

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS
MATERIAIS**

YURI MIGUEL VARIANI

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE NÍQUEL
HETEROGENEIZADOS E MATERIAIS METAL-ORGÂNICOS DE
NÍQUEL (Ni-MOFs): APLICAÇÃO EM REAÇÕES CATALÍTICAS
DE OLIGOMERIZAÇÃO DO ETENO**

Tese de Doutorado

Porto Alegre, Março de 2021

Yuri Miguel Variani

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE NÍQUEL
HETEROGENEIZADOS E MATERIAIS METAL-ORGÂNICOS DE
NÍQUEL (Ni-MOFs): APLICAÇÃO EM REAÇÕES CATALÍTICAS
DE OLIGOMERIZAÇÃO DO ETENO**

Tese realizada sob a orientação do Prof^a.
Dr^a. Katia Bernardo Gusmão, apresentada
ao Programa de Pós-Graduação em Ciência
dos Materiais da Universidade Federal do
Rio Grande do Sul em preenchimento dos
requisitos para a obtenção do título de
Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, Março de 2021

CIP - Catalogação na Publicação

Variani, Yuri Miguel

Síntese e Caracterização de Complexos de Níquel Heterogeneizados e Materiais Metal-Orgânicos de Níquel (Ni-MOFs): Aplicação em Reações Catalíticas de Oligomerização do Eteno / Yuri Miguel Variani. -- 2021.

127 f.

Orientadora: Katia Bernardo Gusmão.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2021.

1. Síntese de complexos de níquel. 2. Heterogeneização. 3. Materiais Metal-Orgânicos de níquel. 4. Catálise em meio heterogêneo. 5. Oligomerização do eteno. I. Gusmão, Katia Bernardo, orient. II. Título.

Yuri Miguel Variani

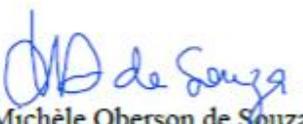
**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE NÍQUEL
HETEROGENEIZADOS E MATERIAIS METAL-ORGÂNICOS DE
NÍQUEL (Ni-MOFs): APLICAÇÃO EM REAÇÕES CATALÍTICAS
DE OLIGOMERIZAÇÃO DO ETENO**

Tese realizada sob a orientação do Prof^ª.
Dr^ª. Katia Bernardo Gusmão, apresentada
ao Programa de Pós-Graduação em Ciência
dos Materiais da Universidade Federal do
Rio Grande do Sul em preenchimento dos
requisitos para a obtenção do título de
Doutor em Ciência dos Materiais.

Aprovada em: 03 / 03 / 2021

Comissão Examinadora Defesa de Tese de Doutorado:

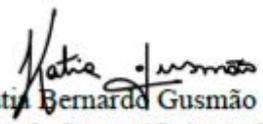

Sibeles Berenice Castellã Pergher
(UFRN)


Michèle Oberson de Souza
(PPGCIMAT/UFRGS)

Yuri Miguel Variani
Yuri Miguel Variani
Aluno


Marcelo Luis Mignoni
(URI- Erechim)


Sérgio Ribeiro Teixeira
(PPGCIMAT/UFRGS)


Katia Bernardo Gusmão
Presidente da banca(Orientadora)

À minha família, suporte de todos os meus valores, apoio, compreensão e incentivo nas horas difíceis.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família pelo amor, incentivo, compreensão, total suporte e apoio em minhas decisões, auxiliando em todos os momentos difíceis, ajudando a me manter firme e com foco nos meus objetivos.

A minha orientadora Prof^a. Dr^a. Katia Bernardo Gusmão, pela orientação dada a mim, conselhos científicos, confiança e amizade.

Aos meus colegas de laboratório do LRC - UFRGS pela troca de conhecimento, pela amizade, conversas, momento descontração, horários de almoço, churrascos.

Agradeço em especial ao meu colega Dr. Christian W. Lopes, pela amizade, conhecimentos científicos e colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço a banca por ter aceitado participar da minha defesa de tese.

Agradeço a CAPES e ao CNPq, pelas bolsas concedidas, ajudando o país com o que deveria ser fundamental, EDUCAÇÃO e PESQUISA.

Meu MUITO OBRIGADO, a todos que de alguma forma contribuíram para tornar este trabalho possível.

RESUMO

Neste trabalho, é apresentada a síntese e caracterização de uma nova classe de ligante β -diimina combinado contendo um grupo alcoxisilano 3-cloropropil trimetoxisilano, que permite um ancoramento via ligação covalente à superfície de fibras de carvão ativado (ACF) por interação com os grupos hidroxila da superfície. Neste trabalho também é desenvolvida a síntese e caracterização de uma nova classe de um precursor catalítico contendo um ligante do tipo α -diimina, ancorado de forma covalente via modificação das fibras de carvão ativado (ACF) com trimetilalumínio, permitindo seu ancoramento. Os complexos de níquel β -diimina dibromo(N,N-bis(2,6-dietilfenil)-2,4-pentanodimina)níquel(II) e α -diimina dibromo(N,N-bis(4-hidroxifenilimina)acenafteno)níquel(II) empregados neste estudo, mostraram-se ativos (TOF igual a 4400 h^{-1} e 386 h^{-1} respectivamente) nas reações de oligomerização do eteno, com seletividade (acima de 90%) para α -C₄. Testes em meio heterogêneo dos complexos ancorados as fibras ACF para oligomerização de eteno, demonstraram também excelente seletividade, acima de 95%. Neste trabalho de tese, também são estudadas a síntese e caracterização de duas estruturas polimórficas de materiais metal-orgânicos (MOFs), com a presença de Ni⁺² nas unidades secundárias de construção (SBUs). Tais estruturas metal-orgânicas apresentam ser muito ativas (TOF ≥ 125000) e seletivas (100% para butenos) para olefinas, quando aplicadas em meio heterogêneo em reações de oligomerização do eteno. Os testes de reciclo aplicados para os precursores catalíticos ancorados as fibras de carvão (ACF) e para os materiais metal-orgânicos, demonstraram que todos os materiais estudados neste trabalho de tese são possíveis de serem reutilizados por pelo menos dois ciclos. Os ligantes são caracterizados por RMN ¹H, análise elementar e infravermelho enquanto os precursores catalíticos são analisados por infravermelho e também por espectroscopia de absorção de raios-X (XAS) para o precursor β -diimina. As fibras de carvão ativado ACF empregadas como suporte para estes precursores catalíticos são analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), adsorção/dessorção de N₂, análise elementar e espectroscopia de absorção atômica (AAS). Os materiais metal-orgânicos também são submetidos a uma série de análises de caracterização, como difração de raios-X, análises de adsorção/dessorção de N₂, ressonância magnética nuclear de líquidos (RMN ¹³C),

análise elementar, absorção atômica, espectroscopia de infravermelho (IV), e por fim espectroscopia de absorção de raios-X (XAS).

ABSTRACT

This work presents the synthesis and characterization of a new class of combined β -diimine ligand containing an alkoxy silane group CPTMS ((3-chloropropyl) trimethoxysilane), which allows anchoring via covalent bonding to the surface of activated carbon fibers (ACF) by interaction with the hydroxyl groups on the surface. In this work, the synthesis and characterization of a new class of a catalytic precursor containing an α -diimine type ligand, covalently anchored via modification of activated carbon fibers (ACF) with trimethylaluminum (TMA), allowing its anchoring, is also developed. Nickel β -diimine dibromo (N, N-bis (2,6-diethylphenyl) -2,4-pentanedimine) nickel (II) and α -diimine dibromo (N, N-bis (4-hydroxyphenyl) imine) acenaphene) nickel (II) used in this study, showed to be active (TOF equal to 4400 h⁻¹ and 386 h⁻¹ respectively) in the reactions of ethylene oligomerization, with selectivity (above 90%) for α -C₄. Tests in heterogeneous medium of complexes anchored to ACF fibers for ethylene oligomerization, also demonstrated excellent selectivity, above 95%. In this thesis work, the synthesis and characterization of two polymorphic structures of metal-organic materials (MOFs) are also studied, with the presence of Ni⁺² in the secondary construction units (SBUs). Such metal-organic structures are very active (TOF \geq 125000) and selective (100% for butenes) for olefins, when applied in a heterogeneous medium in ethylene oligomerization reactions. The recycle tests applied to the catalytic precursors anchored to the carbon fibers (ACF) and to the metal-organic materials, demonstrated that all the materials studied in this thesis work are possible to be reused by at least two recycles. The ligands are characterized by ¹H NMR, elemental and infrared analysis while the catalytic precursors are analyzed by infrared and also by X-ray absorption spectroscopy (XAS) for the precursor β -diimine. The activated carbon fibers ACF used as a support for these catalytic precursors are analyzed by spectroscopy scanning electron microscopy SEM, N₂ adsorption/desorption, elemental analysis and AAS atomic absorption spectroscopy. Metal-organic materials are also subjected to a series of characterization analyzes, such as X-ray diffraction, N₂ adsorption / desorption analysis, liquid nuclear magnetic resonance (¹³C NMR), elemental analysis, atomic absorption, infrared spectroscopy (IV), and finally X-ray absorption spectroscopy (XAS).

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Sistemas catalíticos Ziegler-Natta típicos (catalisador/cocatalisador).....	18
Figura 2.2 - Catalisador Phillips típico.....	19
Figura 2.3 - Sistemas do tipo metalocênicos.....	20
Figura 2.4 - (a) Precursor catalítico Ni- α -diimina empregado para polimerização. (b) Precursor catalítico Ni- α -diimina empregado para oligomerização do eteno.....	22
Figura 2.5 - Forma geral de um sistema quelante.....	23
Figura 2.6 - Complexos descritos por Feldman.....	23
Figura 2.7 - Mecanismo de Cosse-Arlman proposto para a oligomerização.....	25
Figura 2.8 - Dimerização de α -olefinas por meio de um intermediário metalaciclo.....	26
Figura 2.9 - Representação dos tamanhos de poros típicos.....	28
Figura 2.10 - Mecanismo proposto por Hoffmann para a formação do material mesoporoso MCM-41. a) Fase líquido-cristal surfactante; b) Mecanismo cooperativo líquido-cristal.....	30
Figura 2.11 - Diferentes estratégias para ancorar covalentemente complexos à sílica.....	32
Figura 2.12 - Representação dos nanotubos de titanatos na conversão de CO ₂ em carbonatos.....	33
Figura 2.13 - Representação dos ligantes triaza e das estratégias de ancoramento nos suportes.....	35
Figura 2.14 – Rotas sintéticas descritas para porfirinas e metaloporfirinas heterogeneizadas nos materiais porosos MCM-41 e ITQ-2.....	36
Figura 2.15 - Síntese do complexo Ni-Base-Schiff-MCM-41.....	37
Figura 2.16 - Representação das estruturas dos catalisadores NiL1 e NiL2 e da rota de obtenção dos catalisadores heterogêneos (a) H-NiL1, (b) H-NiL2 e (c) BN1.....	38
Figura 2.17 – Representação dos precursores catalíticos do tipo β -diimina, ancorados covalentemente a superfície da zeólita deslaminada ITQ-2.....	39
Figura 2.18 - Representação das fibras de carvão ativado com Pd-Cu/Pd-Sn suportados em sua superfície e aplicados em reações de hidrogenação de nitrato.....	40
Figura 2.19 – Representação do catalisador Pd/ACF, utilizado em reações de hidrogenação de brometos.....	41
Figura 2.20 - Esquema sintético de um metal-orgânico (ex.: MOF – UiO-67-Mix).....	43
Figura 2.21 - Crescimento das entradas CSD e MOF desde 1972 a 2016. A inserção mostra	

o processo de automontagem do MOF a partir dos blocos de construção: metais (esferas vermelhas) e ligantes orgânicos (barras azuis).....	44
Figura 2.22 - Representação do complexo de níquel ancorado ao MOF Ni@(Fe)MIL-101...	47
Figura 2.23 – Representação do MOF modificado com a inserção de Ni ²⁺ , gerando o catalisador Ni-MFU-4l aplicando em testes catalíticos.....	48
Figura 2.24 – Representação do cristal do MOF UiO-67, com destaque aos ligantes 2,2-bipiridina, complexados com NiBr ₂	49
Figura 2.25 - As representações da estrutura MOF NU-1000 (bpy)NiCl ₂	50
Figura 2.26 - As estruturas dos catalisadores Ni ₂ (dobdc) e Ni ₂ (dobpdc), em destaque.....	51
Figura 2.27 - Estruturas MOF baseadas em Ni com os grupos metálicos e ligantes orgânicos correspondentes.....	52
Figura 4.1 - Esquema de síntese do ligante β-diimina.....	56
Figura 4.2 - Esquema de obtenção da N-fenil-hidroxilamina.....	57
Figura 4.3 - Esquema de síntese da p-aminofenol.....	57
Figura 4.4 - Síntese do ligante α-diimina Bis(4-hidroxifenilimina)acenafteno.....	58
Figura 4.5 - Esquema de síntese complexo de níquel C1.....	59
Figura 4.6 - Esquema de síntese complexo de níquel C2.....	60
Figura 4.7 - Reação de ativação do ligante β-diimina com NaH.....	62
Figura 4.8 - Esquema da síntese do ligante β-diimina modificado com CPTMS.....	62
Figura 4.9 - Esquema de síntese do material contendo o ligante β-diimina ancorado.....	63
Figura 4.10 - Esquema de complexação do níquel no ligante β-diimina ancorado as fibras de carvão ativado ACF.....	64
Figura 4.11 – Esquema do tratamento realizado nas fibras de carvão ativado com trimetilalumínio (ACF/TMA).....	65
Figura 4.12 – Esquema do ancoramento do precursor catalítico Ni-α-diimina as fibras de carvão ativado ACF/TMA.....	66
Figura 4.13 – Representação da estrutura do MOF ₁ DMF (a); Estrutura Ni- <i>paddle-wheel</i> (b).....	67
Figura 4.14 – Representação da estrutura do MOF ₂ DCM.....	68
Figura 4.15 – Imagem do reator Parr de aço inoxidável, utilizado nas reações de oligomerização do eteno.....	69
Figura 4.16 – Imagem do reator de vidro utilizado nos testes de reciclo de oligomerização do eteno.....	70

Figura 5.1 - Espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H , do ligante L1 (NPhEt ₂) ₂	79
Figura 5.2 - Espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H , do ligante L2 (NPhOH) ₂	79
Figura 5.3 - Espectros de infravermelho para o ligante L1 β-diimina e seu complexo C1 (esquerda), e ligantes L2 α-diimina e seu complexo C2 (direita).....	82
Figura 5.4 - Espectros XANES normalizados na borda K do níquel da amostra de níquel-β-diimina e compostos de Ni de referência.....	84
Figura 5.5 – Imagens de MEV das fibras de carvão ativado (ACF).....	85
Isotermas de adsorção-dessorção das fibras de carvão ativado ACF, (NPh) ₂ (ACF) e (NPhEt ₂) ₂ (ACF). As curvas pretas representam a adsorção enquanto as coloridas representam as curvas de dessorção.....	86
Figura 5.7 - Influência da razão Al/Ni na atividade catalítica em meio homogêneo com Ni(NPhEt ₂) ₂ como catalisador.....	89
Figura 5.8 - Resultados dos testes de reciclo para Ni(NPhEt ₂) ₂ (ACF) (a), Ni(NPh) ₂ (ACF) (b) e Ni(NPhOH) ₂ (ACF) (c). Condições reacionais: n _{Ni} : 20 μmol, tempo de reação: 0,5 h, cocatalisador: EASC, pressão de eteno: 5 bar, solvente: tolueno.....	93
Figura 5.9 – Espectros de difração de raios X para os materiais metal-orgânicos MOF ₁ DMF (preto), MOF ₂ DCM (azul) e MOF ₂ DCM_ativado (vermelho).....	95
Figura 5.10 – Imagens de MEV para os materiais metal-orgânicos, MOF ₁ DMF (a) e MOF ₂ DCM (b).....	96
Figura 5.11 - Isotermas de adsorção-dessorção dos polimorfos metal-orgânicos MOF ₁ DMF e MOF ₂ DCM. As curvas pretas representam a adsorção enquanto as coloridas representam as curvas de dessorção.....	97
Figura 5.12 – Espectros de RMN de líquidos ^{13}C dos materiais metal-orgânicos MOF ₁ DMF (esquerda) e MOF ₂ DCM (direita).....	99
Figura 5.13 - Espectros de infravermelho para os polimorfos metal-orgânicos MOF ₁ DMF, MOF ₂ DCM_não ativado e MOF ₂ DCM_ativado.....	100
Figura 5.14 – Perfis das análises de TGA e DTG para os materiais metal-orgânicos (MOFs). (a) MOF ₁ DMF, (b) MOF ₂ DCM_ñ ativ. e (c) MOF ₂ DCM_ativ.....	101
Figura 5.15 - Espectros XANES normalizados medidos na borda K do Ni (a) e FT do sinal EXAFS para os MOFs estudados.....	103
Figura 5.16 - Espectros XANES normalizados medidos na borda K do Ni (a) e FT do	

sinal EXAFS para o MOF₁DMF antes e após reação de oligomerização de eteno.....	105
Figura 5.17 - Espectro XANES normalizado da amostra MOF₁DMF pós-reação e análise de combinação linear entre o MOF precursor e o padrão de NiO.....	105
Figura 5.18 – Visão geral dos resultados dos testes catalíticos de oligomerização do eteno...	109
Figura 5.19 - Resultados dos testes de reciclo para os materiais metal-orgânicos MOF₁DMF (a) e MOF₂DCM (b). Condições de reação: n_{Ni} : 20 μ mol, razão Al/Ni: 200, tempo de reação: 0,5 h, cocatalisador: EASC, pressão de eteno: 5 bar, solvente: tolueno.....	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 - Dados dos espectros de RMN de ^1H para os ligantes L1 e L2	80
Tabela 5.2 - Análise elementar de CHN para os ligantes (L1 e L2) e seu precursores catalíticos (C1 e C2).....	81
Tabela 5.3 - Valores das bandas de infravermelho para os ligantes α - e β -diimina e seus complexos.....	83
Tabela 5.4 - Propriedades físicas e químicas das fibras de carvão ativado ACF , NPh₂(ACF) , (NPhEt₂)₂(ACF) e Ni(PhOH)₂(ACF)	87
Tabela 5.5 - Resultados das reações de oligomerização do eteno, empregando como catalisadores os precursores catalíticos Ni(NPhEt₂)₂ , Ni(NPh)₂ e Ni(NPhOH)₂ em meio homogêneo e heterogêneo ancorados as fibras de carvão ativado (ACF).....	88
Tabela 5.6 - Propriedades físicas e químicas dos materiais metal-orgânicos (MOFs), MOF₁DMF e MOF₂DCM	98
Tabela 5.7 - Resumo da análise de EXAFS dos espectros dos MOFs e padrão de NiO	103
Tabela 5.8 - Resultados das reações de oligomerização do eteno em meio heterogêneo, empregando como catalisadores os materiais metal-orgânicos (MOFs).....	106
Tabela 5.9 – Resultados dos testes de lixiviação para o materiais metal-orgânicos MOF₁DMF e MOF₂DCM	109

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. REFERENCIAL TEÓRICO.....	16
2.1 Oligomerização do Eteno	16
2.2 Catalisadores de oligomerização e polimerização de olefinas leves.....	17
2.2.1 Catalisadores contendo ligantes α -diiminas	21
2.2.2 Catalisadores com ligantes β -diiminas	23
2.3 Mecanismos de oligomerização do eteno	24
2.4 Processo SHOP (Shell Higher Olefin Process).....	26
2.5 Materiais Porosos.....	27
2.5.1 Zeólitas	27
2.5.2 Materiais Mesoporosos MCM-41	29
2.6 Utilização de Materiais Porosos como Suportes.....	30
2.7 Materiais metal-orgânicos (MOFs).....	42
2.7.1 MOFs vs preservação da estabilidade estrutural	44
2.7.2 MOFs como catalisadores na oligomerização do eteno	46
3. OBJETIVOS	54
3.1 Objetivos Específicos	54
4. PARTE EXPERIMENTAL	55
4.1 Síntese dos ligantes	55
4.1.1 Síntese do ligante 2-(2,6-dietilfenil)amino-4-(2,6-dietilfenil)imino-2-penteno.....	55
4.1.2 Síntese do ligante α -diimina 2-(4-fenol)amino-3-(4-fenol)amino-2-buteno	56
4.2 Síntese dos complexos de Níquel.....	58
4.2.1 Síntese do aduto de níquel $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2]$	58
4.2.2 Síntese do complexo dibromo(N,N-bis(2,6-dietilfenil)-2,4-pentanodiimina) níquel(II) (C1).....	59
4.2.3 Síntese do complexo dibromo(bis(4-hidroxifenilimina)acenafteno)níquel(II)	59
4.3 Tratamento dos Materiais Porosos	60
4.3.1 Tratamento dos Carvões Porosos ACF	60
4.4 Metodologia de síntese dos materiais porosos como suportes empregando o ligante β -diimina	61
4.4.1 Ativação do ligante: síntese do sal sódico	61
4.4.2 Síntese do precursor orgânico sililado	62
4.4.3 Método de ancoramento.....	63
4.4.4 Complexação de níquel dos materiais	63
4.5 Metodologia de síntese dos materiais porosos como suportes empregando o ligante α -diimina	64
4.5.1 Tratamento das fibras de carvão ativado ACF.....	64
4.5.2 Ancoramento do precursor catalítico (Ni- α -diimina) ao suporte	66
4.6 Síntese dos materiais metal-orgânicos (MOFs).....	66
4.7 Metodologia empregada nos testes catalíticos	68
4.8 Testes de ciclo	70
4.9 Metodologia de recuperação do catalisador metal-orgânico (MOF).....	71
4.10 Teste de Lixiviação.....	71
4.11 Técnicas de Caracterização e Equipamentos.....	72
4.11.1 Cromatografia em Fase Gasosa (CG)	72
4.11.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	72
4.11.3 Análise Elementar (CHN)	73
4.11.4 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV-ATR)	73
4.11.5 Análise Termogravimétrica (TGA).....	73
4.11.6 Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)	74
4.11.7 Análise de Adsorção de N_2	74
4.11.8 Análise de Difração de Raios X.....	74
4.11.9 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	75
4.11.10 Metodologia de Análise por Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS) para o precursor β -diimina (dibromo(N,N-bis(2,6-dietilfenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II))	76
4.11.11 Metodologia de Análise por Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS) para os materiais metal-orgânicos (MOFs).....	76
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	78

5.1	Caracterizações dos Ligantes e Precursores Catalíticos.....	78
5.1.1	Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio	78
5.1.2	Análise Elementar (CHN)	80
5.1.3	Análise de Espectroscopia de Infravermelho (IV-ATR).....	81
5.1.4	Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)	83
5.2	Caracterização das fibras de carvão ativado (ACF) com os precursores catalíticos ancorados	84
5.2.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	85
5.2.2	Adsorção-dessorção de N ₂	85
5.2.3	Análise elementar (CHN)/Absorção atômica (AAS)	86
5.3	Reações de Oligmerização	87
5.3.1	Teste de reciclo	92
5.4	Caracterizações dos materiais metal-orgânicos (MOFs)	94
5.4.1	Análise de difração de raios X (DRX).....	94
5.4.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	95
5.4.3	Adsorção-dessorção de N ₂	96
5.4.4	Análise elementar (CHN)/Absorção atômica (AAS)	97
5.4.5	Ressonância magnética nuclear (RMN ¹³ C)	98
5.4.6	Espectroscopia de Infravermelho (IV-ATR)	99
5.4.7	Análise termogravimétrica (TGA-DTG)	100
5.4.8	Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)	102
5.5	Reações de Oligmerização utilizando os MOFs	106
5.5.1	Teste de lixiviação	109
5.5.2	Testes de reciclo	110
5.6	Ni(NPh) ₂ (ACF)/Ni(NEt ₂) ₂ (ACF)/Ni(NPhOH) ₂ (ACF) vs Mateiais metal-orgânicos (MOF ₁ DMF-MOF ₂ DCM).....	112
6.	CONCLUSÕES.....	114
7.	REFERÊNCIAS.....	117

1. INTRODUÇÃO

A oligomerização de olefinas leves visando a produção de alfa-olefinas lineares é um processo extremamente importante industrialmente tendo em vista que estes oligômeros são usados como co-monômeros para polimerização, na preparação de detergentes, lubrificantes e mais recentemente como componentes de fluídos de perfuração¹. O desenvolvimento de sistemas catalíticos mais ativos, seletivos e menos agressivos ao meio ambiente continua sendo um desafio. Neste contexto, a heterogeneização de complexos homogêneos em suportes é um método muito promissor para minimizar o uso de solventes orgânicos, aumentar a eficiência catalítica e permitir a reciclagem do catalisador diminuindo os custos e gerando menos impactos ambientais².

Sistemas catalíticos homogêneos permitem a obtenção de sistemas com elevadas atividades e seletividades dos produtos de oligomerização, na faixa de interesse de massa molecular e com a estrutura desejada, através da escolha adequada de seus ligantes e do metal que constituirão o catalisador e das condições experimentais. Entretanto, industrialmente, os sistemas heterogêneos são mais atrativos devido à facilidade de se reciclar o catalisador e do fato de que com estes sistemas não haver necessidade de grandes volumes de solventes orgânicos. Sendo assim, os catalisadores heterogeneizados têm se mostrado atrativos do ponto de vista econômico e ambiental.

Os sistemas catalíticos heterogêneos mais importantes utilizados em reações de oligomerização empregam materiais inorgânicos porosos como suportes. Os principais métodos de preparação de catalisadores heterogeneizados para reações de oligomerização utilizam os métodos de troca iônica e impregnação de metais nos suportes inorgânicos como, zeólitas, materiais mesoporosos (MCM-41) e em sílica-alumina. Outra forma de atingir este objetivo é imobilizar covalentemente o catalisador em suportes inorgânicos^{3; 4; 5}. Este tipo de imobilização apresenta como principal vantagem a possibilidade de aumentar a resistência do catalisador, explorar as características dos complexos bem como dos suportes, viabilizar sua reutilização e facilitar a separação dos produtos do meio reacional.

Os precursores catalíticos do tipo diimina são uma classe de catalisadores que, quando combinados com metais de transição (ex. Ni), apresentam centros ativos uniformes, bem definidos, conduzindo a reações com boas atividades e seletividades.

Contudo um dos grandes problemas da catálise em meio homogêneo é a dificuldade de se reutilizar estes catalisadores².

A utilização de materiais porosos (micro e mesoporosos) como suporte para complexos do tipo diimina, vem se destacando como uma boa alternativa e de grande importância na catálise, pois essa combinação entre catalisadores empregados em meio homogêneo com suportes inorgânicos ocorre a nível molecular, ou seja, o catalisador suportado continuará apresentando as mesmas características químicas do mesmo em meio homogêneo, o que difere é principalmente a possibilidade de reutilização do catalisador.

Na utilização de fibras de carvões ativados ACF, outra classe importante de materiais porosos, são amplamente utilizados como suporte por ser quimicamente inertes, elevada área específica, diferentes conformações de materiais (pó, fibra, monolito) e, principalmente, e por possuir grande quantidade de grupos funcionais em sua superfície, permitindo o ancoramento de espécies catalíticas. Desta forma, as fibras de carvão ativado, demonstram ser materiais extremamente promissores para serem utilizados como suporte para complexos em reações catalíticas de oligomerização do eteno.

Mais recentemente, estruturas metal-orgânicas (MOFs) demonstraram ser materiais alternativos na sua utilização em sistemas catalíticos heterogêneos, por serem uma classe de materiais que oferecem sintonia no estado sólido a nível molecular. Esses materiais são construídos a partir de ligações entre *clusters* metálicos unidos à ligantes orgânicos, originando estruturas tridimensionais altamente porosas e muito versáteis. Como os centros metálicos e os ligantes orgânicos podem ser modificados, os MOFs fornecem os níveis de controle de estrutura necessários para desenvolver catalisadores heterogêneos eficazes no meio catalítico⁶.

Dentro deste contexto, o objetivo deste estudo é investigar a potencialidade do uso de fibras de carvões porosos ativados como suporte para precursores catalíticos com ligantes do tipo diimina complexados com níquel, desenvolvendo assim, novos materiais porosos híbridos aplicados em sistemas catalíticos heterogêneos. Este trabalho também tem como objetivo o desenvolvimento de sistemas heterogêneos empregando materiais metal-orgânicos com níquel em seu “nós” metálicos, com o intuito de obter materiais ativos e seletivos para a oligomerização de olefinas lineares a partir do eteno e possíveis de serem reutilizáveis.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

Nesta seção do trabalho, será apresentada uma revisão bibliográfica, descrevendo uma visão geral da utilização do eteno e alguns conceitos presentes na literatura científica.

Inicialmente apresentando a reação de oligomerização do eteno, com alguns exemplos dos principais catalisadores utilizados, bem como os seus mecanismos, descrevendo seu funcionamento na catálise por compostos de coordenação em meio homogêneo e heterogêneo. Discutindo as propriedades e características de ligantes do tipo diimina e seus respectivos complexos, com ênfase nos complexos contendo níquel. Além disso, alguns exemplos de diferentes ligantes e precursores catalíticos ancorados a materiais inorgânicos, e apresentando propriedades de alguns materiais micro e mesoporosos, que podem ser utilizados como suporte para os precursores catalíticos e aplicados em reações de oligomerização do eteno em meio heterogêneo. Como também uma breve abordagem sobre as características e aspectos na utilização de estruturas metal-orgânicas, do inglês (*MOFs Metal-Organic Framework*), aplicadas a oligomerização do eteno em meio heterogêneo.

2.1 Oligomerização do Eteno

Etileno ou eteno é a olefina insaturada mais simples que, à temperatura ambiente é um gás incolor, inflamável e volátil, mas com um aroma fraco e agradável. Dentro das olefinas lineares, as α -olefinas como o eteno, são considerados os mais simples e versáteis “blocos de construção” do ponto de vista da indústria química. Quanto às suas aplicações, são múltiplas, visto que é o insumo industrial mais importante e mais consumido da indústria petroquímica, utilizado como matéria-prima na fabricação de uma grande variedade de produtos químicos básicos.

A produção industrial de eteno é realizada principalmente por meio de um processo não catalítico em plantas de craqueamento térmico na fase de vapor (*steam crackers, SC*). Várias cargas podem ser usadas em unidades de *steam cracking*, que vão desde hidrocarbonetos parafínicos leves (etano, propano e butano extraídos do gás natural e petróleo bruto) até frações de nafta derivada de petróleo ou gasolina leve⁷.

Em nível mundial, o eteno é produzido principalmente pelo craqueamento catalítico a vapor de nafta, como também existe o uso do etano como matéria-prima que pode aumentar consideravelmente o rendimento do eteno. À medida que a alimentação das unidades de craqueamento a vapor muda de frações pesadas para hidrocarbonetos gasosos leves, o rendimento em eteno aumenta. O rendimento na obtenção do eteno utilizando etano como matéria-prima é de 82% versus 30% quando é processada através do nafta. Mesmo assim a produção mundial ultrapassa 140 milhões de toneladas por ano, com aumento de 3,5% previsto para os próximos anos^{8;9}

A principal aplicação do eteno é como matéria-prima na reação de polimerização, usado como monômero, na produção de polietileno linear de baixa densidade (LLDPE); no entanto, ele também é amplamente usado em oligomerização, que, após ser submetido a reações de oxidação, halogenação e/ou alquilação, permitem produzir uma vasta gama de produtos químicos^{10; 11; 12}. A oligomerização do eteno tem um papel importante na produção de α -olefinas lineares, que também são matérias-primas na produção de combustíveis, surfactantes, lubrificantes sintéticos e álcoois plastificantes^{10; 13; 14; 15}.

2.2 Catalisadores de oligomerização e polimerização de olefinas leves

Os primeiros avanços no controle das reações de dimerização, oligomerização e polimerização de olefinas leves por meio de catalisadores à base de metais de transição foram realizados na década de 1950 pelo químico alemão Karl Ziegler. Ele descobriu os primeiros catalisadores a realizar a polimerização do eteno em condições de pressão e temperatura moderadas, ocorreu acidentalmente no Instituto Max Planck, na Alemanha, ao investigar a reação de alquilalumínio com eteno. Max Planck descobriu que o eteno se dimerizou completamente em 1-buteno devido à presença residual de pequenas quantidades de sais de níquel no reator usado, o qual continha resíduos de um experimento anterior¹⁶. Esta descoberta fortuita, que foi chamada de “efeito níquel”¹⁷, atraiu a atenção de Ziegler para os complexos de metais de transição, o que o levou a expandir seus estudos combinando compostos do tipo alquilalumínio (AlMe_3 , AlEt_3 , AlClMe_2 ...) com cloretos de outros metais de transição, como titânio ou zircônio. Desse modo, descobriu que esses materiais conduziam à rápida polimerização do eteno, dando origem a polímeros lineares de alta massa molecular e com interessantes propriedades plásticas. Pouco depois, o grupo do químico italiano Giulio Natta, do Instituto

Politécnico de Milão, ampliou o campo de aplicação à polimerização do propeno¹⁸. Os catalisadores Ziegler-Natta (Z-N) (Figura 2.3) são baseados em complexos de halogenetos de metais de transição dos grupos 4-10, os mais comuns sendo TiCl_3 e TiCl_4 , juntamente com um componente organometálico (cocatalisador ou ativador) tipo alquilalumínio (por exemplo, di- ou trietilalumínio) em um solvente hidrocarboneto como n-hexano^{19; 20}. A desvantagem desse tipo de catalisador é que os centros ativos não são completamente uniformes, assim como sua reatividade, causando uma limitação no controle sobre a estereosseletividade do processo. Assim, as olefinas produzidas com esses sistemas catalíticos são caracterizadas por cadeias com propriedades estruturais e comprimentos variados e, portanto, distribuições de massa molecular relativamente amplas.

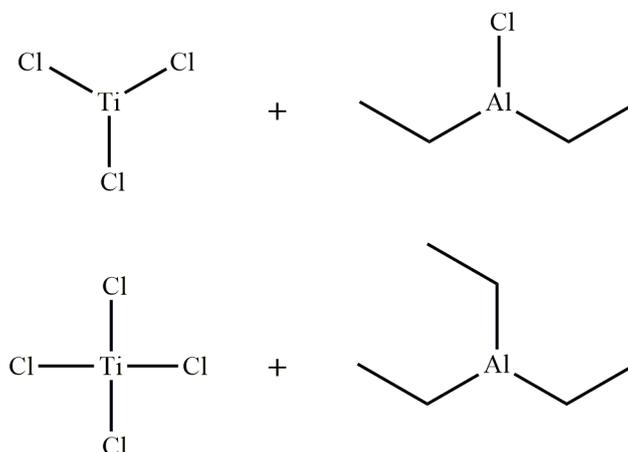


Figura 2.1 - Sistemas catalíticos Ziegler-Natta típicos (catalisador/cocatalisador)^{19; 20}.

Esses catalisadores Z-N podem ser usados em sistemas homogêneos ou heterogêneos, dependendo se os complexos usados são solúveis ou não no solvente usado como meio reacional. Quase imediatamente após a sua descoberta, as aplicações industriais foram desenvolvidas e até agora têm evoluído através da incorporação de sucessivas melhorias, proporcionando o surgimento de novas famílias de catalisadores que são descritas em termos do número da “geração” de catalisadores, que atualmente vão até a 4ª geração. A maioria dos processos comerciais atuais para a produção de poliolefinas com base em catalisadores do tipo Z-N usam catalisadores de terceira e quarta geração que foram desenvolvidos entre os anos 70 e 80. Esses catalisadores usam tetracloreto de titânio junto com um cocatalisador do tipo alquilalumínio, mas além disso, incorporam melhorias significativas na estereosseletividade do processo, graças à

adição de bases de Lewis (éster, éter, amina, etc.) como doadores de elétrons, e maior atividade catalítica devido ao uso de cloreto de magnésio como suporte. Os catalisadores Ziegler-Natta ainda são amplamente usados na produção de HDPE e LLDPE²¹.

Quase simultaneamente com a descoberta dos catalisadores Z-N, outro tipo de catalisador, conhecido como catalisadores Phillips, muito eficaz na oligomerização do eteno em condições moderadas de operação (<150 °C), foi descoberto por Paul Hogan e Robert Banks e desenvolvido industrialmente pela Empresa Phillips Petroleum.^{22; 23} Esses catalisadores são aplicados em sistemas heterogêneos, sendo compostos de óxido de cromo disperso em um suporte como a sílica amorfa (Figura 2.2).

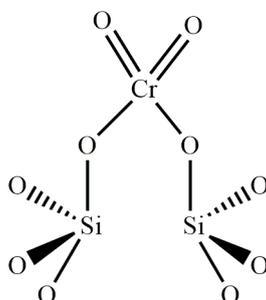


Figura 2.2 - Catalisador Phillips típico.

Ao contrário dos catalisadores do tipo Z-N, estes não requerem a intervenção de um alquilalumínio como cocatalisador, simplificando assim a preparação e produção do catalisador. Assim como os catalisadores Ziegler-Natta, os catalisadores Phillips possuem diferentes centros ativos (conhecidos como catalisadores multicêntricos) de atividade distinta, por isso é difícil controlar a estrutura do oligômero final, favorecendo a obtenção de produtos com distribuição de massas moleculares amplas. Atualmente, sua importância industrial permanece imensa, pois esses catalisadores são responsáveis por mais de um terço da produção mundial de polietileno de alta densidade (PEAD)^{24; 25}. No entanto, apesar de sua enorme relevância comercial e dos esforços de pesquisa acadêmica que datam dos últimos 60 anos, ainda hoje, a natureza de seus centros ativos e o mecanismo de reação pelo qual a ativação e oligomerização do eteno é realizada na ausência de cocatalisadores ainda são objeto de grande controvérsia^{25; 26}.

Por fim, vale destacar outro tipo de catalisador aplicados em sistema catalítico homogêneo, também descoberto na década de 1950, baseado em sistemas do tipo metalloceno do grupo 4 (Ti, Zr) onde o metal está geralmente ligado a dois anéis

aromáticos. A particularidade desses catalisadores é que possuem um único tipo de centro ativo, o que permite um melhor controle das propriedades do produto por meio de maior controle da estereosseletividade e obtenção de uma distribuição de massa molecular mais estreita. Esses catalisadores também foram estudados pelo próprio Natta e por D. S. Breslow do centro de pesquisas da empresa britânica Hercules em 1957^{19; 27}. Eles observaram que esses sistemas catalíticos também polimerizaram eteno quando cocatalisadores organometálicos são usados, como AlMe_3 , AlEt_3 ou AlClEt_2 , que permitem alquilar o metaloceno (Figura 2.3), mas possuem a desvantagem de baixa atividade catalítica em comparação com o obtido com os catalisadores do tipo Ziegler-Natta.

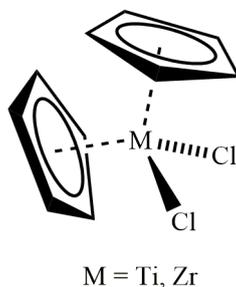


Figura 2.3 - Sistemas do tipo metalocênicos.

Devido à sua baixa atividade catalítica, eles não tiveram aplicação industrial até quase duas décadas depois, quando o cocatalisador metilaluminoxano (MAO) foi descoberto. Essa descoberta ocorreu em 1973 quando Reichert e Meyer observaram um aumento significativo na atividade catalítica desses sistemas na presença de vestígios de água^{28; 29}. Esse fato foi o estopim para a evolução desses sistemas catalíticos do tipo metalocênico e sua relevância na indústria que surgiu poucos anos depois, por volta de 1980, quando Walter Kaminsky e Hansjörg Sinn descreveram que a água causava a hidrólise parcial do trimetilalumínio formando metilaluminoxano (MAO) que atua como um poderoso cocatalisador^{30; 31}. Esses pesquisadores demonstraram que a combinação de complexos metalocenos com MAO, proporcionam um aumento extraordinário na atividade catalítica, além de formar produtos com uma distribuição de massa molecular estreita, algo que não foi possível obter com catalisadores Ziegler-Natta³². Esses catalisadores podem ser até 100 vezes mais ativos do que os do tipo Ziegler Natta convencional. Por este motivo, o MAO é um dos cocatalisadores mais utilizados para a ativação de metalocenos, embora apresente uma série de desvantagens

do ponto de vista industrial. Essas desvantagens incluem a necessidade de usar quantidades muito altas para alcançar uma boa atividade catalítica (geralmente uma razão Al/metalo de transiçao entre 10^2 a 10^4), o que representa um aumento significativo no custo operacional. Alé m disso, o MAO é pirofórico, o que acarreta um risco significativo no manuseio e armazenamento, pois reage violentamente com a água e o ar. Por outro lado, é pouco solúvel em solventes alifáticos, enquanto que solventes aromáticos, onde sua solubilidade é maior, não podem ser usados industrialmente devido à sua alta toxicidade e à dificuldade de removê-los de seus produtos³³.

2.2.1 Catalisadores contendo ligantes α -diiminas

Na década de 1990, Brookhart e colaboradores demonstraram ainda mais a versatilidade dos catalisadores com metais de transiçao para oligomerizaçao de olefinas, desenvolvendo sistemas catalíticos catiônicos baseados em complexos de metais de transiçao como Ni(II) e Pd(II) com ligantes quelatos do tipo α -diimina. Esses metais são menos eletropositivos e menos oxofílicos (menor tendência a formar óxidos por hidrólise) do que os metais de transiçao (Ti, Zr, V, Cr), facilitando a copolimerizaçao de eteno com comonômeros polares ou em solventes, como emulsões aquosas, álcoois e CO₂ supercrítico. Demonstrando que os catalisadores de níquel e paládio poderiam polimerizar eteno e α -olefinas através do mecanismo Cossee-Arlman, destacam-se os catalisadores do processo SHOP (*Shell Higher Olefin Process*) desenvolvidos anteriormente, que apenas produziam oligômeros de eteno^{34; 35}. Contendo substituintes volumosos nos ligantes diimina, esses catalisadores de níquel e paládio altamente ativos podem ser preparados pelo tratamento do precursor catalítico de dicloreto de níquel α -diimina com metilaluminoxano (MAO), proporcionando catalisadores com TOF (do inglês, *Turnover frequency*) de até $3,9 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$ (mol de eteno consumidos por mol de níquel por hora) (Figura 2.4 - A). Foi descrito que com o aumento da temperatura, observou-se um aumento da quantidade de polímeros mais ramificados, em contra partida, com o aumento da pressão de eteno observou-se uma diminuição destas ramificações. Visto que estes ligantes α -diimina são facilmente sintetizados por meio de reações de condensação, a preparação de uma ampla série de catalisadores com propriedades estéricas e eletrônicas variadas, com diversas aplicações foi facilitada.

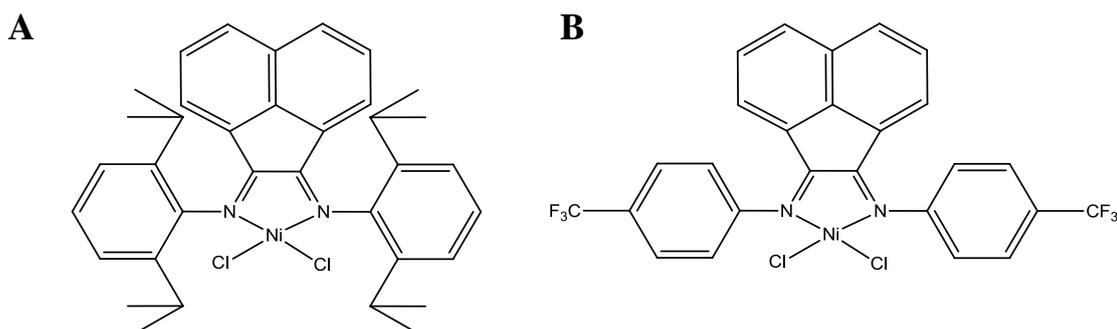


Figura 2.4 - (a) Precursor catalítico Ni- α -diimina empregado para polimerização. (b) Precursor catalítico Ni- α -diimina empregado para oligomerização do eteno³⁵.

Essa relação em função da estrutura foi entendida ainda mais pela preparação de catalisadores, mexendo com o seu impedimento estérico, encontrado nos catalisadores de polimerização de α -diimina. Esses catalisadores de níquel sem impedimentos foram altamente ativos para a oligomerização do eteno, com oligômeros resultantes seguindo a distribuição de Schulz-Flory (Figura 2.4 - B)^{36; 37}. A seletividade para α -olefinas também é influenciada pela pressão do eteno, pressões mais altas levam a observar um aumento na seletividade para as α -olefinas.

A atividade do catalisador depende das propriedades eletrônicas do ligante α -diimina, mesmo entre catalisadores com impedimentos estéricos semelhantes³⁷. Em geral, catalisadores com ligantes com efeito eletrônico menor são mais ativos do que sistemas de maior volume, com TOF $1,36 \times 10^5$ mol de eteno consumidos por mol de níquel por hora para o catalisador possuindo um substituinte CF_3 na posição “para” do anel aromático, visto na Figura 2.2 - B. Oligômeros mais longos são produzidos a pressões mais altas, como resultado de um aumento da taxa de inserção de eteno em relação à taxa de transferência de cadeia.

Em contraste, a temperatura da reação tem um impacto substancial na distribuição do produto, pois temperaturas mais altas geram oligômeros mais curtos com uma seletividade reduzida para α -olefinas. Brookhart et al. observaram esses resultados, atribuído a uma menor solubilidade do eteno em tolueno em temperaturas mais elevadas.

Estudos realizados por RMN a baixas temperaturas forneceram informações sobre o mecanismo de oligomerização, visto que catalisadores mais impedidos têm uma barreira um pouco maior para inserção de eteno, possivelmente devido as interações estéricas que desestabilizam o intermediário alquil-olefina³⁸.

2.2.2 Catalisadores com ligantes β -diiminas

A utilização de ligantes β -diiminas começou a gerar grande interesse na química de coordenação, a partir dos estudos iniciados por Brookhart e seus colaboradores, em polimerização e oligomerização, apesar de já existir registros de catalisadores de níquel estudados na década de 60³⁹. Na Figura 2.5 está apresentada a estrutura genérica de alguns dos sistemas quelantes mais fundamentais em química de coordenação.

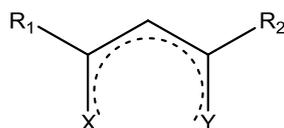


Figura 2.5 - Forma geral de um sistema quelante. R1,R2 = CH₃, H ou Ar e X,Y = N, O ou P³⁹.

Com isso, Feldman e colaboradores⁴⁰, motivados pelos estudos realizados na época, sintetizaram complexos de Níquel- β -diimina e Paládio- β -diimina (Figura 2.6) com o intuito de utilizá-los em reações de polimerização. Já em 2006, Zhang e colaboradores⁴¹, investigaram o papel de vários complexos Ni- β -diimina, sintetizados a partir do β -diquetimatos e β -diiminas de Ni combinados com MAO como cocatalisador, em reações de polimerização de eteno, foi observado que alguns dos catalisadores foram ativos para polimerização, porém alguns foram ativos para oligomerização, obtendo oligômeros na faixa de C₄ a C₁₈.

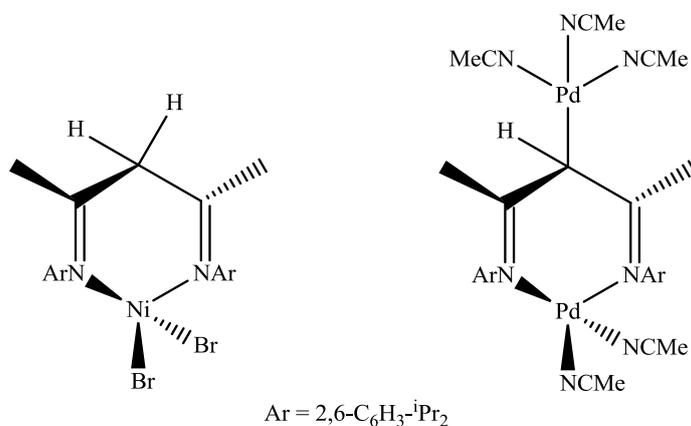


Figura 2.6 - Complexos descritos por Feldman⁴⁰.

A química dos ligantes β -diiminas apresentada por Lappert e colaboradores, demonstra a grande versatilidade destes ligantes e dos precursores catalíticos correspondentes justificadas pela facilidade em serem sintetizados, a qual permite uma grande variedade de substituintes terminais R_1 e R_2 (hidrogênio, alquil ou aril) possuindo a capacidade de induzir reações catalíticas com grandes atividades e seletividades, pela sua natureza monoaniônica e quelante, pela grande força de ligação com metais (Ni, Pd, Cr, Ti...) coordenando-se a estes ligantes, gerando a possibilidade de conjuntos de possíveis doadores em um sistema bis-quelato. Levando em consideração os fatores estéricos e eletrônicos, das variações dos estiramentos tetracoordenados dos complexos bis-quelatos doadores X e Y (Figura 2.5), geralmente terão um efeito mais pronunciado na estereoquímica sobre as estruturas eletrônicas e deslocamentos de elétrons do que em R_1 e R_2 ³⁹.

Para catalisadores estereoquimicamente impedidos, a isomerização do produto ocorre através da migração de metais ao longo da cadeia alquil, passando por uma espécie tetracoordenada que é inibida pela coordenação do eteno. O aumento do perfil estérico do catalisador inibe a coordenação do eteno no centro metálico, permitindo a migração prolongada do metal ao longo da cadeia alquil. Embora esses catalisadores de Ni-diimina produzam apenas uma distribuição de oligômeros ou polímeros de eteno, a relação estrutural dos ligantes e seus substituintes com a interação com o centro metálico é crucial para o campo da oligomerização do eteno.

2.3 Mecanismos de oligomerização do eteno

Dois mecanismos são comumente descritos para explicar a oligomerização do eteno^{42; 43; 44}. O mecanismo Cossee-Arlman que envolve a inserção sucessiva de monômeros de eteno em uma cadeia metal alquil em crescimento antes do término da cadeia, normalmente levando a uma distribuição não seletiva dos oligômeros determinada pelas taxas relativas de inserção de eteno e a terminação da cadeia (Figura 2.7). No entanto, em princípio os catalisadores que operam por esse mecanismo podem ser seletivos para os dímeros se a taxa de terminação da cadeia for muito mais rápida que a taxa de inserção de eteno, resultando em catalisadores que terminam a cadeia alquil metálica após uma única inserção⁴². Embora se saiba que os catalisadores de metal de transição operam por esse mecanismo, muitos catalisadores de metais de transição apresentam uma taxa lenta de terminação da cadeia, resultando

frequentemente na formação de polietileno. Por outro lado, existem catalisadores de metais de transição que apresentam taxas muito mais rápidas de β -eliminação do hidrogênio, resultando em terminação mais rápida da cadeia, resultando na liberação de dímeros ou oligômeros de eteno⁴². No entanto, fatores estéricos e eletrônicos podem diminuir a taxa de terminação da cadeia, de modo que estes mesmos catalisadores de metais de transição também produzam seletivamente polietileno³⁵.

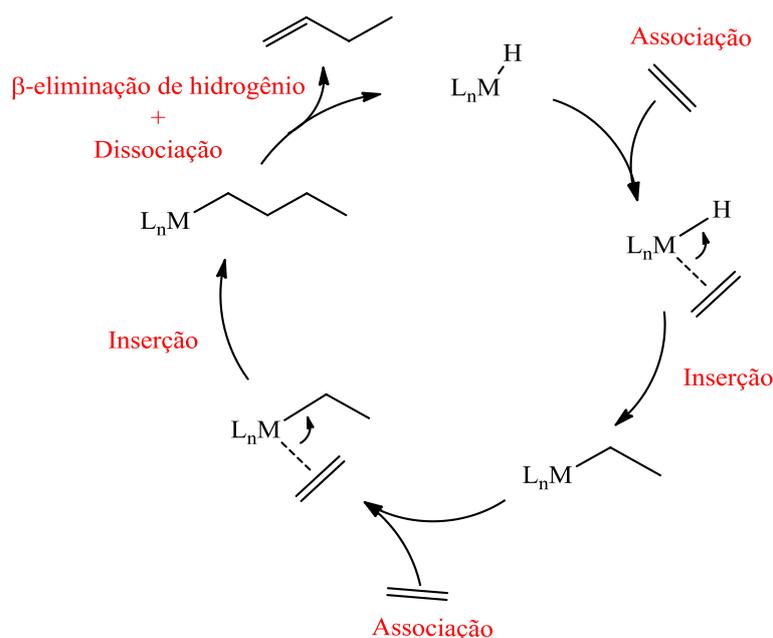


Figura 2.7 - Mecanismo de Cosse-Arlman proposto para a oligomerização.

A cadeia alquílica cresce pela associação do eteno em um sítio vacante do centro metálico e subsequente inserção migratória na ligação metal-alkil preexistente. Assim, a liberação dos produtos (α -olefinas) ocorre pela β -eliminação de hidrogênio, restaurando o sítio ativo, respectivamente, como ligante-metal-H ou ligante-metal-eteno-H.

Em contraste com os catalisadores Cossee-Arlman, que geralmente produzem distribuições não seletivas de oligômeros, catalisadores que operam através de intermediários metalacíclicos geralmente resultam na oligomerização seletiva de eteno¹⁵. No entanto, além da existência de alguns catalisadores de oligomerização possuírem um sistema não seletivo, existem catalisadores de dimerização seletiva, trimerização e tetramerização propostos para operar via intermediários metalacíclicos. Os detalhes mecanísticos exatos destes catalisadores podem ser diferentes para cada sistema.

Na dimerização, o mecanismo de um catalisador à base de metal pode envolver um intermediário metal-carbono cíclico. Esse mecanismo chamado metalacíclico é discutido na literatura como sendo o mecanismo predominante nas reações de oligomerização catalisadas, por exemplo, por $\text{Cr}^{45; 46; 47}$. O mecanismo envolve a coordenação π de 2 moléculas de olefina para o centro metálico (Figura 2.8). Posteriormente, o metalaciclo é gerado através da formação concertada de duas ligações M-C e da ligação C-C (Figura 2.8 - I). Com a coordenação de outra molécula de olefina, o ciclo abre e um complexo com um monômero de ligação π e dímero é formado (Figura 2.8 - II). Na última etapa, o dímero é substituído por um novo monômero, que dissocia a molécula do dímero liberado e recupera o complexo inicial (Figura 2.8 - III).

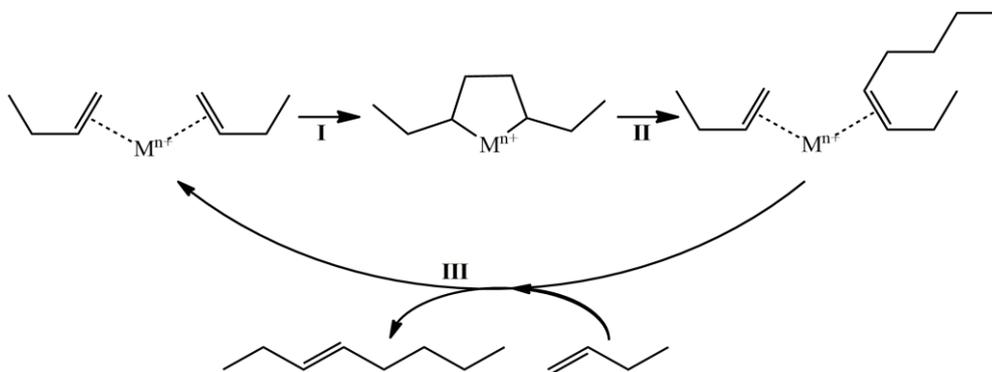


Figura 2.8 - Dimerização de α -olefinas por meio de um intermediário metalacíclico. Adaptado de ^{45; 46; 47}.

2.4 Processo SHOP (Shell Higher Olefin Process)

Descoberto pela primeira vez em 1968, o *Shell Higher Olefin Process* (SHOP) continua sendo uma das maiores aplicações em sistemas catalíticos homogêneos⁴⁸. Inicialmente desenvolvido para preparar as olefinas C_{12} - C_{18} como precursores de detergentes, o processo SHOP utiliza complexos de níquel solúveis (sistema em meio homogêneo) para realizar a oligomerização não seletiva de eteno por meio do mecanismo Cossee-Arlman¹⁴.

O catalisador é prontamente preparado através da reação de $\text{Ni}(\text{cod})_2$ com $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{COOH}$. O complexo resultante é ativo para oligomerização de eteno em um sistema homogêneo⁴⁹. Dada à distribuição não seletiva de olefinas, apenas 40-50% dos produtos eram olefinas C_{12} - C_{18} desejadas. Inúmeras melhorias no processo foram feitas para tratar dessas limitações na seletividade, foram introduzidas principalmente a

isomerização e metátese de olefinas $< C_{12}$ e $> C_{18}$. A notável versatilidade do processo SHOP permitiu sua relevância contínua, pois a combinação de oligomerização de eteno e metátese de olefina fornece a espinha dorsal de um processo que produz mundialmente mais de 3 milhões de toneladas de olefinas por ano.

2.5 Materiais Porosos

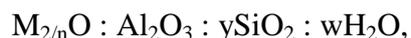
2.5.1 Zeólitas

A história das zeólitas se inicia com o mineralogista Axel Fredrik Crosted⁵⁰ quando observou que alguns minerais produziam vapores de água ao serem aquecidos e nomeou esta família de minerais, por apresentar tal característica, como zeólitas, do grego, pedra que ferve (onde zeo significa “que ebule” e lithos significa “pedra”).

Como uma primeira definição, as zeólitas foram chamadas de aluminosilicatos cristalinos microporosos com canais ou cavidades com dimensões moleculares⁵¹. Sendo que a natureza cristalina destes materiais oferece diâmetros de poro definidos e volume interno elevado.

As propriedades dos materiais zeolíticos se originam essencialmente de suas estruturas, onde a topologia das zeólitas é dada por um código composto por três letras maiúsculas atribuídas pela ‘*Structure Commission of the International Zeolite Association*’ (IZA). Os códigos são geralmente derivados dos nomes do tipo de material, cujo material que foi primeiramente sintetizado estabelece a qual tipo de estrutura pertencerá, como por exemplo, FAU do mineral faujasita, LTA (Linde Type A), e MFI de ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil - Five)⁵².

As dimensões dos poros são muitas vezes da ordem molecular e, portanto, a adsorção seletiva pode ser conseguida, são materiais pertencentes à família dos tectosilicatos, possuindo como fórmula química⁵²:



onde “n” representa a valência do cátion M, “y” possui valores desde 2 até o infinito e “w” representa a água contida na zeólita. As estruturas zeolíticas são compostas de átomos tetraedricamente coordenados TO_4 ($T = Si, Al$), unidos entre si por átomos de

oxigênio, juntamente com uma baixa densidade de rede estrutural, menor que 21 T/nm^3 átomos coordenados (átomos-T por 1000 \AA^3)⁵³.

No entanto existem estruturas zeolíticas com composições distintas (ex.: Ge, Ti, B, etc), permitindo atualmente uma definição mais ampla e menos restrita do que apenas as estruturas baseadas em aluminosilicatos: “As zeólitas são materiais cristalinos porosos constituídos de tetraedros que compartilham todos os seus vértices uma vez e apenas uma vez com um tetraedro adjacente, construindo uma estrutura tridimensional”⁵¹.

As zeólitas podem ser classificadas de formas distintas. Uma das classificações depende do tamanho dos poros na estrutura, isto é, podem ser classificadas pelo número de vértices tetraedricamente coordenados por átomos T (T = Si, Al, Ge, B) que compõem o poro, “MR” (do inglês - “*member ring*”). Sendo assim, as zeólitas possuem sistemas de poros com anéis de diversos tamanhos, sendo tradicionalmente classificados como pequeno (8MR, $\sim 4 \text{ \AA}$), médio (10MR, $5,5 \text{ \AA}$), grande (12MR, $\sim 7,0 \text{ \AA}$) ou extra-grande (14MR, $> \sim 7,5 \text{ \AA}$) (Figura 2.9). Outra classificação para zeólitas envolve a disposição dos canais da estrutura, podendo conter canais mono-, bi- e tridimensionais (1D, 2D e 3D, respectivamente). Ambas as classificações mencionadas anteriormente são de grande importância devido a enorme influência do tamanho e estrutura dos poros nas propriedades das zeólitas, como na acessibilidade e difusividade das moléculas no interior dos seus canais. Estas propriedades viabilizam a utilização das zeólitas como suportes para as mais diversas aplicações, como por exemplo, e em particular correspondendo ao foco deste estudo, como suporte de compostos de coordenação ativos em reações de oligomerização do eteno⁵⁴.

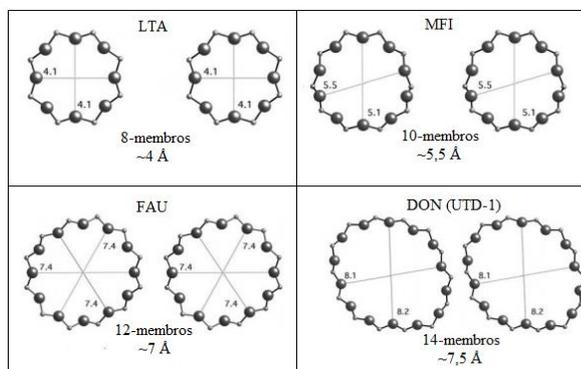


Figura 2.9 – Representação dos tamanhos de poros típicos (figura adaptada da literatura)^{55; 56}.

2.5.2 Materiais Mesoporosos MCM-41

Com o uso crescente de catalisadores mais volumosos e o desejo de suportar compostos de coordenação e de diminuir problemas difusionais, levou à necessidade de utilizar materiais estruturados porosos altamente ordenados, com diâmetros maiores que 2 nm e uma grande área específica como suportes.

O interesse por estes materiais mesoporosos como suportes de catalisadores de níquel surge pela necessidade de reutilização do material em meio heterogêneo mantendo as mesmas propriedades química destes catalisadores apresentadas em meio homogêneo. Outras vantagens de empregar estes materiais como suportes são: a estabilidade térmica, dada pela estrutura porosa ordenada dos materiais, a difusividade apresentada e a seletividade de forma destes suportes. Além destas vantagens, a presença de um grande número de sítios de Bronsted em sua superfície, permitem a modificação da superfície interna e externa, possibilitando o ancoramento destes catalisadores utilizando estes materiais porosos como suporte⁵⁷.

O material MCM-41 faz parte da família de materiais mesoporosos M41S que foram sintetizados primeiramente por pesquisadores da Mobil Oil Corporation⁵⁸.

A síntese dessa família de materiais mesoporosos é baseada na combinação de duas técnicas principais, a técnica sol-gel e a técnica empregando surfactante⁵⁹, apresentadas na Figura 2.10. O *template* usado não é mais uma única molécula orgânica solvatada, mas um conjunto molecular de surfactante organizado em um sentido longitudinal de micelas. Esses materiais possuem elevadas áreas específicas com cerca de 1000 m²/g. Os materiais mesoporosos à base do MCM-41 apresentam excelente estabilidade térmica, hidrotérmica e hidrolítica^{58; 60; 61}.

A mesofase hexagonal, denominada MCM-41, possui matrizes altamente regulares de canais de tamanho uniforme cujos diâmetros estão na faixa de 15 a 100 Å, dependendo dos *templates* utilizados, da adição de compostos orgânicos auxiliares e dos parâmetros de reação. As paredes dos canais destes materiais são compostas por SiO₂ amorfo (puramente silícicas) ou com a inserção de átomos de Al³⁺⁶² conferindo acidez ao material (com novos sítios de Lewis), sendo que sua porosidade pode atingir 80% do seu volume total^{58; 63}. Esses materiais também podem ser sintetizados usando surfactantes catiônicos ou neutros ou até mesmo sem a utilização de surfactantes. O diâmetro de seus canais (poros) pode ser controlado alterando o comprimento do surfactante utilizado.

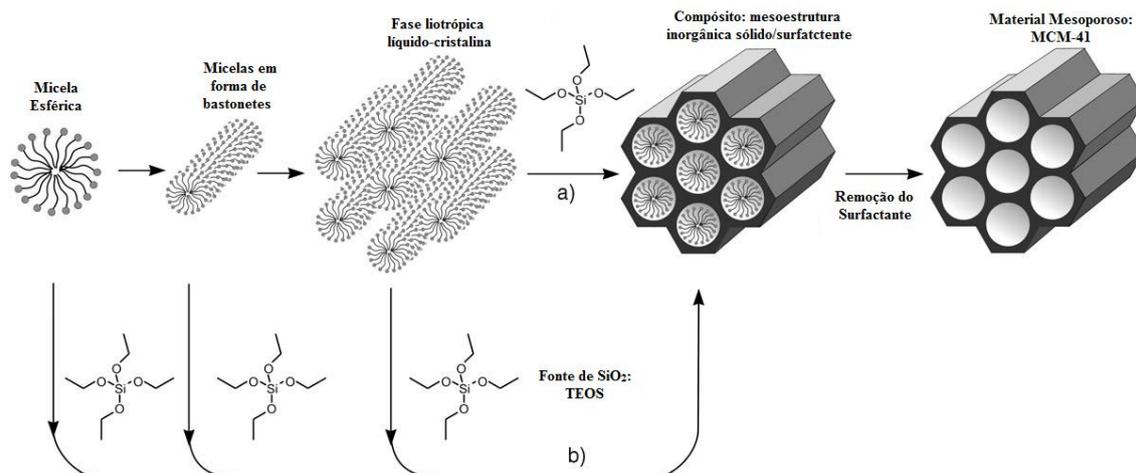


Figura 2.10 - Mecanismo proposto por Hoffmann para a formação do material mesoporoso MCM-41. a) Fase líquido-cristal surfactante; b) Mecanismo cooperativo líquido-cristal. Adaptado de Hoffmann et al⁵⁹.

2.6 Utilização de Materiais Porosos como Suportes

Nesta parte do trabalho terá como enfoque uma breve revisão de alguns trabalhos apresentados na literatura científica com a utilização de materiais inorgânicos porosos como suportes para precursores catalíticos.

O objetivo geral de suportar em sítios ativos em um sólido insolúvel é tornar heterogêneo um processo catalítico homogêneo. Isso pode ser alcançado de várias maneiras diferentes, que variam da mera fisissorção (adsorção por forças físicas) na superfície sólida à ancoragem covalente, mais sofisticada, na superfície sólida. O ancoramento covalente leva geralmente à última geração de uma série de catalisadores que normalmente partem de um catalisador solúvel altamente ativo. Entre as desvantagens da ancoragem covalente ao suporte de sílica, a principal é que a preparação do catalisador adiciona complexidade ao catalisador de fase homogêneo.

Souza e colaboradores⁵⁵ testaram a reatividade do complexo $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$ imobilizado em diferentes suportes Si-MCM-41 e Al-MCM-41 sintetizados com uma razão Si/Al = 30. O catalisador Ni/Si-MCM-41 apresentou uma atividade considerável, de 3230 h^{-1} , para reações de oligomerização do eteno empregando AlEt_3 como cocatalisador. No entanto, mesmo com boa atividade o sistema chegou a uma seletividade de 73% para butenos (63% para buteno-1), sendo uma seletividade

satisfatória levando em consideração a elevada atividade do sistema. Os melhores valores de seletividade foram obtidos para o sistema Ni/Al-MCM-41, com 95% para butenos (88% para buteno-1). A baixa densidade eletrônica no níquel no suporte Ni/Al-MCM-41, devido à presença de átomos de Al formando sítios ácidos de Lewis no suporte, ou seja, átomos de Al extra rede ligados aos silanóis são utilizados para justificar os baixos valores de atividade quando comparado aos obtidos pelo sistema Ni/Si-MCM-41.

A. Corma e H. Garcia⁶⁴ descrevem três formas ou estratégias para ancorar covalentemente um catalisador homogêneo em um suporte inorgânico, através de pontes de silanos. O caminho A (Figura 2.11), relata várias reações consecutivas ancorando complexos de sais e metais a partir do suporte, embora essa metodologia ofereça um procedimento simples, oferece uma desvantagem por dificultar a caracterização do material ancorado. Também são possíveis situações intermediárias entre uma síntese em fase sólida em etapas e síntese de solução com ancoragem covalente final (Figura 2.11, caminho B). A terceira alternativa, consiste em realizar a síntese do composto ou complexo adequado em solução e executar sua ancoragem na superfície sólida na reação final (Figura 2.11, caminho C). As misturas reacionais podem ser purificadas por cromatografia padrão e a pureza avaliada sem ambiguidade. Em seguida, o último passo consiste em ancorar esses catalisadores solúveis no suporte insolúvel.

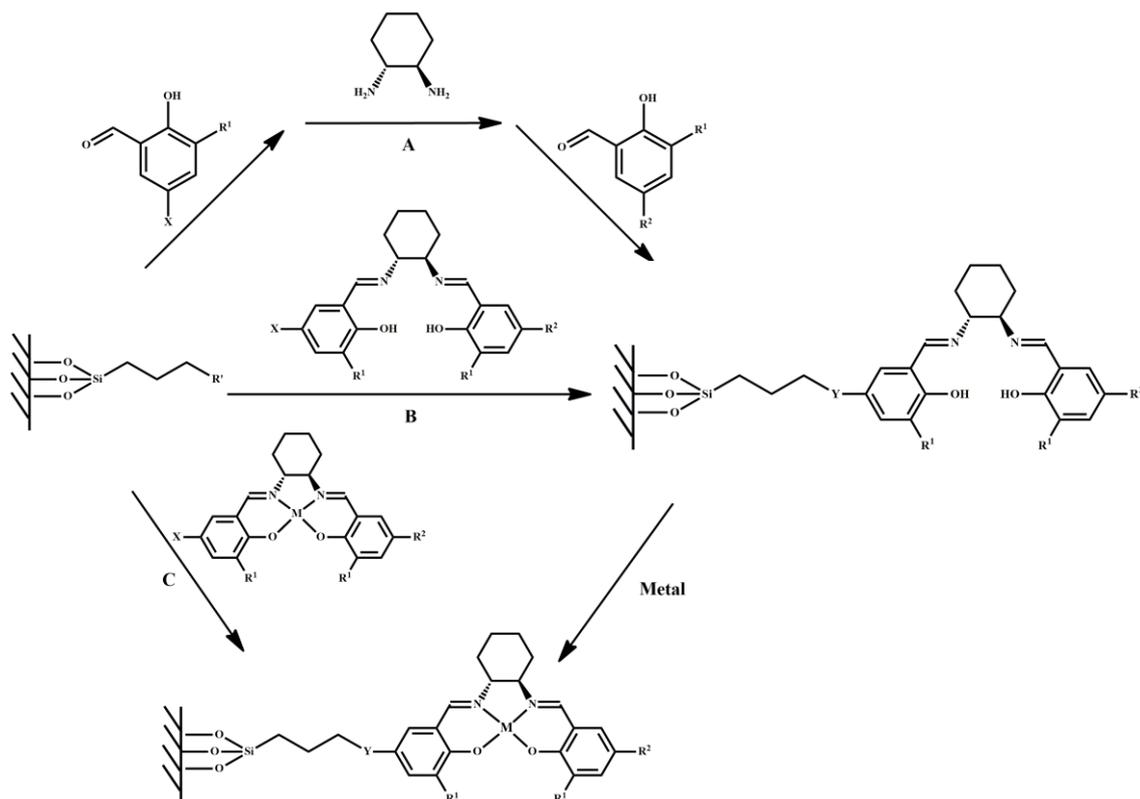


Figura 2.11 - Diferentes estratégias para ancorar covalentemente complexos à sílica⁶⁴.

Monteiro *et al.*⁶⁵, estudou a conversão direta de CO₂ em carbonatos de propileno, utilizando como suporte nanotubos de titanato de sódio (TNT) e nanofios (TNW) nos quais o líquido iônico (IL) cloreto de 1-metil-3-(3-trimetoxisililpropil)imidazólio foi suportado, resultando em IL-TNTs e IL-TNWs, respectivamente. O ancoramento do líquido iônico IL realizou-se através de grupos organossilanos (3-cloropropiltrimetoxisilano) com cerca de 28% em massa a superfície destes materiais a base de titânio (TNT e TNW) como demonstrado na Figura 2.12.

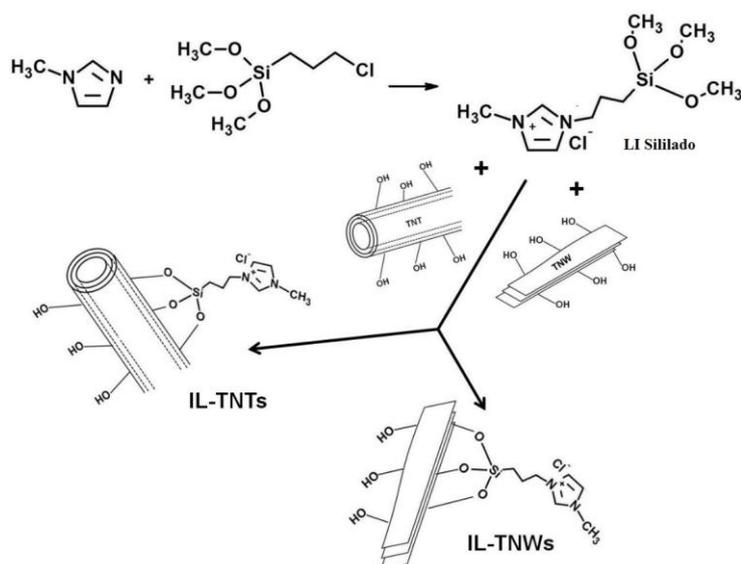


Figura 2.12 - Representação dos nanotubos de titanatos na conversão de CO₂ em carbonatos⁶⁵.

Todos os materiais nanoestruturados apresentaram boa atividade catalítica na adição de CO₂ ao óxido de propileno. IL-TNTs e IL-TNWs exibindo alto desempenho catalítico (TOF = 46 e 49 h⁻¹, respectivamente) e 100% de seletividade na conversão em carbonato de propileno, empregando ZnBr₂ como cocatalisador (razão molar propileno/catalisador = 580, razão molar cat/co-cat (ZnBr₂) = 2,4, 4,0 MPa de CO₂, 110 °C, 6 h). Neste trabalho foi demonstrado que a cicloadição de CO₂ a óxido de propileno catalisada por IL ocorre através de um ataque nucleofílico do ânion IL (especialmente com cloreto como ânion) no átomo de carbono menos impedido do anel epóxido, e com o auxílio do cocatalisador ZnBr₂ agindo na abertura do anel epóxido. Com isso, foi observado que a reação pode ocorrer pela coordenação da molécula de CO₂ com o catalisador (IL-TNTs ou IL-TNWs) para formar a espécie. Onde o CO₂ pode ser coordenado de duas maneiras levando à formação de duas espécies: (a), pela ativação do CO₂ devido à sua interação com o ânion Cl⁻ do IL ou (b), pela ativação do CO₂ devido à sua interação com o átomo de Ti presente nos nanotubos de titanatos (TNTs). Concomitantemente à ativação do CO₂, a coordenação do óxido de propileno com o ácido de Lewis ZnBr₂ pode ocorrer para formar o aduto zinco-epóxido e o ataque do CO₂ ativado produzindo os ânions alquilcarbonato. Finalmente, são convertidas em carbonato de propileno por eliminação cíclica intermolecular, regenerando o catalisador e o cocatalisador permitindo o fechamento catalítico e assim demonstrando a versatilidade destes materiais como suportes, permitindo a reciclagem dos mesmos.

González-Arellano *et al.*⁶⁶ estudaram uma nova família de complexos de Pd(II) com ligantes triaza quirais (Fig. 2.13) em comparação com os respectivos complexos Rh(I) e Ir(I), onde foi investigada a química de coordenação e propriedades catalíticas em detalhes em meio homogêneo. Além disso, em sistemas em meio heterogêneo com o intuito de avaliar sua eficiência e seletividade envolvendo estes tipos de ligantes suportados em materiais inorgânicos mesoporosos do tipo MCM-41 e zeólita deslaminada ITQ-2 e ITQ-6 por meio de ligações covalentes com a utilização de modificações com grupos silanos (cloropropiltrióxido-silano) com os grupos Si-OH livres presentes na superfície dos suportes, e assim testados em condições heterogêneas para reações de hidrogenação.

O uso de complexos com ligantes triaza possui uma abordagem atraente para a hidrogenação catalítica de alcenos como dietil itaconato, dietil 2-benzilidenosuccinato e dietil 2-naftilidenosuccinato. Com isso, os testes de hidrogenação foram realizados com o intuito de explorar as possibilidades de recuperação dos catalisadores, como também o estudo da influência da natureza dos suportes e a comparação das atividades e estabilidades dos catalisadores suportados com seus análogos homogêneos. Quando os complexos foram suportados em sílica amorfa, o TOF não diminuiu, mas permaneceu praticamente o mesmo do que quando em meio homogêneo. Curiosamente, a atividade do catalisador aumenta quando suportado ao material mesoporoso MCM-41. O aumento da atividade é ainda maior no caso dos materiais zeolíticos deslaminados, cuja superfície é formada por taças acessíveis nas quais o reagente será concentrado por adsorção. Neste caso, a atividade quando ancorado na ITQ-2 é quase o dobro do que para o catalisador em meio homogêneo não suportado. Os resultados mostram claramente o benefício das altas áreas superficiais, acessibilidade e propriedades de adsorção presentes nos suportes estudados (MCM-41, ITQ-2 e ITQ-6).

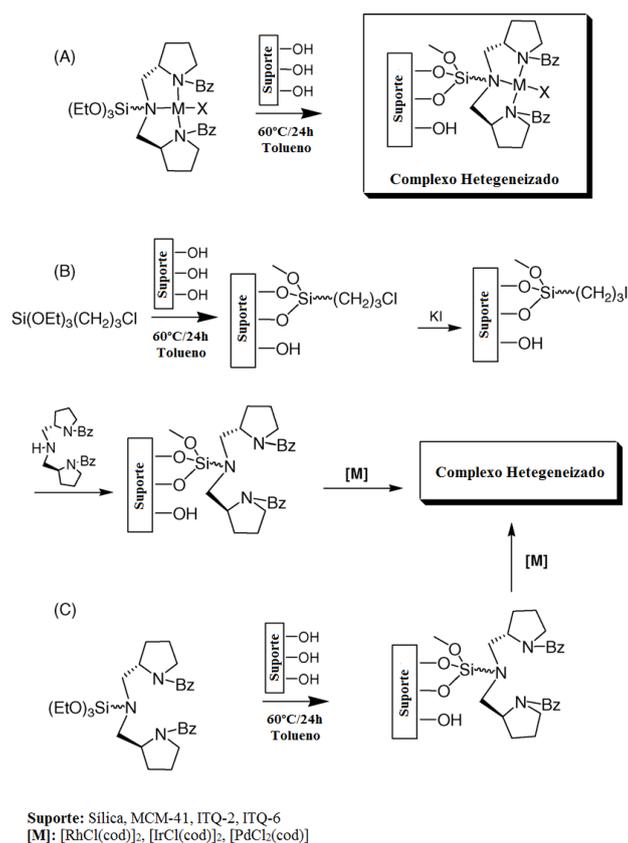


Figura 2.13 - Representação dos ligantes triaza e das estratégias de ancoramento nos suportes.⁶⁶

Como descrito acima, este trabalho é mais um exemplo demonstrando que é possível aumentar a atividade dos catalisadores empregados usando o suporte adequado, observando que devido às altas áreas superficiais dos materiais estudados, permitiu uma maior acessibilidade aos reagentes, justificando assim este aumento na atividade em relação aos catalisadores em um sistema homogêneo.

A fim de estudar a estabilidade de ligação entre o ligante e o suporte e o aumento da carga do complexo metálico, *Fuerte et al.*⁶⁷, desenvolveram uma maneira simples de sintetizar diferentes porfirinas e metaloporfirinas heterogeneizadas e testadas para redução eletrocatalítica de oxigênio. Definiram a utilização de duas estratégias de síntese exploradas para a preparação de porfirinas de cobalto e ferro suportadas em sólidos inorgânicos mesoporosos e lamelares à base de sílica, como a MCM-41 puramente silícica e zeólitas deslaminadas de alta superfície ITQ-2 (Figura 2.14). A primeira estratégia é basicamente baseada na heterogeneização por ligação covalente de uma porfirina funcionalizada, enquanto a segunda via envolve a imobilização prévia de um aldeído aromático no suporte e a formação consecutiva de porfirina.

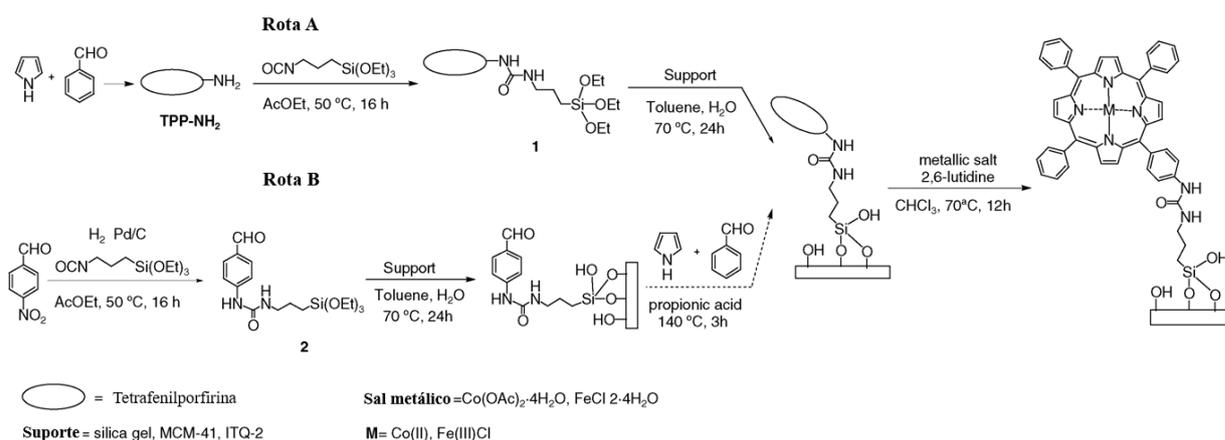


Figura 2.14 – Rotas sintéticas descritas para porfirinas e metaloporfirinas heterogeneizadas nos materiais porosos MCM-41 e ITQ-2. Adaptada⁶⁷.

A rota A produziu materiais mais estáveis e permitiu a introdução de uma quantidade maior de metaloporfirina ao suporte (os conteúdos variaram de 0,3 a 0,4 mmol g⁻¹), enquanto a rota B não teve sucesso e nenhuma evidência foi encontrada para apoiar a formação de porfirina. Uma abordagem com multitécnicas, foram empregadas para caracterização das amostras e avaliação do comportamento catalítico na eletrorredução de oxigênio. Uma investigação empregando voltametria cíclica, em taxa de varredura variável, foi realizada na tentativa de elucidar a reação para a redução de oxigênio. As metaloporfirinas sintetizadas foram ativas para redução eletrocatalítica de oxigênio por um mecanismo de dois elétrons, produzindo peróxido de hidrogênio (H₂O₂). Foi constatado que a atividade catalítica está diretamente relacionada com a quantidade de metaloporfirina nos materiais heterogeneizados, em comparação entre catalisadores homogêneos e heterogeneizados confirmou-se que a heterogeneização evita a dessorção do catalisador do eletrodo (perda de atividade), melhorando assim as propriedades catalíticas.

Bharathi e colaboradores⁶⁸, descreveram a utilização do material mesoporoso MCM-41 como suporte para um complexo com um ligante do tipo Base-Shiff (Figura 2.15) formando um catalisador eficiente na síntese de derivados de benzimidazol através da condensação oxidativa de um aldeído aromático com o-fenilenodiamina, estudando a utilização do glicerol como potencial solvente verde e alternativo.

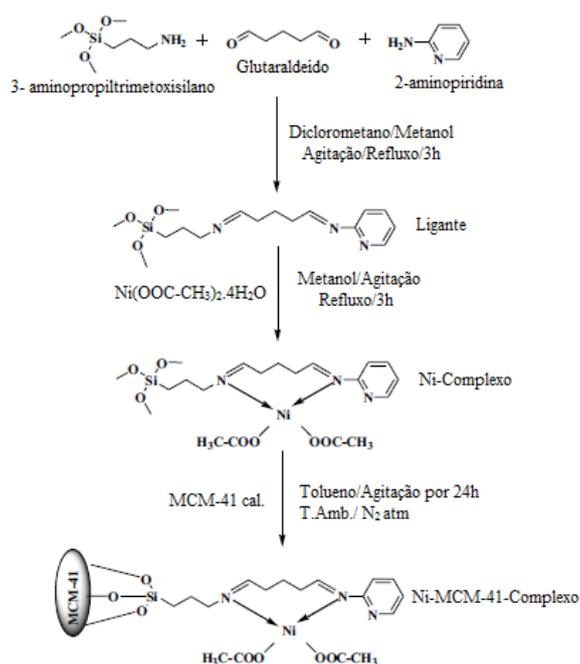


Figura 2.15 - Síntese do complexo Ni-Base-Schiff-MCM-41⁶⁸.

O catalisador utilizado apresentou boa atividade com alto rendimento. Em reação de acoplamento, um composto contendo um aldeído com grupos substituintes retiradores de elétrons apresentou maiores rendimentos aos produtos desejados, do que o aldeído com grupos substituintes doadores de elétrons. Em geral, este catalisador (Ni-Base-Schiff-MCM-41) apresentou alta atividade entre todos os substratos estudados, com rendimento de 93% e TOF igual a 71 h^{-1} , devido à ativação do grupo carbonila pela coordenação do níquel metálico ácido com átomos de oxigênio da carbonila presentes no aldeído. Também foi realizado um comparativo entre o complexo Ni-base-Schiff e o catalisador Ni-base-Schiff-MCM-41 na síntese de derivados benzimidazóis, e foi observado que o catalisador estudado neste trabalho apresentou melhor rendimento e atividade catalítica em relação ao complexo “puro”, sendo assim, mais um exemplo da versatilidade e melhorias que suportes inorgânicos porosos como MCM-41 podem vir a proporcionar no meio catalítico.

Outro exemplo empregando MCM-41 como suporte, foi desenvolvido por Favero *et al.*,⁶⁹ onde neste trabalho, um novo precursor catalítico de níquel funcionalizado foi desenvolvido, o qual foi ancorado a um material mesoporoso (MCM-41). O precursor foi ancorado sozinho (único precursor) ou com a inserção de um segundo catalisador (formando um precursor binário), com o objetivo de ancorá-los covalentemente, a estrutura dos ligantes contém grupos hidroxila ou amina, permitindo

assim a realização de modificações, responsáveis pela fixação do catalisador ao suporte (Figura 2.16). Esses novos catalisadores heterogêneos foram aplicados em reações de polimerização do eteno. Este sistema binário agregou características de dois polímeros em um produto.

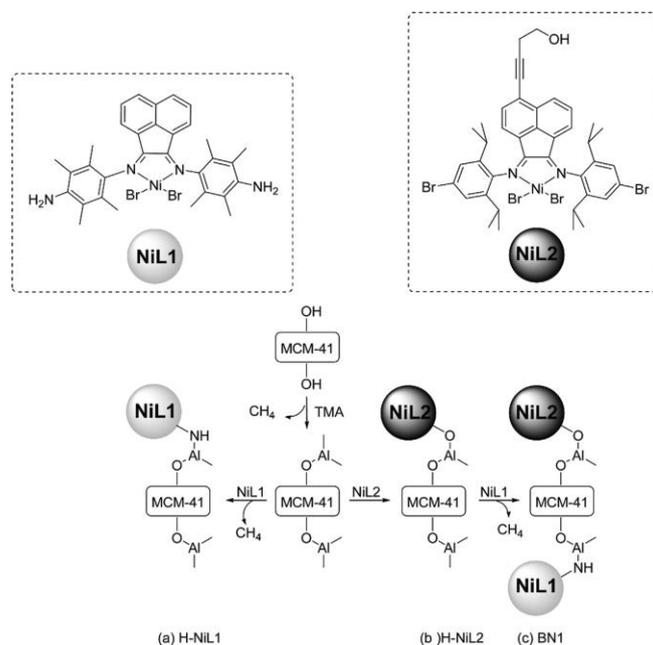


Figura 2.16 - Representação das estruturas dos catalisadores NiL1 e NiL2 e da rota de obtenção dos catalisadores heterogêneos (a) H-NiL1, (b) H-NiL2 e (c) BN1⁶⁹.

Neste trabalho o material mesoporoso MCM-41 provou ser uma excelente escolha para a síntese do catalisador heterogeneizado, uma vez que permite realizar modificações em sua superfície e assim possibilitar a geração de catalisadores altamente ativos. O precursor binário apresentou bom comportamento na reação de polimerização do eteno com atividade catalítica de até 3876 kg PE mol Ni⁻¹.h⁻¹, nas condições ótimas, desempenho semelhante aos catalisadores homogêneos (acima de 4000 kg PE mol Ni⁻¹.h⁻¹). Os precursores individuais alcançaram atividades de 3964 kg PE mol Ni⁻¹.h⁻¹. A análise térmica corroborada pela técnica de GPC indicam que ambos os catalisadores estiveram ativos durante a reação, uma vez que o polímero obtido, para o catalisador binário, apresentou características distintas dos homopolímeros. Evidências adicionais foram encontradas por RMN de ¹H. Os catalisadores NiL1 e H-NiL1 forneceram polímeros altamente lineares, enquanto o NiL2 e H-NiL2 forneceram polímeros ramificados.

Nicola *et al.*⁷⁰, descreveram testes catalíticos de oligomerização do eteno empregando um precursor catalítico de níquel heterogeneizado, com ligantes do tipo β -diimina, covalentemente ancorados a superfície da zeólita deslaminada ITQ-2 (Figura 2.17). O sistema apresentou boa atividade catalítica, igual a 64000 h^{-1} e ótima seletividade, igual a 92% para butenos, com 64% para buteno-1 entre os produtos obtidos. Foi observado, a partir de dados obtidos por absorção de raios X (XAS), que este precursor catalítico ancorado a ITQ-2 está covalentemente ligado. Devido a esta forte ligação o complexo apresenta uma maior estabilidade dos centros metálicos sob condições de manuseio oxidativo. Possibilitando também, a sua reutilização, uma ou mais vezes, em reações de oligomerização do eteno.

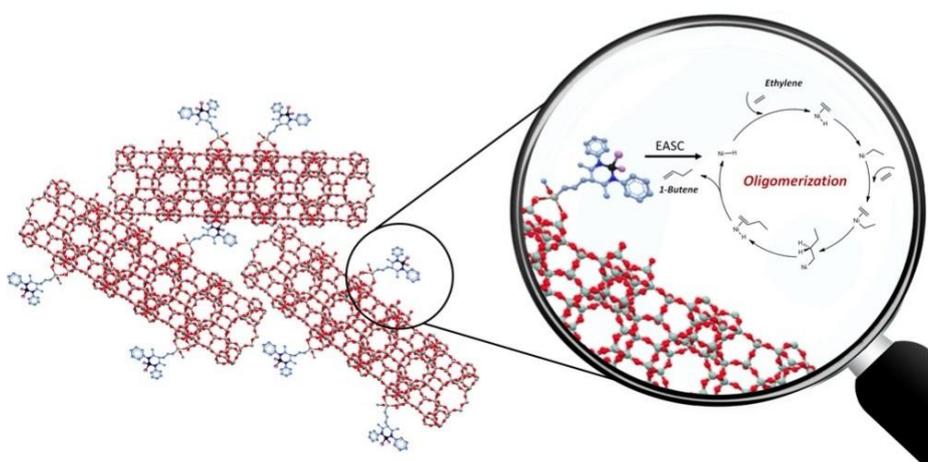


Figura 2.17 – Representação dos precursores catalíticos do tipo β -diimina, ancorados covalentemente a superfície da zeólita deslaminada ITQ-2⁷⁰.

A zeólita deslaminada ITQ-2 contendo Al em sua estrutura, mostrou ser um material com características extremamente promissoras como suporte para precursores catalíticos com ligantes β -diimina em comparação com outros materiais mesoporosos devido à sua maior acidez, o que aumenta a atividade catalítica intrínseca devido à maior capacidade de retirada de elétrons de níquel fornecida pela acidez do suporte.

Tendo em mente a necessidade de desenvolver ou usar materiais porosos apropriados como suporte para complexos do tipo diimina à base de níquel, para alcançar desempenhos catalíticos semelhantes em meios heterogêneos em comparação com a sua contraparte homogênea pesquisas no tema vêm sendo realizadas. Nos últimos anos, além dos exemplos citados acima, vários materiais porosos à base de SiO_2 têm sido usados como suportes para complexos de Ni-diimina, incluindo sílica não porosa⁷¹,

sílica híbrida⁷², materiais mesoporosos pura sílica⁷³ e materiais mesoporosos contendo Al⁷⁴, zeólitas⁵⁴, intercadas de mica fluorotetrassílica⁷⁵ e sais esféricos (MgCl₂)⁷⁶. Os suportes supracitados são caracterizados por terem grupos funcionais de superfície (por exemplo, silanóis) onde os complexos funcionalizados podem ser quimicamente ligados, além de outras características importantes, como acidez de suporte e diferentes tamanhos de poros^{74; 77}.

Outra classe importante de materiais porosos são os carvões ativados, amplamente utilizados como suporte devido à sua inércia química, grande área superficial, diferentes conformações de materiais (pó, fibra, monolito) e, principalmente, a grande quantidade de grupos funcionais em sua superfície, o que permite o ancoramento de espécies catalíticas.

Uri Matatov *et al.*, apresentaram a utilização destas fibras de carvão ativos como suporte para metais de transição como Pd-Cu, aplicando em reações de hidrogenação catalítica de nitratos em modo contínuo e em batelada e demonstrando resultados promissores (~ 90% de seletividade para N₂), permitido pelas excelentes características químicas e físicas atribuídas as fibras de carvão ativado combinadas com Pd-Cu suportados em sua superfície⁷⁸. Assim como desenvolvido por Yuranova *et al.*, onde também se faz do aproveitamento das excelentes características morfológicas e químicas destas fibras de carvão ativado (ACF), como suporte para partículas nanométricas de (Pd-Cu, Pd-Sn) e testadas para remoção de nitratos de águas poluídas através de reações de hidrogenação⁷⁹.



Figura 2.18 – Representação das fibras de carvão ativado com Pd-Cu/Pd-Sn suportados em sua superfície e aplicados em reações de hidrogenação de nitrato. Adaptada^{78; 79}.

As fibras de carvão ativado ACF, também foram estudadas como suporte para nanopartículas de Pd no trabalho desenvolvido por Cerrillo *et al.*⁸⁰, onde aplicou como catalisadores para reações de hidrogenação catalítica de bromato em águas poluídas. ACF foi selecionado como suporte devido à sua alta área de superfície específica, sua disponibilidade em diversas formas (pó, pellets, tecido, papel, fibras, nanotubos) oferecendo muitas opções de projetos de reatores e por suas excelentes características de transferência de massa e calor, queda de pressão e facilidade de manuseio^{81; 82; 83}. O catalisador de Pd suportado em ACF mostrou alta atividade para a redução catalítica de bromato em fase aquosa utilizando um reator contínuo e com diferentes águas poluídas.

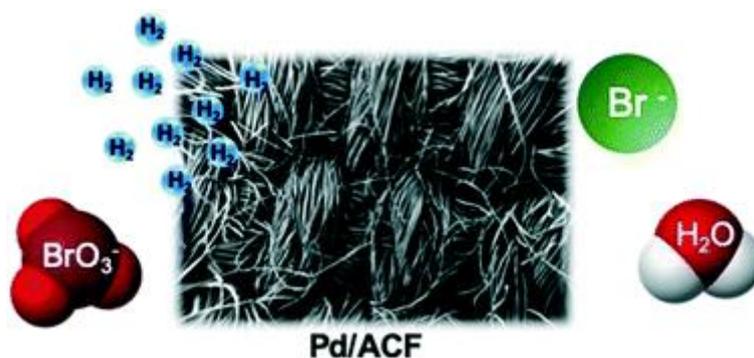


Figura 2.19 – Representação do catalisador Pd/ACF, utilizado em reações de hidrogenação de brometos⁸⁰.

A partir de estudos de espectroscopia de absorção de raios-X mostraram que nanopartículas de Pd⁰ são geradas no suporte ACF durante a ativação do catalisador em fluxo de hidrogênio a 200 ° C e que a fase semelhante de PdH_x é formada ao resfriar o catalisador com hidrogênio à temperatura ambiente. O estudo XAS in situ do catalisador Pd/ACF em condições reais de reação confirma que o Pd/PdH_x suportado em ACF permanece inalterado durante o processo de reação, sendo as fases ativas para a redução do bromato. As espécies de hidreto de paládio são mais facilmente formadas em nanopartículas de Pd com grande tamanho de cristal, portanto, a atividade TOF normalizada (expressa por mol de Pd) aumenta à medida que o conteúdo de paládio aumenta; isto é, quando diminui a dispersão de metal. O Pd/ACF pode ser reutilizado em sucessivas execuções de reação sem perda perceptível de atividade, comprovando a alta estabilidade das espécies ativas de Pd⁸⁰.

A partir destes resultados mostraram a importância do suporte do catalisador para minimizar as limitações de transferência de massa garantindo um uso eficiente do

catalisador. Desta forma, os catalisadores mais ativos são aqueles com uma estrutura porosa das fibras de carvão ativado contendo nanopartículas metálicas altamente dispersas. A partir destas características morfológicas e químicas, as fibras de carvão ativado (ACF) apresentam ser materiais extremamente promissores⁸⁴ para serem utilizados como suporte para complexos em reações catalíticas de oligomerização do eteno.

2.7 Materiais metal-orgânicos (MOFs)

O desenvolvimento de materiais porosos tem sido essencial em sistemas catalíticos heterogêneos por vários aspectos da vida cotidiana e aplicações industriais, principalmente como adsorventes e catalisadores. Os materiais metal-orgânicos possuem características estruturais e químicas que agregam estes aspectos por possuir uma rede tridimensional formada por ligações entre ligantes orgânicos e clusters metálicos, dentro da qual inúmeras funcionalidades podem ser projetadas com base nas aplicações desejadas. Os materiais cristalinos porosos, que têm estruturas ordenadas, têm sido de particular interesse devido ao controle diverso e fácil de suas estruturas e propriedades⁸⁵.

Mesmo que as zeólitas sintéticas, compostos exclusivamente de componentes inorgânicos em sua estrutura cristalina, como silicatos e aluminatos, tenham sido extensivamente estudados desde a década de 1940, apenas no final dos anos 1980 e início dos anos 1990 que os primeiros materiais porosos cristalinos com tamanhos de poros maiores que 1 e 2 nm foram relatados, respectivamente^{86; 87}. Em 1995, uma classe única de materiais porosos cristalinos, denominados estruturas metal-orgânicas (MOFs) primeiramente sintetizados por Yaghi^{88; 89}, emergiu e desde então se distinguiu com porosidade permanente e altas áreas superficiais, devido às fortes ligações entre íons metálicos e ligantes orgânicos carregados⁹⁰ (Figura 2.20).

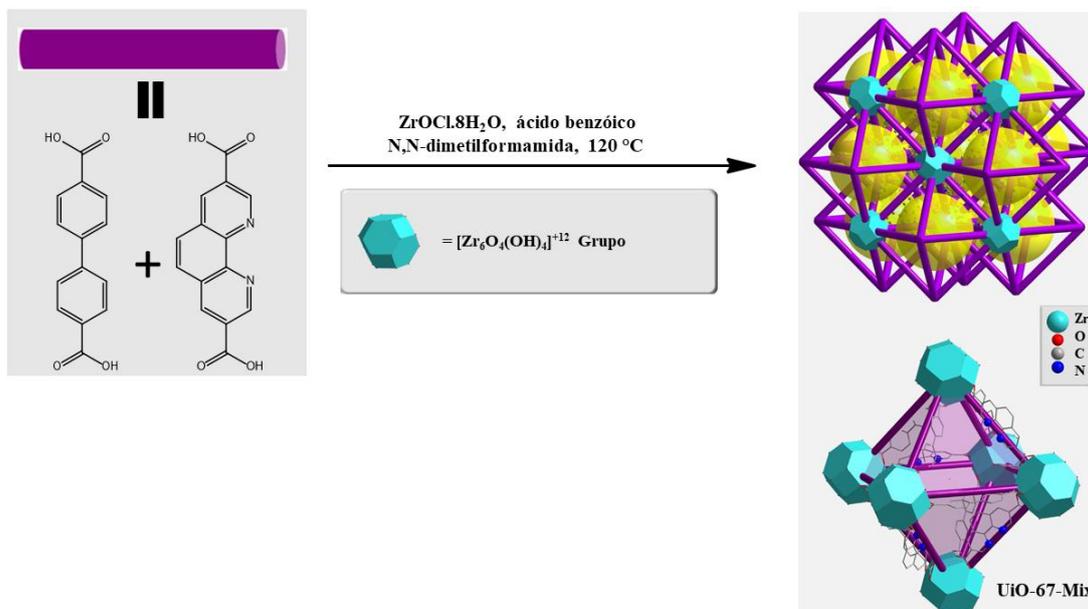


Figura 2.20 - Esquema sintético de um metal-orgânico (ex.: MOF – UiO-67-Mix). Adaptado⁹¹.

As unidades de construção orgânicas e inorgânicas altamente ajustáveis dos MOFs abriram um novo capítulo no projeto e nas aplicações de materiais porosos. Além das várias combinações possíveis de unidades de construção inorgânicas e orgânicas com diferentes geometrias e funcionalidades, os MOFs oferecem adaptabilidade incomparável na manipulação isoreticular⁹², enquanto mantém o *design* estrutural e a topologia invariante, um grande número de alterações em suas estruturas e funcionalidades podem ser prontamente acessado durante a síntese ou por meio de modificações pós-sintéticas. A concepção e o desenvolvimento da química reticular têm sido monumentais para a síntese e aplicação de materiais de estrutura cristalina porosa como os MOFs⁹³. Nas últimas décadas, mais de 100.000 estruturas foram relatadas no "subconjunto MOF"^{94; 95; 96} do *Cambridge Structural Database (CSD)*, e o número de publicações de pesquisas relacionadas ao MOF têm aumentado continuamente (Figura 2.21).

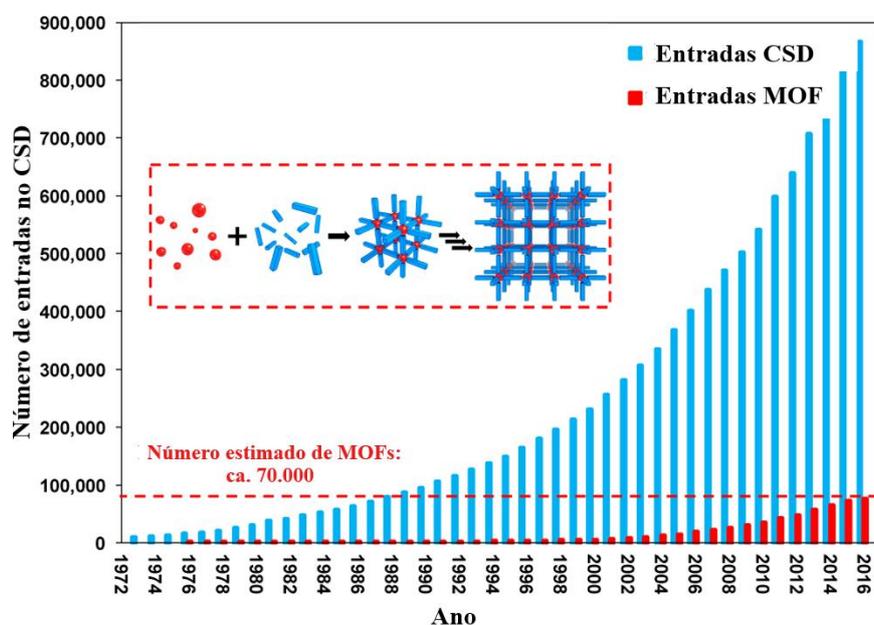


Figura 2.21 - Crescimento das entradas CSD e MOF desde 1972 a 2016. A inserção mostra o processo de automontagem do MOF a partir dos blocos de construção: metais (esferas vermelhas) e ligantes orgânicos (barras azuis). Adaptado⁹⁵.

Uma das características mais notáveis dos MOFs é sua alta porosidade, fez com que sua implementação em diversas aplicações fosse possível. Entre elas: no armazenamento de gás^{92; 97}, separações de moléculas pequenas^{98; 99; 100}, catálise^{91; 101; 102}, liberação controlada de fármaco¹⁰³, entre outras. A química reticular exclusiva dos MOFs também os tornam atraentes para a catálise seletiva de forma, pois a capacidade de ajuste estrutural torna possível sintetizar estruturas metal-orgânicas com poros personalizados e tamanhos de abertura para moléculas-alvo. MOFs contendo ligantes orgânicos bem projetados também podem servir como locais de ancoragem de metais, imitando o ambiente de coordenação de catalisadores homogêneos. Essas sinergias distintas não são facilmente alcançáveis em outros materiais porosos, com estruturas unicamente inorgânicas como zeólitas e materiais mesoporosos^{101; 104}.

2.7.1 MOFs vs preservação da estabilidade estrutural

Como a porosidade é a base para acessar as funcionalidades do MOF, preservar a porosidade do MOF conseqüentemente mantendo a estabilidade estrutural, é vital para seu desempenho em diversas aplicações^{105; 106; 107}. Para esse fim, a estabilidade é uma das principais preocupações que tem acompanhado a evolução dos materiais metal-

orgânicos de um ponto de vista histórico^{93; 108}. Comparado com zeólitas tradicionais e carvões ativos porosos, os MOFs podem exibir um desempenho superior em muitas aplicações graças à sua alta porosidade, mas podem encontrar limitações em aplicações que requerem altas estabilidades térmicas, químicas, e de água,^{109; 110}, como por exemplo na catálise,^{6; 111} tópico de maior interesse nesta revisão bibliográfica.

A degradação térmica dos MOFs é, na maioria dos casos, resultado da quebra das ligações dos ligantes orgânicos dos nós metálicos, acompanhada ou seguida pela combustão dos ligantes. Como consequência, a estabilidade térmica geralmente está relacionada à força da ligação nó metálico-ligante orgânico e ao número de ligantes conectados a cada nó metálico. A degradação térmica também pode assumir a forma de amorfização do MOF¹¹², fusão¹¹³, desidratação de grupamentos dos nós¹¹⁴, desidrogenação de ligante (anaeróbica) ou grafitização^{115; 116}. No processo de grafitização do ligante, os próprios produtos de degradação podem ser materiais úteis. A maioria dos MOFs incorpora cátions divalentes (por exemplo, Zn^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} e Cd^{+2}) e carboxilato ou ligantes N-doadores (doadores de N)^{117; 118}. O uso de ligantes terminados em oxianion equivalentes com centros metálicos de maior valência, como Ln^{+3} , Al^{+3} , Zr^{+4} e Ti^{+4} , podem aumentar a estabilidade térmica ao aumentar a força de ligação metal-ligante^{117; 119; 120}. Outra estratégia para alcançar uma maior resistência de ligação e, portanto, estabilidade térmica, é alterar a composição dos grupos pendentes de ligação¹²¹.

Uma das características mais importantes que diferenciam os MOFs é a presença de ligações fortes de ligante com metais eletronicamente carregados, isso resulta em maior estabilidade e torna a porosidade permanente possível em MOFs⁹³. Os nós metálicos e ligantes orgânicos desprotonados podem ser considerados como pares ácido-base de Lewis e a força das ligações de coordenação entre eles pode ser estimada pelos ácidos e bases duros e moles^{122; 123}. As ligações de coordenação entre o ácido duro (íons metálicos com raio iônico menor e estado de oxidação mais alto, como Zr^{+4} e Cr^{+3}) e a base dura (os átomos de oxigênio nos ligantes carboxilato) serão muito mais fortes do que aquelas entre o ácido duro e a base mais moles (ligantes de piridina neutros), como Zr-UiO-66¹²⁴ e Cr-MIL-101¹²⁵. Por outro lado, os íons metálicos considerados ácido mole com raio iônico maior e estados de oxidação mais baixos, como Zn^{+2} e Ni^{+2} , também podem formar estruturas estáveis com ligantes considerados bases macias carregados (como azolatos), como MFU-4¹²⁶ e $M_3(BTP)_2$ ($M = Ni, Cu, Zn$ e Co), $H_3BTP = (1,3,5\text{-tris}(1H\text{-pirrazol-4-il)benzeno})$ ¹²⁷. No entanto, ácidos duros e

bases moles, ou ácidos moles e bases duras geralmente geram materiais metal-orgânicos com menor estabilidade, como HKUST-1¹²⁸ e MOF-5¹²⁹. Sob estas premissas, os pares estáveis de íons metálicos e ligantes podem ser empregados para projetar/arquitetar materiais metal-orgânicos (MOFs) que atendam à estabilidade necessária, e assim garantir sua aplicação.

Além das ligações metálicas, o *design* e a modificação dos ligantes também podem estabilizar as estruturas finais sob certas condições. Por exemplo, ligantes hidrofóbicos dentro dos poros dos MOFs podem impedir que a água fique muito próxima das ligações metal-ligante, equipando assim o MOF com estabilidade à água. Grupos funcionais hidrofóbicos comumente empregados, como flúor, alquil e grupos aromáticos, podem ser incorporados em MOFs por meio de substituição isorecticular, ou modificação pós-sintética. Por exemplo, MOF-5 ($[Zn_4O(COO)_6]$) normalmente é instável em contato com água, e sua estrutura de poros pode vir a colapsar sob tais condições. No entanto, após modificações realizadas em sua estrutura com grupos funcionais hidrofóbicos, como trifluorometóxi e grupos metila no ligante BDC (1,4-benzodicarboxilato), verificou-se que a porosidade do MOF-5 modificado pode ser preservada após vários dias de exposição ao ambiente^{130; 131}. Outra classe de MOFs que sofre de instabilidade na água é baseada em SBUs (unidades de construção secundárias - *Secondary building units*) na forma de roda de pás de metal de $[M_2(COO)_4]$ ($M = Co^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{+2}$ e Zn^{+2}). A introdução de grupos hidrofóbicos forneceu um escudo para proteger a estrutura da roda de pás da hidrólise e aumenta a estabilidade da água^{132; 133;}
134.

2.7.2 MOFs como catalisadores na oligomerização do eteno

Estruturas metal-orgânicas (MOFs) são uma classe de materiais que têm obtido sucesso crescente como catalisadores heterogêneos. O primeiro exemplo de oligomerização de etileno com MOFs usou a estrutura Fe-MIL-101-NH₂ como um suporte para imobilizar um catalisador homogêneo conhecido¹³⁵. O MOF funcionalizado com amina foi condensado com 2-piridinocarboxaldeído e complexado com NiCl₂ em uma reação em um único recipiente, resultando em um catalisador organometálico à base de níquel suportado (Figura 2.22). O material resultante mostrou-se promissor para a oligomerização do eteno, com TOF entre 3.215 h⁻¹ e 20.000 h⁻¹. A inserção de níquel a estrutura, influencia diretamente na atividade do catalisador

suportado ao MOF, com a atividade por sítio de níquel aumentando à medida que o número total de sítios de níquel diminui. Isso é provavelmente devido às limitações de transporte de massa causadas pelo enxerto de catalisadores homogêneos nos ligantes do MOF, conforme a área de superfície diminui de 1884 m²/g para 155 m²/g após a modificação pós-sintética do catalisador. É importante ressaltar que este catalisador oferece uma alta seletividade para buteno-1, respondendo por aproximadamente 90% dos produtos.

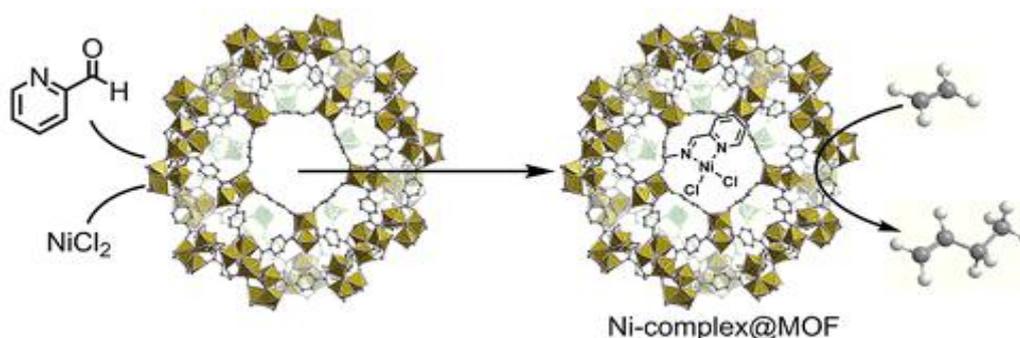


Figura 2.22 - Representação do complexo de níquel ancorado ao MOF Ni@(Fe)MIL-101. Adaptado¹³⁵.

Metzger *et al.*¹³⁶, mostrou que a modificação das unidades secundárias de construção (SBUs) no MOF MFU-4l, substituindo com íons Ni⁺² (Ni-MFU-4l) conseguem realizar dimerização seletiva de eteno com uma combinação de atividade e seletividade, objetivo principal entre todos os catalisadores heterogêneos. No desenvolvimento deste catalisador sólido para dimerização do eteno, buscou-se empregar as SBUs que são estruturalmente homólogos a catalisadores homogêneos promissores que poderiam se beneficiar do isolamento do local. Os complexos moleculares [Tp^{Mes}Ni]⁺ (Tp^{Mes}= HB(3-metilpirazolil)₃), sendo candidatos particularmente atraentes neste sentido. Quatro dos cinco íons Zn⁺² presentes em cada unidade secundária de construção do MFU-4l são coordenados com um átomo de Zn central coordenado com geometria octaédrica por seis átomos de nitrogênio e quatro íons Zn⁺² tetraédricos coordenados por três átomos de nitrogênio e um cloreto. Esses íons Zn⁺² tetraédricos em solução (DMF) e Ni(NO₃)₂.6H₂O, foram substituídos por níquel. Ni-MFU-4l (Figura 2.23), testado em reações de oligomerização, exibiu excelente atividade para dimerização de eteno, enquanto o análogo Zn parental demonstrou-se inativo. Os testes catalíticos consistiram na adição de metilaluminoxano

(MAO) a uma suspensão agitada rapidamente de Ni-MFU-4l em tolueno, com subsequente pressurização com eteno. Após uma reação de 60 min a 25 °C, 30 bar de eteno, e na presença de 100 equiv. de MAO, Ni-MFU-4l com uma razão de Ni:Zn de ~1:9 (Ni(1%)-MFU4l) mostrou TOF de 41500 mol de eteno por mol de Ni por hora, contendo nos produtos 97,4% de butenos e com 94,5% de buteno-1. Embora a seletividade de forma ou tamanho induzida pelos poros de Ni-MFU-4l possa explicar a preferência por butenos em relação aos hexenos, eles não são responsáveis pela maior seletividade de 1-buteno observada com o catalisador sólido. Uma explicação alternativa é que o sítio ativo menos sobrecarregado estericamente em Ni-MFU-4l aumenta a taxa de transferência de cadeia em relação à propagação ou isomerização da cadeia.

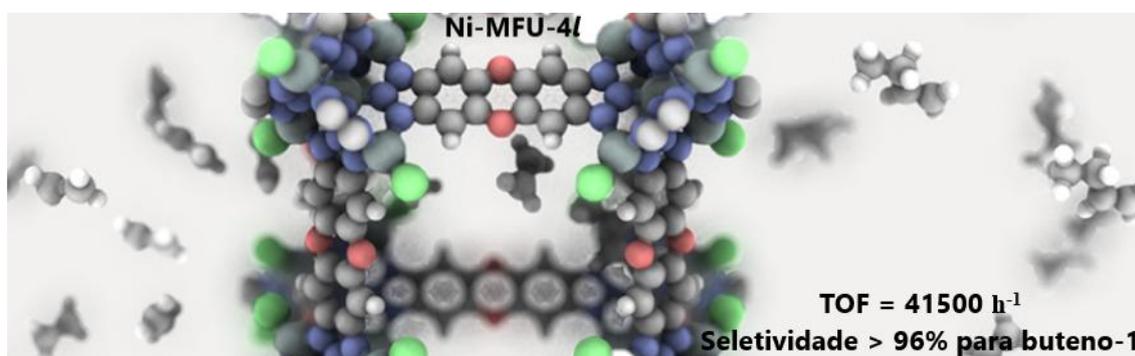


Figura 2.23 – Representação do MOF modificado com a inserção de Ni²⁺, gerando o catalisador Ni-MFU-4l aplicado em testes catalíticos. Adaptado¹³⁶.

Outro exemplo de oligomerização de eteno em meio heterogêneo, Gonzalez *et al.*, utilizaram uma variante do UiO-67 preparado a partir de ZrCl₄ e ácido 2,2'-bipiridina-5,5'-dicarboxílico, gerando um MOF com frações 2,2'-bipiridina revestindo os poros do material (Figura 2.24)¹³⁷. Esses ligantes foram subsequentemente complexados por modificação pós-sintética com NiBr₂, gerando espécies semelhantes aos catalisadores de oligomerização do eteno relatados por Brookhart. Após a ativação com cloreto de dietilalumínio, o cocatalisador aqui com a função de ativador, esses catalisadores à base de MOF demonstraram ser ativos para oligomerização de eteno, com atividades atingindo 36000 mol de eteno consumido por mol de níquel por hora. Como esperado similar ao análogo homogêneo, no entanto, o catalisador produziu uma ampla gama de olefinas e foi pouco seletivo para α -olefinas. Surpreendentemente, os produtos da oligomerização desviam-se da distribuição de Schulz-Flory, com mais

olefinas curtas observadas. Isso possivelmente poderia ser explicado pelo confinamento do catalisador no interior de um material poroso, inibindo efetivamente o crescimento da cadeia, limitando o transporte de massa, podendo restringir o acesso do alquilalumínio e do eteno a outros sítios catalíticos no interior da partícula. A análise da distribuição do produto é dificultada pela formação de uma segunda espécie de níquel cataliticamente ativa, nas unidades secundárias de construção (SBUs). Essa presença de várias espécies de níquel pode tornar difícil determinar se os desvios da distribuição de Schulz-Flory são devidos aos efeitos de confinamento do catalisador.

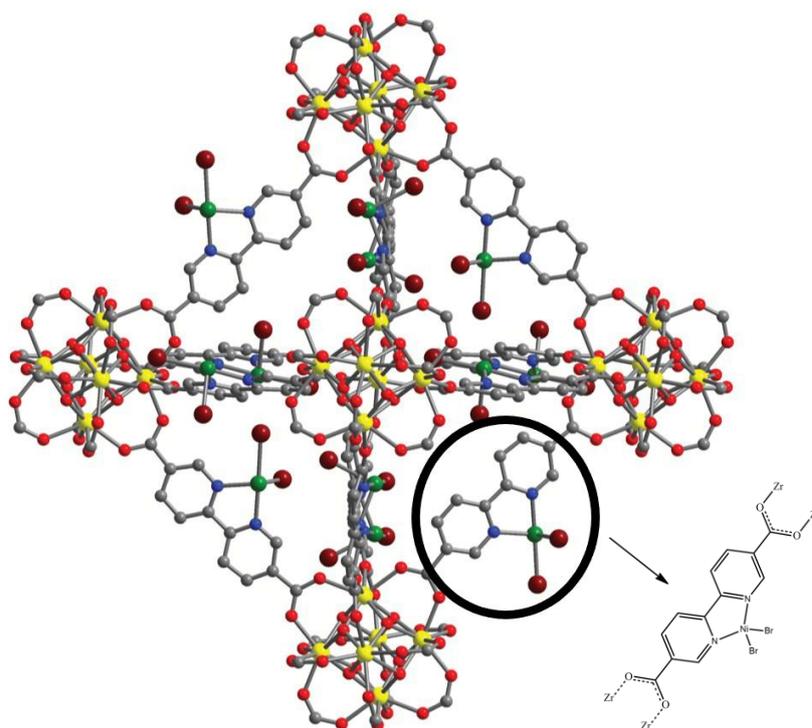


Figura 2.24 – Representação do cristal do MOF UiO-67, com destaque aos ligantes 2,2'-bipiridina, complexados com NiBr₂. Adaptado¹³⁷.

Além de inserir catalisadores a ligantes de MOF, os catalisadores moleculares também foram inseridos aos nós metálicos de MOFs. Muito desse trabalho foi relatado com MOFs de zircônio, já que as unidades de construção secundárias possuem grupos hidroxila pendentes que fornecem uma alça para modificação pós-sintética. Madrahimov *et al.*, inseriu 5-metilfosfonato-2,2'-bipiridina aos nós da estrutura metal-orgânica NU-1000, que foi complexada com NiCl₂ gerando espécies de (bipiridil)NiCl₂ suportada no MOF (Figura 2.25)¹³⁸. Após o tratamento com Et₂AlCl, este catalisador demonstrou ser ativo para dimerização de eteno, com TOF igual a 7200 mol de eteno

por mol de níquel por hora. A alta porosidade desse catalisador resultou em excelentes níveis de atividade à temperatura ambiente em reações de dimerização de eteno em fase gasosa, tanto em batelada quanto em fluxo contínuo. Estes catalisadores foram submetidos a testes de reciclo foram ativos por até três vezes, devido à estabilização induzida pela imobilização do catalisador ao suporte (NU-1000(bpy)Ni^{II}). Curiosamente, a seletividade para α -olefinas foi obtida em até 1 ordem de magnitude melhor do que para o complexo em um sistema homogêneo análogo (bpy)NiCl₂ e se aproximando daquelas observadas para (PPh₃)₂NiCl₂, um dos mais ativos catalisadores homogêneos de dimerização de eteno e com catalisadores sólidos relacionados¹³⁹.

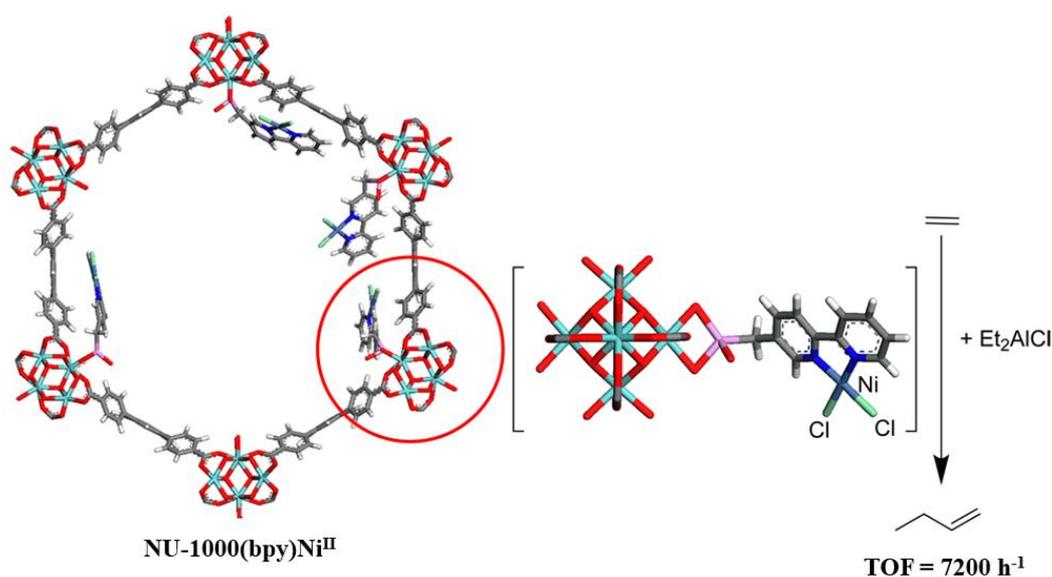


Figura 2.25 - As representações da estrutura MOF NU-1000 (bpy)NiCl₂.

Em uma abordagem alternativa Mlinar e colaboradores¹¹¹, relataram o uso de sítios de metal intrínsecos ao Ni-MOF-74 como catalisadores para oligomerização de olefinas. As estruturas isoreticulares Ni₂(dobdc) e Ni₂(dobpdc) pertencentes ao tipo de estrutura MOF-74¹⁴⁰, são construídas de cadeias helicoidais de átomos de Ni⁺² arranjadas em uma rede em formato de colmeia, com canais hexagonais unidimensionais e com diâmetros de 10,3 e 18,4 Å, respectivamente (Figura 2.26). Antes da ativação, o ambiente de coordenação de cada centro Ni⁺² pode ser descrito como octaédrico distorcido e é completado por uma molécula de DMF ligada que se projeta nos canais estruturais. O solvente é removido com metanol (MeOH), seguido por aquecimento a 180 °C sob vácuo por ~3 dias, gerando materiais totalmente ativados

com Ni^{+2} coordenado com geometria piramidal quadrada apresentando um local de coordenação aberto.

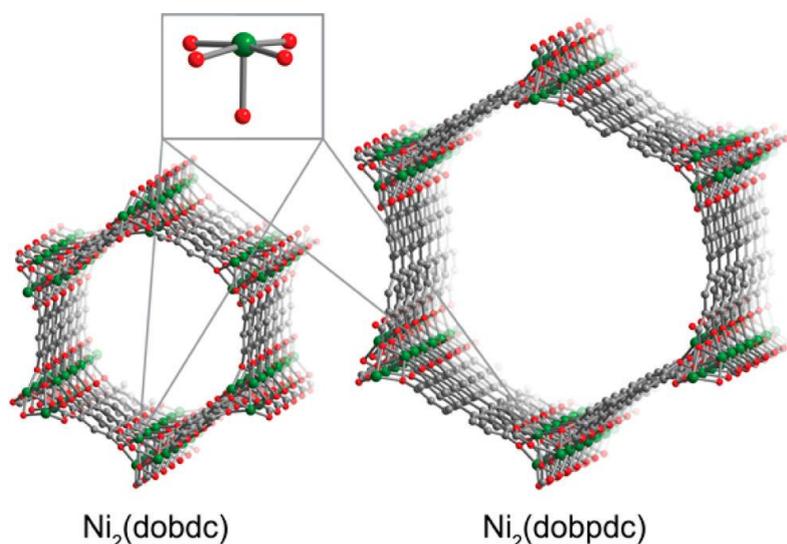


Figura 2.26 - As estruturas dos catalisadores $\text{Ni}_2(\text{dobdc})$ e $\text{Ni}_2(\text{dobpdc})$, em destaque¹¹¹.

A atividade catalítica de $\text{Ni}_2(\text{dobdc})$ e $\text{Ni}_2(\text{dobpdc})$ para a oligomerização de propeno foi examinada a 180 °C e 5 bar de pressão de propeno usando um reator de leito fixo. Os resultados desses experimentos, mostraram que ambos os catalisadores foram ativos apresentando seletividade >99% para oligômeros durante todo o curso do experimento. Dímeros de propeno constituíram >95% dos produtos oligoméricos, com o restante sendo trîmeros. Semelhante a catalisadores aluminossilicatos de níquel para oligomerização de olefinas,^{141; 142} resultados preliminares mostraram que as estruturas metal-orgânicas contendo Ni^{+2} também são ativas para oligomerização de outras olefinas. Especificamente, nas mesmas condições de reação apresentadas neste trabalho, o eteno foi determinado como mais reativo do que o propeno e produziu oligômeros com seletividade >99,9% e com seletividade para dímeros >95%. Demonstraram também, que $\text{Ni}_2(\text{dobdc})$ e $\text{Ni}_2(\text{dobpdc})$ limitam o grau de ramificação de dímeros, mantendo alta atividade catalítica, permitindo um maior rendimento para oligômeros lineares do que atualmente observado com catalisadores heterogêneos de oligomerização do propeno como apresentado por aluminossilicatos.

Outro exemplo sobre o estudo das relações estrutura-propriedades empregando estruturas metal-orgânicas com sítios ativos uniformes, foi desenvolvido por Arrozi *et al.*¹⁴³, no intuito de obter uma melhor compreensão do impacto de vários grupos metálicos de Ni, bem como avaliar o papel das variações do ligante em torno do mesmo

grupo de Ni na reação de oligomerização de eteno. Portanto, vários MOFs baseados em Ni, contendo quatro unidades de construção inorgânicas diferentes e possuindo porosidades diferentes, nomeadas $[\text{Ni}_2(\text{dhtp})]_n$ (1; CPO-27(Ni); Fig. 2.27a); $[\text{Ni}(\text{bdc})(\text{dabco})]_n$ (2; Fig. 2.27b) (bdc = 1,4-benzenodicarboxilato, dabco = 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano); $[\text{Ni}_3(\text{ndc})_3(\text{DMF})_2((\text{CH}_3)_2\text{NH})_2]_n$ (3; Fig. 2.27c) (ndc = 2,6-naftalenodicarboxilato, DMF = N,N-dimetilformamida); $[\text{Ni}(\text{L})(\text{dabco})]_{0,5}$ com L = bdc (4; Fig. 2.27d); L = ndc (5, 6; DUT-8(Ni); Fig. 2.25e); e L = bpdc (bpdc = 4,4'-bifenildicarboxilato (7; DUT-128; Fig. 2.27f), foram sintetizados e caracterizados e foram investigados sobre seus desempenhos como catalisadores na reação de oligomerização de eteno na presença de Et_2AlCl como o cocatalisador. Pode ser observado claramente que todos os Ni-MOFs foram ativos para a oligomerização do eteno. O material 1 (CPO-27(Ni)) demonstrou a atividade catalítica mais baixa em comparação com outros Ni-MOFs e butenos foram os únicos produtos de reação detectados. Por outro lado, os Ni-MOFs do tipo pilarizado $[\text{Ni}(\text{L})(\text{dabco})]_{0,5}$ exibiram atividades intrínsecas quase semelhantes de 41 mol por mmol de Ni por h (para 4), 42 mol por mmol de Ni por h (para 5), e 49 mol por mmol Ni por h (para 7), com C_4 e C_6 como os produtos principais obtidos e nenhum produto polimérico foi observado.

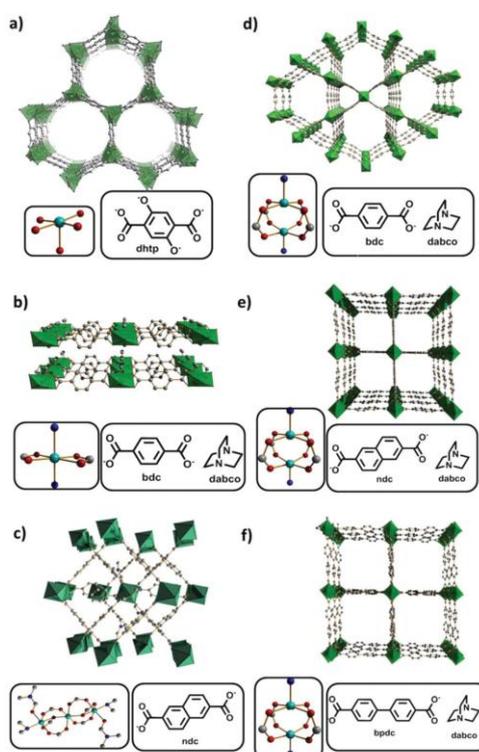


Figura 2.27 - Estruturas MOF baseadas em Ni com os grupos metálicos e ligantes orgânicos correspondentes¹⁴³.

Considerando a maior atividade e porosidade dentre os MOFs testados, bem como a estabilidade relativa em relação ao Et_2AlCl , DUT-8(Ni) (5), foi usado como catalisador para estudar a influência da pressão do eteno sob a atividade catalítica e seletividade do catalisador. A pressão de eteno resultou em um aumento da atividade (42 e 182 mol por mmol Ni por h e pressão de eteno de 10 e 20 bar, respectivamente), podendo ser observado também uma seletividade para oligômeros mais curtos.

A partir destes exemplos, é evidenciado que os materiais metal-orgânicos, apresentam características extremamente promissoras, permitindo sua utilização em reações catalíticas de oligomerização do eteno, como estudado neste trabalho de tese.

3. OBJETIVOS

Neste trabalho o maior interesse, está na obtenção de materiais heterogeneizados formados por complexos de níquel contendo ligantes do tipo diimina as fibras de carvão ativado como suporte, como a também utilização de estruturas metal-orgânicas porosas, visando à obtenção de novos materiais aplicáveis em reações catalíticas de oligomerização do eteno em meio heterogêneo.

3.1 Objetivos Específicos

- Síntese e caracterização dos ligantes do tipo α - e β -diiminas;
- Síntese e caracterização de precursores catalíticos contendo os ligantes do tipo α - e β -diiminas;
- Aplicação dos precursores catalíticos baseados nos ligantes do tipo diimina em reações de oligomerização do eteno em sistemas catalíticos homogêneos;
- Realização de tratamentos químicos nas fibras de carvão ativado (ACF), para a geração de grupos funcionais;
- Desenvolvimento de novos materiais heterogeneizados, empregando fibras de carvão ativado como suportes;
- Obtenção de sistemas catalíticos ativos e seletivos visando catalisadores possíveis de serem reutilizados;
- Síntese e caracterização de estruturas metal-orgânicas MOFs (*metal organic framework*);
- Estudo da utilização dos MOFs nos testes de oligomerização do eteno em meio heterogêneo;
- Avaliação das reações de oligomerização do eteno.

4. PARTE EXPERIMENTAL

Nesta seção, serão abordados primeiramente o procedimento experimental adotado para a obtenção dos ligantes α - e β -diiminas e seus respectivos precursores catalíticos estudados neste trabalho. Também serão descritos as diferentes rotas sintéticas e tratamentos para as fibras de carvão ativado (ACF), utilizadas como suportes para estes precursores catalíticos. Serão realizadas reações de oligomerização do eteno empregando os sistemas catalíticos desenvolvidos.

Além disto, será abordado o procedimento experimental para a síntese dos materiais porosos metal-orgânicos (MOFs), que também serão aplicados em testes catalíticos de oligomerização do eteno em meio heterogêneo.

4.1 Síntese dos ligantes

4.1.1 Síntese do ligante 2-(2,6-dietilfenil)amino-4-(2,6-dietilfenil)imino-2-penteno

A síntese deste ligante (**L1**) foi baseada no método similar ao proposto por Feldman *et al.* em 1997⁴⁰.

Em um balão Schlenk de 60 mL foram adicionados 2,985g (20 mmol, 2 eq., Sigma-Aldrich) de 2,6-dietilamina e 1,001 g (10 mmol, 1 eq., Sigma-Aldrich) de 2,4-pentanodiona. Logo em seguida, foram adicionados 0,3 mL de ácido clorídrico 36% (Vetec) e 40 mL de etanol (Vetec). O balão Schlenk foi levado a um banho de óleo de silicone onde a mistura reacional permaneceu sob agitação magnética durante 72 horas, sob refluxo a 80°C. A mistura reacional mudou de coloração ao longo da reação de amarelo para castanho avermelhado. O solvente do meio reacional foi removido à pressão reduzida. O produto foi cristalizado em metanol quente (aquecido até a temperatura de ebulição do solvente, 65 °C) em um balão Schlenk de 125 mL, onde a solução de ligante dissolvido é deixada resfriando em modo estático até temperatura ambiente (25 °C). Este processo de cristalização foi realizado outras duas vezes, com o intuito purificar o produto. Após as recristalizações, os cristais foram lavados com alíquotas de metanol gelado -5 °C (3x5 mL). O solvente foi removido e os cristais foram secos a pressão reduzida, obtendo-se cristais de coloração amarelo claro. O esquema reacional desta síntese está representado na Figura 4.1, apresentando um rendimento de

60%, sendo caracterizado por RMN de ^1H , análise elementar e espectroscopia no infravermelho.

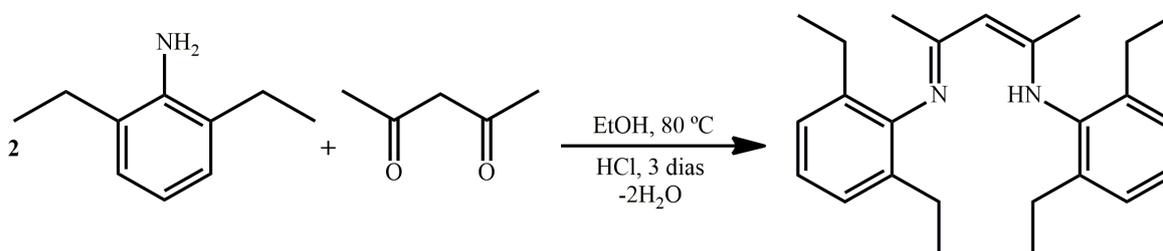


Figura 4.1 - Esquema de síntese do ligante β -diimina.

4.1.2 Síntese do ligante α -diimina 2-(4-fenol)amino-3-(4-fenol)amino-2-buteno

A síntese deste ligante (**L2**) foi baseada em um método similar, demonstrado por Omosun *et al.*¹⁴⁴ Para obtenção deste ligante, em um primeiro momento foi realizada a síntese da *p*-aminofenol, a partir da modificação em duas etapas do 4-nitrobenzeno.

Etapa 1: Em um balão de 250 mL foram dissolvidos 5,2 g (97,4 mmol) de NH_4Cl em 80 mL de água, sob agitação magnética. Em seguida foi adicionado 10 g (8,4 mL - 81,2 mmol) de nitrobenzeno recém-destilado. Em seguida, a solução sob vigorosa agitação magnética a temperatura ambiente, são adicionados 4 g (178 mmol) de magnésio Mg^0 (chips, 4-30 mesh, 99,98% Sigma-Aldrich), em pequenas porções, pois durante a adição do magnésio, pode haver um aumento da temperatura da solução, de forma a manter a temperatura abaixo dos $60\text{ }^\circ\text{C}$ (~ 10 min). A solução foi mantida sob agitação vigorosa por 3h em temperatura ambiente ($25\text{ }^\circ\text{C}$) e em seguida, filtrada num funil de Büchner para remover o óxido de magnésio formado. O sólido foi lavado com 30 mL de acetato de etila P.A. A solução resultante foi saturada com NaCl e extraída com 4x50 mL de acetato de etila. As fases orgânicas foram combinadas e secas utilizando um agente secante (MgSO_4). O solvente foi removido sob pressão reduzida, e os cristais resultantes foram lavados com alíquotas (2x10 mL) de hexano P.A. gelado $-5\text{ }^\circ\text{C}$, resultando em cristais com a coloração branco algodão, fornecendo 5,0 g da *N*-fenil-hidroxilamina (2), p.f. $78\text{-}80\text{ }^\circ\text{C}$ como esquematizado na **Figura 4.2**. A síntese deste produto obtido na **Etapa 1**, foi baseado na metodologia descrita por Ghorpade e Liu, 2014.¹⁴⁵

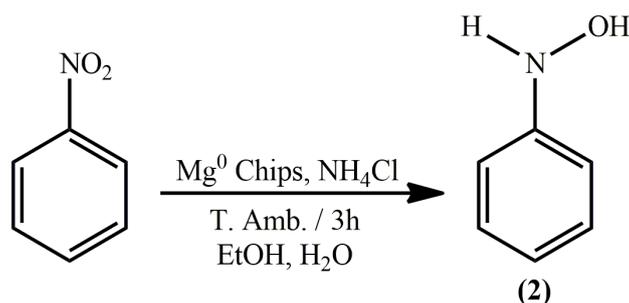


Figura 4.2 - Esquema de obtenção da N-fenil-hidroxilamina.

Etapa 2: Em um béquer de 500 mL contendo 63,4 g de gelo picado, em um banho de gelo, foram adicionados lentamente (gota a gota) 20,6 mL (385 mmol) de ácido sulfúrico concentrado, seguido de 5g da N-fenil-hidroxilamina (2). A solução foi diluída com 413 mL de água e aquecida até a ebulição (100 °C). Após 15 min a solução foi resfriada e neutralizada com bicarbonato de sódio, saturada com cloreto de sódio e extraída com acetato de etila (3x 100 mL). As fases orgânicas foram combinadas, secas com sulfato de magnésio anidro, filtradas e o solvente removido com o auxílio de um evaporador rotatório. Foram obtidos 3,67 g (62%) de *p*-aminofenol (3), como um sólido de coloração vinho. O esquema da síntese da *p*-aminofenol está representado na Figura 4.3.

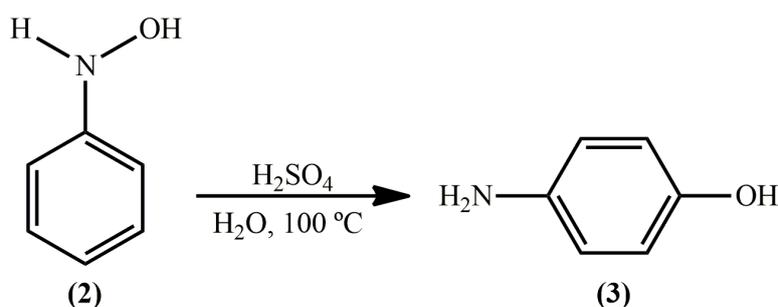


Figura 4.3 - Esquema de síntese da *p*-aminofenol.

A síntese do ligante (L2) foi baseada no método similar ao proposto por Omosun *et al.*¹⁴⁴.

Após a obtenção do *p*-aminofenol (3), foram adicionados em um balão Schlenk de 50 mL, 0,8282 g (7,6 mmol, 2 eq.) de *p*-aminofenol e 0,6905 g (3,7 mmol, 1 eq.) de acenaftenoquinona (Sigma-Aldrich). Em seguida foi adicionado 30 mL de metanol (Vetec), juntamente com 0,2 mL de ácido acético. O balão Schlenk foi tampado e

deixado sob agitação magnética por um período de 24 horas em temperatura ambiente (25 °C). A mistura reacional mudou de coloração com o decorrer do tempo, de amarelo claro, para vermelho vinho. Depois de decorrido o tempo reacional, o solvente foi removido sob pressão reduzida, com a precipitação de um sólido de coloração vermelho vinho. O sólido resultante foi então dissolvido em acetato de etila (Vetec), e aquecido a temperatura de ebulição do acetato, após sólido ser totalmente dissolvido, foi realizada uma filtragem com o líquido ainda quente com o intuito de remover impurezas, com a utilização de papel filtro quantitativo. O filtrado foi deixado resfriar em temperatura ambiente, e com isso foi observado o crescimento de cristais de produto de mesma coloração vermelho vinho. Os cristais resultantes foram então lavados com pequenas alíquotas de acetato de etila gelado -5 °C (3x5 mL) e então secos sob pressão reduzida. A massa do produto foi de 0,621 g, apresentando um rendimento de 45 %. Na Figura 4.4, pode ser observado o esquema reacional utilizado na obtenção do ligante α -diimina **L2**.

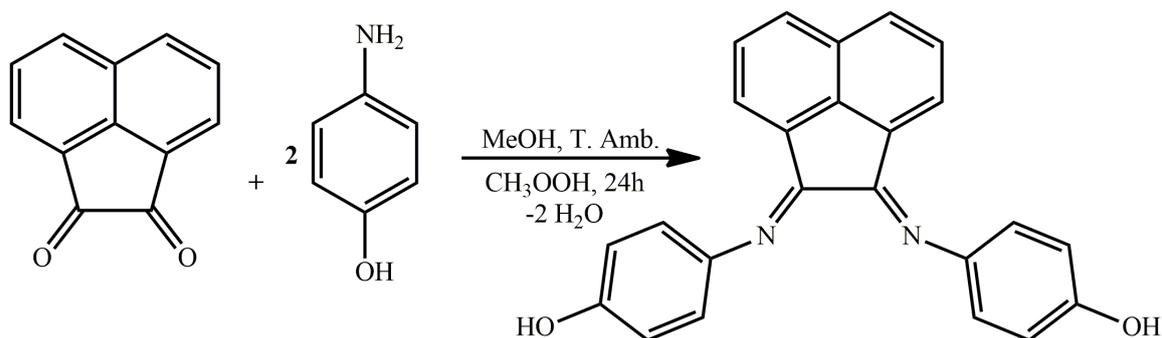


Figura 4.4 - Síntese do ligante α -diimina Bis(4-hidroxifenilimina)acenafteno.

4.2 Síntese dos complexos de Níquel

Os complexos de níquel empregados neste trabalho foram sintetizados através de reações de complexação entre os ligantes **L1** e **L2** com um aduto $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2$.

4.2.1 Síntese do aduto de níquel $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2]$

Em um balão Schlenk, foram adicionados 4,98g (22,8 mmol) de NiBr_2 (Sigma-Aldrich) e 240 mL de acetonitrila (Merk). A mistura permaneceu, sob agitação magnética, no balão acoplado a um condensador a 80 °C durante 4h, sendo observada

uma mudança na coloração da solução para azul petróleo. A mistura foi concentrada via redução de pressão até aproximadamente 20 mL e filtrada com a utilização de um filtro Schlenk, obtendo um sólido de coloração amarelo claro, o qual foi lavado com três alíquotas de 20 mL de acetonitrila e seco sob fluxo de argônio, obtendo um rendimento de 80%.

4.2.2 Síntese do complexo dibromo(N,N-bis(2,6-dietilfenil)-2,4-pentandiimina) níquel(II) (C1).

Em um Schlenk, sob atmosfera de argônio, foram adicionados 3,216g (10,7 mmol) de aduto de níquel $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2]$ em 40 mL de CH_2Cl_2 , previamente seco com P_2O_5 e destilado. Em outro balão Schlenk, foram adicionados 2,175g (6 mmol) de ligante em 20 mL de CH_2Cl_2 . A solução contendo o ligante foi adicionada a suspensão contendo o aduto de níquel, e deixada sob agitação magnética à temperatura ambiente (25°C), por 5 dias. Em seguida, a mistura reacional foi filtrada, o sólido lavado com três alíquotas de CH_2Cl_2 (3x20 mL) no intuito de recuperar o máximo de complexo no filtrado. Após o sólido ser lavado, o solvente é removido sob pressão reduzida, resultando em um sólido de coloração roxa. Obteve-se 1,7348 g (2,98 mmol) de produto com um rendimento de 50%. O esquema de síntese está representado na Figura 4.5.

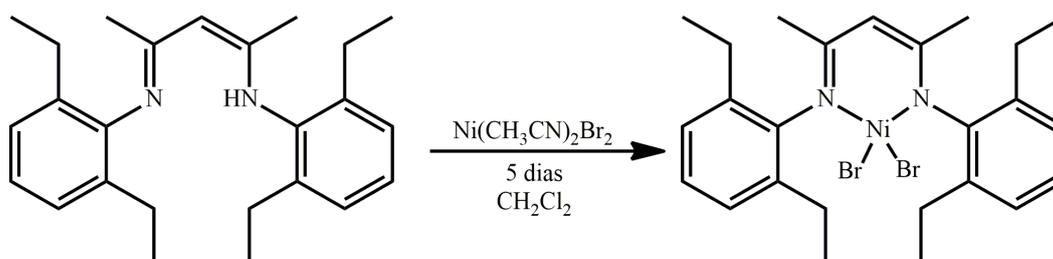


Figura 4.5 - Esquema de síntese complexo de níquel C1.

4.2.3 Síntese do complexo dibromo(bis(4-hidroxifenilimina)acenafteno)níquel(II)

Em um Schlenk, sob atmosfera de argônio, foram adicionados 0,458g (1,5 mmol) de aduto de níquel $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2]$ em 20 mL de CH_2Cl_2 , previamente seco com P_2O_5 e destilado. Em outro Schlenk, foram adicionados 0,282g (0,95 mmol) de ligante em 10 mL de CH_2Cl_2 . A solução contendo o ligante foi adicionada a suspensão contendo o aduto de níquel, e deixada sob agitação magnética à temperatura ambiente

(25 °C), por 5 dias. Em seguida, a mistura reacional foi filtrada, o sólido lavado com três alíquotas de CH₂Cl₂ (3x20 mL) no intuito de recuperar o complexo que ficou retido no filtro. Após a sua lavagem o sólido foi seco sob pressão reduzida, resultando em um sólido de coloração amarelada e rendimento de 40%. Esquema de síntese demonstrada na **Figura 4.6**.

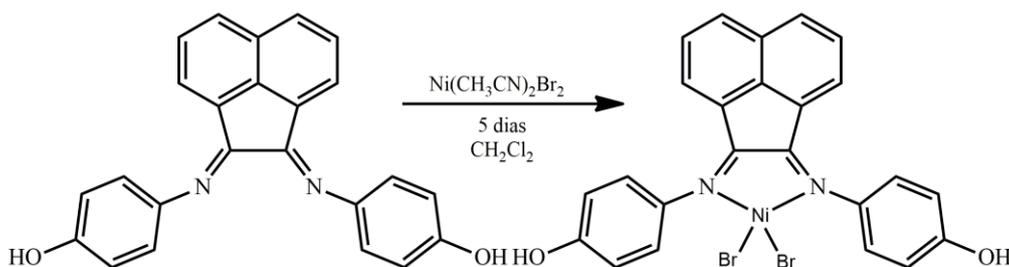


Figura 4.6 - Esquema de síntese complexo de níquel **C2**.

4.3 Tratamento dos Materiais Porosos

As fibras de carvão ativadas ACFs (*Activated Carbon Fibers*) empregadas neste trabalho foram obtidas comercialmente junto a empresa Kynol Europa GmbH (Hamburgo, Alemanha). Serão descritos os tratamentos realizados neste material, os quais permitem a modificação de sua superfície e sua utilização como suporte dos complexos de níquel com ligantes do tipo α - e β - diiminas.

4.3.1 Tratamento dos Carvões Porosos ACF

Estes carvões ACF foram adquiridos de uma fonte comercial, junto a empresa Kynol Europa GmbH (Hamburgo, Alemanha) detentora dos direitos sobre o fornecimento destes materiais.

Essas fibras novelóides Kynol são fibras fenol-aldeído curadas produzidas por reticulação via catálise ácida da resina por fusão, para formar uma estrutura polimérica de "rede" amorfa tridimensional e totalmente reticulada, semelhante à das resinas fenólicas termoendurecíveis, combinada com a carbonização e a ativação química, resultando em um material com área superficial acima dos 1000 m²/g. Quimicamente, as fibras contêm aproximadamente 76% de carbono, 18% de oxigênio e 6% de hidrogênio. Devido à sua estrutura química básica, as fibras de Kynol são infusíveis e insolúveis, e possuem propriedades físicas e químicas que claramente distingue-as de todas as outras

fibras sintéticas e naturais. A exclusividade dessa estrutura de fibra está implícita no termo genérico “novelóide”, oficialmente reconhecido pela Comissão Federal de Comércio dos Estados Unidos, designando uma fibra fabricada contendo pelo menos 85% de um reticulado Novolak Kynol® é uma marca registrada e as únicas fibras novelóides disponíveis no mercado⁸⁴.

Para utilização neste trabalho foi realizado um tratamento químico, empregando metodologia similar a utilizada por Moreno-Castilla *et al.*¹⁴⁶. Foram adicionados 150 mL de peróxido de hidrogênio (H₂O₂ 30%, NEON) a 3 g de ACF, sob agitação mecânica (300 rpm) por 24h sob temperatura ambiente (25 °C), depois de decorrido este período o material é lavado com água deionizada em abundância, até a completa neutralização do pH. Na sequência as fibras de carvão foram secas em estufa a 80°C *overnight*. O intuito deste tratamento é gerar grupamentos OH⁻ na superfície do material possibilitando o ancoramento dos precursores catalíticos empregando ligantes do tipo diimina utilizados neste trabalho.

4.4 Metodologia de síntese dos materiais porosos como suportes empregando o ligante β-diimina

Os materiais porosos híbridos foram sintetizados baseados em uma metodologia já descrita na literatura⁷². Este método requer a realização de quatro etapas sucessivas:

1. Ativação do ligante;
2. Síntese do precursor orgânico;
3. Ancoramento do precursor orgânico;
4. Complexação do ligante ancorado no material com níquel.

4.4.1 Ativação do ligante: síntese do sal sódico

O ligante (6 mmol) foi ativado reagindo com hidreto de sódio NaH (9 mmol) em 20 mL de diclorometano seco como solvente, como representado na Figura 4.7. Esta reação foi monitorada pela liberação de gás H₂. A mistura foi deixada sob agitação magnética por 30 min em atmosfera inerte a uma temperatura de 35°C. O solvente foi removido sob pressão reduzida utilizando uma linha de vácuo/argônio.

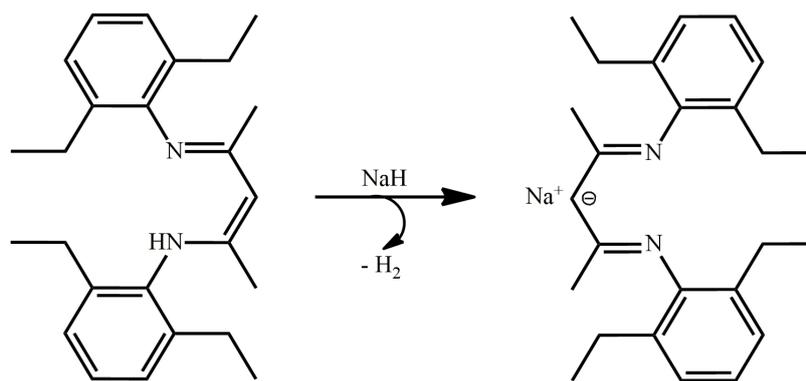


Figura 4.7 - Reação de ativação do ligante β-diimina com NaH.

4.4.2 Síntese do precursor orgânico sililado

Após a ativação do ligante, são adicionados (6 mmol) de cloropropiltrimetoxissilano (CPTMS, Sigma-Aldrich) e o ligante ativado a 5 mL de uma mistura de solventes Tolueno/THF (relação 1:1) sob atmosfera de argônio. A mistura reacional se manteve sob agitação magnética e refluxo por 3h a 80°C. A solução resultante é então centrifugada para a separação do NaCl formado e do excesso de NaH empregado na etapa anterior, com isso, o sobrenadante contendo o ligante modificado com o precursor sililado foi imediatamente usado na síntese dos materiais porosos híbridos para não haver a hidrólise do ligante modificado. Na Figura 4.8 a representação da reação de modificação do ligante orgânico.

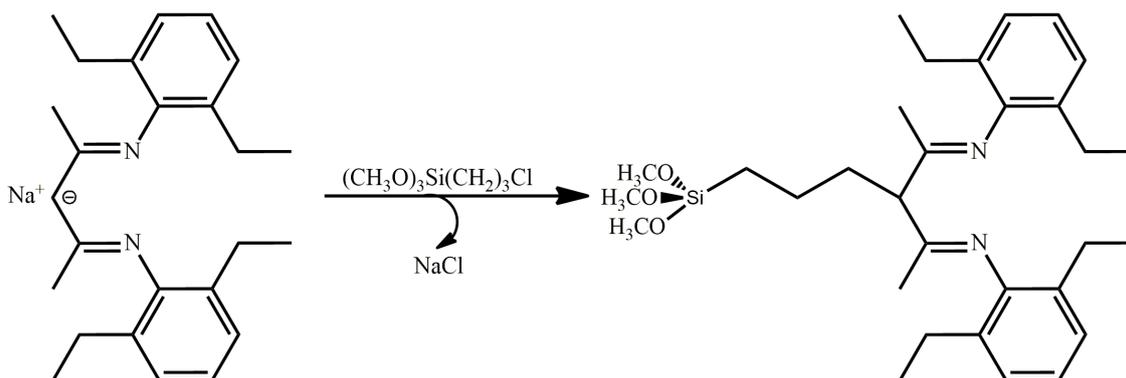


Figura 4.8 - Esquema da síntese do ligante β-diimina modificado com CPTMS.

4.4.3 Método de ancoramento

Nesta etapa, foram empregadas as fibras de carvão ativo previamente tratadas e ativadas (metodologia mencionada nas seções anteriores). Se faz necessário a realização de um pré-tratamento térmico, com a temperatura acima dos 100°C, sob pressão reduzida e por um período superior às 6h, para garantir que não exista a presença de água residual na superfície do material.

Esta etapa de ancoramento do ligante β -diimina ao suporte, foi realizada logo após a síntese do precursor orgânico sililado (etapa descrita anteriormente), o qual foi adicionado a uma suspensão contendo o suporte poroso em 80 mL de tolueno seco, sob agitação magnética, por 24h a 80°C, em refluxo. Na Figura 4.9, está representado o esquema sintético desta etapa.

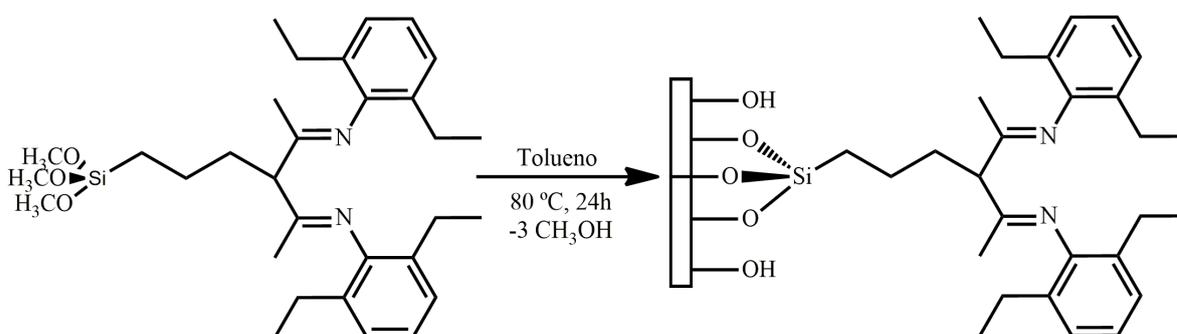


Figura 4.9 - Esquema de síntese do material contendo o ligante β -diimina ancorado.

4.4.4 Complexação de níquel dos materiais

Os complexos ancorados descritos nesta sessão serão utilizados como precursores catalíticos da oligomerização de eteno em um sistema heterogêneo.

Em um balão Schlenk foi adicionado 1,2 equivalentes de $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2$ (síntese descrita na seção 4.2.1), em relação a quantidade de ligante calculado via análise elementar (CHN), juntamente com a adição de 20 mL de CH_2Cl_2 ao material com o ligante ancorado, como representado na Figura 4.10. Essa suspensão foi deixada sob agitação durante 5 dias em temperatura ambiente (25 °C). Após a conclusão da síntese, a suspensão resultante foi filtrada com o auxílio de um filtro Schlenk de vidro sinterizado e o material foi lavado com alíquotas de acetonitrila seco (3x20 mL) até o solvente passar translúcido através do filtro. O material poroso com o precursor

catalítico ancorado, é então seco sob pressão reduzida e encaminhado para análise de absorção atômica com o intuito de quantificar o níquel presente.

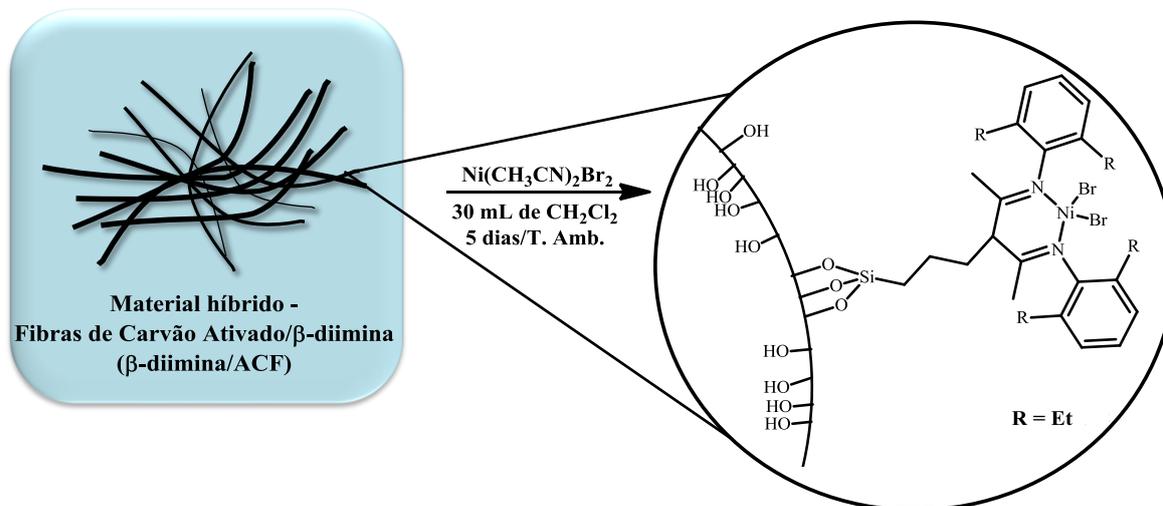


Figura 4.10 - Esquema de complexação do níquel nos ligantes β -diimina ancorados as fibras de carvão ativado ACF.

4.5 Metodologia de síntese dos materiais porosos como suportes empregando o ligante α -diimina

Para a utilização das fibras de carvão ativado (ACF) como suporte para os ligantes do tipo α -diimina, foi necessário um tratamento químico adicional, para possibilitar assim o ancoramento em sua superfície, devido a forma de ancoramento realizado, através dos grupos (-OH) presentes nos ligantes. Este método requer a realização de duas etapas sucessivas:

1. Tratamento das fibras de carvão ativado ACF;
2. Ancoramento do precursor catalítico (Ni- α -diimina) ao suporte.

4.5.1 Tratamento das fibras de carvão ativado ACF

Para a realização do ancoramento dos ligantes α -diimina, as fibras de carvão ativo (ACF), devido à grande presença de grupos hidroxilas (-OH) em sua superfície, se fez necessário a realização um tratamento adicional empregando trimetiluminio (TMA), para que ocorra uma troca dos grupos OH por grupos de $(Al(CH_3)_2)$ em sua superfície.

O método utilizado no tratamento das fibras de carvão ativo, se baseou em uma metodologia semelhante a empregada por Zhibin Ye *et al.*¹⁴⁷.

As fibras de carvão ativado (ACF) foram secas previamente sob vácuo a 180 °C por 12 h. Em seguida uma suspensão de ACF foi preparada com 0,250 g do suporte seco e 3 mL de tolueno seco em um balão Schlenk de 25 mL sob atmosfera inerte de argônio. Uma solução de TMA diluído em tolueno foi preparada com 10 mL de tolueno seco e 0,5 mL de TMA puro. Esta solução foi adicionada a suspensão de ACF, atingindo uma proporção de 3 mmol de TMA/g de suporte. A adição desta solução foi realizada cuidadosamente à suspensão de fibras de carvão e bolhas de metano foram observadas. O sistema foi mantido sob argônio a 25 °C por 24h com um borbulhador acoplado. Após decorrida as 24h, a suspensão foi transferida para um filtro Schlenk com o auxílio de uma seringa e o TMA não reagido e o solvente foram removidos. O sólido foi lavado com alíquotas de tolueno (4x10 mL). Após as etapas de lavagem, o excesso de solvente foi removido sob pressão reduzida e foram obtidos 0,215 g do material pré-tratado. O suporte modificado foi seco e armazenado sob argônio, em um balão Schlenk. Na Figura 4.11, está representado o esquema do tratamento realizado nas fibras (ACF).

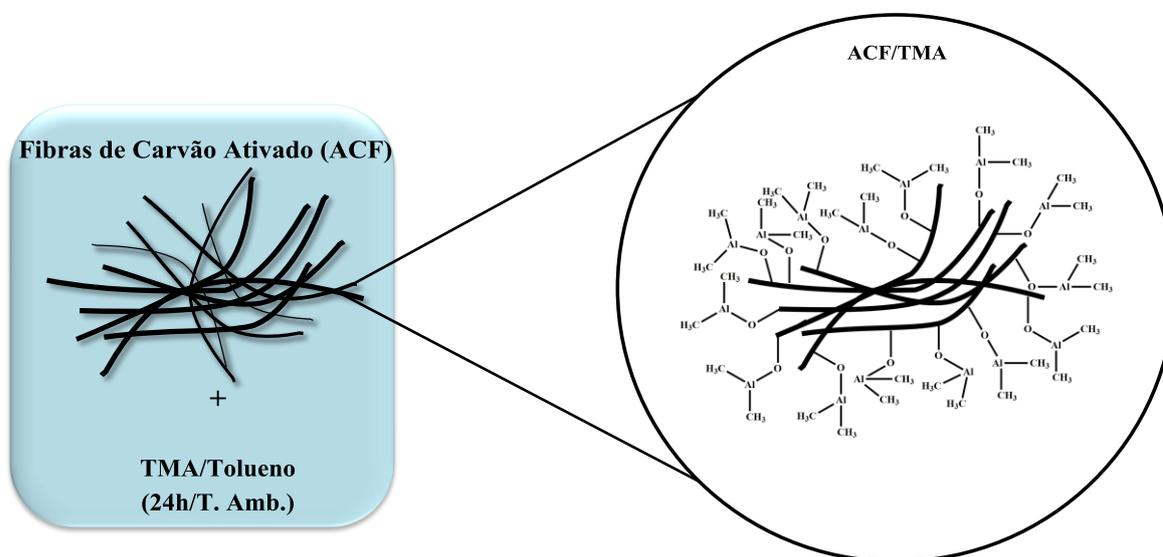


Figura 4.11 – Esquema do tratamento realizado nas fibras de carvão ativado com trimetilalumínio (ACF/TMA).

4.5.2 Ancoramento do precursor catalítico (Ni- α -diimina) ao suporte

Em um balão Schlenk de 125 mL foram colocados 0,215 g de **ACF/TMA** e 10 mL de diclorometano. Em outro balão Schlenk, 45 mg de precursor de níquel Ni- α -diimina foram dissolvidos em diclorometano (10 mL). A solução contendo o complexo foi adicionada ao balão Schlenk contendo o suporte. O segundo balão foi lavado com 10 mL de diclorometano seco e foi adicionado à suspensão. A reação permaneceu sob agitação magnética por 48h, a temperatura ambiente (25 °C). O sólido foi separado por filtração com o auxílio de um funil Schlenk com vidro sinterizado e lavado com alíquotas de diclorometano seco (~3x10 mL). Após a lavagem, o sólido (**Ni- α -diimina(ACF)**) foi seco sob pressão reduzida e armazenado em atmosfera de argônio. Obtiveram-se 0,200 g de **Ni- α -diimina(ACF)** (Figura 4.12). O material heterogeneizado foi encaminhado para análise de absorção atômica (AAS) e o conteúdo de níquel resultante no suporte foi de 116 μmol .

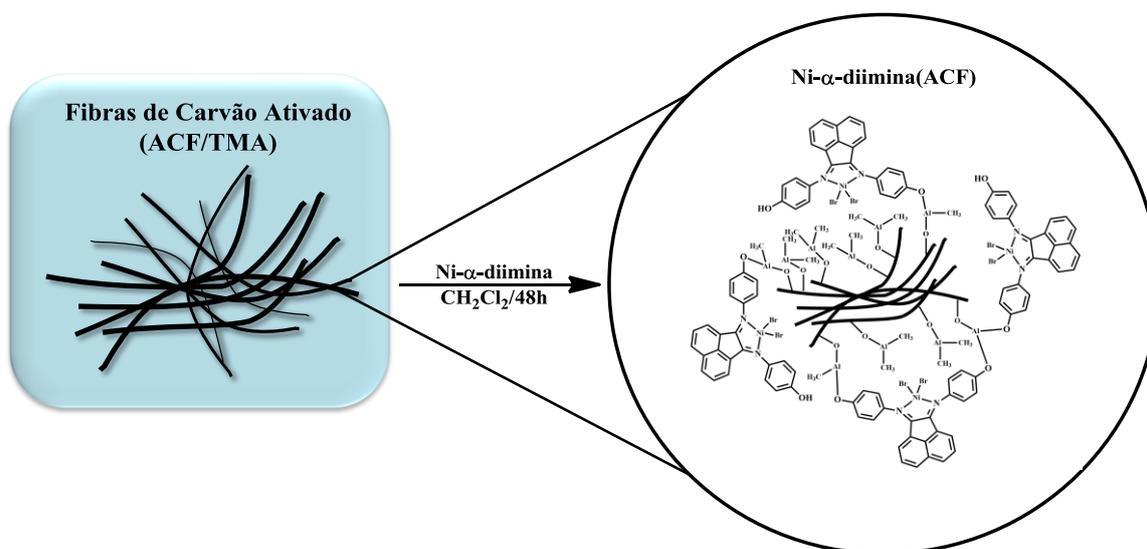


Figura 4.12 – Esquema do ancoramento do precursor catalítico Ni- α -diimina às fibras de carvão ativado ACF/TMA.

4.6 Síntese dos materiais metal-orgânicos (MOFs)

A síntese das estruturas metal-orgânicas (MOFs) empregadas neste trabalho, foi realizada seguindo uma metodologia semelhante à desenvolvida por Maniam *et al.*¹⁴⁸. A

relação molar utilizada para o **MOF₁DMF** (Figura 4.13a) foi (1 Ni(NO₃)₂.6H₂O : 0,33 H₂DBC : 1 DABCO).

MOF₁DMF:

Em um balão Schlenk foram adicionado 2,9 g Ni(NO₃)₂.6H₂O, juntamente com 10 mL de dimetilformamida (DMF), com mais 1,71 g de ácido tereftálico (H₂DBC) juntamente com mais 31,23 mL de DMF e por fim foi adicionado mais 1,12 g de 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octano (DABCO) com outros 10 mL de DMF. Após total adição dos reagentes ao balão Schlenk, um excesso de DMF teve de ser adicionado (~50 mL), aproveitando para lavar as paredes do balão, com isso, totalizando 100 mL de DMF. A reação foi mantida sob agitação magnética por 48h a 110 °C e com condensador acoplado ao balão. Após decorrido este período, com o auxílio de uma seringa a suspensão foi transferida e separada utilizando um filtro Schlenk com vidro sinterizado, e lavada com alíquotas de DMF (3x10 mL). O sólido resultante de coloração verde foi seco sob vácuo, apresentando um rendimento de 70%. A composição final apresentada para este MOF foi, [Ni₂(BDC)₂(DABCO)]·(DMF)₄(H₂O)_{1,5}. Cujo polimorfo MOF₁DMF apresenta unidades secundárias de construção com formato *paddle-wheel* ou “roda de pás” Figura 4.13b. Visto que a acessibilidade dos sítios metálicos em compostos com a presença destas unidades secundárias de construção depende da natureza e do tamanho das unidades inorgânicas baseados em Ni⁺². Simples aglomerados diméricos, como unidades *paddle-wheel*, fornecem um impedimento estérico menor e, portanto, podem melhorar as interações hóspede-hospedeiro (*host-guest*)¹⁴⁸.

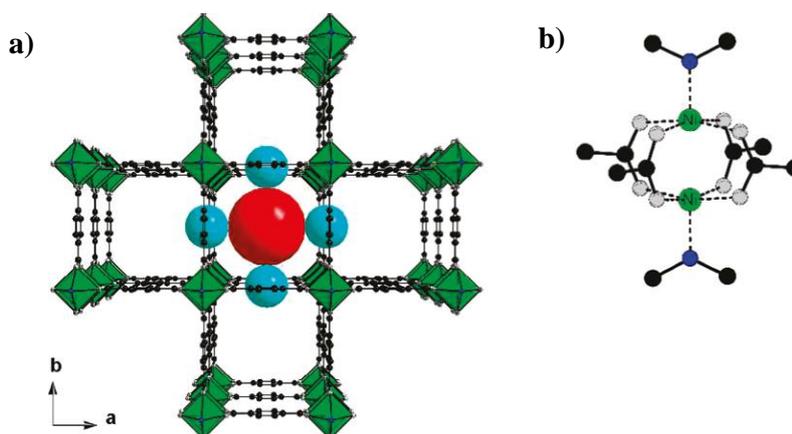


Figura 4.13 – Representação da estrutura do MOF₁DMF (a); Estrutura Ni-*paddle-wheel* (b).

MOF₂DCM:

A estrutura metal-orgânica MOF₂DCM é um polimorfo do MOF₁DMF porém com estrutura cristalina distinta, e sua síntese se deu por um tratamento pós-sintético onde possivelmente pela remoção parcial do solvente de coordenação DMF utilizado na metodologia utilizando diclorometano (CH₂Cl₂, DCM), um solvente com menor ponto de ebulição. Essa remoção parcial de um solvente coordenante, tem por finalidade em alguns casos ajudar na ativação, como também pode vir a influenciar na conformação da estrutura do MOF, como já observado na literatura^{149; 150}.

Dessa forma, para a obtenção do polimorfo MOF₂DCM (Figura 4.14), foram adicionadas em um balão Schlenk 1 g do MOF₁DMF juntamente com 30 mL de diclorometano (DCM), deixando sob agitação magnética por 3 dias em temperatura ambiente (25 °C). Após decorrido este período com o auxílio de uma seringa, a suspensão foi filtrada, sendo lavada com alíquotas de diclorometano. O sólido resultante de coloração verde clara foi seco sob vácuo, com rendimento de 65%. O produto também foi submetido a uma ativação térmica, a 100 °C por 72h, dessorvendo moléculas coordenantes de H₂O e DMF, ainda presentes entre as lamelas de material.

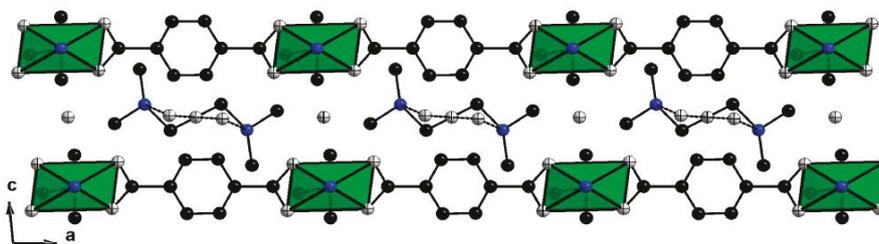


Figura 4.14 – Representação da estrutura do MOF₂DCM.

4.7 Metodologia empregada nos testes catalíticos

As reações de oligomerização foram realizadas em um reator Parr de 450 mL de aço inoxidável equipado com agitação mecânica, um termopar e um manômetro. Os experimentos foram realizados em meio homogêneo, utilizando solução de alquilalumínio (EASC) 10% v/v, adicionada sob atmosfera de argônio, juntamente com 60 mL de tolueno seco como solvente da reação. A quantidade de alquilalumínio adicionado foi calculada com base nas razões molares Al/Ni propostas (50, 100, 200 e 300). O reator foi purgado com eteno e a temperatura ajustada para 10 °C usando um

banho de circulação termostaticado. Em seguida, foram adicionados ao reator 20 μmol do precursor catalítico e a pressão de eteno ajustada para 15 bar. Após 30 minutos de reação, a agitação do reator foi interrompida, o sistema resfriado a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, e uma alíquota do produto da reação foi removida e analisada por cromatografia gasosa (GC) utilizando isooctano como padrão interno. Os testes catalíticos de oligomerização do eteno em meio heterogêneo empregando os materiais metal-orgânicos (MOFs), obedecem esta mesma metodologia descrita.



Figura 4.15 – Imagem do reator Parr de aço inoxidável, utilizado nas reações de oligomerização do eteno.

As reações de oligomerização em meio heterogêneo para os precursores catalíticos ancorados as fibras de carvão ativado (ACF) foram realizadas no mesmo reator Parr citado acima (Figura 4.15), porém com ordem de adição ao reator diferente. Sob atmosfera de argônio, primeiramente foram adicionadas as quantidades de precursor catalítico ancorado às fibras de carvão ACF equivalentes a 20 μmol de níquel, juntamente com a adição de 60 mL de tolueno seco como solvente de reação sob atmosfera inerte de argônio. O reator foi previamente purgado e preenchido com eteno, e a temperatura foi ajustada para $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ usando um banho termostaticado de circulação, seguido pela adição de solução de alquilalumínio (EASC) a 10% v/v. A quantidade de alquilalumínio foi calculada com base nas razões molares Al/Ni propostas (50, 100 e 200) e a pressão de eteno foi ajustada para 15 bar. Após 30 minutos de reação, a agitação do reator foi interrompida, o sistema resfriado a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ e uma alíquota do

produto da reação foi removida e analisada por cromatografia gasosa (GC) utilizando isooctano como padrão interno.

4.8 Testes de reciclo

Os testes de reciclo para avaliar o reaproveitamento dos catalisadores em meio heterogêneo, foram realizados em um reator de vidro de parede dupla (Figura 4.16), de 100 mL, com barra de agitação magnética, termopar e um fornecimento constante de eteno, permitindo a remoção de produtos e a inserção de reagentes para cada reação sem alterar a quantidade de catalisador dentro do reator. Devido à mudança no tipo do reator, foi necessário realizar os testes com pressão mais baixa.



Figura 4.16 – Imagem do reator de vidro utilizado nos testes de reciclo de oligomerização do eteno.

As reações foram realizadas a 10 °C com 5 bar de eteno, usando tolueno (60 mL) como solvente da reação, tempo de reação de 30 min e uma razão molar Al/Ni de 200. Ao final de cada reação, os produtos foram transferidos para um frasco Schott através de uma cânula usando a própria pressão de eteno. Os catalisadores foram reciclados substituindo a cada teste o tolueno e a solução EASC, continuando a reação por mais 30 min. A cada reciclo são retiradas alíquotas dos produtos que são analisadas por cromatografia gasosa (CG).

4.9 Metodologia de recuperação do catalisador metal-orgânico (MOF)

A metodologia empregada para recuperar o catalisador metal-orgânico (MOF), foi empregada para o polimorfo **MOF₁DMF**, descrita abaixo:

Foi realizada uma reação catalítica de oligomerização do eteno com uma razão Al/Ni igual a 50, utilizando 20 μ mol de catalisador com 1,15 mL de solução 10% v/v de EASC como cocatalisador. A reação foi realizada a 10 °C, empregando 60 mL de tolueno seco como solvente e 30 min de tempo reacional, em um reator Parr de aço inox à 15 bar de pressão de eteno.

Após decorrido este período o reator foi resfriado a -10 °C, os produtos (oligômeros) obtidos foram acondicionados em um frasco Schott com etanol acidificado e o catalisador sólido residual dentro do reator Parr, foi recolhido e acondicionado em outro recipiente. O catalisador foi seco a 60 °C e encaminhado para realização de absorção de raios-X (XAS).

4.10 Teste de Lixiviação

A metodologia empregada para a realização dos testes de lixiviação para os polimorfos metal-orgânicos (**MOF₁DMF** e **MOF₂DCM**) é descrita a seguir:

Foram adicionados (20 μ mol) de catalisador em um balão Schlenk de 30 mL juntamente com 10 mL de tolueno seco e 4,5 mL de EASC em solução 10% v/v (razão molar Al/Ni = 200), em atmosfera inerte de argônio, e deixando sob agitação magnética durante 30 min a temperatura ambiente. Depois de decorrido este período, a suspensão foi filtrada (2x) com o auxílio de filtros seringa Nylon (13 mm x 0,45 μ m), para outro balão Schlenk, sob atmosfera inerte. O filtrado é adicionado com o auxílio de uma seringa ao reator, juntamente com mais 50 mL de tolueno seco, para a realização da reação catalítica de oligomerização do eteno, nas mesmas condições reacionais citadas anteriormente (15 bar de eteno, 10 °C e 30 min). Os produtos resultantes foram analisados por cromatografia gasosa (CG).

4.11 Técnicas de Caracterização e Equipamentos

As técnicas utilizadas para caracterização dos compostos sintetizados foram: Cromatografia em fase gasosa (CG), ressonância magnética nuclear de ^1H , análise elementar (CHN), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), espectroscopia de absorção atômica (AAS), adsorção de N_2 , difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET), e espectroscopia de absorção de raios X (XAS) que serão descritas a seguir.

4.11.1 Cromatografia em Fase Gasosa (CG)

O cromatógrafo utilizado foi um cromatógrafo gasoso Shimadzu GC-2010 equipado com uma coluna capilar Petrocol DH (silicone metílico, 100 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro externo, ID de 0,25 mm, espessura de película de 0,5 μm).

4.11.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Para verificação da estrutura dos compostos sintetizados, como os ligantes α e β diiminas os espectros de ressonância magnética nuclear de líquido de RMN ^1H , foram obtidos em espectrômetro Bruker, modelo Avance DRX-500. Foram aplicadas frequências de 500,13 MHz com sonda dual de 5 mm com detecção direta. As amostras foram dissolvidas em alíquotas de 0,6 mL de clorofórmio deuterado (CDCl_3) para o **L1** (β -diimina) e metilsulfóxido deuterado (D_6MSO) para o **L2** (α -diimina). Os deslocamentos químicos (δ) foram expressos em partes por milhão (ppm) e referenciados, pelas ressonâncias dos hidrogênios pertencentes às moléculas residuais não-deuteradas clorofórmio ou metilsulfóxido.

Para os materiais metal-orgânicos, também se realizaram análise de RMN ^{13}C (125 MHz) de líquido, mas para isso foi necessária uma extração da parte orgânica com a preparação de uma solução 1 mol.L^{-1} de NaOH em água deuterada D_2O , deixando 40 mg dos materiais metal-orgânico em contato com está solução por 12h¹⁵¹. O líquido contendo a parte orgânica foi encaminhado para análise de ressonância magnética nuclear de ^{13}C .

4.11.3 Análise Elementar (CHN)

Os ligantes e seus respectivos precursores catalíticos, empregados neste trabalho, são moléculas base Schiff resultantes de uma reação de condensação¹⁵² (iminas, enaminas, diiminas), onde sua composição é caracterizada por carbono, hidrogênio, nitrogênio e no caso dos complexos existe a presença do metal de coordenação e dos halogênios coordenados ao metal. Um dos métodos principais de determinação e quantificação destes elementos é a microanálise, onde as amostras são degradadas por uma combustão instantânea e completa em torno de 1000 °C, gerando gases característicos como CO₂, H₂O e N₂. Estes gases são transportados e separados seletivamente até sensores ou colunas de um cromatógrafo de massas (CG) medindo, mediante sua condutividade térmica gerando sinais proporcionais as concentrações de cada um dos componentes individuais do composto orgânico ou inorgânico. As amostras dos compostos orgânicos foram determinadas por microanálise química elementar de CHN utilizando um aparelho Perkin Elmer M CHN Analyzer 2400.

4.11.4 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho (IV-ATR)

Os dados de espectroscopia de infravermelho FT-IR foram obtidos em um espectrômetro modelo Bruker Alpha II. Todos os espectros foram coletados nos intervalos de números de onda de 500 a 4000 cm⁻¹, com 32 scans e resolução de 2 cm⁻¹.

4.11.5 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise térmica é usada para a caracterização de materiais consistindo basicamente na variação de massa e estabilidade térmica de materiais, acompanhando a decomposição térmica dos compostos. As análises termogravimétricas dos ligantes e dos suportes, foram realizadas no equipamento TGA Q50 V6.4 Build193, da TA Instruments. As análises foram realizadas sob atmosfera inerte de nitrogênio, sendo as amostras submetidas a uma rampa de aquecimento de 10°C/min de 20 °C até 800 °C.

4.11.6 Espectrometria de Absorção Atômica (AAS)

O princípio fundamental da espectroscopia de absorção atômica envolve a medida de absorção da intensidade da radiação eletromagnética, proveniente de uma fonte de radiação primária, por átomos gasosos no estado fundamental.

A etapa de digestão tornou-se necessária uma vez que a técnica detecta apenas o níquel dissolvido, fazendo com que o níquel adsorvido ou ancorado aos suportes necessite ser extraído. As amostras (20 mg do material híbrido) foram tratadas utilizando 2 mL de HCl, 6 mL de HNO₃, 5 mL de HF, adicionadas em autoclaves de teflon e, posteriormente, digeridas utilizando-se um digestor durante 10h a 150 °C.

A determinação quantitativa de níquel dos catalisadores heterogêneos foi realizada por espectroscopia de absorção atômica (AAS do inglês *Atomic Absorption Spectrometry*) com chama (FAAS - do inglês *Flame Atomic Absorption Spectrometry*). Esta técnica é a mais utilizada para análises elementares em níveis de mg/L. As análises foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica Perkin Elmer A. Analyst 200.

4.11.7 Análise de Adsorção de N₂

Através dos dados de adsorção/dessorção de N₂ (isotermas de adsorção) podem ser obtidas informações sobre: a área específica do material, sua distribuição de tamanhos de poros, entre outras informações.

Este estudo foi realizado através de isotermas de adsorção-dessorção de N₂, utilizando nitrogênio como gás para as análises na temperatura de 77K, utilizando um equipamento Micromeritics, modelo ASAP 2010, sendo que as amostras foram preparadas antes da análise em sistema de vácuo.

4.11.8 Análise de Difração de Raios X

Esta técnica se baseia no efeito de difração da radiação X, sendo que, ao incidir um feixe de raios X em um cristal, interagindo com os átomos presentes, origina o fenômeno de difração. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg ($n\lambda=2d.\text{sen}\theta$), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre

os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina), sendo n um número inteiro, λ o comprimento de onda dos raios X incidentes, d a distância interplanar e θ o ângulo de difração.

Dentre as vantagens da técnica de difração de raios X para a caracterização de fases, destacam-se a simplicidade e rapidez do método e a confiabilidade dos resultados obtidos. Como cada material poroso possui um padrão de difração característico, esta técnica permite a identificação de misturas de fases e uma análise quantitativa destas fases.

Todos os materiais porosos sintetizados neste trabalho foram caracterizados por serem pós, com exceção dos carvões ACF. Neste caso a técnica de difração de raios X, foi utilizada para identificar as fases ordenadas, sendo que cada material possui um padrão de difração característico, possuindo também a capacidade de identificar misturas de fases.

Os padrões de difração raios X de todas as amostras analisadas foram caracterizados utilizando um difratômetro Bruker D2 Phaser, empregando uma radiação $K\alpha$ de cobre ($\lambda=1,54 \text{ \AA}$) com um filtro de Ni, com intervalo 2θ entre de 2 e 50° com passo de $0,02^\circ$, utilizando uma corrente de 10 mA , a uma voltagem de 30 kV , utilizando um detector Lynxeye.

4.11.9 Análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

No microscópio eletrônico de varredura pela interação do feixe de elétrons com a área da amostra a ser analisada faz com que sejam gerados sinais, que são captados por um detector. Esta análise pode ser utilizada na caracterização da composição, topografia, cristalografia, entre outras propriedades¹⁵³.

Nesta técnica obtêm-se informações de morfologia, tamanho de partícula (tamanho de cristal), mistura de fases em materiais inorgânicos, neste caso caracterizado por materiais microporosos.

O equipamento utilizado nas análises é do modelo JEOL JSM 6060, microscópio com emissão de elétrons secundários, onde as amostras foram fixadas em “*stubs*” porta amostras padrão, fazendo-se uso de fita de carbono dupla face e depois metalizadas, com o recobrimento feito por deposição de íons metálicos de ouro (Au). Além disso, por meio de um gabarito, foi realizado o ajuste da posição em relação ao eixo Z.

O equipamento que possui magnificação entre 15 e 30000 vezes, trabalha com tensões de 0,1 a 30 kV, com filamento de tungstênio, sistema de vácuo e detector de elétrons secundários. A área de observação para esse equipamento é de 35 mm², podendo a amostra ser movimentada nas direções X e Y (podendo rotacionar até 30° para o eixo Z).

4.11.10 Metodologia de Análise por Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS) para o precursor β -diimina (dibromo(N,N-bis(2,6-dietilfenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II))

Os experimentos de Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS) na borda K do Ni (8333 eV) foram realizados na linha 20 BM do Argonne National Laboratory (Lemont, IL, EUA). As amostras foram prensadas em *pellets* de 13 mm e colocadas em uma célula de análise. Os espectros foram coletados a temperatura ambiente e em modo transmissão utilizando câmaras de ionização como detectores. Uma folha de Ni metálico foi utilizada como referência, a qual foi colocada entre as câmaras de ionização I₁ e I₂. Em média, três espectros foram coletados para cada amostra, com o objetivo de garantir a reprodutibilidade dos espectros e a obtenção de boa relação sinal/ruído. A normalização dos espectros foi realizada utilizando o software Athena¹⁵⁴.

4.11.11 Metodologia de Análise por Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS) para os materiais metal-orgânicos (MOFs)

Experimentos de espectroscopia de absorção de raios X para os materiais metal-orgânicos (MOFs) na borda K do Ni (24350 eV) foram realizados na linha de luz BL22 (CLÆSS)¹⁵⁵ do síncrotron ALBA (Cerdanyolla del Vallès, Espanha). O feixe de raios X foi monocromatizado usando um cristal duplo de Si (311) resfriado por nitrogênio líquido. Os espectros foram coletados em transmissão por meio de câmaras de ionização preenchidas com gases apropriados. Uma folha de Ni metálico foi medida simultaneamente entre as câmaras de ionização I₁ e I₂ e para alinhamento dos espectros. As amostras foram medidas na forma de *pellets* de 13 mm com espessura otimizada de forma a obter um salto da borda de absorção de aproximadamente 1. Vários espectros foram adquiridos em cada amostra para garantir a reprodutibilidade espectral e uma boa relação sinal-ruído. A redução de dados e extração da função $\chi(k)$ foi realizada usando o

software Athena¹⁵⁴. A análise de dados EXAFS foi realizada usando o software Artemis¹⁵⁴. Informações adicionais serão exibidas como uma nota abaixo da tabela de resultados EXAFS. Fases e amplitudes foram calculadas pelo código FEFF6 usando informações cristalográficas (fichas CIF) dos materiais em estudo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção primeiramente, são apresentados os resultados das caracterizações dos ligantes α - e β -diimina e de seus respectivos complexos, seguido das caracterizações e da capacidade destes complexos de serem ancorados por ligações covalentes às fibras de carvão ativado (ACF) permitindo a transformação do sistema homogêneo em um sistema heterogêneo. Em seguida, os testes de oligomerização catalítica para ambos os sistemas são discutidos.

Nesta seção, também será apresentado e discutido os resultados das caracterizações dos materiais metal-orgânicos (MOFs), seguidos das suas aplicações em testes catalíticos de oligomerização do eteno em meio heterogêneo.

5.1 Caracterizações dos Ligantes e Precursores Catalíticos

Os ligantes β -diimina (**L1** = (NPhEt₂)₂) e α -diimina (**L2** = (NPhOH)₂) sintetizados e empregados no desenvolvimento desta Tese foram caracterizados por um conjunto de técnicas complementares, como análise de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ¹H), análise elementar (CHN) e espectroscopia de infravermelho (IV-ATR).

5.1.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

Os espectros de RMN de ligantes do tipo diiminas estão representados nas Figuras 5.1 (**L1**) e 5.2 (**L2**). Na Figura 5.2 (**L2**), estão assinalados com um asterisco (*), os deslocamentos químicos relativos ao solvente deuterado utilizado na sua análise (DMSO-d).

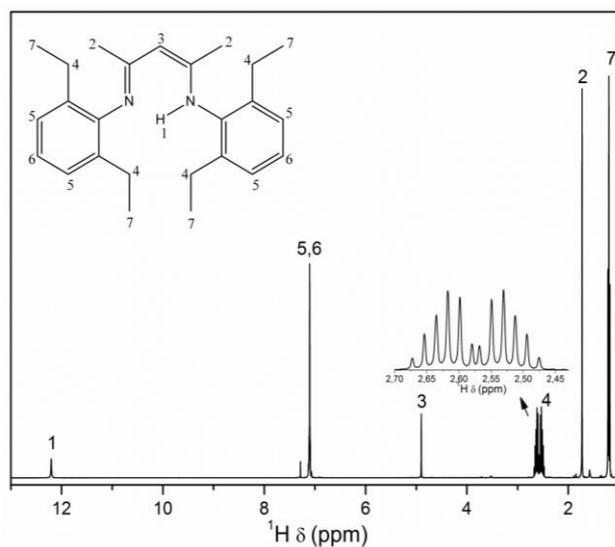


Figura 5.1 - Espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H , do ligante **L1**(NPhEt_2)₂.

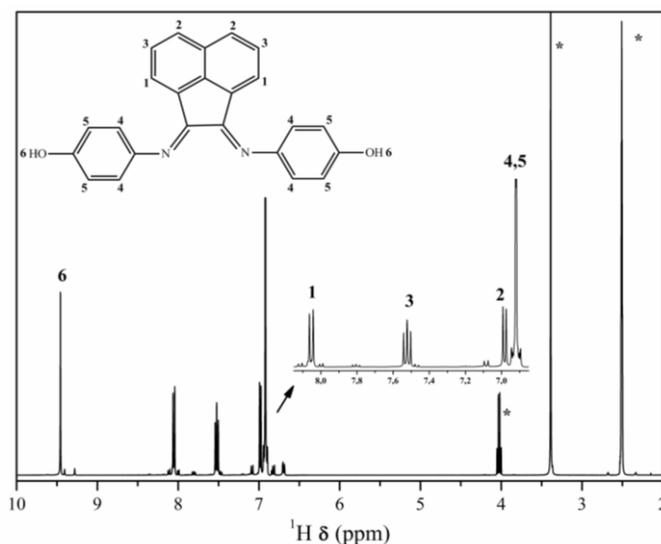


Figura 5.2 - Espectro de ressonância magnética nuclear de ^1H , do ligante **L2** (NPhOH)₂.

Com base nos resultados podemos observar que os ligantes **L1** e **L2** se encontram nas formas puras. Cabe salientar, para o **L1** a presença de um sinal em 12,20 ppm, atribuído ao hidrogênio ligado ao átomo de nitrogênio, observado no espectro, indicando que o ligante se encontra em uma forma isomérica conformacional enamina, gerado pelo tautomerismo imino-enamina¹⁵⁶. Para o ligante **L2**, a presença de um sinal em 9,3 ppm, é atribuído aos hidrogênios das hidroxilas na posição “para” dos anéis aromáticos, indicando a obtenção do ligante desejado, podendo ser observado na Tabela 5.1, os dados dos espectros de RMN ^1H .

Tabela 5.1 - Dados dos espectros de RMN de ^1H para os ligantes **L1** e **L2**.

Ligante	Atribuições	δ (ppm)
L1	s, 1H, N-H	12,2
	m, 6H, m-ArH/m, 6H, p-ArH	7,1
	m, 8H, o-Ar-CH ₂ -R	2,6
	s, 6H, α -CH ₃	1,7
	s, 1H β -CH	4,9
	s, 12H, o-Ar-R-CH ₃	1,2
L2	s, 2H, p-Ar-O-H	9,4
	m, 4H, o-ArH/m, 4H, m-ArH	6,92
	m, 2H, naftaleno	8,05
	m, 2H, naftaleno	7,52
	m, 2H, naftaleno	6,99

Na tabela 5.1 estão representados os valores para os deslocamentos químicos e as atribuições aos átomos de hidrogênios dos ligantes. Através destes deslocamentos químicos e das integrações dos mesmos é possível confirmar a obtenção do ligante.

5.1.2 Análise Elementar (CHN)

Os ligantes **L1**((NPhEt₂)₂)/**L2**((NPhOH)₂) e seus precursores catalíticos **C1**(Ni(NPhEt₂)₂)/**C2**(Ni(NPhOH)₂) foram caracterizados por análise elementar (CHN), por ser outra técnica de caracterização que corrobora com a integridade dos ligantes. Os resultados das análises de CHN estão descritos na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Análise elementar de CHN para os ligantes (L1 e L2) e seu precursores catalíticos (C1 e C2).

	Elemento	Valores Teóricos (%)	Valores Experim. (%)
L1	C	82,8	82,4
	H	9,5	9,3
	N	7,7	7,2
C1	C	51,7	51,6
	H	5,9	6,5
	N	4,8	4,7
L2	C	79,1	78,4
	H	4,4	3,7
	N	7,6	6,5
C2	C	49,4	47,4
	H	2,7	3,8
	N	4,8	4,4

Na Tabela 5.2, os valores dos percentuais mássicos de carbono, hidrogênio e nitrogênio com os valores teóricos e os valores obtidos experimentalmente estão apresentados, com isso seus valores podem ser comparados. A partir dos dados experimentais pode ser observado o sucesso na obtenção das estruturas esperadas para os ligantes α - e β -diiminas, bem como seus respectivos precursores catalíticos, pelos valores experimentais similares aos valores teóricos.

5.1.3 Análise de Espectroscopia de Infravermelho (IV-ATR)

Os ligantes β -diimina e α -diimina, juntamente com seus precursores catalíticos foram submetidos a análises de espectroscopia de infravermelho utilizando um suporte para ATR. Os espectros obtidos estão representados na Figura 5.3, permitindo determinar os grupos funcionais presentes e assim comparar os resultados obtidos.

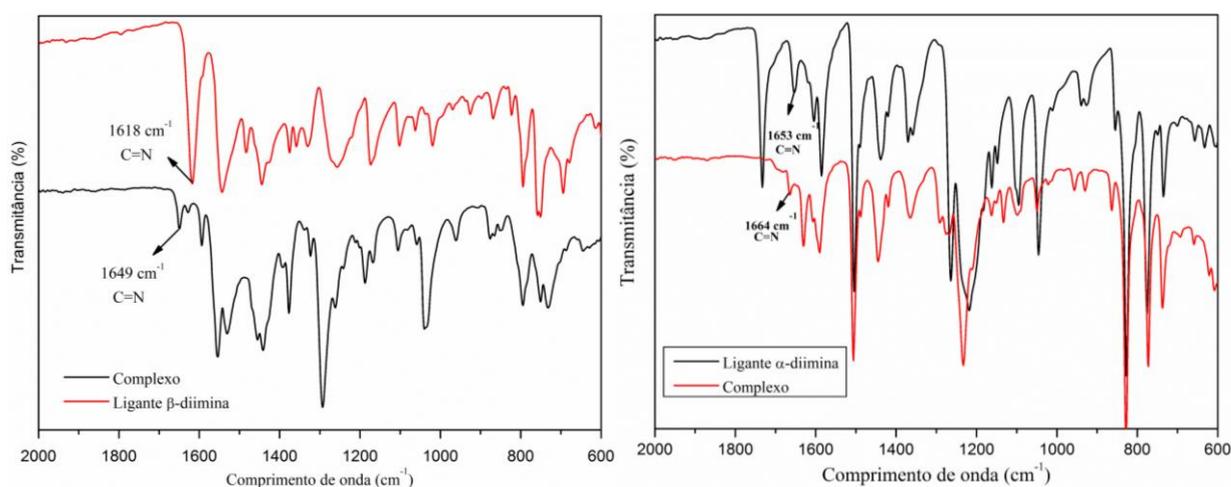


Figura 5.3 - Espectros de infravermelho para o ligante **L1** β -diimina e seu complexo **C1** (esquerda), e ligantes **L2** α -diimina e seu complexo **C2** (direita).

O espectro de infravermelho para o ligante **L1** apresenta uma banda referente às ligações C=N em 1618 cm^{-1} . Para o complexo **C1** é observado um deslocamento da banda das ligações C=N para 1649 cm^{-1} . Para o ligante **L2** esta banda de energia para as ligações C=N é observado em 1653 cm^{-1} e para o complexo **C2** em 1664 cm^{-1} . Em comparação com as frequências das bandas C=N do ligante **L1**, este deslocamento para valores de frequência maiores quando comparados com o seu respectivo complexo, indica uma mudança nas estruturas conjugada do ligante para uma estrutura não conjugada do complexo quando coordenado ao metal, revelando o sucesso na sua obtenção^{72; 157}. Para o ligante **L2**, também é possível observar outra banda referente as ligações O-H, localizada em 3165 cm^{-1} e para o complexo **C2** em 3189 cm^{-1} , sendo outro indicativo do sucesso na obtenção do precursor catalítico Ni- α -diimina¹⁴⁴.

Os valores para as bandas de energia são apresentados na Tabela 5.3, onde podemos observar a presença das bandas referentes aos ligantes estudados neste trabalho, bem como seus respectivos precursores catalíticos.

Tabela 5.3 - Valores das bandas de infravermelho para os ligantes α - e β -diimina e seus complexos.

ν (cm^{-1})		Grupos Funcionais
Ligante (L1)	Complexo (C1)	
3060 – 3030	3132	Estiramento axial de C-H de aromáticos
2965-2870	2961-2840	Estiramento axial de C-H das etilas
1618	1649	Deformação angular simétrica de C=N
1442	1440	Deformação angular simétrica de N-H
Ligante (L2)	Complexo (C2)	
3165	3189	Deformação axial de O-H
3019	3057	Estiramento axial de C-H de aromáticos
1653	1664	Deformação angular simétrica de C=N

5.1.4 Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)

A espectroscopia de absorção de raios X (do inglês, XAS) é uma poderosa técnica elemento-específica que fornece informação tanto eletrônica como estrutural do elemento em estudo. Em catálise, mais especificamente, tem se tornado uma importante ferramenta graças a capacidade de estudar centros metálicos independente da matriz a qual estão inseridos. Neste estudo, a XAS foi utilizada para estudar o complexo de níquel possuindo ligantes β -diimina (NPhEt_2)₂.

A intensidade do pré-pico e as características da borda de absorção dependem da geometria do metal de estudo. Pré-picos em espectros na borda K correspondem a transições do nível 1s ao 3d, as quais são proibidas em entornos centrossimétricos. Essas transições são somente permitidas quando ocorre a mistura de orbitais 3d-4p, a sobreposição de orbitais 3d do metal com 2p do ligante e distorções do centro metálico. Para sítios centrossimétricos, um pré-pico pouco intenso é esperado, enquanto um intenso salto da borda da absorção tem lugar, como no caso de metais com geometria octaédrica. Por outro lado, para entornos não centrossimétricos, um pré-pico intenso geralmente é observado com conseqüente perda de intensidade da borda de absorção, comportamento típico de metais com geometria tetraédrica¹⁵⁸.

Os espectros XANES de compostos de referência com geometria octaédrica na Figura 6 (NiO , NiCl_2 e NiBr_2), um pré-pico quase imperceptível (transição 1s \rightarrow 3d) e

uma borda de absorção intensa (transição $1s \rightarrow 4p$) são observados como esperado para os compostos com esta geometria. Por outro lado, para o complexo $\text{Ni}(\text{NPhEt}_2)_2$, uma diminuição na intensidade da borda de absorção com um aumento na intensidade do pico antes da borda de absorção corrobora com um ambiente de níquel não simétrico, indicando que está em geometria tetraédrica, semelhante a um complexo de Ni relatado na literatura¹⁵⁹. A geometria quadrado-planar é descartada uma vez que, neste caso, o pré-pico apresentaria forte intensidade, característica da transição $1s \rightarrow 4p_z$ ¹⁶⁰. Além do mais, o estado de oxidação do metal no complexo caracteriza-se como Ni^{2+} uma vez que a posição da borda de absorção em ~ 8340 eV está em concordância com as posições para os compostos de referência com mesmo estado de oxidação (melhor visualizado nas derivadas dos espectros XANES no *inset* da Figura 5.4). Esses resultados estão em consonância com aqueles reportados por de Souza¹⁵⁸ para complexos de níquel(acac)₂ e níquel(α -diimina) Cl_2 .

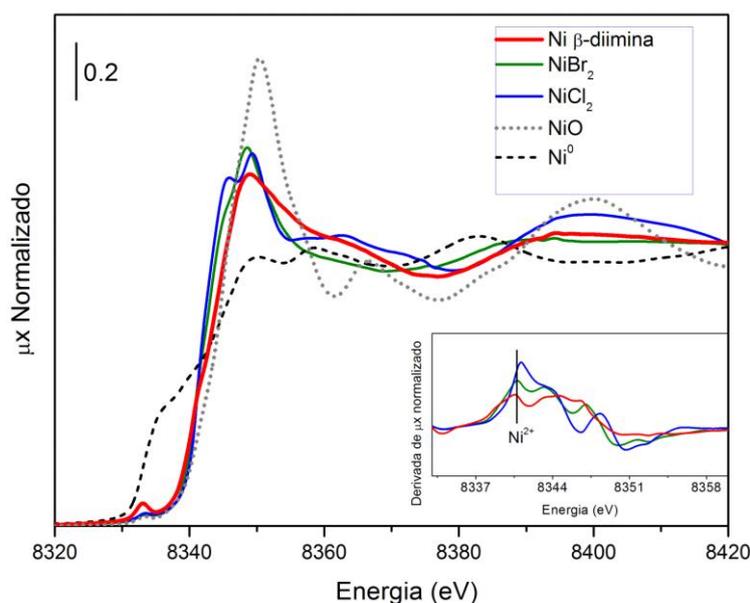


Figura 5.4 - Espectros XANES normalizados na borda K do níquel da amostra de níquel- β -diimina e compostos de Ni de referência.

5.2 Caracterização das fibras de carvão ativado (ACF) com os precursores catalíticos ancorados

Nesta parte do trabalho, serão discutidos os resultados do carvão ativado poroso ACF, utilizado como suporte para os três precursores catalíticos do tipo diimina, dibromo(N,N -bis(fenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II) descrito em trabalhos

anteriores^{47; 74} e os novos precursores catalíticos dibromo(N,N-bis(2,6-dietilfenil)-2,4-pentandiimina)níquel(II) e dibromo(bis(4-hidroxifenilimina)acenafteno)níquel(II) descritos no presente estudo.

5.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das fibras de carvão ativado ACF são mostradas na Figura 5.5. Como visto nestas imagens de microscopia eletrônica de varredura, a superfície das fibras é bem definida.

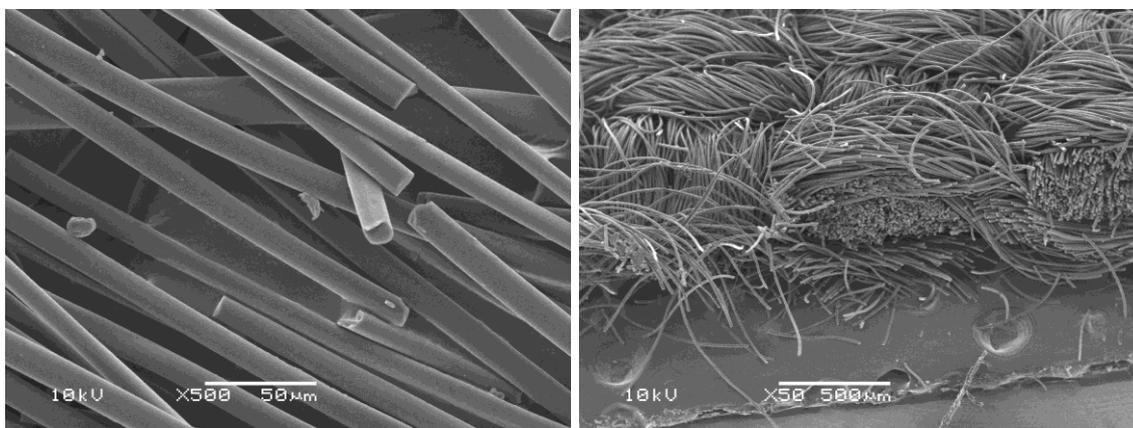


Figura 5.5 – Imagens de MEV das fibras de carvão ativado (ACF).

Sua morfologia e a estrutura macroscópica das fibras de carvão ativado mostram padrões típicos de fibras ou fios de tecidos, de forma desordenada, como um conjunto de fios entrelaçados. Essa técnica também possibilitou saber o diâmetro das fibras de carvão ativado, que variava entre 10 e 12 μm .

5.2.2 Adsorção-dessorção de N_2

As isotermas de adsorção-dessorção de N_2 correspondentes as fibras de carvão ACF puras e as fibras ACF após o ancoramento dos ligantes em sua superfície, são representadas na Figura 5.6. Estes materiais apresentam isotermas do tipo I(b), de acordo com a classificação IUPAC¹⁵¹. O material apresenta alto grau de ordenamento estrutural com histerese muito estreita, demonstrando que esses materiais possuem alto grau de microporos e com possível presença de mesoporos estreitos^{151; 161}. As fibras de carvão ativado ACF após tratamento com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) apresentaram

uma área superficial específica de $2257 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ enquanto as fibras de carvão ativado com ligantes β -diimina ancorados apresentam áreas de superfície específicas de $1093 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ e $1106 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para os materiais $\text{Ni}(\text{NPh})_2(\text{ACF})$ e $\text{Ni}(\text{NPhEt}_2)_2(\text{ACF})$, respectivamente (Tabela 5.4). O volume adsorvido é alterado para valores mais baixos para as amostras de $\text{Ni}(\text{NPh})_2(\text{ACF})$ e $\text{Ni}(\text{NPhEt}_2)_2(\text{ACF})$ em comparação com as fibras de carvão ativado ACF antes do ancoramento, resultando em uma diminuição na área superficial específica BET, indicando que a matéria orgânica está ancorada na superfície, o que pode explicar esta menor porosidade das fibras de carvão ativado (ACF).

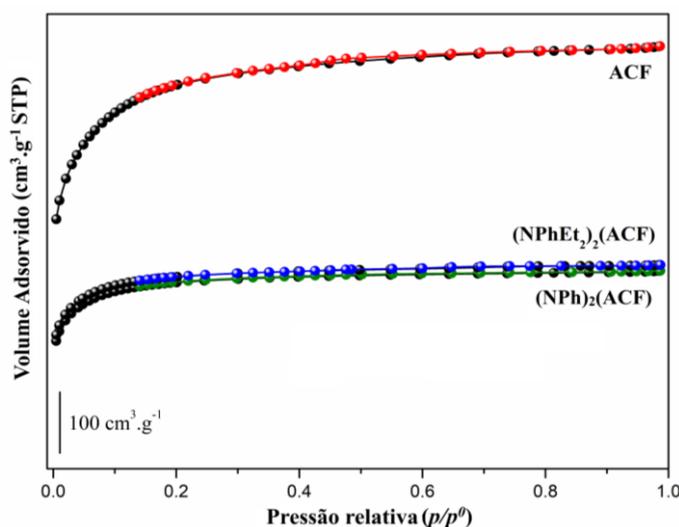


Figura 5.6 - Isotermas de adsorção-desorção das fibras de carvão ativado ACF, $(\text{NPh})_2(\text{ACF})$ e $(\text{NPhEt}_2)_2(\text{ACF})$. As curvas pretas representam a adsorção enquanto as coloridas representam as curvas de desorção.

5.2.3 Análise elementar (CHN)/Absorção atômica (AAS)

A análise elementar do ligante, ancorado nas fibras de carvão ativado ACF combinada com a análise de espectrometria de absorção atômica (AAS), são duas técnicas de caracterização utilizadas neste estudo para determinar o percentual de incorporação dos ligantes, quantificar a matéria orgânica atribuída ao ligante ancorado às fibras e quantificar o teor de níquel atribuído aos complexos ancorados, dados apresentados na Tabela 2.

Tabela 5.4 - Propriedades físicas e químicas das fibras de carvão ativado **ACF**, **NPh₂(ACF)**, **(NPhEt₂)₂(ACF)** e **Ni(PhOH)₂(ACF)**.

Sample	A _{BET} (m ² .g ⁻¹) ^a	Porcentagem de N (%) ^c	Incorporação de ligante (%) ^c	Quantidade de orgânico (μmol/g) ^c	Quantidade de níquel (μmol/g) ^d
ACF	2257	0,03 ^b	0	-	-
(NPh) ₂ (ACF)	1093	0,65	8,93	267,8	110,7
(NPhEt ₂) ₂ (ACF)	1106	1,13	13,45	403,6	112,4
Ni(PhOH) ₂ (ACF)	-	-	-	-	113,12

^a área específica obtida pelo método BET; ^b porcentagem de N, obtido por Análise Elemental (CHN), devido ao tratamento químico realizado no material; ^c quantidade de material orgânico ancorado em % de incorporação e em número de mols por grama, calculadas a partir da %N; ^d quantidade de níquel dos complexos **Ni(NPh)₂(ACF)**, **Ni(NPhEt₂)₂(ACF)** e **Ni(PhOH)₂(ACF)** ancorados no suporte, valores obtidos por absorção atômica.

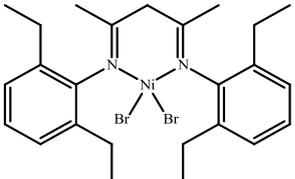
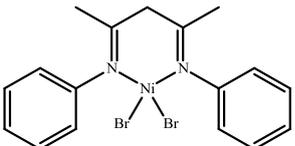
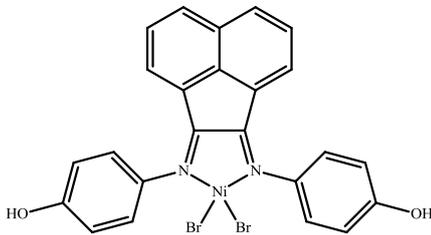
A porcentagem de N, obtida por análise elementar, revela que a quantidade de material orgânico ancorado na matriz ACF foi de 8,93% e 13,45% dos respectivos ligantes inicialmente adicionados (3 mmol.g⁻¹), correspondendo a 267,8 μmol.g⁻¹ de ligante **(NPh)₂(ACF)** e 403,6 μmol.g⁻¹ do ligante **(NPhEt₂)₂(ACF)** ancorado ao suporte. A quantidade de complexo heterogeneizado foi calculada a partir da concentração de níquel obtida por absorção atômica (AAS) (0,65% Ni para **Ni(NPh)₂(ACF)**, 0,66% para **Ni(NPhEt₂)₂(ACF)** e 0,66% para **Ni(PhOH)₂(ACF)**), que correspondem respectivamente a (110,7 μmol.g⁻¹, 112,4 μmol.g⁻¹ e 113,1 μmol.g⁻¹), como observado na Tabela 5.4. A razão molar entre a matéria orgânica e o teor de Ni nos complexos heterogeneizados foram 2,4 e 3,6, para **Ni(NPh)₂(ACF)** e **Ni(NPhEt₂)₂(ACF)**, respectivamente. O fato do **Ni(NPhEt₂)₂(ACF)** apresentar os grupos etila no anel aromático, pode dificultar o acesso à fonte de Ni durante a complexação, o que acaba aumentando essa razão molar, muito provavelmente pelo impedimento estérico.

5.3 Reações de Oligmerização

O complexo **Ni(NPhEt₂)₂** em meio homogêneo e ancorado em fibras de carvão ativado (ACF), **Ni(NPhEt₂)₂(ACF)**, bem como os precursores catalíticos sem substituintes **Ni(NPh)₂** e **Ni(NPh)₂(ACF)**, e também os precursores catalíticos **Ni(NPhOH)₂** e **Ni(NPhOH)₂(ACF)** foram empregados na presença do EASC (sesquicloreto de etilalumínio) como co-catalisador em reações de oligomerização de eteno. Todas as reações foram realizadas com controle de temperatura a 10 °C e

empregando 15 bar de pressão de eteno, variando as relações molares Al/Ni (50, 100, 200 e 300). Os resultados das reações de oligomerização são mostrados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 - Resultados das reações de oligomerização do eteno, empregando como catalisadores os precursores catalíticos $\text{Ni}(\text{NPhEt}_2)_2$, $\text{Ni}(\text{NPh})_2$ e $\text{Ni}(\text{NPhOH})_2$ em meio homogêneo e heterogêneo ancorados as fibras de carvão ativado (ACF).

Entrada	Amostra	Razão Al/Ni	TOF (h^{-1})	Sc ₄ (%)	Sc-c ₄ (%)	Sc ₆ (%)	Sc ₈ (%)
1		50	2700	79	96	6	15
2	 $\text{Ni}(\text{NPhEt}_2)_2$	100	3400	77	98	6	17
3		200	4400	87	94	6	7
4		300	2443	72	96	6	22
5		 $\text{Ni}(\text{NPh})_2$ ⁷⁴	200	71900	86	49	9
6	 $\text{Ni}(\text{NPhOH})_2$	200	386	100	97	-	-
7		50	93	22	100	20	-
8	$\text{Ni}(\text{NPh})_2(\text{ACF})$	100	2320	79	96	2	19
9		200	4700	89	97	2	9
10		50	754	70	97	1.2	7.3
11	$\text{Ni}(\text{NPhEt}_2)_2(\text{ACF})$	100	1639	84	97	3.9	12.4
12		200	2940	79	97	4.6	16.7
13	$\text{Ni}(\text{NPhOH})_2(\text{ACF})$	200	2750	100	96	-	-

Catalisador: 20 μmol , Pressão: 15 bar, T= 10 °C, Tempo= 30 min, Solvente = tolueno (60 mL), cocatalisador = EASC.

Nas entradas 1 a 6, são apresentados os resultados para os complexos em um sistema catalítico meio homogêneo. O complexo $\text{Ni}(\text{NPhEt}_2)_2$ com grupos etila nas posições "orto" do anel aromático foi testado em diferentes razões Al/Ni (50 a 300). As entradas 1 a 3 (Al/Ni variando de 50 a 200) mostram um aumento na atividade catalítica com um aumento na razão molar Al/Ni, possivelmente devido ao aumento de espécies ativas disponíveis no meio reacional, apresentando uma excelente seletividade para butenos (C_4), mais especificamente, acima de 90% para buteno-1 ($\alpha\text{-C}_4$).

Na entrada 4 (Al/Ni = 300), para o complexo $\text{Ni}(\text{NPhEt}_2)_2$, foi observada uma diminuição na atividade catalítica, com seletividade de 78% para as frações C_4 e 96% para $\alpha\text{-C}_4$. Além do efeito do impedimento estérico do grupo etil do complexo $\text{Ni}(\text{NPhEt}_2)_2$, o excesso de alquilalumínio no meio reacional pode estar causando uma redução do metal de Ni^{+2} para Ni^0 , reduzindo assim sua atividade catalítica. A tendência tipo vulcão da atividade catalítica (entradas 1 a 4), pode ser observada no gráfico na Figura 5.7, que mostra a atividade catalítica máxima em função da quantidade de alquilalumínio como cocatalisador¹⁶².

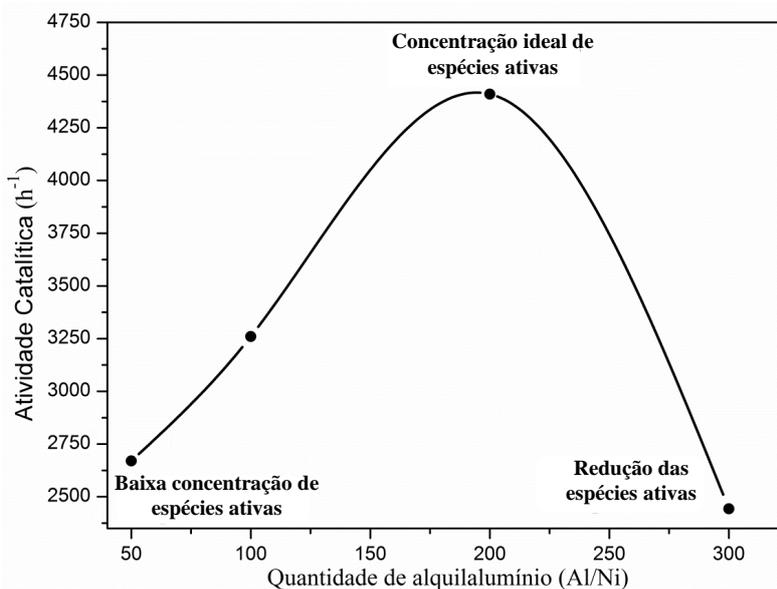


Figura 5.7 - Influência da razão Al/Ni na atividade catalítica em meio homogêneo com $\text{Ni}(\text{NPhEt}_2)_2$ como catalisador¹⁶².

Na entrada 5, estão representados os resultados de um estudo anterior que descreve o complexo $\text{Ni}(\text{NPh})_2$ sem substituintes nos anéis aromáticos, onde uma alta atividade catalítica de 71900 h^{-1} pode ser observada com uma seletividade de 86% para as frações C_4 e 49% para $\alpha\text{-C}_4$ ⁷⁴. Outro trabalho descrito na literatura utilizando

complexos com ligantes β -diimina, com grupos metil como substituintes em anéis aromáticos ($\text{Ni}(\text{NPhMe}_3)_2$), apresentou atividade catalítica de 16500 h^{-1} , com 97% de seletividade para as frações C_4 e 91% frações $\alpha\text{-C}_4$ ⁷². Esses resultados observados nas entradas 3 e 5 (Tabela 5.5) e, na literatura empregando $\text{Ni}(\text{NPhMe}_3)_2$ ⁷², são comparáveis, pois são precursores catalíticos semelhantes com ligantes β -diimina, mas apresentam diferentes impedimentos estéricos em seus anéis aromáticos. O complexo sem substituintes possui maior atividade (71900 h^{-1}) do que complexos com grupos metila (16500 h^{-1}) ou etila (4400 h^{-1} , entrada 3) como substituintes. Esta diminuição na atividade e mudança na seletividade para as frações C_4 e $\alpha\text{-C}_4$, observada com a variação dos substituintes nos anéis aromáticos, sugere que a presença de substituintes metila e etila nas posições "orto" do anel pode estar causando um impedimento estérico, resultando na diminuição da acessibilidade do eteno às espécies ativas, conseqüentemente apresentando menor atividade e aumentando a seletividade para $\alpha\text{-C}_4$ ^{37; 72}. O que pode ser justificado pela diminuição da isomerização do buteno-1 a buteno-2 com a diminuição da atividade do sistema catalítico.

A influência das fibras de carvão ativado ACF como suporte dos precursores catalíticos foi avaliada nas reações de oligomerização de eteno (Tabela 5.5 - entradas 7, 8 e 9 para o complexo $\text{Ni}(\text{NPh})_2$ e entradas 10, 11 e 12 para o complexo $\text{Ni}(\text{NPhEt}_2)_2$. Como já observado para os complexos em meios homogêneos, o complexo $\text{Ni}(\text{NPh})_2(\text{ACF})$ apresentou maior atividade do que $\text{Ni}(\text{NPhEt}_2)_2(\text{ACF})$, essa mesma tendência também observada na Tabela 5.5, para complexos em um sistema catalítico heterogêneo.

Entradas 7, 8 e 9 ($\text{Al/Ni} = 50\text{-}200$), comparando apenas o complexo sem substituintes em anéis aromáticos ancorados $\text{Ni}(\text{NPh})_2(\text{ACF})$, um aumento na atividade é observado com o aumento da razão Al/Ni , enquanto um aumento na seletividade para butenos também é observado, embora uma diminuição para $\alpha\text{-C}_4$ (buteno-1) seja observada. A baixa relação Al/Ni estudada na entrada 7 ($\text{Al/Ni} = 50$) causa uma baixa atividade catalítica, tornando a reação mais lenta, favorecendo a formação de cadeias mais longas (C_6 , C_8). A formação de tais produtos está diretamente relacionada à atividade, à medida que a razão Al/Ni aumenta, rotas com cadeias mais curtas podem ser favorecidas, devido à maior capacidade do catalisador em interagir com o excesso do substrato. Nas entradas 8 e 9, um aumento na razão Al/Ni resulta em um aumento de atividade, favorecendo a seletividade para frações com cadeias menores como C_4 , principalmente $\alpha\text{-C}_4$.

Uma comparação dos resultados para o complexo em meio homogêneo observado na entrada 5 (Tabela 5.5, $\text{Ni}(\text{NPh})_2$), de níquel- β -diimina em meio homogêneo com os resultados para o complexo heterogêneo de $\text{Ni}(\text{NPh})_2(\text{ACF})$, revela que a heterogeneização é acompanhada por uma diminuição considerável da atividade catalítica⁷². Este fato pode ser explicado pela limitada acessibilidade da olefina aos centros metálicos nos complexos heterogeneizados, o que leva a um menor número de espécies ativas disponíveis e consequente menor atividade catalítica, conforme descrito em outros sistemas heterogeneizados^{163; 164}. Esse resultado também pode ser devido à presença de grupos hidroxila na superfície de suporte do catalisador ancorado, que possivelmente consomem parte do alquil alumínio disponível na reação⁷².

Nas entradas 10, 11 e 12 ($\text{Al/Ni} = 50\text{-}200$), são apresentados os resultados das reações catalíticas de oligomerização do eteno para o complexo com etila como substituintes nos anéis aromáticos ancorados em ACF, $\text{Ni}(\text{NPhEt}_2)_2(\text{ACF})$. Um aumento na atividade catalítica também é observado para este catalisador devido a um aumento na razão Al/Ni , bem como um aumento na seletividade para as frações C_4 , com uma seletividade maior para buteno-1 ($\alpha\text{-C}_4$) observada na entrada 11 (Al/Ni igual a 100).

Comparado ao seu análogo do catalisador homogêneo, o catalisador heterogêneo $\text{Ni}(\text{NPhEt}_2)_2(\text{ACF})$ apresentou uma diminuição na atividade catalítica, mas houve um aumento na seletividade para butenos (C_4) com o aumento na razão Al/Ni . Na relação Al/Ni igual a 100 a seletividade para buteno-1 ($\alpha\text{-C}_4$) foi favorecida, em ambos os casos (meio homogêneo e meio heterogêneo). Seletividades $\geq 97\%$ foram observadas.

Os resultados comparativos entre os catalisadores em meio heterogêneo nas entradas 7 a 12 demonstraram que o catalisador $\text{Ni}(\text{NPh})_2(\text{ACF})$ apresenta maiores atividades em relação ao $\text{Ni}(\text{NPhEt}_2)_2(\text{ACF})$, embora com menor seletividade às frações C_4 , e maior seletividades para $\alpha\text{-C}_4$. A maior atividade exibida pelo catalisador $\text{Ni}(\text{NPh})_2(\text{ACF})$ é possivelmente devido à maior acessibilidade do monômero de eteno aos centros ativos do catalisador no suporte (ACF), pois é menos estereoquimicamente impedido do que o catalisador $\text{Ni}(\text{NPhEt}_2)_2(\text{ACF})$. Outros fatores que podem estar afetando a atividade dos catalisadores em um meio heterogêneo poderiam ser a morfologia do suporte e a interação entre o cocatalisador e os grupos (OH^-) presentes em grande número na superfície do suporte (diminuindo assim a quantidade de espécies ativas disponíveis no meio de reação), ambos os fatores podem justificar as atividades mais elevadas observadas para os sistemas catalíticos homogêneos^{72; 74}.

Os resultados das reações catalíticas de oligomerização do eteno para o precursor baseado em um ligante do tipo α -diimina com um substituinte -OH ligado ao anel aromático na posição “para” (**Ni(NPhOH)₂**), estão representados na Tabela 5.5. Na entrada 6, o resultado para este precursor catalítico como uma razão Al/Ni igual a 200, pode ser observado uma atividade catalítica igual a 386 h⁻¹, com seletividade de 100% para butenos, com 97% para buteno-1 (α -C₄) entre os produtos obtido. Esta baixa atividade catalítica pode estar relacionada com a presença de um grupo doador de elétrons (-OH), pois grupos doadores de elétrons na posição “para” no ligante podem diminuir o caráter eletrofílico do átomo central de níquel, o que desfavorece a propagação da cadeia para olefinas, podendo possivelmente explicar a obtenção seletiva de butenos^{37; 165; 166}.

Na entrada 13 (Al/Ni = 200), são apresentados os resultados das reações catalíticas de oligomerização do eteno para o complexo com -OH como substituintes nos anéis aromáticos na posição “para” ancorado as fibras de carvão ativado **Ni(NPhOH)₂(ACF)**. Neste teste em meio heterogêneo um aumento na atividade catalítica é observado para este catalisador, apresentando uma atividade igual 2750 h⁻¹ com uma seletividade também de 100% para butenos e dentro destes produtos obtidos é observado 96% para buteno-1 (α -C₄). Este aumento considerável na atividade catalítica em relação ao seu análogo em meio homogêneo, pode estar relacionado ao efeito do volume estérico que a morfologia do suporte possa vir a influenciar positivamente. Outro fator que pode estar influenciando está maior atividade catalítica, pode estar relacionada com a presença de alumínio na superfície das fibras de carvão (ACF), (já que para possibilitar o ancoramento deste precursor, foi necessário um tratamento químico com trimetilalumínio (TMA)), gerando uma acidez que favorece essa reação, retirando a densidade eletrônica do níquel, o que aumenta sua reatividade na reação de oligomerização do eteno. Além disso, os grupos -OH presentes na superfície das fibras antes do tratamento com TMA, que podem consumir o alquilalumínio, agora não estão livremente presentes, favorecendo assim o aumento da atividade catalítica^{74; 167}.

5.3.1 Teste de reciclo

Considerando que os complexos estão covalentemente ligados ao suporte, e com base em trabalhos anteriores do nosso grupo, podemos dizer que os sistemas catalíticos **Ni(NPh)₂(ACF)**, **Ni(NPhEt)₂(ACF)** e **Ni(NPhOH)₂(ACF)** têm potencial para ser

reutilizado na oligomerização do eteno^{54; 70; 72; 73; 74; 77}. A Figura 5.8 mostra os resultados dos testes de reciclo para precursores catalíticos de $\text{Ni}(\text{NPhEt}_2)_2(\text{ACF})$, $\text{Ni}(\text{NPh})_2(\text{ACF})$ e $\text{Ni}(\text{NPhOH})_2(\text{ACF})$. É importante ressaltar que a diferença nos valores das atividades obtidas, quando comparadas aos demais testes catalíticos apresentados na Tabela 5.5, deve-se às mudanças nas condições de reação (pressão de eteno, tipo de agitação), previamente descritas na sessão experimental. Após cada reação, foi retirada uma alíquota que foi analisada por cromatografia gasosa (CG).

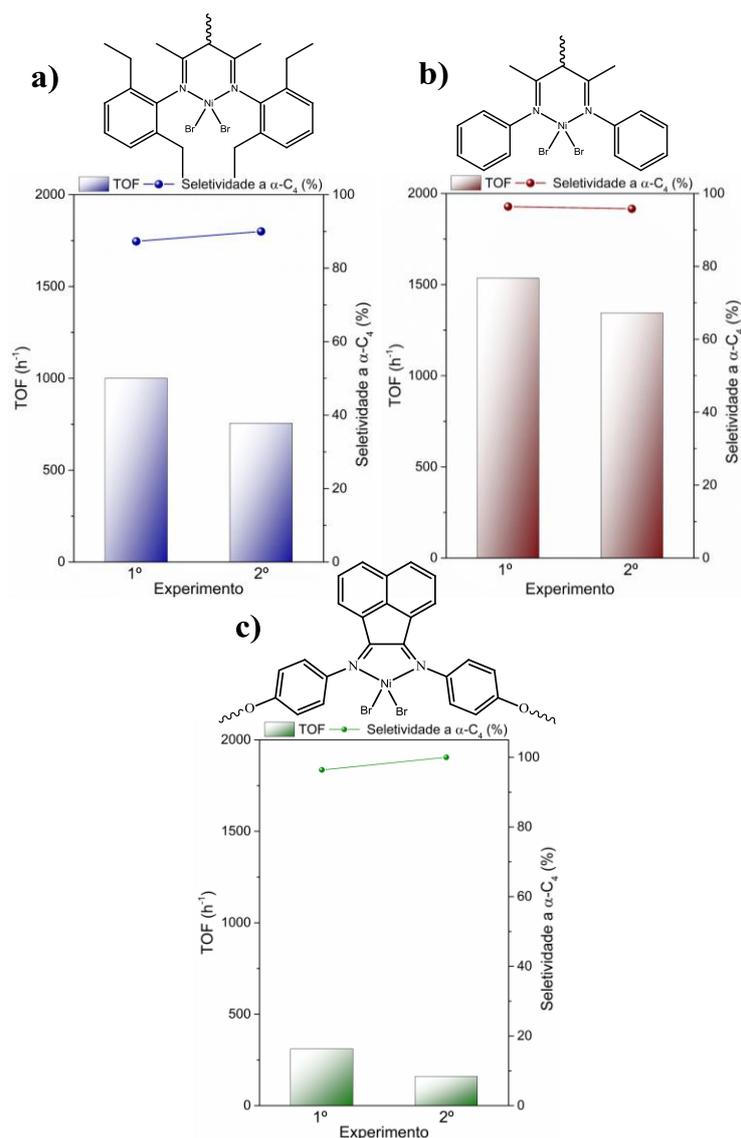


Figura 5.8 - Resultados dos testes de reciclo para $\text{Ni}(\text{NPhEt}_2)_2(\text{ACF})$ (a), $\text{Ni}(\text{NPh})_2(\text{ACF})$ (b) e $\text{Ni}(\text{NPhOH})_2(\text{ACF})$ (c). Condições reacionais: n_{Ni} : 20 μmol , tempo de reação: 0,5 h, cocatalisador: EASC, pressão de eteno: 5 bar, solvente: tolueno.

Quando os precursores catalíticos heterogeneizados foram reciclados após a primeira reação, diminuição nas atividades catalíticas de ca. 24%, 12% e 48% foram observadas para $\text{Ni}(\text{NPhEt}_2)_2(\text{ACF})$, $\text{Ni}(\text{NPh})_2(\text{ACF})$ e $\text{Ni}(\text{NPhOH})_2(\text{ACF})$, respectivamente. Além disso, esta diminuição foi acompanhada por um aumento na seletividade para o $\alpha\text{-C}_4$ como produto alvo em todos os testes de reciclo. É possível sugerir que esta diminuição na atividade ocorre devido à desativação das espécies cataliticamente ativas por um possível excesso de cocatalisador (EASC), uma vez que foi readicionado para a segunda corrida de reação, essa diminuição do TOF pode também explicar o favorecimento para buteno-1, uma vez que com a diminuição da atividade catalítica dificulta a isomerização e com isso explicando este aumento na seletividade para $\alpha\text{-C}_4$. Quando à reação é realizada a 15 bar, a atividade catalítica para o ligante contendo grupos etil é menor do que sem substituintes e maior que o ligante contendo substituinte OH na posição “para”. Porém, a diferença nos valores de TOF entre os dois complexos a 5 bar não é tão alta (Figura 5.8 - **a** e **b**) quanto na reação realizada a 15 bar, porém maiores que o complexo (**c**). Estes fatos demonstram que a pressão do eteno tem um efeito significativo com relação a atividade catalítica. Os TOFs obtidos para o precursor catalítico $\text{Ni}(\text{NPh})_2(\text{ACF})$ na 1ª e 2ª corridas são semelhantes aos encontrados para o mesmo complexo ancorado na conhecida sílica mesoporosa SBA-15, sob condições de reação semelhantes⁷⁷, o que aponta que complexos contendo ligantes do tipo “diimina” ancorados em fibras de carvão ativado (ACF) são materiais promissores para reações de oligomerização de olefinas.

5.4 Caracterizações dos materiais metal-orgânicos (MOFs)

Nesta parte do trabalho, serão discutidos os resultados das caracterizações para os materiais metal-orgânicos (MOF_1DMF e MOF_2DCM), bem como os resultados de suas aplicações em reações catalíticas de oligomerização do eteno, descritos no presente estudo.

5.4.1 Análise de difração de raios X (DRX)

Na Figura 5.9, estão apresentados os padrões de difração de raios X dos materiais polimorfos metal-orgânicos MOF_1DMF , MOF_2DCM e os padrões de DRX para o MOF_2DCM após a realização de uma ativação térmica a 100 °C/72h. Estes

polimorfos apresentam alta cristalinidade, o que indica alto grau de ordenamento das estruturas metal-orgânicas e também o sucesso na obtenção destas estruturas propostas neste estudo.

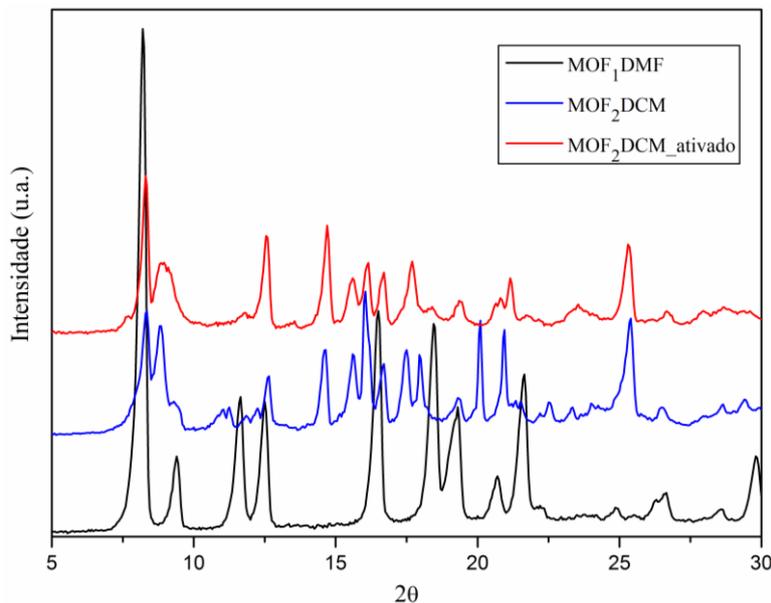


Figura 5.9 – Espectros de difração de raios X para os materiais metal-orgânicos **MOF₁DMF** (preto), **MOF₂DCM** (azul) e **MOF₂DCM_ativado** (vermelho).

A partir dos padrões de raios-X destes polimorfos estudados neste trabalho, sabe-se que são materiais de mesma composição química, porém com estruturas cristalinas distintas (Figura 5.9). Os espectros referentes ao polimorfo (**MOF₂DCM**), após a ativação térmica, apresentam um certo alargamento de suas difrações, devido a estrutura lamelar mais densa e também pela remoção de moléculas coordenantes de DMF e H₂O presentes nos poros do material. Após este tratamento térmico, a partir do espectro observado na Figura 5.9, pode ser observada a manutenção da cristalinidade do material, sendo um demonstrativo de que este polimorfo apresenta boa estabilidade térmica.

5.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos materiais polimorfos metal-orgânicos **MOF₁DMF** (a) e **MOF₂DCM** (b), são apresentadas na Figura 5.10.

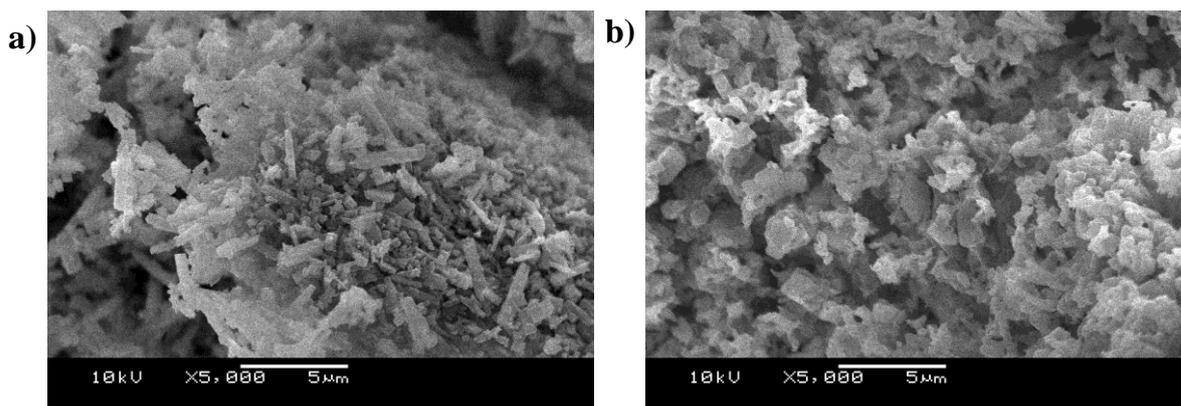


Figura 5.10 – Imagens de MEV para os materiais metal-orgânicos, **MOF₁DMF** (a) e **MOF₂DCM** (b).

Como visto nestas imagens de microscopia eletrônica de varredura (Figura 5.10), para o **MOF₁DMF** (Figura 5.10 a)), é possível observar cristais com morfologia retangulares e finos, de forma desordenada. Para o **MOF₂DCM** (Figura 5.10 b)), é possível observar a presença de um aglomerado ao redor dos cristais, impossibilitando visualizar a real morfologia deste polimorfo lamelar mais denso. Outro fator que dificulta a visualização da morfologia destes polimorfos com clareza, seria o tamanho de partícula, e diante disso, dificultando com que o equipamento de MEV possibilite imagens com maior resolução e magnitude de ampliação.

5.4.3 Adsorção-dessorção de N₂

As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ correspondentes aos polimorfos metal-orgânicos, são representadas na Figura 5.11. O polimorfo **MOF₁DMF** apresentam isotermas do tipo I(b), de acordo com a classificação da IUPAC¹⁵¹. O material apresenta alto grau de ordenamento estrutural com histerese muito estreita, demonstrando que esses materiais possuem alto grau de microporos e com possível presença de mesoporos estreitos^{151; 161}. Já o polimorfo **MOF₂DCM**, apresenta uma isoterma do tipo I, de acordo com a classificação da IUPAC¹⁵¹, esse tipo de isoterma é característica de materiais porosos principalmente com microporos estreitos (de largura < ~1 nm), resultando em preenchimento de microporos muito baixo. As medidas de adsorção-dessorção de nitrogênio foram realizadas a -196 °C, para examinar sua porosidade. Em um primeiro momento as amostras foram pré-tratadas a 120 °C sob vácuo por 12h, com o intuito de remover qualquer presença de moléculas de H₂O e

solvente nos poros dos materiais metal-orgânicos estudados. A área superficial específica foi obtida obedecendo as regras de (Brunauer-Emmett-Teller (BET)). O polimorfo **MOF₁DMF** apresentou uma área específica de 1710 m².g⁻¹ e um volume de microporos de 0,66 cm³.g⁻¹, já o **MOF₂DCM** apresentou uma área superficial específica muito baixa, de apenas 27 m².g⁻¹, e um volume de microporos de 0,1 cm³.g⁻¹, isso se deve ao fato da estrutura deste polimorfo ser mais densa e lamelar. Os resultados de adsorção/dessorção de N₂, estão resumidos na Tabela 5.6.

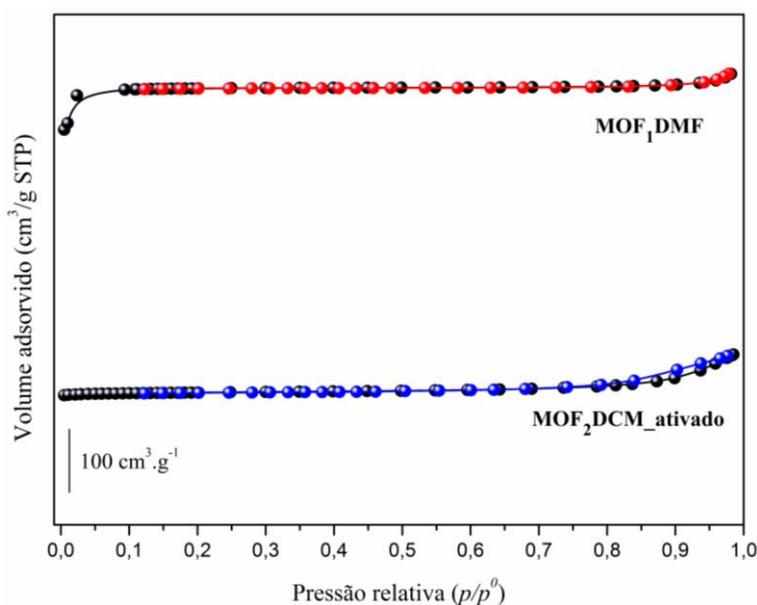


Figura 5.11 - Isotermas de adsorção-dessorção dos polimorfos metal-orgânicos **MOF₁DMF** e **MOF₂DCM**. As curvas pretas representam a adsorção enquanto as coloridas representam as curvas de dessorção.

5.4.4 Análise elementar (CHN)/Absorção atômica (AAS)

A análise elementar dos materiais metal-orgânicos (MOFs), combinada com a análise de espectroscopia de absorção atômica (AAS), são duas técnicas de caracterização utilizadas neste estudo para determinar o percentual orgânico, quantificando o teor de níquel atribuído aos *clusters* metálicos presentes nestes materiais, dados apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 - Propriedades físicas e químicas dos materiais metal-orgânicos (MOFs), **MOF₁DMF** e **MOF₂DCM**.

Sample	A _{BET} (m ² .g ⁻¹) ^a	Volume de microporos (cm ³ .g ⁻¹)	CHN (%) ^b	Percentual de níquel (%) ^c	Quantidade de níquel (μmol/g) ^c
MOF₁DMF	1710	0,66	C(45,6)	11,7	1994,89
			H(5,3)		
			N(9,6)		
MOF₂DCM	27	0,1	C(38,7)	14	2393,5
			H(4,2)		
			N(4,9)		

^a Area específica obtida pelo método BET; ^b Análise Elementar dos materiais metal-orgânicos; ^c percentual de níquel presente nos “nós” metálicos das estruturas dos polimorfos **MOF₁DMF** e **MOF₂DCM**, valores obtidos por absorção atômica.

Com a análise de absorção atômica, descobriu-se o percentual de níquel presente em cada polimorfo metal-orgânico, como observado na Tabela 5.6. Com estes percentuais (11,7% e 14,05%), calcula-se a quantidade de níquel em mols para cada polimorfo, ou seja, os **MOF₁DMF** e **MOF₂DCM** apresentaram 1994,89 μmol/g de Ni e 2393,5 μmol/g de Ni, respectivamente. A partir destas quantidades em mols/g foi possível calcular as quantidades de material para a realização dos testes catalíticos de oligomerização do eteno em meio heterogêneo.

5.4.5 Ressonância magnética nuclear (RMN ¹³C)

A análise de ressonância magnética nuclear (RMN ¹³C) de líquidos, foi realizada para ambos os polimorfos estudados neste trabalho (**MOF₁DMF** e **MOF₂DCM**), com seus espectros observados na Figura 5.12. Para a realização de RMN ¹³C de líquidos, foi necessária a realização de uma extração utilizando uma solução de 1 mol·L⁻¹ de NaOH em água deuterada (D₂O) por 12h, após decorrido este período o sobrenadante é coletado com o auxílio de uma pipeta Pasteur e transferido para um tubo de RMN de 5 mm¹⁵¹.

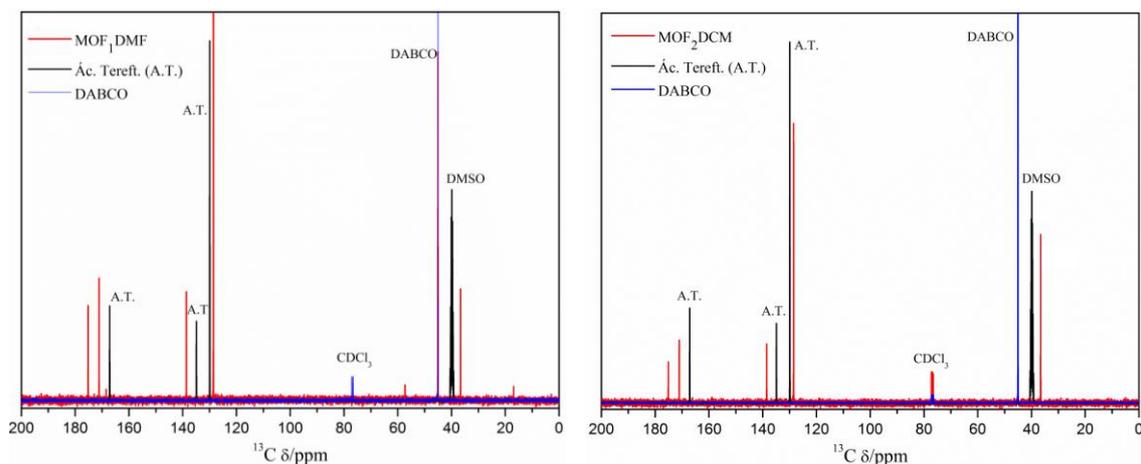


Figura 5.12 – Espectros de RMN de líquidos ^{13}C dos materiais metal-orgânicos **MOF₁DMF** (esquerda) e **MOF₂DCM** (direita).

A partir dos espectros de RMN dos materiais metal-orgânicos, podemos realizar a comparação entre a parte orgânica dos MOFs extraídas e compará-las com os RMN de ^{13}C dos reagentes utilizados nas sínteses dos MOFs (ácido tereftálico e DABCO). Com isso, observa-se deslocamentos químicos dos produtos (MOFs) similares aos deslocamentos químicos dos seus reagentes. Em 39 ppm, podemos observar a presença de um deslocamento químico referente a presença de um deslocamento químico para os carbonos presença na estrutura do DMF, solvente utilizado na síntese deste materiais metal-orgânicos.

5.4.6 Espectroscopia de Infravermelho (IV-ATR)

Os materiais metal-orgânicos (MOFs) estudados neste trabalho, foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho com ATR acoplado, podendo ser observados os espectros para os polimorfos **MOF₁DMF**, **MOF₂DCM_ñ ativado** e **MOF₂DCM_ativado**, como também para o ácido tereftálico e para o DABCO na Figura 5.13.

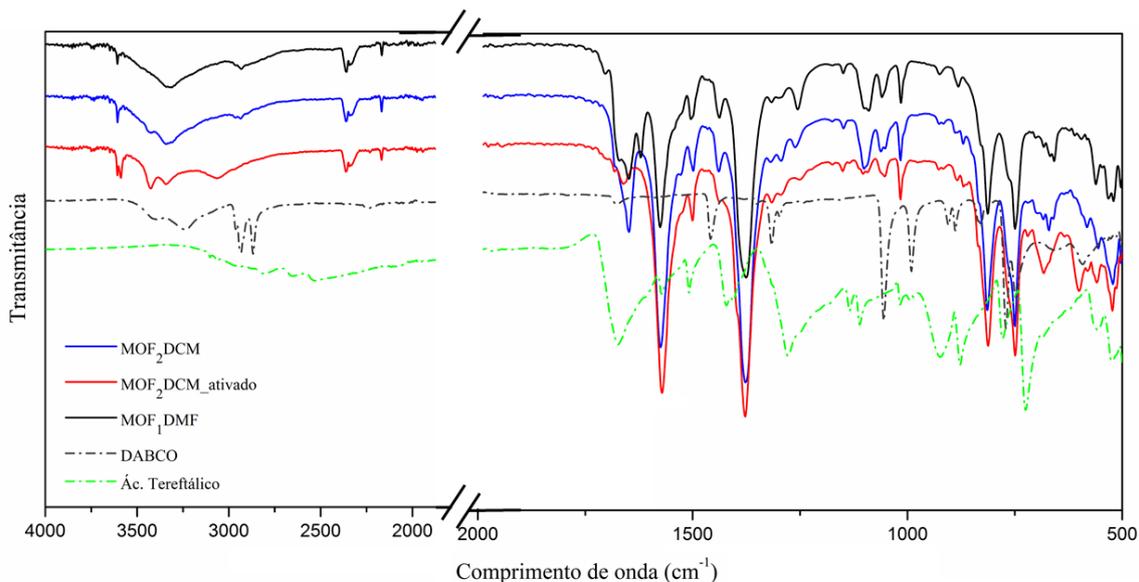


Figura 5.13 - Espectros de infravermelho para os polimorfos metal-orgânicos **MOF₁DMF**, **MOF₂DCM_não ativado** e **MOF₂DCM_ativado**.

Ambos os espectros dos polimorfos estudados exibem bandas largas na região entre 3600 e 3100 cm^{-1} , devidas às vibrações $\nu(\text{O-H})$ das moléculas de água descoordenadas envolvidas em ligações fracas de hidrogênio. Bandas alifáticas fracas $\nu(\text{C-H})$ são observadas em $2950\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$. Para ambos os compostos, as bandas de alongamento (C-H) referente as ligações aromáticas, não puderam ser observadas devido à sobreposição com as bandas alargadas O-H. As bandas em $810 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ e $750 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ são características e correspondem à vibrações $\gamma(\text{C-H})$ e $\delta(\text{C-C})$ pertencente ao 1,4-BDC (ácido tereftálico), respectivamente¹⁶⁸. As bandas em $1090 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ e $1055 \pm 5\text{ cm}^{-1}$ caracterizam às vibrações $\nu_{\text{as}}(\text{C-N})$ e $\nu_{\text{s}}(\text{C-N})$ referentes ao DABCO¹⁶⁹. Em ambos os espectros, existe a presença de bandas fortes em $1670\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ e $1400\text{-}1350\text{ cm}^{-1}$, as quais podem ser atribuídas às vibrações $\nu_{\text{as}}(\text{C-O})$ e $\nu_{\text{s}}(\text{C-O})$ dos grupos $-\text{COO}^-$. Em torno de 1680 cm^{-1} foi detectada uma banda vibracional $\nu(\text{C=O})$ referente a presença de moléculas de DMF.

5.4.7 Análise termogravimétrica (TGA-DTG)

Os materiais metal-orgânicos estudados neste trabalho também foram submetidos a análise termogravimétrica, com o intuito de quantificar a presença de material orgânico através da perda de massa. Os gráficos demonstrando as perdas de massa para cada polimorfo, podem ser observados na Figura 5.14.

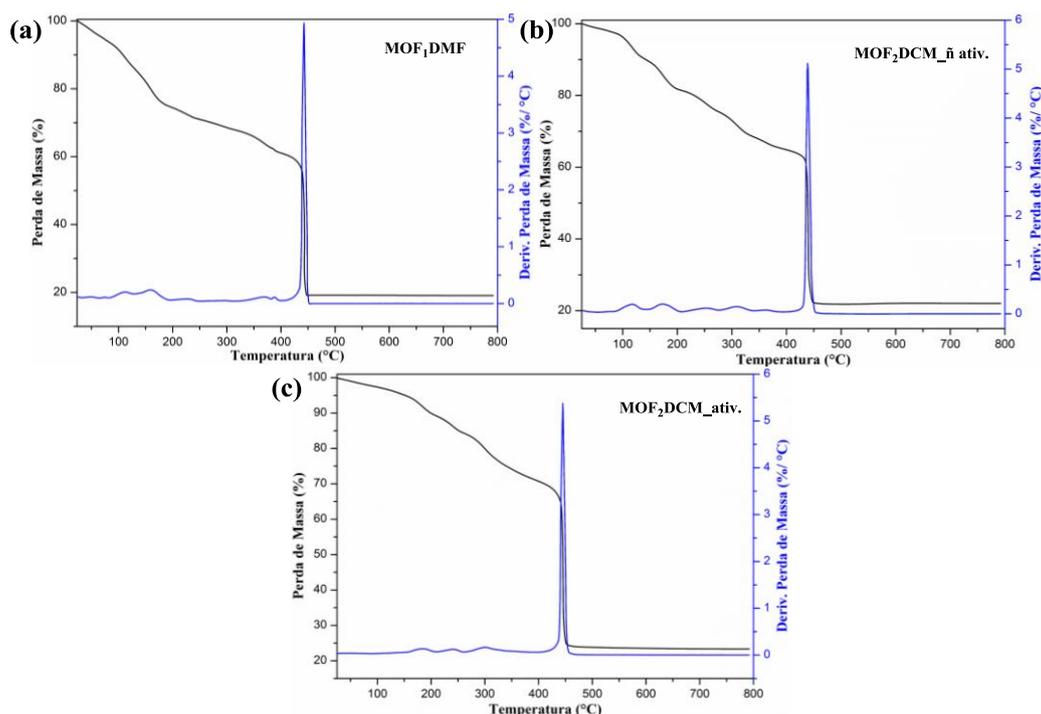


Figura 5.14 – Perfis das análises de TGA e DTG para os materiais metal-orgânicos (MOFs). (a) **MOF₁DMF**, (b) **MOF₂DCM_{nã} ativ.** e (c) **MOF₂DCM_{ativ.}**

As curvas das análises térmicas para os materiais metal-orgânicos mostram três estágios de perda de massa em função do aumento de temperatura, respectivamente, descritas a seguir:

Para o polimorfo **MOF₁DMF**, entre as temperaturas de 25 a 250 °C, a perda de massa está associada à dessorção de moléculas de H₂O e DMF adsorvidas na superfície externa e na remoção destas moléculas ocluídas nos poros ocorrida em duas etapas, gerando um percentual de perda de 36%. As perdas de massa mais substanciais ocorrem entre 390 e 450 °C, atribuídas à decomposição/dessorção de moléculas dos ligantes, 2 mol de moléculas de ácido tereftálico (BDC) e 1 mol de moléculas de DABCO, com um percentual de perda de massa de 50,1%. Acima destas temperaturas o material residual é referente a NiO.

Para o **MOF₂DCM**, esta estrutura polimórfica, observa-se duas etapas de perda de massa, a primeira devido à dessorção duas moléculas de H₂O entre 25 e 200 °C (9,8%), enquanto a segunda perda de massa entre 200 e 350 °C corresponde a dessorção de 1 mol de molécula de DMF (34,6%). Entre 350 e 450 °C, é atribuída à decomposição/dessorção completa de moléculas dos ligantes BDC e DABCO (44%). Acima destas temperaturas o material residual é referente a NiO.

Para **MOF₂DCM_{ativ}**, mediante o tratamento de ativação realizado neste material (72h/100 °C), qualquer presença de H₂O foi desorvida, porém entre 150 a 250 °C é possível ver a presença de perda de massa referente a moléculas de DMF (solvente). A perda de massa mais significativa ocorre entre 350 e 450 °C, correspondente a decomposição/dessorção das moléculas dos ligante (ác. terftálico e DABCO), acima destas temperaturas o material residual é composto por NiO.

5.4.8 Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)

Como já mencionado anteriormente, a XAS é uma técnica elemento-específica poderosa na caracterização de centros metálicos em diferentes matrizes, sendo a análise da parte XANES do espectro muito utilizada qualitativamente para obtenção da “impressão digital” do composto em estudo. A comparação com espectros de padrões de estados de oxidação e estruturas conhecidas é o primeiro passo na análise. Os espectros XANES normalizados para os MOFs estudados assim como os dos padrões NiO e Ni⁰ estão representados na Figura 5.15a. É possível observar que os MOFs possuem a forma do espectro completamente distinta à dos compostos de referência, o que, em primeira análise, indica que o metal está inserido em um composto estruturalmente diferente aos dos padrões. Da mesma forma que para o complexo Ni-β-diimina (seção 5.1.4), os centros de Ni nos MOFs apresentam estado de oxidação 2+ devido a posição da borda de absorção (maior energia em relação ao Ni⁰ e similar ao NiO) e, apesar de serem redes metal-orgânicas com estrutura cristalina distinta, possuem praticamente o mesmo espectro XANES, o que aponta para um entorno químico muito similar ao redor do Ni. Mais indícios sobre a coordenação das espécies de Ni podem ser obtidas pela análise do pré-pico, observado entre 8330-8340 eV e que, no caso das amostras **MOF₁DMF** e **MOF₂DCM**, possuem a mesma intensidade que o NiO, sugerindo que o Ni nos MOFs está em geometria octaédrica.

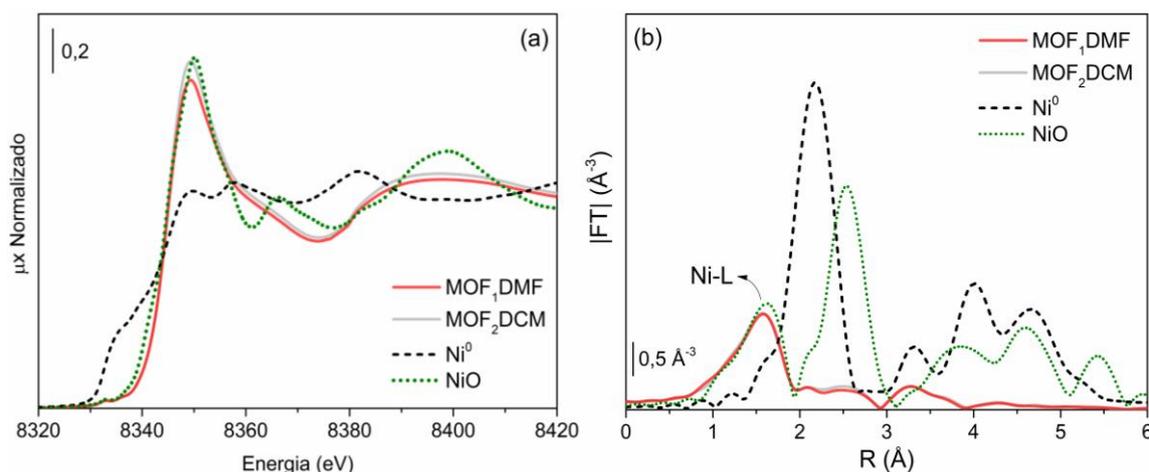


Figura 5.15 - Espectros XANES normalizados medidos na borda K do Ni (a) e $|FT|$ do sinal EXAFS para os MOFs estudados.

Mais detalhes sobre a coordenação do Ni nos MOFs foram obtidos pela análise da região EXAFS e os espectros estão representados na Figura 5.15b. Analisando os espectros dos MOFs é possível observar um pico centrado em $1,57 \text{ \AA}$, relativo à primeira esfera de coordenação do Ni, ligação Ni-L (L = C, N ou O). Esse pico está ligeiramente deslocado para distâncias menores em relação ao pico da primeira esfera de coordenação do NiO (com número de coordenação Ni-O = 6), porém são muito similares em intensidade, o que confirma a discussão quanto a intensidade do pré-pico nos espectros XANES. A análise quantitativa da região EXAFS foi realizada e está resumida na Tabela 5.7 abaixo.

Tabela 5.7 - Resumo da análise de EXAFS dos espectros dos MOFs e padrão de NiO.^a

Amostra	NC_{Ni-L}	$R_{Ni-L} (\text{\AA})$	$\sigma^2 (\text{\AA}^2)$	Fator R
NiO	6	$2,067 \pm 0,014$	$0,0046 \pm 0,0019$	0,0114
MOF ₁ DMF	$5,7 \pm 0,5$	$2,055 \pm 0,008$	$0,0077 \pm 0,0010$	0,0013
MOF ₁ DMF pós-reação	$5,0 \pm 0,4$	$2,059 \pm 0,009$		0,0203
MOF ₂ DCM	$5,8 \pm 0,5$	$2,060 \pm 0,008$		0,0037

^aUm corefinamento dos espectros foi realizado, fixando um valor de σ^2 para as amostras de MOF. Os ajustes foram realizados na primeira esfera de coordenação ($\Delta R = 1,0-2,0 \text{ \AA}$) sobre o sinal EXAFS $\chi(k)$ obtido com peso k^2 no intervalo de $\Delta k = 2,5-12,5 \text{ \AA}^{-1}$ ($2,5-11,0 \text{ \AA}^{-1}$ para a amostra MOF₁DMF pós-reação). $S_0^2 = 0,8$ (obtido a partir do Ni⁰) e $\Delta E_0 = -3 \text{ eV}$.

Os resultados de EXAFS indicam que o número de coordenação médio do Ni ($NC = 5-6$) está de acordo com os dados cristalográficos dos MOFs¹⁴⁸. O metal na estrutura tipo *paddle-wheel* do MOF₁DMF se encontra pentacoordenado com quatro moléculas de ácido tereftálico com distância Ni-O de $1,966 \text{ \AA}$ e uma molécula de

DABCO com distância Ni-N igual a 2,052 Å. Uma sexta molécula de solvente coordenada ao Ni não pode ser descartada devido ao número de coordenação ser muito parecido ao do Ni no **MOF₂DCM**, que é de fato hexacoordenado. A presença do outro átomo de Ni adjacente na primeira esfera de coordenação não pode ser descartada, porém é pouco provável devido à distância Ni-Ni ser maior e o espalhamento (*scattering*) do Ni contribuir mais para o sinal EXAFS (e conseqüentemente resultaria em mudanças na transformada de Fourier). Já o **MOF₂DCM**, o qual não possui unidades *paddel-wheel*, é formado por unidades NiO₄N₂, sendo que os quatro átomos de oxigênio (provenientes das moléculas de ácido tereftálico) possuem distâncias Ni-O de 1,836 e 2,096 Å e dois nitrogênios da molécula de DABCO com distância Ni-N igual a 2,182 Å.

É importante destacar que o EXAFS, assim como outras técnicas que utilizam raios X, não possibilita a discriminação de átomos vizinhos com números atômicos muito similares e, por ser uma técnica *bulk*, fornece valores de número de coordenação e distância metal-ligante que são o resultado da média dos números de coordenação e distâncias do metal com a vizinhança¹⁷⁰.

A Figura 5.16a apresenta os espectros XANES normalizados do **MOF₁DMF** antes e após a reação de oligomerização de eteno. É possível observar que ocorre uma mudança no espectro do precursor catalítico pós-reação, indicando uma modificação estrutural/eletrônica nos centros de Ni. O espectro da amostra obtido pós-reação não pode ser atribuído somente a uma espécie metálica visto que apresenta características similares às observadas no espectro do MOF puro e também do óxido de níquel. Primeiramente, ocorre o aparecimento de um segundo pré-pico (marcado com um * no *inset* da Figura 5.16a), ausente no **MOF₁DMF**, característico de transições eletrônicas que são permitidas somente quando ocorre hibridização de orbitais d do metal com orbitais p do ligante em sítios não centrossimétricos¹⁷¹. Por outro lado, observa-se que a segunda oscilação em 8366 eV presente para o NiO (ver seta na Figura 5.16a), se torna evidente também no espectro da amostra pós-reação, porém com menor intensidade. Essa diminuição na intensidade das oscilações no XAS ocorre quando óxidos de metais de transição e nanopartículas metálicas estão na escala (sub)nanométrica¹⁷¹. A mudança estrutural da amostra pós-reação pode ser ainda verificada pela diminuição do NC_{Ni-L} de ~6 para 5 (Tabela 5.7) e respectivo achatamento do pico referente a primeira esfera de coordenação na Figura 5.16b.

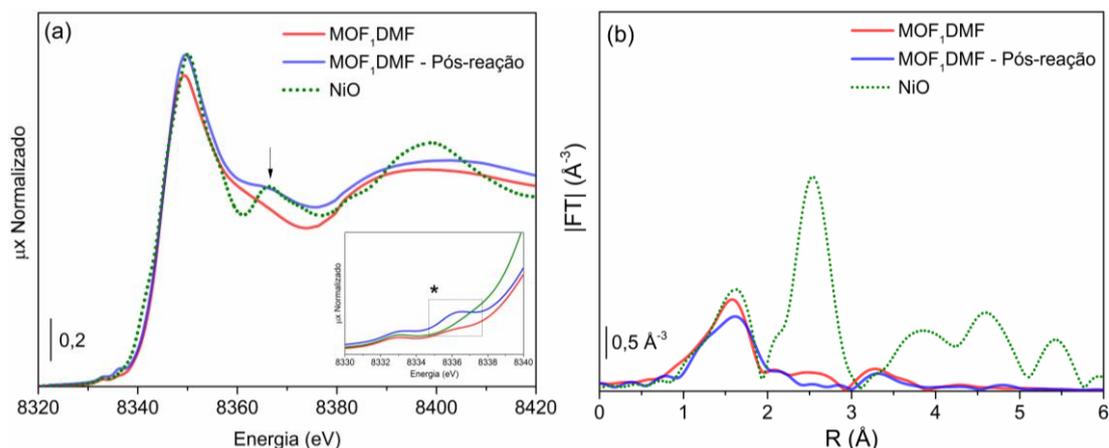


Figura 5.16 Espectros XANES normalizados medidos na borda K do Ni (a) e $|FT|$ do sinal EXAFS para o **MOF₁DMF** antes e após reação de oligomerização de eteno.

Uma das maneiras de obter a porcentagem de um determinado composto em uma amostra através de espectros XANES é pela análise de combinações lineares utilizando espectros de compostos de referência possivelmente presentes na amostra a ser estudada. Considerando que nanopartículas ou clusters de óxido de Ni são formados na amostra do **MOF₁DMF** após a reação catalítica e realizando combinações lineares entre o espectro inicial (**MOF₁DMF**) e do NiO *bulk* (Figura 5.17) obtém-se que a amostra pós-reação é composta de aproximadamente 80% MOF e 20% NiO. Porém, é preciso considerar que para um ajuste perfeito as referências utilizadas precisam ser representativas do que existe de fato na amostra. Por exemplo, a utilização de um padrão com cristalinidade elevada (como utilizado aqui) pode não ser ideal para o ajuste de uma amostra de clusters.

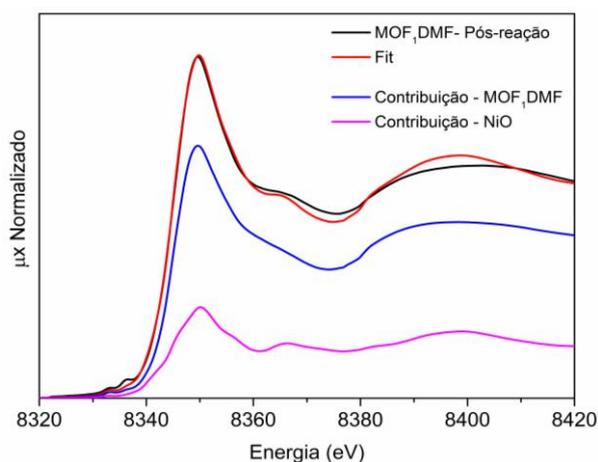


Figura 5.17 - Espectro XANES normalizado da amostra **MOF₁DMF** pós-reação e análise de combinação linear entre o MOF precursor e o padrão de NiO.

5.5 Reações de Oligomerização utilizando os MOFs

Os polimorfos metal-orgânicos **MOF₁DMF** e **MOF₂DCM** foram empregados como catalisadores em reações de oligomerização do eteno em meio heterogêneo. Todas as reações foram realizadas com controle de temperatura a 10 °C e empregando 15 bar de pressão de eteno, variando as relações molares Al/Ni (50, 100 e 200). Os resultados das reações de oligomerização são mostrados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 - Resultados das reações de oligomerização do eteno em meio heterogêneo, empregando como catalisadores os materiais metal-orgânicos (MOFs).

Entrada	Amostra	Razão Al/Ni	TOF (h ⁻¹)	Sc ₄ (%)	S α -c ₄ (%)	Sc _{4-2-trans} (%)	Sc _{4-2-cis} (%)
1		50	2182	58	96	3	1
2	MOF₁DMF	100	106430	100	31	43	26
3		200	132821	100	34	40	26
4		50	13	100	100	-	-
5	MOF₂DCM_ñ ativ.	100	365	100	100	-	-
6		200	845	100	100	-	-
7		50	451	57	98	1	1
8	MOF₂DCM_ativ. 24h/100 °C	100	974	75	98	1	1
9		200	4038	92	79	20	1
10		50	5187	52	96	2	2
11	MOF₂DCM_ativ. 72h/100 °C	100	6643	100	95	3	2
12		200	125143	100	33	41	26
13	BRANCO* MOF₁DMF	-	-	-	-	-	-
14	BRANCO* MOF₂DCM_ativ. (72h/100 °C)	-	-	-	-	-	-

Catalisador: 20 μ mol, Pressão: 15 bar, T= 10 °C, Tempo= 30 min, Solvente = tolueno (60 mL), cocatalisador = EASC. * Testes catalíticos do BRANCO: 20 μ mol (catalisador), Pressão: 15 bar, T= 10 °C, Tempo= 30 min, Solvente = tolueno (60 mL).

Nas entradas 1 a 3 (Tabela 5.8), são apresentados os resultados para o polimorfo metal-orgânico **MOF₁DMF** em meio heterogêneo. Este polimorfo foi testado em diferentes razões Al/Ni (50 a 200). Estas razões Al/Ni mostram um aumento na atividade catalítica com um aumento na razão molar Al/Ni, possivelmente devido ao aumento de espécies ativas disponíveis no meio da reação, apresentando uma seletividade de 100% para butenos (C₄), com uma variação na composição desta seletividade de 34% para buteno-1 (α -C₄), 40% para buteno-2-trans e 26% para buteno-2-cis. Essa isomerização do buteno-1 a buteno-2-trans, pode ser um indicativo da presença de sítios metálicos coordenados insaturados que podem vir a ter influência na seletividade, indicando está maior presença de buteno-2-trans, entre os produtos¹⁷².

Nas entradas 4 a 12, são apresentados os resultados para o polimorfo metal-orgânico **MOF₂DCM** (Tabela 5.8). Nas entradas de 4 a 6, este MOF, sem a realização de uma ativação via tratamento térmico ou qualquer outro tipo de ativação, é testado para reações de oligomerização do eteno em diferentes razões Al/Ni (50 a 200). Aqui o poliformo **MOF₂DCM_ñ ativ.** demonstrou um aumento da atividade catalítica com um aumento da razão molar Al/Ni e seletividade de 100% para butenos (buteno-1), porém em comparação ao **MOF₁DMF**, apresentou uma atividade catalítica muito menor. Possivelmente esta baixa atividade catalítica se deve a estrutura mais densa e lamelar deste polimorfo, mas também pela presença de moléculas de H₂O e DMF ainda presentes nos poros deste material, o que impedem o acesso do substrato ao centro metálico presente nos “nós” de material metal-orgânico. Com isso, como descrito nas entradas 7 a 9 (Tabela 5.8), realizou-se uma ativação térmica por 24h a 100 °C, para este polimorfo **MOF₂DCM_ativ. (100 °C/24h)**¹⁷³. Quando este material foi pré-ativado foi submetido aos testes catalíticos de oligomerização do eteno, com a variação da razão molar Al/Ni (50 a 200) pode ser observado uma elevação na atividade catalítica com o aumento na razão molar Al/Ni. A seletividade observada foi de 92% para butenos, com 79% para buteno-1 e 20% para buteno-2-trans. Essa maior atividade catalítica, se deve possivelmente a liberação parcial dos centros metálicos de níquel com a dessorção de moléculas coordenantes de H₂O e DMF, permitindo o acesso parcial do substrato ao centro ativo.

A partir destes resultados observados nas entradas 7 a 9 (Tabela 5.8), realizou-se o mesmo tratamento de ativação térmica, mas por 72h à 100 °C, para o polimorfo **MOF₂DCM_ativ (72h/100 °C)** e este foi aplicado em testes catalíticos de oligomerização do eteno¹⁷³. Os resultados desta nova ativação podem ser observados

nas entradas 10 a 12 (Tabela 5.8), onde também foram variadas a razão molar Al/Ni (50 a 200). Os resultados demonstraram um aumento na atividade catalítica ainda mais significativo que o observado anteriormente. Este catalisador apresentou uma atividade com valor de TOF igual a 125143 h^{-1} (entrada 12), com uma seletividade de 100% para butenos, com 33% para buteno-1(α -C₄), 41% para buteno-2-trans e 26% para buteno-2-cis. Estes resultados indicam uma ativação térmica completa, permitindo a dessorção total das moléculas de H₂O e DMF que estavam presentes nos poros deste polimorfo, permitindo o acesso do substrato aos centros metálicos do catalisador.

Nas entradas 13 e 14 (Tabela 5.8), é apresentado os testes catalíticos empregando os dois polimorfos estudados neste trabalho (**MOF₁DMF** e **MOF₂DCM**) sem a adição de EASC. Para ambos os polimorfos, não houve a formação de produtos, com isso, presumi-se a necessidade da presença de um cocatalisador (ex.: EASC)¹⁴³ para que estes materiais metal-orgânicos sejam ativos nestas condições testadas, para oligomerização do eteno.

Em comparação entre estes dois polimorfos metal-orgânicos (**MOF₁DMF** e **MOF₂DCM_ativ (72h/100 °C)**), entradas 3 e 12 (Tabela 5.8), pode ser observado que ambos apresentam atividades catalíticas similares 132821 h^{-1} e 125142 h^{-1} , respectivamente, e ambos apresentam mesmas seletividades para butenos (100%), demonstrando serem excelente catalisadores para oligomerização/dimerização do eteno. Possivelmente esta atividade catalítica superior observada para o polimorfo **MOF₁DMF**, se dá pela presença de espécies de Ni com unidades secundárias de construção (SBUs) em formato *paddle-wheel*, visto que a acessibilidade dos sítios metálicos em compostos com a presença destas unidades dependem da natureza e do tamanho das unidades inorgânicas baseados em Ni⁺². A presença destas unidades, fornecem um impedimento estérico menor e, portanto, podem melhorar as interações entre o substrato e os centros metálicos ativos¹⁴⁸.

Na Figura 5.18 é apresentado um *overview* (visão geral) demonstrando nos testes catalíticos envolvendo estes materiais metal-orgânicos.

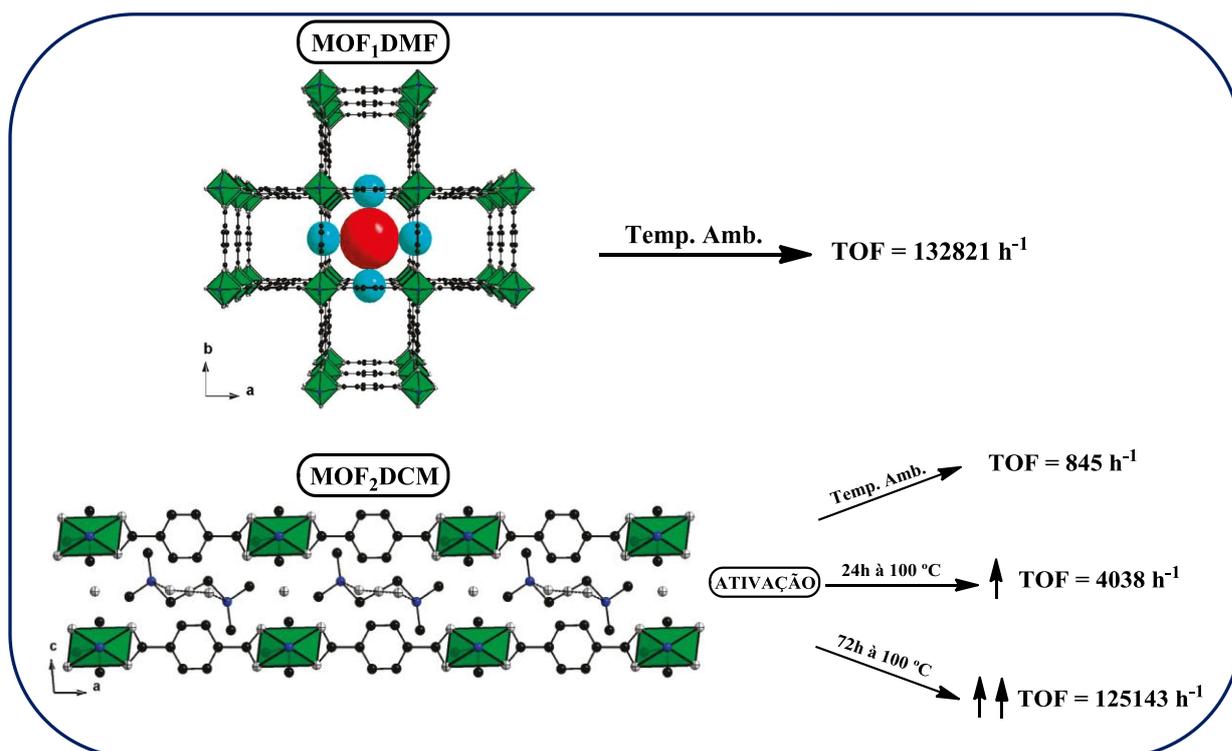


Figura 5.18 – Visão geral dos resultados dos testes catalíticos de oligomerização do eteno.

5.5.1 Teste de lixiviação

Os testes de lixiviação para estes materiais polimorfos metal-orgânicos MOF₁DMF e MOF₂DCM, foram realizados conforme metodologia descrita anteriormente na seção experimental. Seus resultados estão descritos na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 – Resultados dos testes de lixiviação para o materiais metal-orgânicos MOF₁DMF e MOF₂DCM.

Entradas	Amostras	Razão Al/Ni	TOF (h ⁻¹)	Sc ₄ (%)	Sα-c ₄ (%)	Sc _{4-2-trans} (%)	Sc _{4-2-cis} (%)
1	MOF ₁ DMF	200	25536	100	84	9	7
2	MOF ₂ DCM_ativ. (72h/100 °C)	200	6500	100	94	4	2

Catalisador: 20 μmol, Pressão: 15 bar, T= 10 °C, Tempo= 30 min, Solvente = tolueno (60 mL), cocatalisador = EASC.

A partir dos resultados dos testes de lixiviação obtidos para os materiais polimorfos metal-orgânicos, descritos na Tabela 5.9, pode ser observado que o **MOF₁DMF** apresentou uma atividade catalítica de 25536 h⁻¹ e uma seletividade de 100% para butenos, mas especificamente 84% para buteno-1 (α -C₄). Em comparação ao seu desempenho original, observado na Tabela 5.8 (entrada 3), caracteriza-se com valores muito menores, cerca de 80% menos ativo, indicando que este catalisador apresenta baixa lixiviação para o meio (solvente). O que possivelmente pode estar acontecendo é que pelo tamanho de partícula ou pela densidade de sua estrutura apresentada por este polimorfo, lixivie parcialmente para o meio.

Para o material metal-orgânico **MOF₂DCM** (Tabela 5.9), após o teste de lixiviação, apresentou uma atividade catalítica com TOF igual 6500 h⁻¹ com seletividade de 100% para butenos e com 95% destes produtos para buteno-1 (α -C₄). Em comparação com seu desempenho apresentado na Tabela 5.8 (entrada 12), este catalisador apresentou uma atividade muito menor (cerca de 95% menos ativo), apresentando um aumento significativo na seletividade para buteno-1 (α -C₄). A partir destes valores de TOF, este catalisador apresentou muito baixa taxa de lixiviação.

Comparando os dois materiais metal-orgânicos aqui testados, essa diferença em suas atividades catalíticas no sobrenadante do teste de lixiviação, possivelmente está atrelada as diferenças de estrutura destes polimorfos, o **MOF₂DCM** por ser um material com estrutura mais densa, dificulta a sua lixiviação para o meio.

5.5.2 Testes de reciclo

Os materiais metal-orgânicos estudados neste trabalho foram submetidos a testes de reciclo em reações de oligomerização do eteno. Na Figura 5.19 estão apresentados os resultados destes testes para os polimorfos **MOF₁DMF** e **MOF₂DCM** (ativado termicamente por 72h/100 °C). É importante ressaltar que a diferença nos valores de atividade observados, quando comparados aos demais testes catalíticos apresentados na Tabela 5.8, deve-se a mudança nas condições de reação (pressão de eteno e tipo de agitação), previamente descritas na sessão experimental. Após cada reação, foi retirada uma alíquota que foi analisada por cromatografia gasosa (CG).

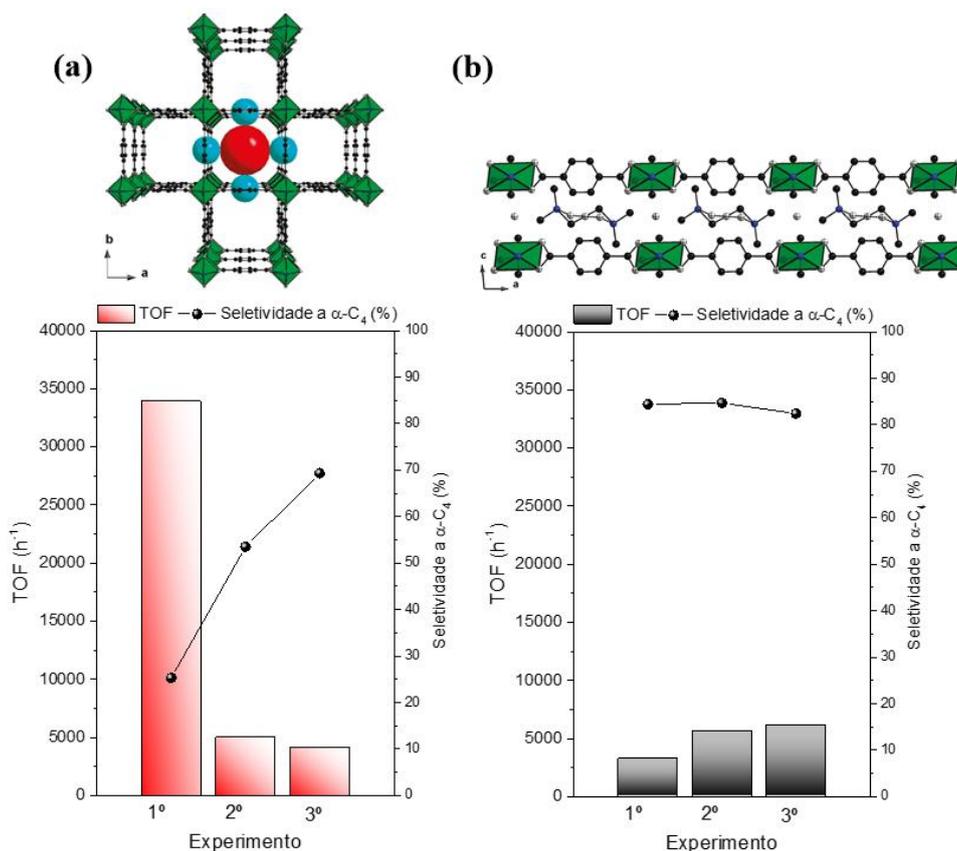


Figura 5.19 - Resultados dos testes de reciclo para os materiais metal-orgânicos **MOF₁DMF** (a) e **MOF₂DCM** (b). Condições de reação: n_{Ni} : 20 μ mol, razão Al/Ni: 200, tempo de reação: 0,5 h, cocatalisador: EASC, pressão de eteno: 5 bar, solvente: tolueno.

Quando os materiais metal-orgânicos foram submetidos aos testes de reciclo, observou-se, após a primeira reação para o polimorfo **MOF₁DMF** (a) uma diminuição na atividade catalítica de ca. 85% para o 1º reciclo e de 87% para o 2º reciclo, porém com essa diminuição da atividade catalítica de um experimento para o outro, houve um aumento substancial na seletividade para α -C₄. Para o polimorfo **MOF₂DCM** (b) (ativado por 72h/100 °C), diferente do polimorfo **MOF₁**, após a primeira reação foi observado um aumento na atividade catalítica de ca. 42% para o 1º reciclo e de 47% para 2º reciclo, acompanhada por uma seletividade para α -C₄ constante, em média de 84%.

Com relação a diminuição da atividade catalítica observada para o polimorfo metal-orgânico **MOF₁DMF**, possivelmente pode estar relacionada à uma desativação das espécies cataliticamente ativas pelo possível excesso de cocatalisador (EASC) no meio reacional, uma vez que a cada experimento é repostado para realização das próximas

corridas de reação. Para o polimorfo metal-orgânico **MOF₂DCM** (ativado 72h/100 °C), esse aumento na atividade catalítica, possivelmente pode estar atrelado com a substituição do cocatalisador (EASC) a cada experimento, ocorrendo uma possível ativação constante dos centros metálicos deste polimorfo, uma vez que a estrutura deste polimorfo é mais densa e menos porosa, o que possivelmente dificulta o acesso do cocatalisador e do substrato aos centros metálicos de níquel.

Quanto às reações realizadas a 15 bar, as atividades catalíticas observadas para os polimorfos metal-orgânicos **MOF₁DMF** e **MOF₂DCM** (ativado 72h/100 °C) com razão Al/Ni = 200 (Tabela 5.8, entradas 3 e 12), apresentaram valores de TOF com pouca diferença, igual a 132821 h⁻¹ e 125143 h⁻¹, respectivamente (~ 5%). Estes fatos apontam que a pressão do eteno tem um efeito significativo com relação a atividade catalítica, uma vez que todos os outros parâmetros testados são os mesmos.

Apesar desta diminuição da atividade catalítica nos testes de reciclo (devido à pressão de eteno e o tipo de agitação) em relação as atividades observadas na Tabela 5.8, estes materiais metal-orgânicos apresentam características muito promissoras na catalise heterogênea, permitindo a obtenção de altos valores de TOF e alta seletividade para butenos. Outra característica que coloca em destaque estes materiais é a sua habilidade em serem reutilizados em reações de oligomerização do eteno por pelo menos dois reciclos, características muito atrativas do ponto de vista industrial¹³⁸.

5.6 Ni(NPh)₂(ACF)/Ni(NEt₂)₂(ACF)/Ni(NPhOH)₂(ACF) vs Materiais metal-orgânicos (MOF₁DMF-MOF₂DCM)

Realizando uma comparação entre os precursores catalíticos **Ni(NPh)₂(ACF)**, **Ni(NEt₂)₂(ACF)** e **Ni(NPhOH)₂(ACF)**, ancorados as fibras de carvão ativado e os materiais metal-orgânicos **MOF₁DMF** e **MOF₂DCM**, todos aplicados em testes catalíticos em sistemas heterogêneos.

A diferença na atividade catalítica apresentada para os precursores catalíticos α - e β -diimina(Ni) ancorados as fibras de carvão ativado, se deve ao impedimento estérico oferecido pela morfologia do suporte e grupos funcionais presentes em sua superfície dificultando assim, o acesso do substrato e até consumo parcial do mesmo explicando estes menores valores de TOF e seletividades. Por outro lado, podemos observar uma grande vantagem dos materiais metal-orgânicos na atividade catalítica, bem como na seletividade para buteno (C₄), muito devido ao menor impedimento dos centros

metálicos presentes nos MOFs, permitindo assim maior acesso do substrato a estes centros e assim favorecendo maior número de espécies ativas no meio reacional, dessa maneira explicando sua maior eficácia em reações de oligomerização do eteno em um sistema heterogêneo.

6. CONCLUSÕES

Este trabalho de tese de doutorado foi desenvolvido com a finalidade de estudar o potencial e os efeitos das fibras de carvão ativado (ACF) como suportes e a influência na sua utilização em reações catalíticas de oligomerização do eteno, suportando catalisadores de níquel contendo ligantes do tipo α - e β - diimina. Foram sintetizados novos complexos de níquel-diiminas/suportes. Os materiais foram caracterizados preliminarmente e depois aplicados em reações de oligomerização do eteno. Os complexos β -diiminas e α -diimina foram testados em um primeiro momento em meio homogêneo e em meio heterogêneo após serem ancorados as fibras de carvões ativado (ACF), em ambas as situações, as reações catalíticas foram ativas e seletivas para α -olefinas.

Este trabalho de tese, também focou na síntese e caracterização de materiais metal-orgânico com níquel em sua estrutura (Ni-MOFs), com o intuito de verificar sua eficácia na aplicação destes materiais em reações de oligomerização do eteno em meio heterogêneo. Os testes catalíticos demonstraram que estes materiais metal-orgânicos são altamente ativos e seletivos para α -olefinas.

O tratamento realizado nas fibras de carvões ativados ACF com peróxido de hidrogênio (H_2O_2), permitiu a modificação da superfície deste material, com a geração de grupos hidroxilas, possibilitando o ancoramento do ligante β -diimina e a obtenção do precursor catalítico no material. O ancoramento é comprovado mediante a realização de análise elementar (CHN). Para o ancoramento dos precursores catalíticos com ligantes α -diimina, foi necessário um tratamento adicional à estas fibras de carvão com trimetilalumínio (TMA), modificando novamente a superfície inserindo grupos $-OAl(CH_3)$, possibilitando desta maneira o ancoramento destes precursores α -diimina. Para ambos os ligantes as quantidades de níquel foram calculadas a partir da espectroscopia de absorção atômica (AAS) para os precursores catalíticos, permitindo assim a sua aplicação em reações de oligomerização do eteno.

Os ligantes β -diimina e α -diimina e seus precursores catalíticos propostos neste trabalho foram sintetizados com sucesso, com bons rendimentos, confirmados pelas técnicas de caracterização apresentadas. A análise da espectroscopia de absorção de raios-X (XAS) para o precursor β -diimina indica que o níquel está presente como Ni^{+2} na geometria tetraédrica, confirmando assim o sucesso da preparação do complexo de Ni. Os precursores catalíticos aplicados nas reações de oligomerização de eteno foram

ativos nas relações molares e nas condições de reação testadas. O precursor β -diimina apresentou elevada seletividade para butenos, acima de 90% para 1-buteno (α -C₄) em todas as reações realizadas. O precursor α -diimina na razão Al/Ni testada, demonstrou também ser ativo, porém apresentou menor atividade e se apresentou altamente seletivo para butenos (100%) e com seletividade de 97% destes produtos para buteno-1 (α -C₄).

Os testes em meio heterogêneo dos complexos ancorados a fibras de carvão ativado ACF para oligomerização de eteno mostraram ser menos ativos que seus análogos em meio homogêneo, mas apresentaram maior seletividade para frações na faixa C₄, exibindo também alta seletividade para α -C₄, acima de 95% para ambos os precursores catalíticos (**Ni(NPh)₂(ACF)** e **Ni(NPhEt₂)₂(ACF)**). O precursor catalítico α -diimina(Ni), ancorado as fibras de carvão ativado (**Ni(NPhOH)₂(ACF)**), mostrou ser mais ativo que seu análogo em meio homogêneo (2750 h⁻¹ vs 386 h⁻¹, respectivamente) e com alta seletividade para butenos (96% para α -C₄). Por meio de testes de reciclo, foram demonstradas a possibilidade de reaproveitamento destes precursores heterogeneizado. Além da diminuição da atividade catalítica quando os catalisadores foram reutilizados, também houve aumento da seletividade para os produtos alvo (α -olefinas).

Os materiais polimorfos metal-orgânicos **MOF₁DMF** e **MOF₂DCM**, propostos neste trabalho de tese, foram sintetizados com sucesso, com bons rendimentos, confirmados pelas técnicas de caracterização apresentadas. A partir dos espectros XANES normalizados para os MOFs estudados é possível observar que os MOFs possuem as formas dos espectros completamente distintas à dos compostos de referência, o que indica que o metal está inserido em um composto estruturalmente diferente aos dos padrões. Os centros de Ni nos MOFs apresentam estado de oxidação 2+, o que pode ser afirmado devido a posição da borda de absorção (maior energia em relação ao Ni⁰ e similar ao NiO) e, apesar de serem polimorfos o **MOF₁DCM** e o **MOF₂DCM**, com redes metal-orgânicas e com estrutura cristalina distintas, possuem praticamente o mesmo espectro XANES, o que aponta para um entorno químico muito similar ao redor do Ni. Outro indício sobre a coordenação das espécies de Ni foram obtidas pela análise do pré-pico, indicando que no caso das amostras **MOF₁DMF** e **MOF₂DCM**, possuem a mesma intensidade que o padrão NiO, sugerindo que o Ni nos MOFs estudados neste trabalho de tese apresentam coordenação com geometria octaédrica.

Através dos espectros XANES normalizados do **MOF₁DMF** antes e após a reação de oligomerização de eteno é possível observar que ocorre uma mudança no espectro do precursor catalítico pós-reação, indicando uma modificação estrutural/eletrônica nos centros de Ni. Considerando que nanopartículas ou clusters (aglomerados) de óxido de Ni são formados na amostra do **MOF₁DMF** após a reação catalítica e realizando combinações lineares entre o espectro inicial (**MOF₁DMF**) e do NiO, pode concluir-se através do espectro de XANES que a amostra pós-reação deste polimorfo é composta de aproximadamente por 80% da estrutura metal-orgânica intacta e 20% composta por NiO.

Estes materiais foram aplicados em reação de oligomerização do eteno, mostrando serem ativos nas relações molares e nas condições de reação testadas. O polimorfo **MOF₁DMF**, mostrou elevada atividade catalítica com alta seletividade para butenos (100%), com 34% (α -C₄) e 40% para buteno-2-trans entre os produtos obtidos. O polimorfo **MOF₂DCM**, em um primeiro momento mostrou ser pouco ativo, porém após a realização de uma ativação térmica por 72h a 100 °C, sua atividade catalítica aumentou significativamente, demonstrando também uma alta seletividade para buteno (100%) e dentro destes produtos, 33% para (α -C₄) e 41% para buteno-2-trans. Nos testes de lixiviação empregados para ambos os polimorfos metal-orgânicos **MOF₁DMF** e **MOF₂DCM**, em comparação aos seus resultados catalíticos, mostraram baixas taxas de lixiviação para o meio reacional, visto que foram muito menos ativos. A partir dos testes de reciclo para estes materiais metal-orgânicos, foram demonstradas a possibilidade de reaproveitamento por pelo menos dois reciclos. Apesar de haver uma diminuição da atividade catalítica para ambos os polimorfos, é observado um aumento na seletividade para buteno-1 (α -C₄), produto de grande interesse em muitos segmentos do meio catalítico.

A partir destes resultados para as fibras de carvão ativado (ACF) conclui-se, que estes materiais são extremamente promissores na sua utilização como suportes para precursores catalíticos do tipo diimina para o emprego em reações catalíticas de oligomerização de olefinas. Os materiais polimorfos metal-orgânicos (**MOF₁DMF** e **MOF₂DCM**) estudados neste trabalho de tese, a partir dos seus resultados apresentados, também demonstraram ser materiais extremamente versáteis e extremamente promissores na sua utilização em reações de oligomerização do eteno, em meio heterogêneo, desempenhando um grande papel no avanço dos estudos no meio catalítico, permitindo assim maior destaque neste trabalho de tese.

7. REFERÊNCIAS

- 1 GREINER, E. O.; BLASOEV, M.; AMAGUCHI, Y. Chemical Economics Handbook, Linear alphaolefins. **IHS**, 2013.
- 2 KERMAGORET, A. et al. Chlorodiethylaluminum supported on silica: A dinuclear aluminum surface species with bridging μ -Cl-ligand as a highly efficient co-catalyst for the Ni-catalyzed dimerization of ethene. **Journal of Catalysis**, v. 313, p. 46-54, 2014.
- 3 BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. Academic press, 2013.
- 4 SHELDON, R. A.; ARENDS, I. W.; LEMPERS, H. E. Activities and stabilities of redox molecular sieve catalysts in liquid phase oxidations. A review. **Collection of Czechoslovak chemical communications**, v. 63, n. 11, p. 1724-1742, 1998.
- 5 WIGHT, A. P.; DAVIS, M. E. Design and Preparation of Organic-Inorganic Hybrid Catalysts. **Chemical Reviews**, v. 102, n. 10, p. 3589-3614, 2002.
- 6 CORMA, A.; GARCÍA, H.; LLABRÉS I XAMENA, F. Engineering metal organic frameworks for heterogeneous catalysis. **Chemical reviews**, v. 110, n. 8, p. 4606-4655, 2010.
- 7 FOLEY, T. D.; PARK, F. **Ethylene production by stream cracking of normal paraffins. 2002, Patent**. US 6: 407.301B1 p.
- 8 JESSE, M. **Global Ethylene Market 2019-2023 | Emergence of Bio-Ethylene to Boost the Market**. Business Wire: Technavio Research 2019.
- 9 MARKETS, R. A. **Global Ethylene Technology Report 2016**. Analysis, Technologies & Forecasts 2016.
- 10 FINIELS, A.; FAJULA, F.; HULEA, V. Nickel-based solid catalysts for ethylene oligomerization – a review. **Catalysis Science & Technology**, v. 4, n. 8, p. 2412-2426, 2014.
- 11 O'CONNOR, C., KOJIMA M. Alkene oligomerization. **Catal. Today**, v. 6, p. 329–349, 1990.
- 12 DEROUANE, E. G. **Catalysts for Fine Chemical Synthesis**. 4. John Wiley & Sons, Ltd: 2006.
- 13 SKUPINSKA, J. Oligomerization of α -olefins to higher oligomers. **Chemical Reviews**, v. 91, n. 4, p. 613-648, 1991.
- 14 KEIM, W. Oligomerization of ethylene to α -olefins: discovery and development of the shell higher olefin process (SHOP). **Angewandte Chemie (International ed. in English)**, v. 52, n. 48, p. 12492-12496, 2013.
- 15 MCGUINNESS, D. S. Olefin Oligomerization via Metallacycles: Dimerization, Trimerization, Tetramerization, and Beyond. **Chemical Reviews**, v. 111, n. 3, p. 2321-2341, 2011.
- 16 WILKE, G. Karl Ziegler—The Last Alchemist. In: (Ed.). **Ziegler Catalysts**: Springer, 1995. p.1-14.

- 17 FISCHER, K. et al. The “nickel effect”. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 12, n. 12, p. 943-953, 1973.
- 18 NATTA, G. **Angew Chem**, v. 76, p. 553-566, 1964.
- 19 NATTA, G. et al. A crystallizable organometallic complex containing titanium and aluminum. **Journal of the American Chemical Society**, v. 79, n. 11, p. 2975-2976, 1957.
- 20 COSSEE, P. Ziegler-Natta catalysis I. Mechanism of polymerization of α -olefins with Ziegler-Natta catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 3, n. 1, p. 80-88, 1964.
- 21 DENGFEI, W. et al. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 8, p. 25-31, 2016.
- 22 CLARK, A. et al. Marlex catalyst systems. **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 48, n. 7, p. 1152-1155, 1956.
- 23 PAUL, H. J.; BANKS, R. L. **Polymerization catalyst and production thereof**: US Patent 2,951,816 1960.
- 24 FANG, Y. et al. Novel SiO₂-supported chromium catalyst bearing new organo-siloxane ligand for ethylene polymerization. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 247, n. 1, p. 240-247, 2006.
- 25 CICMIL, D. et al. Structure–performance relationships of Cr/Ti/SiO₂ catalysts modified with TEAL for oligomerisation of ethylene: tuning the selectivity towards 1-hexene. **Catalysis Science & Technology**, v. 6, n. 3, p. 731-743, 2016.
- 26 GROPPPO, E. et al. The Structure of Active Centers and the Ethylene Polymerization Mechanism on the Cr/SiO₂ Catalyst: A Frontier for the Characterization Methods. **Chemical Reviews**, v. 105, n. 1, p. 115-184, 2005.
- 27 BRESLOW, D. S.; NEWBURG, N. R. Bis-(cyclopentadienyl)-titanium dichloride—alkylaluminum complexes as catalysts for the polymerization of ethylene. **Journal of the American Chemical Society**, v. 79, n. 18, p. 5072-5073, 1957.
- 28 REICHERT, K.; MEYER, K. Zur kinetik der niederdruckpolymerisation von äthylen mit löslichen Ziegler-katalysatoren. **Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 169, n. 1, p. 163-176, 1973.
- 29 LONG, W. P.; BRESLOW, D. S. **Liebigs Ann. Chem.**, v. 8, p. 463-469, 1975.
- 30 ANDERSEN, A. et al. A-Merk, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, and HJ Vollmer. **Angew. Chem., Int. Ed. Engl**, v. 15, p. 630, 1976.
- 31 SINN, H. et al. “Living polymers” on polymerization with extremely productive Ziegler catalysts. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 19, n. 5, p. 390-392, 1980.
- 32 KAMINSKY, W. Highly active metallocene catalysts for olefin polymerization. **Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions**, n. 9, p. 1413-1418, 1998.
- 33 VAN GRIEKEN, R. et al. Ethylene polymerization over supported MAO/(nBuCp)₂ZrCl₂ catalysts: Influence of support properties. **European Polymer Journal**, v. 43, n. 4, p. 1267-1277, 2007.
- 34 ITTEL, S. D.; JOHNSON, L. K.; BROOKHART, M. Late-Metal Catalysts for Ethylene Homo- and Copolymerization. **Chemical Reviews**, v. 100, n. 4, p. 1169-1204, 2000.

- 35 JOHNSON, L. K.; KILLIAN, C. M.; BROOKHART, M. New Pd(II)- and Ni(II)-Based Catalysts for Polymerization of Ethylene and α -Olefins. **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, n. 23, p. 6414-6415, 1995.
- 36 KILLIAN, C. M.; JOHNSON, L. K.; BROOKHART, M. Preparation of Linear α -Olefins Using Cationic Nickel(II) α -Diimine Catalysts. **Organometallics**, v. 16, n. 10, p. 2005-2007, 1997.
- 37 SVEJDA, S. A.; BROOKHART, M. Ethylene Oligomerization and Propylene Dimerization Using Cationic (α -Diimine)nickel(II) Catalysts. **Organometallics**, v. 18, n. 1, p. 65-74, 1999.
- 38 LEATHERMAN, M. D. et al. Mechanistic Studies of Nickel(II) Alkyl Agostic Cations and Alkyl Ethylene Complexes: Investigations of Chain Propagation and Isomerization in (α -diimine)Ni(II)-Catalyzed Ethylene Polymerization. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 10, p. 3068-3081, 2003.
- 39 PARKS, J. E.; HOLM, R. H. Synthesis, solution stereochemistry, and electron delocalization properties of bis(β -iminoamino)nickel(II) complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 7, n. 7, p. 1408-1416, 1968.
- 40 FELDMAN, J. et al. Electrophilic Metal Precursors and a β -Diimine Ligand for Nickel(II)- and Palladium(II)-Catalyzed Ethylene Polymerization. **Organometallics**, v. 16, n. 8, p. 1514-1516, 1997.
- 41 ZHANG, J. et al. Ethylene polymerization and oligomerization catalyzed by bulky β -diketiminato Ni(II) and β -diimine Ni(II) complexes/methylaluminoxane systems. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 249, n. 1, p. 31-39, 2006.
- 42 SPEISER, F.; BRAUNSTEIN, P.; SAUSSINE, L. Catalytic Ethylene Dimerization and Oligomerization: Recent Developments with Nickel Complexes Containing P,N-Chelating Ligands. **Accounts of Chemical Research**, v. 38, n. 10, p. 784-793, 2005.
- 43 SUTTIL, J. A.; MCGUINNESS, D. S. Mechanism of Ethylene Dimerization Catalyzed by Ti(OR')₄/AlR₃. **Organometallics**, v. 31, n. 19, p. 7004-7010, 2012.
- 44 BRITOVSEK, G. J. P. et al. Ethylene Oligomerization beyond Schulz–Flory Distributions. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 11, p. 6922-6925, 2015.
- 45 MONTGOMERY, J. Nickel-Catalyzed Reductive Cyclizations and Couplings. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 43, n. 30, p. 3890-3908, 2004.
- 46 TOMOV, A. K. et al. Distinguishing Chain Growth Mechanisms in Metal-catalyzed Olefin Oligomerization and Polymerization Systems: C₂H₄/C₂D₄ Co-oligomerization/Polymerization Experiments Using Chromium, Iron, and Cobalt Catalysts. **Organometallics**, v. 28, n. 24, p. 7033-7040, 2009.
- 47 ROBINSON, R.; MCGUINNESS, D. S.; YATES, B. F. The Mechanism of Ethylene Dimerization with the Ti(OR')₄/AlR₃ Catalytic System: DFT Studies Comparing Metallacycle and Cossee Proposals. **ACS Catalysis**, v. 3, n. 12, p. 3006-3015, 2013.
- 48 BEHR, A.; NEUBERT, P. Applied Homogeneous Catalysis. In: (Ed.). Weinheim: Wiley-VCH, 2012. p.304.
- 49 KUHN, P. et al. Structure–reactivity relationships in SHOP-type complexes: tunable catalysts for the oligomerisation and polymerisation of ethylene. **Dalton Transactions**, n. 5, p. 515-528, 2007.

- 50 A.J. SANTOS MASCARENHAS; E.C. OLIVEIRA; PASTORE., H. O. **Peneiras Moleculares: Selecionando as Moléculas por seu Tamanho.** Química Nova na Escola: 25 p. 2001.
- 51 CAMBLOR, M. A.; HONG, S. B. **Porous Materials**, (Eds: D.W. Bruce, D. O'Hare, R.I. Walton), Wiley, p. 265-325, 2011.
- 52 LYNNE B. MCCUSKER, C. B. **Studies in Surface Science and Catalysis.** Elsevier Science B.V., 2001.
- 53 BAERLOCHER, C.; MEIER, W. M.; OLSON, D. H. **Atlas of Zeolites Structure Types.** Elsevier, London 2001.
- 54 MIGNONI, M. L. et al. Nickel oligomerization catalysts heterogenized on zeolites obtained using ionic liquids as templates. **Applied Catalysis A: General**, v. 374, n. 1, p. 26-30, 2010.
- 55 DE SOUZA, M. O. et al. Support effect in ethylene oligomerization mediated by heterogenized nickel catalysts. **Catalysis Communications**, v. 11, n. 7, p. 597-600, 2010.
- 56 FLANIGEN, E. M. **Studies in Surface Science and Catalysis.** Elsevier Science B.V., 2001.
- 57 LI, Y.; YAN, B. Hybrid materials of MCM-41 functionalized by lanthanide (Tb³⁺, Eu³⁺) complexes of modified meta-methylbenzoic acid: Covalently bonded assembly and photoluminescence. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 181, n. 5, p. 1032-1039, 2008.
- 58 BECK, J. S. et al. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, n. 27, p. 10834-10843, 1992.
- 59 HOFFMANN, F. et al. Silica-Based Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, n. 20, p. 3216-3251, 2006.
- 60 YANG, X. et al. Stable Ordered Mesoporous Silica Materials Templated by High-Temperature Stable Surfactant Micelle in Alkaline Media. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n. 15, p. 4696-4700, 2004.
- 61 SONG, K. et al. Post-treatment of mesoporous material with high temperature for synthesis super-microporous materials with enhanced hydrothermal stability. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 11, p. 5843-5846, 2009.
- 62 LA-SALVIA, N. et al. Influence of Aluminum Addition in the Framework of MCM-41 Mesoporous Molecular Sieve Synthesized by Non-Hydrothermal Method in an Alkali-Free System. **Materials Research**, v. 20, p. 1461-1469, 2017.
- 63 MONNIER, A. et al. Cooperative Formation of Inorganic-Organic Interfaces in the Synthesis of Silicate Mesostructures. **Science**, v. 261, n. 5126, p. 1299, 1993.
- 64 CORMA, A.; GARCIA, H. Silica-Bound Homogenous Catalysts as Recoverable and Reusable Catalysts in Organic Synthesis. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 348, n. 12-13, p. 1391-1412, 2006.
- 65 MONTEIRO, W. F. et al. CO₂ conversion to propylene carbonate catalyzed by ionic liquid containing organosilane groups supported on titanate nanotubes/nanowires. **Applied Catalysis A: General**, v. 544, p. 46-54, 2017.

- 66 GONZÁLEZ-ARELLANO, C. et al. From homogeneous to heterogeneous catalysis: Supported Pd(II) metal complexes with chiral triaza donor ligands: Comparative catalytic study with Rh(I) and Ir(I) complexes for hydrogenation reactions. **Catalysis Today**, v. 107-108, p. 362-370, 2005.
- 67 FUERTE, A. et al. Approaches to the synthesis of heterogenised metalloporphyrins: Application of new materials as electrocatalysts for oxygen reduction. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 246, n. 1, p. 109-117, 2006.
- 68 BHARATHI, M. et al. Immobilized Ni-Schiff-base metal complex on MCM-41 as a heterogeneous catalyst for the green synthesis of benzimidazole derivatives using glycerol as a solvent. **Journal of Porous Materials**, v. 26, n. 5, p. 1377-1390, 2019.
- 69 FAVERO, C. et al. A binary nickel diimine-MCM-41 supported catalyst and its application in ethylene polymerization. **Journal of Catalysis**, v. 377, p. 63-71, 2019.
- 70 NICOLA, B. P. et al. Ni- β -diimine complex heterogenized in delaminated ITQ-2 zeolite as catalytic precursor for ethylene oligomerization. **Catalysis Today**, 2020.
- 71 BAHULEYAN, B. K. et al. Leaching- and fragmentation-free heterogenization of late transition metal complexes as a model system to prove the growth mechanism of polyethylene. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 34, p. 7150-7157, 2010.
- 72 ROSSETTO, E. et al. Ethylene oligomerization using nickel- β -diimine hybrid xerogels produced by the sol-gel process. **Applied Catalysis A: General**, v. 454, p. 152-159, 2013.
- 73 ROSSETTO, E. et al. Heterogeneous complexes of nickel MCM-41 with β -diimine ligands: Applications in olefin oligomerization. **Journal of Catalysis**, v. 323, p. 45-54, 2015.
- 74 ROSSETTO, E. et al. Effect of aluminum on the mesoporous materials support of heterogenized Nickel β -diimine in oligomerization reactions. **Molecular Catalysis**, v. 458, p. 287-296, 2018.
- 75 KUROKAWA, H. et al. Oligomerization of ethylene to produce linear α -olefins using heterogeneous catalyst prepared by immobilization of α -diiminickel (II) complex into fluorotetrasilicic mica interlayer. **Catalysts**, v. 3, n. 1, p. 125-136, 2013.
- 76 KIANFAR, E.; AZIMIKIA, R.; FAGHIH, S. M. Simple and Strong Dative Attachment of α -Diimine Nickel (II) Catalysts on Supports for Ethylene Polymerization with Controlled Morphology. **Catalysis Letters**, p. 1-9, 2020.
- 77 ROSSETTO, E. et al. Anchoring via covalent binding of β -diimine-nickel complexes in SBA-15 and its application in catalytic reactions. **Applied Catalysis A: General**, v. 502, p. 221-229, 2015.
- 78 MATATOV-MEYTAL, U.; SHEINTUCH, M. Activated carbon cloth-supported Pd-Cu catalyst: Application for continuous water denitrification. **Catalysis Today**, v. 102, p. 121-127, 2005.
- 79 YURANOVA, T. et al. Structured fibrous carbon-based catalysts for continuous nitrate removal from natural water. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 123-124, p. 221-228, 2012.
- 80 CERRILLO, J. L. et al. Nature and evolution of Pd catalysts supported on activated carbon fibers during the catalytic reduction of bromate in water. **Catalysis Science & Technology**, v. 10, n. 11, p. 3646-3653, 2020.

- 81 MATATOV-MEYAL, Y.; SHEINTUCH, M. Catalytic fibers and cloths. **Applied Catalysis A: General**, v. 231, n. 1-2, p. 1-16, 2002.
- 82 JOANNET, E. et al. Palladium supported on filamentous active carbon as effective catalyst for liquid-phase hydrogenation of 2-butyne-1, 4-diol to 2-butene-1, 4-diol. **Chemical Engineering Science**, v. 57, n. 16, p. 3453-3460, 2002.
- 83 FANG, W. et al. Manufacture and application of lignin-based carbon fibers (LCFs) and lignin-based carbon nanofibers (LCNFs). **Green Chemistry**, v. 19, n. 8, p. 1794-1827, 2017.
- 84 PRODUCTS, K. Kynol Novoloid fibers. Disponível em: <
http://www.kynol.de/fiber_details.html>.
- 85 DAVIS, M. E. Ordered porous materials for emerging applications. **Nature**, v. 417, n. 6891, p. 813-821, 2002.
- 86 DAVIS, M. E. et al. A molecular sieve with eighteen-membered rings. **Nature**, v. 331, n. 6158, p. 698-699, 1988.
- 87 KRESGE, C. et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **nature**, v. 359, n. 6397, p. 710-712, 1992.
- 88 YAGHI, O.; LI, H. Hydrothermal synthesis of a metal-organic framework containing large rectangular channels. **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, n. 41, p. 10401-10402, 1995.
- 89 YAGHI, O. M.; LI, G.; LI, H. Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework. **Nature**, v. 378, n. 6558, p. 703-706, 1995.
- 90 LI, H. et al. Establishing microporosity in open metal-organic frameworks: gas sorption isotherms for Zn (BDC)(BDC= 1, 4-benzenedicarboxylate). **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, n. 33, p. 8571-8572, 1998.
- 91 ZHANG, X. et al. Catalytic chemoselective functionalization of methane in a metal-organic framework. **Nature Catalysis**, v. 1, n. 5, p. 356-362, 2018.
- 92 EDDAOUDI, M. et al. Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage. **Science**, v. 295, n. 5554, p. 469-472, 2002.
- 93 GROPP, C. et al. **Standard practices of reticular chemistry**: ACS Publications 2020.
- 94 LI, A. et al. Enabling efficient exploration of metal-organic frameworks in the Cambridge Structural Database. **CrystEngComm**, 2020.
- 95 MOGHADAM, P. Z. et al. Development of a Cambridge Structural Database subset: a collection of metal-organic frameworks for past, present, and future. **Chemistry of Materials**, v. 29, n. 7, p. 2618-2625, 2017.
- 96 BATTEN, S. R. et al. Terminology of metal-organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). **Pure and Applied Chemistry**, v. 85, n. 8, p. 1715-1724, 2013.
- 97 ROSI, N. L. et al. Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks. **Science**, v. 300, n. 5622, p. 1127-1129, 2003.
- 98 LI, J.-R.; SCULLEY, J.; ZHOU, H.-C. Metal-organic frameworks for separations. **Chemical reviews**, v. 112, n. 2, p. 869-932, 2012.

- 99 CHEN, B. et al. A Microporous Metal–Organic Framework for Gas-Chromatographic Separation of Alkanes. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 45, n. 9, p. 1390-1393, 2006.
- 100 CUI, X. et al. Pore chemistry and size control in hybrid porous materials for acetylene capture from ethylene. **Science**, v. 353, n. 6295, p. 141-144, 2016.
- 101 LEE, J. et al. Metal–organic framework materials as catalysts. **Chemical Society Reviews**, v. 38, n. 5, p. 1450-1459, 2009.
- 102 JIAO, L.; JIANG, H.-L. Metal-organic-framework-based single-atom catalysts for energy applications. **Chem**, v. 5, n. 4, p. 786-804, 2019.
- 103 WU, M. X.; YANG, Y. W. Metal–organic framework (MOF)-based drug/cargo delivery and cancer therapy. **Advanced Materials**, v. 29, n. 23, p. 1606134, 2017.
- 104 WARREN, J. et al. Shape selectivity by guest-driven restructuring of a porous material. **Angewandte Chemie**, v. 126, n. 18, p. 4680-4684, 2014.
- 105 FARHA, O. K.; HUPP, J. T. Rational design, synthesis, purification, and activation of metal–organic framework materials. **Accounts of chemical research**, v. 43, n. 8, p. 1166-1175, 2010.
- 106 FURUKAWA, H. et al. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. **Science**, v. 341, n. 6149, 2013.
- 107 HOWARTH, A. J. et al. Chemical, thermal and mechanical stabilities of metal–organic frameworks. **Nature Reviews Materials**, v. 1, n. 3, p. 1-15, 2016.
- 108 RUNGTAWEEVORANIT, B. et al. Spiers Memorial Lecture: Progress and prospects of reticular chemistry. **Faraday Discussions**, v. 201, p. 9-45, 2017.
- 109 LI, N. et al. Governing metal–organic frameworks towards high stability. **Chemical Communications**, v. 52, n. 55, p. 8501-8513, 2016.
- 110 WANG, C. et al. Applications of water stable metal–organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 45, n. 18, p. 5107-5134, 2016.
- 111 MLINAR, A. N. et al. Selective propene oligomerization with nickel (II)-based metal–organic frameworks. **ACS Catalysis**, v. 4, n. 3, p. 717-721, 2014.
- 112 BENNETT, T. D. et al. Structure and properties of an amorphous metal-organic framework. **Physical review letters**, v. 104, n. 11, p. 115503, 2010.
- 113 UMEYAMA, D. et al. Reversible solid-to-liquid phase transition of coordination polymer crystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 137, n. 2, p. 864-870, 2015.
- 114 VALENZANO, L. et al. Disclosing the complex structure of UiO-66 metal organic framework: a synergic combination of experiment and theory. **Chemistry of Materials**, v. 23, n. 7, p. 1700-1718, 2011.
- 115 SUN, J.-K.; XU, Q. Functional materials derived from open framework templates/precursors: synthesis and applications. **Energy & Environmental Science**, v. 7, n. 7, p. 2071-2100, 2014.
- 116 FUJIWARA, Y.-I. et al. Control of pore distribution of porous carbons derived from Mg 2+ porous coordination polymers. **Inorganic Chemistry Frontiers**, v. 2, n. 5, p. 473-476, 2015.

- 117 DEVIC, T.; SERRE, C. High valence 3p and transition metal based MOFs. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 16, p. 6097-6115, 2014.
- 118 PARK, K. S. et al. Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 103, n. 27, p. 10186-10191, 2006.
- 119 MONDLOCH, J. E. et al. Vapor-phase metalation by atomic layer deposition in a metal–organic framework. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 28, p. 10294-10297, 2013.
- 120 FU, Y. et al. An amine-functionalized titanium metal–organic framework photocatalyst with visible-light-induced activity for CO₂ reduction. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 51, n. 14, p. 3364-3367, 2012.
- 121 MAKAL, T. A.; WANG, X.; ZHOU, H.-C. Tuning the moisture and thermal stability of metal–organic frameworks through incorporation of pendant hydrophobic groups. **Crystal growth & design**, v. 13, n. 11, p. 4760-4768, 2013.
- 122 KALMUTZKI, M. J.; HANIKEL, N.; YAGHI, O. M. Secondary building units as the turning point in the development of the reticular chemistry of MOFs. **Science advances**, v. 4, n. 10, p. eaat9180, 2018.
- 123 YUAN, S. et al. Stable metal–organic frameworks: design, synthesis, and applications. **Advanced Materials**, v. 30, n. 37, p. 1704303, 2018.
- 124 CAVKA, J. H. et al. A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 42, p. 13850-13851, 2008.
- 125 FÉREY, G. et al. A chromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area. **Science**, v. 309, n. 5743, p. 2040-2042, 2005.
- 126 BISWAS, S. et al. A cubic coordination framework constructed from benzobistriazole ligands and zinc ions having selective gas sorption properties. **Dalton transactions**, n. 33, p. 6487-6495, 2009.
- 127 COLOMBO, V. et al. High thermal and chemical stability in pyrazolate-bridged metal–organic frameworks with exposed metal sites. **Chemical Science**, v. 2, n. 7, p. 1311-1319, 2011.
- 128 CHUI, S. S.-Y. et al. A chemically functionalizable nanoporous material [Cu₃ (TMA)₂ (H₂O)₃] n. **Science**, v. 283, n. 5405, p. 1148-1150, 1999.
- 129 LI, H. et al. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal–organic framework. **nature**, v. 402, n. 6759, p. 276-279, 1999.
- 130 WU, T. et al. Enhancing the stability of metal–organic frameworks in humid air by incorporating water repellent functional groups. **Chemical communications**, v. 46, n. 33, p. 6120-6122, 2010.
- 131 YANG, J. et al. Methyl modified MOF-5: a water stable hydrogen storage material. **Chemical communications**, v. 47, n. 18, p. 5244-5246, 2011.
- 132 CHEN, T.-H. et al. Superhydrophobic perfluorinated metal–organic frameworks. **Chemical Communications**, v. 49, n. 61, p. 6846-6848, 2013.
- 133 JASUJA, H. et al. Kinetic water stability of an isostructural family of zinc-based pillared metal–organic frameworks. **Langmuir**, v. 29, n. 2, p. 633-642, 2013.

- 134 JASUJA, H.; HUANG, Y.-G.; WALTON, K. S. Adjusting the stability of metal–organic frameworks under humid conditions by ligand functionalization. **Langmuir**, v. 28, n. 49, p. 16874-16880, 2012.
- 135 CANIVET, J. et al. MOF-supported selective ethylene dimerization single-site catalysts through one-pot postsynthetic modification. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 11, p. 4195-4198, 2013.
- 136 METZGER, E. D. et al. Selective dimerization of ethylene to 1-butene with a porous catalyst. **ACS central science**, v. 2, n. 3, p. 148-153, 2016.
- 137 GONZALEZ, M. I.; OKTAWIEC, J.; LONG, J. R. Ethylene oligomerization in metal–organic frameworks bearing nickel (ii) 2, 2'-bipyridine complexes. **Faraday Discussions**, v. 201, p. 351-367, 2017.
- 138 MADRAHIMOV, S. T. et al. Gas-phase dimerization of ethylene under mild conditions catalyzed by MOF materials containing (bpy) Ni(II) complexes. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 11, p. 6713-6718, 2015.
- 139 AL-JARALLAH, A. et al. Ethylene dimerization and oligomerization to butene-1 and linear α -olefins: a review of catalytic systems and processes. **Catalysis today**, v. 14, n. 1, p. 1-121, 1992.
- 140 DIETZEL, P. D. C. et al. Hydrogen adsorption in a nickel based coordination polymer with open metal sites in the cylindrical cavities of the desolvated framework. **Chemical Communications**, n. 9, p. 959-961, 2006.
- 141 CORMA, A.; IBORRA, S. Oligomerization of alkenes. **Catalysts for Fine Chemical Synthesis**, v. 4, p. 125, 2006.
- 142 HEVELING, J.; NICOLAIDES, C. P.; SCURRELL, M. S. True nickel-catalyzed oligomerization versus hetero-oligomerization: development of indicators for determining the mode of oligomerization as a function of reaction temperature. **Catalysis letters**, v. 95, n. 1-2, p. 87-91, 2004.
- 143 ARROZI, U. S. et al. Towards highly active and stable nickel-based metal–organic frameworks as ethylene oligomerization catalysts. **Dalton Transactions**, v. 48, n. 10, p. 3415-3421, 2019.
- 144 OMOSUN, N. N.; SMITH, G. S. Water-Soluble, Disulfonated alpha-Diimine Rhodium (I) Complexes: Synthesis, Characterisation and Application as Catalyst Precursors in the Hydroformylation of 1-Octene. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2019, n. 20, p. 2558-2564, 2019.
- 145 GHORPADE, S.; LIU, R.-S. Copper-Catalyzed Oxidative Dimerizations of 3-N-Hydroxyaminoprop-1-enes to form 1,4-Dihydroxy-2,3-diaminocyclohexanes with C₂ Symmetry. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 53, n. 47, p. 12885-12888, 2014.
- 146 MORENO-CASTILLA, C. et al. Activated Carbon Surface Modifications by Nitric Acid, Hydrogen Peroxide, and Ammonium Peroxydisulfate Treatments. **Langmuir**, v. 11, n. 11, p. 4386-4392, 1995.
- 147 YE, Z. et al. Catalyst impregnation and ethylene polymerization with mesoporous particle supported nickel-diimine catalyst. **Polymer**, v. 44, n. 4, p. 969-980, 2003.
- 148 MANIAM, P.; STOCK, N. Investigation of porous Ni-based metal–organic frameworks containing paddle-wheel type inorganic building units via high-throughput methods. **Inorganic chemistry**, v. 50, n. 11, p. 5085-5097, 2011.

- 149 HE, Y.-P. et al. Control of Interpenetration and Gas-Sorption Properties of Three Mn (II)-tris ((4-carboxyl) phenylduryl) amine Frameworks by Tuning Solvent and Temperature. **Crystal Growth & Design**, v. 17, n. 1, p. 290-294, 2017.
- 150 CHOI, J. S. et al. A Chemical Role for Trichloromethane: Room-Temperature Removal of Coordinated Solvents from Open Metal Sites in the Copper-Based Metal–Organic Frameworks. **Inorganic chemistry**, v. 57, n. 9, p. 5225-5231, 2018.
- 151 THOMMES, M. et al. **Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)**. Pure and Applied Chemistry. 87: 1051 p. 2015.
- 152 SCHIFF, H. Eine neue Reihe organischer Diamine. **Justus Liebigs Annalen der Chemie**, v. 140, n. 1, p. 92-137, 1866.
- 153 MANNHEIMER, W. A. **Microscopia dos materiais**. Rio de Janeiro: Epapers serviços editoriais, 2002.
- 154 RAVEL, B.; NEWVILLE, M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. **Journal of Synchrotron Radiation**, v. 12, n. 4, p. 537-541, 2005.
- 155 SIMONELLI, L. et al. CLAESS: The hard X-ray absorption beamline of the ALBA CELLS synchrotron. **Cogent Physics**, v. 3, n. 1, p. 1231987, 2016.
- 156 LANDOLSI, K.; RZAIGUI, M.; BOUACHIR, F. Synthesis and structure of cationic nickel allyl complexes supported by β -diimine ligands. **Tetrahedron Letters**, v. 43, n. 51, p. 9463-9466, 2002.
- 157 SILVERSTEIN, R. et al. **Spectrometric identification of organic compounds**. 8th ed. 2019.
- 158 FERNANDO DE SOUZA, R.; SIMON, L. C.; ALVES, M. D. C. M. XAS study of the nickel(α -diimine) catalyst for olefin polymerization. **Journal of Catalysis**, v. 214, n. 1, p. 165-168, 2003.
- 159 SCHLEIS, T. et al. Ethylene polymerization catalysts based on nickel(II) 1,4-diazadiene complexes: the influence of the 1,4-diazadiene backbone substituents on structure and reactivity1Dedicated to Professor Akira Nakamura with best personal wishes.1. **Journal of Organometallic Chemistry**, v. 569, n. 1, p. 159-167, 1998.
- 160 SCOTT, R. **Physical B**, v. 84, p. 158, 1989.
- 161 ROUQUEROL, J.; LLEWELLYN, P.; ROUQUEROL, F. Is the BET equation applicable to microporous adsorbents. **Stud. Surf. Sci. Catal**, v. 160, n. 07, p. 49-56, 2007.
- 162 DA ROSA, R. G.; DE SOUZA, M. O.; DE SOUZA, R. F. Oligomerization and co-oligomerization of α -olefins catalyzed by nickel(II)/alkylaluminum systems. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 120, n. 1, p. 55-62, 1997.
- 163 GALLETTI, A. R. et al. Striking different behavior in the activation of α -olefins by homogeneous and heterogenized catalysts based on η^5 -cyclopentadienyl nickel derivatives. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 111, n. 3, p. 273-280, 1996.
- 164 UUSITALO, A.-M.; PAKKANEN, T.; IISKOLA, E. Immobilization of metal chloride complexes of titanium, zirconium, and hafnium on a cyclopentadienyl surface of silica for ethylene polymerization. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 177, p. 179-194, 2002.

- 165 YUAN, J. et al. An α -Diimine-Nickel (II) catalyst bearing an electron-withdrawing substituent for olefin polymerization. **Transition Metal Chemistry**, v. 36, n. 4, p. 433, 2011.
- 166 LIU, J. et al. Ethylene polymerization by (α -diimine) nickel (II) complexes bearing different substituents on para-position of imines activated with MMAO. **Journal of applied polymer science**, v. 109, n. 2, p. 700-707, 2008.
- 167 CAMPOS, J. M. et al. Ethylene polymerisation with zirconocene supported in Al-modified MCM-41: Catalytic behaviour and polymer properties. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 277, n. 1-2, p. 93-101, 2007.
- 168 ARENAS, J.; MARCOS, J. Infrared and Raman spectra of phthalic, isophthalic and terephthalic acids. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 36, n. 12, p. 1075-1081, 1980.
- 169 MCDIVITT, J. R.; HUMPHREY, G. L. Spectroscopic studies of the boron trihalide and borane complexes of 1, 4-diazabicyclo [2.2. 2] octane and quinuclidine. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, v. 30, n. 4, p. 1021-1033, 1974.
- 170 BORDIGA, S. et al. Reactivity of surface species in heterogeneous catalysts probed by in situ X-ray absorption techniques. **Chemical reviews**, v. 113, n. 3, p. 1736-1850, 2013.
- 171 YAMAMOTO, T. Assignment of pre-edge peaks in K-edge x-ray absorption spectra of 3d transition metal compounds: electric dipole or quadrupole? **X-Ray Spectrometry: An International Journal**, v. 37, n. 6, p. 572-584, 2008.
- 172 SHENG, D. et al. Isomerization of 1-Butene to 2-Butene Catalyzed by Metal–Organic Frameworks. **Organometallics**, v. 39, n. 1, p. 51-57, 2019.
- 173 ZHANG, X. et al. A historical overview of the activation and porosity of metal–organic frameworks. **Chemical Society Reviews**, v. 49, n. 20, p. 7406-7427, 2020.