

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

**CATALISADORES DE CROMO (III) E NÍQUEL (II) CONTENDO LIGANTES
BI E TRIDENDADOS SELETIVOS PARA PRODUÇÃO
DE α -OLEFINAS**

ANA HELENA DIAS PEREIRA DOS SANTOS ULBRICH

Tese de Doutorado em Química

Orientação: Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr.

Porto Alegre, abril de 2012.

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

ANA HELENA DIAS PEREIRA DOS SANTOS ULBRICH

**CATALISADORES DE CROMO (III) E NÍQUEL (II) CONTENDO LIGANTES
BI E TRIDENDADOS SELETIVOS PARA PRODUÇÃO
DE α -OLEFINAS**

Tese apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Doutor em Química

Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr.
Orientador

Porto Alegre, abril de 2012.

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais são citadas nos agradecimentos, no período entre abril de 2008 e abril de 2012, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob orientação do Professor Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr.

COMISSÃO EXAMINADORA

- Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr.
(Orientador)

- Dr. Carlos René Klotz Rabello
(Cenpes-Petrobras)

- Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza
(IQ-UFRGS)

- Prof. Dra. Michele Oberson de Souza
(IQ-UFRGS)

- Prof. Dra. Nara Regina de Souza Basso
(PUC-RS)

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Celso e Maria Zélia, pelo apoio, pelo exemplo de determinação e garra, pelo carinho, compreensão, estímulo e amor.

Ao meu amor, meu marido Paulo, pelo carinho incondicional, paciência, apoio, compreensão, estímulo, harmonia, paz, dedicação, amor e confiança.

À minha irmã, Juliana, pela força, compreensão, estímulo e amor.

Ao meu afilhado Marcelo, pela alegria.

Aos meus irmãos, pelo apoio.

A toda família, pela torcida.

Ao Professor Osvaldo de Lázaro Casagrande pela orientação neste trabalho, pela oportunidade, dedicação e pela disponibilidade sempre que necessário.

Ao Professor Roberto Fernando de Souza, pela participação no exame de qualificação e banca de tese, pelas excelentes aulas e pela força.

Ao Professor Adriano L. Monteiro, pela participação no exame de qualificação, dando suas sugestões muito bem vindas.

À Professora Michele Oberson de Souza, pela participação na banca de tese.

À Professora Nara Regina de Souza Basso pela participação no exame de qualificação e banca de tese, dando suas sugestões muito bem vindas.

Ao Dr. Carlos Rene K. Rabello na qualidade de coordenador do projeto da Petrobrás e pela participação na banca de tese.

Aos colegas do laboratório K208B, Marcelo Gil, Adriana, Fernando, Kácris, Jorge Ferreira, Jorge Milani, Flávia, Anike, Raony, pela amizade e apoio, Adão e Roberta pelo trabalho conjunto como Iniciação Científica e Joice pela ótima hospedagem em Rennes.

Aos colegas do K110, K215, Daniel, Marcela, Cristiano, Marceo, Edson, Marcelo, Diego, Douglas, pela ajuda sempre que possível.

Aos amigos, pelo apoio.

À Petrobras, pelo suporte financeiro à pesquisa.

Ao Programa de Pós-graduação em Química.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA durante o período de 2008-2012

Artigo publicado em revista internacional

Oligomerization of ethylene using tridentate nickel catalysts bearing ether-pyrazol ligands with pendant O- and S-donor groups

Ulbrich, A.H.D.P.S.; Bergamo, A.L.; Casagrande Jr, O. L. *Catalysis Communications* **2011**, 16, 245–249.

Substituted Tridentate Pyrazolyl Ligands for Chromium and Nickel-Catalyzed Ethylene Oligomerization Reactions. Effect of Auxiliary Ligand on Activity and Selectivity

Oliveira, L.L. Campedelli, R.R. Bergamo, A.L., Santos, A.H.D.P., Casagrande, O.L. *J. Braz. Chem. Soc.*, **2010**, 21, 1318-1328.

Oligomerization of Ethylene Using Bidentate Nickel Complexes Bearing Pyrazol Ligands with Pendant O-donor Groups

Ulbrich, A.H.D.P.S. , Campedelli, R.R.; Borges, A.C.A; Casagrande Jr., O.L.

A ser submetido.

Oligomerization of ethylene using tridentate chromium catalysts bearing phenol-imine ligands

Em preparação.

Patentes

CASAGRANDE Jr., O. L. ; SANTOS, A. H. D. P.; CAMPEDELLI, R.R. ; BERGAMO, AL ; OLIVEIRA, L. 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.

CASAGRANDE Jr., O. L. ; SANTOS, A. H. D. P.; CAMPEDELLI, R.R. ; BERGAMO, AL ; Catalisadores de Níquel Associados a Ligantes Pirazolil Coordenantes Funcionalizados Para Reações de Oligomerização e Processo de Obtenção de Alfa-Olefinas.

Em processo de depósito.

Trabalhos publicados em Congressos

→ 15° Congresso Brasileiro de Catálise e 5 Congresso de Catálise do Mercosul, 2009, Armação de Búzios. Catalisadores de Ni(II) Contendo Ligantes Tridentados Assimétricos: Síntese e Aplicação na Oligomerização de Etileno.

→ XXII Congreso Iberoamericano de Catálisis, 2010, Vina del Mar – Chile. Catalisadores de Ni(II) contendo Ligantes Tridentados Assimétricos: Síntese e Aplicação na Oligomerização de Etileno.

→ 16° Congresso Brasileiro de Catálise, 2011, Campos do Jordão. Nickel Complexes Based on Asymmetric Bidentate Pyrazolyl Ligands: Synthesis and Application in Ethylene Oligomerization.

→ Workshop sobre Química Inorgânica Sintética (WQIS), 2011, Bento Gonçalves. Nickel(II) complexes with pyrazolyl-imidazolium ligands and their catalytic behavior in ethylene oligomerization

ÍNDICE GERAL	
AGRADECIMENTOS	II
PRODUÇÃO CIENTÍFICA (2008-2012)	III
ÍNDICES DE FIGURAS	IX
ÍNDICES DE ESQUEMAS	X
ÍNDICES DE TABELAS	XIV
LISTA DE ABREVIATURAS	XV
RESUMO	XVIII
ABSTRACT	XIX
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 COMPLEXOS DE NÍQUEL APLICADOS À OLIGOMERIZAÇÃO DE ETILENO.	3
2.1.1 Complexos de Níquel contendo ligantes bidentados	3
2.1.1.1 Ligantes do tipo NO	
2.1.1.2 Ligantes do tipo PP	
2.1.1.3 Ligantes do tipo PN	
2.1.1.4 Ligantes do tipo NN	
2.1.2 Complexos de Níquel contendo ligantes tridentados	8
2.1.2.1 Ligantes do tipo NNO	
2.1.2.2 Ligantes do tipo PNP	
2.1.2.3 Ligantes do tipo NNP	
2.1.2.4 Ligantes do tipo NPN	
2.1.2.5 Ligantes do tipo NNN	
2.2 COMPLEXOS DE NÍQUEL CONTENDO GRUPOS IMIDAZOL (LÍQUIDO IÔNICO)	12
2.3 COMPLEXOS DE CROMO APLICADOS À OLIGOMERIZAÇÃO DE ETILENO.	15
2.3.1 Complexos de Cromo contendo ligantes bidentados	15
2.3.1.1 Ligantes do tipo PP	
2.3.1.2 Ligantes do tipo NN	

2.3.2	Complexos de Cromo contendo ligantes tridentados	17
2.3.2.1	Ligantes do tipo SNS	
2.3.2.2	Ligantes do tipo PNP	
2.3.2.3	Ligantes do tipo PPP	
2.3.2.4	Ligantes do tipo NNN	
2.3.2.5	Ligantes do tipo NNO	
2.3.2.6	Ligantes do tipo NPN	
2.3.2.7	Ligantes do tipo NON	
2.3.2.8	Ligantes do tipo NSN	
2.3.2.9	Ligantes do tipo CNC	
2.3.2.10	Ligantes do tipo NCN	
2.4	ASPECTOS MECANÍSTICOS DA OLIGOMERIZAÇÃO DE ETILENO COM CROMO E NÍQUEL.	31
3.	OBJETIVOS	34
4.	PARTE EXPERIMENTAL	35
4.1	PROCEDIMENTOS GERAIS	35
4.2	SÍNTESE DO PRÉ-LIGANTE	36
4.2.1	1-(2-(2-cloroetoxi)etil)-3-fenil-1-pirazol	
4.3	SÍNTESE DE LIGANTES	36
4.3.1	Classe 1: 1-(2-(2-(2,6-diisopropilfenoxi)etoxi)etil)-3,5-dimetil-1-pirazol (L1)	
4.3.2	Classe 1: 1-(2-(2-(2,6-diisopropilfenoxi)etoxi)etil)-3-fenil-1-pirazol (L2)	
4.3.3	Classe 1: 1-(2-(2-fenoxietoxi)etil)-3,5-dimetil-1-pirazol (L3)	
4.3.4	Classe 1: 1-(2-(2-(2-t-butil-6-metilfenoxi)etoxi)etil)-3,5-dimetil-1-pirazol (L4)	
4.3.5	Classe 1: 1-(2-(2-(feniltio)etoxi)etil)-3,5-dimetil-1-pirazol (L5)	
4.3.6	Classe 2: 3,5-dimetil-1-(3-fenoxipropil)pirazol (L6)	
4.3.7	Classe 2: 1-(3-fenoxipropil)-3-fenilpirazol (L7)	
4.3.8	Classe 2: 3,5-ditercbutil-1-(3-fenoxipropil)pirazole (L8)	
4.3.9	Classe 2: (3-fenoxipropil)pirazol (L9)	
4.3.10	Classe 3: [1-(2-(2-metilimidazol-etoxi)etil)-3,5-dimetilpirazol] ⁺ Cl ⁻ (L10⁺Cl⁻)	
4.3.11	Classe 3: [1-(2-(2-metilimidazol-etoxi)etil)-3,5-dimetilpirazol] ⁺ PF ₆ ⁻ (L10⁺[PF₆]⁻)	
4.3.12	Classe 3: [1-(2-(1,2-dimetilimidazol-etoxi)etil)-3,5-dimetilpirazol] ⁺ Cl ⁻ (L11⁺Cl⁻)	
4.3.13	Classe 3: [1-(2-(1,2-dimetilimidazol-etoxi)etil)-3,5-dimetilpirazol] ⁺ PF ₆ ⁻ (L11⁺[PF₆]⁻)	

4.3.14	Classe 3: [1-(2-(1-metilimidazol-etoxi)etil)pirazol] ⁺ Cl ⁻ (L12⁺Cl⁻)	
4.3.15	Classe 3: [1-(2-(1-metilimidazol-etoxi)etil)-pirazol] ⁺ PF ₆ ⁻ (L12⁺[PF₆]⁻)	
4.3.16	Classe 3: [1-(2-(1,2-dimetilimidazol-etoxi)etil)pirazol] ⁺ Cl ⁻ (L13⁺Cl⁻)	
4.3.17	Classe 3: [1-(2-(1,2-dimetilimidazol-etoxi)etil)-pirazol] ⁺ PF ₆ ⁻ (L13⁺[PF₆]⁻)	
4.3.18	Classe 3: [1-(2-(2-butimidazol-etoxi)etil)-3,5-dimetilpirazol] ⁺ Cl ⁻ (L14⁺Cl⁻)	
4.3.19	Classe 3: [1-(2-(1-butimidazol-etoxi)etil)-3,5-dimetilpirazol] ⁺ PF ₆ ⁻ (L14⁺[PF₆]⁻)	
4.3.20	Classe 4: (E)-N-((5-metilfuran-2-il)metileno)-2-fenoxietanamina (L15)	
4.3.21	Classe 4: (E)-N-((5-metilfuran-2-il)metileno)-2-fenoxibenzenamina (L16)	
4.3.22	Classe 4: (E)-(2-metoxifenil)-N-((5-metilfuran-2-il)metileno)metanamina (L17)	
4.3.23	Classe 4: (E)-N-((furan-2-il)metileno)-2-fenoxibenzenamina (L18)	
4.4	SÍNTESE DE CATALISADORES DE NÍQUEL (II) COM LIGANTES DA CLASSE 1	52
4.4.1	NiCl ₂ {1-(2-(2-(2,6-diisopropilfenoxi)etoxi)etil)-3,5-dimetil-1-pirazol} (Ni1)	
4.4.2	NiCl ₂ {1-(2-(2-(2,6-diisopropilfenoxi)etoxi)etil)-3-fenil-1-pirazol} (Ni2)	
4.4.3	NiCl ₂ {1-(2-(2-fenoxietoxi)etil)-3,5-dimetil-1-pirazol} (Ni3)	
4.4.4	NiCl ₂ {1-(2-(2-(2-t-butil-6-metilfenoxi)etoxi)etil)-3,5-dimetil-1-pirazol} (Ni4)	
4.4.5	NiCl ₂ {1-(2-(2-(feniltio)etoxi)etil)-3,5-dimetil-1-pirazol} (Ni5)	
4.5	SÍNTESE DE CATALISADORES DE NÍQUEL (II) COM LIGANTES DA CLASSE 2	54
4.5.1	NiCl ₂ {3,5-dimetil-1-(3-fenoxipropil)pirazol} (Ni6)	
4.5.2	NiCl ₂ {1-(3-fenoxipropil)-3-fenilpirazol} (Ni7)	
4.5.3	NiCl ₂ {3,5-ditercbutil-1-(3-fenoxipropil)pirazole} (Ni8)	
4.5.4	NiCl ₂ {(3-fenoxipropil)pirazole} (Ni9)	
4.6	SÍNTESE DE CATALISADORES DE NÍQUEL (II) COM LIGANTES DA CLASSE 3	56
4.6.1	NiCl ₂ {1-(2-(2-metilimidazol-etoxi)etil)-3,5-dimetilpirazol} (Ni10)	
4.6.2	NiCl ₂ {1-(2-(1,2-dimetilimidazol-etoxi)etil)-3,5-dimetilpirazol} ⁺ PF ₆ ⁻ (Ni11)	
4.6.3	NiCl ₂ {1-(2-(1-butimidazol-etoxi)etil)-3,5-dimetilpirazol} ⁺ [PF ₆] ⁻ (Ni12)	
4.7	SÍNTESE DE CATALISADORES DE CROMO (III) COM LIGANTES DA CLASSE 4	58
4.7.1	CrCl ₃ {(E)-N-((5-metilfuran-2-il)metileno)-2-fenoxietanamina} (Cr1)	
4.7.2	CrCl ₃ {(E)-N-((5-metilfuran-2-il)metileno)-2-fenoxibenzenamina} (Cr2)	
4.7.3	CrCl ₃ {(E)-(2-metoxifenil)-N-((5-metilfuran-2-il)metileno)metanamina} (Cr3)	
4.7.4	CrCl ₃ {(E)-N-((furan-2-il)metileno)-2-fenoxibenzenamina} (Cr4)	
4.8	PROCEDIMENTO GERAL DE OLIGOMERIZAÇÃO DE ETILENO	60
4.9	PROCEDIMENTO DA REAÇÃO DE OLIGOMERIZAÇÃO DE ETILENO <i>IN SITU</i>	61

4.10 ANÁLISE DOS OLIGÔMEROS E DOS POLIETILENOS	62
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	64
5.1 CLASSE 1: LIGANTES TRIDENTADOS DO TIPO PIRAZOL-FENOLATO	64
5.1.1 Catalisadores de Níquel (II)	
5.1.2 Catalisadores de Cromo (III)	
5.2 CLASSE 2: LIGANTES BIDENTADOS DO TIPO PIRAZOL-FENOLATO	72
5.2.1 Catalisadores de Níquel (II)	
5.3 CLASSE 3: LIGANTES DO TIPO PIRAZOL-IMIDAZÓLIO	79
5.3.1 Catalisadores de Níquel (II)	
5.4 CLASSE 4: LIGANTES DO TIPO IMINA-FURFURAL	91
5.4.1 Catalisadores de Cromo (III)	
6. CONCLUSÕES	98
7. REFERÊNCIAS	100

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Arranjo molecular do sal de $[\text{NiCl}_4]^{-2}[\text{LI}]^{+2}$.	14
Figura 2. Arranjo molecular do sal de $[\text{C}_n\text{mim}][\text{HgX}_3]$.	15
Figura 3. Reator Parr 4843.	61
Figura 4. Cromatógrafo Varian Star 3400 CX.	62
Figura 5. HMBC do ligante L2 .	65
Figura 6. FR e seletividade dos catalisadores Ni1-Ni5 .	68
Figura 7. Efeito do tempo de reação na Frequência de Rotação (FR) e seletividade para C_4-1 .	69
Figura 8. Efeito da pressão de etileno na FR.	71
Figura 9. HMBC do ligante L7 .	74
Figura 10. Cromatograma típico dos produtos obtidos com os catalisadores da classe 2.	75
Figura 11. FR e seletividade dos catalisadores Ni6-Ni9 .	77
Figura 12. Influência da temperatura na FR e na seletividade.	78
Figura 13. RMN (APT) do ligante $\text{L14}^+[\text{PF}_6]^-$.	81
Figura 14. HMQC do ligante $\text{L14}^+[\text{PF}_6]^-$ (região 118-137 x 7,2-8,5).	81
Figura 15. Estrutura do cristal do $\text{L10}^+[\text{PF}_6]^-$.	83
Figura 16. Estrutura do cristal do $\text{L11}^+[\text{PF}_6]^-$.	83
Figura 17. Empacotamento do cristal do ligante $\text{L10}^+[\text{PF}_6]^-$.	84
Figura 18. Estrutura do cristal do Ni10 .	88
Figura 19. Estrutura do cristal do Ni11 .	88
Figura 20. RMNs de H^1 dos reagentes e do ligante L15 .	92
Figura 21. Estrutura do cristal do ligante L15 .	93
Figura 22. Estrutura do cristal do ligante L16 .	93
Figura 23. Cromatograma dos produtos da reação de oligomerização com o catalisador Cr4 .	96
Figura 24. Distribuição das α -olefinas formadas na oligomerização com os catalisadores Cr1-Cr4 .	97

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Complexo de níquel com ligante oxazolina-álcool.	4
Esquema 2. Complexo de níquel com ligante piridina-álcool.	4
Esquema 3. Complexo de níquel com ligante DMP-Xantphos.	5
Esquema 4. Complexo de níquel com ligante fosfino-oxazolina.	5
Esquema 5. Complexo de níquel com ligantes piridina-fosfinito com AlEtCl ₂ .	6
Esquema 6. Complexo de níquel com ligantes piridina-fosfinito com MAO.	6
Esquema 7. Complexo de níquel binucleares com ligante pirazolil.	7
Esquema 8. Complexo de níquel com ligante 2-etilcarboxilato-6-iminopiridil, tipo NN.	8
Esquema 9. Complexo de níquel com ligante 2-etilcarboxilato-6-iminopiridil, tipo NNO.	8
Esquema 10. Complexo de níquel binucleares com ligantes 2-(difenilfosfino)-N-[2-(diarilfosfino)benzilideno]anilinas.	9
Esquema 11. Complexo de níquel com ligantes N-(1-(2-(diarilfosfino)fenil)metilideno)quinolin-8-aminas.	10
Esquema 12. Complexo de níquel com ligantes oxazolina-fosfinito com AlEtCl ₂ .	11
Esquema 13. Complexo de níquel com ligantes bis(benzimidazolil)amina e bis(benzimidazolil)piridina.	11
Esquema 14. Complexo de níquel com ligantes 2-(1H-benzoimidazol-2-il)-N-benzilidenoquinolin-8-aminas.	12
Esquema 15. Complexos de níquel (II) com ligante P-imidazólio.	13
Esquema 16. Complexos de níquel (II) e Cobalto com ligante picolil-imidazólio.	13
Esquema 17. Síntese do complexo de níquel contendo líquido iônico.	14
Esquema 18. Sistema catalítico com complexo de cromo com ligantes PCNCP.	16
Esquema 19. Sistema catalítico com complexo de cromo com difosfina.	16
Esquema 20. Complexos de cromo com ligantes 2,2'-dipiridilamine.	17
Esquema 21. Sistema catalítico com complexo de cromo com ligante SNS.	17
Esquema 22. Oligomerização com precursores catalíticos bis(difenilfosfina)amina.	18
Esquema 23. Sistema com precursores catalíticos bis(fosfina)amina.	19
Esquema 24. Sistema catalítico com complexo de cromo tridentado PNP.	19
Esquema 25. Sistema catalítico com complexo de cromo com ligante Ar ₂ PN(Me)PAr ₂ .	20
Esquema 26. Oligomerização com precursores catalíticos N-aril bisfosfinamina.	20
Esquema 27. Trimerização de etileno com complexo de Cr com fosfinas polidentadas.	21

Esquema 28. Complexos de cromo com ligantes NNN- heteroescorpionatos pirazolil – por Andy Hor.	21
Esquema 29. Complexos de cromo com ligantes NNN- heteroescorpionatos pirazolil – por Mountford.	22
Esquema 30. Complexos de cromo com ligantes 2,4-bis[1-(arilimino)atil]tiazol.	22
Esquema 31. Oligomerização de etileno com complexos de Cr com triazaciclonoano.	23
Esquema 32. Oligomerização com complexo de Cr com bis(benzimidazolil)metilamina.	24
Esquema 33. Sistema catalítico com ligante tris(pirazolil)metano.	24
Esquema 34. Complexos de cromo com ligantes 2-benzimidazolil-N-fenilquinolina-8-carboxamida.	25
Esquema 35. Complexos de cromo com ligantes NNO- heteroescorpionatos pirazolil.	25
Esquema 36. Complexos de cromo com ligantes NNO- por Carpentier.	26
Esquema 37. Formação de precursores catalíticos de cromo a partir da reação com cocatalisadores.	26
Esquema 38. Complexos de cromo com ligantes NON- heteroescorpionatos pirazolil.	27
Esquema 39. Complexos de cromo com ligantes bispirazolil NON.	27
Esquema 40. Complexos de cromo com ligantes NSN- heteroescorpionatos pirazolil.	28
Esquema 41. Complexos de cromo com ligantes bisdimetilpirazolil do tipo NSN.	28
Esquema 42. Complexos de cromo com ligantes bismetilfenilpirazolil do tipo NSN.	29
Esquema 43. Síntese do complexo de Cr com ligante bis(carbeno)piridina.	29
Esquema 44. Oligomerização de etileno com complexo de cromo bis(carbeno)piridina.	30
Esquema 45. Oligomerização de etileno com complexo de cromo bis(iminofosforanil)metanida-NCN.	30
Esquema 46. Mecanismo metalacido na formação de hexeno-1.	31
Esquema 47. Mecanismo metalacido na formação de hexeno-1 e octeno-1.	32
Esquema 48. Mecanismo catalítico proposto por Lutz.	33
Esquema 49. Síntese do 1-(2-(2-cloroetoxi)etil)-3-fenil-1-pirazol.	36
Esquema 50. Síntese do ligante L1.	37
Esquema 51. Síntese do ligante L2.	38
Esquema 52. Síntese do ligante L3.	38
Esquema 53. Síntese do ligante L4.	39
Esquema 54. Síntese do ligante L5.	40
Esquema 55. Síntese do ligante L6.	41
Esquema 56. Síntese do ligante L7.	42

Esquema 57. Síntese do ligante L8 .	42
Esquema 58. Síntese do ligante L9 .	43
Esquema 59. Síntese do ligante L10⁺Cl⁻ .	43
Esquema 60. Síntese do ligante L10⁺[PF₆]⁻ .	44
Esquema 61. Síntese do ligante L11⁺Cl⁻ .	45
Esquema 62. Síntese do ligante L11⁺[PF₆]⁻ .	45
Esquema 63. Síntese do ligante L12⁺Cl⁻ .	46
Esquema 64. Síntese do ligante L12⁺[PF₆]⁻ .	46
Esquema 65. Síntese do ligante L13⁺Cl⁻ .	47
Esquema 66. Síntese do ligante L13⁺[PF₆]⁻ .	47
Esquema 67. Síntese do ligante L14⁺Cl⁻ .	48
Esquema 68. Síntese do ligante L14⁺[PF₆]⁻ .	48
Esquema 69. Síntese do ligante L15 .	49
Esquema 70. Síntese do ligante L16 .	49
Esquema 71. Síntese do ligante L17 .	50
Esquema 72. Síntese do ligante L18 .	51
Esquema 73. Síntese do catalisador de Ni (II) com ligante L1 – Ni1 .	52
Esquema 74. Síntese do catalisador de Ni (II) com ligante L2 – Ni2 .	53
Esquema 75. Síntese do catalisador de Ni (II) com ligante L3 – Ni3 .	53
Esquema 76. Síntese do catalisador de Ni (II) com ligante L4 – Ni4 .	54
Esquema 77. Síntese do catalisador de Ni (II) com ligante L5 – Ni5 .	54
Esquema 78. Síntese do catalisador de Ni (II) com ligante L6 – Ni6 .	55
Esquema 79. Síntese do catalisador de Ni (II) com ligante L7– Ni7 .	55
Esquema 80. Síntese do catalisador de Ni (II) com ligante L8 – Ni8 .	56
Esquema 81. Síntese do catalisador de Ni (II) com ligante L9 – Ni9 .	56
Esquema 82. Síntese do catalisador de Ni(II) com o ligante L10⁺Cl⁻ – Ni10 .	57
Esquema 83. Síntese do catalisador de Ni (II) com ligante L11⁺[PF₆]⁻ – Ni11 .	57
Esquema 84. Síntese do catalisador de Ni (II) com ligante L14⁺[PF₆]⁻ – Ni12 .	58
Esquema 85. Síntese do catalisador de Cr (III) com ligante L15 – Cr1 .	58
Esquema 86. Síntese do catalisador de Cr (III) com ligante L16 – Cr2 .	59
Esquema 87. Síntese do catalisador de Cr (III) com ligante L17 – Cr3 .	59
Esquema 88. Síntese do catalisador de Cr (III) com ligante L18 – Cr4 .	60

Esquema 89. Reação de polimerização in situ de Cromo com o ligante L3 .	61
Esquema 90. Síntese dos ligantes da CLASSE 1.	65
Esquema 91. Síntese dos catalisadores de Níquel Ni1-Ni5 (Classe 1).	66
Esquema 92. Comparação do catalisador Ni3 com catalisador simétrico da literatura.	66
Esquema 93. Reação de polimerização de etileno in situ com cromo e o ligante L3 .	72
Esquema 94. Síntese dos ligantes da CLASSE 2.	73
Esquema 95. Síntese dos catalisadores de Níquel Ni6-Ni9 (Classe 2).	75
Esquema 96. Síntese dos ligantes da CLASSE 3 com Cl ⁻ como contraíon.	80
Esquema 97. Síntese dos ligantes da CLASSE 3 com PF ₆ ⁻ como contraíon.	80
Esquema 98. Síntese do complexo [NiCl ₃ (L10)] (Ni10).	85
Esquema 99. Rota de formação do complexo [NiCl ₃ (L11)] (Ni11).	86
Esquema 100. Complexo [NiCl ₃ (L14)] (Ni12).	87
Esquema 101. Síntese dos ligantes da CLASSE 4.	91
Esquema 102. Síntese dos catalisadores de Cr (III) baseados nos ligantes da classe 4.	95

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I. Reações de oligomerização do etileno utilizando os sistemas catalíticos Ni1-Ni5/MAO .	67
Tabela II. Caracterização do polímero (Cr+L3).	72
Tabela III. Reações de oligomerização do etileno utilizando os sistemas catalíticos Ni6-Ni9/MAO .	76
Tabela IV. Dados estruturais dos ligantes L10⁺[PF6]⁻ e L11⁺[PF6]⁻ .	84
Tabela V. Dados estruturais dos complexos Ni10 e Ni11 .	89
Tabela VI. Reações de oligomerização do etileno utilizando os sistemas catalíticos Ni10-12/MAO .	90
Tabela VII. Dados estruturais dos ligantes L15 e L16 .	94
Tabela VIII. Reações de oligomerização do etileno utilizando os sistemas catalíticos Cr1-Cr4/MAO .	96

ABREVIATURAS

χ_c	- percentual de cristalinidade de um polímero
ACN	- acetonitrila
Al(iBu) ₃	- triisobutilalumínio
[Al]/[Cr]	- relação molar entre o composto alquil alumínio e o precursor catalítico de cromo
[Al]/[Ni]	- relação molar entre o composto alquil alumínio e o precursor catalítico de níquel
AlEtCl ₂	- dicloreto de etilalumínio
BMI.AiCl ₄	- tetracloroaluminato de 1-butil 3-metilimidazólio
BuAO	- butilaluminoxano
BuAO	- butilaluminoxano
C _n	- olefinas com n carbonos
Cr(EH) ₃	- cromo trietilhexanoato
DEAC	- cloreto de dietilalumínio
DME	- 1,2-dimetoxietano
DMF	- dimetilformamida
DMP	- 1-fenil-3,4-dimetilfosfole
DMP-Xantphos	- ligante com 2,5-difenilfosfole e 3,4-dimetilfosfole na estrutura
DSC	- Calorimetria Diferencial de Varredura
EAO	- etilaluminoxano
EASC	- <i>Ethylaluminum sesquichloride</i>
Eq.	- equivalentes
ESI-HRMS	Espectrometria de Massas de Alta Resolução por Ionização Electrospray
Et	- etila
FR	- Frequência de Rotação
FTIR	- Infravermelho com Transformada de Fourier
HMBC	- Coerência Heteronuclear através de Múltiplas Ligações
L	- ligante
LAO	- <i>linear alfa-olefins</i>
LI	- líquido iônico
M	- metal

MAO	- metilaluminoxano
Me	- metila
MMAO	- metilaluminoxano modificado
<i>n</i> Bu	- n-butila
<i>n</i> -HAO	- n-hexilaluminoxano
NN	- tipo de ligante que se coordena ao metal por dois nitrogênios
NNN	- tipo de ligante que se coordena ao metal por três nitrogênios
NNP	- tipo de ligante que se coordena ao metal por dois nitrogênios e um fósforo, seguindo essa sequência
NO ₂	- grupo nitro
NON	- tipo de ligante que se coordena ao metal por um nitrogênio, um oxigênio e outro nitrogênio, seguindo essa sequência
NPN	- tipo de ligante que se coordena ao metal por um nitrogênio, um fósforo e outro nitrogênio, seguindo essa sequência
NSN	- tipo de ligante que se coordena ao metal por um nitrogênio, um enxofre e outro nitrogênio, seguindo essa sequência
OMe	- grupo metoxi
ONNO	- tipo de ligante que se coordena ao metal por um oxigênio, dois nitrogênios e outro oxigênio, seguindo essa sequência
PE	- polietileno
Ph	- fenila
PNP	- tipo de ligante que se coordena ao metal por um fósforo, um nitrogênio e outro fósforo, seguindo essa sequência
PP	- tipo de ligante que se coordena ao metal por dois fósforos
PPh ₃	- trifenilfosfina
PPP	- tipo de ligante que se coordena ao metal por três fósforos
Pz	- pirazol, pirazolil
R	- substituinte alquila, arila ou halogênio
RMN	- Ressonância Magnética Nuclear
SF	- Shoutz-Flory (um tipo de distribuição de olefinas)
SNS	- tipo de ligante que se coordena ao metal por um enxofre, um nitrogênio e outro enxofre, seguindo essa sequência

<i>t</i> Bu	- terbutila
TEA	- trietilalumínio
THF	- tetrahidrofurano
TMA	- trimetilalumínio
Xantphos	- 9,9-dimetil-4,5-bis(difenilfosfino)xanteno

RESUMO

Neste trabalho, foram sintetizados e caracterizados quatro novas classes de catalisadores de níquel (II) e cromo (III) contendo ligantes bi- e tridentados. Estes catalisadores, na presença de alquil alumínio, são capazes de oligomerizar o etileno com frequências de rotação (FRs) de até $76 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$ e produzindo seletivamente α -olefinas lineares. O emprego de catalisadores de níquel (II) produz majoritariamente buteno-1, com pequenas quantidades de buteno-2 e hexenos. Por outro lado, o uso de catalisadores de cromo (III) gera uma distribuição Shottz-Flory (C_4 - C_{20}) com uma constante α de aproximadamente 0,7.

Tanto a primeira classe de catalisadores de níquel, contendo ligantes tridentados NOX (X = O, S), bem como a segunda, contendo ligantes bidentados (NO) tiveram altas frequências de rotação (até $76 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$), sendo esta influenciada pela variação dos substituintes nos ligantes; entretanto, estas variações não determinam uma mudança significativa na distribuição dos produtos e na seletividade alfa (69-85%). A otimização das condições reacionais (pressão de etileno, razão molar [Al]/[Ni], tipo de cocatalisador, temperatura, tempo de reação e uso de ligante auxiliar) empregando o catalisador (NiCl_2 {1-(2-(2-(2,6-diisopropilfenoxi)etoxi)etil)-3,5-dimetil-1-pirazol}) (**Ni1**) e (NiCl_2 {3,5-dimetil-1-(3-fenoxipropil)pirazol}) (**Ni6**) mostra que estas variáveis exercem forte influência sobre a frequência de rotação e distribuição dos produtos. Por exemplo, a substituição do metilaluminoxano (MAO) por sesquicloreto de etil alumínio (EASC) ([Al]/[Ni] = 100) utilizando **Ni1** determina uma aumento significativo da FR variando de $6 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$ (MAO) para $227 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$ (EASC). Contrariamente, o uso de EASC na reação de oligomerização empregando **Ni6** promove uma drástica diminuição na FR passando a mesma de $30 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$ (MAO) para $5 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$ (EASC).

Os complexos de níquel sintetizados com a terceira classe de ligantes, a qual apresenta grupos doadores do tipo éter-imidazólio e pirazolil, mostra a coordenação desta frente ao átomo de níquel apenas pela unidade pirazolil, gerando espécies do tipo $[\text{NiCl}_3\text{L}]$. Estes catalisadores quando aplicados em reações de oligomerização de etileno apresentam FR de até $20 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$. As reações de oligomerização em meio de líquido iônico ($\text{BMI} \cdot \text{AlCl}_4$) favorecem um aumento da seletividade alfa, passando de 87% para 95%.

Através da ativação com metilaluminoxano (MAO), os catalisadores de cromo com ligantes furfural-imina mostraram moderadas atividades na oligomerização de etileno (FR = 11,8-23,2 $\cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$ a 80°C), produzindo α -olefinas na faixa de C_4 - C_{14+} com alta seletividade.

ABSTRACT

In this study, was synthesized and characterized four new classes of nickel (II) and chromium (III) catalysts bearing bi- and tridentate ligands. These Ni^{II} and Cr^{III} catalysts are able to oligomerize ethylene in the presence of aluminum alkyls, with turnover frequencies (TOFs) up to 76.10^3 h^{-1} , and high selectivity towards to production of linear α -olefins. The use of nickel(II) catalysts produces mainly 1-butene with minor amounts of butene-2 and hexenes. On the other hand, the use of catalysts of chromium (III) generates a Sholtz-Flory distribution (C_4 - C_{20}) with a constant α of approximately 0.7.

Both the first class of nickel catalysts, bearing NOX tridentate ligands (X = O, S) as well as the second one, related to the bidentate ligands (NO), present high TOFs (up to 76.10^3 h^{-1}), which is influenced by varying the substituents at the ligands; however, these substituents do not cause a significant impact in the product distribution, and selectivity alpha (69-85%). The optimization of the reaction conditions (temperature, oligomerization time, [Al]/[Ni] ratio, ethylene pressure, cocatalyst type, and auxiliary ligand) using (NiCl₂{1-(2-(2-(2,6-diisopropilfenoxi)ethoxy)ethyl)-3,5-dimethyl-pyrazol-1}) (**Ni1**), and (NiCl₂{3,5-dimethyl-1-(3-phenoxypropyl)pyrazole}) (**Ni6**) catalysts show that these parameters have strong influence on the TOFs and distribution of products. For instance, the use of ethyl aluminum sesquichloride (EASC) instead of methylaluminoxane (MAO) ([Al]/[Ni]=100) using **Ni1** determines a significant increase in the TOF ranging from 6.10^3 h^{-1} (MAO) to 227.10^3 h^{-1} (EASC). In contrast, the use of EASC in the oligomerization reaction using **Ni6** promotes a drastic decrease of TOF from 30.10^3 h^{-1} (MAO) to 5.10^3 h^{-1} (EASC).

The nickel complexes containing third class of ligands, which presents donor groups such as pyrazolyl, and imidazolium-ether, show that the coordination mode this class of ligand to the nickel metal center occur only by pyrazolyl unit, determining the formation of [NiCl₃L] neutral species. When activated with MAO, this class of catalyst shows TOF up to 20.10^3 h^{-1} . In addition, the use of molten salt medium (BMI.AlCl₄) determine an increasing of selectivity alpha from 87% to 95%.

Upon activation with methylaluminoxane (MAO), the chromium catalysts bearing imine-furfural ligands show reasonable activity in ethylene oligomerization (TOF = 12-23.10³ h⁻¹ at 80 °C), producing α -olefins in the range C_4 - C_{14}^+ with high selectivity.

1. INTRODUÇÃO

As α -olefinas lineares são usadas como intermediários para a produção de uma vasta gama de produtos, como, por exemplo, polietileno de baixa densidade, detergentes, lubrificantes sintéticos e plastificantes. Neste contexto, o desenvolvimento de novos catalisadores capazes de oligomerizar o etileno visando à produção seletiva de α -olefinas tem tido atenção especial nas últimas décadas, devido a sua importância em uma variedade de processos industriais. Para este propósito, várias classes de catalisadores contendo diferentes metais de transição têm sido desenvolvidas. Entre estas, a baseada em complexos de níquel encontra-se entre as mais importantes¹. Em geral, catalisadores de Ni^{II} tendem a favorecer a terminação da cadeia sobre a propagação, explicando seu uso em vários processos para dimerização de α -olefinas. Já os catalisadores de cromo produzem, em geral, uma distribuição maior de olefinas, sendo usado para produção de cadeias maiores de olefinas.

Uma grande quantidade de catalisadores seletivos para dimerização de etileno baseado em complexos de níquel tetracoordenados com ligantes bidentados tem sido extensivamente estudada e relatada na literatura². Entretanto, existem exemplos de precursores catalíticos de níquel pentacoordenado (contendo ligantes tridentados) na literatura também seletivos na produção de buteno-1³.

Em estudos anteriores, nosso grupo⁴ mostrou que complexos de Ni^{II} pentacoordenado baseados em ligante tridentado nitrogenado (NZN) (N= pirazolil, Z = N, O, S) formando anel de 6 membros são altamente seletivos e eficientes catalisadores para dimerização de etileno na presença de metilaluminoxano (MAO). Mais recentemente comunicamos uma extensão desta classe de catalisadores de Ni^{II} contendo ligantes nitrogenados tridentados para a formação de sistemas do tipo ciclo-a-cinco⁵, os quais são altamente ativos na dimerização do etileno quando ativados com MAO ou cloreto de dietil alumínio (DEAC).

Dentre os sistemas catalíticos capazes de oligomerizar seletivamente o etileno encontram-se os sistemas catalíticos a base de cromo(III). Os catalisadores de cromo têm sido bastante utilizados em uma variedade de processos de polimerização de olefinas, como por exemplo, a produção de polietileno ou copolímeros de etileno e hexeno. Além disso, os ditos sistemas catalíticos a base de cromo têm sido aplicados na produção seletiva de alfa-olefinas.

Embora diversos sistemas catalíticos para oligomerização de etileno seja matéria técnica amplamente discutida na arte, observa-se ainda uma carência de sistemas catalíticos seletivos de alta atividade para a oligomerização de etileno que possua um alto rendimento para as reações de produção de

α -olefinas.

Neste trabalho, reportamos a síntese e caracterização de quatro novas classes de ligantes bidentados e tridentados assimétricos, formando complexos de Ni (II) e/ou Cr (III), os quais, em associação com MAO, produzem seletivamente α -olefinas e/ou polímeros. Além do efeito dos diferentes ligantes, foi analisado o efeito das condições reacionais na frequência de rotação (FR) e na seletividade.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Alfa-olefinas lineares são intermediários para a fabricação de diversos produtos, como comonômeros (1-C₄ a 1-C₈), detergentes (1-C₁₂ a 1-C₁₈), lubrificantes sintéticos (1-C₂₀₊), alcoóis lineares superiores usados na produção de plastificantes (1-C₆ a 1-C₁₀), espessantes na indústria do papel (1-C₁₆ a 1-C₁₈) e fluidos de base de perfuração na indústria petroquímica (1-C₁₆ a 1-C₁₈). São também conhecidas industrialmente pela sigla LAO (linear alfa-olefins) e podem ser definidas como hidrocarbonetos lineares contendo um dupla ligação na extremidade da molécula. A faixa de peso molecular das LAO varia desde olefinas C₄ até C₃₀. Atualmente, produtores de alfa-olefinas lineares podem ser amplamente agrupados em duas categorias: produtores de larga faixa de alfa olefinas (*Full Range* - faixa de C₄-C₂₀₊) e produtores de faixa mais restrita (*On-Purpose*- faixa de C₄-C₈), dependendo do processo químico. Os três maiores produtores de larga faixa de alfa olefinas lineares via oligomerização de etileno são a Shell, BP, Amoco e Chevron Phillips.

Na literatura existem diferentes catalisadores baseados em metais de transição capazes de oligomerizar o etileno, formando as alfa-olefinas lineares mencionadas acima. Desta forma, foi feita uma revisão bibliográfica apresentando os diversos tipos de catalisadores com diferentes tipos de ligantes, focando nos metais de transição utilizados neste trabalho: Cr e Ni.

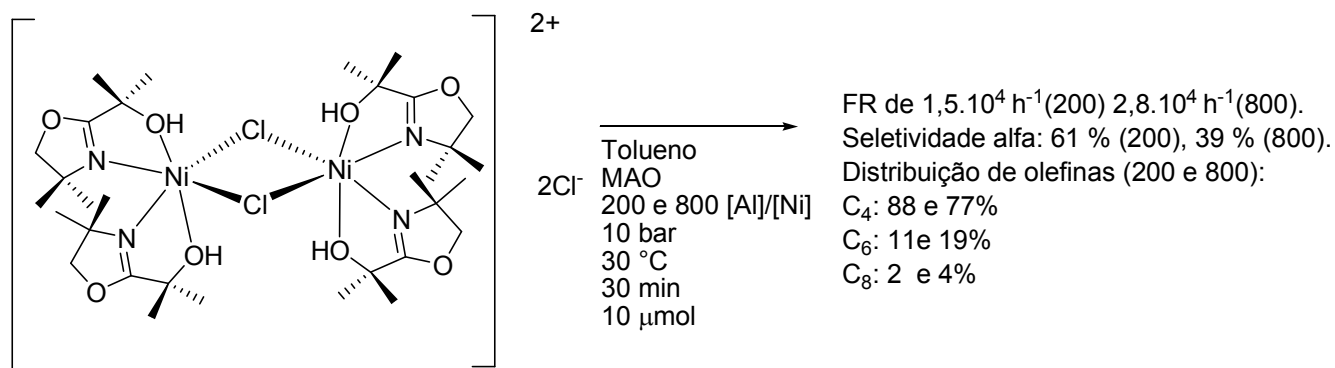
2.1 COMPLEXOS DE NÍQUEL APLICADOS À OLIGOMERIZAÇÃO DE ETILENO.

2.1.1 Complexos de Níquel contendo ligantes bidentados

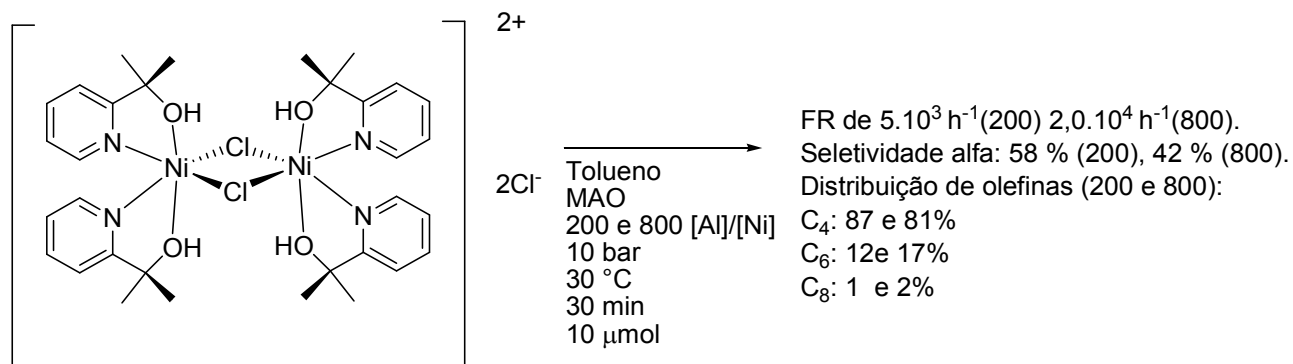
2.1.1.1 Ligantes do tipo NO

Em 2004, Braunstein e colaboradores sintetizaram dois novos complexos de níquel binucleares através da reação dos ligantes oxazolina-álcool (Esquema 1) e piridina-álcool (Esquema 2) com 2 equivalentes de [NiCl₂(DME)] em diclorometano.⁶ O complexo com oxazolina-álcool foi avaliado para a oligomerização de etileno, obtendo altas frequências de rotação (FR) de 1,5.10⁴ h⁻¹ ([Al]/[Ni] = 200) e 2,8.10⁴ h⁻¹ ([Al]/[Ni] = 800). Por outro lado, o complexo com piridina-álcool foi menos ativo com a razão molar [Al]/[Ni] de 200 (FR = 5,0.10³ h⁻¹), mas com atividade catalítica similar (FR = 2,0.10⁴ h⁻¹) ao do catalisador anterior (oxazolina-álcool) utilizando uma maior quantidade de cocatalisador ([Al]/[Ni] = 800). Para os dois casos, tanto a distribuição de oligômeros (C₄: 77-88%, C₆: 11-19% e C₈: 1-4 %) bem como a seletividade alfa [61 e 58% ([Al]/[Ni] = 200); 39 e 42 % ([Al]/[Ni]) = 800)] foram similares. Quando testados com AlEtCl₂, estes catalisadores mostraram-se inativos na presença de 2 equivalentes,

mas bastante ativos com 6 equivalentes, com FR de $1,7 \cdot 10^5 \text{ h}^{-1}$ (oxazolina-álcool) e $9,7 \cdot 10^4 \text{ h}^{-1}$ (piridina-álcool) repectivamente. Para ambos os casos, observou-se uma grande redução na seletividade alfa (9-11%).



Esquema 1. Complexo de níquel com ligante oxazolina-álcool.

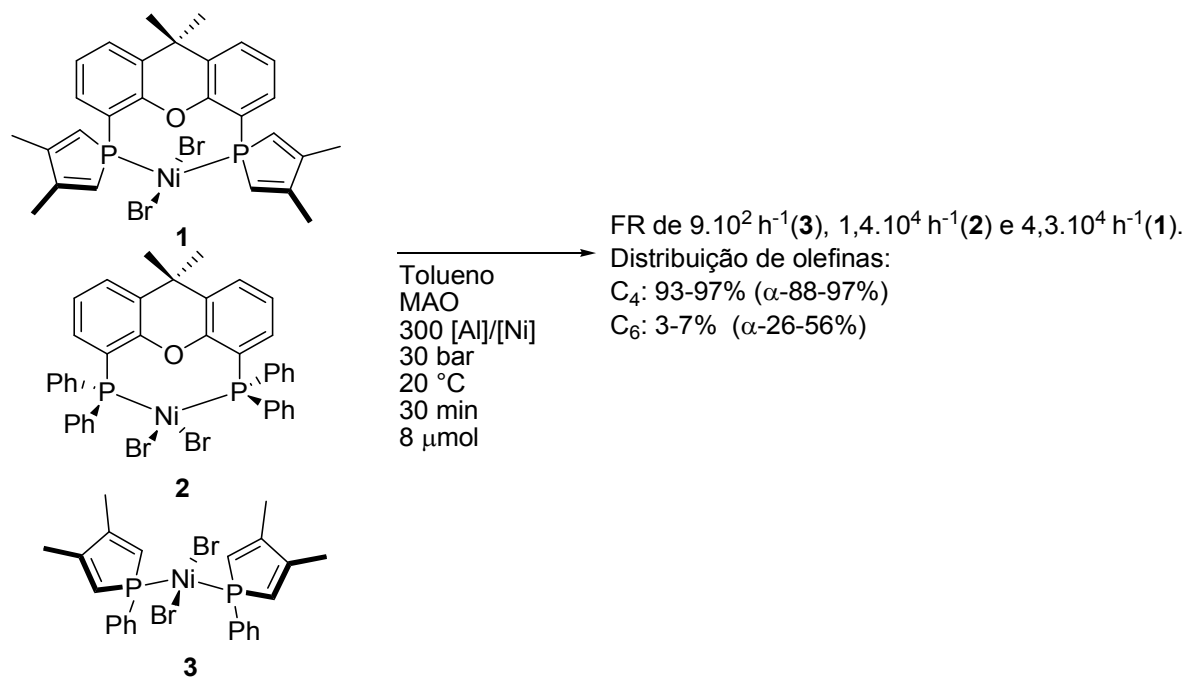


Esquema 2. Complexo de níquel com ligante piridina-álcool.

2.1.1.2 Ligantes do tipo PP

Le Floch e colaboradores, em 2007, sintetizaram novos complexos de níquel com ligantes Xantphos (9,9-dimetil-4,5-bis(difenilfosfino)xanteno), DMP (1-fenil-3,4-dimetilfosfole) e DMP-Xantphos (com 2,5-difenilfosfole e 3,4-dimetilfosfole na estrutura), do tipo PP. Estes novos complexos foram testados na oligomerização de etileno (Esquema 3) e o complexo **1**, com ligante DMP-Xantphos, apresentou uma boa atividade ($4 \cdot 10^4 \text{ h}^{-1}$) e ótima para seletividade para buteno-1 (90% para a fração C_4). Os ligantes DMP e o Xantphos-DMP foram testados em reação *in situ* na presença do $[\text{NiBr}_2(\text{DME})]$, mostrando que a formação do complexo é necessária para a obter uma boa atividade e seletividade, já que

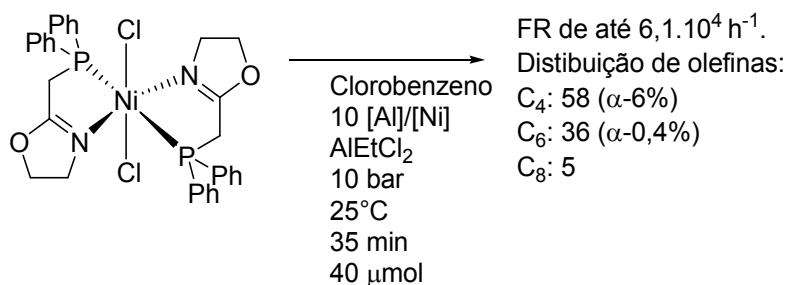
a FR caiu para $1,0 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$ no caso de Xantphos-DMP e para $1,1 \cdot 10^4 \text{ h}^{-1}$ utilizando o ligante DMP. Para estes dois casos, a seletividade caiu para 40% (Xantphos-DMP) e 66% (DMP).⁷



Esquema 3. Complexo de níquel com ligante DMP-Xantphos.

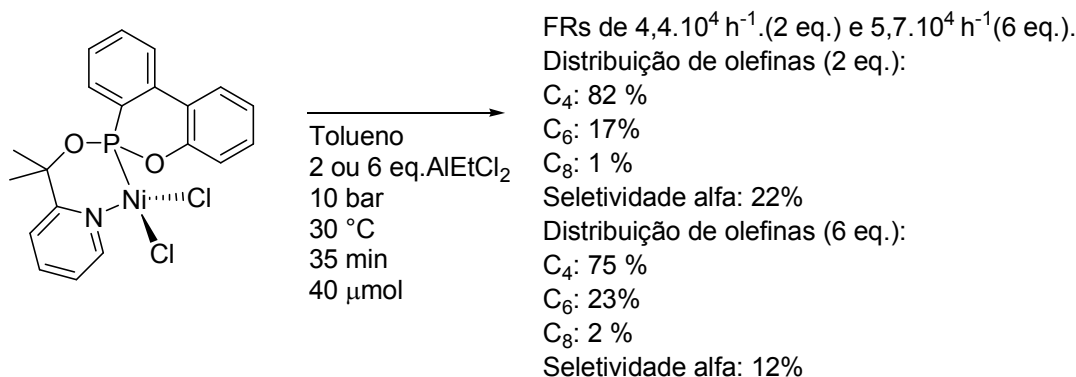
2.1.1.3 Ligantes do tipo PN

Em 2012, Braunstein e colaboradores sintetizaram um novo complexo de níquel capaz de oligomerizar etileno com uma boa atividade ($6,1 \cdot 10^4 \text{ h}^{-1}$) com uso de uma pequena quantidade de cocatalisador ($[\text{Al}]/[\text{Ni}] = 10$), formando 58% de C₄, 36% de C₆ e 5% de C₈ (Esquema 4), associado a uma baixíssima seletividade para produção de alfa-olefinas (6% para a fração C₄ e 0,4% para C₆).⁸



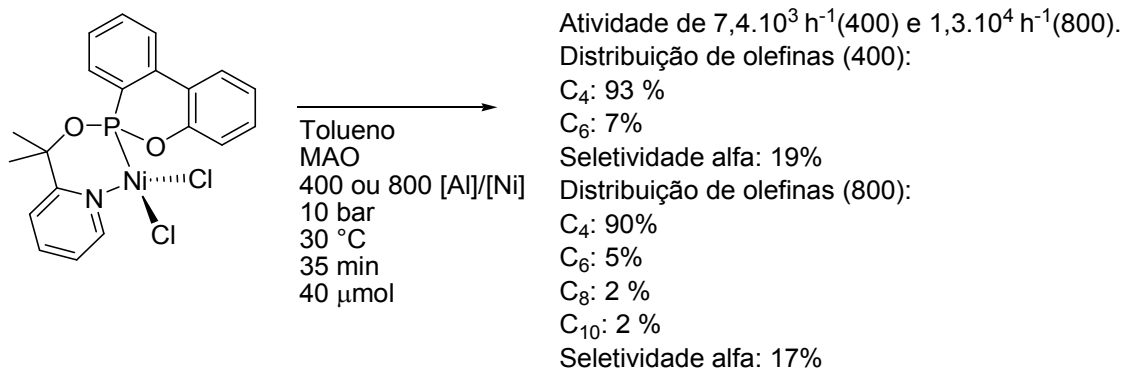
Esquema 4. Complexo de níquel com ligante fosfino-oxazolina.

Saussine e colaboradores, em 2004, reportaram a síntese de complexos de níquel com ligantes PN, alguns dos quais contendo ligantes fosfinitos. Um destes complexos foi testado na oligomerização de etileno utilizando MAO e AlEtCl₂ como cocatalisadores.⁹ Na presença de pequena quantidade de AlEtCl₂ (2-6 equiv) uma boa atividade foi obtida (4,4-5,7.10⁴ h⁻¹). Os resultados mostraram que a distribuição das olefinas é sensível a quantidade de AlEtCl₂, aumentando as frações com mais carbonos com o uso de 6 equiv (fração C₆ = 23%). Por outro lado, a seletividade alfa foi reduzida de 22% para 12% (Esquema 5).



Esquema 5. Complexo de níquel com ligantes piridina-fosfinito com AlEtCl₂.

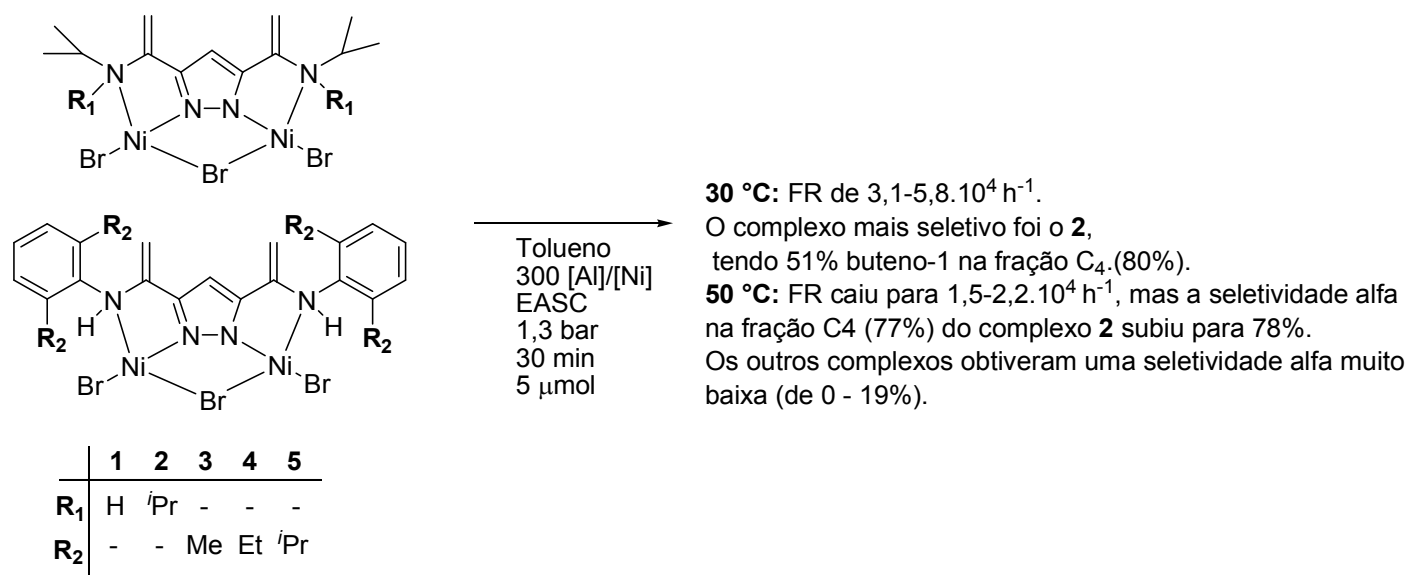
O uso de MAO ao invés de AlEtCl₂ promove a diminuição da FR (7,4.10³ h⁻¹ - 1,3.10⁴ h⁻¹) e uma modificação na distribuição dos oligômeros (Esquema 6), produzindo quase exclusivamente olefinas de cadeias menores de carbonos (90-93% de C₄). Para este caso, a seletividade alfa se manteve baixa, variando de 17 a 19%.⁹



Esquema 6. Complexo de níquel com ligantes piridina-fosfinito com MAO.

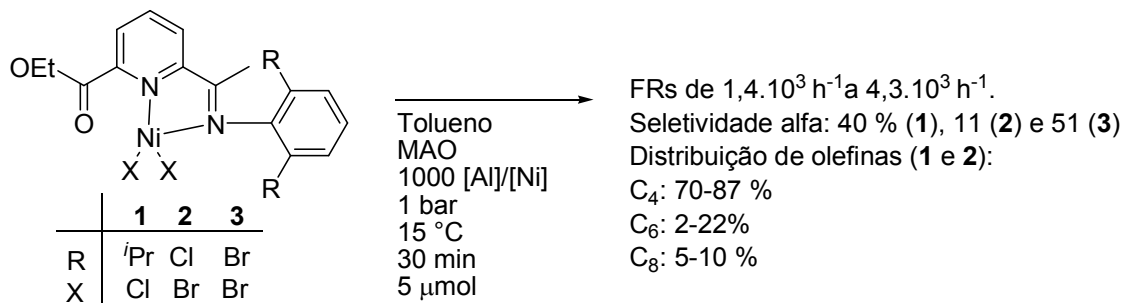
2.1.1.4 Ligantes do tipo NN

Kim e colaboradores, em 2011, sintetizaram novos complexos de níquel binucleares (**1-5**) com ligantes pirazolil e aplicaram estes na oligomerização do etileno (Esquema 7). Estes complexos de níquel quando associados ao sesquicloreto de etil alumínio ($\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$, EASC) apresentam altas FR (até $5,8 \cdot 10^4 \text{ h}^{-1}$). O complexo **2** ($\text{R}_1 = \textit{i}\text{Pr}$) mostrou-se bastante seletivo para alfa-olefinas e mais ativo que o complexo **1**, sugerindo que o grupo isopropila doa maior densidade eletrônica ao centro metálico, proporcionando um enriquecimento das frações C_4 tanto a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ como a $50 \text{ }^\circ\text{C}$.¹⁰



Esquema 7. Complexo de níquel binucleares com ligante pirazolil.

Chen e colaboradores, em 2004, sintetizaram complexos de níquel com ligantes 2-etilcarboxilato-6-iminopiridila, formando complexos bi e tridentados, sendo apresentados neste item apenas os complexos contendo ligantes bidentados do tipo NN (Esquema 8).¹¹ Esses complexos bidentados foram testados em reações de oligomerização de etileno, apresentando FR variando entre $1,4$ e $4,3 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$. A seletividade alfa é dependente do tipo do catalisador empregado nas reações de oligomerização. Assim, os complexos **1** e **3** apresentaram seletividade moderada (40% e 51%) enquanto **2** mostrou-se pouco seletivo (11 %). Os complexos **1-3** foram testados na presença de um ligante auxiliar (PPh_3), mostrando um aumento significativo da FR ($1,7 \cdot 10^4 \text{ h}^{-1}$ a $2,8 \cdot 10^4 \text{ h}^{-1}$), associado a uma diminuição significativa da seletividade alfa.

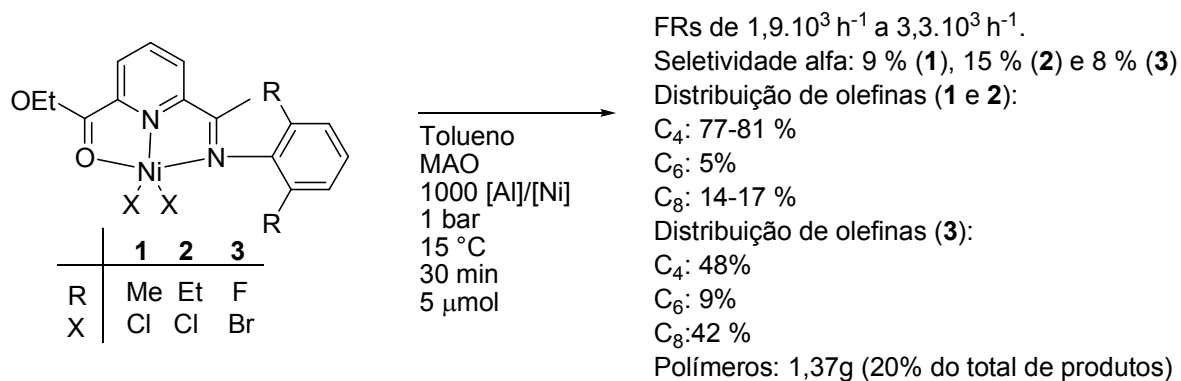


Esquema 8. Complexo de níquel com ligante 2-etilcarboxilato-6-iminopiridil, tipo NN.

2.1.2 Complexos de Níquel contendo ligantes tridentados

2.1.2.1 Ligantes do tipo NNO

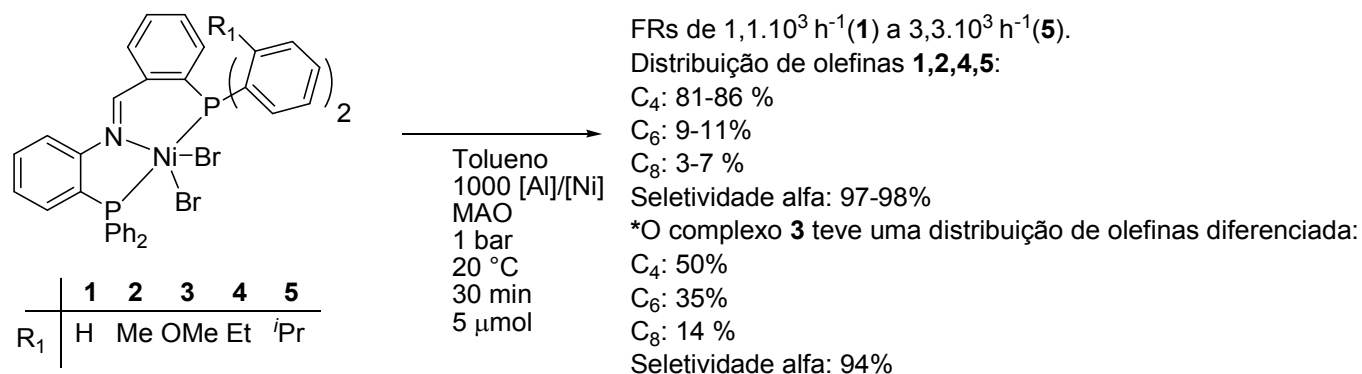
Chen e colaboradores, em 2004, sintetizaram complexos de níquel com ligantes 2-etilcarboxilato-6-iminopiridila, formando complexos bi e tridentados, sendo apresentados neste item apenas os tridentados do tipo NNO (Esquema 9). Esses complexos tridentados foram capazes de oligomerizar etileno, mas não obtiveram uma alta FR (máximo de $3,3 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$) e não seguiram a distribuição de olefinas Shoutz-Flory.¹¹ Com relação à distribuição das olefinas, um maior percentual está relacionado à formação de butenos, entretanto, para o complexo **3** observou-se uma quantidade significativa da fração C₈ (42 %). Para todos os complexos (**1-3**) a seletividades alfa é baixa variando de 9 a 15%. O complexo **3**, que apresenta grupos R menos (F) impedidos, produziu uma maior quantidade de polímero.



Esquema 9. Complexo de níquel com ligante 2-etilcarboxilato-6-iminopiridil, tipo NNO.

2.1.2.2 Ligantes do tipo PNP

Em 2006, Lu e colaboradores também sintetizaram uma classe de ligantes baseada em 2-(difenilfosfino)-N-[2-(diarilfosfino)benzilidene]anilinas, denominada de ligantes PNP, a qual após reação com $[\text{NiBr}_2(\text{DME})]$ em diclorometano, obtiveram novos complexos de níquel contendo ligantes tridentados, os quais são estáveis ao ar (estado sólido) e instáveis ao ar quando em solução (Esquema 10). Os complexos tiveram seu comportamento catalítico investigado frente à oligomerização de etileno, obtendo-se FRs moderadas quando ativados com MAO ($1,1\text{-}3,3 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$). O uso de AlEtCl_2 promove uma maior FR ($3,7 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$ a $1,3 \cdot 10^4 \text{ h}^{-1}$). A natureza do aquil alumínio também exerce influência na distribuição dos oligômeros, tendo o complexo **3** apresentado um perfil diferenciado dos demais complexos com o MAO como cocatalisador (Esquema 10), já com o AlEtCl_2 todos os complexos apresentaram um perfil semelhante (C_4 : 67-79%; C_6 : 14-25%; C_8 : 1-12%).¹³

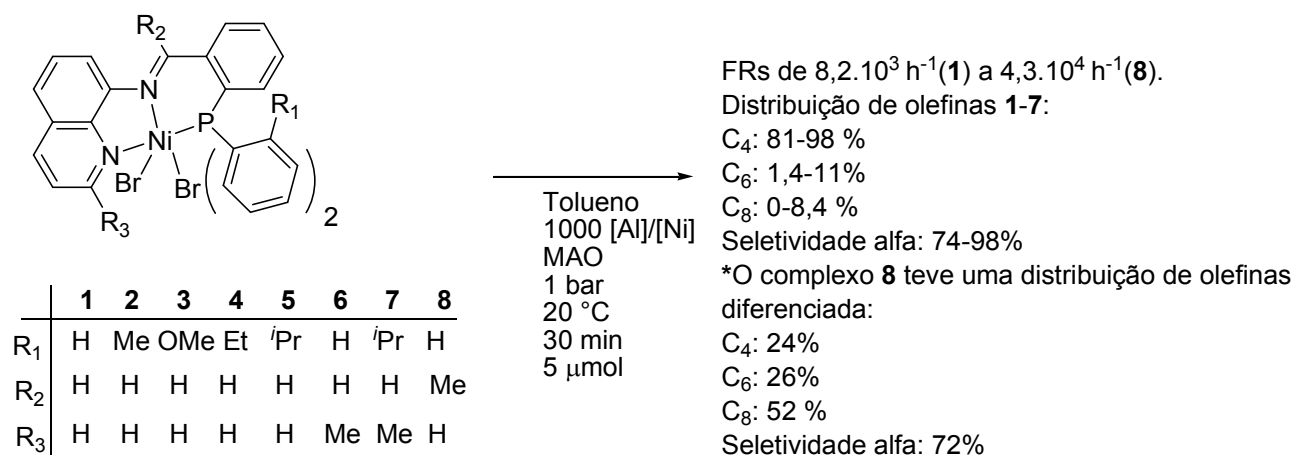


Esquema 10. Complexo de níquel binucleares com ligantes 2-(difenilfosfino)-N-[2-(diarilfosfino)benzilidene]anilinas.

2.1.2.3 Ligantes do tipo NNP

Lu e colaboradores, em 2006, sintetizaram e investigaram sistematicamente os complexos de níquel com ligantes N-(1-(2-(diarilfosfino)fenil)metilideno)quinolin-8-aminas para a oligomerização de etileno com MAO e AlEtCl_2 como cocatalisadores (Esquema 11). As condições reacionais também foram avaliadas objetivando melhorar a atividade e seletividade dos catalisadores. Na maioria dos casos, as principais reações envolvem processos de dimerização e a trimerização do etileno, sendo que para estes casos a seletividade para produção de alfa-olefinas foram de modestas a altas. Os autores mostraram que os substituintes mais impedidos ligado a fosfina (R_1) geraram um aumento na atividade, sendo o

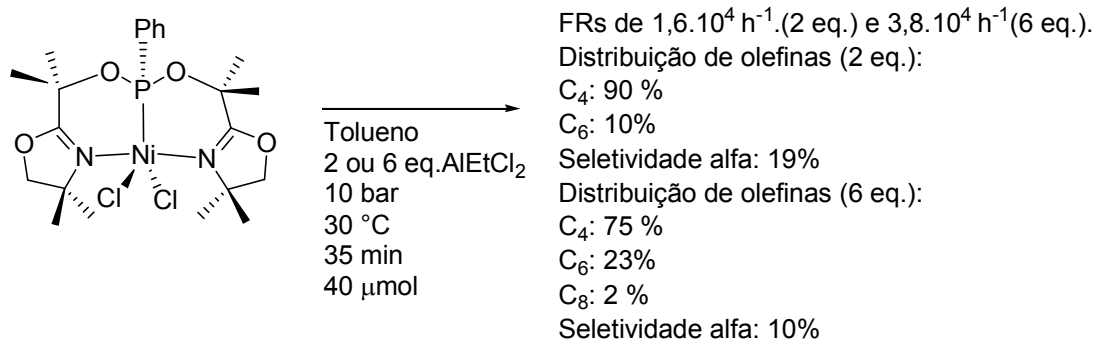
catalisador **5** o mais ativo entre os 5 primeiros complexos, mas o radical que influenciou mais na atividade e seletividade dos complexos foi o radical R₂, que quando substituído de hidrogênio para metila (complexo **8**), alterou de 8,2.10³ h⁻¹ para 4,3.10⁴ h⁻¹ e a distribuição de olefinas mudou drasticamente, sendo C₈ a maior fração (52%). Quanto às condições reacionais, quando todos os complexos foram testados em 10 bar de pressão, a atividade teve um pequeno aumento e a distribuição de olefinas se alterou, principalmente para o complexo **8**, reduzindo o percentual das frações de maior cadeia (fração C₈ caiu para 18%).¹²



Esquema 11. Complexo de níquel com ligantes N-(1-(2-(diarilfosfino)fenil)metilideno)quinolin-8-aminas.

2.1.2.4 Ligantes do tipo NPN

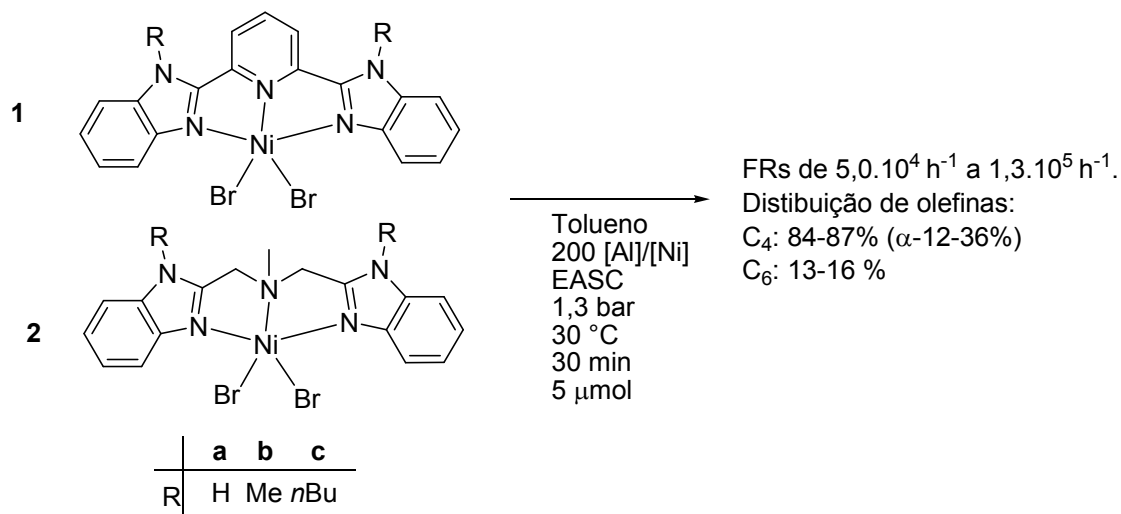
Saussine e colaboradores, em 2004, sintetizaram um novo complexo de níquel com um ligante fosfinito, do tipo NPN, através da reação com [NiCl₂(DME)] em diclorometano. Esse novo complexo foi aplicado à oligomerização de etileno com AlEtCl₂ como cocatalisador, resultando em uma FR de 1,6.10⁴ h⁻¹ com 2 equivalentes e 3,8.10⁴ h⁻¹ com 6 equivalentes (Esquema 12). A distribuição das olefinas foi significativamente alterada de acordo com a quantidade de cocatalisador adicionado: com 2 equivalente foi formado 90% de C₄ e 10 % de C₆, já com 6 equivalentes foi formado 75% de C₄, 23 % de C₆ e 2 % de C₈. Quanto à seletividade alfa, nos dois casos foi obtida uma baixa seletividade (19% para 2 equivalentes e 10% para 6 equivalentes).



Esquema 12. Complexo de níquel com ligantes oxazolina-fosfinito com AlEtCl₂.

2.1.2.5 Ligantes do tipo NNN

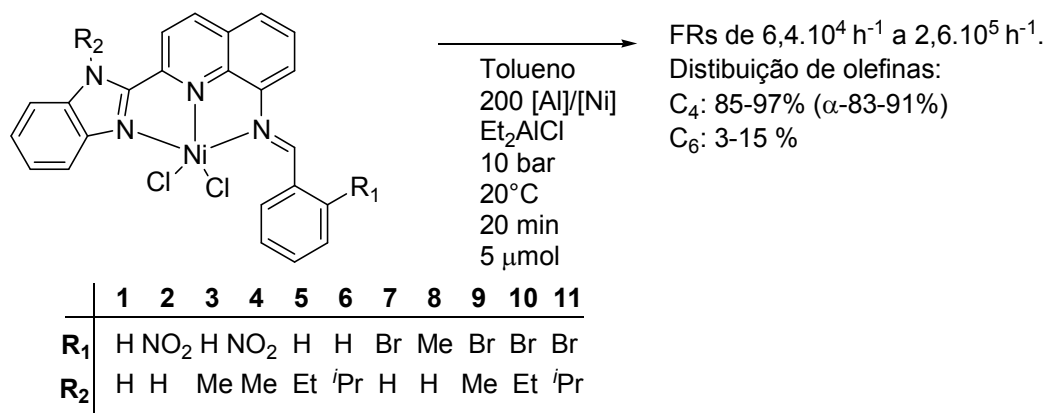
Kim e colaboradores, em 2011, sintetizaram novos precursores catalíticos de níquel com ligantes bis(benzimidazolil)amina e bis(benzimidazolil)piridina tridentados com três nitrogênios como átomos doadores, obtendo altas FRs ($5,0 \cdot 10^4 \text{ h}^{-1}$ a $1,3 \cdot 10^5 \text{ h}^{-1}$), mas não obtiveram uma boa seletividade alfa, apenas de 12 a 36% dos butenos formados foram butenos-1 (Esquema 13).¹³



Esquema 13. Complexo de níquel com ligantes bis(benzimidazolil)amina e bis(benzimidazolil)piridina.

Sun e colaboradores, em 2009, sintetizaram vários complexos de níquel com ligantes 2-(1-benzimidazol-2-il)-N-benzilidenoquinolin-8-aminas, obtendo altas FRs (de $6,4 \cdot 10^4 \text{ h}^{-1}$ a $2,6 \cdot 10^5 \text{ h}^{-1}$) e altas seletividades alfa (de 83 a 91% na fração C₄), sendo **1** o complexo mais ativo (Esquema 14). Foi possível ser verificada pelos autores a influência tanto dos substituintes, como também das condições reacionais. A temperatura teve grande influência na FR e seletividade, sendo que com o aumento de 20°C para 60°C, a atividade caiu de $2,6 \cdot 10^5 \text{ h}^{-1}$ para $5,0 \cdot 10^4 \text{ h}^{-1}$ e a seletividade alfa caiu de 91% para 54% na

fração C₄. Também foi testada a presença de um ligante auxiliar resultando em um aumento da FR para $4,6 \cdot 10^5 \text{ h}^{-1}$, reduzindo a seletividade de 91% para 16%.¹⁴



Esquema 14. Complexo de níquel com ligantes 2-(1-benzoimidazol-2-il)-N-benzilidenoquinolin-8-aminas.

2.2 COMPLEXOS DE NÍQUEL CONTENDO GRUPOS IMIDAZOL (LÍQUIDO IÔNICO)

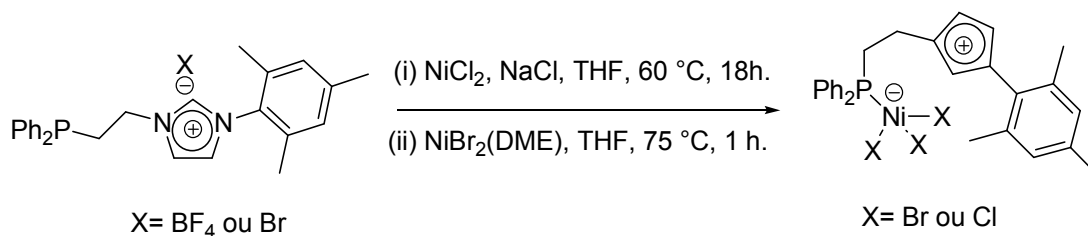
Devido a suas propriedades químicas e físicas, os cátions imidazólio e seus contraíons têm recebido bastante atenção como líquidos iônicos, sendo utilizados para diversas aplicações, como síntese orgânica¹⁵, catálise bifásica¹⁶, na área de surfactantes¹⁷, eletroquímica¹⁸, separações¹⁹ e fotoquímica²⁰. Metais contendo sais imidazólio são mais raros e mais frequentemente contêm ânions complexos onde se localiza o metal. Por isso existe interesse nas propriedades catalíticas destes tipos de complexos metálicos contendo imidazol, também sendo interessante para uso em conjunto com líquido iônico como solvente na catálise bifásica.

Complexos metálicos formados com ligantes contendo grupos imidazol não são muito comuns em reações de oligomerização, sendo aplicados geralmente em processos catalíticos de acoplamento C-C.²¹ Na literatura esses complexos são encontrados como compostos onde o metal está coordenado a um átomo de carbono, formando carbenos, e outros casos, mais raros, são encontrados coordenados em outra parte do ligante^{23,24}, como no fósforo ou no nitrogênio, mantendo o imidazol descoordenado ao metal.

A seguir, serão apresentados alguns exemplos de complexos com ligantes contendo grupos imidazol que não formam carbenos encontrados na literatura.

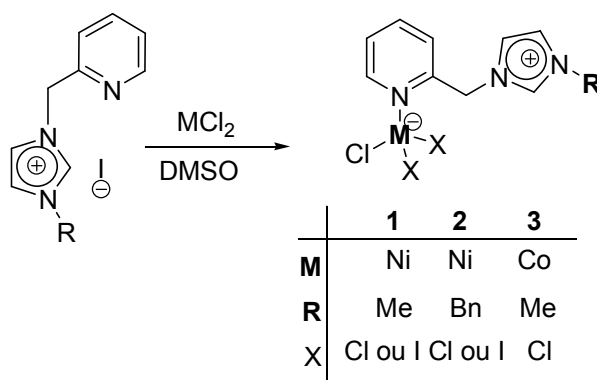
Em 2006, Poli e colaboradores²² sintetizaram complexos de níquel a partir de ligantes NCN⁺ – 1-(2-difenilfosfinoetil)-3-(2,4,6-trimetilfenil)imidazólio, os quais foram aplicados em reações de acoplamento Kumada-Corriu envolvendo cloreto de fenilmagnésio e 4-cloroanisol, altas atividades catalíticas. O mais interessante quanto à estrutura do complexo obtida foi que, mesmo com investigações

de desprotonação estequiométrica, não se conseguiu obter o carbeno isolado, formando um complexo de níquel (II) ligado ao fósforo do ligante que contém um imidazólio $[\text{NiX}_3\text{L}^+]$ (Esquema 15). Os autores tentaram também obter o carbeno a partir deste complexo NiCl_3L , mas também não foi possível caracterizar e isolar os produtos formados.



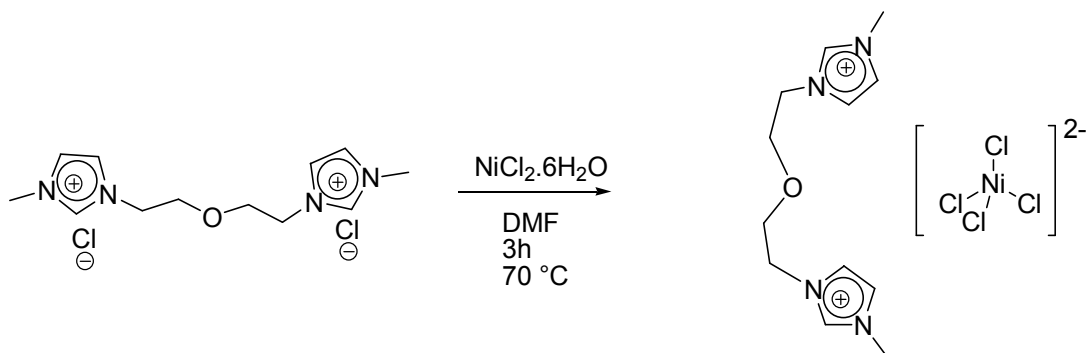
Esquema 15. Complexos de níquel (II) com ligante P-imidazólio.

Em 2005, Jin e colaboradores²³ sintetizaram dois sais imidazólio, os quais foram utilizados na síntese de complexos de níquel (II) e cobalto (II), com posterior aplicação em reações de polimerização do etileno. Estes complexos foram caracterizados por difração de raios-X, cujas estruturas evidenciam a não formação de sistemas carbenos, mas apenas complexos do tipo MX_3L^+ (Esquema 16). Os complexos de níquel, quando aplicados a polimerização de etileno, mostraram atividades catalíticas moderadas de até $6 \cdot 10^5$ g de PE/ $[\text{Ni}] \cdot \text{h}$.



Esquema 16. Complexos de níquel (II) e Cobalto com ligante picolil-imidazólio.

Casagrande e colaboradores, em 2011²⁴, sintetizou um complexo de níquel(II) contendo um líquido iônico com dois imidazóis e um átomo de oxigênio em ponte do tipo $[(\text{NiCl}_4)^{-2}(\text{LI})^{+2}]$ (Esquema 17). Como pode ser visualizado através do arranjo da estrutura cristalina e molecular, os ânions $[\text{NiCl}_4]^{-2}$ estão organizados como cadeias, sendo possível observar uma melhor organização ao longo do eixo *a*, como mostrado na Figura 1.



Esquema 17. Síntese do complexo de níquel contendo líquido iônico.

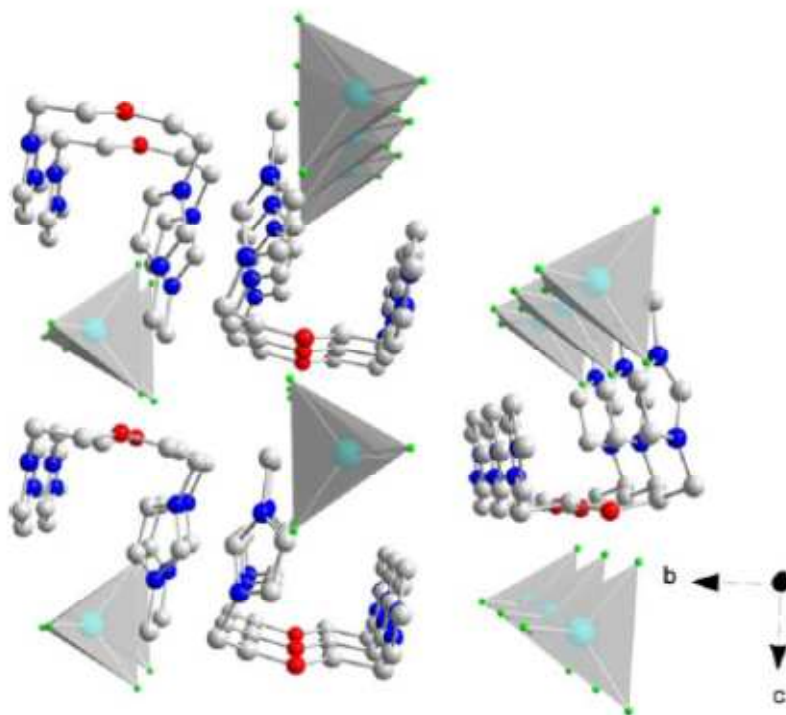


Figura 1. Arranjo molecular do sal de $[\text{NiCl}_4]^{2-}[\text{LI}]^{+2}$.

Esse tipo de arranjo composto por um ânion metálico e um líquido iônico como cátion, formando uma estrutura organizada, também foi encontrado por Mudring e colaboradores, em 2012, em compostos de mercúrio (II)²⁵. Através da reação de quantidades equimolares do haleto de mercúrio (II) e líquidos iônicos do tipo C_nmim (*n*butilmetilimidazol – *n* = 4 – ou propilmetilimidazol – *n* = 3), em um tubo de diâmetro interno de 12mm, foi obtido um sal de mercúrio $[\text{C}_n\text{mim}][\text{HgX}_3]$ com o arranjo apresentado na Figura 2.

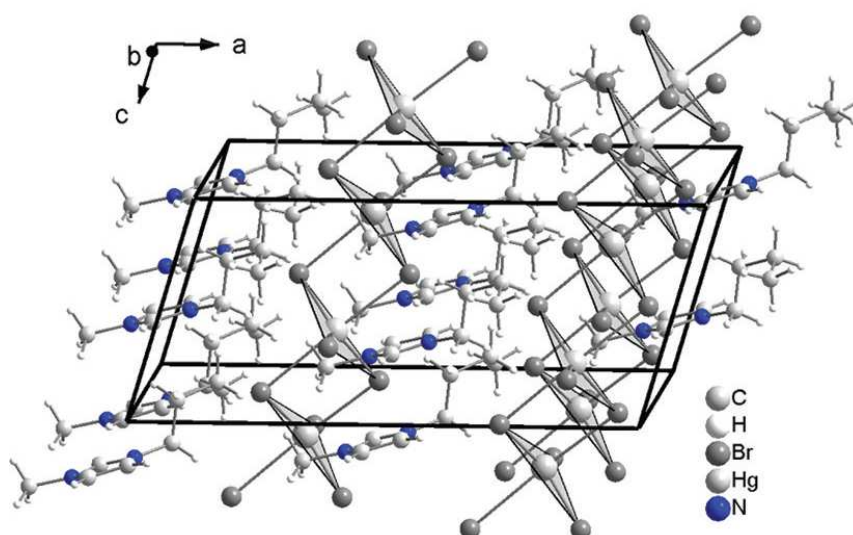


Figura 2. Arranjo molecular do sal de $[C_n\text{mim}][\text{HgX}_3]$.

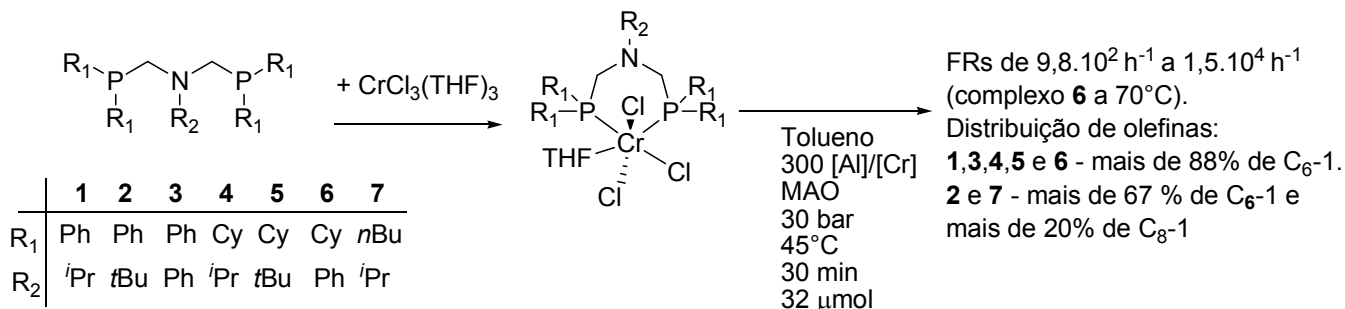
2.3 COMPLEXOS DE CROMO APLICADOS À OLIGOMERIZAÇÃO DE ETILENO.

Para o cromo, sistemas catalíticos mais antigos apresentavam ligantes pirróis e carboxilatos, enquanto mais recentemente alguns estão baseados em ligantes multidentados contendo P, N, S e O como átomos doadores. Abaixo, esses catalisadores estão apresentados pelos átomos que estão coordenados ao metal, sendo estes responsáveis por uma doação de densidade eletrônica.

2.3.1 Complexos de Cromo contendo ligantes bidentados

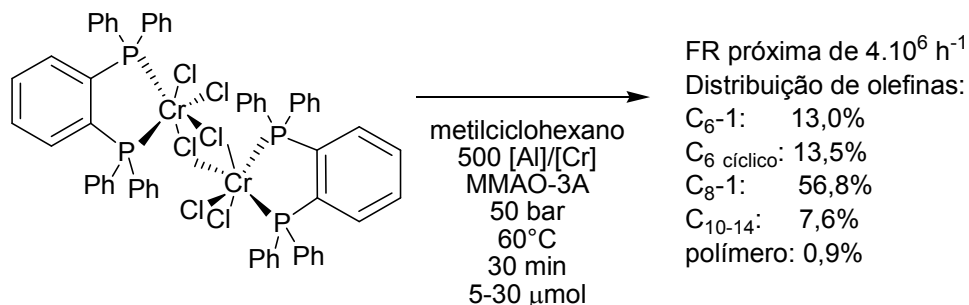
2.3.1.1 Ligantes do tipo PP

Le Floch e colaboradores, em 2009, sintetizaram 7 novos precursores catalíticos de cromo com ligantes com estrutura principal PCNCP, sendo átomos doadores apenas os fósforos. Através desses novos complexos foi possível obter uma boa atividade (até $1,5 \cdot 10^4 \text{ h}^{-1}$) e boa seletividade para alfa olefinas, tendo uma distribuição de olefinas para alguns dos complexos seletiva para a trimerização, com até 99 % de C_6 , sendo 97% alfa (Esquema 18).²⁶



Esquema 18. Sistema catalítico com complexo de cromo com ligantes PCNCP.

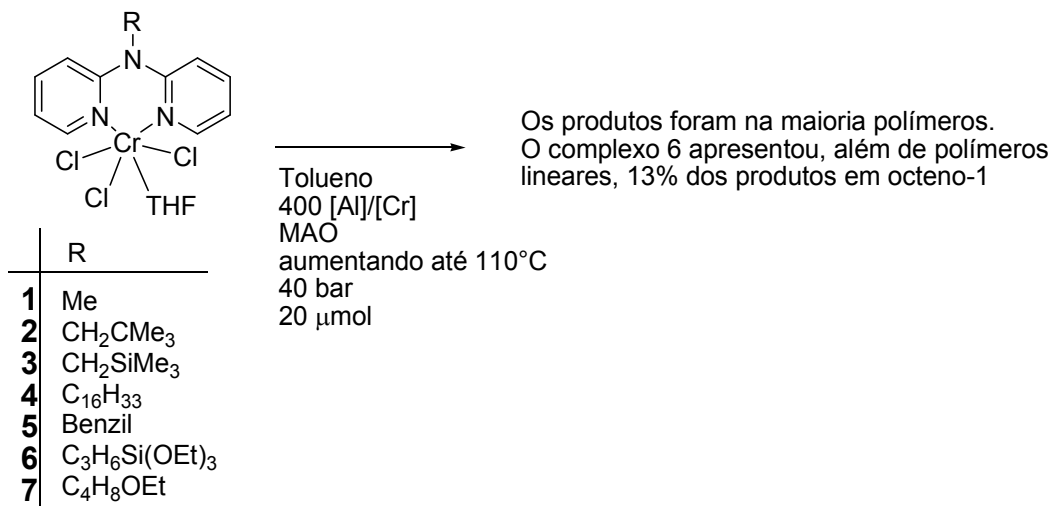
Tentando obter ligantes do tipo PP, Slawin e colaboradores²⁷, em 2008, encontraram alta FR com um ligante difosfina com ponte de carbono, formando um complexo de cromo binuclear. Com razão molar de 500 [Al]/[Cr] de MMAO-3A, 60°C, 50 bar em metil-hexano obtiveram uma FR de 4.10⁶ h⁻¹, com 56,8% de octeno-1 e 13,0% de hexeno-2, mas gerando produtos indesejáveis como C₆ cíclico – metilciclopentano e metilenciclopentano (Esquema 19).



Esquema 19. Sistema catalítico com complexo de cromo com difosfina.

2.3.1.2 Ligantes do tipo NN

Em 2010, Schuhen e colaboradores sintetizaram novos complexos de cromo com ligantes do tipo 2,2'-dipiridilamine que foram aplicados à oligomerização de etileno. Os resultados obtidos mostraram em alguns casos apenas polímeros (de 32 a 80 g) e para alguns exemplos de precursores catalíticos apresentaram uma seletividade para octeno-1 (13% do total de produtos), além dos polímeros formados (Esquema 20). Os polímeros formados foram caracterizados como sendo altamente lineares (sem ramificações) com resíduo vinílico. Estes complexos quando cocatalisados com MAO livre de TMA não apresentaram nenhuma atividade, diferentemente de quando usado o MAO com TMA, mostrando, assim, a importância do TMA na ativação do complexo.²⁸

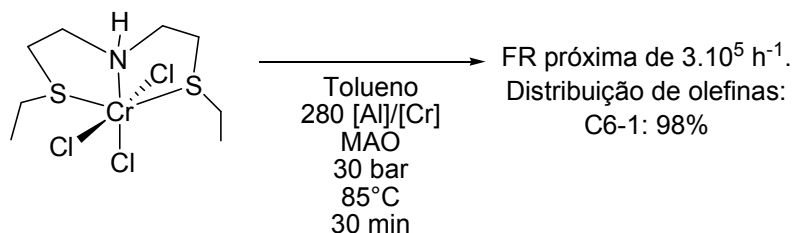


Esquema 20. Complexos de cromo com ligantes 2,2'-dipiridilamine.

2.3.2 Complexos de Cromo contendo ligantes tridentados

2.3.2.1 Ligantes do tipo SNS

Em 2003, McGuinness e colaboradores, com o intuito de diminuir o custo da síntese dos catalisadores para oligomerização de etileno, já que as alquil fosfinas precursoras dos catalisadores PNP são de alto custo, buscaram novos catalisadores de cromo para esse mesmo fim. Além do custo, as fosfinas são tóxicas e sensíveis à oxidação, fazendo-se necessárias técnicas em atmosfera inerte para a síntese do ligante. Com tentativa de aumentar a atratividade desse sistema, McGuinness apresentou um novo ligante tridentado substituindo o fósforo pelo enxofre, formando catalisadores octaédricos com Cr^{III}, estando os ligantes coordenados na face meridional (Esquema 21).²⁹



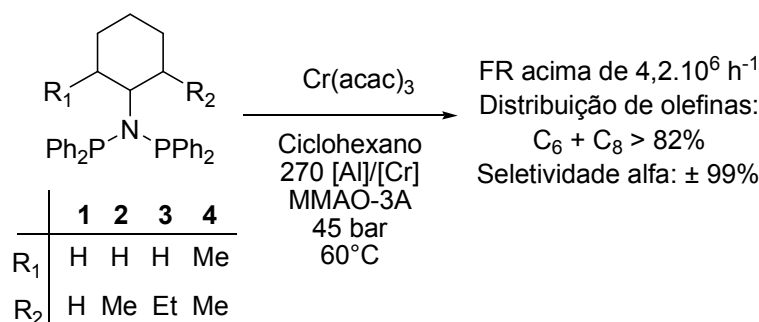
Esquema 21. Sistema catalítico com complexo de cromo com ligante SNS.

Com esse sistema, conseguiu-se atividade próxima de $3 \cdot 10^5 \text{ h}^{-1}$, com seletividade de 98% para hexeno-1, sendo 99% de seletividade alfa. E com a substituição da etila ligada ao enxofre pela *n*-butila houve um aumento da atividade, devido ao aumento da solubilidade do pré-catalisador em tolueno. Quando se fez a troca do etila por *n*-decila verificou-se que com baixa razão molar [Al]/[Cr] obteve-se alta FR ($1,5 \cdot 10^5$ com razão molar de 50 [Al]/[Cr]). Isso é de grande interesse econômico, já que este co-catalisador é de alto custo.

2.3.2.2 Ligantes do tipo PNP

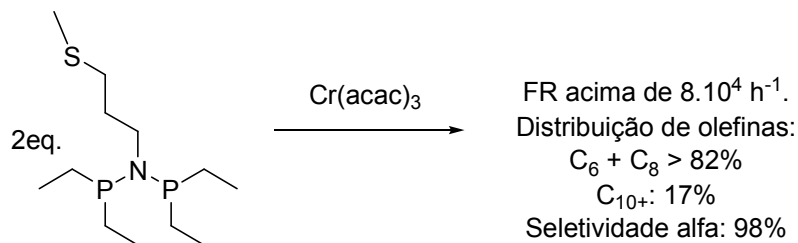
Os ligantes bis(fosfina)aminas são adequados devido a sua boa estabilidade e característica doadora para o Cr(III).³⁰

Em 2007, Wasserscheif e colaboradores desenvolveram vários catalisadores contendo o ligante bis(difenilfosfina)amina ($\text{Ph}_2\text{PNPPh}_2$) com diferentes substituintes alquila/cicloalquila³¹ e arila³² ligado ao átomo de nitrogênio, aplicando-os à oligomerização de etileno com MMAO-3A (MAO modificado) como ativador (Esquema 22). Nestes sistemas *in situ*, foram obtidos resultados importantes quando se trata da tetramerização de etileno com FRs acima de $4,2 \cdot 10^6 \text{ h}^{-1}$, sendo essa a maior atividade já reportada por catalisadores de trimerização ou tetramerização até 2007. Através de modificações no ligante, conseguiu-se diminuir a produção de produtos indesejados e variar a seletividade quanto aos produtos C_6 -1 e C_8 -1.



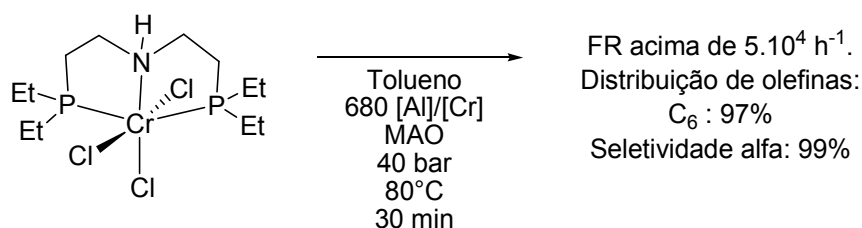
Esquema 22. Oligomerização com precursores catalíticos bis(difenilfosfina)amina.

Com a intenção de aumentar a capacidade de coordenação e a flexibilidade dos ligantes, em 2007, Weng e colaboradores³³ adicionaram uma cadeia lateral, com um átomo de enxofre, ligada ao átomo de nitrogênio e quando aplicado à oligomerização, formando o catalisador *in situ*, obtiveram uma FR maior que $8 \cdot 10^4 \text{ h}^{-1}$ com mais de 82% de hexeno-1 e octeno-1, com seletividade alfa acima de 98% (Esquema 23).



Esquema 23. Sistema com precursores catalíticos bis(fosfina)amina.

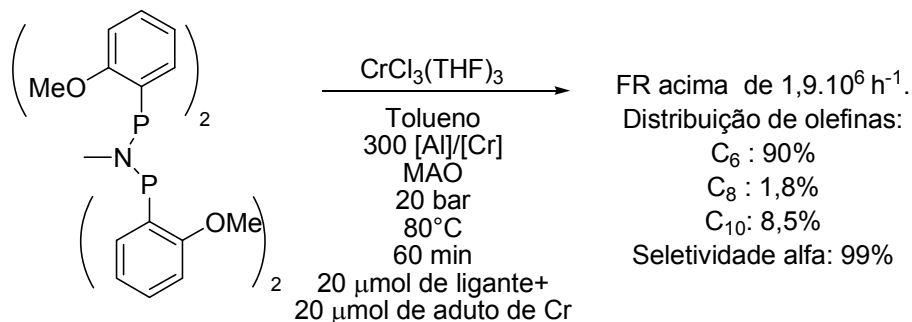
McGuinness e colaboradores têm tido bastante sucesso na trimerização seletiva com seus complexos PNP com cromo, obtendo alta seletividade e boa FR. Um exemplo destes complexos é o representado no Esquema 24.³⁴



Esquema 24. Sistema catalítico com complexo de cromo tridentado PNP.

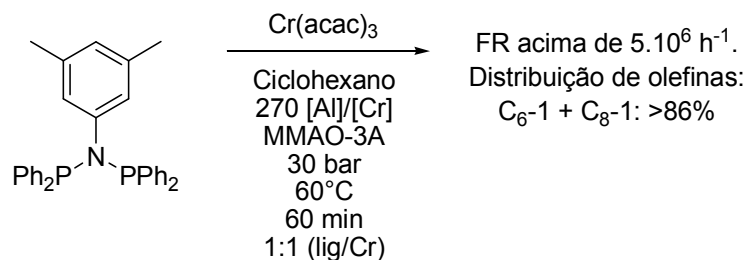
Os catalisadores de cromo contendo estes ligantes tridentados proporcionaram uma FR catalítica acima de $5 \cdot 10^4 \text{ h}^{-1}$ e uma seletividade para trimerização de 97%, sendo 99% de seletividade alfa. McGuinness também testou complexos PSP e SPS que apresentaram atividades menores com redução na seletividade.³⁵

Wass e colaboradores³⁶ em 2002, alcançaram uma alta FR que excedeu em duas ordens de magnitude a atividade obtida pelos catalisadores de Philips, a 20 bar com os catalisadores formados pelo ligante $\text{Ar}_2\text{PN}(\text{Me})\text{PAr}_2$, sendo Ar = *o*-metoxi-aril. O catalisador formado *in situ* é altamente estável e não desativa com o tempo. Com pressão de etileno de 20 bar, 80°C, razão molar de 300 [Al]/[Cr], em tolueno, obteve-se uma FR de $1,9 \cdot 10^6 \text{ h}^{-1}$, com 90% de C_6 , 1,8% de C_8 e 8,5% de C_{10} (Esquema 25).



Esquema 25. Sistema catalítico com complexo de cromo com ligante $\text{Ar}_2\text{PN}(\text{Me})\text{PAr}_2$.

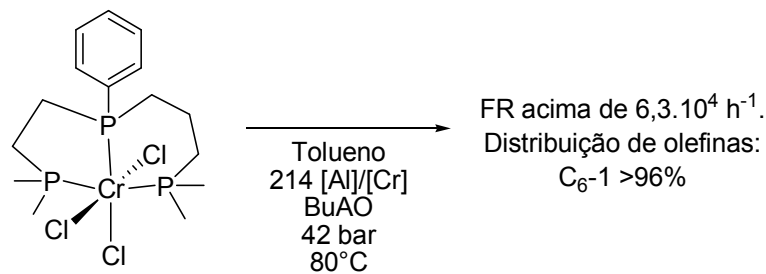
Em 2008, Ning e colaboradores obtiveram FR próxima de $5 \cdot 10^6 \text{ h}^{-1}$ com ligantes N-aril bisfosfinamina, maior atividade encontrada para trimerização e tetramerização até então, com seletividade combinada de hexeno-1 e octeno-1 de mais de 86% (Esquema 26).³⁷



Esquema 26. Oligomerização com precursores catalíticos N-aril bisfosfinamina.

2.3.2.3 Ligantes do tipo PPP

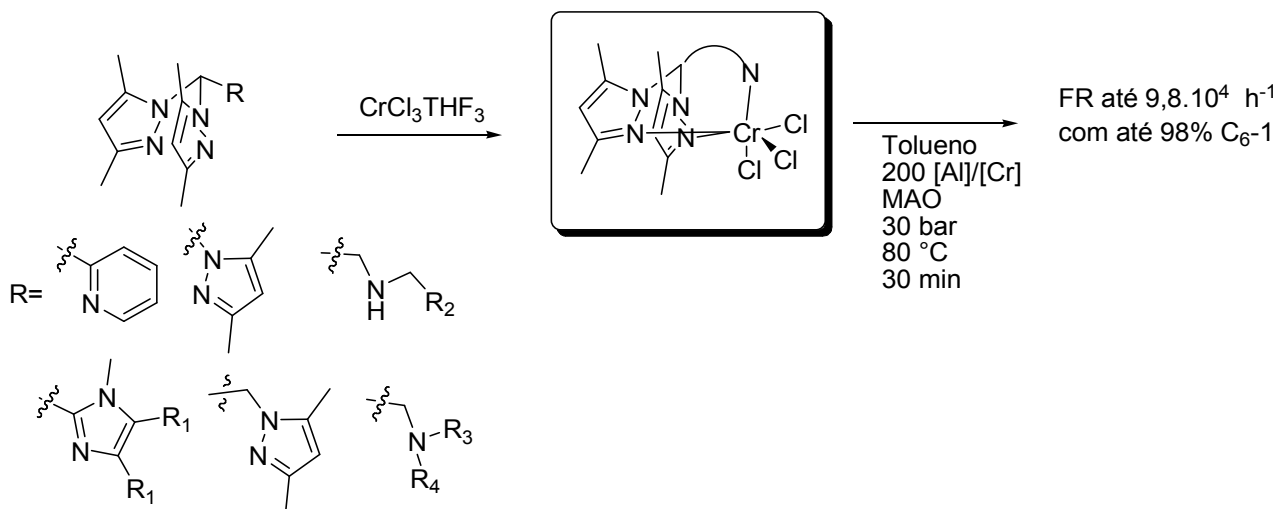
Amoco Corporation desenvolveu um catalisador para trimerização de etileno compreendendo complexos de cromo de fosfinas polidentadas, descritas pela fórmula geral $\text{R}_2\text{P}(\text{CH}_2)_n\text{P}(\text{R}')(\text{CH}_2)_m\text{PR}_2$, ativado com aluminoxano. O melhor resultado foi obtido usando um complexo de ligante assimétrico (2-dimetilfosfinoetil)(3-dimetilfosfinopropil)fenilfosfina. Este precursor catalítico, em tolueno, quando ativado com razão molar de 214 [Al]/[Cr], de butilaluminoxano (BuAO) com pressão de etileno de 42 bar e 80°C, produziu 1% de C_4 , 97,7% de C_6 (sendo 98,8% de $\text{C}_6\text{-1}$), 1% de C_{10} e 0,3% de polímero. A FR foi de $6,3 \cdot 10^4 \text{ h}^{-1}$ (Esquema 27).³⁸



Esquema 27. Trimerização de etileno com complexo de Cr com fosfinas polidentadas.

2.3.2.4 Ligantes do tipo NNN

Andy Hor e colaboradores, em 2009, sintetizaram novos complexos de cromo com ligantes NNN-heteroescorpiatos pirazolil, totalizando 14 diferentes ligantes. Estes complexos, quando aplicados à oligomerização de etileno, apresentaram uma FR variada, dependendo do ligante, sendo 9 deles obtendo mais de 90% de hexeno-1. O precursor catalítico mais ativo foi o que apresentava além dos dois grupos pirazolil, um grupo imidazol, tendo uma atividade de $9,8 \cdot 10^4 \text{ h}^{-1}$ e 98% de hexeno-1, se mostrando seletivo para a trimerização do etileno (Esquema 28).³⁹

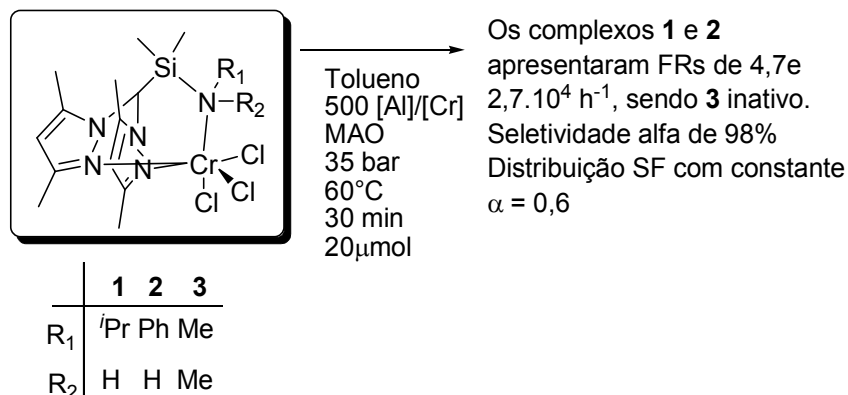


Esquema 28. Complexos de cromo com ligantes NNN- heteroescorpiatos pirazolil – por Andy Hor.

Andy Hor e colaboradores, em outro artigo, também de 2009, revelaram através de análise cristalográfica o papel do trimetilalumínio contido no MAO sobre estes ligantes citados acima, sendo

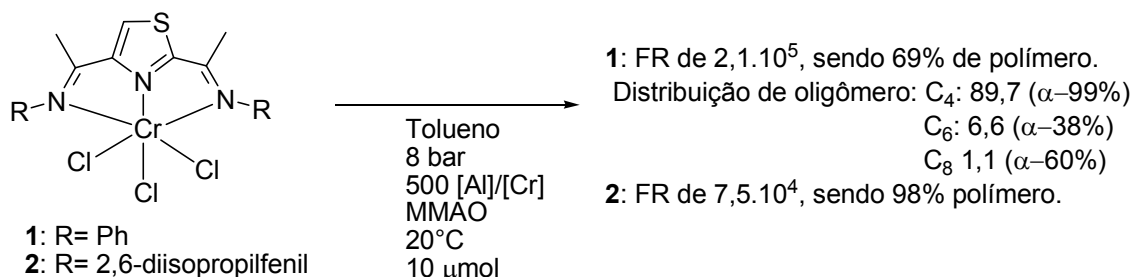
alguns deles: metilação, cationização, abstração do haleto, desprotonação no N-H e quebra da ligação C-H de um areno inativado.⁴⁰

Mountford e colaboradores, em 2010, sintetizaram também complexos de cromo com ligantes NNN-heteroescorpiatos pirazolil, contendo algumas modificações estruturais e alterando a seletividade, quando comparado com os catalisadores apresentados por Andy Hor mostrados acima. Os catalisadores apresentaram uma FR de até $4,7 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$ com uma distribuição Shoutz Flory, tendo uma constante α de 0,6 (Esquema 29).⁴¹



Esquema 29. Complexos de cromo com ligantes NNN- heteroescorpiatos pirazolil – por Mountford.

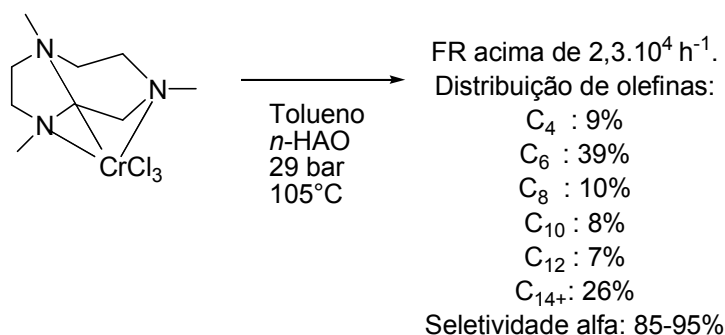
Slawin e colaboradores sintetizaram outra proposta de ligantes NNN, do tipo 2,4-bis[1-(arilimino)etil]tiazol, que, dependendo do radical ligado à imina, alterou o tipo de produto obtido, sendo que a maior parte dos produtos, nos dois casos, foi de polímero. Quando o radical foi fenila, os oligômeros formados (31% do total de produtos) foram, na sua maioria, em butenos-1, o que não é muito comum quando se trata do metal de transição cromo (Esquema 30).⁴²



Esquema 30. Complexos de cromo com ligantes 2,4-bis[1-(arilimino)etil]tiazol.

Wu e colaboradores, em 1992, explicaram que ligantes triazacicloalcanos permitem a trimerização e oligomerização de etileno, enquanto, ao mesmo tempo, inibem a polimerização. Complexos de cromo com triazaciclononano, usando aluminoxano como ativador, produzem uma distribuição Schulz-Flory de α -olefinas, enriquecida com hexeno-1, sem a formação de excesso de polímero.

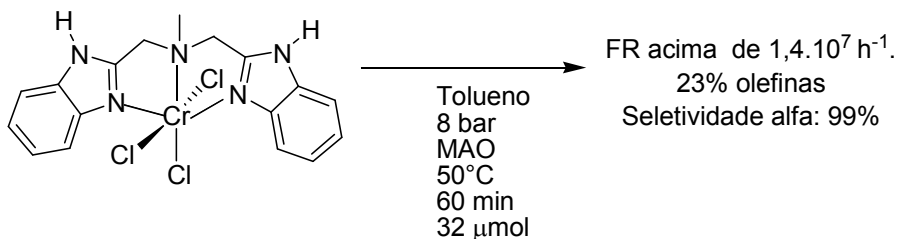
Em um exemplo, o etileno foi oligomerizado a 105°C, 29 bar em presença do catalisador [1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano]CrCl₃ e *n*-hexilaluminoxano (*n*-HAO) em razão molar de 80 [Al]/[Cr] em tolueno, resultando em 9% de C₄, 39% de C₆, 10% de C₈, 8% de C₁₀, 7% de C₁₂ e 26% de C₁₄₊. A seletividade alfa foi de 85 a 95% com atividade de 2,3.10⁴ h⁻¹ (Esquema 31).⁴³



Esquema 31. Oligomerização de etileno com complexos de Cr com triazaciclononano.

Usando a equação Schutz-Flory, a quantidade esperada de C₆ foi calculada por volta de 10%, claramente mostrando que tanto o mecanismo metalacilo como o mecanismo de crescimento de cadeia linear estavam em operação com o sistema do catalisador.

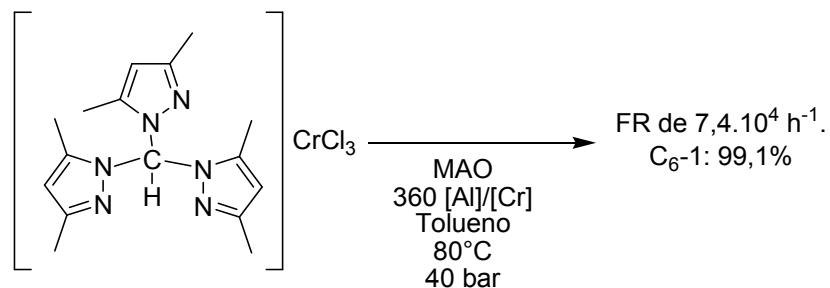
Outro ligante NNN foi reportado por Elsegood em 2006⁴⁴, formando, com Cr^{III}, um catalisador homogêneo capaz de catalisar a oligomerização de etileno. Trata-se de um ligante tridentado bis(benzimidazolil)metilamina que tem alta FR (1,4.10⁷ h⁻¹), mas produz grande quantidade de polímero (67%) e pequena quantidade de olefinas. Entretanto, 99% das olefinas é terminal (Esquema 32). A distribuição dessas α -olefinas é diferenciada, pois a concentração dos produtos C_{4n} (C₈, C₁₂, C₁₆, etc) é significativamente maior que os C_{4n+2}, sendo que a fração C_{4n} segue a distribuição Schulz-Flory, e a fração C_{4n+2} não segue esse distribuição. Esse comportamento pode ser justificado pela existência de duas espécies distintas.



Esquema 32. Oligomerização com complexo de Cr com bis(benzimidazolil)metilamina.

Os ligantes tris(pirazolil)metano já foram reportados formando complexos com Cu^{I} , Ag^{I} , Cd^{II} , Pb^{II} e Ta^{II} .⁴⁵ Tosoh Corporation, entretanto, fez a descoberta que complexo de cromo com ligantes tris(pirazolil)metano, quando ativados com MAO ou trialquilalumínio, geram catalisadores ativos e seletivos para a trimerização de etileno.⁴⁶

Esses complexos foram preparados, reagindo tris(pirazolil)metano com $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ em THF. O melhor resultado encontrado com esse tipo de ligante foi usando [tris(3,5-dimetil-1-pirazolil)metano] CrCl_3 com 360 eq. de MAO a 80°C e 40 bar de pressão de etileno (Esquema 33)⁴⁶. Os produtos obtidos foram 0,1% de C_4 , 99,6% de C_6 (sendo 99,5% de C_{6-1}) e 0,3% de C_{8+} , com atividade de $7,4.10^4 \text{ h}^{-1}$.

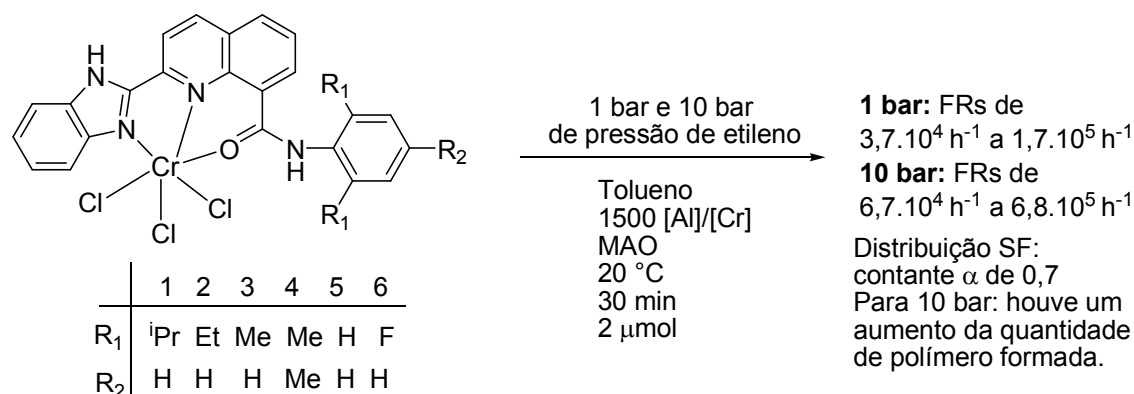


Esquema 33. Sistema catalítico com ligante tris(pirazolil)metano.

2.3.2.5 Ligantes do tipo NNO

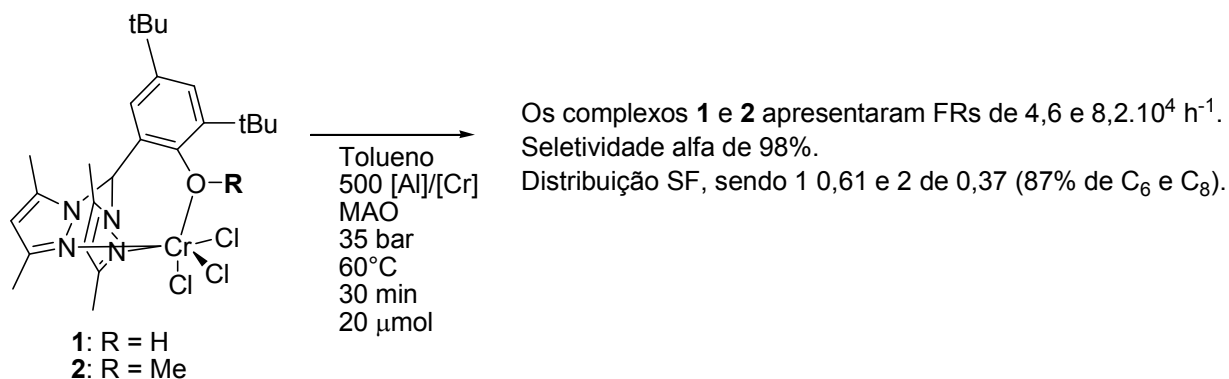
Redshaw e colaboradores, em 2011, sintetizaram novos complexos de cromo com ligantes 2-benzimidazolil-N-fenilquinolina-8-carboxamida, que quando aplicado à oligomerização de etileno apresentaram ótimas atividades, tanto com pressão de etileno de 1 bar, como com 10 bar (de $3,5.10^4 \text{ h}^{-1}$ a $6,8.10^5 \text{ h}^{-1}$). Estes precursores catalíticos apresentaram uma distribuição de oligômeros do tipo Shoutz-

Flory com uma constante α de 0,7, tendo também uma produção de polímeros que foi de 18-31% quando utilizada a pressão de etileno de 1 bar, e de 33-38% quando utilizada a pressão de etileno de 10 bar. Este aumento de polímeros é explicado pela velocidade de propagação sendo maior que eliminação de hidrogênio a maiores pressões. Neste trabalho, os autores também analisaram os polímeros formados, mostrando, através de RMN de carbono, que tratam-se de alfa-olefinas altamente lineares, apresentando um sinal em δ 138,7 (CH=) e 113,8 (CH₂=) típicos de insaturação vinílica no fim da cadeia (Esquema 34).⁴⁷



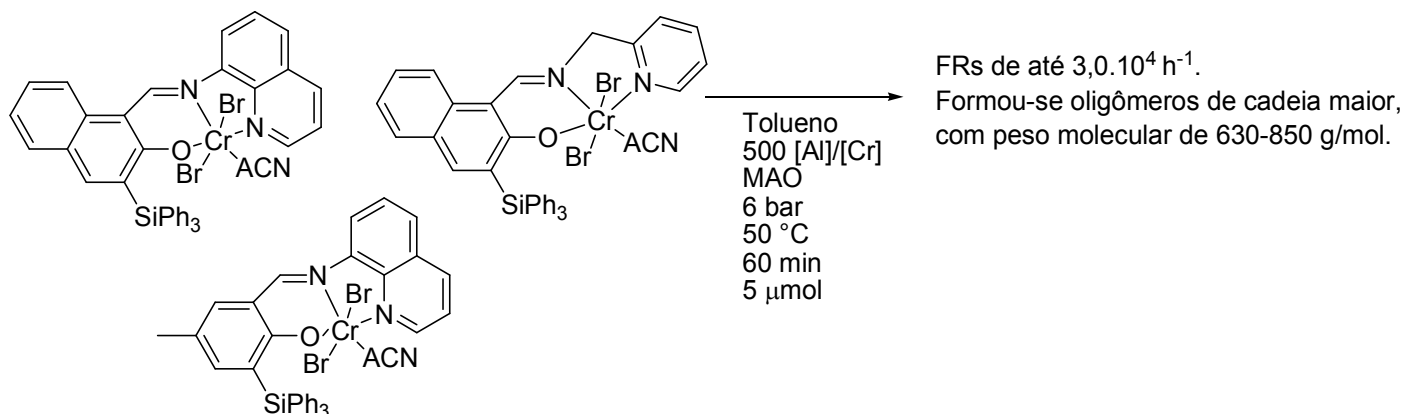
Esquema 34. Complexos de cromo com ligantes 2-benzimidazolil-N-fenilquinolina-8-carboxamida.

Mountford e colaboradores, em 2010, sintetizaram além dos complexos com ligantes NNN, complexos de cromo com ligantes NNO-heteroescorpionatos pirazolil, que apresentaram uma ótima atividade (até $8,2 \cdot 10^4 \text{ h}^{-1}$) com uma distribuição Shoutz-Flory (Esquema 35). Adicionando uma modificação de um radical ligado ao átomo doador oxigênio, alterando de hidrogênio para metila, provocou uma grande alteração na FR e seletividade, aumentando 1,8 vezes a atividade e alterando a constante α de 0,61 para 0,37. Esta constante de 0,37 significa uma alteração da distribuição, concentrando os produtos principalmente na fração C₆ e C₈ (87% dos oligômeros).⁴¹



Esquema 35. Complexos de cromo com ligantes NNO- heteroescorpionatos pirazolil.

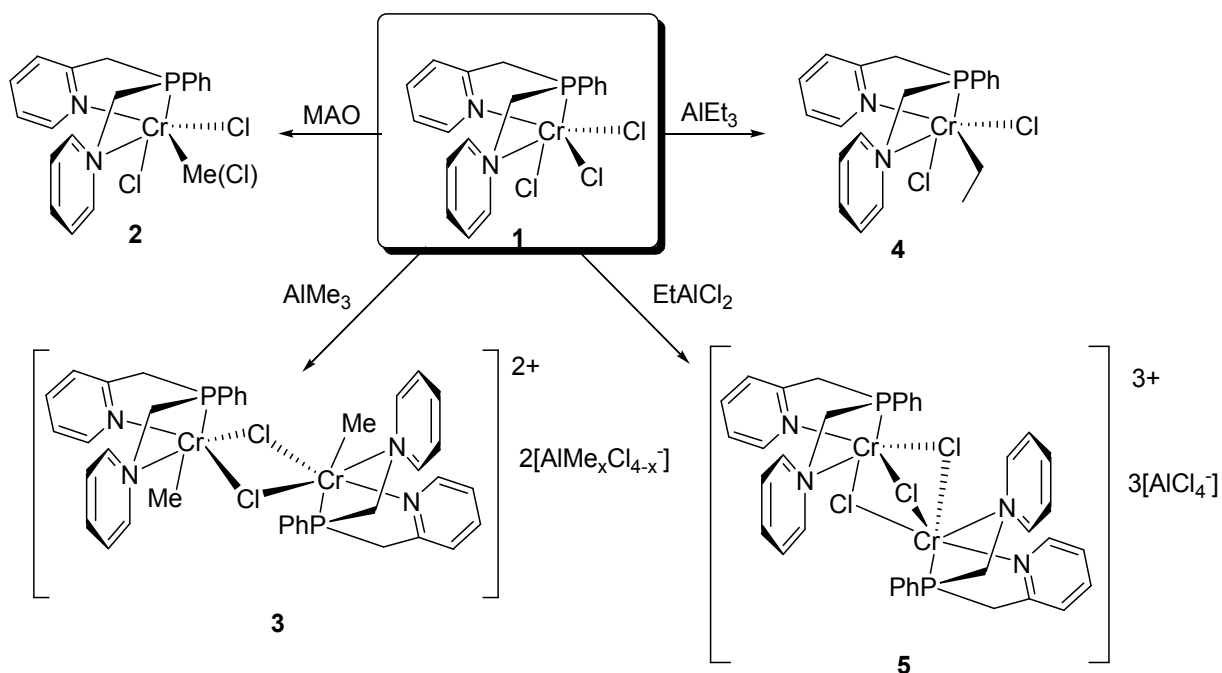
Carpentier e colaboradores, em 2009, sintetizaram novos complexos de cromo com ligantes tridentados do tipo NNO. Quando aplicados à oligomerização de etileno, obtiveram oligômeros de cadeia maior, com um peso molecular de 630 a 850 g/mol (Esquema 36).⁴⁸



Esquema 36. Complexos de cromo com ligantes NNO- por Carpentier.

2.3.2.6 Ligantes do tipo NPN

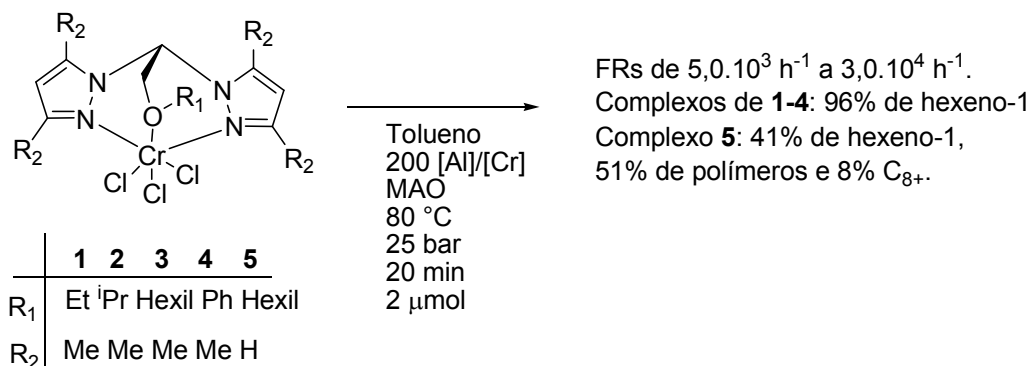
Braunstein e colaboradores, em 2011, sintetizaram novos complexos de cromo com ligantes do tipo PNP e reagiram com vários cocatalisadores (MAO, AlEt₃, AlMe₃, EtAlCl₂), obtendo-se novos complexos (Esquema 37). Estes novos complexos formados foram aplicados à oligomerização de etileno, obtendo uma atividade moderada (5,2.10³ h⁻¹). Quanto à distribuição das olefinas, obteve-se um desvio significativo na distribuição Schulz-Flory na fração C₄-C₁₀.⁴⁹



Esquema 37. Formação de precursores catalíticos de cromo a partir da reação com cocatalisadores.

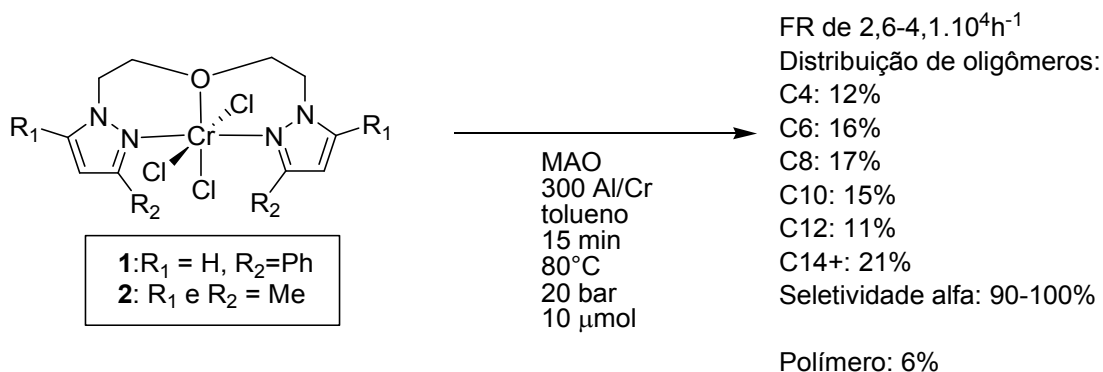
2.3.2.7 Ligantes do tipo NON

Andy Hor e colaboradores, em 2008, apresentaram novos precursores catalíticos do tipo NON-heteroescorpiatos pirazolil que, quando aplicados à oligomerização, mostraram uma boa FR ($5,0 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$ a $3,0 \cdot 10^4 \text{ h}^{-1}$). Quando analisada a distribuição de oligômeros, foi percebida uma alta seletividade para hexeno-1 (acima de 96 %) na maior parte dos complexos, sendo apenas o complexo sem substituinte metila no pirazol tendo apresentado 51 % polímeros como produtos, como apresentado no Esquema 38.⁵⁰



Esquema 38. Complexos de cromo com ligantes NON- heteroescorpiatos pirazolil.

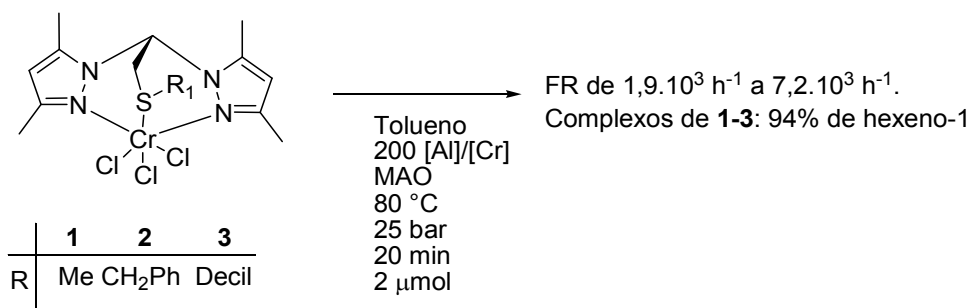
Casagrande e colaboradores, em 2007, publicou novos precursores catalíticos de cromo tendo como doadores NON (Esquema 39). Estes catalisadores sintetizados por este grupo apresentaram alta FR ($2,6-4,1 \cdot 10^4 \text{ h}^{-1}$), produzindo pequena quantidade de polímero (6-10%), obtendo uma distribuição Schulz-Flory de α -olefinas com $K=0,6$. As condições utilizadas foram de 10 μmol de catalisador, 300 eq. de MAO, 80 °C e 20 bar de pressão de etileno.⁵¹



Esquema 39. Complexos de cromo com ligantes bispirazolil NON.

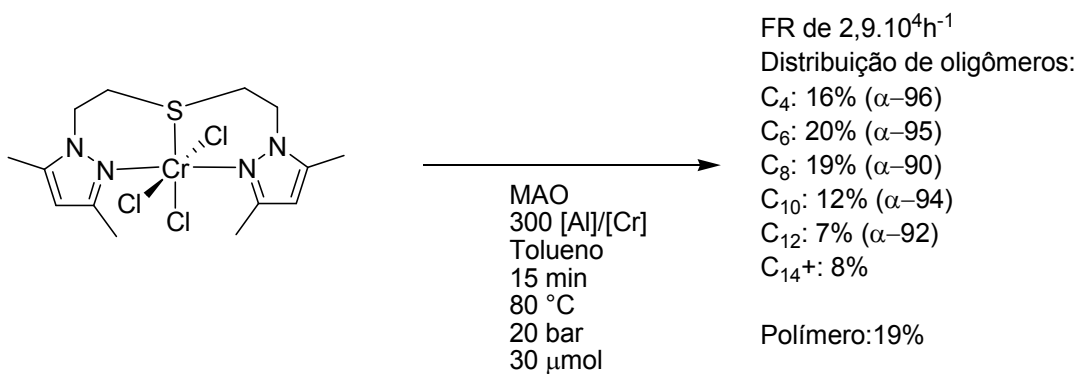
2.3.2.8 Ligantes do tipo NSN

Andy Hor e colaboradores, em 2008, apresentaram novos precursores catalíticos do tipo NSN-heteroescorpionatos pirazolil que quando aplicados à oligomerização mostraram uma moderada FR ($1,9 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$ a $7,2 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$), apresentando uma seletividade de 94% para hexeno-1 (Esquema 40).



Esquema 40. Complexos de cromo com ligantes NSN- heteroescorpionatos pirazolil.

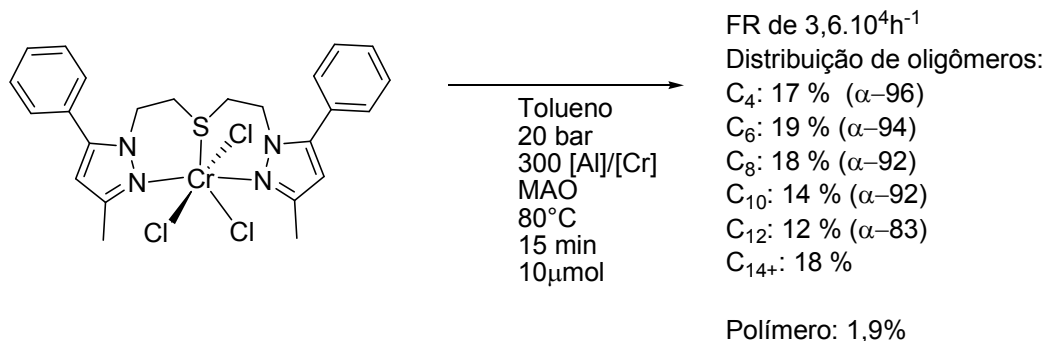
Casagrande e colaboradores, em 2007, publicou também um novo catalisador tendo como doadores NSN junto a outros do tipo NON e NNN, obtendo uma alta FR ($2,9 \cdot 10^4 \text{ h}^{-1}$)(Esquema 41).⁵¹



Esquema 41. Complexos de cromo com ligantes bisdimetilpirazolil do tipo NSN.

Semelhante ao catalisador do esquema 41, Casagrande e colaboradores, em 2010, publicou outro novo precursor catalítico, tendo como doadores NSN, alterando apenas alguns substituintes ligados aos pirazóis. Esses complexos apresentaram uma alta FR ($3,6 \cdot 10^4 \text{ h}^{-1}$) nas seguintes condições: 10 μmol de catalisador, 300 eq. de MAO, 80 °C e 20 bar de pressão de etileno. A distribuição de oligômeros seguiu a distribuição Shoutz-Flory com uma contante α de 0,8, contendo uma alta seletividade alfa (de 83 a 96%).

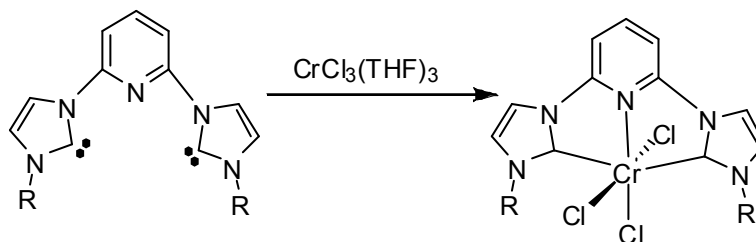
Diferente do precursor catalítico com apenas metilas como substituinte, que obteve 19 % de polímero, este catalisador com fenilas e metilas como substituinte obteve apenas 1,9 % de polímero como produtos, mostrando a influência das fenilas na propagação da cadeia (Esquema 42).⁵²



Esquema 42. Complexos de cromo com ligantes bismetilfenilpirazolil do tipo NSN.

2.3.2.9 Ligantes do tipo CNC

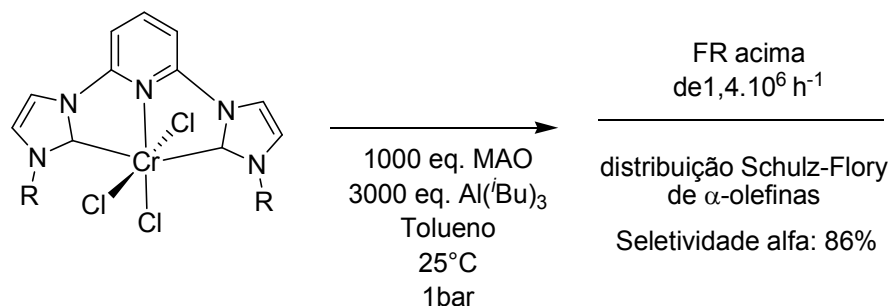
McGuinness e colaboradores, em 2003, publicaram a primeira caracterização estrutural de um complexo de Cr^{III} com ligante carbeno heterocíclico. Esse complexo foi obtido pela reação do ligante bis(carbeno)piridina com CrCl₃(THF)₃ em THF à temperatura ambiente, formando o complexo com uma geometria octaédrica levemente distorcida (Esquema 43).⁵³



Esquema 43. Síntese do complexo de Cr com ligante bis(carbeno)piridina.

Esse grupo descobriu uma nova classe de complexo de Cr^{III} altamente ativa para produção de α -olefinas com ligantes tridentados contendo doadores carbeno heterocíclicos.⁵³

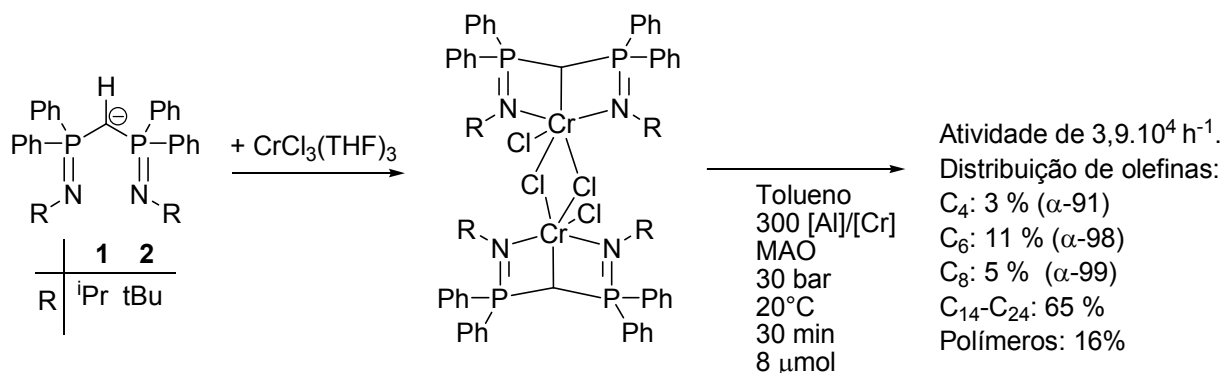
O melhor resultado foi obtido quando $R=2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$, tendo uma FR de $1,4 \cdot 10^6 \text{ h}^{-1}$ com uma distribuição Schulz-Flory de α -olefinas com $K=0,8$ ($K= k_{\text{prop}}/(k_{\text{prop}} + k_{\text{ch trans}}) = \text{mol de } C_{n+2}/\text{mol de } C_n$) e uma seletividade alfa de 86%. As condições utilizadas foram: 4,5 μmol de catalisador, 1000 eq. de MAO, 3000 eq. de $\text{Al}(i\text{Bu})_3$ (triisobutilalumínio), 25°C e 1 bar de pressão de etileno (Esquema 44).⁵³



Esquema 44. Oligomerização de etileno com complexo de cromo bis(carbeno)piridina.

2.3.2.10 Ligantes do tipo NCN

Le Floch e colaboradores, em 2009, sintetizaram novos precursores catalíticos binucleares de cromo com ligantes NCN com uma FR de $3,9 \cdot 10^4 \text{ h}^{-1}$ e uma seletividade bastante diferente da maioria dos artigos apresentados na literatura. Além da formação de buteno-1, hexeno-1 e octeno-1 vindo a partir do mecanismo metalaciclo, a maior parte dos produtos formados foi de olefinas de C_{14} a C_{24} a partir de um mecanismo de polimerização degenerativa, contendo também olefinas com número de carbonos ímpar, sugerindo ser proveniente de transferência de cadeia de espécies Al-Me ou mecanismo de metátese envolvendo espécies de cromo bimetalicas (Esquema 45).⁵⁴



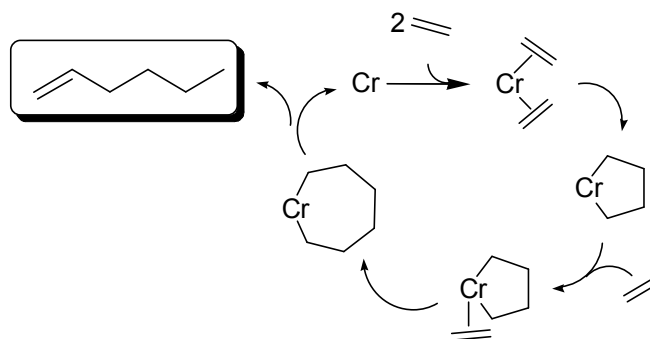
Esquema 45. Oligomerização de etileno com complexo de cromo bis(iminofosforanil)metanida-NCN.

2.4 ASPECTOS MECANÍSTICOS DA OLIGOMERIZAÇÃO DE ETILENO COM CROMO E NÍQUEL.

Quanto aos mecanismos de oligomerização de etileno com catalisadores de cromo, existem vários estudos voltados para proposição de um mecanismo mais provável para a oligomerização de etileno, e o mecanismo mais aceito e mais citado até hoje é o mecanismo metalacilo.

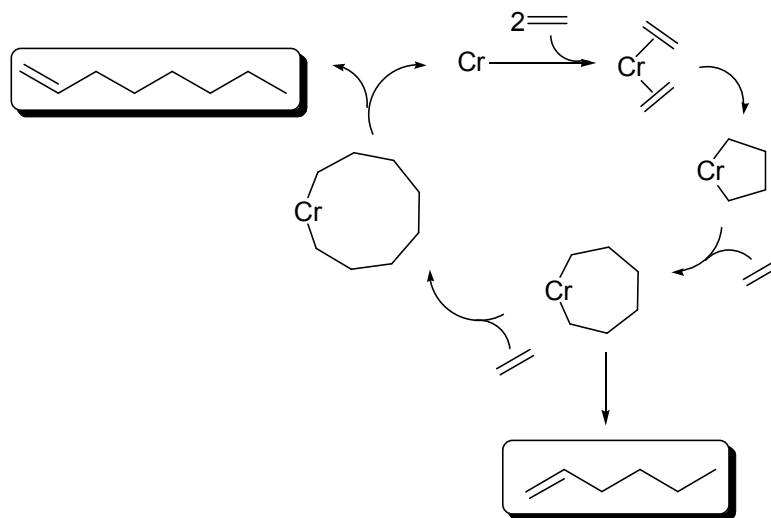
Manyik, em 1977, propôs pela primeira vez o envolvimento de metalacilos como intermediário da formação de hexeno-1, percebendo a diferença entre a formação de polietileno e hexeno-1, já que esta última tem dependência diferente quanto à pressão e temperatura.⁵⁵

Esse mecanismo foi expandido por Briggs em 1989, e o esquema é aceito até hoje (Esquema 17).⁵⁶



Esquema 46. Mecanismo metalacilo na formação de hexeno-1.

As etapas principais do mecanismo são as coordenações das duas unidades de etileno via adição oxidativa para a formação de um metalacilo de 5 membros. Posteriormente ocorre a expansão do anel com a inserção de outra molécula de etileno, formando um metalacilo de 7 membros. Nesta etapa, na trimerização, há a eliminação redutiva para a produção de hexeno-1 e, na tetramerização, mostrado por Overett⁵⁷, onde espécies metalaciloheptano são mais estáveis, há uma nova expansão do anel, formando um anel de 9 membros. Com a eliminação redutiva deste anel, há a formação do octeno-1 (Esquema 47). A estabilidade relativa de anéis de 5, 7 e 9 membros explicam a seletividade maior para anéis menores no caso das oligomerizações com distribuição Shutz-Flory. Ainda se tem dúvidas sobre como metalacilos grandes, como com 21 membros, são estáveis, formando especificamente α -olefinas.⁵⁸

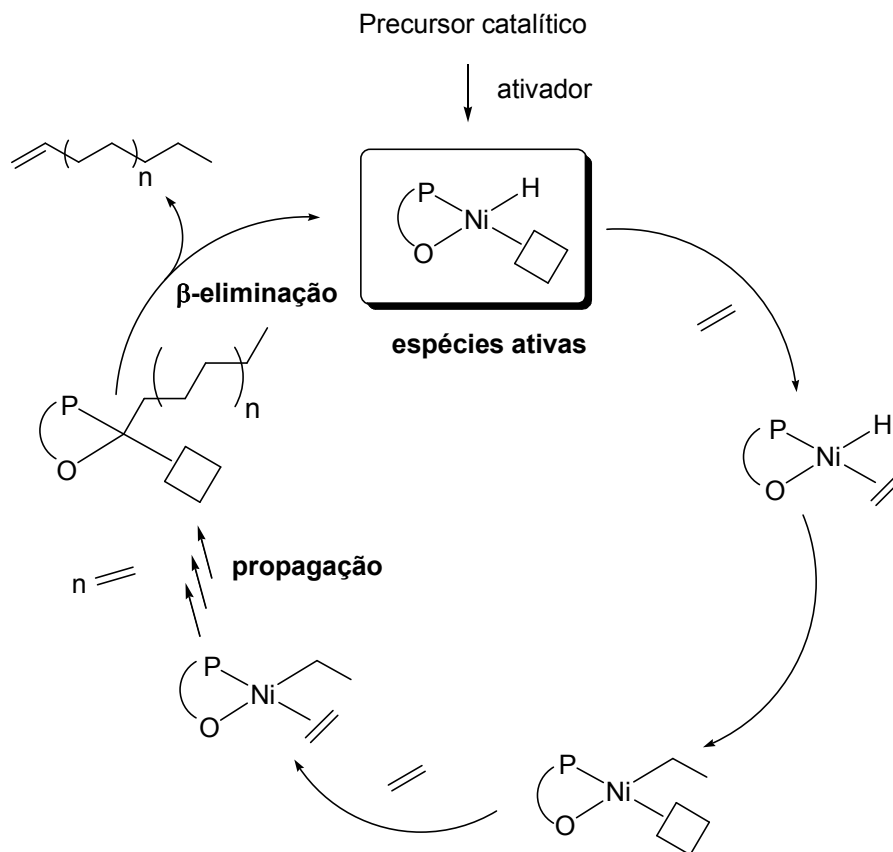


Esquema 47. Mecanismo metalacilo na formação de hexeno-1 e octeno-1.

Emrich e colaboradores⁵⁹ isolaram um cromacicloheptano, enquanto Agapie e colaboradores⁶⁰ e Overett e colaboradores⁵⁷ deuteraram o etileno para provar o mecanismo. Além disso, Gibson e colaboradores⁶¹ mostraram evidências de que o crescimento de cadeia não pode vir de incorporação de α -olefinas maiores e implica fortemente um mecanismo envolvendo o crescimento de anéis metalacilos grandes. Estudos teóricos têm sido realizados, tanto com Cr⁶², quanto com Ta⁶³ e Ti⁶⁴ e também seguem o mecanismo metalacilo.

Também em relação aos estudos mecanísticos, a determinação dos estados de oxidação formados durante a oligomerização seletiva de olefinas tem sido uma intensa área de estudo. Para espécies mononucleares, os estados de oxidação M^n e M^{n+2} têm que ser possíveis para as oxidações e eliminações redutivas do mecanismo. E no caso do cromo, as formações das espécies Cr^{II}/Cr^{IV}, Cr^I/Cr^{III} e Cr^{III}/Cr^V durante o mecanismo já foram propostas.⁵⁸

Quanto ao mecanismo aceito para complexos de níquel, trata-se do mecanismo níquel-hidreto, espécie resultante da ativação dos complexos precursores. Lutz e col.⁶⁵ propõem um ciclo catalítico para complexos de níquel (II) do tipo P,O (Esquema 48).



Esquema 48. Mecanismo catalítico proposto por Lutz.

Iniciando com a espécie metal-hidreto, segue a coordenação de etileno, uma inserção migratória, gerando uma espécie níquel-alkil, onde a cadeia alkil assume posição *trans* ao átomo de fósforo. Como a cadeia alkil é mais fortemente coordenada na posição *trans* ao átomo de oxigênio, uma etapa de isomerização provavelmente ocorre antes da próxima coordenação de etileno e a terminação da cadeia ocorre via β -eliminação, regenerando a espécie níquel-hidreto.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo geral sintetizar novos catalisadores baseados em metais de transição [níquel (II) e cromo (III)] a partir de ligantes bi- e tridentados contendo átomos doadores (como S, O e N) e avaliar a potencialidade destes em reações de oligomerização do etileno, produzindo particularmente alfa-olefinas lineares.

3.2 Objetivos Específicos

- ❖ Sintetizar novas classes de ligantes bidentados e tridentados contendo átomos doadores, como enxofre, oxigênio e nitrogênio.
- ❖ A partir destes novos ligantes, sintetizar novas classes de catalisadores de Ni(II) e Cr(III);
- ❖ Avaliar a capacidade destes complexos oligomerizar o etileno com especial atenção para a produção de alfa-olefinas lineares;
- ❖ Verificar a influência das condições reacionais sobre a actividade catalítica e seletividade;

4. PARTE EXPERIMENTAL

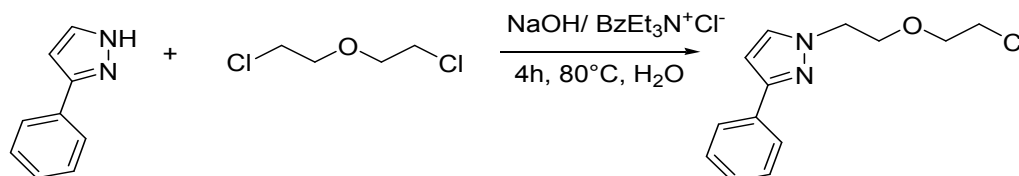
4.1 PROCEDIMENTOS GERAIS

Todas as manipulações foram efetuadas em linha de vácuo utilizando técnicas de Schlenk. Tolueno, THF, pentano, hexano e o éter etílico foram destilados em presença de Na/benzofenona, Acetonitrila (ACN) e diclorometano foram destilados com pentóxido de fósforo e armazenados em ampolas em atmosfera de argônio. Dimetilformamida (DMF) foi seco com CaH_2 e destilados sob vácuo. O hidreto de sódio 60% em parafina foi lavado com hexano (3x) e seco sob vácuo antes do uso. A vidraria utilizada foi deixada em uma estufa a 120°C por 12 h e resfriados sob vácuo. A sílica utilizada para purificação dos ligantes por cromatografia em coluna foi 5 Silica gel 60 (0,063-0,2mm) (70-230 mesh) - MACHEREY-NAGEL. Os reagentes utilizados para a síntese dos pirazóis e ligantes nitrogenados tridentados foram adquiridos da Aldrich e Acros e utilizados como recebidos. O ditercbutilpirazol⁶⁶, o fenilpirazol⁶⁶, $\text{NiCl}_2(\text{DME})$ ⁶⁷ (DME = 1,2-dimetoxietano), o 1-(2-(2-cloroetoxi)etil)-3,5-dimetil-1-pirazol⁶⁸ e o 1-(2-(2-cloroetoxi)etil)pirazol⁶⁸ foram sintetizados como na literatura. Metilaluminoxano (MAO) (Witco, 5,21 % em peso total de Al em tolueno, com aproximadamente 20% de Trimetilalumínio – TMA – ou Akzo Nobel 13% em peso total de Al em tolueno) foi utilizado como recebido. Ethyl aluminium Sesqui Chloride (EASC - Akzo Nobel) foi usado com diluição prévia (solução em tolueno com 2,1 % Al). Os gases etileno e argônio foram adquiridos da White Martins. As análises elementares foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química – UFRGS. As análises de infravermelho foram realizadas no equipamento Espectrômetro Bruker Alpha-P . Espectros de ^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN foram obtidos em um espectrômetro Varian Inova 300 operando a 25°C . A Espectrometria de Massas de Alta Resolução por Ionização Electrospray (ESI-HRMS) dos complexos de níquel e de cromo foram realizados em um espectrômetro Micromass Waters® Q-Tof no modo positivo em soluções de CH_3CN , CH_3OH ou CHCl_3 – em parte realizada nesta universidade e outra parte realizada em cooperação com o Laboratório *Catalyse et Organométalliques* da *Université de Rennes – France*. As análises de Difração de Raio X de monocristal foram realizadas através de cooperação com o Laboratório *Catalyse et Organométalliques* da *Université de Rennes – France*.

4.2 SÍNTESE DO PRÉ-LIGANTE

Os pré-ligantes sintetizados foram utilizados para a síntese dos ligantes da primeira e terceira classe de ligantes. Serão apresentadas no item 4.2.1 apenas um dos pré-ligantes, já que os outros já estão descritos na literatura.

4.2.1 1-(2-(2-cloroetoxi)etil)-3-fenil-1-pirazol (Esquema 49)



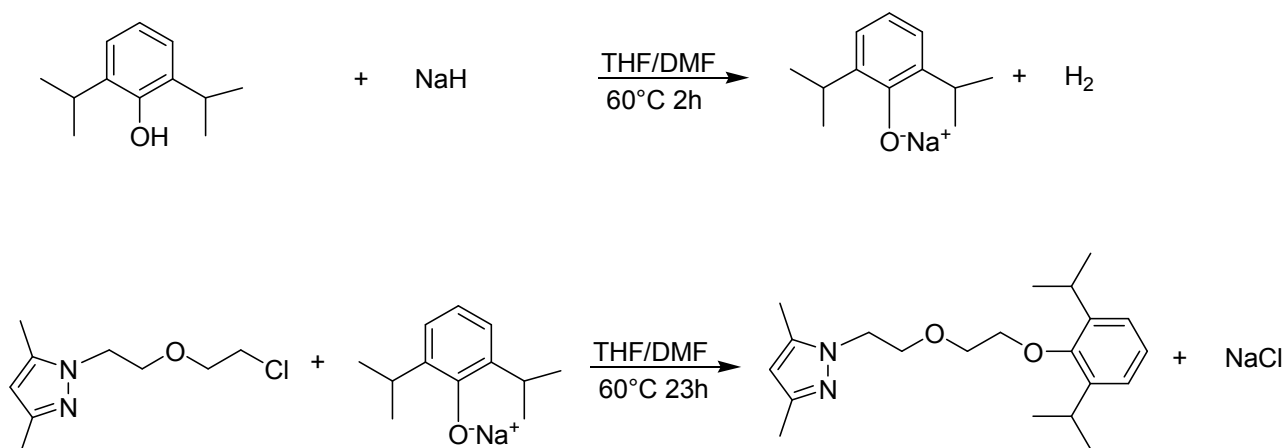
Esquema 49. Síntese do 1-(2-(2-cloroetoxi)etil)-3-fenil-1-pirazol.

A um balão schlenk de 250 mL foram adicionados 2,47 g (17 mmol) de fenilpirazol, 1,37 g (34 mmol) de hidróxido de sódio, 9,77 g (68 mmol) de 2,2-diclorodietiléter, 0,20 g (89 mmol) de cloreto de benziltriethylamônio e 20 mL de água destilada, deixando-se a mistura a 80°C por 4h. Posteriormente, foi retirado sob vácuo a 80°C a água e o excesso de 2,2-diclorodietiléter. Após, o produto foi destilado sob pressão reduzida, resultando um líquido viscoso amarelado (43%). RMN ¹H (CDCl₃): δ (ppm) 3,53 (2H, t, ³J_{HH} = 5,1 Hz), 3,61 (2H, t, ³J_{HH} = 5,1 Hz), 3,88 (2H, t, ³J_{HH} = 5,1 Hz), 4,31 (2H, t, ³J_{HH} = 5,1 Hz), 6,53 (1H, d), 7,27 (1H, t, ³J_{HH} = 7,5 Hz), 7,38 (2H, t, ³J_{HH} = 7,5 Hz), 7,50 (1H, d), 7,80 (2H, d). RMN ¹³C (CDCl₃): 43,1, 52,5, 70,1, 71,5, 103,0, 125,8, 127,9, 128,9, 132,0, 133,8, 151,8. IV (ATR): 3062 (f), 3035 (f), 2935 (m), 2876 (m), 1696 (f), 1599 (F), 1586 (F), 1524 (f), 1496 (F), 1468 (F), 1456 (F), 1408 (m), 1388 (m), 1352 (m), 1328 (f), 1301 (m), 1241 (F), 1226 (F), 1170 (F), 1153 (m), 1074 (F), 1040 (F), 997 (m), 948 (m), 915 (f), 882 (f), 816 (f), 746 (F), 689 (F), 626 (m), 596 (m), 508 (F), 465 (f).

4.3 SÍNTESE DE LIGANTES

Neste trabalho, foram sintetizados 18 novos ligantes, sendo eles de 4 tipos de estruturas diferentes, desta forma, foram separados em 4 classes: Classe 1, Ligantes Tridentados Assimétricos Tipo Pirazol-Fenolato; Classe 2, Ligantes Bidentados Assimétricos Tipo Pirazol-Fenolato; Classe 3, Ligantes Assimétricos Tipo Pirazol-Imidazólio; Classe 4, Ligantes Tridentados Assimétricos Tipo Fenolato-Imina.

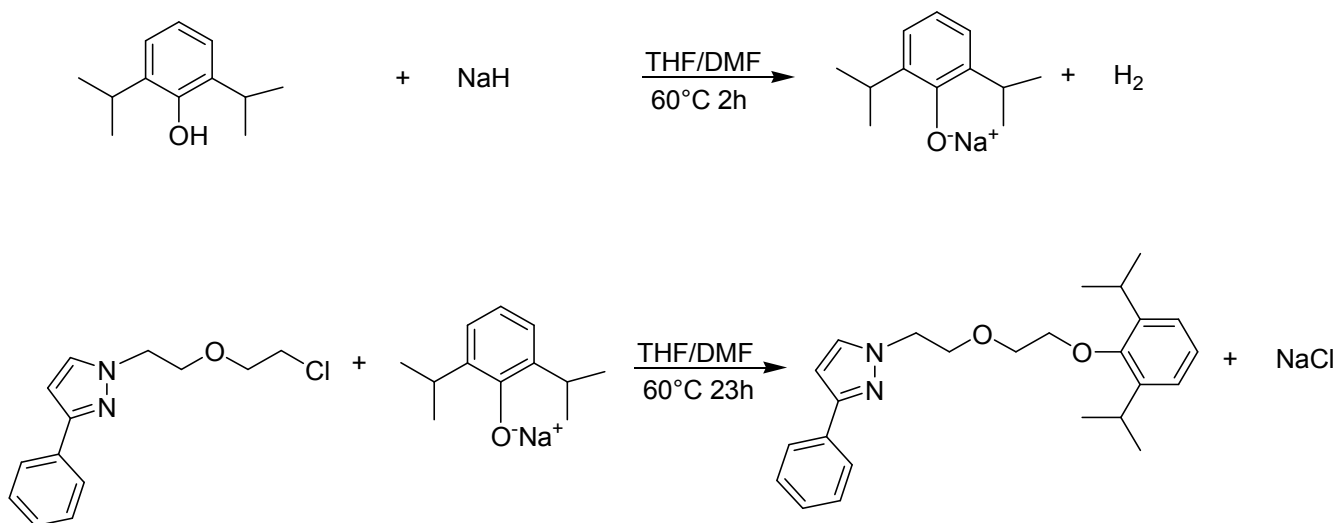
4.3.1 Classe 1: 1-(2-(2-(2,6-diisopropilfenoxi)eto)etil)-3,5-dimetil-1-pirazol (L1) (Esquema 50)



Esquema 50. Síntese do ligante L1.

Sob atmosfera de argônio, 2,6-diisopropilfenol (0,41 g, 2,30 mmol) em DMF seco (10 mL) e THF seco (10 mL) foi adicionado em uma suspensão de NaH (0,08 g, 3,45 mmol) em DMF seco (17 ml) e THF seco (10 mL). A mistura ficou sob agitação por 2 h a 60°C. Posteriormente, a esta solução foi adicionada sob agitação uma solução de 1-(2-(2-cloroeto)etil)-3,5-dimetil-1-pirazol (0,46 g, 2,30 mmol) – preparado de acordo com a literatura⁶⁸ – em DMF seco (7 mL). A mistura foi mantida sob agitação a 60°C por 23 h, resfriada e, então, foi adicionado água destilada lentamente para o consumo do excesso de NaH presente. O solvente foi então evaporado sob pressão reduzida. O produto foi extraído com acetato de etila (3 x 15 mL), lavado com água (2 x 15 mL) e seco com MgSO₄. O solvente foi evaporado, resultando em um líquido viscoso amarelado (0,70 g, 88%). RMN H¹ (CDCl₃): δ (ppm) 1,21 (6H, d), 1,23 (6H, d), 2,23 (3H, s), 2,30 (3H, s), 3,34 (2H, m), 3,73 (2H, t, ³J_{HH} = 4,5 Hz), 3,84 (2H, t, ³J_{HH} = 4,6 Hz), 3,91 (2H, t, ³J_{HH} = 5,5 Hz), 4,21 (2H, t, ³J_{HH} = 5,5 Hz), 5,79 (1H, s), 7,10 (3H, s). RMN ¹³C (APT- CDCl₃): 10,97, 13,4, 24,0, 26,1, 48,6, 70,5, 70,7, 73,6, 104,7, 123,9, 124,6, 139,9, 141,6, 147,5, 152,7. HRMS (ESI, ACN, m/z): [MH]⁺ (C₂₁H₃₃N₂O₂) calculado 345,2542 encontrado 345,2531. IV (ATR): 3394 (m-largo), 3220 (m), 3120 (m), 3062 (m), 2929 (F), 2871 (F), 2815 (m-ombro), 2756 (m), 2725 (m), 2605 (f), 2526 (f), 1922 (f), 1868 (f), 1971 (f), 1652 (m), 1616 (m), 1589 (m), 1554, 2526 (f), 1922 (f), 1868 (f), 1971 (f), 1652 (m), 1616 (m), 1589 (m), 1554 (F), 1465 (F), 1444 (F), 1383 (F), 1361 (F), 1325 (F), 1255 (F), 1188 (F), 1128 (F), 1099 (F-ombro), 1058 (F), 1020 (m-ombro), 977 (m), 935 (F), 910 (F), 794 (F), 759 (F), 678 (m), 648 (m), 628 (m).

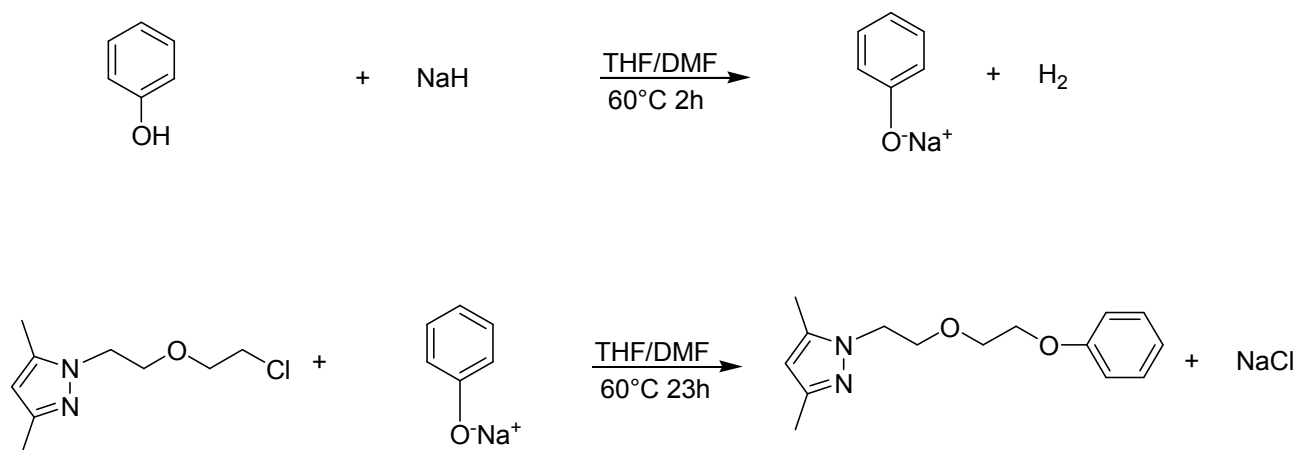
4.3.2 Classe 1: 1-(2-(2-(2,6-diisopropilfenoxi)etoxi)etil)-3-fenil-1-pirazol (L2) (Esquema 51)



Esquema 51. Síntese do ligante L2.

Este produto foi preparado seguindo um procedimento similar ao descrito para L1, iniciando com 2,6-diisopropilfenol (0,43 g, 2,30 mmol), NaH (0,11 g, 4,8 mmol) e 1-(2-(2-cloroetoxi)etil)-3-fenil-1-pirazol (0,6 g, 2,30 mmol), resultando em um líquido viscoso amarelado. Após coluna cromatográfica com acetato de etila: hexano (20:80), foi obtido um líquido viscoso incolor (98%). RMN H¹ (CDCl₃): δ (ppm) 1,20 (12H, d, ³J_{HH} = 7,0 Hz), 3,36 (2H, m), 3,78 (2H, t, ³J_{HH} = 6,0 Hz), 3,86 (2H, t, ³J_{HH} = 6,2), 3,97 (2H, t, ³J_{HH} = 5,2), 4,41 (2H, t, ³J_{HH} = 5,2), 6,55 (1H, d, ³J_{HH} = 2,3), 7,10 (3H, s), 7,28-7,38 (3H, m), 7,57 (1H, d, ³J_{HH} = 2,3), 7,79 (2H, d, ³J_{HH} = 7,0). RMN ¹³C (APT- CDCl₃): 24,0, 26,0, 52,3, 70,0, 70,4, 73,6, 102,5, 123,9, 124,6, 125,4, 127,3, 128,4, 131,5, 133,5, 141,6, 151,3, 152,7.

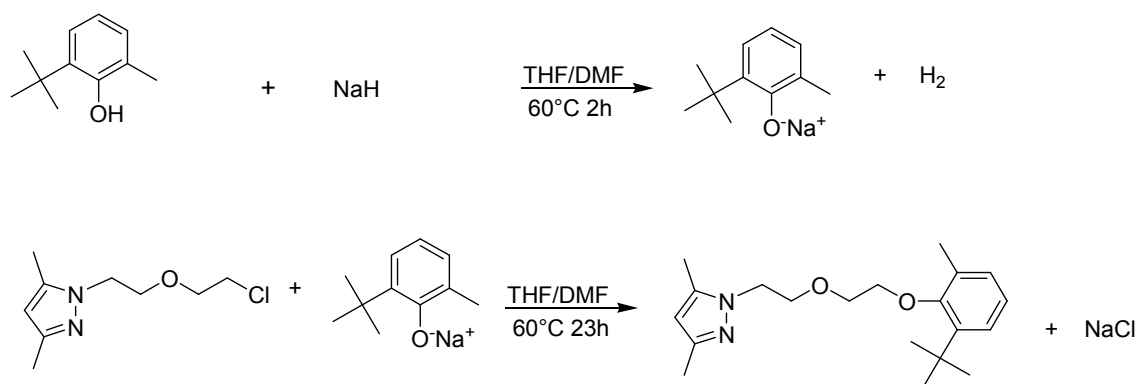
4.3.3 Classe 1: 1-(2-(2-fenoxi)etil)-3,5-dimetil-1-pirazol (L3) (Esquema 52)



Esquema 52. Síntese do ligante L3.

Sob atmosfera de argônio, fenol (0,47 g, 4,99 mmol) em DMF seco (10 mL) e THF seco (10 mL) foi adicionado em uma suspensão de NaH (0,17 g, 7,00 mmol) em DMF seco (17 ml) e THF seco (10 mL). A mistura ficou sob agitação por 2 h a 60°C. Posteriormente, a esta solução foi adicionada, sob agitação, uma solução de 1-(2-(2-cloroetoxi)etil)-3,5-dimetil-1-pirazol (1,00 g, 4,93 mmol) – preparado de acordo com a literatura⁶⁸ – em DMF seco (7 mL). A mistura foi mantida sob agitação a 60°C por 23 h, resfriada e, então, foi adicionado água destilada lentamente para o consumo do excesso de NaH presente. O solvente foi então evaporado sob pressão reduzida. O produto foi extraído com acetato de etila (3 x 15 mL), lavado com água (2 x 15 mL) e seco com MgSO₄. O solvente foi evaporado e após purificação por cromatografia em coluna (10:90 – acetato de etila:hexano) (0,64 g, 50%). RMN H¹ (CDCl₃): δ (ppm) 2,20 (6H, s), 3,66 (2H, t, ³J_{HH} = 4,7 Hz), 3,84 (2H, t, ³J_{HH} = 5,6 Hz), 3,95 (2H, t, ³J_{HH} = 4,7 Hz), 4,09 (2H, t, ³J_{HH} = 5,6 Hz), 5,73 (1H, s), 6,87 (4H, m), 7,24 (1H, t, ³J_{HH} = 7,5 Hz). RMN ¹³C (APT- CDCl₃): 10,7, 13,1, 48,2, 66,8, 69,3, 70,2, 104,4, 114,1, 120,5, 129,0, 139,5, 147,1, 158,3. IV (ATR): 3402 (m-larga), 3064 (m), 3041 (m), 2920 (F), 2875 (F), 2740 (ombro), 2536 (f), 2482 (f), 2038 (f), 1942 (f), 1843 (f), 1772 (f), 1676 (m), 1598 (F), 1587 (F), 1552 (F), 1496 (F), 1456 (F), 1425 (F), 1386 (F), 1355 (F), 1336 (m), 1301 (F), 1292 (F), 1247 (F), 1172 (F), 1132 (F), 1081 (F), 1054 (F), 997 (m), 977 (m), 925 (F), 885 (ombro), 811 (ombro), 792 (F), 754 (F), 692 (F), 648 (m), 628 (m). HRMS (ESI, ACN, m/z): [MH]⁺ (C₁₅H₂₁N₂O₂) calculado 261,1603 encontrado 261,1601.

4.3.4 Classe 1: 1-(2-(2-(2-t-butil-6-metilfenoxi)etoxi)etil)-3,5-dimetil-1-pirazol (L4) (Esquema 53)

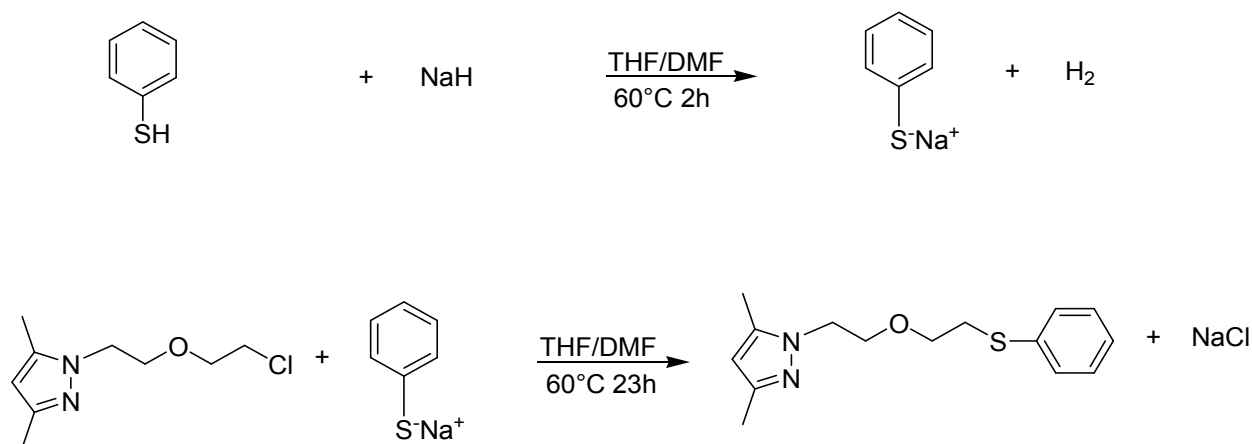


Esquema 53. Síntese do ligante L4.

Este produto foi preparado seguindo um procedimento similar ao descrito para L1, iniciando com 2-t-butil-6-metilfenol (0,38 g, 2,31 mmol), NaH (0,08 g, 3,40 mmol) e 1-(2-(2-cloroetoxi)etil)-3,5-dimetil-

1-pirazol (0,47 g, 2,30 mmol), resultando em um líquido viscoso marrom (0,31 g, 41%). RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) 1,39 (9H, s), 2,24 (3H, s), 2,29 (3H, s), 2,30 (3H, s), 3,77 (2H, t, $^3J_{\text{HH}} = 5,7$ Hz), 3,92 (4H, m), 4,20 (2H, t, $^3J_{\text{HH}} = 5,5$ Hz), 5,78 (1H, s), 6,95 (1H, t, $^3J_{\text{HH}} = 7,6$ Hz), 7,04 (1H, d, $^3J_{\text{HH}} = 7,5$ Hz), 7,17 (1H, d, $^3J_{\text{HH}} = 7,8$ Hz). RMN ^{13}C (APT- CDCl_3): 11,1, 13,5, 17,1, 31,1, 35,0, 48,6, 70,5, 70,7, 71,1, 105,0, 123,6, 125,1, 130,0, 131,6, 140,1, 142,8, 147,8, 156,6. HRMS (ESI, ACN, m/z): $[\text{MH}]^+$ ($\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_2$) calculado 331,2385 encontrado 331,2397. IV (ATR): 3257 (m-larga), 3087 (m), 3056 (m), 2956 (F), 2867 (F), 2815 (ombro), 2734 (f), 2702 (f), 1924 (f), 1851 (f), 1793 (f), 1785 (f), 1739 (f), 1618 (m), 1589 (m), 1554 (F), 1461 (F), 1425 (f), 1388 (F), 1359 (F), 1307 (F), 1269 (F), 1215 (F), 1180 (F), 1128 (F), 1099 (F), 1053 (F), 1053 (F), 1033 (F), 927 (F), 898 (F), 825 (m), 779 (F), 754 (F), 692 (m), 657 (m), 648 (m), 628 (m).

4.3.5 Classe 1: 1-(2-(2-(feniltio)etoxi)etil)-3,5-dimetil-1-pirazol (L5) (Esquema 54)

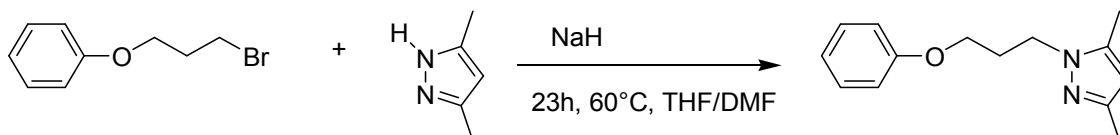


Esquema 54. Síntese do ligante L5.

Sob atmosfera de argônio, tiofenol (1,03 g, 9,39 mmol) em DMF seco (6 mL) e THF seco (6 mL) foi adicionado em uma suspensão de NaH (0,27 g, 11,25 mmol) em DMF (10 mL) e THF seco (6 mL). A mistura ficou sob agitação por 2 h a 60°C. Posteriormente, a esta solução foi adicionada sob agitação uma solução de 1-(2-(2-cloroetoxi)etil)-3,5-dimetil-1-pirazol (1,85 g, 9,11 mmol) em DMF seco (5 mL). A mistura foi mantida sob agitação a 60°C por 23 h, resfriada e então foi adicionado água destilada lentamente para o consumo do excesso de NaH presente. O solvente foi evaporado sob pressão reduzida. O produto foi então extraído com acetato de etila (3 x 15 mL), lavado com água (2 x 15 mL) e seco com MgSO_4 . O solvente foi evaporado, resultando em um líquido viscoso amarelo (1,51g, 60%). RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) 2,19 (6H, s), 2,97 (2H, t, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz), 3,50 (2H, t, $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz), 3,73 (2H, t, $^3J_{\text{HH}} = 5,6$ Hz), 4,06 (2H, t, $^3J_{\text{HH}} = 5,6$ Hz), 5,73 (1H, s), 7,15 (5H, m). RMN ^{13}C (APT- CDCl_3): 10,7, 13,1, 32,7,

48,1, 69,4, 69,7, 104,4, 125,7, 128,5, 129,0, 135,5, 139,4, 147,0. HRMS (ESI, ACN, m/z): $[MH]^+$ ($C_{15}H_{21}N_2OS$) calculado 277,1374 encontrado 277,1383. IV (ATR): 3056 (m), 2947 (F), 2921 (F), 2866 (F), 2796 (f-ombro), 2734 (f), 2482 (f), 1942 (f), 1868 (f), 1652 (f), 1585 (m), 1552 (F), 1479 (F), 1458 (F), 1438 (F), 1423 (F), 1386 (F), 1355 (F), 1303 (F), 1288 (m), 1261 (m), 1216 (F), 1157 (m), 1110 (F), 1068 (m), 1024 (F), 979 (m), 889 (f), 864 (f), 835 (f), 750 (F), 690 (F), 663 (F), 648 (m), 628 (m).

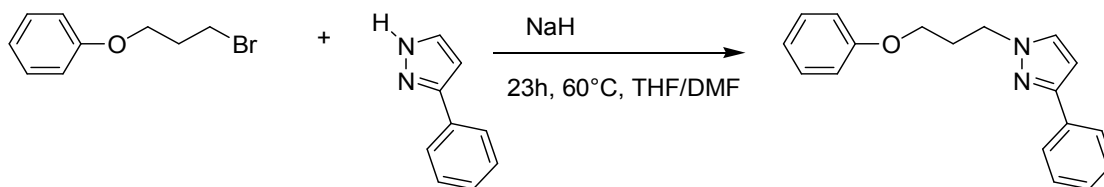
4.3.6 Classe 2: 3,5-dimetil-1-(3-fenoxipropil)pirazol (L6) (Esquema 55).



Esquema 55. Síntese do ligante L6.

Sob atmosfera de argônio, o 3,5-dimetilpirazol (0,3 g, 3,2 mmol) em DMF seco (10 mL) e THF seco (10 mL) foi adicionado em uma suspensão de NaH (0,17 g, 7,00 mmol) em DMF seco (17 ml) e THF seco (10 mL). A mistura ficou sob agitação por 2 h a 60°C. Posteriormente, a esta solução foi adicionada, sob agitação, uma solução de 1-(3-bromopropoxi)benzeno (0,7 g, 3,2 mmol) em DMF seco (7 mL). A mistura foi mantida sob agitação a 60°C por 23 h, resfriada e então foi adicionado água destilada lentamente para o consumo do excesso de NaH presente. O solvente foi evaporado sob pressão reduzida. O produto foi então extraído com acetato de etila (3 x 15 mL), lavado com água (2 x 15 mL) e seco com MgSO₄. O solvente foi evaporado, resultando um líquido viscoso amarelado (64%). RMN ¹H (CDCl₃): 2,18 (3H, s), 2,26 (3H, s), 2,30 (2H, m), 3,88 (2H, t, ³J_{HH} = 5,8 Hz), 4,18 (2H, t, ³J_{HH} = 6,6 Hz), 5,77 (1H, s), 6,88 (2H, d, ³J_{HH} = 7,6 Hz), 6,95 (1H, t, ³J_{HH} = 7,3 Hz), 7,29 (2H, t, ³J_{HH} = 7,4 Hz). RMN ¹³C (APT-CDCl₃): 10,5, 13,3, 29,6, 44,4, 63,8, 104,4, 114,1, 120,5, 129,2, 138,9, 147,2, 158,3. IV (ATR): 3062 (f), 3042 (f), 2946 (m), 2930 (m), 2874 (m), 1600 (F), 1586 (F), 1552 (F), 1496 (F), 1470 (F), 1423 (m), 1387 (m), 1355 (f), 1298 (m), 1241 (F), 1172 (F), 1152 (f), 1130 (f), 1079 (m), 1054 (F), 1037 (m), 1021 (m), 997 (f), 978 (f), 908 (F), 882 (f), 778 (m), 752 (F), 728 (F), 690 (F), 643 (m), 597 (m), 510 (m). Análise elementar: CHN esperado – C = 73,01%, H = 7,88%, N = 12,16%; CHN obtido – C = 72,54%, H = 8,58%, N = 12,09%.

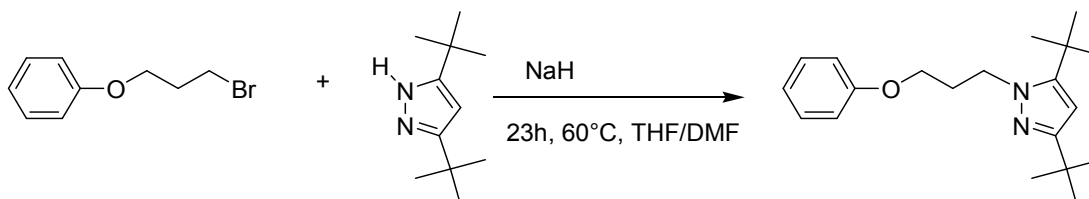
4.3.7 Classe 2: 1-(3-fenoxipropil)-3-fenilpirazol (L7) (Esquema 56).



Esquema 56. Síntese do ligante L7.

Este produto foi preparado seguindo um procedimento similar ao descrito para L6, iniciando com 3-fenilpirazol (0,7 g, 4,5 mmol), NaH (9,0 mmol) e 1-(3-bromopropoxi)benzeno (0,96 g, 4,5 mmol) resultando em um líquido viscoso amarelado (60%). RMN ¹H (CDCl₃): 2,34 (2H, quint), 3,89 (2H, t, ³J_{HH} = 5,8 Hz), 4,34 (2H, t, ³J_{HH} = 6,7 Hz), 6,49 (1H, d, ³J_{HH} = 2,2 Hz), 6,89 (2H, d, ³J_{HH} = 7,8 Hz), 6,94 (1H, t, ³J_{HH} = 7,4 Hz), 7,34 (6H, m), 7,80 (2H, d, ³J_{HH} = 7,0 Hz). RMN ¹³C (APT- CDCl₃): 29,6, 48,6, 63,9, 102,3, 114,3, 120,7, 125,4, 127,4, 128,4, 129,3, 131,0, 133,4, 151,5, 158,5. IV (ATR): 3061 (f), 3035 (f), 2935 (m), 2874 (m), 1734 (f), 1698 (f), 1599 (F), 1496 (F), 1468 (F), 1454 (F), 1408 (m), 1354 (m), 1301 (m), 1241 (F), 1172 (F), 1074 (m), 1040 (F), 997 (m), 947 (m), 915 (f), 881 (m), 816 (f), 746 (F), 669 (F), 627 (m), 508 (F). Análise elementar: CHN esperado – C = 77,67%, H = 6,52%, N = 10,06%; CHN obtido – C = 77,01%, H = 6,35%, N = 10,06%.

4.3.8 Classe 2: 3,5-ditercbutil-1-(3-fenoxipropil)pirazole (L8) (Esquema 57)

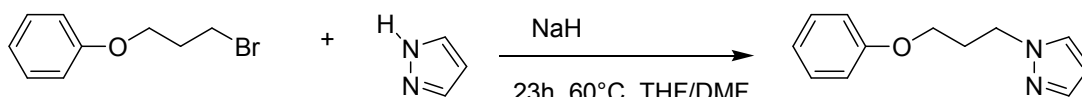


Esquema 57. Síntese do ligante L8.

Este produto foi preparado seguindo um procedimento similar ao descrito para L6, iniciando com 3,5-ditercbutilpirazol (0,81 g, 4,5 mmol), NaH (9,0 mmol) e 1-(3-bromopropoxi)benzeno (0,96 g, 4,5 mmol) resultando em um líquido viscoso amarelado (75%). RMN ¹H (CDCl₃): 1,28 (9H, s), 1,35 (9H, s), 2,37 (2H, quint), 4,03 (2H, t, ³J_{HH} = 5,9 Hz), 4,32 (2H, t, ³J_{HH} = 7,2), 5,78 (1H, s), 6,87-6,94 (3H, m), 7,09 (2H, t, ³J_{HH} = 7,9 Hz). RMN ¹³C (APT- CDCl₃): 30,2, 30,4, 30,9, 31,2, 31,9, 47,4, 64,9, 99,0, 114,3, 120,6, 129,4, 150,9, 158,7, 158,8. HRMS (ESI, ACN, m/z): [MH]⁺ (C₂₀H₃₁N₂O) calculado 315,2436

encontrado 315,2448. IV (ATR): 3104 (f), 3061 (f), 3039 (f), 2945 (m), 2876 (m), 1703 (f), 1599 (F), 1586 (F), 1494 (F), 1470 (F), 1454 (m), 1395 (F), 1358 (f), 1338 (f), 1289 (F), 1239 (F), 1172 (F), 1153 (f), 1080 (F), 1039 (F), 996 (f), 965 (F), 918 (m), 882 (m), 831 (m), 816 (m), 791 (f), 752 (F), 690 (F), 653 (m), 617 (F), 596 (m), 510 (F). Análise elementar: CHN esperado – C = 76,39%, H = 9,62%, N = 8,91%; CHN obtido – C = 76,80%, H = 10,43%, N = 8,72%.

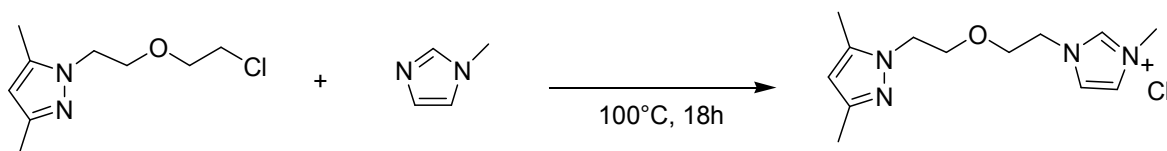
4.3.9 Classe 2: (3-fenoxipropil)pirazol (L9) (Esquema 58).



Esquema 58. Síntese do ligante L9.

Este produto foi preparado seguindo um procedimento similar ao descrito para L6, iniciando com pirazol (1,01 g, 14,7 mmol), NaH (29,4 mmol) e 1-(3-bromopropoxi)benzeno (3,46 g, 16,1 mmol), resultando em um líquido viscoso incolor (75%). RMN ¹H (CDCl₃): RMN ¹H (CDCl₃): 2,31 (2H, quint), 3,87 (2H, t, ³J_{HH} = 5,8 Hz), 4,33 (2H, t, ³J_{HH} = 6,6 Hz), 6,20 (1H, t, ³J_{HH} = 2,0 Hz), 6,85 (2H, d, ³J_{HH} = 7,8 Hz), 6,93 (1H, t, ³J_{HH} = 6,9 Hz) 7,27 (2H, t, ³J_{HH} = 7,7 Hz), 7,34 (1H, d, ³J_{HH} = 2,2 Hz), 7,51 (1H, d, ³J_{HH} = 1,5 Hz). RMN ¹³C (APT- CDCl₃): 29,8, 48,3, 63,8, 105,0, 114,2, 120,6, 129,2, 129,3, 139,3, 158,4. IV (ATR): 3102 (f), 3062 (f), 3041 (f), 2940 (m), 2877 (m), 1705 (f), 1599 (F), 1586 (F), 1496 (F), 1470 (F), 1394 (F), 1289 (m), 1239 (F), 1172 (F), 1080 (F), 1037 (F), 965 (F), 918 (m), 881 (m), 816 (f), 746 (F), 690 (F), 652 (m), 617 (F), 597 (m), 510 (F). Análise elementar: CHN esperado – C = 71,26%, H = 6,98%, N = 13,85%; CHN obtido – C = 70,90%, H = 6,42%, N = 13,97%.

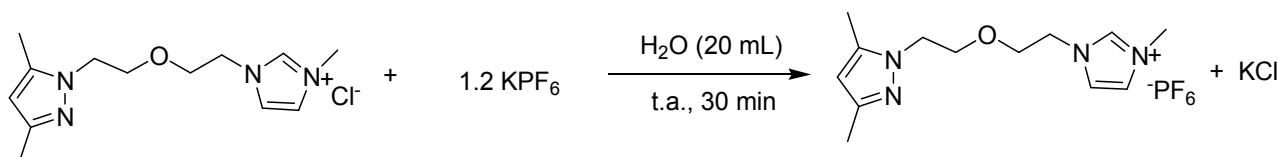
4.3.10 Classe 3: [1-(2-(2-metilimidazol-etoxi)etil)-3,5-dimetilpirazol]⁺Cl⁻ (L10⁺Cl⁻) (Esquema 59)



Esquema 59. Síntese do ligante L10⁺Cl⁻.

Adicionou-se 1-(2-(2-cloroetoxi)etil)-3,5-dimetil-1-pirazol destilado logo antes do uso (1,23 g – 6,12 mmol) e 1-metilimidazol também destilado (1,15 g – 14 mmol) em um balão de 100 mL. Deixou-se a 100°C sem solvente sob agitação durante a noite. Lavou-se com tolueno e evaporou-se o resíduo de tolueno a 60°C, resultando em um sólido bege. Este sólido é lavado com THF e o solvente evaporado, resultando em um sólido branco (1,14 – 65%). Este sólido foi insolúvel em acetona, tolueno, THF e éter, e solúvel em clorofórmio e diclorometano. RMN ¹H (CDCl₃): δ (ppm) 2,19 (3H, s), 2,22 (3H, s), 3,81 (4H, m), 4,05 (3H, s), 4,14 (2H, t, ³J_{HH} = 5,2 Hz), 4,56 (2H, t, ³J_{HH} = 4,6 Hz), 5,80 (1H, s), 7,34 (1H, t, ³J_{HH} = 1,8), 7,42 (1H, t, ³J_{HH} = 1,6), 10,30 (1H, s). RMN ¹³C (APT- CDCl₃): 10,8, 13,3, 35,9, 47,9, 49,4, 68,2, 69,5, 104,9, 122,9, 122,9, 135,9, 139,9, 147,4.

4.3.11 Classe 3: [1-(2-(2-metilimidazol-etoxi)etil)-3,5-dimetilpirazol]⁺[PF₆]⁻ (**L10**⁺[PF₆]⁻) (Esquema 60)

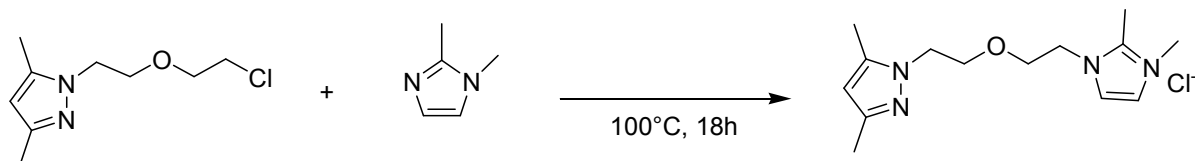


Esquema 60. Síntese do ligante **L10**⁺[PF₆]⁻.

Solubilizou-se o **L10**⁺Cl⁻ (0,44 – 1,5 mmol) em água destilada (20 mL) e adicionou-se KPF₆ (0,33 – 1,8 mmol), deixando sob agitação durante 30 minutos. Durante a reação, precipita um sólido branco amarelado. O produto é extraído com diclorometano (3 x 10mL), seco com sulfato de magnésio durante 24h e, então, evaporado sob vácuo, restando um sólido branco-amarelado (0,59 – 85%). RMN ¹H (CDCl₃): δ (ppm) 2,19 (3H, s), 2,20 (3H, s), 3,72 (2H, t, ³J_{HH} = 4,6), 3,80 (2H, t, ³J_{HH} = 5,2), 3,84 (3H, s), 4,12 (2H, t, ³J_{HH} = 5,3), 4,24 (2H, t, ³J_{HH} = 4,5), 5,81 (1H, s), 7,17 (1H, s), 7,17 (1H, s), 8,30 (1H, s). RMN ¹³C (APT- CDCl₃): 10,8, 13,3, 35,9, 47,9, 49,4, 68,2, 69,5, 104,9, 122,9, 122,9, 135,9, 139,9, 147,4. IV (ATR): 3178 (m), 3161 (m), 3124 (f), 2958 (m), 29033 (m), 2881 (f), 1614 (f), 1566 (m), 1552 (m), 1461 (m), 1431 (m), 1387 (f), 1303 (f), 1172 (F), 1134 (F), 1066 (m), 840 (F), 752 (m), 646 (m), 622 (m), 557 (F). Análise elementar: CHN esperado – C = 39,60%, H = 5,37%, N = 14,21%; CHN obtido – C = 39,46%, H = 5,15%, N = 14,01%.

Para a análise estrutural da molécula, este ligante foi obtido na forma de cristal, solubilizando-o em diclorometano, colocando-se em um tubo de ensaio e adicionando-se lentamente hexano, obtendo-se cristais incolores. Estes cristais foram caracterizados por Difração de Raio X de monocristal. Também foi realizado DSC destes cristais, obtendo-se uma temperatura de fusão (T_m) de 76,23°C.

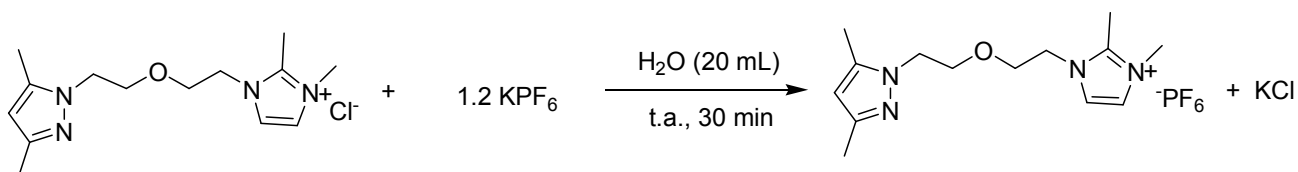
4.3.12 Classe 3: [1-(2-(1,2-dimetilimidazol-etoxi)etil)-3,5-dimetilpirazol]⁺Cl⁻ (L11⁺Cl⁻) (Esquema 61)



Esquema 61. Síntese do ligante L11⁺Cl⁻.

Este ligante foi preparado de acordo com o método descrito na síntese de L10⁺Cl⁻, usando 1,66 g (17 mmol) de 1,2 dimetilimidazol (recristalizado em benzeno a 8 °C) e 1,79 g (8,9 mmol) de 1-(2-(2-cloroetoxi)etil)-3,5-dimetil-1-pirazol. Obteve-se 2,53 g de um líquido viscoso alaranjado (95%). RMN ¹H (CDCl₃): δ (ppm) 2,18 (6H, s), 2,68 (3H, s), 3,80 (4H, m), 3,97 (3H, s), 4,07 (2H, t, ³J_{HH} = 5,3), 4,48 (2H, t, ³J_{HH} = 4,6), 5,78 (1H, s), 7,67 (1H, s), 7,65 (1H, s). RMN ¹³C (APT- CDCl₃): 10,0, 10,8, 13,2, 35,4, 47,6, 48,4, 69,0, 69,3, 104,6, 121,5, 122,3, 139,1, 144,1, 147,0.

4.3.13 Classe 3: [1-(2-(1,2-dimetilimidazol-etoxi)etil)-3,5-dimetilpirazol]⁺[PF₆]⁻ (L11⁺[PF₆]⁻) (Esquema 62).



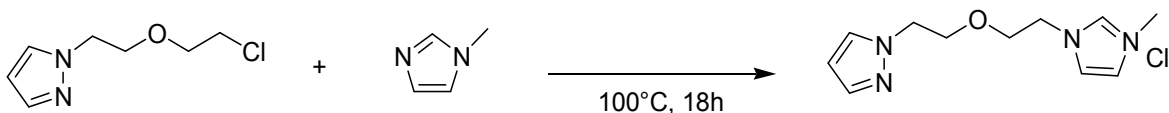
Esquema 62. Síntese do ligante L11⁺[PF₆]⁻.

Este ligante foi preparado de acordo com o método descrito na síntese de L10⁺[PF₆]⁻, usando 1,79 g (6,0 mmol) de L11⁺Cl⁻ e 1,32 g (7,2 mmol) de KPF₆, obtendo-se um sólido branco.

Este ligante foi obtido na forma de cristal, solubilizando-o em diclorometano, colocando-se em um tubo de ensaio e adicionando-se lentamente hexano, obtendo-se cristais incolores. Estes cristais foram caracterizados por Difração de Raio X de monocristal. Também foi realizado DSC destes cristais, obtendo-se uma T_m de 91,8°C. RMN ¹H (CDCl₃): δ (ppm) 2,17 (3H, s), 2,18 (3H, s), 2,49 (3H, s), 3,70-3,78 (7H, m), 4,07 (2H, t, ³J_{HH} = 5,1), 4,17 (2H, t, ³J_{HH} = 4,4), 5,78 (1H, s), 7,12 (1H, s), 7,13 (1H, s). RMN ¹³C (APT- CDCl₃): 9,3, 10,9, 13,4, 35,0, 47,9, 48,4, 68,8, 69,6, 105,0, 121,3, 122,0, 139,6, 144,6, 147,5. IV (ATR): 3152 (m), 2903 (f), 2876 (f), 1592 (f), 1540 (f), 1517 (f), 1464 (f), 1420 (f), 1398 (f),

1354 (f), 1332 (f), 1256 (f), 1180(f), 1123 (m), 1087 (m), 1064 (f), 1041 (f), 997 (f), 947 (f), 915 (f), 828 (F), 753 (F), 717 (ombro-F), 667 (m), 649 (m), 616 (m), 556 (F), 501 (m), 468 (f). Análise elementar: CHN esperado – C = 41,18%, H = 5,68%, N = 13,72%; CHN obtido – C = 40,74%, H = 5,91%, N = 13,42%.

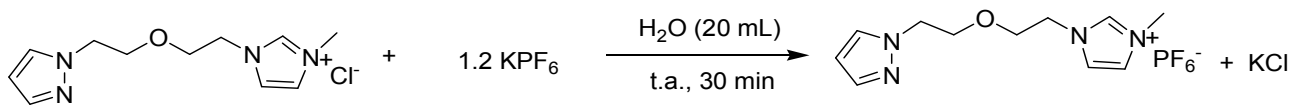
4.3.14 Classe 3: [1-(2-(1-metilimidazol-etoxi)etil)pirazol]⁺Cl⁻ (L12⁺Cl⁻) (Esquema 63)



Esquema 63. Síntese do ligante L12⁺Cl⁻.

Este ligante foi preparado de acordo com o método descrito na síntese de L10⁺Cl⁻, usando 1,09 g (11 mmol) de 1,2 metilimidazol (recristalizado em benzeno a 8 °C) e 1,99 g (11 mmol) de 1-(2-(2-cloroetoxi)etil)pirazol. Obteve-se 2,88 g de um líquido viscoso amarelado (98%). RMN ¹H (CDCl₃): δ (ppm) 3,78 (2H, t, ³J_{HH} = 4,6), 3,87 (2H, t, ³J_{HH} = 5,0), 4,04 (3H, s), 4,34 (2H, t, ³J_{HH} = 5,0), 4,52 (2H, t, ³J_{HH} = 4,6), 6,24 (1H, t), 7,47 (3H, m), 7,57 (1H, d, ³J_{HH} = 2,2), 9,94 (1H, s). RMN ¹³C (APT- CDCl₃): 36,2, 49,2, 51,3, 68,4, 69,2, 105,1, 122,6, 122,9, 130,0, 137,0, 139,0.

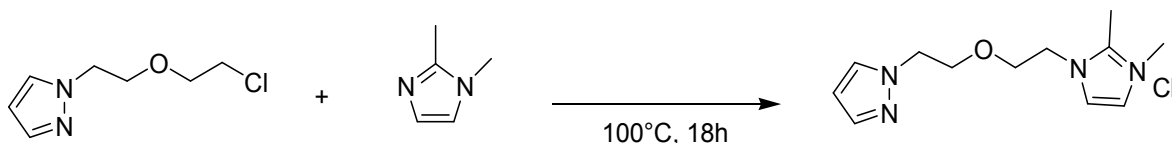
4.3.15 Classe 3: [1-(2-(1-metilimidazol-etoxi)etil)-pirazol]⁺ [PF₆]⁻ (L12⁺[PF₆]⁻) (Esquema 64)



Esquema 64. Síntese do ligante L12⁺[PF₆]⁻.

Este ligante foi preparado de acordo com o método descrito na síntese de L10⁺[PF₆]⁻, usando 2,23 g (8,7 mmol) de L12Cl⁻ e 1,92 g (10 mmol) de KPF₆, extraíndo-se com diclorometano e evaporando obtendo-se um líquido viscoso amarelado (65%). RMN H¹ (CD₂Cl₂): δ (ppm) 3,65 (2H, t; ³J_{HH} = 5,7), 3,78 (5H, m), 4,17 (2H, t; ³J_{HH} = 4,5), 4,23 (2H, t; ³J_{HH} = 5,0), 6,20 (1H, t; ³J_{HH} = 2,0), 7,17 (1H, d, ³J_{HH} = 1,4), 7,19 (1H, d), 7,41 (1H, d; ³J_{HH} = 1,3), 7,44 (1H, d; ³J_{HH} = 1,9), 8,22 (1H, s). RMN ¹³C (APT- CD₂Cl₂): 36,1, 49,6, 51,5, 68,1, 69,4, 105,4, 122,9, 123,1, 130,3, 136,0, 139,2.

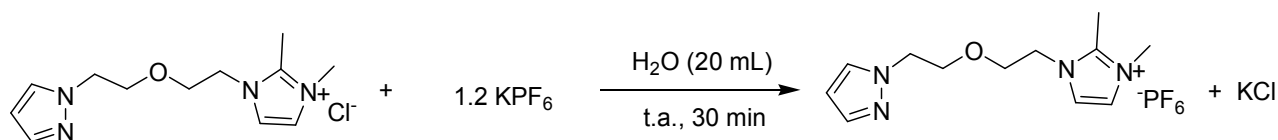
4.3.16 Classe 3: [1-(2-(1,2-dimetilimidazol-etoxi)etil)pirazol]⁺Cl⁻ (L13⁺Cl⁻) (Esquema 65)



Esquema 65. Síntese do ligante L13⁺Cl⁻.

Este ligante foi preparado de acordo com o método descrito na síntese de L10⁺Cl⁻, usando 1,59 g (16 mmol) de 1,2 dimetilimidazol (recristalizado em benzeno a 8 °C) e 2,89 g (16 mmol) de 1-(2-(2-cloroetoxi)etil)pirazol. Obteve-se 4,13 g de um líquido viscoso amarelado (92%). RMN ¹H (CDCl₃): δ (ppm) 2,60 (3H, s), 3,82 (4H, m), 3,92 (3H, s), 4,26 (2H, t; ³J_{HH} = 5,2), 4,45 (2H, t; ³J_{HH} = 4,6), 6,22 (1H, t; ³J_{HH} = 2,1), 7,42 (1H, d; ³J_{HH} = 2,1), 7,44 (1H, d; ³J_{HH} = 1,5), 7,60 (1H, d; ³J_{HH} = 2,1), 7,67 (1H, d; ³J_{HH} = 2,1). RMN ¹³C (APT- CDCl₃): 10,2, 35,5, 48,5, 51,3, 69,0, 69,2, 105,3, 121,7, 122,4, 129,7, 139,1, 144,4.

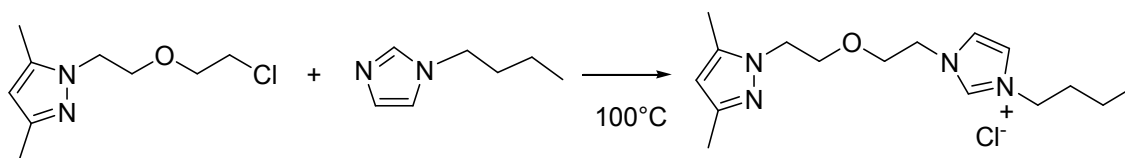
4.3.17 Classe 3: [1-(2-(1,2-dimetilimidazol-etoxi)etil)-pirazol]⁺[PF₆]⁻ (L13⁺[PF₆]⁻) (Esquema 66)



Esquema 66. Síntese do ligante L13⁺[PF₆]⁻.

Este ligante foi preparado de acordo com o método descrito na síntese de L10⁺[PF₆]⁻, usando 3,7 g (12 mmol) de L13⁺Cl⁻ e 2,7 g (14 mmol) de KPF₆, obtendo-se 3,10 g de um sólido cristalino quando recristalizado em diclorometano/pentano (68%). Ponto de fusão: 77,7 °C. RMN H¹ (CD₂Cl₂): 2,45 (3H, s), 3,70 (2H, t, ³J_{HH} = 4,8), 3,73 (3H, s), 3,82 (2H, t, ³J_{HH} = 5,1), 4,16 (2H, t, ³J_{HH} = 4,8), 4,23 (2H, t, ³J_{HH} = 5,2), 6,22 (1H, t, ³J_{HH} = 2,0), 7,09 (1H, d, ³J_{HH} = 2,2), 7,11 (1H, d, ³J_{HH} = 2,2), 7,36 (1H, d, ³J_{HH} = 2,2), 7,42 (1H, d, ³J_{HH} = 1,3). RMN ¹³C (APT- CD₂Cl₂): 9,7, 35,4, 48,8, 51,7, 68,9, 69,8, 105,5, 121,5, 122,4, 130,0, 139,3, 145,0. IV (ATR): 3157 (f), 3125 (f), 1593 (f), 1542 (f), 1417(f), 1180(f), 1057 (m), 826 (F), 753 (m), 669 (m), 649 (f), 614 (m), 556 (F). Análise elementar: CHN esperado – C = 37,90%, H = 5,04%, N = 14,73%; CHN obtido – C = 37,74%, H = 4,85%, N = 14,53%.

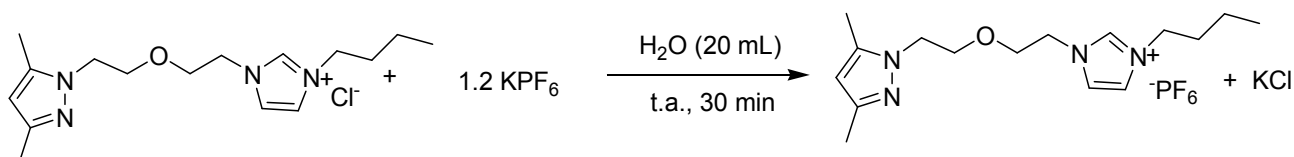
4.3.18 Classe 3: [1-(2-(2-butylimizadol-etoxi)etil)-3,5-dimetilpirazol]⁺Cl⁻ (L14⁺Cl⁻) (Esquema 67)



Esquema 67. Síntese do ligante L14⁺Cl⁻.

Adicionou-se 1-(2-(2-cloroetoxi)etil)-3,5-dimetil-1-pirazol destilado logo antes do uso (1,62 g – 8 mmol) e 1-butylimidazol também destilado (1,01 g – 8 mmol) em um balão de 100 mL. Deixou-se a 100°C sem solvente sob agitação durante a noite, obtendo-se um líquido viscoso amarelado (95%). RMN ¹H (CDCl₃): δ (ppm) 0,97 (3H, t; ³J_{HH} = 7,3), 1,39 (2H, m), 1,89 (2H, m), 2,20 (3H, s), 2,22 (3H, s), 3,82 (4H, m), 4,14 (2H, t; ³J_{HH} = 5,1), 4,29 (2H, t; ³J_{HH} = 7,5), 4,60 (2H, t; ³J_{HH} = 4,6), 5,80 (1H, s) 7,37-7,38 (2H, m), 10,37 (1H, s). RMN ¹³C (APT- CDCl₃): 10,9, 13,2, 13,3, 19,2, 31,9, 47,9, 49,2, 49,5, 68,9, 69,4, 104,8, 121,0, 123,0, 137,0, 139,4, 147,2.

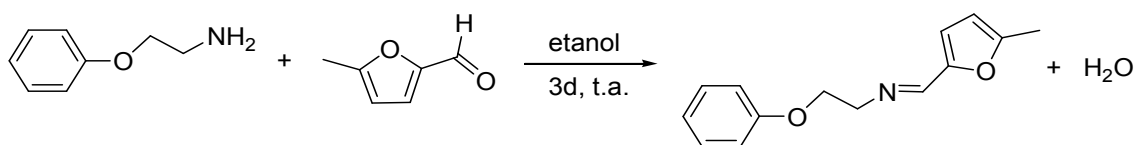
4.3.19 Classe 3: [1-(2-(1-butylimizadol-etoxi)etil)-3,5-dimetilpirazol]⁺[PF₆]⁻ (L14⁺[PF₆]⁻) (Esquema 68).



Esquema 68. Síntese do ligante L14⁺[PF₆]⁻.

Este ligante foi preparado de acordo com o método descrito na síntese de L10⁺[PF₆]⁻, usando 0,49 g (1,5 mmol) de L14⁺Cl⁻ e 0,33 g (1,8 mmol) de KPF₆, obtendo-se um líquido viscoso amarelado (87%). RMN ¹H (CDCl₃): δ (ppm) 0,94 (3H, t; ³J_{HH} = 7,3), 1,35 (2H, m), 1,82 (2H, m), 2,18 (s, 3H), 2,20 (s, 3H), 3,72 (2H, ³J_{HH} = 4,5), 3,80 (2H, t; ³J_{HH} = 5,2), 4,11 (4H, m), 4,27 (2H, t; ³J_{HH} = 4,6), 5,79 (1H, s) 7,21 (1H, s), 7,25 (1H, s), 8,38 (1H, s). RMN ¹³C (APT- CDCl₃): 10,7, 13,1, 13,3, 19,2, 31,6, 47,9, 49,5, 49,5, 68,3, 69,5, 104,9, 121,6, 123,1, 135,1, 139,7, 147,3. IV (ATR): 3640 (f), 3161 (f), 3117 (f), 2962 (f), 2932 (f), 2876 (f), 1563 (m), 1460 (m), 1421 (f), 1377 (f), 1302 (f), 1223 (f), 1163 (m), 1123 (m), 1066 (f), 1027 (f), 825 (F), 749 (ombro-F), 642 (m), 554 (F). Análise elementar: CHN esperado – C = 44,04%, H = 6,79%, N = 12,78%; CHN obtido – C = 43,70%, H = 6,79%, N = 12,78%.

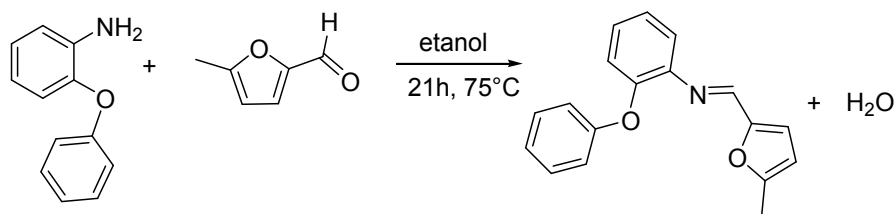
4.3.20 Classe 4: (E)-N-((5-metilfuran-2-il)metileno)-2-fenoxietanamina (L15) (Esquema 69)



Esquema 69. Síntese do ligante L15.

Foi adicionada uma solução etanólica com 0,44 g (4 mmol) de 5-metilfurfural a um balão de 100 mL com 0,55 g (4 mmol) de 2-fenoxietanamina em 20 mL de etanol sob agitação. Posteriormente, foi deixado sob agitação por 3 dias à temperatura ambiente. Após evaporado o solvente, obteve-se um sólido alaranjado que foi lavado com hexano e deixado sob vácuo (0,79 g - 86%). O cristal analisado por Difração de Raio X foi obtido através da evaporação lenta de solução concentrada do produto em pentano. Ponto de fusão: 70°C. RMN H¹ (CDCl₃): δ (ppm) 2,37 (3H, s), 3,95 (2H, t, ³J_{HH} = 5,8), 4,28 (2H, t, ³J_{HH} = 5,8), 6,08 (1H, d, ³J_{HH} = 3,4), 6,64 (1H, d, ³J_{HH} = 3,2), 6,92 (3H, m, ³J_{HH} = 8,9), 7,26 (2H, t, ³J_{HH} = 9,2), 8,08 (1H, s) RMN ¹³C (APT- CDCl₃): 13,9, 60,3, 67,1, 108,0, 114,6, 116,7, 120,7, 129,3, 149,9, 151,4, 155,8, 158,7. IV (ATR): 3112 (m), 3092 (f), 3061 (f), 3038 (f), 3023 (f), 2993 (f), 2942 (m), 2932 (m), 2909 (m), 2874 (m), 2830 (m), 1845 (f), 1779 (f), 1754 (f), 1708 (f), 1645 (F), 1595 (F), 1585 (F), 1532 (F), 1494 (F), 1484 (F), 1457 (F), 1433 (F), 1387 (m), 1367 (F), 1329 (m), 1289 (F), 1276 (m), 1232 (F), 1200 (F), 1170 (F), 1107 (m), 1080 (F), 1067 (m), 1050 (F), 1021 (F), 1006 (F), 967 (m), 944 (F), 911 (F), 900 (F), 884 (F), 809 (F), 779 (F), 755 (F), 692 (F), 649 (f), 609 (F), 531 (m), 508 (F), 467 (f), 438 (f), 425 (m). Análise elementar: CHN esperado – C = 73,34%, H = 6,59%, N = 6,11%; CHN obtido – C = 73,36%, H = 6,96%, N = 6,19%. UV(CH₂Cl₂): λ_{máx} = 278 nm.

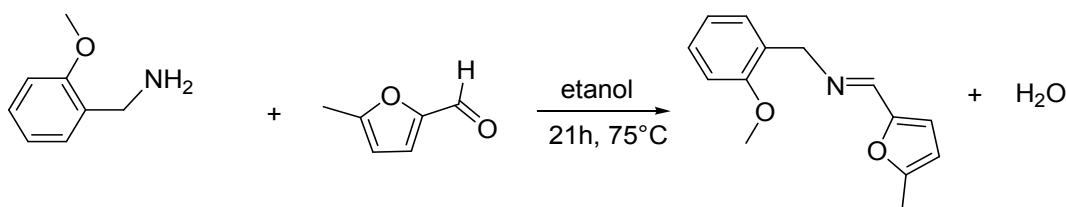
4.3.21 Classe 4: (E)-N-((5-metilfuran-2-il)metileno)-2-fenoxibenzenamina (L16) (Esquema 70)



Esquema 70. Síntese do ligante L16.

Foi adicionada uma solução etanólica com 1,00 g (9,1 mmol) de 5-metilfurfural a um balão de 100 mL com 1,69 g (9,1 mmol) de 4-fenoxibenzenamina em 20 mL de etanol sob agitação. Posteriormente, foi colocado em um banho a 75°C e deixado sob agitação por 21 horas. Após evaporado o solvente, obteve-se um sólido marrom que foi lavado com hexano e deixado sob vácuo (2,4 g - 96%). O cristal analisado por Difração de Raio X foi obtido através da evaporação lenta de solução concentrada do produto em pentano. Ponto de fusão: 94°C. RMN H^1 ($CDCl_3$): δ (ppm) 2,38 (3H, s), 6,11 (1H, d, $^3J_{HH} = 3,4$), 6,76 (1H, d, $^3J_{HH} = 3,2$), 6,93-7,18 (7H, m), 7,28 (2H, t, $^3J_{HH} = 7,5$), 8,22 (1H, s). RMN ^{13}C (APT- $CDCl_3$): 14,0, 108,6, 118,3, 118,6, 120,0, 122,3, 122,7, 124,1, 126,1, 129,4, 143,7, 148,7, 149,6, 150,5, 156,7, 157,5. IV (ATR): 3084 (f), 3058 (f), 3039 (f), 3013 (f), 2920 (f), 2882 (f), 1623 (F), 1600 (m), 1576 (F), 1527 (m), 1476 (F), 1447 (F), 1387 (m), 1372 (F), 1331 (f), 1288 (m), 1269 (m), 1239 (F), 1212 (F), 1199 (F), 1180 (F), 1165 (F), 1152 (F), 1103 (F), 1073 (m), 1039 (f), 1021 (F), 1008 (F), 975 (m), 941 (F), 877 (F), 844 (F), 793 (F), 746 (F), 686 (F), 659 (m), 646 (m), 623 (f), 607 (f), 587 (m), 576 (f), 541 (f), 513 (f), 492 (F), 467 (F), 448 (m). Análise elementar: CHN esperado – C = 77,96%, H = 5,45%, N = 5,05%; CHN obtido – C = 77,45%, H = 5,70%, N = 5,20%.

4.3.22 Classe 4: (E)-(2-metoxifenil)-N-((5-metilfuran-2-il)metileno)metanamina (L17) (Esquema 71)

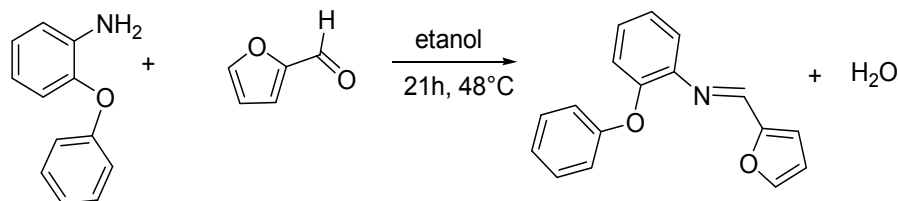


Esquema 71. Síntese do ligante L17.

Este ligante foi preparado de acordo com o método descrito na síntese de L16, usando 0,71 g (5,2 mmol) de 2-metoxibenzilamina e 0,57 g (5,2 mmol) de 5-metilfurfural, obtendo-se um líquido viscoso marrom (1,15g – 97%). RMN H^1 ($CDCl_3$): δ (ppm) 2,35 (3H, s), 3,82 (3H, s), 4,78 (2H, s), 6,06 (1H, d, $^3J_{HH} = 3,2$), 6,60 (1H, d, $^3J_{HH} = 3,2$), 6,85 (1H, d, $^3J_{HH} = 8,2$), 6,93 (1H, t, $^3J_{HH} = 7,4$), 7,22-7,30 (2H, m), 8,01 (1H, s). RMN ^{13}C (APT - $CDCl_3$): 13,5, 54,8, 58,9, 107,6, 109,8, 115,6, 120,1, 126,7, 127,9, 129,4, 149,9, 150,0, 154,9, 156,9. IV (ATR): 3068 (f), 3000 (f), 2925 (m), 2873 (m), 2834 (m), 1642 (F), 1600 (m), 1586 (F), 1532 (F), 1490 (F), 1463 (F), 1427 (F), 1384 (m), 1368 (m), 1328 (f), 1286 (m), 1239 (F),

1196 (m), 1172 (f), 1159 (f), 1110 (F), 1046 (F), 1020 (F), 965 (m), 940 (m), 855 (f), 788 (F), 749 (F), 712 (m), 660 (f), 647 (f), 607 (m), 577 (m), 535 (f), 503 (m), 441 (m). Análise elementar: CHN esperado – C = 73,34%, H = 6,59%, N = 6,11%; CHN obtido – C = 72,98%, H = 6,55%, N = 6,19%.

4.3.23 Classe 4: (E)-N-((furan-2-il)metileno)-2-fenoxibenzenamina (L18) (Esquema 72)



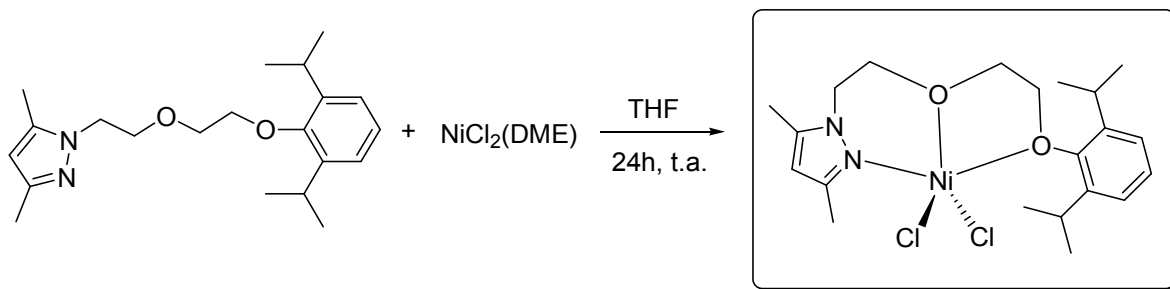
Esquema 72. Síntese do ligante **L18**.

Foi adicionado gota a gota uma solução etanólica com 1,84 g (19,2 mmol) de furfural a um schlenk com 3,51 g (18,9 mmol) de 2-fenoxietanamina e 30 mL de etanol sob agitação por 20h a 48 °C. Após evaporado o solvente, obteve-se um sólido amarelo que foi lavado com hexano e deixado sob vácuo (3,5 g - 70%). Ponto de fusão: 89°C. RMN H¹ (CDCl₃): δ (ppm) 6,50 (1H, s), 6,89 (1H, d, ³J_{HH} = 3,3), 6,97-7,06 (4H, m), 7,12-7,16 (3H, m), 7,29 (2H, t, ³J_{HH} = 7,8) 7,57(1H, s), 8,34 (1H, s). RMN ¹³C (APT - CDCl₃): 112,0, 116,1, 118,2, 120,1, 122,1, 124,1, 126,5, 129,4, 143,3, 145,5, 148,7, 149,8, 151,9, 157,5. IV (ATR): 3132 (f), 3065 (f), 2879 (f), 1936 (f), 1775 (f), 1718 (f), 1630 (F), 1620 (F), 1583 (F), 1556 (m), 1487 (F), 1468 (F), 1444 (F), 1395 (m), 1342 (m), 1286 (m), 1268 (f), 1238 (F), 1221 (F), 1202 (F), 1185 (F), 1162 (F), 1146 (m), 1103 (F), 1072 (m), 1039 (f), 1017 (F), 964 (m), 935 (F), 884 (F), 871 (m), 845 (F), 802 (F), 772 (F), 745 (F), 686 (F), 659 (ombro-m), 596 (F), 573 (m), 551 (f), 497 (F), 465 (F), 434 (m). Análise elementar: CHN esperado – C = 77,55%, H = 4,98%, N = 5,32%; CHN obtido – C = 77,81%, H = 4,99%, N = 5,45%.

4.4 SÍNTESE DE CATALISADORES DE NÍQUEL (II) COM LIGANTES DA CLASSE 1

A partir da primeira classe de ligantes, do tipo Tridentados Assimétricos Tipo Pirazol-Fenolato, foram sintetizados 5 novos catalisadores de níquel apresentados abaixo.

4.4.1 NiCl_2 {1-(2-(2-(2,6-diisopropilfenoxi)etoxi)etil)-3,5-dimetil-1-pirazol} (Ni1) (Esquema 73).

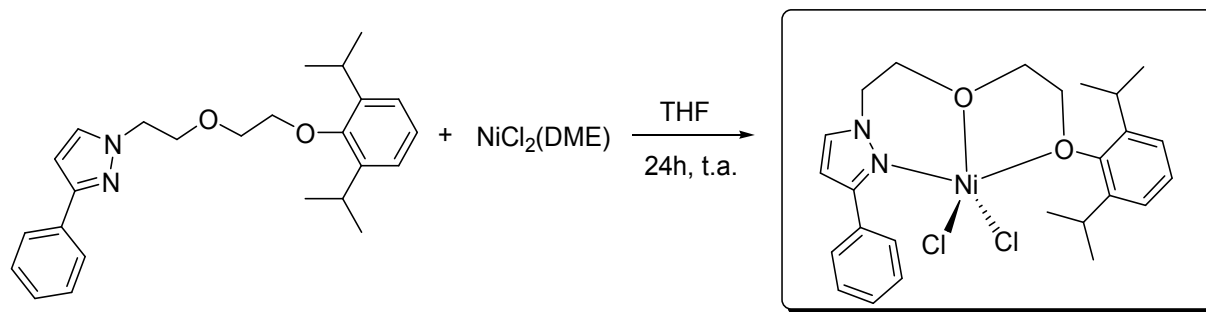


Esquema 73. Síntese do catalisador de Ni (II) com ligante **L1** – **Ni1**.

A uma solução de $\text{NiCl}_2(\text{DME})$ (0,14 g, 0,64 mmol) em THF (10 mL) foi adicionada uma solução de 1-(2-(2-(2,6-diisopropil-fenoxi)etoxi)etil)-3,5-dimetil-1-pirazol (0,24 g, 0,70 mmol) em THF (15 mL) e a solução resultante foi agitada por 48 h à temperatura ambiente. O solvente foi removido, o sólido foi lavado com éter etílico e seco sob vácuo, resultando em um sólido amarelo (0,27 g, 89%). ESI-HRMS (CH_3OH , m/z): 437,1490 g $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ (calculado por $\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{ClN}_2\text{NiO}_2$: 437,1506 g).

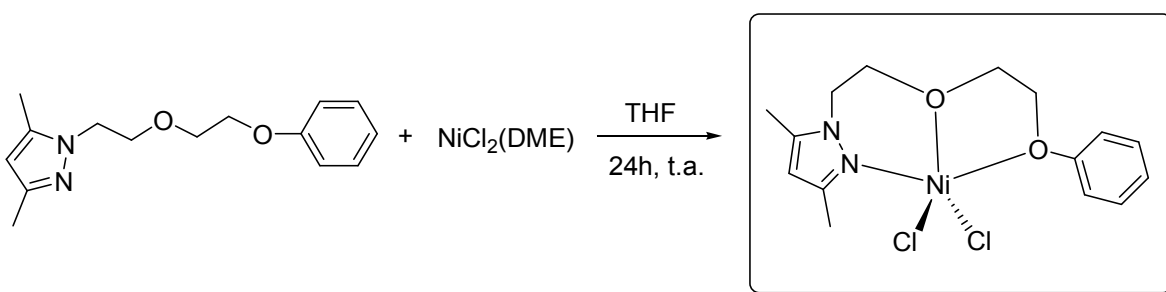
4.4.2 NiCl_2 {1-(2-(2-(2,6-diisopropilfenoxi)etoxi)etil)-3-fenil-1-pirazol} (Ni2) (Esquema 74).

Este composto foi preparado de acordo com o método descrito na síntese do catalisador **Ni1**, usando $\text{NiCl}_2(\text{DME})$ (0,10 g, 0,47 mmol) e 1-(2-(2-(2,6-diisopropilfenoxi)etoxi)etil)-3-fenil-1-pirazol (0,15 g, 0,48 mmol). O complexo **Ni2** foi obtido como um sólido amarelo-rosado (0,19 g - 81%). ESI-HRMS (CH_3OH , m/z): 486,1506g $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ (calculado por $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{ClN}_2\text{NiOS}$: 486,1584 g).



Esquema 74. Síntese do catalisador de Ni (II) com ligante **L2** – **Ni2**.

4.4.3 NiCl_2 {1-(2-(2-fenoxietoxi)etil)-3,5-dimetil-1-pirazol} (**Ni3**) (Esquema 75).

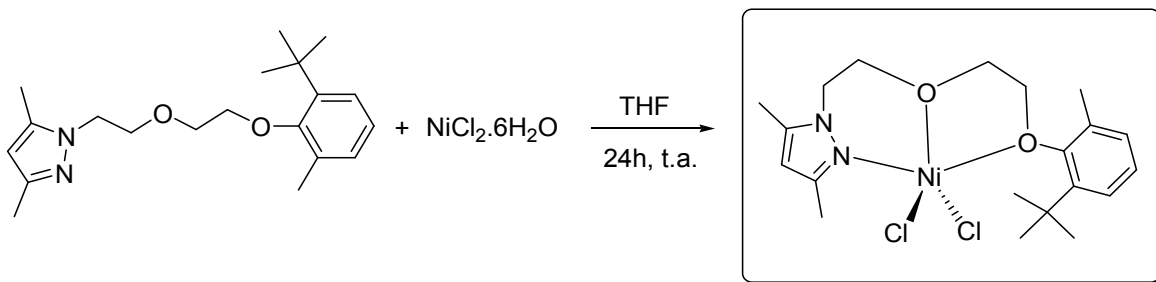


Esquema 75. Síntese do catalisador de Ni (II) com ligante **L3** – **Ni3**.

Este composto foi preparado de acordo com o método descrito na síntese do catalisador **Ni1**, usando $\text{NiCl}_2(\text{DME})$ (0,27 g, 0,95 mmol) e 1-(2-(2-fenoxietoxi)etil)-3,5-dimetil-1-pirazol (0,21 g, 1,36 mmol). O complexo **Ni3** foi obtido como um sólido amarelo-rosado (0,33 g - 90 %). ESI-HRMS (CH_3OH , m/z): 353,0550 g $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ (calculado por $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{ClN}_2\text{NiO}_2$: 353,0567 g).

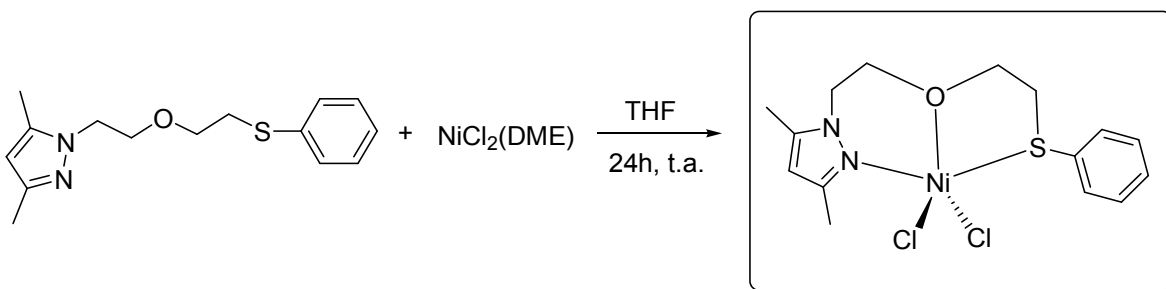
4.4.4 NiCl_2 {1-(2-(2-(2-t-butil-6-metilfenoxi)etoxi)etil)-3,5-dimetil-1-pirazol} (**Ni4**) (Esquema 76).

Este composto foi preparado de acordo com o método descrito em **Ni1**, usando $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,36 g, 1,50 mmol) e 1-(2-(2-(2-t-butil-6-metilfenoxi)etoxi)etil)-3,5-dimetil-1-pirazol (0,54 g, 1,65 mmol). O complexo **Ni4** foi obtido como um sólido amarelo (0,60 g, 87%). ESI-HRMS (CH_3OH , m/z): 423,1349 g $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ (calculado por $\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{ClN}_2\text{NiO}_2$: 423,1349 g).



Esquema 76. Síntese do catalisador de Ni (II) com ligante **L4** – **Ni4**.

4.4.5 NiCl_2 {1-(2-(2-(feniltio)etoxi)etil)-3,5-dimetil-1-pirazol} (**Ni5**) (Esquema 77).



Esquema 77. Síntese do catalisador de Ni (II) com ligante **L5** – **Ni5**.

Este composto foi preparado de acordo com o método descrito na síntese do catalisador **Ni1**, usando $\text{NiCl}_2(\text{DME})$ (0,16 g, 0,73 mmol) e 1-(2-(2-(feniltio)etoxi)etil)-3,5-dimetil-1-pirazol (0,22 g, 0,80 mmol). O complexo **Ni5** foi obtido como um sólido amarelo (0,25 g, 85%). ESI-HRMS (CH_3OH , m/z): 369,0337 g $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ (calculado por $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{ClNiOS}$: 369,0338 g).

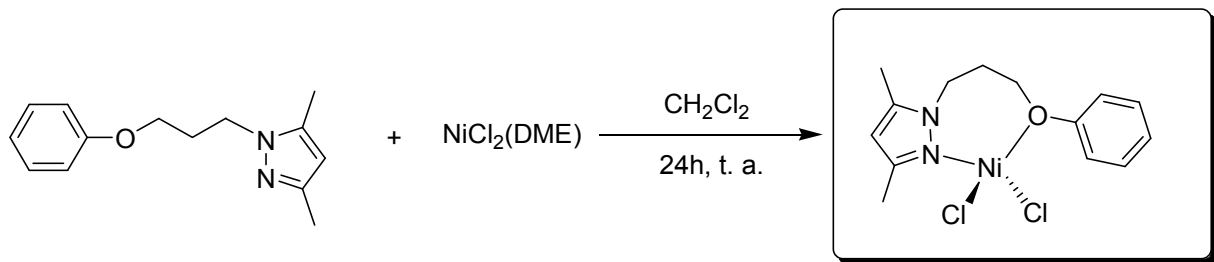
4.5 SÍNTESE DE CATALISADORES DE NÍQUEL (II) COM LIGANTES DA CLASSE 2

A partir da segunda classe de ligantes, do tipo Bidentados Assimétricos Tipo Pirazol-Fenolato, foram sintetizados 4 novos catalisadores de níquel apresentados abaixo.

4.5.1 NiCl_2 {3,5-dimetil-1-(3-fenoxipropil)pirazol} (**Ni6**) (Esquema 78).

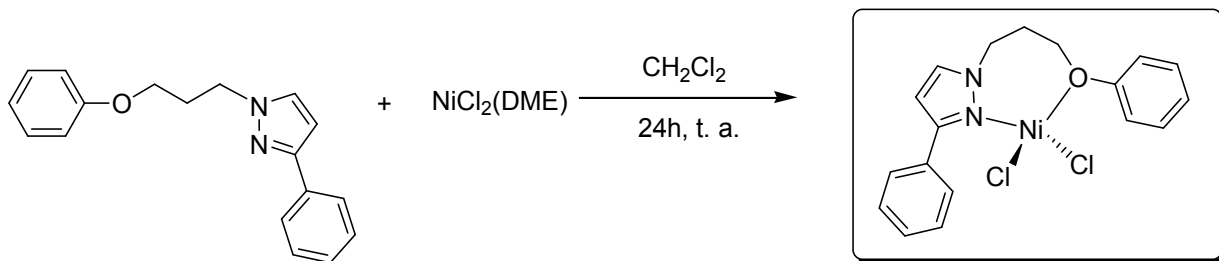
Uma solução do ligante 3,5-dimetil-1-(3-fenoxipropil)pirazol (0,20 g, 1,1 mmol) em diclorometano foi adicionada a uma solução do $\text{NiCl}_2(\text{DME})$ (0,22 g, 0,99 mmol) em diclorometano (10

mL). A mistura permaneceu sob agitação por 24h à temperatura ambiente. Decorrido o tempo, o solvente foi evaporado e o sólido foi lavado com éter etílico (3 x 10 mL) e seco sob vácuo. O complexo **Ni6** foi obtido como um sólido amarelo (rendimento: 75%). ESI-HRMS (CH₃OH, m/z): 323,0468 g [M-Cl]⁺ (calculado por C₁₄H₁₈ClN₂NiO: 323,0461 g).



Esquema 78. Síntese do catalisador de Ni (II) com ligante **L6** – **Ni6**.

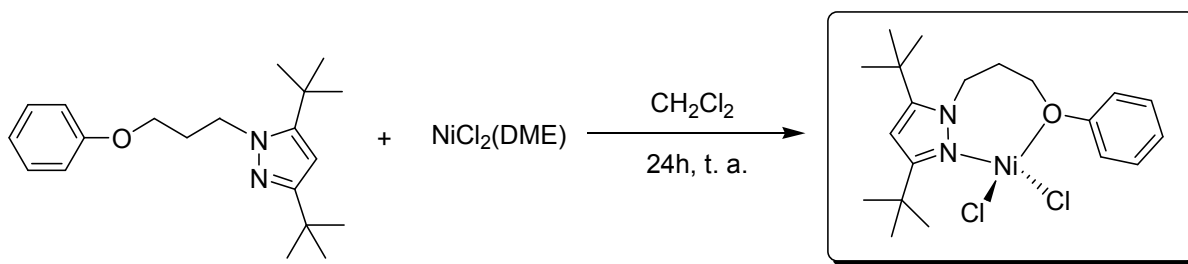
4.5.2 NiCl₂{1-(3-fenoxipropil)-3-fenilpirazol} (Ni7) (Esquema 79).



Esquema 79. Síntese do catalisador de Ni (II) com ligante **L7**– **Ni7**.

Uma solução do ligante 1-(3-fenoxipropil)-3-fenilpirazol (0,25 g, 0,92 mmol) em diclorometano foi adicionada a uma solução do NiCl₂(DME) (0,18 g, 0,83 mmol) em diclorometano (10 mL). A mistura permaneceu sob agitação por 48h à temperatura ambiente. Decorrido o tempo, o solvente foi evaporado e o sólido foi lavado com éter etílico (3 x 10 mL) e seco sob vácuo. O complexo **Ni7** foi obtido como um sólido amarelo (rendimento: 81%). ESI-HRMS (CH₃OH, m/z): 371,0478 g [M-Cl]⁺ (calculado por C₁₈H₁₈ClN₂NiO: 371,0461 g).

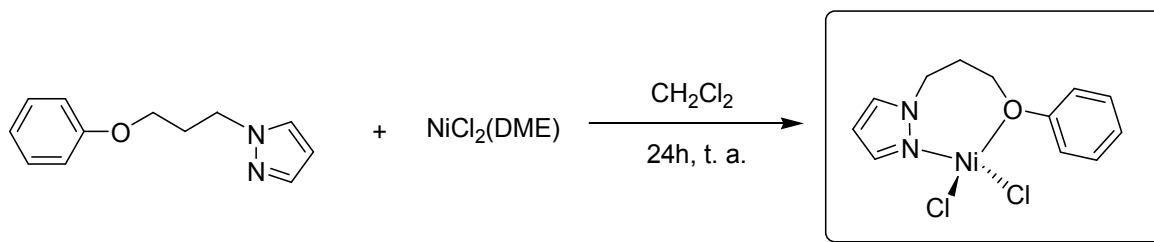
4.5.3 NiCl₂{3,5-ditercbutil-1-(3-fenoxipropil)pirazole} (Ni8) (Esquema 80).



Esquema 80. Síntese do catalisador de Ni (II) com ligante **L8** – **Ni8**.

Uma solução do 3,5-ditercbutil-1-(3-fenoxipropil)pirazole (0,31 g, 0,98 mmol) em diclorometano foi adicionada a uma solução do NiCl₂(DME) (0,19 g, 0,89 mmol) em diclorometano (10 mL). A mistura permaneceu sob agitação por 48h à temperatura ambiente. Decorrido o tempo, o solvente foi evaporado e o sólido foi lavado com éter etílico (3 x 10 mL) e seco sob vácuo. O complexo **Ni8** foi obtido como um sólido amarelo (rendimento: 79%). ESI-HRMS (CH₃OH, m/z): 407,1415 g [M-Cl]⁺ (calculado por C₂₀H₃₀ClN₂NiO: 407,1400 g).

4.5.4 NiCl₂{(3-fenoxipropil)pirazole} (Ni9) (Esquema 81).



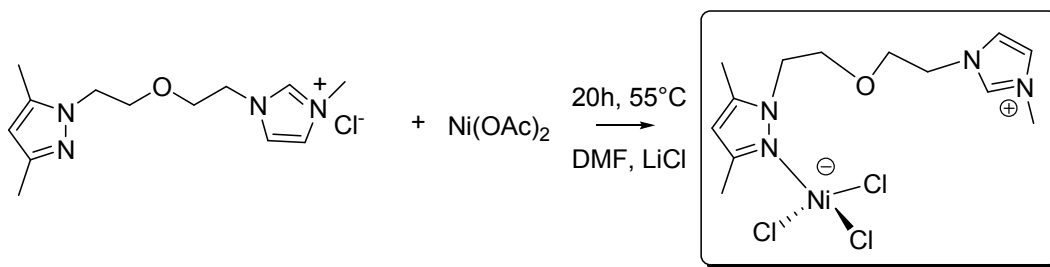
Esquema 81. Síntese do catalisador de Ni (II) com ligante **L9** – **Ni9**.

Uma solução do ligante 3,5-dimetil-1-(3-fenoxipropil)pirazol (0,53 g, 2,65 mmol) em diclorometano foi adicionada a uma solução do NiCl₂(DME) (0,53 g, 2,40 mmol) em diclorometano (10 mL). A mistura permaneceu sob agitação por 48h à temperatura ambiente. Decorrido o tempo, o solvente foi evaporado e o sólido foi lavado com éter etílico (3 x 10 mL) e seco sob vácuo. O complexo **Ni9** foi obtido como um sólido amarelo (rendimento: 74%). ESI-HRMS (CH₃OH, m/z): 295,0152 g [M-Cl]⁺ (calculado por C₁₂H₁₄ClN₂NiO: 295,0148 g).

4.6 SÍNTESE DE CATALISADORES DE NÍQUEL (II) COM LIGANTES DA CLASSE 3

A partir da terceira classe de ligantes, do tipo Assimétricos Tipo Pirazol-Imidazólio, foram sintetizados 3 novos catalisadores de níquel apresentados a seguir.

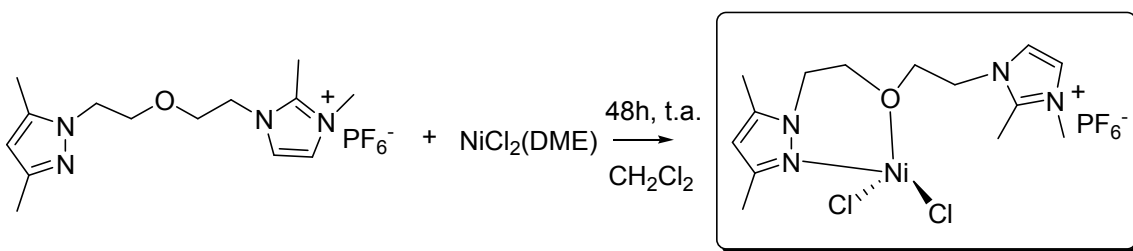
4.6.1 $\text{NiCl}_3\{1-(2-(2\text{-metilimidazol-etoxi)etil})-3,5\text{-dimetilpirazol}\}$ (Ni10) (Esquema 82).



Esquema 82. Síntese do catalisador de Ni(II) com o ligante $\text{L10}^+\text{Cl}^-$ – Ni10.

A uma solução de $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ (0,16 g, 0,65 mmol) e cloreto de lítio (28 mg – 0,65 mmol) em DMF seco (3 mL) foi adicionada uma solução do ligante $\text{L10}^+\text{Cl}^-$ (0,21 g, 1,36 mmol) em DMF seco (4 mL) e a solução resultante foi agitada por 20 h à temperatura ambiente. O solvente foi removido, o sólido foi lavado com THF e seco sob vácuo, resultando em um sólido azul (0,24 g – 88%). O complexo Ni10 formado foi solúvel em acetonitrila e insolúvel em THF e éter. Obteve-se cristal através de uma difusão de éter para solução concentrada do complexo em acetonitrila, possibilitando a realização de uma análise de Difração de raio X de monocristal.

4.6.2 $\text{NiCl}_2\{1-(2-(1,2\text{-dimetilimidazol-etoxi)etil})-3,5\text{-dimetilpirazol}\}^+[\text{PF}_6]^-$ (Ni11) (Esquema 83).



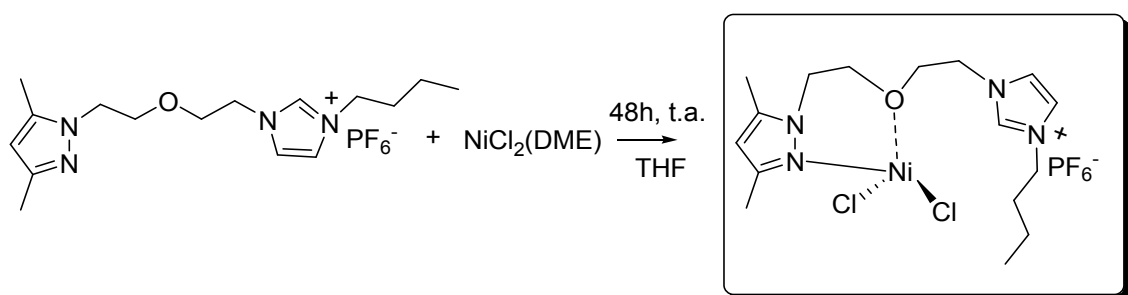
Esquema 83. Síntese do catalisador de Ni (II) com ligante $\text{L11}^+[\text{PF}_6]^-$ – Ni11.

A uma solução de $\text{NiCl}_2(\text{DME})$ (0,09 g, 0,39 mmol) em CH_2Cl_2 seco (10 mL) foi adicionada uma solução do $\text{L11}^+[\text{PF}_6]^-$ (0,18 g, 0,43 mmol) em CH_2Cl_2 seco (15 mL) e a solução resultante foi agitada por 48 h à temperatura ambiente. O solvente foi removido, o sólido foi lavado com éter etílico e seco sob vácuo, resultando em um sólido amarelo (0,20 g - 96%). O complexo Ni11 formado foi solúvel em metanol e etanol, e insolúvel em THF, diclorometano e éter. Quando foi realizada a tentativa para

formação de cristal com a difusão lenta do éter em uma solução concentrada do complexo no etanol, apesar do sólido ser amarelo, houve a formação de um cristal azul que foi analisado por difração de Raio X.

4.6.3 $\text{NiCl}_2\{\text{1-(2-(1-butylimizadol-etoxi)etil)-3,5-dimetilpirazol}\}^+ [\text{PF}_6]^-$ (Ni12) (Esquema 84).

A uma solução de $\text{NiCl}_2(\text{DME})$ (0,08 g, 0,39 mmol) em THF seco (10 mL) foi adicionada uma solução do $\text{L14}^+[\text{PF}_6]^-$ (0,17 g, 0,36 mmol) em THF seco (15 mL) e a solução resultante foi agitada por 48 h à temperatura ambiente. O solvente foi removido, o sólido foi lavado com THF e seco sob vácuo, resultando em um sólido azul (0,20 g - 96%). O complexo **Ni12** formado foi solúvel em metanol e etanol, e insolúvel em THF e éter.

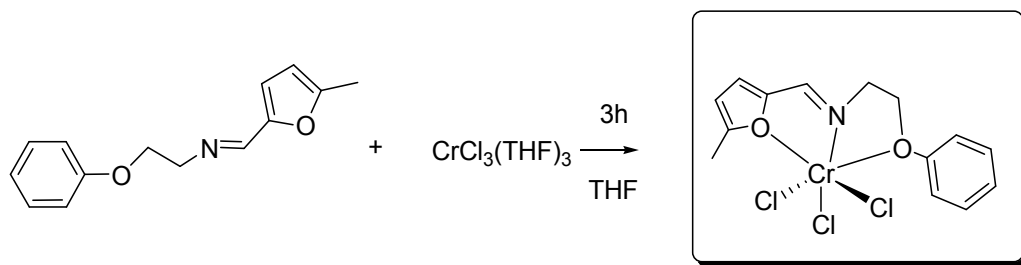


Esquema 84. Síntese do catalisador de Ni (II) com ligante $\text{L14}^+[\text{PF}_6]^-$ – Ni12.

4.7 SÍNTESE DE CATALISADORES DE CROMO (III) COM LIGANTES DA CLASSE 4

A partir da quarta classe de ligantes, do tipo Tridentados Assimétricos Tipo Fenolato-Imina, foram sintetizados 4 novos catalisadores de cromo apresentados abaixo.

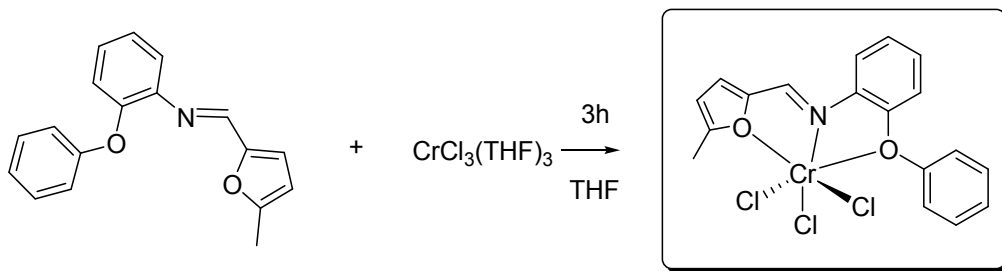
4.7.1 $\text{CrCl}_3\{\text{(E)-N-((5-metilfuran-2-il)metileno)-2-fenoxietanamina}\}$ (Cr1) (Esquema 85).



Esquema 85. Síntese do catalisador de Cr (III) com ligante **L15** – Cr1.

Deixou-se o **L15** (0,14 g – 0,63 mmol) no vácuo por 1 h antes da reação. Posteriormente adicionou-se 20 mL de THF seco no ligante e transferiu-se o ligante para o aduto $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (0,21 g – 0,56 mmol), deixando agitar por 3 horas. O solvente foi evaporado, o sólido lavado com éter e seco sob vácuo, resultando em um sólido marrom (0,14g – 67%). ESI-HRMS (CHCl_3 , m/z): 350,9886 g $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ (calculado por $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N O}_2^{35}\text{Cl}_2^{52}\text{Cr}$: 350,98849 g). UV (complexo- CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{máx}} = 328 \text{ nm}$ – UV (ligante- CH_2Cl_2): $\lambda_{\text{máx}} = 278 \text{ nm}$.

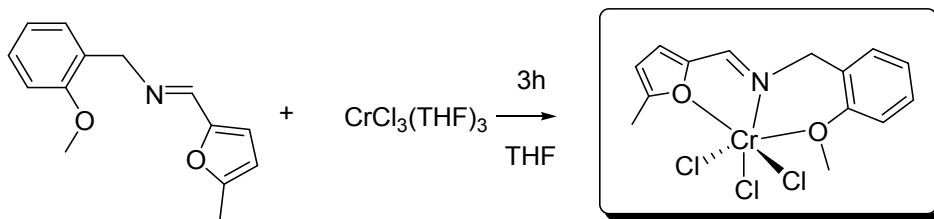
4.7.2 $\text{CrCl}_3\{(\text{E})\text{-N-}((5\text{-metilfuran-2-il)metileno)\text{-}2\text{-fenoixibenzenamina}\}$ (Cr2) (Esquema 86)



Esquema 86. Síntese do catalisador de Cr (III) com ligante **L16** – **Cr2**.

Deixou-se o **L16** (0,23 g – 0,83 mmol) no vácuo por 1 h antes da reação. Posteriormente adicionou-se 20 mL de THF seco no ligante e transferiu-se o ligante para o aduto $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (0,28 g – 0,75 mmol), deixando agitar por 3 horas. O solvente foi evaporado, o sólido lavado com éter e seco sob vácuo, resultando em um sólido marrom (0,32 g – 98%). ESI-HRMS (CHCl_3 , m/z): 398,9886 g $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ (calculado por $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{NO}_2^{35}\text{Cl}_2^{52}\text{Cr}$: 398,98849g).

4.7.3 $\text{CrCl}_3\{(\text{E})\text{-}(2\text{-metoxifenil})\text{-N-}((5\text{-metilfuran-2-il)metileno)metanamina}\}$ (Cr3) (Esquema 87)

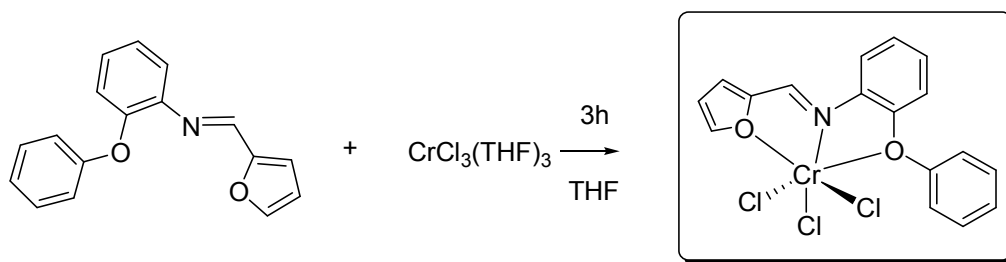


Esquema 87. Síntese do catalisador de Cr (III) com ligante **L17** – **Cr3**.

Deixou-se o **L17** (0,19 g – 0,85 mmol) no vácuo por 1 h antes da reação. Posteriormente adicionou-se 20 mL de THF seco no ligante e transferiu-se o ligante para o aduto $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (0,27 g – 0,73 mmol), deixando agitar por 3 horas. O solvente foi evaporado, o sólido lavado com éter e seco sob

vácuo, resultando em um sólido marrom (0,16 g – 56%). ESI-HRMS (CHCl_3 , m/z): 350,9886 g $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ (calculado por $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N O}_2^{35}\text{Cl}_2^{52}\text{Cr}$: 350,98849 g).

4.7.4 $\text{CrCl}_3\{(\text{E})\text{-N-}((\text{furan-2-il})\text{metileno})\text{-2-fenoxibenzenamina}\}$ (Cr4) (Esquema 88)



Esquema 88. Síntese do catalisador de Cr (III) com ligante **L18** – **Cr4**.

Deixou-se o **L18** (0,23 g – 1,00 mmol) no vácuo por 1 h antes da reação. Após adicionou-se 20 mL de THF seco no ligante e transferiu-se o ligante para o aduto $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (0,33 g – 0,89 mmol), deixando agitar por 3 horas. O solvente foi evaporado, o sólido lavado com éter e seco sob vácuo, resultando em um sólido vermelho escuro (0,34 g – 91%). ESI-HRMS (CHCl_3 , m/z): 384,9723 g $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ (calculado por $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}_2^{35}\text{Cl}_2^{52}\text{Cr}$: 384,97284 g).

4.8 PROCEDIMENTO GERAL DE OLIGOMERIZAÇÃO DE ETILENO

As reações foram realizadas no reator Parr 4843 (Figura 3). O catalisador foi pesado sob atmosfera inerte. Foram adicionados o co-catalisador Metilaluminoxano (MAO) e o tolueno (32 mL) no reator, sendo colocado para aquecer até a temperatura de reação desejada (padrão para Ni: 30°C, padrão para Cr: 80°C).

A reação de oligomerização, feita com o líquido iônico tetracloro aluminato de 1-butil-3-metilimidazólio ($\text{BMI}.\text{AlCl}_4$), foi realizada com 10 micromóis de catalisador solubilizado em 3 mL do líquido iônico e adicionado no reator já com 250 equiv de MAO e 40 mL de tolueno.

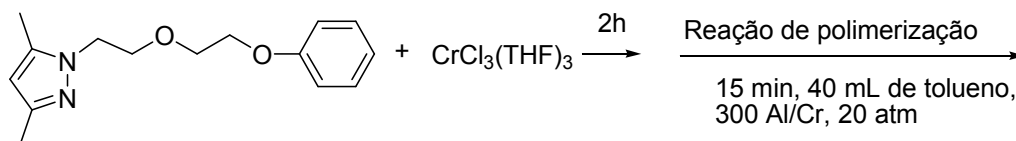
Com a temperatura estável, adicionou-se o catalisador suspenso/solubilizado em 8 mL de tolueno no reator, foram colocadas à pressão de 20 atm (294 psi) e agitação de 500 rpm. Os padrões de tempo de reação utilizados foram de 15 minutos e 20 minutos para Cr e Ni, respectivamente. Após este período, o reator foi resfriado até que a pressão interna chegasse próxima de zero, para que os produtos gasosos à temperatura ambiente estivessem no estado líquido à baixa temperatura.



Figura 3. Reator Parr 4843.

4.9 PROCEDIMENTO DA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO *IN SITU*

Já que não houve sucesso na síntese do catalisador de cromo com a primeira classe de ligantes, por não produzirem sólidos, além da reação de oligomerização de etileno padrão, também foi realizada reação de polimerização *in situ* com o ligante **L3**. Nessa reação foi pesado 0,0112 g (30 μmol) de $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ em um schlenk e em outro 0,0078 g (30 μmol) do ligante 1-(2-(2-fenoxietoxi)etil)-3,5-dimetil-1-pirazol (Esquema 89). Neste último foi adicionado 10 mL de tolueno e transferida a solução para o schlenk com o aduto (solução 1), deixando agitar à temperatura ambiente por 2 horas.



Esquema 89. Reação de polimerização *in situ* de Cromo com o ligante **L3**.

4.10 ANÁLISE DOS OLIGÔMEROS E DOS POLIETILENOS

Quando houve a formação de oligômeros, foi pesada a quantidade de produto formada nas reações, retirada uma amostra e realizada a Cromatografia Gasosa (CG) no equipamento Varian Star 3400 CX (Figura 4), equipado com um detector de ionização em chama, coluna capilar Petrocol DH (metil silicone, 100m de comprimento, 0,25mmDI, filme de 0,5 μ m).

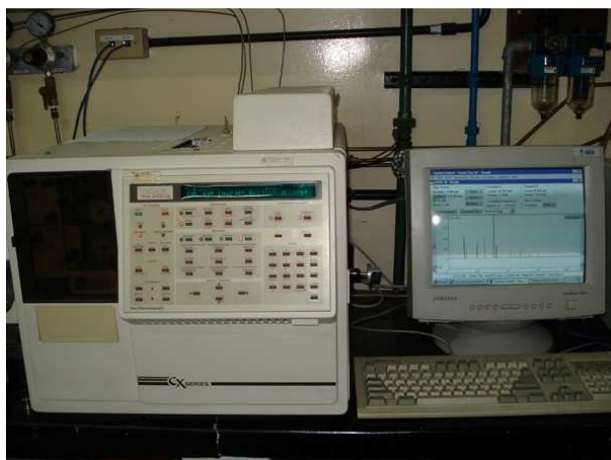


Figura 4. Cromatógrafo Varian Star 3400 CX.

As temperaturas do injetor e do detector foram fixadas em 250°C. A temperatura inicial da coluna é de 37°C, permanecendo por 15 minutos nesta temperatura e depois aquecida até 250°C com aquecimento de 5°C por minuto. A razão de split foi de aproximadamente 170:1. Os produtos foram quantificados utilizando método de padrão interno, com ciclohexano como padrão. Nos testes analíticos, foram identificados os produtos de oligomerização na faixa de C₄-C₂₀. As atividades apresentadas são expressas em frequência de rotação [mol de etileno convertido/ (mol do precursor catalítico x por hora)], FR, de reações em duplicata, apresentando um desvio médio de 10%.

Para verificar a presença de polímeros foi adicionado a solução do tolueno com os produtos etanol acidificado (HCl 1%), sendo o polímero precipitado lavado 3x com água destilada e então com etanol. As propriedades térmicas dos polímeros foram determinadas por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), utilizando um aparelho Thermal Analysis Instruments DSC-Q20 (nitrogênio ultrapuro como gás de purga do forno com vazão 50mL/min), realizando dois ciclos de aquecimento de 40°C até 180°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. A análise da temperatura de fusão do polímero (T_m) foi feita no segundo ciclo, com a finalidade de eliminar a história térmica do polímero.

Através das análises de DSC foram calculadas as cristalinidades dos polímeros, a partir da seguinte relação:

$$X_c = \Delta H_f / \Delta H_f^\circ \times 100$$

Onde: X_c : percentual de cristalinidade;

ΔH_f : entalpia de fusão da amostra

ΔH_f° : a entalpia de fusão do polietileno completamente cristalino (289,3J/g).⁶⁹

As análises do peso molecular (M_w) e polidispersão (M_w/M_n) foram determinadas por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC – *Gel permeation chromatography*), em um GPC Water modelo 150 C Alliance 2000, com detector de índice de refração diferencial. Foram usadas 3 colunas HT6E, HT5 e HT3, com o objetivo de aumentar o espectro da medida. Como fase móvel, foi utilizado 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) destilado e filtrado, ao qual se adicionou 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (BHT) como antioxidante (0,025%). O fluxo analisado foi de 1mL/min à temperatura de 140°C. As colunas foram calibradas com poliestireno de distribuição estreita de peso molecular. A faixa de detecção dos pesos moleculares para estas condições foi entre 500 e $1 \cdot 10^7$ g·mol⁻¹. Essas análises foram realizadas por colaboração com o Prof. Raúl Quijada da *Universidad de Chile*.

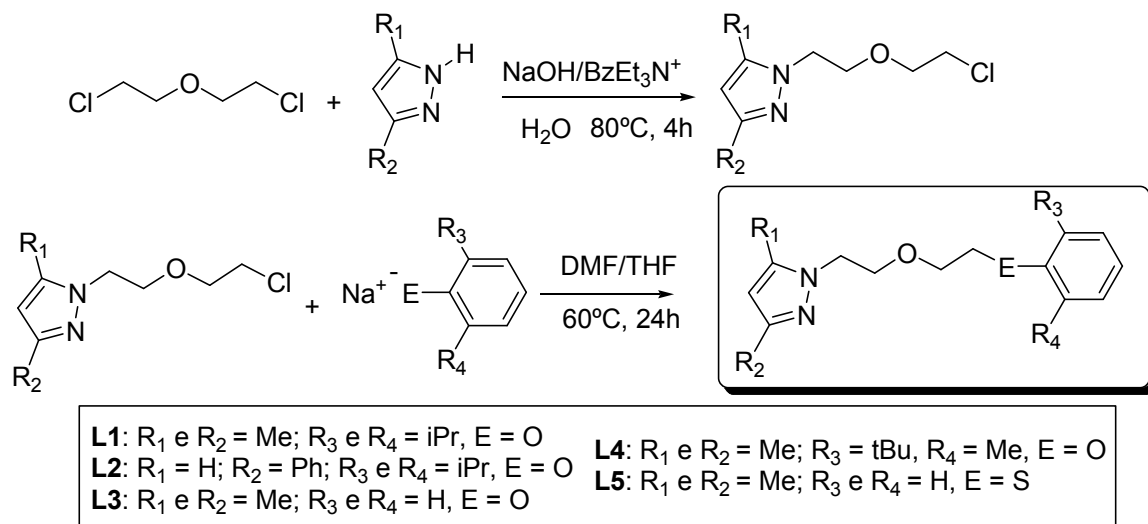
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho foram sintetizados 4 novas classes de ligantes bi e tridentados, com um total de 18 novos ligantes. A partir destes ligantes foram sintetizados catalisadores de Ni^{II} e/ou Cr^{III}. Na sequência, essas classes serão apresentadas separadamente.

5.1 CLASSE 1: LIGANTES TRIDENTADOS DO TIPO PIRAZOL-FENOLATO

A primeira classe foi de ligantes tridentados Pirazol-Fenolato do tipo (NOO) ou (NOS). A síntese dos ligantes passa por duas etapas, a primeira constitui a síntese de uma espécie de pré-ligante, com síntese descrita na literatura, seguindo para segunda etapa, que se trata da formação de um fenolato/tiofenolato para reação com o pré-ligante, formando os novos ligantes tridentados com rendimentos de 41-98% (Esquema 90). Os ligantes são solúveis à temperatura ambiente em éter etílico, clorofórmio e acetonitrila. Estes ligantes são moléculas orgânicas sintetizadas pela primeira vez em nosso laboratório e não são descritas na literatura, tendo sido caracterizados por RMN de ¹H e ¹³C, infravermelho, Ionização por Electrospray (ESI) acoplado ao aparelho de espectroscopia de massas de alto desempenho. Sua massa foi determinada com uma variação na precisão de até 5 ppm. A ionização dos ligantes no ESI é acompanhada pela adição de um próton, formando o íon MH⁺.

A caracterização do ligante **L2**, determinando se houve a formação do ligante com R₁=H e R₂ = Ph e não o contrário, foi feita através da análise de Ressonância Nuclear Magnética bidimensional HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Correlation), capaz de verificar correlações de acoplamentos heteronucleares (H e C) espaçada por várias ligações. Nesta determinação, verificou-se a correlação de acoplamento heteronuclar (H e C) entre os hidrogênios do CH₂ da ponte entre o diisopropilfenol e o fenilpirazol (triplete em 4,41) e o carbono do pirazol (pico em 131,49 (Figura 5), correlação espaçada por 3 ligações, confirmando a estrutura do ligante.



Esquema 90. Síntese dos ligantes da CLASSE 1.

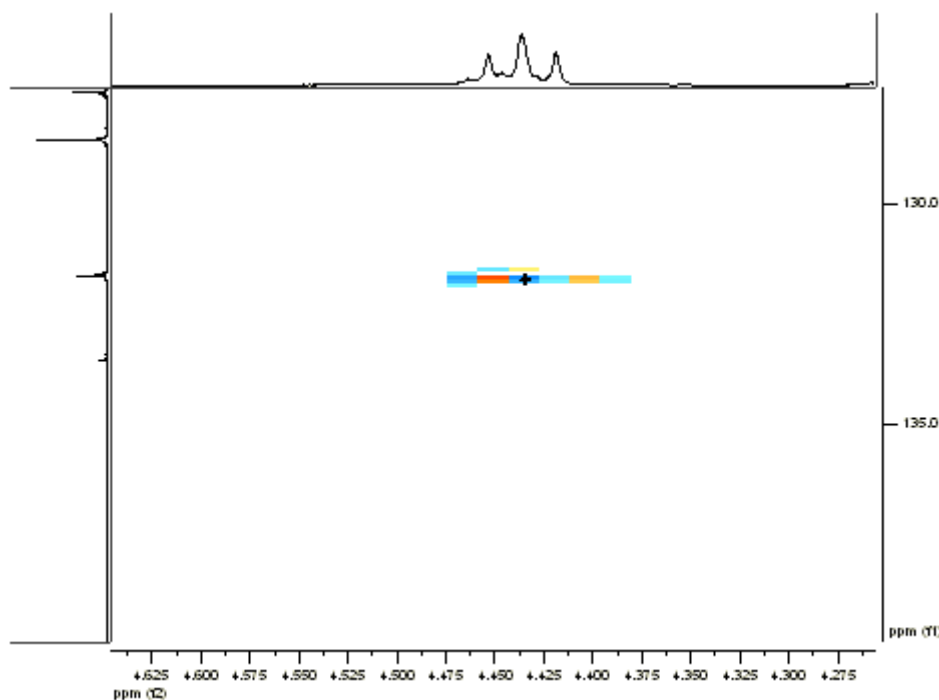
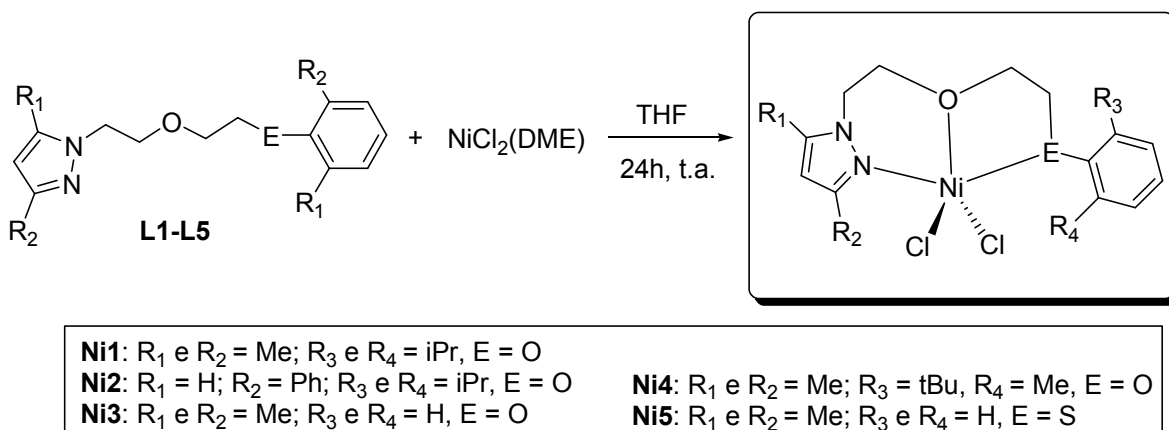


Figura 5. HMBC do ligante L2

5.1.1 Catalisadores de Níquel (II)

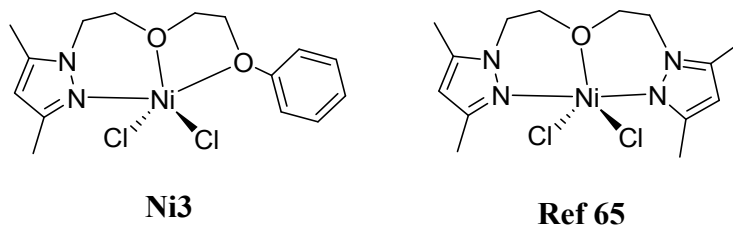
Objetivando avaliar o efeito do átomo doador (E) e os diferentes substituintes da fenila e do pirazol (R₁ a R₄) sobre a FR, seletividade alfa e distribuição dos produtos de oligomerização, foram sintetizados cinco novos catalisadores de níquel (II). A reação de NiCl₂(DME) com 1,1 eq. dos ligantes tridentados da Classe 1 em THF à temperatura ambiente resultou na formação dos complexos NiCl₂(NOE) (**Ni1-Ni5**), como sólidos amarelos em altos rendimentos (89-92%) (Esquema 91). Estes compostos são poucos solúveis na maioria dos solventes. Devido à natureza paramagnética destes compostos, espectros de RMN

apresentaram ressonâncias muito largas, não possibilitando a caracterização dos complexos por essa técnica. A fórmula molecular destes compostos foi estabelecida com base nos resultados da análise no Espectrômetro de Massas de alta definição com Ionização por Electrospray (ESI-MS) no modo positivo. A ionização dos complexos nesta análise é acompanhada pela adição de próton que é imediatamente seguida pela perda de HCl e isto resulta na formação do íon observado ($M-Cl^+$). A estrutura apresentada no esquema 91 é apenas uma proposta, não tendo sido comprovada por análises como Difração de Raios-X.



Esquema 91. Síntese dos catalisadores de Níquel **Ni1-Ni5** (Classe 1).

O comportamento dos catalisadores **Ni1-Ni5** na oligomerização do etileno foi investigado em tolueno, na presença de MAO e com uma quantidade de catalisador de 10 μmol (Tabela I). As reações realizadas a 30°C, 20 bar de etileno com razão molar [Al]/[Cr] de 250 mostraram que estes sistemas catalíticos são ativos (FR de até $35,8 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$) para oligomerização de etileno, não obtendo polímeros e resultando, principalmente, na formação de buteno-1 (até 78%). Quando essa nova classe de catalisadores é comparada com o catalisador de outra classe semelhante com a mesma ponte com oxigênio e contendo também pirazol, mas sendo composto por um ligante simétrico (Esquema 92), essa nova classe mostrou-se 5 vezes mais ativa em condições reacionais idênticas (**Ni3** – $35,8 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$, $\text{NiCl}_2\{\text{bis}[2-(3,5\text{-dimetilpirazolil)etil}]\text{éter}\} - 7,1 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$)⁷⁰. Essa maior atividade do catalisador com o fenol no lugar do dimetilpirazol pode ser devido ao menor impedimento e maior doação do oxigênio do fenol.



Esquema 92. Comparação do catalisador **Ni3** com catalisador simétrico da literatura⁶⁵.

As atividades catalíticas são substancialmente afetadas pelo ligante, entretanto a variação na estrutura dos ligantes **L1-L5** não teve grande efeito sobre a seletividade, sendo todos altamente seletivos para buteno-1 (Figura 6). Quando avaliada a seletividade, pode-se observar que a seletividade diminui com o aumento da atividade. Isto se deve ao fato de se tratar de uma reação exotérmica, proporcionando um aumento da temperatura do ambiente reacional, o que gera um aumento da isomerização. A melhor seletividade para a produção de buteno-1 nas condições reacionais padrão foi alcançada pelo catalisador **Ni5** (78% buteno-1, entrada 5).

Tabela I. Reações de oligomerização do etileno utilizando os sistemas catalíticos **Ni1-Ni5/MAO**^a.

Ent.	Cat	[Al]/ [Ni]	T (°C)	Tempo (min)	PC ₂ H ₄ (bar)	Olig (g)	FR ^b (10 ³ h ⁻¹)	Seletividade (%) ^c				
								C ₄	α-C ₄	cis-C ₄	trans-C ₄	C ₆ (α-C ₆)
1	Ni1	250	30	20	20	3,1	30,9	91,3	72	18	10	8,7 (20)
2	Ni2	250	30	20	20	1,8	19,4	93,2	82	13	7	6,8 (27)
3	Ni3	250	30	20	20	3,3	35,8	93,6	75	17	8	6,4 (26)
4	Ni4	250	30	20	20	1,7	20,1	92,5	80	13	7	7,5 (21)
5	Ni5	250	30	20	20	1,8	19,6	95,2	82	12	6	4,8 (40)
6	Ni1	100	30	20	20	0,5	6,1	93,1	89	7	4	6,9 (25)
7	Ni1	500	30	20	20	3,7	39,9	91,3	72	18	10	8,7 (20)
8	Ni1	250	10	20	20	3,2	34,7	94,5	86	9	5	5,5 (27)
9	Ni1	250	50	20	20	1,6	17,1	92,0	76	15	9	8,0 (23)
10	Ni1	250	30	5	20	1,5	64,1	94,5	81	13	6	5,5 (27)
11	Ni1	250	30	10	20	2,0	44,4	93,8	76	16	8	6,2 (26)
12	Ni1	250	30	40	20	4,9	26,4	92,7	71	19	10	7,3 (22)
13	Ni1	250	30	20	40	7,1	75,8	93,9	81	12	7	6,1 (26)
14	Ni1	250	30	20	10	1,8	19,0	89,9	70	20	11	10,1 (20)
15 ^d	Ni1	100	30	20	20	20,8	227,0	71,8	28	43	29	28,2 (6)
16 ^d	Ni1	50	30	20	20	13,8	150,5	80,6	42	33	25	19,4 (10)
17 ^e	Ni1	50	30	20	20	10,3	211,0	83,2	52	28	20	16,8 (13)

^aCondições reacionais: tolueno (40 mL), razão molar [Al]/[Ni] de 250, 10 μmol de catalisador, MAO como ativador. ^b

Frequência de Rotação: mol de etileno convertido por mol de Ni por hora. ^cC_n, percentagem de olefinas com n átomos de carbono e α-C_n, percentagem de alceno terminal na fração de C_n. Os resultados são representativos de experimentos em duplicata no mínimo. ^dEASC ^e 5 μmol de catalisador.

As maiores atividades das reações de oligomerização de etileno foram obtidas com os catalisadores **Ni1** e **Ni3** ($30,9 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$ e $35,8 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$, entrada 1 e entrada 3, respectivamente), mostrando que o substituinte *t*-butila na posição *orto* do anel fenol (catalisador **Ni4**) e o substituinte fenila no pirazol (catalisador **Ni2**) oferecem maior impedimento à inserção do etileno, diminuindo a frequência de rotação ($20,1 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$ e $19,4 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$, entrada 4 e entrada 2, respectivamente). Por outro lado, o uso de um fenol não substituído (**Ni3** - $35,8 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$, entrada 3) gera um sistema catalítico mais ativo que o sistema com o complexo **Ni1** ($30,9 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$, entrada 1) com isopropilas com substituintes. Pode ser observado que com substituintes doadores no fenol (metila, isopropila, *terc*butila em **Ni2**, **Ni3** e **Ni4**) a frequência de rotação diminui, isso pode estar relacionado à maior doação do oxigênio destes ligantes para o metal, estabilizando demais a espécie ativa, tornando-a menos reativa frente a molécula de etileno. Tendência similar foi observada para oligomerização de etileno com complexos de níquel carregando ligantes tridentados.⁷¹

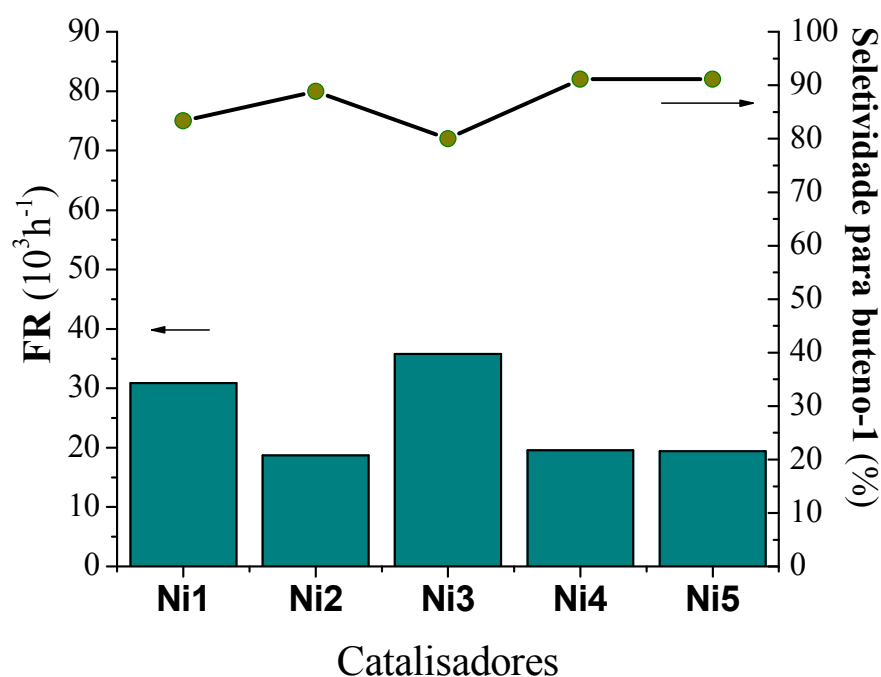


Figura 6. FR e seletividade dos catalisadores **Ni1-Ni5**.

Já a influência do heteroátomo, E, foi avaliada com oxigênio e enxofre, tendo como o catalisador que proporcionou maior frequência de rotação o complexo com oxigênio ($35,8 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$, **Ni3**, entrada 3, comparado com $19,6 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$, **Ni5**, entrada 5), pois relacionado com o enxofre como heteroátomo, o

oxigênio doa menos densidade eletrônica para o metal, não proporcionando tanta estabilidade quanto o enxofre para o catalisador, portanto apresentando maior reatividade.

Baseado nesses resultados preliminares, o complexo **Ni1** foi selecionado para uma otimização das condições reacionais, investigando a influência da razão molar $[Al]/[Ni]$, tipo de cocatalisador, tempo de reação, pressão de etileno e temperatura da reação. Não foi escolhido o catalisador **Ni3** para a realização da otimização devido à maior dificuldade de síntese do ligante **L3**. Os resultados utilizando o catalisador **Ni1** mostraram que o aumento do tempo da reação acarreta em uma diminuição da frequência de rotação e da seletividade ($64,1 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$ e 76% de C_4-1 a 5 minutos, entrada 10, $26,4 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$ e 65% de C_4-1 a 40 minutos, entrada 12), como mostrado no Figura 7.

A avaliação do efeito do tempo de reação na frequência de rotação e na seletividade foi realizada através de reações feitas em batelada, ou seja, realizando quatro reações separadamente (5 minutos, 10 minutos, 20 minutos e 40 minutos). Com o aumento do tempo de reação, acontece maior desativação do catalisador, diminuindo a atividade e há também um pequeno aumento no processo de isomerização, que leva a diminuição da seletividade. Isto indica que espécies ativas são imediatamente formadas quando em contato com o co-catalisador e a atividade catalítica vai diminuindo quando o tempo da reação aumenta, devido a uma desativação parcial das espécies ativas, assim como também é mostrado em outros estudos.⁷²

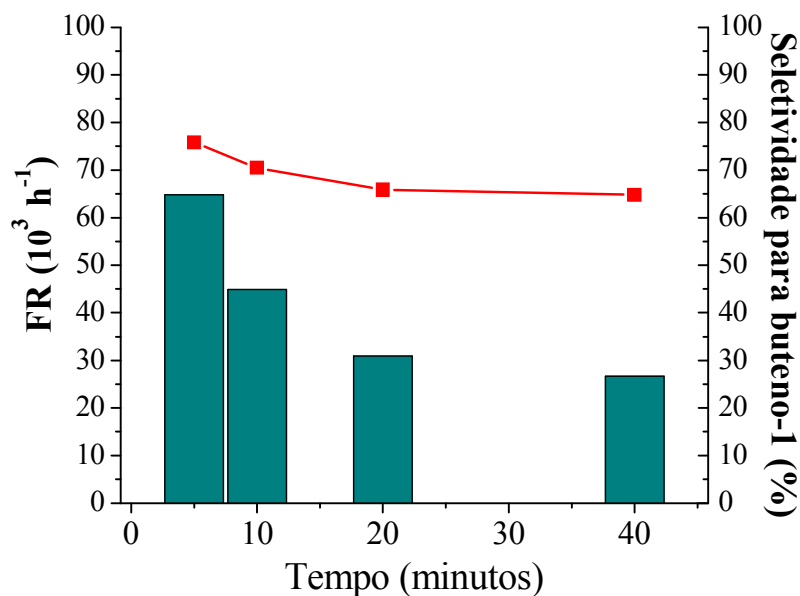


Figura 7. Efeito do tempo de reação na Frequência de Rotação (FR) e seletividade para C_4-1 .

Os resultados também mostram que o aumento da pressão de etileno causa um aumento na frequência de rotação e seletividade, (19,0. 10^3 h^{-1} e 63% de $\text{C}_4\text{-1}$ a 10 bar, entrada 14, 75,8. 10^3 h^{-1} e 76% de $\text{C}_4\text{-1}$ a 40 bar, entrada 13), devido ao aumento na inserção de etileno proporcionado pelo aumento da disponibilidade do etileno (Figura 8), sendo a transferência de cadeia mais favorecida que a isomerização, como já demonstrados em outros estudos.^{72,73} A pressão também exerce uma influência sobre a distribuição dos produtos, aumentando a fração C_6 com a diminuição da pressão. A velocidade de propagação com a diminuição da pressão se torna mais rápida que a eliminação de hidrogênio, devido à maior disponibilidade de buteno em relação ao etileno. O contrário, diminuição da fração C_6 com o aumento da pressão, também pode ser observado, já que a disponibilidade de etileno em relação ao buteno é maior, proporcionando maior eliminação do hidrogênio frente à propagação.

Quando foi avaliada a influência da temperatura, verificou-se que o aumento desta acarreta em uma diminuição da atividade, devido à decomposição de centros ativos e menor solubilidade do etileno em temperaturas maiores (FR = 17,1. 10^3 h^{-1} a 50°C, entrada 9, e FR = 34,7. 10^3 h^{-1} a 10°C, entrada 8). Quanto à seletividade, também foi demonstrada uma influência da temperatura, porém menos significativa, gerando uma diminuição da seletividade com o aumento da temperatura (81% $\text{C}_4\text{-1}$ a 10°C, entrada 8, e 70% $\text{C}_4\text{-1}$ a 50°C, entrada 9).

Investigando a razão molar $[\text{Al}]/[\text{Ni}]$, verificou-se uma grande influência desta na atividade, podendo ser observada na variação do uso de 100 para 250 equivalentes de Al, tendo um aumento de 5 vezes (6,1. 10^3 h^{-1} , entrada 6, para 30,9. 10^3 h^{-1} entrada 1). Isso significa que os 100 equivalentes de Al não foram capazes de ativar a quantidade de complexo de níquel adicionada, sendo boa parte do co-catalisador utilizada para eliminar as impurezas do sistema que podem envenenar o catalisador. Em relação à distribuição das olefinas e seletividade alfa, a variação da razão molar $[\text{Al}]/[\text{Ni}]$ não apresentou um efeito significativo. Quando essa razão molar é aumentada para 500 equivalentes (entrada 7), o aumento na atividade não foi tão significativo, sendo apenas de 1,3 vezes maior que quando usado 250 equivalentes, entrada 1.

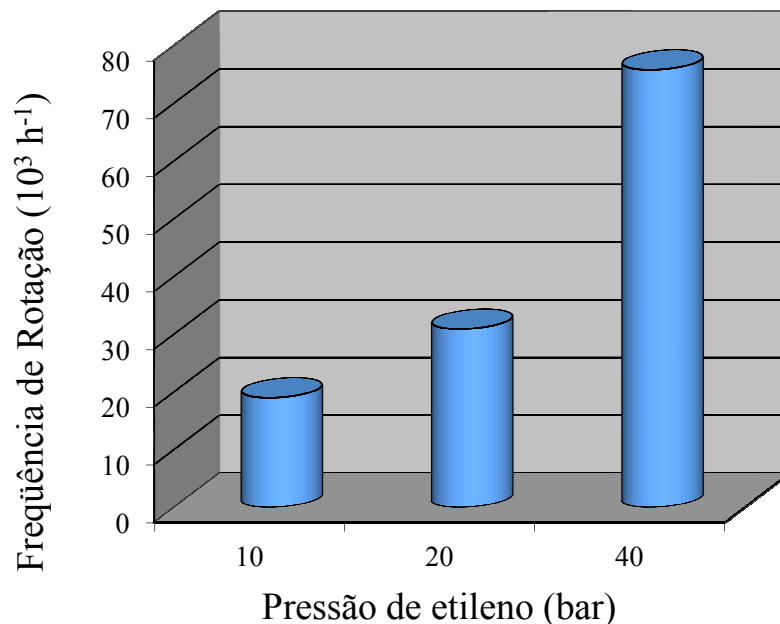


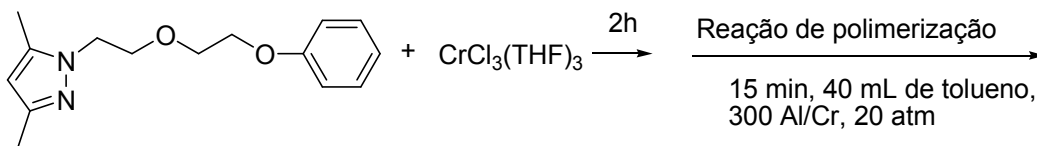
Figura 8. Efeito da pressão de etileno na FR.

Quando comparados os diferentes tipos de co-catalisadores (MAO e EASC - Ethyl aluminum sesqui chloride), verificou-se uma grande influência na atividade e seletividade, sendo que quando utilizado o EASC há um grande aumento na atividade (de $30,9 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$, entrada 1, para $227,0 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$, entrada 15) acompanhado de uma grande diminuição na seletividade (72% de buteno-1 na fração C_4 para 42%). Esta alta atividade do catalisador **Ni1** com o co-catalisador EASC em relação ao uso do co-catalisador MAO pode ser atribuída ao tipo de interação do catalisador com co-catalisador que ainda não é clara. Embora o MAO seja um agente alquilante superior e tenha uma melhor capacidade de produzir e estabilizar o cátion formado pelos complexos, sua estrutura mais volumosa associada com um catalisador mais impedido pode ser uma das principais razões para esse efeito. Essas diferentes atividades frente aos diferentes tipos de co-catalisadores estariam relacionadas mais a um efeito estrutural que um efeito eletrônico.

5.1.2 Catalisadores de Cromo (III)

Para obter novos catalisadores de cromo (III) com essa primeira nova classe de ligantes, foi testada a síntese com aduto de Cromo ($\text{CrCl}_3\text{THF}_3$) e os ligantes **L1-L5**, sendo obtidos apenas catalisadores com difícil purificação e recuperação, já que os produtos ficaram presos na vidraria. Com isso, o catalisador de

Cromo com o ligante **L3** (classe 1) foi testado e formado *in situ* conforme o Esquema 93. Este teste catalítico foi feito com 30 micromóis de catalisador, obtendo como produto apenas polímero.



Esquema 93. Reação de polimerização de etileno *in situ* com cromo e o ligante **L3**.

A reação teve uma atividade de 140 kg PE/ mol.h, formando-se um polímero que foi caracterizado por DSC e GPC, obtendo os resultados apresentados na tabela II:

Tabela II. Caracterização do polímero (Cr+L3).

DSC	T _m ^a	130,5°C
	X _c ^b	54%
GPC	M _w ^c	347220
	M _w /M _n ^d	4,46

^aT_m = temperatura de fusão. ^bPercentual de Cristalinidade: X_c(%) = (ΔH/ 289,3J/g) x 100.⁶⁹

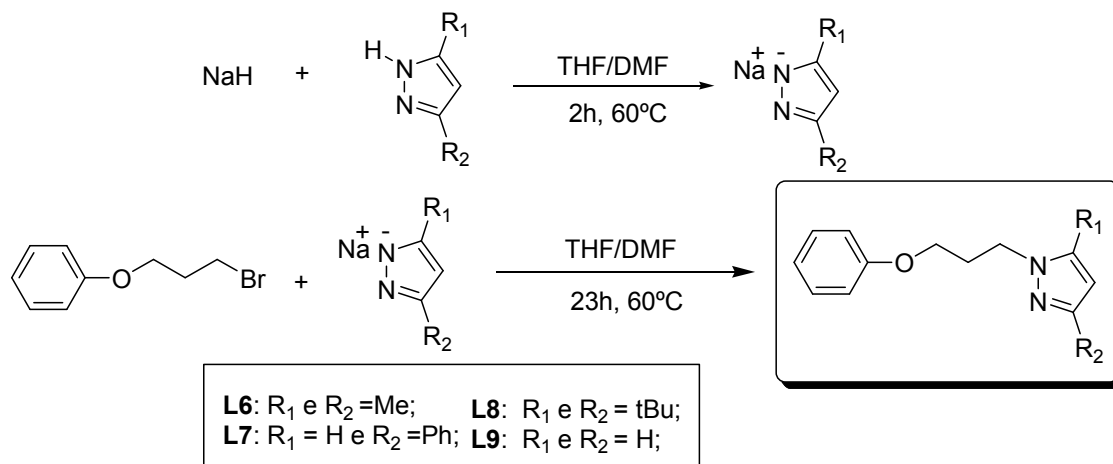
^c M_w = peso molecular. ^dM_w/M_n = polidispersão

Os resultados da caracterização do polímero mostraram que o produto formado pela polimerização *in situ* com o aduto de cromo e o ligante **L3** apresenta características de um polímero de alta densidade, tem larga polidispersão e alto peso molecular. A larga polidispersão, ou seja, maior variação dos pesos moleculares das moléculas de polímeros formadas, pode ser explicada pelos vários tipos de espécies ativas geradas pelo sistema *in situ* aplicado (Cr/ligante/MAO).

5.2 CLASSE 2: LIGANTES BIDENTADOS DO TIPO PIRAZOL-FENOLATO

A segunda classe de ligantes foi de ligantes do tipo Pirazol-Fenolato, ligantes bidentados do tipo (NO). Esses ligantes foram sintetizados em duas etapas, sendo a primeira a formação do pirazolato de sódio através da reação do pirazol de partida com hidreto de sódio, e a segunda etapa a adição do 1-(3-bromopropoxi)benzeno a esta solução, formando os novos ligantes com bons rendimentos (60-75%) (Esquema 94).

Estes ligantes são moléculas orgânicas sintetizadas pela primeira vez em nosso laboratório e não são descritas na literatura, tendo sido caracterizados por RMN de ^1H e ^{13}C , infravermelho, análise elementar, Electrospray acoplado ao aparelho de espectroscopia de massas de alta desempenho, sendo sua massa determinada com uma variação na precisão de até 5 ppm.



Esquema 94. Síntese dos ligantes da CLASSE 2.

A caracterização do ligante **L7**, determinando se houve a formação do ligante com $R_1 = \text{H}$ e $R_2 = \text{Ph}$ e não o contrário, foi feita através da análise de HMBC, assim como para o ligante **L2**. Nesta determinação verificou-se a correlação de acoplamento heteronucliar (H e C) entre os hidrogênios do CH_2 da ponte entre o fenol e o fenilpirazol mais próximo do fenilpirazol (triplete em 4,34) e o carbono do pirazol (pico em 130,99) (Figura 9).

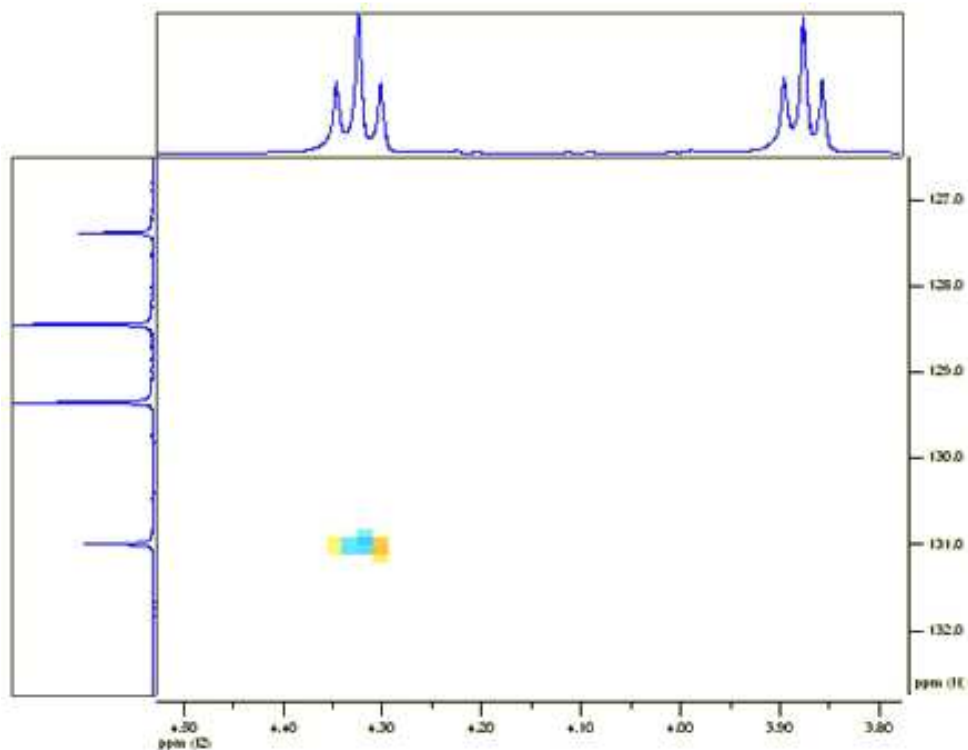
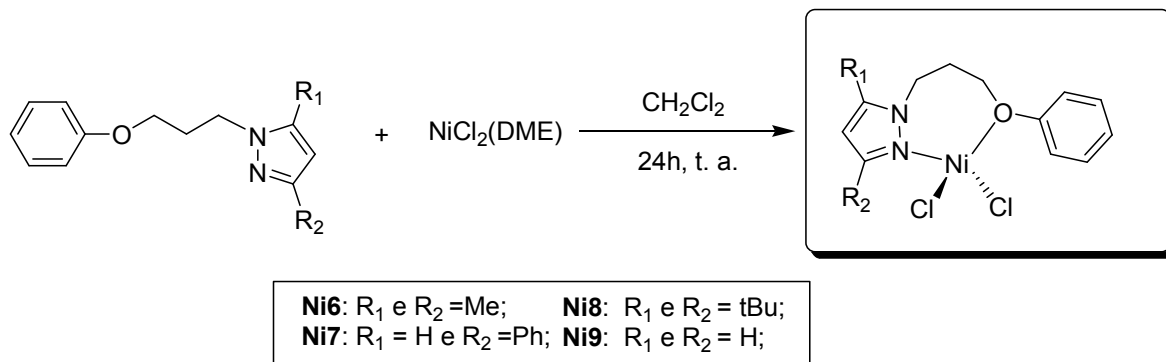


Figura 9. HMBC do ligante L7.

5.2.1 Catalisadores de Níquel (II)

Com o objetivo de avaliar o efeito da mudança do tamanho do ciclo formado com o metal e o efeito dos diferentes substituintes do pirazol (R_1 a R_4) sobre a FR, seletividade alfa e distribuição dos produtos de oligomerização, foram sintetizados quatro novos catalisadores de níquel (II). A reação de $NiCl_2(DME)$ com 1,1 eq. dos ligantes bidentados da Classe 2 em diclorometano à temperatura ambiente resultou na formação dos complexos $NiCl_2(NO)$ (**Ni6-Ni9**), como sólidos amarelos, em altos rendimentos (74-81%) (Esquema 95). Assim como para a primeira classe de catalisadores, a fórmula molecular destes compostos foi estabelecida com base nos resultados da análise no Espectrômetro de Massas de alta definição com Ionização por Electrospray (ESI-MS). A ionização dos complexos nesta análise é acompanhada pela adição de próton que é imediatamente seguida pela perda de HCl e isto resulta na formação do íon observado ($M-Cl^+$). A estrutura é apenas uma proposta, sendo necessárias novas análises para comprovar a forma de coordenação com o ligante.



Esquema 95. Síntese dos catalisadores de Níquel **Ni6-Ni9** (Classe 2).

O comportamento dos catalisadores **Ni6-Ni9** na oligomerização do etileno foi investigado em tolueno na presença de MAO e com uma quantidade de catalisador de 10 μmol (Tabela III). As reações realizadas a 30°C, 20 bar de etileno com razão molar $[\text{Al}]/[\text{Ni}]$ de 250 mostraram que estes sistemas catalíticos são ainda mais ativos para oligomerização de etileno que os catalisadores tridentados da Classe 1, resultando principalmente na formação de buteno-1. As reações de oligomerização utilizando estes complexos foram realizadas em duplicata, tendo um cromatograma típico apresentado na Figura 10 (reação realizada com o catalisador **Ni6**) e as atividades e seletividades para oligomerização de etileno dos diferentes catalisadores apresentadas na Figura 9.

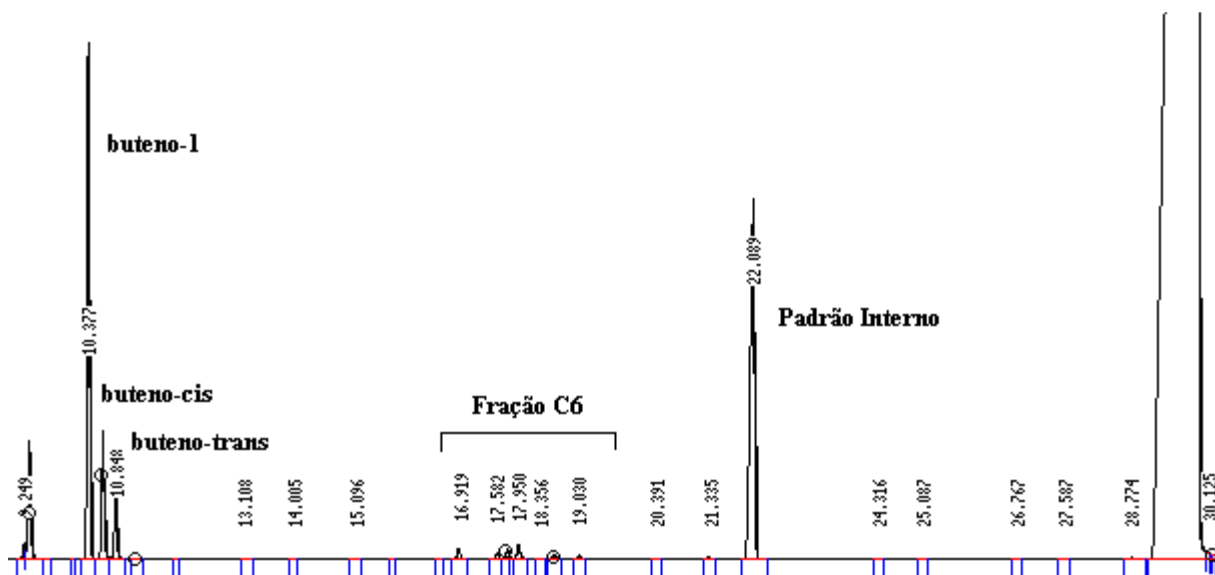


Figura 10. Cromatograma típico dos produtos obtidos com os catalisadores da classe 2.

Tabela III. Reações de oligomerização do etileno utilizando os sistemas catalíticos **Ni6-Ni9/MAO**.^a

Ent.	Cat.	T (°C)	Tempo (min)	PC ₂ H ₄ (bar)	Olig. (g)	FR ^b (10 ³ h ⁻¹)	Seletividade (%) ^c				
							C ₄			C ₆ (α -C ₆)	
							α -C ₄	<i>cis</i> -C ₄	<i>trans</i> -C ₄		
1	Ni6	30	20	20	4,3	45,7	90,8	69	20	11	9,2 (19)
2	Ni7	30	20	20	1,6	18,9	94,6	85	10	5	5,4 (27)
3	Ni8	30	20	20	2,1	23,5	94,9	85	10	5	5,1 (30)
4	Ni9	30	20	20	1,6	18,4	95,3	84	11	5	4,7 (30)
5	Ni6	30	10	20	3,5	76,5	91,6	71	19	10	8,4 (21)
6	Ni6	30	40	20	7,0	38,4	89,2	64	23	13	10,8 (17)
7	Ni6	70	20	20	1,0	10,5	89,4	73	17	10	10,6 (26)
8	Ni6	50	20	20	3,1	34,5	90,0	71	19	10	10,0 (21)
9	Ni6	10	20	20	3,6	38,8	96,7	87	9	4	3,3 (34)
10 ^d	Ni6	30	20	20	5,9	65,1	90,7	69	21	10	9,3 (19)
11 ^e	Ni6	30	20	20	2,8	30,3	92,8	78	15	7	7,2 (24)
12 ^f	Ni6	30	20	20	0,5	5,5	96,8	94	3	3	3,2 (37)
13 ^g	Ni6	30	20	20	0,8	9,3	97,4	95	3	2	2,6 (49)
14 ^h	Ni6	30	20	20	10,7	118,3	91,4	15	31	54	8,6 (16)

^aCondições reacionais: tolueno (40 mL), razão molar [Al]/[Ni] de 250, 10 μ mol de catalisador, MAO como ativador e 20 bar de pressão de etileno. C_n, percentagem de olefinas com n átomos de carbono e α -C_n, percentagem de alceno terminal na fração de C_n. Os resultados são representativos de experimentos em duplicata no mínimo. ^d razão molar [Al]/[Ni] = 500. ^e razão molar [Al]/[Ni] = 100. ^f EASC como co-catalisador (100 equiv). ^g EASC como co-catalisador (250 equiv). ^h ligante auxiliar (PPh₃ – 1 equiv).

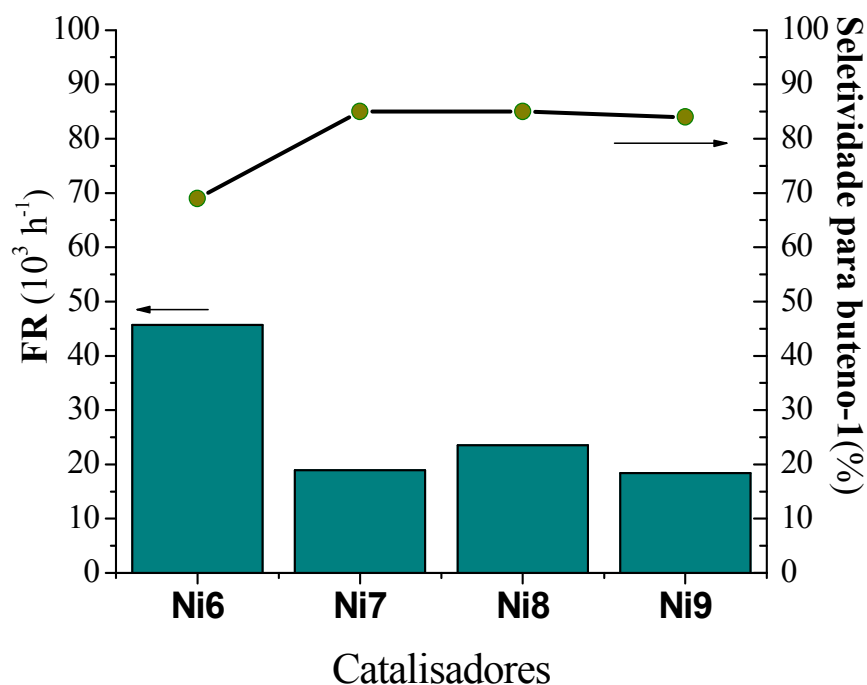


Figura 11. FR e seletividade dos catalisadores Ni6-Ni9.

A maior atividade das reações de oligomerização de etileno foi obtida com o catalisador **Ni6**, que contém metilas como substituintes do pirazol ($45,7 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$, entrada 1), mostrando que estas podem estar tendo um efeito doador positivo sobre o pirazol, influenciando na atividade do complexo, já que a FR é reduzida quando o complexo não apresenta as metilas no pirazol (**Ni9**, $18,4 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$, entrada 4). Por outro lado, aumentando o impedimento estérico, como no catalisador **Ni8** (R_1 e $R_2 = \text{tBu}$) e **Ni7** ($R_1 = \text{fenila}$), a atividade catalítica diminui para $23,5 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$ (entrada 3) e $18,9 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$ (entrada 2), o que pode ser explicado porque a velocidade de reação depende da inserção de etileno na espécie ativa e um grupo mais volumoso causa uma menor velocidade desta inserção e conseqüentemente menor atividade.

Quando comparando a primeira classe de catalisadores (tridentados) com esta classe de catalisadores bidentados podemos verificar que a segunda classe foi mais ativa, podendo ser explicado pela maior facilidade de acesso ao níquel para a inserção do etileno nos catalisadores bidentados.

Baseado nesses resultados preliminares, o complexo **Ni6** foi selecionado para uma otimização das condições reacionais, investigando a influência da razão molar $[\text{Al}]/[\text{Ni}]$, tipo de cocatalisador, tempo de reação, temperatura e efeito da adição de um ligante auxiliar (PPh_3). Os resultados utilizando o catalisador **Ni6** mostraram que o aumento do tempo da reação acarreta em uma diminuição da frequência de reação e da seletividade ($76,5 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$ e 71% de $\text{C}_4\text{-1}$ a 10 minutos, entrada 5, $38,4 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$ e 65% de $\text{C}_4\text{-1}$ a 40

minutos, entrada 6). Com o aumento do tempo de reação, acontece maior desativação do catalisador, diminuindo a atividade e também ocorre um pequeno aumento na isomerização do buteno-1 para buteno-2, diminuindo a seletividade.

Quando foi avaliada a influência da temperatura, verificou-se que o aumento desta acarreta em uma diminuição da atividade, devido à decomposição de centros ativos e menor solubilidade do etileno em temperaturas maiores (FR = $10,5 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$ a 70°C , entrada 7, e FR = $38,8 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$ a 10°C , entrada 9). Quanto à seletividade, também foi demonstrada uma influência da temperatura, porém menos significativa, gerando uma diminuição da seletividade com o aumento da temperatura (87% C₄-1 a 10°C , entrada 9, e 73% C₄-1 a 70°C , entrada 7), mostrado na Figura 12.

Quando comparamos a estabilidade dos catalisadores da Classe 1 e 2 ao aumento da temperatura, percebemos que os catalisadores bidentados apresentaram maior estabilidade a temperaturas maiores, reduzindo muito menos a atividade quando aumentada a temperatura para 50°C (redução de 24% para Ni6 e 45% para Ni1).

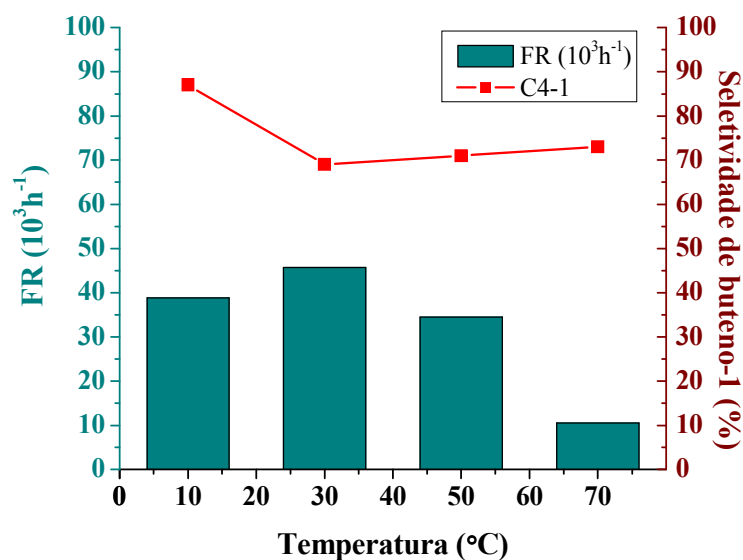


Figura 12. Influência da temperatura na FR e na seletividade.

Diferentemente da primeira classe de catalisadores, com ligantes tridentados, quando investigada a razão molar [Al]/[Ni], verificou-se uma influência na atividade, mas significativamente menor, verificando que com o aumento da razão molar [Al]/[Ni] de 100 para 250 há apenas um aumento de 1,5 vezes na atividade ($30,3 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$, entrada 11, para $45,7 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$ entrada 1). Isso mostrou que essa segunda classe de catalisadores se mostra mais interessante, já que com uma pequena razão molar [Al]/[Ni] (100) é

capaz de obter uma alta atividade ($30,3 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$). Em relação à distribuição das olefinas e seletividade, a variação da razão molar $[\text{Al}]/[\text{Ni}]$ não apresentou um efeito significativo. Quando essa razão molar é aumentada para 500 equivalentes, o aumento na atividade foi de 1,4 vezes maior que quando usado 250 equivalentes, entrada 1.

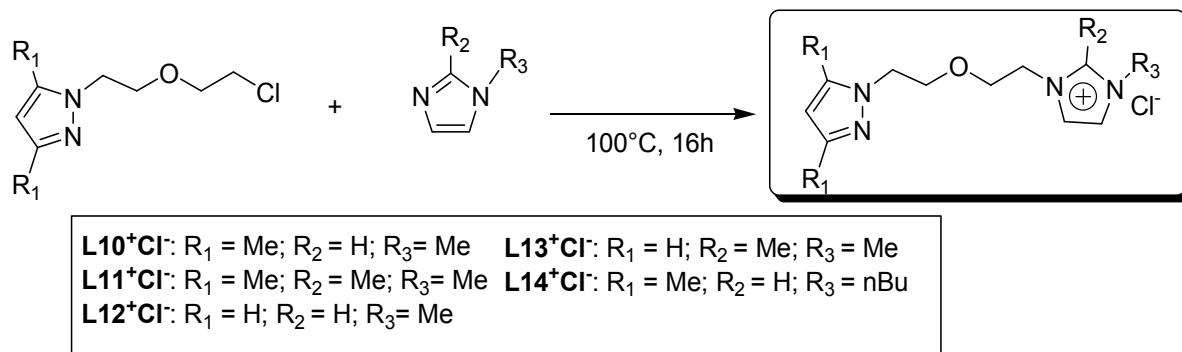
Quando comparados os diferentes tipos de co-catalisadores (MAO e EASC), verificou-se uma grande influência na atividade e seletividade, sendo que quando utilizado o EASC há uma grande diminuição na atividade (de $30,3 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$, entrada 11, para $5,5 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$, entrada 12) acompanhado de um aumento na seletividade (78% de buteno-1 na fração C4 para 94%). Essa maior atividade com o MAO pode ser explicada por seu maior poder alquilante e melhor capacidade de produzir e estabilizar o cátion dos complexos. Neste caso, diferentemente da Classe 1 (catalisadores tridentados) que teve melhor atividade com EASC, o sucesso com o MAO como co-catalisador desta classe pode ser explicado pelo fato de que sendo esse um catalisador bidentado, com mais espaço disponível, o volume maior do MAO não tenha interferido na atividade.

Estudos anteriores com catalisadores de níquel têm relatado que a incorporação da PPh_3 no sistema catalítico leva a maiores atividades e catalisadores com maior tempo de vida.⁷⁴ Para verificar se o mesmo ocorria com esta classe de catalisadores de níquel, realizou-se a oligomerização com o catalisador **Ni6**, introduzindo o ligante auxiliar (PPh_3). A reação realizada com 1 equivalente de trifenilfosfina resultou em uma alta atividade ($118,3 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$, entrada 14), mas a seletividade foi bastante reduzida (15%). Esse fenômeno pode estar associado a parcial substituição do ligante bidentado pela PPh_3 , promovendo espécies mais estáveis e ao mesmo tempo prevenindo a desativação por impurezas. Entretanto modificando a interação do metal com o ligante, modifica a seletividade para α -olefinas, reduzindo-a significativamente, já que este ligante auxiliar pode bloquear a coordenação do etileno e levar à isomerização frente a β -eliminação. Pode ser observada uma grande alteração da razão cis/trans quando o é adicionado o ligante auxiliar (de 1,8 – sem ligante auxiliar - para 0,6 – com ligante auxiliar), mostrando que espécies ativas diferentes estão sendo formadas.

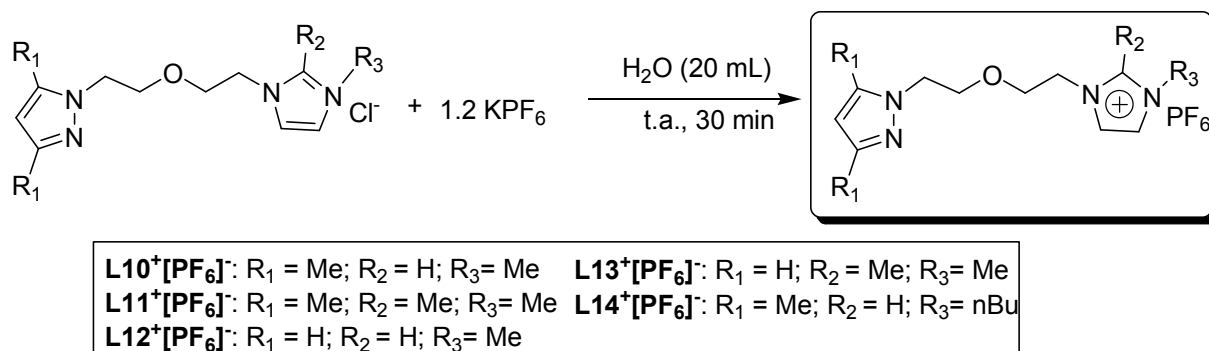
5.3 CLASSE 3: LIGANTES DO TIPO PIRAZOL-IMIDAZÓLIO

A terceira classe de ligantes está relacionada a ligantes do tipo Pirazol-Imidazólio. A síntese destes compostos foi feita em duas etapas, sendo a primeira a síntese de um pré-ligante contendo pirazol e a segunda reagindo esse pré-ligante com um imidazol a 100°C sem solventes sob agitação durante a noite, obtendo os novos ligantes com rendimentos de 65-95% (Esquema 96 e 97).

Estes ligantes são moléculas orgânicas sintetizadas pela primeira vez em nosso laboratório e não são descritas na literatura, tendo sido caracterizados por RMN de ^1H e ^{13}C , infravermelho.



Esquema 96. Síntese dos ligantes da CLASSE 3 com Cl⁻ como contraíon.



Esquema 97. Síntese dos ligantes da CLASSE 3 com PF_6^- como contraíon.

Na caracterização dos ligantes foi verificada, em uma análise de RMN de carbono no modo APT, uma alteração no padrão da análise. Quando o ligante tem o R₂ como hidrogênio ligado ao carbono do imidazol, como por exemplo os ligantes **L10**, **L12** e **L14**, o padrão para esse tipo de carbono seria apresentar um sinal de C-H para baixo, e o que é observado é um sinal para cima, pico com ressonância invertida (Figura 13 – pico em 135,082 ppm). Esse pico em 135,082 da Figura 13 deveria aparecer para baixo, assim como o 104,825, referente ao carbono (C-H) do pirazol. Para confirmar se a estrutura obtida na reação estava correta, foi realizado um HMQC (*Heteronuclear Multiple Quantum Coherence* - Correlação Heteronuclear de Quantum-Múltiplo), análise que apresenta a correlação entre o RMN de hidrogênio e carbono, possibilitando verificar ligação direta entre carbonos e hidrogênios C-H (Figura 14).

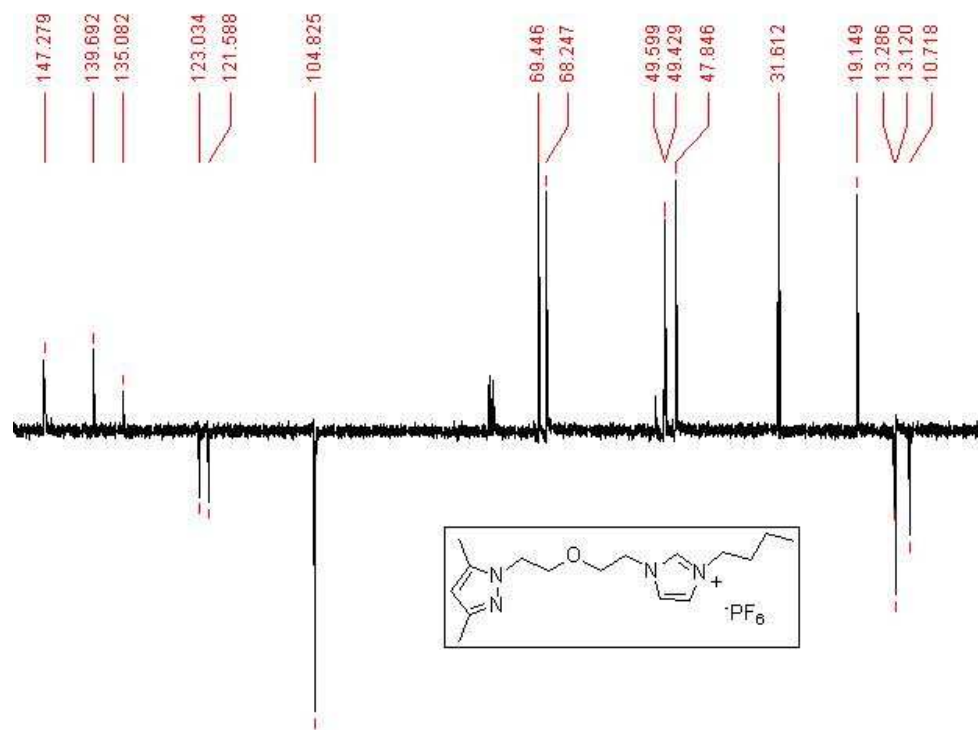


Figura 13. RMN (APT) do ligante $L14^+[PF_6]^-$.

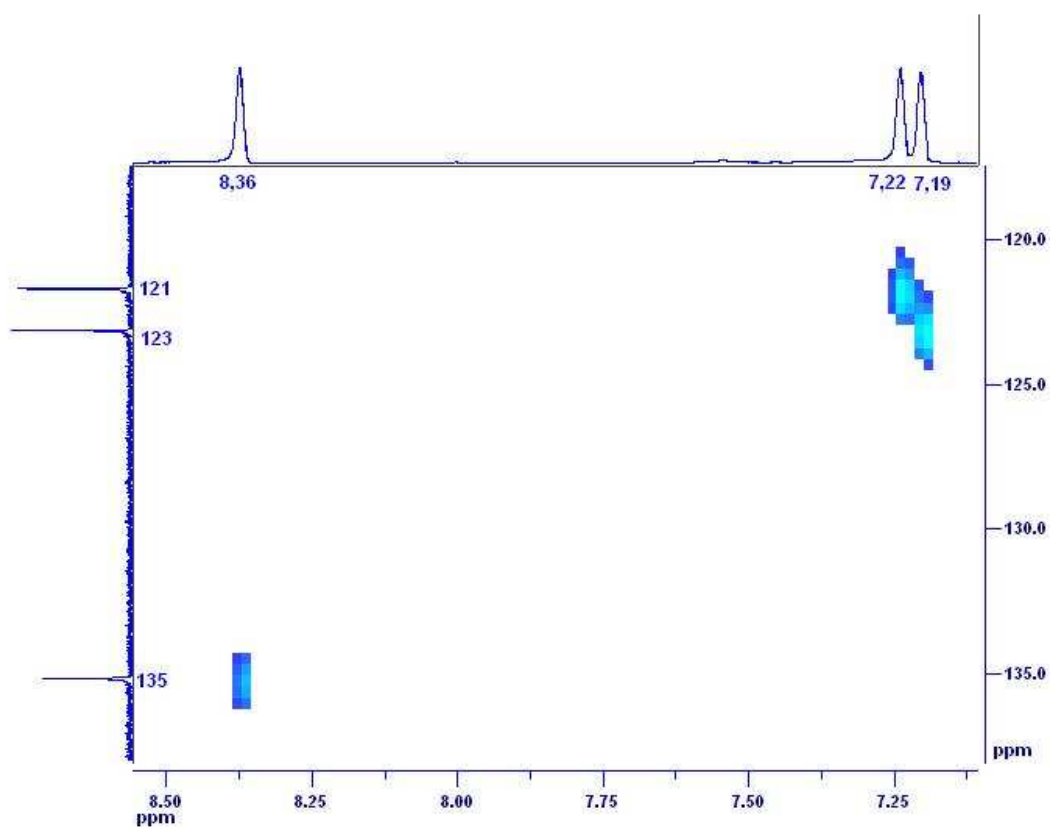


Figura 14. HMQC do ligante $L14^+[PF_6]^-$ (região 118-137 x 7,2-8,5).

Confirmando o esperado, o carbono em 135,082 ppm apresentado na aná

lise de RMN (APT) que aparece como um pico para cima (Figura 13 e 14), diferentemente do padrão, é um pico referente a um carbono ligado a um hidrogênio e não um carbono sem ligação com hidrogênio e nem um carbono ligado à dois hidrogênios. Isso pode ser confirmado pelo RMN de H apresentado no HMQC, onde existe um hidrogênio que aparece em 8,36 ppm com integral para apenas um hidrogênio. Essa irregularidade já foi observada em outros tipos de compostos com grupos alquinos, além de líquidos iônicos baseados em imidazólio⁷⁵. Esse padrão invertido é explicado como consequência de uma constante de acoplamento alta não usual, o que acontece com carbonos do imidazol (N-CH=N), nos quais estas constantes estão na faixa de 200-220, que quando combinado com uma sequência de pulso convencional do APT (intervalo de confiança para constantes de acoplamento de 115 a 175 ppm), provoca essa irregularidade.⁷⁵ Esses são aspectos regulares de compostos imidazólio quando analisado no modo APT, sendo que essas medidas não indicam presença de substância diferente, nem uma redução do anel, nem uma troca com o solvente ou outros casos improváveis. E para evitar interpretação errada, é interessante a análise bidimensional de líquidos iônicos desconhecidos, confirmando a estrutura.

Os ligantes **L10**⁺[PF₆]⁻ e **L11**⁺[PF₆]⁻ foram obtidos na forma de cristal em diclorometano/pentano, sendo possível a análise de Difração de Raio X (Figura 15-17). Cada cátion imidazólio é cercado por ânions em uma rede estendida devido à formação de ligação de hidrogênio entre os prótons do anel imidazólio e os ânions (Figura 17).⁷⁶ O ânion PF₆ apresenta uma estrutura com uma geometria octaédrica. Em alguns trabalhos já foram mostrados que o ânion PF₆ apresenta uma ligação de hidrogênio com menor força que outros ânions, como BF₄ e H₃CSO₃. Também foi mostrado que o ânion exerce uma forte influência na densidade, mostrando que o PF₆ é responsável por um empacotamento molecular mais denso.^{76a} Maiores detalhes sobre a determinação da estrutura dos cristais destes ligantes são dados na Tabela IV.

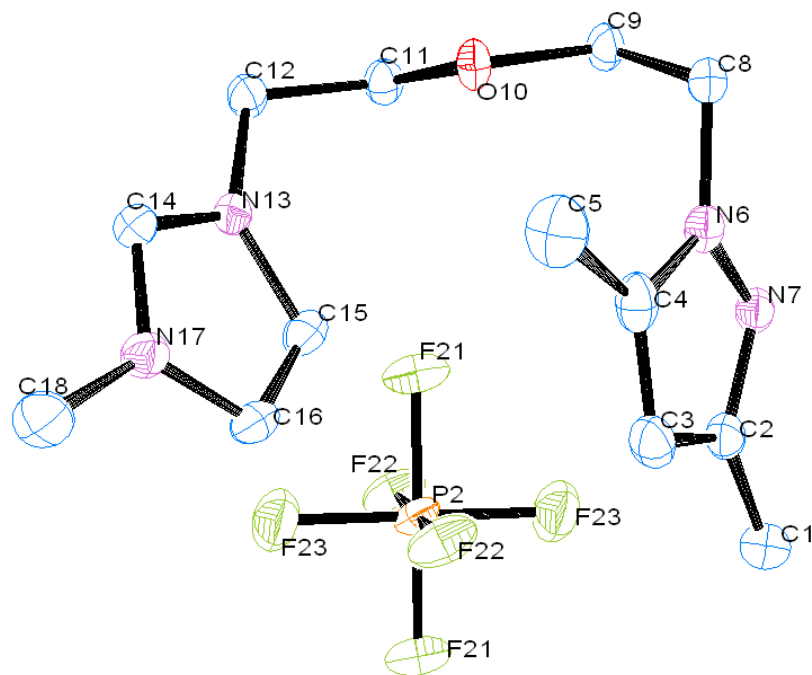


Figura 15. Estrutura do cristal do $L10^+[PF_6]^-$. Distâncias de ligações e ângulos selecionados (Å): P1-F11 = 1,6004(9), C8-C9 = 1,513(2), C11-C12 = 1,507(2), C1-C2 = 1,492(2), C4-C5 = 1,491(2), C12-N13 = 1,477(2), N17-C18(2) = 1,473(2), N6-C8 = 1,454(2), C9-O10 = 1,430(2), O10-C11 = 1,418(2), C2-C3 = 1,404(2), C16-C17 = 1,377(2), N13-C15 = 1,377(2), C3-C4 = 1,372(2), N6-N7 = 1,363(1), C4-N6 = 1,361(2), C15-C16 = 1,348(2), C2-N7 = 1,339(2), N13-C14 = 1,329(2), C14-N17 = 1,326(2), C4-C3-C2 = 106,03(13), C4-N6-N7 = 112,41(12), N17-C14-N13 = 109,16(12), C14-N13-C15 = 108,22(12), C15-C16-N17 = 107,34(13).

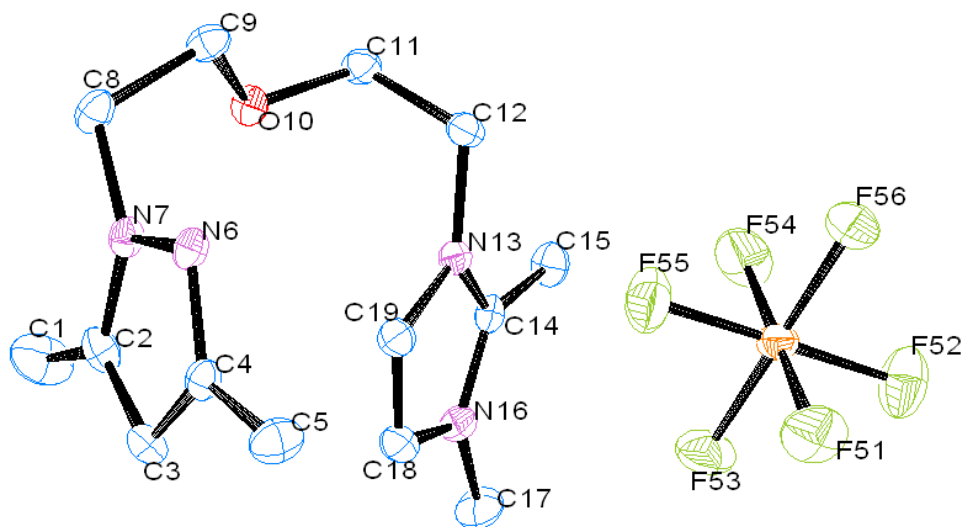


Figura 16. Estrutura do cristal do $L11^+[PF_6]^-$. Distâncias de ligações e ângulos selecionados (Å): P1-F51 = 1,596(1), C11-C12 = 1,518(2), C8-C9 = 1,506(2), C4-C5 = 1,498(2), C1-C2 = 1,493(2), C14-C15 = 1,478(2), N16-C17 = 1,463, C12-N13 = 1,461(2), N7-C8(2) = 1,457(2), C9-O10 = 1,429(2), O10-C11 = 1,426 (2), C3-C4 = 1,399(2), N16-C18 = 1,380(2), C2-C3 = 1,379(2), N13-C19 = 1,376(2), N6-N7 = 1,369(2), C2-N7 = 1,348(2), C18-C19 = 1,345(2), N13-C14 = 1,338(2), C14-N16 = 1,335(2), C4-N6 = 1,333(2). C4-N6-N7 = 104,48(12), C2-N7-N6 = 112,14(12), C2-N7-C8 = 129,42(13), N6-N7-C8 = 118,42(12), C11-O10-C9 = 113,58(12), N16-C14-C15 = 126,06(14), C18-C19-N13 = 107,32(14), N13-C14-C15 = 126,67(15), F55-P1-F51 = 90,26(7), F55-P1-F52 = 179,83(8).

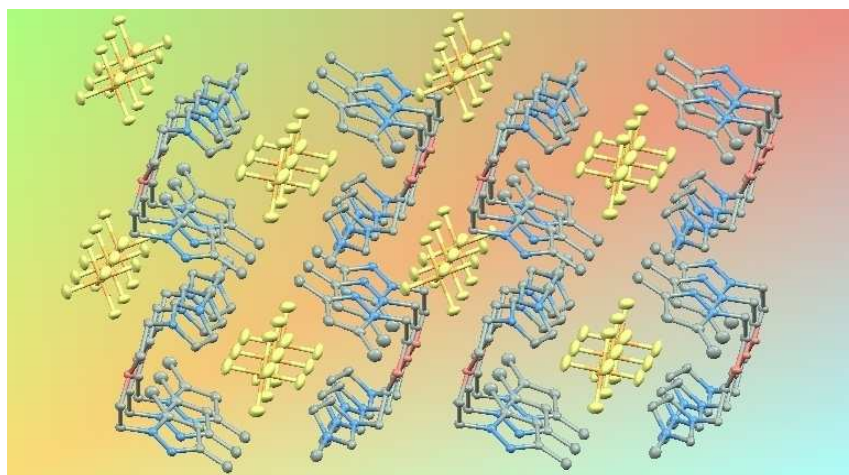


Figura 17. Empacotamento do cristal do ligante $L10^+[PF_6]^-$.

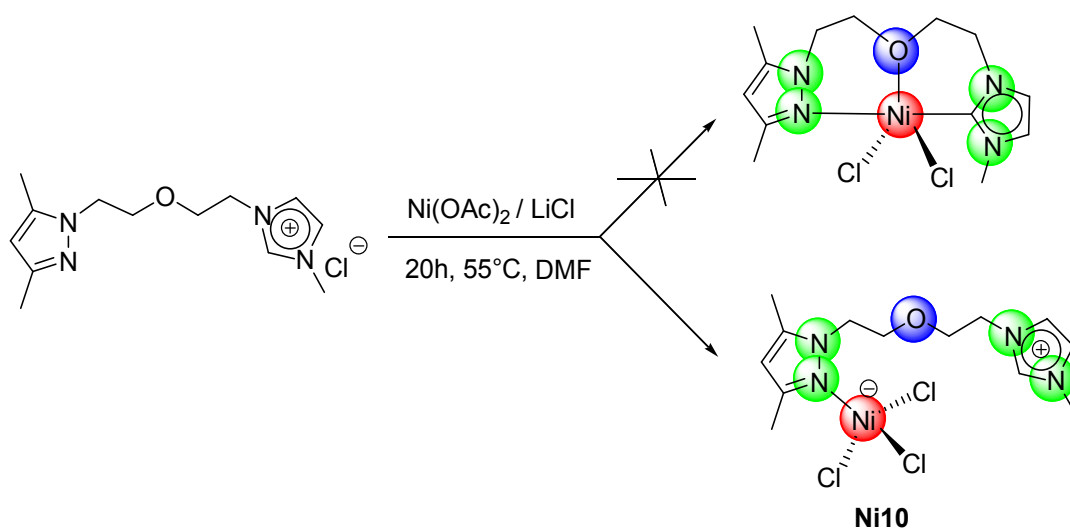
Tabela IV. Dados estruturais dos ligantes $L10^+[PF_6]^-$ e $L11^+[PF_6]^-$.

Ligante	$L10^+[PF_6]^-$	$L11^+[PF_6]^-$
Fórmula empírica	$C_{13}H_{21}N_4O, F_6P$	$C_{14}H_{23}N_4O, F_6P$
Massa molar (g)	394,31	408,33
Temperatura (K)	120 (2)	100(2)
Comprimento de onda (Å)	0,71073	0,71073
Sistema do cristal	Triclínico	monoclínico
Grupo espacial	P-1	P 2 ₁ /n
Dimensões da unidade da célula		
<i>A</i> (Å)	7,3802	9,8869 (4)
<i>B</i> (Å)	8,3070	8,5977 (3)
<i>C</i> (Å)	14,538	21,7613 (9)
α (°)	93,277	90 °
β (°)	99,516	94,160 (2) °
γ (°)	96,900	90 °
Volume (Å ³)	870,0 (2)	1844,94 (12)
<i>Z</i>	2	4
Densidade calculada (g.cm ³)	1,505	1,47
Coefficiente de absorção linear (mm ⁻¹)	0,228	0,218
<i>F</i> (000)	408	848
Tamanho do cristal (mm)	0,15 x 0,14 x 0,13	0,33 x 0,26 x 0,15
Região de varredura angular θ (°)	3,5 – 27,48 °	3,02 – 27,48 °
Região de varredura dos índices	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 9 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 10	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 12 -10 ≤ <i>k</i> ≤ 6

	$-18 \leq l \leq 18$	$-28 \leq l \leq 26$
Reflexões coletadas/independ. [$R_{(int)}$]	15450/3980 [$R_{(int)}=0,0477$]	9900 / 4181 [$R_{(int)}= 0,0343$]
Integralidade da medida	99,5 %	99,2 %
Correção de absorção	Multi-scan	Multi-scan
Transmissão mínima e máxima	0,971; 0,957	0,968 , 0,866
Método de Refinamento	Full-matrix least-squares on F^2	Full-matrix least-squares on F^2
Dados/ restrições /parâmetros	3980 / 0 / 232	4181 / 0 / 238
Goodness-of-fit (GOF) em F^2	1,046	1,021
Índice R final [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0348$, $wR_2 = 0,0918$	$R_1 = 0,0409$, $wR_2 = 0,0913$
Índices R (todos os dados)	$R_1 = 0,0496$, $wR_2 = 0,0978$	$R_1 = 0,0492$, $wR_2 = 0,097$
Maior diferença de pico e vale (e \AA^{-3})	0,296 e -0,42	0,269 e -0,358

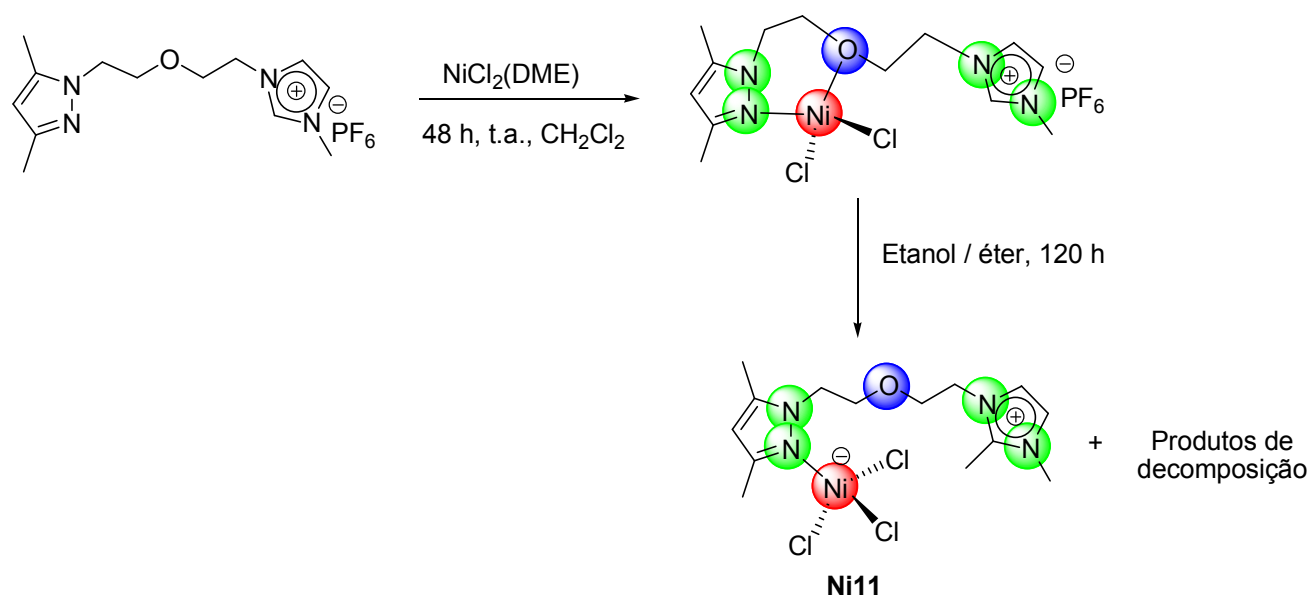
5.3.1 Catalisadores de Níquel (II)

Com o objetivo de avaliar o comportamento de novos complexos baseados nos metais de transição e essa nova classe de ligantes, foram feitas várias tentativas de síntese de catalisadores de níquel. Algumas tentativas de reação visando desprotonar o grupo imidazol do ligantes, através do uso de bases (NaH, nBuLi, K_2CO_3), e subsequente reação com aduto de níquel no intuito de gerar um carbeno foram realizadas, mas não foi possível o isolamento e caracterização dos complexos formados. Entre as várias tentativas de síntese do complexo de níquel, realizou-se a reação entre o $Ni(OAc)_2$ e o ligante $L10^+[PF_6]^-$ na presença de cloreto de lítio em DMF a $55^\circ C$, objetivando a formação de um carbeno, no qual o ligante atuaria de modo tridentado (Esquema 98). No entanto, a estrutura cristalina e molecular dos monocristais azuis, obtidos através da recristalização do sólido azul produzido durante a reação, feita em acetonitrila/éter, revela a formação de um complexo do tipo $[NiCl_3(L10)]$ como apresentada na Figura 18.



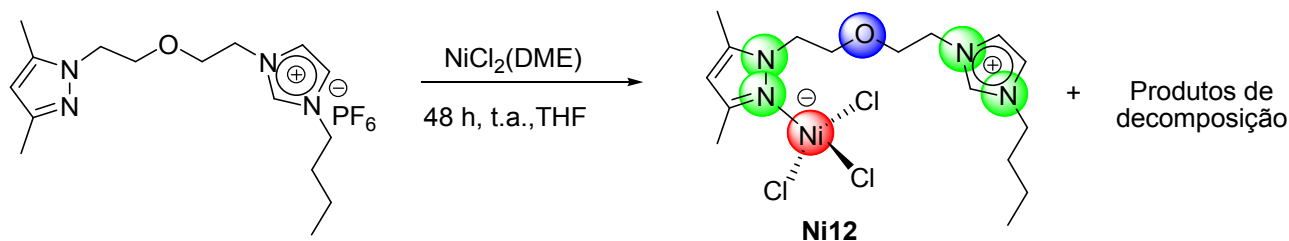
Esquema 98. Síntese do complexo $[NiCl_3(L10)]$ (**Ni10**).

Considerando a dificuldade da geração do carbeno, optou-se pelo uso do ligante **L11**⁺[PF₆]⁻, o qual apresenta um grupamento metila na posição 2 do anel imidazol, diminuindo assim a capacidade de coordenação deste ligante, passando potencialmente de tridentado para bidentado. Desta forma, a reação do NiCl₂(DME) com o ligante **L11**⁺[PF₆]⁻ em diclorometano (Esquema 99), resultou na formação de um sólido amarelo. Foi realizada uma tentativa de análise por ESI-MS dos complexos formados com essa classe de ligantes, mas não foi possível identificar o complexo, apenas aparecendo na análise a massa do ligante. A difusão lenta de éter para a solução concentrada de **Ni11** em etanol, promove a formação de monocristais de coloração azul, os quais foram analisados por Difração de Raio X (Figura 19), revelando a formação de um complexo do tipo [NiCl₃(L11)]. Detalhes sobre a determinação da estrutura dos cristais de **Ni10** e **Ni11** são apresentados na Tabela V.



Esquema 99. Rota de formação do complexo [NiCl₃(L11)] (**Ni11**).

A síntese do complexo **Ni12** foi realizada através da reação do NiCl₂(DME) e o ligante L14⁺[PF₆]⁻ em THF à temperatura ambiente por 48 h, obtendo-se um sólido azul com 96% de rendimento (Esquema 100). Como não foi obtida estrutura cristalina do composto **Ni12**, a estrutura apresentada no esquema 100 é apenas uma proposta.



Esquema 100. Complexo $[\text{NiCl}_3(\text{L14})]$ (**Ni12**).

As estruturas cristalinas e moleculares dos complexos **Ni10** e **Ni11** juntamente com os principais ângulos e distâncias de ligação são apresentadas nas Figuras 18 e 19, respectivamente. Dados cristalográficos e de refinamento são sumarizados na Tabela V.

As estruturas de **Ni10** e **Ni11** são muito similares e apresentam o níquel coordenado ao ligante pelo átomo de nitrogênio do pirazol, enquanto os três sítios de coordenação restantes do centro metálico são ocupados pelos ânions cloreto. Os complexos de níquel mostram que a geometria ao redor do metal pode ser caracterizada como tetraédrica distorcida, sendo essa distorção um resultado da presença dos átomos do pirazol gerando uma repulsão dos cloretos ligados ao níquel. Os valores médios dos ângulos de ligação N–Ni–Cl para **Ni10** e **Ni11** foram de $105,9^\circ$ e $107,4^\circ$, respectivamente, representando um valor menor que aquele estabelecido para uma geometria tetraédrica ($109,6^\circ$), enquanto as médias dos ângulos Cl–Ni–Cl são maiores, $111,9^\circ$ e $111,6^\circ$. Para ambos complexos as distâncias entre o níquel e os cloros foi em torno de $2,25 \text{ \AA}$ e entre o níquel e o nitrogênio foi de $2,01 \text{ \AA}$. Este tipo de complexo de fórmula geral $\text{NiX}_3^-(\text{NCN}^+)$ já foi relatado na literatura^{22,23}, mostrando uma estrutura semelhante, tanto com relação às distâncias entre o níquel-cloro como níquel-nitrogênio, aproximadamente $2,29 \text{ \AA}$ e $2,03 \text{ \AA}$, respectivamente, como com relação às médias dos ângulos N–Ni–Cl de $105,9^\circ$ e Cl–Ni–Cl de $112,8^\circ$, também tratando-se de uma geometria tetraédrica distorcida²³.

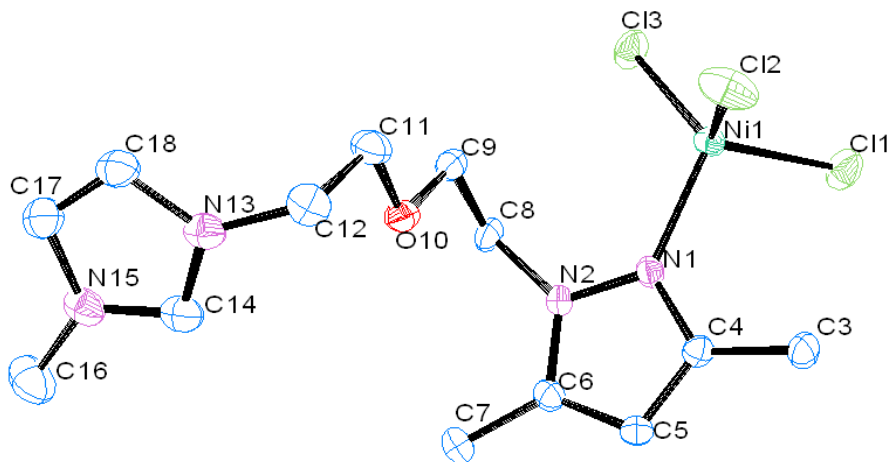


Figura 18. Estrutura do cristal do Ni10. Distâncias de ligações e ângulos selecionados (Å): Ni1-Cl1 = 2,2438(5), Ni1-Cl2 = 2,2398(5), Ni1-Cl3= 2,2687(4), Ni1-N1 = 2,013(1), C8-C9 = 1,511(2), C11-C12 = 1,506(2), C3-C4 = 1,497(2), C6-C7 = 1,492(2), C12-N13 = 1,472(2), N15-C16= 1,464(3), N2-C8 = 1,463(2), O10-C11 = 1,429(2), C9-O10 = 1,426(2), C4-C5 = 1,392(2), C5-C6 = 1,381(2), N13-C18 = 1,380(2), N1-N2 = 1,368(2), N15-C17 = 1,365(2), N2-C6 = 1,351(2), N1-C4 = 1,345(2), C17-C18 = 1,344(2), C14-N15 = 1,341(2), N13-C14 = 1,320(2). Ângulos selecionados: N1-Ni1-Cl2 = 101,75(4), N1-Ni1-Cl3 = 114,34(4), N2-N1-Ni1 = 129,73(9), Cl2-Ni1-Cl1 = 115,19(2), Cl1-Ni1-Cl3 = 102,99(2), Cl2-Ni1-Cl3 = 117,64(2), C4-N1-N2 = 105,78(11), C6-N2-N1 = 111,10(12), N13-C14-N15 = 108,12(15).

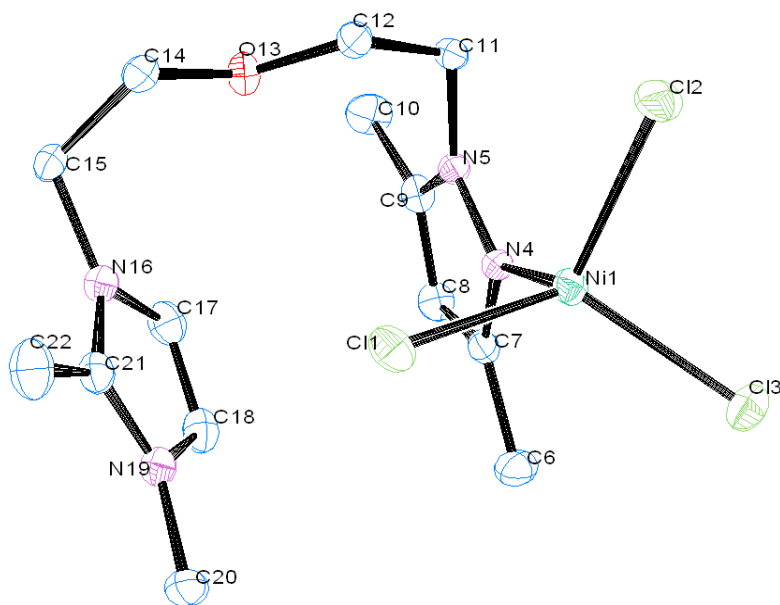


Figura 19. Estrutura do cristal do Ni11. Distâncias de ligações e ângulos selecionados (Å): Ni1-Cl1 = 2,2408(4), Ni1-Cl2 = 2,2537(5), Ni1-Cl3 = 2,2685(4), Ni1-N4 = 2,013(1), C14-C15 = 1,516(3), C11-C12 = 1,510(2), C9-C10 = 1,494(2), C6-C7 = 1,493(2), C21-C22 = 1,475(2), N19-C20= 1,465(2), C15-N16 = 1,461(2), N5-C11 = 1,459(2), C12-O13 = 1,420(2), O13-C14 = 1,419(2), C7-C8 = 1,393(2), C18-N19 = 1,392(2), N16-C17 = 1,392(2), C8-C9 = 1,374(3), N4-N5 = 1,368(2), N5-C9 = 1,355(2), N4-C7 = 1,344(2), N16-C21 = 1,337(2), N19-C21 = 1,330(2), C17-C18 = 1,329(2). Ângulos selecionados: N4-Ni1-Cl1 = 100,90(4), N4-Ni1-Cl2 = 112,10(4), N4-Ni1-Cl3 = 109,30(4), Cl1-Ni1-Cl2 = 111,659(18), Cl1-Ni1-Cl3 = 122,493(18), Cl2-Ni1-Cl3 = 100,687(17), C7-N4-N5 = 105,71(12), N5-N4-Ni1 = 128,38(10), C14-O13-C12 = 112,24(12), N19-C21-N16 = 107,99(15), N16-C21-C22 = 126,60(16).

Tabela V. Dados estruturais dos complexos **Ni10** e **Ni11**.

Ligante	Ni10	Ni11
Fórmula empírica	2(C ₁₃ H ₂₁ Cl ₃ N ₄ Ni O)	C ₁₄ H ₂₃ Cl ₃ N ₄ Ni O
Massa molar (g)	828,8	428,42
Temperatura (K)	150 (2)	100(2)
Comprimento de onda (Å)	0,71073	0,71073
Sistema do cristal	Ortorrômbico	Monoclínico
Grupo espacial	Pc2 ₁ b	P 2 ₁ /n
Dimensões da unidade da célula		
A (Å)	8,1781(2)	8,08500(10)
B (Å)	15,6069(3)	17,5163(3)
C (Å)	28,0616(6)	13,4475(2)
α (°)	90	90
β (°)	90	99,5100(10)
γ (°)	90	90
Volume (Å ³)	3581,64(14)	1878,25(5)
Z	4	4
Densidade calculada (g.cm ³)	1,537	1,515
Coefficiente de absorção linear (mm ⁻¹)	1,536	1,467
F (000)	1712	888
Tamanho do cristal (mm)	0,28 x 0,18 x 0,07	0,26 x 0,19 x 0,09
Região de varredura angular θ (°)	3,56 - 27,44°	2,99 - 27,48
Região de varredura dos índices	-10 ≤ h ≤ 10 -20 ≤ k ≤ 20 -36 ≤ l ≤ 36	-10 ≤ h ≤ 10 -22 ≤ k ≤ 22 -17 ≤ l ≤ 13
Reflexões coletadas/independ. [R _(int)]	54557 / 8156 [R(int) = 0,0338]	15723 / 4278 [R(int) = 0,0251]
Integralidade da medida	99,7%	99,1%
Correção de absorção	Multi-scan	Multi-scan
Transmissão mínima e máxima	0,898 , 0,767	0,876 , 0,695
Método de Refinamento	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Dados/ restrições /parâmetros	8156 / 1 / 403	4278 / 0 / 212
Goodness-of-fit (GOF) em F ²	1,034	1,021
Índice R final [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0,0192, wR ₂ = 0,0462	R ₁ = 0,0258, wR ₂ = 0,061
Índices R (todos os dados)	R ₁ = 0,0208, wR ₂ = 0,0467	R ₁ = 0,0301, wR ₂ = 0,0638
Maior diferença de pico e vale (e Å ⁻³)	0,293 e -0,191	0,777 e -0,285

Um estudo preliminar do comportamento dos complexos **Ni10-12** na oligomerização do etileno foi investigado em tolueno na presença de MAO e com uma quantidade de catalisador de 10 μmol (Tabela VI). As reações realizadas a 30°C, 20 bar de etileno com razão molar [Al]/[Cr] de 250 mostraram que estes sistemas catalíticos são ativos para oligomerização de etileno, não obtendo polímeros, resultando principalmente na formação de buteno-1.

As reações de oligomerização utilizando estes complexos foram realizadas em duplicata. Apesar dos três complexos apresentarem atividade para a oligomerização de etileno, os complexos mostraram distintas atividades, sendo que apenas um dos catalisadores teve uma boa atividade (**Ni11**), obtendo na sua grande maioria buteno-1 como produto (71%) - Tabela VI. Tanto o complexo **Ni10**, como o complexo **Ni12** são sólidos azuis, enquanto o complexo **Ni11** é um sólido amarelo. Considerando que as estruturas dos complexos têm uma pequena alteração nos substituintes do imidazol, podemos supor através da modificação significativa nas cores dos complexos que existe uma diferença importante na forma de coordenação do ligante ao metal que é refletida na atividade destes complexos. Enquanto os complexos **Ni10** e **Ni12** apresentaram FRs de $1,2 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$ e $1,0 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$, o complexo **Ni11** mostrou-se mais ativo com FR de $19,9 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$, não alterando significativamente a distribuição das olefinas e a seletividade alfa. A diferença na estrutura que resultou nesta significativa diferença na atividade foi a alteração nos substituintes do imizadol. Enquanto em **Ni10** e **Ni12**, tem o radical R₂ como hidrogênio, o **Ni11** tem R₂ como metila, tornando o imizadol menos positivo, o que pode gerar uma diferença na coordenação do ligante com o metal. Já a alteração do R3 de metila (**Ni10**) para butila (**Ni12**) não representou uma alteração muito significativa na FR (**Ni10** = $2,1 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$ e **Ni12** = $1,2 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$).

Tabela VI. Reações de oligomerização do etileno utilizando os sistemas catalíticos **Ni10-12/MAO**^a.

Entrada	Catalisador	Oligômeros (g)	FR (10^3 h^{-1})	Seletividade (%)	
				C ₄ (α -C ₄)	C ₆ (α -C ₆)
1	Ni10	0,3	2,1	94,1 (93)	5,9 (59)
2	Ni11	1,8	19,9	95,7 (87)	4,3 (30)
3	Ni12	0,2	1,0	85,5 (83)	14,5 (17)
4 ^b	Ni11	1,0	11,0	95,7 (95)	4,3 (53)

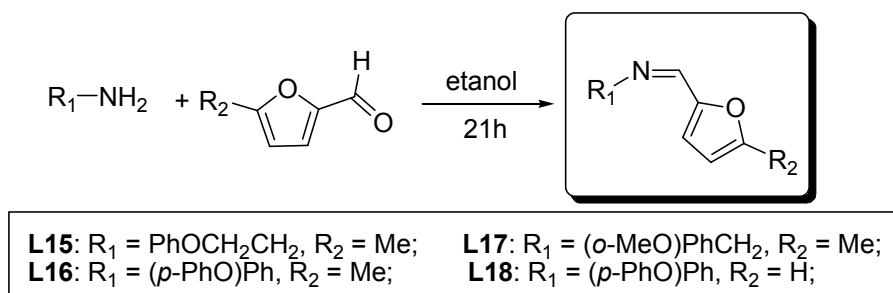
^aCondições reacionais: tolueno (40 mL), razão molar [Al]/[Ni] de 250, 10 μmol de catalisador, 30°C, 20 min, 20 bar de etileno, MAO como ativador. C_n, percentagem de olefinas com n átomos de carbono e α -C_n, percentagem de alceno terminal na fração de C_n. Os resultados são representativos de experimentos em duplicata no mínimo. ^b líquido iônico BMI.AlCl₄ (3 mL).

Recentemente, líquidos iônicos (LI's) têm sido utilizados, com relativo sucesso, em reações de oligomerização de olefinas, considerando principalmente a vantagem de reciclo do catalisador pela simples decantação da solução do catalisador a partir dos produtos formados.⁷⁷ Neste sentido, vários catalisadores de níquel têm sido imobilizados em líquidos iônicos cloro-aluminatos e empregados em reações de oligomerização.^{78,79} Entretanto, a imobilização destes catalisadores em LI's tem proporcionado uma diminuição da seletividade bem como um aumento na taxa de isomerização conduzindo a formação de olefinas internas e ramificadas.

Considerando os aspectos acima, decidiu-se por avaliar a performance de Ni11 em meio de líquido iônico (BMI.AiCl₄) sob as mesmas condições reacionais utilizadas para as reações empregando Ni10-Ni12. Quando comparado o desempenho do complexo Ni11 em condições padrão e em tolueno com a presença de 3 mL de líquido iônico foi verificado uma pequena diminuição na FR (de 19,9.10³ h⁻¹ para 11,0.10³ h⁻¹, mas proporcionando um aumento na seletividade alfa de 87% para 95%. Quanto à distribuição de olefinas, esta se manteu constante (C₄ = 95,7 % e C₆ = 4,3 %). Este resultado mostra que o uso de líquido iônico com estes catalisadores nas reações de oligomerização é interessante tanto na vantagem clássica da separação dos produtos e reciclagem, quanto pelo aumento da seletividade. Tanto a diminuição da atividade, como o aumento da seletividade, devem se dar porque a oligomerização em líquido iônico trata-se de uma reação interfacial.⁷⁹

5.4 CLASSE 4: LIGANTES DO TIPO IMINA-FURFURAL

A quarta classe de ligantes está relacionada a ligantes tridentados Imina-Furfural denominada genericamente de O[^]N[^]O. Esta nova classe de ligantes tridentados O[^]N[^]O foi sintetizada pela reação de condensação envolvendo uma amina (R-NH₂) e um furfural, em etanol, sendo os produtos obtidos em altos rendimentos (37-97%) (Esquema 101). Estes ligantes são moléculas orgânicas sintetizadas pela primeira vez em nosso laboratório e não são descritas na literatura, tendo sidos caracterizados por RMN de ¹H e ¹³C, espectroscopia na região do infravermelho e Difração de Raios-X (L15 e L16).



Esquema 101. Síntese dos ligantes da CLASSE 4.

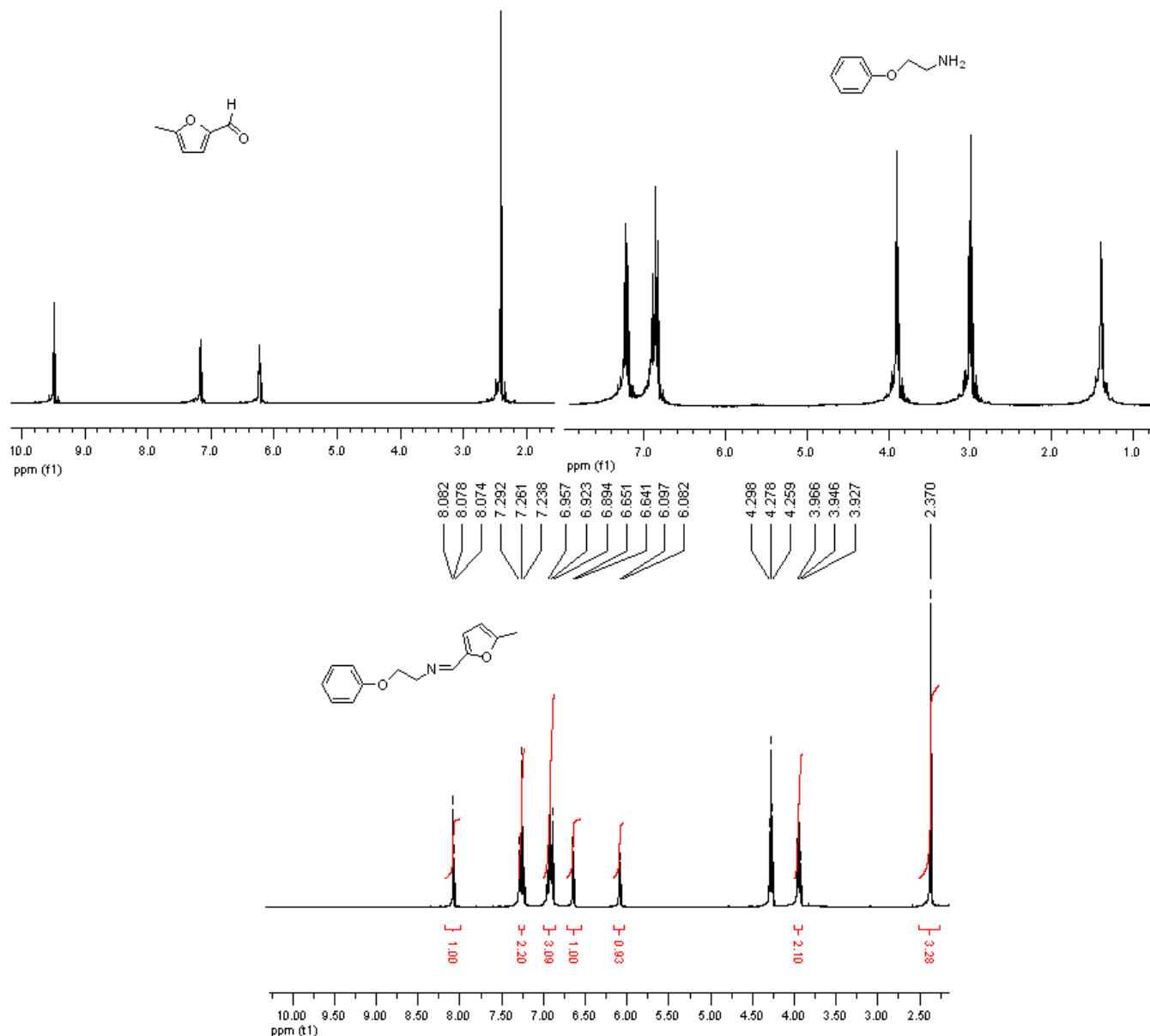


Figura 20. RMN de H^1 dos reagentes e do ligante **L15**.

Quando analisamos o RMN de H^1 do ligante **L15** (Figura 20), mostrado como exemplo de demonstrativo da efetiva formação da imina, podemos verificar o deslocamento dos picos do furano (6,2 ppm e 7,2 ppm para 6,1 ppm e 6,6 ppm) e desaparecimento do pico do aldeído em 9,5 ppm com aparecimento do pico em 8,1 ppm do hidrogênio na imina ($\text{CH}=\text{N}$).

Os ligantes tridentados **L15** e **L16** foram obtidos na forma de monocristal através da evaporação lenta da solução concentrada dos ligantes em pentano. As estruturas cristalinas e moleculares destes juntamente com os principais ângulos e distâncias de ligação são apresentadas nas Figuras 21 e 22, respectivamente. Dados cristalográficos e de refinamento são sumarizados na Tabela VII. A estrutura de

raio X corrobora com as informações obtidas nas análises de RMN, confirmando a formação da ligação da imina com a distância de 1,273 Å (**L15** – N10-C11 da figura 21) e 1,282 Å (**L16** – N14-C15 da figura 22).

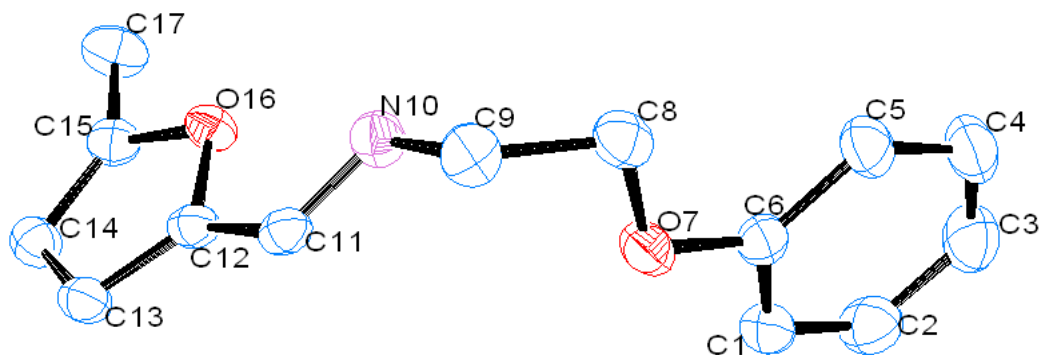


Figura 21. Estrutura do cristal do ligante **L15**. Distâncias de ligações e ângulos selecionados (Å): C8-C9 = 1,508(2), C15-C17 = 1,481(2), C9-N10 = 1,457(2), C11-C12 = 1,440(2), O7-C8 = 1,430(2), C13-C14 = 1,424(2), C1-C6 = 1,390(2), C4-C5 = 1,389(2), C5-C6 = 1,389(2), C2-C3 = 1,384(2), C1-C3 = 1,379(2), C3-C4 = 1,379(2), C12-O16 = 1,377(1), C15-O16 = 1,373(1), C6-O7 = 1,372(1), C12-C13 = 1,355(2), C14-C15 = 1,354(2), N10-C11 = 1,273(2). Ângulos selecionados (°): C6-O7-C8 = 117,78(9), C15-O16-C12 = 106,67(9), O16-C15-C17 = 115,70(10), C11-N10-C9 = 116,51(10), C5-C6-C1 = 119,98(12)

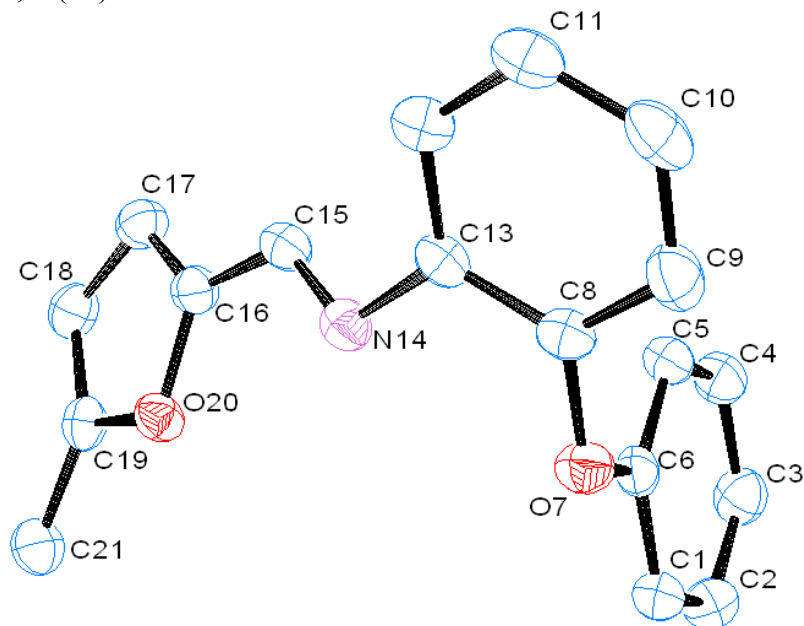


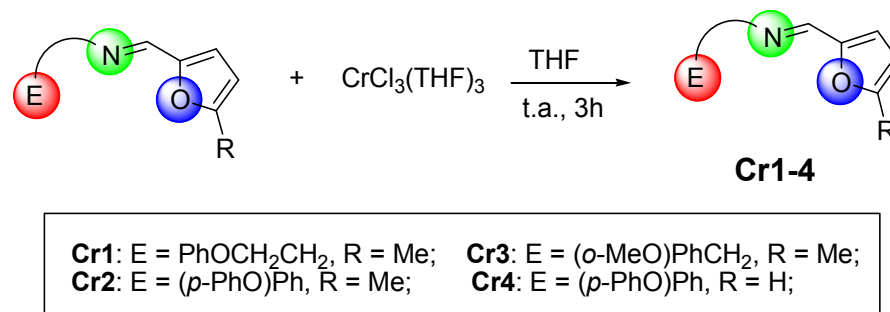
Figura 22. Estrutura do cristal do ligante **L16**. Distâncias de ligações e ângulos selecionados (Å): C1-C6 = 1,386(2), C3-C4 = 1,384(3), C11-C12 = 1,383(2), C4-C5 = 1,383(2), C1-C2 = 1,381(3), C6-O7 = 1,381(2), C8-C9 = 1,381(2), C16-O20 = 1,378(2), C19-O20 = 1,373(2), C16-C17 = 1,358(2), C18-C19 = 1,352(3), N14-C15 = 1,282(2). C6-O7-C8 = 117,89(12), C9-C8-C13 = 121,78(15), C19-O20-C16 = 106,46(12), C18-C19-O20 = 110,02(13).

Tabela VII. Dados estruturais dos ligantes **L15** e **L16**.

Ligante	L15	L16
Fórmula empírica	C ₁₄ H ₁₅ N O ₂	C ₁₈ H ₁₅ N O ₂
Massa molar (g)	229,27	277,31
Temperatura (K)	150(2)	150(2)
Comprimento de onda (Å)	0,71073	0,71073
Sistema do cristal	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P 2 ₁ /a	P 2 ₁ /a
Dimensões da unidade da célula		
A (Å)	9,1725(5)	8,719(2)
B (Å)	13,5288(7)	5,8846(15)
C (Å)	10,4894(5)	28,239(7)
α (°)	90 °	90 °
β (°)	108,135(2) °	97,925(7) °
γ (°)	90 °	90 °
Volume (Å ³)	1237,00(11)	1435,0(6)
Z	4	4
Densidade calculada (g.cm ³)	1,231	1,284
Coefficiente de absorção linear (mm ⁻¹)	0,082	0,084
F (000)	488	584
Tamanho do cristal (mm)	0,5 x 0,19 x 0,08	0,34 x 0,24 x 0,09
Região de varredura angular θ (°)	3,64 - 27,48 °	2,91 - 27,48 °
Região de varredura dos índices	-10 ≤ h ≤ 11 -15 ≤ k ≤ 17 -13 ≤ l ≤ 13	-11 ≤ h ≤ 8 -7 ≤ k ≤ 7 -36 ≤ l ≤ 36
Reflexões coletadas/independ. [R _(int)]	10591 / 2821 [R(int) = 0,039]	10118 / 3289 [R(int) = 0,048]
Integralidade da medida	99,8%	99,8%
Correção de absorção	multi-scan	multi-scan
Transmissão mínima e máxima	0,993 , 0,856	0,992 , 0,809
Método de Refinamento	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Dados/ restrições /parâmetros	2821 / 0 / 155	3289 / 0 / 191
Goodness-of-fit (GOF) em F ²	1,045	1,054
Índice R final [I > 2σ(I)]	R ₁ ^a = 0,0388, wR ₂ ^b = 0,0912	R ₁ ^a = 0,0468, wR ₂ ^b = 0,1195
Índices R (todos os dados)	R ₁ ^a = 0,0546, wR ₂ ^b = 0,0994	R ₁ ^a = 0,0696, wR ₂ ^b = 0,1322
Maior diferença de pico e vale (e Å ⁻³)	0,151 e -0,189	0,23 e -0,196

5.4.1 Catalisadores de Cromo (III)

Objetivando avaliar o efeito dos diferentes ligantes do tipo imina-furfural, verificando a influência da variação do grupamento R_1 e R_2 sobre a FR, seletividade alfa e distribuição dos produtos de oligomerização, foram sintetizados quatro novos catalisadores de cromo (III). A reação do aduto de cromo $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ com 1.1 eq. dos ligantes tridentados da Classe 4 em THF à temperatura ambiente resultou na formação dos complexos $[\text{CrCl}_3(\text{ONO})]$ (**Cr1-Cr4**), como sólidos marrons ou vermelhos, em altos rendimentos (77-80%) (Esquema 102).



Esquema 102. Síntese dos catalisadores de Cr (III) baseados nos ligantes da classe 4.

O comportamento dos catalisadores **Cr1-Cr4** na oligomerização do etileno foi investigado em tolueno na presença de MAO e com uma quantidade de catalisador de $10 \mu\text{mol}$ (Tabela VIII). As reações realizadas a 80°C , 20 bar de etileno com razão molar $[\text{Al}]/[\text{Cr}]$ de 300 mostraram que estes sistemas catalíticos são ativos para oligomerização de etileno e também produzem uma pequena quantidade de polímero, que apresentaram uma temperatura de fusão (T_m) de $125,9^\circ\text{C}$ a $129,8^\circ\text{C}$. Pode se concluir através da análise de DSC que os polímeros formados são ramificados, podendo haver a incorporação das α -olefinas formadas na reação de oligomerização. Não foi possível determinar a polidispersão na análise de GPC pela colaboração com o Prof. Raúl Quijada por se tratar de polímeros de alto peso molecular (entre 500.000 e 600.000), dificultando a análise.

As reações de oligomerização utilizando estes complexos foram realizadas em duplicata e um cromatograma típico é apresentado na Figura 23 (reação realizada com o catalisador **Cr4**).

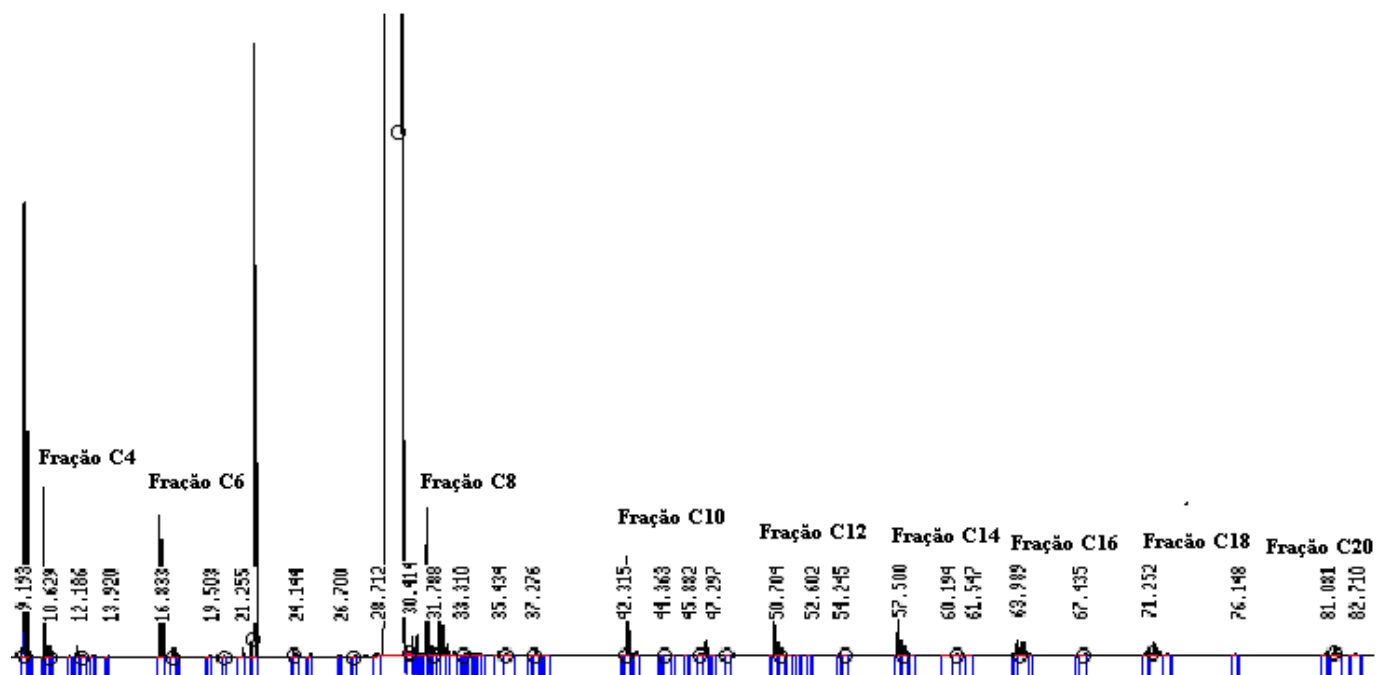


Figura 23. Cromatograma dos produtos da reação de oligomerização com o catalisador Cr4.

Tabela VIII. Reações de oligomerização do etileno utilizando os sistemas catalíticos Cr1-Cr4/MAO^a.

Ent	Cat	Oligômeros (g)	Polímero (g)	FR (10 ³ h ⁻¹)	Seletividade (%)					K ^b
					C ₄ (α-C ₄)	C ₆ (α-C ₆)	C ₈ (α-C ₈)	C ₁₀ (α-C ₁₀)	C ₁₂₊	
1	Cr1	2,2	0,49	23,2	15,5 (94)	18,5 (95)	21,1 (77)	14,5 (85)	30,4	0,74
2	Cr2	1,2	0,51	11,8	11,9 (89)	16,3 (88)	24,2 (72)	16,3 (67)	33,9	0,70
3	Cr3	1,3	0,41	13,7	14,4 (91)	16,4 (91)	19,8 (80)	17,1 (66)	32,3	0,77
4	Cr4	1,6	0,24	16,6	15,4 (90)	18,4 (90)	18,6 (92)	16,4 (76)	31,3	0,76

^aCondições reacionais: tolueno (40 mL), 80°C, 15 min, 20 bar, razão molar [Al]/[Cr] de 300, 10 μmol de catalisador, MAO como ativador. C_n, percentagem de olefinas com n átomos de carbono e α-C_n, percentagem de alceno terminal na fração de C_n. Os resultados são representativos de experimentos em duplicata no mínimo.^b A constante K calculada através da razão molar C₁₂/C₁₀.

Os diferentes ligantes apresentaram uma influência significativa na atividade, sendo que o catalisador mais ativo, Cr1, mostrou uma atividade de 23,2.10³ h⁻¹, entrada 1, sugerindo que a menor rigidez do ligante pode favorecer a formação de um catalisador mais ativo. A variação no R₂ ligado ao furano apresentou um efeito significativo na atividade, sendo que a presença da metila nesta posição proporcionou uma diminuição da atividade de 16,6.10³ h⁻¹ (Cr4, entrada 4) para 11,8.10³ h⁻¹ (Cr2, entrada 2). Todos os catalisadores de cromo Cr1-Cr4 apresentaram as distribuições das olefinas semelhantes e com boas seletividades alfa. A distribuição das α-olefinas formadas na reação de oligomerização com os

catalisadores **Cr1-Cr4** é apresentada na Figura 24, tendo sido abstraída a fração C₄ por ter menor reprodutibilidade, já que parte pode ser perdida antes da análise de CG.

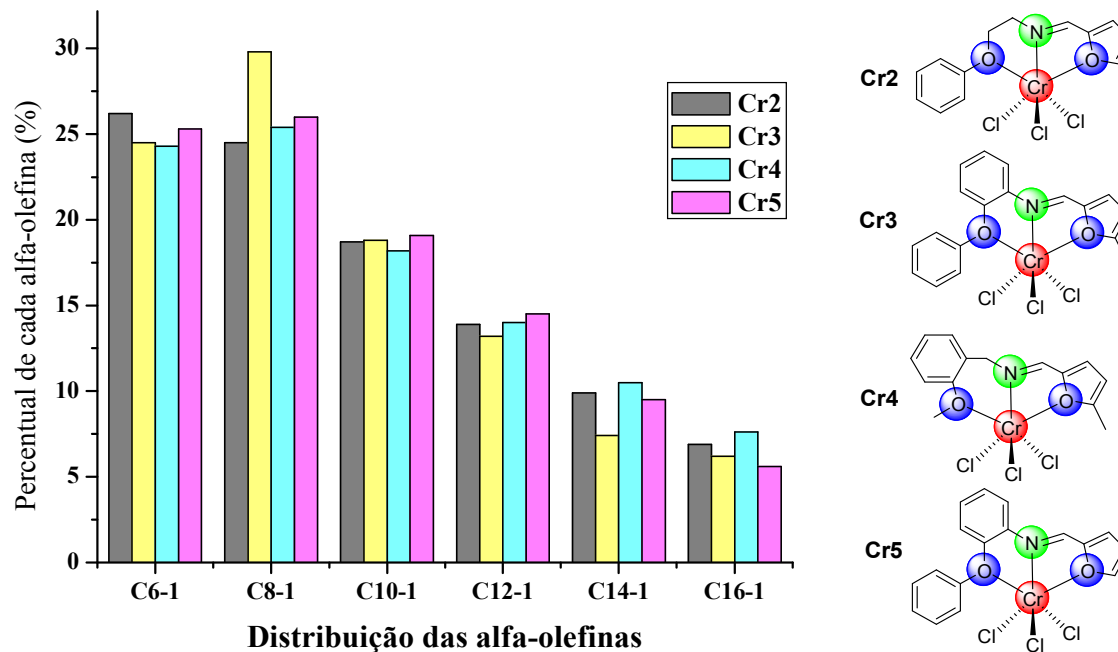


Figura 24. Distribuição das α -olefinas formadas na oligomerização com os catalisadores **Cr1-Cr4**.

A distribuição dos oligômeros obtida está semelhante à regra Schulz-Flory que é caracterizada pela constante K, onde K representa a probabilidade de propagação da cadeia ($K = \text{taxa de propagação} / (\text{taxa de propagação} + (\text{taxa de transferência de cadeia}))$), sendo determinada pela razão molar do número de mols de C_{n+2} pelo número de mols de C_n. Os valores de K neste contexto foram determinados pela razão molar C₁₂/C₁₀, mas nas frações maiores que C8 esta constante se mantém próxima de 0,7.⁸⁰

6. CONCLUSÕES

Quatro novas classes de ligantes foram sintetizadas, sendo estes ligantes tridentados do tipo ONO NOO, NOS e possíveis ligantes NOC (podendo formar carbeno) e ligantes bidentados do tipo NO. Baseados nestes ligantes, foram sintetizados novos catalisadores de Ni(II) e Cr(III), aplicando-os para a oligomerização de etileno com a ativação com MAO.

Os novos catalisadores de Ni(II) sintetizados com a primeira classe de ligantes (tipo NOO e NOS) se mostraram seletivos para α -olefinas, produzindo principalmente buteno-1 com alta atividade (até $35,8 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$) e o catalisador de Cr(III) formado *in situ* com ligantes dessa primeira classe se mostrou capaz de polimerizar etileno, formando polímero de alta densidade e larga polidispersão. O catalisador mais ativo desta classe se mostrou 5 vezes mais ativo que análogos descritos na literatura⁷⁰.

As condições reacionais da oligomerização de etileno com os catalisadores de Ni(II) da primeira classe de ligantes foram otimizadas, obtendo alta frequência de rotação e melhor seletividade alfa com 40 atm de pressão, razão molar [Al]/[Ni] de 250, temperatura de 10°C. Quando foi testado o EASC como ativador foi obtido um aumento significativo da atividade (7 vezes maior – até $227,0 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$) quando comparado com o ativador MAO.

Os novos catalisadores de Ni(II) sintetizados com a segunda classe de ligantes (tipo NO), ligantes bidentados, foram ainda mais ativos que os catalisadores tridentados baseados também em pirazol (30% maior – até $45,7 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$).

Os ligantes da terceira classe são novos líquidos iônicos (líquidos abaixo de 100°C), sintetizados pela primeira vez nesse trabalho, tendo sido dois deles caracterizados por Difração de Raio X.

Os catalisadores de Ni(II) sintetizados com a terceira classe de ligantes (NO ou NOC), apesar de existir a possibilidade de formação de carbeno, não foi formado, mostrando através da estrutura de raio X que estava apenas coordenado no pirazol (N). Um dos catalisadores formado com Ni(II) teve uma boa atividade (**Ni11**, FR= $19,9 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$) para a oligomerização de etileno, sendo bastante seletivo para α -olefinas (até 80% de buteno-1).

Os ligantes da quarta classe são novos ligantes do tipo ONO, tendo sido dois deles caracterizados inclusive por Difração de Raio X. Os catalisadores de cromo sintetizados a partir destes ligantes apresentaram boas atividades (até $23,2 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$), ótimas seletividades para α -olefinas (66-95%) e uma distribuição Shutz-Flory (faixa C₄-C₂₀).

Tantos os novos catalisadores de níquel (II) como os de cromo (III), formados com ligantes bi e tridentados com átomos doadores, como enxofre, nitrogênio e oxigênio, apresentaram boas atividades e

boas seletividades para α -olefinas, se mostrando muito interessantes para a aplicação na oligomerização de etileno.

7. REFERÊNCIAS

- [1].(a) Pillai S. M.; Ravindranathan M.; Sivaram S.; *Chem. Rev.* **1986**, 86, 353.
(b) Skupinska, J.; *Chem. Rev.* **1991**, 91, 613.
(c) Gibson, V. C.; Spitzmesser, S.; *Chem. Rev.* **2003**, 103, 283.
(d) Braunstein, P.; *Chem. Rev.* **2006**, 106, 134.
- [2].(a) Dennett, J. N. L.; Gillon, A. L.; Heslop, K.; Hyett, D. J.; Fleming, J. S.; Lloyd-Jones, C. E.; Orpen, A. G.; Pringle, P. G.; Wass, D. F.; *Organometallics* **2004**, 23, 6077.
(b) Speiser, F.; Braunstein, P.; Saussine, L.; *Organometallics* **2004**, 23, 2633.
(c) Speiser, F.; Braunstein, P.; Saussine, L.; Welter, R.; *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 1649.
(d) Tang, X.; Zhang, D.; Jie, S.; Sun, W. H.; Chen, J.; *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 3918.
(e) Keim, W.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 235.
(f) Komon, Z. J. A.; Bu, X.; Bazan, G. C.; *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12379.
(g) Malinoski, J. M.; Brookhart, M.; *Organometallics* **2003**, 22, 5324.
(h) Braunstein, P.; Chauvin, Y.; Mercier, S.; Saussine, L.; De Cian, A.; Fischer, J.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2203.
(i) Nelkenbaum, E.; Kapon, M.; Eisen, M. S.; *Organometallics* **2005**, 24, 2645.
(j) Younkin, T. R.; Connor, E. F.; Henderson, J. I.; Friedrich, S. K.; Grubbs, R. H.; Bansleben, D. A.; *Science* **2000**, 287, 460.
(l) Chen, Y.; Wu, G.; Bazan G. C.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1108.
(m) Ramírez, A. A.; Morales, D. M.; Becerra, J. M. S.; Arévalo, A.; Jones, W. D.; García, J. J.; *J. of Mol. Catal. A* **2008**, 288, 14.
(n) Huang, Y-B.; Tang, G-R.; Jin, G-Y.; Jin, G-X.; *Organometallics*, **2008**, 27, 259.
(o) Flapper, J.; Kooijman, H.; Luts, M.; Spek, A.L.; van Leeuwen, P. W. N.M.; Elsevier, C.J.; Kamer, P.C.J.; *Organometallics*, **2009**, 28, 3272.
- [3].(a) Sun, W.-H.; Jie, S.; Zhang, S.; Zhang, W.; Song, Y.; Ma, H.; Chen, J.; Wedeking, K.; Fröhlich, R.; *Organometallics* **2006**, 25, 666.
(b) Liang, L-C.; Chien, P-S.; Lin, J-M.; Huang, M-H.; Huang, Y-L.; Liao, J-H.; *Organometallics*, **2006**, 25, 1399.
(c) Carvalho, M. F. N. N.; Cermák, J.; Fernandes, A. C.; Ferreira, A. S.; Galvão, A. M.; Matos, I.; Marques, M. M.; *Pol. Inter.*, **2007**, 56, 613.
(d) Wang, Z – X.; Chai, Z-Y.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 4492.
(e) Ozerov, O. V.; Guo, C.; Fan, L.; Foxman, B. M.; *Organometallics*, **2004**, 23, 5573.

-
- (f) Weng, Z.; Teo, S.; Koh, L. L.; Hor, T. S. A.; *Chem. Commun.*, **2006**, 1319.
- (g) Pang, K.; Tanski, J. M.; Parkin, G.; *Chem. Commun.*, **2008**, 1008.
- (h) Weng, Z.; Teo, S.; Liu, Z-P.; Hor, T. S. A.; *Organometallics*, **2007**, *26*, 2950.
- [4]. Ajellal, N.; Kuhn, M. C. A.; Boff, A. D. G.; Hoerner, M.; Thomas, C. M.; Carpentier, J.-F.; Casagrande Jr., O. L.; *Organometallics*, **2006**, *25*, 1213.
- [5]. Oliveira, L. L.; Campedelli, R. R.; Kuhn, M. C. A.; Carpentier, J.; Casagrande Jr., O. L.; *J. of Mol. Catal. A* **2008**, *288*, 58.
- [6] Speiser, F.; Braunsteins, P.; *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4234.
- [7] Mora, G.; van Zutphen, S; Klemps, C.; Ricard, L. Jean, Y.; Le Floch, P.; *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10365.
- [8] Zhang, S.; Pattacini, R.; Jie, S. Braunstein, P.; *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 379.
- [9] Speiser, F.; Braunstein, P.; Saussine, L.; *Dalton Trans.* **2004**, 1539.
- [10] Budagumpi, S.; Johnson, R. P.; Suh, H.; Há. C-H.; Kim, I.; *Catal. Lett.* **2011**, *141*, 1219.
- [11] Tang, X.; Sun, W-H.; Gao, T.; Hou, J.; Chen, J.; Chen, W.; *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 1570.
- [12] Hou, J.; Sun, W-H.; Zhang, S.; Ma, H.; Deng, Y.; Lu, X.; *Organometallics* **2006**, *25*, 236.
- [13] Lee, G. M.; Appukuttan, V. K.; Suh, H.; Ha, C.-S.; Kim, I.; *Catal. Lett.* **2011**, *141*, 1608.
- [14] Wang, K.; Gao, R.; Hao, X.; Sun, W-H.; *Catal. Commun.* **2009**, *10*, 1730.
- [15] (a) Sowmiah, S.; Cheng, C.I.; Chu, Y.H.; *Current Org. Synt.* **2012**, *9*, 74.
(b) Feroci, M.; Orsini, M.; Rossi, L.; Inesi, A.; *Current Org. Synt.* **2012**, *9*, 40.
- [16] (a) Thiele, D.; Souza, R. F.; *J. Mol. Catal. A* **2011**, *340*, 83.
(b) Thiele, D.; Souza, R. F.; *Catal. Lett.* **2010**, *138*, 50.
(c) Song, K-M.; Gao, H-Y.; Liu, F-S.; Pan, J.; Guo., L-H.; Zai, S-B.; Wu, Q.; *Catal Lett.* **2009**, *131*, 566.
- [17] (a) Chen, Y.J.; Zhao, Y.; Chen, J.; Zhuo, K.L.; Wang, J.J.; *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *364*, 388.
(b) Brown, P.; Butts, C.; Dyer, R.; Eastoe, J.; Grillo, I.; Guittard, F.; Rogers, S.; Heenan, R.; *Langmuir* **2011**, *27*, 4563.
- [18] Marcin, O.; Adam, L.; *J. of Electroanalyt. Chem.* **2011**, *656*, 2.
- [19] (a) Pereiro, A.B.; Araujo, J.M.M.; Esperanca, J. M. S. S.; Marrucho, I. M.; Rebelo, L. P. N.; *J. of Chem. Thermodynam.* **2012**, *46*, 2.
(b) Vidal, L.; Riekkola, M.L.; Canals, A.; *Anal. Chim. Acta* **2012**, *715*, 19.
- [20] Pagni, R.M.; *Chim. Oggi-Chem. Today* **2007**, *25*, 28.
- [21] (a) Türkmen, H.; Can, R.; Çetinkaya, B.; *Dalton Trans.* **2009**, 7039.

-
- (b) Zhang, X.; Xia, Q.; Chen, W.; *Dalton Trans.* **2009**, 7045.
- (c) Xi, Z.; Liu, B.; Lu, C.; Chen, W.; *Dalton Trans.* **2009**, 7008.
- (d) Berding, J.; van Dijkman, T.F.; Lutz, M.; Spek, A.L.; Bouwman, E.; *Dalton Trans.* **2009**, 6948.
- (e) Li, F.; Hu, J.J.; Koh, L.L.; Andy Hor, T.S.; *Dalton Trans.* **2010**, 39, 5231.
- (f) Normand, A.T.; Cavell, K.J.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2781.
- [22] Wolf, J.; Labande, A.; Daran, J-C.; Poli, R.; *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 433.
- [23] Wang, X.; Liu, S.; Weng, L.; Jin, G-X.; *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 2934.
- [24] Kuhn, M.C.A.; Lapis, A.A.M.; Machado, G.; Roisnel, T.; Carpentier, J-F.; Neto, B.A.D.; Casagrande Jr., O.L.; *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 370, 505.
- [25] Mallick, B.; Metlen, A.; Nieuwenhuyzen, M.; Rogers, R.D.; Mudring, A-V.; *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 193.
- [26] Klemms, C.; Payet, E.; Magna, L.; Saussine, L.; Le Golf, X. F.; Le Floch, P.; *Chem. Eur.J.* **2009**, 15, 8259.
- [27] Overett, M.J.; Blann, K.; Bollmann, A.; Villiers, R.; Dixon, J.T.; Killian, E.; Maumela, M.C.; Maumela, H.; McGuinness, D.S.; Morgan, D.H.; Rucklidge, A.; Slawin, A.M.Z.; *J. Mol. Catal. A* **2008**, 283, 114.
- [28] Licciulli, S; Thapa, I.; Albahily, K.; Korobkov, I.; Gambarotta, S. Duchateau, R.; Chevalier, R.; Schuhen, K.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 9225.
- [29] McGuinness, D. S.; Wasserscheid, P.; Keim, W.; Morgan, D.; Dixon, J. T.; *Organometallics.* **2005**, 24, 552.
- [30] McGuinness, D. S.; Wasserscheid, P.; Keim, W.; Hu, C.; Englert, U.; Dixon, J. T.; Grove, C.; *Chem. Commun.* **2003**, 334.
- [31] Kuhlmann, S.; Blann, K.; Bollmann, A.; Dixon, J.T.; Killian, E.; Maumela, M.C.; Maumela, H.; Morgan, D.H.; Pr torius, M.; Taccardi, N.; Wasserscheif, P.; *J. Catal.* 245, **2007**, 279.
- [32] Killian, E; Blann, K.; Bollmann, A.; Dixon, J. T.; Kuhlmann, S.; Maumela, M. C.; Maumela, H.; Morgan, D. H.; Nongodlwana, P.; Overett, M. J.; Pretorius, M.; H fener, K.; Wasserscheid, P.; *J. Mol. Catal. A* **2007**, 270, 214.
- [33] Weng, Z.; Teo, S.; Hor, T.S.A.; *Dalton Trans.* **2007**, 3493.
- [34] McGuinness, D. S.; Wasserscheid, P.; Keim, W.; Hu, C.; Englert, U.; Dixon, J. T.; Grove, C.; *Chem. Commun.* **2003**, 334. (c) 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.

-
- [35] McGuinness, D. S.; Wasserscheid, P.; Keim, W.; Morgan, D.; Dixon, J. T.; *Organometallics*. **2005**, *24*, 552.
- [36] Carter, A.; Cohen, S. A.; Cooley, N. A.; Murphy, A.; Scutt, J.; Wass, D. F.; *Chem. Commun.* **2002**, 858.
- [37] Jiang, T.; Zhang, S.; Jiang, X.; Yang, C.; Niu, B.; Ning, Y.; *J. Mol. Catal. A* **2008**, *279*, 90.
- [38] Wu, F.J. US 5811618 (Amoco Corporation), **1995**.
- [39] Zhang, J.; Li, A.; Andy Hor, T.S.; *Dalton Trans.* **2009**, 9327.
- [40] Zhang, J.; Li, A.; Hor, T.S.A.; *Organometallics* **2009**, *28*, 2935.
- [41] Kilpatrick, A.F.R.; Kulangara, S.V.; Cuchion, M. G.; Duchateau, R.; Mountford, P.; *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 3653.
- [42] Tenza, K.; Hanton, M. J.; Slawin, A. M. Z.; *Organometallics* **2009**, *28*, 4852.
- [43] Wu, F.J.; EP 0537609 (Albernarte Corporation), **1992**.
- [44] Tomov, A. K.; Chirinos, J. J.; Long, R. J.; Gibson, V. C.; Elsegood, M. R. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2006** *128*, 7704.
- [45] Reger, D.L.; *Comments Inorg. Chem.* **1999**, *21*, 1.
- [46] Yoshida, T.; Yamamoto, T.; Okada, H.; Murakita, H; US2002/0035029 (Tosoh Corporation), **2002**.
- [47] Wang, D.; Liu, S.; Zeng, Y.; Sun, W-H.; Redshaw, C.; *Organometallics*, **2011**, *30*, 3001.
- [48] Kirillov, E.; Roisnel, T.; Razavi, A.; Carpentier, J-F.; *Organometallics* **2009**, *28*, 2401.
- [49] Liu, S.; Pattacini, R.; Braunstein, P.; *Organometallics* **2011**, 3549.
- [50] Zhang, J.; Braunstein, P.; Andy Hor, T.S.; *Organometallics* **2008**, *27*, 4277.
- [51] Junges, F.; Kuhn, M.C.A.; Santos, A.H.D.P.; Rabello, C.R.K.; Thomas, C. M.; Carpentier, J-F.; Casagrande, O.L.; *Organometallics*, **2007**, *26*, 4010.
- [52] Oliveira, L.L.; Campedelli, R.R.; Bergamo, A.L.; Santos, A.H.D.P.; Casagrande, O.L.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, 1318.
- [53] McGuinness, D. S.; Gibson, V.C.; Wass, D. F.; Steed, J. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12716.
- [54] Klemps, C.; Buchard, A. Houdard, R.; Auffrant, A.; Mézailles, N.; Le Goff, X.F.; Ricard, L.; Saussine, L.; Magna, L.; Le Floch, P.; *New J. of Chem.* **2009**, *33*, 1748.
- [55] Manyik, R.M.; Walker, W.E.; Wilson, T.P.; *J. Catal.* **1977**, *47*, 197.
- [56] Briggs, J.R.; *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1989**, *II*, 674.
- [57] Overett, M. J.; Blann, K.; Bollmann, A.; Dixon, J.T.; et . al. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10723.
- [58] Agapie, T. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 861.

-
- [59] Emrich, R.; Heinemann, O.; Jolly, p. W.; Kruger, C.; Verhovnik, G. P. J. *Organometallics* **1997**, *16*, 1511.
- [60] Agapie, T.; Schofer, S. J.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 1304.
- [61] Tomov, A. K.; Chirinos, J. J.; Jones, D. J.; Long, R. J.; Gibson, V. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10167.
- [62] Kuhlmann, S.; Dixon, J. T.; Haumann, M.; Morgan, D. H.; Ofili, J.; Spuhl, O.; Taccardi, N. Wasserscheid, P. *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1200.
- [63] Yu, Z.-X.; Houk, K. N.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 808.
- [64] (a) Blok, A. N. J.; Budzelaar, P. H. M.; Gal, A. W.; *Organometallics* **2003**, *22*, 2564. (b) Bruin, T. J. M.; Magna, L.; Raybaud, P.; Toulhoat, H.; *Organometallics* **2003**, *22*, 3404. (c) Tobisch, S.; Ziegler, T.; *Organometallics* **2003**, *22*, 5392.
- [65] Kuhn, P.; Sémeril, D.; Matt, D.; Chetcuti, M. J.; Lutz, P.; *Dalton Trans.*, **2007**, 515.
- [66] (a) Trofimenko, S.; Calabrese, J.C.; e Thompson, J. S.; *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1507.
(b) Finar, I.L.; Utting, K.; *J. Chem. Soc.* **1960**, 5272.
- [67] Ward, L.G., em F. A. Cotton (Ed.), *Inorganic Syntheses, Volume XIII*, McGraw-Hill, 1972, p.160.
- [68] O.S. Attaryan; S.S. Martirosyan; Panosyan G.A.; *Russ. J. Gen. Chem.* **2004**, *74*, 1264.
- [69] Wunderlich, B.; Cormier, C.M.; *J Polym Sci.* **1967**, *5*, 987.
- [70] Ajellal, N.; Kuhn, M.C.A.; Boff, A.D.G.; Hoerner, M.; Thomas, C.M.; Carpentier, J-F.; Casagrande, O.L.; *Organometallics* **2006**, *25*, 1213.
- [71] (a) Chen, X.; Zhang, L.; Yu, J.; Hao, X.; Liu, H.; Sun, W.-H.; *Inorg. Chim. Acta*, **2011**, *370*, 156.
(b) Chen, Y.; Hao, P.; Zuo, W.; Gao, K.; Sun, W.-H.; *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 1829.
(c) Chen, Y.; Zuo, W.; Hao, P.; Zhang, S.; Gao, K.; Sun, W.-H.; *J. Organomet. Chem.* **2008**, *693*, 750.
(d) Xiao, L.; Gao, R.; Zhang, M.; Li, Y.; Cao, X.; Sun, W.-H.; *Organometallics* **2009**, *28*, 2225.
(e) Xiao, L.; Zhang, M.; Gao, R.; Cao, X.; Sun, W.-H.; *Aust. J. Chem.* **2010**, *63*, 109.
(f) Xiao, L.; Zhang, M.; Sun, W.-H.; *Polyhedron*, **2010**, *29*, 142.
- [72] Chen, X; Zhang, L.; Liang, T.; Hao, X.; Sun, W.-H.; *Comptes Rendus Chimie* **2010**, 1450.
- [73] Birdwhistell, K. R.; Lanza, J. ; *J. Chem. Educ.* **1997**, *74*, 579.
- [74] (a) Sun, W.-H.; Zhang, W.; Gao, T.; Tang, X.; Chen, L.; Li, Y.; Jin, X.; *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 917.
(b) Carlini, C.; Isola, M.; Liuzzo, V.; Galletti, A. M. P.; Sbrana, G.; *Appl. Catal. A: Gen.* **2002**, 231, 307.

-
- (c) Jenkins, J. C.; Brookhart, M.; *Organometallics* **2003**, *22*, 250.
- (d) Sun, W.-H.; Tang, X.; Gao, T.; Wu, B.; Zhang, W.; Ma, H.; *Organometallics* **2004**, *23*, 5037.
- (e) Oliveira, L. L.; Campedelli, R. R.; Bergamo, A. L.; dos Santos, A. H. D. P.; Casagrande, O. L.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, *21*, 1318.
- [75] Ebner, G; Hofinger, A; Brecker, L; Roseau, T.; *Cellulose* **2008**, *15*, 763.
- [76] (a) Schrekker, H S; Silva, D O; Gelesky, M A; Stracke, M P; Schrekker, C. M. L.; Gonçalves, R S; Dupont, J.; *J Braz Chem Soc.* **2008**, *19*(3), 426.
- (b) Consorti, C.S.; Suarez, P.A.Z.; de Souza, R.F.; Burrow, R.A.; Farrar, D.H.; Lough, A.J.; Loh, W., da Silva, L.H.M.; Dupont, J.; *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 4341.
- (c) Fei, Z.; Zhao, D.; Geldbach, T.J.; Scopelliti, R.; Dyson, P.J.; *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4886.
- [77] Wasserscheid, P.; Gordon, C.M. ; Hilgers, C.; Muldoon, M.J.; Dunkin, I.R.; *Chem. Commun.* **2001**, 1186.
- [78] (a) Lecocq, V.; Olivier-Bourbigou, H.; *Oil Gas Sci. Technol. Rev. IFP* **2007**, 761.
- (b) Einloft, S.; Dietrich, F.K.; de Souza, R.F.; Dupont, J.; *Polyhedron* **1996**, *15*, 3257.
- (c) Bernardo-Gusmão, K.; Queiroz, L.F.T.; de Souza, R.F.; Leca, V.; Loup, C.; Réau, R.; *J. Catal.* **2003**, *219*, 59.
- (d) Pei, L.; Liu, X.; Gao; H.; Wu, Q.; *Appl. Organomet. Chem.* **2009**, *23*, 455–459.
- (e) Song, K.-M.; Gao, H.-Y.; Liu, F.-S., Pan J.; Guo, L.-H.; Zai, S.-B.; Wu, Q.; *Catal. Lett.* **2009**, *131*, 566.
- (f) Chauvin, Y.; Olivier, H.; Wyrvalski, C.N.; Simon, L.C.; de Souza, R.F.; *J. Catal.* **1997**, *165*, 275.
- (g) de Souza, R.F.; Thiele, D.; Monteiro, A.L.; *J. Catal.* **2006**, *241*, 232.
- (h) Thiele, D.; de Souza, R.F.; *J. Mol. Catal. A* **2007**, *264*, 293.
- [79] de Souza, R.F.; Leal, B.C.; Souza, M.O.; Thiele, D.; *J. of Mol. Catal. A* **2007**, *272*, 6.
- [80] Wang, D.; Liu, S.; Zeng, Y.; Sun, W-H.; Redshaw, C.; *Organometallics* **2011**, *30*, 3001.