

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

Dissertação de mestrado em Química

**NOVOS CATALISADORES DE NÍQUEL(II) CONTENDO  
LIGANTES BIDENTADOS DO TIPO FOSFINOIL-PIRAZOLIL  
APLICADOS NA DIMERIZAÇÃO SELETIVA DO ETILENO**

**CARLOS HENRIQUE JUNGES**

Orientação: Prof. Dr. Rafael Stielor

Porto Alegre, outubro de 2017.

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

Carlos Henrique Junges

**NOVOS CATALISADORES DE NÍQUEL(II) CONTENDO  
LIGANTES BIDENTADOS DO TIPO FOSFINOIL-PIRAZOLIL  
APLICADOS NA DIMERIZAÇÃO SELETIVA DO ETILENO**

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

Prof. Dr. Rafael Stielor  
Orientador

Porto Alegre, outubro de 2017.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre agosto/2015 e outubro/2017, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Rafael Stieler. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

**Comissão Examinadora:**

Profa. Dra. Roberta Cargnelutti  
(UFSM)

Prof. Dr. Marcelo Priebe Gil  
(UFRGS)

Profa. Dra. Adriana Castro Pinheiro  
(UFPeI)

Prof. Dr. Rafael Stieler  
(Orientador)

Mestrando Carlos Henrique Junges

## **DEDICATÓRIA**

*Ao meu pai Carlos Alberto Junges (in memoriam).*

*“A paciência e a perseverança têm o efeito mágico de fazer as dificuldades desaparecerem”*

***John Quincy Adams***

## AGRADECIMENTOS

Agradeço inicialmente a minha família, aos meus pais, Carlos (*in memoriam*) e Rejane, que sempre me apoiaram e me incentivaram em todos os momentos de minha vida e que me ensinaram os princípios e os valores de ser uma boa pessoa. Aprendi com vocês que somente por meio de educação, ensino e muito amor é que se constrói um ser humano melhor. Amo vocês, juntamente com minha querida irmã Paula. Sem vocês não conseguiria chegar até esse momento. Carrego enorme gratidão e vou procurar retribuir tudo que já fizeram por mim.

Aos meus amigos que fiz durante ao longo da minha vida, cada um, sem exceções, contribuíram e tiveram fundamental importância para o desenvolvimento da minha pessoa. Obrigado pelas longas conversas tarde da noite, pelos momentos de descontração, pela ajuda nos instantes de dificuldades e pelos incentivos a não me fazer desistir.

Ao meu orientador, Rafael Stieler, por ter acreditado em mim, pela serenidade comigo nos momentos difíceis, por estar a toda hora sempre disponível para me auxiliar e pelos preciosos ensinamentos que me foram passados sobre a Química e, principalmente, sobre a vida. Rafael, foi um prazer muito grande ter te conhecido, te admiro como pessoa, foi uma experiência gratificante e te agradeço pela confiança depositada em mim.

Aos colegas e professores do Prédio da Catálise, em especial a todos que conheci e convivi dos laboratórios 106 e 306 durante esse período. Muito obrigado pelo intercâmbio de conhecimentos e de experiências, pela ajuda em todas as situações que necessitei e desculpas sinceras por qualquer situação de mais estresse. Vou sentir muitas saudades de todos vocês!

Aos professores participantes da banca examinadora pelas colaborações para o aprimoramento deste trabalho.

Ao Instituto de Química e ao Programa de Pós-graduação em Química da UFRGS.  
À CAPES pela bolsa concedida.

## SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS .....	VII
ÍNDICE DE TABELAS .....	IX
ABREVIATURAS .....	X
RESUMO .....	XI
ABSTRACT .....	XII
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1 OBJETIVO GERAL .....	3
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1 PROCESSOS INDUSTRIAIS DE OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO.....	4
3.1.1 <i>Alphabutol</i> .....	4
3.1.2 <i>SHOP (Shell Higher Olefins Process)</i> .....	5
3.1.3 <i>INEOS</i> .....	6
3.2 MECANISMOS PARA OLIGOMERIZAÇÃO DE OLEFINAS .....	7
3.2.1 Mecanismo Cossee-Arlman .....	7
3.2.2 Mecanismo Metalacido .....	10
3.3 COMPLEXOS DE Ni(II) APLICADOS NA OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO .....	11
3.3.1 Complexos de Níquel(II) contendo ligantes bidentados derivados do pirazol .....	12
3.3.1.1 <i>Complexos de Ni(II) contendo ligantes do tipo N<sup>N</sup></i> .....	12
3.3.1.2 <i>Complexos de Ni(II) contendo ligantes do tipo N<sup>O</sup></i> .....	16
3.3.1.3 <i>Complexos de Ni(II) contendo ligantes do tipo N<sup>P</sup></i> .....	17
3.3.1.4 <i>Complexos de Ni(II) contendo ligantes do tipo N<sup>Se</sup></i> .....	18
3.3.2 Complexos de Níquel(II) contendo ligantes bidentados baseados em fosfina oxidada .....	19
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	22
4.1 MATERIAIS E PROCEDIMENTOS GERAIS .....	22
4.2 SÍNTESE DOS PRÉ-LIGANTES BIDENTADOS FOSFINOIL-PIRAZOLIL .	23
4.2.1 Síntese do óxido de 3,5-dimetil-1-((difenilfosfina)metil)-1H-pirazol ( <b>L1</b> ) .	24
4.2.2 Síntese do óxido de 1-((difenilfosfina)metil)-1H-pirazol ( <b>L2</b> ).....	24

4.2.3 Síntese do óxido de 3,5-dimetil-1-(2-(difenilfosfina)etil)-1H-pirazol ( <b>L3</b> ).	25
4.2.4 Síntese do óxido de 3,5-dimetil-1-((di- <i>p</i> -toluilfosfina)metil)-1H-pirazol ( <b>L4</b> ) .....	25
4.2.5 Síntese do óxido de 3-fenil-(2-((difenilfosfina)metil)-1H-pirazol ( <b>L5</b> )).	26
4.3 SÍNTESE DOS PRÉ-CATALISADORES DE NÍQUEL(II) .....	27
4.3.1 Síntese do NiBr <sub>2</sub> { <i>bis</i> (óxido de 3,5-dimetil-1-((difenilfosfina)metil)-1H-pirazol)} ( <b>Ni1</b> ).....	27
4.3.2 Síntese do NiBr <sub>2</sub> { <i>bis</i> (óxido de 1-((difenilfosfina)metil)-1H-pirazol)} ( <b>Ni2</b> ) .....	28
4.3.3 Síntese do NiBr <sub>2</sub> { <i>bis</i> (óxido de 3,5-dimetil-1-(2-(difenilfosfina)etil)-1H-pirazol)} ( <b>Ni3</b> ).....	28
4.3.4 Síntese do NiBr <sub>2</sub> { <i>bis</i> (óxido de 3,5-dimetil-1-((di- <i>p</i> -toluilfosfina)metil)-1H-pirazol)} ( <b>Ni4</b> ).....	28
4.3.5 Síntese do NiBr <sub>2</sub> { <i>bis</i> (óxido de 3-fenil-(2-((difenilfosfina)metil)-1H-pirazol)} ( <b>Ni5</b> ).....	29
4.4 REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO .....	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	31
5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS PRÉ-LIGANTES BIDENTADOS FOSFINOIL-PIRAZOLIL .....	31
5.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DE NÍQUEL(II) CONTENDO LIGANTES BIDENTADOS FOSFINOIL-PIRAZOLIL.....	39
5.2.1 Estrutura cristalina do complexo <b>Ni5a</b> .....	42
5.3 REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO EMPREGANDO OS CATALISADORES <b>Ni1-Ni5</b> .....	46
5.3.1 Generalidades relacionadas às reações de oligomerização do etileno .....	46
5.3.2 Otimização das condições reacionais utilizando o complexo <b>Ni1</b> .....	49
6. CONCLUSÕES .....	53
7. PERSPECTIVAS .....	54
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	55
ANEXOS .....	60



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Mecanismo de obtenção de oligômeros pelo processo <i>Alphabutol</i> .....	5
<b>Figura 2.</b> Representação esquemática generalizada do processo <i>SHOP</i> .....	6
<b>Figura 3.</b> Formação da espécie metal-hidreto no mecanismo Cossee-Arlman .....	8
<b>Figura 4.</b> Mecanismo de oligomerização envolvendo um intermediário metal-hidreto...9	
<b>Figura 5.</b> Representação das formas de inserção à ligação M-R.....	10
<b>Figura 6.</b> Mecanismo de oligomerização envolvendo um intermediário metalaciclo....11	
<b>Figura 7.</b> Complexos de Ni(II) desenvolvidos por Nyamato e colaboradores .....	13
<b>Figura 8.</b> Complexos de Ni(II) sintetizados por Wang e colaboradores .....	14
<b>Figura 9.</b> Complexos de Ni(II) desenvolvidos por Obuah e colaboradores .....	15
<b>Figura 10.</b> Complexos de Ni(II) sintetizados por Nyamato e colaboradores .....	16
<b>Figura 11.</b> Complexo de Ni(II) descrito por Ulbrich e colaboradores .....	17
<b>Figura 12.</b> Complexo de Ni(II) sintetizado por Mukherjee e colaboradores.....	18
<b>Figura 13.</b> Complexos de Ni(II) desenvolvidos por Dresch e colaboradores. ....	18
<b>Figura 14.</b> Complexos de Ni(II) descritos por Zhang e colaboradores .....	20
<b>Figura 15.</b> Complexos de Ni(II) desenvolvidos por Nyamato e colaboradores .....	21
<b>Figura 16.</b> Síntese dos pré-ligantes bidentados (N <sup>^</sup> P=O) derivados do pirazol.....23	
<b>Figura 17.</b> Síntese dos pré-catalisadores de Níquel(II) .....	27
<b>Figura 18.</b> Reator Parr empregado nas reações de oligomerização.....30	
<b>Figura 19.</b> Cromatógrafo gasoso Agilent 7890A com detector FID .....	30
<b>Figura 20.</b> Síntese dos pré-ligantes bidentados (N <sup>^</sup> P=O) derivados do pirazol.....	32
<b>Figura 21.</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H do pré-ligante <b>L1</b> .....	33
<b>Figura 22.</b> Espectro de RMN <sup>13</sup> C do pré-ligante <b>L1</b> .....	34
<b>Figura 23.</b> Estrutura do pré-ligante <b>L5</b> com os átomos de carbono e hidrogênio quimicamente independentes enumerados aleatoriamente.....	35
<b>Figura 24.</b> Mapa de contorno do espectro de RMN 2D HSQC do pré-ligante <b>L5</b> entre 4,0-8,5 ppm ( <sup>1</sup> H) e 40-145 ppm ( <sup>13</sup> C).....	35
<b>Figura 25.</b> Mapa de contorno do espectro de RMN 2D HMBC do pré-ligante <b>L5</b> entre 5,0-8,5 ppm ( <sup>1</sup> H) e 90-160 ppm ( <sup>13</sup> C).....	36

<b>Figura 26.</b> Espectro de infravermelho do pré-ligante <b>L1</b> .....	38
<b>Figura 27.</b> Síntese dos pré-catalisadores de Níquel(II) .....	39
<b>Figura 28.</b> Espectro de infravermelho do pré-catalisador <b>Ni1</b> .....	41
<b>Figura 29.</b> Espectro de massas de alta resolução do complexo <b>Ni1</b> .....	42
<b>Figura 30.</b> Projeção ORTEP da estrutura molecular do complexo <b>Ni5a</b> .....	43
<b>Figura 31.</b> Cromatograma representativo das reações de oligomerização do etileno utilizando os pré-catalisadores <b>Ni1-Ni5</b> .....	47
<b>Figura 32.</b> Frequência de rotação e seletividade a buteno-1 para os sistemas catalíticos <b>Ni1-Ni5/MAO</b> empregados nas reações de oligomerização.....	48
<b>Figura 33.</b> Frequência de rotação e seletividade a buteno-1 com relação a variação da temperatura de reação.....	51
<b>Figura 34.</b> Frequência de rotação e seletividade a buteno-1 com relação a variação do tempo de reação .....	52

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Valores calculados e experimentais para as análises elementares dos pré-ligantes <b>L1-L5</b> .....	37
<b>Tabela 2.</b> Principais bandas de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ ) observadas nos espectros de infravermelho para os compostos <b>L1-L5</b> .....	38
<b>Tabela 3.</b> Valores calculados e experimentais para as análises elementares dos pré-catalisadores <b>Ni1-Ni5</b> .....	40
<b>Tabela 4.</b> Principais bandas de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ ) observadas nos espectros de infravermelho para os complexos <b>Ni1-Ni5</b> .....	41
<b>Tabela 5.</b> Principais comprimentos e ângulos de ligação da estrutura do complexo <b>Ni5a</b> . Desvios padrão entre parênteses.....	44
<b>Tabela 6.</b> Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento da estrutura cristalina calculada para <b>Ni5a</b> .....	45
<b>Tabela 7.</b> Reações de oligomerização do etileno utilizando os sistemas <b>Ni1-Ni5/MAO</b> .....	46
<b>Tabela 8.</b> Reações de oligomerização do etileno empregando o sistema <b>Ni1/MAO</b> .....	50

## ABREVIATURAS

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

**AOL** -  $\alpha$ -olefinas lineares

**ATR** - Reflexão Total Atenuada

**DEAC** - Cloreto de dietilalumínio

**DME** - 1,2-dimetoxietano

**EADC** - Dicloreto de etilalumínio

**EASC** - Sesquicloreto de etilalumínio

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

**FID** - *Flame Ionization Detector*

**FR** - Frequência de Rotação

**FT-IR** - Infravermelho com Transformada de *Fourier*

**HMBC** - *Heteronuclear Multiple Bond Correlation*

**HSQC** - *Heteronuclear Simple Quantum Correlation*

**IFP** - Instituto Francês do Petróleo

**IV** - Infravermelho

**MAO** - Metilaluminoxano

**PELBD** - Polietileno linear de baixa densidade

**R** - Substituinte alquila, arila ou halogênio

**RMN** - Ressonância Magnética Nuclear

**SHOP** - *Shell Higher Olefins Process*

**TEA** - Trietilalumínio

**THF** - Tetrahydrofurano

**TMA** - Trimetilalumínio

**TIBA** - Triisobutilalumínio

**TMS** - Tetrametilsilano

## RESUMO

O presente 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 bidentados do tipo fosfinoil-pirazolil  $[\text{NiBr}_2(\text{N}^{\wedge}\text{P}=\text{O})_2]$ . Os compostos foram sintetizados por meio da reação de dois equivalentes dos respectivos ligantes com um equivalente de  $\text{NiBr}_2(\text{DME})$  em THF. Todos os complexos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, análise elementar e espectrometria de massas de alta resolução com ionização por *electrospray*. A tentativa de cristalização do composto **Ni5** em uma mistura THF/ $\text{Et}_2\text{O}$  levou a formação de um novo complexo de níquel **Ni5a**. Esta nova classe de complexos de Ni(II), quando ativados com metilaluminoxano (MAO), demonstraram capacidade de oligomerizar etileno com frequências de rotação (FRs) entre 5.600 e 16.600  $(\text{mol etileno}) \cdot (\text{mol Ni})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ , produzindo praticamente butenos com boas seletividades para buteno-1 (90,8-95,5%). O ambiente de coordenação ao redor do átomo de níquel e o tamanho da cadeia principal influenciaram a atividade catalítica dos complexos. A otimização do tempo (20 min) e da temperatura (0 °C) reacional acarretaram em um aumento da atividade catalítica para o precursor **Ni1** [FR = 19.700  $(\text{mol etileno}) \cdot (\text{mol Ni})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ], com boa seletividade para  $\alpha$ -C<sub>4</sub> (95,2%).

## ABSTRACT

This work presents the synthesis, structural analysis and investigation of the catalytic activity towards ethylene oligomerization of five new nickel complexes containing phosphinoyl-pyrazolyl bidentate ligands  $[\text{NiBr}_2(\text{N}^{\wedge}\text{P}=\text{O})_2]$ . The compounds were synthesized through the reaction of two equivalents of the respective ligands with one equivalent of  $\text{NiBr}_2(\text{DME})$  in THF. All the complexes were characterized by infrared spectroscopy, elementary analysis and electrospray ionization-high resolution mass spectrometry. The attempt of crystallization of **Ni5** in a THF/ $\text{Et}_2\text{O}$  mixture led to the formation of a new nickel complex **Ni5a**. This new class of Ni(II) complexes, when activated with methylaluminoxane (MAO), demonstrated the capacity to oligomerize ethylene with turnover frequencies (TOFs) from 5,600-16,600 (mol ethylene)  $(\text{mol Ni})^{-1} \text{h}^{-1}$ , producing mostly butenes with good selectivities for 1-butene (90.8-94.9%). The coordination environment around the nickel and the length of the backbone chain influenced the catalytic activities of the complexes. The optimization of time (20 min) and temperature (0 °C) increased the catalytic activity for **Ni1** [TOF = 19,700 (mol ethylene)  $(\text{mol Ni})^{-1} \text{h}^{-1}$ ] with efficient selectivity for  $\alpha\text{-C}_4$  (95.2%).

# 1. INTRODUÇÃO

Um segmento de ampla relevância dentro da indústria petroquímica corresponde à aquisição de produtos intermediários para a síntese de uma extensa série de produtos valorizados comercialmente. Uma das ações para a obtenção de tais intermediários abrange as reações de oligomerização de olefinas, as quais tem como princípio reações de adição sequencial de grupamentos olefínicos até que se alcance o tamanho da cadeia do produto de interesse.<sup>1</sup>

Deste modo, a oligomerização do etileno constitui uma das mais formidáveis aplicações industriais da catálise homogênea no mundo inteiro, tendo em vista a produção de  $\alpha$ -olefinas lineares (AOLs). AOLs são utilizadas principalmente como comonômeros para a produção de polietilenos lineares de baixa densidade (PELBD) (fração  $\alpha$ -C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>), na preparação de plastificantes (fração  $\alpha$ -C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>), produção de detergentes e surfactantes (fração  $\alpha$ -C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub>), ou empregados como óleos lubrificantes (fração  $\alpha$ -C<sub>30</sub>-C<sub>40</sub>).<sup>2-5</sup>

Além deste, outros processos também são usados para obtenção de AOLs, destacando-se o craqueamento de parafinas, a desidrogenação de parafinas e a desidratação de álcoois.<sup>6</sup> Entretanto, as reações de oligomerização são as que permitem a síntese com maior controle de número de átomos por cadeia, gerando produtos mais puros, e eliminando futuras etapas de separação que são indesejáveis economicamente para a aplicação industrial.

O processo de oligomerização compreende o uso de catalisadores baseados em compostos de metais de transição como Fe, Co, Cr, Ni, Pd, Ti, entre outros, e diversos tipos de ligantes, capazes de impulsionar a formação de ligações carbono-carbono e de possibilitar maior domínio da quantidade de átomos por cadeia. A faixa de produtos obtidos a partir de reações de oligomerização pode alternar bastante e está fortemente associado ao tipo de substrato empregado e à natureza do processo.

Os primeiros estudos sobre a dimerização seletiva do etileno a buteno-1 empregaram catalisadores contendo complexos de Ti e alcóxidos de Zr combinados com AlEt<sub>3</sub>, desenvolvido por Ziegler e Martin.<sup>7</sup> Ainda, na década de 90, o Instituto Francês de Petróleo (IFP) desenvolveu o processo *Alphabutol*,<sup>8</sup> no qual aprimorou a produção de buteno-1 por meio de um sistema catalítico Ti(OBu)<sub>4</sub>/AlEt<sub>3</sub>, com altas atividades e seletividade maior que 93% a buteno-1. O emprego de Ni em processos industriais também é bem estabelecido e largamente utilizado, como no processo *SHOP* (*Shell*

*Higher Olefins Process*) da *Shell*. Neste processo, o catalisador de Ni contendo ligantes bidentados do tipo P<sup>^</sup>O oligomeriza o etileno produzindo basicamente AOLs de maior peso molecular.<sup>9</sup>

Apesar dessas metodologias apresentarem um campo de pesquisa estabelecido e estarem no mercado há bastante tempo, novos sistemas catalíticos têm sido pesquisados para também alcançar esse propósito. As pesquisas estão principalmente focadas na síntese de novos catalisadores, com o objetivo de melhor compreender e aprimorar estes relevantes processos industriais. Dentre os catalisadores estudados, compostos a base de níquel(II) contendo ligantes bi- e tridentados tem se destacado.<sup>5</sup> Uma série de complexos de níquel(II) baseados em diversas classes de ligantes bi- e tridentados ativos para a oligomerização do etileno e seletivos para buteno-1 já foram descritos pelo nosso grupo de pesquisa. Constatou-se que a estrutura do ligante tem ligação direta com a performance para a produção de AOLs.<sup>10</sup>

Após uma ampla pesquisa na literatura, verificou-se que catalisadores contendo ligantes com fósforo na sua forma oxidada são ainda pouco estudados em reações de oligomerização do etileno. Desta forma, esse estudo demonstra a síntese e a caracterização de uma nova série de complexos de níquel(II) contendo ligantes bidentados fosfinoil-pirazolil  $[\text{NiBr}_2(\text{N}^{\wedge}\text{P}=\text{O})_2]$  aplicados em reações de dimerização de etileno.



## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

O presente trabalho possui como principal objetivo a síntese de novos complexos de níquel(II) contendo ligantes bidentados do tipo fosfinoil-pirazolil, assim como avaliar suas atividades catalíticas em reações de dimerização seletiva do etileno.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Sintetizar e caracterizar novos ligantes bidentados contendo grupamentos fosfinoil-pirazolil;
- Sintetizar e caracterizar novos precursores catalíticos de Ni(II) a partir dos ligantes previamente sintetizados;
- Testar o desempenho catalítico destes complexos em reações de oligomerização do etileno;
- Estudar a variação de alguns parâmetros reacionais como temperatura e tempo de reação nas atividades e seletividades dos catalisadores em reações de oligomerização do etileno.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O presente trabalho relata a síntese e caracterização de novos complexos de Ni(II) contendo ligantes bidentados do tipo  $N^+P=O$  e sua aplicação na dimerização seletiva do etileno. Por conseguinte, esta revisão bibliográfica irá tratar inicialmente sobre alguns processos industriais já estabelecidos de oligomerização do etileno, os mecanismos envolvidos no processo de oligomerização de olefinas, e, em seguida, um estudo da literatura recente referente ao emprego de complexos de Ni(II) contendo diferentes classes de ligantes bidentados derivados do pirazol, e complexos de Ni(II) contendo ligantes a base de fosfina oxidada.

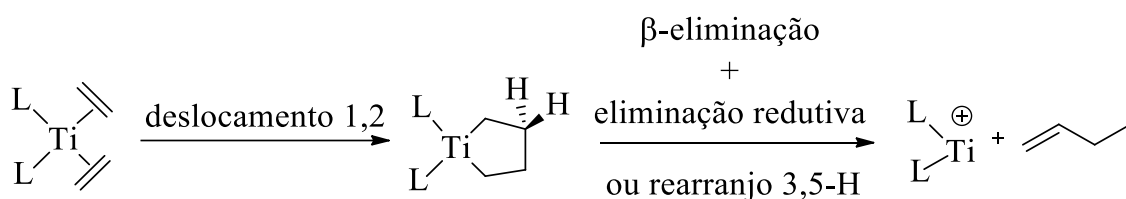
#### 3.1 PROCESSOS INDUSTRIAIS DE OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO

Os principais processos industriais para a produção de AOs envolvem a oligomerização do etileno, nos quais olefinas de baixo valor agregado, como o eteno, são transformadas em olefinas com maior peso molecular e com superior valia comercial, e essas servem como intermediários para uma série de produtos petroquímicos.<sup>11</sup> Embora esse campo esteja em constante ampliação e tenha enormes empenhos no desenvolvimento de espécies catalíticas ativas, poucos sistemas têm sido usados industrialmente. Abaixo estão retratadas algumas características dos principais processos industriais de oligomerização do etileno: *Alphabutol* do Instituto Francês de Petróleo,<sup>8</sup> *SHOP* (*Shell Higher Olefins Process*) da *Shell*<sup>9</sup> e *INEOS*<sup>9,12</sup>.

##### 3.1.1 *Alphabutol*

Desenvolvido pelo Instituto Francês de Petróleo (IFP), o processo *Alphabutol* constitui-se na dimerização seletiva de etileno para buteno-1 utilizando catalisador de titânio(IV) em meio homogêneo. A metodologia é definida por exibir uma baixa temperatura de operação (entre 50 a 60 °C); uma baixa pressão operacional, o suficiente para permanecer os reagentes na fase líquida; o solvente não ser consumido; e não exigir equipamentos sofisticados.

Nesse processo, a isomerização de buteno-1 para buteno-2 pode acontecer devido a reações simultâneas e é imprescindível a introdução de trietilalumínio como cocatalisador, que altera o sistema catalítico a fim de prevenir a redução de Ti(IV) para Ti(III), onde esse último dirige para a produção de polímeros de elevado peso molecular. O mecanismo de reação proposto tem como etapa central a formação da espécie Ti(IV) ciclopentano com liberação de buteno-1 por  $\beta$ -eliminação ou rearranjo 3,5-H, conforme demonstrado pela Figura 1.

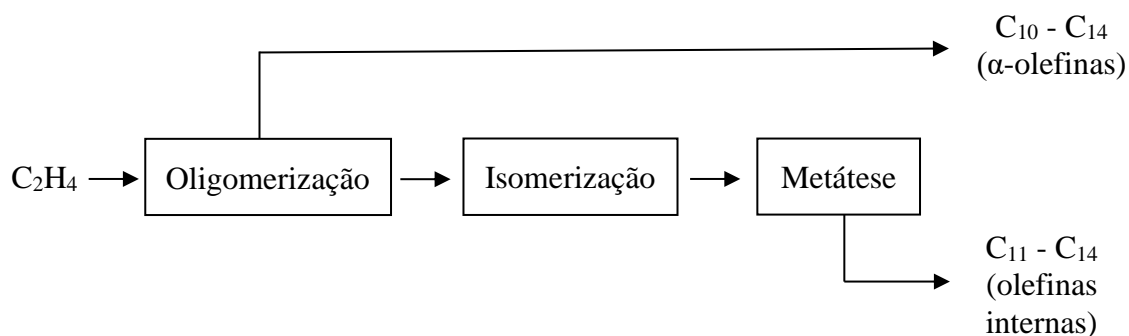


**Figura 1.** Mecanismo de obtenção de oligômeros pelo processo *Alphabutol*.

A alta seletividade para dímeros é justificada pela natureza cíclica do intermediário para a formação de buteno-1. Ainda, no processo o buteno-1 não dimeriza, porém pode reagir com uma molécula de etileno gerando trímeros, pelo mesmo mecanismo metalacido. Esta última reação pode ser subestimada ajustando a conversão de etileno, além de considerar que a velocidade da reação principal é mais elevada do que da reação de trimerização.

### 3.1.2 *SHOP (Shell Higher Olefins Process)*

A metodologia *SHOP* desenvolvido pela *Shell* origina a produção de AOLs, que são empregadas na formação de plastificantes e de detergentes, e uma mistura de olefinas internas, que podem ser convertidas em aldeídos por hidroformilação e subsequente redução para álcoois. O método ocorre por meio da conversão do etileno em olefinas de maior peso molecular com altos rendimentos. A Figura 2 retrata um esquema generalizado do processo *SHOP*.



**Figura 2.** Representação esquemática generalizada do processo *SHOP*.

A etapa de oligomerização do etileno é executada através do uso de um catalisador de níquel contendo ligante do tipo P<sup>Λ</sup>O e de um solvente imiscível com as α-olefinas produzidas, nas condições operacionais de 68-136 bar de pressão e de 80-120 °C de temperatura. A reação produz AOLs na faixa de C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub> e essa mistura é dividida obtendo três frações, uma leve de C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, a desejada de C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>, e uma pesada de C<sub>15</sub>-C<sub>40</sub>.

O reator de isomerização é alimentado pelas frações leves e pesadas, no qual as AOLs são isomerizadas a olefinas internas. A seguir, essas olefinas internas são transferidas para o reator de metátese obtendo a fração C<sub>11</sub>-C<sub>14</sub>. Essa fração abastece o reator de hidroformilação, onde reage com monóxido de carbono e gás hidrogênio empregando a temperatura de 150 °C e a pressão de 200 bar na presença de catalisador [Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>]. O produto formado é uma combinação de aldeídos, que é capaz de ser facilmente reduzido para álcool.

### 3.1.3 *INEOS*

O processo *INEOS* acontece em dois estágios, utilizando catalisadores de Ziegler como trietilalumínio (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 C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>. No segundo estágio, a atmosfera de eteno é trocada por uma alta concentração da fração C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>. Portanto, nesta segunda etapa reações de transalquilação são feitas. Os alquilalumínios de cadeia curta (C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>) vindos do primeiro estágio trocam suas cadeias pelas AOLs de cadeia menores adicionadas ao

sistema, liberando a fração C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> e formando alquilalumínios com cadeias de C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>. Uma consequência desta etapa é que há formação considerável de olefinas ramificadas.

A *INEOS* utiliza excesso de C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> 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 (C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>). O ponto de ebulição do TEA se assemelha com o dodeceno-1. A concentração AOLs nos produtos diminui com o aumento da massa molecular dos produtos. Para a fração C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub>, as AOLs chegam a apenas 70% em massa.

### **3.2 MECANISMOS PARA OLIGOMERIZAÇÃO DE OLEFINAS**

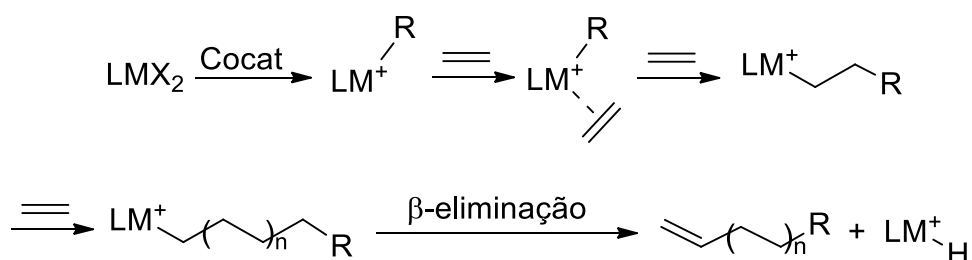
A oligomerização de olefinas empregando sistemas catalíticos formados por complexos de metais de transição são explicados por dois importantes mecanismos. O primeiro, mecanismo Cossee-Arlman, abrange a formação de um complexo intermediário do tipo metal-hidreto, enquanto o segundo compreende a geração de um complexo metalacido. O mecanismo Cossee-Arlman é proposto para a maioria dos sistemas catalíticos de oligomerização e de polimerização de olefinas, enquanto que o mecanismo metalacido é proposto para reações em que se observa elevada seletividade para hexeno-1 e octeno-1. Além disso, o mecanismo relacionado à formação de um metalacido como intermediário da reação somente ocorre se o metal de transição tiver a capacidade de elevar seu estado de oxidação em duas unidades, para que ocorra a inserção de duas moléculas de olefina em sua esfera de coordenação formando o metalacido.<sup>13</sup> Em vista disso, o mecanismo Cossee-Arlman será preferencialmente mais abordado nesse trabalho, uma vez que dentre os mecanismos propostos para a oligomerização do etileno, este é o mais admitido para catalisadores de Ni(II).

#### **3.2.1 Mecanismo Cossee-Arlman**

O mecanismo Cossee-Arlman envolvendo a formação de um intermediário metal-hidreto é o mais observado nas reações de oligomerização e polimerização de olefinas. Além disso, é preferencialmente aplicado para esclarecer o funcionamento de

catalisadores baseados em complexos de níquel(II). Três etapas fundamentais estão relacionadas ao mecanismo Cossee-Arlman: iniciação, propagação e terminação.<sup>13b</sup>

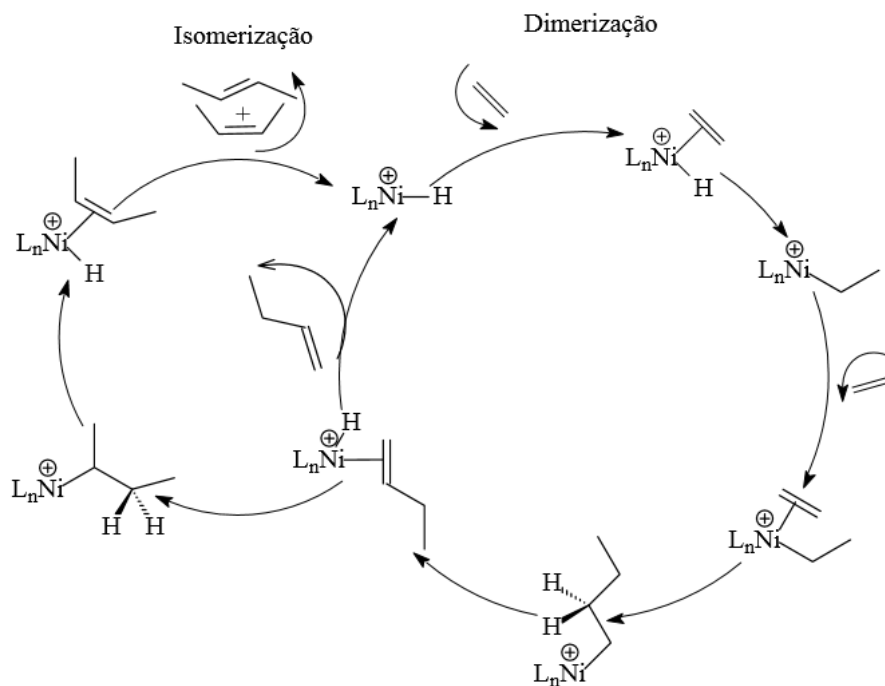
- **Iniciação:** baseia-se na formação da espécie ativa, intermediário metal-hidreto, que possui um sítio livre na esfera de coordenação do centro metálico para posterior coordenação da olefina. A formação do intermediário metal-hidreto geralmente se dá pela alquilação do centro metálico, através de um agente alquilante (cocatalisador), seguido de uma  $\beta$ -eliminação, segundo a Figura 3. Alternativamente, em função da natureza do precursor catalítico utilizado, pode ocorrer a eliminação de um grupamento alquila originalmente ligado ao metal.



**Figura 3.** Formação da espécie metal-hidreto no mecanismo Cossee-Arlman.

- **Propagação:** consiste na formação da espécie metal-alkil através da coordenação da olefina e subsequente reação de deslocamento-1,2. Sucessivas reações deste tipo levam ao crescimento da cadeia. A Figura 4 exhibe o ciclo catalítico das reações de oligomerização do etileno empregando uma espécie níquel-hidreto, além do ciclo de isomerização das olefinas primárias formadas conduzindo a produção de olefinas internas.<sup>14</sup>

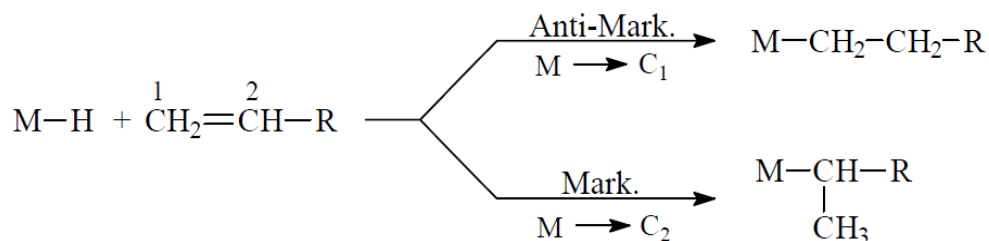
A reação de crescimento da cadeia pode ocorrer de duas maneiras. Uma por inserção da olefina ao sítio de coordenação do ligante R (hidreto ou alkil), ou pela migração deste ligante ao sítio da molécula de olefina coordenada. Utilizaremos a denominação de deslocamento-1,2, que engloba as duas possibilidades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



**Figura 4.** Mecanismo de oligomerização envolvendo um intermediário metal-hidreto.

- **Terminação:** consiste na reação de β-eliminação, na qual ocorre a abstração de um hidrogênio ligado no carbono-β em relação ao metal de transição, resultando na regeneração da espécie metal-hidreto e obtendo como produto uma α-olefina linear ou, através da reação de isomerização, de olefinas internas.

Nesse mecanismo merece ênfase ainda a possibilidade de distintas posições no encadeamento carbono-carbono para monômeros com mais de dois carbonos. Conforme retratado na Figura 5, uma olefina não simétrica é capaz de orientar-se de duas formas ao ser inserida na ligação M-R: por meio do carbono 1 chamado como modo Anti-Markovnikov ou através do carbono 2 conhecido como modo Markovnikov. Essa orientação determina a estrutura dos produtos em lineares ou em ramificados e é influenciada pela presença de ligantes da esfera de coordenação no instante da reação.<sup>13b</sup>



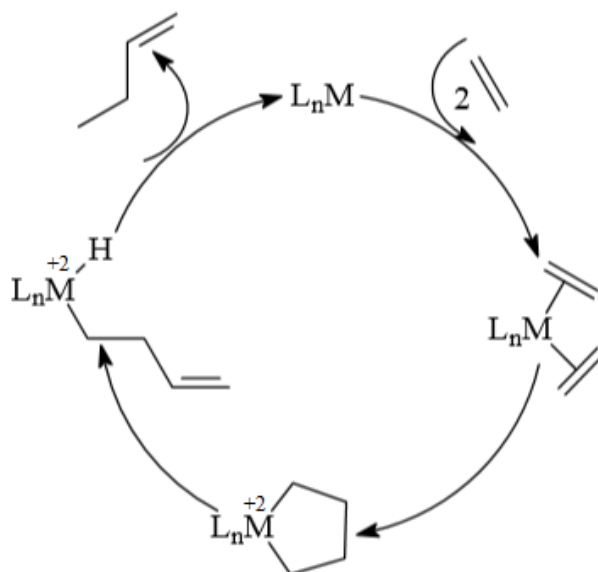
**Figura 5.** Representação das formas de inserção à ligação M-R.

A conexão existente entre as etapas de propagação e de terminação evidencia que se a velocidade de propagação for maior do que a velocidade de terminação remete a formação de polímeros, enquanto que quanto menor essa relação, mais favorável a produção de oligômeros. O tipo de reação está subordinado a natureza do metal, o seu estado de oxidação, a propriedade dos ligantes e os parâmetros estabelecidos. O passo de propagação predomina para metais dos grupos 4 a 6, originando polímeros majoritariamente. Já para os metais do grupo 10 como o níquel, há predominância da formação de dímeros ou oligômeros leves, onde a  $\beta$ -eliminação é favorecida. Porém, conforme o ligante coordenado ao centro metálico, existe o favorecimento da etapa de propagação e obtenção, logo, de polímeros.<sup>11a, 13a</sup> Um exemplo são os catalisadores descritos por Brookhart e colaboradores, onde a utilização de um ligante mais volumoso como  $\alpha$ -diiminas leva à formação de polímeros.<sup>1a</sup>

### 3.2.2 Mecanismo Metalaciclo

O mecanismo compreendendo a formação de intermediário do tipo metalaciclo é comumente referido em reações de dimerização ou de trimerização com produção de altas taxas de AOLs. Nesse sistema o metal deve ser insaturado eletronicamente, ter dois sítios vacantes e suportar facilmente processos de oxidação e de redução, já que altera seu estado de oxidação em duas unidades na etapa intermediária. A Figura 6 mostra um mecanismo genérico envolvendo a formação de uma espécie metalaciclo na dimerização do etileno, onde a etapa de terminação ocorre via  $\beta$ -eliminação de hidrogênio seguida de uma eliminação redutiva da olefina.<sup>13b, 15</sup>





**Figura 6.** Mecanismo de oligomerização envolvendo um intermediário metalacíclico.

Nesse mecanismo acontece primeiramente a coordenação de duas olefinas ao centro metálico, que promovem uma reação de ciclometalação pela oxidação do metal, e consequente formação do intermediário metalacíclopentano. A seguir, uma reação de β-eliminação decorre pelo deslocamento do hidrogênio ligado a um carbono na posição 3 para um sítio de coordenação do metal. Por fim, ocorre a liberação da olefina como produto da reação, através de uma eliminação redutiva, e o catalisador é recuperado para um novo ciclo catalítico.

### 3.3 COMPLEXOS DE Ni(II) APLICADOS NA OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO

Muitos aspectos relacionados à estrutura do ligante podem influenciar de modo decisivo na atividade e na seletividade dos catalisadores nas reações de oligomerização. Além disso, outras questões como estabilidade físico-química, estabilidade térmica, solubilidade do complexo e tempo de atividade do sistema catalítico estão relacionados com a estrutura do ligante. Deste modo, o aprendizado sobre estas moléculas é de enorme relevância para a compreensão dos sistemas catalíticos.

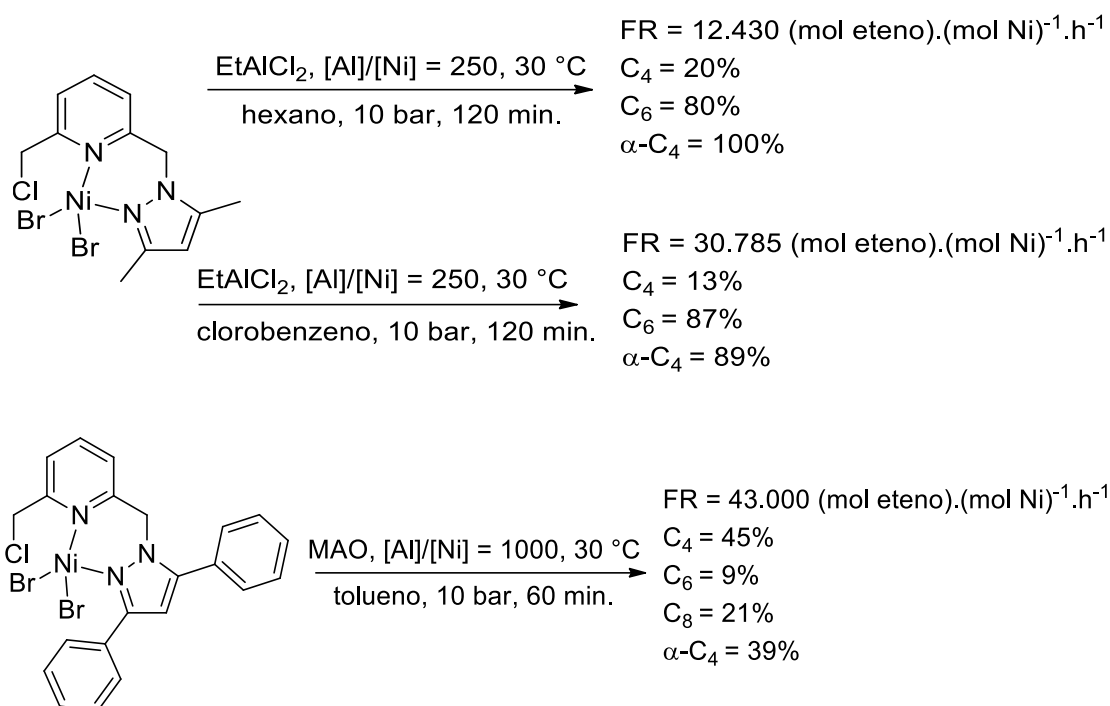
Dentre as principais características do ligante que podem influenciar a atividade e seletividade dos catalisadores, é possível mencionar as espécies de átomos doadores, os tipos de grupos funcionais presentes, seus efeitos estéricos e eletrônicos frente ao centro metálico e sua habilidade de coordenação ao metal. Serão descritos a seguir os catalisadores de níquel(II) contendo ligantes bidentados derivados do pirazol utilizados em reações de oligomerização de etileno mais recentes reportados na literatura. Após, serão apresentados os complexos de níquel(II) contendo ligantes fosfinoil, também utilizados em reações de oligomerização do etileno.

### **3.3.1 Complexos de Níquel(II) contendo ligantes bidentados derivados do pirazol**

#### *3.3.1.1 Complexos de Ni(II) contendo ligantes do tipo N<sup>N</sup>*

Nyamato e colaboradores<sup>16</sup> descreveram em 2014 um novo grupo de ligantes bidentados do tipo pirazol-piridina e o estudo dos seus desempenhos catalíticos frente a reações de oligomerização de etileno empregando diferentes metais de transição tais como Ni(II), Co(II) e Fe(II). As atividades dos complexos preparados se mostraram dependentes em grande parte pelo sistema cocatalisador/solvente utilizado. A estrutura do complexo e as condições reacionais como razão cocatalisador/catalisador, tempo e pressão também influenciam o comportamento catalítico.

Assim, nas reações de oligomerização verificou-se a produção de alquil-toluenos provenientes da alquilação de Friedel-Crafts quando empregado solvente tolueno e cocatalisador EtAlCl<sub>2</sub> em diferentes razões de [Al]/[Ni]. No momento em que o solvente foi substituído por hexano ou clorobenzeno, oligômeros de buteno-1 e de hexeno-1 foram observados. Ademais, foram identificadas as frações de buteno-1, hexeno-1 e octeno-1 quando usado MAO em tolueno. A Figura 7 evidencia os catalisadores de níquel propostos e seus comportamentos em reações de oligomerização.



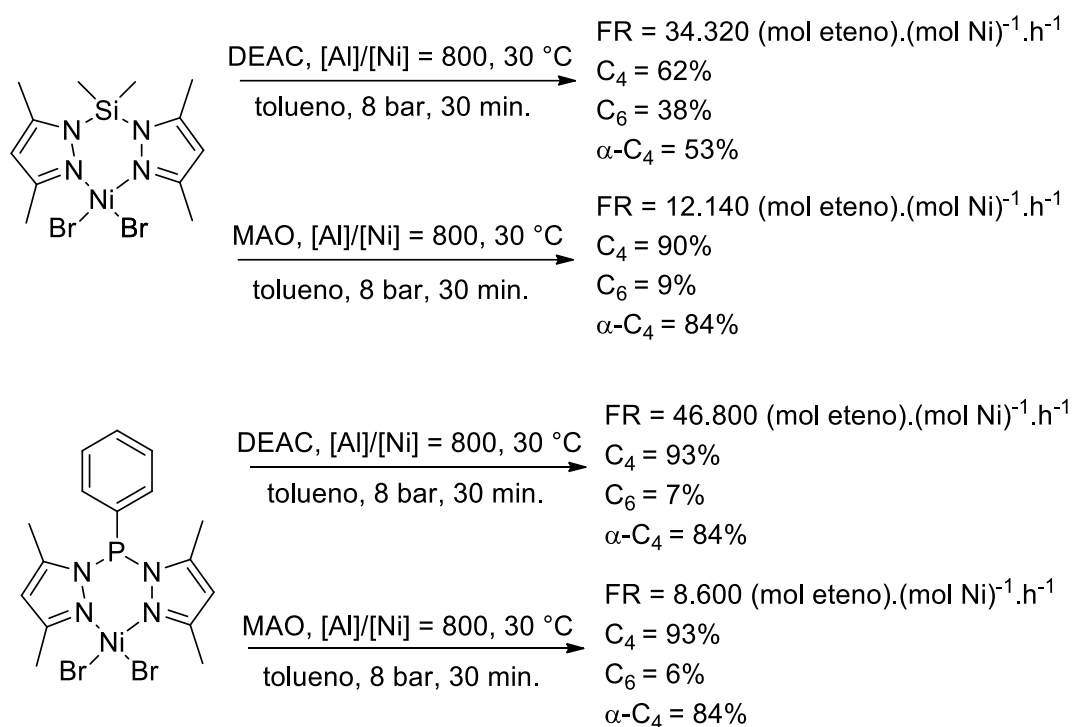
**Figura 7.** Complexos de Ni(II) desenvolvidos por Nyamato e colaboradores.

Elevadas atividades foram constatadas para todos os sistemas estudados, sendo a maior quando usado tolueno como solvente, MAO como cocatalisador, e complexos contendo grupamentos fenila no pirazol. A elevada atividade destes catalisadores foi atribuída à alta solubilidade da espécie catalítica ativa. Entretanto, 25% em peso de alquil-toluenos foram relatados. Para o catalisador contendo metilas no pirazol, os produtos predominantes são hexenos, seguidos por butenos, com alta seletividade para as  $\alpha$ -olefinas lineares.

Recentes precursores catalíticos de Ni(II) contendo ligantes *bis*(3,5-dimetilpirazol) foram sintetizados por Wang e colaboradores<sup>17</sup>, em 2015, através da reação de ligantes N^N com  $[\text{NiBr}_2(\text{DME})]$ , conforme representados na Figura 8. Todos os compostos foram testados em reações de oligomerização de etileno. As condições reacionais avaliadas nesse trabalho foram a razão molar  $[\text{Al}]/[\text{Ni}]$  (200-1000), tempo (15, 30, 45 e 60 minutos), temperatura (20-70  $^\circ\text{C}$ ) e tipo de cocatalisador empregado (MAO, DEAC, EADC, TEA, TMA e TIBA).

Estes complexos de níquel apresentaram moderadas atividades  $[\text{FR} = 8.600\text{-}46.800$  (mol etileno). $(\text{mol Ni})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}]$  e elevadas seletividades para buteno (atingindo até 93,2%). A

atividade catalítica e a seletividade, aliás, são fortemente afetadas pelo tipo de ligante utilizado, no qual a substituição do grupamento Si-Me<sub>2</sub> por P-Ph acarretou, na maioria dos casos, em melhoria da seletividade a butenos e em redução da atividade do sistema.



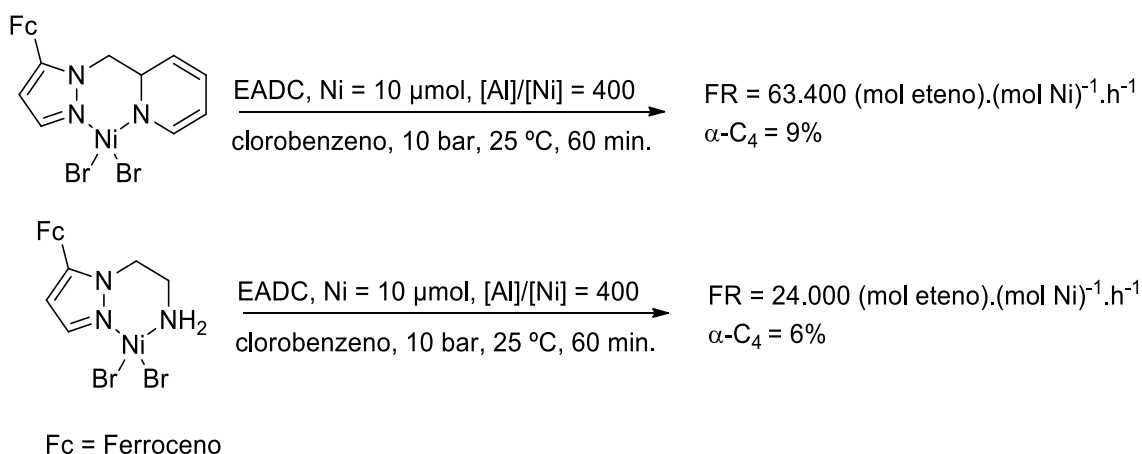
**Figura 8.** Complexos de Ni(II) sintetizados por Wang e colaboradores.

A melhor atividade catalítica para os dois complexos empregando MAO como cocatalisador foi atingida na temperatura de 30 °C. Aumentos de temperatura do sistema acima disso diminuem tanto a FR quanto a seletividade para butenos e α-olefinas. Em situações mais extremas (60 e 70 °C) é notada a produção de olefinas pesadas como o polietileno, chegando à obtenção de 64% em massa. Sobre as razões alquilalumínio empregadas, todos os sistemas elevaram suas atividades e seletividades para butenos de maneira expressiva quando se aumentou a relação [Al]/[Ni] de 200 para 800 equivalentes. Para razões acima de 1000 houve um declínio na atividade e na seletividade, uma vez que o excesso de MAO afeta a formação da espécie ativa e/ou ocasiona a desativação do centro metálico.<sup>17</sup>

Com respeito à alteração no tempo reacional, os catalisadores mantiveram-se estáveis por grandes períodos, com a massa total de produto sempre aumentando mesmo

após 60 minutos de reação. A ampliação do tempo decresce a seletividade para  $\alpha$ -olefinas, pois beneficia as reações de isomerização devido ao contato dos produtos com a espécie ativa. Por fim, os distintos cocatalisadores usados exibem comportamentos singulares para cada sistema variando tanto a atividade como a seletividade, cumprindo uma função essencial na reação. Assim, apenas o sistema Ni/MAO gerou octenos e a seletividade para buteno-1 diminuiu na ordem de MAO > EADC > TEA > TIBA > DEAC.

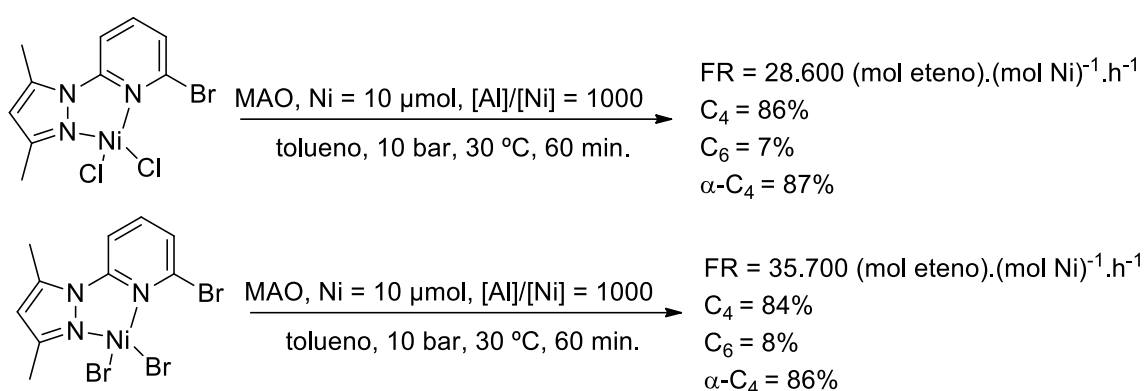
Em 2016, uma nova classe de complexos de níquel(II) contendo ligantes ferroceno-pirazol foi desenvolvida por Obuah e colaboradores<sup>18</sup> e empregados como catalisadores para oligomerização de etileno, conforme a Figura 9. Quando ativados com EADC e utilizando condições reacionais otimizadas ( $[Ni] = 10 \mu\text{mol}$ , temperatura = 25 °C, clorobenzeno,  $[Al]/[Ni] = 400$ , 10 bar de pressão de etileno e tempo = 60 minutos), os precursores catalíticos apresentaram boas atividades em reações de oligomerização  $[FR = 24.000\text{-}63.400 \text{ (mol etileno). (mol Ni)}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}]$ .



**Figura 9.** Complexos de Ni(II) desenvolvidos por Obuah e colaboradores.

Em todas as reações de oligomerização realizadas, os catalisadores produziram buteno-1, butenos internos e 2-metilpropeno, indicando que houve a dimerização do etileno em buteno-1, que posteriormente foi transformado nos produtos restantes de C<sub>4</sub>. Particularmente, a formação de 2-metilpropeno sugere que há clivagem da ligação C-C de um buteno interno coordenado ao centro metálico de níquel, que então sofre rápida recombinação, conforme proposto por Jacobson e colaboradores.<sup>19</sup>

O uso do ligante bidentado 2-bromo-6-(3,5-dimetil-1H-pirazol)piridina na síntese de complexos de Ni foi reportado por Nyamato e colaboradores em 2016.<sup>20</sup> A ativação dos catalisadores com MAO revelaram sistemas com moderada atividade [FR = 28.600-35.700 (mol etileno).(mol Ni)<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>]. Os catalisadores demonstraram ainda uma alta seletividade para buteno-1 (84-86%) com uma baixa influência da estrutura do ligante sobre a distribuição dos produtos. Além disso, foram detectadas quantidades mínimas de hexenos (7-8%) e octenos (5-7%) com menores seletividades para hexeno-1 (53-57%) e octeno-1 (37-38%). A Figura 10 retrata os complexos sintetizados e os desempenhos obtidos nas reações de oligomerização.



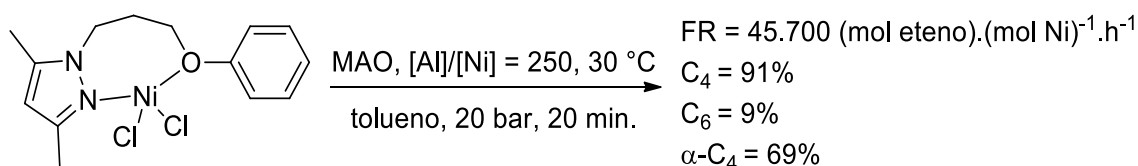
**Figura 10.** Complexos de Ni(II) sintetizados por Nyamato e colaboradores.

O uso de EADC (250 equivalentes) ao invés de MAO como cocatalisador resultou na formação de espécies mais ativas apresentando altas atividades [FR = 53.600 (mol etileno).(mol Ni)<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>]. Apesar dessa melhora na atividade catalítica, a produção de oligômeros de etileno sofre a formação predominante de produtos alquilados resultantes de reações de Friedel-Crafts (46%).

### 3.3.1.2 Complexos de Ni(II) contendo ligantes do tipo N<sup>^</sup>O

No ano de 2013, Ulbrich e colaboradores relataram uma série de catalisadores de Ni(II) baseados em ligantes fenoxipropil-pirazol (N<sup>^</sup>O).<sup>10g</sup> Os complexos mostraram-se ativos em reações de oligomerização de etileno quando empregado cocatalisadores MAO e/ou EASC, além de boa estabilidade térmica. Os resultados alcançados empregando esses

sistemas catalíticos foram de boas atividades e seletivos na formação de butenos, no entanto a seletividade para as  $\alpha$ -olefinas foi moderada, conforme exibido na Figura 11.

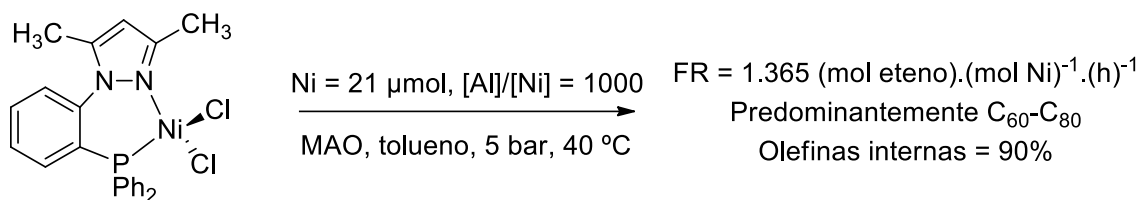


**Figura 11.** Complexo de Ni(II) descrito por Ulbrich e colaboradores.

Os catalisadores mostraram uma interessante estabilidade às variações de temperatura sem alterar de modo muito significativo a atividade catalítica, no qual, quando foi realizada a 10 °C, o desempenho manteve-se elevado [FR = 38.800 (mol etileno).(mol Ni)<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>], e, quando feita acima de 50 °C, a atividade também foi satisfatória [FR = 34.500 (mol etileno).(mol Ni)<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>]. Com relação à mudança de cocatalisador de MAO para EASC, houve uma diminuição na atividade mantendo-se as mesmas condições reacionais [FR = 9.300 (mol etileno).(mol Ni)<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>]. A adição de trifenilfosfina (1 equivalente) melhorou o rendimento de forma considerável [FR = 118.300 (mol etileno).(mol Ni)<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>], todavia apenas 15% de buteno-1 foi produzido.

### 3.3.1.3 Complexos de Ni(II) contendo ligantes do tipo N<sup>^</sup>P

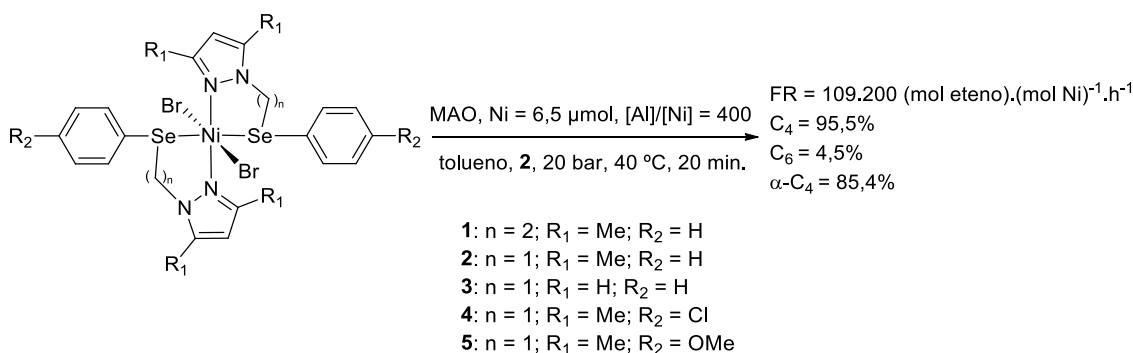
Mukherjee e colaboradores<sup>21</sup> desenvolveram, em 2005, uma nova série de catalisadores de Ni(II) contendo ligantes quelatos (N<sup>^</sup>P) usando [NiCl<sub>2</sub>(DME)] como precursor de níquel. Todos os compostos foram testados em reações de oligomerização de etileno. Os parâmetros reacionais avaliados foram: temperatura de 25 e 40 °C; [Al]/[Ni] = 500 e 1000; 1 e 5 bar de etileno. O estudo indicou que houve melhora do desempenho catalítico com o aumento da pressão de etileno, da temperatura reacional e da concentração de MAO aplicados. Apenas um dos complexos testados mostrou-se ativo para oligomerização do etileno, produzindo predominantemente oligômeros ramificados (90%) com elevado peso molecular, conforme a Figura 12.



**Figura 12.** Complexo de Ni(II) sintetizado por Mukherjee e colaboradores.

### 3.3.1.4 Complexos de Ni(II) contendo ligantes do tipo N<sup>^</sup>Se

Nos últimos anos, diversos tipos de ligantes contendo átomos de selênio em sua estrutura foram desenvolvidos e utilizados em catálise organometálica, por exemplo, em reações de acoplamento de Heck<sup>22</sup> e de Sonogashira<sup>23</sup>. Entretanto, não haviam exemplos de complexos metálicos com ligantes a base de selênio empregados em reações de oligomerização de etileno. Assim, recentemente uma nova série de complexos de níquel(II) baseados em ligantes bidentados arilselenil-pirazol com fórmula geral [NiBr<sub>2</sub>(N<sup>^</sup>Se)<sub>2</sub>] foram preparados por Dresch e colaboradores em 2016.<sup>24</sup>



**Figura 13.** Complexos de Ni(II) desenvolvidos por Dresch e colaboradores.

Após a ativação com cocatalisador MAO, todos os complexos de níquel mostraram de moderadas a boas atividades na oligomerização de etileno [FR = 6.200-23.000 (mol etileno).(mol Ni)<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>], produzindo como produto principal α-C<sub>4</sub> (87,2-94,1%). O comprimento da cadeia principal e os diferentes substituintes dos ligantes influenciaram o desempenho catalítico dos catalisadores. Assim, a presença de grupos



metileno nas posições 3 e 5 do anel pirazol e a formação de complexo de níquel de cinco membros originaram sistemas mais ativos.

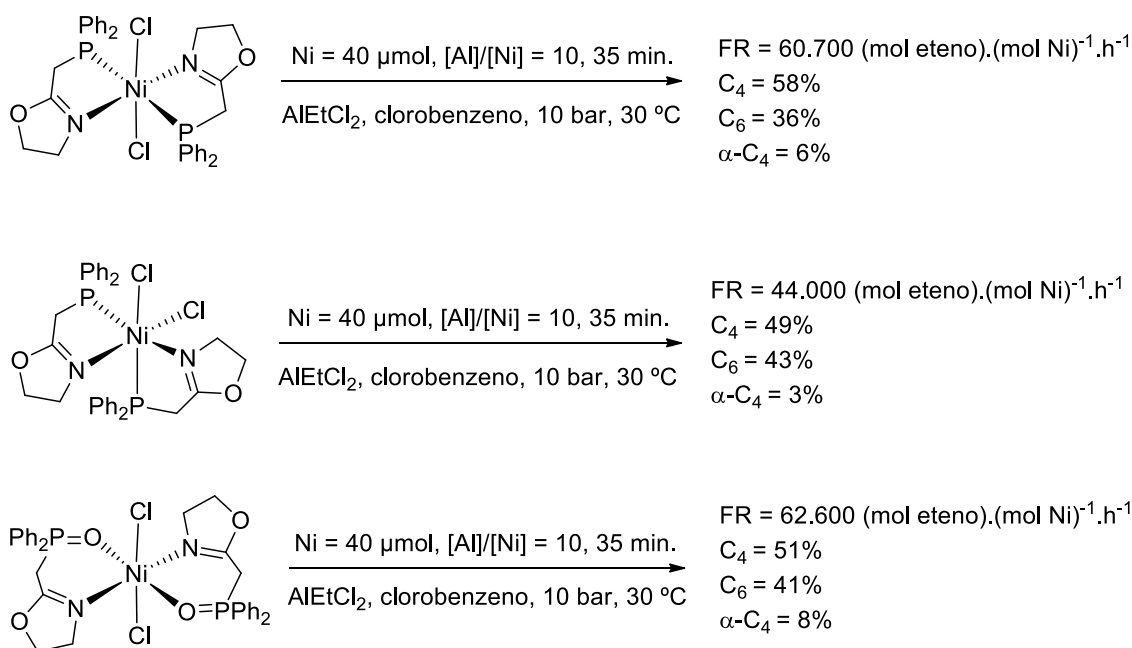
As atividades e seletividades para a produção de buteno-1 também puderam ser controladas por meio da variação das condições de reação. Por exemplo, o efeito da temperatura nas reações de oligomerização evidenciou que a elevação de 30 °C para 40 °C levou a um aumento substancial na atividade [FR = 109.200 (mol etileno).(mol Ni)<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>]. Este efeito pode ser atribuído devido a maior solubilidade do complexo no solvente tolueno a 40 °C, promovendo a formação de quantidades maiores de espécie ativa.

### **3.3.2 Complexos de Níquel(II) contendo ligantes baseados em fosfina oxidada**

Já referimos que o desempenho para a formação de AOLs tem relação direta com os átomos doadores (N, O, P, S, etc) presentes na estrutura do ligante. Ainda, é possível citar que, a capacidade de coordenação frente ao centro metálico, os grupos ligados aos átomos doadores, seus arranjos estéricos e o efeito eletrônico destes sobre o metal, são fatores que influenciam na atividade e seletividade do sistema catalítico.

Diversos complexos metálicos contendo ligantes a base de fósforo já foram descritos como catalisadores na química organometálica, especialmente em reações de oligomerização/polimerização do etileno. Porém, constatamos raros exemplos de catalisadores possuindo ligantes com fosfina na sua forma oxidada. Portanto, serão apresentados a seguir dois exemplos descritos até o momento na literatura de complexos de Ni(II) contendo ligantes a base de fosfina oxidada usados na oligomerização do etileno.

No ano de 2012, Zhang e colaboradores<sup>25</sup> descreveram a síntese de novos complexos de Ni(II) contendo ligantes quelatos oxazolina-difenilfosfina e utilizados em reações de oligomerização do etileno na presença de AlEtCl<sub>2</sub> como cocatalisador. A Figura 14 retrata os precursores catalíticos de níquel(II) utilizados, além dos parâmetros e dos resultados obtidos nas reações de oligomerização.

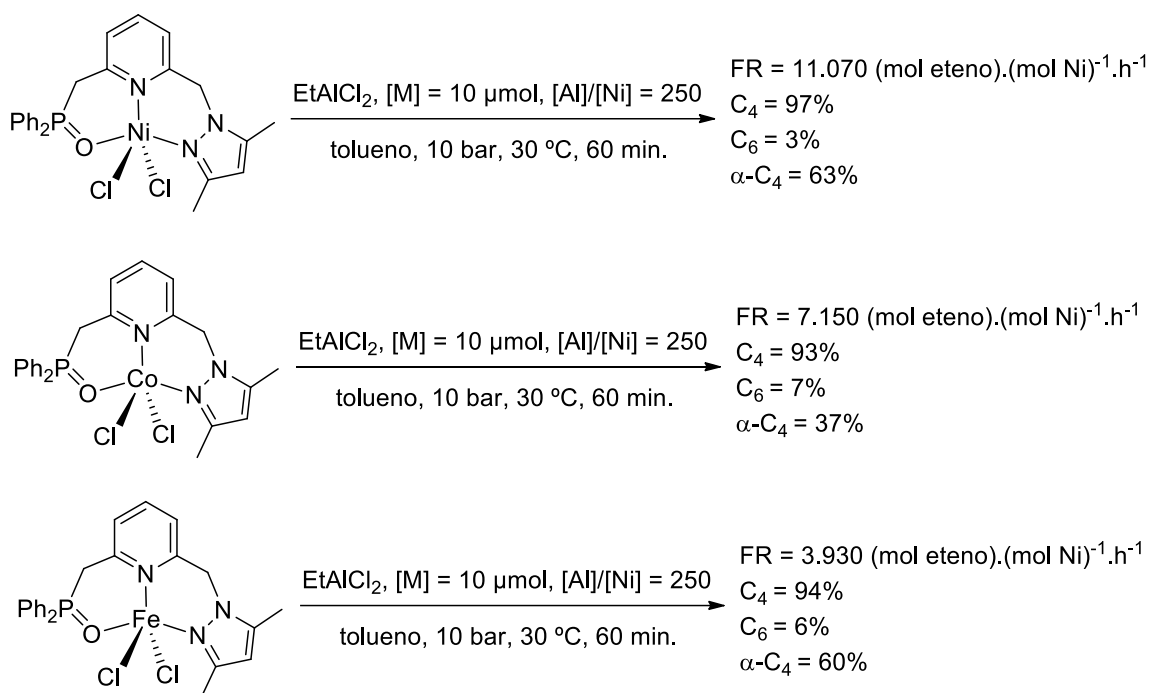


**Figura 14.** Complexos de Ni(II) descritos por Zhang e colaboradores.

A reação em atmosfera inerte entre 2 equivalentes do ligante com [NiCl<sub>2</sub>(DME)] em CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> originou o catalisador com os ligantes na posição *trans*. Quando utilizado o solvente mais polar CHCl<sub>3</sub>, formou-se o complexo com os ligantes na posição *cis*. Já a síntese entre o ligante e o aduto metálico sob ar atmosférico em quaisquer dos solventes, produziu o complexo contendo o grupo fosfina oxidado. Os complexos apresentaram altas atividades na presença de 10 equivalentes de AlEtCl<sub>2</sub>, enquanto que quando utilizado 6 equivalentes de cocatalisador, menores valores de FR foram encontrados. Por fim, quando usado 3 equivalentes de AlEtCl<sub>2</sub>, o desempenho reduziu de modo significativo, no entanto a seletividade para buteno-1 foi maior (17%). O aumento do tamanho do anel de 5 a 6 após a oxidação da fosfina ocasionou em aumento da atividade catalítica, porém os autores são cautelosos sobre as razões para essa melhora, sendo sugerida tanto a natureza do átomo doador quanto o tamanho do anel quelante.

Nyamato e colaboradores<sup>26</sup>, em 2015, relataram a síntese de uma nova classe de catalisadores de Ni(II), Co(II) e Fe(II) contendo ligantes tridentados do tipo pirazol-fosfinoil-piridina que foram aplicados na oligomerização do etileno, representados na Figura 15. A natureza do solvente (tolueno, hexano, clorobenzeno) e do cocatalisador (MAO, AlEtCl<sub>2</sub> ou AlMe<sub>3</sub>) utilizados afetaram significativamente as atividades e as composições dos produtos obtidos. Os produtos principais produzidos foram os

oligômeros C<sub>4</sub>, bem como mínimas frações de C<sub>6</sub>. Em todos os casos, os sistemas catalíticos mostraram-se ativos e a seletividade para  $\alpha$ -buteno atingiu o máximo de 92%.



**Figura 15.** Complexos de Ni(II) desenvolvidos por Nyamato e colaboradores.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 MATERIAIS E PROCEDIMENTOS GERAIS

Todos os manuseios sensíveis ao ar e/ou a água foram executados usando técnicas padrão de Schlenk sob atmosfera de argônio seca e purificada, linhas de vácuo e câmara de luvas LABMaster sp MBRAUN. O etileno e o argônio, ambos da White Martins Co., foram desoxigenados e secos por meio de colunas de BTS (BASF) e ativados com peneira molecular (3Å) antes de seus usos. As vidrarias empregadas para as reações foram colocadas previamente em estufa a 120 °C por cerca de 5 h para secagem e resfriadas sob vácuo. Os solventes THF e tolueno, ambos graus HPLC, foram tratados em um sistema de destilação de solventes MB-SPS MBRAUN; éter etílico (HPLC) foi destilado na presença de sódio metálico e benzofenona; diclorometano e etanol também foram usados sem purificação antecipada. Todos os solventes utilizados foram obtidos da Tedia Brasil.

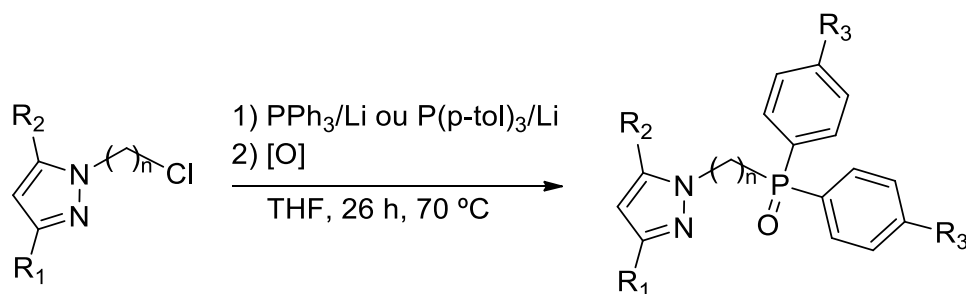
NiBr<sub>2</sub>(DME) (DME = 1,2-dimetoxietano), 1H-pirazol (99%), 3,5-dimetil-1H-pirazol (99%), 3-fenil-1H-pirazol (97%), trifenilfosfina (99%) e tri-*p*-toluilsfosfina (98%) foram adquiridos da Sigma-Aldrich e empregados como materiais de partida nas sínteses dos pré-ligantes e dos pré-catalisadores sem tratamento prévio. Os pirazóis de partida 1-(2-cloroetil)-3,5-dimetil-1H-pirazol,<sup>27</sup> 1-(clorometil)-3,5-dimetil-1H-pirazol,<sup>28</sup> 1-(clorometil)-1H-pirazol<sup>29</sup> e 1-(2-clorometil)-3-fenil-1H-pirazol<sup>10b</sup> foram sintetizados segundo procedimentos já descritos na 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 purificação.

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 elementares (CHN) foram efetuadas na Central Analítica do Instituto de Química da USP em um aparelho Perkin Elmer 2400 Series II. Os espectros de RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C foram obtidos em um espectrômetro Varian INOVA 400 MHz em temperatura ambiente, onde os deslocamentos químicos são mostrados em ppm com relação ao TMS. As análises de cromatografia gasosa foram feitas em um cromatógrafo Agilent Technologies 7890A GC System com detector por ionização de chama (FID) 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, e com o uso de ciclohexano como padrão interno. As análises de Espectrometria de Massa de Alta Resolução por Ionização *Electrospray* (ESI-HRMS) foram executadas em um espectrômetro Micromass Waters® Q-Tof no modo positivo em soluções de metanol (**Ni1-Ni3** e **Ni5**) ou acetonitrila (**Ni4**).

A coleta de dados de difração de raios X em monocristal foi realizada em um difratômetro Bruker D8 Venture Photon 100 utilizando a radiação de Mo K $\alpha$  (0,71073 Å), pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria. A estrutura foi solucionada empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXS.<sup>30</sup> Os refinamentos foram realizados com o pacote de programas SHELXL através do método de mínimos quadrados dos fatores estruturais  $F^2$ , com os parâmetros de deslocamento térmico anisotrópicos para todos os átomos não hidrogenóides. Os átomos de hidrogênio foram refinados isotropicamente na forma de grupos vinculados geometricamente aos respectivos átomos não hidrogenóides. A representação gráfica da estrutura cristalina foi executada através do programa ORTEP.<sup>31</sup>

#### 4.2 SÍNTESE DOS PRÉ-LIGANTES BIDENTADOS FOSFINOIL-PIRAZOLIL



- L1:** n = 1; R<sub>1</sub> = Me; R<sub>2</sub> = Me; R<sub>3</sub> = H  
**L2:** n = 1; R<sub>1</sub> = H; R<sub>2</sub> = H; R<sub>3</sub> = H  
**L3:** n = 2; R<sub>1</sub> = Me; R<sub>2</sub> = Me; R<sub>3</sub> = H  
**L4:** n = 1; R<sub>1</sub> = Me; R<sub>2</sub> = Me; R<sub>3</sub> = Me  
**L5:** n = 1; R<sub>1</sub> = Ph; R<sub>2</sub> = H; R<sub>3</sub> = H

**Figura 16.** Síntese dos pré-ligantes bidentados (N<sup>^</sup>P=O) derivados do pirazol.

#### 4.2.1 Síntese do óxido de 3,5-dimetil-1-((difenilfosfina)metil)-1H-pirazol (L1)

Em um Schlenk contendo uma solução de  $\text{PPh}_3$  (1,311 g, 5 mmol) em THF (20 mL) foi adicionado Li metálico (0,104 g, 15 mmol). A mistura reacional incolor permaneceu sob agitação por 1 h em temperatura ambiente até que a solução se tornasse vermelha escura. Em seguida, o lítio metálico residual foi retirado com auxílio de uma espátula e uma solução de 1-(clorometil)-3,5-dimetil-1H-pirazol (0,903 g, 6,25 mmol) em THF (5 mL) foi adicionada sob atmosfera inerte. Manteve-se a reação em agitação por 24 h a 70 °C em sistema de refluxo. Após, o sistema foi resfriado a temperatura ambiente e aberto ao ar, mantendo-se a agitação por mais 1 h para formação do óxido. A reação foi extraída com diclorometano (3 x 20 mL) e a fase orgânica lavada com  $\text{H}_2\text{O}$  (2 x 30 mL). Posteriormente, a fase orgânica foi seca com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , filtrada e o solvente foi rotaevaporado sob pressão reduzida, resultando em um óleo amarelo escuro. Depois foi realizada a adição de tolueno a quente ao óleo e a solução foi levada a refrigeração por 48 h. O precipitado formado foi filtrado, lavado com tolueno a frio e seco a vácuo, obtendo-se **L1** como um sólido branco. (0,543 g, 35%). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 400 MHz):  $\delta$  2,06 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2,08 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 4,91 (d,  $^2J_{\text{H-P}} = 6,5$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 5,68 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{pir}}$ ), 7,41-7,46 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{aro}}$ ), 7,50-7,55 (m, 2H,  $\text{H}_{\text{aro}}$ ), 7,73-7,79 (m, 4H,  $\text{H}_{\text{aro}}$ ). RMN  $^{13}\text{C}$   $\{^1\text{H}\}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 100 MHz):  $\delta$  11,25 ( $\text{CH}_3$ ), 13,46 ( $\text{CH}_3$ ), 50,62 (d,  $J_{\text{C-P}} = 74,2$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 105,93 (C- $\text{H}_{\text{pir}}$ ), 128,61 (d,  $J_{\text{C-P}} = 11,9$  Hz,  $\text{C}_{\text{aro}}$ ), 130,62 (d,  $J_{\text{C-P}} = 98,3$  Hz,  $\text{C}_{\text{aro}}$ ), 131,61 (d,  $J_{\text{C-P}} = 9,7$  Hz,  $\text{C}_{\text{aro}}$ ), 132,38 (d,  $J_{\text{C-P}} = 2,8$  Hz,  $\text{C}_{\text{aro}}$ ), 140,87 (C- $\text{N}_{\text{pir}}$ ), 148,14 (C- $\text{N}_{\text{pir}}$ ). IV (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  3053 (f), 3039 (f), 2961 (f), 2920 (f), 1556 (f), 1463 (f), 1436 (f), 1412 (f), 1381 (f), 1300 (f), 1214 (f), 1185 (m), 1119 (m), 1095 (f), 1024 (f), 850 (f), 805 (f), 778 (f), 734 (m), 721 (m), 699 (m), 530 (F). Análise elementar calculada para  $\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{OP}$ : C: 69,67; H: 6,17; N: 9,03. Experimental: C: 69,57; H: 6,37; N: 8,76.

#### 4.2.2 Síntese do óxido de 1-((difenilfosfina)metil)-1H-pirazol (L2)

Esse pré-ligante foi sintetizado empregando o mesmo procedimento descrito para **L1**, utilizando 1-(clorometil)-1H-pirazol (0,727 g, 6,25 mmol) ao invés de 1-(clorometil)-3,5-dimetil-1H-pirazol. O precipitado produzido foi filtrado, lavado com tolueno a frio e seco sob vácuo, obtendo-se **L2** como um sólido branco. (0,423 g, 30%). RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, 400 MHz):  $\delta$  5,06 (d,  $^2J_{\text{H-P}} = 6,8$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 6,18 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{pir}}$ ), 7,39 (s, 1H,  $\text{H}_{\text{pir}}$ ),

7,42-7,48 (m, 4H, H<sub>aro</sub>), 7,52-7,56 (m, 2H, H<sub>aro</sub>), 7,58 (s, 1H, H<sub>pir</sub>), 7,69-7,74 (m, 4H, H<sub>aro</sub>). RMN <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 100 MHz): δ 52,85 (d, J<sub>C-P</sub> = 99,0 Hz, CH<sub>2</sub>), 106,82 (C-H<sub>pir</sub>), 128,86 (d, J = 12,1 Hz, C<sub>aro</sub>), 129,91 (d, J = 101,0 Hz, C<sub>aro</sub>), 130,76 (C-N<sub>pir</sub>), 131,39 (d, J = 9,6 Hz, C<sub>aro</sub>), 132,65 (d, J = 2,8 Hz, C<sub>aro</sub>), 139,63 (C-N<sub>pir</sub>). IV (ATR, cm<sup>-1</sup>): ν 3054 (f), 2955 (f), 2900 (f), 1590 (f), 1509 (f), 1484 (f), 1436 (f), 1389 (f), 1340 (f), 1181 (F), 1119 (m), 1103 (f), 1083 (f), 1069 (f), 1041 (f), 1028 (f), 997 (f), 957 (f), 857 (f), 776 (f), 745 (m), 724 (m), 691 (F), 612 (m), 534 (F). Análise elementar calculada para C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>N<sub>2</sub>OP: C: 68,08; H: 5,36; N: 9,92. Experimental: C: 67,76; H: 5,71; N: 9,42.

#### 4.2.3 Síntese do óxido de 3,5-dimetil-1-(2-(difenilfosfina)etil)-1H-pirazol (L3)

Esse pré-ligante foi sintetizado empregando o mesmo procedimento descrito para **L1**, utilizando 1-(2-cloroetil)-3,5-dimetil-1H-pirazol (0,990 g, 6,25 mmol) ao invés de 1-(clorometil)-3,5-dimetil-1H-pirazol. O precipitado produzido foi filtrado, lavado com tolueno a frio e seco sob vácuo, obtendo-se **L3** como um sólido branco. (0,357 g, 22%). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 400 MHz): δ 2,11 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2,15 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2,84-2,91 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 4,27-4,34 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 5,55 (s, 1H, H<sub>pir</sub>), 7,40-7,45 (m, 4H, H<sub>aro</sub>), 7,47-7,52 (m, 2H, H<sub>aro</sub>), 7,68-7,73 (m, 4H, H<sub>aro</sub>). RMN <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 100 MHz): 10,91 (CH<sub>3</sub>), 13,45 (CH<sub>3</sub>), 30,62 (d, J<sub>C-P</sub> = 69,4 Hz, CH<sub>2</sub>), 41,30 (CH<sub>2</sub>), 104,95 (C-H<sub>pir</sub>), 128,66 (d, J = 11,9 Hz, C<sub>aro</sub>), 130,54 (d, J = 9,6 Hz, C<sub>aro</sub>), 131,86 (d, J = 2,8 Hz, C<sub>aro</sub>), 132,27 (d, J = 99,0 Hz, C<sub>aro</sub>), 139,24 (C-N<sub>pir</sub>), 147,92 (C-N<sub>pir</sub>). IV (ATR, cm<sup>-1</sup>): ν 3060 (f), 2973 (f), 2939 (f), 1552 (f), 1457 (f), 1435 (f), 1422 (f), 1378 (f), 1357 (f), 1174 (m), 1120 (m), 1100 (f), 1071 (f), 1024 (f), 1007 (f), 997 (f), 947 (f), 814 (f), 792 (f), 776 (f), 759 (f), 742 (m), 718 (m), 692 (F), 634 (f), 532 (F), 501 (F). Análise elementar calculada para C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>OP: C: 70,36; H: 6,53; N: 8,64. Experimental: C: 69,96; H: 6,79; N: 8,12.

#### 4.2.4 Síntese do óxido de 3,5-dimetil-1-((di-*p*-toluilfosfina)metil)-1H-pirazol (L4)

Esse pré-ligante foi sintetizado empregando o mesmo procedimento descrito para **L1**, utilizando tri-*p*-toluilfosfina [P(*p*-tol)<sub>3</sub>] (1,520 g, 5 mmol) ao invés da trifenilfosfina (PPh<sub>3</sub>). O precipitado produzido foi filtrado, lavado com tolueno a frio e seco sob vácuo, obtendo-se **L4** como um sólido branco. (0,524 g, 31%). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 400 MHz): δ 2,06 (s, 3H, CH<sub>3</sub><sub>pir</sub>), 2,09 (s, 3H, CH<sub>3</sub><sub>pir</sub>), 2,38 (s, 6H, CH<sub>3</sub><sub>aro</sub>), 4,86 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-P</sub> =

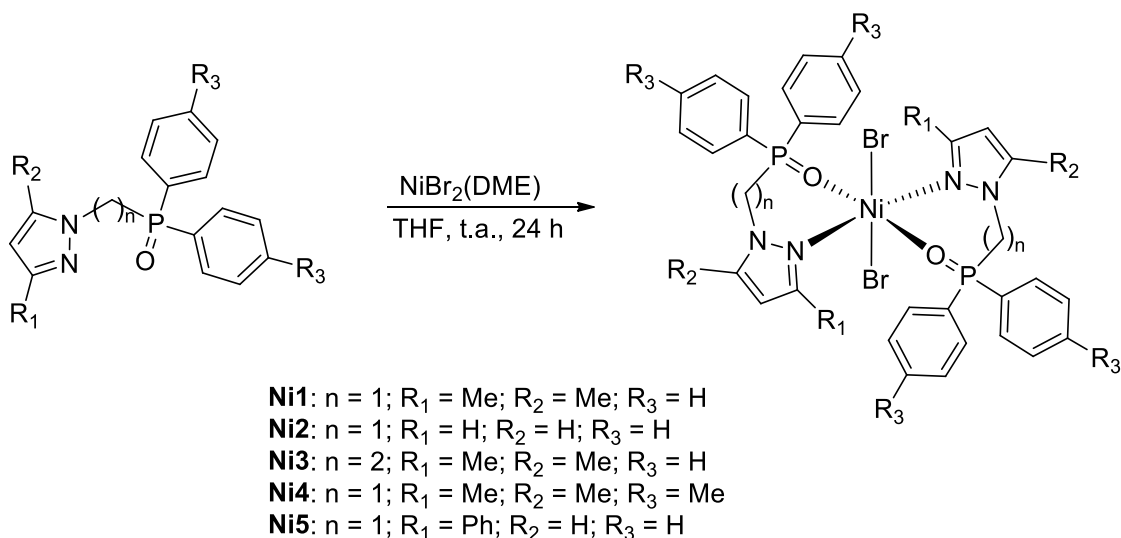
6,5 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 5,69 (s, 1H, H<sub>pir</sub>), 7,22-7,25 (m, 4H, H<sub>aro</sub>), 7,59-7,64 (m, 4H, H<sub>aro</sub>). RMN <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 100 MHz): δ 11,31 (CH<sub>3</sub>), 13,49 (CH<sub>3</sub>), 21,75 (CH<sub>3</sub><sub>aro</sub>), 50,78 (d, J<sub>C-P</sub> = 74,1 Hz, CH<sub>2</sub>), 105,87 (C-H<sub>pir</sub>), 127,57 (d, J = 101,0 Hz, C<sub>aro</sub>), 129,34 (d, J = 12,3 Hz, C<sub>aro</sub>), 131,62 (d, J = 10,0 Hz, C<sub>aro</sub>), 140,87 (C-N<sub>pir</sub>), 142,81 (d, J = 3,0 Hz, C<sub>aro</sub>), 147,99 (C-N<sub>pir</sub>). IV (ATR, cm<sup>-1</sup>): ν 3034 (f), 3022 (f), 2956 (f), 2913 (f), 1601 (f), 1552 (f), 1445 (f), 1411 (f), 1379 (f), 1211 (f), 1183 (m), 1116 (f), 1100 (f), 1025 (f), 847 (f), 806 (f), 773 (f), 735 (f), 709 (f), 687 (f), 644 (f), 630 (f), 524 (F). Análise elementar calculada para C<sub>20</sub>H<sub>23</sub>N<sub>2</sub>OP: C: 70,99; H: 6,85; N: 8,28. Experimental: C: 71,05; H: 7,08; N: 7,86.

#### 4.2.5 Síntese do óxido de 3-fenil-(2-((difenilfosfina)metil)-1H-pirazol (L5)

Esse pré-ligante foi sintetizado empregando o mesmo procedimento descrito para **L1**, utilizando 1-(2-clorometil)-3-fenil-1H-pirazol (1,204 g, 6,25 mmol) ao invés de 1-(clorometil)-3,5-dimetil-1H-pirazol. O precipitado produzido foi filtrado, lavado com tolueno a frio e seco sob vácuo, obtendo-se **L5** como um sólido branco. (0,573 g, 32%). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 400 MHz): δ 5,10 (d, <sup>2</sup>J<sub>H-P</sub> = 7,0 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 6,48 (d, <sup>3</sup>J<sub>H-H</sub> = 2,3 Hz, 1H, H<sub>pir</sub>), 7,29 (t, J = 7,2 Hz, 1H, H<sub>aro-pir</sub>), 7,33-7,38 (m, 2H, H<sub>aro-pir</sub>), 7,42-7,51 (m, 4H, H<sub>aro</sub>), 7,52-7,55 (m, 2H, H<sub>aro</sub>), 7,57-7,59 (m, 1H, H<sub>pir</sub>), 7,62-7,65 (m, 2H, H<sub>aro-pir</sub>), 7,74-7,81 (m, 4H, H<sub>aro</sub>). RMN <sup>13</sup>C {<sup>1</sup>H} (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 100 MHz): δ 52,97 (J<sub>C-P</sub> = 72,0 Hz, CH<sub>2</sub>), 104,12 (C-H<sub>pir</sub>), 125,74 (C<sub>aro-pir</sub>), 127,84 (C<sub>aro-pir</sub>), 128,68 (C<sub>aro-pir</sub>), 128,85 (d, J = 12,0 Hz, C<sub>aro</sub>), 129,94 (d, J = 100,0 Hz, C<sub>aro</sub>), 131,56 (d, J = 9,0 Hz, C<sub>aro</sub>), 132,30 (C-N<sub>pir</sub>), 132,70 (d, J = 3,0 Hz, C<sub>aro</sub>), 133,28 (C<sub>aro-pir</sub>), 151,79 (C-N<sub>pir</sub>). IV (ATR, cm<sup>-1</sup>): ν 3098 (f), 3051 (f), 2954 (f), 2901 (f), 1501 (f), 1457 (f), 1419 (f), 1395 (f), 1354 (f), 1324 (f), 1232 (f), 1195 (m), 1151 (f), 1117 (m), 1103 (f), 993 (f), 837 (f), 783 (f), 762 (m), 749 (m), 732 (m), 704 (m), 689 (F), 616 (f), 539 (F). Análise elementar calculada para C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>N<sub>2</sub>OP: C: 73,73; H: 5,34; N: 7,82. Experimental: C: 73,54; H: 5,23; N: 7,64.



### 4.3 SÍNTESE DOS PRÉ-CATALISADORES DE NÍQUEL(II)



**Figura 17.** Síntese dos pré-catalisadores de Níquel(II).

#### 4.3.1 Síntese do $\text{NiBr}_2\{\text{bis}(\text{óxido de 3,5-dimetil-1-}((\text{difenilfosfina})\text{metil})\text{-1H-pirazol})\}$ (Ni1)

Em um Schlenk sob atmosfera inerte contendo uma solução de  $\text{NiBr}_2(\text{DME})$  (0,066 g, 0,215 mmol) em THF seco (20 mL) foi adicionado uma solução de **L1** (0,133 g, 0,430 mmol) em THF seco (10 mL). A mistura reacional foi deixada em agitação por 24 h em temperatura ambiente. Em seguida, o solvente foi retirado sob vácuo e o sólido resultante foi lavado com  $\text{Et}_2\text{O}$  (3 x 10 mL). O complexo **Ni1** foi obtido como um sólido branco. (0,155g, 86%). IV (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  3054 (f), 2959 (f), 2884 (f), 1557 (f), 1463 (f), 1435 (f), 1398 (f), 1275 (f), 1219 (f), 1161 (m), 1150 (m), 1123 (f), 1099 (f), 1039 (f), 998 (f), 854 (f), 809 (f), 776 (m), 745 (m), 722 (m), 692 (m), 627 (f), 592 (f), 541 (F). Análise elementar calculada para  $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{Br}_2\text{N}_4\text{NiO}_2\text{P}_2$ : C: 51,53; H: 4,56; N: 6,68. Experimental: C: 52,08; H: 4,93; N: 6,21. ESI-HRMS ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $m/z$ ): 757,1007  $[\text{M}-\text{Br}]^+$  (Calculada para  $\text{C}_{36}\text{H}_{38}\text{BrN}_4\text{NiO}_2\text{P}_2$ : 757,1007).

#### 4.3.2 Síntese do NiBr<sub>2</sub>{*bis*(óxido de 1-((difenilfosfina)metil)-1H-pirazol)} (Ni2)

Esse complexo foi sintetizado partindo-se da mesma metodologia descrita para o Ni1, utilizando uma solução de L2 (0,121 g, 0,430 mmol) em THF (10 mL) ao invés de L1. Obteve-se Ni2 como um sólido branco-amarelado. (0,140 g, 83%). IV (ATR, cm<sup>-1</sup>): v 3097 (f), 3057 (f), 2937 (f), 2890 (f), 1589 (f), 1518 (f), 1486 (f), 1436 (f), 1418 (f), 1408 (f), 1347 (f), 1280 (f), 1167 (m), 1141 (m), 1122 (m), 1093 (f), 1066 (f), 981 (f), 889 (f), 848 (f), 762 (m), 748 (m), 733 (m), 689 (m), 613 (f), 542 (F). Análise elementar calculada para C<sub>32</sub>H<sub>30</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub>NiO<sub>2</sub>P<sub>2</sub>: C: 49,08; H: 3,86; N: 7,15. Experimental: C: 48,53; H: 3,85; N: 6,57. ESI-HRMS (CH<sub>3</sub>OH, m/z): 703,0292 [M-Br]<sup>+</sup> (Calculada para C<sub>32</sub>H<sub>30</sub>BrN<sub>4</sub>NiO<sub>2</sub>P<sub>2</sub>: 703,0360).

#### 4.3.3 Síntese do NiBr<sub>2</sub>{*bis*(óxido de 3,5-dimetil-1-(2-(difenilfosfina)etil)-1H-pirazol)} (Ni3)

Esse complexo foi sintetizado partindo-se da mesma metodologia descrita para o Ni1, utilizando uma solução de L3 (0,139 g, 0,430 mmol) em THF (10 mL) ao invés de L1. Obteve-se Ni3 como um sólido verde. (0,149 g, 80%). IV (ATR, cm<sup>-1</sup>): v 3053 (f), 2955 (f), 2920 (f), 1589 (f), 1555 (f), 1462 (f), 1436 (f), 1389 (f), 1314 (f), 1262 (f), 1147 (m), 1120 (m), 1095 (f), 1069 (f), 1047 (f), 996 (f), 855 (f), 722 (m), 692 (m), 545 (m), 502 (m), 493 (m). Análise elementar calculada para C<sub>38</sub>H<sub>42</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub>NiO<sub>2</sub>P<sub>2</sub>: C: 52,63; H: 4,88; N: 6,46. Experimental: C: 52,26; H: 5,02; N: 5,83. ESI-HRMS (CH<sub>3</sub>OH, m/z): 787,1349 [M-Br]<sup>+</sup> (Calculada para C<sub>38</sub>H<sub>42</sub>BrN<sub>4</sub>NiO<sub>2</sub>P<sub>2</sub>: 787,1299).

#### 4.3.4 Síntese do NiBr<sub>2</sub>{*bis*(óxido de 3,5-dimetil-1-((di-*p*-toluilfosfina)metil)-1H-pirazol)} (Ni4)

Esse complexo foi sintetizado partindo-se da mesma metodologia descrita para o Ni1, utilizando uma solução de L4 (0,145 g, 0,430 mmol) em THF (10 mL) ao invés de L1. Obteve-se Ni4 como um sólido branco. (0,158 g, 82%). IV (ATR, cm<sup>-1</sup>): v 3081 (f), 2964 (f), 2917 (f), 2894 (f), 1601 (f), 1558 (f), 1469 (f), 1423 (f), 1401 (f), 1375 (f), 1293 (f), 1259 (f), 1218 (f), 1166 (f), 1153 (m), 1119 (f), 1098 (f), 1037 (f), 1018 (f), 857 (f),

840 (f), 799 (m), 766 (f), 708 (f), 687 (f), 653 (f), 627 (f), 614 (f), 531 (m), 511 (f). Análise elementar calculada para  $C_{40}H_{46}Br_2N_4NiO_2P_2$ : C: 53,66; H: 5,18; N: 6,26. Experimental: C: 53,19; H: 5,51; N: 6,02. ESI-HRMS ( $CH_3CN$ , m/z): 815,1540  $[M-Br]^+$  (Calculada para  $C_{40}H_{46}BrN_4NiO_2P_2$ : 815,1612).

#### 4.3.5 Síntese do $NiBr_2\{bis(óxido\ de\ 3-fenil-(2-((difenilfosfina)metil)-1H-pirazol))\}$ (Ni5)

Esse complexo foi sintetizado partindo-se da mesma metodologia descrita para o **Ni1**, utilizando uma solução de **L5** (0,154 g, 0,430 mmol) em THF (10 mL) ao invés de **L1**. Obteve-se **Ni5** como um sólido branco-esverdeado. (0,171g, 85%). IV (ATR,  $cm^{-1}$ ):  $\nu$  3060 (f), 2952 (f), 2886 (f), 1646 (f), 1589 (f), 1527 (f), 1503 (f), 1460 (f), 1436 (f), 1402 (f), 1358 (f), 1333 (f), 1307 (f), 1287 (f), 1231 (f), 1181 (m), 1151 (f), 1120 (m), 1105 (f), 1081 (f), 1052 (f), 1037 (f), 997 (f), 950 (f), 765 (m), 755 (m), 732 (m), 708 (m), 698 (m), 691 (m), 614 (f), 534 (F), 502 (m). Análise elementar calculada para  $C_{44}H_{38}Br_2N_4NiO_2P_2$ : C: 56,51; H: 4,10; N: 5,99. Experimental: C: 55,94; H: 4,05; N: 5,87. ESI-HRMS ( $CH_3OH$ , m/z): 855,1077  $[M-Br]^+$  (Calculada para  $C_{44}H_{38}BrN_4NiO_2P_2$ : 855,0986).

#### 4.4 REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO

As reações de oligomerização do etileno foram executadas em um reator Parr formado por uma parede dupla de aço inoxidável, equipado com agitação mecânica, controle da pressão, da temperatura interna e externa e da vazão contínua de etileno, e dispondo de uma capacidade total de 300 mL, conforme Figura 18. O copo do reator foi colocado em estufa a 120 °C por 5 h para secagem e resfriado sob vácuo por aproximadamente 1 h antes de cada procedimento. Para cada reação, o pré-catalisador foi pesado previamente em câmara de luvas LABMaster sp MBRAUN com atmosfera inerte.

A metodologia de uma reação realizada em condições padrão foi conduzida da seguinte forma: primeiramente foram adicionados no reator 85 mL do solvente tolueno e 1,21 mL do cocatalisador MAO (equivalente a  $[Al]/[Ni] = 300$ ). O sistema foi saturado com etileno e o reator foi colocado para aquecer até a temperatura desejada. Após a temperatura

permanecer estável, a reação foi iniciada com a introdução do complexo de níquel ( $[\text{Ni}] = 6,5 \mu\text{mol}$ ) suspenso em 15 mL de tolueno, com subsequente pressurização do reator ( $P = 20 \text{ bar}$ ) com agitação e fluxo de etileno mantidos constantes.

Depois de atingido o tempo de 20 minutos de reação, o sistema de alimentação de etileno foi interrompido e o reator foi resfriado em uma mistura de nitrogênio líquido e acetona, sendo despressurizado. O reator foi aberto e à mistura reacional foi acrescentada uma quantidade conhecida de ciclohexano (padrão interno). Por fim, a mistura foi analisada por cromatografia gasosa acoplada a um detector de ionização por chama (CG-FID), representada na Figura 19.



**Figura 18.** Reator Parr empregado nas reações de oligomerização.



**Figura 19.** Cromatógrafo gasoso Agilent 7890A com detector FID.

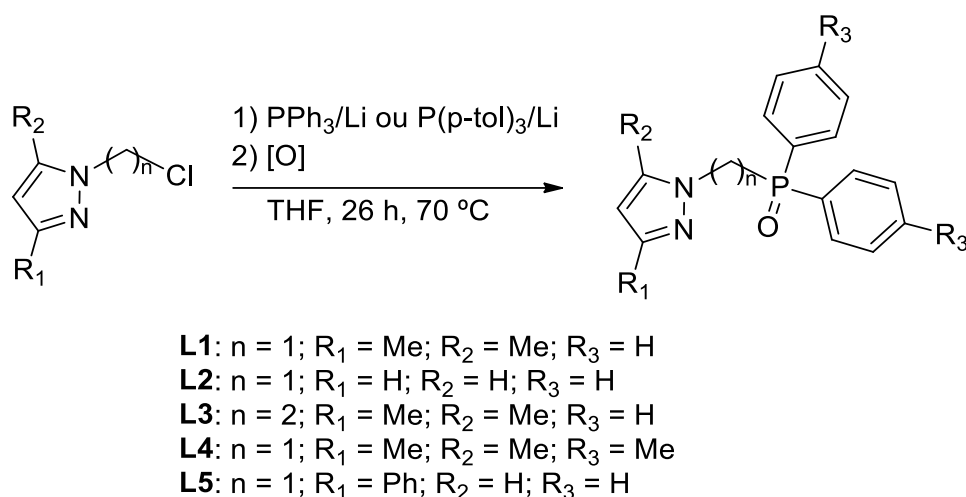
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS PRÉ-LIGANTES BIDENTADOS FOSFINOIL-PIRAZOLIL

A síntese dos pré-ligantes bidentados ( $N^{\wedge}P=O$ ) **L1-L3** e **L5** foi preparada *in situ* por meio da reação de substituição nucleofílica do átomo de cloro do respectivo cloroalquil-pirazol pelo grupo  $Ph_2P^{\cdot}$  proveniente da redução da trifenilfosfina ( $PPh_3$ ) com lítio metálico (um excesso de 4 equivalentes foi empregado a fim de proporcionar o máximo consumo do cloroalquil-pirazol em todas as reações). O pré-ligante bidentado ( $N^{\wedge}P=O$ ) **L4** também foi sintetizado *in situ* através da reação de substituição nucleofílica do átomo de cloro do cloroalquil-pirazol pelo grupamento  $(p\text{-tol})_2P^{\cdot}$  oriundo da redução da tri-*p*-toluilsfosfina [ $P(p\text{-tol})_3$ ] com lítio metálico.

Em todas as reações foi utilizado como solvente THF. Após a completa redução da fosfina (1 h), o lítio metálico residual foi retirado com o auxílio de uma espátula. Em seguida, procedeu-se a adição do cloroalquil-pirazol e o sistema foi colocado sob refluxo por 24 h. Ao final, o sistema foi aberto e deixado ao ar sob agitação por mais 1 h. Depois das reações serem extraídas com diclorometano/água, obteve-se um óleo amarelo, ao qual foi adicionado tolueno a quente e levado à refrigeração por 48 h. Por fim, houve a formação de um precipitado que foi filtrado e lavado com tolueno a frio, obtendo-se os pré-ligantes **L1-L5** como sólidos brancos com baixos rendimentos (22-35%).

Os pré-ligantes apresentaram-se estáveis à luz, ao ar e à temperatura ambiente. De modo geral, são solúveis em solventes orgânicos como acetato de etila, acetona, diclorometano e etanol. Estes foram caracterizados por RMN de  $^1H$  e de  $^{13}C$ , análise elementar e espectroscopia na região do infravermelho (IV). A Figura 20 apresenta uma rota geral de síntese para a formação dos pré-ligantes bidentados ( $N^{\wedge}P=O$ ) utilizados neste trabalho.

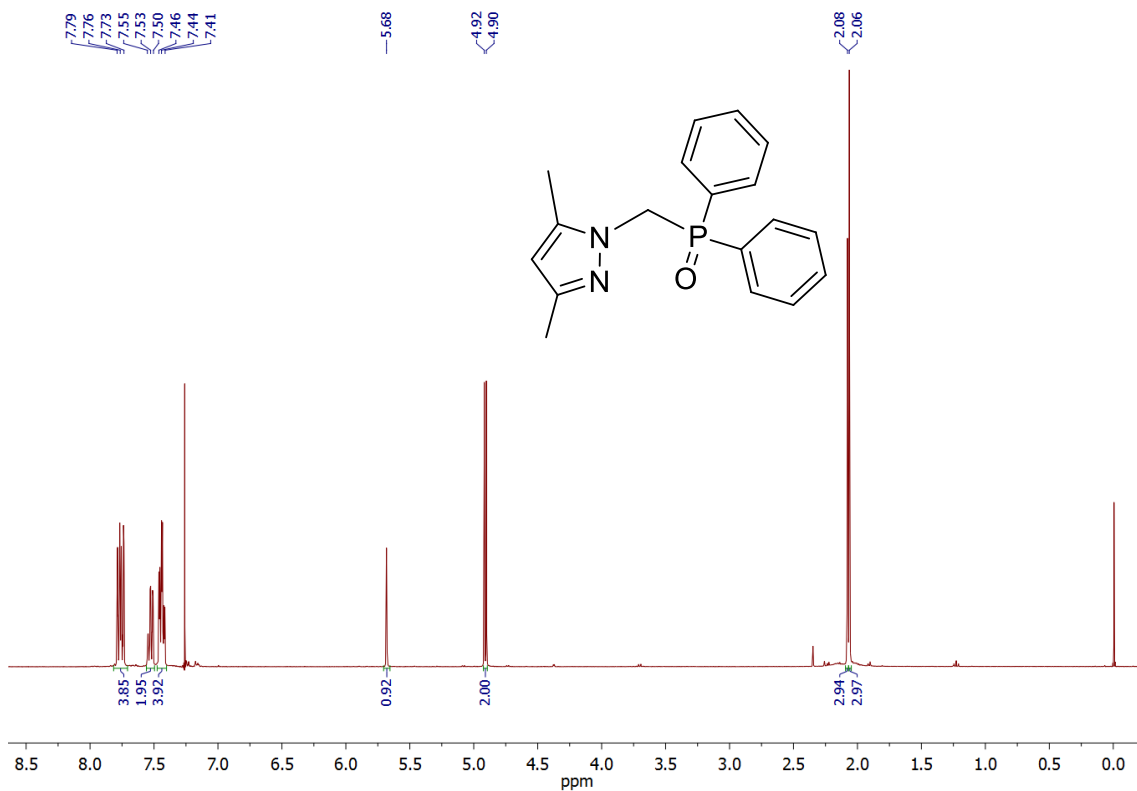


**Figura 20.** Síntese dos pré-ligantes bidentados ( $\text{N}^{\wedge}\text{P}=\text{O}$ ) derivados do pirazol.

A estrutura dos pré-ligantes **L1-L5** foi confirmada por meio da realização de análises de espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$ , as quais foram correlacionadas com resultados já descritos na literatura<sup>26,32,33</sup>. As Figuras 21 e 22 mostram, de forma respectiva, os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  do pré-ligante **L1** apresentado como exemplo.

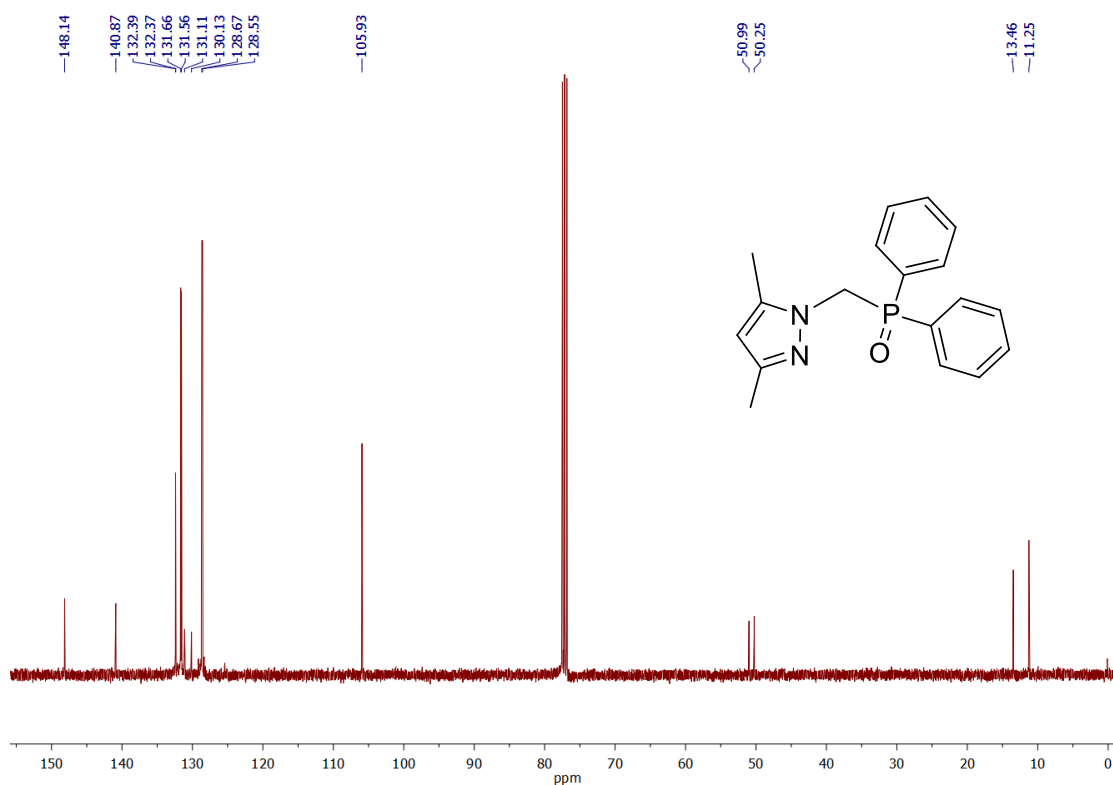
Nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  dos pré-ligantes contendo o grupo metila nas posições 3 e 5 do anel pirazol (**L1**, **L3** e **L4**) foram observados dois singletos com deslocamentos próximos a 2,10 ppm, correspondentes aos hidrogênios das metilas substituintes do grupamento pirazol, e um singlete em torno de 5,70 ppm condizente ao hidrogênio na posição 4 do anel pirazol. Já investigando o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do pré-ligante **L2**, sem substituintes no anel pirazol, foi constatado um singlete com deslocamento em aproximadamente 6,18 ppm, equivalente ao hidrogênio na posição 4 do pirazol, e os outros dois hidrogênios do pirazol como singletos, com deslocamentos em 7,39 ppm e 7,58 ppm.

Convém salientar também que foram observados para todos os pré-ligantes um dubleto ao redor de 4,90 ppm para os hidrogênios ( $\text{CH}_2$ ) da ponte alquílica que liga o grupamento fosfinoil ao pirazol, com exceção do **L3**, que apresenta um grupamento etila como ponte alquílica, onde os hidrogênios ( $\text{CH}_2\text{CH}_2$ ) aparecem como multipletos em 2,85-2,91 ppm e 4,27-4,34 ppm.



**Figura 21.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do pré-ligante **L1**.

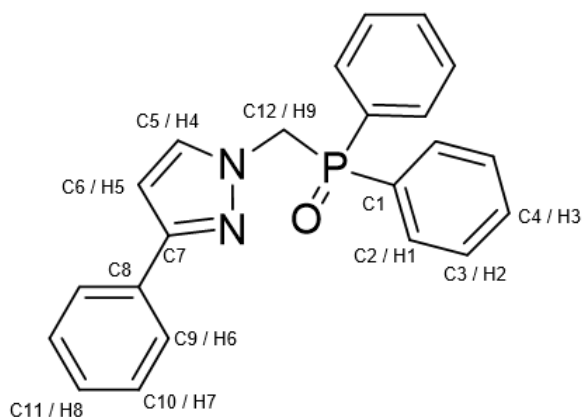
Nos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$ , os grupamentos metilas localizados nas posições 3 e 5 do anel pirazol aparecem em deslocamentos próximos a 11 e 13 ppm. Já o carbono 4 do anel pirazol é observado em torno de 105 ppm para todos os pré-ligantes. Os carbonos referentes à ponte alquílica foram constatados entre 50 e 53 ppm para **L1**, **L2**, **L4** e **L5**. Para **L3** os carbonos foram observados em 30,85 ppm e 41,30 ppm.



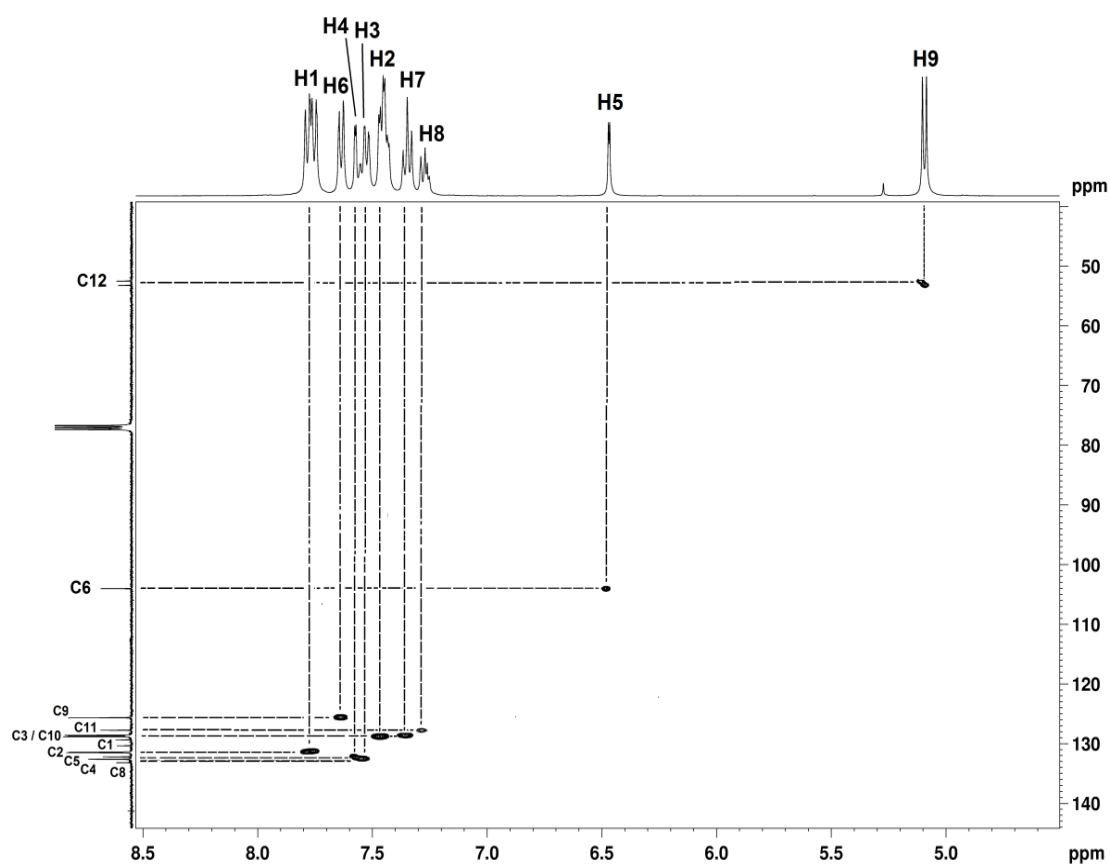
**Figura 22.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do pré-ligante **L1**.

Devido à possibilidade de formação de dois diferentes isômeros para o pré-ligante **L5** (3-fenil ou 5-fenil-pirazol) quando da síntese do alquil-pirazol, foram realizadas análises de RMN 2D HSQC (*Heteronuclear Single Quantum Correlation*)  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  ( $^1J$ ) e RMN 2D HMBC (*Heteronuclear Multiple Bond Correlation*)  $^{13}\text{C}$ - $^1\text{H}$  ( $^nJ$ ), Figuras 24 e 25, respectivamente. Assim, através dessas caracterizações, pode-se atribuir corretamente os hidrogênios e os carbonos relacionados à estrutura da molécula e confirmar a posição do grupamento fenila no anel pirazol. Para melhor compreensão dos espectros de RMN 2D, a Figura 23 representa a estrutura do pré-ligante **L5** com os átomos de carbono e hidrogênio quimicamente independentes enumerados aleatoriamente.



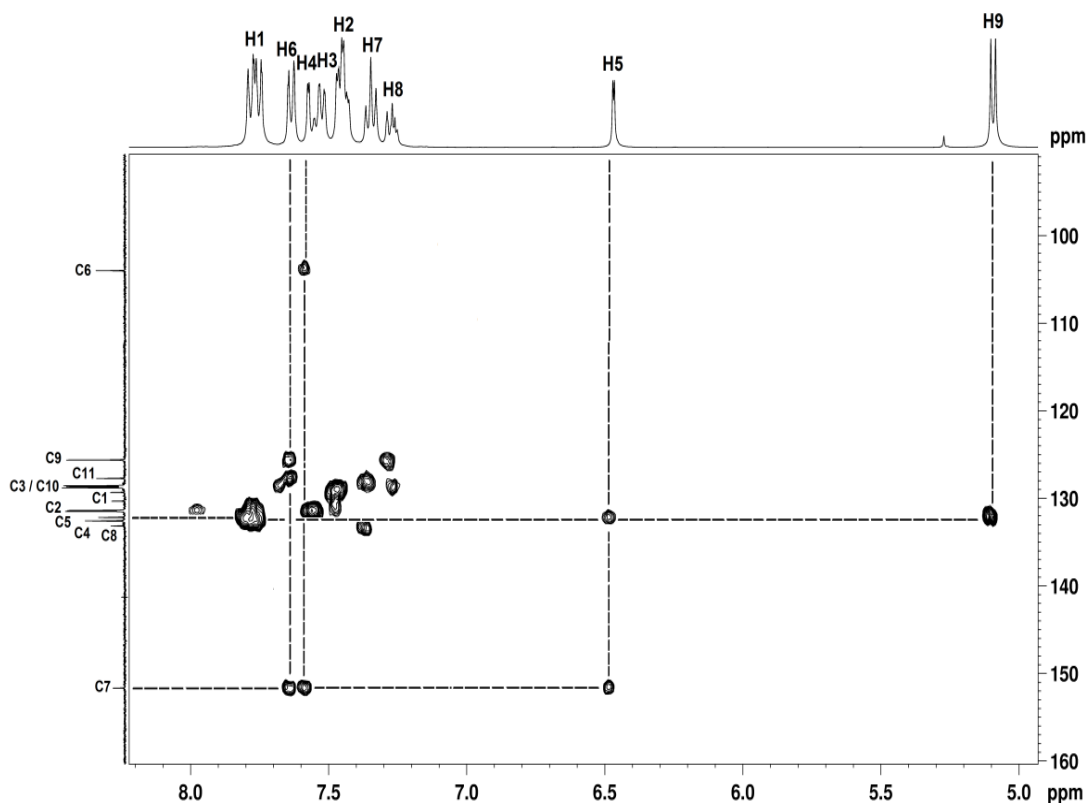


**Figura 23.** Estrutura do pré-ligante **L5** com os átomos de carbono e hidrogênio quimicamente independentes enumerados aleatoriamente.



**Figura 24.** Mapa de contorno do espectro de RMN 2D HSQC do pré-ligante **L5** entre 4,0-8,5 ppm ( $^1\text{H}$ ) e 40-145 ppm ( $^{13}\text{C}$ ).

Pela análise de RMN 2D HSQC podemos observar que o carbono na posição 12 da ponte alquílica com deslocamento em 52,97 ppm apresenta interação a curta distância com o hidrogênio na posição 9 com deslocamento em 5,10 ppm e, igualmente, o carbono na posição 5 no anel pirazol com deslocamento em 132,30 ppm apresenta interação a uma ligação com o hidrogênio na posição 4 com deslocamento entre 7,57 e 7,59 ppm.



**Figura 25.** Mapa de contorno do espectro de RMN 2D HMBC do pré-ligante **L5** entre 5,0-8,5 ppm ( $^1\text{H}$ ) e 90-160 ppm ( $^{13}\text{C}$ ).

Já por meio da análise do RMN 2D HMBC foi possível comprovar que o carbono na posição 7 no anel pirazol com deslocamento em 151,79 ppm não apresenta interação a longa distância com o hidrogênio na posição 9 na ponte alquílica com deslocamento em 5,10 ppm, além desse carbono só interagir com os hidrogênios nas posições 4, 5 e 6 e, também, o carbono na posição 5 no anel pirazol com deslocamento em 132,30 ppm apresenta interação a três ligações com o hidrogênio na posição 9 com deslocamento em 5,10 ppm.

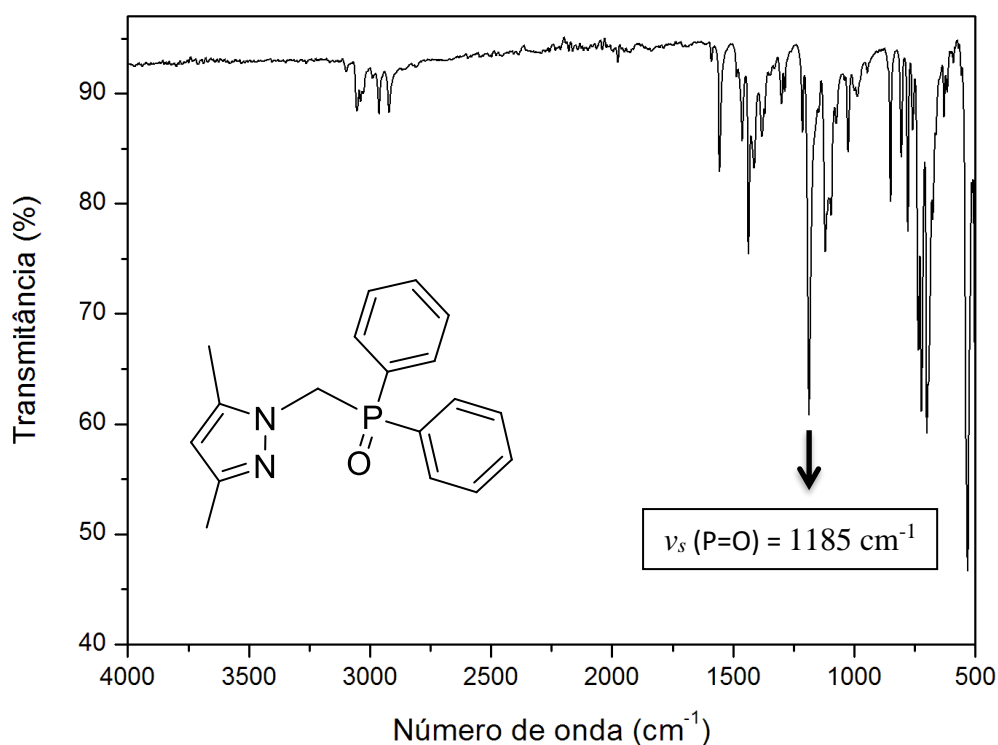
Por fim, nota-se ainda no espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para o pré-ligante **L5** os deslocamentos por volta de 6,48 ppm e 7,58 ppm correspondentes aos hidrogênios do grupo pirazol. Já os deslocamentos referentes aos hidrogênios do grupo fenila ligado ao anel pirazol apareceram como tripleto em 7,29 ppm (posição *para*) e como multipletos em 7,33-7,38 ppm (posição *meta*) e 7,62-7,65 ppm (posição *orto*).

Ainda, para comprovação da pureza dos compostos, os pré-ligantes **L1-L5** foram submetidos a análise elementar. Os resultados obtidos pela análise elementar (CHN) corresponderam com os valores previamente calculados para **L1-L5**, segundo demonstrado na Tabela 1.

**Tabela 1.** Valores calculados e experimentais para as análises elementares dos pré-ligantes **L1-L5**.

Pré-ligante	Calculado (%)			Experimental (%)		
	C	H	N	C	H	N
<b>L1</b>	69,67	6,17	9,03	69,57	6,37	8,76
<b>L2</b>	68,08	5,36	9,92	67,76	5,71	9,42
<b>L3</b>	70,36	6,53	8,64	69,96	6,79	8,12
<b>L4</b>	70,99	6,85	8,28	71,05	7,08	7,86
<b>L5</b>	73,73	5,34	7,82	73,54	5,23	7,64

As análises de espectroscopia na região do infravermelho (IV) foram empregadas 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  $\text{cm}^{-1}$ . A Figura 26 apresenta o espectro de infravermelho do pré-ligante **L1**, no qual se pode constatar as bandas de absorção características dos grupamentos fenila, fosfinoil e pirazol, ratificando a presença destes grupamentos na estrutura. A Tabela 2 engloba as principais bandas de absorção encontradas nos espectros de infravermelho dos pré-ligantes **L1-L5**.



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

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

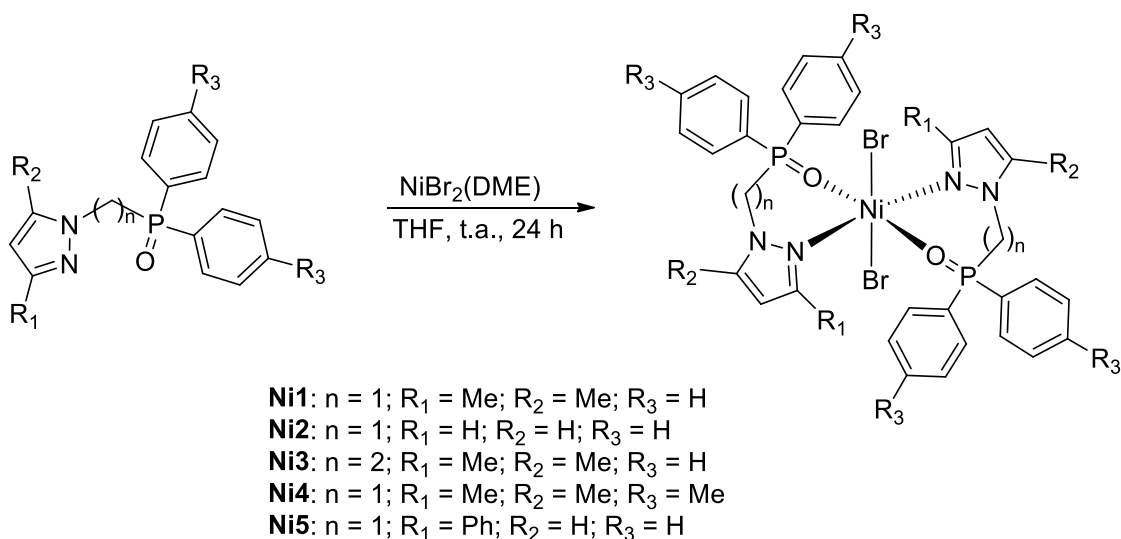
Banda de absorção	<b>L1</b>	<b>L2</b>	<b>L3</b>	<b>L4</b>	<b>L5</b>
$\nu_s$ (C-H)	3053	3053	3060	3034	3051
$\nu_{as}$ (CH <sub>2</sub> )	2961	2955	2973	2956	2954
$\nu_s$ (CH <sub>2</sub> )	2920	2900	2939	2913	2901
$\nu$ (C=N) + $\nu$ (C=C)	1556	1509	1552	1552	1501
	1463	1436	1435	1446	1457
	1436	1389	1357	1411	1438
$\nu_s$ (P=O)	1185	1181	1174	1183	1195
$\delta_{ip}$ (C=C-H)	1119	1119	1120	1116	1117
$\delta_{op}$ (C=C-H)	699	691	692	644	689

$\nu$  = estiramento;  $\nu_s$  = estiramento simétrico;  $\nu_{as}$  = estiramento assimétrico,  $\delta_{ip}$  = deformação no plano;  $\delta_{op}$  = deformação fora do plano.

## 5.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS NÍQUEL(II) CONTENDO LIGANTES BIDENTADOS FOSFINOIL-PIRAZOLIL

A formação dos complexos (**Ni1-Ni5**) de fórmula geral  $[\text{NiBr}_2(\text{N}^{\wedge}\text{P}=\text{O})_2]$  foi realizada pela reação entre 1 equivalente de  $\text{NiBr}_2(\text{DME})$  com 2 equivalentes do respectivo pré-ligante (**L1-L5**) em THF e temperatura ambiente por 24 h, onde foram obtidos sólidos com coloração variada (branco, branco-amarelado, branco-esverdeado e verde) em bons rendimentos (80-86%). Os mesmos foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho (IV), ESI-HRMS e difração de raios X em monocristal (**Ni5a**). Em virtude da natureza paramagnética dos complexos, análises de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  não foram realizadas. A Figura 27 demonstra a rota geral de síntese para os complexos de níquel(II) contendo os pré-ligantes fosfinoil-pirazolil.

Estes pré-catalisadores revelaram-se instáveis à água, ao ar e à temperatura ambiente, se degradando de modo muito rápido quando submetidos a essas circunstâncias. Por fim, se mostraram solúveis em solventes orgânicos mais polares como  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , THF e MeCN e, por outro lado, pouco solúveis em solventes de baixa polaridade como tolueno e hexano.



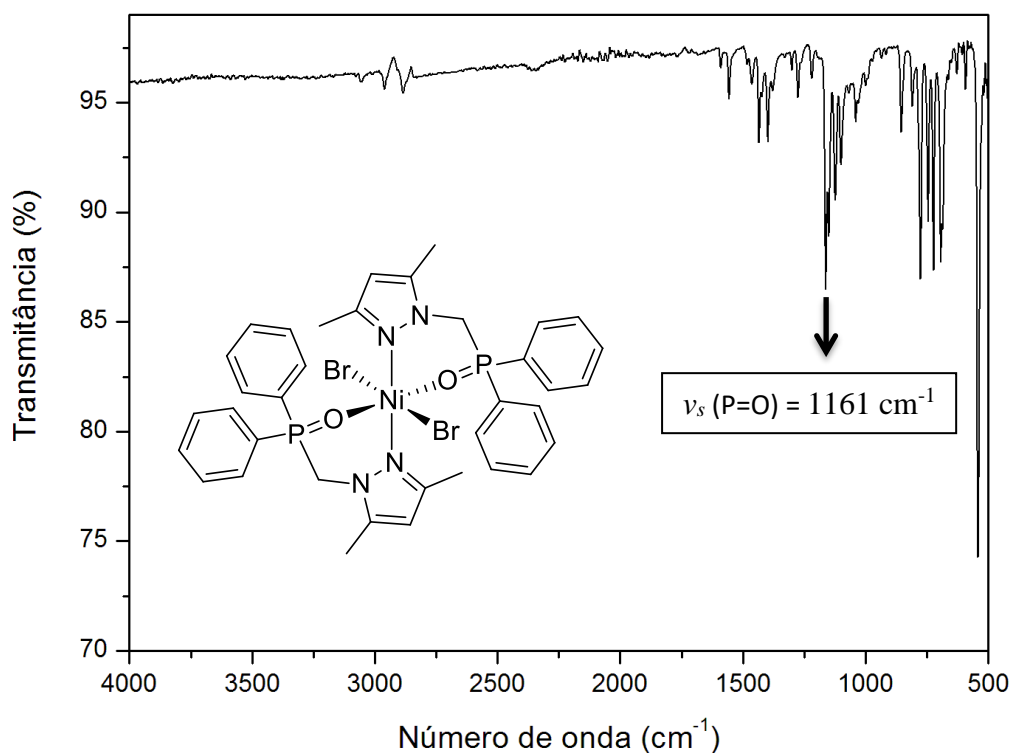
**Figura 27.** Síntese dos pré-catalisadores de Níquel(II).

Para comprovação da pureza dos compostos, os pré-catalisadores **Ni1-Ni5** foram submetidos a análise elementar. As análises elementares de C, H e N concordaram com os valores calculados para **Ni1-Ni5**, conforme demonstrado na Tabela 3.

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

Pré-catalisador	Calculado (%)			Experimental (%)		
	C	H	N	C	H	N
<b>Ni1</b>	51,53	4,56	6,68	52,08	4,93	6,21
<b>Ni2</b>	49,08	3,86	7,15	48,53	3,85	6,57
<b>Ni3</b>	52,63	4,88	6,46	52,26	5,02	5,83
<b>Ni4</b>	53,66	5,18	6,26	53,19	5,51	6,02
<b>Ni5</b>	56,51	4,10	5,99	55,94	4,05	5,87

Nas análises de espectroscopia na região do infravermelho dos pré-catalisadores **Ni1-Ni5** podemos evidenciar espectros semelhantes aos dos pré-ligantes. Entretanto, foi observado um deslocamento para menor número de onda da banda referente ao estiramento da ligação P=O, conforme demonstrado na Figura 28 para o pré-catalisador **Ni1**. Devido ao grupo fosfinoil doar densidade eletrônica ao átomo de Ni, ocorre um enfraquecimento dessa ligação química, reduzindo a frequência de vibração desta ligação. Este comportamento característico já foi observado anteriormente para complexos de níquel contendo ligantes fosfinoil.<sup>25</sup> A Tabela 4 reúne as principais bandas de absorção encontradas nos espectros de infravermelho dos pré-catalisadores **Ni1-Ni5**.



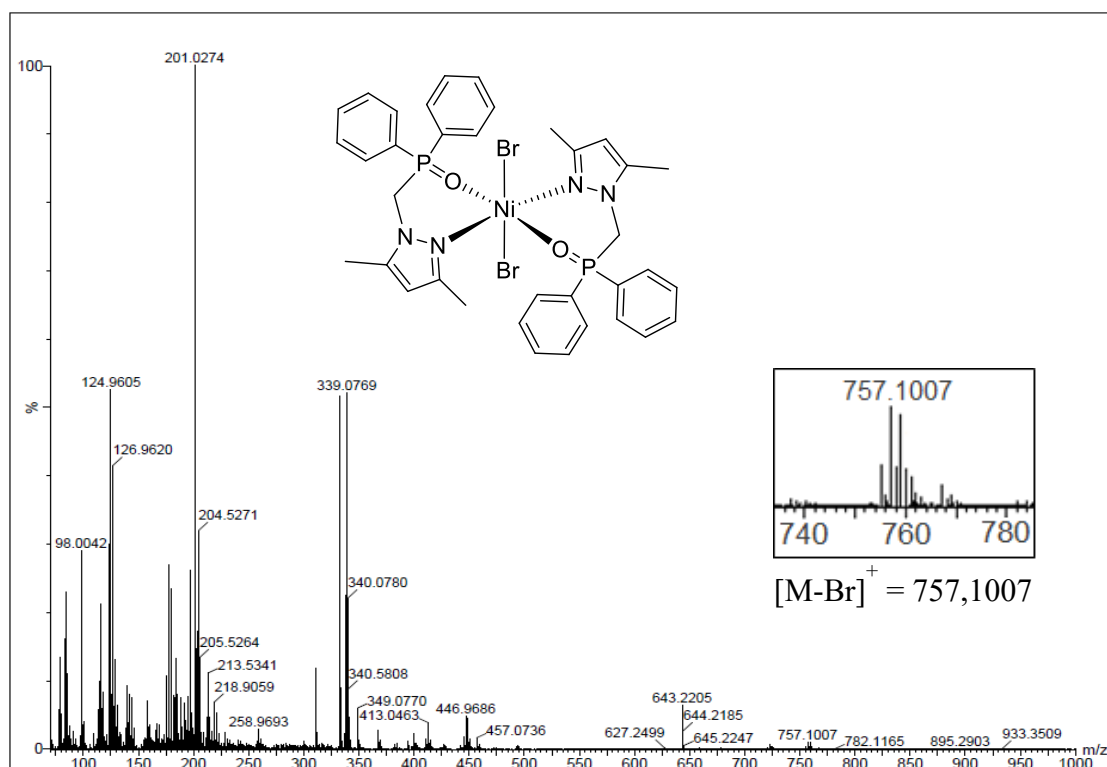
**Figura 28.** Espectro de infravermelho do pré-catalisador **Ni1**.

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

Banda de absorção	<b>Ni1</b>	<b>Ni2</b>	<b>Ni3</b>	<b>Ni4</b>	<b>Ni5</b>
$\nu_s(\text{C-H})$	3054	3057	3053	3081	3060
$\nu_{as}(\text{CH}_2)$	2959	2937	2955	2964	2952
$\nu_s(\text{CH}_2)$	2884	2890	2920	2894	2886
$\nu(\text{C=N}) + \nu(\text{C=C})$	1557	1589	1589	1558	1503
	1435	1436	1555	1401	1460
	1398	1408	1436	1259	1436
$\nu_s(\text{P=O})$	1161	1167	1147	1153	1181
$\delta_{ip}(\text{C=C-H})$	1123	1122	1120	1098	1120
$\delta_{op}(\text{C=C-H})$	692	689	692	799	698

$\nu$  = estiramento;  $\nu_s$  = estiramento simétrico;  $\nu_{as}$  = estiramento assimétrico,  $\delta_{ip}$  = deformação no plano;  $\delta_{op}$  = deformação fora do plano.

A formação da estrutura dos pré-catalisadores **Ni1-Ni5** também foi confirmada por espectrometria de massas de alta resolução com ionização por *electrospray*. A Figura 29 apresenta o espectro de massas de alta resolução do complexo **Ni1**. Os espectros de massas exibiram um padrão particular para toda a série de complexos, no qual foi observado sobretudo o íon molecular  $[M-Br]^+$ , condizente a espécie  $[NiBr(N^{\wedge}P=O)_2]^+$ , com fragmentos de massa e padrão isotópico característico compatíveis. No espectro abaixo se evidencia o pico em  $m/z = 757,1007$ , que corresponde a espécie  $[NiBr(N^{\wedge}P=O)_2]^+$  para o complexo **Ni1**.



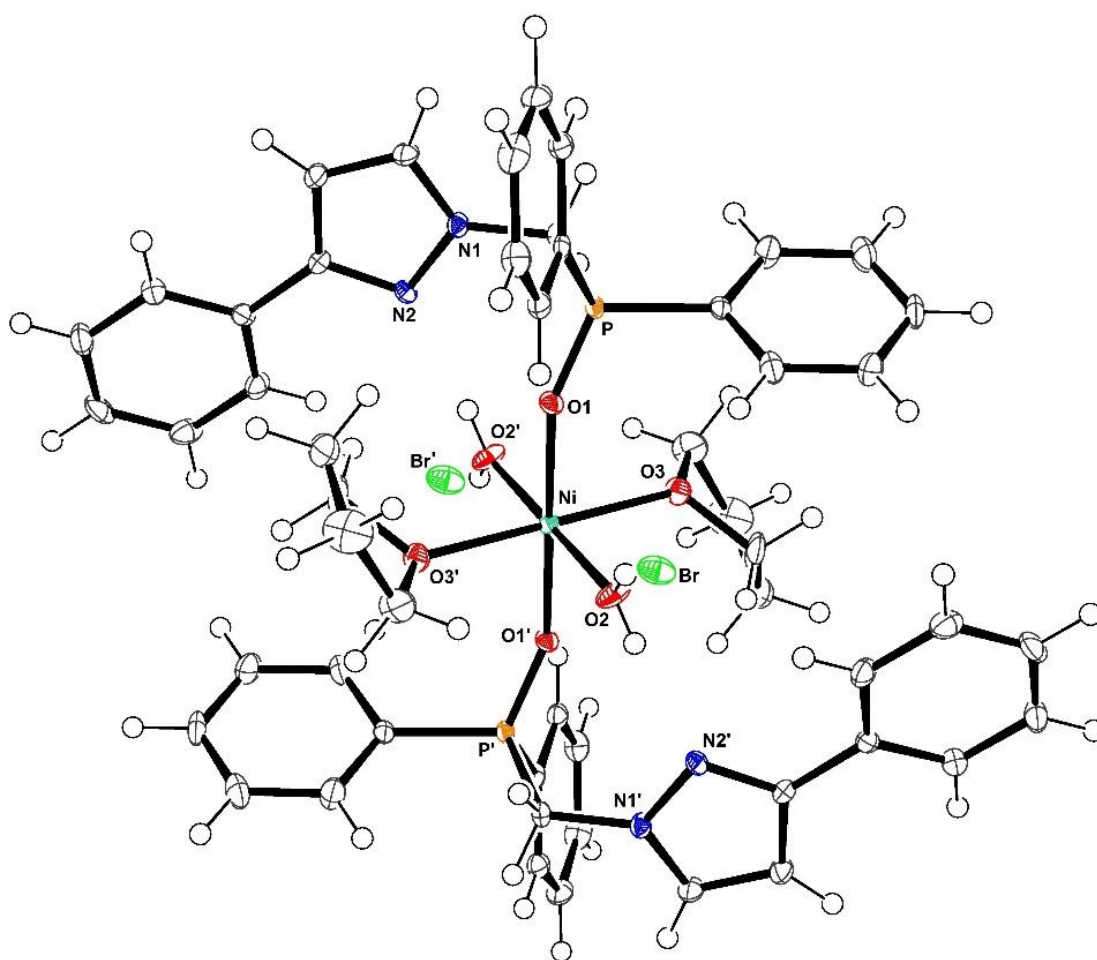
**Figura 29.** Espectro de massas de alta resolução do complexo **Ni1**.

### 5.2.1 Estrutura cristalina do complexo **Ni5a**

A tentativa de cristalização do complexo **Ni5** através da lenta difusão de  $Et_2O$  em uma solução concentrada do pré-catalisador em THF levou a formação de cristais do composto **Ni5a**. Incessantes ensaios de cristalização não foram exitosos para os demais complexos, inclusive utilizando outros solventes orgânicos. Demais análises do composto **Ni5a** não foram possíveis devido a pequena quantidade de cristais formados.



A estrutura molecular do complexo **Ni5a** está representada na Figura 30 e a Tabela 6 apresenta os dados cristalográficos e de refinamento da estrutura cristalina do composto. A análise de difração de raios X em monocristal revelou que o átomo central de níquel está hexacoordenado e apresenta uma geometria de coordenação octaédrica levemente distorcida. O plano equatorial da esfera de coordenação do átomo de níquel é composto por duas moléculas de THF e por duas moléculas de água, provavelmente originárias de um dos solventes utilizados na cristalização. Nas posições axiais, a esfera de coordenação do átomo de níquel é formada por dois ligantes fosfinoil oriundos do ligante fosfinoil-pirazolil **L5**.



**Figura 30.** Projeção ORTEP<sup>31</sup> da estrutura molecular do complexo **Ni5a**.

Os comprimentos de ligação Ni-O(1) [2,0303(15) Å] e P-O(1) [1,4971(16) Å] estão de acordo com às distâncias anteriormente descritas para outros complexos de Níquel(II) contendo ligantes fosfinoil<sup>25,26</sup>. Os ângulos de ligação entre os ligantes na esfera de coordenação do átomo de níquel variaram entre 88,94(7)° [O(2)-Ni-O(1)'] a 91,06(7)° [O(2)-Ni-O(1)], ratificando a geometria de coordenação octaédrica distorcida para o átomo central de níquel. As distâncias entre os átomos N(2) e Br com o átomo central de Ni estão acima da soma dos raios de van der Waals dos respectivos elementos, comprovando a inexistência de qualquer interação entre estes átomos. A Tabela 5 apresenta outros comprimentos e ângulos de ligação relevantes na análise estrutural de **Ni5a**.

**Tabela 5.** Principais comprimentos e ângulos de ligação da estrutura do complexo **Ni5a**. Desvios padrão entre parênteses.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
Ni-O(1)	2,0303(15)	O(2)-Ni-O(1)	91,06(7)
Ni-O(2)	2,0161(18)	O(2)-Ni-O(1)'	88,94(7)
Ni-O(3)	2,1334(15)	O(2)-Ni-O(3)	90,38(7)
P-O(1)	1,4971(16)	O(1)-Ni-O(3)	90,07(6)
		O(2)-Ni-O(3)'	89,62(7)
		O(1)-Ni-O(3)'	89,93(6)

Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes: ' (-x, -y, -z)

**Tabela 6.** Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento da estrutura cristalina calculada para **Ni5a**.

Fórmula Molecular	$C_{52}H_{58}Br_2N_4NiO_6P_2$
Massa Molar (g)	1115,49
Temperatura (K)	100(2)
Radiação; $\lambda$ (Å)	Mo $K\alpha$ ; 0,71073
Sistema Cristalino; Grupo Espacial	Triclínico; P(-1)
Dimensões da Cella Unitária	
$a$ (Å)	9,5816(7)
$b$ (Å)	10,6316(6)
$c$ (Å)	12,6409(9)
$\alpha$ (°)	86,265(2)
$\beta$ (°)	73,522(2)
$\gamma$ (°)	84,738(2)
Volume (Å <sup>3</sup> )	1228,58(14)
Z; Densidade Calculada (g . cm <sup>-3</sup> )	1; 1,508
Coefficiente de Absorção Linear (mm <sup>-1</sup> )	2,140
F(000)	574
Tamanho do Cristal (mm <sup>3</sup> )	0,054 x 0,054 x 0,043
Região de Varredura Angular $\theta$ (°)	2,223 - 29,748
Região de Varredura dos Índices	-13 $\leq$ h $\leq$ 13, -14 $\leq$ k $\leq$ 13, -17 $\leq$ l $\leq$ 17
Reflexões Coletadas	50789
Reflexões Independentes [R(int) = 0,1273]	6945
Completo para $\theta = 25,242^\circ$	100,0%
Correção de Absorção	Multiscan
Máximos e Mínimos de Transmissão	0,713 e 0,605
Método de Refinamento	Matriz mínimos quadrados na $F^2$
Dados / Restrições / Parâmetros	6945 / 0 / 312
Goodness-of-fit em $F^2$	0,937
Índices $R$ Finais [ $I > 2\sigma(I)$ ]*	R1 = 0,0387, wR2 = 0,0678
Índices $R$ (Todos os dados)*	R1 = 0,0902, wR2 = 0,0748
Coefficiente de Extinção	n/a
Densidade Eletrônica Residual (e.Å <sup>-3</sup> )	0,404 e -0,740

\* Conforme definido pelo programa SHELXL<sup>30</sup>

## 5.3 REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO EMPREGANDO OS CATALISADORES Ni1-Ni5

### 5.3.1 Generalidades relacionadas às reações de oligomerização do etileno

Os desempenhos catalíticos dos complexos **Ni1-Ni5** foram analisados por meio de reações de oligomerização do etileno em tolueno na presença de cocatalisador MAO e utilizando-se 6,5  $\mu\text{mol}$  de pré-catalisador. As condições reacionais definidas para os estudos iniciais foram temperatura de 10  $^{\circ}\text{C}$ , tempo de 20 minutos, pressão do etileno 20 bar (mantida constante) e razão molar  $[\text{Al}]/[\text{Ni}] = 300$ . Nas situações avaliadas, todos os complexos de Ni(II) revelaram-se ativos na oligomerização do etileno com frequências de rotação (FRs) variando entre 5.600 e 16.600 (mol etileno). $(\text{mol Ni})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ , originando predominantemente  $\alpha$ -buteno, com seletividade em percentual de massa total entre 90,8 e 95,5% para  $\alpha$ -C<sub>4</sub> (Tabela 7).

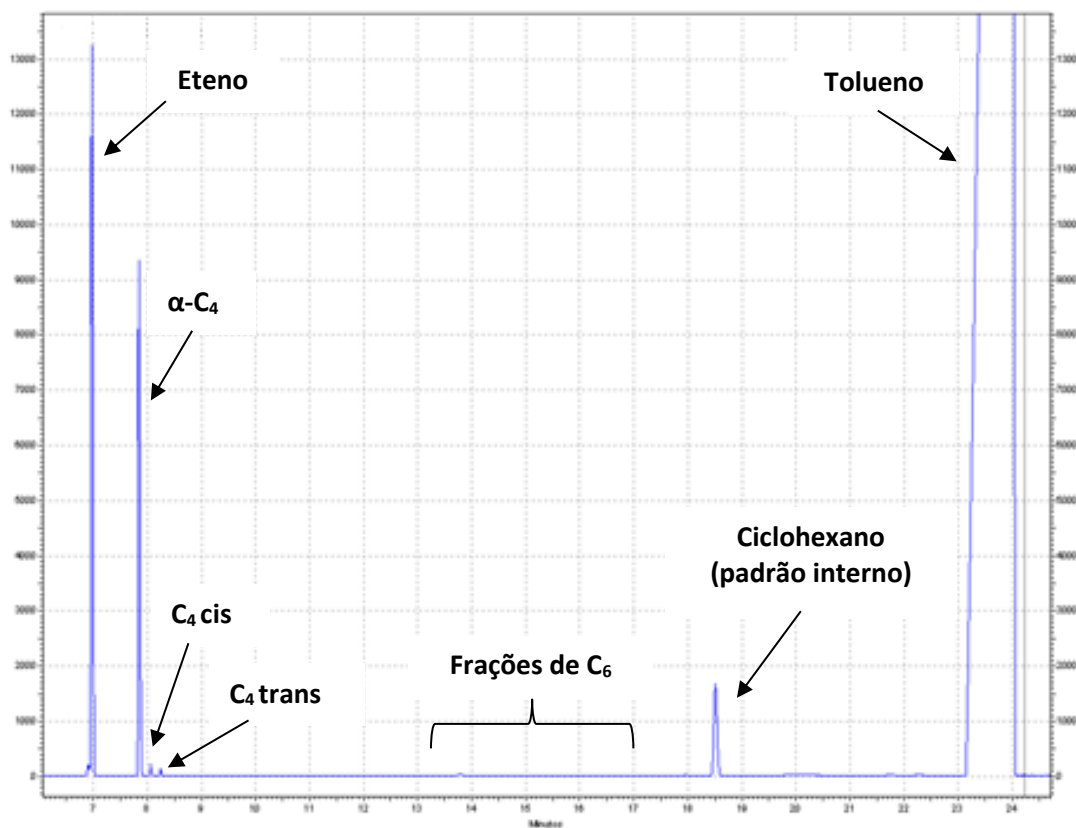
**Tabela 7.** Reações de oligomerização do etileno utilizando os sistemas **Ni1-Ni5/MAO**.<sup>a</sup>

Entrada	Cat	[Al/Ni]	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	Tempo (min)	Olig. (g)	FR <sup>b</sup> (10 <sup>3</sup> )	Seletividade (massa %)			
							C <sub>4</sub> ( $\alpha$ -C <sub>4</sub> )	C <sub>4</sub> <i>cis</i>	C <sub>4</sub> <i>trans</i>	C <sub>6</sub>
1	<b>Ni1</b>	300	10	20	1,0	16,6	98,5 (94,9)	2,3	1,3	1,5
2	<b>Ni2</b>	300	10	20	0,5	8,3	97,5 (90,8)	3,2	3,5	2,5
3	<b>Ni3</b>	300	10	20	0,3	5,6	97,8 (94,5)	2,0	1,3	2,2
4	<b>Ni4</b>	300	10	20	0,9	14,4	99,0 (95,5)	2,2	1,3	1,0
5	<b>Ni5</b>	300	10	20	0,9	14,6	98,7 (95,0)	2,3	1,4	1,3

<sup>a</sup> Condições reacionais: tolueno = 100 mL, tempo de oligomerização = 20 min,  $[\text{Ni}] = 6,5 \mu\text{mol}$ ,  $P(\text{etileno}) = 20 \text{ bar}$ , temperatura = 10  $^{\circ}\text{C}$ ,  $[\text{Al}]/[\text{Ni}] = 300$ . Os resultados mostrados são representativos de duplicatas no mínimo. <sup>b</sup> Frequência de Rotação: mol de etileno convertido por mol de Ni por hora, determinada quantitativamente por Cromatografia Gasosa.

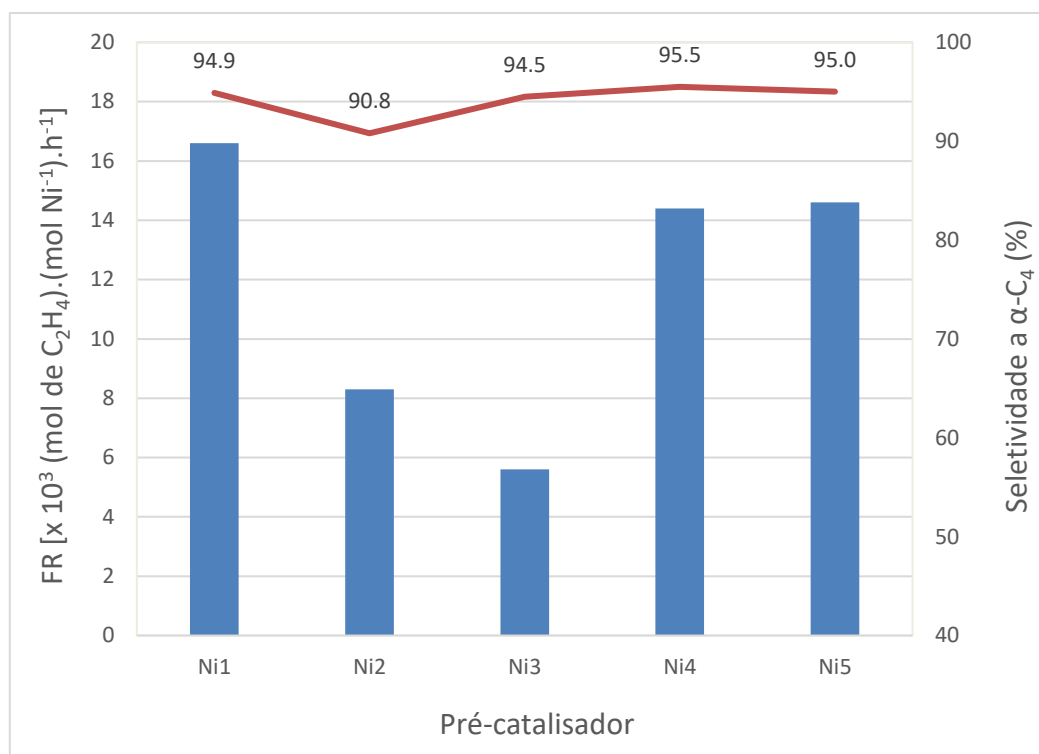
Os resultados obtidos demonstraram que, em geral, a atividade catalítica está associada com uma elevada seletividade para a produção de  $\alpha$ -buteno. Mínimas quantidades de hexenos foram produzidas e não foi identificada a formação de polietileno

em todos os casos. Um cromatograma representativo dos produtos obtidos por meio das reações de oligomerização do etileno utilizando os pré-catalisadores **Ni1-Ni5** é reportado na Figura 31.



**Figura 31.** Cromatograma representativo das reações de oligomerização do etileno utilizando os pré-catalisadores **Ni1-Ni5**.

A alteração dos substituintes presentes na estrutura dos pré-ligantes coordenados ao centro metálico, assim como o comprimento da cadeia alquílica, intervém diretamente na atividade catalítica dos pré-catalisadores, segundo pode ser visualizado na Figura 32. O sistema catalítico **Ni1/MAO** foi o que demonstrou melhor atividade [FR = 16.600 (mol etileno).(mol Ni)<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>] com boa seletividade para buteno-1 (94,9%).



**Figura 32.** Frequência de rotação e seletividade a buteno-1 para os sistemas catalíticos **Ni1-Ni5/MAO** empregados nas reações de oligomerização.

Ao analisar as frequências de rotação dos complexos **Ni1** e **Ni2**, nota-se que **Ni2** apresenta menor atividade. A ausência de substituintes no anel pirazol desse pré-catalisador, deixa o anel pirazol com uma menor capacidade de doar elétrons, diminuindo a densidade eletrônica no átomo de níquel e promovendo, desse modo, a formação de um sistema catalítico menos estável. Por outro lado, **Ni1** dispõe de duas metilas nas posições 3 e 5 do anel pirazol, as quais doam densidade eletrônica para o átomo de nitrogênio do anel, estabilizando a espécie catiônica ativa por mais tempo no meio reacional, o que proporciona maior atividade catalítica.<sup>34</sup>

Quando são avaliados os complexos **Ni1** e **Ni3**, pode-se observar o efeito que a cadeia alquílica estabelece nas atividades e seletividades dos mesmos, no qual o complexo **Ni1** demonstra maior atividade quando comparado com o sistema **Ni3/MAO**. Os pré-catalisadores **Ni1** e **Ni3** distinguem-se pela quantidade de átomos de carbono entre o anel pirazol e o átomo de oxigênio do grupamento fosfinoil, originando um anel de 6 e 7 membros, nessa ordem. Assim, acredita-se que as melhores atividades catalíticas exibidas por **Ni1** deve-se à formação de uma estrutura com mais estabilidade e rigidez.

Ao comparar a atividade catalítica apresentada pelo complexo **Ni1** com **Ni4**, é possível constatar que a inserção de grupamentos doadores de elétrons (metilas) nas fenilas do grupo fosfinoil não acarreta aumento da atividade catalítica dos pré-catalisadores. Logo, acredita-se que as metilas substituintes em posição *para* do grupo arilfosfinoil não forneceram um efeito eletrônico considerável sobre o átomo de níquel central.

Por fim, para investigar a influência de um grupamento mais volumoso sobre a atividade e seletividade dos catalisadores, substituiu-se as metilas nas posições 3 e 5 do anel pirazol (**Ni1**) por um grupamento fenila na posição 3 (**Ni5**). Assim, ao comparar a frequência de rotação apresentada pelo complexo **Ni1** com **Ni5** percebe-se que a inserção de um grupamento mais volumoso não ocasionou um aumento da atividade catalítica.

Em todos os casos estudados, verifica-se que as modificações eletrônicas e estruturais feitas no ligante não provocaram um impacto significativo na distribuição de produtos formados. Portanto, dentre os sistemas estudados, o pré-catalisador **Ni1** apresentou a maior atividade catalítica e foi selecionado para a otimização dos parâmetros reacionais temperatura e tempo.

### **5.3.2 Otimização das condições reacionais utilizando o complexo Ni1**

O complexo **Ni1** foi escolhido para otimização das condições reacionais visto que demonstrou a melhor frequência de rotação dentre os pré-catalisadores investigados além de boa seletividade para produção de buteno-1. Nesse estudo, avaliaram-se a influência da temperatura e do tempo de reação sobre a FR e seletividade do sistema. A Tabela 8 apresenta os resultados da otimização das condições reacionais utilizando **Ni1**.

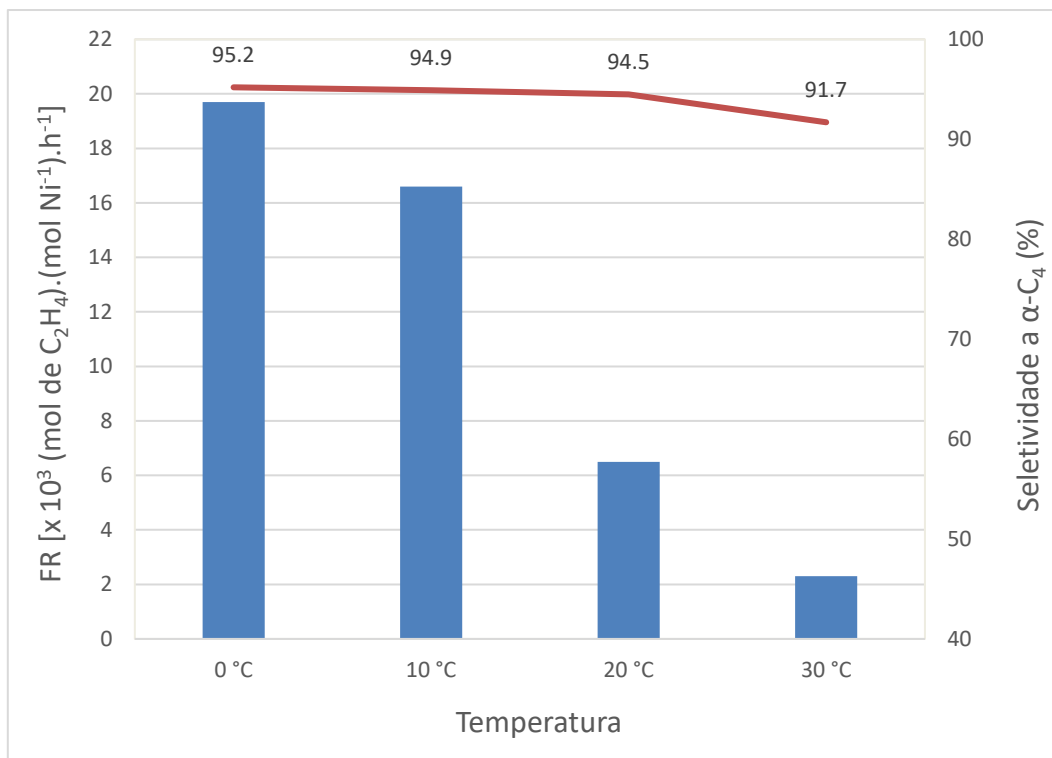
**Tabela 8.** Reações de oligomerização do etileno empregando o sistema NiI/MAO.<sup>a</sup>

Entrada	[Al/Ni]	T (°C)	Tempo (min)	Olig. (g)	FR <sup>b</sup> (10 <sup>3</sup> )	Seletividade (massa %)			
						C <sub>4</sub> (α-C <sub>4</sub> )	C <sub>4</sub> <i>cis</i>	C <sub>4</sub> <i>trans</i>	C <sub>6</sub>
1	300	10	20	1,0	16,6	98,5 (94,9)	2,3	1,3	1,5
6	300	0	20	1,2	19,7	98,6 (95,2)	2,2	1,2	1,4
7	300	20	20	0,4	6,5	97,9 (94,5)	2,2	1,2	2,1
8	300	30	20	0,1	2,3	95,7 (91,7)	2,5	1,5	4,3
9	300	10	10	0,6	18,8	98,5 (95,4)	2,0	1,1	1,5
10	300	10	30	1,5	16,2	98,2 (93,8)	2,8	1,6	1,8
11	300	10	40	1,5	12,3	98,3 (94,6)	2,3	1,4	1,7

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

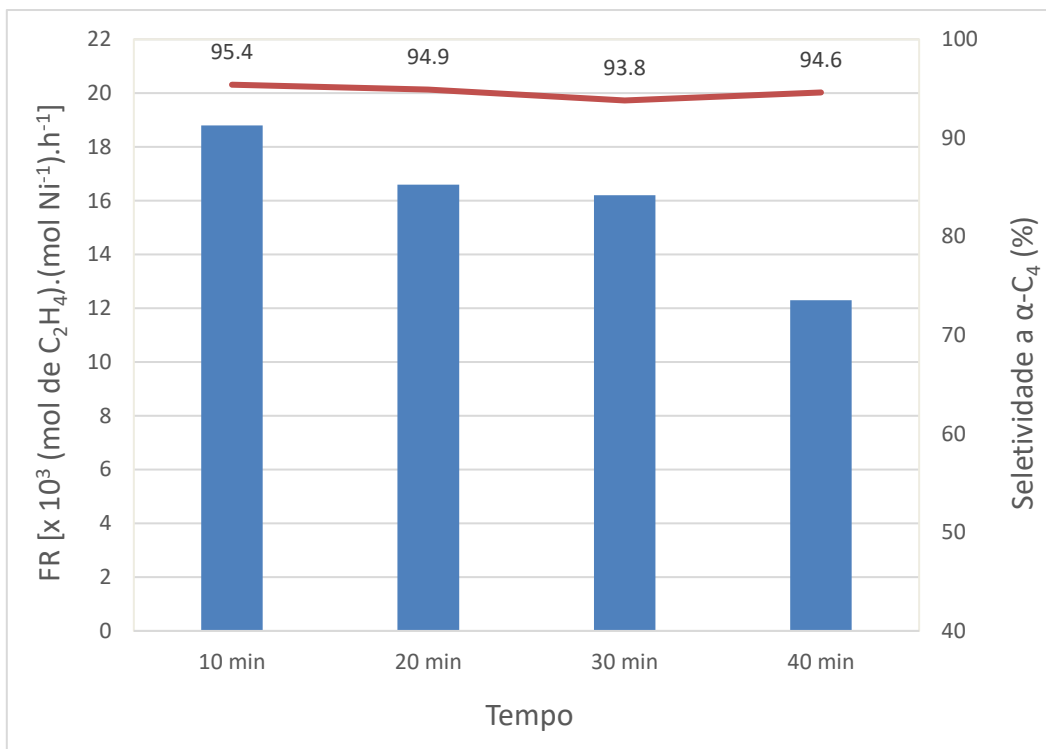
A interferência da temperatura de reação sobre a atividade e a seletividade revela que a diminuição da temperatura da reação de 10 °C [FR = 16.600 (mol etileno).(mol Ni)<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> (entrada 1)] para 0 °C [FR = 19.700 (mol etileno).(mol Ni)<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> (entrada 6)] promove uma pequena elevação da atividade, o qual pode estar relacionada a maior solubilidade do etileno no tolueno, aumentando assim a atividade. No entanto, quando ocorre um aumento da temperatura para 20 °C [FR = 6.500 (mol etileno).(mol Ni)<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> (entrada 7)] acontece uma redução da atividade, possivelmente devido à decomposição térmica do catalisador. Para corroborar com este resultado, elevou-se a temperatura do sistema reacional para 30 °C e uma menor frequência de rotação foi observada [FR = 2.300 (mol etileno).(mol Ni)<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> (entrada 8)], sugerindo uma decomposição do catalisador a temperaturas mais elevadas. No tocante à seletividade, foi percebido uma menor produção de buteno-1 a 30 °C (91,7%), porém este resultado está dentro da margem de erro do experimento. A Figura 33 mostra uma dependência da frequência de rotação e seletividade para buteno-1 com relação a variação da temperatura de reação.





**Figura 33.** Frequência de rotação e seletividade a buteno-1 com relação a variação da temperatura de reação.

O estudo da influência do tempo de reação sobre a frequência de rotação e a seletividade das reações evidenciou um pequeno aumento da FR quando o tempo reacional passou de 20 para 10 minutos [FR = 16.600 (mol etileno).(mol Ni)<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> a 20 minutos (entrada 1) para 18.800 (mol etileno).(mol Ni)<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> a 10 minutos (entrada 9)]. Com a elevação do tempo reacional de 20 para 30 minutos, a frequência de rotação do sistema manteve-se constante [FR = 16.200 (mol etileno).(mol Ni)<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> a 30 minutos (entrada 10)]. Já a 40 minutos verificou-se uma redução da frequência de rotação do sistema [FR = 12.300 (mol etileno).(mol Ni)<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> a 40 minutos (entrada 11)], conforme pode ser visualizado na Figura 34. Pode-se verificar através da Tabela 8 que depois de 30 minutos de reação a massa de oligômeros formados permaneceu constante (1,5 g), sugerindo que após este tempo o sistema torna-se desativado. Com relação a seletividade do sistema, não houve uma mudança significativa na seletividade para a produção de buteno-1 ao longo do tempo.



**Figura 34.** Frequência de rotação e seletividade a buteno-1 com relação a variação do tempo de reação.

## 6. CONCLUSÕES

Diante dos resultados atingidos neste trabalho, consegue-se concluir que 5 novos pré-ligantes bidentados do tipo fosfinoil-pirazolil foram sintetizados e caracterizados por RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$ , análise elementar e espectroscopia na região do infravermelho, e que, a partir desses pré-ligantes, cinco novos precursores catalíticos de Ni(II) com fórmula geral  $[\text{NiBr}_2(\text{N}^{\wedge}\text{P}=\text{O})_2]$  foram formados. Todos os pré-catalisadores foram sintetizados com bons rendimentos e caracterizados por análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho e espectrometria de massas de alta resolução com ionização *electrospray*. Ainda, através da tentativa de cristalização do composto **Ni5** em uma mistura de THF/Et<sub>2</sub>O, formou-se um novo composto **Ni5a** que foi caracterizado por difração de raios X em monocristal.

Os pré-catalisadores (**Ni1-Ni5**) foram ativos nas reações de oligomerização do etileno frente ao cocatalisador MAO, gerando praticamente butenos e com elevada seletividade para buteno-1. Moderadas frequências de rotação foram alcançadas [FR = 16.600 (mol etileno).(mol Ni)<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>] com boa seletividade para buteno-1 (94,9%) empregando o sistema **Ni1**/MAO, razão [Al]/[Ni] = 300, 20 minutos de tempo de reação e 10 °C de temperatura. A otimização dos parâmetros reacionais utilizando **Ni1**/MAO evidenciaram que a alteração do tempo e da temperatura interferem diretamente na atividade catalítica, permanecendo alta a seletividade a buteno-1. A otimização do tempo (20 min) e da temperatura (0 °C) reacional acarretaram em um aumento da atividade catalítica para o precursor **Ni1** [FR = 19.700 (mol etileno).(mol Ni)<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>], com boa seletividade para  $\alpha$ -C<sub>4</sub> (95,2%).

## 7. PERSPECTIVAS

Após a conclusão deste trabalho, algumas perspectivas surgem para a continuação dos estudos envolvendo complexos de metais de transição contendo ligantes a base de fósforo na sua forma oxidada. Dentre elas podemos destacar:

- Avaliar a influência da razão [Al]/[Ni] e de outros cocatalisadores nas atividades e seletividades dos complexos sintetizados;
- Sintetizar novos precursores catalíticos utilizando os ligantes desenvolvidos neste trabalho com outros metais de transição como Fe<sup>II</sup>, Co<sup>II</sup>, Pd<sup>II</sup>, Cr<sup>III</sup> e Ti<sup>IV</sup>;
- Avaliar a atividade destes complexos em reações de oligomerização do etileno;
- Empregar essa nova classe de catalisadores em outras reações de catálise organometálica;
- Desenvolver novos grupos de ligantes bi- e tridentados baseados em grupamentos fosfinoil;
- Elaborar um estudo dos mecanismos envolvidos no processo de oligomerização de etileno no esforço de esclarecer a espécie ativa do ciclo catalítico.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - (a) Ittel, S. D.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1169.  
(b) Gibson, V. C.; Spitzmesser, S. K. *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 283.
- 2 - (a) Ozerov, O. V.; Guo, C.; Fan, L.; Foxman, B. M. *Organometallics*, **2004**, 23, 5573.  
(b) Weng, Z.; Teo, S.; Koh, L. L.; Hor, T. S. A. *Chem. Commun.*, **2006**, 12, 1319.  
(c) Sun, W.-H.; Jie, S.; Zhang, S.; Zhang, W.; Song, Y.; Ma, H.; Chen, J.; Wedeking, K.; Fröhlich, R. *Organometallics*, **2006**, 25, 666.  
(d) Wang, Z.-X.; Chai, Z.-Y. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 2007, 4492.  
(e) Pang, K.; Tanski, J. M.; Parkin, G. *Chem. Commun.*, **2008**, 8, 1008.
- 3 - (a) Cornils, B.; Herrmann, W. A. (Eds.). *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Weinheim Press, Cambridge: Wiley-VCH, **2000**.  
(b) van Leeuwen, P. W. N. M. *Homogeneous Catalysis: understanding the art*, Dordrecht Press, Kluwer Academic, **2004**.
- 4 - 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.
- 5 - (a) Keim, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, 29, 235.  
(b) Braunstein, P.; Chauvin, Y.; Mercier, S.; Saussine, L.; Decian, A.; Fischer, J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1994**, 19, 2203.  
(c) Komon, Z. J. A.; Bu, X.; Bazan, G. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 12379.  
(d) Speiser, F.; Braunstein, P.; Saussine, L. *Organometallics*, **2004**, 23, 2633.  
(e) Tang, X.; Zhang, D.; Jie, S.; Sun, W.-H.; Chen, J. *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 3918.  
(f) Flapper, J.; Kooijman, H.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Leeuwen, P. W. N. M.; Elsevier, C. J.; Kamer, P. C. J. *Organometallics*, **2009**, 28, 3272.  
(g) Hou, X.; Liang, T.; Sun, W.-H.; Redshaw, C.; Chen, X. *J. Organomet. Chem.*, **2012**, 708-709, 98.
- 6 - (a) Skupinska, J. *Chemical Review*, **1991**, 91, 613.

- (b) Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Wass, D. F. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 429.
- (c) Speiser, F.; Braunstein, P.; Saussine, L. *Accounts of Chemical Research*, **2005**, 38, 784.
- 7 - (a) Ziegler, K.; Martin, H. U.S. Patent Office 2943125, **1960**.
- (b) Robinson Jr., R.; McGuinness, D. S.; Yates, B. F. *ACS Catal.*, **2013**, 3, 3006.
- 8 - (a) Commereuc, D.; Chauvin, Y.; Gaillard, J.; Leonard, J.; Andrews, J. *Hydrocarbon Processing*, **1984**, 63, 118.
- (b) Developments in Alpha-Olefin Production Technology, *Chem. Systems*, **1999**.
- 9 - (a) Freitas, E. R.; Gum, C. R. *Chem. Eng. Prog.*, **1979**, 75, 73.
- (b) Reuben, B.; Wittcoff, H. *Journal of Chemical Education*, **1988**, 65, 605.
- (c) Greiner, E. O. C.; Blagoev, M.; Yamaguchi, Y. Linear Alpha-Olefins. *Chemical Economics Handbook - IHS Chemical*, **2013**.
- 10 - (a) 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.
- (b) De Oliveira, L. L.; Campedelli, R. R.; Kuhn, M. C. A.; Carpentier, J.-F.; Casagrande Jr., O. L. *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **2008**, 288, 58.
- (c) 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.
- (d) Campedelli, R. R.; Bergamo, A. L.; Dos Santos, A. H. D. P.; 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. Número da patente: PI 1005977-6 A2, Data de depósito: 05/07/2010.
- (e) Ulbrich, A. H. D. P. S.; Bergamo, A. L.; Casagrande Jr., O. L. *Catal. Commun.*, **2011**, 16, 245.
- (f) Casagrande Jr., O. L.; Rabello, C. R. K.; De Oliveira, L. L.; Dos Santos, A. H. D. P.; Campedelli, R. R.; Bergamo, A. L. Chromium and nickel catalysts for oligomerization reactions and process for obtaining alpha-olefins using said catalysts, **2012**, Brasil. Número da patente: US 2012/0178939, Data de depósito: 12/07/2012. Instituição de registro: United States Patent Application Publication.
- (g) Ulbrich, A. H. D. P. S.; Campedelli, R. R.; Milani, J. L. S.; Santos, J. H. Z.; Casagrande Jr., O. L. *Appl. Catal. A: General*, **2013**, 453, 280.

- (h) Pinheiro, A. C.; Virgili, A. H.; Roisnel, T.; Kirillov, E.; Carpentier, J.-F.; Casagrande Jr., O. L. *RSC Adv.*, **2015**, 5, 91524.
- 11 - (a) Tang, X.; Zhang, D.; Jie, S.; Sun, W.-H.; Chen, J. *Journal of Organometallic Chemistry*, **2005**, 690, 3918.  
(b) Yang, Y.; Yang, P.; Zhang, C.; Li, G.; Yang, X.-J.; Wu, B.; Janiak, C. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2008**, 296, 9.
- 12 - Breuil, P.-A. R.; Magna, L.; Olivier-Bourbigou, H. *Catal. Letters*, **2015**, 145, 173.
- 13 - (a) Wilkinson, G.; Stone, F. G. A.; Abel, E. W. *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, **1982**.  
(b) Keim, W. *Annals New York Acad. Sci.*, **1983**, 415, 191.
- 14 - Graziani, M.; Giongo, M. *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis*, v. 4, Plenum Press, New York, **1998**.
- 15 - (a) Dixon, J. T.; Green, M. J.; Hess, F. M.; Morgan, D. H. *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 3641.  
(b) Tobisch, S.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 9059.  
(c) Tomov, A. K.; Chirinos, J. J.; Jones, D. J.; Long, R. J.; Gibson, V. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 10166.
- 16 - Nyamato, G. S.; Ojwach, S. O.; Akerman, M. P. *J. Mol. Cat. A: Chem.*, **2014**, 394, 274.
- 17 - Wang, T.; Dong, B.; Chen, Y.-H.; Mao, G.-L.; Jiang, T. *Journal of Organometallic Chemistry*, **2015**, 798, 388.
- 18 - Obuah, C.; Jordaan, J. H. L.; Darkwa, J. *Catal. Sci. Technol.*, **2016**, 6, 4814.
- 19 - (a) Jacobson, D. B.; Freiser, B. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1983**, 105, 5197.  
(b) Jacobson, D. B.; Freiser, B. S. *Organometallics*, **1984**, 3, 513.

- 20 - Nyamato, G. S.; Alam, M. G.; Ojwach, S. O.; Akerman, M. P. *Appl. Organomet. Chem.*, **2016**, 30, 89.
- 21 - Mukherjee, A.; Subramanyam, U.; Puranik, V. G.; Mohandas, T. P.; Sarkar, A. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2005**, 7, 1254.
- 22 - (a) Saleem, F.; Rao, G. K.; Kumar, A.; Kumar, S.; Singh, M. P.; Singh, A. K. *RSC Adv.*, **2014**, 4, 56102.  
(b) Sigeev, A. S.; Peregudov, A. S.; Cheprakov, A. V.; Beletskaya, I. P. *Adv. Synth. Catal.*, **2015**, 357, 417.
- 23 - Khairnar, B. J.; Dey, S.; Jain, V. K.; Bhanage, B. M. *Tetrahedron Lett.*, **2014**, 55, 716.
- 24 - Dresch, L. C.; de Araújo, B. B.; Casagrande Jr., O. L.; Stieler, R. *RSC Adv.*, **2016**, 6, 104338.
- 25 - Zhang, S.; Pattacini, R.; Jie, S.; Braunstein, P. *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 379.
- 26 - Nyamato, G. S.; Alam, M. G.; Ojwach, S. O.; Akerman, M. P. *J. Organomet. Chem.*, **2015**, 783, 64.
- 27 - Sorrell, T. N.; Malachowski, M. R. *Inorg. Chem.*, **1983**, 22, 1883.
- 28 - Julia, S.; Martinez-Martorell, C.; Elguero, J. *Heterocycles*, **1986**, 24, 2233.
- 29 - Katritzky, A. R.; Lam, J. N. *Can. J. Chem.*, **1989**, 67, 1144.
- 30 - Sheldrick, G. M. *Acta Cryst.*, **2008**, A64, 112.
- 31 - Farrugia, L. J. *Appl. Cryst.*, **1997**, 30, 565.
- 32 - Grotjahn, D. B.; Combs, D.; Van, S.; Aguirre, G.; Ortega, F. *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 2080.



33 - Burling, S.; Field, L. D.; Messerle, B. A.; Vuong, K. Q.; Turner, P. *Dalton Trans.*, **2003**, 21, 4181.

34 - Trofimenko, S. *Scorpionates: The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands*, Imperial College Press, London, **1999**.

## ANEXOS

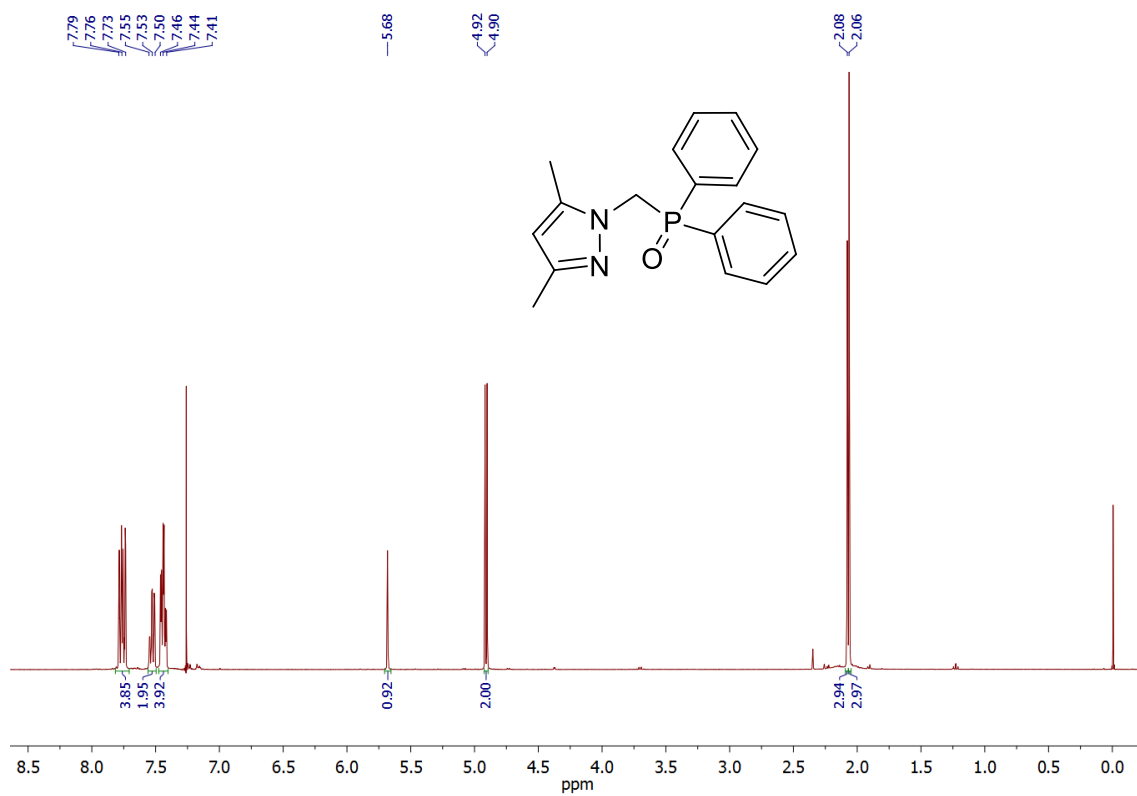


Figura 1. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do pré-ligante L1.

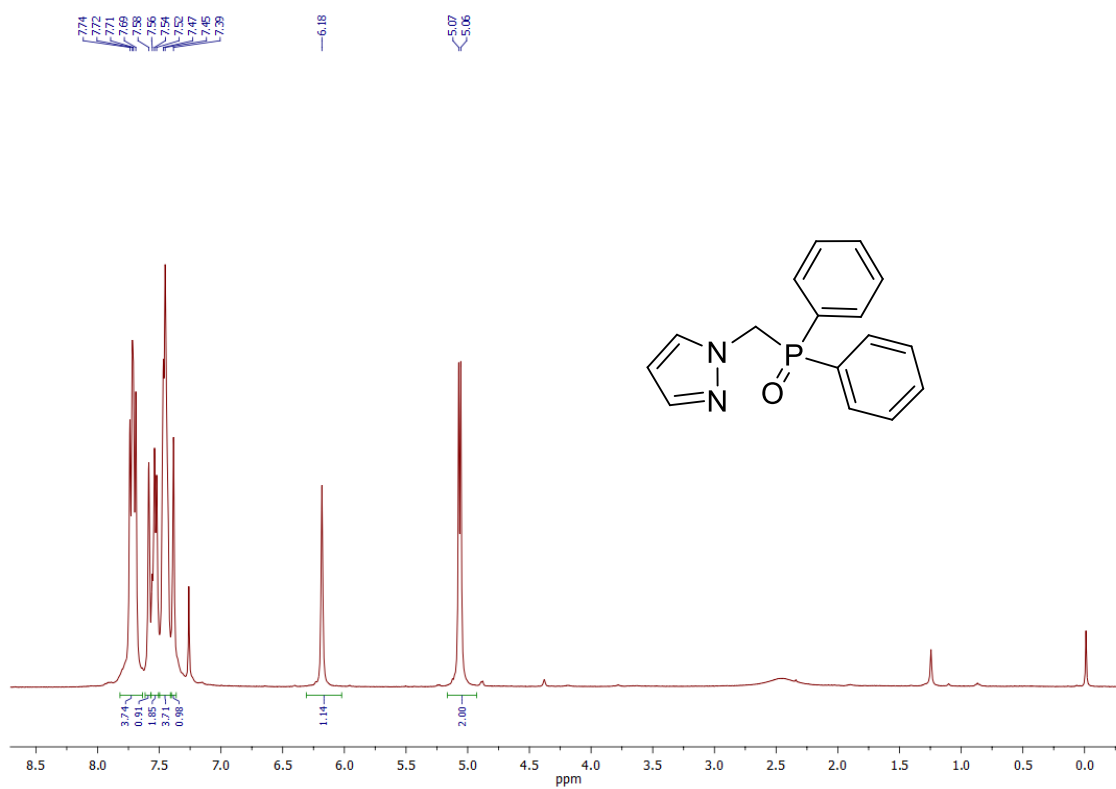
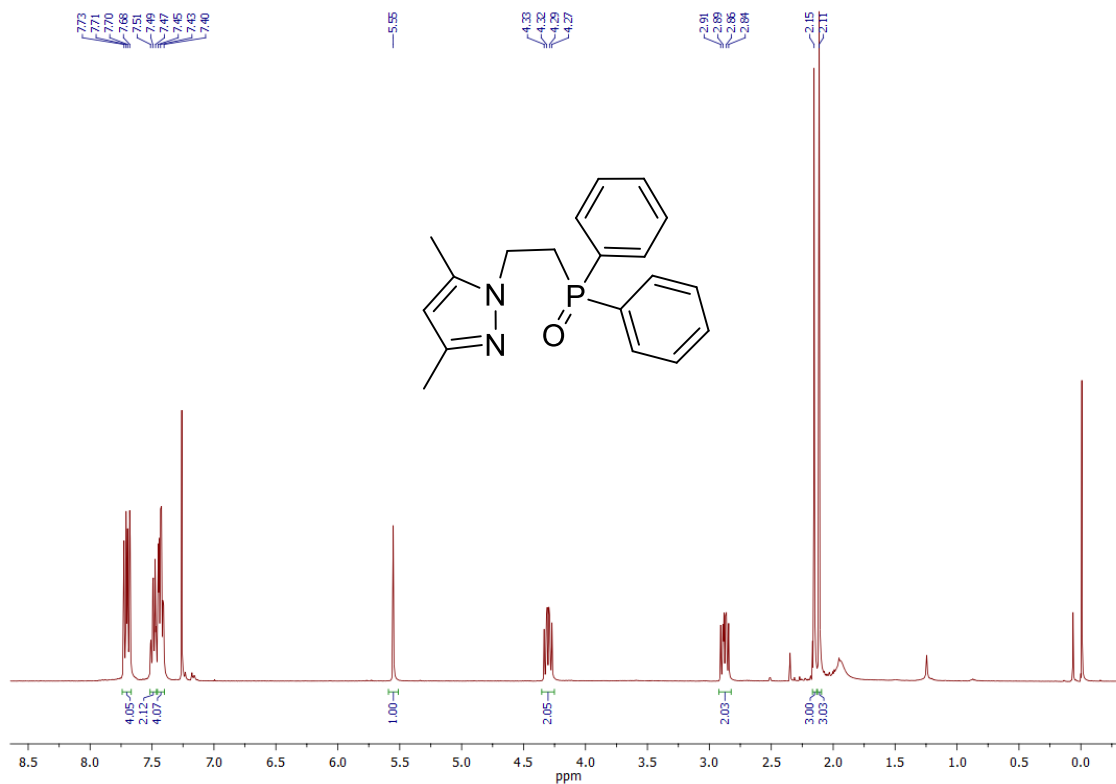
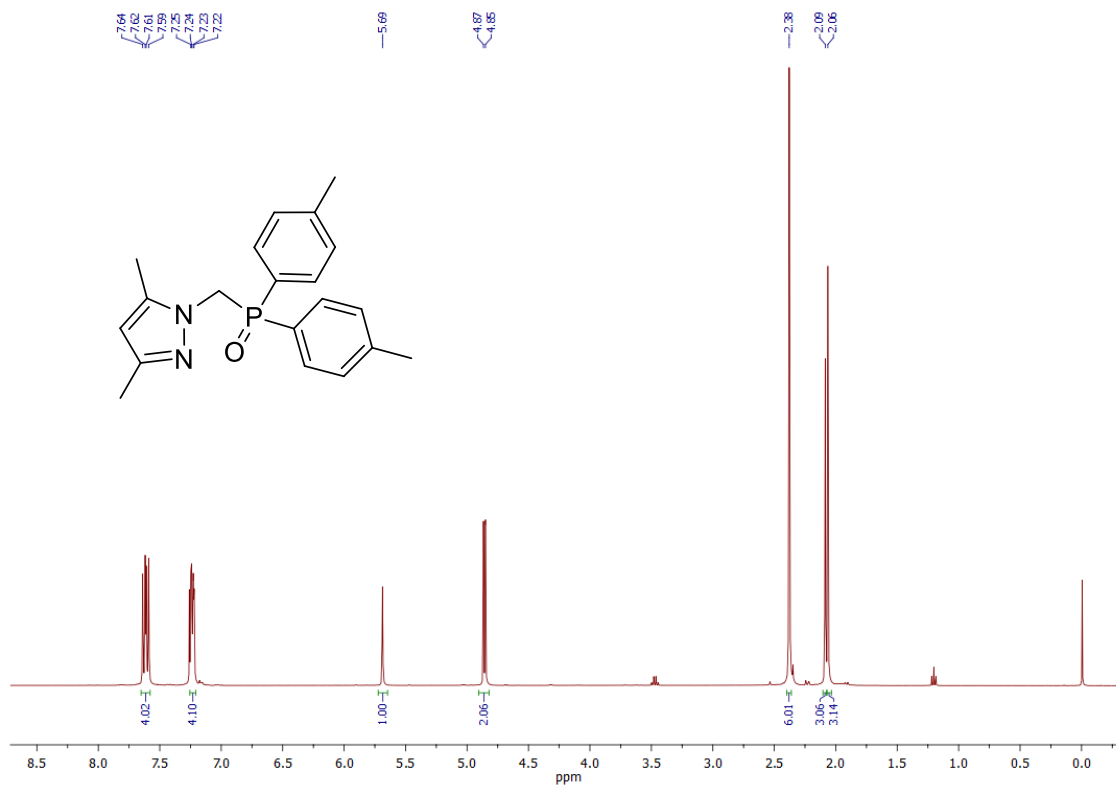


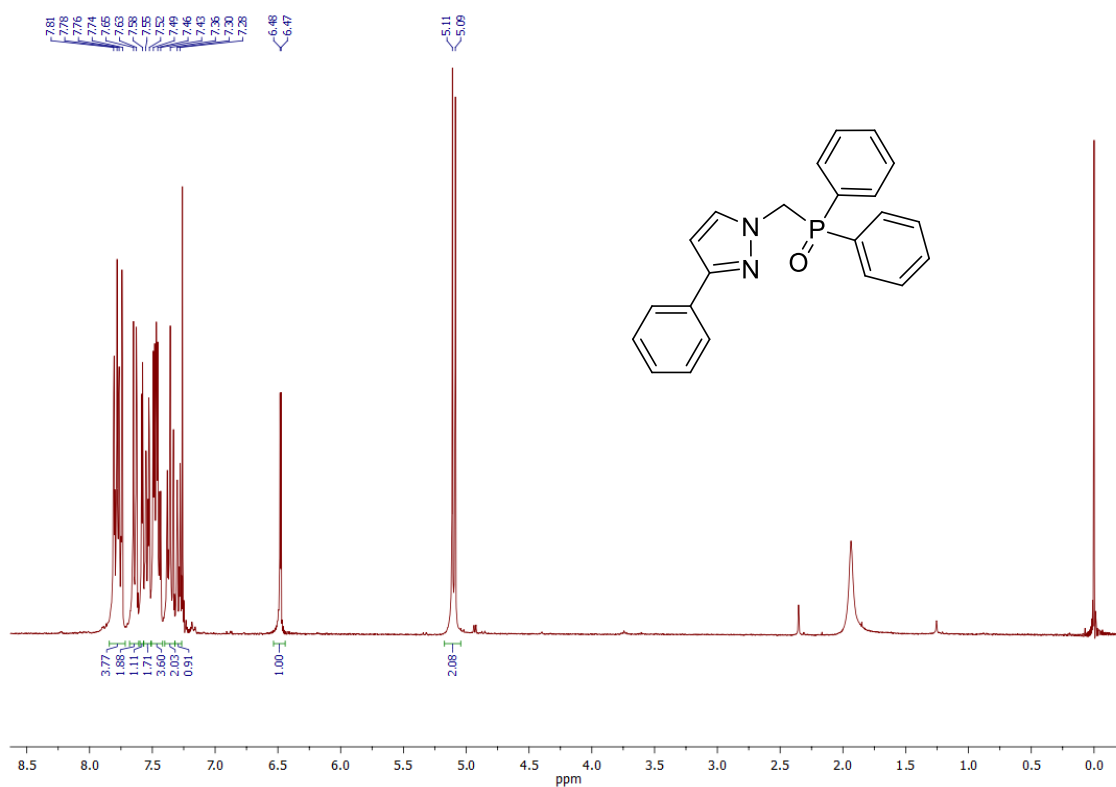
Figura 2. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do pré-ligante L2.



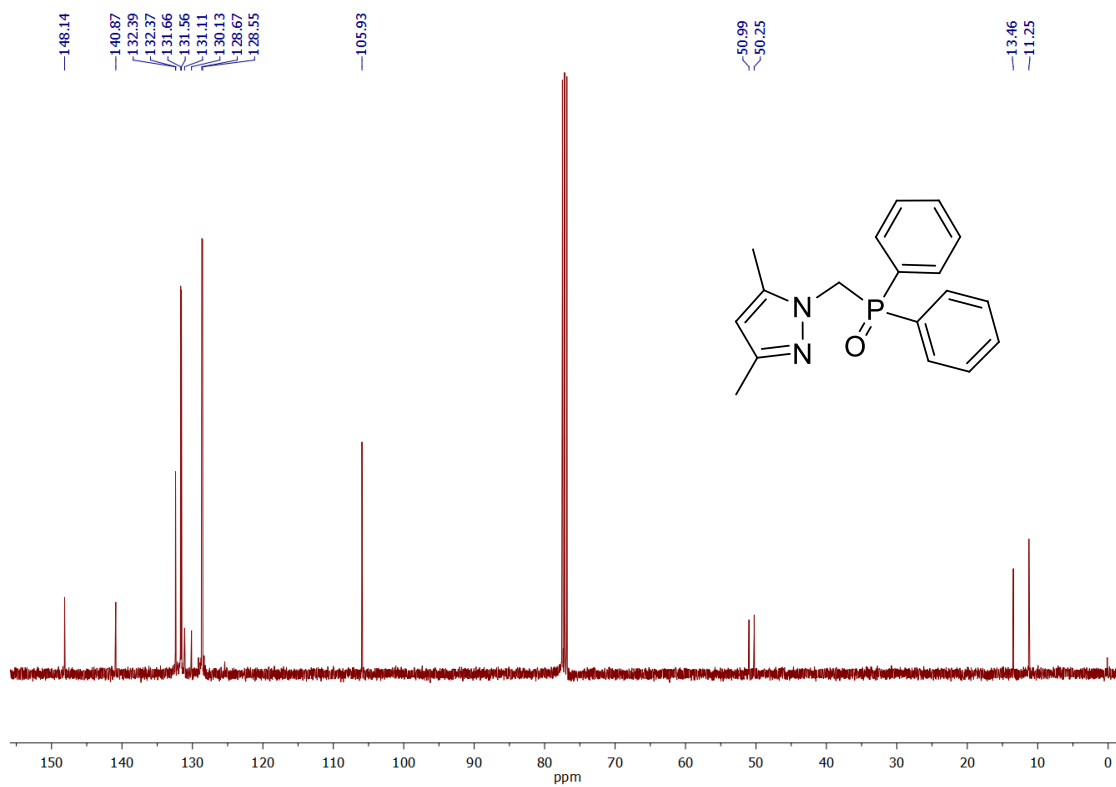
**Figura 3.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do pré-ligante **L3**.



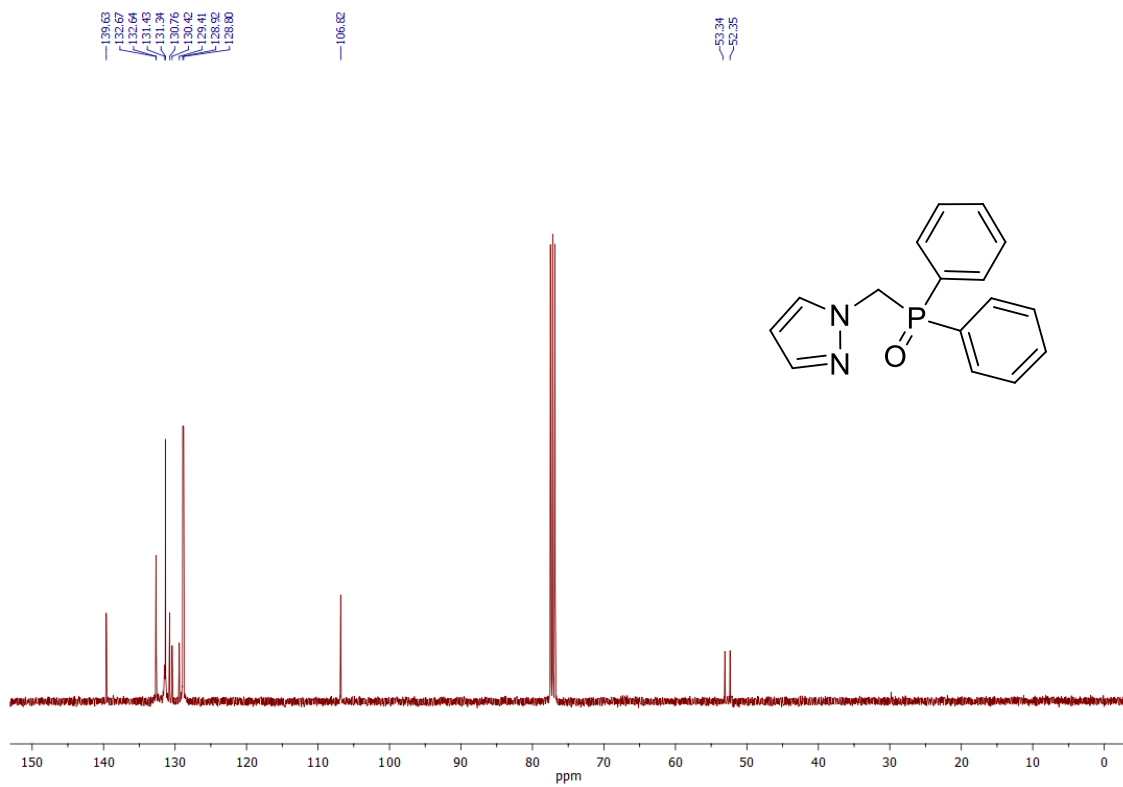
**Figura 4.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do pré-ligante **L4**.



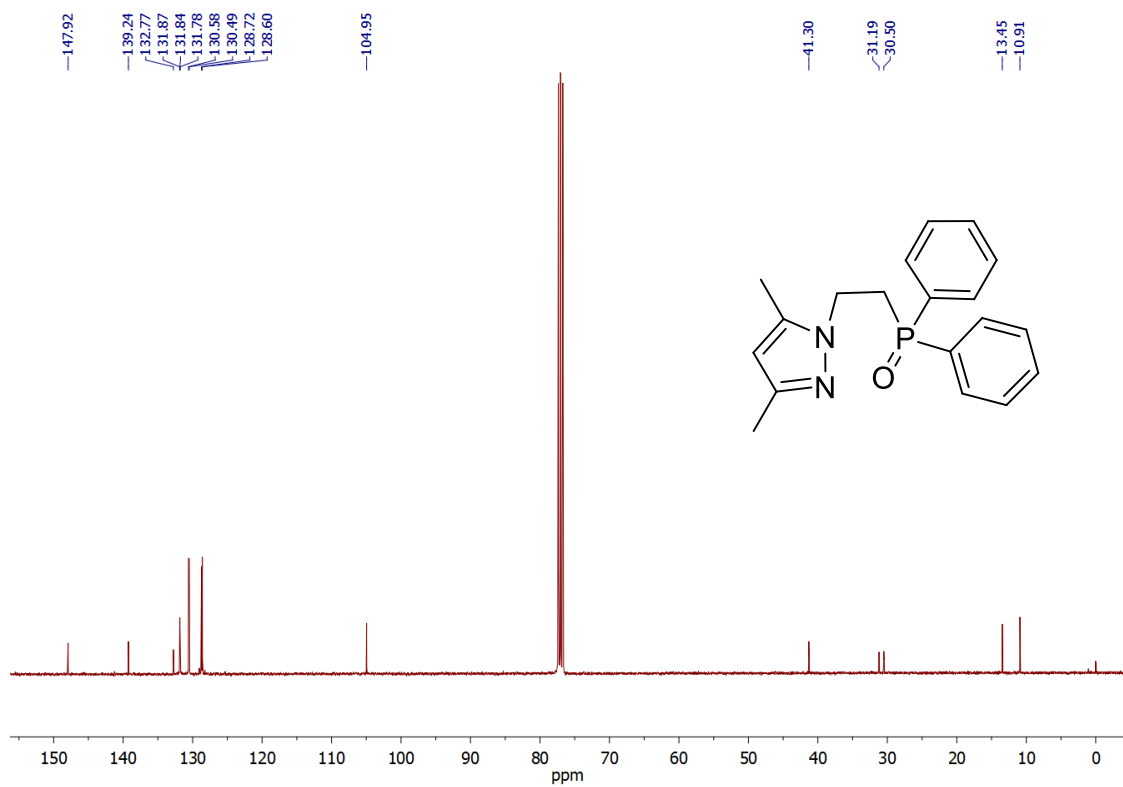
**Figura 5.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do pré-ligante L5.



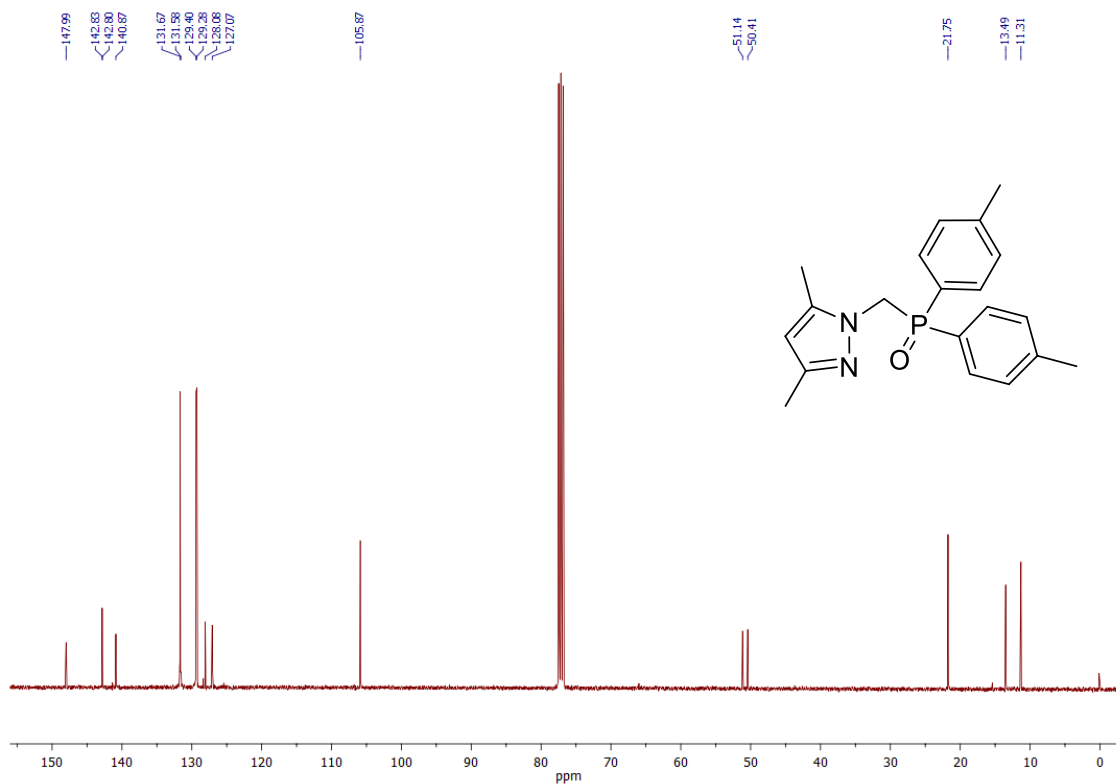
**Figura 6.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do pré-ligante L1.



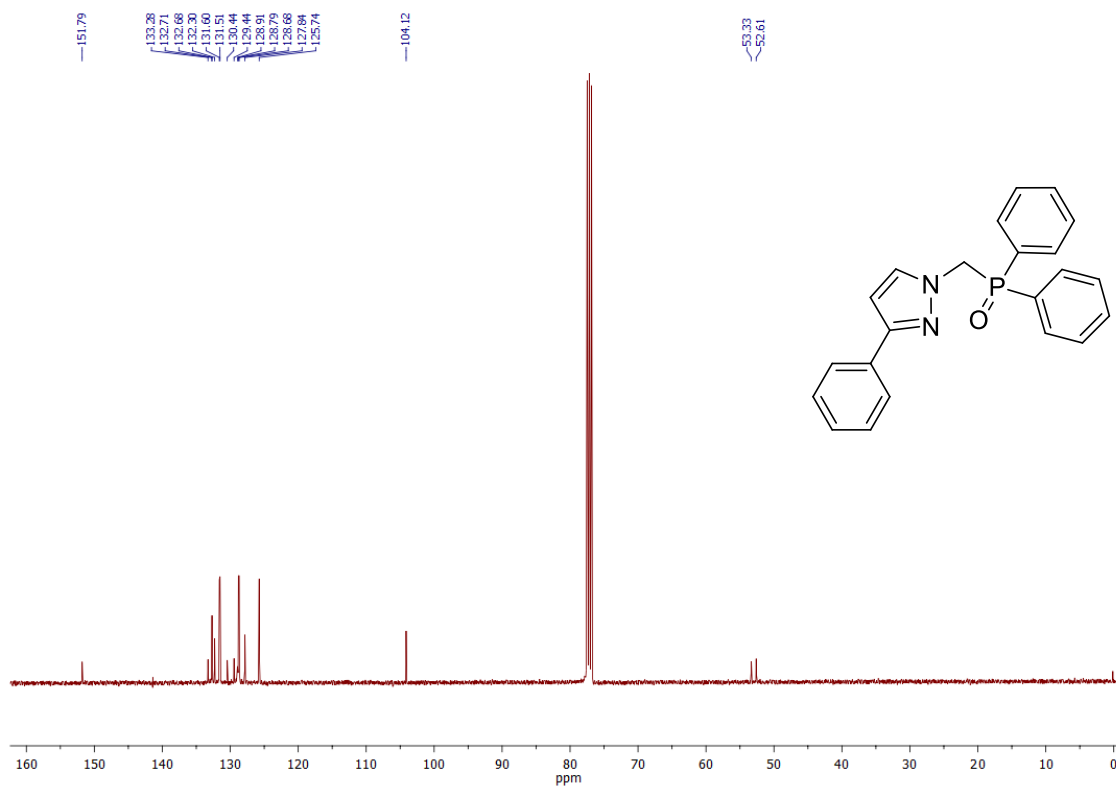
**Figura 7.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do pré-ligante L2.



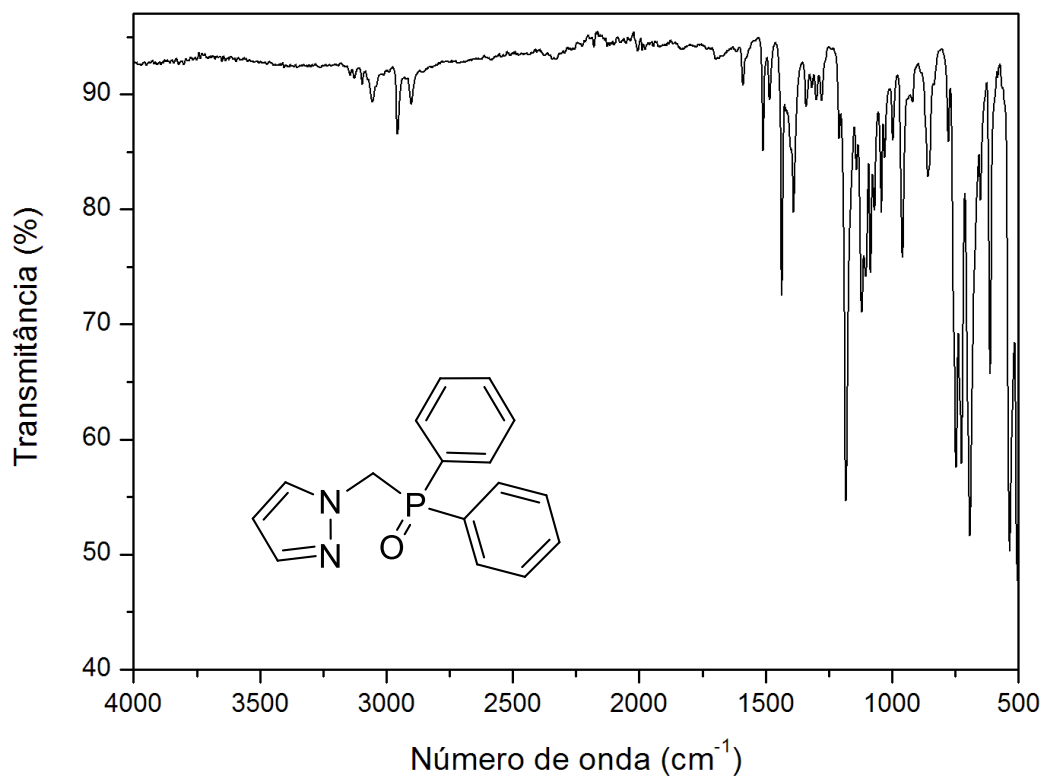
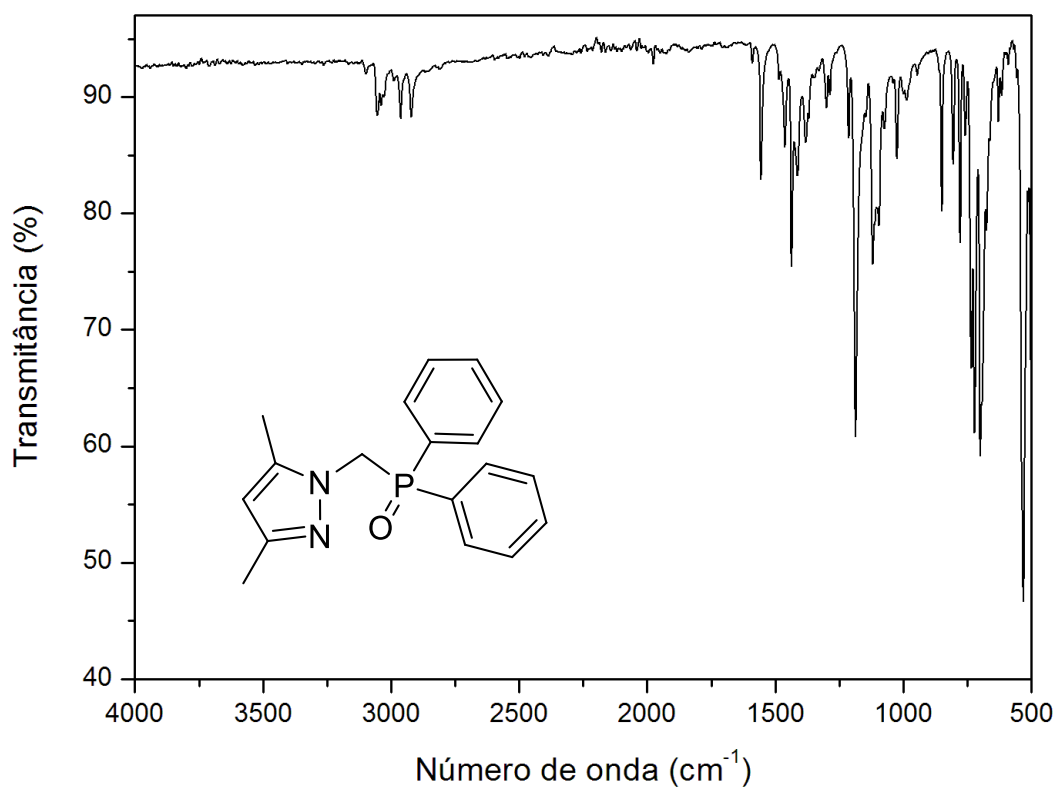
**Figura 8.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do pré-ligante L3.

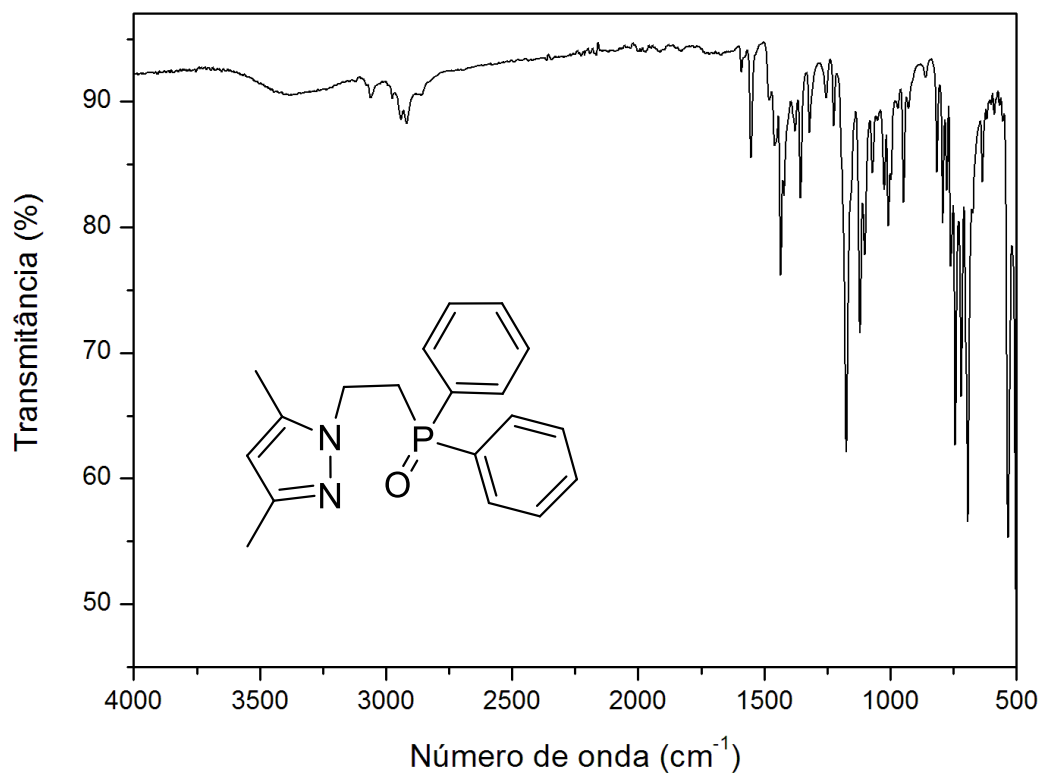


**Figura 9.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do pré-ligante L4.

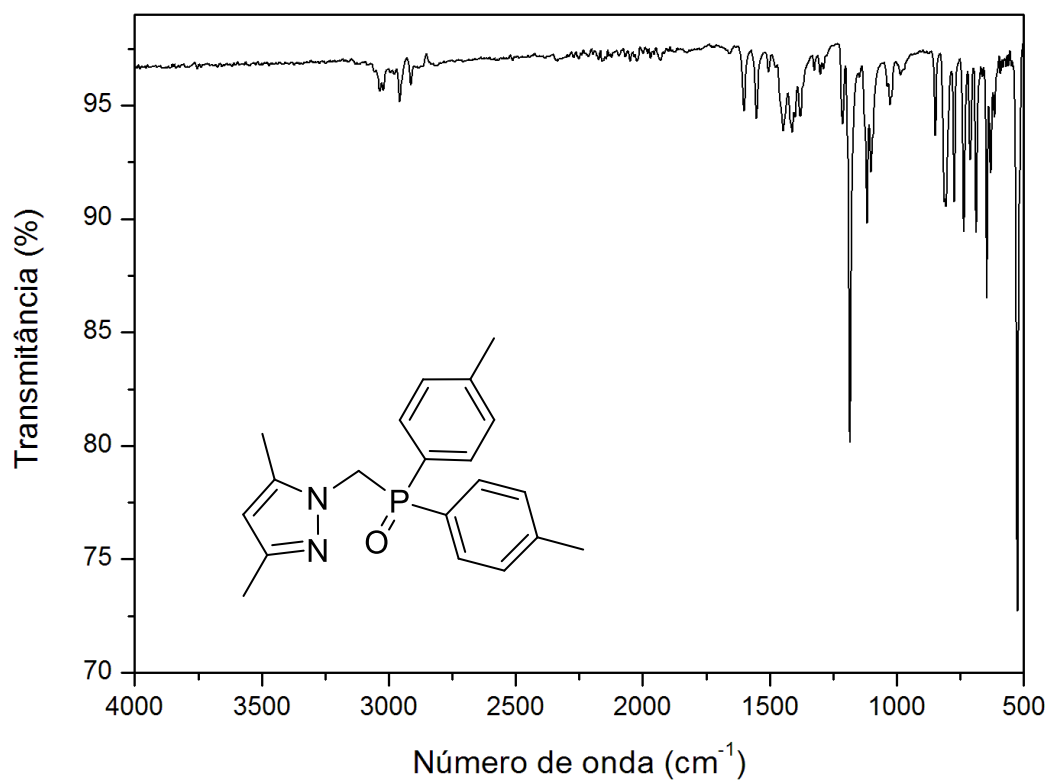


**Figura 10.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do pré-ligante L5.



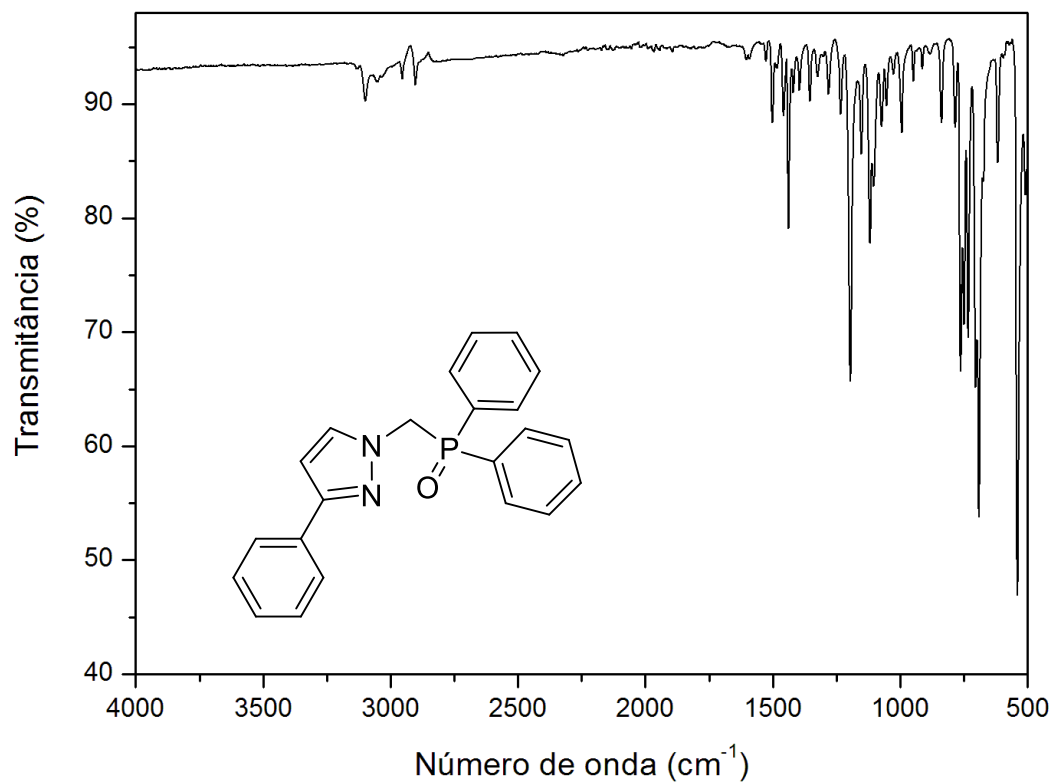


**Figura 13.** Espectro de infravermelho do pré-ligante **L3**.

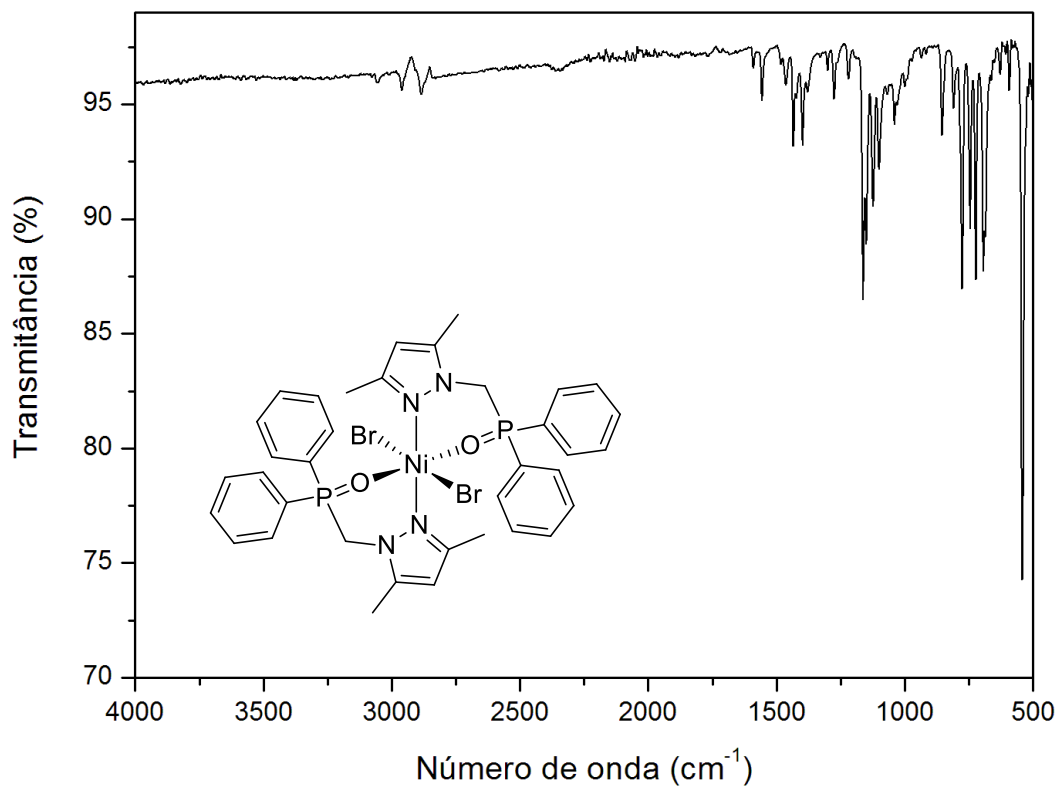


**Figura 14.** Espectro de infravermelho do pré-ligante **L4**.

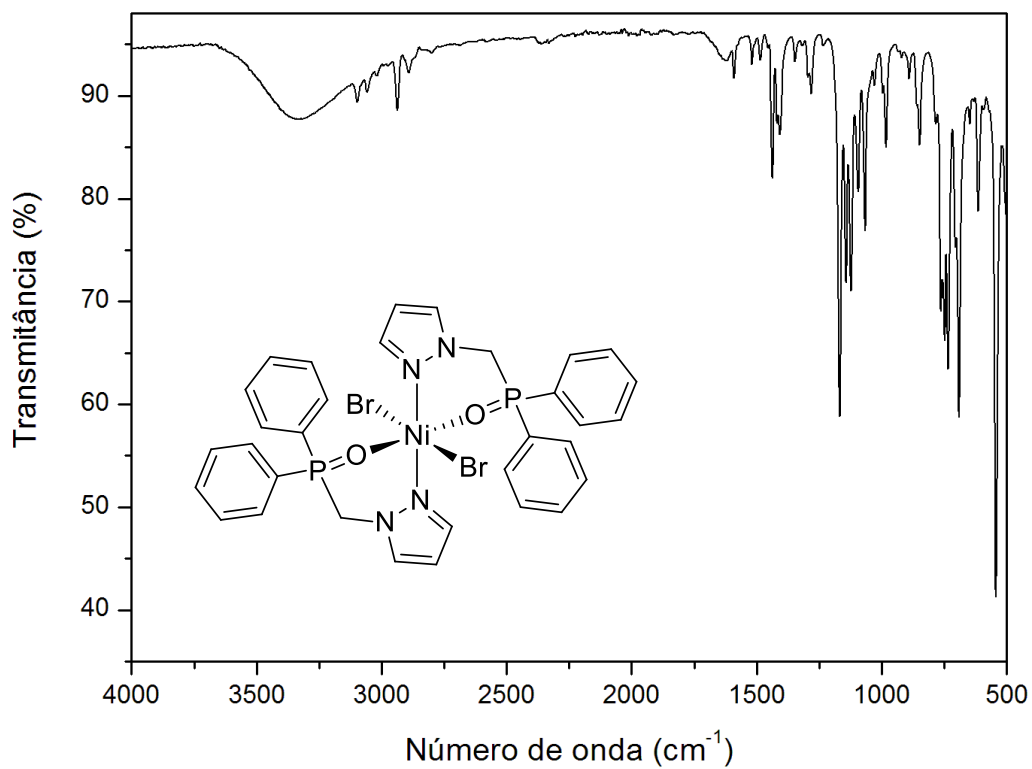




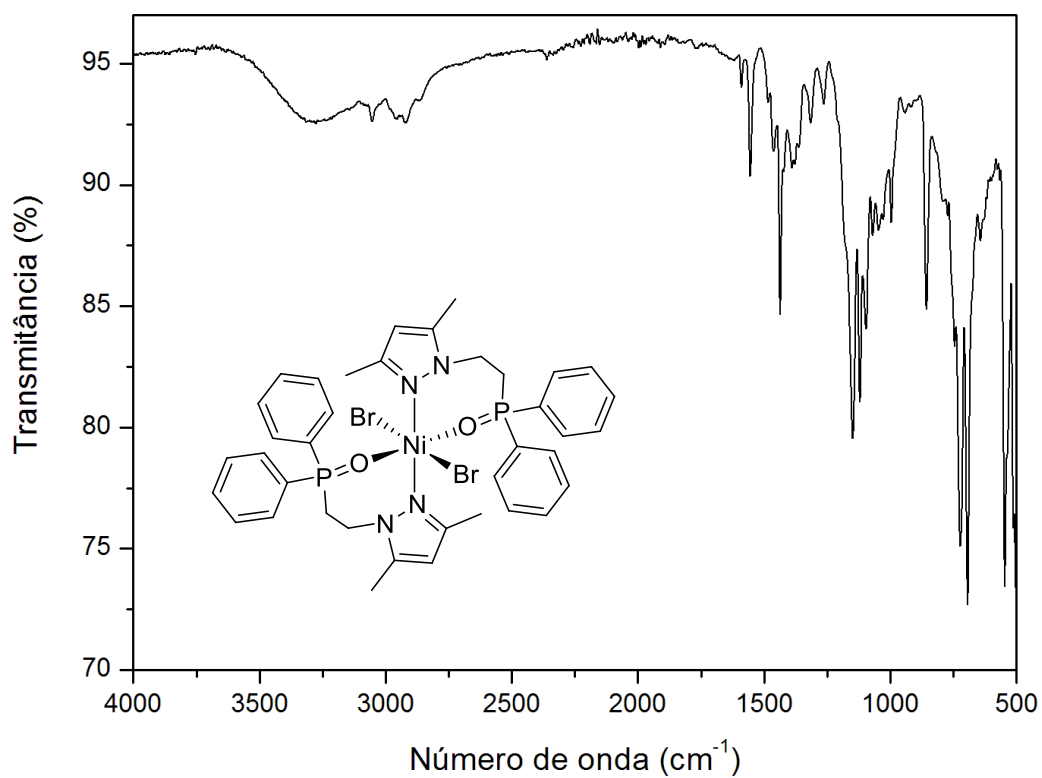
**Figura 15.** Espectro de infravermelho do pré-ligante **L5**.



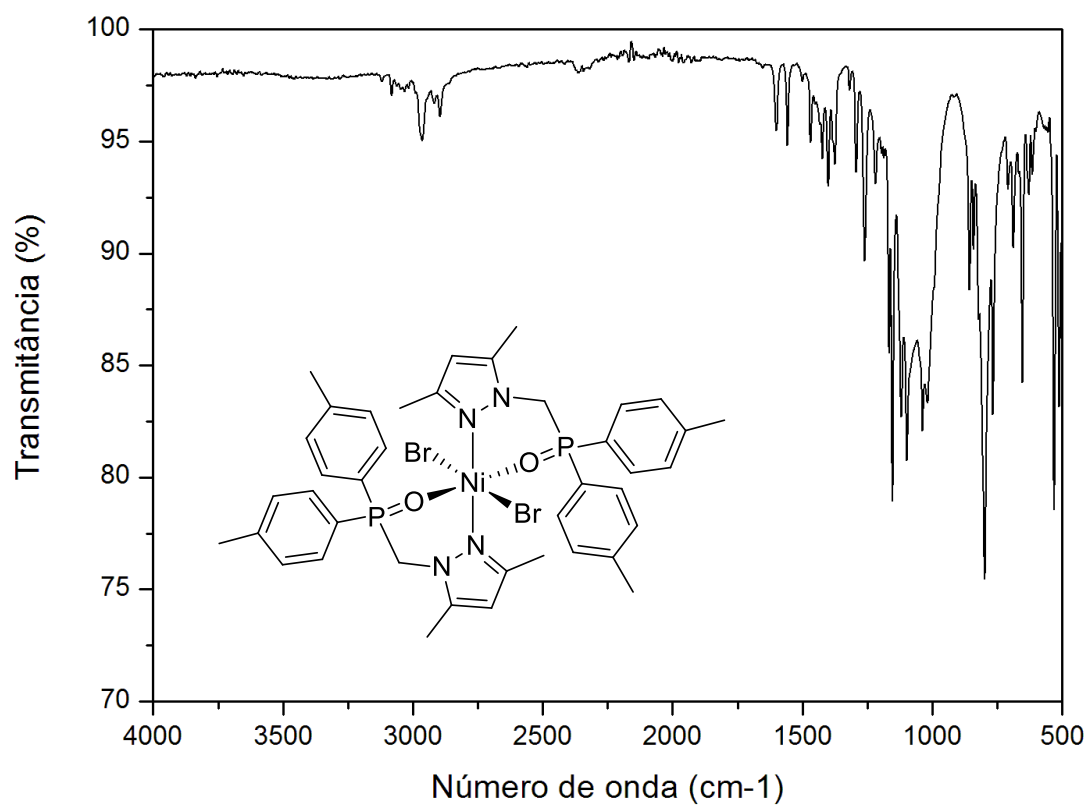
**Figura 16.** Espectro de infravermelho do pré-catalisador **Ni1**.



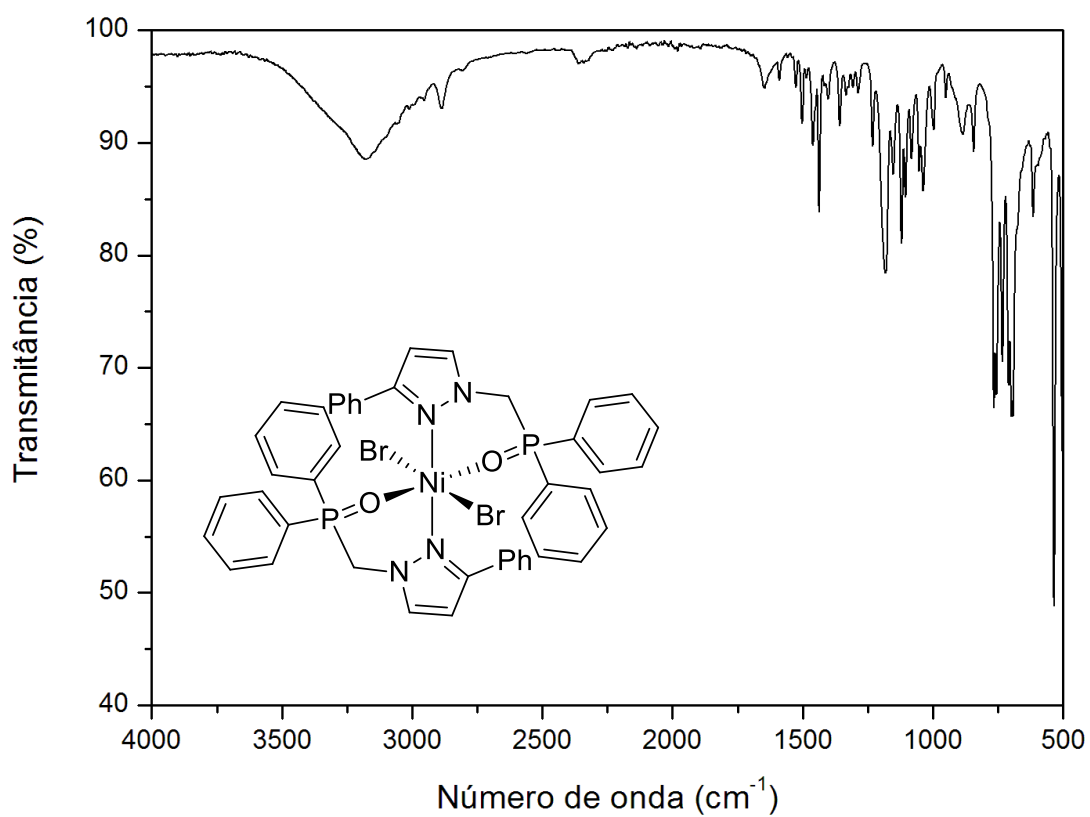
**Figura 17.** Espectro de infravermelho do pré-catalisador Ni2.



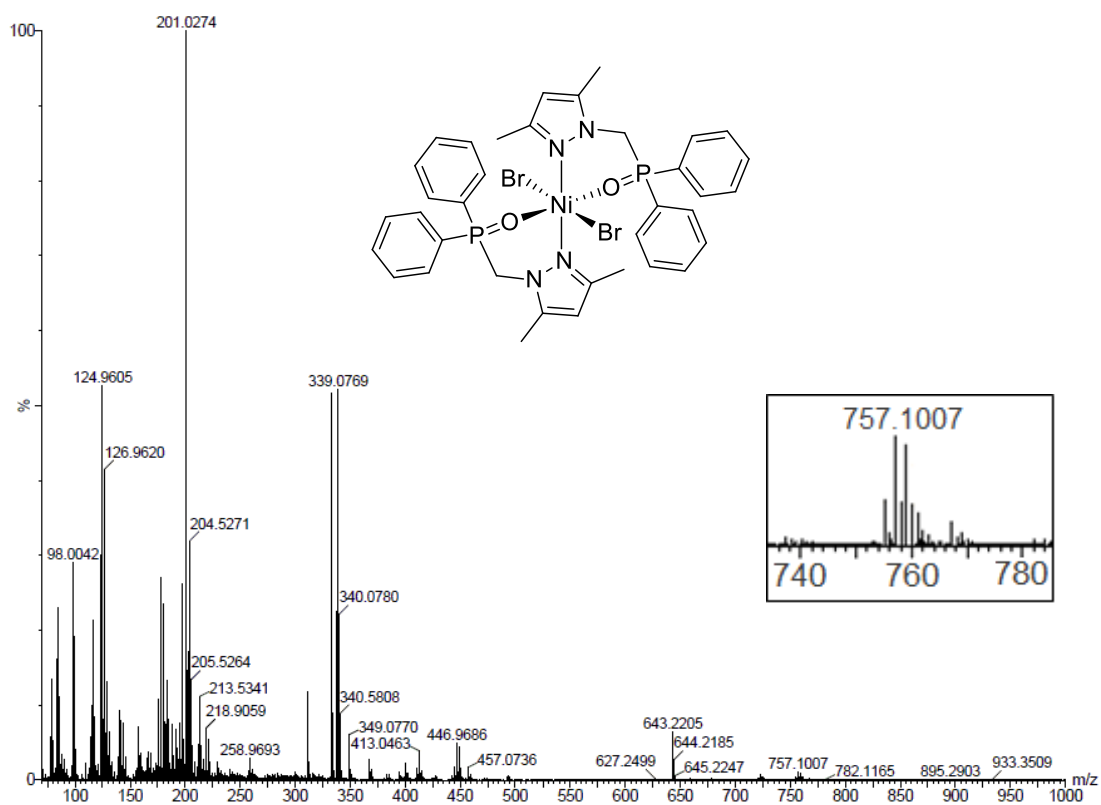
**Figura 18.** Espectro de infravermelho do pré-catalisador Ni3.



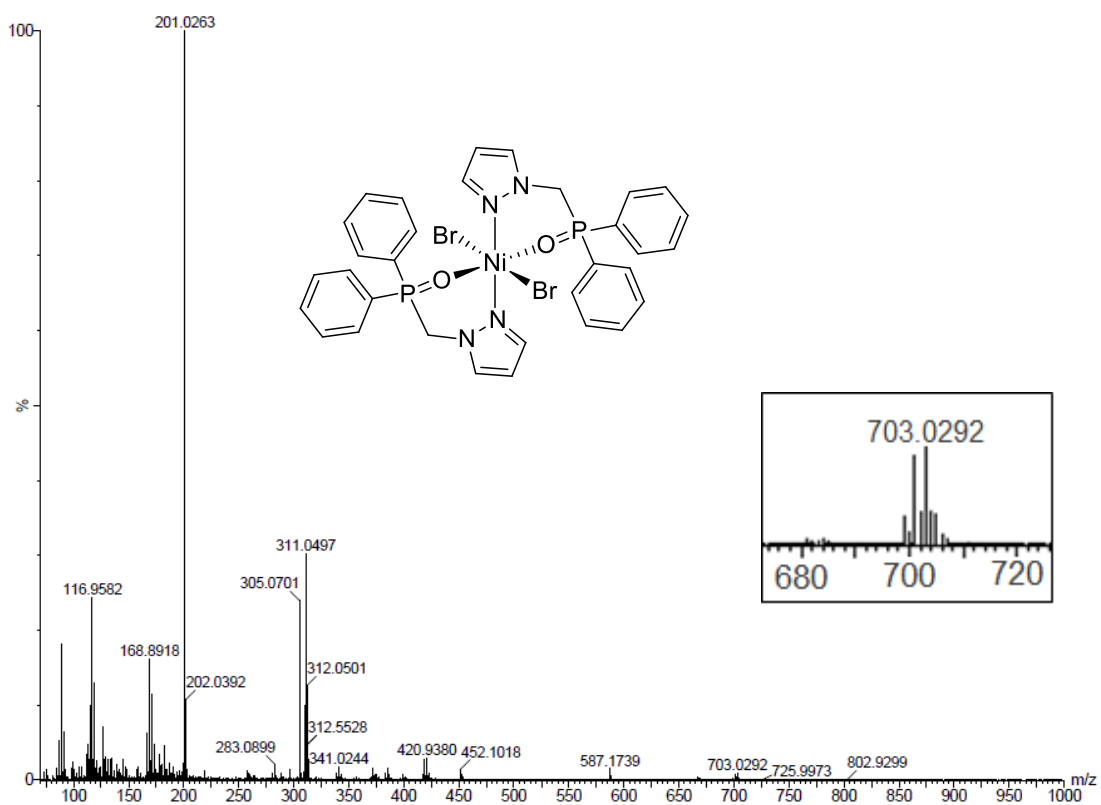
**Figura 19.** Espectro de infravermelho do pré-catalisador Ni4.



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

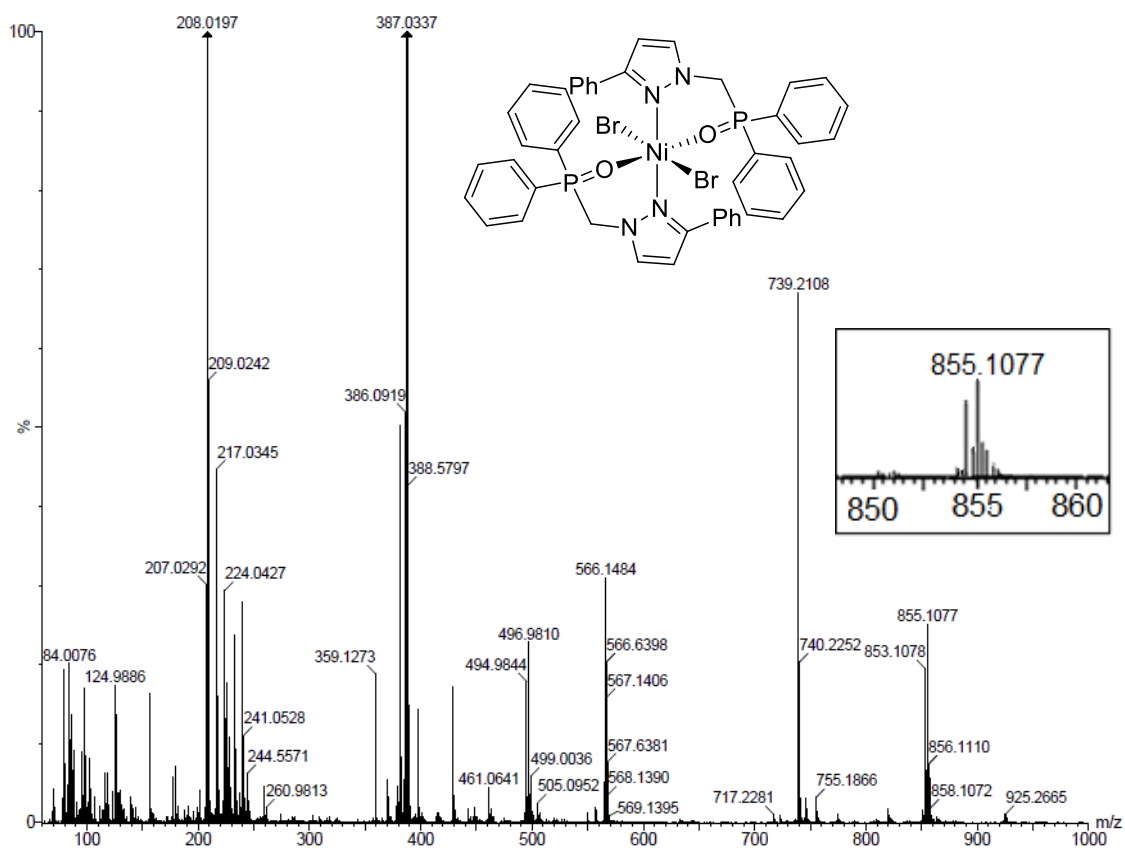


**Figura 21.** Espectro de massas de alta resolução do complexo Ni1.



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





**Figura 25.** Espectro de massas de alta resolução do complexo Ni<sub>5</sub>.