

Complexos heterogeneizados de níquel e cobalto com ligante β -diimina: Aplicação em reações catalíticas de oligomerização de eteno

Letícia Alves Vargas, Profa. Dra. Katia Bernardo Gusmão

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

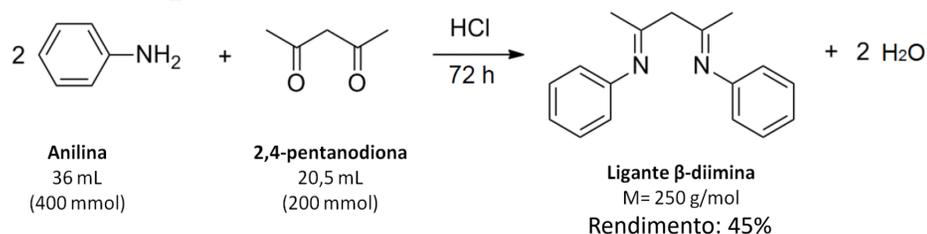
INTRODUÇÃO

A oligomerização de olefinas leves tem como produtos principais intermediários de síntese para a indústria petroquímica, destacando-se a importância para a produção de α -olefinas que se encontram na fração α -C₄-C₁₀, utilizadas como co-mônômeros na produção de polietileno. Devida a grande importância desses materiais, torna-se essencial o desenvolvimento de formas mais eficientes, menos agressivas ao meio ambiente e economicamente mais viáveis para a obtenção desses produtos. Nesse contexto, o uso de materiais heterogeneizados se demonstra uma alternativa promissora para diminuir o uso de solventes orgânicos, aumentar a resistência do catalisador, facilitar a separação dos produtos do meio reacional e, conseqüentemente, a possibilidade de reutilização do catalisador.

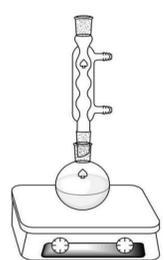
A proposta desse trabalho é imobilizar complexos homogêneos de níquel e de cobalto utilizando um ligante do tipo β -diimina em sílica comercial visando a obtenção de sistemas catalíticos ativos e seletivos nas reações de oligomerização de olefinas, além de avaliar a possibilidade de reutilização destes novos catalisadores e compará-los com outros suportes já estudados.

METODOLOGIA

• Síntese do ligante:



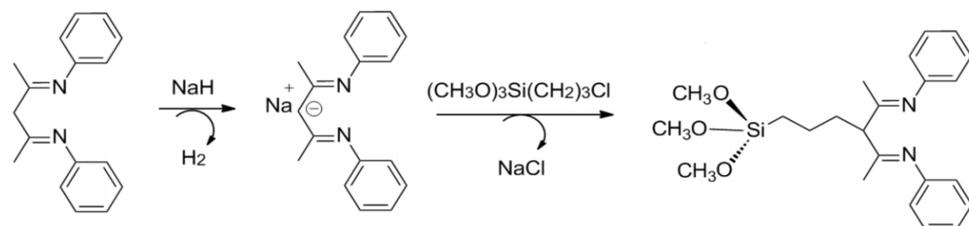
• Síntese do aduto Ni(CH₃CN)₂Br:



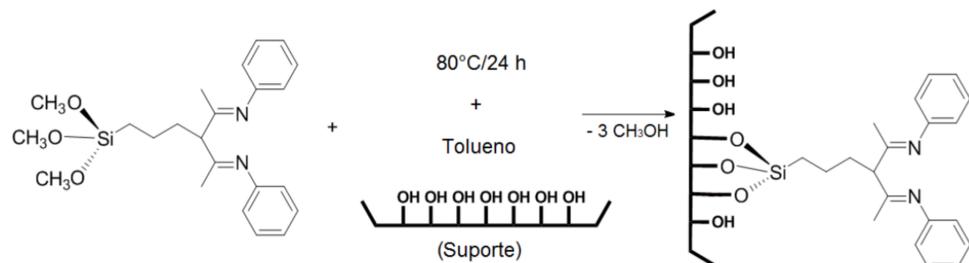
- ✓ Em um balão Schlenk foram adicionados NiBr₂ (previamente seco sob vácuo) e acetonitrila anidra
- ✓ Mistura reacional permaneceu sob agitação e em refluxo a 80°C até a formação de uma solução azul petróleo
- ✓ A mistura foi concentrada e obteve-se um sólido amarelo claro que foi filtrado, lavado com acetonitrila e seco sob fluxo de argônio
- ✓ O rendimento da síntese foi de 48%

• Heterogeneização do ligante:

I. Obtenção do ligante funcionalizado

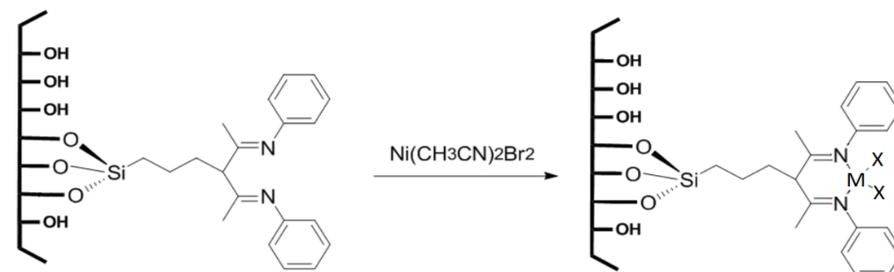


II. Ancoramento em sílica comercial:



METODOLOGIA (continuação)

III. Síntese dos complexos sílica- β -diimina:



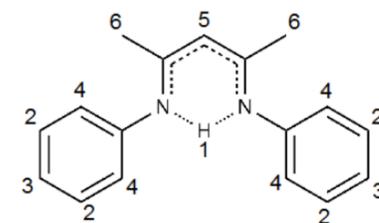
RESULTADOS

• Caracterização do ligante:

I. RMN ¹H:

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

	Atribuições	δ (ppm)	δ (ppm)'
1	s, 1H, N-H	12,74	12,72
2	t, 4H, <i>m</i> -ArH	7,32	7,30
3	t, 2H, <i>p</i> -Ar-H	7,08	7,06
4	d, 4H, α -CH	7,00	6,97
5	s, 1H, β -CH	4,92	4,89
6	s, 6H, α -CH	2,04	2,02



*Rossetto, E.; Caovilla, M.; Thiele, D.; de Souza, R. F.; Bernardo-Gusmão, K.; *Appl. Catal. A: Gen.*, 454, 2013, 152-159.

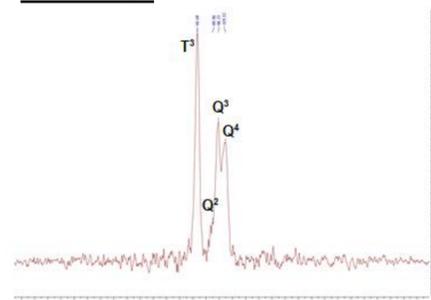
II. Análise elementar:

Tabela 2: Valores teóricos e experimentais obtidos por análise elementar para o ligante:

Elemento	Valor Teórico (%)	Valor Experimental (%)
C	81,56	81,07
H	7,25	7,31
N	11,20	11,16

• Caracterização do ligante heterogeneizado:

I. RMN ²⁹Si:



- Q⁴ – siloxano (-109,32 ppm)
- Q³ – silanol simples (-98,72 ppm)
- Q² – silanol germinal (-89,90 ppm)
- T³ - C-Si(OSi)₃ (-66,68 ppm)

CONCLUSÕES

Futuramente, serão realizados testes catalíticos visando avaliar a atividade e seletividade dos complexos heterogeneizados em reações de oligomerização de olefinas para comparação com outros suportes já estudados, como MCM-41, SBA-15 e ITQ-2. Além disso, serão comparados os comportamentos do níquel e do cobalto heterogeneizados no mesmo material.

AGRADECIMENTOS