

SALÃO DE  
INICIAÇÃO CIENTÍFICA  
**XXIX SIC**  
  
**UFRGS**  
PROPESQ



múltipla   
**UNIVERSIDADE**  
inovadora  inspiradora

<b>Evento</b>	Salão UFRGS 2017: SIC - XXIX SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UFRGS
<b>Ano</b>	2017
<b>Local</b>	Campus do Vale
<b>Título</b>	Catalisadores de níquel(II) contendo ligantes do tipo arilselenil-éter-pirazol seletivos para a dimerização do etileno
<b>Autor</b>	MIRIA TERRA DA COSTA
<b>Orientador</b>	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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -olefinas são amplamente utilizadas como intermediários na obtenção de uma série de produtos como detergentes ( $\alpha$ -C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>), lubrificantes e óleos lubrificantes sintéticos ( $\alpha$ -C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>), plastificantes ( $\alpha$ -C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>) e como comonômeros para a produção de polietileno linear de baixa densidade (PELBD) ( $\alpha$ -C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>). Portanto, neste trabalho foi realizado a síntese e a caracterização de complexos de Ni<sup>II</sup> 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<sup>-</sup>, oriundo da redução do disseleneto de diarila com NaBH<sub>4</sub> (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 <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, espectroscopia na região do infravermelho (IV) e análise elementar. Para a síntese dos pré-catalisadores de Ni<sup>II</sup>, reagiu-se 1,0 equivalente dos pré-ligantes **L1-L4**, com 1,0 equivalente de Ni(DME)Br<sub>2</sub> em THF e temperatura ambiente por 24 horas. Obteve-se, então, quatro novos complexos (**Ni1-Ni4**) de fórmula geral [NiBr<sub>2</sub>(Se<sup>^</sup>O<sup>^</sup>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 <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C para esses complexos não foram possíveis devido à natureza paramagnética dos compostos. A tentativa de cristalização de **Ni1** em uma solução de THF/Et<sub>2</sub>O conduziu à formação de monocristais aptos a difração por raios X de **Ni1a**, um complexo de níquel trimérico contendo o ligante Se<sup>^</sup>O<sup>^</sup>N coordenado de forma tridentada. Em condições reacionais padrões (tolueno= 100 mL, P<sub>etileno</sub> = 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 10<sup>3</sup> e 26,5 x 10<sup>3</sup> (mol etileno).(mol Ni)<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> produzindo majoritariamente butenos com boa seletividade para buteno-1 (83,4 - 94,1%). O ambiente de coordenação do Ni<sup>II</sup> 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.