



**Universidade:
presente!**

UFRGS
PROPEAQ



XXXI SIC

21. 25. OUTUBRO • CAMPUS DO VALE

Evento	Salão UFRGS 2019: SIC - XXXI SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UFRGS
Ano	2019
Local	Campus do Vale - UFRGS
Título	CATALISADORES HOMO- E BIMETÁLICOS DE NÍQUEL (II) E TITÂNIO (IV) CONTENDO LIGANTES DO TIPO FENOXI/PIRROL-IMINA SELETIVOS PARA A PRODUÇÃO DE BUTENO-1 E POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE
Autor	RAQUEL ZILZ
Orientador	OSVALDO DE LAZARO CASAGRANDE JUNIOR

CATALISADORES HOMO- E BIMETÁLICOS DE NÍQUEL (II) E TITÂNIO (IV)
CONTENDO LIGANTES DO TIPO FENOXI/PIRROL-IMINA SELETIVOS PARA A
PRODUÇÃO DE BUTENO-1 E POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE

Autor: Raquel Zilz

Orientador: Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

O desenvolvimento de processos seletivos para produção de α -olefinas lineares (AOLs) e poliolefinas é de grande interesse industrial. Particularmente, as α -olefinas lineares (AOLs) são valiosas commodities utilizadas como bases em diversas áreas da indústria química, tais como detergentes, lubrificantes sintéticos, álcoois, plastificante bem como comonômeros para a produção de polietileno de baixa densidade linear (LLDPE). Por outro lado, as poliolefinas, tais como o polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD) e polietileno linear de baixa densidade (PELBD) são importantes polímeros sintéticos comerciais os quais agregam algumas características relevantes tais como o baixo custo, reciclabilidade, fácil processamento, alta resistência química e boas propriedades mecânicas. Assim, este trabalho reporta a síntese de 04 novos ligantes fenóxi/pirrol-imina e a partir destes a síntese e caracterização de 04 novos complexos de Ni(II) e 02 complexos de Ti(IV). Os ligantes fenóxi-imina (**L1-L2**) foram sintetizados através da reação de condensação entre salicilaldeído e aminas apropriadas (o-anisidina ou o-dianisidina) em etanol por 18 horas à temperatura ambiente. Após isolamento e purificação os ligantes $C_6H_4OH-2-(N=CH)-2-OCH_3C_6H_4$ (**L1**) e $[C_6H_4O-2-(N=CH)-2-OCH_3C_6H_4]_2$ (**L2**) foram obtidos como sólidos amarelo escuro e laranja com rendimentos de 90 e 50%, respectivamente. Para fins de comparação, foi sintetizado também o ligante pirrol-imina através da reação de condensação entre pirrol-2-carboxaldeído e o-anisidina em metanol por 18 horas a temperatura ambiente. Após isolamento e purificação o ligante $2-(C_4H_4N-2'-CH=N)-2-OCH_3C_6H_4$ (**L3**) foi obtido como um sólido marrom com rendimento de 88%. Estes ligantes (**L1-L3**) foram caracterizados por RMN 1H , espectroscopia na região do infravermelho (IV) e análise elementar. A reação de **L1** com 1.0 equiv. de $NiBr_2(DME)$ resultou na formação do complexo monometálico $NiBr\{C_6H_4OH-2-(N=CH)-2-OCH_3C_6H_4\}$ (**Ni1**) (67%). Por outro lado, a reação de **L2** com 2.0 equiv. promove a formação do complexo binuclear $[Ni\{C_6H_4O-2-(N=CH)-2-OCH_3C_6H_4\}Br]_2$ (**Ni2**) (76%). A reação desprotonação do ligante **L3** com NaH, seguido pela reação com 1.0 equiv de $NiBr_2(DME)$ resulta na formação de $NiBr\{2-(C_4H_4N-2'-CH=N)-2-OCH_3C_6H_4\}$ (**Ni3**) como um sólido marrom amarelado com 67% de rendimento. Os complexos foram caracterizados por IV e análise elementar. Utilizando condições reacionais padrão (tolueno, $[Ni] = 10,0\mu mol$, 20 bar, 20 min, 30 °C, e 300 equiv. de MAO) os complexos **Ni1**, **Ni2** e **Ni3** foram ativos na oligomerização do etileno com frequências de rotação (FR) variando entre 13,7 e 49,8 x 10³ (mol de etileno)·mol Ni⁻¹·h⁻¹, e com boa seletividade para produção de buteno-1 (85,2-91,8 % em massa). Com o objetivo promover a formação de sistemas catalíticos aplicados à polimerização do etileno, foram sintetizados os complexos mono $Ti\{2,6-tert-butila-C_6H_2O-2-(N=CH)-2-OCH_3C_6H_3\}Cl_3$ (**Ti1**) e binuclear $[Ti\{2,6-tert-butila-C_6H_2O-2-(N=CH)-2-OCH_3C_6H_3\}Cl_3]_2$ (**Ti2**) através da reação de ligantes **L1** e **L2** com $[TiCl_4(THF)_2]$ em tolueno por 18 horas. Estes complexos de titânio (IV) foram isolados e purificados sendo obtidos como sólidos bege e vermelho com rendimentos de 66 e 71%, respectivamente, e analisados por IV e análise elementar. Os complexos **Ti1** e **Ti2** foram testados sob condições padrão de nosso laboratório (tolueno, $[Ti] = 10,0\mu mol$, 20bar, 15min, 60°C e 300 equiv. de MAO) e se mostraram efetivos para a homopolimerização do etileno com atividades de 119,6 e 53,6kg de PE/mol(Ti).h, respectivamente, produzindo polietileno de alta densidade com temperatura de fusão (Tm) de aproximadamente 136°C e cristalinidades variando de 36 a 42%.