

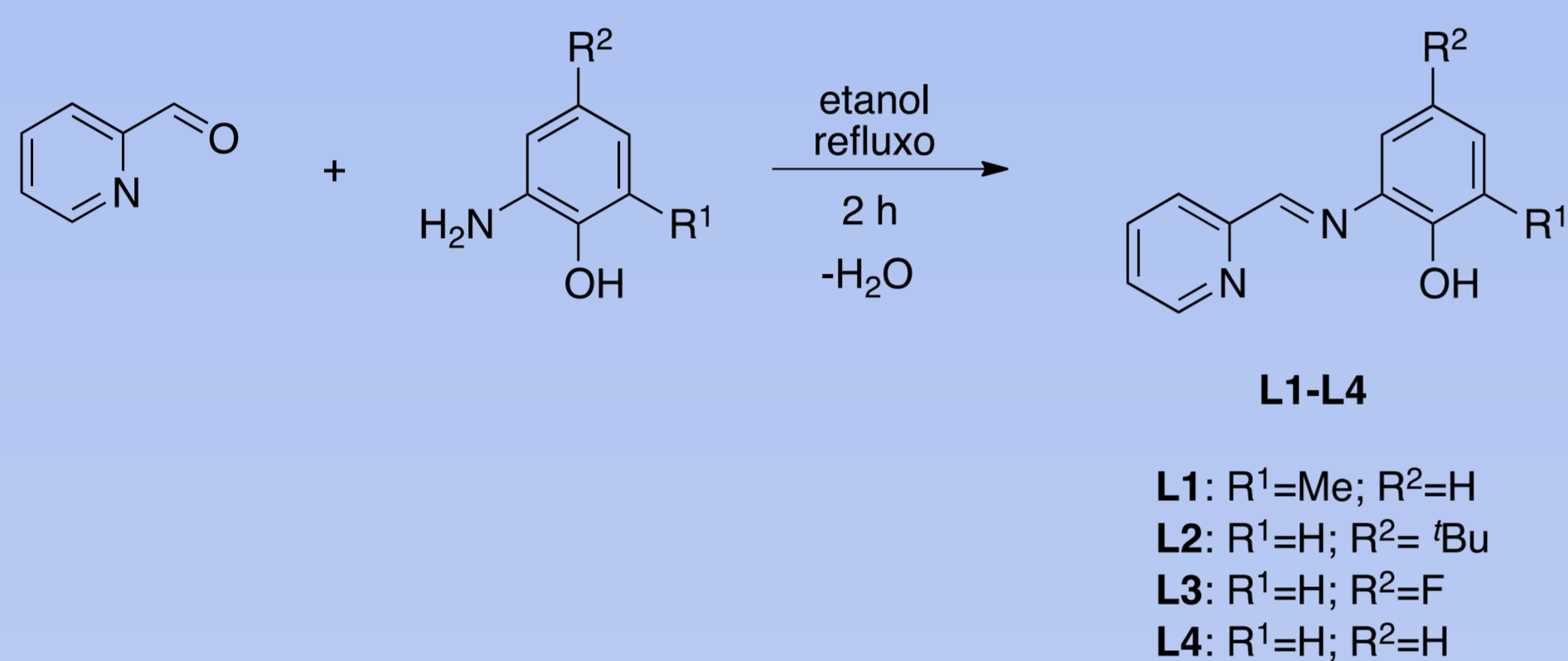
Introdução

A oligomerização do etileno, visando a produção seletiva de α -olefinas lineares (AOLs), tais como buteno-1 (α -C₄), hexeno-1 (α -C₆) e octeno-1 (α -C₈), representa uma das mais importantes aplicações industriais da catálise homogênea em todo o mundo. [1] As frações leves (distribuição de C₄-C₁₀) são utilizadas industrialmente como materiais de partida para a produção de polietileno linear de baixa densidade, enquanto as que compreendem a faixa de C₁₀-C₂₀ são utilizadas na fabricação de surfactantes, detergentes e aditivos para óleos lubrificantes sintéticos. Assim, nós descrevemos aqui a síntese, caracterização de complexos de Ni(II) contendo ligantes do tipo piridina-fenóxi-imina (N⁺N⁺O) e o uso destes na oligomerização do etileno.

Parte Experimental

Síntese dos pré-ligantes:

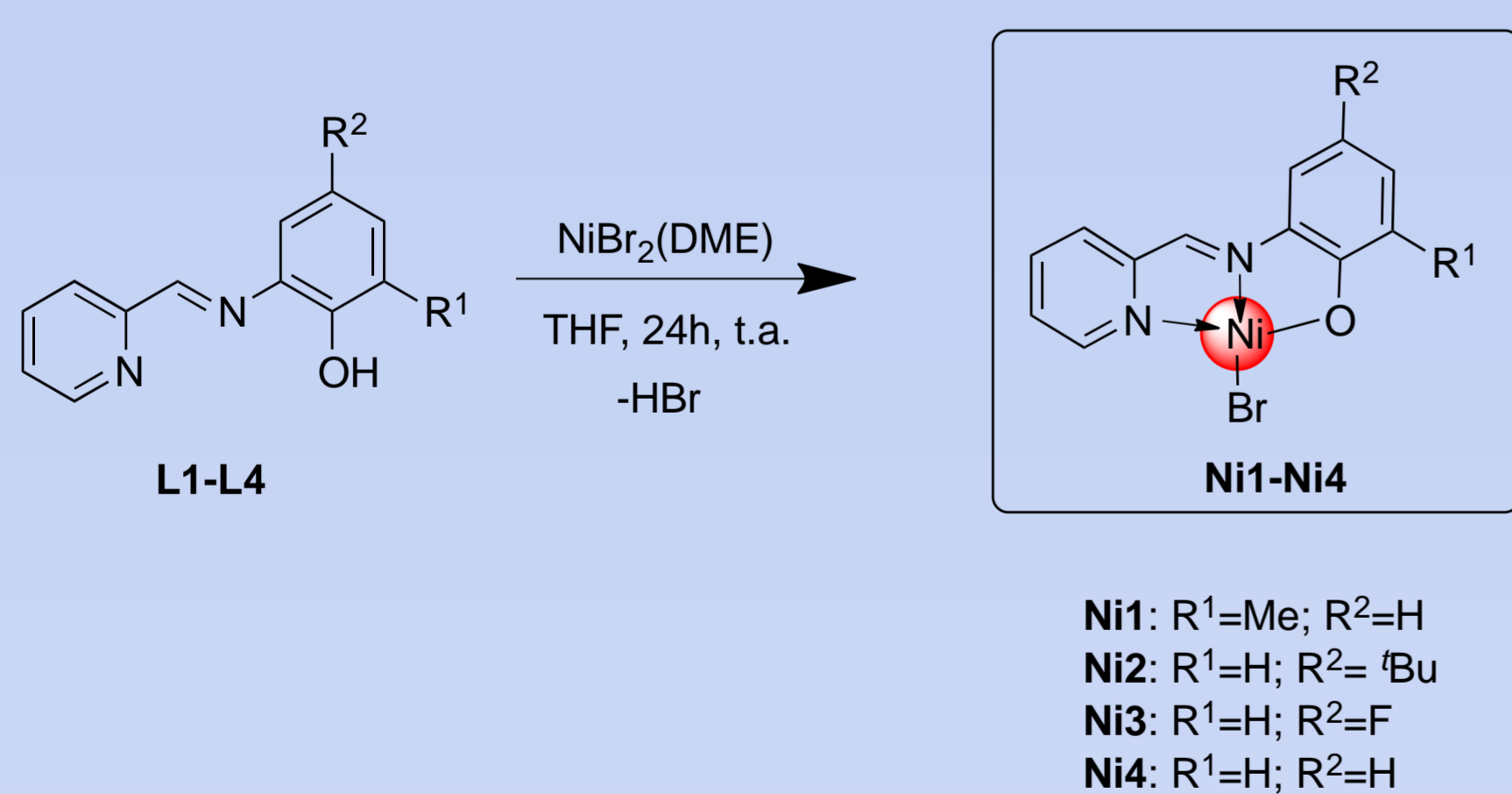
Os ligantes **L1-L4** foram obtidos através da reação de condensação entre o amino-fenol e a 2-piridina carboxaldeído com sólidos amarelos. Estes pré-ligantes foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia de RMN ¹H, ¹³C, espectroscopia na região do infravermelho (IV) e espectrometria de massas de alta resolução com ionização por eletrospray (ESI-HRMS).



Esquema 1: Rota geral para a síntese dos pré-ligantes.

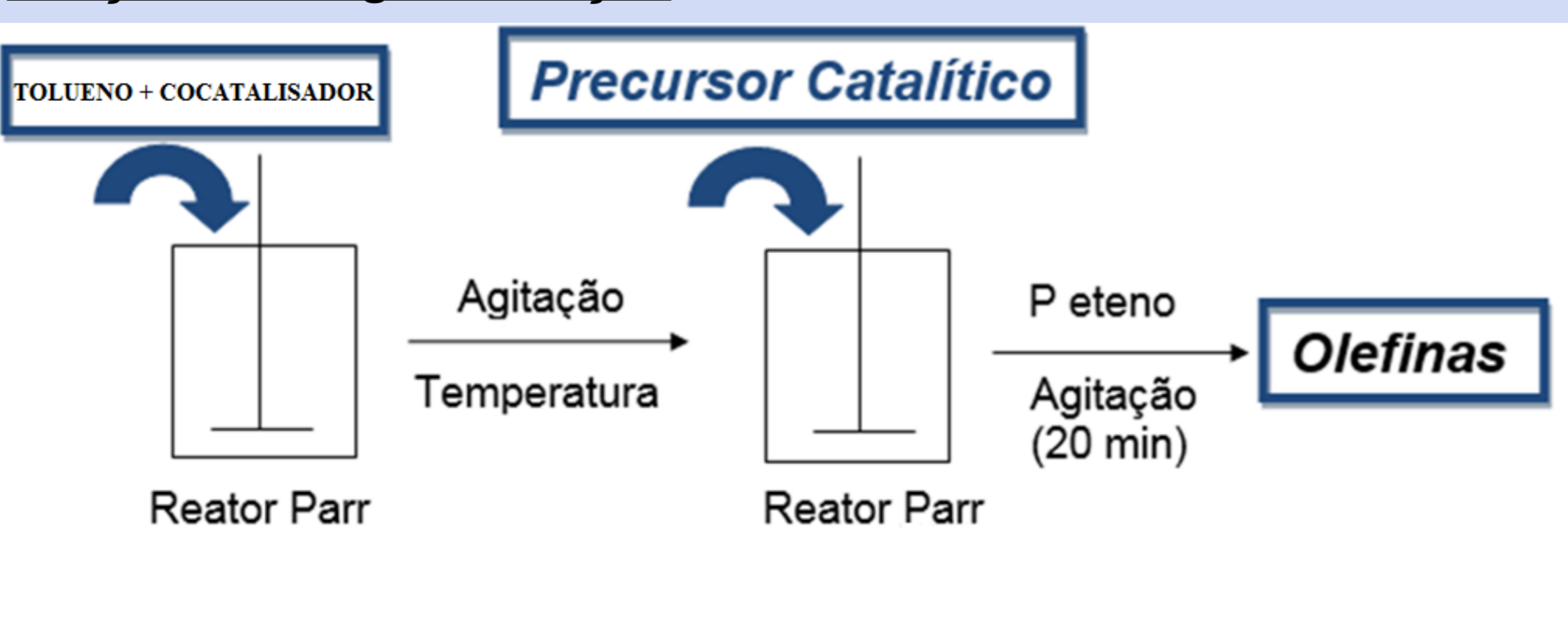
Síntese dos Precursores Catalíticos

A reação do NiBr₂(DME) com 1,1 equiv. de **L1-L4** em THF resulta na formação dos complexos {NNO}NiBr (**Ni1-Ni4**) como sólidos amarelados e rendimento variando de 52% à 92%. Estes complexos foram preliminarmente caracterizados por IV e ESI- HRMS.



Esquema 2: Síntese dos precursores catalíticos de níquel **Ni1 – Ni4**.

Reações de oligomerização



Esquema 3: Reações de oligomerização do etileno.

Resultados e Discussão

Tabela 1: Reações de oligomerização do etileno. ^a.

Ent.	Cat.	Olig (g)	TOF ^b x(10 ³)	Seletividade (%) ^c	
				C ₄ (α -C ₄)	C ₆ (α -C ₆)
1	Ni1	0,83	9,86	95,59 (93,01)	6,41 (93,15)
2	Ni2	2,16	25,7	95,25 (91,42)	4,75 (22,51)
3	Ni3	1,59	18,96	97,66 (88,97)	2,34 (69,44)
4	Ni4	1,1	13,15	97,63 (91,70)	2,37 (47,56)

Tabela 2: Reações de oligomerização do etileno utilizando **Ni3** e variando concentração de cocatalisador. ^a.

Ent.	cocat. (equiv.)	Cat.	Olig (g)	TOF ^b x(10 ³)	Seletividade (%) ^c	
					C ₄ (α -C ₄)	C ₆ (α -C ₆)
6	MAO (250)	Ni3	1,59	18,96	97,66 (88,97)	2,34 (69,44)
7	MAO (500)	Ni3	2,37	28,18	97,60 (92,70)	2,40 (52,40)
8	MAO (750)	Ni3	1,73	20,63	97,50 (91,70)	2,50(53,00)

Tabela 3: Reações de oligomerização do etileno utilizando **Ni3** e variando o tempo de reação. ^a.

Ent.	tempo(min.)	Cat.	Olig (g)	TOF ^b x(10 ³)	Seletividade (%) ^c	
					C ₄ (α -C ₄)	C ₆ (α -C ₆)
9	5	Ni3	-	-	-	-
10	10	Ni3	0,57	12,23	98,30 (95,60)	1,70 (81,50)
11	20	Ni3	1,59	18,96	97,66 (88,97)	2,34 (69,44)
12	40	Ni3	3,6	19,26	97,10 (89,50)	2,90 (43,90)

Tabela 4: Reações de oligomerização do etileno utilizando **Ni3** e variando a temperatura de reação. ^a.

Ent.	temperatura(°C)	Cat.	Olig (g)	TOF ^b x(10 ³)	Seletividade (%) ^c	
					C ₄ (α -C ₄)	C ₆ (α -C ₆)
9	30	Ni3	1,59	18,96	97,66 (88,97)	2,34 (69,44)
10	40	Ni3	1,45	17,19	96,80 (89,80)	3,20 (51,90)
11	50	Ni3	1,28	13,70	96,20 (88,40)	3,80 (45,20)

^aCondições reacionais gerais: tolueno = 100 mL, tempo de oligomerização = 15 min, [Ni] = 10,0 ± 0,5 μ mol, P(etileno) = 20 bar, temperatura = 30 °C, [Al]/[Ni] = 250. Os resultados mostrados são representativos de duplicatas no mínimo. ^bFrequência de Rotação: mol de etileno convertido por mol de Ni por hora, determinado quantitativamente por Cromatografia Gasosa. ^cC_n, quantidade de olefinas com n átomos de carbono em oligômeros; α -C_n, quantidade de alceno terminal na fração; C_n, quantidade determinada por CG.

Conclusão

- ✓ Cinco novos ligantes piridina-fenóxi-imina e os respectivos complexos de Ni(II) foram sintetizados em bons rendimentos;
- ✓ As reações de oligomerização empregando **Ni1-Ni4**, sob ativação do MAO, mostraram que a estrutura do ligante exerce influência sobre a atividade e seletividade para a produção de oligômeros. Maior atividade foi obtida utilizando **Ni2**, o qual apresenta alta seletividade para a produção de C₄ (95,25%) e seletividade para 1-C₄ de 91,42%;
- ✓ No processo de otimização das condições de reação, melhor resultado foi obtido utilizando o sistema catalítico **Ni3/MAO**, o qual apresentou FR = 28,2 x 10³ (mol de etileno)/(mol Ni)·h com produção de C₄ (97,6%) e seletividade para 1-C₄ de 92,7%.

Referências

- [1] (a) P.W.N.N. Van Leeuwen, Homogeneous Catalysis, Kluwer Academic, Inc. Dordrecht, 2004, p 175. (b) D. S. McGuinness, Chem. Rev. 111, (2011), 2321-2341.

Agradecimentos