



<b>Evento</b>	Salão UFRGS 2018: SIC - XXX SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UFRGS
<b>Ano</b>	2018
<b>Local</b>	Campus do Vale - UFRGS
<b>Título</b>	Catalisadores de níquel(II) contendo ligantes tridentados bis(arilselenil)éter seletivos para a dimerização do etileno
<b>Autor</b>	MIRIA TERRA DA COSTA
<b>Orientador</b>	RAFAEL STIELER

## Catalisadores de níquel(II) contendo ligantes tridentados *bis*(arilselenil)éter 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. 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 realizada a síntese e a caracterização de complexos de Ni(II) contendo ligantes tridentados *bis*(arilselenil)éter (**L1-L3**) e aplicação destes em reações de oligomerização do etileno. Os pré-ligantes (**L1-L3**) foram preparados através da reação de substituição nucleofílica dos átomos de cloro, do *bis*(2-cloroetil)éter, pelo grupamento ArSe<sup>-</sup>, oriundo da redução do disseleneto de diarila com NaBH<sub>4</sub> 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 (97:3%), os ligantes foram obtidos como óleo amarelado (**L1**) ou sólidos amarelos (**L2-L3**) em bons rendimentos (76-85%). Os mesmos foram caracterizados por RMN-<sup>1</sup>H, RMN-<sup>13</sup>C, espectroscopia na região do infravermelho (IV) e análise elementar. Para a síntese dos pré-catalisadores de níquel(II), reagiu-se 1,0 equivalente dos pré-ligantes **L1-L3** com 1,0 equivalente de Ni(DME)Br<sub>2</sub> em THF a temperatura ambiente por 24 horas. Obteve-se, então, três novos complexos (**Ni1-Ni3**) de fórmula geral [NiBr<sub>2</sub>(Se<sup>O</sup>Se)], como sólidos alaranjados e rendimentos variando entre 40-85%. Os mesmos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho 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. Em condições reacionais padrões (tolueno, [Ni] = 10,0  $\mu$ mol, P<sub>etileno</sub> = 20 bar, t = 20 min, T = 30 °C, MAO como cocatalisador, [Al]/[Ni] = 250) **Ni1-Ni3** foram ativos na oligomerização do etileno com atividades variando de 17,1 - 39,6  $\times 10^3$  (mol de etileno) (mol Ni)<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> com boa seletividade para produção de 1-butenos (87,1-91,7% em massa). Por ter apresentado a maior frequência de rotação dentre os sistemas estudados, e boa seletividade para formação de 1-butenos, o complexo **Ni3** foi selecionado para otimização das condições reacionais onde foi investigada a influência da temperatura e do tempo de reação sobre a FR e seletividade do sistema. Quando a temperatura foi diminuída para 20 °C [FR = 17,1  $\times 10^3$  (mol etileno) (mol Ni)<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>] ocorreu uma significativa diminuição da atividade, provavelmente devido à baixa solubilidade do complexo no meio reacional, nesta temperatura. A diminuição da temperatura, entretanto, aumentou a seletividade para 1-butenos, obtendo-se valores de 93,4%. Os estudos relacionados à variação do tempo reacional mostram uma significativa produção de oligômeros durante os 10 primeiros minutos da reação, que se manteve quase constante com o passar do tempo. Sob condições reacionais otimizadas (tolueno, [Ni] = 10,0  $\mu$ mol, P<sub>etileno</sub> = 20 bar, t = 10 min, T = 30 °C, MAO como cocatalisador, [Al]/[Ni] = 250) o sistema catalítico **Ni3**/MAO apresentou FR = 72,9  $\times 10^3$  (mol etileno) (mol Ni)<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> com uma seletividade para 1-butenos de 87,1 %.