

1. Introdução

Na intenção de se produzir materiais com alto valor agregado para a indústria petroquímica temos com grande exatidão as reações de oligomerização para produção de α -olefinas lineares que posteriormente são utilizadas para síntese de polietileno de baixa densidade (C_4-C_6), lubrificantes sintéticos (C_{10}), produção de plásticos (C_7-C_{10}), entre outros.

Considerando a importância deste tópico, este trabalho visa a síntese e caracterização de complexos de Ni^{II} contendo ligantes tridentados com potencial uso para oligomerização seletiva de α -olefinas lineares.

2. Experimental

2.1 Síntese dos Ligantes

De modo geral os ligantes (L1 - L2) foram sintetizados a partir de reações de condensação entre a amina 3-amino-5-metilpirazol (A) e aldeídos de interesse. Ambas as reações foram conduzidas em etanol à 70 °C sob agitação constante durante 96h.

2.1.1 Ligante L1

Condensação entre A e o aldeído 3,5-di-*tert*-butila-hidróxi benzaldeído formando L1.

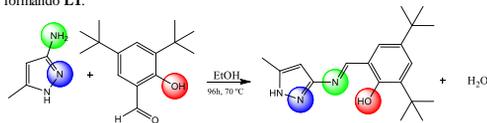


Figura 1. Síntese ligante L1.

2.1.2 Ligante L2

Condensação entre A e o aldeído pirrol-2-carboxaldeído formando L2.

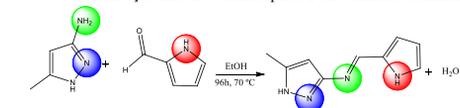


Figura 2. Síntese ligante L2.

2.2 Síntese dos Catalisadores de Níquel

Desprotonou-se o ligante L1 com NaH em THF. Após 2h a solução contendo o sal do ligante foi adicionada ao aduto (DME)NiBr₂ e agitada por mais 24h. O solvente foi removido e o sólido lavado com Et₂O (3 x 10mL) obtendo-se o complexo NiI. De forma análoga obteve-se o complexo Ni2.

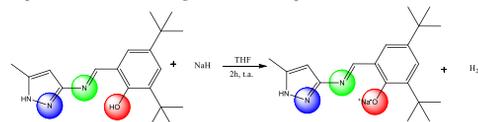


Figura 3. Desprotonação do ligante L1.

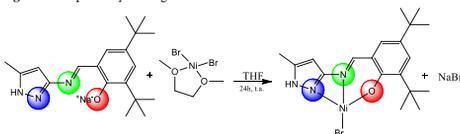


Figura 4. Síntese do complexo Ni1.

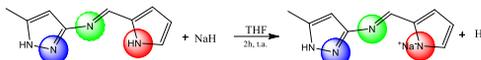


Figura 5. Desprotonação do ligante L2.

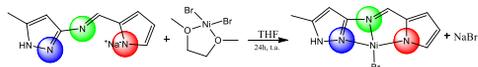


Figura 6. Síntese do complexo Ni2.

Os ligantes foram caracterizados por RMN ¹H e ¹³C, infravermelho, análise elemental de CHN e CG/MS. Na ressonância de ¹H, os principais picos notados são, o aparecimento de um pico em 8,7 ppm (L1) e 8,9 ppm (L2) os quais são característicos da ligação imina (HC=N-R). No espectro de ¹³C o desaparecimento do pico em 180 ppm referente ao carbono do aldeído e o pico em 148 ppm (C=N). Na análise elemental os CHN obtidos foram: C = 72,34%, H = 8,95%, N = 13,39% (L1) e C = 60,22%, H = 5,92%, N = 31,59% (L2); e os esperados: C = 72,81%, H = 8,68%, N = 3,41% (L1) e C = 62,05%, H = 5,79%, N = 32,16 (L2), juntamente com o cromatograma e os picos de massa molecular, comprovam a formação dos produtos.

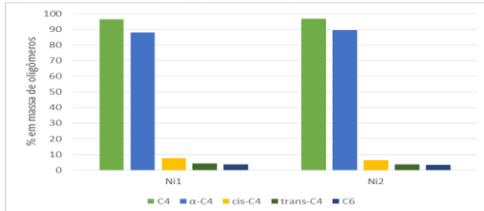
Os complexos foram caracterizados por IV e atribuí-se a forma tridentada a partir dos deslocamentos das bandas das ligações C=N (imina e pirazol) dos dois complexos. Análises de espectrometria de massa com ionização por eletrospray e análise elemental ainda serão feitas, tendo em vista que as análises elementares dos complexos são dificultadas pela instabilidade dos compostos de coordenação.

4. Resultados

Os catalisadores de Ni^{II} (Ni1 – Ni2) se mostraram ativos quando aplicados na oligomerização de etileno apresentando os seguintes resultados:

Entr.	Cat.	Olig.	FR ^b	Oligômeros (% massa) ^c						
				C ₄	α -C ₄	cis-C ₄	trans-C ₄	C ₆	α -C ₆	
1	Ni1	1,33	14,4	96,4	87,9	7,5	4,2	1,8	3,6	36,2
2	Ni2	0,92	9,9	96,6	89,6	6,4	3,6	1,8	3,4	41,9

a)Condições: Reações: tolueno = 40 mL, [Ni] = 10,0 x 10⁻⁵ mol, (Pirroleno) = 20 bar, tempo de oligomerização = 20 min, [Al(Ni)] = 250, MAO/Alco/NOBEL. Os resultados mostrados são representativos de duplicatas. (b)Mol de etileno convertido (mol de Ni)-1 foi determinado quantitativamente por CG. c) C₄: quantidade de α -olefinas com n átomos de carbono em oligômeros; α -C₄: quantidade de alceno terminal na fração; C_n: quantidade determinada por CG.



5. Conclusões

Foram sintetizados e caracterizados dois novos catalisadores de Ni^{II} contendo ligantes tridentados. Após ativação com MAO, estes apresentaram uma atividade moderada e uma alta seletividade para produção de butenos, seletividades à olefinas α também é alta (>87%).

Como o estudo está em curso, novos resultados serão obtidos através da otimização das condições reacionais e síntese de novos complexos.

Agradecimentos

Agradeço a CAPES, CNPq e a Petrobrás S/A pelo apoio financeiro. Também ao professor Osvaldo L. Casagrande Jr. e ao doutorando Jorge Milani juntamente com os demais colegas do grupo pela oportunidade de aprendizado.

Referências bibliográficas

- CASAGRANDE JUNIOR, O. L.; CARPENTIER, Jean François.; KUNH, Maria Cristina Araújo.; BOFF, Anderson.; HORNER, Manfred.; ABLETT, Norbert. Ni(II) Complexes Based on Tridentate Pyrazole Ligands for Highly Efficient Dimerization of Ethylene in Hetero-Organometallic. *ChemCatChem*, v. 2, p. 213-218, 2006.
- Li, F.; Bortolotto, R.; F. Santos, O. L.; Casagrande, N. R.; Brousse, V. G.; Young, Jr., Organometallics 2003 18:26. 16. Li, Xiao M.; Zhang, R.; Guo, X.; Cao, W.-H.; Sun, A.; J. of Chemistry 2000 479. 6) S. Mukherjee; R. A. Patel; A. Bhadori; Organometallics 2009 30(74). 6) M. P. Conley; C. T. Burns; R. F. Jordan; Organometallics 2007 26(78).