

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

SÍNTESE DE CORANTES PARA LASER DE TRANSFERÊNCIA PROTÔNICA:
2,5-BIS(2'-BENZAZOLIL)HIDROQUINONA E COMPOSTOS RELACIONADOS

ANDRÉ ARIGONY SOUTO

(Graduado em Química)

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal do Rio Grande do Sul para a obtenção do
título de Mestre em Química.

O trabalho descrito na presente dissertação foi realizado entre março de 1989 e dezembro de 1992, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, sob a orientação do Prof. Dr. Valter Stefani.

OBSERVAÇÃO

Partes deste trabalho foram apresentadas nos seguintes encontros científicos:

Stefani V., Souto A.A., Acuña A.U. & Amat-Guerri F;
Síntese de Corantes Fluorescentes de Transferência Protônica Derivados da 2,5-bis(2'-benzazolil)hidroquinona; 15^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Caxambu - MG - 27-31 de maio, 1992.

Stefani V., Souto A.A., Acuña A.U. & Amat-Guerri F;
Síntesis de Colorantes Fluorescentes con Transferencia Protonica: 2,5-bis(2'-benzazolil)hidroquinonas y compuestos relacionados; 24 Reunion Bienal de la Real Sociedad Española de Química, Malaga - Espanha - 21-24 de setembro, 1992.

O trabalho completo encontra-se em imprensa e deverá aparecer publicado ainda neste ano:

Stefani V., Souto A.A., Acuña A.U. & Amat-Guerri F;
Synthesis of Proton-Transfer Dyes: 2,5-Bis(2'-Benzazolyl)Hydroquinones and Related Compounds, *Dyes and Pigments*, v.20, 1992 (in press).

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Valter Stefani, por sua orientação e por minha iniciação no mundo da pesquisa científica.

Ao Dr. Francisco Amat-Guerri e Dr. Alberto Ulise Acuña por suas fundamentais colaborações com este trabalho.

Ao Dr. Félix Sanchez-Alonso pelas sugestões a este trabalho.

Aos meus colegas do Laboratório de Síntese Orgânica (K-204), especialmente a Cynthia Remor e Adriana Raffin Pohlmann, pelas proveitosas discussões científicas.

Aos colegas e técnicos deste Instituto que de alguma forma, contribuíram para a realiação deste trabalho.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de estudo.

Ao Ministério de Educación y Ciencia (Espanha) e ao C.S.I.C pelo financiamento das análises e trabalhos realizados em Madrid

Aos meus pais, Adélio Aberto Lopes Souto e Elena Arigony Souto pelo apoio emocional.

A Sandra Isabel de Oliveira Ferreira

ÍNDICE

1. Introdução.....	1
1.1. Generalidades.....	1
1.2. Conceitos Gerais: Fluorescência e Fosforescência.....	4
1.3. Corantes Fluorescentes de Transferência Protônica.....	9
1.3.1 Derivados Benzazóis.....	13
1.3.1.1 Derivados Hidroxifenilbenzazóis.....	13
1.3.1.2 Derivados 2,5-bis(2'-benzazolil)hidroquinona.....	17
1.4. Corantes de Laser.....	21
1.4.1 Corante de Laser de Transferência Protônica.....	26
1.5. Objetivo.....	30
1.6. Síntese dos derivados 2-arylbenzazóis.....	32
1.6.1 Síntese dos derivados 2-arylbenzoxazóis.....	32
1.6.2 Síntese dos derivados 2-arylbenzimidazóis.....	37
1.7 Síntese dos derivados 2,5-bis(2'benzazolil)hidroquinona.....	41
2. Parte Teórica.....	43
2.1. Síntese do ácido 2,5-dihidroxitereftálico.....	43
2.2. Síntese dos derivados 2,5-bis(2'benzazolil)hidroquinona.....	46
2.3. Reações de metilação sobre os derivados bisbenzazolilhidroquinônicos.....	61
2.4. Síntese dos derivados ácido: 2-(2'-benzazolil)-2,5-dihidro- xibenzóico e compostos relacionados.....	71
3. Parte experimental.....	87
3.1. Síntese dos derivados 2,5-bis(2'-benzazolil)hidroquinona e compostos relacionados.....	90
Síntese do 2,5-bis(2'-benzoxazolil)hidroquinona 1a.....	90

Síntese do 2,5-bis(2'-benzoxazolil)-4-acetoxifenol 1b e 2,5-bis(2'-benzoxazolil)-1,4-diacetoxibenzeno 1c.....	92
Síntese do 2,5-bis(2'-benzoxazolil)-4-metoxifenol 1d e 2,5-bis(2'-benzoxazolil)-1,4-dimetoxibenzeno 1e.....	94
Síntese do 2,5-bis(2'-benzoxazolil)-4-acetoxi-1-metoxi- benzeno 1f.....	96
Síntese de 2,5-bis(2'-benzimidazolil)hidroquinona 2a.....	97
3.2 Síntese dos derivados ácidos 4(2'-benzazolil)-2,5-dihidroxi- dobenzóico e compostos relacionados.....	99
Síntese do ácido 4-(2'-benzoxazolil)-2,5-dihidroxibenzóico 3a.....	99
Síntese do cloreto 4-(2'-benzoxazolil)-2,5-dihidroxi- benzoíla 3c.....	100
Síntese do 4-(2'-benzoxazolil)-2,5-dihidroxibenzoato de metila 3b.....	101
Síntese do ácido 4-(2'-benzimidazolil)-2,5-dihidroxi- benzóico 4a.....	102
Síntese 4-(2'-benzimidazolil)-2,5-dihidroxibenzoato de metila 4d.....	103
4. Conclusões.....	104
5. Referências.....	107

APÊNDICE A

APÊNDICE B

RESUMO

São relatadas a síntese e a purificação eficientes dos corantes fluorescentes 2,5-bis(2'-benzoxazolil)hidroquinona e 2,5-bis(2'-benzimidazol)hidroquinona nas quantidades necessárias para o trabalho com laser. Adicionalmente, são descritas modificações simples daqueles procedimentos de maneira a obter os compostos monoheterocíclico correspondentes ácido 4-(2'-benzoxazolil)- e 4-(2'-benzimidazolil)-2,5-dihidroxibenzóico. Reações de acetilação e/ou metilação na 2,5-bis(2'-benzoxazolil)hidroquinona renderam os respectivos derivados mono- e dissustituídos que são importantes moléculas-modelo para estudos fotofísicos.

ABSTRACT

The synthesis and efficient purification of the fluorescent dyes 2,5-bis(2'-benzoxazolyl)hydroquinone and 2,5-bis(2'-benzimidazolyl)hydroquinone in the quantities needed for laser work, are reported. Additionally, simple modifications of these procedures are described for obtaining the corresponding monoheterocyclic compounds 4-(2'-benzoxazolyl)- and 4-(2'-benzoxazolyl)-2,5-dihydroxybenzoic acids. Methylation and/or acetylation of 2,5-bis(2'-benzoxazolyl)hydroquinone yielded the respective mono- and disubstituted derivatives, which are important model molecules for the photophysical study of the parent dye.

1. INTRODUÇÃO

1.1 GERANERALIDADES

A pesquisa na química de corantes nos últimos anos tem mudado drasticamente da química tradicional de corantes e pigmentos para a investigação de corantes especiais com aplicações na área da óptico eletrônica.¹⁻²

Tradicionalmente os corantes são utilizados para conferir cor a um substrato, como plásticos, tecidos etc. Desde que o primeiro corante sintético, a mauvaína, foi descoberto acidentalmente pelo químico britânico W. H. Perkin, milhares de corantes já foram sintetizados com essa finalidade.³

Atualmente, os corantes são substâncias mais versáteis e altamente especializadas atuando nos mais variados campos, como laser, dispositivos para cristal líquido, análises quantitativas, sistemas de diagnóstico médico e sistemas de armazenamento de informação.

Em artigo recente⁴ as novas aplicações dos corantes especiais são classificadas de acordo com o seu sistema de elétrons π na estrutura da molécula.

Os corantes podem absorver radiação em diferentes faixas de comprimento de onda (ultravioleta próximo, visível, infravermelho próximo), possuindo um sistema de elétrons π deslocados, e é esse sistema que está envolvido, direta ou indiretamente, na exploração prática de um corante. A alta energia possuída pelos elétrons π conduz à cor, desde que as transições eletrônicas entre orbitais moleculares ocupados e desocupados possam envolver energias dentro da faixa da região visível do espectro (aproximadamen-

te 400-750 nm). Alternativamente, um alto grau de mobilidade dos elétrons pode resultar em interessantes propriedades elétricas, com ou sem a intervenção da luz. Esse sistema também terá uma reatividade no estado fundamental (química) ou no estado excitado (fotoquímica) levando a fenômenos como halocromismo, termocromismo e fotocromismo.

A figura 1 resume as principais aplicações relacionadas ao sistema de elétrons π .

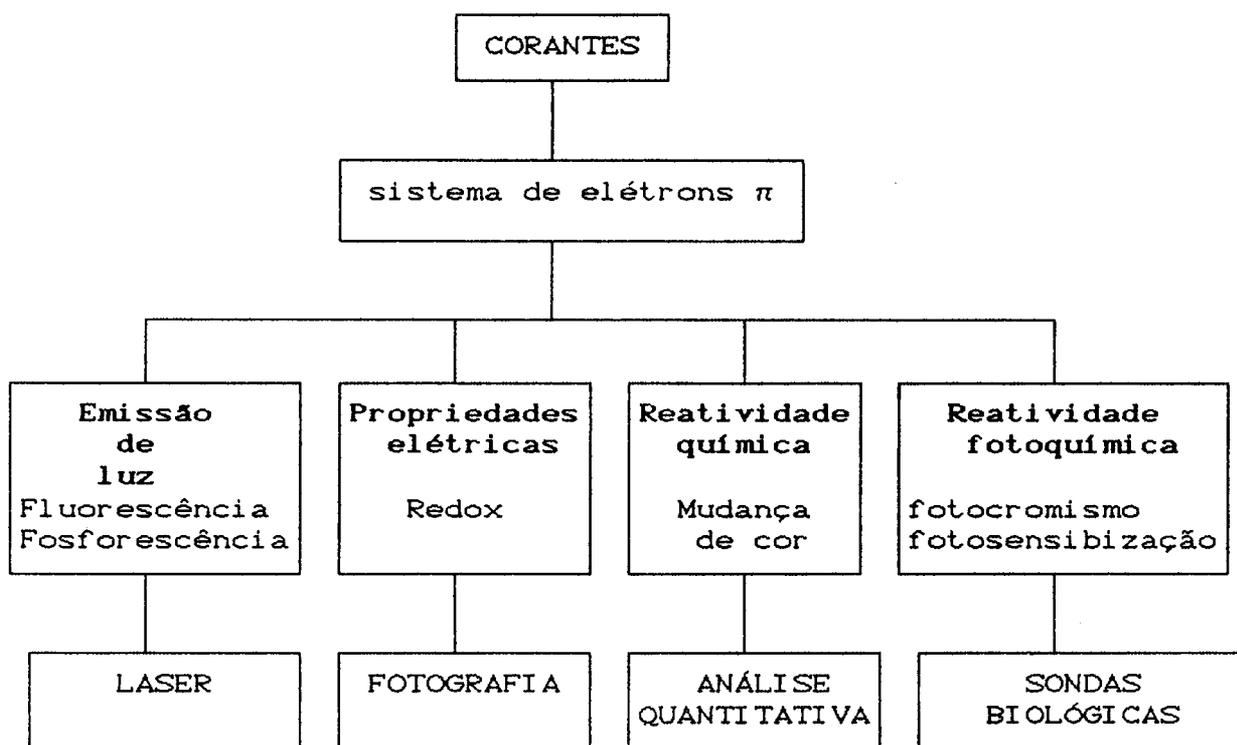


FIGURA:1 - Principais aplicações dos corantes especiais.

O nosso interesse concentra-se na síntese de uma classe especial de corantes fluorescentes, bis-2,5-(2'-benzazolil)hidro-quinonas, que são moléculas fotoestáveis as quais mostram uma fluorescência na faixa do infravermelho próximo e distante, com grande deslocamento de Stokes, originado pela transferência protônica no estado eletronicamente excitado. Esse processo resulta em fototautômero de concentração zero no estado fundamental, e a reação pode gerar emissão estimulada de luz (laser¹) desde que determinados requisitos fotofísicos e cinéticos sejam satisfeitos.

Nas próximas seções desenvolveremos os assuntos mencionados acima.

O termo laser é um acrônimo para *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*.

1.2 CONCEITOS GERAIS: FLUORESCÊNCIA E FOSFORESCÊNCIA

A absorção de radiação no visível ou no ultravioleta por uma molécula resulta em uma mudança do estado fundamental para o estado excitado. O efeito físico dessa absorção é a promoção de um elétron de um orbital de menor energia para um de maior energia. A molécula com o elétron no orbital de maior energia é considerada no estado excitado. Essas transições eletrônicas entre os orbitais são representadas pelas linhas verticais na figura 2.⁵

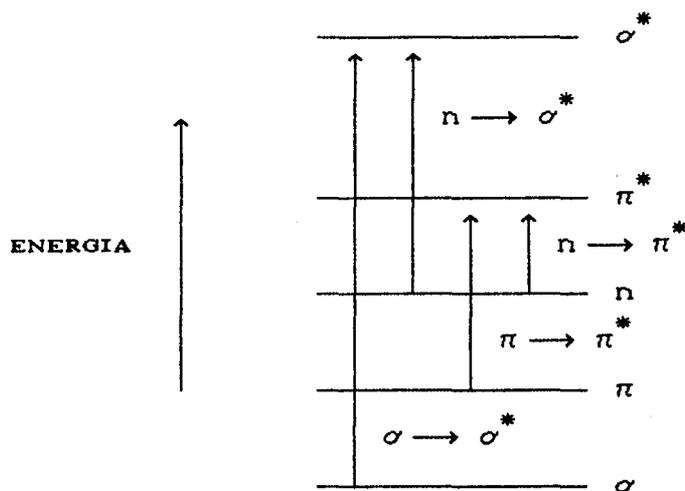


FIGURA: 2 - Níveis dos orbitais moleculares e as possíveis transições eletrônicas

A molécula no estado excitado pode perder a energia absorvida das seguintes maneiras⁶:

- a) Transições sem radiação, tais como: conversão interna ou cruzamento intersistemas macroscopicamente observáveis por formação de calor.
- b) Emissão de radiação: fluorescência e fosforescência.
- c) Reações fotoquímicas.

Os processos do tipo (a) e (b) estão representados esquematicamente no diagrama de Jablonski (fig. 3)

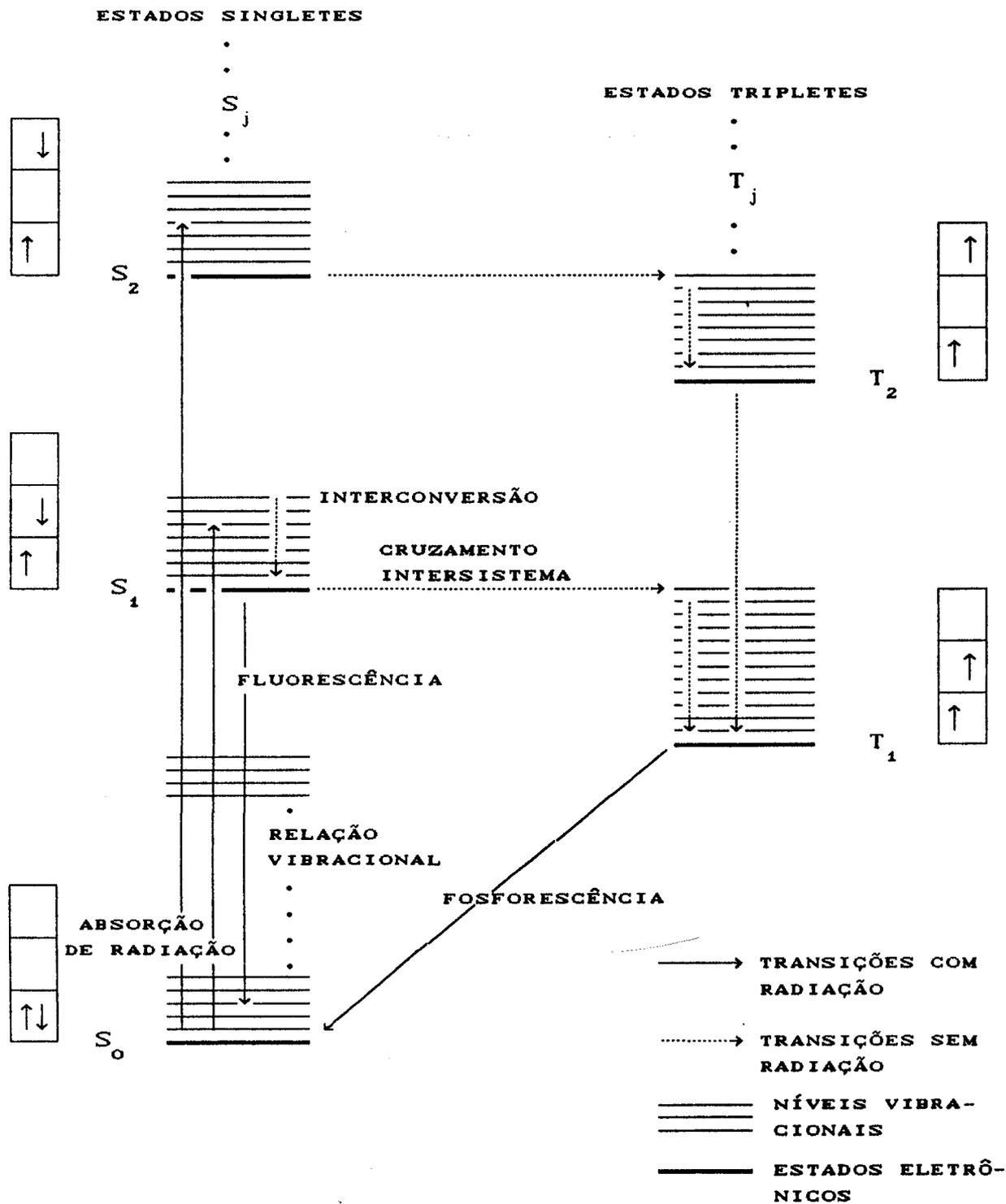


FIGURA: 3 - Diagrama de Jablonski.

No diagrama (fig. 3), as linhas grossas representam os estados eletrônicos genéricos. A molécula no estado fundamental, S_0 , absorve radiação e é promovida ao estado excitado singlete, S_1^2 ou S_2 (ou outro estado de energia mais alta S_j). As transições sem radiação são representadas por linhas pontilhadas. Nos estados excitados singletes, as desativações vibracionais (linhas pontilhadas verticais) levam aos respectivos níveis vibracionais mais baixos. O cruzamento intersistema (linhas pontilhadas horizontais) leva aos estados excitados tripletes³. A emissão de radiação dos níveis vibracionais mais baixos do estado eletronicamente excitado, S_1 , a qualquer nível vibracional do estado fundamental é chamada fluorescência. E a emissão de radiação do estado triplete de mais baixa energia, T_1 , ao estado fundamental é chamado fosforescência.

Com a exceção da fosforescência todos os outros processos de radiação são muito rápidos. A taxa de velocidade dos processos são:

²A multiplicidade de um estado eletronicamente excitado é definida pela expressão, $2S + 1$, onde S é a soma algébrica dos números quânticos de spin de um sistema de elétrons. Os números quânticos vão de $-1/2$ a $+1/2$. No estado excitado singlete S é igual a zero (elétrons emparelhados), logo a multiplicidade é um.

³No estado excitado triplete, S , é igual a um (elétrons desemparelhados), logo a multiplicidade três.

absorção da luz	→	10^{-15} s
relaxação vibracional	→	$\geq 10^{-12}$ s
cruzamento intersistema	→	10^1 a 10^{-5} s
fluorescência	→	10^{-6} a 10^{-9} s
fosforescência	→	10^2 a 10^{-4} s

Reações, como rearranjos, dissociações, dimerização, fotoadição, etc. , geralmente ocorrem no estado excitado triplete porque este possui tempo de vida maior em relação às outras transições.

Como foi mencionado anteriormente, a fluorescência resulta geralmente da transição do nível vibracional mais baixo do estado excitado singlete para vários níveis vibracionais do estado fundamental. Portanto, o espectro de fluorescência em casos ideais é a imagem especular do espectro de absorção (fig. 4a), e quando esse espectro de fluorescência é deslocado para comprimentos de onda maior em relação ao espectro de absorção, temos o deslocamento de Stokes (fig. 4b).

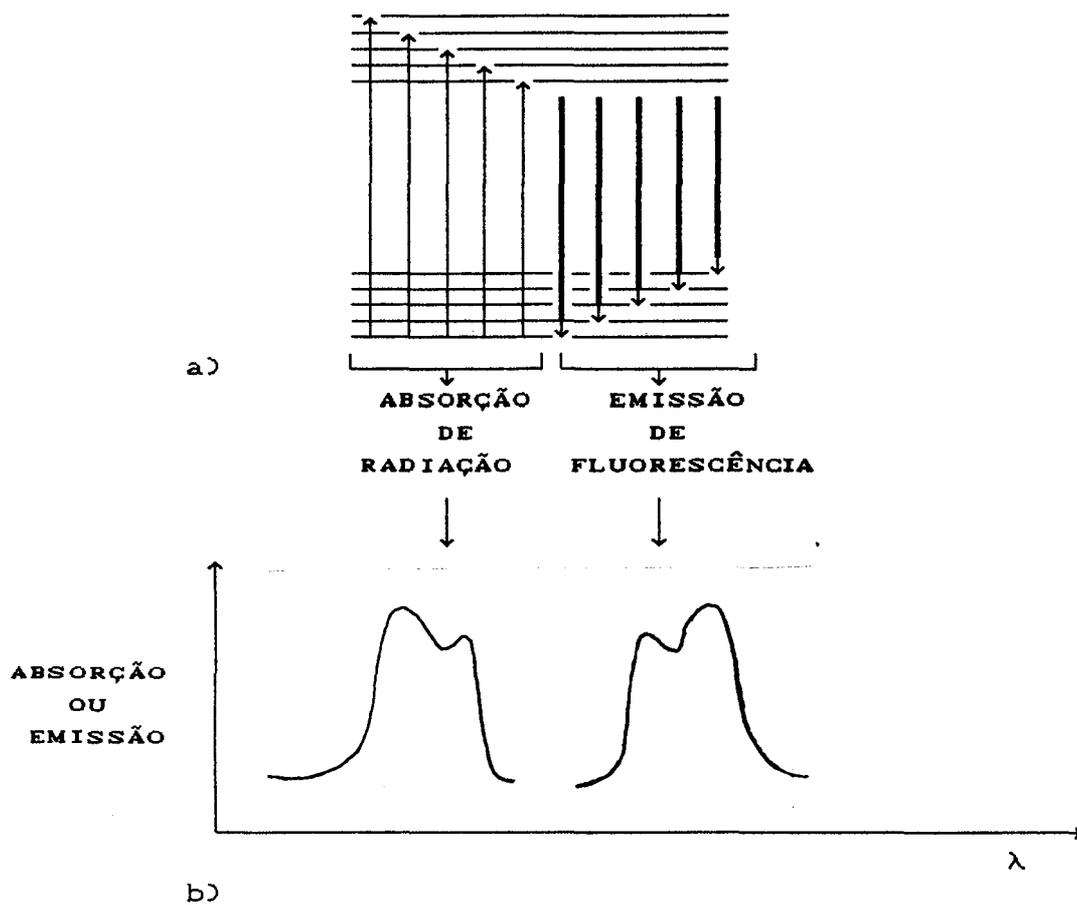


FIGURA: 4 - a) Absorção de radiação e emissão de fluorescência.
 b) Espectros com deslocamento de Stokes

A eficiência da fluorescência é definida pela equação abaixo:

$$\phi_f = \frac{\text{Número de fóton emitido de } S_1}{\text{Número de fóton absorvido}}$$

1.3. Corantes Fluorescentes de Transferência Protônica

São corantes cuja desativação do estado eletronicamente excitado ocorre através de uma reação de transferência protônica intramolecular^{7,8}. Esse mecanismo é responsável por importantes propriedades, tais como:

- grande deslocamento de Stokes
- alta estabilidade fotoquímica
- ausência de fosforescência, isto é a molécula não passa para o estado excitado tripleto.

Essas propriedades do processo de transferência protônica têm uma importância prática nos campos de estabilizadores no ultravioleta, branqueadores ópticos e corantes de laser.⁸

Os corantes que se desativam por esse processo se caracterizam por possuírem nas suas estruturas uma ligação de hidrogênio formada entre um OH de um grupo fenólico e uma carbonila (CO) ou um nitrogênio de um grupo imínico, ou um N-heterocíclico (fig. 5).



FIGURA: 5 - Ligações de hidrogênio em compostos hidroxycarbonílicos e hidroxycarbimínico.

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A importância das reações catalíticas de oligomerização de olefinas determinou o aparecimento de um volume considerável de publicações tratando dos aspectos acadêmicos e tecnológicos destas reações. A presente revisão bibliográfica pretende sistematizar os resultados pertinentes ao trabalho desenvolvido e leva em conta a existência de revisões bibliográficas exaustivas.^{1,2,3}

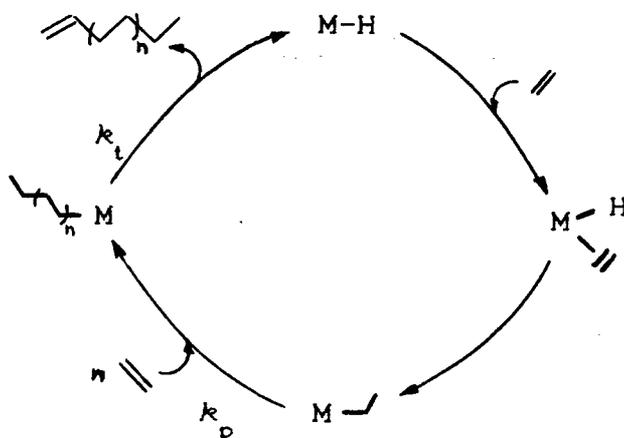
2.1 - Mecanismos de Oligomerização de Olefinas

Dois tipos de mecanismos são propostos para a oligomerização de olefinas catalisada por complexos de metais de transição: um mecanismo tendo um complexo metal-hidreto como intermediário, que é aceito como ocorrendo para a maioria dos sistemas catalíticos de oligomerização de olefinas; e um mecanismo tendo como intermediário um complexo metalacíclico, proposto para reações em que se observa a formação paralela de ciclobutano na oligomerização, ou ainda para explicar a alta seletividade para buteno-1 em alguns sistemas catalíticos de oligomerização de eteno.^{1,3}

2.1.1 - Mecanismo Metal-Hidreto

O esquema 1 mostra o ciclo catalítico para a

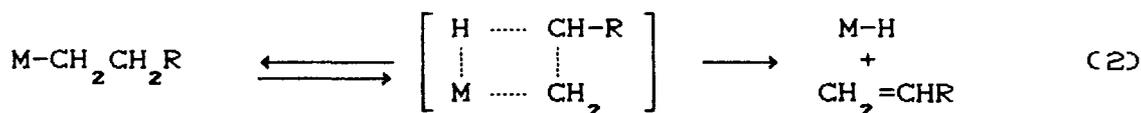
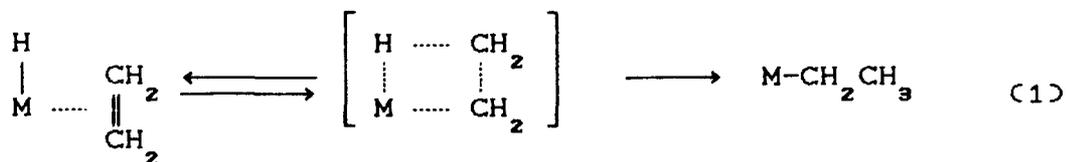
oligomerização do etileno catalisada por um complexo metal-hidreto. Neste esquema é apresentada somente a ligação metal-hidreto do composto organometálico. Os demais ligantes são omitidos para um melhor entendimento da reação.



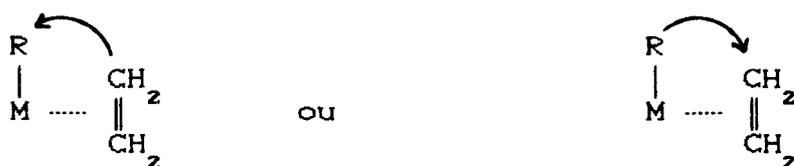
Esquema 1

A etapa inicial do ciclo consiste na coordenação da olefina a um sítio de coordenação livre do metal. Por uma reação de deslocamento-1,2 ocorre a formação de composto metal-etil e novas reações de deslocamento-1,2 levam ao crescimento da cadeia (etapa de propagação). A formação da olefina ocorre por uma β -eliminação (etapa de eliminação) e o metal-hidreto é regenerado.

Propõem-se que no deslocamento-1,2, envolvendo ligação M-H ou M-C e na β -eliminação ocorra formação de um estado de transição de quatro centros, representados respectivamente pelas equações 1 e 2.⁴



A reação de crescimento de cadeia pode ocorrer de duas maneiras:



Ou seja, por uma inserção da olefina ao sítio de coordenação do ligante R ou pela migração deste ligante ao sítio da molécula de olefina coordenada.

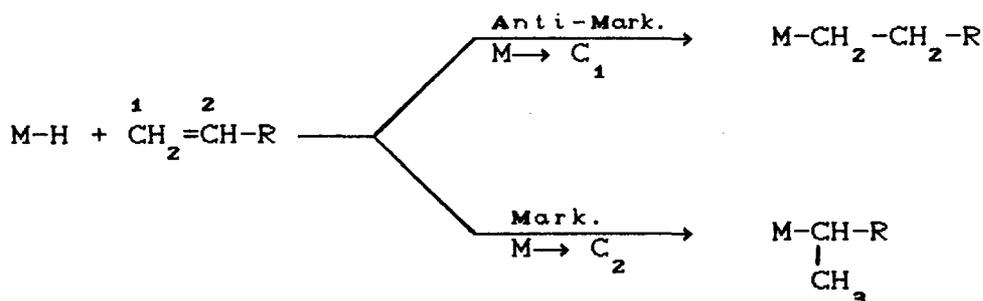
Para o complexo $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Me}$, Calderazzo estudou a estereoquímica dos produtos de inserção do CO, usando ^{13}C , e mostrou que há uma migração cis do metil.⁵

Em nosso caso utilizaremos a denominação de deslocamento-1,2, nome genérico que engloba as duas possibilidades, inserção e migração.

A análise do esquema 1 mostra que três classes de produtos podem ser obtidos considerando a relação entre a velocidade de propagação e a velocidade de eliminação: se $k_p \gg k_t$

teremos a formação de polímeros; se $k_p \cong k_t$ formam-se oligômeros; se $k_p \ll k_t$ haverá predominantemente a dimerização. O tipo de reação que ocorrerá vai depender da natureza do metal, do seu estado de oxidação, da natureza dos ligantes e dos parâmetros de reação. Para metais dos grupos IV a VIB a propagação prevalece (polimerização). Para os metais do grupo VIIIB a β -eliminação é favorecida, observando-se predominantemente dímeros e oligômeros.¹

Para olefinas não simétricas (substituídas) há dois modos de adição a ligação M-H ou M-C, chamados de adição Markownikov, ($M \rightarrow C_2$), e anti-Markownikov, $M \rightarrow C_1$ (esquema 2).

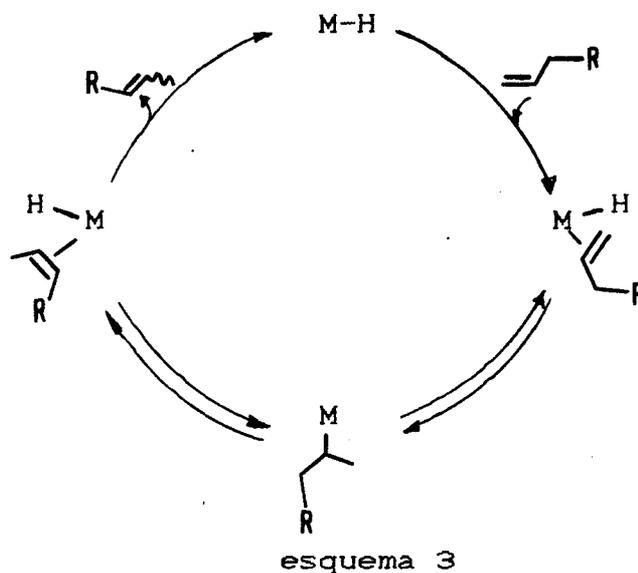


esquema 2

O modo de adição é determinante para a obtenção de produto linear ou ramificado. Para a dimerização do propeno por exemplo, sem isomerização da dupla ligação formada, pode-se esperar seis possíveis isômeros como produtos, sendo suas quantidades relativas determinadas pelo modo de adição.¹

A olefina formada pela adição Markownikov no esquema 2 pode sofrer a β -eliminação de dois modos: pela β -eliminação de um hidrogênio do carbono 1, retornando então a olefina de partida

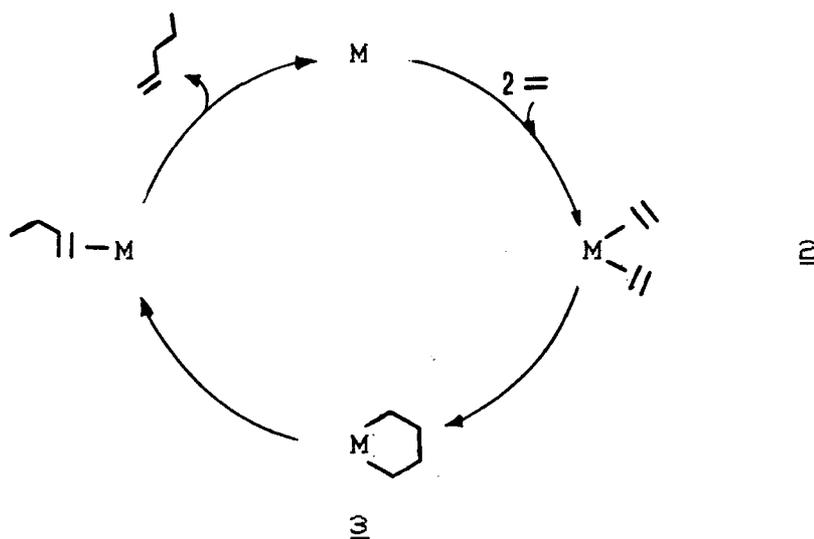
(não produtiva), ou pela β -eliminação de um hidrogênio do carbono 3 levando a uma olefina interna. Ou seja em um mecanismo de oligomerização catalisado por metal-hidreto pode haver, além da oligomerização, concomitantemente à isomerização das olefinas formadas (esquema 3).



Na maioria dos sistemas catalíticos para oligomerização de olefinas os produtos obtidos só podem ser explicados pela isomerização das olefinas obtidas. Devido a facilidade da β -eliminação não se isolou ainda um exemplo inequívoco de complexo metal-alkil-olefina.⁶ Em alguns sistemas, que veremos adiante, pode se observar a ligação metal hidreto pelo acompanhamento da reação por RMN-¹H ou ainda isolar complexos metal-hidreto.

2.1.2 - Mecanismo Metalacíclico

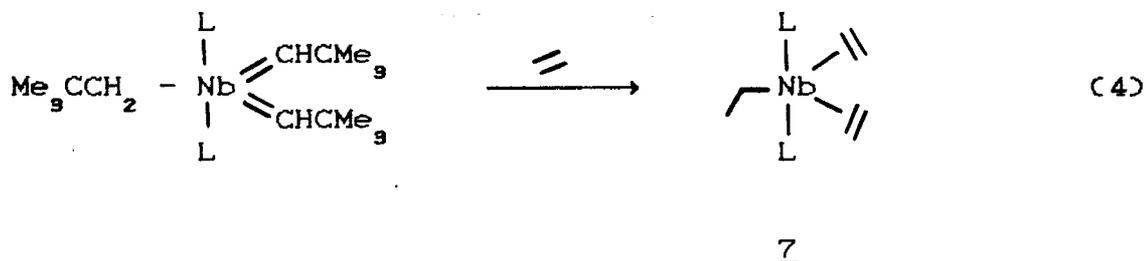
Este mecanismo é baseado num intermediário metalacíclopentano 3. A coordenação de duas olefinas ao metal leva ao complexo bis-olefina-metal 2. O fechamento do anel forma o metalacíclopentano 3, que por deslocamento do hidrogênio do carbono 3 para o carbono 1 forma o dímero e regenera o catalisador (esquema 4).



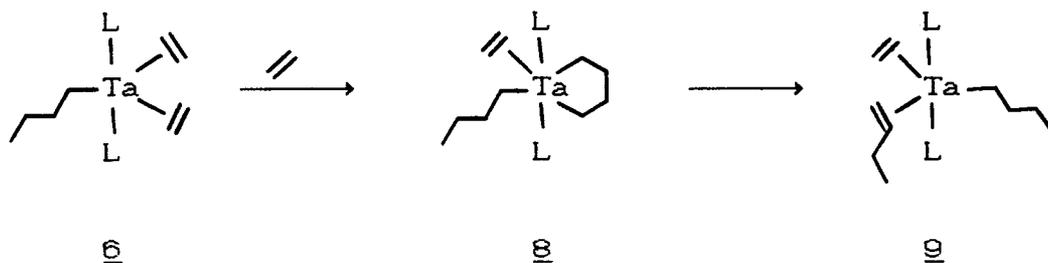
Esquema 4

A reação do complexo $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ com etileno produz buteno-1 e ciclobutano. Estas observações podem ser explicadas pelo equilíbrio do complexo com o metalacíclopentano 4 (esquema 5).⁷

$\text{Nb}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)(\text{CHCMe}_3)_2(\text{PMe}_3)_2$ reage com etileno dando quase que exclusivamente 7 mais os produtos de clivagem (equação 4). O produto 7 pode ser isolado da mistura bem como ser preparado por outras rotas. Sendo que o catalisador de nióbio praticamente não dimeriza o etileno.⁸



A incapacidade de dimerização do sistema a base de nióbio é atribuída a não formação do metalacíclopentano, uma vez que há formação de 7 ao invés de um derivado butil análogo a 6. O mecanismo proposto é mostrado no esquema 6.⁸

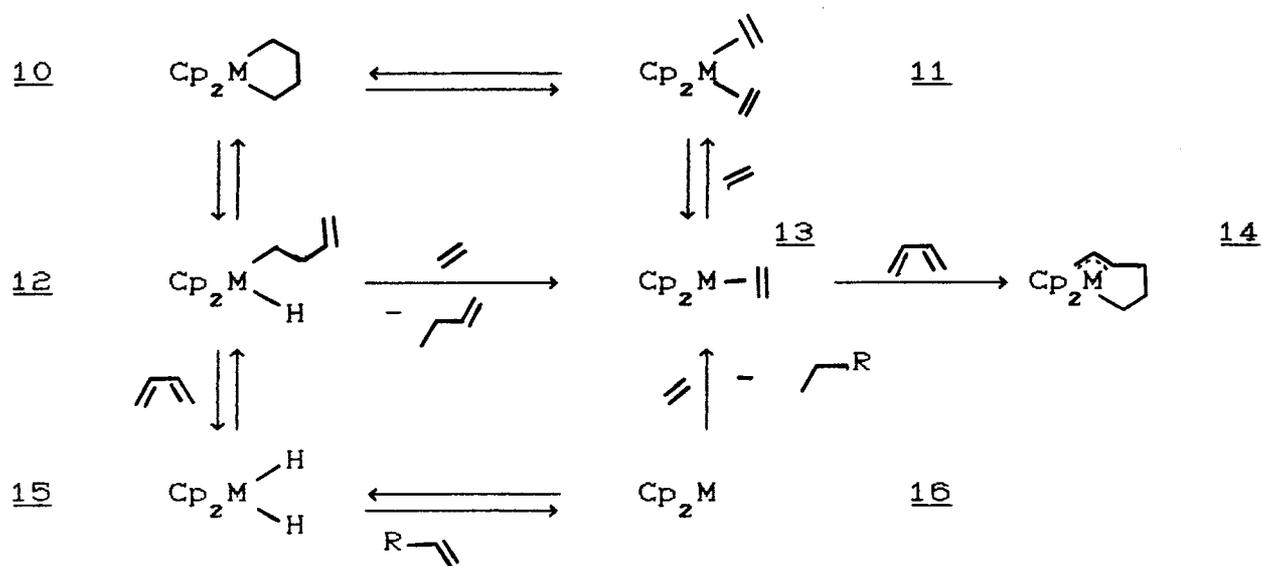


Esquema 6

O complexo metalacíclopentano 8 é formado pela reação de 6 com etileno. Os autores sugerem que é condição necessária mas não suficiente, para a formação do complexo metalacíclico, dois

ligantes etileno e que o ângulo entre os dois sítios de coordenação seja da ordem de 80-90°, mesma ordem que o ângulo C-M-C no complexo metalacíclico resultante (um complexo metalacíclico não pode ser formado de C_2 a menos que L e um etileno troquem de posição).⁸

A validade deste mecanismo pode ser vista também pela dimerização a partir de metalaciclo-pentano (M: a= Zr; b= Hf), esquema 7. Observa-se que inicialmente a reação de zirconaciclo-pentano 10a com etileno produz buteno-1 e etano. Após um certo tempo a conversão cessa e 13a é transformado quantitativamente na espécie inativa 14a. As mesmas observações são feitas para o sistema com háfnio porém com menor reatividade.⁹



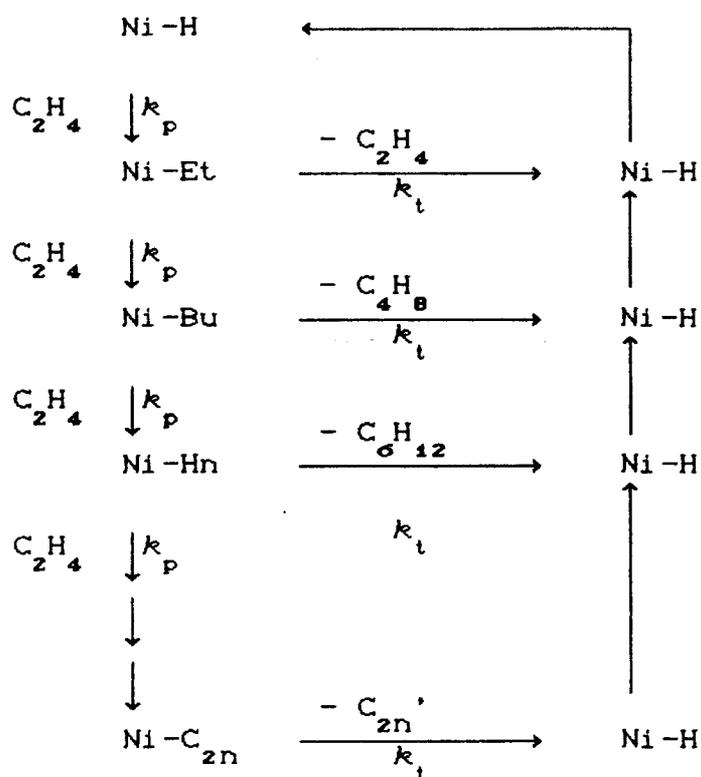
M: a= Zr; b= Hf

Esquema 7

A dimerização do etileno pelo metalaciclo-pentano 10 pode ser explicada em termos de uma sequência de reações envolvendo uma β -eliminação para formar 12, seguido de uma eliminação redutiva formando 13 e buteno-1. A reação de 13 com etileno leva a regeneração de 10 via o intermediário 11. Estas reações consistem no mecanismo descrito no esquema 4 a não ser pelo fato de que no esquema 4 o metalaciclo é intermediário e no esquema 7 o produto de partida. n-Alcanos são formados por competição a partir de uma β -eliminação de 12, liberando butadieno, e formando 15. As olefinas presentes no sistema podem ser hidrogenadas pelo di-hidreto 15 via o intermediário 16, com liberação de n-alcanos e formação de 13.⁹

2.1.3 - Distribuição dos Produtos de Oligomerização do Eteno

A distribuição dos produtos de oligomerização do eteno pode ser avaliada com base no mecanismo de oligomerização. Considerando que a oligomerização ocorra via um mecanismo metal-hidreto e que não ocorra cooligomerização do eteno com as olefinas formadas, as reações possíveis serão (esquema 8) :



Esquema 8

Assim, por exemplo, o complexo Ni-etil, formado pela inserção do etileno ao níquel-hidreto, pode evoluir a níquel-butil por inserção de nova molécula de eteno, ou retornar a níquel-hidreto por uma β -eliminação. Ou seja:

$$k_p [\text{NiH}] [\text{C}_2\text{H}_4] = [\text{NiEt}]k_t + [\text{NiEt}][\text{C}_2\text{H}_4]k_p \quad (5)$$

Reagrupando a equação 5 obtemos:

$$\frac{[\text{NiEt}]}{[\text{NiH}]} = \frac{k_p [\text{C}_2\text{H}_4]}{k_t + k_p [\text{C}_2\text{H}_4]} \quad (6)$$

Onde o segundo termo da equação 6 corresponde à probabilidade de crescimento de cadeia, pois consiste na razão entre a velocidade de propagação e a velocidade total (velocidade de propagação + velocidade de terminação). Esta razão é conhecida como α (equação 7).¹⁰

$$\alpha = \frac{v_p}{v_p + v_t} \quad (7)$$

O mesmo desenvolvimento feito para o níquel-etil, que levou a equação 6, pode ser feito para níquel-butil e níquel-hexil levando a:

$$\frac{[\text{NiBu}]}{[\text{NiEt}]} = \alpha \quad (8)$$

$$\frac{[\text{NiHz}]}{[\text{NiBu}]} = \alpha \quad (9)$$

Ou seja, a relação entre as concentrações de dois complexos níquel-alquil consecutivos corresponderá sempre à probabilidade de um níquel-alquil propagar ou seja, do valor de α (equação 10).

$$\frac{[\text{NiC}_{2n+2}]}{[\text{NiC}_{2n}]} = \alpha \quad (10)$$

Podemos obter a relação de cada níquel-alquil em relação ao níquel-hidreto. Para o níquel-butil, dividindo a equação 8 pela equação 6, obtemos:

$$\frac{[\text{NiBu}]}{[\text{NiH}]} = \alpha^2 \quad (11)$$

Para o níquel-hexil a divisão da equação 9 pela equação 11 leva a:

$$\frac{[\text{NiHz}]}{[\text{NiH}]} = \alpha^3 \quad (12)$$

Pela comparação das equações 6, 11 e 12 podemos verificar que para um níquel-alquil qualquer teremos:

$$\frac{[\text{NiC}_{2n}]}{[\text{NiH}]} = \alpha^n \quad (13)$$

Uma vez que a quantidade de uma olefina formada é proporcional a quantidade do respectivo complexo níquel-alquil (equação 14, onde K é a constante de proporcionalidade) podemos calcular a fração molar de cada produto na distribuição em relação a α .

$$[\text{C}'_{2n}] = K [\text{NiC}_{2n}] = K \alpha^n [\text{NiH}] \quad (14)$$

A fração molar X_n , onde n é o grau de polimerização, será dada por:

$$X_n = \frac{[C_{2n}']}{\sum [C_{2n}']} = \frac{\alpha^n}{\sum \alpha^n} \quad (15)$$

Uma vez que:¹¹

$$\sum \alpha^n = \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad (16)$$

Obtemos a expressão para a distribuição molar dos produtos da oligomerização do etileno em termos de α :

$$X_n = (1-\alpha) \alpha^{n-1} \quad (17)$$

O estudo da distribuição dos produtos em reações que ocorrem com sucessivas adições de monômeros foi desenvolvido por Flory.¹² Mas a distribuição é obtida em termos de fração mássica de produtos e pode ser obtida do mesmo modo que a equação 17, somente substituindo a concentração molar por concentração em massa. Então:

$$W_n = \frac{m (C_{2n}')} {\sum m (C_{2n}')} \quad (18)$$

onde W_n é a fração em massa do produto C_{2n} . E como :¹¹

$$\sum n \alpha^n = \frac{\alpha}{(1-\alpha)^2} \quad (19)$$

obtemos:

$$W_n = (1-\alpha)^2 n \alpha^{n-1} \quad (20)$$

Há ainda uma versão desta equação, desenvolvida por Schulz, que é equivalente a equação 20 para $\alpha \geq 0,5$:¹⁰

$$W_n = (\ln^2 \alpha) P \alpha^P \quad (21)$$

Keim e colaboradores expressam a distribuição de produtos para a oligomerização do etileno em termos do fator β . Onde β corresponde a razão entre a velocidade de terminação e a velocidade de propagação:⁶

$$\beta = \frac{v_t}{v_p} \quad (22)$$

Comparando a equação 22 com a equação 7 vemos que a relação entre α e β é:

$$\alpha = \frac{1}{1 + \beta} \quad (23)$$

Combinando a equação 23 com a equação 17 obtém-se a distribuição molar de produtos em termos de β :

$$X_n = \frac{\beta}{(1+\beta)^n} \quad (24)$$

Na análise dos resultados obtidos no nosso trabalho experimental utilizaremos a equação 24.

Uma vez que Schulz e Flory desenvolveram equações para reações onde haja uma distribuição normal de produtos, como a do esquema 8, esta distribuição é também chamada de distribuição do tipo Schulz-Flory.

2.2 Sistemas Catalíticos para a Oligomerização do Eteno

Há na literatura exemplos de sistemas catalíticos para a oligomerização de olefinas com praticamente todos os metais de transição.³ A obtenção de um sistema catalítico pode ser feita de diversas maneiras:¹³

(i) Formação do catalisador pela reação de um complexo de metal de transição com compostos organometálicos dos grupos I-III A (AlR_3 , RMgX);

(ii) Reação de um complexo de metal de transição com um ácido de Lewis (X_nAlR_m , BF_3);

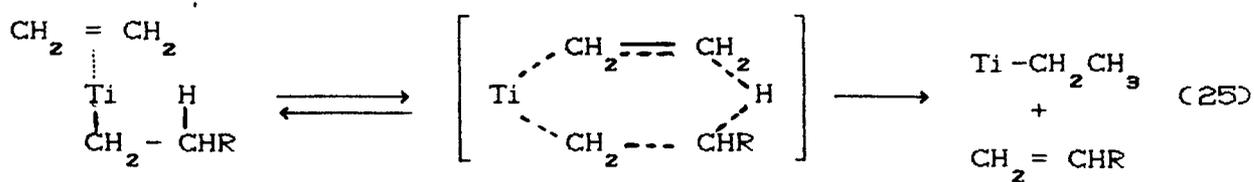
(iii) Adição oxidativa de ácidos orgânicos ou inorgânicos ao complexo de metal de transição formando espécies hidreto;

com R= alquil ou cadeia em crescimento, L= ligante variável e □= sítio de coordenação vacante.

O impulso decisivo no reconhecimento de que o crescimento da cadeia ocorra na ligação M_1-C e não $Al-C$, como se acreditava no início, veio do trabalho de Cosse.¹⁵ A ligação entre titânio, cloro e alumínio foi observada na estrutura de raios-X para alguns complexos de $Ti(III)Al$.¹⁶ A função do composto alquil-alumínio no sistema consiste na alquilação do metal de transição, na sua redução bem como, em catalisadores homogêneos, na estabilização do complexo.¹⁴

No caso do titânio o complexo consiste num octaedro. Por cálculos de orbital molecular mostrou-se que o complexo, com posição de coordenação vacante, é mais estável sob a forma de uma bi-pirâmide trigonal com R em uma posição intermediária entre os dois sítios octaédricos. A estrutura muda para um octaedro somente após a coordenação da olefina.¹⁷

O mecanismo para a oligo/polimerização das olefinas por catalisadores Ziegler-Natta envolve um hidreto-metálico ou um complexo alquil-metal. Ou seja, a olefina é coordenada ao sítio livre, ocorre o deslocamento-1,2 (propagação da cadeia) e a terminação é feita por uma β -eliminação. Quanto à β -eliminação Olivé e Olivé sugeriram que ao invés de ocorrer a β -eliminação com formação de olefina e metal-hidreto ela poderia ocorrer também, pelo menos para o titânio, por um estado de transição de seis membros (equação 25).¹⁸



Para os autores isto é suportado pelo efeito dos ligantes observado experimentalmente. Ligantes eletroaceptores diminuem a densidade eletrônica do metal, aumentando então a sua carga positiva. Com isso há uma polarização das ligações adjacentes, inclusive do hidrogênio β , permitindo então a inclusão deste hidrogênio num estado de transição polar de seis membros e conseqüentemente favorecendo a β -eliminação. Já ligantes eletrodoadores reduziriam a carga positiva do metal. A polarização das ligações seria efetiva somente para o carbono α , favorecendo então um estado de transição de quatro membros e conseqüentemente a propagação da cadeia.¹⁹

De acordo com este mecanismo não há formação de um metal-hidreto como intermediário, e sim a transferência do hidrogênio para a olefina, gerando um grupo alquil ligado ao metal. Uma menor formação de metal-hidreto não pode ser excluída, mas trabalhos teóricos sobre os estados de transição indicam que a transferência do hidrogênio β assistida pela olefina é energeticamente favorecida, pelo menos para alguns catalisadores de titânio.⁴

A maioria dos sistemas catalíticos Ziegler-Natta envolvendo metais de transição dos grupos IV a VIIB consistem em

sistemas a base de titânio.

Os alcóxidos e haletos de titânio são catalisadores muito bem conhecidos para a polimerização de etileno. Mas mudanças nas proporções dos reativos e nas condições experimentais podem levar à formação de oligômeros ou dímeros. Há por exemplo, formação de polímeros para uma razão $AlR_3/Ti(OR)_4 > 20$ e formação de dímeros para $AlR_3/Ti(OR)_4 < 10$. A seletividade em relação a dímeros é alta (90%) e a maior parte dos dímeros consiste em buteno-1 com uma pequena quantidade de buteno-2 cis e trans.²⁰ Já para o sistema $AlEt_3/Ti(O-nBu)_4$ a conversão é máxima para dímeros com uma razão Al/Ti 4:1, e a atividade pode ser aumentada pela adição de trifenilfosfina e fenil-acetileno.²¹

Bestian e Clauss usaram o sistema $MeTiCl_3/MeAlCl_2$ a baixas temperaturas e em solução para oligomerizar o etileno a predominantemente 2-etil- α -olefinas.²²

Através de uma mudança sistemática nas condições de reação e nos ligantes do titânio, Olivé e Olivé obtiveram olefinas na faixa C_6-C_{40} com grupos vinílicos terminais ($CH_2=CH-R$) predominantemente. O sistema $(EtO)_3TiCl/EtAlCl_2$ em tolueno, sob pressão de eteno (12 atm) e temperatura constante, apresentou uma conversão de 13 moles de etileno por litro de solução de reação e por hora.²³

Langer, pela Esso, usou o sistema $TiCl_4/Et_2AlCl$. O etileno é oligomerizado a $-20^\circ C$ com 35 bar de pressão e um produto com distribuição do tipo Schulz-Flory é obtido, com uma quantidade de α -olefinas na fração C_{12-20} de 90%.^{24,25}

Langer determinou as principais variáveis para que um

sistema típico de polimerização fosse capaz de oligomerizar o etileno a α -olefinas lineares. Sendo que as variáveis mais importantes são a composição do catalisador, a concentração de etileno, a temperatura de reação e a solvatação do catalisador.²⁴

As condições para a formação de um catalisador solúvel, pela mistura de $TiCl_4$ com cloreto de alquil-alumínio, devem ser tais que impeçam a decomposição do titânio alquilado para um catalisador heterogêneo reduzido. Se a redução ocorre há formação de polietileno de alto peso molecular. Deve se usar então condições suaves de temperatura e baixas concentrações de catalisador, além de proporções adequadas pois, além da necessidade de um catalisador solúvel, verificou-se que o componente alumínio, após a alquilação do titânio, deve ser um forte ácido de Lewis. Pelo menos então parte do componente de alumínio deve ser $EtAlCl_2$ ou $AlCl_3$. Se após a alquilação do titânio houver somente Et_2AlCl ou $AlEt_3$ há formação de um catalisador heterogêneo.²⁴

Neste sistema, para a obtenção de α -olefinas lineares, é necessário uma alta concentração de eteno, pois a copolimerização com as olefinas formadas pode levar a produtos ramificados. A percentagem varia de 67 a 100% quando a pressão passou de 1 até 35 atm.²⁴

Quanto ao efeito do solvente, Langer observou que um acréscimo na solvatação do catalisador aumenta a atividade deste e diminui o peso molecular do produto formado.²⁴

Resultados semelhantes ao de Langer foram patenteados para sistemas do tipo $Zr(OR)_4 / R_n AlCl_{3-n}$.²⁶

Uma combinação solúvel de $Zr(PhCH_2)_4$ com cloreto de alquil-alumínio conduz a um catalisador que apesar de formar uma pequena quantidade de polímero, produz olefinas lineares com uma atividade significativamente maior que os sistemas de Bestian , Langer e com alcóxidos de zircônio. Os experimentos foram realizados em tolueno, a 40-80°C e com pressões de etileno de até 11 atm. Sendo que a proporção de produtos com cadeia $>C_{20}$ foi no máximo de 5%.²⁷

A melhor atividade foi obtida com o sistema $Zr(PhCH_2)_4 / Et_3Al_2Cl_3$, sendo que a ordem de reatividade para as diferentes espécies de alumínio foi $Et_3Al_2Cl_3 > EtAlCl_2 > Me_3Al_2Cl_3 > Et_2AlCl$.

A tabela 1 mostra outros exemplos de sistemas catalíticos Ziegler-Natta para os metais de transição dos grupos IV-VIIB.

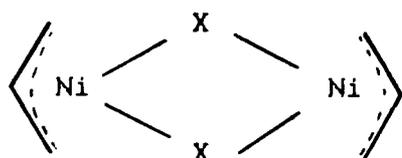
Tabela 1 - Sistemas catalíticos do tipo Ziegler-Natta para os metais de transição dos grupos IV-VIIB

Catalisador	Produtos principais	Ref.
$Ti(OR)_4 / H_2 AlNR_2$	buteno-1	28
$Ti(NMe_2)_4 / AlEt_3$	buteno-1	29
$Zr(OBu)_2 (OC_2H_5)_2 / Et_2 AlCl / PPh_3$	buteno-1, hexeno-1 e octeno-1	30
$Zr(\pi\text{-alil})Br_3 - ZrBzBr_3 / Et_2 AlCl - EtAlCl_2$	butenos e hexenos	31
$VCl_3 / (C^i Bu)_3 Al_2 Cl_3$	butenos e hexenos	32
$Cr(RCOO)_3 / Al(C^i Bu)_3 / H_2 O$	hexeno-1	33
$[(\pi\text{-}C_6H_6)Mo(\pi\text{-}L)Cl]_2 / EtAlCl_2$	butenos	34
$WCl_4 (NHAr)_2 / Et_2 AlCl$	buteno-1	35
Sais de Mn $/ R_m AlCl_n$	butenos	36

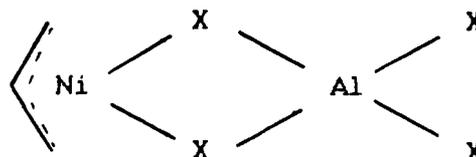
Um grande número de sistemas Ziegler-Natta com metais de transição do grupo VIIIB para a oligomerização de etileno são encontrados na literatura. A maioria dos trabalhos utiliza cobalto e principalmente níquel onde uma grande variedade de compostos são utilizados. As espécies catalíticas formadas *in situ*, por exemplo, pela reação de Ni(II) com $R_{\sigma-x} Al_2 X_x$ são geralmente muito ativas na oligomerização de olefinas.

O sistema haleto de η^3 -alilníquel mais um haleto de alquil-alumínio consiste num dos sistemas mais ativos para a oligomerização de olefinas. Os complexos η^3 -alilníquel, sob forma dimérica 17, foram desenvolvidos por Wilke e ao reagir com o

haleto de alquil-alumínio formam o precursor catalítico 18.⁹⁷



17



18

Em contraste com o complexo na forma dimérica 17, que é pouco ativo, 18 é um catalisador extremamente ativo para a oligomerização de eteno e propeno, bem como a polimerização de butadieno e isomerização de olefinas superiores.¹³

Bogdanovic estudou a influência de fosfinas na oligomerização do etileno para o sistema $\pi\text{-C}_3\text{H}_5\text{NiBr}\cdot\text{PR}_3\text{-Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ a -20°C e 1 bar de etileno. Os resultados obtidos vão de >98% em butenos para fosfinas pequenas (PMe_3), até polietileno para fosfinas volumosas ($\text{P}(\text{tBu})_3$). Segundo o autor o aumento na velocidade de propagação em relação a velocidade de terminação pode ser explicada com base no aumento do efeito estérico da fosfina, assumindo que a reação de terminação ocorra via um intermediário níquel-hidreto penta coordenado. E como a reação de deslocamento-1,2 ocorre por diminuição do número de coordenação, quanto mais volumosa for a fosfina mais a reação de deslocamento-1,2 prevalecerá em relação á reação de terminação.¹³

A tabela 2 mostra alguns sistema Ziegler-Natta ,com metais de transição do grupo VIIIB, ativos para a oligomerização

catalítica do etileno.

Tabela 2 - Sistemas catalíticos do tipo Ziegler-Natta para os metais de transição dos grupos VIIIB

Catalisador	Produtos Principais	Ref.
$\text{FeCl}_2 / \text{R}_3\text{Al}_2\text{X}_3$	butenos	38
$\text{Co}(\text{acac})_2 / \text{BuLi}$	butenos	39
$\text{Co}(\text{acac})_2 / \text{AlEt}_3 - \text{Et}_2\text{AlCl}$	butenos	39
$\text{Co}(\text{acac})_3 / \text{BeEt}_2$	butenos	40
$\text{CoCl}(\text{PPh}_3)_3 / \text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	butenos	41
$\text{RhCl}_3 / \text{LiAlH}_4 / \text{PPh}_3$	butenos	42
$\text{Ni}(\text{acac})_2 / \text{AlEt}_3$	butenos e hexenos	43
$[\text{Ni}(\text{MeCN})_4](\text{BF}_4)_2 / \text{AlEt}_3$	butenos e hexenos	44
$\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(\text{NO})_2 / \text{EtAlCl}_2$	butenos, hexenos e octenos	45
$\text{Ni}(\text{S}_2\text{CNBu})_2 / \text{EtAlCl}_2$	butenos, hexenos e octenos	46
$[\text{PdCl}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2] / \text{Al}_2\text{Cl}_6$	butenos	47

2.2.2 - Catalisadores Não Ziegler-Natta

Os catalisadores do tipo não Ziegler-Natta podem ser definidos como sistemas catalíticos em que não há presença de um agente redutor ou um ácido de Lewis.¹

Quanto aos complexos de metais de transição dos grupos IV-VI, a análise da literatura mostra que não há muitos sistemas catalíticos não Ziegler-Natta para estes metais. Alguns destes

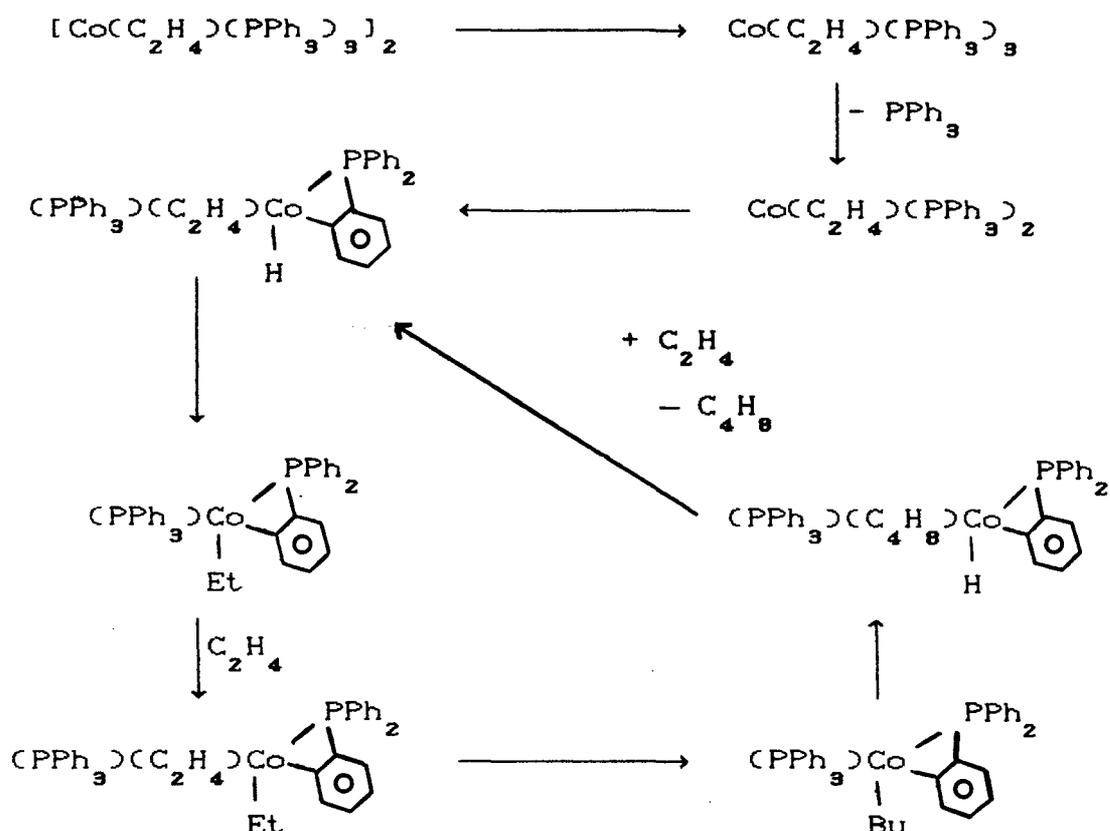
sistemas foram mostrados na seção 2.1.2, que descreve o mecanismo metalacíclopentano, e a tabela 3 mostra outros sistemas catalíticos envolvendo estes metais.

Tabela 3 - Sistemas catalíticos não Ziegler-Natta para os metais de transição dos grupos IV-VIIB

Catalisador	Produtos Principais	Ref
$Ti(OR)_4$	buteno-1, hexenos	47
$M(\eta-C_4H_6)(dmpe)$ (M= Ti, Zr)	butenos, metil-pentenos	48
$MH_3(dmpe)$ (M= Zr, Hf)	butenos	49
$NbPh(cod)_2$	buteno-1	50
$NbH_5(dmpe)_2$	buteno-1	51
$TaCpCl_2(C_4H_8)$	buteno-1	52

Já para o grupo VIIIB há um grande número de sistemas catalíticos ativos em oligomerização do etileno. Alguns exemplos destes sistemas são mostrados a seguir.

Para o complexo bis[(C₂H₄)(PPh₃)₃Co] Speier propôs que a formação do complexo metal-hidreto é feita pela adição oxidativa de uma das fenilas provenientes das trifenilfosfinas ligadas ao cobalto (esquema 9).⁵²



Esquema 9

Cramer fez um estudo cinético da dimerização do etileno catalisada por RhCl_3 , em solução de ácido clorídrico, e mostrou que a formação de buteno não depende somente da concentração de ródio e etileno mas também da concentração de ácido clorídrico. E propôs um mecanismo onde a ativação inicia com a redução do Rh^{III} a Rh^{I} seguida da adição oxidativa do HCl para formar um Rh^{III} -Hidreto.⁵⁹

RuCl_3 em metanol pode oligomerizar etileno, mas com uma

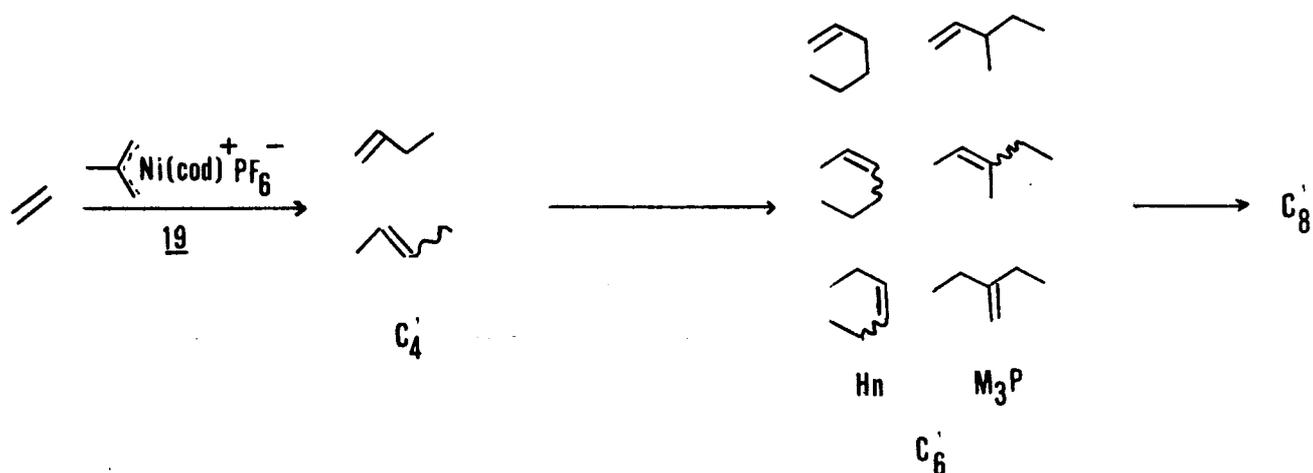
seletividade e atividade pequena, sob condições severas.⁵⁴ O aquecimento de RuCl_3 a 130°C com 500-800 atm e por 10 horas, leva a buteno-2, hexenos e octenos.⁵⁵ A comparação deste catalisador com o similar de ródio (RhCl_3) mostra que o catalisador de rutênio é menos ativo.^{59,55}

O uso de complexos de paládio em oligomerização de etileno é pequeno provavelmente devido a seu alto custo e relativa baixa atividade.³ O cloreto de paládio oligomeriza o etileno a $20-70^\circ\text{C}$ e 1-40 atm com uma seletividade de 90% em butenos.⁵⁶

Cloreto de irídio (IrCl_3) em meio alcoólico pode dimerizar o eteno a 95-99% em buteno-2 e 1-5% de buteno-1.⁵⁵

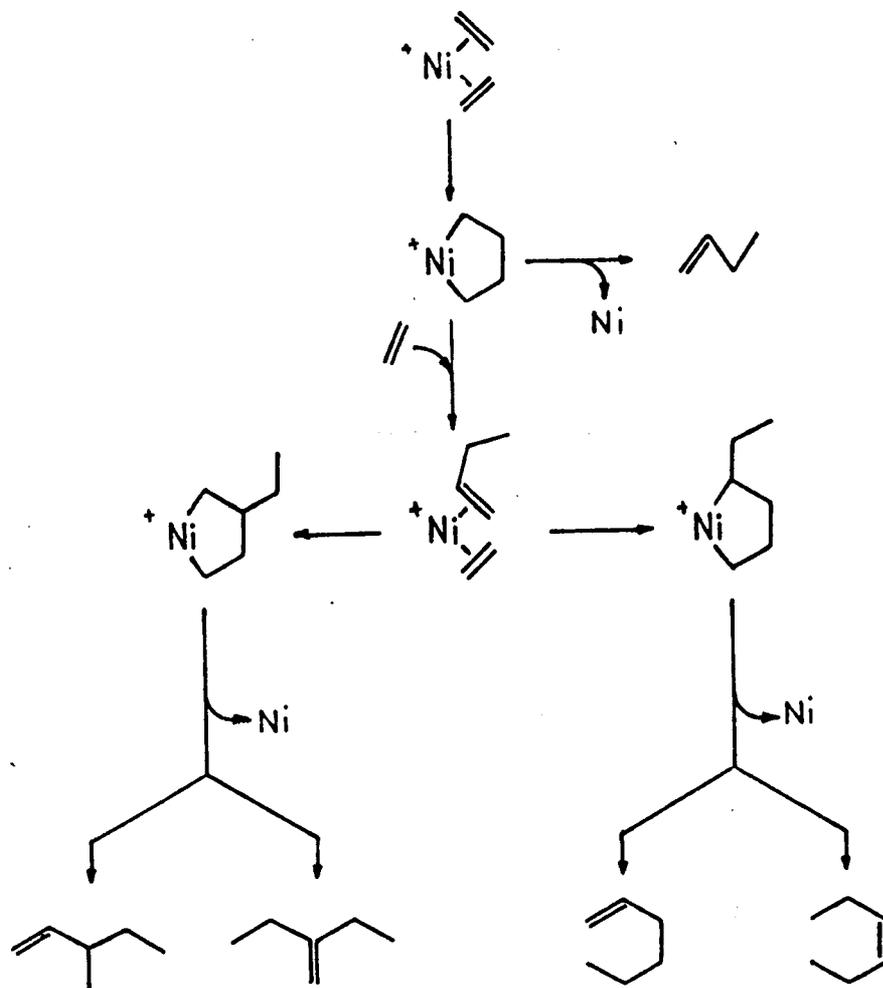
O complexo $\text{H}_2[\text{PtCl}_4]$ catalisa a dimerização do etileno a buteno, mas sob condições reacionais severas (1000 bar, 200°C).⁵⁷

A oligomerização do etileno pelo complexo alil-catiônico 19 produz principalmente butenos e hexenos. . A 10 bar de pressão de eteno e a 20°C obtêm-se frequências de rotação da ordem de 80 s^{-1} , que correspondem a uma produção de 137 kg de olefinas/ grama de níquel/hora. Uma vez que o sistema foi utilizado a pressões baixas a sua frequência de rotação pode ser extrapolada a mais de 3000 s^{-1} , o que corresponde a uma produção horária superior a 5 toneladas de olefinas/grama de níquel. Este sistema consiste, até o momento, no sistema mais ativo para a oligomerização catalítica de eteno.⁵⁸



No domínio da oligomerização de olefinas, atividades mais elevadas que este sistema, foram descritas na dimerização do propeno em presença do sistema $\langle [(\eta^3\text{-alil})\text{NiCl}]_2 + \text{Et}_2\text{AlCl} + \text{PCy}_3 \rangle$. Uma frequência de rotação de 230 s^{-1} foi medida à -55°C e extrapolada à 60000 s^{-1} a temperatura ambiente, mas o sistema provavelmente não é estável nestas condições.⁵⁸

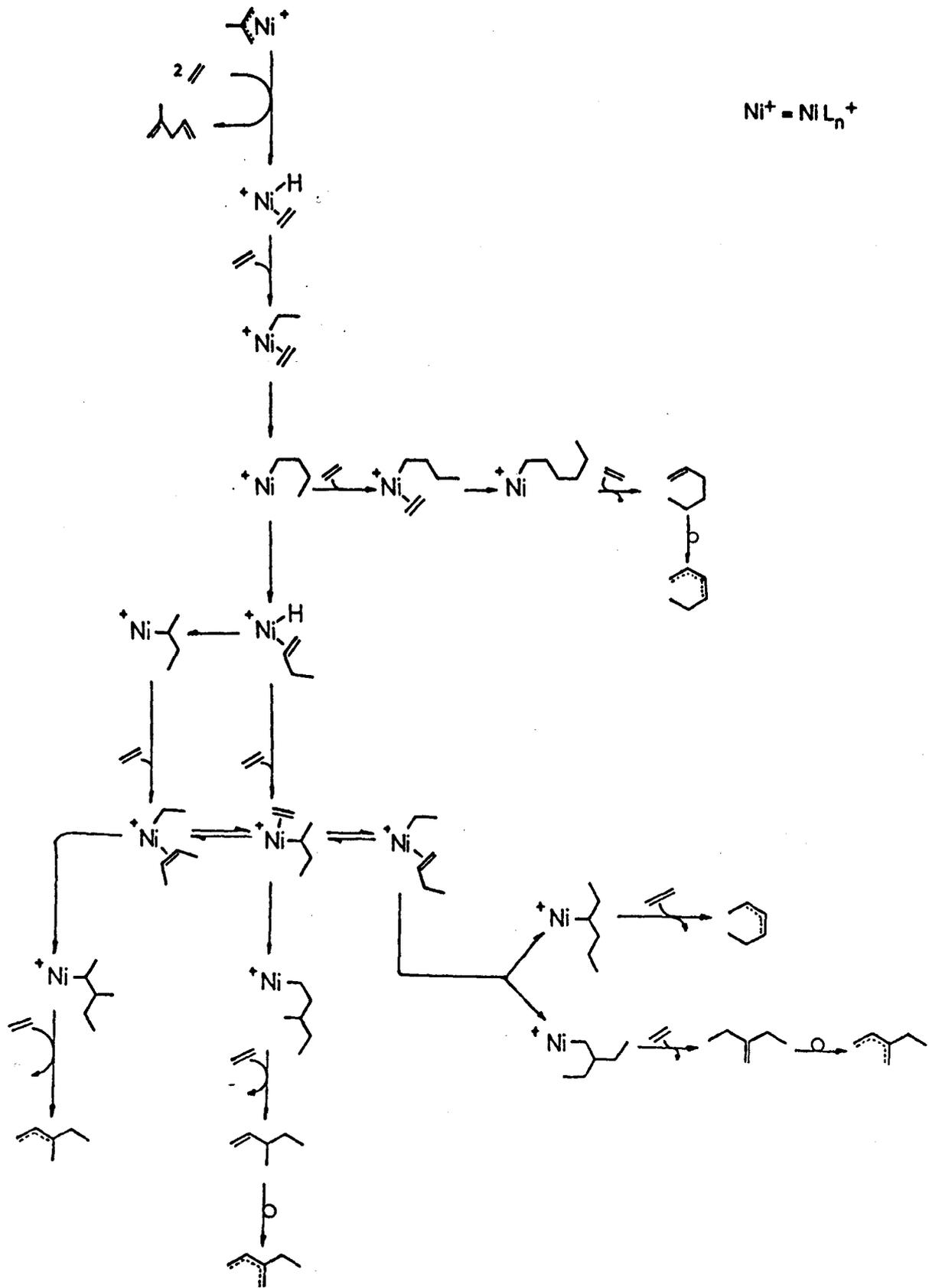
No caso do sistema envolvendo o complexo 19, por exemplo, a determinação do mecanismo de oligomerização pode ser feita pela análise dos produtos obtidos. O mecanismo metalaciclo-pentano (esquema 11) explica a formação de buteno-1 e de algumas olefinas C_6 , mas não explica os produtos principais da reação: buteno-2 trans e cis, que correspondem a 94% da fração, e metil-3-penteno-2 e hexeno-3, que correspondem a aproximadamente 75% da fração C_6 .



Esquema 11

O mecanismo via um hidreto de níquel catiônico (esquema 12) explica a formação de todas olefinas obtidas, pela grande capacidade isomerizante do sistema. Segundo a literatura a adição de fosfinas básicas determina uma diminuição na capacidade isomerizante de complexos H-Ni^+ .⁵⁹ Experimentalmente mostrou-se que para este sistema a adição de fosfinas básicas leva a um aumento nas quantidades de buteno-1 e metileno-3-pentano.⁵⁸

$Ni^+ = NiL_n^+$



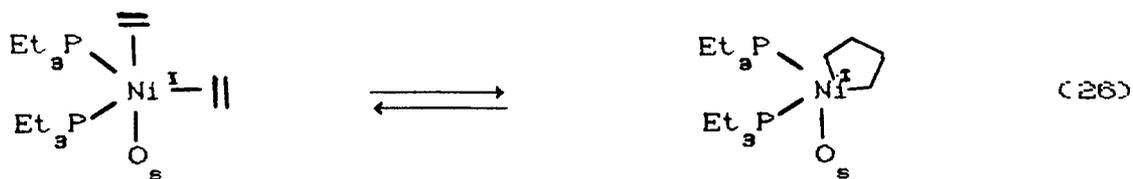
Esquema 12

A introdução seletiva de ligante $L=PEt_3$ na esfera de coordenação de íons $Ni(II)$ suportados em sílica pode levar a dimerização de etileno a 1-buteno com alta seletividade. A espécie pentacoordenada $Ni^I L_4(O_S)$ é inativa para a dimerização do etileno. Enquanto que as espécies quadrado-planar $Ni^I L_2(O_S)_2$ e insaturada $Ni^I L(O_S)_2$ são ativas, estáveis e seletivas na dimerização do etileno. Os melhores resultados obtidos foram com dois ligantes PEt_3 : conversão de 23%, seletividade para o buteno-1 de 95% e frequência de rotação de $0,1s^{-1}$.⁶⁰

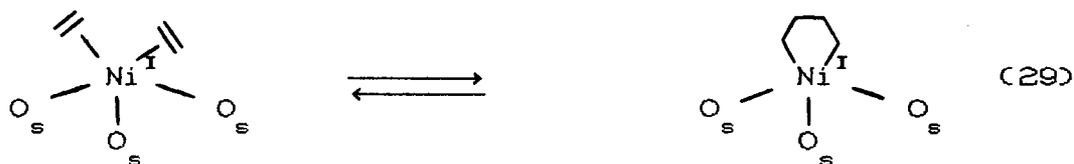
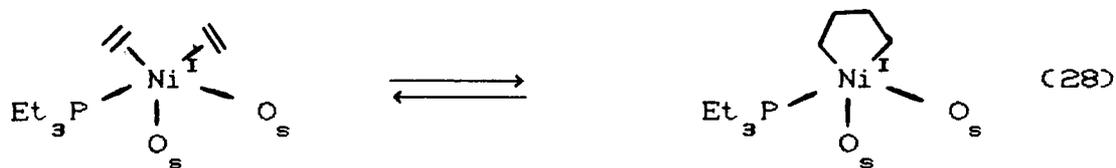
O estudo do mecanismo de dimerização do etileno induzida por estes catalisadores foi realizado por espectroscopia de ressonância paramagnética(EPR).⁶⁰

A adsorção de C_2H_4 sobre $Ni^I(PEt_3)_2(O_S)_2$ a 77 K não apresentou mudanças no espectro de EPR do complexo suportado, mas quando a amostra é aquecida até $25^{\circ}C$, a intensidade do sinal do complexo difenilfosfina imediatamente decresce até desaparecer, enquanto que dois novos sinais simultaneamente aparecem, permanecendo constantes durante várias horas, decrescendo progressivamente até zero no final da reação.⁶⁰

Os autores mostraram que estes dois sinais correspondem aos seguintes equilíbrios:



As mesmas observações foram feitas para os complexos monofosfina-Ni(I) e $\text{Ni}^{\text{I}}(\text{O}_s)_3$, obtendo as seguintes espécies intermediárias.



A partir destas evidências os autores explicam a grande seletividade para buteno-1 pela dimerização via um mecanismo metalacíclopentano. A pequena isomerização observada foi atribuída a possibilidade de formar-se, também, um intermediário alil-metal-hidreto.⁶⁰

A tabela 4 mostra outros exemplos de sistemas catalíticos, com metais de transição do grupo VIIIB, ativos na oligomerização do etileno.

Tabela 4 - Sistemas catalíticos não Ziegler-Natta para os metais de transição do grupo VIIIB

Catalisador	Produtos Principais	Ref
$RuX(\eta^3-C_3H_5)(CO)_3$	butenos	61
$CoH(N_2)(PPh_3)_3$	butenos	62
$Ni(\eta^3-C_5H_7)Cp$	buteno-1, n-hexenos	57
$NiCp_2$	buteno-1	63
$PdCl_2(PPhCN)_2$	buteno-2, n-hexenos	64

2.2.3 Catalisadores Níquel-Quelato

Keim desenvolveu um sistema para a oligomerização de olefinas com complexos organometálicos quadrado-planar a base de níquel com estrutura mostrada na figura 1.⁶

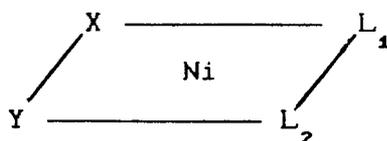
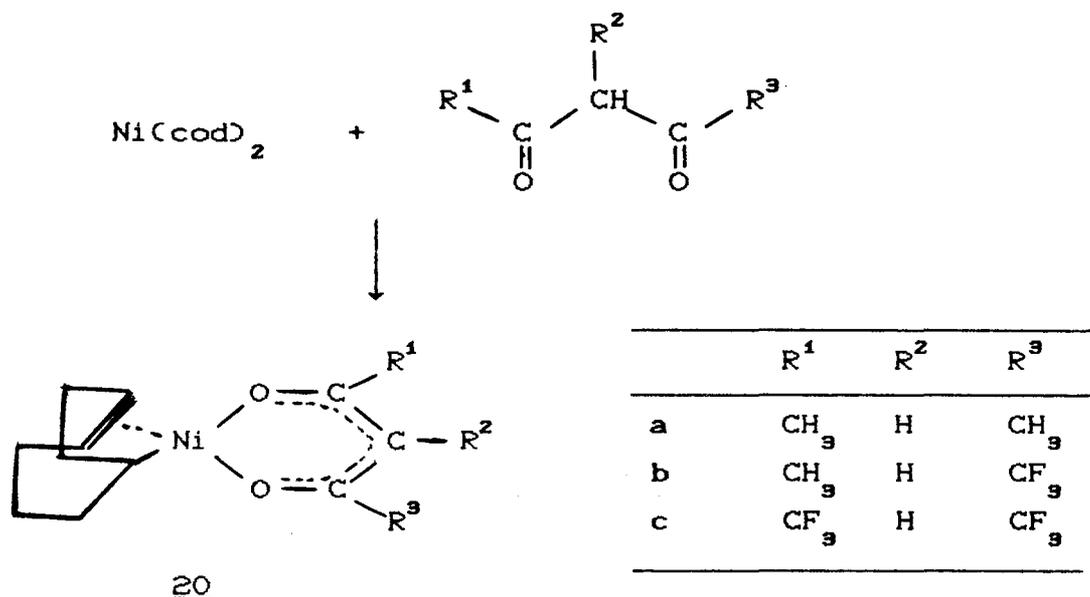


Figura 1 - Modelo para a oligomerização de α -olefinas

Segundo Keim complexos quadrado-planar de níquel apresentam orbitais apropriados para interagir com olefinas do meio.⁶ Sabe-se que ligantes quelatantes favorecem a estrutura quadrado-planar. X e Y foram escolhidos entre ligantes duros e moles. O ligantes L_1 e L_2 devem ser facilmente dissociáveis, provendo então sítios de coordenação vazios para as olefinas serem oligomerizadas. O número de elétrons e o estado de oxidação do metal são dois fatores que influenciam fortemente na determinação do número de coordenação preferido. Baixos números de coordenação são comuns para os metais de transição do fim da tabela periódica, em seus estados de baixa oxidação.⁶

Complexos do tipo 20 foram os compostos inicialmente estudados por Keim (esquema 13).⁶⁵

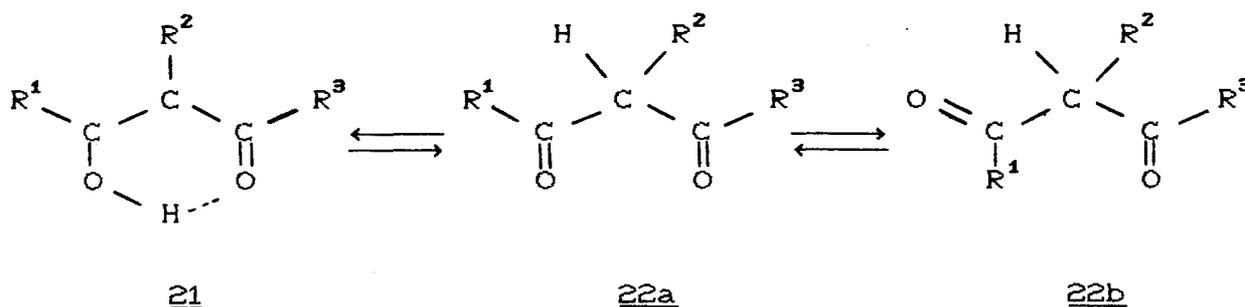


Esquema 13

A oligomerização com complexos do tipo 20 levou as seguintes observações:⁶⁵

- O complexo 20a ($R^1=R^3=CH_3, R^2=H$) é cataliticamente inativo;
- A atividade catalítica é obtida quando há no mínimo um grupo CF_3 presente;
- Os dímeros obtidos apresentam um alto grau de linearidade;
- Adição de grupos R^2 volumosos leva a inativação do sistema;
- A substituição de flúor por cloro leva a inativação pois o $Ni(cod)_2$ decompõem-se na presença do ligante acetil-acetona clorado;

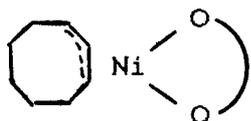
Os experimentos demonstraram que a estabilidade do complexo 20 é um critério essencial para a atividade catalítica. A estabilidade é aumentada se o equilíbrio ceto-enólico do ligante é deslocado para a forma enol 21:⁶⁵



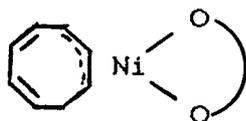
A formação de 21 é favorecida quando R^1 e/ou R^3 é um substituinte eletroceptor (ex. CF_3).^{66, 67} Isto pode ser verificado pela relação direta entre a acidez do dicetonato e a atividade

catalítica do complexo formado.⁶ Grupos R² eletrodadores (ex. CH₃) estabilizam a forma 22a e levam a sistemas inativos.⁶⁵ Já β-dicetonas contendo substituintes R¹ e R³ volumosos (ex. t-C₄H₉) tendem para a forma 22b, que não pode funcionar como um ligante quelato, verificando-se também a inatividade na oligomerização.⁶⁵

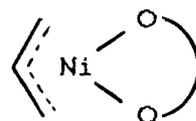
A parte 4-enil no complexo 20 também é importante na obtenção de atividade catalítica. Para este complexo a formação de complexo níquel-hidreto deve se dar com a dissociação do ligante ciclooctadieno.⁶ A reação de 20c com PPh₃ dá o complexo (PPh₃)₂(CF₃COCH-COCF₃)NiH^{68,69}, o qual reage com NaBH₄ convertendo-se no complexo conhecido (PPh₃)₂NiH₃BH₂.⁶ Já os complexos 23, 24 e 25, com parte quelato igual ao complexo 20c, são praticamente inativos na oligomerização de olefinas e não se conseguiu isolar um complexo níquel-hidreto pela adição de PPh₃.⁶



23



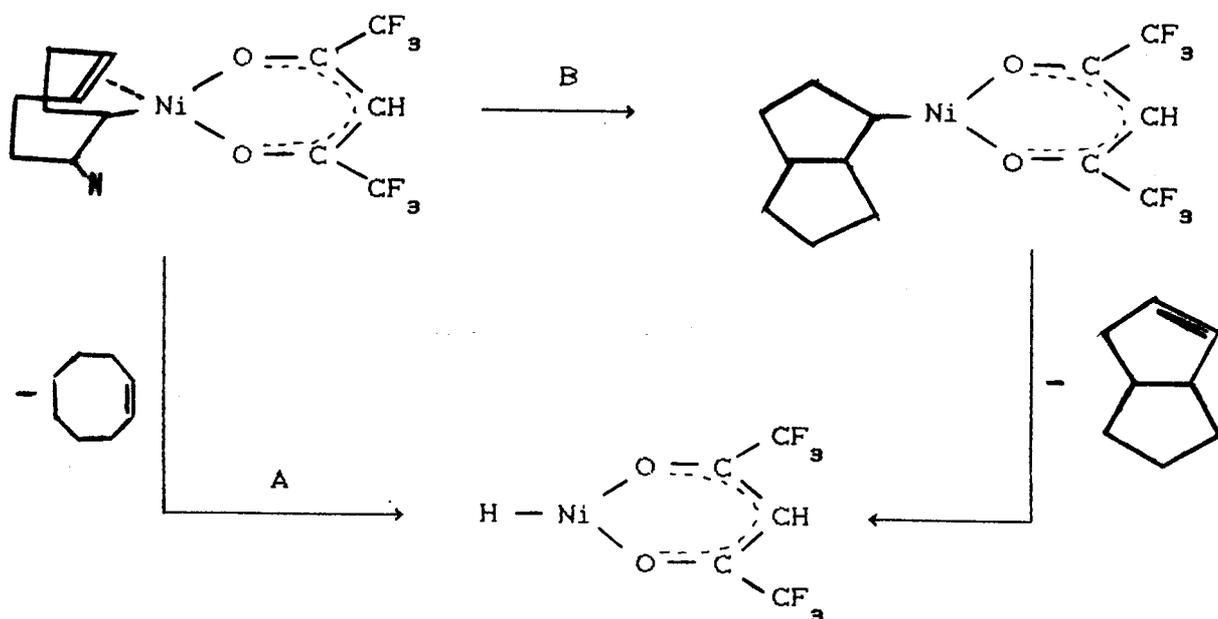
24



25

Estes resultados mostram que a facilidade da formação da ligação Ni-H está relacionada diretamente com a atividade catalítica do sistema. Assim 25 é inativo porque a eliminação do aleno para a formação do níquel-hidreto é desfavorável.⁶

A formação de um complexo do tipo níquel-hidreto a partir do composto 20c pode se dar segundo o esquema 14.



Esquema 14

Há dois caminhos possíveis: eliminação do (cod)ciclo octadieno-1,5 de 20c (caminho A) ou isomerização de 20c para o complexo biciclo-(3,3,0)-octil-2-níquel com subsequente β -eliminação de biciclo(3,3,0)-octeno-2 (bco) (caminho B).⁶⁵

Os resultados mostram que o caminho B tem maior probabilidade de ocorrer. Na oligomerização com o complexo 20c puro, bco é formado quase que exclusivamente, sendo que cod é detectado em pequenas quantidades (<5%). A possibilidade de eliminação de cod e posterior isomerização a bco, na presença do complexo de níquel formado, foi descartada, pois a adição de cod ao sistema não aumenta a quantidade de bco na mistura de oligomerização.⁶⁵

O complexo 22c reage também com α -olefinas como propeno,

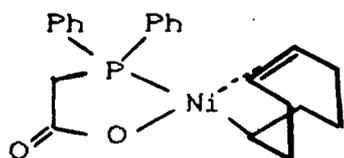
1-buteno, 1-penteno e 1-octeno. A ordem de reatividade já conhecida eteno \gg propeno $>$ 1-buteno \approx 1-octeno se confirma. A tabela 5 mostra os resultados obtidos com buteno-1.⁶⁹ A altas conversões a linearidade baixa, mostrando a co-oligomerização com o buteno-2 formado via isomerização. Mas considerando as varias rotas possíveis a alta linearidade dos dímeros e trímeros é excepcional, uma vez que dímeros lineares só podem ser formados se a adição das olefinas se der somente de modo anti-Markovnikow. A alta seletividade para esta rota deve estar relacionada com as condições estéricas e eletrônicas das vizinhanças do níquel.

Tabela 5 - Oligomerização do buteno-1 com o complexo 20c

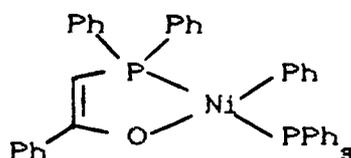
Conversão (%)	Seletividade(%)		Linearidade(%)	
	C ₈	C ₁₂	C ₈	C ₁₂
20	95	5	82	65
40	93	7	73	63
70	87	12	67	50
95	82	17	60	35

O mecanismo via Ni-H é coerente também com ¹H-RMN de 21c com eteno que apresenta um sinal a -16,3 ppm característico de uma ligação Ni-H. Além disso mostra um dublete a 0,6ppm indicando um alquil-níquel.⁶

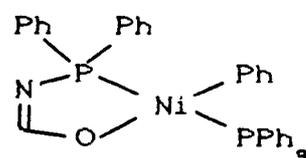
Após o estudo com quelantes em que X=Y=O Keim passou a estudar complexos que contém quelantes P O.^{70,71,72,73} Análise de raio-X confirmou a estrutura quadrado-planar de 1.



26



1



27

Soluções de 1, 26 e 27 com etileno produzem oligômeros com 99% de linearidade contendo >98% de α -olefinas. Estes complexos praticamente não isomerizam a dupla ligação. A formação do complexo níquel-hidreto em 26 se dá como no esquema 14 e em 1 e 27 pela inserção de eteno na ligação Ni-Ph e subsequente β -eliminação com saída de estireno.

Não se isolou ainda complexos hidreto de níquel destes compostos. Mas o mecanismo é suportado pelas seguintes observações: a reação de 27 com etileno, dá um sinal de $^1\text{H-RMN}$ a -15,2 ppm característico de Ni-H e um conjunto de três sinais (0,7; 0,15 e -0,5 ppm) que podem ser atribuídos a grupos alquil-níquel.⁶

A distribuição de oligômeros, nestes sistemas catalíticos, pode ser controlada por parâmetros reacionais como fosfina e pressão inicial. O aumento de pressão leva a diminuição do valor de β enquanto que o aumento da concentração de trifenilfosfina aumenta o valor de β . Quanto a temperatura, praticamente não se observa influência na distribuição dos oligômeros.⁷⁴

A adição equimolecular de fosfinas básicas, como PEt_3 , ao complexo 1 leva a inativação completa do sistema. Devido ao

bloqueio do sítio de coordenação livre por uma forte ligação níquel- PEt_3 . Adição equimolar de ligantes volumosos, como $(\alpha\text{-naftil})_3\text{P}$ leva predominantemente a polietileno de alta densidade. Neste caso as razões estéricas determinam o fato da velocidade de propagação ser muito maior que a de eliminação. Polietileno linear é também obtido usando solventes como hexano, que não dissolve o complexo 1. Considera-se então que a polimerização ocorra no complexo sólido onde a β -eliminação é fortemente prejudicada.⁶

Os complexos desenvolvidos por Keim podem ser divididos em duas partes ligadas ao níquel, uma parte quelato e uma parte não quelato, e a influência destas duas partes pode ser estudada separadamente.

O complexo 26 é sintetizado pela mistura equimolar de $\text{Ni}(\text{cod})_2$ e $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{COOH}$, e é um complexo ativo na oligomerização do etileno.⁷⁰ A troca do ligante quelato por $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ ($n = 2, 3$) leva a sistemas inativos. Mostrando que para o complexo ser ativo é necessário apresentar um quelato de 5 membros.⁷⁴

O efeito da natureza do quelato $\text{P}^{\wedge}\text{O}$ de 5 membros foi estudado por compostos que apresentam mudanças somente na parte quelato (figura 2). Todos os compostos da figura 2 são altamente ativos na oligomerização de etilenos e dão resultados semelhantes em relação a linearidade e quantidade de α -olefinas.⁷⁴

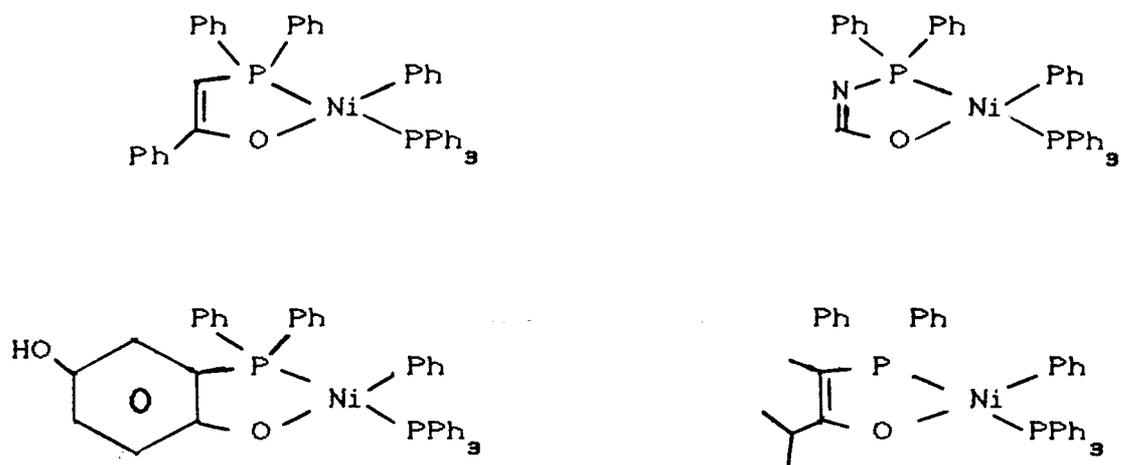


Figura 2 - Complexos com mudanças na parte quelato $P^{\wedge}O$

Quando há mudanças na parte não quelato, da mesma forma que na parte quelato, levam a mudanças muito pequenas quanto a seletividade e linearidade dos produtos obtidos. A figura 3 mostra os complexos em que a parte não quelato foi alterada.⁷⁴

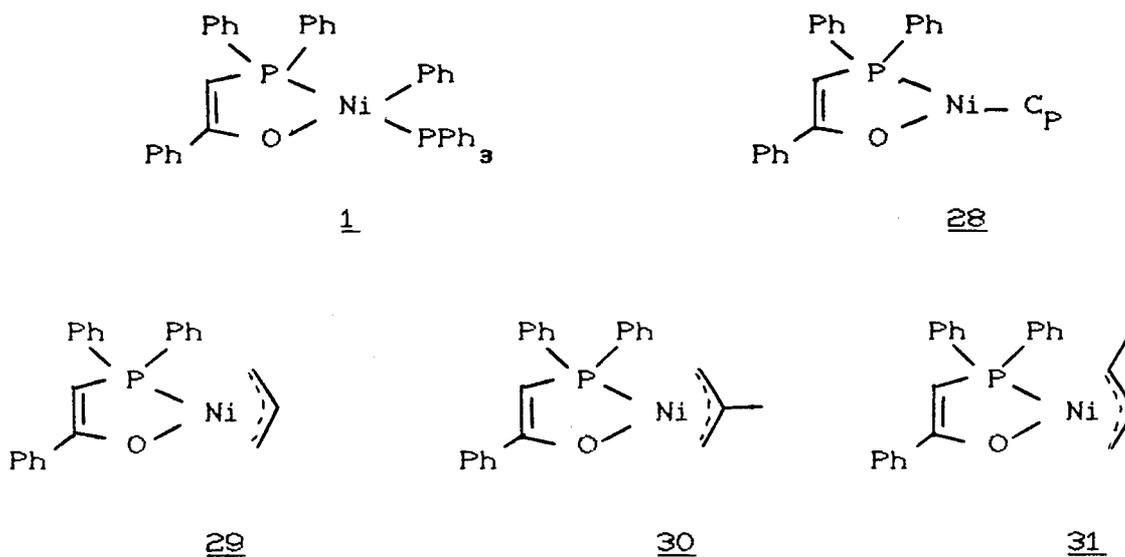
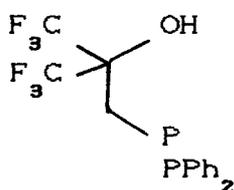


Figura 3 - Complexos com mudanças na parte não quelato.

A grande diferença entre os complexos da figura 3, reside na temperatura em que o complexo começa a ser ativo. O período de indução e a temperatura aumentam na ordem $1 \ll 31 < 30 \cong 29 \ll 28$. São necessárias temperaturas maiores de 120°C e período de indução de mais de 15 minutos para converter 28 em um sistema ativo. Estes resultados podem ser entendidos pela facilidade de formação de níquel-hidreto. O complexo 1 facilmente insere etileno levando ao níquel-hidreto pela eliminação de estireno. Para formar o níquel-hidreto dos complexos 29, 30 e 31 é necessário a eliminação de butadieno ou aleno e no complexo 28 é necessário a eliminação do anel ciclopentadienil.

A maior evidência para um mecanismo níquel-hidreto nestes sistemas vêm da reação de 32 com $\text{Ni}(\text{cod})_2$. Este sistema catalisa a formação de α -olefinas superiores a partir de eteno, com 98% de olefinas lineares sendo que 99% destas olefinas são terminais (α -olefinas). A reação de 32 com $\text{Ni}(\text{cod})_2$, a -10°C , foi acompanhada por $^1\text{H-RMN}$ e observou-se um sinal a $\delta = -23,8$ ppm atribuído a uma espécie níquel-hidreto.⁷⁵

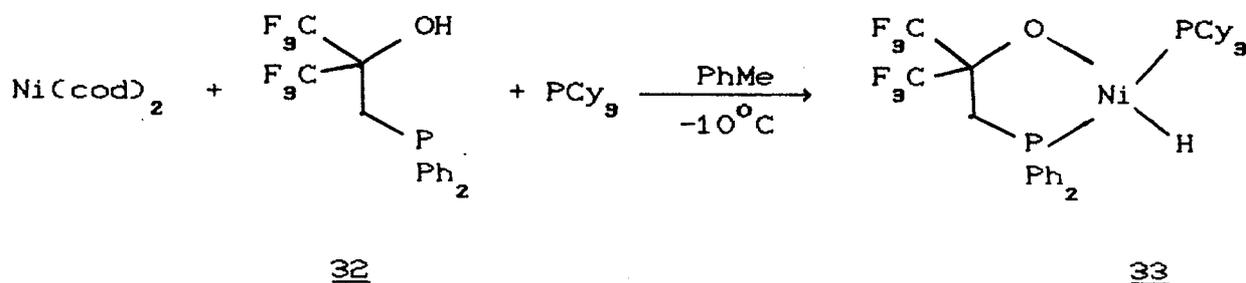


32

Quando eteno é introduzido ao sistema o sinal correspondente ao níquel-hidreto imediatamente desaparece e

aparecem, simultaneamente um conjunto de sinais a $\delta = 0,6$; 1,12 e 1,51 ppm atribuído a complexos níquel-álquil.⁷⁵

Não se conseguiu isolar a espécie níquel-hidreto da reação de 32 com $\text{Ni}(\text{cod})_2$, mas quando esta reação é feita em presença de triciclohexilfosfina se isola o complexo 33 (esquema 15).⁷⁵

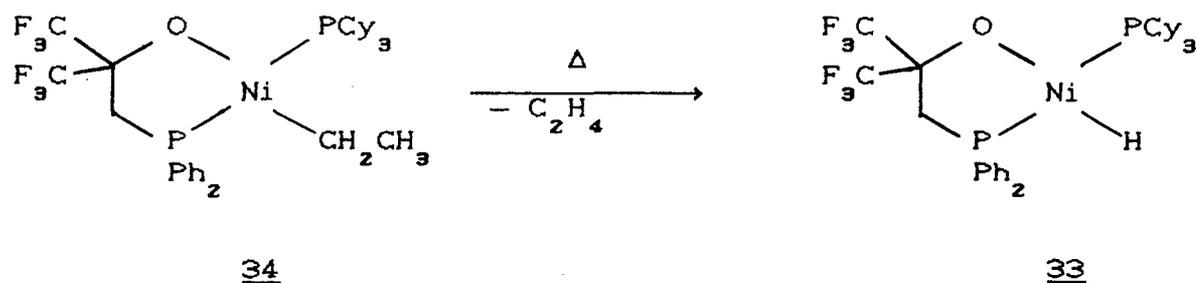


Esquema 15

Por análise de estrutura de raio-X se confirmou a estrutura do complexo 33 que apresenta uma configuração quadrado-planar em volta do níquel. O complexo 33 não catalisa a oligomerização do etileno provavelmente devido ao bloqueio do sítio de coordenação livre pelo PCy_3 .⁷⁵

Da mesma forma que no esquema 16 a uma solução de $\text{Ni}(\text{cod})_2$ /32 foi adicionado eteno a -20°C e posterior adição de PCy_3 levou à formação do complexo 34 que pôde ser isolado.

O aquecimento do complexo 34 a temperatura ambiente levou à perda de eteno, por uma reação de β -eliminação, resultando na formação do complexo 33 (esquema 16).⁷⁵

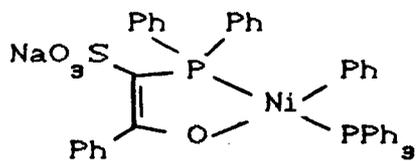


Esquema 16

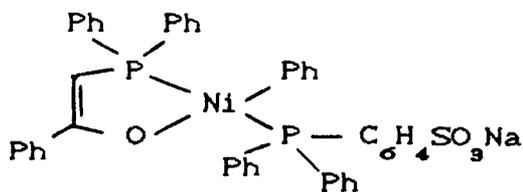
Os compostos 33 e 34 servem como modelos para intermediários de ciclos catalíticos e constituem em um importante suporte para o mecanismo metal-hidreto.

A troca de fósforo por arsênio no complexo 1 leva a um composto similar em que a estrutura de raio-x mostra uma geometria quadrado-plana com um pequeno deslocamento para geometria tetraédrica, provavelmente devido ao maior tamanho do átomo de arsênio. A reação deste composto com eteno leva a oligomerização com >95% de linearidade mas com uma quantidade de α -olefinas menor (60-80%), indicando que o sistema apresenta propriedades isomerizantes.⁷⁴

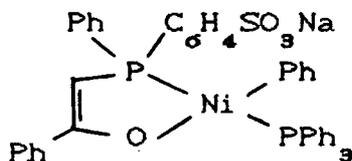
A Gulf patenteou um processo de oligomerização do etileno utilizando um catalisador similar ao complexo 1 (figura 4).⁷⁶⁻⁸³



35



36



37

Figura 4 - Complexos de níquel-ilídeo sulfonados.

A presença de grupo sulfonado induz a solubilidade do composto em solventes polares. Isto permite que a reação catalítica seja feita em duas fases facilitando a separação e remoção dos produtos.

O efeito de vários compostos organoalumínio adicionado ao complexo 35 foi estudado por Kissin e Beach. A adição de AlEt_3 ao sistema desativa completamente o catalisador pela redução a Ni(O) . Haletos de alquilalumínio, como Et_2AlCl e EtAlCl_2 , convertem o complexo de níquel em um catalisador muito ativo para a dimerização a butenos. Alcóxidos de alumínio Et_2AlOEt , EtAl(OEt)_2 e Al(OEt)_3 aumentam a atividade na oligomerização do etileno por um fator de 20-100. A distribuição das α -olefinas (C_4 - C_{40}) segue uma distribuição do tipo Schulz-Flory.⁸⁴

2.3 - Processos Industriais

Apesar do grande número de trabalhos sobre a oligomerização de olefinas em escala de laboratório, poucos sistemas catalíticos são utilizados industrialmente na oligomerização de olefinas. Os mais importantes, e que serão descritos nesta revisão bibliográfica, são os processos Alfabutol e Dimersol do Instituto Francês do Petróleo e o processo Shop da Shell.

2.3.1 - Alfabutol ⁸⁵

Este processo consiste na dimerização seletiva do etileno a buteno-1 e foi desenvolvido pelo Instituto Francês do Petróleo (IFP). O processo usa um catalisador homogêneo a base de Ti(IV) onde reagente, produtos e catalisador estão na mesma fase líquida.

A não isomerização do buteno-1 formado, bem como a formação de pequenas quantidades de n-butano e butadieno, que reage com o etileno para dar hexadieno, indica uma dimerização por um mecanismo metalaciclopentano. A tabela 6 mostra a quantidade dos subprodutos da reação.

Tabela 6- Quantidade de outros componentes no produto

Produto	Concentração (ppm, peso)
Buteno-2(C+T)	< 200
Isobuteno	< 5
Butadieno-(1,3+1,2)	< 5
n-Butano + Isobutano	< 1500
Acetilênicos	< 5
Etileno	1%
Hexenos, ppm	< 1000

O buteno-1 não dimeriza mas pode reagir com o etileno dando trimeros pelo mesmo mecanismo envolvendo um intermediário metalaçíclico. Como a constante de velocidade da reação principal (k_{22}) é muito maior que a constante de velocidade da reação de trimerização (k_{24}), é possível minimizá-la ajustando a conversão de eteno (figura 5).

Os catalisadores do tipo Ziegler-Natta a base de titânio são conhecidos pela sua capacidade de polimerizar o etileno a material de alto peso molecular. Esta reação é inibida no sistema catalítico Alfabutol pela adição de agentes que estabilizam o complexo Ti(IV).

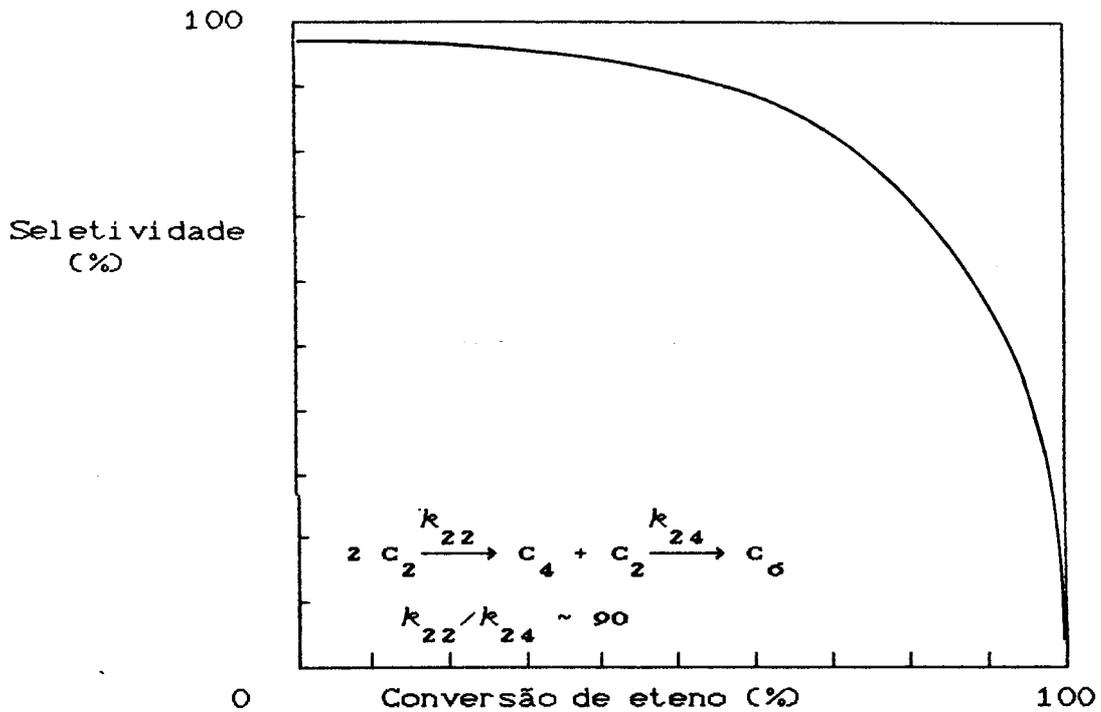


Figura 5 - Seletividade para buteno-1 versus conversão de eteno

2.3.3.1 - Descrição do Processo

O processo é caracterizado por:

- Baixas temperaturas de operação (50 a 60°C), sem necessidade de aquecimento para iniciar a reação;
- Pressões de operação baixas, suficientes somente para manter os reagentes em fase líquida;
- Não há consumo de solvente;
- Não requer material sofisticado.

A figura 6 mostra o diagrama do processo. O eteno, em fase gasosa, é introduzido para o reator. A dimerização ocorre em

fase líquida com a adição contínua de catalisador à solução do reator. O calor é removido por um sistema de refrigeração clássico com ar ou água fria. O produto é retirado pela base do reator contendo o catalisador utilizado. O catalisador é então removido do efluente, e os hidrocarbonetos vão para uma coluna de separação. Nesta seção o eteno não convertido é reciclado para o reator e uma segunda coluna separa buteno-1 no topo e os oligômeros (predominantemente C_6) na base.

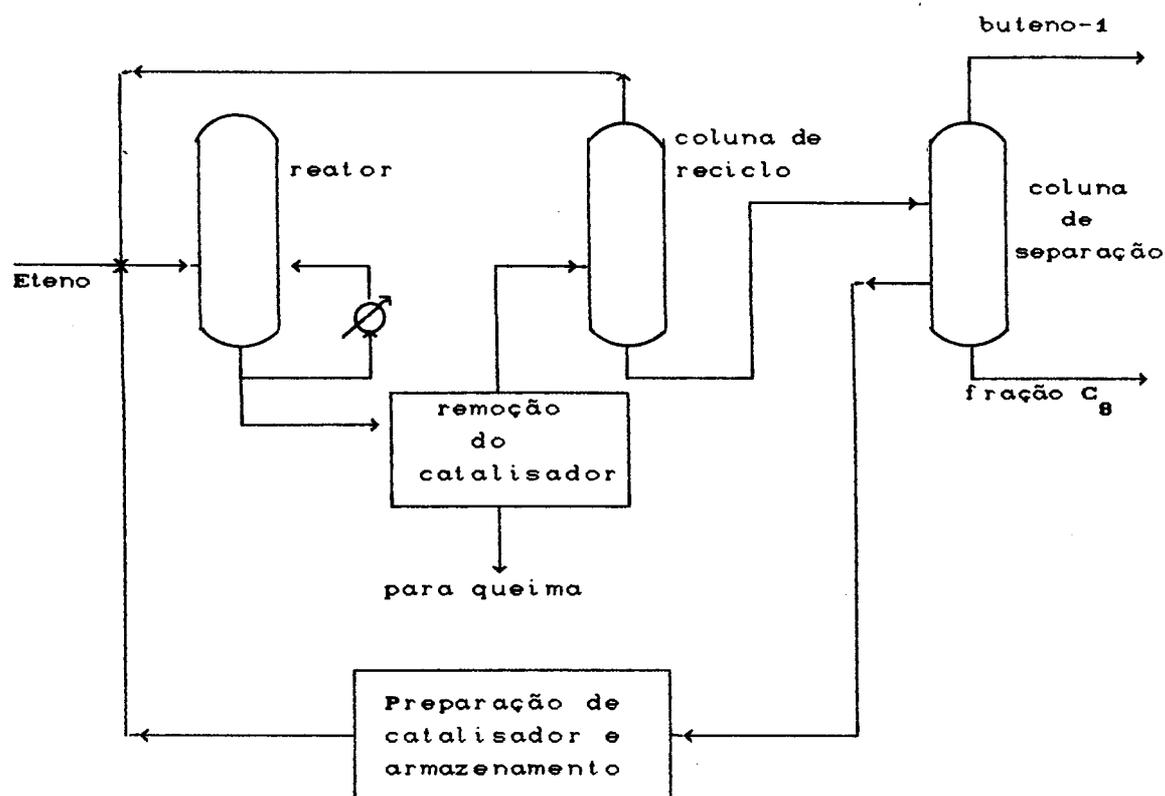


Figura 6 - Diagrama do Processo Alfabutol

2.3.1.2 - Alfabutol versus produção convencional de buteno-1

A produção convencional de buteno-1 através da fração C_4 do cracking térmico é descrita na figura 7. Butadieno e isobutano

apresentam ponto de ebulição muito próximos ao buteno-1 (buteno-1 = $-6,3^{\circ}\text{C}$; isobutano= $-6,9^{\circ}\text{C}$ e butadieno-1,3= $-4,4^{\circ}\text{C}$). A separação por superfracionamento não é possível e eles devem ser separados por métodos químicos (processo de multiestágio MTBE e hidrogenação seletiva).

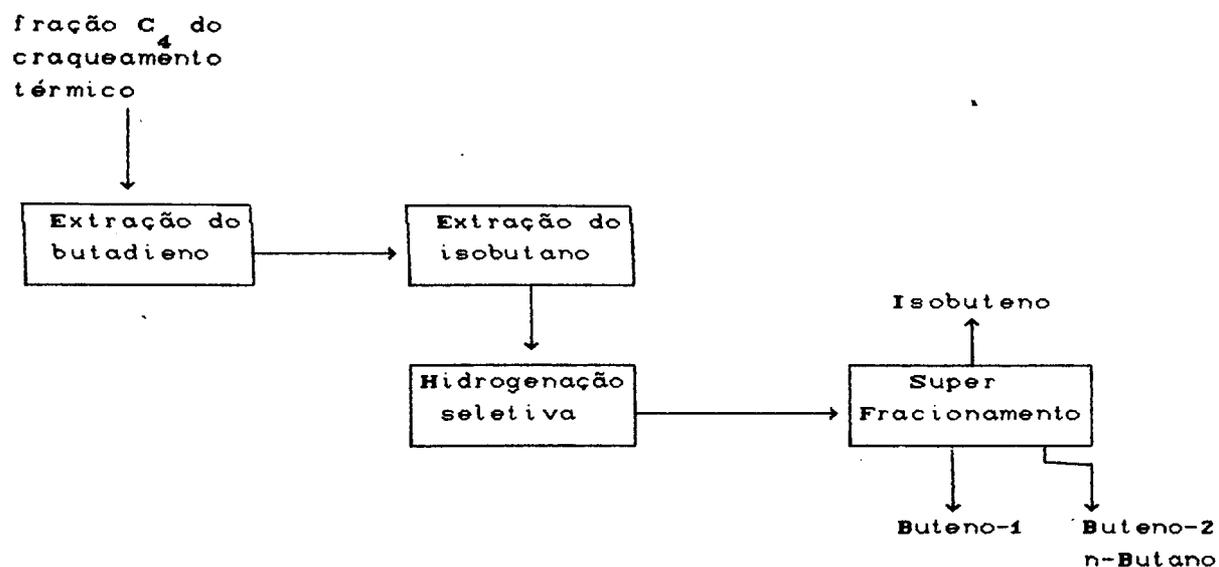


Figura 7 - Produção convencional de buteno-1 a partir da fração C₄ do cracking térmico

Na produção de buteno-1 pelo cracking térmico o conteúdo de butadieno é de aproximadamente 150 ppm e o conteúdo de isobuteno é de aproximadamente 1500 ppm. Em certos processos de produção de polietileno o butadieno interfere no catalisador e o isobuteno produz polímeros pegajosos. Portanto o processo Alfabutol produz um buteno-1 de melhor qualidade para polimerizações.

2.3.1.3 - Comparação Econômica

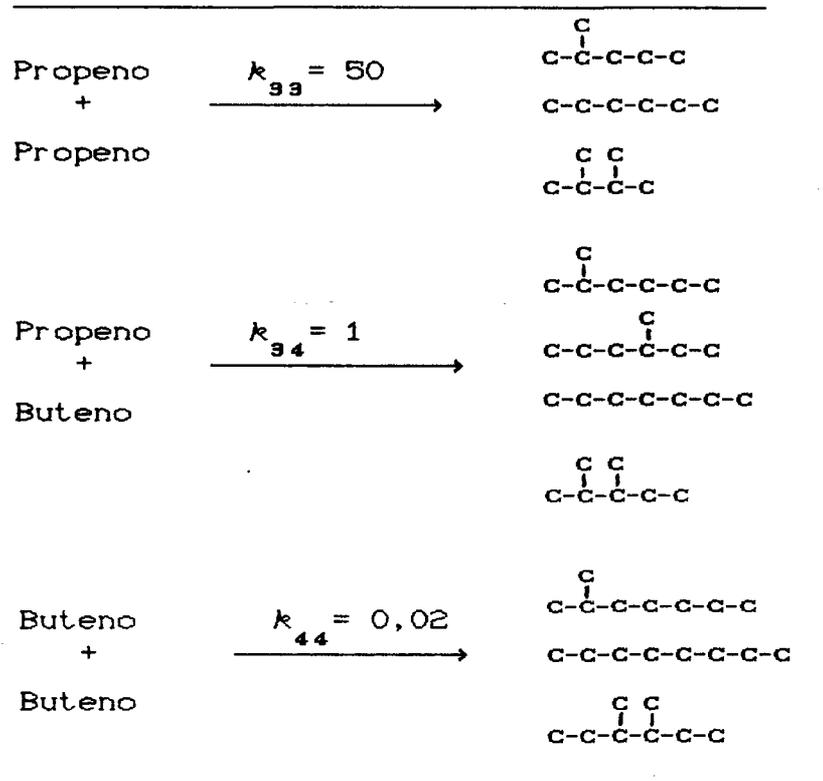
Os custos de investimentos são muito menores para o processo Alfabutol. Mas os custos de produção variam dependendo das condições do local. Onde o etileno é disponível a baixo custo a questão econômica é muito favorável para o Alfabutol. Se o processo for incluído a uma planta de polietileno(PEBD) as vantagens econômicas são maiores ainda.

2.3.2 - Dimersol ⁸⁶

O processol Dimersol do IFP consiste na dimerização seletiva do propeno ou codimerização propeno-buteno para dar uma mistura de hexenos com alto índice de octanagem ou para dar heptenos e octenos, matérias-primas para a produção de oxoalcoois.

A tabela 7 mostra as possíveis reações e suas velocidades relativas de reação. As reações de dimerização seguem uma cinética de segunda ordem, enquanto que a codimerização é de primeira ordem em relação a cada reagente.

Tabela 7 - Reações Dimersol



A velocidade de reação de codimerização é muito menor que a dimerização do propeno e é necessário manter a razão C_3/C_4 muito baixa e numa faixa estreita, para dar uma boa seletividade a heptenos. Optimizações baseadas em modelo cinético mostram que para a codimerização o reator têm que ter dois ou mais estágios de injeção de propileno para manter a razão C_3/C_4 em 0,025 (que corresponde ao máximo de seletividade). A figura 8 mostra a seletividade para C_7 em função da razão C_3/C_4 .

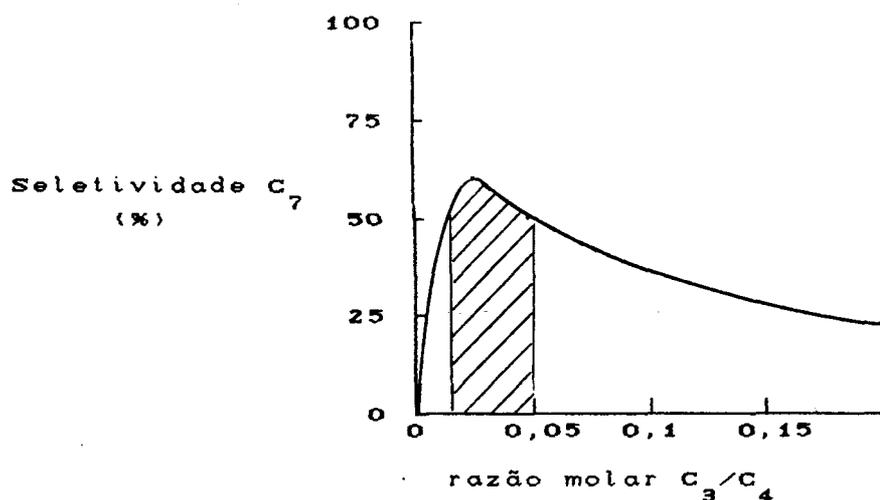


Figura 8 - Seletividade da reação para C_7 x razão C_3/C_4

3.2.1 - Dimersol x Oligomerização com ácido fosfórico

Ambos partem dos mesmos reagentes, mas dão diferentes produtos. A dimerização do propeno no sistema Dimersol leva a uma mistura de isohexenos com uma seletividade de 85%, enquanto que a oligomerização com ácido fosfórico produz também isononenos e isododecenos. O processo Dimersol leva a um produto de alta octanagem.

No caso de propeno-buteno a codimerização Dimersol conduz a uma mistura relativamente não ramificada de isoheptenos com uma seletividade em heptenos de 47,5%. A oligomerização com ácido fosfórico produz isoheptanos altamente ramificados com baixa seletividade e olefinas pesadas como sub-produtos.

2.3.2.2 - Descrição do Processo para a Produção de Hexenos

A figura 9 mostra o diagrama do processo Dimersol para a produção de hexenos para gasolina. O catalisador é adicionado continuamente em baixas concentrações, e é imediatamente destruído após a saída do reator pela adição de vapor de amônia. O produto é lavado com água para extrair os componentes inorgânicos. O produto vai para a coluna de destilação onde o GLP (sua composição depende da matéria-prima) sai pelo topo, enquanto que o produto C_6 pode ir diretamente para o pool de combustível.

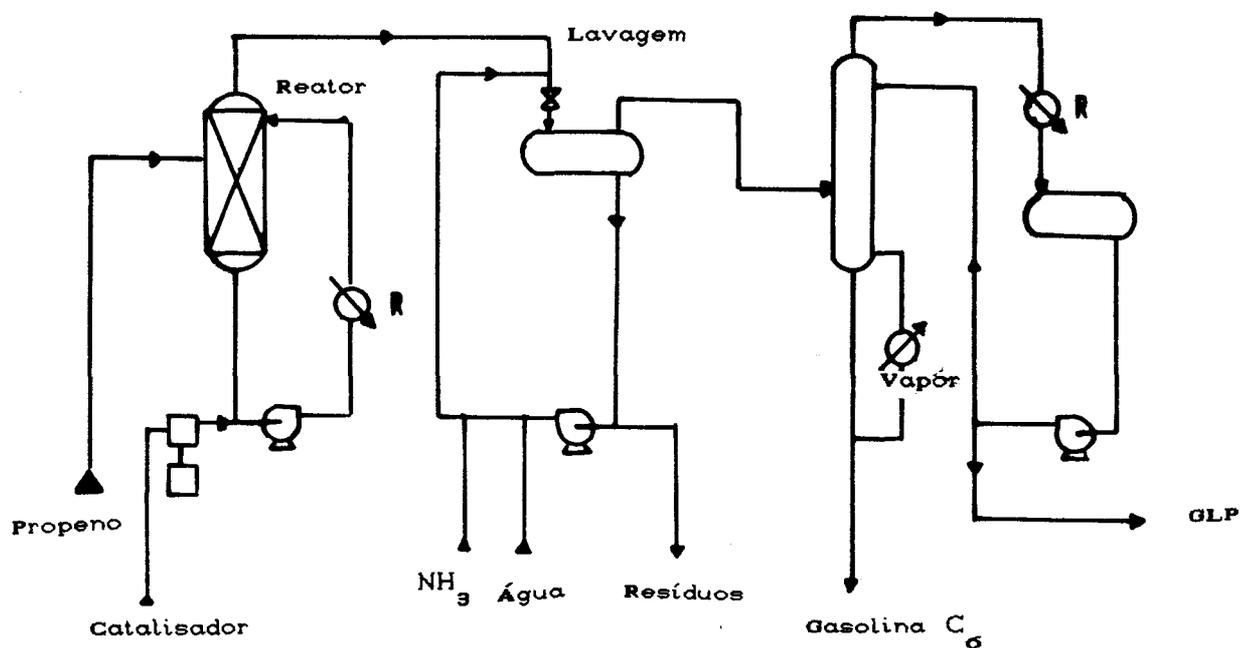


Figura 9 - Dimersol para Hexenos

A tabela 8 mostra as propriedades e composição de hexeno Dimersol para gasolina.

Tabela 8 - Propriedades e composição do hexeno Dimersol

		Composição	% peso	PE(°C)
Densidade	0,686	4-Metilpenteno-1	2,00	59,8
Destilação ASTM		2,3-dimetilbuteno-1	4,00	55,6
Inicial	56°C	Cis-4-metilpenteno-2	5,70	56,4
10%	58	Trans-4-metilpenteno-2	31,35	58,6
50%	60	2-Metilpenteno-1	4,00	62,1
95%	160	Hexeno-1	traços	63,5
Final	188	Cis + trans-hexeno-3	9,40	66,4
Resíduos(%)	1	2-Metilpenteno-1	16,50	67,3
Perdas(%)	1	Trans-hexeno-2	11,30	67,9
RON	97	Cis-hexeno-2	4,85	69,0
MON	82	2,3-Dimetilbuteno-2	1,90	73,2
		Nonenos	13	
		C ₉ +	2	

2.3.2.3 - Descrição do Processo para a produção de heptenos e octenos

O processo é mostrado na figura 10 . A alimentação de propileno é dividida em vários estágios para ajustar a razão C₃/C₄ para o valor ótimo. A seção de fracionamento de olefinas não é mostrada, mas duas torres são necessárias: uma para a separação dos hexenos e outra para a separação dos heptenos.

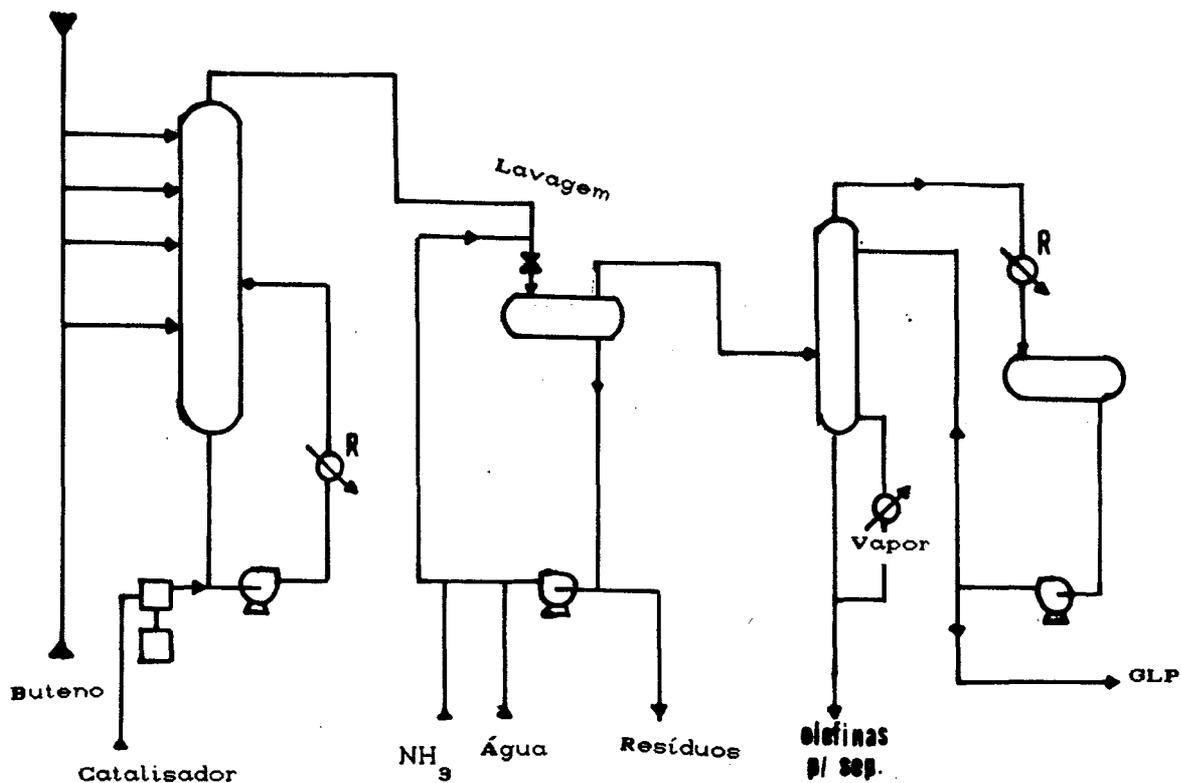


Figura 10 - Dimersol para heptenos

As características do hepteno Dimersol são mostradas na tabela 9 . Este processo produz uma matéria-prima para hidroformilação muito diferente da oligomerização ácida:

-Isômeros com carbono quartenário não são formados no Processo Dimersol;

-O conteúdo de dimetil-2,3-penteno-2, que não pode sofrer reação de hidroformilação é baixo;

-Heptenos Dimersol tem um baixo grau de dupla ramificação;

Tabela 9 - Propriedades e composição do hepteno Dimersol

Especificações		Composição*	
			peso %
Hexenos < 2%		2-Metilhexano	16,1
Octenos < 0,5%		2,3-Dimetilpentano	24,6
Destilação ASTM		3-Metilhexano	42,7
Inicial	195 °F	n-Heptano	14,8
5%	197	C ₆	1,5
50	198	C ₈	0,3
95	202		
Final	204	2,3-dimetilpenteno-2 < 2%	

* Após hidrogenação dos produtos

A maior linearidade do Dimersol conduz a uma maior velocidade de hidroformilação e um maior rendimento em oxo-alcoois que no caso da oligomerização com ácido fosfórico.

2.3.3 - Shell Higher Olefins Process(SHOP)⁸⁷

O processo SHOP converte etileno em olefinas na faixa detergente com altos rendimentos. Os produtos são α -olefinas lineares com número de carbonos par e uma mistura de olefinas internas com número par e ímpar de carbonos.

Numa primeira fase o processo converte o etileno a α -olefinas lineares. Os produtos que caem fora da faixa detergente são convertidos a olefinas internas na faixa de detergente (C₁₁-C₁₄) que podem ser convertidos em álcoois

primários pela tecnologia de hidroformilação da Shell.

A figura 11 ilustra em forma de bloco a produção de α -olefinas, $C_{10} - C_{20}$, e olefinas internas, $C_{11} - C_{14}$.

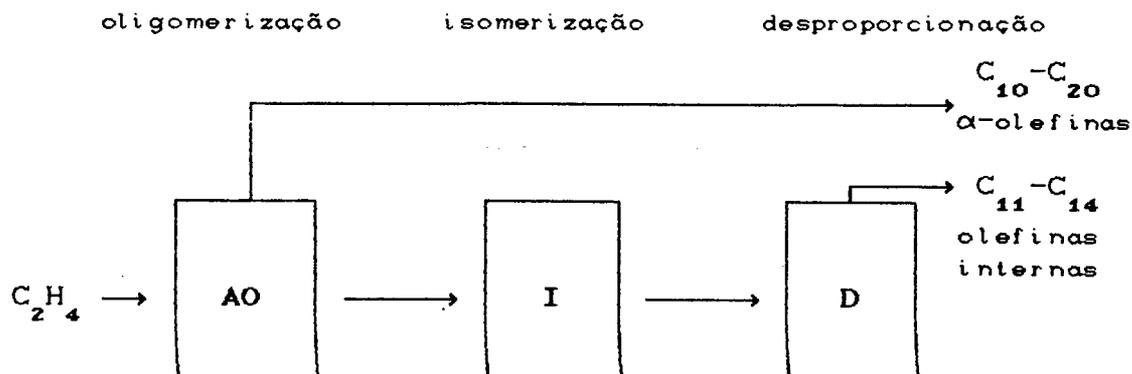


Figura 11 - Processo SHOP

As reações químicas usadas para as olefinas leves e pesadas consistem na isomerização (I) e desproporcionamento (D). Assim sendo o processo SHOP consiste na realidade em dois processos complementares: AO para o crescimento de α -olefinas do etileno e I/D para a conversão das olefinas leves e pesadas em olefinas internas na faixa detergente.

2.3.3.1 - Produção de Alfa Olefinas

Um diagrama simplificado é mostrado na figura 12 .A oligomerização do etileno é feita por um catalisador do tipo níquel-quelato $P^{\wedge}O$ (seção 2.2.3) dissolvido em um solvente que é imiscível com as α -olefinas produzidas. O produto é separado da

solução de catalisador e do excesso de etileno. O catalisador e o etileno são reciclados enquanto que o produto é lavado com solvente para remover o catalisador. O produto passa por uma série de colunas de destilação para separar as α -olefinas individualmente bem como a porção de produto que vai para I/D.

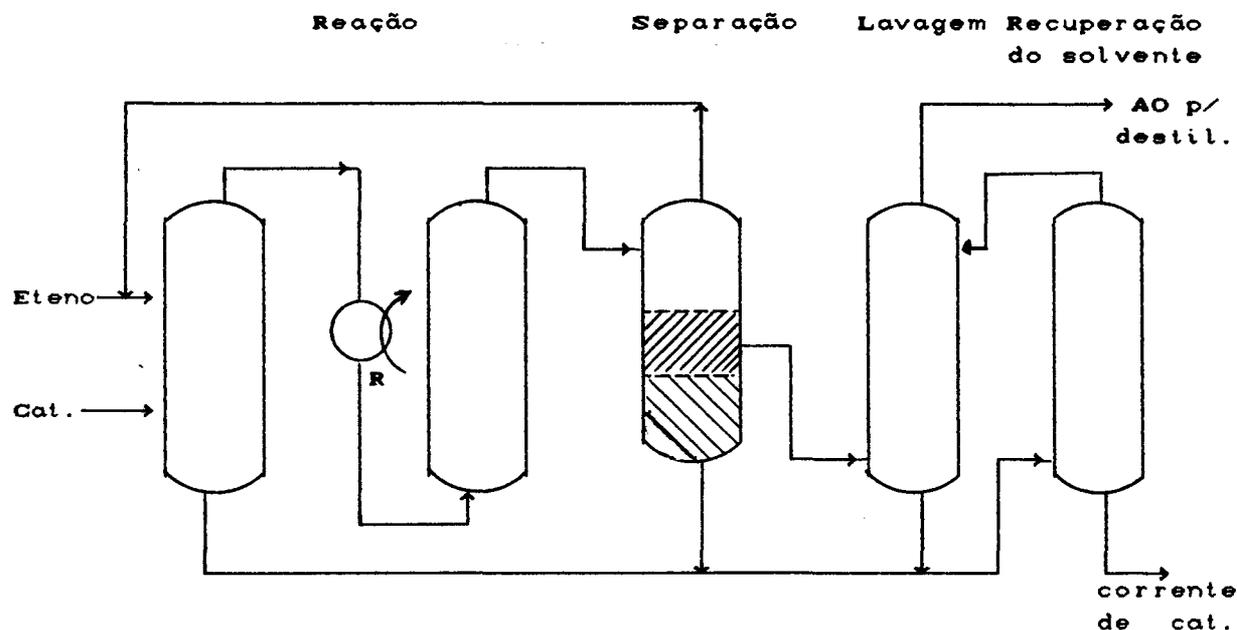


Figura 12 Produção de α -olefinas

A velocidade de reação é controlada pela velocidade de adição de catalisador. Altas pressões parciais de eteno são necessárias para uma boa velocidade de reação e alta linearidade das α -olefinas formadas ($80-120^{\circ}\text{C}$; $70-140$ atm e valores de β menores que 1).

O diagrama para separação de AO por destilação é mostrado na figura 13 . Os produtos, todos α -olefinas, são buteno, C_6-C_{10} e $\text{C}_{20}+$ que vão para I/D e os produtos na faixa

$C_{12}-C_{20}$ são separados individualmente como α -olefinas altamente puras.

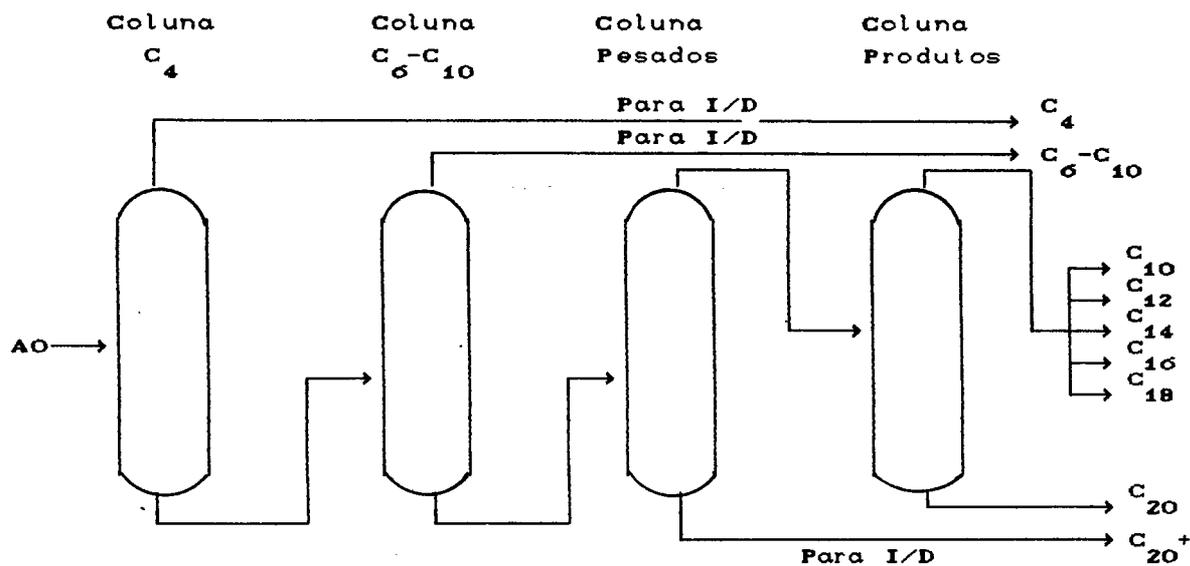


Figura 13 - Separação das α -olefinas produzidas

3.3.2 - Isomerização/Desproporcionação

A parte I/D do processo consiste em três passos essenciais: purificação das olefinas (P), isomerização da liga dupla (I) e desproporcionação (D) das olefinas isomerizadas. O diagrama simplificado é mostrado na figura 14.

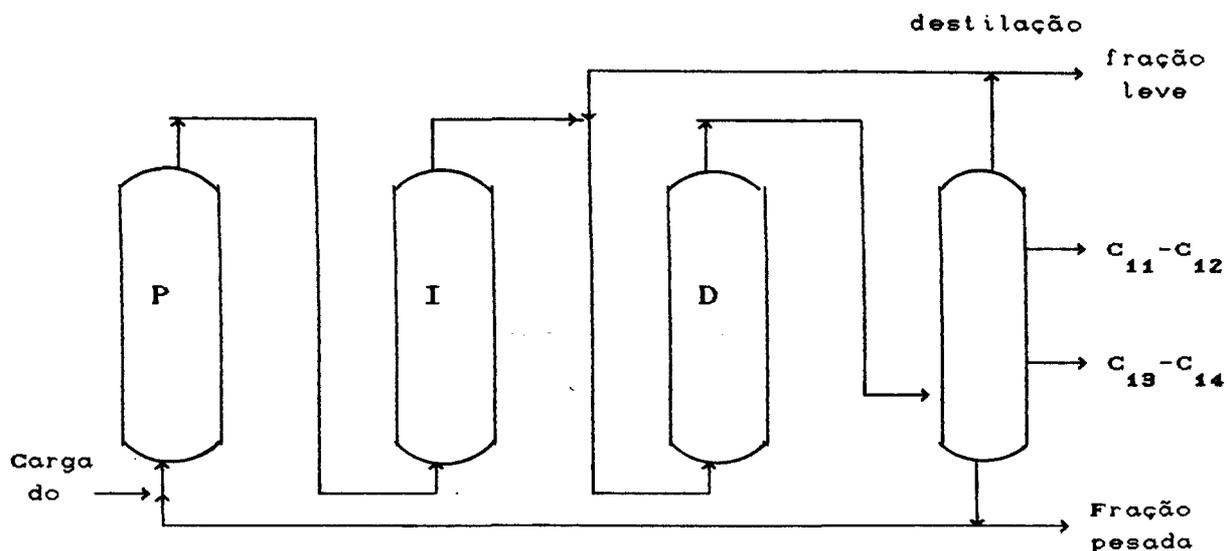
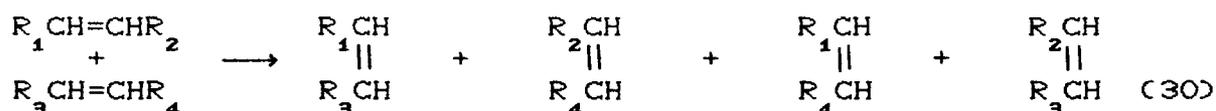


Figura 14 - Diagrama do processo de isomerização/desproporcionamento

A coluna de purificação com adsorvente comercial remove o catalisador AO e os resíduos de solvente que podem desativar o catalisador de isomerização. Há um sistema de purificação de 2 colunas sendo que uma fica em uso e a outra é regenerada.

É feita uma isomerização das α -olefinas e no equilíbrio há uma pequena quantidade de liga dupla na posição alfa e uma distribuição estatística das outras posições.

A reação de desproporcionamento é controlada pelo sistema catalítico D. A reação pode ser considerada como a clivagem da liga dupla seguida de uma recombinação dos diferentes fragmentos:



O resultado é que os produtos são formados em uma

distribuição estatística, com rendimento de aproximadamente 10 a 15% em peso na faixa de detergente. É então necessário um reciclo do material C_{10}^- e C_{15}^+ . As olefinas leves são recicladas diretamente ao reator D enquanto que as olefinas pesadas voltam para P.

Os produtos SHOP são caracterizados por um alto conteúdo na faixa de olefinas detergentes. A qualidade de α -olefinas (Neodene)[®] é mostrada na tabela 10. Enquanto que a tabela 11 mostra a composição típica dos produtos I/D.

Tabela 10. Qualidade típica de α -olefinas SHOP(% em peso)

Tipo de hidrocarboneto	Número de Carbonos			
	12	14	16	18
α -Olefinas lineares	96+	95+	94,5	94+
Olefinas ramificadas	2	3	3,5	4
β -Olefinas	1,5	1,5	1,5	1,5
Parafinas	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Dienos Conjugados	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Aromáticos	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Total de mono-olefinas	>99,5	>99,5	>99,5	>99,5

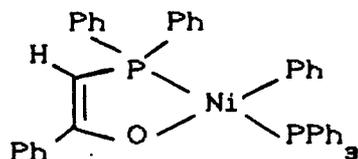
Tabela 11 - Composição típica dos produtos SHOP I/D

Número de Carbonos	C_{11}/C_{12}	C_{19}/C_{14}
10	0,5	-
11	54	-
12	45	<1,0
14	<1,0	55
15	-	44
16	-	<0,5
Tipo de hidrocarboneto		
Olefinas lineares	96+	96+
Olefinas ramificadas	3	3
Parafinas	<0,5	<0,5
Aromaticos	<0,1	<0,1
Dienos Conjugados	<0,1	<0,1
Mono-olefinas	>99,5	>99,5

Tais resultados aqui descritos mostram a importância tecnológica das reações de oligomerização de olefinas, assim como as limitações ainda existentes nesta área que justificam os esforços de pesquisa realizados.

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os complexos Ni(P[^]O), do tipo 1, foram desenvolvidos por Keim e colaboradores e são usados no processo SHOP da Shell para a produção de α -olefinas de cadeia longa.



1

O trabalho que descreveremos a seguir consiste no estudo do complexo 1 em condições de processo suaves: pressão de eteno entre 5 e 30 bar e temperatura de 30 a 70°C, visando a obtenção de olefinas lineares terminais de baixo peso molecular.

A análise do comportamento catalítico é efetuada empregando reator semi-contínuo, o que traz vantagens sob diferentes aspectos:

- Trabalho em pressão constante ao nível escolhido, o que permite a verificação da dependência da seletividade com a pressão, já que em reatores em batelada a seletividade observada é o resultado da adição das seletividade características de cada nível de pressão;

- Observação de estado pseudo-estacionário, que autoriza análise da cinética da reação de oligomerização de eteno.

Utilizando-se uma condição típica de reação, eteno é transformado em buteno-1, hexeno-1 e octeno-1 pela ação do

complexo 1, numa distribuição normal mostrada no cromatograma abaixo (figura 15).

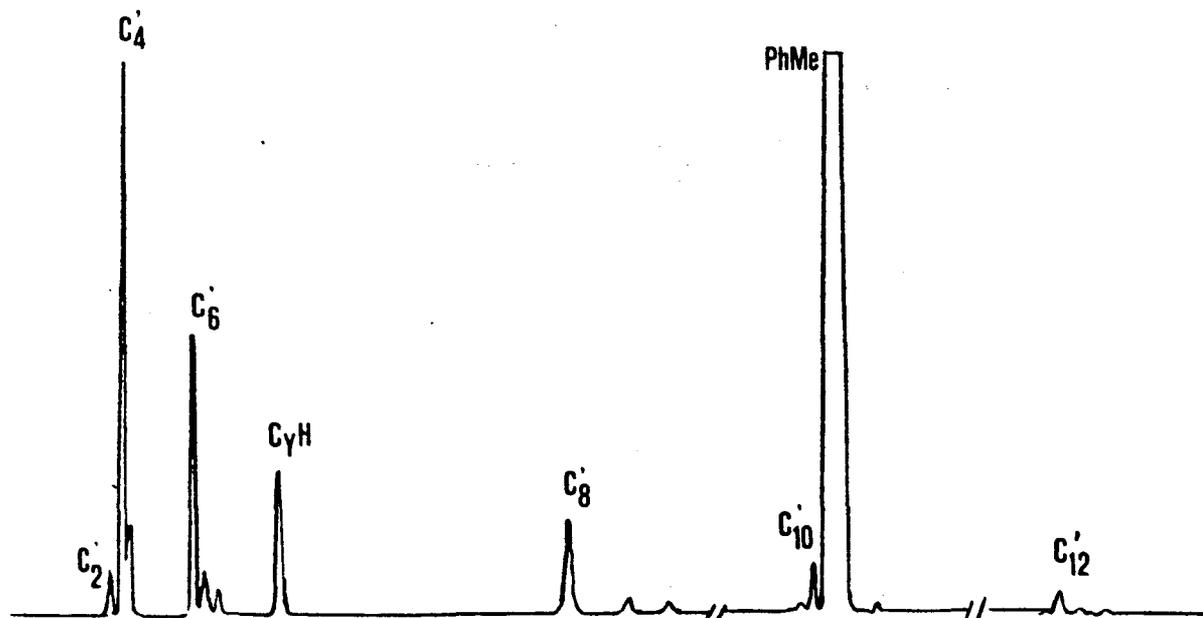


Figura 15 - Cromatograma para reação de oligomerização do eteno pelo complexo 1 (seção 4.5.3).

Foi estudado o efeito de parâmetros reacionais sobre a variação nas quantidade dos diferentes produtos obtidos, o que levou a análise cinetica do processo reacional e a consequente proposição de um mecanismo reacional, conforme veremos a seguir.

3.1 - Efeito dos Parâmetros Reacionais

Esta parte do trabalho consiste no estudo da influência dos parâmetros reacionais na atividade (medida pela frequência de rotação) e na seletividade da oligomerização do eteno catalisada pelo complexo 1.

Os parâmetros reacionais estudados foram a pressão de eteno, temperatura, tempo de reação, solvente e quantidade de trifenilfosfina. Tais parâmetros foram escolhidos por serem determinantes da atividade e seletividade mas também, no caso do solvente, pela possibilidade técnica de recuperação do catalisador.

Nesta parte do trabalho todos os testes catalíticos foram realizados com o precursor catalítico formado *in situ*, enquanto que os testes catalíticos descritos nas tabelas da seção 3.2 utilizaram o precursor catalítico previamente sintetizado.

3.1.1 - Pressão

A tabela 12 mostra o resultado dos testes realizados para o estudo da influência da pressão do eteno na oligomerização do eteno.

Tabela 12 - Efeito da pressão na oligomerização do etileno.

Pressão(bar)	5	10	20	30
$m_{\text{prod.}}(\text{g})$	2,50	4,61	6,48	17,50
N. R.	246	468	642	1758
$F. R. (\text{Ch}^{-1})$	41	78	107	293

Distribuição (% peso , [% terminal])				
C_4	89[95]	83[97]	78[99]	63[>99]
C_6	11[47]	15[84]	17[95]	24[98]
C_8	-	2[>83]	3,6[>90]	8,5[95]
C_{10}	-	-	1[>88]	3,4[>90]
C_{12}	-	-	0,4[>85]	1[>73]
C_{14}	-	-	-	0,1

β	$11,9 \pm 1,2$	$9,9 \pm 1,0$	$5,8 \pm 0,6$	$2,9 \pm 0,3$

$T = 50^\circ\text{C}$; $t = 6 \text{ hs.}$; $[\text{Ni}] = 0,35 \text{ mmol}$; $[\text{PPh}_3]:[\text{Ni}]:[\text{P}^{\wedge}\text{O}] = 2:1:1$;
 $\text{PhMe} = 30 \text{ ml.}$

A figura 16 permite visualizar o efeito da pressão na distribuição de oligômeros. O aumento na pressão do eteno desloca a distribuição para uma maior proporção de oligômeros mais pesados. A 5 atm há somente formação de dímeros (89%) e trímeros (11%), enquanto que a 30 atm a quantidade de dímeros diminui (63%) com a distribuição indo até a fração C_{14} .

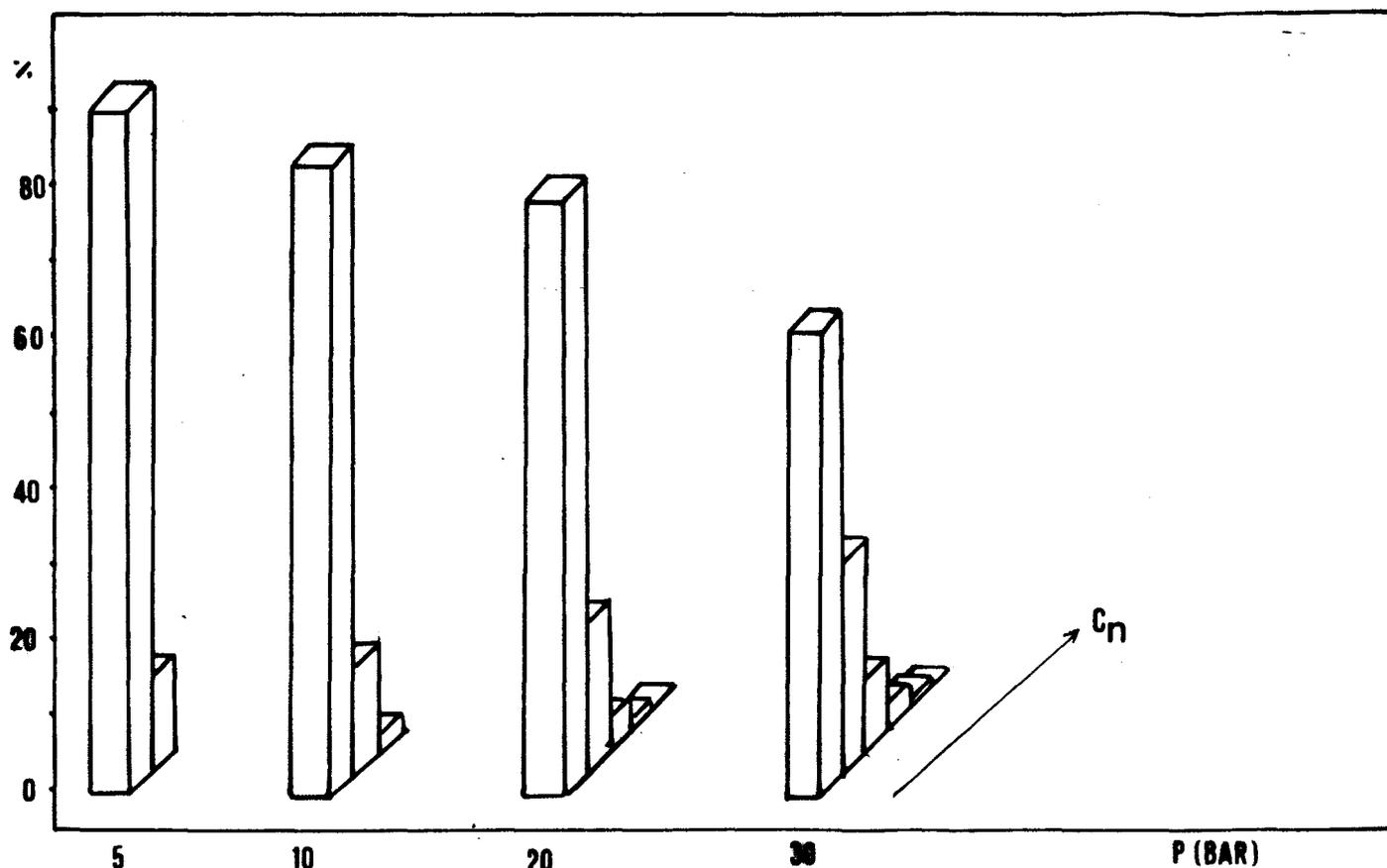


Figura 16 - Distribuição de oligômeros com a pressão de eteno.

A figura 17 mostra os valores de β e a frequência de rotação em função da pressão de eteno. A atividade aumenta com o aumento da pressão de eteno, enquanto que o fator β diminui linearmente na faixa de pressões estudada.

Em relação a quantidade de α -olefinas lineares nas frações, a análise da tabela 12 mostra que ela aumenta com o aumento da pressão de eteno. Na fração C_6 , por exemplo, a 5 atm. a quantidade de hexeno-1 é de 47% indo até 98% com 30 atm de pressão de eteno.

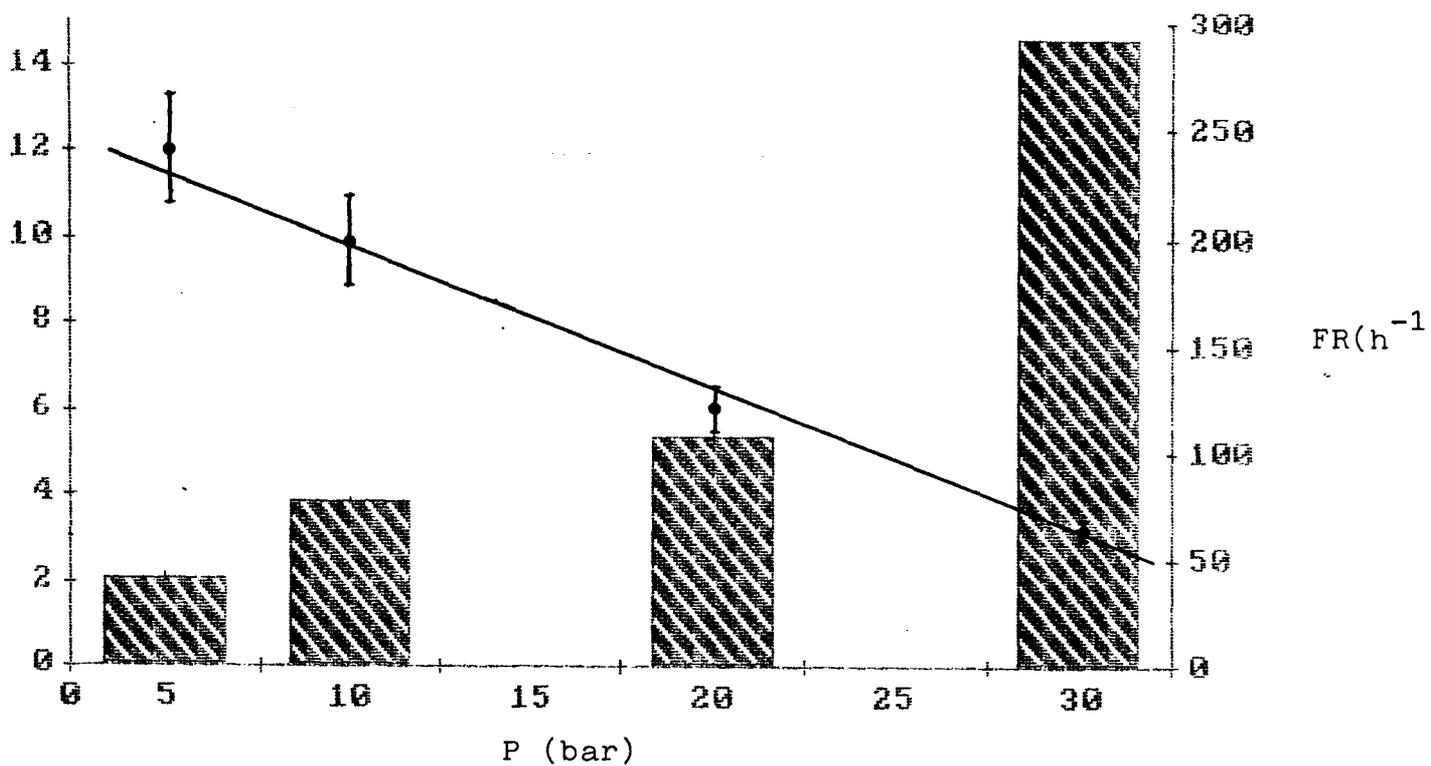


Figura 17 - Variação de β e da frequência de rotação com a pressão.

Podemos ver então que um aumento na pressão de eteno no sistema afeta a atividade e a seletividade do seguinte modo:

- Aumento na atividade do sistema;
- Diminuição de β ;
- Aumento na proporção de α -olefinas lineares.

Tais observações podem ser racionalizadas do seguinte modo:

- Um aumento na pressão de eteno corresponde a um aumento na concentração de substrato, e este aumento na

concentração de substrato determina o aumento na atividade medida para o sistema;

- Conforme o esquema 8 a velocidade de propagação, correspondendo à reação de deslocamento-1,2, seria proporcional à concentração de eteno e a velocidade de terminação, correspondendo a reação de β -eliminação, é constante. A partir deste modelo podemos prever que com o aumento da pressão no sistema haverá um deslocamento na distribuição de oligômeros a produtos mais pesados ou seja, uma diminuição de β . Este comportamento é observado experimentalmente. Mais surpreendente é a dependência linear de β na faixa de pressões estudada e isto será discutido detalhadamente na seção 3.2.2 ;

- O aumento na concentração de eteno também aumenta a taxa de α -olefinas lineares, fato este que pode ser explicado se levarmos em conta que quanto maior a concentração de substrato menor será a probabilidade de que as olefinas formadas coordenem-se ao átomo de níquel. Coordenando-se ao metal as olefinas mais pesadas podem sofrer uma cooligomerização, o que levaria à formação de olefinas ramificadas, ou uma isomerização que levaria a olefinas lineares internas. A necessidade de altas concentrações de eteno para a formação seletiva de α -olefinas é observada por Langer para o sistema $TiCl_4/Et_2AlCl$ (seção 2.1).²⁴ Mas os trabalhos publicados sobre a oligomerização com o complexo A, não citam a menor seletividade para α -olefinas a pressões baixas.

3.1.2 - Temperatura

A tabela 13 mostra os testes realizados para o estudo da influência da temperatura na oligomerização do eteno catalisada pelo complexo 1.

Tabela 13 - Efeito da temperatura na oligomerização do etileno.

Temperatura(°C)	30	50	70
$m_{\text{prod.}}$ (g)	1,28	17,50	3,30
N. R.	132	1758	332
F. R.	22	293	55

Distribuição (% peso , [% terminal])			
C_4	61[>99]	63[99]	77[96]
C_6	24,5[97]	24,0[98]	15[>70]
C_8	9,0[94]	8,5[95]	4,9[>70]
C_{10}	4,5[90]	3,4[90]	2,3[>65]
C_{12}	1,0	1,0[>73]	0,8
C_{14}	-	0,1	-

β	$2,7 \pm 0,3$	$2,9 \pm 0,3$	$3,7 \pm 0,6$

P= 30 bar; t= 6 hs.; [Ni]= 0,35 mmol; [PPh₃]:[Ni]:[P[^]O]= 2:1:1 ,
PhMe= 30 ml.

A figura 18 permite visualizar o efeito da temperatura na distribuição de produtos obtidos. A 30 e 50°C a distribuição de produtos é praticamente idêntica, enquanto que a 70°C há uma maior proporção de oligômeros leves. Este comportamento pode ser visto

também na figura 19 que mostra a variação de β com a temperatura.

A figura 19 relaciona também a frequência de rotação com a temperatura,, mostrando um máximo de atividade para uma temperatura de 50°C.

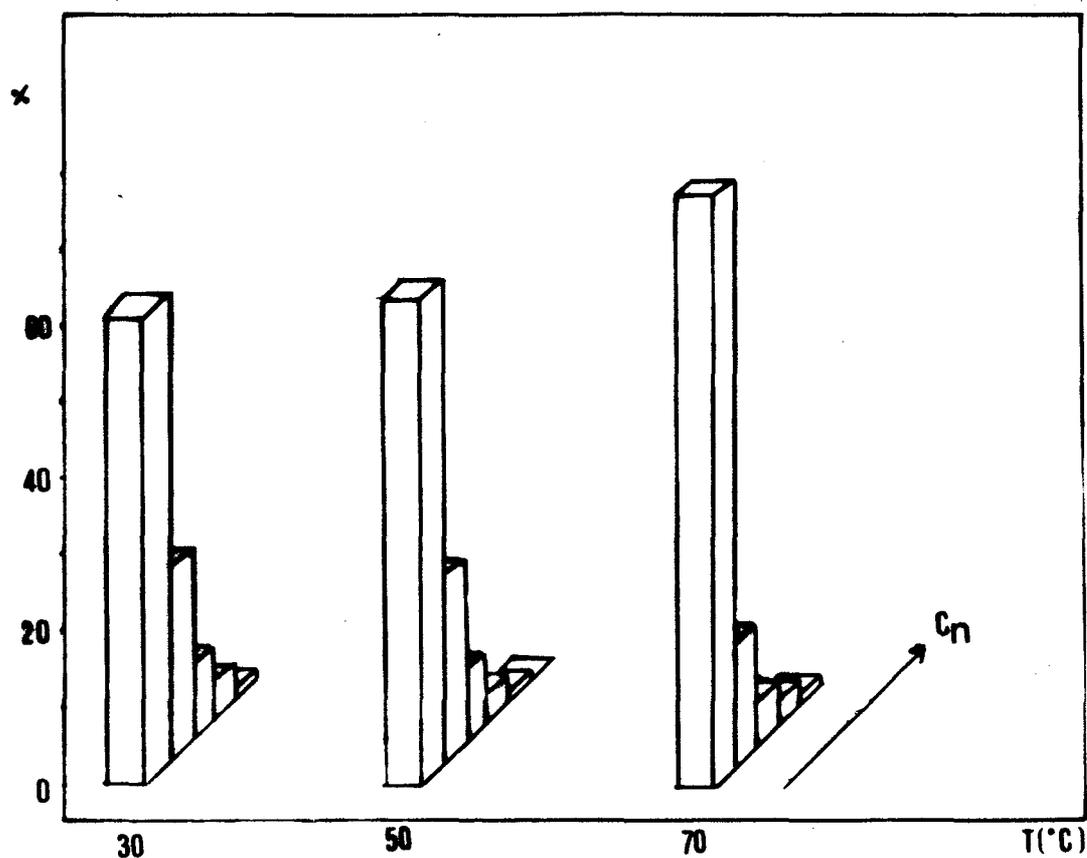


Figura 18 - Distribuição de produtos com a temperatura

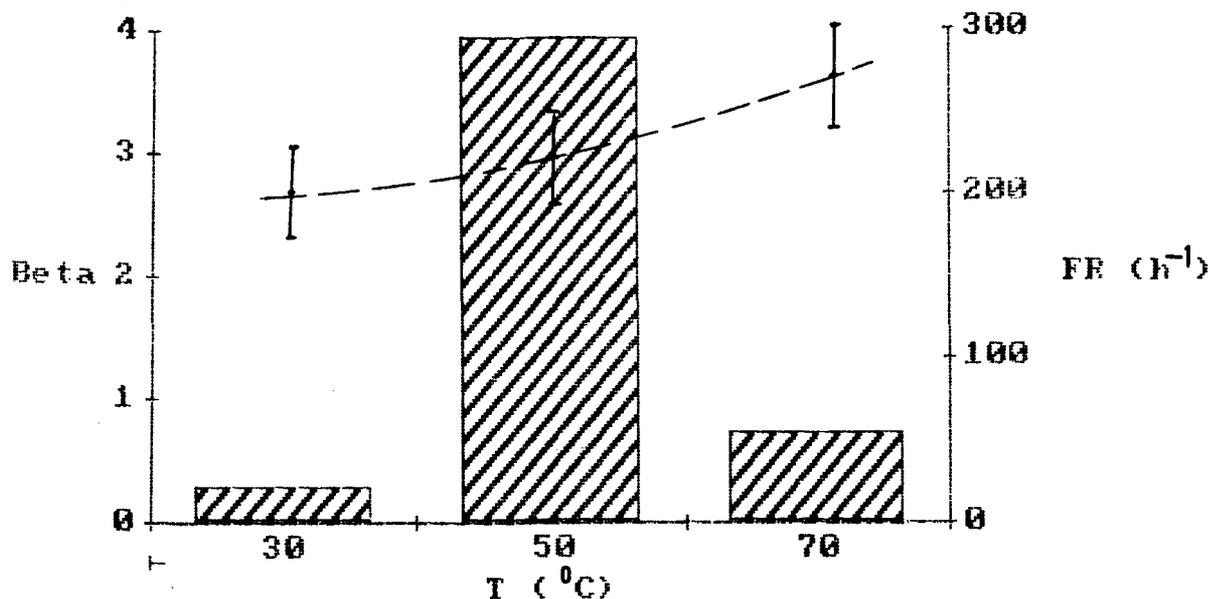


Figura 19 . Variação de β e F.R. com a temperatura

Como é mostrado na seção 2.2.3 a temperatura em que os complexos níquel-ilídeo começam a ser ativos depende da facilidade do complexo para formar o intermediário metal-hidreto. Keim, em seu estudo sobre a variação de temperatura, não obteve atividade para o complexo 1 em suas condições de reação (50 bar de eteno, reator a batelada).⁷⁴ No nosso caso (reator contínuo) o complexo 1 é ativo a 30°C, mas a atividade é pequena (22 h⁻¹). Quando passa-se a uma temperatura de 50°C a atividade aumenta mais de dez vezes (293 h⁻¹).

Um aumento maior na temperatura deveria aumentar a atividade da reação. Mas isto não se observa experimentalmente e a 70°C obtêm-se uma atividade de 55 h⁻¹. E neste caso, ao contrário do verificado em outras temperaturas, ao final da reação se observa, na solução reacional, a decomposição parcial do complexo de níquel.

Uma vez que o cálculo da frequência de rotação é feito em termos da quantidade de precursor catalítico adicionado e já

que parte do complexo, a 70°C, se decompõem, a quantidade de espécie catalítica no sistema deve ser inferior ao existente nas reações a 30 e 50°C. Então a frequência de rotação medida é bem menor que a frequência de rotação real.

Quanto ao valor de β , Keim mostrou que ocorre pouca variação com o aumento de temperatura. Sendo que a 50 bar de eteno o complexo 1 mostra uma variação de β de 1,1 a 1,2 quando a temperatura é aumentada de 50 a 100°C.⁷⁴

Beach mostrou que, para o sistema [35/Et₂AlOEt] a 14,6 atm de eteno, β varia de 0,26 a 0,34 quando a temperatura é aumentada de 50 a 120°C.⁸⁴

No nosso caso a mudança de 30 a 50°C altera muito pouco a distribuição, $\beta = 2,7$ e $2,9$ respectivamente. Já a 70 °C obtivemos um $\beta = 3,7$. Este aumento grande, relativo às temperaturas menores, pode ser atribuído ao problema de decomposição e à correspondente variação da relação fosfina/níquel.

Nos testes referidos na tabela 2 o precursor catalítico foi formado *in situ*, pela adição de Ni(cod)₂, ilídeo e trifenilfosfina à autoclave. Como o Ni(cod)₂ é uma espécie muito reativa, face a troca de ciclooctadieno por outros ligantes ou a sensibilidade a agentes contaminantes, é natural esperar que parte do Ni(cod)₂ se decomponha antes de reagir e formar o complexo 1. Com isto a relação fosfina/níquel, que deveria ser 2:1 é na realidade maior. E como veremos adiante quanto maior a concentração de trifenilfosfina em relação ao níquel mais a distribuição se desloca para os oligômeros mais leves ou seja, há um aumento no valor de β .

Este estudo permitiu obter a temperatura ideal para a reação de oligomerização, correspondendo a 50°C, correspondente ao máximo de atividade que ocorre antes da significativa decomposição do complexo de níquel no meio reacional.

3.1.3 - Tempo

Para o estudo dos outros parâmetros reacionais todos os testes foram realizados com um mesmo tempo de reação, correspondente a 6 horas de reação. Este tempo foi escolhido devido a ser um tempo suficiente para obter uma quantidade de produto que pudesse ser analisada mesmo nas condições menos reativas. E se levarmos em consideração o mecanismo proposto no esquema 8, se um estado pseudo-estacionário for obtido não deve haver diferença na distribuição com o tempo de reação. A tabela 14 mostra os testes catalíticos utilizados para a verificação da influência do tempo na reação de oligomerização do eteno catalisada pelo complexo 1.

Tabela 14 - Efeito do tempo na oligomerização do etileno

Tempo(hrs.)	6	2,5
$m_{\text{prod.}}(\text{g})$	8,02	3,89
N. R.	813	400
F. R.	135	160

Distribuição (% peso , [% terminal])		
C_4	41,0[87]	42,5[88]
C_6	22,2[78]	20,2[79]
C_8	13,2[74]	12,3[79]
C_{10}	8,6[72]	8,1[79]
C_{12}	5,5[71]	5,9[74]
C_{14}	4,3[63]	4,1[73]
C_{16}	3,1[57]	3,3[64]
C_{18}	1,8[67]	2,2[57]
C_{20}	0,3	1,4

β	$1,0 \pm 0,1$	$0,9 \pm 0,1$

P= 30 bar; T= 50°C; [Ni]= 0,35 mmol; [Ni]:[PPh₃]:[P^oO]= 1:1:1;
PhMe= 30 ml.

A figura 20 permite visualizar melhor os resultados obtidos para os dois testes. Verificando-se que as duas distribuições apresentam diferenças inferiores ao erro experimental da determinação dos produtos. Quanto a atividade ela diminui com um tempo maior de reação.

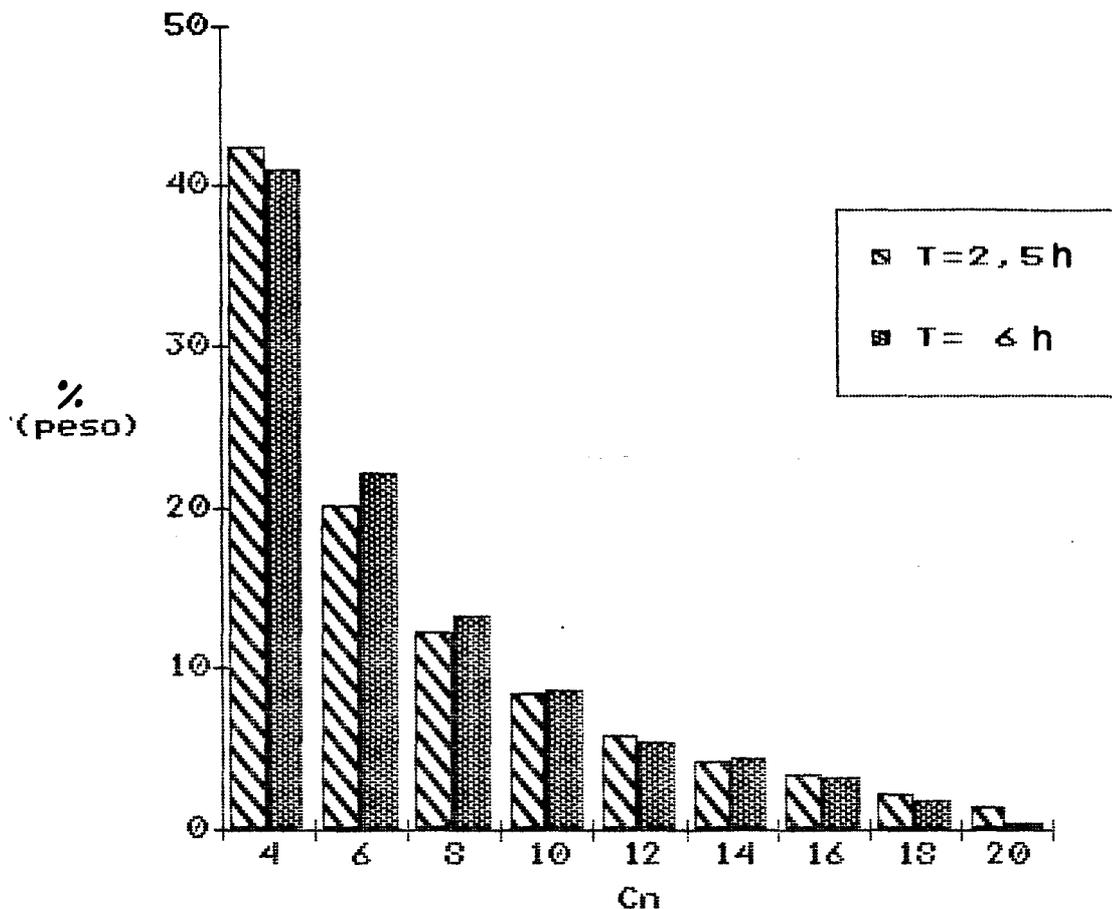


Figura 20 - Variação da distribuição com o tempo de reação

A diminuição na atividade pode ser explicada pelo fato de que há, durante o curso da reação, uma lenta decomposição da espécie catalítica. Esta decomposição aumenta com o tempo, o que se reflete numa lenta desativação do catalisador.

Estas observações levaram a adotar o tempo de reação padrão em 6 horas, de modo que a quantidade de produtos obtidos seja suficientemente grande, o que determina maior precisão na análise. Além disso, o fato de não se observar efeito do tempo de reação nos permite supor que tenha sido atingido o estado pseudo-estacionário, fundamental a análise cinética dos resultados.

3.1.4 - Fosfina (Trifenilfosfina)

A tabela 15 mostra os testes realizados para o estudo da influência da quantidade de trifenilfosfina no catalisador para a oligomerização do eteno. A relação $[PPh_3]/[Ni] = 1$ corresponde ao complexo 1 puro .

Tabela 15 - Efeito da quantidade de PPh_3 no meio reacional.

$[PPh_3]/[Ni]$	1	2	3
$m_{prod.} (g)$	8,02	17,50	6,53
N.R.	813	1758	666
F.R.	135	293	111

Distribuição (% peso , [% terminal])			
C_4	41,0[87]	63[>99]	77[>99]
C_6	22,3[78]	24,0[98]	18,0[>98]
C_8	13,2[74]	8,5[95]	3,8[>96]
C_{10}	8,6[72]	3,4[>90]	0,9[>90]
C_{12}	5,5[71]	1,0[>73]	0,3
C_{14}	4,3[63]	0,1	-
C_{16}	3,1[57]	-	-
C_{18}	1,8[67]	-	-
C_{20}	0,3	-	-

β	$1,0 \pm 0,1$	$2,9 \pm 0,3$	$5,4 \pm 0,5$

P= 30 bar ; T= 50°C; t= 6 hs. ; $[Ni] = 0,35$ mmol ; $[Ni]:[P^{\wedge}O] = 1:1$;
PhMe= 30 ml.

A figura 21 permite visualizar o efeito da fosfina na

distribuição dos produtos. A distribuição vai de C_4-C_{20} , com 41% de buteno, para o complexo puro estreitando a C_4-C_{12} , com 81% de buteno, para uma relação 3:1.

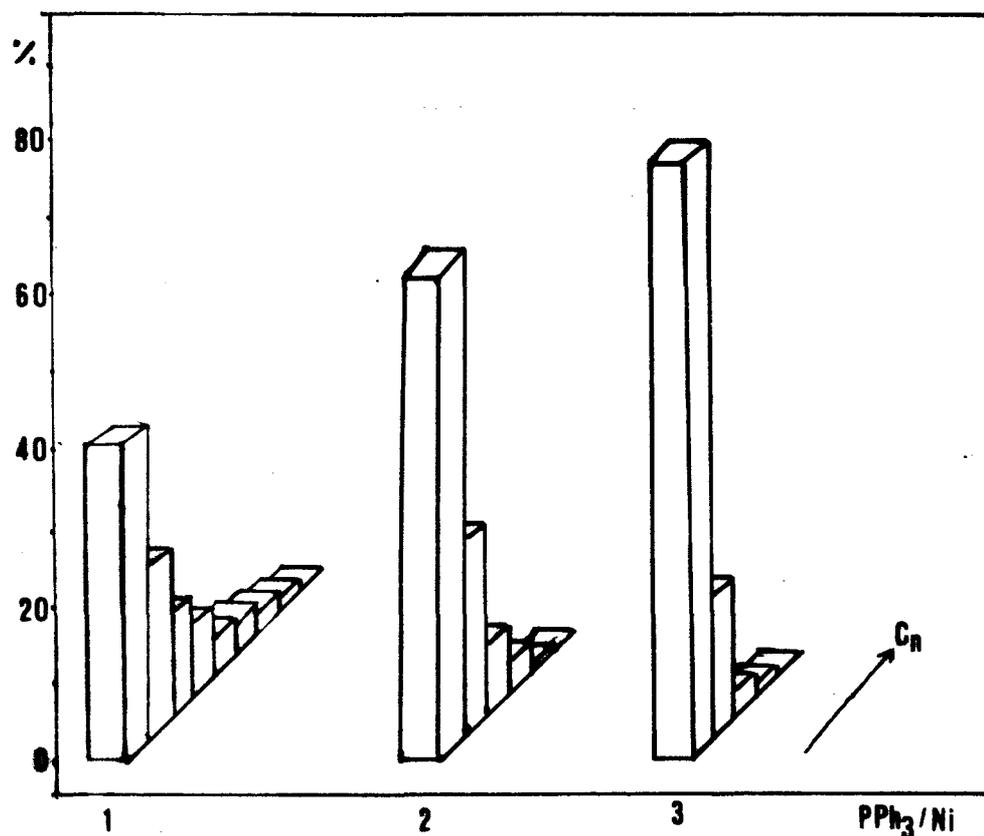


Figura 21 - Distribuição de oligômeros com a quantidade de fosfina

A figura 22 mostra o valor de β e a frequência de rotação em função da quantidades molar de trifenilfosfina por mol de níquel.

A frequência de rotação é máxima para uma relação 2:1 . Com o complexo puro(1:1) observa-se uma decomposição parcial do

catalisador, o que leva a uma quantidade de catalisador efetivo menor que o adicionado. Já a passagem de 2:1 a 3:1 leva a uma diminuição da atividade. Tal fato pode ser explicado pois a trifenilfosfina compete com o eteno pelos sítios de coordenação vacantes. Mas esta coordenação de trifenilfosfinas conduz também a uma maior estabilização do complexo. Reações efetuadas com relações fosfina/níquel maior que um não apresentaram sinal de decomposição do complexo.

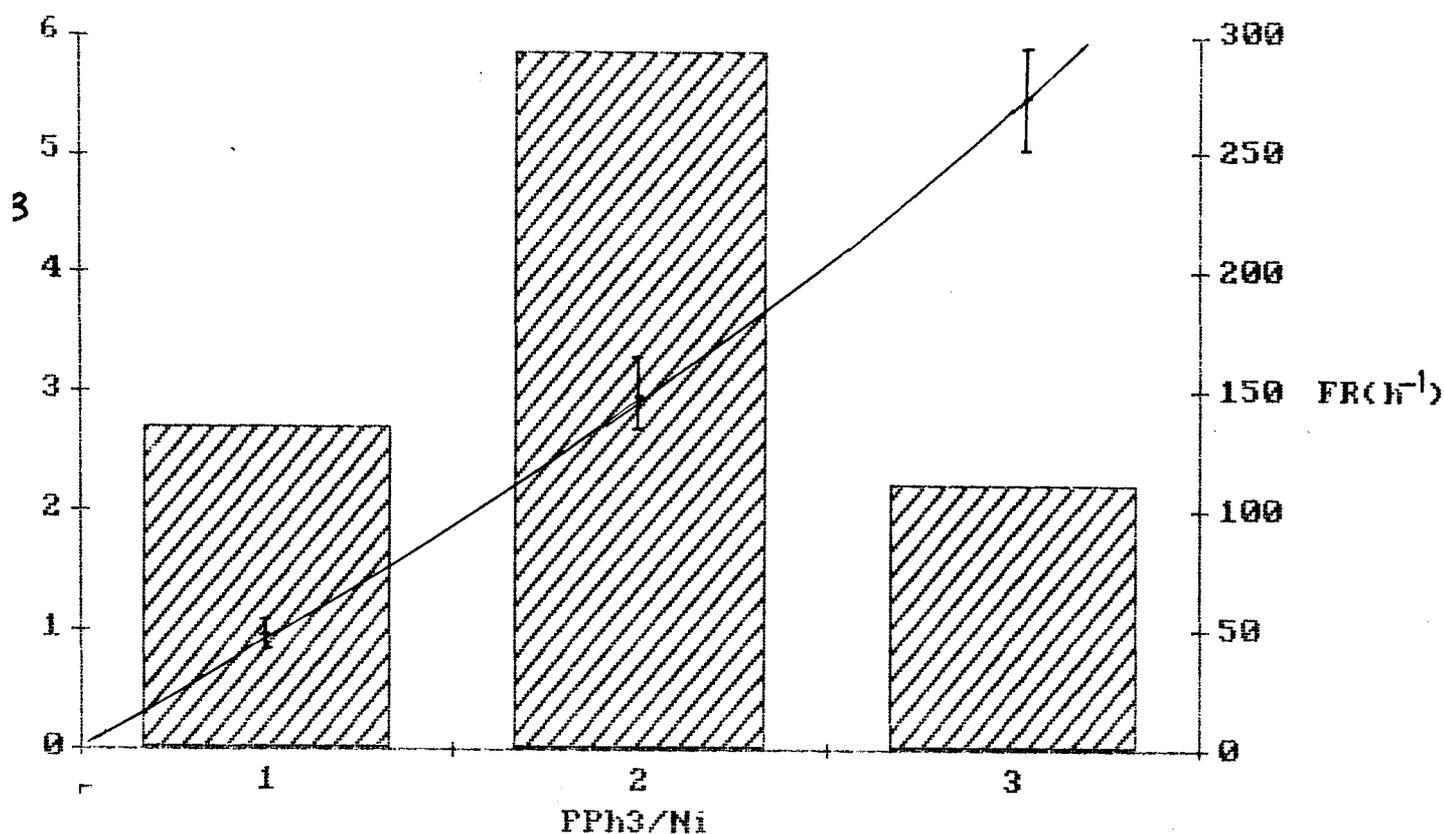
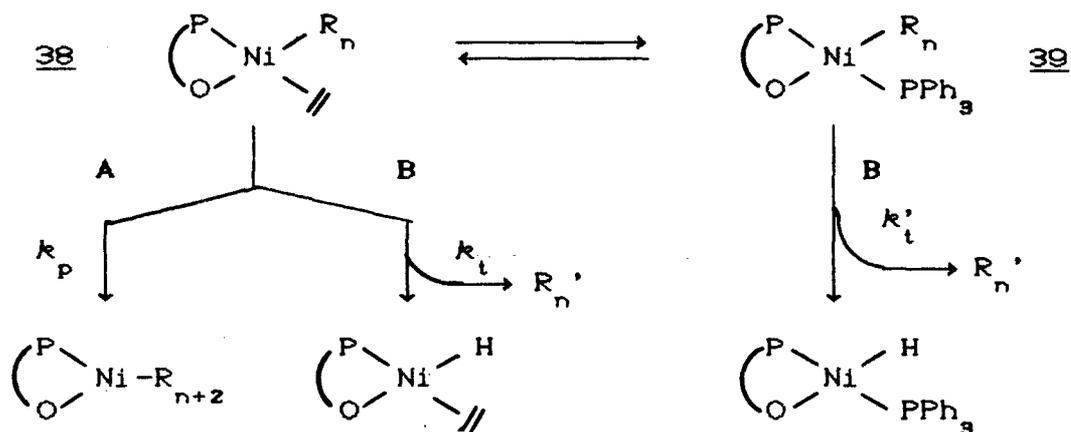


Figura 22 - Variação de β e F.R. com a quantidade de PPh₃.

O aumento na concentração de trifenilfosfina também provoca um aumento no fator β , como foi observado anteriormente por Keim.⁶ Podemos explicar esta observação pelo seguinte

mecanismo (esquema 17) :



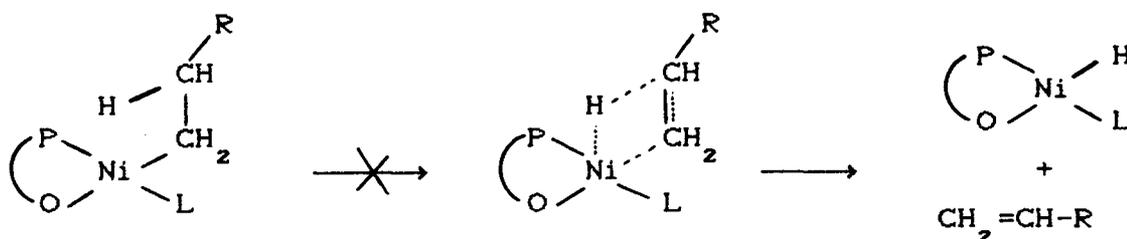
Existem duas formas de complexo níquel-alkil em equilíbrio, uma contendo uma molécula de eteno coordenada (38) e outra com uma molécula de trifenilfosfina (39). O complexo 38 pode seguir dois caminhos: (i) sofrer a inserção de eteno (propagação da cadeia), ou (ii) uma β -liminação (eliminação da olefina). Na reação de $\text{Ni}(\text{cod})_2$, $\text{Ph}_3\text{PCHCO}(\text{O})\text{Ph}$ e eteno, em ausência de PPh_3 , onde só existe a possibilidade de formação do complexo 38, forma-se polietileno de alto peso molecular. Podemos então dizer que o complexo 38 segue preferencialmente a rota A.

O complexo 39 não pode sofrer a reação de deslocamento-1,2 e propagar, pois não há sítio disponível para a coordenação do eteno. Consequentemente a única possibilidade é a reação de β -eliminação (rota B).

Pelo esquema 17, ao aumentarmos a concentração de fosfina em relação ao eteno, estamos deslocando o equilíbrio para

o complexo 39 e com isso aumenta-se a velocidade de terminação em relação a velocidade de propagação. Isto se traduz no aumento de β .

O esquema 17 explica também o fato de que fosfinas muito volumosas coordenadas no complexo 39 levam a formação de polietileno pois a coordenação de uma fosfina muito volumosa ao sítio livre é dificultada estericamente pela presença de um grupo alquil em posição cis ao sítio livre. Com isto o equilíbrio fica deslocado para o complexo 38. E mesmo que haja a coordenação da fosfina, formando o complexo 39, a β -eliminação é muito desfavorecida, uma vez que a reação de β -eliminação envolveria um intermediário penta-coordenado¹³ o que é estericamente impedido neste caso (esquema 18).



L= fosfina volumosa

Esquema 18

O aumento na quantidade de trifenilfosfina também leva a uma diminuição na isomerização das α -olefinas formadas. Uma vez que a isomerização só é possível com a coordenação das olefinas formadas e posterior deslocamento-1,2, com formação de ligação Ni-C (interno), temos uma competição pelo sítio livre entre o eteno, a fosfina e as olefinas formadas. O aumento na concentração

de fosfina, assim como na concentração de eteno levam a uma diminuição na probabilidade de coordenação das olefinas formadas e conseqüentemente a diminuição da reação de isomerização.

3.1.5 - Solvente

Todos os estudos até aqui descritos foram feitos empregando como solvente o tolueno. Neste sistema a separação das olefinas formadas da solução de catalisador só pode ser feita através de destilação. O aquecimento necessário para a destilação dos produtos pode comprometer a integridade do catalisador e significa gastos adicionais de processo.

A reação de oligomerização realizada em um solvente polar, onde as olefinas não se solubilizam, levaria a formação de duas fases. Com isso os produtos seriam facilmente separados da solução de catalisador que poderia ser facilmente submetida à reação com uma nova carga de substrato.

Como solvente polar utilizamos a acetonitrila, sabidamente testado no processo Shop, com o mesmo procedimento experimental que o utilizado para os testes com tolueno como solvente. Primeiramente tentou-se utilizar o complexo preparado *in situ*, mas a adição de acetonitrila ao $\text{Ni}(\text{cod})_2$ leva a sua decomposição imediata. Passou-se a usar o complexo 1 previamente sintetizado e verificou-se que a solubilidade do complexo em acetonitrila é muito menor que no tolueno (no máximo 0,0045 M) enquanto que a solubilidade no tolueno é superior a 0,016 M,

utilizada neste trabalho. A tabela 16 mostra um teste de oligomerização do etileno utilizando como solvente a acetonitrila.

Tabela 16 - Oligomerização do etileno em acetonitrila

Ni(P [^] O)(mmoles)	0,106
m _{olefinas} (g)	0,362
N.R.	122
F.R. (h ⁻¹)	20,4
β	1,0 \pm 0,1

P= 30 bar ; T= 50°C; t= 6 hs.; MeCN= 30 ml

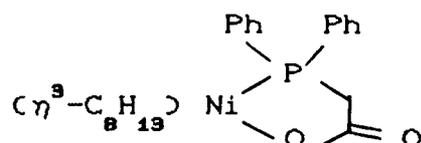
Neste teste a quantidade de olefinas formadas foi tão pequena que não observou-se a separação de duas fases.

Esta baixa atividade do complexo 1 em acetonitrila pode ser explicada pelo fato de que o eteno é pouco solúvel em acetonitrila e portanto há uma concentração muito pequena de substrato na solução. Além disso a acetonitrila é um solvente fortemente coordenante e pode competir pelo sítio livre da espécie ativa.

3.2 Cinética de Oligomerização

3.2.1 Tratamento de "Cinética Enzimática"

Keim e colaboradores utilizaram o tratamento comumente adotado para o estudo cinético de sistemas enzimáticos para o complexo 26.⁸⁸



26

O tratamento de cinética enzimática empregado assume que a formação de um complexo enzima-substrato é rápida e reversível (equação 31). Este complexo é então quebrado, numa etapa mais lenta, para dar o produto mais a enzima regenerada (equação 32).⁸⁹



Há dois modos de obter uma expressão cinética a partir deste modelo: por uma aproximação de condição de equilíbrio ou por aproximação de condição de estado estacionário. Na condição de equilíbrio assume-se que o equilíbrio da equação α é pouco perturbado pela quebra de ES dando o produto. O que significa que

o valor de k_2 é menor que k_{-1} . Já a condição de estado estacionário assume que, após a fase inicial (pré estado estacionário), a concentração de ES permanece constante. Ou seja, a velocidade de formação de ES deve ser igual a velocidade de quebra.⁸⁹

Nos dois casos chegamos a seguinte expressão:

$$v = v_{\text{máx}} \frac{[S]}{K_m + [S]} \quad (33)$$

onde v = velocidade, $v_{\text{máx}}$ = velocidade máxima, $[S]$ = concentração de substrato e K_m = constante de Michaelis-Mentes.

Rearranjando a equação 33 obtemos:

$$\frac{1}{v} = \frac{K_m}{[S]} \frac{1}{v_{\text{máx}}} + \frac{1}{v_{\text{máx}}} \quad (34)$$

Que é conhecida como equação de Linweaver-Burk e que permite, utilizando um gráfico do tipo $1/v \times 1/[S]$, obter uma reta que intercepta o eixo dos x e y em $(-1/K_m)$ e $1/v_{\text{máx}}$ respectivamente.

A aplicação deste modelo ao composto 26 levou a seguinte proposição de mecanismo (esquema 19) :⁸⁸

O método de Lineweaver-Burk para o complexo 26 levou a obtenção de $k_4 = 0,81 \text{ s}^{-1}$ e $K_3 = 0,52 \text{ L.mol}^{-1}$.

Para o nosso sistema utilizamos os dados da tabela 17 para construir um gráfico do tipo Lineweaver-Burk (figura 23).

Tabela 17 - Variação da F.R. com a concentração de eteno

P (bar)	F.R. (h ⁻¹)	C (mol/l)	1/C (l/mol)	1/F.R. (h)
5	41	0,486	2,057	0,0244
10	78	0,972	1,028	0,0128
20	107	1,945	0,514	0,0093
30	293	2,917	0,343	0,0034

Testes da tabela 12. Cte.de Henry para o sistema eteno-tolueno a 50°C = 0,096 mol/l.atm .⁸⁴

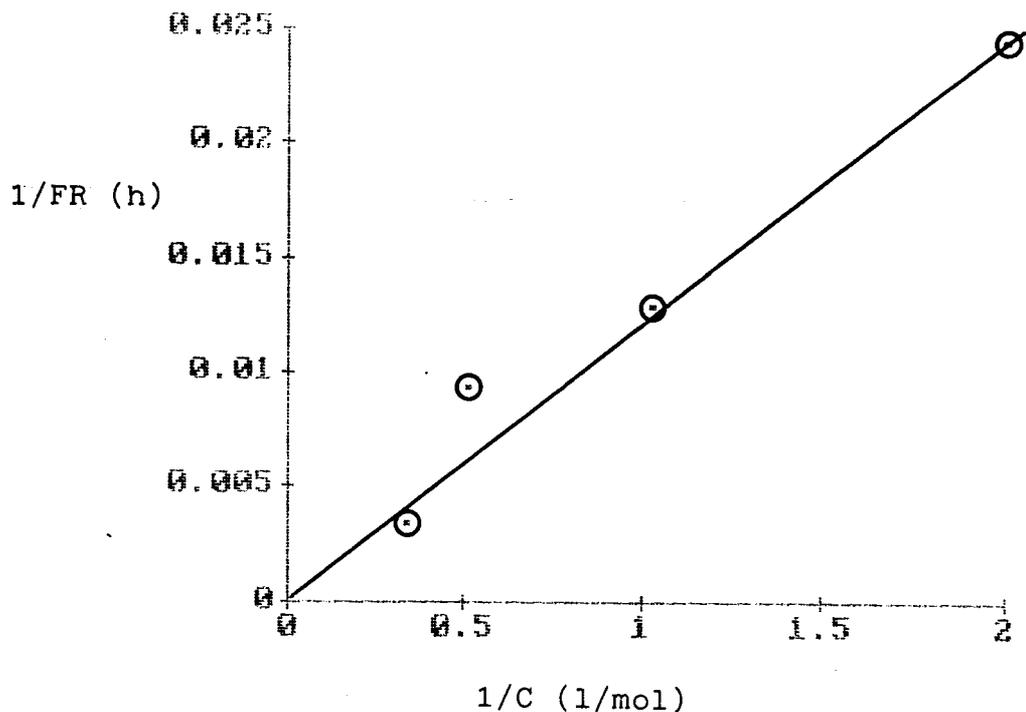


Figura 23 - Curva de Lineweaver-Burk para os testes da tabela 16.

A partir da figura 23 obtemos uma velocidade máxima para o complexo 1 de $1,8 \pm 1,0 \text{ s}^{-1}$. A imprecisão na medida é devida ao fato de ter-se valores muito baixos para $1/\text{FR}$. Esta velocidade máxima é da ordem da velocidade máxima obtida para o complexo 26 ($0,81 \text{ s}^{-1}$).

Para o mesmo complexo 1 são relatadas frequências de rotação da ordem de 60 s^{-1} .⁹⁰ Mas neste caso a reação é feita em batelada. O eteno é adicionado na reação a temperatura ambiente, o sistema é aquecido até a temperatura desejada. A partir disto é acompanhada a queda de pressão do sistema e obtida então a

velocidade de reação, que corresponde a velocidade inicial do sistema.⁶⁸ Este procedimento pode levar a uma superestimação da velocidade do sistema. No nosso caso há adição contínua de eteno a pressão e temperatura constante, e a medida da velocidade é dada em termos da produção de produtos em seis horas de reação. Isso leva a um resultado de atividade do sistema correspondente ao estado estacionário (ou pseudo-estacionário), que devem corresponder aos valores globais observados experimentalmente.

Isto pode ser visto pela comparação com publicações onde Keim e colaboradores relatam atividades de até 10.000 mol olefinas/mol catalisador.^{1,71} Uma vez que para estes experimentos são utilizados tempos de reação de 11 horas, as frequências máximas obtidas são na realidade da ordem de 0,25 s⁻¹, comparáveis com os resultados obtidos neste trabalho.

3.2.2 Tratamento "Schulz-Flory"

Na seção 3.1 mostrou-se que a distribuição de produtos obtida da oligomerização do eteno induzida pelo complexo 1, nas condições reacionais utilizadas, sistema por nós utilizado, é dependente da concentração de eteno e de fosfina no meio reacional, ou seja:

$$\beta = f (P , [PPh_3]/[Ni]) \quad (37)$$

A partir desta verificação procuramos obter uma função

que descreva o coeficiente β em termos destes dois parâmetros reacionais.

Primeiramente consideraremos a variação de pressão de eteno no sistema a uma concentração de trifenilfosfina constante. E com isto obteremos a dependência de β com a pressão de eteno. Após isto analisaremos a variação da relação PPh_3/Ni no sistema a pressão constante. E com a análise conjunta destes dois parâmetros obteremos uma expressão para a equação 37.

3.2.2.1 Variação de β com Pressão de eteno

Para este estudo foram utilizados os resultados obtidos para os testes mostrados na tabela 12, com relação $\text{PPh}_3/\text{Ni} = 2$, e os testes mostrados nas tabelas 18 e 19, com $\text{PPh}_3/\text{Ni} = 1$ e 1,5 respectivamente.

Sendo nos testes com relação $\text{PPh}_3/\text{Ni} = 2$ a formação do precursor catalítico realizada *in situ*, e nos testes com relação $\text{PPh}_3/\text{Ni} = 1$ e 1,5 o precursor catalítico previamente sintetizado é adicionado a autoclave.

Tabela 18 - Variação de β com a pressão de eteno para $\text{PPh}_3/\text{Ni} = 1$

Pressão(bar)	10	20	30
$m_{\text{prod.}}(\text{g})$	0,76	1,35	3,88
N. R.	78	138	396
F. R. (h^{-1})	13	23	66

Distribuição (% peso , [% terminal])			
C_4	80[93]	71[>93]	47,3[>93]
C_6	14,8[82]	18,0[>82]	23,4[>85]
C_8	4,3[79]	7,5[>66]	13,4[>83]
C_{10}	0,9	2,5	6,1[75]
C_{12}	-	1,0	4,4[72]
C_{14}	-	-	2,5[72]
C_{16}	-	-	2,0
C_{18}	-	-	0,9

β	$4,7 \pm 0,5$	$2,7 \pm 0,3$	$1,2 \pm 0,1$

$P = 30 \text{ bar.}; T = 50^\circ\text{C}; t = 6 \text{ hs.}; [\underline{1}] = 0,35 \text{ mmol}; \text{PhMe} = 30 \text{ ml}$

Tabela 19 - Variação de β com a pressão de eteno para $\text{PPh}_3/\text{Ni} = 1,5$

Pressão(bar)	20	25	30
$m_{\text{prod.}}(\text{g})$	6,17	9,29	9,23
N. R.	630	948	942
F. R. (h^{-1})	105	158	157

Distribuição (% peso , [% terminal])			
C_4	78[>96]	73[>97]	70[>97]
C_6	16,7[85]	20,0[>91]	20,9[>93]
C_8	3,5	5,2[>91]	6,3[>89]
C_{10}	1,4	1,5	2,0
C_{12}	0,4	0,5	0,7

β	$4,7 \pm 0,5$	$3,7 \pm 0,3$	$3,4 \pm 0,1$

P= 30 bar ; T= 50°C; t= 6 hs.; [I] = 0,35 mmol, $[\text{PPh}]_3 = 0,525$ mmol ;
PhMe= 30 ml

Na literatura é mostrado que a relação de β com a pressão de eteno é do tipo $\beta \propto P^{-1}$.^{88,91} Portanto ao fazer-se um gráfico do tipo $\ln \beta \times \ln P$ deveria-se obter uma reta com declividade -1, que corresponde ao expoente de P. A figura 24 mostra o gráfico $\ln \beta \times 1/P$ para os resultados das tabelas 12 e 18 ficando evidente que a relação de β com P não é do tipo $\beta = a P^n$.

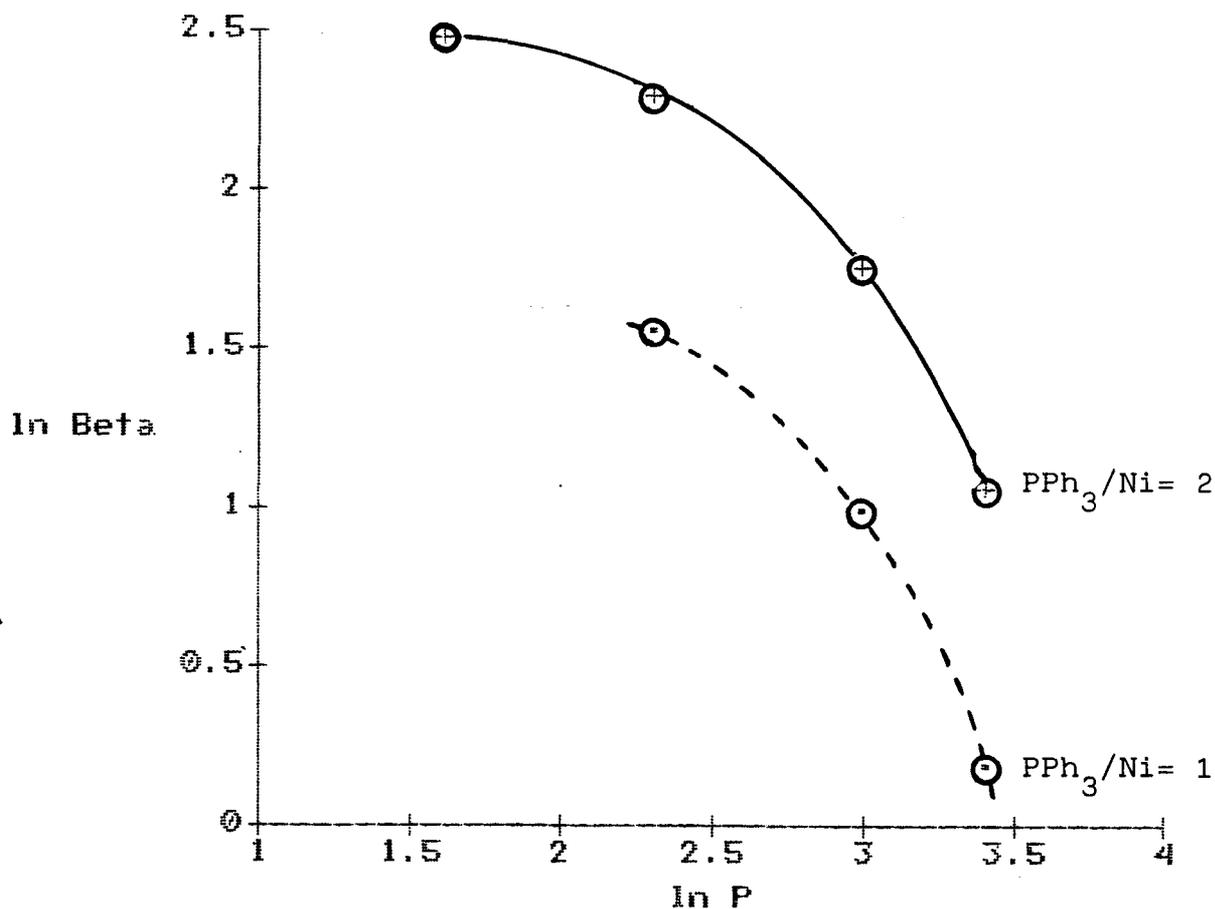


Figura 24 - $\ln \beta \times \ln P$ para $\text{PPh}_3/\text{Ni} = 1$ e 2

Kowaldt, que na sua tese de doutorado orientada por Keim desenvolveu o complexo 1, fez experimentos com a variação de pressão de eteno do sistema.⁹¹ Os valores de β obtidos são mostrados na tabela 20. A partir destes resultados ele mostra que, desconsiderando o experimento a pressão de 10 bar, os valores de β obedecem uma lei do tipo $1/P$. Mas a análise dos resultados da figura 25 mostram que até 40 bar beta diminui linearmente a uma taxa de 0,5/10 bar.

Tabela 20 - Valores de β a diferentes pressões
(referência 91)

P (bar)	1/P (bar ⁻¹)	β
10	0,100	2,3
20	0,050	2,5
30	0,033	2,0
40	0,025	1,5
50	0,020	1,2

Um gráfico do tipo $\beta \times 1/P$, para estes experimentos, deveria dar uma linha reta. A figura 25 mostra este gráfico e pode-se observar que se obtém uma linha reta somente a pressões altas, superior a 30 bar e que na região de pressões baixas o sistema não apresenta este comportamento. Como também é verificado no nosso estudo realizado a baixas pressões.

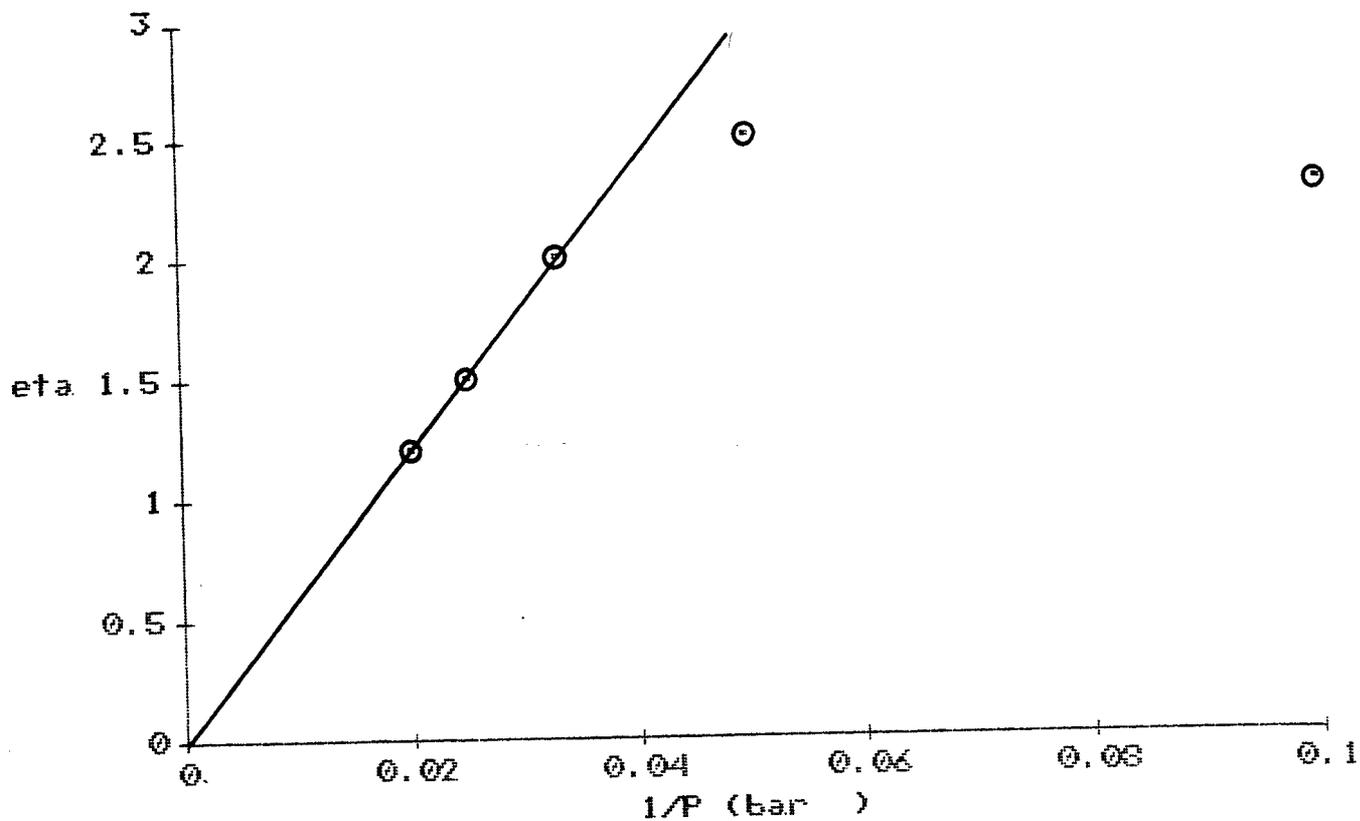


Figura 25 - $\beta \times 1/P$ (referência 91)

A figuras 26 mostra a variação de β com P para três relações de fosfina/níquel. E em todos os casos a dependência é linear do tipo $\beta = a - bP$.

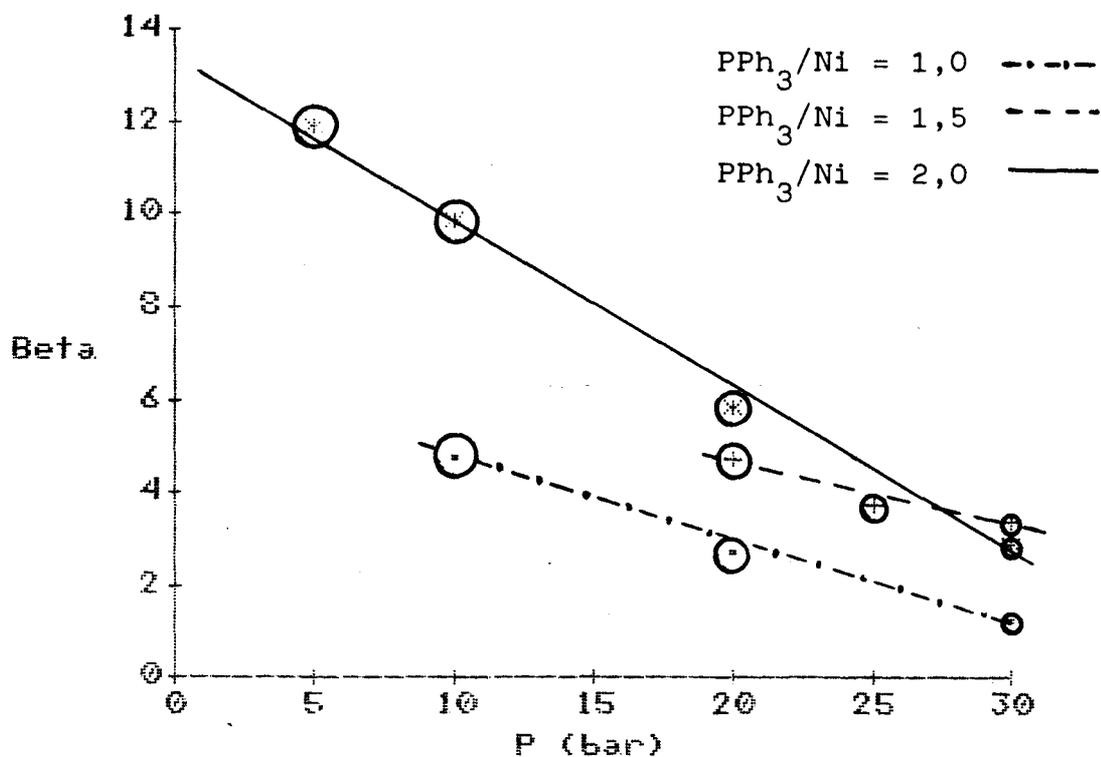


Figura 26 - $\beta \times P$ para $\text{PPh}_3/\text{Ni} = 1; 1,5$ e 2

Na figura 26 é traçada a melhor reta para os pontos obtidos e, considerando o erro em cada experimento, a variação possível para a reta. Com isto obtemos os valores dos coeficientes angulares e lineares de cada caso e a suas imprecisões (tabela 21).

Tabela 21 - Parâmetros obtidos para uma relação $\beta = a - bP$

PPh_3/Ni	a	b
1,0	$6,0 \pm 0,5$	$0,16 \pm 0,03$
1,5	10 ± 2	$0,23 \pm 0,08$
2,0	$13,5 \pm 1,0$	$0,37 \pm 0,03$

Pela tabela 21 podemos observar que os valores de a e b não são constantes e que aumentam com a concentração de fosfina. O que indica uma dependência destes parâmetros com a concentração de fosfina.

3.2.2.2 - Variação de β com PPh_3/Ni

A tabela 22 mostra os resultados utilizados para a verificação da dependência de β com PPh_3/Ni .

Tabela 22 - Valores de β para diferentes relações PPh_3/Ni

PPh_3/Ni	β		
	P= 5 bar	P= 10 bar	P= 20 bar
1,0	5,3	4,7	2,7
1,5	9,1	7,9	4,7
2,0	11,9	9,9	5,8

Os valores da tabela 22 são colocados num gráfico do tipo $\ln \beta \times \ln \text{PPh}_3/\text{Ni}$ (figura 27) e obtêm-se uma relação linear. O que significa que a dependência de β com fosfina é do tipo $\beta \propto (\text{PPh}_3/\text{Ni})^n$.

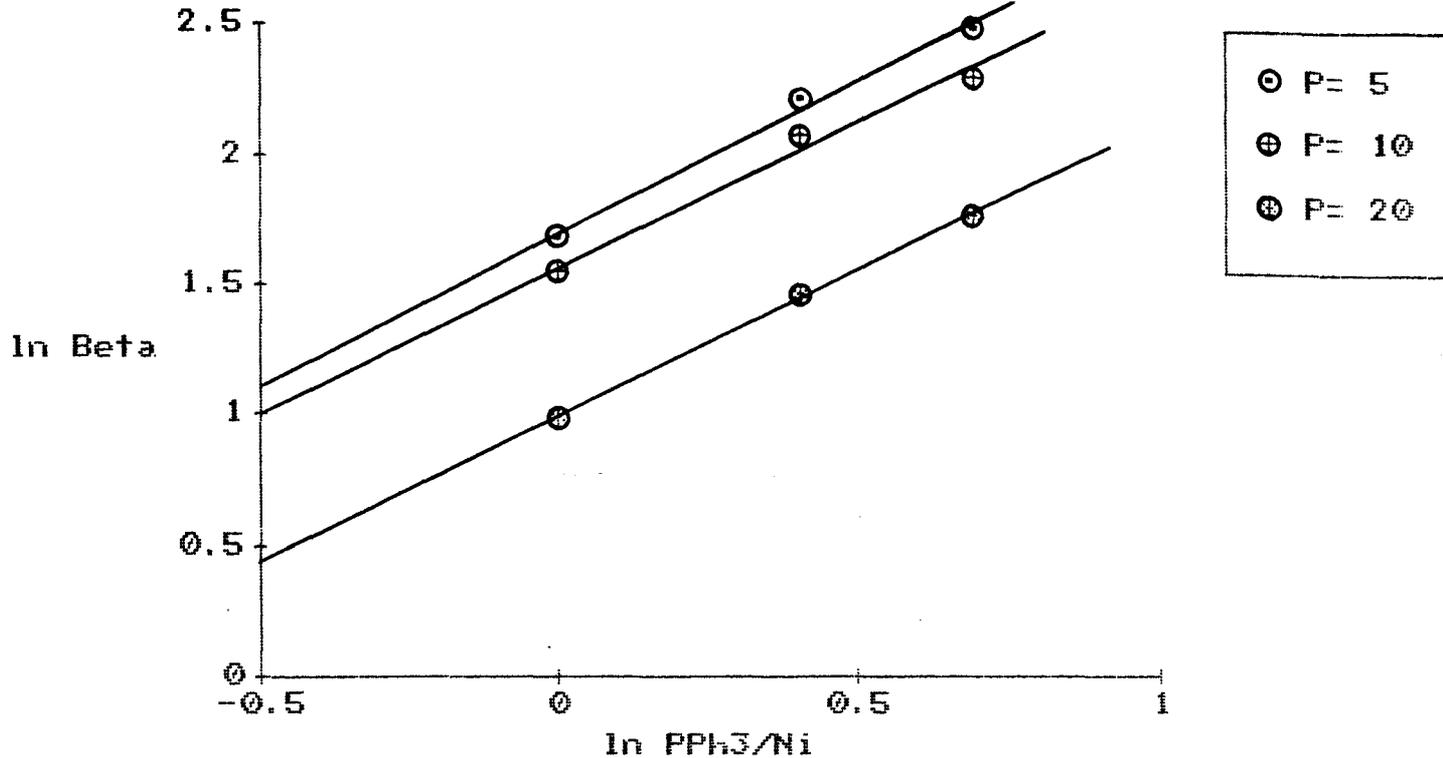


Figura 27 - $\ln \beta \times \ln (PPh_3/Ni)$ para os valores da tabela 22

A avaliação da declividade, considerando o erro de cada experimento, leva a uma relação do tipo:

$$\beta \propto (PPh_3/Ni)^{1,1 \pm 0,3} \quad (38)$$

Uma vez que:

$$- \beta = a - bP;$$

- Os fatores a e b dependem da relação PPh_3/Ni ;

- A pressão constante, β é proporcional a PPh_3/Ni

elevado a expoente 1,1.

Obtemos então:

$$\beta = (A - BP) (PPh_3/Ni)^n \quad (39)$$

onde $n = 1,1 \pm 0,3$ e A e B podem ser obtidos da comparação desta equação com os valores obtidos na tabela 21 . Este valores são mostrados na tabela 23.

Tabela 23 - Valores obtidos para as constantes A e B da equação 39.

PPh_3/Ni	A	B
1,0	$6,0 \pm 0,5$	$0,16 \pm 0,03$
1,5	$6,4 \pm 1,3$	$0,15 \pm 0,05$
2,0	$6,5 \pm 0,5$	$0,17 \pm 0,01$
	$\bar{A} = 6,3 \pm 0,5$	$\bar{B} = 0,16 \pm 0,04$

Na equação 39 podemos substituir os coeficientes pelos valores, dentro da faixa determinada, que representam melhor os dados obtidos experimentalmente (equação 40).

$$\beta = 6,2 (PPh_3/Ni)^{1,2} - 0,17 P (PPh_3/Ni)^{1,2} \quad (40)$$

Essa equação aplicada às condições experimentais levam a valores de β com um erro em geral, dentro da faixa de erro experimental ($\pm 10\%$). A tabela 24 mostra os valores de β obtidos para alguns testes catalíticos e o respectivo β calculado a partir da expressão 40.

Tabela 24 - Comparação entre β observado e calculado pela equação 40.

Condições		β	
P(bar)	PPh ₃ /Ni	observado	calculado
30	0	$\cong 0$	0
30	1,0 ^a	$1,0 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$
30	1,0 ^b	$1,2 \pm 0,1$	$1,1 \pm 0,1$
30	2,0	$2,9 \pm 0,3$	$2,7 \pm 0,3$
30	3,0	$5,4 \pm 0,5$	$4,5 \pm 0,5$
10	1,0	$4,7 \pm 0,5$	$4,5 \pm 0,5$
20	1,0	$2,7 \pm 0,3$	$2,8 \pm 0,3$
20	1,5	$4,7 \pm 0,5$	$4,6 \pm 0,5$
25	1,5	$3,7 \pm 0,4$	$3,2 \pm 0,3$
5	2,0	$11,9 \pm 1,2$	$12,4 \pm 1,2$
10	2,0	$9,9 \pm 1,0$	$10,4 \pm 1,0$
20	2,0	$5,8 \pm 0,6$	$6,5 \pm 0,6$

a: complexo 1 in situ ; b: complexo 1 previamente sintetizado

A equação 41, na sua forma mais simplificada (41) será usada para relacionar a observação experimental com o mecanismo de oligomerização do eteno.

$$\beta = (6 - 0,2 P) (PPh_3/Ni) \quad (41)$$

A mesma equação, expressa totalmente em concentrações seria:

$$\beta = (6 - 0,02 [\text{eteno}]) (PPh_3/Ni) \quad (42)$$

3.3. Mecanismo de Reação

Para a oligomerização catalítica do eteno, a observação de uma distribuição do tipo Schulz-Flory (seção 2.1.3) tem sido explicada por um mecanismo onde a espécie catalítica é do tipo hidreto de níquel (ou alquil-níquel). Estas espécies podem inserir eteno (propagação) ou sofrer β -eliminação (terminação).

A partir disto chega-se a uma expressão que relaciona a distribuição de oligômeros, que é geométrica, com o parâmetro β , que é definido como o quociente entre a velocidade de terminação e a velocidade de propagação (ver 2.1.3).

$$X_P = \frac{\beta}{(1 + \beta)^P} \quad (24)$$

Um sistema que catalise a oligomerização do eteno, no qual sejam possíveis somente as duas reações previstas numa distribuição Schulz-Flory, deve fornecer como produtos exclusivamente α -olefinas lineares. A formação de olefinas lineares com dupla ligação interna e olefinas ramificadas, formadas por reação de isomerização e codimerização respectivamente, não são previstas para um sistema do tipo Schulz-Flory.

Dentro das condições reacionais utilizadas para a oligomerização de eteno catalisada pelo complexo 1 pode-se observar que:

- O sistema catalítico apresenta baixo grau de

isomerização que diminui com aumento da concentração de eteno e de trifenilfosfina;

- A concentração de trifenilfosfina influi também na distribuição de produtos. Quanto maior a sua concentração mais a distribuição se desloca para os oligômeros mais leves;

- A partir da distribuição de produtos obtida em cada reação, a utilização de um gráfico do tipo $\ln X_p \times p$ (linearização da equação 24) levou a uma reta e, conseqüentemente um valor de β pôde ser atribuído a cada distribuição;

- Ao relacionarmos os valores de β obtidos com a pressão de eteno, seção 3.1.1, obtivemos uma expressão diferente da definição clássica de β ;

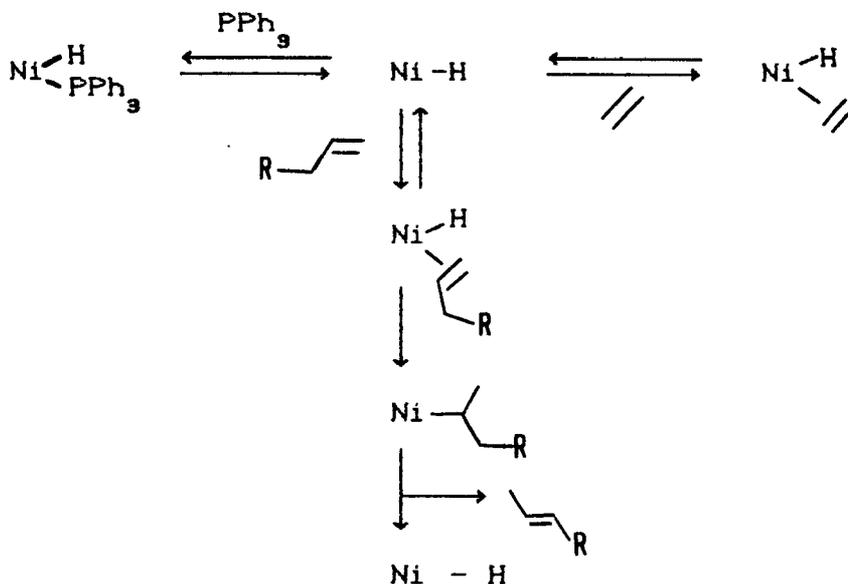
- Os resultados de Kowaldt para o mesmo complexo a diferentes pressões iniciais de eteno só mostraram um comportamento coerente com o clássico para β a pressões elevadas (figura 25);⁹¹

Estas observações levam a pensar que nas condições reacionais utilizadas neste trabalho apesar de continuarmos tendo uma distribuição geométrica de produtos, caracterizada por valor de β unívoco, a definição deste parâmetro é mais complexa que uma simples relação de velocidades.

Quanto às reações paralelas, merecem atenção somente a isomerização, para a qual existem principalmente dois mecanismos propostos envolvendo compostos organometálicos: via um complexo metal-hidreto (seção 2.1.1) ou pela formação de um intermediário alílico. Uma vez que a isomerização via um intermediário alílico implica num aumento no estado de oxidação do metal e no nosso caso a espécie catalítica é do tipo Ni(II) então, a isomerização passa

provavelmente por um mecanismo metal-hidreto.

Com isso o fato de que a isomerização diminui com o aumento da concentração de eteno e trifenilfosfina pode ser explicada pela competição destes substratos com as olefinas formadas pela mesma espécie níquel-hidreto (esquema 20) .

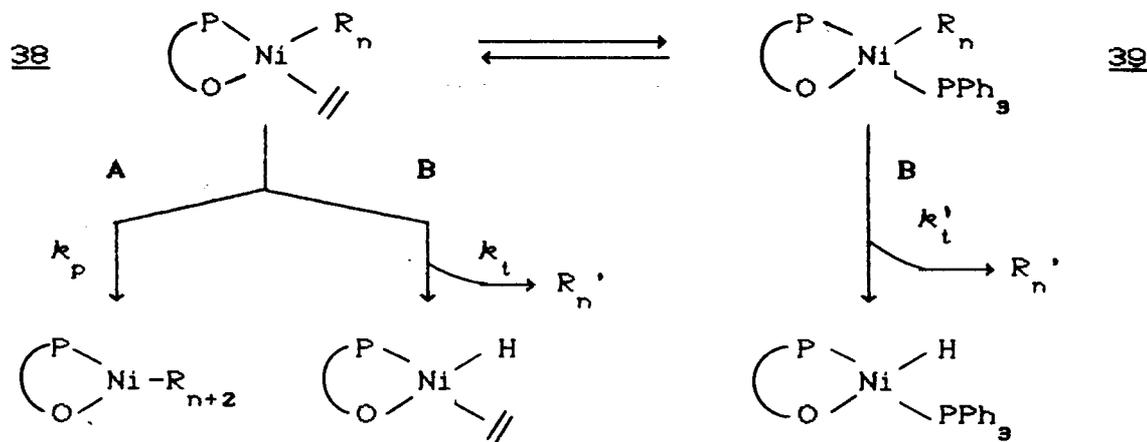


Esquema 20

A partir do esquema 20 vemos que quanto maior a concentração de eteno e/ou trifenilfosfina menor é a probabilidade de coordenação das olefinas formadas à espécie ativa, o que levaria a isomerização da olefina, ou seja menor é a isomerização.

Além do efeito na diminuição da taxa de isomerização uma maior concentração de trifenilfosfina leva a um aumento no fator β . Esta observação foi discutida na parte de estudo dos parâmetros reacionais (seção 3.1.4) onde vimos que uma espécie níquel-alquil com uma molécula de trifenilfosfina coordenada só pode sofrer uma

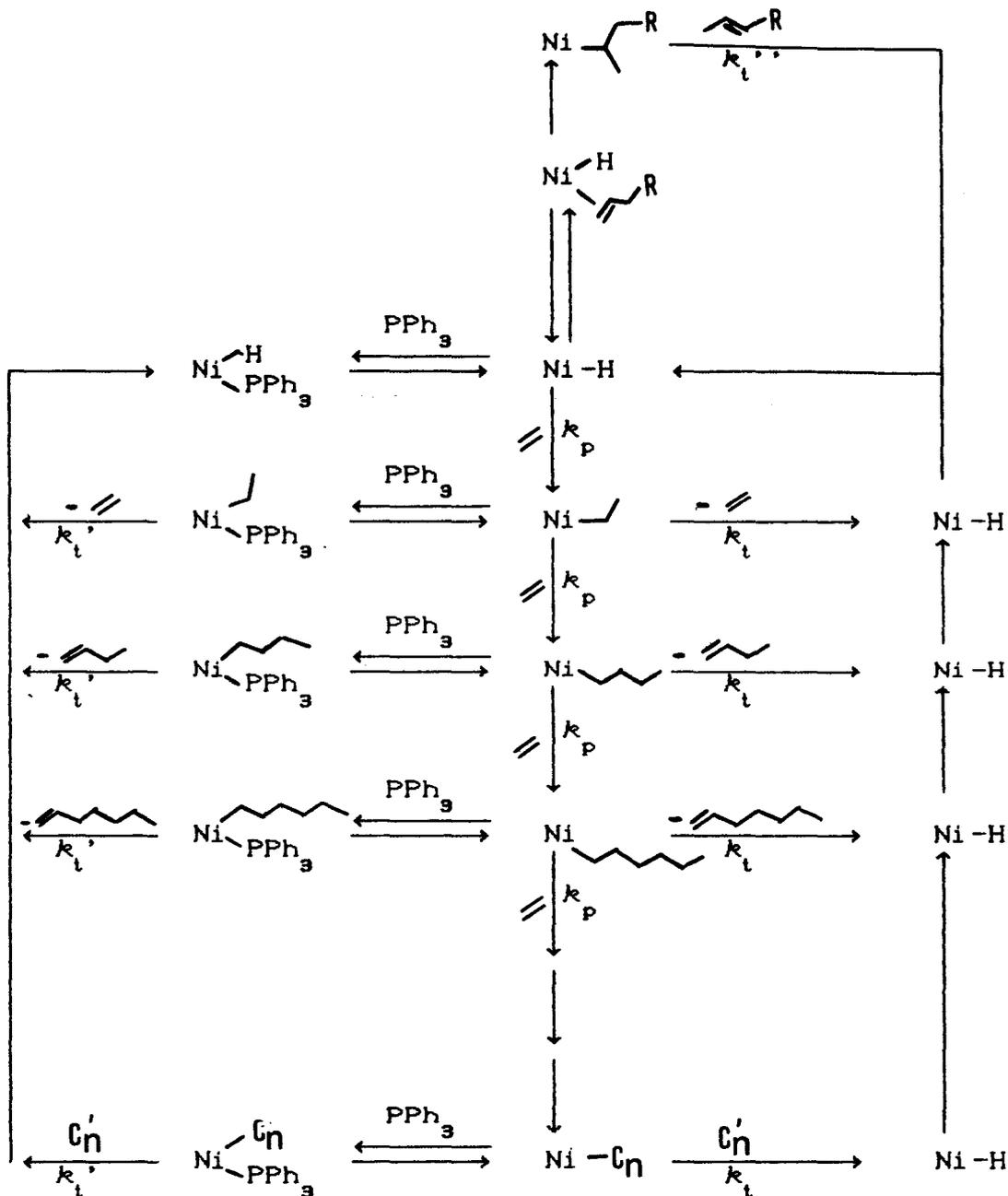
reação de β -eliminação enquanto que uma olefina coordenada a uma espécie níquel-alkil pode sofrer também a reação de β -eliminação ou, em muito maior escala, a reação de deslocamento-1,2 (Esquema 17).



Esquema 17

Além das reações mostradas nos esquemas 17 e 20 há ainda a possibilidade de cooligomerização entre as diferentes olefinas. Mas esta reação, se ocorrer, deverá se apresentar em proporções muito pequenas, uma vez que a baixa atividade do buteno-1 foi comprovada pela sua oligomerização em contato com o complexo 1. Onde observou-se conversão de 0,2% (condições: 13 ml de buteno-1; 0,35 mmoles de complexo A; 30 ml de PhMe; 24 horas; 50°C).

As observações feitas até o momento permitem propor um mecanismo mais completo para a oligomerização do eteno pelo complexo 1. Este mecanismo é apresentado no esquema 21.



Esquema 21

Este mecanismo explica a possibilidade de isomerização e a influência da fosfina na oligomerização do eteno induzida pelo complexo 1.

Associando as diferentes espécies catalíticas podemos

interpretar a equação obtida experimentalmente para β , agora constituído por dois termos:

$$\beta = A + B \quad (43)$$

onde a espécie A consiste em complexos que contém fosfina ligada então não dependem da concentração de eteno. Já a espécie B pode coordenar eteno e fosfina, dependendo então da concentração dos dois. Estas espécies podem ser relacionadas com compostos do tipo níquel-alquil com fosfina coordenada e níquel-alquil com sítio vacante, mostrados no esquema 21.

Então um aumento da concentração de fosfina leva a um aumento da quantidade de A e diminuição de B, o que tem como resultado global um aumento de β . Já um aumento na concentração de eteno não influencia a espécie A mas diminui a quantidade da espécie B pela reação dos dois, o que causa uma diminuição de β .

A equação α é válida para o intervalo de pressões estudado. A sua aplicação a condições de pressões mais altas pode levar a resultados sem significado físico. Por exemplo, quando $P = 35$ atm, β é igual a zero e pressões mais altas resultariam num valor negativo para β .

Um valor de zero para β , segundo sua definição, implica numa velocidade de eliminação igual a zero. Com isso teríamos somente a propagação da cadeia e o resultado seria uma cadeia alquil de tamanho infinito ligada ao complexo de níquel. E o que acontece na realidade a altas pressões é que β vai tendendo a zero assintoticamente ou seja, temos a formação de polímeros de alto

peso molecular onde a velocidade de eliminação é muito menor que a velocidade de propagação.

Uma concentração zero de trifenilfosfina no sistema também leva a $\beta = 0$. Experimentalmente é obtido polietileno utilizando esta condição, o que implica em que $\beta \cong 0$.

O que acontece a pressões altas, onde o comportamento do sistema é do tipo $\beta \propto 1/P$ (figura 25)⁹¹, é que a concentração de eteno é tal que as outras reações passam a ocorrer numa escala muito pequena e com isto o sistema pode ser simplificado ao comportamento utilizado na dedução de um sistema do tipo Schulz-Flory, onde β é a simples relação entre a velocidade de eliminação e a velocidade de propagação.

4 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 - Reagentes e Solventes

Para a síntese e testes catalíticos dos compostos organometálicos descritos nesta tese os reagentes e solventes devem estar isentos de água e oxigênio. Para isso os solventes foram destilados, sob um agente dessecante adequado e sob atmosfera de argônio, imediatamente antes de sua utilização e os reagentes sólidos secos sob vácuo de 10^{-9} mmHg. A tabela 25 mostra as características do argônio e outros gases utilizados.

Tabela 25 - Gases: pureza e purificação

Produto	Fórmula	Origem	Pureza(%)	Purificação
Eteno	C_2H_4	Copesul	>99,97	-
Buteno-1	C_4H_8	White Martins	99	-
Butadieno	C_4H_6	Petroflex	>98	Peneira mol. 3A°
Argônio	Ar	Air Products	>99,997	Peneira mol. 3A° + catalisador BASF R 3-11

Mesmo não sendo necessário o mesmo nível de purificação de reagentes e solventes e utilização de atmosfera inerte nas síntese orgânicas, adotou-se o mesmo procedimento que para a síntese dos complexos organometálicos. A tabela 26 mostra os reagentes utilizados, sua origem e métodos de purificação e secagem utilizados.

Tabela 26 - Reagentes utilizados nas sínteses e testes catalíticos

Produto	Origem	Pureza (%)	Secagem e Purificação
Trietilalumínio	Alkyls Brasil	-	-
Trifenilfosfina	Riedel	98	vácuo
Trifenilfosfito	Merck	93	lavado c/água seco sobre peneira mol. 3A ^o
Cloreto de níquel hexahidratado	Riedel	97	-
Acetilacetona	Riedel	99,5	-
Acetato de sódio	Grupo Química	99	-
Bis(acetilacetonato) de níquel	LRC*	-	vácuo(T=80°C)
Ciclooctadieno-1,5-cis,cis	LRC* e Aldrich	>90 99	destilado sobre CaH ₂
Bis(ciclooctadieno-1,5) Níquel	LRC*		vácuo
Acetofenona	Riedel		-
Bromoacetofenona	LRC*		vácuo
Brometo de fenaciltrifenil-fosfônio	LRC*		vácuo
Benzoilmetileno-trifenil fosfina	LRC*		vácuo
Cloreto de Alumínio hexahidratado	Merck	>99	vácuo
Bromo	Merck	>99,5	-
Carbonato de sódio	Merck	>99,5	-

LRC* = sintetizado no laboratório

Na tabela 27 mostra-se as características dos solventes e padrões cromatográficos utilizados.

Tabela 27 - Solventes e padrões cromatográficos

Produto(fórmula)	Origem	Pureza	Secagem e Purificação
Benzeno(PhH)	Merck	>99,5	dest. sobre Na
Tolueno(PhMe)	Merck	>99,5	dest. sobre Na
Éter etílico(Et_2O)	G. Química	>97,5	dest. sobre Na
Clorofórmio(CHCl_3)	Merck	>99,9	dest. sobre P_2O_5
Hexano(n-HzH)	Vetec	técnico	dest. sobre Na
Ciclohexano(CyH)	Merck	>99,5	dest. sobre Na
Éter de petróleo	G. Química		dest. sobre Na
Benzeno-d ₆ (C_6D_6)	Merck	>99,5	-
Clorofórmio-d ₁ (CDCl_3)	Merck	>99,5	-
Hexeno-1(C_6H_{12})	Aldrich	>99	-
Octeno-1(C_8H_{16})	Aldrich	98	-
Deceno-1($\text{C}_{10}\text{H}_{20}$)	Aldrich	94	-
Dodeceno-1($\text{C}_{12}\text{H}_{22}$)	Aldrich	95	-
Tetradeceno-1($\text{C}_{14}\text{H}_{28}$)	Aldrich	92	-
Hexadeceno-1($\text{C}_{16}\text{H}_{32}$)	Aldrich	94	-
Octadeceno-1($\text{C}_{18}\text{H}_{36}$)	Aldrich	90	-

4.2 - Equipamento e Condições Analíticas

4.2.1 - Cromatografia em Fase Gasosa

Esta técnica foi utilizada para a determinação

qualitativa e quantitativa dos produtos obtidos dos testes catalíticos de oligomerização do eteno. A determinação qualitativa foi realizada por injeção conjunta de padrão e a determinação quantitativa pelo método de padrão interno (seção 4.5.3).

Utilizou-se um cromatógrafo HP-5890A equipado com detector de ionização de chama acoplado a um integrador HP 3392A e uma coluna capilar LM-100 (OV-101) com 50 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro interno.

Condições de operação:

Chama: fluxo H_2 = 33 ml/min

fluxo O_2 = 400 ml/min

fluxo N_2 = 20 ml/min

Gás de arraste: fluxo H_2 = 1 a 3 ml/min

taxa de divisão do fluxo = 68

purga do septo = 6 ml/min

temperaturas: injetor = 250°C

detector = 250°C

forno: inicial = 30°C (7 min)

velocidade de aquecimento = 10°C/min

final = 170°C (20 min)

4.2.2 - Espectroscopia Infravermelho

A caracterização dos composto por espectroscopia de infravermelho foi realizada em um espectrômetro de infravermelho, SHIMADZU IR408, de faixa de número de onda 4000-600 cm^{-1} . A

precisão é de 5 cm^{-1} , na faixa de 4000 a 2000 cm^{-1} e de 2 cm^{-1} na faixa de 2000 a 650 cm^{-1} . As frequências foram calculadas em relação a banda 1601 cm^{-1} de filme padrão de poliestireno. As amostras foram analisadas entre duas janelas de brometo de potássio sob forma de filme, para os produtos líquidos, e em suspensão de Nujol, para os produtos sólidos.

4.2.3 - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

As análises por espectroscopia de RMN- ^1H foram realizadas em espectrômetro de ressonância magnética nuclear VARIAN VXR 200 e as análise de RMN- ^{13}C foram realizadas em espectrômetro de RMN VARIAN VXR 200 e Bruker⁹². Os deslocamentos químicos (δ) foram expressidos em ppm e calculados em relação ao tetrametilsilano (TMS).

As análises por espectroscopia de RMN- ^{31}P foram feitas em espectrômetro de RMN Bruker⁹² com o deslocamento químico expressido também em ppm e calculado em relação ao ácido fosfórico.

Para os compostos instáveis ao ar foi necessário a utilização de solventes deuterados previamente colocados sob argônio com toda a preparação e transferência para o tubo de RMN sob atmosfera inerte.

4.3 - Sínteses

A figura 28 mostra as etapas desenvolvidas para a síntese do complexo $Ni(P^O)$, precursor catalítico estudado nesta tese. Para a formação deste complexo são necessários:

- Um ligante quelatante P^O que se adiciona oxidativamente a um composto de níquel;

- Um composto de níquel que esteja em estado de oxidação zero para que possa sofrer a adição oxidativa do ligante P^O , e que tenha ligantes suficientemente lábeis em relação ao ligante P^O ;

- Um ligante do grupo XV para completar a quarta posição de coordenação, formando então um composto a 16 elétrons.

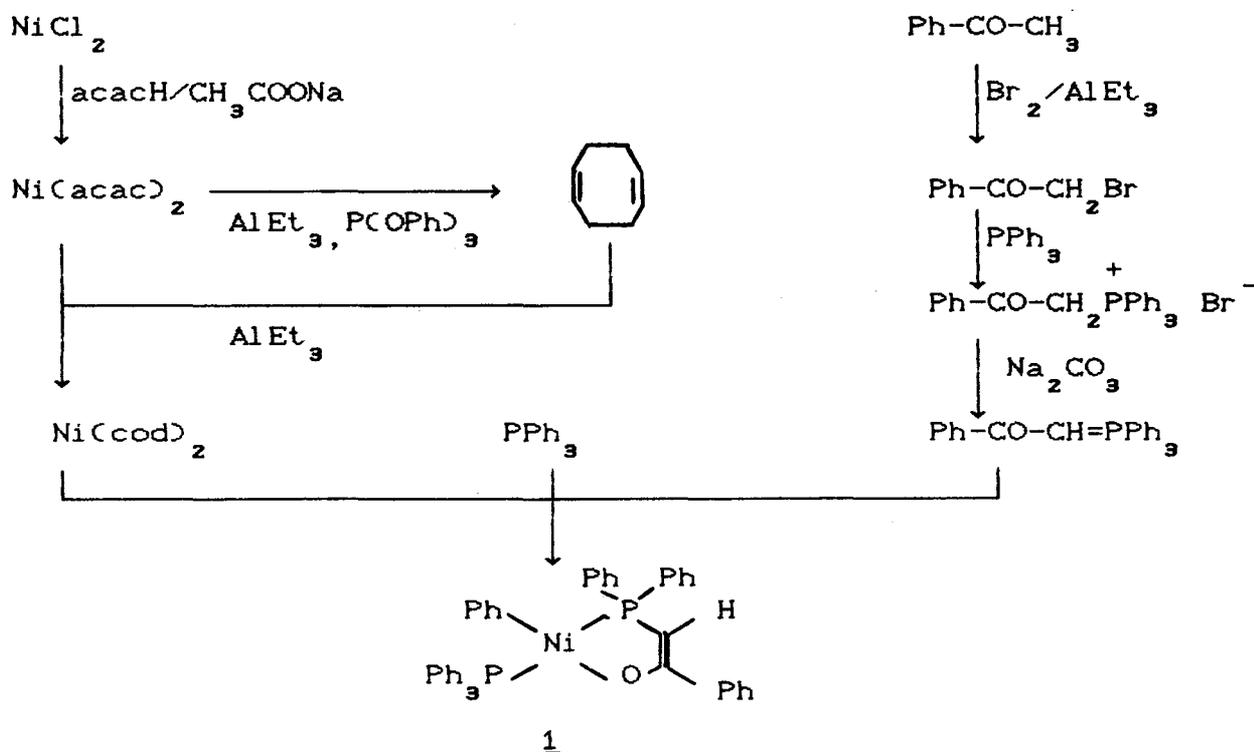


Figura 28 - Rota utilizada para a síntese do complexo $Ni(P^O)$

4.3.1 - Síntese da Bromoacetofenona (PhCOCH₂Br)⁹³

Num balão de três bocas de 500 ml, munido de condensador de refluxo, funil equalizador de pressão e entrada de argônio foram introduzidos 50 g (0,42 moles) de acetofenona, 50 ml de éter etílico e 0,5 g de tricloreto de alumínio. No funil colocaram-se 67 g (21,5 ml; 0,42 moles) de Br₂ que foi adicionado ao balão a uma vazão de 1 ml/min, mantendo o balão em banho de gelo. Após o término da adição tirou-se o banho de gelo e deixou-se o sistema sob agitação por mais 15 min. O produto foi seco sob vácuo em tubo de Schlenk e, após secar, lavou-se com duas porções de 50 ml de uma mistura 1:1 de água:éter de petróleo resfriada. O produto foi seco sob vácuo dando um rendimento em bromoacetofenona de 83% (69 g; 0,35 moles; \bar{M} = 199,05).

4.3.2 - Síntese do Brometo de fenaciltrifenilfosfônio ([Ph₃PCH₂C(O)Ph]Br)⁹⁴

Num balão de 250 ml, com uma boca e uma entrada lateral para argônio, foi adicionada uma solução de 5 g (20 mmoles) de trifenilfosfina em 50 ml de clorofórmio. O sistema foi mantido sob agitação e 4 g (20 mmoles) de bromoacetofenona foram adicionados em pequenas porções. Após a adição total, 1 hora, filtrou-se o sistema e ao filtrado foi adicionado éter etílico até a formação de um precipitado branco (400 ml de éter etílico). O precipitado

foi separado do éter e seco sob vácuo dando um rendimento em brometo de fenaciltrifenilfosfônio de 90% (8,3 g; 18 mmoles; \bar{M} = 461,34 g).

4.3.3 - Síntese do Benzoilmetileno-trifenilfosfina ($\text{Ph}_3\text{PCHCOPh}$)⁹⁴

Num balão de 2 bocas de 250 ml, munido de uma entrada para argônio, foram colocados 100 ml de solução de Na_2CO_3 a 30% e 6 g (13 mmoles) de brometo de fenaciltrifenilfosfônio, deixando a mistura sob agitação durante 18 horas. Filtrou-se a mistura obtendo um sólido amarelo. Ao sólido adicionou-se 60 ml de benzeno quente para dissolvê-lo. A adição de éter de petróleo levou a precipitação do produto que foi decantado e lavado com duas porções de 20 ml de éter de petróleo e então, seco sob vácuo obtendo um rendimento em benzoilmetileno- trifenilfosfina de 89% (4,4 g; 11 mmoles; \bar{M} = 380,43).

4.3.4 - Síntese do Bis(acetilacetonato) de Níquel ($\text{Ni}(\text{acac})_2$)⁹⁵

A um balão de 500 ml contendo uma solução de 29,7 g (0,125 moles) de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 125 ml de água foi adicionada, sob agitação, uma solução de 25 g (0,250 moles) de acetilacetona em 50 ml de metanol. A mistura final adicionou-se uma solução de 34 g (0,250 moles) de acetato de sódio em 75 ml de água. A mistura foi aquecida até 60°C durante 10 min e após voltar a temperatura

ambiente foi colocada num freezer durante 18 horas. O sólido formado foi filtrado e recristalizado com 300 ml de metanol quente. O produto recristalizado foi filtrado e seco sob vácuo a 80°C durante 24 horas, dando um rendimento em bis(acetilacetato) de níquel de 35% (11,2 g; 0,044 moles; \bar{M} = 256,91 g).

4.3.5 - Síntese do Ciclooctadieno-1,5-cis,cis (C₈H₁₂)⁹⁶

Numa autoclave de 100 ml foi colocada uma solução de 130 mg (0,51 mmoles) de Ni(acac)₂ e 174 mg (0,56 mmoles) de P(OPh)₃ em 39 ml de benzeno. O sistema foi resfriado a -20°C e adicionados, sob agitação, 40 ml (0,459 moles; ρ = 0,621 g/ml) de butadieno e 0,21 ml (1,5 mmoles; ρ = 0,835 g/ml) de AlEt₃. O sistema foi aquecido até 80°C e mantido sob agitação a esta temperatura por 8 horas. Obteve-se uma conversão de butadieno de 90% (22,3 g). O produto foi destilado a uma pressão de 35 mm Hg, retirando-se a fração de 60-70°C e obtendo 17,4 g (0,16 moles; \bar{M} = 108,18 g) de uma mistura 90% ciclooctadieno-1,5-cis,cis e 10% 1-vinil-ciclohexeno-3.

4.3.6 - Síntese do Bis(ciclooctadieno) níquel (Ni(cod)₂)⁵⁸

Num tubo de Schlenk dissolveu-se 2,67 g (10 mmoles) de Ni(acac)₂ em 6,6 ml (60 mmoles; ρ = 0,882) de ciclooctadieno-1,5 e 6,0 ml de tolueno. Resfriou-se o sistema até -10°C e borbulhou-se

butadieno por 3 min. Colocou-se um funil equalizador de pressão ao tubo de Schlenk e ao funil adicionou-se 3 ml de tolueno e 3 ml (22 mmoles) de trietilalumínio. A solução do funil é adicionada gota a gota ao sistema, mantendo-o sob agitação a -10°C , com a solução do tubo de Schlenk passando da cor verde à cor amarela. Após a adição total (1,5 horas) decantou e retirou-se o sobrenadante. Lavou-se o precipitado com 4 porções de 15 ml de uma mistura éter etílico: butadieno (5:1) resfriada a 0°C . O produto foi então seco sob vácuo e conservado sob argônio, dando um rendimento em bis (ciclooctadieno-1,5) níquel de 78% (2,32 g; 8 mmoles); $\bar{M} = 283,14 \text{ g}$).

4.3.7 - Síntese do complexo 1 ($[\text{Ph}_2\text{PCHCOPh}][\text{PPh}_3][\text{Ph}]\text{Ni}$)⁷¹

Num tubo de Schlenk foram dissolvidos 2,32 g (8 mmoles) de bis(ciclooctadieno-1,5) níquel em 35 ml de tolueno. Colocou-se um funil equalizador de pressão ao tubo de Schlenk e ao funil adicionou-se uma solução de 3,13 g (8 mmoles) de benzoilmetileno-trifenilfosfina e 2,16 g (8 mmoles) de trifenilfosfina em 75 ml de tolueno. A solução do funil foi adicionada gota a gota à solução de $\text{Ni}(\text{cod})_2$, sob agitação e em banho de gelo. Após o final da adição (2 horas) o sistema foi deixado sob agitação a temperatura ambiente por 24 horas e a 50°C por duas horas, sendo então seco sob vácuo a 50°C . O produto foi redissolvido em 25 ml de tolueno e a ele adicionados 15 ml de hexano. Resfriou-se a 0°C a fim de obter a precipitação do produto. Tirou-se o líquido

sobrenadante e lavou-se o produto com três porções de 10 ml de hexano resfriado a 0°C. Secou-se a vácuo a 50°C obtendo um produto de cor amarela com rendimento em complexo 1 64% (3,68 g; 5 mmoles; \bar{M} = 701,42 g).

4.4 - Caracterização dos Compostos Sintetizados

4.4.1 - Caracterização por Espectroscopia de Infravermelho

As atribuições das bandas de IV dos compostos sintetizados foram feitas em comparação ao espectro de IV do respectivo precursor, e em comparação aos valores de frequências característicos para os grupos existentes na molécula, dados pela literatura.

4.4.1.1 - Bromoacetofenona (PhCOCH_2Br)

A figura 29 mostra o espectro de IV da acetofenona e da bromoacetofenona respectivamente. Observa-se uma variação na frequência de estiramento da carbonila da bromoacetofenona (1698 cm^{-1}) em relação a acetofenona (1686 cm^{-1}) da ordem de 12 cm^{-1} . As frequências de estiramento C-C (Ph-CO) e de deformação angular fora do plano, das ligações C-C do anel, são praticamente as mesmas que na acetofenona.^{97, 98} A maior mudança no espectro reside

no desaparecimento das banda a 1362 cm^{-1} , referente à deformação simétrica da metila, e ao aparecimento das bandas a 1390 e 1205 cm^{-1} , correspondentes à deformação e à vibração wag do CH_2 .⁹⁸ A tabela 28 mostra a comparação das frequências obtidas com a literatura e a atribuição das bandas.

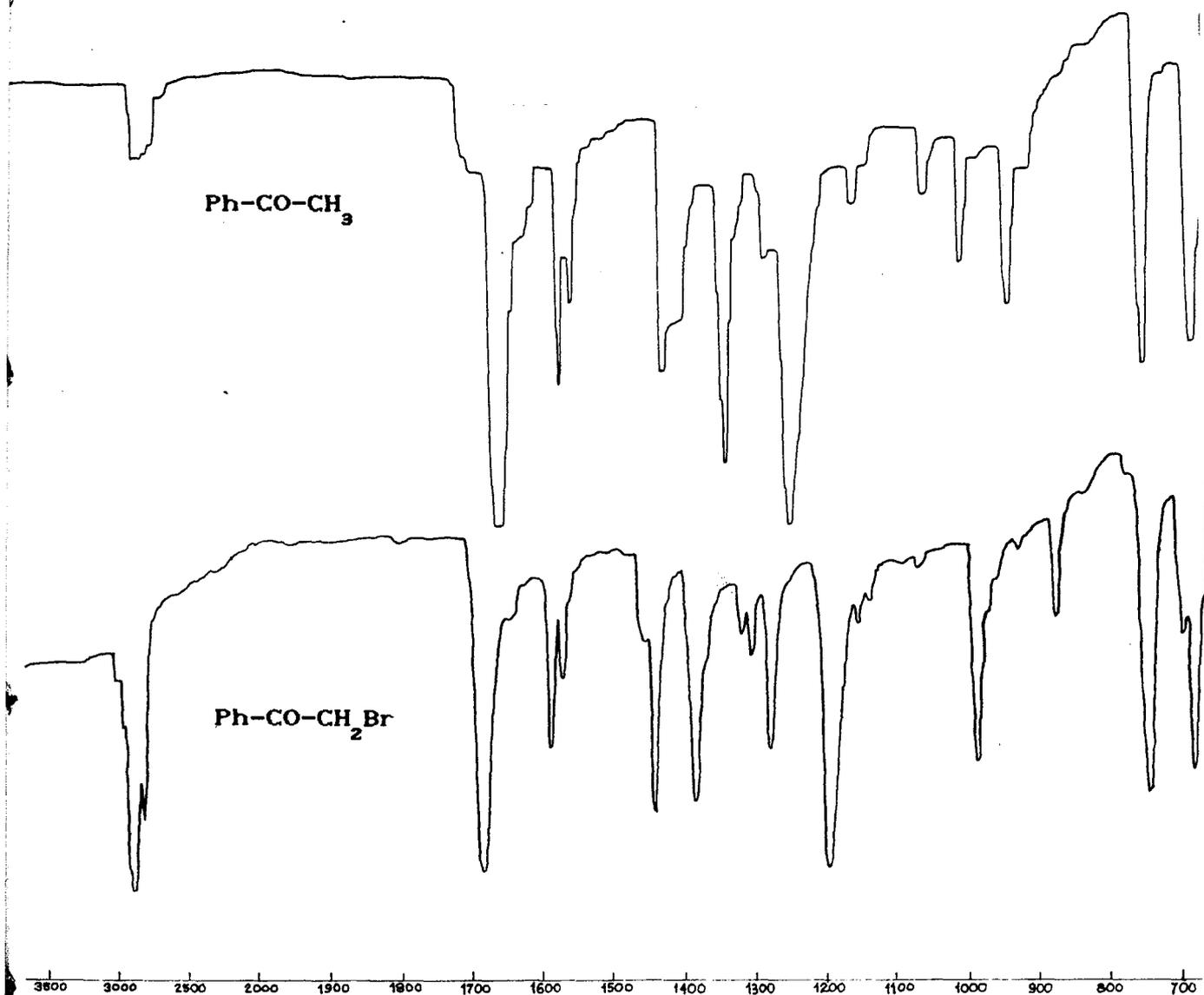


Figura 29 - Espectro de IV da acetofenona e bromoacetofenona

Tabela 28 - Atribuição das bandas do espectro de IV bromoacetofenona

ν (cm^{-1})	Literatura ⁹⁹	Atribuição
1698	1675	ν (C=O)
1600	1592	ν (C=C)
1585	1575	ν (C=C)
1390	1389	δ (CH_2)
1205	1193	$\rho\nu$ (CH_2)
755	748	π (C-H (Ph))
710	708	π (C-H (Ph))
692	683	π (C=C (Ph))

4.4.1.2 - Brometo de fenaciltrifenilfosfônio ($[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}]\text{Br}$)

A figura 30 mostra o espectro de infravermelho do $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}]\text{Br}$. Neste composto a frequência do estiramento $\text{C}=\text{O}$ ¹⁰⁰ baixa de 38 cm^{-1} em relação à bromoacetofenona. Ocorre o aparecimento de uma banda a 1440 cm^{-1} , correspondente ao metileno ligado ao fósforo, e uma banda a 1105 cm^{-1} , de estiramento da ligação P-C (Ph).⁹⁸ O aparecimento de uma banda a 2605 cm^{-1} só pode ser atribuído a um estiramento C-H do metileno. A tabela 29 mostra a atribuição das bandas de IV para o brometo de fenaciltrifenilfosfônio.

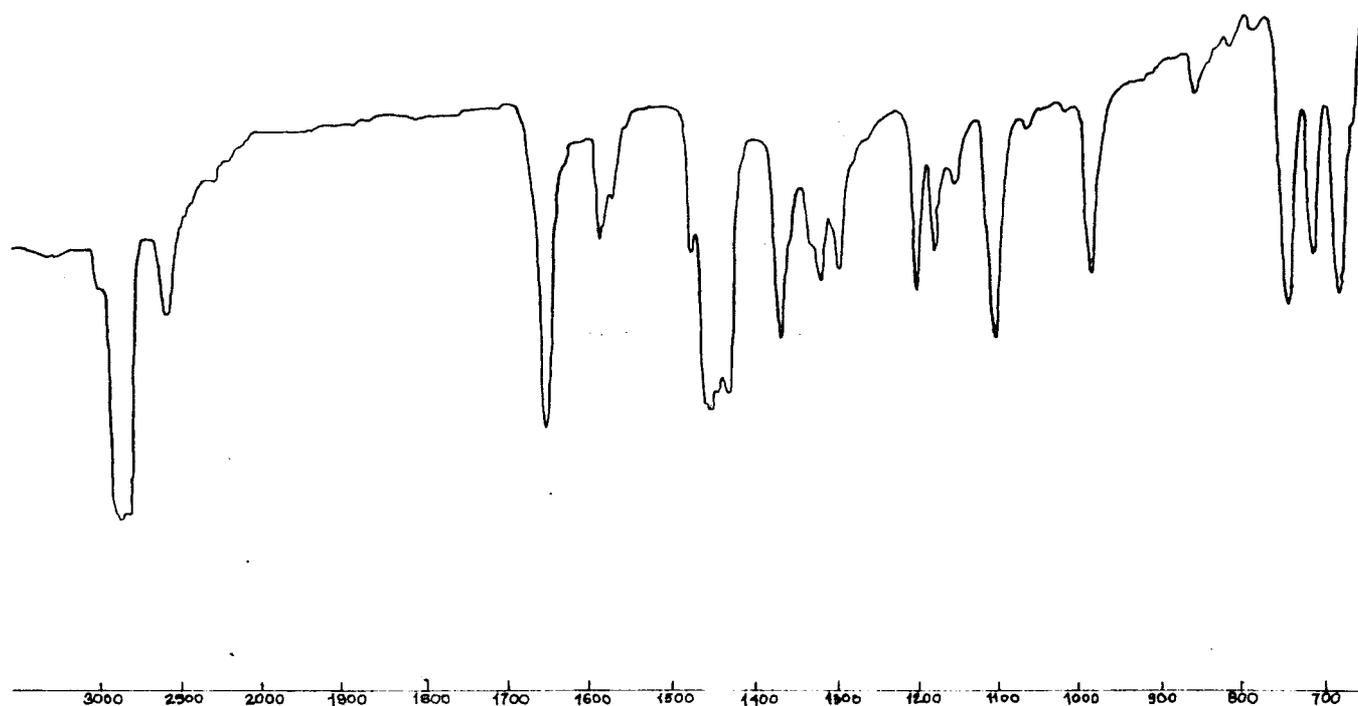


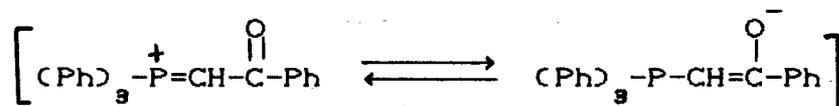
Figura 30 - Espectro de IV do Brometo de fenaciltrifenilfosfônio

Tabela 29 - Atribuição das bandas de IV para o $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C(O)Ph}]\text{Br}$

ν (cm^{-1})	Literatura ⁹⁴	Atribuição
2605	2584	ν (CH_2)
1660	1644	ν ($\text{C}=\text{O}$)
1593	1582	ν ($\text{C}=\text{C}$ (Ph))
1483	1470	ν ($\text{C}=\text{C}$ (Ph))
1440	1424	δ (CH_2 (P- CH_2))
1105	1115	ν (P-C (Ph))

4.4.1.3 - Benzoilmetileno-trifenilfosfina ($\text{Ph}_3\text{PCHC(O)Ph}$)

A mudança mais característica no espectro de IV do $\text{Ph}_3\text{PCHC(O)Ph}$ em relação ao seu sal é o desaparecimento da banda de estiramento da carbonila. Isto se deve ao efeito mesomérico no ilídeo^{94,98}.



A ligação π carbono-oxigênio é então deslocada, do tipo C=O, e aparece a 1527 cm^{-1} .⁹⁸ O espectro de IV do $\text{Ph}_3\text{PCHC(O)Ph}$ é mostrado na figura 31 e a atribuição na tabela 30.

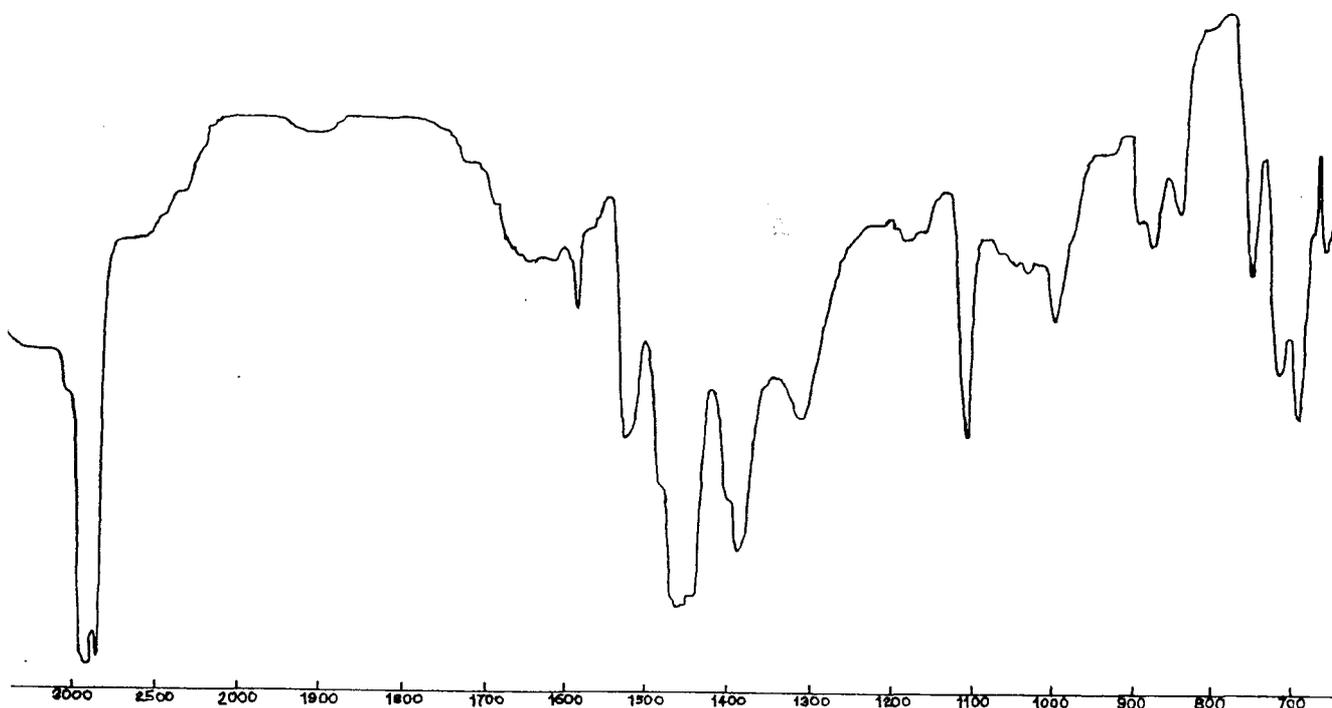


Figura 31 - Espectro de IV, do $\text{Ph}_3\text{PCHC(O)Ph}$

Tabela 30 - Atribuição das bandas de IV para o Ph₉PCHC(O)Ph

$\nu(\text{cm}^{-1})$	Literatura ⁹⁴	Atribuição
1591	1582	ν (C=C (Ph))
1527	1515	ν (C=O)
1480	1471	ν (C=C (Ph))
1110	1105	ν (P-C (Ph))

4.4.1.4 - Cicloocatadieno-1,5-cis,cis (C₈H₁₀)

O espectro de IV para o cod-1,5 sintetizado, figura 32, é idêntico ao obtido para o cod-1,5 padrão. As bandas mais características deste composto são o grupo de bandas que caracterizam uma geometria cis pois, dependendo da geometria diferentes posições e diferentes números de bandas são encontrados.⁹⁸

A tabela 31 mostra a atribuição das bandas características de olefinas cis⁹⁸ e a comparação com os resultados da literatura.⁹⁹

Tabela 31 - Atribuição do espectro de IV do cod-1,5

ν (cm ⁻¹)	Literatura ⁹⁹	Atribuição
3000	3000	ν (CH)
1655	1653	ν (C=C)
1430	1422	ρ_r (CH)
712	708	ρ_v (CH)

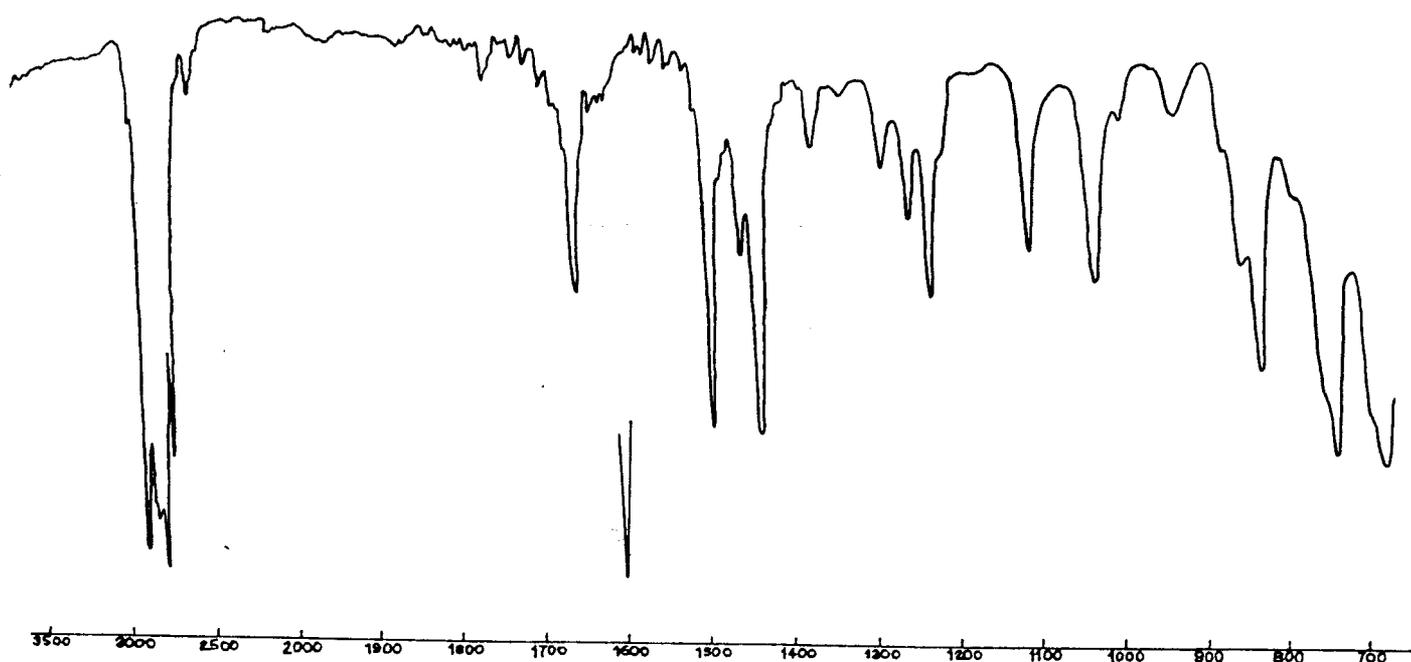


Figura 32 - Espectro de IV do ciclooctadieno-1,5-cis,cis

4.4.1.5 - Bis(acetilacetonato) de Níquel ($\text{Ni}(\text{acac})_2$)

A atribuição das bandas no espectro de IV para os complexos de acetilacetonato é bem conhecida na literatura.¹⁰¹ A característica fundamental da reação de acetilacetona formando complexos acetilacetonato em espectroscopia vibracional é o deslocamento da banda de estiramento C=O para frequências mais baixas como efeito da complexação. Tal modificação é devido a formação de um complexo quelato em que a ligação dupla da carbonila está deslocalizada, levando a uma ligação C-O mais

fraca.¹⁰¹ A figura 32 mostra o espectro de IV da acetilacetona e do $\text{Ni}(\text{acac})_2$ respectivamente, e a tabela 32 a comparação com os valores obtidos na literatura.

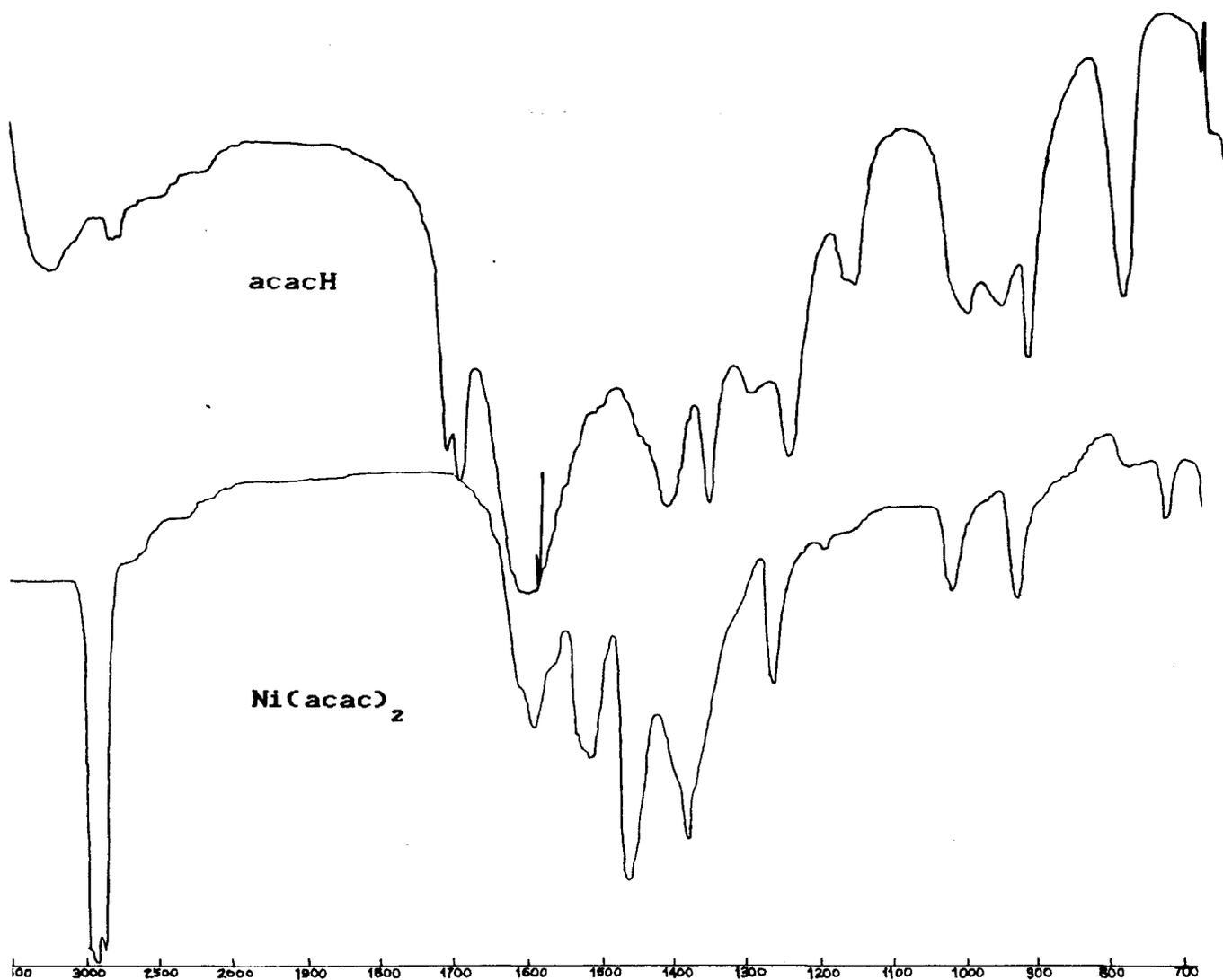


Figura 33 - Espectros de IV da acetilacetona e $\text{Ni}(\text{acac})_2$

Tabela 32 - Atribuição das bandas de IV para o Ni(acac)₂

ν (cm ⁻¹)	Literatura ⁹⁹	Atribuição ¹⁰¹
1615	1605	ν (C=C) + ν (C=O)
1520	1515	ν (C=O) + ν (C=C)
1270	1266	ν (C-CH ₃) + ν (C=C)
1205	1205	δ (CH) + ν (C-CH ₃)
1030	1022	ρ_r (CH ₃)
935	935	ν (C=C) + ν (C=O)
775	766	π (CH)

4.4.1.6 - Complexo 1 ([Ph₂PCHCOPh][PPh₃][Ph]Ni)

O espectro de IV do [Ph₂PCHCOPh][PPh₃][Ph]Ni, figura 34, é idêntico ao obtido na literatura.⁹¹ A comparação das bandas obtidas para PPh₃, Ph₃PCHC(O)Ph e [Ph₂PCHCOPh][PPh₃][Ph]Ni, mostra que as bandas a 1562, 1350-1355 e 825 cm⁻¹ só aparecem no [Ph₂PCHCOPh][PPh₃][Ph]Ni.⁹¹ A banda a 1562 cm⁻¹ pode ser atribuída ao estiramento C=C da fenila ligada ao níquel, como é observado para outros complexos fenil-níquel e fenil-paládio.^{102, 103} Kowaldt atribui as outras duas bandas a vibrações da fenila ligada ao níquel, uma vez que o ligante quelato livre e a trifenilfosfina não apresentam bandas nestas posições.⁹¹ Tal atribuição é corroborada pelo comportamento da fenila em RMN-¹H (ver seção 4.4.2.3).

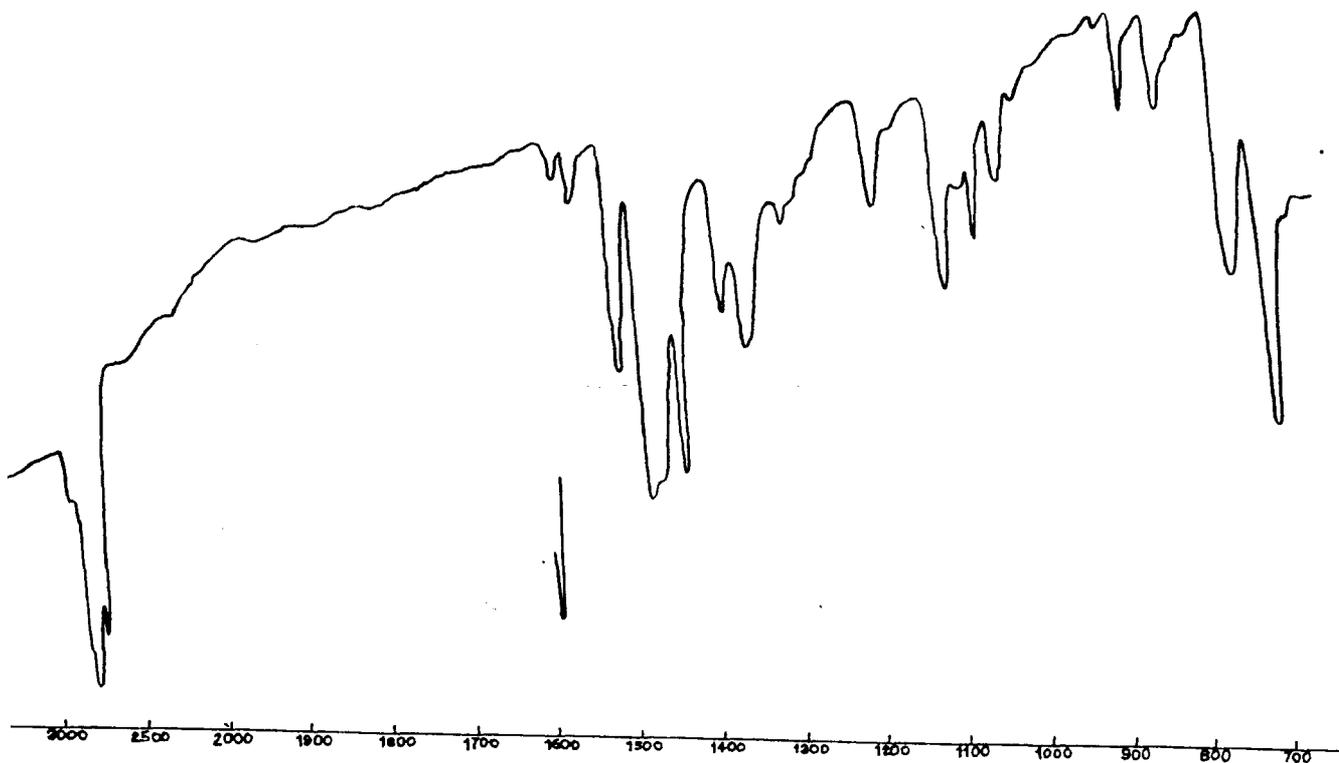


Figura 34 - Espectro de IV do $[\text{Ph}_2\text{PCHCOPh}][\text{PPh}_3][\text{Ph}]\text{Ni}$

A atribuição das bandas foi feita em relação às bandas já atribuídas no ilídeo e mais a banda correspondente ao estiramento C=C da fenila ligada ao níquel (tabela 33).

Tabela 33 - Atribuição do espectro de IV do
 $[\text{Ph}_2\text{PCHCOPh}][\text{PPh}_3][\text{Ph}]\text{Ni}$

ν (cm^{-1})	Literatura ⁹¹	Atribuição
1582	1580	ν (C=C) Ph
1562	1560	ν (C=C) Ph-Ni
1513	1505	ν (C-O) + ν (C=C) ¹⁰⁰
1480	1480	ν (C-C) Ph
1437	1430	ν (C=C) Ph
1097	1095	ν (P-C) P-Ph

4.4.2 - Caracterização por Espectroscopia de RMN-¹H

4.4.2.1 - Brometo de fenaciltrifenilfosfônio

Na figura 35 temos o espectro de RMN-¹H do $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}]\text{Br}$ e na tabela 34 a atribuição dos sinais do espectro.

VARIAN XL-200
STANDARD 1H OBSERVE
EXP3 PULSE SEQUENCE: STD1H
DATE 22-03-88
SOLVENT CDCL3
FILE H

OBSERVE PROTON
FREQUENCY 200.057 MHz
SPECTRAL WIDTH 4000 HZ
ACQ. TIME 3.744 SEC
PULSE WIDTH 32 DEGREES
AMBIENT TEMPERATURE
NO. REPETITIONS 18
SPIN RATE 20 HZ
DOUBLE PRECISION ACQUISITION
DATA PROCESSING
FT SIZE 32K
TOTAL TIME 1.0 MINUTES

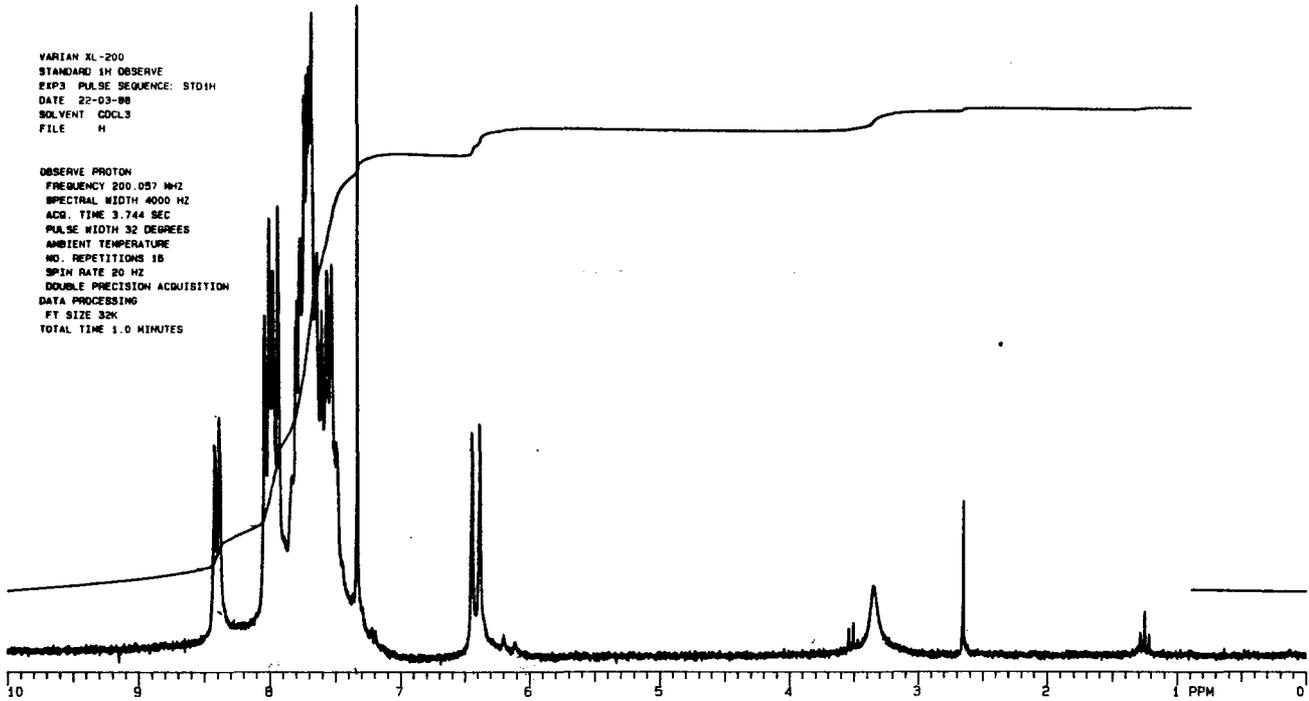
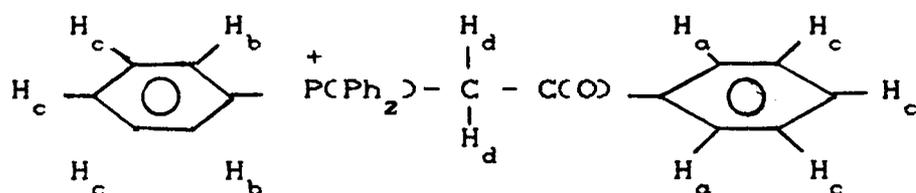


Figura 35. Espectro de RMN-¹H do $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}]\text{Br}$.

Tabela 34 - Atribuição dos sinais para o espectro de RMN-¹H do



Próton	δ (ppm)	multiplicidade	intensidade
H _a	8,4-8,5	multiplete	2
H _b	7,9-8,0	multiplete	6
H _c	7,5-7,8	multiplete	12
H _d	6,4	dublete(² J _{P-H} = 13 Hz)	2

O sinal a 6,4 ppm apresenta-se como um dublete com intensidade 2. Este deslocamento químico inferior ao esperado para prótons aromáticos⁹⁷, faz com que o pico seja atribuído a H_d. A constante de acoplamento está dentro da faixa esperada para um ²J_{P-H} (0,5-20Hz).⁹⁷ O deslocamento químico superior ao esperado para um próton em -CH-P (\approx 5,5 ppm)⁹⁷ pode ser explicado pela presença de uma carga positiva no fósforo, o que provoca um deslocamento maior de densidade eletrônica para este e conseqüentemente uma maior desblindagem dos prótons H_d.

Os demais prótons do composto são aromáticos e aparecem na faixa de 7,5 a 8,5 ppm. A figura 36 mostra a ampliação da região do espectro referente aos prótons aromáticos.

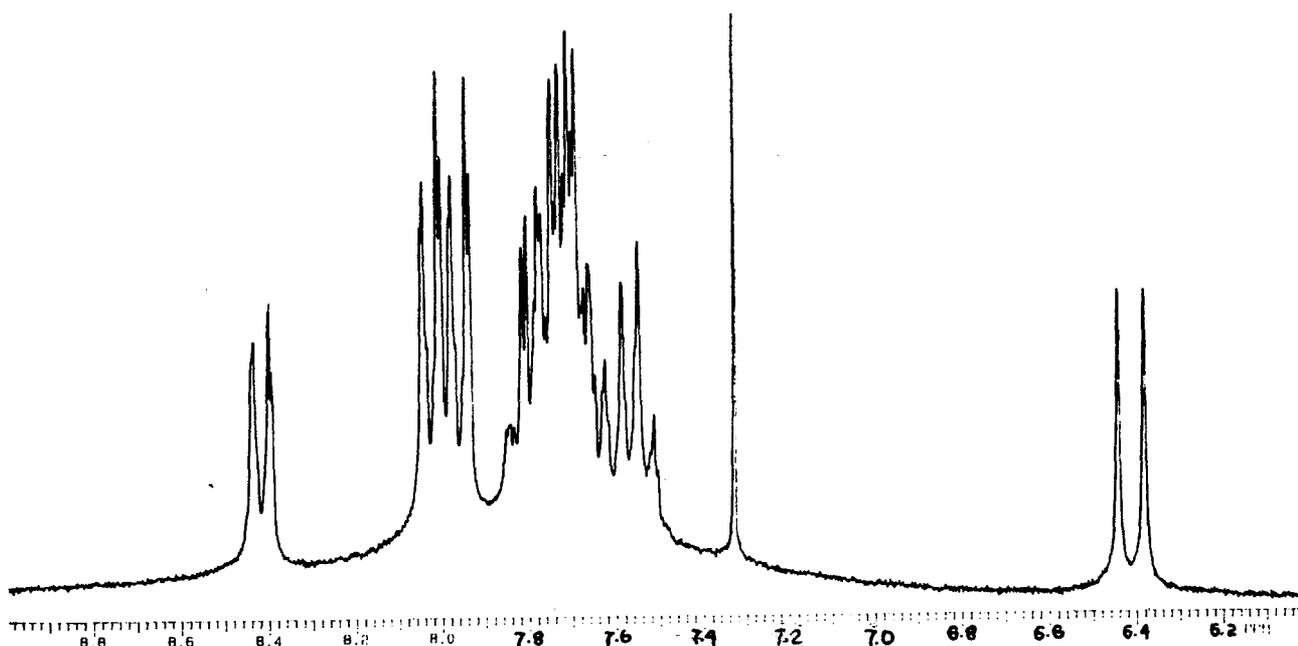
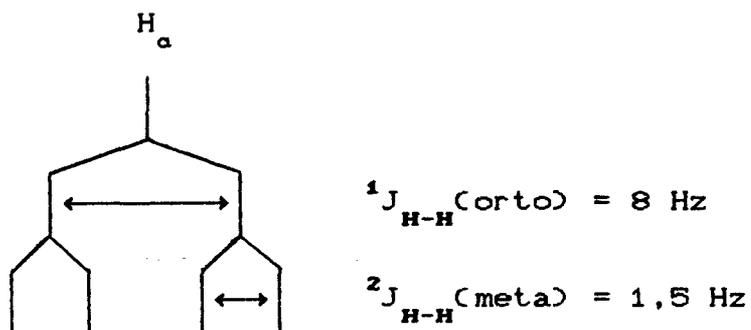


Figura 36 - Ampliação da figura 35 para $\delta = a$ 9 ppm

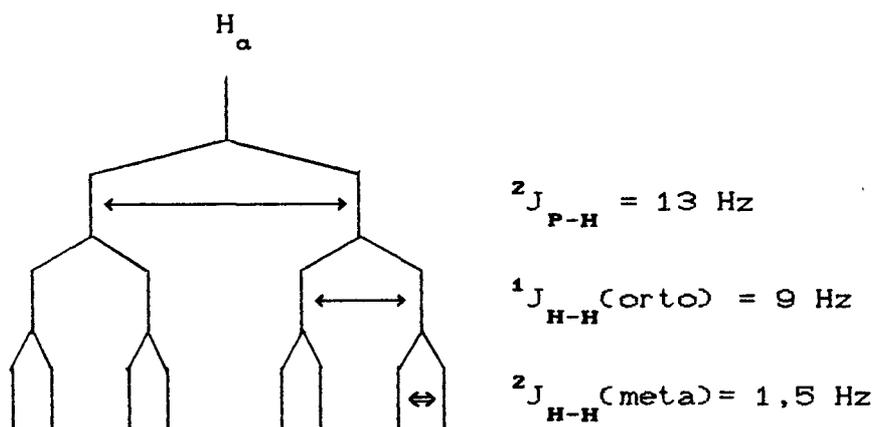
Os sinais na região aromática podem ser divididos em três grupos correspondentes aos prótons orto, H_o , que são desblindados pela carbonila ligada ao anel aromático. Os prótons H_d , que são desblindados pelo fósforo e os prótons meta e para dos anéis aromáticos cujos sinais se encontram superpostos no terceiro grupo.

O sinal a 8,4-8,5 tem uma intensidade de 2 e análise da multiplicidade mostra que o multiplete corresponde a um dublete de dublete. Este sinal é atribuído ao próton H_o onde o dublete de dublete seria formado por um acoplamento maior (8 Hz)

correspondente ao acoplamento com o próton orto em relação a H_a e um acoplamento menor (1,5 Hz) com o próton meta.



O sinal a 7,9-8,0 tem uma intensidade de 6 e consiste num multiplete com a forma de um dublete de dublete de dublete, isto é o próton sofre 3 acoplamentos diferentes. Este sinal pode ser atribuído aos prótons H_b pois, além do mesmo tipo de acoplamento que H_a eles apresentam um terceiro acoplamento com o fósforo de maior intensidade (13 Hz).



Os prótons H_c representam os prótons orto e meta dos anéis aromáticos e correspondem ao sinal a campo mais alto

(7,4-7,8). Os prótons meta acoplam com os dois prótons orto em relação a eles e com um meta, já os prótons para com um orto e um meta. Este conjunto de sinais forma um multiplete com intensidade de 12 prótons.

4.4.2.2 - Benzoilmetileno-trifenilfosfina

O espectro de RMN-¹H do Ph₃PCHC(O)Ph e a atribuição dos sinais é semelhante à do [Ph₃PCH₂C(O)Ph]Br. A figura 37 mostra o espectro e a tabela 35 a atribuição dos picos do espectro.

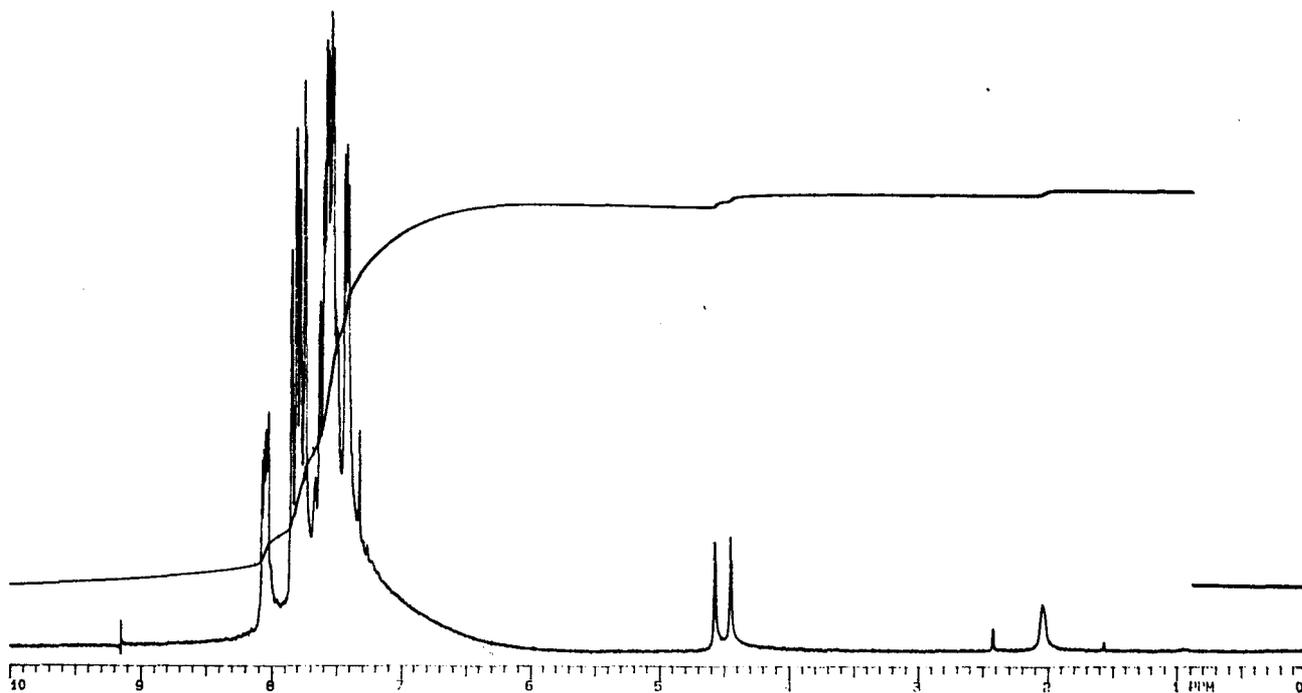
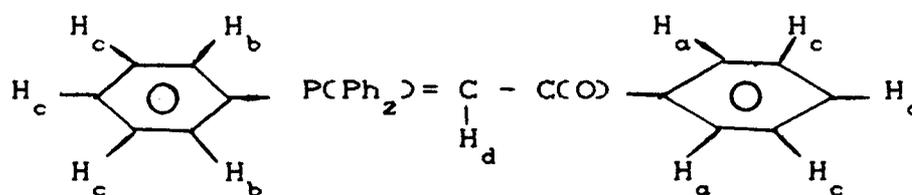


Figura 37 - Espectro de RMN-¹H do composto Ph₃PCHC(O)Ph .

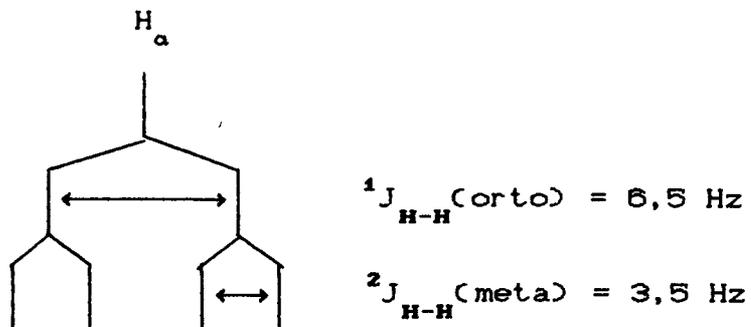
Tabela 35 - Atribuição dos sinais para o espectro de RMN-¹H da



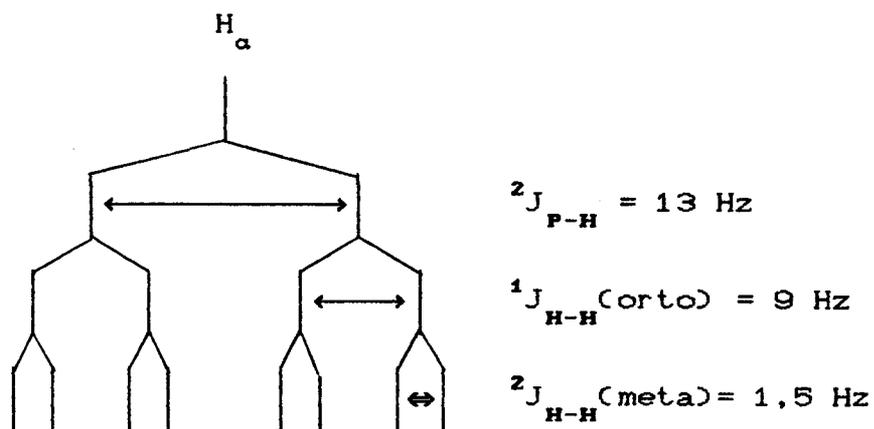
Próton	δ (ppm)	multiplicidade	intensidade
H _a	8,0-8,1	multiplete	2
H _b	7,8-8,0	multiplete	6
H _c	7,4-7,7	multiplete	12
H _d	4,5	dublete(² J _{P-H} = 25 Hz)	1
H _d (lit.) ⁹¹	4,54	² J _{P-H} = 24,8 Hz	

A característica mais relevante é o sinal do próton H_d que apresenta um deslocamento químico na região olefínica,⁹⁷ com intensidade um e constante de acoplamento maior que no composto de fosfônio, devido a presença da liga dupla que aumenta o acoplamento entre os dois núcleos. Os valores obtidos para o deslocamento químico e a constante de acoplamento são praticamente os mesmos que os encontrados na literatura.

Quanto aos prótons aromaticos o tipo de multiplicidade e os deslocamento químicos são da mesma ordem que no brometo de fenaciltrifenilfosfônio. Os prótons H_a saem a campo mais baixo como um dublete de dublete:



Os prótons H_b aparecem como dublete de dublete de dublete:



E aparecem a campo mais altos os prótons H_c com um multiplete.

4.4.2.3 - Complexo $\text{Ni}(\text{P}^{\wedge}\text{O})_2$

A figura 38 mostra o espectro de RMN- ${}^1\text{H}$ obtido para o

composto $\text{Ni}(\text{P}^{\wedge}\text{O})_2$, 1, e a tabela 36 a atribuição dos sinais.

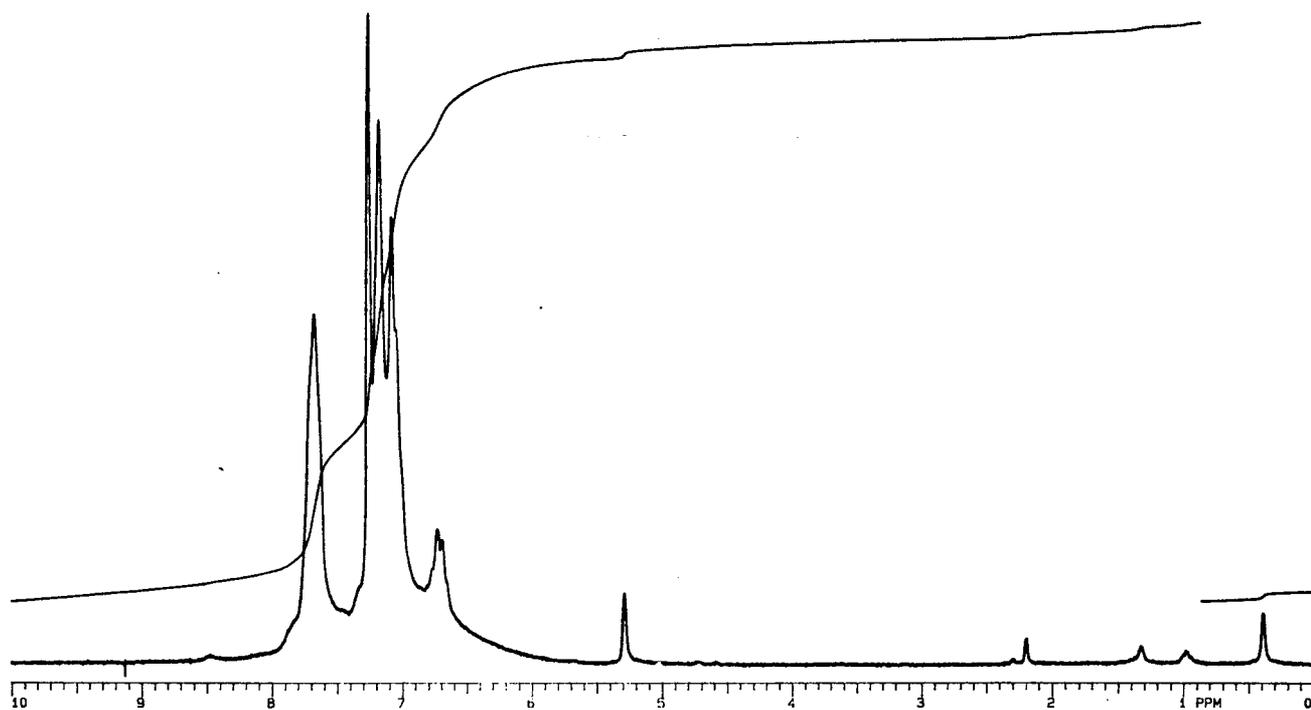
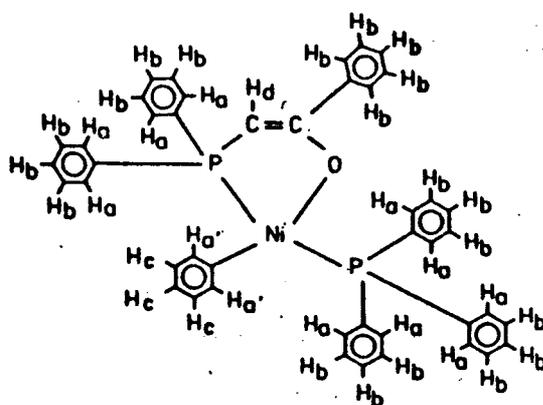


Figura 38 - Espectro de RMN-¹H do complexo 1

Tabela 36 - Atribuição dos sinais para o espectro de ^1H -RMN do



Próton	δ (ppm)	multiplicidade	intensidade
$\text{H}_{a, a'}$	7,5-7,8	multiplete	12
H_b	7,0-7,3	multiplete	20
H_c	6,5-6,7	multiplete	3
H_d^*	5,3	singlete	1

* literatura¹⁹ $\delta = 5,2$

O sinal a 5,3 ppm, singlete com intensidade um, pode ser atribuído ao próton H_d em concordância com o valor obtido na literatura

Quanto aos prótons aromáticos, o conjunto de prótons mais característico neste complexo consiste nos prótons da fenila ligada ao níquel. O sinal a campo mais alto pode ser atribuído aos prótons meta e para desta fenila pois:

(i) no benzoilmetileno-trifenilfosfina, onde só temos fenila ligada a carbonila e fósforo, não há sinal nesta região;

(ii) a literatura apresenta vários exemplos de compostos com fenila ligada ao átomo de níquel onde os prótons orto estão a

campo mais baixo (7,4 ppm) e os prótons meta e para estão a campo mais alto (6,9 ppm) que o benzeno;^{104,105}

(iii) este sinal tem uma intensidade relativa igual a três;

4.4.3 - Caracterização por Espectroscopia de RMN-¹³C

4.4.3.1 - Brometo de fenaciltrifenilfosfônio

A figura 39 mostra o espectro de RMN-¹³C para o sal do ilídeo e na tabela 37 tem-se a atribuição dos sinais e os valores obtidos na literatura¹⁰⁶ em comparação aos nossos resultados.

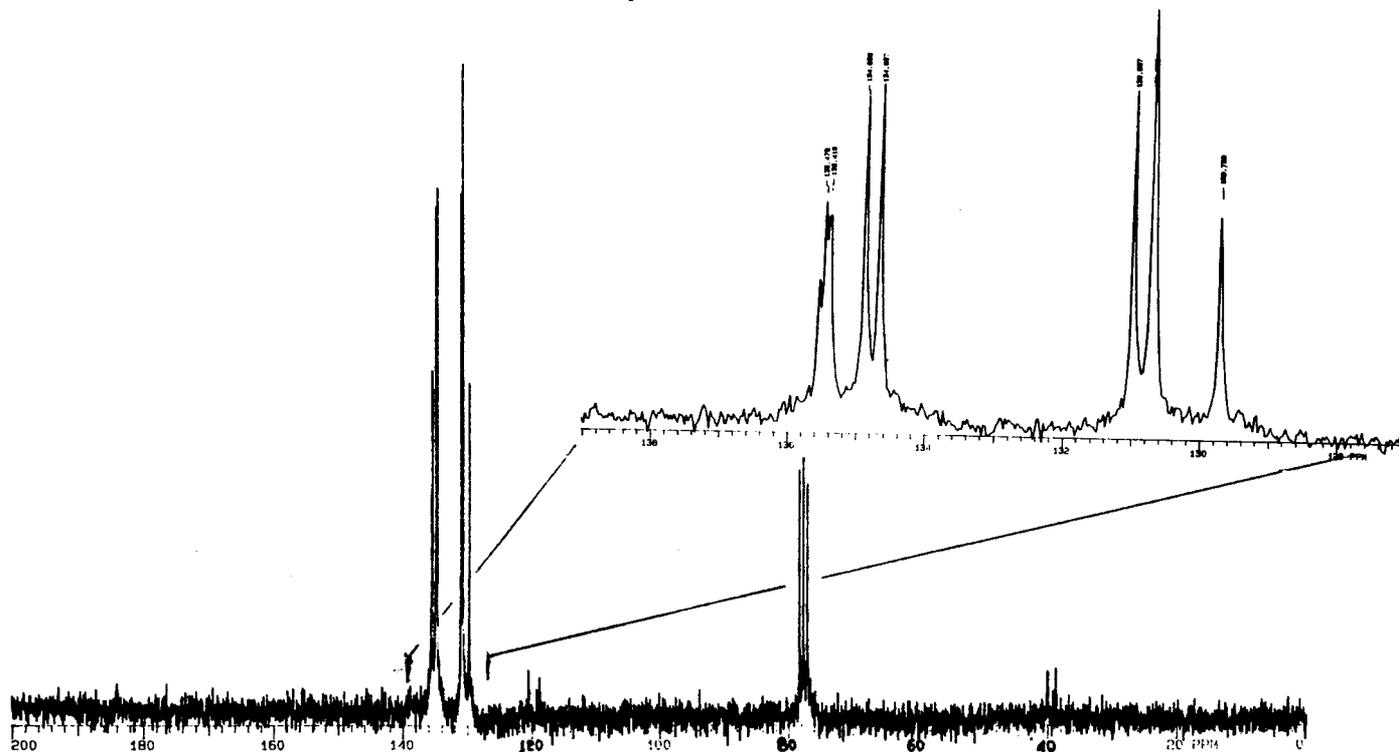
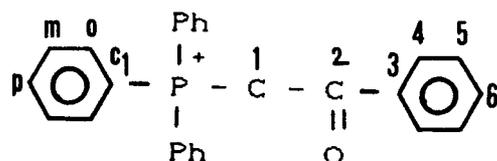


Figura 39 - Espectro de RMN-¹³C do $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}]\text{Br}$

Tabela 37 - Atribuição dos sinais para o espectro de RMN-¹³C do



Carbono	δ (ppm)	Lit. ¹⁰⁶	J _{P-C} (Hz)	Lit. ¹⁰⁶
1	39,5	38,7	62,8	61,9
2	a	196,5	-	5,2
3	-	-	-	-
4	135,6	135,0	-	-
5	129,7	129,2	-	-
6	a	130,1	-	-
C ₁	119,6	119,0	88,0	89,4
o	134,7	134,3	10,6	10,6
m	130,9	130,4	13,2	(13,2)
p	135,4	135,1	3,2	(2,2)

a - sinal não inequivocamente atribuível dado o nível de resolução

Para alguns carbonos com tempo de relaxação elevado, a sequência de pulsos e o número de aquisições utilizadas para obter o espectro não foram suficientes para detectá-los.

O carbono 1 está na região esperada para um carbono -CH₂- e os outros carbonos, que são todos aromáticos, aparecem na faixa de 119-135 ppm.

4.4.3.2 - Benzoilmetileno-trifenilfosfina

A maior mudança no espectro de RMN- ^{13}C do ilídeo em relação ao seu sal consiste no deslocamento do carbono 1 para campo mais baixo devido a passagem de carbono sp^3 a sp^2 olefínico.¹⁰⁷ Ocorrem também alterações nos deslocamentos dos prótons aromáticos devido a perda da carga positiva do fósforo. Neste composto foi possível detectar-se o sinal da carbonila. A figura 40 mostra o espectro de RMN- ^{13}C e a tabela 38 a atribuição dos sinais para o $\text{Ph}_3\text{PCHC(O)Ph}$, comparando-os com os dados da literatura.¹⁰⁷

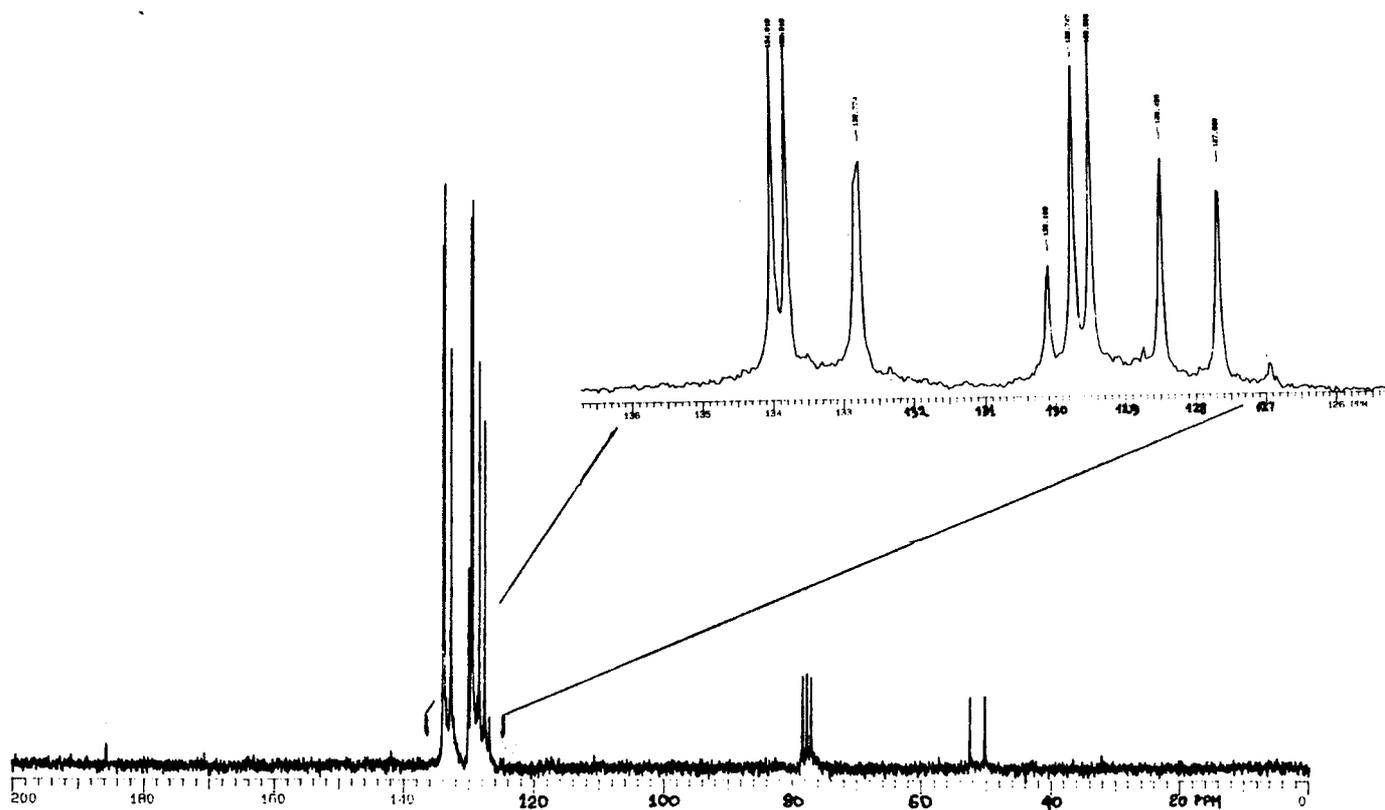
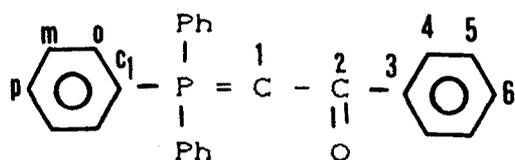


Figura 40 - Espectro de RMN- ^{13}C do $\text{Ph}_3\text{PCHC(O)Ph}$

Tabela 38 - Atribuição dos sinais para o espectro do



Carbono	δ (ppm)	Lit.	J_{P-C} (Hz)	Lit.
1	51,5	50,4	112,2	111,7
2	185,8	184,9	-	3,0
3	141,8	141,4	-	-
4	127,7	127,0	-	-
5	128,5	127,7	-	-
6	130,1	129,3	-	-
C ₁	127,8	127,2	90,6	90,2
o	133,9	133,2	10,2	10,2
m	129,6	128,8	12,0	12,7
p	132,8	132,8	2,3	2,6

4.4.3.3 - Complexo Ni(P[^]O) 1

A figura 41 mostra o espectro de RMN-¹³C para o complexo [Ph₂PCHCOPh][PPh₃][Ph]Ni, e a tabela 39 a atribuição. A comparação com espectro da literatura mostra que o sinal a aproximadamente 50 ppm é devido a impurezas do produto (possivelmente Ph₃PCHC(O)Ph que não reagiu).⁹¹

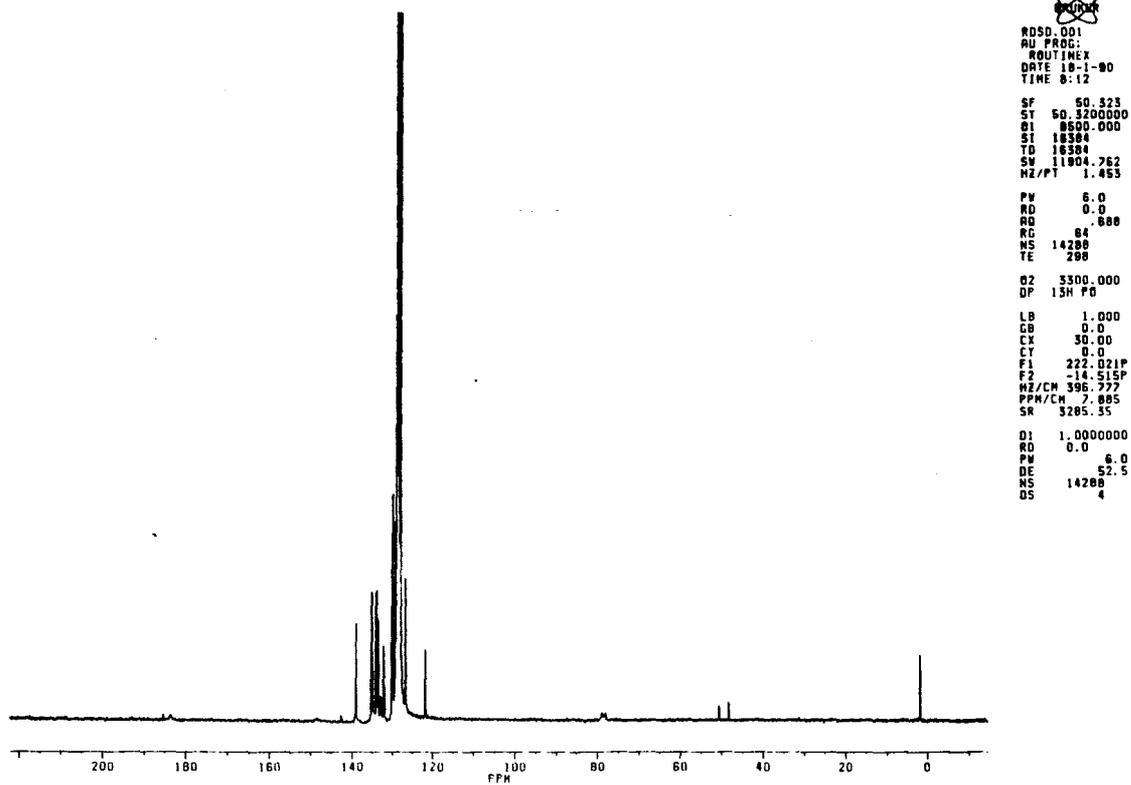
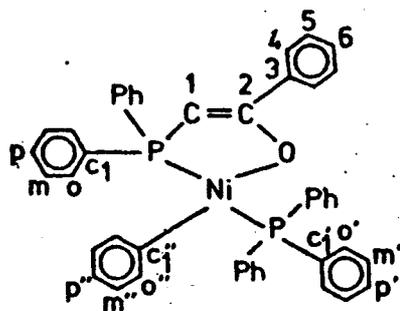


Figura 41 - Espectro de RMN-¹³C do [Ph₂PCHCOPh][PPh₃][Ph]Ni

Tabela 39 - Atribuição dos sinais para o espectro de C^{13} -RMN do



Carbono	δ (ppm)	Literatura ⁹¹
1	78,6	76,0
2	184,0	183,0
3	138,9	138,1
P	121,7	

Na literatura são atribuídos somente os carbonos 1 e 2, que estão sozinhos em regiões características.⁹¹ Quanto aos prótons aromáticos, somente o carbono 3 é identificado, comparando-se seu deslocamento químico com o do mesmo carbono na acetofenona (137,8 ppm).⁹¹ Um outro argumento para a atribuição deste carbono é que, no ligante $Ph_3PCHC(O)Ph$, ele aparece a campo mais alto que todos os outros carbonos aromáticos e não mostra nenhum acoplamento de primeira ordem com o fósforo ou com o hidrogênio.

Foi possível também atribuímos o sinal a 121,7 ppm. Uma vez que os carbonos aromáticos do $Ph_3PCHC(O)Ph$ estão na faixa

127-142 ppm e os carbonos da trifenilfosfina, livre ou complexada com níquel, estão na faixa 128-138^{108,109}, este sinal só pode ser de um carbono da fenila ligada diretamente ao níquel. O espectro de RMN-¹³C-(¹H) na figura 42 e sua ampliação na figura 43 permitem analisar os acoplamentos deste carbono com os hidrogênicos.

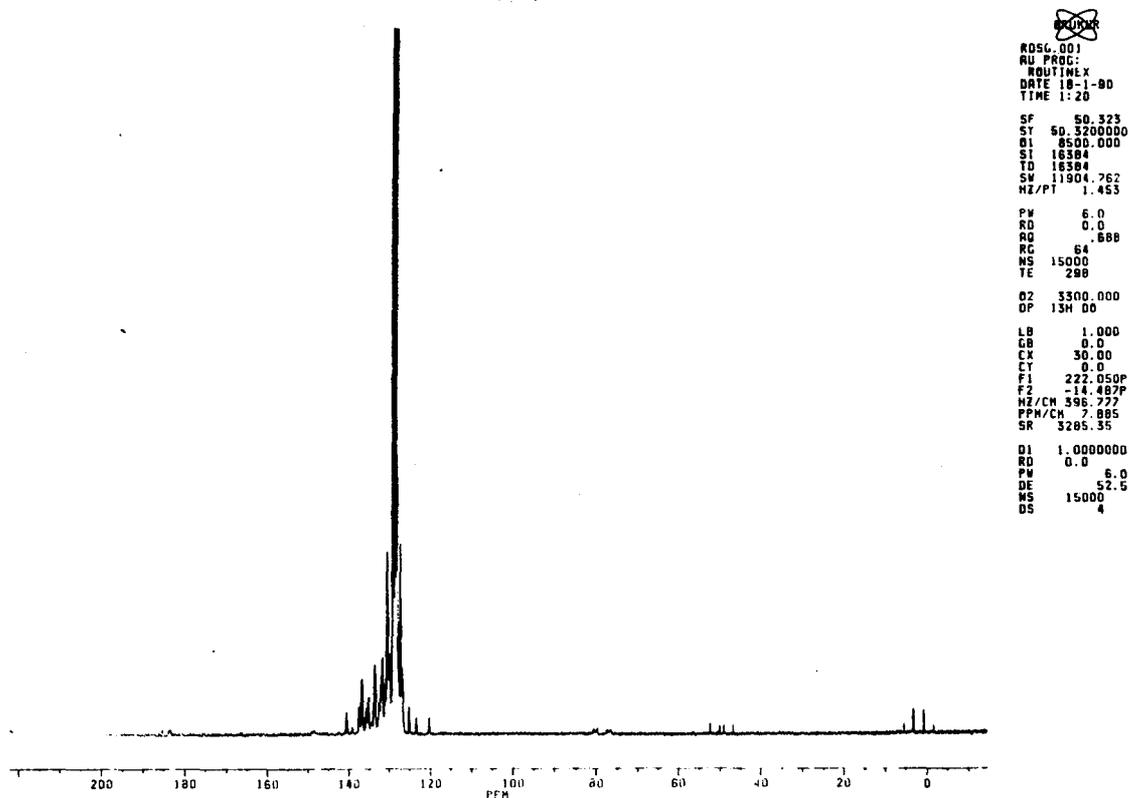


Figura 42 - Espectro de RMN-¹³C-(¹H) do [Ph₂PCHCOPh][PPh₃][Ph]Ni

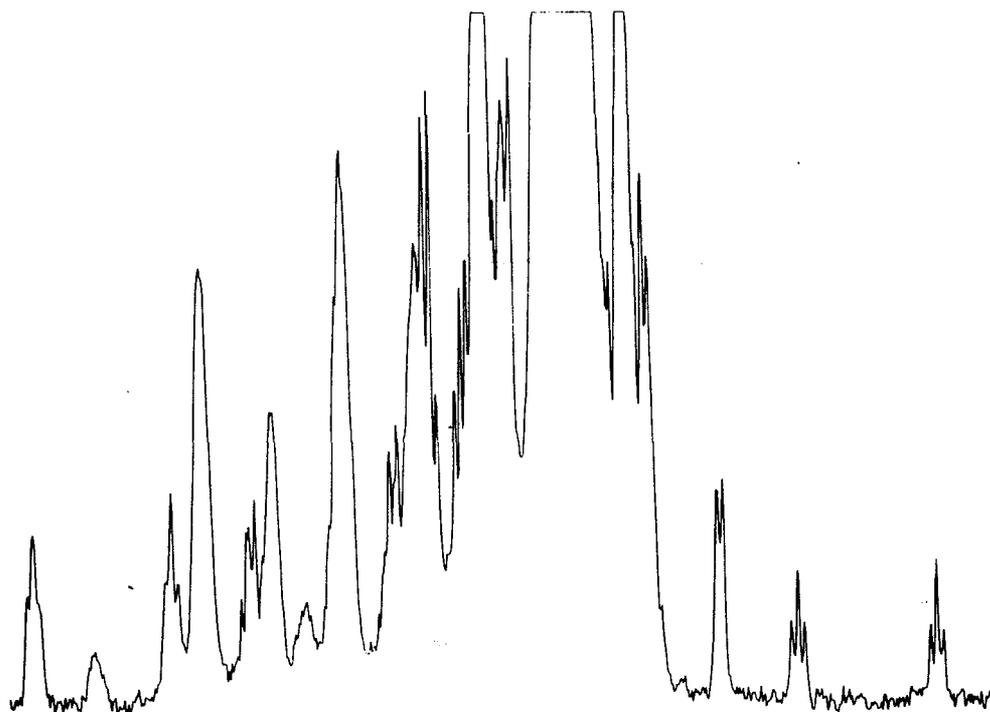


Figura 43 - Ampliação da figura 42 na região de $\delta = 120$ a 135 ppm

A análise de RMN- ^{13}C para este composto mostrou que os hidrogênios meta e para da fenila ligada diretamente ao níquel são os mais blindados, inclusive se comparados ao benzeno. Podemos esperar então que os carbonos ligados a estes prótons estejam em campo mais alto em relação aos outros carbonos aromáticos do composto. A escolha entre os carbonos m'' ou p'' vai ser definida pela análise dos acoplamentos, que são mostrados nas figuras 42 e 43.

Podemos observar que o sinal se desdobra em um dublete

com $J = 150$ Hz e o dublete num triplete com $J = 7$ Hz. A constante $J = 150$ Hz é típica de acoplamento $^1J(\text{CH})$ em compostos aromáticos.¹⁰⁹ Um acoplamento da ordem de 7 Hz tanto pode ser $^2J(\text{CH})$ ou $^3J(\text{CH})$, pois para aromáticos é comum que a constante de acoplamento $^2J(\text{CH})$ seja maior que $^3J(\text{CH})$ (no benzeno $^2J(\text{CH}) = 1$ Hz e $^3J(\text{CH}) = 7$ Hz).⁹⁷

4.4.4 - Caracterização por Espectroscopia de RMN-³¹P

A tabela 40 mostra os deslocamentos químicos obtidos para o espectro de RMN-³¹P do $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}]\text{Br}$, $\text{Ph}_3\text{PCHC}(\text{O})\text{Ph}$ e $[\text{Ph}_2\text{PCHCOPh}][\text{PPh}_3][\text{Ph}]\text{Ni}$, e nas figuras 44, 45 e 46 os respectivos espectros de RMN-³¹P.

Tabela 40 - Deslocamento químico de RMN-³¹P

Composto	δ (ppm)	Literatura
$[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C}(\text{O})\text{Ph}]\text{Br}$	16,9	16,9 ¹¹⁰
$\text{Ph}_3\text{PCHC}(\text{O})\text{Ph}$	22,2	21,6 ¹¹⁰
$[\text{Ph}_2\text{PCHCOPh}][\text{PPh}_3][\text{Ph}]\text{Ni}$	17,5	20,8 ¹⁰⁰
	21,1	22,3 ¹⁰⁰

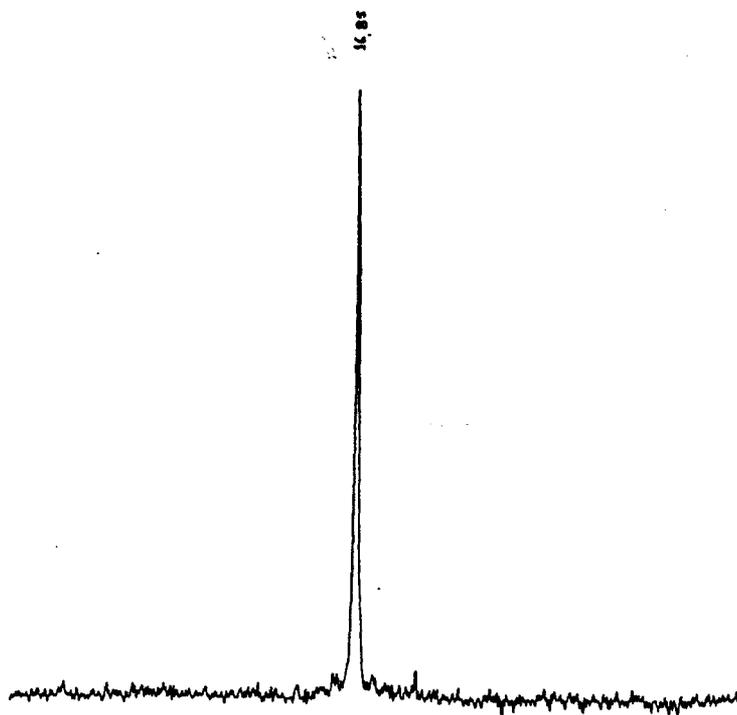


Figura 44 - Espectro de RMN-³¹P do $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{C(O)Ph}]\text{Br}$

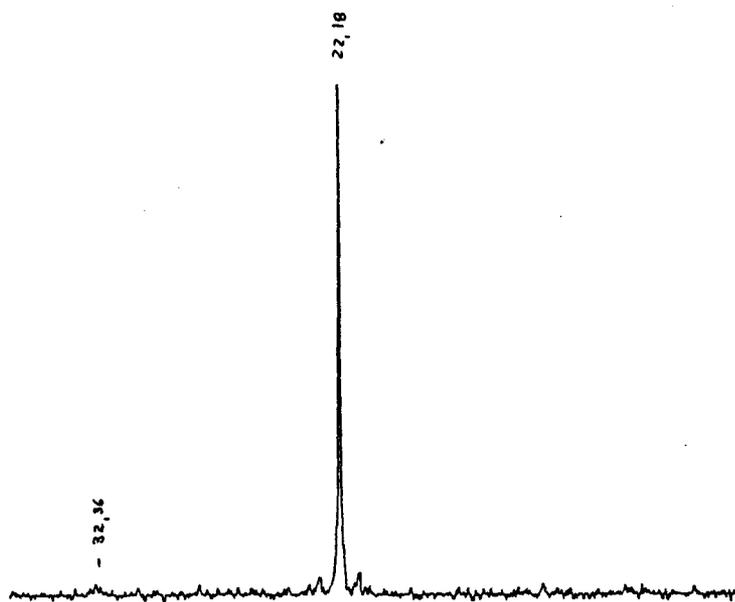


Figura 45 - Espectro de RMN-³¹P do $\text{Ph}_3\text{PCHC(O)Ph}$

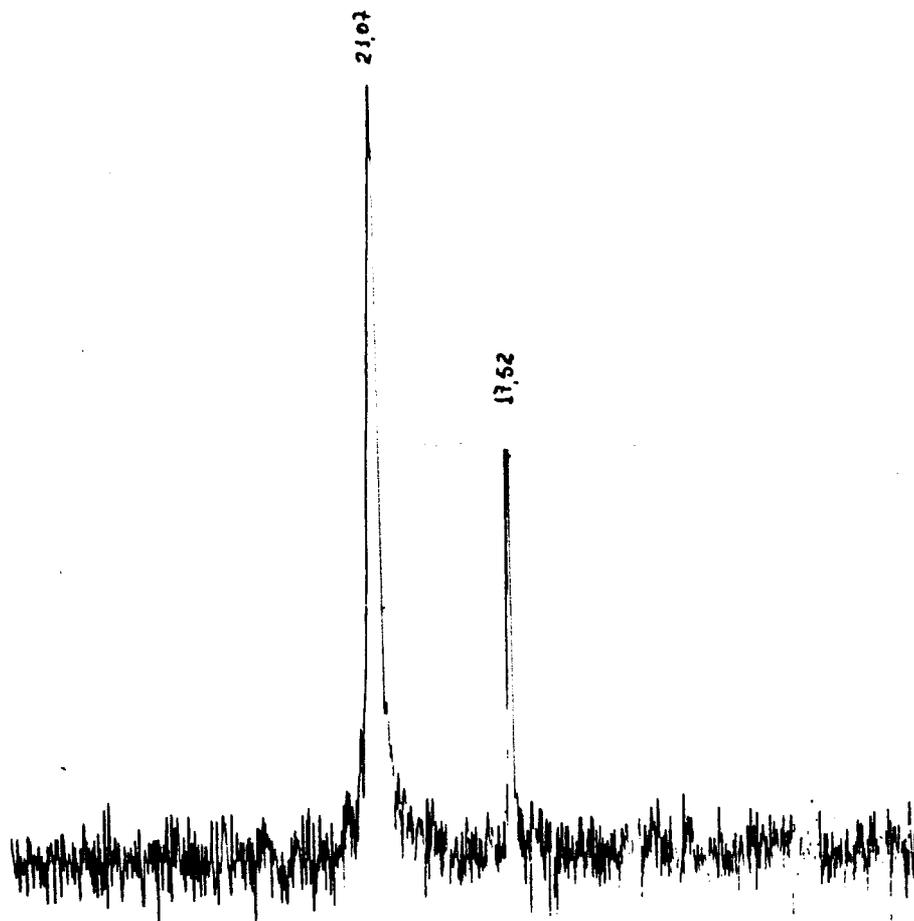


Figura 46 - Espectro de RMN-³¹P do $[\text{Ph}_2\text{PCHCOPh}][\text{PPh}_3][\text{Ph}]\text{Ni}$

Quanto a espectroscopia de RMN-³¹P a literatura mostra, em relação a um ilídeo $\text{R}_3\text{P}=\text{CH}_2$ (R= alquil ou aril), que:¹⁴¹

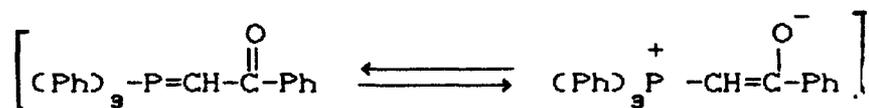
- a substituição de hidrogênio por grupos eletrodadores (como um grupo alquil) leva a um deslocamento para um campo mais alto de 4 a 7 ppm, como por exemplo, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ (20,3 ppm), $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHMe}$ (13,8 ppm) e $\text{Ph}_3\text{P}=\text{Me}_2$ (9,2 ppm);

- por outro lado, a substituição por grupos eletroaceptores (como Cl), leva a um deslocamento para campo mais baixo, como por exemplo, $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCl}$ (25,1 ppm);

- quando a carga no ilídeo é mesomericamente

deslocalizada, o δ RMN- ^{31}P do ilídeo é normalmente muito próximo ao do correspondente sal de fosfônio. Isto resulta da similaridade da carga positiva, nestes casos, do fósforo no ilídeo e no sal.

No nosso caso temos um ilídeo com um grupo eletro-acceptor (-COPh) e com uma carga no ilídeo mesomericamente deslocalizada:



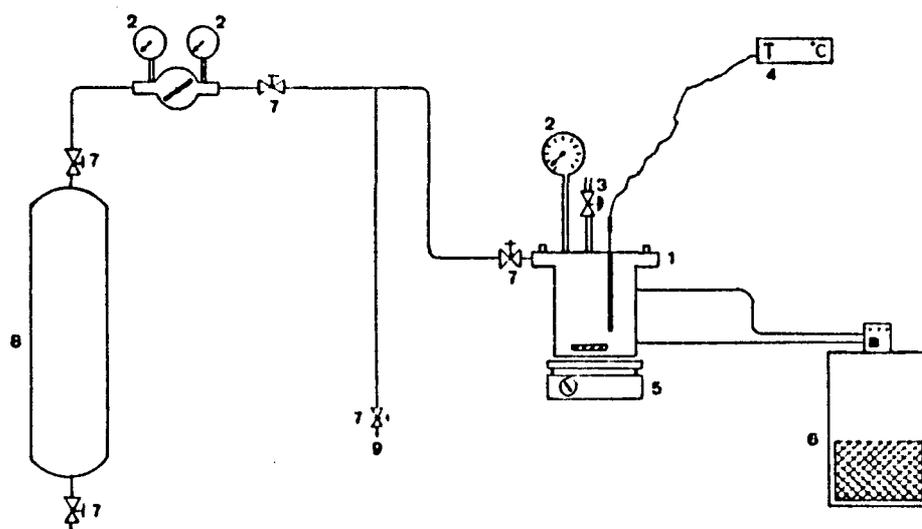
O δ de RMN- ^{31}P se apresenta em campo mais baixo (22,2 ppm) em relação ao $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ (20,3 ppm) e a diferença entre o ilídeo e o seu sal é de 4,7 ppm.

Quanto ao $[\text{Ph}_2\text{PCHCOPh}][\text{PPh}_3][\text{Ph}]\text{Ni}$, apresenta um sinal correspondente ao fósforo do ilídeo e outro a trifenilfosfina complexada ao níquel.

4.5 - Testes Catalíticos

4.5.1 - Reator de Oligomerização do Eteno

A avaliação do comportamento catalítico dos sistemas é realizado empregando um reator semi-contínuo do tipo Grignard, com injeção de eteno mantendo a pressão ao nível escolhido conforme mostra a figura 47.



- | | |
|---------------------------|----------------------------|
| 1. Autoclave | 6. Banho termo-criostático |
| 2. Manômetro | 7. Válvula agulha |
| 3. Válvula esfera | 8. Cilindro de eteno |
| 4. Medidor de temperatura | 9. Sistema de purga |
| 5. Agitador Magnético | |

Figura 47 - Reator semi-contínuo para a oligomerização do eteno.

O sistema esquematizado na figura 47 permite o controle de parâmetros tais como:

- concentrações (catalisador, aditivos);
- pressão de etileno (sistema a pressão variável-batch ou pressão constante-contínuo do tipo Grignard);
- temperatura (externa ao reator, por banho termostático, e interna, medida por termopar);
- agitação;
- tempo de reação.

4.5.2 - Reação de Oligomerização do Eteno

A solução de catalisador foi preparada em tubo de Schlenk utilizando um dos dois modos: (a) pesou-se o complexo 1 (0,35 mmoles) mais uma quantidade adequada de PPh_3 , aos quais eram adicionados 30 ml de tolueno ou; (b) o catalisador foi preparado *in situ*, pela dissolução de quantidades apropriadas de $\text{Ni}(\text{cod})_2$, $\text{Ph}_3\text{PCHC}(\text{O})\text{Ph}$ e PPh_3 em 30 ml de tolueno. A solução de catalisador era adicionada à autoclave (1), previamente purgada sob argônio, pela válvula esfera (3), adicionando-se ainda uma quantidade conhecida de CyH (por volta de 1 grama) como padrão interno para cromatografia. A autoclave era conectada ao sistema e mantida isolada. A linha era purgada por sequência pressão/descarga através da válvula de purga (9). Regulava-se a temperatura e o

etileno era adicionado até a pressão desejada, mantendo-se esta pressão constante até o final da reação. Após o tempo final de reação a autoclave era resfriada até -25°C . A mistura reacional era pesada e amostrada para análise cromatográfica da reação.

4.5.3 - Análise da Reação de Oligomerização do Eteno

A figura 15 mostra o cromatograma obtido para uma reação de oligomerização de etileno pelo complexo 1. As α -olefinas foram identificadas por cromatografia em fase gasosa (co-injeção de olefina padrão), e representaram sempre o pico maior, no cromatograma, para cada fração. Os picos menores, próximos ao pico das α -olefinas correspondem aos seus isômeros.

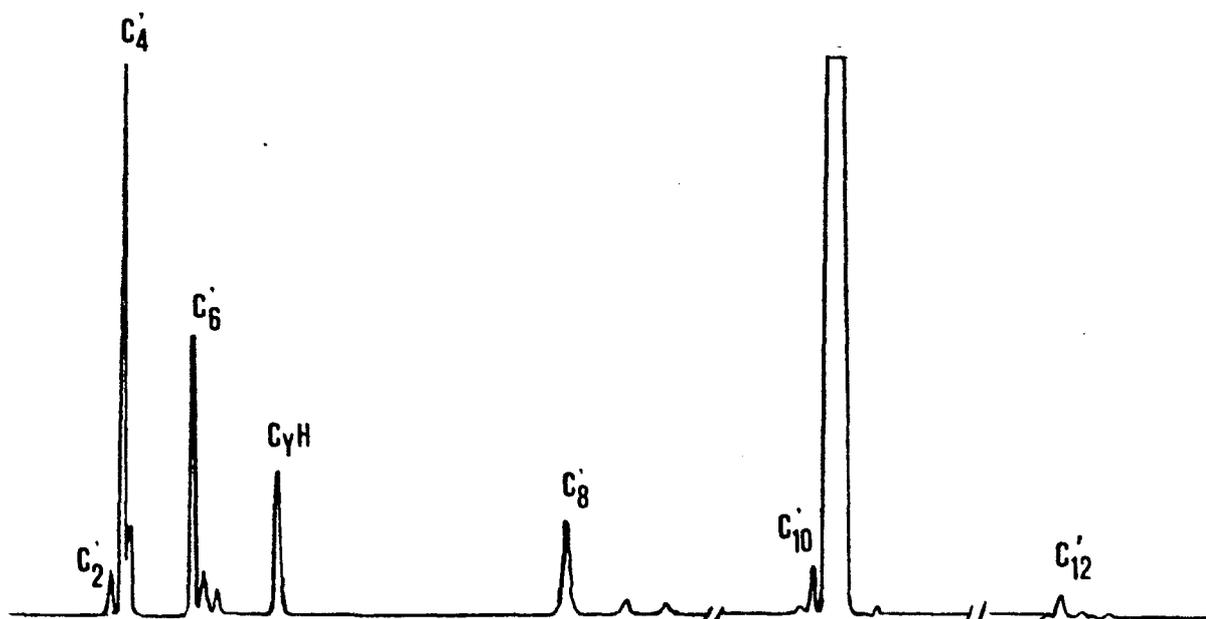


Figura 15 - Cromatograma de uma reação de oligomerização do eteno

A análise quantitativa foi feita por cromatografia em fase gasosa, utilizando o método de padrão interno. Uma vez que o sistema de detecção é de ionização de chama, a área observada em cromatografia gasosa é proporcional a massa de produtos volatilizados. Aplicando ao nosso caso, onde foi utilizado CyH como padrão interno, temos:

$$\frac{m_{\text{olef.}}}{m_{\text{CyH}}} = k_{\text{olef./CyH}} \frac{A_{\text{olef.}}}{A_{\text{CyH}}} \quad (45)$$

Onde m são as massa de olefina e ciclohexano, A as áreas de olefina e CyH no cromatograma e k o fator de resposta da olefina em relação ao CyH.

Como podemos determinar o fator de resposta de cada olefina em relação ao CyH, sabemos a quantidade de CyH adicionada à autoclave e as áreas obtidas para as olefinas e o CyH, podemos determinar a quantidade de cada olefina formada na reação.

A determinação dos fatores de resposta para cada α -olefina foi realizada utilizando a relação (45). Pois, tendo-se várias amostras com massas de olefina e CyH conhecidas, e determinando suas respectivas áreas no cromatograma, obtem-se vários valores de $(m_{\text{olef.}}/m_{\text{CyH}}, A_{\text{olef.}}/A_{\text{CyH}})$. Um gráfico com estes valores fornece uma reta cuja declividade corresponde ao fator de resposta.

Para cada olefina pesou-se uma quantidade de ciclohexano (140 mg \pm 20%) e uma quantidade adequada da olefina para obter-se as relações de massa desejadas. Esta mistura era diluída em 10 ml

de éter etílico, para α -olefinas de C_6-C_{10} , ou 10 ml de tolueno para o buteno-1, para obter um cromatograma semelhante ao obtido nos testes catalíticos. A solução era injetada no cromatógrafo, obtendo-se então as áreas do padrão e da olefina.

Para cada relação de massa foram obtidos, no mínimo, quatro cromatogramas, o que possibilitou determinar o erro na determinação de cada olefina. As relações de massa foi escolhida de modo a cobrir todos os valores de relação de áreas obtidas para cada olefina, nos testes catalíticos. A figura 48 mostra a curva obtida para o hexeno-1 e a tabela 41 o fator de resposta obtido para cada α -olefina, a faixa de massas utilizada e o erro máximo na determinação de cada uma.

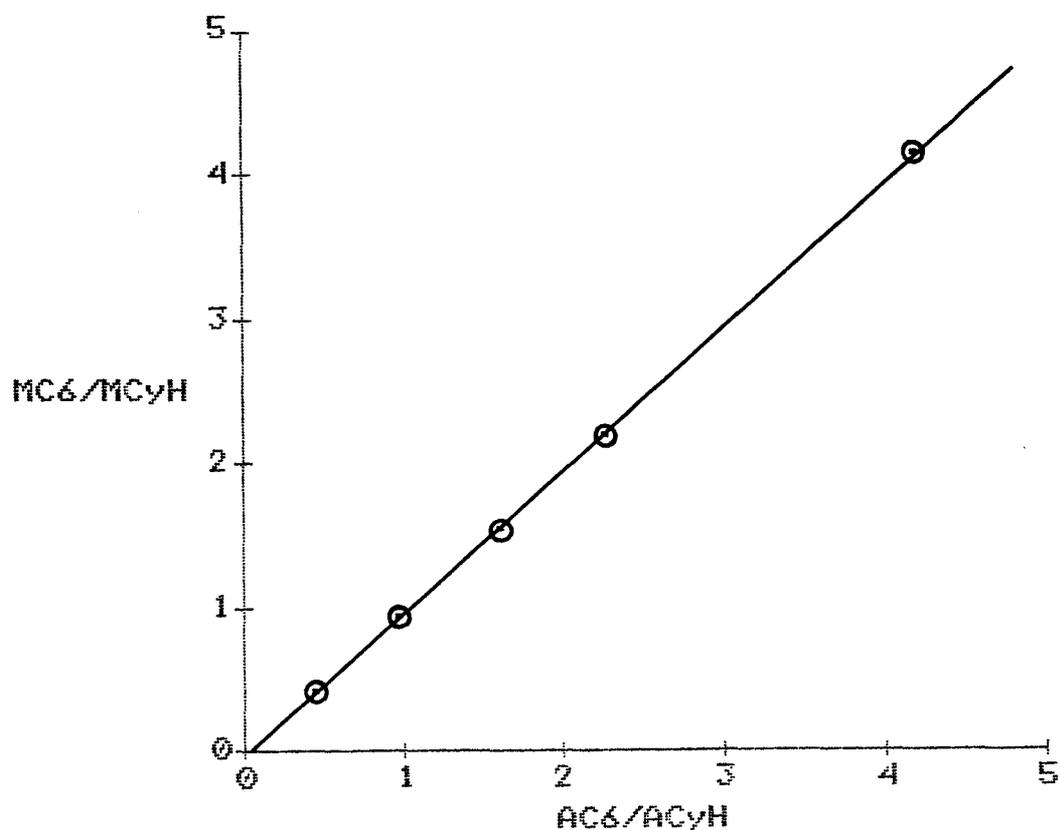


Figura 48 - Determinação do fator de resposta para o hexeno-1

Tabela 41 - Fator de resposta para α -olefinas

α -olefina	k	erro (\pm %)	m(olef.) / m(CyH)
buteno-1	1.16 \pm 0.06	5	0-8
hexeno-1	1,01 \pm 0,01	1	0-4
octeno-1	1,03 \pm 0,02	2	0-1
deceno-1	1,09 \pm 0,04	4	0-1,4
dodeceno-1	1,20 \pm 0,10	10	0-0,4
tetradeceno-1	1,31 \pm 0,16	12	0-0,5
hexadeceno-1	1,42 \pm 0,21	15	0-0,5
octadeceno-1	1,52 \pm 0,23	15	0-0,4

Para os demais isômeros de cada α -olefina considerou-se o mesmo fator de resposta para efeito de cálculo.

A partir da determinação das quantidades de produtos obtidos podemos analisar os resultados em termos de atividade e seletividade.

A atividade foi expressada em termos de número de rotação e frequência de rotação. O número de rotação corresponde ao número de moles de olefinas produzidas por um mol do complexo de níquel e a frequência de rotação, ao número de moles de olefinas produzidas por mol do complexo de níquel por unidade de tempo.

A seletividade da reação pode ser vista em termos de distribuição das frações:

$$\% C_{2n+2} = \frac{m(C_{2n+2})}{m(C_{2n+2})} \quad (46)$$

Em termos da % de α -olefinas:

$$\% \alpha\text{-olefina} = \frac{m_{\alpha\text{-olefina}}}{m_{\text{olefinas na fração}}} \quad (47)$$

Ou em termos de fator β , sendo β relacionado com a distribuição molar das frações, pela relação (ver seção 2.1.3):

$$X_p = \frac{\beta}{(1+\beta)^p} \quad (24)$$

Logaritmando a relação 24 obtemos:

$$\ln x_p = \ln \beta - p \ln(1+\beta) \quad (48)$$

Portanto se fizermos um gráfico de $\ln X_p$ x p , da distribuição de produtos obtida para um determinado teste, obteremos uma reta em que a partir da declividade, têm-se o valor de β para esta distribuição. A figura 49 mostra a curva $\ln X_p$ x p para um determinado teste catalítico.

Na determinação do fator β , para cada teste, considerou-se o erro existente na determinação de cada fração, e estes erros acumulados levam a um erro de $\pm 10\%$ na determinação de β .

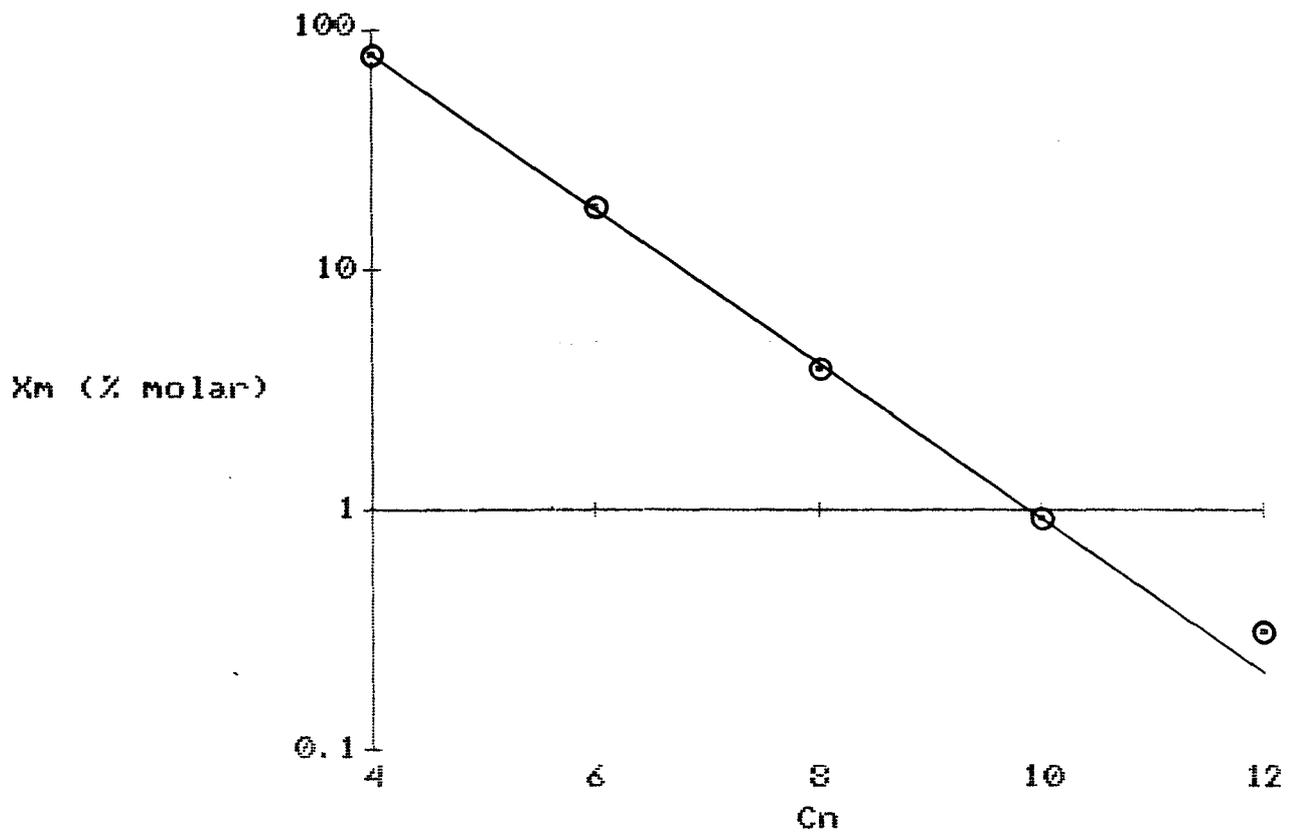


Figura 49 - Curva $\ln X_p \times p$ para reação de oligomerização típica.

5 - CONCLUSÕES

A utilização dos complexos Níquel-P⁰, do tipo 1, na oligomerização do eteno em condições suaves de pressão e temperatura (5 a 30 bar e 30 a 70°C) mostrou extraordinária seletividade do sistema, conduzindo a α -olefinas lineares de baixo peso molecular.

A distribuição de produtos obtida é uma distribuição normal, do tipo Schulz-Flory, caracterizados por valores de β entre 1 e 12, ou seja, até cem vezes maiores que os valores encontrados nas condições do Processo SHOP.⁸⁷

O estudo dos parâmetros de reação sobre o comportamento do sistema catalítico efetuado contando-se com bancada de reator em sistema semi-contínuo, conduziu a uma equação que compreende as principais variáveis determinantes da seletividade:

$$\beta = (6,2 - 0,17 P) ([PPh_3]/[Ni])^{1,2} \quad (40)$$

A equação 40 , válida no intervalo de pressões de até 30 atmosferas, permite a previsão de β com precisão dentro do erro da determinação experimental.

A verificação de que β não é somente uma razão entre a velocidade de eliminação e a velocidade de propagação, fato comprovado pela dependência linear de b com a pressão, foi interpretado em termos de mecanismo de reação passando pela

existência de mais de um tipo de espécie catalítica. Em condições de reação mais severas, sobretudo em pressões de eteno acima de 30 atm, a diferença de reatividade entre as espécies catalíticas fica acentuada e o comportamento de β vem a se confundir com a razão entre a velocidade de eliminação e a velocidade de propagação da espécie hidreto de níquel-P⁰.

O conjunto de resultados obtidos mostra que os complexos Níquel-P⁰, do tipo 1, podem ser efetivamente utilizados na produção de α -olefinas lineares de baixo peso molecular, C₄' a C₁₀'. O processo assim constituído, objeto de pedido de privilégio industrial¹¹², compreende vantagens inerentes das condições de processo suaves e da alta seletividade, minimizando-se custos de separação de produtos que, no caso de serem isômeros de posição da dupla ligação, poderiam levar a valores proibitivos. As olefinas formadas atendem principalmente ao mercado de co-mônômeros mas, seus excedentes poderão ser utilizados como intermediários químicos ou mesmo transformados por outras reações de oligomerização em outras faixas de olefinas tecnicamente aproveitáveis, já que se tratam de olefinas lineares terminais.

6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. G. WILKINSON, F. G. A. STONE, E. W. ABEL, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, 8, Pergamon Press (1982).
2. P. W. JOLY e G. WILKE, *The Organic Chemistry of Nickel*, Vol. I e II, Academic Press, New York (1974).
3. S. M. PILLAI, M. RAVINDRANATHAN e S. SIVARAM, *Chem. Rev.*, 86, 353 (1986).
4. G. HENRICE-OLIVÉ e S. OLIVÉ; *Coordination and Catalysis*; Verlag Chemie, Weinheim, New York (1977).
5. K. NOACK e F. CALDERAZZO, *J. Organomet. Chem.*, 10, 101 (1967).
6. W. KEIM, *Annals New York Academy of Science*, 191 (1983).
7. R. H. GRUBBS e A. MIYASHITA, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 7416 (1978).
8. J. D. FELLMANN, G. A. RUPPRECHT, R. R. SCHROCK, *J. Am. Chem. Soc.*, 101, 5099 (1979).
9. U. DORF, K. ANGEL, G. ERKER, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 21, 914 (1982).

10. G. HENRICE-OLIVÉ e S. OLIVÉ, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 15, 136 (1976).
11. C. MEYNART, *Les Series et Leusr Application a la Resolution de Diver Problemes Pratiques d'Analyse Mathematique*, Vol I, 53.
12. P. J. FLORY, *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 1561 (1940).
13. B. BOGDANOVIC, *Advances in Organometallic Chemistry*, Academic Press, 17, 105 (1976).
14. J. BOOR, Jr., *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*, Academic Press, New York, (1979).
15. P. COSSE, *J. Catal.*, 3, 80 (1964).
16. G. NATTA, P. CORRADINI, I. W. BASSI, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 755 (1958).
17. O. NOVARO, S. CHOW, P. MAGNOUAT, *J. Catal.*, 41, 91 (1976).
18. G. HENRICE-OLIVÉ e S. OLIVÉ, *Adv. Polym. Sci.*, 15, 1 (1974).
19. G. HENRICE-OLIVÉ e S. OLIVÉ, *Chem. Tech.*, 746 (1981).
20. G. NATTA, *J. Polym. Sci.*, 34, 151 (1959).
21. E. ANGELESCU e I. PIRUVELESCU, *Rev. Chim. (Bucharest)*, 20, 521

(1969).

22. H. BESTIANM e K. CLAUSS, *Angew. Chem.*, 75, 1068 (1963).

23. G. HENRICE-OLIVÉ e S. OLIVÉ, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 9, 243 (1970).

24. A. W. LANGER, *J. Macromol. Sci., Chem(A)*, 4, 775 (1970).

25. MOBIL OIL CORP., *U.S. Patent* 3 981 941 (1976); *Chem. Abstr.*, 85, 176805 (1976).

26. MONTECATANI EDISON S.P.A., *Netherlands Patent Specn.*, 70, 13193 (1971).

27. C. J. ATTRIDGE, R. JACKSON, S. J. MADDOCK e D. T. THOMPSON, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 132 (1973).

28. S. CESCA, W. MARCONI e M. L. SANTUSTASI, *J. Polym. Sci(B)*, 7, 547 (1969).

29. K. OTSU E YIAWAMA, *Japanese Patent* 7 238 402 (1972); *Chem. Abstr.*, 78, 15478(1973).

30. *Japanese Patent* 58 201 729 (1983); *Chem. Abstr.*, 100, 174258 (1984).

31. C. J. ATTRIDGE, E. JONES, A. J. P. PIOLI e P. J. WILKINSON, *German Offen* 2 219 048 (1973); *Chem. Abstr.*, 78, 135609 (1973)
32. S. TANAKA, Y. NAKAMURA, J. HOTTA, T. SHIMIZU e N. UCHIDA, *Japanese Patent* 7 001 441 (1970); *Chem. Abstr.*, 72, 110750 (1970).
33. R. M. MANYIK, M. E. WALKER e T. P. WILSON, *J. Catal.*, 47, 197 (1977).
34. M. L. H. GREEN e J. KNIGHT, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 311 (1974).
35. L. G. WIDEMAN, H. R. MENAPACE e N. A. MALY, *J. Catal.*, 43, 371 (1976).
36. K. SAEKI e T. ARAKANA, *Japanese Patent* 7 319 601 (1973); *Chem. Abstr.*, 79, 91559 (1973).
37. U. BIRKENSTOCK, H. BONNEMANN, B. BOGDANOVIC, D. WALTER e G. WILKE, *Adv. Chemistry Series*, 70, 250 (1968).
38. K. SAEKI, *Japanese Patent* 7 322 682 (1973); *Chem. Abstr.*, 79, 145944 (1973).
39. I. V. NICOLESCU, A. ANGELESCU e E. ANGELESCU, *Rev. Chim. (Bucharest)*, 30, 411 (1979).
40. G. HATA, *Japanese Patent* 6 902 203 (1969); *Chem. Abstr.*, 70, 114570 (1969).

41. K. KAWAKAMI, T. MIZOROKI e A. OZAKI, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 51, 21 (1978).
42. *French Patent*, 1 521 991 (1966); *Chem. Abstr.*, 70, 114572 (1969).
43. M. SEFERIN, A. L. MONTEIRO, M. O. de SOUZA e R. F. de SOUZA, resultados não publicados.
44. M. TSAO, R. A. LIGABUE, R. G. da ROSA, M. O. de SOUZA e R. F. de SOUZA, resultados não publicados.
45. H. E. DUNN, *U. S. Patent* 3 644 218 (1972); *Chem. Abstr.*, 77, 61249 (1972).
46. P. PERTICI e G. VITULLI, *Tetrahedron Lett.*, 1897 (1979).
47. I. D. SHEVLAVAKOV, F. S. DYCHKOVSKII, A. G. LIKUMOVICH, P. A. VERNOV, YU. M. SIVAKOV, V. I. ZHUKOV, N. P. SHESTAK, G. P. BELOV, M. N. DYADYUNOV e L. A. SHILOV, *French Demande*, 2341540 (1977); *Chem. Abstr.*, 89, 179526 (1978).
48. S. DATTA, M. B. FISCHER e S. S. WREFORD, *J. Organomet. Chem.*, 188, 353 (1980).
49. F. N. TEBBE, *U. S. Patent* 3 933 876 (1976); *Chem. Abstr.*, 84, 165021 (1976).

50. R. R. SCHROCK, *U. S. Patent* 3 932 477 (1976); *Chem. Abstr.*, 85, 33190 (1976).
51. S. J. McLAIN e R. R. SCHROCK, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 1315 (1978).
52. G. SPEIER, *Hung. J. Ind. Chem.*, 3, 449 (1975).
53. R. CRAMER, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 4717 (1965).
54. T. ALDERSON, E. L. JENNER e R. V. LINDSEY, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 5638 (1965).
55. A. THOMAS, *U. S. Patent* 3 013 066 (1961); *Chem. Abstr.*, 57, 11016 (1962).
56. Y. KUGUNOKI, R. KATSUNO, N. HASEGAWA, S. KUREMATSU, Y. NAGAO, K. ISHII e J. TSUTSUMI, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 39, 20201 (1966).
57. J. D. McCLURE e K. W. BARNETT, *J. Organomet. Chem.*, 80, 385 (1974).
58. R. F. de SOUZA, *Tese de Doutorado*, Université Paul Sabatier, Toulouse, França (1987).
59. B. BOGDANOVIC, B. HANC, H-G. KARMANN, H-G. NUSSEL, D. WALTER e G. WILKE, *Ind. Eng. Chem.*, 32, 34 (1970).

60. F. X. CAI, C. LEPETIT, M. KERNAREC e D. OLIVIER, *J. Mol. Catal.*, 43, 93 (1987).
61. M. TSUTUI e T. KOYENO, *J. Polym. Sci. (A)*, 1, 681 (1967).
62. L. S. PU, A. YAMAMOTO e S. IKEDA, *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 7170 (1968).
63. M. G. BARLOW, M. J. BRYANT, R. N. HASZELDINE e A. G. MACKEI, *J. Organomet. Chem.*, 21, 215 (1970).
64. SHELL OIL CO., *U.S. Patent* 3 354 236 (1967); *Chem. Abstr.*, 68, 21491 (1968).
65. W. KEIM, B. HOFFMAN, R. LODEWICK, M. PEUCKERT, G. SCHMITT, J. FLEISCHHAUER e U. MEIER, *J. Mol. Catal.*, 6, 79 (1979).
66. J. L. BURDETT e M. T. ROGER, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 2105 (1973).
67. J. L. BURDETT e M. T. ROGER, *J. Phys. Chem.*, 70, 639 (1966).
68. B. DESPEYROUX, *Tese de Doutorado*, Rhine-Westphalia Technical University, Aachen, RFA (1981).
69. W. KEIM e colaboradores, *Erdol Kohle Erdgas Petrochem Compendium DGMK*: 123 (1980/81).
70. M. PEUCKERT, *Tese de Doutorado*, Rhine-Westphalia Technical

University, Aachen, RFA (1980).

71. W. KEIM, F. H. KOWALDT, R. GODDARD e C. KRUGER, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 17, 466 (1978).

72. W. KEIM, F. H. KOWALDT, *Erdol Kohle, Erdgas Petrochem., Brennst. Chem., Compendium*, 78/79, 453 (1978).

73. B. GRUBER, *Tese de Doutorado*, Rhine-Westphalia Technical University, Aachen, RFA (1983).

74. W. KEIM; *Catalytic Polymerization of Olefins*; Elsevier, Amsterdam, 201 (1986).

75. U. MÜLLER, W. KEIM, C. KRUGER e P. BETZ, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28, 1011 (1989).

76 a 83. - D. L. BEACH e J. J. HARRINSON (GULF Research and Developemente Co.)

76. U. S. US 4 310 716 ; *Chem. Abstr.*, 96, 180743 (1982).

77. U. S. US 4 293 502 ; *Chem. Abstr.*, 96, 6873 (1982).

78. Eur. Pat. Appl. EP 46 330; *Chem. Abstr.*, 97, 65327 (1982).

79. Eur. Pat. Appl. EP 52 931; *Chem. Abstr.*, 97, 163256 (1982).

80. Eur. Pat. Appl. EP 52 930; *Chem. Abstr.*, 97, 163257 (1982).
81. U. S. US 4 377 528 ; *Chem. Abstr.*, 99, 5824 (1982).
82. U. S. US 4 377 529 ; *Chem. Abstr.*, 99, 5823 (1982).
83. U. S. US 4 394 322 ; *Chem. Abstr.*, 99, 176066 (1982).
84. Y. V. KISSIN e D. L. BEACH, *J. Polym. Scie, Part A: Polymer Chemistry* 27, 147 (1989).
85. D. COMMEREUC, Y. CHAUVIN, J. GAILLARD e J. LÉONARD, *Hydrocarbon Processing*, 118 (1984).
86. Y. CHAUVIN e COLABORADORES, *Chemistry and Industry*, 375 (1974).
87. E. R. FREITAS e C. R. GUM, *Chem. Eng. Prog.*, 75, (1), 73 (1975).
88. M. PEUCKERT e W. KEIM, *Organometallics*, 2, 594 (1983).
89. A. NAKAMURA e M. TSUTSUI, *Principles and Applications of Homogeneous Catalysis*, John Wiley & Sons, 18 (1980).
90. M. PEUCKERT e W. KEIM, *J. Mol. Catal.*, 22, 289 (1984).
91. F. H. KOWALDT, *Tese de Doutorado*, Rhine-Westphalia Technical

University, Aachen, RFA (1977).

92. Espectros de RMN ^{13}C e ^{31}P obtidos em espectrômetro de RMN BRUKER feitos no Laboratoire de Chimie de Coordination-CNRS, Toulouse, França.

93. COLLECTIVE, *Organic Synthesis*, 12, 480 (1943).

94. F. RAMIREZ e S. DEHRSHOWITZ, *J. Org. Chem.*, 22, 41 (1957).

95. CHARLES PAWLIKWSKI, *J. Phys. Chem.*, 62, 440 (1958).

96. P. HEIMBACH, P. W. JOLY e G. WILKE, *Adv. Organom. Chem.*, Academic Press, New York, 8, 29 (1970).

97. R. M. SILVERSTEIN, G. C. BASSLER e T. C. MORRIL, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 4^a Ed, John Wiley & Sons, New York (1980).

98. N. B. COLTHUP e L. H. DALY, *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy*, 2^a Ed, Academic Press, New York (1975).

99. C. J. POUCHERT, *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, 3^a Ed, Aldrich Chemical Co. (1981).

100. T. M. G. CARNEIRO, J. DUPONT, M. LUKE e D. MATT, *Química Nova*, 11(2), 215 (1988).

101. K. NAKAMOTO, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3^a Ed, John Wiley & Sons, N.Y., 249 (1977).
102. D. R. FAKEY, J. E. MAHAN, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 4499 (1976).
103. B. CORAIN e G. FAVERO, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.*, 283 (1975).
104. D. G. MORRELL e J. K. KOCHI, *J. Am. Chem. Soc.*, 97, 7262 (1975).
105. R. G. MILLER, R. D. STAUFFER, D. R. FAKEY e D. R. PARNELL, *J. Am. Chem. Soc.*, 92, 1511 (1970).
106. G. A. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, 95, 7736 (1973).
107. T. A. ALBRIGHT, M. D. GORDON, W. J. FREEMAN e E. A. SCHWEIZER, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, 6249 (1976).
108. B. E. MANN, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2p*, 30 (1972).
109. P. W. JOLY e R. MYNOTT, *Advances in Organometallic Chemistry*, Academic Press, N.Y., 19, 257 (1981).
110. A. J. SPEZIALE e K. W. RATTI, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 2750 (1963).
111. J. G. VERKADE e L. D. QUIN, *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy in Stereochemical Analysis*, Verlag Chemie, 645 (1987).

112. R.F.de SOUZA, M.O.de SOUZA, H.A.B.LIMA e A.L.MONTEIRO,
Patente Brasileira BR 8 904 571 (1989).