

Catalisadores de níquel(II) contendo ligantes tridentados bis(arilselenil)éter seletivos para a dimerização do etileno.

Aluna: Miriã Terra
Orientador: Rafael Stieler

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

Introdução

Produtos como detergentes (α -C₁₂-C₂₀), lubrificantes e óleos lubrificantes sintéticos (α -C₈-C₁₀), plastificantes (α -C₆-C₁₀) e (PELBD) (α -C₄-C₈) têm como intermediários em sua obtenção

α -olefinas.



Estudos mostram que o desempenho para a produção de α -olefinas depende diretamente dos átomos doadores presentes na estrutura do ligante. Para os complexos de níquel(II) baseados em ligantes tridentados, a substituição do átomo de oxigênio central por um átomo de enxofre promove um aumento na atividade do sistema.

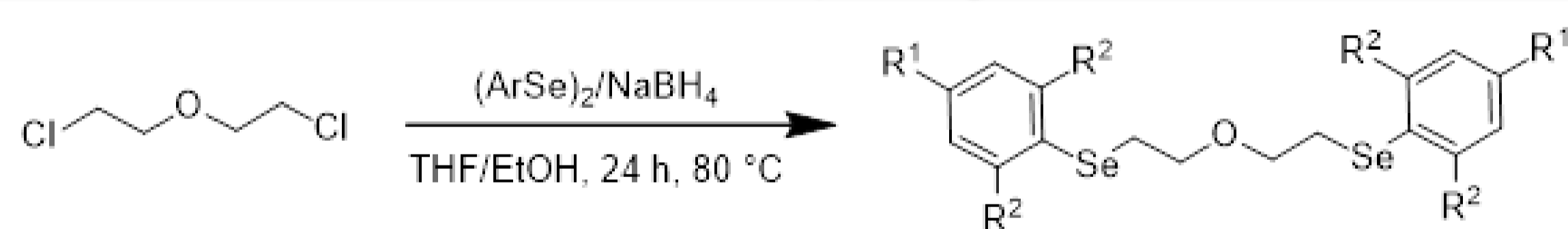
Portanto, ligantes contendo átomos de selênio em sua estrutura aparecem como uma alternativa para melhorar o desempenho catalítico do sistema.

Objetivo

Desenvolvimento de um processo de produção de α -olefinas leves através do uso de catalisadores de níquel(II) contendo ligantes tridentados do tipo bis(arilselenil)éter.

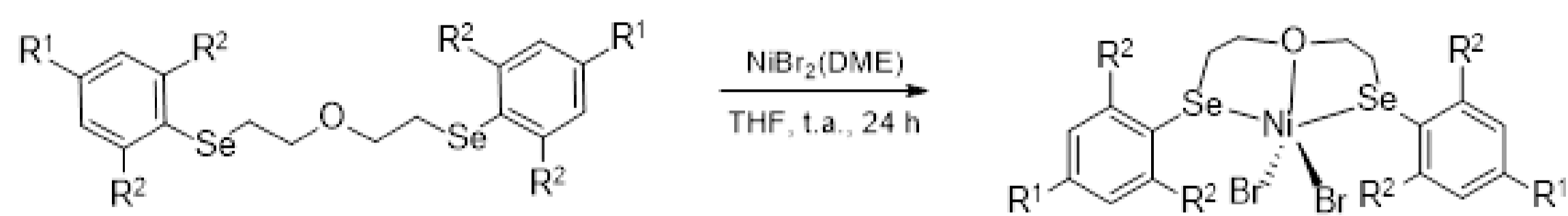
Experimental

Síntese dos pré-ligantes



L1: R¹ = R² = H
L2: R¹ = R² = Me
L3: R¹ = Cl, R² = H

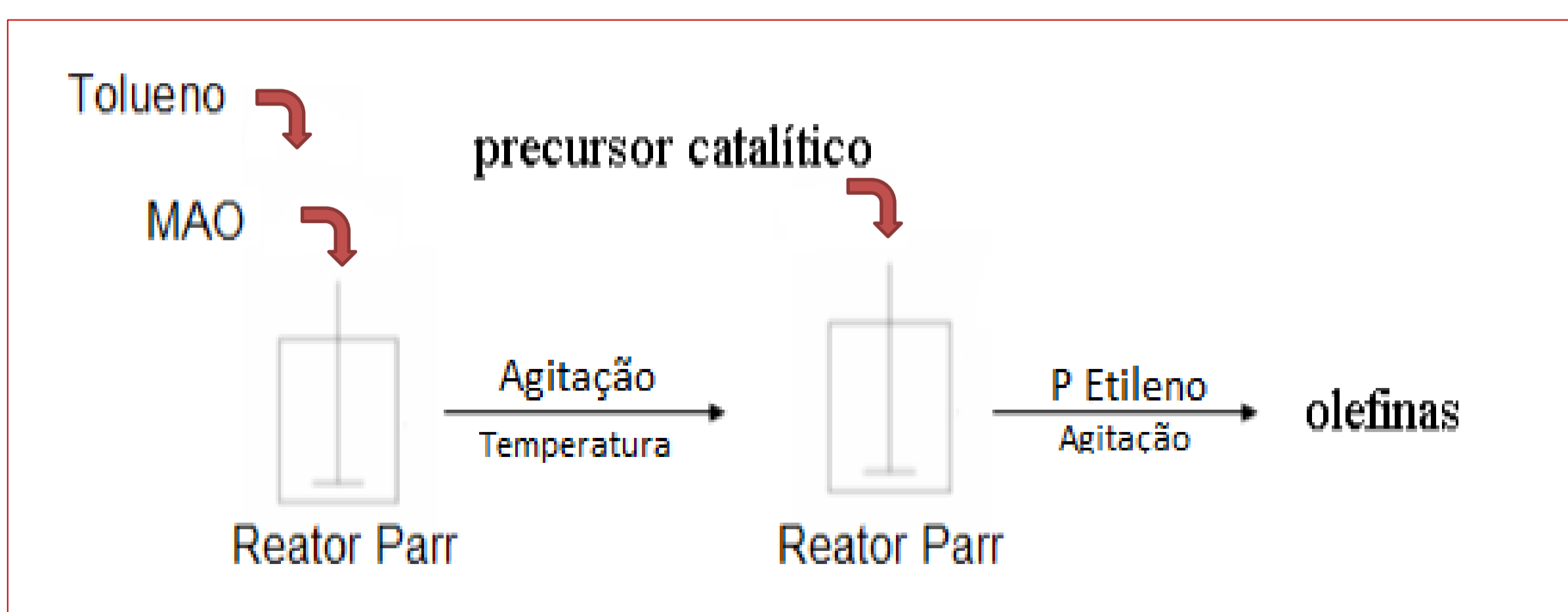
Síntese dos pré-catalisadores



L1: R¹ = R² = H
L2: R¹ = R² = Me
L3: R¹ = Cl, R² = H

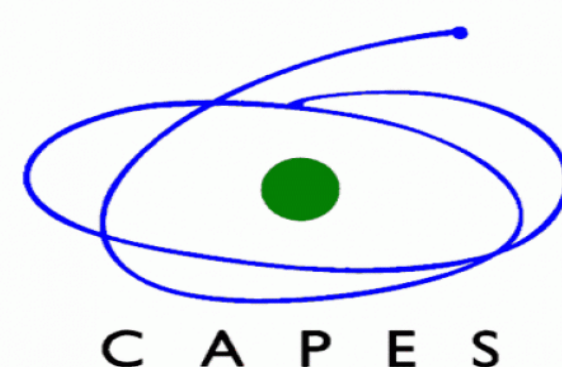
Ni1: R¹ = R² = H
Ni2: R¹ = R² = Me
Ni3: R¹ = Cl, R² = H

Procedimento Geral de Oligomerização do Etileno



*Os produtos são analisados e quantificados por cromatografia gasosa (amostra + padrão interno) em cromatógrafo Agilent.

Agradecimentos:



Resultados e discussão

Tabela 1. Reações de oligomerização do etileno com os sistemas Ni1-Ni3/MAO.^a

Entrada	Cat.	T (°C)	Tempo (min)	Olig. (g)	TOF ^b (10 ³)	Seletividade (massa%)			
						C ₄ (α -C ₄)	C ₄ (cis)	C ₄ (trans)	C ₆
1	Ni1	30	20	1,6	17,1	98,6 (90,6)	5,1	2,9	1,4
2	Ni2	30	20	3,1	33,2	98,9 (91,7)	4,6	2,6	1,1
3	Ni3	30	20	3,7	39,6	97,4 (87,1)	6,7	3,6	2,6
4	Ni3	40	20	3,0	32,1	96,8 (85,2)	7,5	4,1	3,2
5	Ni3	20	20	1,6	17,1	98,5 (93,4)	3,2	1,9	1,5
6	Ni3	30	10	3,4	72,9	97,4 (88,2)	6,0	3,2	2,6
7	Ni3	30	30	3,9	27,9	97,2 (87,0)	6,6	3,6	2,8

^aCondições reacionais: tolueno = 100 mL, [Ni] = 10 μ mol, P(etileno) = 20 bar. Os resultados mostrados são representativos de duplicatas no mínimo. ^bFrequência de Rotação: (mol de etileno)⁻¹.(mol de Ni)⁻¹.h⁻¹ foi determinada quantitativamente por Cromatografia Gasosa.

O complexo Ni3 foi escolhido para otimização das condições reacionais onde foram investigada a influência da temperatura e do tempo de reação frente a atividade e seletividade do sistema.

Quando a temperatura foi diminuída para 20 °C [FR = 17,1 \times 10³ (mol eteno).(mol Ni)⁻¹.h⁻¹] ocorreu uma significativa diminuição da atividade, provavelmente devido à baixa solubilidade do complexo no meio reacional, nesta temperatura. Entretanto, em 20 °C observou-se o aumento da seletividade para 1-buteno, obtendo-se 93,4%.

Estudos relacionados à variação do tempo reacional mostram uma significativa produção de oligômeros durante os 10 primeiros minutos da reação (3,4 g), não variando significativamente com o passar do tempo.

Conclusões

Todos os complexos (Ni1-Ni3) foram ativos frente as reações de oligomerização do etileno na presença de MAO, produzindo quase que exclusivamente butenos, com alta seletividade para 1-buteno e com frequências de rotação satisfatórias.

O melhor resultado obtido foi utilizando o sistema Ni3/MAO, razão [Al]/[Ni] = 250, 30°C com tempo reacional de 10 minutos, obtendo-se FR = 72,9 \times 10³ (mol eteno).(mol Ni)⁻¹.h⁻¹, mantendo um ótima seletividade para 1-buteno (88,2 %).

Referências

- (a) P.W.N.N. Van Leeuwen. *Homogeneous Catalysis*. **2004**, 175.
(b) D. S. McGuinness. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 2321-2341.
- KISSIN, Y. V. *Olefin Polymers: Introduction*. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. **2005**.
- L. C. Dresch; B. B. de Araújo; O. L. C. Jr.; R. Stieler. *RCS Adv.* **2016**, 6, 104338.