figura 17 mostra que a dependência entre a atividade e a temperatura é frequentemente encontrada nas reações de oligomerização de olefinas catalisadas por complexos organometálicos, sendo o resultado de duas contribuições: (i) aumento da velocidade de reação com o aumento da temperatura e (ii) decomposição térmica dos complexos com o aumento de temperatura, incluindo-se aí a contribuição da própria exotermicidade do sistema.

A seletividade (figura 18) apresentou valores maiores em temperaturas mais baixas. Conforme abordado anteriormente, o ganho de seletividade em buteno-1 em baixas temperaturas, atingindo 84% a  $-10^\circ\text{C}$  (reação 3) pode ser entendido tanto como resultado da menor velocidade da reação de oligomerização a baixas temperaturas quanto, no sentido inverso, em maiores temperaturas observa-se a formação de espécies isomerizantes, provavelmente oriundas da decomposição térmica dos complexos de níquel presentes no meio reacional.

### IV.1.3 Efeito do tempo de reação

Estudamos a influência do tempo de reação sobre a atividade e a seletividade do sistema catalítico, pois esse parâmetro pode nos fornecer informações sobre a desativação do catalisador.

Os resultados, apresentados na tabela 16, mostram o efeito da mudança do tempo de reação sobre a atividade e seletividade do sistema catalítico. Tanto a atividade quanto a seletividade sofrem variações: o máximo de atividade deste sistema, em fase homogênea e nas condições de reação usadas, é atingido a 1 hora; a seletividade do sistema em buteno-1 é maior quanto menor for o tempo de reação.

Tabela 16: Influência do fator tempo na atividade e na seletividade deste sistema em fase homogênea.

REAÇÃO	tempo(min)	% buteno	% buteno-1	NR	FR (h <sup>-1</sup> )
7	10	95	52	343	574
1	60	96	38	1274	1274
8	180	97	28	1261	420

\*Condições de reação: P=10bar; T=50°C; Al/Ni=5; co-catal. = AlEt<sub>3</sub>;  
solvente=CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

Como podemos observar (fig. 19), a atividade do sistema aumenta de 574 h<sup>-1</sup> para 1274 h<sup>-1</sup> quando o tempo reacional passa de 10 para 60 minutos. Quando se aumentou o tempo de reação de 60 minutos para 180 minutos, a atividade, medida pela frequência de rotação, diminui de 1274 h<sup>-1</sup> para 420 h<sup>-1</sup>, ou seja, 1274 móis de olefina produzida por mol de complexo de níquel por hora e 420 móis de olefina produzida por mol de complexo de níquel por hora, o que mostra uma queda no perfil da atividade.

Este comportamento corresponde a dois fenômenos: (i) existência de um tempo de indução durante o qual o precursor catalítico é transformado em hidreto de

níquel (ou complexo alquil-níquel) cataliticamente ativo e (ii) posterior desativação térmica do catalisador, determinando diminuição da atividade do sistema.

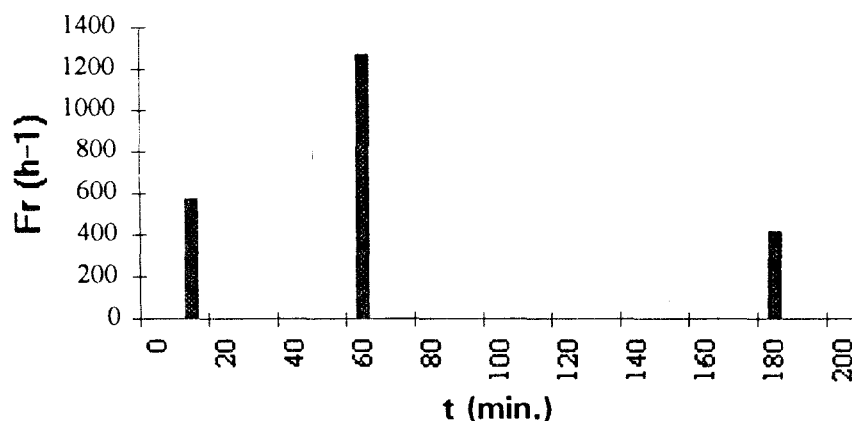


Figura 19: Perfil da atividade (frequência de rotação, FR) do sistema em fase homogênea, em função do tempo de reação ( $T=50^{\circ}\text{C}$ ;  $P=10\text{bar}$ ;  $[\text{Ni}]=0,09\text{mmol}$ ; co-catal =  $\text{AlEt}_3$  solv =  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

O fator tempo também altera a seletividade da reação: quanto menor o tempo de reação maior é a seletividade da reação em buteno-1 (fig.20). Num tempo de reação de 10 minutos, a seletividade em buteno-1 atinge o valor de 52%; quando a reação é processada durante um tempo de 60 minutos a seletividade em buteno-1 cai ficando em torno de 38%; já, num tempo de reação superior, 180 minutos, a seletividade diminui, ficando em torno de 28%.

Este comportamento indica fortemente a existência de dois processos catalíticos ocorrendo concomitantemente:

1) a formação de buteno-1 por dimerização do etileno, indicado como produto primário uma vez que majoritário nas reações com menor tempo de estada no reator;

2) a isomerização de buteno-1 em buteno-2 por isomerização da posição da dupla ligação, num processo que aumenta gradativamente de importância com o tempo de reação.

Maiores tempos de contato determinam o aumento progressivo da reação paralela de isomerização do buteno-1 em buteno-2, podendo esta ser atribuída tanto ao hidreto catiônico de níquel (catalisador de oligomerização) quanto aos produtos de decomposição térmica que se formam progressivamente no interior do reator e que são observados no final do tempo de reação.

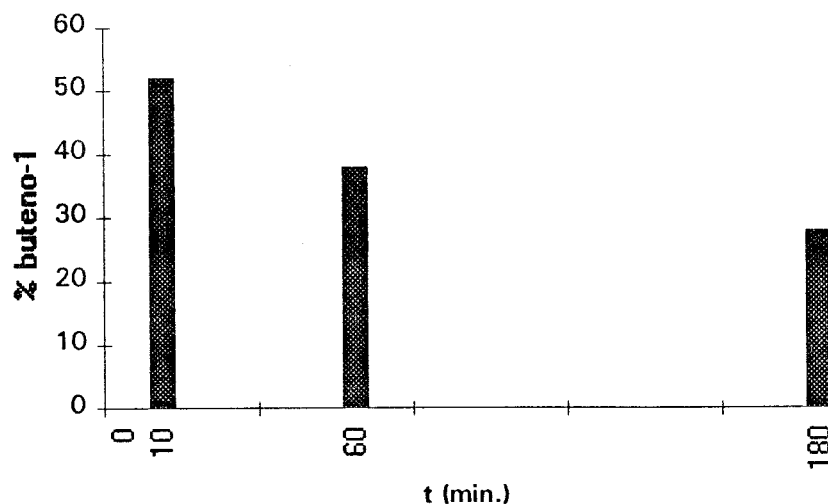


Figura 20: Variação da seletividade em buteno-1, C<sub>4</sub> (1), do sistema homogêneo em função do tempo (T=50°C; P=10bar; [Ni]=0,09mmol; co-catal = AlEt<sub>3</sub> solv = CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

#### IV.1.4. Efeito da relação molar do complexo organometálico com o agente alquilante (relação [Al]/[Ni])

A relação molar precursor catalítico / co-catalisador, razão Al/Ni, tem sido motivo de numerosos estudos nos grupos de pesquisa que trabalham com sistemas catalíticos do tipo Ziegler-Natta. A importância deste estudo está relacionada com a

necessidade de se estabelecer a melhor relação Al/Ni em termos de atividade máxima e maior seletividade do sistema catalítico.

O resultado do estudo com o sistema em fase homogênea, usando como co-catalisador o composto trietilalumínio, AlEt<sub>3</sub>, forneceu os dados apresentados em termos de seletividade e atividade do sistema, na tabela 17.

Tabela 17: Influência da relação molar do complexo organometálico com o composto alquilalumínio (relação Al/Ni).

REAÇÃO	[Al]/[Ni]	FR (h <sup>-1</sup> )	% buteno	% buteno-1
9	1,5	592	97	39
10	2,0	685	96	16
11	2,0	627	94	11
12	4,0	899	94	33
13	4,0	816	96	43
14	5,0	1221	95	34
1	5,0	1274	96	38
15	6,0	811	95	30
3	6,0	995	94	31
16	8,0	626	96	27
17	8,0	649	95	35
18	9,0	108	98	78

\* Condições reacionais: P=10bar; t=1h; T=50°C; co-catal.=AlEt<sub>3</sub>;  
solvente=CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Neste estudo foi empregado como co-catalisador o AlEt<sub>3</sub>, uma pressão de eteno de 10 bar, a uma temperatura de 50°C tendo como solvente diclorometano, em função da melhor solubilidade do complexo neste solvente. Paralelamente, a esses experimentos (9 a 18), foram realizadas nas mesmas condições reacionais (P=10bar; t=1h; T=50°C; co-catal.=AlEt<sub>3</sub>; solvente=CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) duas reações: uma com o precursor catalítico na ausência de co-catalisador e uma segunda somente com o co-catalisador. Em ambos os casos o sistema se mostrou inativo.

Como podemos observar pelos dados da tabela 17, apesar das dificuldades técnicas inerentes a este tipo de trabalho, as reações, feitas nas mesmas condições reacionais são reprodutíveis. Geralmente obteve-se uma reprodutibilidade da ordem de 10% (porcentagens relativas) para os dados de atividade, da ordem de 2% (porcentagem absoluta) para a conversão em buteno e da ordem de 5% (porcentagens absolutas) para os dados de seletividade. Cabe salientar que cada reação mencionada neste trabalho foi reproduzida, no mínimo, três vezes.

Essa reprodutibilidade está de acordo com os dados encontrados na bibliografia e refletem a sensibilidade do sistema à variação da relação Al/Ni, mas numa mesma relação, característica conhecida em sistemas Ziegler-Natta.

Analisando-se os dados da tabela 17, podemos observar que a atividade (FR) cresce até a relação Al/Ni=5 (reações 1 e 14), sendo este o valor máximo de atividade, de aproximadamente  $1250 \text{ h}^{-1}$ , decrescendo progressivamente a partir deste valor até  $108 \text{ h}^{-1}$  (Al/Ni=9, reação 18) (fig.21). Em termos de seletividade em buteno, observamos que a mesma é independente do valor da relação Al/Ni e sempre elevada, acima de 94%, indo até 98%. Quanto à seletividade em buteno=1 (fig.22), não se observou influência significativa da relação Al/Ni sobre a produção seletiva de buteno-1, exceção feita para a relação Al/Ni=9, para a qual se obteve uma grande seletividade em buteno terminal (78%, reação 18). A avaliação simultânea dos resultados em termos de atividade e seletividade pode permitir a interpretação desse último resultado.

As figuras 21 e 22 mostram como a atividade do sistema e a seletividade em buteno-1 estão relacionadas com a relação [Al]/[Ni]. Observa-se que sistemas muito pouco ativos levam a maiores seletividades (reação 18) e que maiores atividades correspondem a seletividades menores em buteno-1.

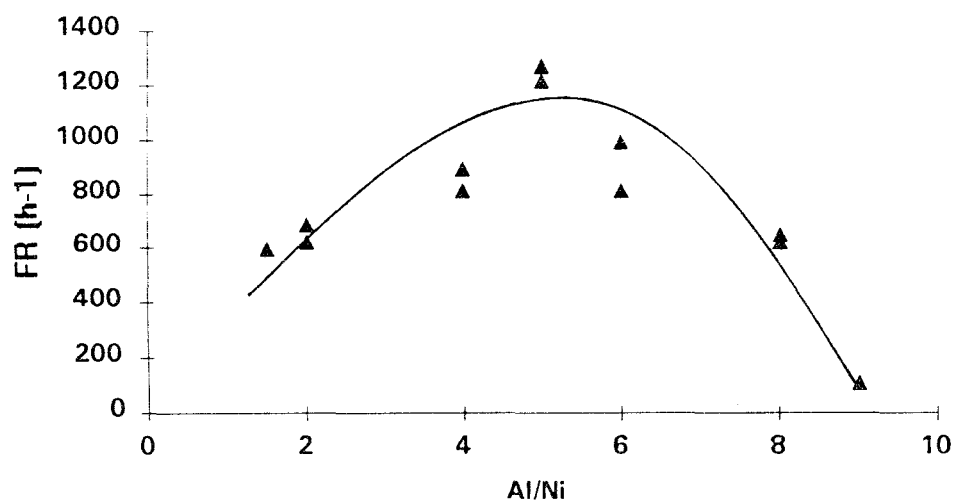


Figura 21: Efeito da razão  $[Al]/[Ni]$  sobre a atividade em oligomerização em meio homogêneo. ( $T=50^{\circ}C$ ;  $P=10bar$ ;  $[Ni]=0,09mmol$ ;  $t=1h$ ; co-catal =  $AlEt_3$ ; solv =  $CH_2Cl_2$ ).

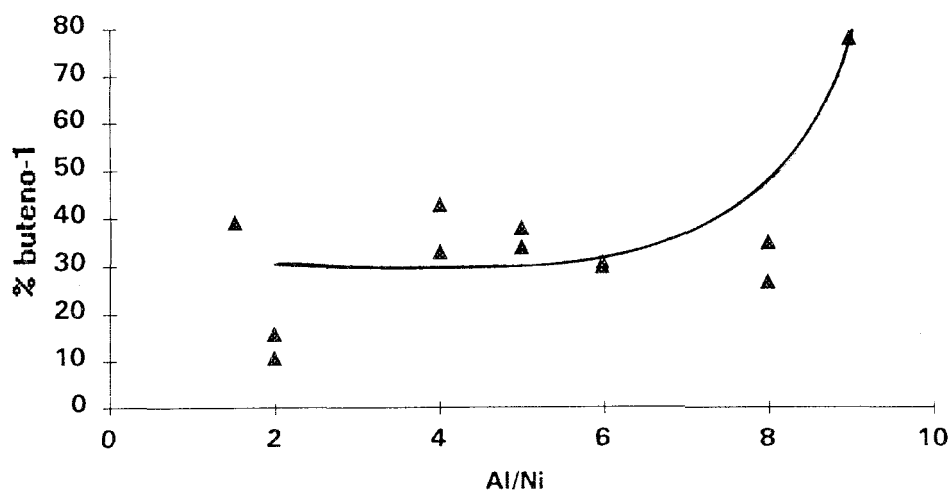


Figura 22: Efeito da razão  $[Al]/[Ni]$  sobre a seletividade em oligomerização em meio homogêneo ( $T=50^{\circ}C$ ;  $P=10bar$ ;  $[Ni]=0,09mmol$ ; co-catal =  $AlEt_3$  solv =  $CH_2Cl_2$ ).

O estudo do efeito da razão  $Al/Ni$  mostrou que a atividade do sistema passa por um máximo para razões que se situam em torno de 5. Pode-se entender que abaixo deste valor a formação de espécies alquil-níquel é incompleta e que acima deste valor ocorrem fenômenos de desativação.

Pode-se especular quanto à ocorrência de redução do níquel em altas razões Al/Ni, conduzindo a espécies em baixo estado de oxidação com a perda de atividade catalítica.

## **IV.2. Estudo do sistema catalítico heterogeneizado**

Os testes catalíticos com o complexo imobilizado sobre a resina trocadora de íons foram realizados empregando a resina Amberlyst-15 em duas formas: a resina na forma sódica e a resina na forma ácida.

### **IV.2.1. Resina na forma sódica**

Para o sistema heterogeneizado com a resina na forma sódica, foram estudadas as variações dos parâmetros reacionais: velocidade de agitação, variação da natureza do co-catalisador, sensibilidade do sistema à exposição ao ar atmosférico e influência da temperatura. O objetivo maior do estudo detalhado das melhores condições de reação é a determinação de uma curva ótima da relação molar Al/Ni levando-se em conta a atividade e, principalmente, seletividade do sistema em buteno-1.

#### **IV.2.1.1. Influência da agitação**

A utilização de catalisadores suportados pressupõe a avaliação prévia do efeito de fatores que determinam o acesso dos reagentes aos sítios ativos.

A agitação é o primeiro destes fatores que tem de ser otimizada de modo a evitar a incidência de efeitos de difusão dos reagentes sobre os valores de atividade e seletividade.



Avaliou-se para o sistema a influência da velocidade da agitação sobre a atividade efetuando duas reações, a primeira (reação 19) com forte agitação e a segunda (reação 20) com agitação fraca. Os resultados obtidos que figuram na tabela 18, mostram que o sistema apresenta limitações difusionais, pois passando de uma agitação forte a fraca a atividade expressa em termos de frequência de rotação passa de 159 h<sup>-1</sup> a 33 h<sup>-1</sup>. Como a resistência mecânica das pérolas e as características do sistema (volume de solvente, volume do reator,...) constituem limitações ao aumento da agitação, escolhemos uma agitação de tipo forte, para a qual não se observe quebra das pérolas e que permita minimizar o efeito de difusão.

Essa agitação foi mantida constante durante o tempo de reação e igual para todos os experimentos.

Tabela 18: Efeito da agitação na atividade do sistema.

REAÇÃO	Agitação	FR (h <sup>-1</sup> )
19	forte	159
20 *	fraca	33

\*Reação com menor agitação. Condições de reação: T=50°C; P=10 bar; t= 1h; co-catal. = (AlEt<sub>3</sub>), [Al]/[Ni]= 20; solvente= CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

#### IV.2.1.2. Influência da natureza do co-catalisador

Estudou-se a variação da natureza do co-catalisador, mais especificamente o aumento da sua acidez sobre a atividade e seletividade do sistema catalítico. Efetuamos experiências comparativas empregando o trietilalumínio (AlEt<sub>3</sub>) e o cloreto de dietilalumínio (AlEt<sub>2</sub>Cl).

Tabela 19: Influência da natureza do co-catalisador na atividade e na seletividade do sistema em fase heterogênea.

REAÇÃO	Co-catalis.	FR (h <sup>-1</sup> )	% buteno	% buteno-1
21	AlEt <sub>3</sub>	173	98	67
22	AlEt <sub>2</sub> Cl	256	85	22

\*Condições de reação: T=50°C; t=1h; P=10 bar; solvente= CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; Al/Ni=15.

Os resultados dessas experiências, apresentadas na tabela 19 e ilustrados nas figuras 23 e 24, mostram que a seletividade e a atividade do sistema estudado são afetados pelo aumento da acidez do co-catalisador: o uso de um composto mais ácido (AlEt<sub>2</sub>Cl) tem por consequência (i), o aumento da atividade, passando a frequência de rotação de 173 a 256 h<sup>-1</sup>, (ii) uma leve diminuição da produção de dímeros (passando de 98 para 85%) e (iii) a grande diminuição da seletividade do sistema em relação à produção de buteno-1 (passa de 67 para 22%).

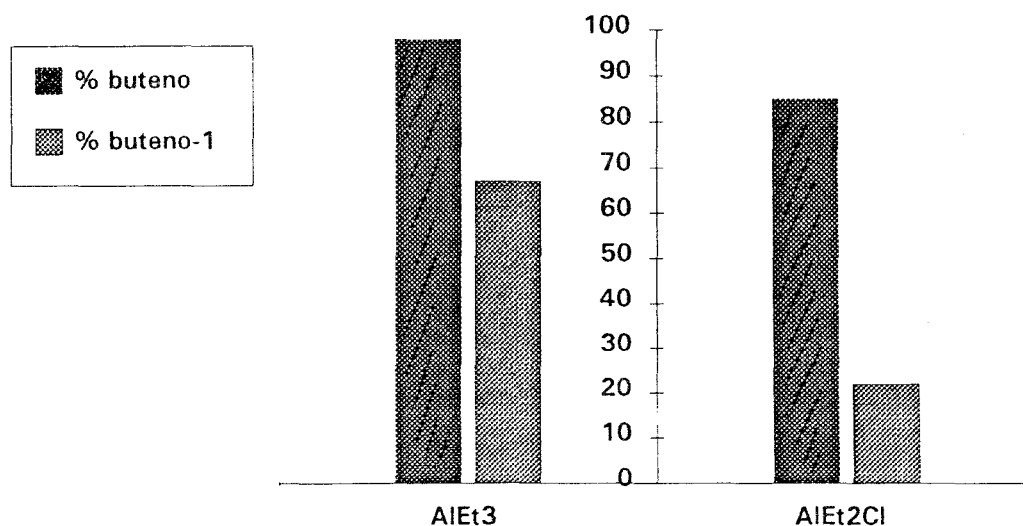


Figura 23: Influência da natureza do co-catalisador sobre a produção de dímeros de eteno, e sobre a seletividade em buteno-1 na reação de oligomerização de eteno com o complexo Ni(MeCN)<sub>6</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> em fase heterogênea (T=50°C; P=10bar; [Ni]=0,09mmol; t=1h; solv=CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>).

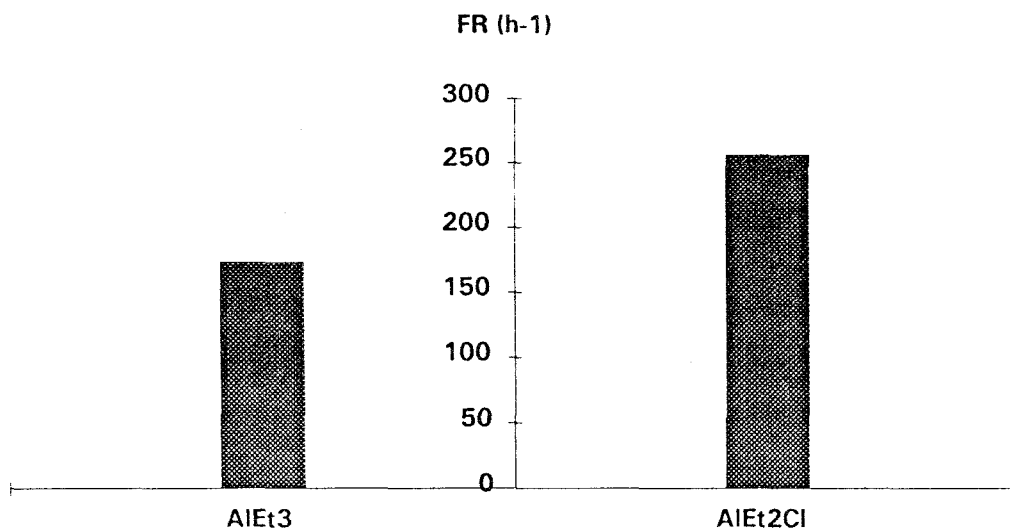


Figura 24: Influência da natureza do co-catalisador na atividade da reação de oligomerização de eteno com o complexo  $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$  em fase heterogênea ( $T = 50^\circ\text{C}$ ;  $P = 10\text{bar}$ ;  $[\text{Ni}] = 0,09\text{mmol}$ ;  $t = 1\text{h}$ ;  $\text{solv} = \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

Essas observações permitem evidenciar que o aumento de caráter ácido do co-catalisador tem pouco efeito sobre as propriedades dimerizantes do catalisador mas provoca um aumento de atividade e uma diminuição de seletividade.

A figura 23 mostra como a seletividade, na fração de butenos e mais especificamente em buteno-1, é afetada em função de uma acidez maior do co-catalisador. Observa-se que a diminuição da seletividade em buteno-1 não é diretamente relacionada com a diminuição da produção de dímeros. Novamente podemos evidenciar que a seletividade em buteno-1 é relacionada com a atividade do sistema catalítico: quanto maior é a frequência de rotação, menor é a produção de buteno-1.

#### IV.2.1.3. Sensibilidade da espécie catalítica com relação à presença de oxigênio

Os sistemas catalíticos à base de compostos organometálicos de níquel apresentam sensibilidade a agentes presentes no ar. Neste trabalho, observou-se que quando se faz a heterogeneização do sistema catalítico, diminui acentuadamente a sensibilidade.

Apresentamos na tabela 20 os resultados de duas experiências: a reação 21 para a qual toda a manipulação foi conduzida sob atmosfera inerte e a reação 23 para a qual o precursor catalítico foi exposto durante uma hora ao ar.

Tabela 20: Efeito da exposição ao ar do precursor catalítico heterogeneizado.

REAÇÃO	Exposição ao ar	FR (h <sup>-1</sup> )	% buteno-1
21	não	173	67
23	1 hora	58	80

\*As condições de reação foram: P=10 bar; T=50°C; t=1 h; co-catalis. = AlEt<sub>3</sub>; Al/Ni=15; solvente= CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Observa-se que a atividade da reação diminui com a exposição do precursor catalítico ao ar atmosférico (reação 23), porém o sistema se mantém ativo o que não se observa no sistema homogêneo onde a exposição do complexo ao ar leva à decomposição da espécie catalítica ativa.

Nota-se uma seletividade em buteno-1 maior, na reação que foi exposta ao ar. Podemos relacionar aqui também o abaixamento da seletividade com o aumento da atividade.

#### IV.2.1.4. Influência da temperatura

Como estudado no sistema homogêneo, procurou-se determinar a influência da temperatura sobre o sistema. Comparando as reações apresentadas na tabela 21, podemos observar a influência da temperatura tanto na atividade quanto na seletividade do sistema.

Tabela 21: Influência da temperatura na atividade e na seletividade do sistema heterogeneizado.

REAÇÃO	T (°C)	FR (h <sup>-1</sup> )	% buteno	% buteno-1
24	25	47	98	81
21	50	173	98	67

\*Condições de reação: P=10 bar; t= 1 h; co-catal. = AlEt<sub>3</sub>; solvente = CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>; [Al]/[Ni]=15.

Os dados da tabela 21 mostram que a diminuição da temperatura reacional provoca uma diminuição da atividade: com uma variação de temperatura de 50°C para 25°C a atividade do sistema diminui de 173 h<sup>-1</sup> para 47 h<sup>-1</sup>. Esta tendência é normalmente esperada.

Os dados de seletividade em buteno mostram que o sistema catalítico mesmo quando pouco ativo apresenta uma grande seletividade para a reação de dimerização de eteno (98% para as reações conduzidas a 25 e 50°C).

Mais interessantes são os resultados obtidos para a seletividade em buteno-1 variando de 81% (reação 24) a 25°C, valor particularmente elevado, até 67% em 50°C.

Cabe salientar que a dependência da seletividade com a temperatura é menos dramática no sistema heterogeneizado que no sistema homogêneo, anteriormente descrito (IV.1.2.).

#### IV. 2.1.5. Efeito da relação molar: co-catalisador/ precursor catalítico, [Al]/[Ni]

À semelhança do sistema em fase homogênea, também foi feito o estudo da influência da variação da relação [Al]/[Ni] em fase heterogeneizada. Como podemos observar na figura 25, que ilustra os resultados da tabela 22, a curva da atividade versus relação complexo / co-catalisador, [Al]/[Ni], é crescente até ao valor de Al/Ni=15, correspondendo a 173 h<sup>-1</sup>. Para relações [Al]/[Ni] aumentando e superiores a 15, a atividade diminui. Em [Al]/[Ni]=25 a atividade atinge 16 h<sup>-1</sup>.

Tabela 22: Influência da relação [Al]/[Ni] sobre a atividade e seletividade do sistema catalítico heterogeneizado, com a resina na forma sódica.

REAÇÃO	[Al]/[Ni]	% buteno	% buteno-1	FR (h <sup>-1</sup> )
25	6	96	68	51
26	8	95	66	70
27	10	95	68	152
21	15	98	67	173
19	20	94	68	159
28	25	98	>99,5%	16

As condições usadas foram: P=10bar; T=50°C; t=1h ; co-catal. = AlEt<sub>3</sub> e o solvente CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

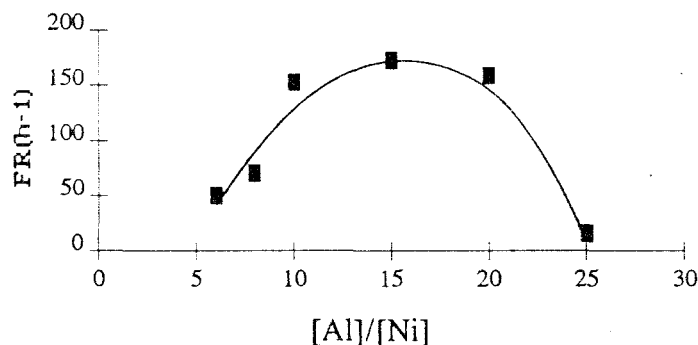


Figura 25: Curva da atividade em função da relação  $[Al]/[Ni]$  no sistema heterogeneizado com a resina na forma sódica ( $T=50^{\circ}C$ ;  $P=10\text{bar}$ ;  $[Ni]=0,09\text{mmol}$ ;  $\text{co-catal}=\text{AlEt}_3$ ;  $t=1\text{h}$ ;  $\text{solv}=\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

A seletividade na fração de butenos foi em torno de 96%, não apresentando uma oscilação considerável independentemente da variação da proporção  $[Al]/[Ni]$ .

Representou-se na figura 26, a partir dos dados da tabela 22, a influência da relação  $[Al]/[Ni]$  sobre a seletividade em buteno-1. Observam-se valores de seletividade em buteno-1 aproximadamente constantes, bastante elevados, da ordem de 67% para razões  $[Al]/[Ni]$  até 20 e um aumento significativo, para valores acima de 99% quando a relação  $[Al]/[Ni]$  atinge 25.

A seletividade máxima em buteno-1 foi observada na relação  $[Al]/[Ni]=25$  para a qual a atividade é muito baixa,  $FR=16\text{ h}^{-1}$ . Novamente este resultado está de acordo com o que foi exposto para este sistema em fase homogênea: observam-se seletividades altas para sistemas que mostram atividades pequenas.

Por outro lado a seletividade do sistema em buteno-1, como mostra a figura 26, apresentou-se muito maior que no sistema homogêneo o que pode ser

explicado (i) pela interação entre o complexo e o suporte que lhe confere uma maior rigidez (comentários maiores encontram-se na discussão posterior sobre a proposição de mecanismo, (ii) a dispersão da espécie suportada minimizando as decomposições térmicas do complexo de níquel, que geram agregados metálicos que podem ser responsáveis por isomerização.

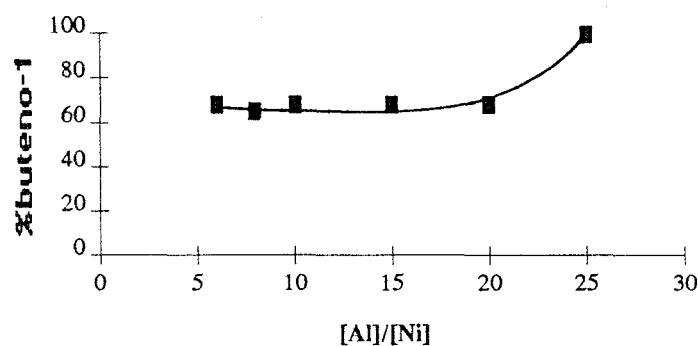


Figura 26: Curva de seletividade em buteno-1 em função da relação  $[Al]/[Ni]$  no sistema heterogeneizado com a resina na forma sódica ( $T=50^{\circ}C$ ;  $P=10bar$ ;  $[Ni]=0,09mmol$ ;  $t=1h$ ;  $co-catal=AlEt_3$ ;  $solv=CH_2Cl_2$ ).

#### IV.2.2. Resina ácida

Foi avaliado para o sistema em fase heterogeneizada a influência da natureza do suporte sobre a atividade e a seletividade do sistema, na reação de oligomerização do eteno.

A resina Amberlyst-15, usada como suporte para a heterogeneização do precursor catalítico  $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$ , é comercializada na forma sódica (II.2.3.8.). Neste trabalho, foi feita a troca do contra-íon sódio da resina por íons  $H^+$ , pela adição de uma solução de HCl (III.5.3.1.2.). Depois deste pré-tratamento foi efetuada a



heterogeneização do complexo organometálico  $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$  seguindo o mesmo procedimento que foi executado com a resina sob sua forma sódica (III.5.3.1.1.).

Como a acidez da resina foi alterada, foram feitos testes em branco com a resina, na ausência do precursor catalítico, usando as mesmas condições reacionais adotadas para a maioria das reações ( $P=10\text{bar}$ ;  $T=50^\circ\text{C}$ ;  $t=1\text{h}$ ;  $\text{solvente}=\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Nestas condições, nenhuma atividade foi observada de sorte que os resultados mencionados anteriormente representarão o efeito da espécie catalítica suportada.

Dentre os parâmetros de reação foram avaliados, no sistema heterogeneizado com a resina na forma ácida, a influência da pressão, da temperatura, da natureza do solvente e da relação  $[\text{Al}]/[\text{Ni}]$  permitindo a obtenção de resultados em termos de atividade e seletividade que poderão ser comparados aos resultados que correspondem aos dois sistemas descritos anteriormente:  $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$  em fase homogênea e suportado sobre a resina sódica.

#### **IV.2.2.1. Influência da pressão de etileno e da relação molar: co-catalisador/precursor catalítico $[\text{Al}]/[\text{Ni}]$**

A variação de pressão de etileno em sistemas do tipo Ziegler-Natta, já foi motivo de vários trabalhos. Em geral, com o aumento da pressão de etileno observa-se um aumento de atividade e de seletividade. O sistema dimeriza o eteno a buteno, que é liberado como produto e, em seguida, uma nova molécula de eteno mais reativa que as olefinas formadas e em maior concentração no meio reacional se coordena ao sistema catalítico causando a saída dos butenos e dando continuidade ao processo com aumento de seletividade em buteno, produto primário da reação.

Figuram na tabela 23 resultados de duas séries de experimentos: (i) experimentos conduzidos a 10 bar (reação 29 a 34) e (ii) experimentos conduzidos a 30bar (reação 35 a 39). Para cada pressão testada foi avaliada a sensibilidade do sistema frente à relação molar co-catalisador/precursor, razão [Al]/[Ni].

Tabela 23: A influência da pressão e da relação molar: co-catalisador/precursor catalítico [Al]/[Ni] na atividade e na seletividade do sistema em fase heterogeneizada com a resina na forma ácida.

REAÇÃO	P (bar)	[Al]/[Ni]	% buteno	% buteno-1	FR (h <sup>-1</sup> )
29	10	15	96	85	114
30	10	18	96	78	125
31	10	20	95	52	220
33	10	23	98	54	196
34	10	25	95	81	161
35	30	15	98	94	213
36	30	18	96	79	543
37	30	20	91	54	789
38	30	23	97	83	616
39	30	25	98	98	37

\*Condições de reação: T = 50°C; t = 1h; co-catalis. = AlEt<sub>3</sub>; solvente = CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

O primeiro comentário que convém fazer à leitura desses dados refere-se aos resultados de seletividade em butenos: nem a faixa de pressão testada, nem as diversas relações [Al]/[Ni] afetam as propriedades dimerizantes do sistema catalítico que se caracterizam por percentagens altas de butenos produzidos, entre 91 e 98%.

O efeito da pressão de eteno sobre o sistema reacional é visualizado nas figuras 27 e 28, que indicam a variação da seletividade em buteno-1, e da atividade em função da pressão de eteno e da relação [Al]/[Ni] empregada. Observa-se que o aumento da pressão leva a um pequeno aumento da seletividade em buteno-1, comparado ao aumento provocado sobre a atividade.

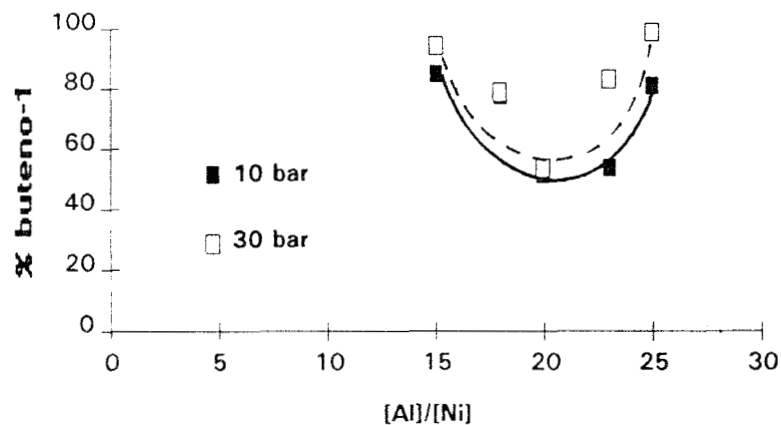


Figura 27: Influência da pressão na seletividade em buteno-1, do sistema em fase heterogeneizada com a resina na forma ácida ( $T=50^{\circ}\text{C}$ ;  $[\text{Ni}]=0,09\text{mmol}$ ; co-catal =  $\text{AlEt}_3$ ;  $t=1\text{h}$ ; solv =  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

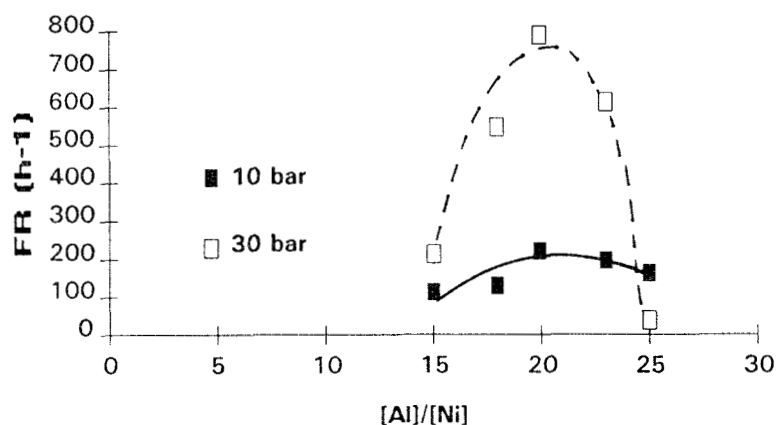


Figura 28: Influência da pressão na atividade do sistema em fase heterogeneizada com a resina na forma ácida ( $T=50^{\circ}\text{C}$ ;  $t=1\text{h}$ ;  $[\text{Ni}]=0,09\text{mmol}$ ; co-catal =  $\text{AlEt}_3$ ; solv =  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

Esses resultados estão de acordo com a literatura pois o aumento de pressão de eteno aumenta a atividade do sistema e favorece a produção de olefinas principalmente produtos primários de reação. Mas como já foi visto em diversas ocasiões, o aumento da atividade tem por consequência a diminuição da seletividade em

buteno-1 que é o produto primário desta reação. Esse fato é claramente evidenciado pela proximidade das duas curvas da figura 28.

Finalmente o estudo da influência da relação [Al]/[Ni] sobre esse sistema permite, de uma maneira mais geral e mais precisa, mostrar novamente os resultados antagônicos obtidos entre seletividade e atividade: obtêm-se curvas com mínimo para a variação da seletividade em função da relação [Al]/[Ni] (figura 27) e curvas com máximo para a variação da atividade em função da atividade em função da relação [Al]/[Ni].

#### IV.2.2.2. Influência da temperatura

Estudou-se a influência da temperatura reacional sobre a atividade e seletividade do sistema heterogeneizado com a resina na forma ácida.

À semelhança do que foi observado com o sistema homogêneo, a variação de temperatura interfere tanto na seletividade quanto na atividade do sistema. Como podemos observar na tabela 24, a frequência de rotação diminui de  $697 \text{ h}^{-1}$  para  $55 \text{ h}^{-1}$  quando a temperatura varia de  $50^\circ\text{C}$  para  $25^\circ\text{C}$ . Em relação à seletividade da reação para formação de dímeros, este sistema forma, mesmo para baixa atividade, preferencialmente butenos.

Tabela 24: Influência da temperatura na atividade e na seletividade do sistema heterogeneizado com a resina na forma ácida

REAÇÃO	T ( $^\circ\text{C}$ )	FR ( $\text{h}^{-1}$ )	% C <sub>4</sub>	% C <sub>4</sub> (1)
40	25	55	98	>99
41	50	697	86	64

\*Condições de reação: P = 20bar; t = 1h; Al/Ni = 20; solvente =  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Como mostram os dados da tabela 24, a seletividade deste sistema em buteno-1 também é afetada pela variação de temperatura. Quando a reação é conduzida a baixa temperatura (25°C, reação 40) a seletividade em buteno-1 é superior a 99%, valor notavelmente elevada, porém quando conduzida a 50°C (reação 41) essa seletividade baixa para 64%.

Justapondo-se esses resultados com os de seletividade em butenos (figura 29) se observa o mesmo comportamento dos sistemas descritos anteriormente: as maiores seletividades em buteno-1 são obtidas para sistemas que mostram uma baixa atividade.

Esta variação pode ser explicada pela suscetibilidade da espécie ativa em relação à elevação da temperatura que por decomposição leva a espécies isomerizantes. O efeito observado pode ser atribuído diretamente ao efeito do aumento da temperatura reacional, que pode ser consequência do aumento da atividade.

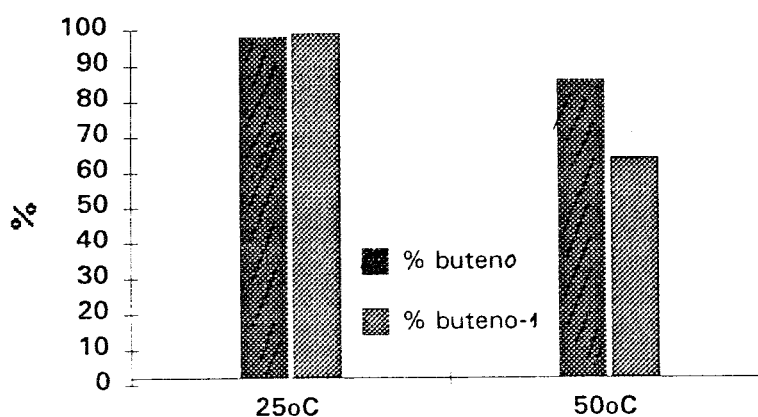


Figura 29: Influência da temperatura na seletividade em butenos e em buteno-1 do sistema heterogeneizado com a resina na forma ácida ( $t = 1\text{h}$ ;  $P = 10\text{bar}$ ;  $[\text{Ni}] = 0,09\text{mmol}$ ;  $\text{co-catal} = \text{AlEt}_3$ ;  $\text{solv} = \text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

#### IV.2.2.3. Influência da natureza do solvente

Da mesma forma como foi testada a influência da natureza do solvente no sistema homogêneo foram feitos testes catalíticos com o sistema heterogeneizado, para poder comparar nos dois sistemas o efeito deste fator.

Como podemos observar na tabela 25 a atividade e a seletividade do sistema são afetados pela natureza do solvente.

Tabela 25: Influência da natureza do solvente na atividade e na seletividade do sistema heterogeneizado com a resina na forma ácida.

REAÇÃO	Solvente	FR ( $\text{h}^{-1}$ )	% C <sub>4</sub>	% C <sub>4</sub> (1)
Rea 30	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	196	98	54
Rea 39	PhCl	135	84	76

\* Condições de reação: T = 50°C; t = 1h; Al/Ni = 23; P = 10bar; co-catal. = AlEt<sub>3</sub>.

A reação para qual foi usado o solvente mais polar, diclorometano, mostrou um valor de atividade de 196  $\text{h}^{-1}$  enquanto a reação que foi conduzida com um solvente menos polar, o clorobenzeno, apresentou uma atividade de 135  $\text{h}^{-1}$ .

A seletividade do sistema em buteno-1 também é afetada conforme o tipo de solvente usado na reação. Quando se usou o diclorometano como solvente, a seletividade do sistema em buteno-1 apresentou valores de 54% para uma relação de [Al]/[Ni]=23, enquanto que para reações, nas mesmas condições, conduzidas em clorobenzeno, os valores de buteno-1 ficaram em torno de 76%. Comparando os resultados de atividade e seletividade (figura 30), pode-se observar que a variação da seletividade em buteno-1 pode ser devida à mudança da natureza do solvente mas, baseando-se nas observações anteriores, também devido ao aumento da atividade. A mudança de solvente causou um aumento de atividade e conseqüentemente uma diminuição da seletividade.

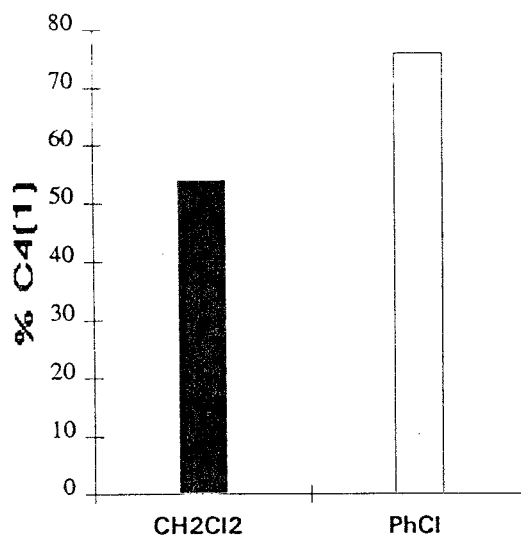


Figura 30: Influência da natureza do solvente na seletividade em buteno-1 do sistema heterogeneizado com a resina na forma ácida ( $T=50^{\circ}\text{C}$ ;  $P=10\text{bar}$ ;  $[\text{Ni}]=0,09\text{mmol}$ ;  $t=1\text{h}$ ;  $\text{co-catal}=\text{AlEt}_3$ ).

#### IV.2.3. Comparação dos sistemas heterogeneizados: resina na forma sódica e na forma ácida

A partir dos resultados que figuram nas tabelas 22 e 23 elaboramos as figuras 31 e 32 que representam respectivamente o efeito da relação  $[\text{Al}]/[\text{Ni}]$  sobre a frequência de rotação e a seletividade em buteno-1 para os dois sistemas suportados (sobre a resina sódica e sobre a resina ácida).

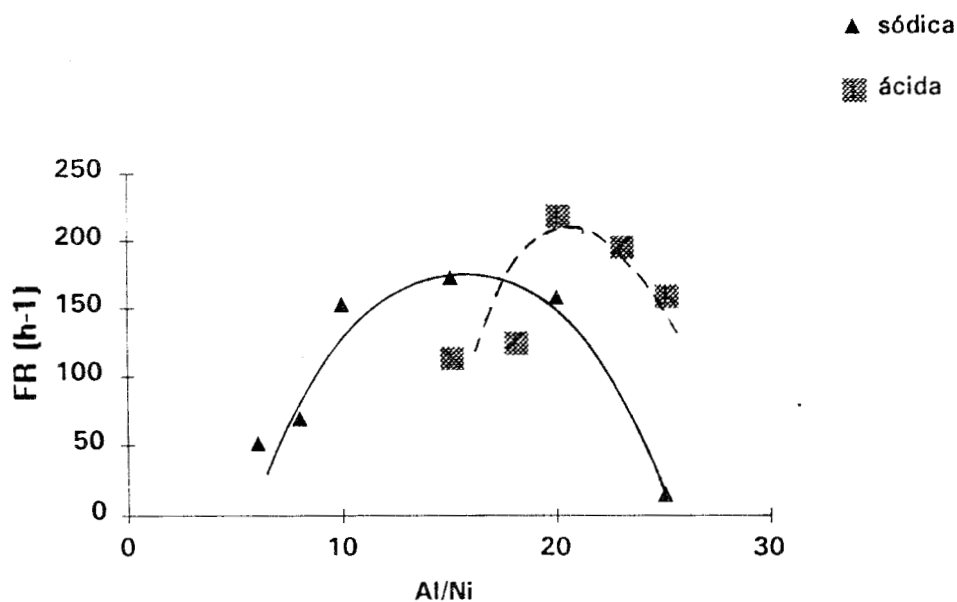


Figura 31: Efeito da relação  $[Al]/[Ni]$  sobre a frequência de rotação nos dois sistemas suportados ( $T=50^{\circ}C$ ;  $P=10\text{bar}$ ;  $t=1\text{h}$ ;  $[Ni]=0,09\text{mmol}$ ; co-catal =  $AlEt_3$ ; solv =  $CH_2Cl_2$ ).

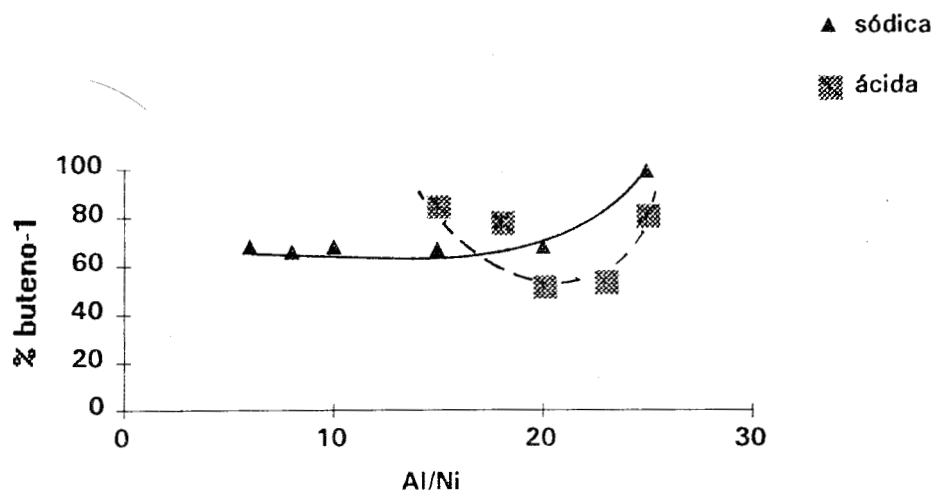


Figura 32: Efeito da relação  $[Al]/[Ni]$  sobre a seletividade de buteno-1 nos dois sistemas suportados ( $T=50^{\circ}C$ ;  $P=10\text{bar}$ ;  $t=1\text{h}$ ;  $[Ni]=0,09\text{mmol}$ ; co-catal =  $AlEt_3$ ; solv =  $CH_2Cl_2$ ).

Em relação à figura 31 observa-se que as duas curvas apresentam um valor máximo de frequência de rotação, sendo que cada máximo corresponde a um



valor de  $[Al]/[Ni]$  diferente,  $[Al]/[Ni]=15$  para a resina sódica e  $[Al]/[Ni]=23$  para a resina ácida). Além disso esses resultados mostram que se obtiveram maiores atividades para a resina ácida.

A explicação para esta observação pode ser atribuída à formação de  $NaBF_4$  e  $HBF_4$  quando da troca iônica com  $[Ni(MeCN)_6]^{+2}(BF_4)_2$ , nos respectivos casos. O  $NaBF_4$  não é solúvel nos solventes utilizados ocorrendo sua precipitação nas paredes do tubo de Schlenk onde ocorre a troca iônica mas podendo também ocorrer sua deposição nos retículos da resina constituindo limitação adicional ao acesso de reagentes até os complexos imobilizados sobre a matriz polimérica. No caso do  $HBF_4$ , sua solubilidade evita tal ocorrência.

Em relação à representação da seletividade em função da relação  $[Al]/[Ni]$ , no intervalo de valores para a relação  $[Al]/[Ni]$  testado, o sistema suportado sobre resina sódica apresenta valores constantes de seletividade em torno de 65% no intervalo  $[Al]/[Ni]=5$  a 20 e uma tendência a aumentar para valores de  $[Al]/[Ni]$  superiores a 20.

Os resultados obtidos para o sistema suportado sobre a resina ácida, mostram um comportamento mais sensível à variação da relação  $[Al]/[Ni]$ , passando a curva de seletividade por um mínimo quando o valor de  $[Al]/[Ni]$  é igual a 20.

Deve-se salientar que com o sistema suportado sobre a resina ácida obteve-se uma seletividade máxima de 80%, enquanto a seletividade para o sistema suportado sobre a resina sódica situa-se em torno de 65% com a exceção da experiência conduzida com o valor ( $[Al]/[Ni]$ ) igual a 25 para o qual se obteve 99% de buteno-1, mas uma baixa atividade ( $FR=16$ ).

### IV.3. Comparação do sistema em fase homogênea com o sistema heterogeneizado

A fim de poder comparar os três sistemas (homogêneo, heterogeneizado sobre resina sódica e resina ácida), utilizamos os dados das tabelas 16, 21 e 22 para representar a influência da relação  $[Al]/[Ni]$  sobre a atividade (figura 33) e a seletividade em buteno-1 (figura 34).

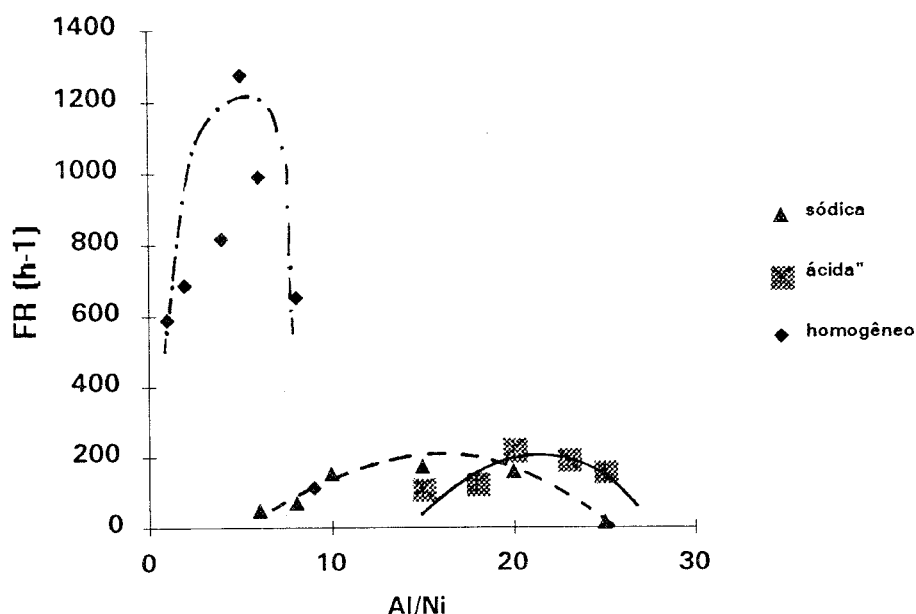


Figura 33: Influência da relação  $[Al]/[Ni]$  sobre a atividade dos três sistemas ( $T=50^{\circ}C$ ;  $P=10\text{bar}$ ;  $t=1\text{h}$ ;  $[Ni]=0,09\text{mmol}$ ;  $\text{co-catal}=\text{AlEt}_3$ ;  $\text{solv}=\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ).

Observando a figura 33 podemos apontar que os três sistemas são sensíveis à relação  $[Al]/[Ni]$ , sendo que cada sistema apresenta um valor máximo de frequência de rotação para um valor diferente da relação  $[Al]/[Ni]$ . Este valor é de 5 para o sistema homogêneo, 15 para o sistema imobilizado sobre a resina sódica e 23 para o sistema imobilizado sobre a resina ácida. Podemos ressaltar que o sistema em

fase homogênea é bem mais ativo que os sistemas heterogeneizados, sendo que altos valores de atividades são obtidos para valores da relação  $[Al]/[Ni]$  baixos.

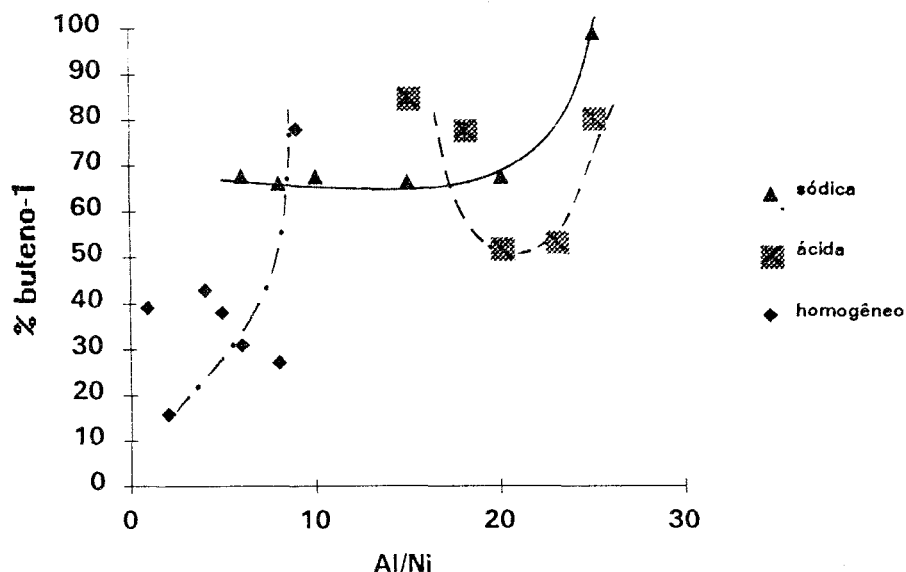


Figura 34: Influência da relação  $[Al]/[Ni]$  sobre a seletividade em buteno-1 para os três sistemas ( $T=50^{\circ}C$ ;  $P=10\text{bar}$ ;  $t=1\text{h}$ ;  $[Ni]=0,09\text{mmol}$ ; co-catal =  $AlEt_3$ ; solv =  $CH_2Cl_2$ ).

As curvas de dependência da atividade com a relação  $[Al]/[Ni]$  apresentadas na figura 33 podem ser explicadas como consequência da diferença de redutibilidade do complexo de níquel que, quando heterogeneizado, se torna muito mais resistente ao ataque pelo agente alquilante trietilalumínio.

Em relação à seletividade em buteno-1 (figura 34) o sistema homogêneo, em geral, apresenta valores de seletividade em torno de 40%, e o máximo de seletividade que se obtém é 80%. O sistema heterogeneizado mesmo em condições desfavoráveis (menor atividade), alcança seletividades superiores a 50%. Devemos lembrar que a alta seletividade em buteno-1 obtida com o sistema homogêneo foi atingida com um experimento atípico correspondendo a uma atividade muito baixa

(FR $\cong$ 100 h<sup>-1</sup>) em relação às atividades alcançadas nos outros experimentos (FR $\cong$ 600 - 1000 h<sup>-1</sup>).

O sistema imobilizado sobre a resina sódica mostra seletividades sempre superiores a 60%, sendo que se obteve uma seletividade de 99% para um sistema que se mostrou pouco ativo (reação 28).

Merece destaque a comparação dos resultados obtidos neste trabalho [145] com os demais sistemas descritos em literatura para a oligomerização de eteno, sobretudo aquele que emprega complexo de níquel. Os resultados apresentados mostram uma combinação de :

alta seletividade em dimerização, como apresentado pelo sistema Ni(I)/sílica descritos por Cai e colaboradores [144], os quais obtiveram butenos em quantidades superiores a 95% do total dos oligômeros;

alta seletividade em  $\alpha$ -olefinas, como apresentado pelos sistemas Ni[P<sup>^</sup>O] descritos por Keim e colaboradores [85], nos quais foram obtidas olefinas terminais com taxas da ordem de 99% ou superior.

#### IV.4. Mecanismo

A oligomerização do etileno catalisada pelo sistema constituído por Ni(MeCN)<sub>6</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> e composto alquilalumínio (AlEt<sub>3</sub> ou AlEt<sub>2</sub>Cl) pode, sem maior margem de dúvida, ser atribuída à ação de hidreto catiônico de níquel.

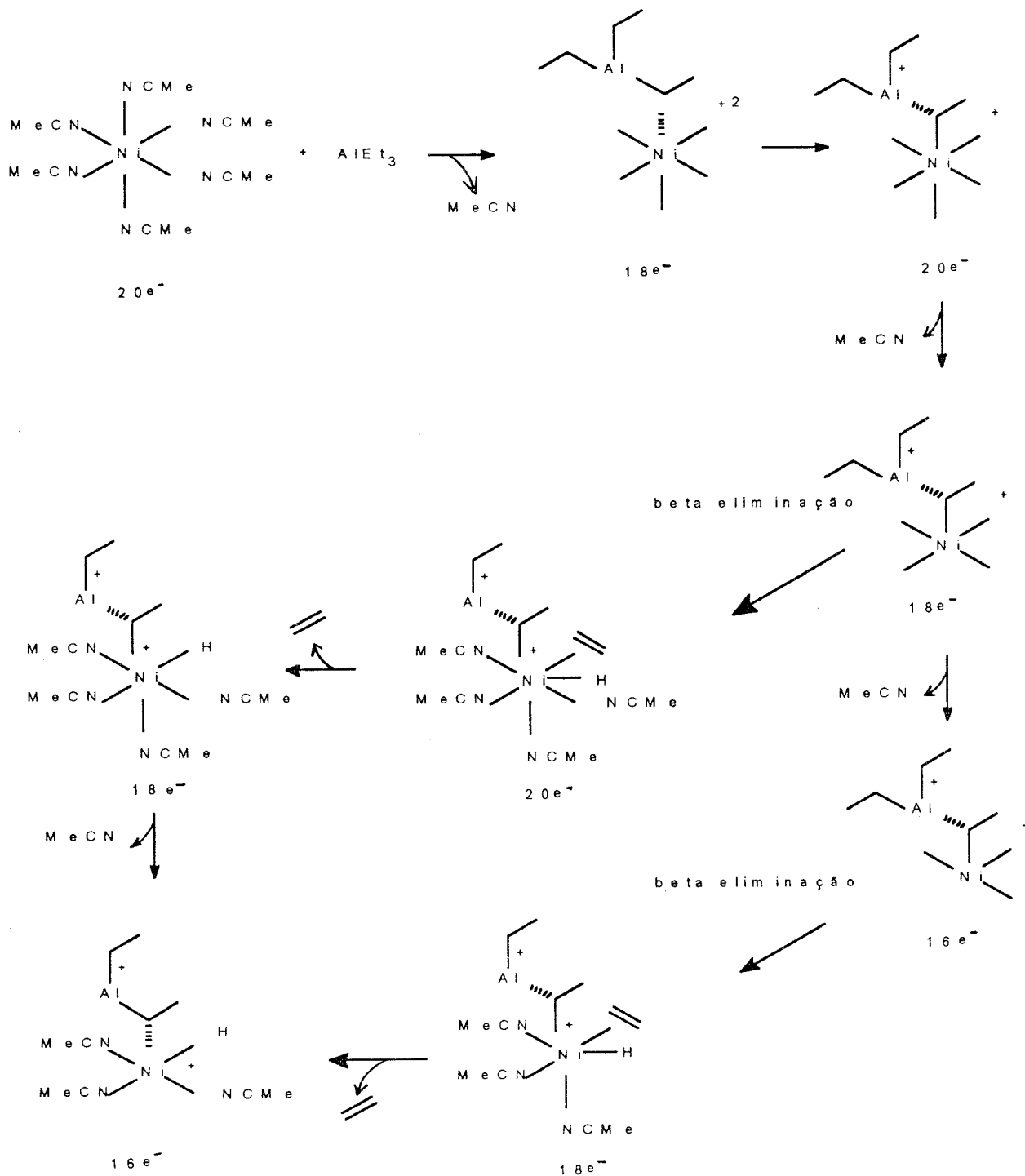
Diferentes argumentos contribuem para a atribuição da reatividade observada a um catalisador do tipo hidreto catiônico de níquel, destacando-se:

1. A alta seletividade em dimerização, obtendo-se buteno-1 e buteno-2, em diferentes proporções em função das condições reacionais. A ausência de maiores quantidades de produtos pesados ou de isobuteno conduzem à exclusão de uma ação que possa ser atribuída a complexo catiônico, semelhante ao mecanismo proposto por Sen e colaboradores [141];

2. A existência de dois processos catalíticos, a saber, dimerização e isomerização, ocorrendo concomitantemente, como mostrado pelo aumento da taxa de isomerização em maiores tempos de estada no reator, levam a excluir a existência de um intermediário metalacíclico, como no mecanismo proposto por Soto e colaboradores [7], pois este não teria capacidade isomerizante, conduzindo somente ao buteno-1;

3. A existência de um intermediário hidreto catiônico de níquel explica a alta atividade em oligomerização de etileno, do mesmo modo que proposto por Ceder e colaboradores [142], assim como a atividade em isomerização de posição de dupla ligação carbono-carbono.

O esquema a seguir mostra um caminho para a formação do hidreto catiônico de níquel a partir dos complexos  $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$ .



**Esquema de formação do hidreto catiônico de níquel**

O composto alquil-alumínio tem função alquilante, gerando espécie alquil-níquel catiônica (figura 35). Esta afirmação encontra amparo na observação de

formação de eteno em processo de oligomerização de olefinas superiores empregando o mesmo sistema catalítico [143].

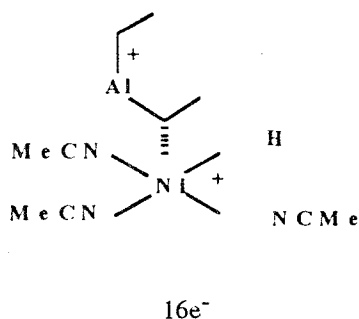


Figura 35: Espécie alquil-níquel catiônica.

Deve ser destacado que não existem indicações de ocorrência de processo de redução do composto dicatiônico de níquel, mesmo com alto excesso de composto alquil-alumínio, sobretudo a partir da reatividade fortemente diferenciada em relação ao comportamento de "níquel nu".

O composto alquil-alumínio deve permanecer como ligante, na esfera de coordenação do níquel, única explicação para a influência da natureza do composto alquil-alumínio sobre o comportamento catalítico do sistema. Esta mesma característica de dependência da reatividade de sistemas catalíticos à base de níquel com a natureza do co-catalisador alquil-alumínio tem inúmeros precedentes na literatura de oligomerização [72], [73], [74], [75], [76] e é observada com o mesmo sistema catalítico descrito neste trabalho empregado em outras reações de oligomerização. A mesma conclusão a que somos levados neste trabalho já foi proposta por Wilke e colaboradores [77] e Souza [79].

As modificações observadas no espectro eletrônico dos complexos  $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$  quando submetidos à ação de co-catalisadores alquil-alumínio indicam a diminuição de número de coordenação, apontando na direção da formação de intermediários do tipo estruturas quadradas (fig. 61) [143], que, por sua própria natureza são altamente instáveis e reativos, prováveis responsáveis pela reação de oligomerização do etileno estudada neste trabalho.

A estrutura comentada acima é essencialmente especulativa, uma vez que não é possível a obtenção de caracterização espectroscópica direta do complexo formado no meio reacional, mas atende aos requisitos de um composto que pode ser responsável pelo comportamento catalítico observado neste estudo.

A capacidade isomerizante do sistema pode ser atribuída aos hidretos catiônicos de níquel, potenciais catalisadores desta reação. Quando os complexos catiônicos de níquel são imobilizados sobre resina trocadora de íons observa-se que o sistema permanece ativo em oligomerização, característica de hidreto de níquel, mas ocorre a perda da capacidade isomerizante. Trabalhos de Cai e colaboradores [144] indicam que a formação de hidretos catiônicos de níquel em superfície contendo mais de um ponto de ancoramento conduzem a espécies extremamente pouco isomerizantes, caso no qual podem estar enquadrados os estudos aqui descritos.

Na realidade o complexo hidreto catiônico de níquel pode, no interior da resina, estar coordenado a dois grupamentos sulfônicos distintos conduzindo a um conjunto rígido que, tal como descrito por Cai e colaboradores [144], e mesmo por Keim e colaboradores [85], perderia a capacidade em isomerização de posição de dupla ligação carbono-carbono.



## V - CONCLUSÃO:

O trabalho apresentado teve como objetivo principal estudar o comportamento catalítico do complexo  $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$  combinado com compostos alquilalumínio na reação de dimerização seletiva do eteno a buteno-1.

O sistema catalítico mostrou-se extremamente ativo em dimerização de eteno, atingindo frequências de rotação superiores a  $1250 \text{ h}^{-1}$ . A atividade do sistema é determinada pelos parâmetros reacionais (sobretudo pressão de eteno) e pela natureza do co-catalisador. Em presença de  $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$  e  $\text{AlEt}_3$  ou  $\text{AlEt}_2\text{Cl}$  o eteno é dimerizado, ficando a fração  $\text{C}_4$  acima de 96%, mas o conteúdo de buteno-1 foi

variável, em função das condições reacionais e, somente em condições de atividade muito baixa, que se chegou a altos conteúdos de olefina terminal.

O uso do complexo dicatiônico de níquel possibilitou a heterogeneização por troca iônica, tendo sido escolhida a imobilização sobre a resina Amberlyst-15. O sistema empregando o complexo heterogeneizado combinado com compostos alquilalumínio foi testado na oligomerização de eteno nas mesmas condições de reação, mostrando pequena perda de atividade mas com ganho significativo de seletividade em buteno-1.

Os melhores resultados obtidos com o sistema  $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2/\text{AlEt}_3$ , usando diclorometano como solvente foram:

Frequência de rotação:  $789 \text{ h}^{-1}$

ou seja: 46 g de buteno / g de Ni . hora

A alta seletividade encontrada nos estudos relatados indica a existência de um mecanismo envolvendo um hidreto catiônico de níquel, ativo na oligomerização do eteno a buteno-1.

A formação de butenos internos foi atribuída à reação paralela de isomerização da posição de duplas ligações carbono-carbono, um processo induzido por complexos de níquel que foi praticamente suprimido quando se utilizou o complexo  $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$  imobilizado sobre resina trocadora de íons.

Merece destaque a comparação dos resultados obtidos neste trabalho [145] com os demais sistemas descritos em literatura para a oligomerização de eteno,

sobretudo aquele que emprega complexo de níquel. Os resultados apresentados mostram uma combinação de :

alta seletividade em dimerização, como apresentado pelo sistema Ni(I)/sílica descritos por Cai e colaboradores [144];

alta seletividade em  $\alpha$ -olefinas, como apresentado pelos sistemas Ni[P<sup>^</sup>O] descritos por Keim e colaboradores [85];

Finalmente destaca-se que sistema extremamente simples (e pouco oneroso) como este, baseado em complexo de níquel estável, Ni(MeCN)<sub>6</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> e componentes de uso comum como os compostos alquilalumínio e a resina Amberlyst-15 conduza a sistema com comportamento catalítico extremamente interessante em termos de valorização da corrente C<sub>2</sub> de craqueamento de nafta. Os compostos Ni(MeCN)<sub>6</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub> / AlEt<sub>3-x</sub>X<sub>x</sub> / Amberlyst-15 abrem a via de utilização de sais de níquel heterogeneizados por troca iônica em preparação seletiva do buteno-1.

## VI - BIBLIOGRAFIA:

- [1] Parshall, G. W.; *Homogeneous Catalysis, The Applications and Chemistry of Catalysis By Soluble Transition Metal Complexes*, John Wiley & Sons, New York, 1980.
- [2] (a) Schmidt, G.F.; Brookhart, M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 1443.  
(b) Brookhart, M.; Green, M.L.H., *J. Organomet. Chem.*, 1980, 250, 395
- [3] (a) Cossee, P., *J. Catal.*, 1964, 3, 80.  
(b) Arlman, E. J.; Cossee, P., *J. Catal.*, 1964, 3, 99.
- [4] (a) Ivin, K. J.; Rooney, J. J.; Stewart, C. D.; Green, M. L. H.; Mahtab, J.R., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1978, 604.  
(b) Green, M. L. H., *Pure Appl. Chem.*, 1978, 100, 2079.
- [5] Watson, P.L., *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 337.
- [6] Evtt, E.R.; Beyman, R. G., *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101, 3973
- [7] Soto, J.; Steigerwald, M.; Grubbs, R.H., *J. Am. Chem. Soc.*, 1982, 104, 4479.
- [8] Clawson, L.; Soto, J.; Buchwald, S. J.; Steigerwald, M. L.; Grubbs, R. H.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 3377.
- [9] Turner, H. W.; Schrock, R. R.; Fellman, J. D.; Holmes, S. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105, 4942.
- [10] Zambelli, A.; Locatelli, P.; Sacchi, M.C.; Rigamonti, E., *Macromolecules*, 1980, 13, 798.
- [11] Keim, w.; Behr, A.; Roper, M., *Comprehensive Organometallic Chemistry*; Wilkinson, G.; Stone, F. G. A.; Abel, E. W., Eds.; Pergamon: New York, 1982, 52, 371.

- [12] Schrock, R.; McLain, S.; Sancho, J., *Pure Appl. Chem.*, 1980, 52, 729.
- [13] McLain, S. J.; Sancho, J.; Schrock, R. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 5610.
- [14] (a) Grubbs, R. H.; Miyashita, A., *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, 100, 7416.  
(b) Binger, P., *Angew. Chem.*, 1972, 84, 352.
- [15] (a) Grubbs, R. H.; Miyashita, A.; Liu, M.; Burk, P., *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, 100, 2418.  
(b) Grubbs, R. H.; Miyashita, A.; Liu, M.; Burk, P., *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 3863.
- [16] Mc Dermott, J. X.; Wilson, M. E.; Whitesides, G. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 98, 6529.
- [17] Mc Dermott, J. X.; Whitesides, G. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96, 947.
- [18] Mc Dermott, J. X.; Whitesides, G. M.; White, J. F., *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, 98, 6521.
- [19] (a) Biefield, C. G.; Eick, H. A.; Grubbs, R. H., *Inorg. Chem.*, 1973, 12, 2166.  
(b) Cheetham, A. K.; Puddephatt, R. J.; Zalkin, A.; Templeton, D. H.; Templeton, L. K., *Inorg. Chem.*, 1976, 15, 2997.
- [20] (a) Diversi, P.; Ingrosso, G.; Lucherini, A.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1977, 52.  
(b) Evers, J. Th. M.; Mackor, A., *Tetrahedron Lett.*, 1978, 821.
- [21] McLain, S. J.; Wood, C. D.; Schrock, R. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 3519.
- [22] Grubbs, R. H.; Miyashita, A., *J. Organomet. Chem.*, 1978, 161, 371.
- [23] (a) Chappell, S. D.; Cole-Hamilton, D. J., *Polyhedron*, 1982, 1, 739.

- (b) Ryabov, A. D., *Chem. Rev.*, 1990, 90, 403.
- [24] Grubbs, R. H.; Miyashita, A., *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, 100, 1300.
- [25] Ozawa, F.; Yamamoto, A.; Ikariya, T.; Grubbs, R. H., *Organometallics*, 1982, 1, 1481.
- [26] Brown, M. P.; Hollings, A.; Houston, K. J.; Puddephatt, R. J.; Rashidi, M., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1976, 786.
- [27] McKinney, R. J.; Thorn, D. L.; Hoffmann, R.; Stockis, A., *J. Am. Chem. Soc.*, 1981, 103, 2595.
- [28] Hoffmann, R.; Stockis, A., *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 2952.
- [29] Grubbs, R. H.; Miyashita, A., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1977, 864.
- [30] Jolly, P.W.; Wilke, G., *The Organic Chemistry of Nickel*, 1075, 1 e 2, Academic Press, New York.
- [31] Ballard, D. G. H., *J. Polym. Sci.*, 1978, 13, 2191.
- [32] Zhukov, V. I.; Shestat, N. P.; Dyadyunova, M. N.; Shilov, L. A.; Sherlyakov, I. D.; Denilov, R. Kh e Tsuetov, N. S., *Chem. Abstr.*, 83, 193844 (1975); *Izv. Sev. - Kavk, Nauchm. Tsentra Vyssh. Shk., Tekh. Nauki*, 1975, 3, 93 .
- [33] (a) Angelescu, E.; Pirvulescu, I., *Rev Chim. (Bucharest)*, 1969, 20, 521.  
(b) Vernov, P. A.; Lemaev, N. V.; Liakumovich, A. G.; Belov, G. P.; Gustsatyuk, E. V.; Kichigin, V. P., *Chem Abstr.*, 87, 167480 (1977).
- [34] Kinoker, K. S.; Karpasas, M. M.; Zaikov, G. E., *J. Macromol. Sci, Rev. Macromol. Chem. Phys.*, 1987, C27(1), 1.
- [35] Jolly, C.A.; Marynick, D. S., *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 7968.
- [36] (a) Cossee, P., *J. Catal.*, 1964, 3, 80.

- (b) Arlman, E. J., *J. Catal.*, 1964, 3, 89.
- (c) Arlman, E. J.; Cossee, P., *J. Catal.*, 1964, 3, 99.
- [37] Ivin, K. J.; Rooney, J. J.; Stewart, C. D.; Green, M. L.; Mahtab, R., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1978, 604.
- [38] Green, M. L., *Pure Appl. Chem.*, 1978, 50, 27.
- [39] Rodriguez, L. A.; Van Looy, H.M.; Gabant, J.A., *J. Polym. Sci.*, parte A<sub>1</sub>, 1966, 4, 1905, 1917, 1927, 1951, 1971.
- [40] Novaro, O.; Chow, S.; Magnoaut, P., *J. Catal.*, 1976, 41, 91.
- [41] Langer, A. W., *J. Macromol. Sci. Chem.*, 1970, 4, 775.
- [42] Datta, S; Fischer, M. B.; Wreford, S. S., *J. Organomet. Chem.*, 1980, 188, 353.
- [43] Commereuc, D.; Chauvin, Y.; Goullard, J.; Leonard, J.; Andrews, J., *J. Hydrocarbon Process.*, 63 (11), 120 (1984).
- [44] Langer, A. W.; Steger, J. J.; Burkhard, T. J. U.S. Patent 4361714, 1982, *Chem. Abstr.*, 1983, 98, 3515 oz.
- [45] Langer, A. W., U. S. Patent 4377720, *Chem. Abstr.*, 84, 165021 (1976).
- [46] Longi, P.; Greeo, F., Rossi, V., *Chim. Ind.*, 1973, 55, 252.
- [47] Attridge, C. J.; Jackson, R.; Maddock, S. J.; Thompson, D. T., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1973, 4, 132.
- [48] Langer, A. W.; Steger, J. J.; Burkhardt, T. J., U. S. Patent 4361714, 1982; *Chem. Abstr.*, 1983, 98, 3515oz.
- [49] Mel'nikov, V. N.; Matkovskiy, P. E.; Russiyan, L. N.; Bucheva, Z. G., *Kinet. Kat.*, 1988, 29, 124.

[50] Mel'nikov, V. N.; Sycheva, O. A.; Matkovskiy, P. E.; Moreva, T. A.; Chernyh, S. P.; Chekryi, P. S.; Belova, W. N.; Russiyan, L. N., *Khim. Promst.*, (Moscow) 1986, 6, 823.

[51] Mel'nikov, V. N.; Matkovskiy, P. E.; Sycheva, O. A.; Chernyh, S. P.; Chekryi, P. S.; Belova, W. N.; Russiyan, L. N.; Gerasina, M. P., *Khim. Promst.* (Moscow) 1986, 5, 261.

[52] (a) Shiraki, Y.; Kono, S., Japanese Patent 6259225, 1987; *Chem. Abstr.*, 1987, 107, 58489h.

(b) Shiraki, Y.; Kono, S., Japanese Patent 6200430, 1987; *Chem. Abstr.*, 1987, 107, 7812c.

(c) Shiraki, Y.; Kawano, Ah.; Takenchi, K., Eur. Pat. Appl. 241596, 1987; *Chem. Abstr.*, 1988, 108, 56784z.

[53] Kulilo, R. Sh.; Akhmedov, V. M.; Gasanova, R. Z., *Nefteperereab. Neftekhim.*, 1985, 4, 15.

[54] (a) Schrock, R. R.; Sancho, J.; McLain, S., *Pure Appl. Chem.*, 1980, 52, 729 .

(b) Schrock, R. R.; McLain, S.; Sancho, J., *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101, 5451.

[55] McLain, S.J. ; Sancho, J.; Schrock, R. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102, 5610 .

[56] McLain, S. J.; Schrock, R. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, 100, 1315 .

[57] Fellman, J. D.; Rupprecht, G. A.; Schrock, R. R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101, 5099 .

[58] Cramer, R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, 87, 4717.

[59] Feldblyum, V. Sh.; Krotova, L. S.; Leshcheva, A. I.; Kononova, L. D., French Patent 153182 (1972); *Chem. Abstr.*, 76, 153182 (1972).



- [60] Antonov, P. G.; Borunova, N. V.; Anufriev, V. I., *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.*, 1979, 22, 952; *Chem. Abstr.*, 92, 41220 (1980).
- [61] Hata, G., *Chem. Ind. (London)*, 1965, 223.
- [62] Schmidt, F. K.; Ratoviskii, G. V.; Dmitrieva, T. V.; Ivleva, I. N.; Borodko, Yu. G., *J. of Organomet. Chem.*, 1983, 256, 309.
- [63] Speier, G., Hung., *J. Ind. Chem.*, 1975, 3, 449.
- [64] Kurosawa, H.; Asada, N., *Organometallics*, 1983, 2, 251.
- [65] Ikeda, S.; Ozaki, A.; Okawara, M.; Mizoroki, T.; Uchino, M.; Schirakawa, H.; Kawata, N., German Offen. 2412105 (1975); *Chem. Abstr.*, 83, 164864 (1975).
- [66] Rubio, F. C.; Diaz, D. S.; Alvarez, R. A., *Ing. Quim.*, 1980, 12, 83.
- [67] (a) Kettley, A. D. et al., *Inorg. Chem.*, 1967, 6, 657.  
(b) Kawamoto, K.; Imanaka, T.; Terganiashi, S., *Nippon Kagaku Zasshi*, 1970, 91, 39; *Chem. Abstr.*, 72, 99767 (1970).
- [68] Pertici, P.; Vitulli, G., *Tetrahedron Lett.*, 1979, 1897.
- [69] Kitamura, T.; Maruya, K.; Morooka, Y.; Ozaki, A., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1972, 45, 1457.
- [70] Borlow, M. G.; Bryant, M. J.; Haszeldine, R. N.; Mackie, A. G., *J. Organomet. Chem.*, 1970, 21, 215.
- [71] Chekurovskaya, E. D.; Usov, Yu. N.; Kuvshinova, N. I., *Zh. Khim. Abstr.*, 23b, 1205 (1978); *Chem. Abstr.*, 90, 120917 (1970).
- [72] Ziegler, K.; Gellert, H. G.; Hobzkamp, E.; Wilke, G.; Duck, E. W.; Kroll, W. R., *Liebigs Ann. Chem.*, 1960, 629, 172.

- [73] (a) Japanese Kokai, 8250936, 1982; *Chem Abstr.*, 97, 92986 (1982). Le Pennec U.S. Patent 4398049, 1983; *Chem. Abstr.*, 95, 11476 (1981).  
(b) Chauvin, Y.; Commereuc, D.; Leger, G.; Gaillard, J., French Patent 2481950, 1981; *Chem Abstr.*, 96, 104926 (1982).
- [74] Ketley, A. D., French Patent 1499833 (1967); *Chem. Abstr.*, 69, 76596 (1968).
- [75] (a) Wilke, G.; Bogdanovic, B.; *Angew. Chem.*, 1966, 78, 157.  
(b) Bogdanovic, B.; Wilke, G., *Proceedings of VIIth World Petroleum Congress*, México, 1968, 5, 351.  
(c) Farbwerke Hoechst, Neth. Pat. 6612735 (1967); *Chem. Abstr.*, 67, 53608 (1967).
- [76] Neibecker, D.; De Souza, R. F.; Tkatchenko, I., *Actas Simp. Iberoam. Catal.*, 1984, 2, 1501.
- [77] Wilke, G. et al., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1966, 5, 151.
- [78] Bogdanovic, B., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1973, 12, 954.
- [79] De Souza, R. F., *Tese de Doutorado*, Université Paul Sabatier, Toulouse, França (1987).
- [80] Chauvin, J.; Phung, N. H.; Geuchard, N.; Lefebvre, G., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1966, 3223 .
- [81] Da Rosa, R. G., *Tese de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil (1992).
- [82] McClure, J. D.; Barnett, K. W., *J. Organomet. Chem.*, 1974, 80, 385
- [83] (a) Keim, W., *J. Mol. Catal.*, 1989, 52, 19.  
(b) Keim, W. et al., *J. Mol. Catal.*, 1979, 6, 79.
- [84] Keim, W. et al., *J. Mol. Catal.*, 1983, 20, 115.

- [85] (a) Keim, W. et al., *Angew. Chem.*, 1978, 90, 493.  
(b) Keim, W. et al., *Angew. Chem.*, 1983, 95, 505.  
(c) Keim, W., *Chem. Ing. Tech.*, 1984, 56, 850.
- [86] Keim, W.; Kowaldt, F. H., *Compend. Dtech. Ges. Mineraloelwiss Chem.*, 1978, 78, 453; *Chem. Abstr.*, 93, 7580t. (1980)
- [87] Bogdanovic, B., *Adv. Organomet. Chem.*, 1979, 17, 1105.
- [88] Keim, W. et al., *Angew. Chem.*, 1989, 101, 1066.
- [89] De Souza, R. F.; De Souza, M. O.; Lima, H. A. B.; Monteiro, A.L., Patente Brasileira Br 8 904571 (1989).
- [90] Tsutsui, M.; Koyano, T., *J. Polym. Sci.*, 1967, Parte A 1, 681.
- [91] (a) Mason, R. F., U.S. Patent 3676523, (1972); *Chem. Abstr.*, 77, 100710q (1972).  
(b) Mason, R. F., U.S. Patent 3737475, (1973); *Chem. Abstr.*, 79, 11448u (1973).  
(c) Lutz, E. F., U.S. Patent 4528416, (1985); *Chem. Abstr.*, 104, 6317w (1986).  
(d) Beach, D. L.; Harrison, J. J., U.S. Patent 4711969, (1987); *Chem. Abstr.* 108, 77632p (1988).
- [92] Mizoroki, T.; Kawata, N.; Hinata, S.; Maruya, K.; Ozaki, A. "*Catal. Proc. Int. Symp.*", B. Delman and O. Jannes, Eds; Elsevier, Amsterdam, 1975, 319.
- [93] Tanaka, K. et. al, *Kyoto Kogei Seni DaigaKu SenigaKubu, Gakujutsu Hokoku* , 1979, 9, 9 .
- [94] Peuckert, M.; Keim, W., *J. Mol. Catal.*, 1984, 22, 289.
- [95] Gulf Research Co. British Patent 1186610, (1970); *Chem. Abstr.* 73, 76638s (1970); 1186609, (1970); *Chem. Abstr.* 73, 56608c (1970); U.S. Patent 3655809,

(1972); *Chem. Abstr.*, 77, 4836q (1972); 3721719, (1973); *Chem. Abstr.*, 77, 4849u (1972); 3751518, (1973); *Chem. Abstr.*, 79, 91550z (1973).

[96] Turner, A. H., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1983, 60, 623.

[97] (a) Reuben, B.; Wettcoff, H., *J. Chem. Educ.*, 1988, 65, 605.

(b) Keim, W., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1986, 25, 201.

(c) Lutz, E. I., *J. Chem. Educ.*, 1986, 63, 203.

(d) Keim, W., *New J. Chem.*, 1987, 11, 531.

[98] Keim, W. et al., *Organometallics.*, 1986, 5, 2356.

[99] Keim, W.; Kowaldt, F. H., *Compend, Dtech. Ges. Mineraloelwiss Chem.*, 1978, 78, 453; *Chem. Abstr.*, 93, 7580t (1980).

[100] *Shell Petrochemicals*, 1988, 8, 33.

[101] Freitas, E. R.; Gum, C. R., *Chem. Eng. Prog.*, 1975, 75, (1), 73.

[102] Keim, W., U.S. Patent 4435606 (1984); *Chem. Abstr.*, 101, 9089x (1984).

[103] Melnikov, V. M. et al., URSS Patent SU 1211249, (1986); *Chem. Abstr.*, 107, 97342b (1987).

[104] (a) Shiraki, Y.; Komo, S. Japanese Patent 6259225, (1987); *Chem. Abstr.*, 107, 58489h, (1987).

(b) Shiraki, Y.; Kono, S., Japanese Patent 6200430, (1987); *Chem. Abstr.*, 107, 7812c, (1987).

(c) Shiraki, Y.; Kawano, Ah.; Takeuchi, K. Eur. Patent Appl. 241596, (1987); *Chem. Abstr.*, 108, 56784z (1988).

[105] Commereuc, D.; Chauvin, Y.; Gaillard, J.; Léonard, J.; Andrews, J., *Hydrocarbon Processing*, 1984, 11, 118.

[106] Gates, B. C., et al., *Chem. Tech.*, 1983, 13, 46.

- [107] (a) Heitz, W., *Adv. Polym. Sci.*, 1977, 23, 1.  
(b) Kornet, M. J.; Letsinger, R. L., *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, 85, 3045.
- [108] (a) Chauvin, Y.; Commereuc, D.; Dawans, F., *Progress and Polymer Sci.*, 1977, 5 (3-4).  
(b) Commereuc, D.; Martins, G., *Rev. Inst. Fr. Pét.*, 1975, 30(1).  
(c) Dawans, F., *H. Polymers, I.F.P.*, 1977, (01-02).  
(d) Bailor, J. C. Jr., *Cat. Rev. Sci. Eng.*, 1973, 3, 560.  
(e) Pittman, C. V.; Evans, G. O., *Chem. Technol.*, 1973, 3, 560.
- [109] Pomagailo, A. D.; Dyachkovski, F. S., *J. Pol. Sci: Pol. Symp.*, 1980, 68, 97.
- [110] Schuchardt, U.; Dias, F.S.; *J. Mol. Catal.*, 1985, 29, 145.
- [111] (a) Pittman, C. V. et al., *J. Mol. Catal.*, 1977/78, 3, 293.  
(b) Pittman, C. V. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 341.
- [112] (a) Pittman, C. V. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 1742.  
(b) Pittman, C. V. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 1749.
- [113] Pitochelli, A. P., *Son. Exchange Catalysis and Matrix Effects*, Rohm and Hass, 1976.
- [114] (a) Tompkins, E. R., *Anal. Chem.*, 1950, 22, 1352.  
(b) Roberts, T. H.; Willeford, B. R.; Alberty, R. A., *J. Chem. Educ.*, 1952, 29, 545.
- [115] Coppola, G. M., *Synthesis*, 1984, 12, 1021.
- [116] Pittman, C. V.; Evans, G. O., *Chem. Technol.*, 1973, 3, 566.
- [117] Bailar, J.C.; Jr., *Catal. Rev.*, 1974, 10(1), 17.
- [118] Hanson, D. L.; Katzer, J. R.; Gates, B. C.; Schuit, G. C. A., *J. Catal.*, 1974, 32, 205.

- [119] Heinemann, H., *Chem. Technol.*, 1971, 1, 286.
- [120] Legzdins, P.; Rempel, G. L.; Wilkinson, G., *Chem. Comm.*, 1969, 825.
- [121] (a) Lazcano, R. L.; Pedrosa, M. P.; Sabadie, J.; Germain, J. E., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1974, 1129.  
(b) Lazcano, R. L.; Germain, J. E., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1973, 1869.
- [122] Hagg, W. O.; Whitehurst, D. D., *Catalysis I*, J. W. Hightower, Ed., No. Holland Pub. Co., 1973, 29.
- [123] Ford, M. E.; Premez, J. E., *J. Mol. Catal.*, 1983, 19, 99.
- [124] Chang, B. H., *Inorg. Chim. Acta*, 1988, 150, 245.
- [125] Kunin, R. et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 1962, 84, 305.
- [126] Kunin, R. et al., *Ind. e Eng. Chem.*, 1962, 1 (2).
- [127] (a) Bortnick, N. M., U.S. Patent 3, 037.052 (1962).  
(b) Litteral, C. J., U.S. Patent 3, 694.405 (1972).
- [128] Chu, B.; Tan Creti, D. M., *J. Phys. Chem.*, 1967, 71 (6), 1943.
- [129] Bothe, N.; Döscher, F.; Klein, J.; Widdecke, H., *Polymer*, 1979, 20, 850.
- [130] Coppola, G. M., *Synthesis*, 1984, 12, 1021.
- [131] Graven, W. M.; Paton, J. D.; Weller, S. W., *I & E. C. Prod. Res. Develop.*, 1966, 5 (1), 34.
- [132] Uematsu, T. et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1986, 59, 3677.
- [133] Hanson, D. L. et al., *J. Catal.*, 1974, 32, 204.
- [134] Uematsu, T. et al., *J. Catal.*, 1974, 32, 369.

- [135] Shriver, D. F., *The Manipulation of Air Sensitive Compounds*, McGraw Hill, New York, 1969.
- [136] Keeton, M.; Lever, A.B.P.; Ramaswamy, B.S., *Spectrochimica Acta*, 1970, 26A, 2173.
- [137] Libus, W.; Meçik, M.; Strzelecki, H., *Journal of Solution Chemistry*, 1980, 9 (10), 723.
- [138] Suzuki, H.; Ishiguro, S., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1993, 66, 83.
- [139] Sutton, D., *Espetros Electrônicos de los Complejos de los Metales de Transición*, 1975, Ed. Reverté, Barcelona.
- [140] Manch, W.; Fernelius, W.C., *J. of Chem. Educ.*, 1961, 38 (4), 192.
- [141] Sen, A.; Lai, T.; Thomas, R.R., *J. Organomet. Chem.*, 1988, 358, 567.
- [142] Ceder, R.; Müller, J.; Sales, J.; Vidal; Neibecker, D.; Tkatchenko, I., *J. of Mol. Catalysis*, 1991, 68, 23.
- [143] Wyrvalski, C.N., *Tese de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil (a ser defendida em 1993).
- [144] Cai, F.X.; Lepetit, C.; Kemarec, M.; Olivier, D., *J. Mol. Catal.*, 1987, 43, 93.
- [145] De Souza, R. F.; De Souza, M. O.; Monteiro, A. L.; Almeida, L.; Seferin, M., *New J. of Chem.*, 1993, 17 (7).