

Processo de Dimerização do Eteno a 1-Buteno via Complexos do Tipo Ni-Pirazolil: Uma Proposta Mecanística a partir de Métodos Quânticos

Daví A. C. Ferreira^{1*}(PG), Sara F. de A. Morais¹(IC), Marina B. de C. e Souza¹(IC), José A. S. de Freitas¹(IC), Osvaldo de L. Casagrande Jr²(PQ), Simoni M. P. Meneghetti¹(PQ), Mario R. Meneghetti¹(PQ)

*quantum_foton@hotmail.com

Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Av. Lourival de Melo Mota, Cidade Universitária, Maceió-AL.

Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, Porto Alegre-RS.

Palavras Chave: Dimerização de Eteno, DFT, Química Computacional, Ni(II)-Pirazolil.

Introdução

A oligomerização do eteno, via complexos de metais de transição mais à direita da Tabela Periódica, é um processo bastante usado na produção de materiais básicos porém de alto valor agregado, que vão de bases para detergentes até lubrificantes sintéticos. Comumente, para o processos de oligomerização são usados sistemas complexos a base de Ni(II) contendo ligantes quelantes bidentados contendo N, O ou S como pontos de coordenação. Neste trabalho, estudamos a formação do 1-buteno após o processo de dimerização do eteno através de um complexo organometálico do tipo Ni(II)-Pirazolil¹, como mostrado na Figura 1.

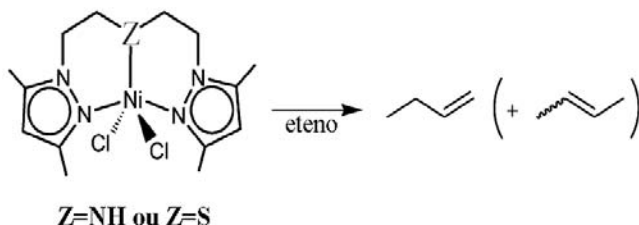


Figura 1. Processo de dimerização do eteno via complexo do tipo NZN.

Resultados e Discussão

Para esse estudo, foi utilizado o pacote Gaussian03 para realizar cálculo Hartree-Fock/LANL2MB para todos os passos do processo estudado com ligante NNN. Nossos cálculos iniciais mostram que, para tal sistema, a terminação ocorre preferencialmente pela doação de densidade eletrônica ao centro metálico, através do N no sítio axial, e não pela clássica transferência de cadeia observada em processos similares (Figuras 2 e 3).

Os demais cálculos da superfície de energia potencial para o processo de dimerização usando catalisadores NNN e NSN estão em andamento.

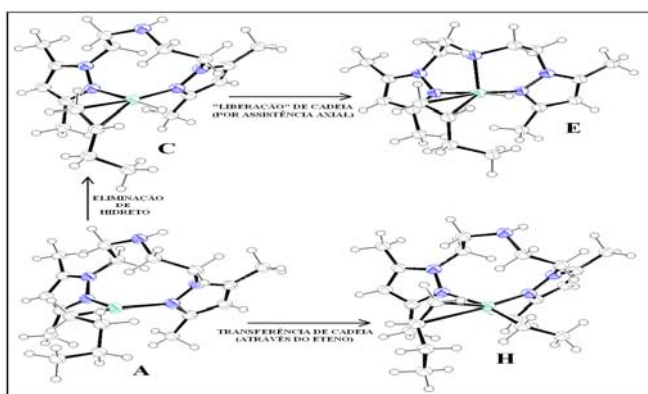


Figura 2. Processo de transferência de cadeia para o sistema NNN.

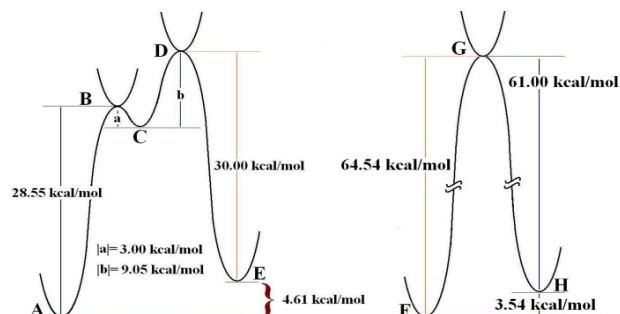


Figura 3. Comparação energética entre o processo de liberação do 1-buteno por assistência axial (esquerda) e transferência clássica de cadeia por uma nova olefina (direita) para o sistema NNN.

Conclusões

Observa-se que, preferencialmente, a terminação ocorre através de eliminação- β , seguido por efeito eletrônico axial básico exercido pelo nitrogênio capaz de interagir com o Ni(II) através do sítio axial.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, BNB e FAPAL pelo suporte financeiro.

¹ Casagrande Jr, O.de L. et al. *Organometallics*, **2006**, 25, 1213-1216