

Complexos heterogeneizados de Ni com ligante β -diimina utilizando a zeólita deslaminada ITQ-2 como suporte: Aplicação em reações catalíticas de oligomerização de Olefinas

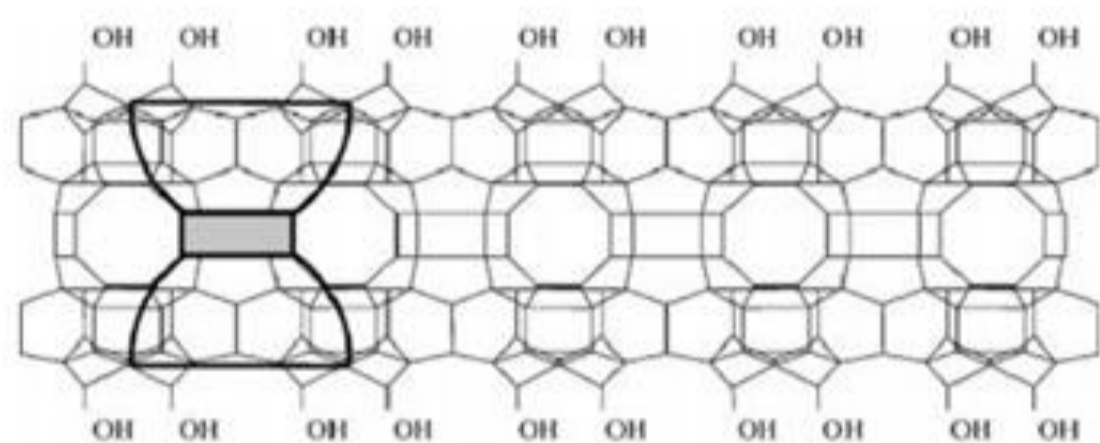
Bruna Pes Nicola, Prof. Dr. Katia Bernardo Gusmão

Instituto de Química, Departamento de Química Inorgânica, Laboratório de Reatividade e Catálise, Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Introdução

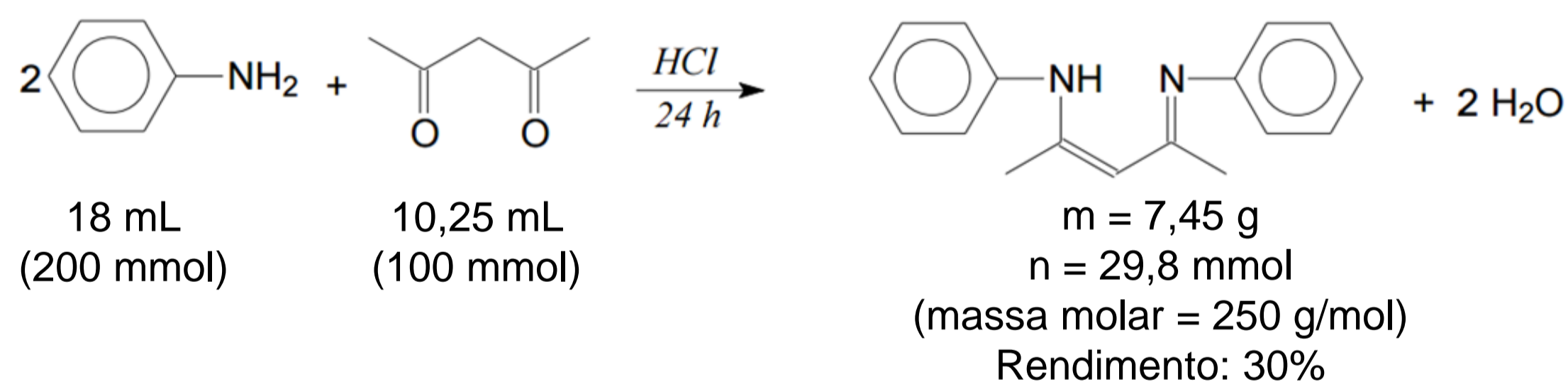
O desenvolvimento de materiais e métodos para reações catalíticas de oligomerização de olefinas para obterem-se alfa-olefinas leves, tanto de cadeias curtas como de cadeias longas, é tema de extrema importância a ser estudado na química. No atual momento de visão ambiental do mundo, desenvolver sistemas que são mais eficientes e menos agressivos ao meio ambiente e economicamente mais viáveis é muito importante. Neste contexto, o ancoramento de complexos homogêneos em suportes como alumina e sílica é uma proposta muito promissora para diminuir o uso de solventes orgânicos, aumentar a eficiência catalítica e facilitar a separação do catalisador do meio reacional diminuindo os custos e gerando menos impactos ambientais.

A proposta do trabalho é de imobilizar um complexo β -diimina na zeólita deslaminada ITQ-2 visando a obtenção de novos materiais para emprego em reações catalíticas e a possibilidade de reutilização do catalisador.



Metodologia

Síntese do ligante

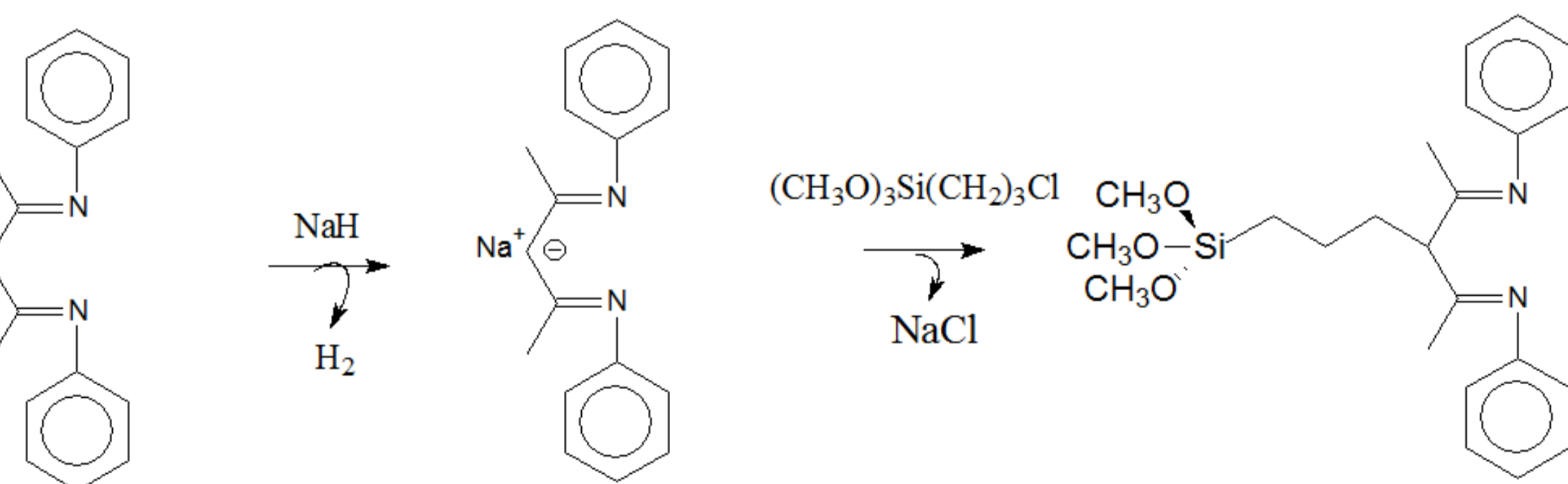


Síntese do aduto Ni(CH₃CN)₂Br₂

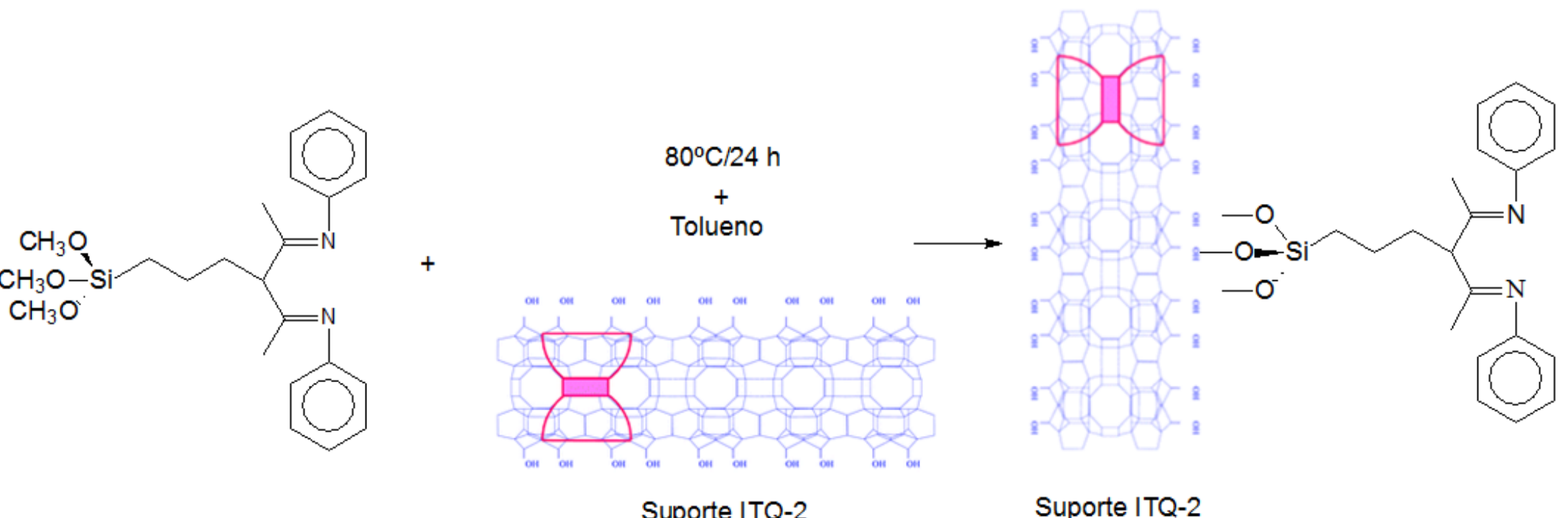
Em um balão Schlenk, foram adicionados NiBr₂ (previamente seco sob vácuo) e acetonitrila anidra. A mistura reacional permaneceu sob agitação e em refluxo a 80 °C até a formação de uma solução azul petróleo. A mistura foi concentrada e obteve-se um sólido amarelo claro que foi filtrado, lavado com acetonitrila e seco sob fluxo de argônio. O rendimento foi de 87,9%.

Heterogeneização do Ligante

Obtenção do Silano:

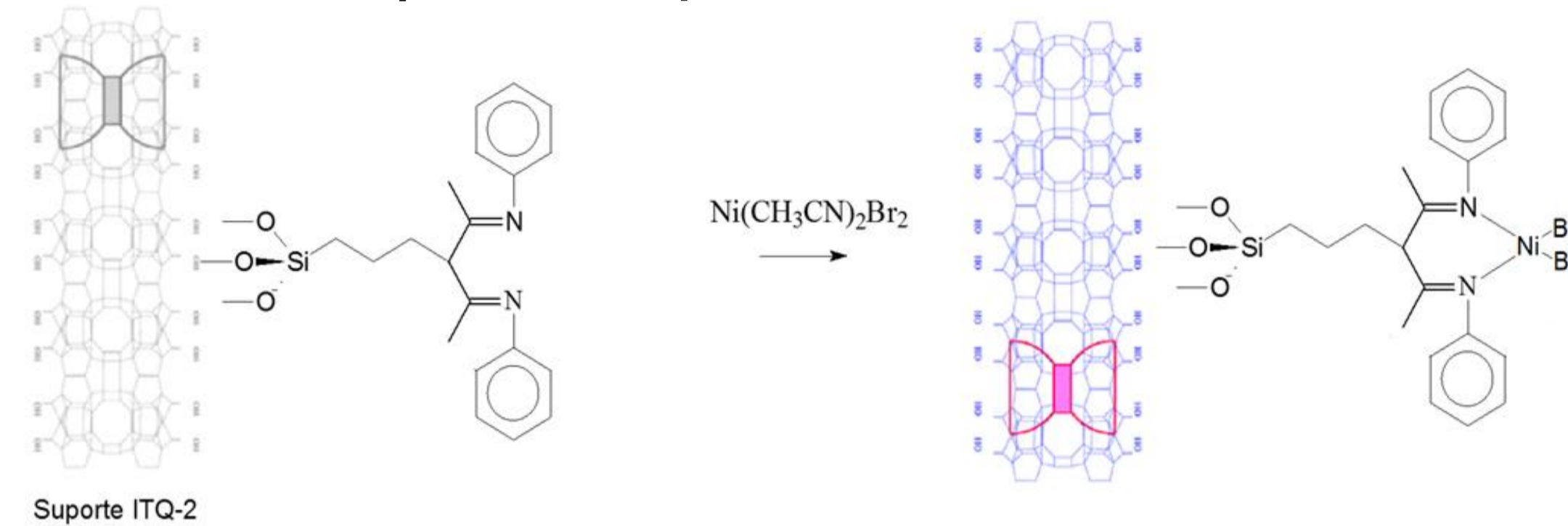


Ancoramento da zeólita deslaminada ITQ-2:



Metodologia (continuação)

Síntese do Complexo ITQ-2- β -diimina-Ni



Realização dos Testes Catalíticos

Para as reações de oligomerização, foram utilizados 100 mg de precursor catalítico, 15 bar de eteno, tolueno como solvente e uma solução de EASC (10% em tolueno) como co-catalisador da reação, que ocorreu a 10°C, durante 30 minutos.

Resultados

Caracterização do Ligante

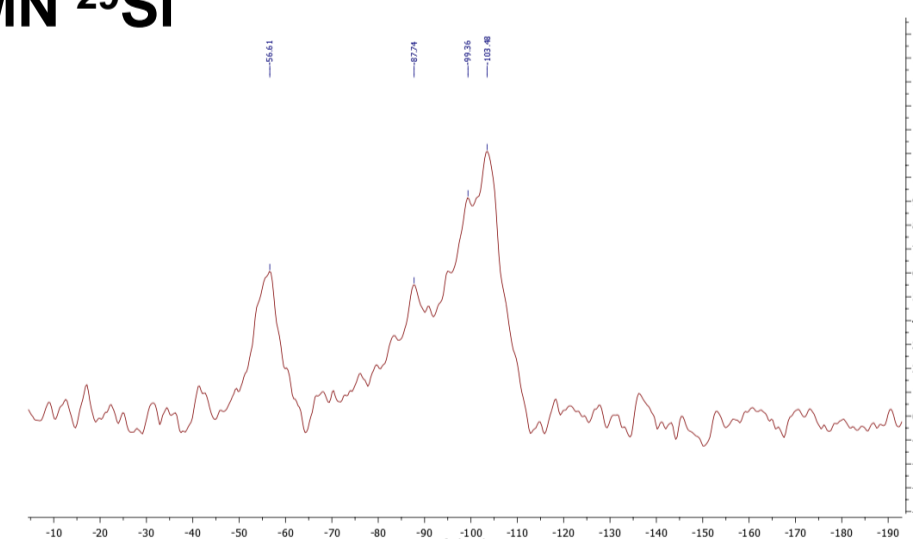
Tabela 1: Dados do espectro de RMN ¹H do ligante sintetizado.

	Atribuições	δ (ppm)	δ (ppm)*
1	s, 1H, N-H	12,62	12,72
2	t, 4H, m-ArH	7,20	7,30
3	t, 2H, p-ArH	6,97	7,06
4	d, 4H, o-ArH	6,88	6,97
5	s, 1H, β -CH	4,80	4,89
6	s, 6H, α -CH ₃	1,92	2,02

*Enéderson Rosetto, *Oligomerização de olefinas leves catalisada por complexos contendo ligantes β -diimina heterogeneizados em sílica*, Dissertação de mestrado, UFRGS, 2011

Caracterização do Ligante Heterogeneizado

RMN ²⁹Si



- Q⁴ – silanol geminal (103,48 ppm)
- Q³ – silanol simples (99,36 ppm)
- Q² – siloxano (87,74 ppm)
- T² – C-Si(OSi)₂(OH) (56,61 ppm)

- Área BET: 70,5800 m²/g

Caracterização do Complexo Heterogeneizado

Espectrometria de Absorção Atômica com Chama

Teor de Níquel: 0,871 (%m/m)

Caracterização dos produtos obtidos

Os produtos foram analisados quantitativamente por Cromatografia Gasosa, empregando isoctano como padrão interno.

Resultados dos Testes Catalíticos

Tabela 2: Resultado da reação de oligomerização

	Rel. Al/Ni	μmol de metal	T (°C)	T.O.F. (h ⁻¹)	1-buteno (%)
1	300	15	10	2060	75

Conclusões

O principal produto obtido foi o buteno-1, com 75% de seletividade, e a atividade do catalisador foi de 2060 h⁻¹. É indispensável a realização novos testes catalíticos para a otimização das condições reacionais, visando determinar em que condições a reação apresentará maiores atividades e seletividades nos produtos de interesse.

Agradecimentos