



Evento	Salão UFRGS 2018: SIC - XXX SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UFRGS
Ano	2018
Local	Campus do Vale - UFRGS
Título	CATALISADORES HOMO- E BIMETÁLICOS DE NÍQUEL (II) E TITÂNIO (IV) CONTENDO LIGANTES DO TIPO FENOXI-IMINA APLICADOS À OLIGO- E POLIMERIZAÇÃO DO ETILENO
Autor	RAQUEL ZILZ
Orientador	OSVALDO DE LAZARO CASAGRANDE JUNIOR

CATALISADORES HOMO- E BIMETÁLICOS DE NÍQUEL (II) E TITÂNIO (IV)
CONTENDO LIGANTES DO TIPO FENOXI-IMINA APLICADOS À OLIGO- E
POLIMERIZAÇÃO DO ETILENO

Autor: Raquel Zilz

Orientador: Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

A oligo- e polimerização do etileno, visando a produção seletiva de α -olefinas lineares (AOL's, C₄-C₈) e polietileno representam importantes aplicações industriais da catálise homogênea em todo o mundo. As AOL's constituem as matérias primas de alto valor agregado para a indústria química e com grande demanda mundial objetivando principalmente a produção de polietileno linear de baixa densidade (PELD). Neste contexto, este trabalho visou a síntese e caracterização de novos complexos de Ni^{II} e Ti^{IV} contendo ligantes fenoxi-imina e aplicação destes em processos de oligomerização e polimerização do etileno. Os ligantes fenoxi-imina (**L1**-**L2**) foram sintetizados através da reação de condensação entre 3,5-di-tert-butil-hidroxibenzaldeído e diferentes aminas (anisidina e dianisidina) em refluxo de etanol por 18 horas, a 95°C. Após isolamento e purificação, os ligantes [2,6-tert-butila-C₆H₂(OH)-2-(N=CH)-2-OCH₃C₆H₃]₂ (**L1**) e 2,6-tert-butila-(OH)C₆H₂(N=CH)-2-OCH₃C₆H₄ (**L2**) foram obtidos como sólidos laranja e amarelo com rendimentos de 72% e 94%, respectivamente. Estes foram caracterizados por análise elementar, RMN ¹H e ¹³C e espectroscopia na região do infravermelho (IV). A reação de **L1** com 1.0 ou 2.0 equiv. de NiBr₂(DME), em THF por 18 horas à temperatura ambiente, resultou na formação de dois novos complexos de Ni(II) (**Ni1** e **Ni2**), os quais foram isolados como sólidos laranjas com rendimento variando entre 70% e 88%. Estes complexos foram caracterizados por IV e ESI-HRMS. Utilizando condições reacionais padrão (tolueno, [Ni] = 10,0 μ mol, 20 bar, 20 min, 30 °C, e 300 equiv. de MAO) os complexos **Ni1** e **Ni2** foram ativos na oligomerização do etileno com frequências de rotação (FR) variando entre 14,7 e 23,8 x 10³ (mol de etileno)·mol Ni⁻¹·h⁻¹ e com boa seletividade para produção de buteno-1 (88,3-92,2 % em massa). Para efeito de comparação, realizou-se a reação de **L2** com 1.0 equiv. de NiBr₂(DME), sob as mesmas condições anteriores, resultando na formação do complexo de níquel (**Ni3**) um sólido amarelo com rendimento de 81%. Este complexo mostrou-se ativo na oligomerização do etileno com FR de 51,2 x 10³ (mol de etileno)·mol Ni⁻¹·h⁻¹. Visando a polimerização do etileno, foi sintetizado o complexo [Ti{2,6-tert-butila-C₆H₂O-2-(N=CH)-2-OCH₃C₆H₃}Cl₃]₂ (**Ti1**) através da reação de **L1** com 2.0 equiv. de TiCl₄(THF)₂ em THF por 18 horas à temperatura ambiente. Após purificação, este foi obtido como um sólido vermelho escuro (71%) e caracterizado por análise elementar. Testes preliminares relacionados à polimerização do etileno, utilizando condições reacionais padrão em nosso laboratório (tolueno, [Ti] = 10,0 μ mol, P_{etileno} = 20 bar, t = 15 min, 60 °C, e 300 equiv. de MAO), mostraram que **Ti1** foi ativo (38 kg de PE/mol[Ti]·h) produzindo polietileno de alta densidade (PEAD).