

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Este exemplar corresponde  
à redação final da Tese  
defendida por Francisco  
Santos Dias e aprovada  
pela Comissão Julgadora.  
26/03/87  
Ulf Schuchardt

*em anexo "E"*  
"OLIGOMERIZAÇÃO E TELOMERIZAÇÃO DE BUTADIENO  
NA PRESENÇA DE CATALISADORES DE NÍQUEL, FER  
RO E PALÁDIO, ANCORADOS EM POLÍMEROS ORGÂNI  
COS".

TESE DE DOUTORADO  
FRANCISCO SANTOS DIAS

Orientador: Prof.Dr. ULF F. SCHUCHARDT

CAMPINAS - 1987

Agradeço,

Ao Prof. Dr. Ulf Schuchardt pela sugestão do tema e orientação deste trabalho.

Ao Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará, pelo afastamento concedido.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) através do Programa de Capacitação de Docentes (PICD) pelas bolsas de estudo concedidas.

À Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) pelo auxílio financeiro concedido.

À Direção do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, pelas condições oferecidas para a execução deste trabalho.

Aos colegas André, Ângelo, Arimatéia, Eduardo, Roni, Luis Ortellado e Cida pela ajuda preciosa fornecida.

Aos funcionários Luís, Márcia e Fontana que colaboraram de maneira significativa para a realização deste trabalho.

## ÍNDICE

	Página
SUMÁRIO.....	1
ABSTRACT.....	2
1. INTRODUÇÃO.....	3
1.1. Catalisadores Ancorados em Polímeros Orgânicos.....	4
1.2. Estrutura e Propriedades dos Suportes Poliméricos.....	4
1.3. Síntese de Catalisadores Ancorados.....	7
1.4. Efeitos Macromoleculares Induzidos pelo Suporte.....	10
1.4.1. Efeito Polidentado.....	10
1.4.2. Seletividades Baseadas em Tamanho e Polaridade.....	11
1.4.3. Isolamento de Centros Catalíticos pela Matriz.....	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1. Catalisadores Heterogeneizados Contendo Ligação Metal-Nitrogênio Heterocíclico.....	16
2.1.1. Síntese dos Complexos .....	16
2.1.2. Emprego dos Catalisadores Ancorados Contendo Ligação Metal-Nitrogênio...	19
2.2. Reações de Oligomerização do Butadieno.....	22

	Página
2.2.1. Ciclotrimerização.....	23
2.2.2. Ciclodimerização.....	24
2.2.3. Oligomerização Linear.....	26
2.2.4. Telomerização.....	28
3. OBJETIVO DO TRABALHO.....	31
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	33
4.1. Solventes.....	33
4.2. Materiais de partida.....	33
4.3. Equipamentos utilizados e análises.....	36
4.4. Preparações.....	39
4.5. Reações catalíticas.....	50
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO:.....	53
5.1. Caracterização dos Sistemas Heterogeneizados	53
5.1.1. Estabilidade térmica.....	54
5.1.2. Teste de solubilidade.....	54
5.1.3. Decomposição de 4-PVP- $\ell$ -Ni e de (P)- bipy-Ni com etanol e maleato de dime tila.....	54
5.1.4. Determinação da relação COD/Ni em (P)-bipy-Ni.....	56
5.1.5. Espectros de absorção na região do in fravermelho.....	56
5.1.6. Características gerais dos complexos obtidos com os ligantes poliméricos...	59

5.2. Reações de oligomerização de butadieno na presença de polímeros contendo níquel.....	65
5.3. Reações de oligomerização de butadieno na presença de polímeros contendo ferro.....	75
5.4. Reações de oligomerização de butadieno e telomerização com metanol na presença de polímeros contendo paládio.....	83
6. CONCLUSÕES.....	90
7. BIBLIOGRAFIA.....	108

## ÍNDICE DE TABELAS

		Página
Tabela 1.	Seletividade devido ao tamanho na hidrogenação de alcenos.....	12
Tabela 2.	Listagens das frequências ( $\text{cm}^{-1}$ ) atribuídas no IV para 4-PVP- $\lambda$ -M(acac) <sub>2</sub> (M= Ni e Pd).....	58
Tabela 3.	Listagens das frequências ( $\text{cm}^{-1}$ ) atribuídas no IV para (P)-bipy e (P)-bipy-M(acac) <sub>2</sub> (M= Ni e Pd).....	58
Tabela 4.	Dados das análises de metal para todos os sistemas heterogeneizados obtidos.....	60
Tabela 5.	Oligomerização de butadieno na presença de polímeros contendo níquel.....	67
Tabela 6.	Conversões totais para os catalisadores heterogeneizados obtidos, bem como para sistemas homogêneos e suportados encontrados na literatura.....	70
Tabela 7.	Oligomerização de butadieno na presença de polímeros contendo ferro.....	76
Tabela 8.	Conversões em gramas de BD por grama de ferro por hora e em mol de BD por mol de ferro para os catalisadores heterogeneizados obtidos e homogêneos encontrados na literatura.....	79
Tabela 9.	Dados de seletividade para a oligomerização de butadieno na presença de catalisadores homogêneos e heterogeneizados de ferro.	80

Tabela 10. Oligomerização de butadieno e telomerização com metanol na presença de polímeros contendo paládio.....	85
Tabela 11. Conversões em gramas de butadieno por grama de paládio por hora e em mol de BD por mol de paládio para catalisadores homogêneos e heterogeneizados.....	87
Tabela 12. Seletividades para a reação de telomerização de butadieno com metanol catalisada por paládio.....	88

## ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Representação esquemática de diferentes maneiras de imobilizar espécies reativas.....	6
Figura 2. Esquema representativo da catálise homogênea e através de um catalisador heterogeneizado.....	14
Figura 3. Representação da formação de complexos metal-ligante polimérico, contendo pontes.	20
Figura 4. Fosfito polimérico no qual o ligante está no esqueleto do polímero.....	26
Figura 5. Polímeros utilizados como suportes neste trabalho.....	31
Figura 6. Estrutura de 4-PVP-Pd(acac) <sub>2</sub> .....	61
Figura 7. Estrutura proposta para 4-PVP- $\ell$ -Ni(acac) <sub>2</sub> .	63
Figura 8. Estrutura de Ni(acac) <sub>2</sub> bipy.....	63
Figura 9. Estrutura proposta para (P)-bipy-Pd(acac) <sub>2</sub>	65
Figura 10. Mecanismo proposto para a ciclooligomerização de butadieno.....	72
Figura 11. Representação esquemática para a ciclização do trímero de butadieno.....	74
Figura 12. Mecanismo proposto para a ciclodimerização de butadieno catalisada por Fe(bipy) <sub>x</sub> .	82
Figura 13. Espectro infravermelho de poli(4-vinilpiridina)linear (4-PVP- $\ell$ ).....	94
Figura 14. Espectro infravermelho de 4-PVP- $\ell$ -Ni(acac) <sub>2</sub>	95

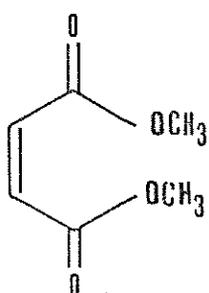
Figura 15. Espectro infravermelho de 4-PVP- $\lambda$ -Ni	96
Figura 16. Espectro infravermelho de 4-PVP- $\lambda$ - Pd(acac) <sub>2</sub> .....	97
Figura 17. Espectro infravermelho de (P)-bipy.....	98
Figura 18. Espectro infravermelho de (P)-bipy- Ni(acac) <sub>2</sub> .....	99
Figura 19. Espectro infravermelho de (P)-bipy- Pd(acac) <sub>2</sub> .....	100
Figura 20. Espectro de RMP de 1,5,9-ciclodode- catrieno.....	101
Figura 21. Espectro de RMP de 1,3,7-octatrieno.....	102
Figura 22. Espectro de RMP dos produtos da reação de butadieno com metanol na presença de 4-PVP-r-Pd(acac) <sub>2</sub> /PPh <sub>3</sub> .....	103
Figura 23. Cromatograma da mistura de isômeros de 1,5,9-ciclododecatrieno.....	104
Figura 24. Cromatograma da mistura de VCH e COD, separada dos trimeros por destilação à pressão ambiente.....	105
Figura 25. Cromatograma da solução após a reação de (P)-bipy-Ni(COD) com P(OPh) <sub>3</sub> em THF contendo <u>t,t,t</u> -CDT.....	105
Figura 26. Cromatograma dos produtos de oligomeri- zação do butadieno na presença de polí- meros contendo ferro.....	106
Figura 27. Cromatograma dos produtos de telomeriza- ção do butadieno com metanol na presen- ça de polímeros contendo paládio.....	107

## ABREVIACÕES

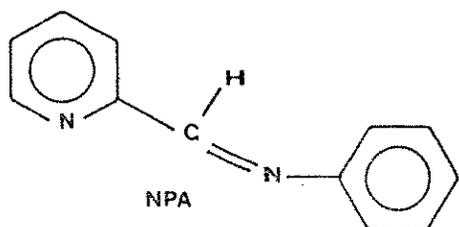
acac	acetilacetato
AlEt <sub>3</sub>	triethylalumnio
BD	butadieno
bipy	2,2'-bipiridila
CDC	ciclododeceno
CDT	1,5,9-ciclododecatrieno
COD	1,5-ciclooctadieno
COT	ciclooctatetraeno
DTE	dodecatetraeno
DVB	divinilbenzeno
Et <sub>2</sub> AlOEt	etóxido de dietilalumínio
l	linear (polímero não reticulado)
5-MHT	5-metilheptatrieno
1-MOD	1-metoxi-2,7-octadieno
3-MOD	3-metoxi-1,7-octadieno
MUT	3-metil-undecatetraeno
(N)-	polímero contendo nitrogênio:
	4-PVP, 2-PVP ou (P)-bipy
NOT	1,3,6-octatrieno
OT	1,3,7-octatrieno
(P) ou (P)	fragmento de poliestireno
(P)-bipy	poli(estireno/divinilbenzeno) funcionalizado com 2-2'-bipiridila
PES	poliestireno
Ph	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> , fenila
2-PVP	poli(2-vinilpiridina)

4-PVP	poli(4-vinilpiridina)
4-PVP-Q	poli(4-vinilpiridina) parcialmente quaternizada com 1,4-dibromobutano
py	piridina
r	reticulado (co-polímero com DVB)
TMEDA	tetrametiletilenodiamina
tol	p-toluila

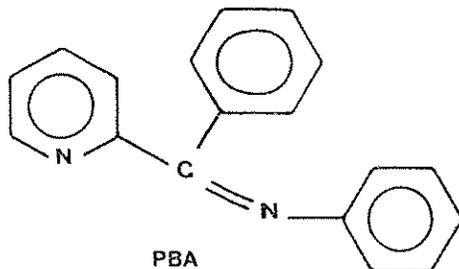
Estruturas de algumas moléculas citadas.



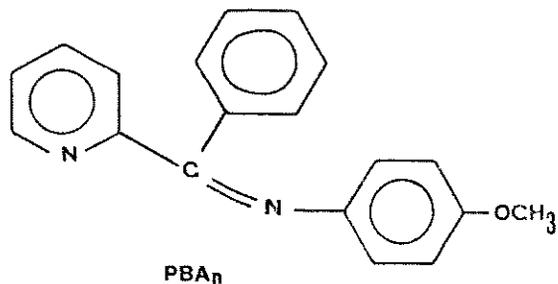
maletato de dimetila



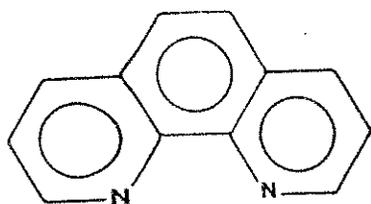
N-(2-piridilideno)anilina



2-(2-piridil)benzilidenoanilina

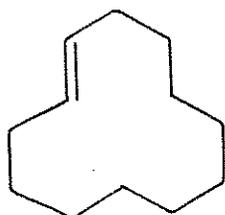


2-(2-piridil)benzilideno-p-anisidina.



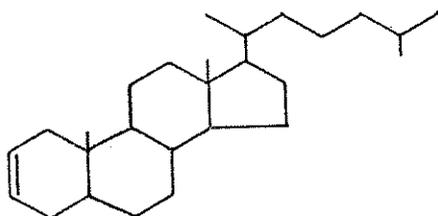
Phen

1,10-fenantrolina

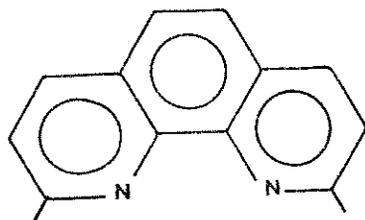


CDC

Ciclododeceno



$\Delta^2$ -colesteno



2,9-dimetil-1,10-fenantroli-  
na.

Oligomerização e Telomerização de Butadieno na Presença de Catalisadores de Níquel, Ferro e Paládio, Ancorados em Polímeros Orgânicos.

Autor: FRANCISCO SANTOS DIAS

Orientador: ULF F. SCHUCHARDT

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

Caixa Postal - 6154 13.081 - Campinas - SP

Março de 1987

Níquel, ferro e paládio foram ancorados em poli(vinilpiridinas) e em poli(estireno/divinilbenzeno) funcionalizado com 2,2'-bipiridila. Os sistemas catalíticos de níquel foram altamente ativos e seletivos para a ciclotrimerização de butadieno a 1,5,9-ciclododecatrieno (CDT; 62,3 a 91,7%) . As reações de oligomerização de butadieno na presença de catalisadores heterogeneizados de ferro foram lentas, semelhantes aos sistemas homogêneos correspondentes. As poli(vinilpiridinas) contendo ferro apresentaram baixa seletividade para a oligomerização. No entanto, ferro ancorado em poli(estireno/divinilbenzeno) funcionalizado com 2,2'-bipiridila, levou somente à formação dos ciclodímeros 4-vinilciclohexeno (VCH, 41%) e ciclooctadieno-1,5 (COD, 37%). A telomerização de butadieno com metanol na presença de polímeros contendo paládio(II) somente foi possível com a adição de trifenilfosfina, fornecendo uma relação de produtos que difere da reação catalítica em fase homogênea.

Em todos os casos, certa quantidade do metal foi lixiviada dos polímeros durante as reações e não foi possível a reciclagem dos catalisadores, com exceção de poli(4-vinilpiridina)níquel.

A partir dos resultados das conversões molares globais e das seletividades obtidas são discutidos os prováveis mecanismos da catálise, por comparação com os sistemas homogêneos correspondentes.

Oligomerization and Telomerization of Butadiene in the Presence of Nickel, Iron and Palladium Catalysts, Anchored to Organic Polymers.

Author: FRANCISCO SANTOS DIAS

Supervisor: ULF F. SCHUCHARDT

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas - Caixa Postal 6154 - 13.081 - Campinas - SP  
March 1987

Nickel, iron and palladium were anchored to poly(vinylpyridines) and to poly(styrene/divinylbenzene) functionalized with 2,2'-bipyridyl. The catalytic systems with nickel were highly active and selective for the cyclotrimerization of butadiene to 1,5,9-cyclododecatriene (CDT; 62,3 to 91,7%). The oligomerization reactions of butadiene in the presence of the heterogeneized iron catalysts were slow, similar to the corresponding homogeneous systems. The iron containing poly(vinylpyridines) showed low selectivity for the oligomerization. However iron anchored to poly(styrene/divinylbenzene) functionalized with 2,2'-bipyridyl formed only the cyclodimers 4-vinylcyclohexene (VCH, 41%) and cyclooctadiene-1,5 (COD, 37%). The telomerization of butadiene with methanol in the presence of palladium(II) containing polymers was only possible with the addition of triphenylphosphine and furnished ratios of the products which were different from the homogeneous catalysis reaction.

In all cases a certain quantity of the metal was leached from the polymers during the reactions and, with the exception of the poly-(4-vinylpyridine)nickel, recycling of the catalyst was not possible.

The possible mechanisms of the catalysis are discussed by comparing the results of the global molar conversions and selectivities with those described for the corresponding homogeneous systems.

## 1. INTRODUÇÃO

Durante a década de sessenta, foram desenvolvidos vários catalisadores altamente ativos e seletivos baseados em complexos de metais de transição. Estes catalisadores homogêneos possuem várias vantagens sobre os catalisadores heterogêneos convencionais. Geralmente nos homogêneos, todos os átomos metálicos são disponíveis como catalisadores e possuem centros catalíticos mais definidos, podendo ainda ser seletivamente modificados por alteração no ambiente estérico e na densidade eletrônica do metal<sup>(1)</sup>.

Entretanto, a utilização de catalisadores homogêneos em escala industrial pode levar a uma série de problemas práticos incluindo corrosão, deposição do catalisador nas paredes do reator e a difícil recuperação do catalisador dos produtos da reação. Uma maneira de resolver estes problemas e ao mesmo tempo reter as vantagens dos catalisadores homogêneos é ligar quimicamente o complexo à superfície de um suporte sólido (orgânico ou inorgânico), de tal modo que a esfera de ligantes seja essencialmente mantida e o complexo ancorado banhado por solventes e reagentes. Então o catalisador homogêneo "heterogeneizado" resultante poderia funcionar mecanisticamente como se estivesse em solução, mas operaria como uma fase imóvel separada. O interesse crescente nesta técnica pode ser visto pela quantidade de artigos de revisão publicados desde 1971<sup>(2-11)</sup>.

### 1.1. Catalisadores ancorados em polímeros orgânicos

Os polímeros orgânicos são considerados suportes refinados, uma vez que geralmente apresentam várias vantagens sobre outros suportes para catalisadores:

- Eles são facilmente funcionalizados, especialmente quando possuem grupos fenilas.

- Ao contrário da superfície de óxidos metálicos, os hidrocarbonetos poliméricos são quase inertes e por isso não devem interferir na catálise.

- Os polímeros, principalmente poli(estireno/divi - nilbenzeno), o mais utilizado, podem ser preparados com uma grande faixa de propriedades físicas.

Entretanto, os polímeros possuem também desvantagens, incluindo baixas estabilidades térmica e mecânica, quando comparados com óxidos metálicos<sup>(12)</sup>.

### 1.2. Estrutura e propriedades dos suportes poliméricos

A facilidade de modificação química de um suporte e na verdade o sucesso na sua subsequente aplicação como um reagente ou catalisador, pode depender substancialmente das propriedades físicas do próprio suporte. Os suportes poliméricos devem possuir uma estrutura que permita a difusão adequada dos reagentes nos centros catalíticos, um fenômeno que depende do inchamento ou solvatação, do tamanho efetivo e volume dos poros, e das estabilidades química e mecânica do

polímero sob as condições de uma reação química particular. Estas propriedades dependem, por outro lado, do grau de reticulação do polímero e das condições empregadas durante sua preparação. Podem ser identificadas três classes principais de suportes poliméricos: (a) resinas macroporosas; (b) resinas microporosas ou tipo gel, e (c) polímeros lineares<sup>(13-15)</sup>.

As resinas designadas como macroporosas ou macroreticulares são polímeros com alto grau de reticulação (20% de co-mônômero difuncional) que possuem elevada área superficial e porosidade permanente (Fig. 1a). Um aspecto importante destas resinas é que elas podem ser usadas em qualquer tipo de solvente, pois podem absorver tanto solventes "bons" como solventes "pobres" para o correspondente polímero linear em seus macroporos e estes mostram pouca tendência para alterar seu volume global. Os centros catalíticos pendurados ficam situados principalmente em uma fina camada na superfície interna, onde eles estão em contato com o solvente. A alta densidade de reticulação do material polimérico evita difusão rápida nos caroços das partículas, situados abaixo das superfícies internas. Então, somente os centros localizados na superfície participarão da reação catalítica, como no caso de catalisadores ancorados em óxidos inorgânicos<sup>(15)</sup>.

Resinas microporosas ou tipo gel possuem baixa densidade de reticulação (Fig. 1b). Estas resinas podem inchar em bons solventes para o polímero linear, e somente então todo o seu volume interno é acessível a solventes e reagentes. Consequentemente o fato de ser possível funcionalizar toda a resina, oferece a vantagem de obtenção de uma elevada densidade

de centros catalíticos. Exemplos deste tipo são os baseados em poliestireno reticulado com 1 ou 2% de divinilbenzeno. Uma séria desvantagem deste tipo de copolímero pode ser uma grande limitação da velocidade de reação devido a efeitos de difusão<sup>(15)</sup>.

A terceira classe de suportes poliméricos é formada por macromoléculas lineares ou não reticuladas (Fig. 1c). Em um bom solvente a macromolécula forma uma solução e o sistema comporta-se como verdadeiramente homogêneo, o que elimina tanto efeitos de difusão como de compactibilidade. O polímero pode ser recuperado tanto por precipitação e decantação após adição de um solvente pobre para o polímero, ou por filtração através de membrana. Entretanto, as dificuldades para purificação dos produtos são praticamente as mesmas quando comparadas com os catalisadores homogêneos convencionais<sup>(16,17)</sup>.

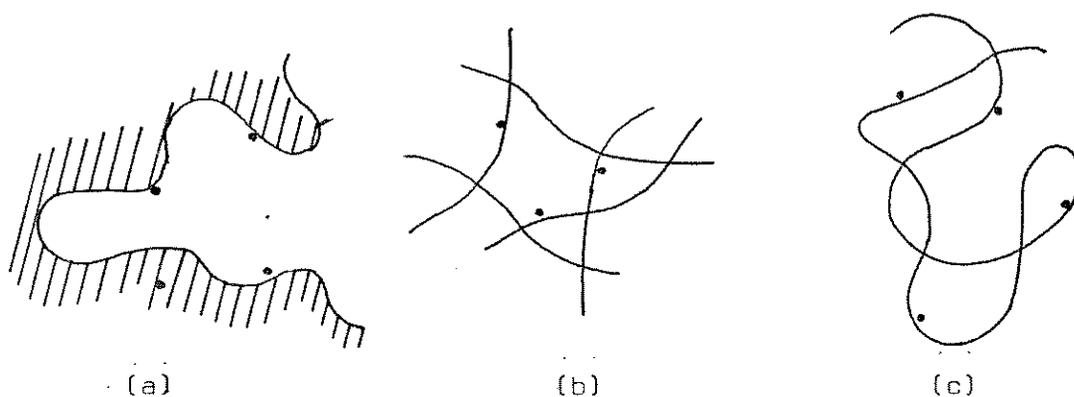


Figura 1 - Representação esquemática de diferentes maneiras de imobilizar espécies reativas (●) em vários suportes poliméricos<sup>(15)</sup>. (a) = resinas macroporosas; (b) = resinas microporosas e (c) = polímeros lineares formando rolos.

### 1.3. Síntese de catalisadores ancorados

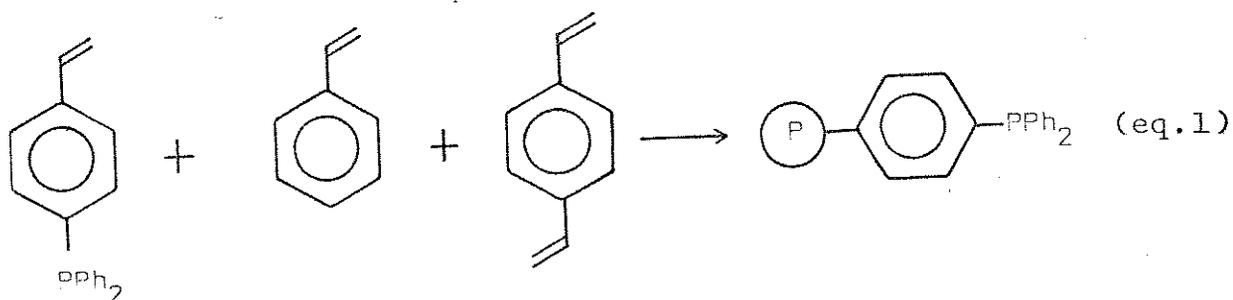
A heterogeneização geralmente é conseguida através de uma ligação iônica ou covalente entre o complexo metálico e um suporte sólido insolúvel. Por outro lado, métodos menos comuns envolvem a polimerização de um complexo que possui um grupo polimerizável, a um peso molecular tão elevado que ele se torna insolúvel no meio a ser usado.<sup>(18,19)</sup>

Em se tratando de catalisadores iônicos o contra-íon pode ser deslocado por uma resina de troca iônica<sup>(8)</sup>.

Se o complexo é eletricamente neutro, deverá ser ligado ao suporte através de uma ligação covalente. Deste modo, devem ser sintetizados polímeros que contenham, pelo menos na sua superfície, grupos que pertencem a família de ligantes "clássicos" utilizados na catálise homogênea: areno, ciclopentadieno, fosfina, piridina, etc.

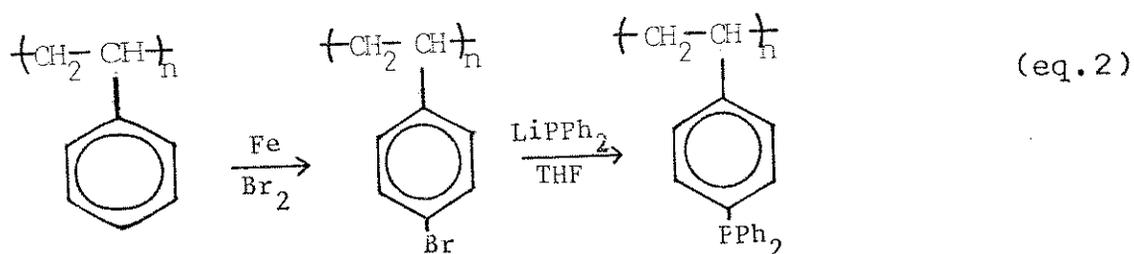
Tais tipos de suportes podem ser obtidos por enxerto do ligante no polímero previamente formado, ou por homopolimerização ou co-polimerização de monômeros possuindo os grupos ligantes desejados. O segundo método oferece várias vantagens: a) a concentração do monômero pode ser controlada permitindo a síntese de resinas contendo uma larga faixa de concentrações de ligantes, b) a natureza da matriz polimérica pode ser variada dependendo do tipo e da quantidade do comonômero, o que pode levar a construção de matrizes hidrofóbicas ou hidrofílicas e c) o grau de reticulação pode ser variado sistematicamente. Por esse caminho, ao contrário do primeiro, a resina obtida contém uma distribuição uniforme

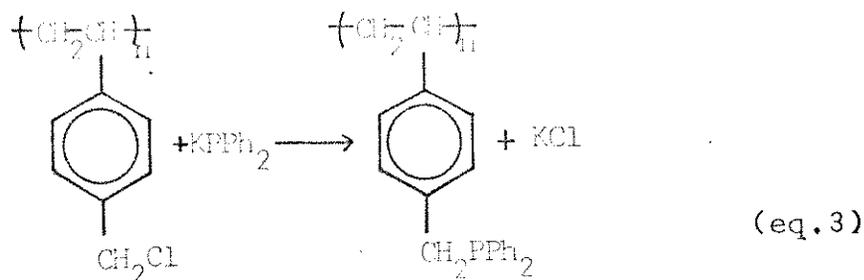
de grupos ligantes<sup>(3,12)</sup>. Um exemplo ilustrativo é a obtenção de poli(estireno/divilbenzeno) difenilfosfinado (PES/DVB-PPh<sub>2</sub>) que é obtido da copolimerização de p-estirildifenilfosfina com estireno e divinilbenzeno (eq. 1). Entretanto, a obtenção



de resinas em uma forma física satisfatória por este método, não é um processo fácil e não existe um procedimento de preparação seguro, o que tem contribuído para popularizar mais o primeiro método<sup>(14)</sup>, que é ilustrado a seguir para o caso de enxerto de fosfina.

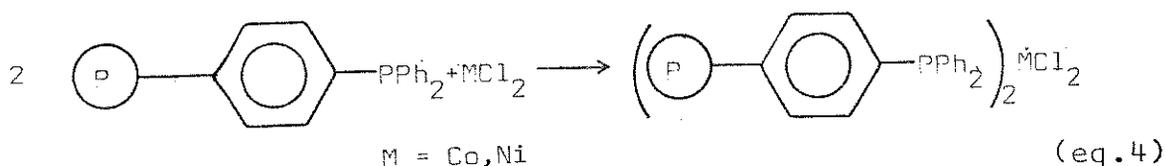
As resinas PES/DVB-PPh<sub>2</sub> e poli(estireno/divinilbenzeno) difenilfosfinometiladas (PES/DVB-CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub>) tem sido sem dúvida os suportes mais utilizados para ligar complexos organometálicos. As fosfinas podem ser introduzidas diretamente nos anéis arilas do suporte (eq. 2, pág. 8) ou reagindo poliestireno clorometilado reticulado (PES/DVB-CH<sub>2</sub>Cl), comumente conhecido como resina de Merrifield, com um fosfido de metal alcalino (eq. 3, pág. 9)<sup>(8,9)</sup>.



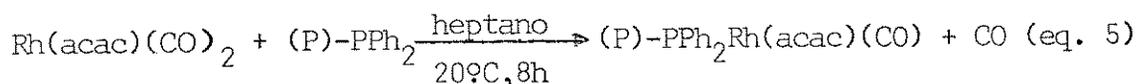


A introdução de um metal em um suporte polimérico contendo fosfina pode ser efetuada através de um dos seguintes métodos<sup>(8,9)</sup>:

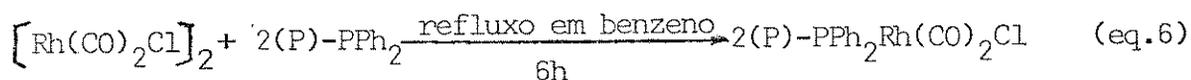
a) reação direta de um haleto metálico com um suporte (eq. 4).



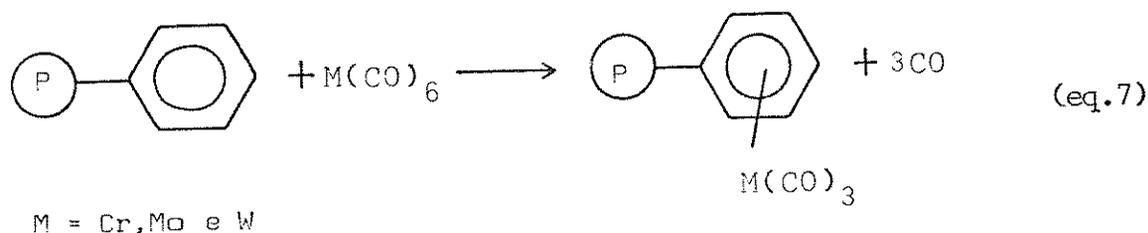
b) deslocamento de um ligante do metal (eq. 5)



c) quebra de ponte em complexos binucleares (eq. 6)



Os polímeros nem sempre necessitam de modificação química a fim de formar ligação com complexos metálicos. Um exemplo ilustrativo é a reação direta de  $\text{M}(\text{CO})_6$  (M=Cr, Mo, W) com poliestireno (eq. 7)<sup>(11)</sup>.



Poli(2-vinilpiridina), 2-PVP, reage diretamente com  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  para dar complexos do tipo  $(2\text{-PVP})_2\text{-Co}_2(\text{CO})_6$  na resina. Estas resinas foram utilizadas na hidroformilação de 1-olefinas em fase líquida<sup>(20)</sup>.

#### 1.4. Efeitos macromoleculares induzidos pelo suporte

##### 1.4.1. Efeito polidentado

Complexos de metais com macromoléculas com um grande número de grupos ligantes pendurados possuem uma elevada concentração local. No caso de polímeros lineares, esse amontoado de grupos ligantes no interior dos rolos (Fig.1c) evita que ocorra evasão dos íons metálicos do catalisador. Este efeito polidentado torna-se mais forte quando o grupo ligante isoladamente é fracamente coordenante e quando o número de ligantes por complexo é elevado<sup>(21)</sup>.

Um exemplo do efeito polidentado foi relatado por NISHIKAWA e TSUCHIDA<sup>(22)</sup>. Esses autores mediram a constante de formação do complexo de Cu(II) com poli(4-vinilpiridina) (4-PVP) em água. Os complexos contêm quatro unidades de piridina por íon cúprico e mostraram-se muito ativos na oxidação catalítica de fenóis. A constante de formação global,  $K_{ov} = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 \cdot K_4$  para 4-PVP foi da ordem de  $10^2 - 10^4$  maior que a da piridina. As constantes de formação sucessivas mostram incrementos maiores com 4-PVP do que com piridina devido a alta concentração local de ligante após a coordenação de um íon metálico a um grupo ao longo da cadeia polimérica.

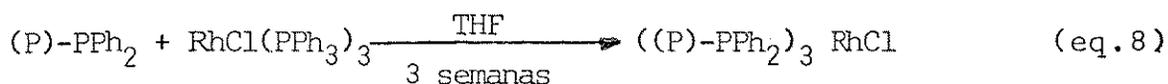
Este efeito foi também demonstrado pela titulação de

um copolímero linear de 4-vinilpiridina e estireno ancorado com  $\text{CuCl}_2$  em metanol. O íon  $\text{Cu(II)}$  foi determinado por absorção atômica em pequenas alíquotas da solução sobrenadante. Os resultados mostram que o íon  $\text{Cu(II)}$  permanece completamente localizado dentro dos rolos enquanto dispõe de um número mínimo de ligantes. Após esse "ponto de equivalência", o excesso de  $\text{Cu(II)}$  é encontrado quase quantitativamente na solução. O efeito polidentado impede, desta forma, a lixiviação do metal dos rolos o que é uma condição importante para a reutilização ou uso contínuo dos complexos metálicos como catalisadores<sup>(21)</sup>.

#### 1.4.2. Seletividades baseadas em tamanho e polaridade

A matriz polimérica pode induzir um aumento da seletividade de um catalisador para moléculas de substratos com diferentes tamanhos. O sistema mais estudado tem sido com precursores de  $\text{Rh(I)}$  ancorados em polímeros contendo fosfinas. Estes são catalisadores para hidrogenação análogos ao bem conhecido catalisador homogêneo de Wilkinson,  $\text{RhCl(PPh}_3)_3$ . Talvez isto seja devido ao fato de que a cinética e o mecanismo do sistema homogêneo são bastante elucidados, proporcionando então uma base segura para a discussão dos efeitos introduzidos pelo ancoramento.

O catalisador foi preparado pela reação entre um copolímero PES/2% DVB- $\text{PPh}_2$  e o complexo  $\text{RhCl(PPh}_3)_3$ .<sup>(23)</sup> (eq. 8).



A velocidade de hidrogenação é cerca de 16 vezes menor que no sistema homogêneo, mas as velocidades dependem do tamanho do alceno. Quando o tamanho do alceno aumenta, sua velocidade de hidrogenação diminui (Tabela 1, pág. 12). A velocidade para a hidrogenação do ciclohexeno foi 32 vezes maior que para  $\Delta^2$ -colesteno usando o catalisador ancorado, mas somente 1,4 vezes mais rápida quando o catalisador homogêneo,  $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$  é usado. Ambos os sistemas catalíticos fornecem a mesma expressão cinética. A representação gráfica da relação tamanho-velocidade permite uma estimativa dos tamanhos dos poros para cerca de  $7\text{\AA}$ . Deste modo, moléculas maiores são mais sujeitas a restrições devido a difusão dentro da matriz, particularmente na vizinhança de muitos dos centros catalíticos, visto que os átomos de ródio servem como centro de reticulação, o que aumenta mais a densidade de cadeia polimérica nestas regiões.

Tabela 1. Seletividade devido ao tamanho, na hidrogenação de alcenos

Substrato	Velocidade (relativa ao ciclohexeno)	
	$(\text{P})-(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_x\text{RhCl}$	$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$
1-hexeno	2,5	1,4
Ciclohexeno	1	1
Ciclododeceno	0,225	0,67
$\Delta^2$ -colesteno	0,031	0,71

As matrizes poliméricas podem exercer seletividades baseadas na polaridade, em adição a seletividade devido ao tamanho. Uma mudança na polaridade do solvente causa uma mudança no grau de inchamento e então uma variação no tamanho dos poros. Por outro lado, surge um gradiente polar entre o solvente e o ambiente do centro catalítico. O interior de uma resina de poliestireno é apolar (hidrofóbico). Se é utilizado um solvente polar com um reagente apolar, este deve migrar preferencialmente para dentro da resina. Se reagentes polares do mesmo tamanho estão presentes, a concentração do reagente não polar dentro da matriz deve ser maior, levando a uma maior velocidade de consumo deste reagente.

Este princípio pode ser demonstrado pelos resultados de GRUBBS e col.<sup>(24)</sup> Eles mostraram que a velocidade de redução do ciclohexeno aumenta de um fator de 2,4 (após correção de velocidade para diferenciar de velocidades em meio homogêneo) com a mudança de solvente de benzeno para benzeno/etanol (1/1). Isto mostra que, apesar de um decréscimo no inchamento quando etanol é utilizado, o gradiente polar favorece uma maior concentração da olefina na resina. Justamente o oposto foi observado na hidrogenação de álcool alílico, que foi reduzido 4,3 vezes mais lentamente em benzeno/etanol(1/1) do que em benzeno puro usando o catalisador ancorado.

#### 1.4.3. Isolamento de Centros Catalíticos pela Matriz

Um aumento da densidade da reticulação na resina, provoca uma redução da mobilidade média de um segmento da cadeia ou de um centro catalítico ligado. Isto sugere que a ma

triz poderia isolar centros reativos uns dos outros (Fig. 2).

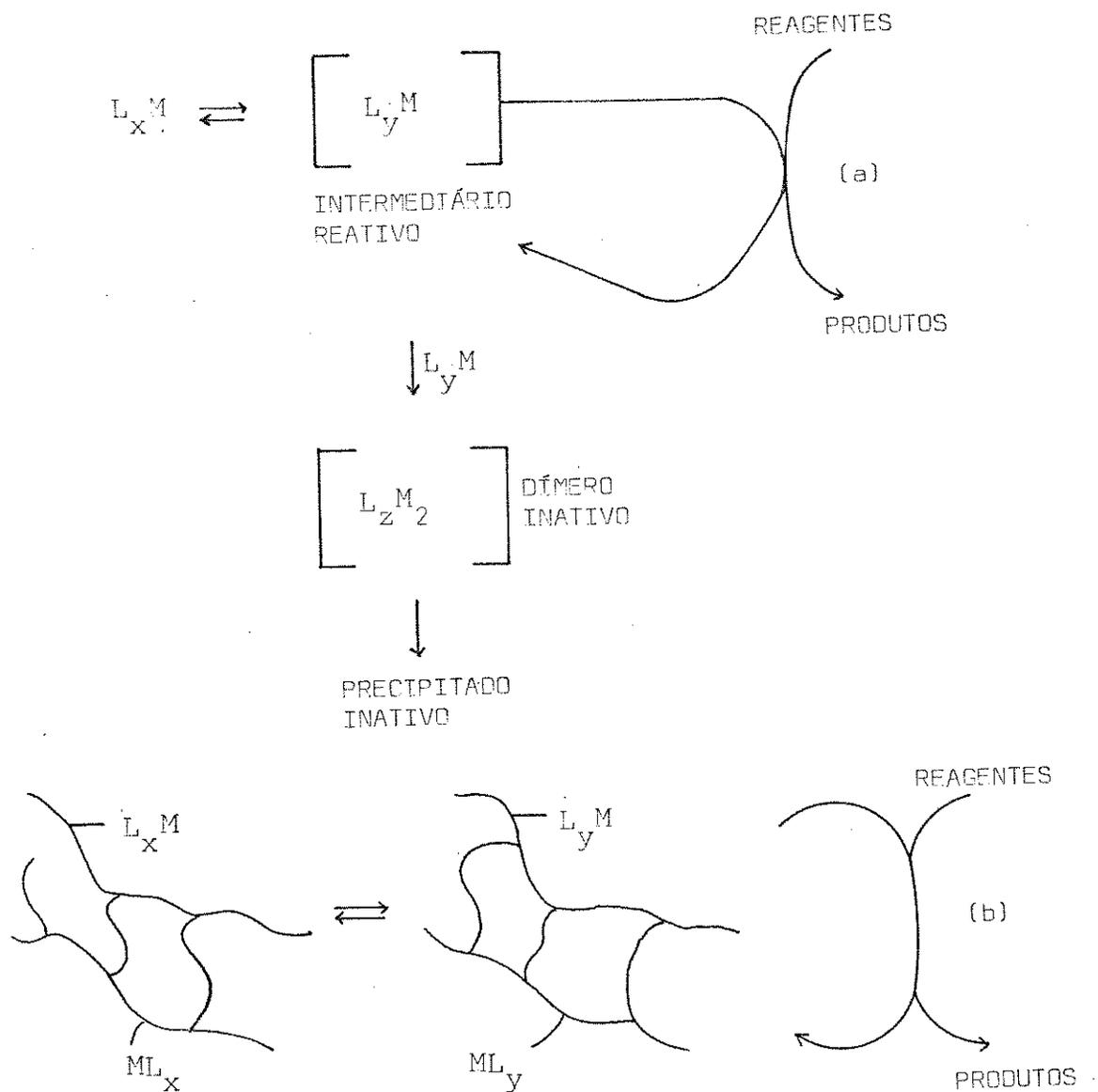
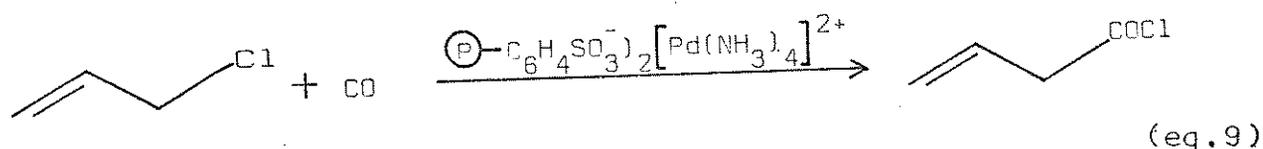


Fig. 2 - Esquema representativo da catálise (a) homogênea (b) através de um catalisador heterogeneizado onde ocorre isolamento de centros ativos pelo matriz<sup>(26)</sup>.

Este conceito foi usado para evitar a desativação de espécies organometálicas por dimerização ou aglomeração. A carbonilação do cloreto de alila catalisada por  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  ancorado numa resina de troca catiônica pode ser dada como exemplo (eq. 9)<sup>(25)</sup>. Em baixas concentrações, os catalisado-



res homogêneo e ancorado, apresentam a mesma atividade específica (em moles de produto produzido por hora por grama do catalisador). Isto mostra que cada átomo de paládio no catalisador era acessível e tão ativo cataliticamente como no complexo homogêneo. Quando a concentração do catalisador é aumentada, o catalisador homogêneo torna-se relativamente menos efetivo, enquanto o catalisador ancorado mantém constante sua atividade específica. A altas concentrações, o catalisador homogêneo forma agregados complexos não caracterizados, que são inativos. Entretanto, a rigidez da matriz evita a agregação do catalisador ancorado. Deste modo, o uso de catalisadores ancorados em polímeros pode resolver as limitações de solubilidade inerentes de um catalisador. Este é um princípio importante porque muitos complexos de metais de transição podem ter solubilidades limitadas em solventes desejáveis para a reação.

Resinas com baixa reticulação como PES/2%DVB foram suficientes para retardar aglomeração do catalisador de paládio (0) na reação de dimerização-metoxilação do butadieno<sup>(26)</sup>.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Catalisadores heterogeneizados contendo ligação metal-nitrogênio heterocíclico.

2.1.1. Síntese dos complexos

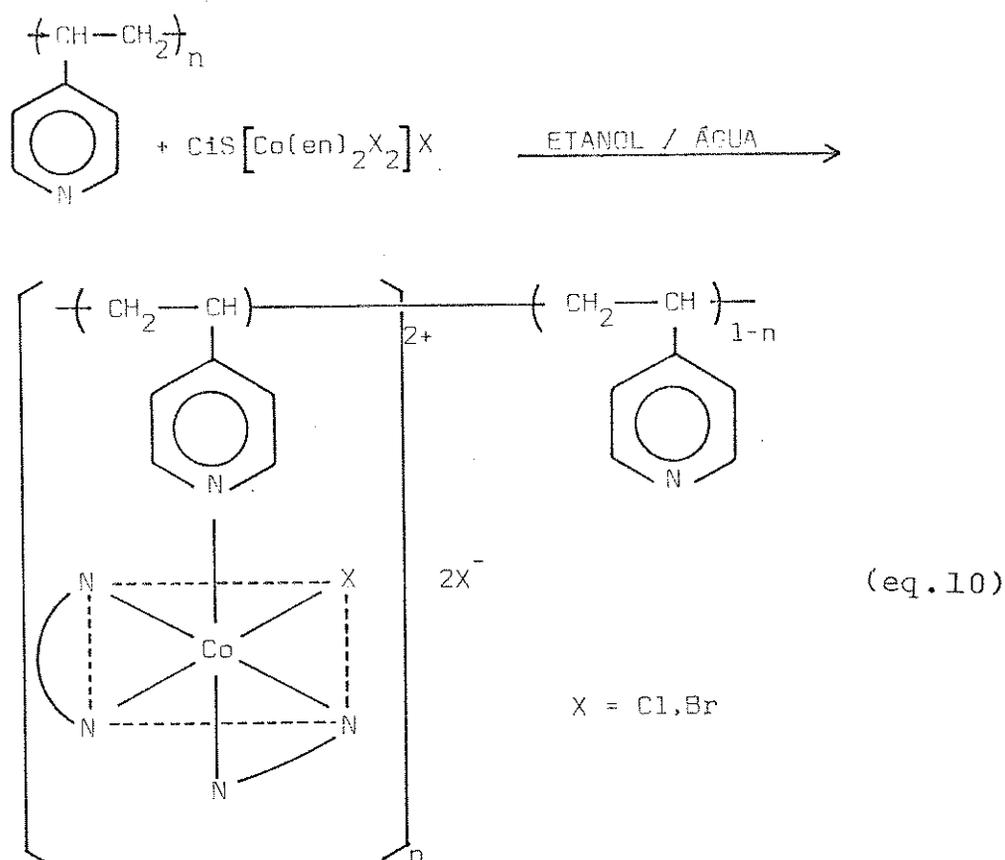
a) Complexos ancorados monodentados

Quando um íon metálico ou complexo tem somente um ligante lábil, que é facilmente substituído por um ligante ligado ao polímero e quando outras posições de coordenação são inativas, o complexo formado possui uma estrutura simples do tipo monodentada. Um complexo polimérico dessa natureza foi preparado por uma reação de substituição entre  $\text{cis-}[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}_2]\text{X}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ) e 4-PVP em uma solução etanol-água (eq. 10)<sup>(27)</sup>.

Foram estudadas reações de clivagem de dímeros  $[\text{Rh}(\text{X})\text{COCl}]_2$  ( $\text{X}=\text{CO}, \text{Ph}_3\text{P}$  ou  $(\text{tol})_3\text{P}$ ) por resinas 4-PVP e 2-PVP reticuladas. Os complexos monoméricos obtidos foram análogos àqueles encontrados em solução,  $(\text{PVP})\text{RhXCOC1}$ <sup>(28,29)</sup>.

Também foram relatadas reações de substituição da carbonilos metálicos com poli(vinilpiridinas) produzindo espécies como  $\text{M}(\text{CO})_5(4\text{-PVP})$  ( $\text{M}=\text{Cr}, \text{Mo}$  ou  $\text{W}$ )<sup>(30)</sup> ou do tipo  $\text{M}(\text{h}^3\text{-C}_3\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Cl}(4\text{-PVP})$ , onde  $\text{M} = \text{Rh}$  ou  $\text{Ru}$ <sup>(31,32)</sup>.

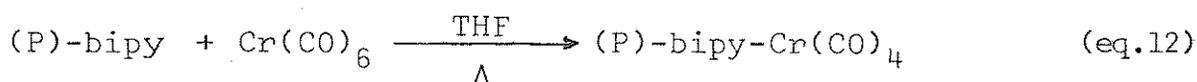
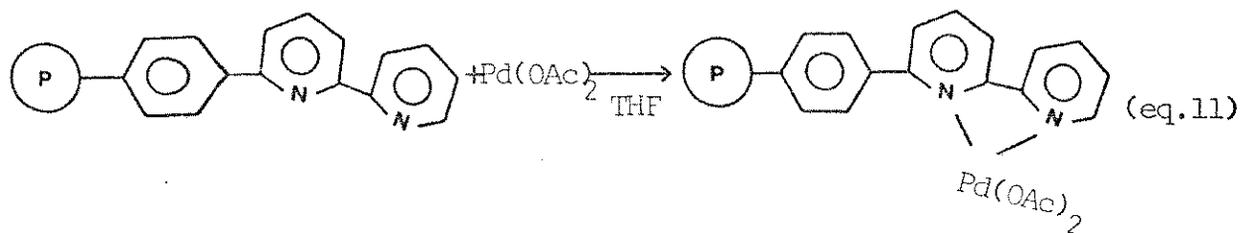
As características importantes deste tipo de complexo polimérico são: a) a estrutura de coordenação é bem conhecida; b) os efeitos das cadeias poliméricas são facilmente observados, e c) o complexo polimérico geralmente é solúvel em água ou em solventes orgânicos.



### b) Complexos ancorados polidentados

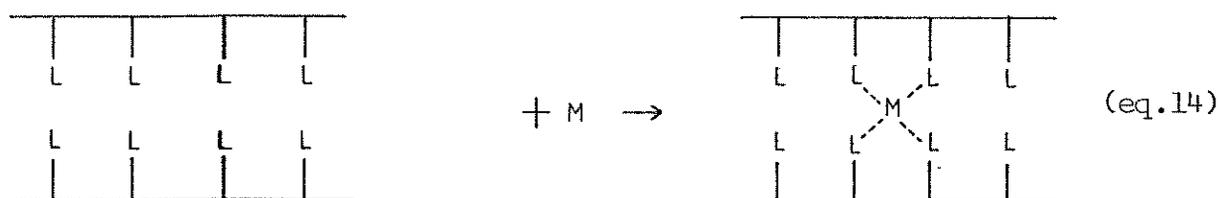
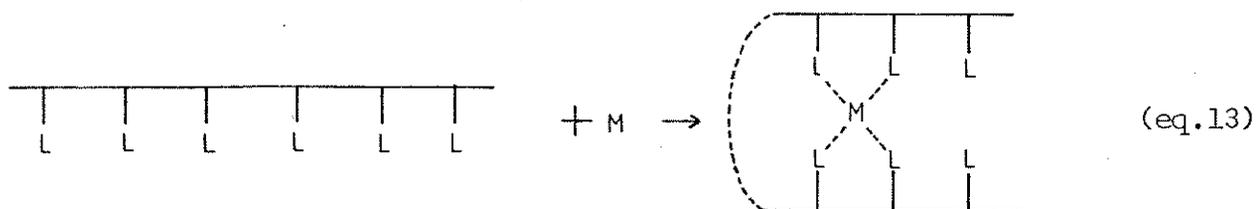
A 2,2'-bipiridila(bipy), que é um excelente ligante bidentado, após enxerto em resinas de PES/DVB, tem sido usada para isolar complexos com  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{MnF}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{CuBr}_2$ ,  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ,  $\text{W}(\text{CO})_6$  e  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  (29,33,34). Geralmente, 10-15% dos grupos fenilas são funcionalizados com bipy. As equações 11 e 12 ilustram duas dessas preparações.

A reação de quebra de ponte de dímero  $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$  com (P)- $\text{C}_6\text{H}_4$ -bipy fornece as espécies seguintes: (P)- $\text{C}_6\text{H}_4$ -bipy  $\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}$  e (P)- $\text{C}_6\text{H}_4$ -bipy  $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}$ . Esta última não é formada em solução. (29).



c) Complexos formando ponte inter e/ou intramolecular

A reação de um ligante polimérico linear com íons metálicos geralmente resulta em pontes intra e/ou intermoleculares (equações 13 e 14).

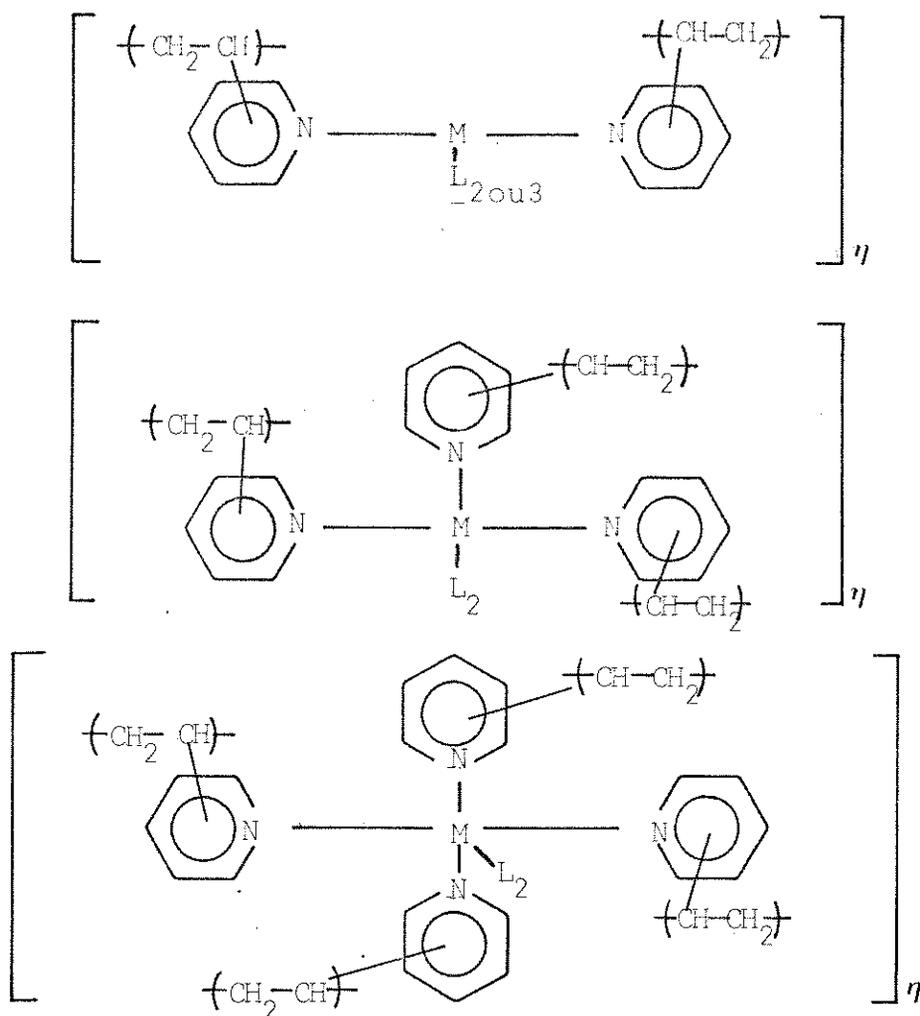


A estrutura de coordenação do complexo metal-polímero resultante não é clara e neste caso o complexo ancorado é, às vezes, insolúvel em água ou em solventes orgânicos. Além disso, geralmente é difícil distinguir ponte inter ou intramoleculares. Devido a estes fatos, não é fácil elucidar o efeito do polímero no estudo das características do complexo metal-polímero<sup>(27)</sup>.

As poli(vinilpiridina) lineares, 4-PVP- $\ell$  e 2-PVP- $\ell$  formam um grande número de complexos deste tipo em etanol com uma série de sais de metais de transição produzindo espécies com vários números de coordenação, de acordo com o metal usado, como é mostrado na figura 3<sup>(36-41)</sup>. Dependendo da relação PVP/M podem ser formados produtos insolúveis.

### 2.1.2. Emprego dos catalisadores ancorados contendo ligação metal-nitrogênio.

Resinas de 2-PVP complexadas com carbonilos de cobalto foram empregadas na hidroformilação de olefinas em fase líquida. O complexo  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  é absorvido lenta e incompletamente, enquanto que o  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  é absorvido rapidamente e com maior extensão. Em uma atmosfera de monóxido de carbono sem hidrogênio, o  $\text{HCo}(\text{CO})_4$  absorvido é convertido para  $\text{Co}(\text{CO})_8$ , que é então perdido para a solução. A reutilização do catalisador é conseguida pela passagem de uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono. Então, a resina neste caso serve como um reservatório do catalisador que durante a



$(ML_2(2\text{-ou } 4\text{-PVP})_2)_n$  onde  $M = Fe, Co, Ni, Mn$

$L = Cl^-, acac$

$(MCl_3(2\text{-PVP})_2)_n$  onde  $M = Fe, Rh$

$(CuCl_2(2 \text{ ou } 4\text{-PVP}))_n$

$(MI_2(2 \text{ ou } 4\text{-PVP})_3)_n$  onde  $M = Co, Ni$

$((MCl_2)_2(2\text{- ou } 4\text{-PVP})_3)_n$  onde  $M = Pd, Cr, Co$

$((Pd(OAc)_2(4\text{-PVP})_2)_n$  onde

$((RhCl_3 \cdot 3H_2O(2\text{- ou } 4\text{-PVP})_3)_n$

Fig. 3 - Representação da formação de complexos metal-ligante polimérico contendo pontes.

reação perde rápida e reversivelmente o carbonilo de cobalto<sup>(42,43)</sup>.

A acetoxilação de compostos aromáticos tais como anisol, tolueno ou clorobenzeno tem sido efetuada cataliticamente por um complexo de 4-PVP-Pd(OAc)<sub>2</sub>, usando íon nitrato como co-oxidante e oxigênio como oxidante primário. Os resultados mostram que a seletividade meta foi mantida com o catalisador heterogeneizado e que os rendimentos obtidos são da mesma ordem de grandeza do processo homogêneo correspondente, usando acetatonitrato de (2,2'-bipiridil)paládio (II) como catalisador<sup>(41)</sup>.

Os complexos de Cu(II) com 4-PVP e 4-PVP-Q(poli(4-vinilpiridina)) parcialmente quaternizada mostraram-se eficazes como catalisadores na polimerização oxidativa de fenóis<sup>(27)</sup>, na clivagem oxidativa de 4-metil-catecol,<sup>(44)</sup> e na oxidação de tiosulfato por oxigênio molecular<sup>(45)</sup>.

Sistemas compostos de haletos de níquel ancorados em 4-PVP e 2-PVP e de EtAlCl<sub>2</sub> como co-catalisador foram utilizados como catalisadores para a dimerização do propileno à temperatura ambiente<sup>(46,47)</sup> e para a dimerização do etileno a 60°C<sup>(48)</sup>.

O complexo polimérico ( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Ru(CO)<sub>2</sub>Cl(4-PVP), é ativo para a isomerização catalítica de 1-buteno para cis- e trans-2-buteno. As condições utilizadas (100°C, tolueno) foram as mesmas da catálise homogênea com o complexo ( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)RuCO<sub>3</sub>Cl. A atividade foi um pouco mais baixa, enquanto que a presença do polímero não afetou a seletividade da reação<sup>(31,32)</sup>.

PES/DVB funcionalizado com 2,2'-bipiridila, (P)-bipy,

é um suporte bastante útil para a preparação de catalisadores heterogeneizados. Por exemplo, (P)-bipy-Pd(OAc)<sub>2</sub> foi empregado na hidrogenação de olefinas à pressão e temperatura ambientes, (33,49,50) na hidrogenação de dienos a mono-olefinas (51), e na isomerização de olefinas tensionadas (52).

A utilização de suportes poliméricos orgânicos na metátese de olefinas poderia ser dificultada, uma vez que a referida reação requer, às vezes, temperaturas elevadas. Entretanto, um sistema formado de (P)-bipy W(CO)<sub>4</sub> e EtAlCl<sub>2</sub> como co-catalisador, mostrou-se efetivo para a metátese de olefinas internas à temperatura ambiente (34).

Da mesma maneira que 4-PVP-Cu(II), (P)-bipy-Cu(II) também mostrou atividade para a oxidação de tiosulfato a sulfato por oxigênio molecular (53).

## 2.2. Reações de oligomerização do butadieno

As reações de dienos conjugados, principalmente butadieno e isopreno, catalisadas por complexos de metais de transição para produzir uma variedade de oligômeros cíclicos e lineares, bem como telômeros, apresentam-se como um dos mais fascinantes campos de pesquisa dos últimos 25 anos. Paralelamente ao aumento do interesse industrial, elas proporcionaram um grande desenvolvimento na química de coordenação (54,55).

Basicamente são conhecidos os seguintes tipos de reações de dienos conjugados, catalisadas por metais de transição: polimerização, ciclooligomerização, oligomerização li

near e telomerização. Com exceção da polimerização, estas reações, na presença de catalizadores de níquel, ferro e paládio, serão revisadas a seguir.

### 2.2.1. Ciclotrimerização

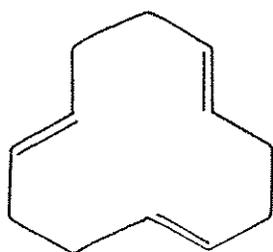
Catalisadores de níquel(0) sem ligantes que coordenam fortemente ("pelados") ciclotrimerizam butadieno a 1,5,9-ciclododecatrieno (CDT). O catalisador é geralmente preparado pela redução de um sal de níquel na presença de butadieno. Um exemplo típico é a reação de acetilacetonato de níquel com etóxido de dietilalumínio.

Resultados essencialmente idênticos são obtidos com a utilização de complexos de níquel(0) "pelados" pré-formados, como por exemplo:  $\text{Ni}(\text{COD})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{CH}_2:\text{CHCN})_2$  e  $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Ni}$ <sup>(54)</sup>.

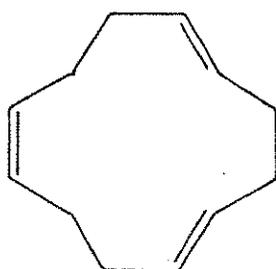
Outros sistemas que também convertem butadieno a CDT são constituídos de acetilacetonato de níquel reduzido e combinado com certos ligantes como por exemplo: piridina<sup>(56)</sup>, 2,2'-bipiridila<sup>(57,58)</sup> e bases de Schiff<sup>(58)</sup>.

O principal produto da reação de ciclotrimerização catalisada por níquel é trans, trans, trans-CDT (Ia). Além deste, são produzidas pequenas quantidades dos outros isômeros, trans, trans, cis- e trans, cis, cis- (Ib e Ic) bem como dímeros cíclicos e oligômeros de pontos de ebulição elevados<sup>(56)</sup>.

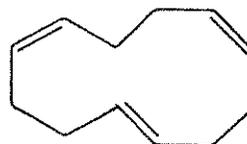
Com catalisadores de níquel(0) heterogeneizados, o CDT é obtido somente como um sub-produto da reação principal que é a ciclodimerização<sup>(59,60)</sup>.



Ia



Ib

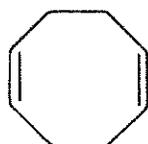


Ic

### 2.2.2. Ciclodimerização

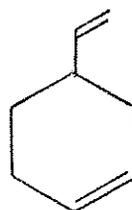
Os catalisadores ativos para a ciclotrimerização do butadieno podem ser modificados para proporcionar um sistema capaz de ciclodimerizar o butadieno. Isto é conseguido pela adição de um ligante, normalmente uma fosfina ou um fosfito. Este tipo de catalisador é chamado "níquel-ligante" e é preparado geralmente por um dos seguintes modos: um sal de níquel pode ser reduzido na presença do ligante e dieno ou pode ser usado um complexo "níquel(0)-ligante" pré-formado. 1,5-ciclooctadieno (COD) (III) e 4-vinilciclohexeno (VCH) (II) são os produtos formados, com predominância de COD. A razão COD/VCH é dependente do ligante empregado, sendo maior com fosfitos do que com fosfinas<sup>(54)</sup>.

A ciclodimerização do butadieno tem sido efetuada com complexos de ferro, como por exemplo dietilbis(bipy)ferro, bis(bipy)ferro e tris(bipy)ferro. A razão de COD/VCH obtida foi de 3/1 e as conversões foram de 90, 21 e 63% respectivamente<sup>(61)</sup>. Outros sistemas efetivos para a ciclodimerização incluem complexos de ferro com bases de Schiff<sup>(58)</sup>,



COD

(III)



VCH

(II)

e  $\text{Fe}(\text{CO})_2(\text{NO})_2$  ou  $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{NO}$ ; estes últimos mostrando uma notável especificidade, formando quase exclusivamente VCH (99,5%)<sup>(62)</sup>.

A utilização do catalisador heterogeneizado obtido da reação de  $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$  com PES/DVB- $\text{PPh}_2$ ,  $(\text{P})\text{-PPh}_2)_2\text{Ni}(\text{CO})_2$ , fornece a mesma distribuição de produtos que o complexo homogêneo: 30% de VCH, 50% de COD e 10% de CDT. Entretanto a velocidade da reação na presença do catalisador suportado é três vezes mais lenta quando comparada com o sistema homogêneo sob as mesmas condições. Isto foi atribuído a limitações de difusão. Foi observada uma lixiviação, porém lenta, que pode resultar do mecanismo intrínseco da oligomerização. Esses catalisadores são desativados lentamente e após a conversão de cerca de 1100-1200 moles de butadieno por mol de níquel, entram em colapso. Contudo, isto não é devido a lixiviação do níquel, pois esta é muito lenta. O catalisador desativado não mostra absorção de estiramento CO no infravermelho e nem pode ser reativado por pressurização do sistema com CO<sup>(59)</sup>.

O catalisador ancorado, formado pela reação de bis(ciclooctadieno)níquel com PES/DVB-CH<sub>2</sub>PPh<sub>2</sub> macroporoso, (P)-PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub> Ni(COD), mostrou uma atividade muito baixa para a ciclooligomerização. Porém, com a adição de etóxido de dietil alumínio (Et<sub>2</sub>AlOEt), a atividade sob as mesmas condições sofre um aumento notável para cerca de 60-100g de produto por g de níquel por hora a 80°C. A seletividade obtida, 70% de COD e 30% de VCH é semelhante a proporcionada por sistemas homogêneos clássicos<sup>(63)</sup>. Um outro sistema, composto de Ni(CO)<sub>4</sub> ancorado em poliésteres de fósforo (Fig.4), arsênio e antimônio, converte butadieno a 125°C com uma conversão de 95%, a COD(61%), CDT (17%) e VCH (10%)<sup>(60)</sup>.

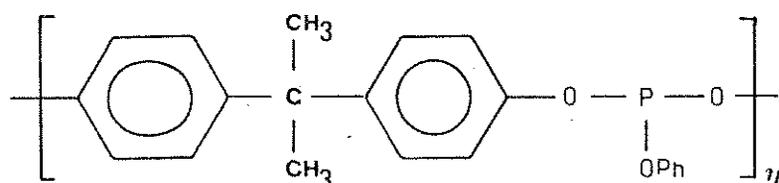
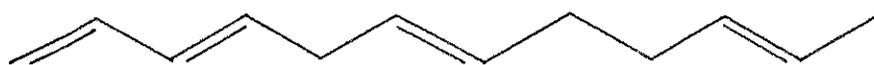


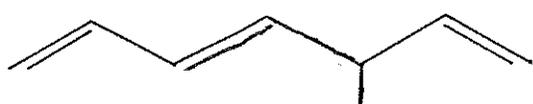
Fig. 4 - Fosfito polimérico no qual o ligante está no esqueleto do polímero.

### 2.2.3. Oligomerização linear

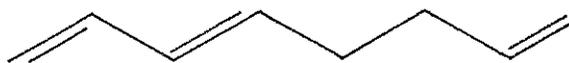
Um catalisador preparado pela reação de acetilacetato de ferro(III) com trietilalumínio na presença de butadieno, converte este dieno a 1,3,6,10-dodecatetraenos DTE (IV). Entretanto, na presença de trifenilfosfina forma-se seletivamente o dímero linear 5-metil-1,3,6,-heptatrieno(5-MHT, V), enquanto que a adição de bipy promove a formação dos dímeros cíclicos COD e VCH<sup>(64,65)</sup>.



(IV)



(V)



(VI)

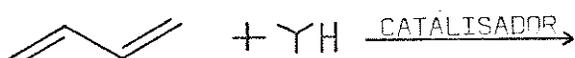
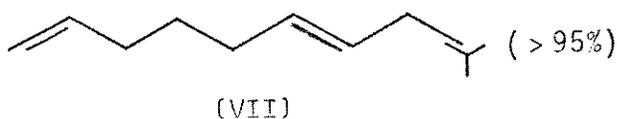
Ao contrário do que acontece com o complexo de níquel, não ocorre ciclização quando butadieno reage na presença de bis( $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>) paládio, formando somente o trímero linear 1,3,6,10-dodecatetraeno (DTE, IV)<sup>(66)</sup>. Entretanto, o principal caminho da reação de oligomerização do butadieno catalisada por paládio em solventes apróticos é a dimerização linear. Por exemplo, bis(trifenilfosfina)paládio(0) coordenado a anidrido maleico ou a benzoquinona converte butadieno a 1,3,7-octatrieno(OT, VI)<sup>(67)</sup>.

A dimerização linear do butadieno efetuada com o complexo NiBr<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> associado a boroidreto de sódio (NaBH<sub>4</sub>/Ni = 2/1), produz seletivamente 1,3,6-octatrieno (NOT, 99%). O catalisador ancorado análogo, (P)-Ph<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NiBr<sub>2</sub>, quando tratado com NaBH<sub>4</sub>, fornece essencialmente os mesmos resultados. Em etanol puro não ocorre reação, provavelmente devido a falta

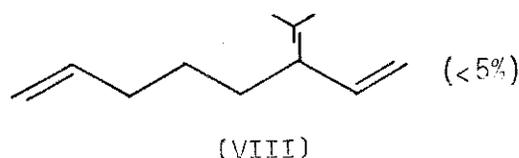
de inchamento do polímero. Contudo, o catalisador heterogeneizado é desativado após conversão de cerca de 1500 moles de butadieno por mol de níquel<sup>(68)</sup>.

#### 2.2.4. Telomerização

A reação mais característica do butadieno, catalisada por complexos de paládio é a dimerização com incorporação de nucleófilos que chama-se telomerização (eq.15). O principal produto desta reação é 1,6-octadieno substituído no car-



YH=Álcoois, Aminas e Ácidos



(eq.15)

bono-8 (VII), embora sejam formadas pequenas quantidades de 1,7-octadieno substituído no carbono 3 (VIII), bem como de 1,3,7-octatrieno (OT). Esta reação é notável porque termina completamente após oligomerização de somente duas moléculas de butadieno dando rendimentos quase quantitativos. Catalisadores de níquel são também ativos, entretanto são menos seletivos que os de paládio. São conhecidas reações com vários nucleófilos: água, ácidos carboxílicos, álcoois primários e secundários, fenóis, amônia, aminas primárias e secundárias, etc<sup>(69)</sup>.



mo de paládio são maiores para o catalisador ancorado. Provavelmente, o polímero dificulta a formação de espécies de paládio(O) altamente coordenadas ( $x=3$  ou  $4$ ), favorecidas em solução. A matriz parece que também retarda a tendência para formação de aglomerados inativos de paládio, verificada em reações homogêneas<sup>(26)</sup>.

A telomerização de butadieno com vários nucleófilos tais como álcoois, amins, ácidos carboxílicos, fenol, água e silano foi estudada por um catalisador de paládio(O) ancorado (P)-PPh<sub>2</sub>-Pd(O)-PPh<sub>3</sub>, preparado pela adição de dicloreto de paládio a uma resina de PES/DVB-PPh<sub>2</sub>. O Pd(II) foi subsequentemente reduzido a Pd(O) por hidrazina na presença de trifenilfosfina. Nas reações com álcoois, benzeno deve ser usado como solvente para a obtenção de elevados rendimentos de telômeros com altas velocidades. O volume molecular dos álcoois influencia fortemente o rendimento dos telômeros. Os catalisadores ancorados podem ser separados facilmente dos produtos e reutilizados com alguma perda de reatividade<sup>(71)</sup>.

## 3. OBJETIVO DO TRABALHO

Como se tem verificado com a maioria dos trabalhos de pesquisa na área, a principal motivação é melhorar a separação do catalisador e conseguir a reciclagem do mesmo.

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de novos catalisadores heterogeneizados para as reações de oligomerização e telomerização do butadieno, bem como comparar a atividade e seletividade dos mesmos com os resultados encontrados na literatura, tanto em condições homogêneas como heterogêneas, quando estes dados forem disponíveis.

Escolheu-se como suportes para ancorar catalisadores de níquel, ferro e paládio, os polímeros contendo nitrogênio piridínico relacionados a seguir. Poli(4-vinilpiridina) linear e reticulada (4-PVP-*l*) e (4-PVP-*r*); poli(2-vinilpiridina) linear e reticulada (2-PVP-*l*) e (2-PVP-*r*) e poliestireno reticulado (2%DVB) funcionalizado com 2,2'-bipy((P)-bipy). (Fig. 5).

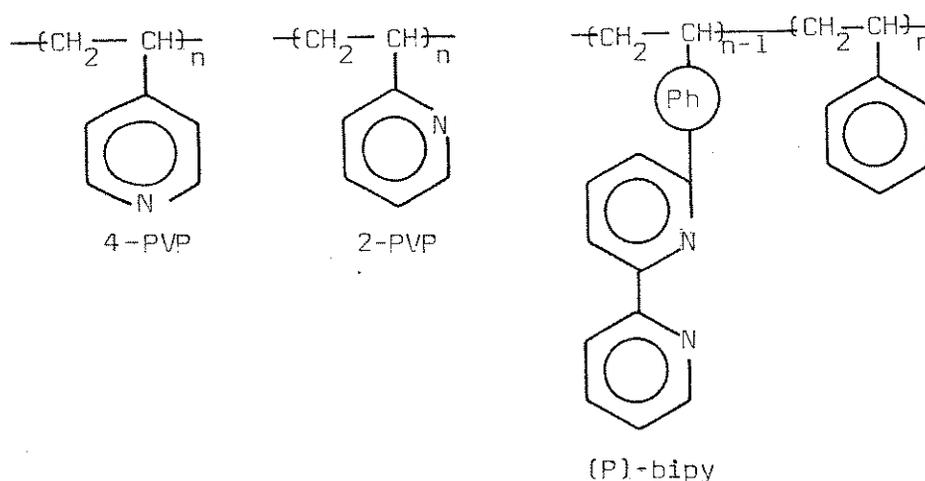


Fig. 5 - Polímeros utilizados como suportes neste trabalho.

É fato conhecido que a maioria dos catalisadores homogêneos de interesse contém fosfinas e a mesma tendência tem sido seguida em se tratando de catalisadores heterogeneizados, nos quais o complexo metálico está ancorado a um polímero através de um ligante fosfinado<sup>(8-10)</sup>. Esta visão baseia-se na premissa de que os catalisadores ancorados são inteiramente modelados pelos homogêneos, isto é, que o suporte não altera fundamentalmente os parâmetros catalíticos. Entretanto, existem evidências de que algumas vezes os catalisadores homogêneos e heterogeneizados diferem apreciavelmente um do outro<sup>(21,27)</sup>. Então, a escolha de polímeros não fosfinados, contendo nitrogênio piridínico, pode ser justificada pelo fato de existir poucos estudos relacionados com estes catalisadores ancorados. Além disso, o emprego de (P)-bipy teria como objetivo a comparação com sistemas homogêneos do tipo  $\text{Et}_2\text{Ni}(\text{bipy})$ ,  $\text{Et}_2\text{Fe}(\text{bipy})$ ,  $\text{Fe}(\text{bipy})_2$  e  $\text{Fe}(\text{bipy})_3$ , já estudados para a reação de oligomerização do butadieno.

#### 4. PARTE EXPERIMENTAL

Todas as operações de transferência, filtrações e reações utilizando materiais sensíveis foram efetuadas sob argônio comercial purificado sobre BTS e seco com peneira molecular, em vidraria tipo Schlenk, empregando-se uma linha dupla argônio/vácuo.

##### 4.1. Solventes

Tolueno, benzeno, n-hexano, ciclohexano, todos de grau P.A., foram refluxados com potássio/benzofenona por 6 horas, então destilados sob argônio e estocados sobre peneira molecular de  $4\text{\AA}$ <sup>(72)</sup>. Tetrahidrofurano (THF) foi inicialmente tratado com hidróxido de potássio durante 48 horas, filtrado, refluxado com potássio/benzofenona durante 8-12 horas, destilado sob argônio e estocado sobre peneira molecular de  $4\text{\AA}$ . Utilizando-se o solvente de grau técnico são necessárias duas destilações.

Metanol e etanol de grau P.A. foram tratados com magnésio, de acordo com a técnica descrita por VOGEL<sup>(73)</sup>, e destilados.

##### 4.2. Materiais de partida

Acetilacetonato de níquel(II) anidro ( $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ).

Suspendeu-se 10g de acetilacetonato de níquel(II) dihidratado (Alfa-Ventron) em 100ml de tolueno e eliminou-se a

água através de destilação azeotrópica. O solvente foi eliminado sob vácuo e o produto aquecido a 60°C sob vácuo durante 16 horas.

Acetilacetato de ferro(III) ( $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ) e acetilacetato de paládio ( $\text{Pd}(\text{acac})_2$ ) obtidos de Riedel-de-Haen foram secos sob vácuo a 60°C durante 16 horas.

Etóxido de dietilalumínio ( $\text{Et}_2\text{AlOEt}$ )

Etóxido de dietilalumínio foi obtido gotejando-se etanol seco em quantidade equimolar sobre trietilalumínio (Schering A. G.) resfriado a -20°C, sob agitação, passando-se um fluxo de argônio. O produto é então destilado sob vácuo<sup>(57)</sup>.

-Bis(ciclooctadieno)níquel(0) ( $\text{Ni}(\text{COD})_2$ ) foi gentilmente fornecido pelo Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr, RFA.

Poli(4-vinilpiridina) linear (4-PVP-l)

Poli(4-vinilpiridina) linear, copolímero com 10% de estireno da Aldrich, foi purificado dissolvendo-se o produto em metanol e precipitando-o com éter etílico. Este procedimento foi repetido até obter-se um produto incolor. O polímero foi secado previamente a 60°C por 3 horas, obtendo-se um sólido muito duro que foi triturado com auxílio de um martelo até obtenção de uma granulação de cerca de 1mm. Secou-se finalmente o polímero sob vácuo a 80°C durante 16 horas<sup>(74)</sup>.

-Poli(2-vinilpiridina) linear (2-PVP-l), poli(4-vinilpiridina/2% divinilbenzeno) reticulada (4-PVP-r) e poli(2-vinilpiridina/2% divinilbenzeno) reticulada (2-PVP-r), as duas últimas microporosas, obtidas da Polyscience, devido a sua elevada pureza, foram somente desidratadas por aquecimento a 80°C

sob vácuo durante 16 horas.

#### - Poliestireno

O copolímero poliestireno/2% divinilbenzeno (Polyscience, Poly, sep 2%DVB) microporoso, foi purificado de acordo com método descrito por Hartley e Vezey<sup>(7)</sup>. Este procedimento consiste em lavagens sucessivas em NaOH 1N (60°C), HCl 1N (60°C), NaOH 1N (60°C), HCl 1N (60°C), H<sub>2</sub>O (25°C), DMF (40°C), HCl 1N (60°C), H<sub>2</sub>O (60°C), CH<sub>3</sub>OH (20°C), CH<sub>3</sub>OH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 3/2 (v/v), CH<sub>3</sub>OH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1/3 (v/v), CH<sub>3</sub>OH/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 1/9 (v/v), Cl<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puro, seguidas por secagem a 100°C sob vácuo até peso constante.

#### -n-butil-lítio

n-butil-lítio foi preparado a partir de lítio e brometo de n-butila em n-hexano a -10°C<sup>(75)</sup>.

#### -butadieno

Butadieno comercial (98%) da Petroquímica União, cujo teor de impurezas é indicado a seguir, foi seco passando-se o gás através de um tubo contendo cloreto de cálcio anidro.

Peróxidos como R <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<10ppm (mol)
Propadieno (aleno)	<10ppm (mol)
Metilacetileno	<10ppm (mol)
Etilacetileno	<10ppm (mol)
Vinilacetileno	<10ppm (mol)
1,2-butadieno(metilaleno)	210ppm (mol)
Butenos	2,4% (mol)
Enxôfre	0,1% (mol)
Inibidor: <i>t</i> ércio butil catecol	100ppm (massa)

#### 4.3. Equipamentos utilizados e análises

As reações com butadieno foram efetuadas em uma autoclave de alumínio com capacidade para 200ml, equipada com um manômetro, uma válvula para entrada e saída de gases e uma entrada para líquidos<sup>(76)</sup>. A autoclave foi colocada sobre uma mesa de agitação mecânica que oscilou com uma frequência de 1,5Hz e foi aquecida por uma manta elétrica acoplada a um Variac.

Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro JASCO A-202 usando-se filmes entre janelas de KBr para líquidos e pastilhas de KBr para os sólidos. Os espectros de ressonância magnética protônica foram obtidos em um espectrômetro VARIAN T-60.

Os produtos de oligomerização do butadieno foram separados por cromatografia gasosa nos seguintes aparelhos:

1) Siemens Sichromat 1, utilizando uma coluna capilar OV 101 de 50m, acoplado a um espectrômetro de massa VARIAN-MATCH 5 com 70eV, no Max-Planck - Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr, RFA.

2) Siemens Sichromat 1, utilizando uma coluna empacotada OV 101 de 3m, do Instituto de Química da UNICAMP, para análises quantitativas. As condições utilizadas foram as seguintes:

Detector: ionização em chama

Temperaturas: injetor = 200°C

detector = 250°C

coluna = 50°C-220°C

fluxo de  $N_2$  = 30ml/min.

fluxo de  $O_2$  = 300ml/min.

3) CG-370 - sistema capilar, com coluna OV 101 de 20 m, do Instituto de Química da UNICAMP, para efetuar uma melhor separação dos 3 isômeros do CDT. Foram utilizadas as seguintes condições:

Detector = ionização em chama

temperaturas: injetor = 180°C

detector = 200°C

coluna = 110°C

gás de arraste =  $H_2$

fluxo de  $H_2$  = 0,95ml/min.

O método usado para determinar as áreas dos picos foi o de cortar com tesoura o pico cromatográfico e pesar o papel em balança analítica.

As curvas termogravimétricas foram obtidas numa termobalança PERKIN-ELMER TGS-1 com a programação de temperatura fornecida pelo sistema DSC-2 PERKIN-ELMER. As amostras dos polímeros usados como suportes (cerca de 1mg) foram aquecidas em atmosfera de nitrogênio com fluxo de 25ml/min e a velocidade de aquecimento foi de 10°C/min.

A destruição da matéria orgânica para análise dos metais foi efetuada utilizando-se inicialmente uma mistura ácido nítrico e sulfúrico como agente oxidante<sup>(79)</sup>. Entretanto, para o caso dos polímeros citados, não foi possível boa reprodutividade. Além disso, este tipo de digestão fornecia algumas vezes teores de metal bastante elevados devido provável -

mente a oxidação incompleta.

Recentemente, HARTLEY e col.<sup>(80)</sup> publicaram um método para determinação de ródio em catalisadores suportados em polímeros. Este método, que foi aplicado com sucesso neste trabalho, consiste em pesar cerca de 30mg da amostra em um balão de fundo redondo, tratá-la com 10ml de ácido sulfúrico concentrado e aquecer a mistura na temperatura de ebulição do ácido durante cerca de seis horas, até a carbonização total da amostra. Adicionou-se então 10ml de solução aquosa de peróxido de hidrogênio (40%V/V) e depois de terminada a efervescência, a solução foi concentrada utilizando-se o aparelho de GORSUCH<sup>(81)</sup>. Este processo de adição de água oxigenada seguido de reconcentração foi repetido até a obtenção de uma solução límpida.

Os teores de níquel e ferro foram determinados em um espectrômetro de absorção atômica, ZEISS FMD-3, aspirando soluções aquosas dos mesmos em uma chama oxidante ar/acetileno e medindo as absorbâncias em 232,0nm e 248,3nm, respectivamente. O conteúdo de paládio por outro lado, foi obtido usando-se um espectrômetro de absorção atômica PE 303 equipado com forno de grafite, no ITAL. As temperaturas de carbonização e de atomização foram 1100°C e 2700°C respectivamente, e as absorbâncias foram medidas em 247,6nm.

A análise de nitrogênio no polímero poliestireno/2%DVB funcionalizado com 2,2'-bipiridila, (P)-bipy, foi efetuada no laboratório Dornis und Kolbe, Mülheim-Ruhr, RFA.

As reações de decomposição de 4-PVP- $\ell$ -Ni e de (P)-bipy-Ni por etanol e maleato de dimetila foram realiza-

das do seguinte modo: cerca de 1g do polímero com precisão de 0,01g foi pesado em um tubo tipo Schlenk que foi conectado a uma linha de vácuo. Etanol foi destilado no tubo sob vácuo e a mistura foi agitada a temperatura ambiente durante 12 horas. No caso de maleato de dimetila foi necessário aquecimento a 80°C durante 6 horas em virtude da baixa reatividade à temperatura ambiente. O gás evoluído foi coletado, medido por um manômetro de mercúrio e analisado por cromatografia gasosa.

O procedimento para análise de COD na espécie (P)-bipy-Ni(COD) foi o de suspender 1,00g do polímero em uma solução de 0,35 mmol de trifenilfosfito em 20ml de THF e deixar a mistura sob agitação à temperatura ambiente durante 48 horas. Em seguida o sólido foi filtrado, lavado com THF, a solução foi transferida para um balão volumétrico e o teor de COD foi analisado por cromatografia gasosa.

#### 4.4. Preparações

##### 4.4.1. Poliestireno reticulado (2% DVB) funcionalizado com 2,2'-bipiridila, (P)-bipy.

O método seguido para ligar bipy aos grupos fenílicos do poliestireno foi o descrito por CHANDA e col.<sup>(53)</sup> 5g do copolímero PES/2%DVB foram suspensas em 50ml de ciclohexano seco e livre de oxigênio em um balão de 500ml com três saídas. Adicionou-se através de um funil de adição 35ml de n-butil-lítio (1,6M de hexano) e 10ml de tetrametiletilenodiamina (TMEDA) e a mistura foi aquecida a 60°C durante 48 horas

sob um fluxo contínuo de argônio. Após resfriamento o polímero foi lavado inicialmente várias vezes com ciclohexano e depois com tetraidrofurano seco livre de oxigênio até o líquido de lavagem sair incolor.

A uma suspensão deste polímero litiado em 50ml de THF adicionou-se 5g de bipy e a solução foi mantida sob refluxo durante 24 horas. A suspensão foi resfriada e borbulhou-se ar através da solução até observar-se uma mudança de coloração violeta para amarelo ouro.

O polímero funcionalizado com bipy foi separado por filtração e exaustivamente lavado com vários solventes na sequência: tetraidrofurano, metanol, água destilada, metanol, tetraidrofurano, cloreto de metileno e hexano. O sólido amarelo ouro foi seco sob vácuo a 50°C durante 16 horas. O espectro infravermelho de (P)-bipy (Fig. 17) é uma superposição do PES/2%DVB com o de bipy e está de acordo com resultados publicados por NECKERS<sup>(77)</sup>. O teor de nitrogênio no polímero(4,98%) indica que cerca de 25% dos grupos fenilas foram funcionalizados, indicando 1,78 mmol de bipy/g (P)-bipy.

#### 4.4.2. -Poli(4-vinilpiridina) linear-Ni(acac)<sub>2</sub>,4-PVP-ℓ-Ni(acac)<sub>2</sub>.

Suspendeu-se 1,2g de 4-PVP-ℓ e 0,26g(1mmol) de Ni(acac)<sub>2</sub> anidro em 30ml de THF seco e agitou-se a mistura durante 6 horas a temperatura ambiente. O polímero de coloração cinza foi filtrado e lavado exaustivamente com tolueno até o líquido de lavagem sair incolor e em seguida seco sob vácuo

a 60°C durante 16 horas. O teor de níquel foi de 2,10%Ni ou 0,36mmol Ni/g 4-PVP- $\ell$ -Ni(acac)<sub>2</sub>. O espectro infravermelho mostra bandas em 1520cm<sup>-1</sup> ( $\nu$ C=O, C=C) e em 1250cm<sup>-1</sup> ( $\nu$ C-CH<sub>3</sub>, C-C) ausentes no espectro de 4-PVP- $\ell$  e atribuídas ao ânion acetilacetionato<sup>(78)</sup> (Figs.13 e 14).

#### 4.4.3. Redução de 4-PVP- $\ell$ -Ni(acac)<sub>2</sub> com etóxido de dietilalúminio (Et<sub>2</sub>AlOEt) para obtenção de 4-PVP- $\ell$ -Ni.

Uma suspensão de cerca de 1g de 4-PVP- $\ell$ -Ni(acac)<sub>2</sub> em 30ml de THF foi resfriada a -20°C e adicionou-se lentamente através de um funil de adição 1,3g(10mmol) de etóxido de dietilalúminio dissolvidas em 5ml de THF. Após a adição, permitiu-se que a mistura sob agitação alcançasse a temperatura ambiente, observando-se após duas horas uma alteração na coloração do polímero de verde para marrom. A mistura foi deixada sob agitação à temperatura ambiente por um período adicional de 12 horas. O sólido foi filtrado, lavado com várias porções de 20ml de tolueno/THF (1/1), a seguir com tolueno puro até o líquido de lavagem sair incolor e seco sob vácuo a temperatura ambiente durante 8 horas. A análise elementar indica 2,23% Ni ou 0,38mmol Ni/g 4-PVP- $\ell$ -Ni.

No espectro infravermelho do produto observa-se a redução de intensidade da banda em 1520cm<sup>-1</sup> e desaparecimento da absorção em 1250cm<sup>-1</sup> (Fig.15).

O sólido marrom preparado desta maneira, chamado de 4-PVP- $\ell$ -Ni, é insolúvel em tetraidrofurano e benzeno e torna-se imediatamente verde ao contato com o ar.

#### 4.4.4. Redução de $\text{Ni}(\text{acac})_2$ com $\text{Et}_2\text{AlOEt}$ na presença de Poli(2-vinilpiridina) linear para obtenção de 2-PVP- $\ell$ -Ni.

Dissolveu-se 1,1g de 2-PVP- $\ell$  e 0,13g (0,5mmol) de  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  em 50ml de THF. A solução foi resfriada a  $-20^\circ\text{C}$  e adicionadas 1,3g de  $\text{Et}_2\text{AlOEt}$ (10mmol) em 5ml de THF. Cerca de uma hora após o sistema alcançar a temperatura ambiente, ocorre uma mudança de coloração da mistura de verde para marrom. O polímero foi precipitado com cerca de 80ml de n-heptano obtendo-se uma massa compacta marrom escura. O sobrenadante foi retirado com seringa, o sólido foi seco sob vácuo durante 6 horas, pulverizado dentro do balão e então lavado com várias porções de 20ml de tolueno/n-heptano 1/1 e depois com n-heptano até o líquido de lavagem sair incolor. Foi então seco sob vácuo a temperatura ambiente durante 8 horas. A análise elementar indica 1,23% Ni ou 0,21mmol Ni/g de 2-PVP- $\ell$ -Ni. O polímero não se dissolve a frio em THF ou benzeno e quando exposto ao ar adquire coloração cinza. Obteve-se em outras preparações amostras com 1,58% de Ni ou 0,27mmol Ni/g de 2-PVP- $\ell$ -Ni.

#### 4.4.5. Poli(4-vinilpiridina) reticulada $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , 4-PVP-r-Ni(acac) $_2$ .

Uma suspensão constituída de 1,2g de 4-PVP/2%DVB e 0,12g (0,47mmol) de  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , dissolvido em 50ml de metanol, foi mantida em agitação sob refluxo durante 2 horas. Após o resfriamento filtrou-se o polímero e secou-se sob vácuo a

60°C durante 8 horas. O polímero apresentou coloração verde acinzentado.

O espectro I.V., de 4-PVP-r-Ni(acac)<sub>2</sub> é semelhante ao de 4-PVP-l-Ni(acac)<sub>2</sub>, apresentando bandas em 1520cm<sup>-1</sup> e 1250cm<sup>-1</sup>, atribuídas a modos de estiramento de grupo acetilacetato. Análise elementar indica 0,41% Ni ou 0,07mmol Ni/g 4-PVP-r-Ni(acac)<sub>2</sub>.

4.4.6. Redução de 4-PVP-r-Ni(acac)<sub>2</sub> com Et<sub>2</sub>AlOEt para obtenção de 4-PVP-r-Ni.

A redução foi feita da mesma maneira descrita para 4-PVP-l-Ni. A coloração do polímero, embora marrom, neste caso é bem menos intensa. O teor de metal foi de 0,41% Ni ou 0,07mmol Ni/g 4-PVP-r-Ni.

4.4.7. Redução de Ni(acac)<sub>2</sub> com Et<sub>2</sub>AlOEt na presença de Poli(2-vinilpiridina/2% DVB) para obtenção de (2-PVP-r-Ni)

Ao contrário do que acontece com 4-PVP-r, acetilacetato de níquel não é fixado em 2-PVP-r após refluxo tanto em soluções em THF como em metanol. Neste caso, efetuou-se tão somente uma impregnação do polímero com o sal do metal, seguida de redução. Deste modo, suspendeu-se 1,0g da resina em uma solução de 0,26g(1mmol) de acetilacetato de níquel em 50ml de THF e refluxou-se a mistura sob agitação durante 3 horas. Após filtração e lavagem com n-hexano, o polímero foi seco sob vácuo a 60°C durante 3 horas. A seguir procedeu

-se a redução com  $\text{Et}_2\text{AlOEt}$  em THF da maneira como descrito anteriormente. O sólido tratado obtido possui também uma coloração marrom clara que ao contato com o ar lentamente adquire uma coloração verde cinza. Análise elementar indica 0,20% Ni ou 0,03mmol Ni/g polímero.

#### 4.4.8. Poliestireno/2% DVB funcionalizado com 2,2'-bipiridila-Ni(acac)<sub>2</sub>, (P)-bipy-Ni(acac)<sub>2</sub>.

1,0g de (P)-bipy foi agitada sob refluxo com uma solução de 0,26g(1mmol) de Ni(acac)<sub>2</sub> em 50 ml de THF, durante 24 horas. Filtrou-se, lavou-se exaustivamente com THF até o líquido de lavagem sair incolor e secou-se o sólido marrom sob vácuo durante 8 horas. A análise elementar indica 0,88% Ni ou 0,15mmol Ni/g (P)-bipy-Ni(acac)<sub>2</sub>.

O espectro I.V. mostra bandas em  $1520\text{cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C}=\text{O}, \text{C}=\text{C}$ ) e em  $1400\text{cm}^{-1}$  ( $\delta\text{CH}_3$ ), indicando a presença do grupo acetilacetato (Fig. 18).

#### 4.4.9. Redução de (P)-bipy-Ni(acac)<sub>2</sub> com $\text{Et}_2\text{AlOEt}$ para obtenção de (P)-bipy-Ni.

Suspendeu-se 1,0g de (P)-bipy-Ni(acac)<sub>2</sub> em 30ml de THF. Adicionou-se à mistura resfriada a  $-20^\circ\text{C}$  sob agitação 1,2g de  $\text{Et}_2\text{AlOEt}$  (9,2 mmoles) em 5ml de THF. Duas horas após o sistema atingir a temperatura ambiente, observou-se que o polímero adquiriu coloração verde. A suspensão foi deixada sob agitação por mais 12 horas. Filtrou-se, lavou-se várias

vezes com THF e secou-se o sólido sob vácuo à temperatura ambiente durante 8 horas. O polímero que após o tratamento ficou verde, tornou-se azul escuro (quase preto) quando o solvente foi eliminado sob vácuo. O sólido azul escuro, ao ser exposto ao ar, adquire uma coloração marrom escura e contém 0,94% Ni ou 0,16 mmol Ni/g (P)-bipy-Ni.

O espectro de I.V. de (P)-bipy-Ni é semelhante ao de (P)-bipy-Ni(acac)<sub>2</sub> com exceção da ausência de absorção em 1520cm<sup>-1</sup>.

#### 4.4.10. Poli(4-vinilpiridina) linear-bis(ciclooctadieno)níquel(0), 4-PVP- $\ell$ -Ni(COD)<sub>2</sub>.

2,1g de 4-PVP- $\ell$  foram agitadas a 0°C com uma solução de 0,33g (1,2 mmol) de Ni(COD)<sub>2</sub> em 30ml THF durante duas horas, obtendo-se um sólido avermelhado compactado. Filtrou-se e lavou-se várias vezes com THF, deixando o solvente em contato com o sólido durante períodos de cerca de 60 minutos. O polímero após 6 horas de secagem inicial, foi cortado em pequenos pedaços e novamente seco sob vácuo por mais 8 horas à temperatura ambiente. O material foi guardado em geladeira. Quando exposto ao ar o sólido adquire coloração verde.

O conteúdo de níquel é de 0,35% ou 0,06mmol Ni/g 4-PVP- $\ell$ -Ni(COD)<sub>2</sub>.

#### 4.4.11. Poli(4-vinilpiridina/2% DVB)-Ni(COD)<sub>2</sub>, 4-PVP-r-Ni(COD)<sub>2</sub>.

2,0g de 4-PVP-r foram colocadas em contato sob agitação com uma solução de 0,3g(1,1mmol) de Ni(COD)<sub>2</sub> em 50ml de THF a 0°C durante 6 horas. Após filtração, o sólido de coloração rósea foi lavado com THF e seco sob vácuo durante 8 horas. O polímero, mesmo guardado em geladeira, apresentou-se amarelado após cerca de 12 horas. O resultado de análise elementar indicou 0,23% Ni ou 0,04mmol Ni/g 4-PVP-r-Ni(COD)<sub>2</sub>. O sólido, quando posto em contato com THF puro sob agitação durante 12 horas, perde todo o Ni(COD)<sub>2</sub> adsorvido.

#### 4.4.12. Poliestireno/2% DVB funcionalizado com 2,2'-bipiridila-Ni(COD)<sub>2</sub>, (P)-bipy-Ni(COD)<sub>2</sub>.

Agitou-se 1,0g de (P)-bipy com uma solução de 0,3g (1mmol) de Ni(COD)<sub>2</sub> em 50ml de THF a 0°C durante 6 horas. O polímero tornou-se imediatamente verde escuro ao entrar em contato com Ni(COD)<sub>2</sub>. O sólido foi filtrado, lavado com THF e seco sob vácuo durante 8 horas. O sólido, quando exposto ao ar, tornou-se vermelho. O polímero contém 1,0% Ni ou 0,17mmol Ni/g polímero.

#### 4.4.13. Redução de acetilacetato de ferro(III) com Et<sub>2</sub>AlOEt na presença de Poli(4-vinilpiridina) linear, (4-PVP-ℓ-Fe)

2,0g de 4-PVP-ℓ foram adicionadas a uma solução de

0,35g(1mmol) de  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  em 40ml de THF. A mistura foi resfriada a  $-20^\circ\text{C}$  e adicionou-se uma solução de 2,4g (18,5 mmol) de  $\text{Et}_2\text{AlOEt}$  em 10ml de THF, ocorrendo dissolução imediatamente. Entretanto, após 3 horas de agitação à temperatura ambiente ocorre a formação de uma lama escura. Adicionou-se cerca de 40ml de n-heptano e agitou-se durante algumas horas, obtendo-se o sólido pulverizado. O polímero, que possui coloração azulada em contato com solventes, após secagem sob vácuo durante 8 horas apresenta-se cinza e ao contato com o ar adquire coloração amarelo ocre. O polímero contém 0,90% de Fe ou 0,16mmol Fe/g de polímero.

#### 4.4.14. Redução de acetilacetonato de ferro(III) com $\text{Et}_2\text{AlOEt}$ na presença de poli(2-vinilpiridina) linear, 2-PVP- $\ell$ -Fe

O procedimento foi idêntico ao caso anterior. A análise elementar forneceu 0,33% Fe ou 0,06mmol Fe/g polímero.

#### 4.4.15. Redução de acetilacetonato de ferro(III) com $\text{Et}_2\text{AlOEt}$ na presença de poliestireno/2% DVB funcionalizado com 2,2'-bipiridila, (P)-bipy-Fe.

Uma mistura contendo 1,2g de (P)-bipy e 0,08g (0,23 mmol) de  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  em 40ml de THF foi resfriada para cerca de  $-20^\circ\text{C}$  e adicionou-se 1,3g de  $\text{Et}_2\text{AlOEt}$ (10mmol) em 10ml de THF. Após a adição, deixou-se a mistura atingir lentamente a temperatura ambiente e agitou-se por mais 12 horas. Filtrou-se, lavou-se com THF e secou-se sob vácuo durante 8 ho-

ras. O sólido marrom escuro adquire ao contato com o ar coloração cinza.

A análise elementar forneceu 0,56% Fe ou 0,10mmol de Fe/g (P)-bipy-Fe.

#### 4.4.16. Poli(4-vinilpiridina) linear-Pd(acac)<sub>2</sub>,4-PVP-*l*-Pd(acac)<sub>2</sub>.

1,0g de 4-PVP-*l* foi dissolvida em 100ml de uma mistura THF/CH<sub>3</sub>OH(3/1) e adicionou-se uma solução contendo 0,20g (0,68mmol) de Pd(acac)<sub>2</sub> em 30ml de THF. Após 48 horas de refluxo, evaporou-se metade do solvente sob vácuo e o polímero foi precipitado com 50ml de benzeno. Filtrou-se e lavou-se o sólido compactado com benzeno. Após secagem sob vácuo à temperatura ambiente por 12 horas, ele foi triturado, lavado várias vezes com benzeno e seco a 60°C sob vácuo durante 24 horas. O polímero apresentou uma coloração amarelo esverdeada, sendo solúvel em metanol e pouco solúvel em clorofórmio. A análise elementar indicou 3,60% de Pd ou 0,34mmol Pd/g pol. O espectro infravermelho apresenta uma banda em 1520cm<sup>-1</sup> (νC=O, C=C) de acac. (Fig. 16).

#### 4.4.17. Poli(4-vinilpiridina/2% DVB)-Pd(acac)<sub>2</sub>,4-PVP-*r*-Pd(acac)<sub>2</sub>.

2,0g de 4-PVP-*r* foram agitadas a 60°C com uma solução de 0,20g (0,68mmol) de Pd(acac)<sub>2</sub> em 50ml de THF/CH<sub>3</sub>OH(1/1) durante 24 horas. Após o resfriamento filtrou-se, lavou-se

com  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{THF}(1/1)$  até o líquido de lavagem sair incolor e secou-se o sólido amarelo ocre sob vácuo durante 8 horas. O polímero contém 2,8% de Pd ou 0,26mmol Pd/g do polímero.

4.4.18. Poliestireno/2% DVB funcionalizado com 2,2'-bipiridila-Pd(acac)<sub>2</sub>, (P)-bipy-Pd(acac)<sub>2</sub>.

O método utilizado foi o mesmo descrito para (P)-bipy-Ni(acac)<sub>2</sub>. O material impregnado é marrom com 0,21% Pd ou 0,02mmol Pd/g polímero. O espectro infravermelho do produto mostra uma banda em  $1520\text{cm}^{-1}$  (Fig. 19).

4.4.19. Redução de 4-PVP- $\ell$ -Pd(acac)<sub>2</sub> com  $\text{Et}_2\text{AlOEt}$  para obtenção de 4-PVP- $\ell$ -Pd.

A redução com etóxido de dietilalumínio fornece um sólido marrom escuro com 3,83% Pd ou 0,36mmol Pd/g 4-PVP- $\ell$ -Pd. O espectro I.V. indica ausência de absorção em  $1520\text{cm}^{-1}$  atribuída a ( $\nu\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ).

4.4.20. Redução de (P)-bipy-Pd(acac)<sub>2</sub> com  $\text{Et}_2\text{AlOEt}$  para obtenção de (P)-bipy-Pd.

Tem-se como resultado, seguindo o mesmo procedimento já descrito, também um sólido marrom escuro com 0,21% Pd ou 0,02mmol Pd/(P)-bipy-Pd. A banda em  $1520\text{cm}^{-1}$  desaparece após a redução.

#### 4.5. Reações catalíticas

##### 4.5.1. Reações de oligomerização do butadieno na presença de polímeros contendo níquel.

A autoclave previamente seca foi carregada com 1,0-1,5g do polímero, 70ml de benzeno ou THF para resinas lineares ou reticuladas respectivamente e 1,3g de  $\text{Et}_2\text{AlOEt}$ . O butadieno gasoso seco (0,6-1,2 mol) foi condensado diretamente dentro do reator resfriado em um banho de gelo seco/acetona. A autoclave foi agitada a 90°C, durante 12,24 ou 36 horas, conforme indicado na tabela 5. O término das reações foi determinado após 3 leituras iguais de pressão em intervalos de 1 hora. Após resfriamento da autoclave, a válvula para gases foi aberta para remoção do excesso de butadieno, a mistura foi filtrada e o sólido lavado com o mesmo solvente da reação. O solvente foi eliminado por destilação lenta usando-se uma coluna Vigreux de 20cm, recolhendo-se após uma mistura dos dímeros VCH e COD. O CDT foi destilado sob vácuo (0,01mmHg) na faixa de 40-50°C. Os oligômeros foram caracterizados através de seus espectros de I.V. e R.M.P. Os produtos foram analisados quantitativamente por cromatografia gasosa e suas identificações foram efetuadas por comparação de seus tempos de retenção com os de amostras autênticas.

##### 4.5.2. Reações de oligomerização de butadieno na presença de polímeros contendo ferro.

A autoclave foi carregada com 0,8-2,5 g do polímero,

70ml de benzeno e 1,3g de  $\text{Et}_2\text{AlOEt}$ . Em seguida foram introduzidos 0,72-1,19 mol de butadieno e a reação foi procedida da mesma maneira como descrita anteriormente. Após eliminar o solvente da mistura resultante da reação, efetuou-se uma destilação sobre pressão reduzida para um balão resfriado em um banho de gelo seco/acetona.

Os produtos destilados foram identificados e analisados através de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG-EM).

#### 4.5.3. Reações de telomerização de butadieno com metanol.

Introduziu-se na autoclave 1,1g de 4-PVP-r-Pd(acac)<sub>2</sub>, 1,0mmol de fenóxido de sódio, 50ml de THF, 25ml (0,62mol) de metanol e 1,20mol de butadieno. A reação foi efetuada do modo descrito anteriormente.

Após separação da resina por filtração e a evaporação lenta do solvente, um produto foi isolado por destilação fracionada a 126°C e pressão normal e caracterizado como 1,3,7-octatrieno(OT). A mistura restante foi destilada sob vácuo para um balão resfriado com gelo seco/acetona e consiste principalmente de 1-MOD com alguma quantidade de 3-MOD que foram separados e analisados por cromatografia gasosa.

#### 4.5.4. Estudos de reciclagem

Após cada uma das reações descritas anteriormente, o reator foi deixado em repouso durante várias horas a fim

de haver sedimentação do catalisador, sendo então aberto sob argônio e a mistura líquida foi retirada com auxílio de pipetas. A autoclave foi lavada duas ou três vezes com porções de 50ml de solvente da reação ou até o líquido retirado apresentar-se incolor. Em seguida, o reator foi recarregado com 70ml do solvente, 1,3g (10mmol) de  $\text{Et}_2\text{AlOEt}$  e cerca de 1mmol de butadieno para as reações com catalisadores de níquel e ferro e novamente aquecido a  $90^\circ\text{C}$  sob agitação mecânica. Na presença de catalisadores de paládio a recarga foi acrescida de 1,0 mmol de fenóxido de sódio e de 0,62mmol de metanol.

#### 4.5.5. Determinação da atividade do metal lixiviado

Em seguida da primeira reação normal de oligomerização ou de telomerização de butadieno, na presença do catalisador ancorado, a solução livre do polímero foi transferida sob argônio com o auxílio de pipetas para uma segunda autoclave, sendo então adicionados 1,3g de  $\text{Et}_2\text{AlOEt}$  e uma nova carga de butadieno (no caso de catalisadores de níquel ou ferro) acrescida de metanol quando foi empregado polímeros contendo paládio. A autoclave foi novamente colocada sob agitação mecânica a  $90^\circ\text{C}$  durante 12 ou 24 horas conforme indicado e posteriormente tratada e analisada de acordo com os procedimentos especificados para cada tipo de reação.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Caracterização dos Sistemas Heterogeneizados

A obtenção de informações detalhadas sobre a estrutura dos complexos formados com ligantes poliméricos é mais difícil que para os análogos de baixo peso molecular. É sabido que a análise elementar tem um valor limitado nessa área em virtude das baixas concentrações de espécies metálicas. Geralmente não se conhece dados precisos sobre a coordenação do metal, quais outros ligantes estão presentes no complexo ou as mudanças que acontecem quando ocorrem as reações químicas. Em alguns trabalhos encontrados na literatura, as estruturas para complexos ancorados foram propostas com base em comparações entre os espectros de infravermelho e eletrônico de reflectância difusa destes complexos com as de espécies similares não ancoradas<sup>(5)</sup>. Entretanto, em muitos estudos, a dedução do número de ligantes presentes no complexo ancorado foi feita pela análise do filtrado da reação do polímero com o complexo de metal de transição<sup>(82,83)</sup>.

A seguir são apresentados alguns resultados referentes às tentativas de caracterização dos catalisadores ou precursores obtidos. Vários complexos ancorados como (P)-bipy-Ni(acac)<sub>2</sub>, (P)-bipy-Ni(COD), (P)-bipy-Pd(acac)<sub>2</sub>, 4-PVP-ℓ-Pd(acac)<sub>2</sub>, 4-PVP-r-Pd(acac)<sub>2</sub> e todos os sistemas reduzidos com Et<sub>2</sub>AlOEt, estão sendo descritos aqui pela primeira vez. Estes últimos são mais difíceis de serem caracterizados, uma vez que são todos sensíveis ao oxigênio.

### 5.1.1. Estabilidade térmica

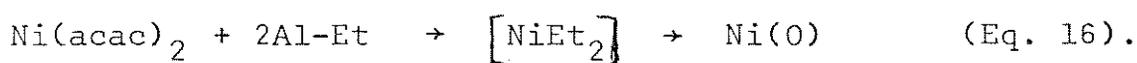
Verificou-se através de termogravimetria que os polímeros usados como suporte, tanto antes como após o tratamento com complexos de metais de transição, são todos estáveis na ausência de oxigênio até aproximadamente 200°C.

### 5.1.2. Teste de solubilidade

Todos os sistemas preparados, contendo níquel ou ferro, são insolúveis nos solventes orgânicos convenientes usuais. O precursor 4-PVP- $\lambda$ -Pd(acac)<sub>2</sub> é solúvel em metanol e pouco solúvel em clorofórmio.

### 5.1.3. Decomposição de 4-PVP- $\lambda$ -Ni e (P)-bipy-Ni com etanol e maleato de dimetila.

A reação de acetilacetato de níquel com um alquila lumínio, na ausência de ligantes, produz níquel metálico. Provavelmente, isto ocorre através da formação dentre outros, de um intermediário altamente instável, o dialquilníquel (eq. 16)<sup>(54)</sup>. Entretanto, na presença de bipy ocorre estabilização



da ligação Ni-Et, formando-se o composto bipy NiEt<sub>2</sub><sup>(57)</sup>.

Com o objetivo de evidenciar a presença de grupos etila ligados aos polímeros 4-PVP- $\lambda$ -Ni e (P)-bipy-Ni, foram

efetuadas as reações de decomposição dos mesmos com etanol e com maleato de dimetila.

A reação de 0,96g de 4-PVP- $\ell$ -Ni (0,36mmol de Ni) com 10ml de etanol absoluto à temperatura ambiente ocorreu facilmente. A análise do gás liberado mostrou que consiste essencialmente de etano (98,3%) com alguma quantidade de butano (1,7%). Foi medido um volume de 6,7ml de gás nas C.N.T.P., o que representa cerca de 0,3mmol. Estes resultados indicam a presença de grupos etila ligados a metal (M-Et) no catalisador.

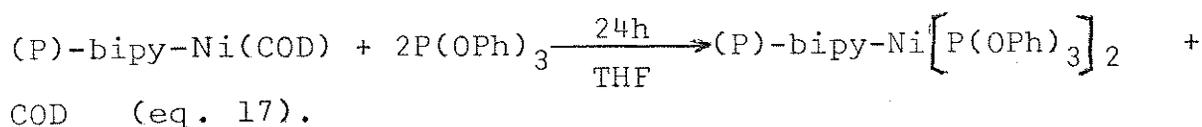
Com a finalidade de determinar se os grupos etila encontram-se ligados ao níquel ou ao alumínio efetuou-se a reação de 4-PVP- $\ell$ -Ni com maleato de dimetila. A reação, de 1,18g do catalisador com 20ml de maleato de dimetila à temperatura ambiente foi muito lenta, formando-se somente poucos mililitros de gás após 12 horas. A mistura foi então aquecida a 80°C durante 6 horas. O gás formado, cerca de 3,7ml sob condições normais, apresentou uma composição de 96,4% de etano e 3,6% de butano. A análise dos produtos desta reação descarta a existência de grupos etila ligados ao níquel (Ni-Et), já que a reação de dietil(bipiridil)níquel com olefinas ativadas com grupos carboxila, à temperatura ambiente, provoca a eliminação redutiva dos grupos etila com a formação de complexos de níquel(0) com olefinas e butano<sup>(84)</sup>. Desta forma, os grupos etila presentes devem estar ligados ao alumínio (Al-Et). Provavelmente, ocorre a coordenação do etóxido de dietilalumínio às unidades piridínicas do polímero.

A decomposição de (P)-bipy-Ni com etanol não produ

ziu etano, o que sugere a inexistência de ligações M-Et (M = Al ou Ni) no catalisador. A falta de habilidade do  $\text{Et}_2\text{AlOEt}$  para formar adutos estáveis com 2,2'-bipiridila já havia sido descrita anteriormente<sup>(85)</sup>.

#### 5.1.4. Determinação da relação COD/Ni em (P)-bipy-Ni(COD)<sub>x</sub>.

A reação de substituição de uma molécula de COD por duas de trifenilfosfito no complexo (bipy)Ni(COD) de acordo com DINGUS e col.<sup>(86)</sup> é um processo fácil. Então, tendo este sistema como modelo, foi feita a reação de (P)-bipy-Ni(COD) com  $\text{P(OPh)}_3$  (eq. 17). O teor de COD na solução, após o equi-



líbrio, foi determinado por cromatografia gasosa, utilizando-se o método de calibração relativa que consiste na adição de um padrão interno à amostra a ser analisada<sup>(87)</sup>. A curva de calibração para COD contra trans, trans, cis-CDT, o padrão usado, foi obtida a partir de razões das áreas de COD pela área do padrão nos cromatogramas. Essa análise mostrou que foi liberado 15,6mg ( $\pm 0,5\text{mg}$ ) de COD por grama de (P)-bipy-Ni(COD) o que corresponde a uma relação de 0,85mol de COD por mol de Ni ou a uma razão de COD/Ni  $\approx 1/1$ . Um cromatograma típico é apresentado na figura 25.

#### 5.1.5. Espectros de absorção na região do infravermelho

Foram registrados os espectros dos polímeros e dos

complexos ancorados preparados. Nas figuras 13 a 19 são mostrados exemplos típicos e as atribuições de interesse encontram-se listadas nas tabelas 2 e 3.

a) Poli(vinilpiridinas) e complexos ancorados

A absorção em  $1600\text{cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento do anel piridínico de 4-PVP, desloca-se após a fixação de  $\text{M}(\text{acac})_2$  (M= Ni e Pd), cerca de  $20\text{cm}^{-1}$  para frequências maiores, aparecendo como um ombro da banda correspondente a unidades de piridina não complexadas em  $1600\text{cm}^{-1}$ . Deslocamentos semelhantes foram observados em sistemas PVP-M (M= Ni, Cu, Co, Fe, Pd, Rh e Pt) e são indicativos da coordenação do metal ao nitrogênio piridínico da cadeia polimérica<sup>(36,39,40,45 e 88)</sup>. A presença de acetilacetonato de níquel ou de paládio nos produtos é evidenciada pelas absorções em  $1520\text{cm}^{-1}$  e em  $1250\text{cm}^{-1}$  atribuídas respectivamente a  $\nu\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{C}$  e a  $\nu\text{C}-\text{CH}_3$ ,  $\text{C}=\text{C}$  do ânion acetilacetonato<sup>(78)</sup>. Os espectros de 4-PVP-r-Ni(acac)<sub>2</sub> e de 4-PVP-r-Pd(acac)<sub>2</sub> são semelhantes aos espectros dos correspondentes polímeros lineares, porém as intensidades das absorções devido ao ânion acetilacetonato são menores, em razão das mais baixas concentrações de metal nas resinas reticuladas em comparação com as presentes nos polímeros lineares.

Após a redução de 4-PVP-ℓ-Ni(acac)<sub>2</sub> com  $\text{Et}_2\text{AlOEt}$ , verifica-se a diminuição das intensidades das bandas em  $1520$  e  $1250\text{cm}^{-1}$ , indicando ainda a presença de quantidade significativa de Ni(acac)<sub>2</sub> não reduzida no polímero 4-PVP-ℓ-Ni. Em todos os demais sistemas reduzidos, 4-PVP-r-Ni, 2-PVP-ℓ-Ni,

Tabela 2 - Listagens das frequências( $\text{cm}^{-1}$ ) atribuídas no I.V. para 4-PVP- $\ell$ -M(acac) $_2$  (M = Ni e Pd).

4-PVP- $\ell$ (Fig.13)	4-PVP- $\ell$ -Ni(acac) $_2$ (Fig.14)	4-PVP- $\ell$ -Pd(acac) $_2$ (Fig.16)	Atribuição
1596(mf)	1615(o) 1596(mf)	1615(o) 1600(mf)	$\nu\text{C}=\text{C}$ , $\text{C}=\text{N}$ $\nu\text{C}=\text{C}$ , $\text{C}=\text{N}$
1556(f)	1560(f) 1520(mf)	1560(f) 1520(mf)	$\nu\text{C}=\text{C}$ , $\text{C}=\text{N}$ $\nu\text{C}=\text{O}$ , $\text{C}=\text{C}$ (acac)
	1250(m)	1250(fr)	$\nu\text{C}-\text{CH}_3$ , $\text{C}=\text{C}$ (acac)

Tabela 3 - Listagem das frequências( $\text{cm}^{-1}$ ) atribuídas no I.V. para (P)-bipy e (P)-bipy-M(acac) $_2$  (M=Ni e Pd).

(P)-bipy (Fig.17)	(P)-bipy-Ni(acac) $_2$ (Fig.18)	(P)-bipy-Pd(acac) $_2$ (Fig.19)	Atribuição
1600(m)	1600(o)	1600(m)	$\nu\text{C}=\text{C}$ , $\text{C}=\text{N}$
	1590(f)	-	$\nu\text{C}=\text{O}$ , $\text{C}=\text{C}$
1580(f)	1580(f)	1580(f)	$\nu\text{C}=\text{C}$ , $\text{C}=\text{N}$
1560(f)	1560(f)	1560(f)	$\nu\text{C}=\text{C}$ , $\text{C}=\text{N}$
	1520(f)	1520(fr)	$\nu\text{C}=\text{O}$ , $\text{C}=\text{C}$ (acac)
	1400(f,o)	-	$\delta\text{CH}_3$ (acac)
	1250(m)	-	$\nu\text{C}-\text{CH}_3$ , $\text{C}=\text{C}$ (acac)

Obs: Os símbolos utilizados têm os seguintes significados: f = forte; fr = fraca, mf = muito forte; m = média, o = ombro,  $\nu$  = estiramento,  $\delta$  = deformação no plano.

4-PVP-*l*-Pd, 4-PVP-*r*-Pd, 4-PVP-*l*-Fe e 2-PVP-*l*-Fe, ocorre o desaparecimento de ambas as absorções, resultando um espectro idêntico ao da matriz polimérica.

b) Poliestireno/2%DVB funcionalizado com 2,2'-bipiridila e complexos ancorados

Os espectros dos polímeros impregnados não mostram nenhum deslocamento das bandas originadas do esqueleto do polímero. As absorções atribuídas ao anel heterocíclico da 2,2'-bipiridila geralmente são insensíveis à complexação<sup>(89,90)</sup>. Por outro lado, para a espécie (P)-bipy-Ni(acac)<sub>2</sub> são observadas quatro bandas, em 1590, 1520, 1400 e 1250 cm<sup>-1</sup>, atribuídas a modos vibracionais do Ni(acac)<sub>2</sub>. As duas primeiras devem-se a νC=O, C=C e as duas últimas a δCH<sub>3</sub> e a νC-CH<sub>3</sub>, C=C. Somente uma banda pertencente ao ânion acac (em 1520 cm<sup>-1</sup>) aparece no espectro de infravermelho de (P)-bipy-Pd(acac)<sub>2</sub>, devido provavelmente a baixa concentração de paládio no polímero.

Os espectros IV de (P)-bipy-Ni, (P)-bipy-Pd, (P)-bipy-Ni(COD) e de (P)-bipy-Fe não apresentam alterações em relação ao do polímero não complexado.

#### 5.1.6. Características gerais dos complexos obtidos com os ligantes poliméricos

Foram listados na tabela 4 os dados das análises de metal em percentagem e em mmol de metal por grama de polímero para todos os sistemas heterogeneizados obtidos. Verifica-

Tabela 4 - Dados das análises de metal para todos os sistemas heterogeneizados obtidos

Polímero	% metal	mmol metal(g pol.) <sup>-1</sup>
4-PVP- <i>l</i> -Ni(acac) <sub>2</sub>	2,10(±0,05)	0,36
4-PVP- <i>l</i> -Ni	2,23(±0,04)	0,38
2-PVP- <i>l</i> -Ni	1,23(±0,05)	0,21
4-PVP- <i>r</i> -Ni(acac) <sub>2</sub>	0,41(±0,02)	0,07
4-PVP- <i>r</i> -Ni	0,41(±0,01)	0,07
2-PVP- <i>r</i> -Ni	0,20(±0,02)	0,03
(P)-bipy-Ni(acac) <sub>2</sub>	0,88(±0,02)	0,15
(P)-bipy-Ni	0,94(±0,01)	0,16
4-PVP- <i>l</i> -Ni(COD) <sub>2</sub>	0,35(±0,04)	0,06
4-PVP- <i>r</i> -Ni(COD) <sub>2</sub>	0,23(±0,03)	0,04
(P)-bipy-Ni(COD)	1,00(±0,01)	0,17
4-PVP- <i>l</i> -Fe	0,90(±0,04)	0,16
2-PVP- <i>l</i> -Fe	0,33(±0,05)	0,06
(P)-bipy-Fe	0,56(±0,01)	0,10
4-PVP- <i>l</i> -Pd(acac) <sub>2</sub>	3,60(±0,04)	0,34
4-PVP- <i>l</i> -Pd	3,83(±0,05)	0,36
4-PVP- <i>r</i> -Pd(acac) <sub>2</sub>	2,80(±0,02)	0,26
(P)-bipy-Pd(acac) <sub>2</sub>	0,21(±0,02)	0,02
(P)-bipy-Pd	0,21(±0,02)	0,02

-se uma redução no teor de metal (níquel, ferro e paládio) nos catalisadores ou precursores onde o suporte é 2-PVP em comparação com 4-PVP. Isto pode ser explicado pelo forte impedimento estérico para a ancoragem de complexos metálicos em unidades de piridina ligadas à cadeia polimérica pela posição 2. Observa-se também, uma drástica diminuição da quantidade de metal presente nas resinas reticuladas, devido provavelmente a maior rigidez destas em relação às lineares. No caso dos sistemas PVP-r-Ni(acac)<sub>2</sub>, a coordenação do metal promove reticulação adicional, proporcionando um aumento da rigidez do polímero a medida que o teor de metal aumenta.

Para o sistema 4-PVP-Pd(acac)<sub>2</sub>, nota-se uma menor redução da quantidade de paládio quando se compara o polímero reticulado com o linear, pois o polímero liga-se ao Pd(acac)<sub>2</sub> por apenas uma posição de coordenação, afastando-se a possibilidade de reticulação (Fig. 6).

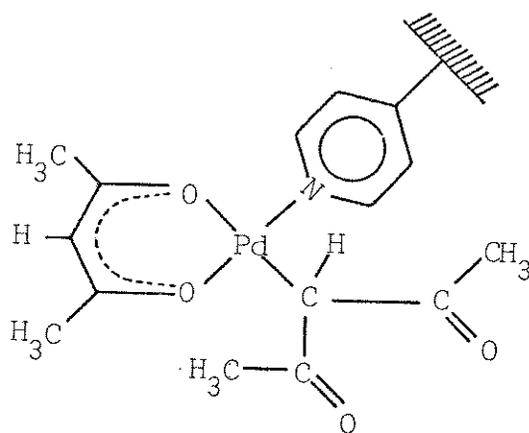


Fig. 6 - 4-PVP-Pd(acac)<sub>2</sub><sup>(94)</sup>.

Os polímeros (P)-bipy-Ni(acac)<sub>2</sub> (0,88% Ni) e (P)-bipy-Ni(COD) (1,0% Ni) cujas matrizes são polímeros reticulados, apresentaram, não obstante, teores de níquel elevados em relação aos outros catalisadores derivados de suportes reticulados. Isto pode ser devido ao fato de que nos primeiros, a coordenação ao metal não conduz, como no caso anterior, à reticulação do polímero.

O complexo ancorado 4-PVP-*l*-Ni(acac)<sub>2</sub> deve possuir uma estrutura de coordenação tanto com pontes intramoleculares como intermoleculares (Fig. 7). Este último tipo de ponte explicaria a insolubilidade do polímero considerado. Por outro lado, uma vez que o polímero 2-PVP-*l*-Ni(acac)<sub>2</sub> não foi precipitado pela simples mistura dos reagentes, deve-se concluir que no mesmo não existe pontes do tipo intermolecular. Neste caso, o difícil arranjo estereoquímico para 2-PVP-*l*-Ni(acac)<sub>2</sub> dificultaria a ligação do níquel em outra cadeia polimérica.

O polímero 4-PVP-*r*-Ni(acac)<sub>2</sub> não foi obtido em THF, mas somente em metanol ou etanol. Isto mostra a importância do inchamento do polímero, que no caso de PVP é muito maior em metanol, a fim de proporcionar mobilidade à cadeia polimérica e facilitar a complexação.

O insucesso na obtenção do aduto de Ni(acac)<sub>2</sub> com o polímero reticulado 2-PVP-*r*, mesmo em metanol que provoca bom inchamento em poli(vinilpiridina), reforça as explicações já fornecidas anteriormente para a variação no teor de metal dos sistemas estudados. Em 2-PVP-*r* ocorreria tanto impedimento estérico devido a piridina substituída na posição

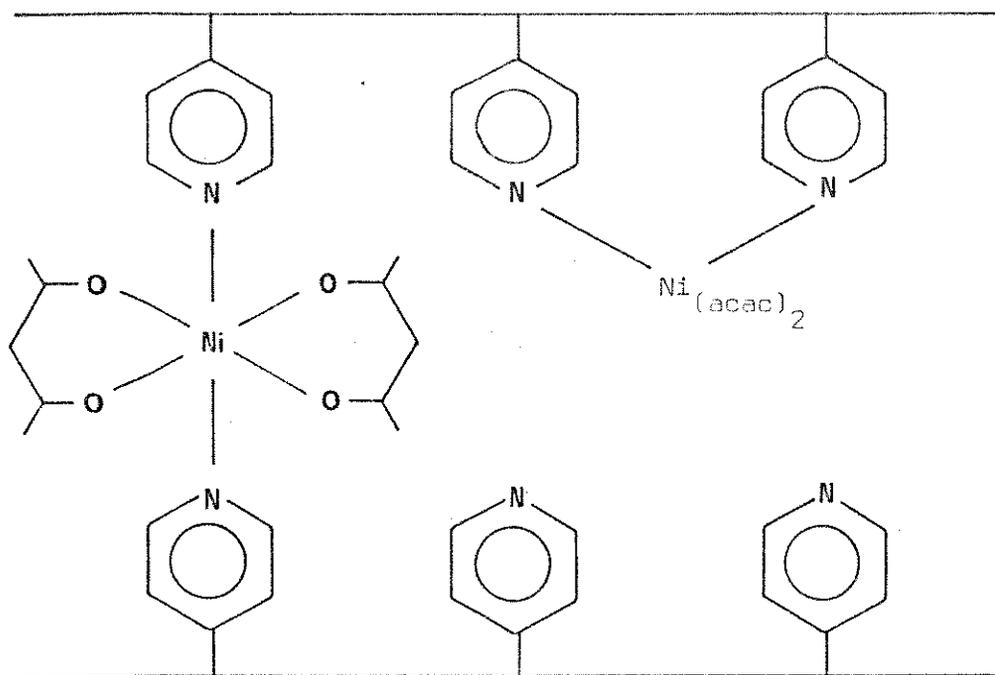


Fig. 7 - 4-PVP-ℓ-Ni(acac)<sub>2</sub>.

2, como rigidez relativa da resina reticulada, e ambos os efeitos dificultam a coordenação de complexos metálicos.

A estrutura do aduto de Ni(acac)<sub>2</sub> com (P)-bipy, (P)-bipy-Ni(acac)<sub>2</sub>, pode ser talvez semelhante a do complexo hexa coordenado de baixo peso molecular, Ni(acac)<sub>2</sub>bipy (Fig.8), já referido na literatura<sup>(91)</sup>.

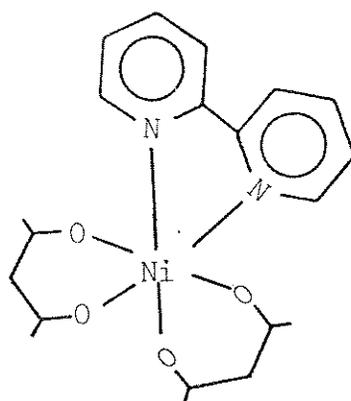


Fig. 8

Em todos os sistemas heterogeneizados contendo níquel, após redução com  $\text{Et}_2\text{AlOEt}$ , obtêm-se espécies estabilizadas polímero-Ni(0) que são ativas cataliticamente e nas quais o níquel não se encontra no estado metálico, como aglomerados. No caso do polímero enxertado com 2,2'-bipiridila, pode-se fazer referência aos complexos de níquel(0) de baixos pesos moleculares:  $\text{Ni}(\text{bipy})_2$ <sup>(92)</sup> ou  $\text{Ni}(\text{N-N})_2$ , onde N-N representa um ligante volumoso como 2,9-dimetil-1,10-fenantrolina<sup>(93)</sup>.

O polímero (P)-bipy reage facilmente com  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  a 0°C substituindo uma molécula de 1,5-ciclootadieno e formando a espécie (P)-bipy-Ni(COD) no qual o níquel deve ter estado de oxidação e arranjo de ligantes semelhantes aos do complexo homogêneo  $(\text{bipy})\text{Ni}(\text{COD})$ <sup>(86)</sup>.

Bis(ciclooctadieno)níquel(0) parece interagir fortemente com 4-PVP-ℓ, pois a mistura de ambos produz um sólido compactado avermelhado em que o metal não é lixiviado por lavagens com solventes, ao contrário do que ocorre com a resina reticulada 4-PVP-r.

A reação de 4-PVP-ℓ ou 4-PVP-r com  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ , produz as espécies 4-PVP-ℓ- $\text{Pd}(\text{acac})_2$  e 4-PVP-r- $\text{Pd}(\text{acac})_2$ , possivelmente semelhantes ao complexo  $\text{Pd}(\text{acac})_2 \text{py}$  (Fig. 6) em que um dos ânions acetilacetonato está ligado ao paládio através do carbono<sup>(94)</sup>. A fim de confirmar tal suposição, registrou-se o espectro de RMP a 100MHz, da espécie 4-PVP-ℓ- $\text{Pd}(\text{acac})_2$  bem como do polímero não complexado dissolvido em  $\text{CDCl}_3$  ou  $\text{CD}_3\text{OD}$ . Contudo, não foi possível a observação de absorções atribuídas aos prótons de acetilacetonato.

Para o sistema (P)-bipy-Pd(acac)<sub>2</sub> é difícil, mesmo conjecturalmente, como no caso anterior, opinar sobre a ligação do paládio à resina, de vez que bases bidentadas como 2,2'-bipiridila não produzem os complexos esperados com Pd(acac)<sub>2</sub><sup>(94)</sup>. Entretanto, sabe-se que a ligação do grupo 2,2'-bipiridila ao suporte poliestireno deve ocorrer via C(6), que é o carbono adjacente ao nitrogênio. Isto pode resultar num ambiente estérico desigual para os dois átomos de nitrogênio, de tal modo que proporcionaria uma coordenação do tipo monodentada (Fig. 9)<sup>(95)</sup>. De fato, a matriz pode algumas vezes isolar espécies que seriam instáveis em solução.

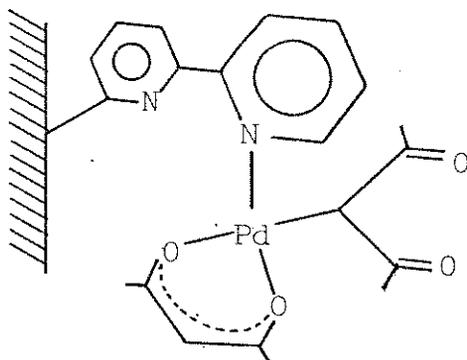
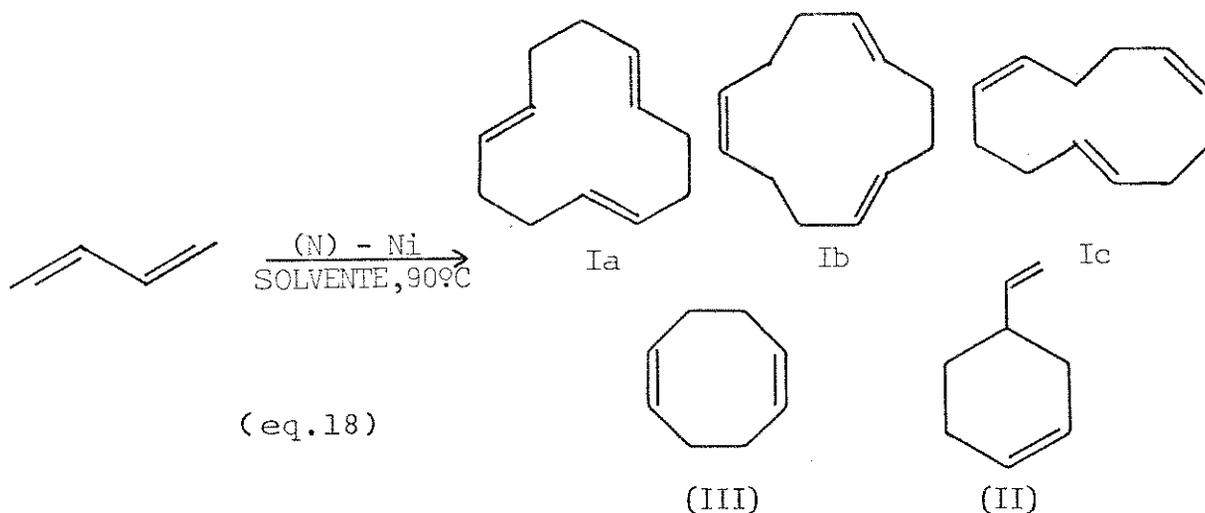


Fig. 9 - (P)-bipy-Pd(acac)<sub>2</sub>.

## 5.2. Reações de oligomerização de butadieno na presença de polímeros contendo níquel

A reação de oligomerização de butadieno na presença da maioria dos polímeros obtidos contendo níquel (exceção para 4-PVP-r-Ni e 2-PVP-r-Ni, que são inativos) e de um excesso de Et<sub>2</sub>AlOEt, produz 1,5,9-ciclododecatrieno (CDT,I) como

produto principal com 62-95% de seletividade. Os subprodutos encontrados foram 4-vinilciclohexeno (VCH,II), 1,5-ciclooctadieno (COD,III) e oligômeros pesados ( $>C_{12}$ ). Os resultados estão resumidos na tabela 5 (eq. 18).



A mistura de ciclotrimeros (CDT) separada dos ciclo dímeros por destilação fracionada foi identificada através do espectro de RMP em  $CDCl_3$  (Fig. 20), que mostra valores de deslocamentos químicos obtidos,  $\delta=2,0-2,2$  (s, 12H,  $=CCH_2$ ) e  $\delta=4,9-5,7$  (m, 12H,  $C=CH-$ ), coincidentes com os publicados na literatura<sup>(96)</sup>. Os produtos destilados foram analisados quantitativamente por cromatografia gasosa utilizando-se uma coluna OV-101 de 3m para os dímeros e OV-101 capilar de 20m para os trimeros (Figs. 23 e 24).

Como pode ser visto na tabela 5, as resinas reticuladas contendo níquel, 4-PVP-r-Ni e 2-PVP-r-Ni, são inativas para a reação estudada. Isto pode ser explicado pelo fato de que tais resinas não apresentam inchamento em benzeno ou THF,

Tabela 5 - Oligomerização de butadieno na presença de polímeros contendo níquel.

Catalisador (mmol)	Metal no polímero (%) antes : após reação	Butadieno (mol)	Tempo de reação (h)	Conversão		Rendimento (%) <sup>a</sup>			Oligômeros pesados		
				%	gBD(gNi) <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	Ia	Ib	Ic		II	III
4-PVP- $\lambda$ -Ni(0,57)	2,23	1,40	12	84,9(±0,2)	136(±5)	76,4	7,9	10,6	0,6	0,9	3,6
la. reciclagem	1,40	0,82	24	56,2(±0,3)	50(±3)	66,1	6,0	8,5	9,7	2,4	7,3
2a. reciclagem	0,82	0,35	24	18,4(±0,1)	30(±2)	38,9	1,6	4,3	38,9	4,6	11,7
4-PVP-r-Ni(0,14)/Et <sub>2</sub> AlOEt	0,41	0,39	24	-	-	75,0	7,5	9,2	2,4	2,0	3,9
4-PVP- $\lambda$ -Ni(0,34) <sup>a</sup>	2,23	0,42	12	82,8(±0,1)	159(±4)						
la. reciclagem <sup>a</sup>	0,42	0,42	24	-	-						
2-PVP- $\lambda$ -Ni(0,40) <sup>a</sup>	1,23	1,21	24	-	-						
2-PVP- $\lambda$ -Ni(0,43)/Et <sub>2</sub> AlOEt <sup>a</sup>	1,58	0,40	12	74,5(±0,2)	102(±7)	69,3	9,4	10,7	2,9	3,9	3,9
2-PVP-r-Ni(0,06)/Et <sub>2</sub> AlOEt	0,20	0,20	24	-	-						
(P)-bipy-Ni(0,13)	0,94	0,92	24	-	-						
(P)-bipy-Ni(0,13)/Et <sub>2</sub> AlOEt	0,94	0,47	24	57,1(±0,1)	105(±5)	71,0	6,3	11,0	3,2	1,6	6,8
4-PVP- $\lambda$ -Ni(COD) <sub>2</sub> (0,12)	0,35	0,32	36	-	-						
4-PVP- $\lambda$ -Ni(COD) <sub>2</sub> (0,12)/ Et <sub>2</sub> AlOEt	0,35	0,18	36	67,0(±0,2)	118(±5)	57,8	4,9	6,2	8,3	4,3	18,5
(P)-bipy-Ni(COD)(0,17)	1,00	0,82	24	-	-						
(P)-bipy-Ni(0,29)/Et <sub>2</sub> AlOEt	1,00	0,65	24	67,3(±0,1)	69(±2)	49,9	5,0	7,4	5,8	3,9	28,0

a = reação em n-heptano, \*  $\bar{x}$  ± 0,5

ao contrário dos sistemas formados por polímeros lineares 4-PVP- $\ell$ -Ni e 2-PVP- $\ell$ -Ni, que incham bem nestes solventes e são ativos, sugerindo que a cadeia polimérica desempenha uma função importante no processo.

Para todos os sistemas, com exceção de 4-PVP- $\ell$ -Ni, foi necessário a adição de um excesso de  $\text{Et}_2\text{AlOEt}$  no reator com a finalidade de ativar o catalisador. O comportamento diferente apresentado por 4-PVP- $\ell$ -Ni, deve-se a capacidade do referido polímero, ao contrário dos demais, de formar adutos com  $\text{Et}_2\text{AlOEt}$  usado na etapa de redução. Esta afirmação é apoiada pelos resultados de experiências de decomposição e mostra que o  $\text{Et}_2\text{AlOEt}$  deve funcionar como um co-catalisador e não apenas como um redutor.

Na presença de  $\text{Et}_2\text{AlOEt}$ , as taxas de conversão obtidas (69 a 159g de butadieno por g de níquel por hora) mostram atividades elevadas, que são semelhantes as observadas por WILKE e col. para sistemas homogêneos baseados em níquel livre de ligantes<sup>(56)</sup>.

A distribuição dos isômeros foi essencialmente a mesma, independente do tipo de resina ( $I_a/I_b/I_c=77,0-84,0 / 7,1-10,5/9,0-12,0\%$ ) e é semelhante a do sistema  $\text{Ni}(\text{acac})_2/\text{Et}_2\text{AlOEt}$  em fase homogênea. Por outro lado, foi relatado que a adição de ligantes como a piridina ao sistema anteriormente citado, altera a distribuição isomérica dos ciclotrímeros, diminuindo a proporção do isômero  $I_c$  em favor de  $I_a$ <sup>(54,56,97)</sup>.

Foi constatado, para todos os catalisadores ancorados de níquel obtidos, uma lixiviação pronunciada do metal

durante as reações. Esse processo foi detectado através da determinação do teor do metal nos polímeros antes e após as reações catalíticas. Somente em um caso, com 4-PVP- $\ell$ -Ni, obteve-se reciclagem após a reativação com  $\text{Et}_2\text{AlOEt}$ , porém com perda de atividade.

As conversões, em mol de butadieno por mol de níquel, são apresentadas na tabela 6 juntamente com dados de catálise homogênea para efeito comparativo. Verifica-se que as conversões molares totais para os catalisadores ancorados obtidos (1330-4605 ciclos) são muito maiores que para os catalisadores homogêneos de níquel(0). Os valores obtidos são também maiores quando comparados com os catalisadores de níquel(0) ancorados, utilizados na ciclodimerização do butadieno,  $[(P)\text{-PPh}_2]_2\text{Ni}(\text{CO})_2$  e  $[(P)\text{-PPh}_2]_2\text{Ni}(\text{COD})$ , os quais apresentam conversões molares globais de 1200 e 1740 ciclos, respectivamente (59,63).

O catalisador 4-PVP- $\ell$ -Ni mostra uma atividade maior em benzeno que em n-heptano (tabela 6). Além disso, verifica-se que em n-heptano, onde o inchamento é bem menor, o catalisador não pode ser reciclado, ao contrário do que acontece em benzeno. Provavelmente ocorre um efeito de retração no polímero reduzindo sua mobilidade, o que por sua vez dificulta a manutenção do metal dentro do domínio do polímero.

A menor atividade de 2-PVP- $\ell$ -Ni em relação a 4-PVP- $\ell$ -Ni, possivelmente deve-se ao maior impedimento estérico no polímero em que a piridina está ligada à cadeia na posição 2.

(P)-bipy-Ni(COD) apresenta uma atividade mais baixa

Tabela 6 - Conversões totais para os catalisadores heterogeneizados obtidos, bem como para sistemas homogêneos e suportados encontrados na literatura.

Catalisador	Temperatura da reação, °C	Conversão total (mol BD/mol Ni)	Ref.
4-PVP- $\ell$ -Ni <sup>a</sup>	90	2867 ( $\pm$ 132)	este trabalho
4-PVP- $\ell$ -Ni <sup>b</sup>	90	2070 ( $\pm$ 51)	"
2-PVP- $\ell$ -Ni	90	1331 ( $\pm$ 89)	"
(P)-bipy-Ni	90	2730 ( $\pm$ 137)	"
4-PVP- $\ell$ -Ni(COD) <sub>2</sub>	90	4605 ( $\pm$ 215)	"
(P)-bipy-Ni(COD)	90	1802 ( $\pm$ 48)	"
Ni(acac) <sub>2</sub> /Et <sub>2</sub> AlOEt	110	607	56
Ni(acac) <sub>2</sub> /Et <sub>2</sub> AlOEt/py	110	940	56
Ni(acac) <sub>2</sub> /CDC/Et <sub>2</sub> AlOEt	80	1100	98
Ni(acac) <sub>2</sub> /phen/AlEt <sub>3</sub>	120	708	58
Ni(acac) <sub>2</sub> /bipy/AlEt <sub>3</sub>	120	234	58
Ni(acac) <sub>2</sub> /NPA/AlEt <sub>3</sub>	120	702	58
Ni(acac) <sub>2</sub> /PBAAn/AlEt <sub>3</sub>	120	940	58
Ni(COD) <sub>2</sub>	100	69	98
Ni(COD) <sub>2</sub>	40	29	56
Ni(COD) <sub>2</sub> /Py	40	58	56
(P)-PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ni(CO) <sub>2</sub> <sup>c</sup>	110	1200	59
(P)-PPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Ni(COD) <sup>e</sup>	80	1740	63

a = reação em benzeno; b = reação em n-heptano, c = catalisadores para a ciclodimerização do butadieno, CDC= ciclododeceno; NPA = N-(2-piridilideno)anilina; PBAAn = 2-(2-piridil)benzilideno-p-anisidina; phen = 1,10-fenantrolina.

quando comparada com a de (P)-bipy-Ni. Isto pode ser explicado pela maior estabilidade da ligação Ni-bipy no primeiro sistema em relação ao segundo.

É interessante notar que sistemas como 4-PVP- $\lambda$ -Ni(COD)<sub>2</sub> e (P)-bipy-Ni(COD) na ausência de Et<sub>2</sub>AlOEt, não apresentam atividade para a reação de oligomerização do butadieno, embora Ni(COD)<sub>2</sub> isoladamente, bem como em combinação com piridina, mostra alguma atividade para a reação citada<sup>(56,98)</sup>. Isto sugere a existência de algum tipo de interação razoavelmente forte do níquel com os polímeros. Esta suposição é suportada pelo fato de que não há lixiviação quando não ocorre reação.

No caso dos polímeros citados, a necessidade da utilização de um composto de alquilaluminio, pode ser devido a formação de espécies que não se dissociam e assim não mostram atividade catalítica. O etóxido de dietilalumínio poderia deslocar o equilíbrio entre espécies bidentadas, monodentadas e não coordenadas ao polímero, favorecendo as duas últimas. Resultados semelhantes foram observados com Ni(COD)<sub>2</sub> ancorado em resinas de poliestireno difenilfosfinado, (P)-PPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Ni(COD)<sup>(63)</sup>.

O mecanismo da ciclooligomerização do butadieno é bem conhecido. Complexos de níquel(0) "pelado", trimerizam o butadieno formando um intermediário isolável níquel- $\alpha,\omega$ -bis( $\Pi$ -alil)-C<sub>12</sub>, que em reação posterior com butadieno conduz ao fechamento do anel para fornecer CDT, como indicado na figura 10.

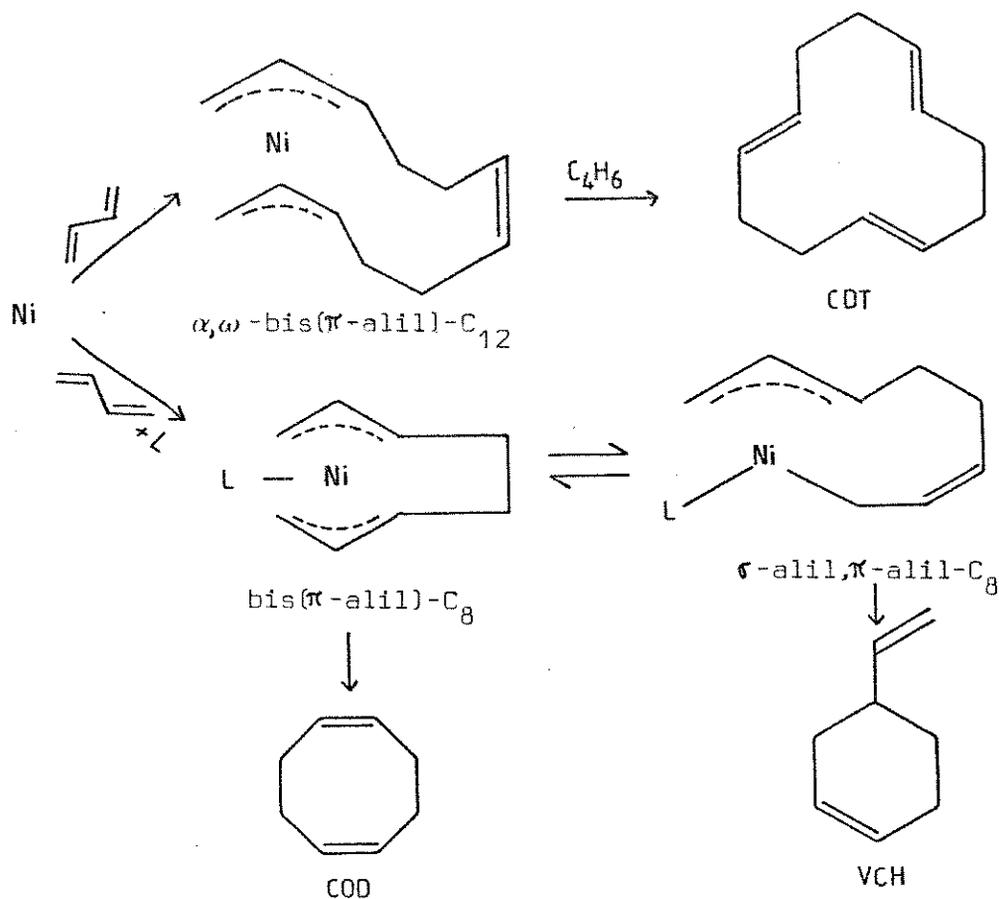


Fig. 10 - Mecanismo proposto para a ciclooligomerização do butadieno.

Entretanto, na presença de um doador de elétrons (normalmente fosfina ou fosfito) o caminho da reação é alterado e somente duas moléculas de butadieno coordenam o metal para formar intermediários Ni- $\pi$ -alil-C<sub>8</sub>. A forma bis( $\pi$ -alil)-C<sub>8</sub> produz COD enquanto que a  $\sigma$ -alil,  $\pi$ -alil-C<sub>8</sub> origina o VCH.<sup>(54)</sup>

Deste modo, a formação de 1,5,9-ciclododecatrieno (CDT) como produto principal, exige que o níquel se dissocie do polímero, o que explica a lixiviação do metal.

Existem, em princípio, três maneiras pelas quais um catalisador ancorado poderia agir: (i) a reação ocorreria na superfície do catalisador ancorado, ou seja, a espécie ativa

formada permaneceria ligada ao suporte durante todo o processo; (ii) a espécie ativa ou seu precursor poderia ser abstraída do suporte para a solução por um processo reversível, tal que a catálise seria efetivamente um processo homogêneo; (iii) um modo de ação essencialmente igual ao segundo, exceto que a dissociação seria irreversível<sup>(99)</sup>.

Para os sistemas heterogeneizados obtidos, nota-se que as conversões molares para os mesmos são maiores do que para qualquer dos catalisadores homogêneos descritos na literatura. Este fato serve de apoio ao mecanismo (i) de catálise na superfície. Entretanto, não foram observadas diferenças entre a seletividade dos catalisadores ancorados e homogêneos, o que em caso afirmativo reforçaria tal suposição.

Por outro lado, como já foi mencionado, uma grande quantidade de metal é retirada para a solução durante a reação. Foi observado entretanto que somente uma porção do metal sofre lixiviação. Então, uma vez que o mecanismo (iii) não explica os dados obtidos, acredita-se que o mecanismo (ii), que implica na reversibilidade da ligação metal-polímero, é o que esteja operando.

A adição de piridina a catalisadores de níquel(0), como pode ser visto na tabela 6, acarreta em um aumento significativo na atividade do sistema catalítico. Como já foi mostrado, a etapa determinante da ciclotrimerização do butadieno é o rearranjo intramolecular do sistema bis-( $\pi$ -alil) que foi isolado como um intermediário razoavelmente estável. O rearranjo é baseado na mudança de hibridização (de  $sp^2 \rightarrow sp^3$ ) dos átomos de carbono terminais<sup>(100)</sup>. (Fig. 11). Deste modo a in-

teração da cadeia  $C_{12}$  com outra molécula de butadieno ou um outro ligante "acelerador" tipo piridina, promove o fechamento da cadeia para formar um anel de 12 membros <sup>(97)</sup>.

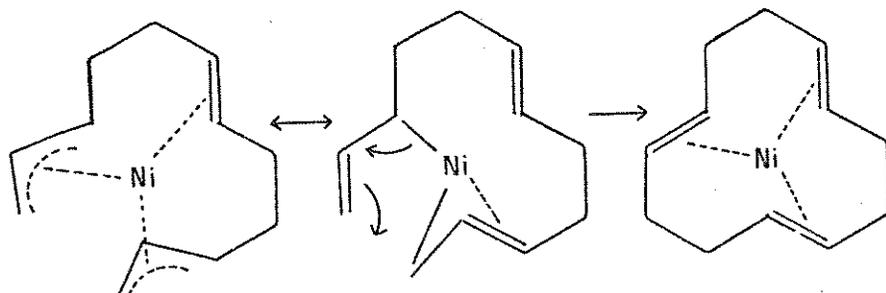
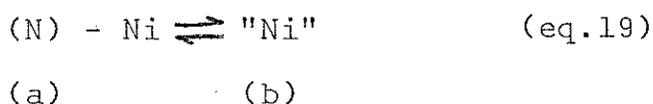


Fig. 11 - Representação esquemática para a cicli-  
zação do trímero de butadieno.

Após estas considerações, pode-se sugerir que ocorre nos sistemas heterogeneizados estudados o seguinte equilíbrio. (eq. 19).



Na eq. 19, (N)-Ni significa que o níquel está ligado à resina, enquanto que "Ni" representa níquel "pelado" em solução, completamente dissociado da cadeia polimérica. Na situação(a) o metal é mantido no domínio do polímero, por forças induzidas da cadeia polimérica, quando ocorre inchamento. O polímero neste caso, pode contribuir com grupos aceleradores, facilitando a etapa determinante que é o fechamento do anel  $C_{12}$  do CDT. Este processo justificaria a elevada conversão molar dos catalisadores testados.

Os dados obtidos sugerem que a catálise, uma vez

iniciada na superfície do polímero, com o tempo tenderia a processar-se em solução através de "Ni" completamente dissociado. Para comprovar tal suposição escolheu-se um caso representativo, o sistema 4-PVP- $\delta$ -Ni e tentou-se a reativação do níquel lixiviado. O resultado surpreendente obtido foi o de que o níquel lixiviado no presente caso é inativo, já que a reação na presença de níquel em solução apresentou uma conversão desprezível (<5%). Deste modo, pode-se sugerir que a desativação dos catalisadores usados deve-se em grande parte ao elevado teor de sulfetos (1mmol S/mol BD) presente no butadieno usado, já que tais impurezas são envenenadores de catalisadores de níquel(0).

### 5.3. Reações de oligomerização de butadieno na presença de polímeros contendo ferro

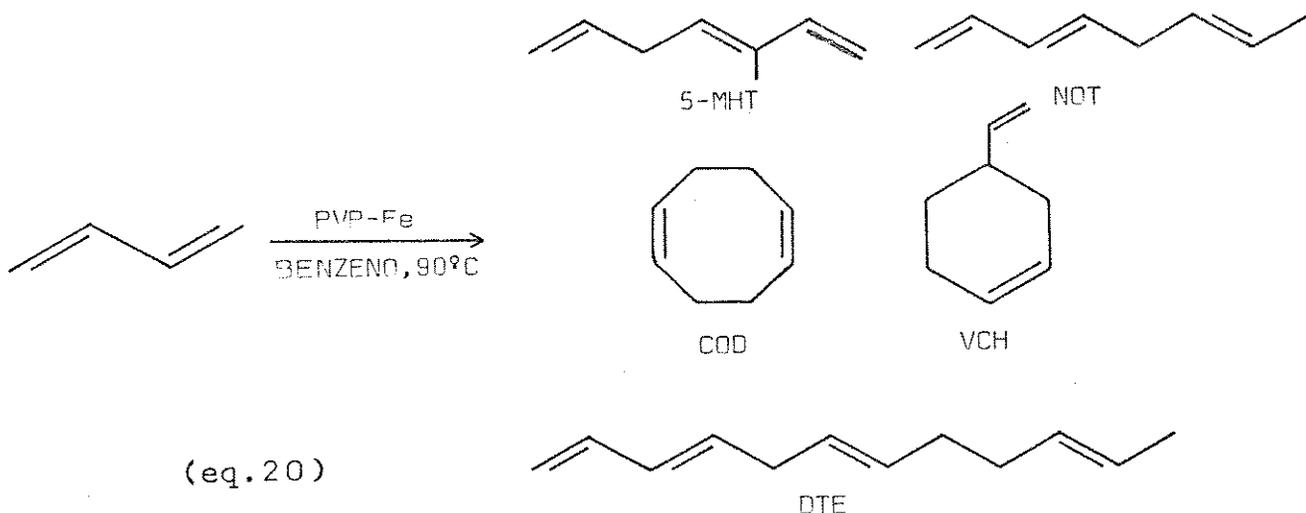
A reação de butadieno na presença de catalisadores de ferro ancorados em poli(vinilpiridinas), forneceu uma variedade de produtos incluindo dímeros lineares e cíclicos, trímeros lineares e oligômeros pesados como pode ser visto na tabela 7 e equação 20. Por outro lado, o sistema (P)-bipy-Fe mostrou uma boa seletividade formando somente 4-vinilciclohexeno(VCH) e 1,5-ciclooctadieno(COD) entre os oligômeros leves.

Os produtos das reações catalisadas por PVP-Fe foram separados e identificados por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa. Um cromatograma típico é apresentado na figura 26. Com a finalidade de permitir a

Tabela 7 - Oligomerização de butadieno na presença de polímeros contendo ferro.

Catalisador (mmol)	Metal no polímero (%) antes após reação	Butadieno (mol)	Tempo de reação (h)	Conversão (%)	5-MHT	NOT	VCH	COD	DTE+MUT	Oligômeros pesados
4-PVP- $\beta$ -Fe(0,24)	0,90	1,19	24	25,0( $\pm$ 0,2)	20	10	11	6	10	39
4-PVP- $\beta$ -Fe(0,16)/Et <sub>2</sub> AlOEt	0,90	0,95	24	31,1( $\pm$ 0,3)	15	7	8	6	18	46
2-PVP- $\beta$ -Fe(0,15) <sup>a</sup>	0,33	0,72	24	18,0( $\pm$ 0,1)	6	11	14	5	-	64
(P)-bipy-Fe(0,08)	0,56	0,81	24	-	-	-	-	-	-	-
(P)-bipy-Fe(0,12)/Et <sub>2</sub> AlOEt	0,56	0,85	24	15,0( $\pm$ 0,1)	-	-	41	37	-	-

a = obteve-se o mesmo resultado na presença de Et<sub>2</sub>AlOEt, \*  $\bar{x} \pm 3$ .



identificação de cada pico no cromatograma, os produtos de reação foram hidrogenados após sua separação por cromatografia gasosa e então conduzidos ao espectrômetro de massa. Assim foi determinado o grau de insaturação de cada produto, o que permite a distinção entre oligômeros lineares e cíclicos.

As conversões percentuais obtidas com os sistemas citados são baixas (15-31%), indicando que os catalisadores possuem um tempo de vida muito limitado. Em nenhum caso estes sistemas puderam ser reciclados. Entretanto, ao contrário do que acontece com os catalisadores de níquel, a lixiviação não é tão pronunciada, sugerindo que o processo de desativação possivelmente pode ser em parte devido a coagulação do metal na superfície das resinas.

As velocidades destas reações em  $\text{gBD}(\text{g Fe})^{-1}\text{h}^{-1}$  ,

apresentadas juntamente com dados para catalisadores homogêneos na tabela 8, são bastante lentas. Resultados como estes são comuns na oligomerização homogênea catalisada por complexos de ferro. A única exceção foi relatada para o sistema  $\text{Fe}(\text{acac})_3/\text{PBA}/\text{AlEt}_3$ <sup>(58)</sup>. Além disso, as conversões obtidas com os catalisadores ancorados, em mol de BD por mol de Fe, são bem maiores do que para a maioria dos complexos homogêneos encontrados na literatura, indicando tempos de vida relativamente maiores.

A baixa atividade encontrada para os polímeros contendo ferro pode ser explicada, em parte, por alguma deposição de ferro metálico na etapa de redução e no caso de (P)-bipy também pela formação de espécies de bis(piridil)ferro que são bastante estáveis e bloqueiam o átomo de ferro. A catálise por ferro metálico pode ser descartada, uma vez que esta produz 30% de trans,trans,cis-CDT(lb)<sup>(101)</sup>, que nas reações na presença de 4-PVP- $\lambda$ -Fe é formado apenas em traços (<2%).

Para efeito comparativo, apresentam-se na tabela 9 os rendimentos dos oligômeros obtidos pela catálise homogênea efetuada por vários complexos de ferro, bem como os dados referentes aos catalisadores heterogeneizados obtidos. Verifica-se que o trímero linear, 1,3,6,10-dodecatetraeno(DTE), formado provavelmente através de um complexo intermediário no qual três moléculas de butadieno estão coordenadas a um átomo de ferro(0), é obtido somente com sistemas de ferro(0) livre de ligantes, formados na reação de  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  com  $\text{AlEt}_3$ . Se um ligante é adicionado, o mesmo ocupará uma ou mais posi

Tabela 8 - Conversões em gramas de butadieno por grama de ferro por hora e em mol de butadieno por mol de ferro para os catalisadores heterogeneizados obtidos e homogêneos encontrados na literatura.

Catalisador	Temperatura da reação(°C)	Velocidade g BD(g Fe) <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	Conversão total mol BD/mol Fe	Ref.
4-PVP- $\lambda$ -Fe	90	50 ( $\pm 2$ )	1232 ( $\pm 30$ )	este trabalho
4-PVP- $\lambda$ -Fe/Et <sub>2</sub> AlOEt	90	74 ( $\pm 2$ )	1834 ( $\pm 56$ )	"
2-PVP- $\lambda$ -Fe	90	35 ( $\pm 2$ )	878 ( $\pm 29$ )	"
(P)-bipy-Fe/Et <sub>2</sub> AlOEt	90	43 ( $\pm 2$ )	1061 ( $\pm 44$ )	"
Fe(acac) <sub>3</sub> /PBA/AlEt <sub>3</sub>	95	870	900	58
(BD) <sub>2</sub> FeCO	100	2,9	24	102
(BD)(C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> )FeCO	100	2,8	24	102
Fe(acac) <sub>3</sub> /AlEt <sub>3</sub>	50	65	200	64
FeEt <sub>2</sub> (bipy) <sub>2</sub>	50	43	666	61
Fe(bipy) <sub>2</sub>	50	10	300	61
Fe(acac) <sub>3</sub> /AlEt <sub>3</sub> /py	50	8,5	31	65

C<sub>8</sub>H<sub>8</sub> = ciclooctatetraeno; PBA = 2-(2-piridil)benzilidenoanilina.

Tabela 9 - Dados de seletividade para a oligomerização de butadieno na presença de catalisadores homogêneos e heterogêneos de ferro.

Catalisador	Seletividade (%)										Ref.
	5-MHT	NOT	VCH	COD	DTE+MUT	t,t,c-CDT	Olig. pesados				
Fe(acac) <sub>3</sub> /AlEt <sub>3</sub>	*	*	#	#	31	-	62	(64)			
Fe(acac) <sub>3</sub> /AlEt <sub>3</sub> /PPh <sub>3</sub>	37	7	-	-	-	-	56	(65)			
(ED) <sub>2</sub> FeCO	44,1	20,6	20,6	14,7	-	-	-	(102)			
(ED)(COT)FeCO	-	-	69	31	-	-	-	(102)			
Fe(bipy) <sub>2</sub>	-	-	20,8	79,2	-	-	-	(61)			
Fe metálico	-	-	-	7	63	30	-	(101)			
4-PVP-δ-Fe	20	10	11	6	10	<2	39	este trabalho			
4-PVP-δ-Fe/Et <sub>2</sub> AlOEt	15	7	8	6	18	-	46	"			
2-PVP-δ-Fe	6	11	14	5	-	-	64	"			
(P)-bipy-Fe/Et <sub>2</sub> AlOEt	-	-	41	37	-	-	22	"			

\* Conversões menores que 5%.

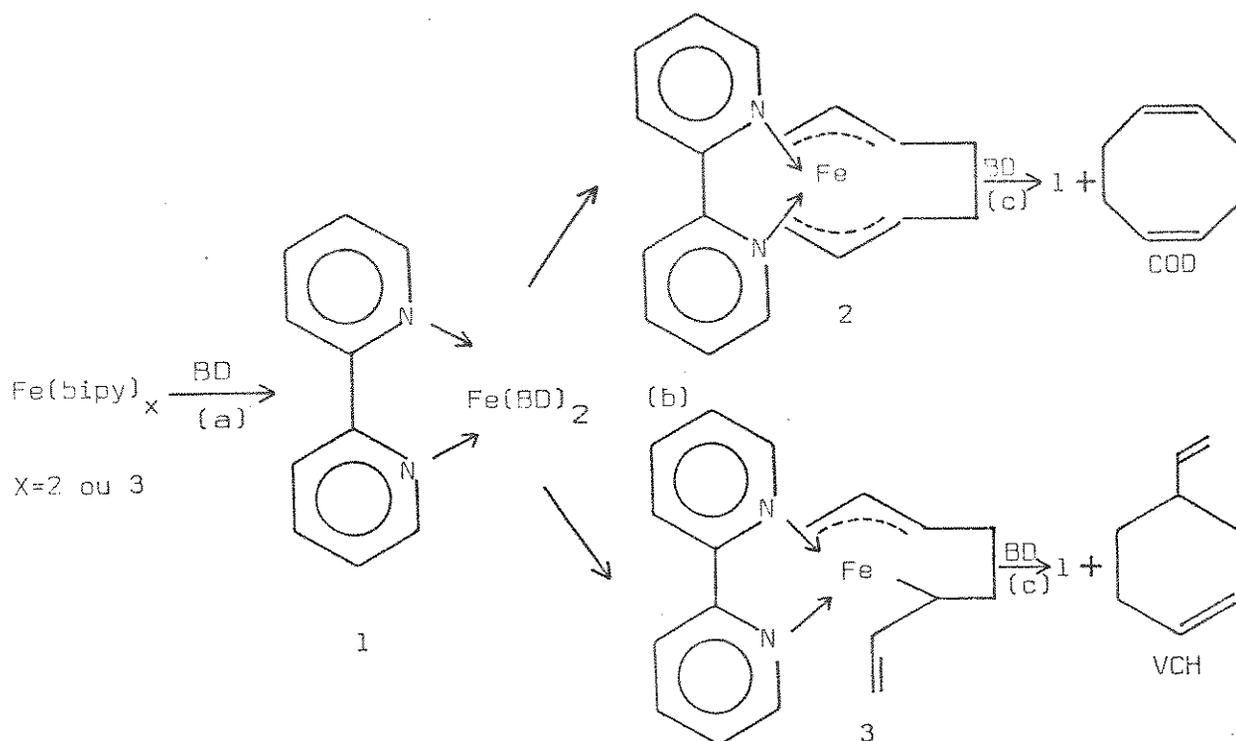


Fig. 12 - Mecanismo proposto para a ciclodimerização de butadieno catalisada por  $\text{Fe}(\text{bipy})_x$ .

do, a formação de uma certa quantidade de trîmeros lineares (10-18%) nas reações em presença de 4-PVP- $\ell$ -Fe sugere que a catálise ocorre parcialmente em solução, como observado anteriormente para os sistemas catalíticos de níquel ancorado em PVP e (P)-bipy.

A ausência de trîmeros entre os produtos da oligomerização catalisada por 2-PVP- $\ell$ -Fe, indica que ocorre o bloqueio de uma posição de coordenação do ferro e, conseqüentemente que neste caso o ferro também permanece ligado ao polímero no curso da reação (mecanismo i).

Por outro lado, a formação de uma certa quantidade de trîmeros (14-18%) nas reações em presença de 4-PVP- $\ell$ -Fe

sugere que alguma porção do ferro é desligada do polímero. Vale ressaltar que o ferro lixiviado do sistema 4-PVP- $\ell$ -Fe, mostrou-se inativo para catalisar a oligomerização de butadieno. Esta última observação leva a indicação de que a presença do polímero é fundamental para estabilizar o ferro ativo cataliticamente, e juntamente com os resultados de seletividade serve de apoio a sugestão de uma combinação dos mecanismos de catálise na superfície (i) e de dissociação reversível (ii), para o sistema 4-PVP- $\ell$ -Fe.

#### 5.4. Reações de oligomerização de butadieno e telomerização com metanol na presença de polímeros contendo paládio.

Como já foi mencionado anteriormente, a reação de oligomerização do butadieno mais comum, catalisada por paládio em solventes apróticos, é a dimerização linear produzindo 1,3,7-octatrieno (OT, VI)<sup>(67)</sup>. Entretanto, foi relatado que uma mistura de Pd(acac)<sub>2</sub> com trialquilfosfina (1:1), reduzida com Et<sub>2</sub>AlOEt em benzeno, produz um catalisador de paládio(0) que ciclodimezira butadieno a VCH e COD<sup>(104)</sup>.

Por outro lado, MAITLIS<sup>(105)</sup> sugeriu que a síntese de complexos do tipo Et<sub>2</sub>Ni(bipy), utilizando compostos de dialquilalumínio, poderia também ser aplicada para a preparação de complexos análogos de paládio. Então, com o objetivo de isolar espécies ativas de paládio(0), efetuou-se a redução de Pd(acac)<sub>2</sub> ancorado em polímeros com Et<sub>2</sub>AlOEt. Os produtos de redução, 4-PVP- $\ell$ -Pd, 4-PVP-r-Pd e (P)-bipy-Pd, foram

testados na reação com butadieno.

Como pode ser visto na tabela 10, estes sistemas não catalisaram a reação de oligomerização do butadieno. Após o tempo de agitação, o polímero apresentou-se totalmente preto, indicando aglomeração de paládio metálico na superfície da resina. Constatou-se também que praticamente não ocorreu lixiviação do paládio.

Compostos de paládio(II), como por exemplo  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  na presença de  $\text{PPh}_3$ , são também utilizados como catalisadores nas reações de telomerização do butadieno<sup>(106)</sup>. Esses compostos de paládio (II) são reduzidos "in situ" para paládio(0) que é então estabilizado por coordenação com  $\text{PPh}_3$ .

Empregou-se portanto os sistemas 4-PVP- $\text{Pd}(\text{acac})_2$  e (P)-bipy- $\text{Pd}(\text{acac})_2$  para verificar se a cadeia polimérica seria capaz de estabilizar espécies ativas para a reação estudada. Constatou-se porém, que estes polímeros são inativos (tabela 10) e que ocorre a formação de paládio metálico no interior das resinas.

Com a adição de trifenilfosfina aos sistemas 4-PVP- $\text{Pd}(\text{acac})_2$ , 4-PVP-r- $\text{Pd}(\text{acac})_2$  e (P)-bipy- $\text{Pd}(\text{acac})_2$  obteve-se elevada conversão de butadieno para 1-metoxi-2,7-octadieno (IX) e 1,3,7-octatrieno(OT,VI). O OT (p.e.  $\sim 126^\circ\text{C}$ ), isolado por destilação fracionada foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho e ressonância magnética protônica. O espectro IV mostrou bandas em 1640( $\nu\text{C}=\text{C}$ ), 1600( $\nu\text{C}=\text{C}$  conjugada), 1000 e 900 $\text{cm}^{-1}$  ( $\delta\text{CH}$  e  $\text{CH}_2$ ). O espectro de RMP (Fig.21) apresentou 3 multipletes de mesma intensidade em  $\delta=2,2(-\text{CH}_2-)$ ,

Tabela 10 - Oligomerização de butadieno e telomerização com metanol na presença de polímeros contendo paládio.

Catalisador (mmol)	CH <sub>3</sub> OH (mmol)	Metal no polímero (%) antes após reação	Butadieno (mol)	Tempo de reação (h)	Conversão (%)	Rendimento (%) <sup>#</sup>		Oligômeros pesados
						1-MOD	3-MOD	
4-PVP- <i>l</i> -Pd(0,40)	-	3,83 3,49	1,01	24	-			
(P)-bipy-Pd(0,02)	-	0,21 0,20	1,18	24	-			
4-PVP- <i>l</i> -Pd(acac) <sub>2</sub> (0,37)	0,62	3,60 s	1,20	24	-			
4-PVP- <i>l</i> -Pd(acac) <sub>2</sub> (0,27)/ PPh <sub>3</sub> (0,6)	0,62	3,60 s	1,12	24	88,4(±0,2)	40	7	48 5
4-PVP- <i>r</i> -Pd(acac) <sub>2</sub> (0,26)	0,62	2,80 2,60	1,16	24	-			
4-PVP- <i>r</i> -Pd(acac) <sub>2</sub> (0,29)/ PPh <sub>3</sub> (0,5)	0,62	2,80 0,32	1,13	24	85,8(±0,1)	42	6	47 5
(P)-bipy-Pd(acac) <sub>2</sub> (0,03)	0,62	0,21 0,20	1,09	24	-			
(P)-bipy-Pd(acac) <sub>2</sub> (0,04)/ PPh <sub>3</sub> (0,1)	0,62	0,21 0,12	1,06	24	15,2(±0,2)	43	6	45 6

s = a análise de paládio não foi efetuada em virtude de uma parcial solubilização da resina

<sup>#</sup>  $\bar{X} \pm 1$ .

$\delta=4,8-5,4$  ( $=\text{CH}_2$ ) e  $\delta=5,5-6,8$  ppm ( $=\text{CH}-$ )<sup>(70,107)</sup>. Por outro lado, o espectro de RMP da mistura resultante da reação (Fig. 22) mostrou bandas em  $\delta=1,3-1,8$  (multiplete,  $-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-$ ),  $\delta=3,3$  (singlete,  $\text{CH}_3-\text{O}-$ ),  $\delta=3,88$  (dublete,  $\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$ ) o que indica inequivocamente a presença de 1-metoxi-2,7-octadieno(IX)<sup>(70,107)</sup>.

Os produtos foram separados e analisados por cromatografia gasosa (coluna OV-101 de 3m) empregando-se amostras autênticas de 1,3,7-octatrieno (OT) e mesitileno como padrão (Fig. 27). A quantidade total dos telômeros foi obtida por diferença e o teor individual dos mesmos foi calculada apenas pela normalização, isto é, supondo-se o mesmo fator de detecção e resposta para ambos os isômeros<sup>(87)</sup>.

As velocidades em gramas de butadieno por grama de paládio por hora para a telomerização de butadieno na presença dos catalisadores ancorados obtidos (tabela 11) são da mesma ordem de grandeza comparando-se com a velocidade da reação catalisada por  $\text{Pd}(\text{acac})_2/\text{PPh}_3$  em fase homogênea, porém são muito menores em relação a taxa de formação de produtos quando  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  é usado. É importante destacar aqui que mais uma vez as conversões totais, empregando-se os catalisadores ancorados, ultrapassam os valores limites encontrados para os catalisadores homogêneos semelhantes.

É interessante notar que as seletividades encontradas para os sistemas aqui descritos (1-MOD/3-MOD/OT = 6,7-7,2 / 1,0-1,2 / 7,5-8,0) diferem bastante dos relatados para a catálise homogênea (1-MOD/3-MOD/OT = 7,8-9,6 / 1,0,2-1,2) e se aproximam mais dos valores relatados para a telomerização

Tabela 11 - Conversões em gramas de butadieno por grama de paládio por hora e em mol de butadieno por mol de paládio para catalisadores homogêneos e heterogeneizados.

Catalisadores	Temperatura da reação (°C)	Velocidade gBD(g Pd) <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup>	Conversão total mol BD/mol Pd	Ref.
4-PVP- $\lambda$ -Pd(acac) <sub>2</sub> /PPh <sub>3</sub>	90	78 (±3)	3675(±175)	este trabalho
4-PVP- $\pi$ -Pd(acac) <sub>2</sub> /PPh <sub>3</sub>	90	71 (±1)	3357(± 55)	"
(P)-bipy-Pd(acac) <sub>2</sub> /PPh <sub>3</sub>	90	86 (±4)	4095(±165)	"
Pd(acac) <sub>2</sub> /PPh <sub>3</sub>	100	102	2000	106
Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	90	1184	2500	70,108

catalisada pelo sistema heterogeneizado PES/DVB-PPh<sub>2</sub>-Pd(O)-PPh<sub>3</sub>, quando o grau de inchamento do polímero nas condições usadas é elevado<sup>(70,71,106)</sup> (Tabela 12). Segundo os resultados de TERANISHI e col.<sup>(71)</sup>, verifica-se que o rendimento de OT pode variar numa faixa ampla, dependendo do grau de inchamento da resina.

Tabela 12 - Seletividades para a reação de telomerização de butadieno com metanol catalisada por paládio.

Catalisador	Temperatura da reação(°C)	q*	Rendimento(%)			Ref.
			1-MOD	3-MOD	OT	
4-PVP- <i>l</i> -Pd(acac) <sub>2</sub> /PPh <sub>3</sub>	90		40	7	48	este trabalho
4-PVP- <i>r</i> -Pd(acac) <sub>2</sub> /PPh <sub>3</sub>	90		42	6	47	"
(P)-bipy-Pd(acac) <sub>2</sub> /PPh <sub>3</sub>	90		43	6	45	"
Pd(acac) <sub>2</sub> /PPh <sub>3</sub>	100		78	10	12	106
Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	90		86	9	2	70,108
PES/DVB-PPh <sub>2</sub> -Pd(O)-PPh <sub>3</sub>	80	1,1	92	4	4	71
"	80	1,3	86	8	6	71
"	80	2,0	77	12	11	71
"	80	2,6	59	6	35	71

\*q = grau de inchamento do polímero em várias combinações de solventes utilizadas.

Os resultados de seletividade e as conversões molares totais para os polímeros contendo paládio estão de acordo com o mecanismo (i) de catálise na superfície. Entretanto, a lixiviação elevada do paládio de (P)-bipy-Pd(acac)<sub>2</sub> (42,9%) e principalmente de 4-PVP-*l*-Pd(acac)<sub>2</sub>/PPh<sub>3</sub> (88,6%), juntamente com as observações de que o paládio lixiviado dos catalisadores apresentou atividade catalítica, como também a falha na tentativa de reciclagem dos catalisadores heterogeneizados, somente podem ser explicadas considerando-se que a catálise ocorre em grande extensão em solução (mecanismo iii). A lixiviação do paládio em catalisadores ancorados em sílica, bem como em polímeros orgânicos, não permitindo sua reciclagem, tem sido relatada na literatura<sup>(99,109)</sup>.

## 6. CONCLUSÕES

O tratamento de poli(vinilpiridinas) lineares e reticuladas e de poli(estireno/divinilbenzeno) enxertado com 2,2'-bipiridila com  $\text{Ni}(\text{acac})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  e  $\text{Pd}(\text{acac})_2$  produziu uma série de complexos ancorados: 4-PVP- $\ell$ - $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , 4-PVP-r- $\text{Ni}(\text{acac})_2$ , 4-PVP- $\ell$ - $\text{Ni}(\text{COD})_2$ , (P)-bipy- $\text{Ni}(\text{COD})_2$ , 4-PVP- $\ell$ - $\text{Pd}(\text{acac})_2$ , 4-PVP-r- $\text{Pd}(\text{acac})_2$  e (P)-bipy- $\text{Pd}(\text{acac})_2$ . Todos os complexos com exceção do primeiro estão sendo descritos pela primeira vez. Os polímeros tratados foram caracterizados através da análise do metal e pelos espectros na região do infravermelho, cujos dados são indicativos da coordenação de  $\text{M}(\text{acac})_2$  (M= Ni e Pd) aos polímeros.

Uma relação de Ni/COD igual a 1/1 foi encontrada para (P)-bipy- $\text{Ni}(\text{COD})_2$  a partir da quantidade de COD trocada por trifenilfosfite.

A redução de acetilacetonato de níquel(II) ancorado nos polímeros 4-PVP- $\ell$ , 4-PVP-r, (P)-bipy bem como a redução de  $\text{Ni}(\text{acac})_2$  com  $\text{Et}_2\text{AlOEt}$  na presença de 2-PVP- $\ell$  em solução, forneceram espécies de níquel em baixo estado de oxidação estabilizadas pelos grupos funcionais dos polímeros: 4-PVP- $\ell$ -Ni, 2-PVP- $\ell$ -Ni e (P)-bipy-Ni. Experiências de decomposição sugerem a inexistência de ligações Ni-Et nos sistemas 4-PVP- $\ell$ -Ni e (P)-bipy-Ni.

A reação de acetilacetonato de ferro(III) com  $\text{Et}_2\text{AlOEt}$  na presença de 4-PVP- $\ell$ , 2-PVP- $\ell$  e de (P)-bipy, também produziu espécies ativas de ferro em baixo estado de oxidação (4-PVP- $\ell$ -Fe, 2-PVP- $\ell$ -Fe e (P)-bipy-Fe), estabilizadas pelos polímeros.

Por outro lado, a reação de 4-PVP- $\lambda$ -Pd(acac)<sub>2</sub>, 4-PVP- $\pi$ -Pd(acac)<sub>2</sub> e de (P)-bipy-Pd(acac)<sub>2</sub> com Et<sub>2</sub>AlOEt resultou em deposição de paládio metálico na superfície dos polímeros.

Com exceção de 4-PVP- $\lambda$ -Pd(acac)<sub>2</sub> que é solúvel em metanol e pouco solúvel em clorofórmio, todos os outros polímeros contendo metais são insolúveis nos solventes orgânicos usuais.

A ciclooligomerização de butadieno, efetuada com os catalisadores heterogeneizados de níquel, forneceu 1,5,9-ciclo decaatrieno (CDT, 62,3-91,7%) e os subprodutos 4-vinilciclohexeno (VCH, 2,4-8,3%) e 1,5-ciclooctadieno (COD, 1,6-4,3%) com conversões na faixa de 57,1-84,9%.

Todos os catalisadores ancorados de níquel obtidos apresentaram lixiviação pronunciada do metal e somente no caso de 4-PVP- $\lambda$ -Ni foi possível a reciclagem, mas com perda de atividade. Entretanto, as conversões molares totais observadas são bem maiores que as dos sistemas homogêneos, sugerindo a predominância do mecanismo de dissociação reversível (ii) durante a catálise. A ausência de atividade para o níquel lixiviado descarta a ocorrência da catálise homogênea através de níquel "pelado", indicando que a desativação do catalisador poderia ser devido ao seu envenenamento pela carga do butadieno, principalmente de sulfetos cujo teor é relativamente elevado ( $\sim$ 1mmol S/mol BD).

Na presença de poli(vinilpiridinas) contendo ferro, 4-PVP- $\lambda$ -Fe e 2-PVP- $\lambda$ -Fe, o butadieno foi transformado em uma variedade de produtos como 5-metil-1,3,6-heptatrieno (MHT, 6-20%), 1,3,6-octatrienos (NOT, 7-11%), 4-vinilciclohexeno (VCH,

8-14%), 1,5-ciclooctadieno(COD, 5-6%), dodecatrienos e 3-metil-undecatetraeno (trímeros lineares, 0-18%) e oligômeros pesados (22-64%). Contudo, o sistema (P)-bipy-Fe foi bem mais seletivo, pois catalisou somente a ciclodimerização, fornecendo VCH (41%) e COD (37%). Com base na seletividade e na falta de atividade para o ferro lixiviado, foi sugerido que nos sistemas 2-PVP- $\ell$ -Fe e (P)-bipy-Fe, a catálise ocorre na superfície (mecanismo i), enquanto que em 4-PVP- $\ell$ -Fe o processo deve ocorrer também através do mecanismo de dissociação reversível (mecanismos i e ii).

Acredita-se que a falha na reciclagem dos catalisadores ancorados de ferro deve-se a coagulação do metal nas superfícies das resinas tornando-os inativos, uma vez que a lixiviação não é tão significativa quando compara-se com a dos outros sistemas estudados (níquel e paládio).

Apesar da baixa velocidade ( $43-74\text{g BD}(\text{g Fe})^{-1}\text{h}^{-1}$ ), estes sistemas apresentaram conversões molares totais (878 - 1834 mol BD/mol Fe) maiores que para a maioria dos catalisadores homogêneos, indicando tempos de vida relativamente longos.

Os polímeros contendo paládio, 4-PVP- $\ell$ -Pd, (P)-bipy-Pd, 4-PVP- $\ell$ -Pd(acac)<sub>2</sub>, 4-PVP-r-Pd(acac)<sub>2</sub> e (P)-bipy-Pd(acac)<sub>2</sub> não apresentaram atividade nas reações de oligomerização e telomerização do butadieno com metanol. Em todos os casos foi observada a deposição de paládio metálico na superfície dos polímeros. Após a adição de PPh<sub>3</sub> aos sistemas 4-PVP- $\ell$ -Pd(acac)<sub>2</sub>, 4-PVP-r-Pd(acac)<sub>2</sub> e (P)-bipy-Pd(acac)<sub>2</sub>, o butadieno reagiu com metanol produzindo os telômeros 1-metoxi-2,7-

octadieno (1-MOD, 40-43%), 3-metoxi-1,7-octadieno (3-MOD, 6-7%) e o dímero 1,3,7-octatrieno (OT, 45-48%), com conversões entre 15,2 e 88,4%. Foram observadas seletividades (1-MOD/3-MOD/OT = 6,7-7,2/1,0-1,2/7,5-8,0) que diferem da catálise homogênea e também conversões molares maiores que as encontradas para os sistemas homogêneos. Entretanto, a isto se opõem o teste positivo para a atividade do paládio lixiviado e a não reciclagem destes catalisadores. Estas observações somente podem ser explicadas se considera-se a catálise operando preferencialmente em solução (mecanismo iii) mas ainda com uma participação significativa dos mecanismos que implicam na presença do polímero (mecanismos i e ii).

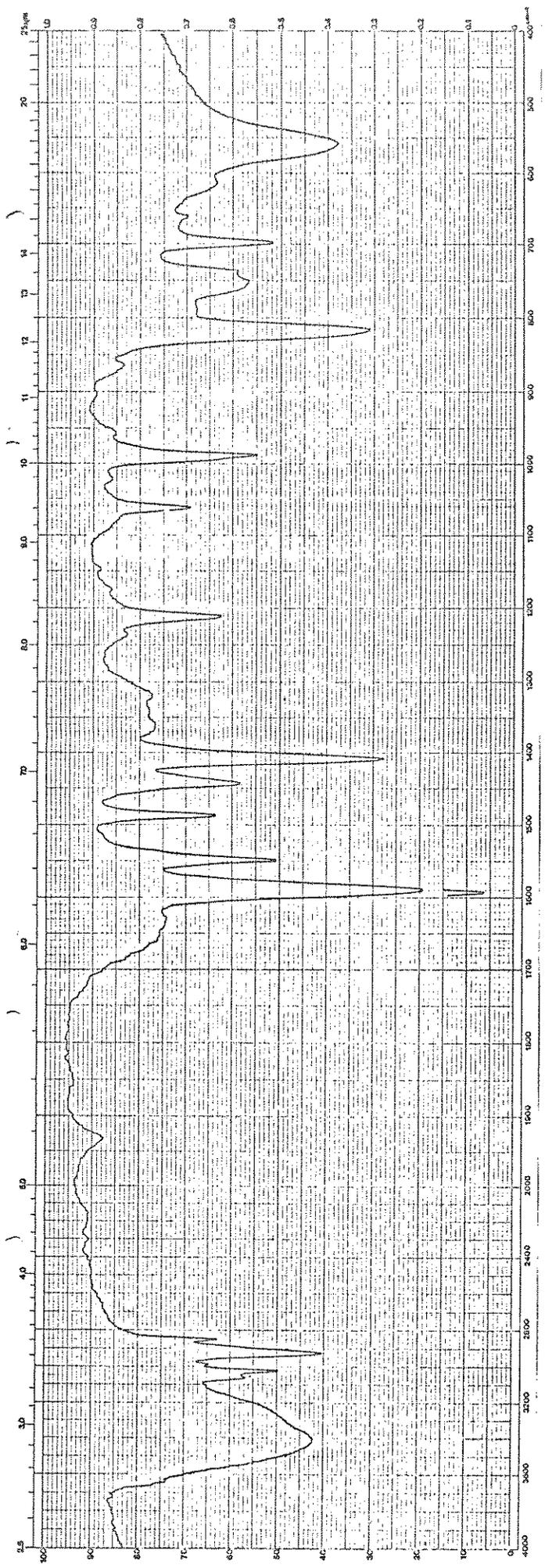


Figura 13 - Espectro infravermelho de poli(4-vinilpiridina) linear (4-PVP-l).

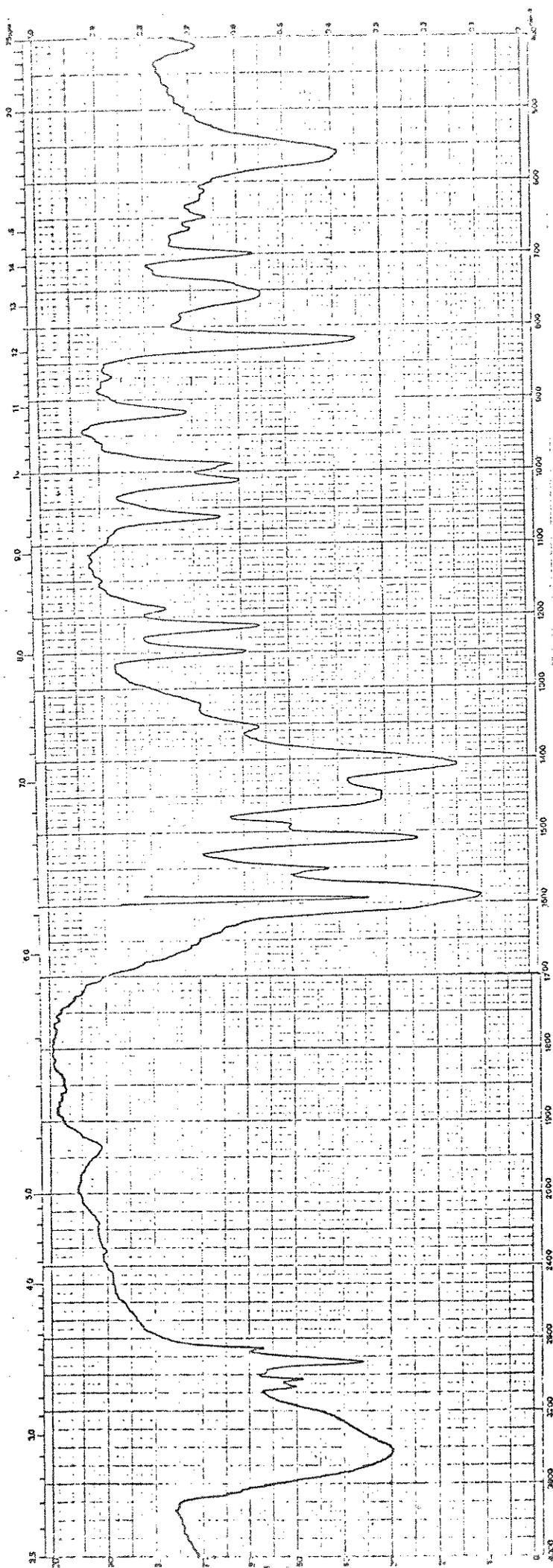


Figura 14 - Espectro infravermelho de 4-PVP-β-Ni(acac)2.

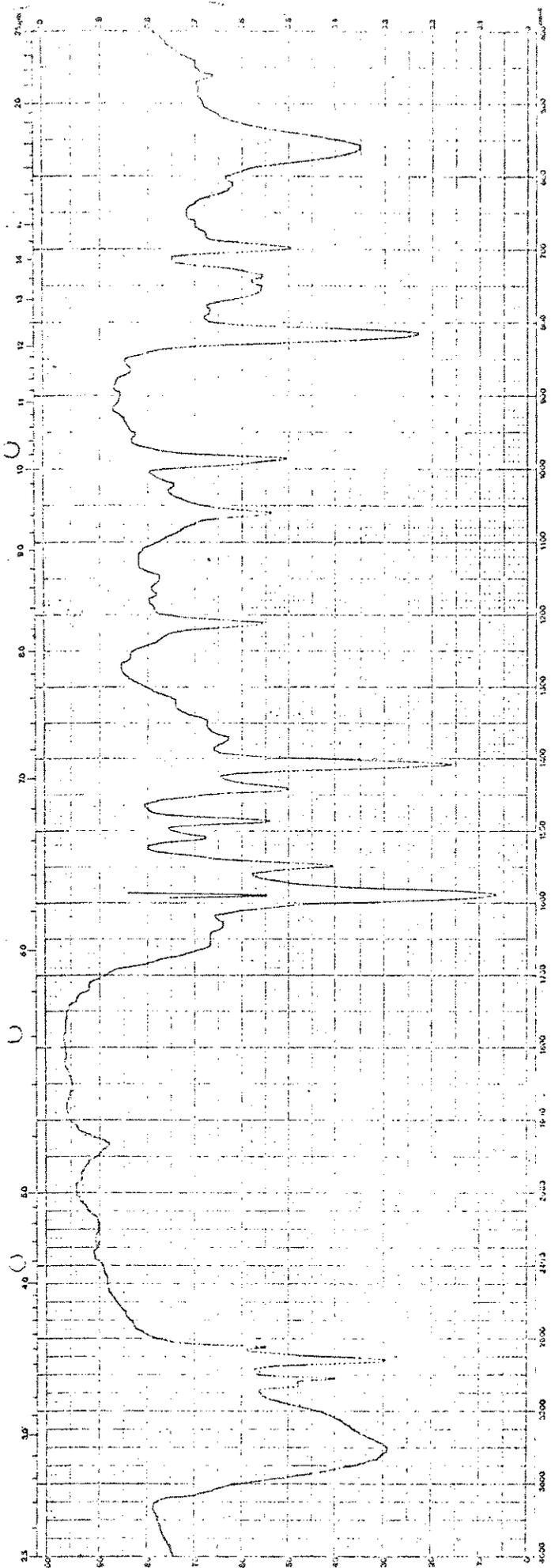


Figura 15 - Espectro infravermelho de 4-PVP-l-Ni

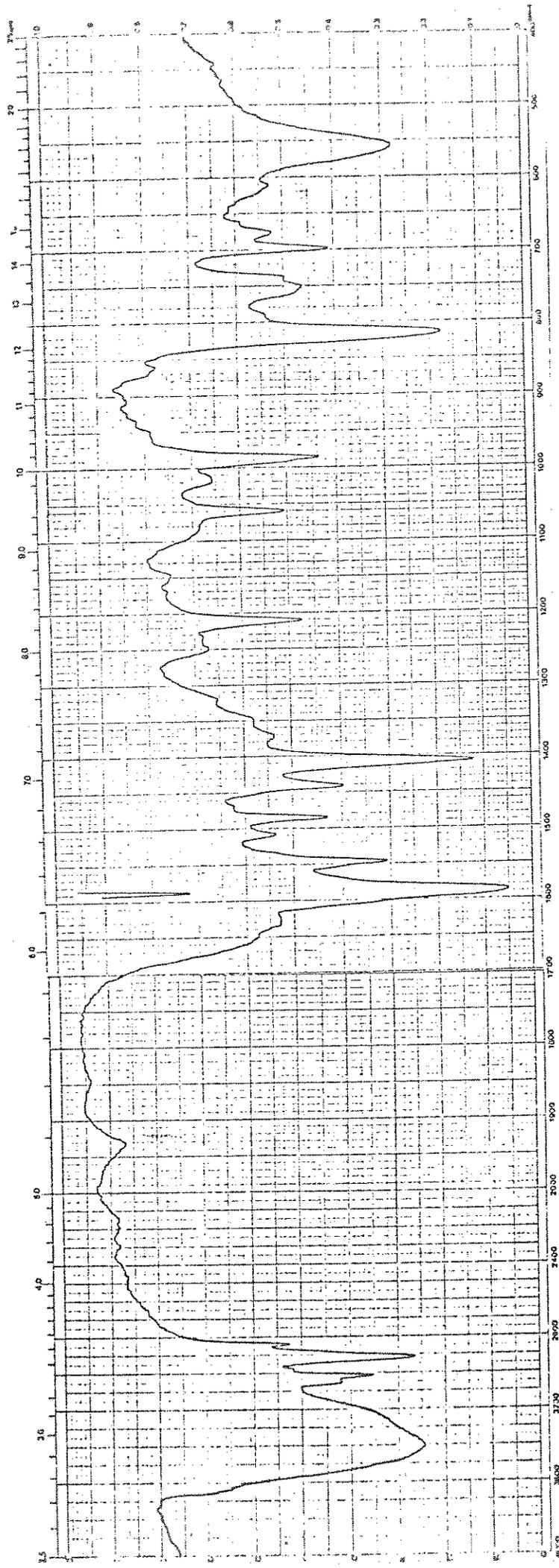


Figura 16 - Espectro infravermelho de 4-PVP-l-Pd(acac)<sub>2</sub>.

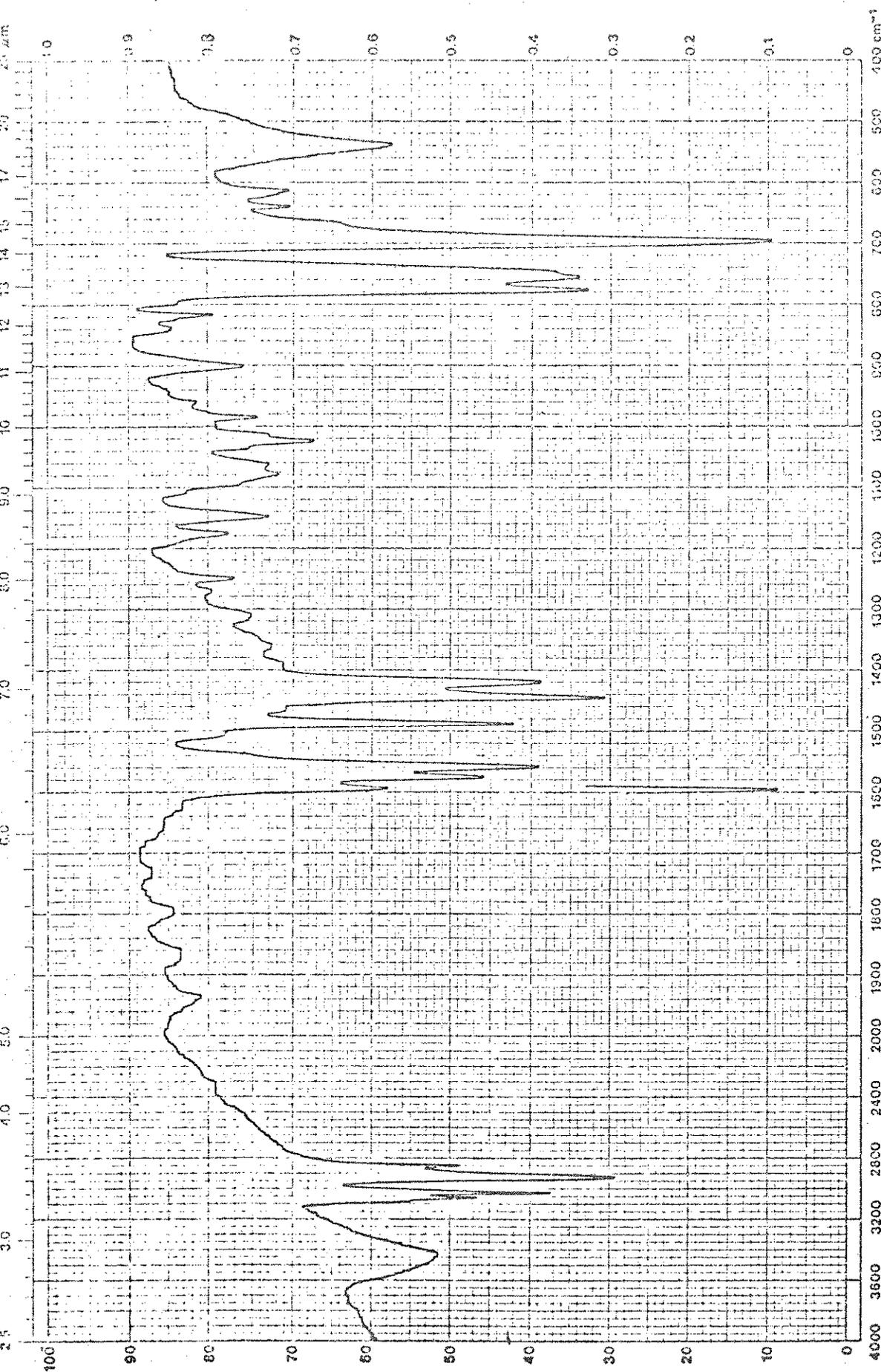


Figura 17 - Espectro infravermelho de poli(estireno/divinilbenzeno) funcionalizado com 2-2'bipiridila((P)-bipy).

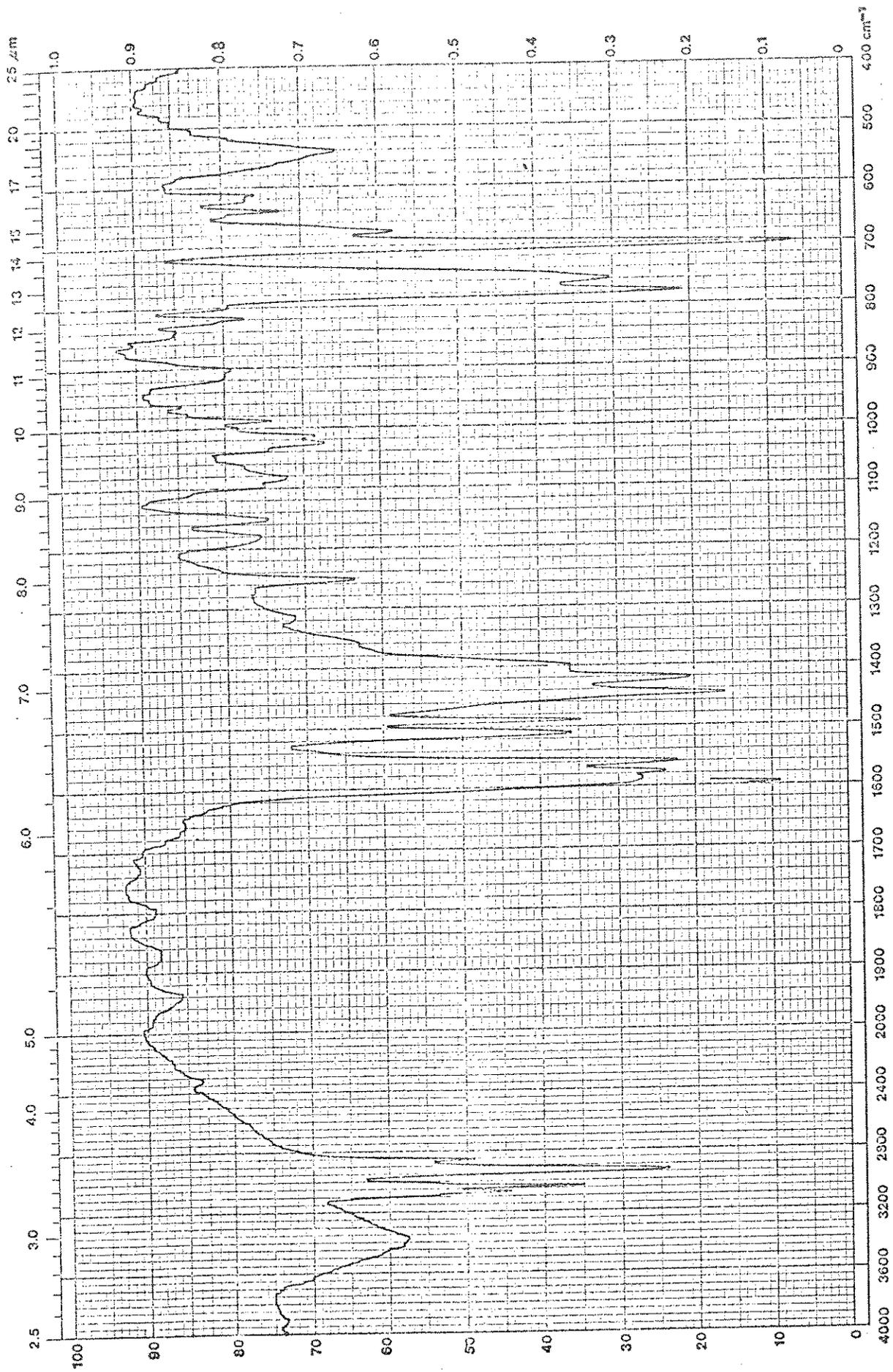


Figura 18 - Espectro infravermelho de (P)-bipy-Ni(acac)<sub>2</sub>.

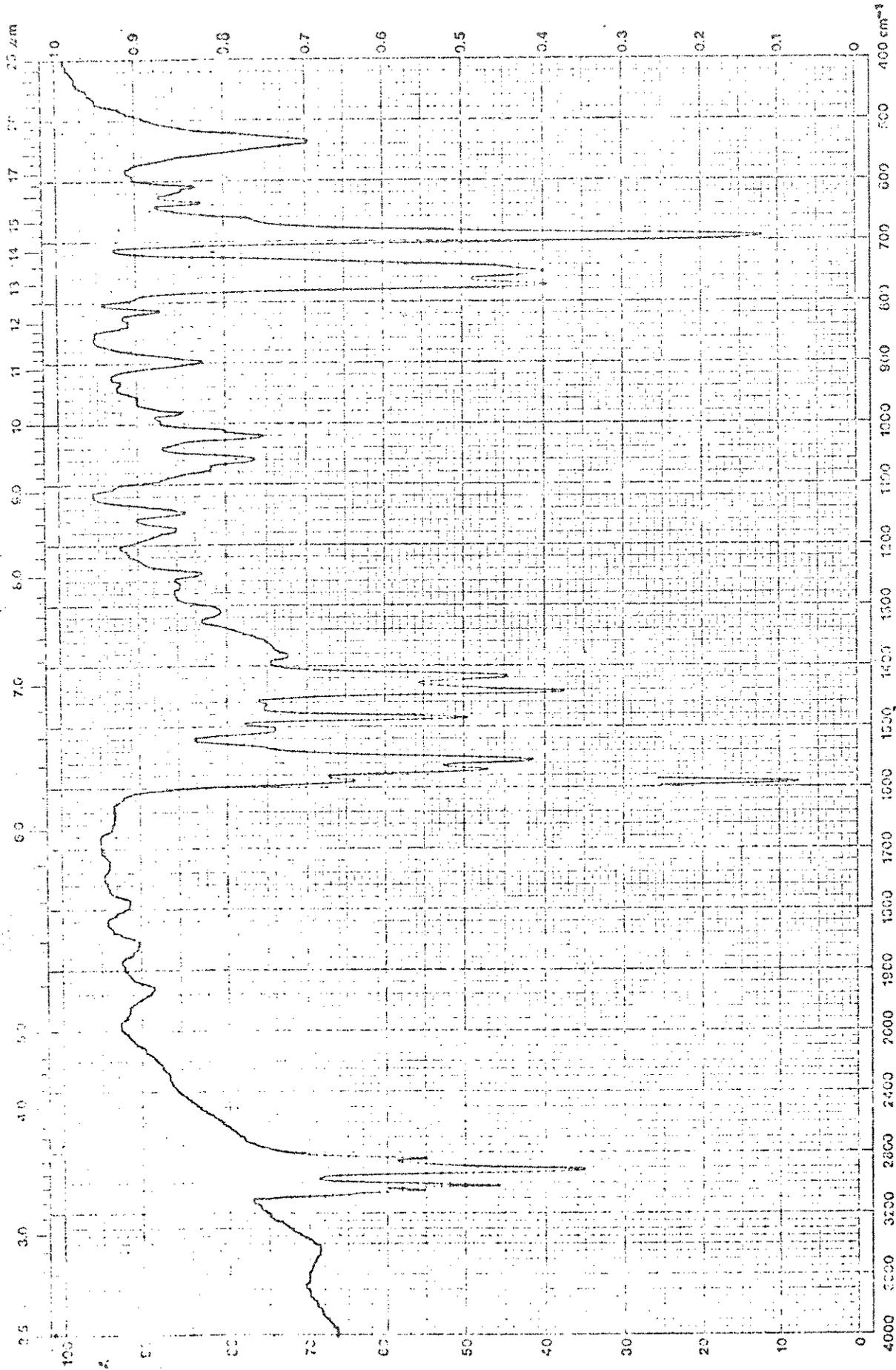


Figura 19 - Espectro infravermelho de (P)-bipy-Pd(acac)<sub>2</sub>.

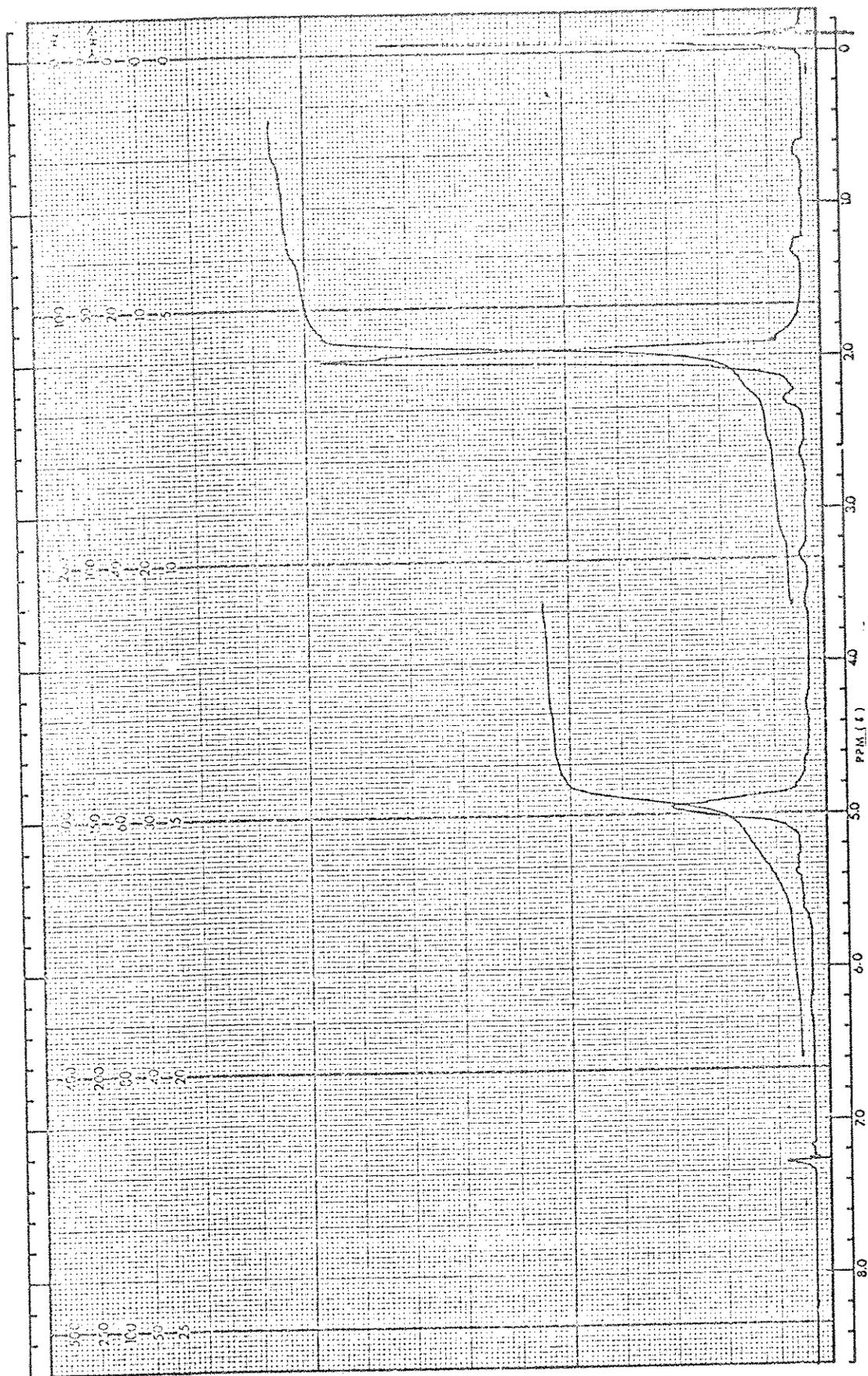


Figura 20 - Espectro de ressonância magnética protônica de 1,5,9-ciclododecatrieno.

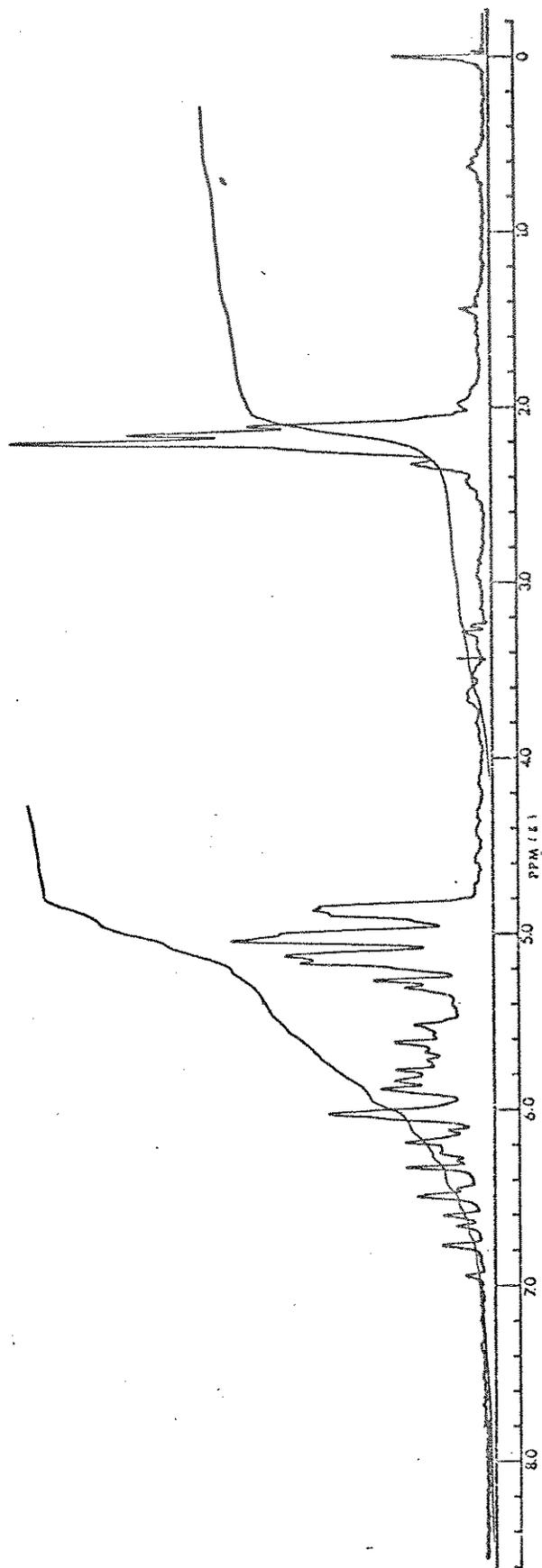


Figura 21 - Espectro de ressonância magnética protônica de 1,3,7-octatrieno.

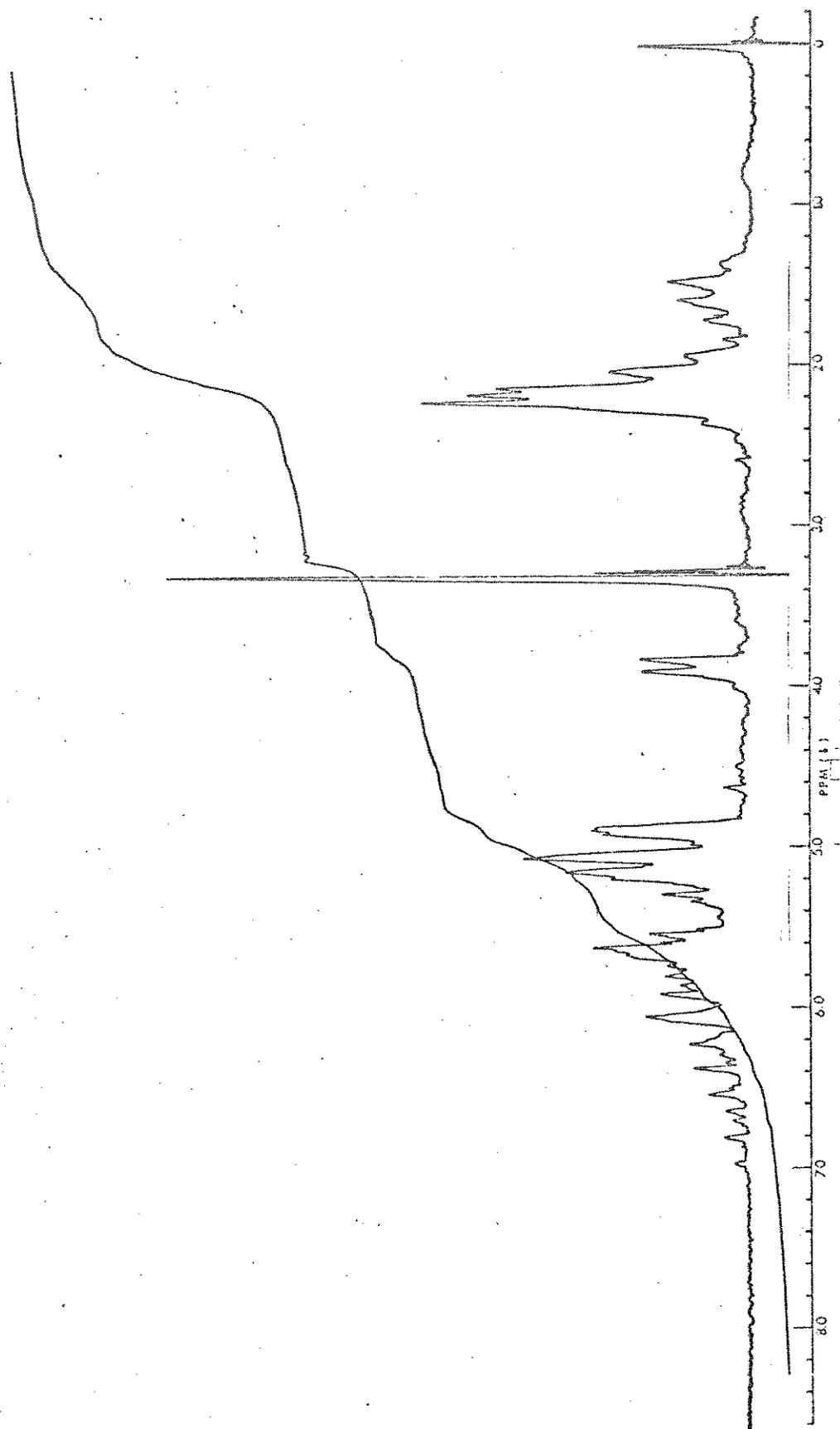


Figura 22 - Espectro de ressonância magnética protônica dos produtos da reação de butadieno com metanol na presença de 4-PVP-r-Pd(acac)<sub>2</sub>/PPh<sub>3</sub>.

Pico	Isômero
1	trans,trans,trans-ciclododecatrieno (Ia)
2	trans,trans,cis-ciclododecatrieno (Ib)
3	trans,cis,cis-ciclododecatrieno (Ic)

Atenuação: pico 1 =  $64 \times 10^{-11}$   
 picos 2 e 3 =  $8 \times 10^{-11}$

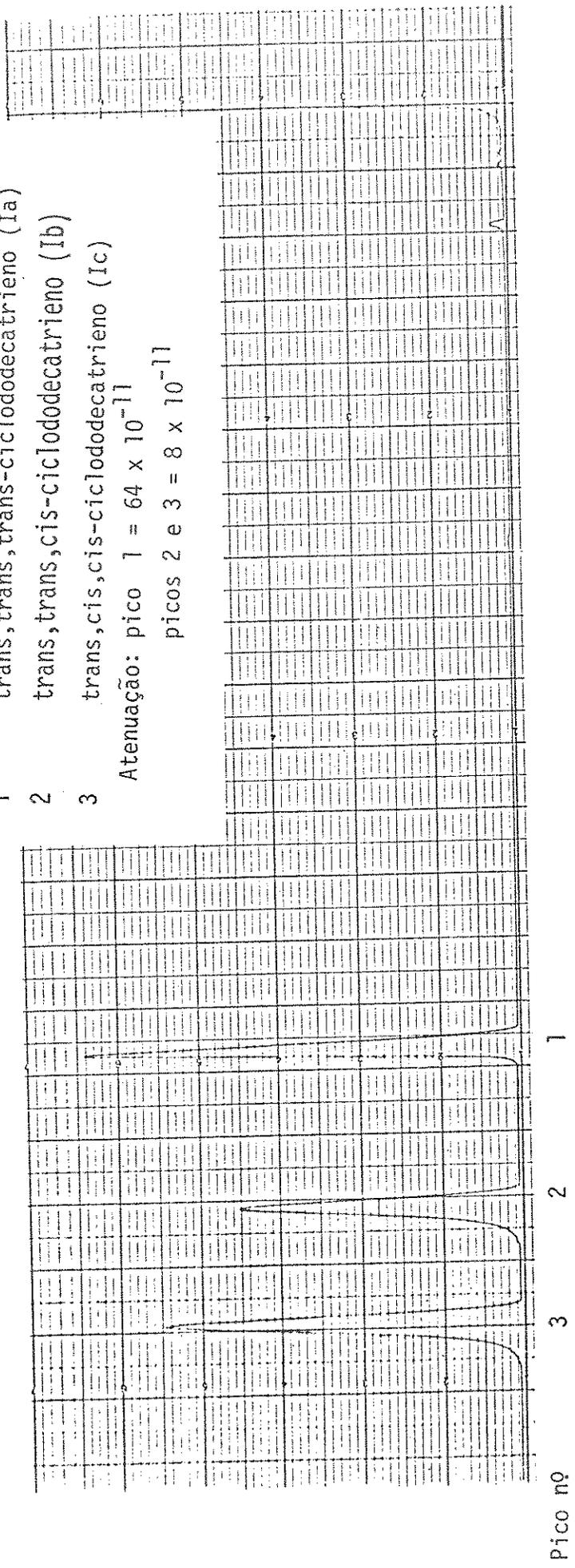


Figura 23 - Cromatograma da mistura de isômeros de 1,5,9-ciclododecatrieno.

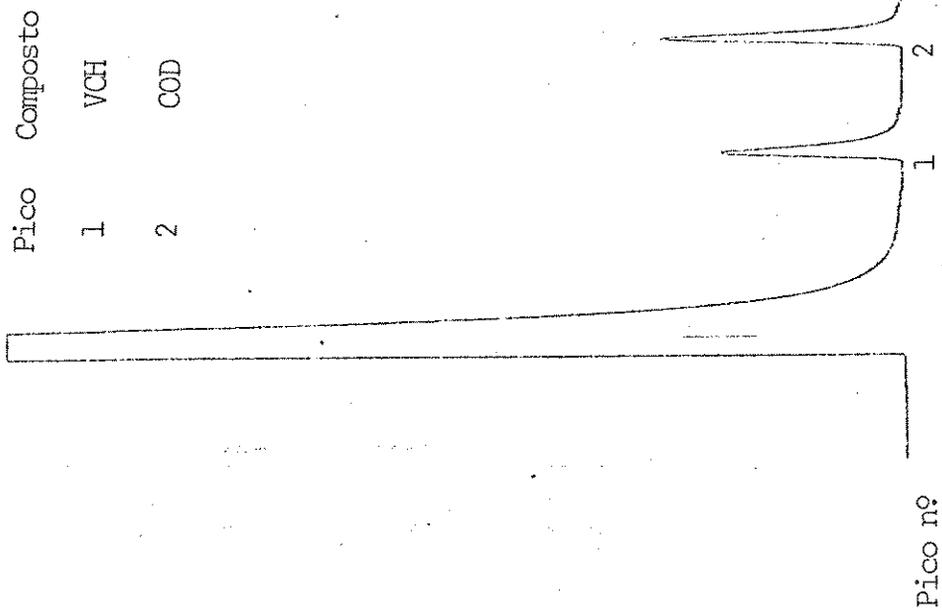


Figura 24 - Cromatografia da mistura de VCH e COD, separada dos trimeros por destilação à pressão ambiente.

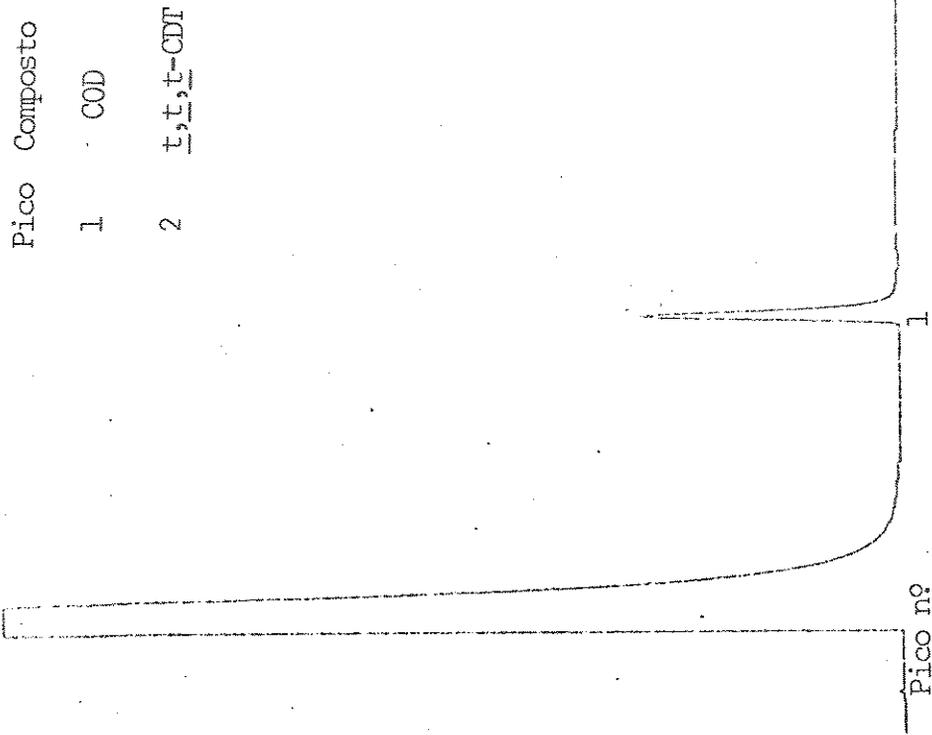


Figura 25 - Cromatograma da solução após a reação de (P)-bipy-Ni(COD) com  $P(OPh)_3$  em THF contendo t,t,t-CDT como padrão interno.

Pico	Composto
1	5-metil-1,3,6-heptatrieno
2 e 3	1,3,6-octatrienos ( <u>trans e cis</u> )
4	4-vinilciclohexeno
5	1,5-ciclooctadieno
6	3-metilundecatetraeno
7,8 e 9	Dodecatetraenos
10	<u>t,t</u> -CDF (Ia)
11	<u>t,t,c</u> -CDF (Ib) + <u>t,c,c</u> -CDF (Ic)

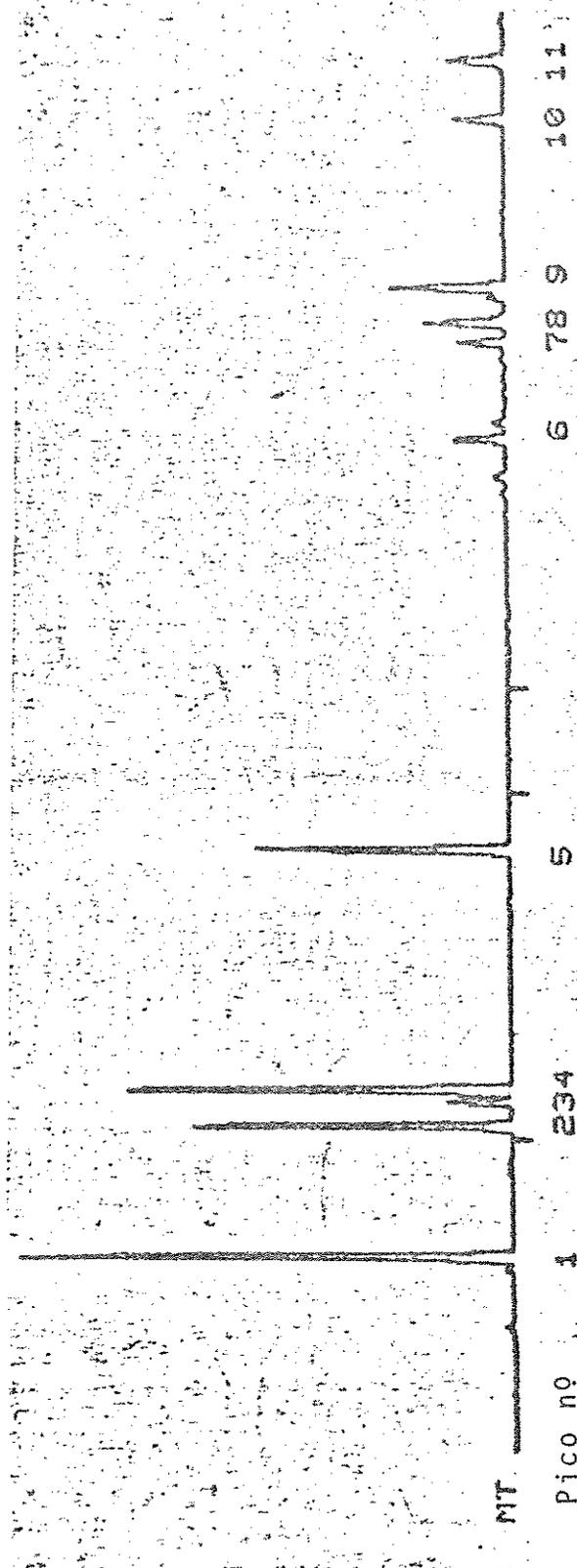


Figura 26 - Cromatograma dos produtos de oligomerização do butadieno na presença de polímeros contendo ferro.

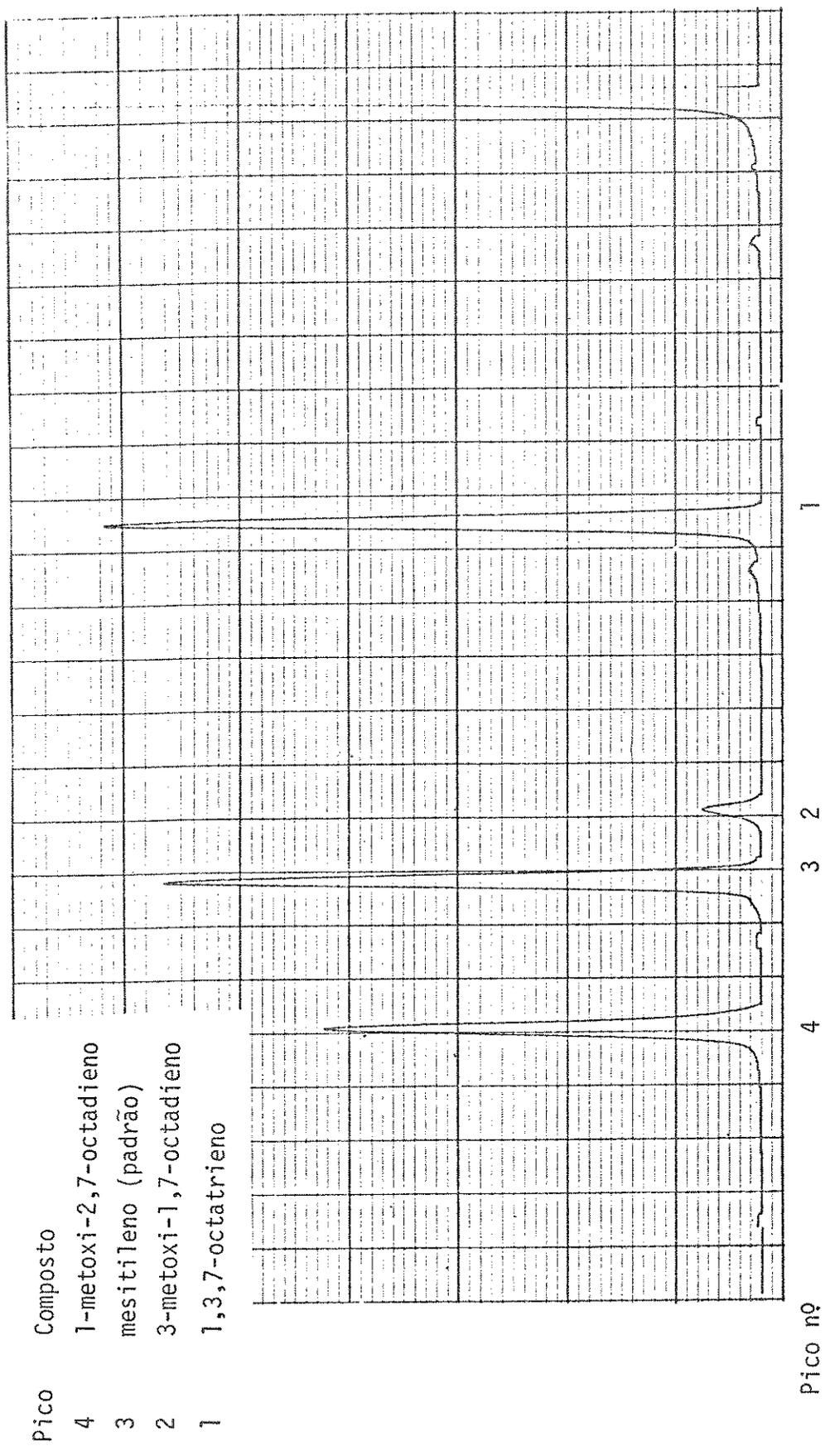


Figura 27 - Cromatograma dos produtos de telomerização do butadieno com metanol na presença de polímeros contendo paládio.

## 7. BIBLIOGRAFIA

01. A. NAKAMURA e M. TSUTSUI "Principles and Applications of Homogeneous Catalysis", John Wiley, New York (1980), Cap.2, pág. 9.
02. J. MANASSEN, Platinum Met. Rev. 15(1971) 142.
03. C.U. PITTMAN e G.O. Evans, Chem. Technol. (1973) 560.
04. J.C. BAILAR, Catal. Rev. 10(1974) 17.
05. Z. MICHALSKA e D E. WEBSTER, Chem. Technol. (1975) 117.
06. K.G. ALUM, R.D. HANCOCK, I. V. HOWELL, S. MCKENZIE, R.C. PITKETHLY e P.J. ROBINSON, J. Organometal. Chem. 87 (1975) 203.
07. R.H. GRUBBS, Chem. Technol. (1977) 512.
08. F.R. HARTLEY e P.N. VEZEY, Adv. Organometal. Chem. 15 (1977) 189.
09. Y. CHAUVIN, D. COMMEREUC e F. DAWANS, Prog. Polym. Sci. 5 (1977) 95.
10. N.K. MATHUR, C.K. NARANG e R.E. WILLIAMS "Polymers as Aids in Organic Chemistry", A.P. (1980), Cap. 14, pág. 220.
11. D.C. BAILEY e S.H. LANGER, Chem. Rev. 81 (1981) 109.
12. J. LIETO, D. MILSTEIN, R.L. ALBRIGHT, J.V. MINKIEWICZ, B. C. GATES; Chem. Technol. (1983) 46.
13. A. AKELAH e D.C. SHERRINGTON, Chem. Rev. 81 (1981) 557.
14. D.C. SHERRINGTON, Br. Polym. J. 16 (1984) 164.
15. J.P.C. BOOTSMA e G. CHALLA, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 103 (1984) 177.
16. G. BERNARD, Y. CHAUVIN e D. COMMEREUC, Bull. Soc. Chim. Fr. 1163 (1976) 1168.

17. E. BAYER e V. SCHURING, Chem. Technol. (1976) 212.
18. E. CERNIA e M. GRAZIANI, J. Appl. Polym. Sci. 18 (1974) 2725.
19. N. KOHLER e F. DAWANS, Rev. Inst. Fr. Pet. 27 (1972) 105.
20. A.J. MOFFAT, J. Catal. 19 (1970) 322.
21. G. CHALLA, J. Mol. Catal. 21 (1983) 1.
22. H. NISHIKAWA e E. TSUCHIDA, J. Phys. Chem. 79 (1975) 2072.
23. R.H. GRUBBS e L.C. KROLL, J. Am. Chem. Soc. 93 (1971) 3062.
24. R.H. GRUBBS, L.C. KROLL e E.M. SWEET, J. Macromol. Sci., Chem. 7 (1973) 1047.
25. H. HEINEMANN, Chem. Technol. (1971) 286.
26. C.U. PITTMAN e Q. Ng, J. Organometal. Chem. 153 (1978) 85.
27. M. KANEKO e E. TSUCHIDA, J. Polym. Sic., Macromol. Rev. 16 (1981) 397.
28. L.D. ROLLMANN, Inorg. Chim. Acta 6 (1972) 137.
29. R.S. DRAGO, E.D. NYBERG e A.G. El A'MME, Inorg. Chem. 20 (1981) 2461.
30. J.M. KELLY e C. LONG, J. Organometal. Chem. 235 (1982) 315.
31. G. BRACA, C. CARLINI, F. CIARDELLI, S. SBRANA e R. ARBUATTI, Chim. e Ind. 55 (1973) 373.
32. C. CARLINI, G. SBRANA e L. CASUCCI, Chim. e Ind. 57 (1975) 130.
33. R.J. CARD e D.C. NECKERS, Inorg. Chem. 17 (1978) 2345.
34. S. TAMAGAKI, R.J. CARD e D.C. NECKERS, J. Am. Chem. Soc. 100 (1978) 6635.

35. N.H. AGNEW, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 14 (1976)  
2819.
36. H.G. BIEDERMANN, J. OBWANDNER e K. WICHMANN, Z. Naturforsch.  
27b (1972) 1332.
37. H.G. BIEDERMANN e K. WICHMANN, Z. Naturforsch. 28b (1973)  
182.
38. H. BIEDERMANN, E. GRIESSL e K. WICHMANN, Makromol. Chem.  
172 (1973) 49.
39. J. RODA e F. HRABAK, Makromol. Chem. 177 (1976) 1.
40. J. RODA, Makromol. Chem. 178 (1977) 203.
41. L. EBERSON e L. JONSSON, Acta Chem. Scand. B30 (1976)  
579.
42. A.J. MOFAT, J. Catal. 18 (1970) 193.
43. A. J. MOFAT J. Catal. 19 (1970) 322.
44. H. NISHIDE, T. MINAKATA e E. TSUCHIDA, J. Mol. Catal. 15  
(1982) 327.
45. M. CHANDA, K.F. O'DRISCOLL e G.L. REMPEL, J. Mol. Catal.  
12 (1981) 197.
46. P.L. RAGG (Imperial Chemical Industries Ltd.), Ger.Offen.  
1937232; C.A. 83 (1975) 79631z.
47. E.H. DUNN (Phillips Petroleum Co.), U.S. 3872026; C.A.  
83 (1975) 16478m.
48. S.B.ECHMAEV , I.N. IVLEVA, N.M. BRAVAYA, A.D. POMOGAILO  
e Yu. G. BOROD'KO, Kinet. Katal. (1981) 1099.
49. R.C. CARD, C.E. LIESNER e D.C. NECKERS, J. Org. Chem.  
44 (1979) 1095.
50. A. MODELLI, F. SCAGNOLARI, G. INNORTA, A. FOFFANI e S.  
TORRONI, J. Mol. Catal. 24 (1984) 361.

51. R.J. CARD e D.C. NECKERS, Israel J. Chem. 17 (1978) 269.
52. R.J. CARD e D.C. NECKERS, J. Org. Chem. 43 (1978) 2958.
53. M. CHANDA, K.F. O'DRISCOLL e G.L. REMPEL, J. Mol. Catal. 8 (1980) 339.
54. P.W. JOLLY e G. WILKE "The Organic Chemistry of Nickel", Academic Press, New York (1975), vol. II, pag. 133-201.
55. P.M. MATTLIS. "The Organic Chemistry of Palladium", Academic Press, New York (1971), vol. II, pag. 42-47.
56. B. BOGDANOVIC, P. HEIMBACH, M. KRONER e G. WILKE, Liebigs Ann. Chem. 727 (1969) 143.
57. T. SAITO, Y. UCHIDA, A. MISONO, A. YAMAMOTO, K. MORIFUJI e S. IKEDA, J. Am. Chem. Soc. 20 (1966) 5198.
58. C-Y.MU e H.E. SWIFT, J. Catal. 24 (1972) 510.
59. C.U. PITTMAN, L.R. SMITH E R.M. HANES, J. Am. Chem. Soc. 97 (1975) 1742.
60. R.F. CLARK, C.D. STORRS e G.B. BARNES (Columbian Carbon Co.), U.S. 3.364.273; C.A. 68 (1968) 95391u.
61. A. YAMAMOTO, K. MORIFUJI, S. IKEDA, T. SAITO, Y. UCHIDA e A. MISONO, J. Am. Chem. Soc. 90 (1968) 1878.
62. J.P. CANDLIN e W.H. JANES, J. Chem. Soc. C (1968) 1856.
63. K.G.ALUM, R.D. HANCOCK, I.V. HOWELL, R.C. PITKETHLY e P.J. ROBINSON, J. Organometal. Chem. 87 (1975) 189.
64. M. HIDAI, Y. UCHIDA e A. MISONO, Bull. Chem. Soc. Jpn. 38 (1965) 1243.
65. M. HIDAI, K. TAMAI, Y. UCHIDA e A. MISONO, Bull. Chem. Soc. Jpn. 39 (1966) 1357.
66. R. BAKER, Chem. Rev. 73 (1973) 487.

67. J. TSUJI, Adv. Organometal. Chem. 17 (1979) 141.
68. C.U. PITTMAN e L.R. SMITH, J. Am. Chem. Soc. 97 (1975) 341.
69. G.N. SCHRAUZER "Transition Metals in Homogeneous Catalysis", Marcel Decker Inc., New York (1971), cap. 3.
70. S. TAKAHASHI, T. SHIBANO e N. HAGIHARA, Bull. Chem. Soc. Jpn. 41 (1968) 454.
71. K. KANEDA, H. KUROSAKI, M. TERASAWA, T. IMANATA e S. TERANISHI, J. Org. Chem. 46 (1981) 2356.
72. C.P. LAU, B.H. CHANG, R.H. GRUBBS e C.H. BRUBADER, J. Organometal. Chem. 214 (1981) 325.
73. A.I. VOGEL "Análise Qualitativa Orgânica", Ao Livro Técnico S.A., (1971), vol. 1, pág. 184.
74. D. GHESQUIÈRE, B. BAN e C. CHACHATY, Macromolecules 10 (1977) 743.
75. A.I. VOGEL "Análise Qualitativa Orgânica", Ao Livro Técnico S.A., (1971), vol. 3, pág. 980.
76. U. SCHUCHARDT, F.A. PEREIRA MATOS, C. LEAL e E.M.A. PEIXOTO, Quím. Nova 3 (1980) 161.
77. R.J. CARD e D.C. NECKERS, J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 7733.
78. K. NAKAMOTO "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 3<sup>nd</sup> ed., Wiley Interscience, New York (1980), pág. 249.
79. E.B. SANDELL "Colorimetric Determination of Traces of Metals", 2<sup>nd</sup> ed., Interscience, New York (1950), pág. 384.
80. F.R. HARTLEY, S.G. MURRAY e P.N. NICHOLSON, J. Organometal. Chem. 231 (1982) 369.

81. T. GORSUCH "The Destruction of Organic Matter", Pergamon Press, New York (1970), pág. 136.
82. J.P. COLLMAN, L.S. HEGEDUS, M.P. COOKE, J.R. NORTON, G. DOLCETTI e D.N. MARQUARDT, J. Am. Chem. Soc. 94 (1972) 1789.
83. R.H. GRUBBS, C. GIBBONS, L.C. KROLL, W.D. BONDS e C. H. BRUBAKER, J. Am. Chem. Soc. 95 (1973) 2373.
84. T. YAMAMOTO, A. YAMAMOTO e S. IKEDA, J. Am. Chem. Soc. 93 (1971) 3350.
85. G. WILKE e G. HERRMANN, Angew. Chem. Internat. Edit. 5 (1966) 581.
86. E. DINJUS, I. GORSKI, E. UHLIG e H. WALTHER, Z. Anorg. Allg.Chem. 422 (1976) 75.
87. H.M. McNAIR and E.J. BONELLI "Basic Gas Chromatography" Varian Aerograph, Walnut Creek, California (1968) pág. 150.
88. E. CERNIA e F. GASPARINI, J. Appl. Polym. Sci. 19 (1975) 915.
89. K. SUMI, M. FURUE e S. NOZAKURA, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 22 (1984) 3779.
90. Referência 81, pág. 213.
91. J.P. FACKLER, Jr., Progr. Inorg. Chem. 7 (1967) 361.
92. E. UHLIG e H. WALTHER, Z. Anorg. Allg.Chem. 409 (1974) 89.
93. E. UHLIG e E. DINJUS, Z. Anorg. Allg.Chem. 418 (1975) 45.
94. S. BABA, T. OGURA e S. KAWAGUCHI, Bull. Chem. Soc. Jpn. 47 (1974) 665.

95. R.S. DRAGO, E.D. NYBERG e A.G. ELA'MMA, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 2461.
96. The Sadtler Standard Spectra, Standard N.M.R. Spectra, vol. 23, Spectrum n° 15179M, Sadtler Research Laboratories, Philadelphia, PA.
97. P. HEIMBACH, P.W. JOLLY e G. WILKE, *Adv. Organometal. Chem.* 8 (1970) 29.
98. G. WILKE e E.W. MÜLLER, *Ger. Offen.* 1.283.836; *C.A.* 70 (1969) 67757r.
99. M. CAPKA e J. HETFLEJS, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 39 (1974) 154.
100. G. WILKE, *Angew. Chem. Internat. Edit.* 2 (1963) 105.
101. Y.M. AKHMEDOV, M.T. ANTHONY, M. L. H. GREEN e D. YOUNG, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* (1974) 777.
102. A. CARBONARO e A. GRECO, *J. Organometal. Chem.* 25 (1970) 477.
103. H.W. B. REEB, *J. Chem. Soc.* (1951) 685.
104. U.F. SCHUCHARDT, *Anais VI Simp. Ibero-Americano Catal.* 4 (1980) 1275.
105. P.M. MAITLIS "The Organic Chemistry of Palladium" Academic Press, New York (1971), vol. I, cap. II.
106. J. BEGER e H. REICHEL, *J. Prakt. Chem.* 315 (1973) 1067.
107. S. TAKAHASHI, T. SHIBANO e N. NAGIHARA, *Tetrahedron Lett.* 26 (1967) 2451.
108. E.J. SMUTNY, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* 214 (1973) 125.
109. M. CAPKA, P. SVOBODA e J. HETFLEJS, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 38 (1973) 1242.