

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÂNICA

**OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO A OLEFINAS
LINEARES, CATALISADA POR
COMPOSTOS DE NÍQUEL (II)**

Tese de mestrado

MIGUEL ZOCA

Orientador: Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt
novembro de 1993

Este exemplar corresponde a
redação final da tese, defendida
por MIGUEL ZOCA, e aprovada pela
comissão julgadora.

Ulf Schuebeck

A Giseli e meus pais.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPQ, pela concessão de bolsas de estudo.

À DETEN, pelo auxílio financeiro.

Aos amigos Estevan, Eduardo, Marcos, Alexandre e Silvio pelos auxílios prestados durante a parte experimental e de redação desta tese.

A Daniel, pelo empréstimo do microcomputador para digitação da tese.

E a todos aqueles que de uma forma ou outra, contribuíram para a minha formação e na conclusão desta tese, em especial ao Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt.

ÍNDICE

1- INTRODUÇÃO	I
1.1- A Catálise	I
1.1.1- O níquel na química de Reppe	3
1.1.2- O níquel na química de Wilke	4
1.2- Reações de hidrocarbonetos insaturados	6
1.2.1- Oligomerização de alquenos	7
1.2.2- Oligomerização de alcadienos	II
1.2.2.1- Oligomerização de 1,2-dienos	12
1.2.2.2- Oligomerização de 1,3-dienos	12
1.2.3- Oligomerização de alquinos	14
1.2.4- Telomerização	15
1.3- Aplicações das α-olefinas	19
1.4- Sistemas catalíticos para obtenção de α-olefinas	23
1.4.1- Craqueamento térmico	23
1.4.2- Oligomerização do etileno	24
1.4.2.1- Oligomerização do etileno por catalisadores tipo Ziegler	24
1.4.2.2- Oligomerização por catalisadores do tipo não-Ziegler	26
1.5- Processos Industriais para oligomerização de olefinas	27
1.5.1- O processo Dimersol	27
1.5.2- O processo SHOP	28
1.5.2.1- A oligomerização do etileno	32
1.5.2.2- Mecanismo das reações	34
1.6- OBJETIVOS	40
 2- PARTE EXPERIMENTAL	 41
2.1- Técnicas experimentais	41
2.2- Solventes e reagentes	41
2.3- Sínteses	43
2.3.1- Preparação dos catalisadores para sistema monofásico	43
2.3.1.1- Síntese do complexo $[(Ph_2PCH=CPhO)(Ph_3P)(Ph)Ni]$ (16)	43

2.3.1.1.1- Síntese do brometo de fenaciltrifenilfosfônio (25)	43
2.3.1.1.2- Síntese do ligante trifenilbenzoilmetilenofosfano (18)	43
2.3.1.1.3- Síntese do complexo $[(\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CPhO})(\text{Ph}_3\text{P})(\text{Ph})\text{Ni}]$ (16)	44
2.3.1.2- Síntese do complexo $[(\eta^3-\text{C}_8\text{H}_{13})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{COO})\text{Ni}]$ (15)	45
2.3.1.2.1- Síntese do ácido difenilfosfinoacético (11)	45
2.3.1.2.2- Síntese de $[(\eta^3-\text{C}_8\text{H}_{13})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{COO})\text{Ni}]$ (15)	46
2.3.2- Preparação dos ligantes para o sistema bifásico	46
2.3.2.1- Síntese do ligante $[(\text{m}-\text{NaSO}_3)\text{PhPh}_2\text{P}=\text{CH}-\text{COPh}]$ (29)	46
2.3.2.1.1- Síntese da trifenilfosfina sulfonada (30)	46
2.3.2.1.2- Síntese do brometo do fenaciltrifenilfosfônio sulfonado (31)	47
2.3.2.1.3- Síntese de $[(\text{m}-\text{NaSO}_3)\text{PhPh}_2\text{P}=\text{CH}-\text{COPh}]$ (29)	47
2.3.2.2- Síntese do difenilfosfinoacetato de potássio (32)	48
2.4- Testes catalíticos para oligomerização do etileno	48
2.4.1- Preparação da solução catalítica para oligomerização do etileno em sistema monofásico	48
2.4.2- Preparação da solução catalítica para oligomerização do etileno em sistema bifásico	49
2.4.2.1- Em presença do catalisador (16) sulfonado preparado <i>in situ</i>	49
2.4.2.2- Em presença da espécie ativa do catalisador (15) preparado <i>in situ</i>	49
2.4.2.3- Preparação dos catalisadores para o sistema bifásico utilizando água como solvente	50
2.4.3- Teste catalítico	50
2.4.4- Análise dos produtos de reação	51
 3- RESULTADOS E DISCUSSÃO	 57
3.1- Catalisadores para o sistema monofásico	57
3.1.1- Síntese do catalisador $[(\eta^3-\text{C}_8\text{H}_{13})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{COO})\text{Ni}]$ (15)	57
3.1.1.1- Preparação do ligante ácido difenilfosfinoacético (11)	57

3.1.1.2- Preparação do catalisador $[(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})\text{(Ph)}_2\text{PCH}_2\text{COO)NiI}$ (15)	60
3.1.2- Síntese do catalisador $[(\text{Ph})_2\text{PCHCPhO)PPh}_3\text{(Ph)NiI}$ (16)	62
3.1.2.1- Preparação do brometo de fenaciltrifenilfosfônio (25)	62
3.1.2.2- Preparação do trifenilbenzoiimetilenofosfano (18)	64
3.1.2.3- Preparação do catalisador (16)	65
3.2- Catalisadores para o sistema bifásico	68
3.2.1- Preparação do difenilfosfinoacetato de potássio (32)	68
3.2.2- Preparação do $[(m\text{-NaSO}_3\text{Ph})\text{Ph}_2\text{P=CHC(O)PhI}$ (29)	69
3.2.2.1- Preparação da trifenilfosfina sulfonada (30)	69
3.2.2.2- Preparação do brometo de fenaciltrifenilfosfônio sulfonado (31)	71
3.2.2.3- Preparação do ligante $[(m\text{-NaSO}_3\text{Ph})\text{Ph}_2\text{P=CHC(O)PhI}$ (29)	74
3.3- Oligomerização do etileno em sistema monofásico	76
3.3.1- Estudo da variação da pressão de etileno na oligomerização do etileno em presença de $[(\text{Ph})_2\text{PCHCPhO)PPh}_3\text{(Ph)NiI}$ (16)	76
3.3.2- Estudo do efeito da temperatura reacional na oligomerização do etileno em presença de $[(\text{Ph})_2\text{PCHCPhO)PPh}_3\text{(Ph)NiI}$ (16)	81
3.3.3- Estudo do efeito da trifenilfosfina na oligomerização do etileno em presença de $[(\text{Ph})_2\text{PCHCPhO)PPh}_3\text{(Ph)NiI}$ (16)	82
3.3.4- Estudo do efeito da temperatura na oligomerização do etileno em presença de $[(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})\text{(Ph)}_2\text{PCH}_2\text{COO)NiI}$ (15)	84
3.4- Oligomerização do etileno em sistema bifásico	88
3.4.1- Preparação in situ da espécie ativa do catalisador $[(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})\text{(Ph)}_2\text{PCH}_2\text{COO)NiI}$ (15) partindo-se do cloreto de níquel hexahidratado	88
3.4.1.1- Estudo da oligomerização do etileno em presença da espécie ativa do catalisador $[(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})\text{(Ph)}_2\text{PCH}_2\text{COO)NiI}$ (15) preparado in situ em função da pressão inicial de etileno e da quantidade de ligante (32) em sistema bifásico 1,4-butanodiol/olefinas	89

3.4.1.2- Estudo da utilização de catalisadores de transferência de fase oligomerização do etileno em sistema bifásico 1,4-butanodiol/olefinas	90
3.4.1.3- Estudo da variação da pressão inicial de etileno no sistema bifásico 1,4-butanodiol/tolueno	91
3.4.1.4- Estudo da utilização de catalisadores de transferência de fase no sistema bifásico 1,4-butanodiol/tolueno	93
3.4.1.5- Substituição do 1,4-butanodiol por água	94
3.4.2- Preparação do catalisador $[(\text{Ph}_2\text{PCHCPhO})(\text{PPh}_3)(\text{Ph})\text{Ni}]$ (16) sulfonado preparado <i>in situ</i> partindo-se do acetato de níquel tetrahidratado	97
3.5- Comparação entre os sistemas monofásico e bifásico para a oligomerização do etileno	100
4- CONCLUSÕES	101
5- BIBLIOGRAFIA	101

Lista de Tabelas

Tabela 1- Reação do butadieno com acetilacetonato de níquel e AlEt_2OEt em presença de fosfinas (30°C , 5 bar)	5
Tabela 2- Dimerização do propeno com $\text{C}_3\text{H}_5\text{Ni}/\text{AlClEt}_2$. Influência do ligante R_3P na seletividade (25°C , 10 bar)	6
Tabela 3- Catalisadores do tipo Ziegler para oligomerização do propeno	7
Tabela 4- Oligomerização do propeno por catalisadores do tipo não-Ziegler	8
Tabela 5- Oligomerização do 1-buteno e α -olefinas maiores	9
Tabela 6- Oligomerização de olefinas ramificadas por catalisadores do tipo não-Ziegler	9
Tabela 7- Oligomerização de alquenos funcionalizados	10
Tabela 8- Catalisadores para oligomerização linear do butadieno	13
Tabela 9- Catalisadores para oligomerização de alquinos	15
Tabela 10- Composição dos produtos α -olefínicos de um craqueamento típico de parafinas com números de carbonos na faixa de C_{21} - C_{32}	24
Tabela 11- Oligomerização do etileno com catalisadores do tipo Ziegler	25
Tabela 12- Oligomerização do etileno por catalisadores do tipo Ziegler com metais de transição do grupo VIII	26
Tabela 13- Oligomerização do etileno através de catalisadores do tipo não-Ziegler	27
Tabela 14- Comparação entre os processos de produção de olefinas	28
Tabela 15- Oligomerização homogênea do etileno em tolueno, a 75°C , catalisada por complexos de níquel quelatados $\text{O} \curvearrowright \text{O}$ e $\text{O} \curvearrowright \text{P}$	32
Tabela 16- Determinação do erro experimental na quantificação dos oligômeros e uma mesma mistura reacional	53

Tabela 17- Cálculo do valor β médio e do número de moles total médio para o produto de reação	54
Tabela 18- Distribuição mássica dos oligômeros no produto de reação a partir dos valores médios de β , 0,34, e do número total de moles, 0,0733	55
Tabela 19- Resultados do espectro RMN ^1H do catalisador <u>15</u>	62
Tabela 20- Efeito da variação da pressão de etileno na oligomerização do etileno em presença de <u>16</u> [25 ml de tolueno, 50°C]	76
Tabela 21- Efeito da temperatura reacional na oligomerização do etileno em presença de <u>16</u> [25 ml tolueno, 50 bar]	81
Tabela 22- Estudo do efeito da PPh_3 na oligomerização do etileno em presença de <u>16</u> [25 ml de tolueno, 50°C, 50 bar]	83
Tabela 23- Estudo da oligomerização do etileno em presença de <u>15</u> em sistema monofásico [isolado (*), <i>in situ</i> (**), 25 ml de tolueno, 50 bar, 3 h]	85
Tabela 24- Oligomerização do etileno em presença de <u>15</u> preparado <i>in situ</i> em 1,4-butanodiol como solvente [25 ml de 1,4-butanodiol, 85°C, 3 h]	89
Tabela 25- Oligomerização do etileno em presença de <u>15</u> preparado <i>in situ</i> , em 1,4-butanodiol como solvente, em presença de catalisadores de transferência de fase [25 ml de 1,4-butanodiol, 85°C, 50 bar, 3h, DBC-6= dibenzol[18]coroa-6, CTBA= brometo de cetiltrimetilamônio]	91
Tabela 26- Oligomerização do etileno em sistema bifásico 1,4-butanodiol/tolueno em presença de <u>15</u> preparado <i>in situ</i> [15 ml 1,4-butanodiol, 15 ml tolueno, 85°C, 3 h]	93
Tabela 27- Oligomerização do etileno em sistema bifásico 1,4-butanodiol/tolueno em presença de <u>15</u> preparado <i>in situ</i> e de catalisador de transferência de fase [15 ml de 1,4-butanodiol, 15 ml de tolueno, 85°C, 3 h, CTBA= brometo de cetiltrimetilamônio, PLU= Pluracol, LEO= Leomin]	94

Tabela 28- Oligomerização do etileno em sistema bifásico água/tolueno em presença de <u>15</u> preparado <i>in situ</i> [15 ml de água, 15 ml de tolueno, 3h]	91
Tabela 29- Oligomerização do etileno em sistema bifásico tolueno/1,4-butanodiol em presença de <u>16</u> sulfonado [15 ml de 1,4-butanodiol, 15 ml de tolueno (a= água), 85°C]	91
Tabela 30- Comparação entre os sistemas monofásico e bifásico (1,4-butanodiol/tolueno) para oligomerização do etileno	10

Lista de Figuras

Figura 1- Dimerização e polimerização do butadieno a compostos cíclicos e lineares	5
Figura 2- Diagrama de fluxo para o processo SHOP	29
Figura 3- Mecanismo simplificado para oligomerização do etileno através do intermediário Ni-H.	35
Figura 4- Etapas da oligomerização do etileno evidenciando o caminho da reação.	37
Figura 5- Autoclave utilizada nos testes catalíticos	51
Figura 6- Cromatograma típico do produto de reação	52
Figura 7- Espectro RMN ^1H do difenilfosfinoacetato de etila	58
Figura 8- Espectro IV do ligante <u>11</u>	59
Figura 9- Espectro RMN ^1H do ligante <u>11</u>	59
Figura 10- Espectro IV do catalisador <u>15</u>	60
Figura 11- Espectro RMN ^1H do catalisador <u>15</u>	61
Figura 12- Espectro IV do intermediário <u>25</u>	63
Figura 13- Espectro RMN ^1H do intermediário <u>25</u>	63
Figura 14- Espectro IV do ligante <u>18</u>	64
Figura 15- Espectro RMN ^1H do ligante <u>18</u>	65
Figura 16- Espectro IV do catalisador <u>16</u>	67
Figura 17- Espectro RMN ^1H do catalisador <u>16</u>	67
Figura 18- Espectro IV do ligante <u>32</u>	68
Figura 19- Espectro RMN ^1H do ligante <u>32</u>	69
Figura 20- Espectro IV de <u>30</u>	70
Figura 21- Espectro RMN ^1H de <u>30</u>	71
Figura 22- Espectro IV do intermediário <u>31</u>	72
Figura 23- Espectro RMN ^1H do intermediário <u>31</u>	73
Figura 24- Espectro IV do ligante <u>29</u>	74
Figura 25- Espectro RMN ^1H do ligante <u>29</u>	75
Figura 26- Variação de β e FT em função da pressão inicial de etileno na oligomerização do etileno em presença de <u>16</u>	78
Figura 27- Variação da pressão de etileno durante a oligomerização do etileno em presença do catalisador <u>16</u> , a 50°C e 50 bar de etileno.	79

- Figura 28- Variação de β e FT em função da PPh_3 adicionada na oligomerização do etileno em presença de 16 8
- Figura 29- Variação da pressão de etileno durante a oligomerização do etileno em presença do catalisador 15 preparado *in situ*, a 85°C e 50 bar de etileno inicial 8
- Figura 30- Variação de β e FT em função da pressão inicial de etileno no sistema bifásico em presença do catalisador 16 sulfonado preparado *in situ* 9

LISTA DE ABREVIACÕES

- Ph = fenil
 Et = etil
 EtO = etoxi
 Me = metil
 Pr = propil
 Bu = butil
 R = radical orgânico
 acac = acetilacetato
 cod = 1,5-ciclooctadieno
 OAc = acetato
 cat = catalisador
 M = metal de transição
 $\text{O} \text{---} \text{O}$ = ligante quelato que se liga ao metal por dois átomos de oxigênio
 $\text{O} \text{---} \text{P}$ = ligante quelato que se liga ao metal por um átomo de oxigênio e por outro de fósforo
 FT = frequência de turnover
 β = razão entre v_e e v_p na reação de oligomerização
 v_e = velocidade de eliminação
 v_p = velocidade de propagação
 k_e = constante de eliminação
 k_p = constante de propagação
 X_n = fração molar do oligômero com n átomos de carbono
 n = número de átomos de carbono no oligômero
 p = grau de polimerização do oligômero
 t/a = toneladas ano
 IV = infravermelho
 RMN ^1H = ressonância magnética nuclear de próton
 h = hora
 min = minuto
 s = segundo
 Lit = literatura
 Fig = figura

PM = peso molecular

CG = cromatografia gasosa

t_R = tempo de retenção

ppm = partes por milhão

rpm = rotações por minuto

CTF = catalisador de transferência de fase

**OLIGOMERIZAÇÃO DE ETILENO A OLEFINAS LINEARES,
CATALISADA POR COMPOSTOS DE NÍQUEL(II)**

Autor: Miguel Zoca

Orientador: Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas
Caixa Postal 6154 - 13081-970 Campinas - SP

O etileno foi oligomerizado a α -olefinas lineares utilizando-se complexos quadrado-planares de níquel(II), contendo ligantes quelato fosfínicos, em sistemas monofásico e bifásico. As reações foram realizadas em sistema fechado em reator não-contínuo.

Os catalisadores para o sistema monofásico, $[(\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CPhO})(\text{Ph}_3\text{P})(\text{Ph})\text{Ni}]$ (16) e $[(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{COO})\text{Ni}]$ (15), foram preparados reagindo-se $\text{Ni}(\text{cod})_2$ com $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHC}(\text{O})\text{Ph}$ (18) e PPh_3 , e com $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{COOH}$ (11), respectivamente. O catalisador 16, em tolueno como solvente, a 50°C e 50 bar de etileno, após 1 h de reação produziu 11% C_4 , 13% C_6 , 33% $\text{C}_8\text{-C}_{12}$, 21% $\text{C}_{14}\text{-C}_{18}$, 20% C_{20+} e 2,5% de isômeros (olefinas internas e ramificadas), com uma frequência de turnover (FT) de 1043 h^{-1} . O catalisador 15 em tolueno, a 85°C e 50 bar de etileno, após 3 h de reação produziu 14% C_4 , 15% C_6 , 35% $\text{C}_8\text{-C}_{12}$, 20% $\text{C}_{14}\text{-C}_{18}$, 15% C_{20+} e 1,5% de isômeros.

Os catalisadores para o sistema bifásico foram preparados *in situ*, reagindo-se um sal de níquel(II) em presença de $(\text{NaO}_3\text{SC}_6\text{H}_4)(\text{Ph})_2\text{P}=\text{CH}(\text{O})\text{Ph}$ (29) e $(\text{NaO}_3\text{SPh})(\text{Ph})_2\text{P}$ (30), ou de $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{COOK}$ (32) com boroldreto de sódio, em solvente polar. O catalisador preparado com 29 em 1,4-butanodiol e tolueno como solventes, a 85°C e 50 bar de etileno, após 2,4 h de reação produziu 30% C_4 , 23% C_6 , 34% $\text{C}_8\text{-C}_{12}$, 8% $\text{C}_{14}\text{-C}_{18}$, 2% C_{20+} e 3% de isômeros, com uma FT de 516 h^{-1} . Os oligômeros foram separados do catalisador por simples decantação. A mesma reação em água, a 72 bar de etileno, após 3 h, forneceu uma FT de 84 h^{-1} e oligômeros mais leves.

OLIGOMERIZATION OF ETHYLENE TO LINEAR OLEFINS,
CATALYZED BY NICKEL(II) COMPOUNDS

Author: Miguel Zoca

Supervisor: Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas
Caixa Postal 6154 - 13081-970 Campinas - SP (Brazil)

Ethylene was oligomerized to linear α -olefins by Nickel(II) square-planar complexes, having phosphorous-oxygen chelate ligands, in monophasic and biphasic systems. The reactions were performed in closed system in a discontinuous reactor.

Catalysts for monophasic system, $[(\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CPhO})(\text{Ph}_3\text{P})(\text{Ph})\text{Ni}]$ (16) and $[(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{COO})\text{Ni}]$ (15), were prepared reacting $\text{Ni}(\text{cod})_2$ with $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHC}(\text{O})\text{Ph}$ (18) and PPh_3 , and with $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{COOH}$ (11), respectively. The catalyst 16 in toluene, 50°C and 50 bar of ethylene, after 1 h of reaction produced 11% C_4 , 13% C_6 , 33% $\text{C}_8\text{-C}_{12}$, 21% $\text{C}_{14}\text{-C}_{18}$, 20% C_{20+} and 2,5% of isomers (internal and branched olefins), with a turnover frequency (FT) of 1043 h^{-1} . The catalyst 15 in toluene, 85°C and 50 bar of ethylene, produced 14% C_4 , 15% C_6 , 35% $\text{C}_8\text{-C}_{12}$, 20% $\text{C}_{14}\text{-C}_{18}$, 15% C_{20+} and 1,5% of isomers.

The catalysts for the biphasic system were prepared *in situ*, reacting a nickel(II) salt with $(\text{NaO}_3\text{SC}_6\text{H}_4)(\text{Ph})_2\text{P}=\text{CH}(\text{O})\text{Ph}$ (29) and $(\text{NaO}_3\text{SPh})(\text{Ph})_2\text{P}$ (30), or $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{COOK}$ (32), with NaBH_4 in a polar solvent. The catalyst prepared with 29 in 1,4-butanediol and toluene, 85°C and 50 bar of ethylene, after 2,4 h of reaction produced 30% C_4 , 23% C_6 , 34% $\text{C}_8\text{-C}_{12}$, 8% $\text{C}_{14}\text{-C}_{18}$, 2% C_{20+} and 3% of isomers, with a FT of 516 h^{-1} . The oligomers were separated from the catalyst by a simple decantation. The same reaction in water, 72 bar of ethylene, after 3 h, produced lighter oligomers with a FT of 84 h^{-1} .

1-INTRODUÇÃO

1.1- A Catálise

A velocidade das reações químicas pode ser alterada pela presença de pequenas quantidades de substâncias que não entram na estequiometria da reação. Tal fenômeno, conhecido há séculos, é chamado de catálise. Isto é possível pois o catalisador, substância que promove a catálise, diminui a energia de ativação [1].

A atividade de um catalisador é dada pela frequência de turnover (FT). Quando um reagente A é convertido em produtos B_i através do catalisador Q (Eq. 1) e com velocidade v (Eq. 2) a frequência de turnover (Eq. 3 e 4) é dada por: [1]



$$FT = \frac{v}{n_Q} = - \frac{dn_A}{dt} \cdot \frac{1}{n_Q} \quad (3)$$

Pode-se, porém, utilizar a aproximação:

$$FT = - \frac{\Delta n_A}{n_Q \cdot \Delta t} \quad (4)$$

Δn_A = número de moles de A consumidos no intervalo de tempo Δt

n_Q = número de moles do catalisador

O número de turnover (NT) é a quantidade molar de substrato que pode ser convertida em produtos através de uma determinada quantidade molar de catalisador, sendo dado por:

$$NT = - \frac{\Delta n_A}{n_Q} \quad (5)$$

De acordo com o número de fases do sistema reacional, as reações catalíticas podem ser classificadas em homogêneas e heterogêneas. Homogêneas, quando o catalisador e o substrato formam uma única fase, heterogêneas, quando formam sistemas di ou polifásicos [1].

A eficiência e o desenvolvimento da indústria química estão diretamente ligados à catálise. Estima-se que 60-70% dos produtos químicos envolvem o uso de catalisadores em algumas etapas durante a produção. Nas últimas duas décadas, a utilização de catalisadores homogêneos de metais de transição aumentou de 10 a 15%. Ao lado dos catalisadores de cobalto, que são utilizados principalmente em reações de hidroformilação, os catalisadores de níquel são os mais frequentemente utilizados. Os complexos organoníquel tem mostrado alta seletividade em reações de crescimento da cadeia de carbono tais como: carbonilação, oligomerização, polimerização e hidrocianação [2].

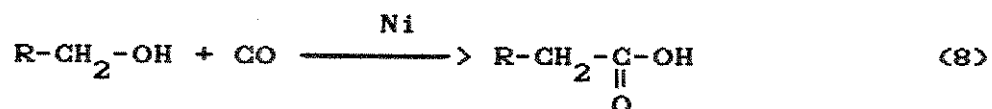
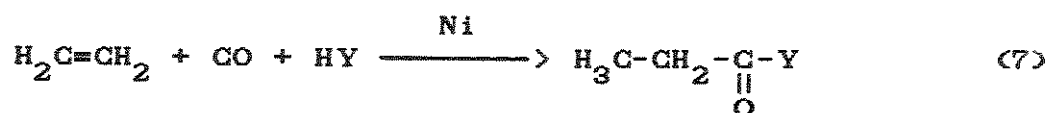
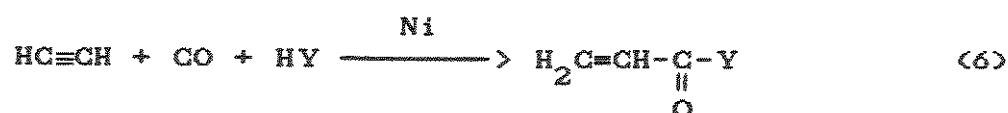
Em 1888 foi descoberto o primeiro complexo de níquel, o tetracarbonilníquel, $Ni(CO)_4$, o qual gerou um grande impulso no desenvolvimento da química dos complexos organoníquel. Um "metal" que existia na fase gasosa, pois o $Ni(CO)_4$ possui baixo ponto de ebulição ($60^\circ C$), fascinou os pesquisadores da época.

A hidrogenação do monóxido de carbono a metano catalisada por um complexo organoníquel é conhecida desde 1906. Esta reação ainda é utilizada em escala industrial. A reação reversa, a clivagem do metano (*reforming*), também ocorre através de catalisador organoníquel. Um dos catalisadores mais antigos para a hidrogenação é o Níquel-Raney, utilizado industrialmente pela primeira vez em 1925 [3]. Porém, as propriedades pirofóricas do Níquel-Raney levaram ao desenvolvimento dos sistemas Ziegler [4], onde os sais de níquel são reduzidos com compostos de alquil-alumínio. O desenvolvimento de catalisadores homogêneos

de níquel começou há 50 anos, com os trabalhos pioneiros de Reppe *et al.* [5] e Wilke [6].

1.1.1- O níquel na química de Reppe

Reppe *et al.* [3] procuraram encontrar aplicações para o monóxido de carbono, obtido como subproduto na produção do acetileno. Uma série de reações catalíticas homogêneas chamadas carbonilações foram descobertas (Eq. 6-8) [3].



A Equação 6 representou a rota mais importante para a obtenção de ácido acrílico até fins dos anos 60. Atualmente, o ácido acrílico é produzido em maior escala *via* oxidação do propeno. Através da reação da Equação 7, a BASF produz cerca de 50 mil t/a de ácido propiônico. A carbonilação de álcoois, mostrada na Equação 8, apresentou-se como um dos processos mais importantes para a síntese de ácido acético a partir do metanol [2].

Uma das reações mais interessantes descoberta por Reppe *et al.* [5] é a tetramerização do acetileno a ciclooctatetraeno [7]. Embora esta reação tenha mostrado poucas aplicações comerciais, ela

tem favorecido o desenvolvimento da química teórica. O diânion planar $C_8H_8^{2-}$, com 10 elétrons π , e seus numerosos complexos têm estimulado o campo da química fundamental [8].

1.1.2- O níquel na química de Wilke

Uma das mais importantes descobertas na química, neste século, foi a de Ziegler [4] *et al.* em 1952, quando observaram que sais de níquel podiam alterar as "reações de crescimento" do etileno a α -olefinas, catalisadas por compostos de trialkilalumínio, formando apenas dímeros (butenos). Este fenômeno foi chamado "efeito níquel" e levou à descoberta dos catalisadores de Ziegler, que são importantes, tanto na indústria como na pesquisa acadêmica, para produção de uma variedade de polímeros [2].

Em 1959, Wilke [6] estudou a polimerização do butadieno utilizando catalisadores de Ziegler preparados com acetilacetato de níquel e dietiletoalumínio ($AlEt_2OEt$). Uma mistura dos produtos (Z,Z)-1,5-ciclooctadieno (25%), 4-vinilciclohexeno (10%) e (E,E,E)-1,5,9-ciclododecatrieno (65%) foi obtida. Utilizando o sistema catalítico $NiCl_2/Et_2AlCl$, Wilke produziu apenas polietileno. Foi observado que a razão das porcentagens dos produtos podia ser alterada pela adição de ligantes fosfinas (R_3P). Uma das maiores conquistas de Wilke foi ter relacionado pela primeira vez o controle da distribuição dos oligômeros pela variação do ligante [2] (Tab. 1). Este efeito do ligante é de importância considerável para esta área da química. Os ligantes são selecionados para um determinado processo [2].

monoenos. Um dos muitos exemplos do controle da relação níquel:ligante, a dimerização do propeno, foi relatado inicialmente por Bogdanovic [9]. Em sistemas contendo ligantes trialquil- ou arilfosfanos, hexenos, 2-metilpentenos ou 2,3-dimetilbutenos são produzidos, dependendo dos substituintes no fósforo (Tab.2). A atividade catalítica é muito alta, mesmo a baixa temperatura. A mistura de produtos, rica em dímeros ramificados, pode ser utilizada para aumentar a octanagem da gasolina. O 2,3-dimetilbuteno tem atenção especial industrialmente, visto que sua desidrogenação leva à obtenção de 2,3-dimetilbutadieno, um monômero para polimerização [2].

Tabela 2- Dimerização do propeno com $C_3H_5Ni/AlClEt_2$. Influência do ligante R_3P na seletividade ($25^\circ C$, 10 bar) [2]

R_3P	hexenos [%]	2-metilpentenos [%]	2,3-dimetilbutenos [%]
Ph_3P	21,6	73,9	4,5
Me_3P	9,9	80,3	9,8
iPr_2tBuP	0,1	19,0	80,9
$iPr tBu_2P$	1,0	81,5	17,5

1.2- Reações de hidrocarbonetos insaturados

Uma importante classe de reações dos hidrocarbonetos insaturados é aquela que proporciona o aumento da cadeia de carbono. As reações de oligomerização, co-oligomerização e telomerização são utilizadas em várias sínteses químicas de interesse acadêmico e industrial.

1.2.1- Oligomerização de alquenos

A oligomerização de alquenos é o caminho mais fácil e viável para obtenção de olefinas lineares e ramificadas. Além da oligomerização do etileno, a qual será relatada mais adiante, a oligomerização do propeno, butenos e outros alquenos lineares ou ramificados, é de grande interesse industrial. Através do propeno pode-se obter oligômeros lineares e ramificados úteis para produção de detergentes e plastificantes [6].

Depois da descoberta dos catalisadores do tipo Ziegler (Tab. 3), muita pesquisa tem sido feita utilizando vários tipos de olefinas como produtos de partida para oligomerização. Há várias patentes e publicações que descrevem sistemas catalíticos combinando haletos de alquilalumínio (ou alcóxido) com sais de metais de transição [6].

Tabela 3- Catalisadores do tipo Ziegler para oligomerização do propeno [10]

Catalisador	Produtos principais
$[Ti(OR)_4]/Et_3Al$	4-metil-1-penteno e 4-metil-2-penteno
$[CoCl_2(Ph_3P)_2]/EtAlCl_2$	metilpentenos e n-hexenos
$[Pd(acac)_2]/EtAlCl_2/PR_3$	n-hexenos
$[Ni(acac)_2]/Et_2AlCl/H_2O$	metilpentenos
$[Ni(acac)_2]/Et_2AlOEt$	n-hexenos
$[NiCl_2(Ph_3P)_2]/Et_2AlCl$	metilpentenos

R = Et, Bu, EtO

Um grande número de catalisadores não-Ziegler, os quais não necessitam de um co-catalisador organometálico, são utilizados na oligomerização de olefinas. O complexo 6 proporciona 70-80% de oligômeros lineares. A frequência de turnover é de 800 mol de propeno por mol de níquel por h [11]. Alta linearidade também é observada para complexos de paládio [12]. A Tabela 4 mostra alguns exemplos.

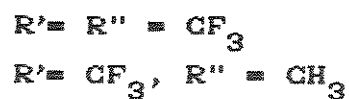
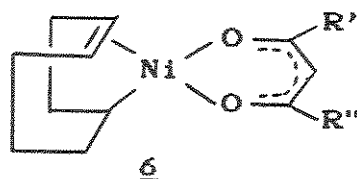


Tabela 4- Oligomerização do propeno por catalisadores do tipo não-Ziegler [10]

Catalisador	Produtos principais
$[CoH(N_2)(Ph_3P)_3]$	2-metil-1-penteno
$RhCl_3 \cdot 3H_2O$	metilpentenos e n-hexenos
$[(PdCl_2(C_3H_6))_2]$	n-hexenos
$PdCl_2$	n-hexenos e metilpentenos
$[TaCl_2(n-C_5H_5)(RCH=CH_2)_2]$	2,3-dimetil-1-buteno

Em 1963, Bestian e Clauss [13] mostraram que α -olefinas na faixa C_4 - C_8 podiam ser oligomerizadas. A ordem de reatividade das α -olefinas pode ser estabelecida como:

etileno \gg propeno $>$ buteno $>$ penteno $\approx C_6$ e maiores.

Na oligomerização de 1-buteno e α -olefinas mais pesadas, são produzidos oligômeros ramificados. Produtos lineares são produzidos na dimerização utilizando-se ligantes fluorados ou catalisadores de paládio (Tab. 5) [14].

Tabela 5- Oligomerização do 1-buteno e α -olefinas maiores [10]

Olefina	Catalisador	Produtos principais
1-buteno	$[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$	n-octenos
1-buteno	$[\text{NiCl}_2(\text{Bu}_3\text{P})_2]/\text{Et}_2\text{AlCl}$	isooctenos
1-penteno	$[\text{Ni}(\text{RCO}_2)_2]/\text{Et}_2\text{AlF}^a$	decenos (50% lineares)
$\text{RCH}=\text{CH}_2^b$	$[\text{Ni}(\text{acac})_2]/\text{Et}_2\text{AlOEt}/\text{Et}_4\text{Sn}$	dímeros lineares
$\text{RCH}=\text{CH}_2^b$	$[\text{Ni}(\text{acac})_2]/\text{Et}_2\text{AlOEt}$	dímeros e trímeros

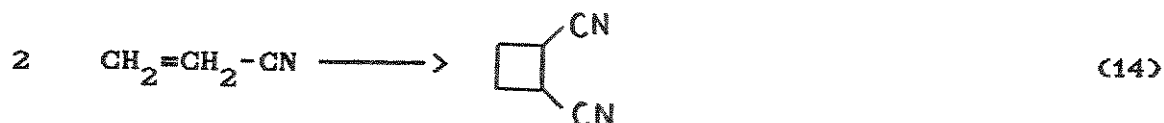
a. RCO_2 = isopropilsalicilato b. R = etil e n-butil

Alguns poucos sistemas para a oligomerização de olefinas ramificadas são conhecidos (Tab. 6).

Tabela 6- Oligomerização de olefinas ramificadas por catalisadores do tipo não-Ziegler [10]

Olefina	Catalisador	Produtos principais
2-metilpropeno	$[(\text{PdCl}_2(\text{C}_4\text{H}_8)_2)_2]$	2,5-dimetilhexenos
2-metilpropeno	$[\text{Pt}(\text{MeCN})_4](\text{BF}_4)_2$	dímeros ramificados
2-metil-2-buteno	$[\text{Pt}(\text{MeCN})_4](\text{BF}_4)_2$	2,3,4,4-tetrametil-1-hexeno
2-metil-1-buteno	$[\text{Pt}(\text{MeCN})_4](\text{BF}_4)_2$	3,4,4,5-tetrametil-2-hexeno dímeros ramificados

Ao contrário dos numerosos trabalhos sobre a dimerização e a oligomerização de alquenos a compostos alifáticos, muito pouco é conhecido sobre ciclooligomerização. A formação de ciclobutano a partir de etileno é conhecida (Eq. 12) [14]. O propeno, a acrilonitrila e o heptadieno poderiam ser convertidos a dímeros cíclicos em reações estequiométricas (Eq. 13-15) [10].



A oligomerização de alquenos funcionalizados por complexos de metal de transição também é conhecida [15]. A acrilonitrila, os acrilatos, os alil-ésteres e outros, têm sido oligomerizados.

Tabela 7- Oligomerização de alquenos funcionalizados [10]

Alqueno	Catalisador	Produtos principais
$\text{CH}_2=\text{CHPh}$	$[(\text{NiI}(\eta^3-\text{C}_3\text{H}_5))_2]$	1,3-difenil- <i>trans</i> -1-buteno
$\text{CH}_2=\text{CHPh}$	$[(\text{PdCl}(\eta^3-\text{C}_3\text{H}_5))_2]$	1,3-difenil-1-buteno
$\text{CH}_2=\text{CHPh}$	PdCl_2	dímeros e polímeros
$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	$[\text{RuCl}_3(\text{C}_{12}\text{H}_{18})]$	1,4-dicianobutenos
$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{R}$	$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{RO}_2\text{CCH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{R}$
$\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{R}$	$\text{CoCl}_2/\text{Zn}/\text{Ph}_3\text{P}$	$\text{RO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{R}$
$\text{RCH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{RCH}_2\text{C}(\text{CHO})=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{R}$

Devido à alta tendência à polimerização do estireno, na oligomerização catalisada por PdCl_2 , a 100°C , são produzidos apenas 33% de dímeros com 60% de um resíduo polimérico [16]. O estireno é convertido a trans-1,3-difenil-1-buteno utilizando $[\text{Ni}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]$ [17]. Através de $[(\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5))_2]$, dímeros e trímeros são obtidos [15].

A dimerização da acrilonitrila ocorre em presença de compostos de rutênio. Utilizando-se $[\text{RuCl}_3(\text{C}_{12}\text{H}_{18})]$ ou $[\text{Ru}(\text{acac})_2]$, adiponitrila e 1,4-dicianobutenos são formados [18].

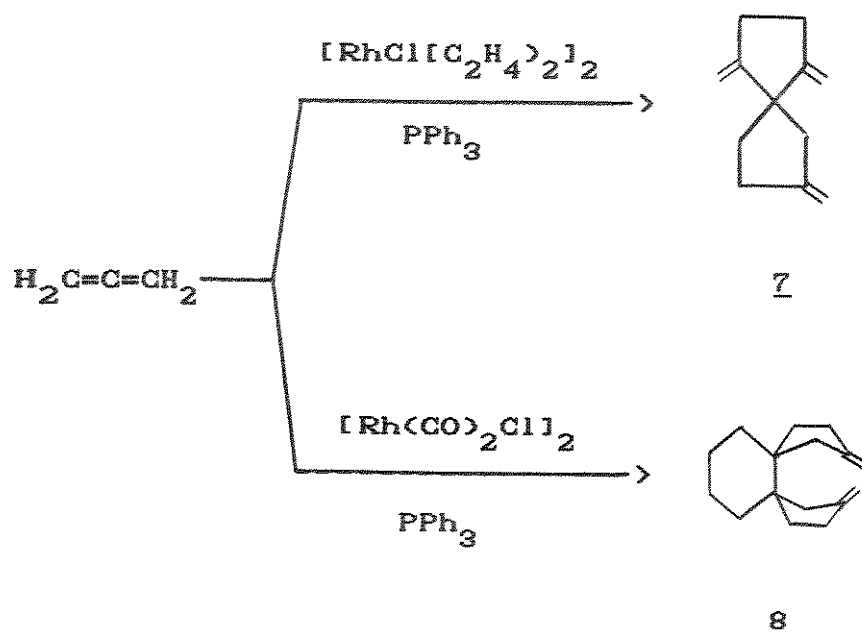
1.2.2- Oligomerização de alcadienos

Os alcadienos podem ser diferenciados em três grupos, conjugados, não conjugados e alenos. Se as duplas ligações estiverem separadas por um grupo CH_2 ou mais, o alcadieno comporta-se como monoolefina. Dienos conjugados mostram um comportamento diferente, devido às diferentes formas de coordenação dos isômeros *cis* e *trans*. Os alenos mostram-se mais reativos [10].

1.2.2.1- Oligomerização de 1,2-dienos

A oligomerização do aleno, um composto de baixo valor comercial, tem atraído grande interesse de pesquisa acadêmica. Produtos cíclicos e lineares são obtidos.

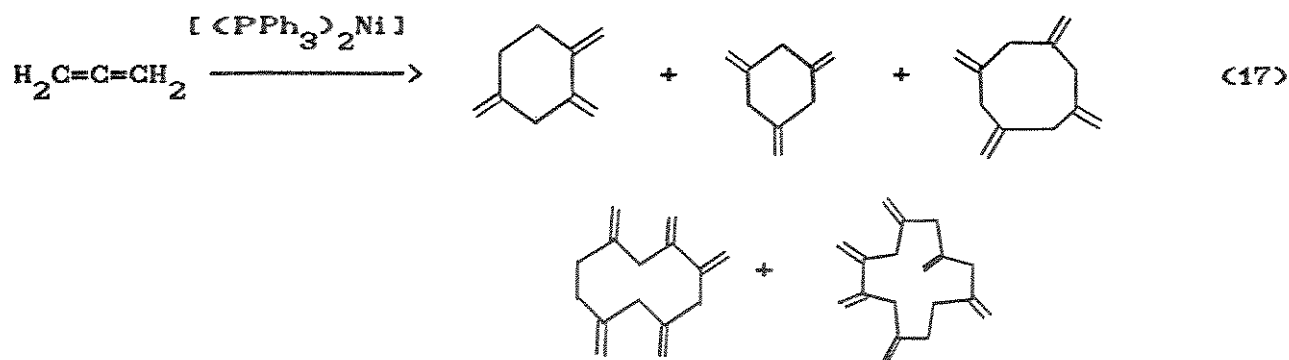
Shier [19] observou a formação de 2,3-dimetilbutadieno pela dimerização redutiva com sais de Pd (II) em ácido acético como solvente. A reação mais comum na oligomerização do aleno é a formação de produtos cíclicos. Otsuka et al. [20] relataram a síntese seletiva de tetrâmeros (7) usando o complexo $(\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)_2)_2/\text{PPh}_3$ (Eq. 16).



(16)

O hexâmero 8 foi isolado por Scholten e Ploeg [21] durante os estudos da polimerização do aleno com $[\text{RhCl}(\text{CO})_2]_2/\text{PPh}_3$.

Pasquale [22] usou compostos de níquel zerovalente, tal como $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2]$, na oligomerização do aleno utilizando diferentes solventes. Uma conversão total a oligômeros foi observada a 75°C (Eq. 17). Trímeros e tetrâmeros foram obtidos quando a razão catalisador/aleno diminuía. A adição de trifenilfosfina proporcionou a obtenção de oligômeros mais leves [22].



1.2.2.2- Oligomerização de 1,3-dienos

Wilke [6] contribuiu muito para os conhecimentos das reações de oligomerização de 1,3-dienos. Destes estudos, dois processos comerciais para a produção de 1,5-ciclooctadieno e 1,5,9-dodecatrieno foram desenvolvidos. A tabela 8 relaciona alguns catalisadores e os produtos principais para a oligomerização do butadieno [10].

Tabela 8- Catalisadores para oligomerização linear do butadieno [10]

Catalisador	Produtos principais
$\text{FeX}_3/\text{AlEt}_3/\text{Ph}_3\text{P}^a$	1,3,6-octatrieno
$[\text{C}(\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5))_2]/\text{PhOH}$	1,3,7-octatrieno
$[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]$	1,3,6,10-dodecatetraeno
$[\text{Pd}(\text{OAc})(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2]$	1,3,6,10-dodecatetraeno
$[\text{Pd}(\text{Et}_3\text{P})_3]/\text{CO}_2$	2,4,6-octatrieno
$[\text{Pd}(\text{OAc})_2]/\text{HCO}_2\text{H}/\text{NEt}_3$	1,6-octadieno
RhCl_3	2,4,6-octatrieno
$[\text{NiCl}_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]/\text{NaBH}_4$	1,3,7-octatrieno
$[\text{Zr}(\eta^3\text{-C}_4\text{H}_7)_2(\text{ciclooctatrieno})]$	1,3,6-octatrieno

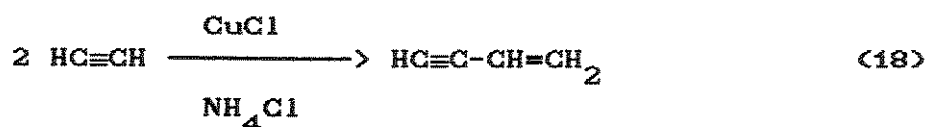
a. x = Cl ou acac

A ciclooligomerização de 1,3-dienos é conhecida com muitos metais. Os oligômeros cíclicos oferecem rotas sintéticas atrativas para a obtenção de compostos difíceis de sintetizar por outros métodos. Geralmente, os catalisadores são formados pela redução de sais de metais em presença de dienos e fosfinas ou fosfitos. A formação de dímeros lineares prevalece quando os catalisadores possuem prótons ativos [23].

A partir do 1,3-butadieno podem ser formados muitos ciclooligômeros, dependendo do catalisador utilizado. Estes compostos têm grande importância como materiais de partida para sínteses orgânicas (Fig. 1) podendo ser convertidos a ácidos dicarboxílicos, lactamas ou polímeros[23].

1.2.3- Oligomerização de alquinos

A dimerização linear do acetileno a vinilacetileno foi descoberta por Niewland *et al.* [24] em 1931. A formação do vinilacetileno, que foi por muito tempo um intermediário importante para obtenção de cloropreno, é catalisada por $\text{Cu(I)}/\text{NH}_4\text{Cl}$ (Eq.18).

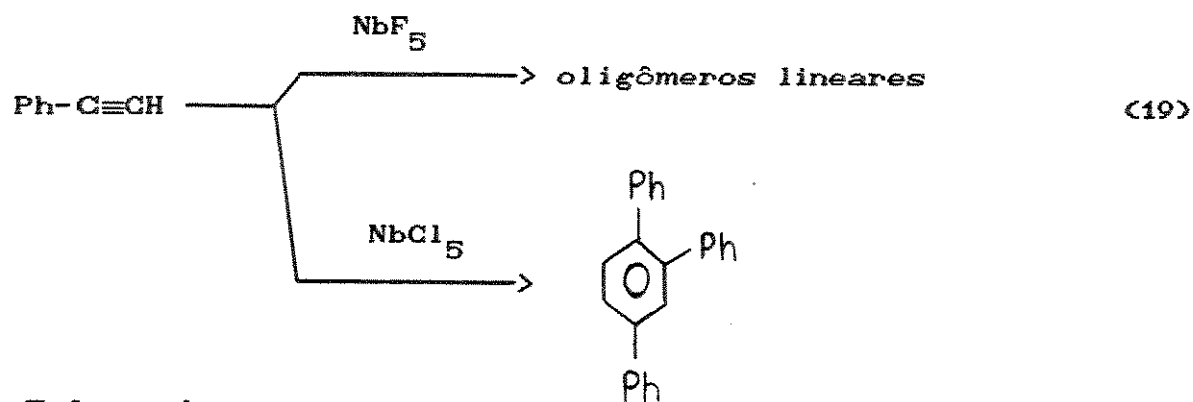


Os alquinos monossustituídos podem ser oligomerizados com catalisadores de níquel [25] ou ródio [28] fosfinados (Tab. 9).

Tabela 9- Catalisadores para oligomerização de alquinos [10]

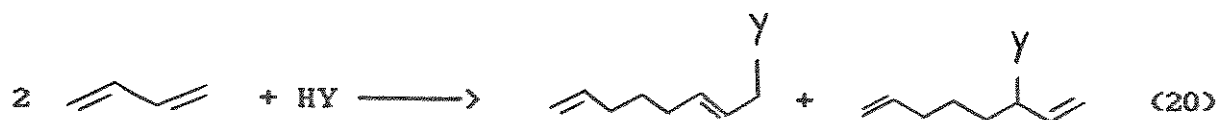
Alquino	Catalisador	Produtos principais
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	$\text{CuCl}/\text{NH}_4\text{Cl}$	vinilacetileno
$\text{HC}\equiv\text{CC}_5\text{H}_{11}$	$[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{P}(\text{C}_2\text{H}_4\text{CN})_3)_2]$	dímeros lineares trímeros
$\text{HC}\equiv\text{CPh}$	$[\text{RhCl}(\text{Ph}_3)_3]$	<i>trans</i> - $\text{PhCH}=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CPh}$
$\text{HC}\equiv\text{C}-t\text{Bu}$	$[\text{RuH}_2(\text{CO})_2]$	<i>trans</i> - $t\text{BuCH}=\text{C}=\text{CH}t\text{Bu}$
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	$\text{Ni}(\text{CN})_2$	ciclooctatetraeno
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	$[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{Ph}_3\text{P})_2]$	benzeno
$\text{HC}\equiv\text{CH}$	NbCl_5 ou WCl_6	benzeno
$\text{HC}\equiv\text{CBu}$	$[\text{NiCl}(\eta^3-\text{C}_3\text{H}_5)_2]$	1,3,5-tri- <i>n</i> -butilbenzeno
$\text{PhC}\equiv\text{CPh}$	$[\text{Co}_4(\text{CO})_{12}]$	hexafenilbenzeno

Os oligômeros lineares com peso molecular médio de 1400 são obtidos do fenilacetileno usando NbF_5 . Na presença de NbCl_5 , apenas trímeros são obtidos.



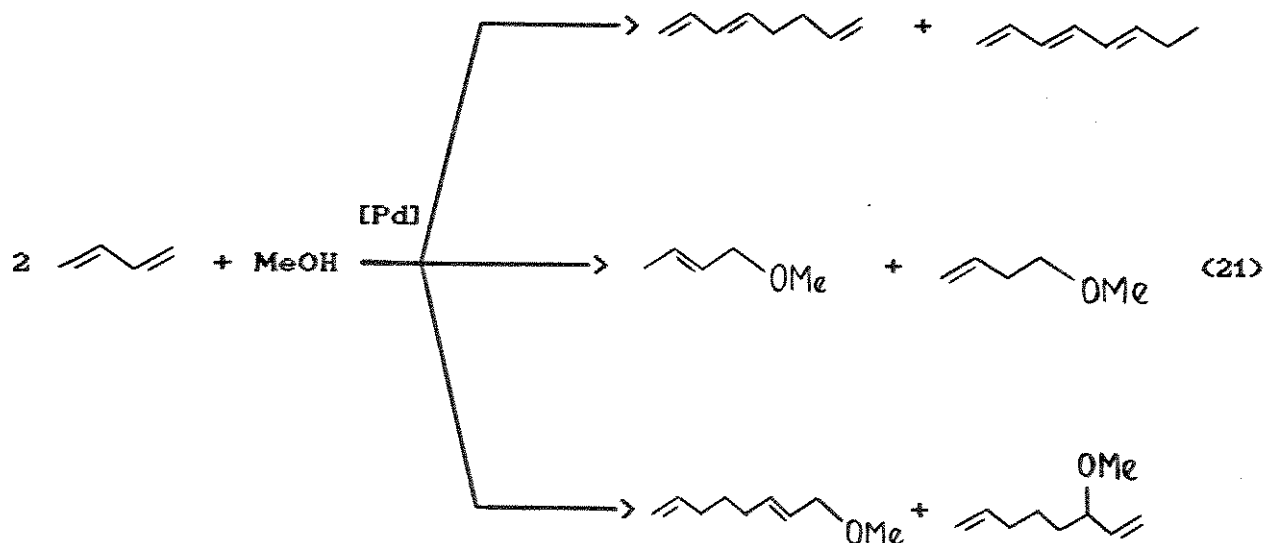
1.2.4- Telomerização

A telomerização é uma oligomerização controlada onde o crescimento da cadeia é terminado pelo ataque de um nucleófilo, tais como HCCl_3 e HSiCl_3 , obtendo-se, assim, oligômeros funcionalizados. Quando um complexo de metal de transição é utilizado na presença de um nucleófilo, a telomerização ocorre via dimerização ou oligomerização de dienos (Eq. 20) [10].



Uma grande variedade de nucleófilos tem sido estudada. Um critério importante na reatividade dos nucleófilos, mas nem sempre necessário, é a presença de um hidrogênio ácido. Os álcoois primários reagem muito facilmente com butadieno para formar éteres (Eq. 21) [10].

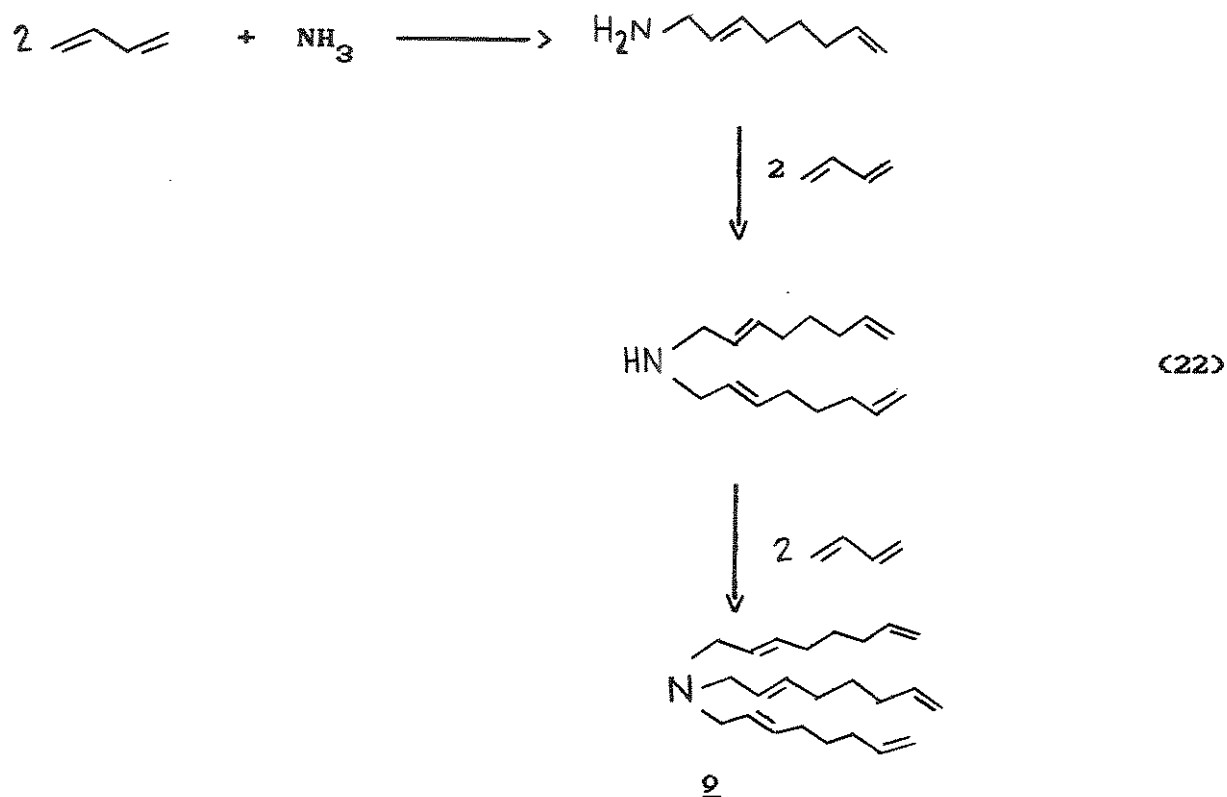
Os catalisadores de níquel, ródio e platina têm apresentado bons resultados na telomerização do butadieno, e a utilização de fosfinas e fosfitos proporciona os melhores resultados.



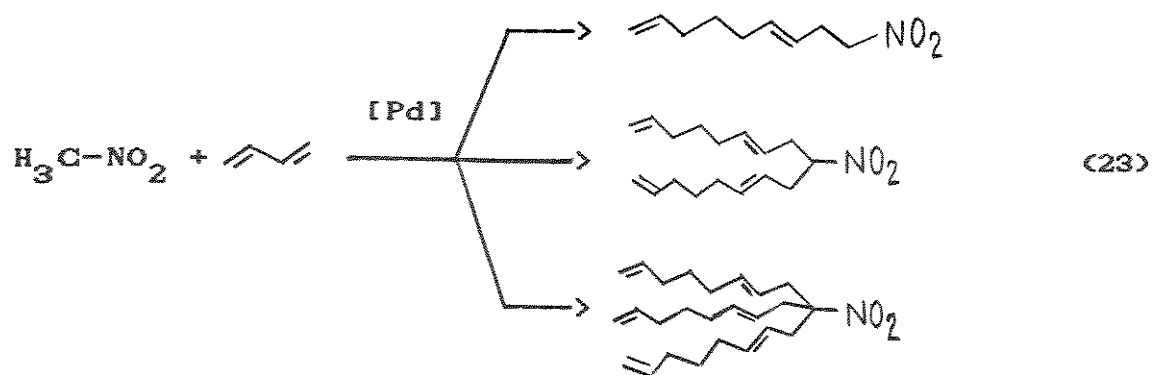
[Pd]: $\text{Pd}(\text{Ph}_3\text{P})_4$

O comprimento da cadeia do álcool influencia a conversão. Enquanto os telômeros de metanol são formados em 90%, o propanol e o nonanol fornecem telômeros em 65% e 21%, respectivamente. A telomerização de álcoois ramificados é mais difícil. O n-butanol produz 64% de telômeros e o sec-butanol apenas 7%, enquanto terc-butanol não forma telômeros [10].

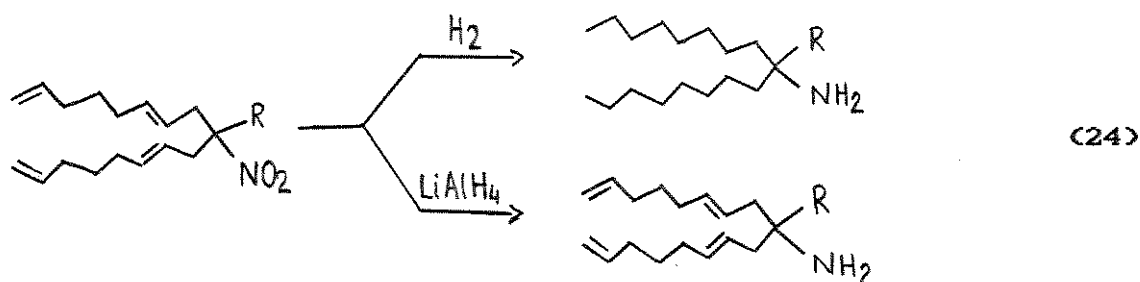
A amônia é outro nucleófilo para telomerização. Uma mistura de amônia aquosa e butadieno, em acetonitrila, em presença de $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]/\text{PPh}_3$, produz triocta-2,7-dienilamina (9) [26].



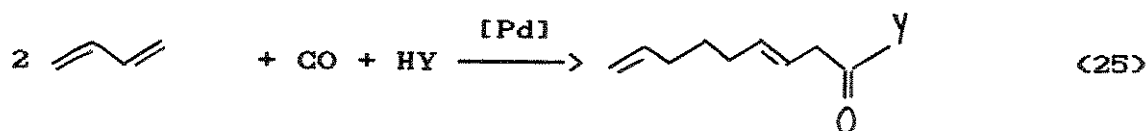
O nitrometano telomeriza butadieno, em presença de $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ e hidróxido de sódio, à temperatura ambiente [27].



O nitroetano, o 1- e 2-nitropropano e o nitrocicloexano são também agentes telogênicos. As nitroolefinas sintetizadas com estes nucleófilos podem ser reduzidas, produzindo aminas saturadas de cadeias longas com o grupo amina primária no meio da molécula [27].



A telomerização combinada com a incorporação de monóxido de carbono, chamada de carboxitelomerização, é a reação fundamental para produzir derivados carboxílicos (Eq. 25). O uso de nucleófilos como álcoois [28], ácidos [29], aminas [30] e amônia [30], tem sido estudado.



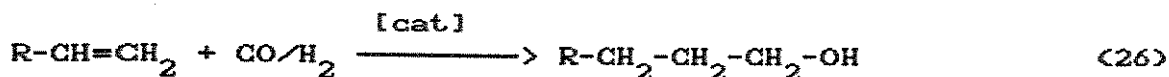
Y = OR, O₂CR, NH₂, NHR, NR₂

1.3- Aplicações das α -olefinas

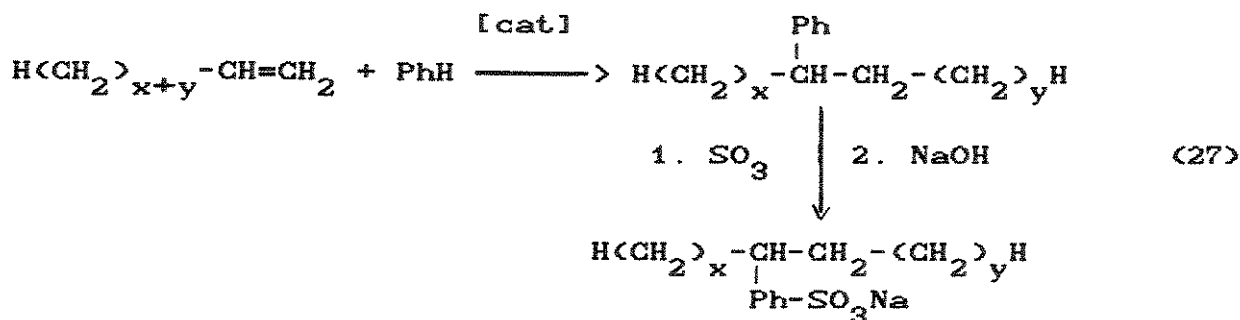
As α -olefinas, produzidas principalmente através da oligomerização do etileno, têm uma vasta aplicação industrial. A maior parte das α -olefinas é utilizada na produção de álcoois plastificantes, α -olefinas sulfonadas (AOS), lubrificantes sintéticos, aminas (oxilaminas e aminas quaternárias) e mercaptanas [31].

As α -olefinas pesadas, que contêm uma longa cadeia hidrofóbica e uma dupla ligação, podem sofrer adição de vários substituintes hidrofílicos, possibilitando a obtenção de uma variedade de produtos químicos, tais como os detergentes e plastificantes [32].

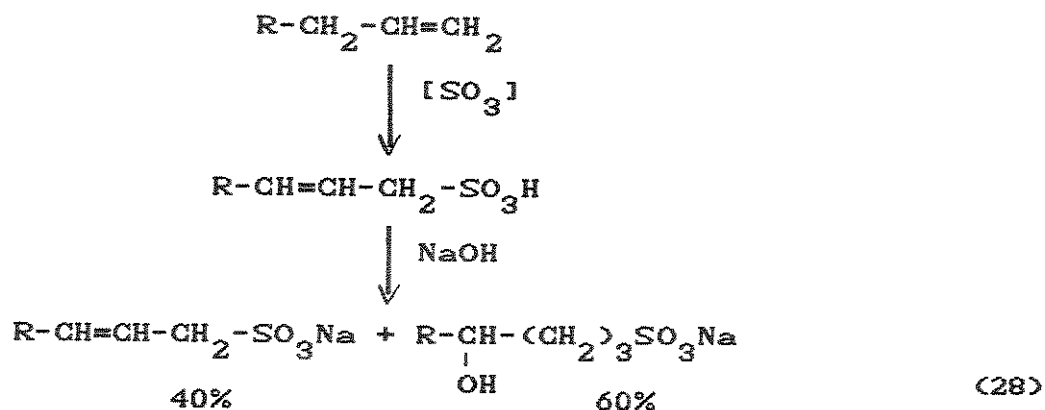
Um importante uso das α -olefinas é sua conversão em álcoois pelo processo de hidroformilação (Eq. 26). Álcoois primários com cadeia linear são obtidos, sendo utilizados como plastificantes (C_{11}) ou álcoois detergentes (C_{12}) [32].



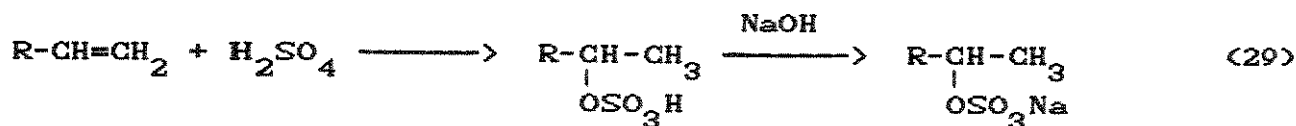
Um dos tipos de detergentes sintéticos mais importantes é o dos alquilarilsulfonatos lineares (LABS). Eles são sintetizados pela alquilação catalítica do benzeno com α -olefinas em presença de catalisadores de Friedel-Crafts, seguida de sulfonação (Eq. 27) [32].



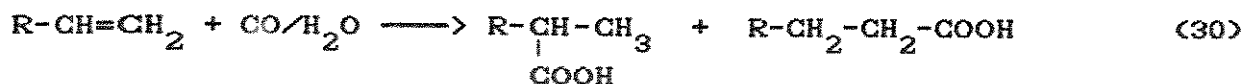
A sulfonação direta das α -olefinas $C_{14}-C_{18}$ com trióxido de enxofre produz α -olefinas sulfonadas (AOS) (Eq. 28). Tais substâncias são solúveis em água e mostram excelentes qualidades detergentes em água dura. Elas são também utilizadas na preparação de cosméticos [32].



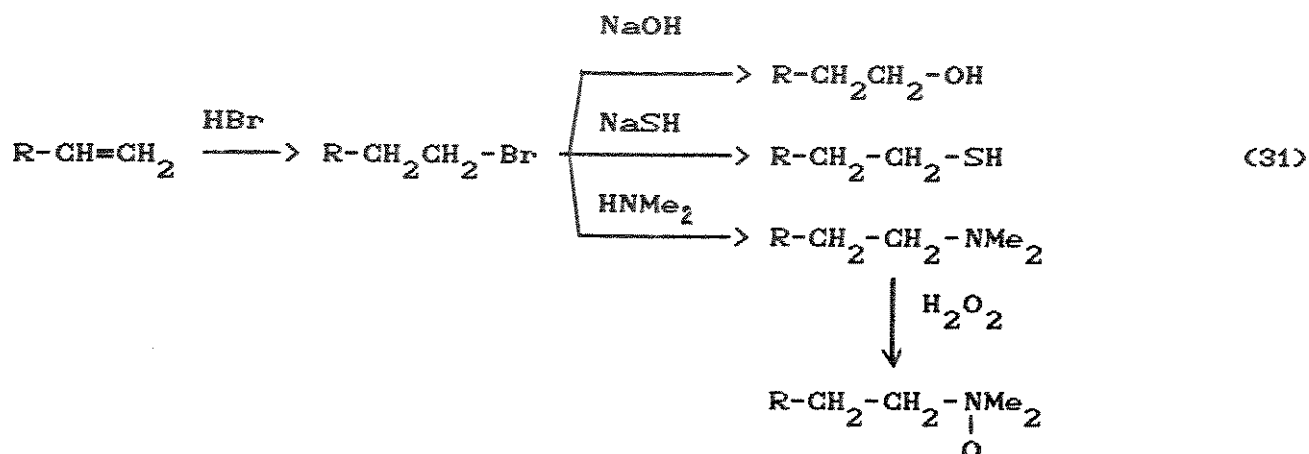
O tratamento das α -olefinas na faixa $C_{12}-C_{18}$ com ácido sulfúrico concentrado, a baixa temperatura ($10^\circ C - 20^\circ C$) e em curto tempo de reação (5 min), produz monoalquilsulfatos secundários (Eq. 29), que são surfactantes facilmente biodegradáveis, usados como detergentes domésticos e industriais [32].



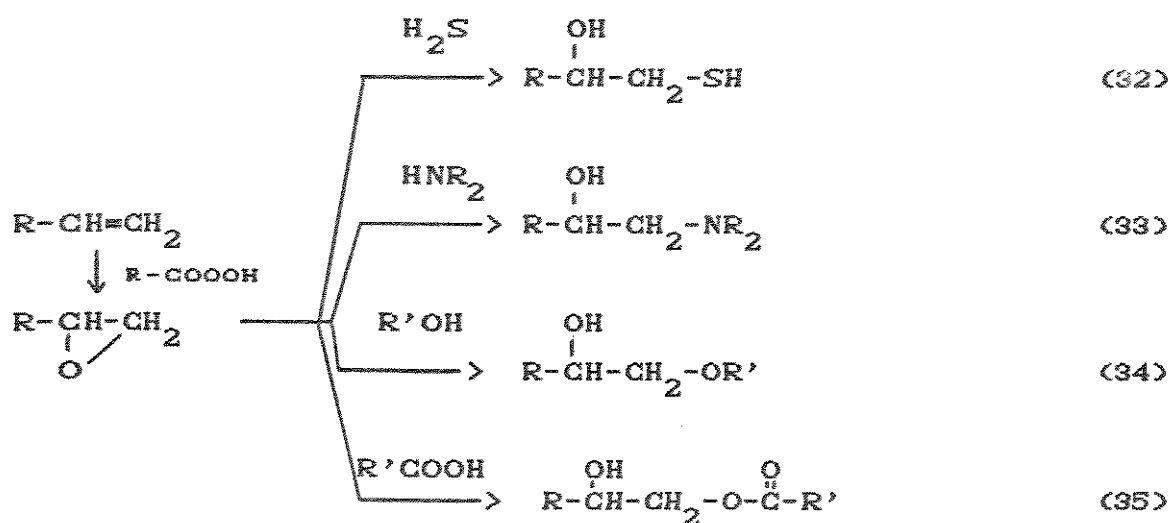
A hidrocarboxilação de α -olefinas, reação com monóxido de carbono e água a $200^\circ C$ e 200 bar, em presença de carboniliodoníquel, produz ácidos 2-metilcarboxílicos ramificados (Eq. 30). Em presença de carbonilpiridinacobalto, obtêm-se ácidos lineares. Tanto os ácidos como seus ésteres são importantes aditivos lubrificantes [32].



Outra importante reação de α -olefinas é a hidrobromação radicalar, produzindo bromoalcanos primários. Estes produtos são intermediários na síntese de vários produtos químicos primários funcionalizados: álcoois primários, mercaptanas e aminóxidos. As mercaptanas são utilizadas para a produção de especialidades químicas, e os aminóxidos são detergentes líquidos [32].



A reação de α -olefinas com perácidos é uma rota bem conhecida para produção de epóxidos, que são intermediários na síntese de derivados bifuncionalizados. Na reação com ácido sulfídrico são formados hidroximercaptanas e tioéteres (Eq. 32), e com amônia e aminas são produzidos hidroxialquilaminas (Eq. 33). Na reação com álcoois e fenóis, são obtidos éteres (Eq. 34), e na reação com ácidos carboxílicos obtêm-se ésteres hidroxialquilcarboxílicos (Eq. 35) [32].



As α -olefinas na faixa C_6 - C_{16} , preferivelmente 1-deceno, fornecem oligômeros que, quando hidrogenados, são utilizados como lubrificantes sintéticos, especialmente na área automotiva [33]. A oligomerização é efetuada utilizando-se vários catalisadores, porém o trifluoreto de boro (BF_3), com água ou etanol como co-catalisador, mostra os melhores resultados. Estes óleos possuem alta viscosidade, baixa volatilidade, alto ponto de fulgor e alta estabilidade térmica, tornando-os lubrificantes atrativos embora sejam mais caros que os óleos minerais [33].

Os poucos exemplos das aplicações das α -olefinas dados aqui mostram a grande utilidade desta classe de produtos químicos. Certamente, outras aplicações para α -olefinas, especialmente na indústria de química fina, serão desenvolvidas quando um suprimento satisfatório de α -olefinas baratas for garantido. Vários caminhos diferentes para obtenção de α -olefinas têm sido encontrados nas últimas décadas.

1.4- Sistemas catalíticos para obtenção de α -olefinas

Existem apenas dois processos viáveis economicamente para produção de α -olefinas. Um baseado no craqueamento térmico de n-alcanos, e outro baseado na oligomerização do etileno.

1.4.1- Craqueamento térmico

O primeiro processo de craqueamento térmico com aplicação comercial foi efetuado pela Shell em 1941. A matéria prima usada era uma graxa mole, um subproduto da produção de óleos lubrificantes [31]. Posteriormente, este processo foi utilizado em Pernis (Holanda) e em Berre (França). Nos Estados Unidos da América, a Chevron tem usado este processo para produção de α -olefinas [31].

No processo usado pela Shell, o destilado graxo é extraído com uréia para obter o máximo de n-parafinas. As condições de craqueamento no forno controlam a distribuição e a qualidade das olefinas obtidas. Devido às reações secundárias, o craqueamento também produz dienos conjugados, não-conjugados e cíclicos [31].

A reação de craqueamento ocorre a 600-650°C em aproximadamente 10 s em presença de catalisadores de paládio ou platina suportados em aluminossilicatos. As parafinas de cadeia longa são quebradas produzindo parafinas e olefinas menores (Tab. 10). As olefinas ramificadas podem ser separadas pelo tratamento da mistura reacional com ácido sulfúrico a 90%, e os dienos podem ser hidrogenados seletivamente a monoolefinas. Uma grande desvantagem do processo é a baixa disponibilidade de óleo cru rico em n-parafinas na faixa requerida (C_{20} - C_{30}). Portanto, o craqueamento de n-parafinas não é uma fonte adequada para α -olefinas [31].

Tabela 10- Composição dos produtos α -olefínicos de um craqueamento típico de parafinas com números de carbonos na faixa de $C_{21}-C_{32}$ [31]

Produtos	Porcentagem					
	C_6-C_7	C_8-C_{10}	$C_{11}-C_{12}$	$C_{13}-C_{14}$	$C_{15}-C_{18}$	$C_{19}-C_{20}$
α -olefinas	83	83	88	88	89	86
olefinas sec.	12	11	5	5	3	1
dienos	3,2	4	5	5	6	4
parafinas	1,5	2	2	2	2	9
aromáticos	0,4	0,2	0	0	0	0

1.4.2- Oligomerização do etileno

Outras rotas industriais para produção de α -olefinas empregam processos de oligomerização de etileno com catalisadores organometálicos do tipo Ziegler ou relacionados.

1.4.2.1- Oligomerização do etileno por catalisadores tipo Ziegler

O triálquilalumínio reage com etileno estequiometricamente ou cataliticamente. Em 1952, Holzkamp e Ziegler [34] descobriram acidentalmente que a adição de sais de níquel ao alquilalumínio levava à formação de 1-buteno. Esta descoberta levou ao desenvolvimento dos catalisadores de Ziegler. Devido à importância econômica desta reação, todos os metais de transição foram investigados.

Os alcóxidos ou haletos de titânio ou zircônio, em combinação com haletos de organoalumínio, catalisam a dimerização, a oligomerização e a polimerização do etileno (Tab. 11). Os polímeros são formados quando a razão molar $\text{AlR}_3/[\text{Ti}(\text{OR})_4]$ for maior que 20, e oligômeros para razões menores que 10 [35].

Tabela 11 - Oligomerização do etileno com catalisadores do tipo Ziegler [10]

Catalisador	Produtos principais
$[\text{Ti}(\text{OR})_4]/\text{H}_2\text{AlNR}_2$	1-buteno
$[\text{Ti}(\text{OPr})_3(\text{Me}_5\text{C}_5)]/\text{AlEt}_3$	1-buteno
$[\text{Ti}(\text{OR})_4]/\text{AlEt}_3$	1-buteno ($+\text{C}_6, \text{C}_8, \text{C}_{10}\dots$)
$[\text{Zr}(\text{OBu})_4]/\text{AlEt}_3$	1-buteno
$[\text{Cr}(\text{RCOO})_3]/\text{Al}(\text{iBu})_3/\text{H}_2\text{O}$	1-hexeno
$[\text{TiCl}_3(\text{Me})]/\text{MeAlCl}_2$	α -olefinas $\text{C}_4\text{-C}_{10}$
$[\text{TiCl}(\text{OEt})_3]/\text{EtAlCl}_2$	α -olefinas $\text{C}_6\text{-C}_{40}$
$\text{ZrPh}_4/\text{Et}_3\text{AlCl}_2$	α -olefinas $\text{C}_4\text{-C}_{30}$

Mais de 184000 moles de etileno por mol de catalisador por h podem ser convertidos utilizando-se catalisadores do tipo titânio/alquilalumínio [36]. Utilizando-se titânio ou zircônio, obtem-se, preferivelmente, oligômeros pesados. A escolha da temperatura e do solvente é muito importante. Para ativar o composto o alquilalumínio deve possuir alta acidez de Lewis.

Um grande número de sistemas Ziegler com metais de transição do grupo VIII da tabela periódica oligomerizam o etileno (Tab. 12). Os catalisadores podem ser preparados *in situ* pela reação de um sal do metal com o agente redutor. O metal pode ser introduzido como um sal de um ácido orgânico [37], acetilacetonato,

por exemplo [34], como um complexo de olefina ou dieno [38] ou como um composto η^3 -alil. Ligantes como fosfina podem ser adicionados, ajustando-se a relação metal:ligante [39].

Tabela 12- Oligomerização do etileno por catalisadores do tipo Ziegler com metais de transição do grupo VIII [40]

Catalisador	Produtos principais
$[\text{CoCl}(\text{Ph}_3\text{P})_3]/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$	2-buteno
$[\text{Ni}(\text{acac})_2]/\text{Et}_2\text{AlOEt}$	butenos, hexenos
$[\text{Ni}(\text{acac})_2]/\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3/\text{PR}_3$	2-butenos
$[\text{Ni}(\text{PR}_3)_4]/\text{EtAlCl}_2$	2-butenos (+ hexenos)
$[\text{NiCl}(n^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{PR}_3)]/\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$	2-buteno
$[\text{PdCl}(n\text{-C}_6\text{H}_6)]_2/\text{Al}_2\text{Cl}_6$	2-buteno

1.4.2.2- Oligomerização por catalisadores do tipo não-Ziegler

Os catalisadores do tipo não-Ziegler podem ser definidos como catalisadores que agem sem a necessidade de agentes redutores ou ácidos de Lewis como co-catalisadores. Um número grande de complexos tem sido relatado para a dimerização ou oligomerização do etileno (Tab. 13). Complexos de cobalto como $[\text{CoH}(\text{N}_2)/(\text{Ph}_3\text{P})_3]$, dimerizam o etileno à temperatura ambiente [40].

Tabela 12- Oligomerização do etileno através de catalisadores do tipo não-Ziegler [10]

Catalisador	Produtos principais
$[Ta(CH_2CMe_3)_3(CHCMe_3)]$	1-buteno
$[Co(cod)(n^3-C_8H_{13})]$	2-buteno
$[CoH(N_2)(Ph_3P)_3]$	2-buteno
$RuCl_3/ROH$	2-buteno
$RhCl_3 \cdot 3H_2O/cocatalisador^a$	2-buteno
$PdCl_2/cocatalisador^a$	2-buteno
$H_2[PtCl_4]$	butenos
$Ni(cod)_2/P^{\widehat{O}}^b$	α -olefinas lineares C_4-C_{20}
$NiCl_2/NaBH_4/P^{\widehat{O}}^c$	α -olefinas lineares C_4-C_{20}
$[Ni(Ph)(Ph_3P)(P^{\widehat{O}}^d)]$	α -olefinas lineares C_4-C_{20}
$[Ni(cod)_2]/O^{\widehat{O}}^e$	oligômeros C_4-C_{20}

$a = HCl, LiAlH_4, EtOH$ $b = R_2PCH_2CONHPh, Ph_2PCH_2CO_2H$
 $c = Ph_2PCH_2CO_2K, Ph_2PC_6H_4CO_2H$ $d = <-Ph_2PCH=CPhO->$
 $e = \text{hexafluoracetilacetona}$

Dentre os metais do grupo VIII os catalisadores de complexos de níquel são os mais interessantes para a dimerização e a oligomerização do etileno. A Shell possui patentes de vários sistemas catalíticos com complexos de níquel.

1.5- Processos Industriais para oligomerização de olefinas

1.5.1- O processo Dimersol

Chauvin et al. [41] do Institut Français du Pétrole (IFP) desenvolveram catalisadores de níquel ($Ni^{2+}/AlEtCl_2$) para dimerização do propeno e n-buteno, os quais são altamente ativos. Os dímeros do propeno são extensamente usados, especialmente nos Estados Unidos, para melhorar o número de octanagem da gasolina. O processo Dimersol também tem encontrado aplicação na dimerização

de buteno, ou codimerização de propeno/buteno, para preparação de plastificantes [42].

1.5.2- O processo SHOP

O mais recente processo desenvolvido para oligomerização de olefinas e o mais vantajoso é o "Shell Higher Olefins Process" (SHOP), descoberto por Keim *et al.* [43]. Neste processo, o catalisador do tipo não-Ziegler, um complexo níquel-ligante, opera em fase líquida com uma alta seletividade para α -olefinas (Tab. 14) [43].

Tabela 14- Comparação entre os processos de produção de olefinas [43]

Olefinas	Craqueamento	Porcentagem mássica		
		Oligomerização do etileno		
		Ziegler (I)	Ziegler (II)	não-Ziegler (SHOP)
monoolefinas totais	92-95	99	<99	99,9
α -olefinas lineares	83-89	91-97	63-98	96-98
olefinas ramificadas e internas	3-12	2-8	2-37	3-4
dienos	3-6	-	-	<0,1
parafinas	1-2	1-2	<1	<0,1

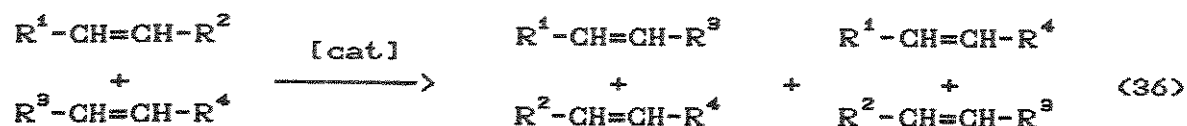
I= Processo GULF sem reciclagem do catalisador

II= Processo ETIL com reciclagem do catalisador

O processo SHOP opera em três etapas catalíticas (Fig. 2): oligomerização, isomerização e metátese. A grande vantagem desta combinação de diferentes etapas é a alta flexibilidade para produzir uma larga variedade de olefinas, que estão dentro da faixa de peso molecular requerida comercialmente. Assim, o processo SHOP difere essencialmente de todos os outros processos, onde o controle da distribuição dos produtos é muito limitado, porém envolve alto investimento [32].

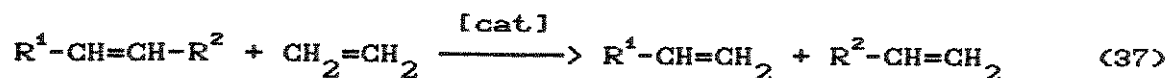
velocidade da reação pode ser controlada pela quantidade de catalisador. A planta é construída em aço convencional, devido à baixa corrosão causada pelos produtos químicos utilizados [32].

Após a separação da fase contendo o catalisador, a fase apolar contendo os produtos é lavada com solvente polar novo, para remover traços do catalisador. Através da destilação da mistura separam-se as α -olefinas na faixa leve (C_4-C_8), detergente ($C_{10}-C_{14}$ e $C_{16}-C_{18}$) e pesada (C_{20+}). Sob condições brandas de reação, as α -olefinas C_4-C_8 e C_{20+} são isomerizadas a olefinas internas no segundo reator. No terceiro reator é efetuada a metátese das olefinas leves e pesadas, obtendo-se olefinas na faixa detergente com número de carbono pares e ímpares (Eq. 36) [32].

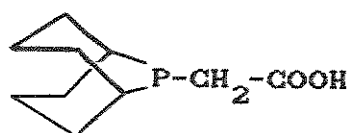


Um catalisador típico da metátese é o heptóxido de rênio suportado em alumina. Dos produtos obtidos na metátese, 10-15% estão na faixa $C_{10}-C_{14}$. Esta fração é separada dos produtos leves e pesados por uma segunda planta de destilação. A faixa de olefinas $C_{<10}$ é reciclada para nova metátese, enquanto que a faixa de olefinas $C_{>14}$ retorna para o tanque de isomerização. A combinação da oligomerização e metátese fornece um alto grau de flexibilidade para a produção de olefinas, permitindo a obtenção da faixa desejada pelo mercado [32].

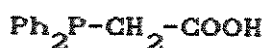
Uma técnica alternativa é a metátese da fração isomerizada C_{20+} com etileno em excesso (Eq. 37). Assim, α -olefinas de menor peso molecular são obtidas [32].



Não há informações detalhadas sobre a composição do catalisador, embora exista um grande número de patentes [15, 29, 30, 37, 44]. Muitos de complexos de Níquel(II) são ativos e podem ser produzidos *in situ* no reator, através da redução do haleto de níquel usando boroidreto de sódio como agente redutor [44]. Porém, o que determina a atividade do catalisador é o ligante utilizado, especialmente ligantes quelatos, do tipo $P \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} O$ e $P \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} P$, que fornecem catalisadores com excelentes atividades. Os ligantes são 9(carboximetil)-9-fosfanobiciclo[3,3,1]nonano 10, ácido difenilfosfinoacético 11, e outros de fórmula geral $RR'PCH_2COR''$, que produzem catalisadores com boa atividade [32].

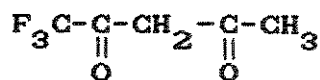


10

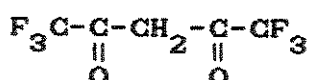


11

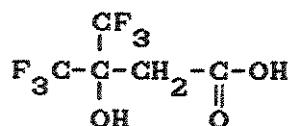
Os catalisadores com ligantes do tipo $O \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} O$ quelatos, especialmente as β -dicetonas fluoretadas 12 e 13, e o ácido β -hidroxicarboxílico 14, produzem olefinas com alto grau de linearidade.



12



13



14

1.5.2.1- A oligomerização do etileno

Complexos de Níquel(II) com ligantes fortes são tipicamente diamagnéticos e quadrado planares. Ligantes $\text{P}=\text{O}$ são ligantes fortes e, portanto, forçam a uma estrutura quadrado planar, como foi confirmado por análise de raio-X [45]. Tais complexos podem oligomerizar o etileno. A Tabela 15 mostra alguns complexos de Níquel(II) com ligantes $\text{P}=\text{O}$ e $\text{O}=\text{O}$ que apresentam atividade catalítica na oligomerização do etileno [32].

Tabela 15- Oligomerização homogênea do etileno em tolueno, a 75°C , catalisada por complexos de níquel quelatados $\text{O}=\text{O}$ e $\text{O}=\text{P}$ [46]

Catalisador	FT_{-1} (s^{-1})	Linearidade (%)	α -olefinas (%)
$(n^3\text{-C}_8\text{H}_{13})\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)$	0,08	67 ^a	17 ^b
$(n^3\text{-C}_8\text{H}_{13})\text{Ni}(\text{CF}_3\text{COCHCOCH}_3)$	0,3	76 ^a	24 ^b
<u>17</u> ^d	7,0	82 ^a	17 ^b
<u>16</u>	60,0	100 ^c	98-99 ^c
<u>15</u>	0,8	100 ^c	>99 ^c

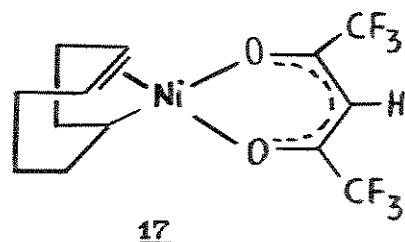
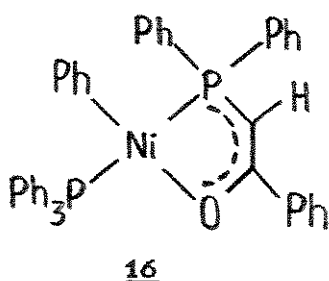
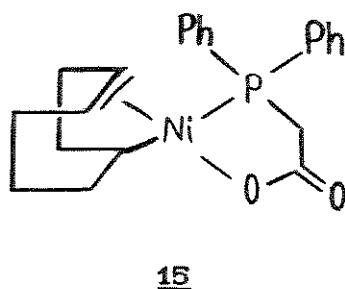
a= fração média de oligômeros $\text{C}_8\text{-C}_{14}$

b= fração média de oligômeros $\text{C}_4\text{-C}_{14}$

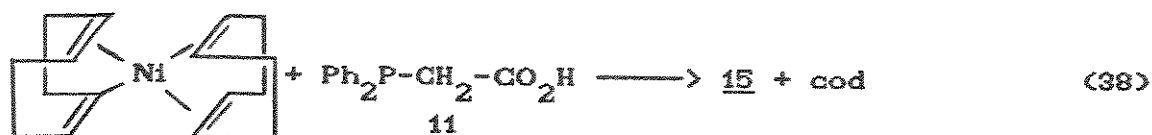
c= fração média de oligômeros $\text{C}_4\text{-C}_{24}$

d= temperatura reacional 50°C

Os catalisadores do tipo não Ziegler: 15, 16 e 17, mostram excelentes atividades catalíticas.

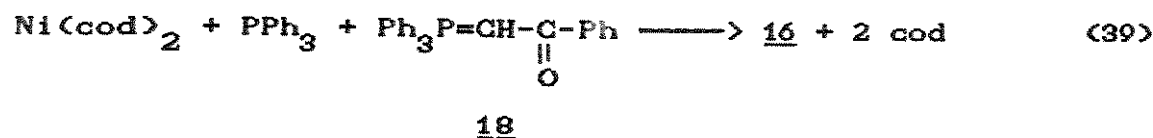


O complexo 15 pode ser preparado pela reação de bis(ciclooctadieno)níquel, $[\text{Ni}(\text{cod})_2]$, com ácido difenilfosfinoacético 11 [47] (Eq. 37). Um ligante ciclooctadieno do $\text{Ni}(\text{cod})_2$ é substituído pelo ligante quelato $\text{P}^{\wedge}\text{O}$ (Eq. 38) [32].

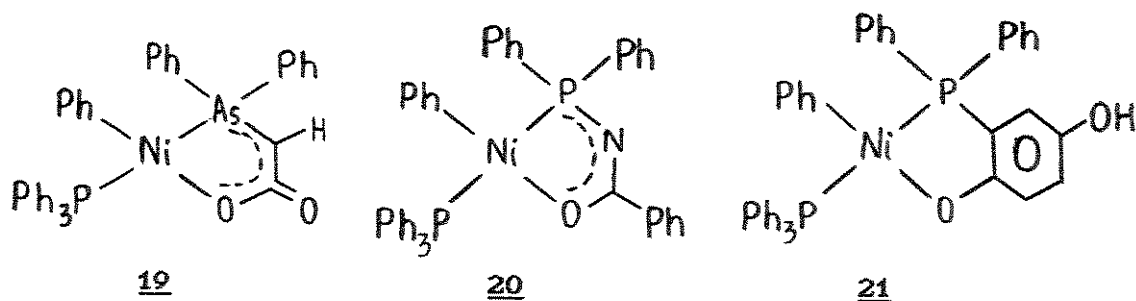


Este complexo proporciona uma conversão de 69% de etileno, a oligômeros os quais apresentam 99% de linearidade e 98% em α -olefina, com uma FT de 2900 h^{-1} [32].

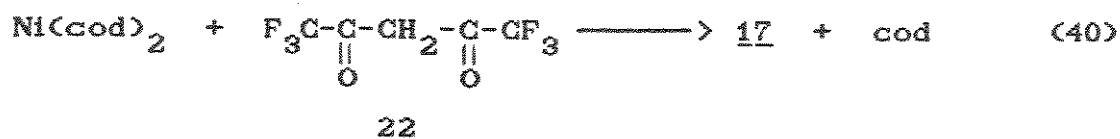
Uma segunda classe de catalisadores muito ativos na oligomerização do etileno são os compostos de níquel ilídeos [43], que contêm um ligante quelato fósforo-oxigênio. O catalisador 16, que é preparado pela reação entre $\text{Ni}(\text{cod})_2$, trifenilfosfina e benzoilmetilenotrifenilfosfano 18, é um dos mais ativos (Eq. 39) [45].



Os complexos análogos a 16 como 19, 20 e 21, também apresentam atividade catalítica, porém em menor grau [32].

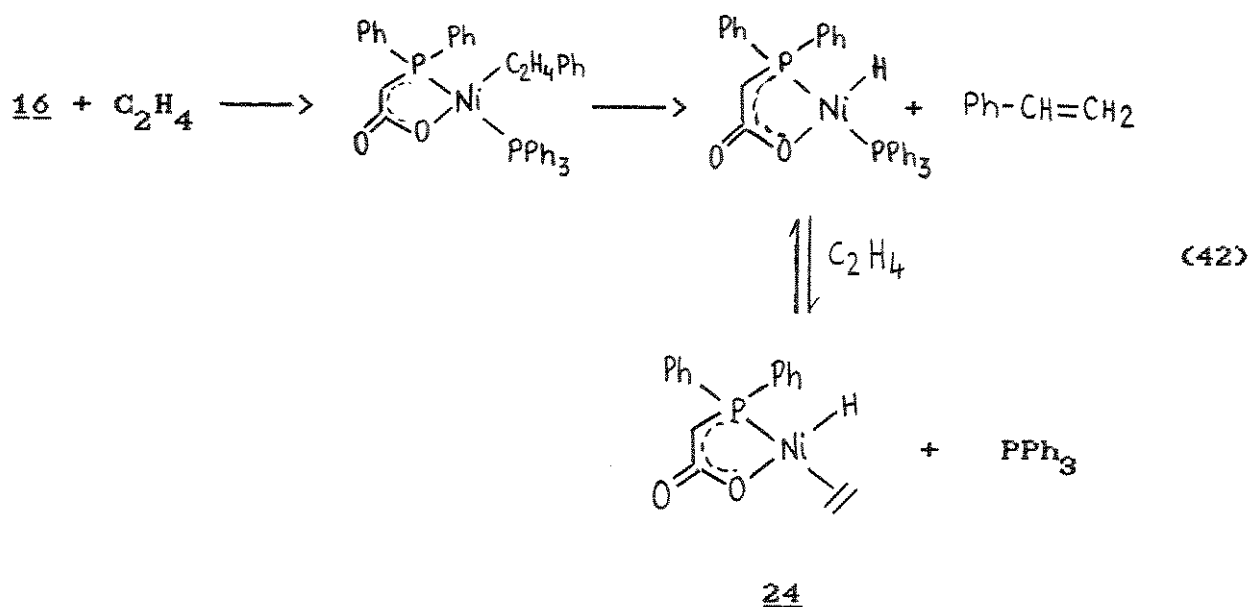
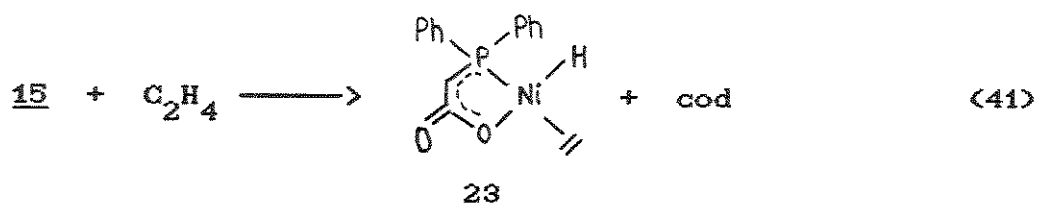


Uma terceira classe de catalisadores ativos na oligomerização do etileno são os complexos de níquel quelatados por ligantes $O \curvearrowright O$, porém a linearidade dos produtos é somente da ordem de 70%. O complexo 17 pode ser preparado pela reação entre $Ni(cod)_2$ com hexafluoracetilacetona 22 (Eq. 40) [32].



1.5.2.2- Mecanismos das reações

Os catalisadores são ativados em presença do etileno, iniciando o processo catalítico [32, 46].



Os intermediários 23 e 24 são provavelmente as verdadeiras espécies cataliticamente ativas na oligomerização do etileno. Os ligantes quelatos estabilizam a ligação níquel-hidrogênio. No início da reação, o etileno reage com este hidreto de níquel, produzindo a espécie etilníquel, que pode ser detectada por RMN ^1H pelos três sinais a 0,7, 0,15 e -0,5 ppm [46].

O possível mecanismo da oligomerização do etileno é mostrado na Figura 3 [32].

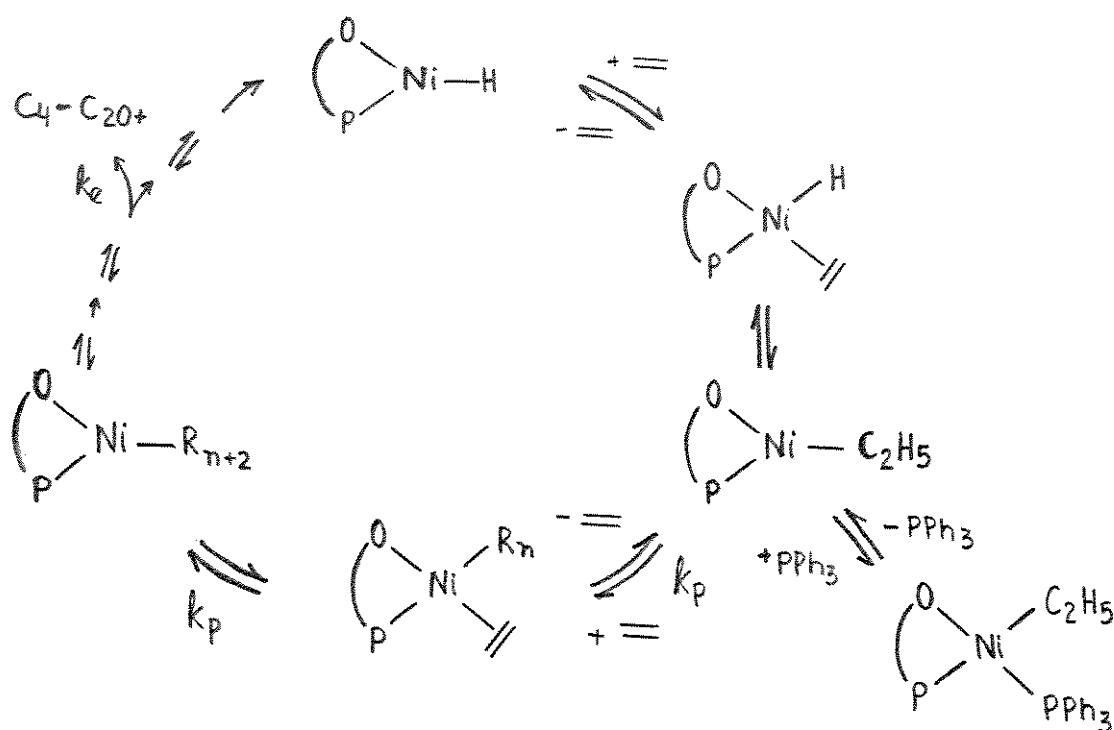
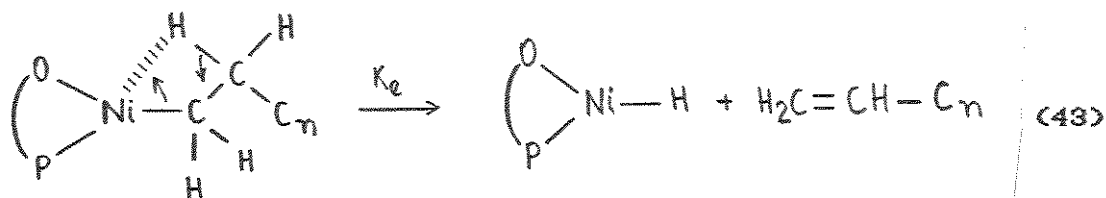


Figura 3- Mecanismo simplificado para oligomerização do etileno através do intermediário Níquel-Hidreto P O [32].

Com a formação da espécie ativa níquel-hidreto, cria-se um sítio vago para coordenação do etileno. A seguir, ocorre a inserção do etileno na ligação Ni-H , obtendo-se uma ligação Ni-etil e novo sítio vago. O crescimento da cadeia de carbono

propaga-se através de sucessivas coordenações e inserções (k_p) de etileno ao níquel e à ligação Ni-alquil. Através da eliminação (k_e) do hidrogênio β (β -eliminação) formam-se as α -olefinas lineares, e a espécie ativa é regenerada [32].

Na β -eliminação, apenas α -olefinas são formadas (Eq. 43).



As olefinas internas ou ramificadas são formadas pela coordenação e posterior isomerização, ou pela inserção da α -olefina na ligação níquel-alquil. Porém, o etileno coordena-se ao níquel mais facilmente que as α -olefinas, favorecendo a alta linearidade e alta porcentagem de α -olefinas [32].

Um ligante monodentado como a trifenilfosfina (PPh_3), através de sua propriedade σ doador, aumenta a densidade eletrônica no átomo de níquel, enfraquecendo a ligação com o outro ligante. Assim, a PPh_3 , além de ocupar o sítio de coordenação livre no metal, favorece a eliminação do hidrogênio β devido à diminuição da força da ligação alquilníquel [32].

O comprimento da cadeia de carbono da olefina formada depende da razão entre as velocidades de eliminação (v_e) e propagação (v_p). Esta razão é definida como valor β .

$$\beta = \frac{v_e}{v_p} \quad (44)$$

Através da equação cinética da oligomerização pode-se chegar a uma equação onde se relaciona o valor β com a fração molar dos oligômeros [46].

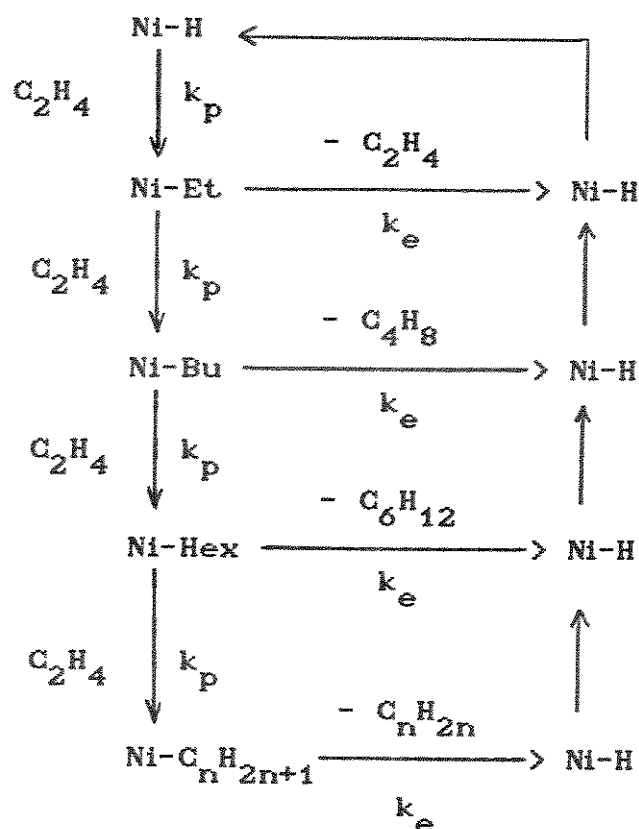


Figura 4 - Etapas da oligomerização do etileno, evidenciando o caminho da reação.

Considerando-se a Figura 4, a equação da velocidade (Eq. 45) pode ser descrita como:

$$k_p [\text{NiH}] [\text{C}_2\text{H}_4] = [\text{NiEt}] k_e + [\text{NiEt}] [\text{C}_2\text{H}_4] k_p \quad (45)$$

reagrupando, tem-se:

$$\frac{[\text{NiEt}]}{[\text{NiH}]} = \frac{k_p [\text{C}_2\text{H}_4]}{(k_e + k_p) \cdot [\text{C}_2\text{H}_4]} \quad (46)$$

A razão entre as constantes é chamada de α , onde:

$$\alpha = \frac{k_p}{k_e + k_p} \quad (47)$$

Através da equação 46 pode-se relacionar α com as concentrações dos oligômeros no produto de reação:

$$\alpha = \frac{[\text{NiEt}]}{[\text{NiH}]} \quad (48)$$

$$\alpha = \frac{[\text{NiBu}]}{[\text{NiEt}]} \quad (49)$$

logo,

$$\alpha = \frac{[\text{C}_{n+2}]}{[\text{C}_n]} \quad (50)$$

Dividindo-se a equação 48 pelo inverso da equação 47, tem-se:

$$\alpha^2 = \frac{[\text{NiBu}]}{[\text{NiH}]} \quad (51)$$

Generalizando o raciocínio para os demais oligômeros, tem-se:

$$\alpha^n = \frac{[\text{NiC}_{2n}]}{[\text{NiH}]} \quad (52)$$

A quantidade de oligômeros é proporcional à quantidade do respectivo complexo de alquilníquel. Assim, é possível calcular a fração molar dos oligômeros na mistura reacional em função de α .

$$[\text{C}_{2n}] = k [\text{NiC}_{2n}] = k \alpha^n [\text{NiH}] \quad (53)$$

$$X_n = \frac{[\text{C}_{2n}]}{\sum [\text{C}_{2n}]} = \frac{\alpha^n}{\sum \alpha^n} \quad (54)$$

Porém,

$$\sum \alpha^n = \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad (55)$$

Associando-se as equações 54 e 55, tem-se:

$$X_n = \frac{\alpha^n}{\alpha/1-\alpha} = \alpha^{n-1} (1-\alpha) \quad (56)$$

Combinando-se as equações 44 e 47 tem-se a equação 57. Relacionando-se as equações 56 e 57 tem-se a relação entre a fração molar dos oligômeros e o valor β .

$$\alpha = \frac{1}{1 + \beta} \quad (57)$$

$$X_n = \frac{\beta}{(1 + \beta)^n} \quad (58)$$

Associando-se as equações 50 e 57, temos

$$\beta = \frac{[C_n]}{[C_{n+2}]} - 1 \quad (59)$$

Através das equações 58 e 59 é possível calcular a concentração molar dos oligômeros no produto de reação, sendo necessária apenas a quantificação de 3 ou 4 oligômeros consecutivos.

1.6- OBJETIVOS

A oligomerização do etileno a α -olefinas com catalisadores de níquel(II) quadrado-planares, em tolueno como solvente, está descrita na literatura. O objetivo inicial deste trabalho é aperfeiçoar o que está na literatura, reestudando a preparação dos catalisadores em solventes apolares bem como as condições reacionais para oligomerização de etileno em sistema monofásico.

Há poucas informações sobre o sistema bifásico que se encontra descrito somente em patentes. Estudamos então a preparação dos catalisadores em solventes polares partindo-se de sais simples de níquel(II). Estes catalisadores preparados *in situ* são testados na oligomerização do etileno em ausência e presença de um segundo solvente, apolar, que dissolve o etileno e os produtos de reação. Finalmente, poderemos comparar os dois sistemas em função da atividade, seletividade e operacionalidade dos processos, indicando o mais adequado ao uso industrial.

2- PARTE EXPERIMENTAL

2.1- Técnicas experimentais

Todas as sínteses e testes catalíticos foram realizados sob atmosfera de argônio utilizando-se a técnica de Schlenk [48], salvo menção em contrário. Utilizou-se uma linha dupla de vácuo (aprox. 0,1 mbar) e argônio. O argônio comercial (White Martins) foi desoxigenado pela passagem através de uma coluna contendo BTS e seco em uma coluna contendo hidróxido de potássio e em outra com peneira molecular 4 Å [49].

Todos os compostos sintetizados foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (IV) e por ressonância magnética nuclear de próton (RMN ^1H). Os espectros no IV foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin-Elmer 1430, utilizando-se pastilhas de KBr em concentrações aproximadas de 1 % de soluto. Os espectros RMN ^1H foram obtidos em um aparelho Bruker AW-80, utilizando-se solventes deuterados tais como clorofórmio, benzeno, dimetilsulfóxido ou água, e tetrametilsilano na proporção de 1 % como padrão interno.

2.2- Solventes e reagentes

Os solventes, de grau analítico, foram previamente secos e desoxigenados, conforme procedimentos da literatura [49].

Os hidrocarbonetos foram refluxados sob atmosfera de argônio com sódio metálico fitado. Foi utilizado como indicador de

umidade benzofenona (2 g/L), sendo que a coloração azul indica a isenção de água. A seguir, foram destilados sob atmosfera de argônio e coletados em um balão Schlenk contendo peneira molecular de 4 Å.

Os éteres foram inicialmente tratados com NaOH (5 g/L) para eliminação de possíveis hidroperóxidos, e então, destilados. Depois foram tratados como hidrocarbonetos.

O clorofórmio foi previamente destilado, sendo descartado cerca de 5 % do volume inicial do solvente retido no balão de destilação. A seguir, foi refluxado com pentóxido de fósforo, e então, destilado sob atmosfera de argônio e coletado em um balão Schlenk contendo peneira molecular de 4 Å.

Aos álcoois previamente destilados, foi adicionado cloreto de cálcio anidro (10 g/L). Após uma noite em repouso, os álcoois foram destilados sob argônio e coletados em balão Schlenk contendo peneira molecular de 4 Å. O 1,4-butanodiol foi destilado sob vácuo, 160°C/1 mbar, devido ao seu alto ponto de ebulição.

A água foi destilada sob atmosfera de argônio, e então resfriada em banho de gelo e mantida sob vácuo e agitação vigorosa por 2 h para desoxigenação.

A peneira molecular de 4 Å (Merck) foi ativada colocando-a em uma estufa a 110°C por 4 h e calcinada em uma mufla a 300°C, sob ar, por 4 h, para queima de matéria orgânica. Depois, foi seca a 300°C sob vácuo (1 mbar), sendo armazenada em balão Schlenk para posterior utilização.

Os reagentes, de grau analítico, quando líquidos, foram purificados e secos por destilação sob atmosfera de argônio ou vácuo. Quando sólidos, os reagentes foram secos e desoxigenados com ciclos alternados de vácuo e argônio. Os reagentes foram purificados imediatamente antes do uso. O etileno quimicamente puro, 99,5%, (White Martins) foi utilizado sem purificação prévia.

2.3- Sínteses

2.3.1- Preparação dos catalisadores para sistema monofásico

2.3.1.1- Síntese do complexo $[(\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CPhO})(\text{Ph}_3\text{P})(\text{Ph})\text{Ni}]$ (16)

2.3.1.1.1- Síntese do brometo de fenaciltrifenilfosfônio (25)

A síntese foi realizada segundo método descrito por Ramirez e Dershowitz [50]. Em um balão de fundo redondo de 250 mL foram adicionados 10,89 g (42 mmol) de trifenilfosfina (PPh_3) e 75 mL de clorofórmio. À solução contida no balão foram adicionados, à temperatura ambiente e sob agitação magnética, 8,35 g (42 mmol) de brometo de fenacila (26) em pequenas porções, utilizando-se uma espátula. Após 10 min sob agitação, a mistura foi filtrada e vertida em 1 L de éter etílico contido em um balão de 2 L. O precipitado branco obtido foi coletado por filtração inversa, seco sob vácuo e recristalizado com água deaerada. Foram obtidos 15,5 g (33,6 mmol) de 25 com rendimento de 80% (Lit. [50] 77%). O composto obtido foi caracterizado por ponto de fusão, 272°C (lit. $269\text{--}271^\circ\text{C}$ [50]), IV e RMN ^1H (Fig. 12 e 13).

2.3.1.1.2- Síntese do ligante trifenilbenzoilmetilenofosfano (18)

A síntese foi realizada conforme procedimento descrito por Ramirez e Dershowitz [50]. Uma mistura de 15,0 g (32,5 mmol) de 25 e 600 mL de uma solução aquosa de carbonato de sódio a 10 % foi agitada magneticamente em um balão de 1 L por 15 h, à temperatura ambiente. A parte insolúvel da mistura foi separada por filtração inversa e dissolvida em 400 mL de benzeno quente. A solução obtida

foi filtrada e esfriada à temperatura ambiente. Foram adicionados 600 mL de éter de petróleo leve para precipitação de um composto branco, o qual foi filtrado e purificado por recristalização em benzeno quente e éter de petróleo. O produto foi seco sob vácuo obtendo-se 6,7 g (17,5 mmol) de 18 com rendimento de 54 % (Lit. [50] 72%). O composto obtido foi caracterizado por ponto de fusão, 181°C (lit.: $178-180^{\circ}\text{C}$ [50]), IV e RMN ^1H (Fig. 14 e 15).

2.3.1.1.3- Síntese do complexo $[(\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CPhO})(\text{Ph}_3\text{P})(\text{Ph})\text{Ni}]$ (16)

A síntese foi realizada conforme procedimento descrito por Keim *et al.* [51]. Em um balão de fundo redondo de 150 mL foram dissolvidos 1,50 g (5,7 mmol) de Ph_3P e 2,16 g (5,7 mmol) de 18 em 48 mL de tolueno. À solução, à temperatura ambiente e com agitação magnética, foi adicionada, lentamente, através de um funil de adição com equalizador de pressão, uma solução de 1,56 g (5,7 mmol) de bis(ciclooctadieno)níquel, $\text{Ni}(\text{cod})_2$, em 33 mL de tolueno. Após 24 h, sob agitação à temperatura ambiente, a mistura foi aquecida a 50°C por 2 h. O solvente foi destilado sob vácuo a 50°C . O balão contendo o resíduo avermelhado recebeu 40 mL de tolueno e foi aquecido a $50-70^{\circ}\text{C}$ em banho de água. Depois, adicionou-se 90 mL de n-octano. A mistura obtida foi resfriada em banho de gelo para cristalização de 16. O produto foi separado por filtração inversa e seco sob vácuo. Foram obtidos 2,20 g (3,1 mmol) de 16 com rendimento de 54% (Lit. [51] 69%). O produto foi caracterizado por IV e RMN ^1H (Fig. 16 e 17).

2.3.1.2- Síntese do complexo $[(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})\text{(Ph}_2\text{PCH}_2\text{COO)Ni}]$ (15)

2.3.1.2.1- Síntese do ácido difenilfosfinoacético (11)

A síntese foi realizada conforme procedimento descrito por Jarolim e Podlahova [52]. Em um balão de fundo redondo de 250 mL foram adicionados 10,5 g (40,1 mmol) de Ph_3P , 100 mL de dioxano e 3,0 g (76,7 mmol) de potássio metálico, sob agitação magnética. A mistura foi refluxada por 5 h, e então resfriada a 5°C em banho de gelo. A mistura foi adicionada a solução de 3,7 g (30,2 mmol) de cloroacetato de etila (27) em 10 mL de dioxano através do funil de adição com equalizador de pressão. Após 15 min sob agitação a mistura foi filtrada por filtração inversa ao balão de 500 mL contendo 200 mL de água deaerada. O éster difenilfosfinoacetato de etila (28) obtido foi extraído da fase aquosa com três alíquotas de 50 mL de éter etílico. A fase etérea foi transferida através de uma seringa hipodérmica de 50 mL para um balão de 250 mL contendo 20 g de sulfato de magnésio anidro, permanecendo uma noite em repouso. A mistura foi filtrada por filtração inversa a um balão de 250 mL. O filtrado foi destilado, primeiramente a 50°C para remover o éter, e posteriormente a $165^\circ\text{C}/2$ mbar. O éster puro foi coletado em um balão Schlenk de 50 mL e caracterizado por RMN ^1H (Fig. 23). Ao balão contendo o éster foram adicionados 25 mL de éter de petróleo leve e 10 mL de uma solução alcoólica de NaOH a 10%. O sal de sódio obtido foi precipitado após resfriamento da mistura em um banho de gelo/NaCl. O sal foi separado por filtração inversa, permanecendo no balão. Ao balão foi adicionado 20 mL de água e cerca de 2 g de carvão ativo. A mistura foi agitada por 1 h e filtrada para um balão de 50 mL. O ácido 11 foi obtido na forma de um precipitado branco pela adição da solução aquosa de HCl a 5 %. A purificação do composto foi feita pela dissolução do sal em 15 mL de uma solução aquosa de NaOH a 10 %, seguida da adição de uma solução aquosa de HCl a 5 % até pH 2. O produto foi separado por filtração inversa e seco sob vácuo. Foram obtidos 2,44 g (10,0 mmol) de 11 com rendimento de 25% (Lit. [52] 29%). O produto foi caracterizado por

ponto de fusão, 121°C (lit.: 119-120°C [52]), IV e RMN ^1H (Fig. 8 e 9).

2.3.1.2.2- Síntese do complexo $[(\eta^3\text{-C}_8\text{H}_{13})\text{(Ph}_2\text{PCH}_2\text{COO)NiI}$ (15)

A síntese foi realizada conforme procedimento descrito por Peuckert e Keim [47]. Em um balão de 100 mL foram adicionados 2,30 g (8,4 mmol) de Ni(cod)_2 , 1,60 g (6,6 mmol) de 11 e 45 mL de tolueno. Após 1 h de agitação à temperatura ambiente, o solvente foi evaporado sob vácuo a 40°C. Ao resíduo avermelhado contido no balão foram adicionados 90 mL de uma solução de tolueno:hexano na proporção de 1:1. A mistura foi resfriada em um banho de gelo/ NaCl , e filtrada para um balão de 150 mL. Após uma semana em repouso na geladeira o composto 15 precipitou na forma de cristais vermelhos, sendo separado por filtração inversa. Foram obtidos 1,2 g (3,0 mmol) de 15 com rendimento de 45% (Lit. [47] 45%). O produto foi caracterizado por IV e RMN ^1H (Fig. 10 e 11).

2.3.2- Preparação dos ligantes para o sistema bifásico

2.3.2.1- Síntese do ligante $[(\text{m-NaSO}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{Ph}_2\text{P=CH-COPhI}$ (29)

2.3.2.1.1- Síntese da trifenilfosfina sulfonada (30)

A síntese foi realizada conforme procedimento descrito por Chatt et al. [53]. Em um balão de 100 mL contendo 20 mL de ácido sulfúrico fumegante (30% de SO_3) em banho de gelo, foram adicionadas 10,0 g (38,2 mmol) de trifenilfosfina, sob agitação magnética. A mistura foi aquecida a 100°C em água por 30 min, e resfriada com água/gelo. A mistura foi vertida lentamente em um balão de 500 mL contendo 200 mL de água em banho de gelo. A mistura foi neutralizada com 80 mL de uma solução aquosa saturada de NaOH . O produto foi separado por centrifugação, e o resíduo obtido

foi lavado 3 vezes com 50 mL de água. O extrato aquoso foi transferido para um balão de 500 mL, e a água evaporada a 100°C. O produto branco cristalino obtido foi recristalizado em etanol. Foram obtidos 5,0 g (13,7 mmol) de 30, com rendimento de 36% (lit.: [53] 36%), que foi caracterizado por IV e RMN¹H (Fig. 20 e 21).

2.3.2.1.2- Síntese do brometo do fenaciltrifenilfosfônio sulfonado (31)

Em um balão de 1000 mL de três bocas, conectado a um condensador de refluxo e a um funil de adição com equalizador de pressão, foram adicionados 5,00 g (13,7 mmol) de 30 e 700 mL de tolueno. À mistura, sob refluxo, foi adicionada a solução de 4,00 g (20,1 mmol) de brometo de fenacila em 40 mL de tolueno através do funil de adição, e o refluxo foi mantido por 30 min. O precipitado foi filtrado e lavado, primeiramente com 3 porções de 20 mL de tolueno e depois com 3 porções de 20 mL de éter etílico, e seco sob vácuo. Foram obtidos 4,40 g (7,8 mmol) de 31, com rendimento de 57%, o qual foi caracterizado por IV e RMN¹H (Fig. 22 e 23).

2.3.2.1.3- Síntese do ligante [(m-NaSO₃)PhPh₂P=CH-COPh] (29)

Em um balão de 100 mL de três bocas, acoplado a um condensador de refluxo e a um funil de adição com equalizador de pressão, foram adicionados 2,50 g (4,4 mmol) de 31, 30 mL de etanol e 15 mL de água. Após solubilização de 31, adicionou-se, sob agitação, 6 mL da solução alcoólica de NaOH a 5% e refluxou-se por 30 min. O solvente foi evaporado e o resíduo obtido foi recristalizado em 5 mL de etanol e 40 mL de éter etílico. O sólido branco foi separado por filtração inversa, e seco sob vácuo. Foram obtidos 1,80 g (3,7 mmol) de 29, com rendimento de 84%, que foi caracterizado por IV e RMN¹H (Fig. 24 e 25).

2.3.2.2- Síntese do difenilfosfinoacetato de potássio (32)

Em um balão de 250 mL foram adicionados 5,00 g (20,5 mmol) de ácido difenilfosfinoacético (11) e 25,0 mL da solução alcoólica de KOH a 5%. A mistura foi agitada magneticamente por 30 min à temperatura ambiente. O solvente foi evaporado e o resíduo obtido foi recristalizado em 25 mL de etanol e 250 mL de éter etílico. O sólido branco amarelado foi separado por filtração inversa e seco sob vácuo. Foram obtidos 4,00 g (14,0 mmol) de 32 com rendimento de 68%, que foi caracterizado por IV e RMN ^1H (Fig. 18 e 19).

2.4 - Testes catalíticos para oligomerização do etileno

2.4.1- Preparação da solução catalítica para oligomerização do etileno em sistema monofásico

As soluções catalíticas para o sistema monofásico foram preparadas em um balão Schlenk de 50 mL, adicionando-se o catalisador correspondente (0,30 mmol) em 15 mL de tolueno, sob agitação magnética. O catalisador 15 também foi preparado *in situ* reagindo-se 0,30 mmol de $\text{Ni}(\text{cod})_2$ e 0,30 mmol do ligante 11 em 15 mL de tolueno. No estudo do efeito da adição de PPh_3 , foi adicionado PPh_3 (0,15 e 0,30 mmol) à solução do catalisador 16 (0,30 mmol). Imediatamente após a adição dos reagentes a solução catalítica foi transferida à autoclave, que foi pressurizada com etileno, e o teste catalítico foi efetuado conforme o procedimento descrito no item 2.4.3.

2.4.2- Preparação da solução catalítica para oligomerização do etileno em sistema bifásico

2.4.2.1- Em presença do catalisador 16 sulfonado preparado *in situ*

As soluções catalíticas foram preparadas em um balão Schlenk de 50 mL reagindo-se o ligante 18 (0,30 mmol), a PPh_3 sulfonada (0,30 mmol) e o $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (0,30 mmol) em 10 mL de 1,4-butanodiol por 24 h à temperatura ambiente. Após este período foi adicionada lentamente a solução de 0,60 mmol de NaBH_4 em 5 mL de 1,4-butanodiol, através de uma pipeta de 10 mL. Imediatamente após a adição do NaBH_4 a solução marrom avermelhada foi transferida à autoclave, contendo 15 mL de tolueno, através de uma pipeta de 50 mL e o sistema foi pressurizado com etileno. O teste catalítico foi efetuado como descrito no item 2.4.3.

2.4.2.2- Em presença da espécie ativa do catalisador 15 preparada *in situ*

As soluções catalíticas foram preparadas em um balão Schlenk de 50 mL reagindo-se o ligante 32 (0,30 mmol) e $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,30 mmol) em 10 mL de 1,4-butanodiol. Sob agitação magnética, foi adicionada a solução de NaBH_4 (0,60 mmol) em 5 mL de 1,4-butanodiol. Em alguns testes foram adicionados, ainda, catalisadores de transferência de fase. Após 3 min de agitação, a solução catalítica e 15 mL de tolueno foram adicionados à autoclave e o sistema foi imediatamente pressurizado com etileno. O teste catalítico foi efetuado conforme descrito no item 2.4.3.

2.4.2.3- Preparação dos catalisadores para o sistema bifásico utilizando-se água como solvente

As soluções catalíticas foram preparadas em um balão Schlenk de 50 mL adicionando o ligante 32 (0,30 mmol) e o $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,30 mmol) em 10 mL de água. Adicionou-se, sob agitação magnética, a solução de 0,30 mmol de NaBH_4 em 5 mL de água. Após 3 min sob agitação, a mistura marron esverdeada e 15 mL de tolueno foram adicionados à autoclave, e o teste catalítico foi efetuado conforme descrito no item 2.4.3.

Foram também realizados testes buscando a estabilização da espécie catalítica em água. O catalisador foi preparado *in situ* conforme descrito acima, porém sob atmosfera de etileno. Testou-se, também, a adição de álcool alílico (0,30 mmol) antes da adição de NaBH_4 , para depois prosseguir o teste catalítico. Em uma outra tentativa adicionou-se PPh_3 sulfonada (0,30 mmol) antes da adição do NaBH_4 (Tab. 31) para, então, realizar o teste catalítico.

2.4.3- Teste Catalítico

Os testes catalíticos foram realizados em uma autoclave em aço inox 316, revestida com vidro, com capacidade para 90 mL, equipada com uma válvula agulha para entrada e saída de gases, uma válvula esfera para entrada e saída de líquidos e um manômetro (0 - 160 bar) (Fig 5).

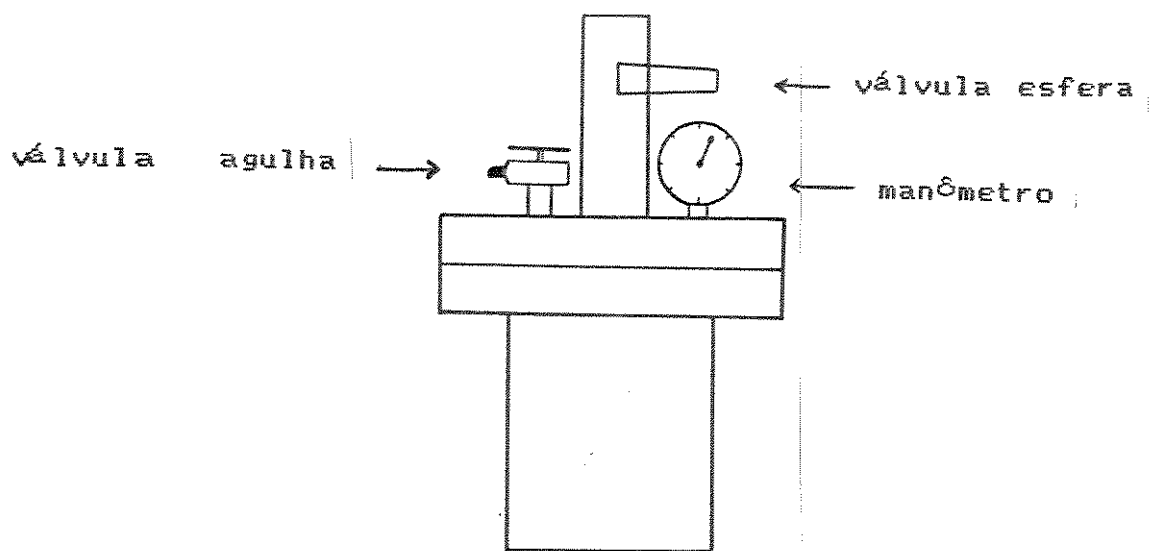


Figura 5- Autoclave utilizada nos testes catalíticos

A solução catalítica foi adicionada à autoclave à temperatura ambiente através de uma pipeta de 50 ml. A autoclave foi pesada com 0,1 g de precisão. O sistema foi pressurizado com etileno até a pressão desejada. A autoclave foi pesada novamente, e imersa em banho de óleo pré-aquecido e termostatizado à temperatura desejada, mantendo-se a agitação (magnética) interna da autoclave em 500 rpm durante toda a reação. Após o período de reação de 3h a autoclave foi resfriada em água corrente, pesada novamente e lentamente despressurizada. Durante a despressurização, os produtos voláteis (C_4-C_6) foram coletados em um frasco tarado contendo 15 mL de tolueno e resfriado em banho de gelo e sal. O frasco foi pesado para quantificação dos oligômeros voláteis. A autoclave foi pesada para quantificação dos oligômeros pesados, aberta, e a fase líquida foi retirada. No sistema bifásico as fases, polar colorida contendo o catalisador e apolar incolor contendo os produtos de reação, foram separadas por simples decantação. Os produtos de reação foram analisados por cromatografia gasosa (Fig. 6).

2.4.4- Análise dos produtos de reação

A mistura reacional foi analisada em um cromatógrafo a gás CG 37 equipado com uma coluna empacotada SE 30 de 1,5 m, acoplada a

um detector por ionização em chama. Após 10 min a 30°C, a temperatura da coluna foi aumentada em 16°C/min até 270°C onde foi mantida por 15 min. A temperatura do injetor e do detector foi de 300°C. As amostras da mistura reacional foram injetadas utilizando-se uma microseringa de 10 µL.

O 1-deceno foi identificado através da adição de uma amostra autêntica à mistura reacional. Os demais oligômeros foram identificados através dos respectivos tempos de retenção e em função do 1-deceno. Os picos menores adjacentes aos maiores presentes no cromatograma (Fig. 6) foram atribuídos às olefinas internas e ramificadas, denominadas isômeros.

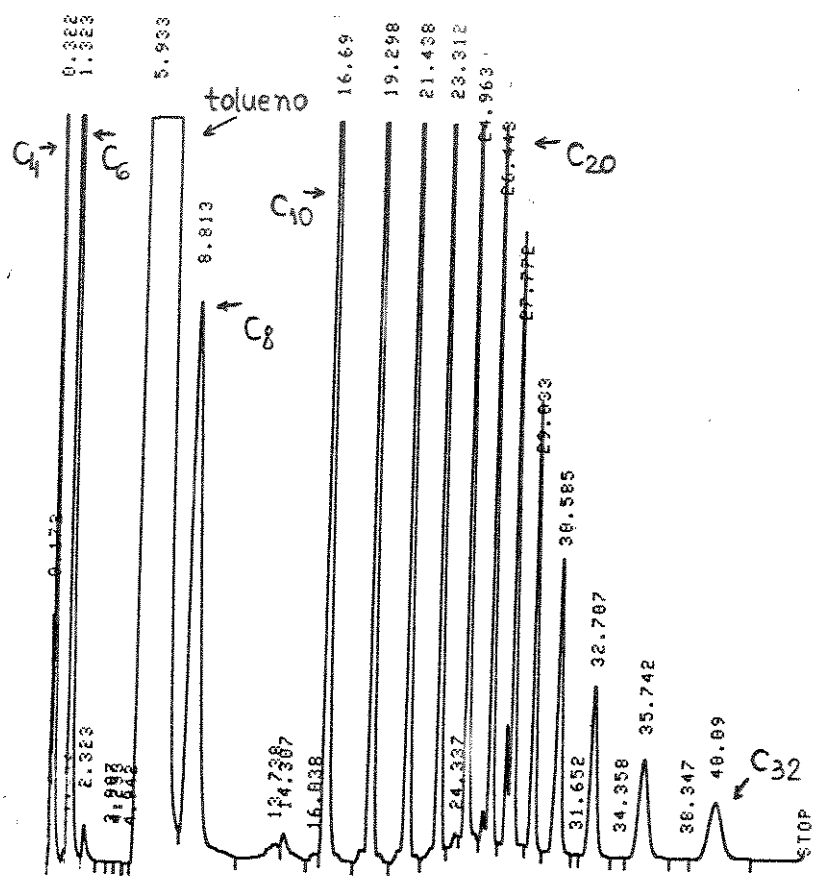


Figura 6- Cromatograma típico do produto de reação

A utilização de padrão interno para a quantificação dos oligômeros não foi necessária uma vez que a distribuição dos oligômeros foi calculada através do valor β (Eq. 58 e 59). No

cálculo de β é considerado a razão molar entre oligômeros consecutivos, que possuem fatores de resposta muito próximos.

Inicialmente foi calculado o desvio médio na quantificação dos oligômeros através de três análises independentes de uma mesma mistura reacional (Tab. 16). O desvio médio observado, considerando os nove valores β obtidos (Tab. 16) foi de 6,3% ($\beta = 0,373$, desvio padrão = 0,0274), satisfatório para nossos estudos.

Tabela 16 - Determinação do desvio médio na quantificação dos oligômeros de uma mesma mistura reacional.

Análise n ^o	1	2	3
β 8-10*	0,41	0,40	0,41
β 10-12*	0,36	0,38	0,36
β 12-14*	0,35	0,35	0,34
β médio	0,37	0,38	0,37

* : Par de oligômeros $C_n - C_{n+2}$ considerado para o cálculo de β

O valor β médio é calculado considerando os pares de oligômeros C_8-C_{10} , $C_{10}-C_{12}$ e $C_{12}-C_{14}$. As frações molares dos oligômeros são calculadas através do valor β (eq. 58). A distribuição percentual (em massa) dos oligômeros no produto de reação é encontrada utilizando-se a massa total do produto de reação e o peso molecular de cada oligômero (eq. 59 e 60).

Um exemplo de cálculo da distribuição mássica é feito para o teste catalítico utilizando o catalisador 16 em sistema monofásico, a 50°C, 50 bar de etileno onde obteve-se 9,00 g de oligômeros. Inicialmente são calculados os valores médios para β e para o n^o total de moles (Tab. 17). As porcentagens de área utilizadas para os cálculos correspondem às porcentagens de área corrigidas de cada pico (oligômero) do cromatograma. A correção é feita em função da porcentagem de área do tolueno presente na mistura reacional.

Pico C_{10} = 3,39% no cromatograma Tolueno = 70,0%

C_{10} corrigido = $3,39 / [(100 - 70)/100] = 11,4\%$

Tabela 17- Cálculo do valor β médio e do número médio de moles totais para o produto de reação.

Oligômero	% área CG ^a	massa olig. (g)	P.M. g/mol	β (C_n/C_{n+2})	X^b	n_T^b
C ₈	12,2	1,0980	112	0,34	0,1439	0,0681
C ₁₀	11,4	1,0260	140	0,37	0,1050	0,0698
C ₁₂	10,0	0,9000	168	0,41	0,0767	0,0698
C ₁₄	8,3	0,7470	196	-	0,0560	0,0681
média	-	-	-	0,37		0,0690

a = porcentagem de área no cromatograma corrigida

b = Fração molar (X) e número total de moles (n_T) em função do valor médio de β .

Para o cálculo de β são utilizadas apenas as porcentagens de área corridas dos oligômeros C₈, C₁₀, C₁₂ e C₁₄. Três pares de oligômeros consecutivos são suficientes para se calcular o valor β . Oligômeros mais leves que C₈ são voláteis, de difícil quantificação, e os mais pesados estão em quantidades menores levando a erros de análise maiores. Os dados da Tabela 17 foram calculados através das equações 58, 59 e 60.

$$\beta = \frac{n_{C_N}}{n_{C_{N+2}}} - 1 \quad (59)$$

$$X_n = \frac{\beta}{(1 + \beta)^p} \quad (58)$$

$$n_T = \frac{m_N}{\text{Mol}_N \times X_N} \quad (60)$$

onde,

$n = n^\circ$ de moles dos oligômeros C_n e C_{n+2}

N = n^o de átomos de carbono do oligômero

X_N = fração molar do oligômero com N átomos de carbono

$n_T = n^\circ$ de moles totais

m_N = massa (g) do oligômero com N átomos de carbono

p = grau de polimerização do oligômero com $2p+2$ átomos de carbono

A distribuição percentual (em massa) dos oligômeros no produto de reação é, então, calculada através dos valores médios de β e n_T (Tab. 17). A Tabela 18 mostra os valores encontrados.

Tabela 18 - Distribuição mássica dos oligômeros no produto de reação a partir dos valores médios de β , 0,37, e n° total de moles, 0,0690.

Oligômero	PM	X_N	m_N (g)	$C_N\%$ ^a	Área % (CG)
C ₄	56	0,2700	1,0720	11,4	7,3
C ₆	84	0,1971	1,1738	12,5	11,9
C ₈	112	0,1439	1,1427	12,2	12,2
C ₁₀	140	0,1050	1,0422	11,1	11,4
C ₁₂	168	0,0767	0,9136	9,8	10,0
C ₁₄	196	0,0560	0,7782	8,3	8,3
C ₁₆	224	0,0408	0,6480	6,9	7,2
C ₁₈	252	0,0298	0,5324	5,7	6,3
C ₂₀	280	0,0218	0,4328	4,6	5,2
C ₂₂	308	0,0159	0,3472	3,7	4,4
C ₂₄	336	0,0116	0,2763	2,9	3,8
C ₂₆	364	0,0085	0,2194	2,3	3,0
C ₂₈	392	0,0062	0,1723	1,8	2,6
C ₃₀	420	0,0045	1,1340	1,4	2,1
C ₃₂	448	0,0033	0,1048	1,1	1,7
C ₃₄	476	0,0024	0,0810	0,9	-
C ₃₆	504	0,0018	0,0643	0,7	-
isômeros ^b	-	-	0,2340	2,5	2,6
total	-	-	9,3690	99,9	100,0

P.M. = Peso Molecular, X_N = fração molar, m = massa

a = porcentagem mássica calculada do oligômero

b = porcentagem corrigida dos isômeros em função da % de tolueno

Observa-se que a massa de oligômeros real, 9,00 g, e a calculada, 9,37 (Tab. 18) são próximas. Comparando-se as porcentagens calculadas dos oligômeros com as porcentagens corrigidas do cromatograma observa-se algumas variações. As porcentagens calculadas para C_4 e C_6 são superiores às concentrações corrigidas do cromatograma, devido à perda por volatilização. Para os oligômeros C_8 a C_{16} as porcentagens calculadas são próximas às porcentagens corrigidas do cromatograma. Já os oligômeros maiores que C_{16} apresentaram porcentagens calculadas inferiores às do cromatograma. Assim, concluímos que a precisão do método utilizado para estimativa da distribuição dos oligômeros, através do valor β , é suficiente para nossos estudos.

A frequência de turnover para os catalisadores nas reações de oligomerização foi calculada através da Eq. 4.

$$FT = - \frac{\Delta n_A}{n_Q \cdot \Delta t} = \frac{C_2H_4 \text{ consumido (mmol)}}{Cat. \text{ (mmol)} \cdot t \text{ reação}} \quad (4)$$

Para o exemplo acima teríamos:

$$FT = \frac{(9,0/28) \cdot 10^3 \text{ mmol}}{0,31 \text{ mmol} \cdot 1 \text{ h}} = 1037 \text{ h}^{-1}.$$

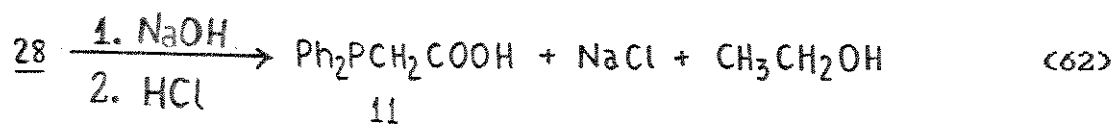
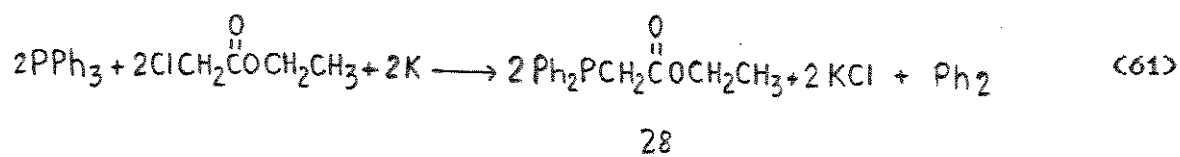
3-RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1- Síntese dos catalisadores para o sistema monofásico

3.1.1- Síntese do catalisador $[(\eta^3-C_8H_{13})_2(Ph_2PCH_2COO)Ni]$ (15)

3.1.1.1- Preparação do ligante ácido difenilfosfinoacético (11)

O ligante 11 foi preparado de acordo com as reações mostradas nas equações 61 e 62. A trifenilfosfina sofre redução na reação com o potássio formando o sal de difenilfosfido. Assim, o ataque nucleofílico ao carbono sp^3 ligado ao cloro do cloroacetato de etila é favorecido. Na sequência, o éster obtido, difenilfosfinoacetato de etila (28), é hidrolizado com NaOH obtendo-se o sal difenilfosfinoacetato de sódio. O ácido 11 é obtido através da adição de HCl.



No espectro RMN ^1H do éster (Fig. 7) observa-se um multiplete em 7,4 ppm (integração 10 H^a) relativo aos prótons aromáticos, um quarteto em 4,1 ppm (integração 2 H^b) relativo aos H^b do grupo CH_2 ligado ao grupo CH_3 , um singlete em 3,1 ppm (integração 2 H^c) relativo aos H^c do grupo CH_2 ligado ao fósforo e sem prótons vizinhos para acoplamento, e um triplete em 1,1 ppm (integração 3 H^d) relativo aos H^d do grupo CH_3 ligado ao CH_2 .

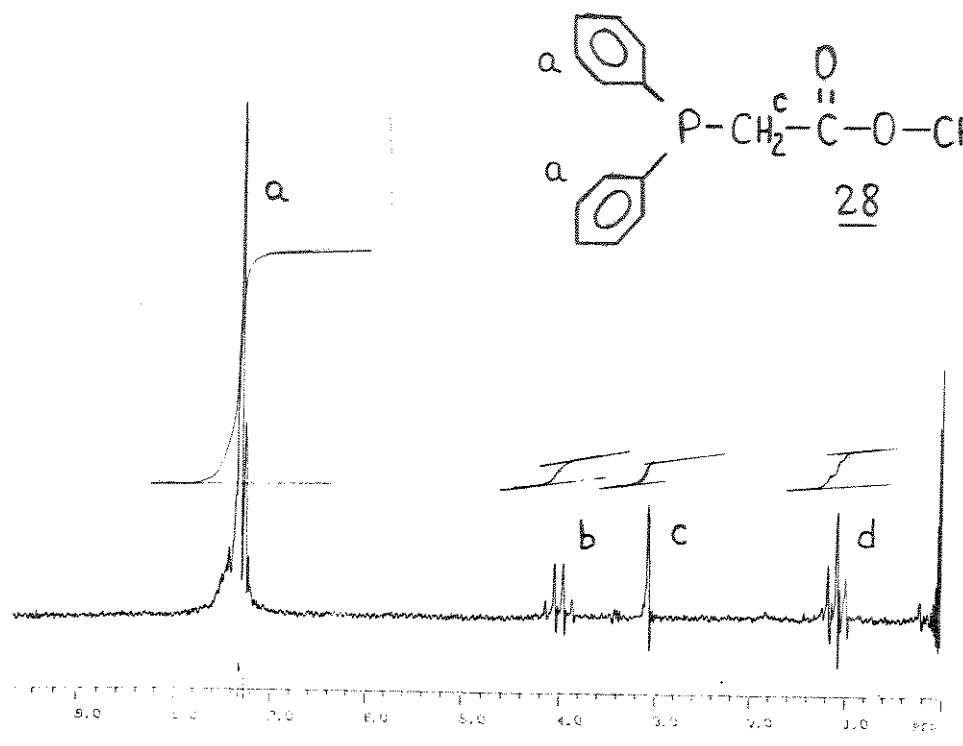


Figura 7- Espectro RMN ^1H do difenilfosfinoacetato de etila

A figura 8 mostra o espectro IV do composto 11, que é semelhante ao relatado na literatura [51]. Existem cinco bandas que caracterizam o composto: $\nu(\text{O-H})$: 3000 cm^{-1} , 2650 cm^{-1} e 2550 cm^{-1} ; $\nu(\text{C=O})$: 1680 cm^{-1} e $\nu(\text{P-C})$: 500 cm^{-1} .

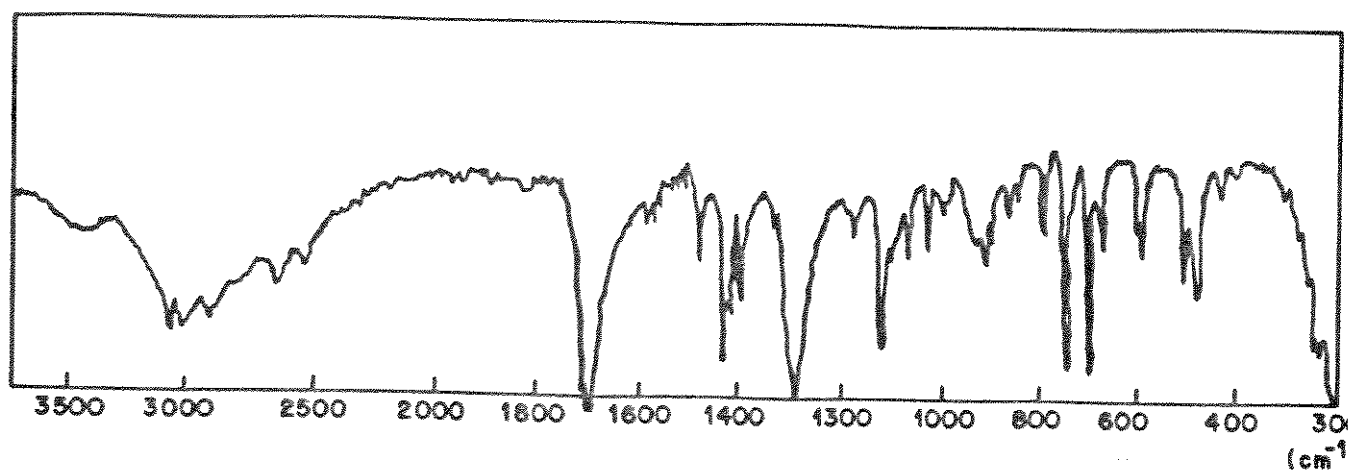


Figura 8- Espectro IV do ligante 11

No espectro RMN ^1H do ligante 11 (Fig. 9) são observados um multiplete em 7,3 ppm (integração 10 H^{a}) relativo aos prótons aromáticos, e um singlete em 3,1 ppm (integração 2 H^{b}) relativo aos prótons alifáticos.

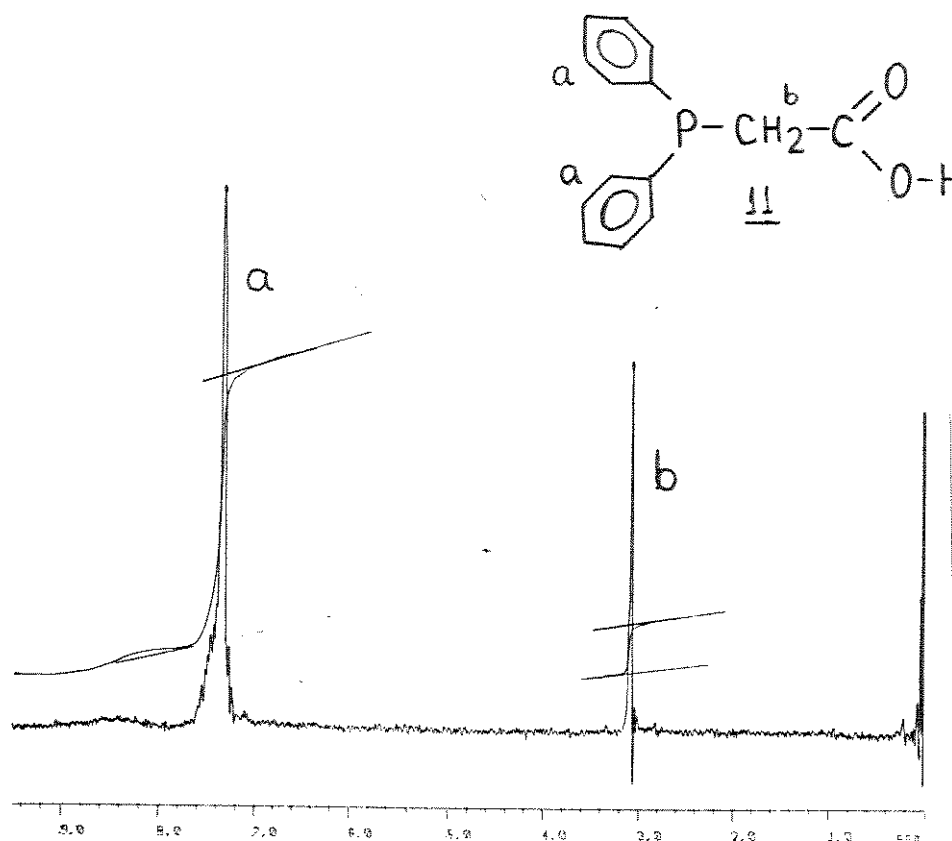
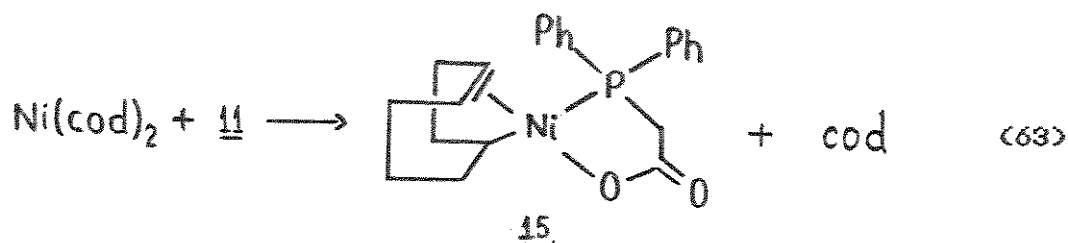


Figura 9- Espectro RMN ^1H do ligante 11

3.1.1.2- Preparação do catalisador 15

O catalisador 15 foi preparado pela reação de $\text{Ni}(\text{cod})_2$ com o ligante 11 (Eq. 63). O ligante, com um par de elétrons sp^3 disponíveis no fósforo e a carga negativa no oxigênio do grupo carboxílico, substitui um dos ciclooctadienos do $\text{Ni}(\text{cod})_2$.



A figura 10 mostra o espectro IV do catalisador 15, o qual é semelhante ao relatado na literatura [47]. Há onze bandas de absorção que caracterizam o catalisador 15: $\nu(\text{C-H})$: 3050 cm^{-1} , 2920 cm^{-1} , 2860 cm^{-1} e 2810 cm^{-1} ; $\nu(\text{C=O})$: 1590 cm^{-1} ; $\nu(\text{C-O})$: 1375 cm^{-1} ; $\nu(\text{C-C})$: 1375 cm^{-1} ; $\nu(\text{C-C arom.})$: 1480 cm^{-1} e 1430 cm^{-1} ; $\nu(\text{P-C arom.})$: 1095 cm^{-1} e 1080 cm^{-1} e $\nu(\text{P-C alif.})$: 735 cm^{-1} [47].

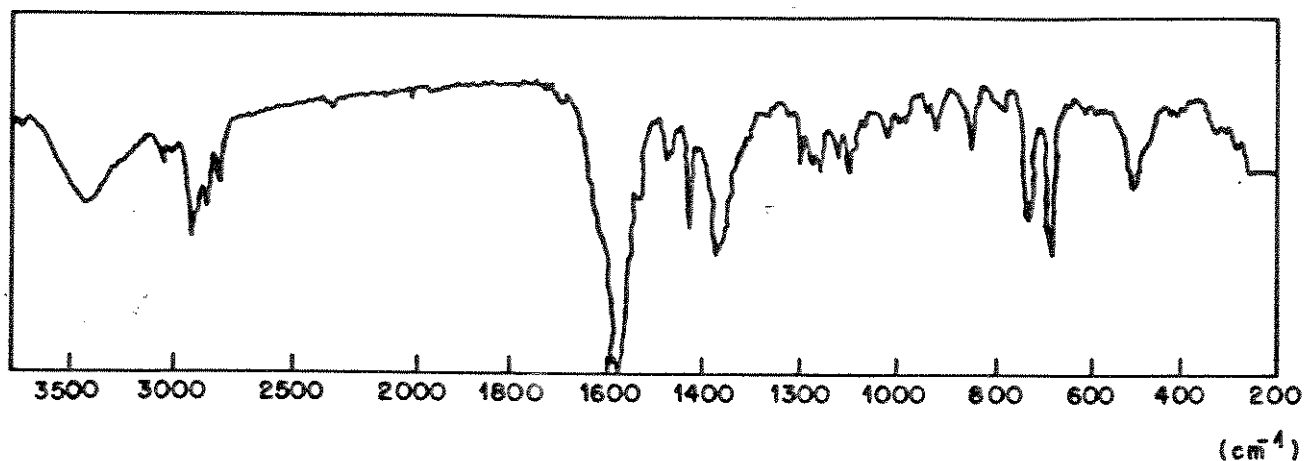
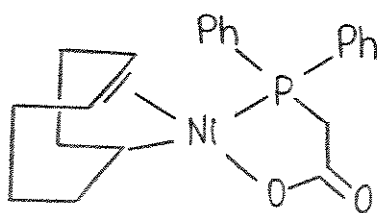


Figura 10- Espectro IV do catalisador 15

O espectro RMN ^1H (Fig. 11) apresenta-se muito complexo, uma vez que o catalisador é instável e de difícil purificação. Mas, os picos de ressonância observados são muito próximos aos relatados na literatura [47] (Tab. 19).



15

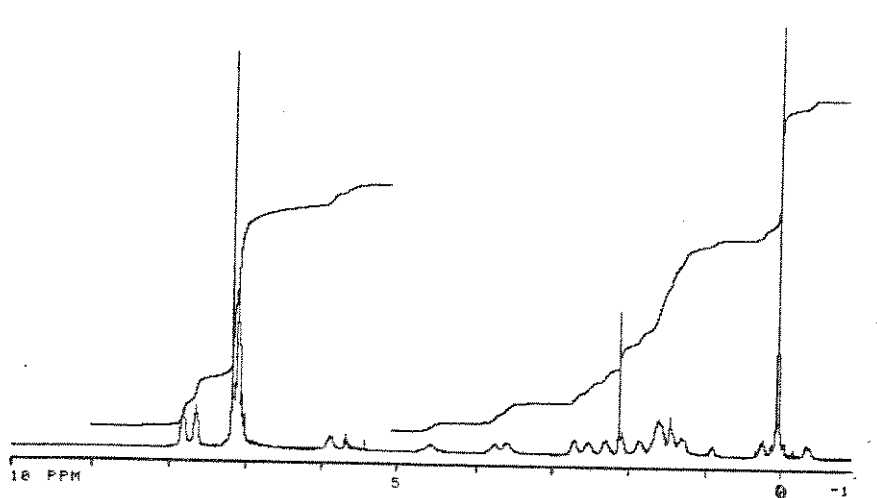


Figura 11- Espectro RMN ^1H do catalisador 15

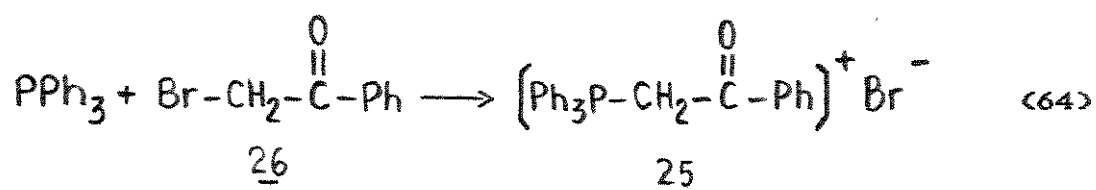
Tabela 19- Resultados do espectro RMN ^1H do catalisador 15

deslocamento (ppm) literatura [47]	deslocamento (ppm) experimental
7,77 m	7,8 m - 7,6 m
7,10 m	7,1 m
5,80 m	5,8 m - 5,6 m
4,50 d	4,6 m
3,67 t	3,8 m - 3,6 m
2,68 m	2,7 m
2,40 m	2,5 m - 2,3 m - 2,1 m
1,60 m	1,8 m - 1,5 m
1,37 s	1,3 m - 0,9 m
0,17 m	0,2 m
- 0,45 d	- 0,4 m

3.1.2- Síntese do catalisador $[(\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CPhO})(\text{PPh}_3)(\text{Ph})\text{Ni}]$ 16

3.1.2.1- Preparação do brometo de fenaciltrifenilfosfônio 25

O intermediário 25 é sintetizado a partir da trifenilfosfina e bromoacetofenona 26 (Eq. 64). A trifenilfosfina faz a substituição nucleofílica no grupo CH_2 : assim o bromo é eliminado formando-se um sal de fosfônio. A figura 12 mostra o espectro IV de 25, que é semelhante ao relatado na literatura [50].



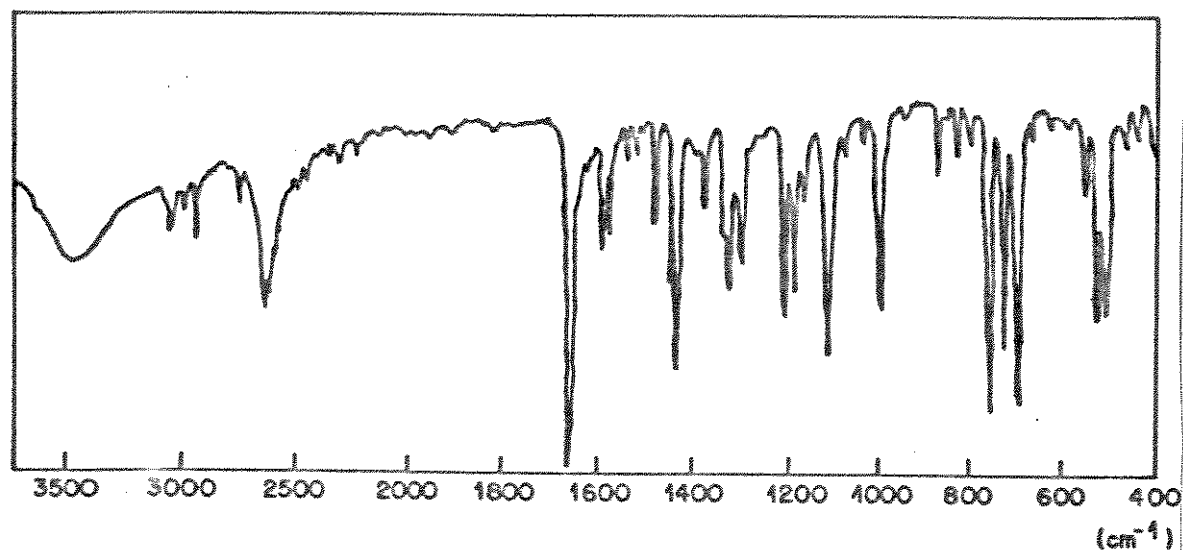


Figura 12- Espectro IV do intermediário 25

A figura 13 mostra o espectro RMN¹H de 25. O multiplete em 7,6 ppm (integração: 20 H^a) é relativo aos prótons H^a aromáticos, enquanto que o duplete em 6,3 (integração: 2 H^b) é relativo aos prótons alifáticos H^b. O duplete observado é devido ao acoplamento dos prótons H^b com o átomo de fósforo.

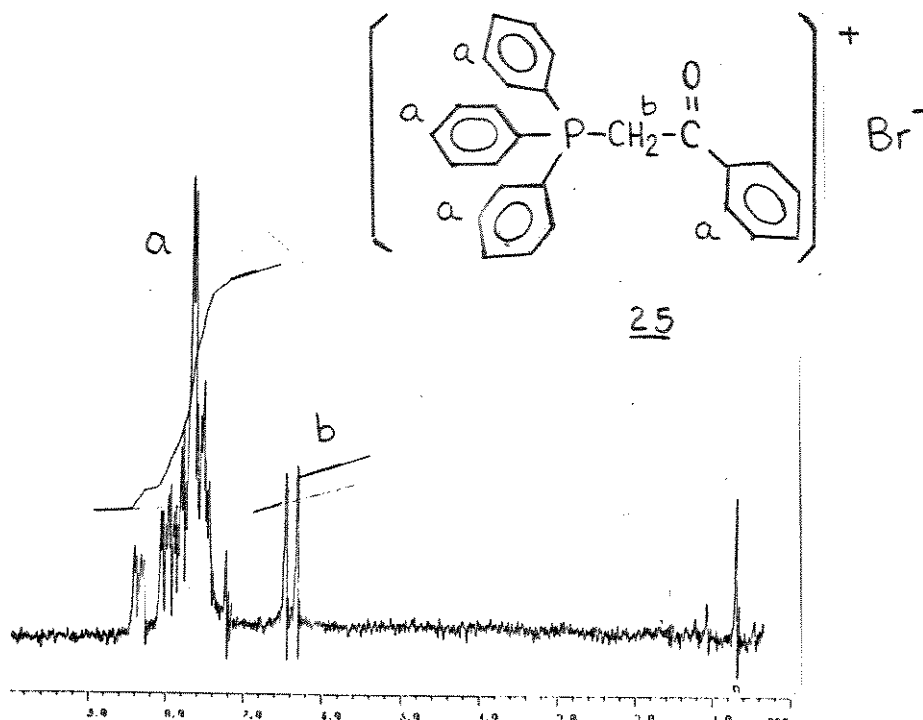
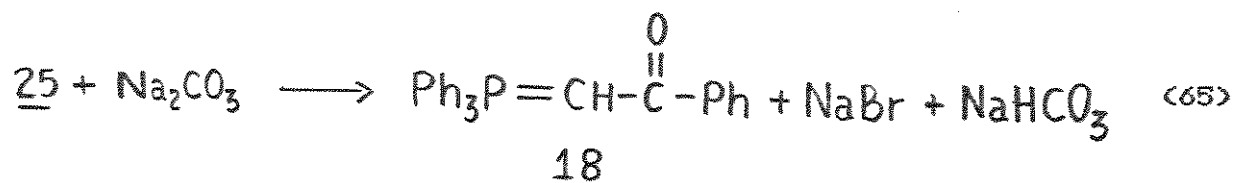


Figura 13- Espectro RMN ¹H do intermediário 25

3.1.2.2- Preparação de trifenilbenzoiimetilenofosfano (18)

A equação 65 mostra a preparação do ligante 18, onde o Na_2CO_3 desprotona um dos hidrogênios do grupo CH_2 do intermediário 25, formando o ilídio 18. O fósforo tetracoordenado retira densidade eletrônica da molécula tornando os hidrogênios do grupo CH_2 ácidos.



A figura 14 mostra o espectro IV do ligante 18, o qual é semelhante ao da literatura [50].

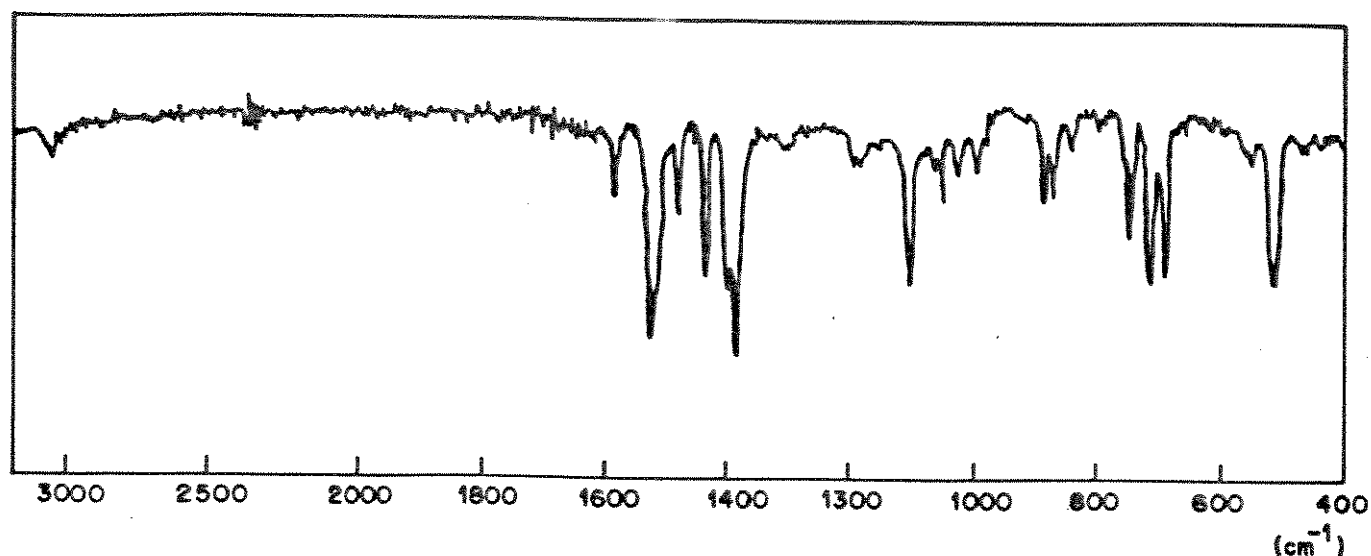


Figura 14 - Espectro IV do ligante 18

No espectro RMN ^1H (Fig. 15) observam-se um multiplete em 7,5 ppm (integração: 20 H^a) relativo aos hidrogênios aromáticos, e um duplete em 4,4 ppm (integração: 1 H^b) relativo ao hidrogênio do grupo CH ligado ao fósforo. O acoplamento do hidrogênio H^b junto ao fósforo explica o duplete observado.

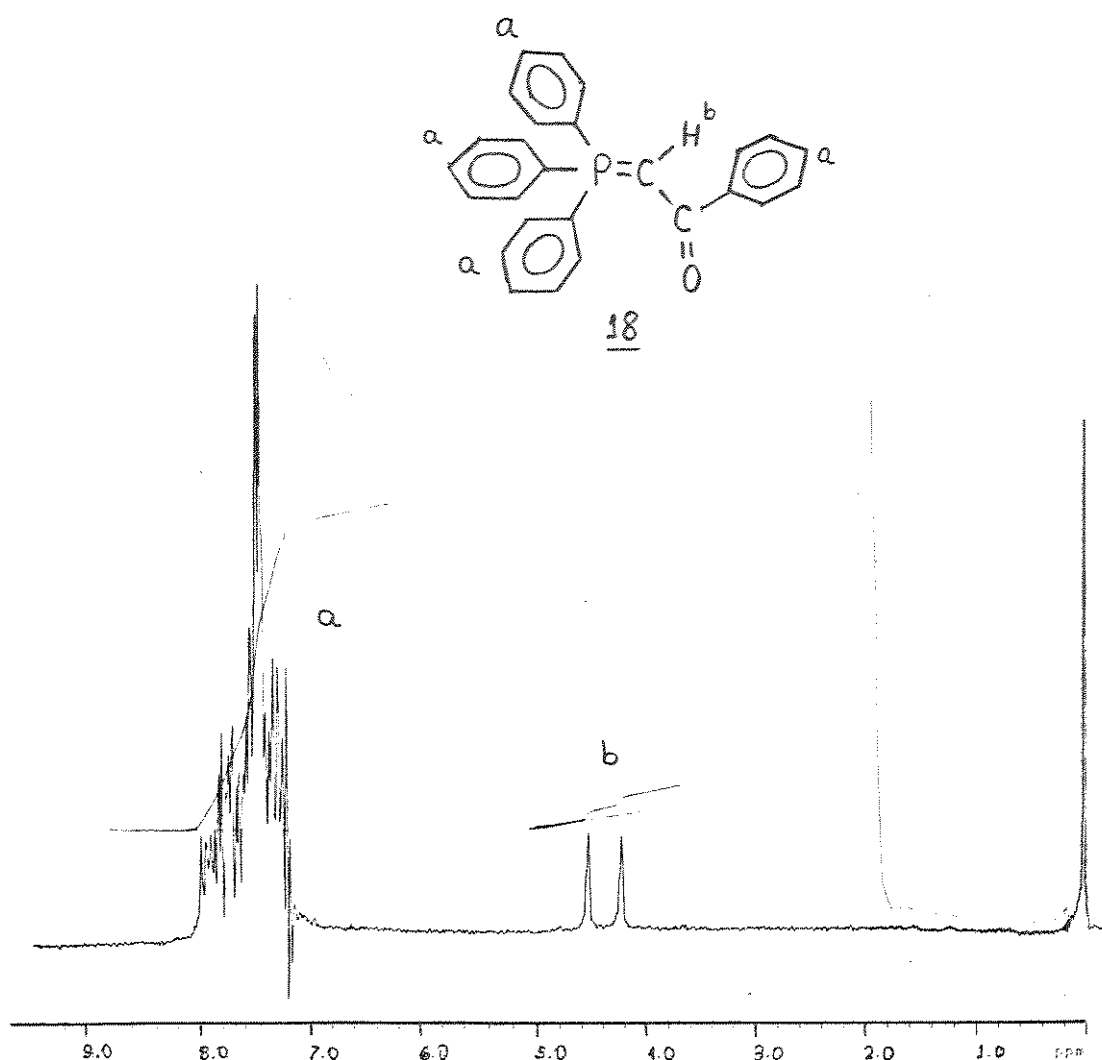
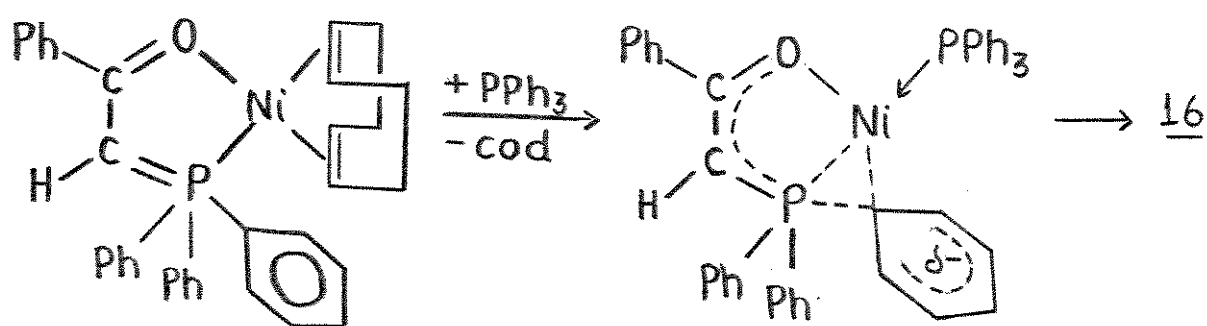
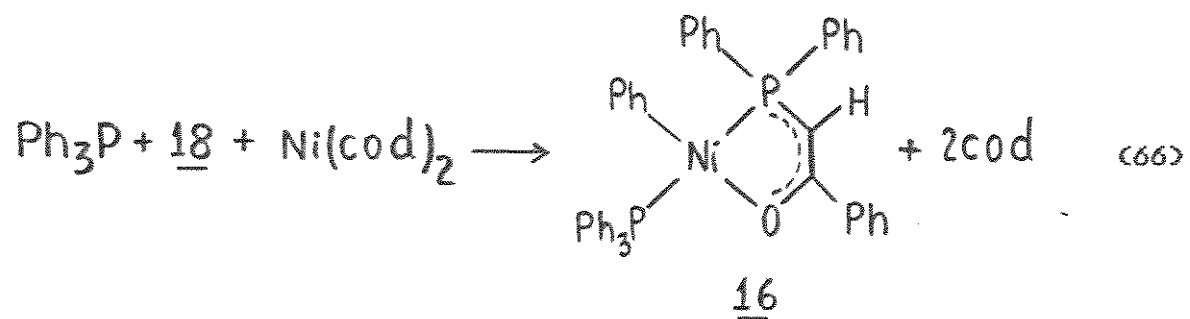


Figura 15- Espectro RMN ^1H do ligante 18

3.1.2.3- Preparação do catalisador 16

A preparação do catalisador 16 é mostrada na equação 66. O ligante 18 substitui um dos ciclooctadienos do $\text{Ni}(\text{cod})_2$, e a seguir uma das fenilas ligada ao fósforo migra para o níquel e a trifenilfosfina coordena-se ao níquel formando o catalisador 16 [45].



O espectro IV do catalisador $\underline{16}$ (Fig. 16) é semelhante ao relatado na literatura [51].

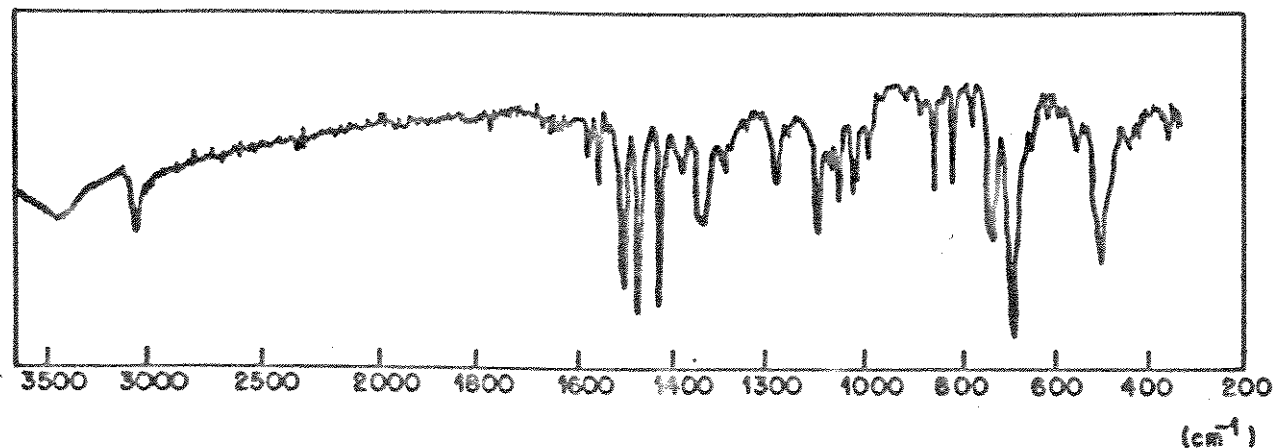


Figura 16- Espectro IV do catalisador 16

No espectro RMN ^1H de 16 (Fig. 17) são observados multipletes em 7,6 ppm, 7,1 ppm e 6,6 ppm com integrações 12 H^a , 20 H^b e 3 H^c , respectivamente, devido aos prótons aromáticos, e um singlete em 5,1 ppm com integração 1 H^d relativo ao próton olefínico (Lit. [51], 7,6 ppm (12 H, multiplete), 7,0 ppm (20 H, multiplete), 6,6 (3 H, multiplete) e 5,2 (1 H, singlete)).

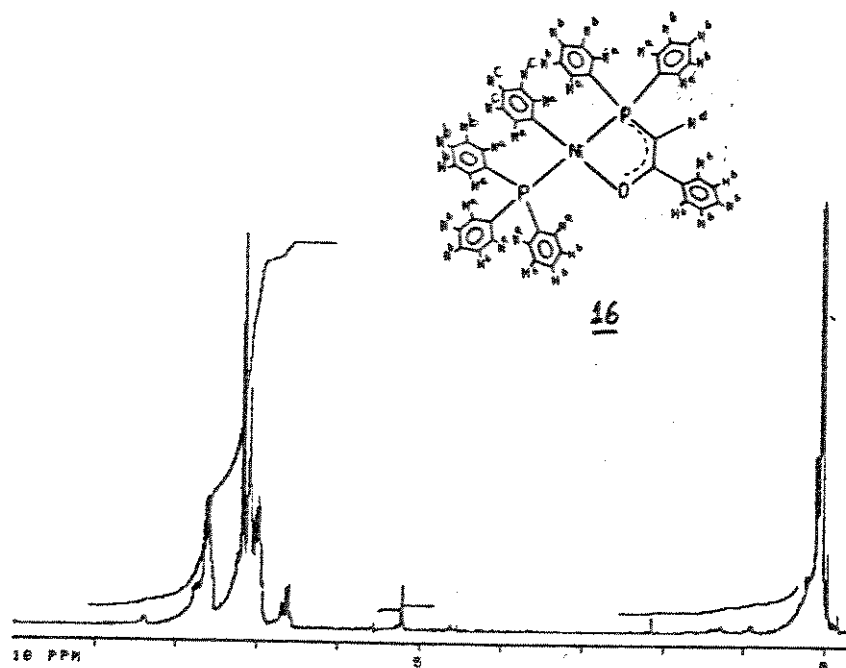


Figura 17- Espectro RMN ^1H do catalisador 16

3.2- Catalisadores para o sistema bifásico

3.2.1- Preparação do difenilfosfinoacetato de potássio (32)

O ácido difenilfosfinoacético 11 é neutralizado com KOH obtendo-se o sal 32 (Eq. 67). O espectro IV do sal 32 (Fig. 18) é semelhante ao espectro IV do ácido correspondente 11 (Fig. 8).

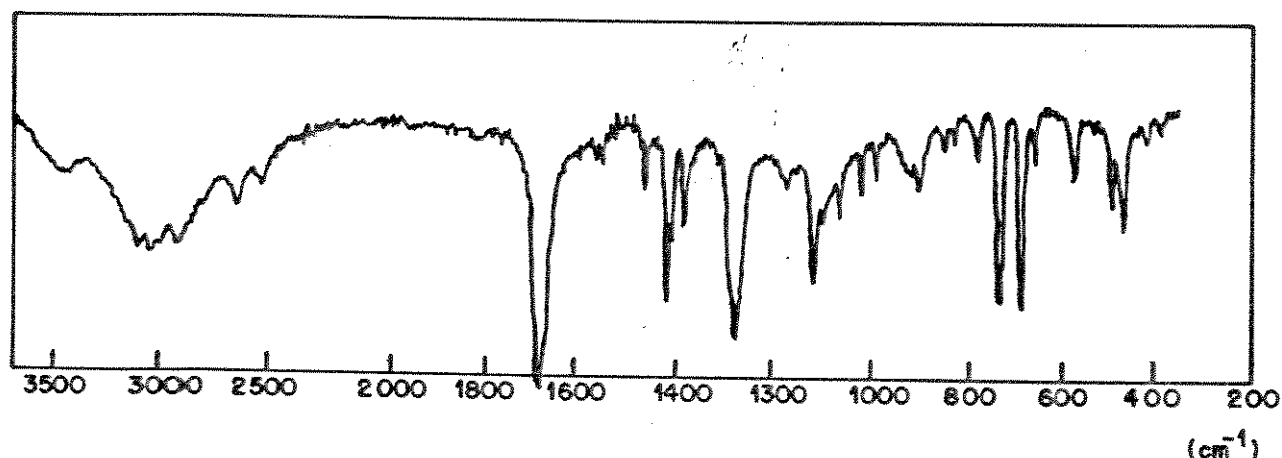
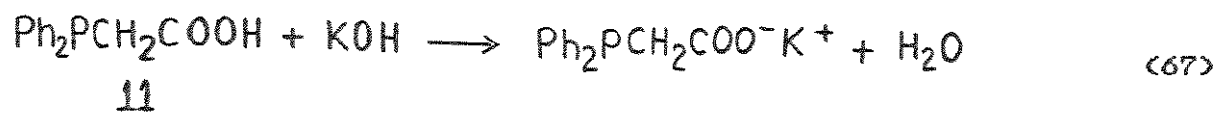


Figura 18- Espectro IV do ligante 32

No espectro RMN ^1H de 32, em água deuterada, observam-se um multiplete em 7,3 ppm (integração: 10 H) relativo aos prótons aromáticos e um singlete em 3,1 ppm (integração: 2 H) relativo aos prótons alifáticos (Fig. 19). O espectro RMN ^1H de 32 é semelhante ao espectro de 11 (Fig. 9), porém 11 é insolúvel em água, ficando assim caracterizado o ligante 32.

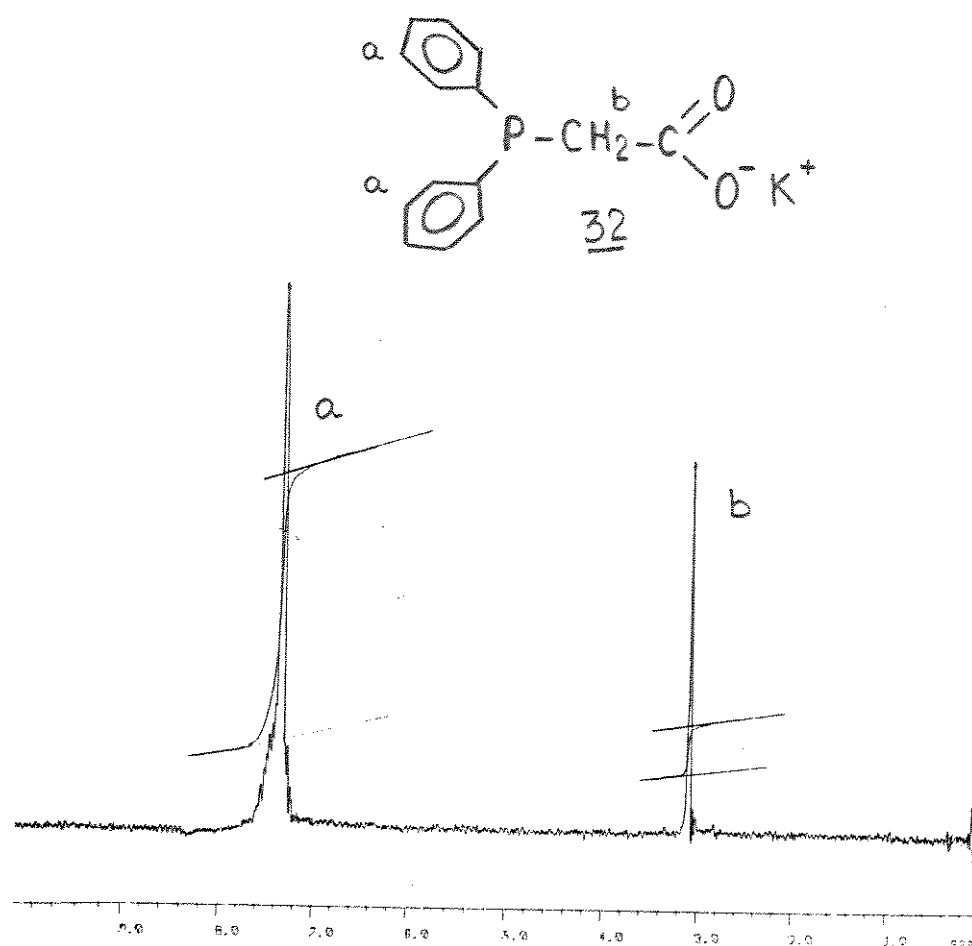


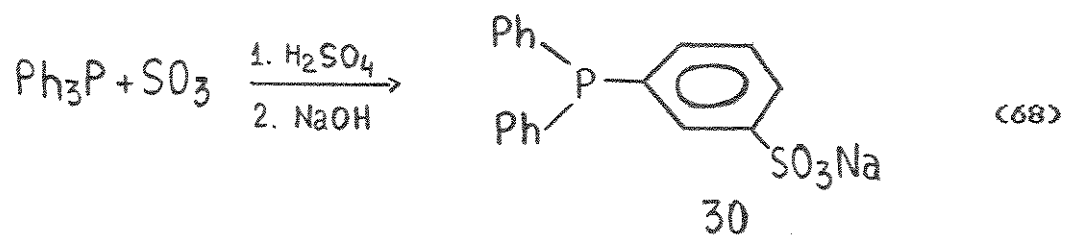
Figura 19- Espectro RMN¹H do ligante 32

3.2.2- Preparação do [(m-NaSO₃Ph)Ph₂P=CHC(=O)Ph] (29)

3.2.2.1- Preparação da trifenilfosfina sulfonada (30)

A trifenilfosfina sulfonada 30 foi obtida através da substituição eletrofílica de um próton do anel aromático por SO₃ (Eq. 68). Nas condições reacionais apenas a trifenilfosfina *meta*-monossulfonada é insolúvel e facilmente separável [53]. Devido à alta concentração de Na₂SO₄ na mistura reacional após

neutralização com NaOH, as trifenilfosfinas di- e tri-sulfonadas são solúveis.



No espectro IV de 30 (Fig. 20) observa-se uma banda forte em 1200 cm^{-1} , ausente no espectro da trifenilfosfina não sulfonada, comprovando a existência do grupo SO_3^- no produto.

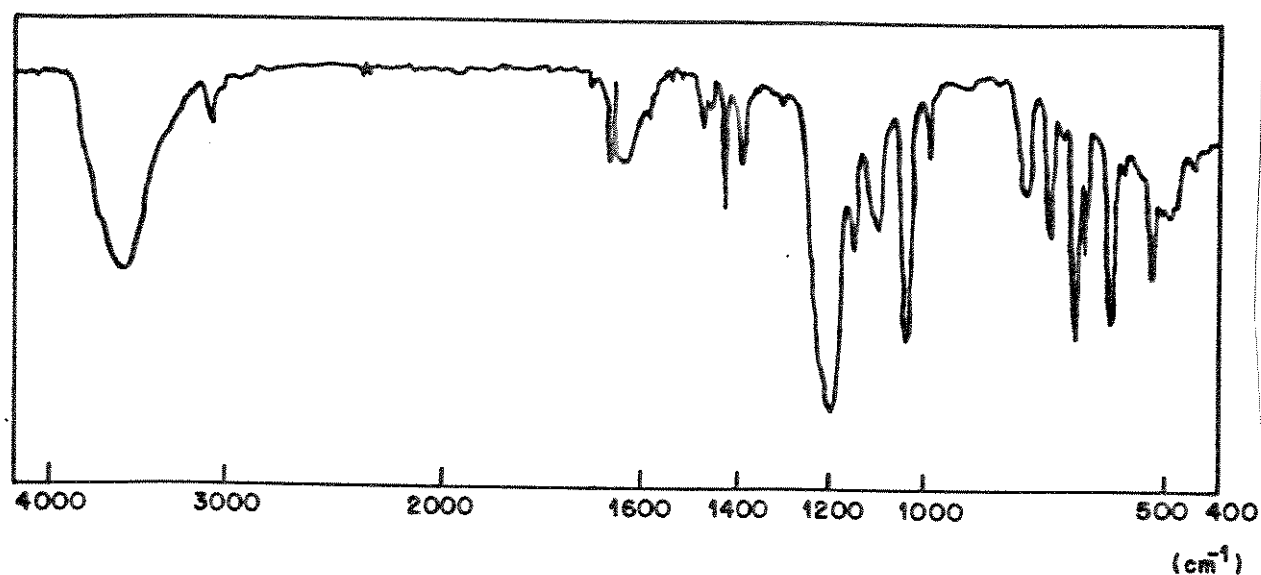


Figura 20- Espectro IV de 30

No espectro RMN ^1H , em água deuterada, (Fig. 21) são observados um multiplete em 7,5 ppm (integração: 2 H^a) relativo aos prótons H^a vizinhos ao grupo SO_3^- , que estão mais desprotegidos.

e um multiplete em 6,9 ppm (integração: 12 H^b) relativo aos demais prótons H^b aromáticos. Assim, fica comprovada a existência de um único grupo SO₃⁻ na molécula de 30.

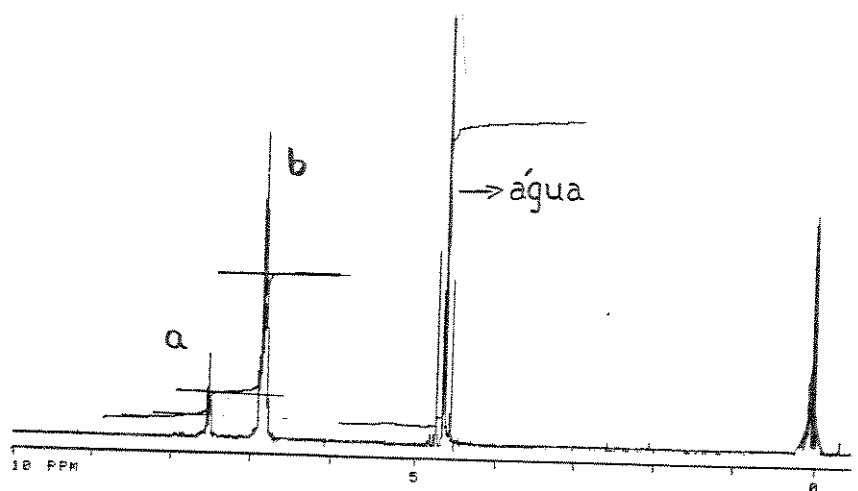
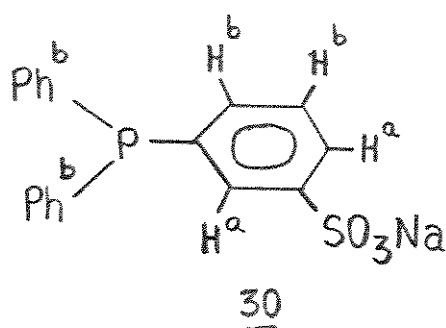


Figura 24- Espectro RMN ¹H de 30

3.2.2.2- Preparação do brometo de fenaciltrifenilfosfônio sulfonado (31)

O intermediário sulfonado 31 foi preparado de acordo com a reação mostrada na equação 69. A trifenilfosfina sulfonada ataca

o carbono do grupo CH_2 da bromoacetofenona. Por substituição nucleofílica forma-se o sal de fosfônio 31. No espectro IV de 31 (Fig. 22) observam-se uma banda forte em 1670 cm^{-1} atribuída à carbonila, e uma banda larga e forte em 1200 cm^{-1} , atribuída ao SO_3^- .

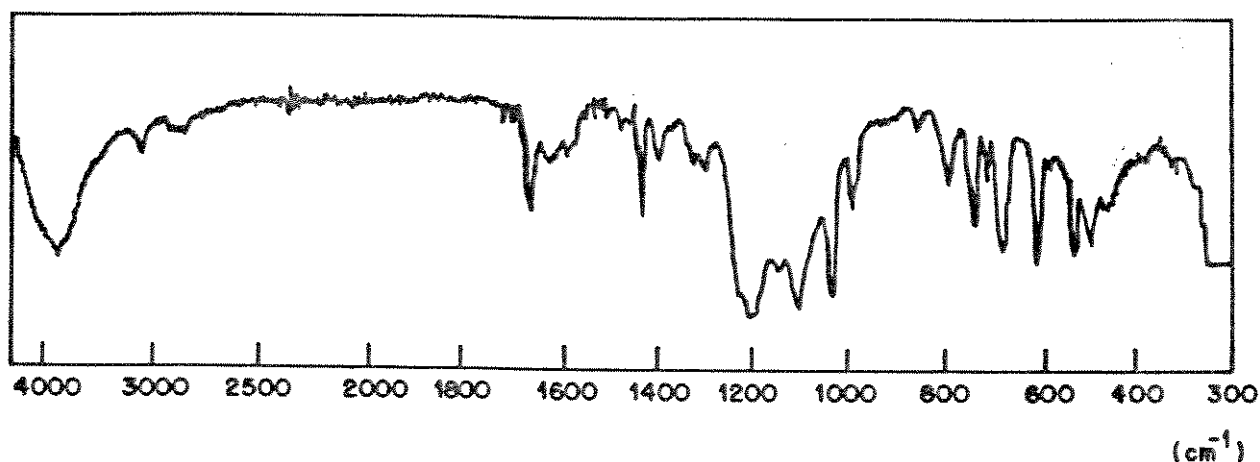
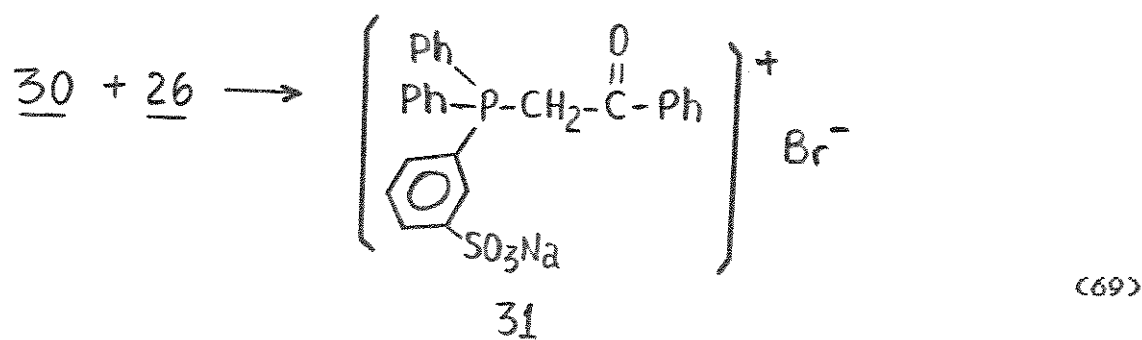


Figura 22- Espectro IV do intermediário 31

O produto 31 foi então caracterizado por RMN ^1H em DMSO deuterado (Fig. 23). Observam-se um multiplete em 7,8 ppm (integração: 17 H^a) correspondente aos prótons H^a

aromáticos, um outro multiplete em 7,2 ppm (integração: 2 H^b) correspondente aos prótons H^b aromáticos vizinhos do grupo SO_3^- e um duplete em 6,3 ppm (integração: 2 H^c) correspondente aos prótons H^c alifáticos. Nota-se muita semelhança entre os espectros RMN^1H de 31 e de seu correspondente não sulfonado 25 (Fig. 13).

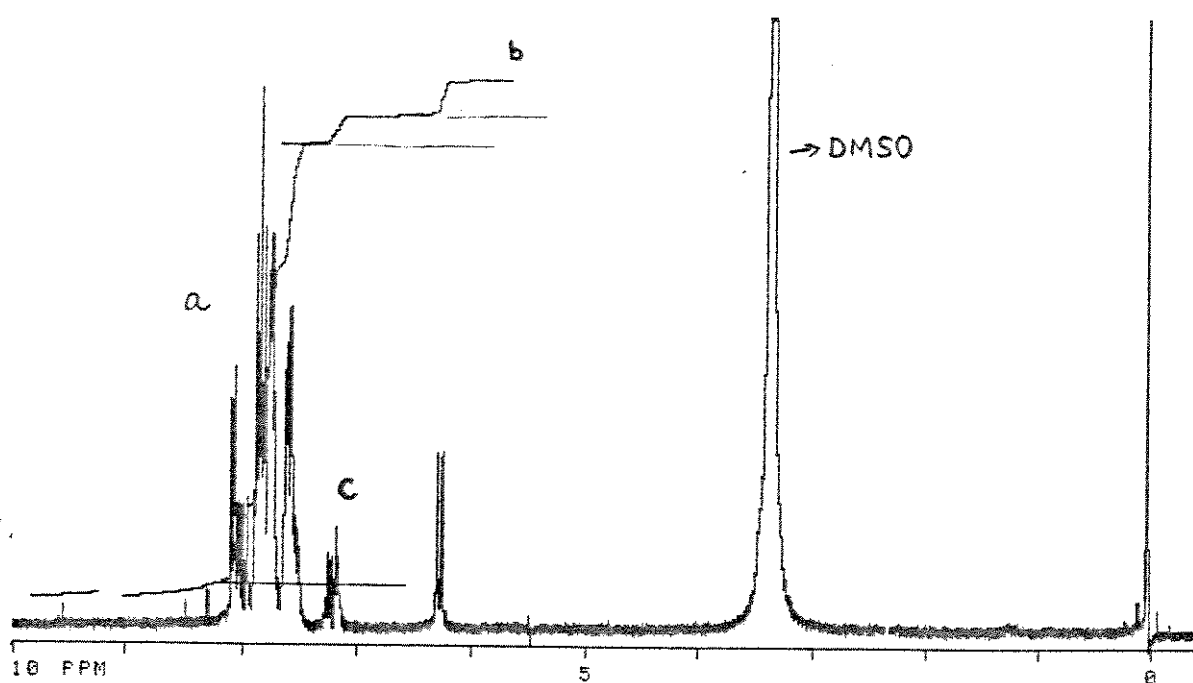
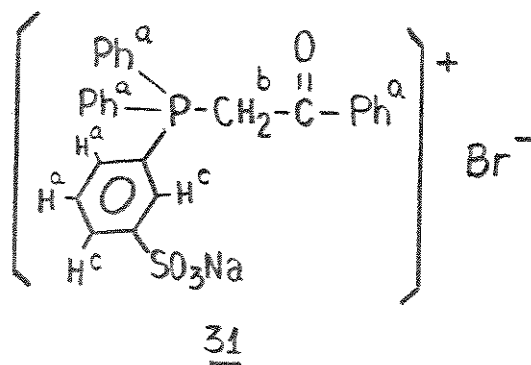


Figura 23- Espectro RMN^1H do intermediário 31

3.2.2.3- Preparação do ligante $[(m\text{-NaSO}_3\text{Ph})\text{Ph}_2\text{P=CHC(=O)Ph}]$ (29)

O ligante 29 foi preparado de acordo com a reação mostrada na equação 70. Os prótons do grupo CH_2 de 31 são ácidos, sendo facilmente extraídos com NaOH . No espectro IV de 29 (Fig. 24) são observadas uma banda fraca em 1585 cm^{-1} , relativa ao grupo carbonila, e uma banda larga e forte em 1200 cm^{-1} , correspondente ao grupo SO_3^- .

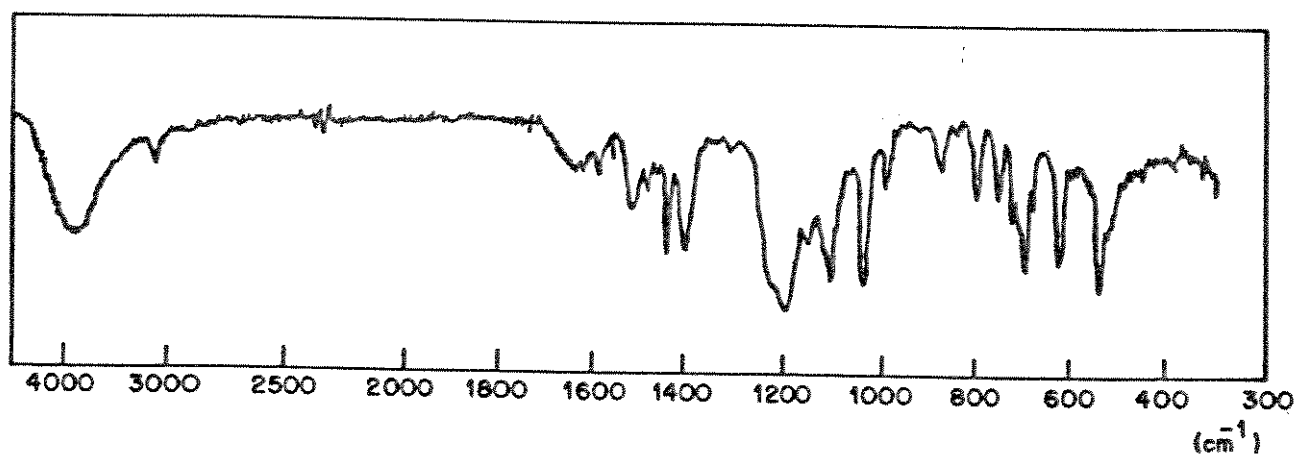
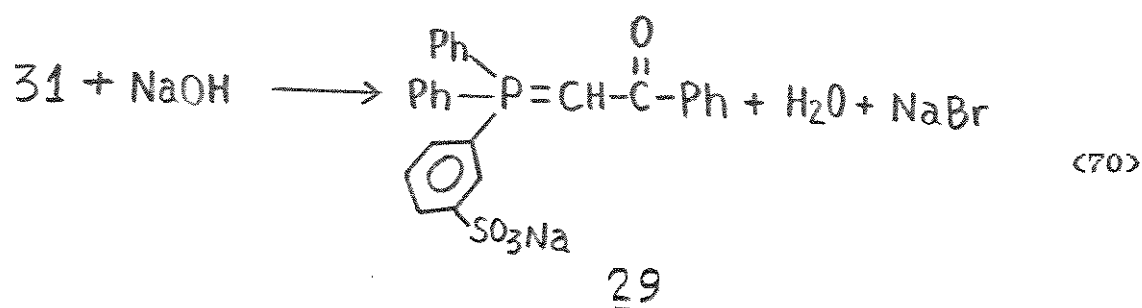


Figura 24- Espectro IV do ligante 29

No espectro de RMN ^1H de 29 (Fig. 25) são observados um multiplete em 7,6 ppm (integração: 19 H^{a}) correspondente aos prótons H^{a} aromáticos e um duplete em 4,5 ppm (integração: 1 H^{b}) correspondente ao próton H^{b} do CH. Existem ainda o singlete em 3,4 ppm, correspondente à água absorvida pelo ligante, e o singlete em 2,5 ppm, correspondente ao DMSO. Observa-se que este espectro é muito semelhante ao espectro do seu correspondente não-sulfonado 25.

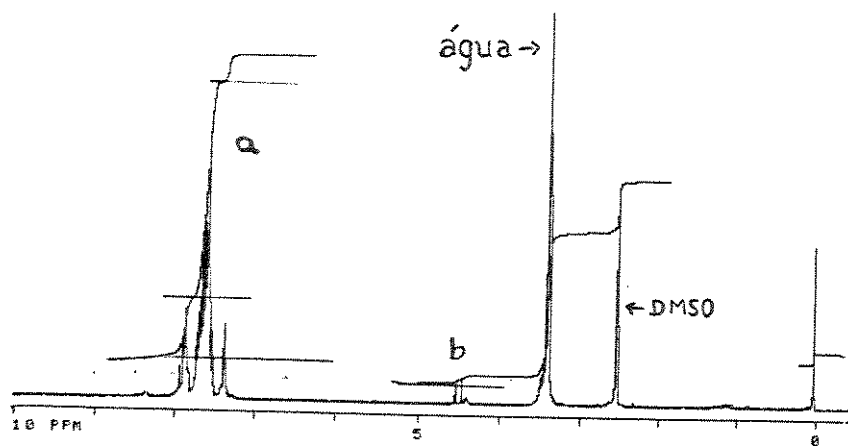
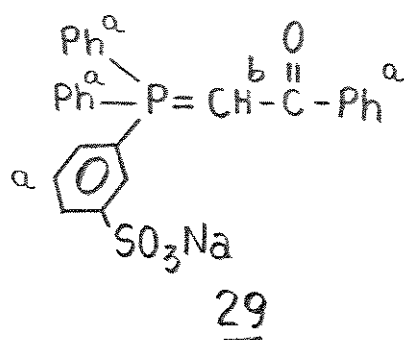


Figura 25- Espectro RMN ^1H do ligante 29

3.3- Oligomerização do etileno em sistema monofásico

3.3.1- Estudo da variação da pressão de etileno na oligomerização do etileno em presença de $[(\text{Ph})_2\text{PCH}=\text{CPhO})(\text{PPh}_3)(\text{Ph})\text{Ni}]$ (16)

Inicialmente estudamos o efeito da pressão inicial de etileno na sua oligomerização em presença do catalisador 16. A temperatura reacional foi mantida em 50°C, e a quantidade do catalisador 16 em 0,30 mmol. A pressão inicial de etileno (temperatura ambiente) foi variada como mostrado na Tabela 20.

Tabela 20- Efeito da variação da pressão de etileno na oligomerização do etileno em presença de 16 (25 ml de tolueno, 50°C)

Pressão (bar)	20	32	38	50	60
Tempo de reação (h)	3	1	1	1	1
C ₂ H ₄ inicial (g)	4,5	6,4	12,1	17,6	26,8
C ₂ H ₄ reagido (g)	4,4	3,1	6,1	9,0	11,8
mmol de <u>16</u>	0,30	0,31	0,31	0,31	0,30
FT (h ⁻¹)	175	357	703	1037	1405
β	0,66	0,60	0,54	0,37	0,28

C _n	porcentagem de oligômeros				
4	21,6	19,6	18,0	11,4	8,2
6	19,2	18,4	17,6	12,5	9,6
8	15,4	15,3	15,2	12,2	10,0
10	11,6	12,6	12,3	11,1	9,8
12	8,4	9,0	9,6	9,8	9,2
14	5,9	6,5	7,3	8,3	8,4
16	4,1	4,7	5,4	6,9	7,5
18	2,7	3,3	4,0	5,7	6,6
20	1,8	2,3	2,9	4,6	5,7
22	1,2	1,6	2,0	3,7	4,9
24	0,8	1,1	1,5	3,1	4,2
26	0,5	0,7	1,0	2,5	3,5
28	0,3	0,5	0,7	2,0	3,0
30	0,2	0,3	0,5	1,5	2,5
32	0,1	0,2	0,3	1,2	2,1
34	0,1	0,1	0,2	1,0	1,7
36	-	0,1	0,2	0,8	1,4
isômeros	6,1	3,5	1,3	1,5	1,7
total	99,6	99,8	100,0	99,8	100,0

Observa-se que o aumento da pressão inicial de etileno favorece FT mais altas, valores β menores e menores quantidades de isômeros (olefinas internas e ramificadas) (Tab. 20). O mecanismo proposto na Figura 3 explica os resultados observados. O aumento da pressão de etileno proporciona um aumento em sua concentração na fase líquida onde ocorre a catálise. Assim, a velocidade de inserção do etileno na ligação Ni-alquil (v_p) é aumentada provocando uma aceleração da propagação da cadeia de carbono conduzindo a FT maiores.

A velocidade de propagação (v_p) aumenta linearmente com a pressão de etileno enquanto que a velocidade de eliminação (v_e) independe [32]. Assim o valor β (Eq. 43) é inversamente proporcional à pressão de etileno, enquanto que a FT é diretamente proporcional (Fig. 26). A maior quantidade de oligômeros mais pesados é atribuída à maior velocidade de propagação.

O aumento na pressão inicial de etileno proporciona a redução na quantidade de oligômeros na faixa C_8-C_{12} , utilizados na preparação de n-alkilbenzilsulfonatos, e o aumento na quantidade de oligômeros na faixa $C_{14}-C_{18}$, utilizados na preparação de álcoois graxos. Assim, através do controle da pressão de etileno é possível obter oligômeros na faixa desejada.

A alta concentração de etileno a pressões mais altas dificulta a coordenação dos oligômeros ao níquel, desfavorecendo a inserção na ligação Ni-alquil. Assim, a quantidade de olefinas internas e ramificadas é reduzida.

Foi observado que a pressões mais baixas o catalisador apresenta menor atividade. A 20 bar o tempo de reação, tempo durante o qual ocorre diminuição na pressão de etileno, foi de 3 h, enquanto que a pressões mais altas os tempos de reação foram de 1 h

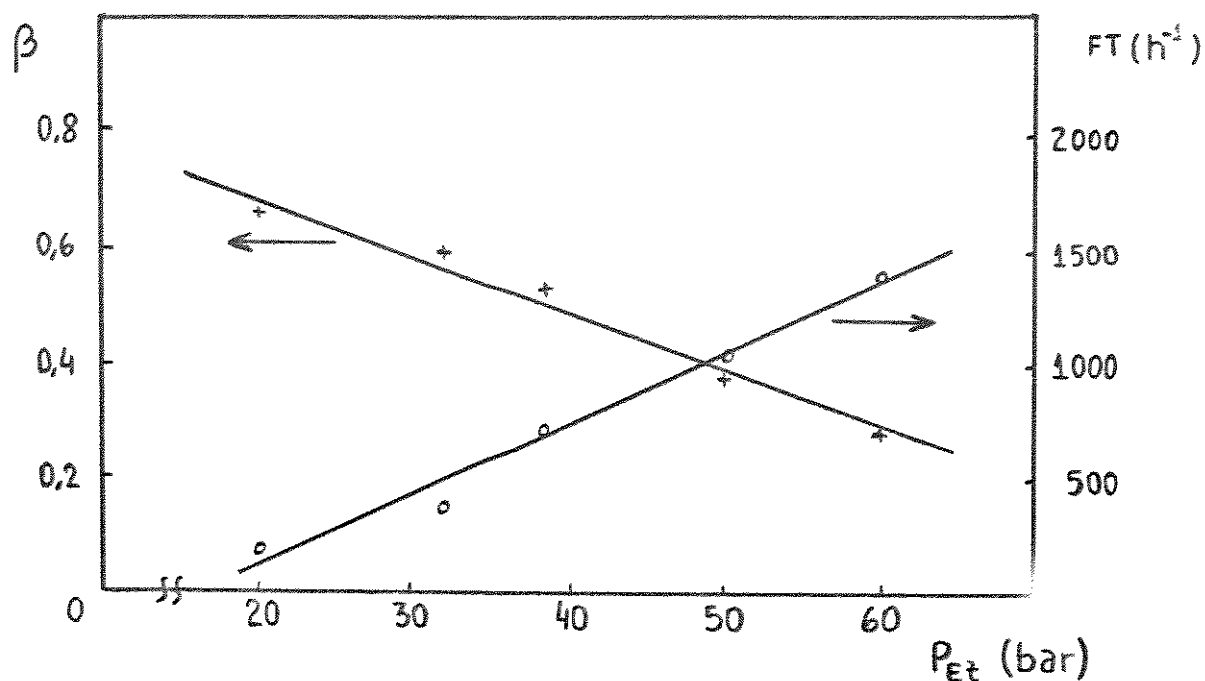


Figura 26- Variação de β e FT em função da pressão inicial de etileno oligômerização do etileno em presença de 16

Os resultados sugerem que, se fosse utilizado um reator que permitisse manter a pressão de etileno constante durante toda a reação (em nossas condições reacionais a pressão de etileno diminui durante a reação, Fig. 27), a FT poderia ser maior e o valor β menor.

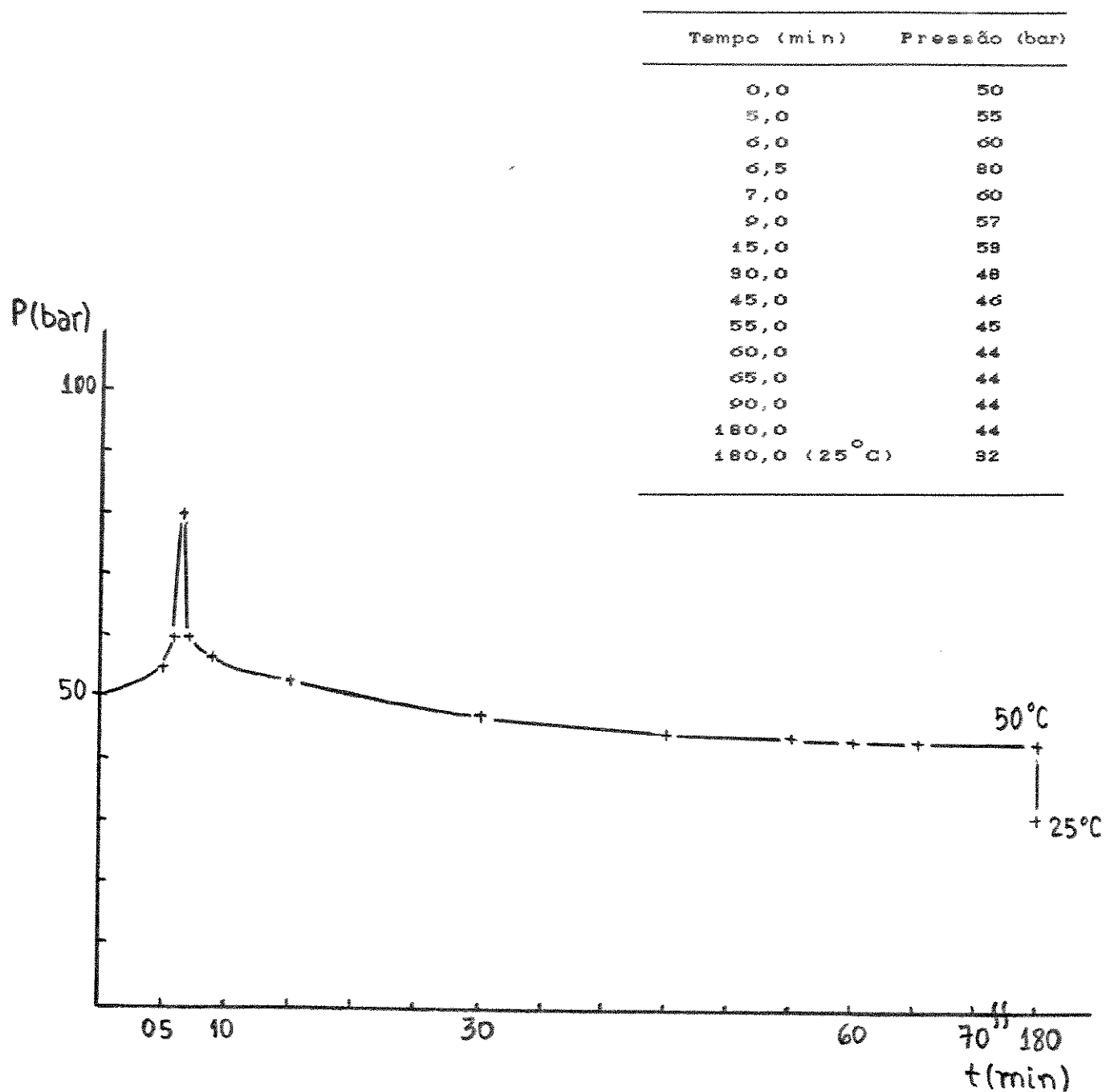


Figura 27- Variação da pressão de etileno durante a oligomerização do etileno em presença do catalisador 16, a 50°C e 50 bar de etileno inicial

A Figura 27 mostra a variação da pressão de etileno durante a oligomerização do etileno em presença do catalisador 16 a 50°C e 50 bar. Durante a reação há um pico de pressão entre o 6^o e 7^o min. O aumento brusco na pressão é atribuído ao forte aquecimento da mistura reacional em função da energia liberada durante a ativação do catalisador (Eq. 42). A queda rápida de pressão evidencia a rápida reação de oligomerização do etileno porém após o 7^o min a queda de pressão torna-se muito lenta.

Os valores encontrados na oligomerização a 50°C e 50 bar (β de 0,37 e porcentagem de α -olefinas lineares de 97,5%), são próximos aos relatados na literatura (β = 0,3 e 98 % de α -olefinas lineares [32]), mas a atividade ($FT = 1037 \text{ h}^{-1}$) é menor (216000 h^{-1} [32]). Acreditamos que a baixa FT encontrada seja devido ao tempo de reação considerado para o cálculo da FT, 1 h, e também à desativação do catalisador em função do superaquecimento da mistura reacional. Através da Figura 27 observa-se que a reação ocorre quase que totalmente em apenas 1 min, entre o 6^o e 7^o min, assim, se considerássemos que o tempo de reação fosse 1 min então a FT seria 65000 h^{-1} (Eq. 71). O superaquecimento da mistura reacional, evidenciado pelo pico de pressão (Fig. 27) e decorrente dos ineficientes sistemas de agitação e de troca de calor utilizados, proporcionou a decomposição do catalisador após o 7^o min de reação quando a perda de pressão foi mais lenta.

$$FT = \frac{C_2H_4 \text{ reagido (mmol)}}{Cat. \text{ (mmol)} \cdot t \text{ (h)}} = \frac{9,00 : 28 \cdot 10^3}{0,30 \cdot 1/60} \simeq 65000 \text{ h}^{-1} \quad (71)$$

3.3.2- Estudo do efeito da temperatura reacional na oligomerização de etileno em presença de $[(\text{Ph}_2\text{PCH}=\text{CPhO})(\text{PPh}_3)(\text{Ph})\text{Ni}]$ (16)

A temperatura reacional foi variada, mantendo-se a pressão inicial do etileno (temperatura ambiente) em 50 bar e utilizando-se 0,30 mmol do catalisador 16 (Tab. 21).

Tabela 21- Efeito da temperatura reacional na oligomerização de etileno em presença de 16 (25 ml tolueno e 50 bar)

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	40	50	60
Tempo de reação (h)	3	1	2
C_2H_4 inicial (g)	17,6	17,6	20,0
C_2H_4 reagido (g)	8,6	9,0	7,7
mmol de <u>16</u>	0,31	0,31	0,29
FT (h^{-1})	330	1037	474
β	0,38	0,37	0,36
C_n	porcentagem de oligômeros		
4	11,9	11,4	11,0
6	13,0	12,5	12,1
8	12,5	12,2	11,9
10	11,4	11,1	10,9
12	9,9	9,8	9,6
14	8,3	8,3	8,3
16	6,9	6,9	6,9
18	5,6	5,7	5,7
20	4,5	4,6	4,7
22	3,6	3,7	3,8
24	2,9	2,9	3,0
26	2,3	2,3	2,4
28	1,8	1,8	1,9
30	1,4	1,4	1,5
32	1,0	1,1	1,2
34	0,8	0,9	0,9
36	0,6	0,7	0,7
isômeros	1,6	2,5	3,4
total	100,0	99,8	99,9

Observa-se que a temperatura ideal para a oligomerização do etileno em presença de 16 é próxima de 50°C . A esta temperatura foi encontrada a maior FT (1037 h^{-1}) e um menor tempo de reação (1

h). Em temperaturas mais alta ou baixa que 50°C, a FT é menor. A 40°C houve uma redução de 70% na FT (tempo de reação de 3 h), a 60°C houve um decréscimo de 54% na FT (tempo de reação: 2 h), devido, provavelmente, à desativação do catalisador. A quantidade de isômeros aumenta com o aumento da temperatura uma vez que os catalisadores perdem seletividade a temperaturas mais altas.

Verifica-se que o valor β independe da temperatura, mantendo-se constante com a variação da temperatura reacional. Isto ocorre porque o efeito da temperatura reacional é o mesmo para as velocidades de propagação (v_p) e de eliminação (v_e).

3.3.3- Estudo do efeito da trifenilfosfina na oligomerização do etileno em presença de $[(Ph_2PCH=CPhO)(PPh_3)(Ph)Ni]$ (16)

A quantidade de trifenilfosfina (PPh_3) adicionada à solução catalítica foi variada mantendo-se a pressão inicial de etileno em 50 bar (temperatura ambiente), a temperatura reacional em 50°C e a quantidade do catalisador 16 em 0,30 mmol (Tab. 22).

Observou-se que a quantidade de PPh_3 exerce grande influência na oligomerização do etileno. O aumento da quantidade de PPh_3 provoca uma queda sensível na atividade catalítica (FT) (Fig. 28) e na quantidade de isômeros e um aumento do tempo de reação. O valor β aumenta (Fig. 28); consequentemente, são formados menos oligômeros pesados.

A PPh_3 , um doador σ forte, compete com o etileno na coordenação com o níquel, dificultando a inserção do etileno na ligação níquel-alquil. Assim, a β -eliminação é favorecida (eq. 42) proporcionando uma menor quantidade de oligômeros pesados, uma vez que a velocidade de eliminação é aumentada em função do enfraquecimento da ligação Ni-alquil [32]. Da mesma forma, torna-se difícil a coordenação dos oligômeros leves ao níquel, diminuindo assim, a quantidade de isômeros.

Tabela 22- Estudo do efeito da PPh_3 na oligomerização do etileno em presença de 16 (25 ml de tolueno, 50°C , 50 bar)

mmol de PPh_3	0,00	0,15	0,31
tempo de reação (h)	1,0	1,6	2,0
C_2H_4 inicial (g)	17,6	20,1	17,7
C_2H_4 reagido (g)	9,0	10,5	10,8
mmol de <u>16</u>	0,31	0,32	0,31
FT (h^{-1})	1037	732	622
β	0,37	0,84	1,63

C_n	porcentagem de oligômeros		
4	11,4	28,3	46,7
6	12,5	23,1	26,7
8	12,2	16,7	13,6
10	11,1	11,4	6,5
12	9,8	7,4	3,0
14	8,3	4,7	1,4
16	6,9	2,9	0,7
18	5,7	1,8	0,3
20	4,6	1,1	0,1
22	3,7	0,6	-
24	2,9	0,4	-
26	2,3	0,2	-
28	1,8	0,1	-
30	1,4	0,1	-
32	1,1	-	-
34	0,9	-	-
36	0,7	-	-
isômeros	2,5	1,2	1,0
total	99,8	100,0	100,0

A quantidade de oligômeros na faixa $\text{C}_{14}\text{-C}_{18}$ diminui drasticamente com o aumento da quantidade de PPh_3 . Porém, observa-se maior quantidade de oligômeros na faixa $\text{C}_8\text{-C}_{12}$ utilizando-se 0,15 mmol de PPh_3 . Assim, pode-se selecionar a faixa de oligômeros desejada variando-se a quantidade de PPh_3 na mistura reacional.

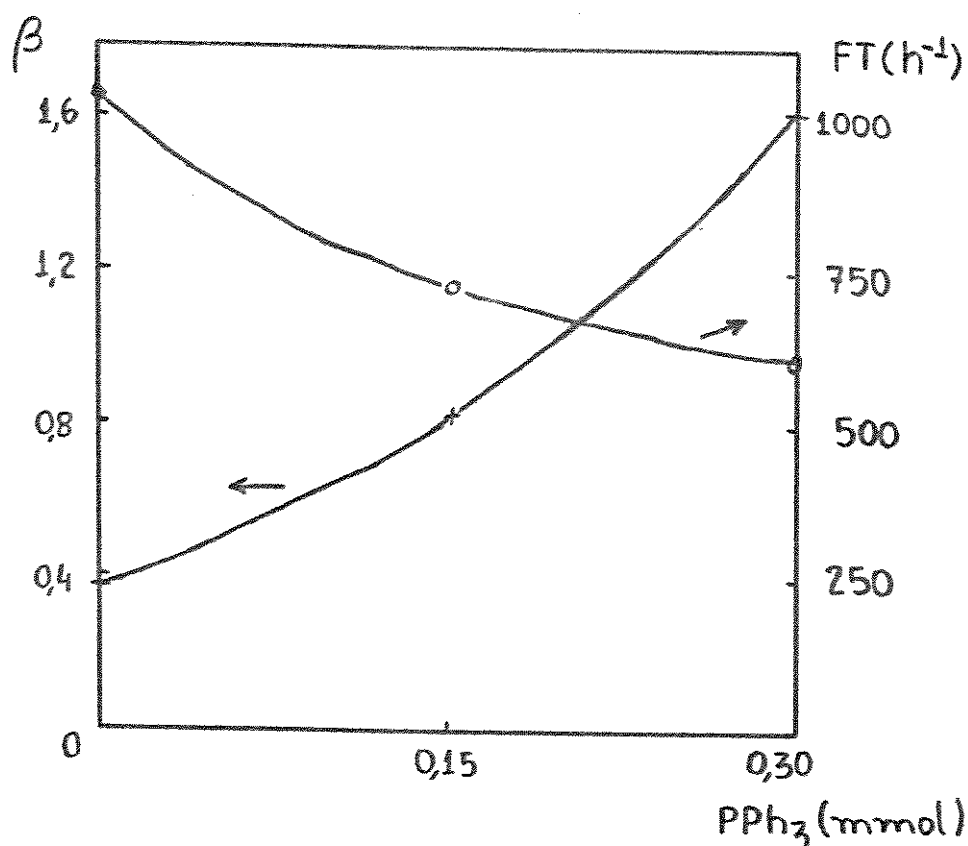


Figura 28- Variação de β e FT em função da PPh_3 adicionada na oligomerização do etileno em presença de 16

Embora a atividade catalítica diminua com o aumento da quantidade de PPh_3 , verifica-se que há um aumento na quantidade de etileno reagido quando se aumenta a quantidade de PPh_3 . Assim, conclui-se que a estabilidade do catalisador aumenta em presença de PPh_3 .

3.3.4- Estudo do efeito da temperatura na oligomerização do etileno em presença de $[(\eta^3-C_8H_{13})(Ph_2PCH_2COO)Ni]$ 15

Mantendo-se a pressão inicial de etileno em 50 bar e a quantidade de 15 em 0,30 mmol, a temperatura reacional foi variada. O catalisador 15 se decompõe parcialmente durante sua

preparação devido, provavelmente, ao longo período necessário para sua cristalização (vários dias). Desta forma, os testes foram realizados com 15 preparado *in situ* pela adição estequiométrica de Ni(cod)_2 e 11 em tolueno (Tab 23). Não foi estudada a variação da pressão inicial de etileno pois este estudo já foi realizado para o catalisador 16.

Tabela 23- Estudo da oligomerização do etileno em presença de 15 em sistema monofásico isolado (*) e *in situ* (**), 25 ml de tolueno, 50 bar, 3 h, 50 bar de etileno)

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	75*	75**	85**	95**
C_2H_4 inicial (g)	16,0	15,0	17,2	18,9
C_2H_4 reagido (g)	12,3	10,3	15,7	16,3
mmol de <u>15</u>	0,30	-	-	-
mmol de Ni(cod)	-	0,30	0,30	0,30
mmol de <u>11</u>	-	0,30	0,30	0,30
FT (h^{-1})	488	408	623	647
β	0,52	0,39	0,43	0,34
C_n	porcentagem de oligômeros			
4	17,6	12,5	13,9	10,4
6	17,3	13,5	14,5	11,6
8	15,1	12,9	13,5	11,6
10	12,5	11,5	11,9	10,8
12	9,8	9,9	10,0	9,7
14	7,3	8,3	8,1	8,4
16	5,5	6,8	6,5	7,2
18	4,1	5,5	5,4	6,0
20	3,0	4,4	3,9	5,0
22	2,1	3,4	3,0	4,1
24	1,5	2,7	2,2	3,3
26	1,1	2,1	1,8	2,7
28	0,7	1,6	1,3	2,2
30	0,5	1,4	1,0	1,7
32	0,3	1,0	0,7	1,4
34	0,3	0,7	0,4	1,1
36	0,2	0,5	0,4	0,8
isômeros	1,0	1,4	1,5	1,9
total	99,9	100,0	100,0	99,9

Na comparação da oligomerização do etileno em presença do catalisador 15 isolado e preparado *in situ*, nas mesmas condições reacionais, 50 bar e 75°C, observa-se que o valor β e a FT são maiores para o catalisador isolado. Uma possível explicação para os resultados obtidos com o catalisador 15, de difícil preparação e purificação, seria que um pequeno excesso do ligante $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{COOH}$ poderia agir como a PPh_3 , estabilizando a espécie ativa, e competindo com etileno na coordenação ao níquel favorecendo a β -eliminação, aumentando o valor β e reduzindo a quantidade de isômeros, como observado.

No estudo do efeito da temperatura na oligomerização do etileno em presença de 15 preparado *in situ*, observa-se a maior atividade na faixa de 85°C - 95°C. À temperatura mais baixa, 75°C, a atividade do catalisador diminui, porém a seletividade aumenta, observando-se menor quantidade de isômeros. Houve pequena variação no valor β , o que atribuímos à dificuldade em pesar quantidades tão pequenas de reagentes e à decomposição parcial do $\text{Ni}(\text{cod})_2$ durante a preparação da solução catalítica; assim, a relação catalisador : ligante (fosfina) poderia não ser a mesma para todas as reações (Tab. 23).

Foram obtidas seletividades próximas à relatada na literatura, 98%-99% de α -olefinas (lit. 99% [47]). As atividades foram inferiores à da literatura, 623 h^{-1} - 647 h^{-1} (lit. \approx 4000 h^{-1} , catalisador isolado [47]). As baixas atividades conseguidas poderiam ser justificadas devido às quantidades de catalisador menores que 0,3 mmol, em função da decomposição parcial do $\text{Ni}(\text{cod})_2$ durante a preparação do catalisador *in situ*. Outra explicação para as baixas FT seria que as reações de oligomerização com 15 preparado *in situ* foram iniciadas imediatamente após a adição dos reagentes, enquanto que na síntese do catalisador 15 é necessário 1 h de reação após adição dos reagentes, assim é possível que a quantidade produzida do catalisador 15 era muito baixa no início dos testes catalíticos. Através da Figura 29 é observado o longo tempo necessário, 52 min, para se iniciar a oligomerização.

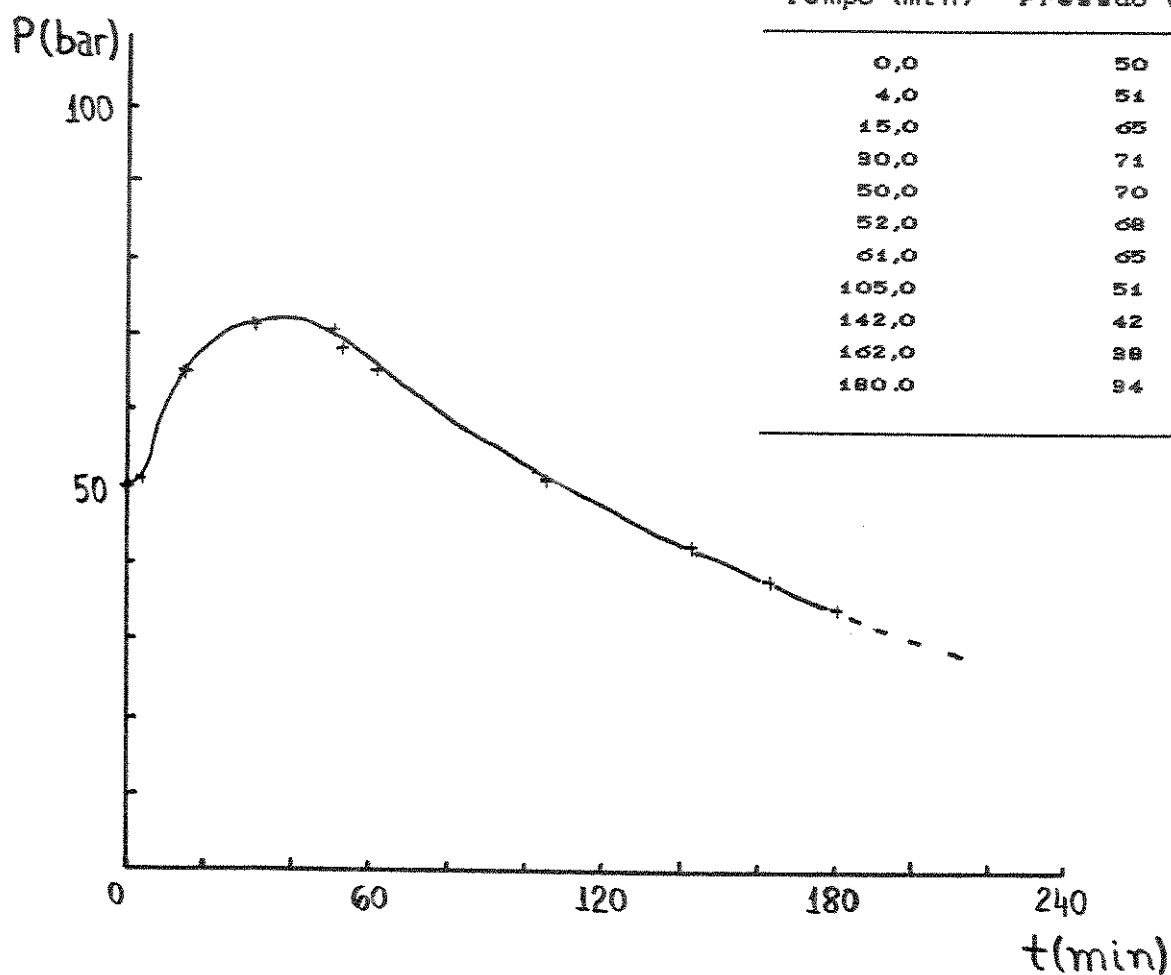
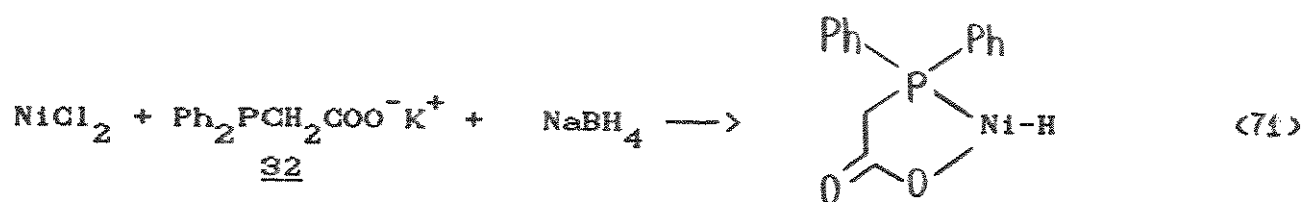


Figura 29- Variação da pressão de etileno durante a oligomerização do etileno em presença do catalisador 15 preparado *in situ*, a 85°C e 50 bar de etileno inicial

3.4- Oligomerização do etileno em sistema bifásico

3.4.1- Preparação *in situ* da espécie ativa do catalisador $[(\eta^3-C_8H_{13})(Ph_2PCOO)NiH]$ (15) partindo-se do cloreto de níquel hexahidratado

A espécie ativa do catalisador 15 foi preparada fazendo-se reagir $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, o ligante 32 e $NaBH_4$ em 1,4-butanodiol.



15

+



O ligante possui um par de elétrons livre no átomo de fósforo e uma carga negativa no átomo de oxigênio disponíveis para a coordenação com o níquel. O complexo de 32 com cloreto de níquel é então reduzido com $NaBH_4$ formando o hidreto do catalisador 15 ("15").

3.4.1.1- Estudo da oligomerização do etileno em presença da espécie ativa do catalisador $I(\eta^3-C_8H_{13})(Ph_2PCOO)NiI$ (15), preparada *in situ*, em função da pressão inicial de etileno em sistema bifásico 1,4-butanodiol/olefinas

Mantendo-se a temperatura reacional em $85^\circ C$ e as quantidades dos reagentes em 0,30 mmol e utilizando-se 1,4-butanodiol como solvente, a pressão inicial de etileno foi variada (Tab. 24). Foi observado inicialmente que é necessário a utilização equimolar dos reagentes para preparação da solução catalítica; utilizando-se uma quantidade reduzida de ligante (0,15 mmol) não foi obtida atividade catalítica.

Tabela 24- Oligomerização do etileno em presença da espécie ativa do catalisador "15" preparado *in situ* em 1,4-butanodiol como solvente (25 ml 1,4-butanodiol, $85^\circ C$, 3 h)

Pressão (bar)	50	50	60	67
C_2H_4 inicial (g)	6,8	7,0	8,6	12,0
C_2H_4 reagido (g)	0,0	3,4	3,4	3,5
mmol de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$	0,30	0,30	0,30	0,30
mmol de 32	0,15	0,30	0,30	0,30
mmol de $NaBH_4$	0,60	0,30	0,30	0,30
FT (h^{-1})	0	135 (3)	134 (3)	139 (3)
C_n	porcentagem de oligômeros			
4	-	59,9	68,6	65,0
6	-	19,4	14,0	20,5
8	-	1,3	3,5	5,8
10	-	-	-	-
isômeros	-	19,4	13,9	8,5
total	-	100,0	100,0	100,0

As FT obtidas foram muito baixas, dependendo pouco da pressão inicial de etileno. O aumento na pressão inicial de etileno favorece a obtenção de maior quantidade de oligômeros maiores e menor quantidade de isômeros, porém foram obtidos oligômeros até C_8 . Não foi possível calcular os valores de β devido à difícil quantificação dos oligômeros em função da alta volatilidade dos mesmos.

Atribuímos estes resultados à baixa solubilidade do etileno na fase catalítica, 1-4-butanodiol. A baixa concentração do etileno dificulta sua coordenação ao níquel, reduzindo a velocidade de propagação (Fig. 3) e favorecendo a obtenção de oligômeros leves. A baixa concentração de etileno favorece a coordenação dos oligômeros facilitando a formação de isômeros.

3.4.1.2- Estudo da utilização de catalisadores de transferência de fase na oligomerização do etileno em sistema bifásico 1,4-butanodiol/olefinas

Na tentativa de aumentar a solubilidade do etileno em 1,4-butanodiol foi adicionado à mistura reacional um catalisador de transferência de fase (CTF): dibenzof[18]coroa-6, $C_{20}H_{22}O_6$, (DBC6, não iônico) e brometo de cetiltrimetilamônio, $CH_3(CH_2)_{15}N(CH_3)^+Br^-$, (CTBA, catiônico).

Sob as mesmas condições reacionais, $85^\circ C$, 50 bar e 0,30 mmol dos reagentes, verificou-se que o DBC6 proporcionou uma redução na FT, devido, provavelmente, ao bloqueio dos sítios ativos do níquel através de seus oxigênios, enquanto que o CTBA proporcionou um pequeno aumento na FT. Ambos os CTF mostraram redução na quantidade de isômeros e distribuições dos oligômeros semelhantes às obtidas no sistema bifásico sem CTF, fornecendo somente oligômeros leves até C_8 (Tab. 25).

Tabela 25- Oligomerização do etileno em presença da espécie ativo do catalisador 15 preparado *in situ*, em 1,4-butanodiol como solvente, em presença de catalisadores de transferência de fase (25 ml butanodiol, 85°C, 50 bar, tempo de reação 8 h, DBC-6 = dibenzol(18)coroa-6 e CTBA= brometo de cetiltrimetilamônio)

G.T.F	-	DBC-6	CTBA
C ₂ H ₄ inicial (g)	7,0	6,2	6,9
C ₂ H ₄ reagido (g)	3,4	1,5	4,3
mmol de NiCl ₂ .6H ₂ O	0,30	0,30	0,30
mmol de <u>32</u>	0,30	0,30	0,30
mmol de NaBH ₄	0,30	0,30	0,30
FT (h ⁻¹)	135	61	171

C _n	porcentagem de oligômeros		
4	59,4	65,5	69,1
6	19,4	22,4	17,0
8	1,3	1,9	3,9
10	-	-	-
isômeros	19,4	10,1	10,0
total	100,0	99,9	100,0

3.4.1.3- Estudo da variação da pressão inicial de etileno n sistema bifásico 1,4-butanodiol/tolueno

Tendo em vista a ineficiência dos CTF no sistema, estudou-se a possibilidade de utilizar tolueno como segunda fase, com o objetivo de aumentar a solubilidade do etileno no sistema catalítico. Utilizando-se o sistema bifásico 1,4-butanodiol/tolueno e mantendo-se constante as condições reacionais, a pressão inicial de etileno foi variada (Tab. 26). O etileno e os oligômeros formados são solúveis em tolueno, enquanto que o catalisador encontra-se na fase de 1,4-butanodiol. Os dois solventes são imiscíveis, podendo assim ser facilmente separados.

O uso de tolueno como segunda fase melhorou consideravelmente os resultados da oligomerização do etileno. Nas mesmas condições reacionais, 0,30 mmol de catalisador, 85°C e 50 bar, a adição de tolueno permitiu duplicar a atividade catalítica, aumentar a quantidade de oligômeros pesados, chegando-se até C₁₆, e reduzir a quantidade de isômeros. O tolueno solubiliza o etileno aumentando a quantidade de etileno disponível para coordenar ao níquel, aumentando a FT e a quantidade de oligômeros pesados. Porém 1-buteno continua sendo o produto principal, provavelmente devido a baixa solubilidade do etileno em 1,4-butanodiol. Assim como nos demais sistemas estudados, o aumento da pressão inicial do etileno levou ao aumento da FT e a quantidade de oligômeros pesados, enquanto que a quantidade de isômeros foi reduzida.

Comparando-se os dois sistemas, bifásico e monofásico, 50 bar e 85°C, foram encontradas FT bem diferentes, 266 h⁻¹ e 623 h⁻¹, respectivamente. No sistema bifásico a porcentagem de oligômeros nas faixas C₈-C₁₂ (14,1%) e C₁₂-C₁₈ (0,5%) é muito inferior à conseguida no sistema monofásico, 35,4% e 20,0%, respectivamente. No sistema monofásico tanto o catalisador quanto o etileno estão dissolvidos na mesma fase, acelerando a coordenação do etileno ao níquel, e favorecendo a propagação da cadeia de carbono. Já no sistema bifásico, a transferência do etileno da fase de tolueno para a fase de 1,4-butanodiol, onde está o catalisador, não é tão rápida, retardando a coordenação do etileno ao níquel, desfavorecendo a propagação da cadeia de carbono.

Tabela 26- Oligomerização do etileno em sistema bifásico 1,4-butanodiol/tolueno em presença de 15 preparado in situ (15 ml de 1,4-butanodiol, 15 ml de tolueno, 85°C e tempo de reação 8 h)

Pressão (bar)	50	57	65
C ₂ H ₄ inicial (g)	11,9	20,0	22,9
C ₂ H ₄ reagido (g)	6,7	11,2	14,7
mmol de NiCl ₂ .6H ₂ O	0,30	0,30	0,30
mmol de <u>32</u>	0,30	0,30	0,30
mmol de NaBH ₄	0,60	0,60	0,60
FT (h ⁻¹)	266 (3)	444 (3)	583,0

C _n	porcentagem de oligômeros		
4	58,4	55,5	52,9
6	25,0	26,0	24,5
8	9,5	10,8	12,6
10	3,4	4,2	5,1
12	1,2	1,6	2,3
14	0,4	0,6	1,1
16	0,1	0,2	0,5
18	-	0,1	0,2
isômeros	1,9	1,0	1,0
total	99,9	100,0	100,2

3.4.1.4- Estudo da utilização de catalisadores de transferência de fase (CTF) no sistema bifásico 1,4-butanodiol/tolueno

Com o objetivo de acelerar a transferência do etileno da fase hidrofóbica para hidrofílica reestudou-se a utilização de alguns CTF; brometo de cetiltrimetilamônio (CTBA, catiônico); Pluracol, polioxipropilenoglicol, (PLU, não iônico) e Leomin, (RCOO)_nP(O)(OH)_m, (LEO, aniônico) (Tab. 27).

Observa-se que a adição de PLU provocou a redução na FT e na quantidade de isômeros. É possível que o PLU bloqueia os sítios ativos do catalisador, dificultando a coordenação do etileno ao níquel. Assim, a atividade diminui e a seletividade aumenta (menor quantidade de isômeros). O LEO e o CTBA não apresentaram variações

apreciáveis nos resultados em comparação com os testes em condições reacionais semelhantes, sem a presença de CTF (Tab. 26 e 27).

Tabela 27- Oligomerização do etileno em sistema bifásico 1,4-butanodiol/tolueno em presença de 15 preparada *in situ* e de catalisador de transferência de fase [15 m de 1,4 butanodiol, 15 ml de tolueno, 85°C, temp de reação 9 h, CTBA= brometo de cetiltrimetilamônio, PLU= pluracol e LEO= leomin PN]

Pressão (bar)	50	60	60	60
C ₂ H ₄ inicial (g)	12,0	20,4	19,0	18,7
C ₂ H ₄ reagido (g)	7,5	11,0	8,2	10,1
mmol de NiCl ₂ .6H ₂ O	0,30	0,30	0,30	0,30
mmol de <u>32</u>	0,30	0,30	0,30	0,30
mmol de NaBH ₄	0,60	0,60	0,60	0,60
C.T.F	CTBA	CTBA	PLU	LEO
C.T.F. (mg)	50	50	60	30
FT (h ⁻¹)	298	437	323	401

C _n	porcentagem de oligômeros			
4	54,6	57,4	59,6	58,4
6	25,6	25,2	24,8	25,0
8	10,7	9,9	9,2	9,5
10	4,2	3,6	3,2	3,4
12	1,6	1,3	1,1	1,2
14	0,6	0,5	0,3	0,4
16	0,2	0,2	0,1	0,1
18	0,1	-	-	-
isômeros	2,5	2,1	1,7	1,9
total	100,1	100,0	100,0	99,9

3.4.1.5- Substituição do 1,4-butanodiol por água

Sendo a água o solvente mais barato e não tóxico foram realizados alguns testes procurando utilizá-la como substituto do 1,4-butanodiol na oligomerização do etileno (Tab. 28). Em uma primeira tentativa, a 57 bar de etileno (inicial) e temperatura reacional de 85°C, verificou-se uma baixa FT, baixa quantidade de oligômeros pesados e alta quantidade de isômeros. Tais resultados

podem ser justificados pela menor solubilidade do etileno em água do que em 1,4-butanodiol e pela hidrólise do catalisador em meio aquoso.

Tabela 28- Oligomerização do etileno em sistema bifásico água/tolueno em presença de 15 preparado *in situ* (15 ml de água, 15 ml de tolueno e tempo de reação 9 h)

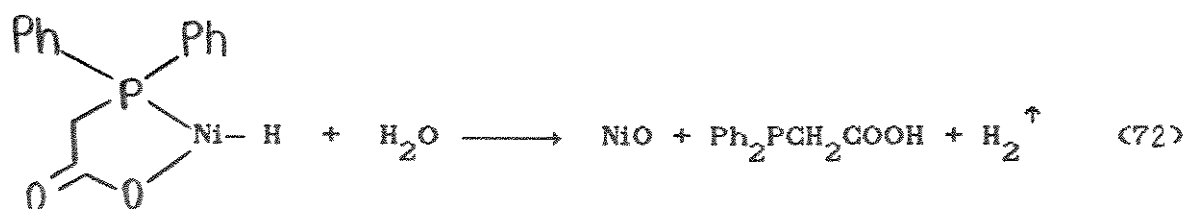
Pressão (bar)	57	72	57 ^a	62 ^b	58 ^c
C ₂ H ₄ inicial (g)	14,2	17,1	13,9	14,3	14,0
C ₂ H ₄ reagido (g)	1,6	4,6	0,0	1,7	1,5
mmol de NiCl ₂ .6H ₂ O	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
mmol de <u>32</u>	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
mmol de NaBH ₄	0,60	0,30	0,60	0,60	0,60
FT (h ⁻¹)	63 (3)	182 (3)	0,0	67 (3)	63 (3)
C _n	porcentagem de oligômeros				
4	59,6	52,5	-	60,1	59,8
6	27,6	29,7	-	27,0	27,1
8	4,6	10,2	-	7,5	4,8
10	0,8	2,0	-	-	0,6
12	0,2	0,5	-	-	0,3
14	-	-	-	-	-
isômeros	7,2	5,0	-	5,5	7,5
total	99,9	99,9	-	100,1	100,1

a: adição de 1,0g de álcool alílico

b: adição de 0,30 mmol de trifenilfosfina sulfonada

c: preparação da espécie ativa sob atmosfera de etileno

A hidrólise do catalisador (Eq. 72) foi evidenciada pela mudança de cor da mistura reacional. A solução verde amarronzada, obtida logo após a adição de NaBH₄ à solução do sal de níquel e do ligante, tornou-se preta e com partículas em suspensão após o teste catalítico.



Acreditamos que o sólido preto em suspensão seja óxido de níquel(II), NiO, antiferromagnético, uma vez que ele não foi atraído pelo imã do agitador magnético. O níquel metálico, que também é preto, é ferromagnético.

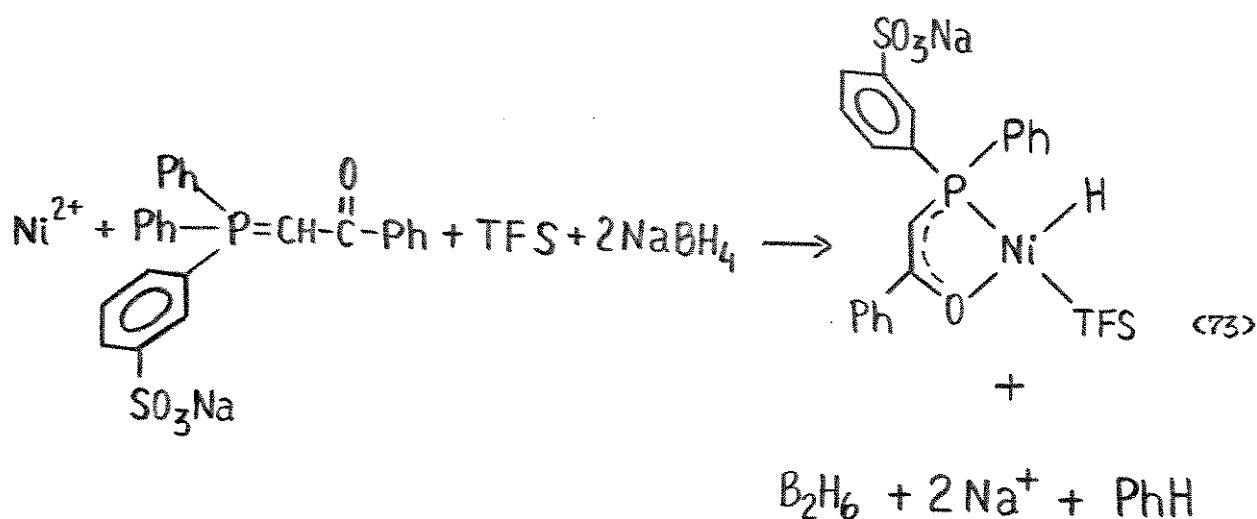
Tentou-se evitar a hidrólise da espécie ativa utilizando-se ligantes que podem se coordenar ao níquel, estabilizando o hidreto. Foi adicionado álcool alílico, uma olefina solúvel em água, à solução aquosa de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e do ligante 32 antes da adição de NaBH_4 . Conseguiu-se evitar a precipitação do NiO, a solução manteve-se verde clara após o teste catalítico, porém não foi observada atividade catalítica. Acreditamos que o NaBH_4 tenha hidrogenado a dupla ligação do álcool alílico preferivelmente, ou o álcool alílico tenha se ligado mais fortemente ao níquel, bloqueando os sítios de coordenação.

Em uma nova tentativa de estabilização da espécie ativa, foi adicionada trifenilfosfina sulfonada, solúvel em água, antes da adição de NaBH_4 . Não foi observada nenhuma melhora na atividade do catalisador. Não foram formados deceno e dodeceno e a quantidade de isômeros diminuiu, como esperado, uma vez que a trifenilfosfina sulfonada compete com o etileno na coordenação no níquel (Tab. 28).

Tentou-se ainda estabilizar a espécie ativa adicionando NaBH_4 à solução de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e do ligante sob atmosfera de etileno. Não foi observada qualquer melhora nos resultados em comparação com o teste realizado com a solução catalítica preparada sob atmosfera de argônio, ou seja, também houve precipitação de óxido de níquel. Talvez uma pressurização mais rápida de etileno em pressões mais altas possa aumentar a estabilidade da espécie ativa.

3.4.2- Preparação do catalisador 16 sulfonado preparado *in situ* partindo-se do acetato de níquel tetra hidratado

Na preparação do catalisador 16 sulfonado através da reação entre $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e os ligantes 29 e 30 em 1,4-butanodiol (Eq. 73) foi necessário um longo período de agitação (24 h), para então ser adicionado o NaBH_4 . A coordenação do ligante 29 só é possível pelo oxigênio do grupo carbonila, para depois ocorrer a migração do ligante; por isso a coordenação é demorada. A espécie ativa é obtida através da adição de NaBH_4 ao complexo formado após as 24 h de agitação. Acreditamos que a espécie ativa esteja em analogia com 16.



TFS= Trifenilfosfina sulfonada

Mantendo-se a temperatura reacional em 85°C , uma vez que abaixo desta temperatura o catalisador mostrou-se inativo, a pressão inicial de etileno foi variada (Tab. 29). Observa-se que o

aumento da pressão proporciona um acréscimo na FT (Fig. 30), menor valor β (Fig. 30) e, conseqüentemente, maior quantidade de oligômeros pesados, e uma quantidade menor de isômeros, como esperado.

Tabela 29- Oligomerização do etileno em sistema bifásico tolueno/1,4-butanodiol em presença de 16 sulfonado (15 ml de 1,4-butanodiol, 15 ml de tolueno e 85°C)

Pressão (bar)	40	50	58	63 ^a
C ₂ H ₄ inicial (g)	5,5	11,8	15,2	15,1
C ₂ H ₄ reagido (g)	5,0	10,4	13,5	2,7
mmol de <u>29</u>	0,30	0,30	0,30	0,30
mmol de <u>30</u>	0,30	0,30	0,30	0,30
mmol de Ni(OAc) ₂ .4H ₂ O	0,30	0,30	0,30	0,30
mmol de NaBH ₄	0,60	0,60	0,60	0,60
FT (h ⁻¹)	290 (3)	516 (2,4)	765 (2,1)	84 (3)
β	1,14	0,91	0,79	1,10
C _n	porcentagem de oligômeros			
4	35,5	29,9	26,5	34,8
6	24,9	23,5	22,2	24,9
8	15,5	16,4	16,5	15,8
10	9,1	10,7	11,6	9,5
12	5,1	6,7	7,7	5,4
14	2,8	4,1	5,0	3,0
16	1,5	2,5	3,2	1,6
18	0,8	1,4	2,0	0,9
20	0,4	0,8	1,3	0,5
22	0,2	0,5	0,8	0,3
24	0,1	0,3	0,5	0,1
26	-	0,2	0,3	-
28	-	0,1	0,2	-
30	-	-	0,1	-
32	-	-	-	-
isômeros	4,3	2,9	2,1	3,2
total	100,2	100,0	100,0	100,0

a: água (): tempo de reação

Nas mesmas condições reacionais, 50°C e 50 bar, (Tabs. 20 e 29) foram encontrados para o sistema bifásico um valor β maior (0,91) e uma atividade menor (516 h⁻¹) do que para o sistema

monofásico ($0,37$ e 1037 h^{-1} , respectivamente). No sistema monofásico, a coordenação do etileno ao níquel é mais rápida, devido à solubilidade mais alta do etileno na fase catalítica, favorecendo a maior atividade e menor valor β .

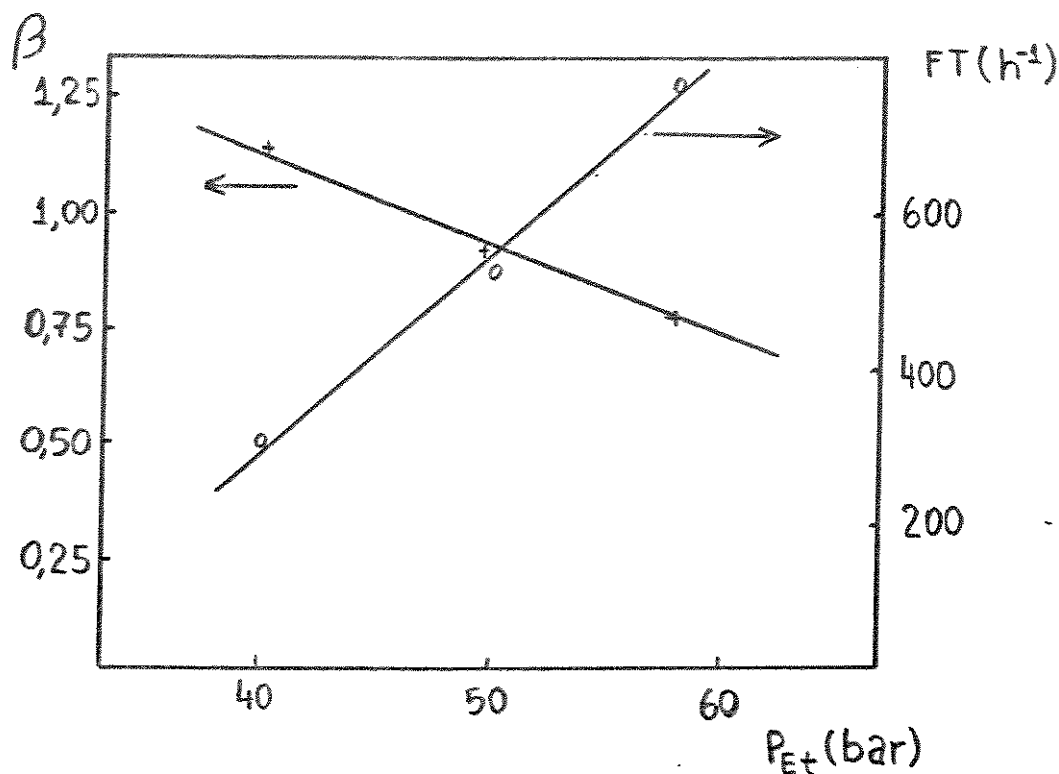


Figura 30 - Variação de β e FT em função da pressão inicial de etileno no sistema bifásico em presença do catalisador 16 sulfonado preparado *in situ*.

Deve-se, ainda, ressaltar a extrema dificuldade em se obter a espécie ativa, a qual mostrou-se altamente sensível às impurezas do etileno. Em alguns testes, sob mesmas condições reacionais, não foi observada qualquer atividade catalítica. Embora não tenhamos feito estudos mais aprofundados sobre o efeito da temperatura na produção da espécie ativa, ou sobre a temperatura ideal para a oligomerização do etileno, acreditamos que a espécie ativa atue em uma faixa de temperatura reacional muito estreita.

A oligomerização do etileno em presença de 16 sulfonado também é possível para o sistema contendo água. Como observado no sistema bifásico com o catalisador 15, a atividade diminui fortemente (84 h^{-1}) e a quantidade de isômeros aumenta (3,3%). Houve hidrólise da espécie ativa. A solução catalítica, inicialmente marrom avermelhada, tornou-se escura e com partículas pretas em suspensão após o teste catalítico, evidenciando a formação de NiO . Conseguimos alguma atividade devido à rápida pressurização do etileno. Conseguimos provar que é possível obter e manter, por algum tempo, o hidreto de níquel em água.

O catalisador 16 sulfonado apresentou maior FT e produziu maior quantidade de oligômeros pesados, menor valor β , e menor quantidade de isômeros do que a espécie ativa do catalisador 15 preparada *in situ*. A porcentagem de $\text{C}_8\text{-C}_{12}$ para o catalisador 16 sulfonado (63 bar) foi maior, 30,7%, contra 5,6% para o catalisador "15" (57 bar) (Tab. 28 e 29).

3.5- Comparação entre os sistemas monofásicos e bifásicos para oligomerização do etileno

Conseguimos mostrar que a oligomerização do etileno, em presença do catalisador 16 sulfonado e da espécie ativa do catalisador 15 preparado *in situ*, pode ser efetuada no sistema bifásico 1,4-butanodiol/tolueno. Embora o sistema monofásico conduza a melhores atividades e a maiores quantidades de oligômeros pesados (Tab. 30), o sistema bifásico é melhor no sentido de que os catalisadores são mais facilmente preparados e podem ser reciclados, após separação das fases. Entretanto, não estudamos reciclagem do catalisador do sistema bifásico, visto que houve envenenamento do mesmo, devido à baixa pureza do etileno. Acreditamos que a reativação da espécie ativa seja fácil, através da adição de ligante e/ou NaBH_4 .

Verificamos que no sistema bifásico a atividade dos catalisadores depende muito da solubilidade do etileno no solvente

polar, e que esta solubilidade melhora quando se utiliza tolueno na fase apolar e com o aumento da pressão de etileno. O catalisador 16 sulfonado é mais ativo e fornece uma maior quantidade de oligômeros pesados, porém exige maior tempo de preparação. Já a espécie ativa do catalisador 15 é facilmente preparada *in situ* pela simples adição dos reagentes ao solvente polar.

A Tabela 30 mostra que o catalisador 16 sulfonado em sistema bifásico fornece quantidades de oligômeros na faixa C_8-C_{12} de maior interesse industrial, próxima à obtida com os catalisadores 15 e 16 em sistema monofásico.

Para o sistema bifásico verificou-se ainda a possibilidade de utilizar outros solventes polares. Contudo, o catalisador é instável em soluções aquosas. A rápida pressurização com etileno a alta pressão poderia diminuir a velocidade de hidrólise do catalisador em água.

Tabela 30- Comparação entre os sistemas monofásico e bifásico (1,4-butanodiol/tolueno) para a oligomerização do etileno

Sistema	monofásico	monofásico	bifásico	bifásico
Catalisador	<u>15</u>	<u>16</u>	<u>15</u> ^a	<u>16</u> ^b
Pressão	50	50	57	58
FT (h^{-1})	623	1037	484	765
β	0,43	0,37	>1	0,79
C_n	Porcentagem de oligômeros			
C_4	13,9	11,4	55,5	26,5
C_6	14,5	12,5	26,0	22,2
C_8-C_{12}	35,4	33,0	16,6	35,8
$C_{14}-C_{18}$	20,0	20,9	0,9	10,2
C_{20+}	14,7	20,4	-	3,2
isômeros	1,5	1,5	1,0	2,1
total	100,0	99,8	100,0	100,0

a: espécie ativa do catalisador 15 preparada *in situ*

b: catalisador 16 sulfonado

4- CONCLUSÕES

A utilização do sistema de dois líquidos imiscíveis para a oligomerização do etileno a α -olefinas lineares possui duas grandes vantagens em comparação ao sistema monofásico: 1) a separação dos produtos de reação e do catalisador é simples, possibilitando a reciclagem do catalisador, enquanto que no sistema monofásico a separação é feita por destilação, o que decompõe o catalisador; 2) a preparação dos catalisadores é mais fácil, partindo-se de sais de níquel(II), enquanto que no sistema monofásico o catalisador é preparado a partir de bis(ciclooctadieno)níquel, que é sensível ao ar, e de difícil manuseio.

A utilização de 1,4-butanodiol como solvente proporciona os melhores resultados. Se for possível manter a pressão de etileno constante durante a reação, a frequência de turnover e a quantidade de oligômeros pesados serão ainda maiores, pois durante a reação o etileno é consumido, havendo uma queda gradativa na pressão. Melhores resultados poderiam ter sido conseguidos se o etileno utilizado tivesse maior grau de pureza, evitando desta forma a desativação do catalisador.

Outros solventes polares podem também ser utilizados na oligomerização do etileno no sistema bifásico. A baixa atividade dos catalisadores em água pode ser melhorada, aumentando-se a pressão de etileno para evitar a hidrólise da espécie catalítica.

O sistema bifásico 1,4-butanodiol/tolueno contendo a espécie ativa do catalisador 15, preparado *in situ* a partir do $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, mostra-se o mais adequado ao uso industrial. O catalisador é facilmente preparado e uma maior quantidade de α -olefinas na faixa C_8 - C_{18} , de maior interesse industrial, poderia ser conseguida utilizando-se pressões de etileno mais altas. Embora o catalisador 16 sulfonado tenha mostrado melhores resultados para o sistema bifásico, sua preparação é difícil e mais demorada.

O processo bifásico não estava patenteado no Brasil, então depositamos a patente "Processo Catalítico para conversão de

etileno em olefinas lineares C_4-C_{32} em sistemas bifásico de dois líquidos imiscíveis" no INPI/RJ, sob protocolo 92.00072. Os resultados contidos nesta patente foram apresentados no 8th International Symposium of Homogeneous Catalysis, em Amsterdam em 1992, despertando muito interesse, principalmente de pesquisadores da Shell, Rhône-Poulenc, Dupont e Monsanto. O trabalho completo foi publicado nos Anais do 5^o Congresso Brasileiro de Petroquímica.

5- BIBLIOGRAFIA

- 1- R. Ciola, *Fundamentos da Catálise*, Ed. Moderna, São Paulo, 1981, p. 6-14.
- 2- W. Keim, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29, 1990, 235.
- 3- S. J. Lapporte e W. R. Schuett, *J. Org. Chem.*, 28, 1963, 1947.
- 4- K. Ziegler, *Brennstoff Chem.*, 567, 1950, 195.
- 5- W. Reppe e W. I. Schweckendiek, *Liebigs Ann. Chem.*, 1948, 560, 140.
- 6- G. Wilke *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 27, 1988, 185.
- 7- J. P. Collman, L. S. Hegedus e J. R. Fink, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, 1987, 613.
- 8- M. A. Bennett, *Adv. Organomet. Chem.*, 4, 1966, 375.
- 9- B. Bogdanovic, *Adv. Organomet. Chem.*, 17, 1979, 105.
- 10- K. Keim, A. Behr e M. Roper, em "*Comprehensive Organometallic Chemistry*", G. Wilkinson, F. G. A. Stone e T. W. Abel (eds.), Pergamon Press, Oxford, Vol. 8, 1982, p. 371.
- 11- W. Keim, B. Hoffmann, R. Lodewick, M. Peuckert, G. Schmitt, J. Fleischhauer e U. Meier, *J. Mol. Catal.*, 6, 1979, 79.
- 12- A.D. Ketley, L.P. Fisher, A. J. Berlin, G. R. Morgan, E. H. Gorman e T. R. Steadman, *Inorg. Chem.*, 6, 1967, 657.
- 13- H. Bestian e K. Clauss, *Angew. Chem.*, 75, 1963, 1068.
- 14- R. H. Grubbs e A. Miyashita, *J. Am. Chem. Soc.*, 100, 1978, 7416.
- 15- Mitsubishi Chemical Industries Co., Ltd., Ger. Pat. 2234922 (1974) (*Chem. Abstr.*, 1974, 80, 132759).
- 16- M. G. Barlow, M. J. Bryant, R. N. Haszeldine e A. G. Mackie, *J. Organomet. Chem.* 21, 1970, 215
- 17- M. Hidai e A. Misono, *Aspects of Homogeneous Catalysis*, ed. R. Ugo, Reidel, Dordrecht, 2, 1974, 39.
- 18- A. Misono, Y. Uchida, M. Hidai e I. Inomata, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1968, 704.
- 19- G. D. Shier, *J. Organomet. Chem.*, 10, 1967, 15.
- 20- S. Otsuka, A. Nakamura e H. Minamida, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1969, 191.

- 21- J. P. Scholten e H. J. Ploeg, *Tetrahedron Lett.*, 1972, 1685.
- 22- R. J. De Pasquale, *J. Organomet. Chem.*, 32, 1971, 381.
- 23- I. Ono e K. Kihara, *Hydrocarbon Processing* 46 (8), 1967, 147.
- 24- J.A. Niewland, W. S. Calcott, F. B. Downing e A. S. Carter, *J. Am. Chem. Soc.*, 1931, 53, 4197.
- 25- L. S. Meriwether, M. F. Leto, E. C. Colthup e G. W. Kennerly, *J. Org. Chem.*, 27, 1962, 3930.
- 26- J. Tsuji, Y. Mori e M. Hara, *Tetrahedron*, 28, 1972, 3721.
- 27- T. Mitsuyasu, M. Hara e T. Tsuji, *Chem. Commun.*, 1971, 345.
- 28- J. Tsuji, Jap. Pat. 7522014 (1975) (*Chem. Abstr.* 84, 1976, 16736).
- 29- H. Fukutani, M. Tokizawa e H. Okada, Jap. Pat. 7325169 (1973) (*Chem. Abstr.*, 79, 1973, 104765).
- 30- J. Tsuji e M. Hara, Jap. Pat. 7211086 (1973) (*Chem. Abstr.*, 85, 1976, 123386).
- 31- A. H. Turner, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 60 (3), 1983, 623.
- 32- A. Behr e W. Keim, *The Arabian J. Sci. Eng.*, 10 (4), 1985, 377.
- 33- J. A. Brennan, "Wide Temperature Range Synthetic Hydrocarbon Fluids", *Ind. Eng. Chem., Product Research and Development*, 19, 1980, 2.
- 34- K. Ziegler, H. G. Gellert, E. Holzkamp, G. Wilke e E. W. Kroll, *Liebigs Ann. Chem.*, 629, 1960, 172.
- 35- G. Natta, *J. Polym. Sci.*, 34, 1959, 151.
- 36- L. G. Ideman, H. R. Menapace e N. A. Maly, *J. Catal.*, 43, 1976, 371.
- 37- Shell Internationale Research Maatschappij N.V., Fr. Pat. 1385503 (1965) (*Chem. Abstr.*, 62, 1965, 14496).
- 38- O. T. Onsager, H. Wang e U. Blindheim, *Helv. Chim. Acta*, 52, 1969, 187.
- 39- B. Bogdanovic, *Adv. Organomet. Chem.*, 17, 1979, 105.
- 40- G. Speier, *Hung. J. Ind. Chem.*, 3, 1975, 449.
- 41- Y. Chauvin, J. F. Gaillard, D. V. Quang, e J. W. Andrews, *Chem. Ind. (London)* 1974, 375.
- 42- W. Keim, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 239

- 43- W. Keim, F. H. Kowaldt, R. Goddard e C. Kruger, *Angewandte Chemie*, 90, 1978, 493.
- 44- Gulf Research and Development Co., U. S. Patent 4337528, 1983, *Chem. Abstr.*, 99 5824.
- 45- W. Keim, F. H. Kowaldt, R. Goddard e C. Kruger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 17 (6), 1978, 466.
- 46- M. Peuckert, W. Keim, S. Storp e R. S. Weber, *J. Mol. Catal.*, 20, 1983, 115.
- 47- M. Peuckert e W. Keim, *Organometallics*, 2, 1983, 594.
- 48- D. F. Shriver, *The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*, McGraw-Hill Book Co., New York, 1969, 141.
- 49- D. D. Perrin, W. L. F. Armarego e D. R. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 2nd. ed., Pergamon, Oxford, 1983.
- 50- F. Ramirez e S. Dershowitz, *J. Org. Chem.*, 2, 1956, 41.
- 51- W. Keim, A. Behr, B. Gruber, B. Hoffmann, F. H. Kowaldt, U. Kurschner, B. Limbacher e F. Sistig, *Organometallics*, 5, 1986, 2356.
- 52- T. Jarolim e J. Podlahova, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38, 1976, 125.
- 53- S. Ahrland, J. Chatt, N. R. Davies e A. A. Williams, *J. Chem. Soc.*, 1958, 264.
- 54- P. J. Flory, *J. Chem. Soc.*, 62, 1940, 1561.