

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

Raquel Zilz, Osvaldo L. Casagrande Jr.

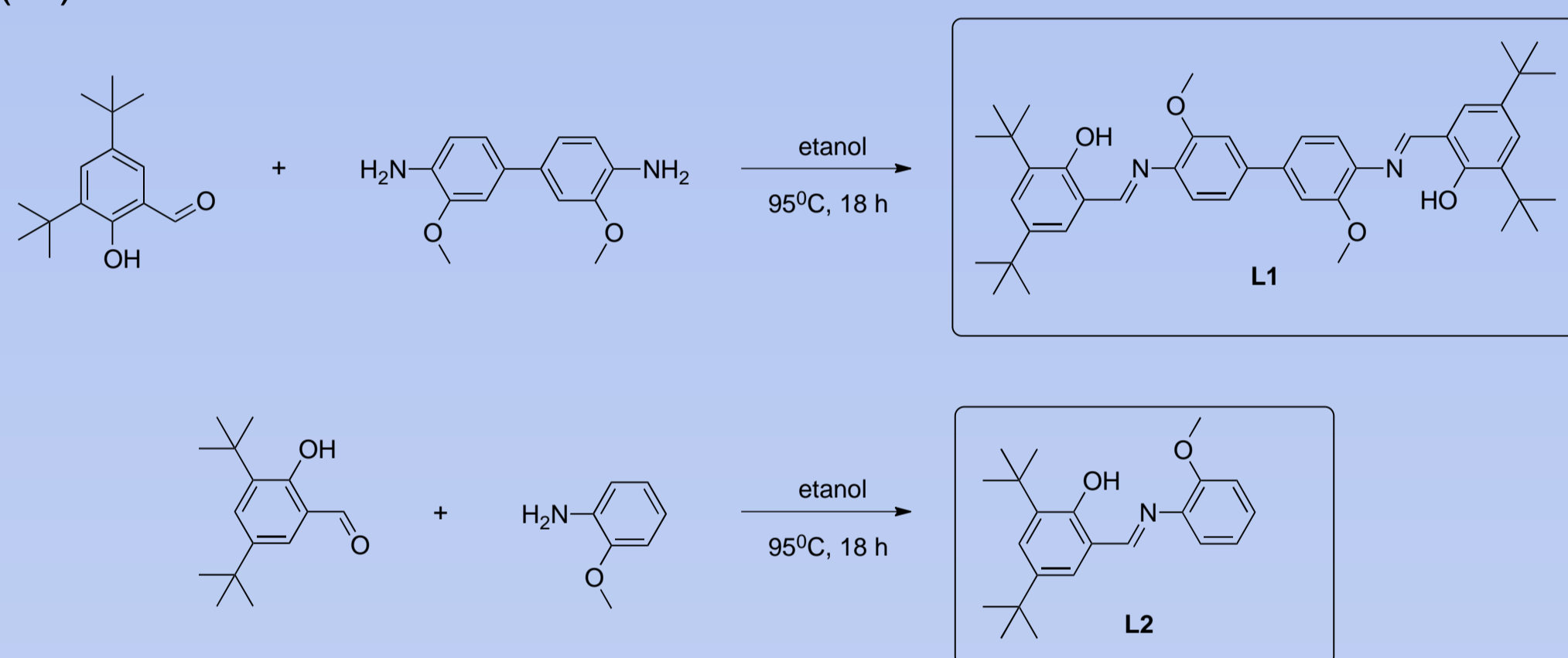
Introdução

Polimerização do etileno, visando a produção seletiva de α -olefinas lineares (AOL's, C_4 - C_8) e polietileno representam importantes aplicações industriais da catálise homogênea em todo o mundo. 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 (PELD). Neste contexto, este trabalho visou a síntese e caracterização de novos complexos de Ni(II) e Ti(IV) contendo ligantes fenoxi-imina e aplicação destes em processos de oligomerização e polimerização do etileno.

Parte Experimental

Síntese dos pré-ligantes:

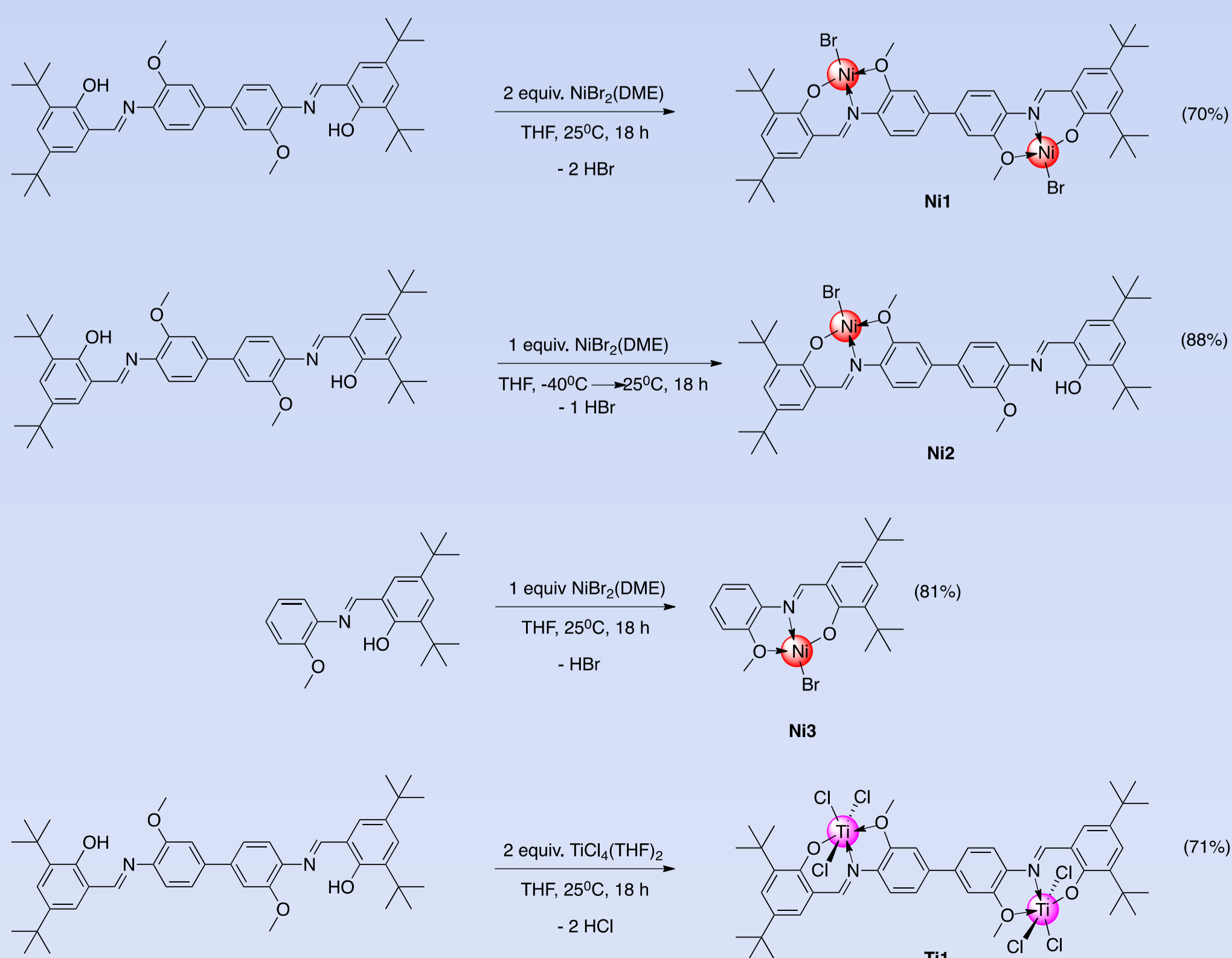
Os ligantes fenoxi-imina (**L1-L2**) foram sintetizados através da reação de condensação entre 3,5-di-tert-butil-hidroxi-benzaldeído e a correspondente amina (dianisidina ou anisidina) e obtidos como sólidos laranja e amarelo com rendimentos de 72% e 94%, respectivamente. Estes ligantes foram caracterizados por análise elementar, RMN 1H e ^{13}C e espectroscopia na região do infravermelho (IV).



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

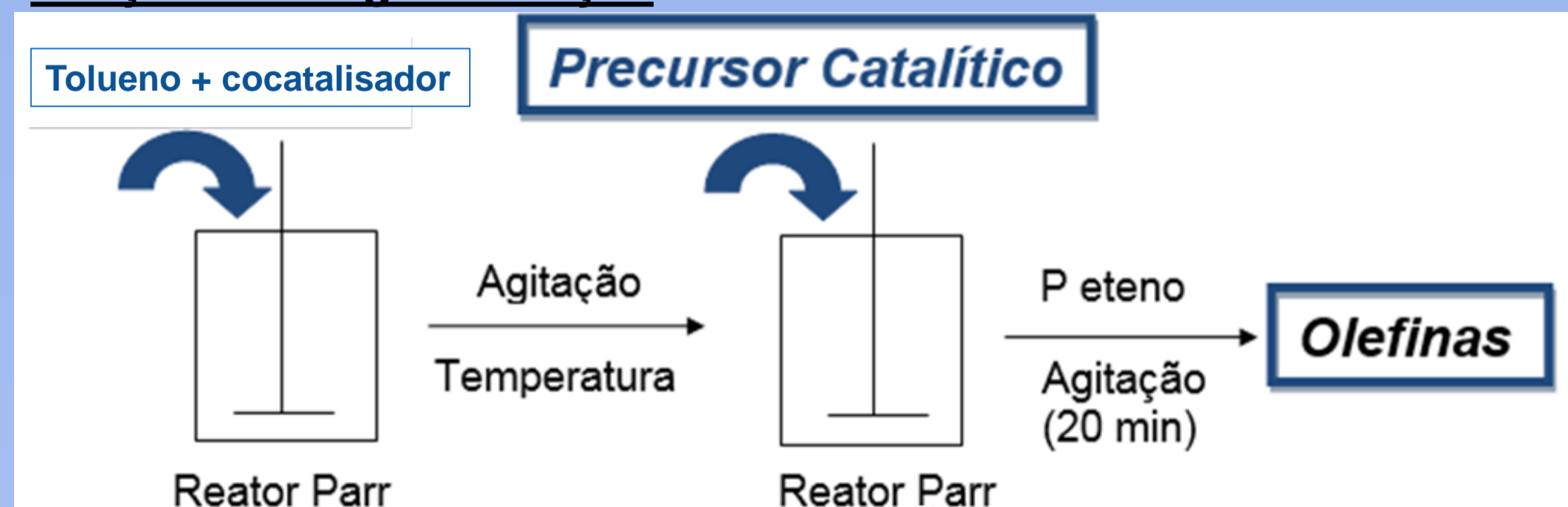
Síntese dos Precursores Catalíticos de Ni(II) e Ti(IV)

A reação de **L1** com 1.0 ou 2.0 equiv. de $NiBr_2(DME)$, em THF resultou na formação de dois novos complexos de Ni(II) (**Ni1** e **Ni2**), os quais foram isolados como sólidos laranjas. Estes complexos foram caracterizados por espectroscopia IV e ESI-HRMS. A reação de **L2** com 1.0 equiv. de $NiBr_2(DME)$ sob as mesmas condições experimentais anteriores resultou na formação do complexo de níquel (II) (**Ni3**) como sólido amarelo. O complexo do titânio (**Ti1**), de coloração vermelha escura, foi obtido através da reação de **L1** com 2.0 equiv. de $TiCl_4(THF)_2$ em THF à temperatura ambiente e caracterizado por análise elementar.



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

Reações de oligomerização



Esquema 3: Reações de oligomerização do etileno.

Resultados e Discussão

Tabela 1: Reações de oligomerização do etileno utilizando **Ni1-N3**^a.

Entrada	CAT	Temperatura (°C)	Razão Al/Ni	Oligômero (g)	FR ^b (X10 ³)	Seletividade (em peso. %) ^c	
						C ₄ (α -C ₄)	C ₆ (α -C ₆)
1	Ni1	30	300	2,2	23,8	97,6 (88,3)	2,4 (1,2)
2	Ni1	50	300	1,9	21,0	96,6 (84,6)	3,4 (1,5)
3	Ni1	70	300	0,2	1,8	100,0 (86,0)	0,0
4	Ni1	30	600	2,1	22,8	97,7 (87,9)	2,3 (1,1)
5	Ni2	30	300	1,4	14,7	98,7 (92,2)	1,3 (100,0)
6	Ni3	30	300	4,7	51,2	96,0 (81,9)	3,7 (1,35)

^aCondições reacionais gerais: tolueno = 100 mL, tempo de oligomerização = 15 min, $[Ni] = 10,0 \pm 0,5 \mu mol$, 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

- ✓Três novos ligantes do tipo fenoxi-imina foram sintetizados e caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (IV) e ressonância magnética nuclear (RMN);
- ✓A região correspondente ao pico da espécie do espectro de massas de alta resolução (HRMS-ESI) para o complexo **Ni1** e **Ni2** apresenta um pico molecular correspondente as espécies $[M-Br]^+$;
- ✓Nas condições estudadas, todos os complexos **Ni1-Ni3** mostraram-se ativos na oligomerização do etileno com frequências de rotação (FRs) variando entre $14,7 \times 10^3$ e $51,2 \times 10^3$ (mol de C_2H_4).(mol de $Ni^{-1} \cdot h^{-1}$) resultando principalmente na formação de butenos.
- ✓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 C₄ (96,0%) e seletividade para 1-C₄ de 81,9%;
- ✓ No processo de otimização da temperatura de reação para **Ni1** o melhor resultado foi obtido a 30°C, apresentando $FR = 23,8 \times 10^3$ (mol de etileno)/(mol Ni)·h com produção de C₄ (97,6%) e seletividade para 1-C₄ de 88,3%.
- ✓Estudo preliminar utilizando **Ti1**, mostra que este precursor catalítico foi ativo na polimerização do etileno com atividade de 53,6 kg de PE/mol(Ti)·h, produzindo polietileno de alta densidade com Tm de 135,6°C e cristalinidade de 36,5%.

Referências

- [1] Alpha Olefins (02/03-4), PERP Report, NexantChem Systems.
- [2] Kissin, Y. V. In Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology; Wiley & Sons, Inc: 2005

Agradecimentos