



## SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA XXVIII SIC

paz no plural



<b>Evento</b>	Salão UFRGS 2016: SIC - XXVIII SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UFRGS
<b>Ano</b>	2016
<b>Local</b>	Campus do Vale - UFRGS
<b>Título</b>	Catalisadores de Nill contendo ligantes tridentados do tipo NNO seletivos para buteno- 1
<b>Autor</b>	BARBARA TUTTAS
<b>Orientador</b>	OSVALDO DE LAZARO CASAGRANDE JUNIOR

**Título:** Catalisadores de Ni<sup>II</sup> contendo ligantes tridentados do tipo NNO seletivos para buteno-1.

**Autor:** Barbara Tuttas

**Orientador:** Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr.

**Instituição de origem:** Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Uma das maiores descobertas referente à química de organometálicos resulta dos estudos feitos por Ziegler e colaboradores, na qual a reação de propagação de cadeia envolvendo etileno, catalisada por AIR<sub>3</sub>/sais de níquel, podem resultar na formação e  $\alpha$ -olefinas, mais especificamente o buteno-1<sup>1</sup> Têm sido realizado trabalhos científicos<sup>2</sup> utilizando catalisadores baseados em metais de transição. Muitos esforços ainda são feitos para o desenvolvimento de catalisadores altamente seletivos para a oligomerização de etileno, e entre as classes de catalisadores usados para a produção de  $\alpha$ -olefinas, os complexos de níquel são frequentemente estudados. Em geral, catalisadores de Ni (II) tende a favorecer a terminação da cadeia sobre a propagação, daí seu uso em vários processos para a dimerização de  $\alpha$ -olefinas. Outra característica de catalisadores de níquel nas reações de oligomerização de  $\alpha$ -olefinas é sua tendência para formar olefinas internas. Entretanto, as propriedades catalíticas de complexos de Ni (II) podem ser modificadas e ajustadas pelo uso de ligantes com propriedades diferenciadas. Um número expressivo de catalisadores seletivos para a dimerização de etileno baseado em complexos de níquel tetracoordenados (contendo ligantes bidentados) têm sido extensivamente estudados e relatados na literatura<sup>2</sup>. Por outro lado, poucos exemplos de percursos catalíticos de níquel pentacoordenados (contendo ligantes tridentados) têm sido apresentados na literatura<sup>3</sup>. Esse trabalho compreende complexos de níquel (II) contendo ligantes tridentados imino-fenolato aplicados à dimerização de etileno, tem como objetivos: (i) sintetizar e caracterizar uma nova classe de catalisadores de Ni<sup>II</sup> contendo ligantes nitrogenados bidentados imino-fenolato; (ii) avaliar a performance desses catalisadores em termos de atividade e seletividade para  $\alpha$ -olefinas.

Todas as manipulações dos compostos sensíveis ao ar e água foram realizadas em ambiente inerte, utilizando câmara de luvas LabMaster MBraum ou em linha de vácuo, fazendo uso de técnicas Schlenk sob atmosfera de argônio. Foram sintetizados e caracterizados os seguintes ligantes: 3,5-*t*Bu-2-(OH)C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>CH-N-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-NH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(L1I), 3,5-*t*Bu-2-(OH)C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>CH-N-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-N-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OMe (L2I), 3,5-*t*Bu-2-(OH)C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>CH-N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (L3I)<sup>4,5</sup>, 3,5-*t*Bu-2-(OH)C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>CH-N-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (L4I). As reações dos ligantes em THF, seguido pela adição de uma solução em THF de 1 equivalente de NiBr<sub>2</sub>(DME), em temperatura ambiente por 24h resulta na formação dos complexos [Ni(L)Br] com rendimentos variando entre 13 e 65%. As reações de oligomerização foram realizadas em um reator de aço inoxidável Parr. O produto foi analisado quantitativamente por cromatografia gasosa (GLC), utilizando ciclohexano como padrão interno.

Sob ativação com MAO, todos os sistemas foram ativos na dimerização do etileno. Apresentando frequências de rotação (FRs) entre 13.600 e 24.300 h<sup>-1</sup>. Os sistemas apresentaram alta seletividade para a formação de buteno, sendo que o catalisador Ni2 mostrou maior seletividade para a formação de  $\alpha$ -C4 (90,2 %). Os resultados mostram que os sistemas catalíticos de Ni(II) são ativos na dimerização do etileno, com alta seletividade na produção de buteno-1.

#### Referências Bibliográficas:

- [1] Speiser, F.; Braunstein, P.; Saussine, L; *Acc. Chem. Res.* **2005**, 28,784. [2] (a) Dennett, J. N. L.; Gillon, A. L.; Heslop, K; Hyett, D. J.; Fleming, J. S.; Lloyd-Jones, C. E.; Orpen, A. G.; Pringle, P. G.; Wass, D. F.; *Organometallics* **2004**, 23, 6077.(b) Speiser, F.; Braunstein, P.; Saussine, L.; *Organometallics* **2004**, 23, 2633.(c) Speiser, F.; Braunstein, P.; Saussine, L.; Welter, R.; *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 1649.(d) Tang, X.; Zhang, D.; Jie, S.; Sun, W. H.; Chen, J. J.; *Organomet. Chem.* **2005**, 690, 3918. [3] (a) Sun, W.-H.; Jie, S.; Zhang, S.; Zhang, W; Song, Y.; Ma, H.; Chen, J.; Wedeking, K.; Fröhlich, R.; *Organometallics* **2006**, 25, 666. (b) Liang, L.-C.; Chien, P.-S.; Lin, J.-M.; Huang, M.-H.; Huang, Y.-L.; Liao, J.-H.; *Organometallics*, **2006**, 25, 1399. [4] Cameron, P. A.; Gibson, V. C.; Redshaw, C.; Segal, J. A.; White, A. J. P.; Willinms, D. J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 415-422.[5] Wang, C.; Ma, Z.; Sun, XL; Gao, Y.; Gou, YH; Tang, Y.; Shi, LP. *Organometallics*, **2006**, 25, 3259-3266.