UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

Departamento de Química Inorgânica

ESTUDO DE ALUMINOSSILICATOS MODIFICADOS COM ALQUILESTANHOS COMO CATALISADORES DE METÁTESE DE OLEFINAS

Dissertação de Mestrado

Marcelo José Della Mura Jannini

Orientadora
Profa. Dra. Regina Buffon

Março/1998

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA UNICAMP

J263e

Jannini, Marcelo José Della Mura

Estudo de aluminossilicatos modificados com alquilestanhos como catalisadores de metátese de olefinas / Marcelo José Della Mura Jannini. – Campinas, [SP : s.n.], 1998.

Orientadora: Regina Buffon.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.

1. Isomerização. 2.* Dimerização. 3. Catálise. I. Buffon, Regina. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

UNIDADE IQ
N.º CHAMADA:
T/Unicamp
J263e
EX.
TOMBO BC/ 34540
PROC. 395/98
C [ ] D [X]
PREÇO R$ 11,00
DATA 29/07/98
N.º CPD 980115043-1

Agradecimentos

Sou grato,

À Profa. Regina Buffon, pela orientação e confiança.

Ao Prof. Ulf Schuchardt, pelo espaço cedido e pela amizade.

Ao Prof. Anuar Abras (ICEX - UFMG), pelas análises de espectroscopia Mössbauer.

À Profa. Fernanda C. Stedile (IQ - UFRGS), pela análise de RBS.

Ao Dalmo, pela revisão do texto e pela amizade.

Ao Toy, pelo auxílio nas figuras e pela amizade.

Ao Edmir, Marcello, Mario César e Fernando pela confiança, atenção e amizade.

Aos colegas Alexandra, Alexandre Espeleta, Alexandre Tadini, Alfredo, Angélica, Carlos, Cristiane, Daniel, Dircilei, Emerson, Estevam, Evaristo, Fernando, Guilherme, Ícaro, Ivandro, José Luís, Juliano, Luís César, Maria Cristina, Maria Lucia, Maria Luiza, Martin, Maurício Rufo, Pedro, Priscila, Ricardo Pereira, Ricardo Gomes, Ricardo Sercheli, Rogério, Rosana, Rose, Silvana, Valquíria, Vera, Wagner e todos os outros, pela convivência nestes anos.

Ao CNPq, pela bolsa de estudo.

À FAPESP e FAEP, pelos recursos concedidos.

À Direção e aos funcionários do Instituto de Química da UNICAMP que, de forma direta ou indireta, contribuíram para execução deste projeto.

Aos meus pais, Marco Antonio e Maria Aparecida
pelo amor e confiança sempre presentes
e às minhas irmãs e amigas
Beatriz e Mariana.

À minha noiva Ana Lucia pelo apoio,
compreensão e principalmente
pelo seu amor.

Índice

Curriculum Vitae

Resumo

Summary

Capítulo 1

1.1 Introdução 5

1.2 Atividade Catalítica 6

1.3 Metátese Cruzada 7

1.4 Equilíbrio 8

1.5 Sistemas Catalíticos Homogêneos 9

1.6 Sistemas Catalíticos Heterogêneos 10

1.7 Cocatalisadores 11

1.8 Aplicações 12

1.9 Relação com a Polimerização Ziegler-Natta 13

1.10 Sistemas Catalíticos sem Metais de Transição 15

1.11 Reatividade de Compostos Alquil Estanho em Relação à Superfície de Óxidos Inorgânicos 15

1.12 Objetivos 17

Capítulo 2

2.1 Experimental 18

2.1.1 Materiais 18

2.1.2 Pré Tratamento da SiO_2-Al_2O_3 18

2.1.3 Testes Catalíticos 18

2.1.4 Análise dos Produtos 19

2.1.5 Quantificação dos Gases Liberados 19

2.1.6 Medidas de RMN no Estado Sólido 19

2.1.7 Medidas de Mössbauer 20

2.1.8 Medidas de R.B.S 21

Índice

Capítulo 3

3.1 Resultados 21

3.1.1 A Sílica-Alumina (SiO_2-Al_2O_3) 21

3.1.1.1 RMN de ^{27}Al 21

3.1.1.2 Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford 21

3.1.2 SiO_2-Al_2O_3 + SnR_4 22

3.1.2.1 Quantificação dos Gases Liberados 22

3.1.2.2 Mössbauer de ^{119}Sn 23

3.1.2.3 RMN de ^{119}Sn 24

3.1.2.4 RMN de ^{13}C 25

3.1.2.5 Testes Catalíticos 26

Capítulo 4

4.1 Discussão 31

4.1.1 Estanho como sítio ativo? 36

4.1.2 Alumínio como sítio ativo? 37

Capítulo 5

5.1 Conclusões 41

Bibliografia 42

CURRICULUM VITAE

DADOS PESSOAIS

Nome: Marcelo José Della Mura Jannini
Nacionalidade: Brasileira
Naturalidade:Espírito Santo do Pinhal- SP
Endereço em Campinas: Rua Paula Bueno 190- Apto 27 - Taquaral - Campinas - SP
CEP 13090-060 fone:(019) 252-1428

ESCOLARIDADE
1995 Curso Superior
Bacharelado em Química Tecnológica - UNICAMP - Campinas - SP

EXPERIÊNCIA PROFISSIONAL
1 - CHIARELLI Pisos cerâmicos S/A, 1987, Mogi Guaçu - S.P.
Função: Estágiário

2 - Cia.NESTLÊ, Caçapava, 1987 - S.P.
Função: Encarregado de Produção

3 - PIRELLI CABOS S/A, 1994 - São Paulo
Projeto de cooperação Universidade - Indústria: Planejamento de Experimentos Aplicado às Propriedades Mecânicas de Compostos de PVC.

EXPERIÊNCIA NA ÁREA DO ENSINO

Cursos Realizados

1- Psicologia Educacional - Adolescência. Curso oferecido pela faculdade de Pedagogia da Unicamp referente à grade curricular da carreira de licenciatura.

2- Psicologia Educacional da Aprendizagem Aplicada ao Ensino das Ciências Exatas - Curso oferecido pela Faculdade de Pedagogia da Unicamp referente à grade curricular da carreira de licenciatura.

Cursos Ministrados

Participação no Projeto de Capacitação de Escolas e Professores do Primeiro e Segundo Graus para o Ensino de Química e Ciências. Curso de extenção da Unicamp oferecido pelo Instituto de Química às escolas de Campinas e região.

Experiência como professor

1- Quatro meses ministrando aulas de Física e Química nas três séries do segundo grau da E.E.P.S.G. "Guido Segalho" em Campinas.

2- Dois meses ministrando aulas de Química para as três séries do segundo grau e cursinho no colégio Anglo de Jacutinga, Minas Gerais.

Trabalhos Publicados em Periódicos

."*Ethenolysis of ester of vegetable oils: Effect of B_2O_3 to $Re_2O_7/SiO_2.Al_2O_3$-$SnBu_4$ and CH_3ReO_3/SiO_2-Al_2O_3 Metathesis Catalysts*"; Dalmo Mandelli, Marcelo J. D. M. Jannini, Regina B. e Ulf F. Schuchardt, J. Am. Oil Chem. Soc. 73 (1996) 229

"*Effects of the addition of Nb_2O_5 to rhenium-based olefin metethesis catalysts*", Regina B., Marcelo J. D. M. Jannini, Anuar Abras, J. Mol. Catal. A: Chemical: 115 (1997) 173-181

"*Influence of dopant, pH and potencial on the spectral changes of poly(o-methoxyaniline): relantionship with the redox processes*", W. A. Gazotti Jr., M.J.D.M. Jannini, S.I.Córdoba de Torresi and M.-A. de Paoli, J. Electroanal Chem, aceito para publicação.

"*Metathesis of Terminal Olefins over Tin-modified Silica-alumina*", M. J. D. M. Jannini, R. Buffon, M. de Wit e J. C. Mol, J. Mol. Catal., submetido.

Trabalhos Apresentados em Congressos

1 - *"Metátese de olefinas em presença de catalisadores à base de rênio modificados com Nb_2O_5"*; Regina B., M. J. D. M. Jannini e Ulf F. Schuchardt-XIV Simpósio Iberoamericano de Catalisis- 12-16 setembro 1994- Concepcion-CHILE- anais p. 925-928

2 - *"Metátese do Oleato de Metila Catalisada por Óxido de Rênio sobre Sílica-Alumina Modificada"*; Dalmo M., M. J. D. M. Jannini, Alexandre T. Cruz e Ulf F. Schuchardt-17a Reunião Anual da SBQ-Caxambu-M.G.,1994, resumo QI-16

3 - *"Efeito da Adição de Nb_2O_5 em Catalisadores Heterogêneos para Metátese à Base de Rênio"* Regina B., M. J. D. M. Jannini e Ulf F. Schuchardt-17a Reunião Anual da SBQ- Caxambu- M.G.,1994, resumo QI-25

4 - *"VO_x/SiO_2-Al_2O_3-$SnBu_4$: Um Novo Catalisador Heterogêneo para Metátese de Olefinas"*; Regina B., M. J. D. M. Jannini e Antonio B. da Silva- 18a Reunião Anual da SBQ-Caxambu-M.G.,1995, resumo QI-144

5 - *"Etenólise do Oleato de Metila: Um Estudo Comparativo entre os Sistemas Catalíticos Re_2O_7/SiO_2-Al_2O_3-$SnBu_4$ e CH_3ReO_3/SiO_2-Al_2O_3"*; Dalmo M. M. J. D. M. Jannini, Alexandre T. Cruz, Regina B e Ulf F. Schuchardt- 18a Reunião Anual da SBQ-Caxambu-M.G.,1995, resumo TC-018

6 - *"Effects of Niobia on Rhenium-Based Metathesis Catalysts"*; Regina B., M. J. D. M. Jannini and Antonio B. da Silva, ISOM-11: 11th International Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry, Durham/Inglaterra, 10-14 de Julho, 1995

7 - *"Preliminary Studies Concerning the Characterization of Vanadium-Based Metathesis Catalysts"*; Regina B. e M. J. D. M. Jannini, ISOM-11: 11th International Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry, Durham/Inglaterra, 10-14 de Julho, 1995

8 - *"Metathesis of Terminal Olefins over Tin-modified Silica-alumina"*, M. J. D. M. Jannini, R. Buffon, M. de Wit e J. C. Mol, ISOM-12: 12th International Symposium on Olefin Metathesis and Related Chemistry, St. Augustine- FL - Estados Unidos, 13-18/7/1997

Estudo de Aluminossilicatos Modificados com Alquilestanhos como Catalisadores de Metátese de Olefinas

Autor: Marcelo José Della Mura Jannini
Orientadora: Profa. Dra. Regina Buffon
Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas
Caixa Postal 6154, 13083-970, Campinas, SP

Palavras-chave: Aluminossilicatos, metátese, alquilestanho, isomerização e dimerização.

Resumo

Foi constatada a atividade do aluminossilicato (SiO_2-Al_2O_3; 24,3% em alumina) modificado com o composto alquilestanho $SnBu_4$ na reação de metátese do 1-hexeno. Reações de isomerização por migração de ligação dupla, dimerização e metátese cruzada entre os isômeros do 1-hexeno também foram observadas, conferindo ao sistema SiO_2-Al_2O_3/alquilestanho, uma baixa seletividade. Empregando-se SiO_2-Al_2O_3 pura, observou-se uma elevada taxa de isomerização além de um grande favorecimento da dimerização do 1-hexeno. A atividade catalítica é função do teor em alumina (melhor valor = 24,3%) e da quantidade de $SnBu_4$ utilizada (melhor valor = 70μmol/g SiO_2-Al_2O_3). Entretanto, apenas uma fração do composto de estanho (0,30 para $SnBu_4$) parece estar quimicamente ligada à superfície. Alguns experimentos foram realizados dopando-se a sílica-alumina com hidróxido de césio e foi constada uma drástica diminuição na isomerização do 1-hexeno devido à diminuição da quantidade de sítios ácidos de Brönsted. Dados de Mössbauer e de RMN de ^{119}Sn revelam a presença de pelo menos duas espécies de superfície à base de estanho, onde o mesmo estaria ligado à superfície por uma ou duas ligaçõse Sn-O. Essas espécies, entretanto, não parecem estar diretamente relacionadas com a atividade catalítica.

Alkyl Tin-Modified Aluminosilicates as Catalysts for Olefin Metathesis.

Author: Marcelo José Della Mura Jannini
Supervisor: Dr. Regina Buffon
Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas
Caixa Postal 6154, 13083-970, Campinas, SP

Keywords: Aluminosilicate, metathesis, alkyltin, isomerization

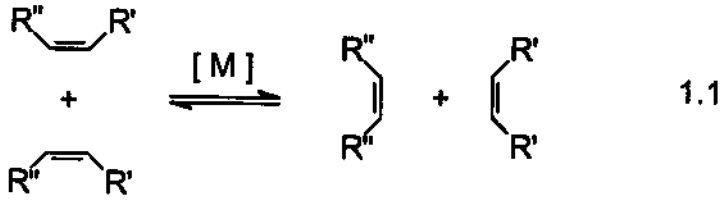
Summary

Aluminosilicate (SiO_2-Al_2O_3; 24.3% on alumina) modified with the alkyltin compound $SnBu_4$ was found to be active for the metathesis reaction of 1-hexene. Isomerization reactions via double bond migration, dimer formation, and cross metathesis between the isomers of 1-hexene were all observed. The use of SiO_2-Al_2O_3 alone resulted in a high isomerization rate and favored the dimerization of 1-hexene. The catalytic activity was found to be dependent on the alumina content (best results observed with 24.3%) and on the amount of $SnBu_4$ employed (best results observed with 70 μmol/g SiO_2-Al_2O_3). However, only a fraction of the tin compound (0.30 for $SnBu_4$) seems to be chemically bonded to the surface. A sharp drop in the isomerization of 1-hexene was observed when the silica-alumina was doped with cesium hydroxide which was attributed to the reduction in the amount of Bronsted acid sites. Mössbauer and ^{119}Sn NMR data indicate the existence of at least two tin-based species bonded to the surface via one or two Sn-O bonds. However, these species do not seem to be directly associated with the catalytic activity.

1.1 Introdução

A palavra metátese é derivada do grego *meta* (mudança) e *tithemi* (lugar). Em química ela se refere ao intercâmbio de átomos entre duas moléculas e, mais especificamente, na química das olefinas, à troca de átomos de carbono entre um par de duplas ligações [1].

Esta reação foi descoberta independentemente por pesquisadores trabalhando nas companhias Du Pont de Nemours, Standard Oil of Indiana e Philips Petroleum Co., no final dos anos 50 [2,3] e consiste num intercâmbio de fragmentos alquilidenos entre duas olefinas (reação 1.1).



O mecanismo envolvido implica a presença de uma espécie metal-carbeno que, via coordenação da olefina, conduz à formação de um complexo metalaciclobutano cuja clivagem leva aos produtos de reação, de acordo com a figura 1.1:[4]

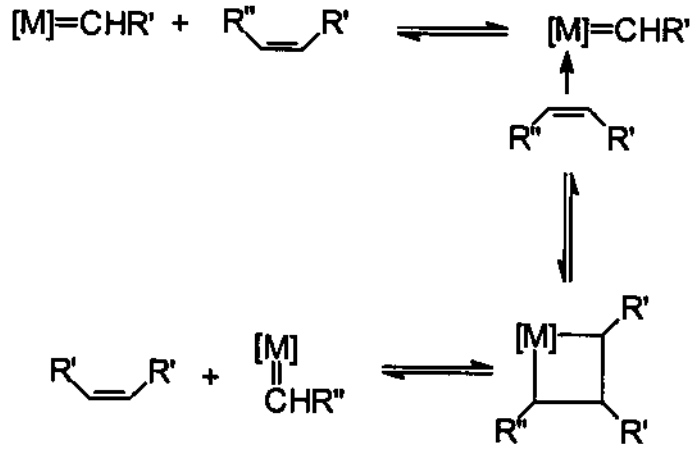


Figura 1.1 Mecanismo da reação de metátese

O número de sistemas catalíticos capazes de "metatetizar" olefinas é muito grande. Um catalisador monocomponente pode ser efetivo, mas os

sistemas mais comuns são aqueles que contêm dois, três ou mais componentes diferentes. Os sistemas mais importantes são derivados de compostos contendo os elementos de transição que estão listados na tabela 1.1. Os que estão em negrito são os mais ativos.

tabela 1.1 Metais de transição cujos compostos são ativos na metátese de olefinas

IV A	V A	VI A	VII A	VIII	
Ti	V	Cr			Co
Zr	Nb	**Mo**	Tc	**Ru**	Rh
	Ta	**W**	**Re**	Os	Ir

1.2 Atividade Catalítica

O tempo de meia-vida para reações de metátese de olefinas pode variar de poucos segundos a vários dias. A atividade de um sistema catalítico é dependente de vários fatores como (i) proporção dos componentes; (ii) procedimentos de pré-tratamento, especialmente para catalisadores suportados sobre Al_2O_3 ou SiO_2; (iii) a ordem de mistura dos reagentes; e, (iv) no caso em que a olefina é adicionada por último, o período de incubação antes da adição da mesma. Alguns sistemas catalíticos como o $WCl_6/EtAlCl_2/EtOH$, atingem um máximo de atividade rapidamente, sendo recomendável a adição da olefina antes do cocatalisador ($EtAlCl_2$). Outro sistemas como $MoCl_2(NO)_2(py)_2/Et_3Al_2Cl_3$ [5] requerem uma hora ou mais para desenvolverem todo seu potencial, sendo recomendável portanto, um pré-contato dos componentes do sistema antes da adição da olefina.

A atividade de um sistema catalítico é determinada pela natureza e concentração das espécies ativas, geralmente um complexo metal-carbeno. O avanço mais importante nos últimos 15 anos foi a preparação de vários complexos metal-carbeno que agem diretamente como iniciadores de reações de metátese, permitindo uma melhor compreensão do mecanismo envolvido. A formação das espécies de iniciação e de propagação pode ser

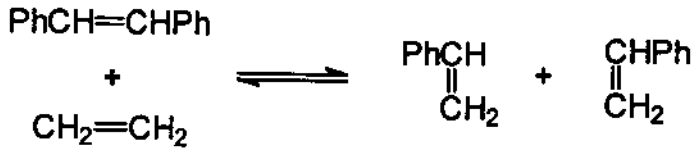
monitorada e, em alguns casos, o intermediário metalaciclobutano pode ser observado.

Complexos metalaciclobutano bem definidos também podem ser usados como iniciadores.

A presença de um elemento de transição muitas vezes não é suficiente para garantir a atividade de alguns sistemas. Às vezes a presença de um segundo composto (cocatalisador), e até de um terceiro (promotor), é necessária. Cocatalisadores típicos são do tipo $EtAlCl_2$, R_3Al e R_4Sn (R=Ph, Me, Et, Bu), enquanto que os promotores muitas vezes contêm oxigênio, como por exemplo O_2, EtOH e PhOH. Sistemas desse tipo são conhecidos como de primeira geração, e atuam através da formação inicial do complexo metal carbeno que inicia e então propaga a reação.

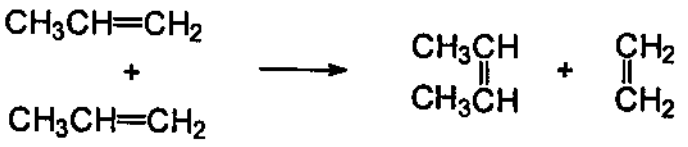
1.3 Metátese Cruzada

A reação 1.2 ilustra uma reação de metátese cruzada entre duas olefinas diferentes, responsável por uma rota de obtenção do estireno:

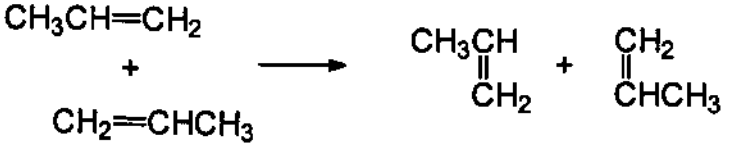


1.2

O sentido inverso de 1.2 caracteriza uma reação de *self*-metátese que, por sua vez, pode ser produtiva, como na reação 1.3, ou não produtiva (degenerada), como em 1.4:



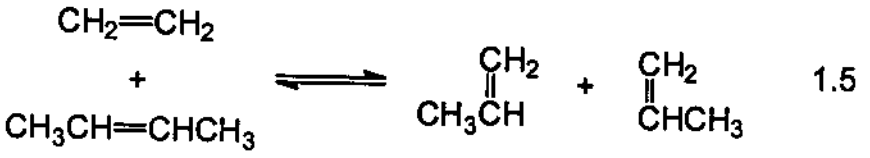
1.3



1.4

Estudos isotópicos mostraram que a metátese não produtiva de olefinas terminais é geralmente mais rápida que a metátese produtiva.[1]

O exemplo mais simples de uma reação de metátese cruzada produtiva acontece entre o eteno e o 2-buteno (reação 1.5):

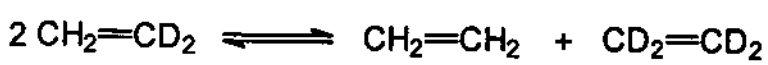


1.5

Neste caso, somente um produto é possível, independente da isomerização *cis/trans* do 2-buteno e a mistura em equilíbrio consiste de quatro compostos (*cis* e *trans*-2-buteno, etileno e propeno). Por outro lado, a metátese cruzada entre duas olefinas assimétricas, $R'CH=CHR''$ $R'''CH=CHR''''$, com R', R'', R''' e R'''' diferentes, pode produzir isômeros *cis/trans* das quatro olefinas assimétricas diferentes por metátese cruzada bem como quatro olefinas simétricas por *self*-metátese. Contando os isômeros *cis/trans* dos reagentes, a mistura em equilíbrio irá conter 20 compostos diferentes. Reações laterais, como as de migração de ligação dupla, podem aumentar ainda mais a quantidade de produtos. O principal valor de reações de metátese cruzada está na sua aplicação na síntese de algumas olefinas que são muito caras ou difíceis de serem obtidas por outros métodos, como por exemplo as olefinas utilizadas na síntese de feromônios.

1.4 Equilíbrio

As reações de metátese de olefinas levam ao equilíbrio termodinâmico entre todas as espécies formadas pelo intercâmbio de fragmentos alquilidenos. No caso mais simples, como o ilustrado pelas equações 1.6 e 1.7, o sistema possui apenas uma posição de equilíbrio e o calor da reação é muito pequeno.



1.6

cis-MeCH=CHMe ⇌ *trans*-MeCH=CHMe 1.7

Num caso mais geral, haverá um número de equilíbrios interdependentes como mostrado na figura 1.2.

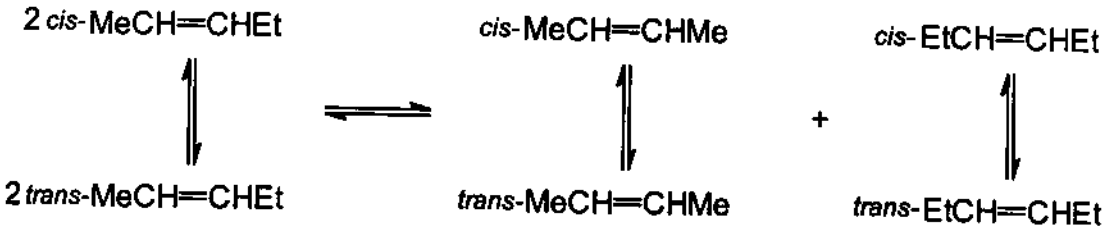


Figura 1.2 Equilíbrios interdependentes na metátese do 2-penteno

Com alguns catalisadores, os equilíbrios horizontais são estabelecidos muito mais rapidamente do que os verticais *cis/trans*, e os estados iniciais podem ser muito estereosseletivos. Com outros catalisadores ou outros substratos, o sentido inverso dos equilíbrios provoca uma baixa estereosseletividade. As reações envolvendo mais que dois tipos de fragmentos alquilidenos, derivados de dois ou mais alquenos, são ainda mais complexas.

1.5 Sistemas Catalíticos Homogêneos

Os sistemas catalíticos homogêneos descritos na literatura são à base de metais de transição que vão do grupo 4 ao grupo 8.[6] Em relação às olefinas acíclicas, os mais ativos são à base de Mo, W, Re e Ru. Basicamente, estes catalisadores podem ser de três tipos:

- único componente: constituído de complexos contendo um ligante alquilideno;

- dois componentes: estes catalisadores, em geral, são constituídos de um composto inorgânico (WCl_6, por exemplo) associado a um agente alquilante (SnR_4). A reação entre estes dois componentes conduz à formação da espécie M-alquil, precursora da espécie alquilideno ativa na metátese. Em alguns casos, a adição de outros compostos (O_2, álcool, fenol, ácido de Lewis) aumenta a atividade catalítica.[6]

• sistemas que no início não possuem ligantes alquilideno nem ligantes alquil: por axemplo o sistema $RuCl_3$/butanol.[6,7]

1.6 Sistemas Cataliticos Heterogêneos

Catalisadores suportados, em geral, são freqüentemente utilizados em metátese de olefinas a temperaturas de 0-400°C, e podem ser preparados de várias formas: (i) por mistura a seco dos componentes individuais; (ii) pela co-precipitação do catalisador e do suporte; (iii) pela impregnação do suporte com substâncias que se decompõem a altas temperaturas e ficam depositadas sobre o mesmo; (iv) pela sublimação do catalisador na presença do suporte; e (v) pela reação entre compostos do tipo $(\pi\text{-}C_3H_5)_4Mo$ com os grupos hidroxilas da superfície da alumina.

Catalisadores suportados são geralmente ativados por pré-tratamento, usualmente a altas temperaturas (550°C), com gases como H_2, O_2, CO ou HCl. Vários materiais refratários têm sido testados como suportes, em particular óxidos de Si, Al, Th, Zr e Ti, dos quais, SiO_2 e Al_2O_3 são os mais comumente utilizados. Fosfatos de Al, Zr, Ti, Mg e Ca têm sido também utilizados,[8] bem como carvão ativado e oxidado.[1] O papel do suporte raramente é passivo. Em muitos casos há indicações de interação química entre o suporte e os compostos de metais de transição. A área superficial dos suportes geralmente é superior a 200 m^2/g e o metal de transição se encontra, geralmente, numa porcentagem de 1-20% em peso.

Os catalisadores heterogêneos convencionais de metátese são preparados pela impregnação de um suporte por um composto inorgânico (NH_4ReO_4 por exemplo) ou a partir de compostos organometálicos ($Re_2(CO)_{10}$, por exemplo). Qualquer que seja o modo de preparação, os sistemas com maior atividade são à base de W, Mo e Re. Qualquer que seja o metal, os precursores heterogêneos clássicos são geralmente sais de oxoânions (perrenato ou paramolibdato de amônio). Após a impregnação de um suporte (óxido inorgânico), as espécies de superfície obtidas são totalmente oxidadas durante a calcinação e o metal está no seu grau de oxidação mais elevado. No entanto, parece ser necessário que existam espécies de superfície parcialmente reduzidas para haver atividade

catalítica. O que estes catalisadores têm em comum é o fato de que apenas uma pequena proporção das espécies de superfície constituem sítios ativos, o que torna a identificação, a nível molecular, muito difícil.

1.7 Cocatalisadores

Os cocatalisadores normalmente utilizados são compostos organometálicos contendo metais que não sejam de transição (grupos 1, 13 e 14). Os mais utilizados são BuLi, $EtAlCl_2$, R_3Al e R_4Sn (R=Me, Bu, Ph, etc). Suas funções podem ser as mais variadas. Eles podem doar um ligante alquil à espécie contendo o metal de transição que pode, subseqüentemente, ser convertido ao ligante alquilideno por eliminação redutiva, de acordo com a figura 1.3.

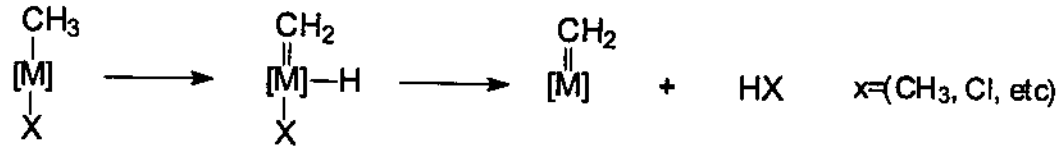


Figura 1.3 Formação da espécie alquilideno

Também podem atuar na redução do metal de transição, liberando sítios para a coordenação da olefina, ou ainda funcionando, ele próprio, como ligante, atacando o complexo catalítico e levando a uma alteração na densidade eletrônica sobre o metal de transição.

Compostos hidroxílicos, compostos contendo hidreto e hidrogênio, também podem levar à formação de ligações M-H, evidenciadas por espectroscopia IR e RMN em alguns sistemas.[9] Espécies deste tipo levam à formação do metal-carbeno inicial conforme a Figura 1.4:

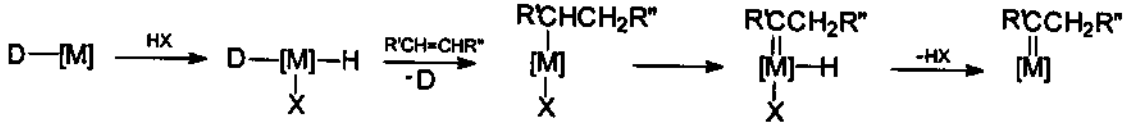


Figura 1.4: Formação do metal carbeno a partir de compostos contendo ligações [M]-H. D=base de Lewis

A presença de um cocatalisador parece não ser sempre a condição essencial para a existência de atividade catalitica. O metal-carbeno pode se

originar da interação direta da olefina com o metal de transição através da formação de um intermediário π-alil, conforme a figura 1.5.

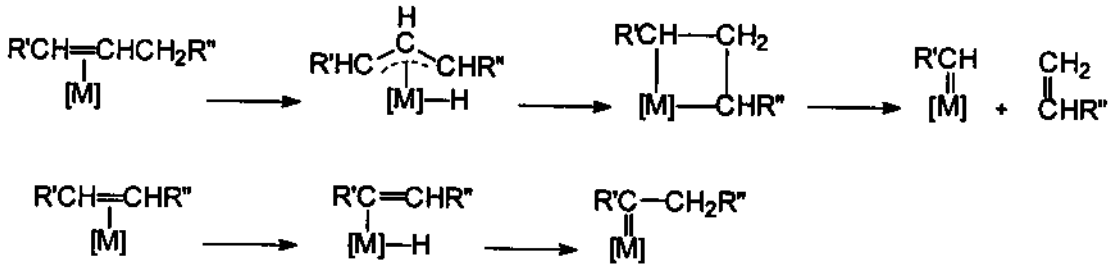


Figura 1.5 Formação do metal carbeno na ausência do cocatalisador

1.8 Aplicações

As aplicações de reações de metátese podem ser divididas em três grandes grupos: (i) o da síntese orgânica, possibilitando novas rotas de obtenção de compostos biologicamente ativos; (ii) aquele desenvolvido para produção em larga escala, mas não comumente usado; (iii) aquele de uso comercial comum e com potencial para expansão.[1]

A primeira aplicação industrial da reação de metátese está relacionada com a obtenção de etileno com alto grau de pureza e 2-buteno a partir de propeno (reação 1.8), em 1966.

$$MeCH{=}CH_2 \rightleftharpoons CH_2{=}CH_2 + MeCH{=}CHMe \qquad 1.8$$

O catalisador utilizado foi o WO_3/SiO_2, dopado com sódio para prevenir reações de migração de ligações duplas, a 350-425°C. Com tecnologia desenvolvida pela Philips Petroleum Co.,EUA, após 6 anos em operação, a planta foi desativada, devido a mudanças econômicas e ao aumento constante na demanda mundial de propeno em 1972. Hoje em dia, a Atlantic Richfield opera o processo inverso, usando a tecnologia Philips [1].

Um processo industrial de larga escala que incorpora reações de metátese é o Shell Higher Olefins Process (SHOP) para conversão de etileno a alquenos utilizados na obtenção de detergentes. Neste processo, o etileno é oligomerizado na presença da um catalisador homogêneo à base Ni-fosfina, a altas temperaturas e pressões, em um solvente polar, produzindo uma mistura de 1-alquenos na faixa de C_4 a C_{40}. Após várias

etapas, alquenos C_{13-14} e C_{11}. são obtidos por metátese entre 1-alquenos $>C_{18}$ e $<C_6$.[1]

Várias companhias industriais têm desenvolvido processos metatéticos para a produção do 2-metil-2-buteno (isoamileno), que pode ser utilizado na produção de isopreno via desidrogenação oxidativa. Ele é produzido via metátese cruzada do isobuteno e 2-buteno (reação 1.9). Este processo foi desenvolvido pela Philips num estágio de sua planta piloto.[10]

$$Me_2C{=}CH_2 + MeCH{=}CH{-}Me \rightleftharpoons Me_2C{=}CHMe + CH_2{=}CHMe \qquad 1.9$$

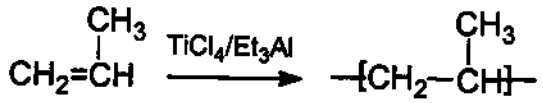
A Shell desenvolveu um processo para a manufatura de α,ω-dienos por etenólise de cicloalquenos utilizando o sistema catalítico Re_2O_7/Al_2O_3.[11] A reação acontece em fase líquida e sob condições brandas (0-20°C, 1-2 bar).

Polímeros obtidos a partir de nitrila, éster e derivados halogenados do norborneno têm sido objeto de numerosas patentes, particularmente por companhias japonesas. A Nippon Zeon, desde 1991, produz o polímero Zeonex, obtido por ROMP (Ring Opening Metathesis Polymerization = polimerização metatética por abertura de anel) do norborneno e monômeros relacionados, seguido de hidrogenação. Os produtos, amorfos e incolores, são polímeros transparentes com alta Tg (140-160°C) e baixa absorção de umidade. Estas propriedades tornam o material adaptável a aplicações ópticas.

A metátese de olefinas funcionalizadas e ésteres de ácidos insaturados pode produzir intermediários de uma séries de produtos como por exemplo, feromônios, fragrâncias, etc. Uma planta piloto da Wacker Chimie, na Alemanha, produz, por metátese, uma cetona cíclica que é um dímero do cicloocteno, utilizada na obtenção de perfumes sintéticos.[1]

1.9 Relação com a polimerização Ziegler-Natta

A polimerização Ziegler-Natta típica (ZNP) é representada pela reação 1.10:



1.10

O polímero pode ser isotático, sindiotático ou atático de acordo com a natureza do sistema catalisador/cocatalisador. O mecanismo de Cossee-Arlman para o ZNP do propeno é mostrado no esquema 1.6:

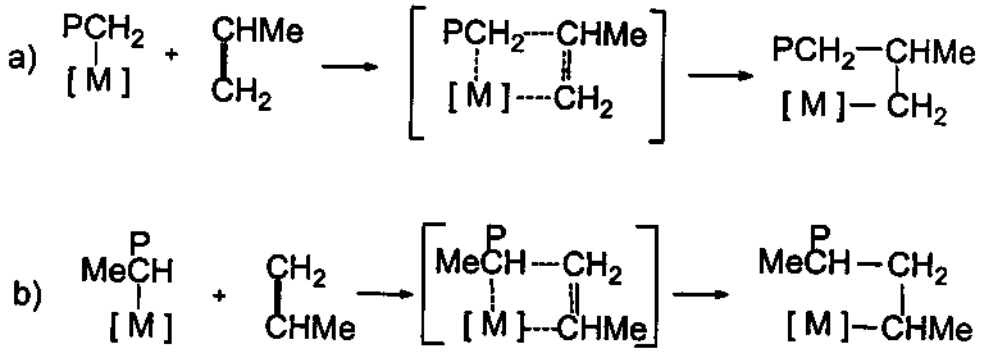


Figura 1.6 Mecanismo Cossee-Arlman para a) inserção primária e b) inserção secundária em ZNP do propeno; P=cadeia polimérica

Há uma analogia entre os dois modos de adição da figura 1.6 e as duas possibilidades de mecanismo para metátese degenerada de olefinas (figura 1.7) mas, no último caso, [M]=CHMe funcionaria como a cadeia propagadora predominante.

Desde que se descobriu que catalisadores Ziegler-Natta podem atuar na ROMP, a relação entre ZNP e ROMP tem sido matéria para consideráveis especulações.[12] Em muitos casos o mesmo catalisador pode induzir ZNP de uma olefina e a ROMP de outra. Por exemplo, WCl_6/Bu_4Sn (1/10) em solventes apolares inicia a ZNP de etileno [13] e a ROMP do ciclopenteno.[14]

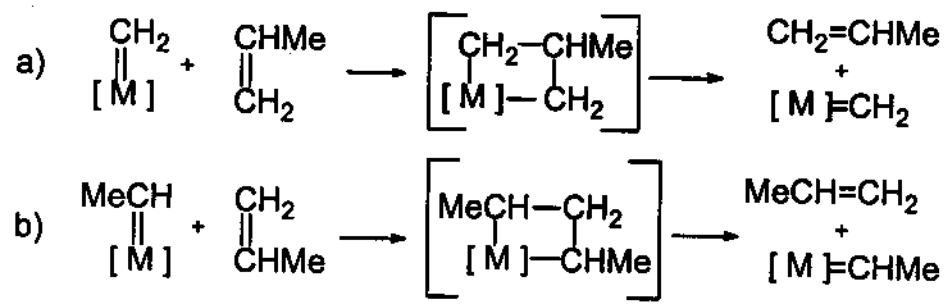


Figura 1.7 Dois mecanismos possíveis para metátese degenerada de olefinas

1.10 Sistemas catalíticos sem metais de transição

Reações de metátese são úteis para a síntese de diversos alquenos e, conseqüentemente, muitos catalisadores têm sido desenvolvidos desde a descoberta do sistema heterogêneo à base de molibdênio [15] e do sistema homogêneo à base de tungstênio.[16] A maior parte destes catalisadores contém metais de transição que podem formar intermediários carbeno e metalaciclobutano.[4] Até então, acreditava-se que estes metais eram elementos necessários em catalisadores para reações de metátese.

Catalisadores que não contenham elementos de transição são raros. Há alguns exemplos como $EtAlCl_2$ que, sob certas condições, catalisa a polimerização por abertura de anel do norborneno bem como a formação de oligômeros por polimerização Ziegler-Natta.[17] Alumina desidroxilada por tratamento térmico a 950°C e modificada com $SnMe_4$ (14,6 μmol/g de Al_2O_3) na metátese do propeno, tem sua atividade comparável ao sistema Re_2O_7/Al_2O_3, um catalisador convencional de metátese.[18]

A sílica é um material comumente utilizado como suporte para catalisadores, devido às suas propriedades adsorventes e por ser geralmente inerte. Entretanto, a sílica pode funcionar como catalisador para muitas reações.[19] Em particular, a sílica amorfa bem como a sílica mesoporosa são ativas em metátese quando tratadas a 500°C e fotoirradiadas com luz ultravioleta [20,21]. Nestes casos, a ativação da sílica é tanto melhor quanto maior for a temperatura do pré-tratamento, sugerindo que a dessorção dos grupos hidroxilas está relacionada com os sítios ativos.

1.11 Reatividade de compostos alquil-estanho em relação à superfície de óxidos inorgânicos

A superfície de óxidos inorgânicos (sílica por exemplo), é ativada por tratamento térmico a altas temperaturas. Durante este tratamento há uma diminuição drástica na quantidade de grupos hidroxila.[22] Uma vez ativados, estes óxidos reagem com complexos do tipo MR_3 como o $Al(CH_3)_3$ por exemplo, havendo liberação de 1 mol do alcano correspondente.[23]

A química organometálica de superfície de muitos elementos tem sido o tema de muitas publicações. Grupos alquila de compostos à base de Mg,

Li, Zn ou Ga reagem com os grupos hidroxilas da sílica, com a liberação do alcano correspondente, R-H.

Muitos desses estudos têm como objetivo a determinação da concentração dos grupos hidroxila da superfície. Outros visam a caracterização das espécies organometálicas de superfície.

Por exemplo, é possível suportar fragmentos de compostos trialquilestanhos sobre a superfície da sílica através das reações 1.11 e 1.12 entre tetraalquilestanho ou hidretos de trialquilestanho com a superfície da sílica parcialmente desidroxilada. [24]

$$\geqslant Si{-}OH + SnBu_4 \longrightarrow \geqslant Si{-}O{-}SnBu_3 + n\text{-}C_4H_{10} \quad 1.11$$

$$\geqslant Si{-}OH + HSnBu_3 \longrightarrow \geqslant Si{-}O{-}SnBu_3 + H_2 \quad 1.12$$

A alumina possui uma estrutura de superfície mais complexa do que a da sílica. Na sílica, o silício assume uma estrutura tetracoordenada; já na alumina, devido a seu caráter iônico, o átomo de alumínio poderá assumir uma estrutura tetra ou hexacoordenada. Além disso, as propriedades ácidas e básicas são muito diferentes, fazendo com que a reação de compostos alquilestanhos gere espécies diferentes daquelas observadas com a sílica.[18]

No caso de aluminas parcialmente desidroxiladas, à temperatura ambiente, dados de espectroscopia de IV e RMN de ^{13}C sugerem uma interação inicial do $HSnBu_3$ com os grupos hidroxilas da alumina *via* ligação do tipo hidrogênio com os grupos δ-CH_3 do alquilestanho (figura 8).[25] De maneira análoga à reação de $HSnBu_3$ com a sílica, haveria uma interação inicial do $HSnBu_3$ com os grupos hidroxila *via* interação do tipo van der Waals com os grupos CH_3 dos ligantes butil ou com a função SnH do alquilestanho (figura 1.8).[25]

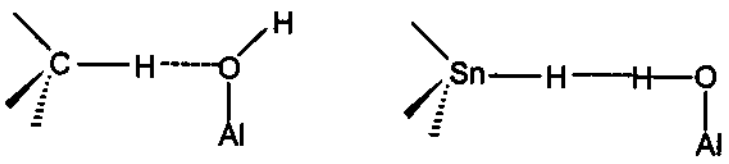


Figura 1.8 Tipos de interação de van der Waals entre grupos OH de superfície e o alquilestanho $HSnBu_3$

A formação da espécie ≡AlO-$SnBu_3$ foi confirmada pela liberação de um mol de gás hidrogênio por mol de estanho sem que houvesse liberação de butano.

No caso da sílica-alumina, à temperatura ambiente, o $HSnBu_3$ reage com a superfície de maneira muito similar à observada para a sílica e alumina. O complexo de superfície obtido sobre a sílica-alumina é ≡SiO-$SnBu_3$. Não se observou nenhum sinal referente à espécie ≡AlO-$SnBu_3$.[33]

1.12 Objetivos

Avaliar as propriedades catalíticas de aluminossilicatos modificados com compostos de alquilestanho na reação de metátese do 1-hexeno.

Determinar o efeito da composição do aluminossilicato e a natureza dos ligantes coordenados ao estanho na atividade catalítica.

Realizar estudos espectroscópicos visando a caracterização das espécies organometálicas de superfície.

2.1 Experimental

2.1.1 Materiais

A sílica-alumina (SiO_2-Al_2O_3-HA AKZO) utilizada neste trabalho é composta de 75,7% de sílica e 24,3% de alumina, com área superficial de 380 m^2/g e volume poroso de 0,92 cm^3/g. Impurezas como Na_2O (0,01%), SO_4^{2-} (0,90%) e Fe^{3+} (0,04%) estão presentes (dados do fabricante). A alumina (γ-Al_2O_3-CK 300) utilizada contém 99,9% de Al_2O_3, 208m^2/g de área superficial e 0,51 cm^3/g de volume poroso.

Os compostos $SnMe_4$ (Fluka), $SnBu_4$ (Fluka), $HSnBu_3$ (Fluka), $SnPh_4$ (Fluka) e $SnEt_4$ (Aldrich) foram utilizados como recebidos. O 1-hexeno (Aldrich) foi estocado em recipiente contendo peneira molecular 5 Å. O *n*-heptano (Merck) e o tolueno (Merck), utilizados como solventes, foram aquecidos sob refluxo sobre sódio/benzofenona e estocados em Schlenk sobre peneira molecular 5Å em atmosfera de argônio. Utilizou-se solução aquosa de CsOH (50% em peso e densidade de 1,720 g/cm^3, Aldrich) na preparação de 1g de catalisador contendo 1% em peso de Cs. A impregnação foi realizada antes da calcinação.

2.1.2 Pré-tratamento da SiO_2-Al_2O_3

A sílica-alumina (≅370 mg) foi calcinada a 550°C, sob fluxo de ar sintético super seco por 2 horas, seguida de purga de nitrogênio super seco, por 1 hora à mesma temperatura, e transferida à temperatura ambiente e sob atmosfera de argônio para o reator.

2.1.3 Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram efetuados em batelada num reator (tubo de Schlenk) munido de septo para coleta de amostras.

Numa proporção de 70 μmol de Sn/g de suporte e à temperatura ambiente, 1 mL de solução dos compostos SnR_4 (R= Me, Et, Bu) ou $HSnR_3$ (R= Bu) em *n*- heptano foi adicionado à sílica-alumina pré-tratada e deixado reagir por 20 minutos. Adicionou-se, então, o 1-hexeno (5,19 mmol; 0,67 mL) seguido de 1 mL de solução de ciclododecano (padrão interno) em *n*-heptano e, finalmente, 3 mL de *n*-heptano. Utilizou-se agitação

magnética. Para o composto $SnPh_4$ foi necessária uma dissolução prévia em q.s.p de diclorometano antes da preparação da solução em heptano.

2.1.4 Análise dos produtos

Fase Gasosa: foi utilizado um cromatógrafo a gás CG 37D munido de coluna capilar de KCl sobre alumina (50 m x 0,33 mm). À temperatura constante de 120°C, os produtos foram quantificados através de curvas de calibração utilizando *n*-pentano como padrão interno.

Fase líquida: foi utilizado um cromatógrafo HP-5890 munido de coluna capilar HP-1 (30 m x 0,5 mm) e a quantificação foi realizada utilizando o ciclododecano como padrão interno. Neste caso, a espectrometria de massas também foi realizada utilizando um cromatógrafo a gás HP 5890 acoplado a um espectrômetro de massas HP 5970 munido de coluna HP-1.

2.1.5 Quantificação dos gases liberados

Na quantificação, a sílica-alumina também era calcinada a 550°C sob fluxo de ar sintético super seco por 2 horas, seguido de purga de nitrogênio super seco, por 1 hora à mesma temperatura, e era transferido à temperatura ambiente e sob atmosfera de argônio para o reator.

Numa reação típica, 9,1 μL de $SnBu_4$ eram adicionados a 370 mg de sílica-alumina na ausência do solvente (heptano). As amostras eram quantificadas inicialmente em intervalos regulares de 15 minutos e após 1 hora, em intervalos de 60 minutos, por cromatografia em fase gasosa utilizando curva de calibração. Nesta curva, quantidades conhecidas (5, 10, 15, 20 e 25 mL) de uma mistura padrão de gases (metano, etano e butano em N_2) eram injetadas pelo septo do Schlenk contendo sílica-alumina sem pré tratamento.

2.1.6 Medidas de RMN no estado sólido

Todos os espectros de RMN com rotação no ângulo mágico (MAS= *magic angle spinning*) foram obtidos num espectrômetro Brucker AC 300 operando em 75,5; 78,2 e 111,9 MHz para ^{13}C , ^{27}Al e ^{119}Sn, respectivamente.

As amostras foram introduzidas em rotores de óxido de zircônio sob atmosfera de argônio em *glovebox* e hermeticamente fechadas. Para obtenção dos espectros de RMN de ^{13}C, um esquema típico de polarização cruzada foi utilizado: magnetização (tempo de pulso de 9,7 μs) por rotação do ^{1}H, tempo de contato de 5 ms, e desacoplamento (high power decoupling). O tempo entre os scans foi fixado em 5 s para garantir completa relaxação dos núcleos de ^{1}H. Foram acumulados 11 000 scans e os deslocamentos químicos foram obtidos com relação ao TMS utilizando adamantano como referência externa (δ = 37,7 para o maior deslocamento químico).

Os espectros de ^{27}Al foram obtidos utilizando um único pulso e como referência externa foi utilizado o $Al(H_2O)_6(NO_3)_3$.

Os espectros RMN de ^{119}Sn foram obtidos utilizando um único pulso e desacoplamento. O tempo entre cada scan foi fixado em 2,5 s. Foram acumulados entre 30.000-60.000 scans e os deslocamentos químicos fornecidos em relação ao $SnMe_4$, utilizado como referência externa, de acordo com a convenção da IUPAC para deslocamentos químicos (altos valores para altas freqüências).

2.1.7 Medidas de Mössbauer

As amostras foram transferidas para um recipiente apropriado sob atmosfera de argônio. Espectros de ^{119}Sn foram obtidos em equipamento padrão à temperatura do nitrogênio líquido, utilizando uma fonte de $CaSnO_3$ mantida à temperatura ambiente. Os deslocamentos isoméricos são dados em relação a esta fonte.

Numa preparação típica, 1 g de sílica-alumina foi calcinada a 550°C sob fluxo de ar sintético super seco por 2 horas, seguido de purga de nitrogênio super seco, por 1 hora à mesma temperatura. À temperatura ambiente e sob fluxo de nitrogênio o reator era selado e posteriormente, sob vácuo, a impregnação de 70 μmol de $SnBu_4$ ou $HSnBu_3$ era realizada *in situ*. Após agitação para homogeneização, o sólido,era transferido para ampolas conectadas ao reator, que eram, então, seladas a vácuo e enviadas para análises realizadas em Belo Horizonte pelo Prof. Anuar Abras.

2.1.8 Medidas de RBS (Rutherford Back Scattering

Foram obtidas a partir de uma pastilha de sílica-alumina, no Instituto de Física da U.F.R.G.S., pela profa. Dra. Fernanda C. Stedile.

3.1 RESULTADOS

3.1.1 A sílica-alumina (SiO_2-Al_2O_3)

3.1.1.1 RMN de ^{27}Al

A sílica-alumina, pré-tratada, foi caracterizada por espectroscapia de RMN de ^{27}Al. De acordo com a figura 3.1 dois picos principais, a δ= -2 e 51, podem ser atribuídos ao átomo de alumínio hexa e tetracoordenado, respectivamente.[26]

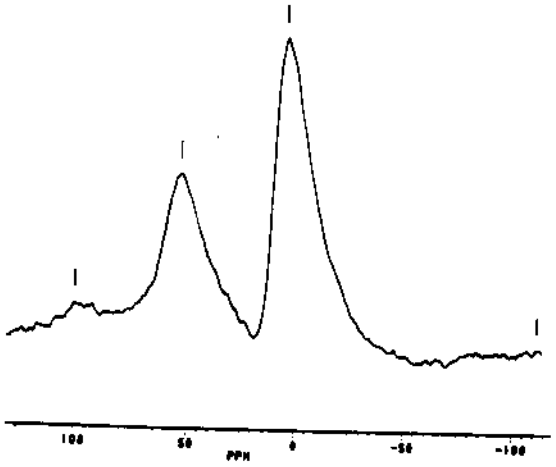


figura 3.1 RMN de ^{27}Al da sílica-alumina AKZO, 24,3% Al_2O_3

3.1.1.2 Espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS)

Nesta técnica, a amostra é irradiada com um feixe iônico monoenergético e são detectadas as partículas espalhadas elasticamente. Suas energias dependem, entre outros fatores, da energia incidente, da massa do átomo envolvido e da espessura da amostra. Quando uma partícula incidente penetra na amostra, perde energia cinética devido a interações com elétrons do meio, e é espalhada. A energia da partícula espalhada é diretamente proporcional à composição da amostra e ao comprimento da trajetória da partícula incidente. A cada queda brusca da altura do sinal energético corresponde um determinado elemento (ou grupo de elementos).[27]

Na figura 3.2 a), são identificados O, Si e Al, composição elementar já esperada. Sódio e enxofre aparecem como impurezas. Os sinais de Al e Si se superpõem devido à similaridade das suas massas.

Ampliando-se a região entre 450 a 1000 canais, obtém-se a figura 3.2 b) onde observam-se "degraus" em duas outras regiões, correspondendo a metais de transição de massa atômica entre 96 ± 5 e 184 ± 5 u.m.a., respectivamente. A técnica, isoladamente, não permite decidir quais os metais presentes[a]. Em relação ao Fe, eles estariam presentes em proporções atômicas relativas de ~ 0,5 e ~ 0,1, respectivamente Como a altura do sinal que corresponde a um certo elemento é proporcional à concentração dele na amostra, estas razões podem ser calculadas.

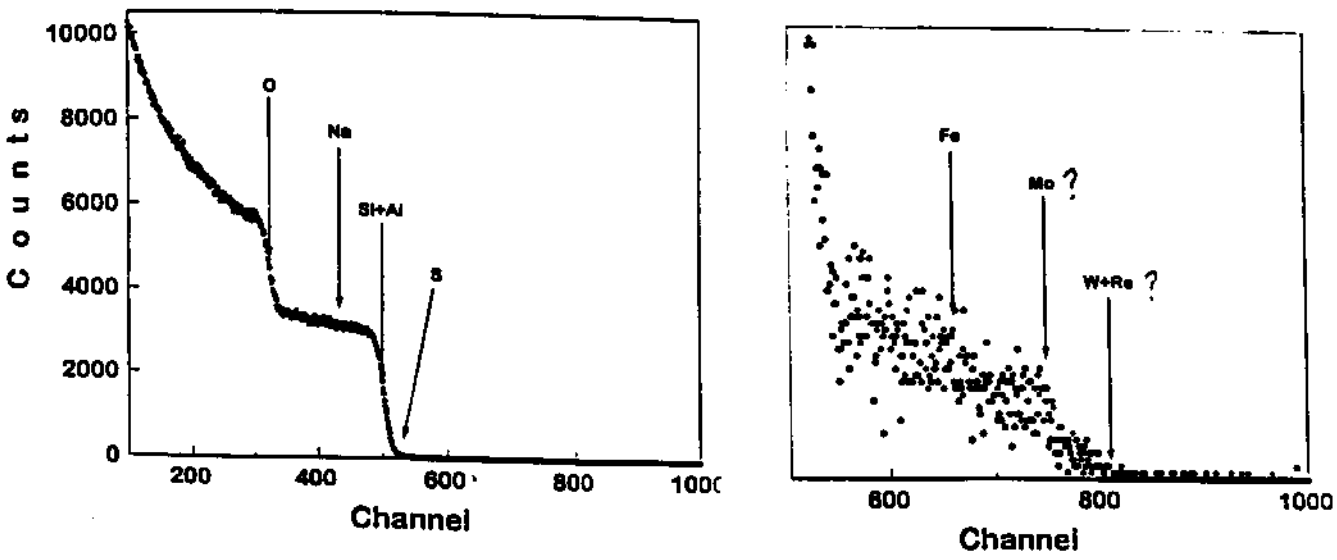


Figura 3.2 a) Espectro de RBS da sílica-alumina AKZO e b) Ampliação da faixa entre 450 e 1000 canais.

[a] Análises de ICP-AES indicaram 0,05% de Mo na sílica-alumina AKZO (24,3% de alumina).

3.1.2 SiO_2-Al_2O_3 + SnR_4

3.1.2.1 Quantificação dos gases liberados.

A reação de superfície envolvendo a sílica-alumina e os diferentes compostos SnR_4 foi monitorada através da análise dos gases liberados em cada caso. Observa-se, na figura 3.4, que quando R=Et ou Me, a reação completa-se em 30 min, chegando-se a uma relação molar alcano/Sn de aproximadamente 0,45. Isso significa que no máximo 45% dos respectivos compostos de estanho estão ligados quimicamente à superfície. Para o $SnBu_4$, a reação é mais lenta, com o equilíbrio sendo atingido após quatro horas de reação, e a relação molar butano/Sn é inferior a 0,30.

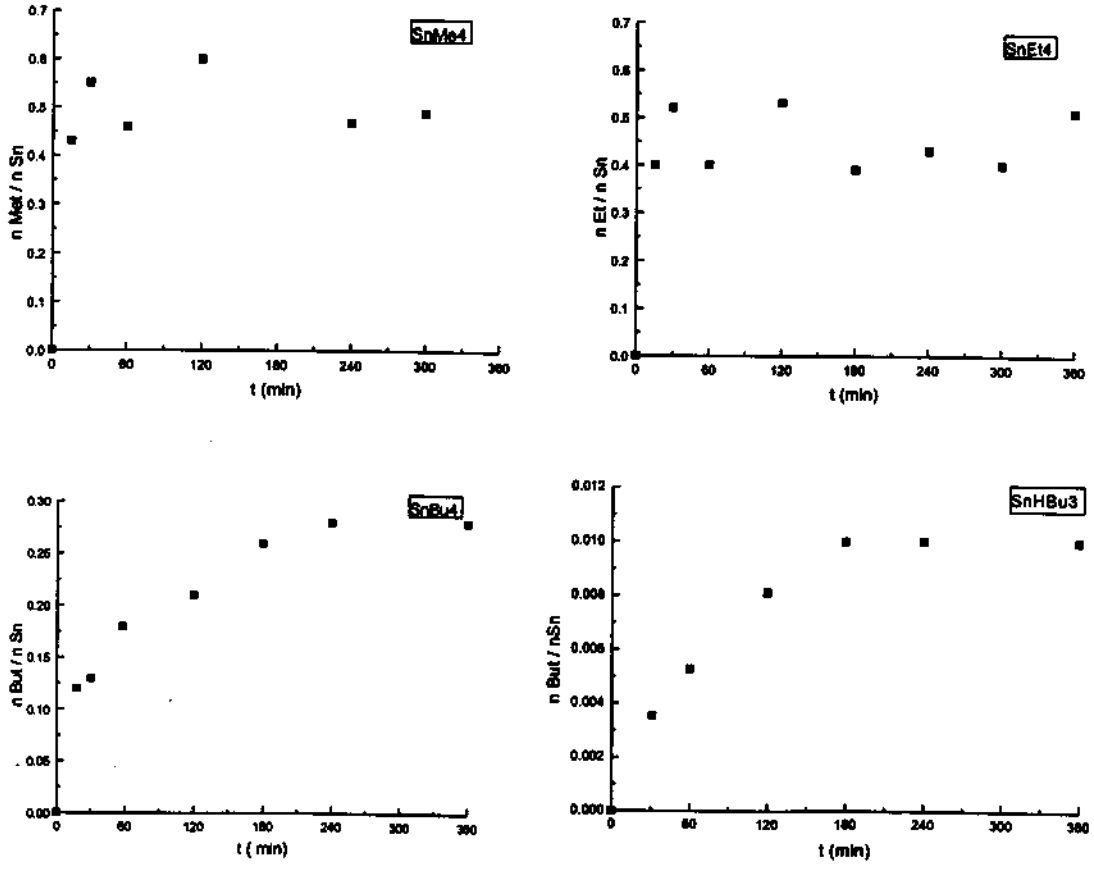


figura 3.4 Variação da razão molar alcano/Sn nas reações entre compostos SnR_4(R=CH_3, C_2H_5, C_4H_9), $HSnR_3$ ($R=C_4H_9$) e a superfície da SiO_2-Al_2O_3.

UNICAMP

No caso do $HSnBu_3$, a liberação de butano é inexpressiva. Na realidade, a reação deve ocorrer através da liberação de gás hidrogênio, conforme relatado na literatura.[24]

3.1.2.2 Mössbauer de ^{119}Sn

Para o sistema $Al_2O_3/SnBu_4$ (A), o espectro da figura 3.5 apresenta três picos de absorção, a 0, 1,36 e 3,01 $mm.s^{-1}$ correspondentes a um singlete em IS (deslocamento isomérico) = 1,36 $mm.s^{-1}$ e a um dublete em IS = 1,39 $mm.s^{-1}$ e QS = 3,01 $mm.s^{-1}$.

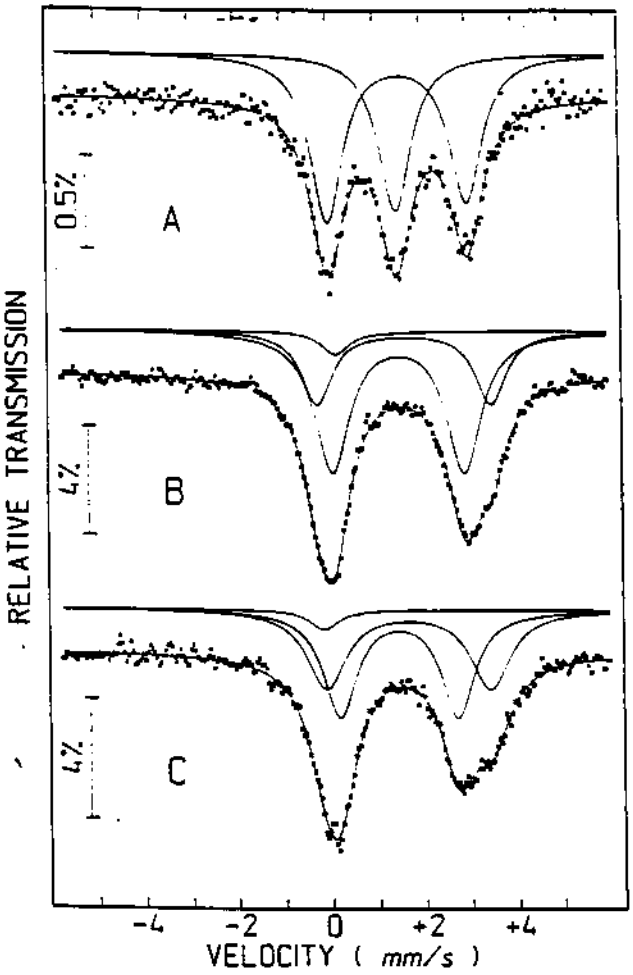


Figura 3.5 Espectros de Mössbauer realizados a -188°C para os sistemas $Al_2O_3/SnBu_4$ (A), SiO_2-$Al_2O_3/SnBu_4$ e SiO_2-$Al_2O_3/HSnBu_3$.

Para o sistema SiO_2-$Al_2O_3/SnBu_4$ (B), o espectro apresenta dois picos de absorção assimétricos, a 0 e 3 $mm.s^{-1}$ que, por análise computacional, são

desdobráveis em um singlete (IS = 0,07 $mm.s^{-1}$ e QS = 0 $mm.s^{-1}$) e dois dubletes (IS = 1,36 $mm.s^{-1}$ e QS = 2,88 $mm.s^{-1}$; IS = 1,51 $mm.s^{-1}$ e QS = 3,74 $mm.s^{-1}$).

Para o sistema SiO_2-Al_2O_3/$HSnBu_3$ (C), os dois picos de absorção assimétricos, a 0,1 e 2,8 $mm.s^{-1}$, são desdobráveis em um singlete (IS = -0,26 $mm.s^{-1}$ e QS = 0 $mm.s^{-1}$) e dois dubletes (IS = 1,33 $mm.s^{-1}$ e QS = 2,51 $mm.s^{-1}$; IS = 1,53$mm.s^{-1}$ e QS = 3,51 $mm.s^{-1}$).

3.1.2.3 RMN de ^{119}Sn no estado sólido

O estanho é o elemento com maior número de isótopos naturais. Dentre eles, o ^{119}Sn é o mais abundante e também o mais interessante para estudos de RMN já que não apresenta efeitos de solvente a não ser que este se coordene ao estanho, e os deslocamentos químicos são grandes. Pequenas variações na densidade eletrônica em torno do estanho podem provocar grandes variações no deslocamentos químicos. Um aumento no número de coordenação do estanho ou a presença de ligações Sn-Sn tendem a deslocar δ para maiores valores absolutos. Os deslocamentos químicos são medidos usando-se Me_4Sn como referência interna, para qual δ=0.[28]

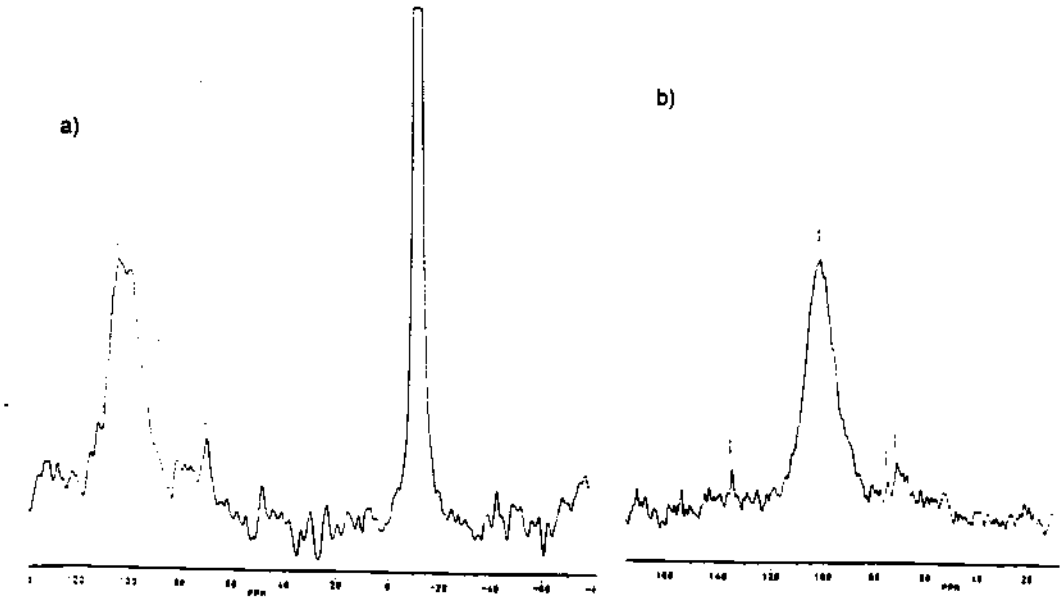


Figura 3.6 a) Espectro de RMN de ^{119}Sn do sistema SiO_2-Al_2O_3/$SnBu_4$ e b) O sistema SiO_2-Al_2O_3/$HSnBu_3$.

O espectro de RMN de ^{119}Sn para o sistema SiO_2-Al_2O_3/$SnBu_4$ (B) apresenta picos em δ=11,9 e 103,9 (figura 3.6). O primeiro é atribuído ao $SnBu_4$ que não reagiu com a superfície, ficando apenas adsorvido fisicamente à mesma, enquanto o segundo pode ser atribuído à espécie ≡Si-O-$SnBu_3$.[29]

Da mesma forma que em B, no espectro de C (SiO_2-Al_2O_3/$HSnBu_3$) observa-se um pico em δ=101,2 atribuído à espécie ≡Si-O-$SnBu_3$.[29] Não se observa sinal atribuível a $HSnBu_3$ fisicamente adsorvido.

3.1.2.4 RMN de ^{13}C no estado sólido

No espectro de RMN de ^{13}C do sistema SiO_2-Al_2O_3/$SnBu_4$ observam-se sinais a δ=27,8 e 29,5, um pico alargado centrado entre δ=15 e 23 e outro entre δ=10 e 13 (figura 3.7). Essas três regiões espectrais correspondem aos C_β- C_γ, C_α e C_δ de grupos butil do estanho ligado quimicamente à superfície, respectivamente.[29]

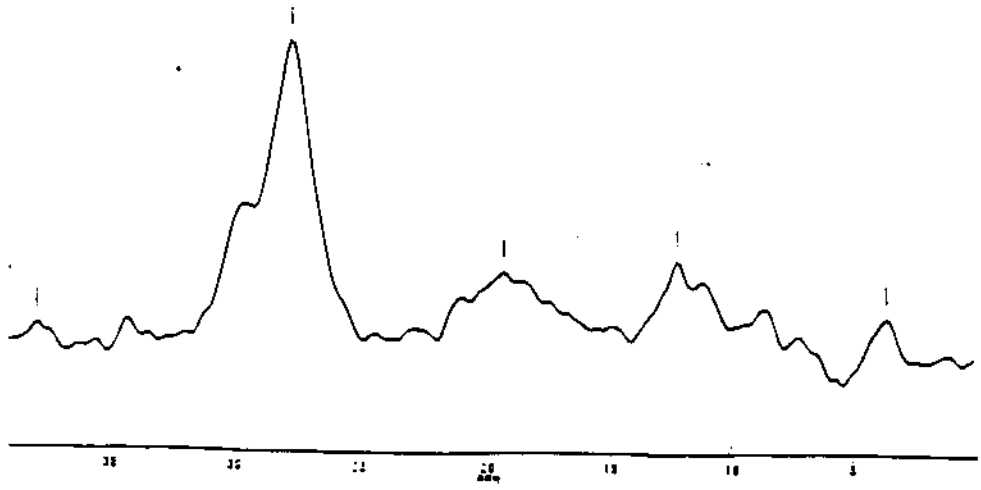


Figura 3.7 Espectro de RMN de ^{13}C do sistema SiO_2-Al_2O_3/$SnBu_4$

3.1.2.5 Testes Catalíticos

Os testes catalíticos preliminares foram realizados utilizando-se o 1-hexeno como substrato e $SnBu_4$ como agente alquilante. A reação de metátese do 1-hexeno (figura 3.8) leva à formação de etileno e 5-deceno.

Figura 3.8 Produtos primários (eteno e 5-deceno *cis trans*) da metátese do 1-hexeno.

Observamos que as reações realizadas de acordo com as condições citadas anteriormente levam a conversões superiores a 80%. Entretanto, a seletividade é muito baixa, devido, principalmente, à isomerização por migração de ligação dupla, seguida ou não de metátese cruzada. A reação de dimerização do 1-hexeno também foi bastante evidente.

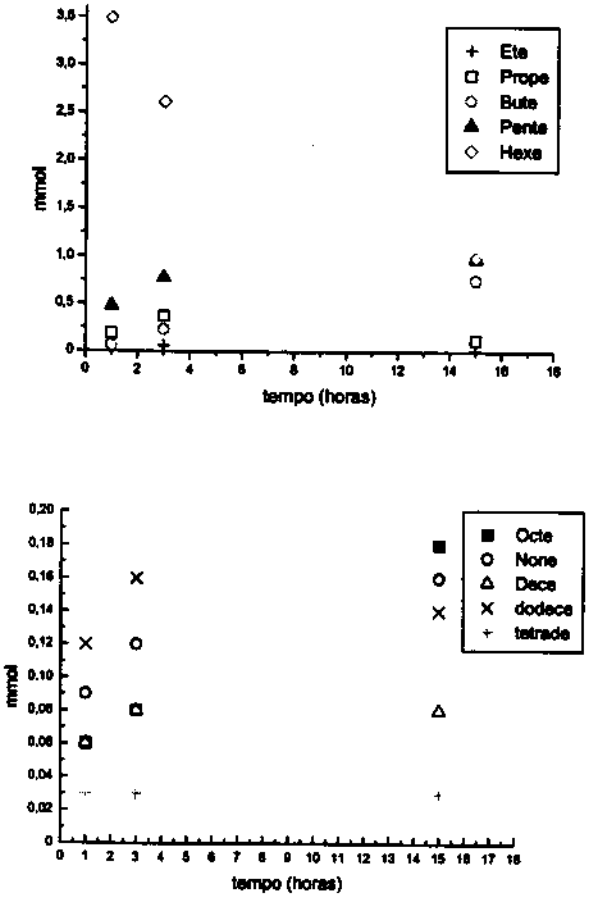


Figura 3.9 Acompanhamento cinético da fase gasosa (A) e fase líquida (B) para o sitema SiO_2-Al_2O_3/$SnBu_4$/1-hexeno

Através de acompanhamentos cinéticos da reação, foi possível observar que, além de etileno e 5-deceno, formam-se, primeiramente, propeno, 1-buteno e 1-penteno. Estes últimos, com o tempo, são isomerizados aos produtos termodinamicamente mais estáveis, *trans*- e *cis*-2-buteno e *trans*- e *cis*-2-penteno, respectivamente. Os produtos com sete ou mais carbonos inicialmente formados são sempre alquenos internos (5-deceno, 4-noneno, 4-octeno), evidenciando uma preferência pela reação de metátese cruzada. A figura 3.9 ilustra o acompanhamento cinético, na fase líquida e gasosa respectivamente, da reação SiO_2-Al_2O_3/SnB_4/1-hexeno.

Estudos realizados com SiO_2-Al_2O_3 pura também revelaram, após uma hora de reação, que 37% do 1-hexeno havia sido convertido. Observou-se, além de uma elevada taxa de isomerização ($1\text{-}C_6/\ C_6$=0,04 equilíbrio termodinâmico), que a reação de dimerização é fortemente favorecida já que a razão total entre produtos que poderiam ser considerados como de metátese e o total de dímeros, i.e. 2 $[C_2\text{-}C_5]/\ [C_{12}]$ é de ~ 0,48. Observou-se, também, uma elevada concentração de tetradecenos (segundo produto majoritário). Já o $SnBu_4$ utilizado isoladamente, em fase líquida, não foi ativo na metátese do 1-hexeno.

A fim de atenuar o problema da isomerização, foram realizados experimentos dopando a sílica-alumina com hidróxido de césio antes da calcinação. Desta forma, esperava-se a diminuição da quantidade de sítios ácidos de Brönsted.[30]

Efetivamente, a extensão com que o 1-hexeno foi isomerizado caiu drasticamente, obtendo-se um cromatograma muito mais limpo, e não se observou a formação dos isômeros de posição do 5-deceno. Entretanto, a conversão foi bastante reduzida, mas a relação molar entre 5-deceno e dodecenos não foi significativamente alterada.

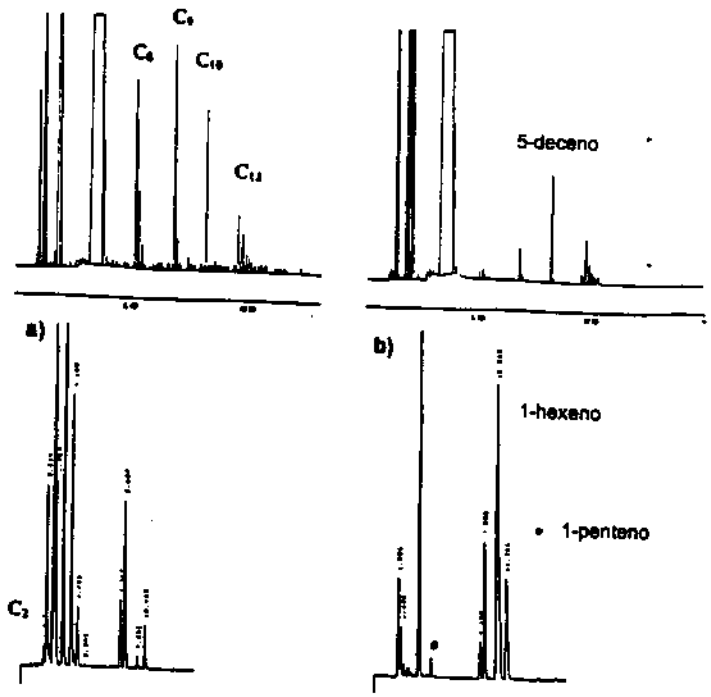


Figura 3.10 Cromatogramas típicos dos produtos da fase líquida (acima) e fase gasosa (abaixo) da reação do 1-hexeno sobre sílica-alumina modificada com $SnBu_4$ e CsOH (1% em peso), em 24 horas.

Vale ressaltar que, com ou sem Cs, e com ou sem Sn, todos os produtos obtidos entre C_2 e C_{10} são lineares enquanto todos os dímeros são ramificados.

A fim de melhor entender a função do composto alquil-estanho, outros derivados foram testados: $SnMe_4$, $SnEt_4$, $SnPh_4$ e $HSnBu_3$. Os resultados obtidos estão resumidos na tabela 3.1.

tabela 3.1 Conversão do 1-hexeno (5,19 mmol) sobre SiO_2-Al_2O_3 pura (SA) e modificada com compostos SnR_4 (R=Me, Et, Bu e Ph), $HSnR_3$ (R=Bu)

sistema	Conversão(%)	2 $[C_{10}]/[C_{12}]$[1]	2 $[C2-C5]/[C_{12}]$[2]
SA	69	0,09 (6h)	0,69
SA/Me_4Sn	61	0,6	4,2
SA/Et_4Sn	67	0,9	6,5
SA/Bu_4Sn	81	0,6 (3h)	8,3 (3h)
SA/Bu_3SnH	58	0,03	1,7
SA/Ph_4Sn	45 (4h)	0,03	0,16
$Cs/SA/Bu_4Sn$	19	0,7	3,5

70 μmol SnR_4/g SA; 5,19 mmol 1-hexeno; 25°C
[1] proporção entre produtos primários de metátese e de dimerização
[2] proporção entre produtos de metátese e de dimerização

Para a sílica-alumina pura, a conversão é semelhante às demais, porém, prevalecem os produtos de dimerização. No caso dos compostos SnR_4 (R=Me, Et, e Bu), as conversões se assemelham e os produtos de metátese aparecem em maior proporção do que os de dimerização. O mesmo não acontece quando se usa $HSnBu_3$, que causa uma diminuição na seletividade para produtos de metátese, o mesmo acontecendo com o $SnPh_4$.

Dados de conversão e seletividade para metátese foram obtidos em função do teor de estanho, de acordo com a tabela 3.2.

Nota-se um aumento na conversão do 1-hexeno e na seletividade para produtos de metátese quando a razão μmolSn/g SiO_2-Al_2O_3 é aumentada de 32 para 70. Entretanto, neste último caso observa-se a presença de $SnBu_4$ na fase líquida.

tabela 3.2 Conversão e seletividade para metátese em função do teor de estanho

	tempo de reação/h	
	2,5	15
70 μmol $SnBu_4$/g SA*		
conversão (%)	47	81
$2\Sigma[C_2\text{-}C_5]/\Sigma[C_{12}]^1$	31	41
$\Sigma[C_{10}]/\Sigma[C_{12}]^2$	3,6	1,8
32 μmol$SnBu_4$/ g SA*		
conversão (%)	33	81
$2\Sigma[C_2\text{-}C_5]/\Sigma[C_{12}]^1$	12	24,6
$\Sigma[C_{10}]/\Sigma[C_{12}]^2$	1,0	1,2

70 μmol SnR_4/g SA; 5,19 mmol 1-hexeno; 25°C
* partiu-se de 5,19 mmol de 1-hexeno
[1] proporção entre produtos de metátese e de dimerização
[2] proporção entre produtos primários de metátese e de dimerização

A fim de melhor entender a natureza dos sítios ativos, suportes com diferentes teores de Al_2O_3 foram estudados. A tabela 3.3 mostra a conversão catalítica, para metátese e para dimerização, dos sistemas estudados.

Os resultados parecem mostrar que existe uma concentração ideal de Al_2O_3 para que ocorra metátese.

tabela 3.3 Conversões catalíticas de metátese e de dimerização para aluminossilicatos com diferentes teores de alumina.

*	conv.catalítica (%)	conv. metátese (%)	conv.dimeriz. (%)
SA/13%Al_2O_3	20	0	20
SA/24,3%Al_2O_3	79	75	4
SA/58,5%Al_2O_3	24	5,3	18,7

70 μmol SnR_4/g SA; 5,19 mmol 1-hexeno; 25°C

* reações realizadas com 70 μmol de $SnBu_4$/g de SiO_2-Al_2O_3

4.1 DISCUSSÃO

Inicialmente, quando estudávamos o sistema VO_x/SiO_2-$Al_2O_3/SnBu_4$, encontrávamos sérios problemas de reprodutibilidade e muitas vezes observávamos apenas a dimerização do substrato.

A dimerização de α-olefinas substituídas no carbono 2 é comum sobre suportes ácidos como a sílica-alumina.[30] Por isso, resolvemos fazer um branco para verificar se o vanádio estaria apresentando algum efeito particular sobre o suporte. Para nossa surpresa, os resultados revelaram a existência de uma competição entre metátese, isomerização e dimerização do substrato. Esses novos resultados eram muito melhores do que aqueles obtidos com o sistema à base de vanádio. Dada a singularidade de tal sistema, e todas as perspectivas abertas em torno de um sistema inédito, resolvemos avaliar as propriedades catalíticas, tentar caracterizar as espécies de superfície e propor um possível mecanismo de iniciação (formação da espécie metal-carbeno inicial) para o sistema SiO_2-$Al_2O_3/SnBu_4$.

Para catalisadores heterogêneos (essencialmente aqueles à base de W, Mo e Re), a natureza dos sítios ativos e o mecanismo de formação da espécie metal-carbeno inicial ainda são matéria sob discussão.[1] Porém, para o sistema SiO_2-$Al_2O_3/SnBu_4$, tais estudos são inexistentes.

Embora a seletividade do sistema SiO_2-$Al_2O_3/SnBu_4$ seja alta para produtos de metátese, a rápida isomerização do 1-hexeno aos seus isômeros internos, 2- e 3-hexeno, leva a uma baixa seletividade para produtos primários de metátese, prevalecendo reações de metátese cruzada.

O estudo cinético permitiu observar que, primeiramente, formam-se 1-buteno e 1-penteno que com o decorrer da reação, são isomerizados via migração de ligação dupla aos seus análogos internos, termodinamicamente mais estáveis, *trans*- e *cis*-2-buteno, *trans*- e *cis*-2-penteno, respectivamente. Os produtos com sete ou mais carbonos inicialmente formados são sempre alquenos internos (5-deceno, 4-noneno, 4-octeno). Estes resultados sugerem que a metátese cruzada é favorecida em relação à *self* metátese de alquenos internos.

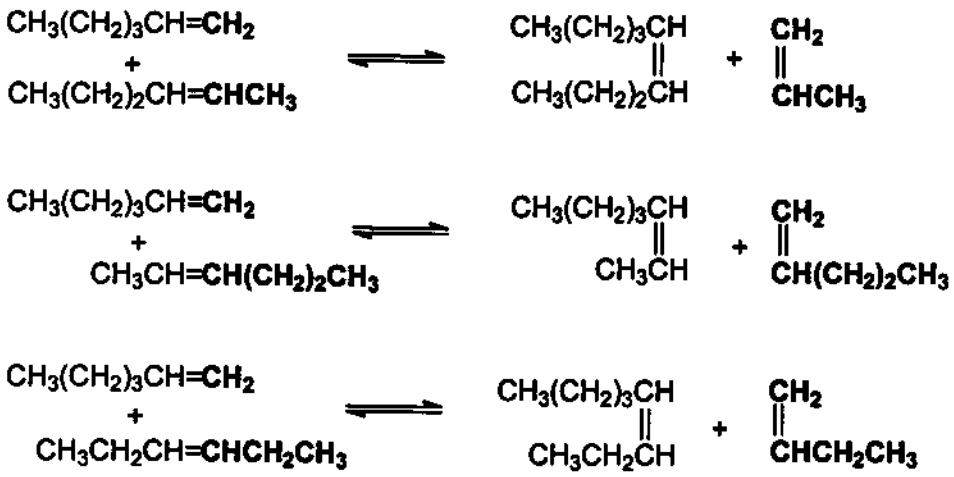


Figura 4.1 Reações de metátese cruzada entre o 1-hexeno e seus isômeros.

A redução da taxa de isomerização do 1-hexeno quando a SiO_2-Al_2O_3 é modificada com o alquilestanho ou dopada com césio sugere que esta reação ocorra predominantemente sobre sítios ácidos de Brönsted, intermediada por carbocátions. A dimerização, que por sua vez, não é alterada, provavelmente não ocorre via carbocátions. Na verdade, reações de dimerização desse tipo, descritas na literatura, envolvem carbonos terciários, como é o caso do isobuteno e outros 2-metil-1-alquenos.[31] A extensão com que ocorre a dimerização, entretanto, parece estar relacionada com o tamanho da cadeia carbônica, uma vez que 1-octeno e 1-deceno não dimerizam nessas condições.[32]

Quando se utilizou CsOH, observou-se uma conversão total baixa, entre 10 e 20%, quando comparada ao sistema modificado com $SnBu_4$ (tabela 3.1). Provavelmente essa variação na conversão total tenha ocorrido devido à falta de homogeneidade na distribuição do césio sobre a superfície, que ficou evidenciada pela variação da taxa de isomerização do 1-hexeno de um experimento para outro (utilizando o mesmo lote de catalisador).

O papel do césio na inibição de reações laterais de oligomerização e isomerização por migração de ligação dupla em reações de metátese está relacionado com a reação entre os átomos de césio e os grupos ácidos de

Brönsted da superfície da sílica-alumina, resultando em espécies do tipo ≡SiO-Cs.[33]

Da mesma forma, a redução na taxa de isomerização pode ser entendida quando da utilização do alquilestanho. Neste caso, a reação de $HSnBu_3$ com os grupos ácidos de Brönsted leva à formação da espécie $SiOSnBu_3$, de acordo com a figura 4.2.[34]

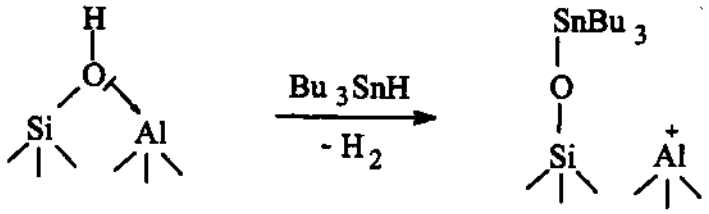


Figura 4.2 Reação do Bu_3SnH com a superfície do suporte.

A análise do espectro de RMN de ^{119}Sn desse sistema (figura 3.5) revelou a existência desta espécie de superfície na região de 103 ppm.

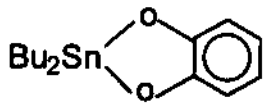
Nenhum sinal referente à espécie >AlO-$SnBu_3$ (região de -200 ppm), resultante da reação do $HSnBu_3$ ou do $SnBu_4$ com grupos -AlOH, foi observado.

Os dados de Mössbauer (tabela 4.1) confirmam a presença da espécie $SiOSnBu_3$ (sítio 1), em que o estanho liga-se à superfície através de uma única ligação Sn-O, mas indicam também a existência de outros dois sítios.

Comparando-se os valores de IS e QS para o sítio 2 das amostras B e com os valores observados para o sistema A ($Al_2O_3/SnBu_4$), vemos que o sítio 2 não pode ser atribuído a espécies do tipo ≡AlO-$SnBu_3$, o que está em concordância com a análise de RMN de ^{119}Sn.

O aumento no valor de deslocamento isomérico quando se passa do sítio 1 para o 2 (de 1,33-1,36 para 1,51-1,53 $mm.s^{-1}$) reflete um aumento no caráter s do átomo de estanho. O mesmo fato é observado quando um substituinte butil em Bu_3SnOPh é substituído por outra ligação O-Ar (tabela 4.1).

Tabela 4.1 Dados de Mössbauer de ^{119}Sn dos sistemas $Al_2O_3/SnBu_4$ (A), SiO_2-$Al_2O_3/SnBu_4$ (B), SiO_2-$Al_2O_3/HSnBu_3$ (C) e de compostos análogos.

Composto/Sistema		IS mm.s^{-1a}	QS mm.s^{-1b}	referência
$Al_2O_3/SnBu_4$ (A)	sítio 1	1,39	3,01	este trabalho
		1,36	0	este trabalho
SiO_2-$Al_2O_3/SnBu_4$ (B)	sítio 1	1,36	2,88 (70%)	este trabalho
	sítio 2	1,51	3,74 (26%)	este trabalho
	sítio 3	0,07	0 (4%)	este trabalho
SiO_2-$Al_2O_3/HSnBu_3$ (C)	sítio 1	1,33	2,51 (49%)	este trabalho
	sítio 2	1,53	3,51 (47%)	este trabalho
	sítio 3	-0,26	0 (4%)	este trabalho
Bu_3SnOPh		1,42	2,85	34
		1,52	3,62	34
$SnBu_4$		1,35	0	35
Me_3SnOH		1,19	2,91	36
Et_3SnOH		1,35	3,00	37
$\equiv SiO\text{-}SnBu_3$		1,31	2,70	33
$\equiv(SiO)_2SnBu_2$		1,23	2,77	33

[a] Incerteza ± 0,02 mm.s^{-1}. [b] Incerteza ± 0,04 mm.s^{-1} e ± 5% nas concentrações
valores entre parênteses: porcentagem relativa de cada sítio presente na amostra

O aumento no valor do desdobramento quadrupolar reflete uma diminuição na simetria do sistema. Assim, é razoável pensar que o sítio 2 esteja relacionado a uma espécie de Sn ligada à superfície por duas ligações Sn-O.

De acordo com os valores de IS e QS da tabela 4.1 para o composto $(\equiv SiO)(\equiv SiO)SnBu_2$, fica descartada a possibilidade de que o sítio 2 corresponda a espécies desse tipo. Uma possibilidade seria uma espécie do tipo $(\equiv AlO)(\equiv SiO)SnBu_2$. A existência dessa espécie poderia explicar as duas ressonâncias em δ=29,5 e 27,8 observadas nos espectros de ^{13}C do sistema

SiO_2-Al_2O_3/$SnBu_4$. Normalmente não se consegue distinguir os sinais atribuíveis a C_β e C_γ; neste caso, a presença desses dois sinais poderia ser atribuída à existência de duas espécies de superfície contendo grupos butil ligados ao estanho: ≡SiOSnBu_3 e (≡AlO)(≡SiO)SnBu_2.

Nos espectros de RMN de ^{119}Sn, espécies de superfície onde o estanho liga-se à superfície via duas ligações Sn-O não podem ser identificadas por possuírem tempos de relaxação muito elevados.[29,39]

O sítio 3, por sua vez, apresenta valores de IS e QS que indicam a existência de uma espécie iônica de estanho IV sobre a superfície.[40] Porém, devido à baixa porcentagem relativa deste tipo de sítio, que compromete o ajuste dos parâmetros IS e QS, qualquer proposta sobre a espécie de coordenação do estanho seria mera especulação.

De acordo com os estudos de desprendimento de gás para o sistema SiO_2-Al_2O_3/$SnBu_4$, a razão molar butano/Sn é de 0,30 (partindo-se de 70μmol/g SiO_2-Al_2O_3). Isto significa que um máximo de 30% de alquilestanho reagiram com a superfície[a]. A esta razão molar está relacionada uma taxa de recobrimento de 0,03 Sn/nm^2, similar ao relatado na literatura para um sistema análogo mas onde o teor de Al_2O_3 é de 12,5%.[41]

Esse resultado é coerente com a observação de SnR_4 (R=Me, Et e Bu) na fase líquida durante os testes catalíticos. Restam, então, duas questões a serem respondidas. Primeiramente, como o aumento na concentração de $SnBu_4$ pode aumentar a atividade catalítica do sistema se ele permanece, essencialmente, em solução? Em segundo lugar, qual seria o sítio ativo, um átomo de estanho ou um átomo de alumínio (ou silício)?

---

[a] A não observação de um sinal relativo ao $SnBu_4$ no espectro de Mössbauer para o sistema B deve estar relacionada com o modo de preparação das amostras, que poderia acarretar uma não homogeneidade entre as amostras enviadas para RMN e para Mössbauer. Assim, as proporções relativas apresentadas na tabela 4.1 correspondem àquela amostra especificamente, e não ao sistema real.

4.1.1 Estanho como sítio ativo?

O estudo de outros derivados à base de estanho ($SnMe_4$, $SnEt_4$ e $SnPh_4$) foi realizado porque estes poderiam ou não dar origem a carbenos por α-H-abstração e cuja reatividade em relação à sílica, alumina e/ou sílica-alumina já é relativamente bem conhecida.[23,24,34] Ligeiras modificações nas taxas de conversão, na seletividade para metátese e na quantidade de gás liberado durante a reação de superfície são observadas quando se varia R em SnR_4 (tabela 3.2). Entretanto, os resultados obtidos com o $HSnBu_3$ são muito diferentes.

Partindo-se de $HSnBu_3$, a dimerização é altamente favorecida ($\Sigma C_{10}/\Sigma C_{12}$=1/36), e não se observa o composto de estanho em solução. Por outro lado, utilizando sílica, não se observa atividade catalítica em nossas condições experimentais. Esses resultados praticamente descartam a possibilidade de que $SiOSnBu_3$ seja a espécie de superfície responsável (ou precursora da espécie responsável) pela atividade catalítica em metátese de olefinas.

No caso do emprego do $SnPh_4$, as conversões foram análogas às obtidas com o $SnBu_4$, mas apenas traços de 5-deceno (produto primário de metátese) foram detectados. É bom lembrar que neste caso, o CH_2Cl_2 foi utilizado em q.s.p. para dissolver $SnPh_4$ que é insolúvel em solventes tradicionalmente utilizados em reações de metátese, como o n-hexano e n-heptano.

Espécies do tipo hidreto de estanho e estanenos ($R_2Sn=CR'_2$) são conhecidas.[42] Neste último caso, a reação de metátese ocorreria tradicionalmente pelo mecanismo *via* coordenação da olefina e formação do metalaciclobutano. Entretanto, para formar tais espécies $R_2Sn=CR'_2$, é necessário que os grupos R e R' sejam volumosos a fim de impedir a associação entre eles. E não há relato de formação de tais espécies por simples eliminação α de H.

Assim, embora a atividade catalítica esteja relacionada com a presença e/ou natureza da espécie de estanho, não é evidente que o sítio catalítico seja um átomo de estanho.

4.1.3 Alumínio como sítio ativo?

A atividade do composto $EtAlCl_2$ na polimerização metatética por abertura de anel (ROMP) do norborneno foi descrito na literatura.[43] Um mecanismo que explica a ocorrência de polimerização metatética e oligomerização no mesmo sítio foi proposto (figura 4.3).[44]

Na passagem A para B ocorreria a transferência de hidreto do carbono para o alumínio. De B para C, haveria formação do metalaciclobutano, em conseqüência do ataque por parte do íon carbônio ao carbono inicialmente mais nucleofílico da olefina adicionada. Em C haveria a relocalização da carga positiva sobre o carbono e, finalmente, na passagem D haveria clivagem do metalaciclobutano. Seguir-se-ia uma β-eliminação e o retorno à espécie metal-hidreto. Através de espécies como esta poderia ocorrer dimerização do 1-hexeno e, através dos metalaciclobutanos, poderia ocorrer metátese.

Também é possível que haja uma relação entre a atividade catalítica e a acidez da sílica-alumina: entre as amostras testadas, aquela com o teor de 24,3% de Al_2O_3 é a que apresenta o maior valor para a relação sítios ácidos de Brönsted/sítios ácidos de Lewis.[45]

Por outro lado, foi recentemente relatado que complexos catiônicos de alquil-alumínio são ativos na polimerização do etileno sob condições brandas.[46] Nós observamos dimerização do 1-hexeno mas não de alquenos maiores. É sabido que a atividade catalítica do catalisador catiônico de oligomerização de olefinas decresce com o aumento da cadeia carbônica do alqueno.[47]

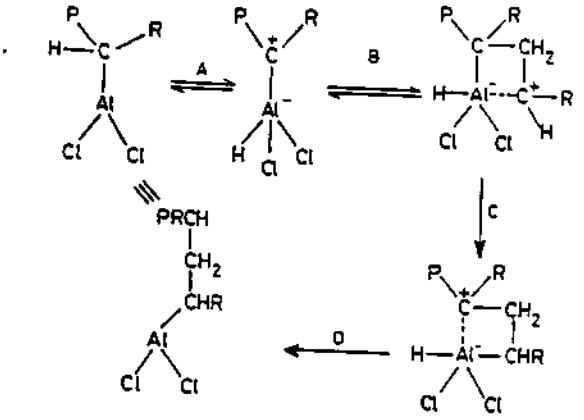


Figura 4.3 Possível mecanismo de reação em que o alumínio é o sítio ativo.[44]

Admitindo que existam, na superfície do suporte, átomos de alumínio desidroxilados, sítios ácidos de Al^{3+} ou ácido-básicos de Al^{3+}-O^{2-} (cujas concentrações são função do grau de desidroxilação da sílica-alumina) poderiam dar origem a um sítio ativo, de acordo com a figura 4.4.[18]

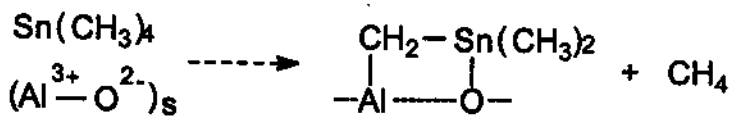


Figura 4.4 Sítio ativo no Al^{3+}

Sítios deste tipo estariam disponíveis após a reação entre a sílica-alumina e SnR_4 (vide figura 4.2).

5.1 Conclusões

Primeiramente, concluímos que aluminossilicatos (SiO_2-Al_2O_3, 24,3% em alumina) modificados com o composto alquilestanho ($SnBu_4$) são ativos na metátese de olefinas. A atividade catalítica pode estar relacionada com a acidez de Brönsted do aluminossilicato.

Reacões de isomerização por migração de ligação dupla, dimerização do substrato e metátese cruzada entre os isômeros do substrato também foram detectadas, conferindo uma baixa seletividade para o sistema.

Empregando-se a sílica-alumina pura, as reações de isomerização e dimerização do 1-hexeno foram fortemente favorecidas em comparação ao sistema contendo estanho, apesar de apenas uma fração do Sn (0,30 para $SnBu_4$) estar quimicamente ligada à superfície.

Dopando-se a sílica-alumina com hidróxido de césio, a isomerização foi drasticamente diminuída, mostrando que este tipo de reação ocorre em sítios ácidos de Brönsted.

O estanho também está relacionado com a atividade catalítica, mas as espécies detectadas por RMN e/ou Mössbauer não parecem ser diretamente responsáveis por essa atividade. A natureza dos compostos de estanho, entretanto, é importante.

BIBLIOGRAFIA

1. K. J. Ivin, J. C. Mol em *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, Netherlands, **1997.**
2. R. L. Banks, *CHEMTECH*, **1996**, *16*, 112.
3. H. S. Eleutério, *J. Mol. Catal.*,**1991**, *65*, 55.
4. J. -L. Hérrisson, Y. Chauvin, *Makromol. Catal.*, **1970**, 141, 161.
5. W. B. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, *92*, 532.
6. K. J. Ivin, *Olefin Metathesis*, **1983**, Academic Press, London.
7. V. Dragutan, M. Dimonie, S. Cola, *Am. Chem. Soc, Polymer Prepr.*, **1994**, *18*, 144.
8. L. F. Heckelsberg, R. L. Banks. G. C. Bailey, *Ind. Eng. Chem.*, **1968**, *7*, 29.
9. D. T. Laverty, J. J. Rooney, A. Stewart, *J. Catal.*, **1976**, *45*, 110.
10. R. L. Banks, Us. Pat. 4,454,368, *Chem. Abstr.*, **1984**, *101*, 90389.
11. P. Chaumont, C. S. John, *J. Mol. Catal.*, **1988**, *46*, 317.
12. D. T. Laverty, J. J. Rooney, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1983**, 1, *79*, 869.
13. W. F. Gresham, N. G. Merckling, *Chem. Abstr.*, **1959**, *53*, 7668, 23098.
14. P. R. Hein, *J. Polymer Sci., Polymer Chem.*, **1973**, *11*, 163.
15. R. L. Banks, G. C. Bailey, *Ind. Eng. Chem.*, **1964**, *3*, 170.
16. N. Calderon, *Chem. Eng. News*, **1967**, *45*, 51.
17. K. J. Ivin, S. Lillie, J. J. Rooney, *Makromol. Chem.*, **1978**, *179*, 2787.
18. H. -G. Ahn, K. Yamamoto, R. Nakamura, H. Niiyama, *Chem. Lett.*, **1992**, 503.
19. E. W. Bittner, B. C. Bockrath, J. M. Solar, *J. Catal.*, **1994**, *149*, 206.
20. H. Yoshida, T. Tanaka, S. Matsuo, T. Funabiki, T. Yoshida, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*, **1995**, 761.
21. T. Yoshida, Y. Abe, T. Matsuda, T. Higashimura, *J. Polymer Sci.*, **1996**, *34*, 2229.
22. M. J. D. Low, A. G. Severdia, J. Chan, *J. Catal.*, **1981**, *69*, 384.
23. B. A. Morrow, A. H. Hardin, *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 3135.

24. C. Nédez, A. Theolier, F. Lefebvre, A. Choplin, J. M. Basset, J. F. Joly, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 722.

25. C. Nédez, F. Lefebvre, A. Choplin, G. P. Niccolai, J. M. Basset, E. Benazzi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 8638.

26. S. Sato, T. Sodesawa, F. Nozaki, *J. Mol. Catal.*, **1991**, *66*, 343.

27. I. M. Baibich, J. H. Z. dos Santos, F. C. Stedile, V. E. Santa Rosa, I. J. R. Baumvol, *Polyhedron*, **1997**, *16*, 1937.

28. C. A. L. Filgueiras, *Química Nova*, **1998**, *21*, 176.

29 C. Nédez, F. Lefebvre, A. Choplin, J. M. Basset, E. Benazzi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 3039.

30. T. Kawai, M Furuki, T. Ishikawa, *J. Mol. Catal.*, **1994**, *90*, 1.

31. I. Bucsi, G. A. Olah, *J. Catal.*, **1992**, *137*, 12.

32. M. J. D. M. Jannini, R. Buffon, A. M. de Wit, J. C. Mol, *J. Mol. Catal.*, no prelo.

33. T. Kawai, Y. Yamazaki, T. Taoka, K. Kobayashi, *J. Catal.*, **1984**, *89*, 452.

34. C. Nédez, A. Choplin, F. Lefebvre, J. M. Basset, *Inorg. Chem.*, **1994**, *33*, 1575.

35. P. J. Smith, R. F. M. White, L. Smith, *J. Organomet. Chem.*, **1972**, *40*, 341.

36. A. G. Davies, P. J. Smith em *Comprehensive Organometallic Chemistry*, G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel Eds., Pergamon Oxford, **1982**, *2*, 523.

37. M. Cordey-Haues, R. D. Peacock, M. Vucelié, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1967**, *29*, 1177.

38. P. J. Smith, *Organomet. Chem. Rev. A*, **1970**, *5*, 337.

39. R. Buffon, U. Schuchardt e A. Abras *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1995**, *91*, 3511.

40.P. A. Flinn, *Tin Isomer Shifts* in Mössbauer Isomer Shifts, editores G. K. Shenoy e F. E. Wagner, pp 593, North-Holland, **1978**.

41. D. Ballivet-Tkatchenko, J. H. S. dos Santos, M. Malisova, *Langmuir*, **1993**, *9*, 3513.

42. G. Anselme, H. Ranaivonjatovo, J. Escudié, C. Couret, J. Satgé, *Organometallics 11*, **1992**, 2748.

43. K. J. Ivin, J. J. Rooney. C. D. Stewart, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, **1978**, 603.

44. K. J. Ivin, J. J. Rooney, C. D. Stewart, M. L. H. Green, R. Mahtab, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1978**, 604.

45. S. Rejagopal, J. A. Marzari, R. Miranda, *J. Catal.*, **1995**, *151*, 192.

46. M. P. Coles, R. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, *119*, 8125.

47. Y. Chauvin, H. Olivier, in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, B. Cornils e A. Herrmann Eds., VCH, Weinheim, **1996**, p. 258.