

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

**OLIGOMERIZAÇÃO DE OLEFINAS LEVES CATALISADA POR  
COMPLEXOS CONTENDO LIGANTES  $\beta$ -DIIMINA HETEROGENEIZADOS  
EM SÍLICA**

Enéderson Rossetto

Dissertação de Mestrado  
Porto Alegre, Março.

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

**OLIGOMERIZAÇÃO DE OLEFINAS LEVES CATALISADA POR  
COMPLEXOS CONTENDO LIGANTES  $\beta$ -DIIMINA HETEROGENEIZADOS  
EM SÍLICA**

Enéderson Rossetto

Dissertação realizada sob orientação do Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza e co-orientação da Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Katia Bernardo Gusmão, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, 2011

## **DEDICATÓRIA**

*A meus pais Edeimar João Rossetto e Odete da Luz Rossetto meus irmãos Caroline Rossetto e Éverton Rossetto (in memoriam) e minha noiva Mariana Alievi Mari, por sempre acreditarem em mim e pelo apoio incondicional.*

*“o caminho teria sido muito mais difícil sem o apoio de vocês”*

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer aos meus pais Edegar e Odete e meus irmãos Caroline e Éverton (in memoriam), por sempre estarem ao meu lado me incentivando e apoiando.

A minha noiva Mariana por estar ao meu lado nesta etapa de minha vida, por seu apoio e conforto, por suas palavras de motivação.

À Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Katia Bernardo Gusmão, minha co-orientadora, pela sua orientação e confiança, pela oportunidade que me foi concedida, pela sua amizade e disponibilidade sempre que foi preciso.

Ao Prof. Dr. e orientador Roberto Fernando de Souza, pela oportunidade, pela orientação e incentivo profissional e pela sua amizade.

A Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Michèle Oberson de Souza, pelas análises de EDS, e por sempre ser prestativa.

Agradeço aos professores e a coordenação do PGCIMAT pela oportunidade a mim confiada.

Aos meus amigos e colegas do laboratório K108, quero agradecer com muito carinho principalmente pela amizade e confiança, pelos momentos de descontração, por sempre estarem à disposição quando precisei e pela ajuda profissional. Agradeço especialmente aos colegas e amigos Daniel Thielle e Marcelo Luiz Mignoni por sempre estarem dispostos a sanarem minhas dúvidas e auxiliarem no desenvolvimento do meu trabalho. A Marcela agradeço pela ajuda nas análises dos materiais híbridos.

Aos amigos, Mauro, Jones, Marcelo (Mineiro) e Carol do laboratório K 121, a colega e amiga Melissa do laboratório K 108, aos amigos Marcéo e Diego do laboratório K 106, meus agradecimentos pelos bons momentos vividos, ao longo destes dois anos.

## SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	VII
ÍNDICE DE TABELAS.....	X
LISTA DE ABREVIATURAS.....	XI
RESUMO.....	XII
ABSTRACT.....	XIII
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 Processos Industriais de oligo/polimerização de olefinas.....	4
2.1.1 Dimersol.....	4
2.1.2 Shell Higher Olefin Process - SHOP.....	5
2.1.3 Alfabutol.....	6
2.2 Complexos de Níquel.....	7
2.2.1 Mecanismo de reação para complexos de Níquel.....	7
2.2.2 Complexos de Níquel em oligomerização do eteno.....	8
2.2.3 Complexos de Ni $\alpha$ -diiminas.....	9
2.2.4 Complexos com Ligantes $\beta$ -diiminas.....	10
2.3 Materiais híbridos orgânico-inorgânico.....	13
2.3.1 Método sol-gel.....	15
2.3.1.1 Mecanismo de hidrólise catalisada por ácidos.....	17
2.3.1.2 Mecanismo de hidrólise catalisada por nucleófilos.....	18
2.3.1.3 Hidrólise catalisada por (OH <sup>-</sup> ).....	18
2.3.1.4 Hidrólise catalisada por (F <sup>-</sup> ).....	18
2.3.1.5 Mecanismo de Condensação Catalisada por Ácido.....	19
2.3.1.6 Mecanismo de Condensação Catalisada por Base.....	20
2.3.2 Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos Preparados pelo Método Sol-Gel.....	20
2. Objetivos.....	22
2.1 Objetivos específicos.....	22
2. PARTE EXPERIMENTAL.....	23
2.1 Reagentes e Solventes.....	23
2.2 Metodologia Experimental.....	24
2.3 Síntese dos ligantes.....	25
2.3.1 Ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno (a).....	25
2.3.2 Síntese do ligante 2-(2,6-dimetilfenil)amino-4-(2,6-dimetilfenil) imino-2-penteno (b) .....	26
2.3.3 Síntese do ligante 2-(2,4,6-trimetilfenil)amino-4-(2,4,6-trimetilfenil)imino-2-penteno (c).....	27
2.4 Síntese dos complexos de níquel.....	27
2.4.1 Síntese do aduto Ni(CH <sub>3</sub> CN) <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> .....	28
2.4.2 Síntese do complexo dibromo( <i>N,N</i> -bis(fenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II) (1a).....	28
2.4.3 Síntese do complexo dibromo( <i>N,N</i> -bis(2,4-dimetilfenil)-2,4- pentanodiimina)níquel(II) (1b).....	28
2.4.4 Síntese do complexo dibromo( <i>N,N</i> -bis(2,4,6-trimetilfenil)-2,4- pentanodiimina)níquel(II) (1c).....	29

2.5 Síntese dos materiais híbridos .....	30
2.5.1 Síntese dos xerogéis híbridos $\beta$ -diimina/sílica .....	30
2.6 Testes catalíticos .....	34
2.7 Análise Cromatográfica dos Produtos .....	36
3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	36
3.1 Análise Elementar de CHN .....	36
3.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho .....	36
3.3 Espectroscopia Eletrônica na Região do Ultravioleta/Visível .....	37
3.4 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio .....	37
3.5 Análise Termogravimétrica .....	37
3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura .....	37
3.7 Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) .....	38
3.8 Isotermas de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio .....	38
3.9 Difração de Raios X .....	38
3.10 Análise de Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização por Chama (FAAS) ..	38
3.11 Cromatografia Gasosa .....	39
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	39
4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES .....	40
4.1.1 Mecanismo de formação de imina .....	40
4.1.2 Caracterização dos Ligantes .....	40
4.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS .....	50
4.2.1 Síntese dos Complexos de Níquel .....	50
4.2.2 Caracterização dos Complexos de Níquel .....	50
4.3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS HÍBRIDOS .....	54
4.3.1 Síntese dos Xerogéis Híbridos $\beta$ -diimina/sílica .....	54
4.3.2 Caracterização do Xerogel Híbrido $\beta$ -diimina/sílica .....	55
4.4. Síntese e Caracterização dos Complexos Ni- $\beta$ -diimina/sílica .....	66
4.4.1 Síntese dos Complexos Ni- $\beta$ -diimina/sílica .....	66
4.4.2 Caracterização dos complexos Ni- $\beta$ -diimina/sílica .....	67
4.5 TESTES CATALÍTICOS .....	69
4.5.1 Reações com Catalisadores Homogêneos de Níquel- $\beta$ -diimina .....	69
4.5.2 Reações com Catalisadores Heterogeneizados de Níquel- $\beta$ -diimina/sílica .....	73
5. CONCLUSÕES .....	77
6. Referências Bibliográficas .....	78

## ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.** Estruturas dos complexos de níquel diiminas e diiminatos.
- Figura 2.** Mecanismo metal-hidreto para complexos de Ni(II).
- Figura 3.** Esquema genérico dos complexos bidentados de níquel P<sup>^</sup>O (1) e níquel P<sup>^</sup>N (2).
- Figura 4.** Esquema genérico dos ligantes tridentados (1) níquel N<sup>^</sup>Z<sup>^</sup>N, (2) N<sup>^</sup>P<sup>^</sup>N, (3) N<sup>^</sup>N<sup>^</sup>N e (4) N<sup>^</sup>N<sup>^</sup>O.
- Figura 5.** Esquema genérico do complexo níquel- $\alpha$ -diimina.
- Figura 6.** Estruturas usadas na oligomerização e isomerização de 1-hexeno.
- Figura 7.** Estruturas dos complexos  $\beta$ -diimina usadas por Zhang: (a)=2,6-iPr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> e (b)=2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> para oligo/polimerização do eteno.
- Figura 8.** Estruturas dos complexos utilizados por Li et al.
- Figura 9.** Estrutura do complexo utilizado por Eisen et al.
- Figura 10.** Esquema das principais rotas para obtenção de materiais orgânico-inorgânicos nanoestruturados.
- Figura 11.** Reação de hidrólise.
- Figura 12.** Reações de condensação.
- Figura 13.** Mecanismo de hidrólise catalisada por ácidos.
- Figura 14.** Mecanismo de hidrólise catalisada por (OH<sup>-</sup>).
- Figura 15.** Mecanismo de hidrólise catalisada por (F<sup>-</sup>).
- Figura 16.** Mecanismo de condensação catalisada por ácido.
- Figura 17.** Mecanismo de condensação catalisada por base.
- Figura 18.** Rota sintética utilizada na realização deste trabalho.
- Figura 19.** Síntese do ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno.
- Figura 20.** Síntese do ligante 2-(2,6-dimetilfenil)amino-4-(2,6-dimetilfenil) imino-2-penteno.
- Figura 21.** Síntese do ligante 2-(2,4,6-trimetilfenil)amino-4-(2,4,6-trimetilfenil)imino-2-penteno.
- Figura 22.** Síntese do complexo dibromo(*N,N*-bis(fenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II).
- Figura 23.** Síntese do complexo dibromo(*N,N*-bis(2,4-dimetilfenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II).

- Figura 24.** Síntese do complexo dibromo(*N,N*-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II).
- Figura 25.** Esquemas das ativações dos ligantes **a** à **c**.
- Figura 26.** Síntese do precursor orgânico β-diiminasil.
- Figura 27.** Síntese do material híbrido β-diiminasil/sílica.
- Figura 28.** Complexação de níquel no xerogel β-diimina/sílica.
- Figura 29.** Reator em aço inox, modelo PARR, utilizado nas reações de oligomerização.
- Figura 30.** Sistema utilizado nas reações de reciclo com o reator de vidro.
- Figura 31.** Mecanismo de formação de imina.
- Figura 32.** Espectro de ressonância magnética nuclear de <sup>1</sup>H, do ligante **a** (2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno).
- Figura 33.** Espectro de ressonância magnética nuclear de <sup>1</sup>H, do ligante **b** (2-(2,6-dimetilfenil)amino-4-(2,6-dimetilfenil)imino-2-penteno).
- Figura 34.** Espectro de ressonância magnética nuclear de <sup>1</sup>H, do ligante **c** (2-(2,4,6-trimetilfenil)amino-4-(2,4,6-trimetil fenil)imino-2-penteno).
- Figura 35.** Isomerismo imino-enamina apresentados pelos ligantes β-diimina.
- Figura 36.** Espectro de infravermelho do ligante (**a**).
- Figura 37.** Espectro de infravermelho do ligante (**b**).
- Figura 38.** Espectro de infravermelho do ligante (**c**).
- Figura 39.** Espectro eletrônico na região do UV-Vis do ligante **a**.
- Figura 40.** Espectro eletrônico na região do UV-Vis do ligante **b**.
- Figura 41.** Espectro eletrônico na região do UV-Vis do ligante **c**.
- Figura 42.** Termogramas dos ligantes **a** à **c**.
- Figura 43.** Espectro de infravermelho do complexo **1a**.
- Figura 44.** Espectro de infravermelho do complexo **1b**.
- Figura 45.** Espectro de infravermelho do complexo **1c**.
- Figura 46.** Espectro de infravermelho da sílica **B**.
- Figura 47.** Espectro de infravermelho dos xerogéis híbridos β-diimina/sílica **Ha** e **Ha'**.
- Figura 48.** Espectro de infravermelho dos xerogéis híbridos β-diimina/sílica **Hb** e **Hb'**.
- Figura 49.** Espectro de infravermelho dos xerogéis híbridos β-diimina/sílica **Hc** e **Hc'**.
- Figura 50.** Espectro de ultravioleta/visível do xerogel híbrido β-diimina/sílica **Ha**.
- Figura 51.** Espectro de ultravioleta/visível do xerogel híbrido β-diimina/sílica **Hb**.

- Figura 52.** Espectro de ultravioleta/visível do xerogel híbrido  $\beta$ -diimina/sílica **Hc**.
- Figura 53.** Termogramas dos xerogéis híbridos  $\beta$ -diimina/sílica **Ha**, **Hb** e **Hc**.
- Figura 54.** Isoterma de adsorção e dessorção de  $N_2$  do xerogel híbrido  $\beta$ -diimina/sílica **Ha**.
- Figura 55.** Isoterma de adsorção e dessorção de  $N_2$  do xerogel híbrido  $\beta$ -diimina/sílica **Hb**.
- Figura 56.** Isoterma de adsorção e dessorção de  $N_2$  do xerogel híbrido  $\beta$ -diimina/sílica **Hc**.
- Figura 57.** Difratoograma dos xerogéis híbridos  $\beta$ -diimina/sílica **Ha**, **Hb** e **Hc**.
- Figura 58.** Micrografias dos xerogéis híbridos  $\beta$ -diimina/sílica, **Ha**, **Hb** e **Hc**.
- Figura 59.** Espectro de Dispersão de Energia do complexo Ni- $\beta$ -diimina/sílica **H1a**.
- Figura 60.** Espectro de Dispersão de Energia do complexo Ni- $\beta$ -diimina/sílica **H1b**.
- Figura 61.** Espectro de Dispersão de Energia do complexo Ni- $\beta$ -diimina/sílica **H1c**.
- Figura 62.** Propriedades ácidas e alquilantes dos compostos alquialumínio.
- Figura 63.** Resultados das reações de reciclo do catalisador **H1a**.

## ÍNDICE DE TABELAS

**Tabela 1.** Desempenho dos catalisadores de níquel na oligomerização do eteno.

**Tabela 2.** Sínteses dos xerogéis.

**Tabela 3.** Análises elementares de CHN para os ligantes **a** à **c**.

**Tabela 4.** Dados dos espectros de RMN  $^1\text{H}$  para os ligantes **a** à **c**.

**Tabela 5.** Valores das bandas dos espectros de infravermelho dos ligantes **a** à **c**.

**Tabela 6.** Análises elementares de CHN dos complexos **1a** à **1c**.

**Tabela 7.** Resultados da análise elementar de CHN, para os xerogéis híbridos  $\beta$ -diimina/sílica.

**Tabela 8.** Valores de áreas específicas e volumes de microporos dos xerogéis híbridos  $\beta$ -diimina/sílica.

**Tabela 9:** Resultados das análises quantitativas de FAAS dos complexos de níquel- $\beta$ -diimina/sílica.

**Tabela 10.** Resultados das Oligomerizações do eteno dos complexos homogêneos níquel- $\beta$ -diimina.

**Tabela 11.** Resultados das Oligomerizações do eteno dos complexos heterogeneizados níquel- $\beta$ -diimina/sílica.

## LISTA DE ABREVIATURAS

<i>ACACSIL</i>	Acetilacetonaatopropiltrimetoxissilano
<i>ATR</i>	Refletância Total Atenuada
<i>BET</i>	Brunauer-Emmett-Teller
<i>CDCl<sub>3</sub></i>	Clorofórmio deuterado
<i>CG</i>	Cromatografia Gasosa
<i>CHN</i>	Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio
<i>CPTMS</i>	Cloropropiltrimetoxissilano
<i>EASC</i>	Sesquicloreto de etilalumínio
<i>EDS</i>	Espectroscopia por Dispersão de Energia
<i>FAAS</i>	Análise de Absorção Atômica com chama
<i>HF</i>	Ácido fluorídrico
<i>HSAB</i>	Princípio das bases e ácidos duros e moles
<i>IFP</i>	Instituto Francês de Petróleo
<i>IV</i>	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho
<i>LLDPE</i>	Polietileno linear de baixa densidade
<i>MAO</i>	Metilaluminoxano
<i>MEV</i>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<i>MMAO</i>	Metilaluminoxano modificado
<i>ORMOSILS</i>	Silicatos organicamente modificados
<i>PE</i>	Polietileno
<i>RMN <sup>1</sup>H</i>	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
<i>ROMP</i>	Polimerização por abertura de anel
<i>SHOP</i>	Shell Higher Olefin Process
<i>TEOS</i>	Tetraetilortossilicato
<i>TGA</i>	Análise Termogravimétrica
<i>THF</i>	Tetrahidrofurano
<i>TMOS</i>	Tetrametilortossilicato
<i>UV-Vis</i>	Espectroscopia Vibracional na Região do Ultravioleta/Visível

## RESUMO

Este trabalho descreve a síntese de ligantes  $\beta$ -diimina e seus complexos de níquel correspondentes, homogêneos e heterogeneizados, e a suas aplicações em reações de oligomerização do eteno.

Inicialmente realizou-se as sínteses dos ligantes  $\beta$ -diimina com diferentes substituintes no anel aromático. Os ligantes foram caracterizados por análise elementar de CHN, IV, UV-Vis e RMN  $^1\text{H}$ . A partir destes ligantes foram sintetizados os complexos homogêneos de níquel (II) que foram caracterizados pela análise elementar de CHN e IV.

Em uma segunda etapa foram realizadas as heterogeneizações dos ligantes utilizando o método sol-gel. A síntese dos xerogéis foi realizada empregando-se 3-cloropropiltrimetoxisilano (CPTMS), tetraetilortosilicato (TEOS) e HF. Os materiais híbridos foram caracterizados pelas técnicas de análise elementar de CHN, IV, UV-Vis, TGA, MEV, adsorção de  $\text{N}_2$  e difração de Raios X. Os xerogéis apresentaram uma incorporação de 22 a 36 % de ligante. Aos materiais híbridos  $\beta$ -diimina/sílica preparados procedeu-se a incorporação do níquel, sendo obtidos os catalisadores heterogeneizados de níquel- $\beta$ -diimina/sílica. Os catalisadores heterogeneizados foram caracterizados pelas técnicas de IV, EDS e FAAS.

Os complexos homogêneos foram testados na oligomerização do eteno, utilizando 20  $\mu\text{mol}$  de complexo, co-catalisador EASC com relações Al/Ni= 30, 50, 100 e 200, temperatura de 10°C, pressão de eteno de 5, 10 e 15 atm, 60 mL de tolueno em 30 minutos de reação.

Os catalisadores homogêneos se mostraram muito ativos na oligomerização de eteno, onde o complexo **1a**, sem substituintes no anel fenila, apresentou atividade de  $210 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ . Os complexos homogêneos **1b** e **1c**, com substituintes metila no anel fenila apresentaram menores atividades, em torno de  $18 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ , mas apresentaram aproximadamente 90% de seletividades para 1-butenos.

Para os complexos heterogeneizados de níquel- $\beta$ -diimina/sílica, foram utilizados os mesmos parâmetros de reação, que para os complexos homogêneos, porém com relações Al/Ni variando de 100 a 1200. Os complexos heterogeneizados mostraram-se menos ativos em relação aos seus análogos homogêneos, apresentando atividades de  $12 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ , mas apresentaram seletividades para 1-butenos maiores que 91%.

## ABSTRACT

This work describes  $\beta$ -diimine ligands synthesis and the corresponding nickel complexes, homogeneous and heterogeneized, its catalytic application in ethylene oligomerization.

Initially held the  $\beta$ -diimine ligands synthesis with different substituents in the aromatic ring. These ligands were characterized by CHN elemental analysis, IR, UV-Vis and  $^1\text{H}$  NRM. From these ligands homogeneous nickel (II) complexes were synthesized and characterized by CHN elemental analysis and IR.

In a second step the nickel complexes were heterogeneized using the sol-gel method. The xerogel synthesis was performed employing 3-chloropropyltrimethoxysilane (CPTMS), tetraethylorthosilicate (TEOS) and HF. The hybrid materials were characterized by CHN elemental analysis, IR, UV-Vis, TGA, SEM,  $\text{N}_2$  Adsorption and X ray diffraction. The xerogel showed an incorporation of 22 to 36 % of ligand. The hybrid materials prepared  $\beta$ -diimina/silica preceded with the incorporation of nickel, and heterogeneous catalysts obtained Ni- $\beta$ -diimina/silica. The heterogeneous catalysts were characterized by IR, EDX and FAAS.

The complex form were tested in ethylene oligomerization using 20  $\mu\text{mol}$  of catalytic precursor, EASC as co-catalyst, Al/Ni = 30, 50, 100 and 200, 10  $^\circ\text{C}$ , ethylene pressure of 5, 10 and 15 atm, 60 mL of toluene and 30 minutes of reaction. The homogeneous catalysts were very active in ethylene oligomerization, where the complex without substituents showed an activity of  $210 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ . Homogeneous complexes with methyl substituents showing lower activities of about  $18 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$  and selectivity of 90% to 1-butene.

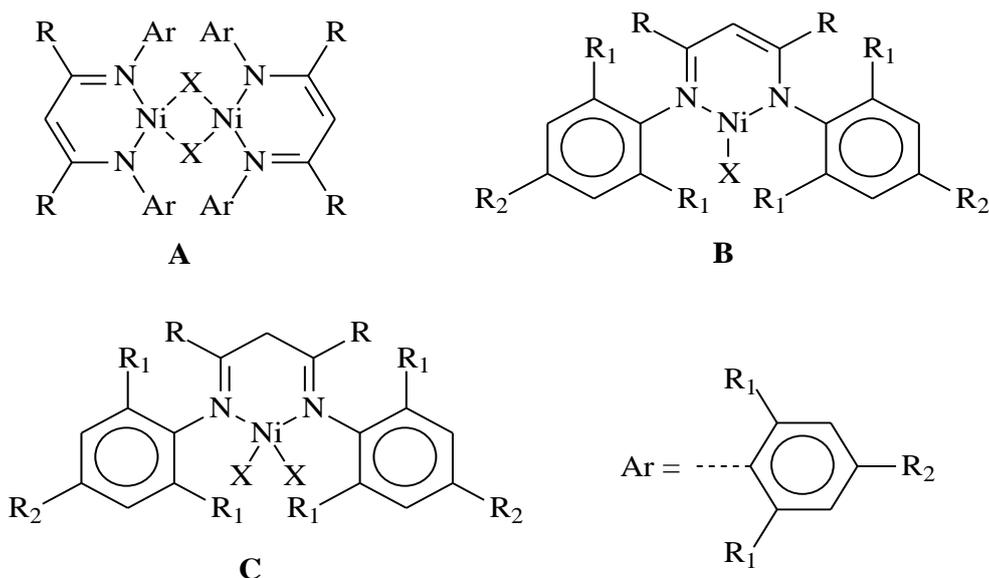
In the heterogeneous systems Ni- $\beta$ -diimina/silica were used the same reaction conditions as homogeneous reactions, though relations Al/Ni varying from 100 to 1200. Heterogeneous complexes were less active when compared to its homogeneous analogue, featuring activities of  $6 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$  showing selectivity greater than 91% to 1-butene.

## 1. INTRODUÇÃO

A formação seletiva de alfa-olefinas leves, a partir do eteno, juntamente com o aumento da demanda de alfa-olefinas lineares C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub>, tem sido um importante tema para pesquisas acadêmicas e industriais durante os últimos 20 anos.

A oligomerização de olefinas leves oferece uma maneira atraente para obtenção de compostos de maior valor agregado, sendo na produção de combustíveis ou como intermediários para a produção de muitos tipos de produtos na indústria petroquímica<sup>1</sup>, por exemplo polietileno linear de baixa densidade – LLDPE (frações C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>), plastificantes (C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>), detergentes (C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>) e aditivos lubrificantes (C<sub>30</sub>-C<sub>40</sub>). A oligomerização de olefinas catalisada por complexos de metais de transição tem sido altamente estudada. Entre os catalisadores de oligomerização, os complexos de níquel têm apresentando elevado sucesso, tanto do ponto de vista industrial como acadêmico<sup>2</sup>, resultando nos processos industriais como o SHOP<sup>3</sup>, o qual produz  $\alpha$ -olefinas com catalisadores de níquel e o DIMERSOL, que produz dímeros e codímeros de propenos e butenos<sup>4</sup>.

Muitos esforços têm sido empregados no estudo dos efeitos da estrutura dos ligantes sobre as propriedades catalíticas dos complexos de metais de transição para oligo/polimerização catalítica<sup>5,6,7</sup>.  $\beta$ -diiminas ou  $\beta$ -diiminatos têm sido estudados como ligantes para compostos de metais de transição<sup>8,9</sup>. Estes ligantes são particularmente interessantes devido a sua natureza quelante, mas também devido a fácil preparação e a versatilidade para ajustar os parâmetros estéricos e eletrônicos<sup>10</sup>. Muitos estudos para estes ligantes são centrados nas estruturas do tipo **A** e mais recentemente do tipo **B**<sup>10</sup>, e relativamente poucas informações relativas a estruturas do tipo **C**, como demonstrados na Figura 1.



**Figura 1:** Estruturas dos complexos de níquel diiminas e diiminatos.

Catalisadores homogêneos apresentam centros ativos uniformes e bem definidos, o que conduz a altas e reprodutíveis atividades e seletividades. Contudo um dos grandes problemas da catálise homogênea é a dificuldade de separação e de reciclo destes catalisadores. Uma alternativa para contornar essa dificuldade é imobilizar o catalisador homogêneo em diferentes suportes, tanto orgânicos quanto inorgânicos<sup>11,12,13,14</sup>. Dentre os principais suportes utilizados, destacam-se a alumina e a sílica, devido as suas excelentes estabilidades térmicas e mecânicas<sup>15</sup>. Uma alternativa interessante de materiais para serem empregados como suportes são os materiais híbridos orgânico-inorgânicos. Estes materiais são constituídos pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos que, normalmente, apresentam propriedades complementares, dando origem a um único material com propriedades diferenciadas daquelas que lhe deram origem. A sinergia entre os componentes orgânicos e inorgânicos que torna os materiais híbridos distintos dos outros. Uma das principais rotas de obtenção de materiais híbridos é o processo sol-gel<sup>16</sup>. O método sol-gel por sua vez, é interessante por utilizar condições brandas, empregar precursores hidrolisáveis de fácil purificação, pela alta homogeneidade do produto final e gerar materiais com propriedades controladoras de superfície.

O método sol-gel pode ser descrito através de duas reações: Hidrólise e condensação, a partir de alcóxissilanos e organoalcóxissilanos como precursores. A etapa de condensação, que pode ocorrer após ou simultaneamente a etapa de hidrólise, leva a

formação de uma rede tridimensional<sup>17</sup>. Sendo a sílica a matriz empregada, pode-se utilizar organossilanos comercialmente disponíveis, como o tetrametilortossilicato (TMOS) ou o tetraetilortossilicato (TEOS). Esses organossilanos apresentam cinéticas lentas de hidrólise e condensação, permitindo interferências no sistema, de modo a projetar as características finais das sílicas a partir da escolha adequada das condições experimentais de síntese. São parâmetros importantes nesse processo o teor de água, o solvente, a concentração do catalisador e o tipo de alcóxido usado.

Este trabalho tem como objetivo investigar a potencialidade do desenvolvimento de novos complexos níquel- $\beta$ -diimina immobilizados em sílica pelo método sol-gel visando obter-se catalisadores ativos para oligomerização de olefinas correlacionando os respectivos resultados dos complexos homogêneos e os heterogeneizados.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Processos Industriais de oligo/polimerização de olefinas

#### 2.1.1 Dimersol

O processo Dimersol, desenvolvido nos anos 70 pelo Instituto Francês do Petróleo (IFP) dimeriza seletivamente propeno à isohexenos com alto número de octagem para serem adicionados a gasolina, dimeriza e co-dimeriza propeno e buteno a heptenos e octenos empregados como matéria-prima para obtenção de oxo-álcoois ou oligomeriza/co-oligomeriza eteno e propeno. A tecnologia Dimersol é usada em três diferentes processos: Dimersol-E, Dimersol-G e Dimersol-X dependendo da matéria-prima e qualidade do produto desejado<sup>1</sup>.

O processo Dimersol é caracterizado pela reação em fase líquida e pelo uso de extremamente baixas concentrações de um catalisador homogêneo, operando a baixa pressão e temperatura ambiente. O sistema catalítico resulta da reação de diluição de dois componentes, um sal orgânico de níquel e uma base de alumínio como co-catalisador, produzindo a espécie ativa tipo Ziegler-Natta metal hidreto. Os precursores de níquel e o alquil-alumínio são injetados no reator separadamente sob controle de fluxo contínuo. As injeções contínuas de pequenas quantidades de catalisador nos reatores e destruição imediata na saída por um sistema de amônia ou soda cáustica em água, elimina as etapas de reciclo ou regeneração<sup>18</sup>.

O processo tem como vantagens o fácil controle da temperatura, devido a um sistema trocador de calor externo, e o fácil controle da cinética de reação, por utilizar um sistema líquido homogêneo, permitindo otimizar os rendimentos em hexenos no caso da dimerização do propeno e minimizar a dimerização no caso de co-dimerização do propeno e buteno.

A composição dos produtos depende da natureza do precursor catalítico, que controla o modo de ligação dos monômeros e a isomerização da dupla ligação. As reações de dimerização são controladas por uma cinética de segunda ordem, enquanto a co-dimerização segue uma cinética de primeira ordem com respeito aos reagentes. A taxa de dimerização do propeno é alta o suficiente para se obter conversões acima de 90 % em um único estágio de reação. Na co-dimerização a taxa de reação é muito menor

sendo necessário manter uma relação  $C_3/C_4 = 0,025$  de forma a se obter boa seletividade em heptenos. O reator tem dois ou mais estágios, cada um com injeções separadas de propeno, para manter a relação molar de  $C_3/C_4$  em 0,025 mantendo o máximo de seletividade. Para propenos a dimerização no processo Dimersol permite a obtenção de uma mistura de isohexenos com uma seletividade de 85 %. No caso da co-dimerização de propeno/buteno o processo Dimersol produz uma mistura não ramificada de isoheptenos com uma seletividade de 47%. Os subprodutos são olefinas leves essencialmente isohexenos e isooctenos.

O processo Dimersol é sensível para dois tipos de impurezas: os hidrocarbonetos poli-insaturados (dienos, acetilenos), os quais coordenam fortemente com o centro metálico de níquel, e compostos coordenantes (água, oxigênio, nitrogênio) que reagem com o co-catalisador. Eles reduzem a concentração de espécies ativas e são responsáveis pelo aumento do consumo de catalisador<sup>19,20</sup>.

### 2.1.2 Shell Higher Olefin Process - SHOP

O processo SHOP que começou em 1977, é um importante processo em meio homogêneo utilizando complexos organometálicos de níquel contendo ligantes  $P^{\wedge}O$ , que envolve quatro reações: oligomerização, hidroformilação linear, isomerização da ligação dupla e metátese<sup>21</sup>.

Na primeira etapa, o eteno é oligomerizado na presença de um catalisador composto de um ligante bidentado ligado ao níquel por um átomo de fósforo e por um átomo de oxigênio, representado comumente por  $NiP^{\wedge}O$ , gerando uma mistura de olefinas lineares na faixa de  $C_4$ - $C_{40}$ . Posteriormente à primeira etapa, ocorre a separação das frações inferiores a  $C_{10}$  e superiores a  $C_{20}$ , gerando uma mistura em equilíbrio de alcenos internos. Na segunda etapa, faz-se uso de um catalisador heterogêneo de potássio suportado em alumina para que ocorra a isomerização das olefinas dessa mistura. Na terceira etapa, ocorre a metátese das olefinas internas catalisadas por um composto de molibdênio. O conjunto de reações da segunda e terceira etapas permite aumentar a seletividade do processo de formação de olefinas na faixa  $C_{10}$ - $C_{20}$ . A última etapa é a hidroformilação de olefinas, a qual leva à obtenção de aldeídos pela adição de grupamentos formilas às olefinas<sup>3,22,23,24</sup>.

### 2.1.3 Alfabutol

O processo Alfabutol desenvolvido pelo Instituto Francês do Petróleo, com cooperação do SABIC (Saudi Basic Industries Corporation) nos anos 80, diretamente derivado da tecnologia Dimersol-E, dimeriza seletivamente eteno para buteno-1, usando um catalisador homogêneo de titânio, sendo que os reagentes, produtos e o catalisador são todos solúveis em uma mesma fase líquida. O Processo Alfabutol opera a baixas temperaturas (50 a 60°C) e pressões e não faz uso de solvente. O sistema catalítico usado evita isomerizar buteno-1 a buteno-2<sup>1</sup>.

O catalisador empregado no processo Alfabutol resulta da reação de dois componentes: um precursor catalítico metálico de titânio e um co-catalisador diluído em 1-buteno. Ambos os componentes são injetados separadamente no sistema de reação para produzir o catalisador. A etapa principal do mecanismo é o acoplamento concertado de duas moléculas de eteno proporcionando a formação de espécies Ti(IV)ciclopentano, as quais se decompõem a buteno-1 através de uma transferência intramolecular de  $\beta$ -hidrogênio. Este mecanismo explica a alta seletividade para dímeros. A ausência de espécies hidreto garante a baixa isomerização de 1-buteno para 2-buteno.

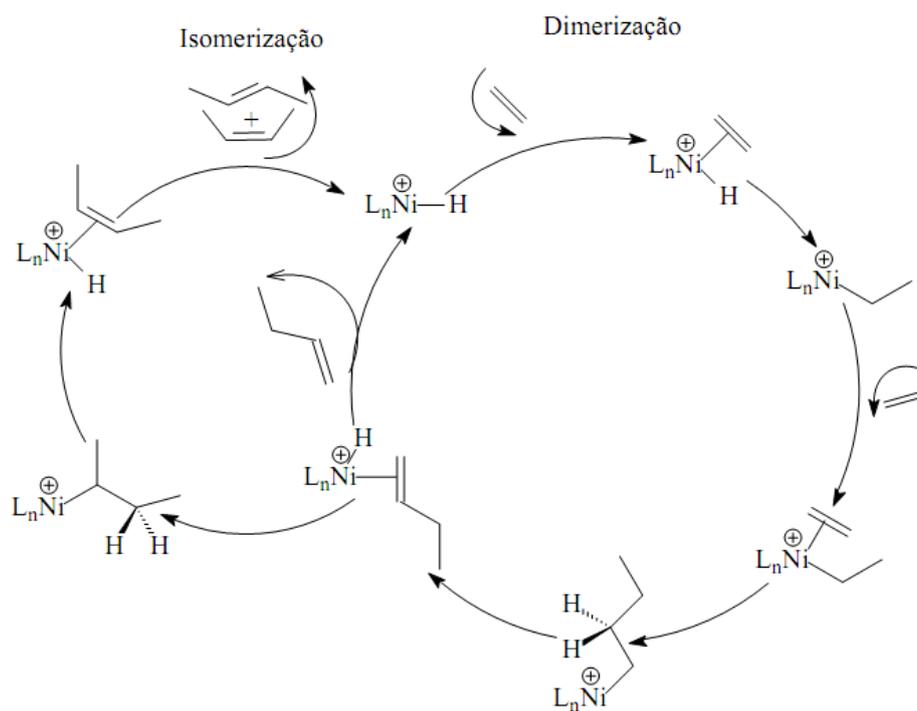
Neste processo, o 1-buteno não é altamente reativo por si mesmo, mas ele pode reagir com eteno, produzindo trímeros através da formação de intermediários metalocíclicos. Isto é tipicamente uma reação consecutiva, a qual depende do nível de conversão de eteno. A constante de velocidade da reação principal é muito maior do que a de trimerização. Por isso é possível minimizar a produção de trímeros, ajustando a conversão de eteno.

Os catalisadores tipo Ziegler de titânio foram primeiramente conhecidos por sua habilidade de polimerizar a fase de homopolímero. Porém, o processo catalítico Alfabutol inibe essa reação pela adição de agentes modificadores que estabilizam o complexo de Ti(IV), prevenindo a formação de complexos de Ti(III), os quais são os responsáveis pela produção de polímeros de alto peso molecular<sup>25</sup>.

## 2.2 Complexos de Níquel

### 2.2.1 Mecanismo de reação para complexos de Níquel

O mecanismo mais comumente observado para complexos de níquel é o mecanismo metal-hidreto, como está esquematizado na Figura 2. O esquema exemplifica as reações de oligomerização envolvendo uma espécie catalítica níquel-hidreto incluindo o ciclo de isomerização das olefinas primárias.



**Figura 2:** Mecanismo metal-hidreto para complexos de Ni(II)

A espécie catalítica metal-hidreto, como está exemplificada acima, foi devidamente identificada por Keim et al. utilizando <sup>1</sup>H-NMR *in situ*<sup>26</sup>.

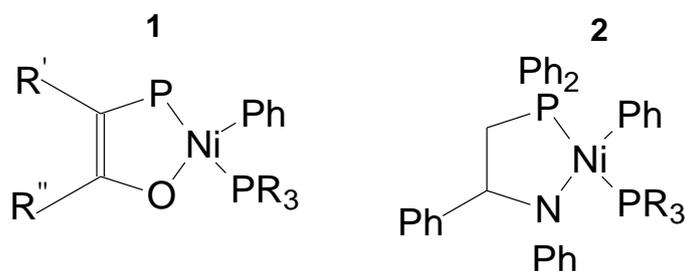
Neste tipo de mecanismo, depois de formada a espécie ativa pelo co-catalisador, ocorre a coordenação da olefina ao metal, seguida da inserção da olefina na ligação metal-hidreto, gerando uma espécie metal-alquil. Após ocorre uma nova coordenação da olefina e posterior inserção na espécie metal-alquil, e assim até que ocorra a β-eliminação. Este mecanismo pode gerar uma α-olefina como também olefinas internas.

A espécie catalítica metal-hidreto também é capaz de promover reações de isomerização, uma reação paralela indesejada quando o objetivo é a produção de  $\alpha$ -olefinas lineares.

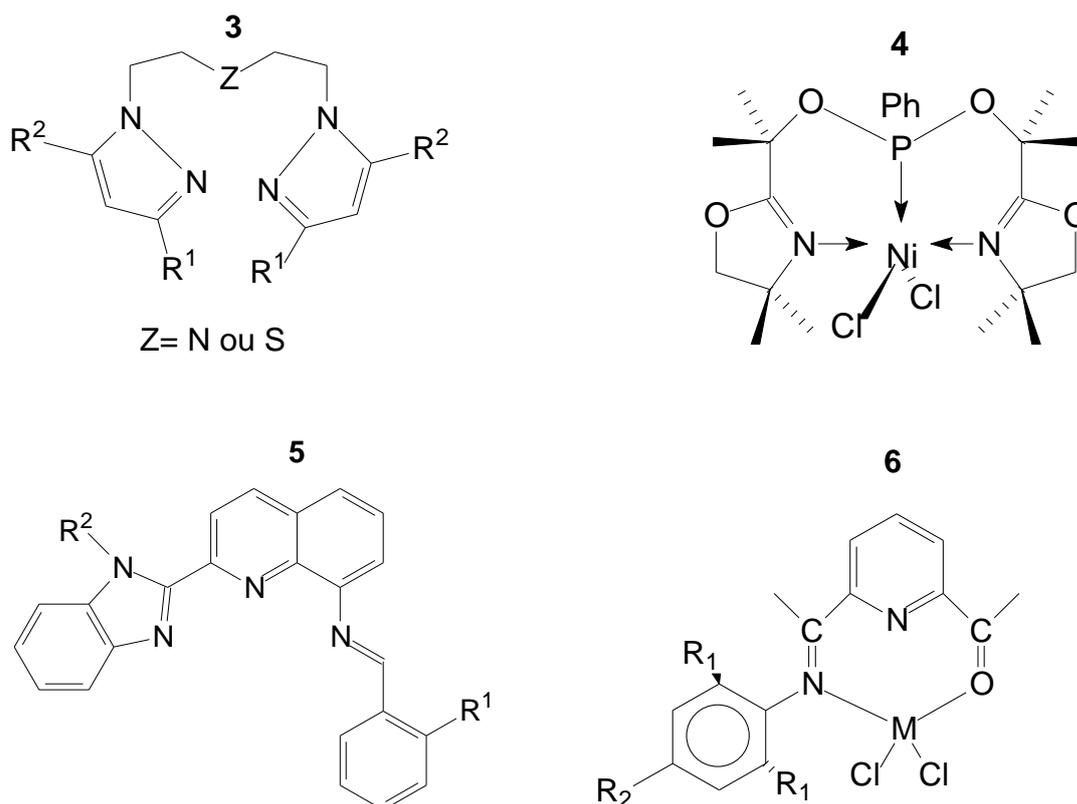
### 2.2.2 Complexos de Níquel em oligomerização do eteno

Os complexos de níquel são os mais utilizados para reações de oligomerização em meio homogêneo devido a sua alta atividade e capacidade de formação de produtos específicos. A oligomerização de eteno comercial é predominantemente realizada, utilizando catalisadores de metal de transição que produzem uma ampla distribuição de alfa-olefinas lineares, as quais são usadas como comonômeros na polimerização de eteno, e na preparação de uma variedade de compostos economicamente importantes, como detergentes, lubrificantes sintéticos e álcoois plastificantes. Entre estes existem descritos na literatura complexos de níquel P<sup>^</sup>O, P<sup>^</sup>N e tridentados.

Os complexos de níquel P<sup>^</sup>O, Figura 3, foram desenvolvidos por Keim et al, e são utilizados no processo SHOP da Shell. Desde então, vários estudos têm sido realizados com estes complexos, para produção de  $\alpha$ -olefinas<sup>27,28,29,30,31</sup>. Outras classes de complexos de níquel empregados na oligomerização do eteno, são os complexos de níquel P<sup>^</sup>N<sup>32,33,34,35,36,37</sup>, Figura 3, e diversos complexos tridentados, Figura 4, níquel N<sup>^</sup>Z<sup>^</sup>N<sup>38</sup>, níquel N<sup>^</sup>S<sup>^</sup>N<sup>39</sup>, níquel N<sup>^</sup>P<sup>^</sup>N<sup>40</sup>, níquel N<sup>^</sup>N<sup>^</sup>O<sup>41</sup> e níquel N<sup>^</sup>N<sup>^</sup>N<sup>42</sup>. Os valores das atividades e seletividade referentes a estas classes de complexos estão mostradas na Tabela 1.



**Figura 3:** Esquema genérico dos complexos bidentados de níquel P<sup>^</sup>O (1)<sup>300</sup> e níquel P<sup>^</sup>N (2)<sup>355</sup>.



**Figura 4:** Esquema genérico do ligante tridentado (3) níquel  $N^{\wedge}Z^{\wedge}N^{388}$ , (4)  $N^{\wedge}P^{\wedge}N^{400}$ , (5)  $N^{\wedge}N^{\wedge}N^{422}$  e (6)  $N^{\wedge}N^{\wedge}O^{411}$ .

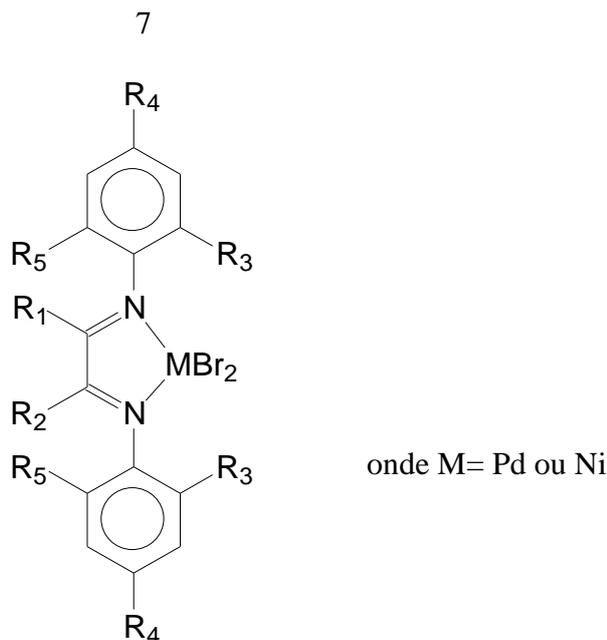
**Tabela 1:** Desempenho dos catalisadores de níquel na oligomerização do eteno.

Complexo	Al/Ni	Co-catalisador	FR/h <sup>-1</sup>	C <sub>4</sub> %	$\alpha$ -C <sub>4</sub> %	Referência
$N^{\wedge}Z^{\wedge}N$	250	MAO	$104,5 \times 10^3$	97,8	71,9	[388]
$N^{\wedge}P^{\wedge}N$	10	AlEtCl <sub>2</sub>	$61,8 \times 10^3$	54	--	[40]
$N^{\wedge}N^{\wedge}O$	1000	MMAO	$51,4 \times 10^3$	88	--	[411]
$N^{\wedge}N^{\wedge}N$	200	AlEt <sub>2</sub> Cl	$12,9 \times 10^6$	85,5	15,7	[422]
$P^{\wedge}O$	0	--	$14,5 \times 10^3$	--	91	[311]
$P^{\wedge}N$	6	AlEtCl <sub>2</sub>	$37,1 \times 10^3$	82	--	[366]

### 2.2.3 Complexos de Ni $\alpha$ -diiminas

Em 1995 Brookhart e colaboradores mostraram que  $\alpha$ -diimina Figura 5, são ligantes eficientes em catalisadores de paládio e níquel para oligomerização e

polimerização de eteno<sup>43</sup>. As propriedades estéricas e eletrônicas destes ligantes  $\alpha$ -diiminas, são variadas facilmente, e são uma importante característica dos sistemas catalíticos de níquel- $\alpha$ -diimina. A partir de então muitas pesquisas tem sido realizadas utilizando estes complexos na oligo/polimerização de olefinas<sup>44,45,46,47</sup>.



$R^1, R^2, R^3, R^4, R^5$  = diferentes substituintes aromáticos, alifáticos ou H.

**Figura 5:** Esquema genérico do complexo níquel- $\alpha$ -diimina<sup>444</sup>.

#### 2.2.4 Complexos com Ligantes $\beta$ -diiminas

Os primeiros casos documentados de complexos  $\beta$ -diiminas, foram relatados por Mc Geachin et al., Parks et al. e Holm et al., em 1968<sup>48</sup>. Porém estes ligantes  $\beta$ -diiminas atraíram muita atenção na química de organometálicos, a partir dos anos 90.

O crescente interesse nestes ligantes pode ser justificado por vários fatores, entre eles: a facilidade de síntese dos ligantes  $\beta$ -diiminas a qual permite uma grande variedade de substituintes terminais  $R_1$  e  $R_2$  (geralmente hidrogênio, alquil ou aril) possam ser combinados; a grande variedade de metais coordenáveis a estes ligantes e a ampla aplicação destes complexos para ativar pequenas moléculas. Além disso, a fácil

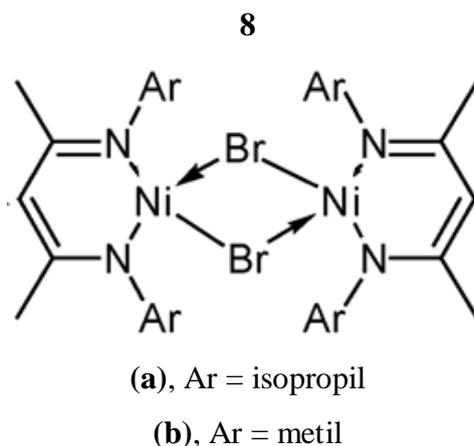
modificação de ambos substituintes no Nitrogênio e a estrutura dos ligantes  $\beta$ -diiminas é conveniente para investigar os efeitos eletrônicos e estéricos destes complexos<sup>49</sup>.

A química dos ligantes  $\beta$ -diiminas foi revisada por Lappert et al. em 2002<sup>8</sup>. Geralmente sintetizadas a partir de uma  $\beta$ -dicetona (2,4-pentanodiona), as  $\beta$ -iminoaminas apresentam similaridades com o grupo que lhes deu origem. Estes ligantes desempenham um papel importante como ligantes em complexos metálicos capazes de induzir reações catalíticas ativas e seletivas pela sua natureza monoaniônica e quelante, pela grande força de ligação com metais e pelos diversos modos de hapticidade e versatilidade de adaptar os parâmetros eletrônicos e estéricos pela variação de seus grupamentos R e do isomerismo imino-enamida.

Dentro deste contexto muitos trabalhos têm sido reportados com a utilização destes ligantes. Encontrou-se na literatura trabalhos para polimerização do eteno<sup>49,50,51,52,53,54,55,56,57,58,59,60,61</sup>, polimerização do isopreno<sup>62</sup>, polimerização do ácido láctico<sup>63,64,65</sup>, polimerização por abertura do anel (ROMP) de ésteres cíclicos<sup>66</sup>, a copolimerização do CO<sub>2</sub> e epóxidos<sup>67,68,69</sup> e oligomerização de olefinas<sup>511,70,71,72,73</sup>. São diversos os metais empregados (Ni, Pd, Ti, V, Cr, Zr, Rh, Mg, Zn, Pt, La, Al, Gd, Nd), e inúmeras as variações dos substituintes R encontrados para os ligantes  $\beta$ -diimina.

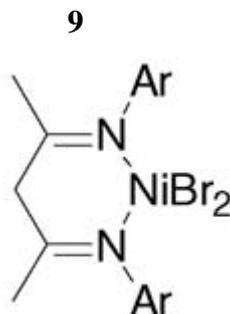
Entre os artigos citados acima, alguns se destacam por utilizarem precursores catalíticos de níquel similares ao do nosso trabalho, os quais serão apresentados a seguir.

Zhang et al. em 2005<sup>700</sup>, sintetizaram o ligante  $\beta$ -diiminato Ni{(N(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>-R<sub>2</sub>-2,6)C(Me))<sub>2</sub>CH}Br (**a**, R= isopropil; **b**, R= metil) Figura 6, para isomerização e oligomerização de 1-hexeno utilizando MAO como ativador. Uma alta tendência para isomerização da olefina foi observada.



**Figura 6:** Estruturas usadas na oligomerização e isomerização de 1-hexeno<sup>70</sup>.

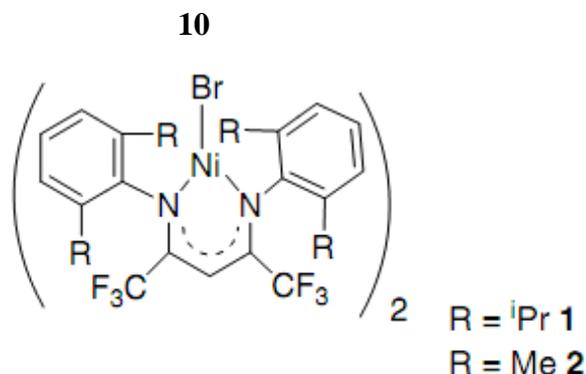
E em 2006, Zhang et al.<sup>511</sup>, também descrevem o uso de complexos de níquel  $\beta$ -diimina e  $\beta$ -diiminato, na oligomerização e polimerização do eteno. Os autores usaram os complexos  $\beta$ -diiminato de  $\text{Ni}\{(\text{N}(\text{Ar})\text{C}(\text{Me}))_2\text{CH}\}\text{Br}$ ,  $\text{Ni}\{(\text{N}(\text{Ar})\text{C}(\text{Me}))_2\text{CH}\}\text{Pph}_3\text{Br}$ , e  $\beta$ -diimina  $\text{Ni}\{(\text{N}(\text{Ar})\text{C}(\text{Me}))_2\text{CH}_2\}\text{Br}_2$ , (Ar = 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (a), 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> (b), Figura 7. O co-catalisador utilizado foi metilaluminoxano (MAO), a uma temperatura de 0 à 80°C, relação molar Al/Ni = 200 em tolueno. os resultados obtidos neste trabalho variaram de oligômeros na faixa de C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> a polietilenos de alto peso molecular.



**Figura 7:** Estruturas dos complexos  $\beta$ -diimina usadas por Zhang: (a) = 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> e (b) = 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub> para oligo/polimerização do eteno<sup>51</sup>.

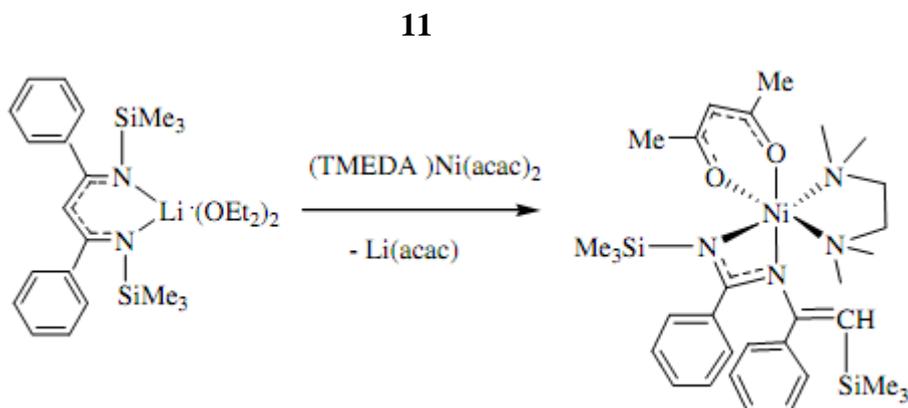
Li et al. em 2006<sup>49</sup>, descreveram a síntese de dois complexos de níquel  $\text{CH}\{\text{C}(\text{CF}_3)\text{NAr}\}_2\text{NiBr}$  [(1), Ar = 2,6-*i*Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>] e [(2), 2,6-Me<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>], Figura 8. Os autores estudaram o efeito estérico e a influência dos grupos eletroretiradores *o*-aryl, para oligo/polimerização do eteno, obtendo formação simultânea de oligômeros na faixa

de C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> e polietileno. Os complexos foram ativados com 4 mmol de metilaluminoxano (MAO), com temperatura entre -10 e 60°C, 10 atm de pressão de eteno, 10 μ-mol de catalisador, 1 h de reação, em 30 mL de tolueno.



**Figura 8:** Estruturas dos complexos utilizados por Li et al<sup>49</sup>.

Eisen et al.<sup>71</sup>, em 2005, sintetizaram o complexo (PhC(NSiMe<sub>3</sub>)NC(Ph)=CHSiMe<sub>3</sub>)Ni(acac)(TMEDA), Figura 9, e avaliaram seu desempenho na polimerização do norborneno e na oligomerização do eteno. Os complexos de níquel foram testados na oligomerização do eteno, usando metilaluminoxano (MAO) como ativador, com relação Al/Ni=200, 30 atm de pressão de eteno, temperatura ambiente, 1h de reação, em tolueno.



**Figura 9:** Estrutura do complexo utilizado por Eisen et al<sup>71</sup>.

### 2.3 Materiais híbridos orgânico-inorgânico

Materiais híbridos orgânico-inorgânico foram denominados a partir do desenvolvimento de silicatos organicamente modificados, ORMOSILS<sup>74,75</sup>.

Os materiais híbridos são constituídos pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos em nível molecular que apresentam propriedades complementares<sup>76</sup>, originando um único material com características diferentes daqueles que lhe deram origem, constituindo uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais, com uma larga faixa de aplicações.

Embora estes materiais sejam macroscopicamente homogêneos, suas propriedades refletem a natureza química dos blocos pelos quais foram formados<sup>77</sup>.

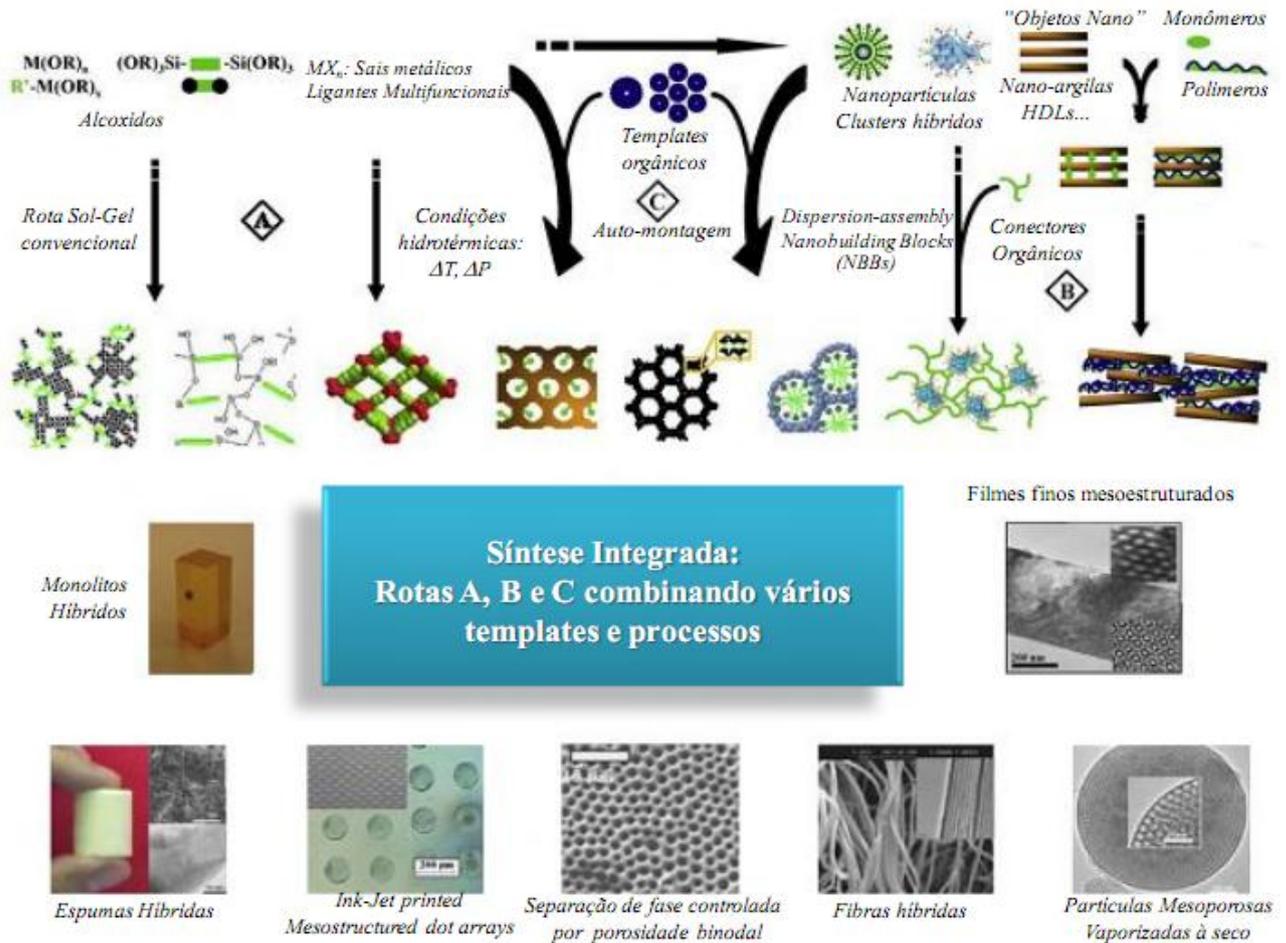
Os híbridos podem ser classificados de diferentes formas, dependendo da composição relativa dos componentes constituintes e da natureza das interações ou ligações químicas envolvidas entre eles. A composição química é um importante parâmetro, uma vez que sua variação leva a formação de materiais com propriedades completamente diferentes. Os híbridos podem ser divididos em duas classes principais, conforme a natureza química da interface orgânico-inorgânica:

**Classe I:** quando os componentes orgânicos e inorgânicos interagem através de pontes de hidrogênio, forças de van der Waals ou ligações iônicas. Estes materiais podem ser preparados através da mistura homogênea dos precursores orgânico e inorgânico em um mesmo solvente. Durante o processo de policondensação da fase inorgânica, as moléculas orgânicas dispersam-se aleatoriamente ficando aprisionadas nos interstícios da matriz, quando o gel é formado<sup>755</sup>.

**Classe II:** Materiais híbridos orgânico-inorgânicos que são constituídos de estruturas nas quais os componentes orgânicos e inorgânicos são ligados de forma covalente ou iônico-covalente. Nestes materiais, o componente orgânico mostra-se mais resistente à lixiviação por solventes e mais estável termicamente<sup>78</sup>.

Os materiais híbridos podem ser facilmente sintetizados, com uma grande variedade de possibilidades de componentes, o que permite modificações nas propriedades mecânicas, controle de porosidade e ajuste no balanço hidrofílico-hidrofóbico<sup>78</sup>. Essa versatilidade, associada as propriedades ópticas, termomecânicas e a estabilidade química propicia que estes materiais possam ser empregados em diferentes aplicações.

O esquema abaixo Figura 10, demonstra diversas rotas para obtenção de materiais híbridos.



**Figura 10:** Esquema das principais rotas para obtenção de materiais orgânico-inorgânicos nanoestruturados<sup>16</sup>.

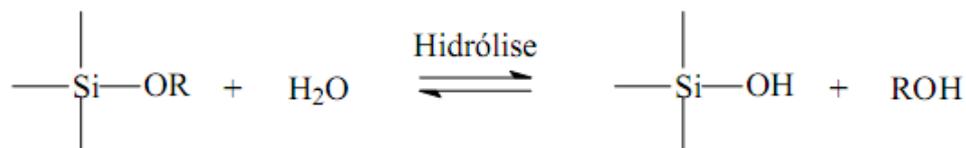
### 2.3.1 Método sol-gel

O método sol-gel é indiscutivelmente o método mais utilizado para obtenção de materiais híbridos. O termo sol é geralmente empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais com dimensão entre 1 a 100 nm, estável em um fluido, enquanto o gel pode ser visto como sendo um sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios<sup>79</sup>. Dessa forma, os géis coloidais resultam de agregação linear de partículas primárias, o que só ocorre pela alteração das condições físico-químicas da suspensão. Os géis poliméricos, entretanto, são geralmente, preparados a partir de soluções onde se promovem as reações de polimerização. A gelificação ocorre pela interação entre as longas cadeias poliméricas lineares<sup>80</sup>.

O processo sol-gel pode ser descrito por duas reações, hidrólise e policondensação, a partir de alcoxissilanos e organoalcoxissilanos como reagentes precursores. A síntese sol-gel pode ser desenvolvida a temperatura ambiente, e permite preparar materiais puros, com distribuição uniforme das fases orgânicas e inorgânicas, em nível nanométrico ou molecular<sup>81,82</sup>.

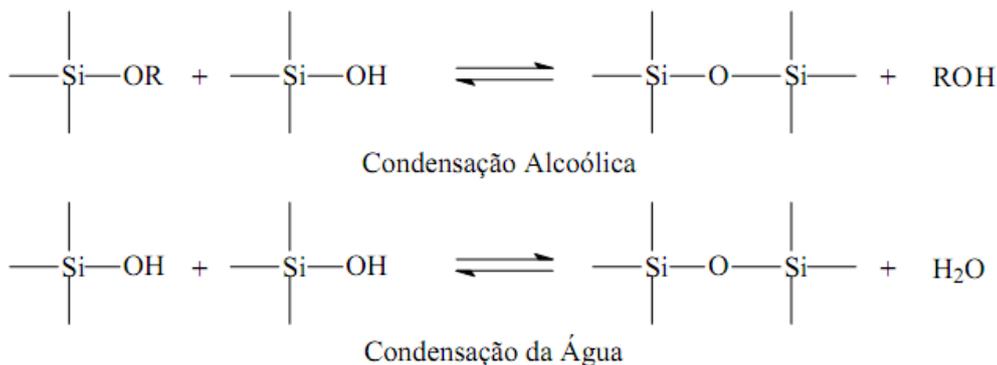
A transição sol-gel é um fenômeno no qual uma suspensão coloidal ou uma solução se transforma em gel pelo estabelecimento de ligações entre partículas ou entre as espécies moleculares, o que leva a formação de uma rede sólida. O sistema inicialmente viscoso adquire um caráter elástico durante uma transição bem diferente da solidificação clássica de um líquido. Após a transição, a estrutura sólida permanece extremamente aberta e impregnada pela fase líquida<sup>111</sup>.

A hidrólise, Figura 11, ocorre pelo ataque nucleofílico do oxigênio da água no átomo de silício, produzindo álcool (ROH), tanto em sistemas catalisados por ácidos como por bases.



**Figura 11:** Reação de hidrólise.

As subsequentes reações de policondensação envolvendo os grupos silanóis geram grupos siloxanos (Si-O-Si), formando inicialmente o sol e depois o gel, e como subprodutos, álcool (ROH) ou água (H<sub>2</sub>O).



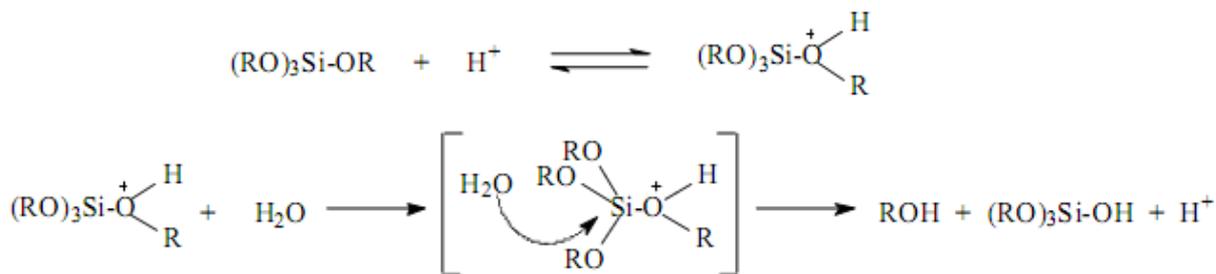
**Figura 12:** Reações de condensação.

Tanto a hidrólise quanto a condensação podem ser realizadas na presença de catalisadores. Como os alcóxidos de silício possuem uma baixa reatividade (em comparação com os alcóxidos metálicos), catalisadores ácidos ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), básicos ( $\text{OH}^-$ ) ou nucleofílicos ( $\text{F}^-$ , N-metilimidazol, hexametilfosforamida) podem ser adicionados ao processo para promover um aumento na velocidade de ambas as reações<sup>83</sup>.

Na maioria das condições de síntese, a etapa de condensação tem início antes que a hidrólise esteja completa. Como a água e o alcóxido são imiscíveis, um solvente alcoólico deve ser usado como agente homogeneizante. A razão molar  $\text{H}_2\text{O}:\text{Si}$  pode ser variada de menos do que 1 até 50, e as concentrações de ácidos e bases têm sido variadas de menos de 0,01 a 7 mol/L. Variações nas condições de síntese (valor da razão molar  $\text{H}_2\text{O}:\text{Si}$ , tipo de catalisador – ácido ou básico - e sua concentração, solvente, temperatura, pressão) causam modificações nas estruturas e propriedades do produto final.

### 2.3.1.1 Mecanismo de hidrólise catalisada por ácidos<sup>111</sup>

A reação de hidrólise ocorre em várias etapas. Primeiramente ocorre a protonação do grupo alcóxido, tornando-o um melhor grupo de saída. Com esta protonação, ocorre um ataque nucleofílico da água no átomo de silício, formando um intermediário penta-coordenado. Por último ocorre a eliminação de um álcool e de um  $\text{H}^+$ . Estas reações estão descritas na Figura 13.



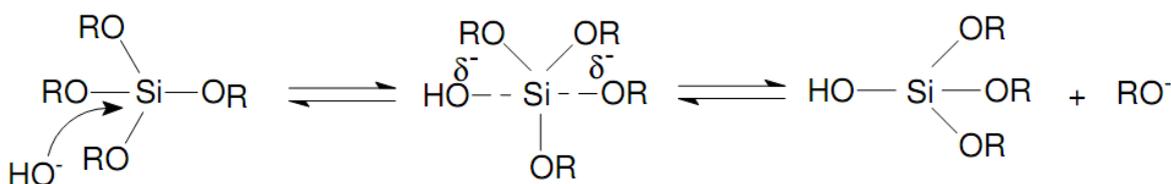
**Figura 13:** Mecanismo de hidrólise catalisada por ácidos.

### 2.3.1.2 Mecanismo de hidrólise catalisada por nucleófilos<sup>111</sup>

As reações de hidrólise catalisadas por nucleófilo podem ser divididas em dois tipos: as que utilizam como catalisador o íon hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) e as que utilizam o íon fluoreto ( $\text{F}^-$ ).

#### 2.3.1.3 Hidrólise catalisada por ( $\text{OH}^-$ )<sup>111</sup>

O mecanismo de hidrólise catalisado por  $\text{OH}^-$ , Figura 14 envolve o ataque nucleofílico do átomo de silício pela hidroxila, formando um intermediário pentacoordenado carregado negativamente seguido pela saída de um ânion alcóxido, com inversão do tetraedro do silício.

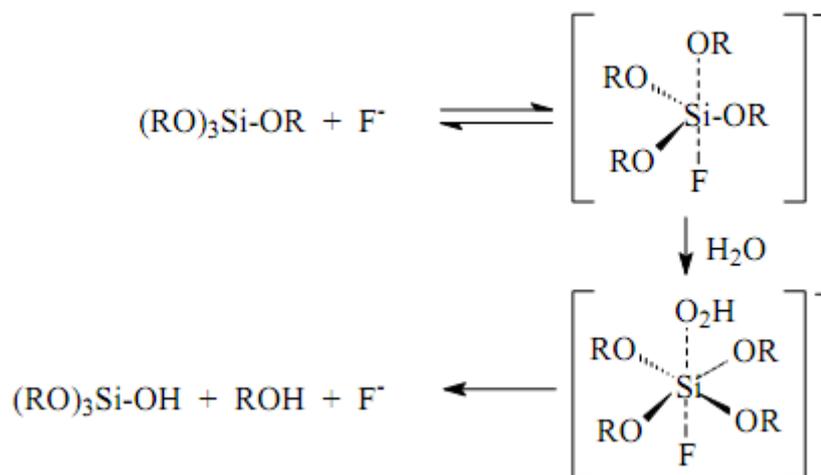


**Figura 14:** Mecanismo de hidrólise catalisada por ( $\text{OH}^-$ ).

#### 2.3.1.4 Hidrólise catalisada por ( $\text{F}^-$ )<sup>111</sup>

O mecanismo de hidrólise catalisado pelo  $\text{F}^-$ , Figura 15, consiste em um ataque nucleofílico do fluoreto ao alcóxissilano, com formação de um intermediário de silício pentacoordenado. A etapa subsequente é o ataque nucleofílico da água ao átomo de

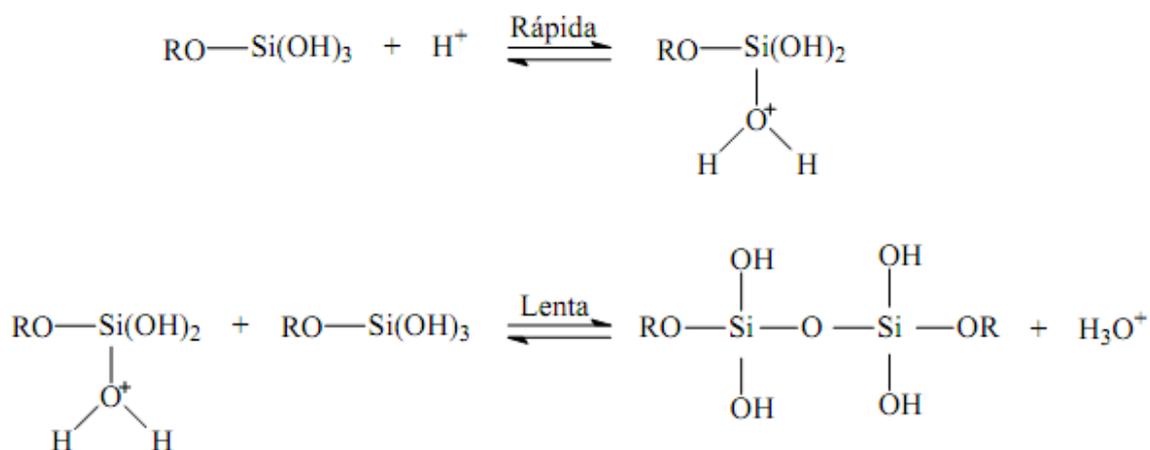
silício, gerando um intermediário hexacoordenado, e posteriormente da origem ao álcool e ao silanol.



**Figura 15:** Mecanismo de hidrólise catalisada por (F<sup>-</sup>).

### 2.3.1.5 Mecanismo de Condensação Catalisada por Ácido<sup>111</sup>

O mecanismo mais aceito de condensação catalisada por ácido envolve a formação de espécies silanóis protonadas. A protonação do silanol torna o silício mais eletrofílico e, portanto, mais suscetível ao ataque nucleofílico, como ilustra a Figura 16.

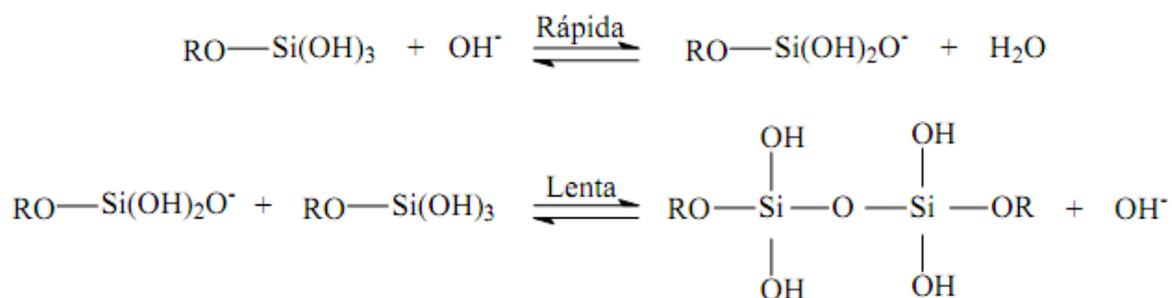


**Figura 16:** Mecanismo de condensação catalisada por ácido.

Como a concentração de grupos Si-OR é maior nas extremidades dos oligômeros, a condensação catalisada por ácido ocorre preferencialmente nessa região. Isso leva a formação de géis compostos de cadeias lineares entrelaçadas, as quais, após secagem, resultam em polímeros mais lineares, compactos, geralmente com predomínio de microporos e estreita distribuição de diâmetro de poro<sup>84</sup>. Em geral, reações realizadas em meio ácido e com baixo teor de água produzem materiais mais densos com tamanho médio de poros pequeno.

### 2.3.1.6 Mecanismo de Condensação Catalisada por Base<sup>111</sup>

A condensação catalisada por base, Figura 17, ocorre preferencialmente no centro dos oligômeros, que são mais ácidos, uma vez que a acidez no átomo de silício segue a ordem Si-OR<Si-OH<Si-O-Si e que a concentração de grupos alcóxidos não hidrolisados é sempre maior nas extremidades. Sendo assim, o material formado tende a ser menos denso, com estrutura ramificada e com partículas esféricas.



**Figura 17:** Mecanismo de condensação catalisada por base

Reações em meio básico e com altos teores de água produzem materiais porosos.

### 2.3.2 Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos Preparados pelo Método Sol-Gel

O emprego da catálise heterogênea tem sido a metodologia mais estudada como alternativa aos sistemas homogêneos de oligomerização. A vantagem da catálise heterogênea sobre a homogênea é o emprego de suportes como meio de imobilização de

metais para promover as reações desejadas, além de que a indústria requer catalisadores suportados para a utilização em reatores no processo de fase gás.

As alternativas para produção de oligômeros através de sistemas catalíticos heterogêneos dá uma resposta atraente para a demanda de processos mais ecologicamente corretos, facilitando o reciclo do catalisador e reduzindo o uso de solventes orgânicos. Dentro deste contexto, uma abordagem interessante é a imobilização de ligantes orgânicos em suportes inorgânicos, constituindo suportes híbridos que permitem a preparação de precursores catalíticos heterogeneizados. Um dos métodos utilizados para preparação de materiais híbridos é o método sol-gel.

Na área da catálise, encontra-se trabalhos que relatam o emprego de materiais híbridos preparados por este método na polimerização do eteno<sup>85,86,87</sup>, e trabalhos que descrevem o uso de materiais preparados pelo método sol-gel em reações de epoxidação<sup>82,88,89,90,91</sup>. Encontra-se na literatura exemplos de aplicações do método sol-gel em outras áreas, como por exemplo, o trabalho descrito por Kubota et al. relatando o uso de materiais híbridos preparados pelo método sol-gel na construção de biossensores<sup>92</sup>.

Entretanto, o único relato de material híbrido orgânico-inorgânico imobilizando ligantes  $\beta$ -diiminas com o objetivo de preparar complexos de níquel heterogeneizados, preparado através do método sol-gel, é descrito por Souza et al. em 2008<sup>93</sup>. Os autores descrevem a síntese de catalisadores de níquel heterogêneos utilizando ligantes  $\beta$ -diimina e seu emprego em reações de polimerização do eteno. Em seu trabalho, foram obtidos materiais híbridos pela incorporação do ligante  $\beta$ -diimina *N,N-bis*(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiimina, pelo método sol-gel. Aos materiais híbridos foi complexado um aduto de níquel,  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2$ , formando os complexos de Ni- $\beta$ -diimina/sílica. Esses complexos foram testados em reações de polimerização do eteno, empregando MAO (metilaluminoxano) como co-catalisador. A produtividade destes materiais atingiu  $1 \times 10^3$  mol eteno.(mol de Ni.h)<sup>-1</sup>. Esses valores foram semelhantes às produtividades alcançadas para os complexos homogêneos de Ni ( $2 \times 10^3$  mol eteno.(mol de Ni.h)<sup>-1</sup>).

## **2. Objetivos**

O objetivo geral deste trabalho é investigar a potencialidade do desenvolvimento de novos complexos níquel- $\beta$ -diimina immobilizados em sílica visando obter-se catalisadores ativos para oligomerização de olefinas e correlacionar os respectivos resultados dos complexos homogêneos e os heterogeneizados.

### **2.1 Objetivos específicos**

Os objetivos específicos deste projeto são:

- a. Síntese de complexos de níquel- $\beta$ -diimina empregando sílicas híbridas visando a oligomerização seletiva de olefinas;
- b. obtenção de sistemas catalíticos ativos e seletivos para a oligomerização de olefinas visando catalisadores possíveis de serem reciclados;
- c. correlacionar a natureza dos ligantes com a atividade catalítica e com a seletividade nas reações de oligomerização;
- d. correlacionar os resultados obtidos dos complexos homogêneos com os resultados obtidos com os complexos heterogeneizados;

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1 Reagentes e Solventes

Os reagentes e solventes utilizados neste trabalho são listados abaixo.

Todas as reações foram manuseadas empregando as técnicas de tubo de Schlenk, sob atmosfera inerte. O gás inerte utilizado, argônio (99,99 % de pureza, fornecido pela White Martins), é purificado por passagem em uma coluna de remoção de oxigênio (catalisador BASF) e por uma coluna de secagem contendo peneira molecular (Merck, 3Å). Os gases utilizados para cromatografia foram hidrogênio (Aga, 99,99 %) e nitrogênio (White Martins, 99,99 %). Para os testes catalíticos, foi utilizado eteno (White Martins, 99,99 %).

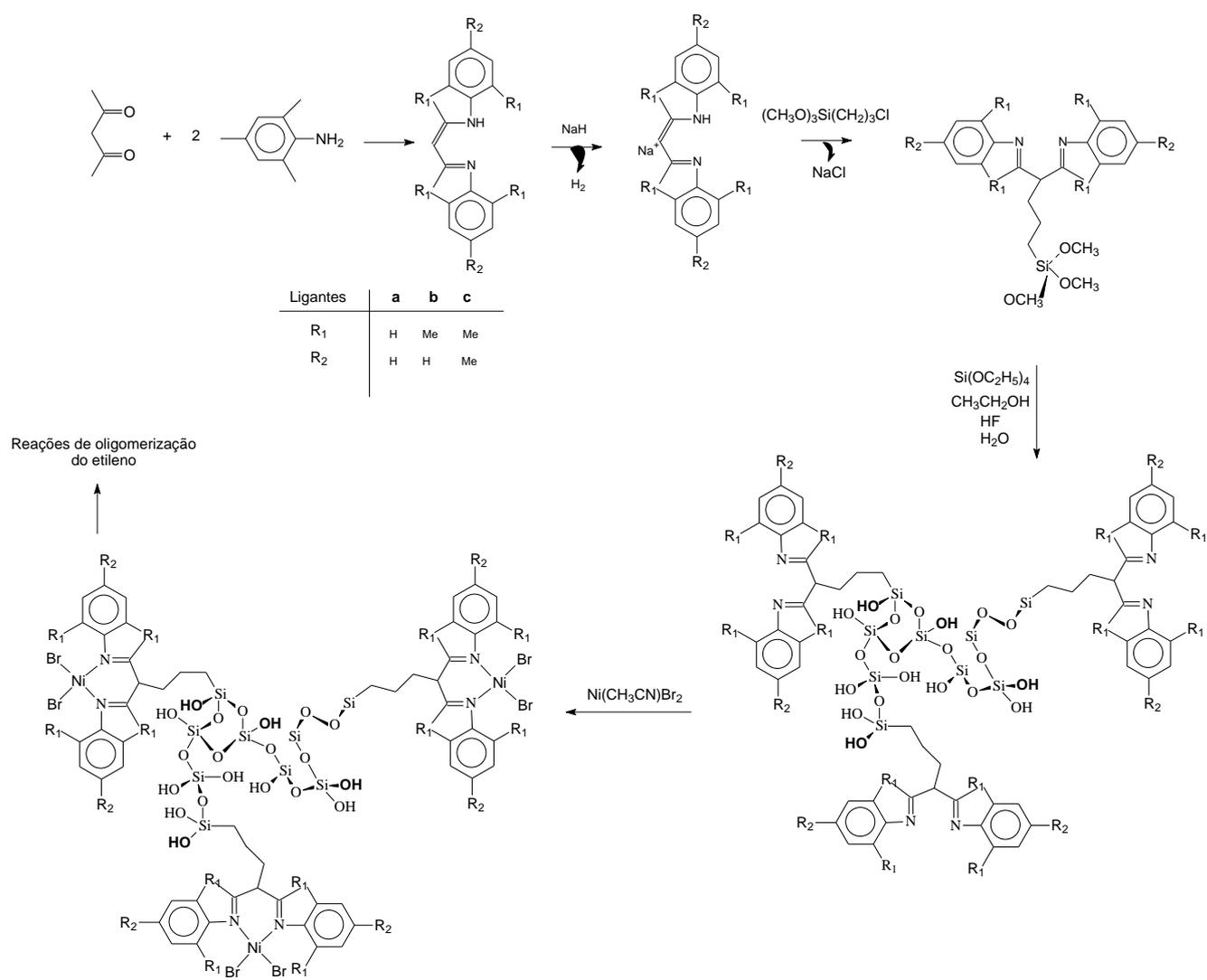
Quando necessário os solventes foram secos e destilados sob atmosfera inerte de argônio, e os reagentes líquidos foram destilados pelo sistema *trap-a-trap*. O Sesquicloreto de etilalumínio, EASC, (Witco), foi utilizado após prévia diluição em tolueno (solução 10 % v/v). Metilalumíniooxano (MAO) foi adquirido da Akzo Nobel, em uma solução de 7 wt% em tolueno, e utilizado sem diluição prévia.

- 2,4-pentanodiona: Aldrich.
- Anilina: Nuclear.
- 2,6-dimetilanilina: Aldrich.
- 2,4,6-trimetilanilina: Aldrich.
- 3-cloropropiltrimetoxisilano (CPTMS): Aldrich.
- Tetraetilortosilicato (TEOS): Aldrich.
- Carbonato de sódio: Vetec.
- Hidreto de sódio: Aldrich.
- Ácido clorídrico: Quimex.
- Ácido fluorídrico: Nuclear.
- Ácido *p*-toluenosulfônico: Vetec.
- Éter de petróleo: Nuclear.
- Éter etílico: Nuclear.
- Diclorometano: Nuclear.
- Metanol: Nuclear.

- Benzeno: Nuclear.
- Tetrahydrofurano: Nuclear.
- Hexano: Nuclear.
- Álcool etílico: Nuclear.
- Tolueno: Nuclear.
- Isoctano: Merck.

## 2.2 Metodologia Experimental

A rota sintética para os catalisadores heterogeneizados realizada neste trabalho está esquematizada na figura abaixo.



**Figura 18:** Rota sintética utilizada na realização deste trabalho.

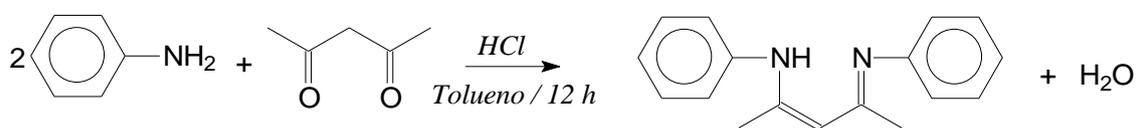
## 2.3 Síntese dos ligantes

Neste item são apresentadas as etapas da rota sintéticas dos ligantes empregados nas sínteses dos complexos de níquel- $\beta$ -diimina.

### 2.3.1 Ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno (a)

O ligante **a** foi sintetizado de acordo com o método proposto por Tang et al.<sup>94</sup>, em 2006, usando HCl como catalisador.

Em um balão de 250 mL adicionou-se, 30 mL de tolueno, 10,25 mL (100 mmol) de 2,4-pentanodiona e 18 mL (200 mmol) de anilina sob agitação magnética. Essa mistura foi resfriada em um banho de gelo seguida da adição lenta de 8,3 mL de ácido clorídrico concentrado para protonar o oxigênio da 2,4-pentanodiona. Depois de 12 h, observou-se a formação de um precipitado amarelo. A mistura reacional foi filtrada e lavada com éter de petróleo à frio. O sólido foi neutralizado e extraído pela adição de 8 mL de diclorometano e de 50 mL de uma solução aquosa saturada de carbonato de sódio. A fase aquosa foi extraída com éter e a fase orgânica se evaporou o solvente sob vácuo. O sólido obtido foi dissolvido em diclorometano e cristalizado pela adição de metanol mantendo-o no freezer por 12 horas para precipitação e recristalizado duas vezes empregando o mesmo procedimento. Obteve-se 8,07 g (32,2 mmol) do ligante com rendimento de 32,2 %. O produto obtido foi um sólido de cor amarela escura que foi analisado pelas técnicas de CHN, IV, UV-vis, RMN <sup>1</sup>H e TGA. Peso molecular: 250,34 g/mol. A reação é ilustrada na Figura 19.

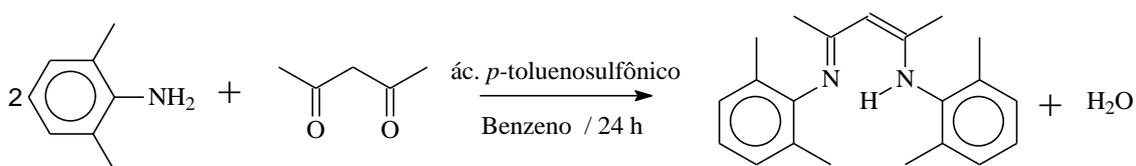


**Figura 19.** Síntese do ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno

### 2.3.2 Síntese do ligante 2-(2,6-dimetilfenil)amino-4-(2,6-dimetilfenil) imino-2-penteno (b)

O ligante **b** foi sintetizado de acordo com o método proposto por Budzelaar et al.<sup>95</sup>, em 2008, usando ácido *p*-toluenosulfônico como catalisador.

Em um balão de 250 mL adicionou-se 4,4 mL (42,8 mmol) de 2,4-pentanodiona e 7,379 g (42,8 mmol) do ácido *p*-toluenosulfônico em 100 mL de benzeno. A solução foi mantida a 70 °C por 30 minutos, para protonar a 2,4-pentanodiona. A seguir adicionou-se 11,1 mL (89,9 mmol) da 2,6-dimetilanilina. A solução foi refluxada por 24 horas e a água removida por destilação azeotrópica. Transcorridas as 24 horas, o benzeno foi removido à pressão reduzida. Ao sólido foram adicionados 60 mL de diclorometano e 80 mL de solução aquosa saturada de carbonato de sódio. A solução foi agitada por 30 minutos. A fase aquosa foi separada da fase orgânica e extraída com duas alíquotas de 20 mL de diclorometano. As fases orgânicas foram combinadas e lavadas com duas alíquotas de 30 mL de água. O diclorometano foi removido à pressão reduzida. O sólido obtido foi dissolvido em diclorometano e cristalizado pela adição de metanol mantendo-o no freezer por 12 horas para precipitação e recristalizado pelo mesmo procedimento. Obteve-se 10,881 g (35,5 mmol) do ligante com rendimento de 83%. O produto obtido foi um sólido de cor amarela que foi analisado pelas técnicas de CHN, IV, UV-Vis e RMN <sup>1</sup>H. Peso molecular: 306,45 g/mol. A reação é ilustrada na Figura 20.

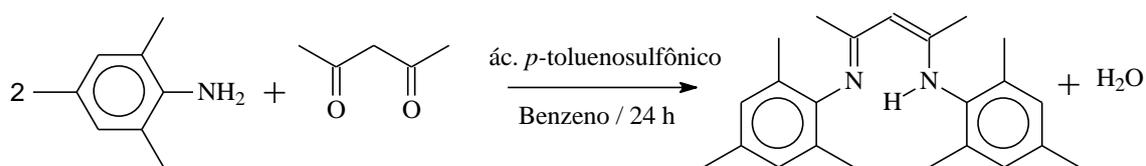


**Figura 20.** Síntese do ligante 2-(2,6-dimetilfenil)amino-4-(2,6-dimetilfenil) imino-2-penteno.

### 2.3.3 Síntese do ligante 2-(2,4,6-trimetilfenil)amino-4-(2,4,6-trimetilfenil)imino-2-penteno (c)

O ligante **c** foi sintetizado de acordo com o método proposto por Budzelaar et al.<sup>94</sup>, em 2008, usando ácido *p*-toluenosulfônico como catalisador.

Em um balão de 250 mL adicionou-se 5,7 mL (55,5 mmol) de 2,4-pentanodiona e 9,559 g (55,5 mmol) do ácido *p*-tolueno sulfônico em 100 mL de benzeno. A solução foi mantida a 70 °C por 30 minutos, para protonar a 2,4-pentanodiona. A seguir adicionou-se 16,4 mL (116,6 mmol) da 2,4,6-trimetilanilina. A solução foi refluxada por 24 horas e a água removida por destilação azeotrópica. Transcorridas as 24 horas, o benzeno foi removido à pressão reduzida. Ao sólido foram adicionados 60 mL de diclorometano e 80 mL de solução aquosa saturada de carbonato de sódio. A solução foi agitada por 30 minutos. A fase aquosa foi separada da fase orgânica e extraída com duas alíquotas de 20 mL de diclorometano. As fases orgânicas foram combinadas e lavadas com duas alíquotas de 40 mL de água. O diclorometano foi removido à pressão reduzida. Obteve-se um óleo ao qual foi adicionado metanol e mantido no freezer por 12 horas para precipitação. O sólido foi dissolvido com diclorometano a quente e adicionado metanol para a recristalização. Obteve-se 13,226 g (39,5 mmol) do ligante com rendimento de 71%. O produto obtido foi um sólido de cor branca que foi analisado pelas técnicas de CHN, IV, UV-Vis e RMN <sup>1</sup>H. Peso molecular: 334,50 g/mol. A reação é ilustrada na Figura 21.



**Figura 21.** Síntese do ligante 2-(2,4,6-trimetilfenil)amino-4-(2,4,6-trimetilfenil)imino-2-penteno.

### 2.4 Síntese dos complexos de níquel

Os complexos de níquel foram sintetizados através de reações de complexação entre os ligantes **a** à **c** e NiBr<sub>2</sub>.

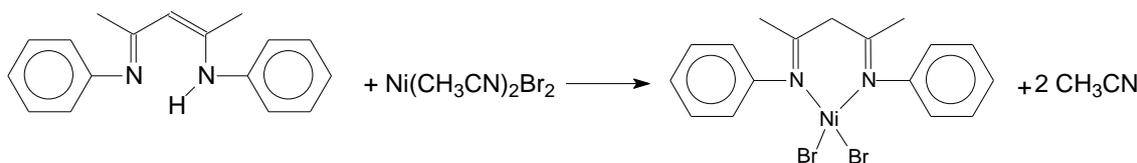
### 2.4.1 Síntese do aduto $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2$

O aduto foi sintetizado de acordo com o método de Hathaway et al.<sup>96</sup>. A um balão Schlenk foram adicionados 4,981 g (22,8 mmol) de  $\text{NiBr}_2$  e 240 mL de acetonitrila. A mistura reacional permaneceu sob agitação e em refluxo por 4 h a 80 °C formando uma solução azul petróleo. A mistura foi concentrada a 20 mL. Obteve-se um sólido amarelo claro que foi filtrado, lavado com acetonitrila e seco sob fluxo de argônio. Obteve-se 6,012 g de produto, com um rendimento de 87,9%. O aduto  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2$  foi utilizado na síntese dos complexos de níquel-diimina.

### 2.4.2 Síntese do complexo dibromo(*N,N*-bis(fenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II)

(1a)

O complexo foi sintetizado de acordo com o método de Feldman et al.<sup>611</sup>. Em um tubo Schlenk, foram adicionados 3,210 g (10,7 mmol) de  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2$  em 40 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Em um outro tubo Schlenk, foram adicionados 1,530 g (6 mmol) de ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno em 20 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . A solução contendo o ligante foi adicionada a suspensão contendo o aducto, e deixada sob agitação magnética a temperatura ambiente por 5 dias. Após a mistura reacional foi filtrada e o solvente foi removido a pressão reduzida, resultando em um sólido roxo. Obteve-se 430 mg ( 1,94 mmol) de produto com um rendimento de 32%. A reação é ilustrada na Figura 22.

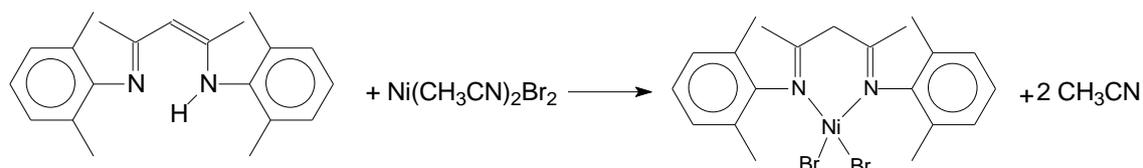


**Figura 22:** Síntese do complexo dibromo(*N,N*-bis(fenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II).

### 2.4.3 Síntese do complexo dibromo(*N,N*-bis(2,4-dimetilfenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II) (1b)

O complexo foi sintetizado de acordo com o método de Feldman et al.<sup>611</sup>. Em um tubo Schlenk, foram adicionados 3,210 g (10,2 mmol) de  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2$  em 40 mL de

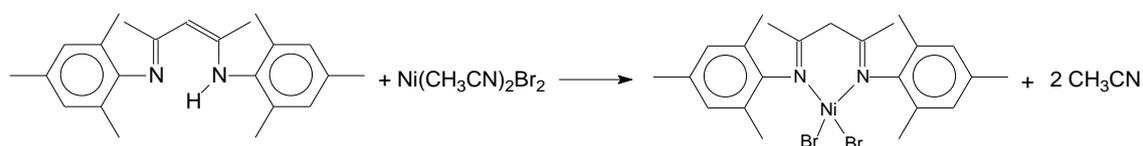
CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Em um outro tubo Schlenk, foram adicionados 1,890 g (6 mmol) de ligante 2-(2,6-dimetilfenil)amino-4-(2,6-dimetilfenil)imino-2-penteno em 20 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. A solução contendo o ligante foi adicionada à suspensão contendo o aducto, e deixado sob agitação magnética a temperatura ambiente por 5 dias. Após a mistura reacional foi filtrada, o solvente foi removido a pressão reduzida, resultando em um sólido roxo. Obteve-se 391 mg (1,28 mmol) de produto com um rendimento de 21%.



**Figura 23:** Síntese do complexo dibromo(*N,N*-bis(2,4-dimetilfenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II).

#### 2.4.4 Síntese do complexo dibromo(*N,N*-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II) (1c)

O complexo foi sintetizado de acordo com o método de Feldman et al<sup>611</sup>. Em um tubo Schlenk, foram adicionados 3,210 g (10,2 mmol) de Ni(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> em 40 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Em um outro tubo Schlenk, foram adicionados 1,530 g (6 mmol) de ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno em 20 mL de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. A solução contendo o ligante foi adicionada a suspensão contendo o aducto, e deixado sob agitação magnética a temperatura ambiente por 5 dias. Após a mistura reacional foi filtrada, o solvente foi removido a pressão reduzida, resultando em um sólido roxo. Obteve-se 407mg (1,21 mmol) de produto com um rendimento de 20%.



**Figura 24:** Síntese do complexo dibromo(*N,N*-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II).

## 2.5 Síntese dos materiais híbridos

Os xerogéis foram sintetizados baseados nos métodos de Brazil et al.<sup>822</sup> e Souza et al.<sup>933</sup>. Este método requer a realização de quatro etapas sucessivas:

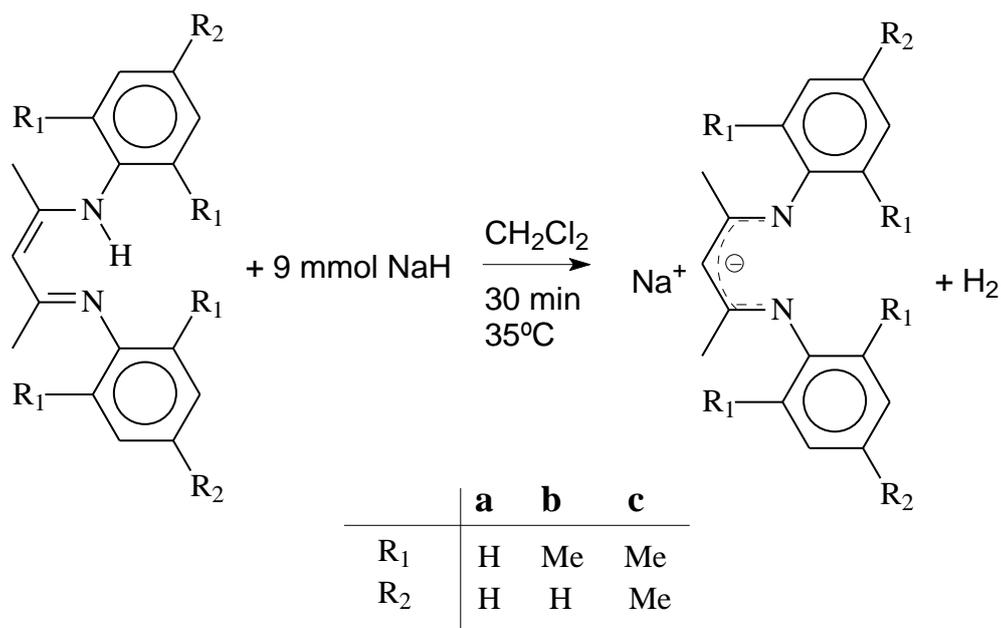
1. Ativação do ligante
2. Síntese do precursor orgânico
3. Policondensação do precursor orgânico
4. Incorporação do níquel

### 2.5.1 Síntese dos xerogéis híbridos $\beta$ -diimina/sílica

A heterogeneização dos complexos de níquel- $\beta$ -diimina/sílica foi realizada para os três ligantes dos complexos homogêneos, e utilizados em reações de oligomerização de eteno afim de comparar os resultados obtidos com os complexos homogêneos.

#### i. Ativação do ligante: síntese do sal sódico

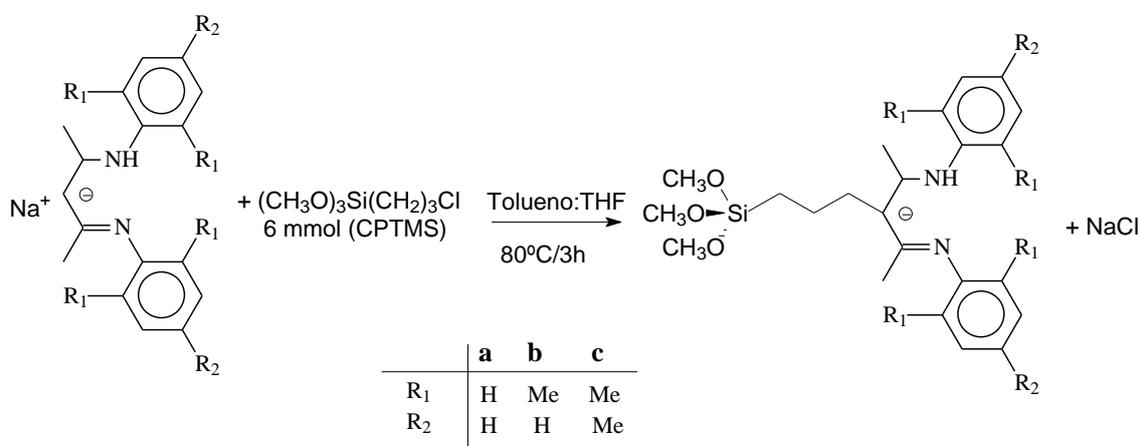
Os ligantes **a** a **c** (6 mmol) foram ativados com hidreto de sódio NaH (9 mmol), usando diclorometano (20 mL) como solvente, conforme está ilustrado na Figura 25. Esta reação foi monitorada pela liberação de H<sub>2</sub>. A mistura foi deixada, sob agitação por 30 minutos, sob atmosfera inerte a temperatura de 35°C. O solvente foi removido sob pressão reduzida.



**Figura 25:** Esquemas das ativações dos ligantes **a** à **c**.

## ii. Síntese do precursor orgânico

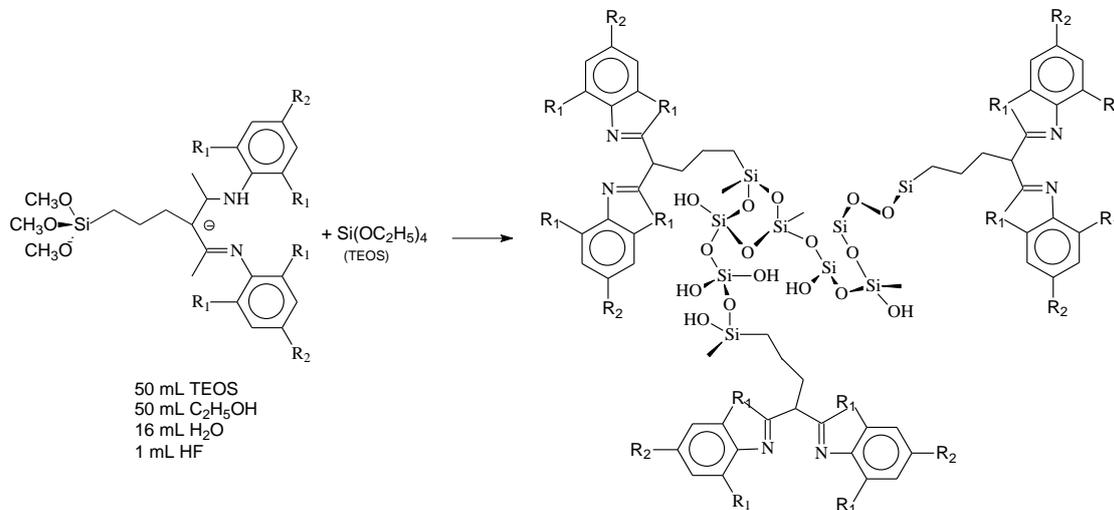
Uma solução de 1,1 mL (6 mmol) de 3-cloropropiltrimetoxissilano (CPTMS) em 5 mL de tolueno:THF (1:1) foram adicionados ao sal sódico sob atmosfera inerte de argônio. A mistura foi mantida sob agitação, e em refluxo a 80°C por 3 e 4,5 horas. A solução resultante foi centrifugada para separar o NaCl produzido e o excesso de NaH no sobrenadante que contém o precursor orgânico quelante, o qual será utilizado na síntese do xerogel híbrido. A Figura 26 mostra a reação de síntese do precursor orgânico.



**Figura 26:** Síntese do precursor orgânico  $\beta$ -diiminasil.

### iii. Policondensação do precursor orgânico

De forma a se obter o material híbrido, o precursor diiminasil foi policondensado com tetraetilortosilicato (TEOS). Para isso, em um balão de 100 mL, com saída lateral, adicionou-se ao precursor orgânico sob forte agitação, 50 mL de TEOS, 50 mL de álcool etílico absoluto, 16 mL de água destilada e 1 mL de ácido fluorídrico. Verificou-se o pH usando papel indicador universal (Merck). A agitação do sistema foi reduzida ao mínimo e conectou-se um borbulhador a saída lateral do balão. A mistura reacional foi mantida em repouso a temperatura ambiente por uma semana para evaporação dos solventes. O xerogel obtido foi extensivamente lavado com uma sequência de solventes na seguinte ordem: tolueno, THF, diclorometano, álcool etílico, água destilada e éter etílico, sendo centrifugado após cada lavagem. Em seguida, o xerogel foi seco em estufa a vácuo aquecida a 60° C por 2 horas obtendo-se um sólido de cor branca. Antes das análises, este material híbrido foi seco sob pressão reduzida a 80°C por 2,5 horas. A Figura 27 mostra a reação de síntese para obtenção do material híbrido.



**Figura 27:** Síntese do material híbrido  $\beta$ -diiminasil/sílica.

Foram sintetizados grupos de xerogéis, e materiais obtidos com os melhores resultados de incorporação foram utilizados nas sínteses dos catalisadores heterogeneizados, conforme esta ilustrada na Tabela 2. A nomenclatura utilizada para os xerogéis híbridos são **Ha** e **Ha'** são sintetizadas pela incorporação do ligante **a**, **Hb** e

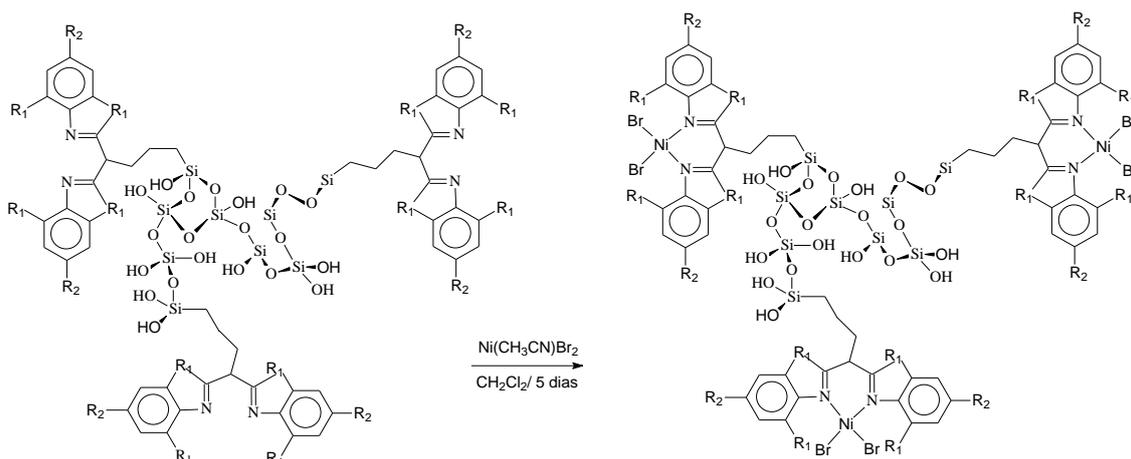
**Hb'** pelo ligante **b**, e **Hc** e **Hc'** pelo ligante **c**, onde as amostras nomeadas como **Ha'**, **Hb'** e **Hc'** são as réplicas das respectivas sínteses. Também se realizou a síntese sem a presença de conteúdo orgânico, que foi intitulada como **B**.

**Tabela 2:** Sínteses dos xerogéis.

Amostra	Tempo de refluxo(h)	TEOS (mmol)	Etanol (mL)	Água (mL)	Peso da amostra (g)
<b>B</b>	3	225	50	16	15,320
<b>Ha</b>	3	225	50	16	17,600
<b>Ha'</b>	3	225	50	16	15,150
<b>Hb</b>	4,5	225	50	16	14,990
<b>Hb'</b>	4,5	225	50	16	16,880
<b>Hc</b>	4,5	225	50	16	14,880
<b>Hc'</b>	4,5	225	50	16	17,340

#### iv. Incorporação do Níquel

Estes complexos serão usados como precursores catalíticos em reações de oligomerização de eteno em meio heterogêneo, e tem como base os xerogéis sintetizados anteriormente. Os xerogéis utilizados na síntese dos complexos de Ni-diimina/sílica foram ativados em um forno turbo molecular marca Sanchis sob alto vácuo. Durante a ativação, o xerogel foi deixado sob vácuo de aproximadamente  $10^{-2}$  mbar, e a uma temperatura de 80 °C por 24 horas. Este procedimento foi utilizado para a retirada de umidade residual da sílica híbrida. Em um Schlenk foi adicionado um equivalente de  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2$ , com relação à quantidade de ligante calculada por Análise Elementar de CHN, e 20 mL de diclorometano e então foi adicionada ao material híbrido ativado, que estava em suspensão em 20 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Esta suspensão permaneceu sob agitação por 5 dias a temperatura ambiente. Ao término da síntese, a suspensão foi filtrada em um filtro Schlenk e lavada com acetonitrila até que o solvente saísse límpido (aproximadamente quatro alíquotas de 30 mL). O sólido obtido foi seco a pressão reduzida e encaminhado para análise de FAAS. A Figura 28 ilustra a reação para incorporação no níquel na sílica híbrida.



**Figura 28:** Complexação de níquel no xerogel  $\beta$ -diimina/sílica.

Estes catalisadores heterogeneizados foram denominados da seguinte maneira:

**H1a:** para o complexo níquel- $\beta$ -diimina/sílica proveniente da amostra da sílica híbrida **Ha**.

**H1b:** para o complexo níquel- $\beta$ -diimina/sílica proveniente da amostra da sílica híbrida **Hb**.

**H1c:** para o complexo níquel- $\beta$ -diimina/sílica proveniente da amostra da sílica híbrida **Hc**.

**HB:** para a sílica sem matéria orgânica.

## 2.6 Testes catalíticos

Os testes catalíticos das reações homogêneas e heterogêneas seguem as mesmas condições. Todas as reações foram realizadas no mínimo em duplicata com o intuito de verificar a reprodutibilidade.

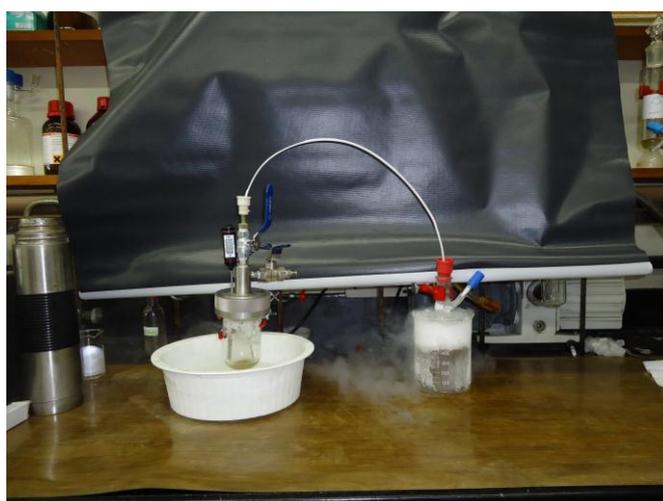
As reações de oligomerização do eteno foram realizadas em um reator PARR de aço inoxidável de 450 mL, Figura 29, agitação mecânica e controle de temperatura com alimentação contínua de eteno a pressão desejada. Foram utilizados 20  $\mu\text{mol}$  de precursor catalítico e 60 mL de tolueno a uma temperatura 10°C. O tolueno foi adicionado ao reator, sob atmosfera de argônio, seguido da adição do co-catalisador (EASC 10% em tolueno). O sistema foi purgado com eteno e a temperatura reacional foi ajustada e controlada por um banho termostático de circulação. A reação foi iniciada pela adição do precursor catalítico, com relação molar Al/Ni entre 30 e 1200, com ajuste

da pressão de eteno entre 5 e 15 atm. Após 30 minutos a reação foi parada, a mistura foi resfriada e analisada imediatamente por cromatografia gasosa.

As reações de reciclo foram realizadas em um reator de vidro de 100 mL com dupla camisa equipado com uma barra magnética e um termopar para monitorar a temperatura do meio reacional durante a reação, como está ilustrado na Figura 30, relação Al/Ni=200, 10°C, em 30 minutos de reação e pressão de eteno de 10 atm.



**Figura 29:** Reator em aço inox, modelo PARR, utilizado nas reações de oligomerização.



**Figura 30:** Sistema utilizado nas reações de reciclo com o reator de vidro.

## 2.7 Análise Cromatográfica dos Produtos

Foram identificados em todos os testes catalíticos produtos de oligomerização na faixa de C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>. Para a quantificação dos produtos, determinaram-se os fatores de resposta das olefinas de cada faixa como sendo a  $\alpha$ -olefina linear correspondente. As olefinas produzidas nas reações de oligomerização foram quantificadas com *iso* octano como padrão interno.

A imprecisão dos valores de frequência de rotação, TOF definido como mols de etenos convertido/ mol de precursor catalítico pelo tempo de reação (em h), foi de  $\pm 12\%$ , determinados por dois experimentos independentes em cada caso.

## 3. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Os materiais sintetizados neste trabalho foram caracterizados pelas técnicas descritas a seguir.

### 3.1 Análise Elementar de CHN

Esta análise foi realizada em um equipamento analisador elementar CHN Perkin Elmer M CHN/O, Modelo 2400. A margem de erro da técnica é de 0,4 %. A massa de amostra necessária para realização de cada análise foi de aproximadamente 2 mg.

### 3.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Na realização desta análise utilizou-se um espectrofotômetro Varian, modelo 640-IR. Na realização das análises dos complexos homogêneos utilizou-se um acessório para ATR e os espectros de reflexão no infravermelho médio foram obtidos no intervalo de 4000-500 cm<sup>-1</sup>. Na análise dos materiais híbridos foram obtidos espectros de absorção (FT-IR) através de pastilhas auto-suportadas de 40-50 mg de amostra e os resultados foram obtidos com resolução de 4 cm<sup>-1</sup>, acumulação de 32 varreduras, num intervalo de comprimento de onda de 4000-400 cm<sup>-1</sup>.

### 3.3 Espectroscopia Eletrônica na Região do Ultravioleta/Visível

Os espectros eletrônicos UV-Vis qualitativos dos materiais híbridos foram registrados por refletância difusa na região entre 200 e 800 nm, acondicionando 40-50 mg de amostra (previamente macerada) em um porta-amostra circular de nylon com janela de quartzo, utilizando um espectrofotômetro da marca Varian, modelo Carry 100 equipado com detector fotomultiplicador e acessório para Refletância Difusa.

### 3.4 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

Foram preparadas amostras (20 mg) dos diferentes ligantes  $\beta$ -diimina em um tubo para RMN de 5 mm de diâmetro e solubilizadas em clorofórmio deuterado (CDCl<sub>3</sub>). Os espectros foram obtidos em um espectrômetro de RMN Varian Inova operando na faixa de 400 MHz.

### 3.5 Análise Termogravimétrica

As análises dos materiais híbridos e dos diferentes ligantes  $\beta$ -diimina foram realizadas num equipamento TGA Q50 V6.4 Build 193, fabricado pela TA Instruments. Sob atmosfera inerte de nitrogênio, sendo que as amostras foram submetidas a uma faixa de temperatura de 20-800°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min.

### 3.6 Microscopia Eletrônica de Varredura

Esta análise foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura JEOL/EO, modelo JSM 6060, localizado no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS (CME), com tensão de 20 kV e ampliações de 2.000, 5.000 e 10.000 vezes. Cada amostra foi fixada numa fita dupla face presente na base superior de um cilindro de alumínio denominado *stub*. Por não ser condutor o material híbrido foi analisado recoberto por uma fina camada de ouro por eletro-vaporização, através do processo de metalização.

### 3.7 Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

As análises foram desenvolvidas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM 5800F, acoplado a um detector de energia dispersiva de raios-X (EDS) com uma tensão de aceleração de 10 kV. Cada amostra foi fixada numa fita dupla face presente na base superior de um cilindro de alumínio denominado *stub*. As amostras foram recobertas por uma fina camada de carbono através do processo de metalização, antes de serem analisadas.

### 3.8 Isotermas de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio

A determinação experimental das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram obtidas na temperatura de ebulição do nitrogênio líquido, após tratamento prévio das amostras (300 mg) de materiais híbridos por 3 horas a 80°C, sob vácuo. Utilizou-se um equipamento Micrometrics TriStar II 3020.

### 3.9 Difração de Raios X

Nesta análise foi utilizado um equipamento DIFRAKTOMETER, modelo D5000 da Siemens, utilizando filtro de Ni e radiação Cu – K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ). As análises foram realizadas no Instituto de Física da UFRGS.

### 3.10 Análise de Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização por Chama (FAAS)

As determinações quantitativas de níquel nos complexos de níquel- $\beta$ -diimina/sílica, foram realizadas por espectrometria de absorção atômica com atomização por chama, conforme a norma técnica ASTM D3682-01. As análises foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica Perkin Elmer A. Analyst 200, utilizando uma lâmpada de cátodo oco de níquel ( $\lambda = 232 \text{ nm}$ ) com chama de acetileno (10:2,5 L/min). A etapa da digestão tornou-se necessária uma vez que a técnica detecta apenas o níquel dissolvido, fazendo com que o níquel adsorvido nos suportes precisasse ser extraído. As amostras (15 mg do complexo heterogeneizados) foram tratadas

utilizando-se 2 mL de HCl, 6 mL de HNO<sub>3</sub>, 5 mL de HF, adicionadas em autoclaves de teflon e, posteriormente, as mesmas digeridas utilizando-se um digestor durante 24h a 150°C. Após o resfriamento das amostras, procedeu-se a diluição a 50 mL.

### **3.11 Cromatografia Gasosa**

O cromatógrafo utilizado foi um modelo Varian Star 3400 CX, equipado com detector de ionização em chama e coluna Petrocol DH com resina de metilsilano de 100 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno. As condições operacionais foram: gás de arraste: hidrogênio; temperatura do injetor: 250 °C, do detector: 250 °C; temperatura inicial e final do forno: 36 °C e 250 °C, respectivamente, rampa de aquecimento de 5 °C.min<sup>-1</sup> e atenuação 8. Dados quantitativos foram obtidos através da adição de isoctano como padrão interno.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

O estudo de catalisadores de níquel, aplicado para reações de oligomerização em meio homogêneos e heterogeneizados, foi realizado em duas etapas. Em um primeiro momento estudou-se o desempenho dos catalisadores homogêneos de níquel-β-diimina, para as reações de oligomerização. Nesse estudo avaliaram-se os desempenhos dos catalisadores com diferentes substituintes, frente a diferentes pressões de eteno e diferentes relações Al/Ni.

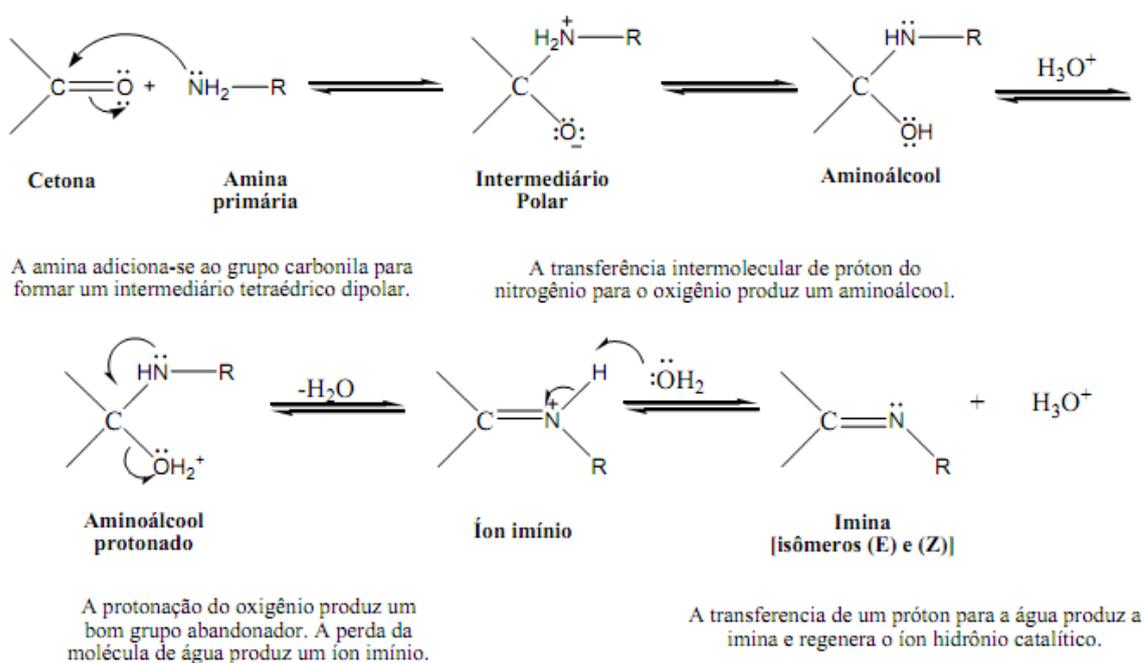
Na segunda etapa estudaram-se os complexos de níquel-β-diimina/sílica para a reação de oligomerização do eteno em meio heterogêneo. Neste estudo buscou-se avaliar o desempenho dos catalisadores, a fim de comparar os resultados com o desempenho dos catalisadores análogos homogêneos e a possibilidade de reutilização em reações de reciclo. Para as reações em meio heterogêneo avaliaram-se os desempenhos frente a diferentes relações Al/Ni.

## 4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES

### 4.1.1 Mecanismo de formação de imina

Os ligantes **a** a **c** foram sintetizados via adição nucleofílica da correspondente anilina à 2,4-pentanodiona em meio ácido.

A equação geral para formação de uma imina a partir de uma amina primária e uma cetona é mostrada na Figura 31. A formação de imina é catalisada por ácido, e o produto pode se formar como uma mistura de isômeros (E) e (Z).



**Figura 31:** Mecanismo de formação de imina<sup>97</sup>.

### 4.1.2 Caracterização dos Ligantes

Os ligantes  $\beta$ -diimina foram caracterizados por análise elementar de CHN, Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN  $^1\text{H}$ ), espectroscopia no infravermelho (IV), Ultravioleta-Visível e análise termogravimétrica (TGA).

#### 4.1.2.1 Análise Elementar

Os ligantes **a** à **c** foram caracterizados por análise elementar de CHN, para obter as percentagens mássicas de carbono, hidrogênio e nitrogênio e com isso comparar com os valores teóricos para cada estrutura esperada. Na Tabela 3 estão apresentados os valores teóricos e experimentais para os ligantes.

**Tabela 3:** Análise elementar de CHN para os ligantes **a** à **c**.

Ligante	Elemento	Teórico(%)	Experimental(%)
<b>C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub></b> <b>a</b>	C	81,56	81,11
	H	7,25	7,29
	N	11,19	11,05
<b>C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub></b> <b>b</b>	C	82,31	81,88
	H	8,55	8,82
	N	9,14	9,17
<b>C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub></b> <b>c</b>	C	82,59	82,68
	H	9,04	9,40
	N	8,37	8,37

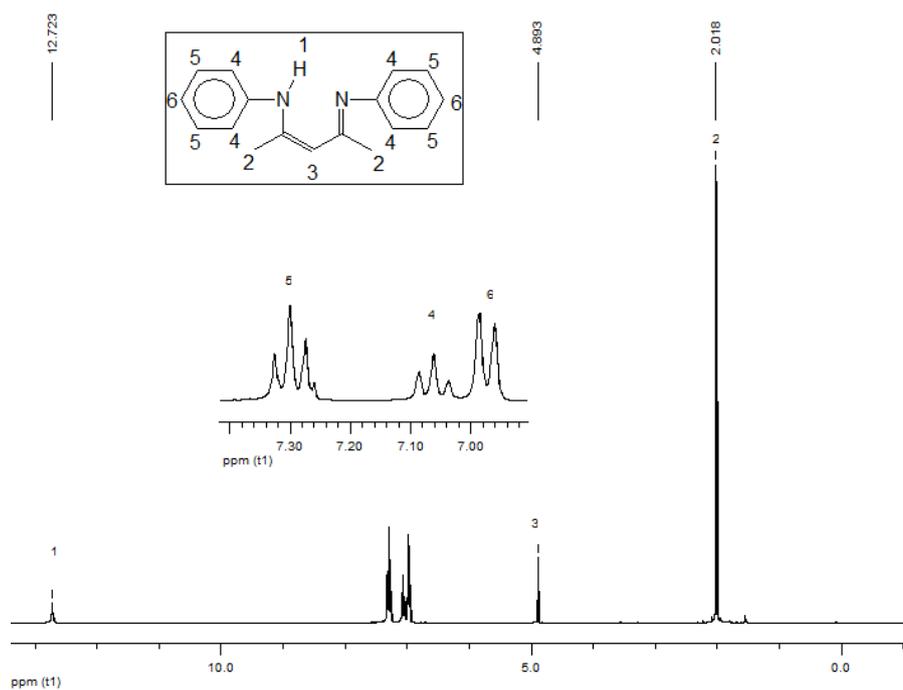
Através dos dados descritos na Tabela 3, observa-se que as porcentagens obtidas na análise elementar de CHN estão em concordância com os valores calculados para as estruturas de cada ligante, indicando que os mesmos foram sintetizados.

#### 4.1.2.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H

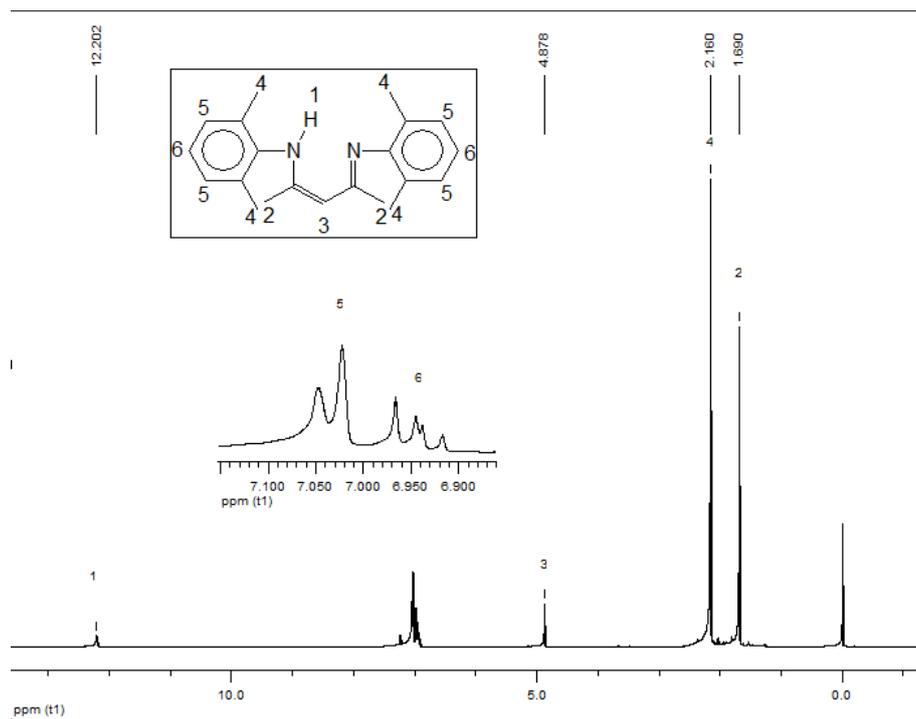
Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio dos ligantes são apresentados nas Figuras 32 (**a**), 33 (**b**), 34 e (**c**). Esta técnica de caracterização nos fornece informações do número e tipo de hidrogênio, sendo que através do deslocamento químico ( $\delta$ ) e da integração obtida para cada sinal dos espectros pode-se confirmar as estruturas dos ligantes. Na Tabela 4 são apresentados estes valores atribuídos aos hidrogênios numerados nas estruturas de cada ligante.

**Tabela 4:** Dados dos espectros de RMN  $^1\text{H}$  para os ligantes **a** a **c**.

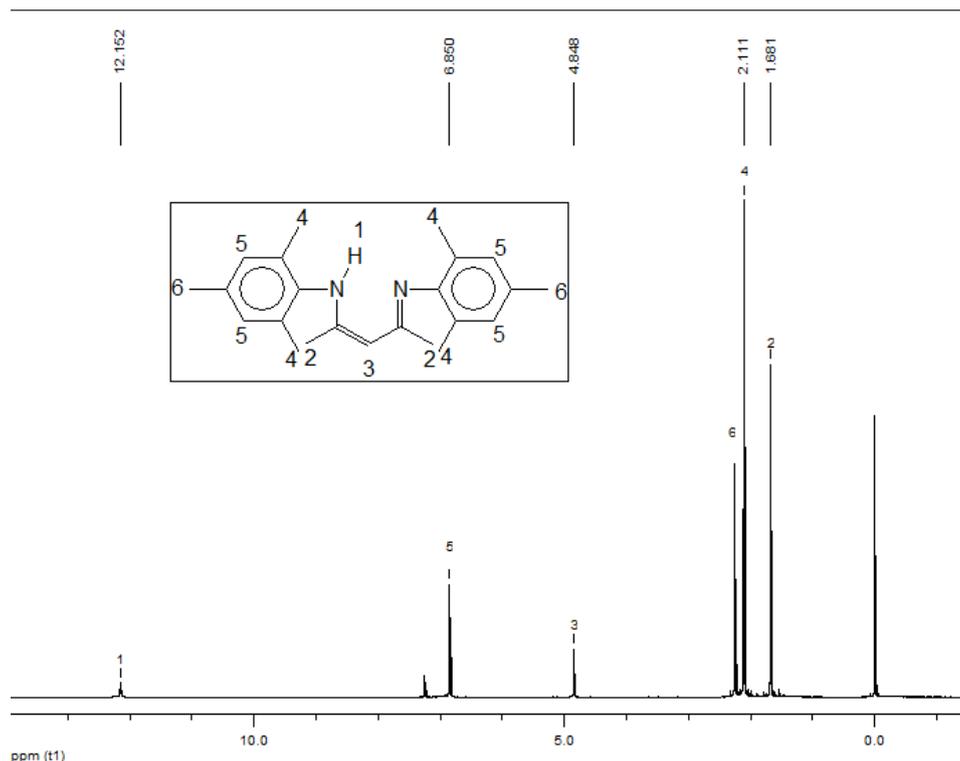
Ligante	Atribuições	$\delta(\text{ppm})$	Constante de Acoplamento (J Hz)	Literatura <sup>955</sup>
<b>a</b>	s, 1H, N-H	12,72		12,12
	t, 4H, <i>m</i> -ArH	7,30	7.8	
	t, 2H, <i>p</i> -ArH	7,06	7.5	
	d, 4H, <i>o</i> -ArH	6,97	7.8	7,12
	s, 1H, $\beta$ -CH	4,89		4,84
	s, 6H, $\alpha$ -CH <sub>3</sub>	2,02		1,72
<b>b</b>	s, 1H, N-H	12,20		12,12
	m, 6H, <i>m</i> -ArH	7,03		
	m, 6H, <i>p</i> -ArH	6,94		
	s, 1H, $\beta$ -CH	4,88		4,84
	12H, s, <i>o</i> -CH <sub>3</sub> Ar	2,16		2,31
	s, 6H, $\alpha$ -CH <sub>3</sub>	1,69		1,72
<b>c</b>	s, 1H, N-H	12,15		12,12
	s, 4H, <i>m</i> -ArH	6,85		
	s, 1H, $\beta$ -CH	4,85		4,84
	6H, s, <i>p</i> -CH <sub>3</sub> Ar	2,25		
	s, 12H, <i>o</i> -CH <sub>3</sub> Ar	2,11		2,31
	s, 6H, $\alpha$ -CH <sub>3</sub>	1,68		1,72



**Figura 32:** Espectro de ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$ , do ligante **a** (2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno).

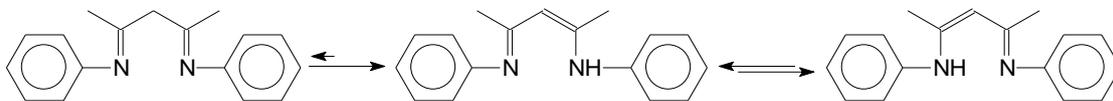


**Figura 33:** Espectro de ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$ , do ligante **b** (2-(2,6-dimetilfenil)amino-4-(2,6-dimetilfenil)imino-2-penteno).



**Figura 34:** Espectro de ressonância magnética nuclear de  $^1\text{H}$ , do ligante **C** (2-(2,4,6-trimetilfenil)amino-4-(2,4,6-trimetil fenil)imino-2-penteno).

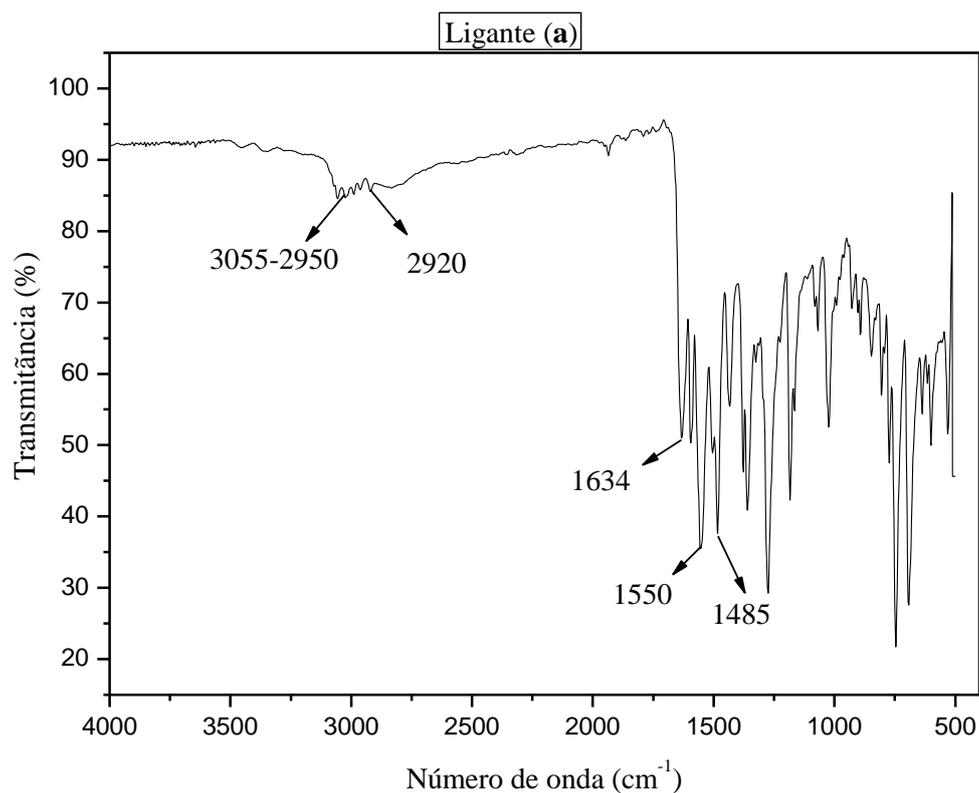
Com base nestes resultados podemos observar que os ligantes se encontram na estrutura proposta na sua forma pura. A presença do sinal em 12,71 ppm para o ligante **a**, 12,20 ppm para o ligante **b** e 12,17 ppm para o ligante **c**, atribuídos aos átomos de hidrogênio ligados aos átomos de nitrogênios em cada espectro, indica que os ligantes se encontram na forma isomérica conformacional enamina, geradas por tautomerismo imino-enamina<sup>98</sup> como mostra a Figura 35.



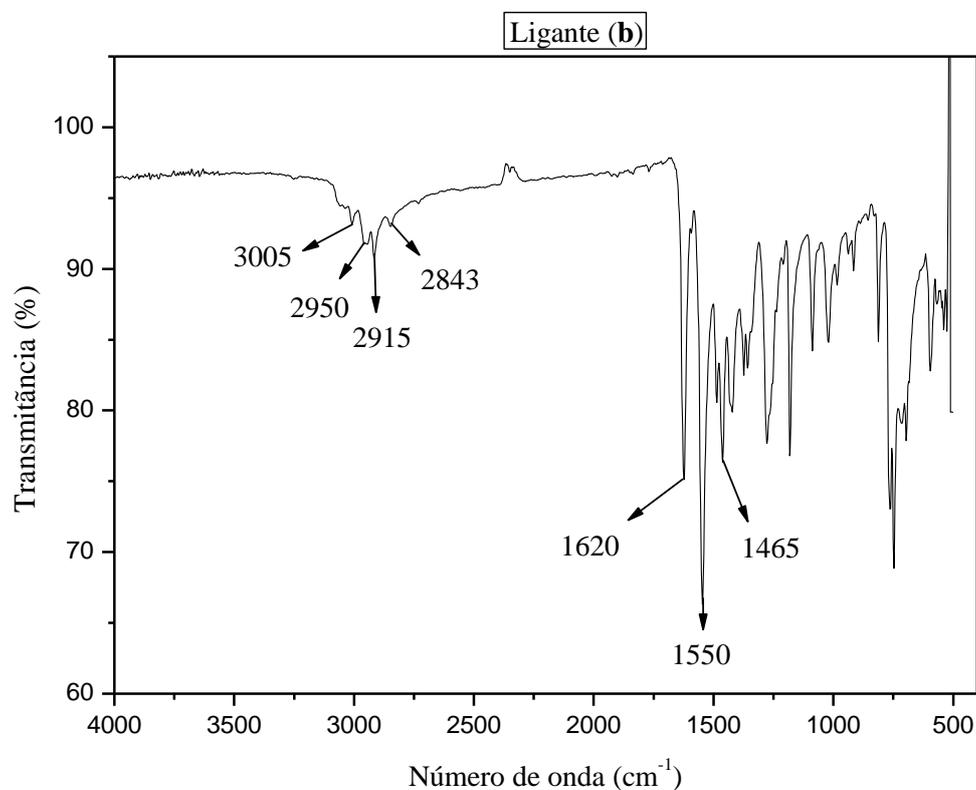
**Figura 35:** Isomerismo imino-enamina apresentados pelos ligantes  $\beta$ -diimina.

#### 4.1.2.3 Espectroscopia de Infravermelho

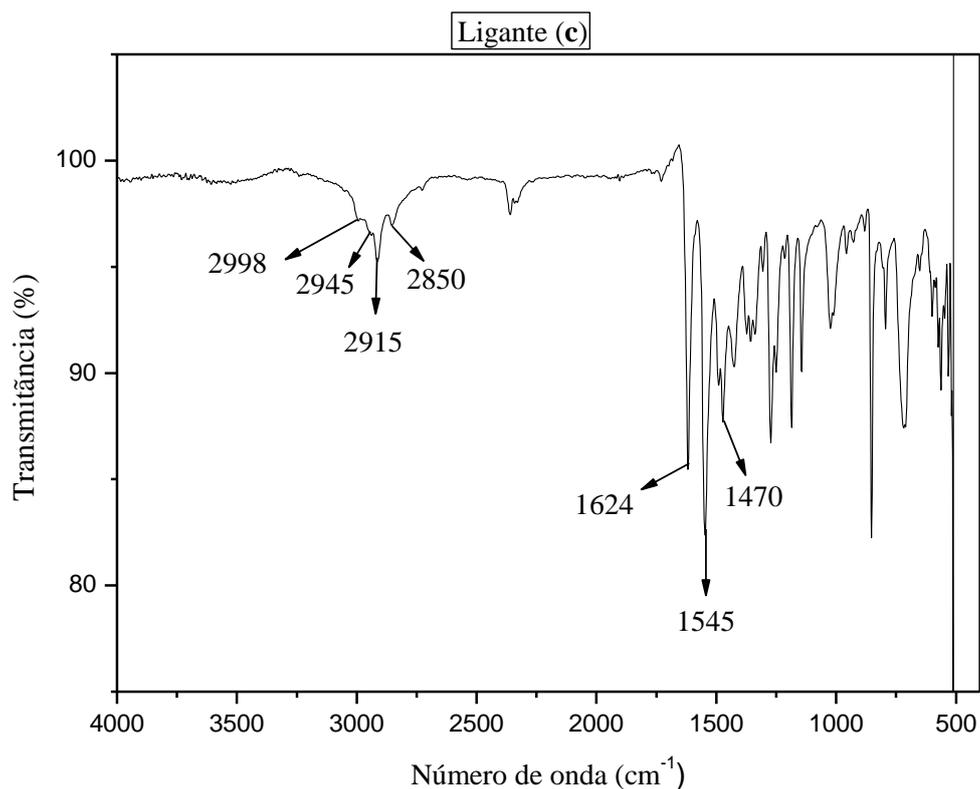
Os ligantes foram analisados por espectroscopia vibracional no infravermelho, para determinar os grupos funcionais que compõe a molécula. Os espectros dos ligantes estão mostrados na Figura 36 (**a**), Figura 37 (**b**) e Figura 38 (**c**).



**Figura 36:** Espectro de infravermelho do ligante (a).



**Figura 37:** Espectro de infravermelho do ligante (b).



**Figura 38:** Espectro de infravermelho do ligante (c).

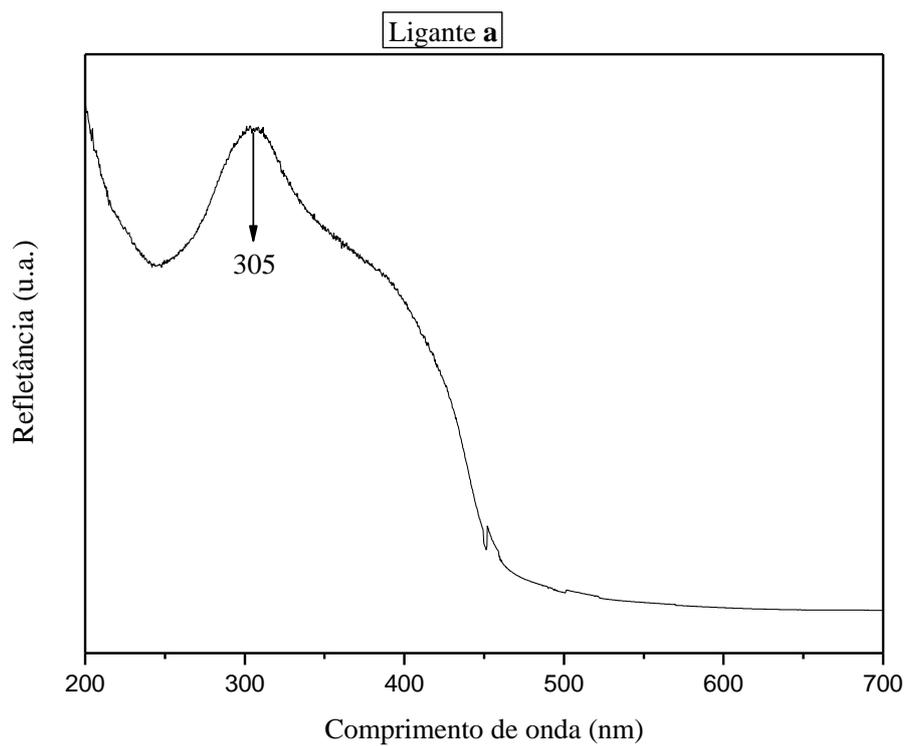
Os espectros foram obtidos utilizando um suporte para ATR. Os valores das bandas de energia dos espectros de infravermelho para os ligantes são apresentados na Tabela 5, onde podemos observar a presença das bandas referente as ligações C=N, C=C e N-H, para todos os ligantes.

**Tabela 5:** Valores das bandas dos espectros de infravermelho dos ligantes **a** a **c**.

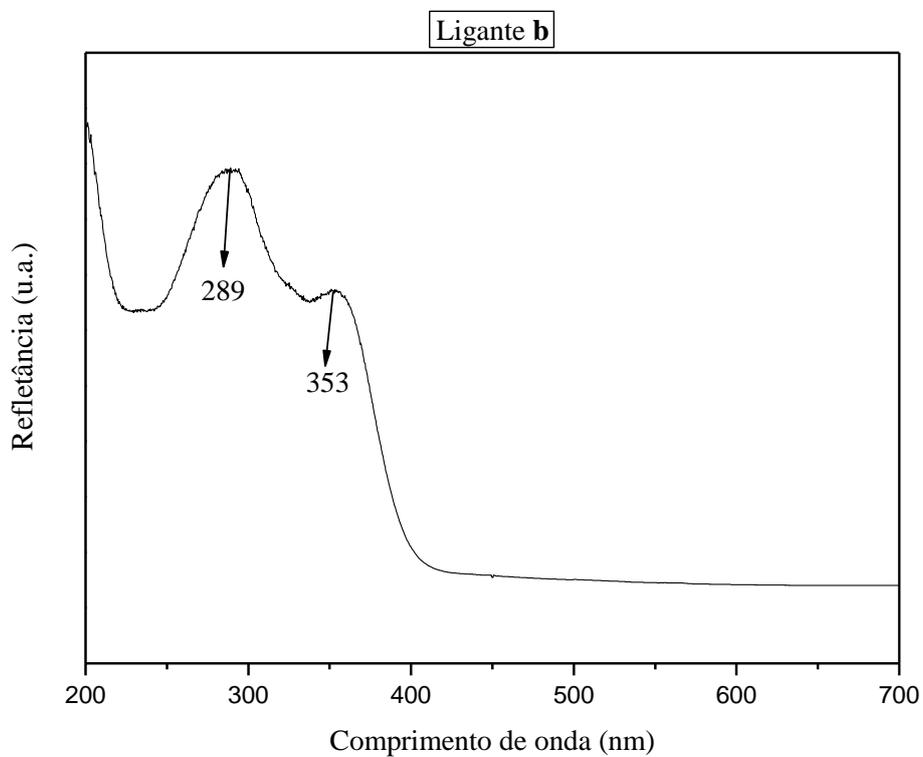
Ligante	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Grupo Funcional
<b>a</b>	3055-2950	Estiramento axial de C-H de aromáticos
	2920	Estiramento axial de C-H de metilas
	1634	Estiramento axial de C=N
	1550	Deformação angular simétrica de C=C
	1485	Deformação angular simétrica de N-H
<b>b</b>	3005 e 2950	Estiramento axial de C-H de aromáticos
	2915 e 2843	Estiramento axial de C-H de metilas
	1620	Estiramento axial de C=N
	1550	Deformação angular simétrica de C=C
	1465	Deformação angular simétrica de N-H
<b>c</b>	2998 e 2945	Estiramento axial de C-H de aromáticos
	2915 e 2850	Estiramento axial de C-H de metilas
	1624	Estiramento axial de C=N
	1545	Deformação angular simétrica de C=C
	1470	Deformação angular simétrica de N-H

#### 4.1.2.4 Espectroscopia Eletrônica na Região do Ultravioleta/Visível

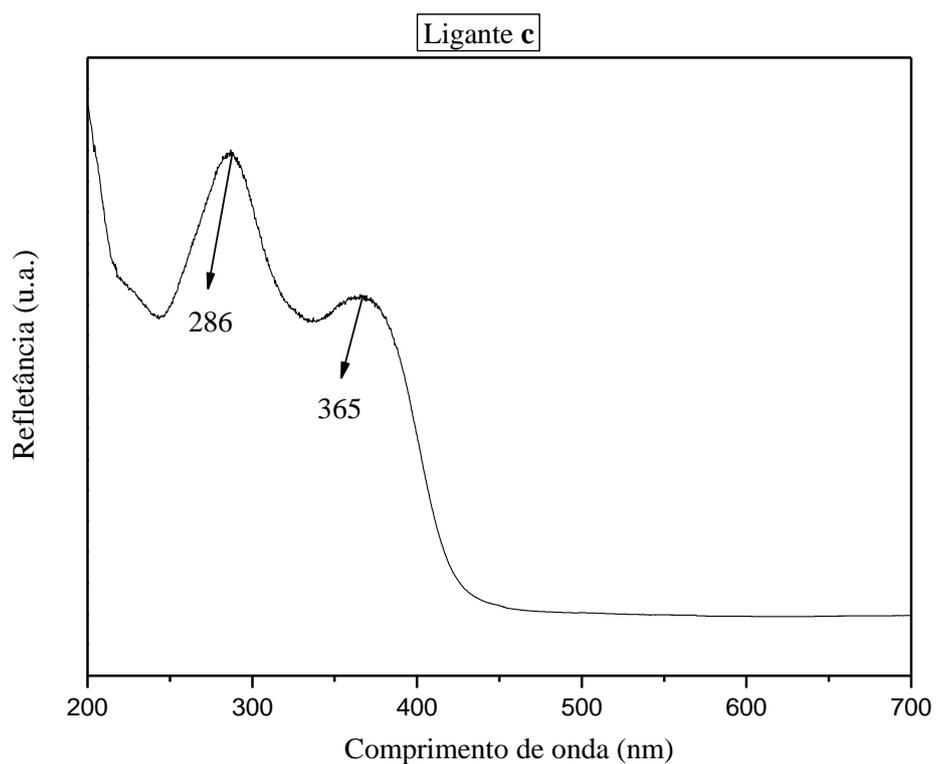
Os espectros na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) dos ligantes estão representados nas Figuras 39 ligante **a**, Figura 40 ligante **b** e Figura 41 ligante **c**. Através desta análise podemos determinar as transições eletrônicas resultantes da excitação dos elétrons da ligação dos grupos funcionais presentes nas moléculas pela absorção da radiação ultravioleta-visível. Podemos observar para o ligante **a** uma banda em 305 nm e um ombro em aproximadamente 380 nm, para os ligantes **b** e **c** observamos a presença de duas bandas em 289 e 353 nm e 286 e 365 nm, respectivamente. Estas bandas são atribuídas a transições intramoleculares  $\pi$ - $\pi^*$ <sup>99</sup>. Neste caso um elétron de um orbital  $\pi$  (ligante) é excitado  $\pi^*$  (antiligante) correspondente à absorção da radiação.



**Figura 39:** Espectro eletrônico na região do Uv-Vis do ligante **a**.



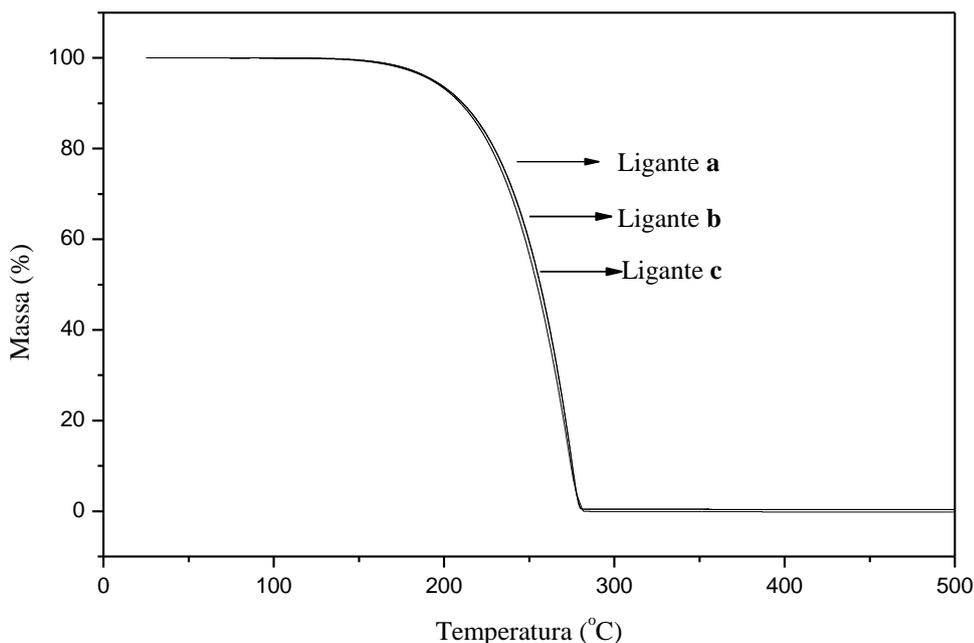
**Figura 40:** Espectro eletrônico na região do Uv-Vis do ligante **b**.



**Figura 41:** Espectro eletrônico na região do Uv-Vis do ligante c.

#### 4.1.2.5 Análise Termogravimétrica

Realizou-se esta análise termogravimétrica com intuito de avaliar as propriedades térmicas dos ligantes, e comparar os resultados quando presente no material híbrido. Através da decomposição dos produtos gerados pelo aquecimento, é possível calcular a perda de massa de uma amostra.



**Figura 42:** Termogramas dos ligantes a à c.

Através dos termogramas obtidos Figura 42, podemos observar que os três ligantes apresentam o mesmo comportamento térmico onde a temperatura de decomposição está entre 130 e 270 °C com a derivada da decomposição em 260°C.

## 4.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS

### 4.2.1 Síntese dos Complexos de Níquel

Os complexos homogêneos de níquel foram sintetizados pela coordenação dos ligantes ao centro metálico do metal, neste caso níquel. Os ligantes são doadores de 6 elétrons, sendo dois do tipo L doadores de dois elétrons, neste caso os átomos de nitrogênio e dois do tipo X doadores de 1 elétron, neste caso o átomo de Br. Os complexos de níquel sintetizados são bidentados do tipo N<sup>2</sup>N, paramagnéticos<sup>988</sup> e apresentam estrutura tetraédrica.

### 4.2.2 Caracterização dos Complexos de Níquel

Os complexos de níquel-β-diimina foram caracterizados por análise elementar de CHN, e espectroscopia de infravermelho.

#### 4.2.2.1 Análise Elementar

Os Complexos **1a** à **1c** foram caracterizados por análise elementar de CHN, para obter as porcentagens mássicas de carbono, hidrogênio e nitrogênio e com isso comparar com os valores teóricos para cada estrutura esperada. Na Tabela 6 estão apresentados os valores teóricos e experimentais para os complexos.

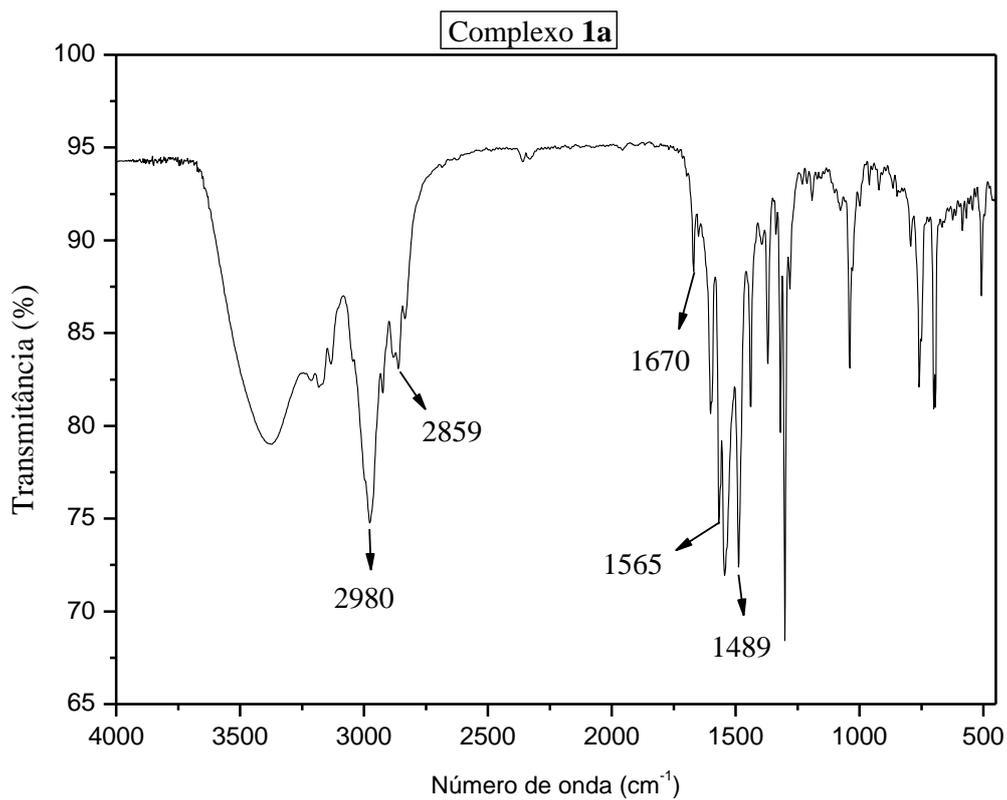
**Tabela 6:** Análise elementar de CHN dos complexos **1a** à **1c**.

Complexo	Elemento	Teórico(%)	Experimental(%)
<b>C<sub>17</sub>H<sub>18</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Ni</b> <b>1a</b>	C	43,55	45,30
	H	3,87	3,98
	N	5,98	5,90
<b>C<sub>21</sub>H<sub>26</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Ni</b> <b>1b</b>	C	48,05	48,05
	H	4,99	5,05
	N	5,34	5,27
<b>C<sub>23</sub>H<sub>30</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Ni</b> <b>1c</b>	C	49,96	50,36
	H	5,47	5,52
	N	5,07	5,12

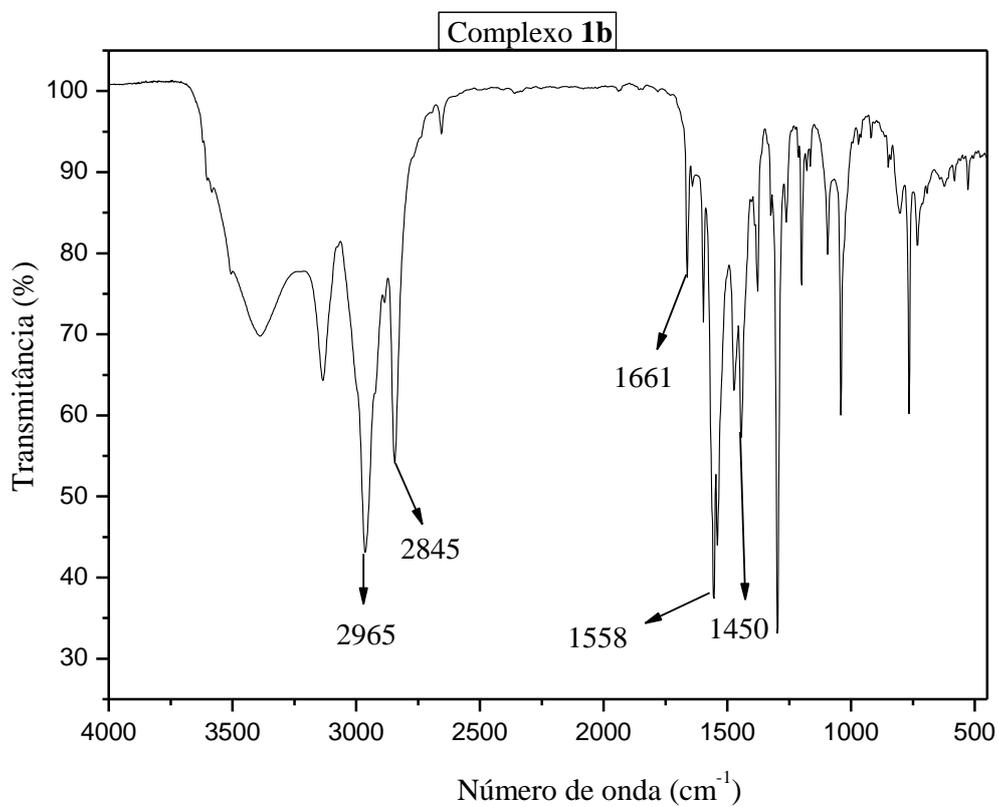
As porcentagens obtidas experimentalmente estão em concordância com as estruturas propostas para os ligantes **1b** e **1c**. Já o complexo **1a**, os valores experimentais para a porcentagem de carbono não estão compatíveis com a estrutura proposta possivelmente pela presença de ligante não complexado ao metal.

#### 4.2.2.2 Espectroscopia de Infravermelho

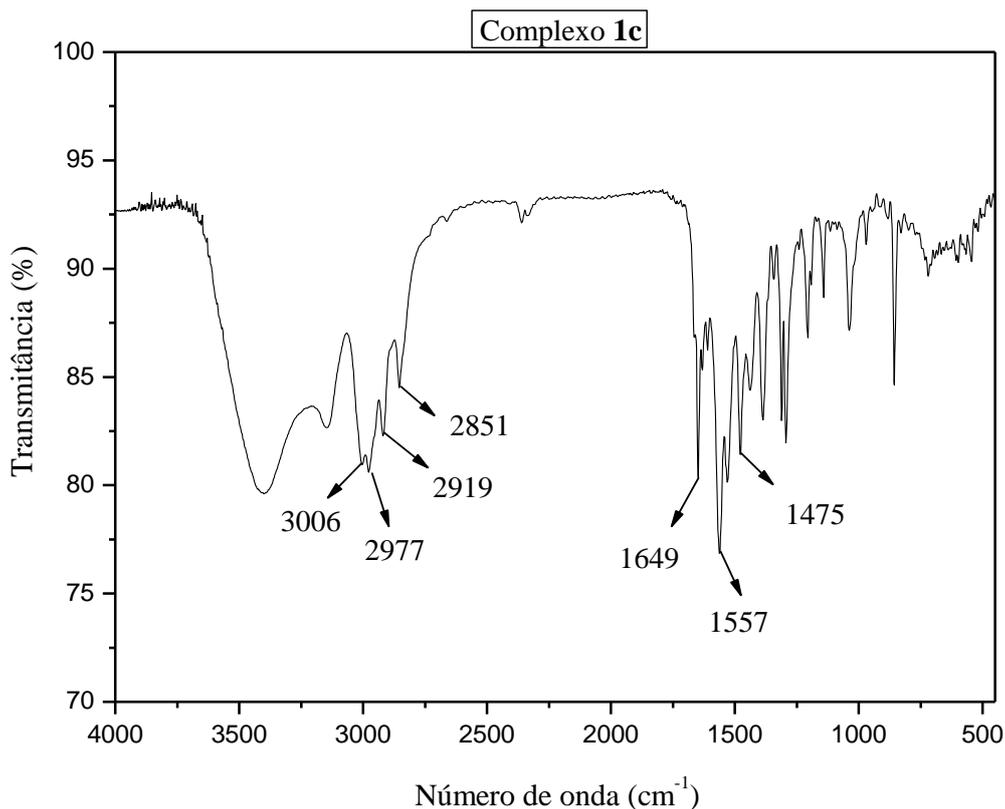
Os complexos **1a** à **1c** foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho, para determinar os grupos funcionais presentes nos complexos, a fim de comparar os resultados com os espectros dos ligantes, como podemos observar nas Figuras 43 **1a**, Figura 44 **1b** e Figura 45 **1c**.



**Figura 43:** Espectro de infravermelho do complexo **1a**.



**Figura 44:** Espectro de infravermelho do complexo **1b**.



**Figura 45:** Espectro de infravermelho do complexo **1c**.

Os espectros de infravermelho dos ligantes **a**, **b** e **c** apresentam uma intensa banda referente a ligação C=N em 1634, 1620 e 1619 cm<sup>-1</sup> respectivamente. Para os complexos é observado um deslocamento da banda referente a ligação C=N para 1670 cm<sup>-1</sup> no complexo **1a**, C=N 1661 cm<sup>-1</sup> no complexo **1b** e C=N 1649 cm<sup>-1</sup> no complexo **1c**. Geralmente espera-se um enfraquecimento da ligação C=N, por coordenar um centro metálico ao ligante acarretando na diminuição da frequência da banda da ligação. Em comparação com as frequências das bandas C=N dos ligantes, observa-se um deslocamento para valores de frequências maiores quando comparados com os respectivos complexos. Isto indica uma mudança da estrutura conjugada do ligante para uma estrutura não conjugada do ligante quando coordenado ao metal, revelando uma síntese bem sucedida dos complexos Ni-β-diimina, como esperado.

## 4.3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS HÍBRIDOS

### 4.3.1 Síntese dos Xerogéis Híbridos $\beta$ -diimina/sílica

As sínteses dos materiais híbridos foram realizadas através do método sol-gel, sendo necessária a utilização de três etapas para obtenção dos materiais, como está descrito na seção 2.5.1.

#### I. Ativação do Ligante: Síntese do Sal Sódico

A escolha da utilização do NaH nesta etapa da síntese dos materiais híbridos é para desprotonação e formação do sal sódico, como mostra a Figura 25 seção 2.5.1.i, como descrito por Pavan et al.<sup>100</sup>.

#### II. Síntese do Precursor Orgânico $\beta$ -diiminasil

Nesta etapa da síntese dos materiais híbridos, o sal sódico reage com 3-cloropropiltrimetoxisilano (CPTMS) sob refluxo, para formar o precursor orgânico diiminasil, através de uma reação de substituição nucleofílica bimolecular  $SN_2$ , em tolueno e THF, conforme ilustra a Figura 26, na seção 2.5.1.ii. Uma explicação para esta evidência é a relação entre o grupo de partida e o princípio de Ácidos e Bases Duros e Moles (HSAB)<sup>101</sup>. Dentre os dois sítios nucleofílicos disponíveis do ligante, o nitrogênio é o mais duro. As reações  $SN_2$  procedem melhor quando o grupo de saída e o nucleófilo são ambos duros ou ambos moles<sup>102</sup>. Conseqüentemente, o 3-cloropropiltrimetoxisilano cujo grupo de saída é o íon cloreto, que é um ácido mole, reage preferencialmente com o carbono- $\beta$ , que é um sítio nucleofílico mais mole que o nitrogênio. Além disso, o produto da alquilação no carbono- $\beta$  é mais estável do que o da alquilação no nitrogênio, uma vez que o somatório das energias das ligações C=N e C-C é maior do que o das energias das ligações C=C e C-N<sup>103</sup>.

### III. Policondensação do Precursor Orgânico

Nesta etapa, o precursor orgânico  $\beta$ -diiminasil foi hidrolisado na presença de TEOS para obtenção dos materiais híbridos  $\beta$ -diimina/sílica, conforme mostra a Figura 27, seção 2.5.1.iii. A utilização de um catalisador nucleofílico (HF) acelerou o método sol-gel, e já nas primeiras horas a solução tornou-se viscosa. O mecanismo de hidrólise catalisada por nucleófilos é apresentado na seção 2.3.1.2. A presença de TEOS deu início a gelificação pelas reações de condensação ácida, como é ilustrado na Figura 15, seção 2.3.1.5. As espécies silanóis protonadas reagem com as espécies silanóis desprotonadas e dá início a formação de cadeias, formando um polímero linear entrelaçado caracterizando a transição sol-gel, como é ilustrado na Figura 27, seção 2.5.1 iii. O pH do meio reacional resultante foi entre 2 e 4.

Na etapa de secagem, o gel formado é lavado com diversos solventes para remover a matéria orgânica que não se ligou covalentemente ao xerogel e proporcionar uma secagem mais rápida do material em estufa.

#### 4.3.2 Caracterização do Xerogel Híbrido $\beta$ -diimina/sílica

Os xerogéis  $\beta$ -diimina/sílica foram caracterizados por análise elementar de CHN, espectroscopia de infravermelho, espectroscopia no ultravioleta-visível, análise termogravimétrica, análise de adsorção e dessorção de nitrogênio, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

##### 4.3.2.1 Análise Elementar

Os xerogéis híbridos  $\beta$ -diimina/sílica foram caracterizados por análise elementar de CHN, para determinar a presença da fase orgânica na matriz de silício. Todas as sínteses foram realizadas em duplicata e os cálculos de incorporação dos ligantes são apresentados na Tabela 7, juntamente com a relação Si:ligante.

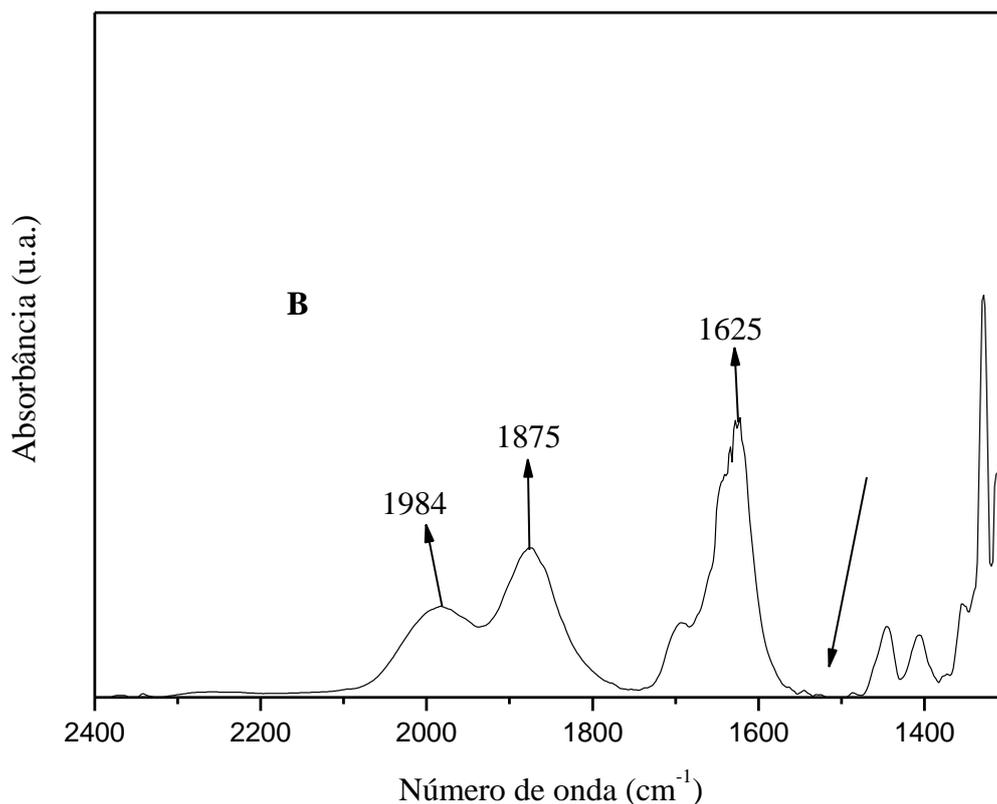
**Tabela 7:** Resultados da análise elementar de CHN, para os xerogéis híbridos  $\beta$ -diimina/sílica.

<b>Amostra</b>	<b>Massa (g)</b>	<b>C (%)</b>	<b>H (%)</b>	<b>N (%)</b>	<b>Conteúdo orgânico (mmol/g)</b>	<b>Incorporação (%)</b>	<b>Relação Si:ligante</b>
<b>Ha</b>	17,620	3,34	1,30	0,36	0,128	36,4	120
<b>Ha'</b>	15,150	3,67	1,34	0,37	0,131	32,1	122
<b>Hb</b>	14,990	4,92	1,38	0,44	0,150	39,4	100
<b>Hb'</b>	16,880	5,31	0,69	0,38	0,135	37,2	90
<b>Hc</b>	14,880	5,96	1,42	0,24	0,080	20,3	180
<b>Hc'</b>	17,350	4,38	0,47	0,24	0,085	23,8	180
<b>B</b>	15,320	2,92	0,60	0,0	--	--	--

Todas as sínteses foram realizadas utilizando o mesmo procedimento experimental. A incorporação dos ligantes foi calculada através do percentual de nitrogênio obtido pela análise elementar de CHN. Observa-se através dos dados da Tabela 7 que baixos valores de incorporação foram alcançados, onde as amostras com melhores resultados foram as **Hb** e **Hb'**. Foi calculada também, a relação Si:ligante, com o intuito de prever a distância entre os átomos de níquel ou quantos átomos de silício se encontram para cada molécula de ligante. A amostra **B**, sintetizada sem a presença de matéria orgânica, apresentou porcentagens de C e H, provenientes dos grupos propil e metóxi do alcoxissilano (CPTMS) e do grupo etóxi do organosilicato (TEOS).

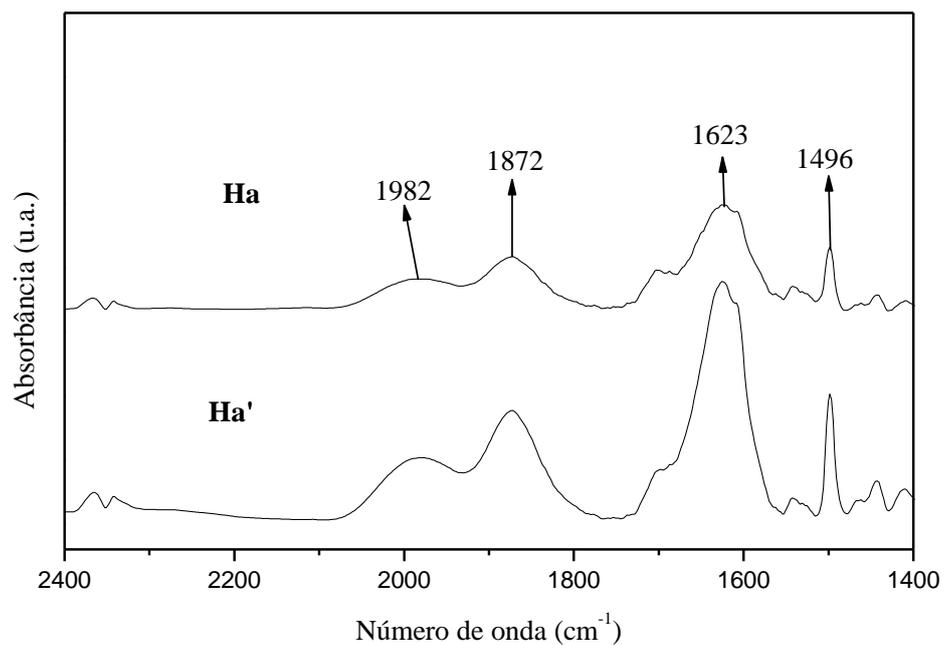
#### 4.3.2.2 Espectroscopia de Infravermelho

O espectro de infravermelho da sílica híbrida sem matéria orgânica incorporada está apresentada na Figura 46. O espectro da amostra **B** (sintetizada sem a presença de ligante) apresenta bandas características de sílica. As bandas em 1984 e 1875  $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídas aos *overtones* da sílica e a banda em 1625  $\text{cm}^{-1}$  à deformação H-O-H, originária de água adsorvida na sílica. Observa-se que na região de 1500  $\text{cm}^{-1}$  não há presença de bandas.

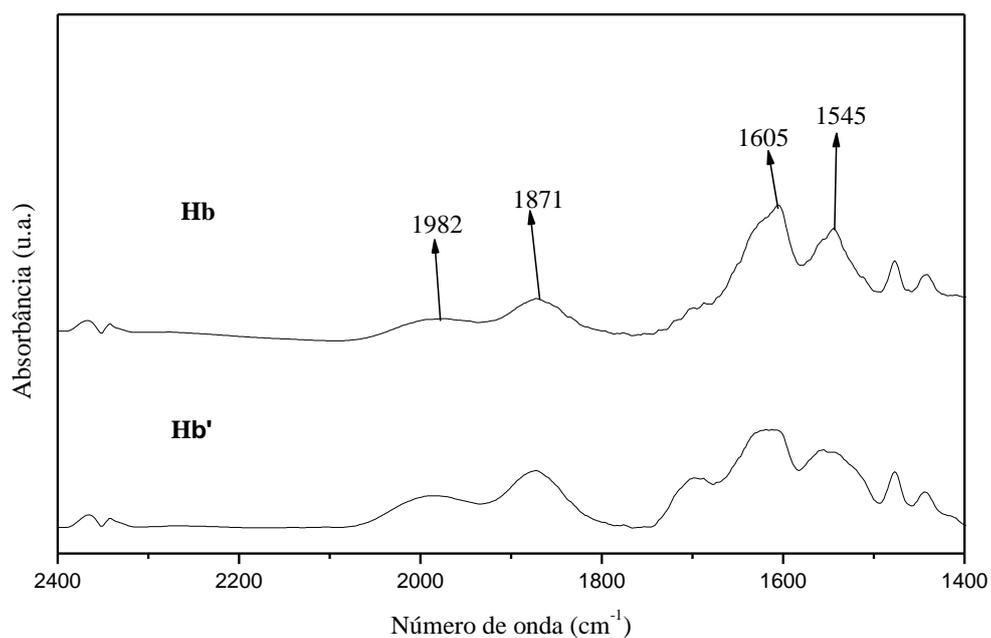


**Figura 46:** Espectro de infravermelho da sílica **B**.

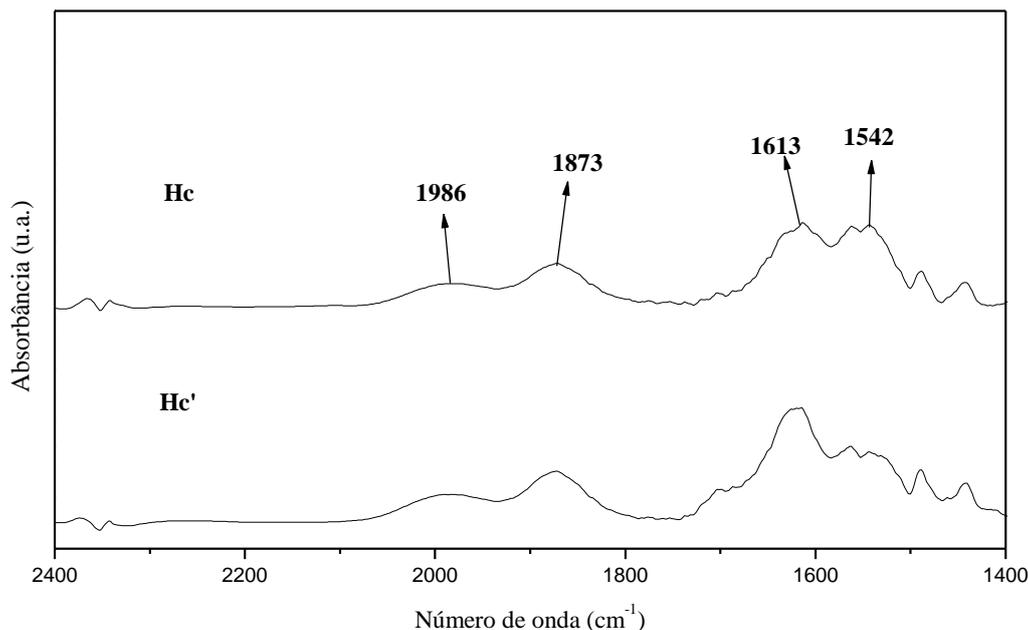
Efetivamente os espectros das amostras **Ha** na Figura 47, **Hb** na Figura 48 e **Hc** na Figura 49, que contém ligante, apresentam uma banda adicional em  $1496\text{ cm}^{-1}$  no material **Ha**,  $1545\text{ cm}^{-1}$  no **Hb** e  $1542\text{ cm}^{-1}$  no **Hc**, referente ao grupamento N-H do respectivos ligantes. A banda referente ao estiramento da ligação C=N do ligante está sobreposta à banda de deformação H-O-H em  $1623\text{ cm}^{-1}$  para o **Ha**,  $1605\text{ cm}^{-1}$  para o **Hb** e  $1613\text{ cm}^{-1}$  para o **Hc**.



**Figura 47:** Espectro de infravermelho dos xerogéis híbridos  $\beta$ -diimina/sílica **Ha** e **Ha'**.



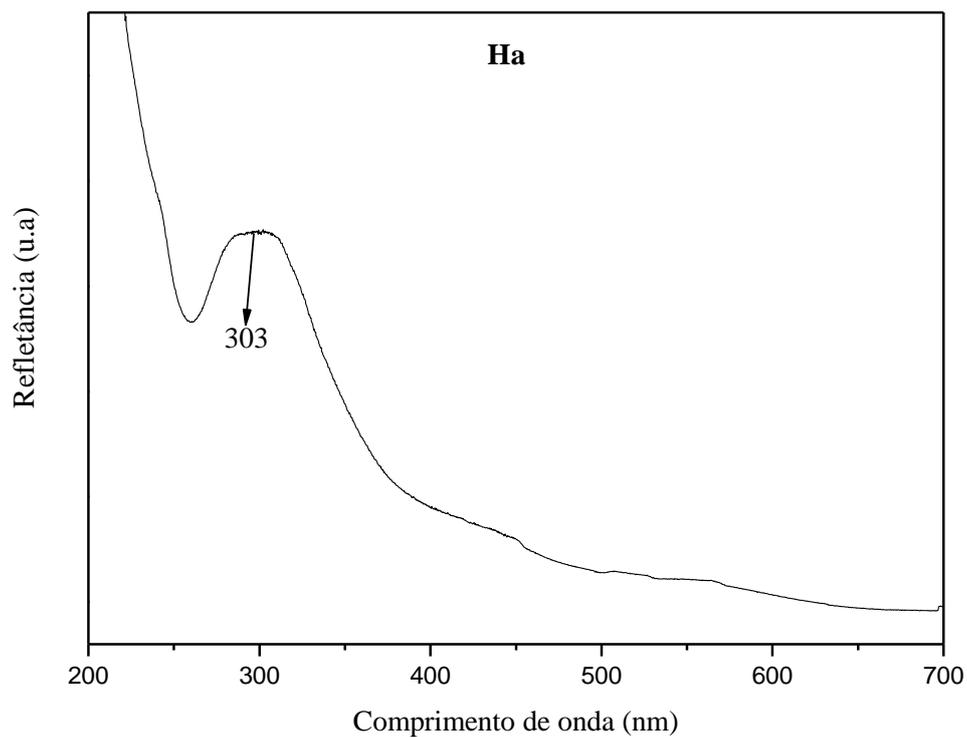
**Figura 48:** Espectro de infravermelho dos xerogéis híbridos  $\beta$ -diimina/sílica **Hb** e **Hb'**.



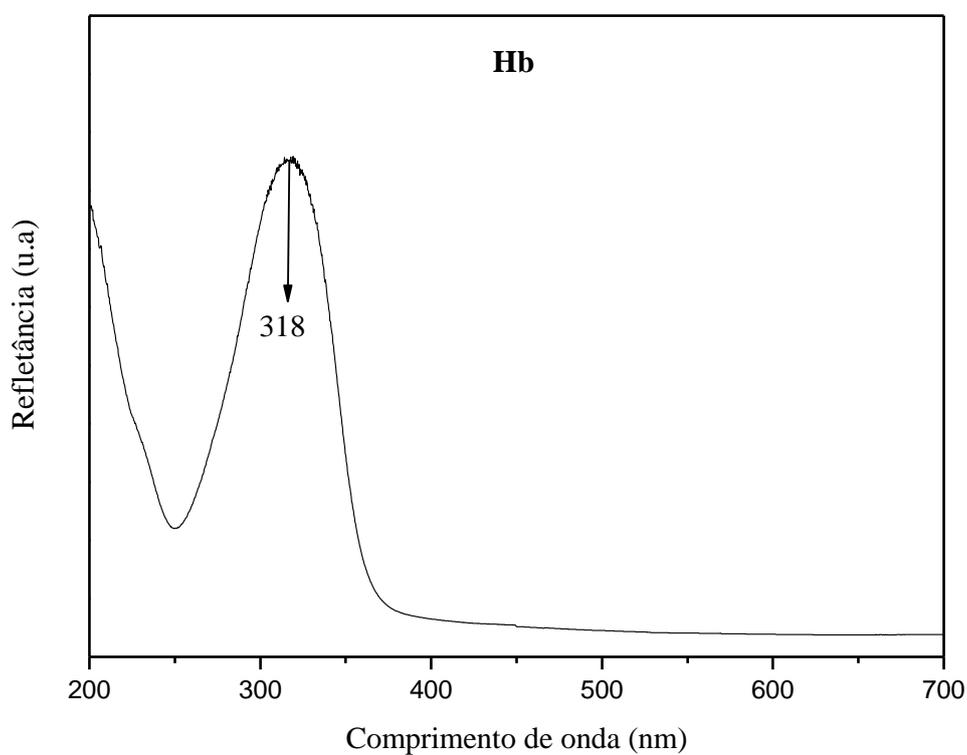
**Figura 49:** Espectro de infravermelho dos xerogéis híbridos  $\beta$ -diimina/silica **Hc** e **Hc'**.

#### 4.3.2.3 Espectroscopia Eletrônica na Região do Ultravioleta/Visível

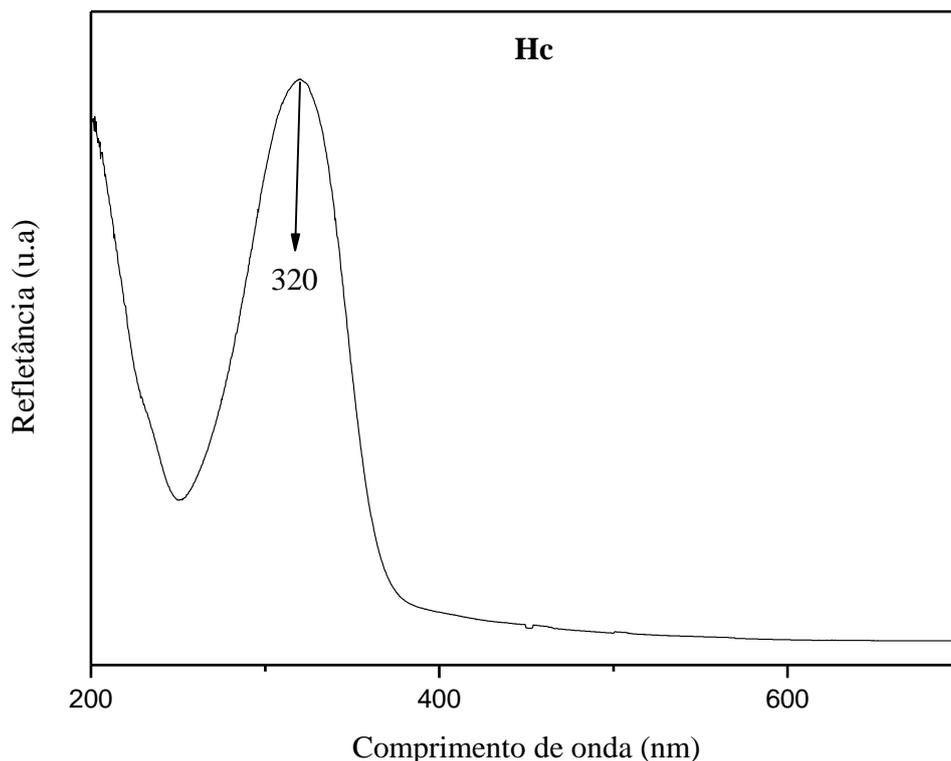
Os espectros eletrônicos dos materiais híbridos são apresentados na Figura 50 **Ha**, Figura 51 **Hb** e Figura 52 **Hc**. Podemos observar que há um deslocamento da banda de 305 nm para 300 nm do material híbrido **Ha**, de 286 nm para 318 nm no **Hb** e de 289 nm para 320 nm no **Hc**, em relação aos seus respectivos ligantes. Isto pode ser atribuído ao fato de que, no material híbrido o ligante está preso, e as transições eletrônicas são menos energéticas. Observa-se também o desaparecimento do ombro em aproximadamente 380 nm para o material híbrido **Ha**, e o desaparecimento das bandas em 353 nm no **Hb** e 365 nm no **Hc**. Isto ocorre devido a menor mobilidade da ligação intramolecular de hidrogênio quando suportado no material híbrido.



**Figura 50:** Espectro de ultravioleta/visível do xerogel híbrido  $\beta$ -diimina/sílica **Ha**.



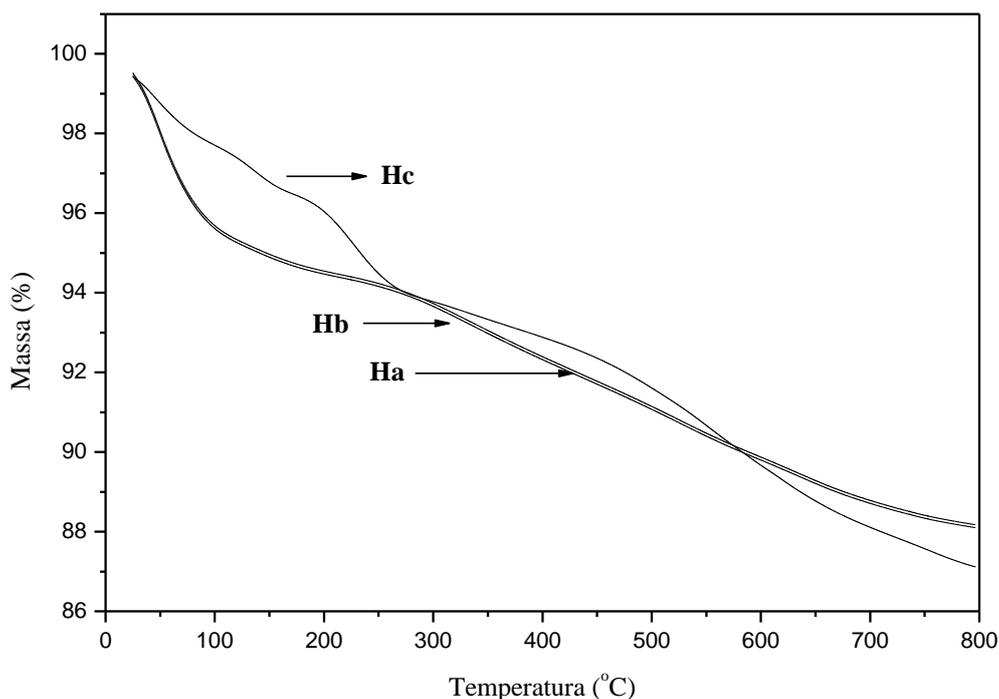
**Figura 51:** Espectro de ultravioleta/visível do xerogel híbrido  $\beta$ -diimina/sílica **Hb**.



**Figura 52:** Espectro de ultravioleta/visível do xerogel híbrido  $\beta$ -diimina/silica **Hc**.

#### 4.3.2.4 Análise Termogravimétrica

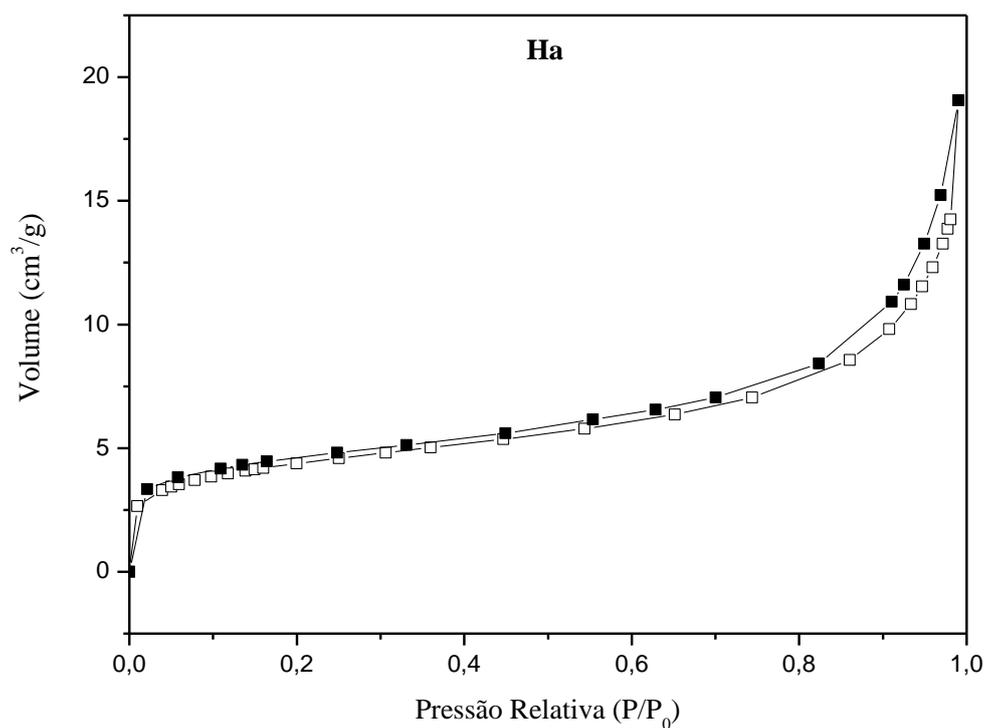
Os materiais  $\beta$ -diimina/silica foram submetidos a análises termogravimétricas e o termograma está apresentado na Figura 53. Para os ligantes a temperatura de decomposição da matéria orgânica ocorre entre 130 e 270 °C. Para os materiais híbridos podemos observar uma perda de massa abaixo de 150 °C, atribuída a perda de água e solventes adsorvidos na superfície dos materiais. Entre 150-400 °C, a perda de massa é atribuída à decomposição da matéria orgânica incorporada no xerogel, apresentando à derivada de decomposição a aproximadamente 380°C. As reações de desidroxilação da superfície ocorrem durante todo o tratamento térmico. Podemos observar que a incorporação dos ligantes na sílica aumentou a estabilidade térmica, onde a temperatura de decomposição do ligante quando não suportado é de 270 °C, e após a heterogeneização é de aproximadamente 320 °C para todos os materiais híbridos.



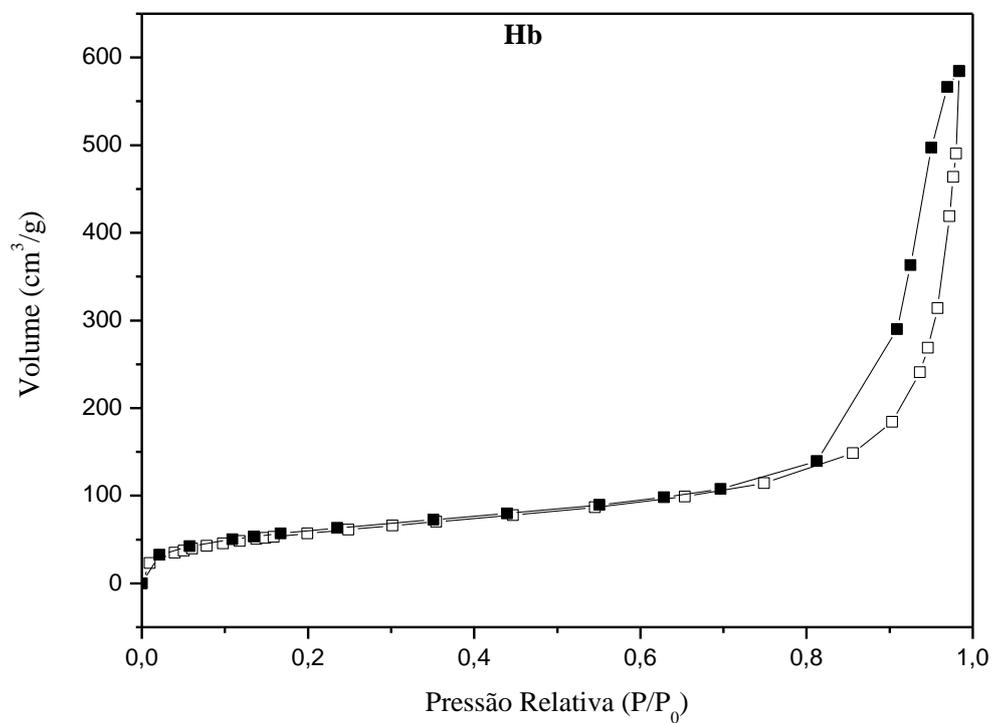
**Figura 53:** Termograma dos xerogéis híbridos  $\beta$ -diimina/silica **Ha**, **Hb** e **Hc**.

#### 4.3.2.5 Adsorção e Dessorção de Nitrogênio

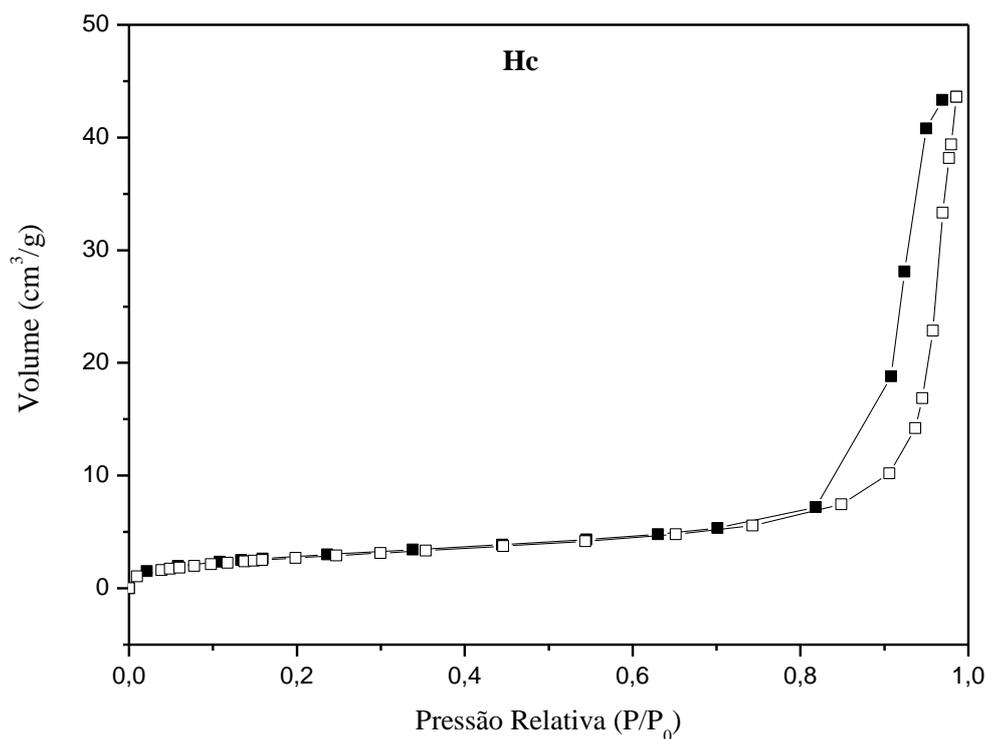
A determinação da área específica foi realizada através das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio. As isotermas são apresentadas na Figura 54 **Ha**, Figura 55 **Hb** e Figura 56 **Hc**. Observa-se que as isotermas são do tipo II (IUPAC), características de materiais não porosos, e apresentam histerese, isto é, a curva de adsorção não coincide com a curva de dessorção, mostrando que o processo não é reversível. Esta histerese pode ser classificada como sendo do tipo *H3*, pois apresenta dois ramos assintóticos à vertical  $P/P^0=1$ . Este tipo de histerese está associado à presença de aglomerados de grânulos com morfologia indefinida que se sobrepõem originando, entre cada aglomerado poros em forma de fenda<sup>104</sup>.



**Figura 54:** Isoterma de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> do xerogel híbrido  $\beta$ -diimina/silica Ha.



**Figura 55:** Isoterma de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> do xerogel híbrido  $\beta$ -diimina/silica Hb.



**Figura 56.** Isoterma de adsorção e dessorção de  $N_2$  do xerogel híbrido  $\beta$ -diimina/silica **Hc**.

**Tabela 8:** Valores da área específica dos xerogéis híbridos  $\beta$ -diimina/silica.

Amostra	Área Específica <sup>a</sup> ( $m^2/g$ )
<b>Ha</b>	162
<b>Ha'</b>	349
<b>Hb</b>	216
<b>Hb'</b>	192
<b>Hc</b>	230
<b>Hc'</b>	186

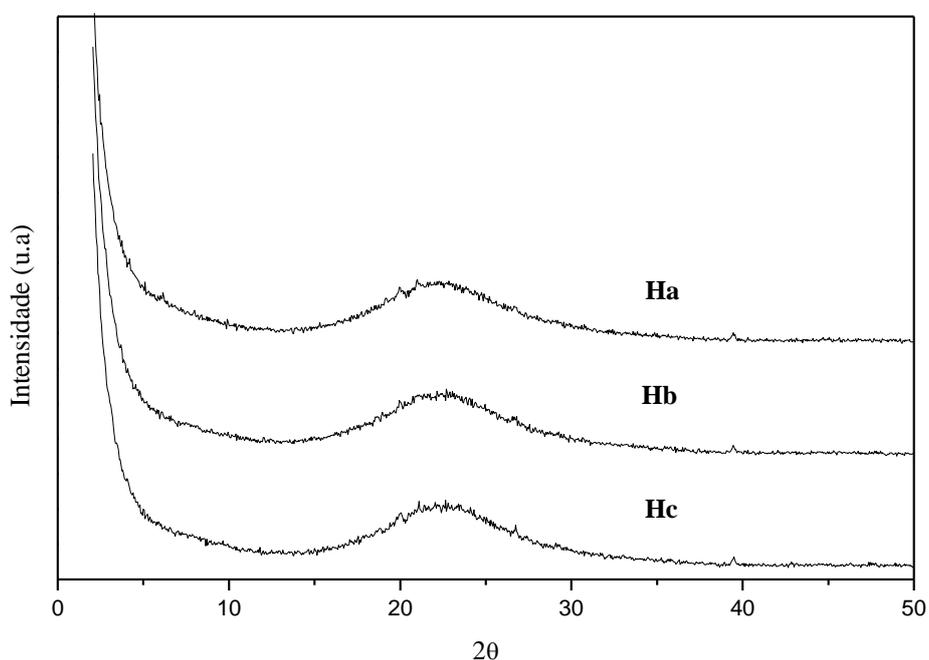
<sup>a</sup> Calculado pelo método **BET**.

A Tabela 8 apresenta os valores de área específica para os materiais híbridos  $\beta$ -diimina/silica. A área específica foi calculada pelo método **BET**. Através dos dados da Tabela 8 podemos observar que o material **Ha** apresentou maior área específica 349  $m^2/g$ , e que as amostras em duplicata não apresentam valores uniformes de área

específica, caracterizando a dificuldade de reproduzir estes materiais ou dificuldade de reproduzir a análise.

#### 4.3.2.6 Difração de Raios X

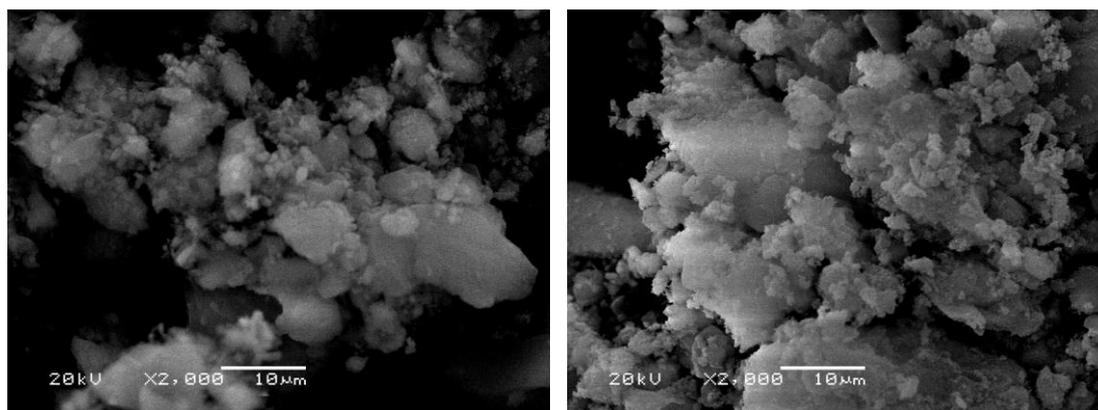
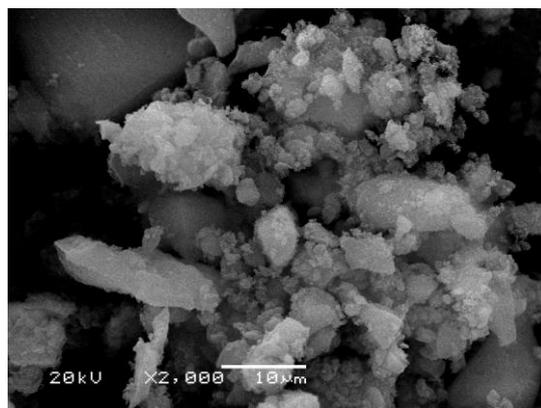
Os materiais híbridos foram analisados por difração de Raios-X, para avaliar a cristalinidade dos materiais. Os difratogramas estão apresentados na Figura 57, onde podemos observar a presença de um halo na região de  $24^\circ$  ( $2\theta$ ), característico de materiais amorfos.



**Figura 57:** Difratograma dos xerogéis híbridos  $\beta$ -diimina/silica **Ha**, **Hb** e **Hc**.

#### 4.3.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

Os materiais híbridos  $\beta$ -diimina/silica foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) Figura 58, para avaliar a morfologia dos materiais.

**Ha****Hb****Hc****Figura 58:** Micrografias dos xerogéis híbridos  $\beta$ -diimina/sílica, **Ha**, **Hb** e **Hc**.

Verificando as micrografias das amostras dos materiais híbridos, podemos observar a formação de aglomerados de diversos tamanhos e com morfologia indefinida.

#### 4.4. Síntese e Caracterização dos Complexos Ni- $\beta$ -diimina/sílica

##### 4.4.1 Síntese dos Complexos Ni- $\beta$ -diimina/sílica

Após a síntese dos materiais híbridos  $\beta$ -diimina/sílica, foi realizada a incorporação do níquel nas amostras, procurando obter materiais heterogeneizados com potencial para uso como precursor catalítico nas reações de oligomerização de eteno como mostra a Figura 28, seção 2.5.1.iv. Para a coordenação do níquel, os materiais foram deixados em contato com uma solução de brometo de níquel 1:1 em relação à quantidade de ligante incorporado em cada sílica, sob agitação. Os sólidos formados

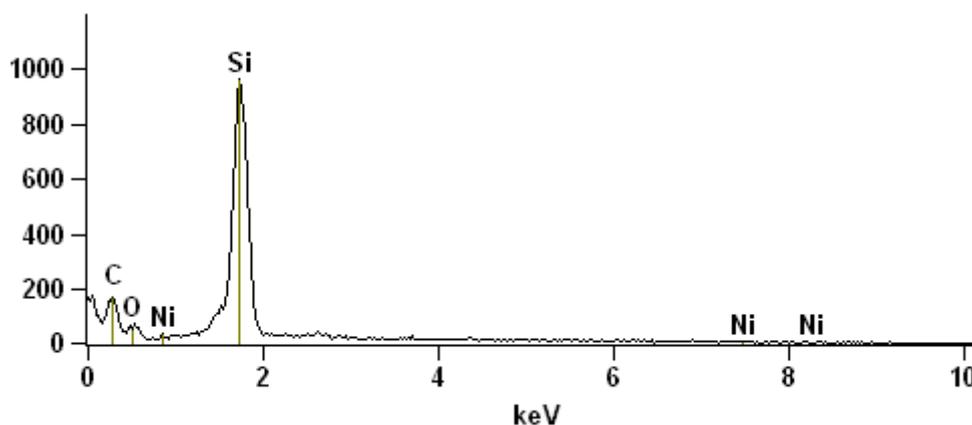
foram filtrados e lavados com acetonitrila até que não houvesse mais lixiviação do níquel. Após os precursores catalíticos serem secos sob vácuo, e utilizados nas reações de oligomerização. A amostra sem conteúdo orgânico (branco) passou pelo mesmo processo.

#### 4.4.2 Caracterização dos complexos Ni- $\beta$ -diimina/sílica

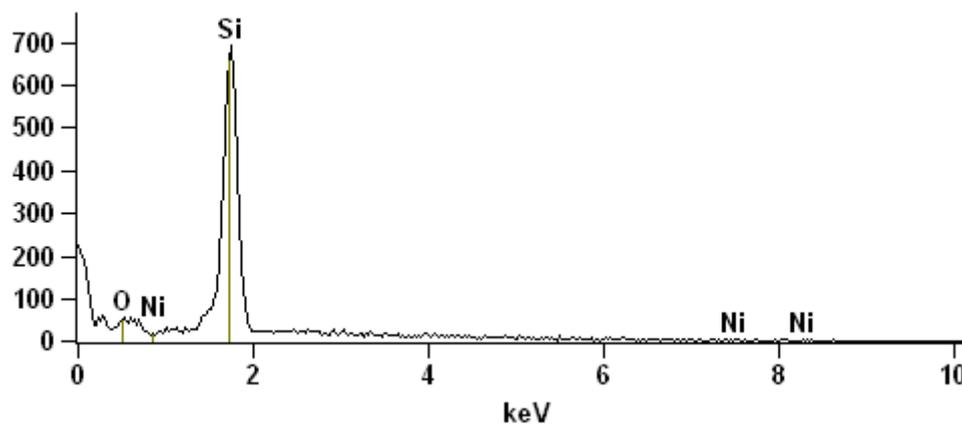
Os complexos Ni- $\beta$ -diimina/sílica foram caracterizados por Espectroscopia por Dispersão de Energia e por Absorção Atômica.

##### 4.4.2.1 Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

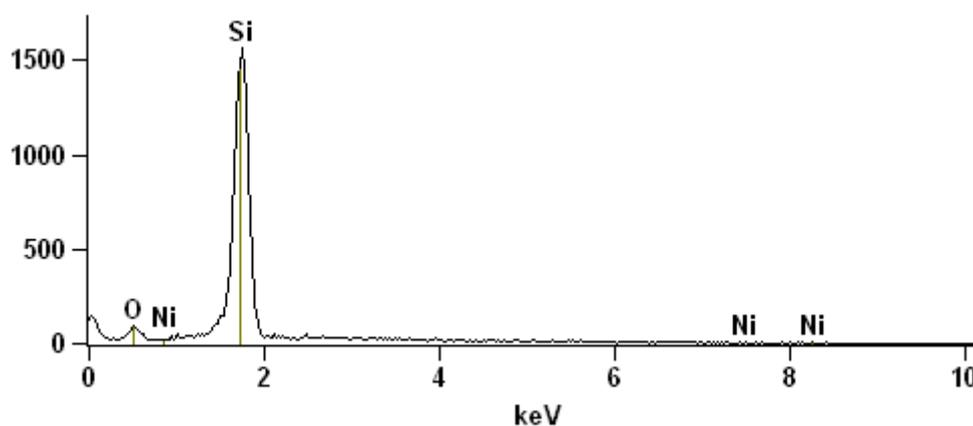
Realizou-se estas análises com o intuito de identificar os componentes nas amostras dos catalisadores de níquel- $\beta$ -diimina/sílica, como pode ser observado pelas Figuras 59 **H1a**, 60 **H1b** e 61 **H1c**. Através destas análises, podemos confirmar que os catalisadores heterogeneizados possuem em sua composição química a presença de níquel.



**Figura 59:** Espectro de Dispersão de Energia do complexo Ni- $\beta$ -diimina/sílica **H1a**.



**Figura 60:** Espectro de Dispersão de Energia do complexo Ni- $\beta$ -diimin/sílica **H1b**.



**Figura 61:** Espectro de Dispersão de Energia do complexo Ni- $\beta$ -diimin/sílica **H1c**.

#### 4.4.2.2 Espectrometria de Absorção Atômica (FAAS)

Esta análise foi realizada para a determinação quantitativa de níquel dos catalisadores heterogeneizados níquel- $\beta$ -diimina/sílica. Os resultados obtidos estão ilustrados na Tabela 9.

**Tabela 9:** Resultados das análises quantitativas de FAAS dos complexos de níquel- $\beta$ -diimina/sílica.

Xerogel	Complexo	Material Híbrido (mmol/g) <sup>a</sup>	Níquel <sup>b</sup> (mmol/g)
<b>Ha</b>	<b>H1a</b>	0,12	0,110
<b>Hb</b>	<b>H1b</b>	0,15	0,187
<b>Hc</b>	<b>H1c</b>	0,08	0,025

<sup>a</sup> Quantidade de ligante incorporado por grama de sílica

<sup>b</sup> Quantidade de níquel quantificado por FAAS

Através dos resultados da Tabela 9, podemos observar que a quantidade de níquel incorporado no catalisador **H1a** (0,11 mmol/g) foi a mesma que a quantidade de ligante presente na sílica **Ha** (0,12 mmol/g). Para o catalisador **H1b** observou-se que a quantidade de níquel incorporado (0,187 mmol/g) foi maior que a quantidade de ligante presente na sílica **Hb** (0,15 mmol/g), indicando a presença de espécies de Ni não complexadas ao ligante. No caso do catalisador **H1c** a quantidade de níquel incorporada (0,025 mmol/g) foi menor que quantidade de ligante presente na sílica **Hc**. Isto provavelmente ocorre pela presença de ligantes inacessíveis dificultando o acesso do metal e diminuindo a incorporação do níquel.

## 4.5 TESTES CATALÍTICOS

### 4.5.1 Reações com Catalisadores Homogêneos de Níquel- $\beta$ -diimina

Os testes catalíticos foram realizados empregando-se os complexos de níquel associados a um composto alquilalumínio. Foi estudado o efeito da variação dos substituintes R (CH<sub>3</sub>) eletrodadores do ligante neste caso substituintes metilas (CH<sub>3</sub>), tanto na atividade quanto na seletividade nas reações de oligomerização do eteno.

Os complexos homogêneos de níquel- $\beta$ -diimina **1a** à **1c**, foram investigados em reações de oligomerização do eteno ativados com EASC, para avaliar o potencial destes complexos e comparar os respectivos resultados com os complexos de Ni- $\beta$ -diimina/sílica. Os complexos **1a** à **1c** mostraram-se ativos para oligomerização do eteno,

e seus desempenhos são afetados pela estrutura dos complexos e pelas condições reacionais. Os efeitos das estruturas dos complexos de níquel, quantidade de alquilalumínio (relação Al/Ni) e pressão de eteno na atividade e seletividade para a oligomerização do eteno são mostrados na Tabela 10.

**Tabela 10.** Resultados da Oligomerização do eteno dos complexos homogêneos níquel- $\beta$ -diimina.

Entrada	Complexo	Pressão Atm	Al/Ni	FR ( $10^3\text{h}^{-1}$ )	Sc <sub>4</sub> (%)	$\alpha$ -c <sub>4</sub> (%)	Sc <sub>6</sub> (%)	Sc <sub>8+</sub> (%)
1	<b>1a</b>	15	100	210,0	78	32	20	2
2	<b>1b</b>	15	100	18,3	97	87	3	--
5	<b>1c</b>	15	100	18,7	96	87	4	--
3	<b>1c</b>	15	30	4,3	94	93	6	--
4	<b>1c</b>	15	50	6,1	100	95	-	--
5	<b>1c</b>	15	100	18,7	96	87	4	--
6	<b>1c</b>	15	200	16,5	97	91	3	--
7	<b>1c</b>	5	100	5,4	99	93	1	--
8	<b>1c</b>	10	100	9,7	97	90	3	--
5	<b>1c</b>	15	100	18,7	96	87	4	--
9 <sup>a</sup>	<b>1c</b>	15	100	0,5	100	100	--	--

Complexo: 20  $\mu\text{mol}$ , T = 10°C, tempo = 0.5 hora, solvente = tolueno (60 mL), co-catalisador = EASC; <sup>a</sup> MAO como co-catalisador.

O complexo **1c**, foi escolhido para otimização dos parâmetros dos testes de oligomerização do eteno. Os estudos iniciais com o complexo **1c** foram para avaliar a relação Al/Ni e sua influência no comportamento do catalisador. As relações Al/Ni foram de 30, 50, 100 e 200, e foi estudada a influência do catalisador na atividade e seletividade para a oligomerização do eteno. As reações foram realizadas a 10°C, devido ao fato de Souza et al.<sup>105,106</sup>, terem efetuado um estudo da temperatura em reações de oligomerização do eteno utilizando complexos de níquel e obterem os melhores resultados a esta temperatura.

Através dos dados da Tabela 10, podemos observar que um aumento na atividade catalítica é observado com o aumento da relação Al/Ni na faixa de 30 para

100, como pode ser visto nas entradas 3, 4 e 5. O melhor resultado foi obtido com a relação Al/Ni=100, indicando a ativação máxima do complexo **1c** nesta relação Al/Ni. Um aumento na quantidade de co-catalisador para uma relação Al/Ni=200, provoca uma diminuição na atividade catalítica, provavelmente devido a decomposição do catalisador, reduzindo o número de espécies ativas.

Avaliando o efeito da pressão em relação ao comportamento do catalisador de níquel- $\beta$ -diimina, foi observado uma cinética de primeira ordem da atividade em relação a pressão de eteno, o que está de acordo com o mecanismo de crescimento de cadeia proposto por Cossee-Arlmann<sup>107</sup>.

Como apresentado na Tabela 10, o complexo **1a**, sem substituintes no anel fenila, apresentou maior atividade ( $210,0 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ ), com seletividade para C<sub>4</sub> de 78%. Os complexos **1b** e **1c** com substituintes no anel fenila, apresentaram menores atividades ( $18,3 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$  e  $18,7 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ ) quando comparados com o complexo **1a**, mas com maiores seletividades para C<sub>4</sub> (96-97%). Estes resultados sugerem que o maior impedimento estérico dos grupos metilas, são responsáveis pela diminuição da acessibilidade do eteno, e conseqüentemente na atividade da reação.

Warren e Strassner et. al.<sup>108</sup> descrevem uma menor atividade nas reações de oligomerização/polimerização empregando-se complexos de níquel- $\beta$ -diimina, quando comparados com complexos  $\alpha$ -diiminas. Porém, esta tendência é o oposto do observado em muitos casos para sistema de catalisadores  $\beta$ -diimina como observado na polimerização do eteno<sup>49</sup>, polimerização do norborneno<sup>109</sup>, ou polimerização do estireno<sup>110</sup>. Nestes casos, a atividade para polimerização do eteno aumenta com o aumento do impedimento estérico dos substituintes no anel fenila, similar aos complexos de níquel- $\alpha$ -diimina, onde o menor impedimento estérico dos ligantes favorece a oligomerização do eteno<sup>444</sup>. Outra maneira para aumentar a atividade destes catalisadores empregada por estes autores foi utilizar ligantes com substituintes CF<sub>3</sub>, aumentando a eletrofilicidade eletrônica do metal<sup>49</sup>.

Com estas observações é mais provável que a tendência da atividade observada na Tabela 10 para os catalisadores **1a**, **1b** e **1c** está relacionada principalmente a efeitos eletrônicos, e não devido ao impedimento estérico. A predominância do efeito eletrônico dos ligantes em relação ao impedimento estérico também esta de acordo com os resultados dos catalisadores de níquel- $\alpha$ -diimina, para polimerização do eteno<sup>111,112</sup>.

A seletividade em C<sub>4</sub> e 1-buteno para os catalisadores **1b** e **1c** apresentou resultados muito semelhantes. O catalisador **1a** exibe uma seletividade muito baixa em comparação com os catalisadores **1b** e **1c**. No caso da seletividade em C<sub>4</sub> isso é muito surpreendente, uma vez que a diminuição no impedimento estérico do catalisador deveria direcionar a seletividade a maior quantidade de olefinas leves. Provavelmente a diminuição na seletividade para C<sub>4</sub> do catalisador **1a** pode ser consequência de reações de co-oligomerização do eteno, com olefinas produzidas por este mesmo catalisador como está ilustrado na Figura 1, seção 2.2.1, como já foi observado para os catalisadores de cobalto e ferro<sup>113</sup>.

Comparando os resultados descritos na literatura para complexos de níquel com ligantes β-diimina, este trabalho apresenta atividades similares porém com seletividades maiores tanto para C<sub>4</sub> quanto para α-olefinas<sup>49,700,711,114,11549</sup>. Em relação aos complexos de níquel tridentados o desempenho dos catalisadores estudados neste trabalho apresentaram um menor desempenho na atividade catalítica e melhores seletividades para C<sub>4</sub> e α-olefinas, na maioria dos casos<sup>388,39,400,411,422</sup>. Em relação aos complexos de níquel bidentados P<sup>^</sup>O<sup>311</sup> e P<sup>^</sup>N<sup>366</sup>, as atividades catalíticas apresentaram resultados similares mas com seletividades maiores.

Foi realizado uma reação catalítica com o complexo **1c**, nas mesmas condições reacionais que a entrada 5 descrita na Tabela 10, a fim de avaliar o desempenho do complexo quando ativado com o co-catalisador metilaluminoxano (MAO). Através do resultado apresentado na entrada 9, da Tabela 10, pode-se notar que o complexo **1c** não apresentou mesmo desempenho do que quando ativado com o co-catalisador EASC.

Wyrvalski et al. estudaram em 2006<sup>116</sup> o efeito da combinação de compostos alquilalumínio do tipo Al<sub>2</sub>Et<sub>6-n</sub>Cl<sub>n</sub> (n= 0, 2, 3 ou 4) e Ni(MeCN)<sub>6</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, na oligomerização catalítica de α-olefinas. Os resultados obtidos indicaram que a atividade do sistema é dependente da acidez e do poder alquilante do co-catalisador organoalumínio. Eberhard et al. e Griffin et al.<sup>117</sup> observaram em seu trabalho o mesmo tipo de dependência. Os autores sugeriram uma explicação, de que ocorre uma competição entre duas características básicas da química de compostos alquilalumínio, a acidez e o poder alquilante dos organoaluminios. A acidez é proporcional ao número de grupamentos aceptores de elétrons (Cl) ligados ao metal, enquanto o poder alquilante é proporcional ao número de grupamentos doadores de elétrons (Et) ligados ao mesmo, onde a variação destas propriedades está ilustrada na Figura 62. Os autores propõem que



**Tabala 11:** Resultados da oligomerização do eteno dos complexos heterogeneizados níquel- $\beta$ -diimina/sílica.

Entrada	Complexo	Pressão atm	Al/Ni	FR/10 <sup>3</sup> h <sup>-1</sup>	Sc <sub>4</sub>	$\alpha$ -c <sub>4</sub>
1		15	100	1,8	100	92
2	<b>H1a</b>	15	200	2,2	100	96
3		15	400	12,8	100	91
4		15	100	2,5	100	94
5	<b>H1b</b>	15	200	4,3	100	100
6		15	400	2,3	100	100
7		15	300	10,3	100	95
8	<b>H1c</b>	15	600	13,8	100	93
9		15	1200	13,3	100	96
10	<b>HB</b>	15	200	0,033	100	100

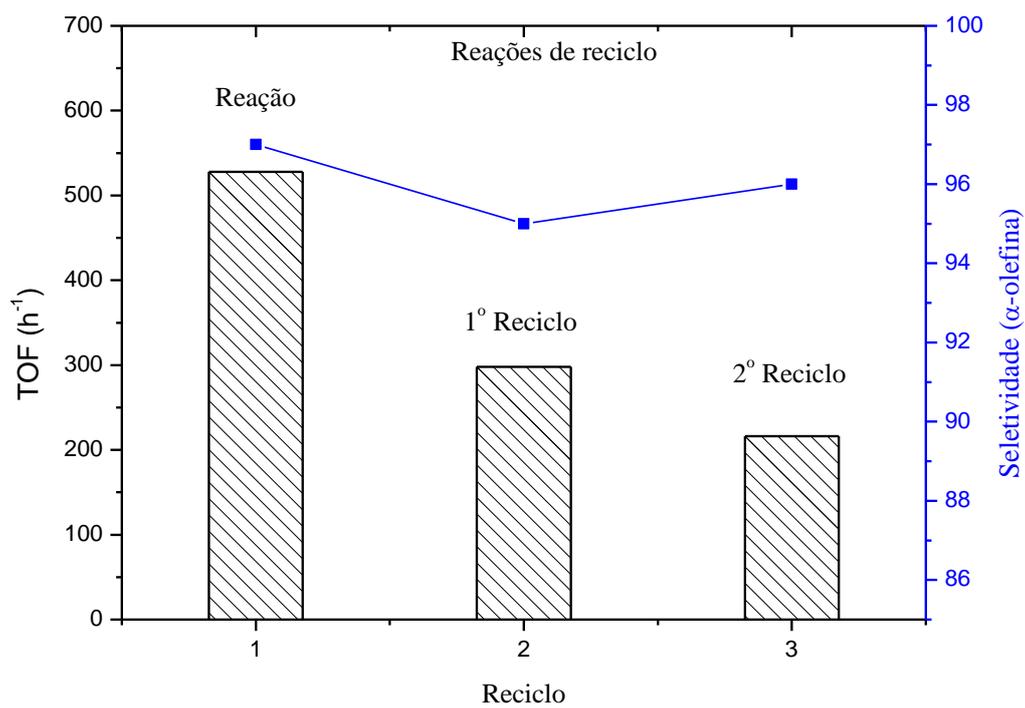
Os estudos realizados com os complexos heterogeneizados níquel- $\beta$ -diimina/sílica, foram para avaliar as relações Al/Ni de 100, 200 e 400, no comportamento dos catalisadores em relação a atividade e seletividade para reações de oligomerização do eteno, e para comparar com os resultados apresentados pelos complexos homogêneos de níquel- $\beta$ -diimina. Através dos resultados de FAAS para os complexos heterogeneizados níquel- $\beta$ -diimina/sílica podemos observar que a incorporação do níquel nas amostras **H1a** e **H1b**, estão de acordo com a quantidade de matéria orgânica ancorada na sílica. Já para a amostra **H1c** a quantidade de níquel (0,025 mmol/g) é menor que a quantidade de matéria orgânica presente na sílica (0,08 mmol/g) e, portanto as relações Al/Ni utilizadas foram de 300, 600 e 1200 calculados através dos resultados da análise de FAAS, e a quantidade de precursor empregado nas reações foi de 6,5  $\mu$ mol. Portanto as reações realizadas com o catalisador **H1c**, como descrito na Tabela 11, entradas 7, 8 e 9, apresentaram uma maior atividade catalítica. Busico et al.<sup>118</sup> justificam este comportamento pela concentração de catalisador. Pois com uma menor concentração de catalisador há uma maior quantidade de olefinas disponíveis por espécie ativa, proporcionando uma maior atividade. dos Santos<sup>119</sup> determina este comportamento ao fato de que quando usa-se no sistema uma menor quantidade de catalisador há um maior percentual de espécies cataliticamente ativas.

Observa-se na Tabela 11 que os complexos heterogeneizados de níquel- $\beta$ -diimina são ativos na oligomerização do eteno. Podemos observar que os complexos heterogeneizados apresentam mesma seletividade para fração C<sub>4</sub> (100%), e seletividades similares para frações  $\alpha$ -C<sub>4</sub> (acima de 90%). O catalisador **H1c** apresentou melhor atividade ( $13,8 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ ) que os demais catalisadores heterogeneizados. O catalisador **H1a**, apresentou sua melhor atividade catalítica ( $12,8 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ ) em uma relação Al/Ni = 400.

Comparando os resultados apresentados pelos complexos homogêneos níquel- $\beta$ -diimina descritos na Tabela 10, com os resultados apresentados pelos complexos heterogeneizados níquel- $\beta$ -diimina/sílica descritos na Tabela 11, pode-se notar uma considerável diminuição na atividade catalítica. Nos complexos heterogeneizados há uma dificuldade de acessibilidade da olefina ao centro metálico, e um número menor de espécies ativas. Isto pode ser explicado pelo fato de os melhores resultados apresentados pelos complexos homogêneos serem com relação Al/Ni = 100, e já para os análogos heterogeneizados os melhores resultados são apresentados com quantidades maiores de alquilalumínio. Isto provavelmente seja justificado pela presença de hidroxilas na superfície do suporte do catalisador heterogeneizado. Podemos notar que os complexos heterogeneizados apresentam seletividades melhores tanto para C<sub>4</sub> quanto para  $\alpha$ -C<sub>4</sub> que os complexos homogêneos. A sílica além de servir como suporte para os catalisadores, também atua como impedimento estérico dificultando a formação de olefinas internas.

A entrada 10 na Tabela 11 apresenta o resultado da reação com o material sem matéria orgânica (branco) **B**, onde podemos notar uma pequena atividade catalítica. Isto se deve ao fato de que possa ter restado em sua composição alguns átomos de níquel residuais ligados as hidroxilas (OH) da sílica.

A Figura 63 apresenta os resultados referentes às reações de reciclo, onde foi utilizado o catalisador heterogeneizado **H1a**. Observa-se que o complexo apresenta uma diminuição da atividade quando submetido ao reciclo, mas apresenta a mesma seletividade para  $\alpha$ -C<sub>4</sub>, mostrando-se eficiente para a reutilização. Os resultados das atividades catalíticas apresentadas nas reações de reciclo são menores do que os resultados apresentados nas reações heterogêneas padrões. Atribui-se este resultado ao fato de as reações serem efetuadas em outro reator com sistema diferente de agitação.



**Figura 63:** Resultados das reações de reciclo do catalisador **H1a**.

## 5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram alcançados todos os objetivos propostos, tanto no estudo dos complexos homogêneos quanto para a obtenção de complexos heterogeneizados sintetizados pelo método sol-gel e sua reutilização em reações de reciclo, com resultados bastante promissores.

Os complexos homogêneos foram utilizados em reações de oligomerização do eteno buscando avaliar as melhores condições reacionais. Após este estudo conclui-se que os complexos homogêneos níquel- $\beta$ -diimina são ativos na oligomerização do eteno. A escolha apropriada da estrutura do ligante é determinante na formação dos produtos. A relação molar Al/Ni = 100 apresentou melhor resultado tanto de atividade quanto de seletividade na oligomerização do eteno para os complexos homogêneos. O aumento da pressão de eteno melhora a atividade catalítica sem alterar a seletividade, apresentando uma cinética de primeira ordem. O complexo homogêneo **1a** apresenta atividade da ordem de  $210,0 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ , e os complexos **1b** e **1c**, devido ao impedimento estérico e aos efeitos eletrônicos dos grupos metilas, são mais seletivos tanto para frações C<sub>4</sub> (>95%) quanto para  $\alpha$ -C<sub>4</sub> (>85%).

Em uma segunda etapa foi realizada a heterogeneização dos complexos de níquel- $\beta$ -diimina pelo método sol-gel, onde os resultados apresentados foram bastante satisfatórios.

Os complexos heterogeneizados foram testados em reações de oligomerização do eteno mostrando-se ativos. Foi estudado o efeito da relação Al/Ni sobre a atividade e seletividade dos complexos heterogeneizados. Estes apresentaram menores atividades que seus análogos homogêneos, porém com melhores seletividades tanto para frações C<sub>4</sub> (100%) quanto para  $\alpha$ -C<sub>4</sub> (>90%). O estudo das reações de reciclo foi realizado com o complexo heterogeneizado **H1a**, mostrando-se ativo e seletivo nas reações de reciclo, confirmando sua eficiência na reutilização e mostrando-se promissor para emprego em larga escala.

## 6. Referências Bibliográficas

- <sup>1</sup> Forestière, A.; Olivier-Bourbigou, H.; Saussine, L.; *Oil Gas Sci. Technol, Rev. IFP*, 64, **2009**, 649.
- <sup>2</sup> Gibson, V. C.; Spitzmesser, S. K.; *Chem. Rev.*, 103, **2003**, 283.
- <sup>3</sup> Kermagoret, A.; Braunstein, P.; *Dalton Trans.*, **2008**, 822.
- <sup>4</sup> Belov, G. P.; Matkovsky, P. E.; *Petrol. Chem.*, 50, **2010** 283.
- <sup>5</sup> Bianchini, C.; Giambastiani, G.; Luconi, L.; Meli, A.; *Coord. Chem. Rev.*, 254, **2010**, 431.
- <sup>6</sup> Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Wass, D. F.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 38, **1999**, 428.
- <sup>7</sup> James, A. S.; McGuinness, D. S.; Stephen, J. E.; *Dalton Trans*, 39, **2010**, 5278.
- <sup>8</sup> Bourget-Merle, L.; Lappert, M. F.; Severn, J. R.; *Chem. Rev.*, 102, **2002**, 3031.
- <sup>9</sup> Mindiola, D. J.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48, **2009**, 6198.
- <sup>10</sup> Holland, P. L.; Cundari, T. R.; Perez, L. L.; Eckert, N. A.; Lachicotte, R. J.; *J. Am. Chem. Soc.*, 124, **2002**, 14416.
- <sup>11</sup> Brinker C. J., Scherer G. W. *Sol-Gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. San Diego, Academic Press, **1990**.
- <sup>12</sup> Sheldon, R. A.; Arends, I. W. C. E.; Lempers, H. E. B.; *Collect. Czech. Chem. Commun*, 63, **1998**, 1724.
- <sup>13</sup> Wight, A. P.; Davis, M. E.; *Chem. Rev.*, 102, **2002**, 3589.
- <sup>14</sup> Meunier, B.; *Chem. Rev.*, 92, **1992**, 1411.
- <sup>15</sup> Sica, A. M.; Baibich, I. M.; Gigola, C. E.; *J. Mol. Catal. A: chem.*, 195, **2003**, 225.
- <sup>16</sup> Sanchez, C.; Rozes, L.; Ribot, F.; Laberty-Robert, C.; Grosso, D.; Sassoey, C.; Boissiere, C.; Nicole, L.; *C. R. Chimie*, 13, **2010**, 3.
- <sup>17</sup> Brinker, C. J.; *J. Non-Cryst. Sol.*, 100, **1988**, 31.
- <sup>18</sup> Favre, F.; Forestière, A.; Hugues, F. Oliver-Bourbigou, H.; Chodorge, J.A.; *Oil Gas European Magazine*, **2005**, 2.
- <sup>19</sup> Chauvin, Y.; Gaillard, J. F.; Quang, D. V.; Andrews, J. W.; *Chemistry and Industry*, **1974**, 375.
- <sup>20</sup> Commereuc, D.; Chauvin, Y.; Léger, G.; Gaillard, J.; *Revue de L'Institut Français Du Petrole.*, 37(5), **1982**, 639.
- <sup>21</sup> Keim, W.; Schulz, R. P.; *J. Mol. Catal.*, 92, **1994**, 21.
- <sup>22</sup> Freitas, E. R.; Gum, C. R.; *Chem. Eng. Prog.*, 75, **1975**, 73.

- 
- <sup>23</sup> Lutz, E. F.; *J. Chemical Education.*, 63, **1986**, 202.
- <sup>24</sup> Reuben, B.; Wittcoff, H.; *J. Chem. Educ.*, 65, **1988**, 605.
- <sup>25</sup> Commereuc, D.; Chauvin, Y.; Gaillard, J.; Léonard, J.; Andrews, J.; *Hydrocarbon Proces.*, 11, **1984**, 118.
- <sup>26</sup> Keim, W.; *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 415, **1993**, 191.
- <sup>27</sup> Heinicke, J.; Köhler, M.; Peulecke, N.; Keim, W.; *J. Catal.*, 225, **2004**, 16.
- <sup>28</sup> Kuhn, P.; Sémeril, D.; Jeunesse, C.; Matt, D.; Lutz, P.; Welter, R.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 1477.
- <sup>29</sup> Malinoski, J. M.; Brookhart, M.; *Organometallics*, 22, **2003**, 5324.
- <sup>30</sup> Kermagoret, A.; Braunstein, P.; *Dalton Trans.*, **2008**, 822.
- <sup>31</sup> Komon, Z. J. A.; Bu, X.; Bazan, G.C.; *J. Am. Chem. Soc.*, 122, **2000**, 12379.
- <sup>32</sup> Speiser, F.; Braunstein, P.; *Organometallics*, 23, **2004**, 2613.
- <sup>33</sup> Speiser, F.; Braunstein, P.; *Organometallics*, 23, **2004**, 2625.
- <sup>34</sup> Sun, W. H.; Li, Z.; Hu, H.; Wu, B.; Yang, H.; Zhu, N.; Leng, X.; Wang, H.; *New J. Chem.*, 26, **2002**, 1474.
- <sup>35</sup> Braunstein, P.; Chauvin, Y.; Mercier, S.; Saussine, L.; *C. R. Chimie*, 8, **2005**, 31.
- <sup>36</sup> Speiser, F.; Braunstein, P.; Saussine, L.; Welter, R.; *Inorg. Chem.*, 43, **2004**, 1649.
- <sup>37</sup> Liang, L. C.; Lee, W. Y.; Yin, C. C.; *Organometallics*, 23, **2004**, 3538.
- <sup>38</sup> de Oliveira, L. L.; Campedelli, R. R.; Kuhn, M. C. A.; Carpentier, J. F.; Casagrande, O. L.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 288, **2008**, 58.
- <sup>39</sup> de Oliveira, L. L.; Campedelli, R. R.; Bergamo, A. L.; dos Santos, A. H. D. P.; Casagrande O. L.; *J. Braz. Chem. Soc.*, 21, **2010**, 1318.
- <sup>40</sup> Kermagoret, A.; Tomicki, F.; Braunstein, P.; *Dalton Trans.*, **2008**, 2945.
- <sup>41</sup> Su, B.; Zhao, J.; Zhang, Q.; Qin, W.; *Polym. Int.*, 58, **2009**, 1051.
- <sup>42</sup> Wang, K.; Gao, R.; Hao, X.; Sun, W. H.; *Catal. Comm.*, 10, **2009**, 1730.
- <sup>43</sup> Johnson, L. K.; Killian, C. M.; Brookhart, M.; *J. Am. Chem. Soc.*, 117, **1995** 6414.
- <sup>44</sup> Svejda, S. A.; Brookhart, M.; *Organometallics*, 18, **1999**, 65.
- <sup>45</sup> Ittel, S. D.; Johnson, L. K.; *Chem. Rev.*, 100, **2000**, 1169.
- <sup>46</sup> Helldörfer, M.; Alt, H. G.; *J. Appl. Polymer Science*, 89, **2003**, 1356.
- <sup>47</sup> de Souza, C. G.; de Souza, R. F.; Bernardo-Gusmão, K.; *Appl. Catal. A: General*, 325, **2007**, 87.
- <sup>48</sup> Mindiola, D. J.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48, **2009**, 2.
-

- <sup>49</sup> Li, Y.; Wang, L.; Gao, H.; Zhu, F.; Wu, Q.; *Appl. Organometal. Chem.*, 20, **2006**, 436.
- <sup>50</sup> Zhou, M. S.; Huang, S. P.; Weng, L. H.; Sun, W. H.; Liu, D. S.; *J. Organometal. Chem.*, 665, **2003**, 237.
- <sup>51</sup> Zhang, J.; Ke, Z.; Bao, F.; Long, J.; Gao, H.; Zhu, F.; Wu, Q.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 249, **2006**, 31.
- <sup>52</sup> Gong, S.; Ma, H.; Huang, J.; *J. Organomet. Chem.* 693, **2008**, 3509.
- <sup>53</sup> Yliheikkilä, K.; Axenov, K.; Raisanen, M. T.; Klinga, M.; Lankinen, M. P.; Kettunen, M.; Leskela, M.; Repo, T.; *Organometallics*, 26, **2007**, 980.
- <sup>54</sup> Andrés, R.; de Jesús, E.; de la Mata, F. J.; Flores, J. C.; Gómez, R.; *J. Organomet. Chem.*, 690, **2005**, 939.
- <sup>55</sup> Tang, L.; Duan, Y.; Li, X.; Li, Y.; *J. Organomet. Chem.*, 691, **2006**, 2023.
- <sup>56</sup> Saeed, I.; Shiotsuki, M.; Masuda, T.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 254, **2006**, 124.
- <sup>57</sup> Jenkins, J. C.; Brookhart, M.; *J. Am. Chem. Soc.*, 126, **2004**, 5827.
- <sup>58</sup> Gibson, V. C.; Maddox, P. J.; Newton, C.; Redshaw, C.; Solan, G. A.; Whitea, A. J. P.; Williams, D. J.; *Chem. Commun.*, **1998**, 1651.
- <sup>59</sup> MacAdams, L. A.; Kim, W.; L. Liable-Sands, M.; Guzei, I. A.; Rheingold, A. L.; Theopold, K. H.; *Organometallics.*, 21, **2002**, 5.
- <sup>60</sup> Vollmerhaus, R.; Rahim M.; Tomaszewski, R.; Xin S.; Taylor N. J.; Collins, S.; *Organometallics*, 19, **2000**, 2161.
- <sup>61</sup> Feldman, J.; McLain, S. J.; Parthasarathy, A.; Marshall, W. J.; Calabrese, J. C.; Arthur, S. D.; *Organometallics.*, 16, **1997**, 1514.
- <sup>62</sup> Li, D.; Li, S.; Cui, D.; Zhang, X.; *Organometallics.*, 20, **2010**, 2186.
- <sup>63</sup> Chamberlain, B. M.; Cheng, M.; Moore, D. R.; Ovitt, T. M.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W.; *J. Am. Chem. Soc.*, 123, **2001**, 3229.
- <sup>64</sup> Chisholm, M. H.; Gallucci, J. C.; Phomphrai, K.; *Inorg. Chem.* 44, **2005**, 8004.
- <sup>65</sup> Chen, H.; Huang, B.; Lin, C.; *Macromol.*, 38, **2005**, 5400.
- <sup>66</sup> Gong, S.; Ma, H.; *Dalton Trans.*, **2008**, 3345.
- <sup>67</sup> Cheng, M.; Moore, D. R.; Reczek, J. J.; Chamberlain, B. M.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W.; *J. Am. Chem. Soc.*, 123, **2001**, 36.
- <sup>68</sup> Moore, D. R.; Cheng, M.; Lobkovsky, E. B.; G. Coates, W.; *J. Am. Chem. Soc.*, 125, **2003**, 11911.

- 
- <sup>69</sup> Vitanova, D. V.; Hampel, F.; Hultzs, K. C.; *J. Organomet. Chem.*, 690, **2005**, 5182.
- <sup>70</sup> Zhang, Z.; Gao, H.; Ke, Z.; Bao, F.; Zhu, F.; Wu, Q.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 231, **2005**, 27.
- <sup>71</sup> Nelkenbaum, E.; Kapon, M.; Eisen, M.S.; *J. Organomet. Chem.*, 690, **2005**, 2297.
- <sup>72</sup> Wiencko, H. L.; Kogut, E.T.; Warren, H.; *Inorg. Chim. Acta*, 345, **2003**, 199.
- <sup>73</sup> Bluhm, M.E.; Folli, C.; Pufky, D.; Kröger, M.; Walter, Olaf, Döring, M.; *Organometallics*, 24, **2005**, 4139.
- <sup>74</sup> Hu, Y.; Chung, Y.J.; Mackenzie, J.D.; *J. Mater. Sci.*, 28, **1993**, 6549.
- <sup>75</sup> José, N.M.; Prado, L.A.S.A.; *Quim. Nova*, 28 (2), **2005**, 281.
- <sup>76</sup> Kenneth, G.S.; *Adv. Mater.*, 10 (15), **1998**, 1243.
- <sup>77</sup> Schubert, U.; Husing, N.; Lorenz, A.; *Chem. Mater.*, 7, **1995**, 2010.
- <sup>78</sup> Zoppi, R.A.; de Castro, C.R.; Yoshida, I.V.P.; Nunes, S.P.; *Polymer*, 38, **1997**, 5705.
- <sup>79</sup> Hiratsuka, R. S.; Santilli, C. V.. S. H. Pulcinelli, S. H.; *Quím. Nova*, 18, **1995**, 171.
- <sup>80</sup> Iler, R.K.; *The chemistry of sílica; wiley: New York*, **1979**.
- <sup>81</sup> Calvete, T.; Gerbase, A.E.; Benvenuti, E.V.; Gregório, J.R.; Robinson, D.; *J. Sol-Gel Sci. Technol*, 50, **2009**, 69.
- <sup>82</sup> Brasil, M. C.; Benvenuti, E. V.; Gregório, J. R.; Gerbase, A. E.; *Reac. Func. Pol.*, 63, **2005**, 135.
- <sup>83</sup> Corriu, R. J. P.; Leclercq, D.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 35, **1996**, 1420.
- <sup>84</sup> Fonseca, M. G.; Espinola, J. G. P.; Oliveira, S. F.; dos Santos, L. C. R.; Souza, A. G.; Airoidi, C.; *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, 133, **1998**, 205.
- <sup>85</sup> Guo, Y.; Zhang, X.; Dong, W.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 237, **2005**, 45.
- <sup>86</sup> dos Santos, J. H. Z.; Uozumi, T.; Teranishi, T.; Sano, T.; Soga, K.; *Polymer*, 42, **2001**, 4517.
- <sup>87</sup> dos Santos, J. H. Z.; Ban, H. T.; Teranishi, T.; Uozumi, T.; Sano, T.; Soga, K.; *Appl. Catal. A: Gen.*, 220, **2001**, 287.
- <sup>88</sup> Buechler-Skoda, M.; Gill, R.; Vu, D.; Nguyen, C.; Larsen, G.; *Appl. Catal. A: Gen.*, 184, **1999**, 301.
- <sup>89</sup> Calvete, T.; Gerbase, A. E.; Benvenuti, E. V.; Gregório, J. R.; Robinson, D.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 50 (6), **2009**, 9.
- <sup>90</sup> Dallmann, K.; Buffon, R.; *Catal. Comm.* 1, **2000**, 9.
-

- 
- <sup>91</sup> Teixeira, S.; Dallmann, K.; Schuchardt, U.; Buffon, R.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 167, **2002**, 182.
- <sup>92</sup> Alfaya, A. A. S.; Kubota, L. T.; *Quim. Nova*, 25, **2002**, 835.
- <sup>93</sup> de Souza, C. G.; *Dissertação de Mestrado, PPG-Química, UFRGS*, **2008**.
- <sup>94</sup> Tang, L.; Duan, Y.; Li, X.; Li, Y.; *J. Organometal. Chem.*, 691, **2006**, 2023.
- <sup>95</sup> Budzelaar, P. H. M.; de Gelder, R.; Gal A.W.; *Organomet.*, 17, **1998**, 4121.
- <sup>96</sup> Hathaway, B. F.; Holah, D. G.; *J. Chem. Soc.*, **1964**, 2400.
- <sup>97</sup> Solomons, T. W. G.; Fryhle, C. B.; *Química Orgânica*. LTC, **2006**, V. 2.
- <sup>98</sup> Landolsi, K.; Rzaigui, M.; Bouachir, F.; *Tetrahedron Lett.*, 43, **2002**, 9463.
- <sup>99</sup> Smith, H. E.; *Chem. Rev.*, 83, **1983**, 4.
- <sup>100</sup> Pavan, F. A.; Leal, S.; Costa, T. M. H.; Benvenuti, E.; Gushikem, Y.; *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **2002**, 23, 129.
- <sup>101</sup> Ho, T. L.; *Hard and soft acids and bases principle in organic chemistry*. Academic Press. New York, **1977**.
- <sup>102</sup> Pearson, R. G.; Songstad, J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 1827.
- <sup>103</sup> Carey, F. A.; *Adv. Org. Chem.*, Kluwer Academic/Plenum: New York, **2001**.
- <sup>104</sup> Teixeira, V. G.; Coutinho, F. M. B.; Gomes, A. S.; *Quim. Nova*, **2001**, 24(6), 808.
- <sup>105</sup> Sauthier, M.; Leca, F.; de Souza, R. F.; Bernardo-Gusmão, K.; Queiroz, L. F. T.; Toupet, L.; Réau, R.; *New J. Chem.*, 26, **2002**, 630.
- <sup>106</sup> de Souza, R. F.; Bernardo-Gusmão, K.; Cunha, G. A.; Loup, C.; Leca, F.; Réau, R.; *J. Catal.*, 226, **2004**, 235.
- <sup>107</sup> Bianchini, C.; Giambastiani, G.; Rios, I. G.; Mantovani, G.; Meli, A.; Segarra, A. M.; *Coord. Chem. Rev.*, 250, **2006**, 1391.
- <sup>108</sup> Kogut, E.; Zeller, A.; Warren, T. H.; Strassner, T.; *J. Am. Chem. Soc.*, 126, **2004**, 11984.
- <sup>109</sup> Li, Y.; Gao, M.; Wu, Q.; *Appl. Organometal. Chem.*, 21, **2007**, 965.
- <sup>110</sup> Li, Y.; Gao, M.; Wu, Q.; *Appl. Organometal. Chem.*, 22, **2008**, 659.
- <sup>111</sup> Azoulay, J. D.; Rojas, R. S.; Serrano, A. V.; Ohtaki, H.; Galland, G. B.; Wu, G.; Bazan, G.C.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48, **2009**, 1089.
- <sup>112</sup> Azoulay, J. D.; Koretz, Z. A.; Wu, G.; Bazan, G. C.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49, **2010**, 7890.
- <sup>113</sup> Thiele, D.; de Souza, R. F.; *Catal. Lett.*, 138, **2010**, 50.
-

- <sup>114</sup> Zhang, J.; Ke, Z.; Bao, F.; Long, J.; Gao, H.; Zhu, F.; Wu, Q.; *J. Mol. Catal. A.* 249, **2006**, 31.
- <sup>115</sup> Mignoni, M. L.; de Souza, M. O.; Pergher, S. B. C.; de Souza, R. F.; Bernardo-Gusmão, K.; *Appl. Catal. A.* 374, **2010**, 26.
- <sup>116</sup> Wyrvalski, C. N.; de Souza, M. O.; de Souza, R. F.; *Quím. Nova*, **1996**, 19(5).
- <sup>117</sup> Eberhard, G. G.; Griffin, W. P.; *J. Catal.*, 16, **1970**, 245.
- <sup>118</sup> Busico, V.; Cipullo, R.; *J. Am. Chem. Soc.*, 116, **1994**, 9329.
- <sup>119</sup> dos Santos, A. H. D. P.; *Dissertação de Mestrado, PPG-Química, UFRGS*, **2008**.