



Evento	Salão UFRGS 2018: SIC - XXX SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UFRGS
Ano	2018
Local	Campus do Vale - UFRGS
Título	Catalisadores de níquel(II) contendo ligantes tridentados bis(arilselenil)éter seletivos para a dimerização do etileno
Autor	MIRIA TERRA DA COSTA
Orientador	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 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. 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 *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⁻, oriundo da redução do disseleneto de diarila com NaBH₄ 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-¹H, RMN-¹³C, 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)Br₂ em THF a temperatura ambiente por 24 horas. Obteve-se, então, três novos complexos (**Ni1-Ni3**) de fórmula geral [NiBr₂(Se^OSe)], 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 ¹H e ¹³C para esses complexos não foram possíveis devido à natureza paramagnética dos compostos. Em condições reacionais padrões (tolueno, [Ni] = 10,0 μ mol, P_{etileno} = 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)⁻¹ h⁻¹ com boa seletividade para produção de 1-buteno (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-buteno, 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 eteno) (mol Ni)⁻¹ h⁻¹] 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-buteno, 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 μ mol, P_{etileno} = 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 eteno) (mol Ni)⁻¹ h⁻¹ com uma seletividade para 1-buteno de 87,1 %.