



<b>Evento</b>	Salão UFRGS 2014: SIC - XXVI SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UFRGS
<b>Ano</b>	2014
<b>Local</b>	Porto Alegre
<b>Título</b>	Síntese, caracterização estrutural de uma nova classe de ligantes do tipo pirazol-imina e uso destes na preparação de pre-catalisadores de Ni(II)
<b>Autor</b>	EVANDRO BAGATINI
<b>Orientador</b>	OSVALDO DE LAZARO CASAGRANDE JUNIOR

Na intenção de se produzir materiais com alto valor agregado para a indústria petroquímica temos como grande expoente as reações de oligomerização para produção de  $\alpha$ -olefinas lineares que posteriormente são utilizadas para síntese de polietileno de baixa densidade (C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>), lubrificantes sintéticos (C<sub>10</sub>), produção de plásticos (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>), entre outros. Este tipo de reação baseia-se no crescimento de cadeia, a partir do etileno, através da adição em sequência de grupos olefínicos até atingir-se o tamanho de cadeia desejado. Para que essas reações ocorram emprega-se o uso de complexos metálicos, como por exemplo os complexos de Ni(II) contendo ligantes bidentados do tipo P<sup>^</sup>O/PR<sub>3</sub> os quais são utilizados no processo chamado Shell Higher Olefin Process (SHOP). Considerando a importância deste tópico, este trabalho visa a síntese e caracterização de complexos Ni(II) contendo ligantes tridentados do tipo NNO com potencial uso para oligomerização seletiva de alfa-olefinas lineares.

De modo geral os ligantes (**L1-L4**) foram sintetizados a partir de reações de condensação entre a amina 3-amino-5-metila pirazol (**A**) e aldeídos de interesse. Estas reações foram conduzidas sob agitação constante, utilizando-se etanol como solvente. Por exemplo, a reação de condensação de **A** com 3,5-di-terc-butila-hidróxi benzaldeído em etanol à 70°C por 96h produz **L1** como um sólido amarelo em 75% de rendimento. A reação de desprotonação de **L1** com NaH em THF, seguido pela adição de 1 equiv. de 1-bromoalcano (alcano = butano e octano) a 60°C por 12h, proporciona a formação dos ligantes alquilados denominados **L2** e **L3** como sólidos amarelo escuros com rendimento de 82% e 80%, respectivamente.

O quarto ligante, **L4**, foi sintetizado pela reação de condensação de **A** com pirrol-2-carboxaldeído em etanol sob refluxo e agitação constante por um período de 96h, obtendo-se um sólido marrom escuro com 83% de rendimento.

Os ligantes **L1-L4** foram caracterizados pelas técnicas de ressonância magnética nuclear (<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C), espectroscopia na região do infravermelho, análise elementar (CHN) e difração de raios-x de monocristais (**L1**).

A reação do sal do ligante **L1**, Na**L1**, com NiBr<sub>2</sub>(DME) (DME=dimetoxietano) em THF a 25°C por 24h, proporciona a formação de **Ni1** como um sólido amarelo escuro e rendimento de 76%. Estudos preliminares empregando **Ni1** em reações de oligomerização do etileno, sob condições padrões pré-estabelecidas pelo nosso grupo de pesquisa (P<sub>etileno</sub>=20 bar, 80 mL de tolueno, 30°C, 10 μmol de catalisador, MAO, [Al/Ni]=250), mostraram que este catalisador é ativo na dimerização do etileno com seletividade de 98,4% para C<sub>4</sub>, sendo 85,3%  $\alpha$ -C<sub>4</sub>.