

Síntese, Caracterização e Estudo da Atividade Catalítica do Complexo *cis*-Ni(BNBD)₂(NCS)₂ em Reações de Oligomerização de 1-Hexeno.

Alexandre C. Silvino^{*1} (PQ), Marcos L. Dias¹ (PQ), Caren S. de A. Vale¹ (IC), Lorenzo do C. Visentin^{2,4} (PQ), Carlos Alberto L. Filgueiras³ (PQ). alexandresilvino@ima.ufrj.br

1- Instituto de Macromoléculas Profa. Eloisa Mano – Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2- Departamento de Química Inorgânica - Instituto de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro. 3 – Departamento de Química - Universidade Federal de Minas Gerais. 4- P&D NanoBusiness e-Diffraction Pharma, Rio de Janeiro, RJ-Brasil. Tel.: +55 21 3527-1242 FAX: +55 21 3527-1236.

Palavras Chave: oligomerização, 1-hexeno, níquel, catálise, diimina.

Introdução

Compostos de coordenação de níquel contendo α -diiminas têm sido estudados como pré-catalisadores ativos em processos de polimerização e oligomerização de α -olefinas[1]. O amplo espectro de produtos obtidos com compostos de níquel é de grande importância nas transformações envolvendo olefinas, uma vez que a versatilidade desse tipo de sistema permite a preparação desde polímeros de alto peso molecular até a síntese de dímeros e trímeros que podem ser aplicados como *building blocks* e intermediários de interesse industrial. Neste trabalho são apresentados a síntese, caracterização e estudo da atividade catalítica do complexo *cis*-Ni(BNBD)₂(NCS)₂ (BNBD = N,N'-bis(2-naftil)-2,3-butanodiimina) em reações de oligomerização de 1-hexeno.

Resultados e Discussão

O complexo inédito de níquel foi obtido pela reação do ligante BNBD com Ni(NCS)₂ com rendimento de 84 %. O produto foi caracterizado por espectroscopia vibracional na região do IV e por difração de raios X de monocristal.

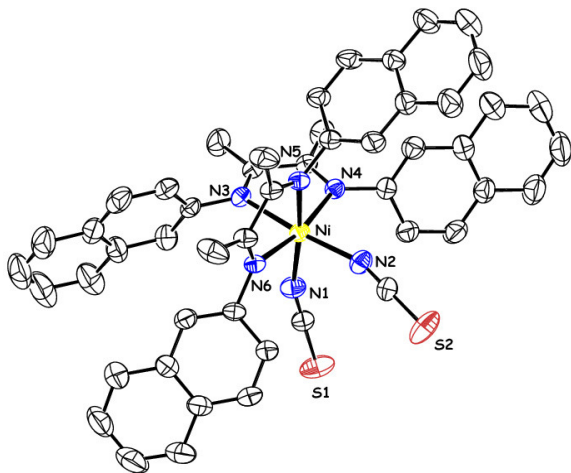


Figura 1. Diagrama Ortep do complexo Ni(BNBD)₂(NCS)₂.2CH₃CN (Átomos de hidrogênio e moléculas de solvente omitidos para melhor visualização da molécula)

A difratometria revelou que o níquel possui geometria octaédrica, possuindo duas unidades BNBD e duas unidades NCS em posição *cis*. Para avaliação da atividade catalítica em reações de oligomerização α -olefinas, 1-hexeno foi escolhido como monômero modelo. O pré-catalisador foi testado em diferentes condições, variando-se a quantidade de co-catalisador (MAO) e a temperatura reacional. Os produtos foram analisados por cromatografia gasosa (CG).

Tabela 1. Conversão de 1-hexeno usando o complexo Ni(BNBD)₂(NCS)₂

Reação ^a	Temp (°C)	Al/Ni	Seletividade (%)		Atividade (kg/mol cat.h)
			C ₁₂	C ₁₈	
1	0	200	96,53	3,47	27,86
2	0	500	96,80	3,20	32,30
3	25	200	91,44	8,56	44,72
4	25	500	93,22	6,78	88,43
5	50	200	91,83	8,17	70,26
6	50	500	92,57	7,43	43,61

a: Reações em tolueno, 60 min.

Conclusões

A análise por CG mostra uma menor conversão de 1-hexeno a temperaturas mais baixas enquanto indica uma maior seletividade para a produção de C₁₂. A maior atividade catalítica do complexo foi obtida na proporção Al/Ni = 500 e em reação à temperatura de 25 °C. De forma geral, o complexo *cis*-Ni(BNBD)₂(NCS)₂ demonstrou alta seletividade para reações de dimerização de 1-hexeno nas condições utilizadas neste trabalho.

Agradecimentos

Ao LDRX/UFF, CAPES e CNPq.

¹ Wu, Q., Zhu, F., Bao, F., Ke, Z., Gao, H., Zhang, J. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 231 (2005) 27-34