



<b>Evento</b>	Salão UFRGS 2015: SIC - XXVII SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UFRGS
<b>Ano</b>	2015
<b>Local</b>	Porto Alegre - RS
<b>Título</b>	Catalisadores de Nill contendo ligantes tridentados do tipo NNN aplicados à produção seletiva de buteno-1
<b>Autor</b>	BARBARA TUTTAS
<b>Orientador</b>	OSVALDO DE LAZARO CASAGRANDE JUNIOR

**Título:** Catalisadores de Ni<sup>II</sup> contendo ligantes tridentados do tipo NNN aplicados à produção seletiva de buteno-1.

**Autor:** Barbara Tuttas

**Orientador:** Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr.

**Instituição de origem:** Universidade Federal do Rio Grande do Sul

A síntese seletiva de  $\alpha$ -olefinas lineares C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> tem sido um tópico de considerável interesse acadêmico e industrial, devido ao crescimento da demanda de comonômeros, os quais podem ser aplicados na produção de polietileno linear de baixa densidade, lubrificantes sintéticos, aditivo para a síntese de polietileno de alta densidade (PEAD) e para a produção de plásticos e surfactantes.<sup>1</sup> Em geral, o processo de oligomerização envolvendo metais de transição tais como Co, Rh, Ni e Pd, levam a oligômeros como butenos e hexenos, considerando que estes metais promovem a etapa de  $\beta$ -eliminação mais facilmente. Nosso grupo, em estudos anteriores<sup>2</sup>, mostrou que complexos de Ni<sup>II</sup> pentacoordenado baseado em ligantes tridentado nitrogenado (NZN) (N= pirazolil, Z = N, O, S), formando anel de 6 membros, que são altamente seletivos e eficientes catalisadores para dimerização de etileno na presença de metilaluminoxano (MAO). Também comunicamos uma extensão desta classe de catalisadores de Ni<sup>II</sup>, para a formação de sistemas de cinco membros, os quais são altamente ativos na dimerização do etileno quando ativados com MAO ou cloreto de dietila alumínio (DEAC)<sup>3</sup>. Esse trabalho, compreende a síntese de complexos de níquel(II) contendo ligantes tridentados baseados na unidade bis(pirazolil) do tipo {N,N<sup>R</sup>,N} (R = benzila, aminoquinolina) aplicados à dimerização de etileno, e tem como objetivos: (i) sintetizar e caracterizar uma nova classe de catalisadores de Ni<sup>II</sup> do tipo {N,N<sup>R</sup>,N}NiBr<sub>2</sub>; (ii) avaliar a performance desses precatalisadores em reações de oligomerização do etileno; (iii) avaliar o efeitos de alguns parâmetros reacionais (temperatura, pressão de etileno, tempo, tipo de cocatalisador, razão molar [Al]/[Ni]) na atividade catalítica e seletividade para  $\alpha$ -olefinas. Todas as manipulações dos compostos sensíveis ao ar e água foram realizadas em ambiente inerte, utilizando câmara de luvas LabMaster MBraum ou em linha de vácuo, fazendo uso de técnicas Schlenk sob atmosfera de argônio. Foram sintetizados e caracterizados os seguintes ligantes: bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]benzilamina (**L1**) e bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]aminoquinolina (**L2**). As reações de **L1-L2** com 1 equiv. de NiBr<sub>2</sub>(dme) em THF (20 mL) à temperatura ambiente por 24h resulta na formação dos complexos {N,N<sup>R</sup>,N}NiBr<sub>2</sub> (**Ni1**, R = benzila; **Ni2**, R = aminoquinolina) com rendimentos entre 41 e 50%. As reações de oligomerização empregando **Ni1-Ni2** foram realizadas em um reator Parr em aço inoxidável em tolueno, à 30°C, 20 bar de etileno e utilizando metilaluminoxano como cocatalisador. Os produtos foram analisados quantitativamente por cromatografia gasosa, utilizando cicloexano como padrão interno. Sob ativação com MAO, todos sistemas são ativos na dimerização do etileno. Moderadas frequências de rotação (FR = 4.900 e 5.800 (mol de etileno)(mol Ni)<sup>-1</sup>·h<sup>-1</sup>) foram obtidas com os catalisadores **Ni1** e **Ni2**, respectivamente. Neste caso, não se observa um efeito do ligante quando o mesmo está coordenado ao átomo de níquel. Ambos sistemas apresentaram alta seletividade para a formação de buteno-1 (90,1-91,9 %).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- [1] Ramírez, A. A.; Morales, D. M.; Becerra, J. M. S.; Arévalo, A.; Jones, W. D.; García, J. J.; Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **2008**, 288, 14.
- [2] Ajellal, N.; Kuhn, M. C. A.; Boff, A. D. G.; Hoerner, M.; Thomas, C. M.; Carpentier, J.-F.; Casagrande, O. L. Jr.; Organometallics, **2006**, 25, 1213.
- [3] Oliveira, L. L.; Campedelli, R. R.; Kuhn, M. C. A.; Casagrande Jr., O. L.; Journal of Chemical Catalysis. A, Chemical, **2008**, 288, 58.