



ORGANOMETÁLICOS DE ALUMÍNIO E SILÍCIO

Profa. Sílvia Dias

BIBLIOGRAFIA

- 1) Elschenbroich, C. H., Salzer, A.; “Organometallics. A Introduction”, VCH, New York, 1992.
- 2) Haiduc, I., Zuckerman, J. J.; “Basic Organometallic Chemistry”, WdeG, New York, 1985.
- 3) Green, M.M. and Wittcoff, H.A. “Organic Chemistry Principles and Industrial Practice”, Wiley, Germany, 2003.
- 4) Fisch, A. G. (2019). Ziegler-Natta Catalysts. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 1–22.
doi:10.1002/0471238961.2609050703050303.a0

ORGANOMETÁLICOS DE ALUMÍNIO

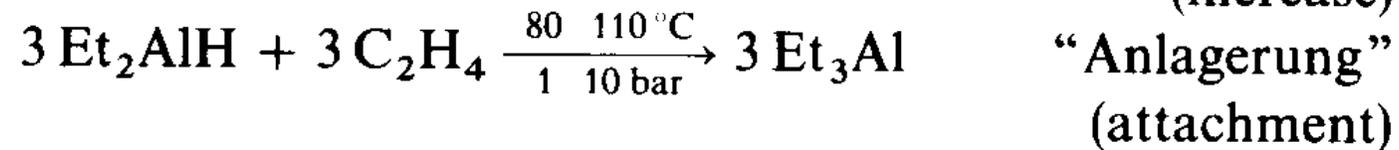
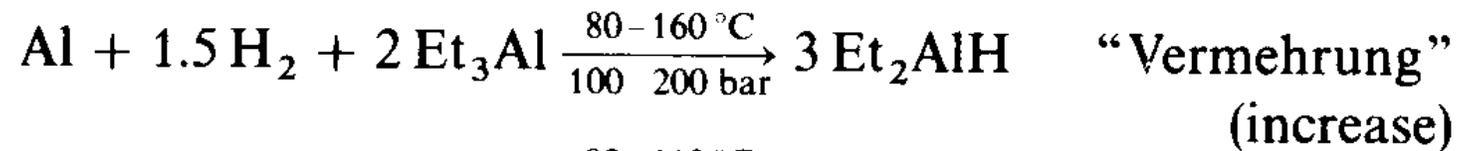
Até 1950 os organoalumínios eram considerados espécies altamente reativas.

Ziegler e Natta: poliolefinas a partir de etileno e propileno, em processos empregando catalisadores metálicos mistos (haletos de metais de transição/ AlR_3).

Compostos organoalumínio, os quais são derivados de um dos **metais ativos mais barato** podem substituir algumas vezes organomagnésio e organolítio como agente redutores e alquilantes.

No processo direto de Ziegler, duas observações são exploradas:

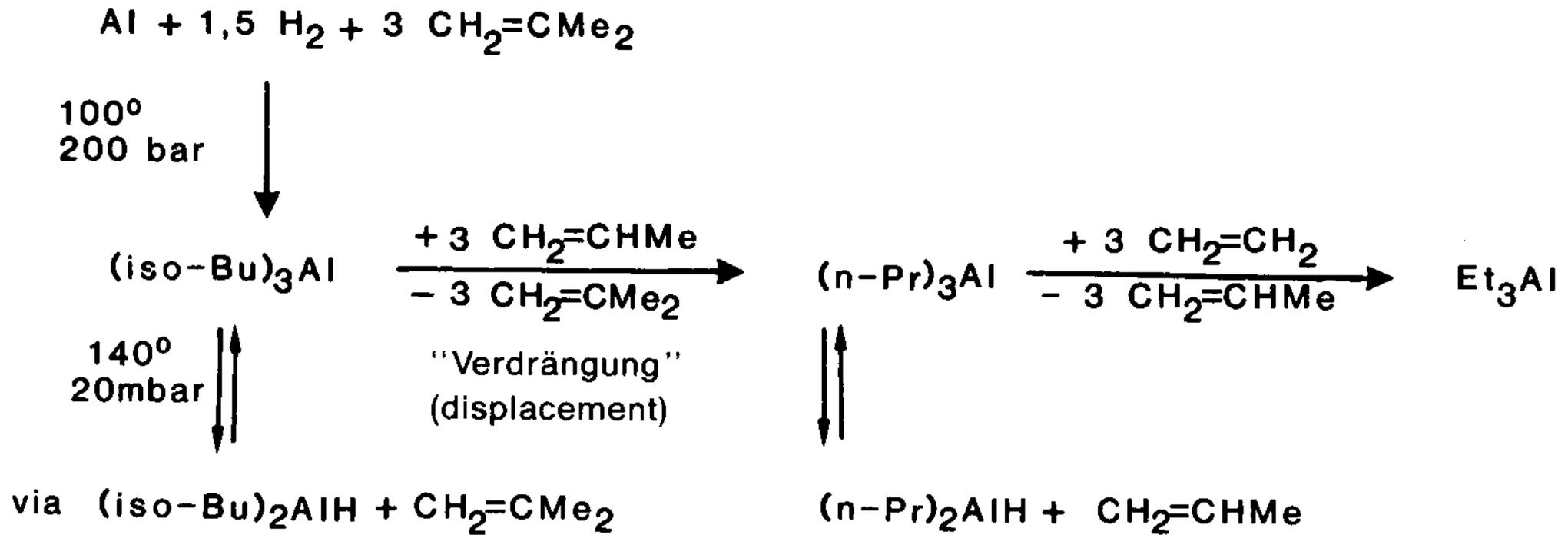
- i) Na presença de alquilAl , o Al reage com H_2 ;
- ii) Al-H se adiciona a alquenos.



A reatividade do Al é elevada através de ligas com 0,01 a 2% de Ti.

Se o Al e o alqueno são usados em uma razão molar de 1:2, dialquilalumíniohidreto é obtido.

Já que a hidroaluminação é reversível e a afinidade de Al-H por alquenos aumenta na ordem $\text{CH}_2=\text{CR}_2 < \text{CH}_2=\text{CHR} < \text{CH}_2=\text{CH}_2$, vários outros organil alumínios podem ser preparados a partir do tris(iso-butil)alumínio:



O alqueno menos vol\u00e1til, mais substituído \u00e9 condensado do fluxo de g\u00e1s e o equil\u00edbrio \u00e9 deslocado a favor do alquil alum\u00ednio mais est\u00e1vel termodinamicamente. Este \u00e9 o m\u00e9todo de escolha para prepara\u00e7\u00e3o de trialquilAl como o tri(n-octil)Al a partir do tri(iso-butil)Al.

A TERMODINÂMICA DA POLIMERIZAÇÃO DE ADIÇÃO

Etileno e propileno são exemplos de “polímeros de adição”: nenhum átomo do alqueno polimerizável é perdido na formação do polímero.

Já que as ligações σ são bem mais difíceis de serem rompidas do que as ligações π das unidades monoméricas, uma grande quantidade de energia é liberada e o perfil termodinâmico envolve uma grande entalpia negativa, ΔH , favorecendo a polimerização, a qual é uma reação exotérmica.

Por outro lado, a ligação na cadeia do polímero de muitas moléculas de alquenos que estavam livres para se moverem independentemente resultam em uma grande redução na entropia do processo, de forma que ΔS é negativo, não favorecendo a polimerização. A polimerização se torna um processo de ordenamento.

Estes dois fatores termodinâmicos competitivos controlam todas as polimerizações, e com etileno e propileno, na temperatura de polimerização, o termo entálpico supera o termo entrópico.

Se este não fosse o caso, um polímero não poderia ser formado, e por causa dessa competição de fatores entálpicos e entrópicos é que todos os polímeros só podem ser formados abaixo de uma certa temperatura conhecida (temperatura de teto). Acima desta temperatura, a depolimerização ocorre.

A **quantidade de polietilenos** produzidos mundialmente por ano ultrapassa **centenas de milhões de toneladas**.

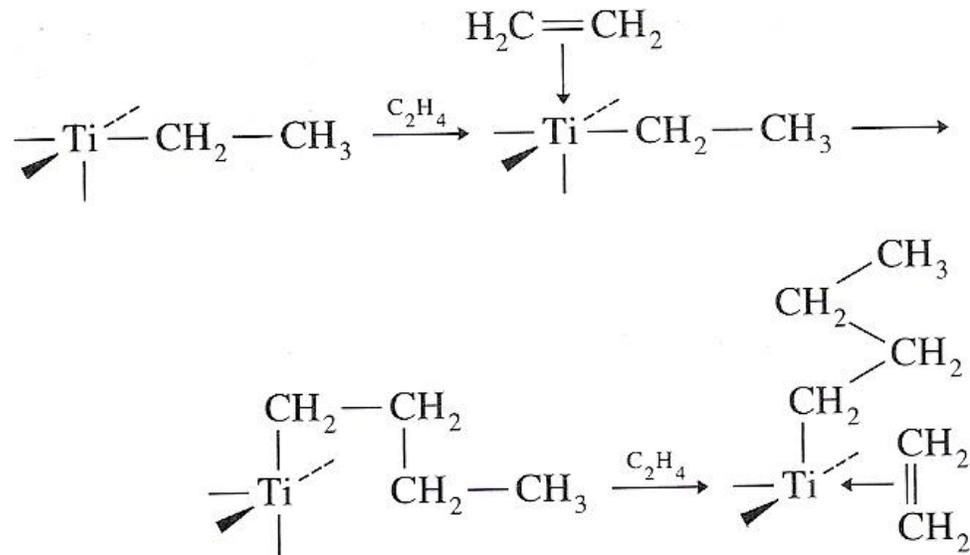
Como a **polimerização é um processo exotérmico**, a **remoção do calor produzido favorece o processo**.

A polimerização é um **processo de ordenamento** no qual o polímero ocupa menos volume que as moléculas de etileno.

PREPARAÇÃO DO CATALISADOR

O catalisador de Ziegler-Natta é preparado através do tratamento de cloreto de titânio com trietilalumínio para formar um material fibroso que está parcialmente alquilado (Et_2AlCl é usado como co-catalisador). Catalisadores de terceira geração (1980) usam um suporte de MgCl_2 para o TiCl_4 .

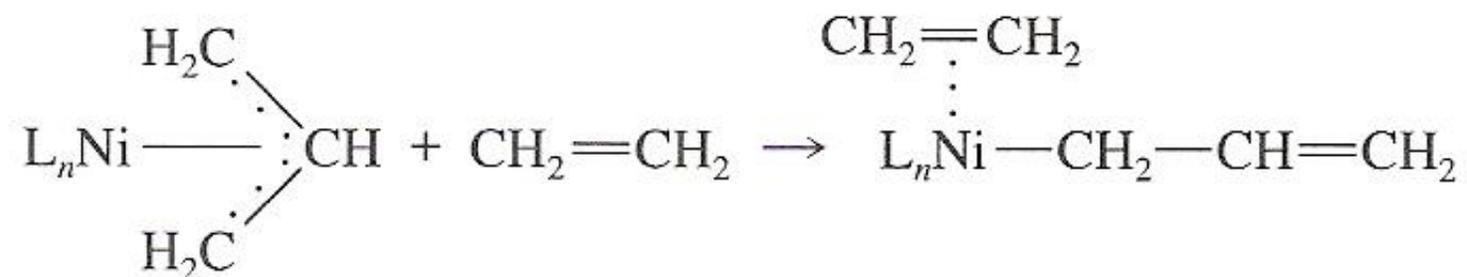
O Ti não está com a esfera de coordenação completa. Ele atua como um ácido de Lewis, aceitando o etileno ou propileno como outro ligante. Acredita-se que a reação procede da seguinte forma:



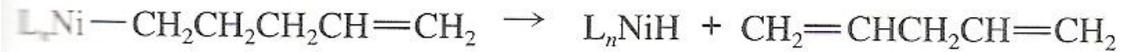
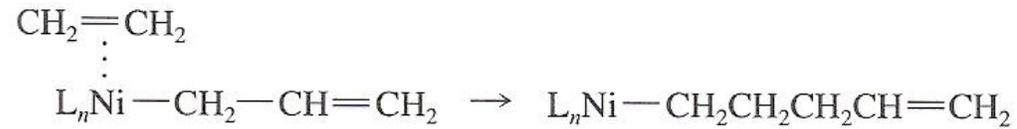
A natureza heterogênea da reação torna-a difícil para se estudar, mas uma analogia pode ser feita a uma reação homogênea:



Uma forma ativa de um catalisador, um hidreto de níquel, deve ser formado pela adição de uma olefina e o deslocamento do grupo π -alil.



Esta reação envolve uma conversão do grupo π -alil com três carbonos ligados ao metal em uma espécie com ligação σ . As etapas seguintes são a inserção e a transferência de hidrogênio β :



O hidreto de níquel agora entra no ciclo catalítico sendo consumido na etapa 1 e regenerado na etapa 3:

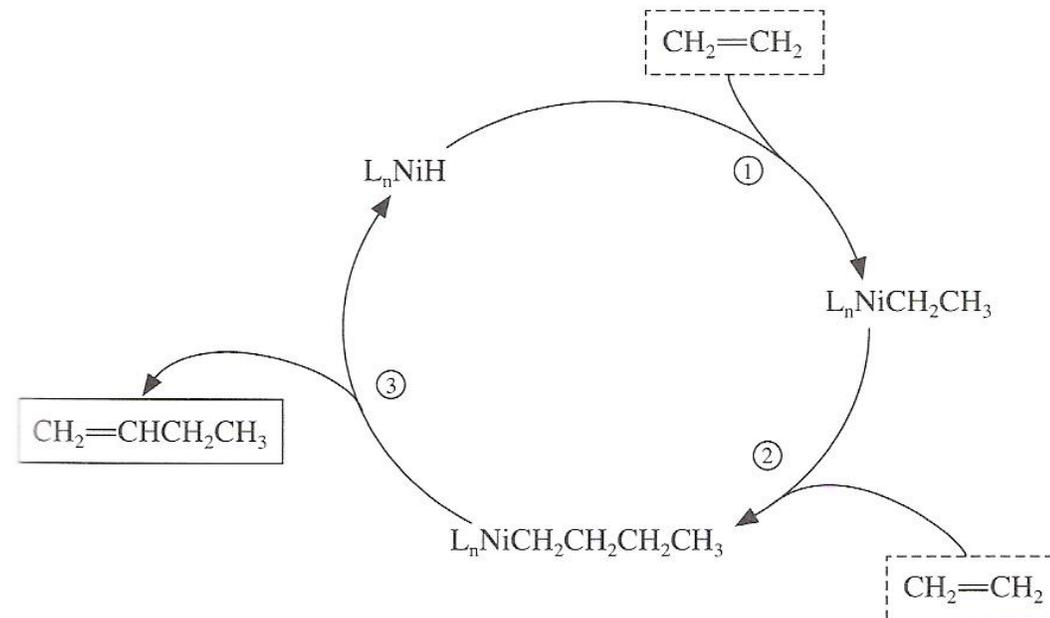
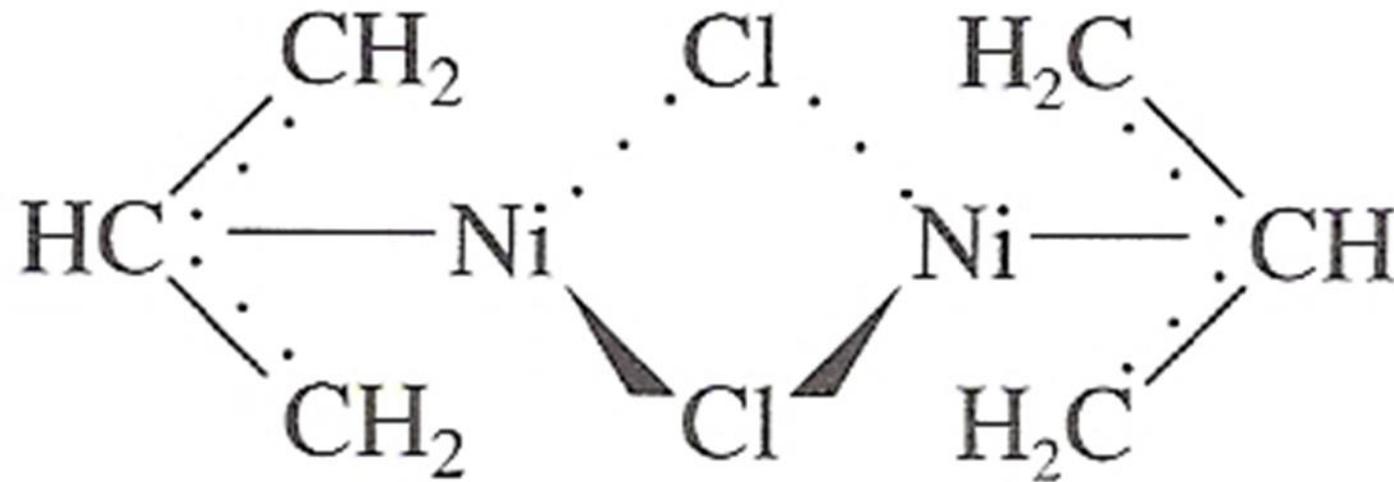
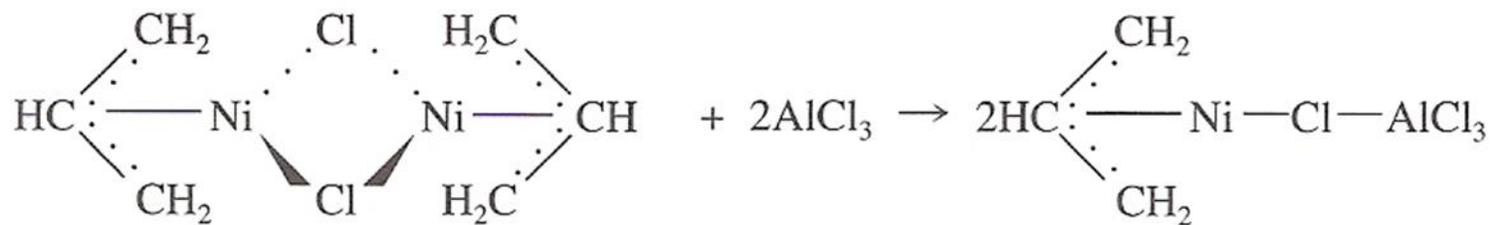


Figure 2-41
Catalytic cycle for the dimerization of ethylene in the presence of π -allylnickel halide [60].

Os cloretos de π -alil existem como dímeros com ligantes cloretos como pontes:

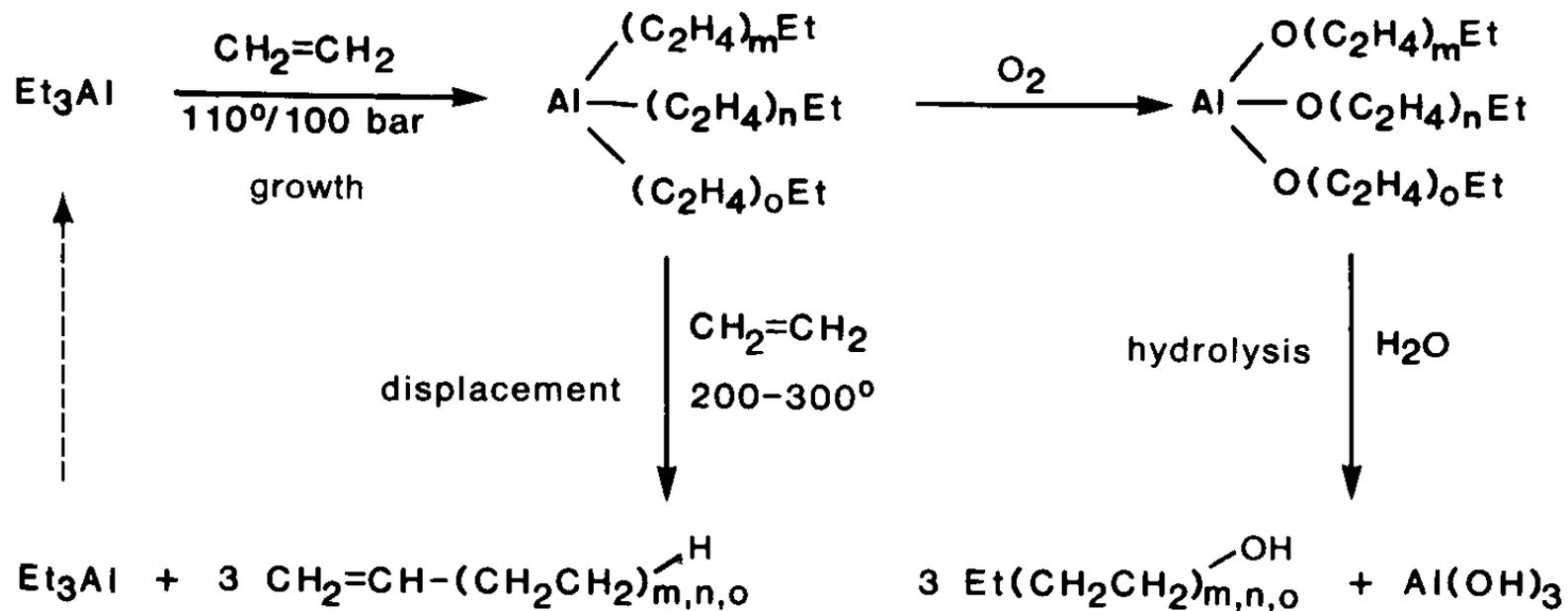


Existe aqui uma oportunidade de auto-inibição: os catalisadores de níquel sozinhos não são altamente ativos. Mas, quando promotores de ácidos de Lewis, tais como AlCl_3 são adicionados, os complexos se tornam um dos catalisadores mais ativos para a dimerização de etileno. Acredita-se que o papel do promotor seja a abertura das ligações em ponte, com um par de elétrons do cloreto sendo compartilhado com o alumínio.



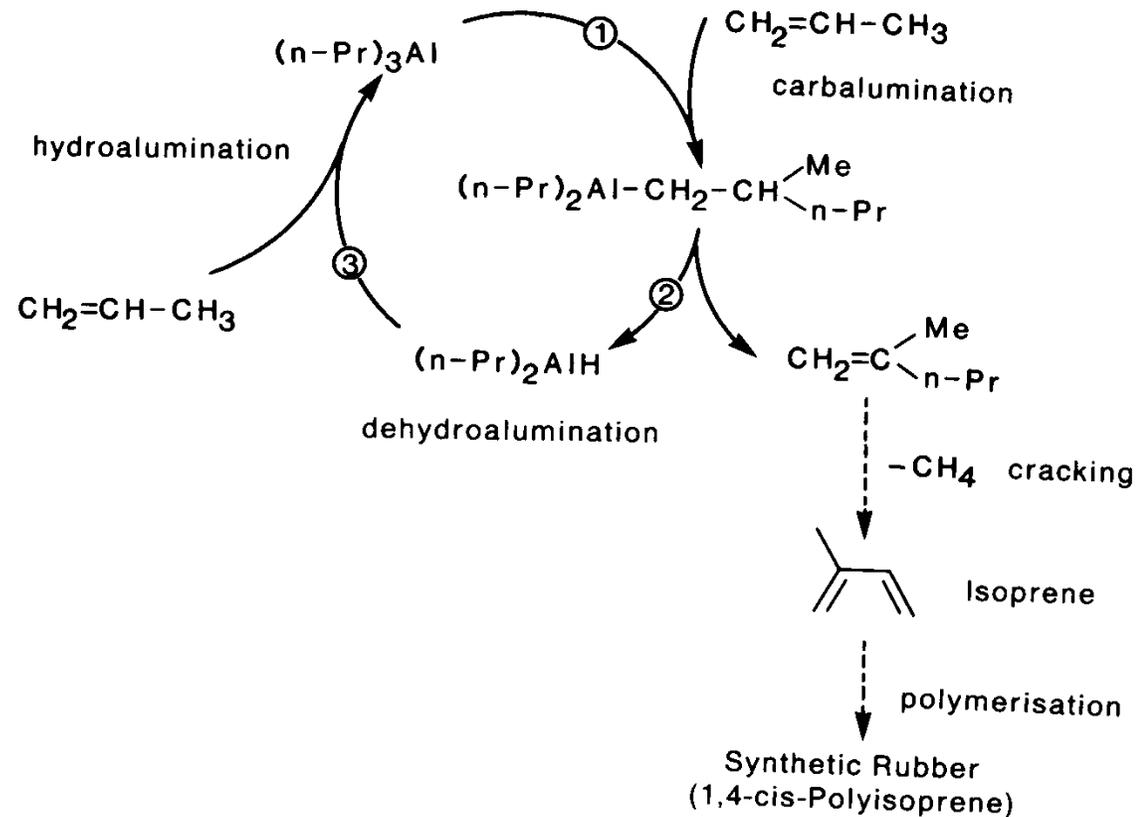
APLICAÇÕES TÉCNICAS DOS TRIALQUILALUMÍNIOS

1) A inserção múltipla de etileno na ligação Al-C, descoberta por Ziegler, tem se tornado conhecida como a **reação de crescimento**. Esta é usada para produzir **1-alquenos e álcoois não ramificados primários**. A sequência de inserções pode proceder até cadeias de comprimento C_{200} . Um fator limitante é a competição entre o crescimento e as reações de deslocamento.



Entre os produtos deste processo, até 1-alcanóis não ramificados de comprimentos de cadeia de C_{12} - C_{16} (“álcoois detergentes”) são de importância primária, já que seus sulfatos são produzidos em quantidades volumosas para servirem como surfactantes biodegradáveis ROSO_3H .

2) Se ao invés de etileno, propeno ou outro 1-alqueno é usado, somente uma única inserção na ligação Al-C ocorre. Um exemplo é a dimerização catalítica do propeno a qual forma a base de um importante processo técnico para a produção de isopreno:



PROPRIEDADES

Os alquilalumínios binários R_3Al são incolores, líquidos que reagem violentamente com ar e água. Os alquilalumínios com comprimento de cadeia curtos são pirofóricos, reagem explosivamente com água e suas manipulações requerem o máximo cuidado e atmosfera inerte (N_2 ou Ar). Com exceção de alcanos e hidrocarbonetos, todos os solventes são rapidamente atacados pelos alquilalumínios.

A clivagem térmica para formar R_2AlH e alqueno para alquilalumínios com grupos alquilas β -ramificados se torna apreciável em $80^\circ C$ e para tri(n-alquil)Al em cerca de $120^\circ C$.

ESTRUTURA E LIGAÇÃO DE ORGANIL ALUMÍNIOS BINÁRIOS

Organil alumínio possuem uma pronunciada tendência a formação de unidades diméricas Al_2R_6 . Esta associação é oposta aos ligantes volumosos.

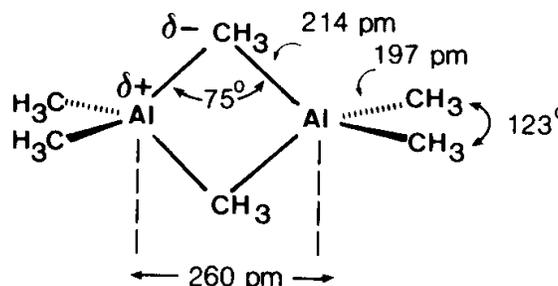
	Solid state	Solution (in hydrocarbons)	Gas phase
AlMe_3	dimeric	dimeric	dimeric \rightleftharpoons monomeric
$\text{AlEt}_3, \text{Al}(n\text{-Pr})_3$	dimeric	dimeric	monomeric
$\text{Al}(iso\text{-Bu})_3$	dimeric	monomeric	monomeric
AlPh_3	dimeric	dimeric \rightleftharpoons monomeric	monomeric

Entre os organometálicos MR_3 do grupo 13, a dimerização é somente observada para os organialumínios.

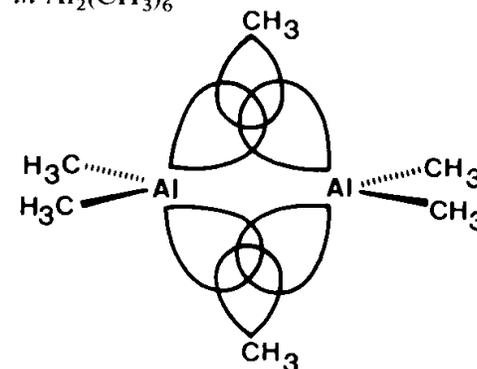
Em uma discussão simplificada dos parâmetros estruturais de alquil alumínios, a hibridação sp^3 no C como também no Al é assumida. Enquanto que as quatro ligações terminais $Al-C_t$, possuem comprimento “normal”, a distância de ligação maior $d(Al-C_b)$ na região de ponte sinaliza uma ordem de ligação reduzida.

ESTRUTURA

Structural data
for $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$



$\text{Al}-\text{C}-\text{Al}$ (2e 3c) bonds
in $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$



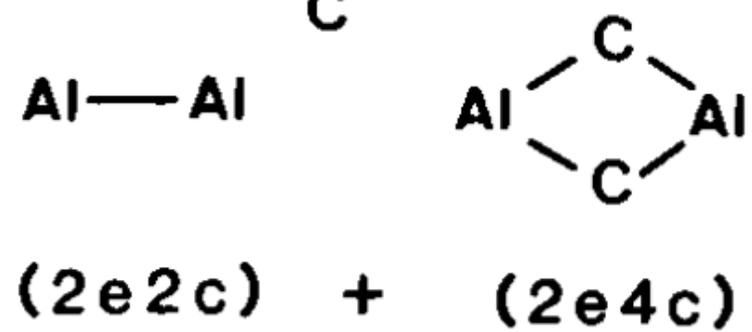
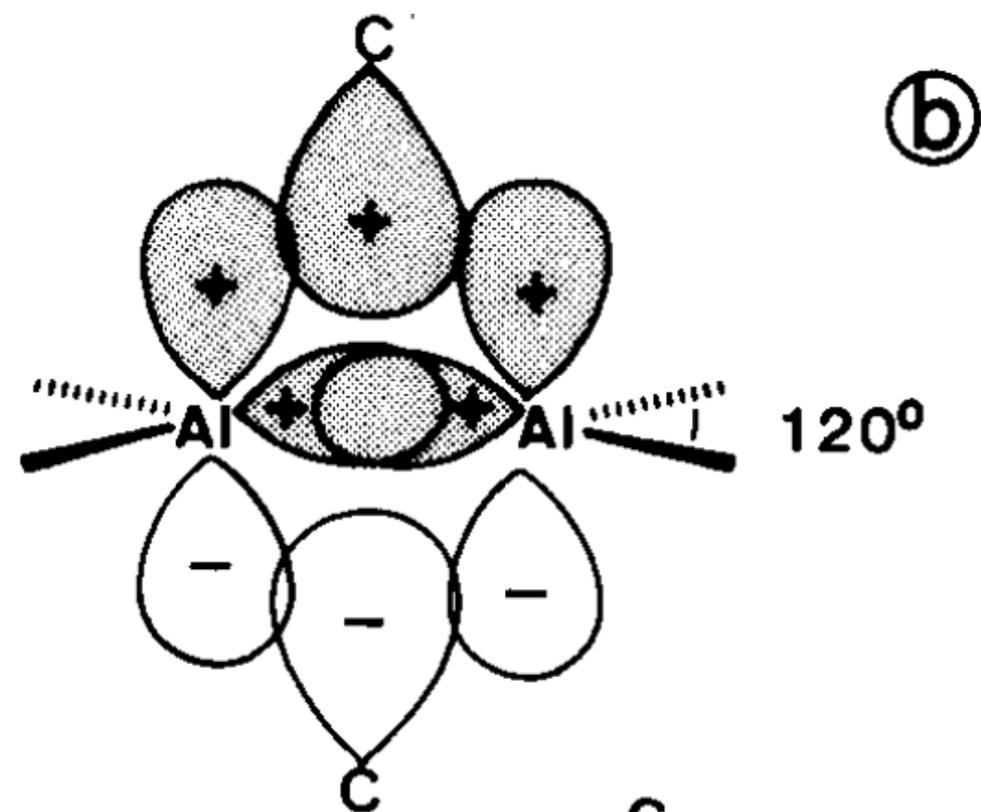
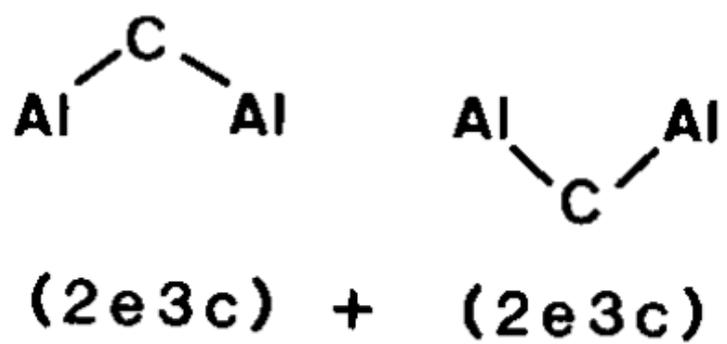
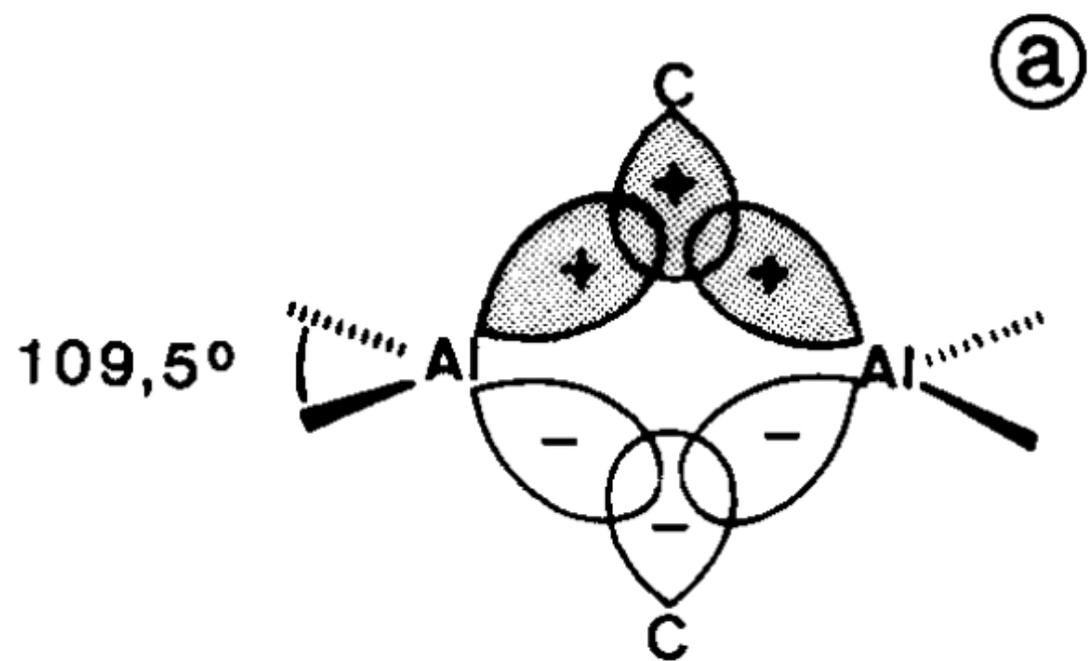
Como no caso dos boranos, a ponte Al-C-Al pode ser descrita como uma ligação três centros-dois elétrons, formada pela interação de um orbital $\text{C}(\text{sp}^3)$ com dois orbitais $\text{Al}(\text{sp}^3)$. Já que os fragmentos $2(\text{CH}_3)_2\text{Al}^\cdot$ e 2CH_3^\cdot fornecem um total de 4 elétrons para a ligação, 2 elétrons por ponte Al-C-Al estão disponíveis.

Os ângulos de ligações e a distância Al-Al indicam uma interpretação mais refinada.

Em particular, a distância $\text{Al-Al} = 260 \text{ pm}$ no Al_2Me_6 é bem menor que a distância correspondente nos haletos de alumínio diméricos os quais possuem pontes Al-X-Al consistindo de duas ligações (2c-2e) [ex., Al_2Cl_6 , $d_{(\text{Al-Al})} = 340 \text{ pm}$].

A pequena distância Al-Al no Al_2Me_6 é indicativa de uma interação direta Al-Al , pois este comprimento somente ultrapassa um pouco a soma dos raios covalentes de dois átomos de Al ($2 \times 126 \text{ pm}$).

Em uma representação extrema, a qual pressupõe uma ligação σ Al-Al , hibridação $\text{Al}(sp^2)$ (b) é assumida ao invés de uma hibridação $\text{Al}(sp^3)$.



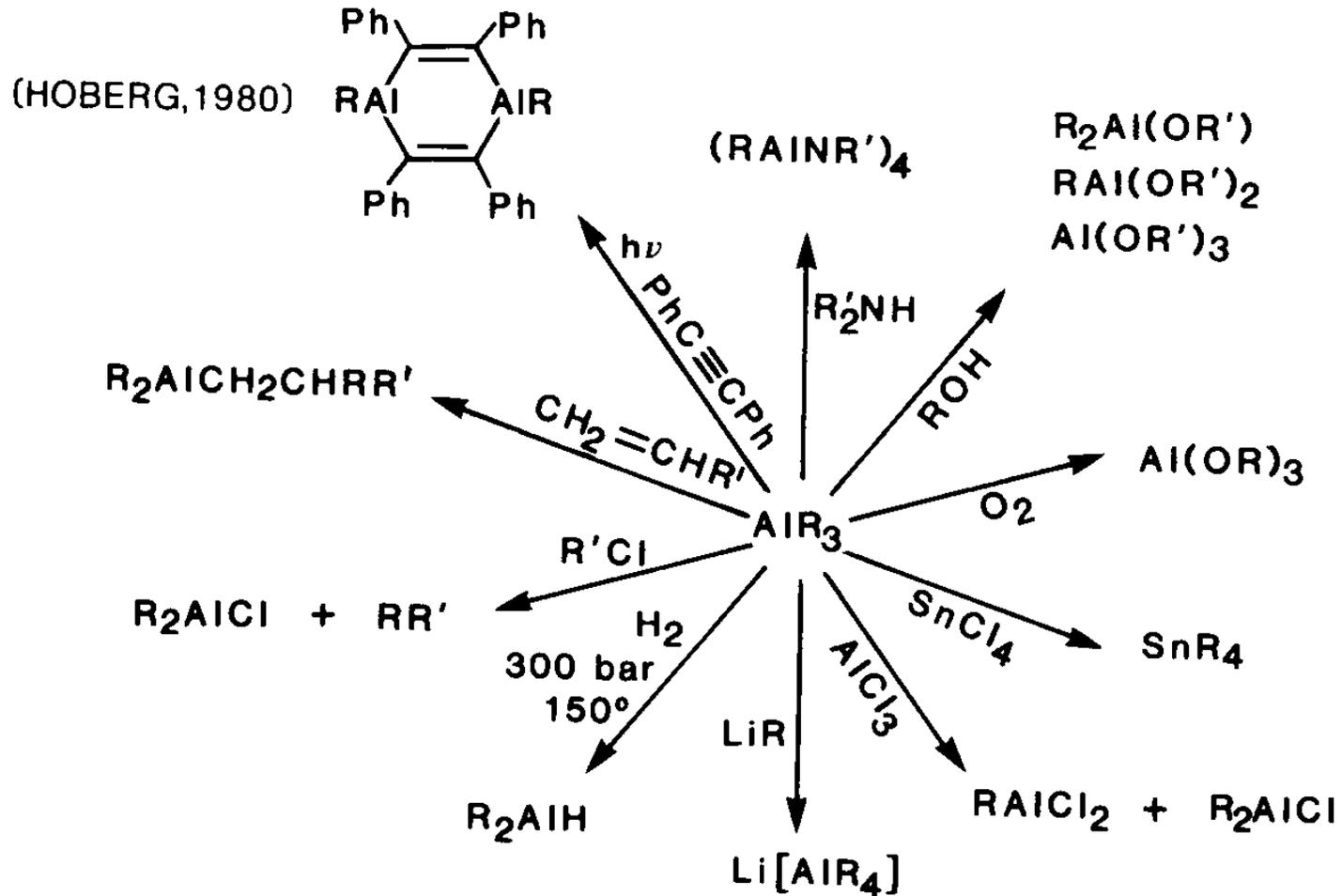
REAÇÕES DE ORGANIL ALUMÍNIOS

A excepcional reatividade dos compostos AlR_3 tem conduzido a uma variedade de aplicações sintéticas.

A reatividade de $RAiX_2$ é bem reduzida quando comparada a AlR_3 .

Para aplicações sintéticas, é importante que a quimioseletividade dos organoLi, reagentes de Grignard e organoAl se complementem. LiR e $RMgX$ tipicamente são adicionados a ligações polares múltiplas tipo $C=O$ e $C\equiv N$. A a adição a $C=C$ usualmente é confinada a sistemas conjugados.

AlR_3 também é adicionado a ligações múltiplas isoladas.



ORGANOMETÁLICOS DE SILÍCIO

Compostos nos quais o C está ligado a algum dos seus homólogos (Si, Ge, Sn e Pb) formam um ramo da Química Organometálica que encontra extensiva aplicação técnica:

- i. Silicones;
- ii. Organoestanho: estabilizantes para plásticos (PVC: cloreto de polivinila), fungicidas (plantações de grãos), agente anticraca (navios), conservantes de madeira e pesticidas;
- iii. Alquilchumbo: agentes antidetonantes (no passado estava no topo de commodity dos organometálicos).

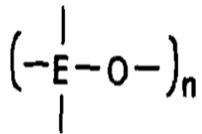
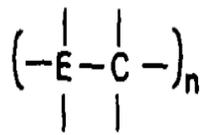
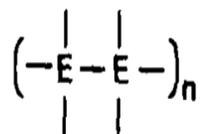
A ligação E-C (E = Si, Ge, Sn e Pb) possui pronunciado caráter covalente. Esta ligação é somente moderadamente reativa e seus compostos organometálicos são estáveis ao calor, oxigênio e umidade.

Duas características distinguem os organocompostos do grupo do Carbono daqueles do grupo do Boro: menor polaridade da ligação E-C em compostos ER_4 e a presença de uma configuração de octeto.

Conseqüentemente, moléculas ER_4 não apresentam a tendência de se associar via pontes alquilas ou arilas de 3c-2e.

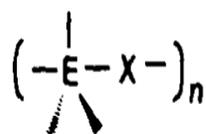
NÚMEROS DE COORDENAÇÃO

C, Si, (Ge)



E maintains its coordination number 4

(Ge), Sn, Pb



e.g. $(Me_3SnCN)_n$



e.g. $(Me_2PbCl_2)_n$

E increases its coordination number to 5 or 6

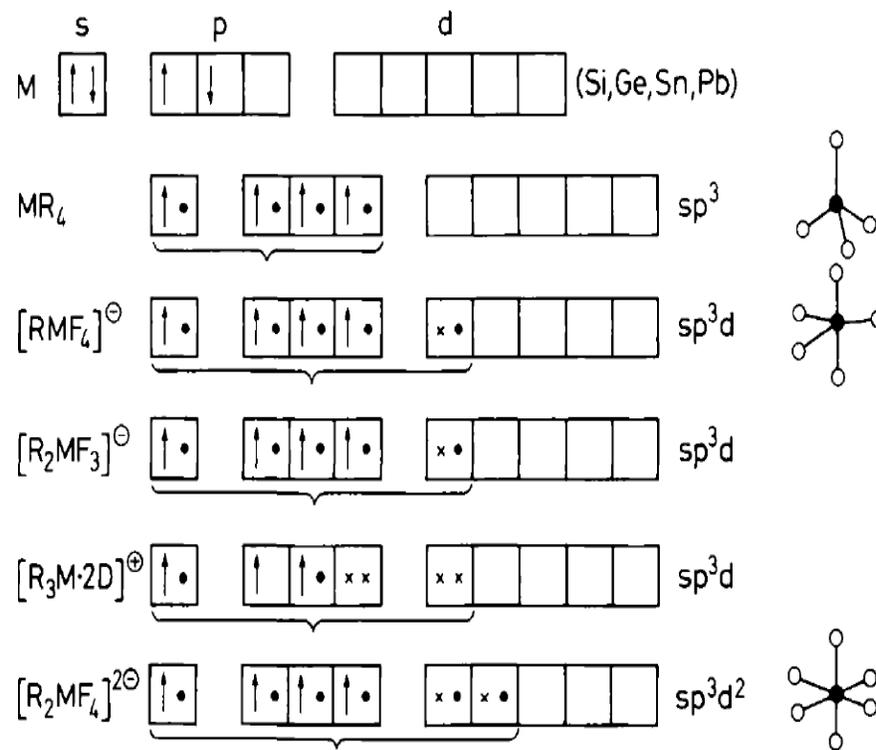


Fig. 8.1. The use of valence orbitals and electrons in the organometallic compounds of Group IV A elements.

Os metilclorossilanos são importantes matérias-primas para a fabricação de polímeros de silicone.

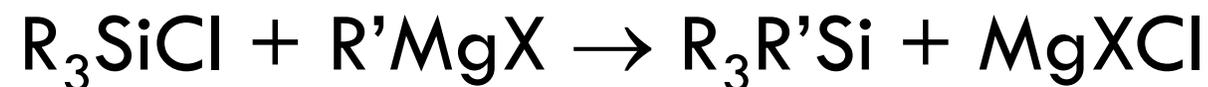
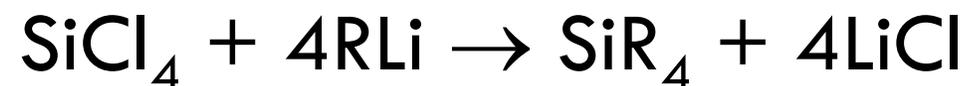
As propriedades dos polímeros de silicone, que podem ser líquidos, géis ou resinas, são determinadas pelo grau de ligações cruzadas.

Todas as tetraalquilas e tetraarilas de sílcio são monoméricas com um centro de silício tetraédrico.

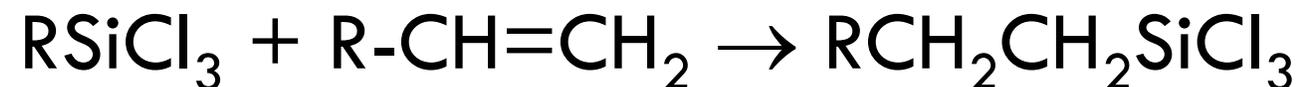
A ligação C-Si é forte e os compostos são relativamente estáveis.

PREPARAÇÃO

Eles podem ser preparados por **Metátese (4)**:



Hidrosilação – Processo Speier (8):



O **Processo Rochow** é uma rota industrial econômica para o **metilclorossilano**, que é uma importante matéria-prima para a fabricação dos **silicones** (**Síntese Direta 1**):



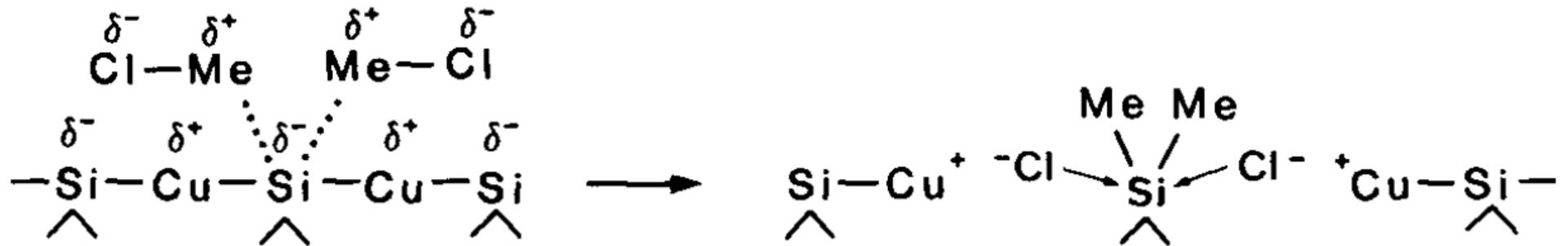
Cu (5-10%, adicionado como Cu_2O)

0,1-1% de metais (Ca, Mg, Zn ou Al) adicionado ao Si.

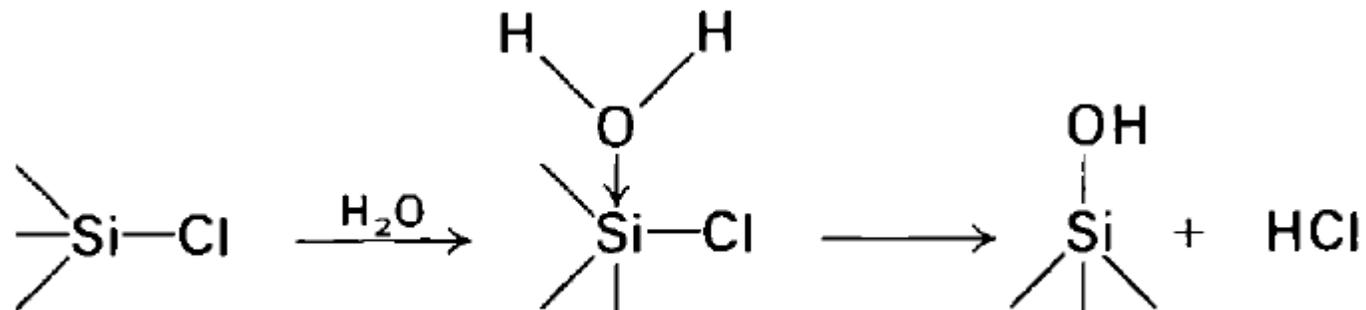
Estes metilclorossilanos, $\text{Me}_n\text{SiCl}_{4-n}$, onde $n = 1-3$, podem ser hidrolizados para formar silicones ou polissiloxanos:



Uma visão simplificada do mecanismo do processo Rochow-Muller envolve uma polarização negativa do Si é assumida. Isto facilita o ataque eletrofílico no Si.

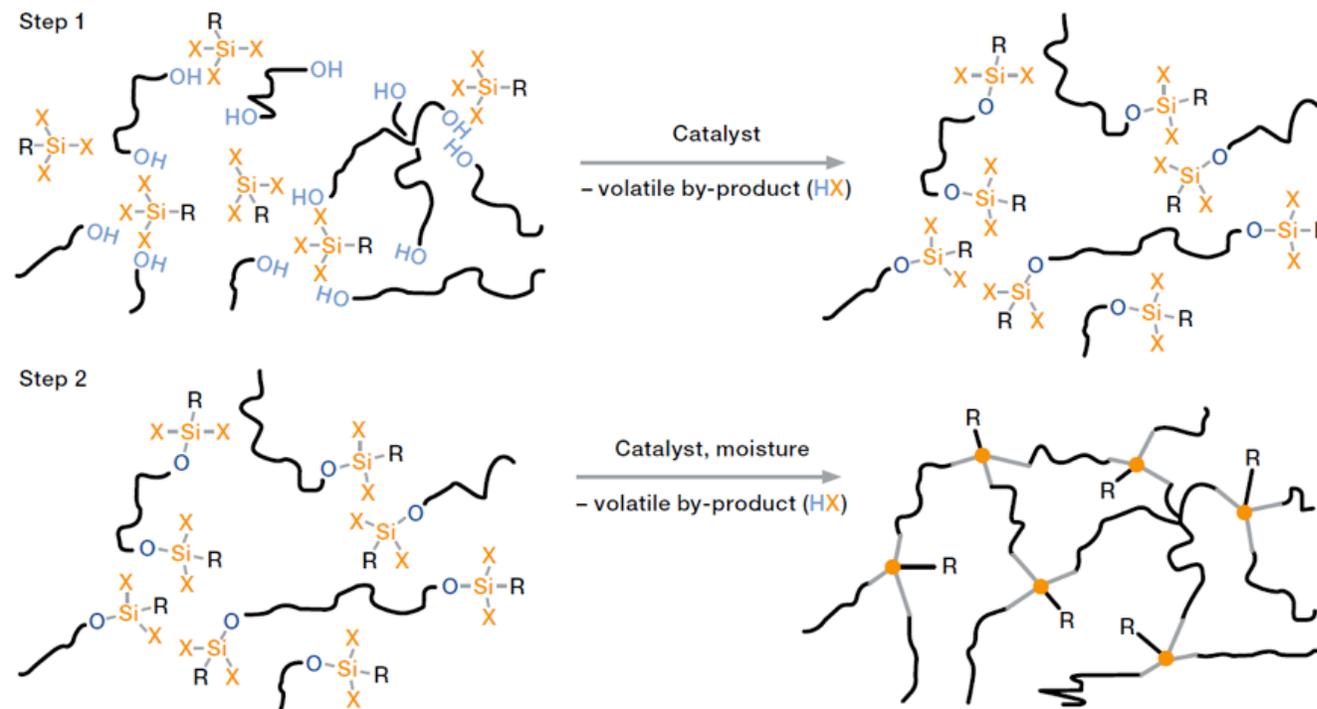


Um possibilidade é que a reação do CH_3Cl ocorre na fase $\eta\text{-Cu}_3\text{Si}$.

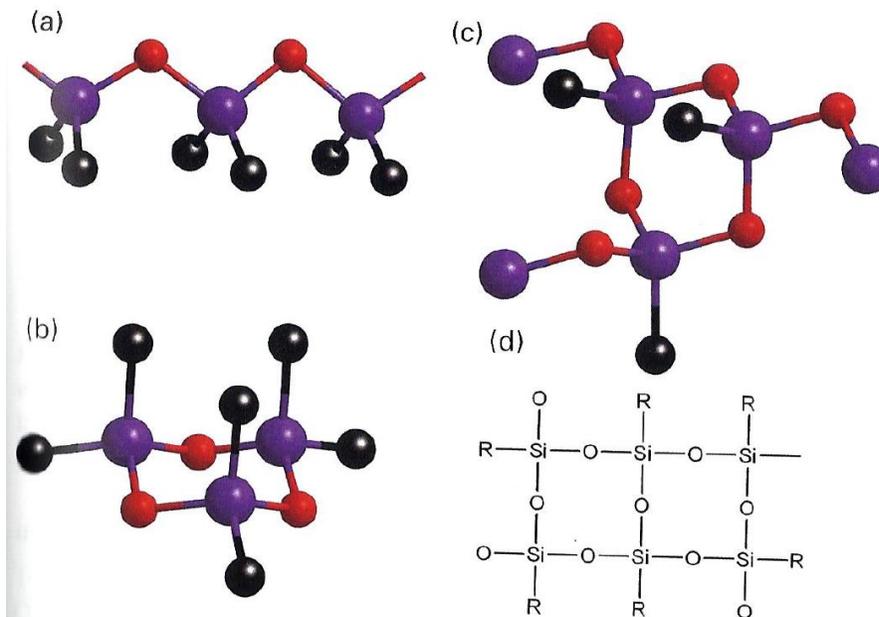


A reação produz oligômeros que contêm grupos tetraédricos de Si e átomos de O que formam pontes Si-O-Si.

A hidrólise do $\text{Me}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ produz cadeias ou anéis e a hidrólise do MeSiCl_3 produz um polímero com ligações cruzadas.



Os polímeros de silicone têm várias estruturas e usos. As suas propriedades dependem do grau de polimerização e de ligações cruzadas, que são influenciadas pela escolha e mistura dos reagentes, pelo uso de desidratantes, tais como o ácido sulfúrico ou alta temperatura.



Shriver, D. F., Atkins, P. W.; “Química Inorgânica”, Bookman, São Paulo, 2008.

Figura 13.18 Estrutura de (a) uma cadeia de silicone; (b) um silicone em anel; (c) um silicone com ligações cruzadas; (d) a fórmula química de um fragmento.

Os **silicones líquidos** são **mais estáveis** do que os **hidrocarbonetos oleosos**. Além disso, diferentemente dos hidrocarbonetos, as suas viscosidades mudam pouco com a temperatura. Assim, os silicones são usados como **lubrificantes** e toda vez que se necessita de fluidos inertes como, por exemplo, nos **sistemas de freios hidráulicos**.

Dependendo da estrutura do esqueleto de siloxano, **óleos, elastômeros ou resinas** são obtidas.

Vantagens: alta estabilidade térmica, resistência à corrosão, favoráveis propriedades dielétricas, ação repelente à água combinado a natureza fisiológica inócua (cirurgia plástica, etc.)