

Preparação de Complexos (α -Diimina) Níquel

Roberto de S. Martins^a*(PG), Maria de Fátima Vieira Marques^a (PQ)

^aInstituto de Macro Moléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro. IMA-UFRJ, CEP21949-909, Rio de Janeiro, RJ robertosm@ima.ufrj.br

Palavras Chave: alfa-diiminas, complexo de níquel.

Introdução

Os catalisadores de metais de transição dominam o processo industrial de polimerização de olefinas. Recentemente, tem se destacado o desenvolvimento de catalisadores com os metais da última série de transição, devido ao potencial de produção de polímeros com diferentes microestruturas e mais tolerantes a monômeros funcionalizados.^{1,2}

A utilização de ligantes diiminas em catalisadores de Brookhart e colaboradores, tem se destacado nas aplicações em homo e copolimerização de olefinas³. Com o objetivo de investigar as aplicações e características estruturais desse tipo de sistema, neste trabalho descrevemos as sínteses e caracterizações de complexos de isotiociano de níquel. A **Figura 1** o esquema da síntese do bis(4-(4-amina-1,3-fenilenodiisopropilideno)-2,6-diisopropilfenilimino) butano

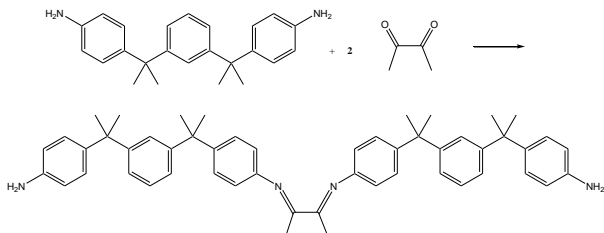


Figura 1: Esquema da síntese do bis(4-(4-amina-1,3-fenilenodiisopropilideno)-2,6-diisopropilfenilimino) butano

Resultados e Discussão

Os ligantes foram sintetizados segundo o procedimento descrito por Jiang e colaboradores². Todas as sínteses dos complexos foram conduzidos por meio de uma técnica com tubo do tipo Schlenk, na ausência de ar e umidade, em atmosfera inerte de argônio ultra puro, usando solventes e reagentes anidros.

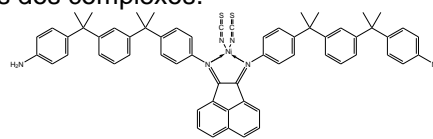
Preparação dos ligantes:

A dicetona e a respectiva bisanilina foram dissolvidas em tolueno. Gotas de ácido sulfúrico foram adicionadas e a solução foi refluxada por 14 horas. Após diminuição da temperatura o solvente foi removido em evaporador rotatório e o produto bruto foi purificado usando coluna cromatográfica (sílica, acetato de etila/éter de petróleo 1:9). Rendendo um produto de cor amarela

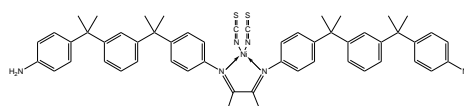
Preparação dos catalisadores de Níquel

O ligante e Ni(NCS)₂ foram dissolvidos em acetonitrila e a mistura foi refluxada por 2 horas. Em seguida o solvente foi removido e o sólido marrom foi lavado duas vezes com éter etílico.

A **Figura 2** mostra as estruturas dos catalisadores e na **Tabela 1** podemos encontrar as principais bandas dos complexos.



Complexo 1



Complexo 2

Figura 2: Estruturas dos complexos 1 derivado do ligante: bis(imino)acenafteno (BIAN) e o complexo 2 do bis(imino)butano (BIBN).

Tabela 1: Dados de espectroscopia no IV.

Produto	$\nu_{C=N}(cm^{-1})$	$\nu_{C=N(NCS)}(cm^{-1})$
1a	1653,1598	2136, 2090
1b	1639,1604	2108, 2093

Espectros obtidos em Csl.

Análise elementar de CHN calculada para o complexo 1 (C₆₂H₅₈N₆S₂Ni): C, 73,75; H, 5,74; N,8,32.Encontrada: C, 74,45; H, 5,78; N, 8,42 %; para o complexo 2 (C₅₄H₅₈N₆S₂Ni): C, 70,99; H, 6,35; N,9,20.Encontrada: C, 72,02; H, 6,41; N, 10,01 %;

Conclusões

Os ligantes α -diiminas foram preparados caracterizados por RMN ¹H, ¹³C e IV. Os complexos (α -diiminas) níquel foram preparados caracterizados por IV e CHN. Os complexos serão testados para a polimerização de etileno.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Capes, CNPq.

- Li, X. F.; Li, Y. G.; Li, Y. S.; Cheng, Y. X.; Hu, N. H. *Organometallics*, 2005,24,2502.
- JIANG *et al.* *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 103, 1483-1489.
- Rix, F. C. & Brookhart, M. 1995. *J. Am. Chem. Soc.* 117, 1137–1138