

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**OLIGOMERIZAÇÃO DO ETENO EMPREGANDO COMPLEXOS
DE COBALTO- β -DIIMINA, HOMOGÊNEOS E
HETEROGENEIZADOS.**

Marcela Caovilla

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, Outubro.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**OLIGOMERIZAÇÃO DO ETENO EMPREGANDO COMPLEXOS
DE COBALTO- β -DIIMINA, HOMOGÊNEOS E
HETEROGENEIZADOS.**

Marcela Caovilla

Dissertação realizada sob orientação do Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza e co-orientação da Prof^a. Dr^a. Katia Bernardo Gusmão, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre

2010

DEDICATÓRIA

“A Deus, aos meus pais Odir e Isabel e a minha irmã Alessandra,
que sempre me cobriram de amor e me deram força para enfrentar esta caminhada.

Essa conquista é nossa”.

AGRADECIMENTOS

A ajuda, o apoio e a orientação de muitas pessoas tornaram possível a realização deste trabalho. O agradecimento a cada uma delas me parece insuficiente para expressar a intensidade de minha gratidão. Espero, portanto, que todos saibam o quanto me sinto profundamente grata e abençoada pelas dádivas que me proporcionaram, assim como, pela sua amizade.

Meus primeiros agradecimentos são dedicados aos meus orientadores. Ao Professor Roberto F. de Souza, por sua confiança em mim depositada e pelos conselhos profissionais. Sua competência me permitiu o acesso a coisas que eu apenas sonhava antes de conhecê-las. O Senhor é um ótimo professor e orientador. À Professora Katia B. Gusmão, tenho muito que agradecer, pela confiança, paciência, momentos de descontração, conselhos e conversas que me ajudaram a crescer muito nesses dois anos e por não desistir de mim. Ao Professor José R. Gregório, pela orientação, bom humor e disponibilidade. Muito obrigado por entenderem e sempre respeitarem as minhas dificuldades. Aproveito a oportunidade para lhes dizer que a forma como vocês alternam o papel de líderes e amigos, sobretudo nos dias mais difíceis, é um privilégio sem o qual eu não quero viver. Quero que nossa amizade seja eterna.

A Banca Examinadora composta pela Prof^ª. Dr^ª. Naira Maria Balzaretti, coordenadora (PGCIMAT/UFRGS), pelo Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos (IQ e PGCIMAT/UFRGS), pela Prof^ª. Dr^ª. Sandra Mara Oliveira Einloft (PUC/RS) e pela Prof^ª. Dr^ª. Silvana Inês Wolke (IQ/UFRGS).

A todos os professores e alunos que fazem parte do grupo de pesquisa integrado pelos laboratórios K 110 e K119, especialmente aos amigos Eliana G. Barrera, Camila P. Aguilar, Fernanda Mello, Edson Comin, Janine Bottom. A participação de vocês em todos os momentos, nestes dois anos, foi extremamente importante e é fundamental pra mim. Porém, deve destacar alguns nomes. O amigo Daniel Thiele sempre esteve disposto a ajudar, a explicar, a aconselhar. Partiu dele a idéia de comparar a atividade de complexos de cobalto com os ligantes diimina diferentemente substituídos. O amigo Enéderson Rossetto foi muito gentil quando concordou prontamente em ceder amostras de sílicas para que pudéssemos realizar alguns testes. Sempre esteve preocupado com o andamento do meu trabalho, o que me deixou muito surpresa e ao mesmo tempo me

confortou e a amiga Fernanda Trombetta me ajudou muito a estudar quando repeti uma matéria que havia reprovado.

Em especial agradeço aos meus amigos de praticamente uma década, Marcelo L. Mignoni e Diego Ivan Petkovicz. Conhecemos-nos desde os primeiros semestres da faculdade. Éramos colegas de iniciação científica. Talvez eles não saibam, mas um dos principais motivos pelo qual escolhi esta universidade foi por saber que eles estavam aqui. Pela segurança que eu sinto em poder contar com a amizade deles. Então, dizer que admiro e gosto de vocês é muito pouco, porque acredito que uma amizade como a nossa merece mais. Gostaria de agradecer por sua amizade e companheirismo e dizer que são um grande presente que recebi em minha vida.

Também agradeço a todos os professores que fazem parte do grupo do laboratório K 108 e as amigas Camila R. de Oliveira, Fernanda D. Vaclavick, Daniela Fachini, Melissa Heinen, Caroline Oliveira. Dedico um agradecimento especial a Silvia Delvan, por sua colaboração no desenvolvimento da parte experimental deste trabalho.

Aos amigos que fazem parte do laboratório K 121, Marcelo Speziali, Tatiana Z. N. Eichler e Mauro, em especial, a Caroline Z. Guerra, que têm sido uma grande amiga e companheira, mesmo sendo tão recente nossa amizade.

Aos amigos que fazem parte de outros laboratórios do IQ/UFRGS, Marcéo A. Milani e Raoni Rambo pela amizade.

As minhas amigas do pensionato, Maria Emília F. de Barba, Flávia Corvello, Aline Cunha, Fernanda Pretto Moraes, Amanda Schmorantz, Camila B. Consoni, Paula Veronesi, Kelly Gavazzoni, Lauren Grechi e as Irmãs Leonila, Angélica, Vilma e Teresinha. Não há neste mundo quem se sinta só, tendo amigas como vocês. Procurar razões para nossa amizade é desnecessário, afinal, simpatia, gratidão e afinidade, nascem de uma pequena fonte e vão crescendo, crescendo, até atingir o infinito. É assim a amizade que sinto por vocês: imensa como o infinito. E creio que ela seja verdadeira e recíproca. Eu sou muito feliz por ter vocês em minha vida. Amo vocês “prisiontes”!

A Dona Olavínia, Dra. Bruna Detoni, Dra. Roberta Vieiro e a Tr. Isabel Basso. Vocês sempre me encorajaram. Dividiram comigo essa caminhada. Todo o carinho, atenção e compreensão ficarão gravados aqui dentro do meu coração.

“Viver sem amigos não é viver.

Obrigado por tudo.”

*“Olhos nenhum viram, ouvidos nenhum
ouviram e mente nenhuma imaginou
o que Deus preparou para
aqueles que o amam.”*

I Cor 2.9

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1	Complexos de β -diimina	4
2.2	Sistemas catalíticos contendo complexos β -diimina	8
2.3	Complexos de Cobalto ativos em oligomerização de olefinas	15
2.4	Mecanismo de oligomerização empregando complexos de cobalto	19
2.5	Processos industriais de oligomerização de olefinas	20
2.5.1	Shell Higher Olefin Process (SHOP)	20
2.5.2	Alfabutol	20
2.5.3	Dimersol	21
2.6	Heterogeneização de catalisadores	22
2.6.1	Materiais híbridos orgânico-inorgânicos	22
2.6.2	Síntese dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos	25
2.6.3	Processo sol-gel	27
2.6.3.1	Reações de hidrólise	28
2.6.3.2	Mecanismo de hidrólise catalisada por ácidos	29
2.6.3.3	Mecanismo de hidrólise catalisada por nucleófilos	30
2.6.3.3.1	Hidrólise catalisada por $(OH)^-$	30
2.6.3.3.2	Hidrólise catalisada por $(F)^-$	30
2.6.3.5	Reação de condensação	31
2.6.3.6	Mecanismo de condensação catalisada por ácido	32
2.6.3.7	Mecanismo de condensação catalisada por base	33
2.6.3.8	A transição sol-gel	33
2.6.4	Materiais híbridos orgânico-inorgânicos preparados pelo método sol-gel e ativos em catálise	34
3.	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	37
3.1	Síntese dos ligantes	38

3.1.1	Ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno (L ₁)	38
3.1.2	Ligante 2-(2,6-dimetilfenil)amino-4-(2,6-dimetilfenil)imino-2-penteno (L ₂)	39
3.1.3	Ligante 2-(2,4,6-trimetilfenil)amino-4-(2,4,6-trimetilfenil)imino-2-penteno (L ₃)	40
3.1.4	Ligante 2-(4-metoxifenil)amino-4-(metoxifenil)imino-2-penteno (L ₄)	41
3.2	Síntese dos complexos de cobalto	42
3.2.1	Síntese do cloreto de cobalto anidro (CoCl ₂)	42
3.2.2	Complexo dicloro(1,5- <i>bis</i> (fenil)pentanodiiminacobalto(II) (C ₁)	43
3.2.3	Complexo dicloro(1,5- <i>bis</i> (2,6-dimetilfenil)pentanodiiminacobalto(II) (C ₂)	43
3.2.4	Complexo dicloro(1,5- <i>bis</i> (2,4,6-trimetilfenil)pentanodiiminacobalto(II) (C ₃)	44
3.2.5	Complexo dicloro(1,5- <i>bis</i> (4-metoxifenil)pentanodiiminacobalto(II) (C ₄)	45
3.3	Síntese dos materiais híbridos	46
3.3.1	Síntese do xerogel híbrido β-diimina/sílica	46
	I. Ativação do ligante: síntese do sal sódico	46
	II. Síntese do precursor orgânico diiminasil	47
	III. Policondensação do precursor orgânico	48
	IV. Complexação de cloreto de cobalto(II)	49
3.4	Testes catalíticos	50
3.5	Técnicas de caracterização	51
3.5.1	Análise elementar	51
3.5.2	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	51
3.5.3	Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta/visível	52
3.5.4	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio	52
3.5.5	Análise termogravimétrica	52
3.5.6	Microscopia eletrônica de varredura	52

3.5.7	Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio	53
3.5.8	Difração de raios X	53
3.5.9	Espectroscopia de emissão óptica em plasma indutivamente acoplado	53
3.5.10	Cromatografia gasosa	53
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.1	Síntese e caracterização dos ligantes	54
4.1.1	Síntese dos ligantes: mecanismo de formação de imina	54
4.1.2	Caracterização dos ligantes	55
4.1.2.1	Análise elementar	55
4.1.2.2	Espectroscopia de infravermelho	56
4.1.2.3	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio	58
4.1.2.4	Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta/visível	60
4.1.2.5	Análise termogravimétrica	61
4.2	Síntese e caracterização dos complexos	62
4.2.1	Síntese dos complexos de cobalto	62
4.2.2	Caracterização dos complexos de cobalto	63
4.2.2.1	Análise elementar	63
4.3	Síntese e caracterização dos materiais híbridos	64
4.3.1	Síntese do xerogel híbrido β -diimina/sílica	64
I.	Ativação do ligante: síntese do sal sódico	64
II.	Síntese do precursor orgânico β -diiminasil	64
III.	Policondensação do precursor orgânico	65
4.3.2	Caracterização do xerogel híbrido β -diimina/sílica	66
4.3.2.1	Análise elementar	66
4.3.2.2	Espectroscopia de infravermelho	67
4.3.2.3	Espectroscopia ultravioleta/visível	69
4.3.2.4	Análise termogravimétrica	70
		IX

4.3.2.5	Adsorção e dessorção de nitrogênio	72
4.3.2.6	Difração de raios X	73
4.3.2.7	Microscopia eletrônica de varredura	73
4.4	Síntese e caracterização dos complexos Co- β -diimina/sílica	74
4.4.1	Síntese do complexo Co- β -diimina/sílica	74
4.4.2	Caracterização do complexo Co- β -diimina/sílica	75
4.4.2.1	ICP-OES	75
4.5	Testes catalíticos	75
5.	CONCLUSÃO	81
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82
7.	ANEXOS	93
	Anexo 1: Espectroscopia no infravermelho	94
	Anexo 2: Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio	97

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Representação de um sistema quelante β -difuncional, onde X e Y podem ser nitrogênios ou oxigênios.	4
Figura 2.	Tautomerismo de β -dicetonas na forma enólica (A, B e C) e de β -iminoaminas (D, E e F).	5
Figura 3.	Ligantes β -dicetona (I) β -enaminocetona (II) e β -diimina (III).	5
Figura 4.	Exemplo de uma base de Schiff, o ligante porfirina, obtido a partir do ligante β -diimina.	6
Figura 5.	Estrutura molecular dos complexos de cobalto(II) sintetizados pelos grupos de Panda (1 e 2) e Holland (3, 4 e 5).	7
Figura 6.	Estrutura molecular dos complexos de cobalto sintetizados por Dai, Kapoor e Warren. Estruturas 3, 4 e 6 R = 2,6-dimetilfenil. Estrutura 5, Ad = 1-adamantil.	8
Figura 7.	Estrutura molecular do complexo sintetizado por Wei e colaboradores.	8
Figura 8.	Estrutura molecular dos complexos 8a-i.	10
Figura 9.	Estrutura molecular dos complexos sintetizados pelos grupos de a) Chisholm, b) Chen e c) Gong.	11
Figura 10.	Estrutura molecular dos complexos sintetizados pelos grupos de a) Cheng e b) Vitanova.	12
Figura 11.	Estrutura molecular do complexo sintetizado por Fekl e colaboradores.	12
Figura 12.	Estrutura molecular dos complexos sintetizados pelos grupos de a) Wiencko e b) Zhang. (Na estrutura (a), lut = 2,4-dimetilpiridina).	13
Figura 13.	Estrutura molecular dos complexos sintetizados por Li e colaboradores.	13
Figura 14.	Estrutura molecular dos complexos de Fe (1), Co (2), Ni (3) e Zr (4) empregados nas reações de polimerização. Em todas as estruturas, R = SiMe ₃ .	14
Figura 15.	Estrutura molecular dos complexos de níquel e cobalto empregados nas reações de polimerização.	15
Figura 16.	Estrutura molecular dos complexos de Co(II)- α -diimina, sintetizados por Qian e colaboradores, empregados em reações de oligomerização do eteno com EAO.	16

Figura 17.	Complexos de Ni, Fe e Co contendo ligantes fenantrolinas diferentemente substituídos.	17
Figura 18.	Complexos de Ni, Fe e Co contendo os ligantes Imidazolil-piridil diferentemente substituídos.	18
Figura 19.	Complexos de Co(II) contendo o ligante benzoxazolil-piridil diferentemente substituído.	18
Figura 20.	Mecanismo de oligomerização do eteno proposto para os complexos de Co(II)- β -diimina homogêneos e heterogeneizados.	19
Figura 21.	Alguns exemplos da aplicação de materiais híbridos orgânico-inorgânicos nos mais diversos setores.	24
Figura 22.	Esquema das principais rotas para obtenção de materiais orgânico-inorgânicos nanoestruturados.	26
Figura 23.	Reação de Hidrólise.	27
Figura 24.	Reações de Condensação.	28
Figura 25.	Mecanismo de hidrólise catalisada por ácidos.	29
Figura 26.	Mecanismo de hidrólise catalisada por (OH) ⁻ .	30
Figura 27.	Mecanismo de hidrólise catalisada por (F) ⁻ .	31
Figura 28.	Mecanismo de condensação catalisada por ácido.	32
Figura 29.	Mecanismo de condensação catalisada por base.	33
Figura 30.	Evolução da gelificação com o aumento da fração de microgel.	34
Figura 31.	Rota de síntese do ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno.	39
Figura 32.	Rota de síntese do ligante 2-(2,6-dimetilfenil)amino-4-(2,6-dimetilfenil)imino-2-penteno.	40
Figura 33.	Rota de síntese do ligante 2-(2,4,6-trimetilfenil)amino-4-(2,4,6-trimetilfenil)imino-2-penteno.	40
Figura 34.	Rota de síntese do ligante 2-(4-metóxfenil)amino-4-(4-metoxifenil)imino-2-penteno.	41
Figura 35.	Rota de síntese para o complexo dicloro(1,5-bis(fenil)pentanodiiminacobalto(II)).	43
Figura 36.	Rota de síntese para o complexo dicloro(1,5-bis(2,6-dimetilfenil)pentanodiiminacobalto(II)).	44
Figura 37.	Rota de síntese para o complexo dicloro(1,5-bis(2,4,6-trimetilfenil)pentanodiiminacobalto(II)).	45

Figura 38.	Rota de síntese para o complexo dicloro(1,5- <i>bis</i> (4-metoxifenil)pentanodiiminacobalto(II).	45
Figura 39.	Rota de síntese para ativação do ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno (L ₁) com hidreto de sódio.	47
Figura 40.	Rota de síntese do precursor orgânico β-diiminasil.	48
Figura 41.	Rota de síntese para obtenção do material híbrido β-diiminasil/sílica.	49
Figura 42.	Rota de síntese para incorporação de cobalto no xerogel β-diimina/sílica.	50
Figura 43.	Reator em aço inox, modelo PARR, utilizando nas reações de oligomerização.	51
Figura 44.	Mecanismo de formação de uma imina.	54
Figura 45.	Espectro vibracional de infravermelho do ligante L ₃ (2-(2,4,6-trimetilfenil)amino-4-(2,4,6-trimetilfenil)imino-2-penteno).	56
Figura 46.	Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ¹ H do ligante L ₃ (2-(2,4,6-trimetilfenil)amino-4-(2,4,6-trimefenilimino-2-penteno).	58
Figura 47.	Isomerismo imino-enamina apresentado pelo ligante β-diimina.	60
Figura 48.	Espectro eletrônico na região do UV-Vis do ligante L ₁ (2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno).	61
Figura 49.	Termograma do ligante L ₁ (2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno).	62
Figura 50.	Espectro vibracional de infravermelho de uma amostra sem incorporação de ligante, B ₁ , e do xerogel híbrido β-diimina/sílica, contendo o ligante L ₁ 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno (MH ₄).	68
Figura 51.	Espectro eletrônico na região do UV-Vis do xerogel híbrido β-diimina/sílica, contendo o ligante L ₁ 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno (MH ₄).	70
Figura 52.	Termograma do (a) B ₁ e (b) xerogel híbrido β-diimina/sílica, contendo o ligante L ₁ 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno (MH ₄).	71
Figura 53.	Isotermas de Adsorção e Dessorção de nitrogênio do xerogel híbrido β-diimina/sílica, contendo o ligante L ₁ 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno (MH ₄).	72
Figura 54.	Difratograma do xerogel híbrido β-diimina/sílica, contendo o ligante L ₁ 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno (MH ₄).	73

- Figura 55.** Micrografias da amostra de xerogel híbrido β -diimina/sílica, contendo o ligante L₁ 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno. **74**
- Figura 56.** Propriedades ácidas e alquilantes dos compostos alquialumínio. **76**
- Figura 57.** Fórmulas moleculares e modelo em 3D das estruturas propostas para os complexos C₁ [dicloro(1,5-*bis*(fenil)amino-4-(fenil)pentanodiiminacobalto(II)], C₂ [dicloro(1,5-*bis*(2,6-dimetilfenil)pentanodiiminacobalto(II)], C₃ [dicloro(1,5-*bis*(2,4,6-trimetilfenil)pentanodiiminacobalto(II)] e C₄ [dicloro(1,5-*bis*(4-metoxifenil)pentanodiiminacobalto(II)]. **79**

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.	Reagentes utilizados e procedimentos de purificação.	37
Tabela 2.	Dados da Análise Elementar de CHN para os ligantes L ₁ , L ₂ , L ₃ e L ₄ .	55
Tabela 3.	Principais bandas dos espectros de infravermelho dos ligantes L ₁ , L ₂ , L ₃ e L ₄ .	57
Tabela 4.	Dados dos espectros de RMN ¹ H para os ligantes L ₁ , L ₂ , L ₃ e L ₄ .	59
Tabela 5.	Dados da Análise Elementar de CHN para os complexos C ₁ , C ₂ , C ₃ , e C ₄ .	63
Tabela 6.	Dados da Análise Elementar de CHN para o xerogel híbrido β-diimina/sílica.	66
Tabela 7.	Resultados obtidos para oligomerização do eteno empregando os complexos C ₁ -C ₄ .	77
Tabela 8.	Resultados obtidos para oligomerização do eteno empregando o precursor catalítico heterogeneizado Co-β-sílica.	80

LISTA DE ABREVIATURAS

<i>LLDPE</i>	Polietileno linear de baixa densidade
<i>SHOP</i>	Shell Higher Olefin Process
<i>ROMP</i>	Polimerização por abertura de anel
<i>PE</i>	Polietileno
<i>MAO</i>	Metilaluminoxano
<i>EASC</i>	Sesquicloreto de etilalumínio
<i>THF</i>	Tetrahidrofurano
<i>MMAO</i>	Metilaluminoxano modificado
<i>ORMOSILS</i>	Silicatos organicamente modificados
<i>TEOS</i>	Tetraetilortosilicato
<i>CPTMS</i>	3-cloropropiltrimetoxissilano
<i>ACACSiL</i>	Acetilacetona propiltrimetoxissilano
<i>TEA</i>	Trietilalumínio
<i>TMA</i>	Trimetilalumínio
<i>TIBA</i>	Triisobutilalumínio
<i>CHN</i>	Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio
<i>IV</i>	Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho
<i>UV-Vis</i>	Espectroscopia Eletrônica na Região do Ultravioleta/Visível
<i>RMN ¹H</i>	Ressonância Magnética Nuclear de Próton
<i>TGA</i>	Análise Termogravimétrica
<i>MEV</i>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<i>CDCl₃</i>	Clorofórmio deuterado
<i>ATR</i>	Refletância Total Atenuada
<i>CG</i>	Cromatografia Gasosa
<i>HSAB</i>	Princípio das bases e ácidos duros e moles
<i>ICPOES</i>	Espectroscopia de Emissão Óptica em Plasma Indutivamente Acoplado
<i>MANCC</i>	Metal Atom Net Charge Correlation, Correlação entre a Carga Total no Átomo Metálico
<i>BET</i>	Brunauer-Emmett-Teller
<i>L₁</i>	Ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno

<i>L</i> ₂	Ligante 2-(2,6-dimetilfenil)amino-4-(2,6-dimetilfenil)imino-2-penteno
<i>L</i> ₃	Ligante 2-(2,4,6-trimetilfenil)amino-4-(2,4,6-trimetilfenil)imino-2-penteno
<i>L</i> ₄	Ligante 2-(4-metoxifenil)amino-4-(4-metoxifenil)imino-2-penteno
<i>C</i> ₁	Complexo dicloro(1,5- <i>bis</i> (fenil)pentanodiiminacobalto(II)
<i>C</i> ₂	Complexo dicloro(1,5- <i>bis</i> (2,6-dimetilfenil)pentanodiiminacobalto(II)
<i>C</i> ₃	Complexo dicloro(1,5- <i>bis</i> (2,4,6-trimetilfenil)pentanodiiminacobalto(II)
<i>C</i> ₄	Complexo dicloro(1,5- <i>bis</i> (4-metoxifenil)pentanodiiminacobalto(II)
<i>MH</i> ₁₋₄	Material Híbrido β-diimina/sílica. Sínteses 1 a 4.
<i>B</i> ₁	Branco

RESUMO

Este trabalho descreve a síntese de β -diiminas de cobalto, homogêneas e heterogeneizadas e sua aplicação em reações de oligomerização do eteno.

Inicialmente realizou-se a síntese dos ligantes β -diiminas variando-se os substituintes dos anéis aromáticos que foram analisados por CHN, IV, UV-Vis e RMN ^1H . A partir destes ligantes sintetizaram-se os catalisadores homogêneos de cobalto(II), identificados por CHN. A heterogeneização dos complexos foi testada através da síntese dos materiais híbridos pelo método sol-gel. A síntese dos xerogeis foi realizada empregando-se 3-cloropropiltrimetoxisilano (CPTMS), tetraetilortosilicato (TEOS) e HF. Os materiais híbridos foram caracterizados pelas técnicas de CHN, IV, UV-Vis, TGA, MEV, Adsorção de N_2 e Raios X. Aos materiais preparados procedeu-se a incorporação de cobalto, de onde se obtiveram os catalisadores de Co- β -diimina/sílica, onde o teor de metal foi obtido pela análise de ICP-OES.

Os diversos complexos sintetizados foram testados em reações de oligomerização do eteno, usando como co-catalisador EASC, $\text{Al/Co} = 1000$, 30°C , 10 atm, 60 mL de tolueno e 6 ou 2 μmol de precursor catalítico. Os produtos de oligomerização foram identificados por CG.

Os catalisadores homogêneos se mostraram muito ativos e seletivos na oligomerização do eteno. Obtiveram-se atividades de até $122 \times 10^3 \text{ mol} (\text{mol Co.h})^{-1}$. Os catalisadores se mostraram seletivos na obtenção das frações C4-C6, alcançando acima de 70 % de seletividade. Observou-se que os diferentes substituintes presentes nos anéis aromáticos dos ligantes β -diiminas influenciam fortemente na atividade apresentada por cada precursor catalítico.

O catalisador heterogêneo também se mostrou ativo e seletivo, apresentando atividade da ordem de $3 \times 10^3 \text{ mol} (\text{mol Co.h})^{-1}$ e 100 % de seletividade para fração C4.

ABSTRACT

This work describes cobalt β -diimines as well its applications as catalysts in homogeneous and heterogeneous ethene oligomerizations.

The β -diimine ligand synthesis was performed by varying the substituents of the aromatic ligands rings, which were analyzed by CHN, IR, UV-Vis and ^1H NMR. The homogeneous cobalt(II) catalysts were synthesized from these ligands and identified by CHN. The heterogeneity of these complexes was tested through the synthesis of hybrid materials by the sol-gel method. The xerogel synthesis was performed employing 3-chloropropyltrimethoxysilane (CPTMS), tetraethylorthosilicate (TEOS) and HF. The hybrid materials were characterized by CHN, IR, UV-Vis, TGA, SEM, N_2 Adsorption and X rays. To the prepared materials, cobalt incorporation was proceeded, from which were obtained Co- β -diimine/silica catalysts. Metal content was evaluated by ICP-OES analysis.

The various catalysts synthesized were tested in ethylene oligomerizations, using EASC as co-catalyst, Al/Co = 1000, 30°C , 10 atm, 60 mL of toluene and 6 or 2 μmol of catalyst precursor. The oligomerization products were identified by GC .

Homogeneous catalysts displayed very high activities and selectivities in ethene oligomerization. The activities obtained were up to $50 \times 10^3 \text{ mol (mol Co.h)}^{-1}$ to $122 \times 10^3 \text{ mol (mol Co.h)}^{-1}$. The catalysts were selective in obtaining the C4-C6 fractions, reaching above 70% selectivity. It was observed that the different substituents present in the ligands aromatic rings of β -diimine strongly influence the activity ratio of each catalyst precursor.

The heterogeneous catalyst was also active and selective, with activity of approximately $3 \times 10^3 \text{ mol ethene (mol Co.h)}^{-1}$ and 100 % selectivity for C4 fraction.

1. INTRODUÇÃO

A catálise é a base de muitos processos químicos que transformam matérias primas baratas e abundantes em produtos de alto valor comercial e que são importantes para suprir as necessidades da humanidade. As tecnologias catalíticas não são importantes somente do ponto de vista econômico, mas também estão relacionadas com a sustentabilidade ambiental. Dentro deste contexto, pode-se enfatizar que a catálise desempenhará um papel central na viabilização da sustentabilidade ambiental no século XXI^[1].

Catalisadores homogêneos apresentam centros reativos uniformes e bem definidos, o que leva a altas e reprodutíveis atividades e seletividades. Contudo, um dos principais problemas é a dificuldade de separação do catalisador dos produtos sem decompor o catalisador. Esse procedimento gera muitas vezes grandes volumes de efluentes e consome grandes quantidades de energia, pois para separar o catalisador homogêneo dos produtos reacionais faz-se necessária uma etapa de destilação. Deste modo, a eliminação desta etapa é favorável e atualmente consiste em um dos principais objetivos de pesquisa. Para resolver este problema, várias estratégias vêm sendo utilizadas combinando as vantagens da catalise homogênea com a heterogênea, as quais permitem a separação do catalisador dos produtos reacionais sem a necessidade de destilação e também agrega vantagens ambientais e econômicas aos processos que fazem uso de sistemas heterogeneizados^[2].

Dentro deste contexto, pesquisas vêm sendo desenvolvidas utilizando diversos materiais como suportes devido a sua rigidez e estabilidade, podendo ser citados materiais como resinas de troca iônica^[3], zeólitas^[4], argilas^[5], sílicas^[6], alumina^[7] e materiais-híbridos^[8]. Catalisadores sólidos proporcionam numerosas oportunidades de recuperação e reciclagem.

Materiais híbridos orgânico-inorgânicos são constituídos pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos que, normalmente, apresentam propriedades complementares, dando origem a um único material com propriedades diferenciadas daquelas que lhe deram origem. Esses materiais são homogêneos, devido à mistura dos componentes em nível molecular e refletem a natureza química dos elementos pelos quais foram formados. É a sinergia entre os componentes orgânicos e inorgânicos que

torna os materiais híbridos distintos dos outros. Uma das principais rotas de obtenção de materiais híbridos é o processo sol-gel ^[9].

O processo sol-gel tem recebido muita atenção na pesquisa de materiais nos últimos anos, por apresentar vantagens únicas como baixas temperaturas de processamento, alta homogeneidade do produto final e capacidade de gerar materiais com propriedades controladas de superfície. Materiais com essas propriedades são adequados para o uso como suporte para catalisadores. Este processo pode ser descrito por duas reações, hidrólise e policondensação, a partir de alcóxidos e organoalcóxidos como precursores. Controlando as condições de síntese cuidadosamente, a morfologia do sol pode ser direcionada para sistemas fracamente ramificados ou para sistemas particulados. São parâmetros importantes nesse processo o teor de água, o solvente, a concentração de catalisador e o tipo de alcóxido usado. Os efeitos desses parâmetros devem ser perfeitamente entendidos de forma a tornar o processo sol-gel uma tecnologia confiável e prática para aplicação industrial ^[10].

A reação de dimerização seletiva do eteno foi realizada pela primeira vez em 1954 por Ziegler e Martin ^[11]. Atualmente, a oligomerização do eteno representa um dos principais processos industriais existentes, onde o principal objetivo é obter α -olefinas lineares leves, as quais são matérias-primas essenciais utilizadas como comonômeros na produção de polietileno linear de baixa densidade – LLDPE (frações C4-C10), plastificantes (C8-C12), detergentes (C12-C16) e aditivos lubrificantes (C30-C40). Dentre os processos industriais para obtenção de α -olefinas destacam-se os Processos SHOP (Shell Higher Olefin Process), Alfabutol e Dimersol.

A atividade e seletividade de catalisadores de metais de transição são dependentes da natureza eletrônica e do ambiente estérico do metal central. Sendo assim, a escolha apropriada do ligante é importante para o desempenho do catalisador ^[12]. O uso de α - e β -diiminas na síntese de compostos organometálicos e de coordenação, é interessante, pois estes ligantes apresentam várias características interessantes, como a possibilidade de substituição em ambos grupos Ar e R e vários modos de ligação (devido ao tautomerismo imino-enamina apresentado pelo ligante β -diimina), que vão desde σ a uma combinação de σ e π dependendo do ambiente estérico e da demanda eletrônica da ligação com o metal ^[13].

Os ligantes β -diiminas se tornaram mais populares desde à descoberta por Feldman e colaboradores dos catalisadores de níquel e paládio do tipo Brookhart para

polimerização^[14,15] os quais, sintetizaram o primeiro complexo de Pd- β -diimina através da reação entre β -iminoamina e $[\text{Pd}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]_2$. Ligantes α -diiminas contendo substituintes aril volumosos nos átomos de nitrogênio em complexos de metais de transição, como níquel, têm se destacado na obtenção de poliolefinas^[16,17].

Os estudos sobre complexos de metais de transição com ligantes β -diiminas têm crescido muito na última década, sendo 2007 o ano com maior número de publicações. Esses estudos foram iniciados pelo grupo de Brookhart com catalisadores de níquel e paládio^[16], e desenvolvidos simultaneamente por Brookhart^[18] e Gibson^[19] com catalisadores de ferro e cobalto.

Comparados ao grande número de trabalhos existentes com complexos de níquel, um número pequeno de estudos foram publicados com complexos de cobalto ativos em reações de oligomerização. O desenvolvimento de catalisadores de cobalto capazes de oligomerizar o eteno torna-se interessante pela baixa capacidade isomerizante apresentada por este metal quando comparado aos complexos de níquel.

O objetivo geral deste trabalho está fundamentado em investigar o desempenho de complexos de cobalto- β -diimina, homogêneos e heterogeneizados na oligomerização do eteno.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 COMPLEXOS DE β -DIIMINA

Dentre os fundamentais sistemas quelantes na química de coordenação, encontra-se o ligante monoaniônico, conjugado e β -difuncional, representado pela fórmula geral na Figura 1.

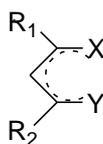


Figura 1. Representação de um sistema quelante β -difuncional, onde X e Y podem ser nitrogênios ou oxigênios.

Uma das principais vantagens desse sistema encontra-se em sua flexibilidade de síntese, de tal forma que, uma grande variedade de substituintes terminais R_1 e R_2 (geralmente hidrogênio, alquil ou aril) e grupos X e Y podem ser combinados. Considerações sobre fatores eletrônicos e estéricos indicam que, variações dos grupos doadores X e Y em complexos tetracoordenados apresentam geralmente efeitos mais pronunciados de estereoquímica, estrutura e deslocalização eletrônica. Por esta razão, o estudo das propriedades deste ligante em função de variações nos grupos X e Y são de particular significância. Geralmente, X e Y são O, N ou NR ($R = H$, alquil, aril), gerando a possibilidade de seis conjuntos de possíveis doadores em um sistema bisquelato. É de interesse para este trabalho os sistemas caracterizados por $X = Y = NR$, os quais podem ser considerados β -iminoaminas α,β -insaturados^[20].

Geralmente sintetizadas a partir de uma β -dicetona (2,4-pentanodiona)^[21], as β -iminoaminas apresentam similariedades com o grupo que lhes deu origem. Como resultado, o substituinte no átomo de nitrogênio oferece proteção estérica ao centro metálico, diferentemente do grupo acetilcetona. As β -dicetonas existem principalmente na forma enólica, com uma ligação de hidrogênio intramolecular (em ressonância). A troca entre as formas cetônica e enólica são suficientemente lentas de forma que se torna possível a determinação da concentração de cada tautômero por RMN 1H . As ligações químicas entre os carbonos 2 e 4 (Figura 2) na forma enólica são idênticas devido a uma

troca rápida entre as estruturas **A** e **B** ou porque a molécula apresenta a estrutura simétrica **C**, como mostra a Figura 2^[22]. O mesmo acontece para as β -iminoaminas, onde não se podem distinguir as espécies **D** e **E**, ou a existência da estrutura **F**^[20]. Porém, as β -iminoaminas são muito mais básicas que as correspondentes β -dicetonas e formam sais com ácidos minerais. A posição da protonação nos sais e seus efeitos sobre a simetria molecular na ligação N-H-N foram estudadas por Brownstein et al., em 1982, concluindo que, através de um mapa de densidade eletrônica, existem no estado sólido uma combinação das espécies **D** e **E** (Figura 2) e que, as ligações N-C são mais fortes que as ligações N-H^[23,24].

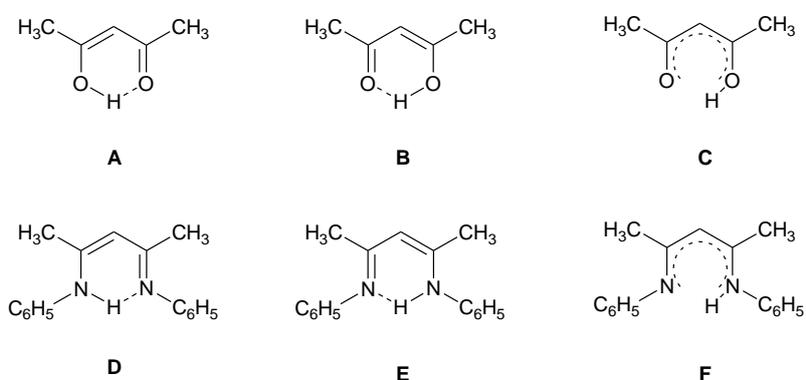


Figura 2. Tautomerismo de β -dicetonas na forma enólica (A, B e C) e de β -iminoaminas (D, E e F). Reportado por Brownstein et. al, 1982^[23].

Embora os ligantes β -dicetona (**I**) e β -enaminocetona (**II**) estejam entre os ligantes mais empregados na química de coordenação, os ligantes β -diimina (**III**) (Figura 3) têm recentemente recebido significativa e crescente atenção. Muitos dos trabalhos recentes vêm sendo focados em estudos que apresentam substituintes volumosos nos átomos de nitrogênio^[21].

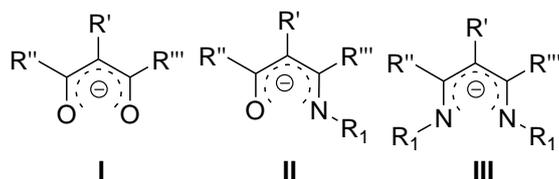


Figura 3. Ligantes β -dicetona (I) β -enaminocetona (II) e β -diimina (III).

Apenas para conhecimento, é interessante citar que as β -diiminas estão estruturalmente relacionadas à síntese de compostos macrocíclicos como as bases de Schiff, representadas na Figura 4. O ligante representado por **A**, pode ser preparado tanto por uma reação de co-condensação entre um complexo *bis*(β -dicetona)níquel ou 2,4-pentanodiona com *o*-fenilenodiamina. Os complexos metálicos derivados de **A**, dão origem a porfirinas **B**, porfodimetano, clorin, bactericlorin e isobactericlorin. Complexos de Cu(II)- β -diimina são análogos biomiméticos à sítios ativos de proteínas contendo Cu(II). Pode-se citar como exemplo os complexos fenolatos de Cu(II), que são intermediários em ciclos catalíticos de metaloenzimas como a oxidase galactose^[21].

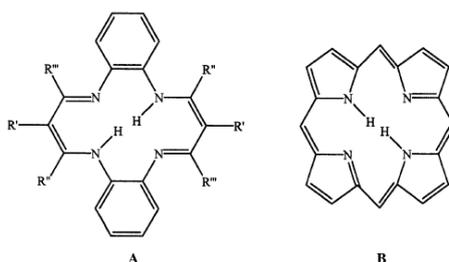


Figura 4. Exemplo de uma base de Schiff, o ligante porfirina, obtido a partir do ligante β -diimina.

A classe de β -diiminas, também conhecidas como “*nacnac*” ou $[\text{ArNC}(\text{R})_2\text{CH}]^{[25]}$ desempenham um papel importante como “*ligand spectator inductor*” pela sua natureza (monoaniônica e quelante), grande força de ligação com metais, pelos diversos modos de hapticidade e versatilidade de adaptar os parâmetros eletrônicos e estéricos em função de cada necessidade através da variação de seus grupamentos R e do isomerismo imino-enamina. São capazes de estabilizar uma grande variedade de complexos em baixos estados de oxidação e números de coordenação incomuns^[21].

O primeiro caso documentado de síntese de ligantes β -iminoenamina derivados de 2,4-pentanodiona e seus complexos metálicos foi relatado por Parks e Holm^[20] em 1968.

Mais de 40 anos depois da publicação dos primeiros trabalhos, o campo dos complexos contendo β -diiminas é atualmente amplo. Um artigo publicado em 2002 por Bourget-Merle et al. mostra que dos 166 artigos publicados na seção 5, 150 são pesquisas inéditas. Esses números são evidenciados por 32 publicações anteriores a

1990, 49 entre 1994-1999, 20 em 2000 e 38 em 2001. Dados para 475 artigos contendo complexos de β -diiminas são apresentados na Tabela 1 do artigo ^[21].

A partir do ano de 2002, encontram-se reportados na literatura uma série de trabalhos sobre a síntese de complexos de β -diiminas com os mais diversos metais de transição. Alguns estudos se destacam por apresentar semelhanças em termos de metal e ligante com os complexos sintetizados neste trabalho ^[25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36].

No que diz respeito à síntese de complexos de cobalto- β -diimina existentes na literatura, além dos trabalhos expostos no review publicado por Bouget-Merle et al. ^[21], em 2002, foram encontrados somente quatro novos estudos, apresentados a seguir.

Em 2002, Panda et al. apresentaram a síntese de uma série de complexos de Co(II)- β -diiminas com 13 e 15 elétrons (Figura 5, complexos **1** e **2**) ^[37] da mesma forma que Holland et al. reportam a síntese de complexos organometálicos de Co(II) com 13 e 15 elétrons (Figura 5, complexos **3**, **4** e **5**) ^[38].

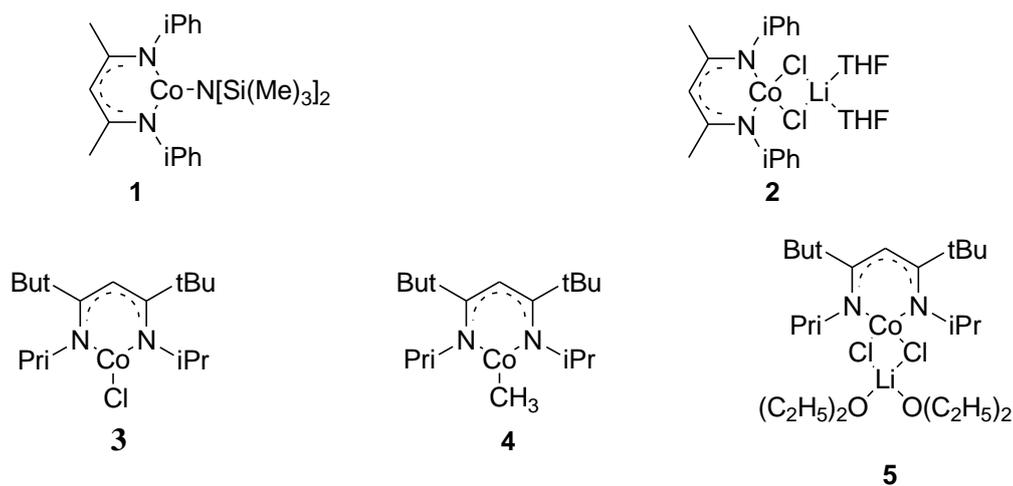


Figura 5. Estrutura molecular dos complexos de Co(II) sintetizados pelos grupos de Panda (1 e 2) e Holland (3, 4 e 5).

Dai, Kapoor e Warren descreveram em 2004 a síntese de complexos de β -diimina contendo átomos de cobalto em estado de oxidação I e II e 15 ou 18 elétrons (Figura 6) ^[39].

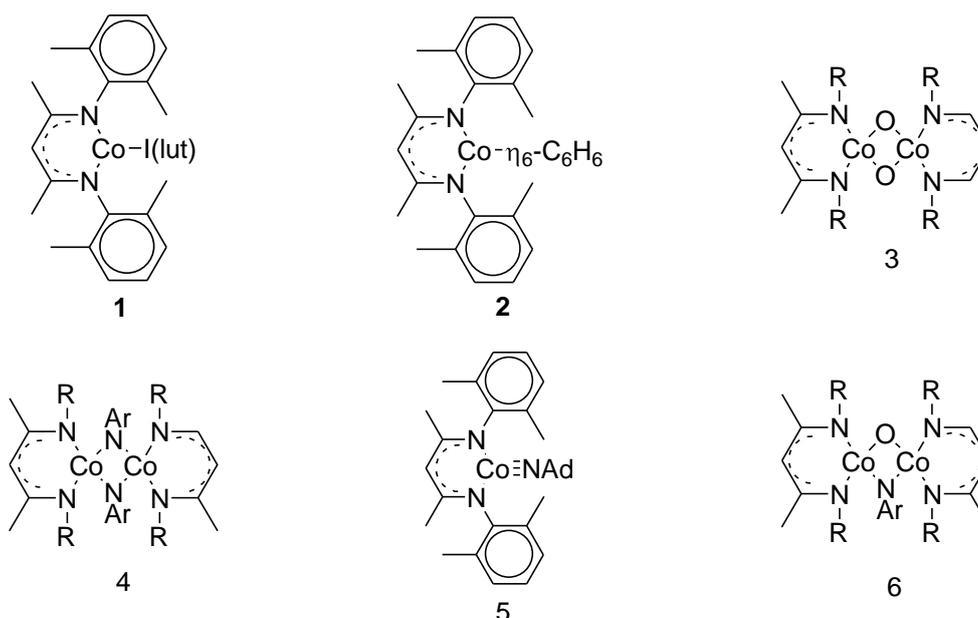


Figura 6. Estrutura molecular dos complexos de cobalto sintetizados por Dai, Kapoor e Warren. Estruturas 3, 4 e 6 R = 2,6-dimetilfenil. Estrutura 5, Ad = 1-adamantil.

Wei et al. (2005) realizaram a síntese do complexo dimérico de cloreto de Co(II)- β -diimina, com 15 elétrons, $[(\text{Dipp}_2\text{NCNC}_2\text{CoCl})_2]$ ou $\{[\text{ArN}=\text{C}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})=\text{NAr}]\text{CoCl}\}_2$, onde Ar = 2,6- $^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$, (Figura 7)^[40].

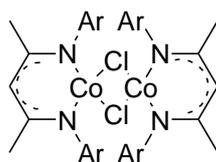


Figura 7. Estrutura molecular do complexo sintetizado por Wei e colaboradores.

2.2 SISTEMAS CATALÍTICOS CONTENDO COMPLEXOS β -DIIMINA

Foram encontrados na literatura estudos que reportam o emprego de complexos contendo β -diiminas que apresentam atividade catalítica em diferentes reações, reforçando a grande a versatilidade deste ligante. Dentro deste contexto, o ramo da catálise que apresenta maior interesse, é o da polimerização do eteno^[14, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51]. Alguns trabalhos descrevem a polimerização do ácido láctico^[52, 53, 54, 55], do

isopreno ^[56], a polimerização por abertura de anel (ROMP) de ésteres cíclicos ^[57] e a copolimerização do CO₂ e epóxidos ^[58, 59, 60]. Distintamente, outros trabalhos apresentam estudos sobre a desidrogenação de alcanos ^[61], isomerização de alcanos ^[62] e oligomerização de olefinas ^[63, 64]. São diversos os metais empregados (Ni, Pd, Ti, V, Cr, Zr, Rh, Mg, Zn, Pt, La, Al, Gd, Nd, Dy, Er e Y) e inúmeras as variações de substituintes encontradas para o ligante β-diimina. Entre os trabalhos acima citados, alguns se destacam pela presença de precursores catalíticos similares aos propostos em nossos estudos, os quais serão apresentados a seguir.

Dentre os trabalhos acima citados e que se referem à polimerização do eteno, cinco deles empregam o ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno (também chamado de (Ph)₂nacnac) em diferentes complexos enquanto que outros empregam o ligante 2-(2,6-diisopropilfenil)amino-4-(2,6-diisopropilfenil)imino-2-penteno.

Kim et al. em 1998, utilizaram complexos monoméricos do tipo [(Ph)₂nacnac]MCl₂(THF)₂, onde M = Ti, V e Cr (Figura **8a**)^[41]; Vollmerhaus et al., em 2000, sintetizaram uma série de complexos de Zr, monoméricos e diméricos, de fórmula [LZrX₃ (**8b**) [L₂ZrX₂] (**8c**) e [Cp(L)ZrX₂] (**8d**), com X = Cl (Figura **8b**)^[42]; MacAdams et al., em 2002, apresentaram, o uso de complexos de Cr, (Ph)₂nacnacCrCl₂(THF)₂ (**8e**), [(Ph)₂nacnacCrR(η-Cl)THF]₂, (R = Me (a), Et (b) (**8f**), [(Ph)₂nacnac]₂Cr (**8g**), [(Ph)₂nacnac]₂CrCl e [(Ph)₂nacnac]₂CrPh (**8h**)^[43]. Em 2006, Saeed et al., reportaram o uso de complexos de Rh do tipo [LRh(nbd)] (**8i**), [LRh(cod)] (**8j**), onde nbd = norborneno e cod = ciclooctadieno. (Figura **8**)^[46].

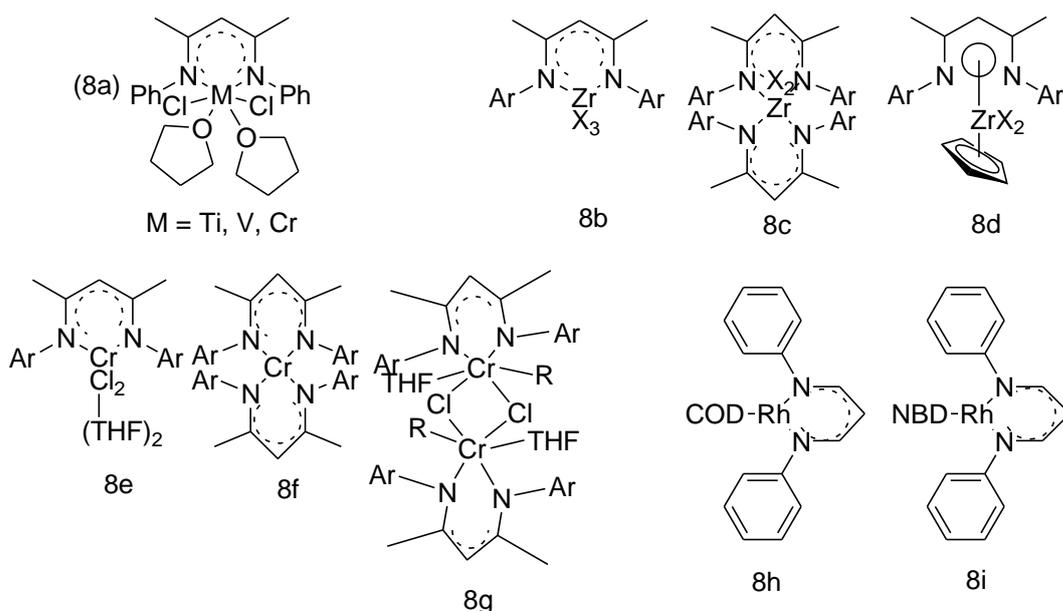


Figura 8. Estrutura molecular dos complexos 8a-i.

Os trabalhos sobre a polimerização do ácido láctico e polimerização por abertura de anel (ROMP) de ésteres cíclicos e ácido láctico, empregam complexos de Al ou Zn contendo o grupamento OMe em diferentes posições no anel aromático do ligante β -diimina. Nestes artigos, os autores se referem ao ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno como BDI. Em 2005, Chisholm et al. apresentaram os resultados de seus estudos sobre a polimerização do ácido láctico empregando complexos contendo β -diimina simétricas e assimétricas de Zn, N,N'-substituídas por ^iPr e *o*-OMe – [(BDI-3)MX], onde BDI-3 = $[\text{CH}(\text{CMeNC}_6\text{H}_4\text{-2-OMe})_2]$; M = Zn ou Mg e X = O^iPr , O^tBu , ou $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$. (Figura 9a)^[53]. Chen et al. utilizaram complexos de Zn em seus estudos sobre a ROMP do ácido láctico através dos complexos $[\{(\text{BDI-2-OMe})\text{Zn}(\eta\text{-OBn})\}_2\text{Zn}(\eta\text{-OBn})_2]$ e $[(\text{BDI-2-OMe})_2\text{Zn}]$ (Figura 9b)^[54]. Já Gong et al., em 2008, empregaram uma série de complexos de Al do tipo $[(\text{BDI})\text{AlEt}_2]$, onde $[\text{CH}(\text{CMeNC}_6\text{H}_4\text{-4-OMe})_2]$ (Figura 9c)^[57].

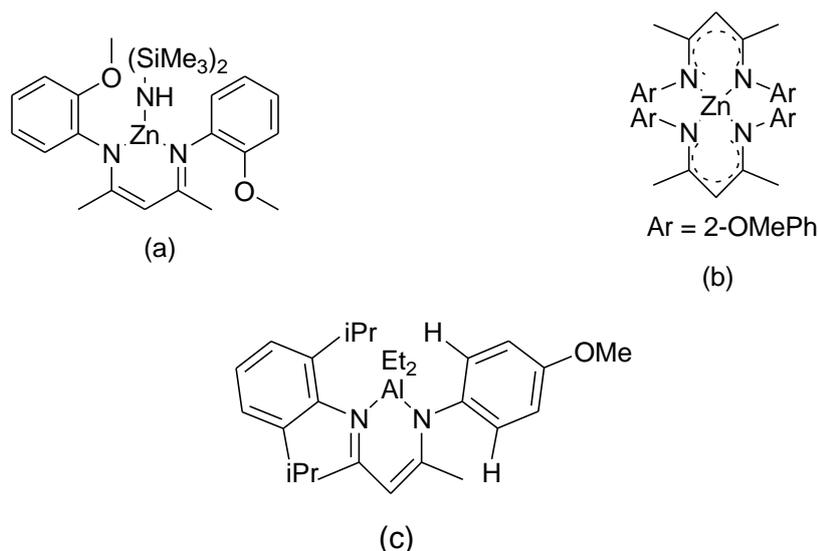


Figura 9. Estrutura molecular dos complexos sintetizados pelos grupos de a) Chisholm, b) Chen e c) Gong.

Diferentemente dos anteriores, os trabalhos que fazem referência à copolimerização do CO₂ e epóxidos, desidrogenação de alcanos, isomerização de alcanos, oligomerização de olefinas e polimerização do isopreno, empregaram os ligantes 2-(2,6-dimetilfenil)amino-4-(2,6-dimetilfenil)imino-2-penteno e 2-(2,4,6-trimetilfenil)amino-4-(2,4,6-trimetilfenil)imino-2-penteno na síntese de seus complexos.

Cheng et al., em 2001, estudaram a copolimerização do CO₂ e epóxidos empregando complexos do tipo [(BDI-2)ZnX], onde (BDI-2) = 2-(2,6-dietilfenil)amino)-4-(2,6-dietilfenil)imino-2-pentane)], e X = OAc, Et, N(SiMe₃)₂, Br, Cl, OH, OMe e OⁱPr (Figura 10a)^[58] Vitanova et al., em 2005, descreveram o uso de diferentes complexos de La e Y, [(BDI)Ln{N(SiRMe₂)₂}₂], BDI = ArNC(Me)CHC(Me)-NAr, Ar = 2,4,6-Me₃C₆H₂, onde Ln = La, R = Me ou H e Ln = Y, R = H. Também descreveram a síntese de uma série de ligantes β-diimina contendo eteno e ciclohexil ligados, [C₂H₄(BDIAr)₂]H₂ e [Cy(BDIAr)₂]H₂ [Ar = Mes = 2,4,6-Me₃C₆H₂, DEP = 2,6-Et₂C₆H₃, DIPP = 2,6-ⁱPr₂C₆H₃]. (Figura 10b)^[60].

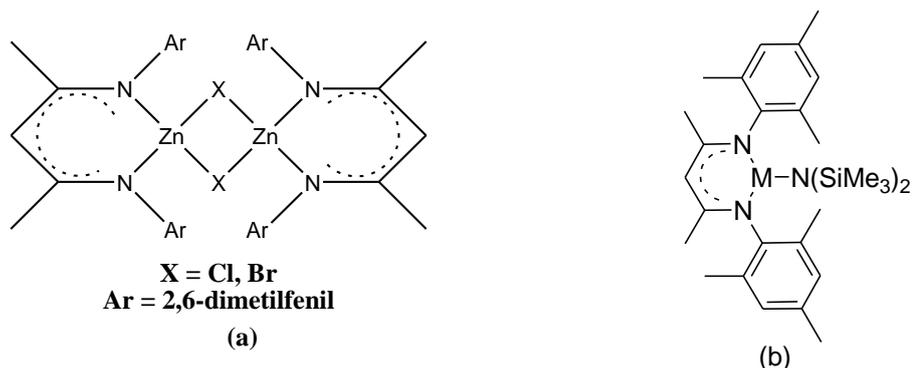


Figura 10. Estrutura molecular dos complexos sintetizados pelos grupos de a) Cheng e b) Vitanova.

Fekl et al. em 2003, apresentaram seus estudos sobre a desidrogenação de alcanos por complexos de Pt do tipo $[\{(o\text{-R}^1\text{-}2\text{-}p\text{-R}^2\text{C}_6\text{H}_2)\text{NC}(\text{R}_3)\}_2\text{CH}]\text{-PtMe}_3$, sendo $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{tBu}$, $\text{R}^3 = \text{Me}$, $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{Me}$ ou $\text{R}^1 = \text{Et}$, $\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{tBu}$ (Figura 11)^[61].

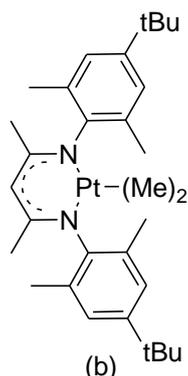


Figura 11. Estrutura molecular do complexo sintetizado por Fekl e colaboradores.

Nos anos de 2003 e 2006, Wiencko et al.^[64] e Zhang et al.^[51], fizeram menção a complexos de Ni- β -diimina e seu emprego em reações de oligomerização. Wiencko empregou os complexos de $[\text{Me}_2\text{NN}]\text{Ni}(\text{R})(2,4\text{-lutidina})$, $\text{R} = \text{Me, Et, Pr}$ e $\text{Me}_2\text{NN} = 2,6\text{-MePhNC}(\text{Me})\text{CHC}(\text{Me})\text{NPh-2,5-Me}$ (Figura 12a) e obtiveram oligômeros altamente ramificados. Zhang, fez uso dos complexos $\text{Ni}\{(\text{N}(\text{Ar})\text{C}(\text{Me}))_2\text{CH}\}\text{Br}$, $\text{Ni}\{(\text{N}(\text{Ar})\text{C}(\text{Me}))_2\text{CH}\}\text{Pph}_3\text{Br}$, $\text{Ni}\{(\text{N}(\text{Ar})\text{C}(\text{Me}))_2\text{CH}_2\}\text{Br}_2$, $\text{Ar} = 2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ ou $2,6\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_3$ (Figura 12b) e obteve polietilenos de alto peso molecular e oligômeros na faixa de C4-C8, simultaneamente.

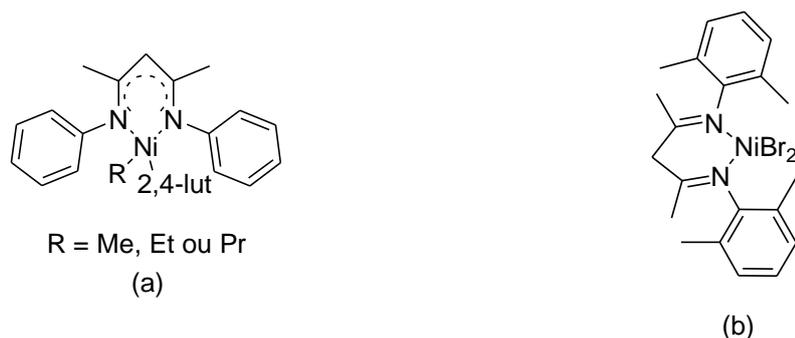


Figura 12. Estrutura molecular dos complexos sintetizados pelos grupos de a) Wiencko e b) Zhang. (Na estrutura (a), lut = 2,4-dimetilpiridina).

O trabalho recentemente publicado, Li et al., (2010), reporta a síntese de complexos de Gd, Nd, Dy, Er e Y para polimerização seletiva do isopreno. Para tanto, foram empregados os complexos $L^1LnCl_2(THF)_2$ (Figura 13a), $L^1Y(BH_4)_2(THF)$ (Figura 13b) e $L^1Y(CH_2SiMe_3)_2(THF)$ (Figura 13c), sendo $Ln = Gd, Nd, Dy, Er, Y$; $L^1 = (2,6-C_6H_3R_2)NH=C(Me)CH=C(Me)N(2,6-C_6H_3R_2)$, $R = Me$ (HL^1), Et (HL^2)^[56].

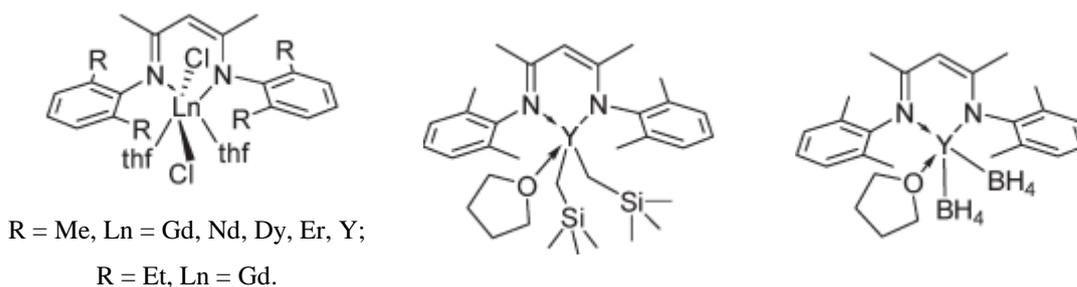


Figura 13. Estrutura molecular dos complexos sintetizado por Li e colaboradores.

Com relação a estudos que empregam especificamente β -diiminas de cobalto, encontrou-se na literatura somente dois trabalhos, descritos em 2003 e 2007 por Zhou et al. e Tanabiki et al., respectivamente, que expressaram os resultados obtidos para a polimerização do eteno.

Zhou et al.^[65], reportaram a síntese de complexos com $FeCl_2$ (**1**), $CoCl_2$ (**2**), $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (**3**) e $ZrCl_4$ (**4**), a partir do sal de β -diimina-lítio. Seus estudos catalíticos mostraram que as atividades na polimerização do eteno aumentam na ordem $Fe < Co < Zr < Ni$. O comportamento catalítico de complexos de metais de transição, especialmente para olefinas, é influenciado por configurações eletrônicas e sítios de

coordenação insaturados com relação ao átomo central. Com o aumento do raio atômico de Fe para o Ni, o grau de insaturação também aumenta e, portanto, o complexo de níquel apresenta a maior atividade catalítica. Com o interesse em estudar a influência de substituintes eletronegativos no ligante, testes de polimerização foram realizados comparando-se os complexos **4** e $\text{Zr}[\text{N}(\text{R})\text{C}(\text{Bu}^t)\text{CHC}(\text{R}')\text{N}(\text{R})]\text{Cl}_3$ ($\text{R}' = \text{Ph}$) (**5**), sintetizado pelo grupo e apresentado em outro trabalho. Observou-se que a atividade catalítica do complexo foi relativamente maior, 7×10^{-2} mol eteno. $(\text{mol Zr.h})^{-1}$, enquanto que o segundo complexo produziu 6×10^{-2} mol eteno. $(\text{mol Zr.h})^{-1}$ nas condições de 50 mL de tolueno, 2 mL MAO ($0,15 \text{ mol.L}^{-1}$), 0,20 atm, T = ambiente, t = 4 h). Os autores puderam concluir que, reduzindo o efeito doador pela coordenação de um grupo piperidina ao átomo de nitrogênio, a atividade catalítica não é afetada. O complexo de cobalto (**2**) apresenta EVC = 15, 2, 4.

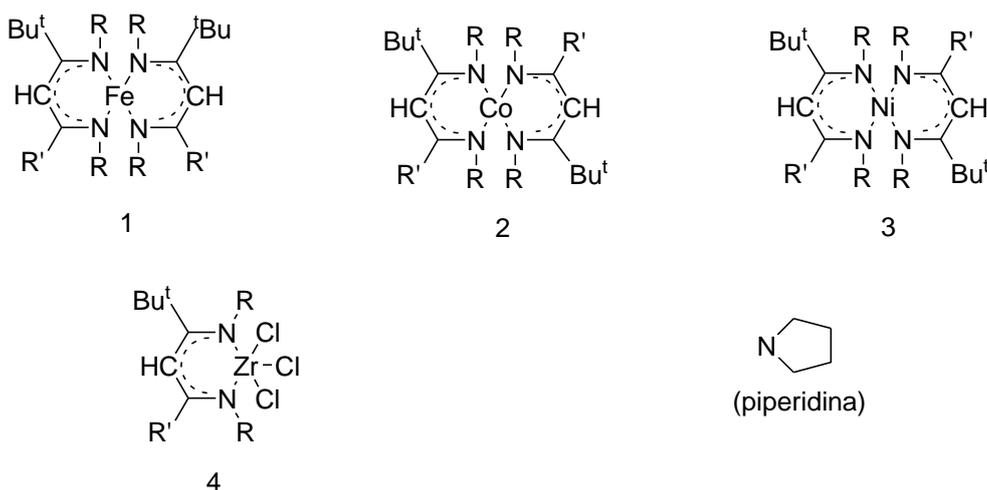


Figura 14. Estrutura molecular dos complexos de Fe (**1**), Co (**2**), Ni (**3**) e Zr (**4**) empregados nas reações de polimerização. Em todas as estruturas, R = SiMe₃ e R' = piperidina.

Tanabiki et al.^[66] descreveram a síntese e a atividade catalítica na polimerização de eteno de um complexo de cobalto bis-[C(trimetilsilil)-N-arilimino]dimetilsilano, $\text{Me}_3\text{Si}(\text{C}=\text{NAr})\text{SiMe}_2(\text{C}=\text{NAr})\text{SiMe}_3$, (Ar = 2,6-xilil), o qual tem sua estrutura comparada com complexos de cobalto contendo ligantes α - e β -diiminas. A reação entre **1a** e CoBr_2 em THF a temperatura ambiente por 12 h levou à obtenção do complexo **1a**. Para comparação, as estruturas dos complexos **1b** e **1c** são apresentadas.

Os complexos foram empregados como precursores catalíticos em reações de polimerização do eteno, usando MAO (metilaluminoxano) com o co-catalisador. Sob as mesmas condições, somente o complexo Co- α -diimina (**1c**) apresentou atividade (7×10^{-2} mol eteno.(mol Co.h)⁻¹). Os complexos de NiBr₂ análogos (**2a-c**) aos complexos **1a-c** foram sintetizados e testados nas mesmas reações. O catalisador Ni- α -diimina (**2c**) exibiu alta atividade catalítica (< 2.500 mol eteno.(mol Ni.h)⁻¹), enquanto que o catalisador Co- β -diimina (**2b**) apresentou baixa atividade catalítica (0,25 mol eteno.(mol Ni.h)⁻¹). Esses resultados sugerem que a ordem de atividade é menor para complexos contendo anéis de cinco membros (**2a**) do que para aqueles contendo anéis de seis membros (**2b e 2c**), sugerindo como fator primário para produção do polímero, a rigidez do complexo e o espaço para coordenação do eteno, (Figura 15). Os complexos apresentados na Figura 15 apresentam EVC = 15, 2, 4.

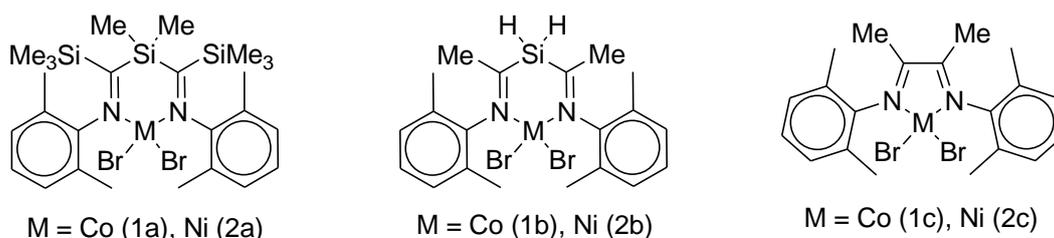


Figura 15. Estrutura molecular dos complexos de níquel e cobalto empregados nas reações de polimerização.

2.3 COMPLEXOS DE COBALTO ATIVOS EM OLIGOMERIZAÇÃO DE OLEFINAS

As pesquisas sobre complexos de metais de transição, também denominados, catalisadores pós-metalocênicos, para oligomerização e polimerização de olefinas, tem crescido rapidamente nos últimos anos.

Apesar dos inúmeros trabalhos existentes, poucos descrevem catalisadores de cobalto que desempenhem boa atividade catalítica na oligomerização e polimerização do eteno em comparação com os vários modelos de níquel existentes. Além disso, não foram encontrados até o momento na literatura, trabalhos que reportem o uso de β -diimina com esta finalidade. Desta forma, os resultados obtidos neste trabalho sobre a

síntese dos complexos homogêneos de Co(II)- β -diimina e o seu emprego em reações de oligomerização do eteno são inéditos.

O trabalho que apresenta o uso de complexos bidentados de nitrogênio e que mais se assemelha a nosso estudo, foi publicado por Qian et al.^[67], em 2001, onde os autores expõem os resultados obtidos para a oligomerização do eteno por complexos de Co(II)- α -diimina, contendo 15 elétrons (Figura 16). Os complexos $\text{CoCl}_2(\text{PhCH}=\text{o-NC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{CHPh})$ (**A**), $\text{CoCl}_2(\text{PhCH}=\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}=\text{CHPh})$ (**B**) e $\text{CoCl}_2(\text{Ph}_2\text{CH}=\text{o-NC}_6\text{H}_4\text{N}=\text{CPh}_2)$ (**C**) foram testados utilizando o co-catalisador EAO (etilaluminoxano) 10 % em tolueno (Figura 16). Foram investigadas várias temperaturas (110 a 200°C) e razões Al/Co (50 a 400), tempo de reação de 2 h, pressão de 18 atm, 30 mL de tolueno e 0,025 mmol de precursor catalítico. Os resultados mostraram que, os três complexos apresentaram atividade catalítica moderada ($4 \times 10^3 \text{ mol eteno} \cdot (\text{mol Co} \cdot \text{h})^{-1}$), com altas seletividades para olefinas de baixo peso molecular (frações C4 e C6) e boas seletividades (94,4 % para olefinas C4-10 e 87,2 % α -olefinas lineares).

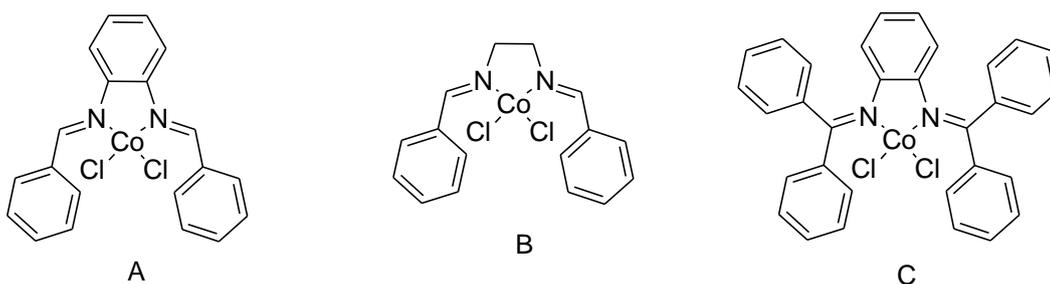


Figura 16. Estrutura molecular dos complexos de Co(II)- α -diimina, sintetizados por Qian e colaboradores, empregados em reações de oligomerização do eteno com EAO.

Embora a literatura não apresente resultados de oligomerização empregando complexos de β -diimina, alguns estudos encontrados possuem condições reacionais de oligomerização similares as empregadas em nossos testes catalíticos^[68, 69, 70, 71].

Zhang et al.^[72], em 2008, testaram a reatividade de uma série de complexos de Ni, Fe e Co(II) contendo os ligantes 2-benzoxazol-1,10-fenantrolina e 2-oxazol-1,10-fenantrolina na oligomerização do eteno (Figura 17). Utilizando-se como co-catalisador MMAO (metilaluminoxano modificado), pressão de 10 atm de eteno e condições reacionais de 5 μmol de precursor catalítico, 100 mL de tolueno, 20°C, tempo de 20 min

e relação Al/M = 1000, todos os complexos apresentaram boa atividade catalítica: os complexos de Ni apresentaram atividades acima de 3×10^3 mol eteno.(mol Ni h)⁻¹, enquanto que, os complexos de Co e Fe, apresentaram atividades de 50×10^3 mol eteno.(mol Co h)⁻¹ e 40×10^3 mol eteno.(mol Fe h)⁻¹. Os complexos foram seletivos para as frações C4-C6 sendo que os complexos de cobalto foram mais seletivos para obtenção de α -olefinas.

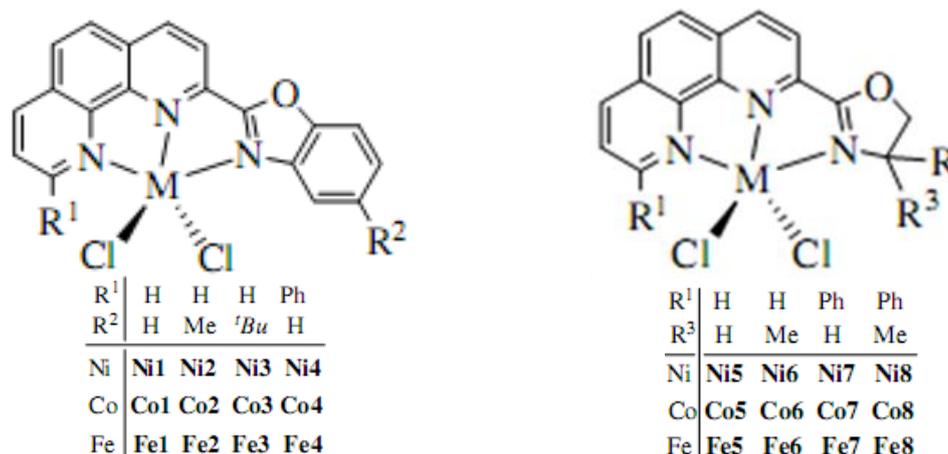


Figura 17. Complexos de Ni, Fe e Co contendo ligantes ferroceninas diferentemente substituídos.

Chen et al.^[73] em 2008, realizaram a síntese de complexos de Ni, Fe e Co(II) tendo como ligante 2-(1-isopropil-2-benzimidazolil)-6-(1-arylminoetil)piridina (Figura 18). Os complexos ativados com MAO (metilaluminoxano) e submetidos às condições reacionais de 5 μ mol de precursor catalítico, 100 mL de tolueno, 10 atm, 20°C, tempo de 30 min e Al/M = 1000 apresentaram altas seletividades para α -olefinas. Os complexos de cobalto apresentaram atividade moderada, na ordem de 50 mol eteno.(mol Co h)⁻¹ quando comparados aos complexos de Ni (1×10^3 mol eteno.(mol Ni h)⁻¹) e Fe (2×10^3 mol eteno.(mol Ni h)⁻¹). Os complexos de Ni e Co apresentaram 99 % de seletividade para α -olefinas, enquanto que os complexos de Fe produziram olefinas de C4-C10.

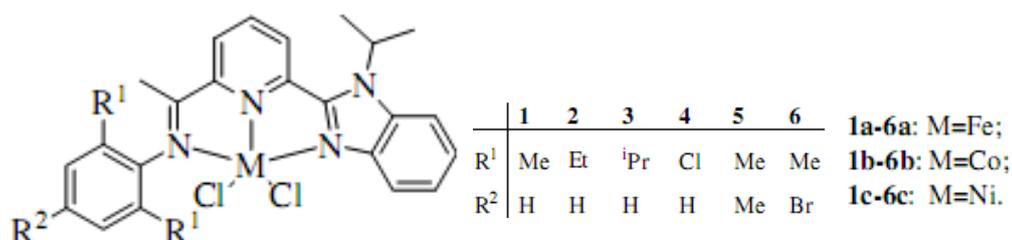


Figura 18. Complexos de Ni, Fe e Co contendo os ligantes imidazolil-piridil diferentemente substituídos.

O trabalho de Gao et al.^[74], em 2009, é o que apresenta as condições reacionais mais semelhantes com as empregadas neste trabalho. Os autores descreveram o emprego de uma série de complexos de Co(II) ligados por 2-(2-benzoxazolil)-6-(1-(arilimino)etil)piridina, contendo diferentes substituintes no grupamento aril (Figura 19). Quando ativados com MAO, porém, apresentaram forte dependência da temperatura: à baixa temperatura obtiveram-se oligômeros enquanto que a altas temperaturas, polietilenos. As condições reacionais similares às desse trabalho nas quais se obtiveram oligômeros foram 5 μmol de precursor catalítico, 100 mL de tolueno, 10 atm, 30°C, tempo de 30 min e $\text{Al/M} = 1000$. Nessas condições obtiveram-se $4 \times 10^3 \text{ mol eteno.}(\text{mol Co h})^{-1}$ para o complexo substituído com Cl^- e $9 \times 10^3 \text{ mol eteno.}(\text{mol Co h})^{-1}$ para o complexo substituído com Br^- . Os complexos foram 100 % seletivos para obtenção de α -olefinas. Observou-se também que, as atividades aumentam com o decréscimo da força eletrodoadora dos ligantes.

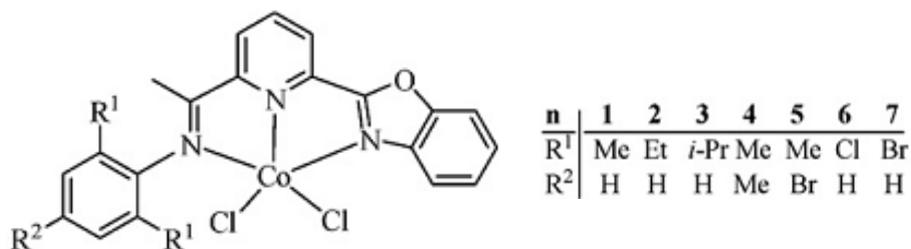


Figura 19. Complexos de Co(II) contendo o ligante benzoxazolil-piridil diferentemente substituído.

2.5 PROCESSOS INDUSTRIAIS DE OLIGOMERIZAÇÃO DE OLEFINAS

2.5.1 Shell Higher Olefin Process - SHOP^[77, 78, 79].

Desenvolvido em 1977, o processo SHOP é um importante processo de oligomerização em meio homogêneo que faz uso de complexos organometálicos de níquel contendo ligante P^ΛO, desenvolvidos por Keim et al, em 1975^[77].

Devido ao fato de os catalisadores do tipo SHOP produzirem desde olefinas leves até olefinas de alto peso molecular, tornou-se necessário conectar o processo de oligomerização do eteno a processos de isomerização e metátese de olefinas, de forma a elevar ao máximo a obtenção de olefinas lineares na taxa de peso molecular desejado, que são produtos com maior valor agregado. Assim o Processo SHOP é composto por quatro etapas, sendo a última delas, a hidroformilação de olefinas, a qual leva à obtenção de aldeídos pela adição de grupamentos formilas às olefinas^[78].

Na primeira etapa, o eteno é oligomerizado na presença de um catalisador composto de um ligante bidentado ligado ao níquel por um átomo de fósforo e outro de oxigênio, representado comumente por NiP^ΛO, gerando uma mistura de olefinas lineares na faixa de C4-C40. Posteriormente à primeira etapa, ocorre a separação das frações inferiores a C10 e superiores a C20, gerando um mistura em equilíbrio de alcenos internos. Na segunda etapa, faz-se uso de um catalisador de potássio suportado em alumina para que ocorra a isomerização das olefinas dessa mistura. Na terceira etapa, ocorre a metátese das olefinas internas catalisadas por um composto de molibdênio. O conjunto de reações da segunda e terceira etapas permite aumentar a seletividade do processo de formação de olefinas na faixa C10-C20^[79].

2.5.2 Alfabutol^[80]

O Processo Alfabutol, desenvolvido no Instituto Francês do Petróleo (IFP), dimeriza seletivamente o eteno a buteno-1, evitando a isomerização deste à buteno-2. Esse processo emprega um catalisador homogêneo de titânio, e sendo assim, os reatantes, os produtos e o catalisador encontram-se na mesma fase líquida.

A etapa principal do mecanismo é o acoplamento concertado de duas moléculas de eteno proporcionando a formação de espécies Ti(IV)ciclopentano, as quais se decompõem a buteno-1 através de uma transferência intramolecular de β -hidrogênio. O caráter cíclico do intermediário explica a alta seletividade em dímeros. Contudo, a ausência de espécies hidreto assegura a alta seletividade em buteno-1 e a ausência de isomerização a buteno-2.

O buteno-1 pode reagir com eteno formando trímeros pela formação de intermediários metalocíclicos. Contudo, a constante de formação de dímero, k (const. cinética), é muito maior que a K (const. equilíbrio) da reação de trimerização; portanto, é possível minimizar a trimerização ajustando a conversão de eteno.

Os catalisadores Ziegler-Natta de Ti foram primeiramente conhecidos por polimerizar o eteno à materiais de alto peso molecular. Porém, o processo catalítico Alfabutol inibe essa reação pela adição de agentes modificadores que estabilizam o complexo de Ti(IV), prevenindo a formação de complexos de Ti(III), os quais são os responsáveis pela produção de polímeros de alto peso molecular.

Uma pequena quantidade de n-butano é formada durante a reação de metátese do buteno-1, formando n-butano e butadieno. Contudo, o butadieno reage rapidamente com o eteno presente formando hexadieno.

O Processo Alfabutol opera à baixas temperaturas (50 a 60°C) e pressões e não faz uso de solvente.

2.5.3 Dimersol^[81, 82]

O Processo Dimersol do IFP dimeriza ou co-dimeriza seletivamente propeno e buteno à hexenos, heptenos e octenos (componentes da mistura da gasolina) com alto número de octanagem, ou eteno como matéria-prima na obtenção de oxo-álcoois. Esse processo se caracteriza por ocorrer em fase líquida e necessitar de quantidades extremamente pequenas de catalisadores homogêneos.

Esse processo tem como principais características operar a baixas pressões e a temperatura ambiente; a injeção contínua a cada minuto de catalisador no reator e sua imediata destruição na saída por reação com amônia em água, eliminando as etapas de reciclo ou regeneração. O sistema tem como qualidades o fácil controle de temperatura do sistema homogêneo e também o fácil controle da cinética de reação, permitindo

otimizar os rendimentos em hexenos no caso da dimerização do propeno e minimizar a dimerização no caso de co-dimerização do propeno e buteno.

As reações no processo Dimersol ocorrem em um sistema catalítico do tipo Ziegler, onde se emprega um complexo de metal de transição, nesse caso, níquel, associado a um composto organometálico (alquil-alumínio). A composição dos produtos depende da natureza do precursor catalítico que controla o modo de ligação dos monômeros assim como a de isomerização da dupla ligação. A taxa de dimerização do propeno é alta o suficiente para se obter conversões acima de 90 % em um único estágio de reação. Na co-dimerização a taxa de reação é muito menor sendo necessário manter uma relação $C3/C4 = 0,025$ de forma a se obter boa seletividade em heptenos.

No caso do propeno, a dimerização Dimersol leva à obtenção de uma mistura de isohexenos com seletividade acima de 85 %. No caso de propeno/buteno, a co-dimerização Dimersol produz uma mistura de isoheptenos não ramificados com seletividade de aproximadamente 47 a 50 %. Os subprodutos são olefinas leves, essencialmente isohexenos e isooctenos, sendo que este último, consiste em excelente matéria-prima.

2.6 HETEROGENEIZAÇÃO DE CATALISADORES

2.6.1 Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos

As mais recentes tecnologias requerem materiais com combinação de propriedades que não são encontradas nos materiais convencionais. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos são preparados pela combinação de componentes orgânicos e inorgânicos. Éssa sinergia representa uma alternativa criativa para a produção de novos materiais multifuncionais, com uma larga faixa de aplicações. Híbridos orgânico-inorgânicos são materiais de grande interesse em aplicações comerciais devido às suas propriedades mecânicas, ópticas e térmicas, que combinam a estabilidade térmica e química dos materiais inorgânicos, com a processabilidade e a flexibilidade dos polímeros orgânicos^[83].

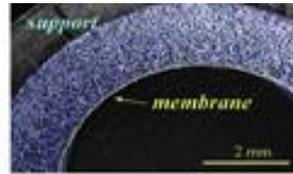
Um dos mais antigos materiais constituídos de componentes orgânicos e inorgânicos é uma das bases da indústria de tintas, onde se adicionavam pigmentos inorgânicos em misturas orgânicas, embora nessa época o termo “híbrido orgânico-

inorgânico” ainda não fosse mencionado ^[84]. Esse termo começou a ser usado muito recentemente, a partir de 1993, com o desenvolvimento de ORMOSILS, que são silicatos organicamente modificados ^[85].

Os materiais híbridos orgânico-inorgânicos não representam somente uma alternativa para o planejamento de novos materiais e compostos para pesquisas acadêmicas. Pela versatilidade de seus procedimentos sintéticos e controle da microestrutura, permitem o desenvolvimento de inovadoras e promissoras aplicações nas mais diversas áreas, como na ótica, eletrônica, mecânica, de energia, meio ambiente, biologia, medicina, odontologia, entre outros, como mostra a Figura 21 ^[84, 86, 87].



Energias Renováveis:
 •Células Fotovoltaicas
 •Células à Combustível
 •Foto-catálise



Membranas de Separação



*Revestimento Antiestático
Ormocer®*



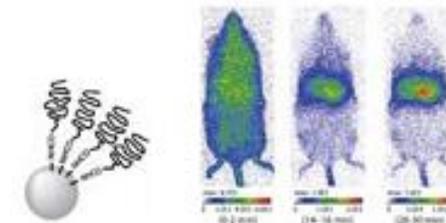
Revestimentos decorativos e de proteção



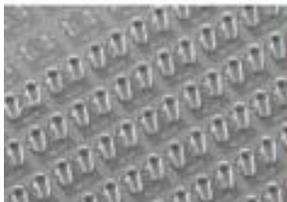
Protetores Ópticos

Aplicações de nanomateriais híbridos e inorgânicos derivados do método Sol-Gel

*Sanches, C. et al (2005)
Journal of Materials Chemistry*



Nanopartículas híbridas fluorescentes persistentes para geração de imagens in vivo



*Imagem de MEV de uma matriz de microlentes
Ormocer®*



Folha flexível direcionadora de ondas Ormocer®



*Chips Pentium®
(ERICSSON/ACREO)*



a) Imagem de MEV da superfície e do núcleo de uma partícula para o transporte de conteúdos funcionais. b) Isômeros comerciais de um bloqueador solar FPS 20® com proteção UV.

Figura 21. Alguns exemplos da aplicação de materiais híbridos orgânico-inorgânicos nos mais diversos setores. (Sanchez et. al, 2010^[8]).

2.6.2 Síntese dos Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos

Uma das principais rotas de obtenção de materiais híbridos orgânico-inorgânicos é o processo sol-gel, no qual os géis poliméricos são geralmente preparados a partir de soluções, onde promovem-se as reações de hidrólise e condensação.

Porém, outras rotas de síntese podem ser adotadas, dependendo das características desejadas para o material final. De forma geral, as rotas utilizadas para preparação de materiais híbridos estão esquematizadas na Figura 22.

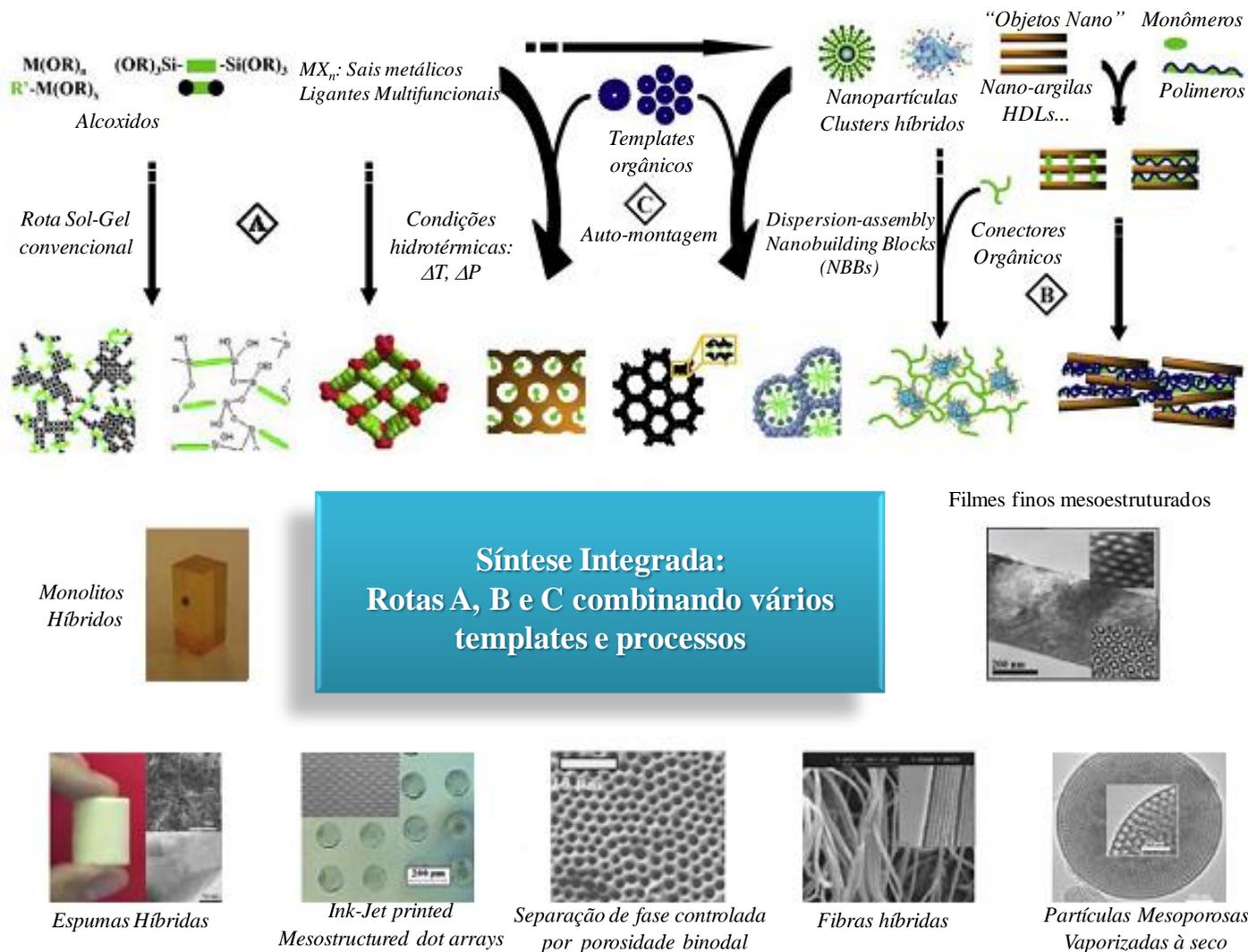


Figura 22. Esquema das principais rotas para obtenção de materiais orgânico-inorgânicos nanoestruturados. (Sanchez et. al, 2010^[8]).

2.6.3 Processo Sol-Gel^[88]

Independentemente da estratégia utilizada na preparação de um híbrido, o processo sol-gel é, indiscutivelmente, o mais empregado.

O termo *sol* é geralmente empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais (dimensão entre 1 e 100 nm) estável em um fluido, enquanto que o *gel* pode ser visto como sendo o sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios^[89].

Sílicas gel são frequentemente sintetizadas por hidrólise de precursores alcóxidos, empregando como catalisador um ácido mineral (por exemplo, HCl), um ácido fraco (por exemplo, HF) ou uma base (por exemplo, NH₃). As equações das Figuras 23 e 24 ilustram as etapas de hidrólise e policondensação usadas para descrever o processo sol-gel.

A hidrólise ocorre pelo ataque nucleofílico, do oxigênio da água no átomo de silício, produzindo álcool (ROH), tanto em sistemas catalisados por ácidos como bases.

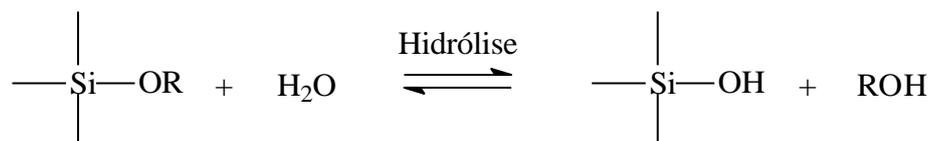


Figura 23. Reação de hidrólise.

As subseqüentes reações de policondensação envolvendo os grupos silanóis geram grupos siloxanos (Si-O-Si), formando inicialmente o sol e depois o gel, e como subprodutos, álcool (ROH) ou água (H₂O).

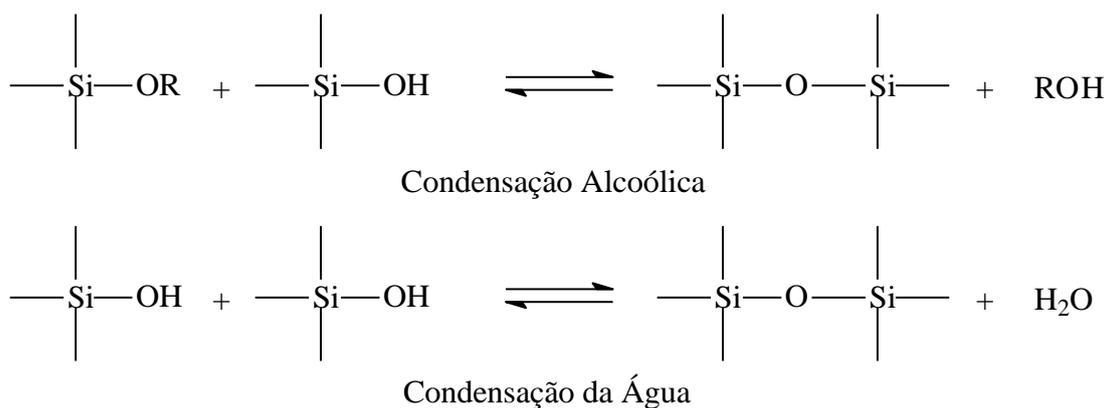


Figura 24. Reações de condensação.

Na maioria das condições de síntese, a etapa de condensação tem início antes que a hidrólise esteja completa. Como a água e o alcóxido são imiscíveis, um solvente alcoólico deve ser usado como agente homogeneizante. A razão molar H₂O:Si podem ser variadas de menor do que 1 até 50, e as concentrações de ácidos e bases têm sido variadas de menos de 0,01 a 7 mol/L. Variações nas condições de sínteses (valor da razão molar H₂O:Si, tipo de catalisador – ácido ou básico - e sua concentração, solvente, temperatura, pressão) causam modificações nas estruturas e propriedades do produto final.

2.6.3.1 Reações de Hidrólise ^[88]

A hidrólise ocorre pelo ataque nucleofílico do oxigênio da água ao átomo de silício do precursor alcóxido regenerando o catalisador e formando álcool tanto nas reações catalisadas por ácido quanto por base.

No que diz respeito ao efeito do catalisador, Aelion et al.^[90] observaram que a hidrólise é fortemente influenciada pela força e concentração do catalisador ácido ou básico. A temperatura e o solvente são de importância secundária. Eles concluíram que a hidrólise de TEOS é função da concentração de catalisador, seguindo mecanismo de reação de primeira-ordem para meios ácidos e básicos. Em seus resultados para o estudo da razão molar H₂O:Si, concluíram que a hidrólise de TEOS catalisada por ácido é de primeira ordem para [H₂O]; contudo, observaram dependência de ordem-zero para [H₂O] em meio básico. Isso é provavelmente devido à produção de monômeros pela hidrólise da ligação siloxano e reações de redistribuição.

Os solventes são tradicionalmente adicionados para prevenir a separação de fases durante o estágio inicial da reação de hidrólise e para controlar as concentrações de silano e água que influenciam a cinética de gelificação. Como a hidrólise é catalisada tanto por íons hidroxila (OH^-) como por íons hidrônio (H_3O^+), as moléculas de solvente que fazem ligação de hidrogênio aos íons OH^- e H^+ , reduzem a atividade catalítica em condições básicas e ácidas. Solventes apróticos (que não se ligam às hidroxilas), tornam os íons hidróxidos mais nucleofílicos, enquanto solventes próticos tornam os íons hidrônio mais eletrofílicos. Ligações de hidrogênio influenciam o mecanismo de hidrólise ativando fracamente os grupos de saída a realizar mecanismo de reação nucleofílica bimolecular ($\text{S}_{\text{N}}2\text{-Si}$). Comparando solventes próticos como álcool e água a solventes apróticos como o THF são mais “inertes”, contudo, eles influenciam a cinética e reação aumentando a força dos nucleófilos e diminuindo a dos eletrófilos.

Baseado nesses fatores argumenta-se que hidrólise ocorre por reações de deslocamento nucleofílico bimolecular (reações $\text{S}_{\text{N}}2\text{-Si}$) envolvendo intermediários pentacoordenados no estado de transição. Três tipos de catálise são possíveis: ácida (H^+), básica (OH^-) e nucleofílica (F^- , *N*-metilimidazol, hexametilfosforamida, etc.).

2.6.3.2 Mecanismo de Hidrólise Catalisada por Ácidos ^[88]

O primeiro passo é a protonação reversível do alcoxisilano, tornando-o um melhor grupo de saída. Com esta protonação ocorre um ataque nucleofílico da água ao átomo de silício, formando um intermediário pentacoordenado. Por último ocorre a regeneração do catalisador (H^+), formação de álcool e de uma espécie silanol. Estas etapas são descritas na Figura 25.

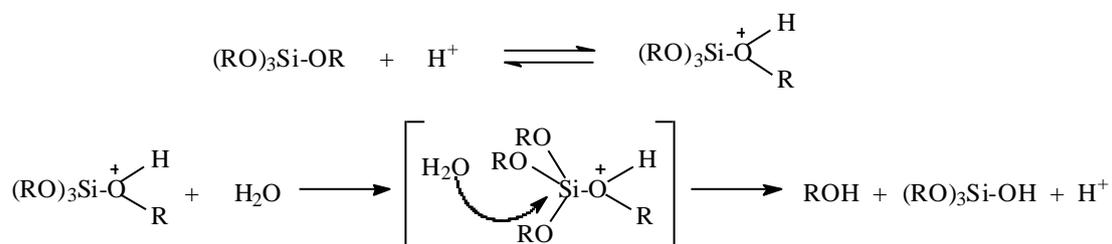


Figura 25. Mecanismo de hidrólise catalisada por ácidos.

2.6.3.3 Mecanismo de Hidrólise Catalisada por Nucleófilos ^[88]

As reações de hidrólise catalisadas por agentes nucleófilos podem ser divididas em dois tipos: as que utilizam o íon (OH)⁻ e as que utilizam o íon (F)⁻ como catalisador.

2.6.3.3.1 Hidrólise Catalisada por (OH)⁻

O nucleófilo OH⁻ reage com o alcoxissilano via formação de um intermediário pentacoordenado com carga negativa seguindo a eliminação do alcóxido RO⁻. A hidrólise ocorre com a formação de silanol e saída do ânion alcóxido que reage com a água, regenerando o catalisador e formando álcool, como mostra a Figura 26.

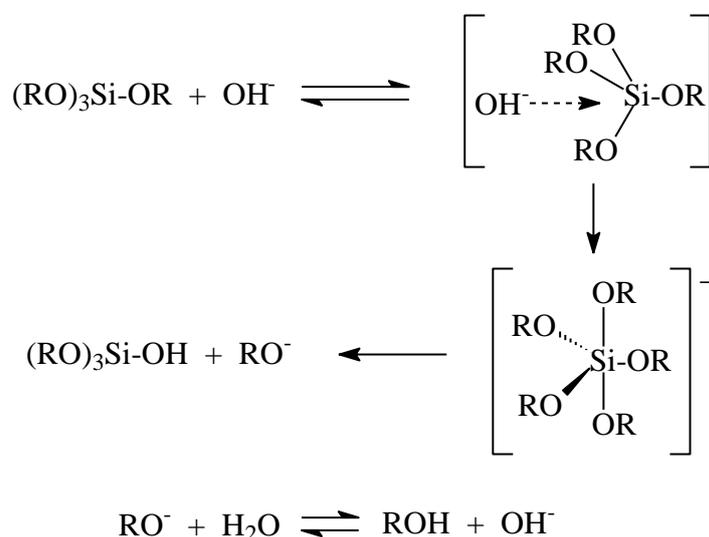


Figura 26. Mecanismo de hidrólise catalisada por (OH)⁻.

2.6.3.3.2 Hidrólise Catalisada por (F)⁻

Neste mecanismo o alcoxissilano sofre ataque nucleófilo pelo (íon fluoreto), F⁻, formando um intermediário pentacoordenado que é mais reativo com respeito à substituição nucleofílica pela água que o tetracoordenado. Em seguida, a água se coordena ao intermediário pentacoordenado, gerando um intermediário hexacoordenado ou um estado de transição, o qual posteriormente dá origem a álcool e ao silanol regenerando o catalisador, como apresenta a Figura 27.

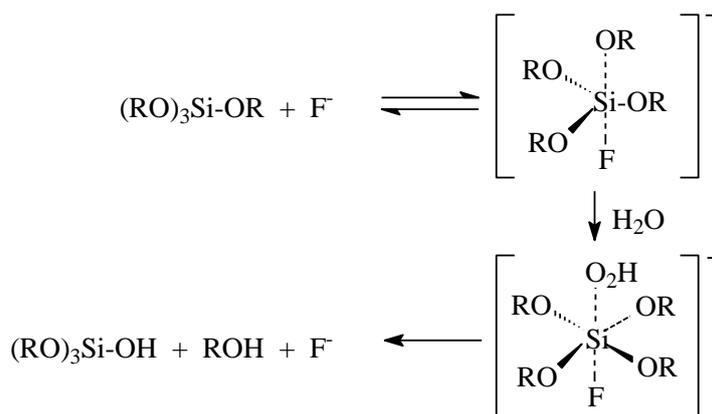


Figura 27. Mecanismo de hidrólise catalisada por $(\text{F})^-$.

2.6.3.5 Reação de Condensação ^[88]

A reação de condensação (polimerização) que dá origem às ligações siloxano ocorre produzindo tanto álcool quanto água. A reação de condensação que produz água foi discutida em detalhes por Iler ^[91], no que diz respeito à formação de silicatos poliméricos e géis em meio aquoso. Em soluções de álcool-água geralmente empregadas no método sol-gel, a taxa de polimerização é menor que em meio aquoso, especialmente em baixos valores de pH. Nessas condições, Iler propôs:

“Onde a despolimerização é menos provável de acontecer de modo que a condensação é irreversível e as ligações siloxano, uma vez formadas, não podem ser hidrolisadas, o processo de condensação pode se assemelhar a policondensação clássica de monômeros orgânicos polifuncionais resultando em uma rede molecular tridimensional. Devido à insolubilidade da sílica sob estas condições, o polímero de condensação de rede siloxano não pode sofrer rearranjo em partículas”.

Apesar de a condensação de silanóis poder proceder sem envolver catalisador, seu emprego em organosilanos é muitas vezes útil. No processo sol-gel, ácidos minerais, amônia, metais alcalinos, hidróxidos e ânions fluoreto são comumente empregados. Independente da causa, a dependência do pH sugere que para sistemas altamente reticulados, silanóis protonados e desprotonados estão envolvidos nos mecanismos de condensação catalisados por ácido ou base. Sob condições básicas, onde

2.6.3.7 Mecanismo de Condensação Catalisada por Base ^[88]

A condensação catalisada por base ocorre preferencialmente no centro dos monômeros, os quais são mais ácidos, uma vez que a acidez no átomo de silício segue a ordem Si-OR < Si-OH < Si-O-Si e que, a concentração de grupos alcóxidos não hidrolisados é sempre maior nas extremidades. Sendo assim, o material formado tende a apresentar estrutura ramificada e partículas esféricas.

Acredita-se que a condensação catalisada por base envolva a formação de um intermediário penta ou hexacoordenado através de um mecanismo S_N2, como ilustra a Figura 29 abaixo:

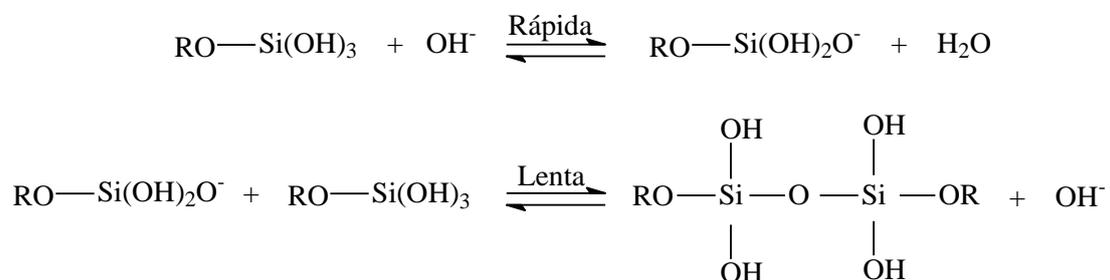


Figura 29. Mecanismo de condensação catalisada por base.

Em geral, reações realizadas em meio ácido e com baixo teor de água produzem materiais mais densos com tamanho médio de poros pequeno, enquanto que reações em meio básico e com altos teores de água produzem materiais mais porosos.

2.6.3.8 A Transição Sol-Gel ^[88]

A transição sol-gel é um fenômeno no qual uma suspensão coloidal ou uma solução transforma-se em gel pelo estabelecimento de ligações entre as partículas ou entre as espécies moleculares, o que leva à formação de uma rede sólida tridimensional. Como consequência, o sistema inicialmente viscoso adquire um caráter elástico. Na realidade, após a transição, a estrutura sólida permanece extremamente aberta e impregnada pela fase líquida ^[89].

Segundo a abordagem fenomenológica de Iler ^[91] o sistema é constituído primeiramente de partículas coloidais dispersas (Figura 30a), resultantes de

polimerização de monômeros. Dependendo das condições do meio (temperatura e pH por exemplo) essas partículas podem ligar-se formando pequenas cadeias ramificadas e tridimensionais (Figuras 30b e 30c), denominadas microgel. Estas regiões estruturadas crescem até a rede sólida ocupar cerca de metade do volume total (Figura 30d), situação onde a viscosidade tende ao infinito, o sistema atinge o ponto de gel e passa a comportar-se como um sólido elástico.

O passo inicial para formação do microgel é a agregação de algumas partículas para formar cadeias curtas. Com o aumento do comprimento da cadeia, pela conexão lateral das partículas, há formação de regiões com cadeias ramificadas. Partículas dispersas livres agregam-se rapidamente a essas estruturas, originando a região de microgel ou a fase de gel. O tamanho dessas regiões aumenta continuamente pela incorporação de partículas de sol que circundam essa fase e este processo prossegue até a fase de gel ocupar todo volume do sistema. A partir do ponto de gel (Figura 30d) as cadeias estruturadas crescem conjuntamente (Figura 30e), culminando na formação de uma rede contínua por todo o sistema (Figura 30f).

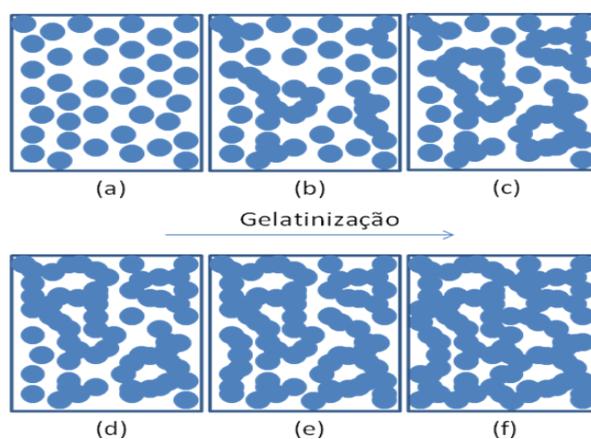


Figura 30. Evolução da gelificação com o aumento de fração de microgel ^[90].

2.6.4 Materiais Híbridos Orgânico-Inorgânicos Preparados pelo Método Sol-Gel e Ativos em Catálise

A produção de oligômeros de eteno através de sistemas catalíticos heterogêneos provê uma resposta atraente para a demanda de processos ambientalmente corretos, facilitando o reciclo do catalisador e reduzindo o uso de solventes orgânicos. Dentro

deste contexto, uma abordagem atraente é a imobilização de complexos de metais de transição em redes inorgânicas pelo método sol-gel, constituindo precursores catalíticos heterogêneos híbridos.

Apesar do considerável interesse da aplicação de sistemas híbridos como catalisadores, surpreendentemente, poucos estudos demonstram tal comportamento.

Alguns trabalhos relatam o emprego de materiais híbridos preparados através do método sol-gel em reações de epoxidação [92, 93, 94, 95, 96]. Outros trabalhos fazem referência ao uso de materiais híbridos preparados através do método sol-gel em reações de polimerização do eteno [97, 98, 99].

Brasil et al. em 2005^[95] e Calvete et al. em 2009^[92], descrevem a síntese de materiais híbridos preparados pelo método sol-gel através da reação entre tetraetilortosilicato (TEOS) e acetilacetona propiltrimetoxissilano (ACACSIL). Adicionalmente, Calvete prepara materiais híbridos através do método de grafting (ou enxerto), através da reação entre uma sílica comercial e ACACSIL. Aos materiais preparados foram coordenados átomos de Fe(III) e os catalisadores obtidos foram testados em reações de epoxidação do cis-cicloocteno.

dos Santos et al. em 2001^[98], sintetizaram xerogéis híbridos orgânico-inorgânicos contendo grupamentos indenil através do método sol-gel. Os materiais foram obtidos através de reações de hidrólise e policondensação do bisindenildietoxissilano ($\text{In}_2\text{Si}(\text{OEt})_2$) e tetraetilortosilicato, TEOS ($\text{Si}(\text{OEt})_4$) em duas condições diferentes. O xerogel I foi obtido pela reação em meio alcalino e razão 1:3 indenil/TEOS, produzindo um xerogel com alta incorporação de indenil, mas não poroso. O xerogel II foi utilizado como suporte para a síntese de um catalisador metalocênico heterogeneizado, o qual apresentou incorporação de 0.7×10^{-3} mol Zr ($\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$) e atividade catalítica na polimerização do eteno de 1×10^6 mol eteno (mol Zr.h^{-1}).

Outro estudo desenvolvido pelo mesmo autor^[99], reporta a síntese de quatro catalisadores metalocênicos suportados pelo método sol-gel os quais foram empregados na homopolimerização do eteno e na copolimerização do eteno/1-hexeno. O catalisador A_2 tratado com TEA e MAO apresentaram a maior produtividade (6×10^6 (mol Zr h^{-1})) e razão Al/Zr = 1000. Todos os sistemas estudados apresentam atividade catalítica na presença de TMA, TEA e TIBA. Na copolimerização do eteno observou-se o efeito do comonômero 1-hexeno, onde a incorporação de comonômero atingiu 7 %.

Entretanto, o único relato de material híbrido orgânico-inorgânico preparado através do método sol-gel que descreve a imobilização do ligante β -diimina e seu emprego na síntese de catalisadores de níquel para reações de polimerização do eteno foi relatado por Souza et al., em 2008^[100]. Em seu trabalho, foram obtidos materiais híbridos pela incorporação do ligante β -diimina N,N-bis(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiimina durante a síntese sol-gel da sílica. Aos materiais híbridos foi complexado um aduto de níquel, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2$, formando os complexos de Ni- β -diimina/sílica. Esses complexos foram testados em reações de polimerização do eteno, empregando como co-catalisador MAO (metilaluminoxano). A produtividade destes materiais atingiu 1×10^3 mol eteno.(mol de Ni.h)⁻¹, quando se utilizou um material com maior quantidade de Ni/g. Esses valores foram semelhantes às produtividades alcançadas para os complexos homogêneos de Ni (2×10^3 mol eteno.(mol de Ni.h)⁻¹).

Não foram encontrados na literatura trabalhos que reportem o uso de materiais híbridos orgânico-inorgânicos preparados através do método sol-gel em reações de oligomerização do eteno, bem como não apresenta estudos estudos que descrevam a incorporação de cobalto e a síntese desses materiais contendo complexos de Co- β -diimina suportados.

Apesar do uso do método sol-gel já ser conhecido na preparação de catalisadores, este trabalho é original e, apresenta a síntese de materiais híbridos, contendo complexos Co- β -diimina e seu emprego em reações de oligomerização do eteno, empregando EASC como co-catalisador.

2. Metodologia Experimental

Todas as reações foram manuseadas empregando as técnicas de tubo de Schlenk, sob atmosfera inerte. O gás inerte utilizado, argônio (99,99 % de pureza, fornecido pela White Martins), é purificado por passagem em uma coluna de remoção de oxigênio (catalisador BASF) e por uma coluna de secagem contendo peneira molecular (Merck, 3Å). Os gases utilizados para cromatografia foram hidrogênio (Aga, 99,99 %) e nitrogênio (White Martins, 99,99 %). Para os testes catalíticos, foi utilizado eteno (White Martins, 99,99 %).

A **Tabela 1** indica a procedência, pureza e a técnica de preparo dos reagentes utilizados.

Quando necessário os solventes foram secos com agentes dessecantes adequados e destilados sob atmosfera inerte de argônio; os reagentes líquidos destilados pelo sistema trap-a-trap e os reagentes sólidos secos sob vácuo e mantidos em atmosfera inerte. Sesquicloreto de etilalumínio, EASC, (Witco), foi utilizado após prévia diluição em tolueno (solução 10 %).

Tabela 1. Reagentes utilizados e procedimentos de purificação.

Produto	Origem	Pureza (%)	Método de Purificação
2,4-pentanodiona	Aldrich		-
Anilina	Nuclear	99	Destilado
2,6-dimetilanilina	Aldrich		Destilado
2,4,6-trimetilanilina	Aldrich		Destilado
4-metóxianilina	Aldrich		-
Trietilamina	Vetec		-
Cloreto de tionila	Fluka		Destilado
3-cloropropiltrimetóxisilano - (CPTMS)	Aldrich		-
Tetraetilortosilicato (TEOS)	Aldrich		-
CoCl ₂ .6H ₂ O	Vetec		Desidratado
Carbonato de sódio	Vetec		-
Hidróxido de potássio	Vetec		-

Hidreto de sódio	Aldrich	Lavado 3 vezes com 20 mL CH ₂ Cl ₂ /Vácuo
Celite	Nuclear	Vácuo/2 h/80°C
Ácido clorídrico	Quimex	-
Ácido Fluorídrico	Nuclear	-
Ácido <i>p</i> -toluenosulfônico	Vetec	-
Éter de petróleo	Nuclear	Destilado com Na ⁰
Éter etílico	Nuclear	Destilado com Na ⁰
Diclorometano	Nuclear	Destilado com P ₂ O ₅
Metanol	Nuclear	Destilado com Na ⁰
Benzeno	Nuclear	Destilado com Na ⁰
Tetrahidrofurano	Nuclear	Destilado com Na ⁰
Hexano	Nuclear	Destilado com Na ⁰
Álcool etílico absoluto	Nuclear	-
Tolueno	Nuclear	Destilado com Na ⁰
Isooctano	Merck	-
Nitrogênio líquido		-

3.1 SÍNTESE DOS LIGANTES

Neste item são apresentadas as rotas sintéticas dos ligantes empregados nas sínteses dos catalisadores de cobalto.

3.1.1 Ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno (L₁)

O procedimento de síntese empregado foi proposto por Tang et al. em 2006^[101].

Em um balão de 250 mL adicionou-se 10,25 mL (100 mmol) de 2,4-pentanodiona e 18 mL (200 mmol) de anilina sob agitação magnética. Essa mistura foi resfriada em um banho de gelo seguida da adição lenta de 8,3 mL de ácido clorídrico concentrado para protonar o oxigênio da 2,4-pentanodiona. Depois de 12 h, observou-se a formação de um precipitado amarelo. A mistura reacional foi filtrada e lavada com éter de petróleo à frio. O sólido foi neutralizado e extraído pela adição de 8 mL de diclorometano, 50 mL de água destilada e 20 mL de trietilamina. A fase aquosa

foi extraída com éter e combinada com a fase orgânica de onde se evaporou o solvente sob vácuo. O sólido obtido foi dissolvido em diclorometano e cristalizado pela adição de metanol e recristalizado duas vezes pelo mesmo procedimento. Obteve-se 8,07 g (32,2 mmol) do ligante com rendimento de 31,8 %. O produto obtido foi um sólido de cor amarela escura que foi analisado pelas técnicas de CHN, IV, UV-vís, RMN ^1H e TGA. Peso molecular: 250,34 g/mol. A rota de síntese é ilustrada na Figura 31.

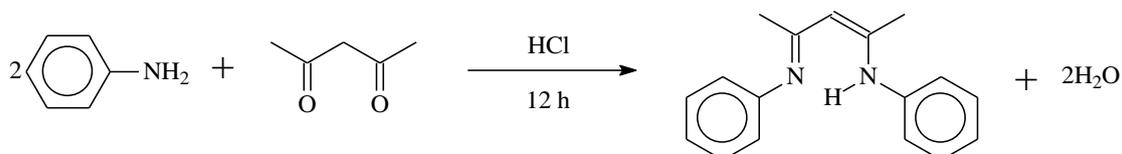


Figura 31. Rota de síntese do ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno.

3.1.2 Ligante 2-(2,6-dimetilfenil)amino-4-(2,6-dimetilfenil)imino-2-penteno (L_2)

A metodologia utilizada foi proposta por Budzelaar et al. em 1998 ^[102]. Em um balão de 250 mL adicionou-se 4,4 mL (42,8 mmol) de 2,4-pentanodiona e 7,379 g (42,8 mmol) do ácido *p*-toluenosulfônico em 100 mL de benzeno. A solução foi mantida a 70 °C por 30 minutos para protonar o oxigênio da 2,4-pentanodiona. A seguir adicionou-se 11,1 mL (89,9 mmol) de 2,6-dimetilanilina. A solução foi refluxada por 24 horas utilizando o Dean-Stark para a remoção azeotrópica da água formada durante a reação. Transcorridas 24 horas, o benzeno foi removido à pressão reduzida. Ao sólido foram adicionados 60 mL de diclorometano e 80 mL de solução aquosa saturada de carbonato de sódio. A solução foi agitada por 30 minutos. A fase aquosa foi separada da fase orgânica e extraída com duas alíquotas de 20 mL de diclorometano. As fases orgânicas foram combinadas e lavadas com duas alíquotas de 30 mL de água. O diclorometano foi removido à pressão reduzida. O sólido obtido foi dissolvido em diclorometano e cristalizado pela adição de metanol e recristalizado pelo mesmo procedimento. Obteve-se 10,881 g (35,5 mmol) do ligante com rendimento de 83%. O produto obtido foi um sólido de cor amarela que foi analisado pelas técnicas de CHN, IV, UV-Vis e RMN ^1H . Peso molecular: 306,45 g/mol. A rota de síntese é apresentada na Figura 32, abaixo,

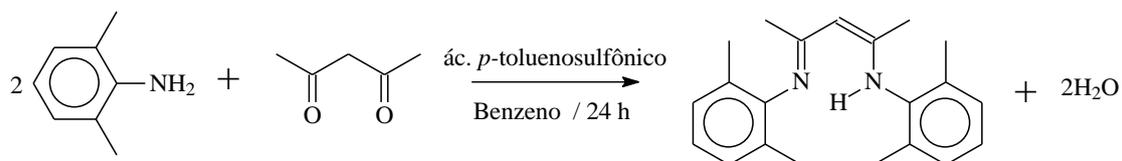


Figura 32. Rota de síntese do ligante 2-(2,6-dimetilfenil)amino-4-(2,6-dimetilfenil)imino-2-penteno.

3.1.3 Ligante 2-(2,4,6-trimetilfenil)amino-4-(2,4,6-trimetilfenil)imino-2-penteno (L₃)

A metodologia utilizada foi adaptada da síntese proposta por Budzelaar et al. em 1998^[102]. Em um balão de 250 mL adicionou-se 5,7 mL (55,5 mmol) de 2,4-pentanodiona e 9,559 g (55,5 mmol) do ácido *p*-tolueno sulfônico em 100 mL de benzeno. A solução foi mantida a 70 °C por 30 minutos, para protonar o oxigênio da 2,4-pentanodiona. A seguir adicionou-se 16,4 mL (116,6 mmol) da 2,4,6-trimetilanilina. A solução foi refluxada por 24 horas e a água removida por destilação azeotrópica. Transcorridas às 24 horas, o benzeno foi removido à pressão reduzida. Ao sólido foram adicionados 60 mL de diclorometano e 80 mL de solução aquosa saturada de carbonato de sódio. A solução foi agitada por 30 minutos. A fase aquosa foi separada da fase orgânica e extraída com duas alíquotas de 20 mL de diclorometano. As fases orgânicas foram combinadas e lavadas com duas alíquotas de 40 mL de água. O diclorometano foi removido à pressão reduzida. A Figura 33 apresenta a rota de síntese adotada. Obteve-se um óleo ao qual foi adicionado metanol, para precipitação no freezer por 12 horas. O sólido foi dissolvido com diclorometano a quente e adicionado metanol para a cristalização. Obteve-se 13,226 g (39,5 mmol) do ligante com rendimento de 71%. O produto obtido foi um sólido de cor branca que foi analisado pelas técnicas de CHN, IV, UV-Vis e RMN ¹H. Peso molecular: 334,50 g/mol.

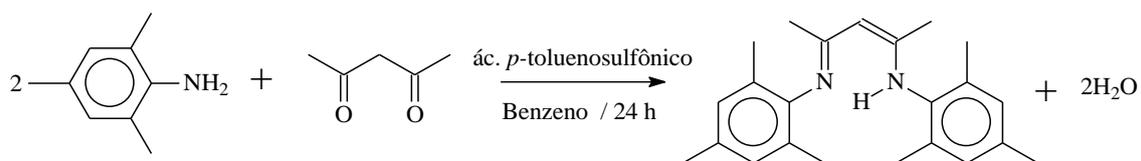


Figura 33. Rota de síntese do ligante 2-(2,4,6-trimetilfenil)amino-4-(2,4,6-trimetilfenil)imino-2-penteno.

3.1.4 Ligante 2-(4-metoxifenil)amino-4-(4-metoxifenil)imino-2-penteno (L₄)

A metodologia utilizada foi adaptada da síntese proposta por Budzelaar et al. em 1998^[102]. O ligante 2-(4-metoxifenil)amino-4-(4-metoxifenil)imino-2-penteno foi preparado pela reação de condensação Shift da 4-metoxianilina com 2,4-pentanodiona, usando ácido *p*-toluenosulfônico como catalisador e utilizando o Dean-Stark para a remoção azeotrópica da água formada durante a reação.

Em um balão de 250 mL adicionou-se 3,5 mL (34,0 mmol) de 2,4-pentanodiona e 5,857 g (34,0 mmol) do ácido *p*-toluenosulfônico em 150 mL de benzeno. A solução foi mantida a 70 °C por 30 minutos, para protonar o oxigênio da 2,4-pentanodiona. A seguir adicionou-se 8,7955 g (71,4 mmol) da 4-metoxianilina. A solução foi refluxada por 24 horas e a água removida por destilação azeotrópica. Transcorridas às 24 horas, o benzeno foi removido à pressão reduzida. Ao sólido foram adicionados 50 mL de éter etílico e 60 mL de solução aquosa saturada de carbonato de sódio. A solução foi agitada por 30 minutos. A fase aquosa foi separada da fase orgânica e extraída com três alíquotas de 15 mL de éter etílico. As fases orgânicas foram combinadas e lavadas com duas alíquotas de 15 mL de água. O éter etílico foi removido à pressão reduzida. Ao óleo resultante, foi adicionado metanol e guardado no freezer. O sólido foi lavado com metanol e dissolvido em metanol à quente para recristalização. A Figura 34 mostra a rota de síntese adotada. Obteve-se 7,179 g (23,1 mmol) do ligante, com rendimento de 68%. O produto obtido foi um sólido de cor amarela clara que foi analisado pelas técnicas de CHN, IV, UV-vís e RMN ¹H. Peso molecular: 310,40 g/mol.

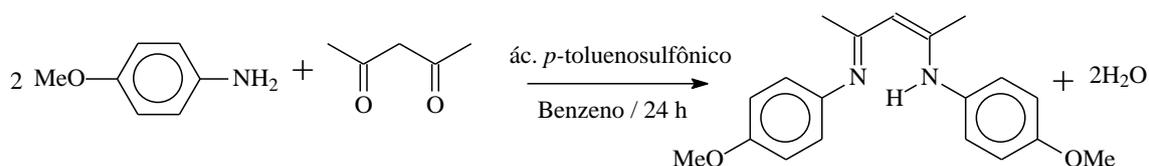


Figura 34. Rota de síntese do ligante 2-(4-metóxfenil)amino-4-(4-metoxifenil)imino-2-penteno.

3.2 SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE COBALTO

Os complexos de cobalto foram sintetizados através de reações de complexação entre os ligantes e CoCl_2 anidro. Os ligantes foram secos sob vácuo por 2 horas antes da síntese dos complexos.

3.2.1 Cloreto de Cobalto Anidro (CoCl_2)

O procedimento empregado para preparação do cloreto de cobalto foi realizado segundo metodologia proposta por Tyree et al^[103].

O cloreto de cobalto (II) é um sólido cristalino azul, que da origem ao sólido cloreto de cobalto hexahidratado ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) (PM = 237,93 g/mol) de coloração rósea quando exposto ao contato com o ar. Este sólido se funde a 724°C e entra em ebulição em 1049°C. É solúvel em água, metanol e etanol, porém, parcialmente solúvel na maioria dos solventes orgânicos.

O procedimento experimental ocorre segundo a equação:



Assim, 20 gramas de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (PM = 237,93 g/mol - 0,08 mol), previamente macerado, foi colocado em um balão Schlenk e 50 mL de cloreto de tionila (0,64 mol), recentemente destilado foi adicionado lentamente a temperatura ambiente. A reação é acompanhada pelo desprendimento de dióxido de enxofre (SO_2) e ácido clorídrico (HCl). Quando a evolução de gás cessa, o balão é equipado com um condensador de refluxo, e refluxado por 2 h. Em seguida, o cloreto de tionila é removido por evaporação à pressão reduzida. O frasco contendo cloreto de cobalto foi mantido em dessecador contendo hidróxido de potássio por 12 h para remoção do excesso de cloreto de tionila. Obteveram-se 7,35 g (0,057 mol) de CoCl_2 (PM = 129,84 g.mol⁻¹), com rendimento de 71,22 %.

3.2.2 Complexo dicloro-1,5-bis(fenil)pentanodiiminacobalto(II) (C₁)

A metodologia de síntese para este complexo foi inspirada em um procedimento experimental proposto por Wei et al., onde o complexo de cobalto é sintetizado empregando-se *n*-BuLi como base a -78°C^[40]. Este trabalho propõe uma rota de síntese diferenciada, utilizando-se como base hidreto de sódio (NaH).

Em um tubo de Schlenk contendo 1,040 g (4 mmol) do ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno em 30 mL de tetrahidrofurano (THF), adicionou-se 0,188 g (8 mmol) de NaH. Esta mistura foi mantida sob agitação a 30°C por 30 minutos para ativação do ligante. Em seguida, adicionou-se 0,7 g (2,4 mmol) de CoCl₂ anidro dissolvido em 30 ml de THF e a reação permaneceu sob refluxo a 30°C por 5 dias. O solvente foi removido por evaporação à pressão reduzida e o sólido foi dissolvido em diclorometano. A suspensão foi filtrada e a solução resultante de cor azul foi concentrada a vácuo; foi adicionado hexano (em uma quantidade 5 vezes maior do que o diclorometano) a -20°C para cristalização do complexo. A Figura 35 ilustra a rota de síntese para obtenção deste complexo.

Obteve-se 0,179 g (0,47 mmol) do complexo com rendimento de 19,6 %. O produto obtido foi um sólido de cor azul, analisado pela técnica de CHN. Peso molecular: 380,18 g/mol.

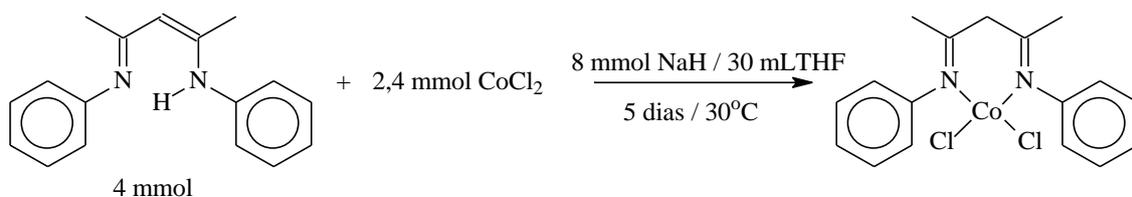


Figura 35. Rota de síntese para o complexo dicloro-1,5-bis(fenil)pentanodiiminacobalto(II).

3.2.3 Complexo dicloro-1,5-bis(2,6-dimetilfenil)pentanodiiminacobalto(II) (C₂)

Em um tubo de Schlenk contendo 0,5 g (1,6 mmol) do ligante 2-(2,6-dimetilfenil)amino-4-(2,6-dimetilfenil)imino-2-penteno solubilizados em 20 mL de diclorometano adicionou-se 0,21 g (1,6 mmol) de CoCl₂ anidro dissolvido em 10 mL

de diclorometano. A reação permaneceu sob agitação a temperatura ambiente por 72 horas. A suspensão foi filtrada em um funil Schlenk de onde se obteve um sólido de coloração azul, o qual foi lavado com THF até o líquido de lavagem se tornar incolor. A Figura 36 apresenta a rota de síntese para obtenção deste complexo.

Obteve-se 0,65 g (1,49 mmol) do complexo com rendimento de 93 %. O produto obtido foi um sólido de cor azul, analisado pela técnica de CHN. Peso molecular: 436,29 g/mol.

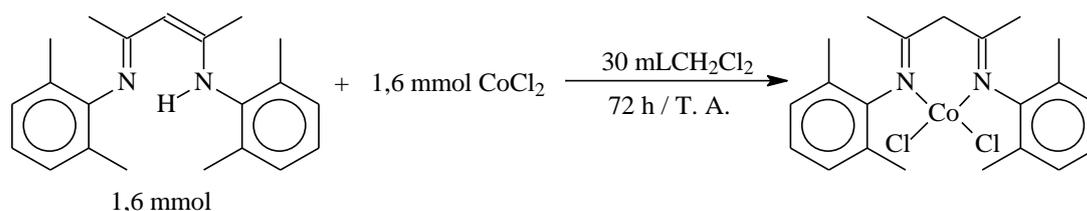


Figura 36. Rota de síntese para o complexo dicloro-1,5-*bis*(2,6-dimetilfenil)pentanodiiminacobalto(II).

3.2.4 Complexo dicloro-1,5-*bis*(2,4,6-trimetilfenil)pentanodiiminacobalto(II) (C₃)

Em um tubo de Schlenk contendo 0,5 g (1,6 mmol) do ligante 2-(2,4,6-trimetilfenil)amino-4-(2,4,6-trimetilfenil)imino-2-penteno solubilizados em 20 mL de diclorometano adicionou-se 0,21 g (1,6 mmol) de CoCl₂ anidro dissolvido em 10 mL de diclorometano. A reação permaneceu sob agitação a temperatura ambiente por 72 horas. Para purificação, a suspensão foi filtrada em um funil Schlenk usando celite ativada (2 horas a 80°C). A celite foi lavada com o solvente até o líquido de lavagem se tornar incolor. A solução resultante de cor azul foi concentrada a vácuo e hexano foi adicionado (em uma quantidade 5 vezes maior que o diclorometano) a -20°C para cristalização do complexo. A Figura 37 mostra a rota de síntese para obtenção deste complexo.

Obteve-se 0,528 g (1,14 mmol) do complexo com rendimento de 71 %. O produto obtido foi um sólido de cor azul, analisado pela técnica de CHN. Peso molecular: 464,34 g/mol.

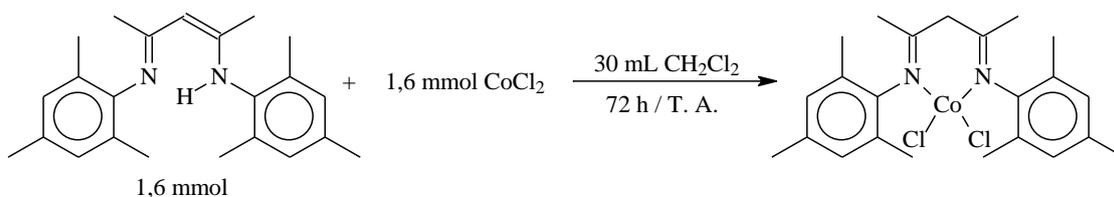


Figura 37. Rota de síntese para o complexo dicloro-1,5-*bis*(2,4,6-trimetilfenil)pentanodiiminacobalto(II).

3.2.5 Complexo dicloro-1,5-*bis*(4-metoxifenil)pentanodiiminacobalto(II) (C₄)

Em um tubo de Schlenk contendo 0,5 g (1,6 mmol) do ligante (2-(4-metóxfenil)amino-4-(4-metoxifenil)imino-2-penteno solubilizados em 20 mL de diclorometano adicionou-se 0,21 g (1,6 mmol) de CoCl₂ anidro dissolvido em 10 mL de diclorometano. A reação permaneceu sob agitação a temperatura ambiente por 72 horas. Para purificação, a suspensão foi filtrada em um funil Schlenk usando celite ativada (2 horas a 80°C). A celite foi lavada com o solvente até o líquido de lavagem se tornar incolor. A solução resultante de cor verde foi concentrada a vácuo e hexano foi adicionado (em uma quantidade 5 vezes maior que o diclorometano) a -20°C para cristalização do complexo. A Figura 38 ilustra a rota de síntese para obtenção deste complexo.

Obeve-se 0,127 g (0,29 mmol) do complexo com rendimento de 18 %. O produto obtido foi um sólido de cor verde, analisado pela técnica de CHN. Peso molecular: 440,23 g/mol.

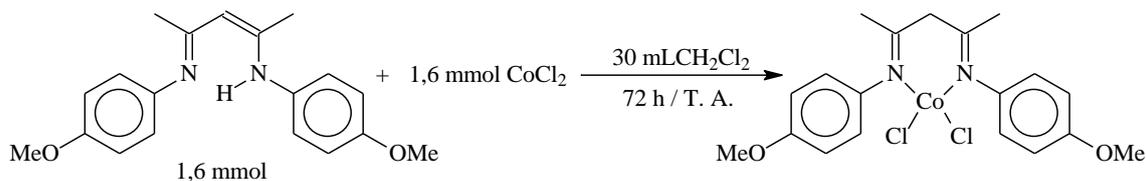


Figura 38. Rota de síntese para o complexo dicloro-1,5-*bis*(4-metoxifenil)pentanodiiminacobalto(II).

3.3. SÍNTESE DOS MATERIAIS HÍBRIDOS

A síntese dos xerogéis foi realizada segundo procedimentos adaptados da literatura sugerida por Brasil et al^[95] e de Souza et al^[100] para o método sol-gel. Esse método requer a realização de quatro etapas sucessivas:

- I. Ativação do ligante
- II. Síntese do precursor orgânico
- III. Policondensação do precursor orgânico
- IV. Incorporação do metal de transição

3.3.1 Síntese do Xerogel Híbrido β -diimina/sílica

A possibilidade de heterogeneização dos complexos homogêneos foi avaliada somente para o ligante (2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno) .

I. Ativação do Ligante: Síntese do Sal Sódico

O ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno (1,5 g – 6 mmol) foi ativado com hidreto de sódio (0,21 g – 9 mmol). A uma solução de ligante em 10 mL de diclorometano é adicionado o hidreto de sódio dissolvido em 10 mL do mesmo solvente. A reação foi monitorada pelo borbulhamento de H₂ em um bolhometro. A mistura reacional foi mantida sob atmosfera de argônio e agitação constante durante 30 minutos, a temperatura de 35 °C. O solvente foi retirado sob pressão reduzida. A Figura 39 apresenta a rota de síntese para ativação do ligante.

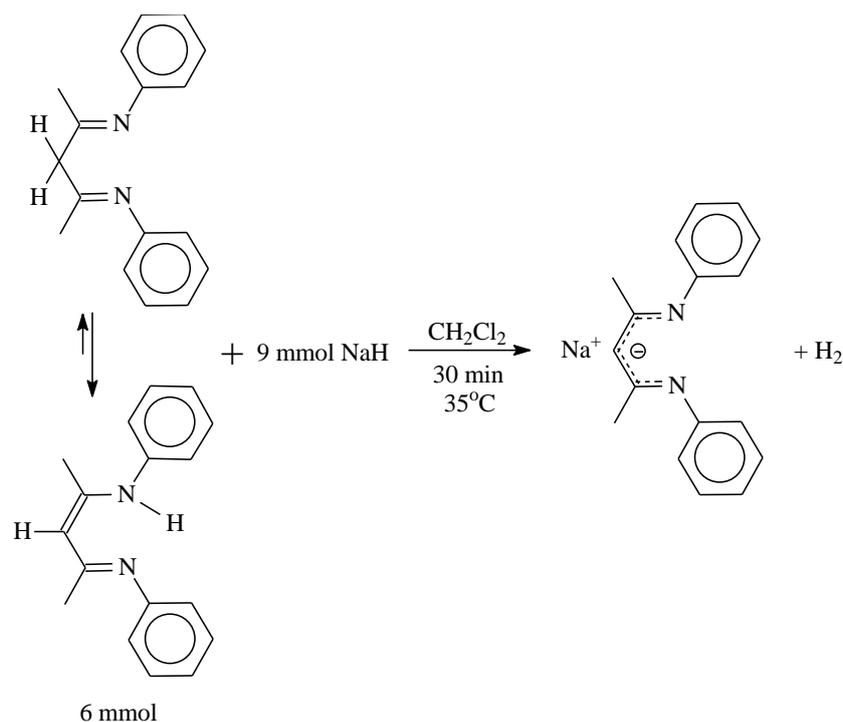


Figura 39. Rota de síntese para ativação do ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno (L_1) com hidreto de sódio. Pode ocorrer a abstração do próton ligado ao átomo de nitrogênio. No entanto, prefere-se a formação do sal no carbono- β , considerando esta a forma ativa, pois deixa os átomos de nitrogênio livres para coordenação do átomo de cobalto, levando a formação do complexo.

II. Síntese do Precursor Orgânico Diiminasil

Uma solução de 1,1 mL (6 mmol) de 3-cloropropiltrimetoxissilano (CPTMS) em 5 mL de tolueno:THF (1:1) foram adicionados ao sal sódico sob atmosfera inerte de argônio. A mistura foi mantida sob agitação e em refluxo a 80 °C por 3 horas. A solução resultante foi centrifugada para separar o NaCl produzido e o excesso de NaH no sobrenadante que contém o precursor orgânico quelante o qual será utilizado na síntese do xerogel híbrido. A Figura 40 mostra a rota de síntese do precursor orgânico.

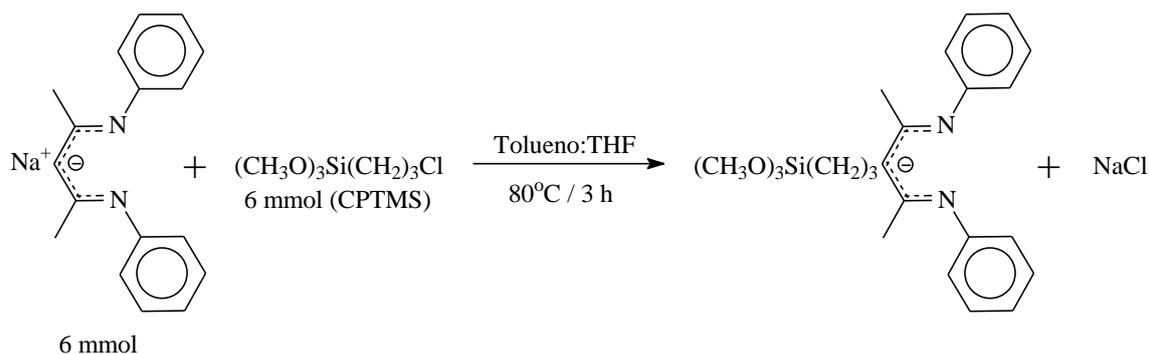


Figura 40. Rota de síntese do precursor orgânico β -diiminasil.

III. Policondensação do Precursor Orgânico

De forma a se obter o material híbrido, o precursor diiminasil foi policondensado com tetraetilortosilicato (TEOS). Para isso, em um balão de 100 mL, com saída lateral, adicionou-se ao precursor orgânico sob forte agitação, 50 mL de TEOS, 50 mL de álcool etílico absoluto, 16 mL de água destilada e 1 mL de ácido fluorídrico. Verificou-se o pH usando papel indicador universal (Merck). A agitação do sistema foi reduzida ao mínimo e conectou-se um borbulhador a saída lateral do balão. A mistura reacional foi mantida em repouso a temperatura ambiente por uma semana para evaporação dos solventes. O xerogel obtido foi extensivamente lavado com os solventes na seguinte ordem: tolueno, tetrahidrofurano, diclorometano, álcool etílico, água destilada e éter etílico. Em seguida, o xerogel foi seco em estufa à vácuo aquecida a 60 °C por 2 horas de onde obteve-se um sólido de cor branca. Antes das análises, este material híbrido foi seco sob pressão reduzida a 80 °C por 2,5 horas. A Figura 41 ilustra a rota de síntese para obtenção do material híbrido.

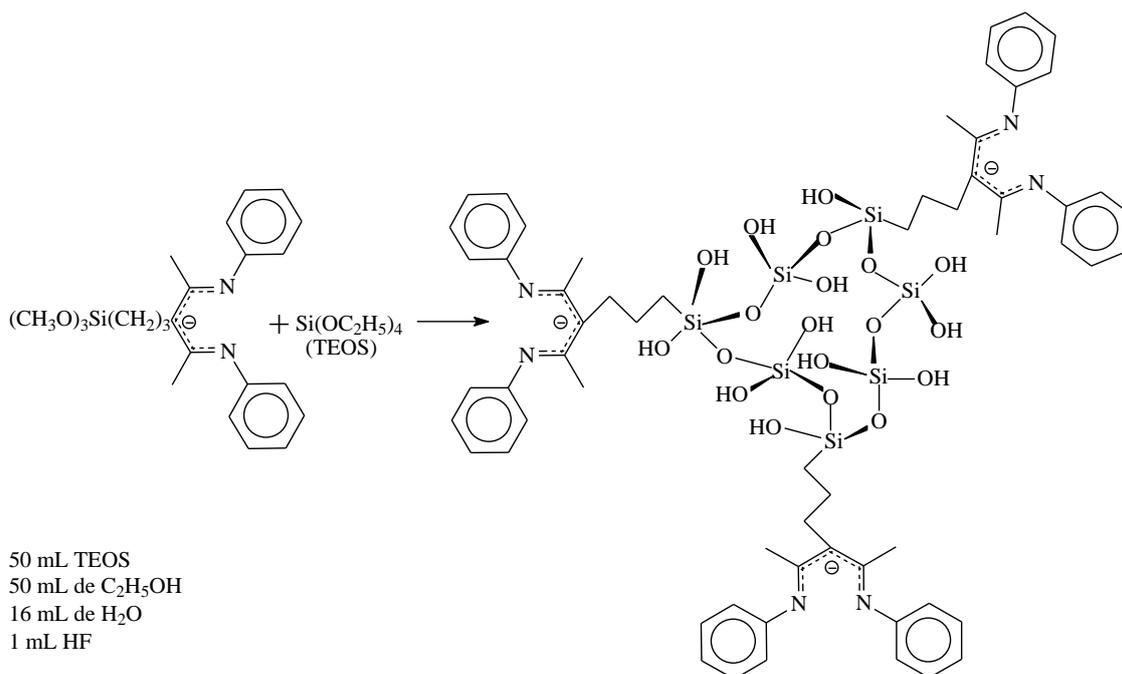


Figura 41. Rota de síntese para obtenção do material híbrido β -diiminasil/sílica.

IV. Complexação de Cloreto de Cobalto (II)

Com o interesse em testar o material híbrido β -diiminasil/sílica em reações catalíticas de oligomerização e verificar a possível heterogeneização dos complexos homogêneos sintetizados, procedeu-se a incorporação de cloreto de cobalto nos materiais híbridos, conforme apresentado a seguir.

Foram realizados testes de incorporação de CoCl_2 empregando o xerogel β -diimina/sílica. Como método de ativação (retirada da umidade), foi realizado um tratamento a vácuo, onde o xerogel foi submetido à agitação a temperatura de 80°C por 2 h.

Uma solução de 2,4 mmol (0,7 g) de CoCl_2 , em 60 mL de THF foi adicionada à 2,8 g material híbrido (0,13 mmol de ligante/g), sob atmosfera inerte de argônio e mantida sob agitação a temperatura ambiente por 5 dias. Ao término da síntese, a suspensão de cor azul foi filtrada em funil de Schlenk e lavada com 120 mL de THF. O sólido obtido foi seco a pressão reduzida e encaminhado para análise de ICPOES. Seguindo a mesma metodologia, foi realizado um teste de incorporação em uma amostra sintetizada sem a presença de ligante. A Figura 42 apresenta a rota de síntese para incorporação de cobalto no material híbrido.

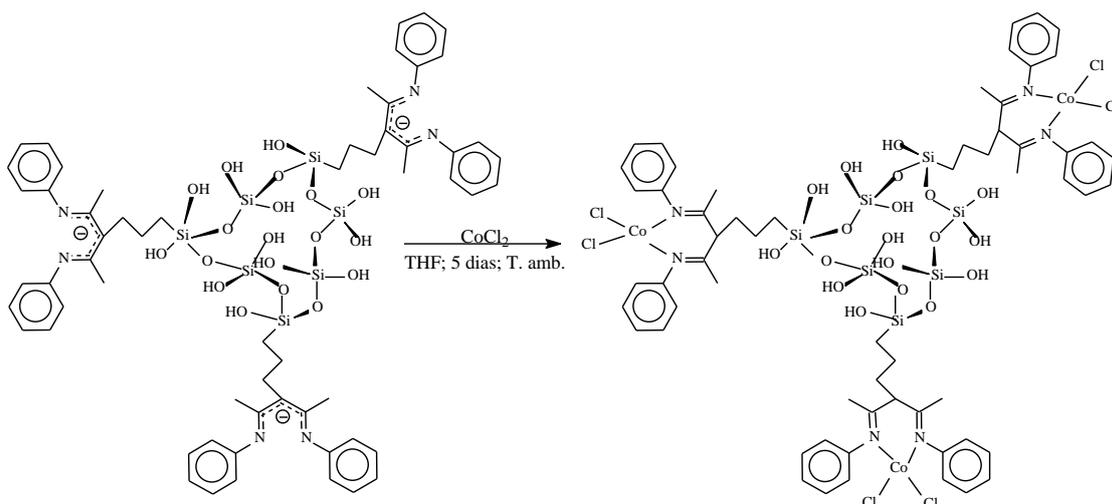


Figura 42. Rota de síntese para incorporação de cobalto no xerogel β -diimina/sílica.

3.4 Testes Catalíticos

Os testes de catálise homogênea e heterogênea seguem as mesmas condições reacionais. As reações de oligomerização do etileno foram conduzidas em uma autoclave em aço inox PARR com capacidade para 450 mL, equipada com agitação mecânica, termopar e manômetro (Figura 43). A temperatura foi controlada com uma manta de aquecimento. Tolueno (60 mL), co-catalisador EASC (10% em tolueno) e o precursor catalítico desejado (2 ou 6 μ mol) foram adicionados ao reator sob atmosfera de eteno. Quando a temperatura requerida (30°C) foi atingida, a pressão de eteno foi aumentada para 10 atm e mantida neste nível pela alimentação contínua do reator. Terminados os 30 minutos de reação, a autoclave foi resfriada em um banho de etanol com nitrogênio líquido a aproximadamente -80°C.

Uma pequena quantidade da solução reacional foi coletada e aproximadamente 50 mg de isooctano (0,43 mmol) foram empregados como padrão interno. Os produtos reacionais foram caracterizados por cromatografia gasosa.

A quantidade de co-catalisador foi calculada de forma a se obter uma razão de alumínio para cobalto (Al/Co) de 1000.



Figura 43. Reator em aço inox, modelo PARR, utilizado nas reações de oligomerização.

3.5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Os diversos materiais sintetizados foram caracterizados pelas técnicas citadas a seguir.

3.5.1 Análise Elementar

Esta análise foi realizada em equipamento analisador elementar CHN Perkin Elmer M CHN/O, Modelo 2400. A massa de amostra necessária para realização de cada análise foi de aproximadamente 2 mg.

3.5.2 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Na realização desta análise utilizou-se um espectrofotômetro Varian, modelo 640-IR. Na realização das análises dos complexos homogêneos utilizou-se um acessório para ATR e os espectros de reflexão no infravermelho médio foram obtidos no intervalo de 4000-500 cm^{-1} . Na análise dos materiais híbridos foram obtidos espectros de absorção (FT-IR) através de pastilhas auto-suportadas* de 40-50 mg de amostra e os resultados foram obtidos com resolução de 4 cm^{-1} , acumulação de 32 varreduras, num

intervalo de comprimento de onda de 4000-400 cm^{-1} . *Para preparação das pastilhas não se fez necessário o uso de diluente, (KBr).

3.5.3 Espectroscopia Eletrônica na Região do Ultravioleta/Visível

Os espectros eletrônicos UV-Vis qualitativos dos materiais híbridos foram registrados por refletância difusa na região entre 200 e 800 nm, acondicionando 40-50 mg de amostra (previamente macerada) em um porta-amostra circular de nylon com janela de quartzo, utilizando um Espectrofotômetro da marca Varian, modelo Carry 100 equipado com detector fotomultiplicador e acessório para Refletância Difusa.

3.5.4 Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio^[104]

Foram preparadas amostras (20 mg) dos diferentes ligantes β -diimina em um tubo para RMN de 5 mm de diâmetro e solubilizadas em clorofórmio deuterado (CDCl_3). Os espectros foram obtidos em um espectrômetro de RMN Varian Inova operando na faixa de 400 MHz.

3.5.5 Análise Termogravimétrica^[105]

As análises dos materiais híbridos e dos diferentes ligantes β -diimina foram realizadas num equipamento TGA Q50 V6.4 Build 193, fabricado pela TA Instruments. Sob atmosfera inerte de nitrogênio, onde as amostras foram submetidas a uma faixa de temperatura de 20-800°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min.

3.5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura^[106]

Esta análise foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura JEOL/EO, modelo JSM 6060, localizado no Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS (CME), com tensão de 20 kV e ampliações de 2.000, 5.000 e 10.000 vezes. Cada amostra foi fixada numa fita dupla face presente na base superior de um cilindro de alumínio denominado *stub*. Por não ser condutor, o material híbrido analisado recoberto por uma fina camada de ouro por eletro-vaporização, através do processo de metalização.

3.5.7 Isotermas de Adsorção e Dessorção de Nitrogênio^[106, 107]

A determinação experimental das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram obtidas na temperatura de ebulição do nitrogênio líquido, após tratamento prévio das amostras (300 mg) de materiais híbridos por 3 horas a 80°C, sob vácuo. Utilizou-se um equipamento Micrometrics TriStar II 3020.

3.5.8 Difração de Raios X

Nesta análise foi utilizado um equipamento DIFRAKTOMETER, modelo D5000 da Siemens, utilizando filtro de Ni e radiação Cu – K. α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). As análises foram realizadas no Instituto de Física da UFRGS.

3.5.9 Espectrometria de Emissão Óptica em Plasma Indutivamente Acoplado

Nesta análise a amostra é submetida à mineralização com ácido nítrico, chapa de aquecimento e mufla. Após, o resíduo é solubilizado, diluído em 100 vezes e analisado. Foram determinados os teores de cobalto presentes nos materiais híbridos utilizando um equipamento Perkin Elmer Instruments, modelo Optima 2000 DV.

O comprimento de onda (λ) utilizado para o cobalto foi de 228,616 nm. A curva de calibração foi preparada utilizando-se concentrações de 50, 100, 150, 200 e 250 ppm de cobalto.

3.5.10 Cromatografia Gasosa

O cromatógrafo utilizado foi um modelo Varian Star 3400 CX, equipado com detector de ionização em chama e coluna Petrocol DH com resina de metilsilano de 100 m de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno. As condições operacionais foram: gás de arraste: hidrogênio; temperatura do injetor: 250 °C, do detector: 250 °C; temperatura inicial e final do forno: 36 °C e 250 °C, respectivamente, rampa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹ e atenuação 8. Dados quantitativos foram obtidos através da adição de isoctano como padrão interno.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES

4.1.1 Síntese dos Ligantes: Mecanismo de Formação de Imina

Os ligantes L₁, L₂, L₃ e L₄ foram sintetizados via adição nucleofílica da correspondente anilina à 2,4-pentanodiona (acac) em meio ácido.

A equação geral para a formação de uma imina a partir de uma amina primária (anilina) e uma cetona (acac) é mostrada na Figura 44. A formação de imina é catalisada por ácido, e o produto pode se formar como uma mistura de isômeros (E) e (Z).

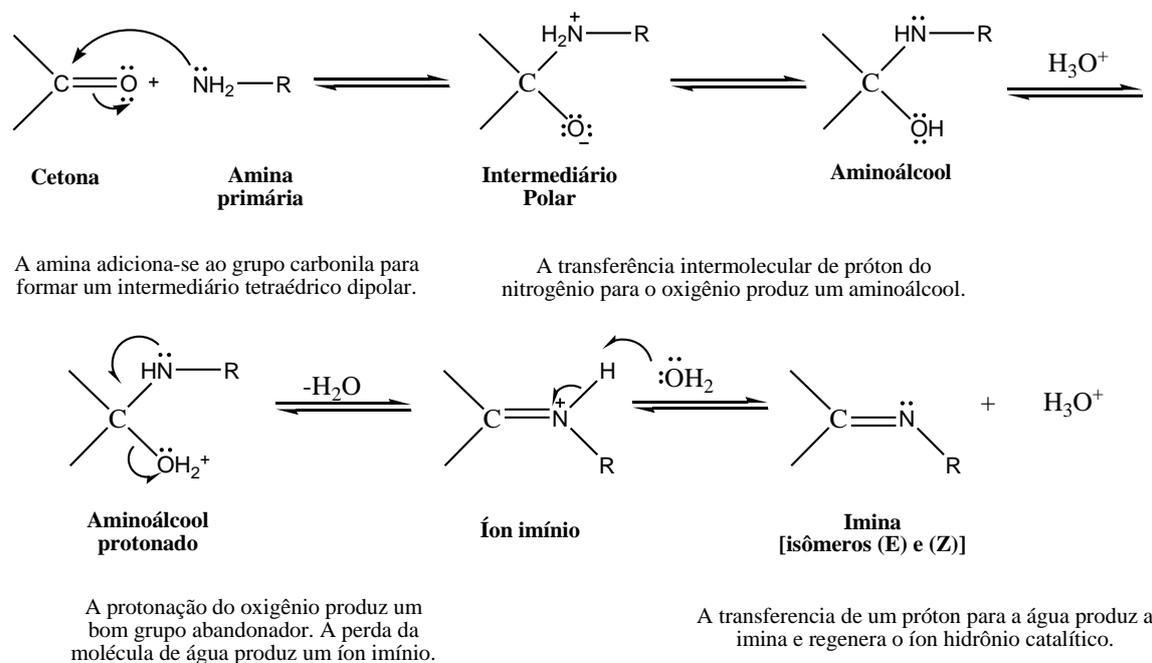


Figura 44. Mecanismo de formação de uma imina. ^[108]

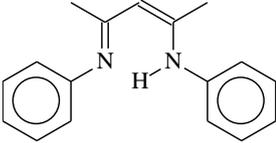
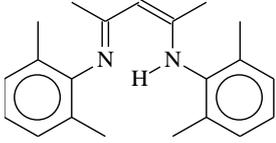
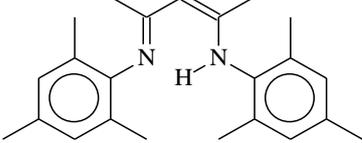
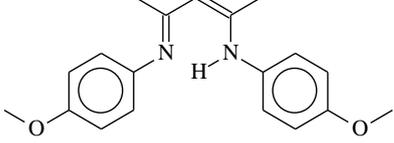
A principal etapa é aquela na qual o aminoálcool protonado perde uma molécula de água para formar um íon imínio. Através da protonação do grupo álcool, o ácido converte um grupo abandonador ruim (um grupo –OH) em um bom grupo abandonador (um grupo –OH₂⁺).

4.1.2 Caracterização dos Ligantes

4.1.2.1 Análise Elementar

Os ligantes foram analisados por esta técnica para encontrar as porcentagens mássicas de carbono, nitrogênio e hidrogênio presentes nos compostos, e com isso, comparar com os valores calculados para as estruturas esperadas. Na Tabela 2 estão apresentados os resultados obtidos nas análises de CHN.

Tabela 2. Dados da Análise Elementar de CHN para os ligantes L₁, L₂, L₃ e L₄.

Ligante	Elemento	Valores	
		Calculados (%)	Experimentais (%)
 L ₁	C	81,56	81,11
	H	7,25	7,29
	N	11,19	11,05
 L ₂	C	82,31	81,88
	H	8,55	8,82
	N	9,14	9,17
 L ₃	C	82,59	82,68
	H	9,04	9,40
	N	8,37	8,37
 L ₄	C	73,52	73,71
	H	7,14	6,89
	N	9,03	8,97

As porcentagens obtidas estão em concordância com os valores calculados para as estruturas propostas para os ligantes.

4.1.2.2 Espectroscopia de Infravermelho

Esta técnica foi utilizada para determinar a presença dos grupos funcionais que compõem as moléculas. As bandas características presentes nos espectros dos ligantes e suas atribuições são sumarizadas na Tabela 3. O espectro do ligante L₃, por apresentar um conjunto de bandas mais completo, é apresentado como exemplo, na Figura 45. Os espectros dos ligantes L₁, L₂ e L₄ encontram-se no Anexo 1.

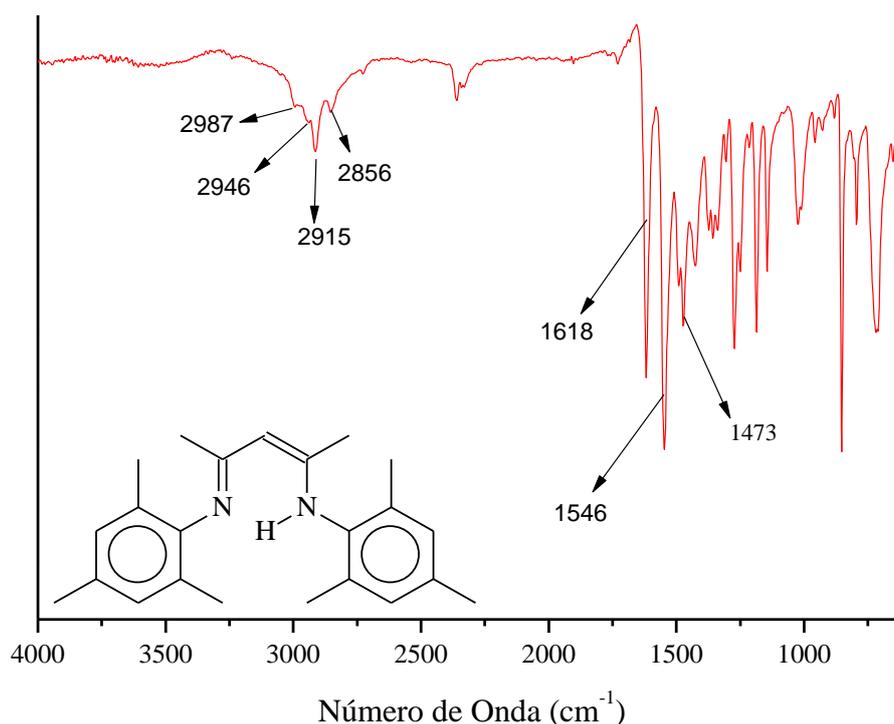
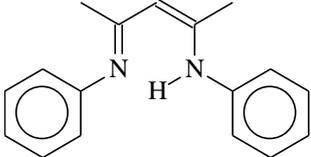
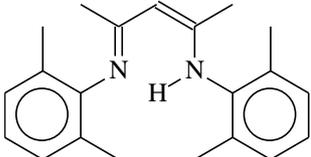
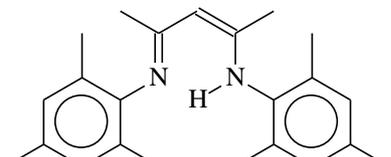
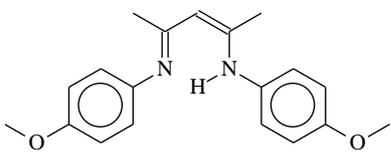


Figura 45. Espectro vibracional de infravermelho do ligante L₃ (2-(2,4,6-trimetilfenil)amino-4-(2,4,6-trimetilfenil)imino-2-penteno).

Os espectros foram obtidos utilizando um suporte para ATR. A presença de C-H de metilas ligadas à anéis aromáticos são identificadas pelas bandas 3010 e 2952 cm⁻¹ no espectro do ligante L₂ e 2987 e 2946 cm⁻¹ no espectro do ligante L₃. As bandas de C-H aromáticos são identificadas pelas bandas 2915 e 2846 cm⁻¹ no espectro do ligante L₂ e 2915 e 2856 cm⁻¹ no espectro do ligante L₃, enquanto que, nos complexos L₁ e L₄ estas bandas não estão presentes. A presença dos grupos C=C, C=N e N-H são identificadas pelas bandas em 1629 cm⁻¹, 1550 cm⁻¹ e 1483 cm⁻¹ no espectro do ligante L₁; pelas bandas em 1623 cm⁻¹, 1546 cm⁻¹ e 1446 cm⁻¹ no espectro do ligante L₂; pelas

bandas em 1618 cm^{-1} , 1546 cm^{-1} e 1473 cm^{-1} no espectro do ligante L_3 . As bandas referentes ao grupo metóxi do L_4 , O-C, são indicadas em 1243 e 1027 cm^{-1} .

Tabela 3. Principais bandas dos espectros de infravermelho dos ligantes L_1 , L_2 , L_3 e L_4 .^[109]

Ligante	$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)}$	Grupo Funcional
 <p>L₁</p>	<p>3052 e 2912</p> <p>1629</p> <p>1550</p> <p>1483</p>	<p>Estiramento axial de C-H de aromáticos</p> <p>Deformação angular simétrica de C=C</p> <p>Estiramento axial de C=N</p> <p>Deformação angular simétrica de N-H</p>
 <p>L₂</p>	<p>3010 e 2952</p> <p>2915 e 2846</p> <p>1623</p> <p>1546</p> <p>1446</p>	<p>Estiramento axial de C-H de aromáticos</p> <p>Estiramento axial de C-H de metilas</p> <p>Deformação angular simétrica de C=C</p> <p>Estiramento axial de C=N</p> <p>Deformação angular simétrica de N-H</p>
 <p>L₃</p>	<p>2987 e 2946</p> <p>2915 e 2856</p> <p>1618</p> <p>1546</p> <p>1473</p>	<p>Estiramento axial de C-H de aromáticos</p> <p>Estiramento axial de C-H de metilas</p> <p>Deformação angular simétrica de C=C</p> <p>Estiramento axial de C=N</p> <p>Deformação angular simétrica de N-H</p>
 <p>L₄</p>	<p>3067 e 3030</p> <p>1606</p> <p>1504</p> <p>1243</p> <p>1027</p>	<p>Estiramento axial de C-H de aromáticos</p> <p>Deformação angular simétrica de C=C</p> <p>Estiramento axial de C=N</p> <p>Estiramento axial assimétrica de C-O-C</p> <p>Estiramento axial simétrica de C-O-C</p>

4.1.2.3 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H forneceram informações acerca do número e do tipo de hidrogênios na molécula do ligante. Através dos valores do deslocamento químico (δ) e da integração obtida para cada sinal dos espectros pode-se confirmar as estruturas dos ligantes. Para comparação de valores, consultaram-se dados da literatura [102]. Na Tabela 4 são apresentados esses valores atribuídos aos hidrogênios enumerados nas estruturas presentes em cada espectro. A Figura 46 mostra o espectro do ligante L_3 , por apresentar um conjunto de sinais mais completo. Os espectros dos ligantes L_1 , L_2 e L_4 encontram-se no Anexo 2. Todas as análises foram realizadas, empregando como solvente, clorofórmio deuterado (CDCl_3).

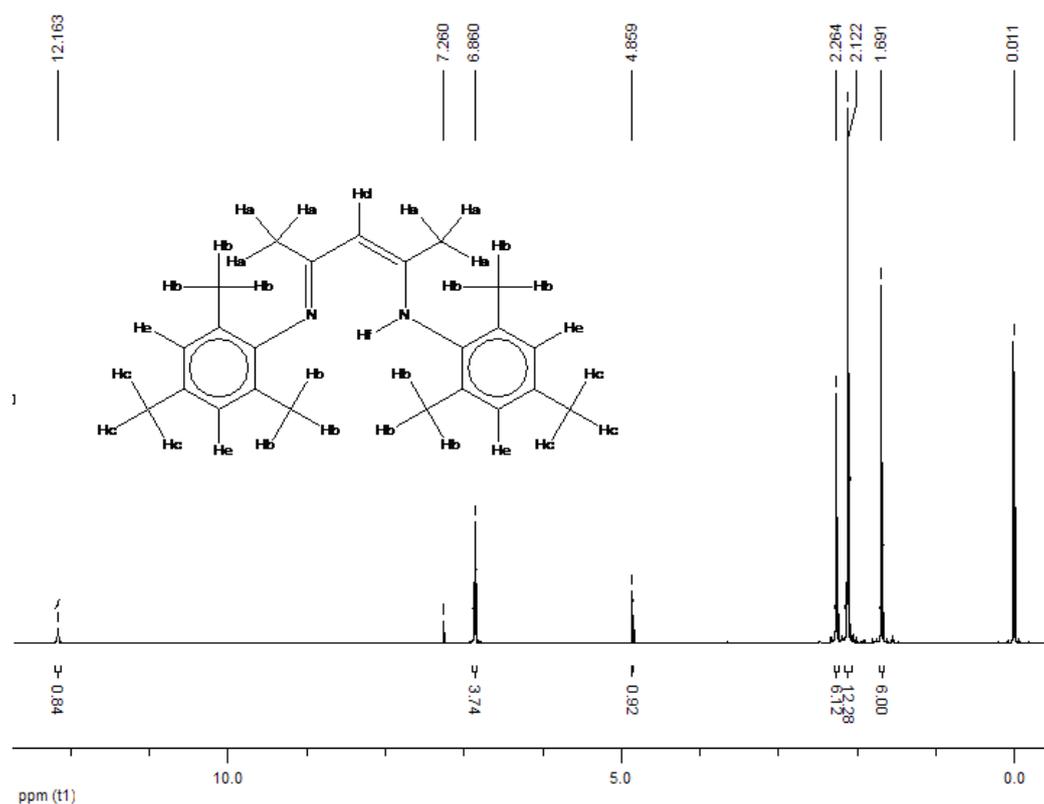
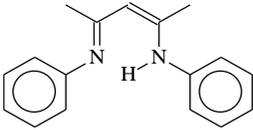
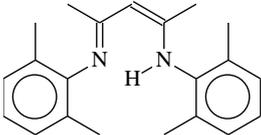
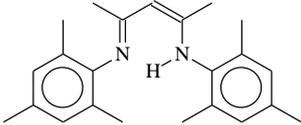
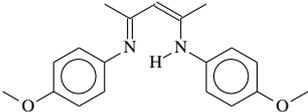


Figura 46. Espectro de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H do ligante L_3 (2-(2,4,6-trimetilfenil)amino-4-(2,4,6-trimetilfenil)imino-2-penteno).

Tabela 4. Dados dos espectros de RMN ^1H para os ligantes L_1 , L_2 , L_3 e L_4 .

Ligante	Atribuições	δ (ppm)	Integração	Literatura ^[102]
	H_a (α -Me)	2,01	6	1,72
	H_b (H_β)	4,89	0,93	4,84
	H_c	6,98	3,62	7,12
	H_d	7,06	1,96	
	H_e	7,3	3,74	
	H_f (NH)	12,72	0,80	12,12
	H_a (α -Me)	1,71	6	1,72
	H_b	2,18	12	2,31
	H_c (H_β)	4,89	0,86	4,84
	H_d	6,98	1,82	
	H_e	7,04	4	
	H_f (NH)	12,22	0,82	12,12
	H_a (α -Me)	1,69	6	1,72
	H_b	2,12	12,28	2,31
	H_c	2,26	6,12	
	H_d (H_β)	4,86	0,92	4,84
	H_e	6,86	3,74	
	H_f (NH)	12,16	0,84	12,12
	H_a (α -Me)	1,96	6	1,72
	H_b	3,79	5,83	
	H_c (H_β)	4,84	0,90	4,84
	H_d	6,86–6,90	7,54	
	H_e (NH)	12,58	0,71	12,12

Com base nesses resultados, observa-se a presença do sinal em 12,12 ppm atribuído ao átomo de hidrogênio ligado ao nitrogênio (próton) em todos os espectros,

indicando claramente que os ligantes apresentam o equilíbrio deslocado para a forma isomérica conformacional enamina, geradas por tautomerismo (forma isomérica envolvendo o movimento de um próton e deslocamento de elétrons da ligação) imino-enamina, como mostra a Figura 47.

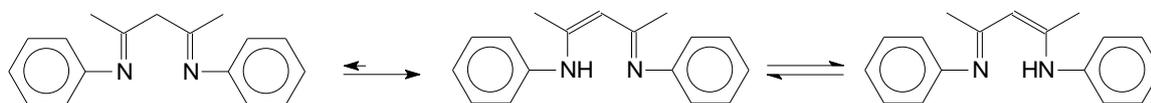


Figura 47. Isomerismo imino-enamina apresentado pelo ligante β -diimina.

4.1.2.4 Espectroscopia Eletrônica na região do Ultravioleta/Visível

Através desta análise pode-se determinar as transições eletrônicas resultantes da excitação dos elétrons da ligação dos grupos funcionais presentes nas moléculas causada pela absorção da radiação ultravioleta visível. O espectro eletrônico na região do UV-Vis do ligante L_1 é apresentado na Figura 48. Esta análise foi realizada de forma a comparar posteriormente esse resultado, com os resultados obtidos para o material híbrido orgânico-inorgânico sintetizado com este ligante.

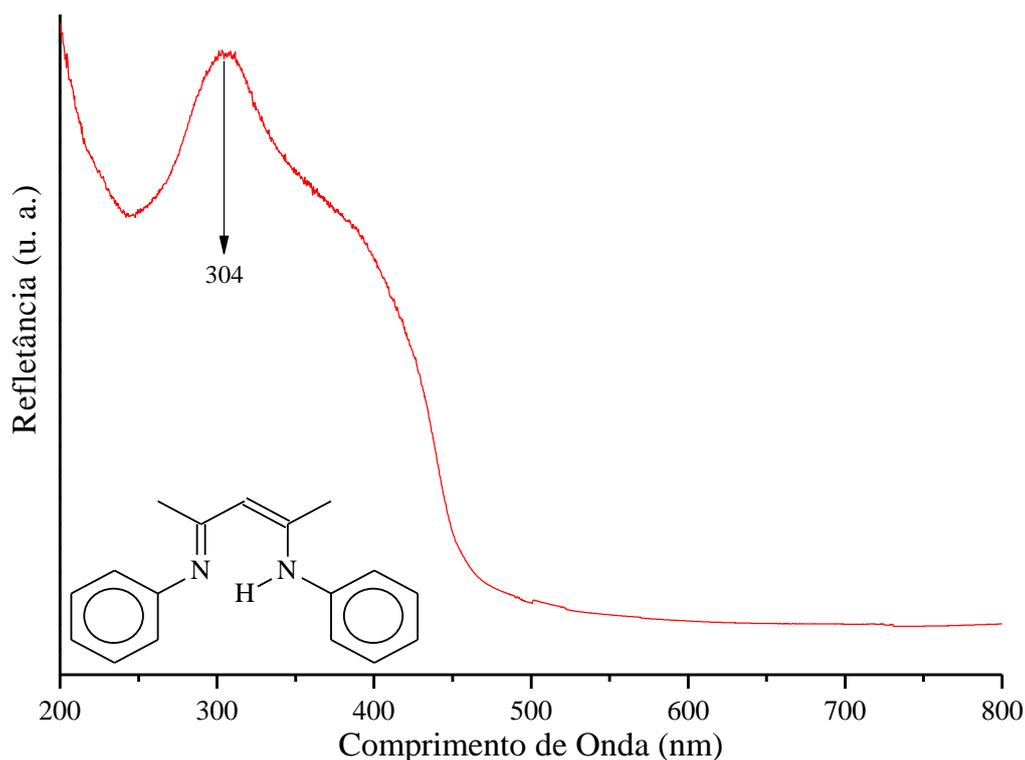


Figura 48. Espectro eletrônico na região do UV-Vis do ligante L₁ (2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno).

Os elétrons que contribuem para absorção em uma molécula orgânica são aqueles que participam diretamente na formação da ligação entre átomos (e, portanto, estão associados a mais de um átomo) e elétrons não ligados que estão comumente localizados em átomos de oxigênio, halogênios, enxofre e nitrogênio. Conforme ilustra a Figura 48, o espectro eletrônico do ligante L₁ apresenta uma banda na região de 304 nm, característica de transições intramoleculares π - π^* . Neste caso, um elétron em um orbital π (ligante) é excitado ao orbital π^* (antiligante) correspondente a absorção de radiação. Os orbitais π requerem a presença de grupos funcionais insaturados, neste caso N=C e C=C, os quais também são denominados grupos cromóforos. Sugere-se que o ombro presente na região de 400 nm deva-se a presença da ligação de hidrogênio intramolecular do ligante β -diimina.

4.1.2.5 Análise Termogravimétrica

Esta análise foi realizada com o objetivo de comparar este resultado com os dados obtidos sobre a estabilidade térmica do ligante quando presente no material

híbrido. Através da decomposição dos produtos gerados pelo aquecimento, é possível calcular a perda de massa de uma amostra. Observou-se que a perda de massa do ligante, relacionada com sua degradação, quando não incorporado a uma matriz sólida, ocorre entre 130 - 270°C. O termograma do ligante L₁ obtido por esta análise se encontra na Figura 49.

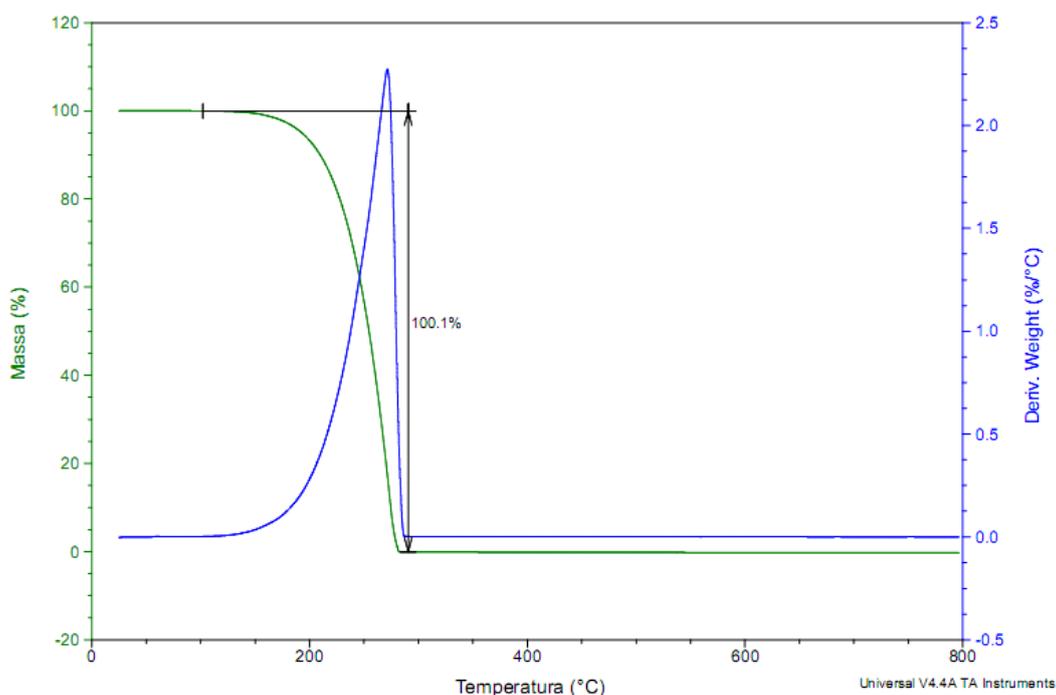


Figura 49. Termograma do ligante L₁ (2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno).

4.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS

4.2.1 Síntese dos complexos de cobalto

A síntese dos complexos homogêneos de cobalto deu-se pela reação de coordenação dos ligantes L₁, L₂, L₃ e L₄, ao centro metálico de cobalto, constituindo ligantes doadores de 4 elétrons, tipo L. Os complexos apresentam em sua estrutura átomos de cloro coordenados ao centro metálico, os quais são ligantes monodentados doadores de um elétron. Sendo assim, os complexos C₁, C₂, C₃ e C₄ encontram-se tetracoordenados. Todos os complexos são neutros e apresentam número de elétrons, valência e coordenação (EVC) igual a 15, 2 e 4. Esses dados estão de acordo com os

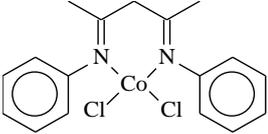
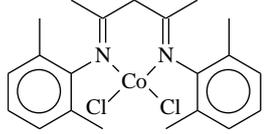
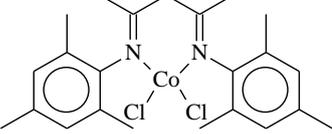
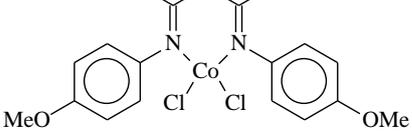
dados reportados na literatura (Seção 2.1, Figuras 5 e 6; Seção 2.2, Figura 15 e Seção 2.3, Figura 16).

4.2.2 Caracterização dos complexos de cobalto

4.2.2.1 Análise Elementar

Os complexos de cobalto foram analisados por esta técnica para encontrar as porcentagens de carbono, nitrogênio e hidrogênio dos compostos, e com isso, elucidar suas estruturas moleculares, comparando os valores calculados para as estruturas esperadas com os obtidos. Na Tabela 5 estão apresentados os resultados obtidos na análise de CHN.

Tabela 5. Dados da Análise Elementar de CHN para os complexos C₁, C₂, C₃ e C₄.

Complexo	Elemento	Valores Calculados (%)	Valores Experimentais (%)
 C₁	C	53,71	48,45
	H	4,77	4,80
	N	7,37	5,98
 C₂	C	57,81	57,78
	H	6,01	5,77
	N	6,42	6,22
 C₃.CH₂Cl₂	C	52,48	52,90
	H	5,87	6,12
	N	5,10	5,01
 3C₄.CH₂Cl₂	C	49,56	49,49
	H	4,88	4,70
	N	5,98	5,95

As porcentagens obtidas experimentalmente estão em boa concordância com os valores calculados para as estruturas dos complexos, exeto para o complexo C₁. Através dessa análise, observou-se que os complexos C₃ e C₄ encontram-se coordenados a moléculas de diclorometano, oriundas do processo de recristalização. Cada complexo C₃ encontra-se coordenado a uma molécula de diclorometano. Já, para cada três moléculas de C₄, encontra-se coordenado uma molécula de diclorometano.

4.3 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS HÍBRIDOS

4.3.1 Síntese do Xerogel Híbrido β -diimina/sílica

As sínteses dos materiais híbridos foram realizadas através do método sol-gel. Os procedimentos experimentais encontram-se descritos na seção 3.3. Foram necessárias quatro etapas para obtenção do material: I. Ativação do ligante, II. Síntese do precursor orgânico, III. Policondensação do precursor orgânico e IV. Incorporação do metal de transição.

I. Ativação do Ligante: Síntese do Sal Sódico

O emprego de NaH foi utilizado inicialmente por Pavan et al, em 2002 ^[110] como base ativadora em reações SN₂ na síntese de sol-gel. O uso de NaH reduz consideravelmente o tempo reacional além de facilitar a separação do subproduto da reação, NaCl, do meio orgânico, por centrifugação.

O ligante L₁, 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno (6 mmol) foi ativado com NaH (9 mmol). O sal sódico é estabilizado pela deslocalização da carga negativa como ilustra a Figura 39, seção 3.3.1.I.

II. Síntese do Precursor Orgânico β -diiminasil

Nesta etapa, o sal sódico reage com 3-cloropropiltrimetoxisilano (CPTMS) para formar o precursor orgânico β -diiminasil, através de uma reação de substituição nucleofílica bimolecular SN₂, em solventes apróticos como tolueno e THF, como

mostra a Figura 49, seção 3.3.1.II. O uso de NaH gera NaCl que é separado do precursor orgânico por centrifugação.

Levando-se em consideração que o grupo orgânico utilizado apresenta tautomerismo e que o ânion β -diimina é um nucleófilo (base de Lewis, doador de elétrons), a alquilação do ligante pelo silano pode ocorrer tanto no átomo de carbono- β quanto no átomo de nitrogênio.

Uma explicação para essa evidência é a relação entre o grupo de partida e o Princípio de Ácidos e Bases Duros e Moles (HSAB Principle) ^[111]. Dentre os dois sítios nucleófilos disponíveis no ligante, o nitrogênio é o mais duro. Levando-se em consideração que reações SN_2 ocorrem melhor quando o grupo de saída e o nucleófilo são ambos duros ou moles, o 3-cloropropiltrimetoxisilano, cujo grupo de saída é o íon cloreto, que é uma ácido mole, reage preferencialmente no carbono- β , que é um sítio nucleofílico básico mais mole que o nitrogênio ^[112]. Além disso, o produto da alquilação no carbono- β é mais estável do que no nitrogênio, uma vez que o somatório das energias das ligações C=N e C-C é maior do que das ligações C=C e C-N ^[113].

III. Policondensação do Precursor Orgânico

Através da reação de hidrólise do precursor orgânico β -diiminasil com tetraetilortosilicato obtiveram-se os materiais híbridos β -diiminasil/sílica, conforme ilustra Figura 41, seção 3.3.1.III. Para acelerar a reação de hidrólise, empregou-se HF (ácido fraco) onde o íon fluoreto age como catalisador nucleofílico. Obteve-se como produtos, silanol e álcool. O mecanismo de hidrólise catalisada por nucleófilos é ilustrado na Figura 27, da seção 2.6.3.3.2. A presença de TEOS deu início à gelificação pelas reações de condensação ácida que ocorrem formando espécies silanóis protonadas através da protonação de espécies silanóis desprotonadas pelo H^+ (oriundo do HF). O mecanismo de condensação ácida é ilustrado na Figura 25, da seção 2.6.3.6. As espécies silanóis protonadas reagem com as espécies silanóis desprotonadas e dão início a formação de cadeias. A condensação ocorre nas extremidades das cadeias e leva à obtenção de um polímero linear entrelaçado caracterizando a transição sol-gel (detalhes na seção 2.6.3.8, Figura 30). Observou-se a formação de um precipitado que culminou em gel. O pH do meio reacional resultante foi 3 - 4.

Durante a etapa de secagem do gel, podem ocorrer diversas reações químicas e físicas, sendo elas: policondensação: aumento de conectividade da rede; sinerese: encolhimento do gel com a expulsão de solvente através de forças de capilaridade; coalescência: aumento do tamanho de poros e redução da área superficial através da dissolução e reprecipitação; e segregação que é a separação das fases. Usando a metodologia de síntese apresentada neste trabalho, não foram observados os fenômenos de coalescência e segregação.

Após a secagem, o gel foi lavado com diversos solventes de forma a remover a matéria orgânica que não se ligou covalentemente ao xerogel e também proporcionar uma secagem mais rápida em estufa.

4.3.2 Caracterização do Xerogel Híbrido β -diimina/sílica

4.3.2.1 Análise Elementar

Os xerogéis híbridos β -diimina/sílica foram analisados por esta técnica para que fosse possível determinar a presença da fase orgânica na matriz de sílica. Diversas sínteses foram realizadas até que fosse possível encontrar a metodologia adequada para obtenção dos materiais híbridos. Na Tabela 6 estão apresentados os resultados obtidos na análise de CHN.

Tabela 6. Dados da Análise Elementar de CHN para o xerogel híbrido β -diimina/sílica.

Amostra	Massa (g)	C (%)	H (%)	N (%)	Conteúdo orgânico (mmol/g)	Incorporação (%)	Relação Si:ligante
MH ₁	11,25	2,67	0,84	0,31	0,12	22	126
MH ₂	8,7	2,53	0,78	0,22	0,09	13	174
MH ₃	9,85	4,19	1,93	0,21	0,08	14	195
MH ₄	17,5	3,34	1,30	0,36	0,13	35	125
MH ₅	15,15	3,67	1,34	0,37	0,14	35	109
B ₁	15,30	2,92	0,60	0,0	-	-	-

Esta tabela apresenta os resultados obtidos para a síntese das amostras MH₁ a MH₅. Todas as sínteses foram realizadas empregando o mesmo procedimental experimental, descrito na seção 3.3. Para fins comparativos, também realizou-se uma síntese sem a presença de ligante, originando a amostra B₁.

A incorporação de ligante 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno nas amostras foi calculada através do percentual de nitrogênio obtido pela análise de C H N. A reprodutibilidade do sistema foi acompanhada pela quantidade de conteúdo orgânico presente no material híbrido e relação Si:ligante presente em cada amostra. Pode-se perceber que baixos valores de incorporação foram alcançados e uma baixa reprodutibilidade do sistema. A relação Si:ligante é utilizada para prever a distância entre os centros ativos, ou, em outras palavras, quantos átomos de silício se encontram entre cada molécula de ligante. Sendo assim, através da Tabela 6 pode-se observar que as amostras MH₁ e MH₄ apresentam as mesmas quantidade de conteúdo orgânico e a mesma relação Si:ligante, sendo assim as mais reprodutíveis, e por isso foram escolhidas para serem caracterizadas e utilizadas na síntese dos precursores catalíticos.

A amostra B₁, sintetizada sem a presença de ligante, apresentou porcentagens de matéria orgânica provenientes dos grupos propil do alcoxisilano (CPTMS) e do grupo etil do organosilicato (TEOS).

4.3.2.2 Espectroscopia de Infravermelho

Através da análise dos espectros de infravermelho, identificaram-se os grupos funcionais que formam as moléculas dos ligantes, como mostra a Figura 50.

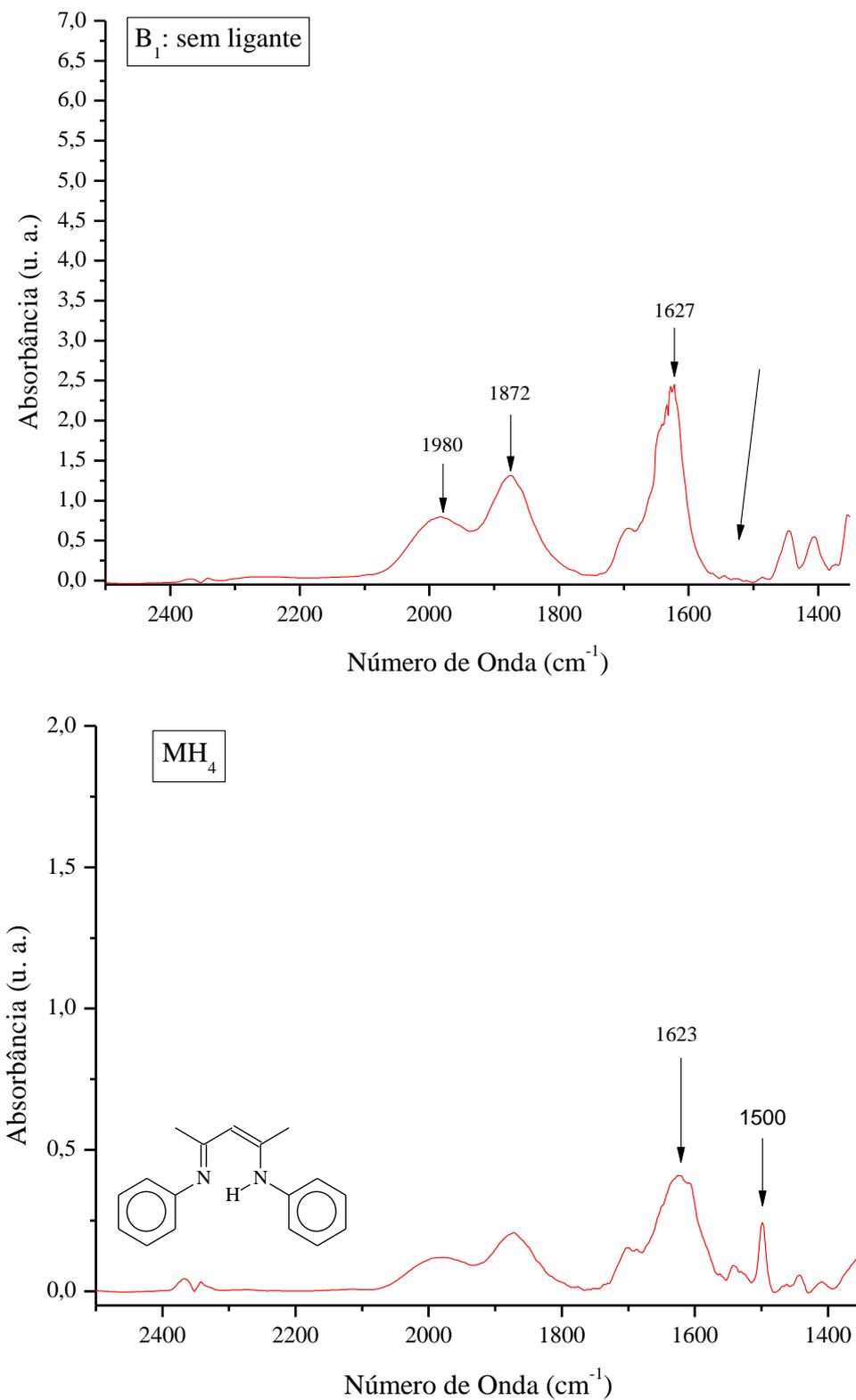


Figura 50. Espectro vibracional de infravermelho de uma amostra sem incorporação de ligante, B_1 , e do xerogel híbrido β -diimina/sílica, contendo o ligante L_1 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno) (MH_4).

O gráfico da amostra B₁ (sintetizada sem a presença de ligante) apresenta bandas características de sílica. As bandas em 1980 e 1872 cm⁻¹ foram atribuídas aos overtones da sílica e a banda em 1627 cm⁻¹ à deformação H-O-H, originária de água adsorvida na sílica. Observa-se que na região de 1500 cm⁻¹ não há presença de bandas. Porém, o espectro da amostra MH₄, que contém o ligante, apresenta uma banda adicional em 1500 cm⁻¹ referente ao grupamento N-H do ligante. A banda referente ao estiramento C=N do ligante está sobreposta à banda de deformação H-O-H em 1623 cm⁻¹, que apresenta um leve deslocamento quando há presença de ligante.

4.3.2.3 Espectroscopia Ultravioleta/Visível

O espectro eletrônico da Figura 51 mostra uma pequena modificação na intensidade da banda em 304 nm em relação ao ligante não suportado, o que pode ser atribuído ao fato de que o ligante está menos concentrado na estrutura do material híbrido. Sugere-se que o desaparecimento do ombro presente na região de 400 nm no espectro do ligante não suportado deva-se à uma menor mobilidade da ligação intramolecular de hidrogênio do ligante quando o mesmo encontra-se suportado. Comparando com o resultado obtido para a análise do ligante, pode-se perceber que as transições eletrônicas intramoleculares continuam as mesmas depois de suportado.

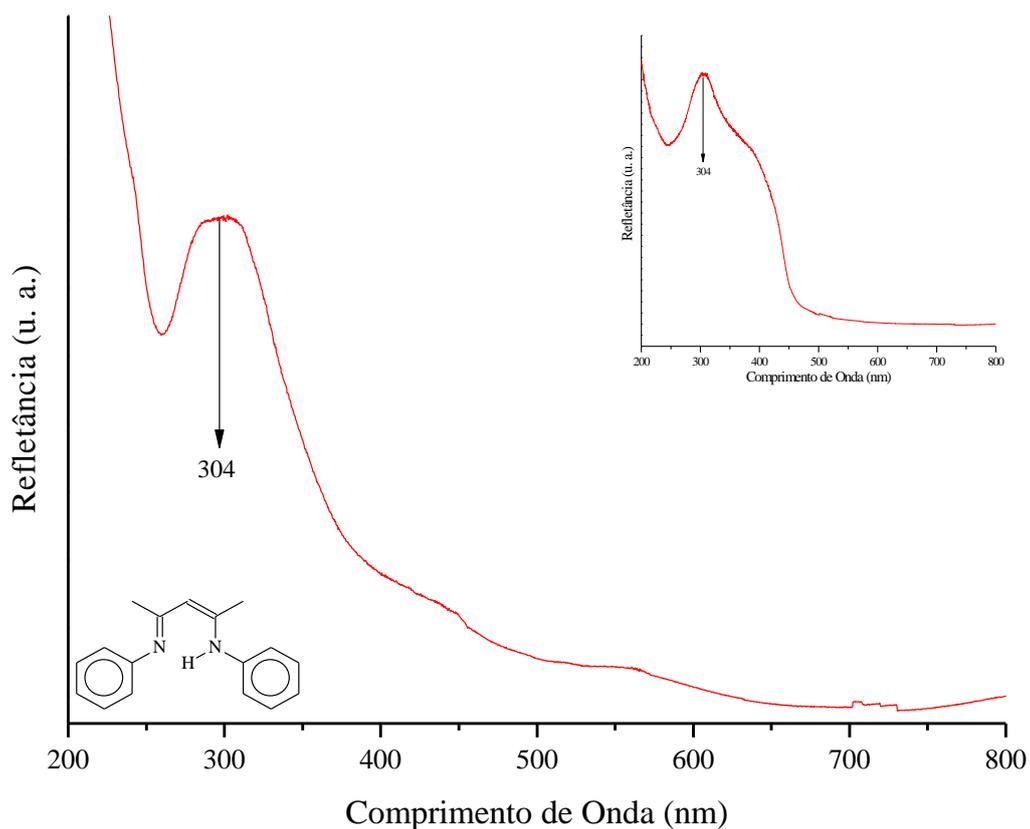


Figura 51. Espectro eletrônico na região do UV-Vis do xerogel híbrido β -diimina/sílica, contendo o ligante L₁ 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno) (MH₄).

4.3.2.4 Análise Termogravimétrica

Nesta técnica, a decomposição da matéria orgânica de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto esta é submetida a uma programação de aquecimento controlada. Dessa forma, puderam-se obter informações a respeito da estabilidade térmica do composto orgânico quando imobilizado em no material híbrido. A Figura 52 apresenta os resultados obtidos para o branco e para amostra MH₄.

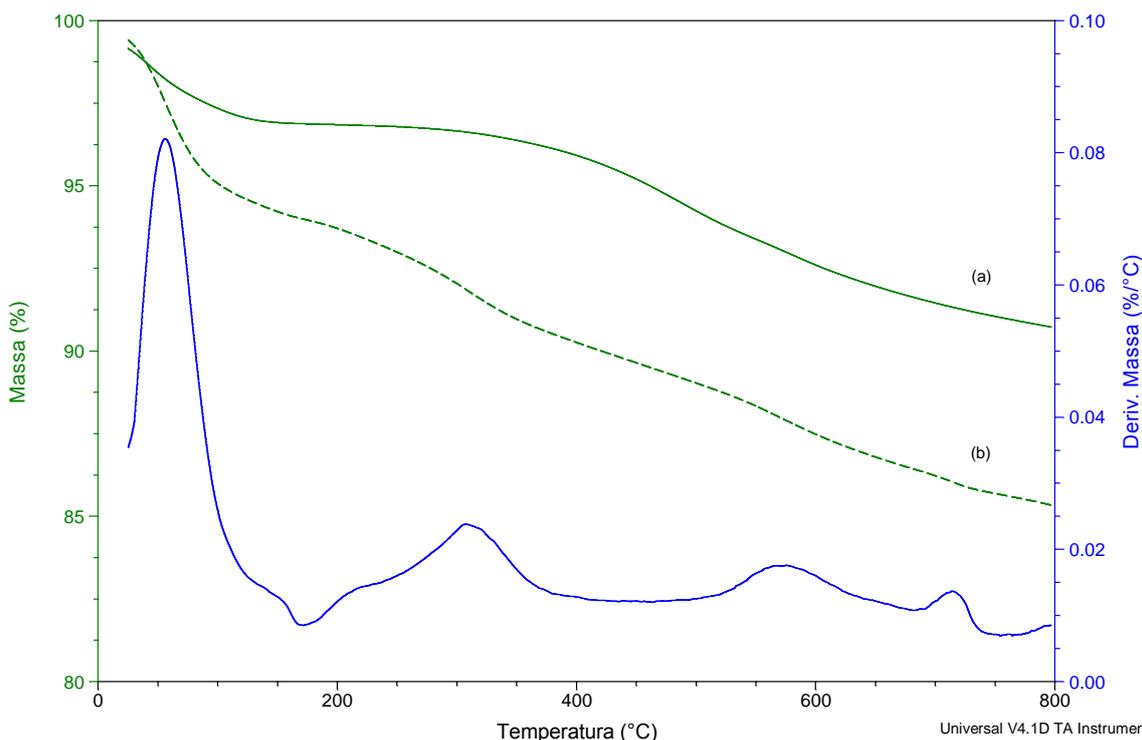


Figura 52. Termograma do (a) B₁ e (b) xerogel híbrido β-diimina/sílica, contendo o ligante L₁ 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno) (MH₄).

A perda praticamente contínua de massa na amostra sem presença de ligante (B₁), curva (a), é atribuída não somente à perda de água adsorvida, mas também à desidroxilação da superfície (H₂O e OH⁻), e de etanol e metanol provenientes dos usos dos alcóxissilanos (etóxi e metóxi). Já, na amostra de material híbrido, MH₄ (b), ocorrem diversas perdas: abaixo de 150°C ocorre uma perda de massa proveniente da evaporação de água e solventes adsorvidos na superfície do material. Entre 150-400°C ocorre à perda de massa atribuída à decomposição da matéria orgânica incorporada no xerogel. As reações de desidroxilação da superfície ocorrem durante todo o tratamento térmico.

Pode-se observar que a heterogeneização aumentou a estabilidade térmica do ligante, mostrando que o mesmo se decompõe a uma temperatura de aproximadamente 320°C quando suportado, em contraste com a temperatura de decomposição do ligante de 270°C, quando não imobilizado.

4.3.2.5 Adsorção e Dessorção de Nitrogênio

Esta técnica possibilitou a obtenção de informações texturais das amostras. Observa-se na Figura 53, que a isoterma de adsorção/dessorção de nitrogênio é do tipo II (IUPAC), característica de materiais não porosos. Ao mesmo tempo, a histerese indica que o processo de adsorção/dessorção não é reversível, pois as curvas não coincidem uma com a outra podendo ser classificada como sendo do Tipo H3, apresentando dois ramos assintóticos à vertical $P/P_0 = 1$. Este tipo de histerese está associado à presença de aglomerados de glânulos com morfologia indefinida que se sobrepõem originando, entre cada aglomerado, poros em forma de fenda ^[114].

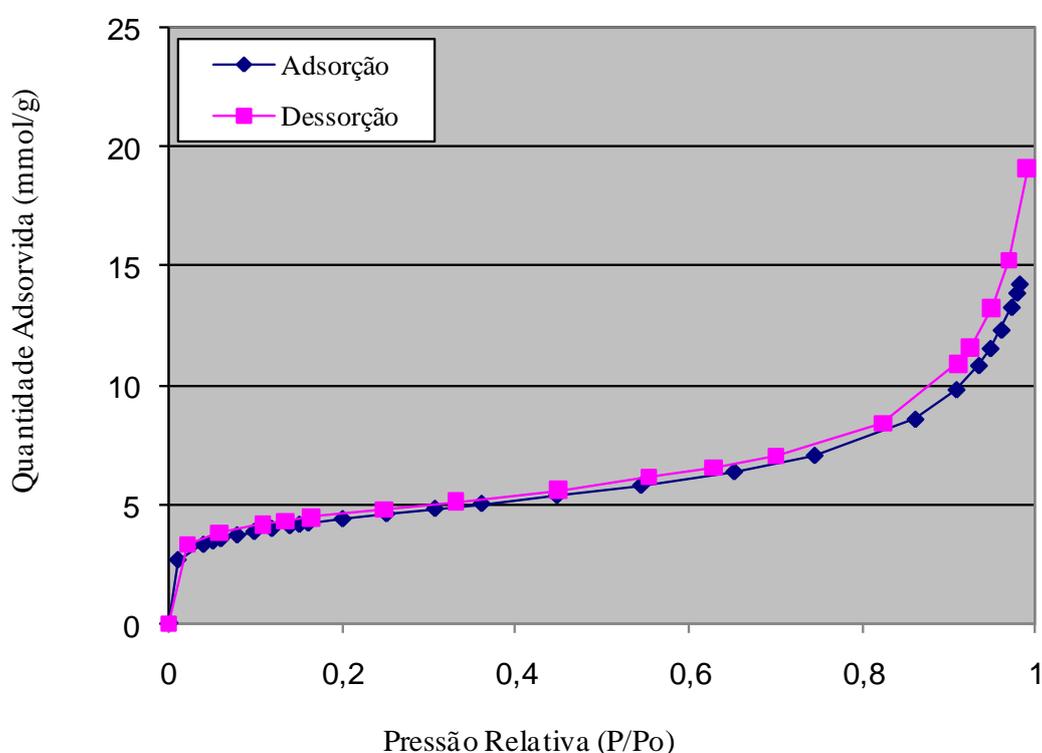


Figura 53. Isothermas de Adsorção e Dessorção de nitrogênio do xerogel híbrido β -diimina/sílica, contendo o ligante L_1 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno) (MH_4).

Utilizando o método BET pode-se verificar que o material sintetizado apresenta uma área específica de $349 \text{ m}^2/\text{g}$ e um volume de microporos igual a $0,03 \text{ cm}^3/\text{g}$ (método BJH).

4.3.2.6 Difração de Raios X

Esta técnica permite a caracterização microestrutural dos materiais, sendo muito utilizada para detectar a presença de formas cristalinas. O difratograma da amostra MH₄ é apresentado na Figura 54. A presença de um halo na região de 2 θ é característica de sílica e indica que o material híbrido obtido é amorfo.

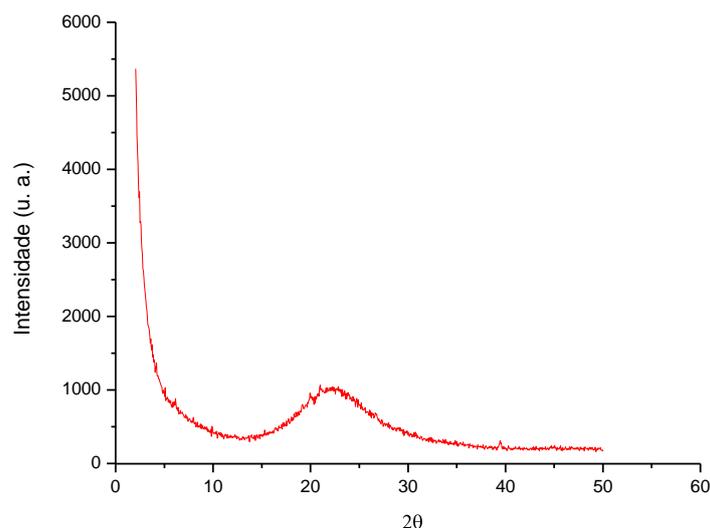


Figura 54. Difratograma do xerogel híbrido β -diimina/sílica, contendo o ligante L₁ 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno) (MH₄).

4.3.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

Através das imagens obtidas por esta técnica (Figura 55), avaliou-se a morfologia do material.

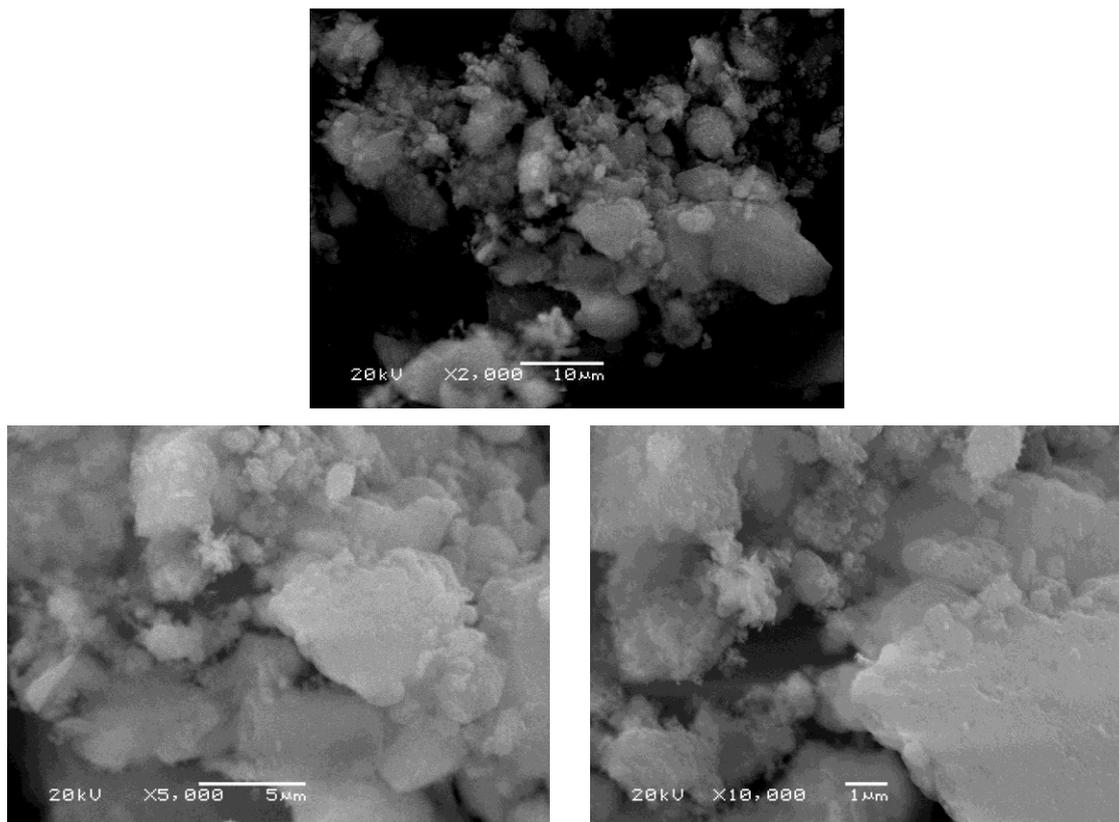


Figura 50. Micrografias da amostra de xerogel híbrido β -diimina/sílica, contendo o ligante L₁ 2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno) (MH₄). Aumentos de 2.000; 5.000 e 10.000 vezes.

Analisando as micrografias, pode-se perceber a formação de aglomerados de grânulos de diversos tamanhos e com morfologia indefinida.

4.4 Síntese e Caracterização dos Complexos Co- β -diimina/sílica

4.4.1 Síntese do Complexo Co- β -diimina/sílica

A última etapa na síntese do material híbrido, preparado com a finalidade de testar a heterogeneização dos complexos homogêneos em oligomerizações do eteno, consiste na complexação do metal no suporte catalítico.

Dessa forma, optou-se por utilizar um largo excesso de metal na síntese, de forma a deslocar o equilíbrio favorecendo a incorporação. Para isso, uma solução contendo 2,4 mmol (700 mg) de CoCl₂ em THF foi adicionada à 2,8 g do xerogel β -diimina/sílica (MH₄), previamente tratado (seção 4.3.1, IV) contendo 0,13 mmol/g de

ligante incorporado. Para verificar a reprodutibilidade do sistema, as sínteses foram realizadas em duplicatas, entretando, encontrou-se dificuldade na reprodução.

Adicionalmente, empregando a mesma metodologia, foi realizado um teste de incorporação de CoCl_2 na amostra de sílica sem ligante (B_1).

4.4.2. Caracterização do Complexo Co- β -diimina/sílica

4.4.2.1 ICP-OES

Esta técnica foi utilizada para determinar a quantidade de cobalto incorporado no material híbrido. Esperava-se encontrar como resultado no máximo uma relação $\text{Co/ligante} = 1$, ou seja, no máximo 0,13 mmol de cobalto, supondo que todos os ligantes estariam acessíveis para se coordenar ao metal. No entanto, a análise apontou como resultado a presença de 0,49 mmol de cobalto/g de material híbrido (ou seja, 0,029 g cobalto/g de material híbrido), expressando uma incorporação quatro vezes maior do que a esperada.

Logo, com o intuito de remover os átomos de cobalto não coordenados ao ligante, lavou-se novamente a amostra com 120 mL de THF, observando-se claramente, pela cor azul do líquido de lavagem, a saída de cobalto do material.

4.5 TESTES CATALÍTICOS

Os testes catalíticos foram realizados empregando-se catalisadores do tipo Ziegler, ou seja, catalisadores contendo metais de transição combinados com compostos alquilantes.

Como o objetivo desde estudo foi avaliar o efeito da variação de substituintes R eletrodoares do ligante na atividade catalítica, todos os complexos foram investigados sob as mesmas condições.

As reações em sistema homogêneo foram realizadas empregando-se 6 μmol do precursor catalítico dicloro-1,5-*bis*(fenil)pentanodiiminacobalto(II) (C_1) e 2 μmol dos precursores dicloro-1,5-*bis*(2,6-dimetilfenil)pentanodiiminacobalto(II) (C_2), dicloro-1,5-*bis*(2,4,6-trimetilfenil)pentanodiiminacobalto(II) (C_3) e dicloro-1,5-*bis*(4-metóxfenil)pentanodiiminacobalto(II) (C_4).

A quantidade do precursor catalítico heterogeneizado foi calculada em função da quantidade de matéria orgânica incorporada no xerogel β -diimina/sílica. De forma que os resultados obtidos entre os testes de catálise homogênea e heterogênea fossem comparativos, empregou-se a mesma quantidade de precursor catalítico heterogeneizado utilizada na catálise homogênea, ou seja, 6 μmol .

As condições reacionais estudadas (seção 3.4) de 10 atm de pressão de eteno, 60 mL de tolueno, temperatura de 30°C e tempo reacional de 30 min são similares as reportadas na literatura (seção 2.3).

Wyrvalski et al., em 1996^[115], estudaram o efeito da combinação de compostos alquilalumínio do tipo $\text{Al}_2\text{Et}_{6-n}\text{Cl}_n$ ($n = 0, 2, 3$ ou 4) e $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$, na oligomerização catalítica de α -olefinas. Os resultados indicaram que a frequência de rotação do sistema é dependente da acidez e do poder alquilante do co-catalisador organoalumínio. Eberhard e Griffin^[116] observaram este mesmo tipo de dependência. A explicação sugerida pelos autores é a de que ocorre uma competição entre duas características básicas da química de compostos alquilalumínio: a acidez e o poder alquilante. A acidez é proporcional ao número de grupamentos aceptores de elétrons (Cl) ligados ao metal, enquanto o poder alquilante é proporcional ao número de grupamentos doadores de elétrons (Et) ligados ao mesmo. A Figura 57 demonstra como variam estas propriedades entre os compostos alquilalumínio. Eberhard e Griffin propõem que a frequência de rotação aumenta com o aumento da acidez do co-catalisador, desde que o composto alquilalumínio seja um agente alquilante suficiente para assegurar a formação das espécies cataliticamente ativas necessárias.

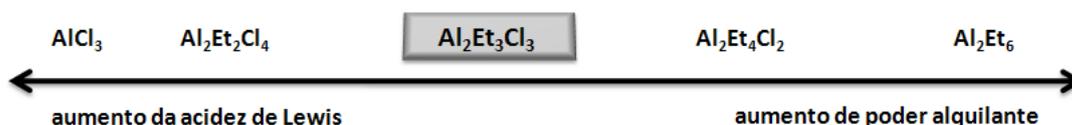


Figura 56. Propriedades ácidas e alquilantes dos compostos alquilalumínio.^[116]

A partir desta explicação, optou-se por iniciar os estudos de oligomerização com complexos de Co- β -diimina com o uso de sesquicloreto etilalumínio, $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ (EASC), como co-catalisador, já que este apresenta o balanço adequado entre o poder alquilante e a acidez. Cada teste foi realizado pelo menos duas vezes, garantindo-se a

reprodutibilidade do sistema. A escolha da razão Al/Co = 1000 foi baseada na literatura, como apresenta a seção 2.3.

A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos para oligomerização do eteno. Cada entrada apresenta os resultados para um diferente precursor catalítico, sendo a entrada 1 referente ao precursor C₁, a entrada 2 ao precursor C₂, a entrada 3 ao precursor C₃ e a entrada 4 ao precursor C₄.

Tabela 7. Resultados obtidos para oligomerização do eteno^a empregando os precursores catalíticos C1-C4.

Entrada ^b	Cat. ^c	FR ^d (10 ³ h ⁻¹)	Seletividade ^e (%)				
			ΣC4	C4			ΣC6
				α-B	<i>trans</i> 2-B	<i>cis</i> 2-B	
1	C ₁	50	85	91	5	4	15
2	C ₂	76	100	84	9	7	-
3	C ₃	122	74	76	14	10	26
4	C ₄	3	72	78	12	9	28

^a Condições reacionais: 10 atm de pressão de eteno, 60 mL de tolueno, temperatura de 30°C, tempo reacional de 30 min, co-catalisador EASC, razão Al/Co = 1000.

^c C₁ [dicloro-1,5-*bis*(fenil)pentanodiiminacobalto(II)], C₂ [dicloro-1,5-*bis*(2,6-dimetilfenil)pentanodiiminacobalto(II)], C₃ [dicloro-1,5-*bis*(2,4,6-trimetilfenil)pentanodiiminacobalto(II)] e C₄ [dicloro-1,5-*bis*(4-metóxi)fenil)pentanodiiminacobalto(II)].

^b Entrada 1: 6 μmol de precursor catalítico; Entradas 2, 3 e 4: 2 μmol de precursor catalítico.

^d FR = Frequencia de Rotação. Unidade de atividade: mol eteno convertido.(mol Co . h)⁻¹

^e Determinados por GC. C4 = B = Buteno; C6 = hexeno.

Variações dos substituintes no C-imino resultaram em uma variação na atividade catalítica de cada complexo. Pode-se observar que o efeito indutivo eletrodoador do grupo metil aumenta a atividade catalítica de forma proporcional ao aumento deste substituinte nas posições *orto* e *para* dos anéis arila, com exceção para o complexo substituído por *para*-OMe (C₄) que apresentou a menor atividade catalítica.

A relação entre a atividade catalítica e os substituintes pode ser explicada correlacionando o átomo metálico com sua carga eletrônica (MANCC – metal atom net charge correlation). Zhang et al.^[117] aplicaram essa correlação para estudar a atividade catalítica de complexos de ferro(II)bis(imino)piridil e complexos de ferro(II)bis(imino)piridimil em reações de oligomerização do eteno. O autor concluiu

que, a atividade catalítica estava mais centrada na configuração eletrônica do catalisador, em especial na carga eletrônica do átomo metálico central, do que na configuração espacial do mesmo, já que, a magnitude da carga no centro metálico esta diretamente ligada à capacidade do precursor catalítico em realizar ligações durante as etapas de coordenação (do co-catalisador e da molécula de eteno) e β -eliminação do ciclo catalítico da oligomerização. Esta explicação parece estar de acordo com o observado neste estudo.

É natural julgar que o oxigênio por efeito indutivo (por ser mais eletronegativo que o carbono) seja eletroretirador. Porém, como o grupo metóxi, apresenta no átomo de oxigênio dois pares de elétrons livres, por ressonância, esses pares de elétrons podem ser transferidos para as posições *orto* e *para* com relação à posição do oxigênio, tornando-o um forte doador de elétrons (mais que as metilas). Sabendo que quanto mais eletrofílico for o centro metálico, maior a atividade catalítica, (somente para precursores catalíticos que obedecem ao mecanismo de oligomerização por metal-hidreto) pode-se dizer que o fato de o grupamento metóxi estar doando elétrons à posição *para* (átomo de nitrogênio), e conseqüentemente aumentando a densidade eletrônica no centro metálico, justifica a baixa atividade de oligomerização apresentada pelo complexo C_4 ^[118].

Seguindo este raciocínio, esperava-se que os complexos C_2 e C_3 , contendo duas e três metilas nos anéis aromáticos respectivamente, apresentassem atividades catalíticas menores que o complexo C_1 que não contem nenhum substituinte no anel aromático. Porém, o que observou-se foi justamente o contrário. Assim sendo, a atividade catalítica cresce na ordem: R = metóxi (C_4) < fenil (C_1) < 2,6-dimetilfenil (C_2) < 2,4,6-trimetilfenil (C_3).

Porém, os efeitos causados na atividade pelos substituintes (fazendo referência tanto ao aumento no grau de substituintes quanto ao volume dos substituintes, e a suas propriedades eletrodoadoras ou eletroretiradoras) podem ser justificados levando em conta outros fatores, como as distâncias de ligações, ângulos de ligações e ângulo diedro e impedimentos espaciais, além da carga total no centro metálico. Não existe um modelo geral que explique tal comportamento. Na maioria dos casos o que se encontra é um conjunto de fatores onde cada caso apresenta sua peculiaridade^[119].

Dentro desse contexto, sugere-se que a atividade catalítica do complexo C_1 foi menor quando comparada aos complexos C_2 e C_3 , devido a uma maior mobilidade dos anéis aromáticos do ligante β -diimina, os quais dificultam o acesso do substrato ao

centro metálico. Já nos complexos C_2 e C_3 sugere-se que a presença das metilas nos anéis aromáticos diminua a mobilidade do ligante e facilite o acesso ao centro ativo do precursor catalítico, permitindo que ocorra a oligomerização. A Figura 56 permite que as observações feitas a respeito do impedimento estérico sejam mais bem analisadas.

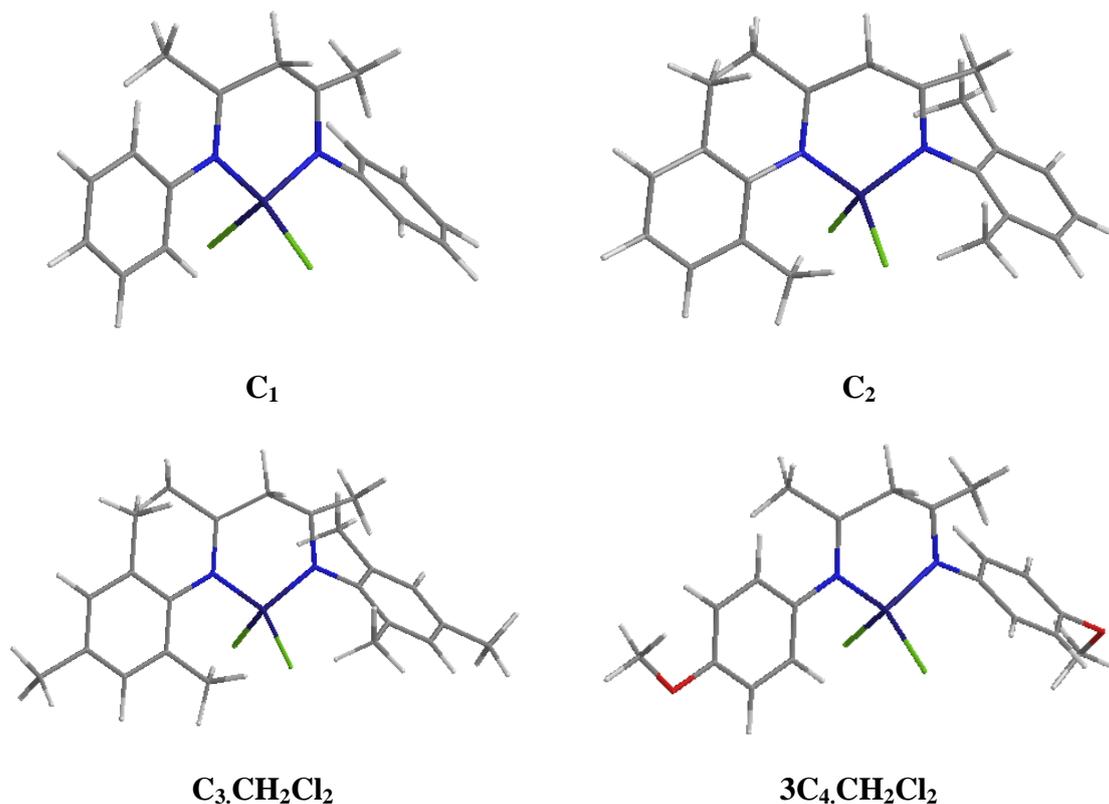


Figura 57. Modelo em 3D das estruturas propostas para os complexos C_1 [dicloro-1,5-*bis*(fenil)pentanodiiminacobalto(II)], C_2 [dicloro-1,5-*bis*(2,6-dimetilfenil)pentanodiiminacobalto(II)], C_3 [dicloro-1,5-*bis*(2,4,6-trimetilfenil)pentanodiimina e C_4 [dicloro-1,5-*bis*(4-metoxifenil)pentanodiiminacobalto(II)].

Nas condições estudadas e sob a ativação de EASC, os complexos apresentaram alta atividade catalítica na oligomerização do eteno apresentando altas seletividades para α -olefinas de baixo peso molecular e maior predominância de 1-buteno. A maior seletividade para obtenção em α -olefinas pode ser justificada pela baixa capacidade isomerizante apresentada pelo cobalto. Este resultado está de acordo com os reportados na literatura para complexos análogos de cobalto, os quais também apresentam seletividade para obtenção de α -olefinas leves, como apresenta a seção 2.1. O complexo

C₁ apresentou maior seletividade para 1-buteno; o complexo C₂ apresentou maior seletividade para fração ΣC₄; o complexo C₃ apresentou a maior atividade enquanto que o complexo C₄ apresentou as menores atividades e seletividades.

Comparando os resultados obtidos nesse estudo com outros trabalhos que empregam complexos de cobalto em reações de oligomerização, pode-se observar que os valores de atividades obtidos com os complexos de Co-β-diimina são muito superiores, aos reportados na literatura na seção 2.1.

A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos com os testes catalíticos realizados empregando o catalisador heterogeneizado.

Tabela 8. Resultados obtidos para oligomerização do eteno^a empregando o precursor catalítico heterogeneizado Co-β-diimina/sílica.

Entrada ^b	FR ^d (10 ³ h ⁻¹)	ΣC ₄	Seletividade ^e (%)		
			α-B	<i>trans</i> 2-B	<i>cis</i> 2-B
1	3	100	78	12	12

^a Condições reacionais: 10 atm de pressão de eteno, 60 mL de tolueno, temperatura de 30°C, tempo reacional de 30 min, co-catalisador EASC, razão Al/Co = 1000.

^b Entradas 1 e 2: 6 μmol de precursor catalítico; quantidades calculadas à partir da porcentagem de nitrogênio obtida através da análise de C H N, julgando a complexão de um átomo de cobalto para cada molécula de ligante.

^c amostra lavada novamente com solvente.

^d FR = Frequencia de Rotação. Unidade de atividade: mol eteno convertido.(mol Co . h)⁻¹

^e Determinados por GC. C₄ = B = Buteno; C₆ = hexeno

O catalisador heterogeneizado Co-β-diimina/sílica apresentou atividade de 3 x 10³ mol eteno (mol de Co.h)⁻¹ e 100 % de seletividade para fração C₄.

Comparando os resultados obtidos pelos complexos heterogeneizados com os homogêneos, pode-se observar um aumento da seletividade para obtenção da fração C₄ quando utiliza-se o complexo heterogeneizado.

5. CONCLUSÕES

Os objetivos foram atingidos levando à obtenção de complexos de cobalto e materiais híbridos não reportados na literatura. O método sol-gel se mostrou adequado para a síntese dos materiais híbridos e permitiu à obtenção de materiais com alta homogeneidade.

Os catalisadores homogêneos se mostraram muito ativos, obtendo-se atividades de até $122 \times 10^3 \text{ mol (mol Co.h)}^{-1}$, o que representa um resultado dez vezes maior de atividade quando comparado com alguns resultados reportados na literatura. Ainda, os catalisadores homogêneos se mostraram seletivos na obtenção das frações C4-C6, alcançando acima de 70 % de seletividade. Observou-se que os diferentes substituintes presentes nos anéis aromáticos dos ligantes β -diiminas influenciam fortemente na atividade apresentada por cada precursor catalítico.

O catalisador heterogeneizado também se mostrou ativo e seletivo, apresentando maior seletividade quando comparados aos complexos homogêneos, atividade da ordem de $3 \times 10^3 \text{ mol (mol Co.h)}^{-1}$ e 100 % de seletividade para fração C4.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- ¹ Zhan, Yanhui., Zhu, Zhiliang., Lin, Jianwei., Qiu, Yanling., Zhao, Jianfu. *J. Environ. Sci.*, **2010**, 22(9), 1327.
- ² Bourget-Merle L., Lappert M. F., Severn J. R. *Chem, Rev.* **2002**, 102, 3543.
- ³ Meunier B., *Chem. Rev.* **1992**, 92,1411.
- ⁴ Caovilla M., Caovilla A., Pergher S. B. C., Esmelindro M. C., Fernandes C., Dariva C., Bernardo Gusmão K., Oestreicher E.G., Antunes O.A.C. *Catal. Today*, **2008**, 133-135, 695-698.
- ⁵ Piomavaia T. J., *Science*, **1983**, 220.
- ⁶ Serra O. A., Nassar E. J., Rosa I. L. V., Lumin J. *Lumin. Alloys Comp.*, **1997**, 263, 72.
- ⁷ Bagshaw, S. A., Pinnavaia, T. J. *Ang. Chimie.* **1996**, 35, 1102.
- ⁸ Wight A. P., Davis M. E. *Chem Rev.* **2002**, 102, 3589.
- ⁹ Sanchez C., Rozes L., Ribot F., Laberty-Robert C., Grosso D., Sassoie C., Boissiere C., Nicole L. *C. R. Chimie* **2010**,13, 3.
- ¹⁰ Lenza R. F. S., Vasconcelos W. L. *Mat. Research.*, **2001**, 4(3), 189.
- ¹¹ Ziegler K., Martin H., US Patent 2.943.125, **1954**.

-
- ¹² Tanabiki M., Sunada Y., Nagashima H., *Organomet.*, **2007**, 26, 6055.
- ¹³ Landolsi, K., Richard, P., Bouachier, F. *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 513.
- ¹⁴ Feldman J., McLain S. J., Parthasarathy A., Marshall W. J., Calabrese J. C., Arthur S. D., *Organomet.*, **1997**, 16, 1514.
- ¹⁵ Rahim, M.; Taylor, N. J.; Xin, S.; Collins, S. *Organomet.*, **1998**, 17, 1315.
- ¹⁶ Johnson, L. K.; Killian, C. M.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6414.
- ¹⁷ Ittel. S. D.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1169.
- ¹⁸ Small B. L., Brookhart M., Bennett A. M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4049.
- ¹⁹ Britovsek G. J. P., Gibson V. C., Kimberley B. S., Maddox P. J., McTavish S. J., Solan G. A., White A. J. P., Williams D. J. *Chem. Commun.*, **1998**, 849.
- ²⁰ Parks J. E., Holm R. H. *Inorg. Chem.*, **1968**, 7(7), 1408.
- ²¹ Bourget-Merle L., Lappert M. F., Severn. *J. Chem. Ver.*, **2002**, 102, 3031.
- ²² Burdett J. L., Rogers M. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 2105.
- ²³ Brownstein S., Gabe E. J., Prasad Lata. *Can. J. Chem.*, **1982**, 61, 1410.
- ²⁴ McGeachin S. G. *Can. J. Chem.*, **1968**, 46, 1903.

-
- ²⁵ Webersky Jr M. P., Mclauchlan C. C. *J. Coord. Chem.*, **2008**, 61(15), 2371.
- ²⁶ Landolsi K., Rzaigui M., Bouachir F. *Tetrahedron Letters*, **2002**, 43, 9463.
- ²⁷ Carey D. T., Cope-Eatough E. K., Vilaplana-Mafé E., Mair F. S., Pritchard R. G., Warren J. E., Woods R. J. *Dalton Trans.*, **2003**, 1083.
- ²⁸ Puiu S. C., Warren T. H. *Organomet.*, **2003**, 22, 3974.
- ²⁹ Zhang Z., Shen Q., Zhang Y., Yao Y., Lin J. *Inorg. Chem. Comm.*, **2004**, 7, 305.
- ³⁰ Zhang Z. Q., Yao Y., Zhang Y., Shena Q., Wong W. *Inorg. Chim. Acta.*, **2004**, 357(11), 3173.
- ³¹ Landolsi K., Richard P., Bouachir F. *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 513.
- ³² Lai Y., Chen H., Hung W., Lin Chu., Hong F. *Tetrahedron*, **2005**, 61, 9484.
- ³³ Hill M. S., Pongtavornpinyo R., Hitchcock P. B. *Chem. Commun.*, **2006**, 3720.
- ³⁴ Hadzovic A., Song D. *Organomet.*, **2008**, 27, 1290.
- ³⁵ Xiong Y., Yao S., Driess M. *Dalton Trans.*, **2009**, 421.
- ³⁶ Elmkacher N. B. M., Guerfel T., Tkatchenko I., Bouachir F. *Polyhedron*, **2008**, 27, 893.

-
- ³⁷ Panda A., Stender M., Wright R. J., Olmstead M. M., Klavins P., Power P. P. *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 3909.
- ³⁸ Holland P. L., Cundari T. R., Perez L. L., Eckert N. A., Lachicotte R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 14416.
- ³⁹ Dai X., Kapoor P., Warren T. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4798.
- ⁴⁰ Wei G., Ying M., Guang-hua L., Xiao-ming L., Qing S., Wei Y. *Chem. Res. Chinese U.* **2005**, 21(2), 240.
- ⁴¹ Kim W., Fevola M. J., Liable-Sands L. M., Rheingold A. L., Theopold K. H. *Organomet.*, **1998**, 17, 4541.
- ⁴² Vollmerhaus R., Rahim M., Tomaszewski R., Xin S., Taylor N. J., Collins S. *Organomet.*, **2000**, 19, 2161.
- ⁴³ MacAdams L. A., Kim W., L. Liable-Sands M., Guzei I. A., Rheingold A. L., Theopold K. H. *Organomet.*, **2002**, 21(5).
- ⁴⁴ Gibson V. C., Maddox P. J., Newton C., Redshaw C., Solan G. A., Whitea A. J. P., Williams D. J. *Chem. Commun.*, **1998**, 1651.
- ⁴⁵ Jenkins J. C., Brookhart M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 5827.
- ⁴⁶ Saeed I., Shiotsuki M., Masuda T. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, 254, 124.
- ⁴⁷ Tang L., Duan Y., Li X., Li Y. *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 2023.

-
- ⁴⁸ Andrés R., de Jesús E., de la Mata F. J., Flores J. C., Gómez R. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 939.
- ⁴⁹ Yliheikkilä K., Axenov K., Raisanen M. T., Klinga M., Lankinen M. P., Kettunen M., Leskela M., Repo T. *Organomet.*, **2007**, 26, 980.
- ⁵⁰ Gong S., Ma H., Huang J. *J. Organomet. Chem.* 693, **2008**, 3509.
- ⁵¹ Zhang J., Ke Z., Bao F., Long J., Gao H., Zhu F., Wu Q. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2006**, 249, 31.
- ⁵² Chamberlain B. M., Cheng M., Moore D. R., Ovitt T. M., Lobkovsky E. B., Coates G. *W. J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 3229.
- ⁵³ Chisholm M. H., Gallucci J. C., Phomphrai K. *Inorg. Chem.*, **2005**, 44, 8004.
- ⁵⁴ Chen H., Huang B., Lin C. *Macromol.*, **2005**, 38, 5400.
- ⁵⁵ Chisholm M. H., Phomphrai K. *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, 350, 121.
- ⁵⁶ Li D., Li S., Cui D., Zhang X. *Organomet.*, **2010**, 20, 2186.
- ⁵⁷ Gong S., Ma H. *Dalton Trans.*, **2008**, 3345.
- ⁵⁸ Cheng M., Moore D. R., Reczek J. J., Chamberlain B. M., Lobkovsky E. B., Coates G. *W. J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123(36).

-
- ⁵⁹ Moore D. R., Cheng M., Lobkovsky E. B., G. Coates W. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125,11911.
- ⁶⁰ Vitanova D. V., Hampel F., Hultsch K. C. *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 5182.
- ⁶¹ Fekl U., Kaminsky W., Goldberg K. I. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 15286.
- ⁶² Vela J., Smith J. M., Lachicotte R. J., Holland P. L. *Chem. Commun.* **2002**, 2886.
- ⁶³ Nelkenbaum E., Kapon M., Eisen M. S. *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 2297.
- ⁶⁴ Wiencko H. L., Kogut E.,T. Warren H. *Inorg. Chim. Acta*, **2003**, 345, 199.
- ⁶⁵ Zhou M., Huang S., Weng L., Sun W., Liu D. *J. Organomet. Chem.*, **2003**, 665, 237.
- ⁶⁶ Tanabiki M., Sunada Y., Nagashima H. *Organometal.*, **2007**, 26, 6055.
- ⁶⁷ Qian M., Wang M., Zhou B., He R. *App. Catal. A: Gen.*, **2001**, 209, 11.
- ⁶⁸ Chen Y., Qian C., Sun J. *Organomet.*, **2003**, 22, 1231.
- ⁶⁹ Bianchini C., Mantovani G., Meli A., Migliacci F. *Organomet.*, **2003**, 22, 2545.
- ⁷⁰ Zhang S., Vystorop I., Tang Z., Sun W. *Organomet.* **2007**, 26, 2456.
- ⁷¹ Jie S., Zhang S., Wedeking K., Zhang W., Ma H., Lu X., Deng Y., Sun W. *C. R. Chimie* **2006**, 9, 1500.

-
- ⁷² Zhang M., Gao R., Hao X., Sun W. *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 3867.
- ⁷³ Chen Y., Hao P., Zuo W., Gao K., Sun W. *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 1829.
- ⁷⁴ Gao R., Wang K., Li Y., Wang F., Sun W., Redshaw C., Bochmann M. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2009**, 309, 166.
- ⁷⁵ Sauthier M., Leca F., de Souza R. F., Bernardo-Gusmão K., Queiroz L. F. T., Toupet L., Réau R. *New. J. Chem.*, **2002**, 26, 630.
- ⁷⁶ de Souza R. F., Bernardo-Gusmão K., Cunha G. A., Loup C., Leca F., Réau R. *J. Catal.*, **2004**, 226, 235.
- ⁷⁷ Keim, W.; Schulz, R.P.; *J. Mol. Catal.* **1994**, 92, 21.
- ⁷⁸ Freitas, E.R.; Gum, C.R.; *Chem. Eng. Prog.* **1975**, 75, 73.
- ⁷⁹ Keim, K.; Hoffmann, B.; Lodewick, R.; Peuckert, M.; Schmitt, G.; *J. Mol. Catal.* **1979**, 6, 79.
- ⁸⁰ D. Commereuc, Y. Chauvin, J. Gaillard, J. Léonard, J. Andrews. *Hydrocarbon Proces.*, **1984**, 11, 118.
- ⁸¹ Y. Chauvin, J. F. Gaillard, D. V. Quang, J. W. Andrews. *Chemistry and Industry*, **1974**, 375.
- ⁸² D. Commereuc, Y. Chauvin, G. Léger, J. Gaillard. *Revue de L'Institut Français Du Petrole.* **1982**, 37(5), 639.

-
- ⁸³ Benvenuti, E. V., Moro, C. C., Costa, T. M. H., *Quim. Nova*, **2005**, 28(2), 281.
- ⁸⁴ Judeinstein P., Sanchez C., *Mater. J. Chem.*, **1996**, 6(4), 511.
- ⁸⁵ Hu, Y.; Chung, Y. J.; Mackenzie, J. D.; *J. Mater. Sci.* **1993**, 28, 6549.
- ⁸⁶ Sanchez C., Julián B., Belleville P., Popall M. *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 3559.
- ⁸⁷ Gomez-Romero P., Sanchez C. *New J. Chem.*, **2005**, 29, 57.
- ⁸⁸ Brinker C. J., Scherer G. W. *Sol-Gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. San Diego, **1990**.
- ⁸⁹ Hiratsuka R. S.; Santilli C. V.. S. H. Pulcinelli. *Quím. Nova*, **1995**, 18(2).
- ⁹⁰ Brinker C. J., Scherer G. W. *Sol-Gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. San Diego, **1990**, 118.
- ⁹¹ Iler, R. K. *The Chemistry of Silica*, Wiley, New York, **1979**.
- ⁹² Calvete T., Gerbase A. E., Benvenuti E. V., Gregório J. R., Robinson D. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **2009**, 50:6 9–76.
- ⁹³ Dallmann K., Buffon R. *Catal. Comm.* **2000**, 1, 9.
- ⁹⁴ Buechler-Skoda M., Gill R., Vu D., Nguyen C., Larsen G. *Appl. Catal. A: Gen.* **1999**, 185, 301.

-
- ⁹⁵ Brasil M. C., Benvenuti E. V., Gregório J. R., Gerbase A. E., *Reac. Func. Pol.*, **2005**, 63, 135.
- ⁹⁶ Teixeira S., Dallmann K., Schuchardt U., Buffon R. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, 167, 182.
- ⁹⁷ Guo Y., Zhang X., Dong W. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2005**, 237, 45.
- ⁹⁸ João H. Z. dos Santos, H. T. Ban, T. Teranishi, T. Uozumi, T. Sano, K. Soga. *Appl. Catal. A: Gen.*, **2001**, 220, 287.
- ⁹⁹ dos Santos J. H. Z., Uozumi T., Teranishi T., Sano T., Soga K. *Polymer* **2001**, 42, 4517.
- ¹⁰⁰ de Souza C. G., Dissertação de mestrado, PPG-Química, UFRGS, **2008**.
- ¹⁰¹ Pray, A.R.; In: Moeller, T.; *Inorganic Syntheses*, **1957**, 5, 153.
- ¹⁰² Budzelaar P.H.M., Gelder R. de, Gal A.W., *Organomet.*, **1998**, 17 , 4121.
- ¹⁰³ Tang L., Duan Y., Li X., Li Y., *J. Organometal. Chem.*, **2006**, 691, 2023.
- ¹⁰⁴ Silverstein R. M., Webster F. X., Kiemle D. J. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 7ª. Edição, LTC, **2007**.
- ¹⁰⁵ Canevarolo Jr., S.V.; *Técnicas de Caracterização de Polímeros*; Artliber: São Paulo, **2004**.

-
- ¹⁰⁶ Duarte, L.C.; Juchem, P.L.; Pulz, G.M.; Brum, T.M.M.; Chodur, N.; Liccardo, A.; Fischer, A.C.; Acauan, R.B.; *Pesquisas em Geociências*, **2003**, 30(2), 3.
- ¹⁰⁷ Brunauer N., Emmett P. H., Teller E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309.
- ¹⁰⁸ Solomons, T. W. G., Fryhle, C. B. *Química Orgânica*. LTC, **2006**, V. 2.
- ¹⁰⁹ Skoog, D. A., Holler F. J., Nieman, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*, Bookman, **2002**.
- ¹¹⁰ Pavan F. A., Leal S., Costa T. M. H., Benvenutti E., Gushikem Y. *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **2002**, 23, 129.
- ¹¹¹ Ho T. L. *Hard and soft acids and bases principle in organic chemistry*. Academic Press. New York, **1977**.
- ¹¹² Pearson R. G., Songstad J. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 1827.
- ¹¹³ Carey F. A. *Adv. Org. Chem.*, Kluwer Academic/Plenum: New York, **2001**.
- ¹¹⁴ Teixeira V. G., Coutinho F. M. B., Gomes A. S. *Quim. Nova*, **2001**, 24(6), 808.
- ¹¹⁵ Wyrvalski C. N., de Souza M. O., de Souza R. F. *Quím. Nova*, **1996**, 19(5).
- ¹¹⁶ Eberhard G. G., Griffin W. P. *J. Catalysis*, **1970**, 16, 245.
- ¹¹⁷ Zhang T., Sun W., Li T., Yang X. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 218, 119.

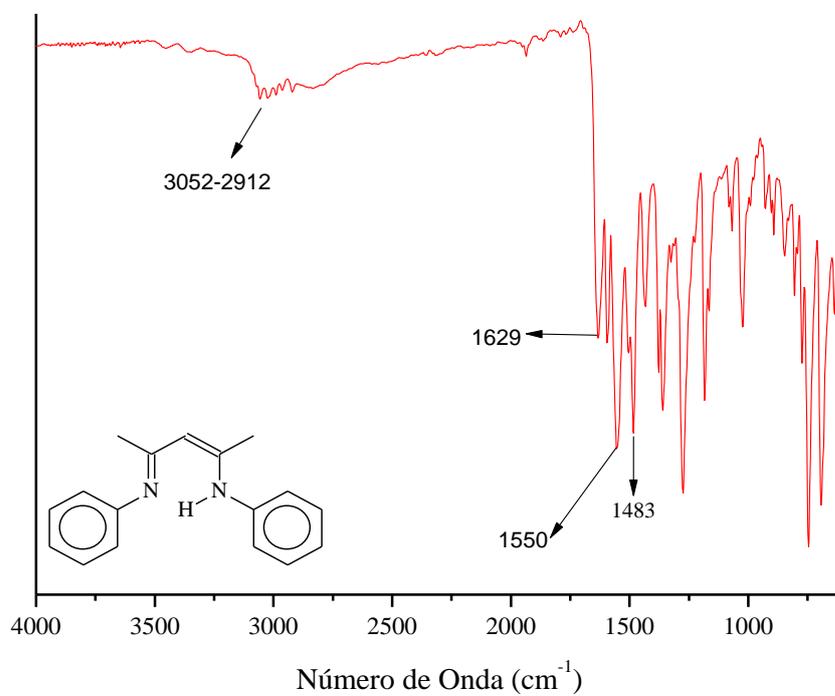
¹¹⁸ Yamamoto, A. *Organotransition Metal Chemistry: Fundamental Concepts and Applications*. Wiley, **1986**.

¹¹⁹ Fayet G., Raybaud P., Toulhoat H., de Bruin T. *J. Mol. Structure: THEOCHEM* **2009**, 903, 100.

Anexos

Anexo 1

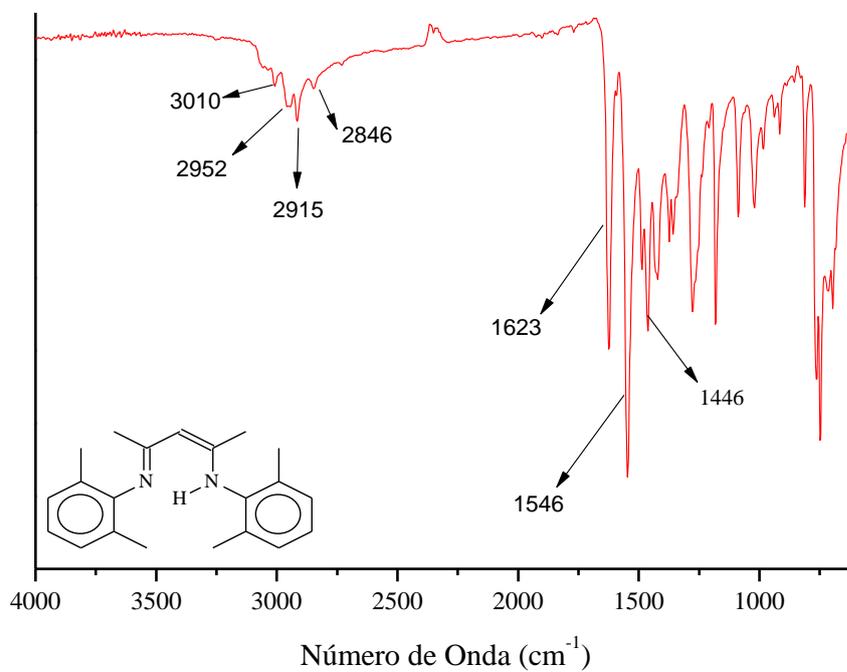
Espectroscopia no Infravermelho



Espectro de Infravermelho do ligantes L₁ (2-(fenil)amino-4-(fenil)imino-2-penteno).

Anexo 1

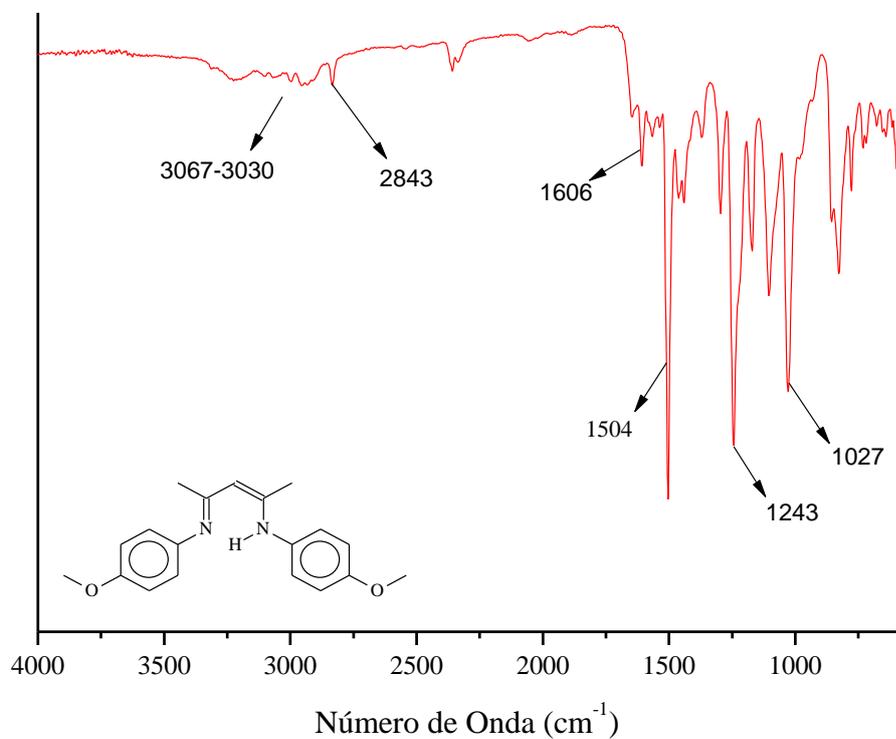
Espectroscopia no Infravermelho



Espectro de Infravermelho do ligante L₂ (2-(2,6-dimetilfenil)amino-4-(2,6-dimetilfenil)imino-2-penteno).

Anexo 1

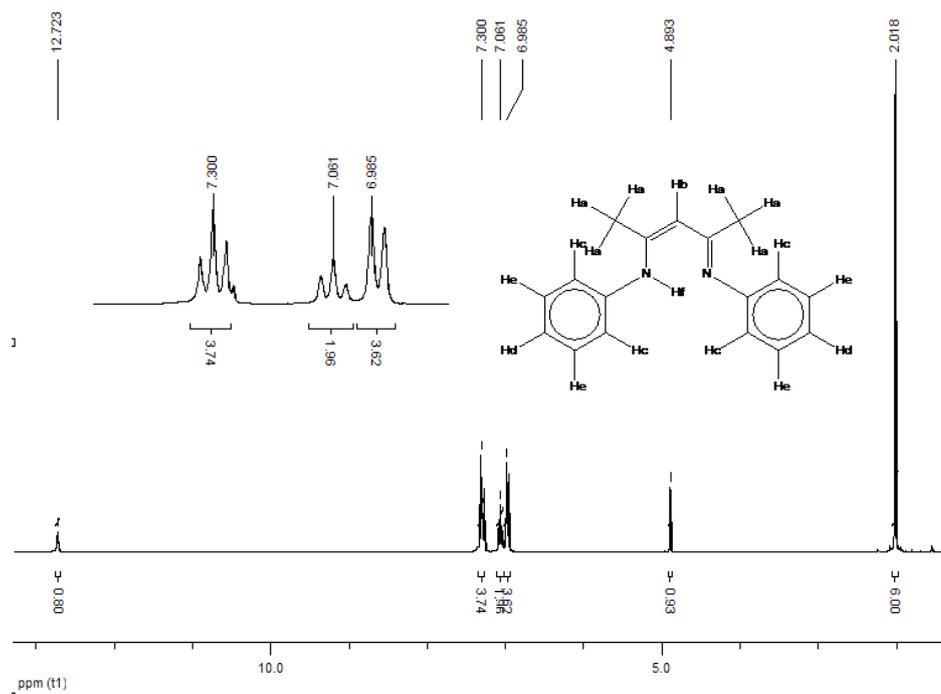
Espectroscopia no Infravermelho



Espectro de Infravermelho do ligante L₄ (2-(4-metóxfenil)amino-4-(4-metóxfenil)imino-2-penteno).

Anexo 2

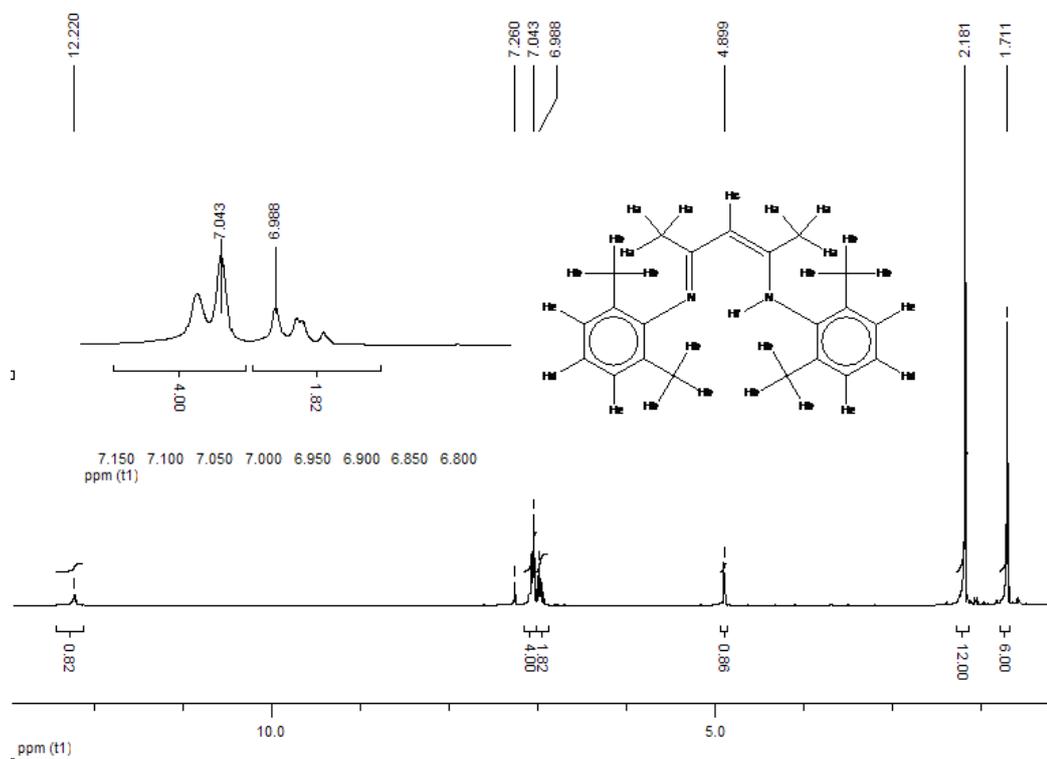
Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear ^1H



Espectro de RMN ^1H do ligante L_1 (2-(fenil)amino-4-(1-fenil)imino-2-penteno).

Anexo 2

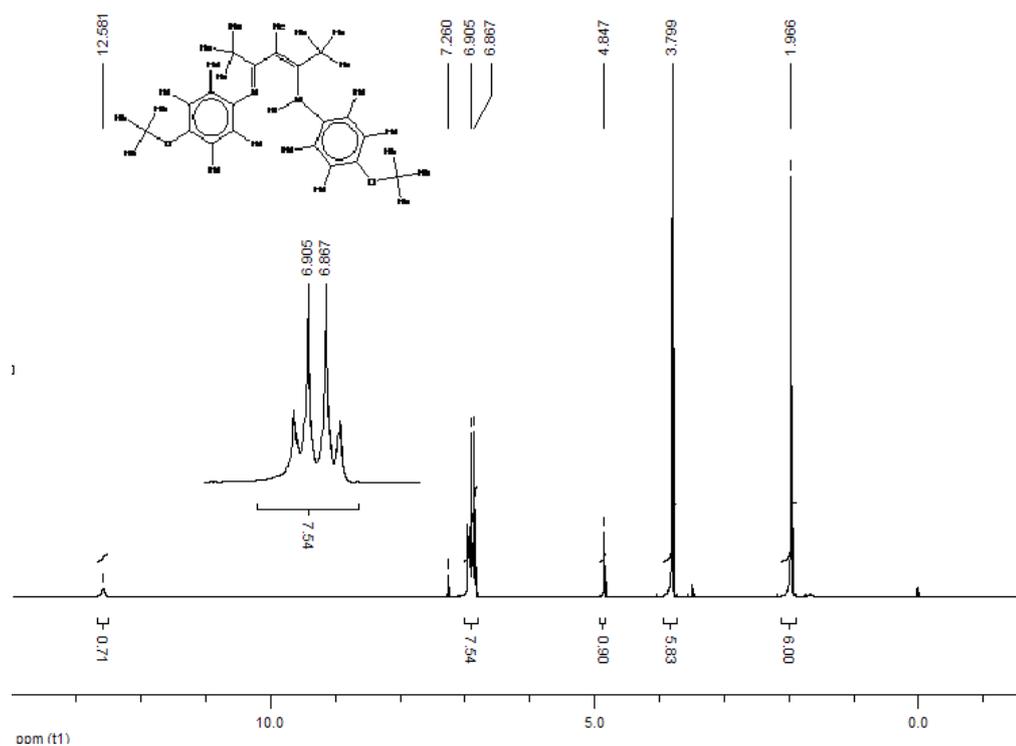
Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear ^1H



Espectro de RMN ^1H do ligante L_3 (2-(2,4,6-trimetilfenil)amino-4-(2,4,6-trimetilfenil)imino-2-penteno).

Anexo 2

Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear ^1H



Espectro de RMN ^1H do ligante L_4 (2-(4-metóxfenil)amino-4-(4-metóxfenil)imino-2-penteno).