

Catalisadores de níquel(II) contendo ligantes do tipo arilselenil-éter-pirazol seletivos para a dimerização do etileno

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.

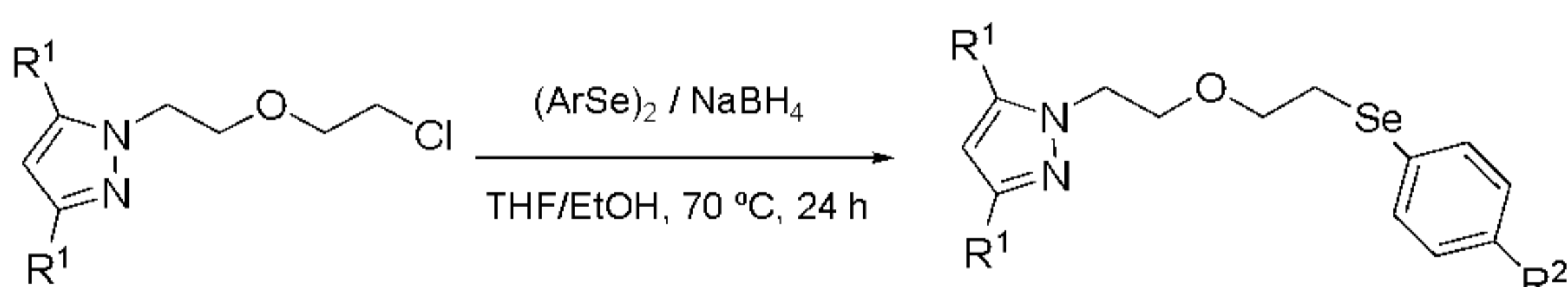
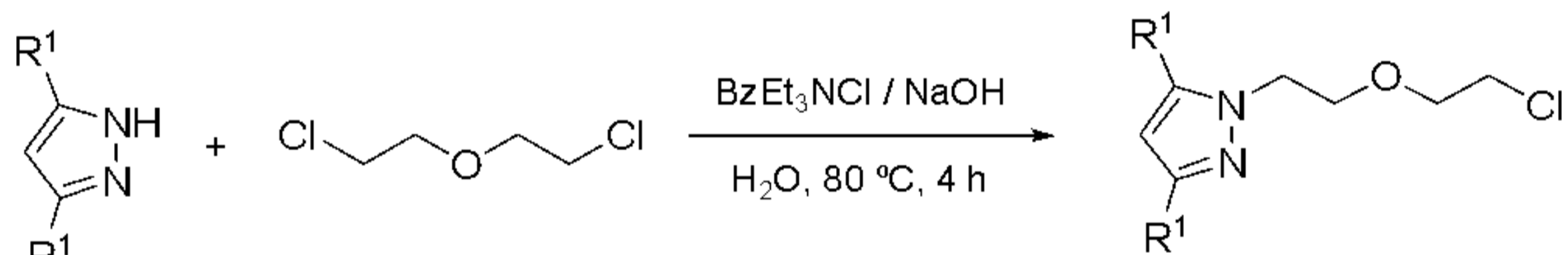
Portanto, ligantes contendo átomos de selênio em sua estrutura aparecem como uma alternativa para melhorar o desempenho catalítico do sistema.

Objetivo

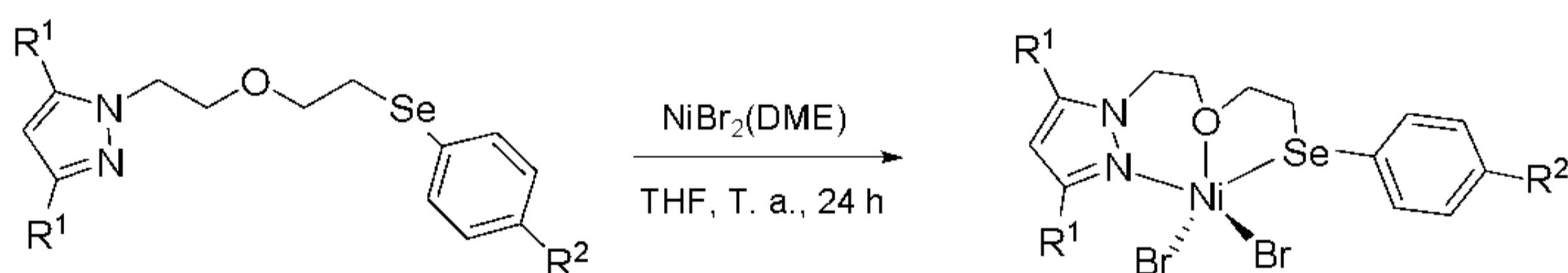
Sintetizar e caracterizar uma nova classe de complexos de níquel(II) contendo ligandos tridentados arilselenil-éter-pirazolil [NiBr₂(Se[^]O[^]N)] e avaliar seu desempenho catalítico frente a dimerização seletiva do etileno sob ativação com MAO.

Experimental

Síntese dos pré-ligantes



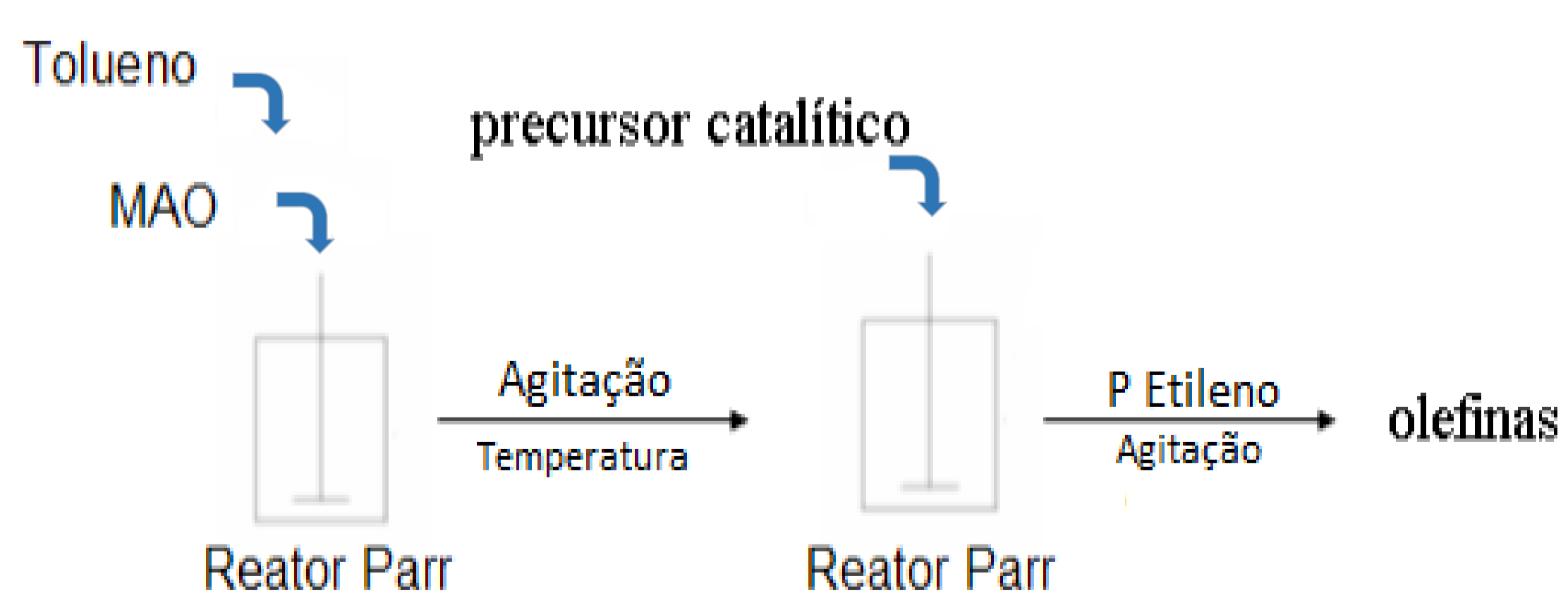
Síntese dos pré-catalisadores



L1: R¹ = Me; R² = H
L2: R¹ = Me; R² = OMe
L3: R¹ = Me; R² = Cl
L4: R¹ = H; R² = H

Ni1: R¹ = Me; R² = H
Ni2: R¹ = Me; R² = OMe
Ni3: R¹ = Me; R² = Cl
Ni4: R¹ = H; R² = H

Procedimento Geral de Oligomerização do Etileno

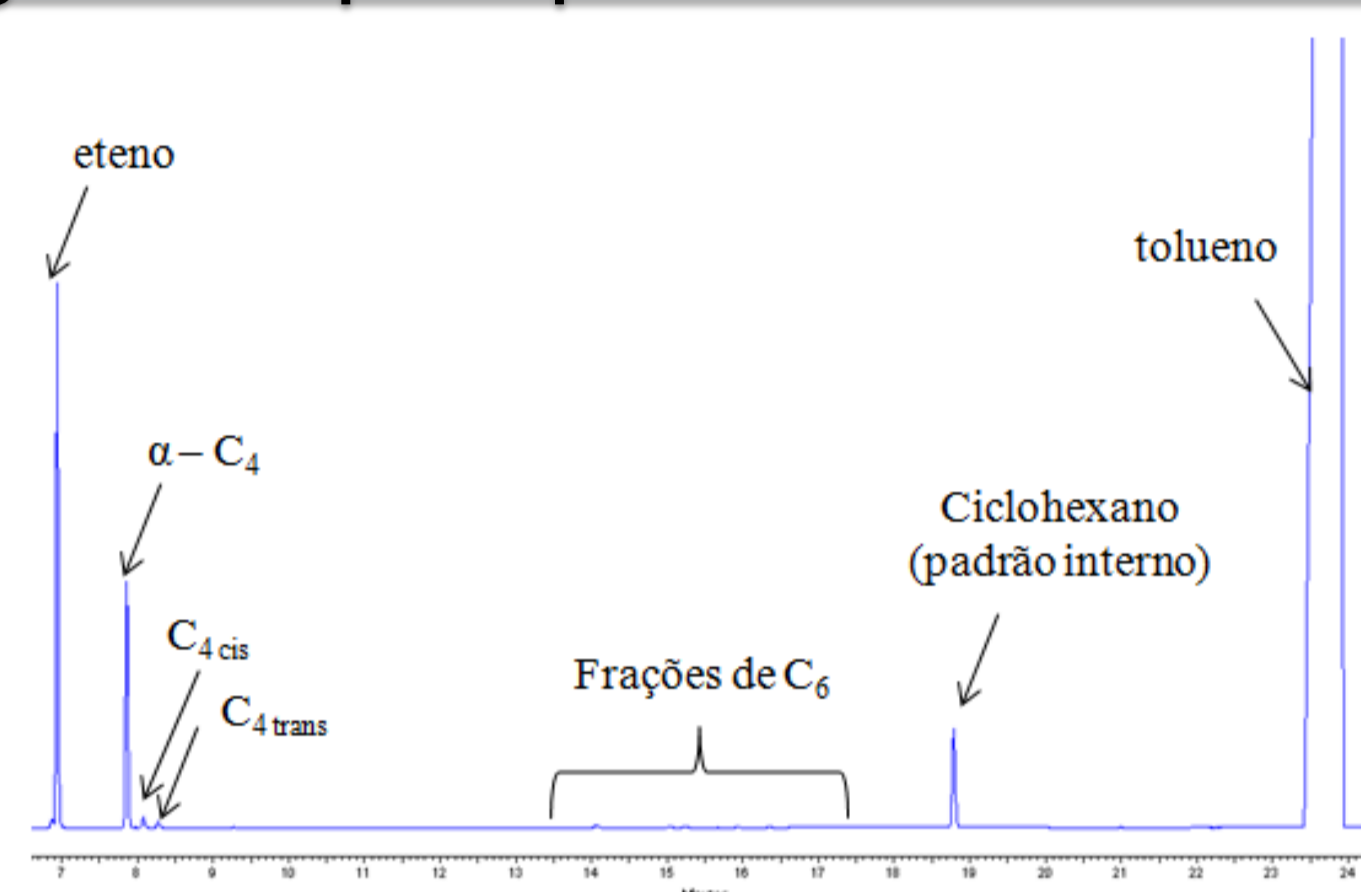


*Os produtos foram analisados por cromatografia gasosa (amostra + padrão interno) em cromatógrafo Agilent.

Cromatógrafo Agilent 7890A.



Cromatograma típico para catalisadores de Ni(II)



Resultados e discussões

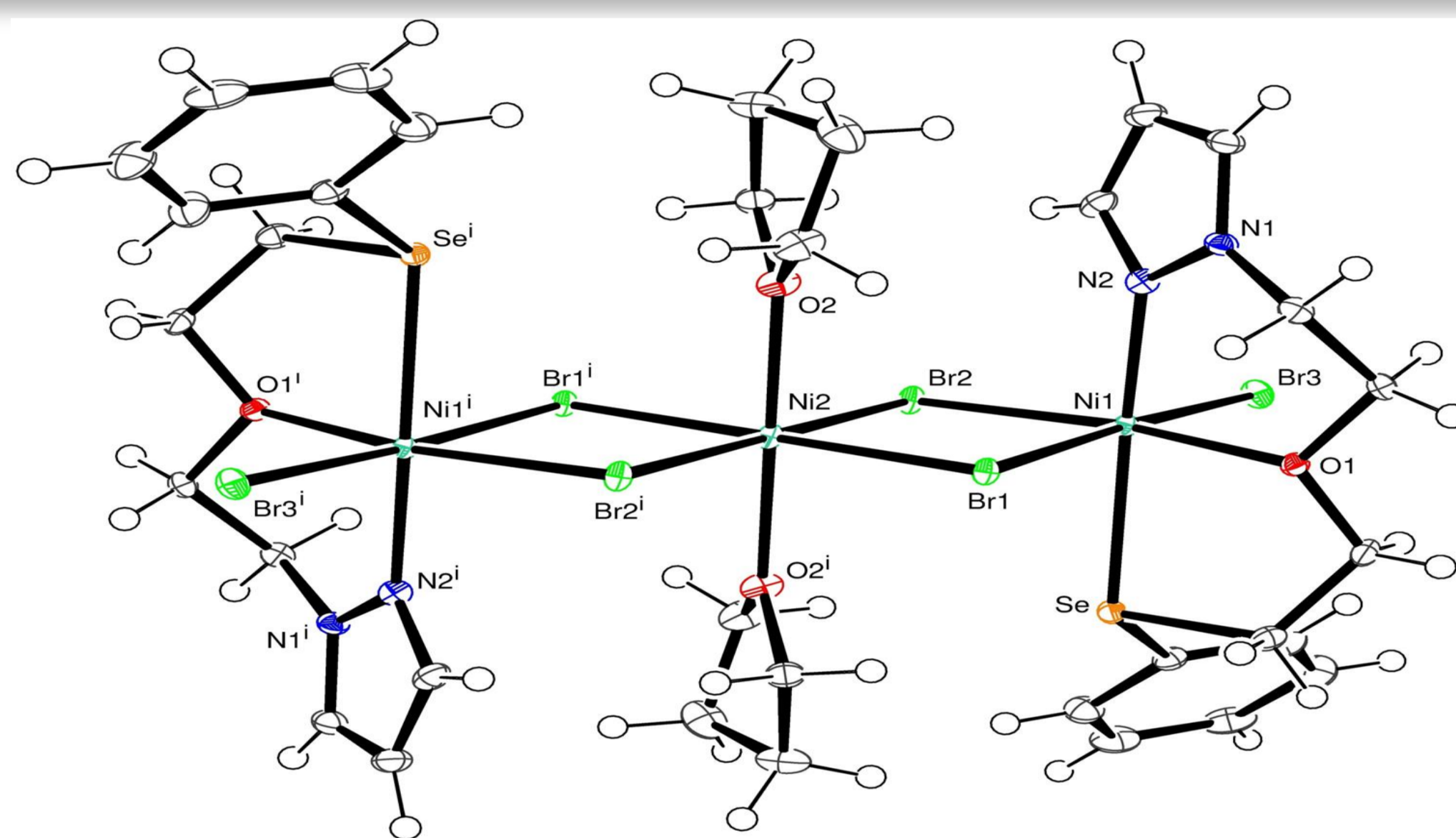


Figura 1. Projeção ORTEP da estrutura molecular do complexo Ni1a · THF.

Cat	[Al]/[Ni]	Olig. (g)	TOF ^b	Seletividade (massa%)			
				C ₄ α-C ₄	C ₄ cis	C ₄ trans	C ₆
Ni1	250	2,2	23,2	89,5	7,1	3,4	-
Ni2	250	0,4	4,9	92,8	3,6	2,0	1,6
Ni3	250	0,65	7,0	94,4	3,6	2,0	-
Ni4	250	4,2	45,5	84,1	10,4	5,5	-

^aCondições reacionais: 100 mL tolueno, 15 min, [Ni] = 10,0 ± 0,5 μmol, 20 bar de etileno, 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.

Tabela 1: Reações de oligomerização do etileno.^a

Conclusões

Todos os complexos (Ni1-Ni4) foram ativos frente a reações de oligomerização do etileno na presença de MAO, produzindo majoritariamente buteno-1 (83,4 - 94,1%).

Estudos relacionados à otimização das condições reacionais, utilizando Ni4 estão sendo realizados e pretende-se variar a razão [Al]/[Ni], tipo de cocatalisador, tempo temperatura de reação a fim de avaliar a influencia desses parâmetros na atividade e seletividade do sistema catalítico.

Referencias

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

Agradecimentos:

