

Catalisadores de níquel contendo ligantes tridentados pirazolil aplicados à dimerização do etileno a buteno-1

Maria C. A. Kuhn¹ (PG), Andressa D. G. Boff¹(IC), Noureddine Ajelali²(PG), Christophe M. Thomas² (PQ), Jean-François Carpentier²(PQ) e Osvaldo L. Casagrande Jr. ^{1*}(PQ)

¹Laboratório de Catálise Molecular, Instituto de Química, UFRGS, Av. Bento Gonçalves, 9500, 91501-970, Porto Alegre, RS.

² Organometallics et Catalyse, UMR 6509 CNRS-Université de Rennes 1, Institut de Chimie de Rennes, 35042 Rennes Cedex, France

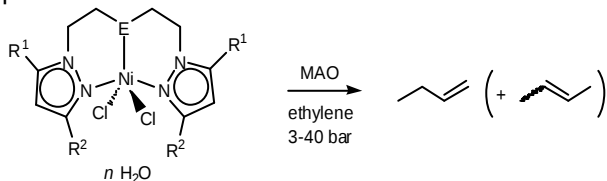
Palavras Chave: eteno, dimerização, buteno-1, complexos níquel

Introdução

A oligomerização de olefinas consiste em um dos principais processos industriais¹. As α -olefinas lineares de cadeias curtas (C_4 - C_{14}) são utilizadas como comonômeros na polimerização do polietileno linear de baixa densidade, assim como, na preparação de detergentes, lubrificantes sintéticos, aditivos para combustíveis¹. Muitos estudos tem sido realizados a fim de desenvolver catalisadores seletivos na oligomerização do etileno, e dentre estes, complexos de níquel tem merecido especial atenção. Neste trabalho, nós reportamos uma nova classe de complexos de Ni(II) pentacoordenados contendo ligantes bis(pirazolil) em ponte com RN-, O- ou S-, os quais ativados com metilaluminoxano (MAO), apresentam alta atividade para a dimerização seletiva do eteno a buteno-1.²

Resultados e Discussão

Os ligantes tridentados (NZN) foram preparados conforme literatura³ ou com adaptações a esta. Os complexos **1-5**, $NiCl_2(NZN).nH_2O$ (Esquema 1), foram obtidos através das reações dos ligantes com $NiCl_2.6H_2O$ em THF ou MeOH a temperatura ambiente por 3h.



1: E = NH; R¹ R² = Me; n = 0

2: E = O; R¹ R² = Me; n = 2

3: E = O; R¹ = H, R² = Ph; n = 2

4: E = O; R¹ = H, R² = tBu; n = 2

5: E = S; R¹ R² = Me; n = 2

Esquema 1. Complexos $NiCl_2(NZN).nH_2O$

A 30°C, 20 bar de etileno e razão Al/Ni de 250, todos os sistemas de **1-5**, mostraram-se ativos na oligomerização do etileno. Estas atividades mostraram-se afetadas pelo ligante. Obteve-se altas frequências de rotação (FRs) entre 7100-18500h⁻¹ com os catalisadores contendo ligantes com pontes de N e O, **1-4**, enquanto que com o catalisador **29ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**

contendo o ligante com o enxofre em ponte **5**, alcançou-se uma FR ainda mais alta, de 57200h⁻¹. Nestas condições a fração C₄ nos produtos de oligomerização, é maior que 98,5% para todos os complexos. No entanto a seletividade para buteno-1 é menor para o complexo **5** (71,5% α -C₄) do que para os complexos **1-4** (87,3-87,8% α -C₄). A variação dos substituintes no anel pirazolil (R²), nos complexos **2-4**, não influenciou na distribuição dos produtos. Em todos os casos, obteve-se pequenas quantidades de hexenos e a presença de polímero não foi detectada. O aumento na pressão de etileno resultou em FRs ainda maiores, em consequência do aumento da concentração do monômero em solução. Exceto o sistema **1**/MAO, as atividades dos sistemas **3**/MAO, **4**/MAO e **5**/MAO aumentaram significativamente a 40 bar de pressão de etileno, chegando a 78.000 - 81.000 h⁻¹ para os dois últimos sistemas. Ainda, os sistemas **1**, **3** e **5**/MAO apresentaram maior seletividade para buteno-1 a alta pressão (93,7%, 93,1%, 82,2%, respectivamente), o que é excepcional, uma vez que normalmente o aumento de pressão favorece processos de isomerização⁴.

Conclusões

Mostrou-se que esta nova classe de complexos de níquel com ligantes tridentados é altamente ativa na dimerização do eteno, produzindo buteno-1 com alta seletividade. Sob condições otimizadas, o sistema catalítico **3**/MAO, é capaz de oligomerizar etileno com alta atividade produzindo buteno-1 com seletividade maior que 92%.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq (Brasil), CNRS (França) e ao programa CAPES/COFECUB.

¹ (a) Vogt, D. In *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*; Cornils, B., Herrmann, W. A., Eds.; VCH: Weinheim, Germany, 2002; Vol. 1, p 245. (b) Parshall, G. W.; Ittel, S. D. In *Homogeneous Catalysis: The Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes*; Wiley: New York, 1992; pp 68.

² Kuhn, M. C. A., Boff, A. D. G., Ajelali, N., Thomas, C. M., Carpentier, J-F, Casagrande, O. L. Jr., *Organometallics*, **2006** (in press)

³ (a) Sorrell, T. N.; Malachowski, M. R.; *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 1883. (b) Martens, C. F.; Schenning, A. P. H. J.; Feiters, M. C.; Berens, H. W.; van der Linden, J. G. M, Admiraal G.; Beurskens, P. T.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; Noltela R. J. M.; *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 4135.

⁴ Birdwhistell, K.; R Lanza, J. J. *Chem. Educ.*, **1997**, 74, 579.