



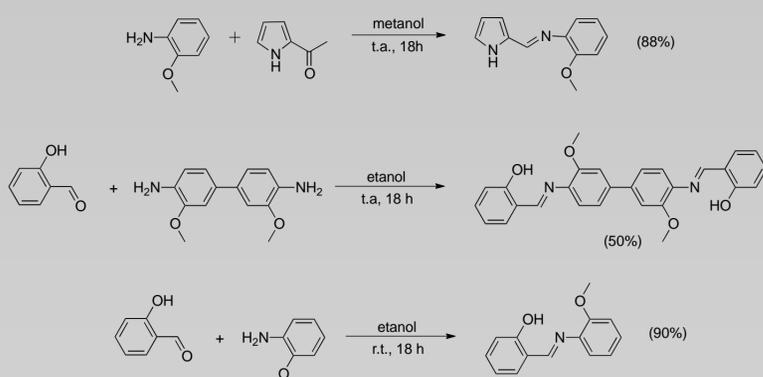
### CATALISADORES MONO- E BIMETÁLICOS DE NIQUEL(II) E TITÂNIO (IV) CONTENDO LIGANTES DO TIPO FENOXI E PIRROL-IMINA APLICADOS À OLIGO- E POLIMERIZAÇÃO DO ETILENO

Raquel Zilz, Osvaldo L. Casagrande Jr.

#### Introdução

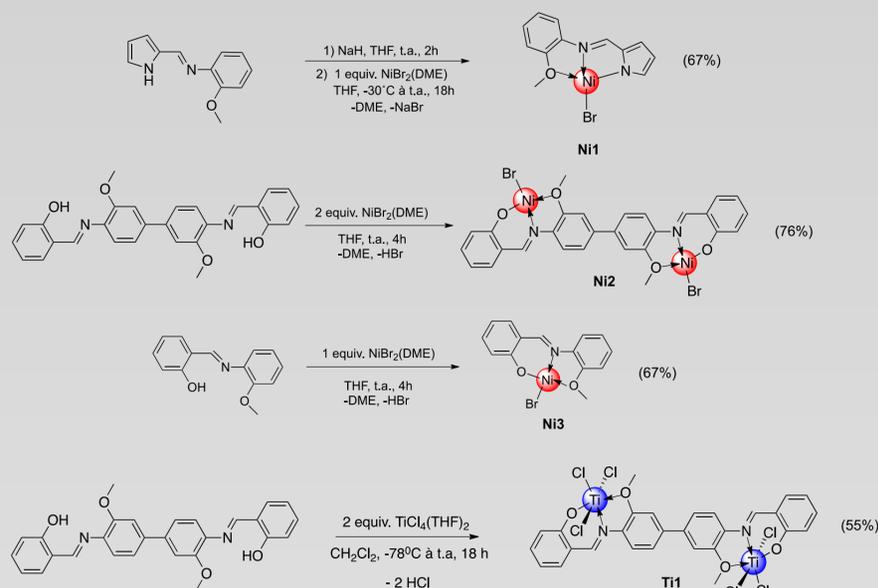
A oligo- e polimerização do etileno, visando a produção seletiva de  $\alpha$ -olefinas lineares (AOL's,  $C_4$ - $C_8$ ) e polietileno representam importantes aplicações industriais da catálise homogênea em todo o mundo.[1,2] As AOL's constituem as matérias primas de alto valor agregado para a indústria química e com grande demanda mundial objetivando principalmente a produção de polietileno linear de baixa densidade (PELBD). Neste contexto, este trabalho visou a síntese e caracterização de novos complexos de Ni(II) e Ti(IV) contendo ligantes pirrol- e fenóxi-imina e aplicação destes em processos de oligomerização e polimerização do etileno.

#### Parte Experimental

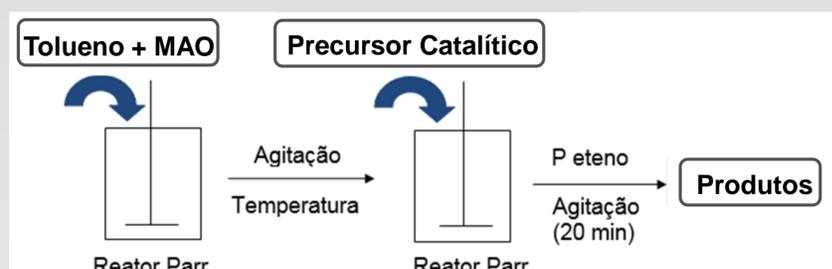


Esquema 1: Rota para a síntese dos pré-ligantes.

Todos os pré-ligantes foram caracterizados por ressonância magnética nuclear ( $^1H$ ,  $^{13}C$ ), análise elementar (CHN) e espectroscopia na região do infravermelho (IV).



Esquema 2: Síntese dos precursores catalíticos Ni1 – Ni3 e Ti1.



Esquema 3: Reações de oligo- e polimerização do etileno.

#### Resultados e Discussão

Tabela 1: Reações de oligomerização do etileno utilizando Ni1-N3<sup>a</sup>.

Ent.	Cat.	Oligômero (g)	FR <sup>b</sup> (X10 <sup>3</sup> )	Seletividade (em peso. %) <sup>c</sup>	
				C <sub>4</sub> ( $\alpha$ -C <sub>4</sub> )	C <sub>6</sub> ( $\alpha$ -C <sub>6</sub> )
1	Ni1	3,62	39,2	97,4 (87,0)	2,6 (1,2)
2	Ni2	1,27	13,7	98,1 (91,8)	1,9 (1,1)
3	Ni3	4,60	49,8	96,9 (85,2)	3,1 (1,2)

<sup>a</sup>Condições reacionais gerais: tolueno = 100 mL, tempo de oligomerização = 20 min, [Ni] =  $10,0 \pm 0,5$   $\mu$ mol, P(etileno) = 20 bar, temperatura = 30 °C, [Al]/[Ni] = 300. Os resultados mostrados são representativos de duplicatas no mínimo. <sup>b</sup>Frequência de Rotação: mol de etileno convertido por mol de Ni por hora, determinado quantitativamente por Cromatografia Gasosa. <sup>c</sup>C<sub>n</sub>, quantidade de olefinas com n átomos de carbono em oligômeros;  $\alpha$ -C<sub>n</sub>, quantidade de alceno terminal na fração; C<sub>n</sub>, quantidade determinada por CG.

#### Conclusão

✓Três novos ligantes do tipo pirrol- e fenóxi-imina foram sintetizados em moderados e bons rendimentos e devidamente caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (IV), ressonância magnética nuclear (RMN) e análise elementar (CHN);  
 ✓Nas condições estudadas, todos os complexos Ni1-Ni3 mostraram-se ativos na oligomerização do etileno com frequências de rotação (FRs) variando entre 13,7 e 49,8  $\times 10^3$  (mol de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>).(mol de Ni<sup>-1</sup>. h<sup>-1</sup>) e altamente seletivos para a formação de 1-buteno.  
 ✓Os resultados mostraram que a estrutura do ligante exerce influência sobre a atividade na produção de oligômeros. Maior atividade foi obtida utilizando Ni3, o qual apresenta alta seletividade para a produção de C<sub>4</sub> (96,9%) e seletividade para 1-C<sub>4</sub> de 85,2%;  
 ✓O complexo binuclear Ti1 foi sintetizado em moderado rendimento (55%). As reações de polimerização do etileno em tolueno e empregando MAO como cocatalisador ([Ti] = 10  $\mu$ mol, [Al]/[Ti] = 300, 60°C, 15min) mostraram que este precursor catalítico foi ativo na polimerização do etileno com atividade de 270kg de PE/mol(Ti).h, produzindo polietileno de alta densidade com Tm de 136°C e cristalinidade de 76%.

#### Referências

- [1] (a) W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1990**, *29*, 235-244. (d) S. M. Pillai, M. Ravindranathan, S. Sivaram, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 353-399. (b) J. Skupinska, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 613-648. (f) D. Vogt, in: B. Cornils, W. A. Herrmann, (Eds.), *In Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Wiley-VCH, Inc. Weinheim, **2000**, pp. 245–258. (c) P. W. N. N. van Leeuwen, *Homogeneous Catalysis*, Kluwer Academic, Inc. Dordrecht, **2004**, pp. 175–190.  
 [2] (a) Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Wass, D. F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 428–447. (b) Gibson, V. C.; Spitzmesser, S. K. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283–316. (c) Braunschweig, H.; Breiting, F. M. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2691–2720. (d) Makio, H.; Terao, H.; Iwashita, A.; Fujita, T. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2363–2449. (f) Ittel, S. D.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169–1203.

#### Agradecimentos