



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) BR 112018017060-7 B1**



**(22) Data do Depósito: 01/04/2016**

**(45) Data de Concessão: 06/09/2022**

---

**(54) Título:** CATALISADOR DE POLI-ALFA-OLEFINA LINEAR E MÉTODO DE PREPARAÇÃO DOS MESMOS

**(51) Int.Cl.:** B01J 31/22; B01J 31/26; C07C 2/32; C07C 11/02; C07C 11/08; (...).

**(30) Prioridade Unionista:** 22/03/2016 CN 201610164561.4; 22/03/2016 CN 201610165648.3; 22/03/2016 CN 201610165991.8.

**(73) Titular(es):** APALENE TECHNOLOGY CO., LTD. (HANGZHOU).

**(72) Inventor(es):** DONGCHU WEI; BING LI.

**(86) Pedido PCT:** PCT CN2016000184 de 01/04/2016

**(87) Publicação PCT:** WO 2017/161466 de 28/09/2017

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 20/08/2018

**(57) Resumo:** A presente invenção se refere a uma composição de catalisador de  $\alpha$ -olefina linear inovadora, e preparo e uso da mesma. A composição de catalisador inclui um catalisador principal e um cocatalisador, em que o catalisador principal é um composto de coordenação de ferro baseado em imino, e o cocatalisador é uma mistura de metilaluminoxano, triisobutilalumínio e borano ou  $\text{GaCl}_3$ . A composição de catalisador pode ser usada para catalisar oligomerização de etileno, para produzir  $\alpha$ -olefinas lineares tendo uma seletividade maior do que 96%, distribuição de carbono entre C4-C28 com o componente de C6-C20 sendo maior do que 75%. O catalisador da invenção é estável em estrutura e pode ser usado para oligomerização de etileno com alta eficiência catalítica. O método da invenção tem as vantagens de ser relativamente conveniente em operação, a fácil disponibilidade de matérias-primas, alto rendimento, baixos custos, menos poluição e de fácil produção industrial.

**“CATALISADOR DE POLI-ALFA-OLEFINA LINEAR  
E MÉTODO DE PREPARAÇÃO DOS MESMOS”**

**RELATÓRIO DESCRITIVO**

CAMPO DA INVENÇÃO

**[0001]** A presente invenção refere-se ao campo de catalisadores industriais, e, mais particularmente, a catalisadores de alfa olefina linear inovadores, preparação e uso dos mesmos.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

**[0002]**  $\alpha$ -olefina linear (LAO) se refere à olefinas de cadeia linear de carbono alto C4-C28 e acima, como matérias-primas químicas orgânicas importantes cresceram rapidamente em quase 30 anos. Os usos de alfa-olefinas são principalmente nas seguintes cinco categoriais: 1) Usadas como comonômeros para fazer polietileno de baixa densidade linear (LLDPE) e polietileno de alta densidade (HDPE), principalmente incluindo 1-buteno, 1-hexeno, e 1-octeno; 2) usadas para a produção de detergentes e álcoois detergentes com excelente biodegradabilidade; 3) usadas para fazer lubrificantes, como poli- $\alpha$ -olefinas são lubrificantes sintéticos de alta qualidade, incluindo, principalmente, oligômeros 1-deceno e 1-octeno; 4) usadas para fazer álcoois plastificantes, que têm baixa volatilidade e boa estabilidade à luz e resistência à oxidação quando obtidos a partir  $\alpha$ -olefinas lineares C8-C10; 5) usadas para fazer aditivos lubrificantes, fluidos de perfuração, adesivos, vedantes e semelhantes. Mais do que 50% das  $\alpha$ -olefinas usadas como um copolímero de polietileno.

**[0003]** Os métodos de fabricação de  $\alpha$ -olefinas incluem craqueamento de cera, desidrogenação de alcano, oligomerização e extração de etileno. Atualmente, a oligomerização do etileno é o principal método para a produção de  $\alpha$ -olefina, o que é o responsável

por 94,1% das  $\alpha$ -olefinas totais produzidas. Os catalisadores usados nos processos são principalmente aqueles de alquil alumínio, titânio, ferro, níquel, cromo, etc. Com catalisadores e etapas diferentes, as tecnologias de oligomerização de etileno incluem o processo Ziegler de CPCChem, processo Ziegler melhorado de INEOS, e processo SHOP de Shell, processo Idemitsu de Idemitsu Petrochemical, e Processo Versipol de Dupond. O processo SHOP da Shell, sendo complexo e longo no procedimento, contém etapas adicionais, tais como desproporcionalização e isomerização, além do processo de oligomerização, e, assim, é o de custo de produção mais alto, mas, por outro lado, tem vantagens na qualidade e distribuição de produtos, e é capaz de converter as  $\alpha$ -olefinas em olefinas isomerizadas. Pesquisas sobre os catalisadores de oligomerização de etileno para fabricar  $\alpha$ -olefinas apresentaram muito progresso em anos recentes, havendo relatórios e patentes sobre métodos não homogêneos de oligomerização de olefina para fabricação de  $\alpha$ -olefinas. Com o rápido avanço da indústria do polietileno (PE), as  $\alpha$ -olefinas, especialmente 1-hexeno e 1-octeno, estão em alta demanda. Copolietileno de 1-hexeno é atualmente o produto de crescimento mais rápido. Há, no total, 13 conjuntos de instalações para a produção de  $\alpha$ -olefina de 11 fabricantes no mundo, principalmente na América do Norte, Europa, África do Sul, e Japão. Em 2009, a capacidade de produção de  $\alpha$ -olefina no mundo era de 4.334 kt/a, o que se tornou mais do que 4.914 kt/a em 2010.

**[0004]** Com o rápido crescimento das indústrias de poliolefina e surfactantes, há demandas crescentes de  $\alpha$ -olefinas  $C_6$ - $C_8$  como comonômeros de poliolefina e  $\alpha$ -olefinas  $C_{10}$ - $C_{18}$  como principais materiais para detergentes. Assim, aumentar o teor de tais  $\alpha$ -olefinas lineares nos produtos tem valor econômico e tecnológico significativo.

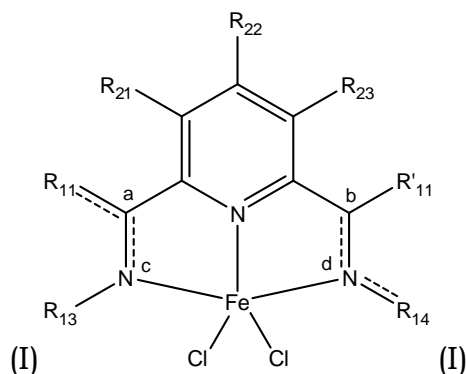
#### SUMÁRIO DA INVENÇÃO

**[0005]** A presente invenção visa fornecer uma composição

catalisadora e preparação e aplicações da mesma, para melhorar o teor relativo de  $\alpha$ -olefinas lineares C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> nos produtos. Tal composição catalisadora pode ser usada na oligomerização de etileno para produção de  $\alpha$ -olefinas para atender às necessidades na indústria.

**[0006]** A presente invenção se refere a uma série de composições catalisadoras baseadas em ferro e aplicação para oligomerização de etileno, em que o principal catalisador é composto de coordenação ferro (II) imino e o co-catalisador é mistura de metilaluminoxano, cloreto de tri-isobutil e borano ou GaCl<sub>3</sub>. Tais composições catalisadoras são usadas para a catálise de oligomerização de etileno, para provocar a distribuição do número de carbono das  $\alpha$ -olefinas lineares sendo C<sub>4</sub>-C<sub>28</sub>, em que a fração de C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> é maior do que 80% em peso.

**[0007]** A presente invenção forneceu catalisadores de poli- $\alpha$ -olefina linear inovadores, compreendendo um catalisador principal e um cocatalisador, em que o catalisador principal é um composto de coordenação de ferro baseado em imino, tendo a fórmula geral (I):



em que, os substituintes são adicionalmente definidos em (A), (B) ou (C) como se segue:

(A)

R<sub>21</sub> e R<sub>22</sub>, e R<sub>22</sub> e R<sub>23</sub> são, respectivamente, conectados a anéis aromáticos, que, juntos, formam uma estrutura de anel fundido;

$R_{11}$  é hidrogênio,  $C_1-C_6$  alquil, isopropil ou trifluormetil,  $R_{13}$  é fenil, em que  $R_{11}$  e o carbono da posição a são ligados com uma ligação simples, e o carbono da posição a e o nitrogênio da posição c são ligados com uma ligação dupla;

$R'_{11}$  é hidrogênio,  $C_1-C_6$  alquil, isopropil ou trifluormetil,  $R_{14}$  é fenil, em que o carbono da posição b e o nitrogênio da posição d são ligados por uma ligação dupla, e o nitrogênio da posição d e  $R_{14}$  são ligados por uma ligação simples;

(B):

$R_{21}$ ,  $R_{22}$  e  $R_{23}$  são, cada um, independentemente hidrogênio ou  $C_1-C_6$  alquil;

$R_{11}$  é hidrogênio,  $C_1-C_6$  alquil, isopropil ou trifluormetil,  $R_{13}$  é fenil, em que  $R_{11}$  e o carbono da posição a são ligados por uma ligação simples, e o carbono da posição a e o nitrogênio da posição c são ligados por uma ligação dupla;

$R'_{11}$  é hidrogênio,  $C_1-C_6$  alquil, isopropil ou trifluormetil,  $R_{14}$  é  $C(R')R''$ ,  $R'$  é  $C_1-C_6$  alquil, isopropil ou trifluormetil,  $R''$  é fenil, em que o carbono da posição b e o nitrogênio da posição d são ligados por uma ligação simples, e o nitrogênio da posição d e  $R_{14}$  são ligados por uma ligação dupla;

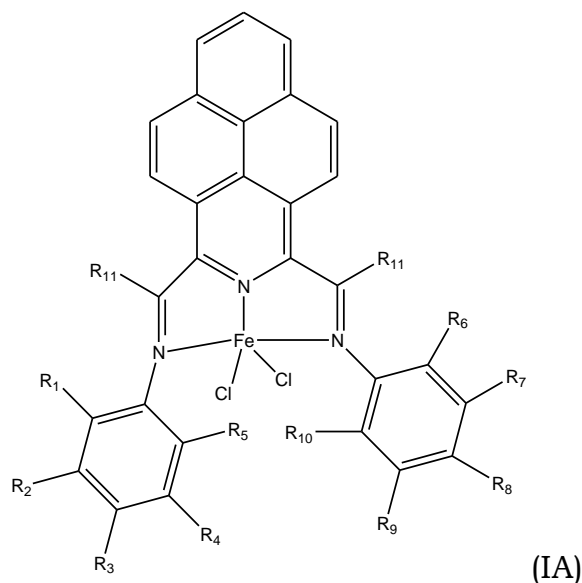
(C):

$R_{21}$  e  $R_{11}$ , e  $R_{11}$  e  $R_{13}$  são, respectivamente, conectados a anéis aromáticos, que, juntos formam uma estrutura de anel fundido;

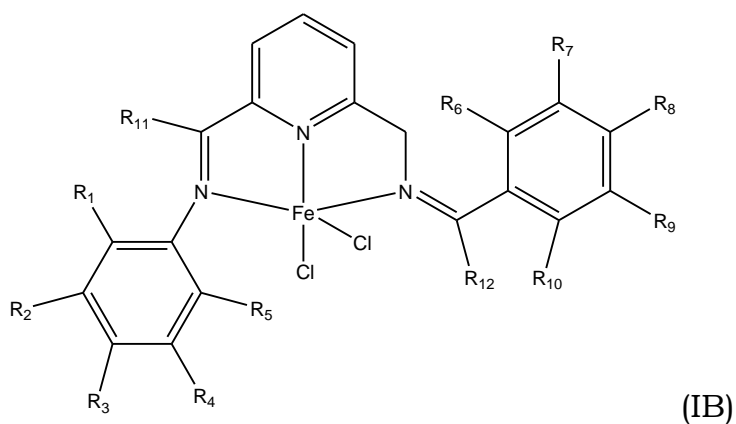
$R_{23}$  e  $R'_{11}$  são ligados para formar uma estrutura de cicloalquil, e  $R_{14}$  é fenil, em que o carbono da posição b e o nitrogênio da posição d são ligados por uma ligação dupla, e  $R_{14}$  e nitrogênio da

posição d são ligados por uma ligação simples.

**[0008]** De acordo com as realizações da presente invenção, o principal catalisador tem uma estrutura de fórmula (IA), (IB) ou (IC), como mostrado abaixo:

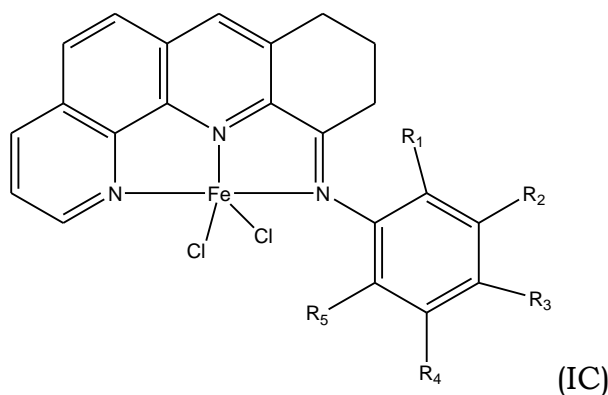


**[0009]** Em que R<sub>1</sub> a R<sub>10</sub> são, cada um, independentemente selecionados de hidrogênio, C1-C6 alquil, halogênio e C1-C6 alcóxi; R<sub>11</sub> é C1-C6 alquil, isopropil ou trifluormetil;



**[00010]** Em que R<sub>1</sub> a R<sub>10</sub> são, cada um, independentemente selecionados de hidrogênio, C1-C6 alquil, halogênio e C1-C6 alcóxi; R<sub>11</sub> é C1-C6 alquil, isopropil ou trifluormetil; R<sub>12</sub> é C1-C6 alquil, isopropil

ou trifluormetil;



**[00011]** Em que,  $R_1$  a  $R_5$  são, cada um, independentemente selecionados de hidrogênio, C1-C6 alquil, halogênio e C1-C6 alcóxi.

**[00012]** O principal catalisador pode ser dividido em três tipos no preparo:

o primeiro tipo é um derivado de piridina e fenaleno e o catalisador é obtido através da formação de um anel a partir de fenaleno e piridina substituída;

o segundo tipo é um derivado de piridina, e o catalisador é obtido a partir da reação da anilina substituída e 2-acetil-6-metilaminopiridina e, que é preparado a partir de piridina como matéria-prima em diversas etapas;

o terceiro tipo é um derivado de fenantrolina, e o catalisador é obtido a partir da reação de anilina substituída e 9,10-dihidrobenzo[b][1,10]fenantrolina-11(8H)-ona, que é preparada a partir de [1,10] fenantrolina em diversas etapas.

**[00013]** O cocatalisador é uma mistura consistindo de metilaluminoxano, tri-isobutilalumínio e borano ou  $\text{GaCl}_3$ . Em que, a razão molar de metilaluminoxano para tri-isobutilalumínio é de 100:1 a 1:1, em particular de 90:1 a 10:1. A razão molar de  $\text{GaCl}_3$  para

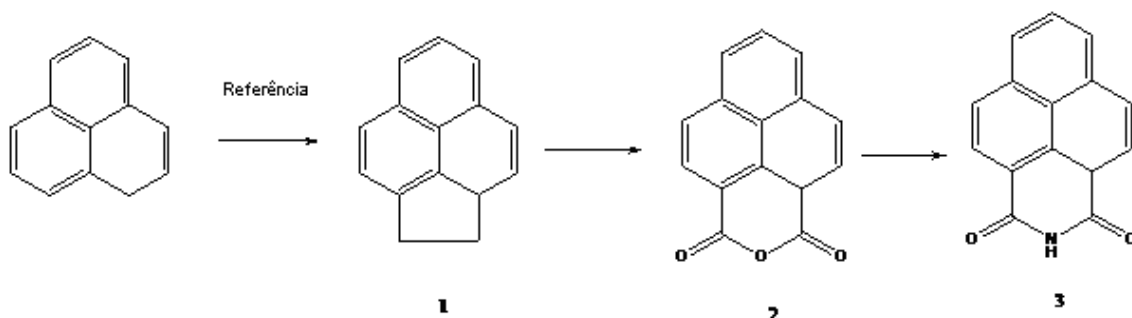
metilaluminoxano e tri-isobutilalumínio é de 1:100:10 a 1:10000:100.

**[00014]** A presente invenção forneceu um método de uso da composição catalisadora baseada em ferro para catalisar oligomerização de etileno para fabricação de  $\alpha$ -olefinas lineares, o método compreendendo: sob condições livres de oxigênio e anidro, com pressão do etileno de 0,1 ~20 MPa e temperatura da reação de 0-100 °C, sequencialmente adicionar solvente orgânico (hexano ou ciclohexano), uma solução do cocatalisador e uma solução do catalisador principal, a reação sendo conduzida por 5 a 60 minutos, e resfriada para -10 °C ~ 0 °C, e metanol sendo adicionado para terminar a reação, e o produto sendo separado por destilação, para fornecer uma  $\alpha$ -olefina linear tendo seletividade de > 97% em peso e distribuição de carbono entre C4-C28 com componente de C6-C20 sendo maior do que 80% em peso.

**[00015]** No método de uso da composição catalisadora baseada em ferro, o solvente orgânico pode ser éter de petróleo, tolueno ou xileno, o solvente da solução do catalisador principal pode ser 1,2-dicloroetano, diclorometano, tricloreto metano, o-diclorobenzeno, hexano ou ciclohexano, e a razão molar do cocatalisador em relação ao catalisador principal na base de Al/Fe é 5.000:1 a 500:1; preferencialmente 1000:1 a 500:1.

### DESCRIÇÃO DETALHADA DAS REALIZAÇÕES

#### Exemplo 1: Ácido 2,6-Dicarboxílico-Piridina e Fenaleno como Substrato

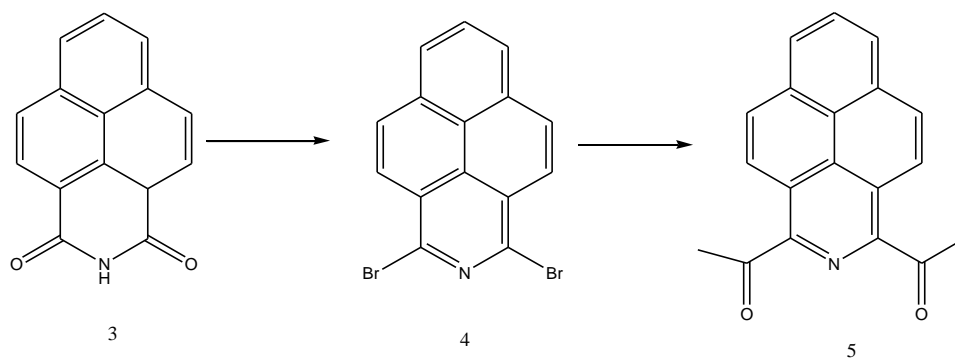


**[00016]** O composto 1 foi preparado em referência ao método



relatado em *Chemische Berichte.*, Vol 20, P662. O composto 1 (10 g, 0,052 mol) foi dissolvido em 100 mL de ácido acético.  $\text{AlCl}_3$  (35 g, 0,26 mol) foi adicionado e a solução de reação foi aquecida sob refluxo por 2 horas. Quando os materiais primários foram consumidos, como indicado por TLC, a reação foi terminada através de resfriamento brusco com água gelada, os materiais resultantes foram extraídos com cloreto de metileno, as fases orgânicas foram secas com sulfato de sódio anidro e evaporadas para remover o solvente, e o resíduo foi separado por cromatografia em coluna (o eluente sendo éter de petróleo e etil acetato), para obter um composto purificado 2 (9 g, 73%).  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CHCl}_3$   $d^3$ )  $\delta$ ppm: 8,06 (d, 1H, H Aromático), 7,72(d,1 H, H Aromático),7,52 (d, 1H, H Aromático),7,35 (d, 1H, H Aromático), 7,24 (d, 1H, H Aromático), 6,31 (d, 1H, H Aromático), 6,23 (d, 1H, H Aromático), 4,29 (d, 1H).

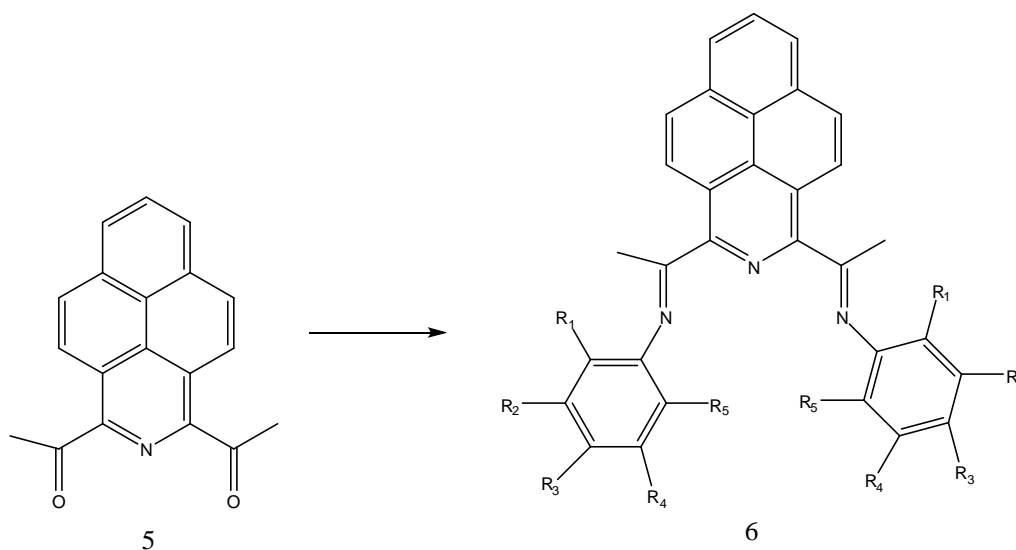
**[00017]** O composto 2 (9 g, 0,038 mol) foi dissolvido em 50 mL de metanol, resfriado para 0 °C, amônia (1,6 g, 0,045 mol) foi adicionada, e a reação foi conduzida por 2 horas, e, depois, a reação foi parada e o solvente foi removido, para fornecer o composto 3 (8,93 g, 100%).  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CHCl}_3d^3$ )  $\delta$ ppm: 10,0 (s, 1H,  $\text{NH}$ -), 7,88 (d, 1H, H Aromático), 7,69 (d,1 H, H Aromático), 7,52 (d, 1H, H Aromático), 7,35 (d, 1H, H Aromático), 7,24 (d, 1H, H Aromático), 6,31 (d, 1H, H Aromático), 6,23 (d, 1H, H Aromático), 4,40 (d, 1H).



**[00018]** O composto 3 (8 g, 0,034 mol) foi dissolvido em 50 mL de tolueno, tribrometo de fósforo (46 g, 0,17 mol) foi adicionado e a reação

foi refluxada por 2 horas. Após o resfriamento, o solvente foi evaporado à secura e purificado através de cromatografia em coluna, para fornecer o composto 4 (11 g, 90%).  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CHCl}_3$   $d^3$ )  $\delta$ ppm: 8,08 (d, 2H, H Aromático) 7,62 (d, 2 H, H Aromático), 7,39 (d, 2H, H Aromático), 7,32 (d, 2H, H Aromático).

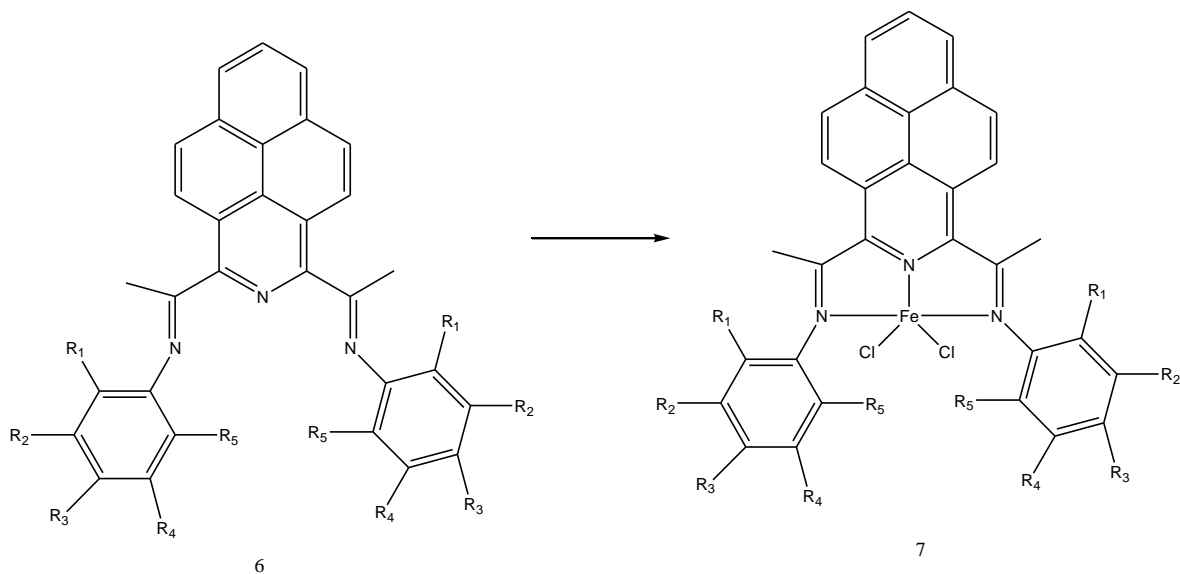
**[00019]** Como um exemplo, quando  $R_{11}$  é um grupo metil: O composto 4 (10 g, 0,028 mol) foi dissolvido em THF (50 mL), resfriado para  $-78$  °C, e butillítio (0,06 mol) foi adicionado às gotas. Após a conclusão da adição às gotas, a mistura foi aquecida para temperatura ambiente e DMAC (21 g, 0,29 mol) foi adicionado. A temperatura foi elevada para  $50$  °C por 2 horas, e a reação foi parada, resfriada bruscamente através da adição de solução de cloreto de amônio, e a fase orgânica foi extraída com diclorometano e foi seca sobre sulfato de sódio anidro, filtrada e evaporada à secura. Etanol foi usado para recristalização, para fornecer o composto 5 puro (3,5 g, 48%).  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CHCl}_3$   $d^3$ )  $\delta$ ppm 8,45 (d, 2H, H Aromático), 7,73 (d, 2 H, H Aromático), 7,49 (d, 2H, H Aromático), 7,32 (d, 2H, H Aromático), 2,55 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{CO}$ -).



**[00020]** O composto 5 e a anilina substituída foram reagidos sob condições livres de oxigênio e anidro, em que a razão molar do

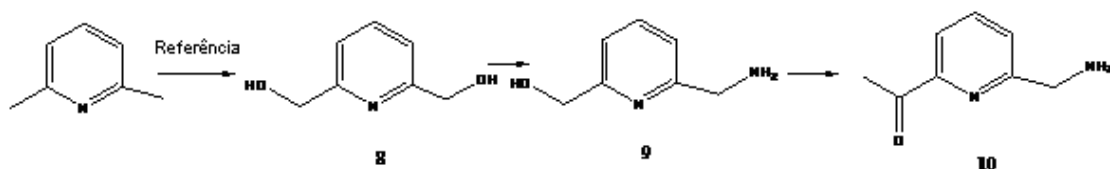
composto 5 em relação à anilina substituída é 1:1,2 e o solvente é tolueno, a reação foi refluxada com ácido p-toluenossulfônico como o catalisador, a reação foi conduzida por 3-6 horas, monitorada com TLC, após a reação ser completada, o solvente foi removido sob pressão reduzida, e o resíduo foi separado através de cromatografia por coluna (com éter de petróleo e etil acetato como eluente), para fornecer o composto alvo 6. As anilinas usadas no método da presente invenção podem ser selecionadas de: 2-metilanilina, 3-metilanilina, 4-metilanilina, 2,3-dimetilanilina, 2,4-dimetilanilina, 2,5 Anilina, 2,6-dimetilanilina, 3,4-dimetilanilina, 3,5-dimetilanilina, 3,6-dimetilanilina, 2,4,6-trimetilanilina, 4 Bromo-2,6-dimetilanilina, 2-etilanilina, 2-etil-6-metilanilina, 2-fluoranilina, 2-flúor-4-metilanilina, 2,3,4-trifluoranilina, 2,4,5-trifluoranilina, 2,4,6-trifluoranilina, e 2,3,4,5,6-pentafluoranilina; em que, 4-metilanilina é mais preferível.

**[00021]** Aqui, a 4-metil anilina é tomada como um exemplo: o Composto 5 (1 g, 3,85 mmol) foi dissolvido em 50 ml de tolueno e 1,2 eq de 4-metilanilina foi adicionado às gotas. Após a adição de 0,1 eq de ácido p-toluenossulfônico, a reação foi refluxada e, após 3 horas, a reação foi completada, como indicado por TLC. A reação foi parada e o solvente foi removido sob pressão reduzida. O resíduo foi purificado através de cromatografia por coluna, para fornecer o composto 6 (1,35 g, 80%) com R3 sendo metil.  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CHCl}_3$   $d^3$ )  $\delta$ ppm: 7,87 (d, 2H, H Aromático) 7,50 (d, 2 H, H Aromático), 7,49 (d, 2H, H Aromático), 7,32 (d, 1H, H Aromático), 7,1 (m, 8H, H Aromático), 2,35 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 0,9 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{N}$ -).



**[00022]** Aqui, 4-metil anilina, 4-metil benzaldeído é tomado como um exemplo: o Composto 6 (1 g, 2,3 mmol) foi dissolvido em 50 ml de tolueno, sob proteção de gás inerte, o oxigênio no solvente sendo removido com o gás inerte, e cloreto ferroso (5,2 g, 4,08 mmol) foi adicionado. A reação foi agitada durante a noite sob a proteção de gás inerte, e a reação foi completada como indicado por TLC. Os materiais resultantes foram filtrados, o solvente foi evaporado, e o resíduo foi lavado com éter, para fornecer o composto 7 (0,89 g, 68%).  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CHCl}_3$   $d^3$ )  $\delta$ ppm: 7,90 (d, 2H, H Aromático), 7,50 (d, 2 H, H Aromático), 7,49 (d, 2H, H Aromático), 7,32 (d, 1H, H Aromático), 7,1 (m, 8H, H Aromático), 2,35 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 0,9 (s, 6H,  $\text{CH}_3\text{N}$ -).

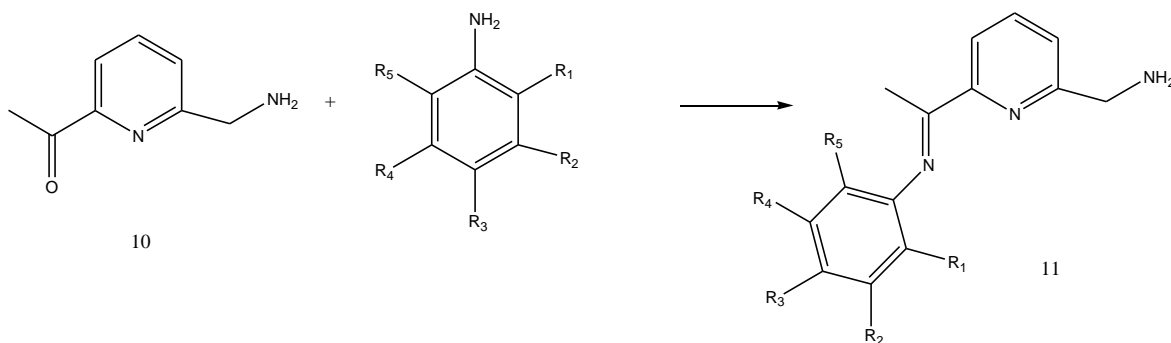
#### Exemplo 2: 2-Acetil-6-Metilamino como substrato



**[00023]** O composto 8 foi preparado em referência ao método reportado em *Synthetic Communications*, 2005, 35,2317-2324 e foi

preparado utilizando 2,6-lutidina como um material primário, seguido de oxidação e redução. O composto 8 (10 g, 0,07 mol) foi dissolvido em diclorometano, resfriado para 0 °C e, então, amônia (1,2 g, 0,079 mol) foi adicionada. Após agitação por meia hora, a reação foi parada e o solvente foi evaporado. O resíduo foi separado através de cromatografia por coluna, para fornecer o composto monossobstituído 9 (5,8 g, 60%).  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CHCl}_3$   $d^3$ )  $\delta$ ppm: 8,12 (m, 1 H, H Aromático), 7,66 (m, 1H, H Aromático), 7,60 (m, 1H, H Aromático), 5,12 (m, 2H,  $\underline{\text{CH}_2}$ -), 4,24 (m, 2H,  $\underline{\text{CH}_2}$ -).

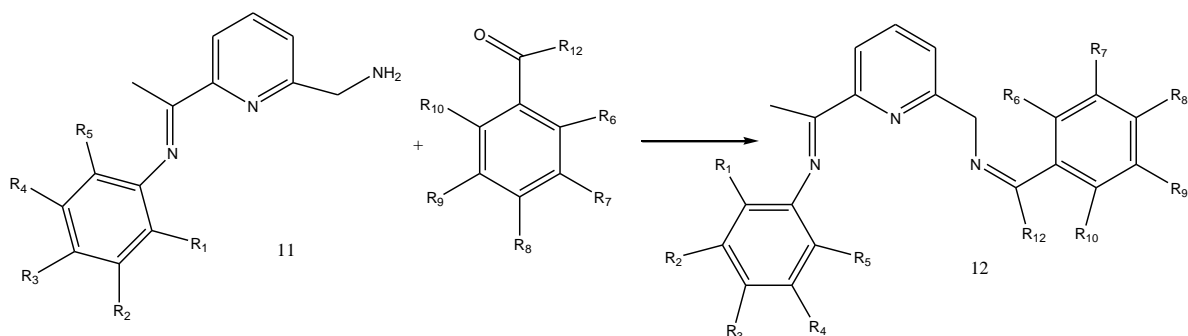
**[00024]** O composto 9 (5 g, 0,036 mol) foi dissolvido em diclorometano, oxidante PCC (8,6 g, 0,04 mol) foi adicionado, e a reação foi conduzida em temperatura ambiente por 2 horas. Quando a reação foi completada como indicado por TLC, a reação foi parada e o solvente foi evaporado. Após a cromatografia por coluna, um composto tendo um grupo aldeído na posição 2 foi obtido, composto que foi então dissolvido em diclorometano, resfriado para -78 °C, e uma solução de dimetil lítio (1,1 eq) foi adicionada às gotas. A reação foi ainda conduzida por 2 horas, e uma solução de cloreto de amônio foi adicionada para resfriar bruscamente a reação. A fase orgânica foi extraída com cloreto de metileno, seca, evaporada à securo, e separada por cromatografia por coluna para fornecer o composto 10 (4,5 g, 92%).  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CHCl}_3$   $d^3$ )  $\delta$ ppm: 8,24 (m, 1 H, H Aromático), 8,22 (m, 1H, H Aromático), 8,08 (m, 1H, H Aromático), 4,24 (m, 2H,  $\underline{\text{CH}_2}$ -), 2,36 (s, 3H,  $\underline{\text{CH}_3\text{CO}}$ -).



**[00025]** O composto 10 foi reagido com anilina substituída sob condições livres de oxigênio e anidro, em que a razão molar do composto 10 em relação à anilina substituída é 1:1,2 e o solvente é tolueno, a reação foi refluxada com ácido p-toluenossulfônico como o catalisador. A reação foi conduzida por 3-6 horas e monitorada por TLC. Após a reação ser completada, o solvente foi removido sob pressão reduzida, e, depois, o resíduo foi separado por cromatografia por coluna (com éter de petróleo e etil acetato como eluente), para fornecer o composto alvo 11.

**[00026]** A anilina substituída usada neste documento pode ser selecionada de: 2-metilanilina, 3-metilanilina, 4-metilanilina, 2,3-dimetilanilina, 2,4-dimetilanilina, 2,5 Anilina, 2,6-dimetilanilina, 3,4-dimetilanilina, 3,5-dimetilanilina, 3,6-dimetilanilina, 2,4,6-trimetilanilina, 4 Bromo-2,6-dimetilanilina, 2-etilanilina, 2-etil-6-metilanilina, 2-fluoranilina, 2-flúor-4-metilanilina, 2,3,4-trifluoranilina, 2,4,5-trifluoranilina, 2,4,6-trifluoranilina e 2,3,4,5,6-pentafluoranilina; em que, 4-metilanilina é mais preferível.

**[00027]** Aqui, tomando 4-metil anilina como um exemplo: o Composto 10 (1 g, 7 mmol) foi dissolvido em 50 ml de tolueno e 1,2 eq de 4-metilanilina foi adicionado às gotas. Então, 0,1 eq de ácido p-toluenossulfônico foi adicionado, e a reação foi refluxada por 3 horas, a reação foi completada como indicado por TLC. A reação foi parada e o solvente foi removido sob pressão reduzida. O resíduo foi purificado por cromatografia por coluna, para fornecer o composto 11 (1,3 g, 85%) com R<sub>3</sub> sendo metil. <sup>1</sup>H RMN (CHCl<sub>3</sub> d<sup>3</sup>) δppm: 8,06 (m, 1 H, H Aromático), 7,93 (m, 1H, H Aromático), 7,82 (m, 1H, H Aromático), 4,24 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-), 2,35 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-), 0,9 (s, 3H, CH<sub>3</sub>N-).

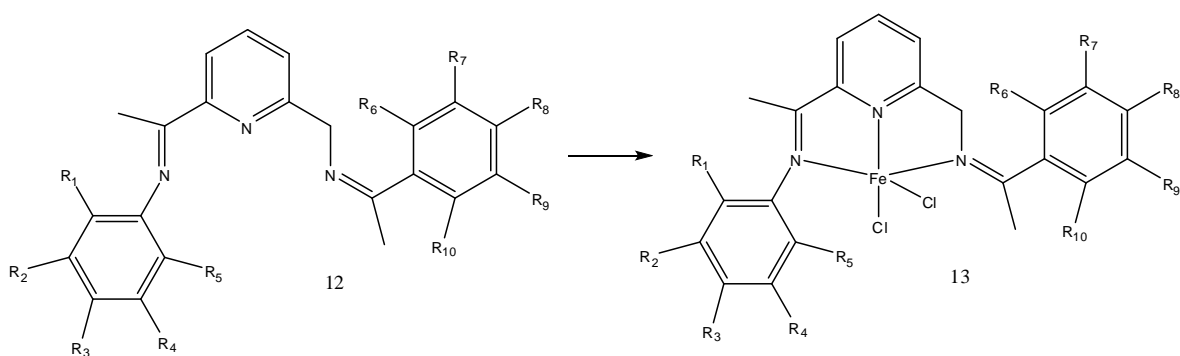


**[00028]** O composto 11 foi reagido com benzofenona sob condições livres de oxigênio e anidro, em que a razão molar do composto 11 em relação à anilina substituída é 1:1,2 e o solvente é tolueno e, a reação foi refluxada com ácido p-toluenossulfônico como o catalisador. A reação foi conduzida por 3-6 horas e monitorada por TLC. Após a reação ser completada, o solvente foi removido sob pressão reduzida, e, então, o resíduo é separado por cromatografia por coluna (éter de petróleo e etil acetato como eluente), para fornecer o composto alvo 12.

**[00029]** A benzofenona substituída usada neste documento pode ser selecionada de 2-metilacetofenona, 3-metilacetofenona, 4-metilacetofenona, 2,3-dimetilacetofenona, 2,4-dimetilacetofenona, 2,5-dimetilacetofenona, 2,6-dimetilacetofenona, 3,4-dimetilacetofenona, 3,5-dimetilacetofenona, 3,6-dimetilacetofenona, 2,4,6-trimetilacetofenona, 4-bromo-2,6-dimetilacetofenona, 2-etilacetofenona, 2-fluoracetofenona, 2-flúor-4-metilacetofenona, 2,3,4-trifluoracetofenona, 2,4,5-trifluorfenetil cetona, 2,4,6-trifluoracetofenona, 2,3,4,5,6-penta-fluoracetofenona, 2-metilfenilacetona, 3-metilfenilacetona, 4-metil-fenilacetona, 2,3-dimetilfenilacetona, 2,4-dimetilfenilacetona, 2,5-dimetilfenilacetona, 2,6-dimetilfenilacetona, 3,4-dimetilfenilacetona, 5-dimetilfenilacetona, 3,6-dimetilfenilacetona, 2,4,6-trimetilfenilacetona, 4-bromo-2,6-dimetilfenilacetona, 2-etilfenilacetona 2-etil-6-metil-fenilacetona, 2-fluorfenilacetona, 2-flúor-4-metilfenilacetona, 2,3,4-trifluorfenilacetona, 2,4,5-trifluorfenilacetona, 2,4,6-trifluorfenilacetona, 2,3,4,5,6-

pentafluorfenilacetona, 2-metil trifluoracetofenona, 3-metil trifluoracetofenona, 4-metil trifluoracetofenona, 2,3-dimetil trifluoracetofenona, 2,4-dimetil trifluoracetofenona, 2,5-dimetil trifluoracetofenona, 2,6-dimetil trifluoracetofenona, 3,4-dimetil trifluoracetofenona, 3,5-dimetil trifluoracetofenona, 3,6-dimetil trifluoracetofenona, 2,4,6-trimetil trifluoracetofenona, 4-bromo-2,6-dimetiltrifluoracetofenona, 2-etil Trifluoracetofenona, 2-etil-6-metil trifluoracetofenona, 2-flúor trifluoracetofenona, 2-flúor-4-metil trifluoracetofenona, 2,3,4-tris Trifluoracetofenona, 2,4,6-triflúor trifluoracetofenona, e 2,3,4,5,6-pentafluortrifluorbenzenoetanona; em que, 4-metilacetofenona é mais preferível.

**[00030]** Aqui, tomando 4-metilacetofenona como um exemplo: o Composto 11 (1 g, 4 mmol) foi dissolvido em 50 ml de tolueno e 1,2 eq equivalente de 4-metilacetofenona foi adicionado às gotas. Então, 0,1 eq de ácido p-toluenossulfônico foi adicionado às gotas, e a reação foi refluxada, e após 3 horas, a reação foi completada como indicado por TLC. A reação foi parada e o solvente foi removido sob pressão reduzida. A purificação através de cromatografia por coluna forneceu o composto 12 (1,2 g, 90%) com R<sub>8</sub> como metil. <sup>1</sup>H RMN (CHCl<sub>3</sub> d<sup>3</sup>) δppm: 8,11 (s, 1H, CHN-), 7,98(m, 1 H, H Aromático), 7,86 (m, 1H, H Aromático), 7,51 (m, 3H, H aromático), 7,09 (m, 2H, H Aromático), 5,14 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-), 2,35 (s, 6H, CH<sub>3</sub>-), 0,9 (s, 3H, CH<sub>3</sub>N-).

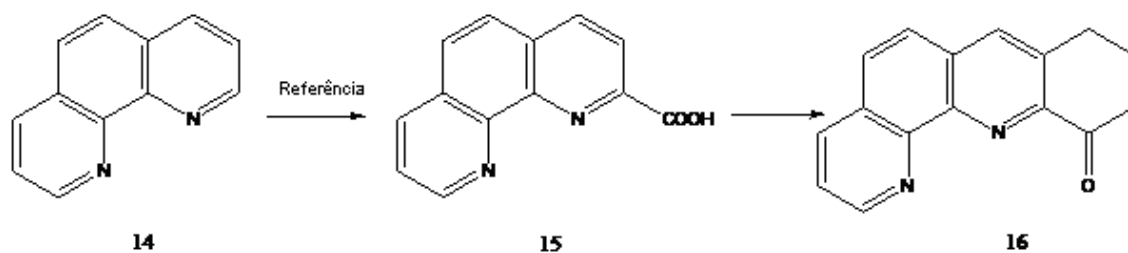


**[00031]** Aqui, tomando 4-metil anilina e 4-metilacetofenona como



um exemplo. O composto 12 (1 g, 3 mmol) foi dissolvido em 50 ml de tolueno sob proteção de um gás inerte, com oxigênio no solvente sendo removido com o gás inerte, e cloreto ferroso (4,5 g, 3,55 mmol) foi adicionado. A reação foi agitada durante a noite sob proteção de gás inerte, e a reação foi completada como indicada por TLC. Os materiais resultantes foram filtrados, o solvente foi evaporado, e o resíduo foi lavado com éter, para fornecer o composto 13 (13 g, 88%),<sup>1</sup>H RMN (CHCl<sub>3</sub> d<sup>3</sup>) δppm: 7,98 (m, 1 H, H Aromático), 7,86 (m, 1H, H Aromático), 7,51 (m, 3H, H Aromático), 7,50 (s, 1H, CHN-), 7,10 (m, 2H, H Aromático), 5,10 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-), 2,35 (s, 6H, CH<sub>3</sub>-), 0,9 (s, 3H, CH<sub>3</sub>N-).

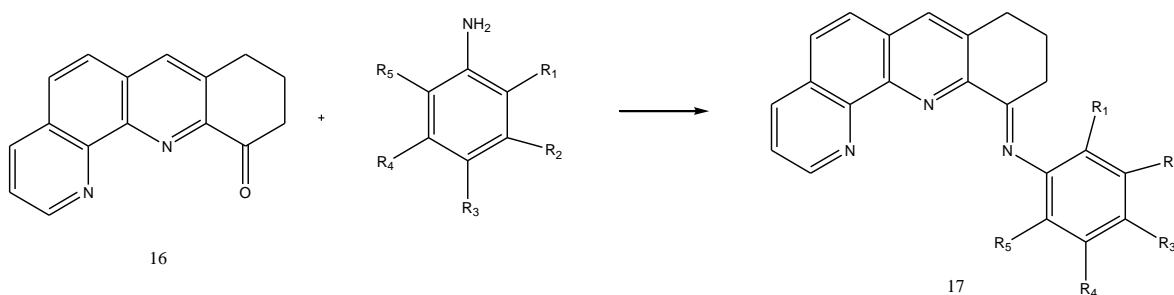
### Exemplo 3: Fenantrolina como Substrato



**[00032]** O composto 15 foi preparado com referência ao método reportado em *Organometallics*, 25 (3), 2006, e foram preparadas duas etapas de 1,10-fenantrolina como um material primário.

**[00033]** O composto 15 (2,2 g, 1 mmol) foi dissolvido em diclorometano e, depois, 1,1 eq de cloreto de tionil foi adicionado às gotas. Então, a mistura foi agitada por 2 horas. AlCl<sub>3</sub> (2 g, 1,5 mmol) e 3-clorobrometo propano (1,57 g, 1,1 mmol) foram adicionados, e a reação foi conduzida em temperatura ambiente por 1 horas e depois aquecida para refluxo durante a noite. Após o resfriamento, a reação foi derramada em água gelada e extraída com diclorometano. A fase orgânica foi seca sobre sulfato de sódio anidro, filtrada e evaporada, para fornecer o produto cru, que foi recristalizado a partir de éter de petróleo e etil acetato, para fornecer o composto 16 como um sólido

branco (1,4 g, 56%),  $^1\text{H}$  RMN ( $\text{CHCl}_3$   $d^3$ )  $\delta$ ppm:8,81 (m,1 H, H Aromático), 8,00 (m,1 H, H Aromático), 7,87(s, 1H, H Aromático), 7,68(m, 1H, H Aromático), 7,43(m, 1H, H Aromático), 7,26 (m, 1H, H Aromático), 2,55 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ -), 2,40 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ -), 1,95 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ -).

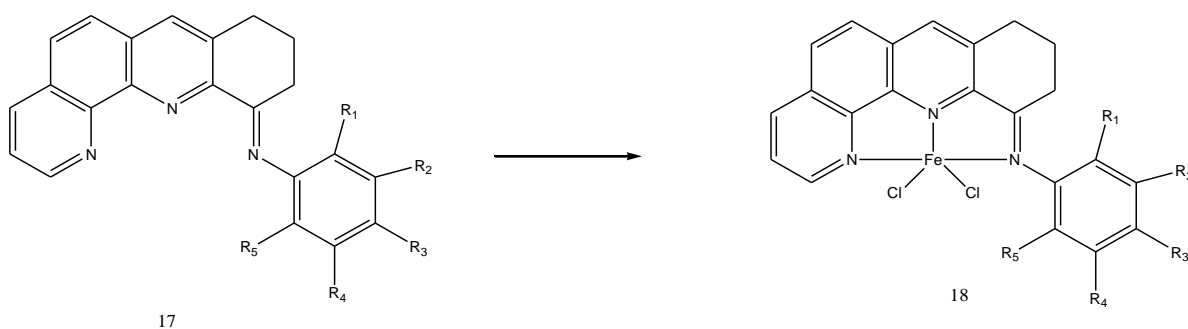


**[00034]** O composto 16 foi reagido com anilina substituída sob condições livres de oxigênio e anidro, em que a razão molar do composto 16 em relação à anilina substituída é 1:1,2, e o solvente é tolueno, a reação foi refluxada com ácido p-toluenossulfônico como um catalisador. A reação foi conduzida por 3-6 horas e monitorada por TLC. Após a reação ser completada, o solvente foi removido sob pressão reduzida, e, depois, o resíduo foi separado através de cromatografia por coluna (éter de petróleo e etil acetato como eluente), para fornecer o composto 17.

**[00035]** A anilina substituída usada neste documento pode ser selecionada de: 2-metilanilina, 3-metilanilina, 4-metilanilina, 2,3-dimetilanilina, 2,4-dimetilanilina, 2,5 Anilina, 2,6-dimetilanilina, 3,4-dimetilanilina, 3,5-dimetilanilina, 3,6-dimetilanilina, 2,4,6-trimetilanilina, 4 Bromo-2,6-dimetilanilina, 2-etilanilina, 2-etil-6-metilanilina, 2-fluoranilina, 2-flúor-4-metilanilina, 2,3,4-trifluoranilina, 2,4,5-trifluoranilina, 2,4,6-trifluoranilina, 2,3,4,5,6-pentafluoranilina; em que, 4-metilanilina é mais preferível.

**[00036]** Aqui, tomando 4-metil anilina como um exemplo: o Composto 16 (1 g, 4 mmol) foi dissolvido em 50 ml de tolueno e 1,2 eq de 4-metilanilina foi adicionado às gotas. Depois, 0,1 eq de ácido p-

toluenossulfônico foi adicionado, e a reação foi refluxada por 3 horas, a reação foi completada como indicado por TLC. A reação foi parada e o solvente foi removido sob pressão reduzida. O resíduo foi purificado através de cromatografia por coluna para fornecer o composto 17 (1,1 g, 80%) com R<sub>3</sub> sendo metil. <sup>1</sup>H RMN (CHCl<sub>3</sub> d<sup>3</sup>) δppm: 8,81 (m, 1 H, H Aromático), 8,03 (m, 1 H, H Aromático), 8,00 (m, 1 H, H Aromático), 7,68 (m, 1H, H Aromático), 7,43 (m, 1H, H Aromático), 7,26 (m, 1H, H Aromático), 7,1 (m, 4H, H Aromático), 2,55 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-), 2,35 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-), 1,70 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-), 1,30 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-).



**[00037]** Aqui, tomando 4-metil anilina como um exemplo: o Composto 17 (1 g, 3 mmol) foi dissolvido em 50 ml de tolueno sob a proteção de um gás inerte, com o oxigênio no solvente sendo removido com o gás inerte, e cloreto ferroso (4,5 g, 3,55 mmol) foi adicionado. A reação foi agitada durante a noite sob a proteção de gás inerte, e a reação foi completada como indicado por TLC. Os materiais resultantes foram filtrados, o solvente foi evaporado, e o resíduo foi lavado com éter para fornecer o composto 18 (1,1 g, 80%). <sup>1</sup>H RMN (CHCl<sub>3</sub> d<sup>3</sup>) δppm: 8,81 (m, 1 H, H Aromático), 8,00 (m, 2 H, H Aromático), 7,70 (m, 1H, H Aromático), 7,40 (m, 1H, H Aromático), 7,30 (m, 1H, H Aromático), 7,1 (m, 4H, H Aromático), 2,55 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-), 2,35 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-), 1,70 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-), 1,30 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-).

### Experimentos e Métodos de Reação de Oligomerização de Etileno

**[00038]** Um frasco de 3 gargalos de 250 mL seco equipado com um agitador magnético foi aspirado com calor, e, após a substituição por nitrogênio diversas vezes, foi preenchido com etileno, seguido pela adição de tolueno, o cocatalisador MAO e o catalisador. A reação foi conduzida a uma temperatura predeterminada. A pressão foi mantida constante por ajuste automático através de uma válvula solenoide, e a mudança na pressão com o tempo no tanque tampão foi registrada. A polimerização foi conduzida por 30 minutos, e a reação foi terminada utilizando metanol ou etanol acidificado com fração de massa de 10%. O produto da oligomerização de etileno foi analisado por GC-MS, e a atividade do catalisador foi determinada pela queda de pressão do tanque tampão de etileno.

#### Exemplos dos Resultados da Oligomerização de Etileno

**[00039]** Alguns dos resultados experimentais são listados na tabela abaixo.

Amostra	Catalisador	Razão molar de Al/Fe	Rxn temperatura, °C	Rxn pressão, MPa	Rxn tempo, min	Atividade catalítica, Kg/mol.h	Seletividade, C <sub>6</sub> -C <sub>20</sub> , % de massa	C <sub>4</sub> , % de massa	C <sub>6</sub> , % de massa	C <sub>8</sub> , % de massa	C <sub>10</sub> , % de massa	C <sub>12</sub> , % de massa	C <sub>14</sub> -C <sub>2</sub> , % de massa	C <sub>20+</sub> , % de massa
1	7-1	2000	50	0,1	30	10800	75,8	10	14	16	12,5	10	23,3	14,2
2	7-2	2000	50	0,1	30	9800	78,0	12	18	16	14	12	18	10
3	7-3	2000	50	0,1	30	12300	80,0	14	20	18	16	12	14	6
4	13-1	2000	50	0,1	30	87800	76,5	12	14,5	17	13	11,2	20,8	11,5
5	13-2	2000	50	0,1	30	10200	79,8	13	20	18	16	14	11,8	7,2
6	13-3	2000	50	0,1	30	11000	82,1	14	23	20	18	16	5,1	3,9
7	18-1	2000	50	0,1	30	9780	78,8	13	18	17	15,6	12,8	15,4	8,2
8	18-2	2000	50	0,1	30	12000	80,9	14	17	17	16	14	16,9	5,1
9	18-3	2000	50	0,1	30	11100	83,5	14	24	22	16	14	7,5	2,5
10	19	2000	50	0,1	30	10500	76,0	12	14	16	14	12	20	12
11	20	2000	50	0,1	30	10000	68,5	8	10	12	12	10	24,5	23,5
12	21	2000	50	0,1	30	9650	66,5	6	8	10	12	10	26,5	27,5

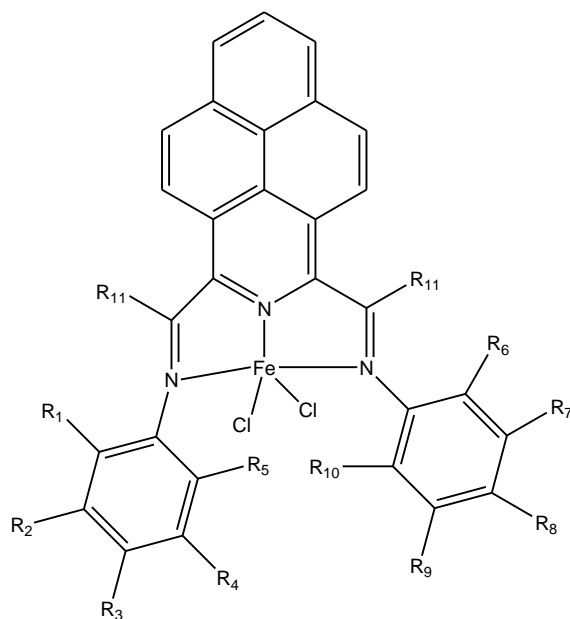
Notas:

**[00040]** 1. As condições de reação da oligomerização de etileno: O

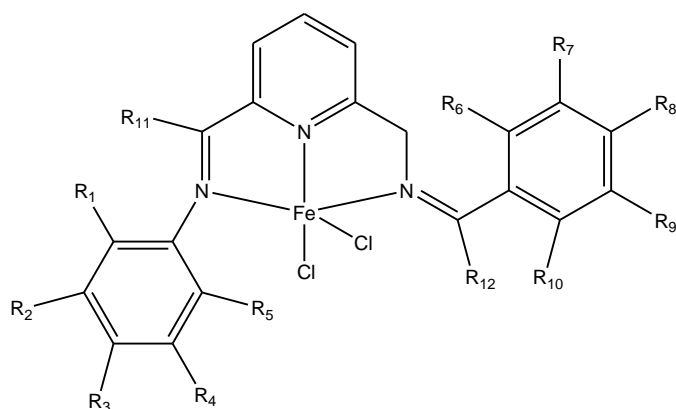
catalisador está em uma concentração de 5  $\mu\text{mol}$ , o solvente é 50 mL de tolueno, o co-catalisador é MAO;

**[00041]** 2. O teor de alfa olefina é maior do que 99% e a seletividade de alfa olefina linear é maior do que 96%. 3. A estrutura de cada catalisador é descrita abaixo:

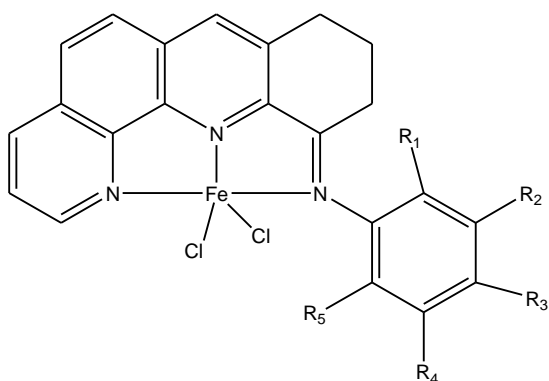
A. Os catalisadores 7-1 a 7-3 são: O catalisador principal (Composto 7 fornecido no Exemplo 1 desta especificação), como mostrado na seguinte fórmula estrutural, em que,  $R_{11}$  é metil,  $R_1$ ,  $R_2$  e  $R_4$  e  $R_6$ ,  $R_7$ ,  $R_9$  são hidrogênio. Catalisador 7-1:  $R_3$  e  $R_8$  são metóxi,  $R_5$  e  $R_{10}$  são metil. Catalisador 7-2:  $R_3$  e  $R_8$  são metil,  $R_5$  e  $R_{10}$  são hidrogênio. Catalisador 7-3:  $R_5$  e  $R_{10}$  são bromo,  $R_3$  e  $R_8$  são hidrogênio.



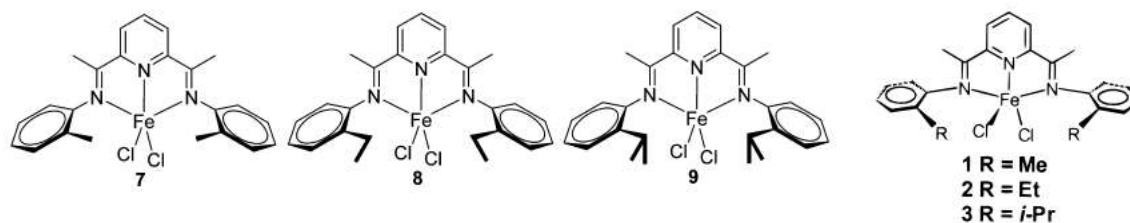
B. Os Catalisadores 13-1 a 13-3 são: O catalisador principal (Composto 13 fornecido no Exemplo 2 desta especificação) como mostrado na seguinte fórmula estrutural, em que,  $R_{11}$  e  $R_{12}$  são metil,  $R_2$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  e  $R_7$ ,  $R_9$ ,  $R_{10}$  são hidrogênio. Catalisador 13-1:  $R_1$  e  $R_6$  são metóxi, e  $R_3$  e  $R_8$  são metil. Catalisador 13-2:  $R_3$  e  $R_8$  são metil, e  $R_1$  e  $R_6$  são hidrogênio. Catalisador 13-3:  $R_1$  e  $R_6$  são bromo,  $R_3$  e  $R_8$  são hidrogênio.



C. Os Catalisadores 18-1 a 18-3 são: catalisador principal (Composto 18 fornecido no Exemplo 3 desta especificação) como mostrado na seguinte fórmula estrutural, em que, R<sub>2</sub> e R<sub>4</sub> são hidrogênio. Catalisador 18-1: R<sub>3</sub> é metóxi, e R<sub>1</sub> e R<sub>5</sub> são metil. Catalisadores 18-2: R<sub>3</sub> e R<sub>5</sub> são metil, e R<sub>1</sub> é hidrogênio. Catalisador 18-3: R<sub>1</sub> é bromo, R<sub>5</sub> é metil, e R<sub>3</sub> é hidrogênio.



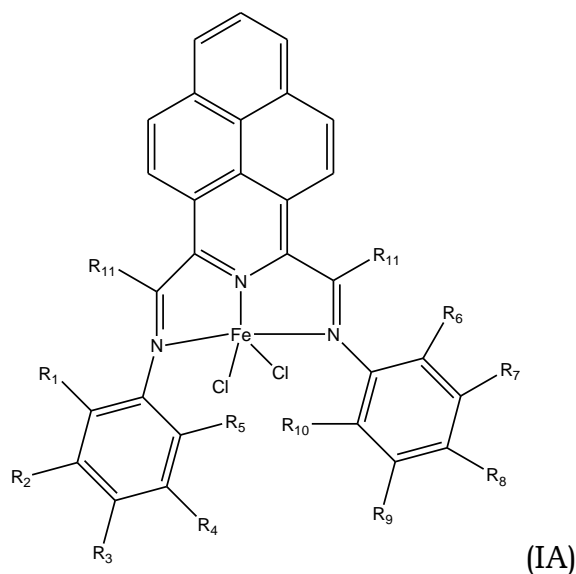
D. Os Catalisadores 19 a 21 são exemplos de controle: Os três catalisadores descritos em J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 7143-7144, e o principal catalisador é mostrado na seguinte fórmula estrutural, em que o catalisador 19 é da fórmula 7, com R sendo metil; o catalisador 20 é da fórmula 8, com R sendo etil; o catalisador 21 é da fórmula 9, com R sendo isopropil.



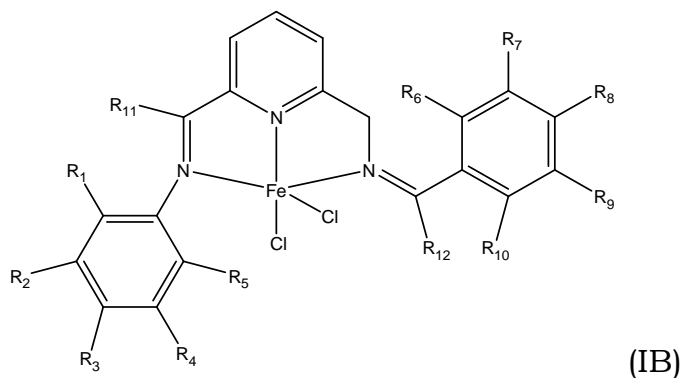
Nas realizações e exemplos acima, os objetos, características técnicas e vantagens da invenção foram descritas em detalhes. Deve ser entendido que as realizações específicas não se destinam de qualquer modo a limitar a invenção. Quaisquer modificações, substituições equivalentes, melhorias, e semelhantes, dentro do espírito e princípios da presente invenção se destinam a estarem incluídas dentro do escopo da presente invenção.

## REIVINDICAÇÕES

**1. Catalisador de Poli- $\alpha$ -olefina Linear**, compreendendo um catalisador principal e um co-catalisador, **caracterizado** por que o catalisador principal tem uma estrutura de fórmula (IA), (IB) ou (IC) abaixo:



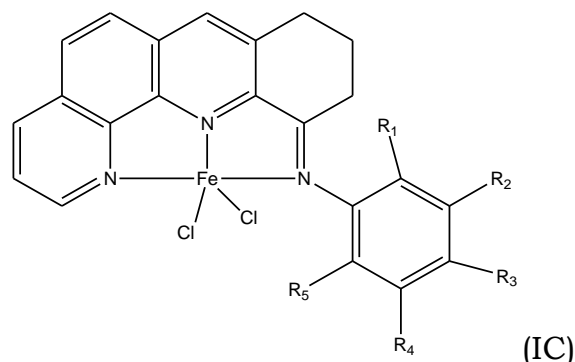
em que  $R_1$  a  $R_{10}$  são, cada um, independentemente selecionados de hidrogênio, C1-C6 alquil, halogênio e C1-C6 alcóxi;  $R_{11}$  é C1-C6 alquil, isopropil ou trifluormetil;



em que  $R_1$  a  $R_{10}$  são, cada um, independentemente selecionados de hidrogênio, C1-C6 alquil, halogênio e C1-C6 alcóxi;  $R_{11}$  é C1-C6 alquil, isopropil ou trifluormetil;  $R_{12}$  é C1-C6 alquil, isopropil



ou trifluormetil;



em que  $R_1$  a  $R_5$  são, cada um, independentemente selecionados de hidrogênio, C1-C6 alquil, halogênio e C1-C6 alcóxi.

**2. Catalisador de Poli- $\alpha$ -olefina Linear**, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por que o catalisador principal tem a fórmula (IA) e é obtido pela reação de 2,6-diacetil-piridina fenaleno com anilina substituída.

**3. Catalisador de Poli- $\alpha$ -olefina Linear**, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por que o catalisador principal tem a fórmula (IB) e é obtido pela reação de 2-acetil-6-metilamino com anilina substituída.

**4. Catalisador de Poli- $\alpha$ -olefina Linear**, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por que o catalisador principal tem a fórmula (IC) e é obtido pela reação de 9,10-dihidrobenzo[b][1,10]fenantrolina-11(8H)-ona com anilina substituída, em que a 9,10-dihidrobenzo[b][1,10]fenantrolina-11(8H)-ona é preparada a partir de [1,10]fenantrolina.

**5. Catalisador de Poli- $\alpha$ -olefina Linear**, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por que qualquer um dos grupos terminais de fenil terminal é mono-, di- ou trissubstituído por C1-C4 alquil e é selecionado a partir do grupo que consiste em 2-metilfenil, 4-metilfenil, 2,4-dimetilfenil, 2,6-dimetilfenil, 2,4,6-trimetilfenil, 2-etilfenil, 4-etilfenil, 2,4-dietilfenil, 2,6-dietilfenil, 2,4,6-trietilfenil, 2-propilfenil, 4-

propilfenil, 2,4-dipropilfenil, 2,6-dipropilfenil, 2,4,6-tripropilfenil, 2-isopropilfenil, 4-isopropilfenil, 2,4-di-isopropilfenil, 2,6-di-isopropilfenil, 2,4,6-tri-isopropilfenil, 2-butilfenil, 4-butilfenil, 2,4-dibutilfenil, 2,6-dibutilfenil, 2,4,6-tributilfenil, 2-terc-butilfenil, 4-terc-butilfenil, 2,4-di-terc-butilfenil, 2,6-di-, 6-tri-terc-butilfenil, 2-terc-butilfenil, 4-terc-butilfenil, 2,4-di-terc-butilfenil, 2,6-di-terc-butilfenil e 2,4,6-tri-terc-butilfenil.

**6. Catalisador de Poli- $\alpha$ -olefina Linear**, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por que qualquer um dos grupos terminais de fenil terminal é mono-, di- ou trissubstituído por halogênio e é selecionado a partir do grupo que consiste em 2-clorofenil, 4-clorofenil, 2,4-diclorofenil, 2,4,6-triclorofenil, 2-bromofenil, 4-bromofenil, 2,4-dibromofenil, 2,4,6-tribromofenil, 2-fluorfenil, 4-fluorfenil, 2,4-difluorfenil e 2,4,6-trifluorfenil.

**7. Catalisador de Poli- $\alpha$ -olefina Linear**, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por que qualquer um dos grupos terminais de fenil terminal é mono-, di- ou trissubstituído por halogênio e/ou C1-C4 alquil e é selecionado a partir do grupo que consiste em 2-bromo-4-metilfenil, 2-bromo-6-metilfenil, 2,6-dibromo-4-metilfenil, 4-bromo-2,6-dimetilfenil, 2-cloro-4-metilfenil, 2-cloro-6-metilfenil, 2,6-dicloro-4-metilfenil e 4-cloro-2,6-dimetilfenil.

**8. Catalisador de Poli- $\alpha$ -olefina Linear**, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por que o co-catalisador é uma mistura que compreende metilaluminoxano, tri-isobutilalumínio e borano ou GaCl<sub>3</sub>.

**9. Método Para Oligomerização de Etileno Para  $\alpha$ -Olefinas Lineares**, utilizando o catalisador de poli- $\alpha$ -olefina linear, conforme definido em qualquer uma das Reivindicações de 1 a 8, **caracterizado** por que o método compreende:

adicionar sequencialmente um solvente orgânico, uma solução do co-catalisador, conforme definido na Reivindicação 1, e uma solução do catalisador principal, conforme definido na Reivindicação 1;

contactar o co-catalisador e o catalisador principal com etileno sob condições livres de oxigênio e anidro sob pressão do etileno de 0,1-20 MPa e uma temperatura de reação de 0-100°C, por um período de 5-60 minutos para produzir um efluente de oligomerização tendo seletividade de  $\alpha$ -olefina linear de >97 e uma distribuição de oligômeros de C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> sendo maior que 80% em peso entre oligômeros C<sub>4</sub>-C<sub>28</sub>;

resfriar o efluente de oligomerização para -10°C - 0°C para produzir um efluente resfriado,

adicionar metanol ao efluente resfriado para terminar a reação, para produzir um produto de reação terminado e

destilar o produto de reação terminado para separar a  $\alpha$ -olefina linear.

**10. Método Para Oligomerização de Etileno Para  $\alpha$ -Olefinas Lineares**, de acordo com a Reivindicação 9, **caracterizado** por que o solvente orgânico é éter de petróleo, tolueno ou xileno, o solvente da solução do catalisador principal é 1,2-dicloroetano, diclorometano, tricloreto metano, o-diclorobenzeno, hexano ou ciclohexano e a razão molar do co-catalisador em relação ao catalisador principal na base de Al/Fe é de 5.000:1 a 500:1.