

Complexo heterogeneizado em material mesoporoso - MCM-41- β -diimina-níquel. Síntese, caracterização e aplicação em reações de oligomerização do eteno.

Enéderson Rossetto¹(PG)*, Katia B. Gusmão²(PQ), Sibeles B. C. Pergher¹(PQ).

¹LABPEMOL, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte-UFRN, Campus universitário, Lagoa Nova, 59078-970, Natal-RN, Brasil¹.

²Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500, BOX 15003, 91501-970, Porto Alegre-RS, Brasil. *manicorossetto@gmail.com

Palavras Chave: MCM-41, Ligante β -diimina, Níquel, Oligomerização.

Introdução

Materiais mesoporosos do tipo MCM-41 são materiais muito interessantes por possuírem matrizes ordenadas de canais uniformes, alta área específica, estabilidade térmica e química. Estes materiais possuem um grande número de grupos hidroxilas os quais fornecem qualificação necessária para a modificação da superfície interna, externa e a possibilidade de automontagem de moléculas, proporcionando uma excelente agregação química via ligação covalente de complexos homogêneos com estes suportes¹. O objetivo deste trabalho foi desenvolver novos materiais mesoporosos heterogeneizados utilizando o suporte mesoporoso MCM-41 e o complexo de níquel- β -diimina e emprega-los na oligomerização do eteno.

Resultados e Discussão

Síntese da MCM-41: A síntese do material mesoporoso MCM-41 foi baseada na síntese descrita por Corma et. al.²

Heterogeneização do Ligante β -diimina e complexação do níquel. A Heterogeneização do ligante β -diimina na MCM-41 é realizado por duas metodologias: Inicialmente é realizada a síntese do precursor orgânico: Ativa-se o ligante em uma reação com NaH (hidreto de sódio) e posterior tratamento com o CPTMS (cloropropiltrimetoxisilano). A MCM-41 é primeiramente sintetizada e calcinada a 580 °C por 6h sob fluxo de ar. Após adiciona-se o precursor orgânico juntamente com o suporte em tolueno agita-se por 24 horas. Filtra-se, lava-se com diclorometano para remoção do ligante não ancorado e após seca-se sob vácuo. Posteriormente realiza-se a complexação do níquel agitando-se o suporte com o ligante ancorado e o aducto de níquel acetonitrila em diclorometano por 5 dias a temperatura ambiente. Após lava-se o sólido com acetonitrila para remoção do níquel não complexado e seca-se sob vácuo. Através dos resultados da análise textural (tabela 1) e do difratograma (figura 1) dos materiais, observamos que o processo de ancoramento do ligante β -diimina foi realizado com sucesso e o ligante se encontra preferencialmente dentro dos poros do material mesoporoso devido a variação da área específica encontrada e permanência da estrutura como analisada nos difratogramas.

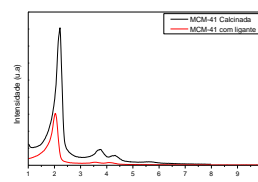


Figura 1. Difratogramas da MCM-41 calcinada e após o ancoramento do ligante β -diimina.

Tabela 1. Resultados da análise textural da MCM-41 calcinada e MCM-41 com ligante.

Amostra	Área específica BET (m ² /g)
MCM-41 calcinada	1086
MCM-41 com ligante	529

Tabela 2. Resultados da Oligomerização do eteno dos complexo homogêneo níquel- β -diimina (Ni-A) e do complexo heterogeneizado MCM-41- β -diimina-níquel (Ni-HA).

entrada	complexo	TOF(10 ³ h ⁻¹)	SC ₄ (%)	α -C ₄ (%)	SC ₆ (%)
1	Ni-A	210,0	78	32	20
2	Ni-HA	3,1	100	100	--

Complexo homogêneo: 20 μ mol, complexo heterogeneizado: 100 mg, Pressão: 15 atm de eteno, T: 10 °C, tempo: 30 min, Tolueno: 60 mL, co-catalisador EASC: 2,3 mL entrada 1 e 4,6 mL entrada 2.

Através dos resultados apresentados na tabela 2 podemos observar que os dois sistemas são ativos na oligomerização do eteno. Comparando os resultados apresentados pelo complexo homogêneo níquel- β -diimina (entrada 1) com o resultado apresentado pelo complexo heterogeneizado MCM-41- β -diimina-níquel (entrada 2) pode-se notar uma considerável diminuição na atividade catalítica do complexo heterogeneizado porém, apresentando seletividades melhores tanto para C₄ quanto para α -C₄. A MCM-41 além de servir como suporte para os catalisadores, também atua como impedimento estérico dificultando a formação de olefinas internas e olefinas superiores.

Conclusões

Os complexos são ativos na oligomerização do eteno sendo que o complexo homogêneo é mais ativo (210,0 x 10³ h⁻¹) porém o complexo heterogeneizado apresenta melhores seletividades (100% de α -C₄).

Agradecimentos

A UFRN, UFRGS e CNPQ pelo apoio financeiro.

¹ Li, Y; Yan, B; Yang, H; J.Phys. Chem. C, **2008**, 112, 3959.

² Villalba, M. T. N; Tese de doutorado, Instituto de Tecnologia de Valência. 1997.