

SALÃO DE
INICIAÇÃO CIENTÍFICA
XXIX SIC

UFRGS
PROPESQ



múltipla 
UNIVERSIDADE
inovadora  inspiradora

| | |
|-------------------|--|
| Evento | Salão UFRGS 2017: SIC - XXIX SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UFRGS |
| Ano | 2017 |
| Local | Campus do Vale |
| Título | Catalisadores de níquel(II) contendo ligantes do tipo arilselenil-éter-pirazol seletivos para a dimerização do etileno |
| Autor | MIRIA TERRA DA COSTA |
| Orientador | RAFAEL STIELER |

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

Autora: Miriã Terra

Orientador: Rafael Stieler

Instituição: Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Vários processos industriais visando à produção de α -olefinas, a partir do etileno, têm sido amplamente empregados, como objetivo de transformar olefinas de baixo valor comercial em olefinas de alto valor agregado e maior peso molecular. Estas α -olefinas são amplamente utilizadas como intermediários na obtenção de uma série de produtos como detergentes (α -C₁₂-C₂₀), lubrificantes e óleos lubrificantes sintéticos (α -C₈-C₁₀), plastificantes (α -C₆-C₁₀) e como comonômeros para a produção de polietileno linear de baixa densidade (PELBD) (α -C₄-C₈). Portanto, neste trabalho foi realizado a síntese e a caracterização de complexos de Ni^{II} contendo ligantes tridentados arilselenil-éter-pirazol (**L1-L4**) e aplicação destes em reações de oligomerização do etileno. Os pré-ligantes (**L1-L4**) foram preparados através da reação de substituição nucleofílica do átomo de cloro, do cloro-éter-pirazol, pelo grupamento ArSe⁻, oriundo da redução do disseleneto de diarila com NaBH₄ (excesso) em uma mistura de THF/Etanol (3:1) sob refluxo por 24 horas. Após purificação em coluna cromatográfica de sílica gel utilizando hexano/acetato de etila (85:15%), **L1-L4** foram obtidos como óleos amarelos com rendimentos bons à excelentes (76-88%), os quais foram caracterizados por RMN ¹H, ¹³C, espectroscopia na região do infravermelho (IV) e análise elementar. Para a síntese dos pré-catalisadores de Ni^{II}, reagiu-se 1,0 equivalente dos pré-ligantes **L1-L4**, com 1,0 equivalente de Ni(DME)Br₂ em THF e temperatura ambiente por 24 horas. Obteve-se, então, quatro novos complexos (**Ni1-Ni4**) de fórmula geral [NiBr₂(Se[^]O[^]N)] como sólidos laranja-amarelados com rendimentos variando entre 75-91%, sendo os mesmos caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (IV), análise elementar e espectrometria de massas de alta resolução com ionização por eletrospray (ESI-HRMS). As análises de RMN de ¹H e ¹³C para esses complexos não foram possíveis devido à natureza paramagnética dos compostos. A tentativa de cristalização de **Ni1** em uma solução de THF/Et₂O conduziu à formação de monocristais aptos a difração por raios X de **Ni1a**, um complexo de níquel trimérico contendo o ligante Se[^]O[^]N coordenado de forma tridentada. Em condições reacionais padrões (tolueno= 100 mL, P_{etileno} = 20 bar, t = 20 min, T = 30 °C e MAO como cocatalisador [Al]/[Ni] = 400), **Ni1-Ni4** foram ativos na oligomerização do etileno com atividades variando entre 4,0 x 10³ e 26,5 x 10³ (mol etileno).(mol Ni)⁻¹.h⁻¹ produzindo majoritariamente butenos com boa seletividade para buteno-1 (83,4 - 94,1%). O ambiente de coordenação do Ni^{II} demonstrou influência sobre a atividade e seletividade a buteno-1 dos sistemas estudados, através dos diferentes substituintes presentes nos grupamentos arilselenil e pirazol. A próxima etapa deste trabalho será a otimização das reações de oligomerização envolvendo o complexo **Ni4**, o qual demonstrou melhor desempenho nos testes iniciais, variando-se algumas condições como tempo, razão [Al]/[Ni], temperatura, tipo de cocatalisador.