

Halana Kristine da Cas, Adriana C. Pinheiro, Osvaldo L. Casagrande Jr.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, IQ, Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, Brasil, 91540-160

E-mail : halana_kris@hotmail.com

Introdução

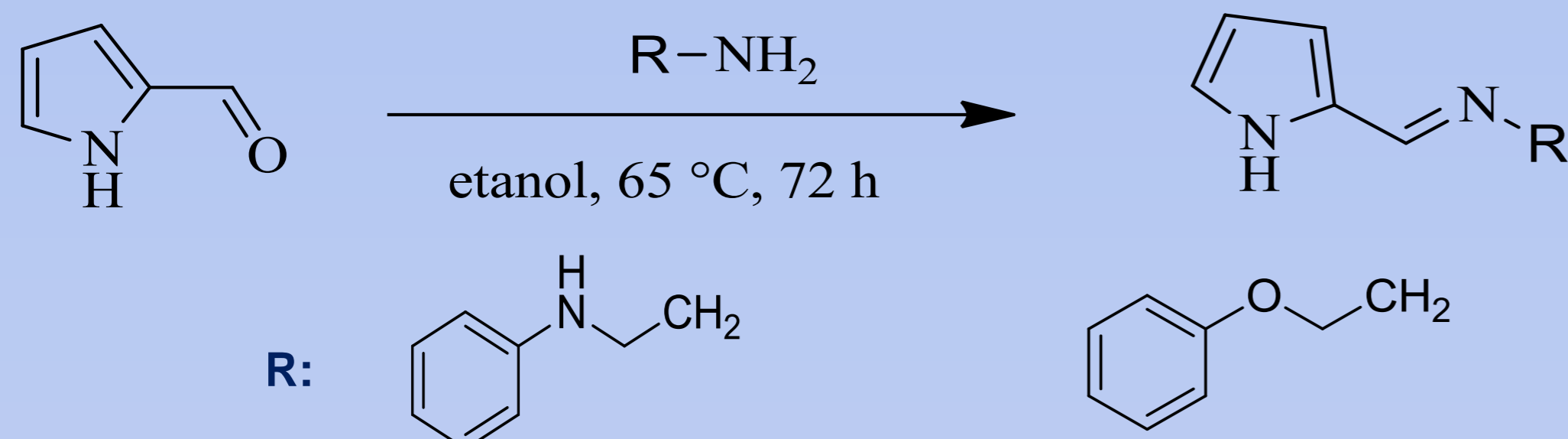
As α -olefinas lineares são usadas como intermediários para a produção de uma vasta gama de produtos, como, por exemplo, polietileno de baixa densidade, detergentes, lubrificantes sintéticos e plastificantes. Visando a obtenção das mesmas, várias classes de catalisadores têm sido desenvolvidas, sendo que a baseada em complexos de níquel encontra-se entre as mais importantes¹. Em geral, catalisadores de Ni^{II} tendem a favorecer a terminação da cadeia sobre sua propagação, explicando seu uso em vários processos para dimerização de α -olefinas.

Neste trabalho serão apresentados estudos referentes a síntese de novos pré-catalisadores de Ni^{II} contendo ligantes tridentados pirrol-imina e aplicação destes na dimerização do etileno.

Parte Experimental

Síntese dos pré-ligantes:

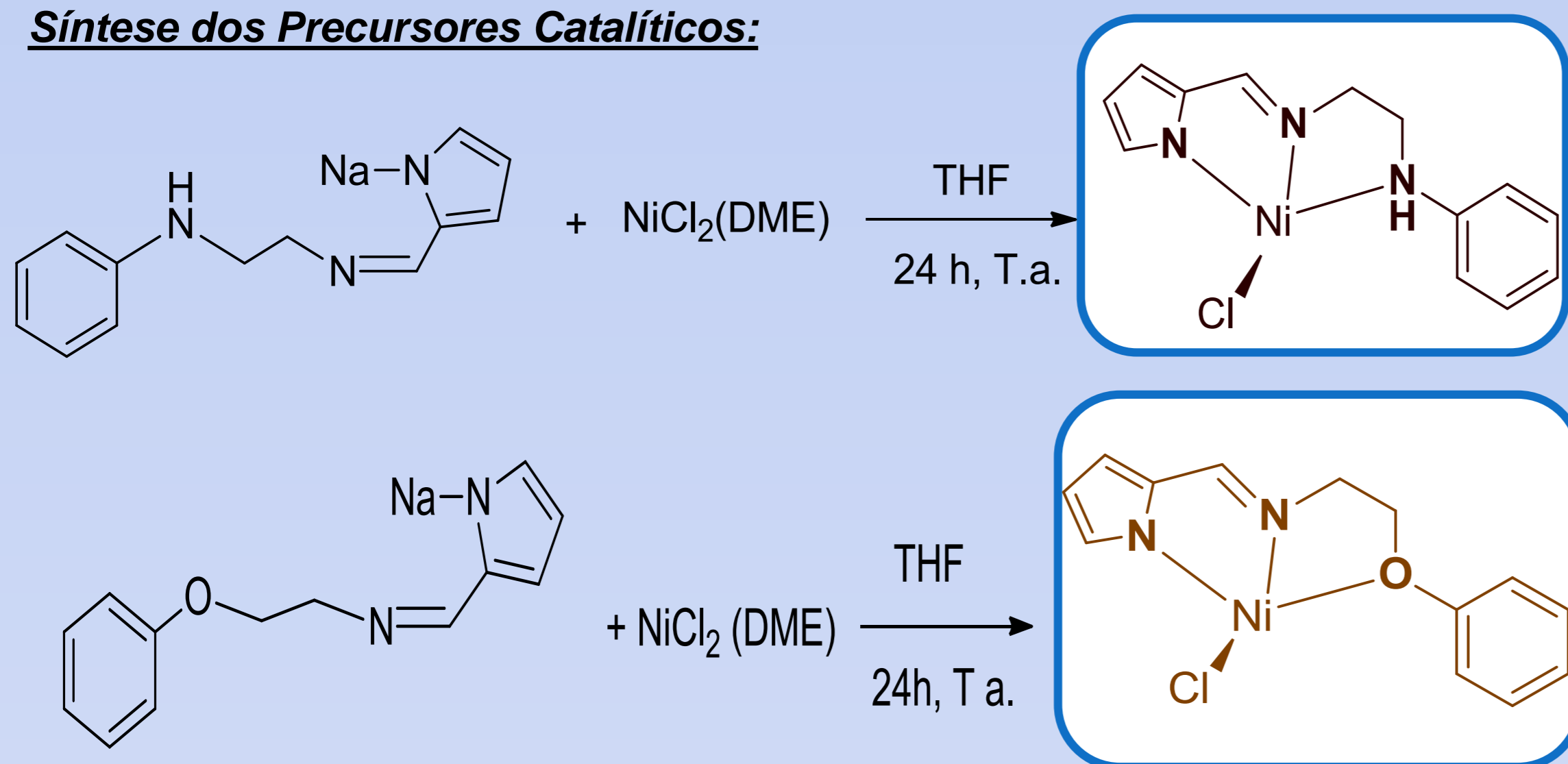
Os novos pré-ligantes tridentados do tipo pirrol-imina (E,N,N) (E = N, O) foram sintetizados conforme esquema 1, sendo obtidos como sólidos (L1-L2), em altos rendimentos (60 e 87%, respectivamente).



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

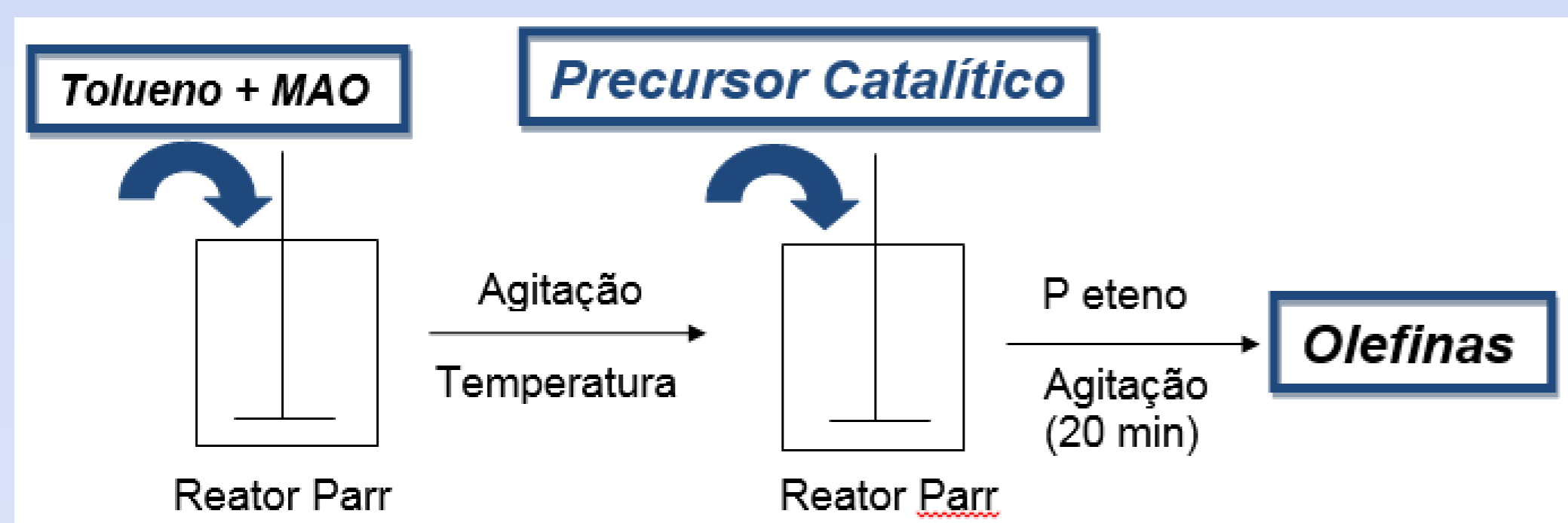
Após a desprotonação dos pré-ligantes (L1-L2) e reação dos sais de sódio formados com Ni(DME)Cl₂, conforme esquema 2, os complexos foram isolados como sólidos de cor marrom escuro e claro em bons rendimentos (73 e 67%). Os precursores catalíticos foram aplicados a estudos de oligomerização do etileno utilizando a metodologia descrita no esquema 3.

Síntese dos Precursores Catalíticos:



Esquema 2: Síntese dos precursores catalíticos de níquel Ni1 e Ni2.

Reações de Oligomerização



Esquema 3: Reações de oligomerização do etileno.

Resultados e Discussão

Caracterização dos Precursores Catalíticos; Análise de difração de Raios-X em monocristal

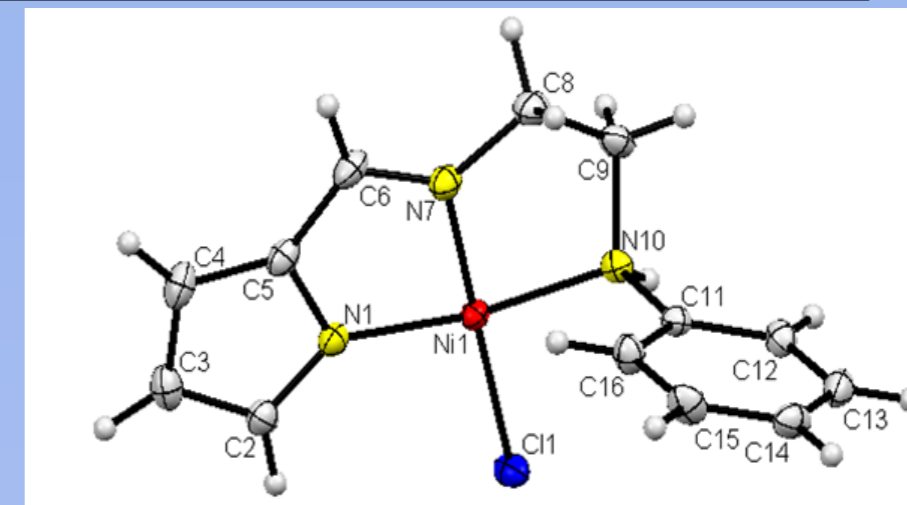


Figura 1: Estrutura molecular do precursor catalítico Ni1.

Reações de Oligomerização

Tabela 1: Reações de oligomerização do etileno.

Cat.	Olig. (g)	FR (10 ³ h ⁻¹)	α -C ₄ (%)	cis-C ₄ (%)	trans-C ₄ (%)	α -C ₆ (%)
Ni1	1,1	11,6	97,2 (91,4)	5,5	3,1	2,8 (41,4)
Ni2	4,0	43,5	97,4 (85,3)	9,7	5,0	2,7 (30,2)

Condições reacionais: [Ni] = 10 μ mol \pm 0,5 μ mol, 40 mL de tolueno, [Al]/[Ni]=250, tempo de reação = 20 minutos, pressão de etileno = 20 bar, T= 30°C. Os resultados mostrados são representativos de experimentos em duplicata.

Como o precursor catalítico Ni2 apresentou maior frequência de rotação (FR), nas condições padrão de reação, estudos de otimização de reação foram realizados variando alguns parâmetros reacionais.

Tabela 2: Otimização das reações de oligomerização utilizando o precursor catalítico Ni2.

T (°C)	[Al]/[Ni]	Olig. (g)	FR (10 ³ h ⁻¹)	α -C ₄ (%)	cis-C ₄ (%)	trans-C ₄ (%)	α -C ₆ (%)
30	500	1,0	11,0	97,7 (89,4)	7,1	3,4	2,3 (51,6)
30	250	4,0	43,5	97,4 (85,3)	9,7	5,0	2,7 (30,2)
30	100	2,5	26,6	98,2 (89,7)	6,9	3,5	1,8 (44,0)
30	50	0,5	2,1	97,7 (90,8)	5,7	3,4	2,3 (70,6)
50	250	2,5	27,3	97,4 (84,8)	9,8	5,4	2,8 (33,3)
30 ^a	50	15,3	153,7	91,5 (57,6)	24,2	18,2	8,5 (16,7)
30 ^b	250	0,4	1,7	97,8 (91,2)	5,5	3,3	2,2 (68,9)
30 ^c	250	0,3	11,0	97,5 (90,8)	5,9	3,2	2,5 (67,2)

Condições reacionais: [Ni] = 10 μ mol \pm 0,5 μ mol, 40 mL de tolueno, pressão de etileno = 20 bar. ^a EASC como co-catalisador. ^b Tempo = 40 minutos. ^c Tempo = 5 minutos.

Conclusão

Foram sintetizados 2 novos precursores catalíticos, sendo que um deles foi caracterizado por difração de raios X, apresentando geometria quadrado planar levemente distorcida e comprovando a coordenação tridentada dos ligantes. Quando ativados com metilaluminoxano (MAO), os precursores catalíticos se mostraram ativos e altamente seletivos para a dimerização do etileno e produção de 1-buteno.

A partir de reações de otimização realizadas com o precursor catalítico Ni2, observou-se que utilizando EASC como co-catalisador obtemos uma maior FR e uma maior quantidade de oligômeros, mas com uma baixa seletividade. Um aumento na temperatura diminuiu a atividade do sistema, sugerindo uma decomposição do catalisador. Variações do tempo reacional também levaram a perda na atividade catalítica.

Referências

(a) Pillai S. M.; Ravindranathan M.; Sivaram S.; *Chem. Rev.* **1986**, 86, 353. (b) Skupinska, J.; *Chem. Rev.* **1991**, 91, 613. (c) Gibson, V. C.; Spitzmesser, S.; *Chem. Rev.* **2003**, 103, 283. (d) Braunstein, P.; *Chem. Rev.* **2006**, 106, 134.

Agradecimentos