

Barbara Tuttas, Osvaldo L. Casagrande Jr.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, IQ, Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, Brasil, 91540-160

E-mail : tuttast93@gmail.com

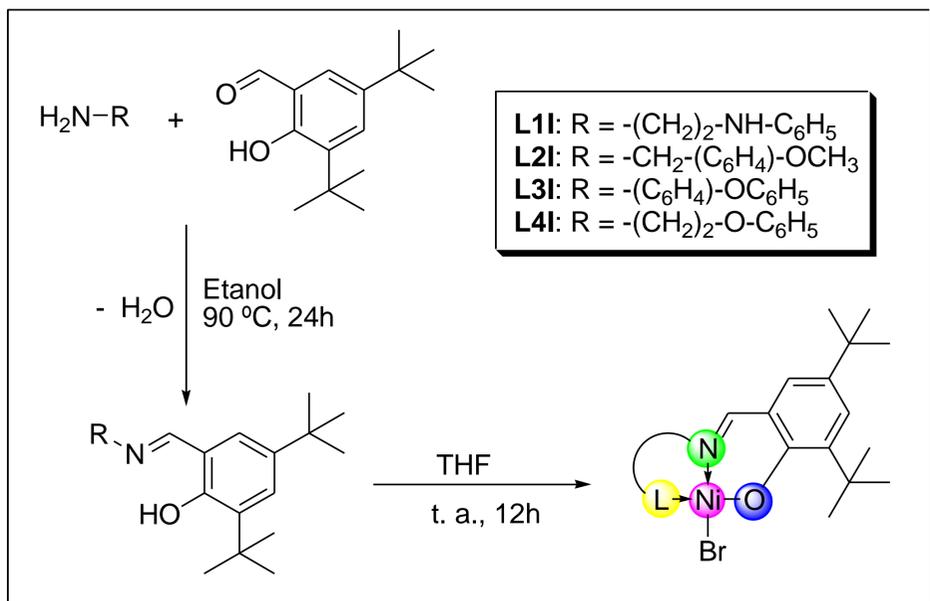
Introdução

Uma das maiores descobertas referente à química de organometálicos resulta dos estudos feitos por Ziegler e colaboradores, no qual a reação de propagação de cadeia envolvendo etileno, catalisada por AlR_3 e sais de níquel, podem resultar na formação de α -olefinas, mais especificamente o buteno-1. Em geral, catalisadores de Ni (II) tende a favorecer a terminação da cadeia sobre a propagação, daí seu uso em vários processos para a dimerização de α -olefinas. Entretanto, as propriedades catalíticas de complexos de Ni (II) podem ser modificadas e ajustadas pelo uso de ligantes com propriedades diferenciadas.

Esse trabalho compreende complexos de níquel (II) contendo ligantes tridentados imina-fenolato aplicados à dimerização de etileno, tem como objetivos: (i) sintetizar e caracterizar uma nova classe de catalisadores de Ni^{II} contendo ligantes nitrogenados tridentados imina-fenolato; (ii) avaliar a performance desses catalisadores em termos de atividade e seletividade para α -olefinas.

Parte Experimental

Síntese dos pré-ligantes e Precursores Catalíticos de Ni(II):



Esquema 1: Síntese dos pré-ligantes e dos precursores catalíticos.

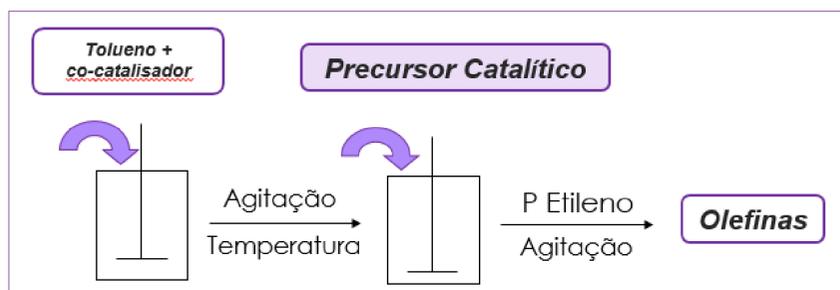


Figura 1: Reações de oligomerização do etileno.

Resultados e Discussão

Caracterização dos Pré-ligantes e Precursores Catalíticos:

Os pré-ligantes sintetizados foram caracterizados por análise elemental (CHN), espectroscopia na região do infravermelho, RMN de ¹H e ¹³C e difração de raios-X de monocristais (L2I).

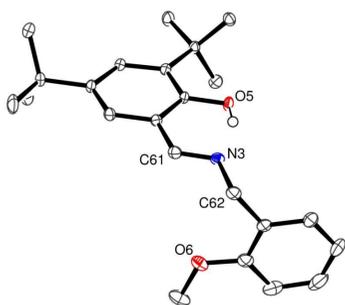


Figura 2: Estrutura cristalina e molecular no estado sólido do pré-ligante L2I.

Os precursores catalíticos de Ni(II) estão sendo caracterizados por CHN (Ni3) e espectroscopia na região do infravermelho (Ni1 – Ni4).

Reações de Oligomerização

Tabela 1: Reações de oligomerização do etileno.^a

Entr.	Cat	Olig. (mg)	FR ^b (10 ³ ·h ⁻¹)	Seletividade (%) ^c				
				C ₄	α -C ₄	cis-C ₄	trans-C ₄	α -C ₆
1	Ni1	1,7	18,0	100,0	85,7	8,7	5,6	-
2	Ni2	1,3	13,6	100,0	90,2	6,4	3,5	-
3	Ni3	2,2	24,3	97,7	83,4	10,4	5,9	61,4
4	Ni4	1,6	22,2	98,5	85,1	9,2	5,6	100,0

^a Condições reacionais: tolueno = 50 mL, [Ni+2] = 10,0 ± 0,5 µmol, P(etileno) = 20 bar, MAO como cocatalisador, [Al/Ni] = 300, t = 20 min. ^b Frequência de Rotação: mol de etileno convertido por mol de Ni por hora, determinado quantitativamente por Cromatografia Gasosa. ^c Cn, quantidade de olefinas com n átomos de carbono em oligômeros; α -Cn, quantidade de alceno terminal na fração; Cn, quantidade determinada por CG.

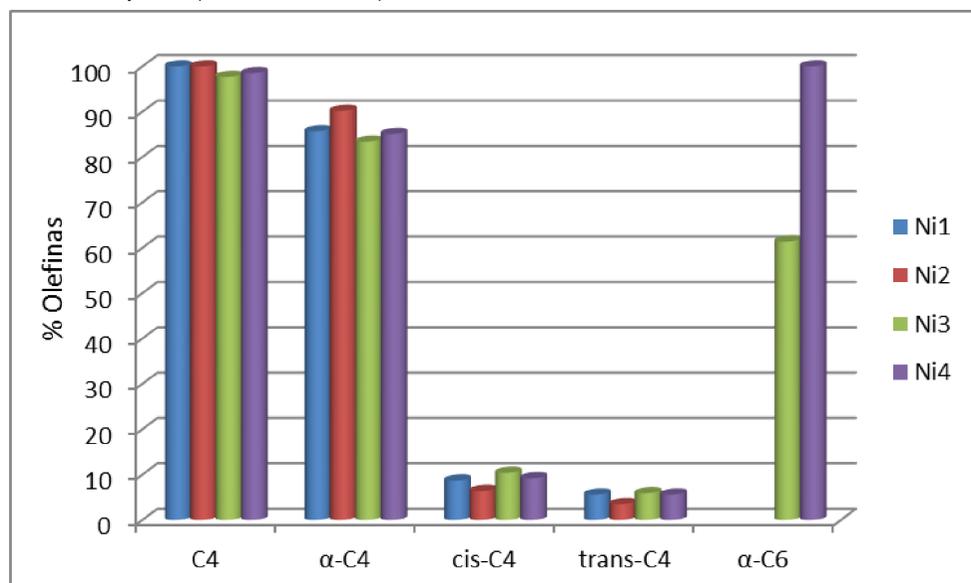


Figura 3: Distribuição de oligômeros usando os complexos Ni1 – Ni4.

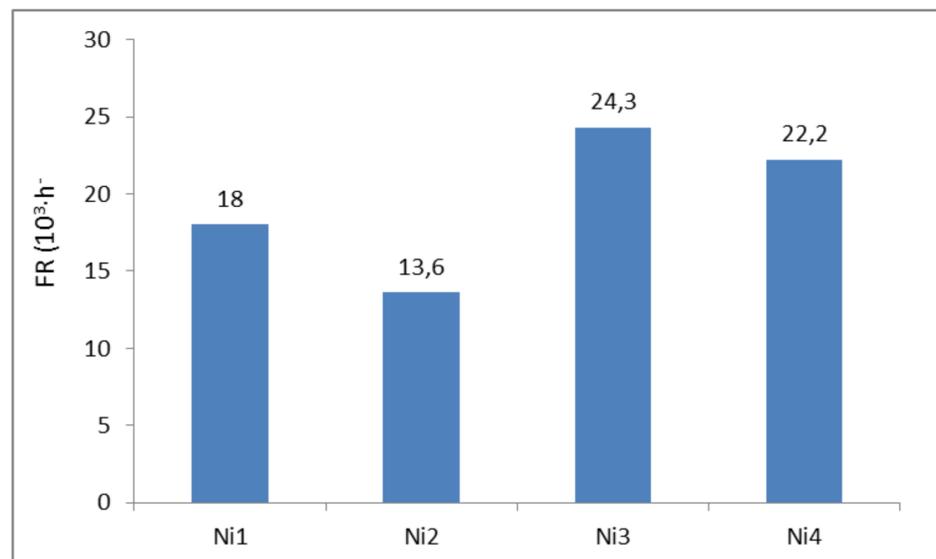


Figura 4: Frequências de reação utilizando os catalisadores Ni1 – Ni4.

Conclusão

Foram sintetizados e caracterizados quatro novos precursores catalíticos e rendimentos variando entre 12% e 65%. Quando associados com MAO, estes precursores catalíticos se mostraram ativos na oligomerização do etileno, apresentando seletividades superiores a 80% para a porção α na fração C₄.

Referências

- [1] Speiser, F.; Braunstein, P.; Saussine, L.; Acc. Chem. Res. 2005, 28,784. [2] (a) Dennett, J. N. L.; Gillon, A. L.; Heslop, K.; Hyett, D. J.; Fleming, J. S.; Lloyd-Jones, C. E.; Orpen, A. G.; Pringle, P. G.; Wass, D. F.; Organometallics 2004, 23, 6077.(b) Speiser, F.; Braunstein, P.; Saussine, L.; Organometallics 2004, 23, 2633.(c) Speiser, F.; Braunstein, P.; Saussine, L.; Welter, R.; Inorg. Chem. 2004, 43, 1649.(d) Tang, X.; Zhang, D.; Jie, S.; Sun, W. H.; Chen, J. J.; Organomet. Chem. 2005, 690, 3918. [3] (a) Sun, W.-H.; Jie, S.; Zhang, S.; Zhang, W.; Song, Y.; Ma, H.; Chen, J.; Wedeking, K.; Fröhlich, R.; Organometallics 2006, 25, 666. (b) Liang, L.-C.; Chien, P.-S.; Lin, J.-M.; Huang, M.-H.; Huang, Y.-L.; Liao, J.-H.; Organometallics, 2006, 25, 1399. [4] Cameron, P. A.; Gibson, V. C.; Redshaw, C.; Segal, J. A.; White, A. J. P.; Willims, D. J. J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2002, 415–422.[5] Wang, C.; Ma, Z.; Sun, X.L.; Gao, Y.; Gou, Y.H.; Tang, Y.; Shi, L.P. Organometallics, 2006, 25, 3259-3266.

Agradecimentos