

042

**CATALISADORES DE NÍQUEL CONTENDO LIGANTES TRIDENTADOS PIRAZOLIL APLICADOS À DIMERIZAÇÃO DO ETILENO A BUTENO-1.** *Andressa Dalle Grave Boff, Maria Cristina A Kuhn, Osvaldo de Lazaro Casagrande Junior (orient.) (UFRGS).*

A oligomerização de olefinas consiste em um dos principais processos industriais. Muitos estudos tem sido realizados a fim de desenvolver catalisadores seletivos na oligomerização do etileno, e dentre estes, complexos de níquel tem merecido especial atenção. Neste trabalho, nós reportamos uma nova classe de complexos de Ni(II) pentacoordenados contendo ligantes bis(pirazolil) em ponte com RN-, O- ou S-, os quais ativados com metilaluminoxano (MAO), apresentam alta atividade para a dimerização seletiva do eteno a buteno-1. Os complexos **1-5**,  $\text{NiCl}_2(\text{NZN}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , (**1**, Z = NH, R = Me; **2**, Z = O, R = Me; **3**, Z = O, R = Ph; **4**, Z = O, R = tBu; **5**, Z = S, R = Me) foram obtidos através das reações dos ligantes com  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em THF ou MeOH a temperatura ambiente por 3h. A 30°C, 20 bar de etileno e razão Al/Ni de 250, todos os sistemas de **1-5**, mostraram-se ativos na oligomerização do etileno. Estas atividades mostraram-se afetadas pelo ligante. Obteve-se altas frequências de rotação (FRs) entre  $7100\text{-}18500\text{h}^{-1}$  com os catalisadores contendo ligantes com pontes de N e O, **1-4**, enquanto que com o catalisador contendo o ligante com o enxofre em ponte **5**, alcançou-se uma FR ainda mais alta, de  $57200\text{h}^{-1}$ . Nestas condições a fração  $\text{C}_4$  nos produtos de oligomerização, é maior que 98, 5% para todos os complexos. No entanto a seletividade para buteno-1 é menor para o complexo **5** (71, 5%  $\alpha\text{-C}_4$ ) do que para os complexos **1-4** (87, 3-87, 8%  $\alpha\text{-C}_4$ ). O aumento na pressão de etileno resultou em FRs ainda maiores, em consequência do aumento da concentração do monômero em solução. Ainda, os sistemas **1**, **3** e **5**/MAO apresentaram maior seletividade para buteno-1 a alta pressão (93, 7%, 93, 1%, 82, 2%, respectivamente), o que é excepcional, uma vez que normalmente o aumento de pressão favorece processos de isomerização. Sob condições otimizadas, o sistema catalítico **3**/MAO, é capaz de oligomerizar etileno com alta atividade produzindo buteno-1 com seletividade maior que 92%. (Fapergs).