

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Dissertação de mestrado em Química

CATALISADORES DE NÍQUEL(II) CONTENDO LIGANTES DO
TIPO ARILSELENIL-PIRAZOL SELETIVOS PARA A
DIMERIZAÇÃO DO ETILENO

LUCIELLE CODEIM DRESCH

Orientação: Prof. Dr. Rafael Stielor

Porto Alegre, julho de 2016.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Lucielle Codeim Dresch

CATALISADORES DE NÍQUEL(II) CONTENDO LIGANTES DO
TIPO ARILSELENIL-PIRAZOL SELETIVOS PARA A
DIMERIZAÇÃO DO ETILENO

Dissertação apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Mestra em Química

Prof. Dr. Rafael Stieler
Orientador

Porto Alegre, julho de 2016.

“A menos que modifiquemos a nossa maneira de pensar, não seremos capazes de resolver os problemas causados pela forma como nos acostumamos a ver o mundo.”

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Quero começar agradecendo a quem sempre confiou e acreditou em mim incondicionalmente: meus pais, Lucia e João! Nem todo o meu amor por vocês é capaz de retribuir o esforço que fazem para me apoiar e fazerem as minhas escolhas tornarem-se possíveis e menos “pesadas”. Sei que estarão sempre ao meu lado aconteça o que acontecer, junto com a Rafaella e o Dioggo, que percebi que amo muito, depois de não morarmos mais na mesma casa.

Ao Diego, meu irmão mais velho, por ter me recebido em Porto Alegre, por ser sempre a minha inspiração de força de vontade, persistência, dedicação e competência nas coisas em que se envolve. Sem esquecer o maior presente que ele e a Ana me deram, o Davizinho.

À minha tia Izabel, por ser minha segunda mãe, ao meu tio Itagiba e meu primo Rogério por me apoiarem sempre.

Aos meus amigos, que são a família que escolhemos ao longo da vida. Sério mesmo, sem vocês eu não teria conseguido, afinal de contas não chegamos a nenhum lugar sozinhos. Os de longe e os de perto; os de anos e os de meses; os que fiz na hora do aperto e os que fiz no bar; os da política pra conseguir concentração com essa conjuntura; todos são especiais ao seu modo e tiveram uma grande participação na formação da pessoa que sou hoje. Muito obrigada!

À Alice Klotz e a Denise Kokenborger, que além de dividirem o teto comigo nesse período, acompanharam cotidianamente o desenvolvimento do meu mestrado.

Ao meu orientador, Rafael Stieler, por tido paciência comigo, ter confiado em mim em alguns momentos, ter me transmitido seu conhecimento e estar sempre disposto pra me ajudar. Foi uma experiência única e muito boa ter sido a sua primeira orientada e tenho certeza que nós dois aprendemos muito nesse período.

Ao professor Osvaldo Casagrande, por ter disponibilizado o seu laboratório, compartilhado seu conhecimento, estar sempre disposto a ajudar e pela participação na banca examinadora.

Ao Bruno pela ajuda na realização do trabalho e pela amizade.

Aos colegas de LAMOCA, obrigada pela troca de experiência, pela ajuda em todas as vezes que precisei, fosse para algum procedimento, alguma discussão sobre química ou sobre a vida. Em especial para os colegas e professores do 106 e 306.

Aos professores Bárbara Tirloni e Jackson Damiani Scholten pela participação da banca examinadora e pelas contribuições para o melhoramento deste trabalho.

Ao Instituto de Química e ao Programa de Pós-graduação em Química da UFRGS.

À CAPES pela bolsa concedida.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	II
ÍNDICE DE FIGURAS	VI
ÍNDICE DE TABELAS	VIII
ABREVIATURAS	IX
RESUMO	X
ABSTRACT	XI
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS.....	3
2.1 OBJETIVO GERAL	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 MECANISMOS PARA OLIGOMERIZAÇÃO DE OLEFINAS	4
3.1.1 Mecanismo Cossee-Arlman.....	5
3.2 REAÇÃO DE OLIGOMERIZAÇÃO	7
3.2.1 Processos industriais de oligomerização do etileno	8
3.3 COMPLEXOS DE NÍQUEL(II) CONTENDO LIGANTES BIDENTADOS	10
3.3.1 Complexos de Ni ^{II} contendo ligantes do tipo N ^N	11
3.3.2 Complexos de Ni ^{II} contendo ligantes do tipo N ^P	14
3.3.3 Complexos de Ni ^{II} contendo ligantes do tipo N ^O	17
3.3.4 Complexos de Ni ^{II} contendo ligantes do tipo N ^S	18
3.4 COMPLEXOS DE NÍQUEL(II) CONTENDO LIGANTES A BASE DE SELÊNIO.....	20
4 PARTE EXPERIMENTAL.....	22
4.1 PROCEDIMENTOS GERAIS	22
4.2 SÍNTESE DOS MATERIAIS DE PARTIDA	23
4.2.1 Síntese do disseleneto de difenila.....	23
4.2.2 Síntese do disseleneto de bis(4-metoxifenil).....	24
4.2.3 Síntese do disseleneto de bis(4-clorofenil).....	25
4.3 SÍNTESE DOS PRÉ-LIGANTES	26
4.3.1 Síntese do 3,5-dimetil-1-(2-(fenilselenil)etil)-1H-pirazol (L1).....	26
4.3.2 Síntese do 3,5-dimetil-1-((fenilselenil)metil)-1H-pirazol (L2).....	27
4.3.3 Síntese do 1-((fenilselenil)metil)-1H-pirazol (L3).....	27

4.3.4	Síntese do 1-(((4-clorofenil)selenil)metil)-3,5-dimetil-1H-pirazol (L4)..	28
4.3.5	Síntese do 1-(((4-metoxifenil)selenil)metil)-3,5-dimetil-1H-pirazol (L5)	28
4.4	SÍNTESE DOS PRÉ-CATALISADORES	29
4.4.1	Síntese do $\text{NiBr}_2\{\text{bis}(3,5\text{-dimetil-1-(2-(fenilselenil)etil)-1H-pirazol})\}$ (Ni1).....	29
4.4.2	Síntese do $\text{NiBr}_2\{\text{bis}(3,5\text{-dimetil-1-((fenilselenil)metil)-1H-pirazol})\}$ (Ni2).....	29
4.4.3	Síntese do $\text{NiBr}_2\{\text{bis}(1-((fenilselenil)metil)-1H-pirazol)\}$ (Ni3)	30
4.4.4	Síntese do $\text{NiBr}_2\{\text{bis}(1-(((4\text{-clorofenil)selenil)metil)-3,5\text{-dimetil-1H-pirazol})\}$ (Ni4).....	30
4.4.5	Síntese do $\text{NiBr}_2\{\text{bis}(1-(((4\text{-metoxifenil)selenil)metil)-3,5\text{-dimetil-1H-pirazol})\}$ (Ni5).....	31
4.5	REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO.....	32
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
5.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS PRÉ-LIGANTES BIDENTADOSARILSELENIL-PIRAZOL	33
5.2	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS NÍQUEL(II) CONTENDO LIGANTES BIDENTADOS FENILSELENIL-PIRAZOL.....	38
5.2.1	Estrutura cristalina do complexo Ni4·PhMe	40
5.3	REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO EMPREGANDO Ni1-Ni5	43
5.3.1	Aspectos gerais relacionados às reações de oligomerização do etileno ...	43
5.3.2	Otimização das condições reacionais utilizando o complexo Ni2	46
6	CONCLUSÕES.....	51
7	PERSPECTIVAS	53
8	REFERÊNCIAS	54
9	ANEXOS.....	60

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Formação da espécie metal-hidreto no mecanismo Cossee-Arlman.	5
Figura 2. Mecanismo de oligomerização envolvendo um intermediário metal-hidreto..	6
Figura 3. Representação dos modos de adição à ligação M-H ou M-C.	7
Figura 4. Mecanismo de obtenção de oligômeros pelo processo <i>Alfabutol</i>	8
Figura 5. Esquema geral do processo SHOP.....	9
Figura 6. Sistemas de níquel com ligantes pirazol-amina.	11
Figura 7. Complexos N ^N desenvolvidos por Wang e colaboradores e seus desempenhos nas reações de oligomerização.	12
Figura 8. Sistemas catalíticos ativos para polimerização desenvolvidos por Moreno-Lara e colaboradores.....	14
Figura 9. Diferentes conformações nos sistemas P ^N , derivados da fosfitooxazolina e fosfinitopiridina.	15
Figura 10. Sistemas ativos utilizando ligantes P ^N /Ni ^{II} de Speiser e colaboradores....	15
Figura 11. Sistemas catalíticos desenvolvidos por Speiser e Braunstein.	16
Figura 12. Sistema catalítico N ^O desenvolvido por Milani e colaboradores.	17
Figura 13. Sistemas catalíticos desenvolvidos por Cheisson e colaboradores.	18
Figura 14. Sistemas catalíticos N ^S desenvolvido pelo nosso grupo.....	19
Figura 15. Obtenção do complexo trans-[NiX ₂ (MeSeCH ₂ CH ₂ SeMe) ₂] obtido por Davies e colaboradores.	21
Figura 16. Complexos de contendo ligantes N ^{Se} descritos por Panda e colaboradores.	21
Figura 17. Reações para obtenção do (PhSe) ₂	23
Figura 18. Reações para obtenção do (4-MeO-PhSe) ₂	24
Figura 19. Reações para obtenção do (4-Cl-PhSe) ₂	25
Figura 20. Síntese dos pré-ligantes bidentados derivados de arilselenil-pirazol.....	26
Figura 21. Rota geral de síntese dos pré-catalisadores Ni1-Ni5	29
Figura 22. Reator Parr utilizado nas reações de oligomerização.....	32

Figura 23. Síntese dos pré-ligantes bidentados derivados de arilselenil-pirazol.....	33
Figura 24. Espectro de RMN ¹ H do pré-ligante L1	35
Figura 25. Espectro de RMN ¹³ C do pré-ligante L1	36
Figura 26. Espectro de infravermelho do pré-ligante L1	37
Figura 27. Rota geral de síntese dos pré-catalisadores Ni1-Ni5	38
Figura 28. Espectro de massas de alta resolução do complexo Ni1.	40
Figura 29. Projeção ORTEP da estrutura molecular do complexo Ni4•PhMe	41
Figura 30. Dependência da FR e seletividade a buteno-1 com relação ao tipo de catalisador empregado nas reações de oligomerização.	45
Figura 31. Cromatograma da reação de oligomerização utilizando o pré-catalisador Ni2	46
Figura 32. Dependência da FR e seletividade a buteno-1 com relação ao razão [Al]/[Ni] utilizada.	48
Figura 33. Dependência da FR e seletividade a buteno-1 com relação a variação do tempo de reação.	49
Figura 34. Dependência da FR e seletividade a buteno-1 com relação à variação de temperatura.	50

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Valores calculados e experimentais para as análises elementares dos pré-ligantes.....	35
Tabela 2. Principais bandas (cm-1) observadas nos espectros de infravermelho para os compostos L1-L5	37
Tabela 3. Valores calculados e experimentais para as análises elementares dos pré-catalisadores Ni1- Ni5	39
Tabela 4. Principais bandas (cm-1) observadas nos espectros de infravermelho para os complexos Ni1-Ni5	39
Tabela 5. Principais comprimentos e ângulos de ligação da estrutura do complexo Ni4•PhMe . Desvios padrão entre parênteses.	41
Tabela 6. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento da estrutura cristalina calculada para Ni4•PhMe	42
Tabela 7. Reações de oligomerização do etileno com os sistemas Ni1-Ni5/MAO	44
Tabela 8. Reações de Oligomerização do etileno empregando o sistema Ni2/MAO	47

ABREVIATURAS

[Al]/[Ni] - Relação molar entre o composto alquil alumínio e o pré-catalisador de níquel

AOL - α -olefinas lineares

ATR - Reflexão Total Atenuada

CG/MS - Cromatografia gasosa acoplado a um espectrômetro de massas

DEAC – Cloreto de dietil alumínio

DME – 1,2-dimetoxietano

EADC – Dicloreto de etil alumínio

EASC - Sesquicloreto de etilalumínio

ESI-HRMS – Espectrometria de massas de alta resolução com ionização *electrospray*

THF - Tetrahydrofurano

FR - Frequência de Rotação

FT-IR - Infravermelho com Transformada de *Fourier*

IV – Infravermelho

UV-Vis - Ultravioleta-Visível

MAO – Metilaluminoxano

R - Substituinte alquila, arila ou halogênio

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

PELBD – Polietileno linear de baixa densidade

P-MAO – MAO puro

*t*Bu - *terc*-butila

TEA – Trietilalumínio

TMA – Trimetilalumínio

TIBA - Triisobutilalumínio

TMS - tetrametilsilano

RESUMO

Este trabalho apresenta a síntese, análise estrutural, e investigação da atividade catalítica frente a reações de oligomerização do etileno de cinco novos complexos de níquel contendo ligantes arilselenil-pirazol $[\text{NiBr}_2(\text{N}^{\text{Se}})_2]$. Os compostos foram sintetizados através da reação de dois equivalentes dos respectivos ligantes com $\text{NiBr}_2(\text{DME})$. Todos os complexos foram caracterizados por espectrometria de massas de alta resolução com ionização por *electrospray*, espectroscopia na região do infravermelho, análise elementar e difração de raios X em monocristal para **Ni4**. O composto **Ni4-PhMe** apresentou uma geometria octaédrica distorcida para o átomo de níquel central e comprovou a existência de ligações Ni-Se. Esta classe de catalisadores de Ni^{II} , quando ativados com metilaluminoxano (MAO), foram capazes de oligomerizar etileno com frequências de rotação (FRs) variando entre 6.200 e 109.200 (mol etileno).(mol Ni)⁻¹. h⁻¹, produzindo praticamente apenas butenos com boa seletividade para buteno-1 (83,4 - 94,1%). O ambiente de coordenação do Ni^{II} , através das variações no pirazol e no grupamento arilselenil demonstraram influência sobre a atividade e seletividade a buteno-1 dos sistemas estudados. O uso da razão $[\text{Al}]/[\text{Ni}] = 400$, a otimização do tempo (20 min) e temperatura (40 °C) acarretaram em um aumento da atividade para o precursor catalítico **Ni2** para 109.200 (mol etileno).(mol Ni)⁻¹. h⁻¹, com seletividade de 85,4% em massa para $\alpha\text{-C}_4$.

ABSTRACT

This work presents the synthesis, structural analysis, and studies of catalytic activity for oligomerization reactions of five new Ni^{II} complexes containing arylselenyl-pyrazole ligands [NiBr₂(N[^]Se)₂]. The compounds were prepared by reacting arylselenyl-pyrazole ligands with [NiBr₂(DME)]. All Ni complexes were characterized by IR spectroscopy, elemental analysis and high-resolution electrospray ionization mass spectrometry. X-ray crystallographic analyses of **Ni4·PhMe** reveal octahedral environment for the nickel atom and the existence of selenium-nickel bonds. Upon activation with methylaluminoxane (MAO) all complexes showed good to excellent activities in ethylene oligomerization [TOF = 6.2 – 109.2 × 10³ (mol ethylene) (mol Ni)⁻¹ h⁻¹], producing mostly α-C₄ (87.2 – 94.1 wt%) as the main product. The ligand environment regarding the substituents on the pyrazole and arylselenyl units, as well as the reaction parameters influence the catalytic activity and selectivity toward production of 1-butene. The use of [Al]/[Ni] molar ratio of 400 and the optimization of the reaction time (20 min) and temperature (40 °C) leads to an increase in the catalytic activity for **Ni2** [TOF = 109.2 × 10³ (mol ethylene).(mol Ni)⁻¹.h⁻¹] with good selectivity for α-C₄ (85,4 wt%).

1 INTRODUÇÃO

A obtenção de α -olefinas lineares vem sendo alvo de diversos estudos nas últimas décadas devido à grande demanda destas pelas indústrias, onde são aplicadas como comonômeros para a produção de polietileno linear de baixa densidade (PELBD) (frações C₄-C₈), plastificantes (frações C₆-C₁₀), lubrificantes sintéticos (fração C₁₀), detergentes e surfactantes (C₁₂-C₂₀), movimentando bilhões de dólares em todo mundo anualmente.¹⁻¹¹

As α -olefinas podem ser produzidas por quatro principais processos que se baseiam em reações de eliminação: (a) o craqueamento de parafinas; (b) a desidrogenação de parafinas; (c) a desidratação de álcoois; ou por (d) reações de crescimento de cadeia, no qual está inserido o processo de oligomerização de etileno. Este último é o que permite a síntese com maior controle de número de átomos por cadeia, utilizando em seu processo catalisadores baseados em complexos de metais de transição, como Co, Rh, Ni, Pd, Ti e Cr; e diversos tipos de ligantes, gerando produtos mais “puros”, e eliminando futuras etapas de separação que são indesejáveis economicamente para a aplicação industrial.

A dimerização seletiva do etileno a buteno-1 foi descoberta inicialmente por Ziegler e Martin, sendo utilizados complexos de Ti e alcóxidos de Zr combinados com AlEt₃ como catalisadores^{12,13}. No final dos anos 90, Chauvin *et. al.* do Instituto Francês de Petróleo (IFP) exploraram esta química e desenvolveram o processo Alphabutol para produção de buteno-1, tendo como o melhor sistema catalítico Ti(OBu)₄/AlEt₃, com atividades catalíticas próximas de 1×10^6 (mol de eteno).(mol Ni⁻¹).(h⁻¹) e seletividade maior que 93 % a buteno-1. Os alcóxidos de Zr exibiram atividades muito inferiores, porém apresentaram seletividades similares aos complexos de Ti.^{14, 15}

Embora a dimerização seletiva a buteno-1 venha sendo praticada comercialmente há muito tempo, utilizando sistemas catalíticos de Ti e, sendo considerado um ramo de pesquisa maduro¹², sistemas a base de níquel(II) contendo ligantes bidentados e tridentados^{2, 16} vêm sendo investigados para atingir esse mesmo objetivo. Desta forma, pesquisas envolvendo reações de oligomerização de etileno possuem lugar de destaque na indústria e no meio científico, onde os esforços estão principalmente voltados para o desenvolvimento e melhoramento de sistemas catalíticos, de maneira que levem à obtenção seletiva de α -olefinas e com alto rendimento.

Nosso grupo também tem se interessado em explorar as potenciais aplicações de complexos de níquel no campo da catálise. Foram relatados uma série de complexos de níquel(II) baseados em ligantes bi- e tridentados ativos para a oligomerização do etileno e seletivos para buteno-1⁷. Tem se observado que o desempenho para a produção de α -olefinas tem relação com os átomos doadores presentes na estrutura do ligante (N, O, P, e S).

Em particular, para os complexos de níquel baseados em ligantes tridentados, a substituição do átomo de nitrogênio central por um átomo de oxigênio ou enxofre promove um aumento na atividade do sistema^{7d,e,j}. Portanto, ligantes contendo átomos de selênio em sua estrutura aparecem como uma alternativa para melhorar o desempenho catalítico do sistema.

Apesar de encontrarmos vários complexos contendo ligantes a base de selênio utilizados como catalisadores na química organometálica, por exemplo em reações de acoplamento de Heck¹⁷, Suzuki^{17a, 17d} e Sonogashira¹⁸, não são encontrados complexos metálicos contendo ligantes baseados em selênio utilizados em reações de oligomerização do etileno.

Deste modo, este trabalho apresenta a síntese e caracterização de uma nova série de complexos de níquel(II) baseados em ligantes bidentados arilselenil-pirazol [NiBr₂(N[^]Se)₂], ativos em reações de oligomerização de etileno.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como principal objetivo a síntese de novos complexos de níquel(II) contendo ligantes bidentados arilselenil-pirazol, bem como avaliar seu desempenho catalítico em reações de oligomerização seletiva do etileno.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar novos ligantes bidentados derivados de arilselenil-pirazol;
- Sintetizar e caracterizar novos precursores catalíticos de Ni^{II} a partir dos ligantes previamente sintetizados;
- Testar a atividade catalítica destes complexos frente a reações de oligomerização do etileno;
- Estudar a variação de alguns parâmetros reacionais como temperatura, tempo, e relação [Al]/[Ni] nas atividades e seletividades dos catalisadores em reações de dimerização do etileno.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O presente trabalho trata da síntese e caracterização de novos complexos de Ni^{II} contendo ligantes bidentados do tipo N²Se e sua aplicação na oligomerização do etileno. Portanto, esta revisão bibliográfica abordará inicialmente o processo de oligomerização do etileno através do mecanismo Cossee-Arlman. Posteriormente serão abordados alguns processos industriais de oligomerização do etileno, seguido por uma revisão da literatura recente relacionada ao uso de diferentes complexos de Ni^{II} contendo diferentes classes de ligantes bidentados.

3.1 MECANISMOS PARA OLIGOMERIZAÇÃO DE OLEFINAS

Existem dois principais mecanismos aceitos para explicar a oligomerização de olefinas catalisadas por complexo de metais de transição. O primeiro, mecanismo Cossee-Arlman, envolve a formação de um complexo intermediário do tipo metal-hidreto, enquanto o segundo mecanismo envolve a formação de um complexo metalacido. O mecanismo envolvendo um complexo metal-hidreto é proposto para a maioria dos sistemas catalíticos de oligomerização de olefinas, enquanto o mecanismo metalacido é proposto para reações em que se observa elevada seletividade para hexeno-1 e octeno-1. Além disso, o metal precisa ter a capacidade de se oxidar para a inserção das moléculas de olefinas em sua esfera de coordenação, formando um metalacido como intermediário da reação, o que não é observado para complexos de Ni^{II}.^{19, 20}

Deste modo, neste estudo nos deteremos apenas no mecanismo Cossee-Arlman, pois dentre os mecanismos propostos para a oligomerização do etileno, este é o mais aceito para catalisadores de Ni^{II}.

3.1.1 Mecanismo Cossee-Arlman

Inicialmente ocorre a formação da espécie ativa, representada na Figura 1, intermediário metal-hidreto, que pode dar-se pela alquilação do centro metálico através de um agente alquilante seguido de uma β -eliminação. Alternativamente, em função da natureza do precursor catalítico utilizado, pode ocorrer a eliminação de um grupamento alquila originalmente ligado ao metal.

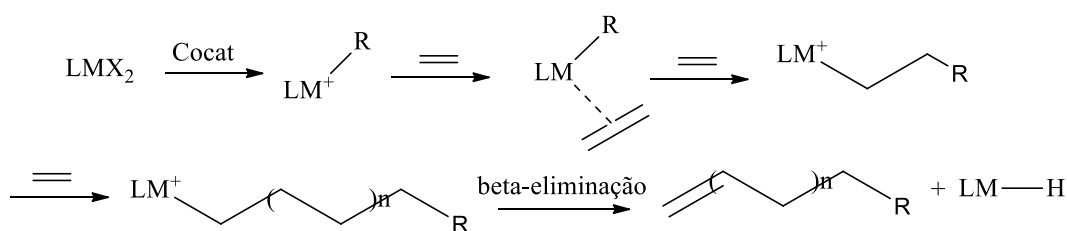


Figura 1. Formação da espécie metal-hidreto no mecanismo Cossee-Arlman.

O mecanismo de oligomerização catalisada por um hidreto de metal de transição envolve três etapas básicas: inserção, propagação e terminação.¹⁹

-Iniciação: consiste na coordenação da olefina a um sítio livre na esfera de coordenação do centro metálico;

-Propagação: Consiste na formação da espécie metal-alquil através da reação de deslocamento-1,2 e sucessivas reações deste tipo levam ao crescimento da cadeia.

A reação de crescimento da cadeia pode ocorrer de duas maneiras. Uma por inserção da olefina ao sítio de coordenação do ligante R ou pela migração deste ligante ao sítio da molécula de olefina coordenada. Utilizaremos a denominação de deslocamento-1,2, que engloba as duas possibilidades (inserção e migração).

-Terminação: reação de β -eliminação que consiste na abstração de um hidrogênio ligado no carbono β em relação ao metal de transição originando como produto a olefina e regenerando a espécie metal-hidreto.

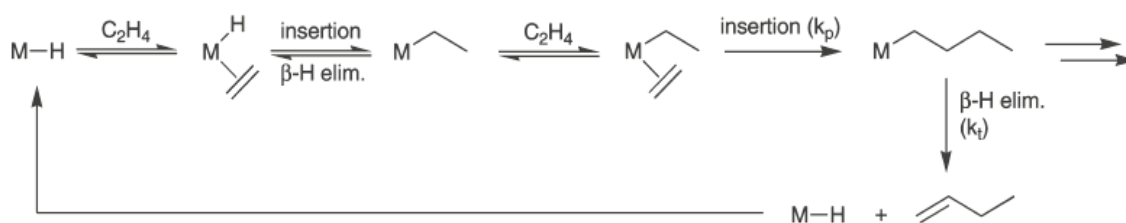


Figura 2. Mecanismo de oligomerização envolvendo um intermediário metal-hidreto.

A reação catalítica realiza-se entre um ligante R (alquila ou H) ligado ao metal e a molécula de substrato coordenada ao mesmo metal. A coordenação da olefina baixa a estabilidade da ligação M-H ou M-R, fazendo com que ocorra uma reação de deslocamento-1,2 e a formação de uma nova ligação M-R. A posterior coordenação de outra unidade olefínica na ligação metal-alkil conduz a um aumento na cadeia do produto (etapa de propagação) gerando, sucessivamente, dímeros, trímeros e assim por diante. A terceira etapa se dá pela reação de β-eliminação onde o oligômero coordenado é descoordenado regenerando a espécie ativa metal-hidreto, recomeçando o ciclo catalítico apresentado na Figura 2.

Nesse mecanismo, que envolve uma espécie metal-hidreto como espécie cataliticamente ativa, além da capacidade de formação de ligações carbono-carbono e da coexistência da isomerização de posição das duplas ligações carbono-carbono merece destaque a possibilidade de diferentes orientações no encadeamento carbono-carbono (para monômeros com mais de dois carbonos). Um alceno não simétrico pode orientar-se de duas maneiras ao ser inserido na ligação M-R: através do C₁ (também conhecido como Anti-Markownikov, M-C₁) ou através do C₂ (conhecido como modo Markownikov M-C₂). Tal orientação define a estrutura dos produtos em lineares ou ramificados e é influenciada pela presença de ligantes da esfera de coordenação no momento da reação. Na Figura 3 estão representados os modos de adição Markownikov e Anti-Markownikov.

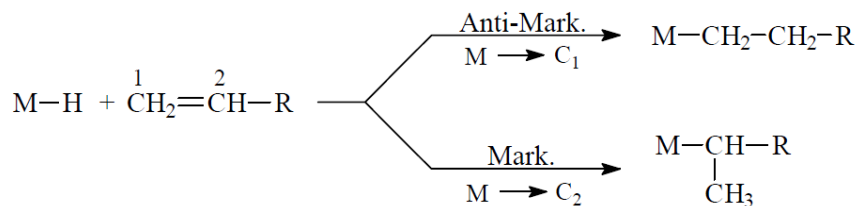


Figura 3. Representação dos modos de adição à ligação M-H ou M-C.

Uma análise mais detalhada da Figura 2 mostra que três situações distintas podem ser obtidas considerando a relação entre a velocidade de propagação (k_p) e a velocidade de terminação (k_t): se $k_p \gg k_t$ teremos a formação de polímeros; se $k_p \sim k_t$ formam-se oligômeros; se $k_p \ll k_t$ haverá predominantemente a dimerização.

O tipo de reação que ocorrerá vai depender da natureza do metal, do seu estado de oxidação, da natureza dos ligantes e dos parâmetros de reação. Para metais dos grupos 4 a 6, a propagação prevalece gerando polímeros majoritariamente. Para os metais do grupo 10 a β -eliminação é favorecida, observando-se predominantemente dímeros ou oligômeros leves²¹. Entretanto, deve-se lembrar de que, dependendo dos ligantes coordenados ao centro metálico, mesmo metais como o níquel (grupo 10) podem favorecer a propagação, obtendo-se assim polímeros.

3.2 REAÇÃO DE OLIGOMERIZAÇÃO

A oligomerização do etileno é o maior processo industrial de produção de alfa olefinas lineares, onde olefinas de menor valor comercial, como o eteno, são convertidas a olefinas de maior peso molecular e com maior valor comercial agregado, as quais servem como materiais de partida e intermediários para uma gama de produtos petroquímicos.²¹

Apesar dos esforços no desenvolvimento de espécies catalíticas, poucos sistemas catalíticos são empregados industrialmente. A seguir são descritos alguns aspectos dos principais processos industriais de oligomerização, como os processos *Alfabutol* do Instituto Francês de Petróleo^{22,23}, o processo *SHOP* (Shell Higher Olefins Process) da Shell^{21b, 24, 25} e *INEOS*^{24, 25}.

3.2.1 Processos industriais de oligomerização do etileno

3.2.1.1 Alfabutol

Este processo homogêneo desenvolvido pelo Instituto Francês de Petróleo (IFP) consiste na dimerização seletiva de etileno para buteno-1 usando catalisador de Ti^{IV} . Neste sistema ocorrem reações paralelas que permitem a isomerização de buteno-1 para buteno-2. Além disso, é necessário o uso de um agente modificador do sistema catalítico que impede a redução de Ti^{IV} para Ti^{III} o qual é responsável pela produção de polímeros de alto peso molecular. Este processo forma produtos secundários como: buteno-2 (*cis* e *trans*), isobuteno, butadieno(1,3 e 1,2), n-butano + isobuteno, acetilenos, etileno e hexenos.^{22,23}

O mecanismo de reação no processo *Alfabutol* tem como principal etapa a formação da espécie titânio(IV) ciclopentano (Figura 4), que libera buteno-1 por β -eliminação.

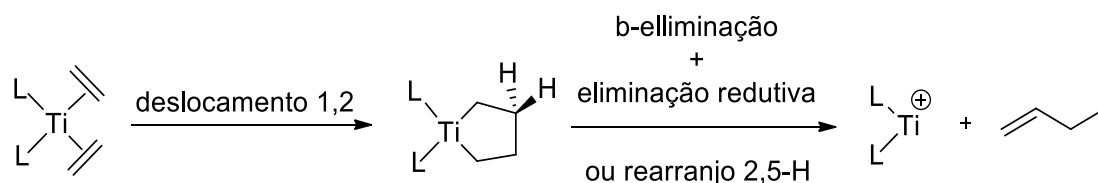


Figura 4. Mecanismo de obtenção de oligômeros pelo processo *Alfabutol*.

No processo *Alfabutol*, o buteno-1 não dimeriza, mas pode reagir com uma molécula de etileno produzindo trímeros, pelo mesmo mecanismo metalacilo. Levando em consideração que a velocidade da reação principal é mais alta que da reação de trimerização, este último processo pode ser minimizado ajustando a conversão de etileno.

O processo é caracterizado por apresentar: a) baixa temperatura operacional (50 – 60°C), sem necessitar de um pré-aquecimento para iniciar a reação; b) baixa pressão operacional, apenas o suficiente para manter os reagentes na fase líquida; c) o solvente não é consumido; d) não requer equipamentos sofisticados. O caráter cíclico do intermediário para a formação de buteno-1 explica a alta seletividade para dímeros.

Desde 1965 o IFP desenvolve pesquisa para a obtenção de sistemas para a produção em larga escala de AOL.

3.2.1.2 SHOP (Shell Higher Olefins Process)

O processo *SHOP* converte etileno em olefinas de maior peso molecular, as quais serão utilizadas na produção de detergentes, com altos rendimentos. Os produtos são α -olefinas lineares com número de carbonos par, ou mistura de olefinas internas com números de carbonos par ou ímpar.^{21b, 24, 25}

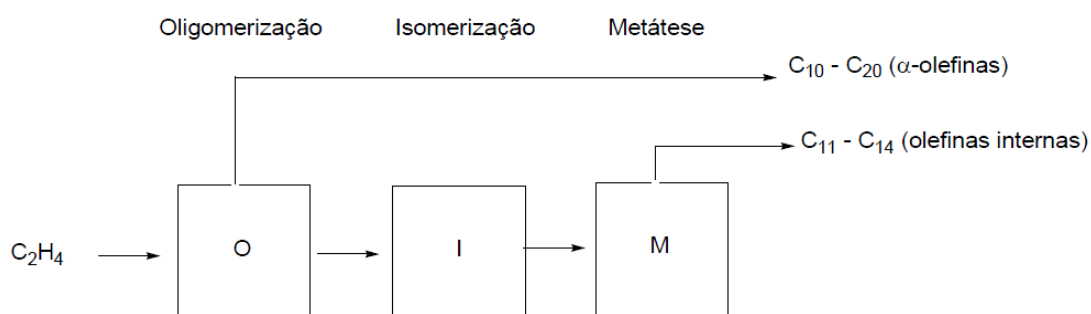


Figura 5. Esquema geral do processo SHOP.

Na primeira etapa, o processo converte etileno em α -olefinas lineares. Os produtos que não irão produzir detergentes são removidos e convertidos em olefinas internas, que podem ser convertidas em álcoois pela tecnologia de hidroformilação da Shell.

A oligomerização de etileno é realizada empregando como catalisador o complexo de níquel contendo ligante quelato do tipo P[^]O, o solvente usado é imiscível com as α -olefinas produzidas, operando a 68-136 bar e 80-120 °C. A reação obtém α -olefinas lineares na faixa de C_4 - C_{40} . Esta mistura é fracionada obtendo três frações, leve C_4 - C_8 , a desejada C_{10} - C_{14} , e uma fração pesada C_{15} - C_{40} .

As frações leves e pesadas alimentam o reator de isomerização, onde as α -olefinas lineares são isomerizadas a olefinas internas. Estas olefinas internas passam para o reator de metátese obtendo fração C_{10} - C_{14} . Como exemplo, através das olefinas internas C_4 e C_{20} obtêm-se duas moléculas de olefinas C_{12} interna. A reação de desprotonação pode ser considerada como uma dupla clivagem seguida pela recombinação de diferentes fragmentos.

A fração C₁₀-C₁₄ alimenta o reator de hidroformilação, onde reage com monóxido de carbono e H₂(g) a 150 °C e 200 bar na presença de [Co₂(CO)₈]. O produto é uma mistura de aldeído, que pode ser facilmente reduzido para álcool.

3.2.1.3 INEOS

O processo *INEOS*^{24, 25} acontece em dois estágios, utilizando catalisadores de Ziegler como TEA em seu sistema. A primeira etapa é onde o crescimento da cadeia é feito em altas pressões de etileno. As condições são ajustadas para alta produtividade de olefinas leves na faixa de C₄-C₈. No segundo estágio, a atmosfera de eteno é trocada por uma alta concentração da fração C₄-C₈. Portanto, nesta segunda etapa reações de transalquilação são feitas. O alquilalumínio de cadeia curta (C₄-C₁₈) vindos do primeiro estágio trocam suas cadeias pelas α -olefinas lineares de cadeia menor adicionadas ao sistema, liberando a fração C₄-C₁₈ e formando alquilalumínios com cadeias de C₄ a C₈. Uma consequência desta etapa é que há formação considerável de olefinas ramificadas.

A *INEOS* utiliza excesso de C₄-C₈ na etapa de deslocamento, pois se utilizasse eteno, haveria a formação de alquilalumínios com baixos pontos de ebulição, como por exemplo, o próprio TEA, que dificultaria a separação dos produtos formados (C₄-C₁₈). O ponto de ebulição do TEA se assemelha com o dodeceno-1. A concentração de α -olefinas lineares nos produtos diminui com o aumento da massa molecular dos produtos. Para a fração C₁₄-C₂₀, AOL chegam a apenas 70% em massa.

3.3 COMPLEXOS DE NÍQUEL(II) CONTENDO LIGANTES BIDENTADOS

Na estrutura de um ligante há muitos fatores que podem causar mudanças determinantes na atividade e seletividade da reação de oligomerização de etileno. Entre esses aspectos podemos citar a alteração na solubilidade do catalisador no meio reacional, tempo de vida, estabilidade do complexo e estabilidade térmica do sistema ativo. Assim, se torna muito importante o estudo dos ligantes, de sua capacidade de coordenação frente ao metal, dos tipos de átomos doadores, dos grupos ligados a estes e o arranjo estérico dos mesmos, seu efeito eletrônico sobre o metal central, sua rigidez

estrutural, entre outros aspectos que devem ser avaliados em um ligante. Portanto, a seguir, são apresentados alguns tipos ligantes bidentados que, quando complexados com níquel, obtiveram resultados relevantes e foram relatados na literatura.

3.3.1 Complexos de Ni^{II} contendo ligantes do tipo N^N

Em 2013, Ainooson e colaboradores²⁸ sintetizaram uma nova classe de ligantes bidentados pirazol-amina. O objetivo principal do trabalho era relatar uma nova classe de ligantes tridentados N^NO para posterior complexação com diferentes metais, tais como Ni^{II}, Fe^{II} e Co^{II}.

Os complexos de ferro e cobalto foram inativos nas reações de oligomerização. Com o uso destes ligantes na preparação de complexos de níquel, observou-se que a imina foi reduzida a amina, formando um novo ligante N^N (Figura 6). Esta reação de hidrólise foi catalisada pelo sal de níquel(II) juntamente com a água presente no meio. Os autores afirmaram que tanto os ligantes como os complexos são altamente higroscópicos, o que foi comprovado pelas estruturas de raios X onde se observa moléculas de água coordenadas ao átomo metálico.

Estes complexos de Ni^{II} mostraram-se ativos na oligomerização do etileno, com frequências de rotação (FR) máxima de 380.000 (mol eteno).(mol Ni)⁻¹.(h)⁻¹. Como esperado, o aumento da pressão do sistema (1, 5, 10 e 27 bar) levou a um aumento na atividade catalítica, devido ao maior número de moléculas de eteno presentes no sistema.

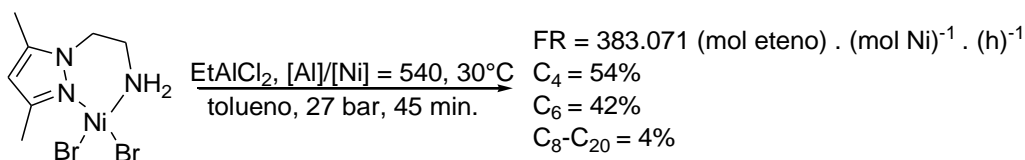


Figura 6. Sistemas de níquel com ligantes pirazol-amina.

Para as reações de oligomerização realizadas a 40°C observou-se uma diminuição na FR a qual está associada a parcial degradação da espécie catalítica e concomitante diminuição da quantidade de eteno solúvel. Similarmente, as reações de oligomerização realizadas a 0, 10 ou 20 °C observa-se também uma diminuição da FR

que pode estar relacionada à energia necessária para formar a espécie cataliticamente ativa. A substituição do dimetil-pirazol pelo grupo pirazol, observou-se uma produção de 48% de olefinas entre C₈ e C₂₀.

Wang e colaboradores²⁷, em 2015, sintetizaram dois novos precursores catalíticos de Ni^{II} através da reação de NiBr₂(DME) com ligantes N^N, com dois anéis pirazol em sua estrutura, como observado na Figura 7. No estudo catalítico, foram variadas a temperatura (20 – 70 °C), razão molar [Al]/[Ni] (200 – 1000) tempo reacional (15, 30, 45 e 60 minutos) e tipo de cocatalisador (MAO, DEAC, EADC, TEA, TMA e TIBA).

Nestes estudos, os autores afirmam que a introdução do grupo fenila no ligante, quando comparado às metilas, atua diretamente na seletividade e na atividade, aumentando a seletividade a butenos e aumentando a atividade quando utilizado DEAC como cocatalisador.

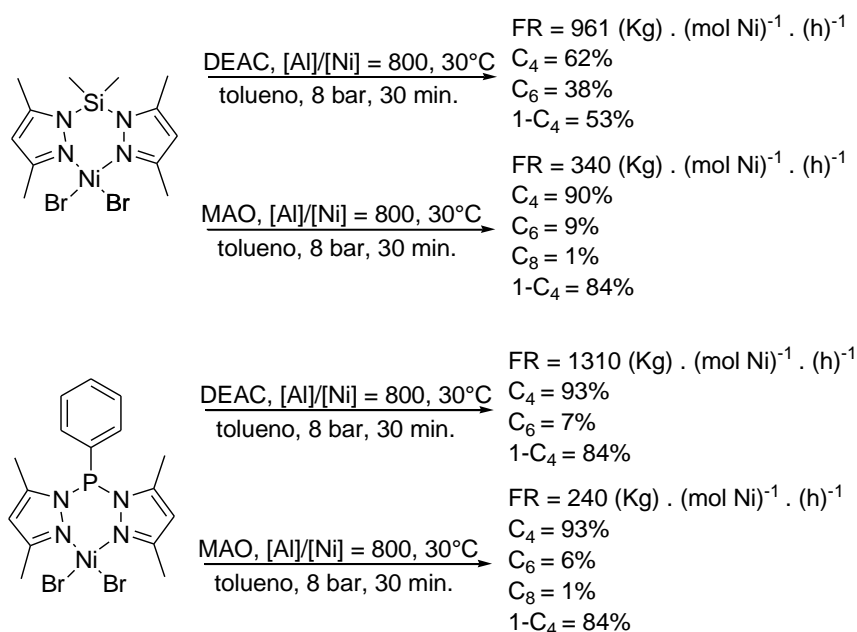


Figura 7. Complexos N^N desenvolvidos por Wang e colaboradores e seus desempenhos nas reações de oligomerização.

A 30 °C a atividade do sistema teve seu máximo para os dois complexos ativados com MAO. Neste caso, o aumento da temperatura do sistema eleva a atividade enquanto a seletividade para butenos e α-olefinas percorre o caminho inverso. Em 60 e

70 °C a produção de olefinas pesadas é observada e a produção de polietileno chega a 64% em massa, sendo a atividade para o mesmo sistema de 70 (Kg).(mol Ni)⁻¹.(h)⁻¹.

Com relação à concentração de alquilalumínio, todos os sistemas aumentaram suas atividades e seletividades para butenos significativamente quando se aumentou a razão [Al]/[Ni] de 200 para 800 equivalentes. Para razões [Al]/[Ni] ≥ 1000 ocorreu um decréscimo na atividade e seletividade, tendo em vista que o excesso de MAO no sistema deve interferir na formação da espécie ativa e/ou causar a redução do centro metálico, inativando-o.

Estudos relacionados à variação do tempo de reação mostram que os complexos permaneceram estáveis por longos períodos, o que indica a formação de espécies relativamente estáveis, pois mesmo em 60 minutos a massa total de produto (Kg).(mol Ni)⁻¹.(h)⁻¹ ainda é aumentada. O aumento do tempo decresce a seletividade a α -olefinas, pois o aumento do tempo de contato dos produtos com a espécie ativa favorece as reações de isomerização.

Os diferentes cocatalisadores utilizados confirmam que estes exercem um papel fundamental na reação, apresentando comportamentos únicos para cada sistema, modificando tanto a atividade como a seletividade. A seletividade a buteno-1 foi diminuída na ordem MAO>EADC>TEA>TIBA>DEAC, e apenas o sistema Ni/MAO produziu octenos.

Em 2015, Moreno-Lara²⁸ e colaboradores descreveram a síntese e caracterização de 6 complexos de Ni^{II} com ligantes neutros contendo pirazol / pirimidina / piridina para polimerização do etileno. Os autores variaram a temperatura (-20 – 60 °C), razão molar [Al]/[Ni] (50 – 6000), a quantidade de catalisador utilizado nas reações (1 – 30 μ mol) e o tempo de reação (0,25 – 3 h).

Destes 6 complexos, apenas 3 foram ativos para polimerização quando ativados com MAO, e a reação não ocorreu quando os mesmos foram ativados com AlEt₂Cl. Outro fato descrito pelos autores é que mesmo usando os compostos hidratados, as atividades se mantiveram inalteradas, fato que eles atribuem ao consumo da água pelo MAO utilizado em excesso no sistema.

Os autores consideraram que o catalisador 3, demonstrado na Figura 8, foi o que obteve melhor desempenho no geral nos estudos aos quais os complexos foram submetidos, em uma ordem de desempenho 3 > 2 > 1, e sugerem que esse fato ocorra devido aos substituinte em *para* do anel pirimidínico. Também destacam que essa nova

classe produziu polietilenos de baixo peso molecular e, não usualmente, com baixas polidispersividades (1,2 – 1,7).

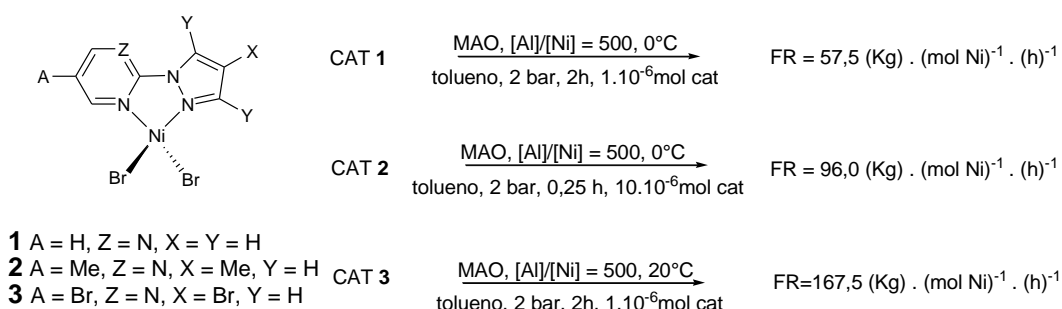


Figura 8. Sistemas catalíticos ativos para polimerização desenvolvidos por Moreno-Lara e colaboradores.

3.3.2 Complexos de Ni^{II} contendo ligantes do tipo N[^]P

Speiser e colaboradores²⁹, sintetizaram duas novas classes (N[^]P) de complexos de Ni^{II} derivados de ligantes fosfinitooxazolina e fosfinitopiridina. A caracterização destes sistemas mostrou que o comportamento dos mesmos em solução e no estado sólido são diferentes, tendo em vista que os momentos magnéticos de todos os complexos medidos pelo método de Evans em solução apresentaram valores adequados para sistemas tetraédricos (Td). As análises de difração de raios X em monocristal mostraram que no estado sólido os complexos derivados da classe de ligante fosfinitopiridina adotam uma geometria quadrática (Qd). A Figura 9 mostra os átomos presentes no ciclo de seis membros coordenados ao níquel e a diferença entre as conformações para as duas classes de ligantes (fosfinitooxazolina e fosfinitopiridina, respectivamente).

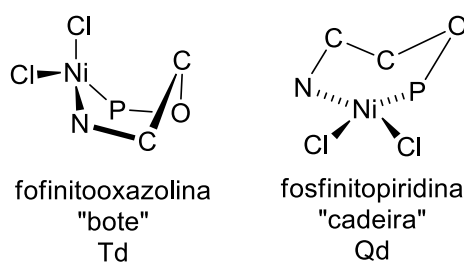


Figura 9. Diferentes conformações nos sistemas P[^]N, derivados da fosfitooxazolina e fosfinitopiridina.

Ambos foram inativos para oligomerização do etileno sob ativação de MAO ou TEA, porém, quando ativados com EASC o sistema mostrou-se ativo para oligomerização com boas atividades, que podem ser observadas na Figura 10.

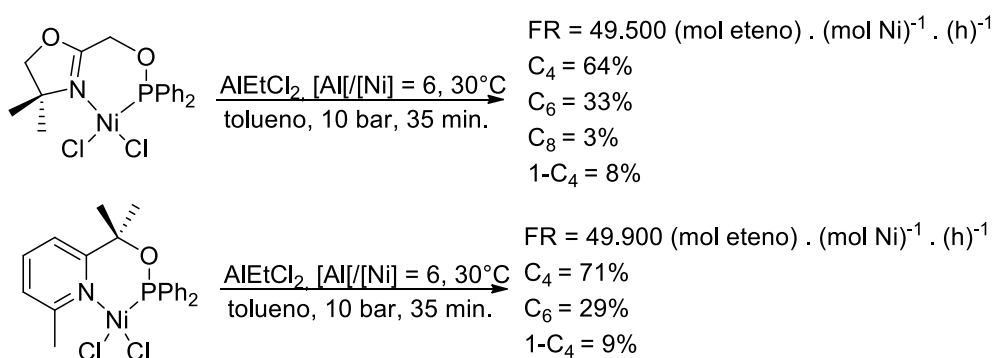


Figura 10. Sistemas ativos utilizando ligantes P[^]N/Ni^{II} de Speiser e colaboradores.

Pode-se observar na Figura 10, que o tipo de ligante não causou nenhuma alteração significativa na atividade, mas este determina alterações na seletividade para a formação de dímeros e trímeros. A produção α -olefinas é baixa nos dois casos. Quando a concentração do cocatalisador foi quase equimolar ($[\text{Al}]/[\text{Ni}] = 1,3$) a produção de α -olefinas aumentou a um máximo de 19%, porém houve um decréscimo da atividade para 11.600 (mol eteno).(mol Ni)⁻¹.(h)⁻¹ no complexo contendo o ligante fosfinitopiridina.

Speiser e Braunstein^{2b}, em 2004, desenvolveram 4 novos sistemas catalíticos com ligantes fosfinopiridina (P[^]N), utilizando $[\text{NiCl}_2(\text{DME})]$ para a complexação. Para os testes catalíticos foram utilizadas concentrações diferentes dos cocatalisadores MAO

ou AlEtCl₂ em 30 °C, 10 bar de pressão de etileno, 0,04 mmol de catalisador e 15 mL de tolueno.

Os sistemas foram inativos quando utilizados MAO nas razões [Al]/[Ni] = 400 ou 800 equivalentes e os autores atribuem essa inatividade a possível redução do Ni^{II} pelo TMA presente no MAO, o que já teria ocorrido em outros estudos do grupo.

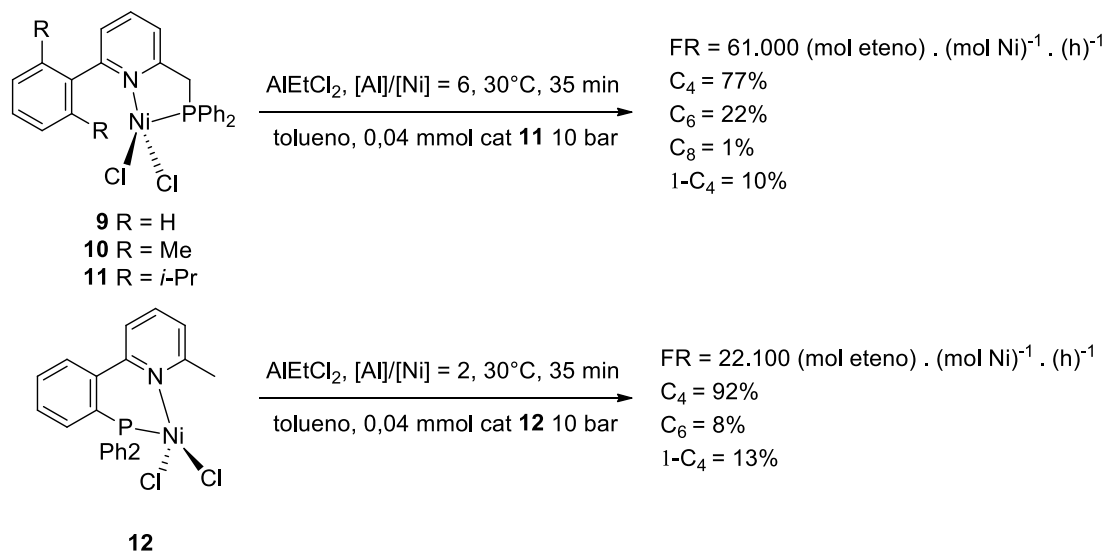


Figura 11. Sistemas catalíticos desenvolvidos por Speiser e Braunstein.

Quando utilizado a razão de 2 e 6 equivalentes de AlEtCl₂ apenas, as FRs atingiram 47.300 e 61.000 (mol eteno).(mol Ni)⁻¹.(h)⁻¹ respectivamente. A seletividade para butenos foi mais pronunciada com o uso de 2 equivalentes de AlEtCl₂, 73 – 92%, enquanto com o uso de 6 equivalentes de AlEtCl₂ ela variou entre 70 – 77%. Já a seletividade para buteno-1 foi insatisfatória (9 – 14% em massa) e os autores sugerem que esse resultado ocorreu pela habilidade de reversibilidade da eliminação β-H depois da inserção do eteno, reinserindo a olefina na regioquímica oposta, gerando buteno-2; ou pela reinserção do buteno-1, isomerizando esse produto para buteno-2.

3.3.3 Complexos de Ni^{II} contendo ligantes do tipo N[^]O

Ulbrich e colaboradores^{16a}, em 2013, publicaram uma nova classe de complexos de Ni^{II} derivados de ligantes fenóxi-pirazol (N[^]O) (Figura 12). Os quatro novos pré-catalisadores foram ativos quando utilizado MAO e EASC como cocatalisadores e uma investigação mais aprofundada mostrou que o sistema apresenta estabilidade tanto com relação a temperatura como ao tempo reacional.

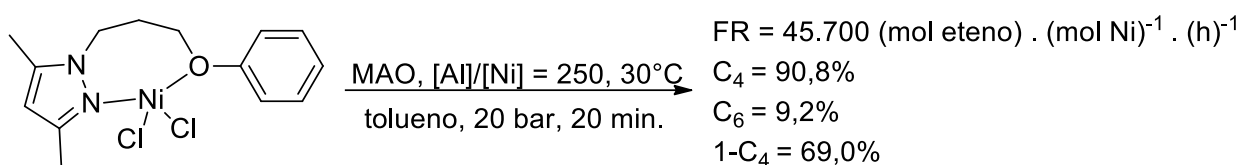


Figura 12. Sistema catalítico N[^]O desenvolvido por Milani e colaboradores.

Em condições padrões obteve-se boa atividade e seletividade na produção de butenos, porém não se atingiu uma boa seletividade à α -olefinas, conforme pode ser observado na Figura 12. Quando se diminuiu a temperatura do sistema para 10°C a atividade permaneceu alta [FR = 38.800 (mol eteno).(mol Ni)⁻¹.(h)⁻¹] sugerindo que o sistema tem uma baixa energia de ativação e, quando a temperatura foi aumentada para 50°C e 70°C ainda assim o sistema foi ativo com bom desempenho, 34.500 e 10.500 (mol eteno).(mol Ni)⁻¹.(h)⁻¹, respectivamente, mostrando uma boa estabilidade térmica.

A troca de alquilalumínio (MAO para EASC) acarretou uma queda no rendimento da reação, chegando a atividade máxima de 9.300 (mol eteno).(mol Ni)⁻¹.(h)⁻¹ na razão [Al]/[Ni] = 250 nas mesmas condições. A adição de trifenilfosfina (1 equivalente) aumentou a atividade consideravelmente [FR = 118.300 (mol eteno).(mol Ni)⁻¹.(h)⁻¹], porém apenas 15% de buteno-1 foi formado.

Cheisson e colaboradores³⁰, em 2014, desenvolveram uma série de ligantes bidentados e tridentados associando um iminofosforano e um fenóxido. Deteremos-nos apenas nos sistemas bidentados N[^]O. Estes sistemas foram testados para reações de oligomerização a 25 °C, 30 bar de pressão de etileno, 8 μ mol de catalisador, 20 mL de tolueno, utilizando MAO e Et₂AlCl como cocatalisadores, variando-se o tempo, razão [Al]/[Ni]. Na presença de Et₂AlCl eles se demonstraram mais eficientes para dimerização seletiva do etileno. O desempenho catalítico destes complexos (atividade

versus seletividade) variou enormemente com o substituinte. A melhor atividade foi 72.000 (mol eteno).(mol Ni)⁻¹.(h)⁻¹ e a melhor seletividade para todos os complexos foi de 93,5% em massa de α-C₄.

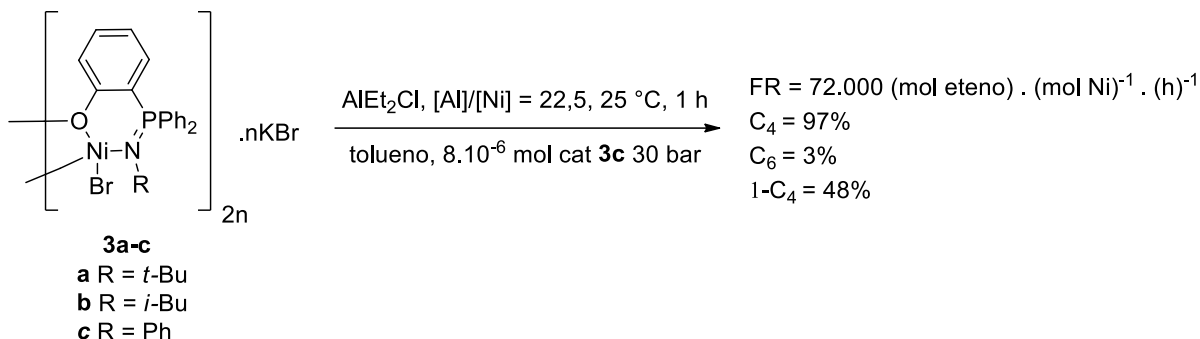


Figura 13. Sistemas catalíticos desenvolvidos por Cheisson e colaboradores.

3.3.4 Complexos de Ni^{II} contendo ligantes do tipo N[^]S

Em 2016, nosso grupo de pesquisa descreveu uma nova classe de precursores catalíticos de níquel(II) contendo ligantes bidentados do tipo imina-tioeter (N[^]S). Foram sintetizados 5 novos complexos, variando-se os grupamentos ligados aos átomos doadores de N e S, demonstrados a seguir na Figura 14.³¹

Na avaliação dos precursores catalíticos utilizando 100 mL de tolueno, 20 bar de pressão de etileno, 10 μmol de catalisador, MAO como cocatalisador razão [Al]/[Ni] = 250, por 20 min, todos os sistemas foram ativos para a oligomerização do etileno. O complexo **Ni3** apresentou a maior atividade [FR = 39.600 (mol eteno).(mol Ni)⁻¹.(h)⁻¹], com elevada seletividade para α-C₄ (89,4%). Devido ao seu melhor desempenho, o complexo **Ni3** foi escolhido pelo autor para otimização das condições reacionais, variando tipo e concentração de cocatalisador, tempo e temperatura de reação.

Quando aumentou-se a concentração de MAO no meio, aumentou-se a taxa de propagação, produzindo olefinas de maior peso molecular e gerando um decréscimo na seletividade à AOL. A maior atividade variando a concentração de MAO foi observada na reação com [Al]/[Ni] = 1750, atingindo-se uma FR de 50.100 (mol eteno).(mol Ni)⁻¹.(h)⁻¹. Por outro lado, com uma razão [Al]/[Ni] = 2000, a atividade baixou para 8.400

(mol eteno).(mol Ni)⁻¹.(h)⁻¹, indicando a saturação do meio com MAO, inativando a espécie ativa.

Reações feitas com outros tipos de alquilalumínios mostraram a diferença significativa que eles provocam no sistema. A utilização de P-MAO e TMA como cocatalisadores apresentaram baixas ou nenhuma atividade. Quando utilizado uma razão [Al]/[Ni] = 250 de EASC, o sistema foi ativo para dimerização de etileno, com boa seletividade para buteno-1 (95,7%), obtendo-se uma FR = 14.300 (mol eteno).(mol Ni)⁻¹.(h)⁻¹.

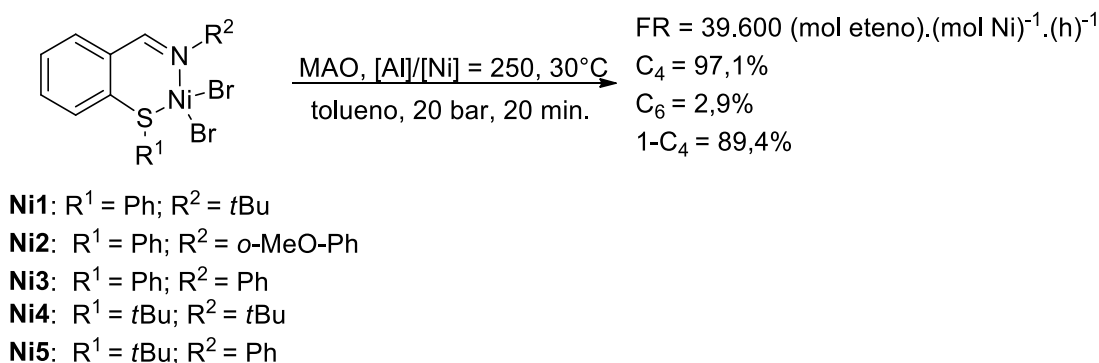


Figura 14. Sistemas catalíticos N[^]S desenvolvido pelo nosso grupo.

Ainda, em um teste trocando o solvente (tolueno) por diclorometano observou-se, como esperado, um aumento bastante significativo na produção de olefinas, chegando a uma FR = 412.000 (mol eteno).(mol Ni)⁻¹.(h)⁻¹, porém com seletividades a α -olefinas abaixo de 51%. O autor atribuiu esse resultado a uma melhor estabilização das cargas formadas entre as espécies intermediárias em solução [LM⁺ + (AlR₃X)⁻] pelo solvente pouco polar (quando comparado com tolueno), além de uma maior solubilidade do eteno em diclorometano.

3.4 COMPLEXOS DE NÍQUEL(II) CONTENDO LIGANTES A BASE DE SELÊNIO

Conforme descrito anteriormente neste trabalho, vem se observado que o desempenho para a produção de α -olefinas tem relação com os átomos doadores presentes na estrutura do ligante (N, O, P, e S). A capacidade de coordenação frente ao metal, os grupos ligados a estes átomos doadores e o arranjo estérico dos mesmos, seus efeitos eletrônicos sobre o metal central, sua rigidez estrutural, entre outros aspectos influenciam diretamente no desempenho do sistema catalítico em que eles forem empregados .

Observou-se, também, que para complexos de níquel contendo ligantes tridentados, substituindo-se os átomos de nitrogênio ou oxigênio por enxofre, o desempenho do sistema catalítico é melhorado.^{7d,e,j} Portanto, ligantes contendo átomos de selênio em sua estrutura podem aparecer como uma alternativa para melhorar o desempenho catalítico do sistema.

Apesar de encontrarmos vários complexos contendo ligantes a base de selênio utilizados como catalisadores na química organometálica, não encontramos complexos metálicos contendo ligantes baseados em selênio utilizados em reações de oligomerização do etileno. Desta maneira, serão apresentados a seguir dois exemplos de complexos de Ni^{II} contendo ligantes a base de selênio descritos até o momento na literatura.

Davies e colaboradores³² descreveram a síntese e caracterização de uma série de complexos derivados de ligantes selenoeteres macrocíclicos. Os compostos foram obtidos através da reação de NiX₂ (X = Cl, Br ou I) com [16]aneSe₄ (1, 5, 9, 13-tetraselenociclohexadecano) ou MeSeCH₂CH₂SeMe. Os complexos foram analisados por espectroscopia na região do infravermelho e UV/VIS, através da medida de seus momentos magnéticos e por difração de raios X em monocristal. Na Figura 15 está representada a estrutura do complexo [NiX₂(MeSeCH₂CH₂SeMe)₂].

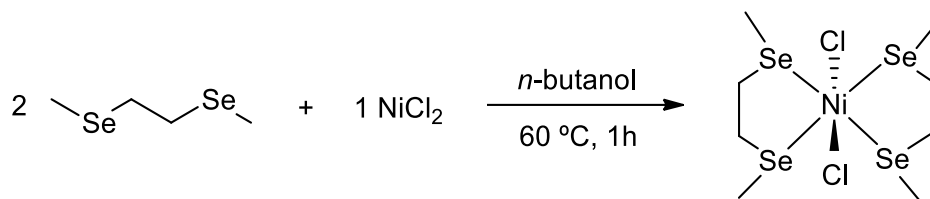


Figura 15. Obtenção do complexo $\text{trans-[NiX}_2(\text{MeSeCH}_2\text{CH}_2\text{SeMe})_2]$ obtido por Davies e colaboradores.

Panda e colaboradores³³ descreveram a síntese de alguns complexos macrocíclicos contendo selênio como bases de Schiff em sua estrutura. Dois ligantes foram obtidos através da reação de condensação do bis(o-formilfenil) seleneto com 1,2-diaminoetano e 1,3-diaminopropano, respectivamente.

Os autores obtiveram diferentes complexos metálicos através da coordenação dos ligantes com um íon metálico mais “macio”, Pd(II), e com íons metálicos mais “duros”, Ni^{II} e Co^{II}. Dois novos complexos de Ni^{II} foram obtidos através da reação dos respectivos ligantes com NiCl₂·6H₂O, e suas estruturas estão representadas na Figura 16. As análises de difração de raios X em monocristal demonstraram uma geometria octaédrica distorcida para os centros metálicos de Ni^{II}.

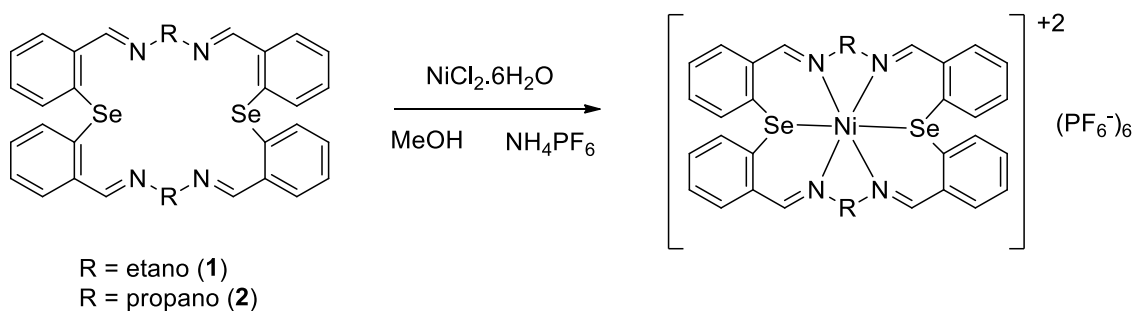


Figura 16. Complexos de contendo ligantes N^{Se} descritos por Panda e colaboradores.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 PROCEDIMENTOS GERAIS

Todas as manipulações sensíveis ao ar e água foram realizadas utilizando linhas de vácuo, técnicas de Schlenk sob atmosfera de argônio purificada e câmara de luvas LabMaster MBraum. Os solventes tolueno, THF, hexano e diclorometano foram tratados em um sistema de destilação de solventes MBRAUM MB-SPS; éter etílico foi destilado em presença de sódio metálico e benzofenona; acetonitrila foi destilada na presença de pentóxido de fósforo; etanol e metanol foram destilados na presença de Mg⁰ ativado por I₂. As vidrarias utilizadas para reações sensíveis ao ar e/ou água foram previamente secas em estufa a 120 °C por aproximadamente 5 h e resfriadas sob vácuo.

Reagentes Sigma-Aldrich NiBr₂(DME) (DME = 1,2-dimetoxietano), 1H-pirazol e 3,5-dimetil-1H-pirazol utilizados como materiais de partida nas sínteses dos pré-ligantes e dos pré-catalisadores foram usados sem tratamento prévio. Os pirazóis de partida 1-(2-cloroetil)-3,5-dimetil-1H-pirazol³⁴, 1-(clorometil)-3,5-dimetil-1H-pirazol³⁵ e 1-(clorometil)-1H-pirazol³⁶ foram sintetizados de acordo com a literatura. Metilaluminoxano (MAO, Akzo Nobel, 5,21% em massa total de Al em solução de tolueno, com aproximadamente 20% de trimetilalumínio - TMA) foi utilizado sem tratamento prévio. Etileno (White Martins Co.) e Argônio (White Martins Co.) foram desoxigenados e secos através de uma coluna de BTS (BASF) e ativado com peneira molecular (3 Å) antes de seu uso.

As análises elementares foram realizadas em um equipamento Perkin Elmer 2400 series II, pertencente à Central Analítica da USP. As análises de infravermelho foram realizadas em um equipamento Bruker Alpha FT-IR em modo de Reflexão Total Atenuada (ATR), cuja intensidade dos picos foi classificada como: F- forte, m- média e f- fraca. As análises de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS) foram realizadas em um equipamento Shimadzu QP-5050 (IE, 70 eV). Os espectros de RMN ¹H e ¹³C foram obtidos em um espectrômetro Varian Inova 400MHz em temperatura ambiente. Os deslocamentos químicos são mostrados em ppm com relação ao TMS. As análises de cromatografia gasosa foram realizadas em equipamento Agilent 7890A com coluna Petrocol DH (poli-metilsiloxano) (operando a 36 °C por 15 minutos seguido de aquecimento gradual de 5 °C por minuto até 250 °C), utilizando ciclohexano como padrão interno. As análises de Espectrometria de Massa de Alta

Resolução por Ionização *Electrospray* (ESI-HRMS) dos pré-catalisadores foram realizadas em um espectrômetro Micromass Waters® Q-Tof no modo positivo em soluções de metanol. A coleta de dados de difração de raios X em monocristal foi realizada em um difratômetro Bruker X8 Kappa APEX II CCD (Charge Coupled Device Detector), utilizando a radiação de Mo K α (0,71073 Å) com um monocromador de grafite, pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria. Todas as estruturas foram solucionadas empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXS.³⁷ Os refinamentos foram realizados com o pacote de programas SHELXL através do método de matriz completa/mínimos quadrados dos fatores estruturais F^2 , com os parâmetros de deslocamento térmico anisotrópicos para todos os átomos não hidrogenoides. Os átomos de hidrogênio foram refinados isotropicamente na forma de grupos vinculados geometricamente aos respectivos átomos não hidrogenoides. A representação gráfica da estrutura cristalina foi executada através do programa ORTEP.³⁸

4.2 SÍNTESE DOS MATERIAIS DE PARTIDA

Os disselenetos de diarilas utilizados nesse estudo foram sintetizados de acordo com o descrito na literatura.³⁹

4.2.1 Síntese do disseleneto de difenila

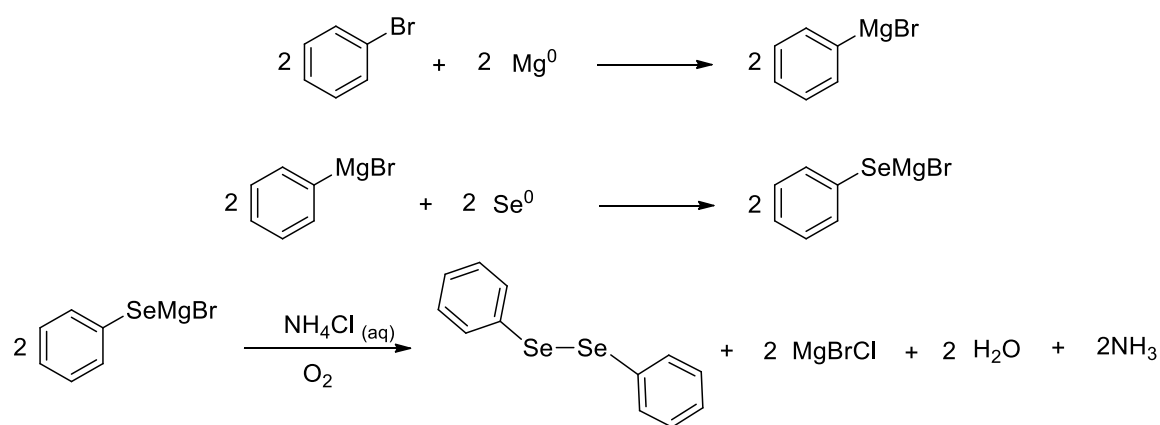


Figura 17. Reações para obtenção do (PhSe)₂.

Em balão de três bocas com capacidade de 500 mL e munido com condensador de refluxo, adicionou-se 4,62 g (0,19 mol) de magnésio ativado e 250 mL de THF. Em seguida acrescentou-se 29,83 g (20 mL, 0,19 mol) de bromobenzeno e alguns cristais de iodo elementar. O sistema foi aquecido a 50 °C até o início da reação. Após o total consumo do magnésio, adicionou-se lentamente 15 g (0,19 mol) de selênio elementar e agitou-se a mistura por 3 horas. Então se esperou o sistema atingir a temperatura ambiente e acrescentou-se uma solução saturada de cloreto de amônio para neutralizar o meio reacional. Posteriormente, deixou-se o sistema reacional agitando por 12 horas em atmosfera aberta para que ocorresse a oxidação do selenol formado. Extraiu-se a mistura com éter etílico e o solvente foi removido por rotaevaporação. O produto foi recristalizado em etanol e os cristais amarelos de (PhSe)₂ obtidos foram secos sob vácuo. (23,11 g, 78%). CG-MS (CH₂Cl₂/ m/z) [M⁺]: 314.

4.2.2 Síntese do disseleneto de bis(4-metoxifenil)

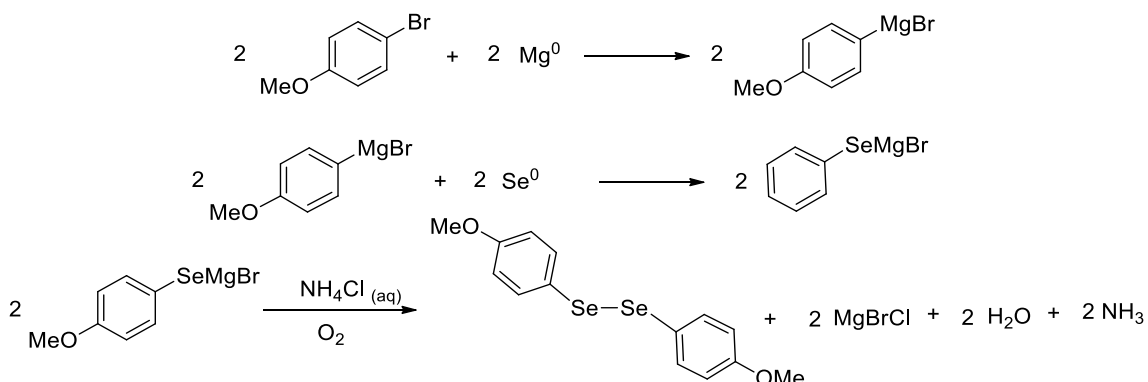


Figura 18. Reações para obtenção do (4-MeO-PhSe)₂.

Em balão de três bocas com capacidade de 500 mL e munido com condensador de refluxo, adicionou-se 4,62 g (0,19 mol) de magnésio ativado e 150 mL de THF. Em seguida acrescentou-se 35,53 g (0,19 mol) de bromoanisol e alguns cristais de iodo elementar. O sistema foi aquecido a 50 °C até o início da reação. Após o total consumo do magnésio, adicionou-se lentamente 15 g (0,19 mol) de selênio elementar e agitou-se a mistura até que o selênio fosse totalmente consumido. Então se esperou o sistema

atingir a temperatura ambiente e acrescentou-se uma solução saturada de cloreto de amônio para neutralizar o meio reacional. Posteriormente, deixou-se o sistema reacional agitando por 12 horas em atmosfera aberta para que ocorresse a oxidação do selenol formado. Extraíu-se a mistura com acetato de etila e o solvente foi removido por rotaevaporação. O produto foi recristalizado em etanol e os cristais amarelos de (4-MeO-PhSe)₂ obtidos foram secos sob vácuo. (18,38 g, 52%). CG-MS (CH₂Cl₂/ m/z) [M⁺]: 374.

4.2.3 Síntese do disseleneto de bis(4-clorofenil)

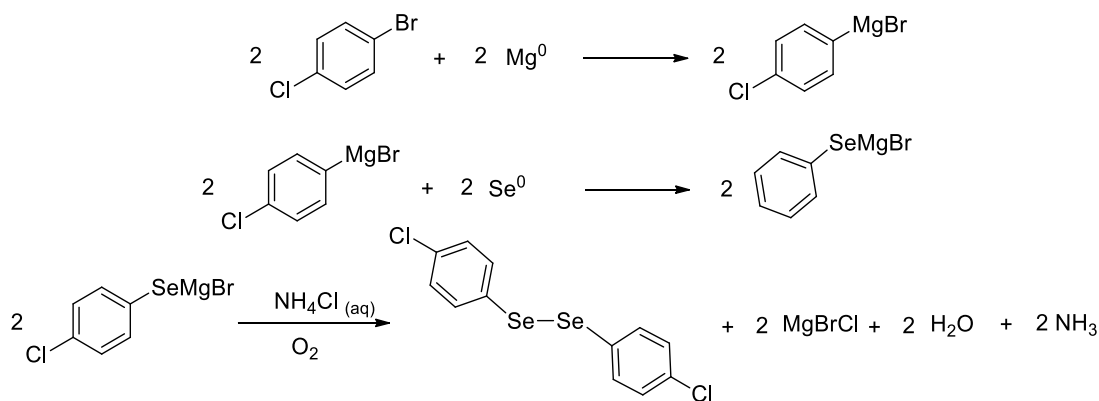


Figura 19. Reações para obtenção do (4-Cl-PhSe)₂.

Em balão de três bocas com capacidade de 500 mL e munido com condensador de refluxo, adicionou-se 4,62 g (0,19 mol) de magnésio ativado e 150 mL de THF. Em seguida acrescentou-se 21,39 g (0,19 mol) de 1-bromo-4-clorobenzeno e alguns cristais de iodo elementar. O sistema foi aquecido a 50 °C até o início da reação. Após o total consumo do magnésio, adicionou-se lentamente 15 g (0,19 mol) de selênio elementar e manteve-se a agitação até que o selênio fosse totalmente consumido. Então se esperou o sistema atingir a temperatura ambiente e acrescentou-se uma solução saturada de cloreto de amônio para neutralizar o meio reacional. Posteriormente, deixou-se o sistema reacional agitando por 12 horas em atmosfera aberta para que ocorresse a oxidação do selenol formado. Extraíu-se a mistura com acetato de etila e o solvente foi removido por rotaevaporação. O produto foi recristalizado em etanol e os cristais amarelos de (4-Cl-PhSe)₂ obtidos foram secos sob vácuo. (15,56 g, 43%). CG-MS (CH₂Cl₂/ m/z) [M⁺]: 382.

4.3 SÍNTESE DOS PRÉ-LIGANTES

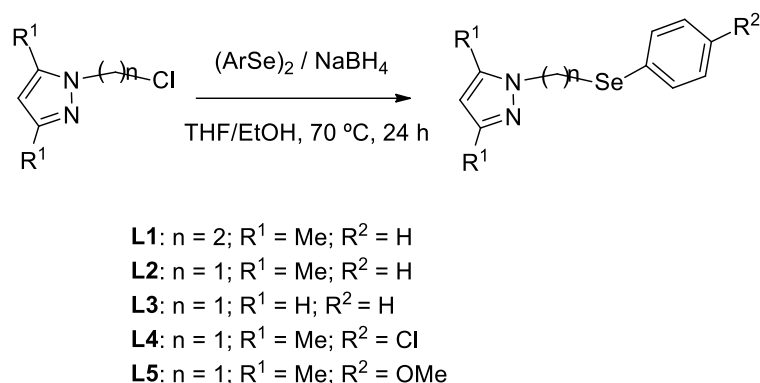


Figura 20. Síntese dos pré-ligantes bidentados derivados de arilselenil-pirazol.

4.3.1 Síntese do 3,5-dimetil-1-(2-(fenilselenil)etil)-1H-pirazol (L1)

Em uma solução de $(\text{PhSe})_2$ (0,468 g, 1,5 mmol) em etanol/THF ($v/v = 1:3$, 20 mL) foi adicionado NaBH_4 (0,126 g, 3,3 mmol). A mistura reacional foi agitada até que a solução se tornasse incolor. Em seguida, uma solução de 1-(2-cloroetil)-3,5-dimetil-1H-pirazol (0,317 g, 2 mmol) em etanol (5 mL) foi adicionada. Manteve-se a reação sob agitação por 24 h a 70 °C. Após, esperou-se o sistema atingir a temperatura ambiente e a reação foi extraída com diclorometano (3 x 20 mL) e a fase orgânica lavada com H_2O (2 x 30 mL). Posteriormente, a fase orgânica foi seca com MgSO_4 , filtrada e o solvente foi rotaevaporado sobre vácuo, resultando em um óleo amarelo escuro. Após purificação em coluna cromatográfica de sílica gel (hexano/acetato de etila, 90:10), **L1** foi obtido como um óleo amarelo claro. (0,335 g, 60%). RMN ^1H (CDCl_3 , 25 °C, 400 MHz): δ 2,12 (s, 3H, CH_3), 2,18 (s, 3H, CH_3), 3,25 (t, $^3J_{\text{HH}} = 10$ Hz, 2H, CH_2), 4,19 (t, $^3J_{\text{HH}} = 10$ Hz, 2H, CH_2), 5,72 (s, 1H, H_{pyr}), 7,26 (m, 3H, H_{aro}), 7,49 (m, 2H, H_{aro}). RMN ^{13}C (CDCl_3 , 25 °C, 100 MHz): δ 11,03 (CH_3), 13,57 (CH_3), 27,14 (CH_2), 48,84 (CH_2), 105,04 (C-H_{pyr}), 127,32 (C_{aro}), 129,27 (C_{aro}), 132,90 (C_{aro}), 138,91 (C-N_{pyr}), 147,81 (C-N_{pyr}). IV (ATR, cm^{-1}): ν 3053 (f), 2945 (f), 2917 (f), 2863 (m), 1578 (m), 1552 (m), 1477 (m), 1459 (m), 1436 (m), 1421 (m), 1384 (m), 1299 (m), 1252 (f), 1072 (f), 1021 (m), 776 (m), 732 (F), 689 (F), 668 (m), 636 (f), 614 (m). Análise Elementar calculada para $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{Se}$: C: 55,92; H: 5,78; N: 10,03. Experimental: C: 56,67; H: 5,61; N: 9,99.

4.3.2 Síntese do 3,5-dimetil-1-((fenilselenil)metil)-1H-pirazol (L2)

Esse pré-ligante foi preparado utilizando-se o mesmo procedimento descrito para **L1**, usando (PhSe)₂ (0,936 g, 3 mmol), NaBH₄ (0,256 g, 6,6 mmol) e 1-(clorometil)-3,5-dimetil-1H-pirazol (0,576 g, 4 mmol). Após purificação em coluna cromatográfica de sílica gel (hexano/acetato de etila, 70:30), **L2** foi obtido como um óleo amarelo claro. (0,870 g, 82%). RMN ¹H (CDCl₃, 25 °C, 400 MHz): δ 1,86 (s, 3H, CH₃), 2,19 (s, 3H, CH₃), 5,39 (s, 2H, CH₂), 5,74 (s, 1H, H_{pyr}), 7,29 (m, 3H, H_{aro}), 7,49 (m, 2H, H_{aro}). RMN ¹³C (CDCl₃, 25 °C, 100 MHz): δ 10,82 (CH₃), 13,69 (CH₃), 45,11 (CH₂), 106,29 (C-H_{pyr}), 128,30 (C_{aro}), 128,46 (C_{aro}), 129,17 (C_{aro}), 135,78 (C_{aro}), 139,72 (C_{pyr}), 148,74 (C_{pyr}). IV (ATR, cm⁻¹): ν 3053 (f), 2949 (f), 2921 (f), 2859 (m), 1557 (m), 1455 (m), 1415 (m), 1377 (m), 1292 (m), 1234 (m), 1146 (f), 1069 (f), 1022 (m), 973 (m), 784 (m), 736 (F), 689 (m), 661 (F), 583 (m). Análise Elementar calculada para C₁₂H₁₄N₂Se: C: 54,34; H: 5,32; N: 10,56. Experimental: C: 54,99; H: 5,73; N: 11,08.

4.3.3 Síntese do 1-((fenilselenil)metil)-1H-pirazol (L3)

Esse pré-ligante foi preparado utilizando-se o mesmo procedimento descrito para **L1**, usando (PhSe)₂ (0,936 g, 3 mmol), NaBH₄ (0,256 g, 6,6 mmol) e 1-(clorometil)-1H-pirazol (0,464 g, 4 mmol). Após purificação em coluna cromatográfica de sílica gel (hexano/acetato de etila, 70:30), **L3** foi obtido como um óleo amarelo. (0,642 g, 68%). RMN ¹H (CDCl₃, 25 °C, 400 MHz): δ 5,52 (s, 2H, CH₂), 6,19 (t, ³J_{HH} = 2 Hz, 1H, CH_{pyr}), 7,21 (d, ³J_{HH} = 2,4 Hz, 1H, H_{pyr}), 7,29 (m, 3H, H_{aro}), 7,48 (m, 2H, H_{aro}), 7,53 (d, ²J_{HH} = 1,6 Hz, 1H, H_{pyr}). RMN ¹³C (CDCl₃, 25 °C, 100 MHz): 48,86 (CH₂), 106,38 (C-H_{pyr}), 128,29 (C_{aro}), 128,33 (C_{aro}), 129,17 (C_{aro}), 129,28 (C-N_{pyr}), 134,82 (C_{aro}), 140,21 (C-N_{pyr}). IR (ATR, cm⁻¹): ν 3054 (f), 2922 (m), 2852 (m), 1576 (f), 1513 (m), 1476 (m), 1436 (m), 1406 (f), 1389 (m), 1280 (m), 1239 (m), 1208 (m), 1132 (f), 1085 (m), 1042 (m), 1021 (m), 998 (f), 962 (m), 915 (m), 879 (f), 837 (f), 735 (F), 709 (m), 688 (F), 623 (F), 585 (m). Análise Elementar calculada para C₁₀H₁₀N₂Se: C: 50,64; H: 4,25; N: 11,81. Experimental: C: 49,41; H: 3,88; N: 10,86.

4.3.4 Síntese do 1-(((4-clorofenil)selenil)metil)-3,5-dimetil-1H-pirazol (L4)

Esse pré-ligante foi preparado utilizando-se o mesmo procedimento que o descrito para o **L1**, usando (4-Cl-PhSe)₂ (1,146 g, 3 mmol), NaBH₄ (0,256 g, 6,6 mmol) e 1-(clorometil)-3,5-dimetil-1H-pirazol (0,576 g, 4 mmol). Após purificação em coluna cromatográfica de sílica gel (hexano/acetato de etila, 75:25), **L4** foi obtido como um óleo amarelo. (0,683 g, 57%). RMN ¹H (CDCl₃, 25 °C, 400 MHz): δ 1,91 (s, 3H, CH₃), 2,16 (s, 3H, CH₃), 5,35 (s, 2H, CH₂), 5,74 (s, 1H, H_{pyr}), 7,19 (dd, J = 2 Hz e 6,8 Hz, 2H, H_{aro}), 7,29 (dd, J = 2 Hz e 6,8 Hz, 2H, H_{aro}). RMN ¹³C (CDCl₃, 25 °C, 100 MHz): δ 11,15 (CH₃), 13,84 (CH₃), 45,26 (CH₂), 106,67 (C-H_{pyr}), 126,41 (C_{aro}), 129,45 (C_{aro}), 135,10 (C_{aro}), 137,29 (C_{aro}), 139,81 (C-N_{pyr}), 148,92 (C-N_{pyr}). IV (ATR, cm⁻¹): ν 3047 (f), 2920 (m), 2852 (f), 1558 (m), 1467 (m), 1416 (m), 1378 (m), 1292 (m), 1234 (F), 1146 (f), 1086 (F), 1011 (m), 973 (m), 813 (F), 783 (F), 729 (m), 663 (m), 582 (m). Análise Elementar calculada para C₁₂H₁₃ClN₂Se: C: 48,10; H: 4,37; N: 9,35. Experimental: C: 49,66; H: 4,25; N: 9,21.

4.3.5 Síntese do 1-(((4-metoxifenil)selenil)metil)-3,5-dimetil-1H-pirazol (L5)

Esse pré-ligante foi preparado utilizando-se o mesmo procedimento que o descrito para o **L1**, usando (4-MeO-PhSe)₂ (1,12 g, 3 mmol), NaBH₄ (0,256 g, 6,6 mmol) e 1-(clorometil)-3,5-dimetil-1H-pirazol (0,576 g, 4 mmol). Após purificação em coluna cromatográfica de sílica gel (hexano/acetato de etila, 75:25), **L5** foi obtido como um óleo amarelo. (0,909 g, 77%). RMN ¹H (CDCl₃, 25 °C, 400 MHz): δ 1,80 (s, 3H, CH₃), 2,17 (s, 3H, CH₃), 3,76 (s, 3H, O-CH₃), 5,27 (s, 2H, CH₂), 5,70 (s, 1H, H_{pyr}), 6,75 (dd, J = 1,3 Hz e 8,7 Hz, 2H, H_{aro}), 7,35 (dd, J = 1,3 Hz e 8,7 Hz, 2H, H_{aro}). RMN ¹³C (CDCl₃, 25 °C, 100 MHz): δ 10,74 (CH₃), 13,63 (CH₃), 45,30 (CH₂), 55,29 (O-CH₃), 106,05 (C-H_{pyr}), 114,69 (C_{aro}), 118,16 (C_{aro}), 137,95 (C_{aro}), 139,65 (C-N_{pyr}), 148,55 (C-N_{pyr}), 160,21 (O-C_{aro}). IV (ATR, cm⁻¹): ν 3060 (f), 3000 (f), 2952 (m), 2922 (m), 2856 (m), 1588 (m), 1557 (m), 1489 (F), 1417 (m), 1379 (m), 1285 (m), 1241 (f), 1172 (m), 1100 (m), 1025 (m), 822 (m), 790 (m), 659 (m), 598 (m), 516 (m). Análise Elementar calculada para C₁₃H₁₆N₂OSe: C: 52,89; H: 5,46; N: 9,49. Experimental: C: 53,56; H: 5,75; N: 8,84.

4.4 SÍNTESE DOS PRÉ-CATALISADORES

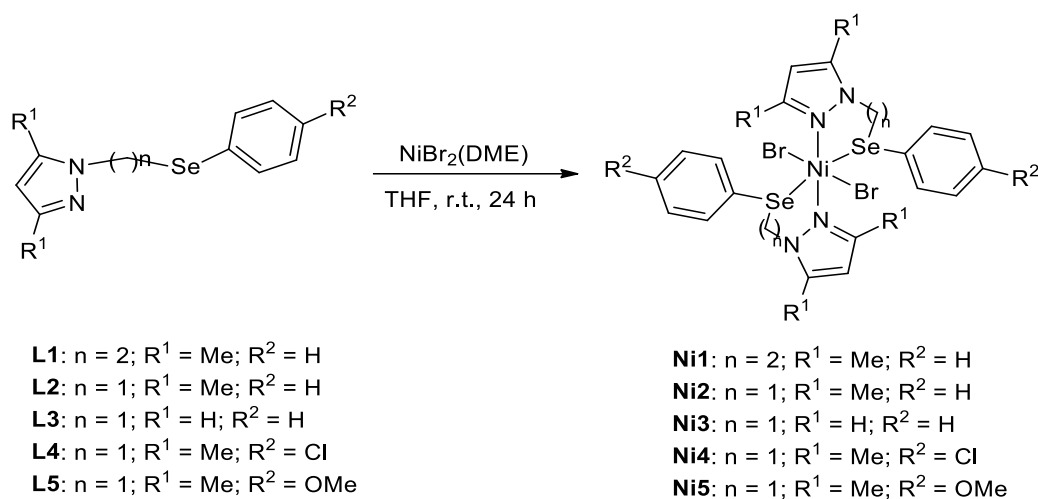


Figura 21. Rota geral de síntese dos pré-catalisadores **Ni1-Ni5**.

4.4.1 Síntese do $\text{NiBr}_2\{\text{bis}(3,5\text{-dimetil-1-(2-(fenilselenil)etil)-1H-pirazol})\}$ (**Ni1**)

Em uma solução de $\text{NiBr}_2(\text{DME})$ (0,165 g, 0,53 mmol) em THF (15 mL) foi adicionado uma solução de **L1** (0,310 g, 1,11 mmol) em THF (5 mL). A mistura reacional foi agitada por 24h em temperatura ambiente. O solvente foi removido sob pressão reduzida e o sólido resultante foi lavado com Et_2O (3×10 mL). O complexo **Ni1** foi obtido como um sólido roxo (0,199 g, 48%). IR (ATR, cm^{-1}): ν 3129 (m), 3051 (m), 2922 (m), 2860 (m), 1720 (f), 1577 (m), 1552 (F), 1465 (F), 1435 (F), 1384 (F), 1301 (m), 1253 (m), 1197 (f), 1152 (m), 1020 (m), 1068 (m), 852 (f), 794 (m), 734 (F), 689 (m), 668 (m), 614 (f). Análise elementar calculada para $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{Br}_2\text{N}_4\text{NiSe}_2$: C, 40,19; H, 4,15; N, 7,21. Experimental: C, 39,07; H, 4,07; N, 6,54. ESI-HRMS (CH_3OH , m/z): 696,9516 $[\text{M}-\text{Br}]^+$ (Calc. para $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{BrN}_4\text{NiSe}_2$: 696,9494).

4.4.2 Síntese do $\text{NiBr}_2\{\text{bis}(3,5\text{-dimetil-1-((fenilselenil)metil)-1H-pirazol})\}$ (**Ni2**)

Esse complexo foi preparado seguindo o mesmo procedimento descrito para o **Ni1**, utilizando-se $\text{NiBr}_2(\text{DME})$ (0,087 g, 0,28 mmol) em THF (15 mL) e **L2** (0,165 g, 0,62 mmol) em THF (5 mL), obtendo-se **Ni2** como um sólido verde. (0,156 g, 74%). IR (ATR, cm^{-1}): ν 3053 (F), 2922 (m), 2863 (m), 1715 (f), 1661 (f), 1552 (m), 1460 (m),

1415 (F), 1378 (m), 1285 (f), 1235 (m), 1041 (m), 998 (m), 794 (m), 738 (F), 665 (m), 661 (m), 609 (f). Análise elementar calculada para $C_{24}H_{28}Br_2N_4NiSe_2$: C, 38,49; H, 3,77; N, 7,48. Experimental: C, 38,66; H, 4,00; N, 7,19. ESI-HRMS (CH_3OH , m/z): 668,9186 $[M-Br]^+$ (Calc. for $C_{24}H_{28}BrN_4NiSe_2$: 668,9181).

4.4.3 Síntese do $NiBr_2\{bis(1-((fenilselenil)metil)-1H-pirazol)\}$ (Ni3)

Esse complexo foi preparado seguindo o mesmo procedimento descrito para o **Ni1**, utilizando-se $NiBr_2(DME)$ (0,028 g, 0,32 mmol) em THF (15 mL) e **L3** (0,165 g, 0,70 mmol) em THF (5 mL), obtendo-se **Ni3** como um sólido verde claro. (0,177 g, 81%). IV (ATR, cm^{-1}): ν 3101 (f), 2938 (f), 2854 (f), 1574 (f), 1479 (m), 1430 (m), 1333 (f), 1241 (m), 1154 (m), 1055 (m), 987 (m), 902 (m), 772 (m), 732 (F), 685 (m), 661 (m), 597 (m). Análise elementar calculada para $C_{20}H_{20}Br_2N_4NiSe_2$: C, 34,67; H, 2,91; N, 8,09. Experimental: C, 34,70; H, 3,65; N, 7,08. ESI-HRMS (CH_3OH , m/z): 612,8555 $[M-Br]^+$ (Calc. for $C_{20}H_{20}BrN_4NiSe_2$: 612,8555).

4.4.4 Síntese do $NiBr_2\{bis(1-(((4-clorofenil)selenil)metil)-3,5-dimetil-1H-pirazol)\}$ (Ni4)

Esse complexo foi preparado seguindo o mesmo procedimento descrito para o **Ni1**, utilizando-se $NiBr_2(DME)$ (0,077 g, 0,25 mmol) em THF (15 mL) e **L4** (0,165 g, 0,55 mmol) em THF (5 mL), obtendo-se **Ni4** como um sólido verde escuro. (0,135 g, 66%). IR (ATR, cm^{-1}): ν 3335 (m), 2921 (m), 2856 (m), 2364 (f), 1554 (m), 1467 (m), 1416 (m), 1381 (m), 1285 (f), 1235 (m), 1088 (F), 1042 (m), 1005 (m), 806 (F), 726 (m), 663 (s), 612 (m). Análise elementar calculada para $C_{24}H_{26}Br_2Cl_2N_4NiSe_2$: C, 35,25; H, 3,20; N, 6,85. Experimental: C, 34,76; H, 3,80; N, 5,91. ESI-HRMS (CH_3OH , m/z): 738,8393 $[M-Br]^+$ (Calc. for $C_{24}H_{26}BrCl_2N_4NiSe_2$: 738,8381).

4.4.5 Síntese do $\text{NiBr}_2\{\text{bis}(1-\text{(((4-metoxifenil)selenil)metil)}-3,5\text{-dimetil-1H-pirazol})\}$ (Ni5)

Esse complexo foi preparado seguindo o mesmo procedimento descrito para o **Ni1**, utilizando-se $\text{NiBr}_2(\text{DME})$ (0,078 g, 0,25 mmol) em THF (15 mL) e **L5** (0,165 g, 0,56 mmol) em THF (5 mL), obtendo-se **Ni5** como um sólido verde escuro. (0,149 g, 73%). IR (ATR, cm^{-1}): ν 3312 (F), 3004 (m), 2941 (m), 2837 (m), 1717 (f), 1625 (f), 1585 (m), 1554 (m), 1489 (F), 1458 (m), 1416 (m), 1384 (m), 1287 (m), 1247 (F), 1175 (m), 1104 (f), 1020 (m), 809 (m), 657 (f), 597 (f), 518 (f). Análise Elementar Calculada para $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{Br}_2\text{N}_4\text{NiO}_2\text{Se}_2$: C: 38,60; H: 3,99; N: 6,93. Experimental: C, 37,83; H, 3,94; N, 5,67. ESI-HRMS (CH_3OH , m/z): 728,9323 $[\text{M}-\text{Br}]^+$ (Calculado para $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{BrN}_4\text{NiO}_2\text{Se}_2$: 728,9323).

4.5 REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO

As reações de oligomerização foram realizadas em um reator Parr de aço inoxidável, de 300 mL de capacidade total, com paredes duplas, equipado com agitação mecânica, controlador interno de temperatura e utilizado com fluxo contínuo de etileno (Figura 22). Antes de cada reação de oligomerização, o copo do reator foi seco em estufa a 120 °C por 5h e resfriado sob vácuo por aproximadamente uma hora.

Em uma reação em condições padrão, foram introduzidos no reator 92 mL de tolueno e 1,5 mL de MAO (equivalente a $[Al]/[Ni] = 400$). O sistema foi saturado com etileno e a reação iniciada com a adição do complexo de níquel ($[Ni] = 6,5 \mu\text{mol}$) suspenso em 8 mL de tolueno, seguido da pressurização do reator ($P = 20 \text{ bar}$) com fluxo de etileno mantido constante. Após 20 minutos, a reação foi interrompida e o reator resfriado em uma mistura de nitrogênio líquido e acetona, sendo despressurizado. O reator foi aberto e à mistura reacional foi adicionada uma quantidade conhecida de ciclohexano (padrão interno). A mistura foi, então, analisada por cromatografia gasosa acoplada a um detector de ionização por chama (CG – DIC).

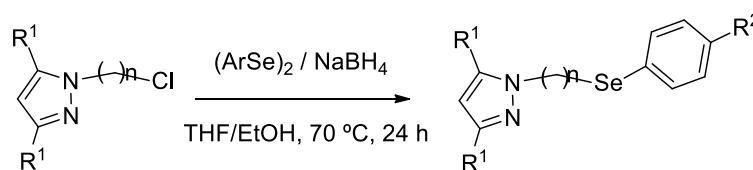


Figura 22. Reator Parr utilizado nas reações de oligomerização.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS PRÉ-LIGANTES BIDENTADOSARILSELENIL-PIRAZOL

Uma rota geral de síntese para a nova classe de pré-ligantes do tipo arilselenil-pirazol, utilizada nesse trabalho, é mostrada na Figura 23. Os compostos foram preparados através da reação de substituição nucleofílica do átomo de cloro, do cloroalquil-pirazol, pelo grupamento ArSe^- , oriundo da redução do disseleneto de diarila com NaBH_4 (um excesso de 0,5 equivalente de disseleneto foi utilizado para garantir o máximo consumo do cloroalquil-pirazol em todas reações). Utilizou-se uma mistura de THF/EtOH (3:1) e a reação foi mantida sob refluxo por 24h. Após purificação em coluna cromatográfica de sílica gel, os ligantes **L1-L5** foram obtidos como óleos amarelos e em bons rendimentos (57-82%).



- L1:** $n = 2$; $\text{R}^1 = \text{Me}$; $\text{R}^2 = \text{H}$
- L2:** $n = 1$; $\text{R}^1 = \text{Me}$; $\text{R}^2 = \text{H}$
- L3:** $n = 1$; $\text{R}^1 = \text{H}$; $\text{R}^2 = \text{H}$
- L4:** $n = 1$; $\text{R}^1 = \text{Me}$; $\text{R}^2 = \text{Cl}$
- L5:** $n = 1$; $\text{R}^1 = \text{Me}$; $\text{R}^2 = \text{OMe}$

Figura 23. Síntese dos pré-ligantes bidentados derivados de arilselenil-pirazol.

Os pré-ligantes, quando armazenados por um longo período, mostraram-se estáveis ao ar, à temperatura ambiente, à luz, e são solúveis em solventes orgânicos de maneira geral. Estes foram caracterizados por análise elementar, RMN de ^1H e ^{13}C e infravermelho.

Conforme verificado na Tabela 1, os resultados da análise elementar de C, H e N concordaram com os valores previamente calculados para **L1-L5**. A formação dos ligantes **L1-L5** foi ainda comprovada através da realização de análises de espectroscopia de RMN de ^1H e de ^{13}C . Nas Figuras 24 e 25, são apresentados os

espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C , respectivamente, do pré-ligante **L1** mostrado como exemplo.

A elucidação da formação dos ligantes sintetizados nesse trabalho através de RMN ^1H e ^{13}C , foi feita pela da comparação dos resultados com os obtidos anteriormente pelo grupo^{17a, 32}. Alguns desses deslocamentos, característicos para compostos contendo grupos pirazol em sua estrutura, serão expostos a seguir.

Para os ligantes contendo a metila nas posições 3 e 5 do pirazol em sua estrutura, dois singletos com deslocamento próximos a 2,00 e 2,50 ppm, correspondente aos hidrogênios das metilas substituintes do grupamento pirazol, e um singleto em aproximadamente 6,20 ppm correspondendo ao hidrogênio na posição 4 do anel pirazol, foram observados nos espectros de RMN ^1H . Por outro lado, analisando o ligante **L3**, único contendo o pirazol sem substituintes, observa-se um tripleto com deslocamento em aproximadamente 6,15 ppm, correspondente ao hidrogênio na posição 4 do pirazol, e os outros dois hidrogênios do pirazol como dubletos, com deslocamento em 7,20 e 7,50 ppm. Cabe destacar que os hidrogênios (CH_2) da ponte alquílica que une o grupo arilselenil ao pirazol, foram observados em aproximadamente 5,40 ppm para todos os ligantes obtidos nessa classe, com exceção do **L1**, que possui um grupamento etila como ponte alquílica, onde os hidrogênios (CH_2CH_2) aparecem como tripletos em 3,25 e 4,19 ppm.

Nos espectros de RMN ^{13}C , as metilas do 3,5-dimetilpirazol aparecem em deslocamentos próximos a 11 e 14 ppm. Já o carbono 4 do anel pirazol, localizado entre as duas metilas, é observado em aproximadamente 105 ppm, tanto para o pirazol quanto para o 3,5-dimetilpirazol. Os carbonos referentes à ponte alquílica foram observados entre 45 e 48 ppm para **L2-L5**. Para **L1** os carbonos foram observados em 27,14 e 48,64 ppm.

Portando, através da comparação dos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C com compostos análogos descritos pelo grupo, foi possível confirmar a formação dos ligantes.

Tabela 1. Valores calculados e experimentais para as análises elementares dos pré-ligantes.

	Calculado (%)			Experimental (%)		
	C	H	N	C	H	N
L1	55,92	5,78	10,03	56,67	5,61	9,99
L2	54,34	5,32	10,56	54,99	5,73	11,08
L3	50,64	4,25	11,81	49,41	3,88	10,86
L4	48,10	4,37	9,35	49,66	4,25	9,21
L5	52,89	5,46	9,49	53,56	5,75	8,84

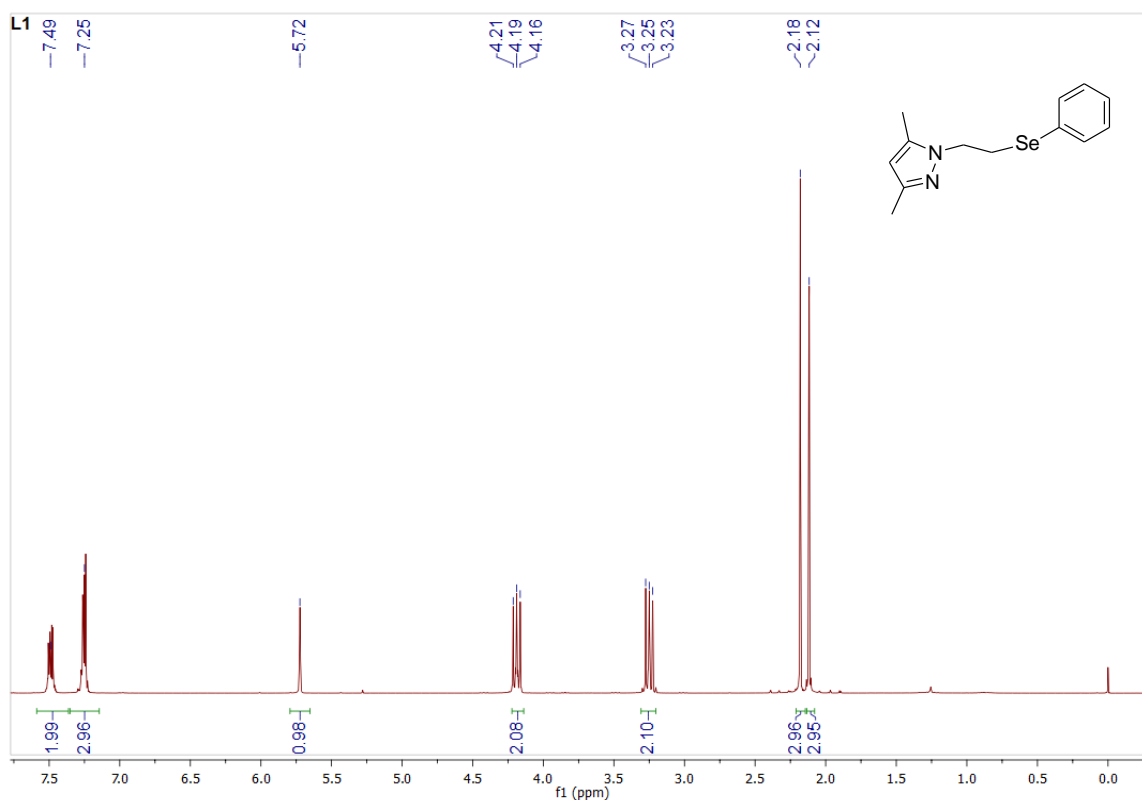


Figura 24. Espectro de RMN ¹H do pré-ligante L1.

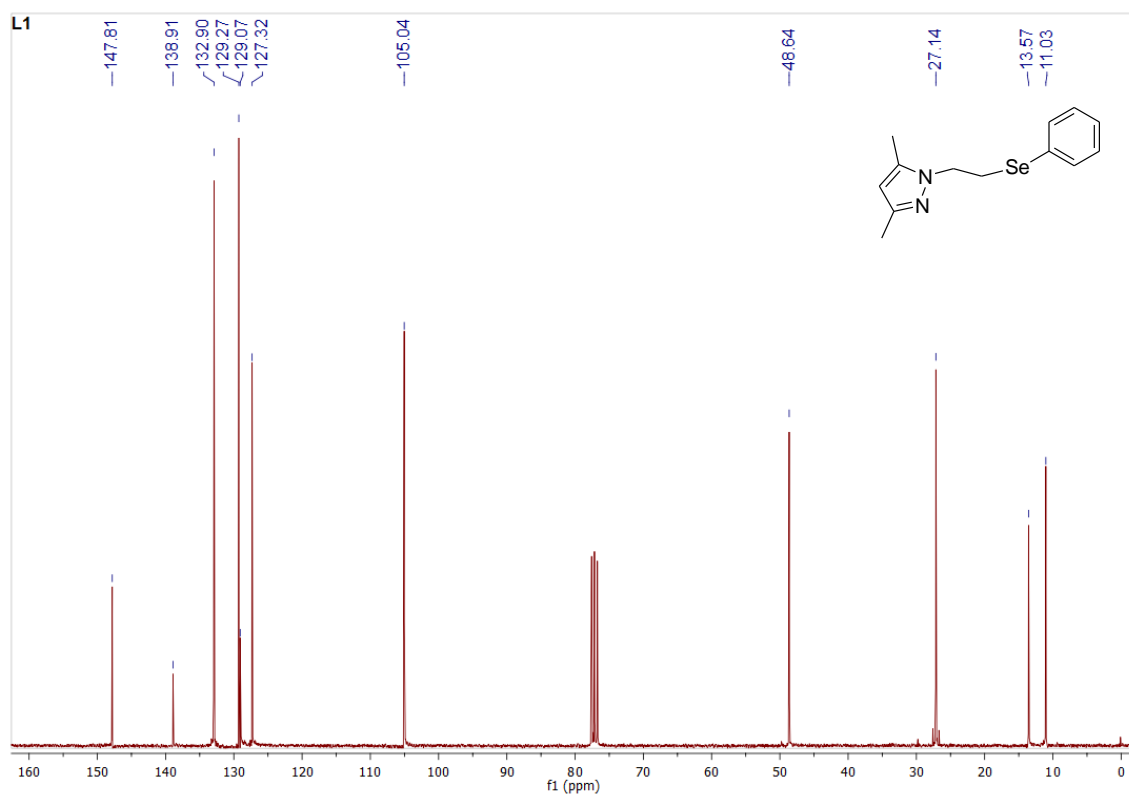


Figura 25. Espectro de RMN ^{13}C do pré-ligante **L1**.

As análises de infravermelho foram utilizadas como ferramenta complementar para a caracterização dos pré-ligantes. Os espectros de infravermelho para os compostos **L1-L5** foram registrados na região de 4000 a 500 cm^{-1} . A Figura 26 mostra o espectro na região do infravermelho do composto **L1**, onde se pode observar as bandas de absorção características dos grupamentos fenila e pirazol, confirmando a presença dessas estruturas aromáticas. A Tabela 2 reúne as principais bandas encontradas nos espectros de infravermelho dos compostos **L1-L5**.

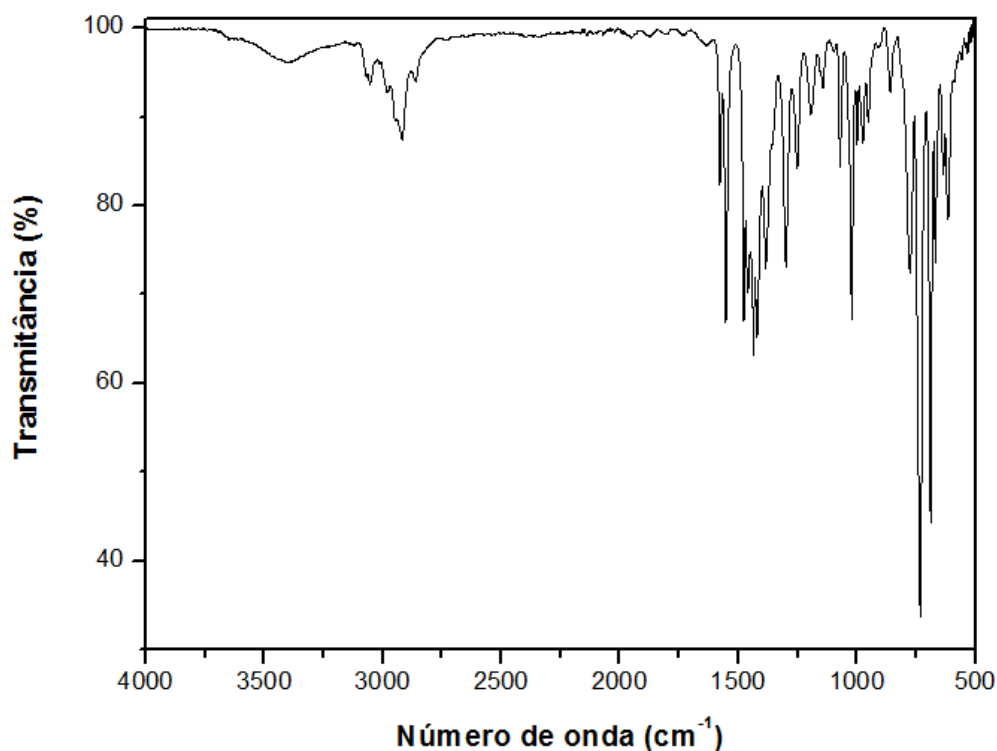


Figura 26. Espectro de infravermelho do pré-ligante **L1**.

Tabela 2. Principais bandas de absorção (cm^{-1}) observadas nos espectros de infravermelho para os compostos **L1-L5**.

	L1	L2	L3	L4	L5
ν_s (C-H)	3053	3053	3054	3047	3060
ν_{as} (CH ₂)	2917	2921	2922	2920	2922
ν_s (CH ₂)	2863	2859	2852	2852	2856
ν (C=N) + ν (C=C)	1552	1557	1576	1558	1557
	1460	1455	1476	1467	1458
	1421	1415	1436	1416	1417
ν_{as} (C-O-C)					1285
ν_s (C-O-C)					1025
δ_{ip} (C=C-H)	1072	1069	1085	1086	1100
δ_{op} (C=C-H)	732	736	735	729	790

ν = estiramento; ν_s = estiramento simétrico; ν_{as} = estiramento assimétrico, δ_{ip} = deformação no plano; δ_{op} = deformação fora do plano.

5.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS NÍQUEL(II) CONTENDO LIGANTES BIDENTADOS FENILSELENIL-PIRAZOL

A rota geral de síntese para os complexos de níquel(II) contendo os pré-ligantes arilselenil-pirazol é apresentada no Figura 27. Quando 1 equivalente de Ni(DME)Br₂ foi combinado com 2 equivalentes do pré-ligante (**L1-L5**), em THF e temperatura ambiente por 24 horas, ocorreu a formação dos complexos (**Ni1-Ni5**) de fórmula geral [NiBr₂(N^hSe)₂] como sólidos verdes-amarelados em bons rendimentos (48-81%), sendo os mesmos caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (IV), análise elementar, difração de raios X em monocristal (**Ni4**) e ESI-HRMS. Análises de RMN de ¹H e ¹³C não foram possíveis devido à natureza paramagnética dos complexos.

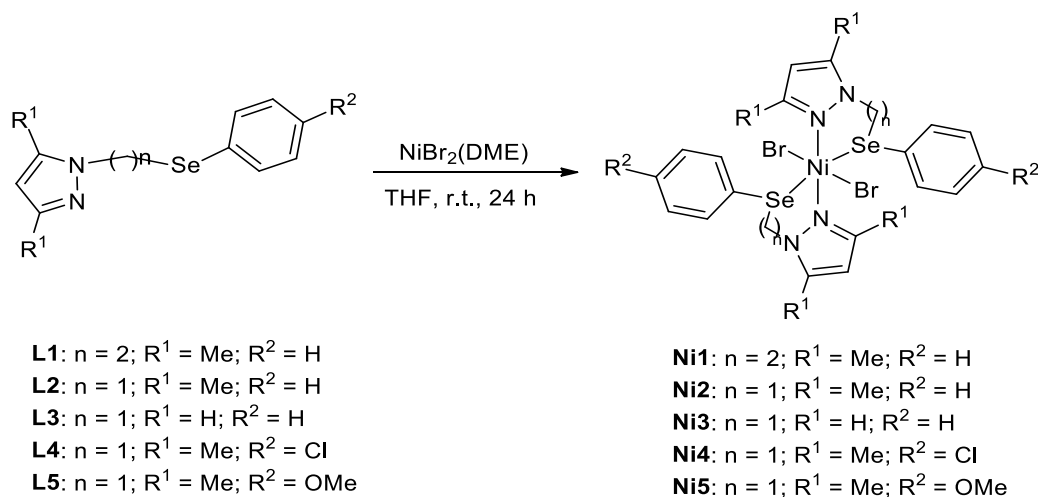


Figura 27. Rota geral de síntese dos pré-catalisadores **Ni1-Ni5**.

Estes complexos demonstraram-se pouco solúveis em solventes orgânicos de baixa polaridade como tolueno, benzeno e hexano; e foram, de forma geral, solúveis em solventes com pouca polaridade e solventes polares como CH₂Cl₂, THF, metanol, acetonitrila. Também se demonstraram instáveis ao ar (O₂) e a água se degradando rapidamente quando expostos a essas condições.

Conforme verificado na Tabela 3, as análises elementares condizem entre os valores calculados e experimentais. Nas análises de espectroscopia na região do infravermelho dos pré-catalisadores **Ni1-Ni5**, podemos verificar espectros similares aos dos ligantes, sendo que nenhum deslocamento significativo de bandas foi observado.

Tabela 3. Valores calculados e experimentais para as análises elementares dos pré-catalisadores **Ni1- Ni5**.

	Calculado (%)			Experimental (%)		
	C	H	N	C	H	N
Ni1	40,19	4,15	7,21	39,07	4,07	6,54
Ni2	38,49	3,77	7,48	38,66	4,00	7,19
Ni3	34,67	2,91	8,09	34,70	3,65	7,08
Ni4	35,25	3,20	6,85	34,76	3,80	5,91
Ni5	38,60	3,99	6,93	37,83	3,94	5,67

Tabela 4. Principais bandas de absorção (cm^{-1}) observadas nos espectros de infravermelho para os complexos **Ni1-Ni5**.

	Ni1	Ni2	Ni3	Ni4	Ni5
ν_s (C-H)	3051	3053	3047	3050	3051
ν_{as} (CH ₂)	2922	2922	2938	2921	2916
ν_s (CH ₂)	2860	2863	2854	2856	2836
ν (C=N) + ν (C=C)	1552	1552	1575	1554	1554
	1469	1460	1479	1467	1458
	1429	1415	1430	1416	1416
ν_{as} (C-O-C)					1247
ν_s (C-O-C)					1025
δ_{ip} (C=C-H)	1068	1041	1095	1086	1104
δ_{op} (C=C-H)	734	738	732	726	791

V = estiramento; V_s = estiramento simétrico; V_{as} = estiramento assimétrico, δ_{ip} = deformação no plano; δ_{op} = deformação fora do plano.

Para a comprovação da formação da estrutura dos complexos **Ni1-Ni5**, os mesmos também foram analisados por espectrometria de massas de alta resolução com ionização por *electrospray*. A região correspondente ao pico da espécie *bis*-ligante do espectro de massas de alta resolução (HRMS-ESI) para o complexo **Ni1** está demonstrado na Figura 28 (espectros de massa completos nos anexos). Os espectros de massas apresentaram um padrão característico para toda a classe de complexos, onde foi observado principalmente o pico molecular $[M-Br]^+$, correspondente a espécie

$[\text{NiBr}(\text{N}^{\wedge}\text{Se})_2]^+$, com fragmentos de massa e padrão isotópico correspondentes. No espectro evidencia-se principalmente o pico em $m/z = 696,9516$, que representa a espécie bis-ligante formada para o complexo **Ni1**.

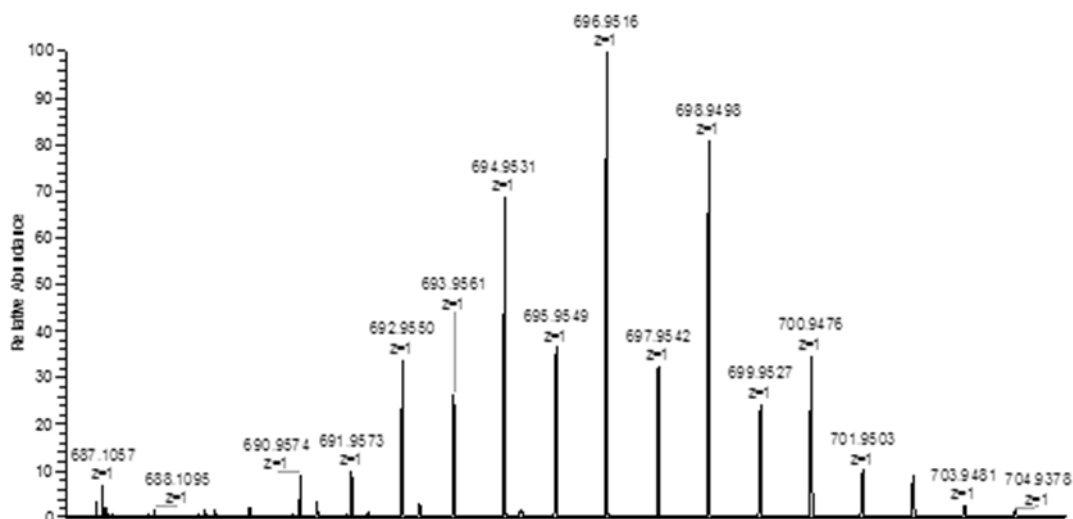


Figura 28. Espectro de massas de alta resolução do complexo **Ni1**.

5.2.1 Estrutura cristalina do complexo **Ni4**·PhMe

A determinação da estrutura do complexo **Ni4** também foi realizada através da técnica de difração de raios X em monocristal e foi fundamental para comprovar a estrutura do composto. Monocristais de **Ni4**·PhMe aptos para difração de raios X em monocristal foram obtidos através da lenta evaporação do solvente de uma solução saturada de **Ni4** em tolueno a temperatura ambiente. Para os demais complexos, sucessivas tentativas de cristalização, em diferentes solventes, não foram bem-sucedidas.

A estrutura molecular do composto é mostrada na Figura 29. Os dados cristalográficos e de refinamento da estrutura cristalina estão sumarizados na Tabela 6. A análise de difração de raios X em monocristal mostrou que o átomo central de níquel está hexacoordenado, com uma geometria de coordenação octaédrica levemente distorcida. Além disso, o complexo está solvatado por uma molécula de tolueno. O átomo de níquel está coordenado em quatro pontos por duas moléculas de ligantes arilselenil-pirazol e a dois ligantes brometos completando sua esfera de coordenação. Todos os átomos doadores equivalentes estão em posição *trans*. As distâncias de ligação

Ni-N [2,0830(18) Å e 2,1038(18) Å] são semelhantes às distâncias reportadas anteriormente para outros complexos de Ni^{II} contendo ligantes pirazóis⁴⁰. As distâncias de ligação Ni-Se [2,5627(4) Å e 2,6092(4) Å] são compatíveis com as observadas em outros complexos de Ni^{II} contendo ligantes selenoéter³⁴. Já as distâncias de ligação Ni-Br [2,5711(4) Å e 2,5063(4) Å] são menores que a soma do raio covalente dos elementos e estão em conformidade com outros complexos de níquel-brometo⁴⁰. Os ângulos de ligação entre os ligantes na esfera de coordenação do átomo de níquel variam de 82,33(5)° [N(3)-Ni-Se(2)] a 175,626(13)° [Br(2)-Ni-Br(1)], confirmando a geometria octaédrica distorcida para o átomo central de níquel. Outros comprimentos e ângulos de ligação relevantes estão descritos na Tabela 5.

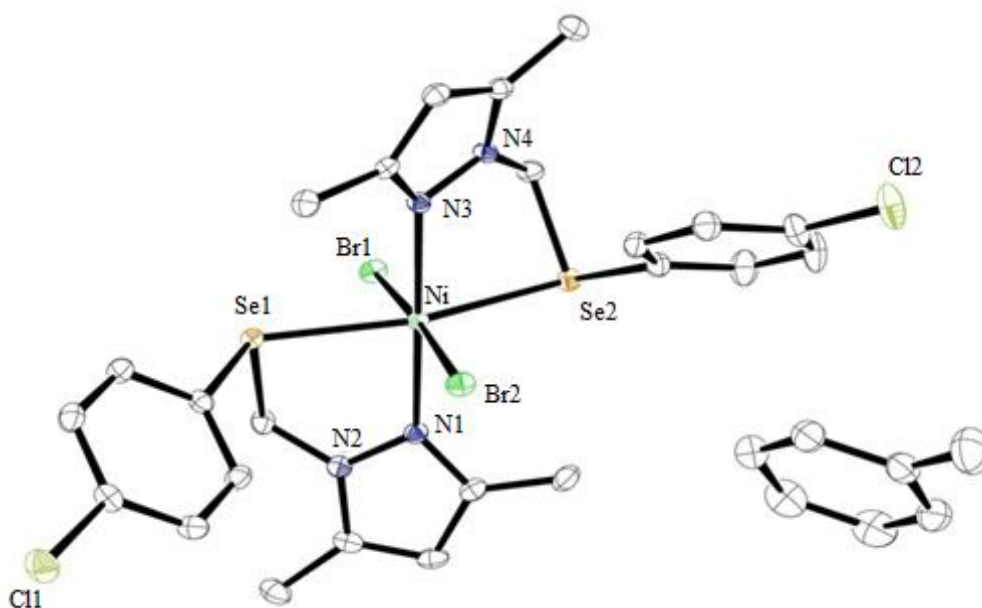


Figura 29. Projeção ORTEP da estrutura molecular do complexo Ni4•PhMe.

Tabela 5. Principais comprimentos e ângulos de ligação da estrutura do complexo Ni4•PhMe. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Ni-Se(1)	2,5627(4)	N(1)-Ni-N(3)	179,23(7)
Ni-Se(2)	2,6092(4)	N(1)-Ni-Se(1)	84,37(5)
Ni-Br(1)	2,5711(4)	Br(2)-Ni-Br(1)	175,626(13)
Ni-Br(2)	2,5063(4)	N(3)-Ni-Se(2)	82,33(5)
Ni-N(1)	2,0830(18)	Se(1)-Ni-Se(2)	163,335(13)
Ni-N(3)	2,1038(18)		

Tabela 6. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento da estrutura cristalina calculada para **Ni4•PhMe**.

Fórmula Molecular	C ₂₄ H ₂₆ Br ₂ Cl ₂ N ₄ Se ₂ •C ₇ H ₈
Massa molar (g)	909,97
Temperatura (K)	100(2)
Radiação; λ (Å)	Mo K α ; 0,71073
Sistema cristalino; grupo espacial	Triclínico, P(-1)
Dimensões da cela unitária	
<i>a</i> (Å)	7,9476(5)
<i>b</i> (Å)	13,7447(10)
<i>c</i> (Å)	16,6566(13)
α (°)	67,955(3)
β (°)	89,956(3)
γ (°)	83,980(3)
Volume (Å ³)	1675,7(2)
Z; densidade calculada (g . cm ⁻³)	2
Coeficiente de abs. linear (mm ⁻¹)	1,803
<i>F</i> (000)	5,323
Tamanho do cristal (mm)	896
Região de varredura angular θ (°)	0,214 x 0,125 x 0,042
Região de varredura dos índices	2,521 - 30,567
Núm. de refl. coletados	-11 $\leq h \leq$ 11 -19 $\leq k \leq$ 19 -23 $\leq l \leq$ 23
Num. de refl. Independentes [R(int)]	42143
Integralidade da medida	10249 (0,0340)
Correção de absorção	99,9 %
Transmissão mínima e máxima	Gaussiana
Dados / restrições / parâmetros	0,5442 e 0,7461
Goodness-of-fit em <i>F</i> ²	10249 / 0 / 379
Índices <i>R</i> finais [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]*	1,023 <i>R</i> ₁ = 0,0272
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	<i>wR</i> ₂ = 0,0629 <i>R</i> ₁ = 0,0387
Densidade elet. residual (e Å ⁻³)	<i>wR</i> ₂ = 0,0669

* Conforme definido pelo programa SHELXL.³⁸

5.3 REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO EMPREGANDO Ni1-Ni5

5.3.1 Aspectos gerais relacionados às reações de oligomerização do etileno

O comportamento catalítico dos complexos **Ni1-Ni5** na oligomerização do etileno foi investigado em tolueno na presença de MAO e 6,5 μmol de pré-catalisador (Tabela 7). Utilizaram-se condições pré-estabelecidas para estudos iniciais, onde se realizou reações a 30 °C, 20 bar de pressão de etileno (mantida constante) e razão molar [Al]/[Ni] de 400.

Nas condições estudadas, todos os complexos de Ni^{II} mostraram-se ativos na oligomerização do etileno com frequências de rotação (FRs) variando entre $6,1 \times 10^3$ e $23,0 \times 10^3$ (mol de C_2H_4). (mol de $\text{Ni}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) resultando majoritariamente na formação de α -buteno, com seletividade em percentual de massa total variando entre 94,1 e 87,2 % para $\alpha\text{-C}_4$ (Tabela 7).

Os produtos da oligomerização do etileno catalisada através dos complexos **Ni1-Ni5** resultaram quase que exclusivamente na formação de butenos com alta seletividade para a produção de α -buteno (94,1 - 87,2%). Com base nesses resultados pode-se observar que uma maior atividade catalítica, como observado para **Ni2**, provoca uma diminuição na seletividade. Isso pode ser explicado considerando que a reação de formação de oligômeros é exotérmica, e de forma geral, o aumento da temperatura interna do reator aumenta a taxa de isomerização do buteno-1 para buteno-2 (cis/trans). Entretanto, cabe salientar que mesmo com a atividade mais elevada, o catalisador **Ni2** ainda se mostra seletivo para a produção de buteno-1 (87,2%). Em todos os casos, foram produzidas mínimas quantidades de hexenos e não foi detectada a formação de polietileno. Um cromatograma típico dos produtos obtidos através de reações de oligomerização catalisada pelo complexo **Ni2** é mostrado na Figura 31.

Tabela 7. Reações de oligomerização do etileno com os sistemas **Ni1-Ni5/MAO**.^a

Entrada	Cat	[Al/Ni]	T (°C)	Tempo (min)	Olig. (g)	TOF ^b (10 ³)	Seletividade (massa%)			
							C ₄ (α -C ₄)	C ₄ (<i>cis</i>)	C ₄ (<i>trans</i>)	C ₆
1	Ni1	400	30	20	0,5	10,0	92,1	4,1	1,5	2,3
2	Ni2	400	30	20	1,3	23,0	87,2	5,5	3,8	3,5
3	Ni3	400	30	20	0,3	6,2	93,3	2,5	2,1	2,1
4	Ni4	400	30	20	1,0	19,3	91,8	2,4	1,7	4,1
5	Ni5	400	30	20	0,8	15,4	94,1	3,0	1,8	1,1

^a Condições reacionais: tolueno = 100 mL, tempo de oligomerização = 20 min, [Ni] = 6,5 μ mol, P(etileno) = 20 bar, temperatura = 30 °C, [Al]/[Ni] = 400. Os resultados mostrados são representativos de duplicatas no mínimo. ^b Frequência de Rotação: (mol de etileno convertido por mol de Ni por hora) foi determinada quantitativamente por Cromatografia Gasosa.

Conforme pode ser visto na Figura 30, a variação dos substituintes presentes na estrutura dos ligantes coordenados ao centro metálico, bem como o comprimento da cadeia alquílica, influenciam na atividade catalítica e seletividade dos catalisadores. Dentre os sistemas catalíticos estudados, **Ni2/MAO** foi o que apresentou melhor atividade [FR = 23,0 x 10³ (mol eteno).(mol Ni)⁻¹.(h)⁻¹] com boa seletividade para buteno-1 (87,2%).

O efeito da cadeia alquílica nas atividades e seletividades dos pré-catalisadores pode ser observada comparando-se as atividades de **Ni1** e **Ni2**. Os pré-catalisadores **Ni1** e **Ni2** diferenciam-se pelo número de átomos de carbono entre o anel pirazol e o átomo de selênio, formando um anel de 6 e 5 membros respectivamente. O complexo **Ni2** apresentou maior atividade quando comparado com o sistema **Ni1/MAO** [FR = 10,0 x 10³ (mol eteno).(mol Ni)⁻¹.(h)⁻¹]. Este resultado está de acordo com as atividades catalíticas apresentadas por catalisadores de Ni^{II} contendo ligantes tridentados *bis*(pirazolil), onde trocando anéis de seis membros pelos de cinco aumentaram-se as atividades catalíticas dos complexos, provavelmente devido à formação de uma estrutura mais rígida e estável.^{7d,e,g}

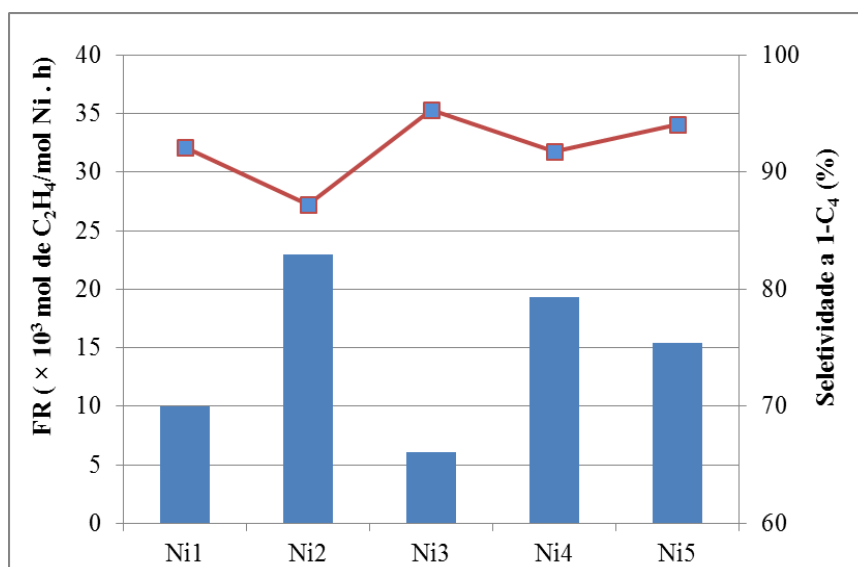


Figura 30. Dependência da FR e seletividade a buteno-1 com relação ao tipo de catalisador empregado nas reações de oligomerização.

Quando comparamos as frequências de rotação de **Ni2** e **Ni3**, observa-se que **Ni3** [FR = $6,2 \times 10^3$ (mol eteno).(mol Ni)⁻¹.(h)⁻¹] é menos ativo, e isso pode ser atribuído ao fato desse pré-catalisador não possuir nenhum substituinte no anel pirazol. Por outro lado, **Ni2** possui duas metilas nas posições 3 e 5 do anel pirazol, as quais doam densidade eletrônica para o anel, reestabelecendo a densidade eletrônica no átomo de Ni^{II}, e fazendo com que o catalisador permaneça estável por mais tempo no meio reacional gerando uma maior atividade.

Quando comparamos a atividade catalítica apresentada por **Ni2** com **Ni4** e **Ni5**, podemos observar que a substituição da fenila com grupamentos retiradores e doadores de elétrons não aumentou a atividade catalítica dos complexos [FR = $19,3 \times 10^3$ (mol eteno).(mol Ni)⁻¹.(h)⁻¹ (**Ni4**) e $15,4 \times 10^3$ (mol eteno).(mol Ni)⁻¹.(h)⁻¹ (**Ni5**)]. Esse comportamento pode ocorrer devido a formação de espécies ativas semelhantes, onde somente o átomo de nitrogênio dos anéis pirazóis permanece coordenado ao centro metálico, formando um complexo monodentado. Deste modo, os substituintes em *para* do grupamento arilselenil não propiciariam um efeito eletrônico significativo sobre o átomo de níquel central.

Deste modo, dentre os sistemas estudados que formam um anel de cinco membros entre o ligante e o metal (**Ni2**, **Ni3**, **Ni4** e **Ni5**), o catalisador **Ni2** (entrada 2) apresentou a maior atividade. Com isso, foi escolhido para a otimização das variáveis $[Al]/[Ni]$, tempo de reação e temperatura.

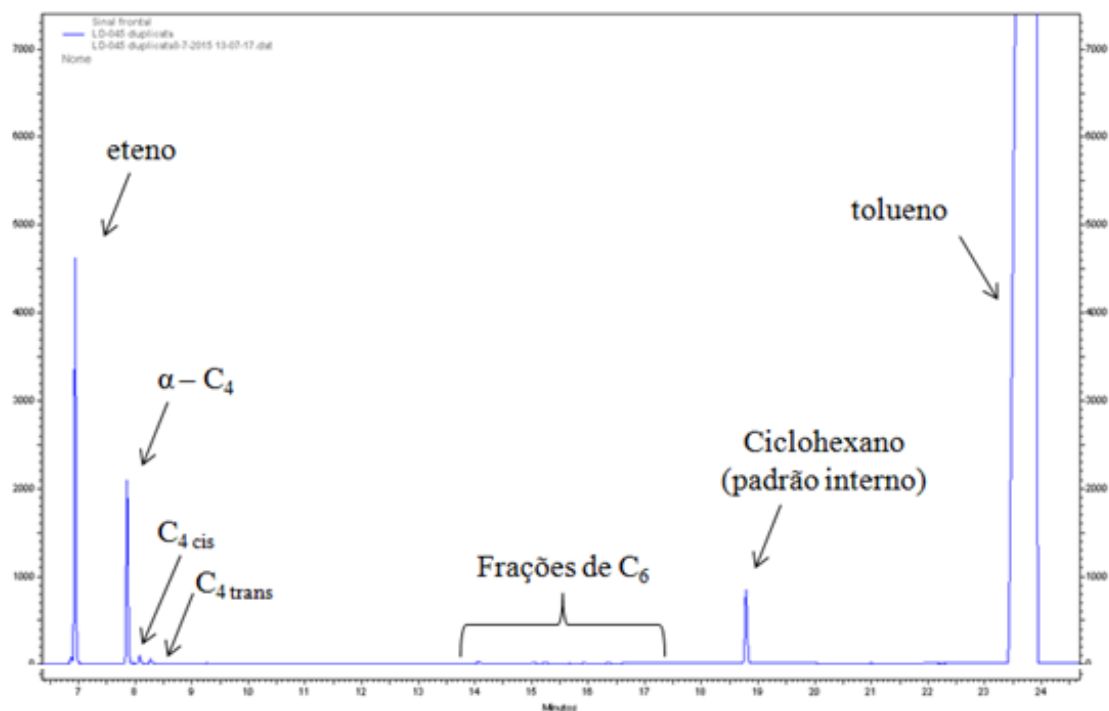


Figura 31. Cromatograma da reação de oligomerização utilizando o pré-catalisador **Ni2**.

5.3.2 Otimização das condições reacionais utilizando o complexo **Ni2**

Por apresentar a melhor frequência de rotação dentre os sistemas estudados, e boa seletividade para formação de buteno-1, o complexo **Ni2** foi selecionado para otimização das condições reacionais. Neste estudo, investigou-se a influência da razão molar $[Al]/[Ni]$, tempo e temperatura da reação sobre a FR e seletividade do sistema. Os resultados das reações de otimização das condições reacionais utilizando **Ni2** são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8. Reações de Oligomerização do etileno empregando o sistema Ni₂/MAO.^a

Entrada	[Al/Ni]	T (°C)	Tempo (min)	Olig. (g)	TOF ^b (10 ³)	Seletividade (massa%)			
						α -C ₄	C ₄ (<i>cis</i>)	C ₄ (<i>trans</i>)	C ₆
2	400	30	20	1,3	23,0	87,2	5,5	3,8	3,5
6	800	30	20	1,8	33,2	91,1	5,5	2,9	0,5
7	1600	30	20	2,2	40,1	91,8	4,9	2,6	0,7
8	2400	30	20	2,8	52,5	86,9	5,7	3,1	4,3
9	400	30	10	0,4	7,5	91,4	5,1	3,1	0,4
10	400	30	30	1,3	14,4	84,2	5,6	4,3	5,9
11	400	40	20	5,9	109,2	85,4	5,3	2,9	2,7
12	400	50	20	2,3	42,1	83,4	6,8	4,6	5,2

^a Condições reacionais: tolueno = 100 mL, [Ni] = 6,5 μ mol, P(etileno) = 20 bar. Os resultados mostrados são representativos de duplicatas no mínimo. ^b Frequência de Rotação: (mol de etileno convertido por mol de Ni por hora) foi determinada quantitativamente por Cromatografia Gasosa.

Estudos relacionados à influência da razão molar [Al]/[Ni] mostraram que a frequência de rotação (FR) aumenta com o aumento da quantidade de MAO de 400 equivalentes [FR = $23,0 \times 10^3$ (mol eteno).(mol Ni)⁻¹.(h)⁻¹] até 2400 equivalentes [FR = $52,5 \times 10^3$ (mol eteno).(mol Ni)⁻¹.(h)⁻¹]. Cabe salientar que a utilização de uma maior concentração de Al com relação ao Ni está relacionada a provável geração de um maior número de espécies cataliticamente ativas no meio reacional, além da possibilidade do consumo de MAO por impurezas do solvente que podem envenenar o catalisador.⁴¹

Em relação à distribuição das olefinas e α -seletividade (Figura 30), a variação da razão molar [Al]/[Ni] não apresentou um efeito significativo na seletividade da dimerização do eteno, sendo que a maior seletividade para produção de buteno-1 foi obtida utilizando 1600 equivalentes (91,8%) (entrada 7).

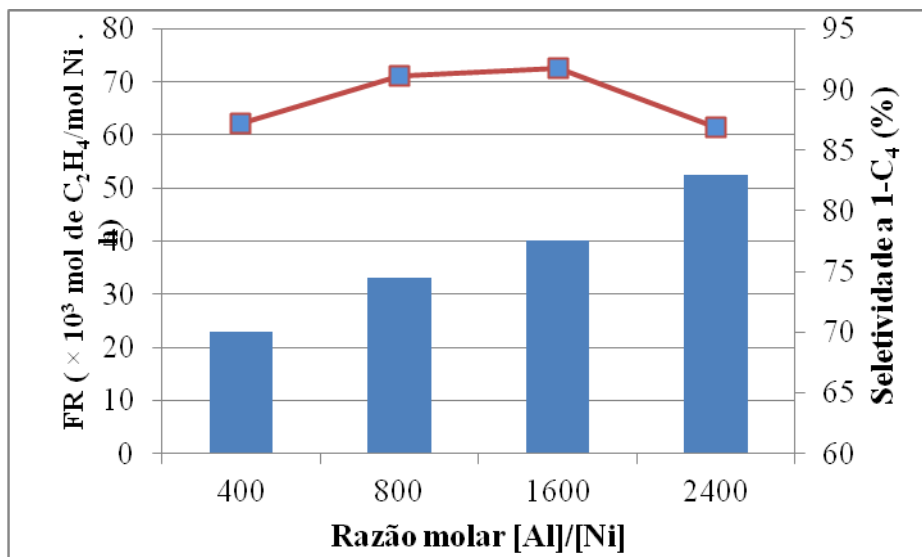


Figura 32. Dependência da FR e seletividade a buteno-1 com relação ao razão [Al]/[Ni] utilizada.

Para o estudo da influência do tempo de reação na FR e seletividade dos produtos obtidos, foram efetuadas reações em tempos de 10, 20 e 30 min, mantendo-se os outros parâmetros reacionais fixados. Conforme demonstrado na Figura 31 observa-se que o aumento do tempo da reação, de 20 para 30 minutos, acarreta em uma diminuição da frequência de rotação e da seletividade [FR = $23,0 \times 10^3$ (mol eteno).(mol Ni)⁻¹.(h)⁻¹ e 87,2 % de 1-C₄ a 20 minutos (entrada 2); $6,1 \times 10^3$ (mol eteno).(mol Ni)⁻¹.(h)⁻¹ e 89,7 % de 1-C₄ a 30 minutos (entrada 10)]. Estes resultados indicam que espécies cataliticamente ativas são formadas majoritariamente em tempos intermediários quando em contato com o cocatalisador (MAO), e as mesmas vão desativando à medida que o tempo passa. O estudo mostra que após 20 minutos de reação o sistema torna-se praticamente inativo, sendo que este está em concordância com estudos similares envolvendo complexos de níquel descritos na literatura.⁴²

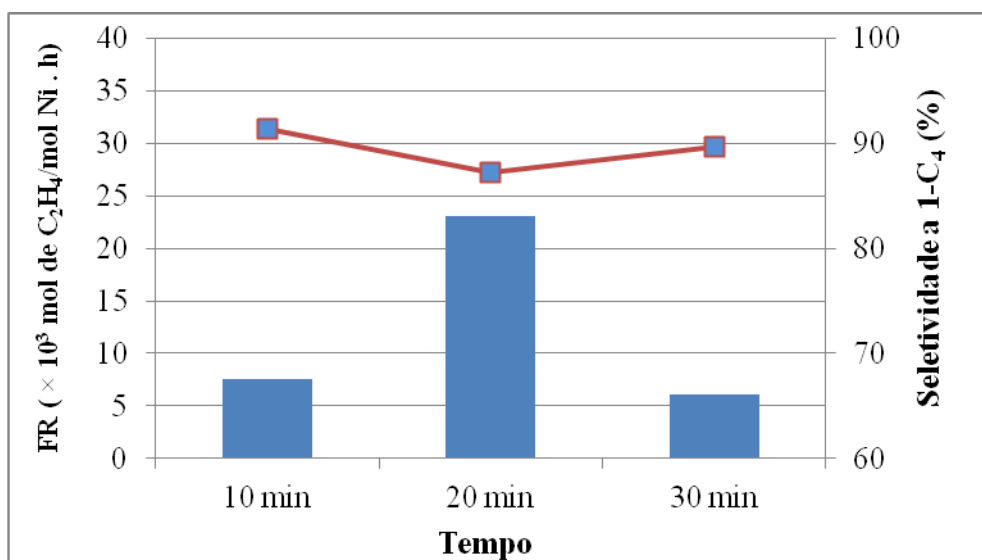


Figura 33. Dependência da FR e seletividade a buteno-1 com relação a variação do tempo de reação.

Estudos relacionados à influência da temperatura sobre a atividade e seletividade das reações de oligomerização mostraram que o aumento desta de 30 °C [FR = $23,0 \times 10^3$ (mol eteno).(mol Ni)⁻¹.(h)⁻¹ (entrada 2)] para 40 °C [FR = $109,2 \times 10^3$ (mol eteno).(mol Ni)⁻¹.(h)⁻¹ (entrada 11)], acarreta em um aumento da atividade, a qual pode estar associada ao aumento da solubilidade do pré-catalisador em tolueno, facilitando a formação de espécies ativas no meio reacional. Porém, quando elevamos a temperatura a 50 °C [FR = $42,1 \times 10^3$ (mol eteno).(mol Ni)⁻¹.(h)⁻¹ (entrada 12)] ocorre uma diminuição da atividade, provavelmente devido a decomposição térmica do complexo, diminuindo o número de espécies catalíticas ativas. No entanto, mesmo a 50 °C o catalisador **Ni2** é mais ativo que os outros sistemas estudados inicialmente. Com relação à seletividade para produção de buteno-1 não foi observado uma influência significativa da temperatura, ficando a mesma entre 83,4 – 87,2 %, o que pode ser melhor visualizados na Figura 32.

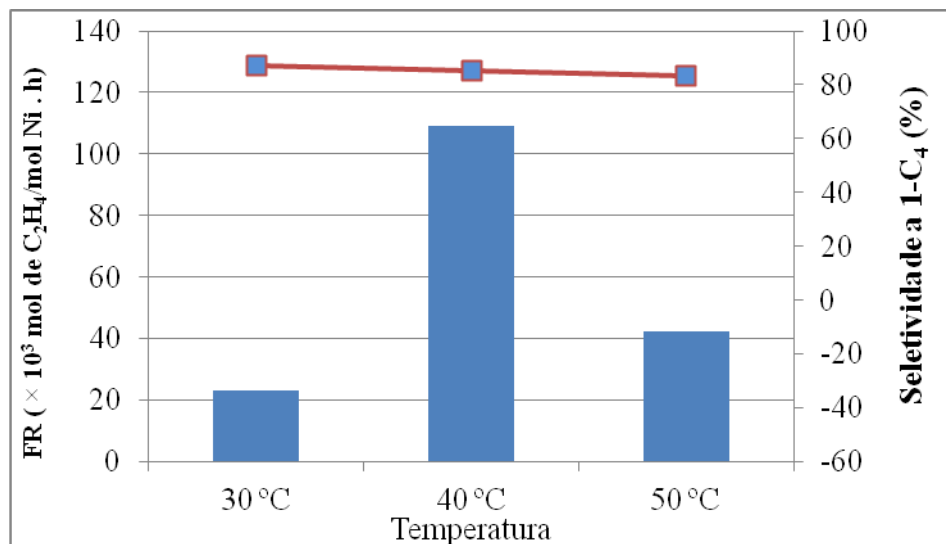


Figura 34. Dependência da FR e seletividade a buteno-1 com relação à variação de temperatura.

6 CONCLUSÕES

Tendo em vista os resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que:

- Cinco novos pré-ligantes bidentados do tipo arilselenil-pirazol foram sintetizados e caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, RMN ^1H e ^{13}C e análise elementar (CHN).

- A partir dos pré-ligantes sintetizados, novos precursores catalíticos foram obtidos utilizando níquel(II) como centro metálico. Todos os complexos foram sintetizados com bons rendimentos e caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, análise elementar, espectrometria de massas de alta resolução com ionização *electrospray* e difração de raios X em monocristal (**Ni4**).

- Através da análise de difração de raios x em monocristal, juntamente com as demais análises, foi possível comprovar a coordenação de duas moléculas de ligante para cada centro metálico, obtendo-se 5 pré-catalisadores de fórmula geral $[\text{NiBr}_2(\text{N}^{\wedge}\text{Se})_2]$.

- Todos os complexos (**Ni1-Ni5**) foram ativos frente a reações de oligomerização do etileno na presença de MAO, produzindo quase que exclusivamente butenos e com alta seletividade para buteno-1.

- Elevadas frequências de rotação foram obtidas $[\text{FR} = 109,2 \times 10^3 \text{ (mol eteno). (mol Ni)}^{-1} \cdot (\text{h})^{-1}]$ utilizando o sistema **Ni2**/MAO, razão $[\text{Al}]/[\text{Ni}] = 400$ e $40\text{ }^\circ\text{C}$, mantendo um ótima seletividade para buteno-1 (85,4 %).

- Estudos relacionados à otimização das condições reacionais utilizando **Ni2**/MAO demonstraram que a variação da razão $[\text{Al}]/[\text{Ni}]$, tempo e temperatura de reação influenciam na atividade catalítica do sistema, mantendo a seletividade a buteno-1.

- A melhor temperatura observada para essa classe de complexos foi $40\text{ }^\circ\text{C}$, na qual a solubilidade do catalisador pode ser aumentada, aumentando a formação de espécies ativas e conseqüentemente a atividade.

- Estes estudos demonstraram que complexos contendo ligantes a base de selênio podem ser ativos em reações de oligomerização de etileno, surgindo como uma alternativa para melhorar a performance catalítica destes sistemas.

7 PERSPECTIVAS

Após o desenvolvimento deste trabalho, onde se observou que complexos baseados em ligantes contendo átomos de selênio foram ativos para reações de oligomerização do etileno, surgem algumas perspectivas e novos estudos a serem desenvolvidos, relacionados a influência da presença de ligantes contendo átomos de selênio em complexos de metais de transição aplicados no campo da catálise:

- Desenvolver novas classes de ligantes bidentados e tridentados baseados em selênio;

- Através destes, sintetizar novos precursores catalíticos utilizando Ni^{II} , bem como outros metais de transição como Fe^{II} , Co^{II} , Pd^{II} , Cr^{III} e Ti^{IV} ;

- Testar estes complexos como pré-catalisadores em reações de oligomerização do eteno;

- Desenvolver estudos mecanísticos através dos sistemas utilizados nesse estudo, na tentativa de elucidar a espécie ativa do ciclo catalítico responsável pela dimerização seletiva do etileno;

- Utilizar essa nova classe de ligantes contendo átomos de selênio em outras reações de catálise organometálica.

8 REFERÊNCIAS

1 - Albahily, K.; Licciolli, S.; Gamborrotta, S.; Korobkov, I.; Chevalier, R.; Schuhen, K.; Duchateau, R. *Organometallics*, **2011**, *30*, 3346.

2 - (a) Dennett, J. N. L.; Gillon, A. L.; Heslop, K.; Hyett, D. J.; Fleming, J. S.; Lloyd-Jones, . 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. (e) Keim, W.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 235. (f) Komon, Z. J. A.; Bu, X.; Bazan, G. C.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12379. (g) Malinoski, J. M.; Brookhart, M.; *Organometallics*, **2003**, *22*, 5324. (h) Braunstein, P.; Chauvin, Y.; Mercier, S.; Saussine, L.; De Cian, A.; Fischer, J.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2203. (i) Nelkenbaum, E.; Kapon, M.; Eisen, M. S.; *Organometallics*, **2005**, *24*, 2645. (j) Younkin, T. R.; Connor, E. F.; Henderson, J. I.; Friedrich, S. K.; Grubbs, R. H.; Bansleben, D. A.; *Science*, **2000**, *287*, 460. (l) Chen, Y.; Wu, G.; Bazan G. C.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 1108. (m) Hou, X.; Liang, T.; Sun, W-H.; Redshaw, C.; Chen, X.; *J. Organomet. chem.*, **2012**, *98*, 708. (n) Huang, Y-B.; Tang, G-R.; Jin, G-Y.; Jin, G-X.; *Organometallics*, **2008**, *27*, 259. (o) Flapper, J.; Kooijman, H.; Luts, M.; Spek, Al.L.; van Leeuwen, P. W. N.M.; Elsevier, C.J.; Kamer, P.C.J. *Organometallics*, **2009**, *28*, 3272.

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. (c) Carvalho, M. F. N. N.; Cermák, J.; Fernandes, A. C.; Ferreira, A. S.; Galvão, A. M.; Matos, I.; Marques, M. M.; *Pol. Inter.*, **2007**, *56*, 613. (d) Wang, Z – X.; Chai, Z-Y.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 4492. (e) Ozerov, O. V.; Guo, C.; Fan, L.; Foxman, B. M.; *Organometallics*, **2004**, *23*, 5573. (f) Weng, Z.; Teo, S.; Koh, L. L.; Hor, T. S. A.; *Chem. Commun.*, **2006**, 1319. (g) Pang, K.; Tanski, J. M.; Parkin, G.; *Chem. Commun.*, **2008**, 1008. (h) Weng, Z.; Teo, S.; Liu, Z-P.; Hor, T. S. A.; *Organometallics*, **2007**, *26*, 2950.

4 - (a) McGuinness, D. S. *Chem. Rev.*, **2011**, 111, 2321. (b) Agapie, T. *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, 255, 861. (c) Dixon, J. T.; Green, M. J.; Hess, F. M.; Morgan, D. H. *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 3641. (d) an Leeu en, P. W. N. M.; Clément, N. D.; Tschan, J.-L. *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, 255, 1499. (e) Belov, G. P., *Pet. Chem.*, **2012**, 52, 139. (f) Wass, D. F., *Dalton Trans.*, **2007**, 816.

5 - (a) Reagen, W.K. Process for olefin polymerization. *Phillips Petroleum Company*. EP 0417477, **1991**. (b) Knudsen, R. D.; Kreischer, B. E.; Abbott, R. G.; Bridges, S. D.; Baralt, E. J. Adding chromium-containing compound, pyrrole-containing compound, metal alkyl, halide-containing compound, and solvent; trimerization of ethylene to 1-hexene; catalyst selectivity. *Chevron Phillips Chemical Company Lp*. Patent U. S. 7 384 886, **2008**.

6 - (a) Bollmann, A.; Blann, K.; Dixon, J. T.; Hess, F. M.; Killian, E.; Maumela, H.; McGuinness, D. S.; Morgan, D. H.; Neveling, A.; Otto, S.; Overett, M.; Slawin, A. M. Z.; Wasserscheid, P.; Kuhlmann, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 14712. (b) Han, T. K.; Ok, M. A.; Chae, S. S.; Kang, S. O.; Jung, J. H. Ethylene tetramerization catalyst systems and method for preparing 1-octene using the same. SK Energy Co., Ltd., South Korea. WO 2008088178 A1, **2008**.

7 - (a) Casagrande Junior, O. L.; Rabello, C. R. K.; Ferreira, Y. K.; Kuhn, M. C. A.; Junges, F.; Boff, A. D. G. Catalisadores de cromo para reações de oligomerização e processo de obtenção de alfa-olefinas usando tais catalisadores, **2006**. Patente: Privilégio de Inovação n.PI 0600702-3, 03 de Março de 2006 (Depósito); 20 de Novembro de **2007** (Concessão). (b) Campedelli, R. R.; Bergamo, A. L. ; Santos, A. H. ; De Oliveira, L. L. ; Casagrande Jr, Osvaldo ; Rabello, C. R. K. . Catalisadores de cromo e níquel para reações de oligomerização e processo de obtenção de alfa-olefinas usando tais catalisadores, **2010**, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: P070100667, data de depósito: 05/07/2010. (c) Junges, F., Kuhn, M. C. A.; Dos Santos, A. H. D. P.; Rabello, C. R. K.; Thomas, C. M.; Carpentier, J.-F.; Casagrande Jr., O. L. *Organometallics*, **2007**, 26, 4010. (d) Ajellal, N.; Kuhn, M. C. A.; Boff, A.; Horner, M.; Thomas, C.M.; Carpentier, J-F; Casagrande Jr, O. L. *Organometallics*, **2006**, 25, 1213. (e) Oliveira, L. L.; Kuhn, M. C. A.; Campedelli, R. L.; Carpentier, J.-F. ; Casagrande Jr., O. L.; *J. Mol. Catal: Chemical*, **2008**, 288, 58. (f) Campedelli, R. R.; Bergamo, A. L. ; Dos Santos, A. H. ; De Oliveira, L. L. ; Casagrande

Jr, O. L.; Rabello, C. R. K. Catalisadores de cromo e níquel para reações de oligomerização e processo de obtenção de alfa-olefinas usando tais catalisadores. **2010**, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: P070100667, data de depósito: 05/07/2010. (g) De Oliveira, L. L.; Campedelli, R. R.; Bergamo, A. L.; Dos Santos, A. H. D. P.; Casagrande Jr, O.L.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, 21, 1318. (h) Casagrande Jr., O. L.; Rabello, C. R. K.; Dos Santos, A. H.; Campedelli, R. R.; Bergamo, A. L. Chromium and nickel catalysts for oligomerization reactions and process for obtaining alpha-olefins using Said catalysts. **2012**, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: US 2012/0178939, data de depósito: 12/07/2012. Instituição de registro:United States Patent and Trademark Office. (i) Casagrande Jr., O. L.; Rabello, C. R. K.; Dos Santos, A. H.; Campedelli, R. R.; Bergamo, A. L. Chromium and nickel catalysts for oligomerization reactions and process for obtaining alpha-olefins using said catalysts. **2013**, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: JP 2013103218 A, data de depósito: 30/05/2013. Instituição de registro:Japanese Patent Office. (j) Pinheiro, A. C., Roisnel, T., Kirillov, E., Carpentier, J. F., Casagrande, O. L.; *RSC Adv.*, 2015, 5, 91524. (k) A. H. D. P. S. Ulbrich, R. R. Campedelli, J. L. S. Milani, J. H. Z. dos Santos, O. L. Casagrande Jr, *Appl. Catal. A*, 2013, 453, 280. (l) A. H. D. P. S. Ulbrich, A. L. Bergamo, O. L. Casagrande Jr, *Catal. Commun.*, 2011, 16, 245; (m) L. L. Oliveira, R. R. Campedelli, M. C. A. Kuhn, J.-F. Carpentier, O. L. Casagrande Jr., *J. Mol. Catal. A*, 2008, 288, 58.

8 - Kissin, Y. V. *Alcene Polymerization Reactions With Transition Metal Catalysts*, primeira ed.; Elsevier, **2008**.

9 - Klapper, M.; Joe, D.; Nietzel, S.; Krumpfer, J. W.; Müllen, K. *Chem. Mater.*, **2014**, 26, 802.

10 - (a) Busico, V. *Dalton Trans.* **2009**, 8794. (b) Sita, L. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 2464.

11 - (a) Janiak, C.; Blank, F. *Macromol. Symp.* **2006**, 236, 14. (b) Speiser, F.; Braunstein, P.; Saussine, L. *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 784. (c) Olivier-ourbigou, H.; Foresti re, A.; Saussine, L.; Magna, L.; Favre, F.; Hugues, F. *Oil Gas Eur. Mag.* **2010**, 36, 97.

- 12 - Robinson, R.; McGuinness, D. S.; Yates, B. F. *ACS Catal.*, **2013**, 3, 3006.
- 13 - Ziegler, K.; Martin, H. U.S. Patent 2943125, **1960**.
- 14 - Chauvin, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3741.
- 15 - Al-Sa' Doun, A. W. *Appl. Catal. A.*, **1993**, 105,1.
- 16 - (a) Pillai S. M.; Ravindranathan M.; Sivaram S.; *Chem. Rev.* **1986**, 86, 353. (b) Skupinska, J.; *Chem. Rev.* **1991**, 91, 613. (c) Gibson, V. C.; Spitzmesser, S.; *Chem. Rev.* **2003**, 103, 283. (d) Braunstein, P.; *Chem. Rev.* **2006**, 106, 134.
- 17 - (a) A. S. Sigeev, A. S. Peregudov, A. V. Cheprakov, I. P. Beletskaya, *Adv. Synth. Catal.*, 2015, **357**, 417; (b) Q. Yao, E. P. Kinney, C. Zheng, *Org. Lett.*, 2004, **6**, 2997; (c) A. Kumar, M. Agarwal, A. K. Singh, *Polyhedron*, 2008, **27**, 485; (d) F. Saleem, G. K. Rao, A. Kumar, S. Kumar, M. P. Singh, A. K. Singh, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 56102.
- 18 - B. J. Khairnar, S. Dey, V. K. Jain, B. M. Bhanage, *Tetrahedron Lett.*, 2014, **55**, 716.
- 19 - Keim, W.; *Annals New York Acad. Sci.* **1989**, 191.
- 20 - Wilkinson, G.; Stone, F. G. A.; E. W. Abel; *Comprehens. Organometallic Chemistry*, **1982**.
- 21 - (a) Yang, Y.; Wu, B.; Janiak, C.; Yang, X. J.; Li, G.; Zhang, C.; Yang, P.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2008**, 9. (b) Chen, J.; Sun, W-H.; Jie, S.; Zhang, D.; Tang, X.; *Journal of Organometallic Chemistry* **2005**, 3918.
- 22 - Commereuc, D.; Chauvin, Y.; Gaillard, J.; Léonard, J.; *Dimerize ethylene to 1-butene, Hydrocarbon Processing*, **1984**, 63, 118.
- 23 - Developments in Alpha-Olefin Production Technology, *Chem Systems*, **1999**.
- 24 - Greiner, E. O. C.; Blagoev, M.; Yamaguchi, Y. Lienar Alpha-Olefins. *Chemical Economics Handbook - IHS Chemical*, **2013**.

- 25 - (a)Freitas, E. R.; Gum, C. R.; *Shell Higher Olefins Process. Chemical Engineering Progress*, **1979**, v. 75, n. 1, 73-76. (b)Reuben, B.; Wittcoff, H.; *Journal of Chemical Education*, **1988**, 605.
- 26 - Ainooson, M. K.; Guzei, I. A.; Spencer, L. C.; Darkwa, J. *Polyedron*, **2013**, 53, 295.
- 27 – Wang, T., Dong, B., Chen, Y., Mao, G., Jiang, T.; *Journal of Organometallic Chemistry*, **2015**, 798, 388.
- 28- Moreno-Lara, B., Carabineiro, S. A., Krishnaamoorthy, P., Rodríguez, A. M., João, F.M., Gomes, P. T.; *Journal of Organometallic Chemistry*, **2015**, 799-800, 90.
- 29 - Speiser, F.; Braunstein, P.; Saussine, L.; Welter, R. *Inorg. Chem.*, **2004**, 43, 1649.
- 30 - Cheisson, T.; Cao, T.-P.-A.; Goff, X.F.L; Auffrant, A. *Organometallics*, **2014**, 33, 21, 6193.
- 31 – Milani, J. L. S. **Catalisadores de cromo(III) e níquel(II) contendo ligantes do tipo pirazol/éter e imina/tioéter seletivos para a produção de α -olefinas lineares.** Porto Alegre: UFRGS, 2016. 171 f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química, UFRGS, Porto Alegre, 2016.
- 32 - Davies, M. K., Levason, W., Reid, G.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1998**, 2185.
- 33 – Panda, A., Menon, S. C., Singh, H. B., Morley, C. P., Bachman, R., Cocker, T. M., Butcher, R. J.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 1114.
- 34 – Sorrell, T. N., Malachowski, M. R.; *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 1883.
- 35 – Julia, S., Martinez-Martorell, C.; J. Elguero, *Heterocycles*, 1986, **24**, 2233;
- 36 - Katritzky, A. R., Lam, J. N.; *Can. J. Chem.*, 1989, **67**, 1144.
- 37- Sheldrick, G. M.; *Acta Cryst.*, 2008, **A64**, 112.
- 38- Farrugia, L. J.; *Appl. Cryst.*, **1997**, 30, 565.

39 – Comasseto, J. V.; Ferreira, J. T. B.; Canto, M. M.; Reagentes de selênio em síntese orgânica. *Química Nova*, **1979**, 2, 58.

40 - (a) Budhai, A., Omondi, B., Ojwach, S. O., Obuah, C., Osei-Twum, E. Y., Darkwa J.; *Catal. Sci. Technol.*, **2013**, 3, 3130; (b) Baho, N., Zargarian, D.; *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 7621; (c) Nelana, S. M., Darkwa, J., Guzei, I. A., Mapolie, S. F.; *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 1835; (d) Ainooson, M. K., Ojwach, S. O., Guzei, I. A., Spencer, L. C., Darkwa, J.; *J. Organomet. Chem.*, **2011**, 696, 1528; (e) Ojwach, S. O., Guzei, I. A., Benade, L. L., Mapolie, S. F., Darkwa, J.; *Organometallics*, **2009**, 28, 2127.

42 - Zhang, W.; Sun, W. -H.; Zhang, S.; Hou, J.; Wedeking, K.; Schultz, S.; Fröhlich, R.; Song, H. *Organometallics*, **2006**, 25, 1961.

43 - Chen, X; Zhang, L.; Liang, T.; Hao, X.; Sun, W-H. *Comptes Rendus Chimie*, **2010**, 1450.

9 ANEXOS

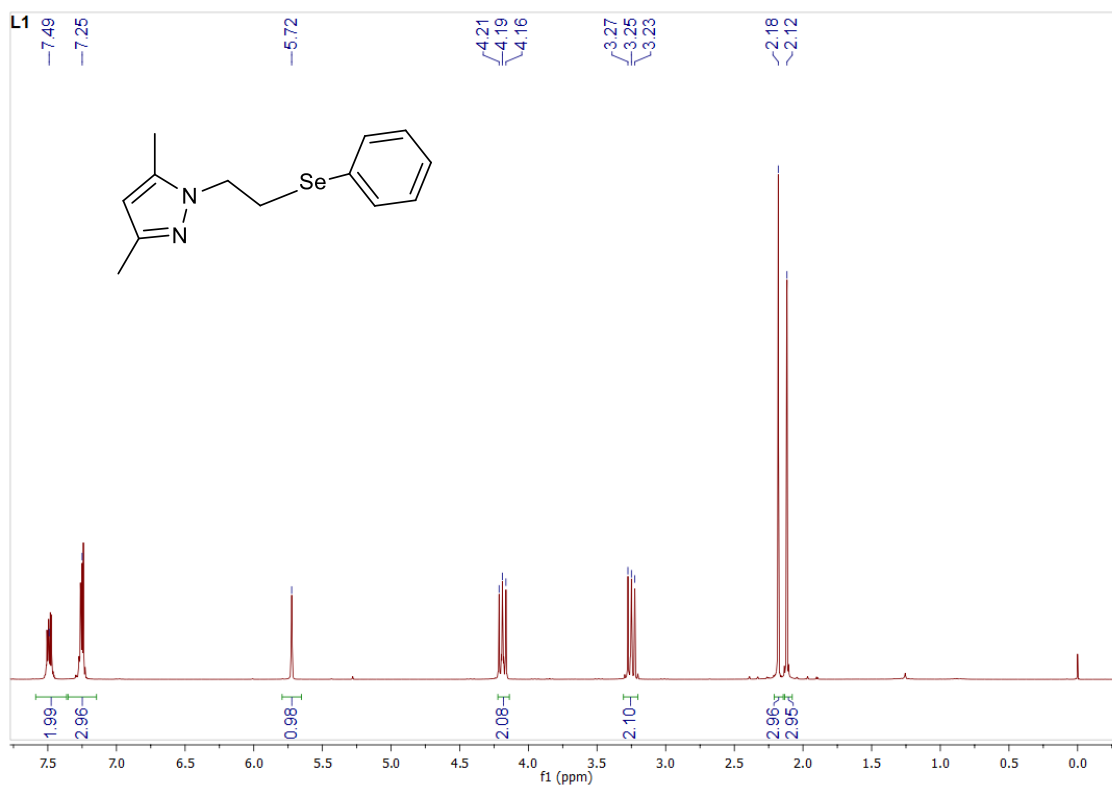


Figura 1. Espectro de RMN ^1H do pré-ligante **L1**.

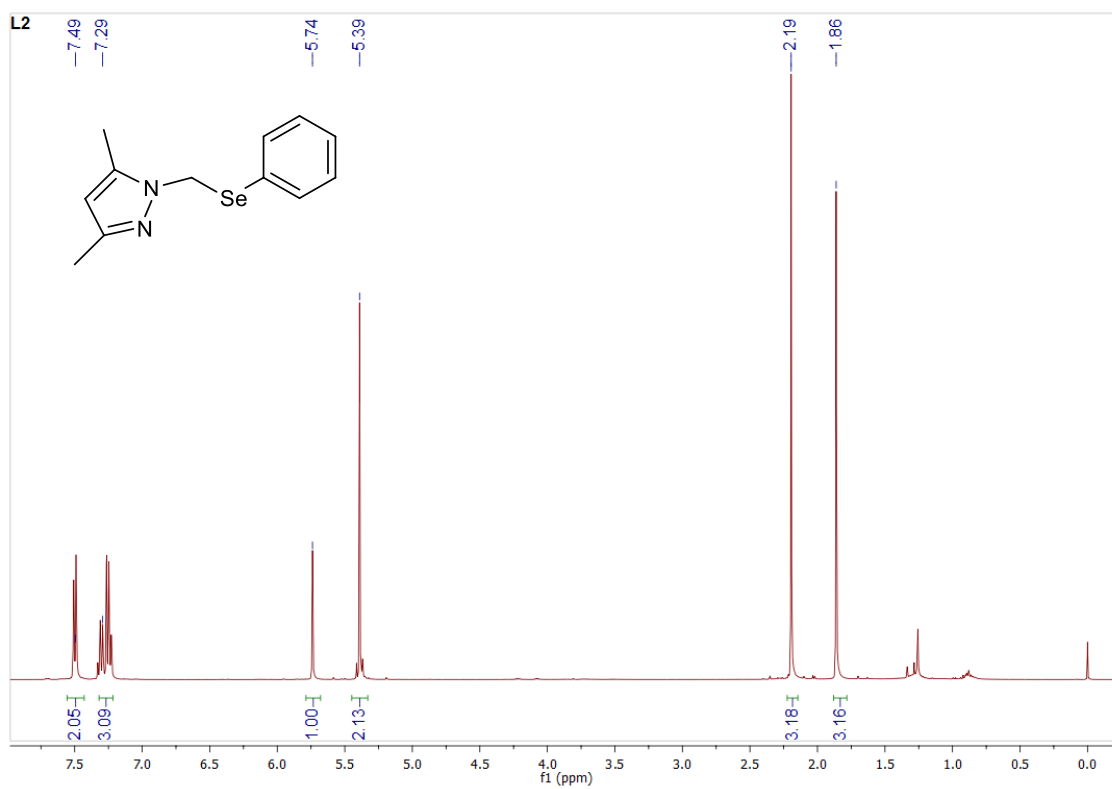


Figura 2. Espectro de RMN ^1H do pré-ligante **L2**.

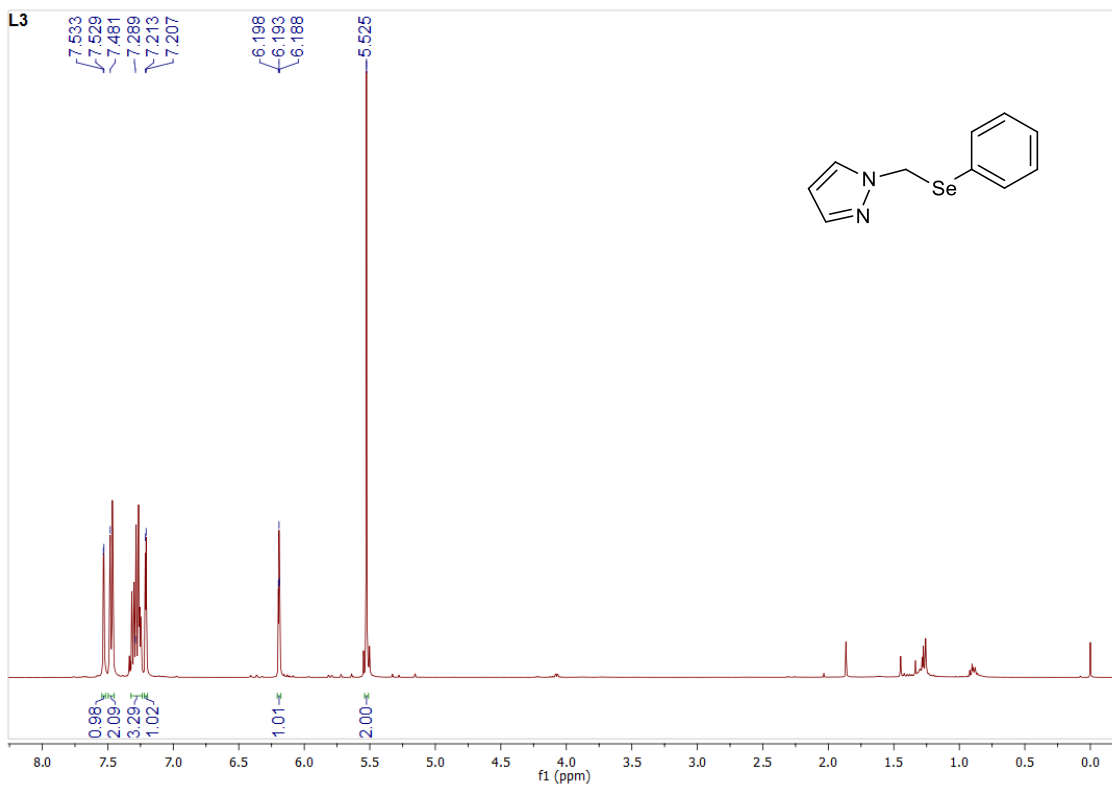


Figura 3. Espectro de RMN ^1H do pré-ligante **L3**.

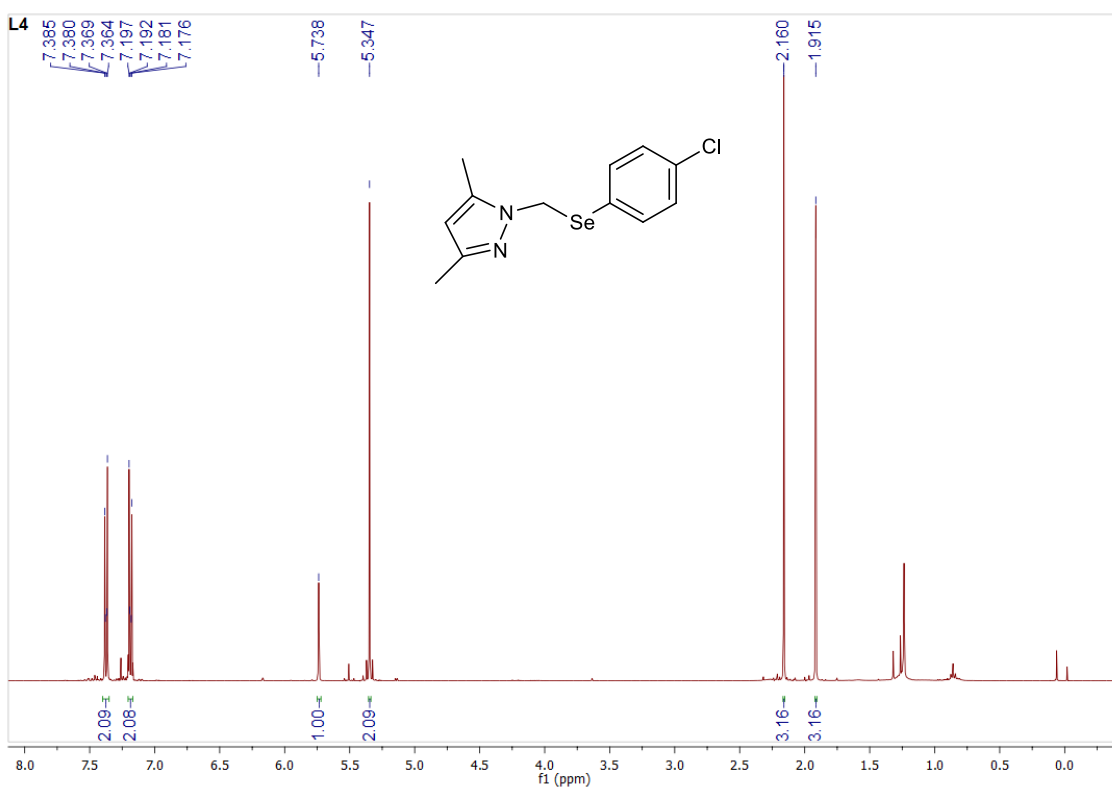


Figura 4. Espectro de RMN ^1H do pré-ligante **L4**.

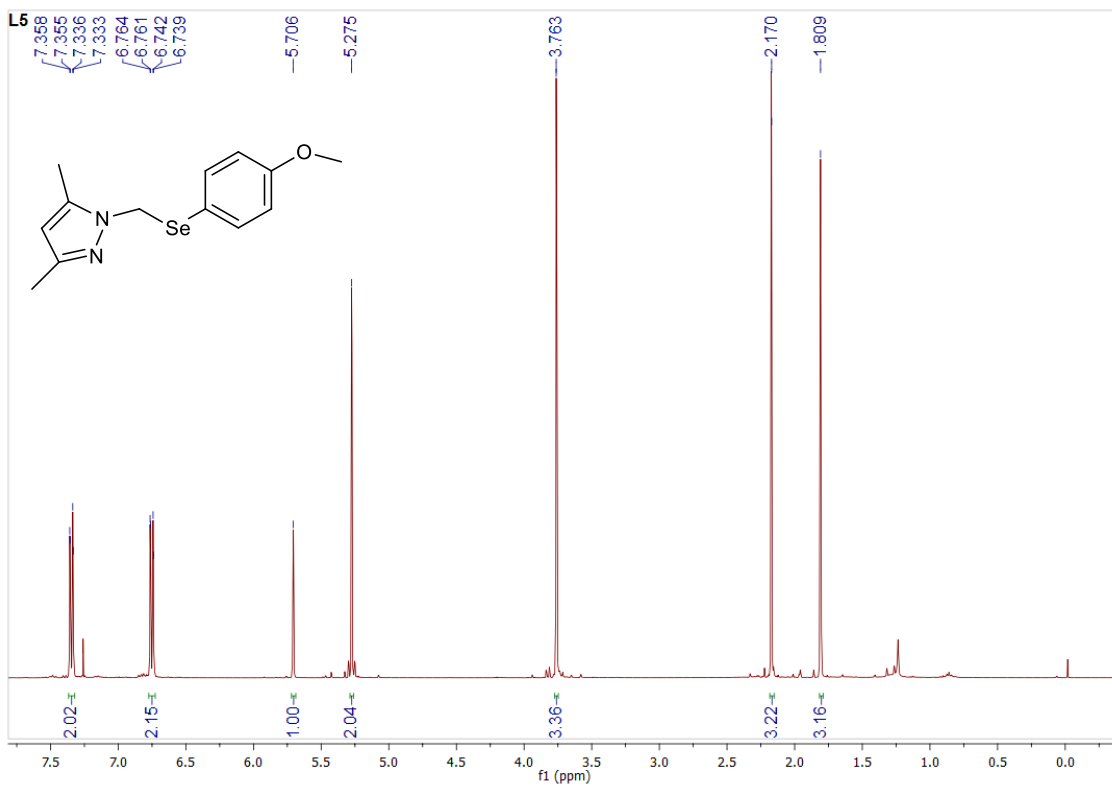


Figura 5. Espectro de RMN ^1H do pré-ligante **L5**.

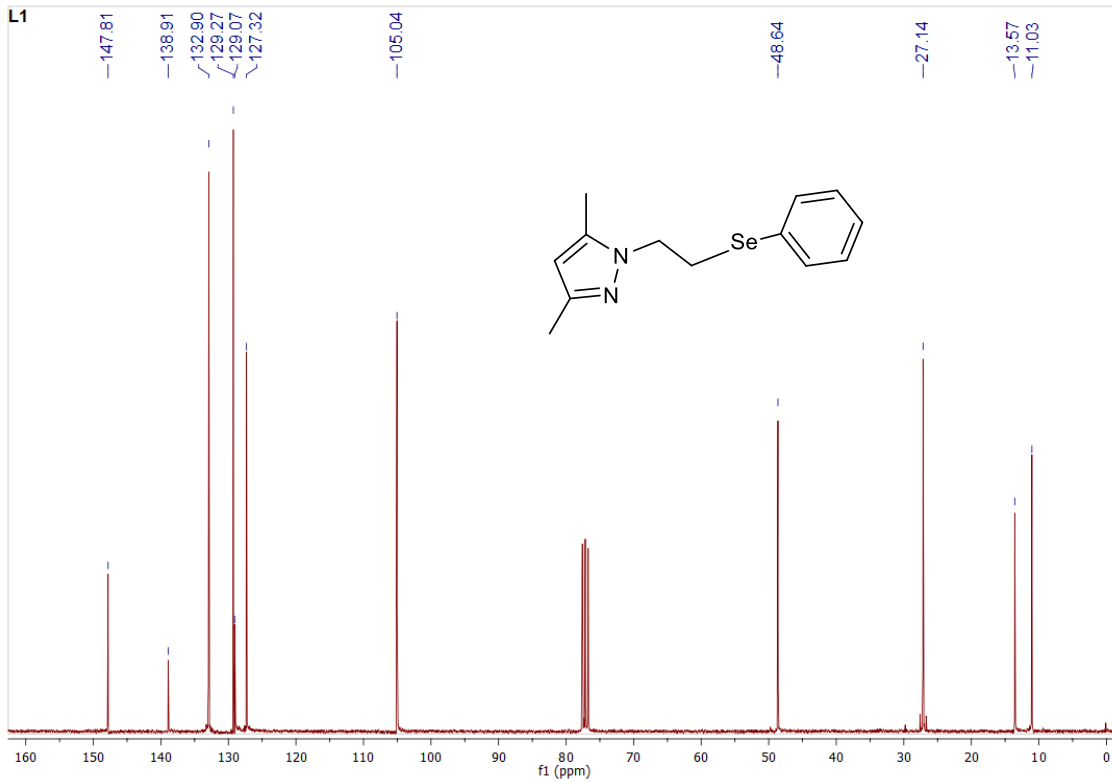


Figura 6. Espectro de RMN ^{13}C do pré-ligante **L1**.

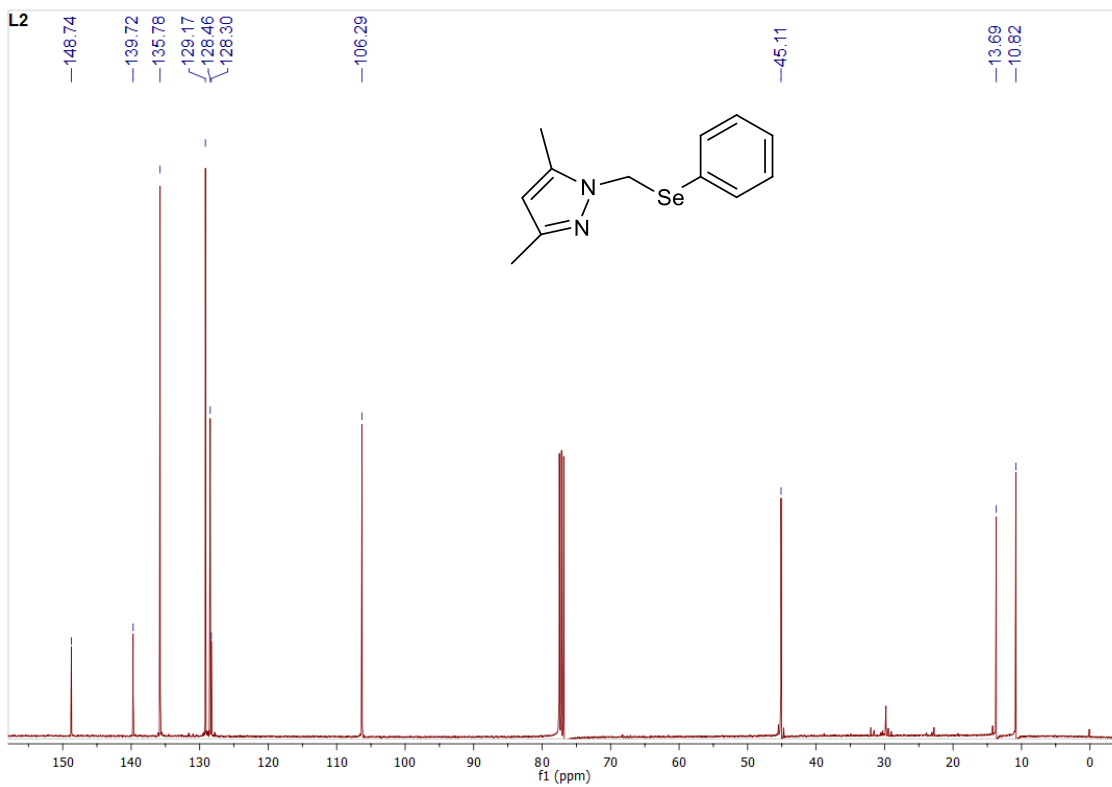


Figura 7. Espectro de RMN ^{13}C do pré-ligante **L2**.

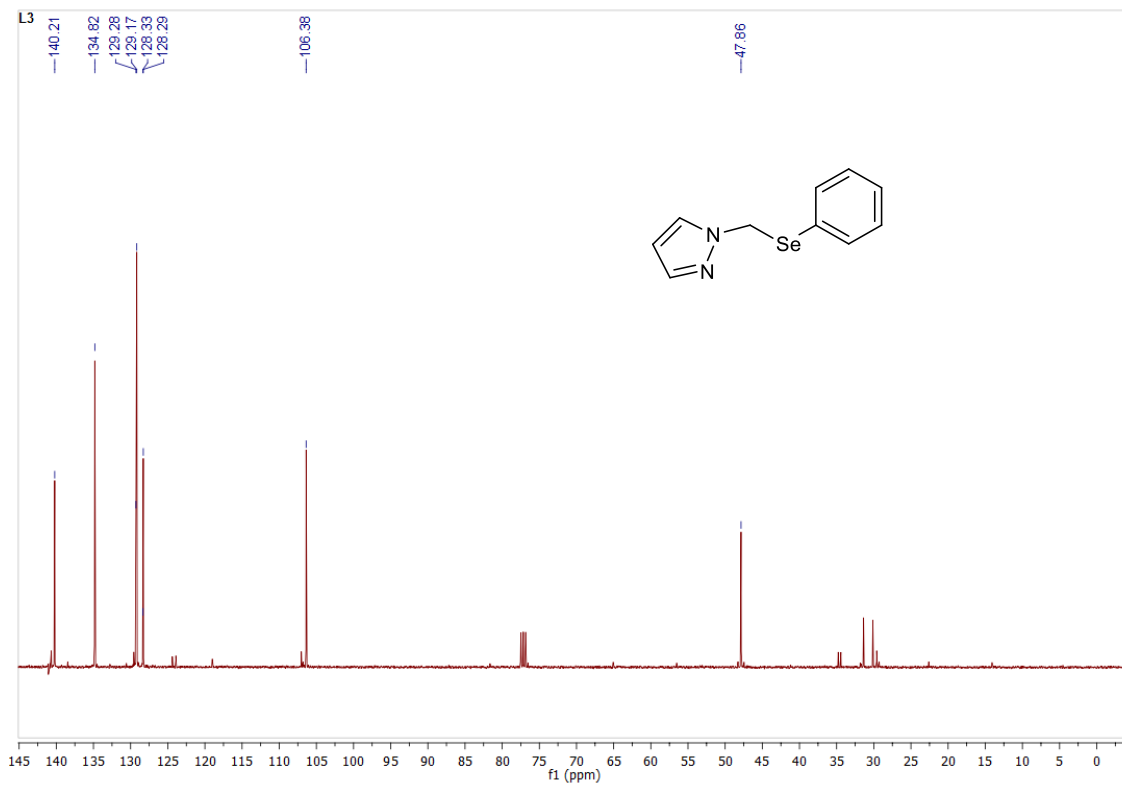


Figura 8. Espectro de RMN ^{13}C do pré-ligante **L3**.

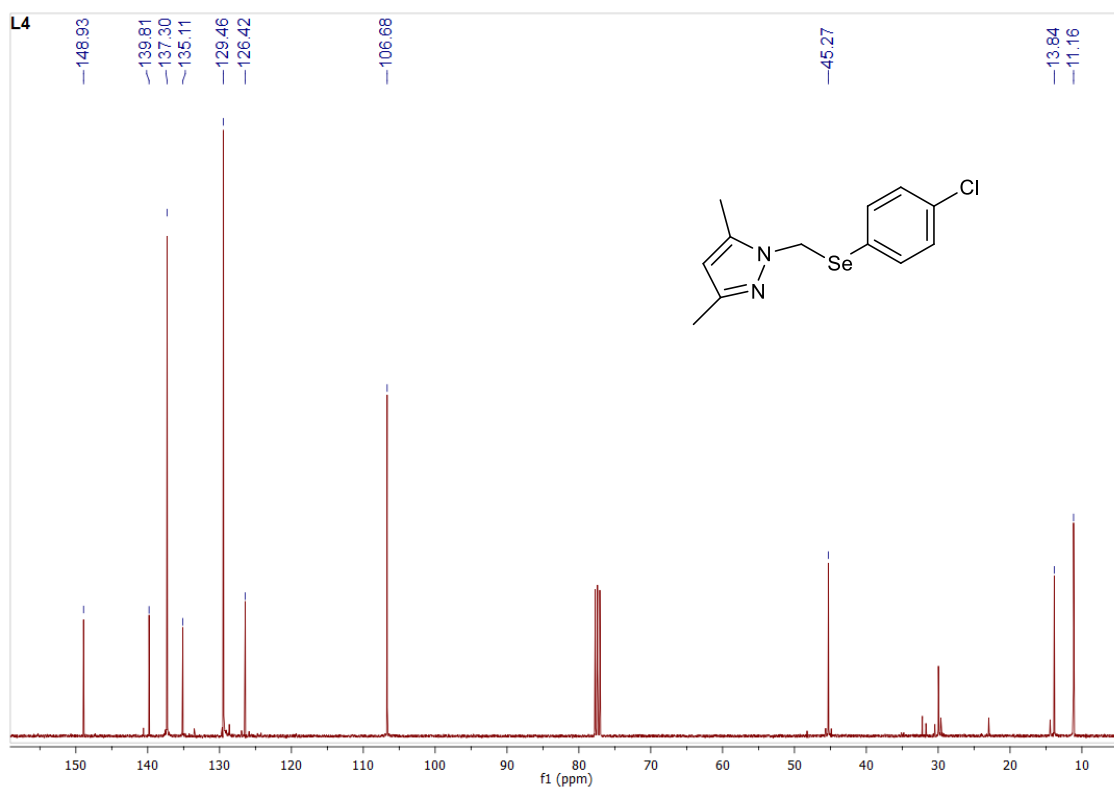


Figura 9. Espectro de RMN ^{13}C do pré-ligante **L4**.

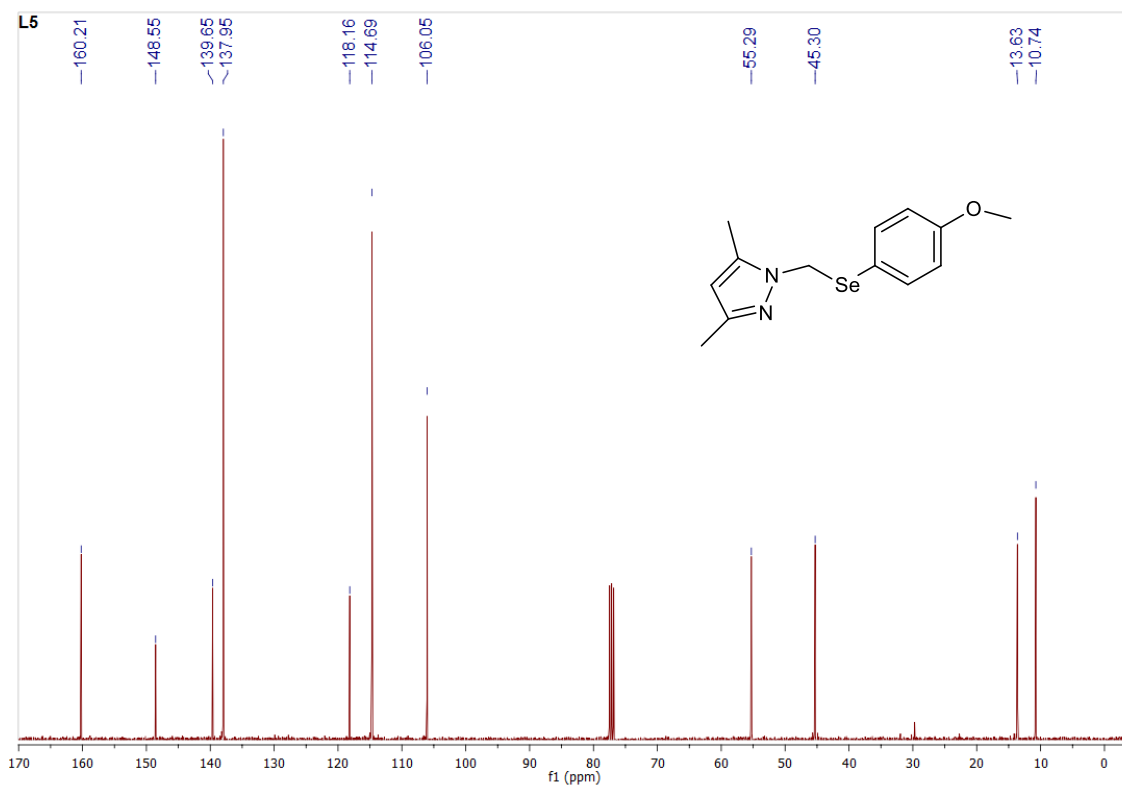


Figura 10. Espectro de RMN ^{13}C do pré-ligante **L5**.

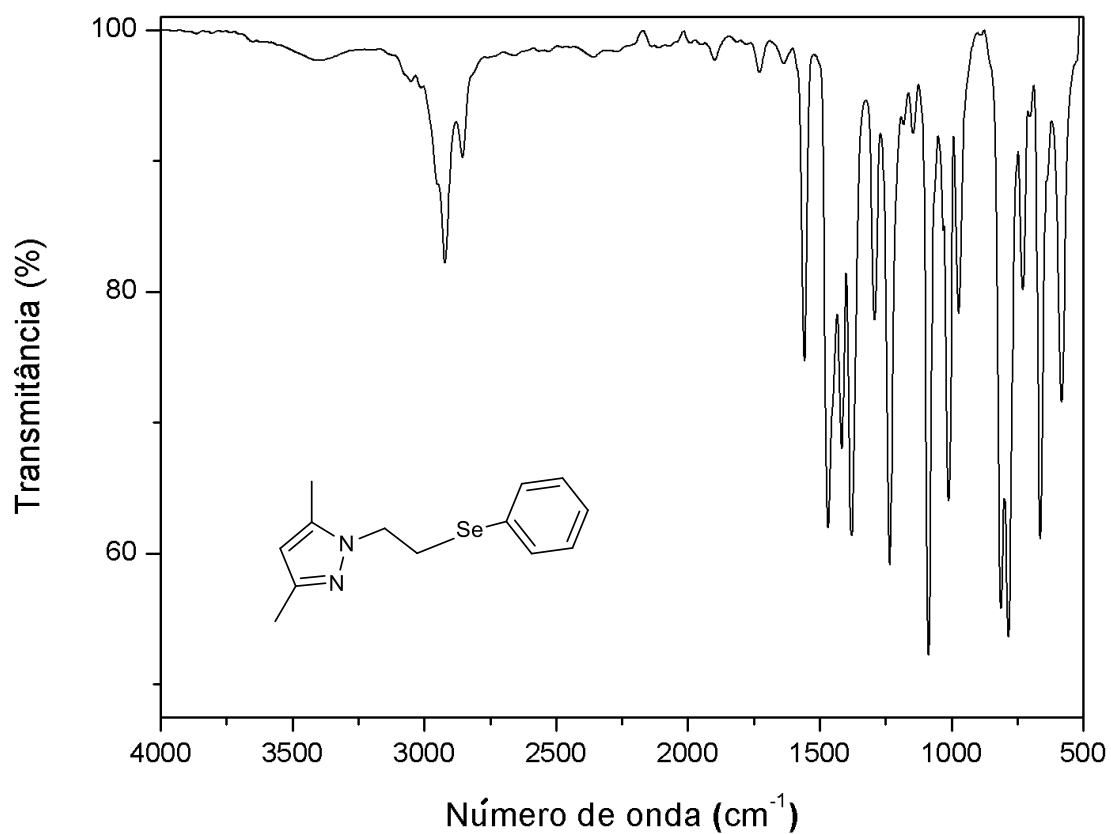


Figura 11. Espectro de infravermelho do pré-ligante L1.

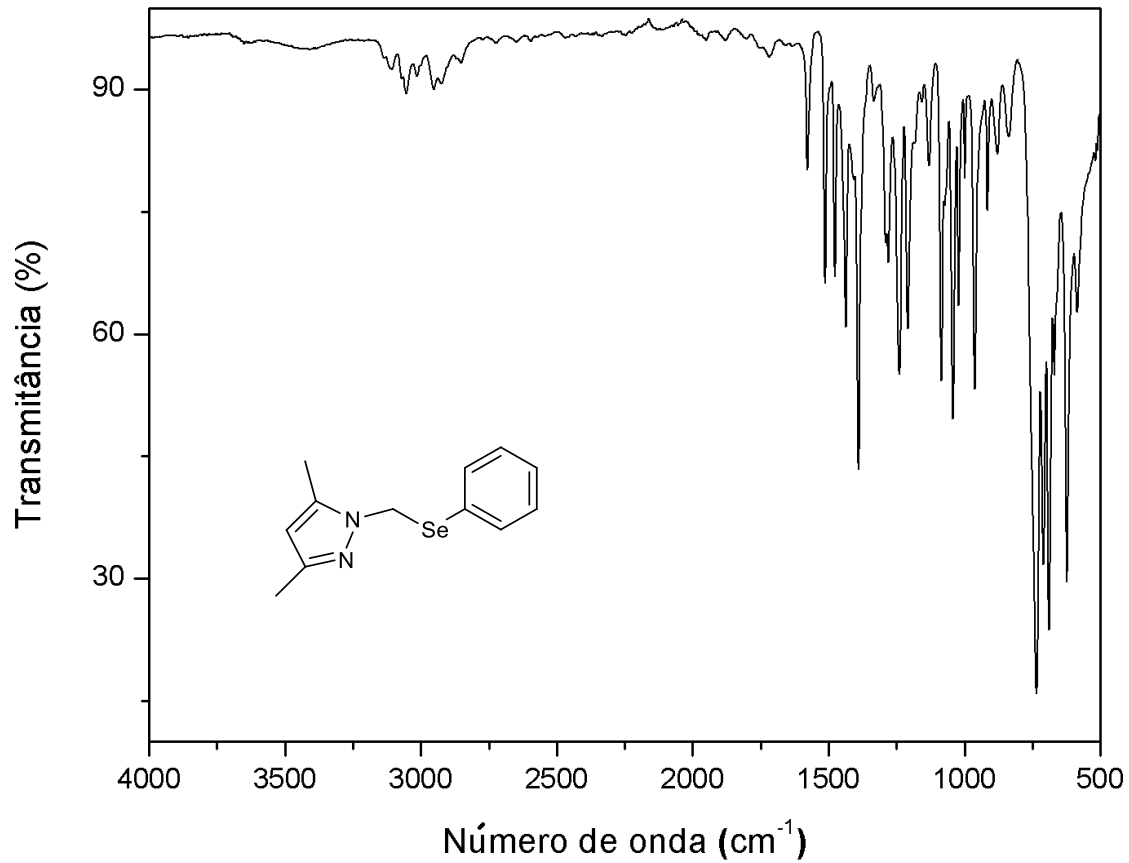


Figura 12. Espectro de infravermelho do pré-ligante L2.

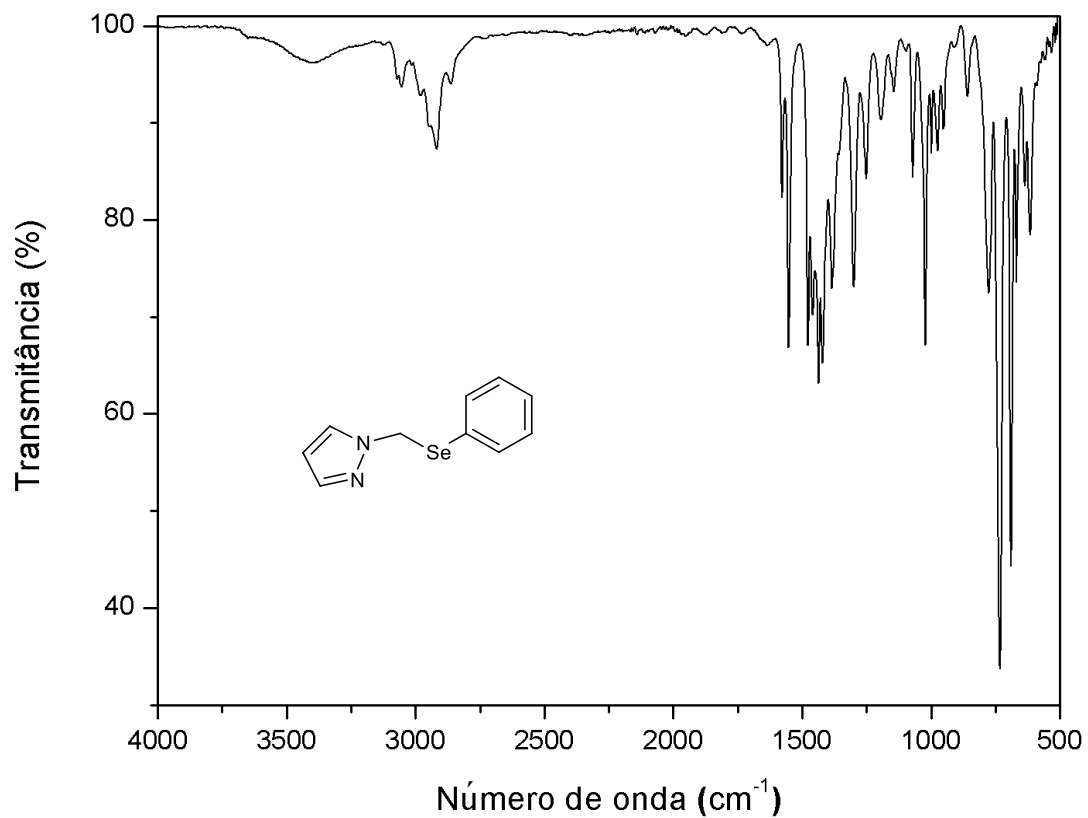


Figura 13. Espectro de infravermelho do pré-ligante L3.

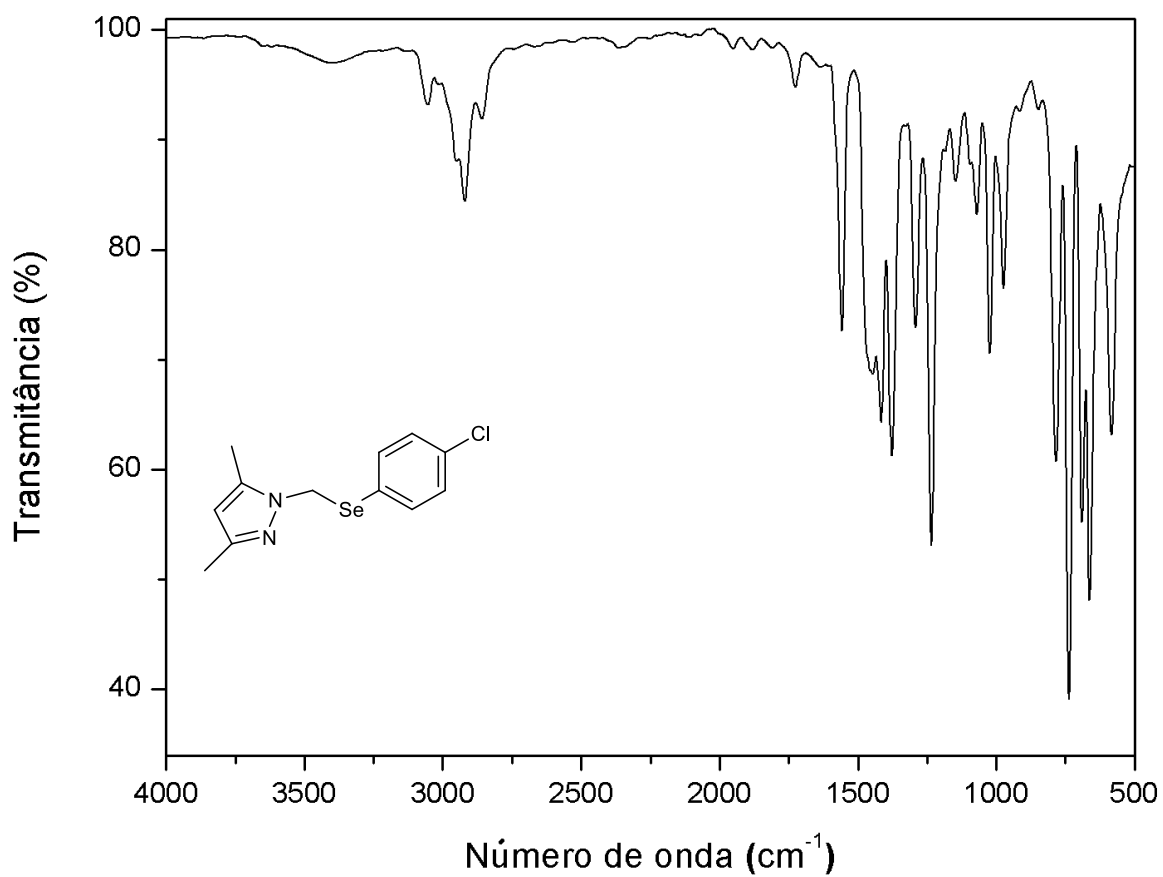
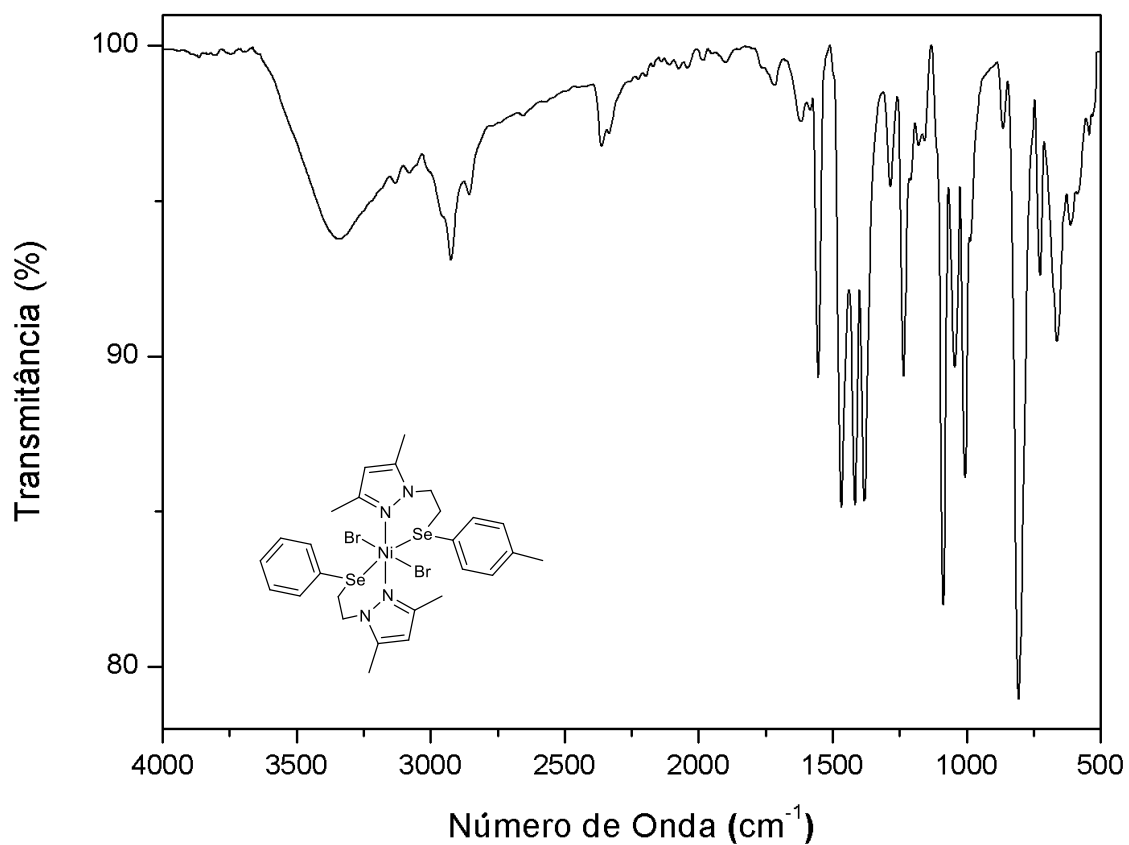
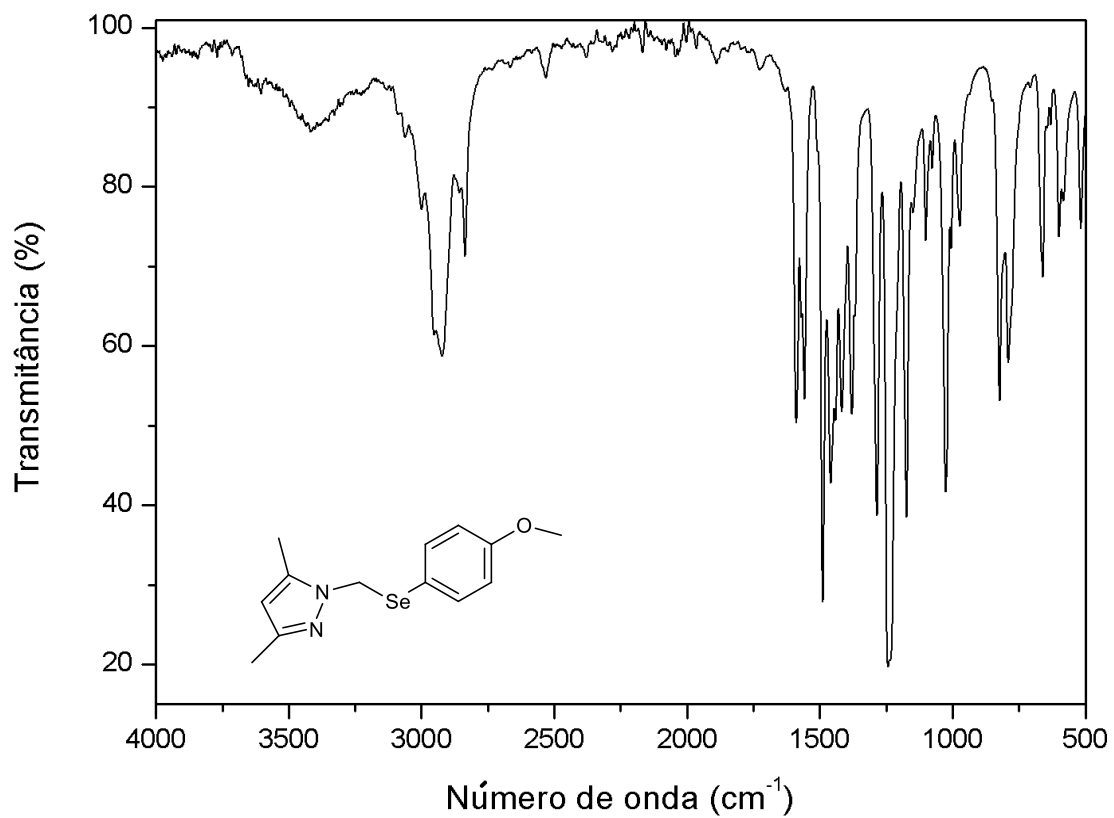


Figura 14. Espectro de infravermelho do pré-ligante L4.



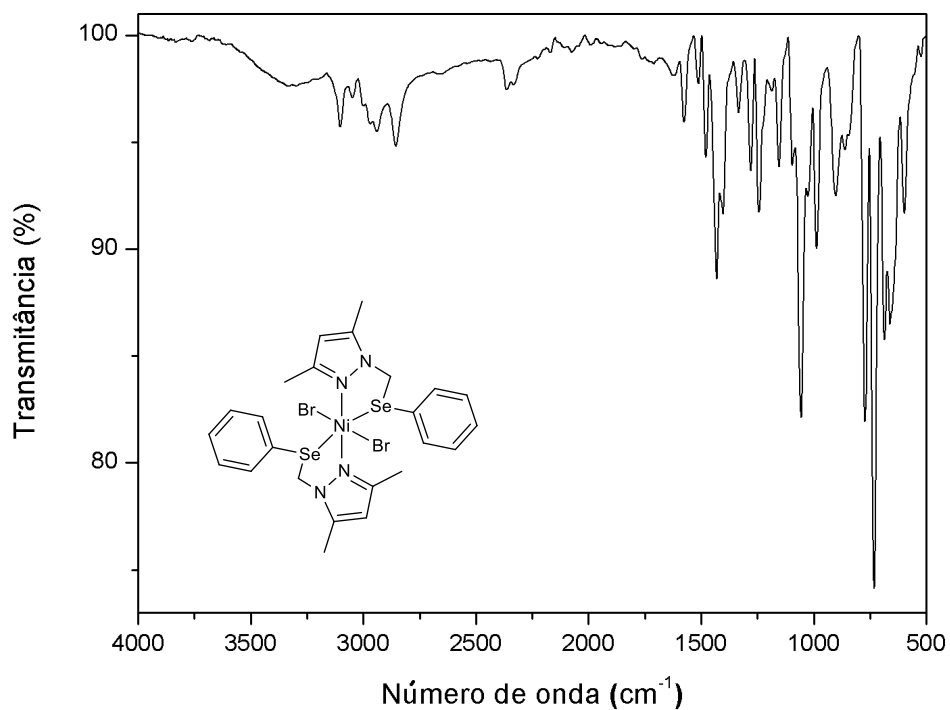


Figura 17. Espectro de infravermelho do pré-catalisador **Ni2**.

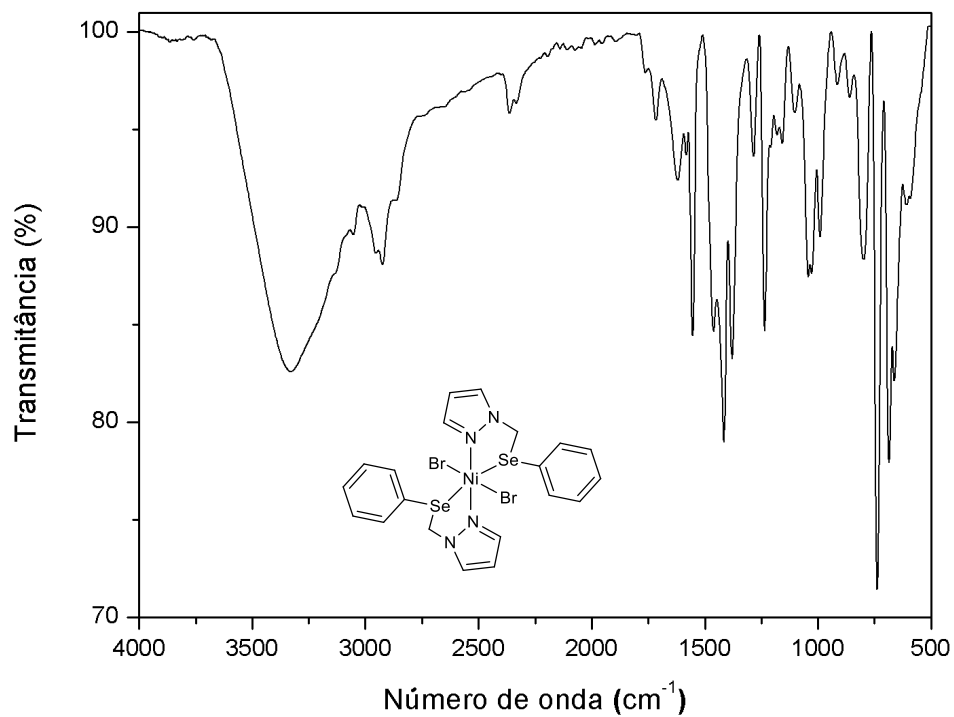


Figura 18. Espectro de infravermelho do pré-catalisador **Ni3**.

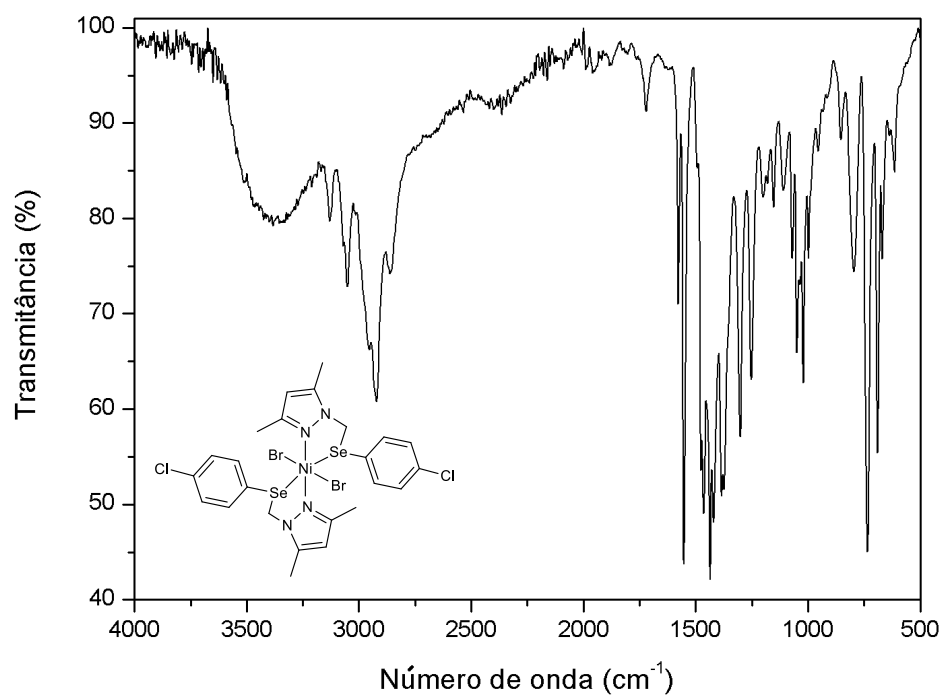


Figura 19. Espectro de infravermelho do pré-catalisador Ni4.

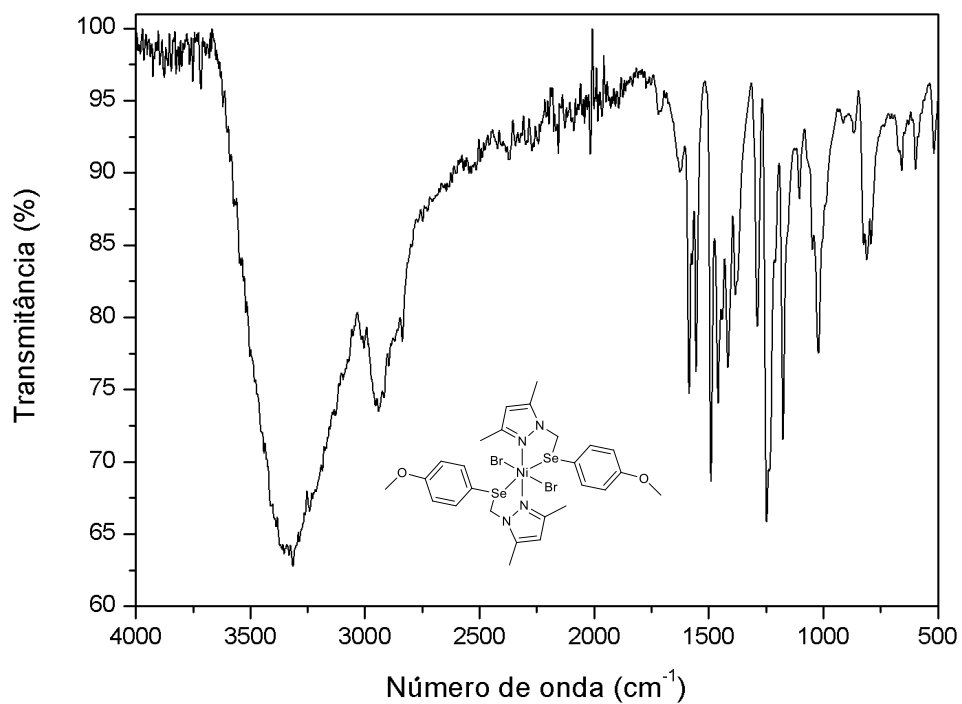


Figura 20. Espectro de infravermelho do pré-catalisador Ni5.

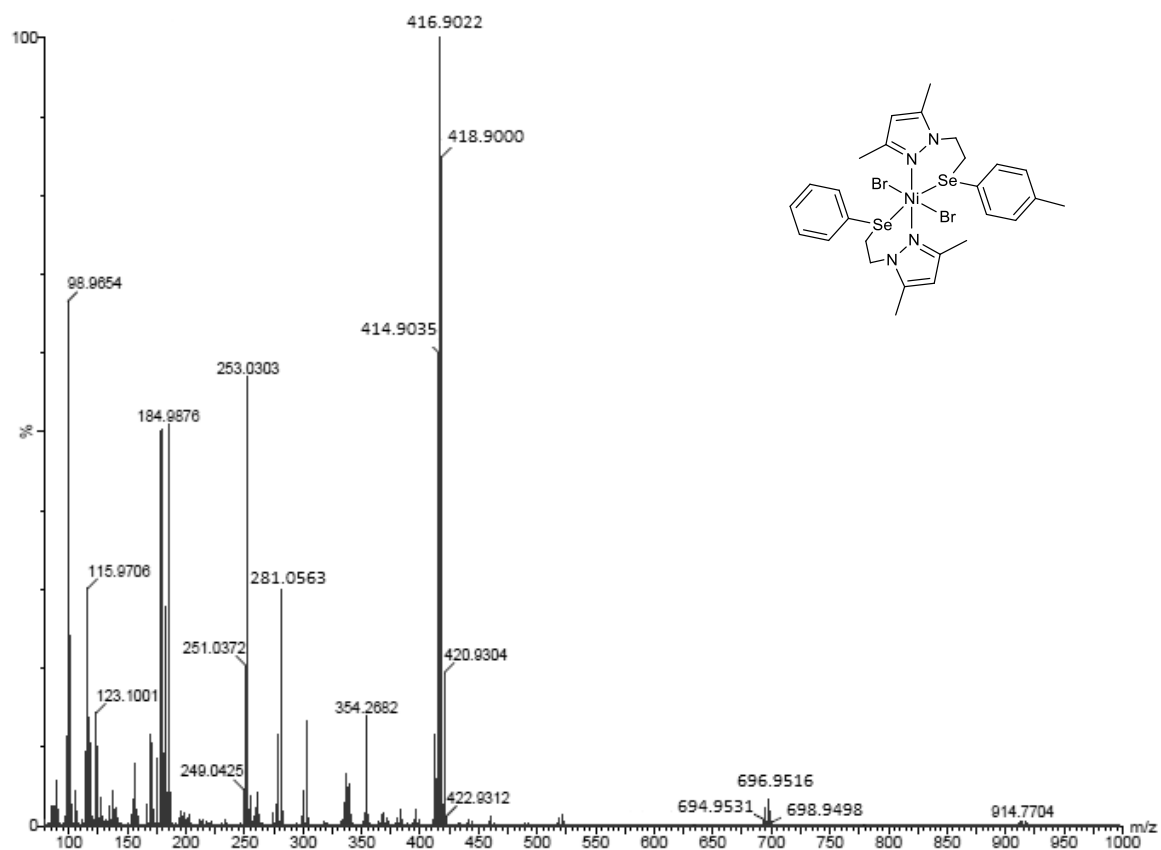


Figura 21. Espectro de massas de alta resolução do complexo Ni1.

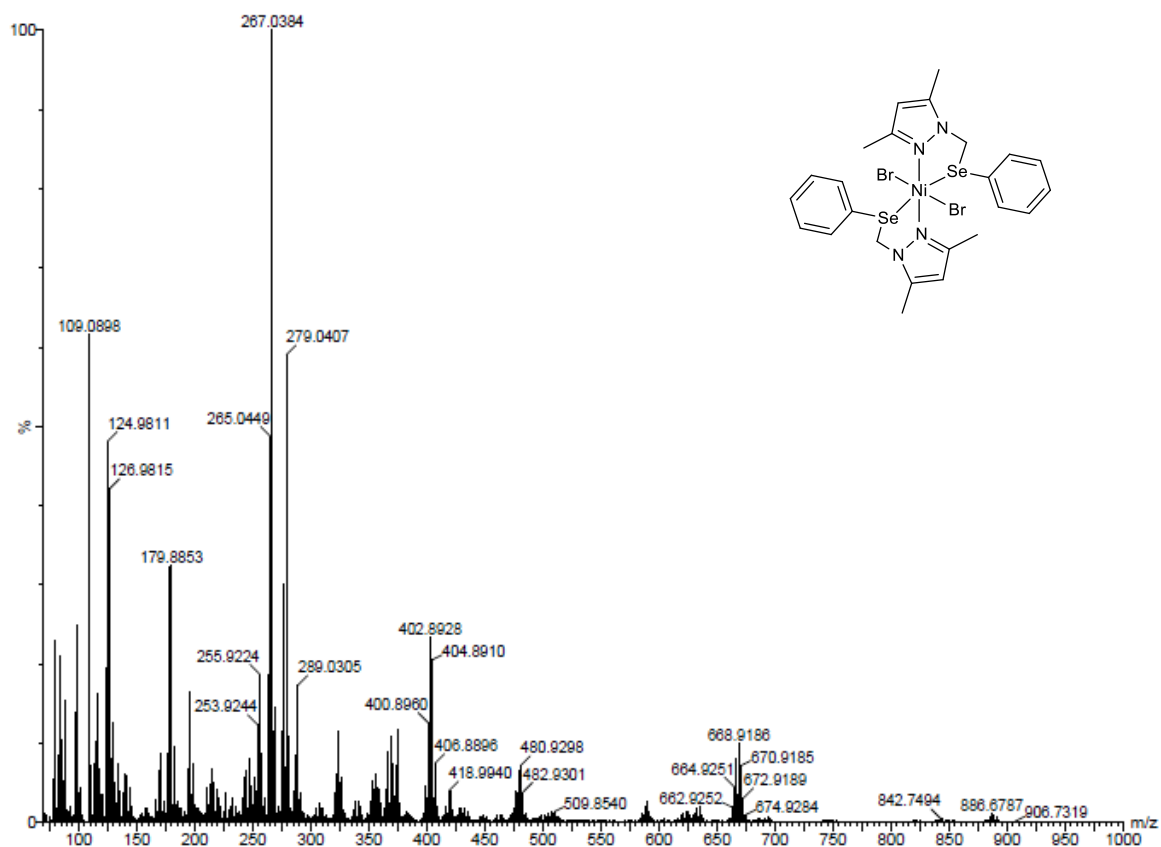


Figura 22. Espectro de massas de alta resolução do complexo Ni2.

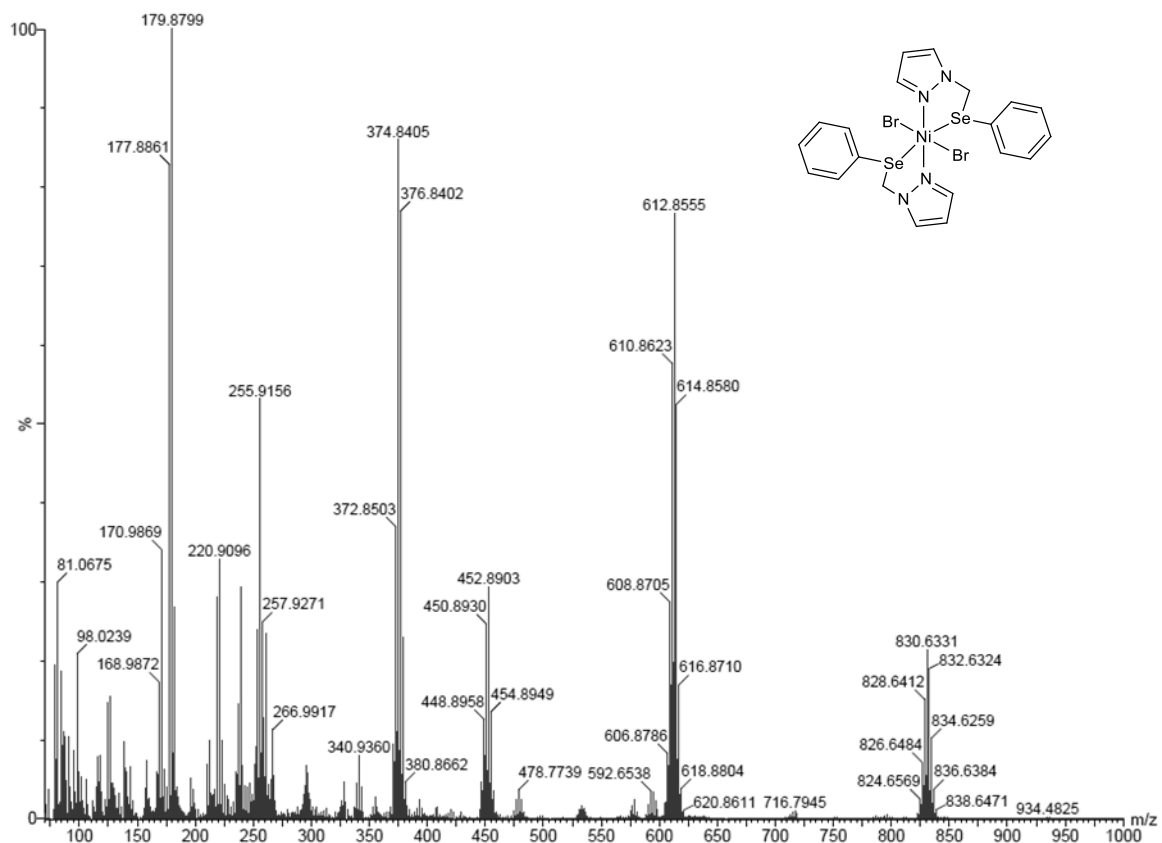


Figura 23. Espectro de massas de alta resolução do complexo Ni3.

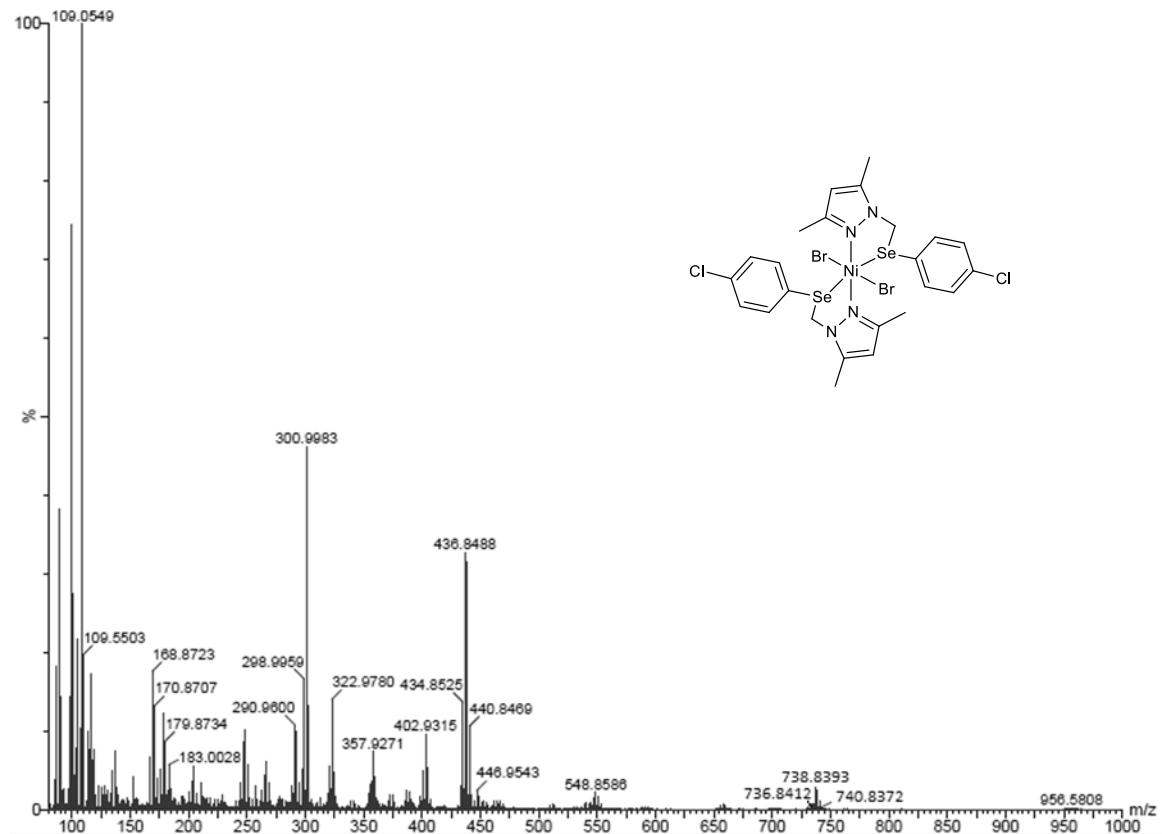


Figura 24. Espectro de massas de alta resolução do complexo Ni4.

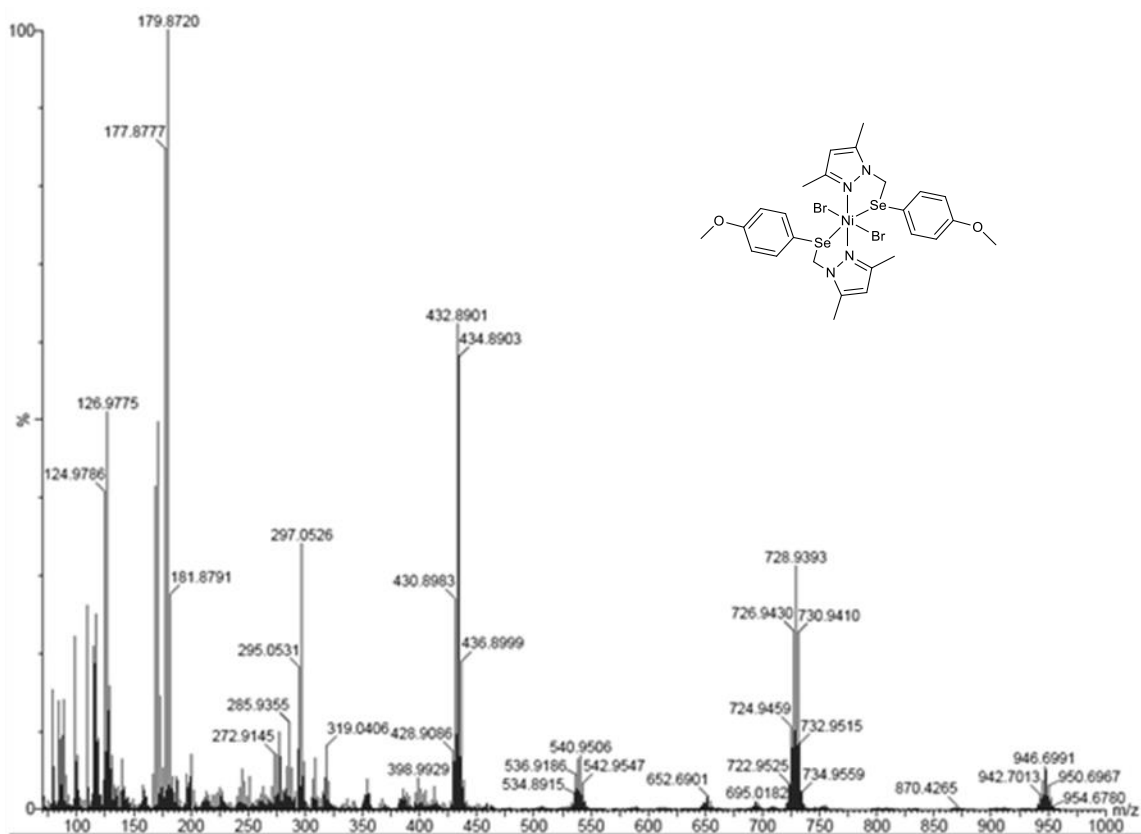


Figura 25. Espectro de massas de alta resolução do complexo Ni5.