Desenvolvimento de novos sistemas catalíticos contendo ligantes N,N-quelantes visando a oligomerização de etileno

Bruna P. Nicola1,\*, Douglas B. Paixão1, Christian W. Lopes2, Paulo H. Schneider1, Katia Bernardo-Gusmão1

1 Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), 91501-970, Porto Alegre-RS, Brasil.

2 Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná (UFPR), 81531-990, Curitiba-PR, Brasil.

\* brunanicola@gmail.com

Resumo/Abstract

RESUMO – Três complexos de níquel foram sintetizados a partir dos ligantes 2,2’-dipiridilamina (*dpa*), 2,2’-bipiridina (*bpy*) e 1,10-fenantrolina (*phen*). Estes foram testados como precursores catalíticos na reação de oligomerização do etileno e tiveram seus desempenhos comparados. O complexo [Ni(*dpa*)Br2], até então pouco estudado nesta área, demonstrou valores de atividade e seletividades comparáveis aos complexos sintetizados a partir dos ligantes *bpy* e *phen*, sendo o melhor resultado com razão Al/Ni=100, apresentando uma atividade catalítica de 82 s-1.

*Palavras-chave: 2,2’-dipiridilamina, complexos de níquel, oligomerização do etileno, alfa-olefinas lineares*

ABSTRACT - Three nickel complexes were synthesized using the ligands 2,2'-dipyridylamine (*dpa*), 2,2'-bipyridine (*bpy*), and 1,10-phenanthroline (*phen*). These complexes were tested as catalytic precursors in the oligomerization reaction of ethylene and their performances were compared. The [Ni(*dpa*)Br2] complex, which has been relatively less studied in this field, exhibited activity and selectivity values comparable to the complexes synthesized from *bpy* and *phen* ligands, with the best result achieved at an Al/Ni ratio of 100, presenting a catalytic activity value of 82 s-1.

*Keywords: 2,2′-Dipyridylamine, nickel complexes, ethylene oligomerization, linear alpha-olefins*

## Introdução

As alfa-olefinas lineares que se encontram na fração
α-C4-C10 possuem alto valor agregado por serem empregadas como co-monômeros para a obtenção de determinados tipos de polietileno. A oligomerização do etileno é o processo industrial predominante para a obtenção seletiva destes intermediários. (1)

Ao longo dos anos, um notável empenho na pesquisa vem sendo realizado para a projeção de catalisadores a partir de ligantes para a obtenção de complexos metálicos com o intuito de aprimorar o controle dos mecanismos de oligomerização. (1-3) Neste contexto, o ligante 2,2’-dipiridilamina (*dpa*) se apresenta como um interessante alvo de estudo, visto que este foi pouco explorado até então na área da catálise. Especificamente para aplicação em oligomerização de olefinas, há apenas dois trabalhos reportados na literatura utilizando complexos de Ni-2,2’-dipiridilamina e derivados. (4, 5) Além disso, os ligantes *dpa* são interessantes pois possuem em sua estrutura um átomo de nitrogênio da amina que possibilita a modulação de propriedades eletrônicas e estéricas, viabiliza a funcionalização destes ligantes e possibilita a ancoragem destes para a obtenção de catalisadores suportados. (6)

Diante do exposto, este trabalho teve como objetivo a síntese de complexos de níquel a partir do ligante *dpa* para a avaliação do seu desempenho catalítico frente a reação de oligomerização do etileno para a obtenção seletiva de alfa-olefinas. Além disso, outros dois complexos de níquel foram sintetizados a partir de ligantes N,N-quelantes a base de piridina, a 2,2’-bipiridina (*bpy*) e a 1,10-fenantrolina (*phen*) para fins de comparação. Estes são frequentemente comparados aos ligantes *dpa* devido à similaridade da sua estrutura e natureza química em diversas áreas, contudo, na área de oligomerização de olefinas estes materiais não tiveram seus desempenhos correlacionados até o presente momento. (6)

## Experimental

*Síntese dos ligantes*

Os ligantes 2,2’-bipiridina (*bpy*) e 1,10-fenantrolina (*phen*) foram obtidos comercialmente pela empresa Sigma-Aldrich. O ligante 2,2’-dipiridilamina (*dpa*) foi sintetizado de acordo com o procedimento previamente reportado na literatura (7) e foi obtido com 55% de rendimento.

*Síntese dos complexos*

As sínteses dos complexos de níquel foram executadas conforme procedimento descrito na literatura. (8) Os complexos [Ni(*dpa*)Br2], [Ni(*phen*)Br2] e [Ni(*bpy*)Br2] foram obtidos com 94%, 94% e 97% de rendimento, respectivamente.

*Testes catalíticos – Reações de Oligomerização do Etileno*

As reações de oligomerização foram realizadas em um reator Parr de aço inoxidável de 450 mL com agitação mecânica e controle de temperatura com alimentação contínua de etileno à pressão de 15 bar. Foram utilizados
20 μmol de níquel para cada precursor catalítico, tolueno como solvente e uma solução de EASC (0,4 mol.L-1 em hexano) como co-catalisador, a 10 °C, durante 30 minutos. Foram estudadas diferentes razões Al/Ni.

## Resultados e Discussão

*Caracterização do ligante dpa sintetizado*

O ligante 2,2’-dipiridilamina foi caracterizado por RMN 1H, RMN 13C e os dados de deslocamento químico obtido estão de acordo com os reportados na literatura. (7) Além disso, os dados obtidos pela análise elementar estão de acordo com os valores teóricos calculados esperados.

*Caracterização dos complexos de níquel*

Os complexos de níquel obtidos foram caracterizados por análise elementar de C, H e N e os valores obtidos estão de acordo com os valores teóricos calculados. O complexo [Ni(*dpa*)Br2] também foi caracterizado Massas (nome do massas? Elespray?) e por Espectroscopia de Absorção de Raios X (XAS). A partir do espectro XANES foi possível confirmar o estado de oxidação 2+ do níquel, bem como sua geometria tetraédrica. Além disso, o espectro EXAFS obtido permitiu identificar os átomos vizinhos ao centro metálico, bem como o número de coordenação do níquel com estes átomos e a distância dessas ligações com o metal analisado. Os valores foram comparados com estruturas semelhantes reportadas na literatura e estão de acordo com o arranjo molecular esperado, confirmando a obtenção da estrutura prevista. (5) As estruturas dos complexos sintetizados encontram-se ilustradas na Figura 1.

**Figura 1.** Complexos de níquel sintetizados. a) [Ni(*dpa*)Br2], b) [Ni(*phen*)Br2] e c) [Ni(*bpy*)Br2].

*Reações de Oligomerização do Etileno*

Os testes catalíticos foram realizados em duplicata e os resultados estão apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Resultados dos testes catalíticos empregando os complexos de níquel sintetizados como precursores catalíticos.

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Prec.Cat. | Al/Ni | F.R.(s-1) | SC4 (%) | Sα-C4 (%) | SB2-t(%) | SB2-c(%) | SC6 (%) |
| Ni(*dpa*)Br2 | 50 | 53 | 80 | 28 | 46 | 26 | 20 |
| 100 | 88 | 79 | 20 | 52 | 28 | 21 |
| 200 | 57 | 86 | 20 | 52 | 28 | 14 |
| Ni(*phen*)Br2 | 50 | 32 | 91 | 52 | 29 | 19 | 9 |
| 100 | 75 | 83 | 34 | 41 | 25 | 17 |
| 200 | 69 | 80 | 30 | 43 | 27 | 20 |
| Ni(*bpy*)Br2 | 50 | 79 | 77 | 29 | 45 | 26 | 23 |
| 100 | 96 | 73 | 25 | 48 | 27 | 27 |
| 200 | 96 | 75 | 27 | 46 | 27 | 25 |

A partir dos resultados apresentados na Tabela 1, pode-se observar que o precursor catalítico [Ni(*dpa*)Br2] apresentou valores de atividade e seletividade comparáveis aos precursores [Ni(*phen*)Br2] e [Ni(*bpy*)Br2], sendo a condição de melhor desempenho a razão Al/Ni igual a 100. Para os demais precursores, não há uma diferença significativa entre os resultados para as razões Al/Ni igual a 100 e 200, sendo a 100 a que utiliza menor quantidade de co-catalisador para um desempenho catalítico semelhante. No que diz respeito as seletividades, todos os precursores apresentaram uma maior seletividade para butenos do que para hexenos, sendo o [Ni(*bpy*)Br2] o menos seletivo. Dentro da fração C4, os complexos também apresentaram seletividades semelhantes de maneira geral, sendo a que a maior seletividade obtida foi para o buteno-2-*trans*. Com o intuito de aumentar a seletividade para o buteno-1 (alfa-olefina), como perspectiva deste trabalho, objetiva-se a obtenção de sistemas catalíticos suportados em diferentes materiais inorgânicos através do ancoramento dos complexos via ligação covalente nestes materiais.

## Conclusões

Os complexos de níquel obtidos a partir de ligantes *dpa*, *bpy* e *phen*, foram caracterizados e testados como precursores catalíticos na reação de oligomerização do etileno. Obteve-se um comparativo do complexo [Ni(*dpa*)Br2], até então pouco explorado na área, com os demais sintetizados. Este apresentou valores de atividade e seletividade comparáveis aos demais, sendo sua condição ótima a razão Al/Ni igual a 100. Como perspectivas para este trabalho, pretende-se obter catalisadores análogos suportados em materiais inorgânicos para promover o aumento da seletividade para as alfa-olefinas, bem como o aumento da resistência do catalisador e a reciclabilidade.

## Agradecimentos

Agradecemos ao PRH 50.1 (PPGQ/UFRGS) e à Agência Nacional do Petróleo (ANP).

## Referências

1. Olivier-Bourbigou, H. et al., *Chem. Rev.,* **2020,** *120* (15), 7919-7983.

2. Olivier-Bourbigou, H. et al., Olefin oligomerization for the production of fuels and petrochemicals. **2010**.

3. Keim, W., *Angew. Chem. Int. Ed.,* **2013,** *52* (48), 12492-12496.

4. Schareina, T. et al., *Eur. J. Inorg. Chem.,* **2001,** *2001* (9), 2421-2426.

5. Swarts, A. J. et al., *Dalton Trans.,* **2014,** *43* (26), 9892-9900.

6. Wang, S. et al., *Dalton Trans.,* **2019,** *48* (31), 11599-11622.

7. Jachak, M. et al., *J. Mol. Struct.,* **2021,** *1233*, 130086.

8. Feldman, J. et al., *Organometallics* **1997,** *16* (8), 1514-1516.