

OLIGOMERIZAÇÃO DE PROPENO CATALISADA POR COMPLEXOS DICATIÔNICOS DE NÍQUEL: EFEITO DE CO-CATALISADORES DO TIPO ALQUILALUMÍNIO

Cláudia do Nascimento Wyrvalski, Michèle Oberson de Souza, Roberto Fernando de Souza*

Instituto de Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Av. Bento Gonçalves 9500 - CP 15003 - 91501-970 - Porto Alegre - RS

Recebido em 12/1/96; aceito em 2/5/96

EFFECT OF THE ALKYLALUMINUM COCATALYST ON PROPENE OLIGOMERIZATION CATALYSED BY DICATIONIC NICKEL COMPLEXES. Propene is oligomerized in the presence of $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$ and alkylaluminum compounds like $\text{Al}_2\text{Et}_{6-n}\text{Cl}_n$ ($n = 0, 2, 3$ or 4). The catalyst system performance is determined by the cocatalyst type. Under mild reaction conditions (at 50°C and 8 atm propene pressure) turnover frequencies of 37.000h^{-1} has been achieved with selectivities of 66% in 2-methyl-2-pentene. The catalytic behaviour is attributed to a cationic nickel hydride active species, as L_nHNi^+ , containing the alkylaluminum compound coordinated to the nickel site.

Keywords: propene oligomerization; dicationic nickel complexes; alkylaluminum compounds.

INTRODUÇÃO

A obtenção seletiva de olefinas superiores está limitada, industrialmente, a reações de oligomerização de olefinas leves. Estas reações são largamente empregadas em processos industriais, tais como o processo Dimersol do Instituto Francês do Petróleo¹ (25 unidades em operação, 3,2 milhões de toneladas de dímeros e co-dímeros propeno-butenos/ano) e o processo Shop da Shell² (2 unidades em operação, 0,9 milhões de toneladas de α -olefinas/ano).

Estudos de Wilke e colaboradores³⁻⁷ mostraram o potencial da combinação de sais de níquel e compostos alquilalumínio como sistemas catalíticos para a oligomerização de olefinas. Apesar de intensos esforços de pesquisa ainda não foi completamente esclarecida a função do alquilalumínio como co-catalisador. Diferentes estudos mostram o potencial desses compostos como agentes alquilantes⁸, como agentes redutores⁹ e, em alguns casos, como ligantes¹⁰.

Trabalhos realizados por Tkatchenko e colaboradores¹¹ e Souza e colaboradores¹² mostraram que complexos catiônicos de níquel apresentam comportamentos catalíticos com características diferenciadas dos complexos neutros, tanto em termos de atividade quanto de seletividade. Assim, os complexos catiônicos são bons modelos para o estudo do efeito de compostos alquilalumínio na catálise de oligomerização de α -olefinas. Neste trabalho, é apresentada a descrição do comportamento catalítico do complexo dicatiônico $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$ **1** combinado com co-catalisadores tipo alquilalumínio como $\text{Al}_2\text{Et}_{6-n}\text{Cl}_n$ ($n = 0, 2, 3$ or 4) na dimerização do propeno, com o objetivo de mostrar a influência da natureza do composto alquilalumínio utilizado na reação.

PARTE EXPERIMENTAL

Todos os experimentos foram realizados em tubos de Schlenk em atmosfera inerte de argônio (Air Products, 99,997%), previamente purificado por passagem em coluna de catalisador BASF R3-11, para remoção de oxigênio, e sobre peneira molecular (Merck, 3Å), para remoção de água. Os solventes e reagentes líquidos foram tratados sobre agentes dessecantes adequados¹³ e destilados sob argônio imediatamente

antes de sua utilização. Os compostos sólidos foram purificados, secos sob pressão reduzida e mantidos sob atmosfera inerte.

O composto $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$ **1** foi sintetizado pela reação entre níquel metálico e tetrafluoroborato de nitrosila (NOBF_4) ou pela oxidação eletroquímica de eletrodo de níquel, conforme descrito na literatura^{14,15}.

Os testes catalíticos foram efetuados em reator semi-contínuo, de aço inoxidável, com capacidade interna de 100 ml, com camisa dupla para circulação de líquido refrigerante, equipado com poço para medida da temperatura interna e de manômetro para verificação da pressão de trabalho. Em um teste catalítico típico, foram empregados 30 mg (0,063 mmol) de **1** dissolvidos em 20 ml de clorobenzeno. Foram introduzidos a -20°C uma solução de composto alquilalumínio para a razão Al/Ni desejada e propeno até a pressão de 8 atmosferas. O sistema foi aquecido até 50°C e mantido nessa condição, sob pressão constante, durante 30 minutos. Em seguida, a alimentação de propeno foi interrompida, a temperatura reduzida até 20°C e os produtos retirados para análise. Cada teste foi realizado pelo menos três vezes, garantindo-se uma reprodutibilidade com erro relativo máximo de 10%.

Os produtos foram analisados por cromatografia gasosa, através de um cromatógrafo HP5890A equipado com detector de ionização de chama. Foi utilizada isotermicamente a 5°C uma coluna capilar SPB-1 (polimetilsiloxano) de 30m de comprimento, 0,32mm de diâmetro interno e 0,5mm de espessura de filme, empregando como gás de arraste nitrogênio ($0,5$ ml.min⁻¹).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O sistema catalítico constituído pela combinação entre $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2$ **1** e compostos alquilalumínio do tipo $\text{Al}_2\text{Et}_{6-n}\text{Cl}_n$ ($n = 0, 2, 3$ or 4) mostrou-se muito ativo na oligomerização de propeno e conduziu essencialmente a reações de dimerização, conforme mostrado no esquema 1.

Alterações na razão alumínio/níquel (Al/Ni) e na natureza do composto alquilalumínio determinaram variações expressivas da atividade do sistema, conforme apresentado na figura 1.

A figura 1 mostra que a frequência de rotação do sistema cresce na sequência: $\text{Al}_2\text{Et}_6 < \text{Al}_2\text{Et}_4\text{Cl}_2 < \text{Al}_2\text{Et}_2\text{Cl}_4 < \text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$. Os resultados obtidos indicam que a frequência de rotação do sistema é dependente da acidez do co-catalisador organoalumínio. Verificou-se que quanto mais ácido for o composto alquilalumínio, mais ativo o sistema catalítico é na

E-mail: RFDS@IF.UFRGS.BR

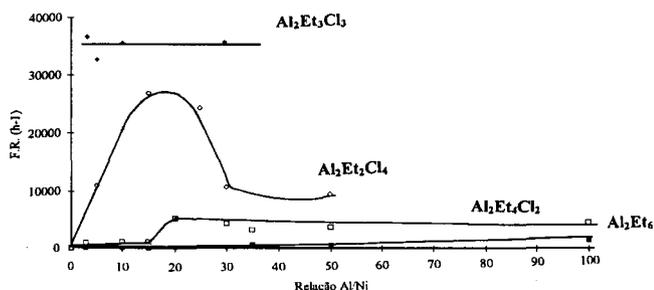
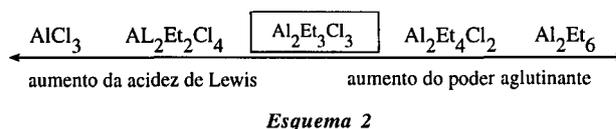
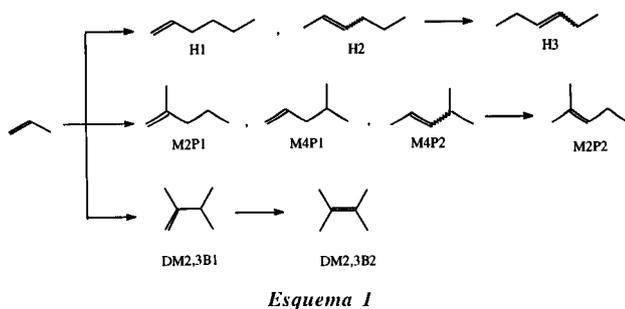


Figura 1. Influência da natureza e da quantidade do ácido de Lewis sobre a frequência de rotação (F. R.)

dimerização do propeno. Esta dependência entre a acidez do composto alquilalumínio e a frequência de rotação pode ser explicada da seguinte forma: quanto mais ácido for o composto alquilalumínio, este quando coordenado ao metal de transição acarretará uma maior diminuição da densidade eletrônica sobre o metal, aumentando globalmente a velocidade da reação de oligomerização. Foi verificado que, entre todos os ácidos de Lewis utilizados, o que se apresentou mais efetivo na dimerização do propeno foi o sesquicloreto etil alumínio, $Al_2Et_3Cl_3$. Este resultado está em aparente contradição com a análise feita acima, pois este composto organoalumínio não é o que apresenta maior caráter ácido. Eberhard e Griffin¹⁶ observaram este mesmo tipo de dependência entre a natureza do cocatalisador e a frequência de rotação. A explicação proposta por estes autores é a competição entre duas características básicas da química de compostos alquilalumínio: a acidez e o poder alquilante. A acidez dos compostos alquilalumínio é proporcional ao número de grupamentos aceptores de elétrons (Cl) ligados ao metal, enquanto o poder alquilante é proporcional ao número de grupamentos doadores de elétrons (Et) ligados ao mesmo. O esquema 2 mostra como variam tais propriedades na família de compostos alquilalumínio utilizada.

A proposta de Eberhard e Griffin é de que, a frequência de

rotação aumenta com o aumento da acidez do co-catalisador, desde que o composto organoalumínio seja um agente alquilante suficiente para assegurar a formação das espécies cataliticamente ativas necessárias. Esta explicação parece ser adequada ao observado neste estudo. A espécie ativa formada a partir do $Al_2Et_2Cl_4$ é a mais ácida, mas a sua eficiência em formar as espécies ativas é menor, pois apresenta um menor poder alquilante. O co-catalisador de maior eficiência, $Al_2Et_3Cl_3$, é aquele que tem o balanço adequado entre o poder alquilante e a acidez.

A tabela 1 mostra os resultados dos rendimentos dos diversos compostos presentes na fração C6 obtida na dimerização de propeno.

Separando-se as classes de produtos obtidos em metilpentenos (MP), *n*-hexenos (*n*-H) e dimetil-butenos (DMB), observa-se que as seletividades dos sistemas catalíticos variam com a natureza do co-catalisador. Uma forma de realizar a avaliação da etapa sobre a qual foi efetuado o controle de seletividade é o uso dos quocientes p e q, que se tornaram clássicos desde os trabalhos de Wilke e colaboradores¹⁷. Aqueles autores definiram os quocientes p e q de modo a facilitar o estudo do controle da seletividade no crescimento de cadeia como:

$$p = \frac{\%M2P1 + \%M2P2a + \%H1 + \%H2 + \%H3}{\%DM2,3B1 + \%DM2,3B2 + \%M4P1 + \%M2P2 + \%M2P2b}$$

$$q = \frac{\%M2P1 + \%M2P2a + \%DM2,3B1 + \%DM2,3B2}{\%H1 + \%H2 + \%H3 + \%M4P1 + \%M4P2 + \%M2P2b}$$

Os valores dos quocientes p e q foram calculados levando-se em conta que o produto M2P2 pode ser produzido por isomerização de posição da ligação dupla C—C a partir de M4P2 (ou M4P1). Foi considerado que ambas as vias têm velocidade de isomerização semelhantes, gerando M2P2 em quantidades proporcionais aos produtos M2P1 (M2P2a) e M4P2(M2P2b).

Os valores obtidos para os quocientes p e q refletem o controle de seletividade no processo de deslocamento-1,2. A etapa de crescimento de cadeia é verificada pela inserção no carbono-1 ou no carbono-2, na primeira e segunda etapas, conforme mostra o esquema 3.

A tabela 2 mostra os valores de p e q obtidos com os diferentes sistemas catalíticos.

A tabela 2 mostra os valores de p (primeiro passo da reação)

Tabela 1. Influência da natureza e da quantidade do co-catalisador sobre a seletividade nas famílias de produtos de dimerização do propeno obtidos com o sistema $Ni(MeCN)_6(BF_4)_2$ /alquilalumínio^a

| Razão Al/Ni ^b | Seletividade (%) | | | | | | | | | | | |
|-----------------------------|------------------|-------------|-----|----------------|-------------|-----|----------------|-------------|-----|----------------|-------------|-----|
| | Al_2Et_6 | | | $Al_2Et_4Cl_2$ | | | $Al_2Et_3Cl_3$ | | | $Al_2Et_2Cl_4$ | | |
| | MP | <i>n</i> -H | DMB | MP | <i>n</i> -H | DMB | MP | <i>n</i> -H | DMB | MP | <i>n</i> -H | DMB |
| 5 | — | — | — | — | — | — | 87 | 8 | 5 | 62 | 31 | 7 |
| 10 | 74 | 11 | 15 | 72 | 24 | 4 | 82 | 13 | 5 | 66 | 30 | 4 |
| 15 | 76 | 13 | 11 | 73 | 23 | 4 | — | — | — | 67 | 28 | 5 |
| 20 | 71 | 25 | 4 | 70 | 26 | 4 | — | — | — | — | — | — |
| 25 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 68 | 24 | 8 |
| 30 | — | — | — | 70 | 26 | 4 | 83 | 13 | 4 | 65 | 31 | 4 |
| 35 | 66 | 21 | 13 | 73 | 23 | 4 | — | — | — | — | — | — |
| 50 | 67 | 28 | 5 | 72 | 24 | 4 | — | — | — | 64 | 33 | 3 |

^a $[Ni(MeCN)_6(BF_4)_2] = 3,15 \times 10^{-3}M$ em clorobenzeno; 8 atm de propeno; 50°C; 30 minutos

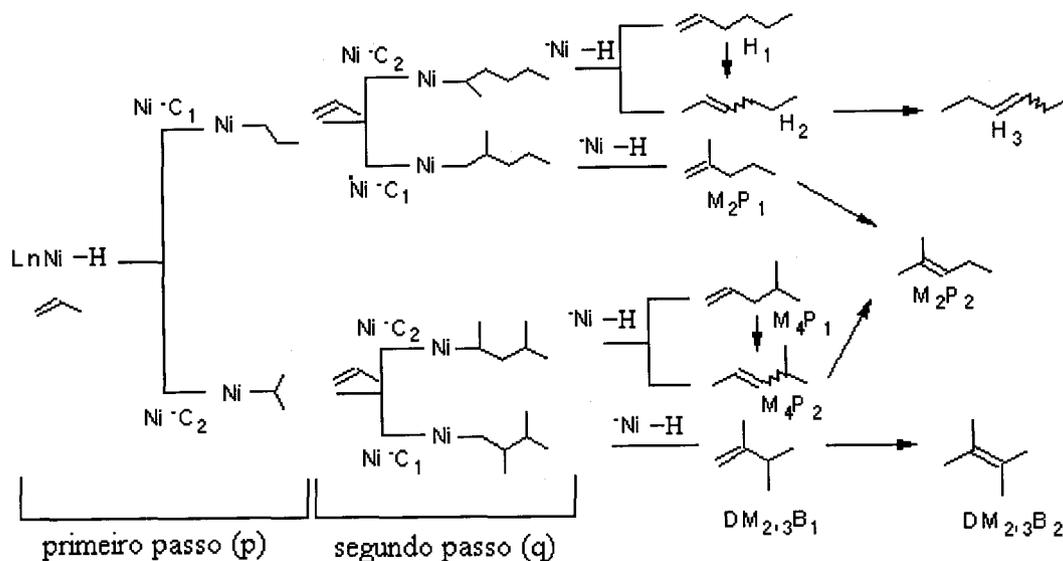
^b Com a razão Al/Ni = zero não foi observada reação de oligomerização

Tabela 2. Orientação na adição da molécula de propeno no primeiro (p) e no segundo (q) passos da dimerização de propeno com o sistema $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2/\text{Al}_2\text{R}_{6-n}\text{Cl}_n^a$

| Razão Al/Ni ^b | Orientação na Adição | | | | | | | |
|-----------------------------|--------------------------|-------|-------------------------------------|-------|-------------------------------------|-------|-------------------------------------|------|
| | Al_2Et_6 | | $\text{Al}_2\text{Et}_4\text{Cl}_2$ | | $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ | | $\text{Al}_2\text{Et}_2\text{Cl}_4$ | |
| | p | q | p | q | p | q | p | q |
| 5 | — | — | — | — | 34:66 | 31:69 | 33:67 | 3:97 |
| 10 | 23:77 | 26:74 | 26:74 | 7:93 | 29:71 | 20:80 | 31:69 | 5:95 |
| 15 | 20:80 | 19:81 | 26:74 | 6:94 | — | — | 30:70 | 4:96 |
| 20 | 21:79 | 16:84 | 38:62 | 15:85 | — | — | — | — |
| 25 | — | — | — | — | — | — | 32:68 | 6:94 |
| 30 | — | — | 38:62 | 15:85 | 28:72 | 19:81 | 31:69 | 4:96 |
| 35 | 27:73 | 18:82 | 31:69 | 11:89 | — | — | — | — |
| 50 | 36:64 | 12:88 | 32:68 | 10:90 | — | — | — | — |

^a $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2] = 3,15 \times 10^{-3}\text{M}$ em clorobenzeno; 8 atm de propeno; 50°C; 30 minutos

^b Com a razão Al/Ni = zero não foi observada reação de oligomerização



Esquema 3

que dependem da natureza do composto alquilalumínio, variando na faixa de 20 a 38% de inserção pelo C1 do propeno. Já no segundo passo (q), estes valores encontram-se entre 3% e 31%. Estes valores de p e q mostram que a natureza do composto alquilalumínio tem efeito reduzido sobre a primeira etapa da reação (inserção de propeno na ligação níquel-hidreto) enquanto é determinante sobre o segundo passo (inserção de propeno na ligação níquel-alquil).

Este comportamento é semelhante ao observado quando da adição de fosfinas, que se tornou clássico nos estudos de Wilke e colaboradores, sendo evidenciado que o primeiro passo da reação é sujeito a controle eletrônico, isto é, estabilidade do intermediário *n*-propil-níquel em relação à estabilidade do intermediário *iso*-propil-níquel, enquanto o segundo passo da reação é controlado pelos ligantes presentes na esfera de coordenação. A dependência entre a seletividade no segundo passo da reação (q) e a natureza do composto alquilalumínio evidencia que o co-catalisador tem, além da função alquilante, a função de ligante junto ao níquel. Se o composto alquilalumínio tivesse como única função a alquilação do níquel, seria esperada uma variação apenas na frequência de rotação com as propriedades do co-catalisador, mas nunca uma variação da seletividade no crescimento da cadeia. A variação de seletividade só pode ser explicada pela presença de espécies do tipo $\text{HNi}\text{---}\text{Cl}\text{---}\text{Al}$, compostos polimetálicos que mudam significativamente o acesso das olefinas ao centro metálico, assim como

determinam a conformação do grupamento alquil que participa da formação de ligação carbono-carbono.

CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi demonstrado que o sistema $\text{Ni}(\text{MeCN})_6(\text{BF}_4)_2/\text{Al}_2\text{R}_{6-n}\text{Cl}_n$ é extremamente ativo na dimerização do propeno, alcançando atividades de 37.000h^{-1} . Observa-se que a atividade do sistema cresce na seqüência Al_2Et_6 , $\text{Al}_2\text{Et}_4\text{Cl}_2$, $\text{Al}_2\text{Et}_2\text{Cl}_4$ e $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ o que é atribuído ao balanço entre a acidez e a capacidade alquilante do co-catalisador. A seletividade do sistema é controlada pela natureza do composto alquilalumínio, que afeta pouco a primeira etapa da inserção ($\text{Ni}\rightarrow\text{C1}$ entre 20 e 38%) e afeta muito a segunda etapa ($\text{Ni}\rightarrow\text{C1}$ entre 3 e 31%). Estes resultados mostram que o composto alquilalumínio tem, além de sua função de agente alquilante, a função de ligante do centro ativo de níquel, o que explica o efeito pronunciado sobre a seletividade do sistema.

REFERÊNCIAS

1. Chauvin, Y.; Gaillard, J. F.; Quang, D. V.; Andrew, J. W.; *Chemistry and Industry* **1974**, 375.
2. Freitas, E. R.; Gum, C.R.; *Chem. Eng. Prog.* **1975**, 75, 73.
3. Jolly, P. W.; Wilke, G.; *The Organic Chemistry of Nickel*; Academic Press: New York, 1975, Vol.1.

4. Bogdanovic, B.; In *Advances in Organometallic Chemistry*; Stone, I.; Abel, A., Eds.; Academic Press: New York, **1979**, *17*, 105.
5. Bogdanovic, B.; Henc, B.; Karmann, H. G.; Nüssel, H. G.; Walter, D.; Wilke, G.; *Ind. Eng. Chem.* **1970**, *62*, 34.
6. Jolly, P. W.; In *Comprehensive Organometallic Chemistry*; Wilkinson, G.; Stone, A.; Abel, E., Eds.; Pergamon Press: New York; 1982; p 615.
7. Yamamoto, A.; *Organotransition Metal Chemistry: Fundamental Concepts and Applications*; John Wiley: New York, 1986.
8. Cosse, P.; *J. Catal.* **1964**, *3*, 80.
9. Schmidt, F. K.; Ratovskii, G. V.; Dimitrieva, T. V.; *J. Organomet. Chem.* **1983**, *256*, 309.
10. Bogdanovic, B.; Henc, B.; Lösler, A.; Meister, B.; Pauling, H.; Wilke, G.; *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 1013.
11. Souza, R. F.; Neibecker, D.; Tkatchenko, I.; *Makromol. Chem.* **1989**, *24*, 137.
12. Souza, R. F.; Souza, M. O.; Monteiro, A. L.; Almeida, L.; Seferin, M.; *New J. Chem.* **1993**, *17*, 437.
13. Perrin, D. D.; Armarego, W. L. F.; *Purification of Laboratory Chemicals*; Pergamon Press: New York, 1988.
14. Hathaway, B.; Holan, D. G.; Underhill, A. E.; *J. Chem. Soc.* **1962**, 2444.
15. Souza, R. F.; Monteiro, A. L.; Seferin, M.; Souza, M. O.; Stedile, F. C.; Wyrvalski, C. N.; Baumvol, I. J. R.; *J. Coord. Chem.* **1996** (submetido).
16. Eberhard, G. G.; Griffin, W. P.; *Journal of Catalysis* **1970**, *16*, 245.
17. Keim, W.; Behr, A.; Röper, M.; In *Comprehensive Organometallic Chemistry*; Wilkinson, G.; Stone, A.; Abel, E., Eds.; Pergamon Press: New York; 1982; p 371.