

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

Tese de Doutorado em Química

**DESENVOLVIMENTO DE NOVAS CLASSES DE CATALISADORES  
DE CROMO (III) E NÍQUEL (II) CONTENDO LIGANTES  
BIS(PIRAZOLIL) E FENOXI-IMINA FUNCIONALIZADOS E USO NA  
OLIGOMERIZAÇÃO SELETIVA DO ETILENO**

**LUCILENE LÖSCH DE OLIVEIRA**

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

Porto Alegre, novembro de 2016.

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

Lucilene Lösch de Oliveira

**DESENVOLVIMENTO DE NOVAS CLASSES DE CATALISADORES  
DE CROMO (III) E NÍQUEL (II) CONTENDO LIGANTES  
BIS(PIRAZOLIL) E FENOXI-IMINA FUNCIONALIZADOS E USO NA  
OLIGOMERIZAÇÃO SELETIVA DO ETILENO**

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

Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr.

Orientador

Porto Alegre, novembro de 2016.

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre agosto/2012 e novembro/2016, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

**Comissão Examinadora:**

---

Prof. Dr. Rafael Stieler

---

Profa. Dra. Adriana Curi Aiub Casagrande

---

Dr. Fábio André Kunrath

---

Profa. Dra. Nara Regina de Souza Basso

---

Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr.

---

Lucilene Lösch de Oliveira

*"Não é o que você faz, mas quanto amor você dedica no que faz que realmente importa. "*

*Madre Teresa de Calcutá*

## **DEDICATÓRIA**

*Aos amores da minha vida, minha amada filha Sophia e meu marido Rudinei pela paciência e pelo amor incondicional, e a minha fiel companheira Milonga.*

## AGRADECIMENTOS

O caminho percorrido para atingir mais esse objetivo teve muitos obstáculos que não seriam ultrapassados sem a ajuda de muitas pessoas que contribuíram para meu crescimento pessoal e profissional. Portanto sinto imensa gratidão:

A Deus, pela força, saúde e proteção.

Ao meu marido Rudinei, por ser meu maior incentivador e, principalmente, meu parceiro, por cuidar sozinho e muito bem da nossa filha, enquanto eu estava ausente, por consolar-me todas às vezes que não suportei a saudade e que sentia culpa. Agradeço pelo apoio, por todas as preocupações e cuidados que sempre teve comigo, e tenha certeza de que sou o espectro de muito amor e companheirismo que dedicas a mim e a nossa filha. Sempre te amarei.

À minha amada filha Sophia, por existir na minha vida, por ensinar-me a ser mãe a cada novo dia, pela paciência e compreensão, mesmo sempre desejando estar perto de mim, por tornar minha vida ainda melhor. Sempre serás o anjo que Deus me presenteou.

À minha fiel companheira, Milonga, que sempre me recebeu com alegria ajudando a aliviar o cansaço e que sempre acordou comigo nas madrugadas, quando precisei sair de casa ou quando tive que escrever a tese.

À minha mãe e à minha irmã, Nilva e Lucimara, pelo apoio, incentivo, pela recepção em Porto Alegre todas as semanas, e por todos os cuidados e carinho que tiveram comigo durante esses anos. E ao meu pai Danilo (*in memoriam*) pela educação e pelo exemplo de pessoa que foi para mim.

Aos demais familiares, pelo apoio, em especial à minha sogra Teresa pela ajuda sempre demonstrada.

Aos amigos Rosa, Neri e Daiane, por toda a ajuda prestada, pelo cuidado e carinho com minha filha, com certeza vocês fazem parte dessa conquista.

Ao professor Osvaldo Casagrande pela oportunidade, pela confiança, por acreditar nos seus alunos, mas principalmente pelo grande ser humano que é, sempre disposto a ajudar, incentivando e estimulando nosso trabalho, respeitando as dificuldades de cada um, sendo um exemplo de profissional. É com enorme admiração e carinho que agradeço por, há 10 anos, oportunizar-me aprendizagens e formação profissional.

Aos amigos e colegas do Lamoca 106: Norton, Adão, Adriana Pinheiro, Alessandra, Jorge Milani, Lucielle, Carlos, Bruno, Juliana e Priscila, por toda ajuda demonstrada e troca de ideias.

Aos colegas do Lamoca 104: Cristiane Schwalm e Pedro Pimenta pela amizade e companhia para trabalhar à noite no laboratório.

À minha amiga Kácris, pelas conversas e pelo apoio.

À Barbara Tuttas e Norton Farias pela imensa ajuda na realização do trabalho durante os anos 2015 e 2016, respectivamente.

Aos amigos, pelo incentivo.

À professora Dra. Griselda Galland, pelas análises de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  do polímero.

Ao professor Dr. Rafael Stieler pela disponibilidade e auxílio nas análises de difração de raios X.

À professora Dra. Adriana C. A. Casagrande, pela amizade, pelos ensinamentos, pela disponibilidade para ajudar sempre que solicitada e pelas contribuições e participação no exame de qualificação.

À professora Dra. Kátia Gusmão, pelas contribuições e participação no exame de qualificação.

À professora Dra. Nara Basso, pelas contribuições e participação no exame de qualificação.

À Petrobrás, pelo suporte financeiro à pesquisa.

Ao Instituto Federal Farroupilha pela concessão do afastamento integral, e aos colegas do IFFar pelo apoio.

Ao Programa de Pós-Graduação.

Ao Instituto de Química da UFRGS.

# ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE FIGURAS .....	XIV
ÍNDICE DE ESQUEMAS .....	XX
ÍNDICE DE TABELAS .....	XXIV
ABREVIATURAS .....	XXVII
RESUMO .....	XXIX
ABSTRACT .....	XXX
1. INTRODUÇÃO .....	31
2. OBJETIVOS.....	33
2.1. OBJETIVO GERAL .....	33
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	33
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	34
3.1. COMPLEXOS DE NÍQUEL (II) .....	34
3.1.1. Complexos de Ni <sup>II</sup> contendo ligantes bidentados.....	35
3.1.2. Complexos de Ni <sup>II</sup> contendo ligantes tridentados .....	43
3.2. COMPLEXOS DE CROMO (III) .....	52
3.2.1. Complexos de Cr <sup>III</sup> contendo ligantes bidentados.....	53
3.2.2. Complexos de Cr <sup>III</sup> contendo ligantes tridentados .....	56
3.3. MECANISMOS PARA OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO.....	69
3.3.1. Mecanismo Cossee.....	70
3.3.2. Mecanismo Metalaciclo .....	72
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	75
4.1. MATERIAIS E PROCEDIMENTOS GERAIS.....	75
4.2. SÍNTESE DOS PRÉ-LIGANTES BIS(PIRAZOLIL) .....	76
4.2.1. Síntese do 1-hidroximetil-3,5-dimetilpirazol .....	76

4.2.2. Bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]-benzilamina (L1B) .....	77
4.2.3. Bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]-aminoquinolina (L2B).....	77
4.2.4. Bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]-picolilamina (L3B).....	78
4.2.5. Bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]-dimetiletilenodiamina (L4B).....	79
4.2.6. Bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]-aminoetilpiridina (L5B) .....	80
4.2.7. Bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]-metoxibenzilamina (L6B) .....	80
4.2.8. Bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]-feniletilenodiamina (L7B).....	81
4.2.9. Bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]-fenoxianilina (L8B).....	82
4.3. SÍNTESE DOS PRÉ-LIGANTES TRIDENTADOS IMINA-FENOLATO .....	83
4.3.1. 3,5- <i>t</i> Bu-2-(OH)C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> CH-N-8-C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> N (L1I) .....	83
4.3.2. 3,5- <i>t</i> Bu-2-(OH)C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> CH-N-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -NH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (L2I) .....	84
4.3.3. 3,5- <i>t</i> Bu-2-(OH)C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> CH-N-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -N-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OMe (L3I) .....	85
4.3.4. 3,5- <i>t</i> Bu-2-(OH)C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> CH-N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (L4I).....	85
4.3.5. 3,5- <i>t</i> Bu-2-(OH)C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> CH-N-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (L5I).....	86
4.3.6. 2-(OH)C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> CH-N-8-C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> N (L6I).....	87
4.3.7. 2-(OH)C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> CH-N-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -NH-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (L7I) .....	88
4.3.8. 2-(OH)C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> CH -N-CH <sub>2</sub> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -OMe (L8I).....	88
4.3.9. 2-(OH)C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> CH-N-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -O-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (L9I).....	89
4.3.10. 2-(OH)C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> CH-N-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (L10I) .....	90
4.3.11. NH <sub>2</sub> -8-C <sub>9</sub> H <sub>6</sub> N (L11I).....	91
4.4. SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE CROMO (III).....	91
4.4.1. Síntese dos complexos de Cr(III) com os ligantes Bispirazolil .....	91
4.4.1.1. Síntese do CrCl <sub>3</sub> { Bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]-benzilamina } (Cr1).....	91
4.4.1.2. Síntese do CrCl <sub>3</sub> { Bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]-aminoquinolina } (Cr2) .....	92
4.4.1.3. Síntese do CrCl <sub>3</sub> { Bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]-picolilamina } (Cr3) .....	92
4.4.1.4. Síntese do CrCl <sub>3</sub> { Bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]-dimetiletilenodiamina } (Cr4) .....	92
4.4.1.5. Síntese do CrCl <sub>3</sub> { Bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]-aminoetilpiridina } (Cr5).....	93

4.4.1.6. Síntese do $\text{CrCl}_3\{\text{Bis}[(3,5\text{-dimetil-1-pirazolil)metil}]\text{-metoxibenzilamina}\}$ (Cr6).....	93
4.4.2. Síntese dos complexos de Cr(III) com os ligantes imina-fenolato.....	94
4.4.2.1. Síntese do $\text{CrCl}_2(\text{THF})\{3,5\text{-}t\text{Bu-2-(OH)C}_6\text{H}_2\text{CH-N-8-C}_9\text{H}_6\text{N}\}$ (Cr7) .....	94
4.4.2.2. Síntese do $\text{CrCl}_2(\text{THF})\{3,5\text{-}t\text{Bu-2-(OH)C}_6\text{H}_2\text{CH-N-C}_2\text{H}_4\text{-NH-C}_6\text{H}_5\}$ (Cr8).....	94
4.4.2.3. Síntese do $\text{CrCl}_2(\text{THF})\{3,5\text{-}t\text{Bu-2-(OH)C}_6\text{H}_2\text{CH-N-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OMe}\}$ (Cr9).....	95
4.4.2.4. Síntese do $\text{CrCl}_2(\text{THF})\{3,5\text{-}t\text{Bu-2-(OH)C}_6\text{H}_2\text{CH-N-C}_6\text{H}_4\text{-O-C}_6\text{H}_5\}$ (Cr10).....	95
4.4.2.5. Síntese do $\text{CrCl}_2(\text{THF})\{3,5\text{-}t\text{Bu-2-(OH)C}_6\text{H}_2\text{CH-N-C}_2\text{H}_4\text{-O-C}_6\text{H}_4\}$ (Cr11).....	96
4.4.2.5. Síntese do $[\text{CrCl}_2\{[\text{NH}_2\text{-8-C}_9\text{H}_6\text{N}]_2\}]\text{Cl}$ (Cr12) .....	96
4.5. SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE NÍQUEL (II) .....	97
4.5.1. Síntese dos complexos de Ni(II) com os ligantes Bispirazolil.....	97
4.5.1.1. Síntese do $\text{NiBr}_2\{\text{Bis}[(3,5\text{-dimetil-1-pirazolil)metil}]\text{-benzilamina}\}$ (Ni1).....	97
4.5.1.2. Síntese do $\text{NiBr}_2\{\text{Bis}[(3,5\text{-dimetil-1-pirazolil)metil}]\text{-aminoquinolina}\}$ (Ni2) .....	98
4.5.1.3. Síntese do $\text{NiBr}_2\{\text{Bis}[(3,5\text{-dimetil-1-pirazolil)metil}]\text{-picolilamina}\}$ (Ni3) .....	98
4.5.1.4. Síntese do $\text{NiBr}_2\{\text{Bis}[(3,5\text{-dimetil-1-pirazolil)metil}]\text{-dimetiletlenodiamina}\}$ (Ni4) .....	99
4.5.1.5. Síntese do $\text{NiBr}_2\{\text{Bis}[(3,5\text{-dimetil-1-pirazolil)metil}]\text{-aminoetilpiridina}\}$ (Ni5).....	99
4.5.1.6. Síntese do $\text{NiBr}_2\{\text{Bis}[(3,5\text{-dimetil-1-pirazolil)metil}]\text{-metoxibenzilamina}\}$ (Ni6)... ..	100
4.5.1.7. Síntese do $\text{NiBr}_2\{\text{Bis}[(3,5\text{-dimetil-1-pirazolil)metil}]\text{-feniletlenodiamina}\}$ (Ni7) .. ..	100
4.5.1.8. Síntese do $\text{NiBr}_2\{\text{Bis}[(3,5\text{-dimetil-1-pirazolil)metil}]\text{-fenoxianilina}\}$ (Ni8) .....	101
4.5.1.9. Síntese do $\text{NiBr}_2\{\text{Bis}[(3,5\text{-dimetil-1-pirazolil)metil}]\text{-metoxibenzilamina}\}$ (Ni9)... ..	101
4.5.2. Síntese dos complexos de Ni (II) com os ligantes imina-fenolato .....	102
4.5.2.1. Síntese do $\text{NiBr}\{3,5\text{-}t\text{Bu-2-(OH)C}_6\text{H}_2\text{CH-N-8-C}_9\text{H}_6\text{N}\}$ (Ni10).....	102
4.5.2.2. Síntese do $\text{NiBr}\{3,5\text{-}t\text{Bu-2-(OH)C}_6\text{H}_2\text{CH-N-C}_2\text{H}_4\text{-NH-C}_6\text{H}_5\}$ (Ni11) .....	102
4.5.2.3. Síntese do $\text{NiBr}\{3,5\text{-}t\text{Bu-2-(OH)C}_6\text{H}_2\text{CH-N-C}_2\text{H}_4\text{-N-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OMe}\}$ (Ni12) .....	103
4.5.2.4. Síntese do $\text{NiBr}\{3,5\text{-}t\text{Bu-2-(OH)C}_6\text{H}_2\text{CH-N-C}_6\text{H}_4\text{-O-C}_6\text{H}_5\}$ (Ni13) .....	103
4.5.2.5. Síntese do $\text{NiBr}\{3,5\text{-}t\text{Bu-2-(OH)C}_6\text{H}_2\text{CH-N-C}_2\text{H}_4\text{-O-C}_6\text{H}_4\}$ ((Ni14).....	104
4.5.2.6. Síntese do $\text{NiBr}\{3,5\text{-}t\text{Bu-2-(OH)C}_6\text{H}_2\text{CH-N-C}_2\text{H}_4\text{-O-C}_6\text{H}_4\}$ ((Ni15).....	104
4.5.2.7. Síntese do $\text{NiBr}\{3,5\text{-}t\text{Bu-2-(OH)C}_6\text{H}_2\text{CH-N-C}_2\text{H}_4\text{-O-C}_6\text{H}_4\}$ ((Ni16).....	105

4.5.2.8. Síntese do NiBr{3,5-tBu-2-(OH)C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> CH-N-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> } ((Ni17).....	105
4.5.2.9. Síntese do NiBr{3,5-tBu-2-(OH)C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> CH-N-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> } ((Ni18).....	106
4.5.2.10. Síntese do NiBr{3,5-tBu-2-(OH)C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> CH-N-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -O-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> } ((Ni19).....	107
4.6. PROCEDIMENTO GERAL DE OLIGOMERIZAÇÃO DE ETILENO .....	107
4.7. ANÁLISE DOS PRODUTOS.....	108
4.7.1. Análise dos Oligômeros .....	108
4.7.2. Caracterização dos Polímeros .....	108
4.7.2.1. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) .....	108
4.7.2.2. Ressonância Magnética Nuclear (RMN <sup>1</sup> H e <sup>13</sup> C) .....	109
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	110
5.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PRÉ-LIGANTES BISPIRAZOLIL CONTENDO GRUPOS DOADORES NITROGENADOS E OXIGENADOS .....	110
5.2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE Cr (III) CONTENDO LIGANTES BISPIRAZOLIL CONTENDO GRUPOS DOADORES NITROGENADOS E OXIGENADOS E USO NA OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO.....	116
5.2.1. Síntese e caracterização dos complexos de cromo (III) com os ligantes bispirazolil (Cr1-Cr6).....	116
5.2.2. Reações de oligomerização do etileno utilizando os complexos Cr1-Cr6.....	120
5.2.2.1. Caracterização dos polímeros por DSC obtidos nas reações dos precursores catalíticos com o etileno .....	124
5.2.2.2. Caracterização dos polímeros obtidos nas reações dos complexos com o etileno por RMN <sup>1</sup> H e <sup>13</sup> C .....	126
5.3. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE Ni (II) CONTENDO LIGANTES BISPIRAZOLIL FUNCIONALIZADOS GRUPOS DOADORES NITROGENADOS E OXIGENADOS E USO NA OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO. 131	
5.3.1. Síntese e caracterização dos complexos de níquel (II) com os ligantes bispirazolil (Ni1 – Ni9).....	131
5.3.2. Reações de oligomerização do etileno utilizando os complexos Ni1 – Ni9 .....	133

5.4. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS PRÉ-LIGANTES IMINA-FENOLATO FUNCIONALIZADOS COM GRUPOS DOADORES NITROGENADOS E OXIGENADOS. .....	136
5.4.1. Síntese e Caracterização dos Pré-ligantes L1I – L5I.....	136
5.5. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE Cr (III) CONTENDO LIGANTES IMINA-FENOLATO FUNCIONALIZADOS COM GRUPOS DOADORES NITROGENADOS E OXIGENADOS E USO NA OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO. 141	
5.5.1. Síntese e caracterização dos complexos de cromo (III) com os ligantes imina-fenolato (Cr7-Cr11).....	141
5.5.3. Reações de oligomerização do etileno utilizando os complexos Cr7-Cr12.....	149
5.5.4. Caracterização dos polímeros obtidos nas reações através da análise de DSC.....	153
5.6. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE Ni(II) CONTENDO LIGANTES DO TIPO IMINA-FENOLATO FUNCIONALIZADOS COM GRUPOS DOADORES NITROGENADOS E OXIGENADOS E USO NA OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO.....	154
5.6.1. Síntese e caracterização dos complexos de níquel (II) com os ligantes imina-fenolato (Ni10-Ni14).....	154
5.6.2. Reações de oligomerização do etileno utilizando os complexos Ni11 - Ni14.....	157
5.6.2.1. Otimização das condições reacionais utilizando Ni13.....	160
5.6.2.1.1. Efeito da razão molar Al/Ni .....	160
5.6.2.1.2. Efeito da temperatura de reação .....	161
5.6.2.1.3. Efeito do tempo de reação .....	161
5.6.2.1.4. Efeito do tipo de cocatalisador .....	162
5.7. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS PRÉ-LIGANTES IMINA-NAFTALATO FUNCIONALIZADOS COM GRUPOS DOADORES NITROGENADOS E OXIGENADOS. .....	163
5.8. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE Ni (II) CONTENDO LIGANTES DO TIPO IMINA-NAFTALATO FUNCIONALIZADOS COM GRUPOS DOADORES NITROGENADOS E OXIGENADOS E USO NA OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO.....	168

5.8.1. Síntese e caracterização dos complexos de níquel (II) com os ligantes imina-naftolato (Ni15-Ni19).....	168
5.8.2. Reações de oligomerização do etileno utilizando os complexos Ni15 - Ni19.....	172
5.8.2.1. Otimização das condições reacionais utilizando Ni16.....	174
5.8.2.1.1. Efeito da razão molar Al/Ni .....	175
5.8.2.1.2. Efeito da temperatura de reação .....	176
5.8.2.1.3. Efeito do tempo de reação .....	176
5.8.2.1.4. Efeito do tipo de cocatalisador .....	177
6. CONCLUSÕES.....	178
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	180
ANEXO.....	189

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Reator Parr 4843.	108
<b>Figura 2.</b> Cromatógrafo Agilent 7890A.	108
<b>Figura 3.</b> Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, $\text{cm}^{-1}$ ) <b>L2B</b> .	112
<b>Figura 4.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ do 1-hidroximetil-3,5-dimetilpirazol.	114
<b>Figura 5.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ do pré-ligante <b>L2B</b> .	115
<b>Figura 6.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do 1-hidroximetil-3,5-dimetilpirazol.	115
<b>Figura 7.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do pré-ligante <b>L2B</b> .	116
<b>Figura 8.</b> HRMS-ESI $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ para o complexo <b>Cr1</b> .	118
<b>Figura 9.</b> Espectro de Infravermelho do pré-ligante <b>L1B</b> e do complexo <b>Cr1</b> .	118
<b>Figura 10.</b> Espectro de Infravermelho do pré-ligante <b>L6B</b> e do complexo <b>Cr6</b> .	120
<b>Figura 11.</b> Frequências de rotação utilizando os complexo <b>Cr1</b> , <b>Cr2</b> e <b>Cr4</b> .	122
<b>Figura 12.</b> Influência do tipo de catalisador na distribuição dos produtos (80 °C, 20 bar, Al/Cr = 300).	122
<b>Figura 13.</b> Cromatograma ilustrativo a partir do complexo <b>Cr1</b> .	123
<b>Figura 14.</b> Curvas de DSC correspondentes aos PE produzidos com os complexos <b>Cr1</b> - <b>Cr6</b> .	126
<b>Figura 15.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ (expandido) correspondente ao PE produzido com o complexo <b>Cr1</b> .	127
<b>Figura 16.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ correspondente ao PE produzido com o complexo <b>Cr1</b> .	128
<b>Figura 17.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ (expandido) correspondente ao PE produzido com o complexo <b>Cr1</b> .	129
<b>Figura 18.</b> Atribuições para $\alpha$ -olefina correspondente ao PE produzido com o complexo <b>Cr1</b> .	129
<b>Figura 19.</b> Espectros na região do infravermelho do ligante <b>L4B</b> e do complexo <b>Ni4</b> .	132
<b>Figura 20.</b> Distribuição de oligômeros usando os complexos <b>Ni1</b> , <b>Ni2</b> , <b>Ni7</b> e <b>Ni8</b> .	135
<b>Figura 21.</b> Cromatograma típico dos produtos de reação utilizando <b>Ni1/MAO</b> (entrada 32, Tabela 10).	135
<b>Figura 22.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ do 3,5-di-tert-butil-2-hidroxibenzaldeído.	138
<b>Figura 23.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ do pré-ligante <b>L3I</b> .	138
<b>Figura 24.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ do 3,5-di-tert-butil-2-hidroxibenzaldeído.	139

<b>Figura 25.</b> Espectro de RMN <sup>13</sup> C do pré-ligante <b>L3I</b> .	139
<b>Figura 26.</b> Estrutura cristalina e molecular do pré-ligante <b>L3I</b> . As elipsóides térmicas são representadas em 50% de nível de probabilidade.	140
<b>Figura 27.</b> Espectro de Infravermelho do pré-ligante <b>L2I</b> e do complexo <b>Cr8</b> .	142
<b>Figura 28.</b> Espectro de Infravermelho do pré-ligante <b>L1I</b> e do complexo <b>Cr7</b> .	143
<b>Figura 29.</b> HRMS-ESI [C <sub>28</sub> H <sub>35</sub> Cl <sub>2</sub> CrN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H] <sup>+</sup> para o complexo <b>Cr7</b> .	143
<b>Figura 30.</b> Estrutura cristalina e molecular do complexo <b>Cr7a</b> .	144
<b>Figura 31.</b> Espectro de Infravermelho do ligante <b>L11I</b> e do complexo <b>Cr12</b> .	147
<b>Figura 32.</b> HRMS-ESI do complexo <b>Cr12</b> .	147
<b>Figura 33.</b> Estrutura cristalina e molecular do complexo <b>Cr12</b> .	148
<b>Figura 34.</b> Frequências de rotação utilizando os complexos <b>Cr7 – Cr12</b> .	151
<b>Figura 35.</b> Distribuição de oligômeros utilizando os complexos <b>Cr7 – Cr12/MAO</b> .	152
<b>Figura 36.</b> Cromatograma ilustrativo obtido a partir do complexo <b>Cr8</b> .	153
<b>Figura 37.</b> Curvas de DSC correspondentes aos PE produzidos com os complexos <b>Cr7-Cr12</b> .	154
<b>Figura 38.</b> Espectros de infravermelho (ATR, ZnSe, cm <sup>-1</sup> ) para <b>L3I</b> e <b>Ni12</b> .	156
<b>Figura 39.</b> HRMS-ESI [M+H] <sup>+</sup> para o complexo <b>Ni12</b> .	157
<b>Figura 40.</b> Distribuição de oligômeros usando os complexos <b>Ni11 –Ni14</b> .	159
<b>Figura 41.</b> Distribuição de oligômeros usando os complexos <b>Ni11 –Ni14</b> .	159
<b>Figura 42.</b> Efeito da razão Al/Ni na seletividade dos produtos de oligomerização do etileno utilizando o complexo <b>Ni13</b> .	161
<b>Figura 43.</b> Efeito do tempo de reação na Frequência de Rotação (FR) utilizando o complexo <b>Ni13</b> .	162
<b>Figura 44.</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H do 2-hidroxinaftaldeído.	165
<b>Figura 45.</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H do pré-ligante <b>L8I</b> .	166
<b>Figura 46.</b> Espectro de RMN <sup>13</sup> C do 2-hidroxinaftaldeído.	167
<b>Figura 47.</b> Espectro de RMN <sup>13</sup> C do pré-ligante <b>L8I</b> .	167
<b>Figura 48.</b> Espectros de infravermelho (ATR, ZnSe, cm <sup>-1</sup> ) para <b>L8I</b> e <b>Ni17</b> .	169
<b>Figura 49.</b> HRMS-ESI [C <sub>19</sub> H <sub>16</sub> NNiO <sub>2</sub> + H] <sup>+</sup> para o complexo <b>Ni15</b> .	170
<b>Figura 50.</b> Estrutura cristalina e molecular do complexo <b>Ni15</b> .	171
<b>Figura 51.</b> Distribuição de oligômeros usando os complexos <b>Ni15 –Ni19</b> .	173
<b>Figura 52.</b> Frequências de reação utilizando os complexos <b>Ni15 –Ni19</b> .	174

<b>Figura 53.</b> Efeito do tempo de reação na Frequência de Rotação (FR) utilizando o complexo Ni16.	176
<b>Figura 1A.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ do 1-hidroximetil-3,5-dimetilpirazol.	190
<b>Figura 2A.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ do pré-ligante L1B.	190
<b>Figura 3A.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ do pré-ligante L2B.	191
<b>Figura 4A.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do pré-ligante L2B.	191
<b>Figura 5A.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ do pré-ligante L3B.	192
<b>Figura 6A.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do pré-ligante L3B.	192
<b>Figura 7A.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ do pré-ligante L4B.	193
<b>Figura 8A.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do pré-ligante L4B.	193
<b>Figura 9A.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ do pré-ligante L5B.	194
<b>Figura 10A.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do pré-ligante L5B.	194
<b>Figura 11A.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ do pré-ligante L6B.	195
<b>Figura 12A.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do pré-ligante L6B.	195
<b>Figura 13A.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ do pré-ligante L7B.	196
<b>Figura 14A.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do pré-ligante L7B.	196
<b>Figura 15A.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ do pré-ligante L8B.	197
<b>Figura 16A.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do pré-ligante L8B.	197
<b>Figura 17A.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ do 3,5-di-tert-butil-2-hidroxibenzaldeído.	198
<b>Figura 18A.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ do pré-ligante L1I.	199
<b>Figura 19A.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do pré-ligante L1I.	199
<b>Figura 20A.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ do pré-ligante L2I.	200
<b>Figura 21A.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do pré-ligante L2I.	200
<b>Figura 22A.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ do pré-ligante L3I.	201
<b>Figura 23A.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do pré-ligante L3I.	201
<b>Figura 24A.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ do pré-ligante L4I.	202
<b>Figura 25A.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do pré-ligante L4I.	202
<b>Figura 26A.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ do pré-ligante L5I.	203
<b>Figura 27A.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do pré-ligante L5I.	203
<b>Figura 28A.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ do pré-ligante L6I.	204
<b>Figura 29A.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do pré-ligante L6I.	204
<b>Figura 30A.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ do pré-ligante L7I.	205
<b>Figura 31A.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do pré-ligante L7I.	205

<b>Figura 32A.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ do pré-ligante <b>L8I</b> .	206
<b>Figura 33A.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do pré-ligante <b>L8I</b> .	206
<b>Figura 34A.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ do pré-ligante <b>L9I</b> .	207
<b>Figura 35A.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do pré-ligante <b>L9I</b> .	207
<b>Figura 36A.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ do pré-ligante <b>L10I</b> .	208
<b>Figura 37A.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do pré-ligante <b>L10I</b> .	208
<b>Figura 38A.</b> Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, $\text{cm}^{-1}$ ) <b>L1B</b> .	209
<b>Figura 39A.</b> Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, $\text{cm}^{-1}$ ) <b>Cr1</b> .	209
<b>Figura 40A.</b> Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, $\text{cm}^{-1}$ ) <b>Ni1</b> .	210
<b>Figura 41A.</b> Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, $\text{cm}^{-1}$ ) <b>L2B</b> .	210
<b>Figura 42A.</b> Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, $\text{cm}^{-1}$ ) <b>Cr2</b> .	211
<b>Figura 43A.</b> Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, $\text{cm}^{-1}$ ) <b>Ni2</b> .	211
<b>Figura 44A.</b> Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, $\text{cm}^{-1}$ ) <b>L3B</b> .	212
<b>Figura 45A.</b> Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, $\text{cm}^{-1}$ ) <b>Cr3</b> .	212
<b>Figura 46A.</b> Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, $\text{cm}^{-1}$ ) <b>Ni3</b> .	213
<b>Figura 47A.</b> Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, $\text{cm}^{-1}$ ) <b>L4B</b> .	213
<b>Figura 48A.</b> Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, $\text{cm}^{-1}$ ) <b>Cr4</b> .	214
<b>Figura 49A.</b> Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, $\text{cm}^{-1}$ ) <b>Ni4</b> .	214
<b>Figura 50A.</b> Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, $\text{cm}^{-1}$ ) <b>L5B</b> .	215
<b>Figura 51A.</b> Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, $\text{cm}^{-1}$ ) <b>Cr5</b> .	215
<b>Figura 52A.</b> Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, $\text{cm}^{-1}$ ) <b>Ni5</b> .	216
<b>Figura 53A.</b> Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, $\text{cm}^{-1}$ ) <b>L6B</b> .	216
<b>Figura 54A.</b> Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, $\text{cm}^{-1}$ ) <b>Cr6</b> .	217
<b>Figura 55A.</b> Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, $\text{cm}^{-1}$ ) <b>Ni6</b> .	217
<b>Figura 56A.</b> Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, $\text{cm}^{-1}$ ) <b>L7B</b> .	218
<b>Figura 57A.</b> Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, $\text{cm}^{-1}$ ) <b>Ni7</b> .	218
<b>Figura 58A.</b> Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, $\text{cm}^{-1}$ ) <b>L8B</b> .	219
<b>Figura 59A.</b> Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, $\text{cm}^{-1}$ ) <b>Ni8</b> .	219
<b>Figura 60A.</b> Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, $\text{cm}^{-1}$ ) <b>Ni9</b> .	220
<b>Figura 61A.</b> Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, $\text{cm}^{-1}$ ) <b>L1I</b> .	220
<b>Figura 62A.</b> Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, $\text{cm}^{-1}$ ) <b>Cr7</b> .	221
<b>Figura 63A.</b> Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, $\text{cm}^{-1}$ ) <b>Ni10</b> .	221
<b>Figura 64A.</b> Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, $\text{cm}^{-1}$ ) <b>Ni20</b> .	222

<b>Figura 65A.</b> Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm <sup>-1</sup> ) <b>L2I.</b>	222
<b>Figura 66A.</b> Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm <sup>-1</sup> ) <b>Cr8.</b>	223
<b>Figura 67A.</b> Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm <sup>-1</sup> ) <b>Ni11.</b>	223
<b>Figura 68A.</b> Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm <sup>-1</sup> ) <b>L3I.</b>	224
<b>Figura 69A.</b> Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm <sup>-1</sup> ) <b>Cr9.</b>	224
<b>Figura 70A.</b> Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm <sup>-1</sup> ) <b>Ni12.</b>	225
<b>Figura 71A.</b> Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm <sup>-1</sup> ) <b>L4I.</b>	225
<b>Figura 72A.</b> Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm <sup>-1</sup> ) <b>Cr10.</b>	226
<b>Figura 73A.</b> Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm <sup>-1</sup> ) <b>Ni13.</b>	226
<b>Figura 74A.</b> Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm <sup>-1</sup> ) <b>L5I.</b>	227
<b>Figura 75A.</b> Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm <sup>-1</sup> ) <b>Cr11.</b>	227
<b>Figura 76A.</b> Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm <sup>-1</sup> ) <b>Ni14.</b>	228
<b>Figura 77A.</b> Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm <sup>-1</sup> ) <b>L6I.</b>	228
<b>Figura 78A.</b> Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm <sup>-1</sup> ) <b>Ni15.</b>	229
<b>Figura 79A.</b> Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm <sup>-1</sup> ) <b>L7I.</b>	229
<b>Figura 80A.</b> Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm <sup>-1</sup> ) <b>Ni16.</b>	230
<b>Figura 81A.</b> Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm <sup>-1</sup> ) <b>L8I.</b>	230
<b>Figura 82A.</b> Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm <sup>-1</sup> ) <b>Ni17.</b>	231
<b>Figura 83A.</b> Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm <sup>-1</sup> ) <b>L9I.</b>	231
<b>Figura 84A.</b> Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm <sup>-1</sup> ) <b>Ni18.</b>	232
<b>Figura 85A.</b> Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm <sup>-1</sup> ) <b>L10I.</b>	232
<b>Figura 86A.</b> Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm <sup>-1</sup> ) <b>Ni19.</b>	233
<b>Figura 87A.</b> Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm <sup>-1</sup> ) <b>L11I.</b>	233
<b>Figura 88A.</b> Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm <sup>-1</sup> ) <b>Cr12.</b>	234
<b>Figura 89A.</b> HRMS-ESI [M-Cl] <sup>+</sup> completo para o complexo <b>Cr1.</b>	240
<b>Figura 90A.</b> HRMS-ESI [M-Cl] <sup>+</sup> para o complexo <b>Cr1.</b>	241
<b>Figura 91A.</b> HRMS-ESI [C <sub>28</sub> H <sub>35</sub> Cl <sub>2</sub> CrN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H] <sup>+</sup> completo para o complexo <b>Cr7.</b>	242
<b>Figura 92A.</b> HRMS-ESI [C <sub>28</sub> H <sub>35</sub> Cl <sub>2</sub> CrN <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H] <sup>+</sup> para o complexo <b>Cr7.</b>	243
<b>Figura 93A.</b> HRMS-ESI [C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> CrN <sub>4</sub> + H] <sup>+</sup> completo para o complexo <b>Cr12.</b>	244
<b>Figura 94A.</b> HRMS-ESI [C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> Cl <sub>2</sub> CrN <sub>4</sub> + H] <sup>+</sup> para o complexo <b>Cr12.</b>	245
<b>Figura 95A.</b> HRMS-ESI [M+H] <sup>+</sup> completo para o complexo <b>Ni10.</b>	246
<b>Figura 96A.</b> HRMS-ESI [M+H] <sup>+</sup> para o complexo <b>Ni10.</b>	247
<b>Figura 97A.</b> HRMS-ESI [M+H] <sup>+</sup> completo para o complexo <b>Ni11.</b>	248

<b>Figura 98A.</b> HRMS-ESI $[M+H]^+$ para o complexo <b>Ni11</b> .	249
<b>Figura 99A.</b> HRMS-ESI $[M+H]^+$ completo para o complexo <b>Ni12</b> .	250
<b>Figura 100A.</b> HRMS-ESI $[M+H]^+$ para o complexo <b>Ni12</b> .	251
<b>Figura 101A.</b> HRMS-ESI $[M+H]^+$ completo para o complexo <b>Ni13</b> .	252
<b>Figura 102A.</b> HRMS-ESI $[M+H]^+$ para o complexo <b>Ni13</b> .	253
<b>Figura 103A.</b> HRMS-ESI $[M+H]^+$ completo para o complexo <b>Ni14</b> .	254
<b>Figura 104A.</b> HRMS-ESI $[M+H]^+$ para o complexo <b>Ni14</b> .	255
<b>Figura 105A.</b> HRMS-ESI $[M+H]^+$ completo para o complexo <b>Ni15</b> .	256
<b>Figura 106A.</b> HRMS-ESI $[M+H]^+$ para o complexo <b>Ni15</b> .	257
<b>Figura 107A.</b> HRMS-ESI $[M+H]^+$ completo para o complexo <b>Ni16</b> .	258
<b>Figura 108A.</b> HRMS-ESI $[M+H]^+$ completo para o complexo <b>Ni16</b> .	259
<b>Figura 109A.</b> HRMS-ESI $[M+H]^+$ completo para o complexo <b>Ni17</b> .	260
<b>Figura 110A.</b> HRMS-ESI $[M+H]^+$ completo para o complexo <b>Ni17</b> .	261
<b>Figura 111A.</b> HRMS-ESI $[M+H]^+$ completo para o complexo <b>Ni18</b> .	262
<b>Figura 112A.</b> HRMS-ESI $[M+H]^+$ para o complexo <b>Ni18</b> .	263
<b>Figura 113A.</b> HRMS-ESI $[M+H]^+$ completo para o complexo <b>Ni19</b> .	264
<b>Figura 114A.</b> HRMS-ESI $[M+H]^+$ para o complexo <b>Ni19</b> .	265

## ÍNDICE DE ESQUEMAS

<b>Esquema 1.</b> Complexo de Ni <sup>II</sup> do tipo <i>N,O</i> - Ainooson <i>et al.</i>	36
<b>Esquema 2.</b> Complexo de Ni <sup>II</sup> do tipo <i>N,O</i> - Ulbrich <i>et al.</i>	37
<b>Esquema 3.</b> Complexo de Ni <sup>II</sup> do tipo <i>P,N</i> - Tabla <i>et al.</i>	37
<b>Esquema 4.</b> Complexos de Ni <sup>II</sup> do tipo <i>P,P</i> e <i>P,S</i> - Ghisolfi <i>et al.</i>	38
<b>Esquema 5.</b> Complexo de Ni <sup>II</sup> do tipo <i>P,O</i> - Kermagoret <i>et al.</i>	39
<b>Esquema 6.</b> Complexo de Ni <sup>II</sup> do tipo <i>N,N</i> - Liu <i>et al.</i>	40
<b>Esquema 7.</b> Complexo de Ni <sup>II</sup> do tipo <i>N,N</i> - Liu <i>et al.</i>	40
<b>Esquema 8.</b> Complexo de Ni <sup>II</sup> do tipo <i>N,N</i> - Tuskaev <i>et al.</i>	41
<b>Esquema 9.</b> Complexo de Ni <sup>II</sup> do tipo <i>N,N</i> - Wang <i>et al.</i>	41
<b>Esquema 10.</b> Complexo de Ni <sup>II</sup> do tipo <i>N,N</i> - Nyamato <i>et al.</i>	42
<b>Esquema 11.</b> Complexos de Ni <sup>II</sup> do tipo <i>N,N</i> - Ainooson <i>et al.</i>	42
<b>Esquema 12.</b> Complexo de Ni <sup>II</sup> do tipo <i>N,N</i> - Ainooson <i>et al.</i>	43
<b>Esquema 13.</b> Complexo de Ni <sup>II</sup> do tipo <i>N,N,N</i> - Obuah <i>et al.</i>	43
<b>Esquema 14.</b> Complexo de Ni <sup>II</sup> do tipo <i>N,N,N</i> - Wang <i>et al.</i>	44
<b>Esquema 15.</b> Complexo de Ni <sup>II</sup> do tipo <i>N,N,N</i> - Lai <i>et al.</i>	44
<b>Esquema 16.</b> Complexo de Ni <sup>II</sup> do tipo <i>N,N,N</i> - Adewuyi <i>et al.</i>	45
<b>Esquema 17.</b> Complexo de Ni <sup>II</sup> do tipo <i>N,N,O</i> - Nyamato <i>et al.</i>	45
<b>Esquema 18.</b> Complexo de Ni <sup>II</sup> do tipo <i>N,N,O</i> - Shi <i>et al.</i>	46
<b>Esquema 19.</b> Complexo de Ni <sup>II</sup> do tipo <i>N,N,O</i> - Shi <i>et al.</i>	46
<b>Esquema 20.</b> Complexo de Ni <sup>II</sup> do tipo <i>N,N,O</i> - Zhang <i>et al.</i>	47
<b>Esquema 21.</b> Complexo de Ni <sup>II</sup> do tipo <i>P,N,P</i> - Hou <i>et al.</i>	47
<b>Esquema 22.</b> Complexo de Ni <sup>II</sup> do tipo <i>P,N,N</i> - Hou <i>et al.</i>	47
<b>Esquema 23.</b> Complexo de Ni <sup>II</sup> do tipo <i>N,P,N</i> - Kermagoret <i>et al.</i>	48
<b>Esquema 24.</b> Complexo de Ni <sup>II</sup> do tipo <i>N,N,S</i> - Pinheiro <i>et al.</i>	48
<b>Esquema 25.</b> Complexo de Ni <sup>II</sup> do tipo <i>N,S,N</i> - Oliveira <i>et al.</i>	49
<b>Esquema 26.</b> Complexo de Ni <sup>II</sup> do tipo <i>N,N,S</i> - Ulbrich <i>et al.</i>	50
<b>Esquema 27.</b> Complexo de Ni <sup>II</sup> do tipo <i>N,O,O</i> - Ulbrich <i>et al.</i>	50
<b>Esquema 28.</b> Complexo de Ni <sup>II</sup> do tipo <i>N,O,N</i> - Ajellal <i>et al.</i>	51
<b>Esquema 29.</b> Complexo de Ni <sup>II</sup> do tipo <i>O,N,O</i> - Milani <i>et al.</i>	52
<b>Esquema 30.</b> Complexo de Cr <sup>III</sup> do tipo <i>P,N,P,O</i> - Zhou <i>et al.</i>	53
<b>Esquema 31.</b> Complexo de Cr <sup>III</sup> do tipo <i>P,N,P,O</i> - Zhou <i>et al.</i>	54
<b>Esquema 32.</b> Complexo de Cr <sup>III</sup> do tipo <i>P,N,N,P</i> - Shaikh <i>et al.</i>	55

<b>Esquema 33.</b> Complexo de Cr <sup>III</sup> do tipo <i>P,N,N,P</i> - Shaikh <i>et al.</i>	55
<b>Esquema 34.</b> Complexo de Cr <sup>III</sup> do tipo <i>N,N</i> - Albahily <i>et al.</i>	56
<b>Esquema 35.</b> Complexo de Cr <sup>III</sup> do tipo <i>P,N,P</i> - Gong <i>et al.</i>	57
<b>Esquema 36.</b> Proposta de ciclo catalítico para formação de 1-hexeno e deceno, utilizando complexo de Cr <sup>III</sup> do tipo <i>P,N,P</i> - Gong <i>et al.</i>	57
<b>Esquema 37.</b> Proposta de caminhos de reação o sistema complexo de Cr <sup>III</sup> do tipo <i>P,N,P/MMAO</i> - Gong <i>et al.</i>	58
<b>Esquema 38.</b> Complexo de Cr <sup>III</sup> do tipo <i>P,N,P</i> - Alzamly <i>et al.</i>	58
<b>Esquema 39.</b> Complexo de Cr <sup>III</sup> do tipo <i>N,P,N</i> - Albahily <i>et al.</i>	59
<b>Esquema 40.</b> Complexo de Cr <sup>III</sup> do tipo <i>P,P,P</i> - Thapa <i>et al.</i>	60
<b>Esquema 41.</b> Complexos de Cr <sup>III</sup> do tipo <i>P,S,P</i> e <i>S,P,S</i> - McGuinness <i>et al.</i>	61
<b>Esquema 42.</b> Complexo de Cr <sup>III</sup> do tipo <i>S,N,S</i> - McGuinness <i>et al.</i>	62
<b>Esquema 43.</b> Complexo de Cr <sup>III</sup> do tipo <i>S,N,S</i> - McGuinness <i>et al.</i>	62
<b>Esquema 44.</b> Complexos de Cr <sup>III</sup> do tipo <i>S,N,S</i> - McGuinness <i>et al.</i>	62
<b>Esquema 45.</b> Complexo de Cr <sup>III</sup> do tipo <i>N,S,N</i> - Junges <i>et al.</i>	63
<b>Esquema 46.</b> Complexo de Cr <sup>III</sup> do tipo <i>N,S,N</i> – Dos Santos <i>et al.</i>	64
<b>Esquema 47.</b> Complexo de Cr <sup>III</sup> do tipo <i>N,O,N</i> - Junges <i>et al.</i>	64
<b>Esquema 48.</b> Complexo de Cr <sup>III</sup> do tipo <i>N,N,O</i> - Redshaw <i>et al.</i>	65
<b>Esquema 49.</b> Complexo de Cr <sup>III</sup> do tipo <i>N,N,O</i> - Pinheiro <i>et al.</i>	66
<b>Esquema 50.</b> Complexo de Cr <sup>III</sup> do tipo <i>N,N,N</i> - Tomov <i>et al.</i>	66
<b>Esquema 51.</b> Complexo de Cr <sup>III</sup> do tipo <i>N,N,N</i> - Junges <i>et al.</i>	67
<b>Esquema 52.</b> Complexo de Cr <sup>III</sup> do tipo <i>N,N,N</i> - Chen <i>et al.</i>	67
<b>Esquema 53.</b> Complexo de Cr <sup>III</sup> do tipo <i>N,N,N</i> - Albahily <i>et al.</i>	68
<b>Esquema 54.</b> Complexo de Cr <sup>III</sup> do tipo <i>N,N,N</i> - Pinheiro <i>et al.</i>	69
<b>Esquema 55.</b> Representação do modo de formação da ligação carbono-carbono no processo de deslocamento-1,2.	70
<b>Esquema 56.</b> Esboço do mecanismo Cossee.	70
<b>Esquema 57.</b> Mecanismo de reação de isomerização de posição da dupla ligação carbono-carbono, paralela à reação de oligomerização catalisada por um complexo metal-hidreto.	72
<b>Esquema 58.</b> Ciclo catalítico proposto para trimerização e tetramerização seletiva.	73
<b>Esquema 59.</b> Mecanismos propostos para formação de 1-octeno.	74
<b>Esquema 60.</b> Síntese do 1-hidroximetil-3,5-dimetilpirazol.	76

<b>Esquema 61.</b> Síntese do pré-ligante <b>L1B</b> .	77
<b>Esquema 62.</b> Síntese do pré-ligante <b>L2B</b> .	78
<b>Esquema 63.</b> Síntese do pré-ligante <b>L3B</b> .	79
<b>Esquema 64.</b> Síntese do pré-ligante <b>L4B</b> .	79
<b>Esquema 65.</b> Síntese do pré-ligante <b>L5B</b> .	80
<b>Esquema 66.</b> Síntese do pré-ligante <b>L6B</b> .	81
<b>Esquema 67.</b> Síntese do pré-ligante <b>L7B</b> .	82
<b>Esquema 68.</b> Síntese do pré-ligante <b>L8B</b> .	83
<b>Esquema 69.</b> Síntese do pré-ligante <b>L1I</b> .	84
<b>Esquema 70.</b> Síntese do pré-ligante <b>L2I</b> .	84
<b>Esquema 71.</b> Síntese do pré-ligante <b>L3I</b> .	85
<b>Esquema 72.</b> Síntese do pré-ligante <b>L4I</b> .	86
<b>Esquema 73.</b> Síntese do pré-ligante <b>L5I</b> .	86
<b>Esquema 74.</b> Síntese do pré-ligante <b>L6I</b> .	87
<b>Esquema 75.</b> Síntese do pré-ligante <b>L7I</b> .	88
<b>Esquema 76.</b> Síntese do pré-ligante <b>L8I</b> .	89
<b>Esquema 77.</b> Síntese do pré-ligante <b>L9I</b> .	89
<b>Esquema 78.</b> Síntese do pré-ligante <b>L10I</b> .	90
<b>Esquema 79.</b> Reagente <b>L11I</b> .	90
<b>Esquema 80.</b> Reação de complexação, formando <b>Cr1</b> .	91
<b>Esquema 81.</b> Reação de complexação, formando <b>Cr2</b> .	92
<b>Esquema 82.</b> Reação de complexação, formando <b>Cr3</b> .	92
<b>Esquema 83.</b> Reação de complexação, formando <b>Cr4</b> .	93
<b>Esquema 84.</b> Reação de complexação, formando <b>Cr5</b> .	93
<b>Esquema 85.</b> Reação de complexação, formando <b>Cr6</b> .	94
<b>Esquema 86.</b> Reação de complexação, formando <b>Cr7</b> .	94
<b>Esquema 87.</b> Reação de complexação, formando <b>Cr8</b> .	95
<b>Esquema 88.</b> Reação de complexação, formando <b>Cr9</b> .	95
<b>Esquema 89.</b> Reação de complexação, formando <b>Cr10</b> .	96
<b>Esquema 90.</b> Reação de complexação, formando <b>Cr11</b> .	96
<b>Esquema 91.</b> Reação de complexação, formando <b>Cr12</b> .	97
<b>Esquema 92.</b> Reação de complexação, formando <b>Ni1</b> .	97
<b>Esquema 93.</b> Reação de complexação, formando <b>Ni2</b> .	98

<b>Esquema 94.</b> Reação de complexação, formando <b>Ni3</b> .	98
<b>Esquema 95.</b> Reação de complexação, formando <b>Ni4</b> .	99
<b>Esquema 96.</b> Reação de complexação, formando <b>Ni5</b> .	99
<b>Esquema 97.</b> Reação de complexação, formando <b>Ni6</b> .	100
<b>Esquema 98.</b> Reação de complexação, formando <b>Ni7</b> .	100
<b>Esquema 99.</b> Reação de complexação, formando <b>Ni8</b> .	101
<b>Esquema 100.</b> Reação de complexação, formando <b>Ni9</b> .	101
<b>Esquema 101.</b> Reação de complexação, formando <b>Ni10</b> .	102
<b>Esquema 102.</b> Reação de complexação, formando <b>Ni11</b> .	103
<b>Esquema 103.</b> Reação de complexação, formando <b>Ni12</b> .	103
<b>Esquema 104.</b> Reação de complexação, formando <b>Ni13</b> .	104
<b>Esquema 105.</b> Reação de complexação, formando <b>Ni14</b> .	104
<b>Esquema 106.</b> Reação de complexação, formando <b>Ni15</b> .	105
<b>Esquema 107.</b> Reação de complexação, formando <b>Ni16</b> .	105
<b>Esquema 108.</b> Reação de complexação, formando <b>Ni17</b> .	106
<b>Esquema 109.</b> Reação de complexação, formando <b>Ni18</b> .	106
<b>Esquema 110.</b> Reação de complexação, formando <b>Ni19</b> .	107
<b>Esquema 111.</b> Reação de síntese dos pré-ligantes bispirazolil, <b>L1B a L8B</b> .	110
<b>Esquema 112.</b> Síntese dos complexos de Cr(III) ( <b>Cr1-Cr6</b> ) contendo ligantes bispirazolil.	117
<b>Esquema 113.</b> Reação de síntese dos complexos de níquel baseados na unidade bispirazolil, <b>Ni1 a Ni9</b> .	131
<b>Esquema 114.</b> Reação de síntese dos pré-ligantes imina-fenolato, <b>L1I a L5I</b> .	136
<b>Esquema 115.</b> Síntese dos complexos de Cr(III) contendo ligantes imina-fenolato, <b>Cr7 a Cr11</b> .	141
<b>Esquema 116.</b> Reação de complexação, formando <b>Cr12</b> .	146
<b>Esquema 117.</b> Reação de síntese dos complexos imina-fenolato, <b>Ni10 a Ni14</b> .	155
<b>Esquema 118.</b> Reação de síntese dos pré-ligantes imina-fenolato, <b>L6I a L10I</b> .	163
<b>Esquema 119.</b> Reação de síntese dos complexos imina-fenolato, <b>Ni15 a Ni19</b> .	168

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Valores calculados e experimentais para as análises elementares dos pré-ligantes <b>L1B – L8B</b> .	110
<b>Tabela 2.</b> Principais bandas de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ ) observadas nos espectros de infravermelho para os pré-ligantes <b>L1B – L8B</b> .	113
<b>Tabela 3.</b> Principais bandas de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ ) observadas nos espectros de infravermelho para os complexos <b>Cr1 – Cr6</b> e os pré-ligantes <b>L1B – L6B</b> .	119
<b>Tabela 4.</b> Reações de oligomerização do etileno utilizando os complexos <b>Cr1 - Cr6</b> .	121
<b>Tabela 5.</b> Resultados de DSC correspondentes aos polietilenos produzidos com os complexos <b>Cr1-Cr6</b> .	125
<b>Tabela 6.</b> Atribuições e deslocamentos químicos para $\alpha$ -olefinas através da análise de RMN $^1\text{H}$ correspondente ao PE produzido com o complexo <b>Cr1</b> .	127
<b>Tabela 7.</b> Atribuições e deslocamentos químicos para $\alpha$ -olefinas através da análise de RMN $^{13}\text{C}$ correspondente ao PE produzido com o complexo <b>Cr1</b> .	130
<b>Tabela 8.</b> Valores calculados e experimentais para as análises elementares dos complexos <b>Ni1, Ni3, Ni4 e Ni5</b> .	132
<b>Tabela 9.</b> Banda de estiramento $\text{C}=\text{N}$ presente nos complexos <b>Ni1 – Ni9</b> e os pré-ligantes <b>L1B – L8B</b> .	133
<b>Tabela 10.</b> Resultados das reações de oligomerização do etileno utilizando os complexos <b>Ni1, Ni2, Ni7 e Ni8</b> .	134
<b>Tabela 11.</b> Valores calculados e experimentais para as análises elementares dos pré-ligantes <b>L1I – L5I</b> .	136
<b>Tabela 12.</b> Principais bandas de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ ) observadas nos espectros de infravermelho para os pré-ligantes <b>L1I – L5I</b> .	137
<b>Tabela 13.</b> Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para a estrutura cristalina e molecular de <b>L3I</b> .	140
<b>Tabela 14.</b> Banda de estiramento $\text{C}=\text{N}$ presente nos ligantes e nos complexos <b>Cr7 – Cr11</b> e os pré-ligantes <b>L1I – L5I</b> .	142
<b>Tabela 15.</b> Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o complexo <b>Cr7a</b> . Desvios padrão entre parênteses.	145
<b>Tabela 16.</b> Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto <b>Cr12</b> . Desvios padrão entre parênteses.	148

<b>Tabela 17.</b> Resultados das reações de oligomerização do etileno utilizando os complexos <b>Cr7-Cr12</b> .	150
<b>Tabela 18.</b> Resultados de DSC correspondentes aos PE produzidos com os complexos <b>Cr7-Cr11</b> .	153
<b>Tabela 19.</b> Banda de estiramento C=N presente nos complexos <b>Ni10 – Ni14</b> e os pré-ligantes <b>L1I – L5I</b> .	156
<b>Tabela 20.</b> Resultados das reações de oligomerização do etileno utilizando os complexos <b>Ni11 – Ni14</b> .	158
<b>Tabela 21.</b> Resultados das reações de oligomerização do etileno utilizando o complexo <b>Ni13</b> .	160
<b>Tabela 22.</b> Valores calculados e experimentais para as análises elementares dos pré-ligantes <b>L6I – L10I</b> .	164
<b>Tabela 23.</b> Principais bandas de absorção (cm <sup>-1</sup> ) observadas nos espectros de infravermelho para os pré-ligantes <b>L6IB – L10I</b> .	164
<b>Tabela 24.</b> Banda de estiramento C=N presente nos complexos <b>Ni15 – Ni19</b> e os pré-ligantes <b>L6I – L10I</b> .	169
<b>Tabela 25.</b> Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o complexo <b>Ni15</b> . Desvios padrão entre parênteses.	171
<b>Tabela 26.</b> Resultados das reações de oligomerização do etileno utilizando os complexos <b>Ni15 – Ni19</b> .	173
<b>Tabela 27.</b> Resultados das reações de oligomerização do etileno utilizando o sistema <b>Ni16</b> .	175
<b>Tabela 1A.</b> Principais bandas de absorção (cm <sup>-1</sup> ) observadas nos espectros de infravermelho para os pré-ligantes <b>L1B–L8B</b> e os complexos <b>Cr1-Cr6</b> .	235
<b>Tabela 2A.</b> Principais bandas de absorção (cm <sup>-1</sup> ) observadas nos espectros de infravermelho para os pré-ligantes <b>L1I–L5I, L11I</b> e os complexos <b>Cr7-Cr12</b> .	236
<b>Tabela 3A.</b> Principais bandas de absorção (cm <sup>-1</sup> ) observadas nos espectros de infravermelho para os pré-ligantes <b>L1B–L8B</b> e os complexos <b>Ni1-Ni9</b> .	237
<b>Tabela 4A.</b> Principais bandas de absorção (cm <sup>-1</sup> ) observadas nos espectros de infravermelho para os pré-ligantes <b>L1I–L5I</b> e os complexos <b>Ni10-Ni14, Ni20</b> .	238
<b>Tabela 5A.</b> Principais bandas de absorção (cm <sup>-1</sup> ) observadas nos espectros de infravermelho para os pré-ligantes <b>L6I–L10I</b> e os complexos <b>Ni15-Ni19</b> .	239
<b>Tabela 6A.</b> Dados do cristal e refinamento da estrutura para o pré-ligante <b>L3I</b> .	266

<b>Tabela 7A.</b> Dados do cristal e refinamento da estrutura para o complexo <b>Cr7</b> .	267
<b>Tabela 8A.</b> Dados do cristal e refinamento da estrutura para o complexo <b>Cr12</b> .	268
<b>Tabela 9A.</b> Dados do cristal e refinamento da estrutura para o complexo <b>Ni15</b> .	269

## ABREVIATURAS

Å	- Angstrom
[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
AOL	- alfa-olefinas lineares
DME	- 1,2-dimetoxietano
DSC	- Calorimetria Diferencial de Varredura
EASC	- Sesquicloreto de etil alumínio
Equiv.	- Equivalentes
ESI-HRMS	- <i>Eletrospray Ionization High Resolution Mass Spectroscopy</i> (Espectrometria de massas de alta resolução com ionização por <i>eletrospray</i> )
FR	- Frequência de Rotação
FTIR	- Infravermelho com Transformada de Fourier
IV	- Infravermelho
L	- Ligante
M	- Metal
MAO	- Metilaluminoxano
OMe	- Grupo metoxi
PE	- Polietileno
Ph	- Fenila

R	- Substituinte alquila, arila ou halogênio
RMN	- Ressonância Magnética Nuclear
<i>t</i> Bu	- Tercbutila
THF	- Tetrahidrofurano
TIBA	- Tri-isobutil-alumínio
TMA	- Trimetilalumínio
$\chi$	- Percentual de cristalinidade de um polímero

## RESUMO

Foram sintetizadas novas classes de complexos Cr(III) e Ni(II) contendo ligantes tridentados.

Os complexos de Cr(III) (**Cr1**, **Cr2** e **Cr4**), baseados na unidade bispirazolil, quando ativados com MAO são capazes de oligomerizar o etileno, com atividades de até  $27,2 \times 10^3$  mol C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/mol Cr.h e formando  $\alpha$ -olefinas lineares entre C<sub>4</sub> e C<sub>20</sub>. Por outro lado, os complexos **Cr3**, **Cr5** e **Cr6** proporcionam a formação majoritária de polímeros, quando [Al]/[Cr] = 300, apresentando atividade de até  $37,2 \times 10^3$  kg de PE/mol Cr.h. Os complexos de Cr(III) (**Cr7** – **Cr11**), baseados na unidade imina-fenolato, mostraram-se capazes de oligomerizar o etileno quando utilizado MAO como ativador, apresentando atividade catalítica de até  $52,9 \times 10^3$  mol C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/mol Cr.h, e seletividade para fração C<sub>6</sub> variando entre 19,7 e 23,6%. Os efeitos eletrônicos dos pré-ligantes do tipo imina-fenolato influenciam o centro metálico, provocando aumento na atividade catalítica.

O comportamento dos complexos de Ni(II) (**Ni1** – **Ni20**) na oligomerização do etileno foi investigado empregando MAO como cocatalisador. Esses precursores catalíticos apresentaram atividade de até  $24,3 \times 10^3$  mol C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/mol Ni.h, com alta seletividade a 1-buteno e gerando pequenas quantidades de 2-butenos e hexenos. Os catalisadores apresentaram atividades que variaram de acordo com a estrutura do ligante. A influência de alguns parâmetros reacionais, que afetam o desempenho catalítico dos complexos **Ni13** e **Ni16**, foi avaliada. O aumento do tempo reacional exerce influência na atividade catalítica, entretanto a seletividade não é afetada. O aumento da temperatura da reação apresentou uma diminuição na frequência de rotação. A variação na razão molar Al/Ni não exerce alterações significativas na atividade catalítica, assim como na seletividade para 1-buteno. Além disso, a ativação com EASC para o complexo **Ni16** mostrou elevada FR ( $105,4 \times 10^3$  mol C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/mol Ni.h).

## ABSTRACT

A new classes of Cr(III) and Ni(II) complexes containing tridentate ligands was synthesized.

The complexes of Cr (III) (**Cr1**, **Cr2** and **Cr4**), based on the bispirazolil unit, when activated with MAO are able to oligomerize ethylene with activities up to  $27.2 \times 10^3$  mol C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/mol Cr.h forming  $\alpha$ - linear olefins of C<sub>4</sub> and C<sub>20</sub>. On the other hand, complexes **Cr3**, **Cr5** and **Cr6** provide the majority forming polymers, where [Al]/[Cr] = 300, having activity to  $37.2 \times 10^3$  kg PE/mol Cr.h. The complexes of Cr(III) (**Cr7** - **Cr11**), based on the imine-phenolate unit shown able to oligomerize ethylene when using MAO as activator, having catalytic activity up to  $52.9 \times 10^3$  mol C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/mol Cr.h, and selectivity to C<sub>6</sub> fraction ranging between 19.7 and 23.6%. Electronic effects on of the pre-ligands imine-phenolate type influence the metal center, causing an increase in catalytic activity.

The behavior of Ni(II) (**Ni1** – **Ni20**) in ethylene oligomerization was investigated using MAO as an cocatalyst. These catalyst precursors were active up to  $24.3 \times 10^3$  mol C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/mol Ni.h, with high selectivity to 1-butene with small amounts of 2-butenes and hexenes. The catalysts showed activities that varied according to the structure of the ligand. The influence of some reaction parameters, that affect the catalytic performance complex of **Ni13** and **Ni16**, was evaluated. Increasing the reaction time has an influence on catalytic activity, but the selectivity is not affected. Increasing the reaction temperature showed a decrease in the frequency of rotation. The change in the molar ratio Al/Ni exerts no significant changes in the catalytic activity, as well as selectivity to 1-butene. Moreover, activation with EASC for **Ni16** complex showed high TOF ( $105.4 \times 10^3$  mol C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/mol Ni.h).

## 1. INTRODUÇÃO

As olefinas superiores, tais como as olefinas- $\alpha$  lineares, são importantes matérias-primas para a indústria química, abrangendo o campo das poliolefinas, lubrificantes sintéticos, intermediários para a produção de detergentes, produtos químicos do campo petrolífero, aditivos da indústria do papel, entre muitos outros.<sup>1</sup>

Oligômeros são, por definição, uma subclasse das moléculas poliméricas com baixos pesos moleculares. Conceitualmente, a diferença entre as reações de polimerização e oligomerização do etileno é pequena: tal diferença está na frequência da reação de transferência de cadeia durante a inserção das unidades monoméricas.<sup>2</sup> Se o número de unidades monoméricas adicionadas é três, chama-se trimerização; se são quatro, tetramerização, chegando-se à polimerização quando se tem um número elevado de unidades monoméricas.

Devido à ampla faixa de mercados envolvidos e a sua importância em uma variedade de processos industriais, o desenvolvimento de novos catalisadores capazes de oligomerizar o etileno visando à produção seletiva de  $\alpha$ -olefinas tem recebido atenção especial nas últimas décadas. A oligomerização do etileno é predominantemente realizada usando metais de transição que produzem uma distribuição geométrica de  $\alpha$ -olefinas (Schulz-Flory ou Poisson). Os processos de dimerização seletiva do etileno vêm sendo descritos empregando sistemas catalíticos de níquel contendo ligantes bidentados e tridentados.<sup>3,4</sup> Os estudos sobre essa classe de complexos iniciaram com Ziegler por volta dos anos 50. Ele explorou o uso de compostos organoalumínio na seletividade da dimerização de alcenos. Desde então, diferentes trabalhos<sup>5</sup> têm investigado muitos sistemas catalíticos baseados em complexos com metais de transição. Complexos de níquel são os grupos mais comuns de catalisadores para a oligomerização de olefinas. Estes exibem alta atividade e seletividade para  $\alpha$ -olefinas lineares.

Além destes, os complexos de cromo também têm sido amplamente utilizados em uma variedade de processos envolvendo a polimerização de olefinas, como por exemplo, na produção de polietileno e copolímeros de etileno.<sup>6</sup> Por outro lado, estes complexos têm se apresentado como excelentes candidatos em processos de oligomerização seletiva do etileno.<sup>7</sup> Um típico exemplo é o catalisador seletivo para trimerização da Chevron Phillips<sup>8</sup>, o primeiro e único sistema de trimerização a ser comercializado com sucesso. Em 2004, pesquisadores da Sasol reportaram o primeiro catalisador para conversão seletiva do etileno a 1-octeno através

do uso de um pré-catalisador de cromo (III) contendo ligante bidentado, do tipo *P,N,P* e utilizando metilaluminoxano como cocatalisador.<sup>9</sup>

Vários exemplos descritos na literatura têm mostrado a correlação entre tipo de ligante coordenado ao centro metálico e a atividade/produção seletiva de olefinas- $\alpha$ .<sup>6,7</sup> Neste sentido, o design de novas classes de ligantes e concomitante síntese de novos complexos ainda desperta grande interesse pela comunidade acadêmica e industrial. Neste trabalho, serão abordados as potencialidades e limitações das novas classes de complexos de Ni(II) e Cr(III) contendo ligantes do tipo bis(pirazolil), imina-fenolato e imina-naftalato funcionalizados. Estes pré-catalisadores quando ativados com metilaluminoxano (MAO) mostraram ser eficientes na oligomerização e/ou polimerização do etileno produzindo  $\alpha$ -olefinas e/ou polímeros. Além de avaliar o efeito de alguns parâmetros reacionais, nossos estudos foram centrados em observar a influência de grupos funcionalizados contendo átomos doadores tais como O e N na atividade, seletividade para a produção de olefinas- $\alpha$  e na distribuição de produtos (oligômeros/polímeros).

Para melhor compreender, primeiramente será abordado o processo de oligomerização do etileno usando os complexos de Cr(III) e, posteriormente, os complexos de Ni(II) em função do tipo de ligante coordenado ao centro metálico e, ainda, parâmetros reacionais tais como o efeito do tempo de reação, da temperatura, da razão molar Al/Ni e do cocatalisador utilizados para as classes de complexos de Ni(II) do tipo imina-fenolato e imina-naftalato.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. OBJETIVO GERAL

O objetivo principal do trabalho é o desenvolvimento de novos sistemas catalíticos de Cr(III) e Ni(II) e aplicação destes na oligomerização seletiva do etileno.

### 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar uma classe de pré-ligantes bis(pirazolil) funcionalizados com grupo nitrogenado do tipo  $N, NR, N$ ;
- Sintetizar e caracterizar uma classe de pré-ligantes imina-fenolato funcionalizado com grupos nitrogenados e oxigenados do tipo  $Z, N, O$  ( $Z = N, O$ );
- Sintetizar e caracterizar novos complexos de Cr(III) e Ni(II) contendo tais ligantes;
- Avaliar a atividade e seletividade destes novos complexos na oligomerização do etileno;
- Estudar os efeitos de alguns parâmetros reacionais (tempo reacional, temperatura, concentração de alquil alumínio, tipo de alquil alumínio) na atividade catalítica e seletividade para produção de  $\alpha$ -olefinas.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. COMPLEXOS DE NÍQUEL (II)

Um dos avanços mais importantes na química organometálica resultou da descoberta de Ziegler *et al.*<sup>10</sup>, na qual foram observadas reações de crescimento de cadeia do etileno catalisada por um alquilalumínio ( $\text{AlR}_3$ ) e um complexo de Ni(II). Esses complexos de níquel podem modificar a natureza dos produtos obtidos e, por isso, esse fenômeno tornou-se conhecido na literatura como "o efeito níquel", levando à descoberta dos catalisadores de Ziegler<sup>11</sup> e à química notável desenvolvida por Wilke e outros durante décadas<sup>12</sup>.

As  $\alpha$ -olefinas podem ser produzidas por quatro principais processos que podem operar tanto por reações de eliminação ((I) o fracionamento de parafinas, (II) a desidrogenação de parafinas, (III) a desidratação de álcoois, quanto por reação de crescimento de cadeia ((IV) a oligomerização de etileno.<sup>13</sup> O craqueamento de parafinas ainda encontra aplicação generalizada na síntese de etileno, mas em geral, os três primeiros processos deixaram de desempenhar um papel central para a preparação de  $\alpha$ -olefinas superiores. O etileno é uma matéria prima facilmente disponível, e a sua oligomerização representa a principal fonte para o  $\alpha$ -olefinas superiores.<sup>14</sup> Ao contrário dos produtos obtidos a partir de processos I-III, a oligomerização do etileno possui produtos, predominantemente, com números par de átomos de carbono que representam maior valor comercial.<sup>15</sup>

A produção de  $\alpha$ -olefinas foi inicialmente realizada pelo processo ALFEN "estequiométrico"<sup>16</sup> em que a reação de crescimento de cadeia com alumínio é seguida pela liberação do produto num reator separado, a temperaturas mais elevadas. Uma etapa do processo catalítico foi desenvolvida pela Gulf (agora Chevron Phillips), em que ambas as reações ocorriam simultaneamente no mesmo reator. Já o processo da Ethyl (agora BP Amoco) é uma combinação de estequiometria e reações catalíticas<sup>17</sup> de crescimento de cadeia. Por outro lado, o processo SHOP desenvolvido pela Shell é baseado em um catalisador de níquel organometálico do tipo  $P,O$ , o qual realiza a oligomerização do etileno em um solvente imiscível com as  $\alpha$ -olefinas produzidas, trabalhando a 68 - 136 bar e 80 - 120°C. O processo SHOP converte etileno em olefinas, as quais são usadas na produção de detergentes, com altos rendimentos. Os produtos são  $\alpha$ -olefinas lineares com número de carbonos par, ou mistura de olefinas internas com números de carbonos pares ou ímpares.<sup>18</sup> Outros sistemas para oligomerização ou polimerização do etileno requerem metais de transição, como o processo homogêneo desenvolvido pelo Instituto Francês de Petróleo (IPF), o qual consiste na dimerização seletiva de etileno para buteno-1 usando catalisador de  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ . O uso de um agente

modificador do sistema catalítico impede a redução de  $Ti^{IV}$  para  $Ti^{III}$ , o qual é responsável pela produção de polímeros de alto peso molecular. O mecanismo de reação no processo *Alfabutol* tem como principal etapa a formação da espécie  $Ti^{IV}$  ciclopentano, que libera buteno-1 por  $\beta$ -eliminação intramolecular.<sup>19</sup>

Contudo, outros sistemas catalíticos seletivos para produção de 1-buteno, especialmente sistemas baseados em níquel, são muito estudados em processos visando à dimerização do etileno, e muitos complexos de Ni(II) com ligantes bidentados e tridentados vêm sendo descritos. Existem muitos aspectos em um ligante que podem determinar mudanças na atividade e seletividade da oligomerização de etileno: alteração na solubilidade do catalisador no meio reacional, tempo de vida, estabilidade térmica, etc. Assim, se torna muito importante o estudo dos pré-ligantes considerando alguns aspectos como: sua capacidade de coordenação frente ao metal, tipos de átomos doadores e grupos ligados a estes que geram ou não impedimentos estéricos, efeito eletrônico sobre o metal central e rigidez estrutural. Assim, são apresentados alguns ligantes que, formando complexos com níquel, obtiveram resultados importantes apresentados na literatura.

### 3.1.1. Complexos de $Ni^{II}$ contendo ligantes bidentados

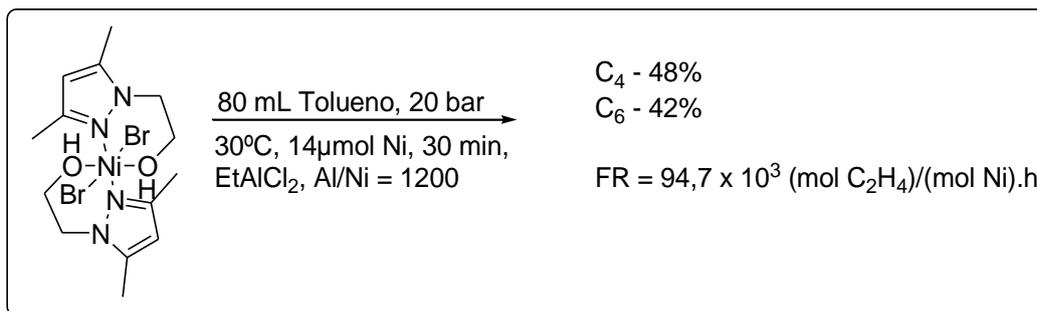
#### 3.1.1.1. Complexos de $Ni^{II}$ contendo ligantes do tipo *N,O*

Ligantes bases de Schiff<sup>†</sup> foram sintetizados e utilizados em inúmeras reações catalíticas<sup>20</sup>. Sua popularidade decorre de sua “facilidade” de síntese e capacidade para estabilizar metais em diferentes estados de oxidação e modificar as propriedades eletrônicas e estéricas dos ligantes.

Ainooson *et al.*,<sup>21</sup> em 2011, desenvolveram complexos de níquel Bis(1-(2-hidroxietil)-3,5-dimetil-1H-pirazol)}NiBr<sub>2</sub> contendo ligantes bidentados do tipo *N,O*. A partir da adição, gota a gota, de uma solução contendo THF e o ligante a uma solução de THF e NiBr<sub>2</sub>, durante 18h sob agitação. Foi obtido um sólido azul, o qual foi caracterizado por análise elementar, infravermelho e difração de raios X, e a avaliação catalítica do mesmo está demonstrada no Esquema 1.

---

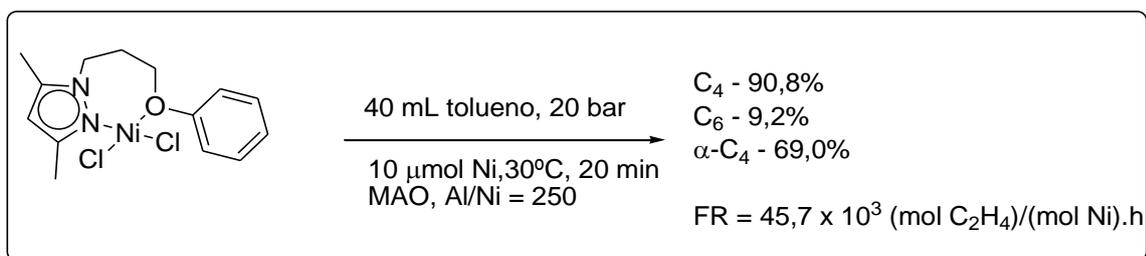
<sup>†</sup> Os ligantes bases de Schiff possuem como grupo funcional uma ligação dupla carbono-nitrogênio, sendo o átomo de nitrogênio substituído por grupos alquílicos ou acrílicos que conferem à imina estabilidade química. Esses ligantes podem ser gerados a partir de uma adição nucleofílica de uma amina primária a um composto carbonílico, seguida por uma desidratação, gerando a imina. (Clayden, J.; Greeves, N.; Warren, S.; Wothers, P., *Organic Chemistry*, Oxford, Oxford, 2001.)<sup>†</sup>



**Esquema 1.** Complexo de Ni<sup>II</sup> do tipo *N,O* - Ainooson *et al.*

O complexo de Ni(II) foi ativo na oligomerização do etileno quando utilizado EtAlCl<sub>2</sub> como cocatalisador, produzindo, principalmente, butenos (57%) e hexenos (43%), seguido por conversão de 20% destes oligômeros a produtos como toluenos-alkilados (tolueno-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> e tolueno-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>) através do processo Friedel-Crafts. Os autores observaram que o complexo de Ni<sup>II</sup> do tipo *N,O* dimeriza e trimeriza etileno em proporções quase iguais de C<sub>4</sub> e C<sub>6</sub>. Além disso, que esse complexo converte menores quantidades de oligômeros de etileno (C<sub>4</sub> e C<sub>6</sub>) em produtos de tolueno alkilado. Esta seletividade nos produtos pode ser atribuída em grande parte à presença do quelato de *N,OH* que se assemelha ao comportamento catalítico típico de *N,O* quelatos<sup>22</sup>. A função do grupo OH desse complexo pode ser, portanto, de realizar a ligação com o co-catalisador EtAlCl<sub>2</sub> e minimizar a alquilação de Friedel-Crafts de tolueno. De fato, elevadas razões Al/Ni levam a um aumento na formação do produto alkilado. A formação inicial de oligômeros C<sub>4</sub> e C<sub>6</sub> seguida por alquilação do tolueno é ainda mais observada com o passar do tempo de reação, devido a um aumento na quantidade de produtos alkilados (tolueno-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> e tolueno-C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>). Enquanto foram observados apenas 7% e 3% de produtos alkilados durante 30 min, 13% e 12% de produtos alkilados foram observados após 2 h de reação. Além de afetar a composição dos produtos, o tempo de reação também afetou a atividade desse complexo de Ni<sup>II</sup> do tipo *N,O*. O número da frequência de reação aumenta, de 30 min para 2 h, de 2651 e 4197 (kg C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)/(mol Ni).h. Os autores presumem que na primeira hora existem muitos sítios ativos para iniciar o processo de oligomerização, conseqüentemente, aumenta a atividade com o tempo. Ao contrário do que ocorre frequentemente com os complexos de Ni(II), os quais perdem atividade catalítica com o tempo, o complexo de Ni(II) descrito por Ainooson *et al.*<sup>21</sup> permaneceu sensivelmente ativo ao longo de 2 h, como foi observado a partir do aumento de rendimento do produto de 59 g para 93 g, depois de 1 h e 2 h, respectivamente.

Nosso grupo de pesquisa, em 2013<sup>23</sup>, publicou uma nova classe de catalisadores de Ni(II) baseados em ligantes do tipo éter-pirazolil (*N,O*), conforme mostra o Esquema 2, no qual apresenta o sistema mais ativo na dimerização do etileno desenvolvido pelos autores.



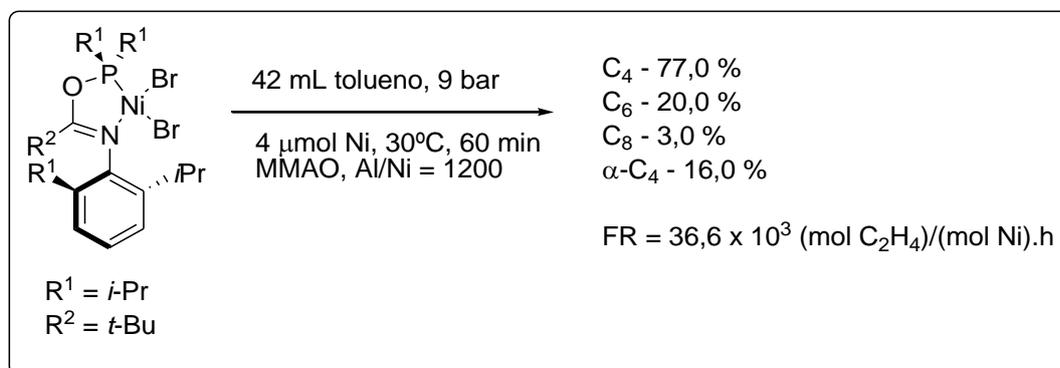
**Esquema 2.** Complexo de Ni<sup>II</sup> do tipo *N,O* - Ulbrich *et al.*

Em condições padrão obteve-se boa atividade e seletividade na produção de butenos, porém a seletividade à AOL foi intermediária. Quando se diminuiu a temperatura do sistema para 10°C a atividade baixou ( $38,8 \times 10^3$  (mol C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)/(mol Ni).h), mas o valor obtido ainda foi considerado elevado. Quando a temperatura foi aumentada de 30 °C para 50 °C e 70 °C, o sistema permaneceu ativo apresentando valores de frequência de rotação de  $34,5$  e  $10,5 \times 10^3$  (mol C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)/(mol Ni).h, respectivamente, mostrando estabilidade térmica. A troca de alquilalumínio (MAO para EASC) acarretou uma queda no rendimento da reação, chegando à atividade máxima de  $9,3 \times 10^3$  (mol C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)/(mol Ni).h na razão Al/Ni = 250.

### 3.1.1.2. Complexos de Ni<sup>II</sup> contendo ligantes do tipo *P,N*

Tabla *et al.*<sup>24</sup> desenvolveram tautômeros imina-fosfinito, preparados a partir de amidas de ácidos carboxílicos e estabilizados por fatores estéricos quando os átomos de “P” e “N” estão ligados a substituintes volumosos.

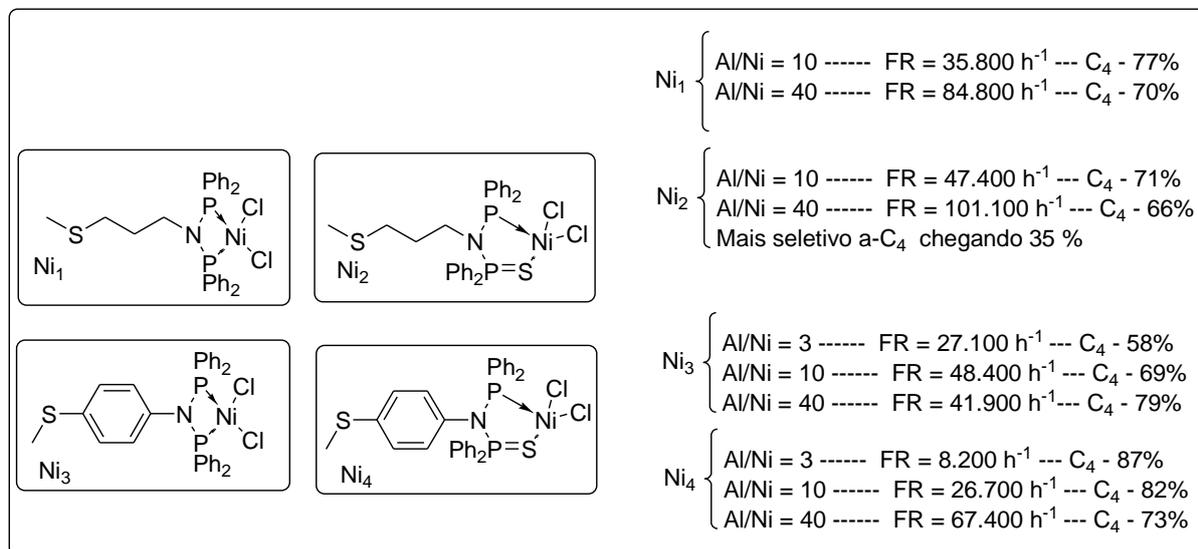
A atividade catalítica dos complexos de Ni(II) foi investigada utilizando metilaluminoxano modificado (MMAO) ou cloreto de dietilalumínio (DEAC) como co-catalisadores, em tolueno como solvente. Os complexos de Ni(II) do tipo *P,N* mostram-se ativos na oligomerização de etileno produzindo misturas de butenos e hexenos, conforme mostra o Esquema 3.



**Esquema 3.** Complexo de Ni<sup>II</sup> do tipo *P,N* - Tabla *et al.*

### 3.1.1.3. Complexos de Ni<sup>II</sup> contendo ligantes do tipo P,P e P,S

Ghisolfi *et al.*<sup>25</sup>, em 2014, prepararam e caracterizaram complexos de Ni(II), conforme Esquema 4. As reações de oligomerização foram avaliadas a 30 °C, 10 bar de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, durante 35 min, em 10 mL clorobenzeno.



**Esquema 4.** Complexos de Ni<sup>II</sup> do tipo P,P e P,S - Ghisolfi *et al.*

Os autores observaram que a atividade do complexo Ni<sub>2</sub> foi maior do que seu homólogo P,P, complexo Ni<sub>1</sub> em proporções elevadas de AlEtCl<sub>2</sub>. Para razões molares Al/Ni de 10 e 40, as frequências de rotação foram 47,4 e 101,1 x 10<sup>3</sup> (mol C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)/(mol de Ni).h para Ni<sub>2</sub>, e 35,8 e 84,8 x 10<sup>3</sup> (mol C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)/(mol de Ni).h para Ni<sub>1</sub>, respectivamente. A seletividade foi ligeiramente afetada, entretanto o complexo do tipo P,P apresentou-se mais seletivo para oligômeros C<sub>4</sub> em todas as razões Al/Ni examinadas. Embora modesta, a melhor seletividade para 1-buteno na fração C<sub>4</sub> foi obtida com o complexo Ni<sub>2</sub>, utilizando 3 equiv de AlEtCl<sub>2</sub> e 40 μmol de catalisador. Neste caso, a seletividade foi de 35%.

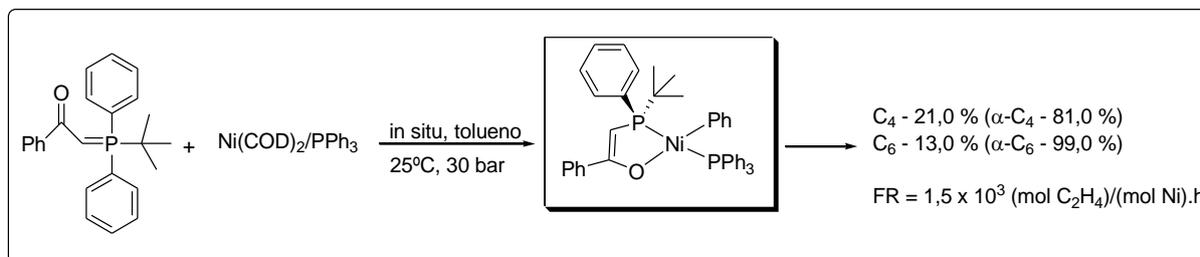
Por outro lado, o complexo Ni<sub>4</sub> exibiu valores de frequência de rotação entre 8.200 e 26,7 x 10<sup>3</sup> (mol de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)/(mol de Ni).h, enquanto que para Ni<sub>3</sub>, valores entre 27,1 e 48,4 x 10<sup>3</sup> (mol de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)/(mol de Ni).h foram obtidos para razões de Al/Ni de 3 equiv e 10 equiv, respectivamente. Já em razões Al/Ni mais elevadas, a tendência foi invertida, pois com 40 equiv de AlEtCl<sub>2</sub> e 10 μmol de catalisador, o complexo Ni<sub>4</sub> exibiu uma maior FR (67,4 contra 41,9 x 10<sup>3</sup> (mol de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)/(mol de Ni).h do que Ni<sub>3</sub>. Em geral, a maior seletividade para oligômeros C<sub>4</sub> foi observada pela introdução do átomo doador - o enxofre, utilizando 3 ou 10 equiv de AlEtCl<sub>2</sub>. Os autores atribuem esse aumento ao tamanho do anel do ligante quelato, uma vez que a porcentagem da fração C<sub>4</sub> chegou a 58 e 69% para o complexo Ni<sub>3</sub> e 87 e 82% para o complexo Ni<sub>4</sub>, respectivamente.

Os resultados obtidos em função do substituinte ligado ao nitrogênio, mantendo o tamanho do anel quelato constante, isto é, comparando Ni<sub>1</sub>/Ni<sub>3</sub> e Ni<sub>2</sub>/Ni<sub>4</sub> mostraram ser divergentes. Enquanto o complexo Ni<sub>1</sub> (P, P, N-alkil-tioéter) mostrou semelhantes seletividades para fração C<sub>4</sub>, mesmo quando diferentes quantidades de cocatalisador foram usadas (70-77%), a seletividade para C<sub>4</sub> observada com o complexo Ni<sub>3</sub> (P, P; tioéter N-aril) sofreu maior variação (58-79%). Foi observada uma maior diferença na seletividade entre os complexos Ni<sub>2</sub> e Ni<sub>4</sub>, sendo Ni<sub>4</sub> mais seletivo para C<sub>4</sub> - até 87%.

De acordo com as diferentes condições estudadas, os autores atribuem que a modesta seletividade para  $\alpha$ -olefinas (4-35%) está relacionada ao rápido processo de isomerização. Os autores também observaram que os oligômeros C<sub>6</sub> e C<sub>8</sub> produzidos continham uma pequena percentagem de cadeias lineares e uma maior distribuição de olefinas ramificadas, indicando a ocorrência de crescimento tanto de cadeia gradual como de reações de codimerização (C<sub>4</sub> + etileno).

#### 3.1.1.4. Complexos de Ni<sup>II</sup> contendo ligantes do tipo P,O

Kermagoret *et al.*<sup>26</sup>, em 2008, sintetizaram complexos de níquel do tipo P,O com substituintes alkil sobre o átomo de fósforo e avaliaram o desempenho destes na oligomerização catalítica do etileno. O catalisador mostrado no Esquema 5 apresentou maior seletividade para C<sub>4</sub> e  $\alpha$ -C<sub>4</sub>, utilizando [Ni] = 200  $\mu$ mol, durante 24 h.

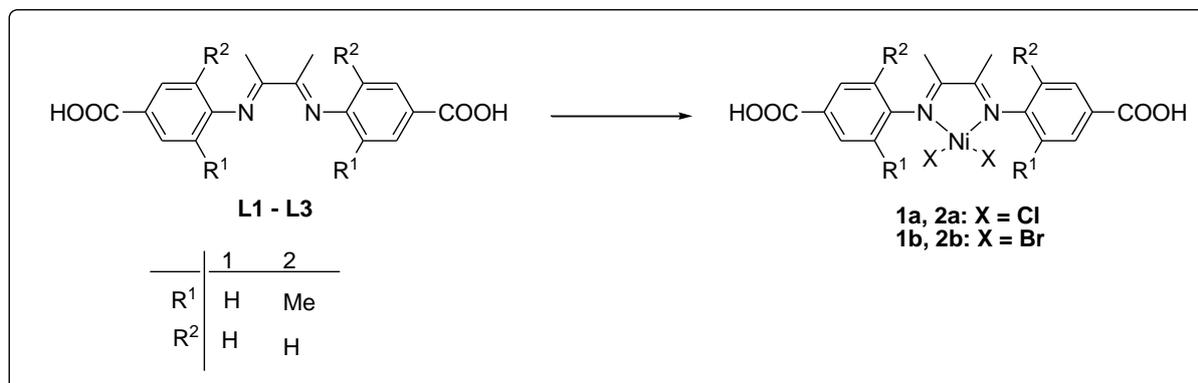


**Esquema 5.** Complexo de Ni<sup>II</sup> do tipo P,O - Kermagoret *et al.*

Os autores, também, observaram que a presença de dois grupos alquílicos ligados ao átomo do fósforo, para complexos quelatos, era prejudicial em relação à atividade catalítica e que a presença de pelo menos um grupo fenílico era benéfico para a estabilidade do complexo. Entretanto, os autores concluem que não há como definir se a atividade de um catalisador diminui devido a razões eletrônica ou pelo tempo de vida mais curto da espécie.

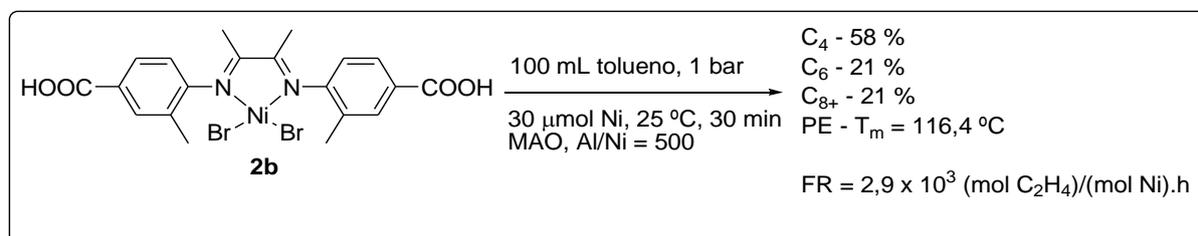
### 3.1.1.5. Complexos de Ni<sup>II</sup> contendo ligantes do tipo N,N

Recentemente, Liu *et al.*<sup>27</sup> desenvolveram complexos Ni(II)  $\alpha$ -diimina com grupos carboxílicos para a oligomerização e polimerização do etileno.



**Esquema 6.** Complexo de Ni<sup>II</sup> do tipo N,N - Liu *et al.*

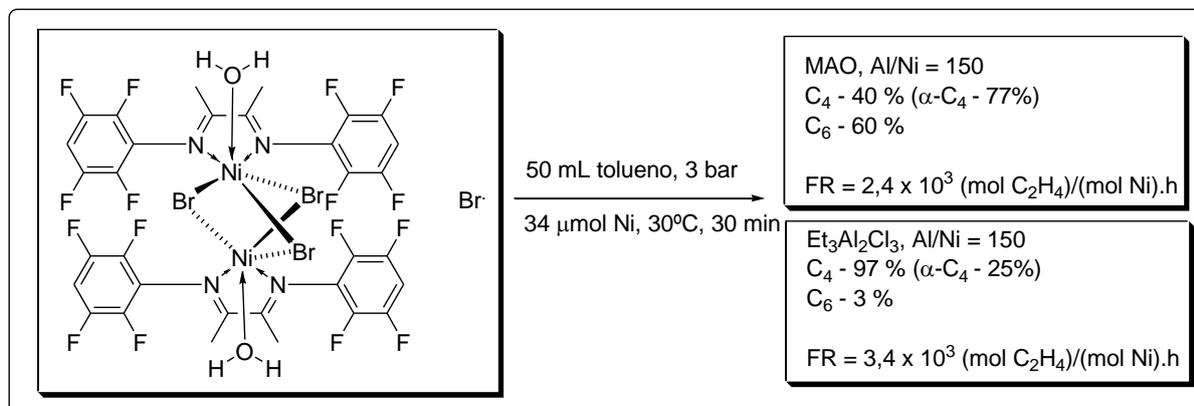
Os autores observaram que a atividade catalítica dos complexos de níquel (2a, 2b), que contêm o grupo *o*-metila ligado ao anel aromático, era muito maior do que a dos complexos de níquel (1a, 1b), os quais possuem substituintes. Por outro lado, os complexos de brometo de níquel apresentam maior atividade catalítica que os complexos de cloreto de níquel correspondentes (1b > 1a, 2b > 2a). Os autores atribuem a esse fato a formação mais fácil da espécie ativa após a ativação com MAO para os complexos de brometo de níquel. Além disso, os produtos obtidos por complexos de níquel (1a, 1b) formaram somente oligômeros, os quais apresentaram uma distribuição de olefinas ramificadas a partir de C<sub>4</sub> a C<sub>16</sub>, sendo butenos o produto principal. No entanto, os produtos obtidos a partir dos complexos de níquel (2a, 2b) foram oligômeros e polietilenos. Embora o peso molecular dos polietilenos tenha sido relativamente baixo, a PDI foi um pouco alta, e o ponto de fusão dos polímeros foi cerca de 116,4 °C, demonstrando que os polietilenos obtidos eram ramificados, sendo o complexo de níquel 2b mais ativo, como mostra o Esquema 7.



**Esquema 7.** Complexo de Ni<sup>II</sup> do tipo N,N - Liu *et al.*

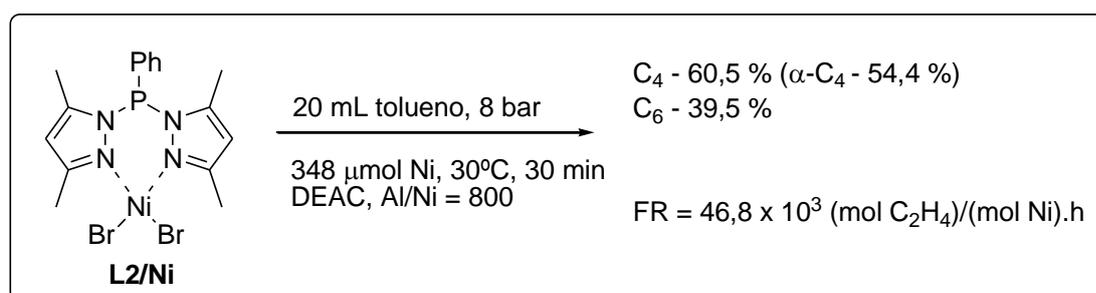
Novo ligante do tipo  $\alpha$ -diimina foi sintetizado e caracterizado por Tuskaev *et al.*<sup>28</sup>, formando complexo com NiBr<sub>2</sub>. A análise de difração de raios X de monocristal do complexo mostrou que o mesmo cristaliza a partir do metanol aquoso formando um dímero hidratado com

estrutura iônica  $(L_2Ni_2Br_3 \cdot 2H_2O)^+Br^-$  e geometria octaédrica distorcida para os átomos de níquel. O complexo quando ativado com  $Et_3Al_2Cl_3$  ou  $Et_2AlCl$ , mostrou altas atividades na oligomerização de etileno, e elevada seletividade para  $\alpha$ -olefinas foi conseguida na presença de  $Et_3Al_2Cl_3$ , conforme ilustra o Esquema 8.



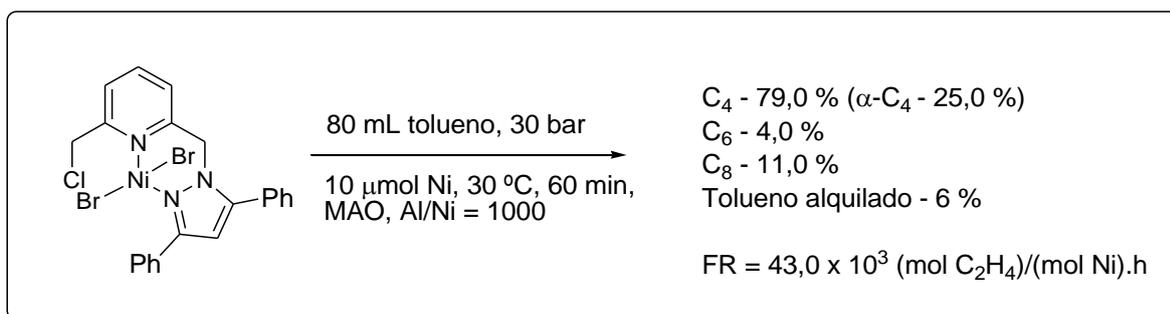
**Esquema 8.** Complexo de  $Ni^{II}$  do tipo  $N,N$  - Tuskaev *et al.*<sup>28</sup>

Wang *et al.*<sup>29</sup>, em 2015, desenvolveram complexos de  $Ni(II)$  bidentados do tipo  $N,N$  a partir dos pré-ligantes Bis(3,5-dimetilpirazolil) dimetilsilano (L1) e Bis(3,5-dimetilpirazolil) fenilfosfina (L2) e  $NiBr_2(DME)$ . Na presença de MAO,  $Et_2AlCl$  ou  $EtAlCl_2$ , os complexos L1/ $Ni$  e L2/ $Ni$  exibiram atividade catalítica moderada e seletividades elevadas para 1-buteno. Os autores observaram que o desempenho catalítico foi substancialmente afetado pelo tipo de cocatalisador e ligante, sendo mostrado no Esquema 9 o sistema mais ativo desenvolvido pelos autores.



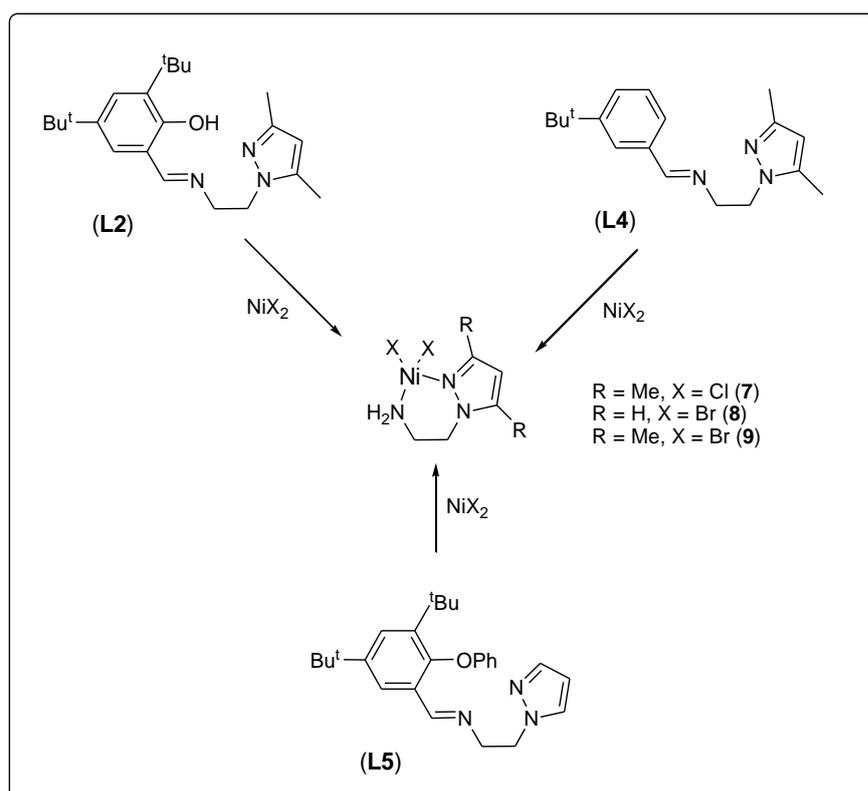
**Esquema 9.** Complexo de  $Ni^{II}$  do tipo  $N,N$  - Wang *et al.*

Nyamato *et al.*<sup>30</sup>, em 2014, sintetizaram e caracterizaram uma série de complexos de  $Ni(II)$  com ligantes assimétricos pirazol-piridina. Os complexos formados foram ativos na oligomerização do etileno quando ativados com  $EtAlCl_2$  ou metilaluminoxano (MAO). Os autores observaram a dependência da atividade catalítica com o cocatalisador e solvente utilizados, e o sistema mais ativo desenvolvido pelos autores é mostrado no Esquema 10.



**Esquema 10.** Complexo de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  do tipo *N,N* - Nyamato *et al.*<sup>30</sup>

Ainooson *et al.*<sup>31</sup>, em 2013, sintetizaram complexos de níquel baseados em ligantes pirazolilamina, e avaliaram o desempenho catalítico dos mesmos. Na reação de síntese dos complexos de  $\text{Ni}(\text{II})$ , os autores observaram a hidrólise dos pré-ligantes, bases de Schiff (L1-L5) induzida pelo níquel, quando estes ligantes reagem com dihaletos de níquel (II). Esta reação ocorreu para os ligantes denominados pelos autores de L2, L4 e L5, levando à formação de (1-pirazoliletil) amina de dihaletos de níquel (II).

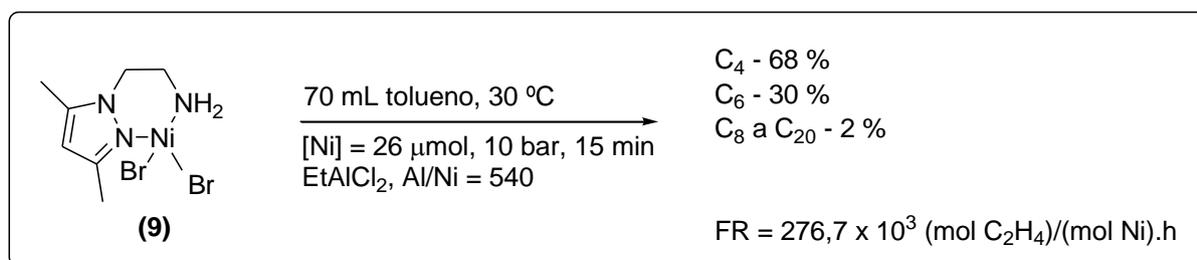


**Esquema 11.** Complexos de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  do tipo *N,N* - Ainooson *et al.*

Inicialmente, os autores atribuíram que a reações de hidrólise do ligante L2 facilitou a produção de HCl, durante a reação deste com o dihaleto de níquel (II). Por isso, utilizaram um ligante não-fenólico (L4), e outro com um grupo fenoxi funcionalizado (L5) para evitar a formação de HCl. No entanto, quando L4 e L5 foram reagiram com dialetos de níquel (II), ocorreu a hidrólise de L4 e L5, confirmando assim que a esta não foi induzida por HCl mas

pela natureza ácida dos sais de níquel (II). Os autores observaram que em todas estas reações de hidrólises vestígios, de água poderiam provocar esse efeito. Mesmo tentando excluir a água, ainda formou-se pequenas quantidades dos produtos de hidrólise (estruturas 7-9, Esquema 11).

Esses complexos quando ativados com  $\text{EtAlCl}_2$  foram ativos na oligomerização do etileno, sendo que o complexo 9 foi o mais ativo e seletivo para buteno-1 e hexeno-1, conforme mostra o Esquema 12.

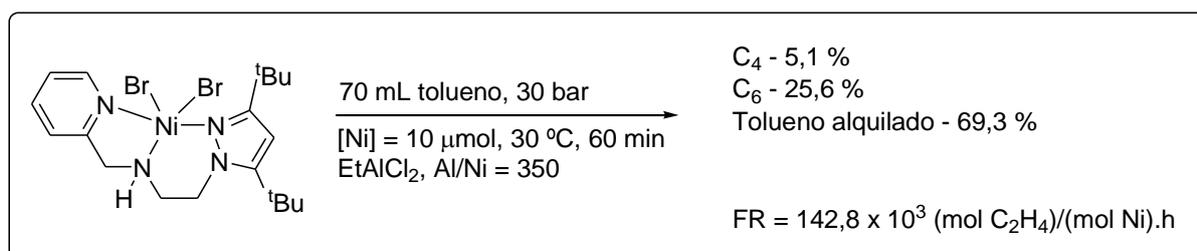


**Esquema 12.** Complexo de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  do tipo *N,N* - Ainooson *et al.*

### 3.1.2. Complexos de $\text{Ni}^{\text{II}}$ contendo ligantes tridentados

#### 3.1.2.1. Complexos de $\text{Ni}^{\text{II}}$ contendo ligantes do tipo *N,N,N*

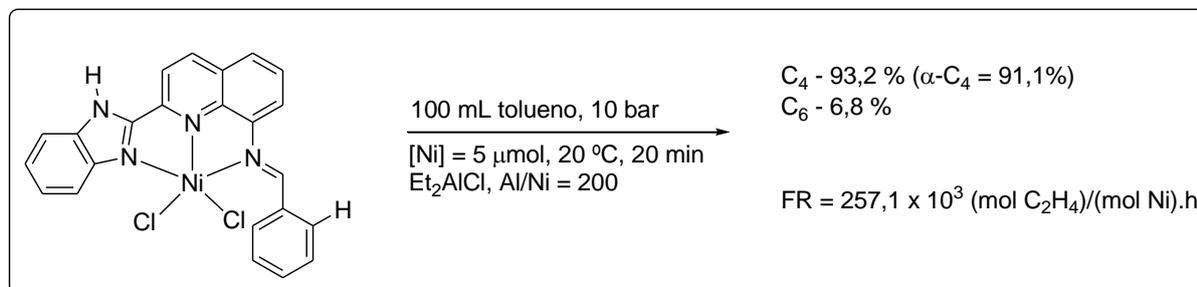
Obuah *et al.*<sup>32</sup>, em 2014, sintetizaram novos complexos de níquel pirazolil como ativos nas reações de etileno, ativados com diferentes cocatalisadores de alumínio e em diferentes solventes. Os produtos obtidos a partir desses complexos são dependentes do cocatalisador e solvente, e o sistema mais ativo na oligomerização do etileno é mostrado no Esquema 13.



**Esquema 13.** Complexo de  $\text{Ni}^{\text{II}}$  do tipo *N,N,N* - Obuah *et al.*

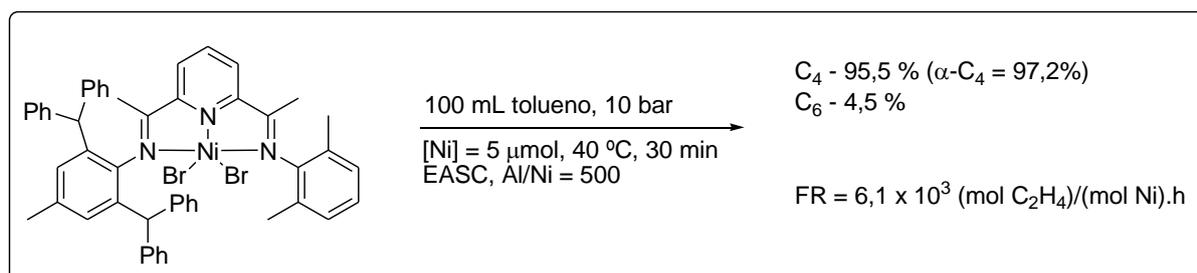
Uma série de complexos contendo o ligante 2-(1H-benzimidazol-2-il)-N-benzilidenoquinolina-8-amina foi sintetizado e caracterizado por Wang *et al.*<sup>33</sup>, em 2009. Esse ligante é sólido, e quando reage com  $\text{NiCl}_2$ , forma diferentes tipos de coordenação que são obtidos em THF ou etanol, como o  $\text{L.NiCl}_2$  ou  $[\text{L}_2\text{Ni}]^{2+} \cdot 2\text{Cl}^-$ . Quando ativado pelo  $\text{Et}_2\text{AlCl}$ , o complexo de  $\text{L.NiCl}_2$  exibe boa atividade catalítica e elevada seletividade para 1- $\text{C}_4$  na oligomerização do etileno. Por outro lado, o complexo de  $[\text{L}_2\text{Ni}]^{2+} \cdot 2\text{Cl}^-$  não mostrou qualquer atividade catalítica. Os autores atribuem esse fato à coordenação do níquel por dois ligantes, a

qual causa restrição para a interação do etileno e o centro metálico. A maior atividade catalítica e seletividade para buteno-1 foram obtidas utilizando o catalisador menos substituído no fragmento benzimidazol (N-H), Esquema 14, enquanto que a alquilação do mesmo resultou em menor atividade.



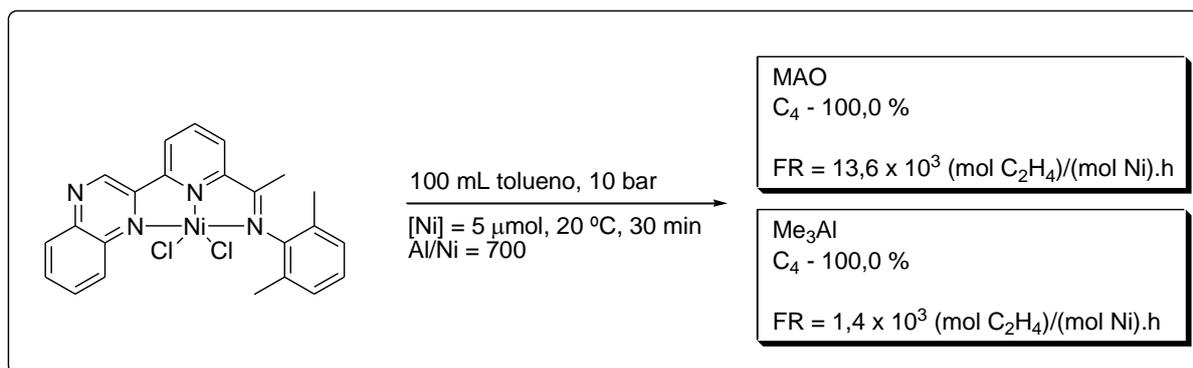
**Esquema 14.** Complexo de Ni<sup>II</sup> do tipo *N,N,N* - Wang *et al.*

Lai *et al.*<sup>34</sup>, em 2012, prepararam e caracterizaram novos complexos de dibrometo ou dicloreto de níquel (II) baseados em ligantes do tipo 2-[1-(2,6-dibenzidril-4-metilfenilimina)etil]-6-[1-(arilimina)etil]piridil. A ativação dos pré-catalisadores com EASC demonstraram alta seletividade e atividade na dimerização do etileno.



**Esquema 15.** Complexo de Ni<sup>II</sup> do tipo *N,N,N* - Lai *et al.*

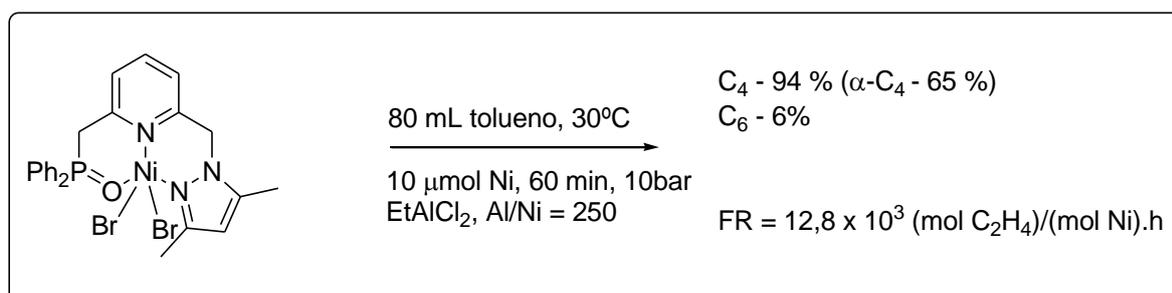
Adeuyi *et al.*<sup>35</sup>, em 2007, reportaram a síntese, estrutura molecular e capacidade de oligomerização do etileno de complexos de Ni(II) contendo ligantes monoiminopiridina-quinoxalinil. Os complexos foram ativos na oligomerização do etileno, produzindo butenos e hexenos, entretanto os autores observaram que quando utilizado MAO ou Me<sub>3</sub>Al como cocatalisadores, um dos complexos de Ni(II) produziu apenas butenos, como mostra o Esquema 16.



**Esquema 16.** Complexo de Ni<sup>II</sup> do tipo *N,N,N* - Adewuyi *et al.*

### 3.1.2.2. Complexos de Ni<sup>II</sup> contendo ligantes do tipo *N,N,O*

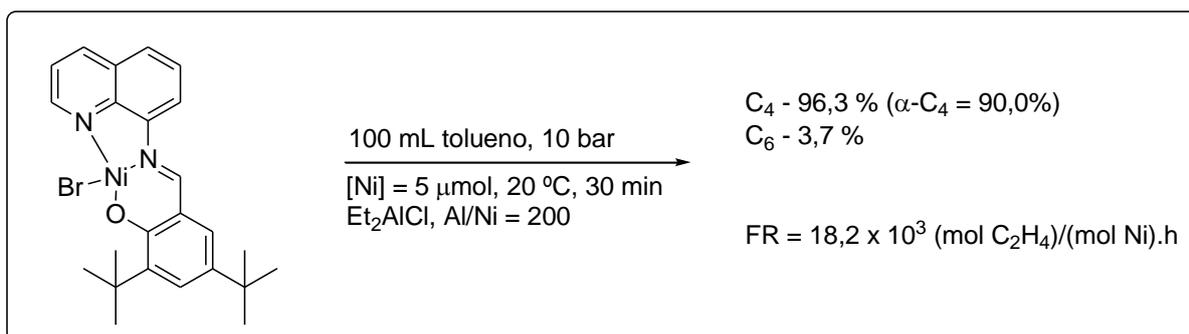
Nyamato *et al.*<sup>36</sup>, em 2015, sintetizaram e caracterizaram, uma nova classe de ligantes fosfinolil-piridina-pirazolil, os quais formaram complexos com sais de níquel e foram avaliados em reações de oligomerização do etileno.



**Esquema 17.** Complexo de Ni<sup>II</sup> do tipo *N,N,O* - Nyamato *et al.*

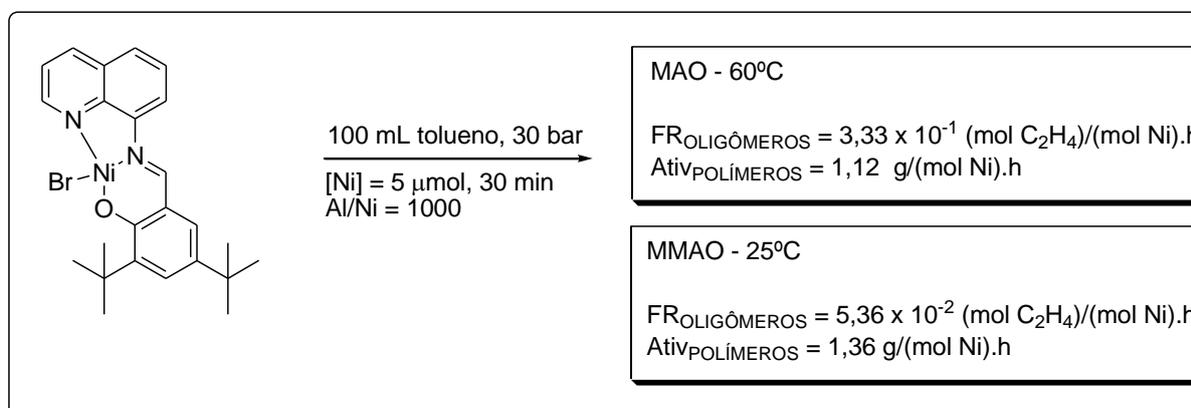
Os autores também investigaram a influência do solvente sobre a seletividade dos produtos obtidos, e observaram que quando foi utilizado clorobenzeno como solvente, sob as mesmas condições reacionais descritas no esquema acima, a atividade catalítica aumentou para  $17,8 \times 10^3$  (mol C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)/(mol Ni).h. Os autores atribuem esse efeito ao aumento da solubilidade dos complexos em clorobenzeno, o qual é um solvente mais polar.

Shi *et al.*<sup>37</sup>, em 2013, sintetizaram e caracterizaram uma série de haletos de níquel com ligantes derivados da quinolina- *N,N,O* [(2,4-di-*t*Bu-6-quinolina-8-iminometil) fenolato]. O complexo de Ni(II), demonstrado no Esquema 18, foi ativo na dimerização do etileno, produzindo frações de butenos e hexenos.



**Esquema 18.** Complexo de Ni<sup>II</sup> do tipo *N,N,O* - Shi *et al.*

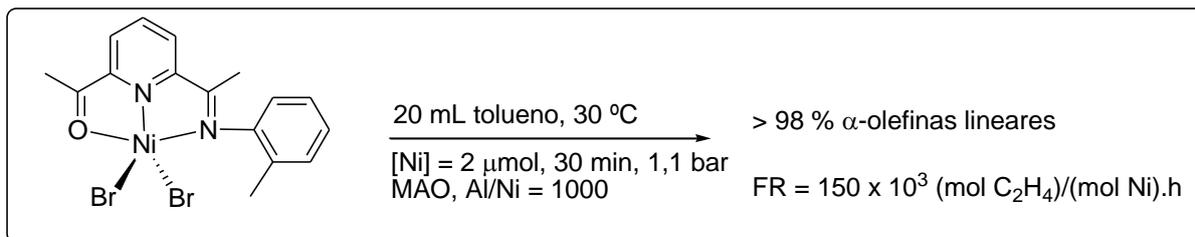
Além disso, os autores também investigaram a influência do cocatalisador, temperatura, razão, e na presença de MAO ou MMAO. Os resultados obtidos com o complexo de Ni(II) do tipo *N,N,O* (Esquema 19) foram completamente diferentes.



**Esquema 19.** Complexo de Ni<sup>II</sup> do tipo *N,N,O* - Shi *et al.*

Os polietilenos resultantes possuíam pesos moleculares de 2,6 e 4,95 kg/mol com polidispersividade estreita (1,16 ou 1,73), que demonstra a formação de espécies ativas diferentes. Os autores acreditam que a pressão do etileno provavelmente afeta as espécies ativas presentes no sistema catalítico.

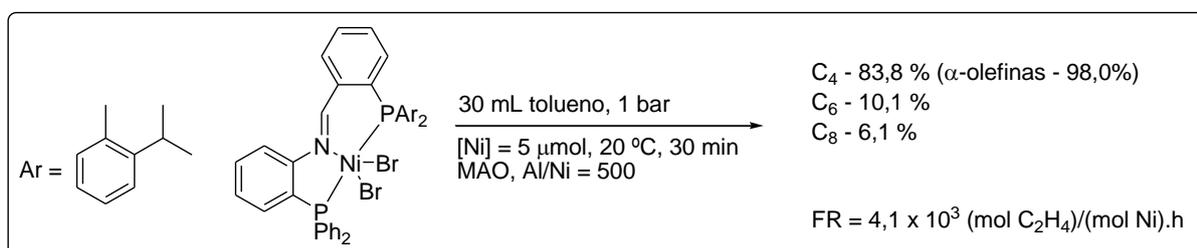
Em 2007, Zhang *et al.*<sup>38</sup>, desenvolveram catalisadores de níquel do tipo *N,N,O* baseados no ligante acetiliminopiridina e avaliaram o desempenho catalítico na oligomerização e polimerização do etileno associado com MAO. Todos os catalisadores de níquel mostraram boa atividade catalítica, alguns ativos na polimerização e outros na oligomerização do etileno. Os complexos com substituintes mais volumosos no anel aromático mostraram-se seletivos para  $\alpha$ -olefinas.



**Esquema 20.** Complexo de Ni<sup>II</sup> do tipo *N,N,O* - Zhang *et al.*

### 3.1.2.3. Complexos de Ni<sup>II</sup> contendo ligantes do tipo *P,N,P* e *P,N,N*

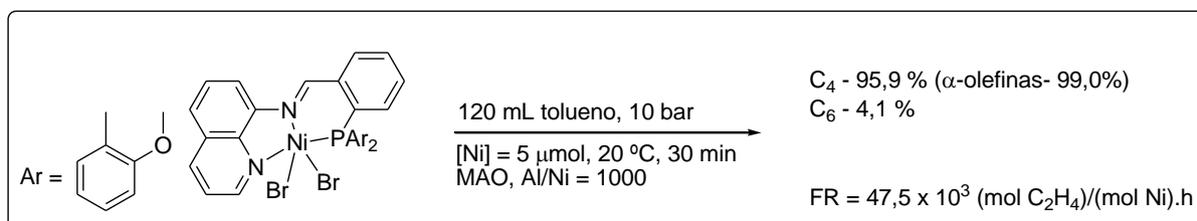
Hou *et al.*<sup>39</sup>, em 2006, sintetizaram complexos de níquel contendo 2-(difenilfosfina)-*N*-[2-(diaril-fosfina)benzilidena]-anilina (*P,N,P*) e investigaram as propriedades catalíticas sob diferentes condições reacionais.



**Esquema 21.** Complexo de Ni<sup>II</sup> do tipo *P,N,P* - Hou *et al.*

Dentre os complexos de Ni(II) do tipo *P,N,P* apresentados pelos autores, o ligante e os parâmetros reacionais mostraram influência sobre os produtos obtidos e a atividade catalítica. A introdução de diferentes grupos ligados ao átomo de fósforo, que causam maior impedimento estérico, mostrou pouca influência na seletividade para formação de  $\alpha$ -olefinas, entretanto acarreta um aumento na atividade catalítica.

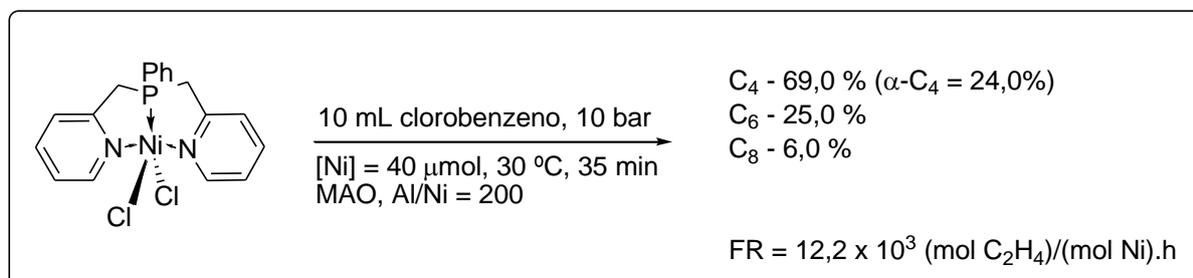
Por outro lado, para os complexos de Ni(II) do tipo *P,N,N* o volume estérico dos ligantes afetou a atividade catalítica. Entretanto o carbono  $\beta$  do substituintes ligado ao átomo de fósforo mais substituído levou a menores seletividades para  $\alpha$ -olefinas na oligomerização do etileno dentre os complexos do tipo *P,N,N*. O catalisador apresentado no Esquema 22 foi o mais seletivo para 1-buteno aliado a uma boa atividade catalítica.



**Esquema 22.** Complexo de Ni<sup>II</sup> do tipo *P,N,N* - Hou *et al.*

### 3.1.2.4. Complexos de Ni<sup>II</sup> contendo ligantes do tipo N,P,N

Speiser *et al.*<sup>40</sup>, em 2004, estudaram a atividade e seletividade, nas reações de oligomerização do etileno, de complexos de Ni(II) do tipo N,P,N. Posteriormente no mesmo grupo de pesquisa, Kermagoret *et al.*<sup>41</sup>, em 2008, sintetizaram e caracterizaram complexos de Ni(II) baseados em ligantes fosfina-oxazolina N,P,N e avaliaram o desempenho catalítico.

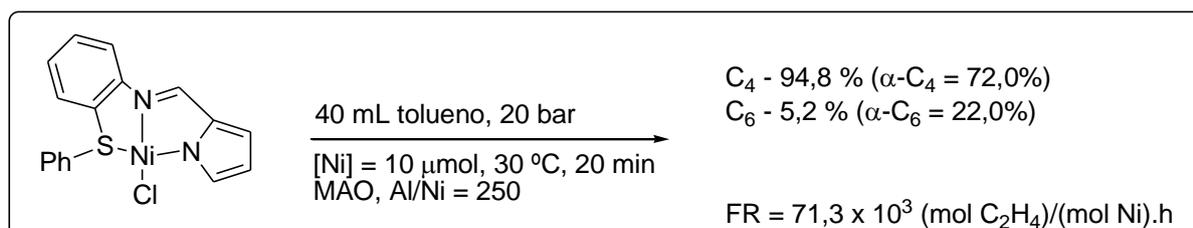


**Esquema 23.** Complexo de Ni<sup>II</sup> do tipo N,P,N - Kermagoret *et al.*

Todos os complexos foram ativos na oligomerização do etileno na presença de AlEtCl<sub>2</sub> ou MAO, apresentando boa seletividade para C<sub>4</sub>, mas pouca para α-olefinas.

### 3.1.2.5. Complexos de Ni<sup>II</sup> contendo ligantes do tipo N,N,S

Pinheiro *et al.*<sup>42</sup>, em 2015, publicaram a síntese e caracterização estrutural de uma nova família de complexos de Ni(II) contendo ligantes imina-pirrol com grupo doador -S, e avaliaram o comportamento catalítico na oligomerização do etileno mediante ativação com MAO e sesquicloreto de etilalumínio (Et<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, EASC). O sistema que apresentou melhor atividade catalítica encontra-se demonstrado no Esquema 24.

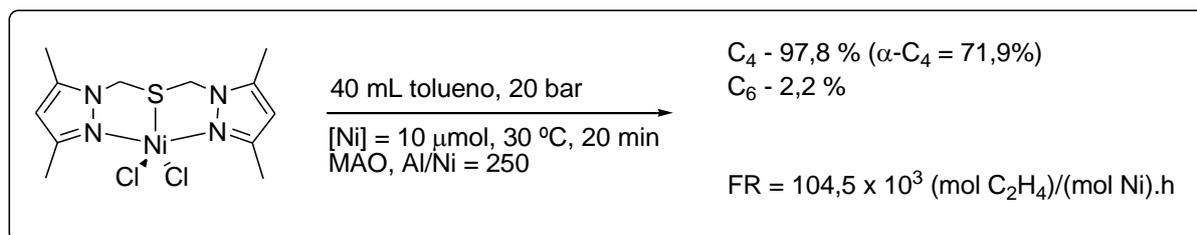


**Esquema 24.** Complexo de Ni<sup>II</sup> do tipo N,N,S - Pinheiro *et al.*

Um grupo doador, como o tioéter (Esquema 24), levou a um sistema de oligomerização altamente ativo (FR = 71.300 (mol C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)/(mol Ni).h, associado a uma boa seletividade para produção de 1-buteno (68,3% em peso). Os autores concluíram que a maior produtividade pode surgir a partir da maior capacidade do átomo de enxofre em doar elétrons, o qual é uma base mole mais forte do que os átomos de oxigênio e nitrogênio presentes nos demais complexos desenvolvidos pelos autores. Os autores consideram que esse efeito leva a um maior tempo de vida do catalisador.

### 3.1.2.6. Complexos de Ni<sup>II</sup> contendo ligantes do tipo N,S,N

Em, 2008, noosso grupo de pesquisa trabalhou na síntese de novos complexos de Ni(II) contendo ligantes bispirazolil (*N,Z,N*), apresentando alta atividade na oligomerização do etileno e seletividade para fração C<sub>4</sub>.<sup>43</sup> Uma nova série de complexos de níquel NiCl<sub>2</sub>(L), com base em ligantes tridentados *N,Z,N* (1, L = bis[2- (3,5-dimetil-pirazolil)metil]benzilamina; 2, L = bis[2-(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]butilamina; 3, L = bis[2-(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]sulfeto; 4, L = bis[2-(3-fenil-1-pirazolil)metil]sulfeto)) foram preparados e caracterizados por análise elementar. Após a ativação com metilaluminoxano (MAO) ou cloreto de dietilalumínio (DEAC), estes complexos apresentaram uma atividade elevada na oligomerização de etileno (FR = 1,7 - 104,5 × 10<sup>3</sup> (mol C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)/(mol Ni).h), e produziram predominantemente 1-buteno (70 - 94%). Os autores verificaram que o desempenho catalítico foi substancialmente afetado pelo tipo de cocatalisador e ligante, especialmente o átomo dador da ponte. Em condições otimizadas ([Ni] = 10 μmol, 30 °C, 20 bar de etileno, Al/Ni = 250), o complexo 3 apresentou uma FR = 104,5 × 10<sup>3</sup> (mol C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)/(mol Ni).h e 70% de seletividade para 1-buteno (Esquema 25).



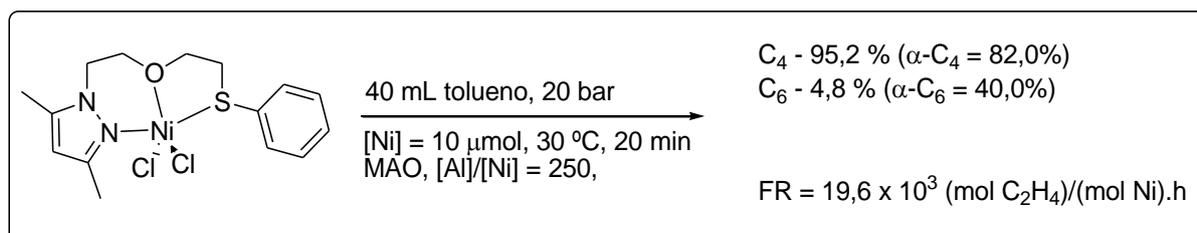
**Esquema 25.** Complexo de Ni<sup>II</sup> do tipo *N,S,N* - Oliveira *et al.*

Os autores também observaram que para sistemas contendo ligantes bis (pirazolil) com pontes de enxofre, o complexo NiCl<sub>2</sub>{bis[2- (3,5-dimetil-pirazolil)metil]}sulfeto (3, FR = 104,5 × 10<sup>3</sup> (mol C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)/(mol Ni).h) levou a uma atividade quase duas vezes mais alta, do que a observada por Ajellal *et al.*<sup>44</sup> ao prepararem o complexo NiCl<sub>2</sub>{bis[2- (3,5-dimetil-pirazolil)etil]} sulfeto (FR = 57,2 × 10<sup>3</sup> (mol C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)/(mol Ni).h). Esta observação sugere que o tamanho do anel quelante dos ligantes tridentados bis(pirazolil) (levando a um complexo com anel de 5 membros) determina a formação de um catalisador mais ativo, no entanto não observou-se impacto significativo do tamanho do anel quelante sobre a seletividade para 1-buteno, a qual permaneceu em torno de 70-73%.

### 3.1.2.7. Complexos de Ni<sup>II</sup> contendo ligantes do tipo N,O,S e N,O,O

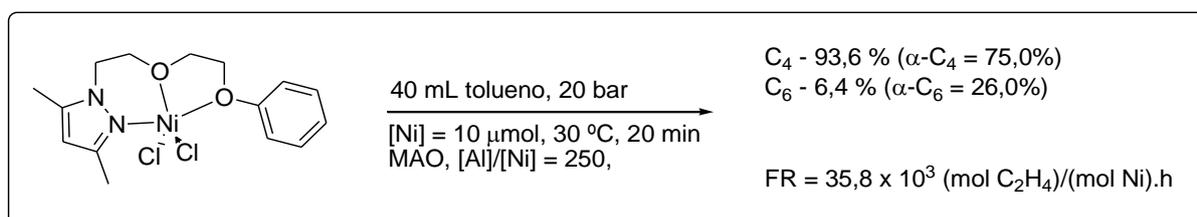
Em 2011, Ulbrich *et al.*<sup>45</sup> sintetizaram novos complexos de Ni(II) éter-pirazolil. Uma série de ligantes tridentados contendo grupos doadores O- e S- (L1-L5) e seus correspondentes

complexos de cloreto níquel (II) de (1-5) foram sintetizados e completamente caracterizados. Quando ativados com metilaluminoxano (MAO), os complexos exibiram elevadas atividades para oligomerização de etileno [FR = 17,1 - 75,8 × 10<sup>3</sup> (mol C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)/(mol Ni).h] e boas seletividades para 1-buteno, produzindo (62,9 - 81,3%). O desempenho catalítico foi substancialmente afetado pelo grupo doador do ligante (oxigênio e enxofre) e pelos substituintes no grupo fenol. O complexo contendo átomos doadores *N,O,S* quando ativado com MAO mostrou-se ativo na oligomerização do etileno.



**Esquema 26.** Complexo de Ni<sup>II</sup> do tipo *N,N,S* - Ulbrich *et al.*

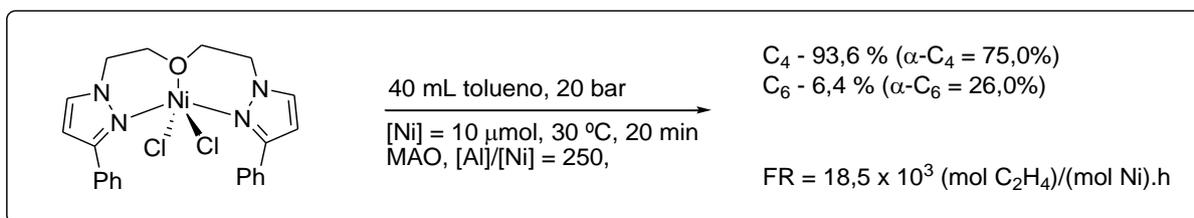
Os autores também desenvolveram complexos de níquel contendo ligante éter-pirazolil do tipo *N,O,O*. Na presença de MAO todos os complexos foram ativos e altamente seletivos para a dimerização do etileno. Nessa classe de pré-ligantes, os autores avaliaram a influência dos substituintes no anel aromático do éter de partida.



**Esquema 27.** Complexo de Ni<sup>II</sup> do tipo *N,O,O* - Ulbrich *et al.*

### 3.1.2.8. Complexos de Ni<sup>II</sup> contendo ligantes do tipo *N,O,N*

Complexos de Ni(II) oxigenados tridentados pirazolil foram desenvolvidos por Ajellal *et al.*<sup>44</sup>, em 2006. Dentre os complexos desenvolvidos pelos autores nesse trabalho, destacamos aqueles que contêm oxigênio como heteroátomo em ponte: NiCl<sub>2</sub>{bis[2-(3,5-dimetilpirazolil)etil]éter} (2); NiCl<sub>2</sub>{bis[2-(5-fenilpirazolil)etil]éter} (3); NiCl<sub>2</sub>{bis[2-(5-terc-butilpirazolil)etil]éter} (4); formando complexos do tipo NiCl<sub>2</sub>(NZN).*n*H<sub>2</sub>O. Os autores avaliaram a influência de substituintes no anel do pirazol para os diferentes complexos do tipo *N,O,N* estudados na dimerização do etileno. Na presença de MAO, os mesmos foram ativos e altamente seletivos para a fração C<sub>4</sub>, no entanto, observou-se uma influência mínima dos substituintes pirazolil sobre a distribuição do produto, na série de precursores 2 - 4. Em todos os casos, quantidades mínimas de hexenos e nenhum polímero foram detectados.



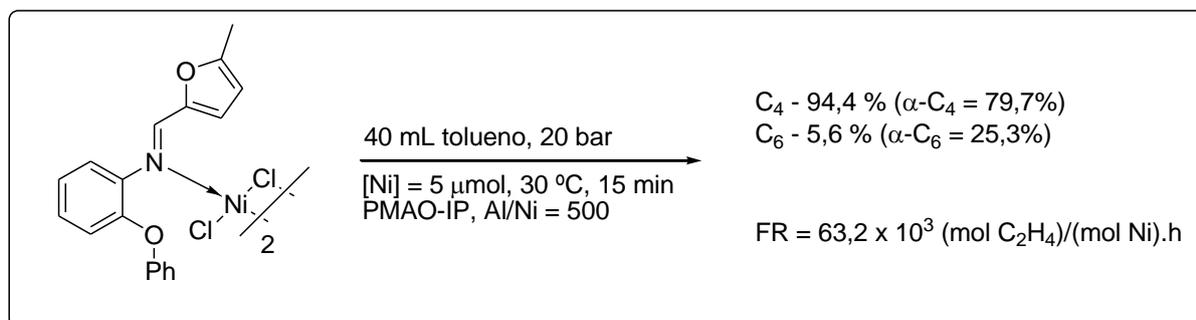
**Esquema 28.** Complexo de Ni<sup>II</sup> do tipo *N,O,N* - Ajellal *et al.*

### 3.1.2.9. Complexos de Ni<sup>II</sup> contendo ligantes do tipo *O,N,O*

Recentemente, Milani *et al.*<sup>46</sup> desenvolveram uma nova série de complexos de Ni(II) do tipo *O,N,O*, baseado em um ligante contendo furfural-imina-éter, de fórmula geral {NiCl<sub>2</sub>(L)}<sub>2</sub> [Ni1, L = 5-metil-2-(C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O-2-CH=N)C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OPh; Ni2, L = 5-metil-2-(C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O-2-CH=N)Ph-2-OPh; Ni3, L = 2-(C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O-2-CH=N)Ph-2-OPh; Ni4, L = 5-metil-2-(C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>O-2-CH=N)CH<sub>2</sub>Ph-2-OMe], os quais foram preparados e caracterizados por espectroscopia de IV, análise elementar, espectrometria de massa de alta resolução (HRMS), e espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS). Os autores relataram que os dados obtidos por XPS sugerem que não há interação dos grupos doadores ligados ao éter com o centro metálico do níquel. Estudos de teoria da densidade funcional indicam a formação de espécies de níquel diméricas com furfural-éter-imina agindo como um ligante monodentado.

Todos os complexos de níquel, ativados com polimetilaluminoxano de desempenho melhorado (PMAO-IP), exibiram atividades de moderadas a boas na oligomerização do etileno [FR = 14,7 - 57,3 × 10<sup>3</sup> (mol C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)/(mol Ni).h] com seletividades elevadas para produção de 1-buteno (63,2 - 83,2 % em peso). A ativação de Ni2 usando diferentes tipos de cocatalisadores (PMAO-IP, DMAO, MAO ou EASC) levou à formação de sistemas de oligomerização ativos com um significativo impacto sobre a atividade e seletividade.

Sob condições otimizadas, o pré-catalisador Ni2 (Esquema 29) apresentou FR = 63,2 × 10<sup>3</sup> (mol C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)/(mol Ni).h e 75,2 % em peso de seletividade para o 1-buteno.



**Esquema 29.** Complexo de Ni<sup>II</sup> do tipo *O,N,O* - Milani *et al.*

### 3.2. COMPLEXOS DE CROMO (III)

Os catalisadores de cromo têm sido bastante utilizados em uma variedade de processos envolvendo a polimerização de olefinas, como por exemplo, na produção de polietileno e copolímeros de etileno. Estes complexos têm se apresentado como excelentes candidatos em processos de oligomerização seletiva do etileno. Os primeiros exemplos de catalisadores seletivos para trimerização do etileno, ou seja, para 1-hexeno, foram baseados em cromo<sup>47</sup> e este metal ainda é utilizado, na grande maioria dos casos, para essa finalidade. Entretanto, recentemente, estes catalisadores têm sido usados também como precursores seletivos para tetramerização.

Trabalhos recentes não incidem apenas sobre o desenvolvimento de catalisadores de alta performance, mas também em uma compreensão mecanística dos sistemas existentes.<sup>48</sup> Os estudos teóricos são dificultados pela natureza paramagnética dos complexos de cromo considerando os vários estados de oxidação do cromo. No entanto, uma série de investigações teóricas têm surgido, e reforça o conceito de um mecanismo metalaciclo. Köhn<sup>49</sup>, em 2008, destacou as dificuldades enfrentadas pelos químicos teóricos, levando em conta a possibilidade de mudanças no estado de spin durante os ciclos catalíticos. Trabalhos experimentais foram desenvolvidos a fim de determinar o estado de oxidação dos catalisadores de Cr. É importante salientar, contudo, que é improvável que apenas um determinado par redox seja responsável em todo o ciclo catalítico. Na opinião de Köhn, é mais provável que ocorram outros estados de oxidação do cromo [Cr(I)/Cr(III), Cr(II)/Cr(IV)], dependendo do ligante envolvido.

O catalisador empregado na trimerização do etileno, desenvolvido pela Phillips, é até agora o único sistema de trimerização do etileno a ser comercializado. Um estudo detalhado para este catalisador foi desenvolvido por Morgan *et al.*<sup>47</sup> O sistema é empregado para produzir cerca de 47.000 toneladas por ano de 1-hexeno. O catalisador é composto de uma fonte de cromo, 2,5-dimetil-pirrol e um agente de alquilação tal como AlEt<sub>3</sub>. Esse complexo de cromo tem sido proposto para operar através de um mecanismo que forma Cr(II)/Cr(IV), a partir do complexo de cromo.<sup>48a</sup>

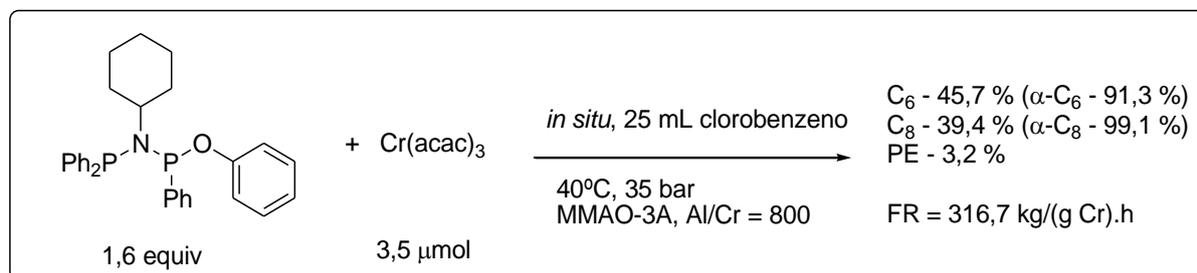
Estudos têm demonstrado que a estrutura e configuração do ligante exerce grande controle sobre a atividade do catalisador e seletividade para a oligomerização do etileno. O etileno é um monômero altamente disponível e a sua oligomerização representa a principal fonte de  $\alpha$ -olefinas na indústria, levando a produtos que possuem um número uniforme de átomos de carbono e representam na maioria produtos de valor agregado.<sup>50</sup> As  $\alpha$ -olefinas lineares (LAOs) são valiosas *commodities* utilizadas como bases em diversas áreas da indústria química, tais como detergentes, lubrificantes sintéticos, álcoois, plastificante bem como

comonômeros para a produção de polietileno de baixa densidade linear (LLDPE). Entre as  $\alpha$ -olefinas lineares, o 1-hexeno e 1-octeno são especialmente atraentes, pois estes têm sido utilizados amplamente na produção de copolímeros com boa resistência ao “rasgo” e outras propriedades desejáveis. Vários processos de trimerização seletiva do etileno têm sido reportados na literatura<sup>48</sup>, a maioria dos sistemas bem-sucedidos são baseados em cromo, por isso, a seguir serão abordados exemplos já descritos.

### 3.2.1. Complexos de Cr<sup>III</sup> contendo ligantes bidentados

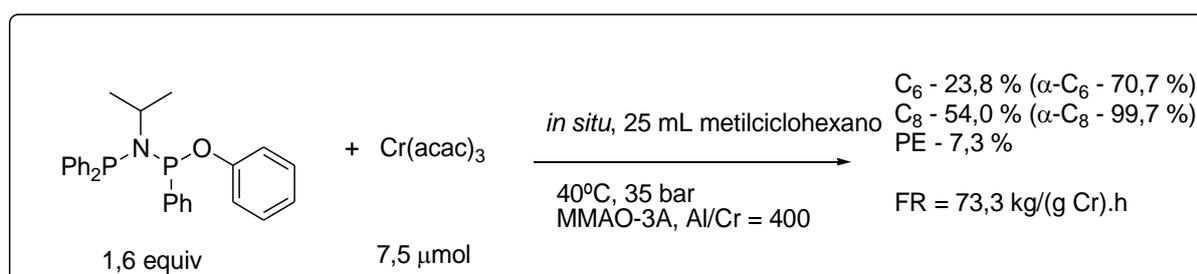
#### 3.2.1.1. Complexos de Cr<sup>III</sup> contendo ligantes do tipo P,O

Complexos de Cr(III) baseados em ligantes do tipo fosfazano do tipo *P,N,P,O*, Ph<sub>2</sub>PN(R)P(Ph)OAr, foram preparados por Zhou *et al.*<sup>51</sup> Esses complexos, após a ativação com MMAO-3A, mostraram-se altamente ativos para tri- e tetramerização do etileno, com considerável seletividade. O efeito da substituição do ligante sobre o desempenho catalítico também foi examinado pelos autores. As reações de oligomerização foram realizadas *in situ*, sendo que o sistema Cr(acac)<sub>3</sub> e o ligante fosfazano *P,N,P,O*, contendo um grupo N-ciclo-hexil alcançou atividade elevada, como mostra o esquema abaixo.



**Esquema 30.** Complexo de Cr<sup>III</sup> do tipo *P,N,P,O* - Zhou *et al.*

Por outro lado, o complexo que exibiu maior seletividade para 1-octeno continha o ligante [Ph<sub>2</sub>PN(*i*Pr)P(Ph)OPh] e o solvente utilizado foi o metilciclohexano, como mostra o Esquema 31.



**Esquema 31.** Complexo de Cr<sup>III</sup> do tipo *P,N,P,O* - Zhou *et al.*

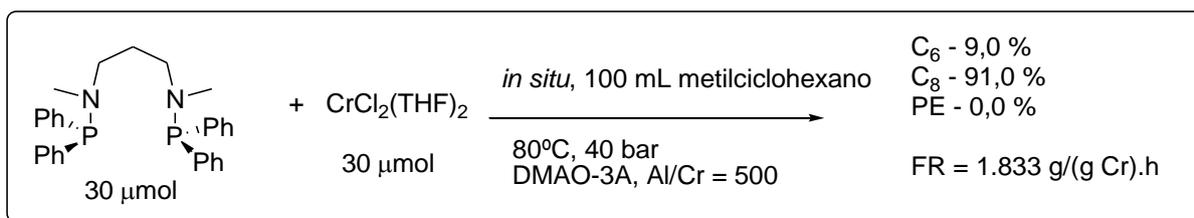
Esse sistema de catalisador, à base de fosfazano *P,N,P,O*, fornece um modo para compreender o impacto das variações do ligante no desempenho catalítico. Além disso, os autores também avaliaram a mudança de solvente sobre a atividade e seletividade para o complexo de Cr(III) baseado no pré-ligante [Ph<sub>2</sub>PN(*i*Pr)P(Ph)OPh]. Eles observaram que a atividade catalítica é menor quando utilizado tolueno em relação ao clorobenzeno – 10,2 e 78,5 kg/(g Cr).h, respectivamente. Entretanto, a seletividade para 1-C<sub>6</sub> foi de 51,2 % quando utilizado clorobenzeno como solvente foi maior para 1-C<sub>8</sub> – 61,3 %, do que o uso de tolueno.

### 3.2.1.2. Complexos de Cr<sup>III</sup> contendo ligantes do tipo *P,P*

Shaikh *et al.*<sup>52</sup> descreveram, em 2012, um complexo de Cr(III) capaz de produzir 1-octeno com seletividade de 91%, alta atividade e que apresenta a formação de pequenas quantidades de polímeros. Os ligantes Ph<sub>2</sub>PN(R)(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>N(R)PPh<sub>2</sub> (**a**-Me: n = 2, R = Me; **b**-Me: n = 3, R = Me; **b**-Et: n = 3, R = Et; **b**-*i*Pr: n = 3, R = *i*Pr) não reagiram com sais de cromo em THF. No entanto, eles prontamente se ligam a sais de cromo (III) em tolueno como indicado pela mudança de cor e dissolução da mistura.

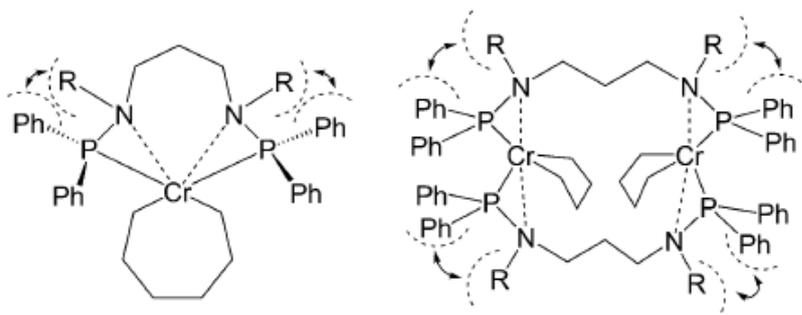
Reações realizadas com o precipitado contendo o complexo não mostrou diferença no comportamento catalítico em relação às espécies geradas *in situ*. Por isso, extensos testes catalíticos foram realizados com os complexos gerados em *in situ*, obtidos pela mistura de [CrCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>] ou [CrCl<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>] com o ligante apropriado, ativador, e solvente no reator, o qual foi pressurizado com etileno.

As reações foram realizadas em tolueno, utilizando metilaluminoxano (MAO) como cocatalisador. Os oligômeros produzidos seguem uma distribuição de Schulz-Flory (S-F), embora com alta atividade catalítica. Curiosamente, não houve formação de polímero. Por outro lado, quando metilciclohexano foi usado como solvente e DMAO (baixa quantidade de TMA) como cocatalisador, obteve-se um catalisador ativo para oligomerização seletiva. Apesar da atividade catalítica ser, significativamente, menor do que para o sistema ativado com MAO em tolueno, as distribuições de produtos foram mais interessantes, porque consistiu em misturas de contendo 1-hexeno e 1-octeno. Nestes testes, o 1-hexeno foi o produto dominante, exceto quando foi utilizado [CrCl<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>] ou quando uma mistura de DMAO e Et<sub>3</sub>Al foi empregado como cocatalisador. A predominância moderada de tetramerização do eteno foi observada com o sistema **a**-Me/[CrCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>]/DMAO, o que levou os autores a realizarem modificações no ligante.



**Esquema 32.** Complexo de Cr<sup>III</sup> do tipo *P,N,N,P* - Shaikh *et al.*

Os autores não atribuem razões eletrônicas entre **a**-Me e **b**-Me, que possam ser responsável pela diferença na alta seletividade para tetramerização de etileno. Portanto, os autores atribuem este efeito ao tamanho da cadeia na ponte *P,N,N,P*. Quanto maior a cadeia de **b**-Me, N(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N, maior a seletividade para frações C<sub>8</sub>. Embora não tenham dados conclusivos, os pesquisadores acreditam que notável sensibilidade pode ser explicada em termos de formação de um complexo monômérico ao invés de dímérico (Esquema 33). De fato, a formação de sistemas dicromo (tanto mono, como divalentes) é altamente dependente de interações estéricas dentro do ligante.



**Esquema 33.** Complexos de Cr<sup>III</sup> do tipo *P,N,N,P* - Shaikh *et al.*

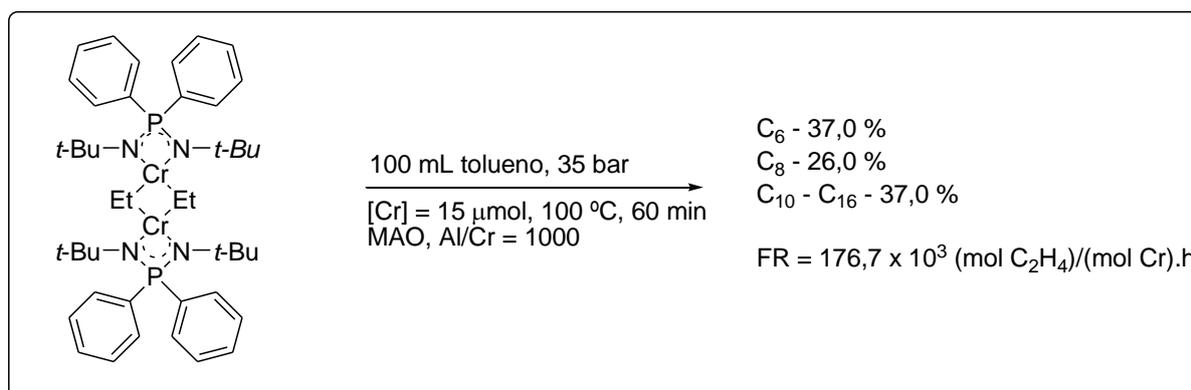
### 3.2.1.3. Complexos de Cr<sup>III</sup> contendo ligantes do tipo *N,N*

Albahily *et al.*<sup>53</sup>, em 2011, analisaram o efeito da alquilação e oxidação do átomo de P sobre a estabilidade relativa dos estados de oxidação +II *versus* +III do complexo e seu efeito sobre as espécies organocromo, que por sua vez, podem atuar como precursores catalíticos na ausência de ativadores de alumínio.

Dois sistemas catalíticos baseados em ligantes aniônicos com a estrutura *N,P,N*, tendo fósforo tri- e pentavalente, foram comparados em relação as suas respectivas capacidades de trimerizar seletivamente etileno. No caso dos ligantes de fósforo trivalente, a reação do precursor catalítico de Cr(II), [(*t*-Bu)NPN(*t*-Bu)]<sub>2</sub>Cr (**1**) com 2 equivalentes de MeLi gerou as espécies de Cr(III), [(*t*-Bu)NP(Me)N(*t*-Bu)]<sub>2</sub>CrLi(OEt<sub>2</sub>) (**2**). A mesma reação com 3 equivalentes de MeLi produziu a espécie de Cr(II), {[(*t*-Bu)NP(Me)N(*t*-Bu)]Cr( $\mu$ -Me)}<sub>2</sub>{Li

(THF)<sub>2</sub> (**3**). Os átomos de P em ambos os complexos (**2**) e (**3**) foram metilados, e a ativação dos mesmos com MAO produziu oligômeros com uma distribuição de Schulz-Flory.

Por outro lado, a ativação de (**3**) com EtAlCl<sub>2</sub> proporcionou 1-hexeno juntamente com uma pequena quantidade de polímero como subproduto. O tratamento de (**2**) com EtAlCl<sub>2</sub> não formou um catalisador ativo. A reação de CrCl<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub> com [(*t*-Bu)NP(Ph)<sub>2</sub>N(*t*-Bu)]<sup>-</sup>Li<sup>+</sup>, que contém fósforo pentavalente, para se obter o derivado de Cr(II), [(*t*-Bu)NP(Ph)<sub>2</sub>N(*t*-Bu)]Cr(μ-Cl)<sub>2</sub>Li(THF)<sub>2</sub>, formou o complexo (**4**). A sua alquilação com etila formou o dímero com ponte de acetato {[(*t*-Bu)NP(Ph)<sub>2</sub>N(*t*-Bu)]Cr(μ-Et)<sub>2</sub>} (**5**), o qual, mediante termólise, proporcionou o complexo [(*t*-Bu)NP(Ph)<sub>2</sub>N(*t*-Bu)]<sub>2</sub>Cr (**6**).



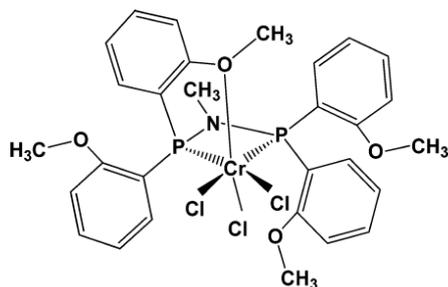
**Esquema 34.** Complexo de Cr<sup>III</sup> do tipo *N,N* - Albahily *et al.*

### 3.2.2. Complexos de Cr<sup>III</sup> contendo ligantes tridentados

#### 3.2.2.1. Complexos de Cr<sup>III</sup> contendo ligantes do tipo *P,N,P*

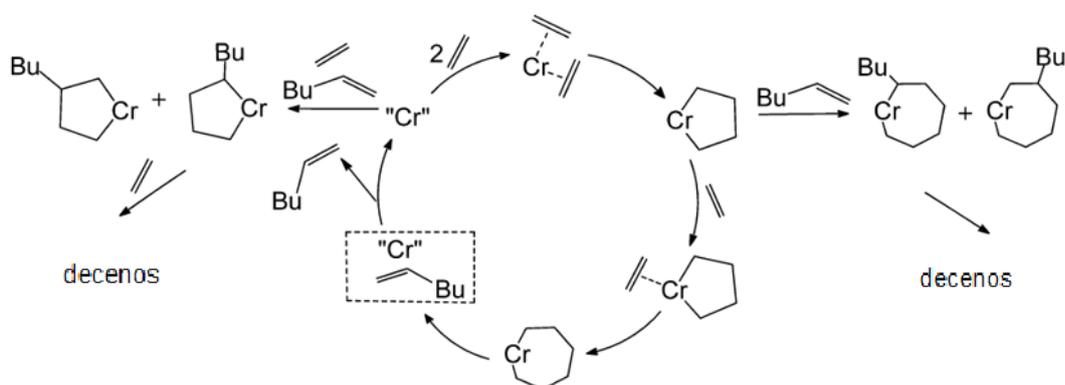
Recentemente, Gong *et al.*<sup>54a</sup> realizaram uma investigação teórica sobre a seletividade para co-trimerização do etileno e 1-hexeno a partir do complexo [CrCl<sub>3</sub>(PNP<sup>OMe</sup>)] (**a**) relatado por Do *et al.*<sup>54b</sup>, e tentaram fornecer uma proposta razoável de mecanismo que poderia explicar as observações experimentais efetuadas com este catalisador. Os autores procuraram uma rota alternativa viável para explicar a co-oligomerização tradicional não seletiva do etileno para decenos e elucidar a distribuição de todos os isômeros de deceno por meio de cálculos de teoria da densidade funcional (DFT).

[CrCl<sub>3</sub>(PNP<sup>OMe</sup>)] (a)



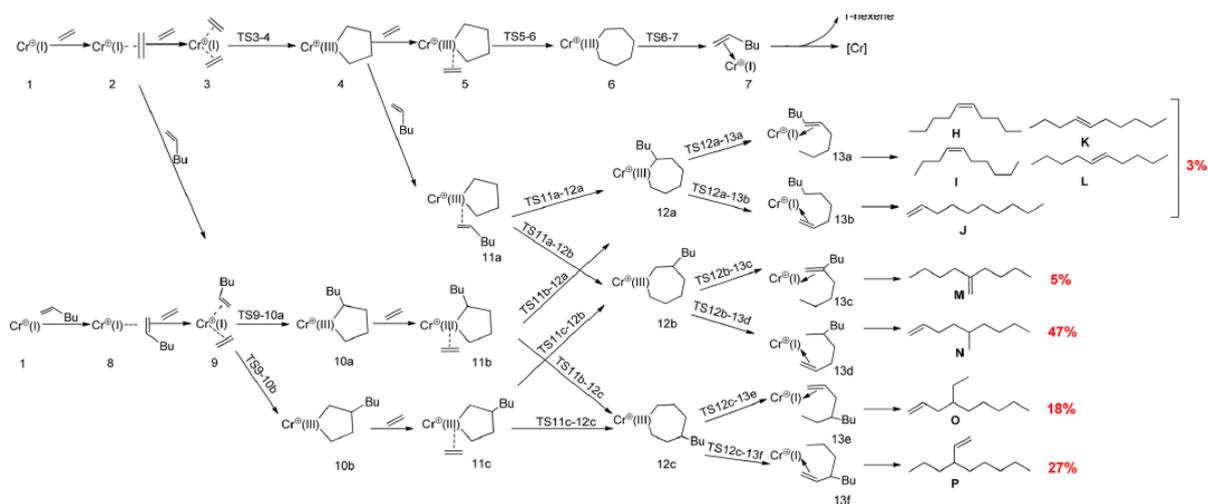
**Esquema 35.** Complexo de Cr<sup>III</sup> do tipo *P,N,P* - Gong *et al.*

No trabalho de Gong *et al.*<sup>54a</sup>, o ciclo catalítico de trimerização do etileno e co-oligomerização foi designado com base no mecanismo metalacido postulado e proposto por Briggs<sup>54c</sup>.



**Esquema 36.** Proposta de ciclo catalítico para formação de 1-hexeno e deceno, utilizando complexo de Cr<sup>III</sup> do tipo *P,N,P* - Gong *et al.*

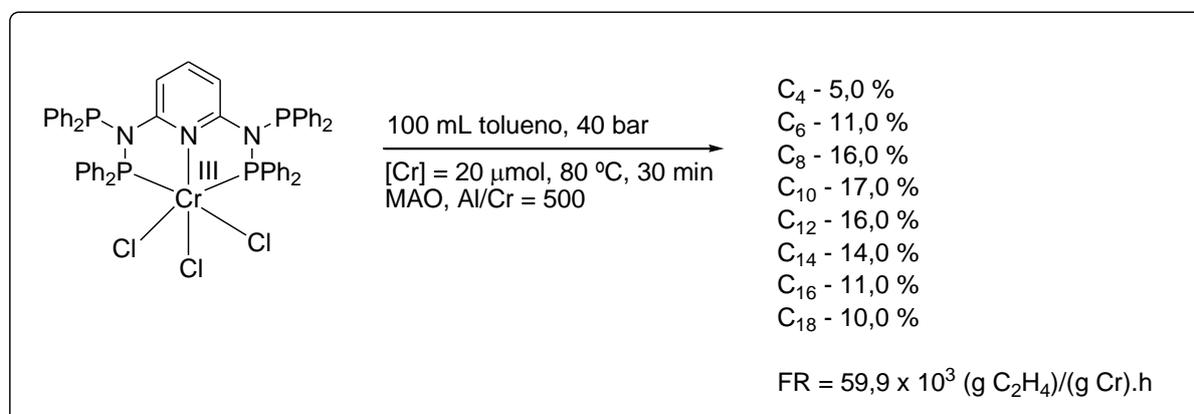
Os autores consideram que apesar dos progressos feitos na compreensão do mecanismo desse sistema catalítico, alguns problemas-chave ainda estão sujeitos a debate. A formação de 1-hexeno e deceno do metalacidoheptano pode sofrer uma transferência intramolecular do hidrogênio-β direto ao carbono-α (em uma única etapa), ou uma transferência do hidrogênio-β para o Cr seguido por uma eliminação redutiva (via duas etapas). Nesse estudo realizado por Gong *et al.*<sup>54</sup>, a tentativa de localizar os estados de transição para a liberação de 1-hexeno, através de um passo de eliminação gradual, falhou, o que contradiz o mecanismo de eliminação em duas etapas. Assim, a formação de 1-hexeno aconteceria exclusivamente via uma só etapa com esse catalisador, o que estaria de acordo com estudos anteriores<sup>54d,e,f</sup>.



**Esquema 37.** Proposta de caminhos de reação do sistema complexo de Cr<sup>III</sup> do tipo *P,N,P*/MMAO - Gong *et al.*

Os autores obtiveram, através de cálculos de FR, valores entre 0,026 e 0,073 h<sup>-1</sup> para produzir H, I, J, K e L, conforme esquema 37, percorrendo as seguintes rotas: P1 = 1-2-9-10a-11b-12a ou P2 = 1-8-9-10a-11b-12a. Além disso, os caminhos P3 = 1-2-3-4-11a-12b; P4 = 1-2-9-10b-11c-12b e P5 = 1-8-9-10b-11c-12b resultaram em FR entre 7,6 e 32,1 h<sup>-1</sup>, formando os correspondentes produtos M e N como os principais isômeros de deceno.

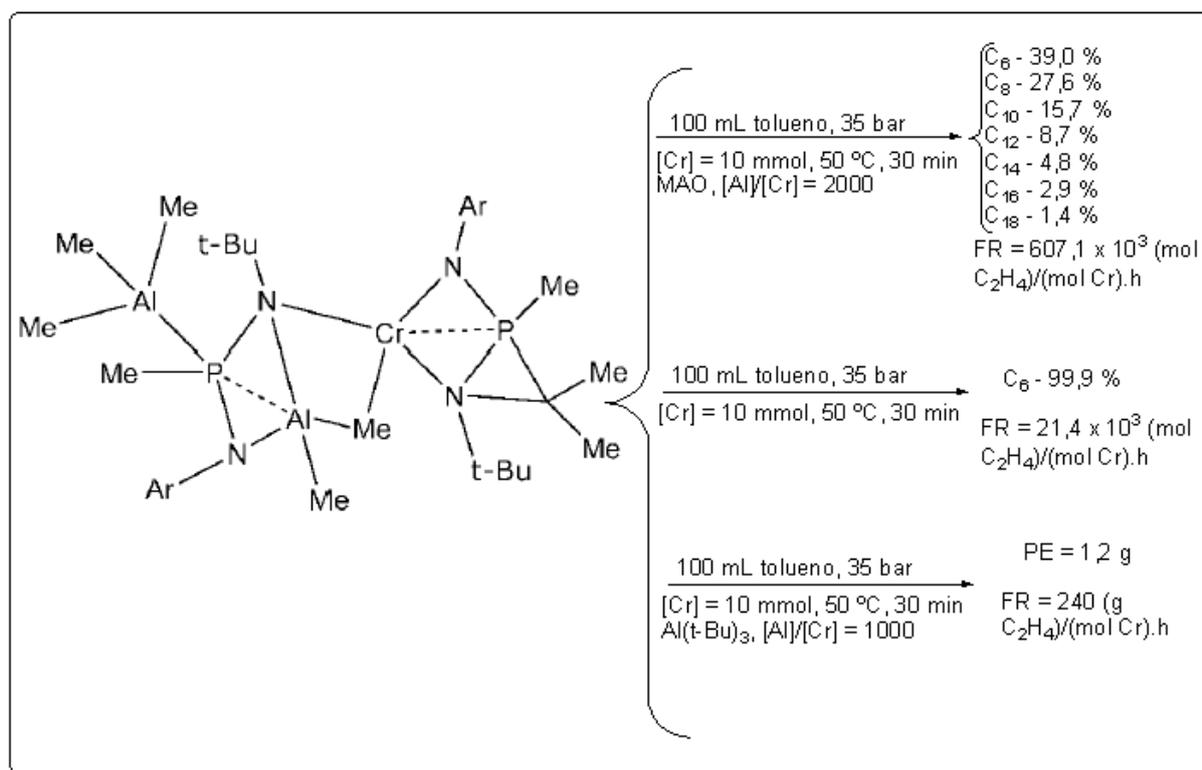
Em 2014, Alzamly *et al.*<sup>55</sup> desenvolveram complexos de Cr(III) contendo ligante piridina-*PNP*, e avaliaram a reatividade desses com alquilalumínio. Nesse trabalho, os autores examinaram o clássico ligante *P,N,P* da Sasol, que começou a ser utilizado devido à capacidade de alguns dos seus derivados promover seletiva tri- e tetramerização do etileno. Além disso, eles modificaram a estrutura do ligante, tendo substituído duas posições orto de cada anel piridina (2,6[(Ph<sub>2</sub>)<sub>2</sub>PN]<sub>2</sub>C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N). Desta forma, os autores examinaram a reatividade do derivado de cromo com alquilalumínio, e o complexo apresentado no Esquema 38 apresentou melhor atividade catalítica.



**Esquema 38.** Complexo de Cr<sup>III</sup> do tipo *P,N,P* - Alzamly *et al.*<sup>55</sup>

### 3.2.2.2. Complexos de Cr<sup>III</sup> contendo ligantes do tipo N,P,N

Albahily *et al.*<sup>56</sup>, em 2008, prepararam e caracterizaram um sistema catalítico baseado no ligante (*t*-Bu)NPN(*t*-Bu), o qual modifica sua seletividade de polimerização para oligomerização não seletiva e ainda trimerização seletiva, a depender da natureza particular do ativador. Substituindo um dos grupos *t*-Bu do ligante por um substituinte arila, os autores obtiveram alta atividade catalítica para a oligomerização de etileno não seletiva. Além disso, isolaram o primeiro componente de cromo capaz de trimerizar seletivamente o etileno, produzindo exclusivamente 1-hexeno, Esquema 39.



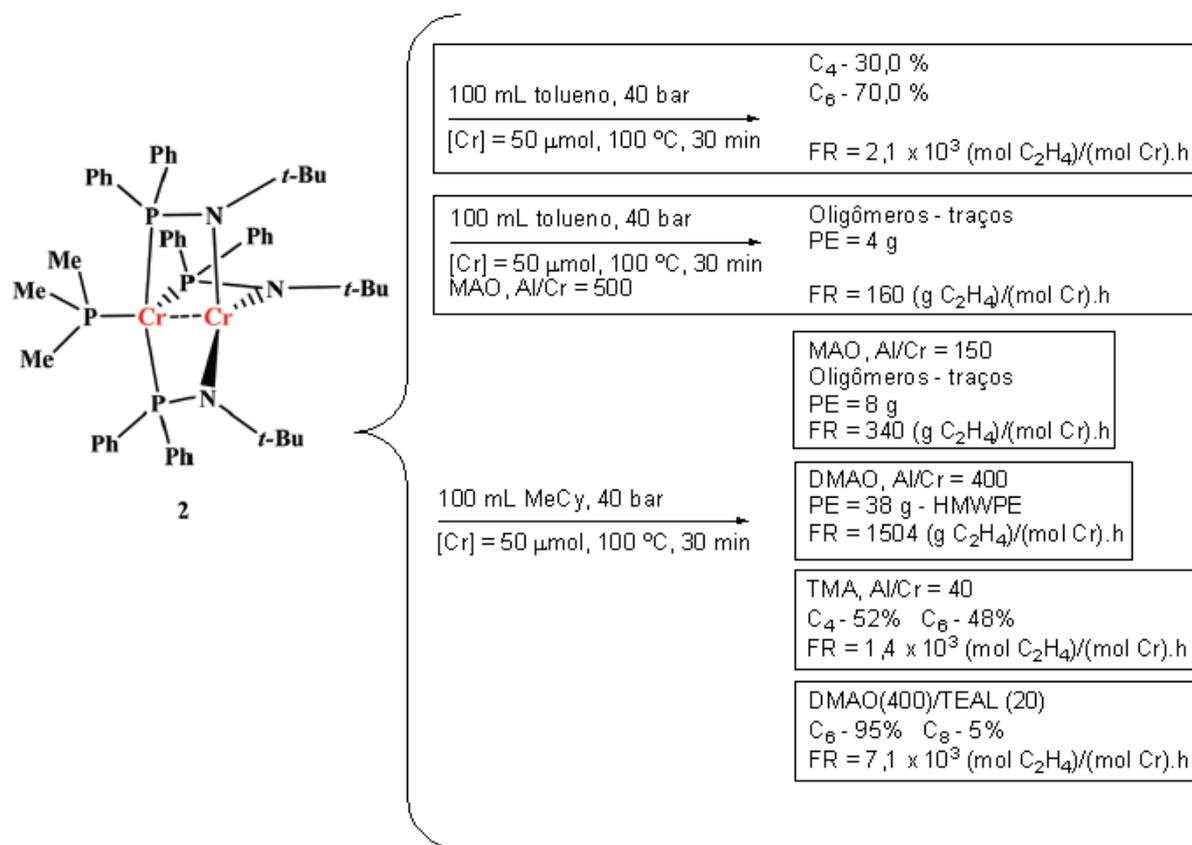
**Esquema 39.** Complexo de Cr<sup>III</sup> do tipo N,P,N - Albahily *et al.*

### 3.2.2.3. Complexos de Cr<sup>III</sup> contendo ligantes do tipo P,P,P

Thapa *et al.*<sup>57</sup>, em 2012, descreveram a redução do tetranuclear e divalente {[(*t*-Bu)NPPPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Cr[μ-(*t*-Bu)NPPPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Cr}<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub> (**1**) a um catalisador de valência mista, de auto-ativação incomum.

A redução do complexo tetranuclear {[(*t*-Bu)NPPPh<sub>2</sub>]-Cr[μ-(*t*-Bu)NPPPh<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Cr}<sub>2</sub>(μ-Cl)<sub>2</sub> (**1**) foi realizada com KC<sub>8</sub> ou vinil de Grignard, e resultou na formação do complexo dinuclear de valência mista (Me<sub>3</sub>P)Cr[μ-(*t*-Bu)NPPPh<sub>2</sub>]<sub>3</sub>Cr (**2**), com os dois metais possuindo diferentes ambientes de coordenação. A formulação de (**2**) com espécies de valência mista Cr(I)/Cr(II),

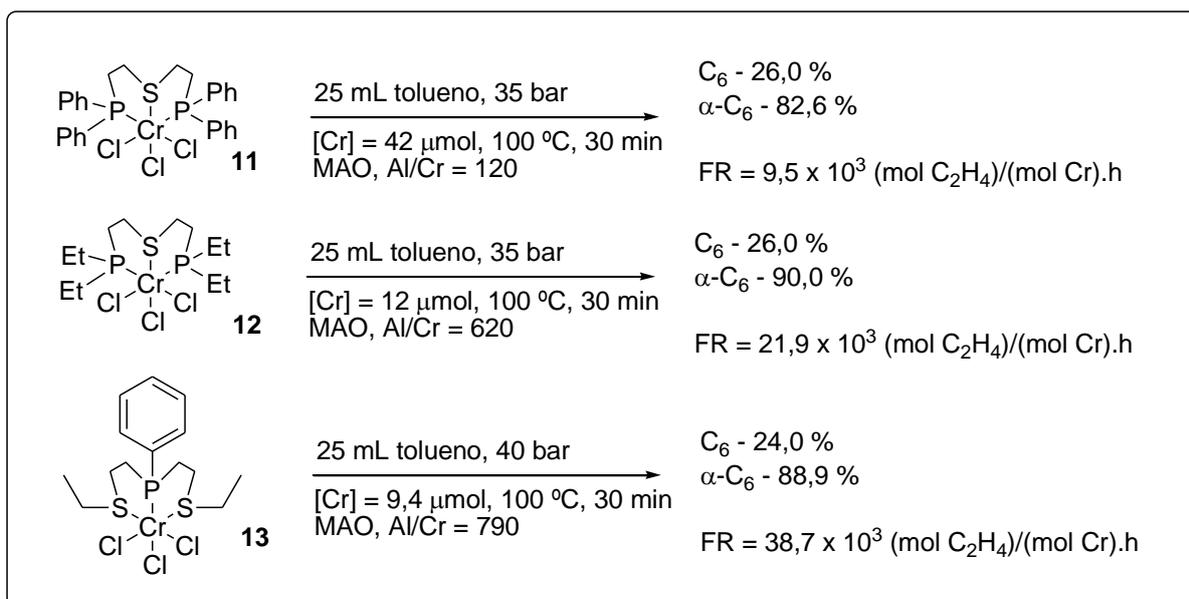
(2) atua como um catalisador de auto-ativação, produzindo uma mistura de 1-buteno e 1-hexeno. O uso de três ativadores diferentes produziram seletivamente três diferentes produtos, isto é, 1-buteno com TEAL, 1-hexeno com DMAO/TEAL, e polietileno linear de ultra alto peso molecular (HMWPE) com DMAO.



**Esquema 40.** Complexo de Cr<sup>III</sup> do tipo *P,P,P* - Thapa *et al.*

#### 3.2.2.4. Complexos de Cr<sup>III</sup> contendo ligantes do tipo *S,P,S* e *P,S,P*

McGuinness *et al.*<sup>58</sup>, em 2005, estudaram o efeito da substituição do átomo de nitrogênio, o tamanho do anel quelato e alterações no pré-ligante tridentado doador sobre a seletividade e atividade catalítica na oligomerização do etileno. Além disso, novos complexos *S,P,S* e *P,S,P* foram preparados, caracterizados e avaliados na oligomerização do etileno, e os fatores necessários para a trimerização seletiva com estes sistemas foram discutidos pelos autores, alguns resultados estão mostrados no Esquema 41.

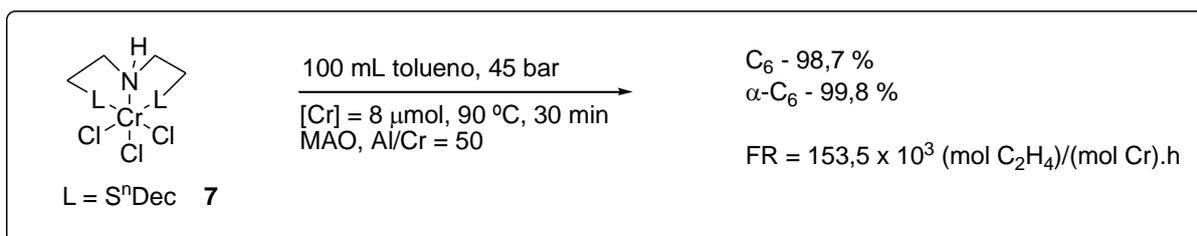


**Esquema 41.** Complexos de  $Cr^{III}$  do tipo P,S,P e S,P,S - McGuinness *et al.*

O complexo **11**, com substituição difenilfosfina, não leva a uma trimerização seletiva, mas a uma distribuição de Schulz-Flory de olefinas com valor para  $k$  de 0,51. Quando a dietilfosfina foi introduzida, complexo **12**, utilizando 100 equiv de MAO, forma predominantemente 1-hexeno (68%  $C_6$ ) sendo 92,6%  $\alpha$ - $C_6$  e atividade de  $4,4 \times 10^3$  (mol  $C_2H_4$ )/(mol Cr).h. Quando utilizado o complexo **12** a atividade aumenta, no entanto, a seletividade para a fração  $C_6$  diminui (Esquema 41), considerando também que a quantidade de MAO usada foi maior. Neste exemplo, a análise da fração em  $C_8$ - $C_{14}$  revela uma distribuição de Schulz-Flory ( $k = 0,51$ ). Para o complexo **13**, os resultados são similares ao complexo **12**. A partir desses resultados, os autores concluíram que os ligantes P,S,P e S,P,S são capazes de catalisar a trimerização de etileno, entretanto reações de crescimento em cadeia ocorre simultaneamente.

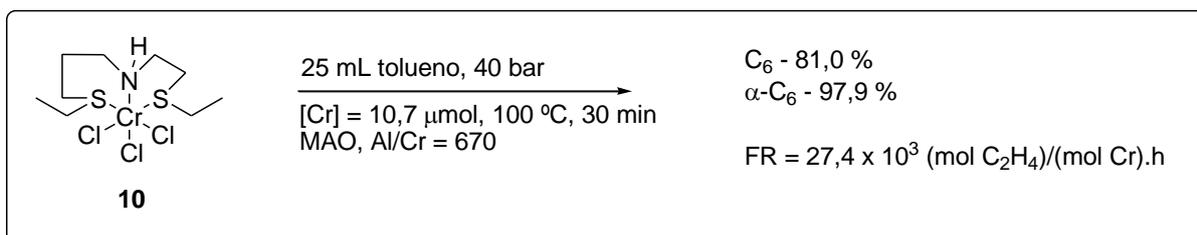
### 3.2.2.5. Complexos de $Cr^{III}$ contendo ligantes do tipo S,N,S

McGuinness *et al.*<sup>58</sup> também desenvolveram catalisadores ativos para a trimerização do etileno baseados em ligantes tridentados, sendo o complexo **7** o mais seletivo para  $C_6$ , como mostra o Esquema 42.



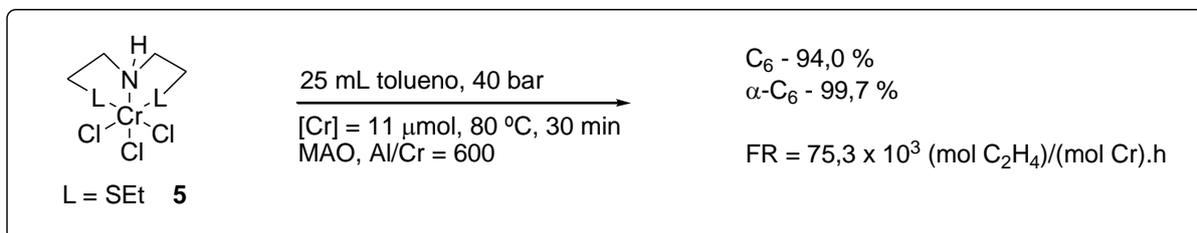
**Esquema 42.** Complexo de  $Cr^{III}$  do tipo *S,N,S* - McGuinness *et al.*

Para avaliar o efeito do tamanho do anel quelato, os autores desenvolveram um ligante com o tamanho do anel quelato expandido em um dos lados. Um ligante *S,N,S* assimétrico com um espaçador propila foi preparado e coordenado ao  $Cr(III)$  para obter o complexo **10**.



**Esquema 43.** Complexos de  $Cr^{III}$  do tipo *S,N,S* - McGuinness *et al.*

O complexo **10** dá origem a um catalisador ativo para trimerização. No entanto, a atividade desse complexo é menos da metade de seu análogo simétrico **5**, e a seletividade para  $C_6$  é inferior (Esquema 44).

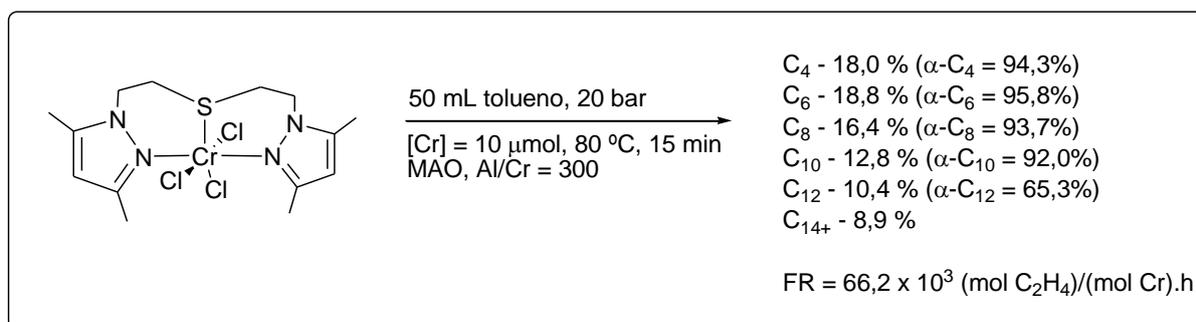


**Esquema 44.** Complexos de  $Cr^{III}$  do tipo *S,N,S* - McGuinness *et al.*

Os autores observaram que esse resultado não está de acordo aos já descritos utilizando sistemas de trimerização baseados em complexos  $Cr(III)$  contendo ligante tridentado neutro (*P,P,P*)<sup>59</sup>, onde uma mudança no ligante leva a um grande aumento de atividade (com pequena mudança na seletividade).

### 3.2.2.6. Complexos de Cr<sup>III</sup> contendo ligantes do tipo N,S,N

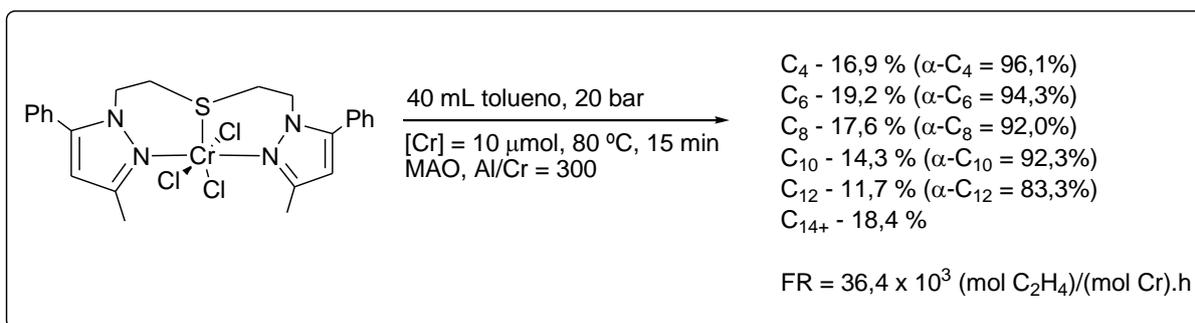
Junges *et al.*<sup>60</sup>, em 2007, desenvolveram um complexo sulfurado tridentado de Cr(III), o qual foi avaliado na oligomerização do etileno. O comportamento do complexo na oligomerização de etileno foi estudado em tolueno, utilizando MAO como cocatalisador. Os estudos realizados a 80 °C, sob 20 bar com Al/Cr de 300, mostraram que estes sistemas catalíticos são ativos para a oligomerização / polimerização linear de etileno.



**Esquema 45.** Complexos de Cr<sup>III</sup> do tipo N,S,N - Junges *et al.*

Os autores observaram que as atividades catalíticas e as seletividades foram substancialmente afetadas pelo ligante, o complexo sulfurado (Esquema 45) produziu enriquecidas frações em α-C<sub>4</sub> (15,0% em peso), α-C<sub>6</sub> (19,2% em peso), e α-C<sub>8</sub> (17,0 % em peso), com um concomitante decréscimo nas frações α-C<sub>10</sub> (11,1% em peso), α-C<sub>12</sub> (6,3% em peso) e C<sub>14+</sub> (8,0% em peso). Ao realizarem as otimizações reacionais com esse complexo, os autores perceberam que o aumento na quantidade de catalisador usado, de 10 μmol para 30 μmol, levou a uma diminuição na atividade catalítica. Os autores explicam que este efeito pode estar associado a uma maior solubilização do complexo em solução de tolueno quando utilizada menor quantidade de catalisador no sistema. No entanto, também não se pode descartar a hipótese de uma diminuição do efeito exotérmico durante a reação de oligomerização, a qual induziria a desintegração do catalisador. Ao investigarem o efeito de temperatura sobre as distribuições de oligômeros e FR, os autores observaram que a temperatura ideal de funcionamento para esta classe de complexo é de 80 °C. Em 60 °C, nem oligômeros e PE foram detectados, já à 100 °C foi observada desativação parcial do catalisador. No entanto, a seletividade para 1-alceno permaneceu praticamente inalterada, mesmo à alta temperatura (100 °C). O complexo sulfurado sob ativação do MAO continuou sendo altamente seletivo para α-olefinas (≥ 88,7%) quando comparado aos demais complexos investigados pelos autores.

Em 2008, Dos Santos *et al.*<sup>61</sup> desenvolveram um novo complexo de Cr(III) sulfurado bis(pirazolil) contendo fenilas como substituintes no anel do pirazol, conforme mostra o Esquema 46.

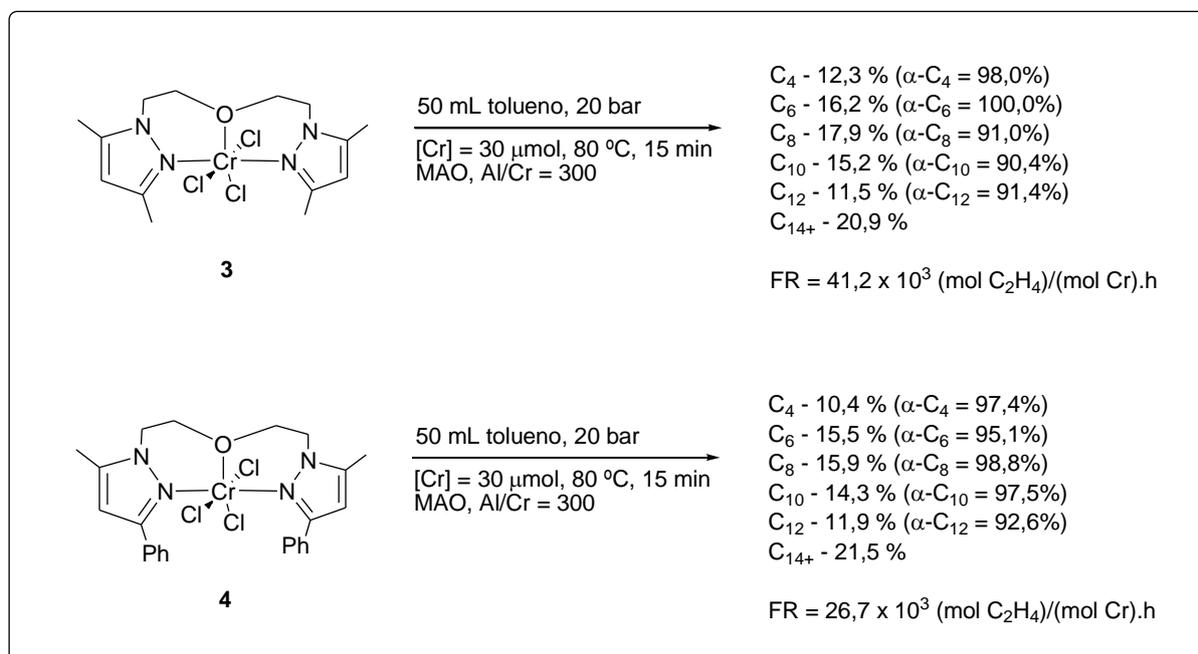


**Esquema 46.** Complexos de  $Cr^{III}$  do tipo  $N,S,N$  – Dos Santos *et al.*

O complexo é altamente ativo na oligomerização do etileno, mas a introdução de substituintes estericamente mais impedidos acarretou um decréscimo na atividade catalítica sem grandes variações na seletividade para frações  $C_6$  e  $C_8$ , desta forma, os autores observaram que há uma influência mais pronunciada dos substituintes no anel pirazol sobre a atividade catalítica.

### 3.2.2.7. Complexos de $Cr^{III}$ contendo ligantes do tipo $N,O,N$

Junges *et al.*<sup>60</sup>, em 2007, também desenvolveram complexos oxigenados tridentados de  $Cr(III)$ , contendo diferentes substituintes no anel do pirazol. Os complexos foram avaliados na oligomerização do etileno, como mostra o esquema abaixo.



**Esquema 47.** Complexos de  $Cr^{III}$  do tipo  $N,O,N$  - Junges *et al.*

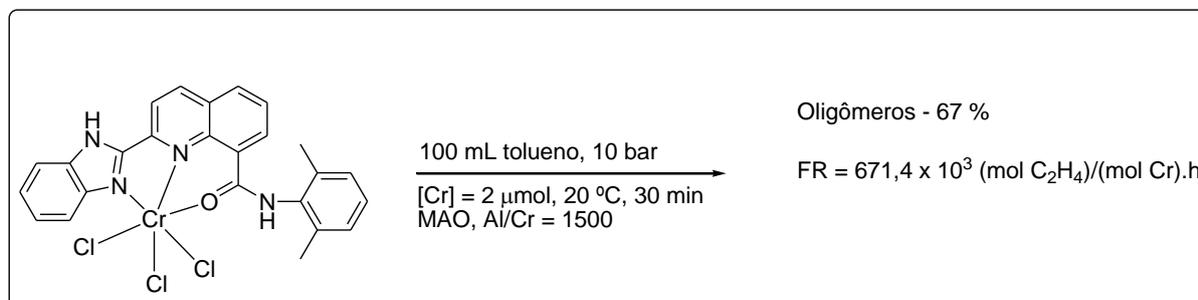
A seletividade para oligômeros é aumentada em até 94% em peso com o uso do complexo 3, e uma melhoria na atividade catalítica, atingindo  $41,2$  (mol  $C_2H_4$ )/(mol Cr).h também foi observada, em relação ao complexo 4. A introdução de substituintes fenila,

relativamente volumosos quando comparados com grupos metila, leva a uma diminuição notável na atividade catalítica.

### 3.2.2.8. Complexos de Cr<sup>III</sup> contendo ligantes do tipo N,N,O

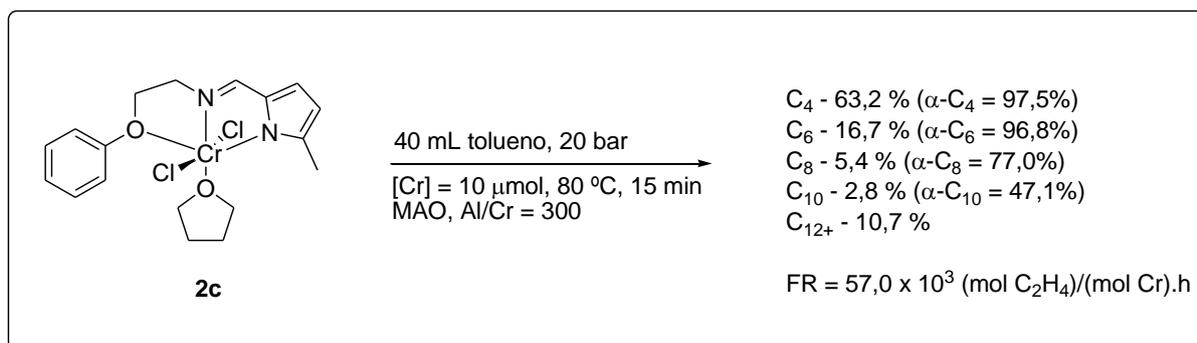
Redshaw *et al.*<sup>62</sup>, em 2011, sintetizaram complexos de cromo contendo ligantes 2-benzimidazolil-N-(2,6-R<sup>1</sup>-4-R<sup>2</sup>-fenil)quinolina-8-carboxamida, LCrCl<sub>3</sub> (C1 - C6: C1: R<sup>1</sup>= *i*Pr, R<sup>2</sup>= H; C2: R<sup>1</sup>= Et, R<sup>2</sup>= H; C3: R<sup>1</sup>= Me, R<sup>2</sup>= H; C4: R<sup>1</sup>= Me, R<sup>2</sup>= Me; C5: R<sup>1</sup>= H, R<sup>2</sup>= H; C6: R<sup>1</sup>= F, R<sup>2</sup>= H), e os caracterizaram por espectroscopia de IV, análise elementar, espectros de massa e momentos magnéticos. A análise cristalográfica, por raios X, dos complexos C2 e C3 revelou geometrias octaédricas distorcidas em torno dos átomos de cromo.

Após a ativação com MAO, os complexos exibiram atividades elevadas para a oligomerização e polimerização do etileno. Os oligômeros foram produzidos com elevada seletividade para  $\alpha$ -olefinas (> 99%), e a distribuição semelhante a regra Schultz Flory. Vários parâmetros de reação foram investigados, e os resultados mostrados pelos autores revelaram que tanto os efeitos estéricos e eletrônicos dos ligantes afetam as atividades catalíticas desses complexos de cromo, bem como a distribuição dos produtos formados. Nesse trabalho, os autores mostraram, através de RMN <sup>13</sup>C, que as  $\alpha$ -olefinas formadas são altamente lineares, apresentando um sinal em  $\delta$  138,7 ppm (CH=) e 113,8 ppm (CH<sub>2</sub>=) típicos de insaturação vinílica no final da cadeia.



### Esquema 48. Complexos de Cr<sup>III</sup> do tipo N,N,O - Redshaw *et al.*

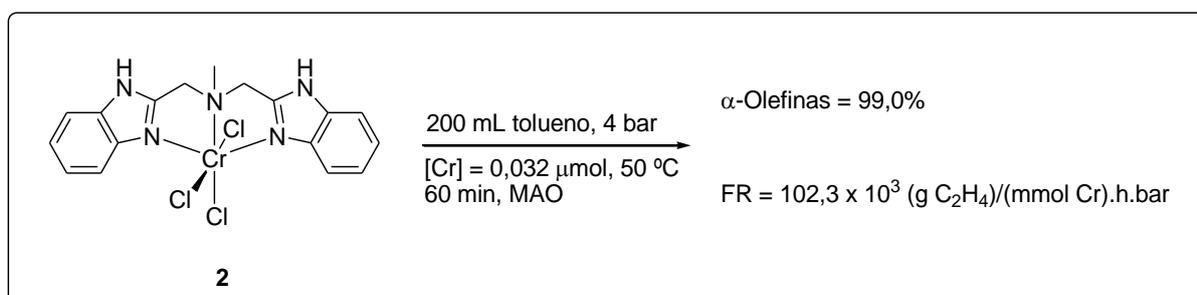
Pinheiro *et al.*<sup>63</sup>, em 2015, prepararam complexos de Cr(III) derivados de ligantes pirrolimina-éter, [CrCl<sub>2</sub>(L)(THF)] com base em ligantes monoaniônicos tridentados [**2c**, L = {2-(C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>N-2'-CH=N)C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OPh}]. Todos os complexos de Cr(III) foram caracterizados por espectroscopia de IV, análise elementar e química magnética. Após a ativação com metilaluminoxano (MAO), o pré-catalisador de Cr(III) **2c** mostrou boa atividade na oligomerização do etileno (FR = 57,0 × 10<sup>3</sup> (mol de etileno)/(mol Cr).h a 80 °C), produzindo principalmente oligômeros (93,0% em peso do total dos produtos).



**Esquema 49.** Complexo de Cr<sup>III</sup> do tipo *N,N,O* - Pinheiro *et al.*

### 3.2.2.9. Complexos de Cr<sup>III</sup> contendo ligantes do tipo *N,N,N*

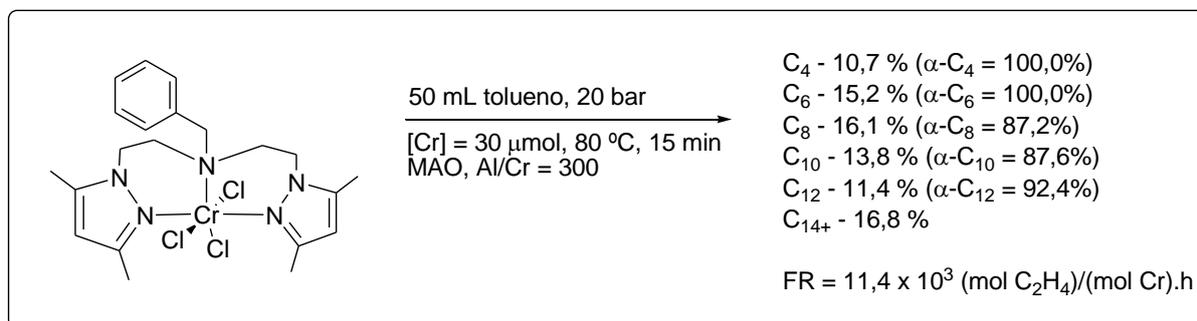
Tomov *et al.*<sup>64</sup>, em 2006, prepararam catalisadores de cromo baseados em ligante tridentado bis(benzimidazolil)amina, para oligomerização homogênea do etileno. Sob ativação com MAO e em tolueno os catalisadores foram capazes de produzir  $\alpha$ -olefinas.



**Esquema 50.** Complexo de Cr<sup>III</sup> do tipo *N,N,N* - Tomov *et al.*

Junges *et al.*<sup>60</sup>, em 2007, também desenvolveram complexos nitrogenados tridentados de Cr(III), contendo diferentes substituintes no átomo de nitrogênio central do quelato *N,N,N*. Os complexos foram obtidos através da reação do aduto de cromo CrCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> em THF, sob agitação durante 30 min à temperatura ambiente, com os ligantes (**1**, L) bis[2-(3,5-dimetilpirazolil)etil]amina]; (**2**, L) bis[2-(3,5-dimetil-1-pirazolil)etil]benzilamina]; estes complexos foram avaliados na oligomerização do etileno. Sob as mesmas condições reacionais, o complexo **1** não foi ativo na oligomerização do etileno, por outro lado produziu exclusivamente polietileno (PE), com uma atividade de 10,4 x 10<sup>3</sup> (mol etileno)/(mol Cr).h. O DSC mostrou que o PE produzido sob essas condições é essencialmente linear (T<sub>m</sub> = 136 °C). As tentativas de realizar análise de GPC falharam uma vez que o PE produzido foi insolúvel sob procedimentos de análise padrão (triclorobenzeno, 145 °C), esse dado sugere que o material obtido apresenta pesos moleculares muito elevados.

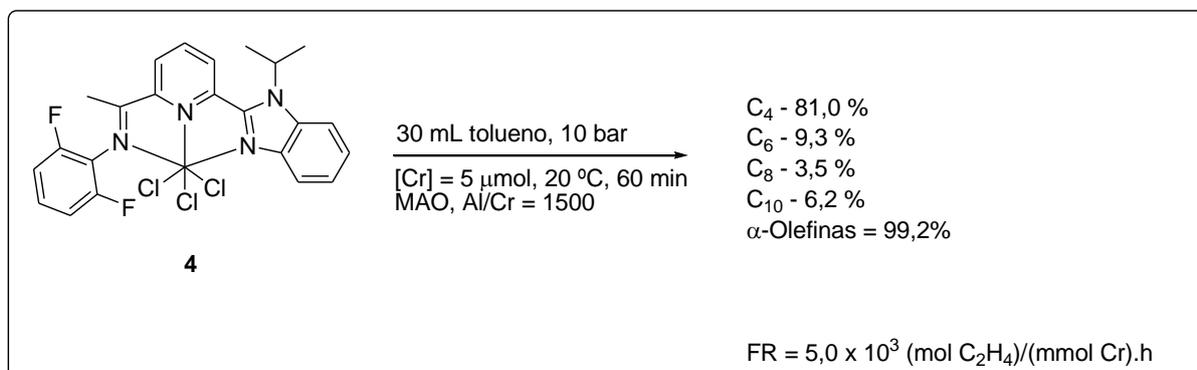
A quantidade de PE produzida foi drasticamente reduzida utilizando o complexo **2**, o qual possui um ligante com um grupo N-benzila como substituinte no átomo de nitrogênio central.



**Esquema 51.** Complexo de Cr<sup>III</sup> do tipo *N,N,N* - Junges *et al.*

Assim, o grupo funcional ligado ao átomo de “N” central do quelato exerce influência sobre a seletividade dos produtos obtidos a partir da reação com etileno.

Chen *et al.*<sup>65</sup>, em 2008, sintetizaram uma série de complexos de Cr(III), baseados no ligante 2-(1-isopropil-2-benzimidazolil)-6-(1-(arilimina)etil)piridina, e caracterização foi realizada por métodos espectroscópicos de IV e análise elementar. A análise cristalográfica de raio X revelou uma geometria octaédrica distorcida para os complexos de cromo. Quando ativado por Et<sub>2</sub>AlCl, MAO ou MMAO, estes complexos exibiram atividades catalíticas para oligomerização e polimerização de etileno.

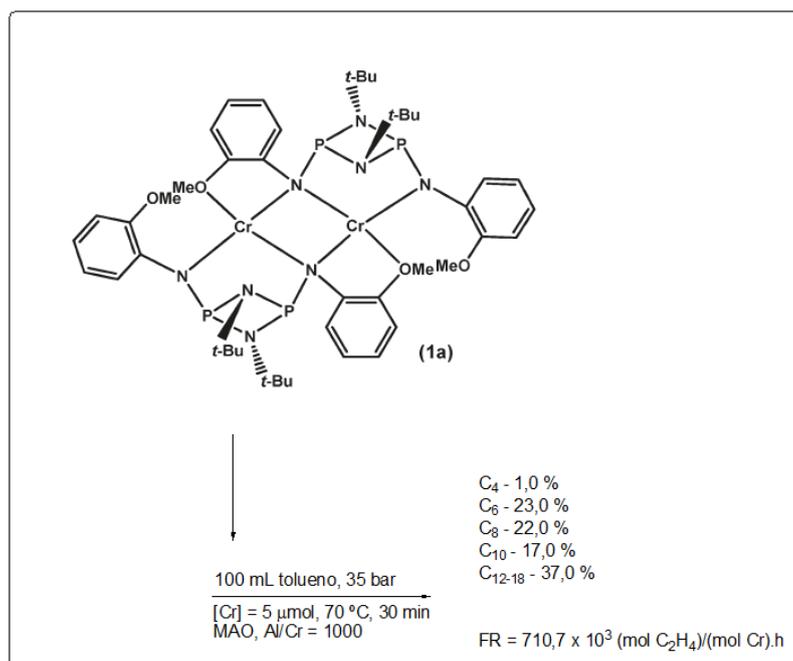


**Esquema 52.** Complexo de Cr<sup>III</sup> do tipo *N,N,N* - Chen *et al.*

Os efeitos estéricos e eletrônicos dos ligantes afetaram as atividades catalíticas e a distribuição dos produtos. Curiosamente, em alguns casos, as distribuições de oligômeros não apresentaram comportamento de Schulz-Flory ou Poisson, devido à produção de hexenos com baixo rendimento.

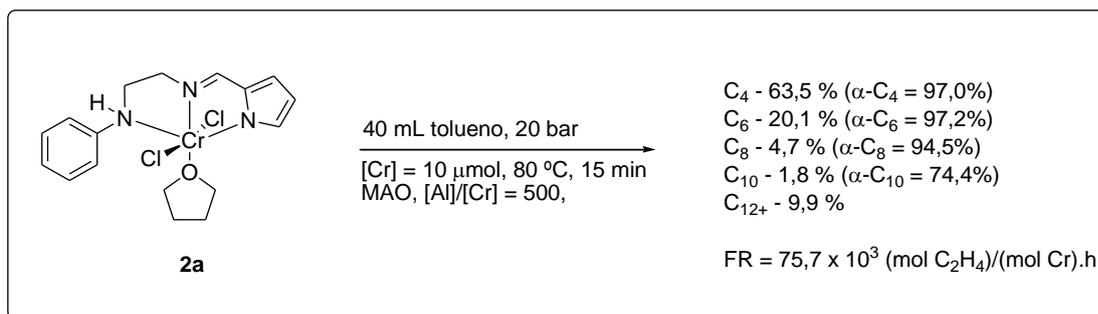
Em 2011, Albahily *et al.*<sup>66</sup> sintetizaram complexos de Cr(III) contendo ligantes iminafosfanamida altamente ativos na oligomerização do etileno. A reação após desprotonação do  $\{cis-[(\mu-N)(t-Bu)]_2PN(H)(o-MeOC_6H_4)]_2$  (**a**) com CrCl<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub> ou CrCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>,

proporcionou os correspondentes complexos dimérico Cr(II) e monomérico Cr(III), de  $\{cis-[(\mu-N)(t-Bu)]_2[PN(o-MeOC_6H_4)]_2Cr\}_2$  (**1a**) e  $\{cis-[(\mu-N)(t-Bu)]_2[PN-2-MeOC_6H_4]_2CrCl\}$  (**2a**). Ao substituir o grupo *o*-OMeC<sub>6</sub>H<sub>4</sub> do ligante pelo grupo CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(*i*-Pr)<sub>2</sub> seguida da desprotonação de  $\{cis-[(\mu-N)(t-Bu)]_2[PN(H)CH_2CH_2N(i-Pr)_2]_2\}$  (**b**) e reação com CrCl<sub>2</sub>(THF)<sub>2</sub>, o dimetalico, divalente  $\{cis-[(\mu-N)(t-Bu)]_2[PNCH_2CH_2N(i-Pr)_2]_2Cr\}_2$  (**1b**) foi obtido na forma cristalina. Após ativação com MAO, tanto **1a** e **1b** proporcionaram alta atividade para a oligomerização do etileno, enquanto o complexo **2a** apresentou-se cataliticamente inativo.



**Esquema 53.** Complexo de Cr<sup>III</sup> do tipo *N,N,N* - Albahily *et al.*

Pinheiro *et al.*<sup>63</sup>, ainda no trabalho de 2015, desenvolveram complexos de Cr(III) derivados de ligantes pirrol-imina-amina, [CrCl<sub>2</sub>(L)(THF)] com base em ligantes monoaniônicos tridentados [**2a**, L = {2-(C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>N-2'-CH=N)C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NHPh}; **2b**, L = {5-*terc*-butil-2-(C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>N-2'-CH=N)C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>NHPh}]. Todos os complexos de Cr(III) baseados em ligantes do tipo *N,N,N* desse trabalho foram caracterizados por espectroscopia de IV, análise elementar e por cristalografia de raios X. Após a ativação com metilaluminoxano (MAO), os complexos de Cr(III) formados a partir de **2a** e **2b** mostraram boa atividade na oligomerização do etileno (FR = 47,0 a 75,7 × 10<sup>3</sup> (mol de etileno)/(mol Cr).h à 80 ° C), produzindo principalmente oligômeros (95,6 a 97,6% em peso do total dos produtos).



**Esquema 54.** Complexo de  $\text{Cr}^{\text{III}}$  do tipo  $N,N,N$  - Pinheiro *et al.*

Por outro lado, quando foi utilizado razão molar  $\text{Al/Cr} = 300$ , **2b**/MAO se comportou como um catalisador de polimerização gerando predominantemente polietileno (73,0% em peso). No entanto, o comportamento catalítico do pré-catalisador **2b** pode ser ajustado variando a proporção  $\text{Al/Cr}$ . Assim, a utilização de 500 equiv. provoca uma mudança drástica no comportamento do complexo, o qual formou oligômeros, produzindo frações de  $\alpha$ -olefina mais leves [ $\alpha\text{-C}_4$  (69,7% em peso) e  $\alpha\text{-C}_6$  (22,4% em peso)], e atividade de  $73,5 \times 10^3$  (mol  $\text{C}_2\text{H}_4$ )/(mol Cr).h. Um novo aumento na quantidade de MAO (1000 equiv.) levou a uma distribuição mais equilibrada de oligômeros, com uma diminuição na fração  $\alpha\text{-C}_4$  e aumento na fração  $\alpha\text{-C}_8$ , e e atividade de  $43,5 \times 10^3$  (mol  $\text{C}_2\text{H}_4$ )/(mol Cr).h.

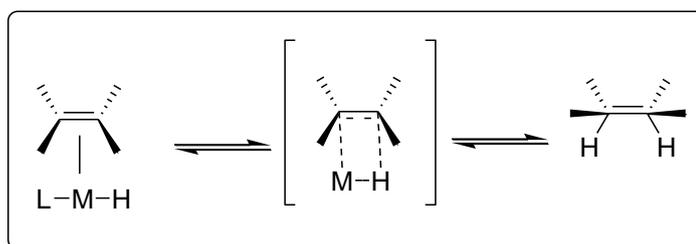
### 3.3. MECANISMOS PARA OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO

Dois principais mecanismos devem ser considerados para a oligomerização do etileno catalisada por complexos de metais de transição: o mecanismo Cossee (inserção/migração), o qual envolve um complexo do tipo metal-hidreto como intermediário e o mecanismo metalacido.

O mecanismo de Cossee<sup>67</sup> foi proposto ocorrer na oligomerização de olefinas na forma não seletiva.<sup>68</sup> Com base nesse mecanismo é difícil conciliar a formação de oligômeros individuais, em vez de uma distribuição Shulz-Flory com formação de homólogos superiores.<sup>67</sup> Apenas recentemente esse mecanismo foi demonstrado experimentalmente ser inconsistente com a formação seletiva de 1-hexeno sob condições catalíticas.<sup>69</sup> O mecanismo envolvendo intermediários metalacido é o mais popular para explicar a alta seletividade à trimerização e tetramerização. Os sistemas de oligomerização seletiva têm sido descritos para catalisadores de cromo, titânio e tântalo, com os de cromo sendo os mais numerosos, ativos e seletivos.<sup>6a</sup> Porém, esse mecanismo tem sido descrito também para catalisadores que levam a uma oligomerização não-seletiva.<sup>70</sup>

### 3.3.1. Mecanismo Cossee

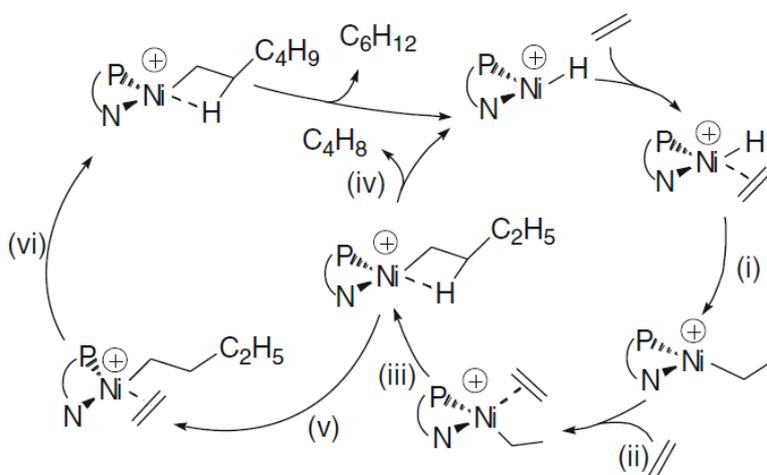
O mecanismo de Cossee é determinado pela inserção da olefina seguida pela migração, envolvendo um intermediário metal-hidreto durante a reação catalítica.<sup>71</sup> A reação de inserção de dupla ligação em ligações metal-hidreto ocorre através de um mecanismo concertado. O intermediário ou estado de transição é cíclico a quatro centros e apolar, contendo uma ligação agnóstica (interações entre ligações C-H de um ligante já coordenado e o centro metálico). A coordenação de uma olefina em posição cis-adjacente a uma ligação metal-hidreto é seguida pela ruptura das ligações  $\pi$  C-C e metal-hidreto, com formação concomitante das ligações  $\sigma$  metal-carbono e C-H. No produto final, o centro metálico e o hidreto estão em geometria “spin”.



**Esquema 55.** Representação do modo de formação da ligação carbono-carbono no processo de deslocamento-1,2.

Por fim, a etapa de terminação de cadeia se dá na forma de  $\beta$ -Eliminação. Nessa etapa, a geração de olefina coordenada a um centro metal-hidreto, só pode ocorrer se um sítio livre de coordenação cis-adjacente à ligação M-C for facilmente acessível.

No esquema abaixo é apresentada uma representação do mecanismo Cossee empregando um catalisador de níquel (II) contendo ligante fosfina-iminafosforano.<sup>72</sup>



**Esquema 56.** Esboço do mecanismo Cossee.

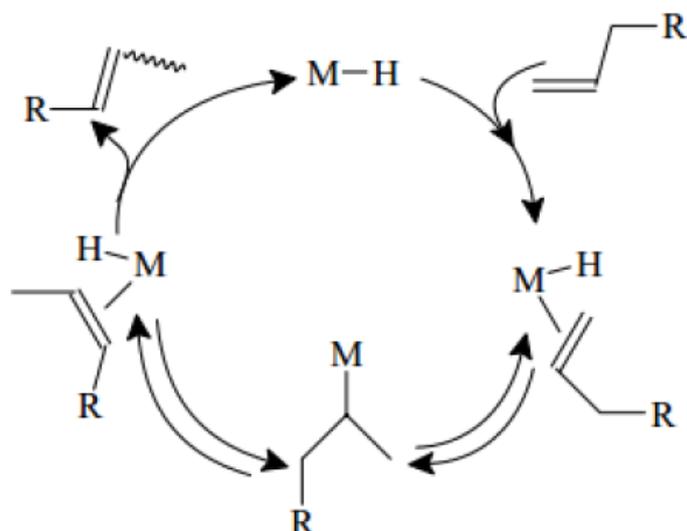
A formação da espécie ativa, o intermediário metal-hidreto, é obtido pela alquilação do centro metálico através de um agente alquilante (do tipo alquilalumínio) seguida de uma  $\beta$ -eliminação. Alternativamente, em função da natureza do precursor catalítico utilizado, pode ocorrer à eliminação de um grupamento alquila originalmente ligado ao metal. Neste tipo de mecanismo, depois da formação da espécie ativa, ocorre a coordenação da olefina ao metal, seguida pela inserção da olefina na ligação metal-hidreto, gerando uma espécie metal-alquil (i). É na etapa de iniciação que um ligante R (alquila ou H) ligado ao metal sofre migração para molécula do substrato (olefina) coordenada ao mesmo metal. Segue-se uma nova coordenação da olefina e posterior inserção da mesma na espécie metal-alquil, e assim por sucessivas etapas (etapa de propagação) até que ocorra a  $\beta$ -eliminação (iv), que pode gerar uma  $\alpha$ -olefina, produto cinético, ou olefina interna, produto termodinâmico e restaura a espécie ativa.<sup>72</sup>

De acordo com o mecanismo apresentado no Esquema 56, é possível perceber que três situações distintas podem ocorrer considerando a relação entre a velocidade de propagação ( $k_p$ ) e a velocidade de terminação ( $k_t$ ) no ciclo catalítico:

- (a) se  $k_p \gg k_t$  teremos a formação de polímero;
- (b) se  $k_p \sim k_t$  formam-se oligômeros;
- (c) se  $k_p \ll k_t$  haverá predominantemente a dimerização.

O tipo de reação que ocorrerá vai depender da natureza do metal, do seu estado de oxidação, da natureza dos ligantes e dos parâmetros de reação. Para metais dos grupos 4 a 6, a propagação prevalece (polimerização). Para os metais do grupo 10 a  $\beta$ -eliminação é favorecida, observando predominantemente dímeros a oligômeros leves. Entretanto, deve-se lembrar que dependendo dos ligantes coordenados ao centro metálico, como no caso do níquel (grupo 10), pode prevalecer a propagação, obtendo-se polímero.

A espécie catalítica metal-hidreto também é capaz de promover reações de isomerização, uma reação paralela indesejada quando o objetivo é a produção de  $\alpha$ -olefinas lineares.<sup>73</sup> Essa reação paralela ocorre pela adição da espécie hidreto nas olefinas produzidas ou mesmo na própria olefina de partida, quando são empregadas olefinas superiores. Desta forma, são geradas espécies metal-alquil de posição interna com posterior  $\beta$ -eliminação, levando a produção de olefinas internas, conforme Esquema 57.

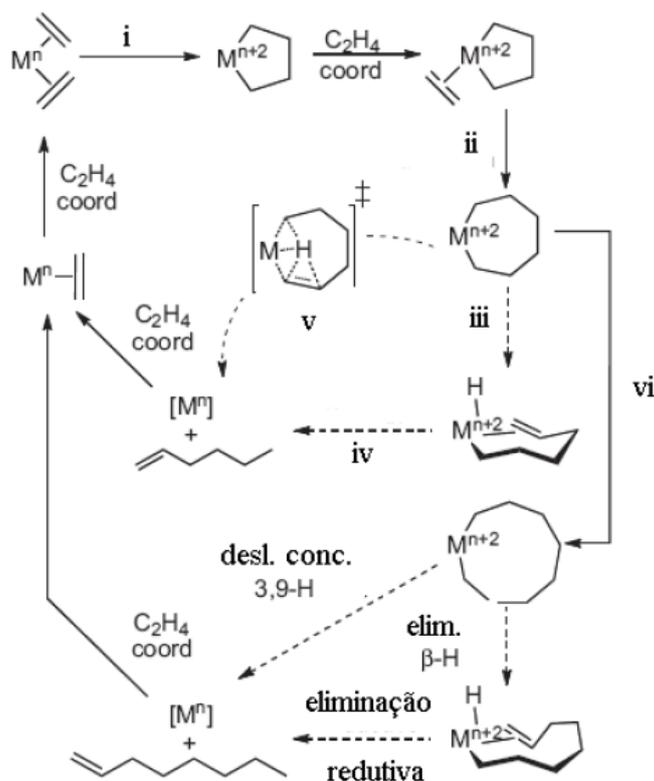


**Esquema 57.** Mecanismo de reação de isomerização de posição da dupla ligação carbono-carbono, paralela à reação de oligomerização catalisada por um complexo metal-hidreto.<sup>74</sup>

### 3.3.2. Mecanismo Metalaciclo

No mecanismo metalaciclo a espécie catalítica ativa não é do tipo metal-hidreto, mas sim é insaturada eletronicamente e possui dois sítios coordenativamente insaturados. Como observado no Esquema 58, para que uma reação de oligomerização possa ocorrer pelo mecanismo metalaciclo, a espécie ativa precisa apresentar dois sítios coordenativamente insaturados, ser insaturada do ponto de vista eletrônico, e facilmente suscetível de sofrer oxidação e redução, visto que neste mecanismo, o metal muda de estado de oxidação em dois elétrons em etapa intermediária.

Manyic, Walker e Wilson em seus primeiros estudos na formação seletiva do 1-hexeno durante experimentos de polimerização do etileno foram os primeiros a sugerir em 1977 um caminho mecanicista diferente da reação de crescimento de cadeia linear normal, Cossee-Arlman.<sup>69,75</sup> Para explicar a produção seletiva de 1-hexeno foi proposta a formação de metalaciclos de cromo como intermediários.<sup>6b,74</sup>



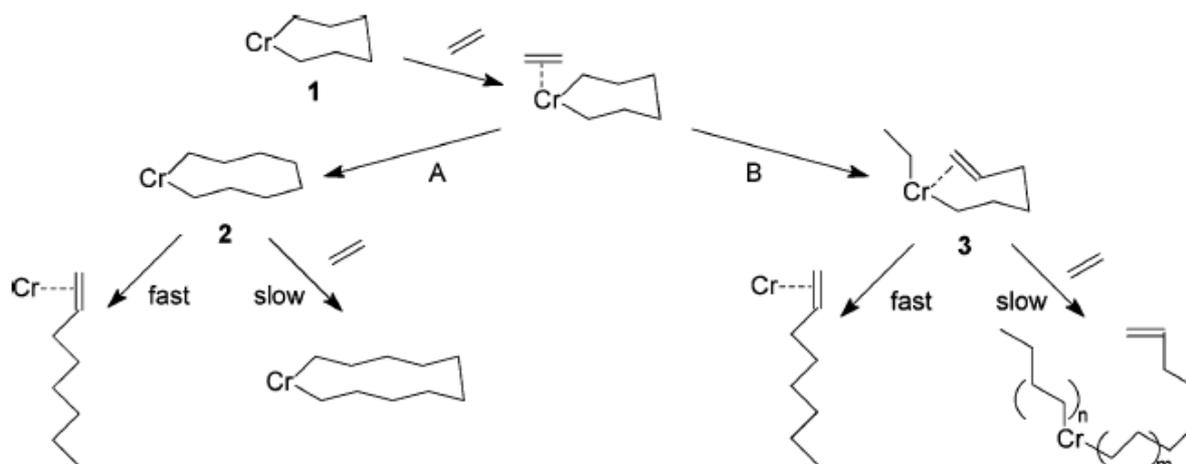
**Esquema 58.** Ciclo catalítico proposto para trimerização e tetramerização seletiva.<sup>5b,74</sup>

Após ativação, foi proposto a coordenação de 2 moléculas de etileno ao centro metálico de cromo, seguido por um acoplamento oxidativo (i) das espécies  $M^n$  formando o metalacíclopentano com estado de oxidação  $M^{n+2}$ . Os autores sugeriram uma transferência do H- $\beta$  para outra molécula de etileno coordenada levando a espécies de cromo-etil-butenil, as quais sofrem eliminação redutiva a 1-hexeno.<sup>6b</sup>

É importante destacar que o estado de transição para eliminação do H- $\beta$  do cromo-cíclopentano levando a 1-buteno é esperado conter grande tensão, assim nessa etapa a expansão do anel pela inserção de outra molécula de etileno (ii) é dominante. O resultante metalacícloheptano é suficientemente flexível para sofrer rapidamente uma eliminação do H- $\beta$  (iii), gerando uma espécie cromo-hexil-hidreto que por eliminação redutiva (iv) produz 1-hexeno para regenerar  $M^n$  e fechar o ciclo catalítico.<sup>6b</sup>

Ainda, resultados obtidos por pesquisadores da Sasol<sup>76</sup> utilizando experimentos de marcação para o sistema de tetramerização do etileno, os quais foram consistentes com a formação de intermediários metalaciclos durante a catálise. Nesse caso, os autores utilizaram uma mistura de  $C_2H_4$  e  $C_2D_4$  que foi exposta a um catalisador gerado *in situ* pela combinação de  $Cr(acac)_3$ ,  $Ph_2PN(iPr)PPh_2$ , e um aluminoxano como cocatalisador. Os produtos dessa reação foram então analisados por CG-FID e CG-MS, sendo que 1-octeno, 1-hexeno, e metilcíclopentano foram obtidos em quantidades suficientes para obter distribuições

quantitativas de isotopoméricas na análise de CG-MS. A proporção de  $C_2H_4$  e  $C_2D_4$  incorporado em cada produto pode ser calculada, independente do mecanismo, a partir da distribuição isotopomérica. Através da utilização deste valor, distribuições teóricas isotopoméricas produzidas para 1-octeno e 1-hexeno, tanto pelo mecanismo proposto metalaciclo como pelo mecanismo de crescimento de cadeia Cossee-Arlman, puderam ser calculadas. Para a formação de 1-octeno, no entanto, esta experiência não consegue distinguir entre os dois mecanismos, Esquema 59.



**Esquema 59.** Mecanismos propostos para formação de 1-octeno.

Os estudos de marcação com deutério não permitiram distinguir o mecanismo pelo qual alcenos lineares são liberados de seus metalaciclos. Estudos computacionais sugerem que a liberação de 1-hexeno a partir de intermediários metalacicloheptano procede via um deslocamento concertado 3,7-H com formal redução de 2 elétrons do metal, sem intermediários metal-hidreto (v) Esquema 58. Para a formação de 1-octeno, a inserção do etileno no intermediário cromocicloheptano (vi) para estender o anel a cromociclononano foi proposto competir em sistemas mais abertos PNP com eliminação  $\beta$ -H (ou deslocamento 3,7-H) do cromocicloheptano.<sup>6b</sup>

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1. MATERIAIS E PROCEDIMENTOS GERAIS

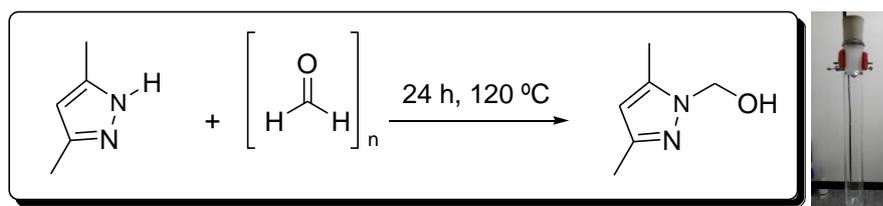
Todas as manipulações foram efetuadas em câmara de luvas ou em atmosfera de argônio usando técnicas de Schlenk. Etileno (White Martins Co., conexão SAWN nº 6, cilindro tipo T, padrão gases puros, pressão 112 kgf/cm<sup>2</sup>, volume 16kg) e argônio (Air Liquide, Argônio 5.0, pureza maior que 99,999%) foram deoxigenados e secos através de colunas de BTS (BASF) e ativados em peneira molecular (3Å) antes do uso. A vidraria utilizada foi deixada em estufa a 120 °C por 24 h e resfriada sob vácuo. Os solventes éter etílico (Et<sub>2</sub>O) e hexano foram destilados na presença de sódio e benzofenona. Acetonitrila (CH<sub>3</sub>CN) foi destilada na presença de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sob argônio antes de seu uso. Reagentes comerciais, NiCl<sub>2</sub>(DME) (DME = 1,2-dimetoxietano), CrCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>, n-Benzilamina, 8-Aminoquinolina, 2-Picolilamina, N,N-Dimetiletlenodiamina, Aminoetilpiridina, 2-Metoxibenzilamina, N-Feniletlenodiamina, 2-Fenoxianilina e 2-Fenoxietilamina foram adquiridos da Sigma-Aldrich e usados sem purificação. O reagente 3,5-dimetilpirazol (>99%) foi adquirido da Fluka e utilizado sem purificação. Paraformaldeído foi adquirido da Synth e utilizado sem purificação. Metilaluminoxano (MAO) (Witco, 5,21 % em peso total de Al em tolueno, com aproximadamente 20,0% de Trimetilalumínio – TMA) e sesquicloreto de etil alumínio (EASC - Akzo Nobel, 20% em massa de Al em solução de tolueno) foram utilizados como recebido. As soluções de trimetilalumínio em tolueno (2M, Aldrich Chemistry) e triisobutilalumínio em hexano (1M, Aldrich Chemistry) foram utilizados como recebido. As análises elementares (CHN) foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química – UFRGS, e os resultados foram obtidos a partir da média de duas determinações independentes. Os experimentos de ESI-MS(+) foram obtidos em um espectrômetro de massas Q-Tof (Micromass). O espectro de massas ESI-MS foi adquirido usando um ESI, voltagem do capilar de 3 kV e voltagem do cone de 10 V, as análises foram realizadas na Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul. As análises de infravermelho – FTIR - foram realizadas no equipamento Espectrômetro Bruker Alpha, acessório – ATR-ZnSe e ATR-diamante, modo – transmitância, nº de scans = 64, resolução = 4 cm<sup>-1</sup>. Espectros RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C foram obtidos em um espectrômetro Varian Inova 400 operando a 25 °C. Os deslocamentos químicos foram mostrados em ppm vs. SiMe<sub>4</sub>, e determinados por referência a partir dos picos de solvente residual. As análises de DSC foram realizadas no equipamento DSC Q2000, produzido pela TA Instruments, utilizando como gás de purga nitrogênio ultra-puro 50 mL/min, pan do tipo Aluminium Standard. As análises de IV, RMN e DSC foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química – UFRGS. A coleta dos dados de difração de raios X dos compostos **L3I** e **Cr7** foi realizada em um difratômetro Bruker D8 Venture Photon100,

utilizando a radiação de Mo K( $\alpha$ )(0,71073 Å) e sistema óptico de monocromatização, pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Maria. Todas as estruturas foram solucionadas empregando-se métodos diretos, através do programa SHELXS<sup>77a</sup>. Os refinamentos foram realizados com o pacote de programas SHELXL<sup>77a</sup> através do método de matriz completa/mínimos quadrados dos fatores estruturais  $F^2$ , com os parâmetros de deslocamento térmico anisotrópicos para todos os átomos não hidrogenóides. Os átomos de hidrogênio foram refinados isotropicamente na forma de grupos vinculados geometricamente aos respectivos átomos não hidrogenóides. Exceto para os átomos de hidrogênio ligados ao nitrogênio, que foram introduzidos no modelo estrutural através de análises por mapas diferenciais de Fourier, os átomos de hidrogênios foram finalmente incluídos nas suas posições calculadas.<sup>77c</sup> As representações gráficas das estruturas cristalinas foram executadas através dos programas DIAMOND e ORTEP.<sup>78</sup> As Tabelas 1A e 2A, em anexo, reúnem as informações da coleta de dados e refinamento das estruturas cristalinas dos compostos **L3I**, **Cr7a**, **Cr12** e **Ni15**.

## 4.2. SÍNTESE DOS PRÉ-LIGANTES BIS(PIRAZOLIL)

### 4.2.1. Síntese do 1-hidroximetil-3,5-dimetilpirazol

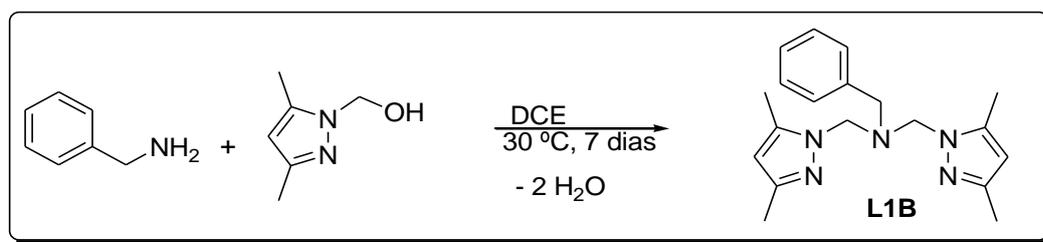
Uma mistura de 3,5-dimetilpirazol (5,20 g, 54,1 mmol) e paraformaldeído (1,60 g, 53,3 mmol) foi aquecida durante 24 h, a 120 °C em um tubo de vidro medindo 28 cm de altura x 4 cm diâmetro, sob agitação magnética. Após iniciar o aquecimento, cristais brancos foram obtidos na parede do frasco por sublimação da mistura reacional, em seguida o sistema foi resfriado até atingir a temperatura ambiente. Nesse momento a mistura reacional solidificou e possibilitou o recolhimento dos cristais por raspagem, os quais estavam aderidos à parede superior do frasco de vidro.<sup>79</sup> O rendimento do produto obtido foi de 75 % (4,96 g, 39,3 mmol). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 2,20 (s, 3H, CH<sub>3</sub>, 5-C - Pz), 2,26 (s, 1H, OH), 2,34 (s, 3H, CH<sub>3</sub>, 3-C - Pz), 5,41 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 5,83 (s, 1H, CH, 4-C - Pz). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 10,71 (CH<sub>3</sub>, 5-C - Pz), 13,08 (CH<sub>3</sub>, 3-C - Pz), 70,06 (CH<sub>2</sub>), 106,15 (Pz 4-C), 140,03 (Pz 3-C), 148,46 (Pz 5-C).



**Esquema 60.** Síntese do 1-hidroximetil-3,5-dimetilpirazol.

#### 4.2.2. Bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]-benzilamina (L1B)

A uma solução de benzilamina (0,400 g, 3,73 mmol) em 1,2-dicloroetano (DCE, 10 mL) foi adicionada uma solução de 1-hidroximetil-3,5-dimetilpirazol (0,950 g, 7,53 mmol) em 1,2-dicloroetano (15 mL). A mistura permaneceu sob agitação durante sete dias a 30°C. Decorrido o tempo, o solvente foi evaporado. A reação não foi completa, restando amina de partida, portanto foi adicionado mais 1-hidroximetil-3,5-dimetilpirazol em acetonitrila ( $\text{H}_3\text{C}=\text{CN}$ ), a solução permaneceu em agitação durante quatro dias à temperatura ambiente. Obteve-se um óleo branco, com 33 % de rendimento (0,390 g, 1,21 mmol). O pré-ligante **L1B** já está descrito na literatura.<sup>80</sup> Análise de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 1,98 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2,19 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 3,69 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4,92 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 5,78 (s, 2H, 4-Pz), 7,16 - 7,28 (m,  $J$  = 51,3 Hz, 5H, Ar-H). IV (ATR ZnSe,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2968 (f), 2915 (f), 2856 (f), 2813 (f), 1555 (m), 1454 (m), 1369 (F), 1310 (F), 1099 (F), 964 (m), 745 (m), 694 (m). Análise elementar para  $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{N}_5$ . Calculada: C: 70,56; H: 7,79; N: 21,65. Encontrada: C: 70,72; H: 7,34; N: 21,56.

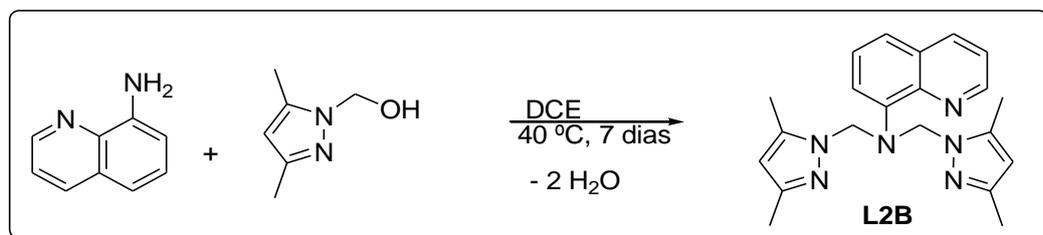


Esquema 61. Síntese do pré-ligante **L1B**.

#### 4.2.3. Bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]-aminoquinolina (L2B)

Esse pré-ligante é inédito e foi preparado seguindo um procedimento similar ao descrito para **L1B**. A uma solução de 8-aminoquinolina (0,720 g, 4,99 mmol) em 1,2-dicloroetano (DCE, 10 mL) foi adicionada uma solução de 1-hidroximetil-3,5-dimetilpirazol (1,30 g, 10,3 mmol) em 1,2-dicloroetano (15 mL). A mistura permaneceu sob agitação durante sete dias a 40 °C. Decorrido o tempo, o solvente foi evaporado. Esse pré-ligante foi submetido à vácuo, 60 °C, durante 12 h, intercaladas em períodos de 4h, para purificação através da sublimação do pirazol de partida que não reagiu. Obteve-se um sólido marron, com 22 % de rendimento (0,400 g, 1,11 mmol). Análise de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 2,22 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2,36 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 5,62 (s,  $J$  = 6,7 Hz, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 5,79 (s, 2H, 4-pirazol), 7,02 (t, 1H, Ar-H), 7,13 - 7,15 (d,  $J$  = 7,3 Hz, 1H, Ar-H), 7,21 - 7,22 (d,  $J$  = 7,6 Hz, 1H, Ar-H), 7,34 - 7,41 (m,  $J$  = 28,0 Hz, 2H, Ar-H), 8,04 - 8,06 (dd,  $J$  = 9,9 Hz, 1H, Ar-H), 8,70 - 8,72 (dd,  $J$  = 5,8 Hz, Ar-H). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 11,38 ( $\text{CH}_3$ ), 13,58 ( $\text{CH}_3$ ), 58,26 ( $\text{CH}_2$ ), 106,23 (CH, 4-pirazol), 107,15 (CH, Ar-C), 116,01 (CH, Ar-C), 121,46 (CH, Ar-C), 127,69 (CH, Ar-C),

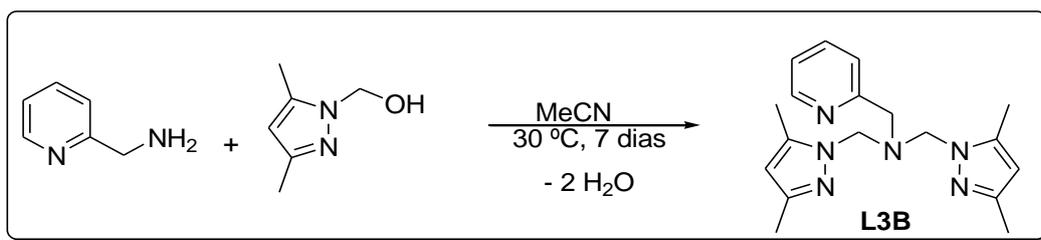
128,54 (C, Ar-C), 136,08 CH, Ar-C), 138,16 (C, 3-pirazol), 139,02 (C, Ar-C), 142,42 (C, 5-pirazol), 147,28 (CH, Ar-C). IV (ATR diamante,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3386 (f), 2979 (f), 2915 (f) 1575 (f), 1519 (F), 1383 (f), 1310 (f), 1225 (f), 1118 (m), 976 (f), 815 (m), 785 (F), 746 (F), 608 (m). Análise elementar para  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_6$ . Calculada: C: 69,97; H: 6,71; N: 23,32. Encontrada: C: 70,58; H: 5,96; N: 22,37.



**Esquema 62.** Síntese do pré-ligante **L2B**.

#### 4.2.4. Bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]-picolilamina (**L3B**)

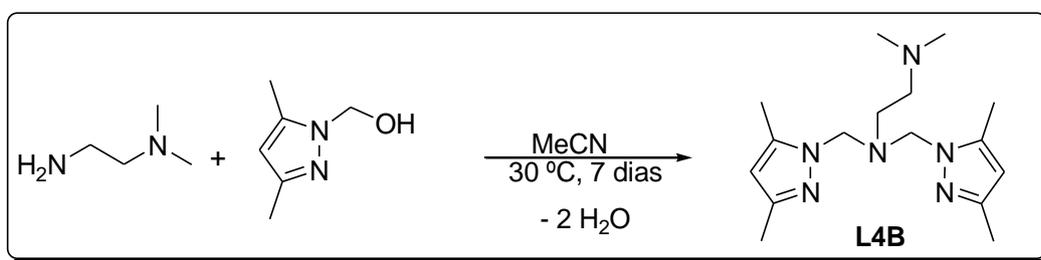
A uma solução de 2-picolilamina (ou 2-(aminometil)piridina) (0,430 g, 3,98 mmol) em acetonitrila seca (10 mL) foi adicionada uma solução de 1-hidroximetil-3,5-dimetilpirazol (1,00 g, 7,93 mmol) em acetonitrila seca (15 mL), sob atmosfera de argônio. A mistura permaneceu sob agitação durante sete dias a  $30\text{ }^\circ\text{C}$ . Decorrido o tempo, o solvente foi evaporado, restando um óleo branco. Em seguida, o óleo foi dissolvido em éter etílico e foram realizadas extrações com água deionizada (3 x 15 mL). A fase orgânica foi recolhida e adicionou-se  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Posteriormente, o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  foi separado da solução por filtração simples. O solvente da solução foi removido sob vácuo e obteve-se um óleo branco, com 29 % de rendimento (0,370 g, 1,14 mmol). O pré-ligante **L3B** já está descrito na literatura.<sup>81</sup> Análise de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $400\text{ MHz}$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 2,03$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ),  $2,19$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ),  $3,88$  (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ),  $4,99$  (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ),  $5,77$  (s, 2H, 4-pirazol),  $7,11 - 7,17$  (m,  $J = 24,5\text{ Hz}$ , 2H, Ar-H),  $7,58$  (t, 1H, Ar-H),  $8,48 - 8,49$  (d,  $J = 4,3\text{ Hz}$ , 1H, Ar-H). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $101\text{ MHz}$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 10,63$  ( $\text{CH}_3$ ),  $13,50$  ( $\text{CH}_3$ ),  $54,61$  ( $\text{CH}_2$ ),  $65,01$  ( $\text{CH}_2$ ),  $105,74$  (CH, 4-pirazol),  $122,11$  (CH, Ar-C),  $123,13$  (CH, Ar-C),  $136,48$  (CH, Ar-C),  $139,97$  (C, 3-pirazol),  $147,65$  (CH, Ar-C),  $148,84$  (C, 5-pirazol),  $158,61$  (C, Ar-C). IV (ATR ZnSe,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3014 (f), 2926 (f), 2870 (f), 1683 (f), 1588 (m), 1555 (F), 1419 (F), 1373 (m), 1308 (m), 1118 (f), 975 (m), 760 (F). Análise elementar para  $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Calculada: C: 63,13; H: 7,65; N: 24,54. Encontrada: C: 64,20; H: 6,94; N: 24,93.



**Esquema 63.** Síntese do pré-ligante **L3B**.

#### 4.2.5. Bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]-dimetiletenodiamina (**L4B**)

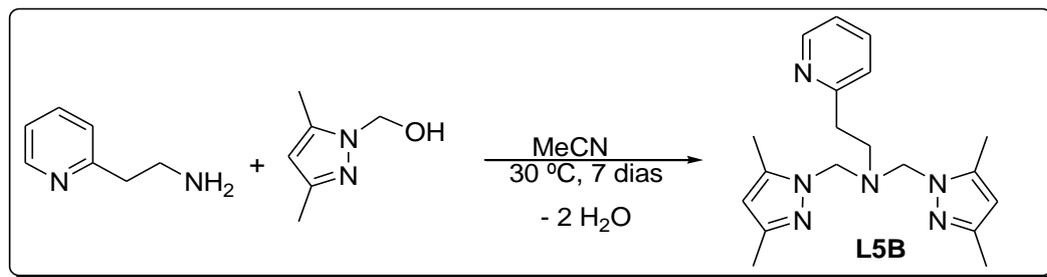
Esse pré-ligante foi preparado seguindo um procedimento similar ao descrito para **L3B**. A uma solução de N,N-dimetiletenodiamina (0,530 g, 6,01 mmol) em acetonitrila seca (10 mL) foi adicionada uma solução de 1-hidroximetil-3,5-dimetilpirazol (1,52 g, 12,0 mmol) utilizando o mesmo solvente (15 mL), em atmosfera de argônio. A mistura permaneceu sob agitação durante sete dias, a 30°C. Decorrido o tempo, o solvente foi evaporado, restando um óleo incolor. Em seguida, o óleo foi dissolvido em éter etílico e foram realizadas extrações com água deionizada (3 x 15 mL). A fase orgânica foi recolhida e adicionou-se Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Posteriormente, o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foi separado da solução por filtração simples. O solvente da solução foi removido sob vácuo e obteve-se um óleo incolor, com 48,3 % de rendimento (0,890 g, 2,92 mmol). O pré-ligante **L4B** já está descrito na literatura.<sup>82</sup> Análise de RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, 25 °C): δ = 2,11 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2,18 – 2,32 (m, 14H, CH<sub>3</sub> e CH<sub>2</sub>), 2,74 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 4,91 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 5,79 (s, 2H, 4-pirazol). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, 25 °C): δ = 10,89 (CH<sub>3</sub>), 13,50 (CH<sub>3</sub>), 45,44 (CH<sub>2</sub>), 47,06 (CH<sub>2</sub>), 57,31(CH<sub>2</sub>), 65,67 (CH<sub>2</sub>); 105,76 (CH, 4-pirazol), 139,70 (C, 3-pirazol), 147,41 (C, 5-pirazol). IV (ATR ZnSe, cm<sup>-1</sup>): 2945 (m), 2866 (f), 2818 (f), 2771 (f), 1554 (F), 1458 (F), 1418 (m), 1371 (f), 1314 (f), 1027 (F), 972 (f), 774 (F). Análise elementar para C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>N<sub>6</sub>.H<sub>2</sub>O. Calculada: C: 59,60; H: 9,38; N: 26,06. Encontrada: C: 59,17; H: 8,65; N: 25,80.



**Esquema 64.** Síntese do pré-ligante **L4B**.

#### 4.2.6. Bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]-aminoetilpiridina (L5B)

Esse pré-ligante é inédito e foi preparado seguindo um procedimento similar ao descrito para **L3B**. A uma solução de 2,2-aminoetilpiridina (0,990 g, 8,10 mmol) em acetonitrila seca (10 mL) foi adicionada uma solução de 1-hidroximetil-3,5-dimetilpirazol (2,05 g, 16,2 mmol) utilizando o mesmo solvente (15 mL), sob atmosfera de argônio. A mistura permaneceu sob agitação durante sete dias, a 30 °C. Decorrido o tempo, o solvente foi evaporado, restando um óleo incolor. Em seguida, o óleo foi dissolvido em éter etílico e foram realizadas extrações com água deionizada (3 x 15 mL). A fase orgânica foi recolhida e adicionou-se Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Posteriormente, o Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foi separado da solução por filtração simples. O solvente da solução foi removido sob vácuo e, obteve-se um óleo levemente amarelo, com 47,4 % de rendimento (1,31 g, 3,87 mmol). Análise de RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, 25 °C): δ = 2,06 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2,20 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2,77 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 3,07 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 4,91 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 5,77 (s, 2H, 4-pirazol), 6,84 -6,86 (d, *J* = 7,8 Hz, 1H, Ar-H), 7,04 - 7,11 (m, *J* = 29,0 Hz, 1H, Ar-H), 7,47 - 7,48 (t, *J* = 1,8 Hz, 1H, Ar-H), 8,44 - 8,46 (d, *J* = 5,6 Hz, 1H, Ar-H). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz, 25 °C): δ = 10,85 (CH<sub>3</sub>), 13,59 (CH<sub>3</sub>), 35,92 (*J* = 39,4 Hz, CH<sub>2</sub>), 49,28 (CH<sub>2</sub>), 65,71 (CH<sub>2</sub>), 105,75 (*J* = 26,3 Hz, CH, 4-pirazol), 121,18 (*J* = 10,9 Hz, CH, Ar-C), 123,14 (*J* = 11,6 Hz, CH, Ar-C), 136,23 (*J* = 17,3 Hz, CH, Ar-C), 139,81 (*J* = 18,0 Hz, C, 3-pirazol), 147,34 (*J* = 36,8 Hz, CH, Ar-C), 148,99 (*J* = 17,7 Hz, C, 5-pirazol), 160,08 (C, Ar-C). IV (ATR ZnSe, cm<sup>-1</sup>): 3398 (ombro), 3216 (ombro), 3145 (f), 2922 (m), 2866 (f), 1585 (f), 1553 (F), 1425 (F), 1371 (m), 1314 (f), 1117 (m), 981 (f), 773 (F). Análise elementar para C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>N<sub>6</sub>.H<sub>2</sub>O. Calculada: C: 64,02; H: 7,92; N: 23,58. Encontrada: C: 64,41; H: 7,71; N: 24,23.

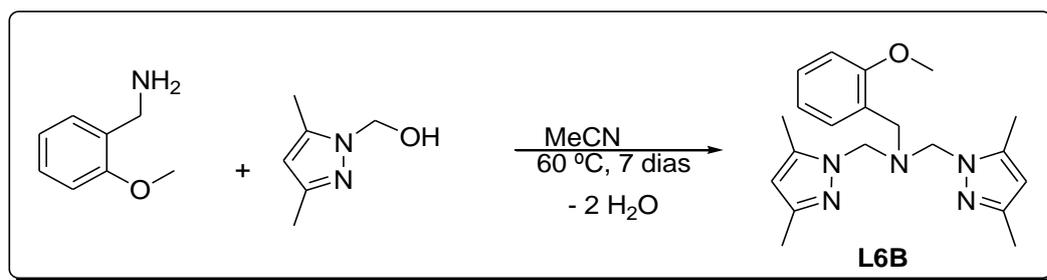


Esquema 65. Síntese do pré-ligante **L5B**.

#### 4.2.7. Bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]-metoxibenzilamina (L6B)

Esse pré-ligante é inédito e foi preparado seguindo um procedimento similar ao descrito para **L3B**. A uma solução de 2-metoxibenzilamina (1,37 g, 9,98 mmol) em acetonitrila (10 mL) foi adicionada uma solução de 1-hidroximetil-3,5-dimetilpirazol (2,52 g, 19,9 mmol) em acetonitrila (15 mL). A mistura permaneceu sob agitação durante sete dias, a 60°C. Decorrido

o tempo, foi adicionado  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à solução, a qual ficou sob agitação durante 1 h, seguida de filtração simples. Após a evaporação do solvente, obteve-se um óleo amarelo, o qual foi submetido a vácuo durante 4 h a  $50^\circ\text{C}$  para purificação através da sublimação do pirazol de partida que não reagiu. Após trinta dias, aproximadamente, obteve-se um sólido viscoso e semicristalino, com 16,5 % de rendimento (0,580 g, 1,64 mmols). Análise de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 1,92$  (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2,19 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 3,72 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3,74 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4,90 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 5,76 (s, 2H, 4-pirazol), 6,79 – 6,90 (m,  $J = 32,2$  Hz, 2H, Ar-H), 7,18 – 7,23 (m,  $J = 13,9$  Hz, 2H, Ar-H). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 10,21$  ( $\text{CH}_3$ ), 13,40 ( $\text{CH}_3$ ), 46,64 ( $\text{CH}_2$ ), 54,91 ( $\text{CH}_3$ ), 64,71 ( $\text{CH}_2$ ), 105,50 (CH, 4-pirazol), 110,11 (CH, Ar-C), 120,22 (CH, Ar-C), 125,96 (C, Ar-C), 128,27 (CH, Ar-C), 130,34 (CH, Ar-C), 139,89 (C, 3-pirazol), 147,04 (C, 5-pirazol), 157,59 (C, Ar-C). IV (ATR ZnSe,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3069 (f), 2922 (f), 2859 (f), 1594 (f), 1555 (m), 1450 (m), 1379 (f), 1243 (F), 1099 (m), 1027 (m), 981 (f), 750 (F). Análise elementar para  $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{O}$ . Calculada: C: 67,96; H: 7,70; N: 19,81. Encontrada: C: 66,71; H: 7,61; N: 19,65.

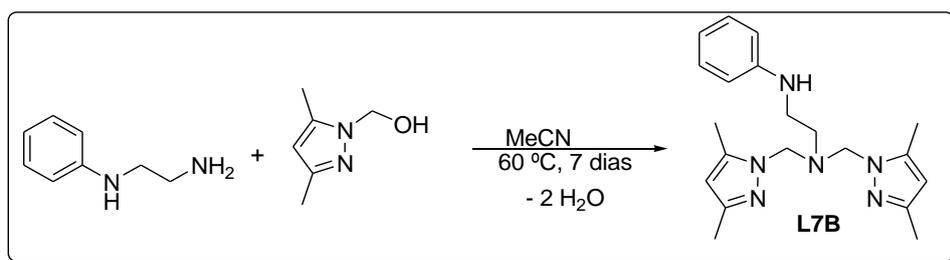


**Esquema 66.** Síntese do pré-ligante **L6B**.

#### 4.2.8. Bis[3,5-dimetil-1-pirazolil]metil]-feniletlenodiamina (**L7B**)

Esse pré-ligante foi preparado seguindo um procedimento similar ao descrito para **L3B**. A uma solução de N-feniletlenodiamina (1,36 g, 9,98 mmol) em acetonitrila (10 mL) foi adicionada uma solução de 1-hidroximetil-3,5-dimetilpirazol (2,52 g, 19,9 mmol) em acetonitrila (15 mL). A mistura permaneceu sob agitação durante cinco dias, a  $60^\circ\text{C}$ . Decorrido o tempo, foi adicionado  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  à solução, a qual ficou sob agitação durante 1 h, seguida de filtração simples. Após a remoção do solvente, obteve-se um óleo marrom, o qual foi submetido a vácuo durante 4 h a  $50^\circ\text{C}$  para purificação através da sublimação do pirazol de partida que não reagiu. Após trinta dias, aproximadamente, obteve-se um sólido viscoso e semicristalino, com 38,5 % de rendimento (1,36 g, 3,86 mmol). O pré-ligante **L7B** já está descrito na literatura.<sup>83</sup> Análise de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 2,21$  (s, 6H,  $2\text{CH}_3$ ), 2,30 (s, 6H,  $2\text{CH}_3$ ), 3,13 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3,36 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4,17 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4,89 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 5,82 (s, 2H,

CH, 4-pirazol), 6,47 – 6,49 (d,  $J = 7,8$  Hz, 2H, Ar-H), 6,69 (t, 1H, Ar-H), 7,19 – 7,23 (m,  $J = 15,9$  Hz, 2H, Ar-H). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, 25 °C):  $\delta = 11,02$  ( $\text{CH}_3$ ), 12,11 ( $\text{CH}_3$ ), 13,43 ( $\text{CH}_3$ ), 45,85 ( $\text{CH}_2$ ), 49,49 ( $\text{CH}_2$ ), 64,95 ( $\text{CH}_2$ ), 67,28 ( $\text{CH}_2$ ), 103,86 (CH, 4-pirazol), 105,79 (CH, 4-pirazol), 111,58 (2CH, Ar-C), 116,39 (CH, Ar-C), 129,13 (2CH, Ar-C), 139,66 (C, 3-pirazol), 144,13 (C, 3-pirazol), 146,26 (C, Ar-C), 147,72 (C, 5-pirazol). IV (ATR ZnSe,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3208 (ombro), 3033 (f), 2922 (f), 2850 (f), 1673 (f), 1594 (F), 1497 (F), 1370 (F), 1187 (m), 1140 (f), 1029 (f), 741 (F), 687 (m). Análise elementar para  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_6 \cdot (\text{OH})$ . Calculada: C: 65,01; H: 7,91; N: 22,75. Encontrada: C: 66,26; H: 7,52; N: 21,47.

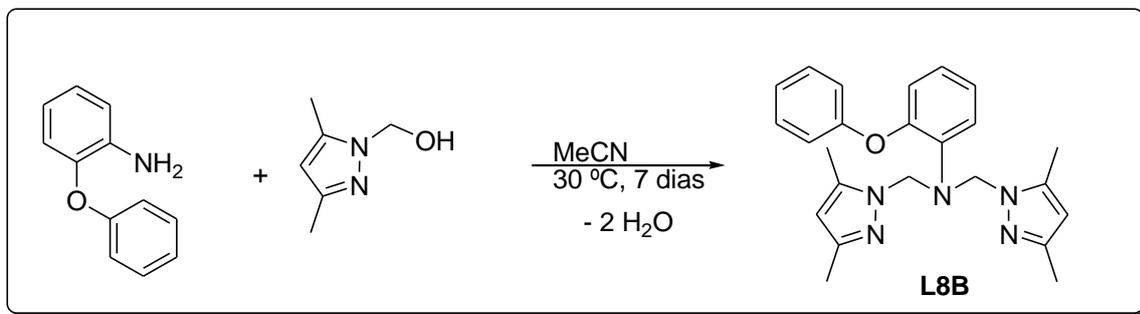


**Esquema 67.** Síntese do pré-ligante **L7B**.

#### 4.2.9. Bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]-fenoxianilina (**L8B**)

Esse pré-ligante foi preparado seguindo um procedimento similar ao descrito para **L3B**. A uma solução de 2-fenoxianilina (0,93 g, 5 mmol) em acetonitrila seca (10 mL) foi adicionada uma solução de 1-hidroximetil-3,5-dimetilpirazol (1,26 g, 10 mmol) no mesmo solvente sob atmosfera de argônio (15 mL). A mistura permaneceu sob agitação durante sete dias, a 30°C. Decorrido o tempo, o solvente foi evaporado, restando um óleo incolor. Em seguida, o óleo foi dissolvido em éter etílico e foram realizadas extrações com água deionizada (3 x 15 mL). A fase orgânica foi recolhida e adicionou-se  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Posteriormente, o  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  foi separado da solução por filtração simples. Após a remoção do solvente, obteve-se um sólido branco. O sólido foi dissolvido em acetonitrila a quente, seguido de resfriamento lento até temperatura ambiente e finalizado a -18 °C, obteve-se um sólido branco, com 25,2 % de rendimento (0,51 g, 1,26 mmols). Análise de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25 °C):  $\delta = 2,18 - 2,20$  (d,  $J = 11,9$  Hz, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 5,40 (d, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 5,75 (s, 2H, CH, 4-pirazol), 6,69 – 6,73 (m,  $J = 16,8$  Hz, 1H, Ar-H), 6,80 – 6,82 (dd,  $J = 9,4$  Hz, 1H, Ar-H), 6,89 – 6,91 (d,  $J = 7,7$  Hz, 2H, Ar-H), 7,02 – 7,07 (m,  $J = 21,3$  Hz, 2H, Ar-H), 7,15 – 7,17 (dd,  $J = 9,4$  Hz, 1H, Ar-H), 7,27 – 7,30 (m,  $J = 12,7$  e 5,2 Hz, 2H, Ar-H). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, 25 °C):  $\delta = 11,25$  ( $\text{CH}_3$ ), 13,61 ( $\text{CH}_3$ ), 58,40 ( $\text{CH}_2$ ), 106,18 (CH, 4-pirazol), 113,88 (CH, Ar-C), 117,71 (CH, Ar-C), 119,08 (CH, Ar-C), 119,47 (2CH, OAr-C), 123,05 (CH, OAr-C), 124,94 (CH, Ar-C), 129,83 (2CH, OAr-C),

138,03 (C, Ar-C), 138,94 (C, 3-pirazol), 143,87 (C, Ar-C), 147,64 (C, 5-pirazol), 157,49 (C, OAr-C). IV (ATR ZnSe,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3312 (m), 3056 (f), 2922 (f), 2908 (f), 1608 (f), 1513 (m), 1450 (f), 1275 (m), 1212 (F), 1164 (f), 1099 (f), 1027 (f), 870 (f), 742 (m), 678 (f). Análise elementar para  $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{O}$ .(C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>NO). Calculada: C: 73,69; H: 6,53; N: 14,32. Encontrada: C: 73,05; H: 6,13; N: 14,45.

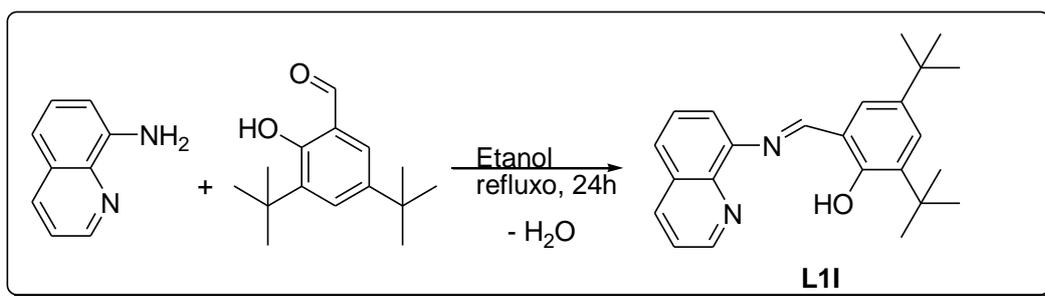


**Esquema 68.** Síntese do pré-ligante **L8B**.

### 4.3. SÍNTESE DOS PRÉ-LIGANTES TRIDENTADOS IMINA-FENOLATO

#### 4.3.1. 3,5-*t*Bu-2-(OH)C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>CH-N-8-C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>N (L1I)

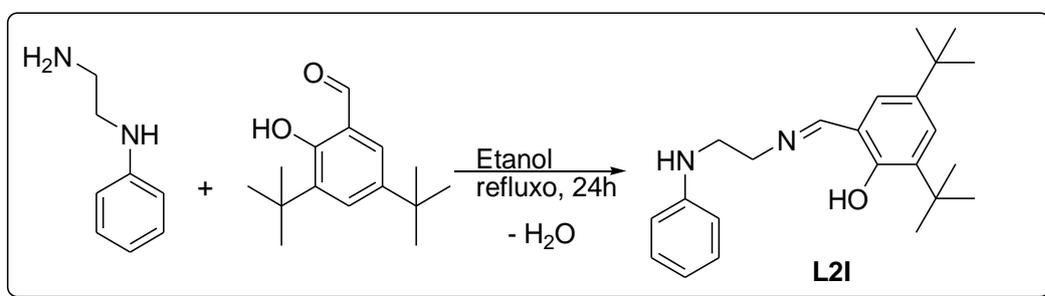
A uma solução de 8-aminoquinolina (2,16 g, 15 mmol) em etanol (30 mL), foi adicionada gota a gota uma solução de 3,5-di-*tert*-butil-2-hidroxibenzaldeído (3,52 g, 15 mmol) em etanol (60 mL). A solução permaneceu em refluxo durante 24h e, posteriormente a mesma foi resfriada à temperatura ambiente. A completa precipitação do pré-ligante ocorreu a -18 °C, após um período de 24 h, recristalizando o composto e levando a obtenção do produto puro. O sólido laranja formado foi filtrado e seco sob vácuo. O rendimento foi de 77,0 % (4,16 g, 11,5 mmol). O pré-ligante **L1I** já está descrito na literatura.<sup>84</sup> Análise de RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 1,25 (s, 9H, 3CH<sub>3</sub>), 1,41 (s, 9H, 3CH<sub>3</sub>), 7,21 (d, 1H, 4-hidroxibenzaldeído), 7,37 – 7,42 (m, 3H, 6-hidroxibenzaldeído + 2 Ar-H), 7,50 (t, 1H, Ar-H), 7,64 (dd, 1H, Ar-H), 8,13 (dd, 1H, Ar-H), 8,79 (s, -CH=N-), 8,90 (dd, 1H, Ar-H), 14,13 (1H, -OH). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 29,66 (3CH<sub>3</sub>), 31,64 (3CH<sub>3</sub>), 34,26 (C, *t*-butil), 35,29 (C, *t*-butil), 118,73 (*J* = 7,2 Hz, C, 1-hidrobzenaldeído), 119,61 (CH, Ar-C), 121,72 (CH, 6-hidrobzenaldeído), 125,84 (CH, Ar-C), 126,75 (CH, Ar-C), 127,11 (CH, 4-hidrobzenaldeído), 128,29 (CH, Ar-C), 129,34 (C, Ar-C), 136,16 (CH, Ar-C), 137,22 (C, 3-hidrobzenaldeído), 140,42 (C, Ar-C), 142,44 (C, 5-hidrobzenaldeído), 146,37 (CH, Ar-C), 150,50 (C, Ar-C), 159,11 (C, 2-hidrobzenaldeído), 166,69 (CH, N=C-H). Análise elementar para  $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}$ . Calculada: C: 79,96; H: 7,83; N: 7,77. Encontrada: C: 78,85; H: 7,78; N: 7,71.



**Esquema 69.** Síntese do pré-ligante **L1I**.

#### 4.3.2. 3,5-*t*Bu-2-(OH)C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>CH=N-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-NH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (**L2I**)

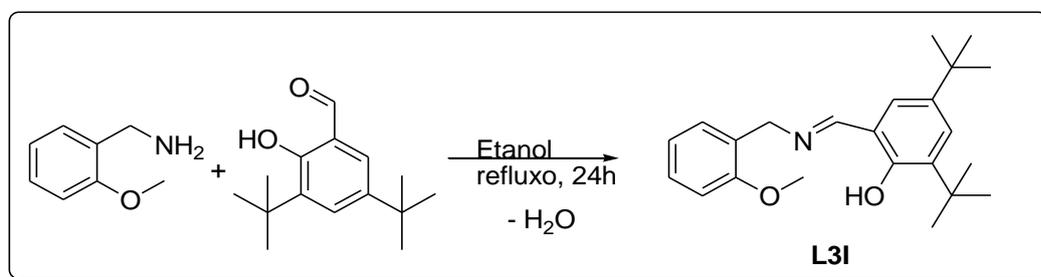
Esse pré-ligante foi preparado seguindo um procedimento similar ao descrito para **L1I**, iniciando com N-feniletilenodiamina (2,00 g, 14,7 mmol) e 3,5-di-*tert*-butil-2-hidroxibenzaldeído (3,44 g, 14,7 mmol) resultou em um sólido amarelo. O rendimento foi de 61,4 % (3,18 g, 9,01 mmol). O pré-ligante **L2I** já está descrito na literatura.<sup>85</sup> Análise de RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, 25 °C): δ = 1,23 (s, 9H, 3CH<sub>3</sub>), 1,37 (s, 9H, 3CH<sub>3</sub>), 3,43 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 3,73 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 6,56 – 6,59 (dd, *J* = 9,6 Hz, 2H, Ar-H), 6,65 (t, 1H, NH), 6,99 – 7,00 (d, *J* = 2,4 Hz, 1H, Ar-H), 7,11 – 7,11 (dd, *J* = 8,6, 7,4 Hz, 2H, Ar-H), 7,18 (s, 1H, 4-hidroxibenzaldeído), 7,32 – 7,32 (d, *J* = 2,5 Hz, 6-hidroxibenzaldeído), 8,27 (s, 1H, -CH=N-). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz): δ = 29,57 (3CH<sub>3</sub>), 31,63 (3CH<sub>3</sub>), 34,26 (C, *t*-butil), 35,17 (C, *t*-butil), 44,30 (CH<sub>2</sub>), 58,57 (CH<sub>2</sub>), 113,22 (CH, Ar-C), 117,85 (*J* = 7,3 Hz, CH, Ar-C), 126,14 (2CH, 1,6-hidroxibenzaldeído), 127,24 (CH, 4-hidroxibenzaldeído), 129,45 (2CH, Ar-C), 136,88 (C, 3-hidroxibenzaldeído), 140,32 (C, 5-hidroxibenzaldeído), 147,70 (C, Ar-C), 158,14 (C, 2-hidroxibenzaldeído), 167,77 (CH, N=C-H). IV (ATR ZnSe, cm<sup>-1</sup>): 3772 (f), 3421 (m), 2957 (F), 2864 (m), 1629 (f), 1597 (F), 1471 (m), 1243 (m), 1167 (f), 1121 (f), 863 (m), 736 (F), 694 (f). Análise elementar para C<sub>23</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O. Calculada: C: 78,36; H: 9,15; N: 7,95. Encontrada: C: 77,23; H: 8,26; N: 7,92.



**Esquema 70.** Síntese do pré-ligante **L2I**.

#### 4.3.3. 3,5-*t*Bu-2-(OH)C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>CH-N-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-N-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OMe (L3I)

Esse pré-ligante foi preparado seguindo um procedimento similar ao descrito para L1I, iniciando com 2-metoxibenzilamina (2,00 g, 14,6 mmol) e 3,5-di-*tert*-butil-2-hidroxibenzaldeído (3,42 g, 14,6 mmol) resultou em um sólido amarelo. O rendimento foi de 91,0 % (4,82 g, 13,6 mmol). O pré-ligante L3I já está descrito na literatura.<sup>86</sup> O cristal amarelo de L3I analisado por difração de raios X foi obtido através da evaporação lenta de solução concentrada do produto em éter etílico à temperatura ambiente. Análise de RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, 25 °C): δ = 1,3 (s, 9H, 3CH<sub>3</sub>), 1,43 (s, 9H, 3CH<sub>3</sub>), 3,84 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4,79 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 6,88 – 6,96 (m, 2H, Ar-H), 7,08 (d, 1H, 6-hidroxibenzaldeído), 7,24 – 7,28 (m, 2H, Ar-H), 7,36 (d, 1H, 4-hidroxibenzaldeído), 8,40 (s, 1H, -CH=N-), 13,95 (1H, -OH). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz): δ = 29,58 (3CH<sub>3</sub>), 31,67 (3CH<sub>3</sub>), 34,26 (C, *t*-butil), 35,17 (C, *t*-butil), 55,47 (CH<sub>2</sub>), 57,65 (CH<sub>3</sub>), 110,41 (CH, Ar-C), 118,20 (CH, Ar-C), 120,74 (C, Ar-C), 126,03 (CH, Ar-C), 126,75 (CH, 1-hidrobenzaldeído), 126,93 (CH, 4-hidrobenzaldeído), 128,66 (CH, Ar-C), 129,44 (CH, Ar-C), 136,82 (C, 3-hidrobenzaldeído), 139,97 (C, 5-hidrobenzaldeído), 157,31 (C, 2-hidrobenzaldeído), 158,41 (C, Ar-C), 166,81 (CH, N=C-H). IV (ATR ZnSe, cm<sup>-1</sup>): 2954 (F), 2905 (f), 2866 (f), 1624 (m), 1594 (m), 1458 (m), 1243 (F), 1171 (f), 1027 (m), 829 (f), 742 (m). Análise elementar para C<sub>23</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>2</sub>. Calculada: C: 78,15; H: 8,84; N: 3,96. Encontrada: C: 78,01; H: 8,58; N: 3,97.

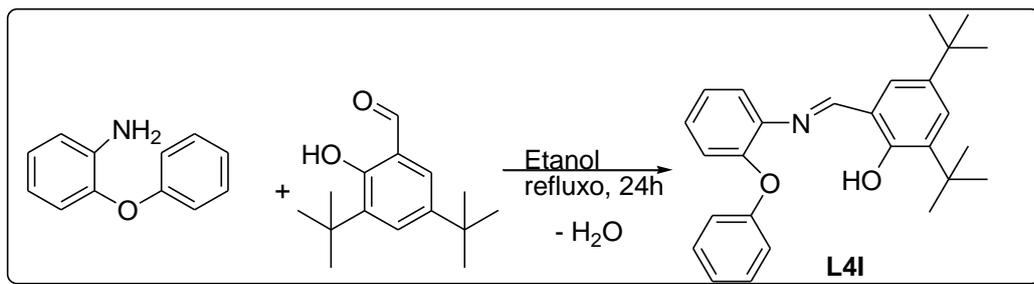


Esquema 71. Síntese do pré-ligante L3I.

#### 4.3.4. 3,5-*t*Bu-2-(OH)C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>CH-N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (L4I)

Esse pré-ligante foi preparado seguindo um procedimento similar ao descrito para L1I, iniciando com 2-fenoxianilina (2,08 g, 11,2 mmol) e 3,5-di-*tert*-butil-2-hidroxibenzaldeído (2,63 g, 11,2 mmol) resultou em um sólido amarelo pálido. O rendimento foi 92,0 % (4,14 g, 10,3 mmol). O pré-ligante L4I já está descrito na literatura.<sup>85a,b;87;87</sup> Análise de RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, 25 °C): δ = 1,21 (s, 9H, 3CH<sub>3</sub>), 1,30 (s, 9H, 3CH<sub>3</sub>), 6,88 – 6,90 (d, *J* = 7,7 Hz, 2H, Ar-H), 6,94 – 7,00 (m, *J* = 7,7 Hz, 2H, Ar-H), 7,11 – 7,24 (m, *J* = 54,1 Hz, 6H, 5 Ar-H + 4-hidroxibenzaldeído), 7,32 - 7,33 (1H, *J* = 2,4 Hz, 1H, 6-hidroxibenzaldeído), 8,59 (s, 1H,

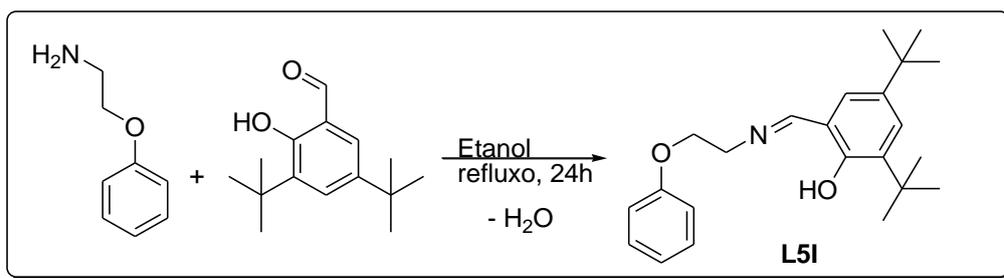
-CH=N-), 13,33 (1H, -OH). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 29,49 (3CH<sub>3</sub>), 31,60 (3CH<sub>3</sub>), 34,27 (C, *t*-butil), 35,20 (C, *t*-butil), 117,90 (C, 1-hidrobenzaldeído + CH, Ar-C), 118,39 (2CH, Ar-C), 120,90 (CH, Ar-C), 121,19 (CH, Ar-C), 122,91 (CH, Ar-C), 124,79 (CH, 6-hidrobenzaldeído), 126,87 (CH, 4-hidrobenzaldeído), 127,50 (2CH, Ar-C), 128,17 (C, 3-hidrobenzaldeído), 129,75 (2C, Ar-C + 5-hidrobenzaldeído), 149,55 (C, Ar-C), 157,84 (C, 2-hidrobenzaldeído), 158,59 (C, Ar-C), 164,66 (CH, N=C-H). Análise elementar para C<sub>27</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>2</sub>. Calculada: C: 80,76; H: 7,78; N: 3,49. Encontrada: C: 79,86; H: 7,42; N: 3,47.



**Esquema 72.** Síntese do pré-ligante **L4I**.

#### 4.3.5. 3,5-*t*Bu-2-(OH)C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>CH-N-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**L5I**)

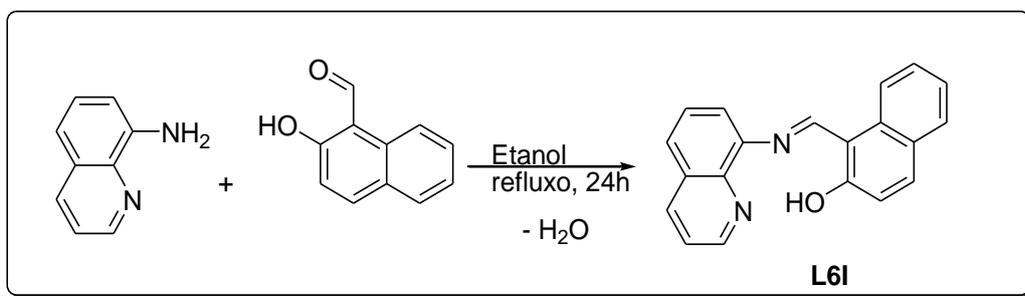
Esse pré-ligante foi preparado seguindo um procedimento similar ao descrito para **L1I**, iniciando com 2-fenoxietilamina (2,05 g, 14,9 mmol) e 3,5-di-tert-butil-2-hidroxibenzaldeído (3,51 g, 14,9 mmol) resultou em um sólido amarelo. O rendimento foi 92,0 % (5,09 g, 14,4 mmol). O pré-ligante **L5I** já está descrito na literatura.<sup>86,87</sup> Análise de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 1,21 (s, 9H, 3CH<sub>3</sub>), 1,32 (s, 9H, 3CH<sub>3</sub>), 3,76 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 4,69 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 6,83 – 6,88 (m,  $J$  = 20,9 Hz, 3H, Ar-H), 7,02 - 7,03 (d,  $J$  = 2,5 Hz, 1H, 4-hidroxibenzaldeído), 7,17 – 7,22 (m,  $J$  = 17,1 Hz, 2H, Ar-H), 7,28 - 7,28 (d,  $J$  = 2,5 Hz, 1H, 6-hidroxibenzaldeído), 8,34 (s, 1H, -CH=N-), 13,85 (1H, -OH). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz):  $\delta$  = 29,58 (3CH<sub>3</sub>), 31,66 (3CH<sub>3</sub>), 34,26 (C, *t*-butil), 35,17 (C, *t*-butil), 55,47 (CH<sub>2</sub>), 57,65 (CH<sub>2</sub>), 110,41 (CH, Ar-C), 118,19 (CH, Ar-C), 120,74 (CH, Ar-C), 126,03 (CH, 6-hidroxibenzaldeído), 126,75 (CH, 1-hidroxibenzaldeído), 126,93 (CH, 4-hidroxibenzaldeído), 128,65 (CH, Ar-C), 129,44 (CH, Ar-C), 136,82 (C, 3-hidroxibenzaldeído), 139,97 (C, 5-hidroxibenzaldeído), 157,31 (C, 1-hidroxibenzaldeído), 158,41 (C, Ar-C), 167,77 (CH, N=C-H). Análise elementar para C<sub>23</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>2</sub>.(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH). Calculada: C: 75,15; H: 9,33; N: 3,51. Encontrada: C: 76,15; H: 8,37; N: 3,92.



**Esquema 73.** Síntese do pré-ligante **L5I**.

#### 4.3.6. 2-(OH) $C_{10}H_6$ CH-N-8- $C_9H_6N$ (**L6I**)

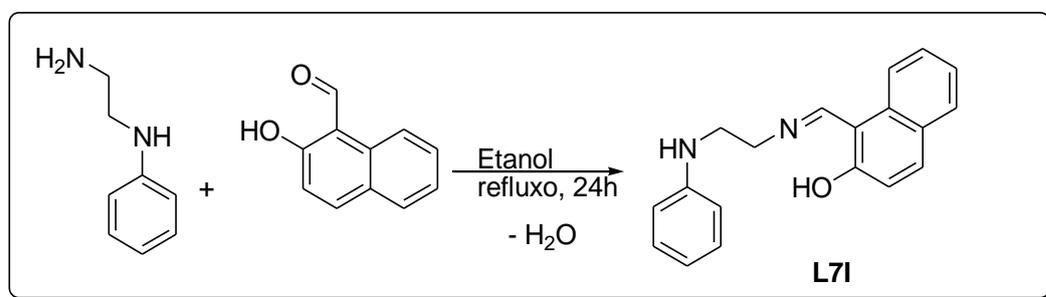
Esse pré-ligante foi preparado seguindo um procedimento similar ao descrito para **L1I**, iniciando com 8-aminoquinolina (1,02 g, 7,07 mmol) e 2-hidroxinaftaldeído (1,22 g, 7,07 mmol) resultou em um sólido laranja. O rendimento foi 77,8 % (1,65 g, 5,52 mmol). O pré-ligante **L6I** já está descrito na literatura.<sup>88</sup> Análise de RMN  $^1H$  ( $CDCl_3$ , 400 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 6,90 – 6,92 (d,  $J$  = 9,5 Hz, 1H, 3-hidroxinaftaldeído), 7,26 (s, 2H, 7,8-hidroxinaftaldeído), 7,27 – 7,29 (d,  $J$  = 7,9 Hz, 1H, Ar-H), 7,46 – 7,53 (m,  $J$  = 31,0 Hz, 2H, Ar-H), 7,57 - 7,77 (m,  $J$  = 50 Hz, 5H, 6,9-hidroxinaftaldeído + 3 Ar-H), 8,00 – 8,01 (d,  $J$  = 8,2 Hz, 1H, 4-hidroxinaftaldeído), 8,18 – 8,21 (dd,  $J$  = 10,0 Hz, 1H, Ar-H), 9,07 – 9,09 (dd,  $J$  = 5,9 Hz, 1H, Ar-H), 9,28 – 9,31 (d,  $J$  = 10,9 Hz, 1H, -CH=N-), 15,98 (d,  $J$  = 10,8 Hz, 1H, -OH).  $^{13}C$  NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  193,45 (CH, N=C-H), 181,97 (C, 2-hidrobenzaldeído), 150,38 (C, Ar-C), (s), 147,57 (CH, Ar-C), 146,24 (CH, Ar-C), 140,02 (C, Ar-C), 139,54 (C, 10-hidroxinaftaldeído), 139,32 (CH, 4-hidroxinaftaldeído), 136,04 (CH, Ar-C), 129,62 (C, Ar-C), 128,49 (C, 9-hidroxinaftaldeído), 126,99 – 126,48 (CH, Ar-C), 124,43 (CH, 6-hidroxinaftaldeído), 123,77 (CH, 8-hidroxinaftaldeído), 122,44 (CH, Ar-C), 121,47 (CH, 9-hidroxinaftaldeído), 119,32 (CH, Ar-C), 118,74 (CH, 7-hidroxinaftaldeído), 118,48 (CH, Ar-C), 116,18 (CH, 3-hidroxinaftaldeído), 113,21 (C, 1-hidroxinaftaldeído). Análise elementar para  $C_{20}H_{14}N_2O$ . Calculada: C: 80,52; H: 4,73; N: 9,39. Encontrada: C: 77,57; H: 5,75; N: 9,51.



**Esquema 74.** Síntese do pré-ligante **L6I**.

#### 4.3.7. 2-(OH)C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>CH-N-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-NH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (L7I)

Este produto foi preparado seguindo um procedimento similar ao descrito para L1I, iniciando com N-feniletlenodiamina (1,15 g, 8,43 mmol) e 2-hidroxi-naftaldeído (1,45 g, 8,43 mmol) resultou em um sólido amarelo escuro. O rendimento foi 68,7 % (1,68 g, 5,79 mmol). O pré-ligante L7I já está descrito na literatura.<sup>89</sup> Análise de RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, 25 °C): δ = 3,54 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 3,83 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 3,95 (s, 1H, NH), 6,66 – 6,64 (d, 2H, 2 Ar-H), 6,78 – 6,75 (t, *J* = 7,3 Hz, 1H, Ar-H), 6,97 – 6,95 (d, *J* = 9,3 Hz, 1H, 3-hidroxibenzaldeído), 7,16 – 7,19 (m, 3H, 7-hidroxi-naftaldeído + 2 Ar-H), 7,43 – 7,39 (ddd, *J* = 8,4; 7,1; 1,3 Hz, 1H, 8-hidroxi-naftaldeído), 7,64 – 7,62 (d, *J* = 7,1 Hz, 1H, 4-hidroxi-naftaldeído), 7,72 – 7,69 (d, *J* = 9,3 Hz, 1H, 9-hidroxi-naftaldeído), 7,78 (d, 1H, 6-hidroxi-naftaldeído), 8,71 (s, 1H, -CH=N-), 14,54 (1H, -OH). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz): δ = 44,17 (*J* = 14,5 Hz, CH<sub>2</sub>), 52,71 (CH<sub>2</sub>), 107,06 (2CH, Ar-C), 113,39 (C, 1-hidroxi-naftaldeído), 118,25 (*J* = 13,1, 8,0 Hz, CH, Ar-C), 123,05 (CH, 3-hidroxibenzaldeído), 124,22 (CH, 7-hidroxi-naftaldeído), 126,49 (2CH, 8,9-hidroxi-naftaldeído), 128,09 (CH, 6-hidroxi-naftaldeído), 129,26 (*J* = 19,9 Hz, C, 5-hidroxi-naftaldeído), 129,66 (2CH, Ar-C), 133,52 (CH, 4-hidroxi-naftaldeído), 136,98 (*J* = 37,7 Hz, C, 10-hidroxi-naftaldeído), 146,55 (C, Ar-C), 159,31 (*J* = 76,6 Hz, C, 2-hidroxi-naftaldeído), 174,28 (CH, N=C-H). Análise elementar para C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O. Calculada: C: 78,59; H: 6,25; N: 9,65. Encontrada: C: 77,57; H: 5,75; N: 9,51.

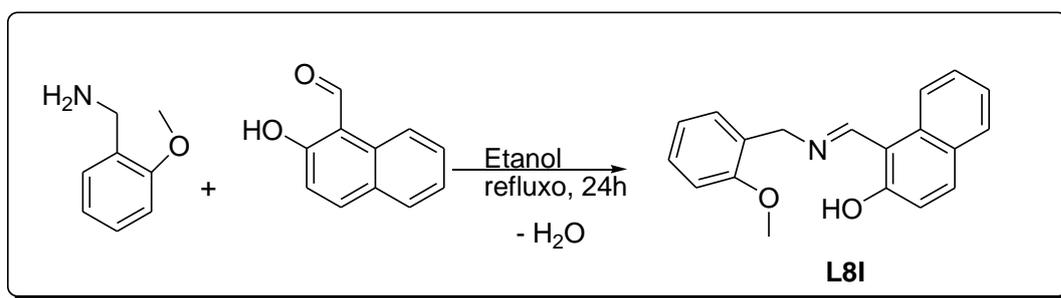


Esquema 75. Síntese do pré-ligante L7I.

#### 4.3.8. 2-(OH)C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>CH -N-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OMe (L8I)

Esse pré-ligante é inédito e foi preparado seguindo um procedimento similar ao descrito para L1I, iniciando com 2-metoxibezilamina (1,29 g, 9,45 mmol) e 2-hidroxi-naftaldeído (1,63 g, 9,45 mmol) resultou em um sólido amarelo escuro. O rendimento foi 24,2 % (0,670 g, 2,28 mmol). Análise de RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, 25°C): δ = 3,90 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4,75 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 6,87 – 6,97 (m, *J* = 20,2 Hz, 3H, Ar-H), 7,20 (t, 1H, Ar-H), 7,27 – 7,34 (m, *J* = 28,0 Hz, 2H, 3,7- hidroxi-naftaldeído), 7,41 (t, 1H, 8- hidroxi-naftaldeído), 7,57 – 7,59 (d, *J* = 8,9 Hz, 1H, 6- hidroxi-naftaldeído), 7,64 – 7,66 (d, *J* = 9,3 Hz, 1H, 9- hidroxi-naftaldeído), 7,80 – 7,28 (d, *J* =

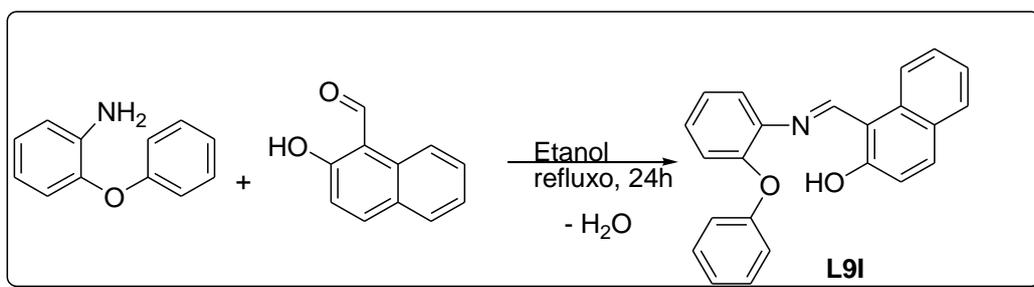
8,3 Hz, 1H, 4- hidroxinaftaldeído), 8,77 (s, 1H, -CH=N-), 14,45 (1H, -OH). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz):  $\delta$  = 52,12 ( $\text{CH}_2$ ), 55,42 ( $\text{CH}_3$ ), 106,33 (CH, Ar-C), 110,64 (C, 1- hidroxinaftaldeído), 117,61 (CH, 3-hidroxinaftaldeído), 120,67 (CH, Ar-C), 122,66 (C, Ar-C), 124,70 (CH, 7- hidroxinaftaldeído), 125,56 (CH, 9- hidroxinaftaldeído), 126,11 (CH, 8- hidroxinaftaldeído), 127,91 (CH, 6- hidroxinaftaldeído), 129,39 ( $J$  = 3,4 Hz, C, 5- hidroxinaftaldeído), 129,83 (CH, Ar-C), 134,08 (CH, 4- hidroxinaftaldeído), 137,52 (C, 10-h hidroxinaftaldeído), 157,43 (C, Ar-C), 157,69 (C, 2- hidroxinaftaldeído), 177,72 (CH, N=C-H). IV (ATR ZnSe,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1624 (m), 1550 (f), 1351 (f), 1248 (f), 1024 (f), 832 (f), 744 (F). Análise elementar para  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ . Calculada: C: 78,33; H: 5,88; N: 4,81. Encontrada: C: 76,17; H: 5,42; N: 4,66.



**Esquema 76.** Síntese do pré-ligante **L8I**.

#### 4.3.9. 2-(OH) $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{CH-N-C}_6\text{H}_4\text{-O-C}_6\text{H}_5$ (**L9I**)

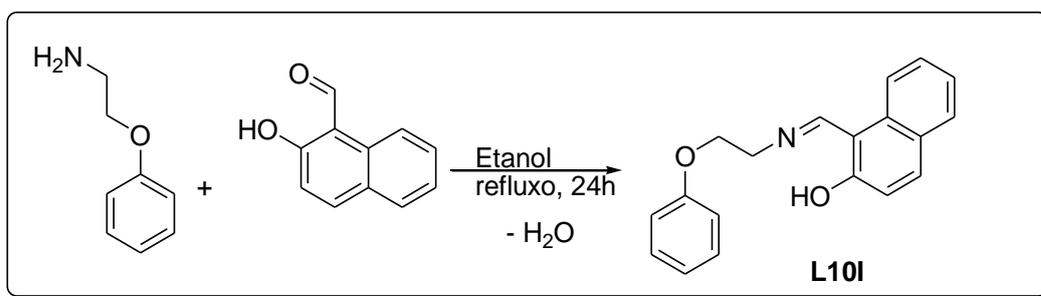
Esse pré-ligante foi preparado seguindo um procedimento similar ao descrito para **L1I**, iniciando com 2-fenoxianilina (1,20 g, 6,49 mmol) em etanol (20 mL), e 2-hidroxinaftaldeído (1,12 g, 6,49 mmol) resultou em um sólido amarelo. O rendimento foi 72,4 % (1,59 g, 4,70 mmol). O pré-ligante **L9I** já está descrito na literatura.<sup>90</sup> Análise de RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 6,97 – 7,12 (d,  $J$  = 62,3 Hz, 5H, 3-hidroxinaftaldeído + 4 Ar-H), 7,22 (2H, 2 Ar-H), 7,28 – 7,36 (m,  $J$  = 31,3 Hz, 3H, 3 Ar-H), 7,48 (t, 2H, 7,8-hidroxinaftaldeído), 7,64 – 7,74 (dd,  $J$  = 37,9 Hz, 2H, 2 Ar-H) 7,99 – 8,01 (d,  $J$  = 8,2 Hz, 1H, 6-hidroxinaftaldeído), 9,34 – 9,35 (d,  $J$  = 5,7 Hz, 1H, -CH=N-), 15,38 (1H, -OH). RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 75 MHz, 25 °C):  $\delta$  = 108,89 (C, 1-hidroxinaftaldeído), 118,60 (2CH, Ar-C), 118,76 ( $J$  = 9,6 Hz, CH, 3-hidroxinaftaldeído), 119,04 (CH, Ar-C), 120,12 ( $J$  = 12,9 Hz, CH, Ar-C), 123,46 (CH, Ar-C), 123,66 ( $J$  = 5,8 Hz, CH, Ar-C), 124,55 (CH, 7-hidroxinaftaldeído), 127,09 (CH, 9-hidroxinaftaldeído), 127,16 (CH, 8-hidroxinaftaldeído), 128,25 (CH, 6-hidroxinaftaldeído), 129,51 (2CH, Ar-C), 129,99 (C, 5-hidroxinaftaldeído), 133,47 (CH, 4-hidroxinaftaldeído), 135,68 (C, 10-hidroxinaftaldeído), 137,46 (C, Ar-C), 148,80 (C, Ar-C), 153,15 (C, Ar-C), 156,86 (C, 5-hidroxinaftaldeído), 173,17 ( $J$  = 9,4 Hz, CH, N=C-H). Análise elementar para  $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{NO}_2$ . Calculada: C: 81,40; H: 5,05; N: 4,13. Encontrada: C: 79,99; H: 4,71; N: 4,05.



**Esquema 77.** Síntese do pré-ligante **L9I**.

#### 4.3.10. 2-(OH)C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>CH=N-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (**L10I**)

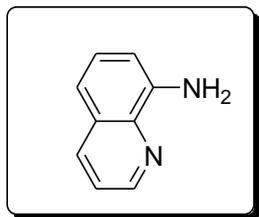
Esse pré-ligante é inédito foi preparado seguindo um procedimento similar ao descrito para **L1I**, iniciando com 2-fenoxietilamina (2,05 g, 14,9 mmol) e 2-hidroxinaftaldeído (3,51 g, 14,9 mmol) resultou em um sólido amarelo. O rendimento foi 64,7 % (1,38 g, 4,74 mmol). Análise de RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz, 25 °C): δ = 4,00 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 4,26 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 6,90 – 6,98 (m, *J* = 30,5 Hz, 4H, 3-hidroxinaftaldeído + 3 Ar-H), 7,24 - 7,29 (m, 3H, 7-hidroxinaftaldeído + 2 Ar-H), 7,46 (t, 1H, 8-hidroxinaftaldeído), 7,62 – 7,64 (d, *J* = 7,1 Hz, 1H, 6-hidroxinaftaldeído), 7,69 – 7,71 (d, *J* = 9,3 Hz, 1H, 9-hidroxinaftaldeído), 7,91 – 7,93 (d, *J* = 8,4 Hz, 1H, 4-hidroxinaftaldeído), 8,92 (s, 1H, -CH=N-), 14,60 (1H, -OH). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz): δ = 53,17 (CH<sub>2</sub>), 66,98 (CH<sub>2</sub>), 107,15 (2CH, Ar-C), 114,83 (C, 1-hidroxinaftaldeído), 118,23 (CH, 3-hidroxinaftaldeído), 121,52 (CH, Ar-C), 123,02 (CH, 7-hidroxinaftaldeído), 124,25 (CH, 9-hidroxinaftaldeído), 126,60 (CH, 8-hidroxinaftaldeído), 128,10 (CH, 6-hidroxinaftaldeído), 129,38 (C, 5-hidroxinaftaldeído), 129,72 (2CH, Ar-C), 133,68 (CH, Ar-C), 136,82 (CH, 4-hidroxinaftaldeído), 137,11 (C, 10-hidroxinaftaldeído), 158,35 (C, Ar-C), 159,86 (C, 2-hidroxinaftaldeído), 174,61 (CH, N=C-H). IV (ATR ZnSe, cm<sup>-1</sup>): 3017 (f), 1617 (F), 1488 (F), 1346 (m), 1235 (F), 1171 (f), 1115 (f), 829 (f), 750 (m), 687 (f). Análise elementar para C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub>. Calculada: C: 78,33; H: 5,88; N: 4,81. Encontrada: C: 77,27; H: 5,63; N: 4,76.



**Esquema 78.** Síntese do pré-ligante **L10I**.

#### 4.3.11. NH<sub>2</sub>-8-C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>N (L11I)

Esse reagente foi adquirido da Sigma-Aldrich e usado sem purificação.



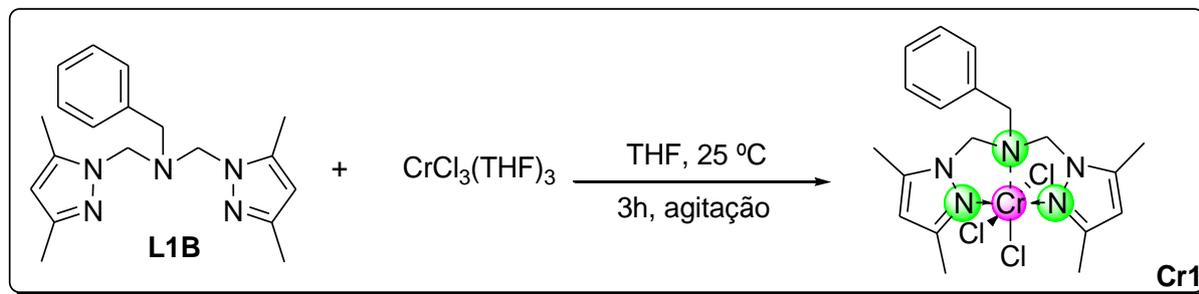
Esquema 79. Reagente L11I.

### 4.4. SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE CROMO (III)

#### 4.4.1. Síntese dos complexos de Cr(III) com os ligantes Bispirazolil

##### 4.4.1.1. Síntese do CrCl<sub>3</sub>{Bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]-benzilamina} (Cr1)

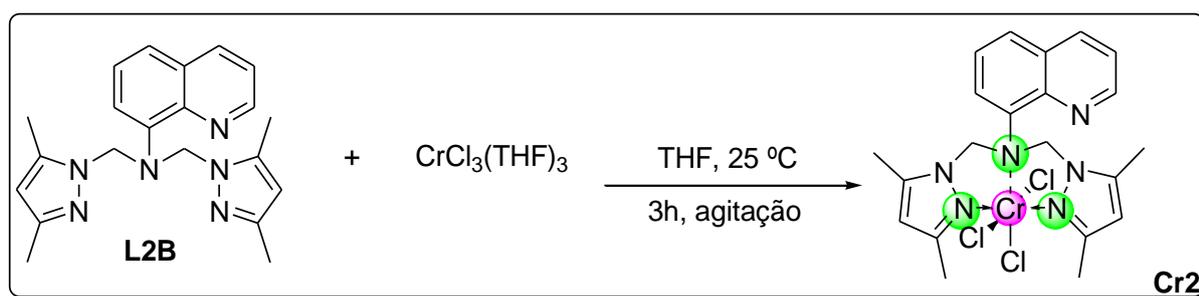
Esse complexo já foi descrito na literatura<sup>91</sup> e preparado sob atmosfera de argônio, utilizando técnicas de Schlenk. Uma solução do ligante bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]-benzilamina (L1B) (0,11 g, 0,35 mmol) em THF (10 mL) foi adicionada a uma solução do aduto CrCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> (0,12 g, 0,32 mmol) em THF (10 mL). A mistura permaneceu sob agitação durante 3 h. No instante da adição, a coloração da solução do aduto de cromo escureceu. Após 3 minutos de reação, a coloração passou para marrom e finalizou em verde escuro. Decorrido o tempo, o solvente foi removido sob vácuo e o sólido resultante foi lavado com éter etílico (3 x 10 mL). Posteriormente, o sólido foi seco sob vácuo e o complexo **Cr1** foi obtido como um sólido verde, o rendimento foi 14,0 % (0,0216 g). IV (ATR ZnSe, cm<sup>-1</sup>): 2957 (m), 2923 (m), 2856 (f), 1606 (f), 1555 (m), 1471 (m), 1420 (m), 1268 (m), 1049 (F), 777 (F). HRMS-ESI [M-Cl]<sup>+</sup>, calculada para C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>N<sub>5</sub> <sup>35</sup>Cl<sub>2</sub> <sup>52</sup>Cr: 445,0892 g; encontrada: 445,0887 g. Análise elementar para C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>Cl<sub>3</sub>CrN<sub>5</sub>.2H<sub>2</sub>O Calculada: C: 44,07; H: 5,64; N: 13,52. Encontrada: C: 43,26; H: 5,25; N: 12,18.



Esquema 80. Reação de complexação, formando **Cr1**.

#### 4.4.1.2. Síntese do $\text{CrCl}_3\{\text{Bis}[(3,5\text{-dimetil-1-pirazolil)metil}]\text{-aminoquinolina}\}$ (**Cr2**)

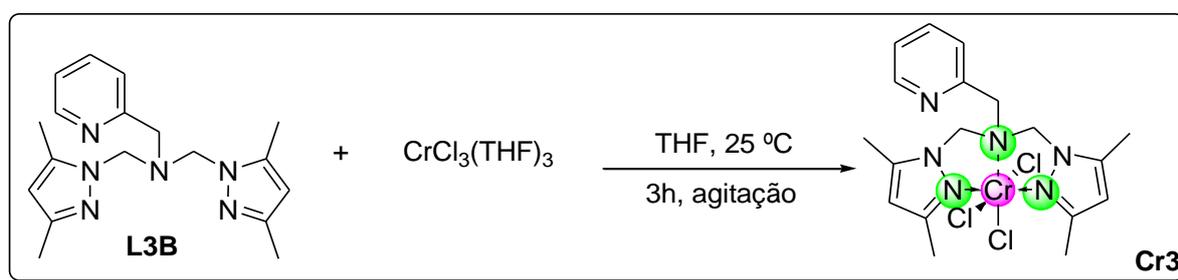
Esse composto é inédito e foi preparado de acordo com o método descrito para **Cr1**, utilizando o ligante bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]-aminoquinolina (**L2B**) (0,10 g, 0,28 mmol) em THF (10 mL) e uma solução do aduto  $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$  (0,096 g, 0,26 mmol) em THF (10 mL). O complexo **Cr2** foi obtido como um sólido marrom. O rendimento foi 13,1 % (0,0175 g). IV (ATR diamante,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2162 (f), 1505 (f), 1372 (f), 1048 (f), 830 (f), 782 (f), 629 (f). Análise elementar para  $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{Cl}_3\text{CrN}_6\cdot\text{H}_2\text{O}\cdot\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$  Calculada: C: 49,15; H: 5,94; N: 13,76. Encontrada: C: 48,30; H: 4,85; N: 13,16.



**Esquema 81.** Reação de complexação, formando **Cr2**.

#### 4.4.1.3. Síntese do $\text{CrCl}_3\{\text{Bis}[(3,5\text{-dimetil-1-pirazolil)metil}]\text{-picolilamina}\}$ (**Cr3**)

Esse composto é inédito e foi preparado de acordo com o método descrito para **Cr1**, utilizando o ligante bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]-picolilamina (**L3B**) (0,10 g, 0,31 mmol) em THF (10 mL) e uma solução do aduto  $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$  (0,11 g, 0,28 mmol) em THF (10 mL). O complexo **Cr3** foi obtido como um sólido marrom. O rendimento foi 73,5 % (0,09 g). IV (ATR diamante,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2923 (ombro), 1554 (f), 1458 (f), 1412 (f), 1373 (f), 1255 (f), 1087 (f), 1050 (f), 986 (f), 791 (f), 744 (f), 697 (f), 571 (f).

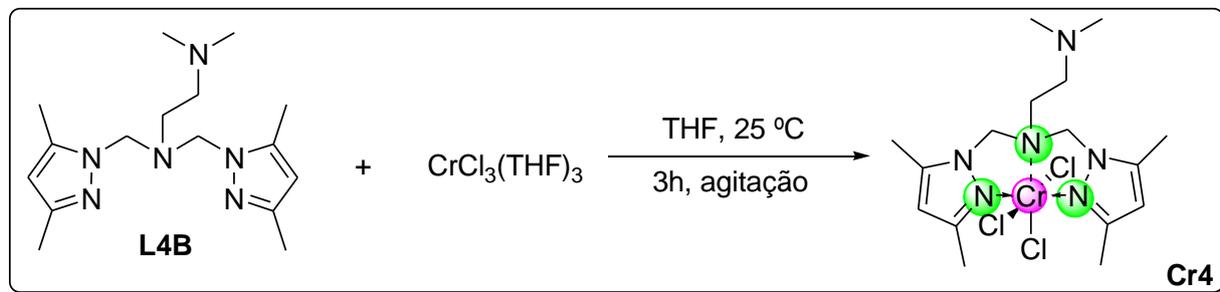


**Esquema 82.** Reação de complexação, formando **Cr3**.

#### 4.4.1.4. Síntese do $\text{CrCl}_3\{\text{Bis}[(3,5\text{-dimetil-1-pirazolil)metil}]\text{-dimetiletilenodiamina}\}$ (**Cr4**)

Esse composto foi preparado de acordo com o método descrito para **Cr1**, utilizando o ligante bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]-dimetiletilenodiamina (**L4B**) (0,23 g, 0,76 mmol)

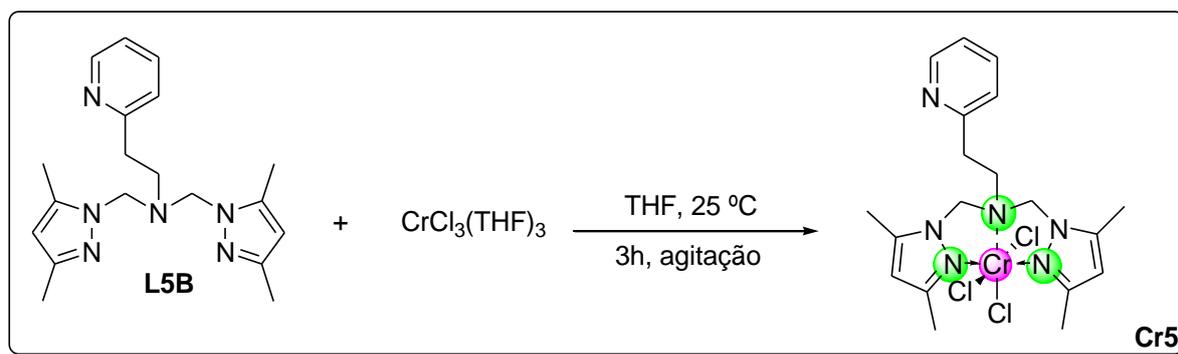
em THF (10 mL) e uma solução do aduto de  $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$  (0,26 g, 0,69 mmol) em THF (10 mL). O complexo **Cr4** foi obtido como um sólido verde. O rendimento foi 49,3 % (0,16 g). IV (ATR ZnSe,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2954 (f), 2922 (f), 1553 (f), 1466 (F), 1418 (m), 1370 (f), 1259 (f), 1099 (f), 1052 (F), 789 (f), 687 (f).



**Esquema 83.** Reação de complexação, formando **Cr4**.

#### 4.4.1.5. Síntese do $\text{CrCl}_3\{\text{Bis}[(3,5\text{-dimetil-1-pirazolil)metil}]\text{-aminoetilpiridina}\}$ (**Cr5**)

Esse composto foi preparado de acordo com o método descrito para **Cr1**, utilizando o ligante bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]-aminoetilpiridina (**L5B**) (0,10 g, 0,31 mmol) em THF (10 mL) e o aduto de  $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$  (0,10 g, 0,28 mmol) em THF (10 mL). O complexo **Cr5** foi obtido como um sólido verde escuro. O rendimento foi 36,4 % (0,05 g). IV (ATR ZnSe,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2929 (f), 1624 (f), 1417 (F), 1379 (f), 1283 (f), 1155 (f), 1099 (m), 1052 (F), 782 (F). Análise elementar para  $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{Cl}_3\text{CrN}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  Calculada: C: 40,12; H: 6,02; N: 14,77. Encontrada: C: 40,20; H: 5,33; N: 13,21.

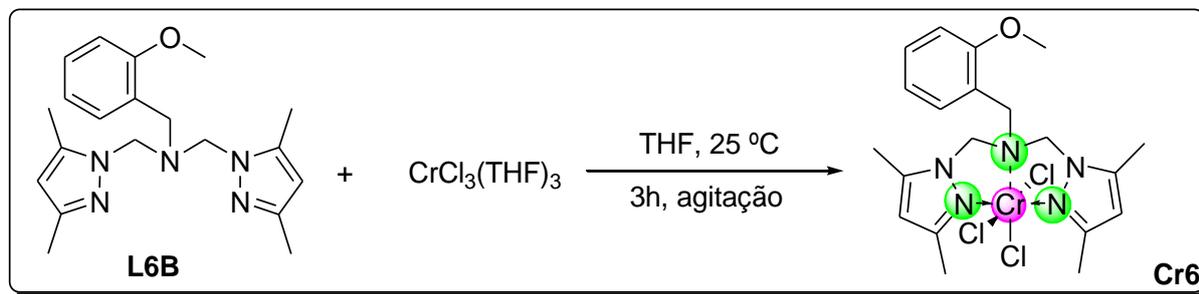


**Esquema 84.** Reação de complexação, formando **Cr5**.

#### 4.4.1.6. Síntese do $\text{CrCl}_3\{\text{Bis}[(3,5\text{-dimetil-1-pirazolil)metil}]\text{-metoxibenzilamina}\}$ (**Cr6**)

Esse composto foi preparado de acordo com o método descrito para **Cr1**, utilizando o ligante bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]-metoxibenzilamina (**L6B**) (0,11 g, 0,33 mmol) em THF (10 mL) e o aduto  $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$  (0,11 g, 0,30 mmol). O complexo **Cr6** foi obtido como um sólido verde escuro. O rendimento foi 86,4 % (0,13 g). IV (ATR diamante,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1624 (m),

1550 (f), 1351 (f), 1248 (f), 1024 (f), 832 (m), 744 (F). Análise elementar para  $C_{20}H_{27}Cl_3CrN_5O \cdot H_2O \cdot C_4H_{10}O$  Calculada: C: 47,73; H: 6,51; N: 11,60. Encontrada: C: 47,32; H: 5,98; N: 10,73.

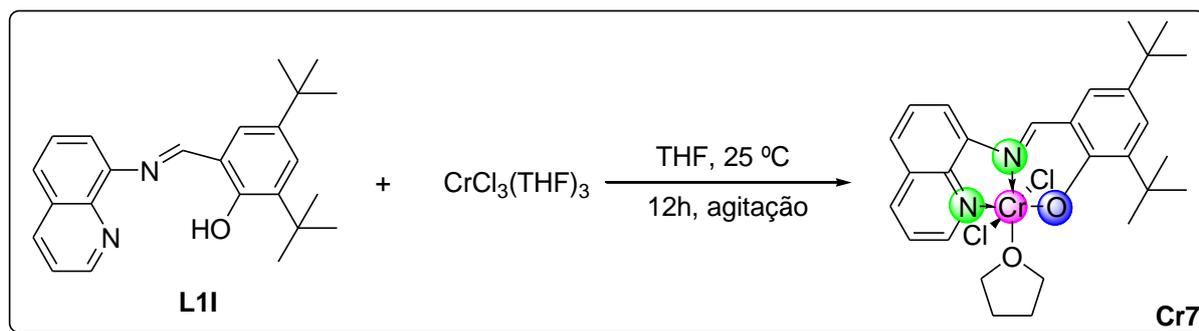


**Esquema 85.** Reação de complexação, formando **Cr6**.

#### 4.4.2. Síntese dos complexos de Cr(III) com os ligantes imina-fenolato

##### 4.4.2.1. Síntese do $CrCl_2(THF)\{3,5-tBu-2-(OH)C_6H_2CH-N-8-C_9H_6N\}$ (**Cr7**)

Esse composto foi preparado de acordo com o método descrito para **Cr1**, utilizando o ligante 3,5-*t*Bu-2-(OH) $C_6H_2CH-N-8-C_9H_6N$  (L11) (0,10 g, 0,28 mmol) em THF (10 mL) e o aduto  $CrCl_3(THF)_3$  (0,099 g, 0,27 mmol) em THF (10 mL), entretanto o tempo reacional foi de 12 h. O complexo **Cr7** foi obtido como um sólido marrom escuro. O rendimento foi 11,3 % (0,017 g). HRMS-ESI [ $C_{28}H_{35}Cl_2CrN_2O_2 + H$ ]<sup>+</sup>, calculada para  $C_{28}H_{36}N_2O_2$   $^{35}Cl_2$   $^{52}Cr$ : 554,1559 g; encontrada: 554,1553 g. IV (ATR diamante,  $cm^{-1}$ ): 3154 (f), 3089 (f), 2954 (f), 2861 (f), 1591 (f), 1506 (m), 1396 (f), 1317 (f), 1312 (f), 1078 (f), 1033 (f), 832 (F), 779 (F), 731 (m).

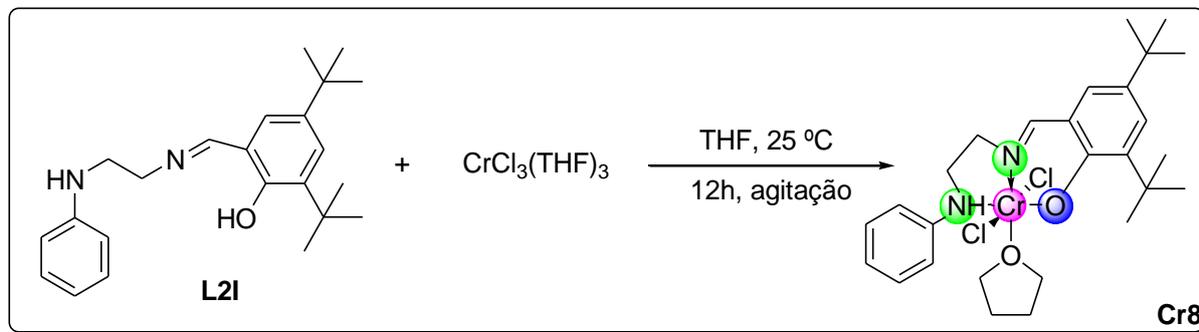


**Esquema 86.** Reação de complexação, formando **Cr7**.

##### 4.4.2.2. Síntese do $CrCl_2(THF)\{3,5-tBu-2-(OH)C_6H_2CH-N-C_2H_4-NH-C_6H_5\}$ (**Cr8**)

Esse composto foi preparado de acordo com o método descrito para **Cr7**, utilizando o ligante 3,5-*t*Bu-2-(OH) $C_6H_2CH-N-C_2H_4-NH-C_6H_5$  (L2I) (0,21 g, 0,58 mmol) em THF (10 mL) e o aduto  $CrCl_3(THF)_3$  (0,19 g, 0,53 mmol) em THF (10 mL). O complexo **Cr8** foi obtido como

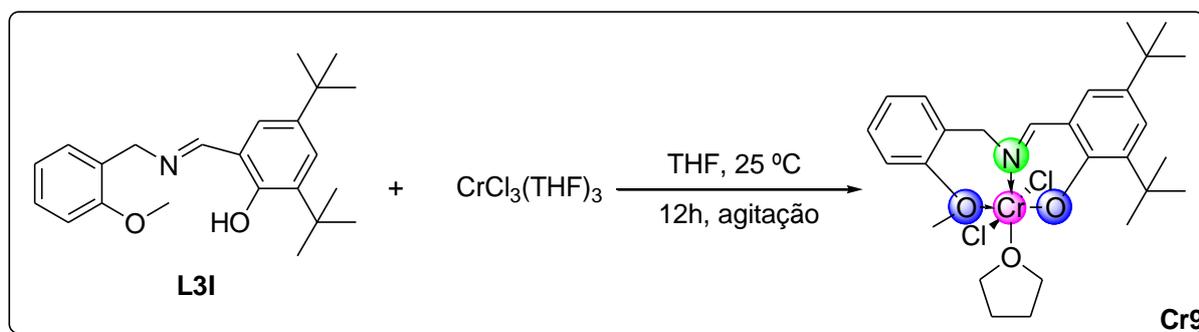
um sólido marrom. O rendimento foi 29,0 % (0,084 g). IV (ATR ZnSe,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2954 (F), 1624 (m), 1450 (f), 1164 (f), 748 (f), 685 (f). HRMS-ESI  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , calculada para  $\text{C}_{27}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2^{35}\text{Cl}_2$   $^{52}\text{Cr}$ : 546,1872 g; encontrada: 546,1866 g. IV (ATR diamante,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2954 (F), 1624 (m), 1450 (f), 1164 (f), 748 (f), 685 (f).



**Esquema 87.** Reação de complexação, formando **Cr8**.

#### 4.4.2.3. Síntese do $\text{CrCl}_2(\text{THF})\{3,5\text{-}t\text{Bu-2-(OH)C}_6\text{H}_2\text{CH-N-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OMe}\}$ (**Cr9**)

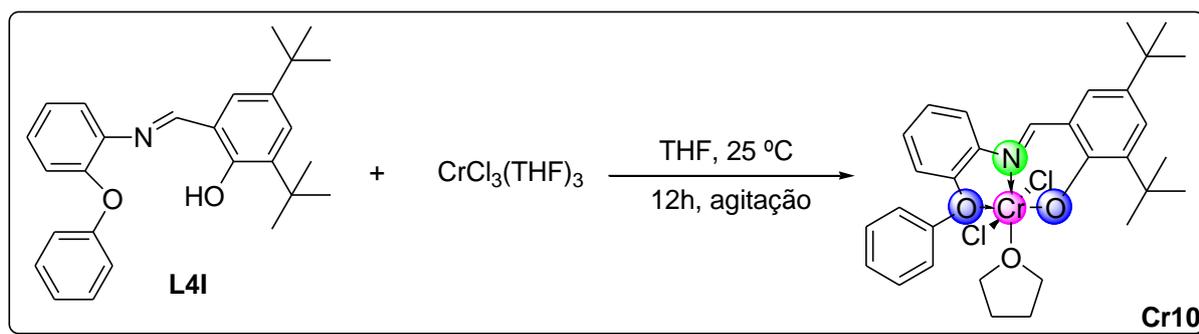
Esse composto foi preparado de acordo com o método descrito para **Cr7**, utilizando o ligante 3,5-*t*Bu-2-(OH) $\text{C}_6\text{H}_2\text{CH-N-C}_2\text{H}_4\text{-N-CH}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-OMe}$  (L3I) (0,20 g, 0,57 mmol) em THF (10 mL) e o aduto  $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$  (0,19 g, 0,52 mmol) em THF (10 mL). O complexo **Cr9** foi obtido como um sólido marrom. O rendimento foi 53,3 % (0,15 g). IV (ATR ZnSe,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2954 (F), 2857 (f), 1656 (m), 1594 (f), 1458 (f), 1243 (m), 1020 (f), 870 (f), 750 (f).



**Esquema 88.** Reação de complexação, formando **Cr9**.

#### 4.4.2.4. Síntese do $\text{CrCl}_2(\text{THF})\{3,5\text{-}t\text{Bu-2-(OH)C}_6\text{H}_2\text{CH-N-C}_6\text{H}_4\text{-O-C}_6\text{H}_5\}$ (**Cr10**)

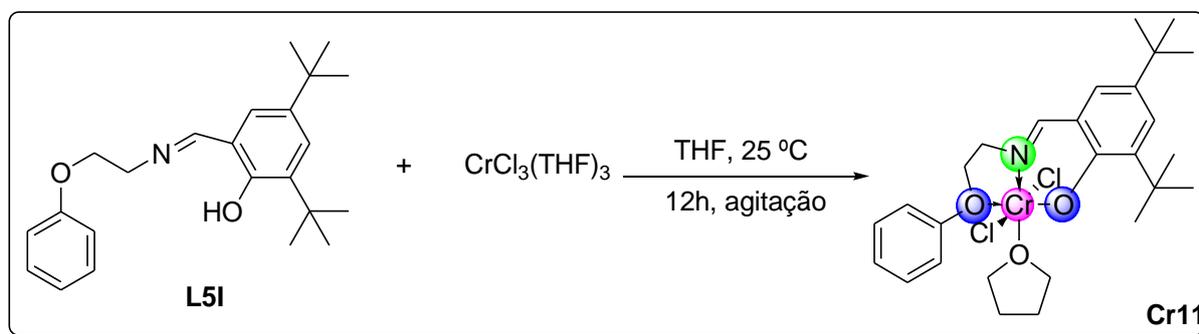
Esse composto foi preparado de acordo com o método descrito para **Cr7**, utilizando o ligante, 3,5-*t*Bu-2-(OH) $\text{C}_6\text{H}_2\text{CH-N-C}_6\text{H}_4\text{-O-C}_6\text{H}_5$  (L4I) (0,10 g, 0,25 mmol) em THF (10 mL) e o aduto  $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$  (0,089 g, 0,24 mmol) em THF (10 mL). O complexo **Cr10** foi obtido como um sólido marrom claro. O rendimento foi 12,7 % (0,018 g). IV (ATR diamante,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2946 (f), 1620 (f), 1481 (f), 1210 (F), 1156 (F), 1017 (f), 853 (f), 744 (m).



**Esquema 89.** Reação de complexação, formando **Cr10**.

#### 4.4.2.5. Síntese do $\text{CrCl}_2(\text{THF})\{3,5\text{-}t\text{Bu-2-(OH)C}_6\text{H}_2\text{CH-N-C}_2\text{H}_4\text{-O-C}_6\text{H}_4\}$ (**Cr11**)

Esse composto foi preparado de acordo com o método descrito para **Cr7**, utilizando o ligante 3,5-*t*Bu-2-(OH) $\text{C}_6\text{H}_2\text{CH-N-C}_2\text{H}_4\text{-O-C}_6\text{H}_4$  (**L5I**) (0,10 g, 0,29 mmol) em THF (10 mL) e o aduto  $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$  (0,098 g, 0,26 mmol) em THF (10 mL). No instante da adição, a coloração da solução do aduto de cromo mudou da cor roxa para marrom claro. O complexo **Cr11** foi obtido como um sólido marrom claro. O rendimento foi 11,4 % (0,016 g). IV (ATR diamante,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1636 (F), 1596 (m), 1539 (f), 1516 (f), 1477 (m), 1340 (f), 1297 (m), 1191 (m), 1006 (f), 832 (f), 735 (f).

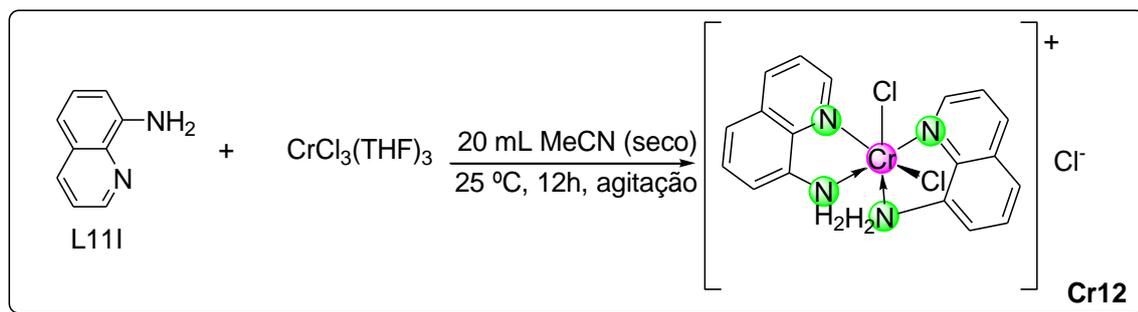


**Esquema 90.** Reação de complexação, formando **Cr11**.

#### 4.4.2.5. Síntese do $[\text{CrCl}_2\{\text{[NH}_2\text{-8-C}_9\text{H}_6\text{N}_2\text{]}\}]\text{Cl}$ (**Cr12**)

Esse composto foi preparado de acordo com o método descrito para **Cr7**, utilizando o ligante 8-aminoquinolina (0,11 g, 0,75 mmol) em THF (10 mL) e o aduto  $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$  (0,25 g, 0,68 mmol) em THF (10 mL). No instante da adição, a coloração da solução do aduto de cromo mudou da cor roxa para verde. O complexo **Cr12** foi obtido como um sólido verde. O rendimento foi 57,0 % (0,133 g). O monocristal de **Cr12** foi obtido através da recristalização de uma solução concentrada de **Cr12** em acetonitrila com lenta evaporação à temperatura ambiente. HRMS-ESI  $[\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{CrN}_4 + \text{H}]^+$ , calculada para  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_4^{35}\text{Cl}_2^{52}\text{Cr}$ : 410,0157 g; encontrada:

410,0152 g. IV (ATR diamante,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3187 (f), 3094 (f), 3055 (f), 2923 (f), 2318 (f), 2286 (f), 1566 (f), 1503 (m), 1397 (f), 1318 (m), 1147 (f), 1078 (f), 837 (F), 760 (F), 667 (f).



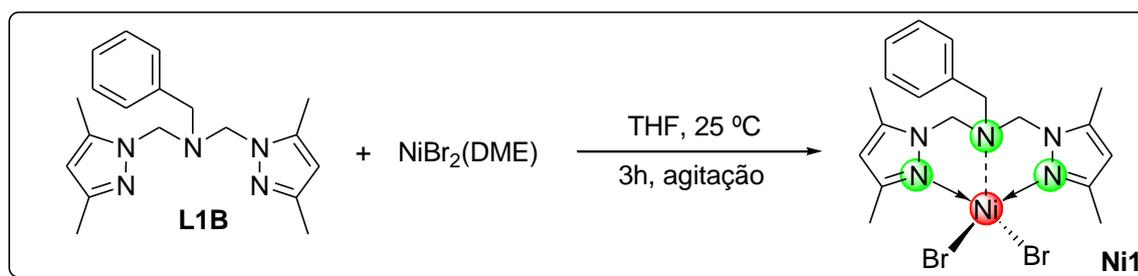
**Esquema 91.** Reação de complexação, formando Cr12.

## 4.5. SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE NÍQUEL (II)

### 4.5.1. Síntese dos complexos de Ni(II) com os ligantes Bispirazolil

#### 4.5.1.1. Síntese do NiBr<sub>2</sub>{Bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]-benzilamina} (Ni1)

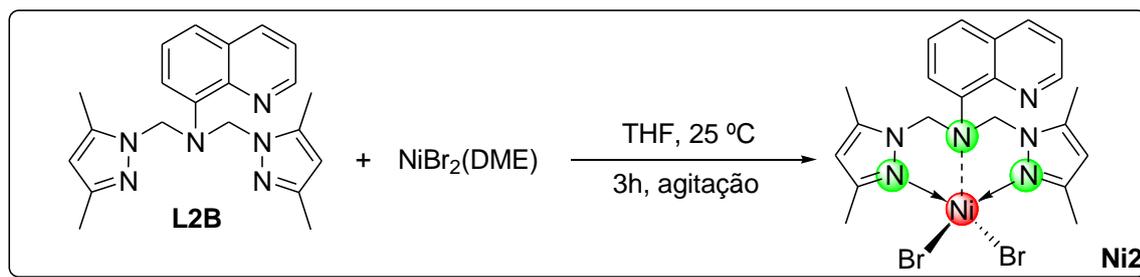
Esse complexo foi preparado de acordo com a literatura.<sup>45</sup> Sob atmosfera de argônio e utilizando técnicas de Schlenk, uma solução do ligante bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]-benzilamina (L1B) (0,10 g, 0,31 mmol) em THF (10 mL) foi adicionada gota a gota, em banho de gelo, a uma solução de NiBr<sub>2</sub>(DME) (0,091 g, 0,29 mmol) em THF (10 mL). No instante da adição, a coloração da solução do aduto de níquel mudou de rosa para verde musgo. A mistura permaneceu sob agitação durante 3h, 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 Ni1 foi obtido como um sólido verde escuro. O rendimento foi 41,2 % (0,0657 g). IV (ATR diamante,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3243 (ombro), 2971 (f), 2915 (f), 2861 (f), 1631 (f), 1554 (m), 1471 (f) 1391 (f), 1295 (f), 1264 (f), 1110 (m), 1048 (m), 973 (f), 793 (f), 744 (F), 708 (F), 625 (m). Análise elementar para C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>5</sub>Ni.2H<sub>2</sub>O. Calculada: C: 39,48; H: 5,06; N: 12,12. Encontrada: C: 39,28; H: 4,50; N: 11,50.



**Esquema 92.** Reação de complexação, formando Ni1.

#### 4.5.1.2. Síntese do NiBr<sub>2</sub>{Bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]-aminoquinolina} (Ni2)

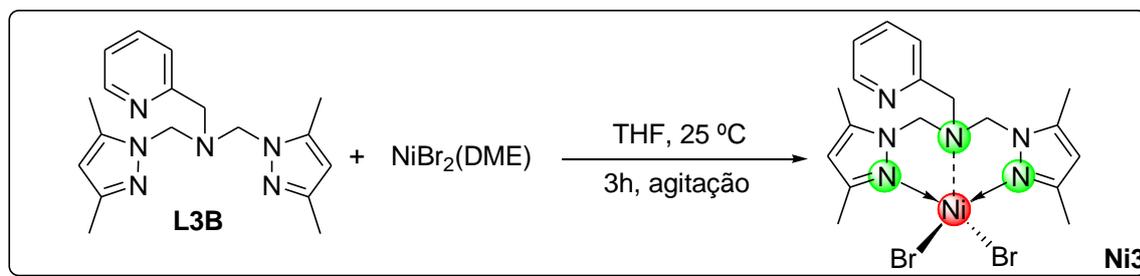
Esse composto foi preparado de acordo com o método descrito para Ni1, utilizando o ligante bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]-aminoquinolina (L2B) (0,10 g, 0,28 mmol) em THF (10 mL) e uma solução de NiBr<sub>2</sub>(DME) (0,081 g, 0,26 mmol) em THF (10 mL). No instante da adição, a coloração da solução do aduto de níquel mudou da cor rosa para verde claro. O complexo Ni2 foi obtido como um sólido verde claro. O rendimento foi 14,8 % (0,0227 g). IV (ATR diamante, cm<sup>-1</sup>): 3019 (f), 2949 (f), 2827 (f), 1599 (f), 1558 (m), 1509 (m), 1461 (m), 1386 (m), 1265 (f), 1104 (f), 1030 (m), 976 (f), 832 (m), 785 (F), 721 (f), 561 (f).



Esquema 93. Reação de complexação, formando Ni2.

#### 4.5.1.3. Síntese do NiBr<sub>2</sub>{Bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]-picolilamina} (Ni3)

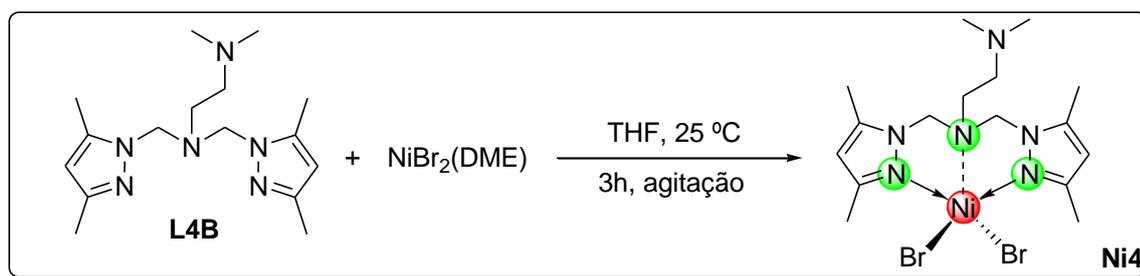
Esse composto foi preparado de acordo com o método descrito para Ni1, utilizando o ligante bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]-picolilamina (L3B) (0,11 g, 0,34 mmol) em THF (10 ml) e o aduto NiBr<sub>2</sub>(DME) (0,097 g, 0,31 mmol) em THF (10 mL). No instante da adição, a coloração da solução do aduto de níquel mudou da cor rosa para verde claro. O complexo Ni3 foi obtido como um sólido verde claro. O rendimento foi 29,2 % (0,0498 g). IV (ATR diamante, cm<sup>-1</sup>): 3313 (ombro), 2955 (f), 2907 (f), 1623 (f), 1558 (F), 1463 (m), 1389 (m), 1256 (f), 1104 (f), 1048 (F), 976 (f), 785 (f), 744 (m), 705 (F), 617 (m), 536 (f). Análise elementar para C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>6</sub>Ni. Calculada: C: 39,82; H: 4,46; N: 15,48. Encontrada: C: 39,03; H: 4,45; N: 14,77.



Esquema 94. Reação de complexação, formando Ni3.

#### 4.5.1.4. Síntese do NiBr<sub>2</sub>{Bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]}-dimetiletilenodiamina} (Ni4)

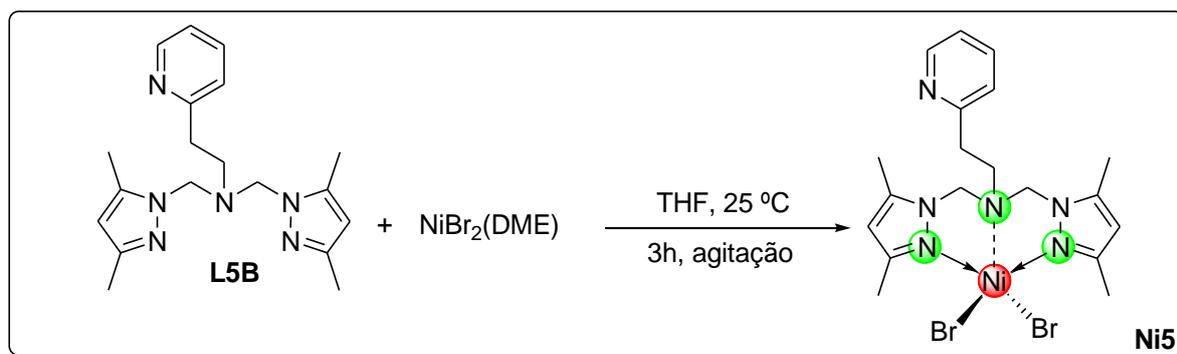
Esse composto foi preparado de acordo com o método descrito para Ni1, utilizando o ligante bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]}-dimetiletilenodiamina (L4B) (0,11 g, 0,36 mmol) em THF (10 mL) e o aduto NiBr<sub>2</sub>(DME) (0,11 g, 0,33 mmol) em THF (10 mL). No instante da adição, a coloração da solução do aduto de níquel mudou da cor rosa para verde claro. O complexo Ni4 foi obtido como um sólido verde. O rendimento foi 24,3 % (0,0416 g). IV (ATR ZnSe, cm<sup>-1</sup>): 2984 (f), 2922 (f), 2882 (f), 2834 (f), 1554 (m), 1466 (F), 1417 (f), 1386 (f), 1282 (m), 1035 (m), 1004 (m), 829 (f), 798 (f). Análise elementar para C<sub>16</sub>H<sub>28</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>6</sub>Ni. Calculada: C: 36,75; H: 5,40; N: 16,07. Encontrada: C: 35,78; H: 5,26; N: 15,49.



Esquema 95. Reação de complexação, formando Ni4.

#### 4.5.1.5. Síntese do NiBr<sub>2</sub>{Bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]}-aminoetilpiridina} (Ni5)

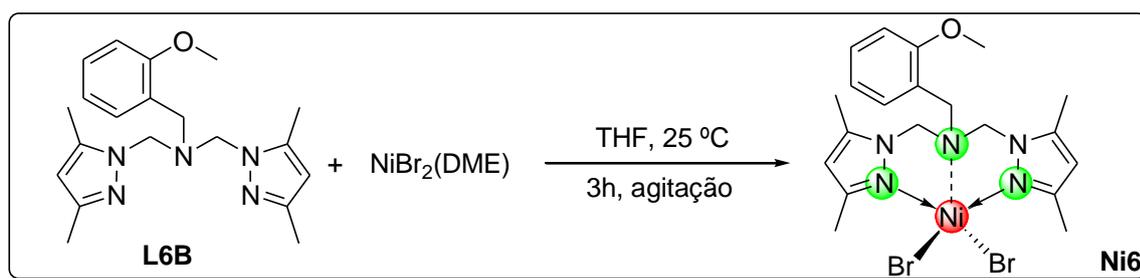
Esse composto foi preparado de acordo com o método descrito para Ni1, utilizando o ligante bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]}-aminoetilpiridina (L5B) (0,11 g, 0,33 mmol) em THF (10 mL) e o aduto NiBr<sub>2</sub>(DME) (0,092 g, 0,29 mmol) em THF (10 mL). No instante da adição, a coloração da solução do aduto de níquel mudou da cor rosa para verde claro. O complexo Ni5 foi obtido como um sólido verde claro. O rendimento foi 85,0 % (0,141 g). IV (ATR ZnSe, cm<sup>-1</sup>): 2961 (f), 2914 (f), 2859 (f), 1601 (f), 1553 (m), 1418 (m), 1276 (m), 1044 (F), 1013 (m), 782 (F). Análise elementar para C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>6</sub>Ni.H<sub>2</sub>O.EtO. Calculada: C: 42,56; H: 5,90; N: 12,95. Encontrada: C: 42,11; H: 5,50; N: 12,18.



Esquema 96. Reação de complexação, formando Ni5.

#### 4.5.1.6. Síntese do NiBr<sub>2</sub>{Bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]-metoxibenzilamina} (Ni6)

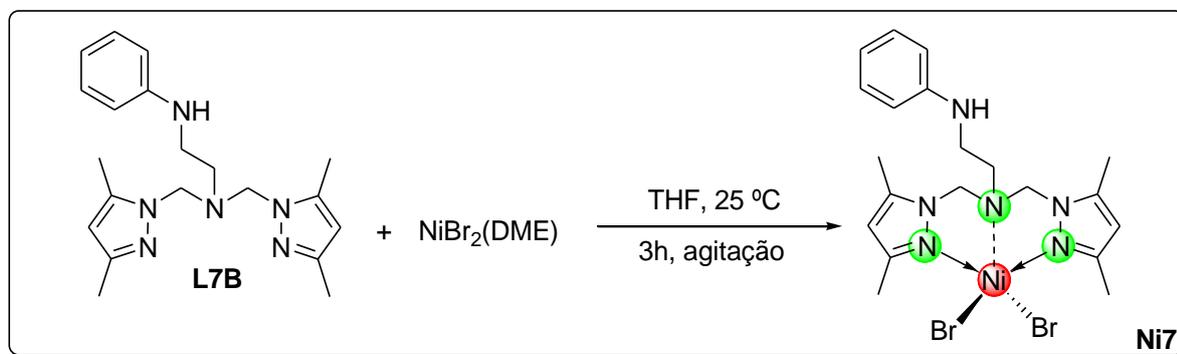
Esse composto foi preparado de acordo com o método descrito para Ni1, utilizando o ligante bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]-metoxibenzilamina (L6B) (0,11 g, 0,30 mmol) em THF (10 mL) e o aduto NiBr<sub>2</sub>(DME) (0,083 g, 0,27 mmol) em THF (10 mL). No instante da adição, a coloração da solução do aduto de níquel mudou da cor rosa para amarelo claro. O complexo Ni6 foi obtido como um sólido amarelo claro. O rendimento foi 48,2 % (0,0744 g). IV (ATR ZnSe, cm<sup>-1</sup>): 2961 (f), 2841 (f), 1601 (f), 1553 (m), 1466 (F), 1393 (f), 1235 (F), 1115 (m), 1013 (F), 878 (f), 758 (F).



Esquema 97. Reação de complexação, formando Ni6.

#### 4.5.1.7. Síntese do NiBr<sub>2</sub>{Bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]-feniletlenodiamina} (Ni7)

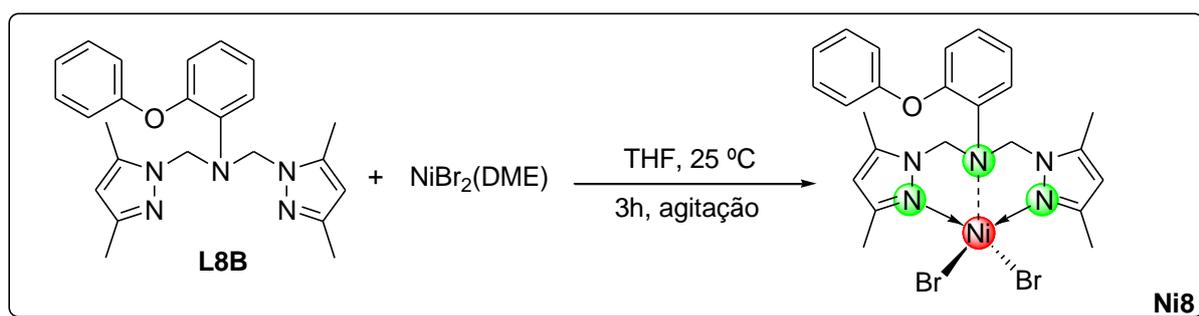
Esse composto foi preparado de acordo com o método descrito para Ni1, utilizando o ligante bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]-feniletlenodiamina (L7B) (0,10 g, 0,29 mmol) em THF (10 mL) e o aduto NiBr<sub>2</sub>(DME) (0,091 g, 0,29 mmol) em THF (10 mL). No instante da adição, a coloração da solução do aduto de níquel mudou da cor rosa para marrom claro. O complexo Ni7 foi obtido como um sólido marrom claro. O rendimento foi 10,1 % (0,0171 g). HRMS - ESI [M+H]<sup>+</sup>, calculada para C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sup>80</sup>Br<sup>58</sup>Ni: 497,0738 g e encontrada: 497,0733 g. IV (ATR diamante, cm<sup>-1</sup>): 3325 (F), 2957 (f), 1598 (F), 1487 (m), 1367 (f), 1044 (f), 794 (f), 752 (m), 692 (m).



Esquema 98. Reação de complexação, formando Ni7.

#### 4.5.1.8. Síntese do NiBr<sub>2</sub>{Bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]-fenoxianilina} (Ni8)

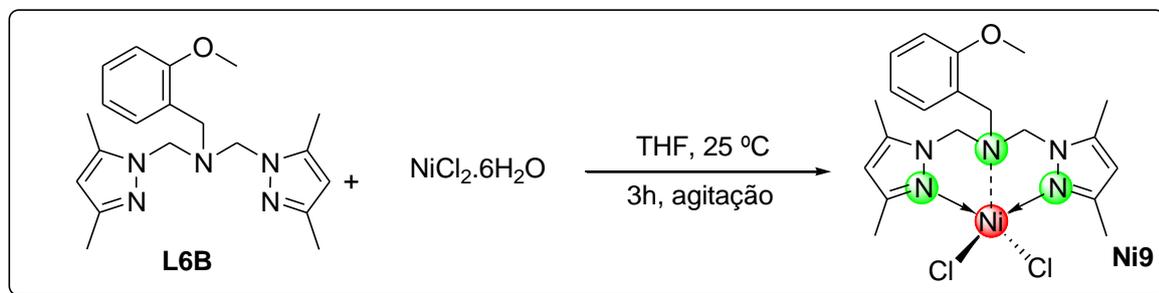
Esse composto foi preparado de acordo com o método descrito para Ni1, utilizando o ligante bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]-fenoxianilina (L8B) (0,11 g, 0,25 mmol) em THF (10 mL) e o aduto NiBr<sub>2</sub>(DME) (0,078 g, 0,25 mmol) em THF (10 mL). No instante da adição, a coloração da solução do aduto de níquel mudou da cor rosa para azul claro. O complexo Ni8 foi obtido como um sólido azul claro. O rendimento foi 11,9 % (0,0186 g). IV (ATR diamante, cm<sup>-1</sup>): 3333 (F), 1579 (f), 1556 (m), 1463 (m), 1230 (m), 1187 (f), 1112 (f), 1042 (f), 972 (f), 753 (f), 692 (f), 623 (f).



Esquema 99. Reação de complexação, formando Ni8.

#### 4.5.1.9. Síntese do NiCl<sub>2</sub>{Bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]-metoxibenzilamina} (Ni9)

Esse composto foi preparado de acordo com o método descrito para Ni1, a partir do ligante bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]-metoxibenzilamina (L6B) (0,13 g, 0,38 mmol) em THF (10 mL) e o aduto NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (0,083 g, 0,35 mmol) em THF (10 mL). No instante da adição, a coloração da solução mudou da cor verde para amarelo claro. O complexo Ni9 foi obtido como um sólido amarelo claro. O rendimento foi 52,3 % (0,0876 g). IV (ATR diamante, cm<sup>-1</sup>): 2946 (ombro), 2830 (ombro), 1552 (f), 1495 (f), 1458 (m), 1396 (f), 1270 (f), 1242 (m), 1117 (f), 1016 (m), 877 (f), 760 (F).

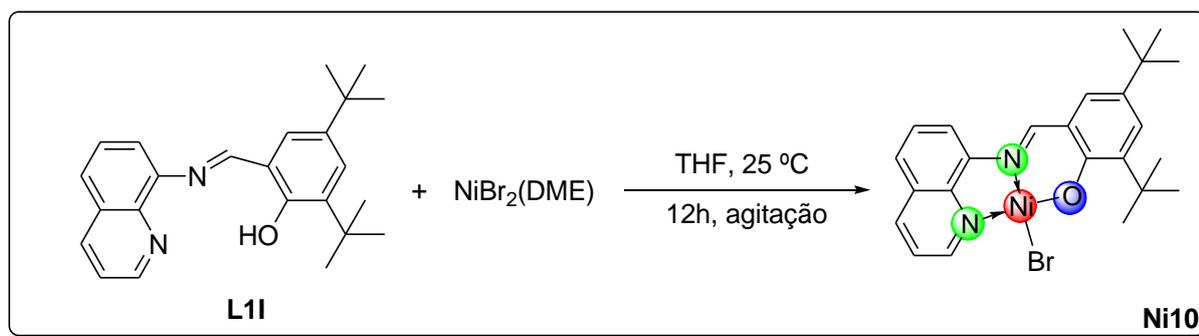


Esquema 100. Reação de complexação, formando Ni9.

## 4.5.2. Síntese dos complexos de Ni (II) com os ligantes imina-fenolato

### 4.5.2.1. Síntese do NiBr{3,5-*t*Bu-2-(OH)C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>CH-N-8-C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>N} (Ni10)

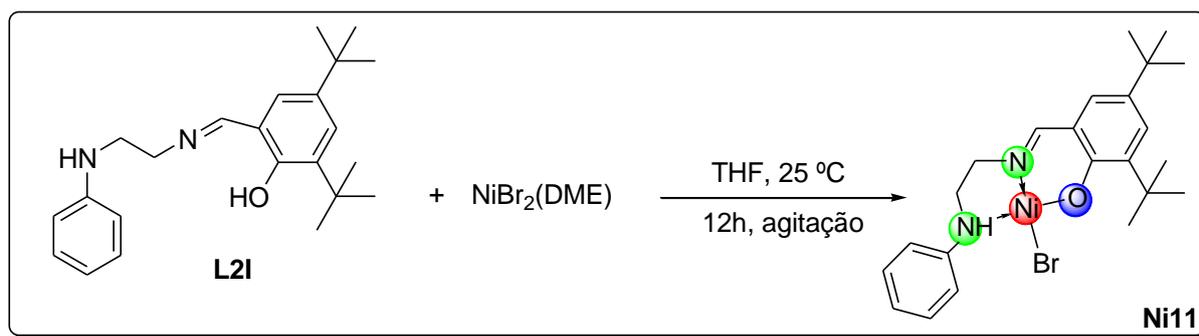
Esse composto já está descrito na literatura.<sup>31,37,84a,92</sup> Nesse trabalho o complexo **Ni10** foi preparado de acordo com o método descrito para **Ni1**, entretanto o tempo reacional foi de 12 h, utilizando o ligante 3,5-*t*Bu-2-(OH)C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>CH-N-8-C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>N (L11) (0,10 g, 0,28 mmol) em THF (10 mL), o qual foi adicionado gota a gota, em banho de gelo, e o aduto NiBr<sub>2</sub>(DME) (0,083 g, 0,27 mmol) em THF (10 mL). No instante da adição, a coloração da solução do aduto de níquel mudou da cor rosa para vermelho escuro. O complexo **Ni10** foi obtido como um sólido “vermelho rosado”. O rendimento foi 12,4 % (0,0166 g). HRMS - ESI [M+H]<sup>+</sup>, calculada para C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O <sup>80</sup>Br <sup>58</sup>Ni: 497,0738 g e encontrada: 497,0733 g. IV (ATR diamante, cm<sup>-1</sup>): 3214 (m), 3163 (f), 3120 (f), 2957 (f), 2863 (f), 1589 (f), 1504 (F), 1375 (m), 1075 (m), 1042 (m), 898 (m), 829 (m), 784 (m), 597 (f).



**Esquema 101.** Reação de complexação, formando **Ni10**.

### 4.5.2.2. Síntese do NiBr{3,5-*t*Bu-2-(OH)C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>CH-N-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-NH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>} (Ni11)

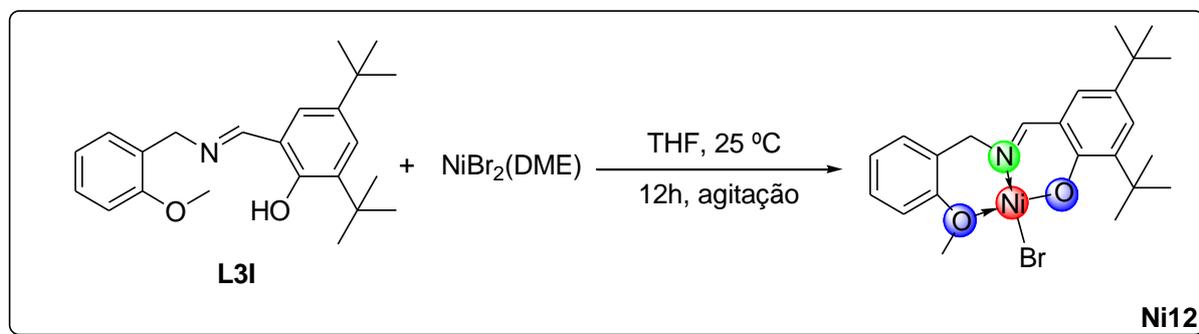
Esse composto foi preparado de acordo com o método descrito para **Ni10**, utilizando o ligante 3,5-*t*Bu-2-(OH)C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>CH-N-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-NH-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (L2I) (0,10 g, 0,30 mmol) em THF (10 mL) e o aduto NiBr<sub>2</sub>(DME) (0,087 g, 0,28 mmol) em THF (10 mL). No instante da adição, a coloração da solução do aduto de níquel mudou da cor rosa para marrom. O complexo **Ni11** foi obtido como um sólido marrom. O rendimento foi 65,2 % (0,0903 g). HRMS - ESI [M+H]<sup>+</sup>, calculada para C<sub>23</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O <sup>80</sup>Br <sup>58</sup>Ni: 489,1051 g e encontrada: 489,1046 g. IV (ATR diamante, cm<sup>-1</sup>): 3333 (ombro), 3128 (m), 2949 (m), 2898 (f), 2872 (f), 1610 (F), 1528 (f), 1434 (f), 1325 (f), 1179 (f), 1068 (f), 760 (f), 692 (f). Análise elementar para C<sub>23</sub>H<sub>31</sub>BrN<sub>2</sub>NiO.7H<sub>2</sub>O. Calculada: C: 44,83; H: 7,36; N: 4,55. Encontrada: C: 44,26; H: 5,75; N: 5,07.



**Esquema 102.** Reação de complexação, formando Ni11.

#### 4.5.2.3. Síntese do NiBr{3,5-*t*Bu-2-(OH)C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>CH-N-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-N-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OMe} (Ni12)

Esse composto foi preparado de acordo com o método descrito para Ni10, utilizando o ligante 3,5-*t*Bu-2-(OH)C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>CH-N-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-N-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OMe (L3I) (0,11 g, 0,31 mmol) em THF (10 mL) e o aduto NiBr<sub>2</sub>(DME) (0,090 g, 0,29 mmol) em THF (10 mL). No instante da adição, a coloração da solução do aduto de cromo mudou da cor rosa para marrom claro. O complexo Ni12 foi obtido como um sólido marrom claro. O rendimento foi 42,8 % (0,0615 g). HRMS - ESI [M+H]<sup>+</sup>, calculada para C<sub>23</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>2</sub> <sup>80</sup>Br <sup>58</sup>Ni: 490,0892 g e encontrada: 490,0886 g. IV (ATR diamante, cm<sup>-1</sup>): 3308 (ombro), 2957 (f), 1607 (m), 1453 (f), 1248 (f), 1025 (f), 752 (f), 616 (f).

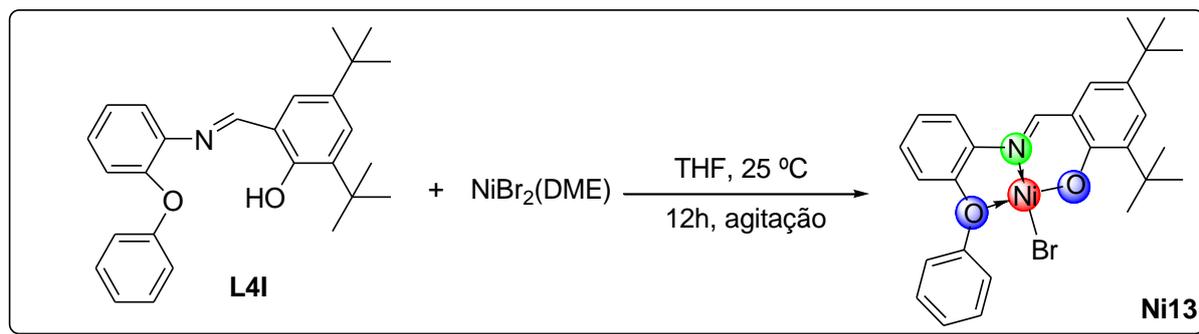


**Esquema 103.** Reação de complexação, formando Ni12.

#### 4.5.2.4. Síntese do NiBr{3,5-*t*Bu-2-(OH)C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>CH-N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>} (Ni13)

Esse composto foi preparado de acordo com o método descrito para Ni10, utilizando o ligante 3,5-*t*Bu-2-(OH)C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>CH-N-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-O-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (L4I) (0,10 g, 0,25 mmol) em THF (10 mL) e o aduto NiBr<sub>2</sub>(DME) (0,074 g, 0,24 mmol) em THF (10 mL). No instante da adição, a coloração da solução do aduto de níquel mudou da cor rosa para marrom claro. O complexo Ni13 foi obtido como um sólido amarelo escuro. O rendimento foi 13,1 % (0,0168 g). HRMS - ESI [M+H]<sup>+</sup>, calculada para C<sub>27</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>2</sub> <sup>80</sup>Br <sup>58</sup>Ni: 538,0892 g e encontrada: 538,0886 g. IV (ATR

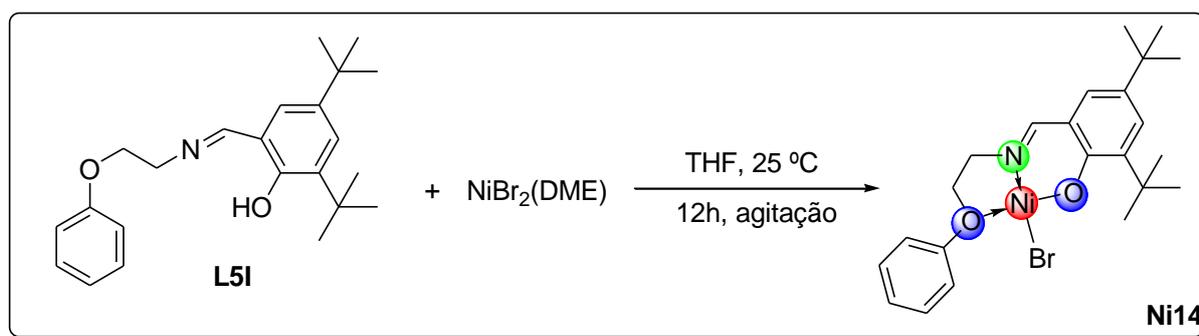
diamante,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3419 (ombro), 3308 (ombro), 2966 (f), 1607 (m), 1478 (f), 1256 (f), 1102 (f), 752 (f), 613 (f).



**Esquema 104.** Reação de complexação, formando **Ni13**.

#### 4.5.2.5. Síntese do $\text{NiBr}\{3,5\text{-}t\text{Bu-2-(OH)C}_6\text{H}_2\text{CH-N-C}_2\text{H}_4\text{-O-C}_6\text{H}_4\}$ (**Ni14**)

Esse composto foi preparado de acordo com o método descrito para **Ni10**, utilizando o ligante 3,5-*t*Bu-2-(OH) $\text{C}_6\text{H}_2\text{CH-N-C}_2\text{H}_4\text{-O-C}_6\text{H}_4$  (**L5I**) (0,10 g, 0,28 mmol) em THF (10 mL) e o aduto  $\text{NiBr}_2(\text{DME})$  (0,084 g, 0,27 mmol) em THF (10 mL). No instante da adição, a coloração da solução do aduto de níquel mudou da cor rosa para amarelo. O complexo **Ni14** foi obtido como um sólido marrom claro. O rendimento foi 14,5 % (0,0193 g). HRMS - ESI  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , calculada para  $\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{NO}_2$   $^{80}\text{Br}$   $^{58}\text{Ni}$ : 490,0892 g e encontrada: 490,0886 g. IV (ATR diamante,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3333 (ombro), 3222 (ombro), 2966 (f), 1624 (m), 1462 (f), 1248 (m), 1044 (f), 872 (f), 804 (f), 752 (f).

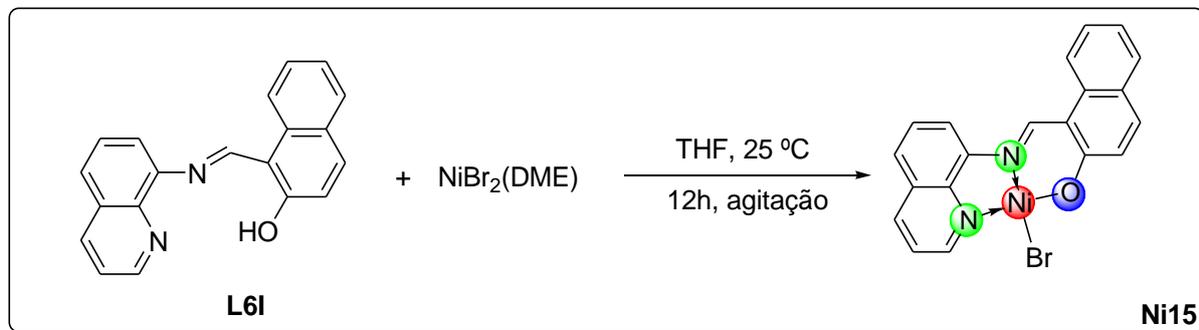


**Esquema 105.** Reação de complexação, formando **Ni14**.

#### 4.5.2.6. Síntese do $\text{NiBr}\{3,5\text{-}t\text{Bu-2-(OH)C}_6\text{H}_2\text{CH-N-C}_2\text{H}_4\text{-O-C}_6\text{H}_4\}$ (**Ni15**)

Esse composto foi preparado de acordo com o método descrito para **Ni10**, utilizando o ligante 2-(OH) $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{CH-N-8-C}_9\text{H}_6\text{N}$  (**L6I**) (0,11 g, 0,36 mmol) em THF (10 mL) e o aduto  $\text{NiBr}_2(\text{DME})$  (0,11 g, 0,34 mmol) em THF (10 mL). No instante da adição, a coloração da solução do aduto de níquel mudou da cor rosa para laranja escuro. O complexo **Ni15** foi obtido

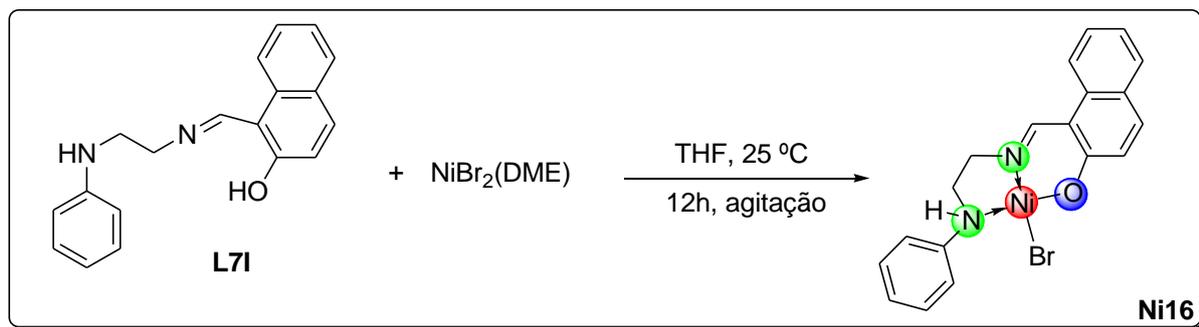
como um sólido laranja escuro. O rendimento foi 96,2 % (0,144 g). HRMS - ESI  $[M+H]^+$ , calculada para  $C_{20}H_{14}N_2O$   $^{80}Br$   $^{58}Ni$ : 434,9643 g e encontrada: 434,9638 g. IV (ATR diamante,  $cm^{-1}$ ): 3051 (ombro), 1624 (f), 1563 (F), 1502 (f), 1427 (f), 1340 (m), 1275 (m), 1212 (f), 1042 (f), 827 (F), 778 (m), 564 (f).



**Esquema 106.** Reação de complexação, formando **Ni15**.

#### 4.5.2.7. Síntese do $NiBr\{3,5-tBu-2-(OH)C_6H_2CH-N-C_2H_4-O-C_6H_4\}$ ((Ni16))

Esse composto foi preparado de acordo com o método descrito para **Ni10**, utilizando o ligante 2-(OH) $C_{10}H_6CH-N-C_2H_4-NH-C_6H_5$  (L7I) (0,10 g, 0,36 mmol) em THF (10 mL) e o aduto  $NiBr_2(DME)$  (0,10 g, 0,34 mmol) em THF (10 mL). No instante da adição, a coloração da solução do aduto de níquel mudou da cor rosa para verde escuro. O complexo **Ni16** foi obtido como um sólido verde escuro. O rendimento foi 59,1 % (0,0860 g). HRMS - ESI  $[M+H]^+$ , calculada para  $C_{19}H_{18}N_2O$   $^{80}Br$   $^{58}Ni$ : 426,9956 g e encontrada: 426,9951 g. IV (ATR diamante,  $cm^{-1}$ ): 3051 (f), 2964 (f), 2932 (f), 1624 (F), 1487 (m), 1222 (f), 966 (f), 830 (f), 745 (m), 692 (f). Análise elementar para  $C_{19}H_{17}BrN_2NiO \cdot 6H_2O$ . Calculada: C: 42,57; H: 5,45; N: 5,23. Encontrada: C: 41,95; H: 4,06; N: 5,18.

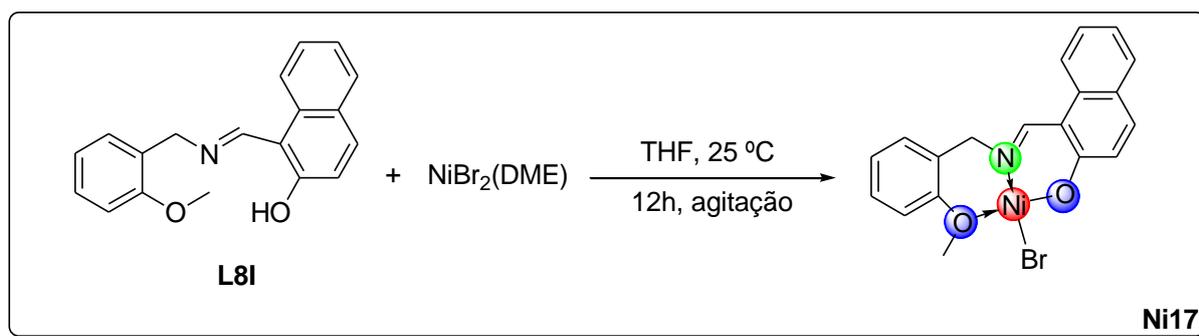


**Esquema 107.** Reação de complexação, formando **Ni16**.

#### 4.5.2.8. Síntese do $NiBr\{3,5-tBu-2-(OH)C_6H_2CH-N-C_2H_4-O-C_6H_4\}$ ((Ni17))

Esse composto foi preparado de acordo com o método descrito para **Ni10**, utilizando o ligante 2-(OH) $C_{10}H_6CH-N-C_2H_4-N-CH_2-C_6H_4-OMe$  (L8I) (0,13 g, 0,44 mmol) em THF (10

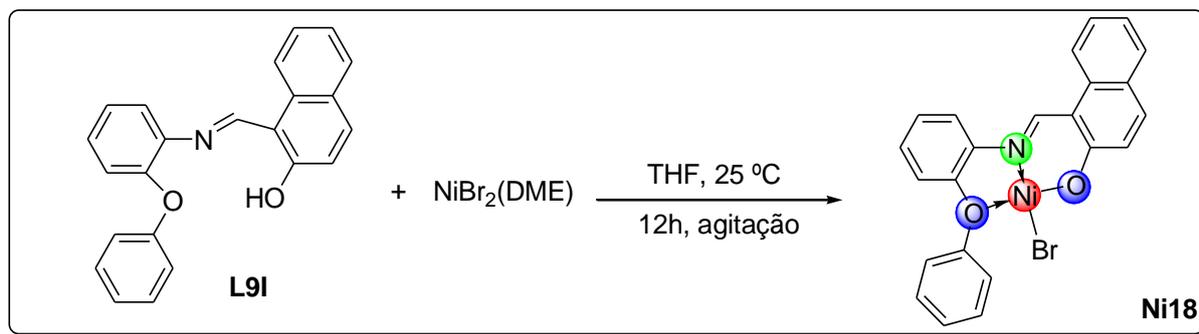
mL) e o aduto  $\text{NiBr}_2(\text{DME})$  (0,13 g, 0,42 mmol) em THF (10 mL). No instante da adição, a coloração da solução do aduto de níquel mudou da cor rosa para verde escuro. O complexo **Ni17** foi obtido como um sólido verde escuro. O rendimento foi 93,0 % (0,167 g). HRMS - ESI  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , calculada para  $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_2$   $^{80}\text{Br}$   $^{58}\text{Ni}$ : 427,9796 g e encontrada: 427,9791 g. IV (ATR diamante,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3333 (F), 3222 (f), 2718 (f), 2648 (f), 1651 (m), 1618 (F), 1572 (m), 1426 (m), 1241 (F), 1017 (m), 829 (m), 743 (F).



**Esquema 108.** Reação de complexação, formando **Ni17**.

#### 4.5.2.9. Síntese do $\text{NiBr}\{3,5\text{-tBu-2-(OH)C}_6\text{H}_2\text{CH-N-C}_2\text{H}_4\text{-O-C}_6\text{H}_4\}$ (**Ni18**)

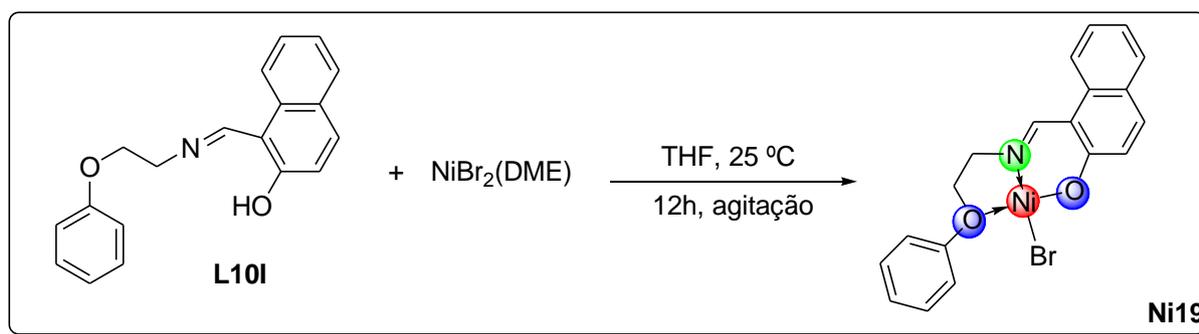
Esse composto foi preparado de acordo com o método descrito para **Ni10**, utilizando o ligante 2-(2-(2-(3,5-tBu-2-(OH)C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>CH-N-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)O)phenyl)imino)phenol (L9I) (0,12 g, 0,35 mmol) em THF (10 mL) e o aduto  $\text{NiBr}_2(\text{DME})$  (0,10 g, 0,34 mmol) em THF (10 mL). No instante da adição, a coloração da solução do aduto de níquel mudou da cor rosa para marrom claro. O complexo **Ni18** foi obtido como um sólido marrom claro. O rendimento foi 90,7 % (0,146 g). HRMS - ESI  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , calculada para  $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{NO}_2$   $^{80}\text{Br}$   $^{58}\text{Ni}$ : 475,9796 g e encontrada: 475,9791 g. IV (ATR diamante,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3326 (m), 3077 (f), 1615 (F), 1487 (m), 1350 (m), 1248 (f), 1205 (f), 837 (f), 743 (f).



**Esquema 109.** Reação de complexação, formando **Ni18**.

#### 4.5.2.10. Síntese do NiBr{3,5-tBu-2-(OH)C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>CH-N-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>} ((Ni19))

Esse composto foi preparado de acordo com o método descrito para Ni10, utilizando o ligante 2-(OH)C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>CH-N-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (L10I) (0,091 g, 0,31 mmol) em THF (10 mL) e o aduto NiBr<sub>2</sub>(DME) (0,091 g, 0,29 mmol) em THF (10 mL). No instante da adição, a coloração da solução do aduto de níquel mudou da cor rosa para “marrom esverdeado”. O complexo Ni19 foi obtido como um sólido verde. O rendimento foi 36,1 % (0,0458 g). HRMS - ESI [M+H]<sup>+</sup>, calculada para C<sub>19</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub><sup>80</sup>Br<sup>58</sup>Ni: 427,9796 g e encontrada: 427,9791 g. IV (ATR diamante, cm<sup>-1</sup>): 3308 (F), 1624 (m), 1487 (f), 1354 (f), 1230 (m), 1044 (f), 832 (f), 743 (m), 692 (f), 503 (f).



Esquema 110. Reação de complexação, formando Ni19.

#### 4.6. PROCEDIMENTO GERAL DE OLIGOMERIZAÇÃO DE ETILENO

As reações de oligomerização foram realizadas no reator Parr 4843 de 100 mL de parede dupla de aço inoxidável (Figura 1) equipado com agitação mecânica, controle interno de temperatura e alimentação contínua de etileno. O reator Parr foi deixado a 120 °C por 5 h na estufa antes do uso, e então resfriado sob vácuo por 50 min. O catalisador foi pesado sob atmosfera inerte, utilizando câmara de luvas. Foram adicionadas quantidades apropriadas de tolueno (42 mL) e cocatalisador Metilaluminoxano (MAO), respectivamente no reator. Posteriormente o mesmo foi colocado para aquecer até a temperatura de reação desejada (temperatura padrão para Cr: 80 °C; temperatura padrão para Ni: 30°C). Com a temperatura estável, adicionou-se o catalisador (suspensão ou solução em 8 mL de tolueno) no reator. O reator foi pressurizado. A pressão de 20 bar e agitação de 500 rpm foram mantidas constantes. Os padrões de tempo de reação utilizados foram de 15 minutos e 20 minutos para Cr e Ni, respectivamente. Atingido o tempo de reação, o reator foi resfriado a -70 °C e despressurizado. O produto foi analisado quantitativamente por cromatografia gasosa (CG), utilizando ciclohexano como padrão interno. Ao produto restante foi adicionado 1 mL de etanol acidificado (HCl 1 %).



**Figura 1.** Reator Parr 4843.

## **4.7. ANÁLISE DOS PRODUTOS**

### **4.7.1. Análise dos Oligômeros**

Os oligômeros formados foram analisados quantitativamente por cromatografia gasosa (CG), no instrumento Agilent 7890A (Figura 2), o qual contém uma coluna capilar Petrocol HD (metil silicone, 100 m de comprimento, 0,25 mm i.d., espessura do filme de 0,5  $\mu\text{m}$ ), o instrumento operou à 36 °C durante 15 min e, em seguida, realizado aquecimento de 5 °C/min até 250 °C, utilizando detector FID (Flame Ionization Detector) com EPC (Electronic Pneumatics Control); cicloexano foi usado como padrão interno. As temperaturas do injetor e do detector foram fixadas em 250 °C e 300 °C, respectivamente.



**Figura 2.** Cromatógrafo Agilent 7890A.

### **4.7.2. Caracterização dos Polímeros**

#### **4.7.2.1. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)**

Através do DSC, foram determinadas as temperaturas de fusão ( $T_m$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e índice de cristalinidade ( $\chi$ ) dos polímeros obtidos utilizando um calorímetro diferencial modelo *DSC 2010*, da *TA Instruments*. Os termogramas foram obtidos, sob fluxo de

nitrogênio de  $50 \pm 5$  mL/min, submetendo-se as amostras, as quais pesavam entre 5 a 8 mg, a um aquecimento inicial até 40 °C. A seguir procedeu-se a varredura inicial, com aquecimento até 180 °C a uma taxa de 10 °C/min. Após seguiu-se o resfriamento controlado, a uma taxa de 10 °C/min até 40 °C, seguida de uma nova varredura a 10 °C/min até 180 °C. Desta forma, realizaram-se dois ciclos de 40 até 180 °C, sendo que o primeiro foi feito para eliminar resíduos cristalinos, bem como toda a história térmica anterior.

Os valores da temperatura de fusão e cristalização foram obtidos após a segunda corrida de aquecimento ( $T_{M2}$ ). Através do ponto mínimo da curva calorimétrica pode-se determinar a temperatura de fusão do polímero. Os pontos da linha de base que delimitaram as áreas integradas foram arbitrados em cada caso. Os índices de cristalinidade ( $\chi$ ) das amostras foram calculados, relacionando-se as entalpias por unidade de massa da amostra e de um padrão de polietileno 100 % cristalino, referido na literatura, de acordo com a equação:

$$\chi = \Delta H_f / \Delta H_{f^\circ} \times 100 \text{ (eq. 3.1)}$$

Onde  $\chi$  é o índice de cristalinidade,  $\Delta H_f$  é o calor de fusão (área da curva endotérmica) e  $\Delta H_{f^\circ}$  é o calor de fusão de um padrão de polietileno 100 % cristalino (286,6 J/g).<sup>93</sup>

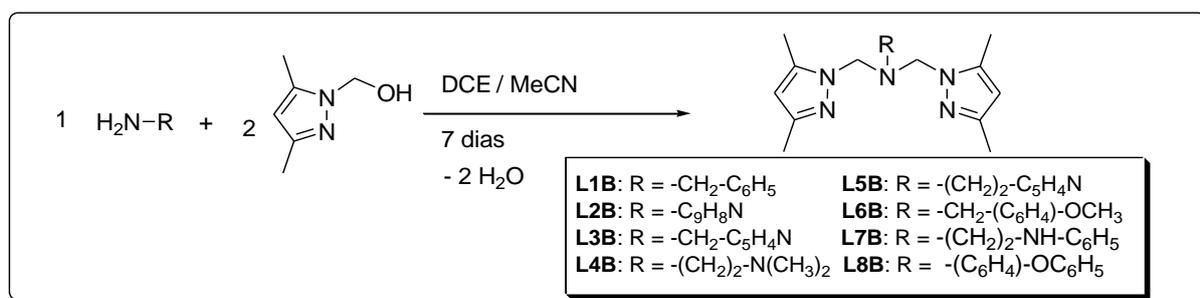
#### 4.7.2.2. Ressonância Magnética Nuclear (RMN <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C)

A técnica de Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear foi empregada para identificar e quantificar as possíveis ramificações presentes na cadeia polimérica do polietileno obtido nas reações de oligomerização. Para Galland *et al.*<sup>94</sup> a espectroscopia de RMN de alta resolução é uma técnica que proporciona um maior número de informações, tanto qualitativas quanto quantitativas, sobre a microestrutura dos polímeros. Os últimos desenvolvimentos na técnica permitem realizar estudo dos polímeros tanto em solução, gel ou no estado sólido. Ela é amplamente utilizada na caracterização de copolímeros de etileno e no estudo da taticidade do propileno. Pela análise dos resultados obtidos por esta técnica é possível estabelecer correlações entre estrutura e propriedades dos materiais. Através da interpretação dos espectros é possível identificar os monômeros presentes, a maneira como estão distribuídos e quantificá-los. Os resultados obtidos através da análise quantitativa auxiliam na compreensão do mecanismo de polimerização, além disso como a distribuição dos produtos obtidos influencia nas propriedades térmicas, viscosas e mecânicas.<sup>95</sup> Os espectros RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C foram obtidos em um espectrômetro Varian Inova 400 operando a 25 °C. Os deslocamentos químicos foram mostrados em ppm vs. SiMe<sub>4</sub>, e determinados por referência a partir dos picos de solvente residual.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE PRÉ-LIGANTES BISPIRAZOLIL CONTENDO GRUPOS DOADORES NITROGENADOS E OXIGENADOS

A classe de ligantes tridentados do tipo bispirazolil (*N,N,N*) foi sintetizada por uma reação de condensação entre uma amina primária e o 1-hidróxi-3,5-dimetilpirazol como descrito no Esquema 111. Os pré-ligantes foram preparados com rendimentos variando de baixo a moderado (16 – 48 %).



**Esquema 111.** Reação de síntese dos pré-ligantes bispirazolil, **L1B** a **L8B**.

Os pré-ligantes bispirazolil mostraram ser estáveis quando armazenados por longo tempo na presença de luz e temperatura ambiente, sendo solúveis em solventes orgânicos polares. Os pré-ligantes **L2B**, **L5B**, **L6B** e **L8B** não estão descritos na literatura. Os resultados da análise elementar (C, H e N) dos pré-ligantes sintetizados concordam com os valores teóricos calculados, conforme Tabela 1.

**Tabela 1.** Valores calculados e experimentais para as análises elementares dos pré-ligantes **L1B** – **L8B**.

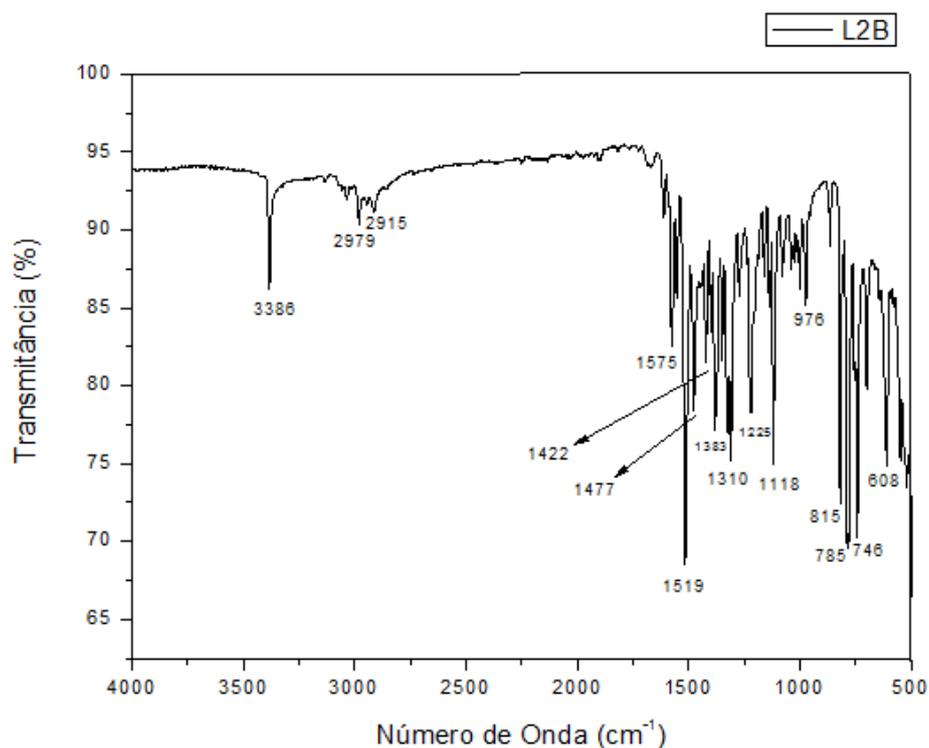
	Calculado (%)			Experimental (%)		
	C	H	N	C	H	N
<b>L1B</b> $\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{N}_5$	70,56	7,79	21,65	70,72	7,34	21,56
<b>L2B</b> $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{N}_6$	69,97	6,71	23,32	70,58	5,96	22,37
<b>L3B</b> $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	63,13	7,65	24,54	64,20	6,94	24,93
<b>L4B</b> $\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{N}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	59,60	9,38	26,06	59,17	8,65	25,80
<b>L5B</b> $\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{N}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	64,02	7,92	23,58	64,41	7,71	24,23
<b>L6B</b> $\text{C}_{20}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{O}$	67,96	7,70	19,81	66,71	7,61	19,65
<b>L7B</b> $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	64,84	8,16	22,68	66,26	7,52	21,47
<b>L8B</b> $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{O} \cdot (\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{NO})$	73,69	6,53	14,32	73,05	6,13	14,45

Os resultados da análise elementar C, H, N mostraram que os pré-ligantes **L3B**, **L4B**, **L5B** e **L7B** apresentam uma molécula de água presente na amostra analisada. Enquanto que para o pré-ligante **L8B**, foi possível observar a presença de fenoxialina de partida, além do pré-ligante **L8B** formado.

O pré-ligante **L1B** foi descrito pela primeira vez por Malachowski *et al.*<sup>82</sup> em 1989, onde descrevem a síntese e caracterização desse pré-ligante, e a complexação do mesmo ao  $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , a fim de avaliar a reatividade destes complexos em relação a oxidação do catecol. Posteriormente, em 2008, nosso grupo de pesquisa<sup>45</sup>, desenvolveu o complexo de níquel (II) baseado no ligante **L1B**,  $\text{NiCl}_2\{\text{Bis}[(3,5\text{-dimetil-1-pirazolil)metil}]\text{-benzilamina}\}$ . Este foi ativo e seletivo na oligomerização do etileno. Os pré-ligantes **L1B** e **L2B** foram preparados com baixos rendimentos (33 e 22 %, respectivamente), através da reação de condensação envolvendo uma amina primária com o 1-hidroximetil-3,5-dimetilpirazol, nas temperaturas de 30 e 40 °C, respectivamente, durante 7 dias. A síntese dos pré-ligantes **L1B** e **L2B** seguiu o procedimento já descrito pelo nosso grupo<sup>91</sup>, utilizando como solvente o 1,2-dicloroetano. Entretanto a partir dessa rota sintética não obteve-se o produto puro, restando pirazol de partida o qual foi removido após sublimações a vácuo e 60 °C.

O procedimento utilizado para preparar os pré-ligantes **L3B** - **L5B**, seguiu um método descrito na literatura<sup>83</sup>, com o objetivo de obter um maior rendimento na síntese desses pré-ligantes. Dessa forma, o solvente 1,2-dicloroetano foi substituído por acetonitrila. A acetonitrila foi tratada com pentóxido de fósforo, e mantida sob argônio para minimizar a quantidade de moléculas de água presentes no meio reacional. Estas moléculas podem deslocar o equilíbrio químico da reação, desfavorecendo a formação do produto. Os pré-ligantes **L6B** - **L8B** foram preparados seguindo um procedimento similar ao descrito para **L3B**<sup>83a</sup>, entretanto a síntese foi realizada em acetonitrila sem qualquer tratamento para remoção de moléculas de água. Provavelmente este fato afetou os rendimentos obtidos.

Os espectros de infravermelho dos pré-ligantes possibilitaram observar a presença dos principais grupos funcionais das moléculas. Na Figura 3, é ilustrado o espectro na região do infravermelho para o pré-ligante **L2B**, os demais espectros podem ser visualizados no Anexo I.



**Figura 3.** Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe,  $\text{cm}^{-1}$ ) **L2B**.

De acordo com Zerbi e col.<sup>96</sup>, os compostos de pirazol com diferentes substituintes apresentam alguns picos referentes às vibrações de grupos  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{C-N}$  característicos dessas moléculas. A absorção em  $2979 \text{ cm}^{-1}$  indica o estiramento simétrico e assimétrico de grupos  $\text{CH}_3$  e  $\text{CH}_2$ . A banda de absorção que caracteriza a ligação  $\text{C=N}$  para esse ligante aparece em  $1519 \text{ cm}^{-1}$ , enquanto que a absorção em  $1575 \text{ cm}^{-1}$ , do respectivo pré-ligante, confirma a presença de estrutura aromática ( $\nu \text{ C=C}$ ,  $\text{Ar-H}$ ). Além disso, foi possível observar bandas de absorção em torno de  $1383$  e  $1310 \text{ cm}^{-1}$ , a essas bandas pode ser atribuída à vibração do anel pirazol ou à deformação do  $\text{CH}_3$ . E, por fim, as absorções em torno de  $976 - 608 \text{ cm}^{-1}$  para estes pré-ligantes indicam vibrações fora do plano dos grupos  $\text{CH}$  ( $\nu \text{ C-H}$ ,  $\text{Ar-H}$ ) aromáticos. Na Tabela 2 estão descritas as principais bandas de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ ) observadas nos espectros de infravermelho para os compostos **L1B – L8B**.

**Tabela 2.** Principais bandas de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ ) observadas nos espectros de infravermelho para os compostos **L1B** – **L8B**.

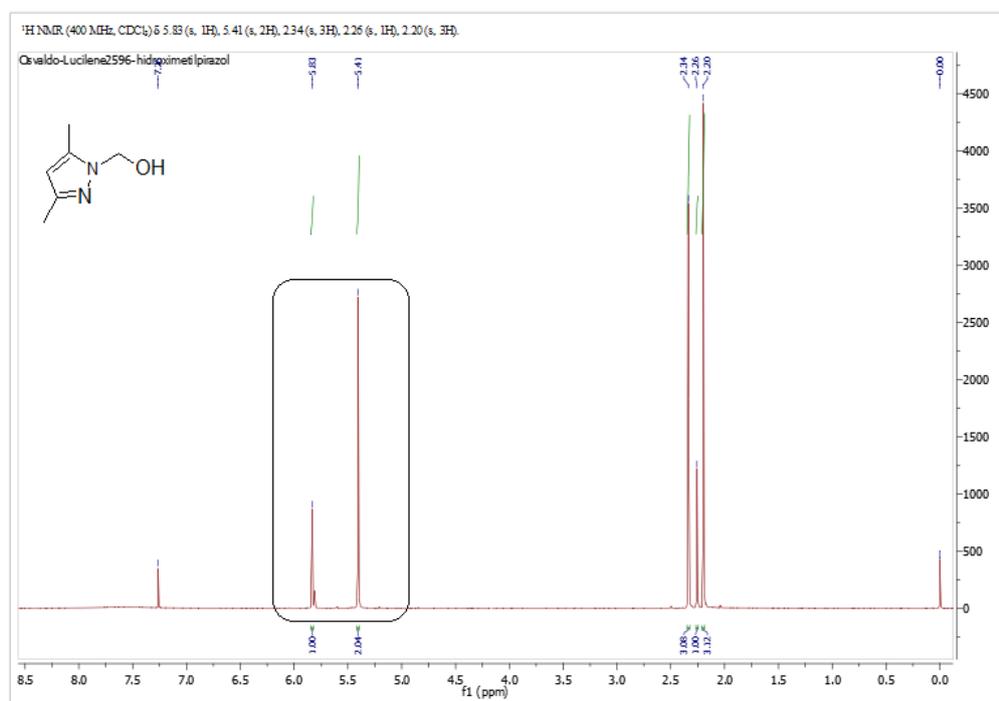
	<b>L1B</b>	<b>L2B</b>	<b>L3B</b>	<b>L4B</b>	<b>L5B</b>	<b>L6B</b>	<b>L7B</b>	<b>L8B</b>
$\nu_{s,as}$ (NH)		3386					3208	3312
$\nu_{s,as}$ (CH)	2968		3014	2945	3145	3069	3033	3056
$\nu_{s,as}$ (CH <sub>2</sub> )	2915	2979	2926	2866	2922	2922	2922	2922
$\nu_{s,as}$ (CH <sub>3</sub> )	2856	2915	2870	2818 2771	2866	2859	2850	2908
$\nu$ (C=N)	1555	1575 1519	1683 1588 1555	1554	1585 1555	1594 1555	1673 1594	1608 1513
$\nu$ (C=C)	1454 1420	1477 1422	1419	1458 1418	1425	1450	1497	1450
$\delta$ (CH <sub>3</sub> )	1369 1310	1310 1225	1373 1308	1371 1314	1371 1314	1379	1370	1212
$\delta_{ip}$ (C=C-H)	1069 964	1118 976	1118 975	1027 972	1117 981	1099 981	1187 1140 1029	1164 1099
$\nu_{as}$ (C-O-C)						1243		1275
$\nu_s$ (C-O-C)						1027		1027
$\delta_{op}$ (C=C-H)	745 694	815 785 746 608	760	774	773	750	741 687	870 742 678

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

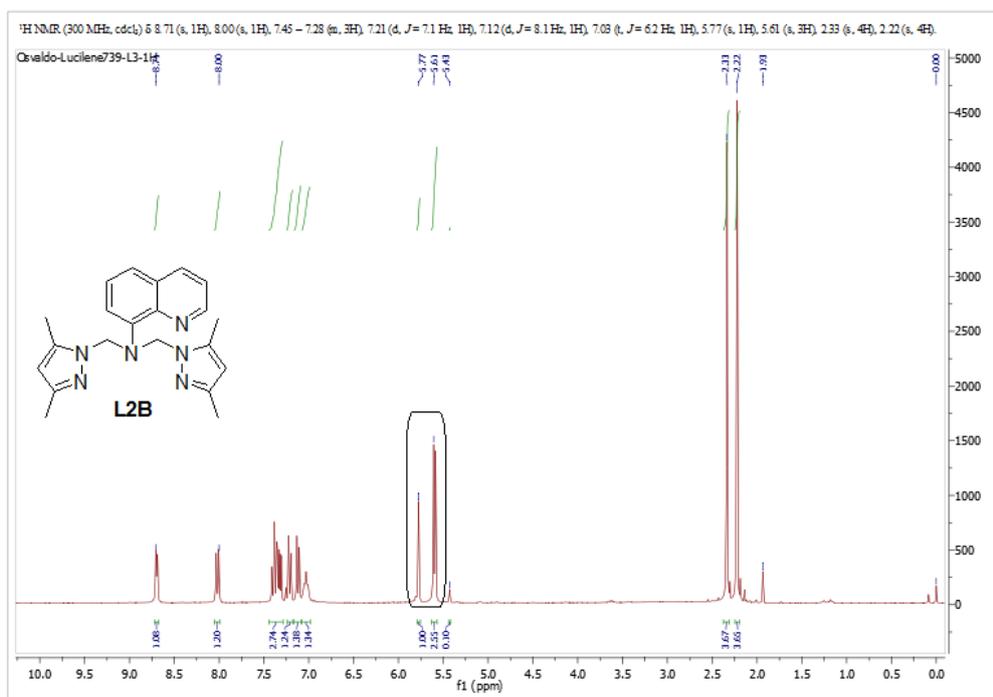
Para o novo pré-ligante, da classe bis(pirazolil), desenvolvido nesse trabalho - **L5B** a análise do espectro na região do infravermelho possibilitou observar a presença dos principais grupos funcionais na molécula, como IV (ATR ZnSe,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3398 (ombro), 3216 (ombro), 2922 (m), 2866 (f), 1585 (f), 1553 (F), 1425 (F), 1371 (m), 1314 (f), 1117 (m), 981 (f), 773 (F). As absorções em 3145, 2922 a 2866  $\text{cm}^{-1}$  indicam o estiramento simétrico e assimétrico de grupos CH<sub>3</sub> e CH<sub>2</sub>. A banda de absorção que caracteriza a ligação C=N para esse ligante aparece em 1555  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto que a absorção em 1585  $\text{cm}^{-1}$ , do respectivo pré-ligante, confirma a presença de estrutura aromática ( $\nu$  C=C, Ar-H). A banda de absorção em 1425  $\text{cm}^{-1}$  caracteriza a flexão de grupos CH<sub>2</sub>. As bandas de absorção em torno de 1371 e 1314  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas à vibração do anel pirazol ou a deformação do CH<sub>3</sub>. Assim como, as bandas de absorção em torno de 981 e 773  $\text{cm}^{-1}$  para estes pré-ligantes indicam vibrações fora do plano dos grupos CH ( $\nu$  C-H, Ar-H) aromáticos.

Também foram observadas as principais bandas de absorção dos grupos funcionais para **L6B**, através da análise na região do infravermelho, como em  $1555\text{ cm}^{-1}$  caracterizando a ligação C=N, em  $1243\text{ cm}^{-1}$  vibração característica da ligação C-O e em  $750\text{ cm}^{-1}$  vibrações fora do plano dos grupos CH ( $\nu$  C-H, Ar-H) aromáticos.

Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  indicaram a formação do pré-ligante **L2B**, principalmente pelo desaparecimento do pico em torno de 2,26 ppm atribuído ao H do grupo OH, e o deslocamento dos singletos relativos ao CH na posição 4 do anel pirazol e  $\text{CH}_2$ . Também foi possível observar o deslocamento dos picos 5,41 ppm (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ) e 5,83 ppm (s, 2H, 4-pirazol), Figura 4, para 5,61 ppm (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ) e 5,77 ppm (s, 2H, 4-pirazol) quando formou o pré-ligante **L2B**, Figura 5.

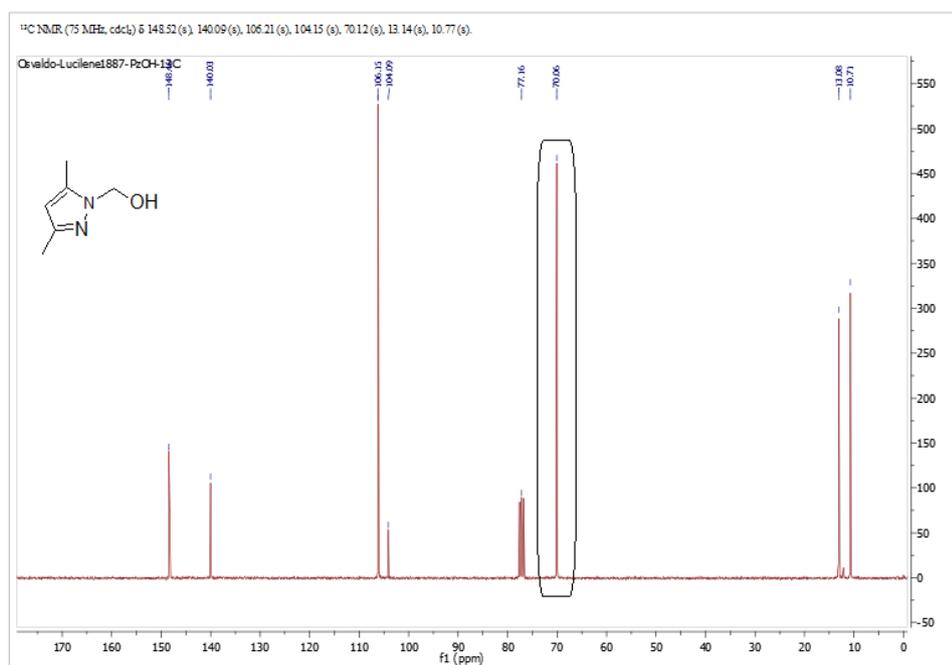


**Figura 4.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do 1-hidroximetil-3,5-dimetilpirazol.

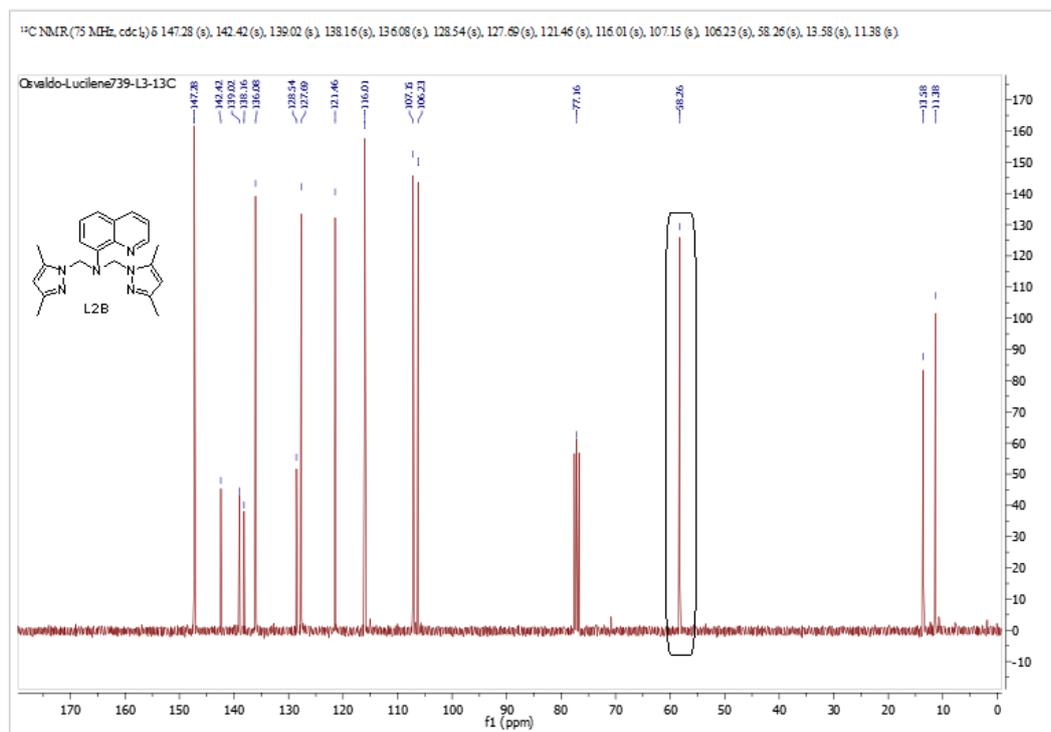


**Figura 5.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H do pré-ligante **L2B**.

Os espectros de RMN de <sup>13</sup>C possibilitaram observar, principalmente, o deslocamento do pico em torno de 70,06 ppm em campo alto para 58,26 ppm, o qual caracteriza o carbono secundário –CH<sub>2</sub>, indicando a formação do pré-ligante **L2B**. Nas Figuras 6 e 7 são apresentados os espectros de RMN <sup>13</sup>C do 1-hidroximetil-3,5-dimetilpirazol e **L2B**, respectivamente.



**Figura 6.** Espectro de RMN <sup>13</sup>C do 1-hidroximetil-3,5-dimetilpirazol.



**Figura 7.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do pré-ligante **L2B**.

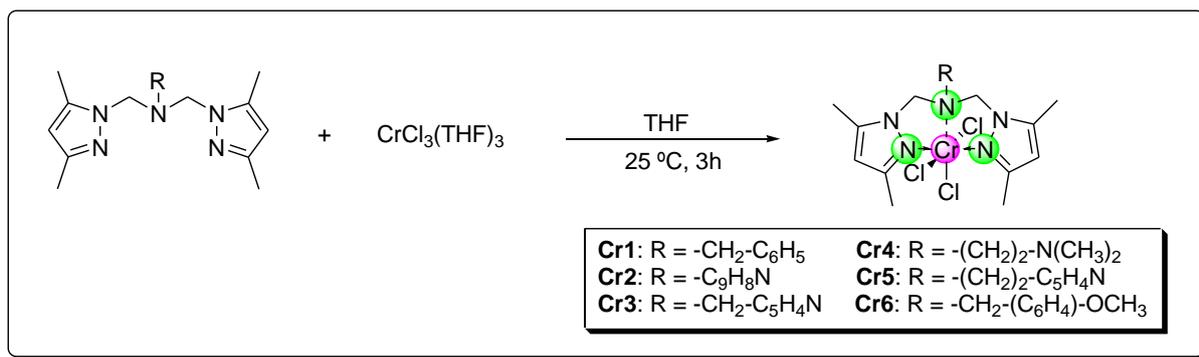
A análise de RMN  $^1\text{H}$  para o **L5B**, possibilitou observar os principais picos 4,91 ppm (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ) e 5,77 ppm (s, 2H, CH, 4-pirazol). Assim como, para os pré-ligantes **L6B**, em 4,90 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ) e **L8B**, singlete em 5,75 (s, 2H, CH, 4-pirazol).

Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  mostraram, principalmente, o deslocamento do pico em torno de 70,06 ppm relativo ao carbono  $-\text{CH}_2$ , para 65,71 ppm no caso do pré-ligante **L5B**, para 64,71 ppm no caso do pré-ligante **L6B**, para 58,25 ppm no caso do pré-ligante **L8B**.

## 5.2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE Cr (III) CONTENDO LIGANTES BISPIRAZOLIL CONTENDO GRUPOS DOADORES NITROGENADOS E OXIGENADOS E USO NA OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO

### 5.2.1. Síntese e caracterização dos complexos de cromo (III) com os ligantes bispirazolil (Cr1-Cr6).

A reação do ligante bispirazolil (**L1B-L6B**) com 1 equiv. de  $[\text{CrCl}_3(\text{THF})_3]$  em THF durante 3 h, à temperatura ambiente, promoveram a formação dos complexos **Cr1 – Cr6**, os quais apresentaram-se como sólidos verdes ou marrons (Esquema 112).



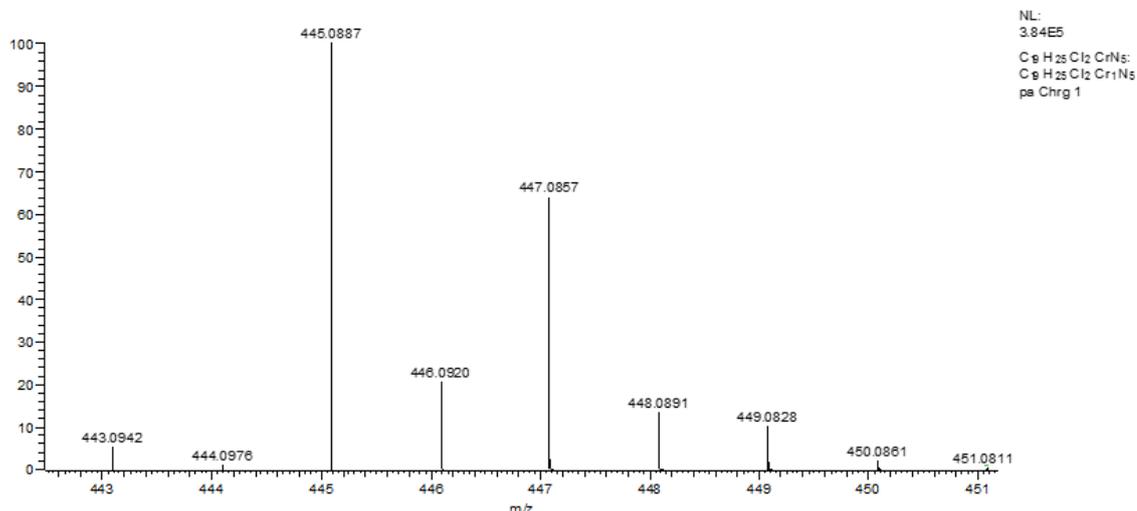
**Esquema 112.** Síntese dos complexos de cromo (III) (**Cr1-Cr6**) contendo ligantes bispirazolil.

Os complexos **Cr1** e **Cr2** foram obtidos em baixos rendimentos de 14,0 e 13,1 %, respectivamente, devido provavelmente à dificuldade de precipitar os mesmos durante as lavagens com éter etílico. Por outro lado, os complexos **Cr3** - **Cr6** foram obtidos em rendimentos de moderado a alto (36,4 - 86,4 %). Estes complexos apresentam moderada solubilidade em solventes orgânicos, como hidrocarbonetos de baixa polaridade (tolueno e benzeno), entretanto são solúveis em solventes polares (diclorometano, tetrahidrofurano e acetonitrila).

Os resultados da análise elementar (CHN) para **Cr1**, **Cr2**, **Cr5** e **Cr6** mostraram que os valores calculados (teóricos) e os obtidos (experimentais) se aproximam, conforme descritos no item 4.4.1. No entanto, os mesmos apresentam moléculas de água presentes nas amostras, as quais podem ser atribuídas à instabilidade destes complexos (alta sensibilidade ao O<sub>2</sub> e propriedades higroscópicas). Além disso, **Cr2** e **Cr6** contêm em suas amostras éter etílico, provavelmente devido à secagem insuficiente dos compostos. Para os demais catalisadores de Cr(III) não foram realizadas análises elementares, devido à indisponibilidade do equipamento. Entretanto, a evidência das estruturas dos complexos são os deslocamentos das bandas de absorção referente aos estiramentos da ligação C=N<sub>aro</sub>, conforme será mostrado na Tabela 3. Além disso, acreditamos que há formação dos respectivos complexos após avaliação dos mesmo nas reações de oligomerização do etileno, considerando que aduto de cromo utilizado nesse trabalho (CrCl<sub>3</sub>THF<sub>3</sub>) apresenta atividade catalítica menor, do que as obtidas com os complexos estudados. Por se tratar de espécies de Cr(III) paramagnéticas, não foi possível realizar análises de ressonância magnética nuclear.

Para a comprovação da formação da estrutura do complexo **Cr1**, o mesmo também foi analisado por espectrometria de massas de alta resolução com ionização por *electrospray*. A região correspondente ao pico da espécie do espectro de massas de alta resolução (HRMS-ESI) para o complexo **Cr1** está demonstrado na Figura 8 (espectro de massa completo encontra-se

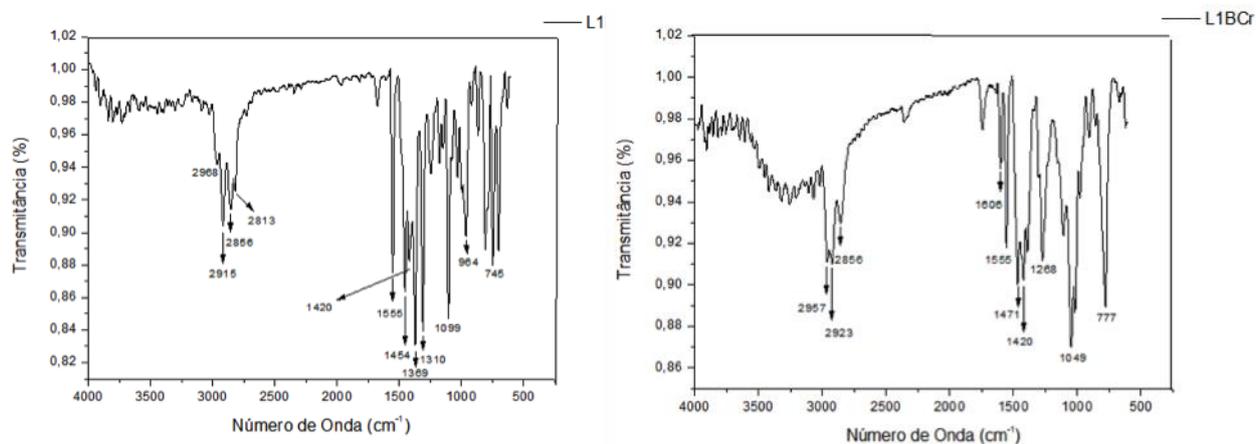
no Anexo). O espectro de massa apresentou um pico molecular  $[M-Cl]^+$ , correspondente à espécie  $[C_{19}H_{25}N_5^{35}Cl_2^{52}Cr]^+$ , com fragmentos de massa e padrão isotópico correspondentes. No espectro evidencia-se principalmente o pico em  $m/z = 445,0887$ , o qual representa o complexo **Cr1** (HRMS-ESI  $[M-Cl]^+$ , calculada para  $C_{19}H_{25}N_5^{35}Cl_2^{52}Cr$ : 445,0892 g; encontrada: 445,0887 g).



**Figura 8.** HRMS-ESI  $[M-Cl]^+$  para o complexo **Cr1**.

Para os demais complexos, **Cr2** – **Cr6**, não foram realizadas análises por espectrometria de massas de alta resolução com ionização por *electrospray*, devido à indisponibilidade do equipamento. Tentativas de obtenção de monocristais dos complexos foram realizadas, sem sucesso.

Através da análise dos espectros na região do infravermelho do ligante bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]-benzilamina} (**L1B**) e do complexo  $CrCl_3\{Bis[(3,5-dimetil-1-pirazolil)metil]-benzilamina}\}$  (**Cr1**). Foi possível observar os deslocamentos na bandas dos principais grupos funcionais, conforme ilustra as Figura 9.



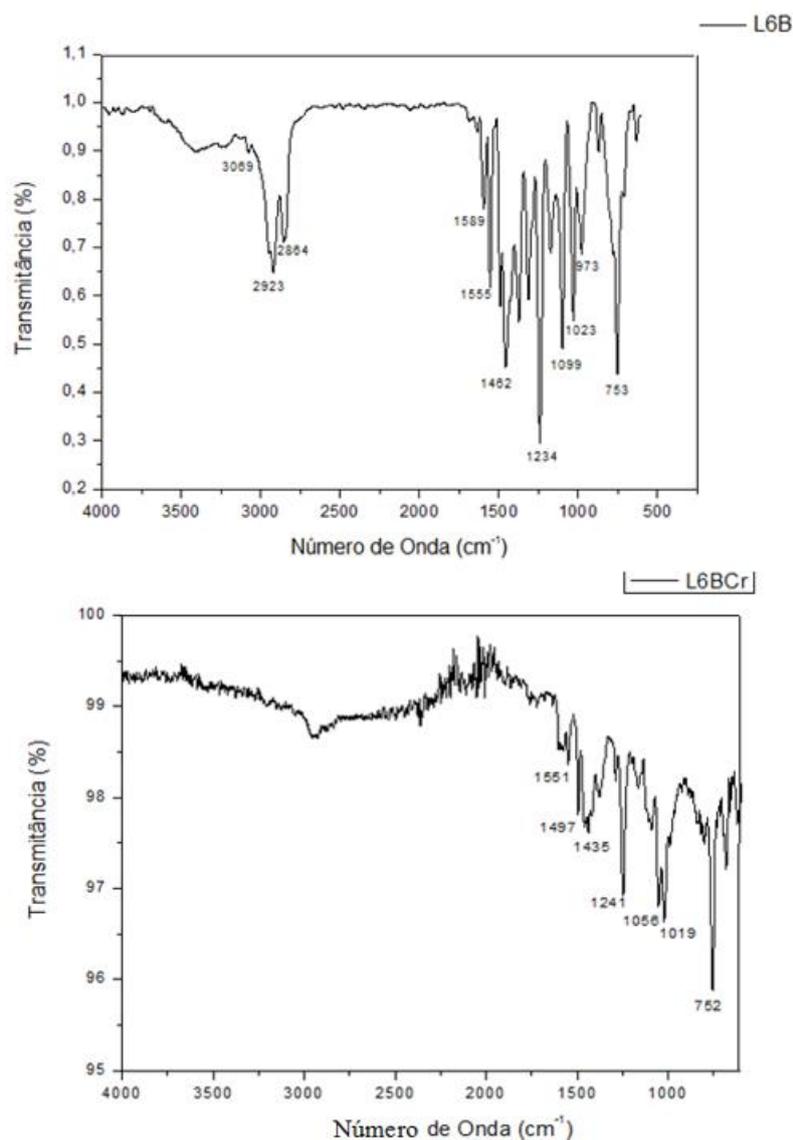
**Figura 9.** Espectro de Infravermelho do pré-ligante **L1B** e do complexo **Cr1**.

Entre as bandas de estiramento ativas na região do infravermelho e presentes nos ligantes e nos complexos de cromo, as frequências vibracionais do grupamento C=N são caracterizadas como uma das mais importantes e informativas, sendo assim listadas na Tabela 3.

**Tabela 3.** Principais bandas de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ ) observadas nos espectros de infravermelho para os complexos **Cr1 – Cr6** e os pré-ligantes **L1B – L6B**.

Ligante $\nu_{\text{(C=N)}} (\text{cm}^{-1})$	Complexo $\nu_{\text{(C=N)}} (\text{cm}^{-1})$	$\Delta\nu (\text{cm}^{-1})$
L1B (1555)	Cr1 (1606)	51
L2B (1575)	Cr2 (1505)	70
L3B (1588)	Cr3 (1554)	34
L4B (1554)	Cr4 (1553)	1
L5B (1589)	Cr5 (1624)	35
L6B (1589)	Cr6 (1551)	38

A frequência de estiramento  $\nu(\text{C=N})$  referente aos grupos C=N aromáticos, presentes no pirazol. Foi observada em  $1589 \text{ cm}^{-1}$  para o pré-ligante **L6B**, no entanto sofre um deslocamento para  $1551 \text{ cm}^{-1}$  no complexo **Cr6** (Figura 10), sugerindo que o ambiente eletrônico/químico foi modificado devido a coordenação do grupo pirazol ao centro metálico. Geralmente uma maior força de ligação é esperada para os grupos funcionais das moléculas do ligante na forma livre, tendo em vista que, quando coordenados a um centro metálico os heteroátomos dos ligantes doam uma densidade eletrônica para o metal diminuindo a força da ligação.<sup>24</sup> Os espectros de infravermelho possibilitaram confirmar que na amostra de cada complexo está presente o ligante.<sup>24</sup> Os espectros de infravermelho dos demais ligantes e precursores catalíticos encontram-se em Anexo.



**Figura 10.** Espectro de Infravermelho do pré-ligante **L6B** e do complexo **Cr6**.

### 5.2.2. Reações de oligomerização do etileno utilizando os complexos **Cr1**-**Cr6**

As reações de oligomerização do etileno a partir dos complexos **Cr1** - **Cr6** foram investigadas em tolueno e na presença de metilaluminoxano (MAO – 5% em peso total de Al) como cocatalisador. Estudos iniciais realizados na temperatura 80°C, 20 bar de etileno, 15 min e razão molar Al/Cr = 300 mostraram que estes sistemas catalíticos são ativos na oligomerização e/ou polimerização do etileno. Com base nos resultados de múltiplos ensaios, a frequência de rotação (FR) foi determinada quando a diferença destes esteve na faixa de 10%. As frequências de rotação (FRs) obtidas variaram entre 12,7 e 27,2 (mol C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)/(mol Cr)·h. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Reações de oligomerização do etileno utilizando os complexos **Cr1 - Cr6**.<sup>a</sup>

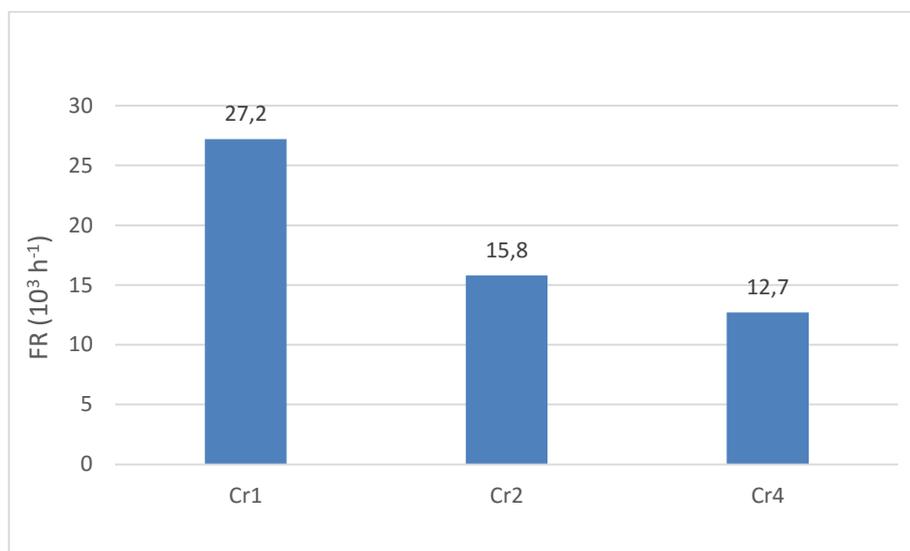
Distribuição de Oligômeros (% massa) <sup>b</sup>										
Entr.	Cat.	FR <sup>c</sup> (10 <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> )	C <sub>4</sub> (α-C <sub>4</sub> )	C <sub>6</sub> (α-C <sub>6</sub> )	C <sub>8</sub> (α-C <sub>8</sub> )	C <sub>10</sub> (α-C <sub>10</sub> )	C <sub>12+</sub>	Olig. (%)	PE (%)	Total produto (mg)
1	<b>Cr1</b>	27,2	18,5 (91,1)	20,0 (97,6)	17,9 (97,3)	14,0 (96,7)	29,6	96,9	3,1	1960
2	<b>Cr2</b>	15,8	19,5 (85,7)	20,1 (93,2)	18,4 (92,5)	14,9 (92,0)	27,1	48,0	52,0	2290
3	<b>Cr3</b>	-	-	-	-	-	-	-	100	311
4	<b>Cr3<sup>d</sup></b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	<b>Cr3<sup>e</sup></b>	-	-	-	-	-	-	-	100	333
6	<b>Cr4</b>	12,7	19,7 (82,4)	21,6 (93,9)	19,6 (93,1)	16,4 (82,7)	22,7	77,6	22,4	1160
7	<b>Cr5</b>	-	-	-	-	-	-	-	100	268
8	<b>Cr6</b>	-	-	-	-	-	-	-	100	930

<sup>a</sup> Condições reacionais: tolueno = 100 mL; [Cr] = 10,0 ± 0,5 μmol; P<sub>eteno</sub> = 20 bar; T = 80°C, cocatalisador = MAO; Al/Cr = 300, tempo de reação = 15 min. <sup>b</sup> C<sub>n</sub>, quantidade de olefinas com n átomos de carbono em oligômeros (determinada por CG); <sup>c</sup> FR = mol de etileno convertido por mol de Cr por hora (determinado quantitativamente por CG). <sup>d</sup> T = 100°C. <sup>e</sup> Al/Cr = 600.

Comparando as atividades obtidas utilizando os complexos **Cr1-Cr6**, observa-se uma forte influência do grupo ligado ao átomo de N em ponte sobre atividade catalítica e sobre a distribuição dos produtos. Neste caso, os complexos **Cr1** e **Cr4** produziram predominantemente oligômeros (96,9 e 77,6 %, respectivamente), enquanto **Cr3**, **Cr5** e **Cr6** produziram exclusivamente polímeros. Particularmente, no caso do pré-catalisador **Cr2** observa-se uma proporção equivalente na produção de oligômeros (48%) e de polímero (52%).

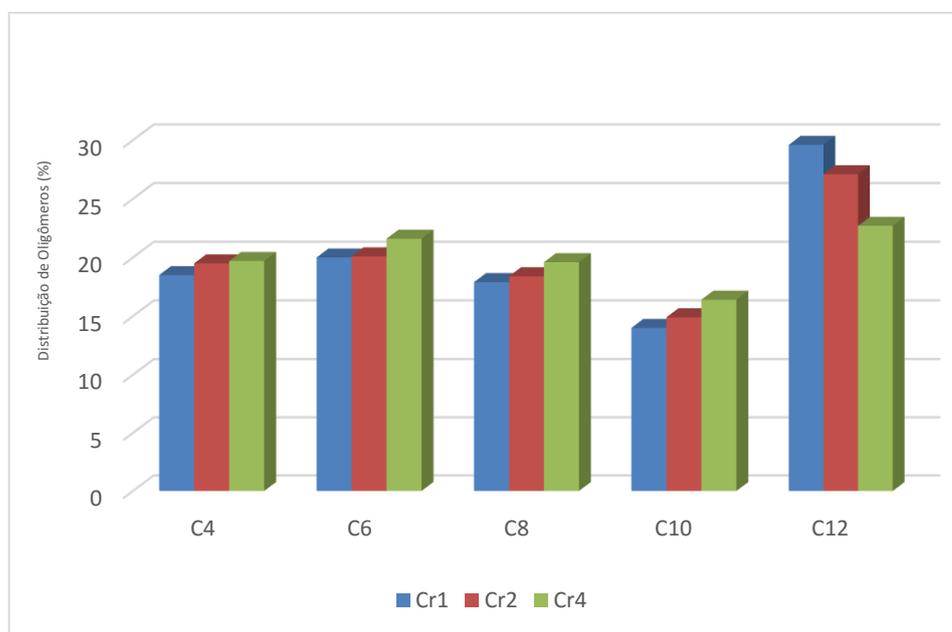
Como apresentado na Figura 11, os complexos **Cr2** e **Cr4** apresentam menores frequências de rotação com relação ao **Cr1** (compare entradas 1, 2 e 6, Tabela 4). Estes resultados sugerem uma possível interação dos grupos doadores (**Cr2**: quinolina; **Cr4**: dimetilamina) com o átomo de cromo, a qual aumenta a densidade eletrônica ao redor do centro

metálico, e assim desfavorece a coordenação do etileno. Por outro lado, não se pode descartar o efeito estérico destes grupos doadores que podem acarretar um maior impedimento estérico ao redor do centro metálico, dificultando também a coordenação das moléculas de etileno.



**Figura 11.** Frequências de rotação utilizando os complexos **Cr1**, **Cr2** e **Cr4**.

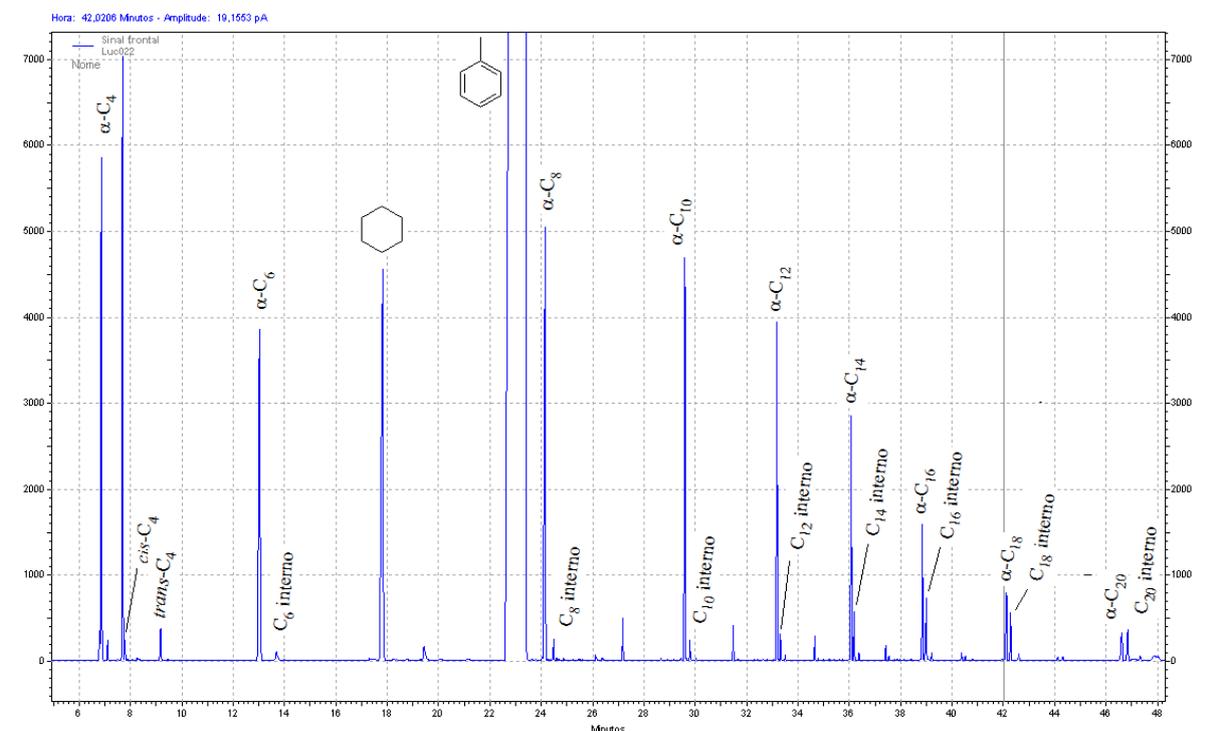
Ao compararmos os complexos **Cr1**, **Cr2** e **Cr4** observa-se que a presença de diferentes grupos doadores provocam uma pequena influência na seletividade para produção de oligômeros, como mostra a Figura 12.



**Figura 12.** Influência do tipo de catalisador na distribuição dos produtos (80 °C, 20 bar, Al/Cr = 300).

A distribuição de oligômeros para os complexos **Cr1**, **Cr2** e **Cr4** seguem o comportamento de *Schulz-Flory*, o qual é caracterizado pela constante  $k$  que representa a

probabilidade da propogação da cadeia ( $k = \text{taxa de propagação} / ((\text{taxa de propagação}) + (\text{taxa de transferência de cadeia})) = (\text{mol de } C_{n+2}) / (\text{mol de } C_n)$ ).<sup>97</sup> Os valores de  $k$  neste contexto foram determinados pela razão molar  $C_8/C_6$ , para os produtos obtidos a partir do complexo **Cr1** esse valor foi de 0,67, enquanto que para o complexo **Cr2** o valor de  $k$  foi 0,69, e para o complexo **Cr4** o valor de  $k$  foi igual a 0,68. Na Figura 13, é possível observar que o precursor catalítico **Cr1** produz frações relacionadas à produção de buteno-1, hexeno-1, octeno-1 e deceno-1, decaindo gradativamente a seletividade para olefinas superiores, demonstrando uma distribuição de números de carbono, uma típica distribuição geométrica (*Shulz-Flory*). Os valores obtidos para  $k$  indicam uma seletividade levemente maior para frações mais leves, com menor número de carbono, ou seja, os complexos **Cr1**, **Cr2** e **Cr4** são mais seletivos para  $C_6$  do que para  $C_8$ .



**Figura 13.** Cromatograma ilustrativo a partir do complexo **Cr1**.

Pinheiro *et al.*<sup>63</sup>, trabalhando com complexo de cromo baseado em ligantes pirrol-imina-amina, observaram que para determinado complexo contendo o pirrol não substituído, a reação catalítica produziu uma distribuição não seletiva de oligômeros. Ententato, os autores também observaram que ao introduzir um grupo *terc*-butila ligado ao pirrol, o resultado da reação catalítica (sob as mesmas condições reacionais) foi a produção predominante de polímero. Os autores acreditam que essa mudança na seletividade dos produtos possa estar relacionada à

natureza das espécies ativas, em específico, ao estado de oxidação do cromo, ou seja, Cr<sup>III</sup> responsável pela formação de polímeros e as espécies ativas Cr<sup>II</sup> desencadeiam a formação não seletiva de oligômeros.

Como mencionado anteriormente, os complexos **Cr3**, **Cr5** e **Cr6** produzem exclusivamente polímeros (entradas 3, 7 e 8, Tabela 4), sugerindo uma possível coordenação tetradentada do ligante ao centro metálico, utilizando o heteroátomo presente no substituinte do nitrogênio central. Esse tipo de coordenação, aumenta a densidade eletrônica doada ao metal, influenciando a espécie ativa formada, nesse caso Cr<sup>III</sup>, e determinando a produção exclusiva de polímeros com uso dos complexos **Cr3**, **Cr5** e **Cr6**.

#### **5.2.2.1. Caracterização dos polímeros por DSC obtidos nas reações dos precursores catalíticos com o etileno**

O estudo da relação entre a estrutura dos polímeros e suas propriedades finais é de fundamental importância para direcionar a sua aplicabilidade. Para isto é necessário avaliar o comportamento térmico (fusão e cristalização) desses materiais.

Os sistemas catalíticos de Cr/MAO além de serem ativos na oligomerização do etileno produzem também polímeros como produtos da reação. As propriedades térmicas dos polímeros obtidos pelos sistemas **Cr1-Cr6** foram avaliadas através de medidas de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). Os dados obtidos, tais como temperatura de fusão ( $T_m$ ), temperatura de cristalização ( $T_c$ ) e grau de cristalinidade ( $\chi$ ) estão apresentados na Tabela 5.

A fusão é uma transição de primeira ordem, característica dos polímeros semicristalinos. Esta transição ocorre sempre em uma faixa de temperatura, devido à distribuição do tamanho das regiões cristalinas presentes nas macromoléculas. A temperatura na qual desaparece totalmente a cristalinidade é referida como *ponto de fusão* do polímero e corresponde, aproximadamente, ao máximo do pico de fusão na curva DSC. O comportamento da fusão é de grande importância na processabilidade dos polímeros.<sup>98</sup>

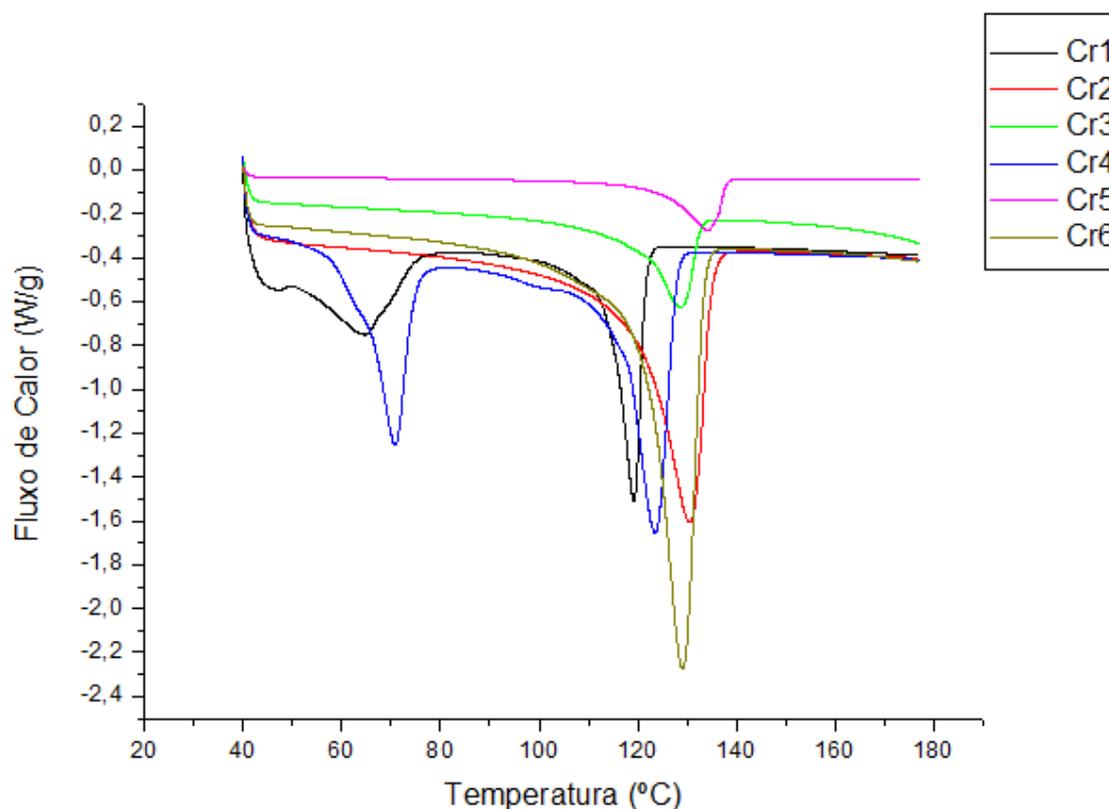
Já, o grau de cristalinidade que pode ser atingido em uma determinada temperatura de cristalização, irá depender da regularidade estrutural da cadeia e da massa molar. A introdução de unidades estruturais não cristalizáveis na cadeia irá ocasionar uma redução no grau de cristalinidade.

**Tabela 5.** Resultados de DSC correspondentes aos polietilenos produzidos com os complexos **Cr1-Cr6**.

Entr.	Cat	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	χ(%)	χ(%)
		(1º pico)	(1º pico)	(2º pico)	(2º pico)	(1º pico)	(2º pico)
9	<b>Cr1</b>	65	64	119	109	8	15
10	<b>Cr2</b>	130	114			38	
11	<b>Cr3</b>	129	117			9	
12	<b>Cr3*</b>	132	115			47	
13	<b>Cr4</b>	71	66	124	114	15	22
14	<b>Cr5</b>	134	118			5	
15	<b>Cr6</b>	129	118			38	

\*[Al]/[Cr] = 600

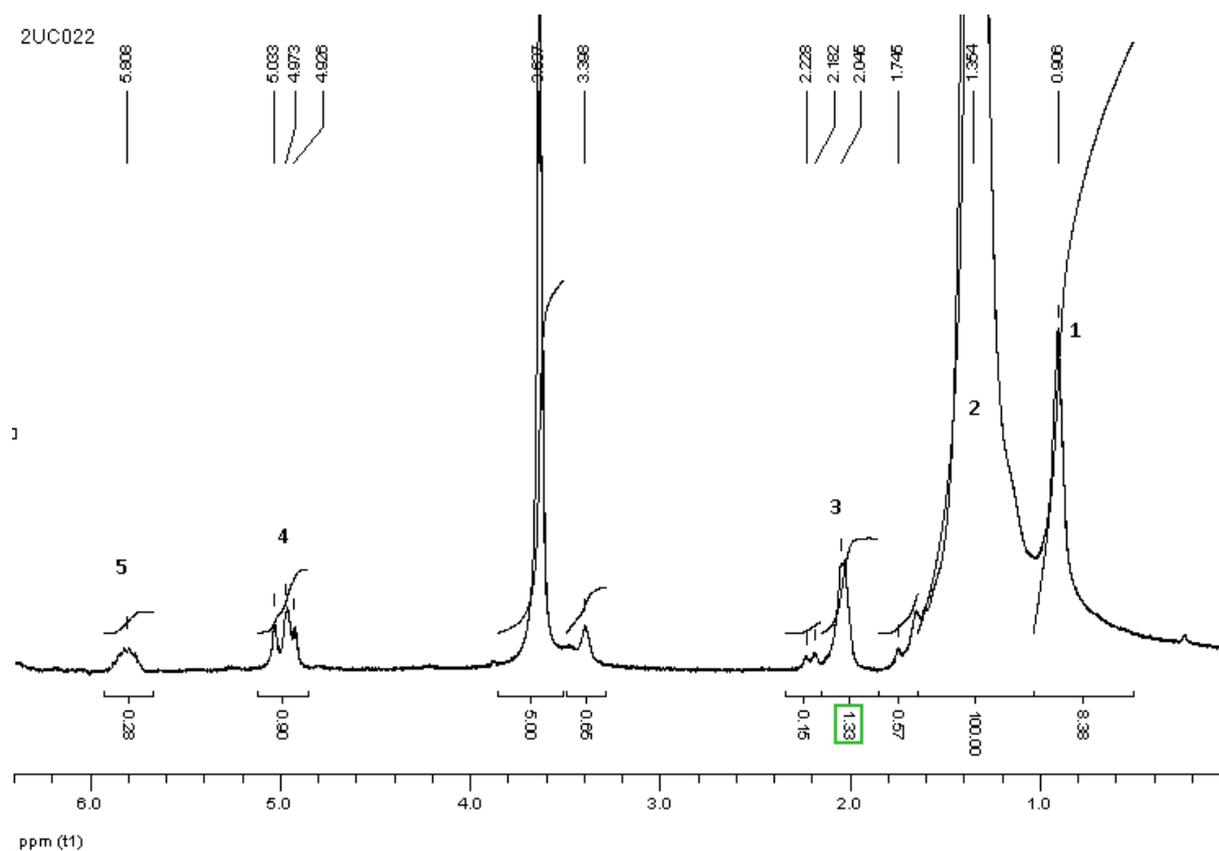
Os polietilenos produzidos nas reações apresentaram temperaturas de fusão (T<sub>m</sub>) no intervalo de 65 °C à 134 °C com cristalinidade (χ) variando entre 5 % - 47 %. Os materiais poliméricos obtidos com os complexos **Cr1** e **Cr4** apresentaram dois picos relativos à temperatura de fusão (T<sub>m</sub>) (entradas 9 e 13, Tabela 5). Por outro lado, o produto obtido com o complexo **Cr2** (entrada 10, Tabela 5) apresentou T<sub>m</sub> de 130 °C, a qual é característica de polietileno de alta densidade. No entanto este material apresentou cristalinidade baixa (38 %). Os complexos **Cr3**, **Cr5** e **Cr6** produziram PEs com temperaturas de fusão acima de 128 °C, entretanto com baixos graus de cristalinidade. No caso do polímero produzido a partir do precursor **Cr3**, esse valor foi aumentado quando a razão molar Al/Cr passou de 300 para 600 (entradas 11 e 12, Tabela 5), a quantidade de MAO pode estar influenciando no mecanismo de reação e, conseqüentemente, no produto formado. As curvas de DSC estão apresentadas na Figura 14.



**Figura 14.** Curvas de DSC correspondentes aos PE produzidos com os complexos **Cr1** - **Cr6**.

### 5.2.2.2. Caracterização dos polímeros obtidos nas reações dos complexos com o etileno por RMN $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$

Os sistemas catalíticos de Cr/MAO além de serem ativos na oligomerização do etileno produzem como produto de reação uma fração insolúvel. Na Figura 14 é possível verificar que os produtos sólidos obtidos nas reações de oligomerização apresentam mais de uma temperatura de fusão para os sistemas **Cr1**/MAO e **Cr4**/MAO. Portanto, a técnica de Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear foi empregada para identificar e quantificar as possíveis ramificações presentes na cadeia polimérica do polietileno obtido nas reações de oligomerização. A Figura 15 mostra o espectro de RMN  $^1\text{H}$  obtido para a amostra polimérica produzida a partir do complexo **Cr1**.



**Figura 15.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (expandido) correspondente ao PE produzido com o complexo **Cr1**.

Na Tabela 6 é possível verificar as atribuições definidas para cada pico presente no espectro de RMN  $^1\text{H}$ .

**Tabela 6.** Atribuições e deslocamentos químicos para  $\alpha$ -olefinas através da análise de RMN  $^1\text{H}$  correspondente ao PE produzido com o complexo **Cr1**.

Entr.	Nº do pico	Deslocamento Químico (ppm)	Multiplicidade	Atribuições
16	1	0,91	s	- $\text{CH}_3$
17	2	1,35	s	- $(\text{CH}_2 -)_n$
18	3	2,04	d	- $\text{CH}_2 - \text{CH} =$
19	4	4,93 – 5,03	t	$\text{CH}_2 =$
20	5	5,81	m	$\text{CH} =$

A massa molecular numérica média ( $M_n$ ), a qual é definida com sendo a massa molar de todas as cadeias dividido pelo número total de cadeias (média numérica)<sup>99</sup> foi obtida usando a média das integrais correspondendo a um próton da  $\alpha$ -olefina:<sup>94</sup>

$$I_{(\text{H}\alpha\text{-olefina})} = (I_3/2 + I_4/2 + I_5)/3 = (1,33/2 + 0,90/2 + 0,28) = 0,465$$

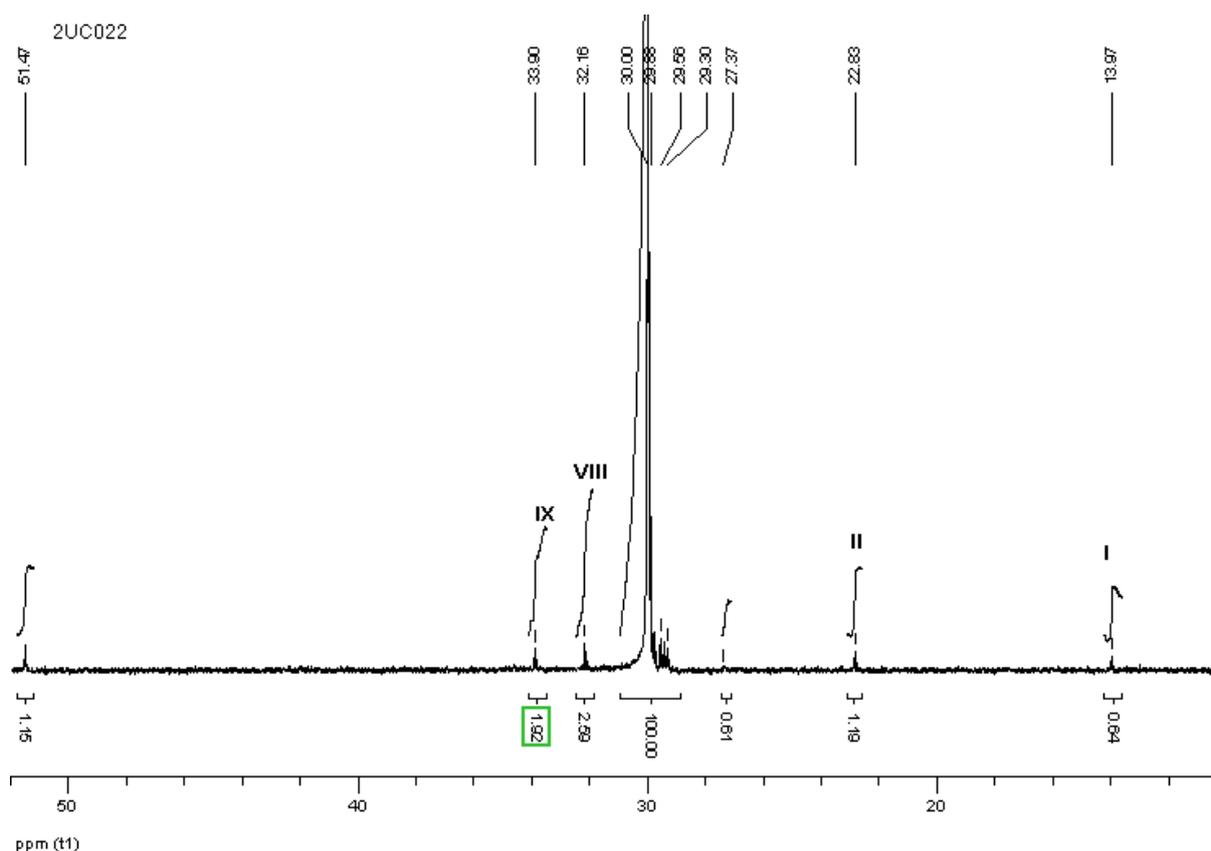
A integral correspondente ao total de H é dada pelo pico principal de prótons ( $I_2$ ) e oito hidrogênios que estão separados a partir desse pico, relativo as ressonâncias 1, 3, 4 e 5. Assim:

$$I_{\text{TotalH}} = I_2 + 8 I_{(\text{H}\alpha\text{-olefina})} = 100 + 3,72 = 103,72$$

$I_{\text{TotalH}}/I_{(\text{H}\alpha\text{-olefina})}$  corresponde ao número total de prótons na  $\alpha$ -olefina. A massa molecular da  $\alpha$ -olefina pode ser obtido a partir do produto do número de  $\text{CH}_2$  presentes e a massa de  $\text{CH}_2$  (14g). Como são 2H em cada  $\text{CH}_2$ , para obter o número de unidades metilênicas presentes, o número de prótons deve ser dividido por 2, então  $M_n$  é:

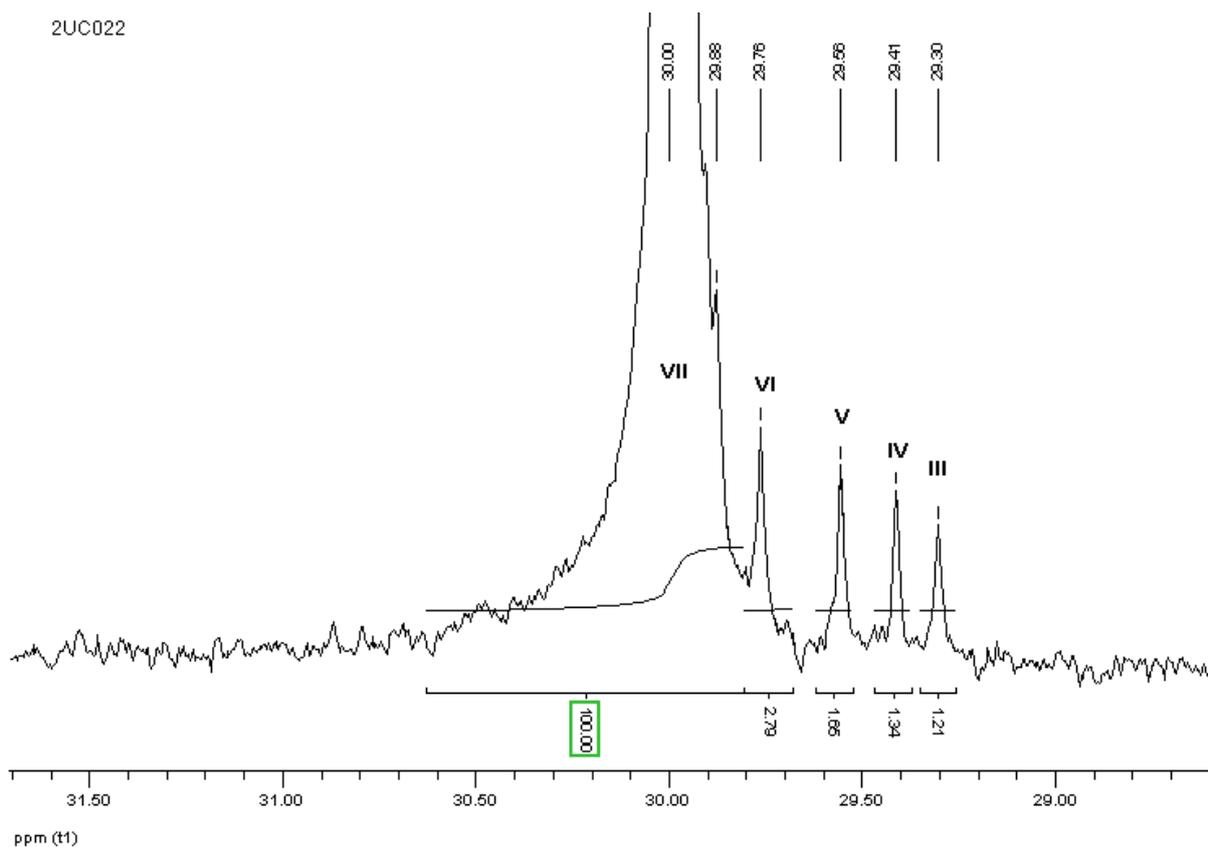
$$M_n = (I_{\text{TotalH}}/I_{(\text{H}\alpha\text{-olefina})})/2 \times 14 = (103,72/0,465)/2 \times 14 = 1.561,38 \text{ g/mol}$$

Através da análise do espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  foi possível observar a ausência do pico referente à ramificação (entre 38 a 40 ppm), ou seja, à ausência do carbono terciário (brB<sub>n</sub>), como ilustra a Figura 16.



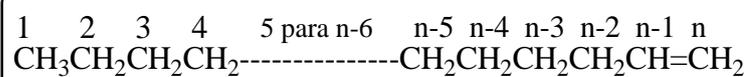
**Figura 16.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  correspondente ao PE produzido com o complexo Cr1.

É possível analisar melhor as atribuições na Figura 17 com o espectro expandido de RMN  $^{13}\text{C}$ .



**Figura 17.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (expandido) correspondente ao PE produzido com o complexo **Cr1**.

Também foram observados picos em 114,15 e 139,11 ppm referente aos carbonos  $n\text{C}_n$  e  $(n - 1)\text{C}_n$ , respectivamente. A Figura 18 mostra cada atribuição e sua respectiva posição na cadeia correspondente a  $\alpha$ -olefina.



**Figura 18.** Atribuições para  $\alpha$ -olefina correspondente ao PE produzido com o complexo **Cr1**.

Na Tabela 7 são mostradas as atribuições para cada deslocamento químico a partir da análise de RMN  $^{13}\text{C}$ , observados nas Figuras 16 e 17.

**Tabela 7.** Atribuições e deslocamentos químicos para  $\alpha$ -olefinas através da análise de RMN  $^{13}\text{C}$  correspondente ao PE produzido com o complexo **Cr1**.

Entr.	Nº do pico	Deslocamento Químico (ppm)	Atribuições
21	I	13,97	$1\text{C}_n$
22	II	22,83	$2\text{C}_n$
23	III	29,30	$(n - 3)\text{C}_n$
24	IV	29,41	$(n - 4)\text{C}_n$
25	V	29,56	$4\text{C}_n$
26	VI	29,76	$(n - 5)\text{C}_n$
27	VII	30,00	5 para $(n - 6)\text{C}_n$
28	VIII	32,16	$3\text{C}_n$
29	IX	33,90	$(n - 2)\text{C}_n$
30	X	114,15	$n\text{C}_n$
31	XI	139,11	$(n - 1)\text{C}_n$

A Massa Molecular Numérica Média ( $M_n$ ) foi calculada seguindo o procedimento descrito por Galland e col.<sup>94</sup>, usando a análise de RMN  $^{13}\text{C}$ . O valor do  $M_n$  obtido foi cerca de  $872 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  para o PE produzido a partir do precursor **Cr1**, como demonstra as equações abaixo:

$$I_{1\text{C}} = (I_{\text{II}} + I_{\text{VIII}} + I_{\text{IX}})/3 = (1,19 + 2,59 + 1,92) = 1,9$$

$$I_{\text{Total}} = (I_{\text{III}} + I_{\text{IV}} + I_{\text{V}} + I_{\text{II}} + I_{\text{VI}} + I_{\text{VII}}) + 6 \times I_{1\text{C}} = (1,21 + 1,34 + 1,65 + 2,79 + 100) + 6 \times 1,9 = 118,39$$

$$M_n = (I_{\text{TotalH}}/I_{1\text{C}}) \times 14 = 118,39/1,9 \times 14 = 872,35 \text{ g/mol}$$

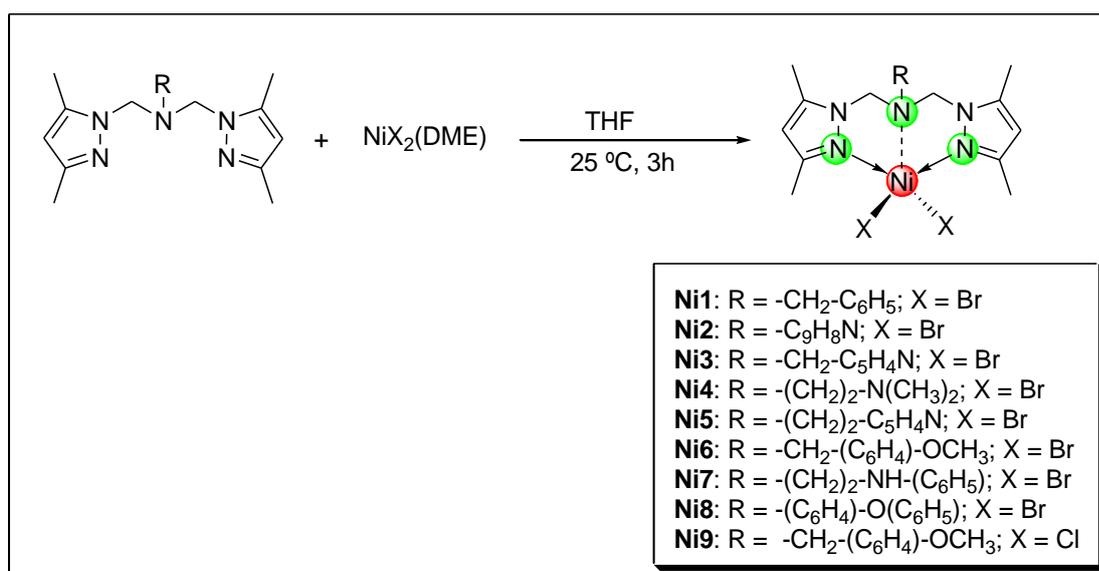
A análise dos espectros de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  indicam que o produto polimérico gerado pelo sistema **Cr1/MAO** não é polietileno ramificado e sim olefinas pesadas lineares com terminações vinílicas, portanto são essencialmente  $\alpha$ -olefinas pesadas. Este tipo de produto já foi descrito na literatura para complexos de Cr(III).<sup>100</sup> Os valores de massa molecular numérica média, calculadas por análise dos espectros de RMN  $^1\text{H}$  e RMN  $^{13}\text{C}$ , caracterizam a formação de oligoetenos de baixo peso molecular, conforme estudos realizados por Pinheiro *et al.*<sup>63</sup> quando determinaram valores de  $M_n$ , através de análise de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , para o produto sólido obtido a partir de catalisador de cromo baseado em ligantes pirrol-imina-amina, o qual também apresentava dois picos de  $T_m$ . Nesse caso, os autores relataram que, aparentemente, o efeito estérico do ligante não é suficiente para impedir o crescimento de cadeia, e que a

eletrodeficiência do cromo facilita a  $\beta$ -eliminação frente ao crescimento de cadeia. Este fato ocasiona um rápido processo de transferência de cadeia e produz cadeias poliméricas de baixo peso molecular com tamanhos diferentes. Desta forma, sugerimos que o mesmo efeito acontece com os complexos **Cr1** e **Cr4**, ou seja, se há formação de cadeias poliméricas de baixo peso molecular com tamanhos diferentes, há formação de mais de um sítio ativo durante a reação catalítica. Por outro lado, no caso das frações sólidas obtidas a partir dos complexos **Cr2**, **Cr3**, **Cr5** e **Cr6**, promoveram a formação de polímeros lineares com uma única  $T_m$ , e, relativamente, baixa cristalinidade.

### 5.3. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE Ni (II) CONTENDO LIGANTES BISPIRAZOLIL FUNCIONALIZADOS GRUPOS DOADORES NITROGENADOS E OXIGENADOS E USO NA OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO

#### 5.3.1. Síntese e caracterização dos complexos de níquel (II) com os ligantes bispirazolil (Ni1 – Ni9)

A rota geral de síntese para os complexos de Ni(II) contendo os ligantes bis(pirazolil) funcionalizados com grupos doadores é apresentada no esquema (Esquema 113). A reação dos pré-ligantes **L1B** – **L8B** com 1 equiv. de NiBr<sub>2</sub>(DME) em THF, à temperatura ambiente por 3h promoveram a formação dos complexos (**Ni1** – **Ni9**) como sólidos verdes, com rendimentos variando entre 15% e 85%. Esses complexos mostraram moderada solubilidade em solventes orgânicos hidrocarbonetos de baixa polaridade, como tolueno e benzeno. No entanto, foram solúveis em solventes polares, como diclorometano, tetrahidrofurano e acetonitrila.



**Esquema 113.** Reação de síntese dos complexos de níquel baseados na unidade bispirazolil, **Ni1** a **Ni9**.

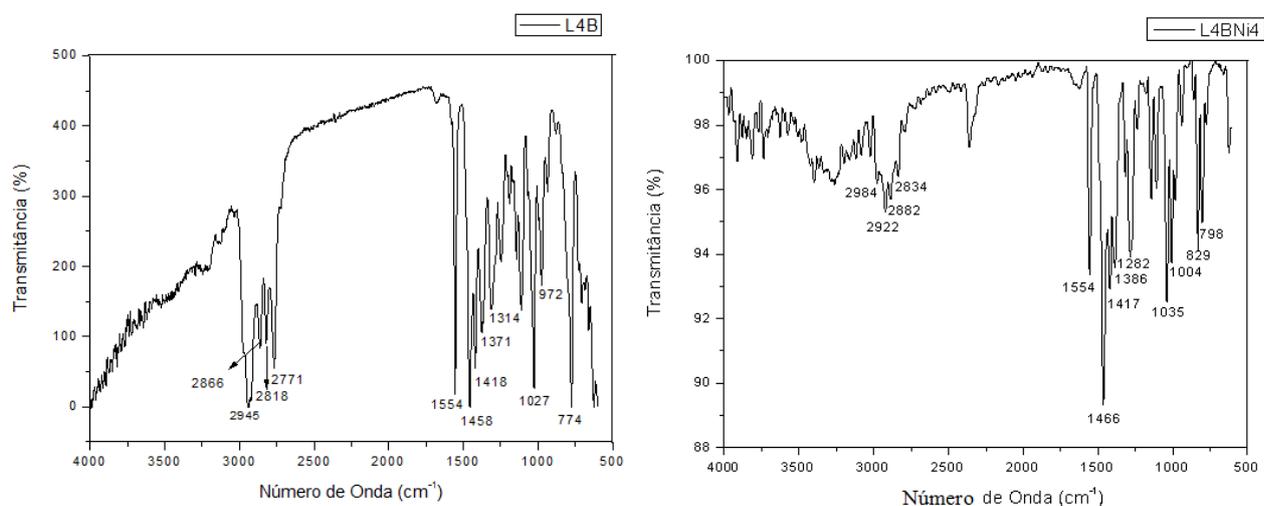
Os complexos **Ni1** – **Ni9** foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (IV) e análise elementar (**Ni1**, **Ni3**, **Ni4** e **Ni5**). Os resultados da análise elementar (CHN) são mostrados na Tabela 8.

**Tabela 8.** Valores calculados e experimentais para as análises elementares dos complexos **Ni1**, **Ni3**, **Ni4** e **Ni5**.

	Calculado (%)			Experimental (%)		
	C	H	N	C	H	N
<b>Ni1·2H<sub>2</sub>O</b>	39,48	5,06	12,12	39,28	4,50	11,50
<b>Ni3</b>	39,82	4,46	15,48	39,03	4,45	14,77
<b>Ni4</b>	36,75	5,40	16,07	35,78	5,26	15,49
<b>Ni5·H<sub>2</sub>O·Et<sub>2</sub>O</b>	42,56	5,90	12,95	42,11	5,50	12,18

Não foi possível realizar análise elementar para os complexos **Ni2**, **Ni6**, **Ni7**, **Ni8** e **Ni9**. Todavia, para os complexos **Ni3** e **Ni4**, os teores calculados e os obtidos se aproximam indicando a formação de espécies do tipo  $[NiBr_2L]$ . O complexo **Ni1** possui duas moléculas de água presentes, que podem ser atribuídas ao fato destes complexos serem higroscópicos. Já o complexo **Ni5**, possui uma molécula de água e uma de éter etílico, provavelmente decorrentes do processo de purificação/lavagem durante a preparação do complexo, conforme descrito no item 4.5.1.5.

Os espectros na região do IV dos complexos **Ni1** – **Ni9** apresentam bandas características dos ligantes. Tomando-se como exemplo os espectros na região do infravermelho do ligante **L4B** e do complexo **Ni4**, é possível observar pequenos deslocamentos nas bandas dos principais grupos funcionais, conforme ilustra a Figura 19.



**Figura 19.** Espectros na região do infravermelho do ligante **L4B** e do complexo **Ni4**.

A banda de absorção em 2945 cm<sup>-1</sup> atribuída ao CH aromático, bem como as bandas em 2866, 2818 e 2771 cm<sup>-1</sup> referente ao estiramento simétrico e assimétrico do CH<sub>2</sub> sofreram deslocamento para 2984, 2922, 2882 e 2834 cm<sup>-1</sup>, respectivamente após a coordenação de **L4B** ao centro metálico. A banda observada em 1035 cm<sup>-1</sup> para o **Ni4** e em 1027 cm<sup>-1</sup> para o **L4B**, refere-se à deformação angular do CH no plano. Os espectros de infravermelho para os demais precursores catalíticos encontram-se em Anexo. Na Tabela 9 é possível visualizar os deslocamentos referente à bandas de vibração da ligação C=N entre o pré-ligante e o complexo catalítico.

**Tabela 9.** Banda de estiramento C=N presente nos complexos **Ni1 – Ni9** e os pré-ligantes **L1B – L8B**.  $\nu$  = estiramento

Ligante $\nu_{(C=N)}$ (cm <sup>-1</sup> )	Complexo $\nu_{(C=N)}$ (cm <sup>-1</sup> )	$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )
L1B (1555)	Ni1 (1554)	1
L2B (1519)	Ni2 (1509)	10
L3B (1555)	Ni3 (1558)	3
L4B (1554)	Ni4 (1555)	1
L5B (1589)	Ni5 (1601)	12
L6B (1589)	Ni6 (1601)	12
L7B (1597)	Ni7 (1598)	1
L8B (1608)	Ni8 (1579)	29
L6B (1589)	Ni9 (1552)	37

### 5.3.2. Reações de oligomerização do etileno utilizando os complexos **Ni1 – Ni9**

As reações de oligomerização do etileno utilizando os complexos **Ni1 – Ni9** foram efetuadas em tolueno a 30°C, utilizando MAO (5% em peso total de Al) como cocatalisador, 20 bar de etileno, 20 min e razão molar Al/Ni = 300. Os resultados são apresentados na Tabela 10. As condições de reação realizadas a 30°C, 20 bar de etileno são similares a estudos anteriores do nosso grupo de pesquisa.<sup>43,45</sup>

**Tabela 10.** Resultados das reações de oligomerização do etileno utilizando os complexos **Ni1**, **Ni2**, **Ni7** e **Ni8**.<sup>a</sup>

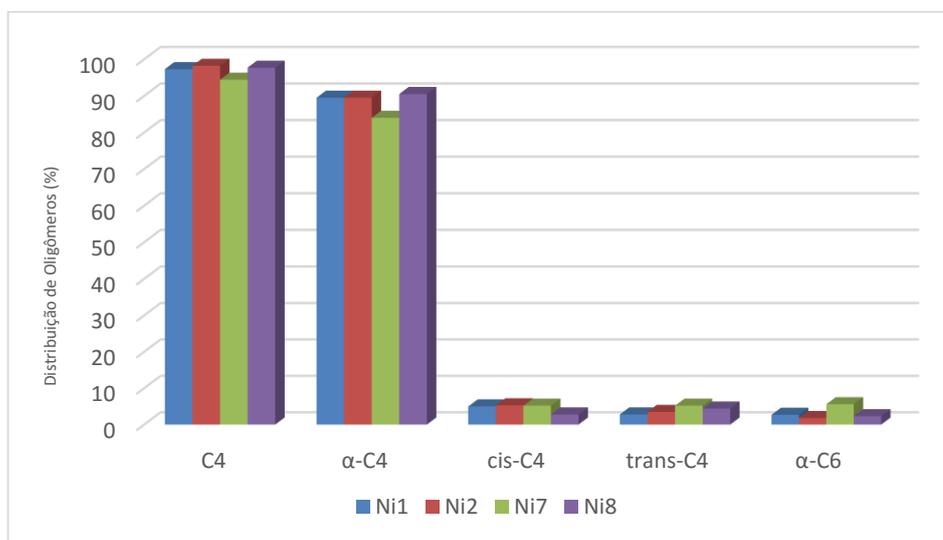
Entr.	Cat	Olig. (g)	FR <sup>b</sup> (10 <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> )	Seletividade (%) <sup>c</sup>				
				C <sub>4</sub>	α-C <sub>4</sub>	cis-C <sub>4</sub>	trans-C <sub>4</sub>	α-C <sub>6</sub>
32	<b>Ni1</b>	0,46	5,1	97,3	89,5	5,0	2,8	2,7
33	<b>Ni2</b>	0,61	6,7	98,2	89,5	5,3	3,5	1,8
34	<b>Ni7</b>	0,27	3,0	94,4	84,0	5,2	5,2	5,6
35	<b>Ni8</b>	0,26	2,8	97,7	90,5	2,8	4,4	2,3

<sup>a</sup> Condições reacionais: tolueno = 100 mL, [Ni<sup>2+</sup>] = 10,0 ± 0,5 μmol, P(etileno) = 20 bar, MAO como cocatalisador, Al/Ni = 300, t = 20 min. <sup>b</sup> Frequência de Rotação: mol de etileno convertido por mol de Ni por hora, determinado quantitativamente por Cromatografia Gasosa. <sup>c</sup> C<sub>n</sub>, quantidade de olefinas com n átomos de carbono em oligômeros; α-C<sub>n</sub>, quantidade de alceno terminal na fração; C<sub>n</sub>, quantidade determinada por CG.

Os complexos **Ni1**, **Ni2**, **Ni7** e **Ni8** mostraram-se ativos na oligomerização do etileno com frequências de rotação (FRs) variando entre 2,8 a 6,7 x 10<sup>3</sup> (mol de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)/(mol de Ni).h e resultando na produção quase exclusiva de butenos. Por outro lado, os complexos **Ni3**, **Ni4**, **Ni5**, **Ni6** e **Ni9** não foram ativos para obtenção de α-olefinas. Esse fato pode ser explicado pelo tipo de coordenação que possivelmente tenha ocorrido para esses complexos. Mahendrasinh *et al.*<sup>81a</sup>, reportaram a síntese e estrutura molecular e cristalina de um complexo de Ni(II) contendo um ligante tetradentado do tipo *N,N,N,N* bispirazolil [Ni<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2EtOH]. No caso dos complexos **Ni3**, **Ni4**, **Ni5**, **Ni6** e **Ni9**, o ligante L (L = L3B, L4B, L5B, L6B) pode estar coordenado ao metal de forma tetradentada, acarretando efeitos estereo e eletrônico pronunciados sobre o complexo, desativando-o cataliticamente para oligo/polimerização.

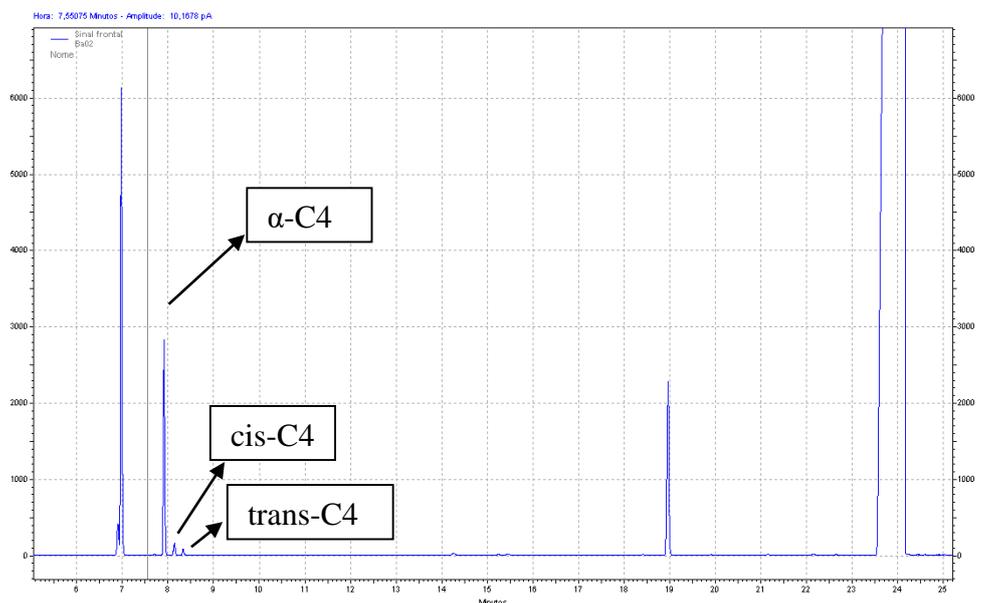
Comparando o desempenho catalítico dos complexos de níquel **Ni1**, **Ni2**, **Ni7** e **Ni8**, os quais contêm ligantes estruturalmente similares, a presença de diferentes ligantes podem favorecer a formação de um catalisador ativo na oligomerização. Entretanto, os valores obtidos para as frequências de rotação são considerados baixos. Particularmente, o sistema catalítico **Ni2**/MAO contendo aminoquinolina como substituinte no nitrogênio central apresenta a maior atividade catalítica [FR = 6,7 × 10<sup>3</sup> (mol de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)/(mol de Ni).h (entrada 33 – Tabela 10)] comparado aos complexos **Ni1**, **Ni7** e **Ni8** (entradas 32, 34 e 35, Tabela 10). Nesse caso, o substituinte do nitrogênio central – aminoquinolina – doa densidade eletrônica ao centro metálico de forma mais pronunciada que os demais, aumentando a estabilidade da espécie ativa.

Os complexos ativos na oligomerização do etileno, conforme ilustra Figura 20, mostraram ser seletivos para buteno-1. Entretanto a seletividade para 1-buteno não foi afetada significativamente.



**Figura 20.** Distribuição de oligômeros usando os complexos Ni1, Ni2, Ni7 e Ni8.

A distribuição dos produtos obtidos pode ser também visualizada na Figura 21, a qual apresenta um cromatograma típico para os produtos obtidos a partir do complexo Ni1.

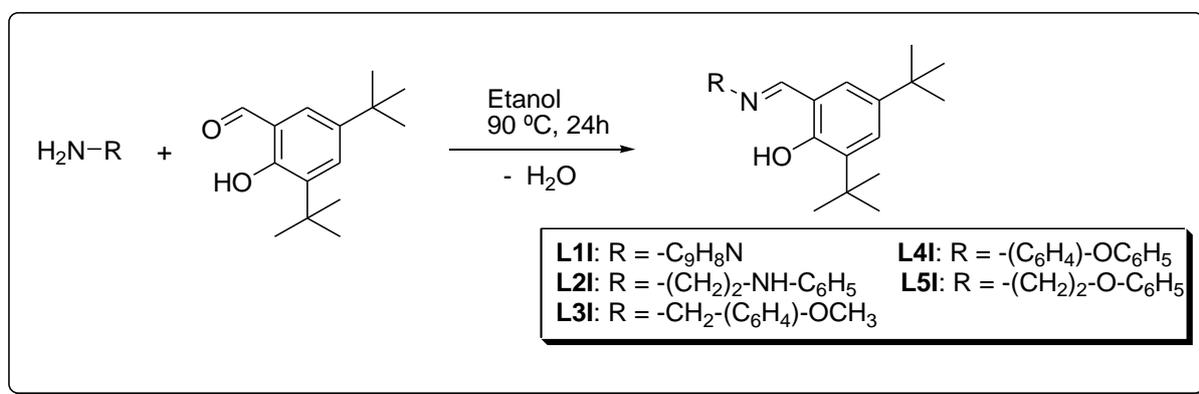


**Figura 21.** Cromatograma típico dos produtos de reação utilizando Ni1/MAO (entrada 32, Tabela 10).

## 5.4. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS PRÉ-LIGANTES IMINA-FENOLATO FUNCIONALIZADOS COM GRUPOS DOADORES NITROGENADOS E OXIGENADOS.

### 5.4.1. Síntese e Caracterização dos Pré-ligantes L1I – L5I

A classe de ligantes imina-fenolato foi sintetizada por uma reação de condensação entre uma amina primária e o 3,5-di-tert-butil-2-hidroxibenzaldeído, em refluxo de etanol por 24 h. Após processo de purificação, os pré-ligantes (**L1I-L5I**) foram obtidos como sólidos laranja e amarelos, com bons rendimentos (61,4 – 92,0 %) (Esquema 114). Os pré-ligantes imina-fenolato (**L1I-L5I**) mostraram ser estáveis quando armazenados por longo tempo na presença de luz e à temperatura ambiente, sendo solúveis em solventes orgânicos polares.



**Esquema 114.** Reação de síntese dos pré-ligantes imina-fenolato, **L1I** a **L5I**.

Os pré-ligantes **L1I** a **L5I** foram caracterizados por análise elementar (CHN), espectroscopia na região do infravermelho (IV) e ressonância magnética nuclear (RMN). Os resultados de análise elementar estão de acordo com as fórmulas propostas para estes pré-ligantes, conforme apresentado na Tabela 11.

**Tabela 11.** Valores calculados e experimentais para as análises elementares dos pré-ligantes **L1I – L5I**.

	Calculado (%)			Experimental (%)		
	C	H	N	C	H	N
<b>L1I</b> C <sub>24</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O	79,96	7,83	7,77	78,85	7,78	7,71
<b>L2I</b> C <sub>23</sub> H <sub>32</sub> N <sub>2</sub> O	78,36	9,15	7,95	77,23	8,26	7,92
<b>L3I</b> C <sub>23</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>2</sub>	78,15	8,84	3,96	78,01	8,58	3,97
<b>L4I</b> C <sub>27</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>2</sub>	80,76	7,78	3,49	79,86	7,42	3,47
<b>L5I</b> C <sub>23</sub> H <sub>31</sub> NO <sub>2</sub> ·(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH)	75,15	9,33	3,51	76,15	8,37	3,92

A caracterização dos pré-ligantes por espectroscopia na região do infravermelho possibilitou observar a presença dos principais grupos funcionais da molécula, como a banda

referente à formação do grupo imino (C=N), a qual foi comprovada pelo aparecimento de um estiramento na região entre 1567 e 1631  $\text{cm}^{-1}$ , conforme mostra a Tabela 12. Os espectros IV dos pré-ligantes **L1I-L5I** encontram-se em Anexo.

**Tabela 12.** Principais bandas de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ ) observadas nos espectros de infravermelho para os pré-ligantes **L1I – L5I**.

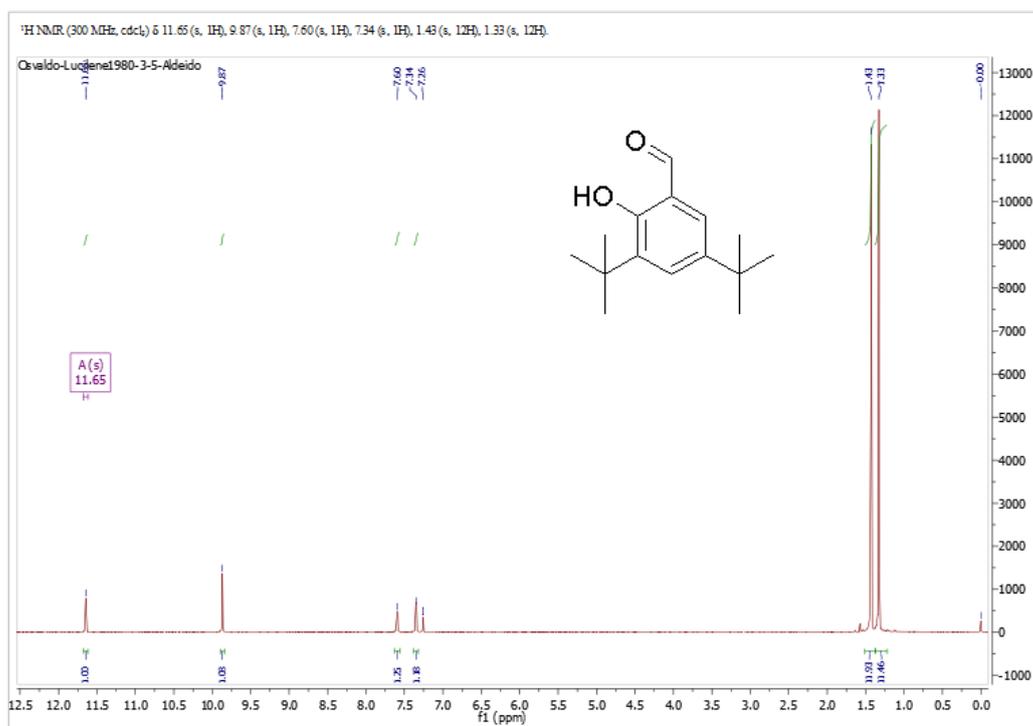
	<b>L1I</b>	<b>L2I</b>	<b>L3I</b>	<b>L4I</b>	<b>L5I</b>
$\nu_{s,as}$ (NH)		3742 3421			
$\nu_{s,as}$ (CH)	2954	2957	2954	2947	2963
$\nu_{s,as}$ (CH <sub>2</sub> )	2905	2908	2905	2907	2907
$\nu_{s,as}$ (CH <sub>3</sub> )	2857	2864	2866	2859	2867
$\nu$ (C=N)	1608	1567	1624 1594	1615 1568	1631 1588
$\nu$ (C=C)	1466	1471	1458	1477 1430	1457
$\delta$ (CH <sub>3</sub> )	1362 1243	1243	1358	1383	1367
$\delta_{ip}$ (C=C-H)	1158	1167	1171	1160	1168
$\nu_{as}$ (C-O-C)			1243	1240	1248
$\nu_s$ (C-O-C)			1027	1094	1030
$\delta_{op}$ (C=C-H)	782	863 736 694	829 742	744	920 832 744

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

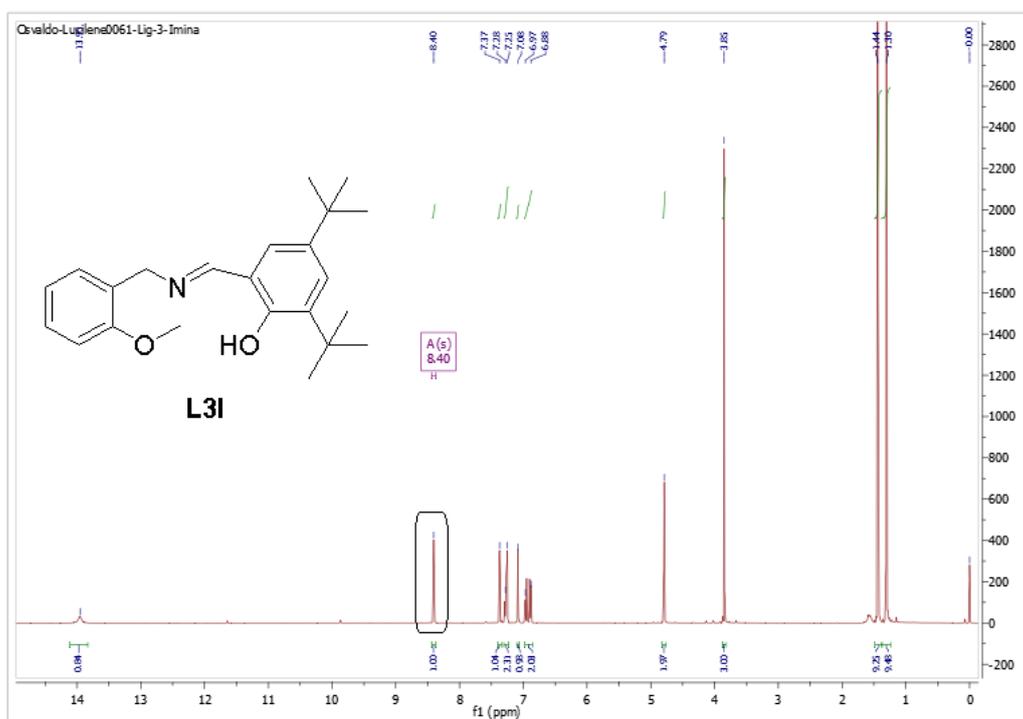
Através da Tabela 12, podemos observar as bandas de absorção dos principais grupos funcionais, como os estiramentos simétricos e assimétricos dos grupos CH, CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> presentes nos pré-ligantes **L1I – L5I**, bem como as bandas de absorção referentes ao estiramento da ligação  $\nu$  (C=C), que aparecem em torno de 1430 a 1477  $\text{cm}^{-1}$ . Para o pré-ligante **L2I** é possível observar a banda de absorção referente aos estiramentos simétrico e assimétrico do grupo  $\nu_{s,as}$  (NH), em 3742 e 3421  $\text{cm}^{-1}$ . E nos espectros de infravermelho para os pré-ligantes **L3I, L4I e L5I** são observadas as bandas de absorção dos estiramentos simétrico e assimétrico da ligação  $\nu_{as,s}$  (C-O-C) em torno de 1027 a 1248  $\text{cm}^{-1}$ .

Nos espectros de RMN de <sup>1</sup>H dos pré-ligantes **L1I – L5I**, observa-se a ausência do pico em torno de 11,65 ppm relativo ao H do grupo OCH-R, e o aparecimento de um singlete na região de 8,27–8,80 ppm, atribuído ao H do grupo R<sup>1</sup>HC=NR<sup>2</sup>. A Figura 22 apresenta o espectro de RMN de <sup>1</sup>H do aldeído 3,5-di-tert-butil-2-hidroxibenzaldeído, e é possível observar um singlete em 11,65 ppm referente ao hidrogênio da carbonila. Na Figura 23 é apresentado o

espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do pré-ligante **L3I**, no qual observa-se o desaparecimento do singlete entre 11 e 12 ppm, e o aparecimento do singlete em 8,40 ppm referente ao hidrogênio do grupo imino.

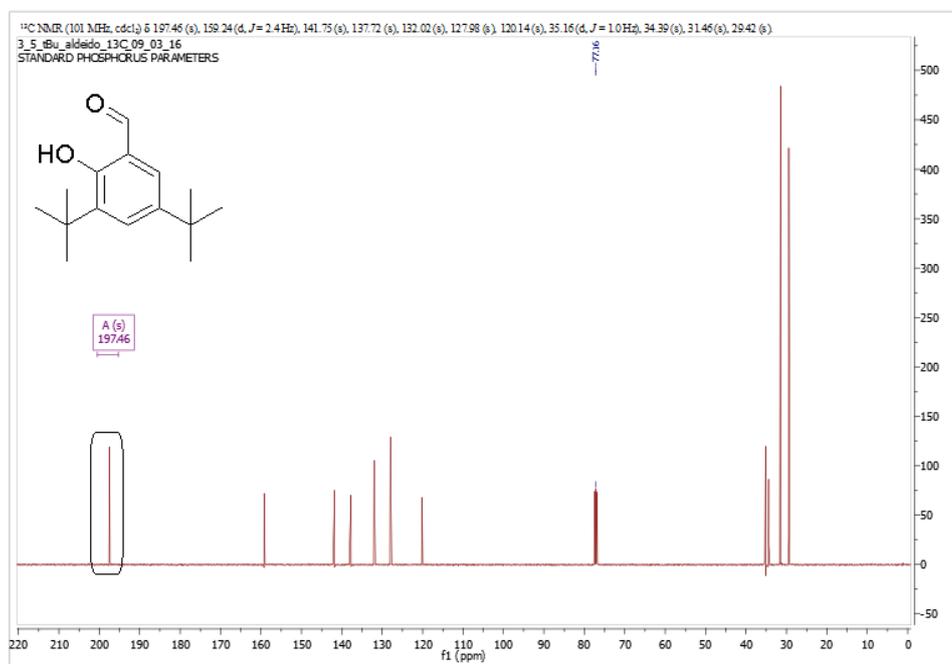


**Figura 22.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do 3,5-di-tert-butil-2-hidroxibenzaldeído.

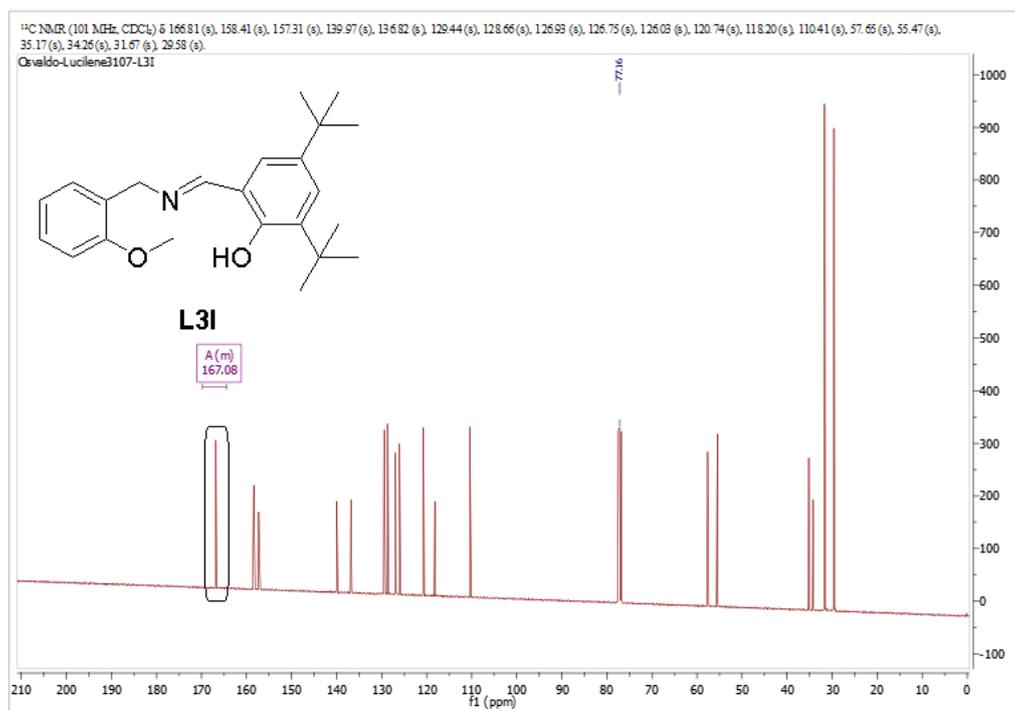


**Figura 23.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do pré-ligante **L3I**.

A Figura 24 apresenta o espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do aldeído 3,5-di-*tert*-butil-2-hidroxibenzaldeído, o qual mostra o singlete em 197 ppm referente ao carbono do grupo carbonila, já na Figura 25 é apresentado o espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do **L3I**, o qual mostra a ligação C=N. Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  dos demais pré-ligantes encontram-se em Anexo.



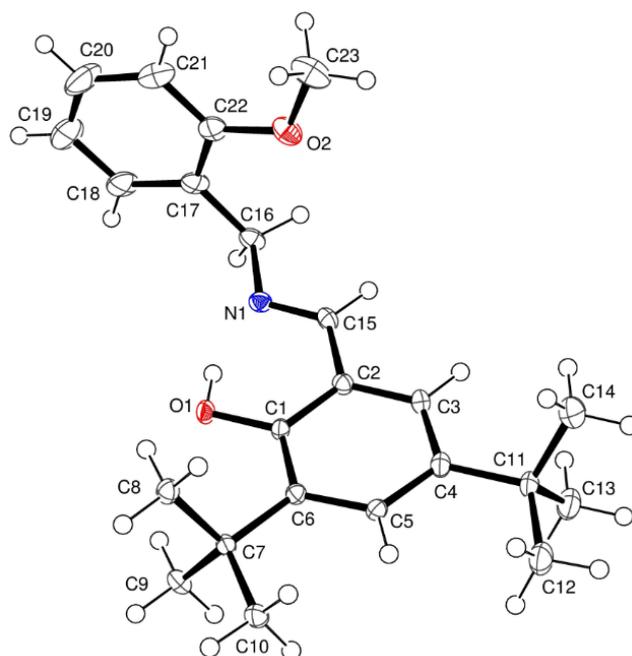
**Figura 24.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do 3,5-di-*tert*-butil-2-hidroxibenzaldeído.



**Figura 25.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do pré-ligante **L3I**.

O pré-ligante tridentado **L3I** foi obtido na forma de monocristal através da evaporação lenta da solução concentrada em éter etílico (Figura 26). A análise de raios X mostrou que o

monocristal foi obtido pela cristalização de quatro moléculas distintas na unidade assimétrica. A estrutura cristalina e molecular deste juntamente com os principais ângulos e distâncias de ligação são apresentados na Tabela 13. O pré-ligante **L3I** cristalizou no sistema triclinico, e pertence ao tipo de rede bravais primitiva com grupo espacial *P-1*. A estrutura de raios X corroborou com as informações obtidas nas análises de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , confirmando a formação da ligação imina com a distância de 1,275(2) Å [C(15)-N(1)], a qual é típica de uma ligação dupla carbono-nitrogênio. Dados cristalográficos e de refinamento são sumarizados na Tabela 6A (em anexo).



**Figura 26.** Estrutura cristalina e molecular do pré-ligante **L3I**. As elipsóides térmicas são representadas em 50% de nível de probabilidade.

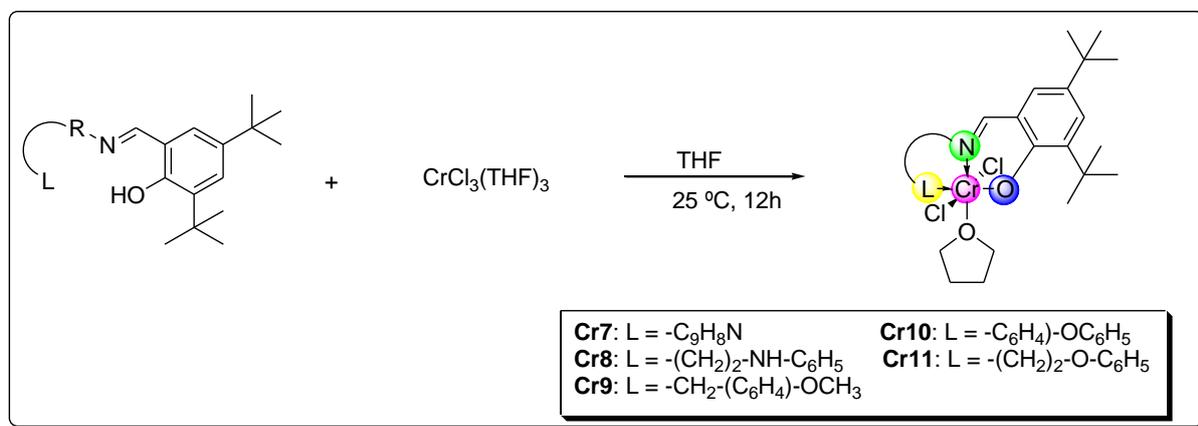
**Tabela 13.** Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para a estrutura cristalina e molecular de **L3I**.

<i>Comprimentos de ligação (Å)</i>		<i>Ângulos de ligação (°)</i>	
C(15)-N(1)	1,275(2)	O(1)-C(1)-C(6)	119,97(16)
C(16)-N(1)	1,465(2)	O(1)-C(1)-C(2)	119,96(15)
C(22)-O(2)	1,364(2)	N(1)-C(15)-C(2)	122,49(17)
C(23)-O(2)	1,429(3)	N(1)-C(16)-C(17)	111,11(15)
		O(2)-C(22)-C(21)	124,30(2)
		O(2)-C(22)-C(17)	115,43(18)

## 5.5. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE Cr (III) CONTENDO LIGANTES IMINA-FENOLATO FUNCIONALIZADOS COM GRUPOS DOADORES NITROGENADOS E OXIGENADOS E USO NA OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO

### 5.5.1. Síntese e caracterização dos complexos de cromo (III) com os ligantes imina-fenolato (Cr7-Cr11)

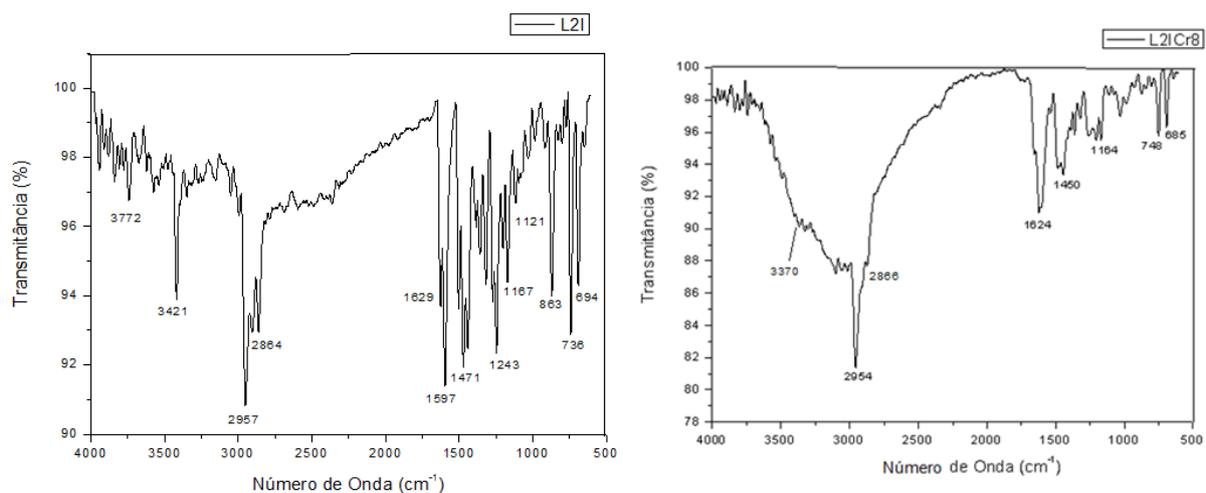
Complexos tridentados imina-fenolatos de titânio foram previamente estudados pelo nosso grupo na homo e copolimerização do etileno.<sup>86</sup> Desta forma, neste trabalho foi investigado o uso destes pré-ligantes na síntese de complexos de Cr(III) e o emprego dos mesmos como catalisadores para oligomerização do etileno. A reação dos pré-ligantes **L11-L5I** com 1 equiv. de  $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$  em THF, à temperatura ambiente por 12h promoveu a formação dos complexos (**Cr7 – Cr11**) como sólidos marrons e com rendimentos variando entre 11,3% e 53,3 % (Esquema 115). Esses complexos mostraram moderada solubilidade em solventes orgânicos (hidrocarbonetos de baixa polaridade), como tolueno e benzeno. No entanto, foram solúveis em solventes polares, como diclorometano, tetrahidrofurano e acetonitrila. Os resultados da análise elementar (CHN) mostraram-se divergentes entre os valores calculados e os obtidos. Estas divergências podem ser atribuídas à instabilidade destes complexos ao  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , a qual acaba ocasionando a decomposição dos mesmos. Não foi possível realizar análises de ressonância magnética nuclear desses compostos, pelo fato de que são paramagnéticos.



**Esquema 115.** Síntese dos complexos de Cr(III) contendo ligantes imina-fenolato, **Cr7** a **Cr11**.

Os espectros na região do infravermelho dos complexos **Cr7 – Cr11** apresentaram bandas de vibrações características dos ligantes imina-fenolato. Tomando-se como exemplo o espectro na região do infravermelho do pré-ligante **L2I** (Figura 27) observa-se a banda relativa ao estiramento  $\nu_{\text{N-H}}$  da amina em  $3421 \text{ cm}^{-1}$ , a qual é deslocada para  $3370 \text{ cm}^{-1}$  após coordenação ao centro metálico de cromo. Além disso, são observadas bandas relacionadas à deformação

axial assimétrica e simétrica de ligações C-H dos grupamentos alifáticos em 2954 e 2866  $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros de infravermelho dos demais pré-ligantes e complexos encontram-se em Anexo.



**Figura 27.** Espectro de Infravermelho do pré-ligante **L2I** e do complexo **Cr8**.

Entre as bandas de estiramento ativas na região do infravermelho e presentes nos ligantes e nos complexos de cromo, as frequências vibracionais do grupamento C=N são caracterizadas como uma das mais importantes e informativas, sendo assim listadas na Tabela 14.

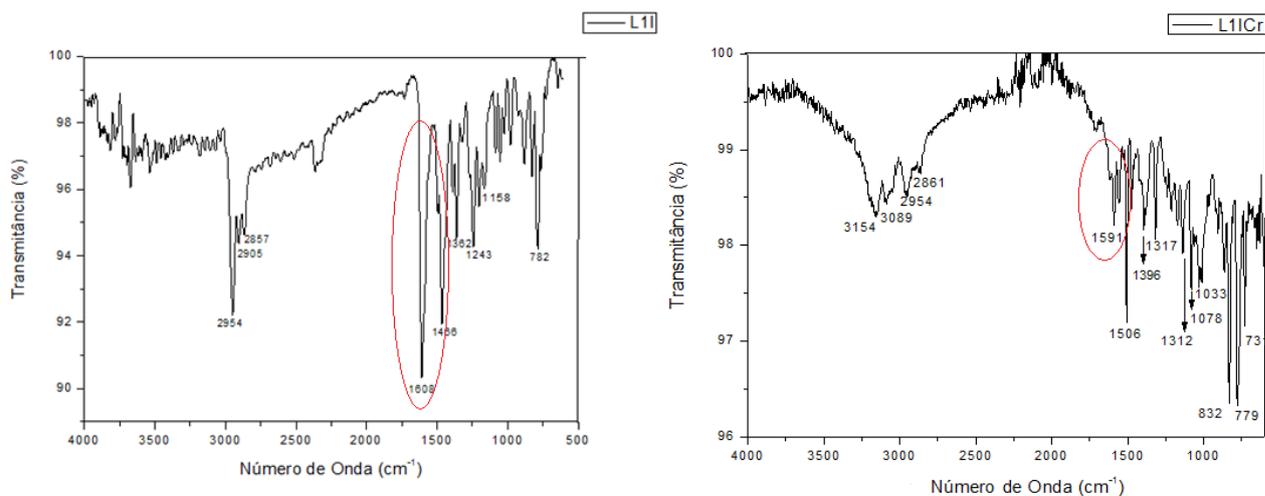
**Tabela 14.** Banda de estiramento C=N presente nos ligantes e nos complexos **Cr7 – Cr11** e os pré-ligantes **L1I – L5I**.

Ligante $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Complexo $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
L1I (1608)	<b>Cr7</b> (1591)	17
L2I (1629)	<b>Cr8</b> (1624)	5
L3I (1624)	<b>Cr9</b> (1656)	32
L4I (1615)	<b>Cr10</b> (1620)	5
L5I (1631)	<b>Cr11</b> (1636)	4

$\nu$  = estiramento

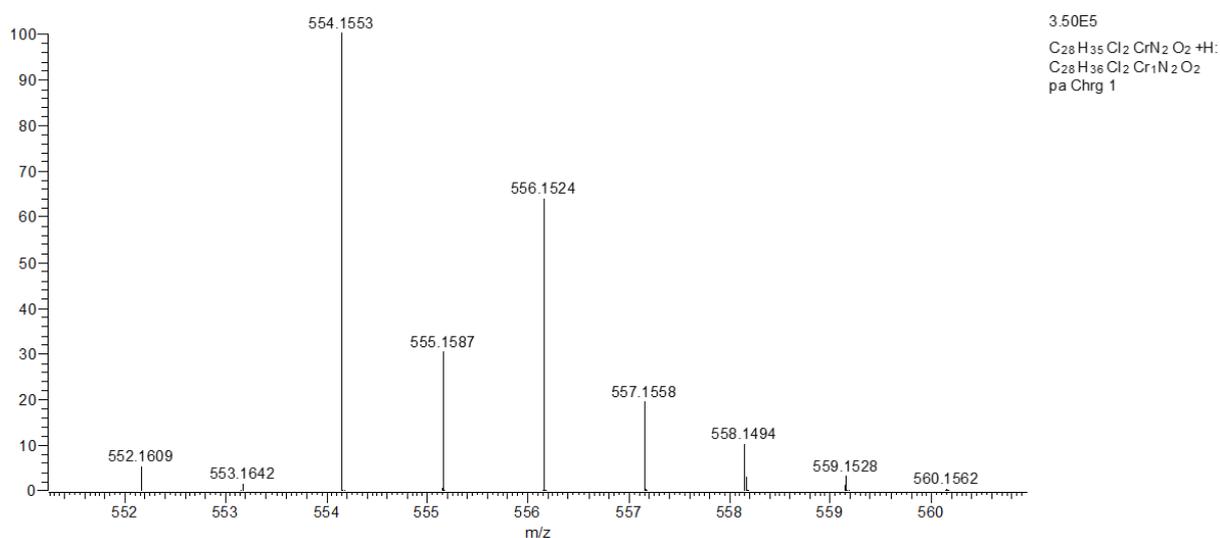
A frequência de estiramento  $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$  referente ao grupo imina do pré-ligante **L1I** é observada em 1608  $\text{cm}^{-1}$ , a qual sofre um deslocamento para 1591  $\text{cm}^{-1}$  quando formado o complexo **Cr7** (Tabela 14, Figura 28). Esse deslocamento sugere uma mudança no ambiente eletrônico/químico, devido à coordenação do grupo imina ao centro metálico. Geralmente uma maior força de ligação é esperada para os grupos funcionais das moléculas do ligante na forma livre, tendo em vista que, quando coordenados a um centro metálico os heteroátomos dos

ligantes doam uma densidade eletrônica para o metal diminuindo a força da ligação. Portanto, absorvendo em número de onda menores.



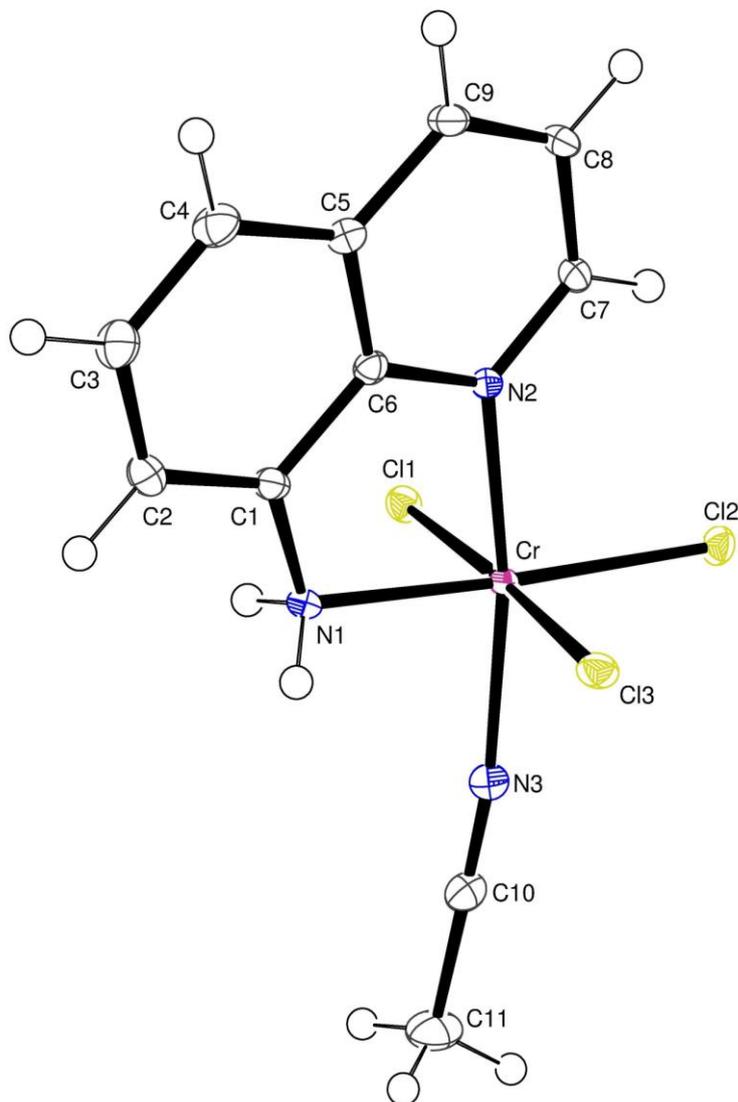
**Figura 28.** Espectro de Infravermelho do ligante **L11** e do complexo **Cr7**.

Visando a comprovação da estrutura do complexo **Cr7**, o mesmo foi analisado por espectrometria de massas de alta resolução com ionização por *electrospray*. A região correspondente ao pico da espécie do espectro de massas de alta resolução (HRMS-ESI) para o complexo **Cr7** está demonstrado na Figura 29 (espectro de massa completo encontra-se no Anexo). O espectro de massa apresenta um pico molecular correspondente a espécie  $[C_{28}H_{35}Cl_2CrN_2O_2 + H]^+$ , com fragmentos de massa e padrão isotópico correspondentes. No espectro evidencia-se principalmente o pico em  $m/z = 554,1553$ , que representa o complexo **Cr7** HRMS-ESI  $[C_{28}H_{35}Cl_2CrN_2O_2 + H]^+$ , calculada para  $C_{28}H_{36}N_2O_2$   $^{35}Cl_2$   $^{52}Cr$ : 554,1559 g; encontrada: 554,1553 g.



**Figura 29.** HRMS-ESI  $[C_{28}H_{35}Cl_2CrN_2O_2 + H]^+$  para o complexo **Cr7**.

Várias tentativas para obtenção de monocristais foram realizadas, entretanto não obteve-se sucesso para a maioria dos complexos de Cr(III) imina-fenolato. Por outro lado, o complexo **Cr7** formou cristais adequados para estudos envolvendo difração de raios X. Os cristais foram obtidos a partir de solução concentrada de **Cr7** em acetonitrila à temperatura ambiente (Figura 30). Os dados cristalográficos e de refinamento relacionados à estrutura deste complexo são sumarizados na Tabela 7A, em Anexo. As elipsóides térmicas são representadas em 50% de nível de probabilidade, e os comprimentos e ângulos de ligação são apresentados na Tabela 15.



**Figura 30.** Estrutura cristalina e molecular do complexo **Cr7a**.

As elipsóides térmicas são representadas em 50% de nível de probabilidade.

**Tabela 15.** Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o complexo **Cr7a**. Desvios padrão entre parênteses.

<i>Comprimentos de ligação (Å)</i>		<i>Ângulos de ligação (°)</i>	
N(3)-Cr	2,0519(14)	C(10)-N(3)-Cr	170,43(14)
N(1)-Cr	2,0810(13)	C(1)-N(1)-Cr	110,34(9)
N(2)-Cr	2,0478(13)	C(7)-N(2)-Cr	127,84(11)
Cl(1)-Cr	2,3086(5)	C(6)-N(2)-Cr	113,32(10)
Cl(2)-Cr	2,3009(4)	N(2)-Cr-N(3)	169,68(5)
Cl(3)-Cr	2,3396(5)	N(2)-Cr-N(1)	81,09(5)
		N(3)-Cr-N(1)	88,75(5)
		N(2)-Cr-Cl(2)	95,21(4)
		N(3)-Cr-Cl(2)	94,91(4)
		N(1)-Cr-Cl(2)	176,14(4)
		N(2)-Cr-Cl(1)	91,31(4)
		N(3)-Cr-Cl(1)	90,23(4)
		N(1)-Cr-Cl(1)	88,57(4)
		Cl(2)-Cr-Cl(1)	92,61(16)
		N(2)-Cr-Cl(3)	88,23(4)
		N(3)-Cr-Cl(3)	89,48(4)
		N(1)-Cr-Cl(3)	87,15(4)
		Cl(2)-Cr-Cl(3)	91,66(16)
		Cl(1)-Cr-Cl(3)	175,72(17)

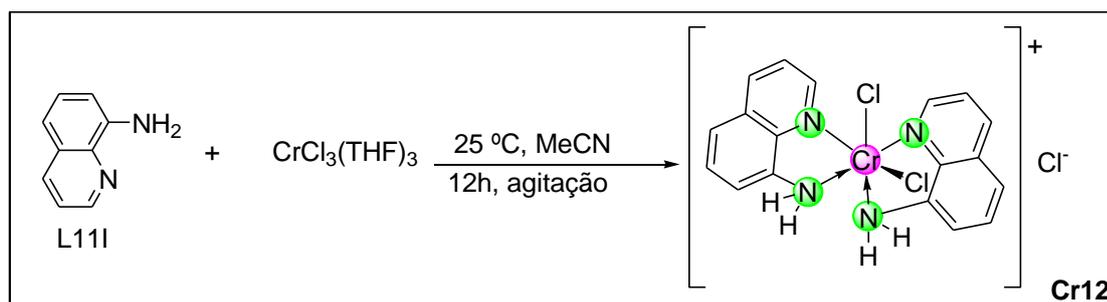
Como pode ser observado na Figura 30, a estrutura cristalina e molecular obtida a partir de solução concentrada de **Cr7** em acetonitrila à temperatura ambiente, mostra que houve decomposição parcial do ligante gerando o complexo denominado de **Cr7a**. O complexo **Cr7a** cristalizou no sistema monoclinico, e pertence ao tipo de rede bravais primitiva com grupo espacial  $P2_1/c$ . A estrutura cristalina e molecular no estado sólido confirmou a natureza monomérica do complexo, entretanto não conferiu a estrutura tridentada esperada. Desta forma, a estrutura determinada mostra que ocorreu uma clivagem do pré-ligante **L1I**, o qual coordenou-se de modo bidentado ao centro metálico resultando numa geometria octaédrica levemente distorcida ao redor do átomo de cromo. A principal distorção da geometria octaédrica surge do ângulo N(2)-Cr-N(1) = 81,09(5)°. Os cloretos adotam coordenação *mer* e a molécula de acetonitrila coordenada em posição *trans* com relação ao nitrogênio aromático. O comprimento de ligação entre N(2)-Cr (2,0478(13) Å) é um pouco menor do que N(1)-Cr (2,0810(13) Å), para o complexo **Cr7a**, estes valores se aproximam dos comprimentos de ligação do complexo de Cr bidentado (**1b**) [CrCl<sub>3</sub>(THF){(2-C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CMe<sub>3</sub>}], descrito por Licciulli *et al.*<sup>101</sup>.

Os ângulos de ligação para o complexo **Cr7a** (N(2)-Cr-N(3) = 169,68(5)°, N(1)-Cr-Cl(2) = 176,14(4)° e Cl(1)-Cr-Cl(3) = 175,72(17)°) comparados aos valores de ângulos de

ligação do complexo de Cr bidentado (**1b**)  $[\text{CrCl}_3(\text{THF})\{(2\text{-C}_5\text{H}_4\text{N})_2\text{NCH}_2\text{CMe}_3\}]^{101}$  ( $\text{Cl}(1)\text{-Cr1-Cl}(3) = 177,89(4)^\circ$ ,  $\text{O}(1)\text{-Cr1-N}(1) = 174,37(9)^\circ$  e  $\text{N}(3)\text{-Cr1-Cl}(2) = 178,82(7)^\circ$ ) se aproximam, exceto quando comparados  $\text{N}(2)\text{-Cr-N}(3) = 169,68(5)^\circ$  - **Cr7a** e  $\text{Cl}(1)\text{-Cr1-Cl}(3) = 177,89(4)^\circ$  - **1b**, tendo em vista que são átomos diferentes que ocupam a mesma posição em cada octaedro analisado.

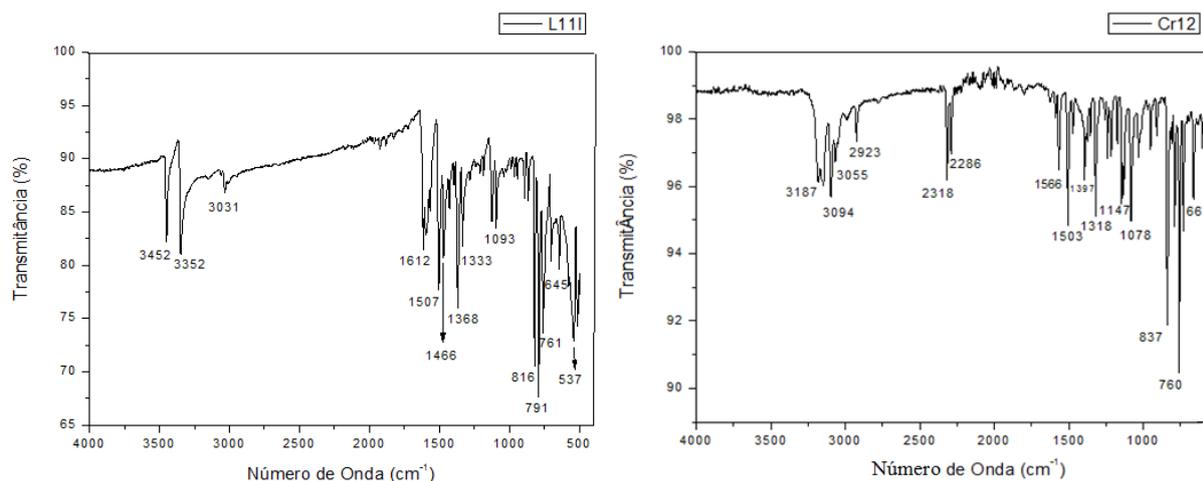
A partir da análise por difração de raios X, do complexo **Cr7a**, inicialmente não foi possível afirmar se a clivagem na ligação da imina ocorreu na síntese do complexo ou na fase da cristalização do mesmo. Ainooson *et al.*<sup>102</sup>, na síntese de complexos de Ni(II) ligados a bases de Schiff, observam que o níquel induz a hidrólise de ligantes - bases de Schiff, quando esses reagem com dihaletos de níquel (II), levando a formação de complexos de dihaletos de níquel(II)-amina.

Considerando os aspectos discutidos acima, houve a necessidade de realizar a reação entre o aduto de cromo com a 8-aminoquinolina. Desta forma, a reação do  $[\text{CrCl}_3(\text{THF})_3]$  com 1,1 equiv. da 8-aminoquinolina resultou na formação de um sólido verde (**Cr12**), com rendimento de 44,0 % (Esquema 116).



**Esquema 116.** Reação de complexação, formando **Cr12**.

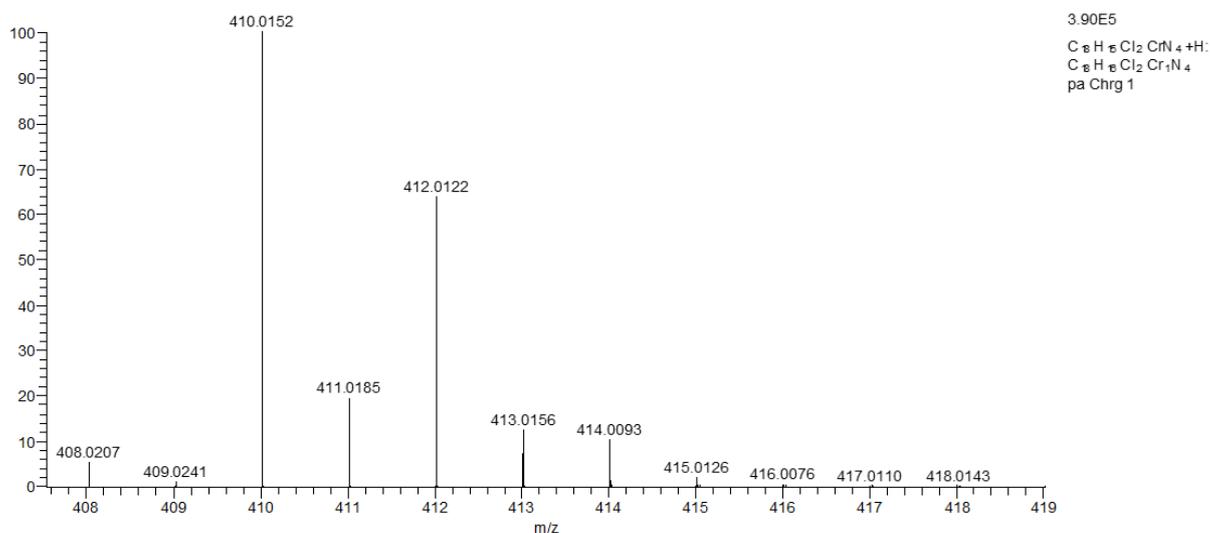
Não foi possível realizar análise elementar desse complexo, todavia através da análise na região do infravermelho foi possível verificar as principais bandas de absorção referente aos grupos funcionais que caracterizam esse composto. Observa-se o desaparecimento da banda relativa ao estiramento  $\nu(\text{NH})$  da aminoquinolina em  $3452$  e  $3352\text{ cm}^{-1}$  no pré-ligante. Por outro lado, a presença da banda relativa ao estiramento  $\nu(\text{NH})$  no complexo em  $3187\text{ cm}^{-1}$  indica a possível coordenação deste grupo na forma protonada. Adicionalmente, são observadas vibrações de deformação axial assimétrica e simétrica de ligações C-H dos grupamentos aromáticos em  $3031\text{ cm}^{-1}$  (pré-ligante) e  $3094$ ,  $3055$  e  $2923\text{ cm}^{-1}$  para o complexo, como pode ser visto na Figura 31.



**Figura 31.** Espectro de Infravermelho do ligante **L11I** e do precursor catalítico **Cr12**.

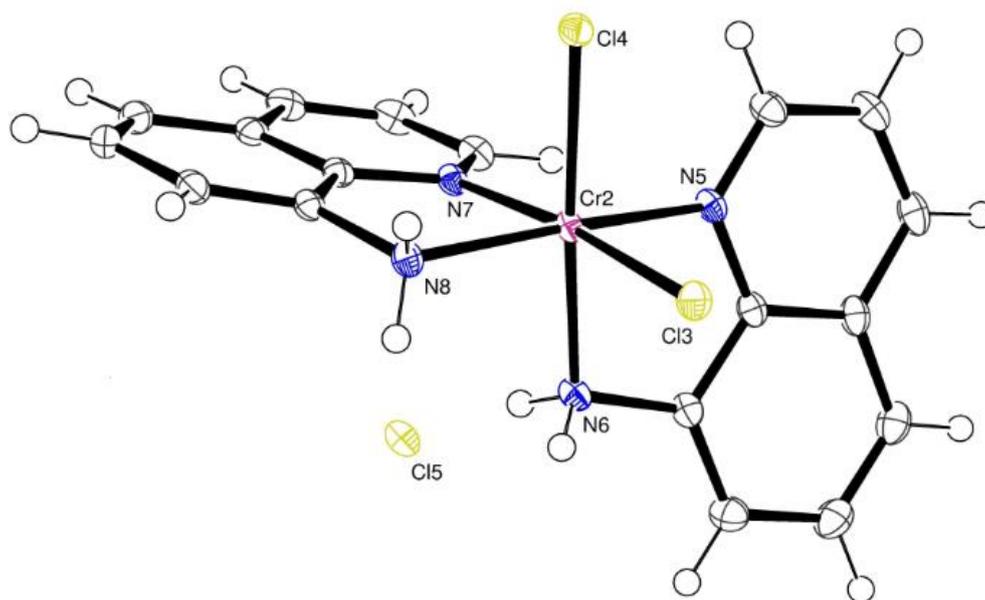
A frequência de estiramento  $\nu_{(C=N)}$  referente ao grupo imina em **L11I** é observada em  $1612\text{ cm}^{-1}$ , a qual sofre um deslocamento para  $1566\text{ cm}^{-1}$  no complexo **Cr12** (Figura 31), sugerindo a coordenação do grupo aminoquinolina ao centro metálico. As frequências em  $2318$  e  $2286\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas ao estiramento  $\nu_{(C\equiv N)}$  de moléculas de acetonitrila as quais atuam como solvatos junto ao complexo **Cr12**.

Para a comprovação da formação da estrutura do complexo **Cr12**, o mesmo também foi analisado por espectrometria de massas de alta resolução com ionização por *electrospray*. A região correspondente ao pico da espécie do espectro de massas de alta resolução (HRMS-ESI), para o complexo **Cr12**, está ilustrado na Figura 32 (espectro de massa completo encontra-se no Anexo). O espectro de massa apresenta um pico molecular correspondente à espécie  $[C_{18}H_{18}Cl_2CrN_4 + H]^+$ , calculada para  $C_{18}H_{16}N_4^{35}Cl_2^{52}Cr$ :  $410,0157\text{ g}$  e encontrada:  $410,0152\text{ g}$ .



**Figura 32.** HRMS-ESI do complexo **Cr12**.

O monocristal adequado para análise por difração de raios X do complexo **Cr12** foi obtido através de uma solução concentrada de **Cr12** em acetonitrila com lenta evaporação à temperatura ambiente, conforme mostra a Figura 33. Os dados cristalográficos e de refinamento relacionados à estrutura deste complexo são sumarizados na Tabela 8A, em Anexo. As elipsóides térmicas são representadas em 50% de nível de probabilidade, e os comprimentos e ângulos de ligação são apresentados na Tabela 16.



**Figura 33.** Estrutura cristalina e molecular do complexo **Cr12**.

As elipsóides térmicas são representadas em 50% de nível de probabilidade.

**Tabela 16.** Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto **Cr12**. Desvios padrão entre parênteses.

<i>Comprimentos de ligação (Å)</i>		<i>Ângulos de ligação (°)</i>	
N(5)-Cr(2)	2.0713(15)	C(36)-N(5)-Cr(2)	127.88(13)
N(6)-Cr(2)	2.0795(16)	C(33)-N(5)-Cr(2)	112.45(12)
N(7)-Cr(2)	2.0748(15)	C(28)-N(6)-Cr(2)	109.07(11)
N(8)-Cr(2)	2.0759(16)	C(26)-N(7)-Cr(2)	128.81(13)
Cl(3)-Cr(2)	2.3072(5)	C(27)-N(7)-Cr(2)	112.52(12)
Cl(4)-Cr(2)	2.3048(5)	C(19)-N(8)-Cr(2)	110.04(11)
		N(5)-Cr(2)-N(7)	92.19(6)
		N(5)-Cr(2)-N(8)	171.55(6)
		N(7)-Cr(2)-N(8)	81.16(6)
		N(5)-Cr(2)-N(6)	80.82(6)
		N(7)-Cr(2)-N(6)	88.99(6)
		N(8)-Cr(2)-N(6)	93.78(6)
		N(5)-Cr(2)-Cl(4)	95.38(4)
		N(7)-Cr(2)-Cl(4)	91.87(4)
		N(8)-Cr(2)-Cl(4)	90.07(5)

N(6)-Cr(2)-Cl(4)	176.14(5)
N(5)-Cr(2)-Cl(3)	92.42(5)
N(7)-Cr(2)-Cl(3)	173.59(5)
N(8)-Cr(2)-Cl(3)	93.83(5)
N(6)-Cr(2)-Cl(3)	87.35(5)
Cl(4)-Cr(2)-Cl(3)	92.133(19)

A análise de raios X mostrou que o monocristal foi obtido pela cristalização de duas moléculas distintas na unidade assimétrica, o complexo **Cr12** cristalizou no sistema triclinico, e pertence ao tipo de rede bravais primitiva com grupo espacial *P-1*. A estrutura cristalina e molecular no estado sólido confirmou a natureza monomérica do complexo, contendo dois ligantes 8-aminoquinolina coordenados ao átomo de cromo de modo bidentado, e dois ligantes cloretos em posição cis com relação ao outro e um átomo de cloro atuando como contra-íon, resultando numa geometria octaédrica levemente distorcida.

A principal distorção da geometria octaédrica surge do ângulo N(7)-Cr(2)-N(8) = 81,16(6), e N(5)-Cr(2)-N(6) = 80,82(6)°. O comprimento de ligação entre N(5)-Cr é um pouco menor do que N(6)-Cr, e o comprimento de ligação entre N(7)-Cr é um pouco menor do que N(8)-Cr. Não foi encontrado na literatura complexo similar do tipo [CrCl<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>]Cl (L = ligante bidentado), para realizar comparação em termos de comprimento e ângulo de ligação.

Desta forma, os resultados das análises por difração de raios X para os complexos **Cr7a** [CrCl<sub>3</sub>{(MeCN)(NH<sub>2</sub>-8-C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>N)}] e **Cr12** [[CrCl<sub>2</sub>{[NH<sub>2</sub>-8-C<sub>9</sub>H<sub>6</sub>N]<sub>2</sub>}]Cl] sugerem que ocorrem processos diferentes na formação de cada composto, apesar de ambos possuírem em suas estruturas cristalinas a 8-aminoquinolina como ligante. O complexo **Cr7a** foi formado a partir do complexo **Cr7**, provavelmente, decido à clivagem do ligante durante a fase de cristalização do complexo. Por outro lado, o complexo **Cr12** foi obtido a partir da reação do pré-ligante **L11I** e o aduto de cromo, coordenando duas moléculas de 8-aminoquinolina ao centro metálico. Esse fato pode ser comprovado através das análises de espectrometria de massas de alta resolução com ionização por *electrospray* (HRMS-ESI), uma vez que para cada amostra preparada/sintetizada (**Cr7** e **Cr12**) foram obtidos valores de pico molecular (m/z) correspondentes aos esperados teoricamente para cada complexo contendo o ligante de partida.

### 5.5.3. Reações de oligomerização do etileno utilizando os complexos Cr7-Cr12

As reações de oligomerização do etileno a partir dos complexos **Cr7-Cr12** foram investigadas utilizando tolueno como solvente, MAO (5% em peso total de Al) como cocatalisador, temperatura de 80°C, 20 bar de etileno, 15 min, 10 μmol de catalisador e razão molar Al/Cr = 300. Os resultados estão apresentados na Tabela 17. Os estudos iniciais

mostraram que estes sistemas catalíticos são ativos na oligomerização de etileno e apresentaram frequências de rotação (FR) variando de 21.400 – 52.900 mol (etileno).mol [Cr]<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>.

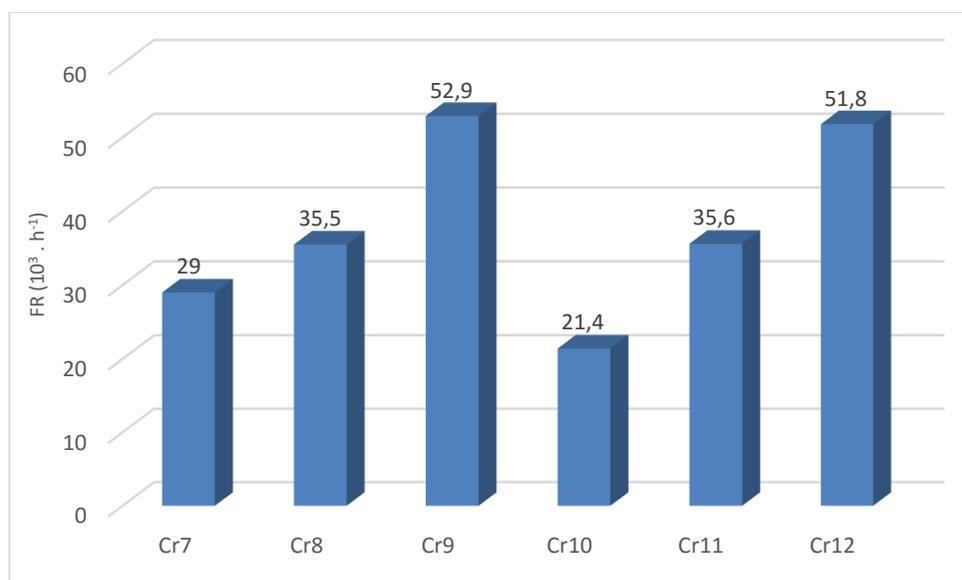
**Tabela 17.** Resultados das reações de oligomerização do etileno utilizando os complexos **Cr7-Cr12**.<sup>a</sup>

Distribuição de Oligômeros (% massa) <sup>c</sup>										
Entr.	Cat.	FR <sup>b</sup> (10 <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )	C <sub>4</sub> (α-C <sub>4</sub> )	C <sub>6</sub> (α-C <sub>6</sub> )	C <sub>8</sub> (α-C <sub>8</sub> )	C <sub>10</sub> (α-C <sub>10</sub> )	C <sub>12+</sub>	Olig. (%)	PE (%)	Total produto (mg)
36	<b>Cr7</b>	29,0	18,9 (91,5)	19,7 (96,7)	18,8 (92,8)	15,2 (92,7)	27,4	97,1	2,9	2100
37	<b>Cr8</b>	35,5	20,6 (91,0)	23,6 (96,8)	20,2 (96,0)	15,0 (95,0)	20,6	95,0	5,0	2600
38	<b>Cr9</b>	52,9	18,6 (91,4)	19,8 (96,4)	18,2 (96,3)	15,0 (95,8)	28,4	77,7	22,3	4800
39	<b>Cr10</b>	21,4	20,5 (84,3)	21,3 (92,4)	19,2 (92,2)	15,4 (89,6)	23,7	96,2	3,8	1600
40	<b>Cr11</b>	35,6	19,8 (91,5)	21,1 (97,0)	18,8 (97,0)	15,4 (95,4)	24,9	90,5	9,5	2800
41	<b>Cr12</b>	51,8	23,8 (84,9)	19,3 (100,0)	18,2 (92,4)	13,7 (93,0)	25,0	95,2	4,2	2900

<sup>a</sup> Condições reacionais: tolueno = 100 mL; [Cr<sup>+3</sup>] = 10,0 ± 0,5 μmol; P<sub>(etileno)</sub> = 20 bar; 80 °C, MAO como cocatalisador; Al/Cr = 300; t = 15 min. <sup>b</sup> mol de etileno convertido por mol de Cr por hora, determinado quantitativamente por Cromatografia Gasosa. <sup>c</sup> C<sub>n</sub>, quantidade de olefinas com n átomos de carbono em oligômeros; α-C<sub>n</sub>, quantidade de alceno terminal na fração; C<sub>n</sub>, quantidade determinada por CG.

Comparando o desempenho catalítico dos complexos **Cr7**, **Cr8** e **Cr12** (Tabela 17, entradas 36, 37 e 41), observa-se que a presença de ligantes estruturalmente diferentes afeta a atividade no que tange à produção de oligômeros. Entre esses complexos foi possível observar uma atividade catalítica maior para o complexo **Cr12** em relação aos complexos **Cr7** e **Cr8**. Esse fato provavelmente ocorre em função de um efeito eletrônico mais pronunciado do ligante sobre o centro metálico, devido à presença de grupos nitrogenados doadores de elétrons. Entretanto, para os complexos **Cr9**, **Cr10** e **Cr11** (Tabela 17, entradas 38, 39 e 40), os quais contêm ligantes do tipo *O,N,O*, o efeito eletrônico e estérico são mais pronunciados para o

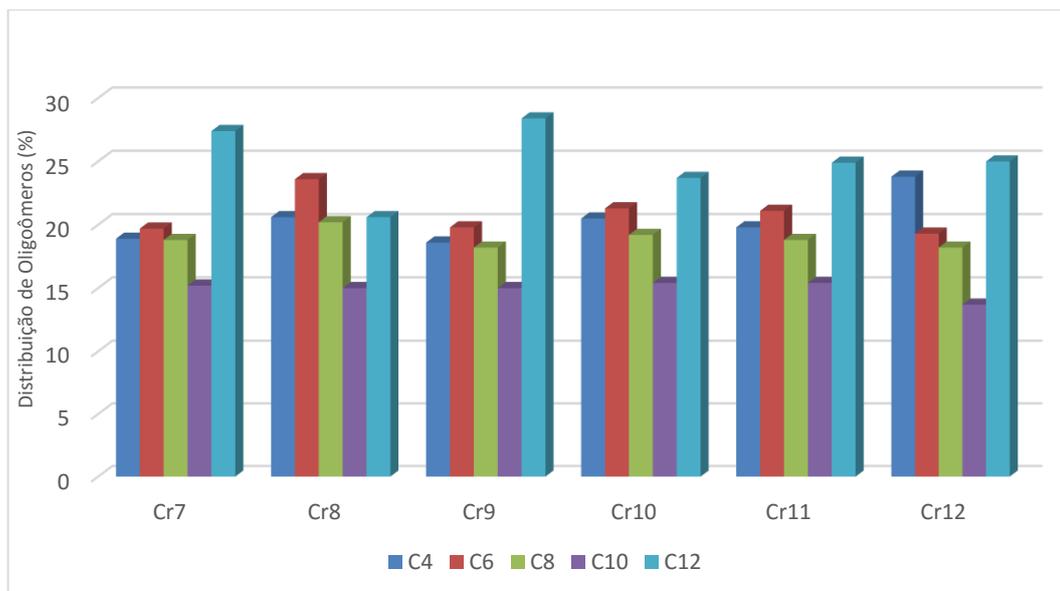
complexo **Cr9**, tendo em vista as diferentes atividades catalíticas obtidas com o uso dos mesmos. O complexo **Cr9** apresentou uma frequência de rotação cerca 2,5 vezes maior do que o complexo **Cr10**, ambos contendo ligante do tipo *O,N,O*. Nesse caso, uma estabilização do centro metálico mais pronunciada pode estar sendo causada pela presença da metila ligada ao átomo de oxigênio. Esse substituinte doa densidade eletrônica e diminui o impedimento estérico do complexo **Cr9** em relação ao substituinte do átomo de oxigênio no complexo **Cr10**. Os valores de frequência de rotação obtidos para os complexos **Cr7** – **Cr12** estão melhor ilustrados na Figura 34.



**Figura 34.** Frequências de rotação utilizando os complexos **Cr7** – **Cr12**.

Analisando os complexos **Cr9** e **Cr12**, os quais apresentaram maior atividades catalíticas, é possível observar que mesmo contendo ligantes diferentes em ambos os casos o centro metálico é estabilizado por efeito eletrônico dos ligantes.

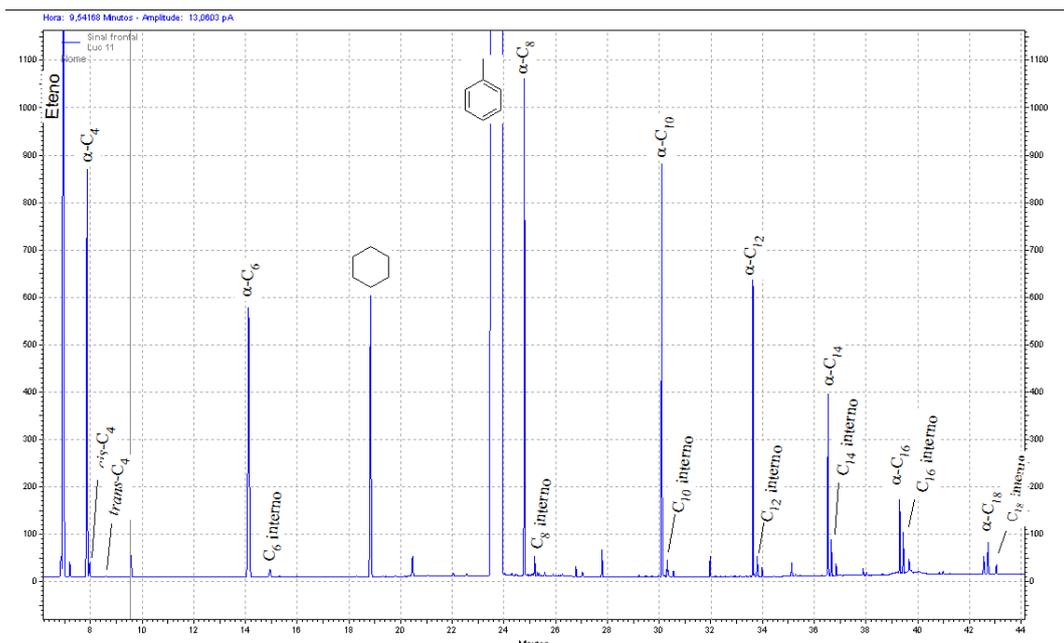
Os pré-catalisadores **Cr7** - **Cr12** produzem oligômeros variando de C<sub>4</sub> a C<sub>12</sub><sup>+</sup> com boa seletividade para produção de  $\alpha$ -olefinas, como mostrado na Figura 35.



**Figura 35.** Distribuição de oligômeros utilizando os complexos **Cr7 – Cr12/MAO**.

As seletividades obtidas pelo uso dos complexos **Cr7** a **Cr12** são próximas, sugerindo que os diferentes ligantes não determinam influência significativa na distribuição dos produtos. Entretanto, é importante salientar que mesmo apresentando menor atividade catalítica, o complexo **Cr10** não mostrou maior seletividade para a produção de 1-hexeno e 1-octeno. Nesse caso, o complexo **Cr8** apresentou maior seletividade para a produção de 1-hexeno (23,6 %) e 1-octeno (20,2 %), ou seja, esse sistema apresenta boas seletividade e atividade catalítica.

A distribuição dos oligômeros mostra que segue um comportamento de Schulz-Flory, a qual é característica da constante  $k$ , onde  $k$  representa a probabilidade da propagação da cadeia ( $k = \text{taxa de propagação} / ((\text{taxa de propagação}) + (\text{taxa de transferência de cadeia})) = (\text{mol de } C_{n+2}) / (\text{mol de } C_n)$ ).<sup>97</sup> Os valores de  $k$  neste contexto foram determinados pela razão molar  $C_8/C_6$ . Os valores de  $k$  para os produtos obtidos a partir dos complexos **Cr7**, **Cr8**, **Cr9**, **Cr10**, **Cr11** e **Cr12** foram respectivamente: 0,71; 0,64; 0,69; 0,68; 0,67 e 0,71. Os valores obtidos para  $k$  indicam uma seletividade levemente maior para frações mais leves, com menor número de carbonos, ou seja, os complexos **Cr7 – Cr12** são mais seletivos para  $C_6$  do que para  $C_8$ . Na Figura 36 é mostrado um exemplo típico dos produtos obtidos, utilizando o complexo **Cr8**. Nesse caso, o complexo **Cr8** produz frações de buteno-1, hexeno-1, octeno-1 e deceno-1, decaindo gradativamente a seletividade para olefinas superiores, demonstrando uma distribuição de números de carbono, uma típica distribuição geométrica (*Schulz-Flory*).



**Figura 36.** Cromatograma ilustrativo obtido a partir do complexo **Cr8**.

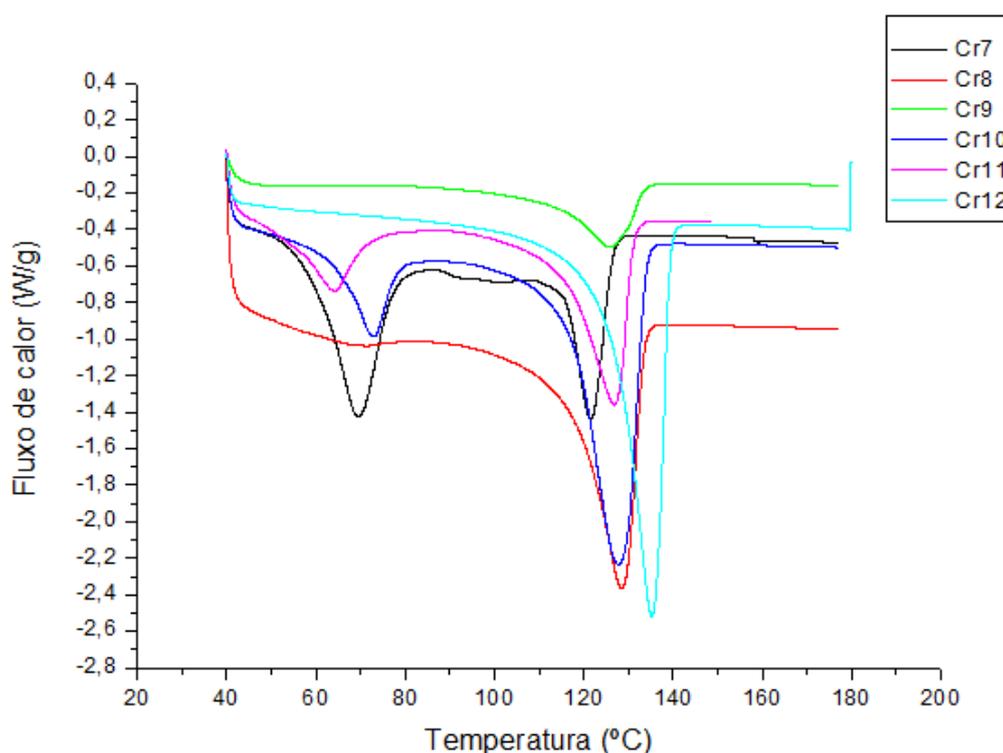
#### 5.5.4. Caracterização dos polímeros obtidos nas reações através da análise de DSC

A Tabela 18 mostra os resultados obtidos nas análises de DSC dos polímeros obtidos. Os materiais apresentaram valores de  $T_m$  que variaram entre 64 e 135 °C, sendo que alguns polímeros apresentaram dois picos de temperatura de fusão. Estes valores indicam a formação de oligoetilenos, conforme discutido no item 5.2.2.1.

**Tabela 18.** Resultados de DSC correspondentes aos PE produzidos com os complexos **Cr7-Cr11**.

Entr.	Amostra	$T_m$ (°C)	$T_c$ (°C)	$T_m$ (°C)	$T_c$ (°C)	$\chi$ (%)	$\chi$ (%)
		(1° pico)	(1° pico)	(2° pico)	(2° pico)	(1° pico)	(2° pico)
42	<b>Cr7</b>	69	64	122	110	23	13
43	<b>Cr8</b>	129	114			37	
44	<b>Cr9</b>	126	112			12	
45	<b>Cr10</b>	72	68	128	114	9	45
46	<b>Cr11</b>	64	58	127	113	8	25
47	<b>Cr12</b>	135	118			47	

A Figura 37 ilustra as curvas de DSC obtidas para os polímeros produzidos a partir de Cr7 – Cr12. Os polímeros obtidos utilizando os complexos Cr7, Cr10 e Cr11 também apresentaram mais de uma temperatura de fusão. Assim como já foi descrito no item 5.2.2.2, a análise dos espectros de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  indicam que o produto polimérico gerado pelo sistema Cr1/MAO não é polietileno ramificado, mas sim oligômeros lineares com terminações vinila, que são essencialmente  $\alpha$ -olefinas pesadas. Os complexos Cr7, Cr10 e Cr11 produziram materiais com características semelhantes, com base nas análises de DSC. Portanto, acreditamos que esses materiais sólidos também são  $\alpha$ -olefinas pesadas.



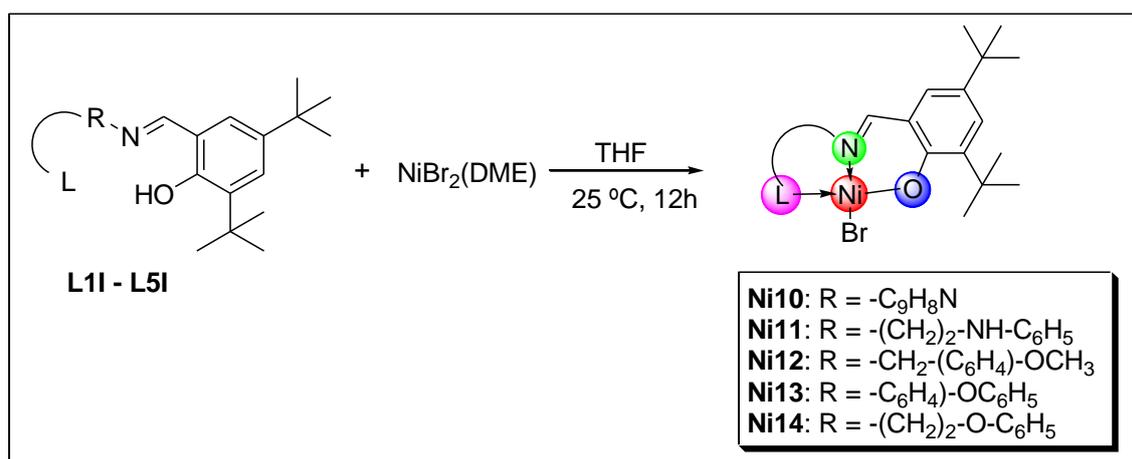
**Figura 37.** Curvas de DSC correspondentes aos PE produzidos com os complexos Cr7-Cr12.

## 5.6. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE Ni(II) CONTENDO LIGANTES DO TIPO IMINA-FENOLATO FUNCIONALIZADOS COM GRUPOS DOADORES NITROGENADOS E OXIGENADOS E USO NA OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO

### 5.6.1. Síntese e caracterização dos complexos de níquel (II) com os ligantes imina-fenolato (Ni10-Ni14).

Os pré-ligantes do tipo imina-fenolatos formam excelentes complexos com titânio para homo e copo-polimerização do etileno, conforme mencionado no item 5.5.1. Além disso,

quando coordenados aos sistemas contendo cálcio e zinco, mostraram-se ativos na polimerização por abertura de anel, trabalhos que também foram reportados pelo nosso grupo de pesquisa.<sup>87,88</sup> Desta forma, o presente trabalho tem como um dos objetivos investigar o uso desta classe de pré-ligantes na preparação de complexos de Ni(II) e aplicar os mesmos na dimerização seletiva do etileno. Inicialmente, foi realizada a reação entre os pré-ligantes **L11** – **L5I** com 1 equiv. de NiBr<sub>2</sub>(DME) em THF à temperatura ambiente por 12h, desta forma obteve-se os complexos de Ni(II) de fórmula geral [NiBr(LI)] (**Ni10** – **Ni14**), os quais apresentaram colorações vermelho e marrons, rendimentos variando entre 12,4% e 42,8% (Esquema 117). Os valores dos rendimentos são considerados baixos, isso ocorreu devido a parcial solubilidade dos complexos em éter etílico (solvente utilizado para lavagem do complexo). Esses complexos mostraram moderada solubilidade em solventes orgânicos hidrocarbonetos de baixa polaridade, como tolueno e benzeno. No entanto, foram solúveis em solventes polares, como diclorometano, tetrahydrofurano e acetonitrila.

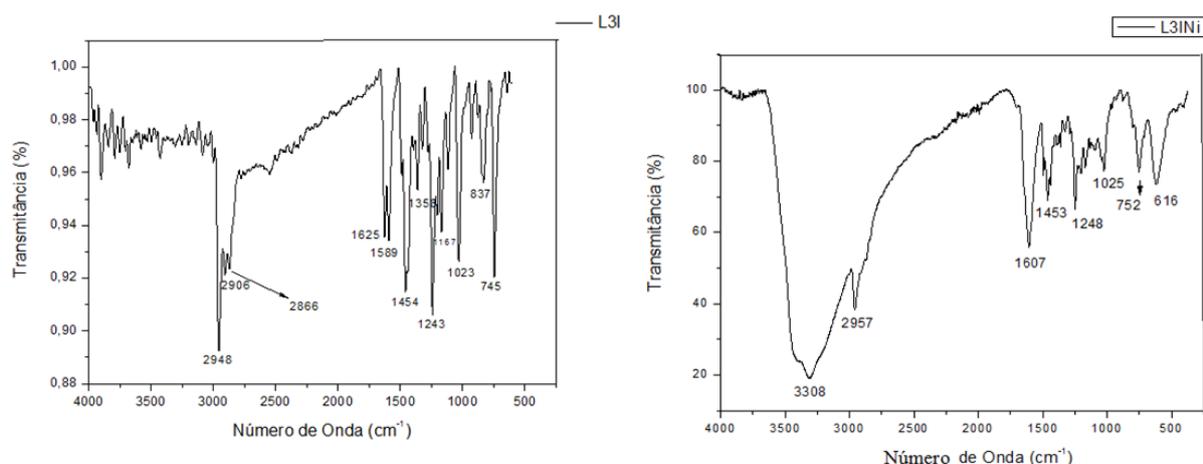


**Esquema 117.** Reação de síntese dos complexos imina-fenolato, **Ni10** a **Ni14**.

Os resultados da análise elementar (CHN) mostraram-se divergentes para os complexos **Ni10**, **Ni12** – **Ni14**. Isto pode ser explicado considerando a alta instabilidade destes complexos ao O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, o que acaba provocando a parcial decomposição dos mesmos. Outro aspecto que deve ser ressaltado é o fato destes complexos serem higroscópicos. Para o complexo **Ni11**, a análise elementar obtida experimentalmente indicou a presença de moléculas de água presentes na amostra do complexo.

Os espectros na região do infravermelho dos complexos **Ni10** – **Ni14** apresentaram bandas de vibrações características dos ligantes imina-fenolato. Tomando-se como exemplo o espectro na região do infravermelho do ligante 3,5-*t*Bu-2-(OH)C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>CH-N-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-N-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-OMe (**L3I**) (Figura 38) observam-se as bandas relativas aos estiramentos  $\nu_{as}$  (C-O) e  $\nu_s$  (C-O) da

amina em 1243 e 1023  $\text{cm}^{-1}$  no pré-ligante, por outro lado, a presença das bandas relativas aos estiramentos  $\nu_{as}$  (C-O) e  $\nu_s$  (C-O) no complexo em 1248 e 1025  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 38.** Espectros de infravermelho (ATR, ZnSe,  $\text{cm}^{-1}$ ) para **L3I** e **Ni12**.

Entre as bandas de estiramento ativas na região do infravermelho e presentes nos ligantes e nos complexos de níquel, as frequências vibracionais do grupamento C=N são caracterizadas como uma das mais importantes e informativas, sendo assim as mesmas estão listadas na Tabela 19.

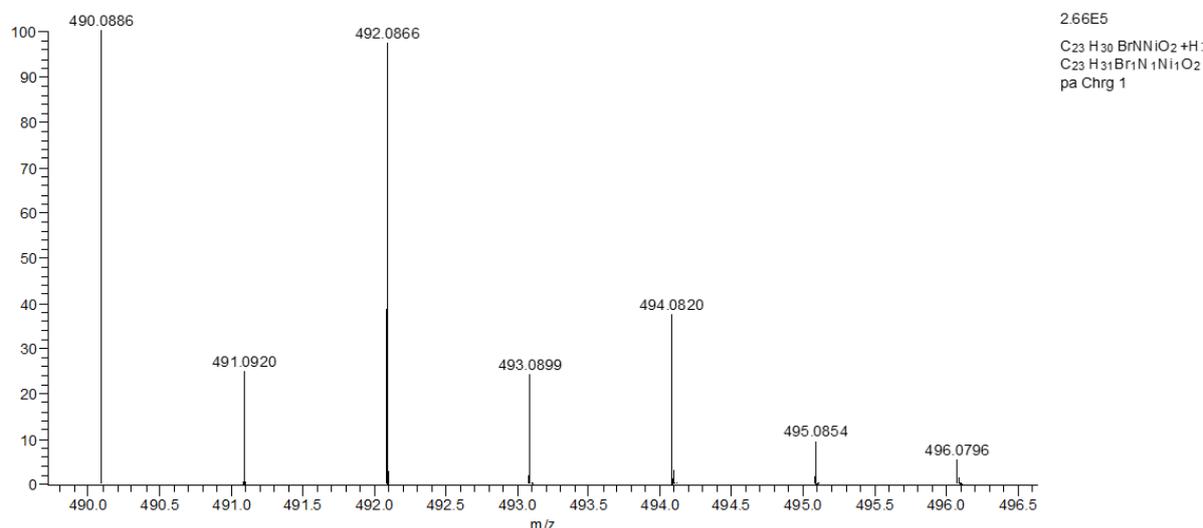
**Tabela 19.** Banda de estiramento C=N presente nos complexos **Ni10** – **Ni14** e os pré-ligantes **L1I** – **L5I**.

Ligante $\nu_{(C=N)}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Complexo $\nu_{(C=N)}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\Delta\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
L1I (1608)	<b>Ni10</b> (1589)	19
L2I (1629)	<b>Ni11</b> (1610)	19
L3I (1625)	<b>Ni12</b> (1607)	18
L4I (1615)	<b>Ni13</b> (1607)	8
L5I (1631)	<b>Ni14</b> (1624)	7

$\nu$  = estiramento

A frequência de estiramento  $\nu_{(C=N)}$  referente ao grupo imina em **L3I** é observada em 1625  $\text{cm}^{-1}$ , a qual sofre um deslocamento para 1607  $\text{cm}^{-1}$  no complexo **Ni12** (Tabela 19, Figura 38). O mesmo ocorre para os demais complexos dessa classe, **ou seja**, a ligação C=N absorve em menor número de onda comparado aos respectivos ligantes livres, já que a ligação C=N terá maior força de ligação, do que a ligação C=N---M, a qual apresenta um caráter entre uma ligação simples e dupla.

Para a comprovação da formação de algumas estruturas dos complexos de Ni<sup>II</sup>, foram realizadas análises por espectrometria de massas de alta resolução com ionização por *electrospray*. Como exemplo da classe de pré-catalisadores de níquel (II) baseados em ligantes imina-fenolato, a Figura 39 mostra o espectro do complexo **Ni12**. Para os demais complexos os espectros de massas de alta resolução encontram-se no Anexo.



**Figura 39.** HRMS-ESI [M+H]<sup>+</sup> para o complexo **Ni12**.

A região correspondente ao pico da espécie do espectro de massas de alta resolução (HRMS-ESI) para o complexo **Ni12**, demonstrado na Figura 39 (espectro de massa completo encontra-se no Anexo), apresenta um pico molecular correspondente a espécie [M+H]<sup>+</sup> calculada para C<sub>23</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>2</sub><sup>80</sup>Br<sup>58</sup>Ni: 490,0892 g e encontrada: 490,0886 g.

Tentativas de obtenção de monocristais adequados para análise por difração de Raios X não obtiveram sucesso para essa classe de complexos de níquel (II).

### 5.6.2. Reações de oligomerização do etileno utilizando os complexos **Ni11** - **Ni14**

As reações de oligomerização do etileno utilizando os complexos **Ni11** - **Ni14** foram investigadas utilizando tolueno como solvente, MAO (5% em peso total de Al) como cocatalisador, temperatura de 30 °C, 20 bar de etileno, 20 min e razão molar [Al]/[Ni] = 300. Os resultados são apresentados na Tabela 20. Os resultados obtidos nas reações de oligomerização utilizando o complexo **Ni10** não foram satisfatórios. Considerando que esse complexo já está descrito na literatura<sup>37</sup> e avaliado na oli/polimerização do etileno, concluímos que os resultados obtidos no presente trabalho não estão de acordo. Portanto, o objetivo de avaliar diferentes condições reacionais para esse complexo na oligomerização do etileno não

foi atingido e, por fim, não são apresentados os resultados da oligomerização do etileno utilizando o complexo **Ni10** no presente trabalho.

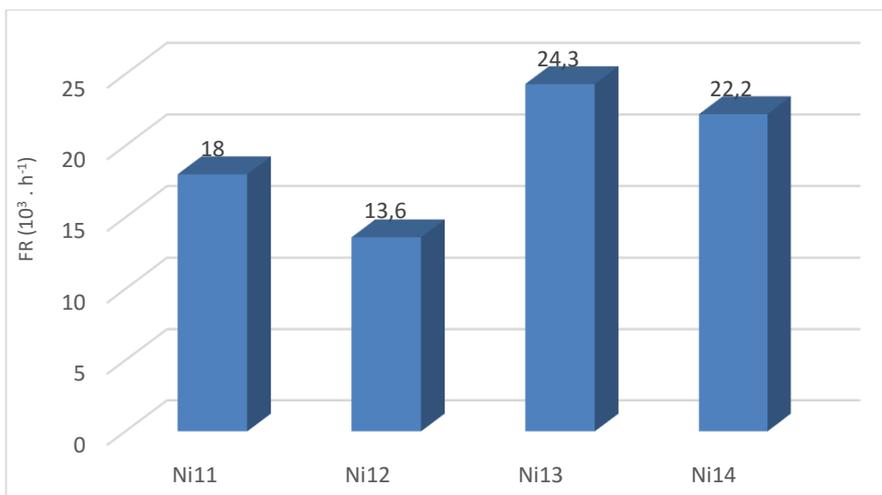
**Tabela 20.** Resultados das reações de oligomerização do etileno utilizando os complexos **Ni11** – **Ni14**.<sup>a</sup>

Entr.	Cat	Olig. (mg)	FR <sup>b</sup> (10 <sup>3</sup> ·h <sup>-1</sup> )	Seletividade (%) <sup>c</sup>				
				C <sub>4</sub>	α-C <sub>4</sub>	<i>cis</i> -C <sub>4</sub>	<i>trans</i> -C <sub>4</sub>	α-C <sub>6</sub>
48	<b>Ni11</b>	1700	18,0	96,5	85,7	8,4	5,4	3,5
49	<b>Ni12</b>	1300	13,6	97,6	87,2	6,7	3,7	2,4
50	<b>Ni13</b>	2200	24,3	97,7	83,4	10,4	5,9	2,3
51	<b>Ni14</b>	1600	22,2	98,5	85,1	9,2	5,6	1,5

<sup>a</sup> Condições reacionais: tolueno = 100 mL, [Ni<sup>2+</sup>] = 10,0 ± 0,5 μmol, P(etileno) = 20 bar, MAO como cocatalisador, Al/Ni = 300, t = 20 min, 30°C. <sup>b</sup> Frequência de Rotação: mol de etileno convertido por mol de Ni por hora, determinado quantitativamente por Cromatografia Gasosa. <sup>c</sup> C<sub>n</sub>, quantidade de olefinas com n átomos de carbono em oligômeros; α-C<sub>n</sub>, quantidade de alceno terminal na fração; C<sub>n</sub>, quantidade determinada por CG.

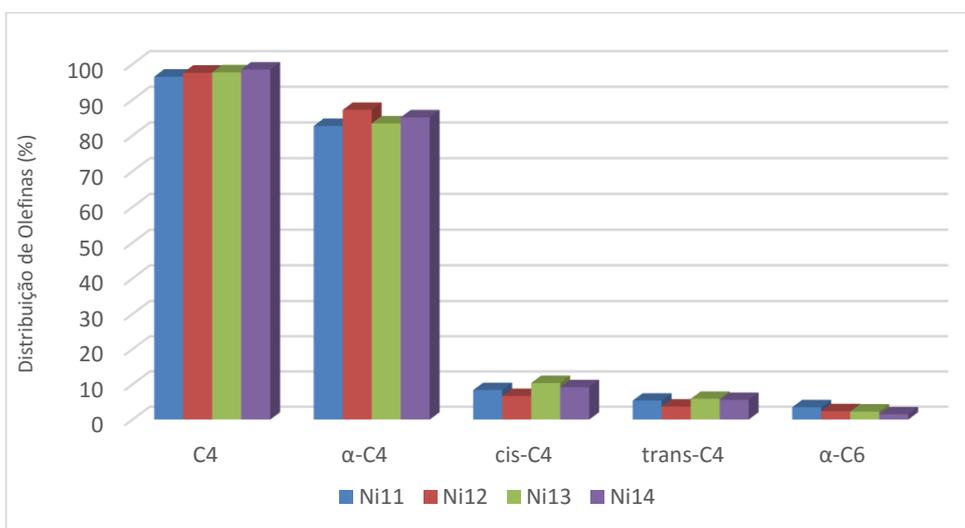
Nas condições estudadas, os complexos de **Ni11** – **Ni14** mostraram-se ativos na oligomerização do etileno com frequências de rotação (FRs) variando entre 13,6 × 10<sup>3</sup> e 24,3 × 10<sup>3</sup> (mol de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>).(mol de Ni<sup>-1</sup>. h<sup>-1</sup>) resultando principalmente na formação de butenos. A presença de diferentes ligantes coordenados ao centro metálico determina influência na atividade catalítica, como pode ser visto na Figura 40.

Os sistemas catalíticos (**Ni11**, **Ni13** e **Ni14**), os quais formam um ciclo de cinco membros apresentaram FRs mais altas [18,0 – 24,3 × 10<sup>3</sup> (mol de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>).(mol de Ni<sup>-1</sup>. h<sup>-1</sup>)] comparados ao sistema que forma um ciclo de seis membros formado pelo complexo **Ni12** [FR = 13,6 × 10<sup>3</sup> (mol de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>).(mol de Ni<sup>-1</sup>. h<sup>-1</sup>)]. Tal observação sugere, como já observado para outros sistemas catalíticos<sup>43,45,103</sup>, que a formação de um sistema de cinco membros confere ao catalisador uma maior estabilidade. Entre os sistemas de cinco membros o catalisador mais ativo, **Ni13** apresentou atividade de 24,3 × 10<sup>3</sup> (mol de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>).(mol de Ni<sup>-1</sup>. h<sup>-1</sup>), (entrada 50 - Tabela 20). Este resultado sugere que a presença de dois anéis aromáticos interfere na coordenação do eteno ao sítio metálico do complexo. Uma possível explicação é que apesar do sítio ativo do catalisador ser bloqueado com o substituinte um pouco mais volumoso, os anéis aromáticos, por outro lado, podem proteger o sítio ativo contra desativação levando a uma atividade catalítica um pouco mais elevada, como observado em outros sistemas na literatura<sup>104</sup>.



**Figura 40.** Atividade catalítica usando os complexos **Ni11 –Ni14**.

Os produtos oriundos da oligomerização do etileno empregando **Ni11-Ni14** resultaram quase que exclusivamente na formação de butenos com alta seletividade para a produção de buteno-1 (83,4 – 87,2 %), como apresentado na Figura 41. Com base nesses resultados, pode-se observar que uma maior atividade catalítica, como observado para **Ni13**, provoca uma diminuição na seletividade. Isso pode ser explicado considerando que a formação de oligômeros é exotérmica e de forma geral o aumento da temperatura interna do reator aumenta a taxa de isomerização do buteno-1 para buteno-2 (cis/trans). Entretanto, cabe salientar que mesmo com uma atividade um pouco maior, o catalisador **Ni13** ainda mostra alta seletividade na produção de buteno-1 (83,4 %). Entre os catalisadores estudados, as menores atividades catalíticas para oligomerização do etileno foram apresentadas pelos complexos **Ni11**, **Ni12** e **Ni14**. E, portanto foram altamente seletivos na produção de buteno-1 (85,1 – 87,2 %). Em todos os casos, foram produzidas mínimas quantidades de hexenos e não foi detectada a formação de polietileno.



**Figura 41.** Distribuição de oligômeros usando os complexos **Ni11 –Ni14**.

### 5.6.2.1. Otimização das condições reacionais utilizando Ni13

O complexo Ni13 foi selecionado para otimização das condições reacionais, em função de apresentar a maior atividade catalítica para essa classe de complexos e boa seletividade para buteno-1. Neste estudo, investigou-se a influência da razão molar [Al]/[Ni], temperatura, tempo da reação e tipo de cocatalisador sobre a FR e seletividade do sistema. Os resultados das reações de otimização das condições reacionais utilizando Ni13 são apresentados na Tabela 21.

**Tabela 21.** Resultados das reações de oligomerização do etileno utilizando o complexo Ni13.<sup>a</sup>

Entr.	Temp. (°C)	Al/Ni	Tempo (min)	Olig. (g)	FR <sup>b</sup>	Seletividade (%) <sup>c</sup>					
						C <sub>4</sub>	α-C <sub>4</sub>	cis-C <sub>4</sub>	trans-C <sub>4</sub>	C <sub>6</sub>	α-C <sub>6</sub>
52	30	300	5	1,4	59,9	97,8	91,5	2,3	4,0	2,2	54,0
53	30	300	10	1,8	38,8	98,1	91,7	2,3	4,1	1,9	57,9
54	30	300	20	2,2	24,3	97,7	83,4	10,4	5,9	2,3	61,4
55	30	300	30	2,3	16,8	97,7	90,5	2,6	4,6	2,3	49,8
56	40	300	20	1,1	11,8	97,6	90,2	2,7	4,7	2,4	57,6
57	50	300	20	0,7	7,9	97,3	89,2	3,0	5,1	2,7	56,1
58	30	600	20	3,6	38,3	98,0	89,5	3,0	5,5	2,0	50,9
59	30	900	20	4,2	44,7	96,5	84,4	4,3	7,8	3,5	38,3
60 <sup>d</sup>	30	300	20	0,8	8,3	98,4	92,9	2,1	3,4	1,6	76,1
61 <sup>e</sup>	30	300	20	0,2	2,3	73,2	69,7	2,1	1,4	26,8	95,2

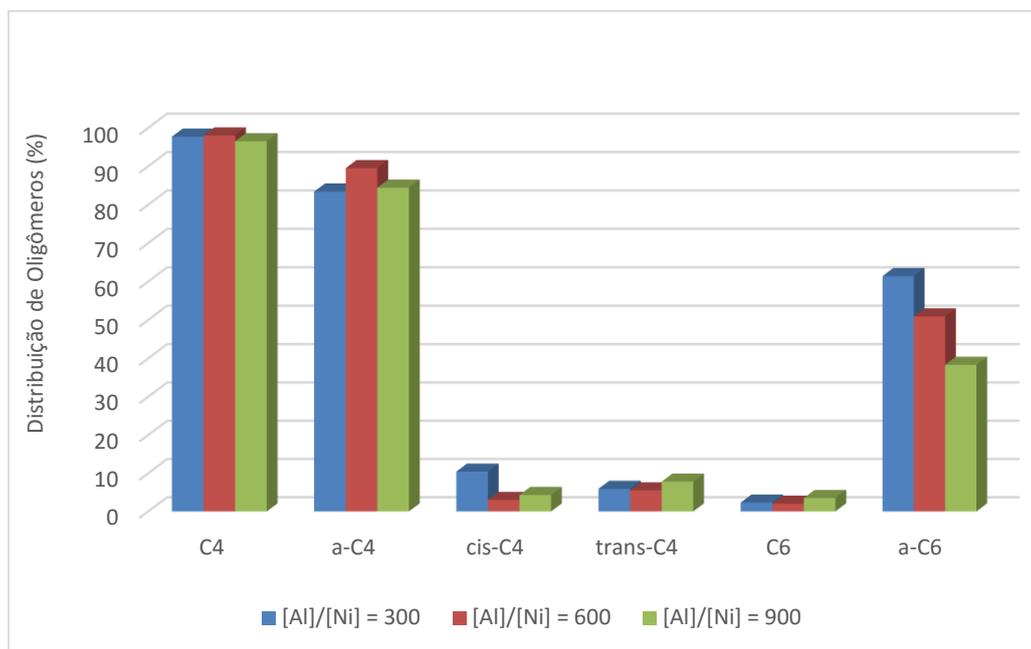
<sup>a</sup> Condições reacionais: tolueno = 100 mL, [Ni<sup>2+</sup>] = 10,0 ± 0,5 μmol, P(etileno) = 20 bar, MAO como cocatalisador.

<sup>b</sup> Frequência de Rotação: mol de etileno convertido por mol de Ni por hora, determinado quantitativamente por Cromatografia Gasosa. <sup>c</sup> C<sub>n</sub>, quantidade de olefinas com n átomos de carbono em oligômeros; α-C<sub>n</sub>, quantidade de alceno terminal na fração; C<sub>n</sub>, quantidade determinada por CG. <sup>d</sup> uso de mistura de cocatalisadores [150 (MAO) :150 (TMA)]. <sup>e</sup> uso de mistura de cocatalisadores [150 (MAO) :150 (TIBA)].

#### 5.6.2.1.1. Efeito da razão molar Al/Ni

Estudos relacionados sobre a influência da razão molar Al/Ni mostraram que a frequência de rotação (FR) aumenta 1,6 vezes com o aumento da quantidade de Al de 300 para 600 equivalentes, sendo este resultado atribuído ao consumo de impurezas por parte do MAO, as quais podem “envenenar” o catalisador.<sup>105</sup> Em paralelo, deve ocorrer um provável aumento do número de espécies cataliticamente ativas no meio reacional utilizando uma razão molar maior. Por outro lado, não se observa um aumento significativo quando se utiliza uma razão molar Al/Ni de 900 equiv. (Tabela 21, entrada 59). Dentro deste contexto, o uso de 300 equiv. de Al parece ser adequado levando em consideração o custo do metilaluminoxano.

Em relação à distribuição das olefinas e  $\alpha$ -seletividade (Figura 42), a variação da razão molar Al/Ni não apresentou um efeito significativo na dimerização do eteno, sendo que a maior seletividade para produção de 1-buteno foi obtida utilizando 600 equivalentes (89,5 %, entrada 58).



**Figura 42.** Efeito da razão Al/Ni na seletividade dos produtos de oligomerização do etileno utilizando o complexo **Ni13**.

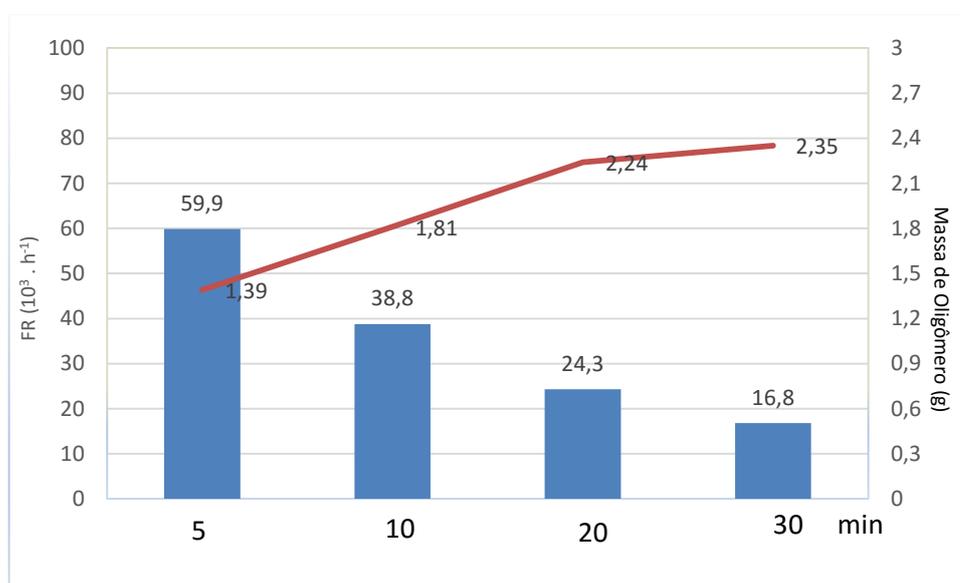
#### 5.6.2.1.2. Efeito da temperatura de reação

Estudos relacionados à influência da temperatura sobre a atividade e seletividade das reações de oligomerização, mostraram que o aumento desta de 30 °C [entrada 54, FR =  $24,3 \times 10^3$  (mol de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). (mol de Ni<sup>-1</sup>. h<sup>-1</sup>)] para 40 e 50 °C [entrada 56, FR =  $11,8 \times 10^3$  (mol de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). (mol de Ni<sup>-1</sup>. h<sup>-1</sup>); e entrada 57, FR =  $7,9 \times 10^3$  (mol de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). (mol de Ni<sup>-1</sup>. h<sup>-1</sup>)], acarretou uma diminuição da atividade, a qual pode estar associada a uma diminuição do número de espécies catalíticas ativas, ocasionada pela desativação parcial do catalisador. No entanto, mesmo a 50 °C, o catalisador **Ni13** é mais ativo que outros sistemas já preparados em nosso laboratório, tais como [NiCl<sub>2</sub>{bis[2-(3,5-dimetilpirazolil)etil]éter} [FR =  $7,1 \times 10^3$  (mol de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). (mol de Ni<sup>-1</sup>. h<sup>-1</sup>)]<sup>45</sup>. Com relação à seletividade para produção de buteno-1 não foi observado uma influência da temperatura, ficando aproximadamente em 97 %.

#### 5.6.2.1.3. Efeito do tempo de reação

Para estudar a influência do tempo de reação na FR e seletividade dos produtos obtidos, foram efetuadas reações em tempos de 5, 10, 20 e 30 min, mantendo-se os outros parâmetros

reacionais constantes. Pelos resultados apresentados na Tabela 21 (entradas 52 - 55), observa-se que um aumento do tempo da reação acarreta em uma diminuição da frequência de rotação. O valor obtido no tempo de 5 min é  $59,9 \times 10^3$  (mol de  $C_2H_4$ ).(mol de  $Ni^{-1} \cdot h^{-1}$ ) (entrada 52), enquanto que após 30 min a frequência de rotação passou para  $16,8 \times 10^3$  (mol de  $C_2H_4$ ).(mol de  $Ni^{-1} \cdot h^{-1}$ ) (entrada 55), como mostrado na Figura 43. Isto, porque, com o aumento do tempo de reação, acontece uma maior desativação do catalisador, diminuindo a atividade, além de um pequeno aumento no processo de isomerização, o qual pode levar a uma pequena diminuição da seletividade. Estes resultados indicam que espécies ativas são imediatamente formadas quando o complexo entra em contato com o cocatalisador, e as mesmas vão desativando à medida que o tempo passa.



**Figura 43.** Efeito do tempo de reação na Frequência de Rotação (FR) utilizando o complexo **Ni13**.

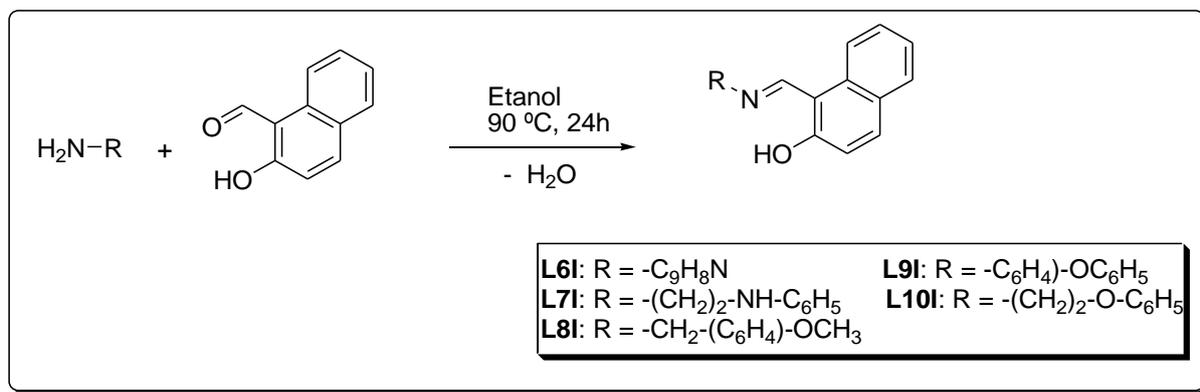
#### 5.6.2.1.4. Efeito do tipo de cocatalisador

O uso de misturas de equimolares de diferentes cocatalisadores como MAO/TMA e MAO/TIBA, apresentou uma diminuição na atividade catalítica [entradas 60 (FR=  $8,3 \times 10^3$  (mol de  $C_2H_4$ ).(mol de  $Ni^{-1} \cdot h^{-1}$ ) e entrada 61 (FR=  $2,3 \times 10^3$  (mol de  $C_2H_4$ ).(mol de  $Ni^{-1} \cdot h^{-1}$ )), em relação ao uso de apenas MAO [entrada 54, FR =  $24,3 \times 10^3$  (mol de  $C_2H_4$ ).(mol de  $Ni^{-1} \cdot h^{-1}$ )]. Esses valores sugerem que o uso de uma combinação de cocatalisadores determinam a formação de diferentes espécies catalíticas com relação àquela formada pelo uso exclusivo de MAO. Cabe aqui salientar também a menor acidez de Lewis do TMA e TIBA, o que deve proporcionar uma menor formação de espécies cataliticamente ativas.

A distribuição de produtos obtida com o uso de diferentes cocatalisadores foi significativamente afetada pelo uso da mistura MAO/TIBA (entrada 61). Comparando com os sistemas MAO e MAO/TMA (entradas 54 e 60), o sistema MAO/TIBA produziu mais hexenos (26,8 % C<sub>6</sub>, 95,2 % 1-C<sub>6</sub>), e foi menos seletivo para buteno-1 (73,2 % de C<sub>4</sub>, 69,7 % 1-C<sub>4</sub>). Esses resultados sugerem que a presença do sal derivado de triisobutilalumínio como contra-íon não estabiliza a espécie ativa e favorece a propagação da cadeia frente a etapa de β-eliminação.

### 5.7. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS PRÉ-LIGANTES IMINA-NAFTALATO FUNCIONALIZADOS COM GRUPOS DOADORES NITROGENADOS E OXIGENADOS.

Numa última etapa da síntese de pré-ligantes, foi preparada uma nova classe de pré-ligantes imina-fenolato baseado no grupo naftila a partir da reação de condensação para obtenção da base Schiff entre uma amina primária e o 2-hidroxinaftaldeído, em refluxo de etanol por 24 h. Após processo de purificação, os pré-ligantes (**L6I-L10I**) foram obtidos como sólidos laranja e amarelo com rendimentos variando de 24,2 à 77,8 % (Esquema 118). Estes pré-ligantes mostraram ser estáveis quando armazenados por longo tempo na presença de luz e temperatura ambiente, sendo solúveis em solventes orgânicos polares.



**Esquema 118.** Reação de síntese dos pré-ligantes imina-fenolato, **L6I** a **L10I**.

Os resultados da análise elementar para os pré-ligantes **L7I** e **L10I** estão de acordo com os valores calculados. Para os demais pré-ligantes apresentados na Tabela 22, os valores experimentais obtidos não condizem com os valores calculados, esse fato pode ser explicado pela presença de algumas impurezas decorrente do processo de obtenção desses pré-ligantes.

**Tabela 22.** Valores calculados e experimentais para as análises elementares dos pré-ligantes **L6I – L10I**.

Ligante	Fórmula	Calculado (%)			Experimental (%)		
		C	H	N	C	H	N
<b>L6I</b>	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O	80,52	4,73	9,39	78,7	4,36	9,19
<b>L7I</b>	C <sub>19</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O	78,59	6,25	9,65	77,57	5,75	9,51
<b>L8I</b>	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>	78,33	5,88	4,81	76,17	5,42	4,66
<b>L9I</b>	C <sub>23</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>	81,40	5,05	4,13	79,99	4,71	4,05
<b>L10I</b>	C <sub>19</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>	78,33	5,88	4,81	77,27	5,63	4,76

A análise na região do infravermelho dessa classe de pré-ligantes possibilitou verificar as bandas de absorção dos principais estiramentos dos grupos funcionais presentes em cada molécula, conforme mostra a Tabela 23.

**Tabela 23.** Principais bandas de absorção (cm<sup>-1</sup>) observadas nos espectros de infravermelho para os pré-ligantes **L6IB – L10I**.

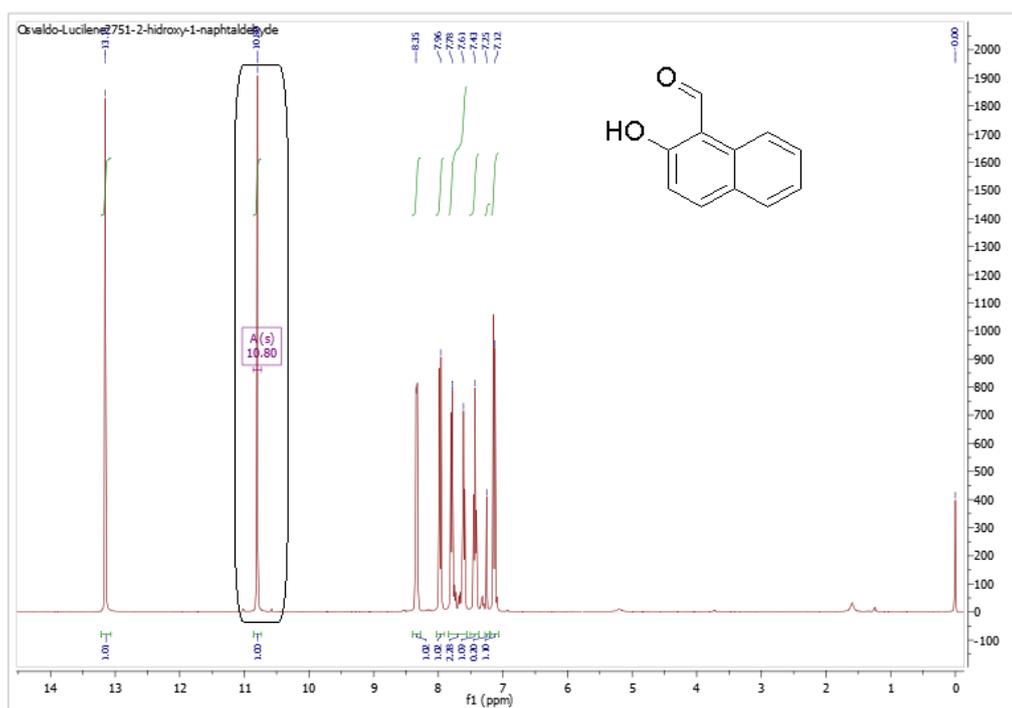
	<b>L6I</b>	<b>L7I</b>	<b>L8I</b>	<b>L9I</b>	<b>L10I</b>
$\nu_{s,as}$ (NH)		3228			
$\nu_{s,as}$ (CH)		3018	3046	3041	3017
$\nu_{s,as}$ (CH <sub>2</sub> )		2849	2935	2916	
$\nu_{s,as}$ (CH <sub>3</sub> )		2366	2831	2832	
$\nu$ (C=N)	1620 1539	1597	1627 1539	1606	1614
$\nu$ (C=C)	1477	1488	1493 1428	1479	1488
$\delta$ (CH <sub>3</sub> )	1357	1341	1349	1302	1346
$\delta_{ip}$ (C=C-H)	1134	1121	1181	1133	1171 1115
$\nu_{as}$ (C-O-C)			1245	1201	1235
$\nu_s$ (C-O-C)			1025	1037	1028
$\delta_{op}$ (C=C-H)	950 815 774 742	998 821 745	832 751	956 745	829 750 687

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

A partir da Tabela 23, podemos observar as bandas de absorção dos principais grupos funcionais, Tabela 23, como os estiramentos simétricos e assimétricos dos grupos CH, CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub> presentes nos pré-ligantes **L6I – L10I**. Assim como as bandas de absorção referentes aos estiramentos das ligações  $\nu$  (C=N) e  $\nu$  (C=C). Estas aparecem entre 1539 a 162 cm<sup>-1</sup> e 1428 a

1493  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. Para o pré-ligante **L7I** é possível observar a banda de absorção referente aos estiramentos simétrico e assimétrico do grupo  $\nu_{s,as}$  (NH), em 3228  $\text{cm}^{-1}$ . Nos espectros de infravermelho dos pré-ligantes **L8I**, **L9I** e **L10I** são observadas as bandas de absorção dos estiramentos simétrico e assimétrico da ligação  $\nu_{as,s}$  (C-O-C) em torno de 1025 a 1245  $\text{cm}^{-1}$ .

Para os pré-ligantes **L6I** a **L10I**, os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  indicaram a formação dos complexos, principalmente pelo desaparecimento do pico em torno de 10,80 ppm relativo ao aldeído e o aparecimento de um singlete na região de 8,72 – 9,34 ppm, atribuído ao H do grupo  $\text{RHC}=\text{NR}$ . Nas Figuras 44 e 45 são apresentados os espectros de RMN  $^1\text{H}$  do aldeído de partida e do ligante **L8I**. Com base nessa caracterização, é possível observar o desaparecimento do singlete em 10,80 ppm referente ao hidrogênio da carbonila presente no 2-hidroxinaftaldeído, e o aparecimento do singlete em 8,76 ppm referente ao hidrogênio do grupo imino, no espectro do **L8I**, confirmando a formação do pré-ligante.



**Figura 44.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do 2-hidroxinaftaldeído.



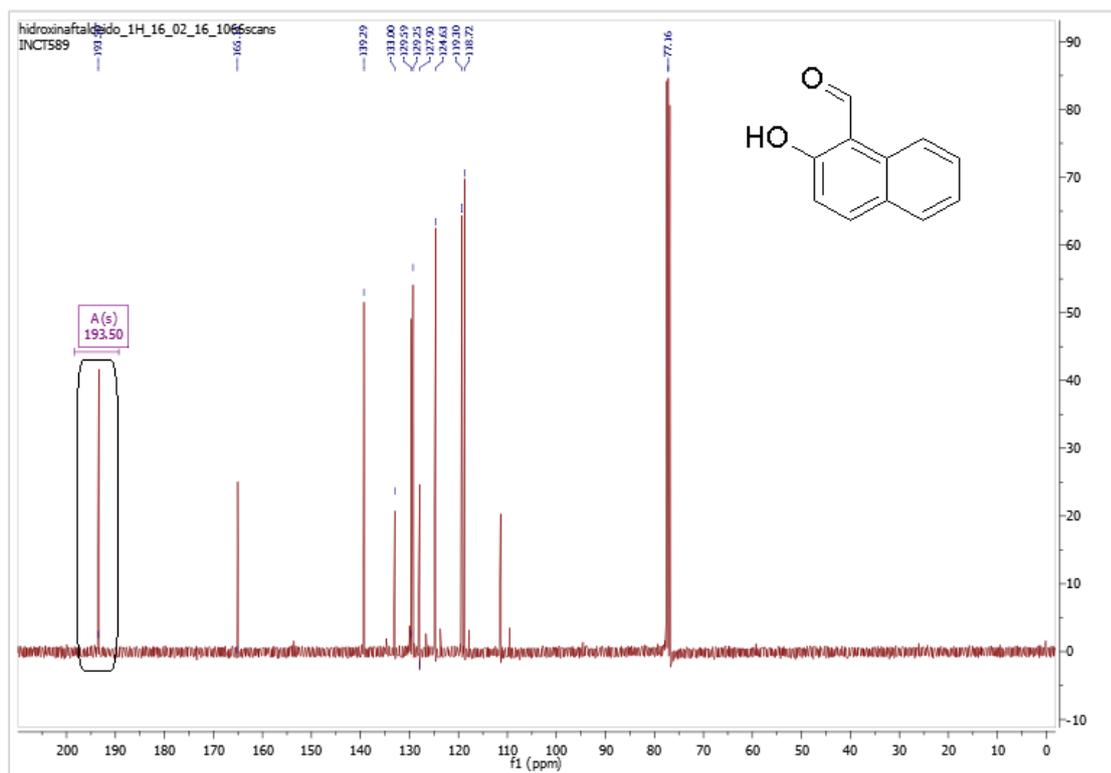


Figura 46. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do 2-hidroxinaftaldeído.

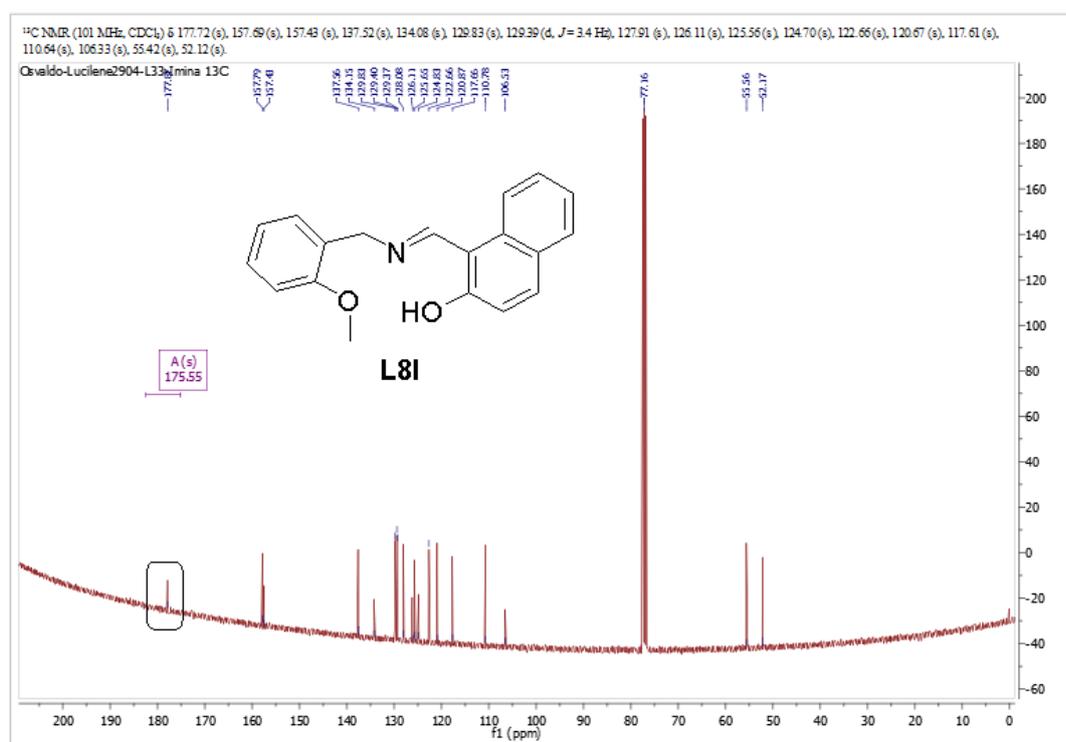
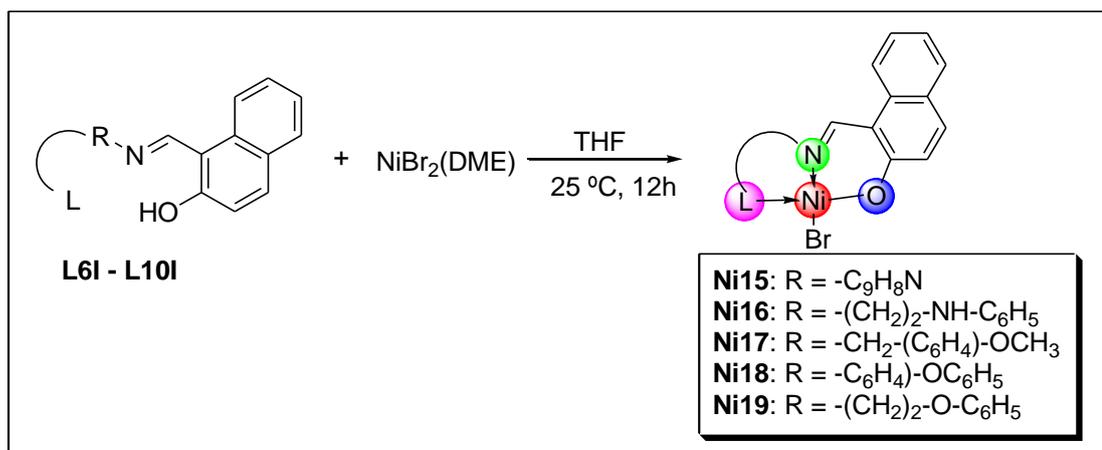


Figura 47. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do pré-ligante **L8I**.

## 5.8. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE Ni (II) CONTENDO LIGANTES DO TIPO IMINA-NAFTALATO FUNCIONALIZADOS COM GRUPOS DOADORES NITROGENADOS E OXIGENADOS E USO NA OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO

### 5.8.1. Síntese e caracterização dos complexos de níquel (II) com os ligantes imina-naftolato (Ni15-Ni19).

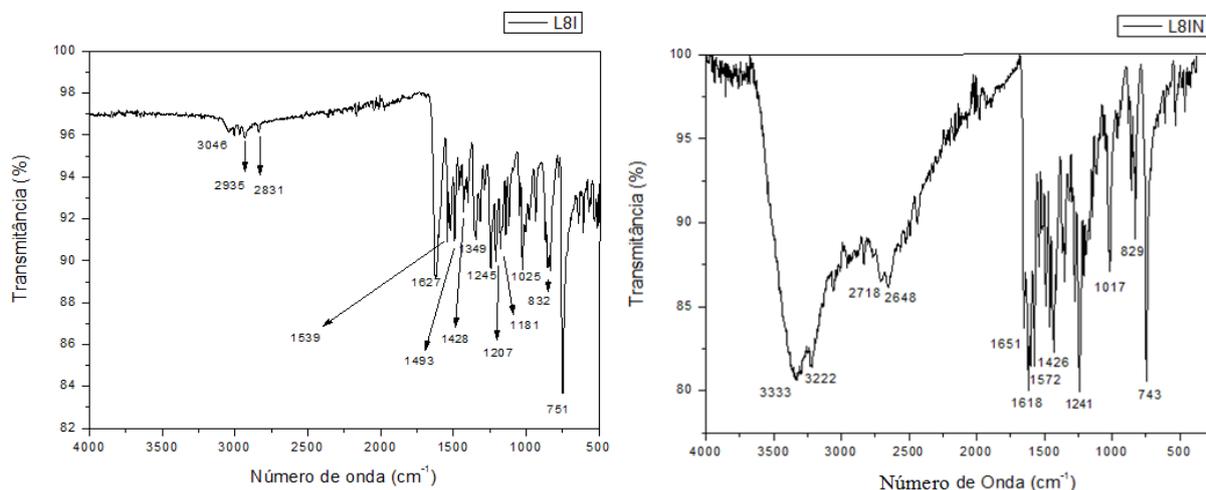
Visando avaliar a influência do grupo fenóxi sobre a atividade e seletividade no processo de dimerização seletiva do etileno, foi sintetizada uma nova classe de pré-catalisadores de Ni<sup>II</sup> baseados em ligantes imina-naftolato. Neste caso, a reação dos pré-ligantes **L6I – L10I** com 1 equiv. de NiBr<sub>2</sub>(DME) em THF à temperatura ambiente por 12h produziram os complexos de níquel de fórmula geral [NiBr(LI)] (**Ni15 – Ni19**). Estes apresentaram colorações laranja, verde e marron, dependendo do caso. Os rendimentos variaram entre 50,7% e 96,2% (Esquema 119). Esses complexos mostraram moderada solubilidade em solventes orgânicos (hidrocarbonetos de baixa polaridade) como tolueno e benzeno. No entanto, foram solúveis em solventes polares, como diclorometano, tetrahydrofurano e acetonitrila.



**Esquema 119.** Reação de síntese dos complexos imina-fenolato, **Ni15** a **Ni19**.

Devido a baixa estabilidade dos complexos **Ni15**, **Ni17**, **Ni18** e **Ni19**, não foi possível realizar as análises elementares. Particularmente para o complexo **Ni16** os resultados de análise elementar indicaram a presença de moléculas de água de solvatação. Os espectros na região do infravermelho dos complexos **Ni15 – Ni19** apresentam bandas de vibrações características dos ligantes imina-fenolato. Tomando-se como exemplo o espectro na região do infravermelho do ligante 2-(OH)C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>CH-N-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-OCH<sub>3</sub> (**L8I**) (Figura 48) observam-se as bandas relativas aos estiramentos  $\nu_{as}$  (C-O) e  $\nu_s$  (C-O) em 1245 e 1025 cm<sup>-1</sup>. Por outro lado, a presença das

bandas relativas aos estiramentos  $\nu_{as}$  (C-O) e  $\nu_s$  (C-O) em 1241 e 1017  $\text{cm}^{-1}$  indicam a coordenação do pré-ligante ao metal, formando o complexo **Ni17**. A análise das vibrações da deformação axial assimétrica e simétrica de ligações C-H dos grupamentos alifáticos no pré-ligante em relação ao complexo foi prejudicada, pela absorção de água pelo complexo (banda larga observada acima de 3000  $\text{cm}^{-1}$ ).



**Figura 48.** Espectros de infravermelho (ATR, ZnSe,  $\text{cm}^{-1}$ ) para **L8I** e **Ni17**.

As frequências vibracionais do grupamento C=N, ativas na região do IV e presentes nos ligantes e nos complexos de níquel, estão sumarizadas Tabela 24.

**Tabela 24.** Banda de estiramento C=N presente nos complexos **Ni15 – Ni19** e os pré-ligantes **L6I – L10I**.

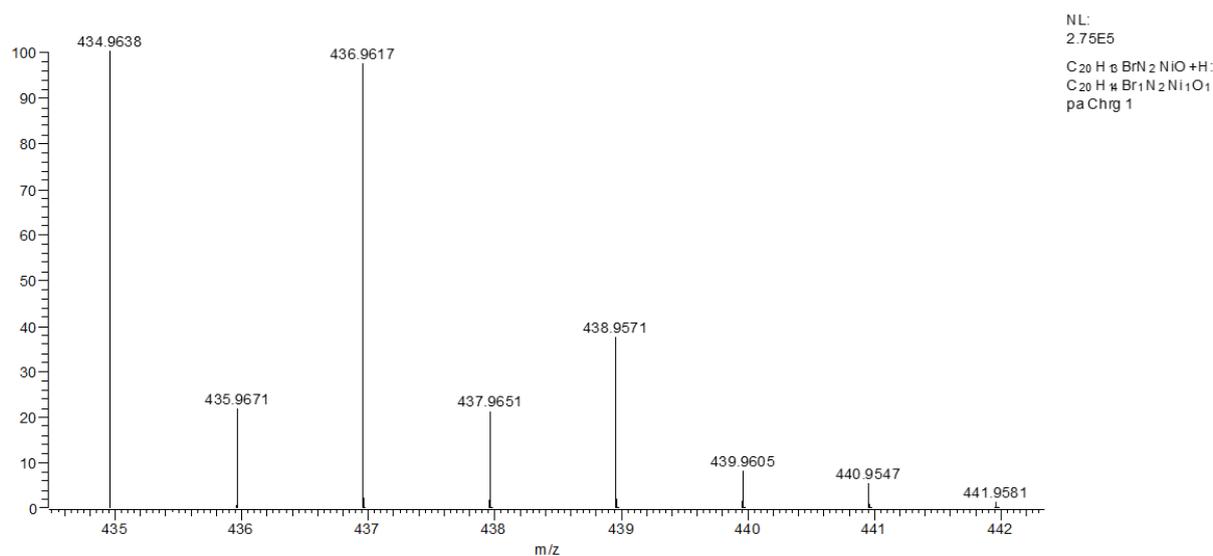
Ligante $\nu_{\text{(C=N)}} (\text{cm}^{-1})$	Complexo $\nu_{\text{(C=N)}} (\text{cm}^{-1})$	$\Delta\nu (\text{cm}^{-1})$
L6I (1620)	Ni15 (1621)	1
L7I (1597)	Ni16 (1624)	27
L8I (1627)	Ni17 (1651)	24
L9I (1606)	Ni18 (1615)	9
L10I (1614)	Ni19 (1624)	10

$\nu$  = estiramento

A região onde o estiramento  $\nu_{\text{(C=N)}}$  absorve depende de uma série de fatores, e entre estes, está a natureza do grupo substituinte.<sup>106</sup> Pela análise dos espectros de IV dos complexos de Ni(II) consegue-se visualizar diferentes comportamentos no deslocamento do comprimento de onda do estiramento  $\nu_{\text{(C=N)}}$  referente ao grupo imina. O deslocamento observado para os complexos em relação ao correspondente ligante sugere que o ambiente químico/eletrônico foi modificado devido à coordenação do grupo imina ao centro metálico de níquel(II). No

complexo **Ni15** o deslocamento referente ao estiramento  $\nu_{(C=N)}$  permanece praticamente igual. Isso já foi observado em ligantes similares<sup>107</sup> descritos na literatura. Tal comportamento pode ser explicado pela conjugação dos ligantes, a qual restabeleceria, por ressonância, a carga para a ligação imina doada parcialmente para o metal, retornando assim ao caráter de dupla, não modificando seu espectro vibracional.

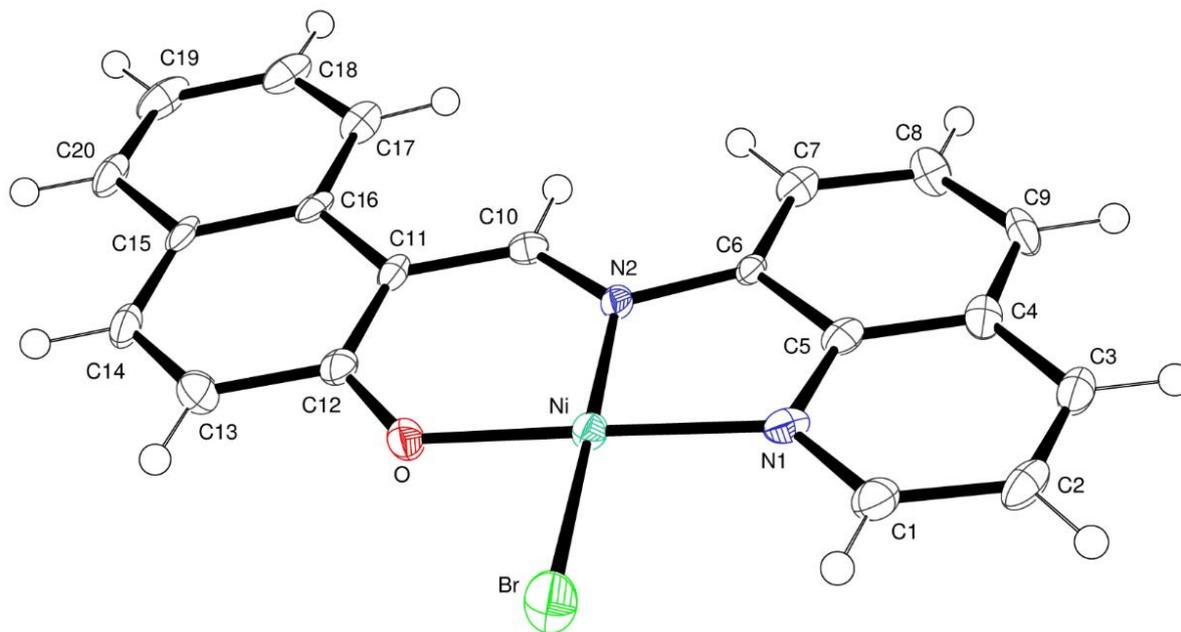
Para a comprovação da formação de algumas estruturas dos complexos de  $Ni^{II}$ , foram realizadas análises por espectrometria de massas de alta resolução com ionização por *electrospray*. Como exemplo da classe de pré-catalisadores de níquel (II) baseados em ligantes imina-fenolato, a Figura 49 mostra o espectro do complexo **Ni15**. Para os demais complexos os espectros de massas de alta resolução encontram-se no Anexo. E a região correspondente ao pico da espécie do espectro de massas de alta resolução (HRMS-ESI) para o complexo **Ni15**, demonstrado na Figura 49 (espectro de massa completo encontra-se no Anexo), apresenta um pico molecular correspondente a espécie  $[M+H]^+$ , calculada para  $C_{20}H_{14}N_2O$   $^{80}Br$   $^{58}Ni$ : 434,9643 g e encontrada: 434,9638 g.



**Figura 49.** HRMS-ESI  $[C_{19}H_{16}NNiO_2 + H]^+$  para o complexo **Ni15**.

A geometria de coordenação refere-se ao arranjo espacial dos átomos doadores ao redor do centro metálico em um complexo. As estruturas geométricas dos complexos de metais de transição podem ser definidas de diversas maneiras, a mais usada é através da difração de raios X em monocristais que fornece estrutura precisa, as distâncias e ângulos de ligações nas estruturas.<sup>108</sup> Monocristais adequados de **Ni15** para determinação da estrutura por difração de raios X foram obtidos através da difusão lenta de éter em uma solução concentrada de **Ni15** em acetonitrila à temperatura ambiente, conforme mostra a Figura 50. Para os demais complexos

dessa classe, sucessivas tentativas de cristalização não foram bem sucedidas. Os dados cristalográficos e de refinamento relacionados à estrutura deste complexo são sumarizados na Tabela 9A, em Anexo. As elipsóides térmicas são representadas em 50% de nível de probabilidade, e os comprimentos e ângulos de ligação são apresentados na Tabela 25.



**Figura 50.** Estrutura cristalina e molecular do complexo **Ni15**.

As elipsóides térmicas são representadas em 50% de nível de probabilidade.

**Tabela 25.** Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o complexo **Ni15**. Desvios padrão entre parênteses.

<i>Comprimentos de ligação (Å)</i>		<i>Ângulos de ligação (°)</i>	
Br-Ni	2.3292(9)	O-Ni-N(2)	93.11(18)
Ni-O	1.831(4)	O-Ni-N(1)	177.00(19)
Ni-N(2)	1.862(4)	N(2)-Ni-N(1)	85.50(19)
Ni-N(1)	1.909(5)	O-Ni-Br	87.09(12)
		N(2)-Ni-Br	177.63(14)
		N(1)-Ni-Br	94.41(14)
		C(12)-O-Ni	129.1(4)
		C(1)-N(1)-Ni	130.4(4)
		C(5)-N(1)-Ni	112.3(4)
		C(10)-N(2)-Ni	126.9(4)
		C(6)-N(2)-Ni	113.6(3)

O complexo **Ni15** apresenta-se de forma monomérica no estado sólido com coordenação  $\kappa^3$ -ONN do ligante imina-fenolato frente ao átomo de níquel (II). Os ângulos de ligação O-Ni-N(1) de 177,00 (19) Å e N(2)-Ni-Br 177,63 (14) Å, determinam a formação de uma geometria quadrática levemente distorcida ao redor do centro metálico. Esta geometria sofre desvio da planaridade conforme os ângulos: O-Ni-N(2), O-Ni-Br e N(1)-Ni-Br, N(2)-Ni-N1, isto é, 93,11(18), 87,09(12) e 94,41(14), 85,50(19), respectivamente. Os grupos naftaleno e quinolina são coplanares, com ângulo de torção de 178,61(0,51) C(6)-N(2)-C(10)-C(11). O comprimento de ligação Ni-N(2) de 1,862(4) Å é mais curto que Ni-N(1) de 1,909(5) Å. Estes valores estão de acordo com dados encontrados para o complexo de níquel imina-fenolato descrito na literatura: [NiBr{2,4-di-*t*-butil-6-(quinolina-8-iminometil)fenolato}] (Ni-N(2) 1,883(8) Å e Ni-N(1) 1,934(9) Å)<sup>37</sup>.

### 5.8.2. Reações de oligomerização do etileno utilizando os complexos Ni15 - Ni19

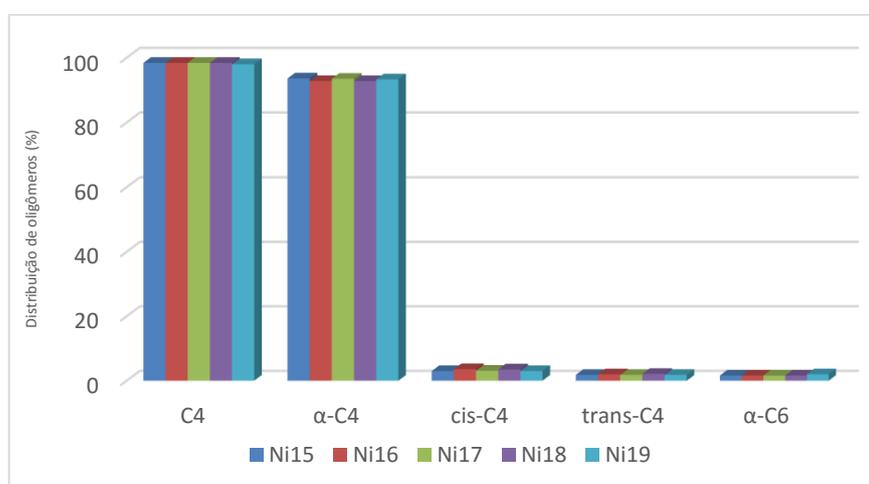
As reações de oligomerização do etileno utilizando os complexos **Ni15** e **Ni19** foram investigadas utilizando tolueno como solvente, MAO (5% em peso total de Al) como cocatalisador, temperatura de 30 °C, 20 bar de etileno, 20 min e razão molar [Al]/[Ni] = 300. Os resultados são apresentados na Tabela 26.

**Tabela 26.** Resultados das reações de oligomerização do etileno utilizando os complexos **Ni15** – **Ni19**.<sup>a</sup>

Entr.	Cat	Olig. (g)	FR <sup>b</sup>	Seletividade (%) <sup>c</sup>				
				C <sub>4</sub>	α-C <sub>4</sub>	cis-C <sub>4</sub>	trans-C <sub>4</sub>	α-C <sub>6</sub>
63	<b>Ni15</b>	0,3	3,1	98,4	93,6	3,0	1,8	1,6
64	<b>Ni16</b>	0,9	9,3	98,4	92,8	3,6	2,0	1,6
65	<b>Ni17</b>	0,4	3,8	98,4	93,5	3,1	1,8	1,6
66	<b>Ni18</b>	0,6	6,3	98,4	92,8	3,5	2,1	1,6
67	<b>Ni19</b>	0,3	3,2	98,0	93,3	3,0	1,8	2,0

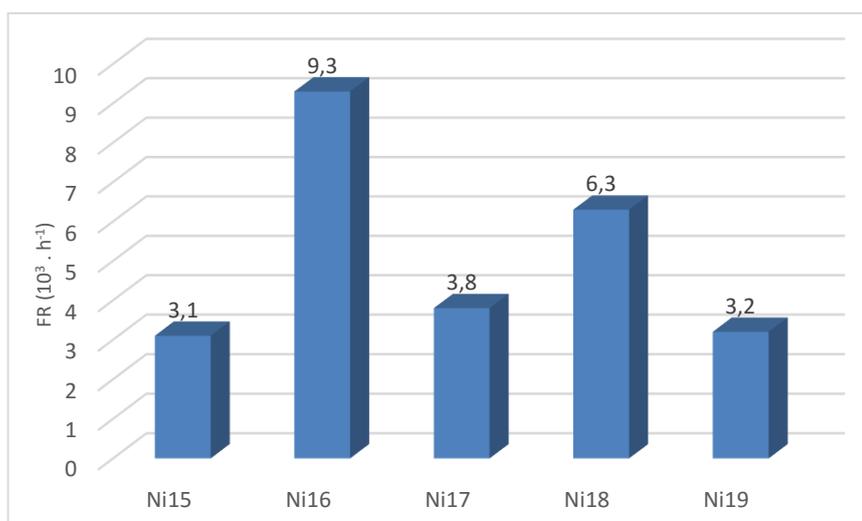
<sup>a</sup> Condições reacionais: tolueno = 100 mL, [Ni<sup>2+</sup>] = 10,0 ± 0,5 μmol, P(etileno) = 20 bar, MAO como cocatalisador, Al/Ni = 300, t = 20 min, 30°C. <sup>b</sup> Frequência de Rotação: mol de etileno convertido por mol de Ni por hora, determinado quantitativamente por Cromatografia Gasosa. <sup>c</sup> C<sub>n</sub>, quantidade de olefinas com n átomos de carbono em oligômeros; α-C<sub>n</sub>, quantidade de alceno terminal na fração; C<sub>n</sub>, quantidade determinada por CG.

Os complexos de níquel (II) baseados em ligantes imina-naftalato, **Ni15-Ni19**, mostraram-se ativos na oligomerização do etileno e seletivos para formação de α-C<sub>4</sub>. Comparando as seletividades, foi observada uma variação pouco pronunciada para produção de buteno-1 obtida para essa classe de catalisadores. Esse fato indica que, apesar das diferenças estruturais dos ligantes em torno do centro metálico, não há uma influência significativa dos mesmos sobre a distribuição dos produtos obtidos (Figura 51). Em todos os casos, foram produzidas mínimas quantidades de hexenos e não foi detectada a formação de fração sólida.



**Figura 51.** Distribuição de oligômeros usando os complexos **Ni15** – **Ni19**.

Uma maior atividade catalítica foi obtida com o complexo **Ni16** (Tabela 26, entrada 64,  $9,3 \times 10^3$  (mol C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)/(mol Ni).h) em relação aos demais complexos dessa classe (Figura 52). Nesse caso, acredita-se que o grupo N-feniletilenodiamina pode favorecer eletronicamente a espécie catalítica de forma mais pronunciada, do que os demais grupos da classe de ligantes imina-naftalato, aumentando a densidade eletrônica sobre o centro metálico, como consequência acarreta uma maior estabilidade sobre a espécie ativa, determinando uma maior atividade para o catalisador **Ni16**. Entretanto, cabe salientar que além de ser o catalisador mais ativo dentre estes, o complexo **Ni16** mostra alta seletividade na produção de buteno-1 (92,8 %).



**Figura 52.** Frequências de reação utilizando os complexos **Ni15 –Ni19**.

A classe de precursores catalíticos **Ni15-Ni19** apresentou valores na frequência de rotação menores com relação àquelas apresentadas pelos complexos de níquel **Ni10-Ni14**. Os complexos de níquel **Ni10-Ni14** possuem os grupos *tert*-butila nas posições 2 e 4 do anel fenolato, os quais doam densidade eletrônica para o anel aromático. Esse efeito acarreta uma melhor estabilização da carga positiva sobre o centro metálico, evitando o processo de desativação catalítica. Gao et al.<sup>109</sup>, desenvolvendo complexos de Ni(II) contendo diferentes substituintes no anel aromático do ligante, observaram que, ainda que a carga líquida das espécies ativas possa ser parcialmente afetada, quanto mais positiva ela for, mais ativo é o catalisador.

#### **5.8.2.1. Otimização das condições reacionais utilizando Ni16**

O complexo **Ni16** foi selecionado para otimização das condições reacionais. Neste estudo, investigou-se a influência da razão molar Al/Ni, temperatura e tempo da reação e tipo

de cocatalisador sobre a FR e seletividade do sistema. Os resultados das reações de otimização das condições reacionais utilizando **Ni16** são apresentados na Tabela 27.

**Tabela 27.** Resultados das reações de oligomerização do etileno utilizando o sistema **Ni16**.<sup>a</sup>

Entr.	Temp. (°C)	Al/Ni	Tempo (min)	Olig. (mg)	FR <sup>b</sup> (10 <sup>3</sup> /h)	Seletividade (%) <sup>c</sup>					
						C <sub>4</sub>	α- C <sub>4</sub>	cis- C <sub>4</sub>	trans- C <sub>4</sub>	C <sub>6</sub>	α- C <sub>6</sub>
68	30	300	5	600	25,5	98,4	93,2	3,3	1,9	1,6	76,2
69	30	300	10	600	13,4	98,4	92,8	3,5	2,1	1,6	75,6
70	30	300	20	900	9,3	98,4	92,8	3,6	2,0	1,6	76,5
71	30	300	30	900	6,5	97,8	92,1	3,6	2,1	2,2	57,3
72	40	300	20	600	6,3	97,1	90,5	4,0	2,6	2,9	57,4
73	50	300	20	200	2,6	97,1	89,1	4,8	3,2	2,9	69,0
74	30	600	20	1200	13,4	97,7	90,9	4,4	2,4	2,3	52,9
75	30	900	20	1400	14,8	97,5	90,3	4,6	2,6	2,5	51,0
76 <sup>d</sup>	30	300	20	200	2,6	98,5	93,2	3,4	1,9	1,5	78,0
77 <sup>e</sup>	30	300	20	200	2,2	72,5	69,1	2,1	1,3	27,5	96,7
78 <sup>f</sup>	30	50	20	9700	105,4	96,5	83,5	7,6	5,4	3,5	39,0

<sup>a</sup> Condições reacionais: tolueno = 100 mL, [Ni<sup>2+</sup>] = 10,0 ± 0,5 μmol, P(etileno) = 20 bar, MAO como cocatalisador.

<sup>b</sup> Frequência de Rotação: mol de etileno convertido por mol de Ni por hora, determinado quantitativamente por Cromatografia Gasosa. <sup>c</sup> C<sub>n</sub>, quantidade de olefinas com n átomos de carbono em oligômeros; α-C<sub>n</sub>, quantidade de alceno terminal na fração; C<sub>n</sub>, quantidade determinada por CG. <sup>d</sup> uso de mistura de cocatalisadores [150 (MAO) :150 (TMA)]. <sup>e</sup> uso de mistura de cocatalisadores [150 (MAO) :150 (TIBA)]. <sup>f</sup> uso EASC como.

#### 5.8.2.1.1. Efeito da razão molar Al/Ni

Estudos relacionados sobre a influência da razão molar Al/Ni mostraram que a frequência de rotação (FR) aumenta levemente com o aumento da quantidade de MAO de 300 equivalentes [entrada 70, FR = 9,3 × 10<sup>3</sup> (mol de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). (mol de Ni<sup>-1</sup>. h<sup>-1</sup>)] para 600 equivalentes [entrada 74, FR = 13,4 × 10<sup>3</sup> (mol de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). (mol de Ni<sup>-1</sup>. h<sup>-1</sup>)], para 900 equivalentes [entrada 75, FR = 14,8 × 10<sup>3</sup> (mol de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). (mol de Ni<sup>-1</sup>. h<sup>-1</sup>)]. Essa variação pode ser explicada pelo aumento no número de espécies cataliticamente ativas em virtude da quantidade de ativador, além disso o consumo de MAO por impureza presente no meio reacional também diminui a desativação das espécies catalíticas.<sup>110</sup>

A seletividade para buteno-1 diminui de 92,8 % (entrada 70) para 90,3 % (entrada 75) com o aumento da razão molar Al/Ni, isso se deve ao fato de que o aumento na quantidade de

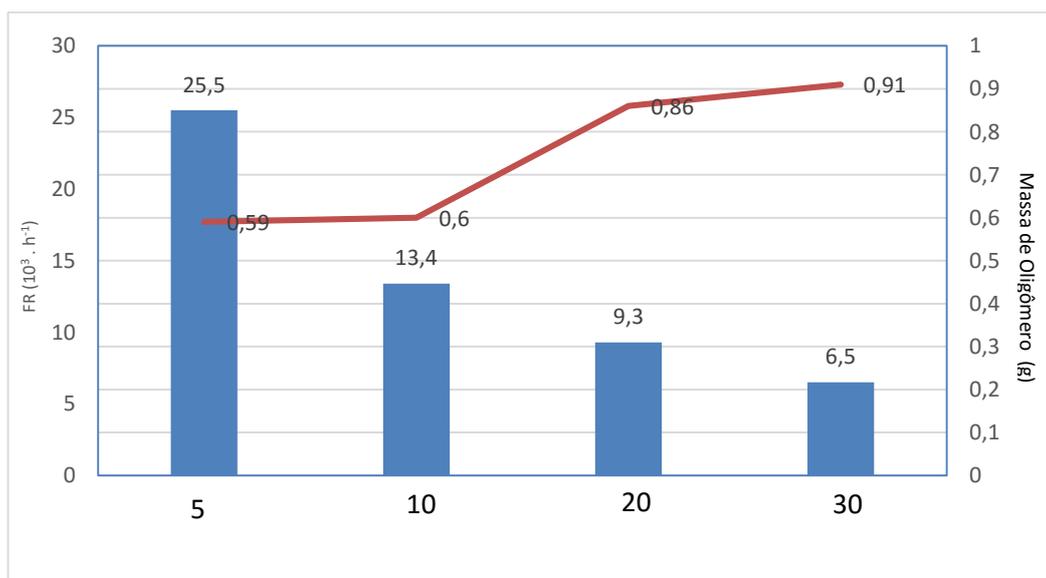
cocatalisador utilizada, aumenta atividade catalítica, aumentando também a isomerização do buteno-1 formado inicialmente. Mesmo assim, o sistema é altamente seletivo para  $\alpha$ -C<sub>4</sub>.

### 5.8.2.1.2. Efeito da temperatura de reação

Os estudos relacionados à influência da temperatura sobre a atividade e seletividade das reações de oligomerização, mostraram que o aumento desta de 30 °C [entrada 70, FR =  $9,3 \times 10^3$  (mol de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). (mol de Ni<sup>-1</sup>. h<sup>-1</sup>)] para 40 e 50 °C [entrada 72, FR =  $6,3 \times 10^3$  (mol de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). (mol de Ni<sup>-1</sup>. h<sup>-1</sup>); e entrada 73, FR =  $2,6 \times 10^3$  (mol de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). (mol de Ni<sup>-1</sup>. h<sup>-1</sup>)], acarreta em uma diminuição da atividade. Nesse caso, a diminuição do número de espécies catalíticas ativas é afetada pela desativação parcial do catalisador a temperaturas mais elevadas. Além disso, também foi observado um decréscimo na seletividade para produção de buteno-1 com o aumento na temperatura, de 92,8 % (entrada 70) para 89,1 % (entrada 73), demonstrando uma desativação das espécies ativas formadas quando eleva a temperatura do sistema.

### 5.8.2.1.3. Efeito do tempo de reação

A influência do tempo de reação foi estudada no intervalo de 5, 10, 20 e 30 min. Os resultados de FRs mostram que o sistema catalítico **Ni16**/MAO é mais ativo em 5 min de reação, sofrendo, após 20 min, um processo de desativação gradativa. Esta conclusão é baseada na massa de oligômero que aumenta muito pouco (860 – 910 mg) ao longo do período de 5 - 30 min. Estes resultados indicam que espécies ativas são imediatamente formadas quando em contato com o cocatalisador e as mesmas vão desativando à medida que o tempo passa.



**Figura 53.** Efeito do tempo de reação na Frequência de Rotação (FR) utilizando o complexo **Ni16**.

#### 5.8.2.1.4. Efeito do tipo de cocatalisador

Quando comparados os diferentes tipos de cocatalisadores (MAO e EASC), verificou-se uma grande influência na atividade e seletividade do sistema catalítico. A reação de oligomerização com **Ni16**/EASC foi conduzida utilizando uma razão molar de  $[Al]/[Ni] = 50$  a  $30^{\circ}C$  (entrada 78, Tabela 27,  $FR = 105,4 \times 10^3$  (mol de  $C_2H_4$ ).(mol de  $Ni^{-1} \cdot h^{-1}$ )). Nestas condições de reação o sistema **Ni16**/EASC é 11,3 vezes mais ativo que o sistema **Ni16**/MAO (entrada 70,  $FR = 9,3 \times 10^3$  (mol de  $C_2H_4$ ).(mol de  $Ni^{-1} \cdot h^{-1}$ )). Neste caso, sugere-se que este aumento na atividade pelo uso de EASC deve-se a grande acidez de Lewis e ao alto poder alquilante das estruturas do EASC, o qual é composto por uma mistura equimolar de dicloreto de etil alumínio e cloreto de dietil alumínio. O primeiro apresenta uma acidez de Lewis mais significativa, enquanto o segundo apresenta um maior poder alquilante. Este equilíbrio entre a acidez e o poder alquilante das espécies favorece um aumento da atividade, gerando um sistema altamente ativo, porém leva a uma menor seletividade a  $\alpha$ -olefinas.<sup>111</sup> Estudos anteriores utilizando sistemas de níquel similares ao empregado neste estudo corroboram com os resultados encontrados.<sup>23,42,45,91,111</sup> A elevada atividade catalítica apresentada por este sistema gera um significativo efeito exotérmico, com uma variação de temperatura de  $10^{\circ}C$  no curso da reação. Assim, com a alta atividade apresentada por este sistema a seletividade para 1-buteno foi reduzida de 92,8 % para 83,5 %, com um pequeno aumento da produção de butenos internos e hexenos.

Já o uso de misturas de equimolares de diferentes cocatalisadores como MAO/TMA e MAO/TIBA, apresentou uma diminuição na atividade catalítica [entradas 76 ( $FR = 2,6 \times 10^3$  (mol de  $C_2H_4$ ).(mol de  $Ni^{-1} \cdot h^{-1}$ )) e entrada 77 ( $FR = 2,2 \times 10^3$  (mol de  $C_2H_4$ ).(mol de  $Ni^{-1} \cdot h^{-1}$ ))], em relação ao uso de apenas MAO [entrada 70,  $FR = 9,3 \times 10^3$  (mol de  $C_2H_4$ ).(mol de  $Ni^{-1} \cdot h^{-1}$ ))]. Esses valores sugerem que as diferentes soluções de trimetilalumínio em tolueno (2M, Aldrich Chemistry), triisobutilalumínio em hexano (1M, Aldrich Chemistry) e Metilaluminoxano (MAO) (Witco, 5,21 % em peso total de Al em tolueno, com aproximadamente 20,0% de Trimetilalumínio – TMA) influenciam na espécie ativa formada, ou seja, a presença de destes contra-íons, em relação ao formado a partir do uso de EASC, não estabilizam a espécie ativa e favorecem a propagação da cadeia frente a etapa de  $\beta$ -eliminação.

## 6. CONCLUSÕES

Novos pré-ligantes bispirazolil (L2B, L5B, L6B e L8B) e imina-naftalato (L8I e L10I) foram sintetizados e caracterizados através da análise elementar de C, H e N, RMN  $^1\text{H}$ , RMN  $^{13}\text{C}$  e espectroscopia na região do infravermelho. A estrutura molecular e cristalina do pré-ligante L3I mostra a formação do grupo imino.

Os complexos Cr1 - Cr12 foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, e os complexos Cr1, Cr7 e Cr12 foram caracterizados por espectrometria de massas de alta resolução com ionização por *electrospray*. As estruturas cristalinas e moleculares dos complexos Cr7 e Cr12 foram obtidas a partir da cristalização destes compostos em acetoneitrila.

O comportamento catalítico dos complexos Cr1 - Cr12 na oligomerização do etileno foi investigado em tolueno na presença de MAO como cocatalisador. As reações realizadas mostraram que estes sistemas catalíticos são ativos para oligomerização de etileno e também produzem  $\alpha$ -olefinas com  $M_n = 872,35$  g/mol,  $T_m$  com valores na faixa de 64 – 134 °C e cristalinidade de 5 – 47 %. As FRs apresentadas empregando Cr1 - Cr12 ativados com MAO variaram de 12,7 a  $52,9 \times 10^3$  (mol de  $\text{C}_2\text{H}_4$ )/(mol de Cr).h. Foi possível observar que a presença de grupos volumosos contendo heteroátomos ligados ao nitrogênio central dos ligantes bispirazolil proporcionaram a formação majoritária de oligoetilenos.

Além disso, uma nova classe de complexos de Ni(II) contendo ligantes do tipo bispirazolil, imina-fenolato e imina-naftalato foram sintetizados e caracterizados. Os complexos foram caracterizados por análise elementar de C, H e N (Ni1, Ni3, Ni4, Ni5, Ni12 e Ni17), espectroscopia na região do infravermelho, espectrometria de massas de alta resolução com ionização por *electrospray*, e difração de raios X (Ni15).

Quando aplicados em testes catalíticos de oligomerização do etileno na presença de MAO, estes complexos mostraram ser ativos e altamente seletivos para a produção de 1-buteno. Os diferentes ligantes coordenados ao centro metálico influenciam na atividade dos sistemas, sendo que neste caso, a maior atividade foi encontrada para o complexo Ni14 FR =  $24,3 \times 10^3$  (mol de  $\text{C}_2\text{H}_4$ )/(mol Ni).h. Entretanto, não se observa grande influência da estrutura do ligante na seletividade.

O estudo relacionado à otimização das condições reacionais utilizando Ni14 e Ni17 demonstrou que a variação da razão molar Al/Ni influencia na atividade catalítica, porém exerce pouca influência sobre a seletividade. O aumento da temperatura de reação acarretou na

diminuição da atividade catalítica, como provável consequência da desativação parcial nas espécies catalíticas a altas temperaturas. A ativação dos complexos utilizando EASC como cocatalisador apresentou alta  $FR = 105,4 \times 10^3$  (mol de  $C_2H_4$ )/(mol de Ni).h, porém observou-se certa redução na  $\alpha$ -seletividade.

Assim, a nova classe de complexos de níquel tridentados imina-fenolato é uma das classes mais ativas e seletivas a 1-buteno estudadas por nosso grupo de pesquisa, com valores comparáveis aos melhores sistemas (tridentados e bidentados) já estudados por nós. Comparando essa classe com os complexos de Ni(II) tridentados apresentados na revisão bibliográfica, é possível constatar que a nova classe de complexos de Ni(II) contendo ligantes tridentados imina-fenolato apresenta atividades catalíticas moderadas, porém alta produção de butenos e alta seletividade para 1-buteno.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 
- [1] Albahily, K.; Licciolli, S.; Gambarotta, S.; Korobkov, I.; Chevalier, R.; Schuhen, K.; Duchateau, R., *Organometallics*, **2011**, 30, 3346.
- [2] Kissin, Y. V. *Alcene Polymerization Reactions With Transition Metal Catalysts*, 1<sup>o</sup> ed.; Elsevier, **2008**.
- [3] (a) Dennett, J. N. L.; Gillon, A. L.; Heslop, K.; Hyett, D. J.; Fleming, J. S.; Lloyd-Jones, E.; Orpen, A. G.; Pringle, P. G.; Wass, D. F., *Organometallics*, **2004**, 23, 6077. (b) Speiser, F.; Braunstein, P.; Saussine, L., *Organometallics*, **2004**, 23, 2633. (c) Speiser, F.; Braunstein, P.; Saussine, L.; Welter, R., *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 1649. (d) Tang, X.; Zhang, D.; Jie, S.; Sun, W. H.; Chen, J., *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 3918. (e) Keim, W., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 235. (f) Komon, Z. J. A.; Bu, X.; Bazan, G. C., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 12379. (g) Malinoski, J. M.; Brookhart, M., *Organometallics*, **2003**, 22, 5324. (h) Braunstein, P.; Chauvin, Y.; Mercier, S.; Saussine, L.; De Cian, A.; Fischer, J., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2203. (i) Nelkenbaum, E.; Kapon, M.; Eisen, M. S., *Organometallics*, **2005**, 24, 2645. (j) Younkin, T. R.; Connor, E. F.; Henderson, J. I.; Friedrich, S. K.; Grubbs, R. H.; Bansleben, D. A., *Science*, **2000**, 287, 460. (l) Chen, Y.; Wu, G.; Bazan G. C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 1108. (m) Hou, X.; Liang, T.; Sun, W-H.; Redshaw, C.; Chen, X., *J. Organomet. chem.*, **2012**, 708, 98. (n) Huang, Y-B.; Tang, G-R.; Jin, G-Y.; Jin, G-X., *Organometallics*, **2008**, 27, 259. (o) Flapper, J.; Kooijman, H.; Luts, M.; Spek, Al.L.; van Leeuwen, P. W. N.M.; Elsevier, C.J.; Kamer, P.C.J., *Organometallics*, **2009**, 28, 3272.
- [4] (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. (i) Chandran, D.; Byeon, S. J.; Suh, H.; Kim, I., *Catal Lett*, **2013**, 143, 717. (j) Tayadea, K. N.; Maneb, M. V.; Sena, S.; Murthya, C.N.; Tembec, G. L.; Pillai, S. M.; Vankab, K.; Mukherjee, S., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2013**,

---

366, 238. (k) Boulens, P.; Pellier, E.; Jeanneau, E.; Reek, J. N. H.; Olivier-Bourbigou, He.; Breuil, P-A. R., *Organometallics*, **2015**, 34, 1139. (l) Li, C.; Wang, F.; Lin, Z.; Zhang, N.; Wang, J., *Inorganica Chimica Acta*, **2016**, 453, 430. (m) Antonov, A. A.; Semikolenova, N. V.; Talsi, E. P.; Matsko, M. A.; Zakharov, V. A.; Bryliakov, K. P., *Journal of Organometallic Chemistry*, **2016**, 822, 241.

[5] Pillai, S. M.; Ravindranathan, M.; Sivaram, S., *Chem. Rev.*, **1986**, 86, 353.

[6] (a) Gibson, V. C.; Newton, C.; Redshaw, C.; Solan, G. A.; White, A. J. P.; Williams, D. J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 827. (b) Gibson, V. C.; Mastroianni, S.; Newton, C.; Redshaw, C.; Solan, G. A.; White, A. J. P.; Williams, D. J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 1969. (c) Jones, D. J.; Gibson, V. C.; Greenb, S. M.; Maddoxb, P. J., *Chem. Commun.*, **2002**, 1038. (d) Mohamadnia1, Z.; Ahmadi, E.; Haghighi, M. N.; Farandpour, A.; Rezazadeh, Z.; Fallahi, M., *Iran Polym J*, **2015**, 24, 621. (e) Pei, L.; Tang, Y.; Gao, H., *Polymers*, **2016**, 8, 69.

[7] (a) McGuinness, D. S. *Chem. Rev.*, **2011**, 111, 2321. (b) Agapie, T., *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, 255, 861. (c) Leeu, P. N. M.; Clément, N. D.; Tschan, J.-L., *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, 255, 1499. (d) Belov, G. P., *Pet. Chem.*, **2012**, 52, 139. (e) Wass, D. F., *Dalton Trans.*, **2007**, 816. (e) Yang, Y.; Liu, Z.; Cheng, R.; He, X.; Liu, B., *Organometallics*, **2014**, 33, 2599. (f) Kulangara, S. V.; Haveman, D.; Vidjayacoumar, B.; Korobkov, I.; Gambarotta, S.; Duchateau, R., *Organometallics*, **2015**, 34, 1203. (g) Gong, M.; Liu, Z.; Li, Y.; Ma, Y.; Sun, Q.; Zhang, J.; Liu, B., *Organometallics*, **2016**, 35, 972. (h) Luo, W.; Li, A.; Liu, S.; Ye, H.; Li, Z., *Organometallics*, **2016**, 35, 3045. (i) Bergamo, A. L.; Da Cas, H. K.; Rambo, R. S.; Schwalm, C. S.; Casagrande, A. C. A.; Stieler, R.; Casagrande Jr., O. L., *Catalysis Communications*, **2016**, 86, 77. (j) Zheng, M.; Wu, H.; Zhang, X.; Zhang, J., *Journal of Organometallic Chemistry*, **2016**, 817, 21.

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

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

- 
- [10] Ziegler, K., *Entdeckung der Aufbaureaktion. Brennst.-Chem.* **1952**, 35, 193.
- [11] Ziegler, K.; Gellert, H. G.; Holzkamp, E.; Wilke, G., *Entdeckung des Nickel Effekts. Brennst.-Chem.* **1954**, 35, 321.
- [12] Wilke, G., *Fifty Years of Ziegler Catalysts: Consequences and Development of an Invention. Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 5000.
- [13] Keim, W.; Behr, A.; Schmitt, G., *Grundlagen der Industriellen Chemie Technische Produkte und Prozesse, 1. Auflage; Otto Salle Verlag GmbH and Co.: Frankfurt am Main, Germany*, **1986**; 126.
- [14] Speiser, F.; Braunstein, P.; Saussine, L., *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 784.
- [15] (a) Skupinska, J., *Chem. Rev.*, **1991**, 91, 613. (b) Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Wass, D. F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 428. (c) Ittel, S. D.; Johnson, L. K.; Brookhart, M., *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1169-.
- [16] (a) Ziegler, K. *Entdeckung der Aufbaureaktion. Brennst.-Chem.*, **1952**, 35, 193. (b) Vogt, D. *Oligomerisation of Ethylene to Higher Linear  $\alpha$ -Olefins, in Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds; Cornils, B., Hermann, W. A., Eds.; VCH: New York*, **1996**, v.1, 245.)
- [17] Lappin, G. R.; Sauer, J. D. *Alphaolefins Applications Handbook; Marcel Decker Inc.: Berkeley, CA*, **1989**.
- [18] (a) Freitas, E. R.; Gum, C. R.; *Shell Higher Olefins Process. Chemical Engineering Progress*, **1979**, v. 75, n. 1, 73. (b) Reuben, B.; Wittcoff, H.; *Journal of Chemical Education*, **1988**, 605.
- [19] *Developments in Alpha-Olefin Production Technology*, Chem Systems, **1999**.
- [20] Gibson, V.C.; Redshaw, C.; Solan, G.A. *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 1745.
- [21] Ainooson, M. K.; Ojwach, S. O.; Guzei, I. A.; Spencer, L. C.; Darkwa, J.; *Journal of Organometallic Chemistry*, **2011**, 696, 1528.
- [22] (a) Keim, W.; Lodewick, R.; Peiukert, M.; Schimtt, G.; *J. Mol. Catal.*, **1979**, 6, 79. (b) Keim, W.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1990**, 29, 235. (c) Wang, C.; Friedrich, S.; Younkin, T.R.; Li, R.T.; Grubbs, R.H.; Bansleben D.A.; Day, M.W.; *Organometallics*, **1998**, 17, 324.
- [23] Ulbrich, A. H. D. P. S.; Campedelli, R. R.; Milani, J. L. S.; Santos, J. H.Z.; Casagrande Jr., O. L., *Applied Catalysis A: General*, **2013**, 453, 280.
- [24] Tabla, L. O.; Matas, I.; Palma, P.; Álvarez, E.; Cámpora, J.; *Organometallics*, **2012**, 31, 1006.
- [25] Ghisolfi, A.; Fliedel, C.; Rosa, V.; Monakhov, K. Y.; Braunstein, P., *Organometallics*, **2014**, 33, 2523.

- 
- [26] Kermagoret, A.; Braunstein, P., *Dalton Transactions*, **2008**, 822.
- [27] Liu, B.; Fang, M.; Jie, S.; Bu, Z.; Li, Bo., *Chinese Journal of Polymer Science*, **2016**, 34, 2, 221.
- [28] Tuskaev, V. A.; Gagieva, S. C.; Kurmaev, D. A., Zvukova, T. M., Fedyanin, I. V., Bulychev, B. M., *Inorganica Chimica Acta*, **2016**, 442, 167.
- [29] Wang, T.; Dong, B.; Chen, Y.; Mao, G.; Jiang, T., *Journal of Organometallic Chemistry*, **2015**, 798, 388.
- [30] Nyamato, G. S.; Ojwach, S. O.; Akerman, M. P., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2014**, 394, 274.
- [31] Ainooson, M. K.; Guzei, I. A.; Spencer, L. C., Darkwa, J., *Polyhedron*, **2013**, 53, 295.
- [32] Obuah, C.; Omordi, B.; Nozaki, K.; Darkwa, J. J. Mol., *Catal. A. Chem.*, **2014**, 382, 31.
- [33] Wang, K.; Gao, R.; Hao, X.; Sun, W.-H., *Catal. Commun.*, **2009**, 10, 1730.
- [34] Lai, J.; Hou, X.; Liu, Y.; Redshaw, C.; Sun, W.-H. J., *Organomet. Chem.*, **2012**, 702, 52.
- [35] Adewuyi, S.; Li, G.; Zhang, S.; Wang, W.; Hao, P.; Sun, W.-H.; Tang, N.; Yi, J., *J. of Organom. Chem.*, **2007**, 692, 3532.
- [36] Nyamato, G. S.; Alam, M. G.; Ojwach, S. O.; Akerman, M. P., *Journal of Organometallic Chemistry*, **2015**, 783, 64.
- [37] Shi, Q.-S.; Hao, X.; Redshaw, C.; Sun, W.-H., *Chinese journal of Polymer Science*, **2013**, 31, 5, 769.
- [38] Zhang, B.; Wang, Y.; Wang, G.; Cao, J.; Sun, S.; Xing, L.; Sun, Y.; Han, Y., *J. of Nat. Gas Chem.*, **2007**, 16, 64.
- [39] Hou, J.; Sun, W.-H.; Zhang, S.; Ma, H.; Deng, Y.; Lu, X., *Organometallics* **2006**, 25, 236.
- [40] Speiser, F.; Braunstein, P.; Saussine, L., *Dalton Trans.*, **2004**, 1539.
- [41] Kermagoret, A.; Tomicki, F.; Braunstein, P., *Dalton Trans.*, **2008**, 2945.
- [42] Pinheiro, A. C.; Virgili, A. H.; Roisnel, T.; Kirillov, E.; Carpentier, J.-F.; Casagrande Jr, O. L., *RSC Adv.*, **2015**, 5, 91524.
- [43] Oliveira, L. L.; Campedelli, R. R.; Kuhn, M. C. A.; Carpentier, J.-F.; Casagrande, O. L. Jr., *Journal of Molecular Catalysis A. Chemical*, **2008**, 288, 58.
- [44] Ajellal, N.; Kuhn, M. C. A.; Boff, A. D. G.; Hörner, M.; Thomas, C. M.; Carpentier, J.-F.; Casagrande, Jr., O. L., *Organometallics*, **2006**, 25, 1213.
- [45] Ulbrich, A. H. D. P. S.; Bergamo, A. L.; Casagrande Jr., O. L., *Catal. Commun.*, **2011**, 16, 245.
- [46] Milani, J.L.S.; Casagrande, A.C.A.; Livotto, P.R.; Casagrande Jr., O. L., *Applied Catalysis A: General*, **2016**, 523, 247.

- 
- [47] Dixon, J. T.; Green, M. J.; Hess, F. M.; Morgan, D. H., *J. Organomet. Chem.*, **2004**, 689, 3641.
- [48] (a) Rensburg, W. J. V.; Grove, C.; Steynberg, J. P.; Stark, K. B.; Huyser, J. J.; Steynberg, P. J., *Organometallics*, **2004**, 23, 1207. (b) Blom, B.; Klatt, G.; Fletcher, J. C. Q.; Moss, J. R., *Inorg. Chim. Acta*, **2007**, 360, 2890. (c) Bhaduri, S.; Mukhopadhyay, S.; Kulkarni, S. A., *J. Organomet. Chem.*, **2009**, 694, 1297.
- [49] Köhn, R. D., *Angew Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 245.
- [50] (a) Forestière, A.; Olivier-Bourbigou, H.; Saussine, L., *Oil Gas Sci. Technol.*, **2009**, 64, 649. (b) Robinson, R.; McGuinness, D. S.; Yates, B. F., *ACS Catal.*, **2013**, 3, 3006.
- [51] Zhou, Y.; Wu, H.; Xu, S.; Zhang, X.; Shia, M.; Zhang, J., *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 9545.
- [52] Shaikh, Y.; Albahily, K.; Sutcliffe, M.; Fomitcheva, V.; Gambarotta, S.; Korobkov, I.; Duchateau, R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 1366.
- [53] Albahily, K.; Fomitcheva, V.; Shaikh, Y.; Sebastiao, E.; Gorelsky, S. I.; Gambarotta, S.; Korobkov, I.; Duchateau, R., *Organometallics*, **2011**, 30, 4201.
- [54] (a) Gong, M.; Liu, Z.; Li, Y.; Ma, Y.; Sun, Q.; Zhang, J.; Liu, B., *Organometallics*, **2016**, 35, 972. (b) Do, L. H.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E., *Organometallics*, 2012, 31, 5143. (c) Briggs, J. R., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1989**, 674. (d) Agapie, T.; Schofer, S. J.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 1304. (e) Janse van Rensburg, W.; Grové, C.; Steynberg, J. P.; Stark, K. B.; Huyser, J. J.; Steynberg, P. J., *Organometallics*, **2004**, 23, 1207. (f) Agapie, T.; Day, M. W.; Henling, L. M.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E., *Organometallics*, **2006**, 25, 2733.
- [55] Alzamly, A.; Gambarotta, S.; Korobkov I., *Organometallics*, **2014**, 33, 1602.
- [56] Albahily, K.; Al-Baldawi, D.; Gambarotta, S.; Duchateau, R.; Koc, E.; Burchell, T. J., *Organometallics*, **2008**, 27, 5708.
- [57] Thapa, I.; Gambarotta, S.; Korobkov, I.; Murugesu, M.; Budzelaar, P., *Organometallics*, **2012**, 31, 486.
- [58] McGuinness, D. S.; Wasserscheid, P.; Morgan, D. H.; Dixon, J. T., *Organometallics*, 2005, 24, 552.
- [59] Wu, F.-J. US 5811618, 1998 (Amoco Corporation).
- [60] Junges, F.; Kuhn, M. C. A.; Dos Santos, A. H. D. P.; Rabello, C. R. K.; Thomas, C. M.; Carpentier, J.-F.; Casagrande Jr., O. L. *Organometallics*, 2007, 26, 4010.
- [61] Dos Santos, A. H. D. P., “*Catalisadore de Cr(III) contendo Ligantes com Heteroátomos Seletivos para Produção de  $\alpha$ -Olefinas: Síntese, Caracterização e Atividade Catalítica*”, Dissertação de Mestrado, UFRGS, Porto Alegre, **2008**.

- 
- [62] Wang, D.; Liu, S.; Zeng, Y.; Sun, W-H.; Redshaw, C., *Organometallics*, **2011**, 30, 3001.
- [63] Pinheiro, A. C.; Roisnel, T.; Kirillov, E.; Carpentier, J.-F.; Casagrande Jr., O. L., *Dalton Transactions*, **2015**, 44, 16073.
- [64] Tomov, A. K.; Chirinos, J. J.; Long, R. J.; Gibson, V. C.; Elsegood, M. R. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 7704.
- [65] Chen, Y.; Zuo, W.; Hao, P.; Zhang, S.; Gao, K.; Sun, W-H., *Journal of Organometallic Chemistry*, **2008**, 693, 750.
- [66] Albahily, K.; Ahmed, Z.; Gambarotta, S.; Koç, E.; Duchateau, R.; Korobkov, I., *Organometallics*, **2011**, 30, 6022.
- [67] Cossee, P., *J. Catal.* **1964**, 3, 80.
- [68] Kissin, Y. V. In Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology; Wiley & Sons, Inc: **2005**.
- [69] (a) Agapie, T.; Schofer, S. J.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 1304. (b) Agapie, T.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 14281.
- [70] (a) Tomov, A. K.; Chirinos, J. J.; Jones, D. J.; Long, R. J.; Gibson, V. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 10166. (b) Tomov, A. K.; Gibson, V. C.; Britovsek, G. J. P.; Long, R. J.; van Meurs, M.; Jones, D. J.; Tellmann, K. P.; Chirinos, J. J., *Organometallics*, **2009**, 28, 7033.
- [71] Livro do Jairton
- [72] Tognetti, V.; Buchard, A.; Auffrant, A.; Ciofini, I.; Floch, P. L.; Adamo, C., *J. Mol. Model.*, **2013**, 19, 2107.
- [73] Chauvin, Y.; Phung, N. -H.; Guichard-Loudet, N., *Bull. Soc. Fr. Chem.*, **1966**, 10, 3223.
- [74] Pinheiro, A. C. Complexos de Ni(II), Cr(III) E Zr(IV) Contendo ligantes pirrol-imina: síntese, caracterização estrutural e aplicação na oligo-e polimerização do etileno. Tese de doutorado, UFRGS, 2015.
- [75] Manyic, R. M.; Walker, W. E.; Wilson, T. P. *J. Catal.* **1977**, 47, 197.
- [76] Overett, M. J.; Blann, K.; Bollmann, A.; Dixon, J. T.; Haasbroek, D.; Kilian, E.; Maumela, H.; McGuinness, D. S.; Morgan, D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 10723.
- [77] (a) Sheldrick, G. M. SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, Universidade de Göttingen, Alemanha, 1997. (b) Sheldrick, G. M. SHELXL-97, Program for Crystal Structure Solution, Universidade de Göttingen, Alemanha, 1997. (c) Sheldrick, G.M., *Acta Cryst. A6*, **2008**, 112.
- [78] (a) Branderburg, K.; Berndt, M.; *J. Appl. Cryst.* "DIAMOND: Visual Crystal Structure Information System", **1999**, 32, 1028. (b) Farrugia, L. J.; ORTEP – 3, Program for Ellipsoid Representation of Crystal Structures, *J. Appl. Cryst.*, **1997**, 30, 565.

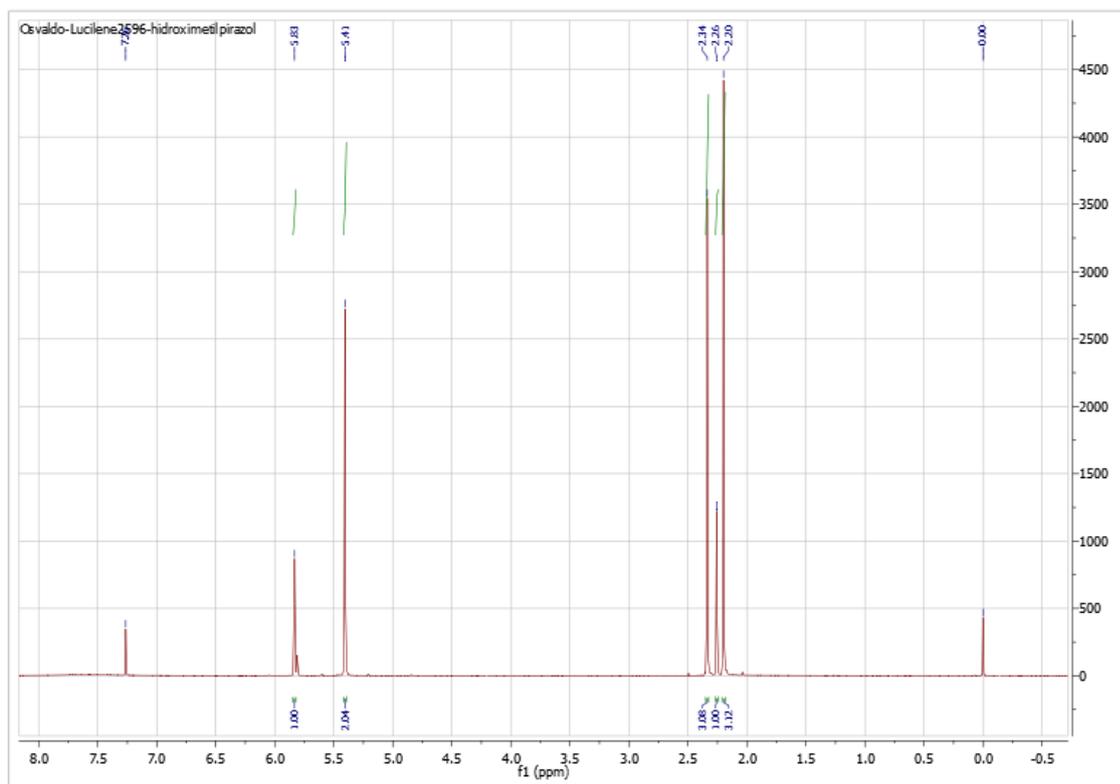
- 
- [79] (a) Chen, Z.; Karasek, N.; Craig, D. C.; Colbran, S. B., *J. Chem. Soc.*, **2000**, 3445. (b) Evans, I.; R.; Szécsényib, K. M.; Leovacb, V. M., *Acta Cryst.*, **2005**, E61, o625
- [80] Malachowski, M. R.; Davidson, M. G., *Inorganica Chimica Acta*, **1989**, 162, 199.
- [81] (a) Mahendrasinh, Z.; Kumar, S. B.; Suresh, E.; Ribas, J., *Transition Met Chem*, **2010**, 35, 757. (b) Xue, F.; Zhao, J.; Hor T. S. A. *Dalton Transactions*, **2011**, 40, 8935.
- [82] Lee, S. A.; Lim, J. W.; Roh, S-G.; Yeo, H. J.; Jeong, J. H., *Bull. Korean Chem. Soc.*, **2000**, 21, 1271 .
- [83] (a) Sadhu, M. H.; Solanki, A.; Kumar, S. B., *Polyhedron*, **2015**, 100, 206. (b) Sadhu, M. H.; Kumar, S. B., *Transition Met Chem*, **2015**, 40, 755.
- [84] (a) Cameron, P. A.; Gibson, V. C.; Redshaw, C.; Segal, J. A.; Bruce, M. D.; White, A. J. P.; Willinms, D. J., *Chem. Commun.*, **1999**, 1883. (b) Cameron, P. A.; Gibson, V. C.; Redshaw, C.; Segal, J. A.; White, A. J. P.; Willinms, D. J., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 415–422. (c) Li, A.; Chen, J.; Zhang, L.; Li, Z.; Zhu, M.; Zhang, W.; Lin, X.; Zhang, Z. *Journal of Applied Polymer Science*, **2009**, 113, 1642. (d) Rotthaus, O.; Labet, V.; Philouze, C.; Jarjayes, O.; Thomas, F., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2008**, 4215. (e) Patil, S. A.; Weng, CM.; Huang, PC.; Hong, FE. *Tetrahedron*, **2009**, 65, 2889. (f) Orio, M.; Philouze, C.; Jarjayes, O.; Neese, F.; Thomas, F., *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 646. (g) Gong, D.; Wang, B.; Ji, X.; Zhang, X., *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 4169. (h) Grisi, F.; Bertolasi, V.; Milione, S.; *Journal of Organometallic Chemistry*, **2014**, 749, 174. (i) Dame, A. N.; Bharara, M. S.; Barnes, C. L.; Walensky, J. R., *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2015**, 2996. (j) Chakraborty, D.; Mandal, D.; Ramkumar, V.; Subramanian, V.; Sundar, J. V., *Polymer*, **2015**, 56, 157.
- [85] Bouyhayi, M.; Sarazin, Y.; Casagrande, O. de L. Jr.; Carpentier, JF., *Appl. Organometal. Chem.*, **2012**, 26, 681.
- [86] Gomes, F. S; Bergamo, A. L.; Casagrande Jr., O. L., *Macromolecular Chemistry and Physics (Print)*, **2014**, 215, 1735.
- [87] (a) Wang, C.; Ma, Z.; Sun, XL; Gao, Y.; Gou, YH; Tang, Y.; Shi, LP. *Organometallics*, **2006**, 25, 3259. (b) Redshaw, C.; Walton, M.; Clowes, L.; Hughes, D. L.; Fuller, A-M.; Chao, Y.; Walton, A.; Sumerin, V.; Elo, P.; Soshnikov, I.; Zhao, W.; Sun, W-H., *Chem. Eur. J.*, **2013**, 19, 8884. (c) Ma, J.; Zhao, K-Q.; Walton, M. J.; Wright, J. A.; Frese, J. W. A.; Elsegood, M. R. J.; Xing, Q.; Sun, W-H.; Redshaw, C., *Dalton Trans.*, **2014**, 43, 8300. (d) Redshaw, C. **2014**, PCT Int. Appl.; WO 2014135824 A1 20140912, "Preparation of niobium and tantalum complexes as catalysts for olefin polymerization".
- [88] (a) Urakami, D.; Inouea, K.; Hayami, S.; *Acta Cryst.*, **2009**, E65, m800. (b) Kuroda-Sowa, T.; Kimura, K.; Kawasaki, J.; Okubo, T.; Maekawa, M., *Polyhedron*, **2011**, 30, 3189. (c) Jang,

- 
- Y. J.; Yeon, Y. H.; Yang, H. Y.; Noh, J. Y.; Hwang, I. H.; Kim, C., *Inorganic Chemistry Communications*, **2013**, 33, 48. (d) Bi, C.; Li, W.; Lu, H.; Zhang, H.; Sun, J., *Asian Journal of Chemistry*, **2014**, 26, 3, 761. (e) Liu, X.; Lin, Q.; Wei, T-B.; Zhang, Y-M., *New J.Chem.*, **2014**, 38, 1418.
- [89] Hao, Y-M., *Acta Cryst.*, **2009**, E65, o1400.
- [90] Macit, M.; Alpaslan, G., *Journal of Molecular Structure*, **2014**, 1072, 277.
- [91] Casagrande Jr., O. L.; Rabello, C. R. K.; De Oliveira, L. L.; Dos Santos, A. H.; Campedelli, R. R.; Bergamo, A. L. **2010**, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: PI1001059776 A2, data de depósito: 05/07/2010, título: " Catalisadores de Cromo e Níquel para reações de Oligomerização e processo para obtenção de Alfa-Olefinas usando tais Catalisadores.", Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.
- [92] Orío, M.; Philouze, C.; Jarjayes, O.; Neese, F.; Thomas, F., *Inorg. Chem.*, **2010**, 49, 646.
- [93] Bodor, G.; *Structural Investigation of Polymer*, Ellis Horwood Series in *Polymer Science and Tecnology*, **1991**.
- [94] Galland, G. B.; Quijada, R.; Rojas, R.; Bazan, G.; Komon, Z. J. A., *Macromolecules*, **2002**, 35, 339.
- [95] Escher, F.F.N. Determinação da microestrutura e relação com as propriedades dos terpolímeros de etileno-propileno- $\alpha$ -olefinas. Tese de doutorado, **2004**, UFRGS.
- [96] (a) Zerbi, G.; Alberti, C., *Spectrochimica Acta*, **1962**, 18, 407. (b) Zerbi, G.; Alberti, C., *Spectrochimica Acta*, **1963**, 19, 1261.
- [97] (a) Schulz, G. V., *Z. Phys. Chem., Abt. B*, **1935**, 30, 379. (b) Schulz, G. V.; *Z. Phys. Chem., Abt. B*, **1939**, 43, 25. (c) Wang, D.; Liu, S.; Zeng, Y.; Sun, W-H.; Redshaw, C. *Organometallics*, **2011**, 30, 3001.
- [98] Canevarolo Jr.; S.V., *Ciência dos Polímeros*, Artliber, **2004**, 141.
- [99] Canevarolo Jr., S. V. "Técnicas de Caracterização de Polímeros", **2007**, Editora Artliber.
- [100] Kirillov, E.; Roisnel, T.; Razavi, A.; Carpentier, J-F., *Organometallics*, **2009**, 28, 2401.
- [101] Licciulli, S.; Thapa, I.; Albahily, K.; Korobkov, I.; Gambarotta, S.; Duchateau, R.; Chevalier, R.; Schuhen, K., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 9225.
- [102] Ainooson, M. K.; Guzei, I. A.; Spencer, L. C.; Darkwa, J., *Polyhedron*, **2013**, 53, 295.
- [103] De Oliveira, L. L.; Campedelli, R. R.; Bergamo, A. L.; Dos Santos, A. H. D. P.; Casagrande Jr, O.L.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, 21, 1318.
- [104] Sun, W.-H.; Wang, K.; Wedeking, K.; Zhang, D.; Zhang, S.; Cai, J.; Li, Y. *Organometallics*, **2007**, 26, 4781.

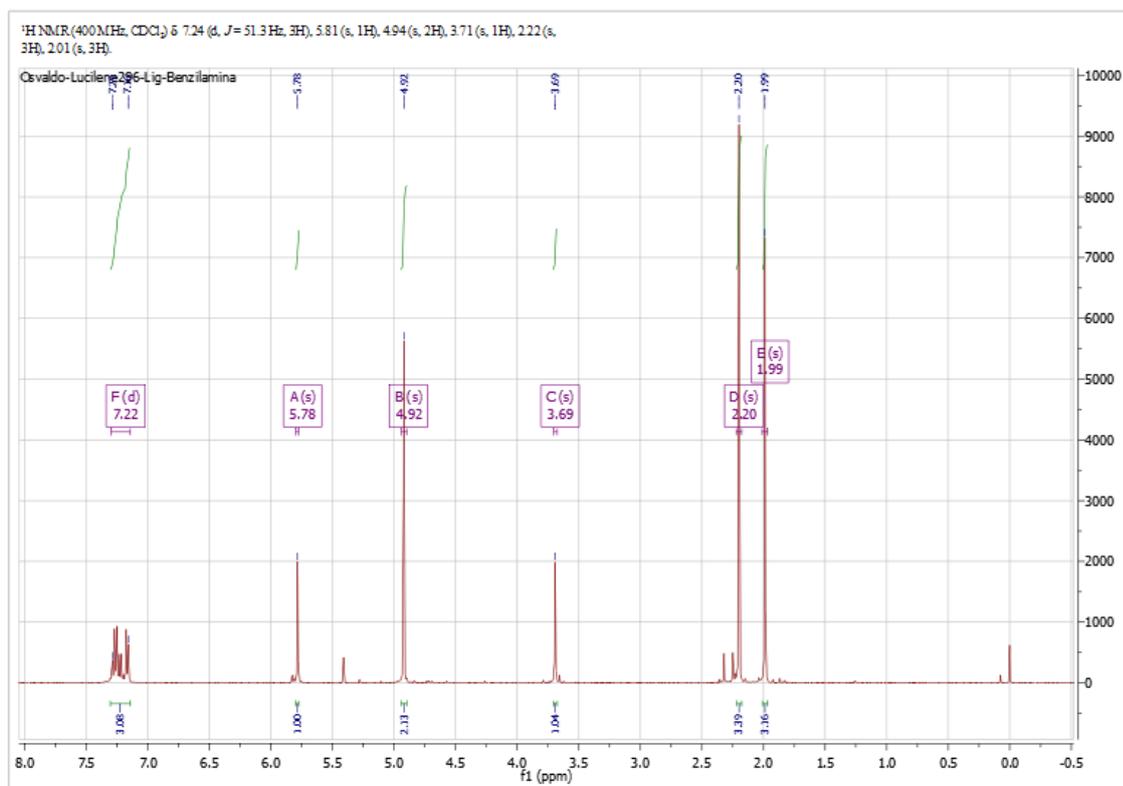
- 
- [105] Zhang, W.; Sun, W. -H.; Zhang, S.; Hou, J.; Wedeking, K.; Schultz, S.; Fröhlich, R.; Song, H., *Organometallics*, **2006**, 25, 1961.
- [106] Curran, D.J.; Siggia, S.; Analysis of azomethines. The Chemistry of the carbon-nitrogen double bond, S. Patai (Ed.), Wiley-Interscience. New York, **1970**, 149.
- [107] (a) Lobana, T. S.; Kumari, P.; Sharma, R.; Castineiras, A.; Butcher, R., J.; Akitsu, T.; Aritake, Y. *Dalton Transactions*, **2011**, 40, 3219. (b) Jouad, E. M.; Riou, A.; Allain, M.; Khan, M. A.; Bouet, G. M., *Polyhedron*, **2001**, 20, 67.
- [108] Peres, G.L.; Síntese e caracterização de ligantes oximas e tiossemicarbazonas e seus complexos. Dissertação de mestrado, 2009. FURG.
- [109] Gao, R.; Zhang, M.; Liang, T.; Wang, F.; Sun, W-H., *Organometallics*, **2008**, 27, 5641.
- [110] Wyrvalski, C. N.; Souza, M. O.; Souza, R. F., *Química Nova*, **1996**, 493.
- [111] Ulbrich, A. H. D. P. S.; Bergamo, A. L.; Casagrande Jr., O. L., *Catal. Commun.*, **2011**, 16, 245.

---

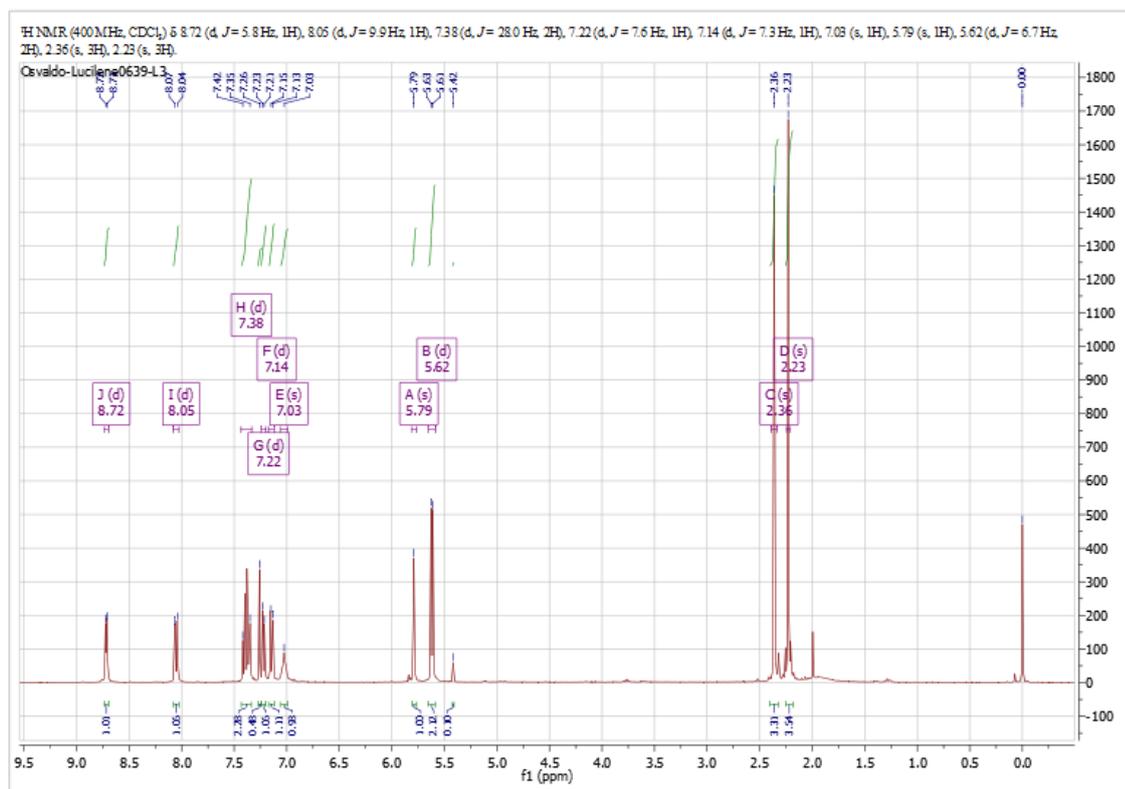
ANEXO



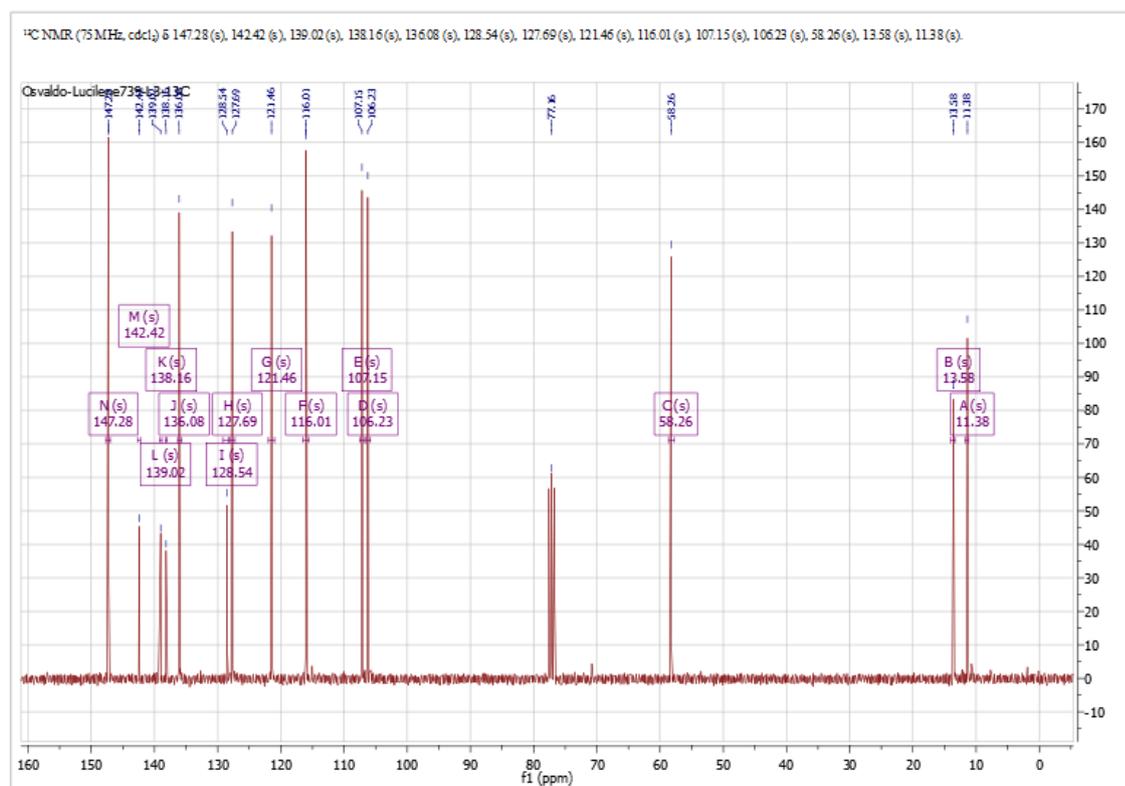
**Figura 1A.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do 1-hidroximetil-3,5-dimetilpirazol.



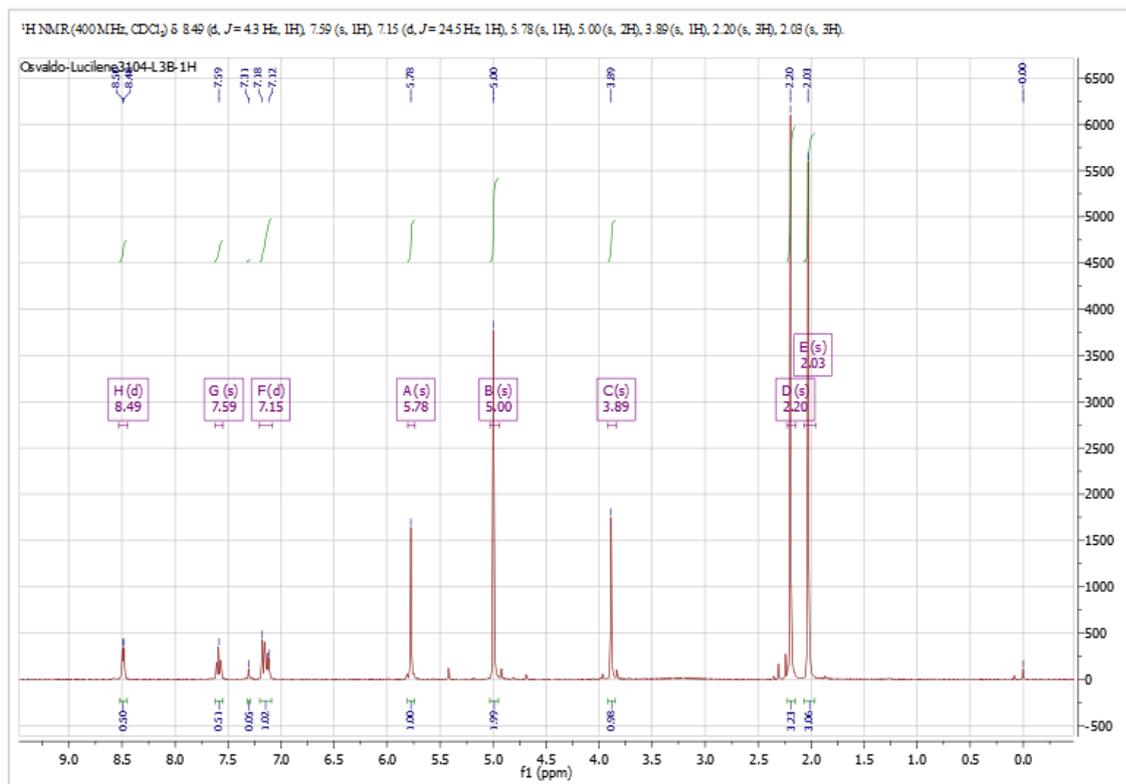
**Figura 2A.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do pré-ligante **L1B**.



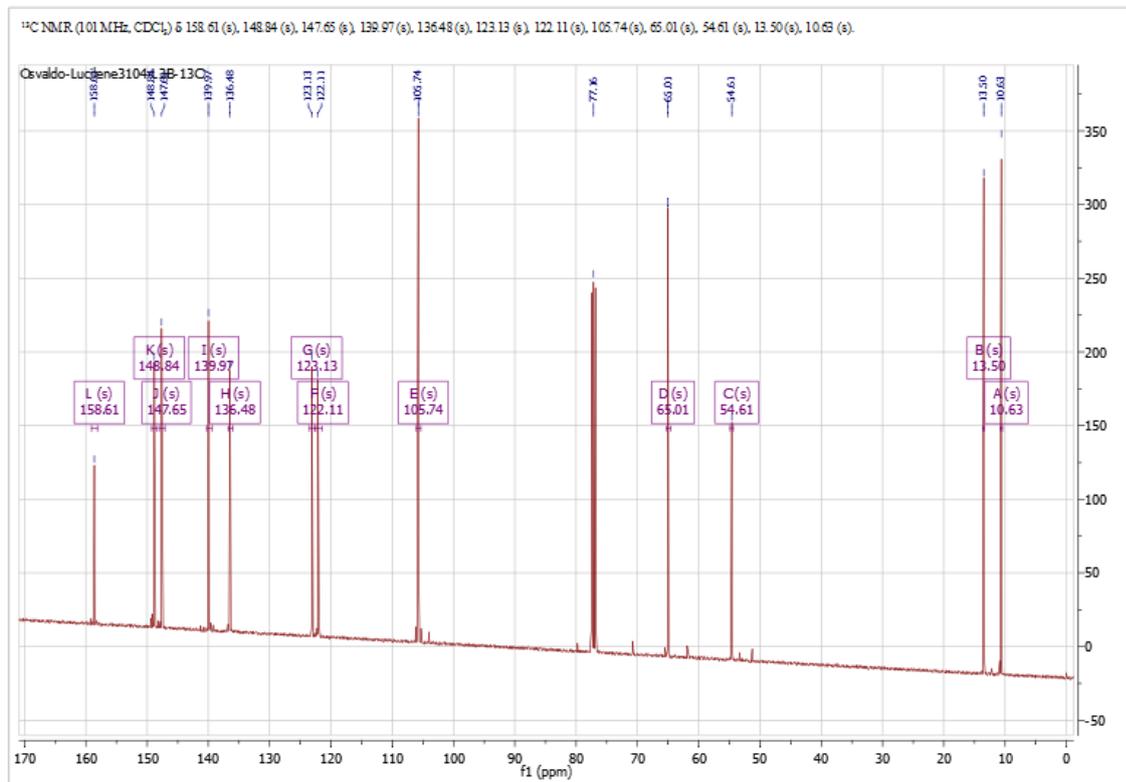
**Figura 3A.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H do pré-ligante L2B.



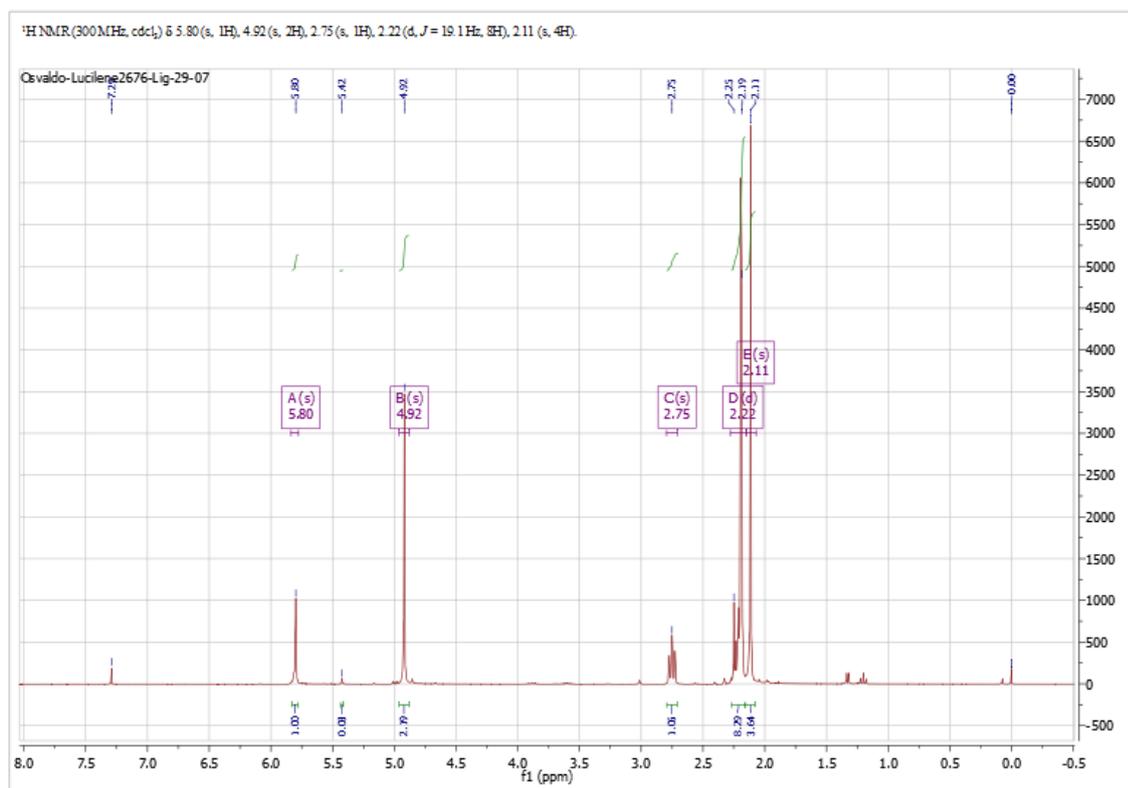
**Figura 4A.** Espectro de RMN <sup>13</sup>C do pré-ligante L2B.



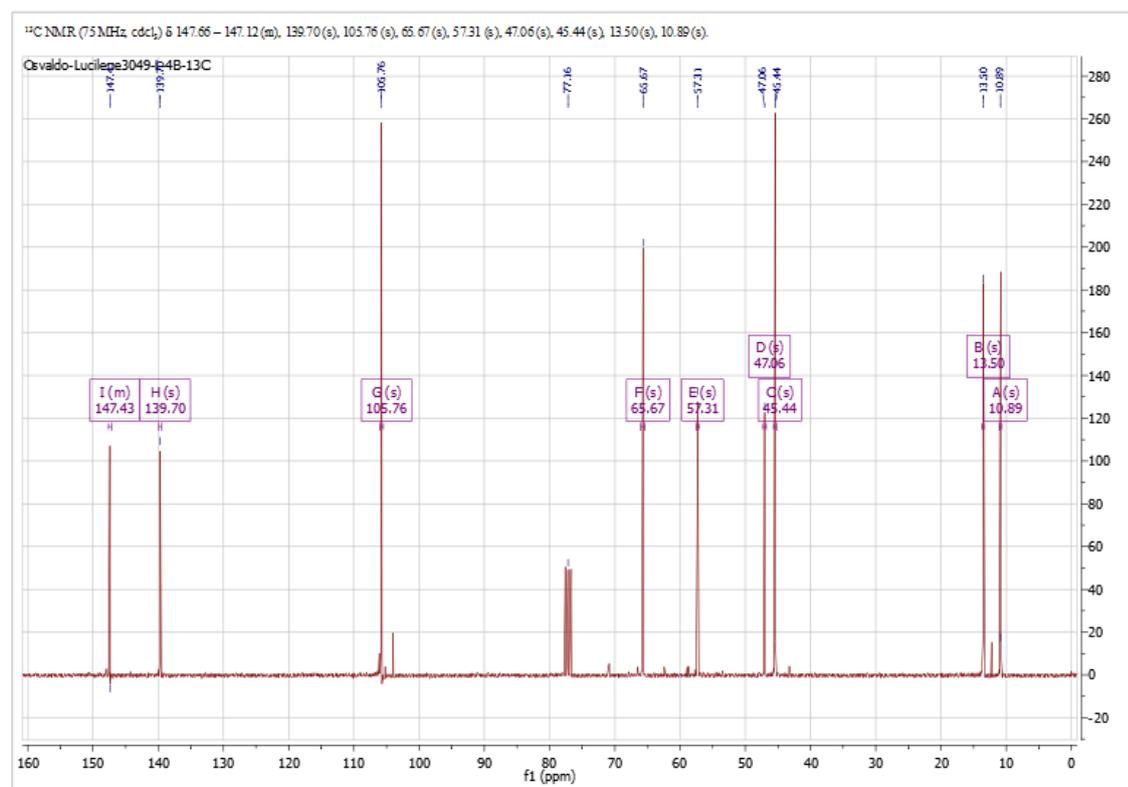
**Figura 5A.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H do pré-ligante L3B.



**Figura 6A.** Espectro de RMN <sup>13</sup>C do pré-ligante L3B.



**Figura 7A.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H do pré-ligante **L4B**.



**Figura 8A.** Espectro de RMN <sup>13</sup>C do pré-ligante **L4B**.

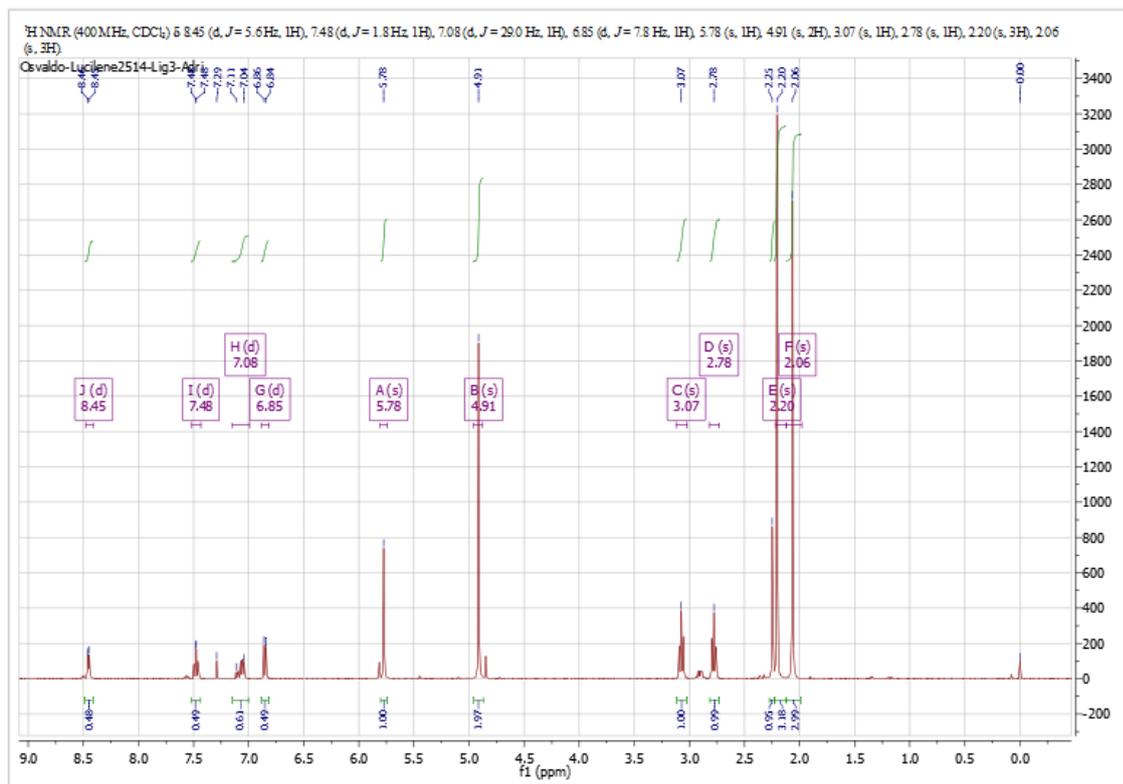


Figura 9A. Espectro de RMN <sup>1</sup>H do pré-ligante L5B.

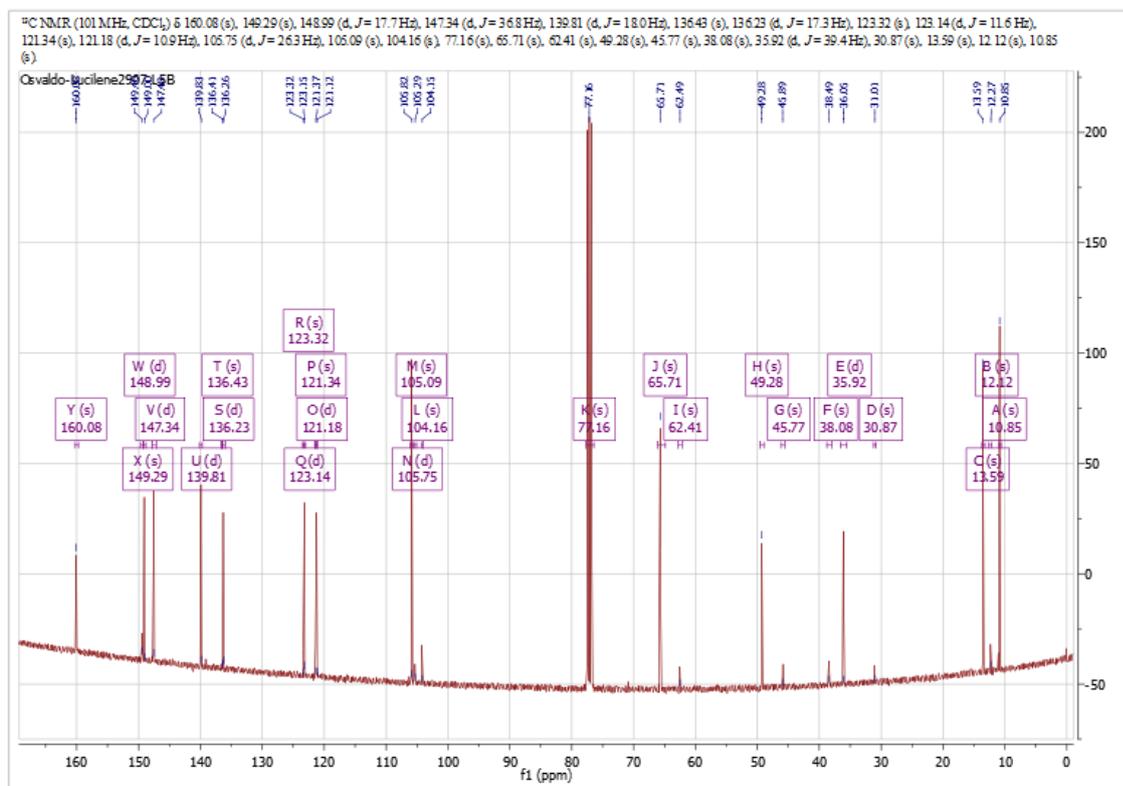
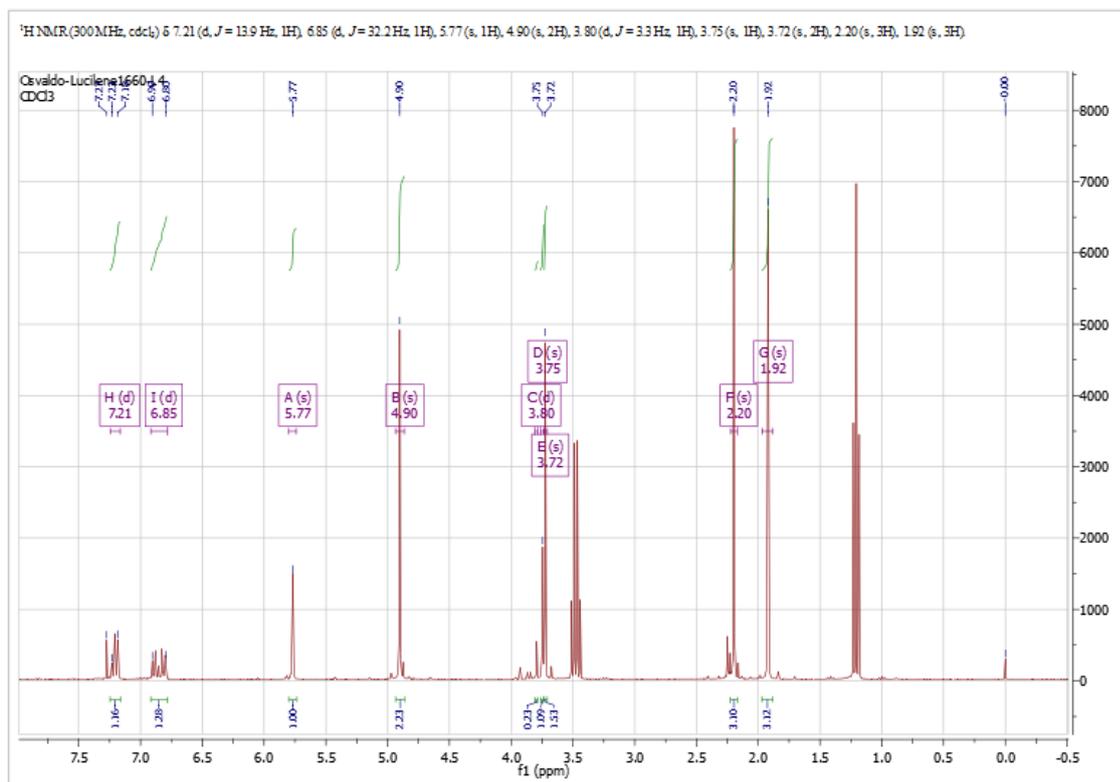
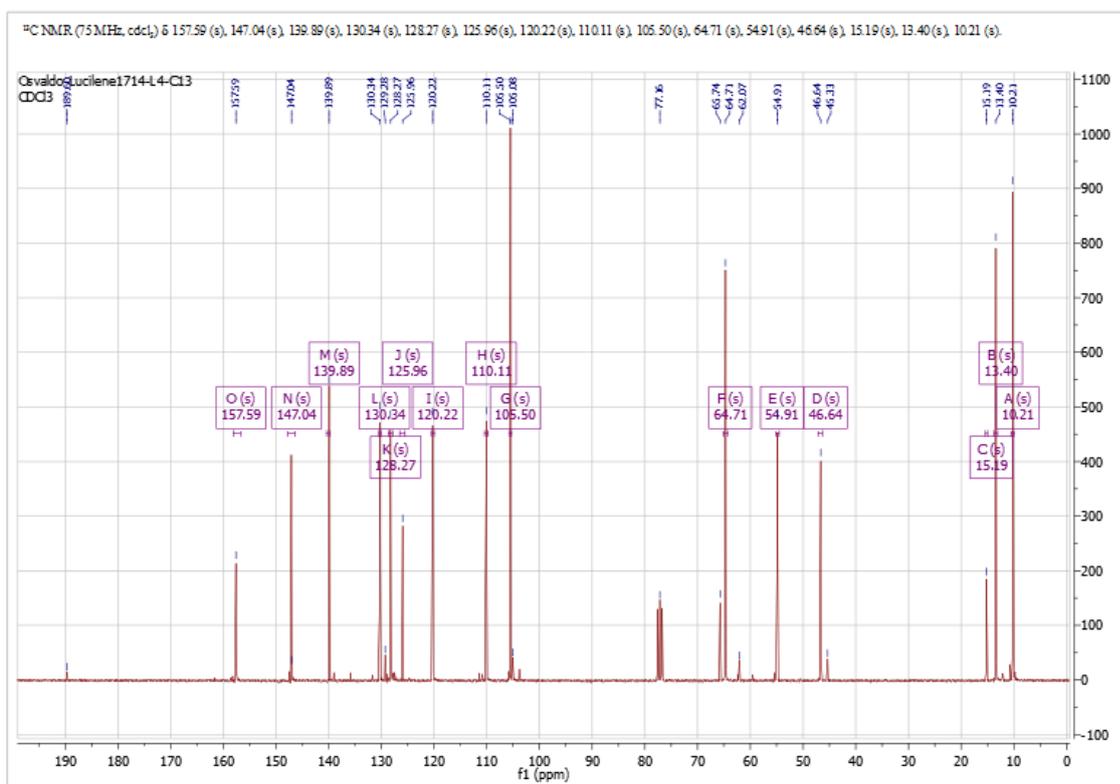


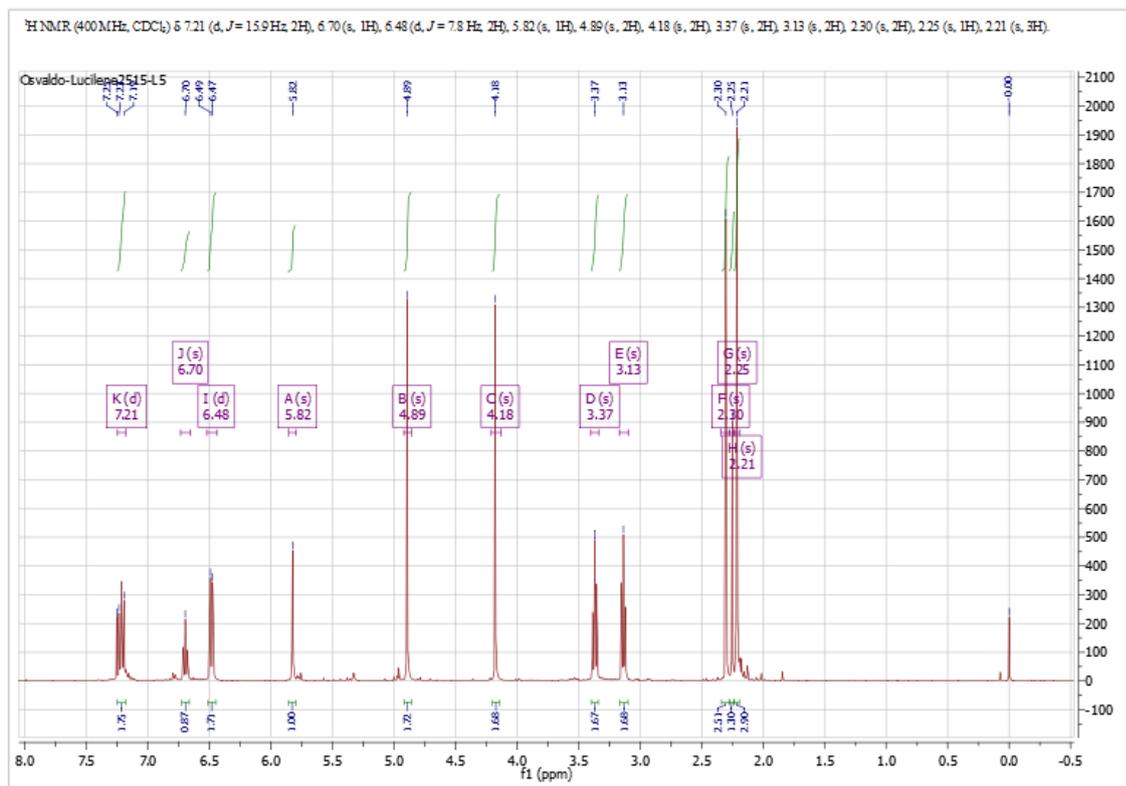
Figura 10A. Espectro de RMN <sup>13</sup>C do pré-ligante L5B.



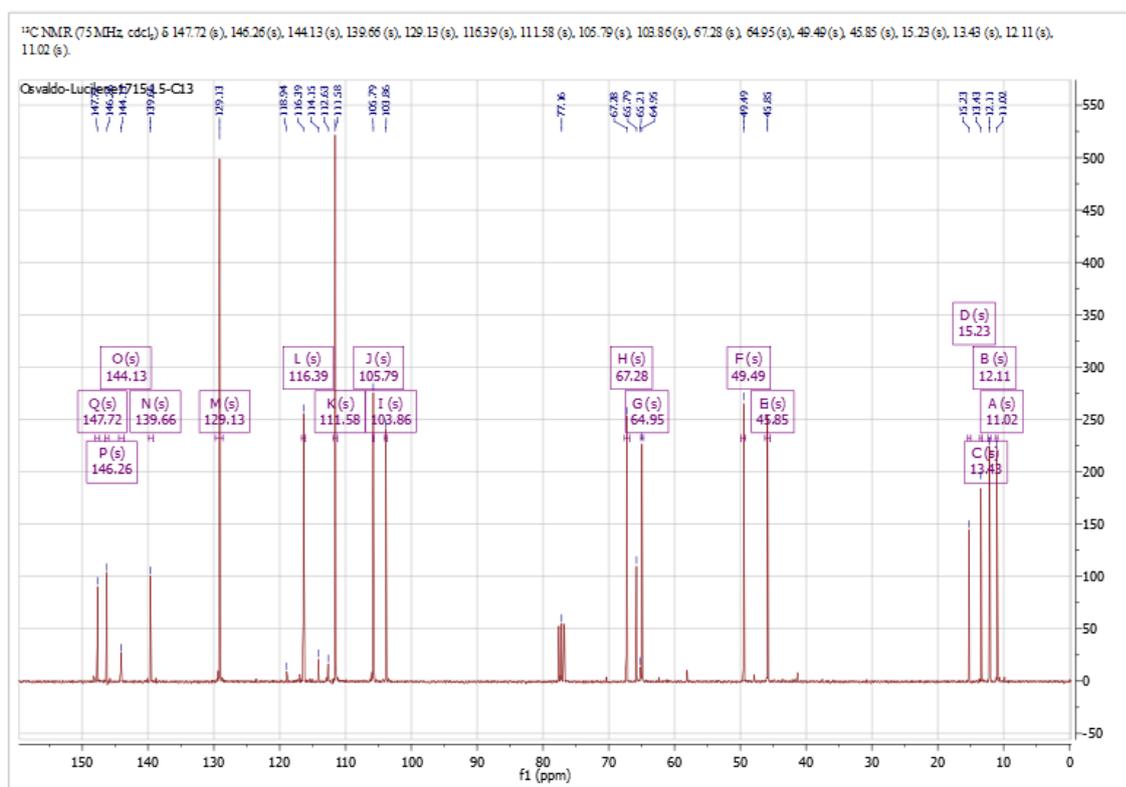
**Figura 11A.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H do pré-ligante **L6B**.



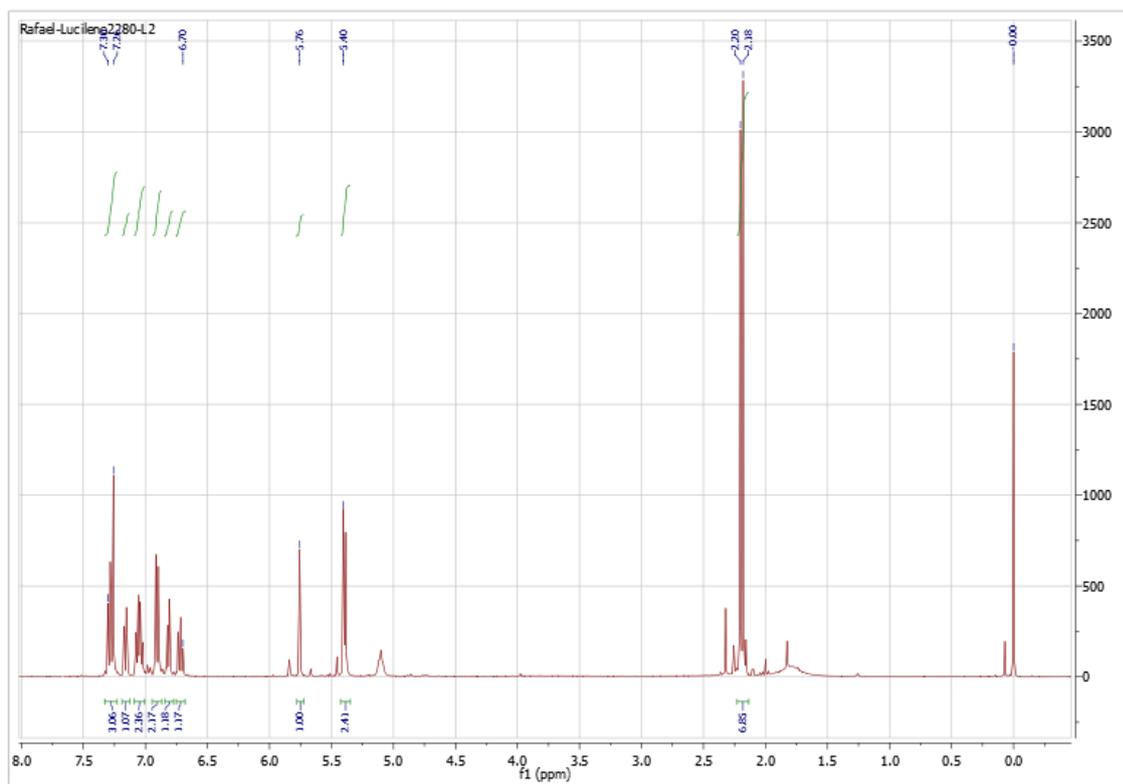
**Figura 12A.** Espectro de RMN <sup>13</sup>C do pré-ligante **L6B**.



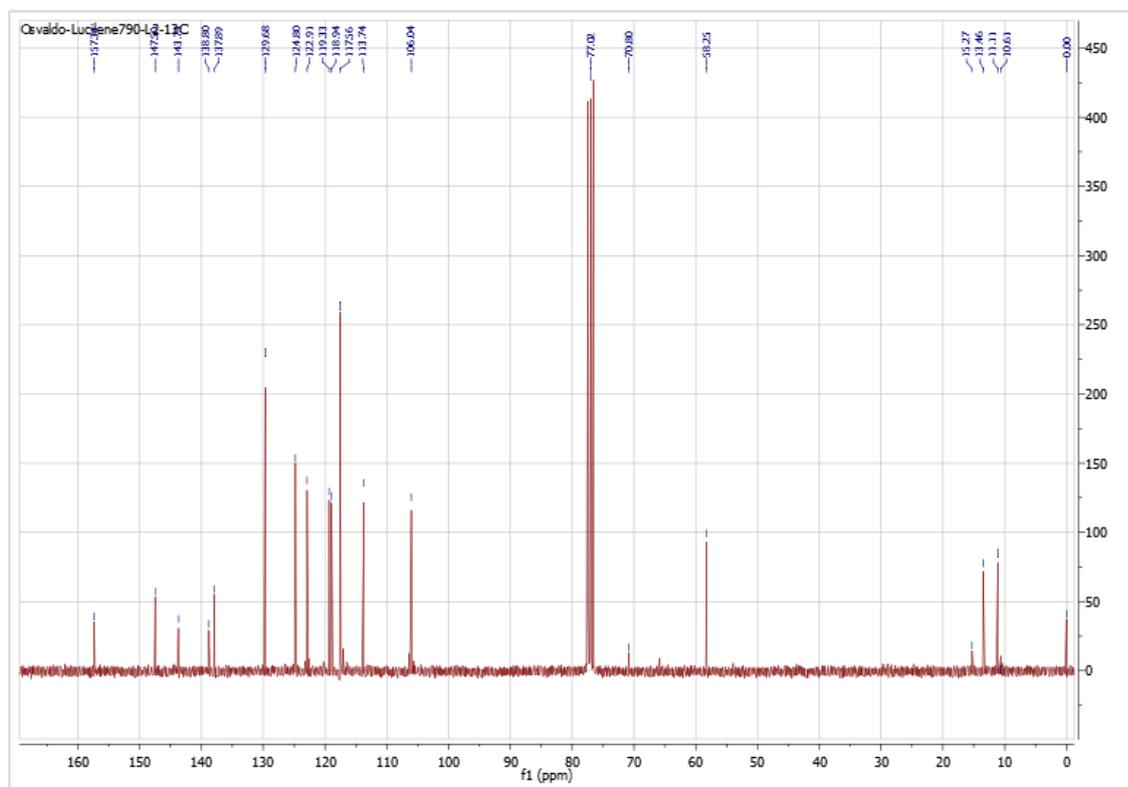
**Figura 13A.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H do pré-ligante **L7B**.



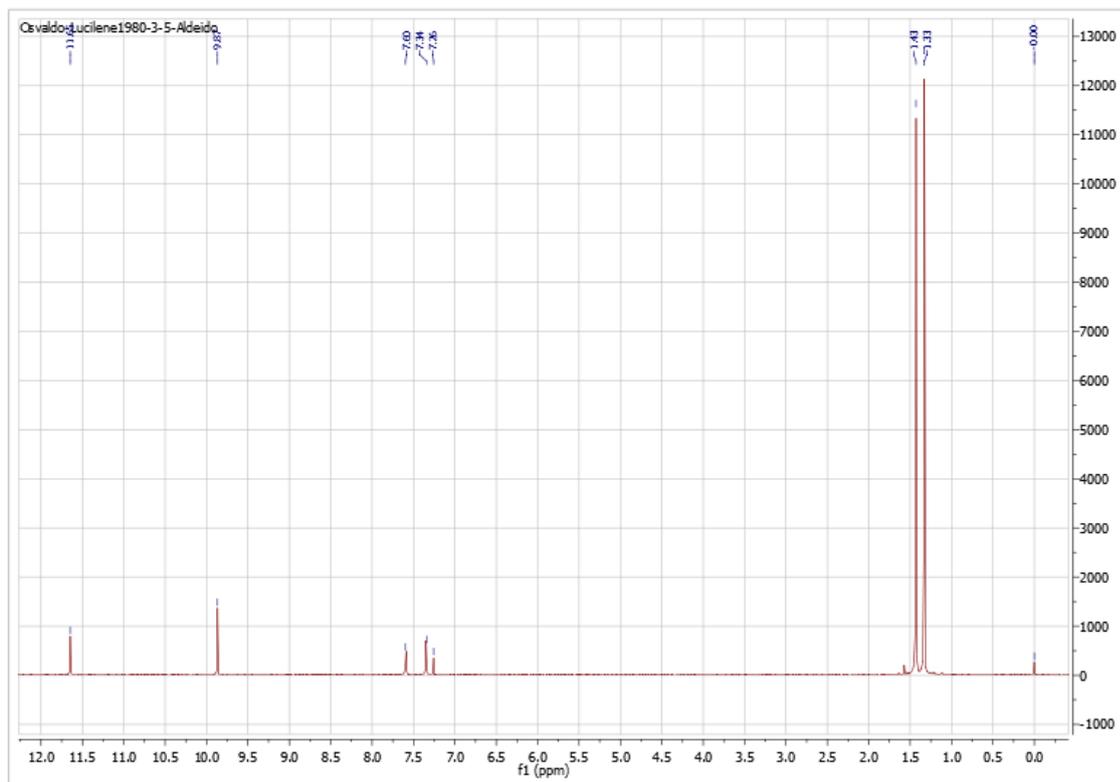
**Figura 14A.** Espectro de RMN <sup>13</sup>C do pré-ligante **L7B**.



**Figura 15A.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do pré-ligante **L8B**.



**Figura 16A.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do pré-ligante **L8B**.



**Figura 17A.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H do 3,5-di-tert-butil-2-hidroxibenzaldeído.

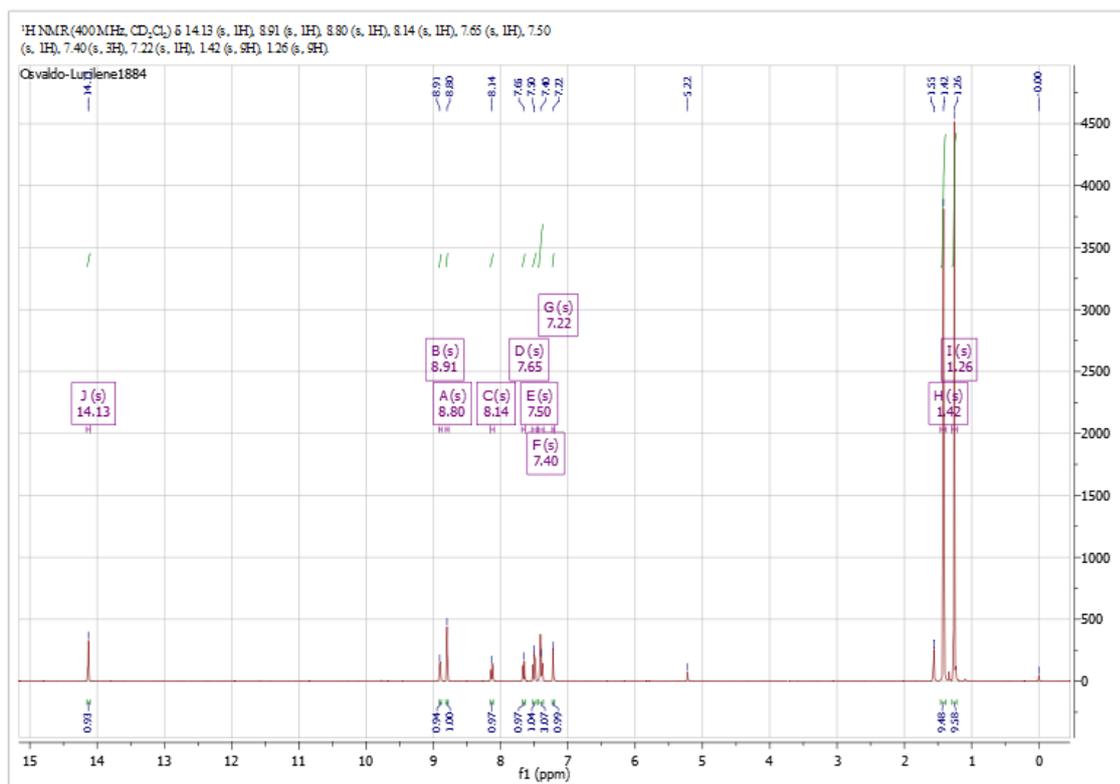


Figura 18A. Espectro de RMN <sup>1</sup>H do pré-ligante L1I.

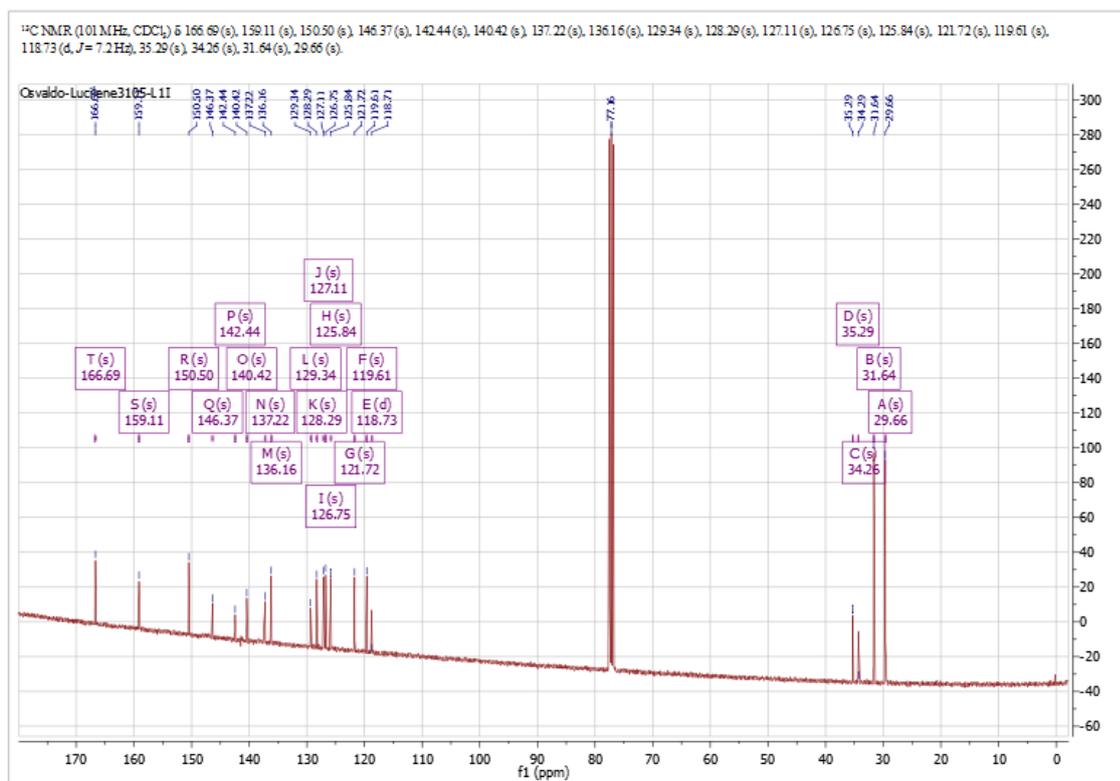
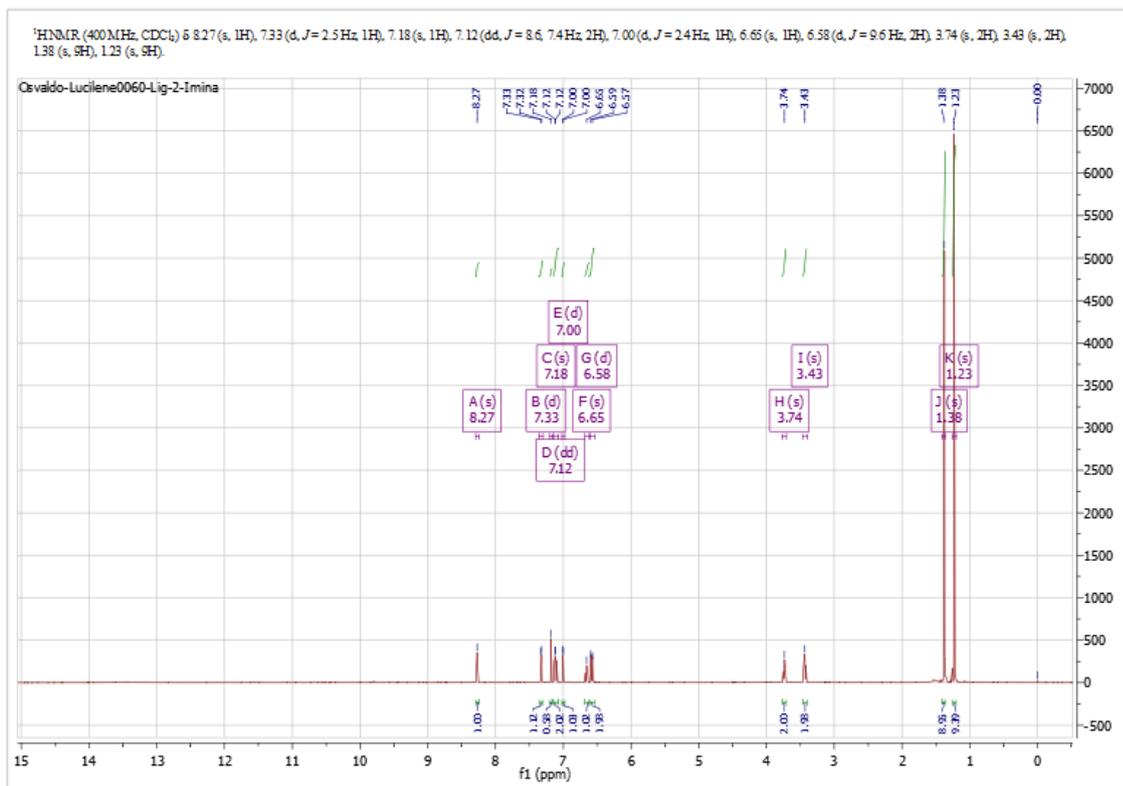
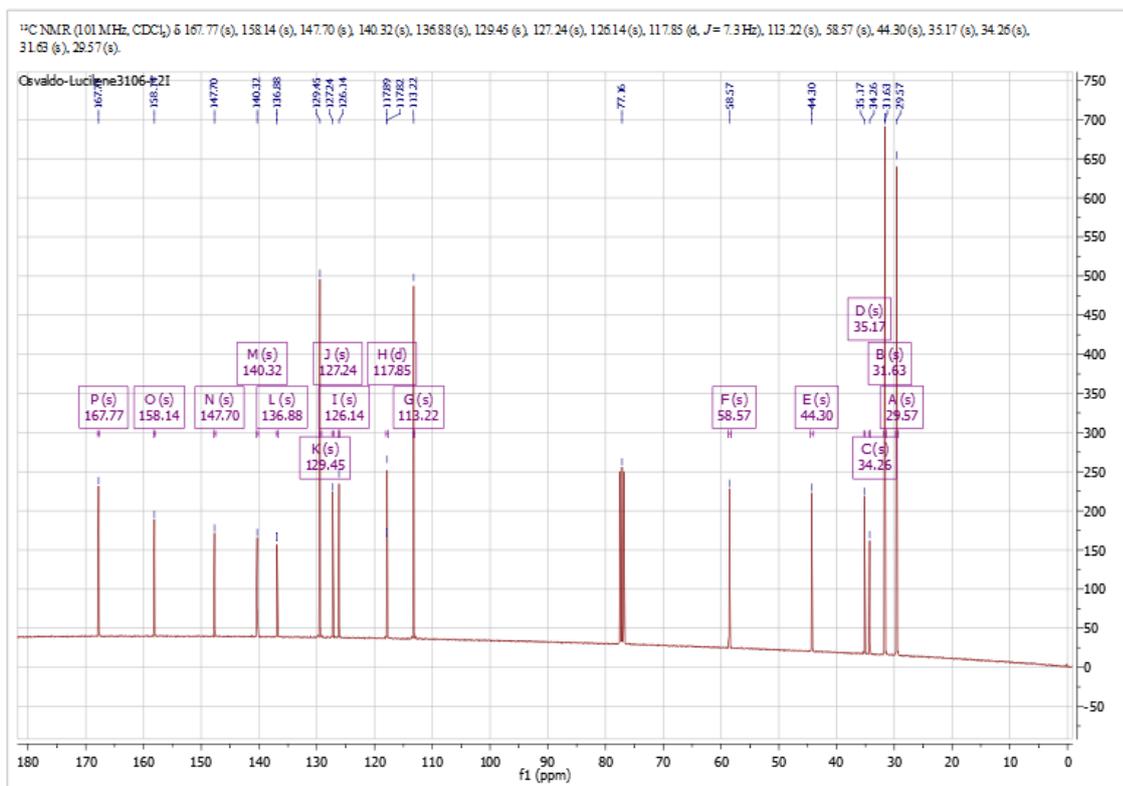


Figura 19A. Espectro de RMN <sup>13</sup>C do pré-ligante L1I.



**Figura 20A.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H do pré-ligante **L2I**.



**Figura 21A.** Espectro de RMN <sup>13</sup>C do pré-ligante **L2I**.

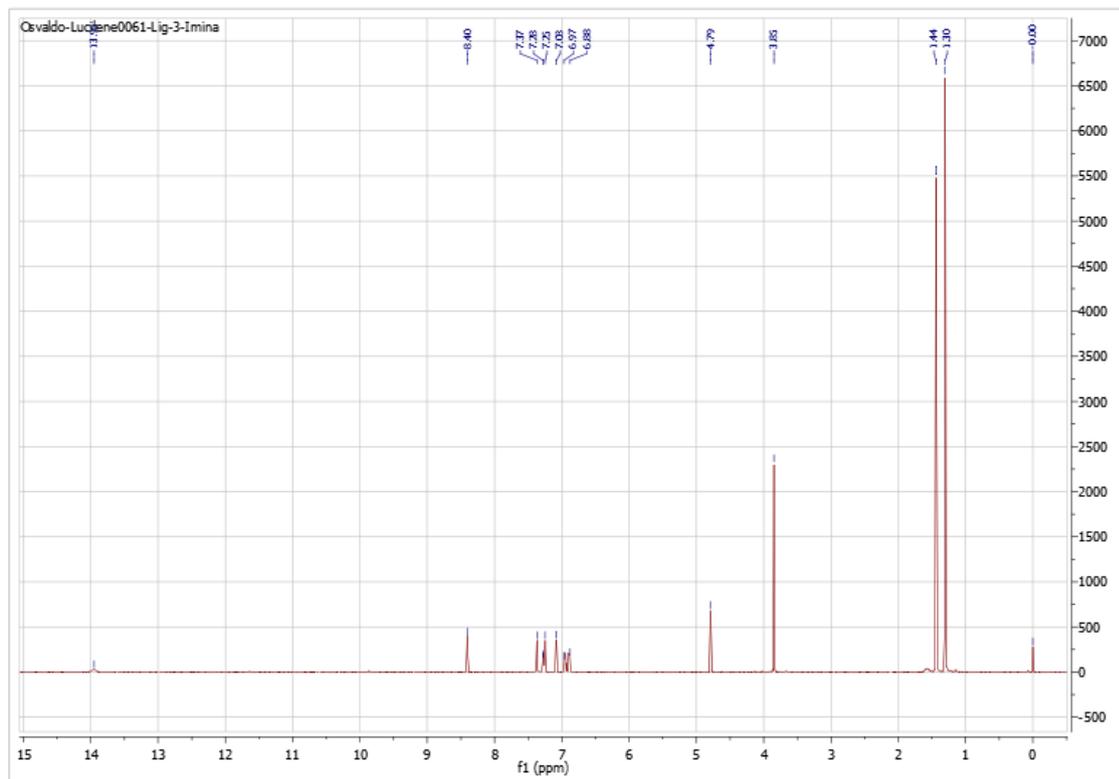


Figura 22A. Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do pré-ligante **L3I**.

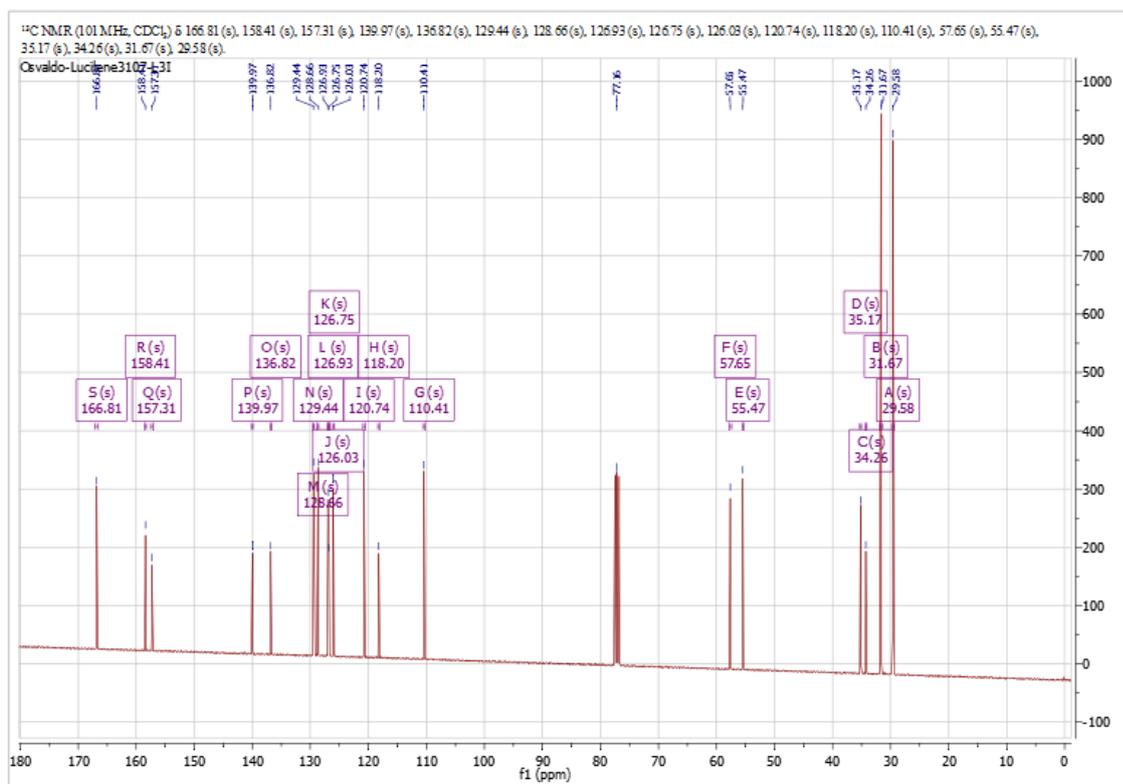


Figura 23A. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do pré-ligante **L3I**.

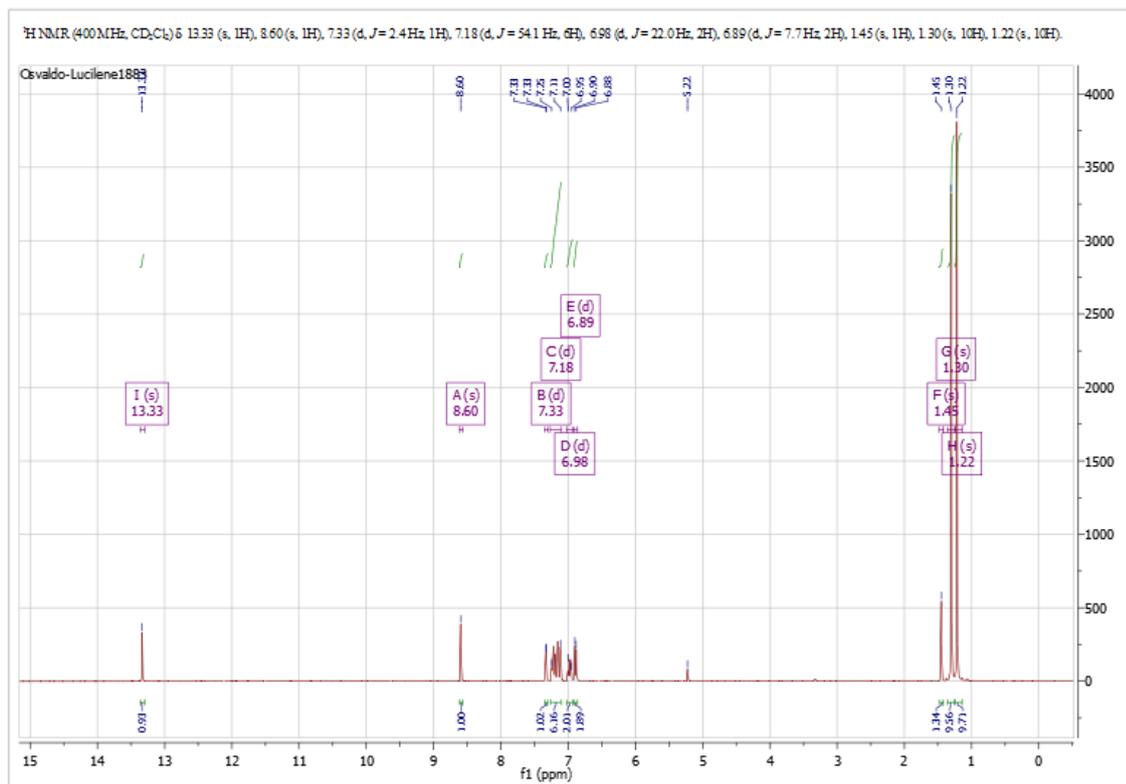


Figura 24A. Espectro de RMN <sup>1</sup>H do pré-ligante L4I.

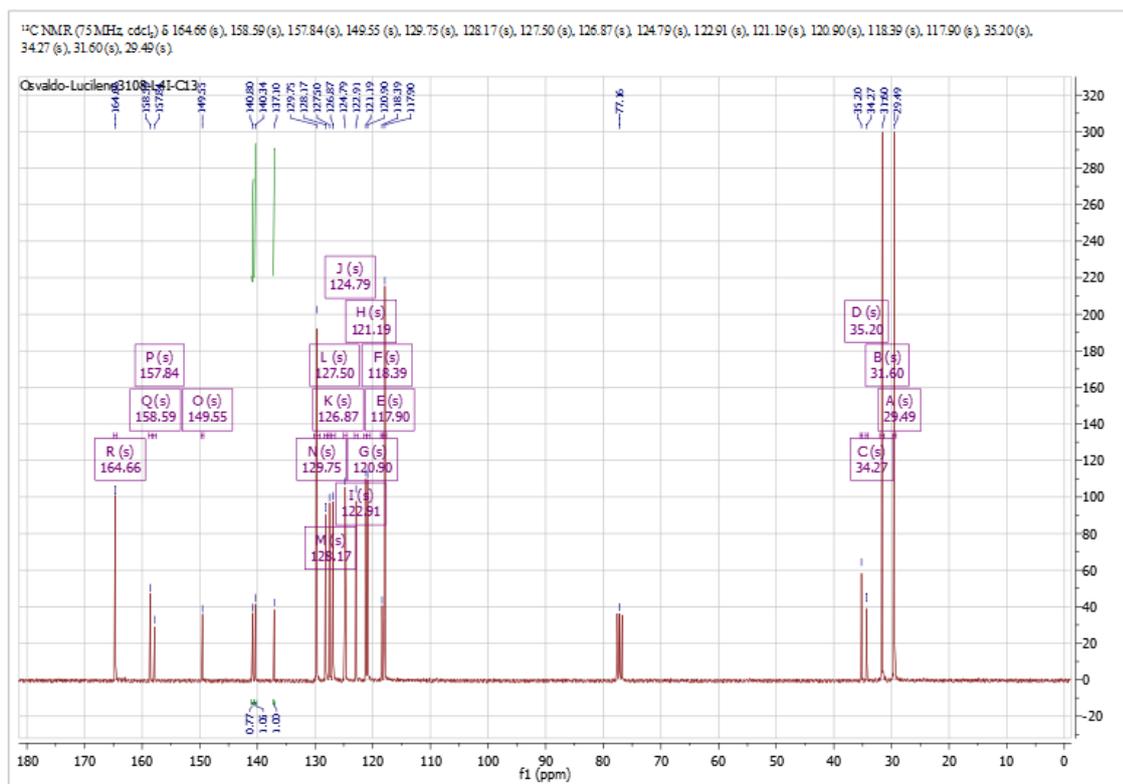
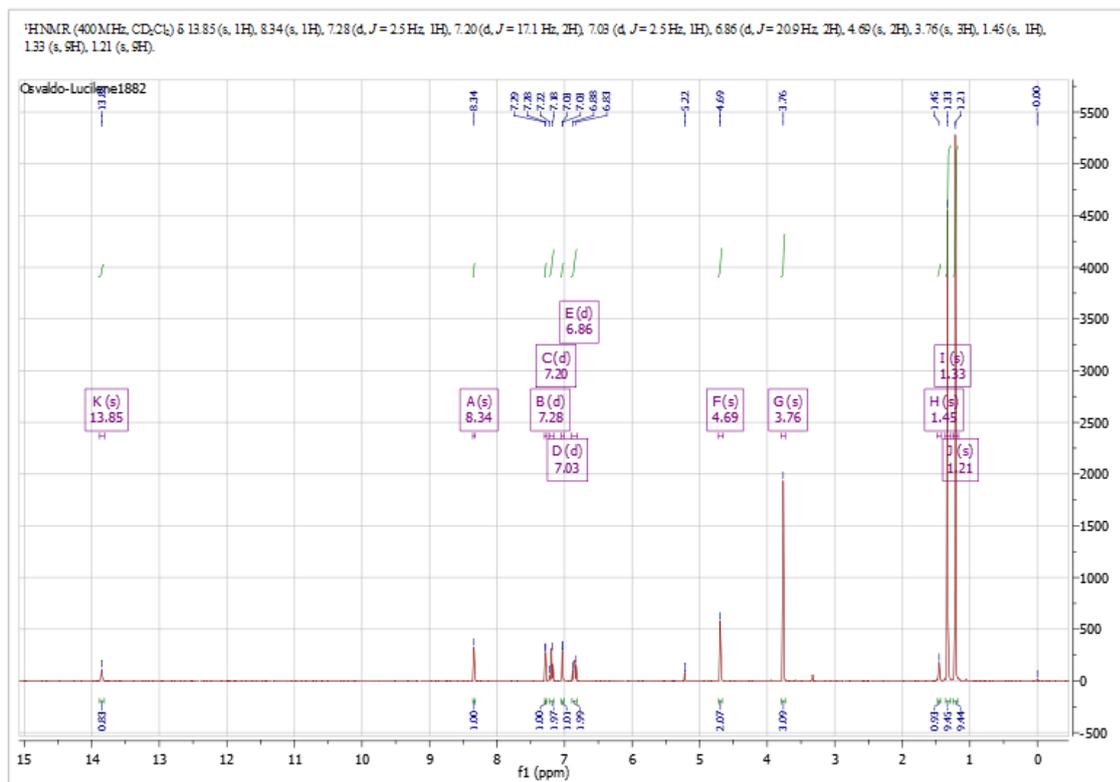
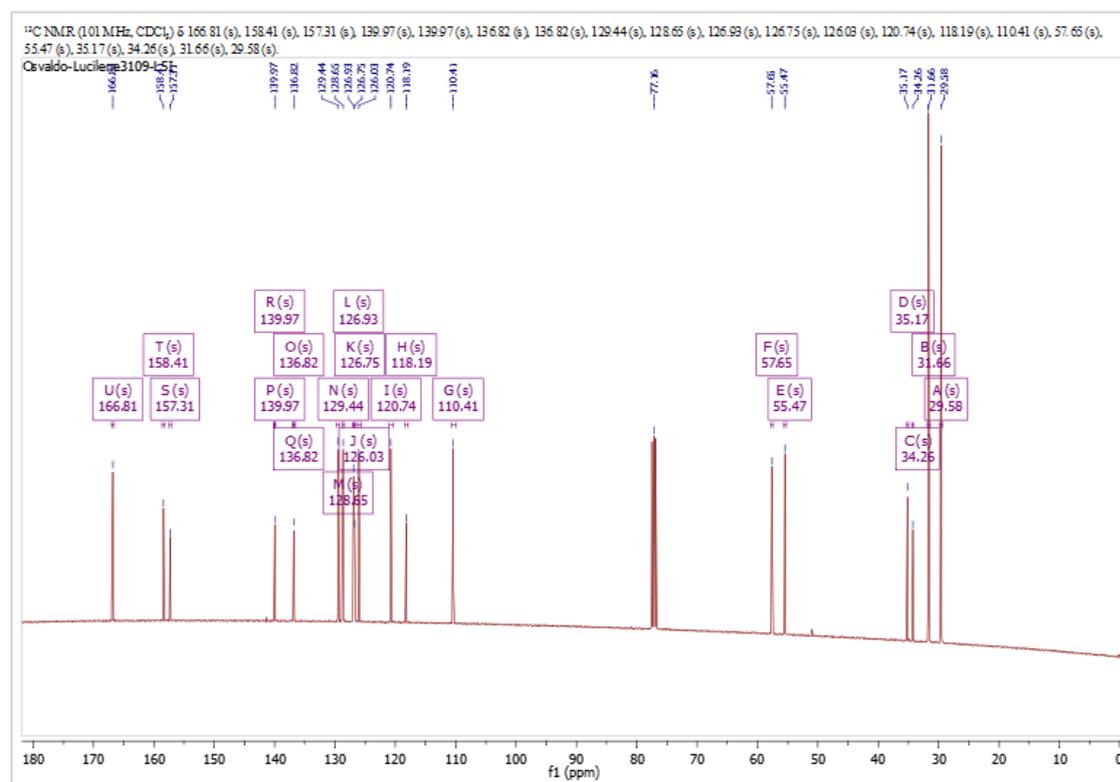


Figura 25A. Espectro de RMN <sup>13</sup>C do pré-ligante L4I.



**Figura 26A.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H do pré-ligante **L5I**.



**Figura 27A.** Espectro de RMN <sup>13</sup>C do pré-ligante **L5I**.

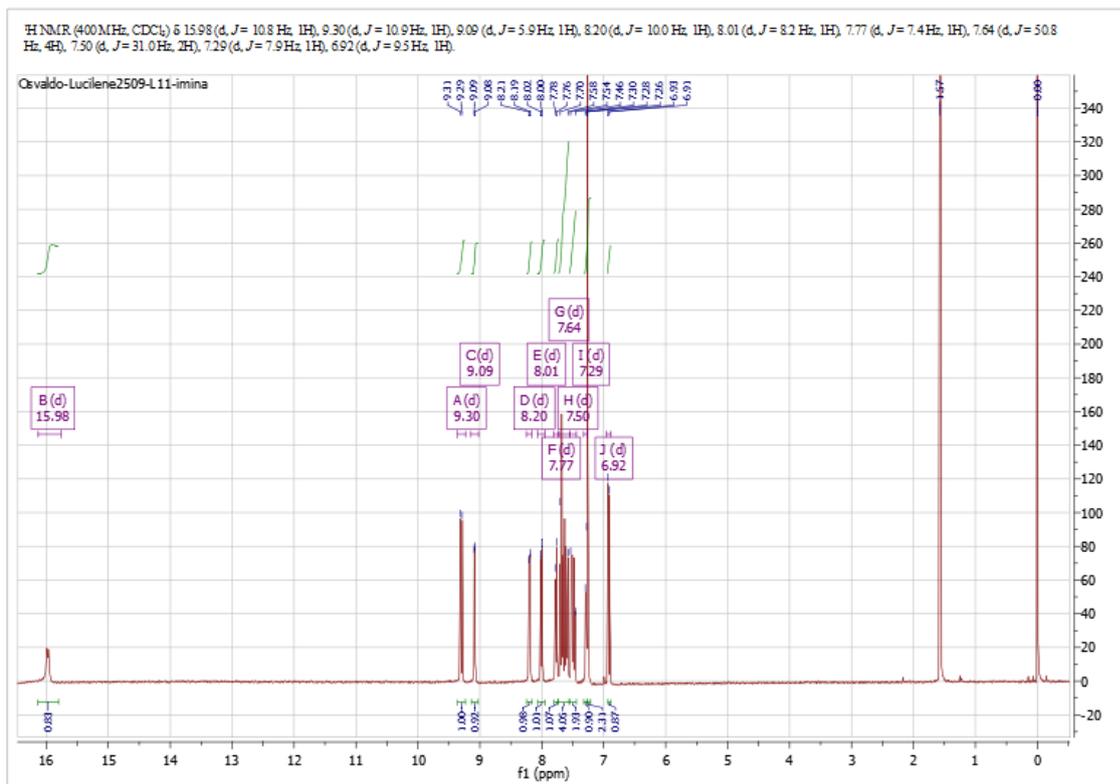


Figura 28A. Espectro de RMN <sup>1</sup>H do pré-ligante L6I.

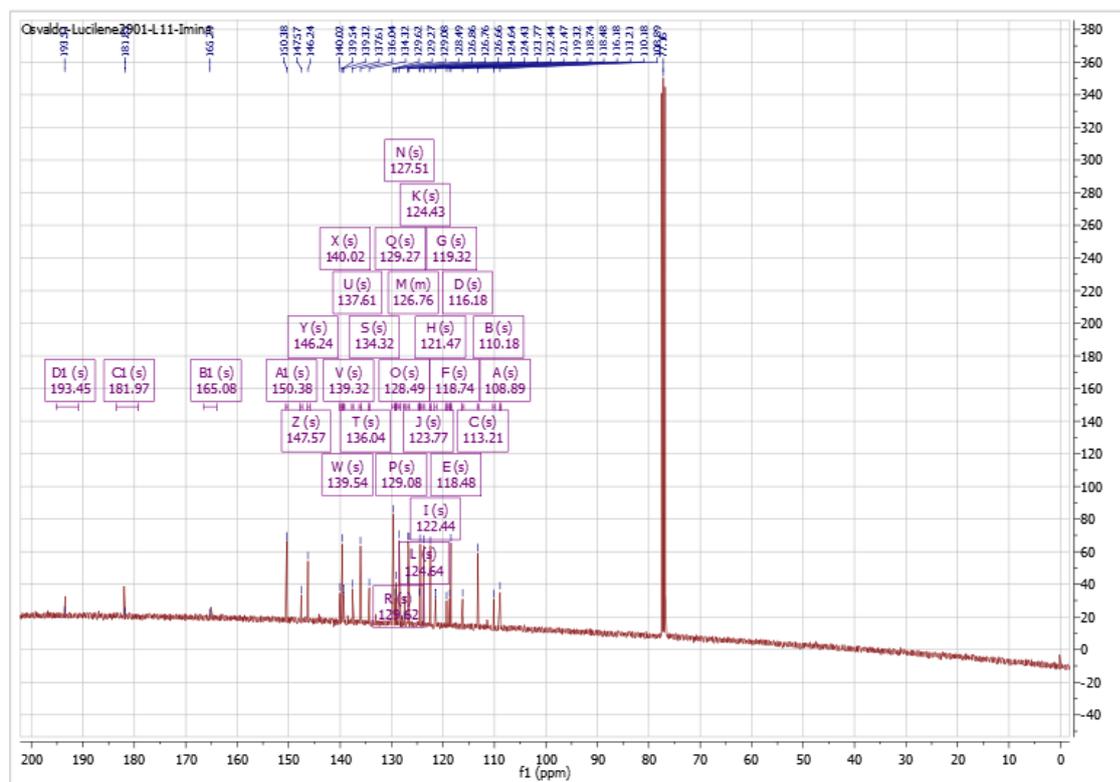


Figura 29A. Espectro de RMN <sup>13</sup>C do pré-ligante L6I.

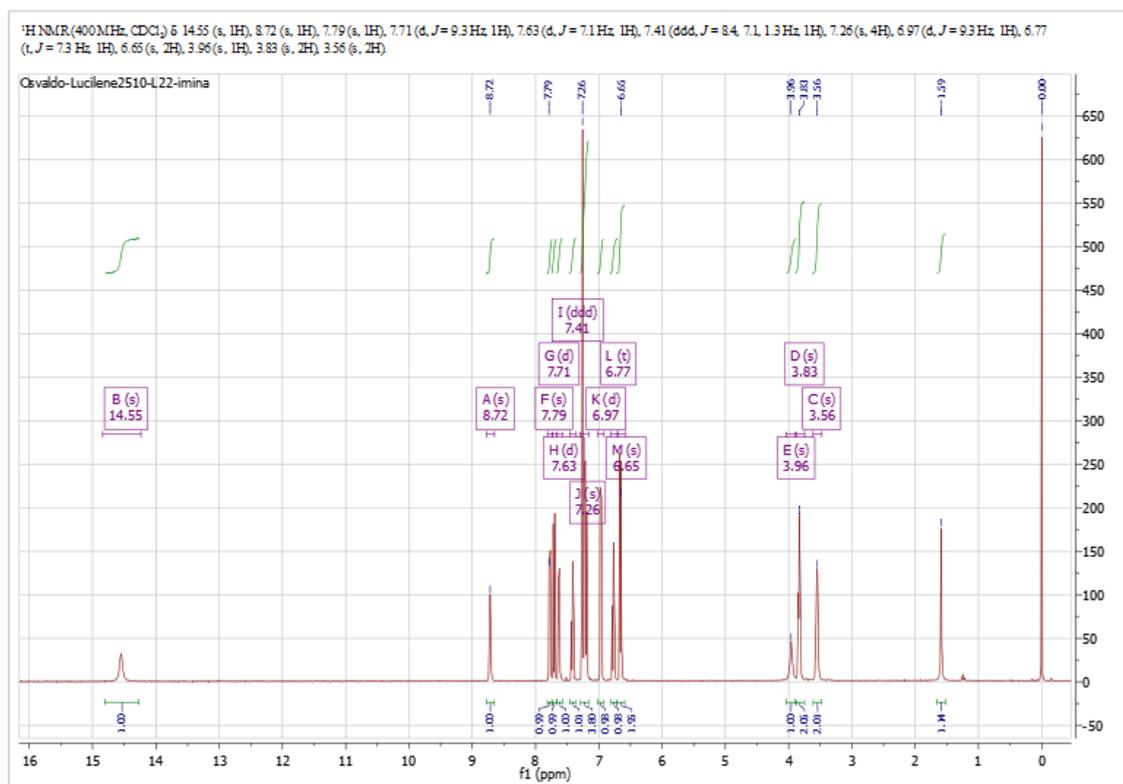


Figura 30A. Espectro de RMN <sup>1</sup>H do pré-ligante L7I.

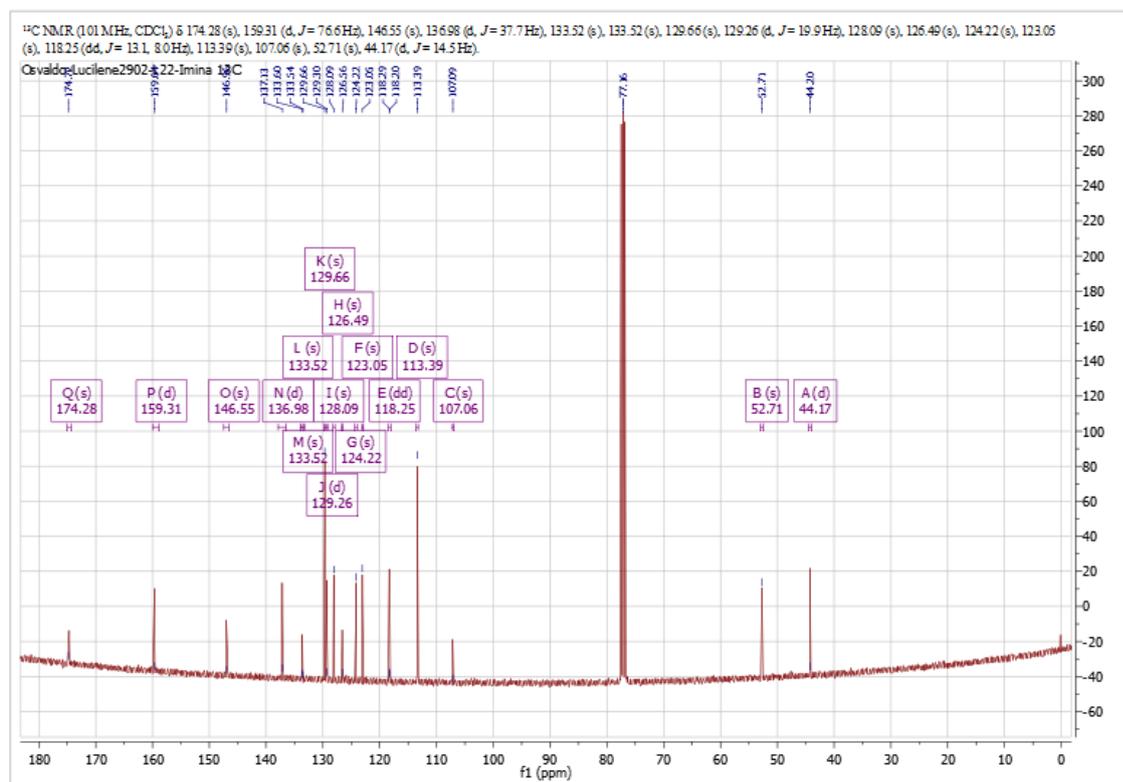


Figura 31A. Espectro de RMN <sup>13</sup>C do pré-ligante L7I.

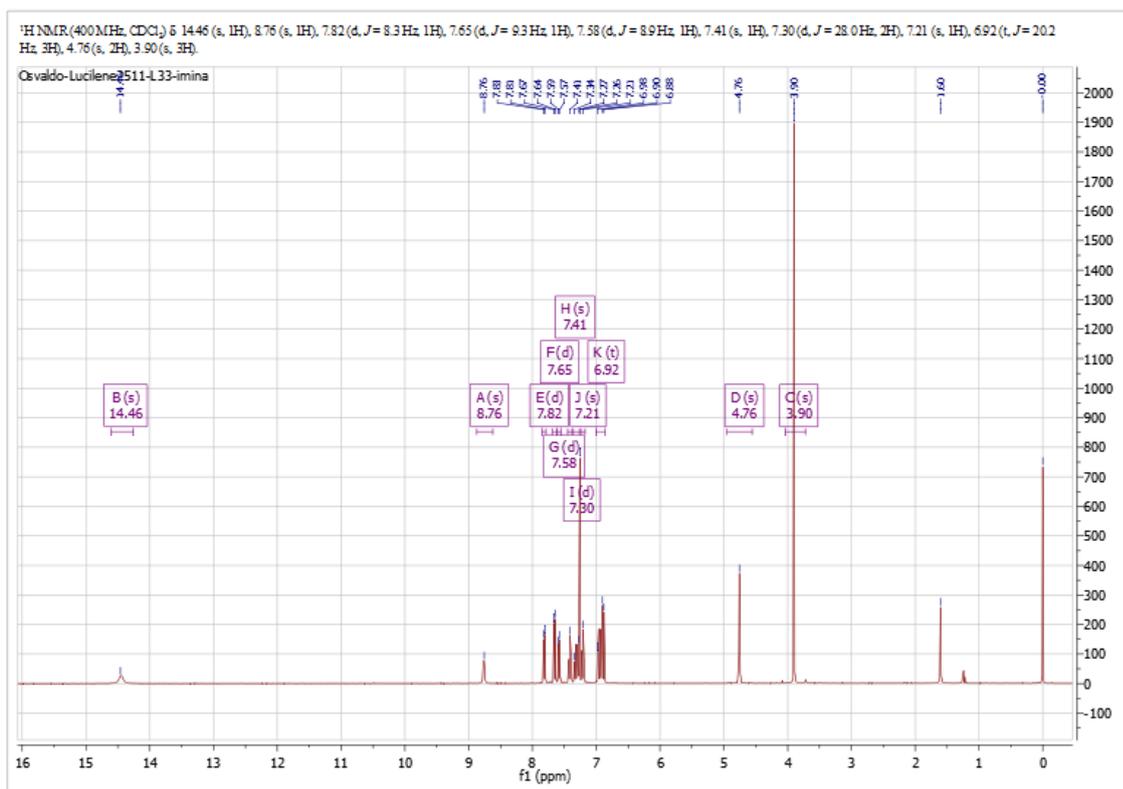


Figura 32A. Espectro de RMN <sup>1</sup>H do pré-ligante L8I.

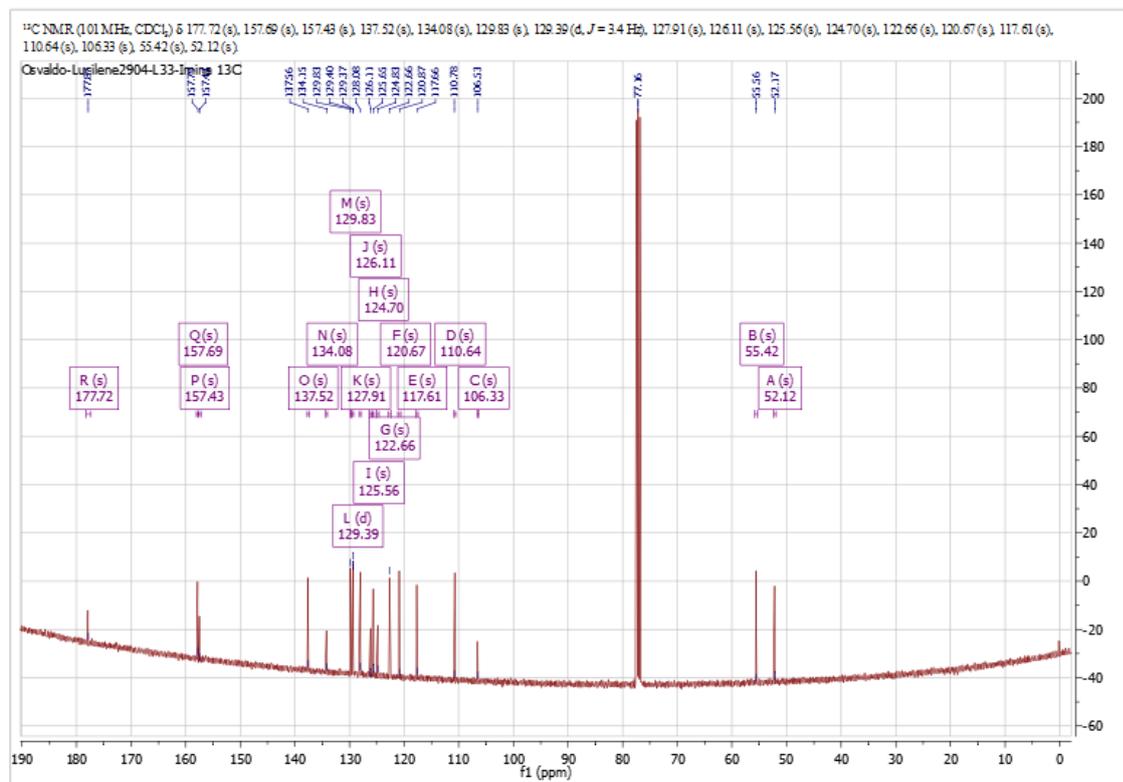


Figura 33A. Espectro de RMN <sup>13</sup>C do pré-ligante L8I.

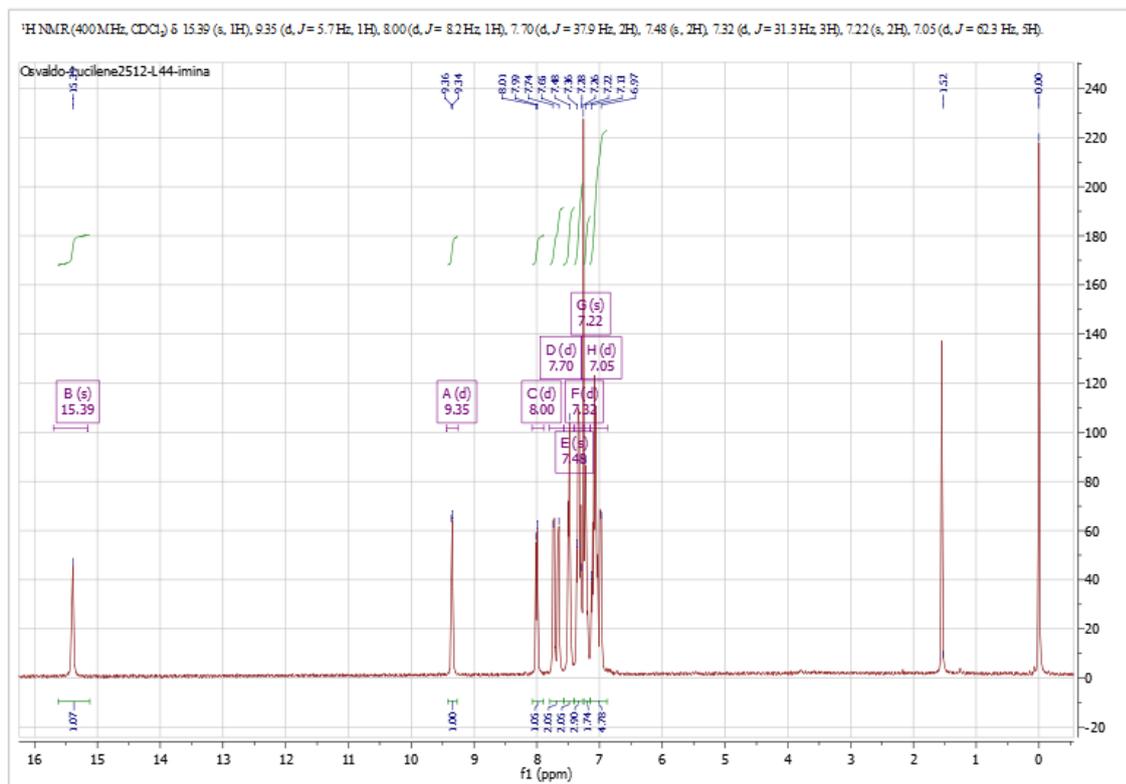


Figura 34A. Espectro de RMN <sup>1</sup>H do pré-ligante L9I.

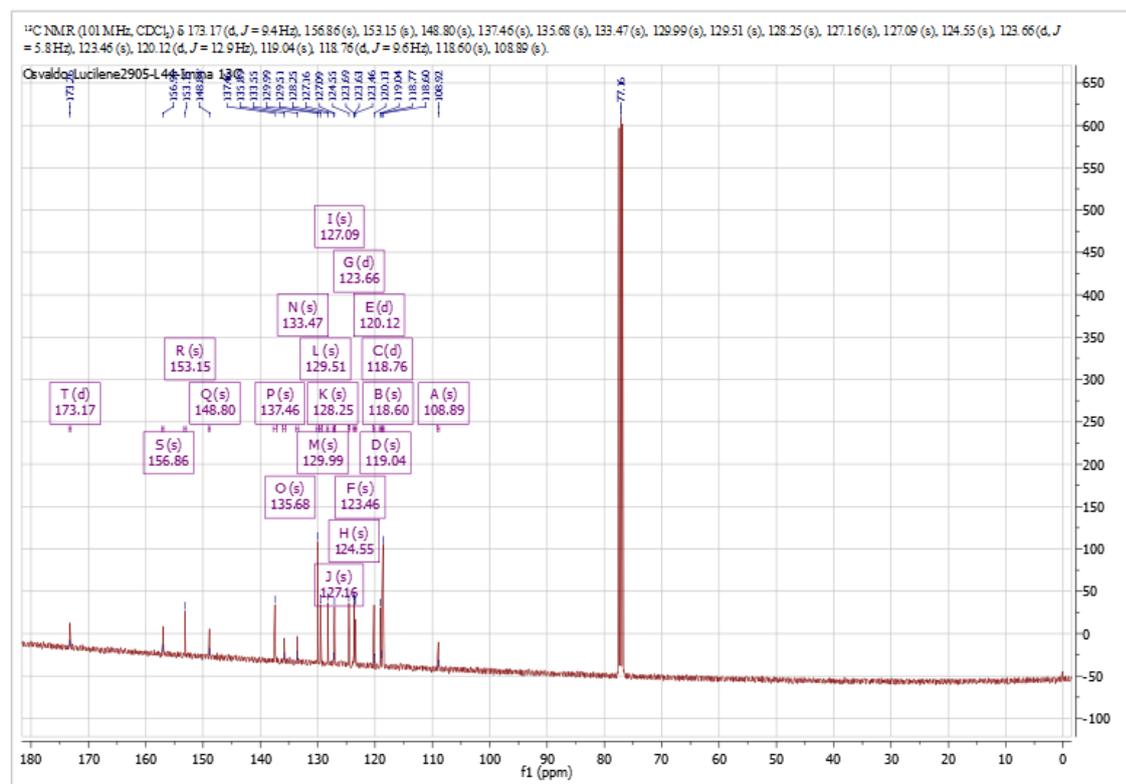
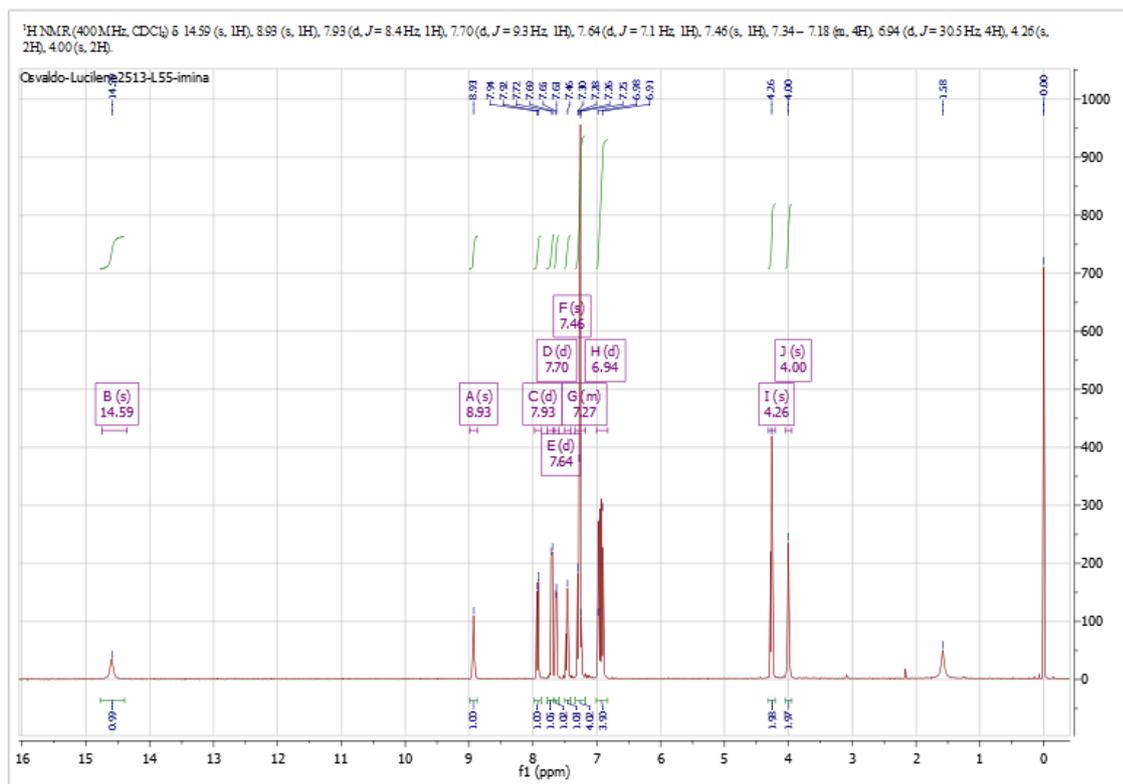
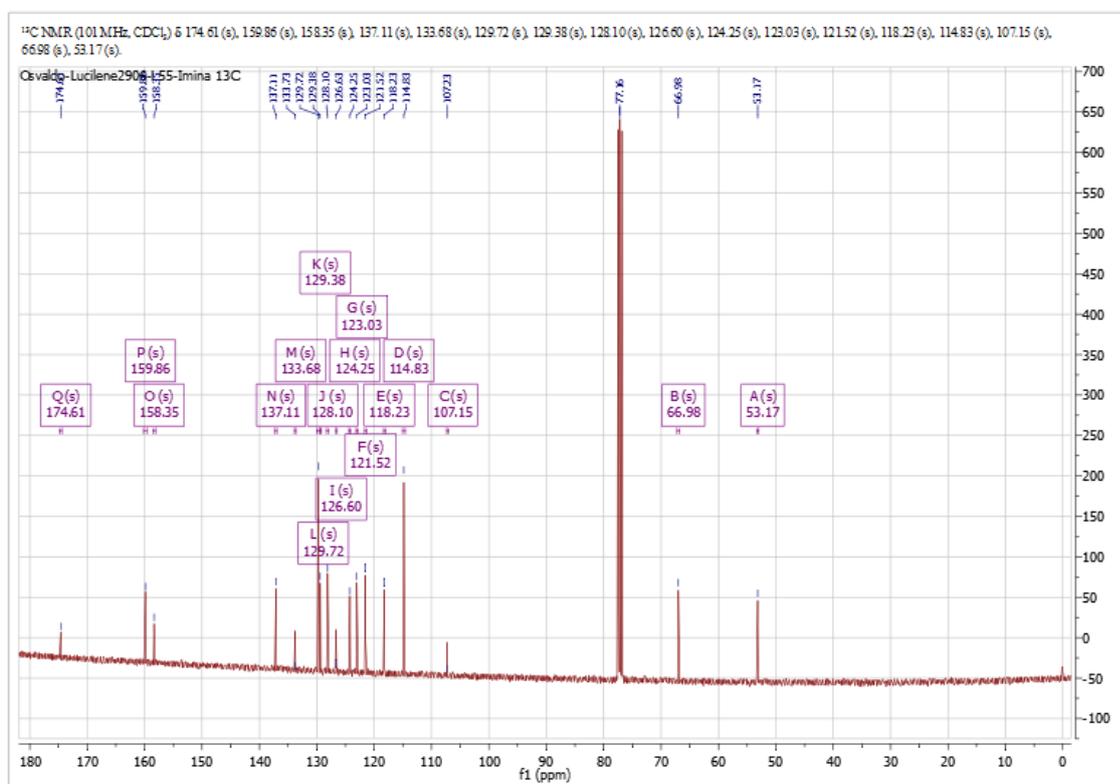


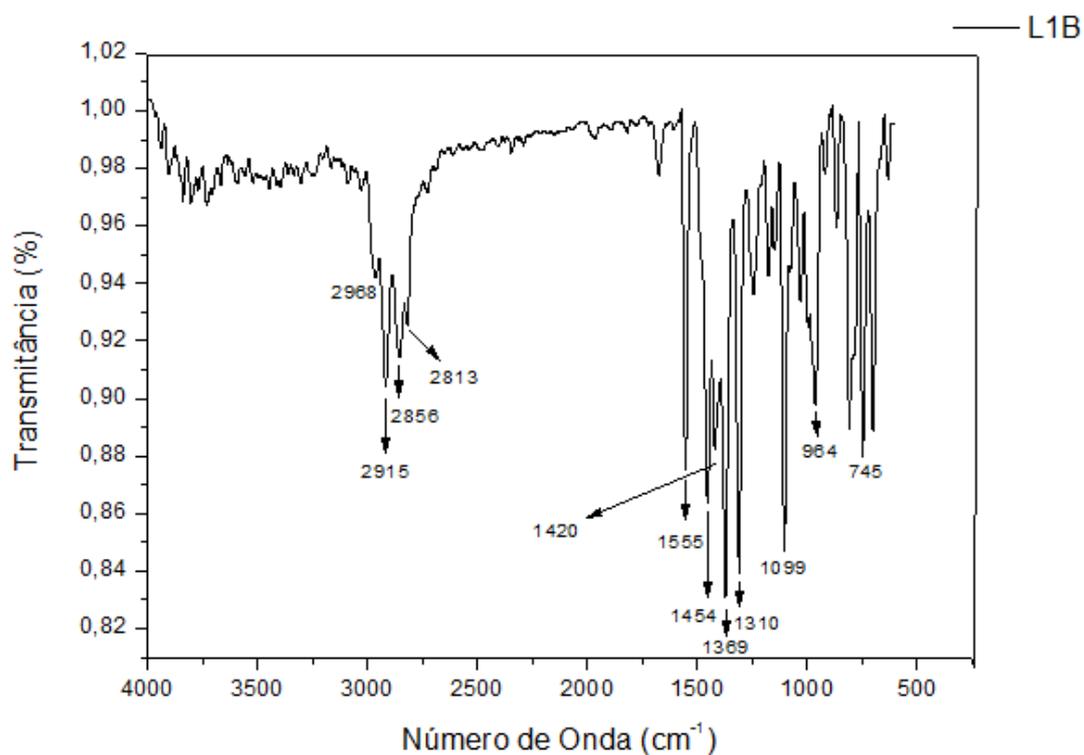
Figura 35A. Espectro de RMN <sup>13</sup>C do pré-ligante L9I.



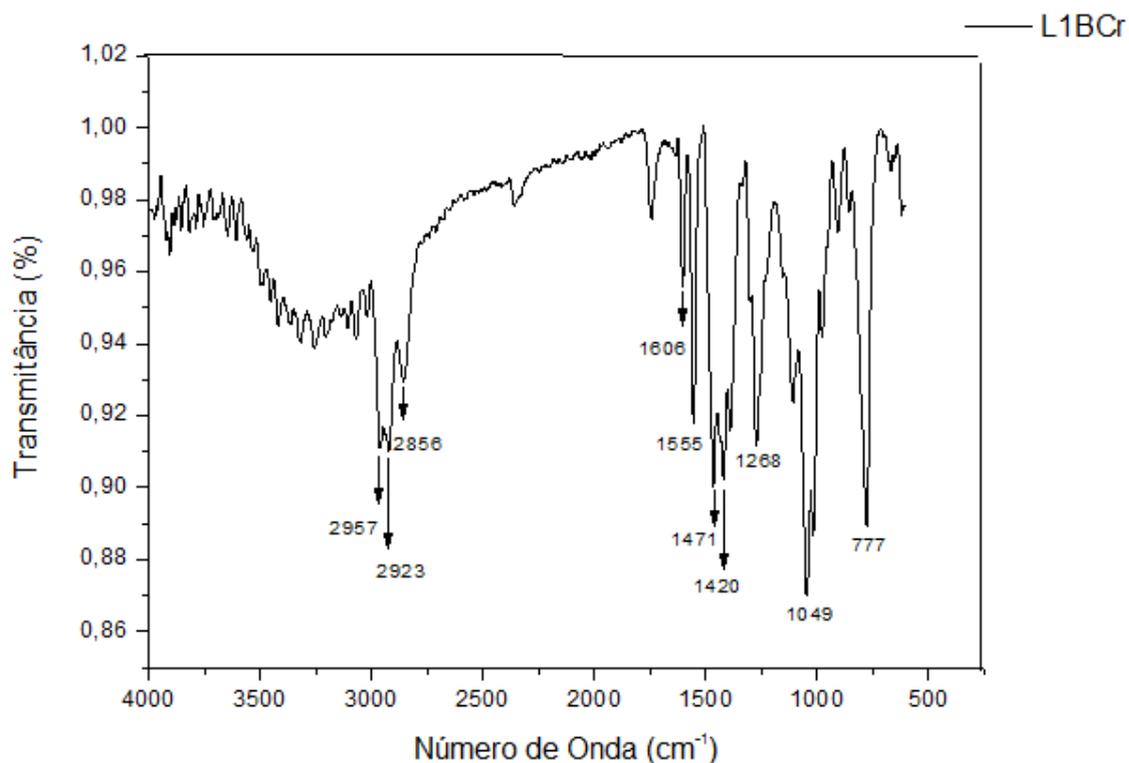
**Figura 36A.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H do pré-ligante **L10I**.



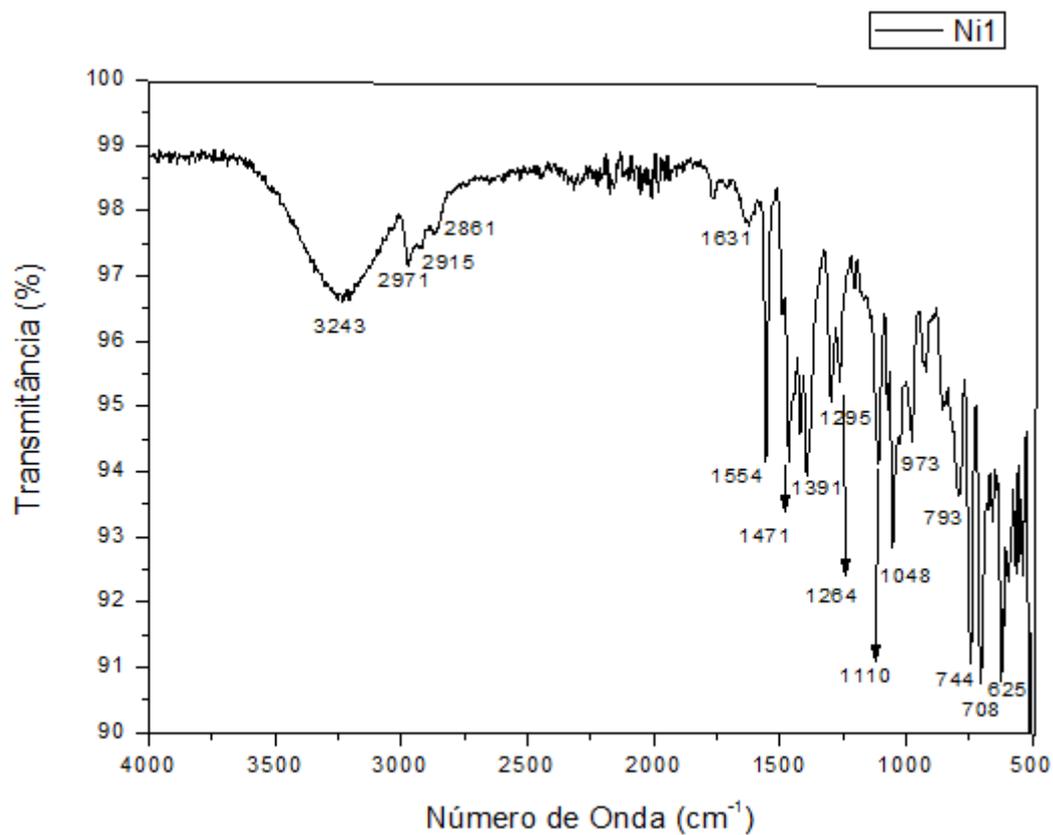
**Figura 37A.** Espectro de RMN <sup>13</sup>C do pré-ligante **L10I**.



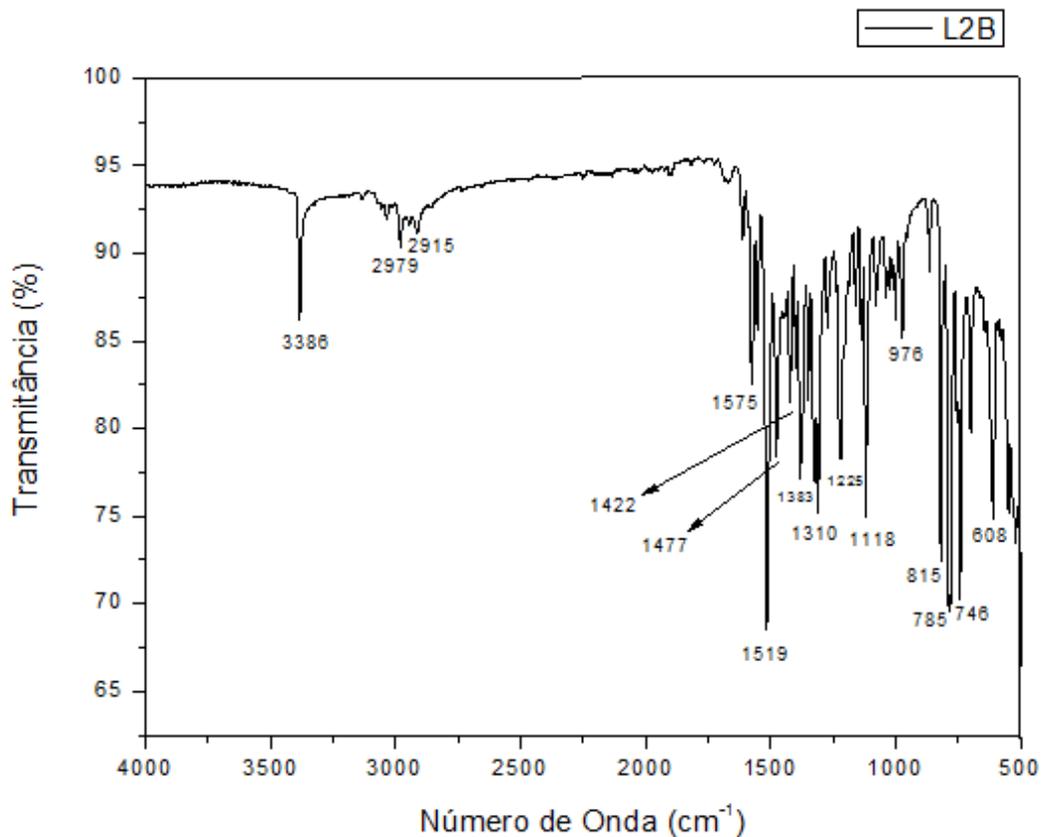
**Figura 38A.** Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm<sup>-1</sup>) **L1B**.



**Figura 39A.** Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm<sup>-1</sup>) **Cr1**.



**Figura 40A.** Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm<sup>-1</sup>) Ni1.



**Figura 41A.** Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm<sup>-1</sup>) L2B.

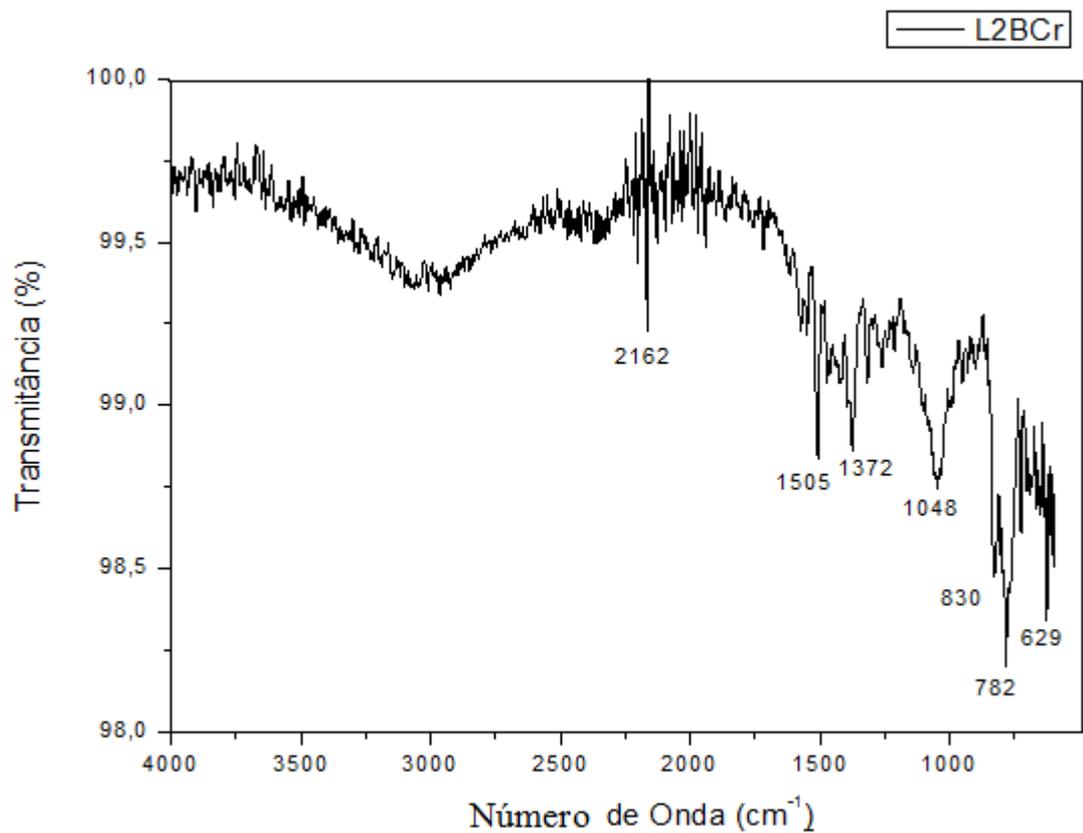


Figura 42A. Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe,  $\text{cm}^{-1}$ ) Cr2.

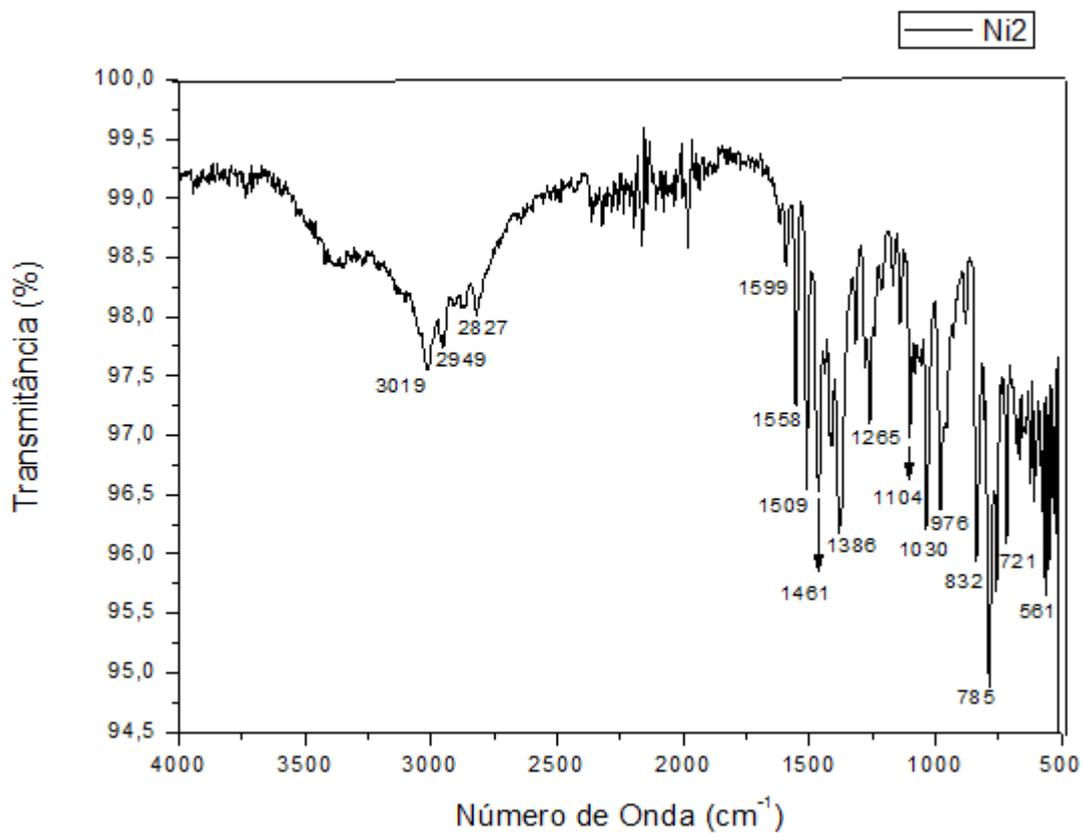
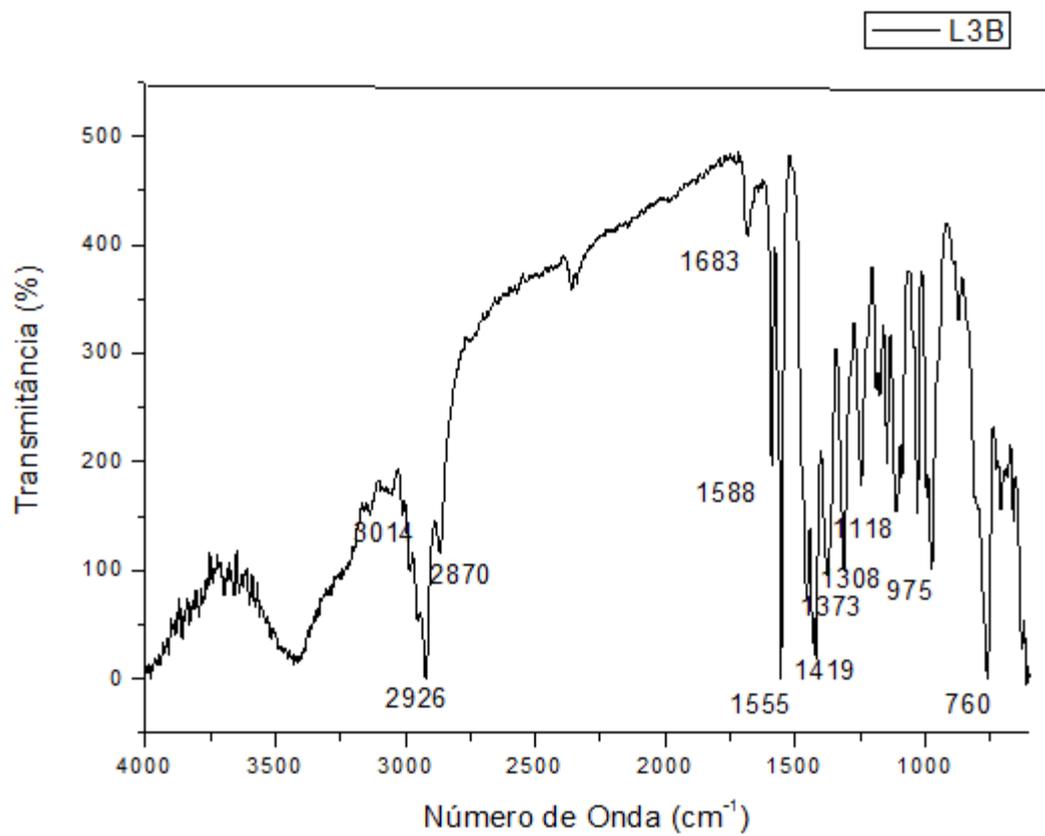
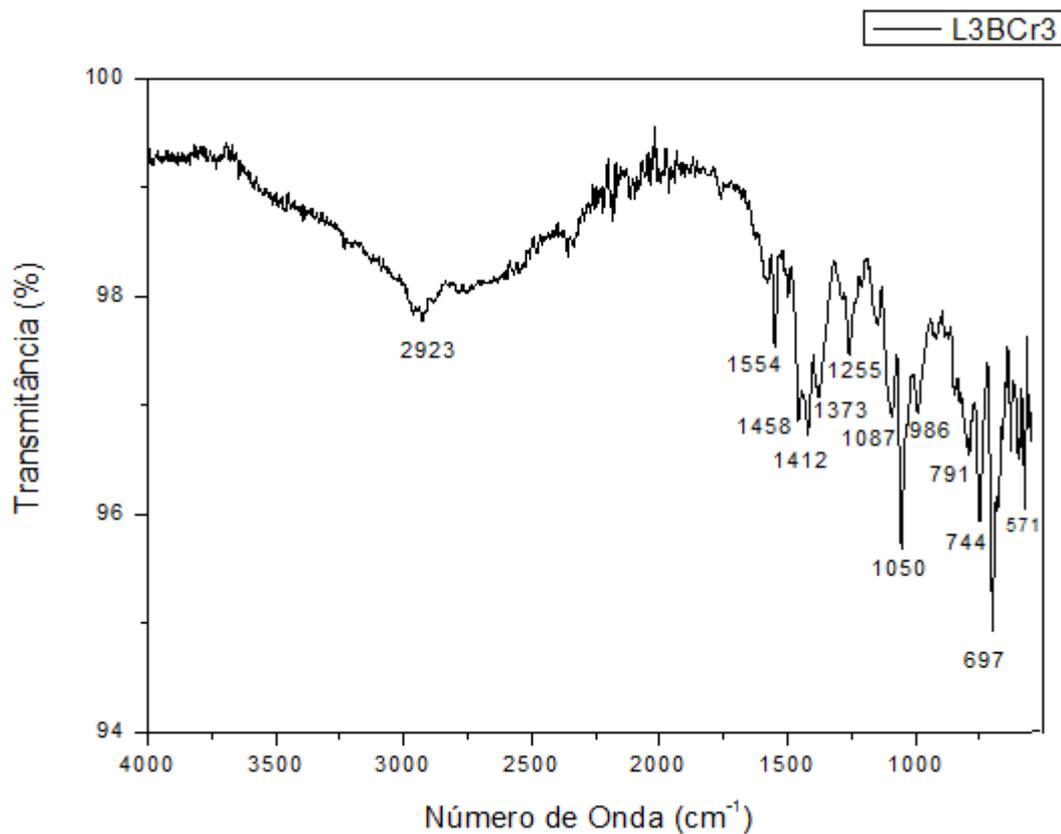


Figura 43A. Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe,  $\text{cm}^{-1}$ ) Ni2.



**Figura 44A.** Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm<sup>-1</sup>) L3B.



**Figura 45A.** Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm<sup>-1</sup>) Cr3.

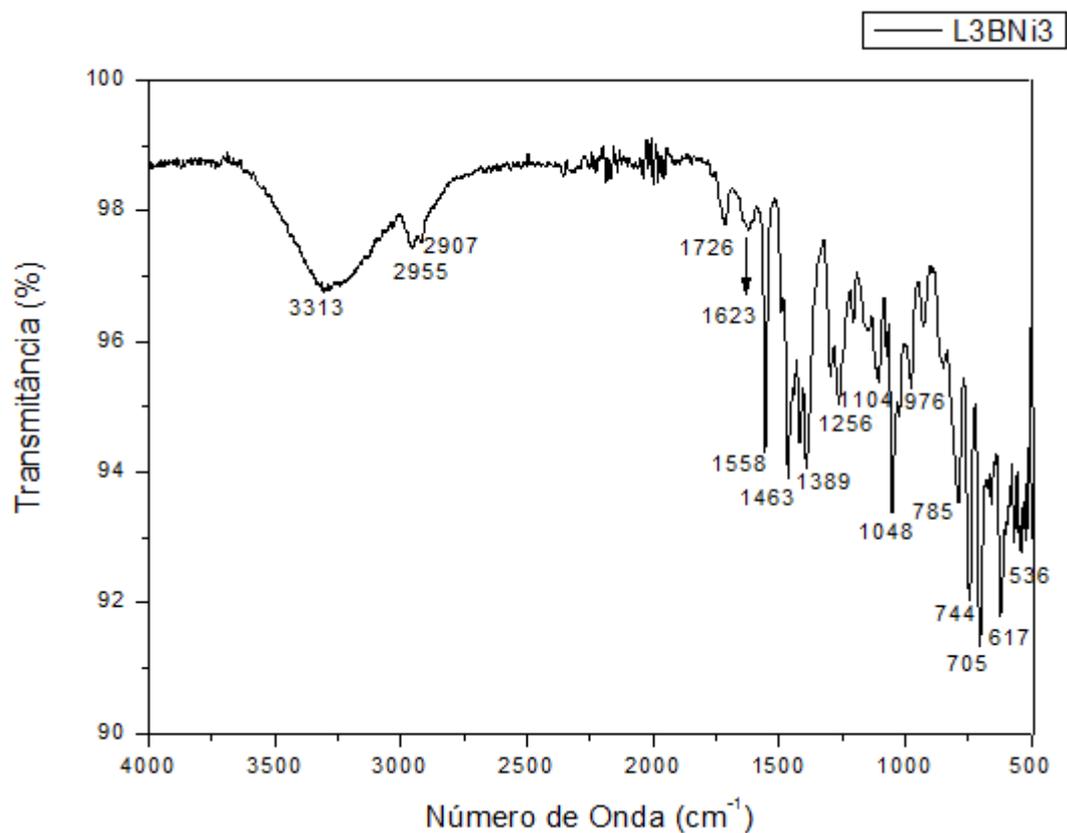


Figura 46A. Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm<sup>-1</sup>) Ni<sub>3</sub>.

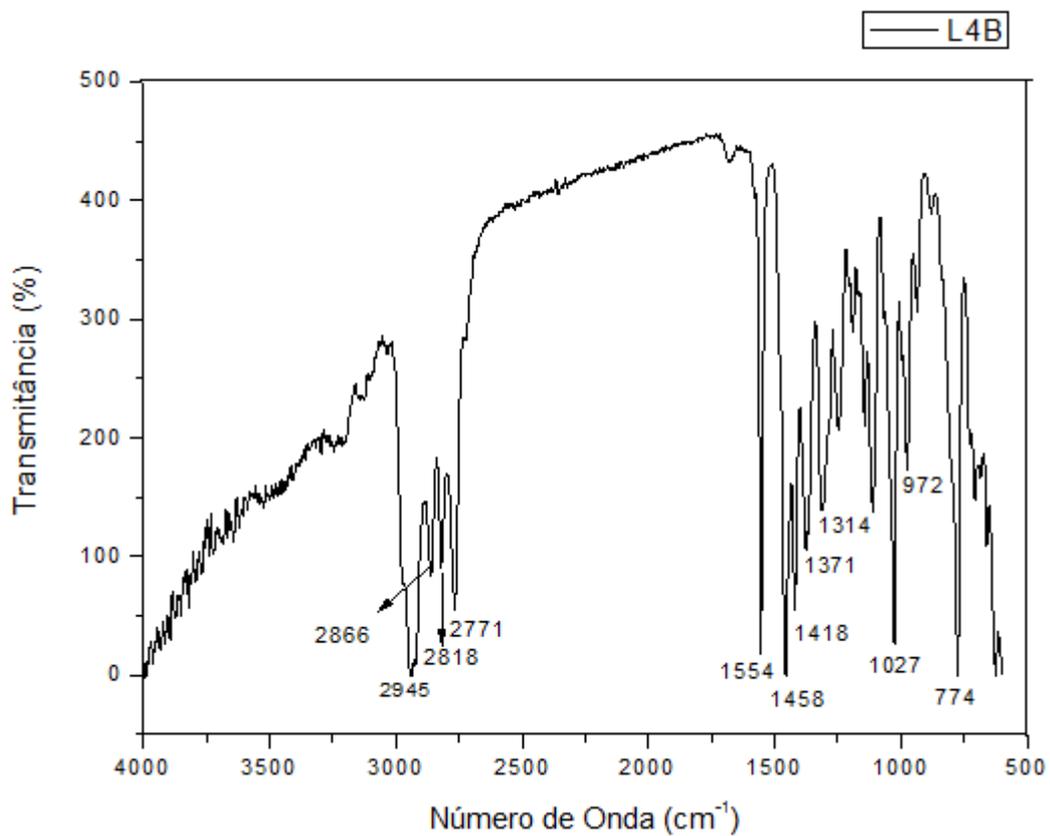
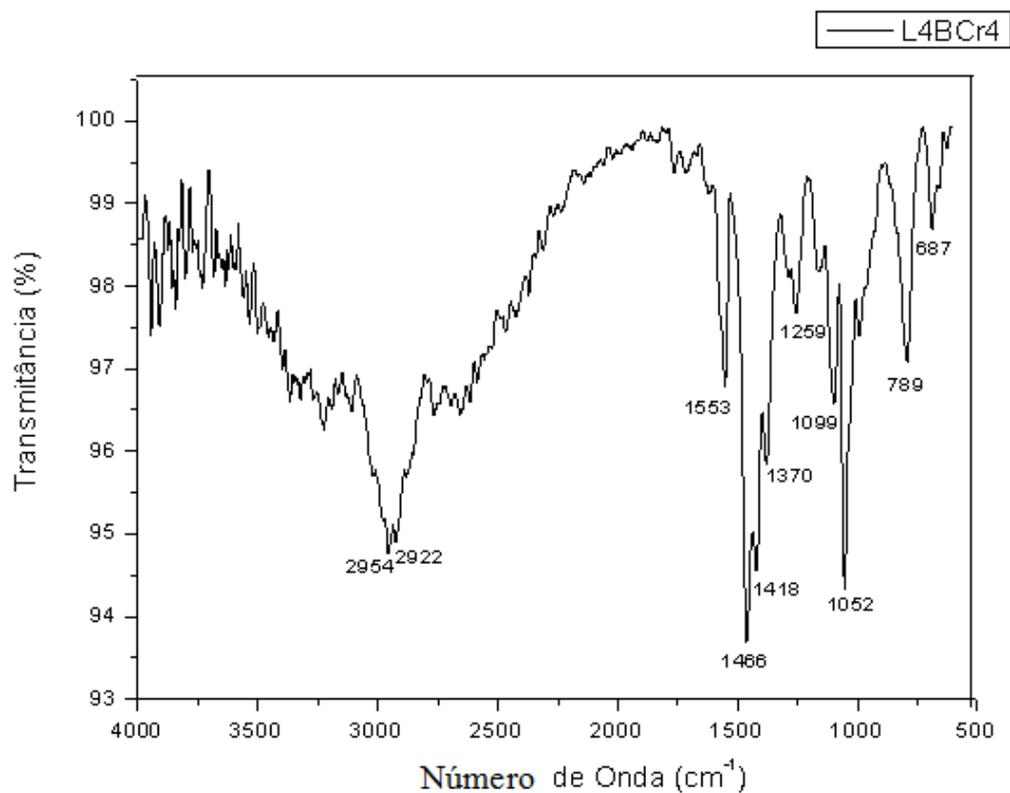
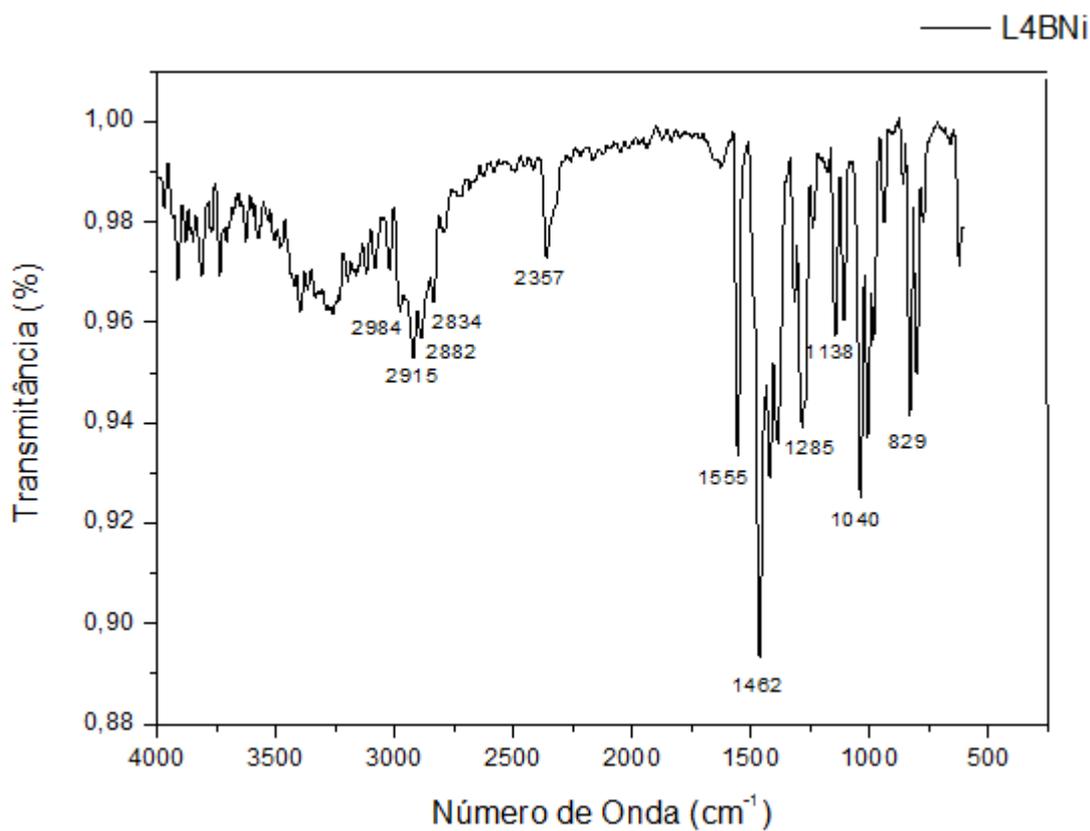


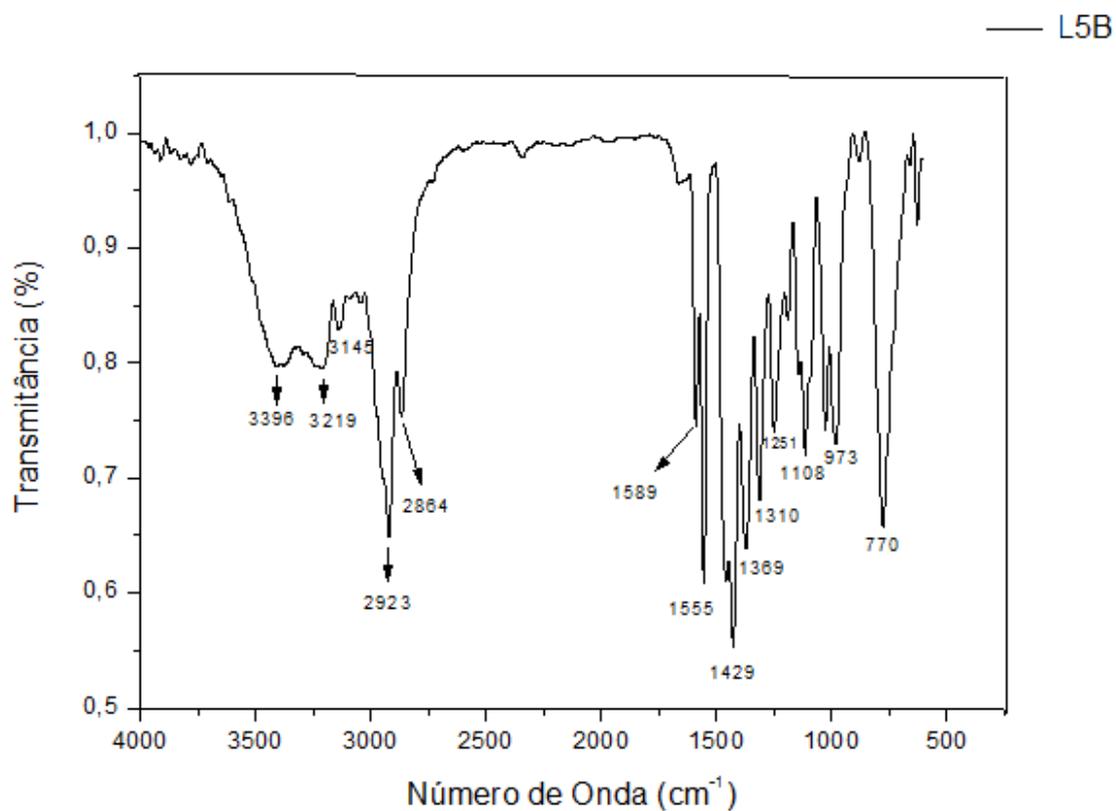
Figura 47A. Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm<sup>-1</sup>) L4B.



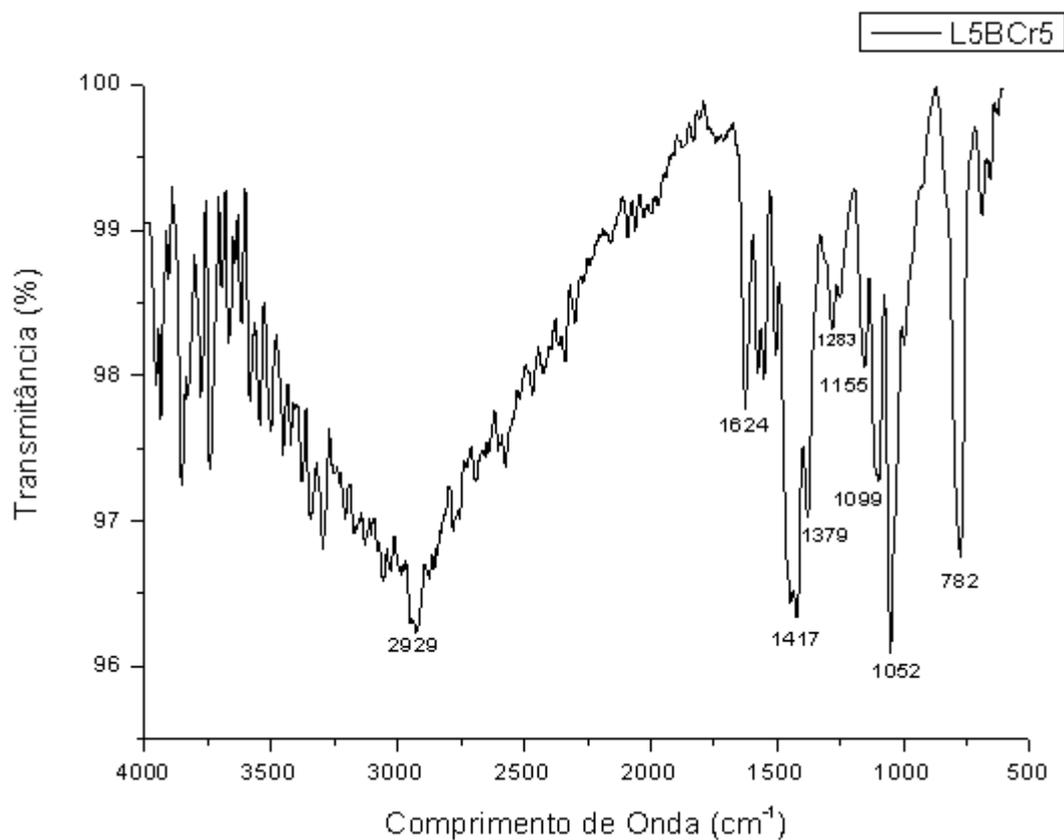
**Figura 48A.** Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm<sup>-1</sup>) Cr4.



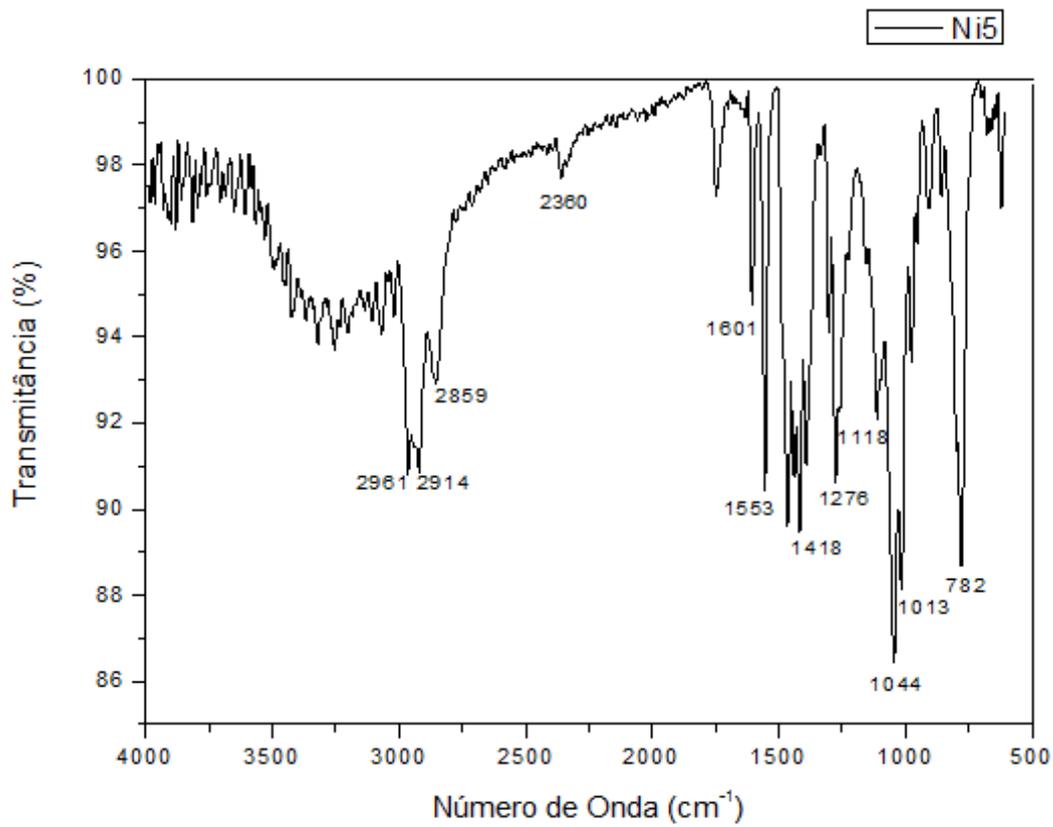
**Figura 49A.** Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm<sup>-1</sup>) Ni4.



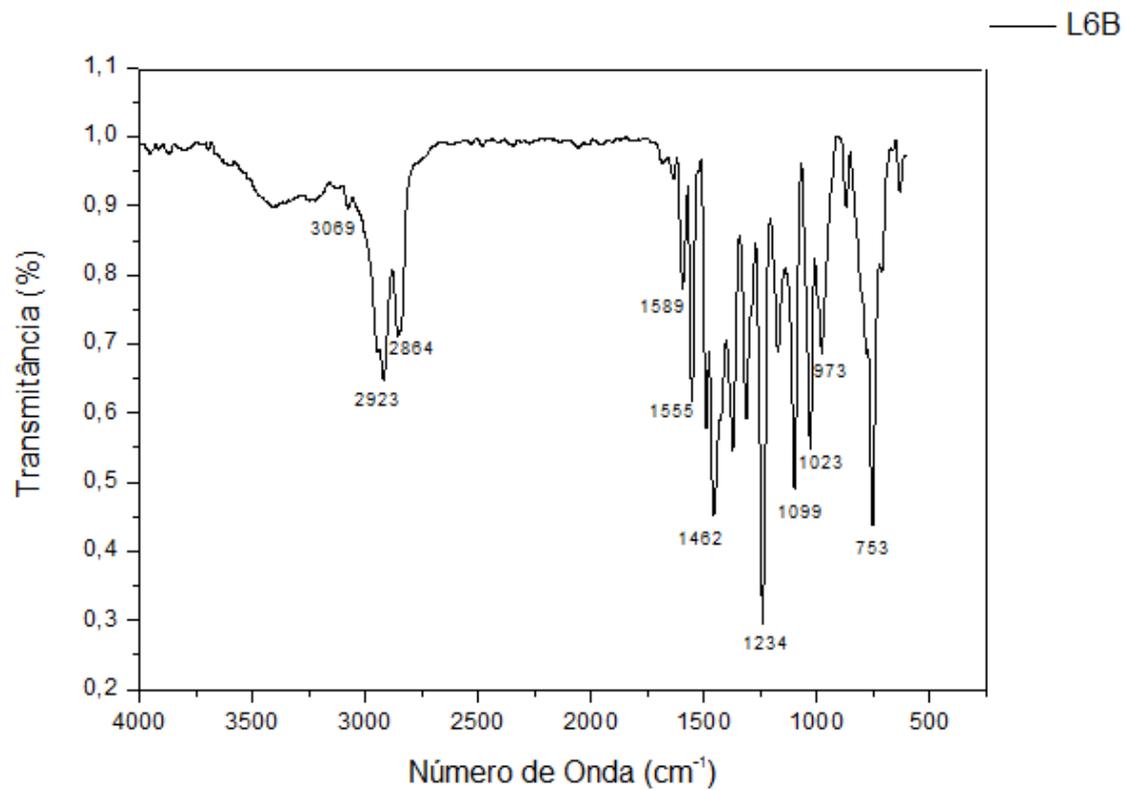
**Figura 50A.** Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe,  $\text{cm}^{-1}$ ) L5B.



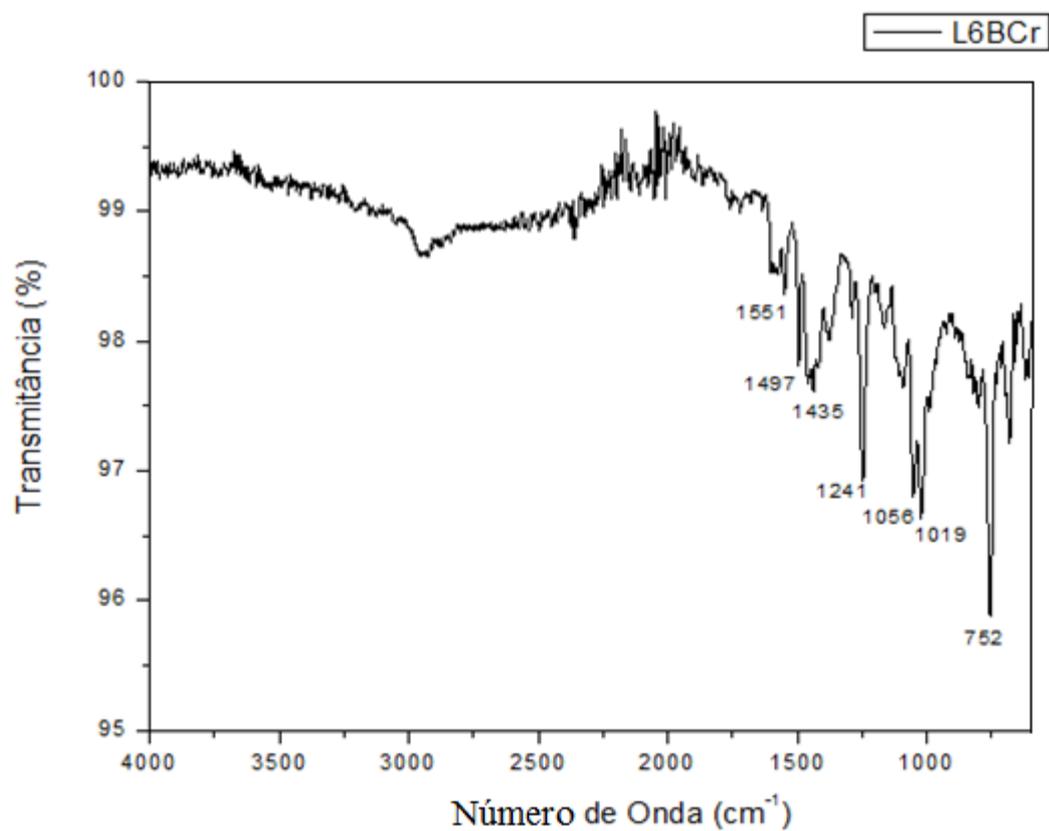
**Figura 51A.** Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe,  $\text{cm}^{-1}$ ) Cr5.



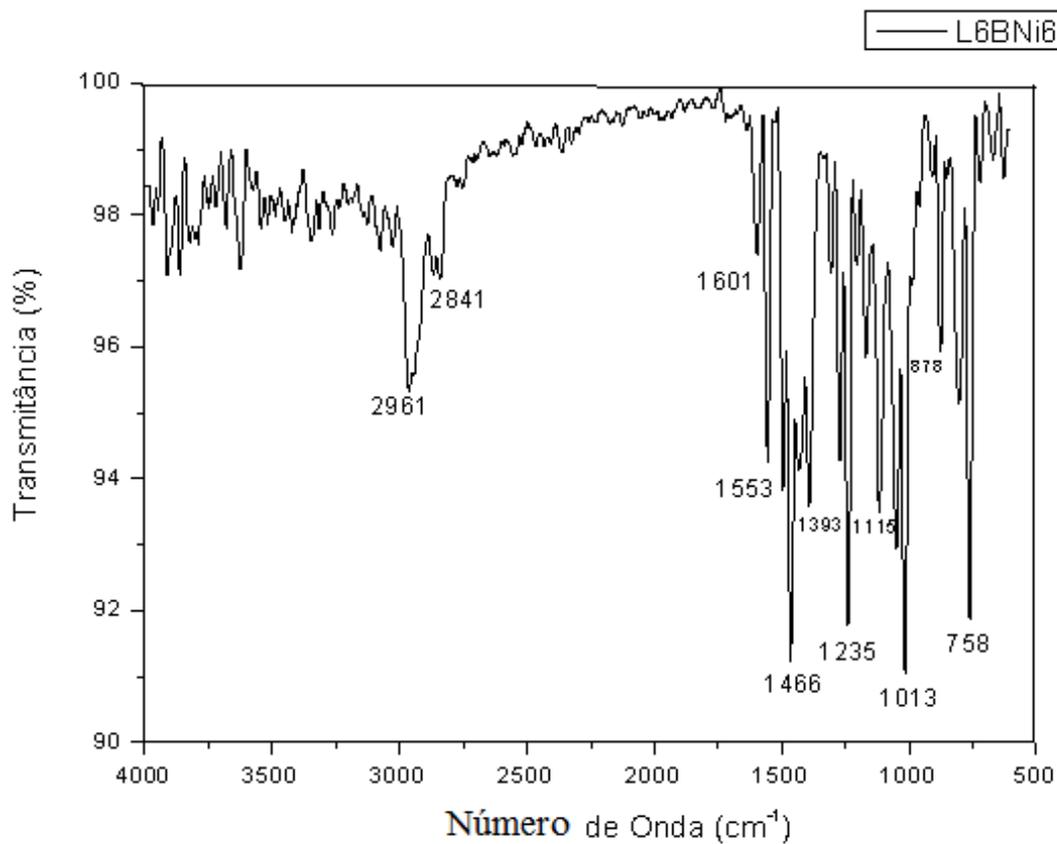
**Figura 52A.** Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe,  $\text{cm}^{-1}$ ) Ni5.



**Figura 53A.** Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe,  $\text{cm}^{-1}$ ) L6B.



**Figura 54A.** Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm<sup>-1</sup>) Cr6.



**Figura 55A.** Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm<sup>-1</sup>) Ni6.

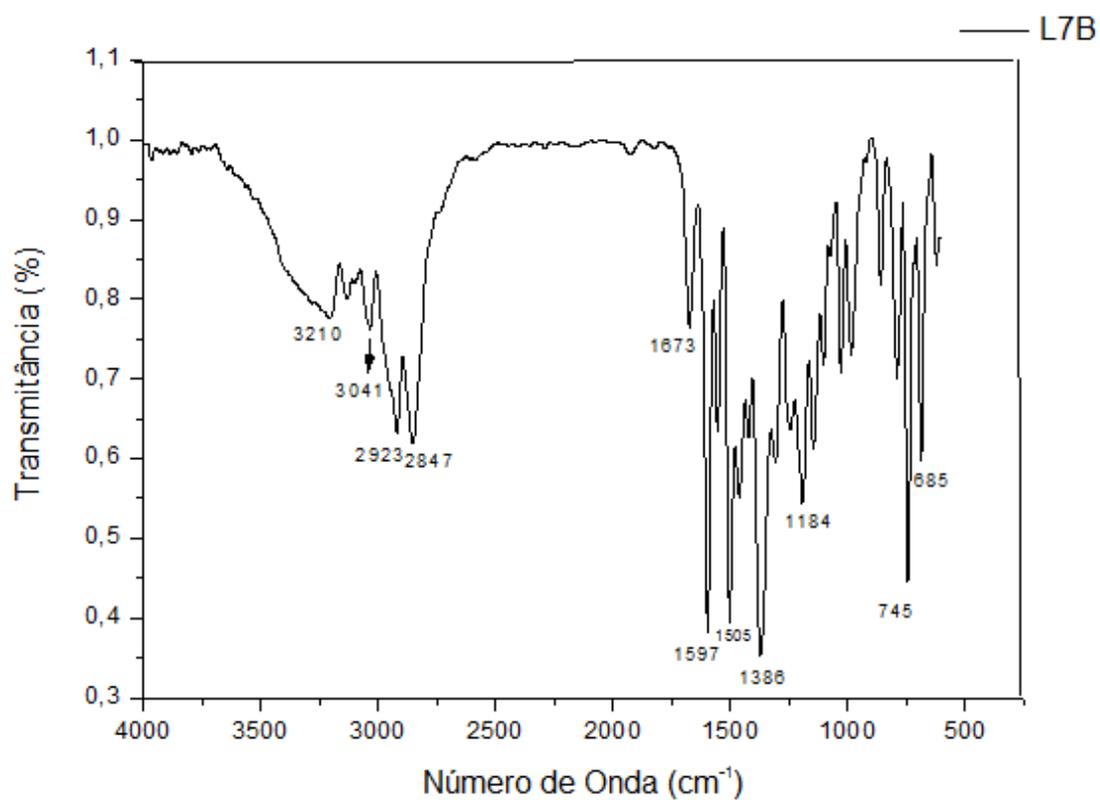


Figura 56A. Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm<sup>-1</sup>) L7B.

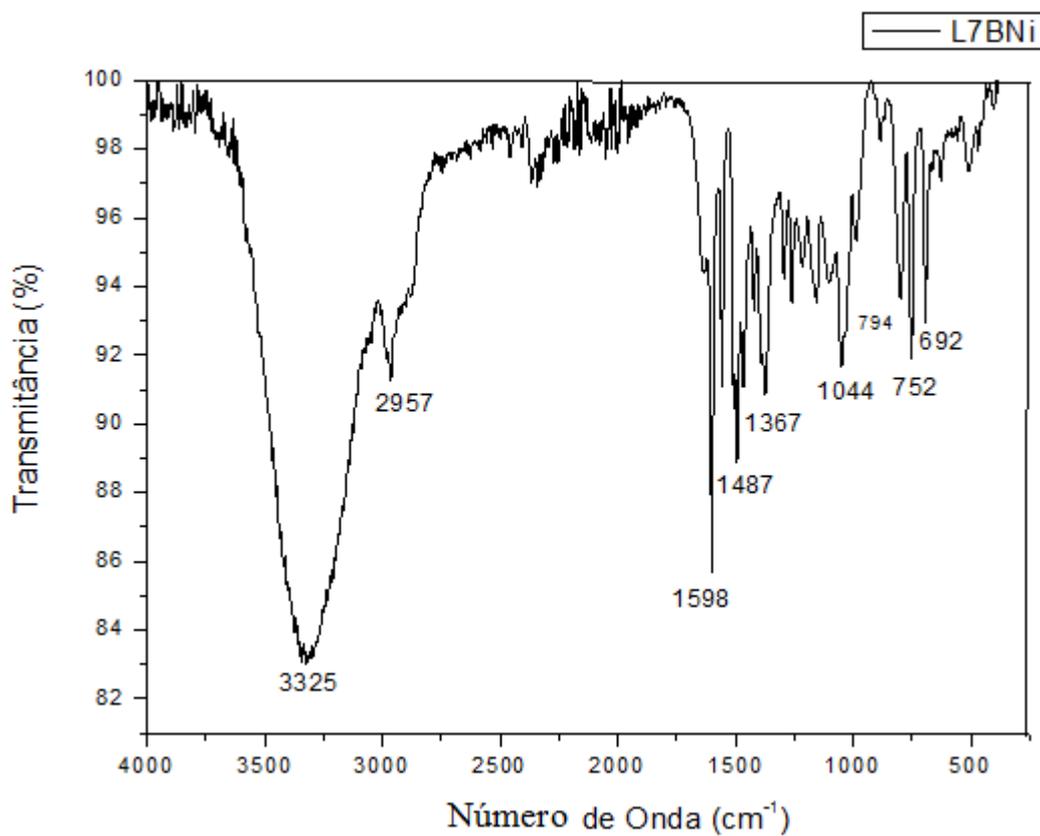
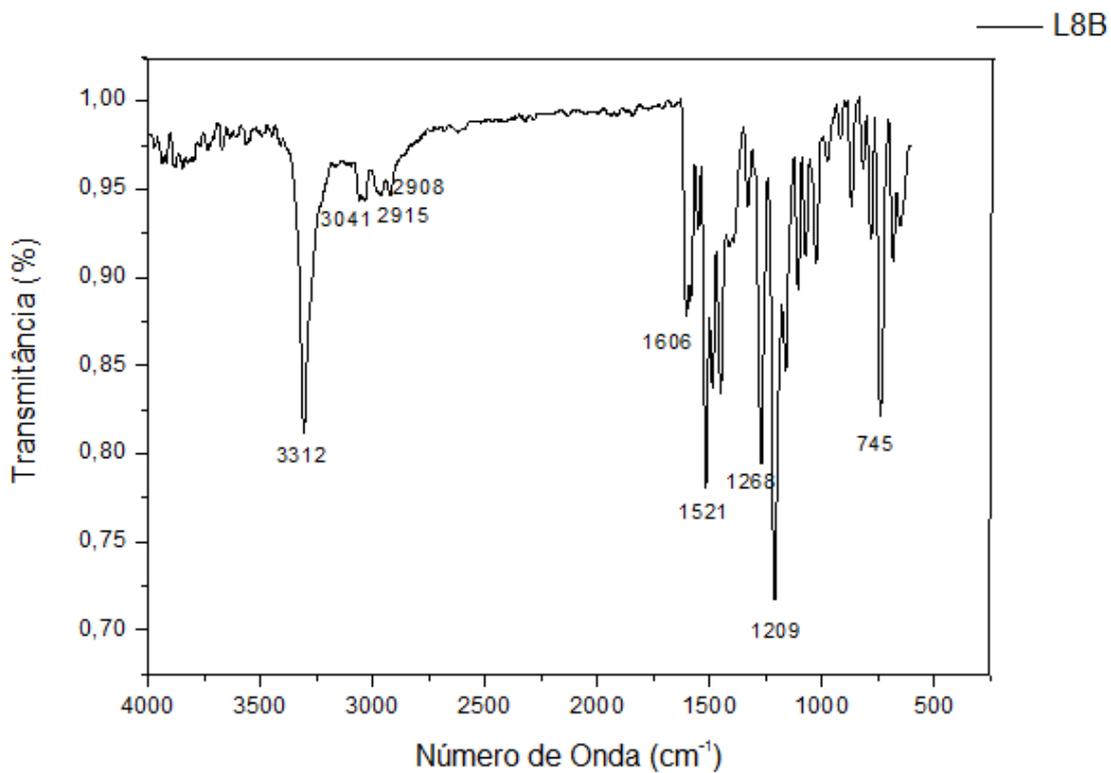
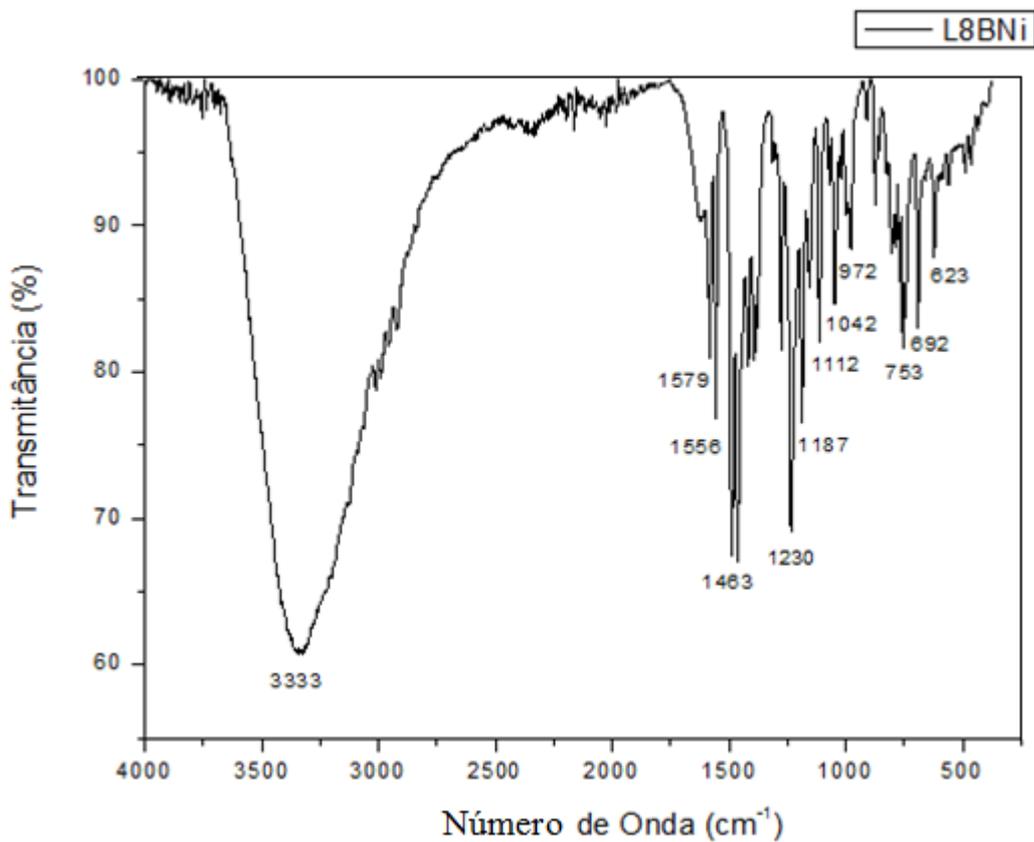


Figura 57A. Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm<sup>-1</sup>) Ni7.



**Figura 58A.** Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm<sup>-1</sup>) L8B.



**Figura 59A.** Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm<sup>-1</sup>) Ni8.

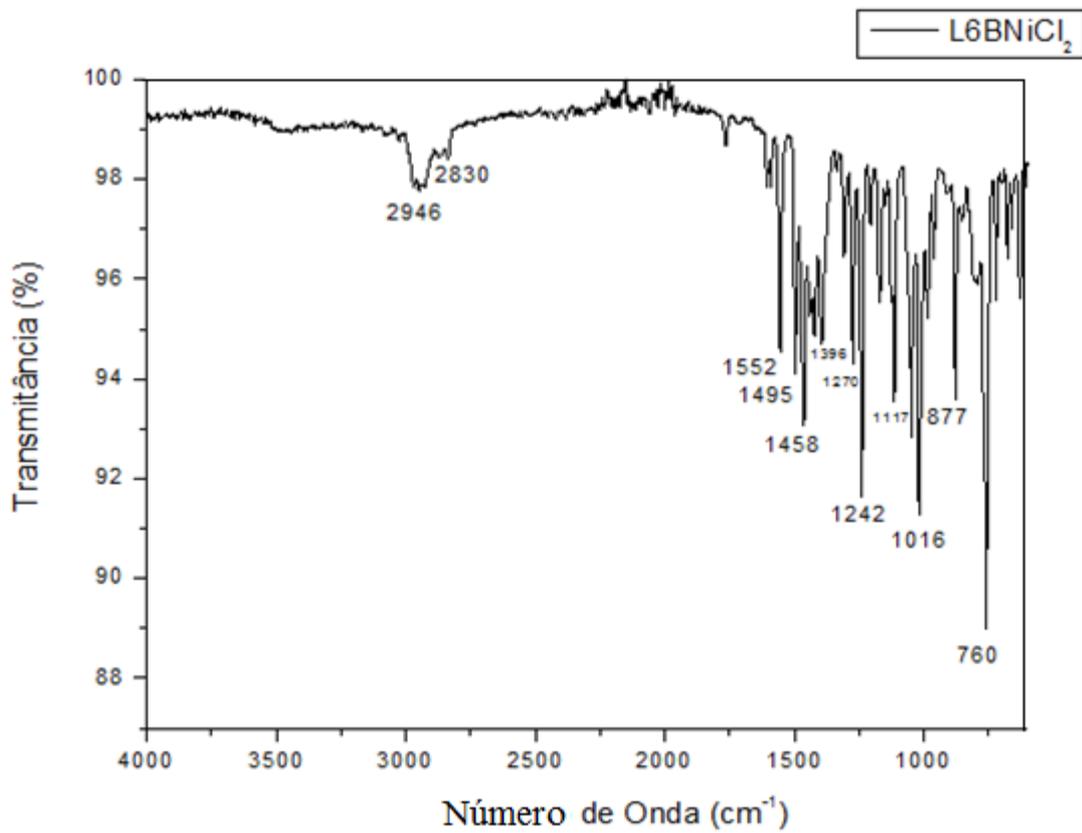


Figura 60A. Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm<sup>-1</sup>) Ni9.

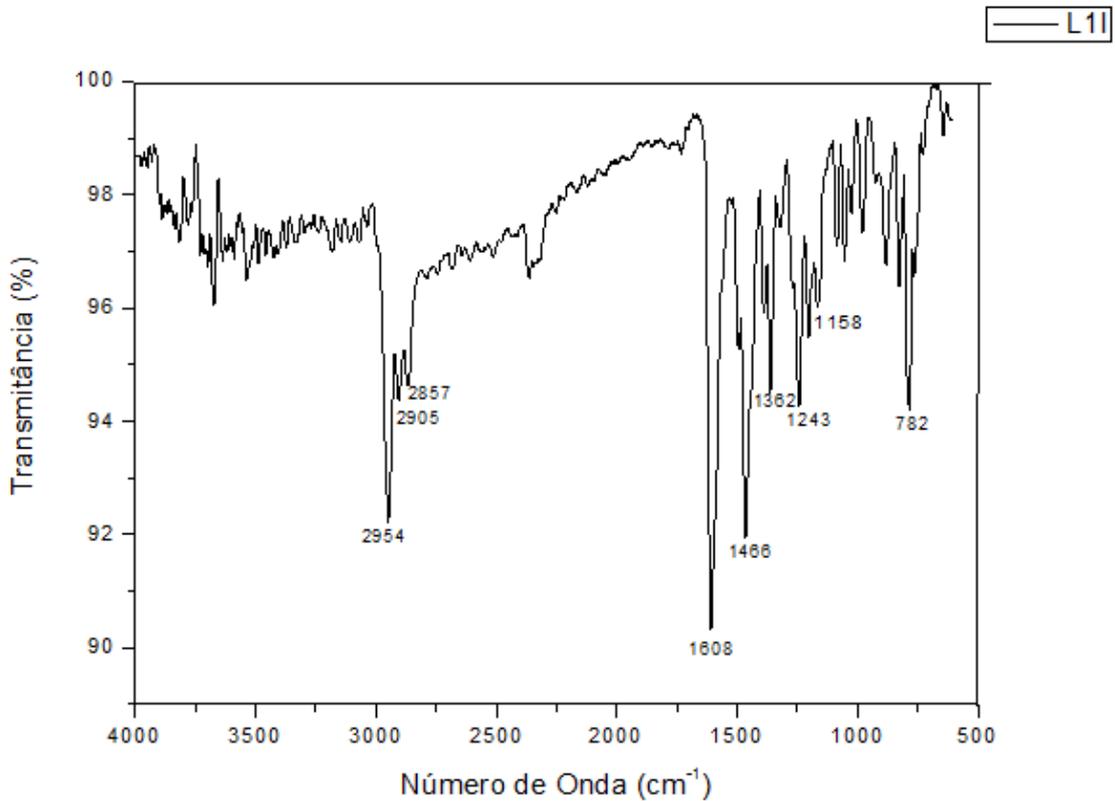


Figura 61A. Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm<sup>-1</sup>) L1I.

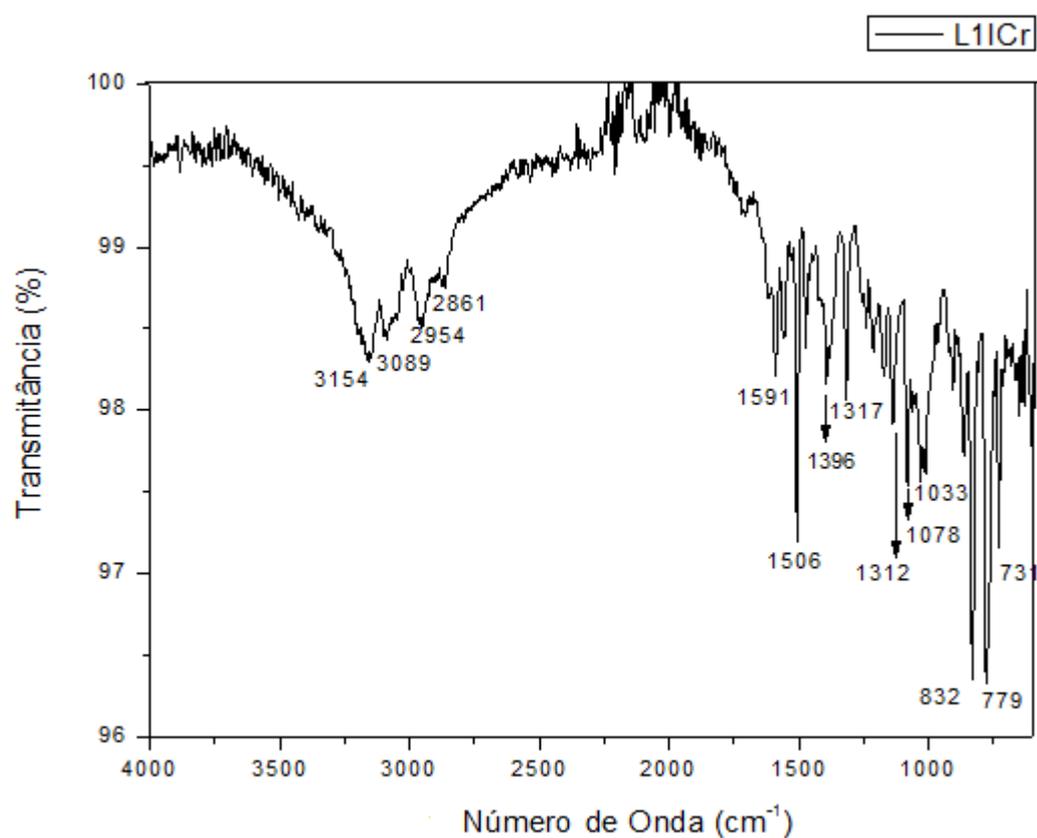


Figura 62A. Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm<sup>-1</sup>) Cr7.

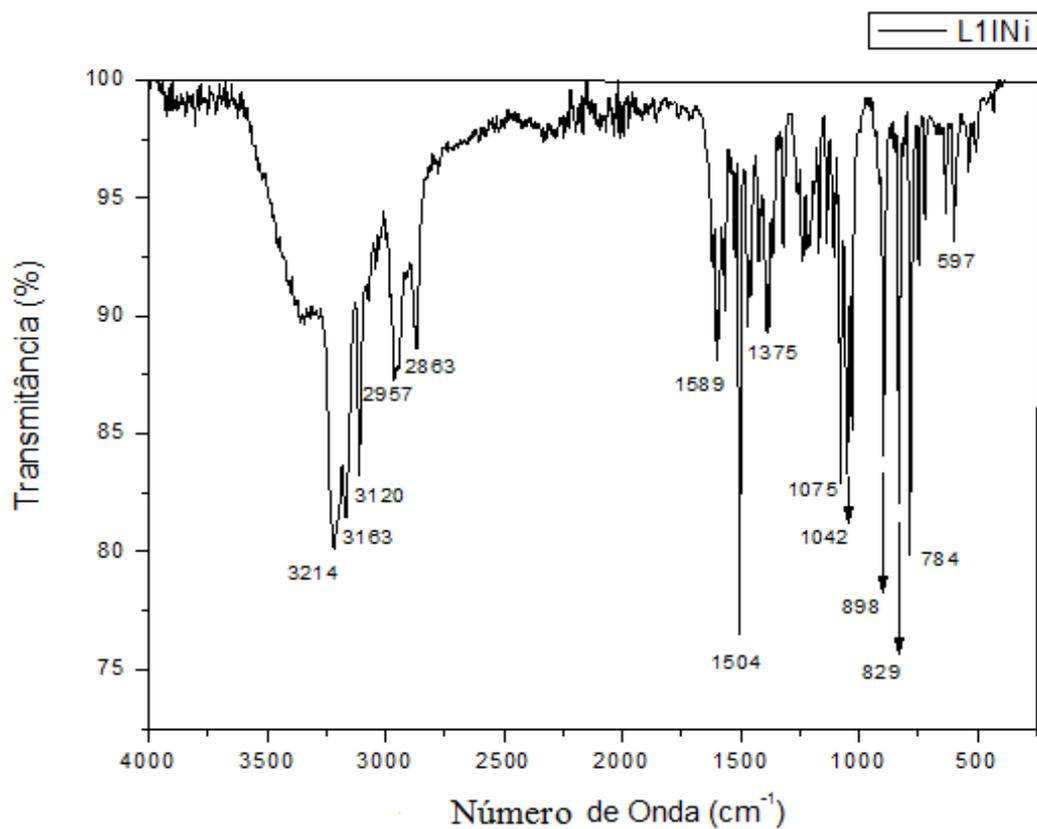
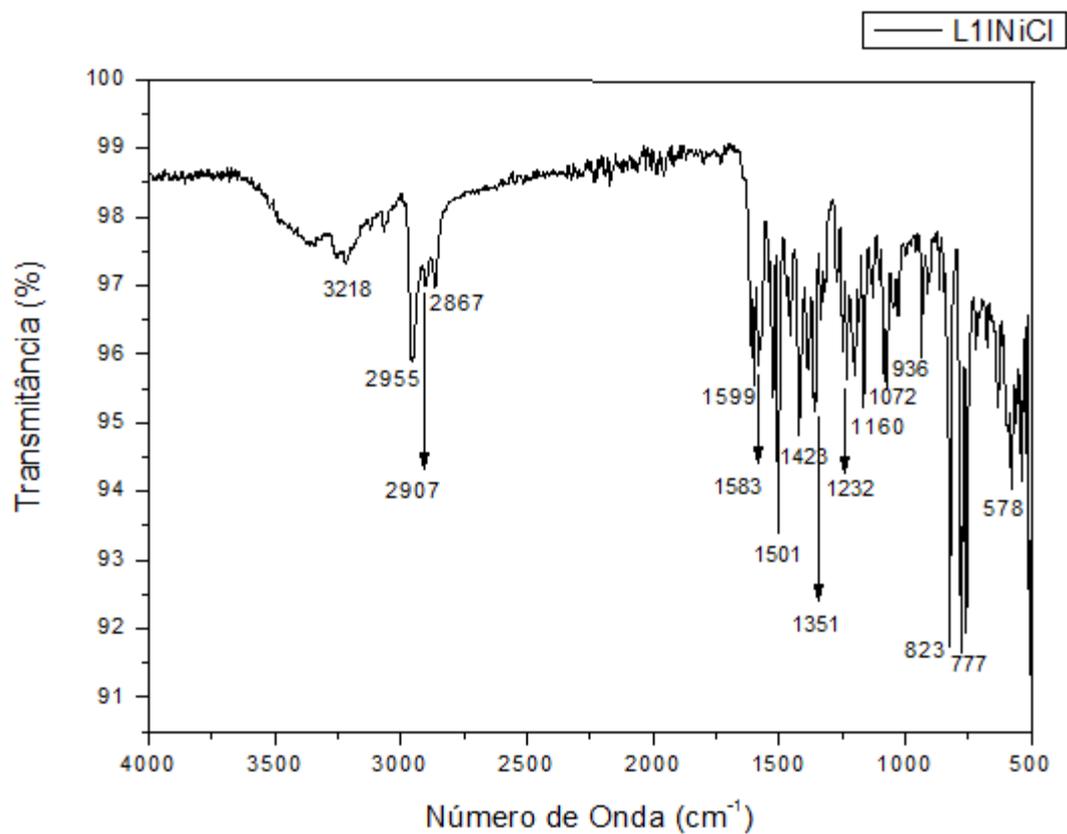
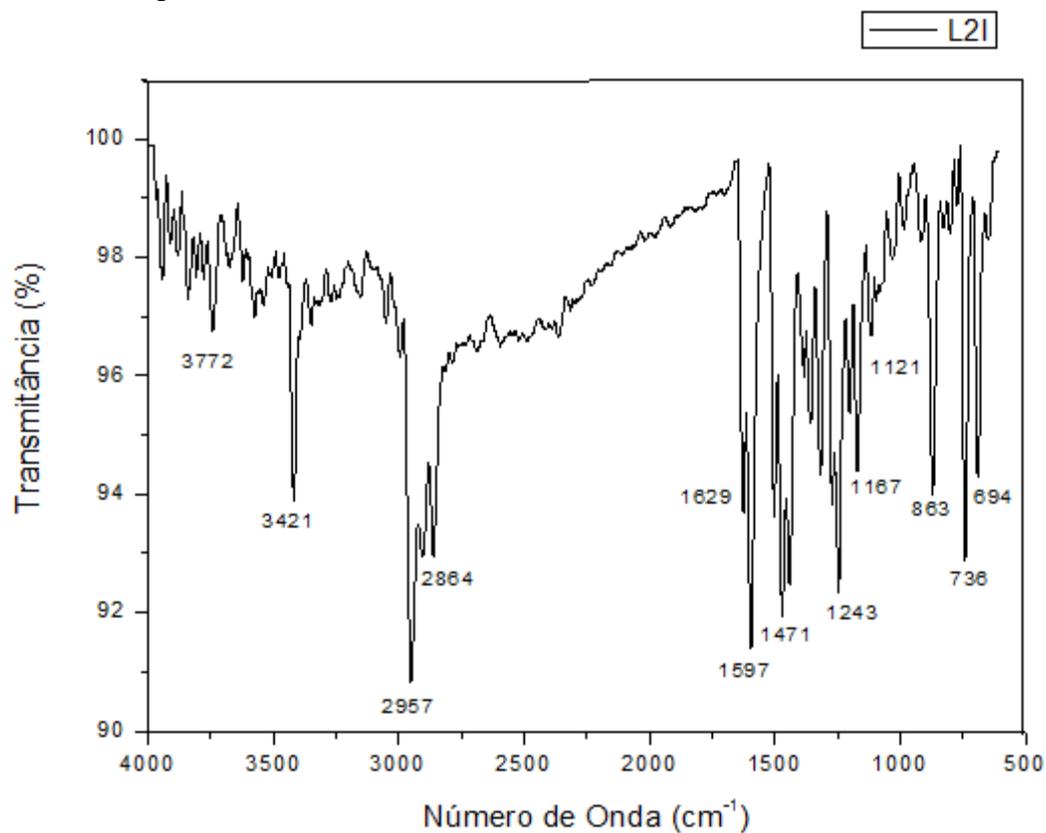


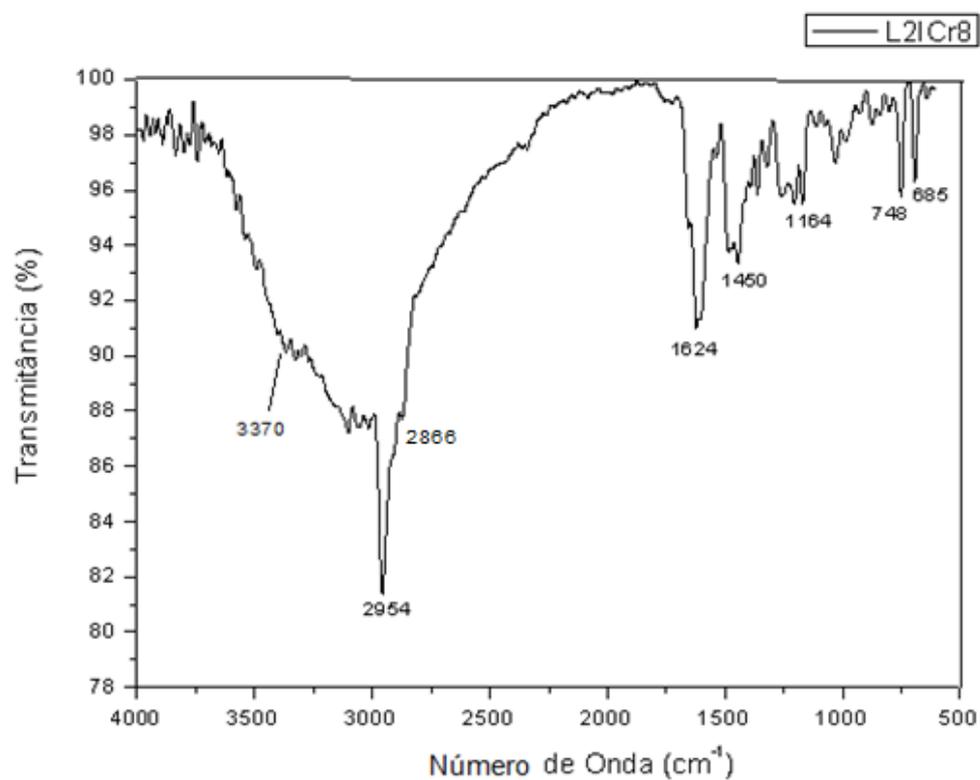
Figura 63A. Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm<sup>-1</sup>) Ni10.



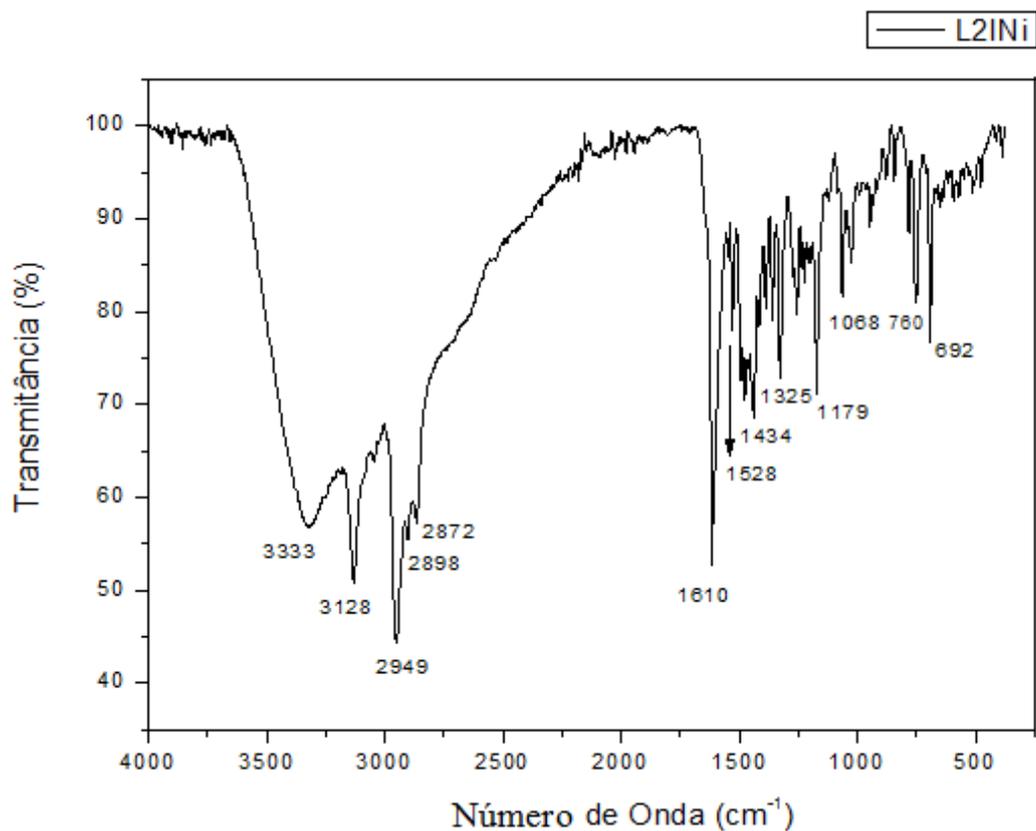
**Figura 64A.** Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm<sup>-1</sup>) Ni20.



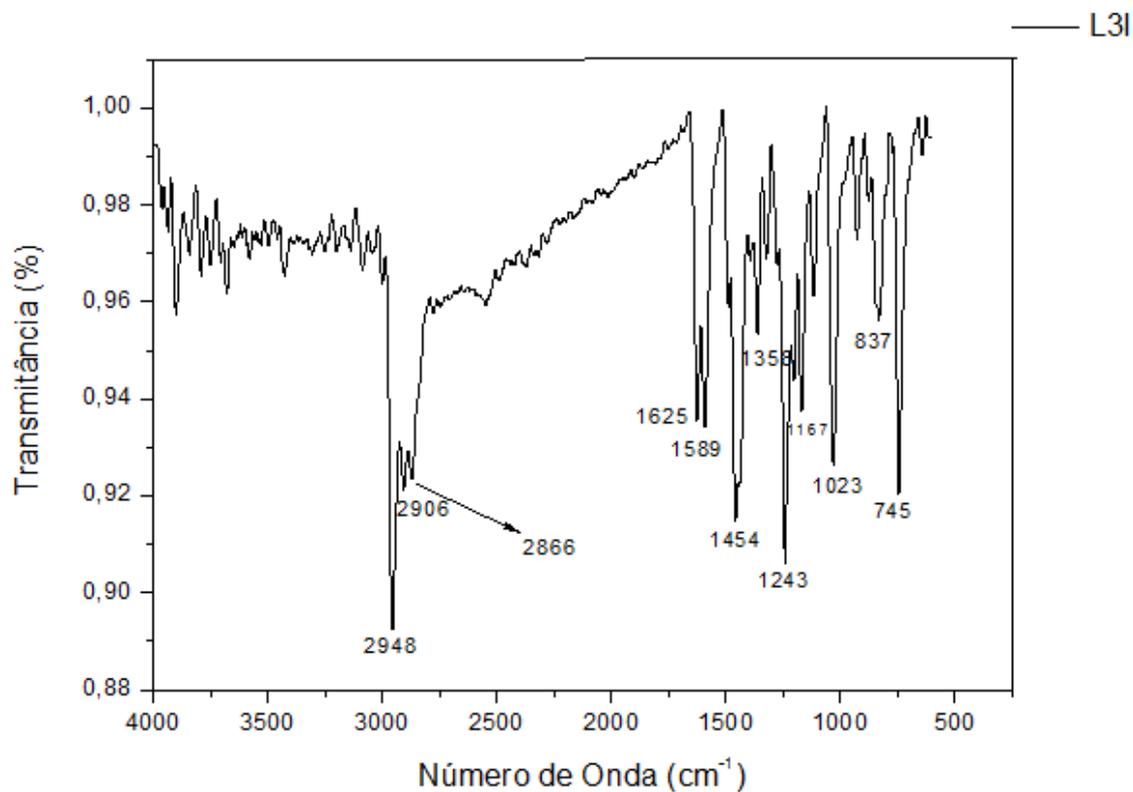
**Figura 65A.** Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm<sup>-1</sup>) L2I.



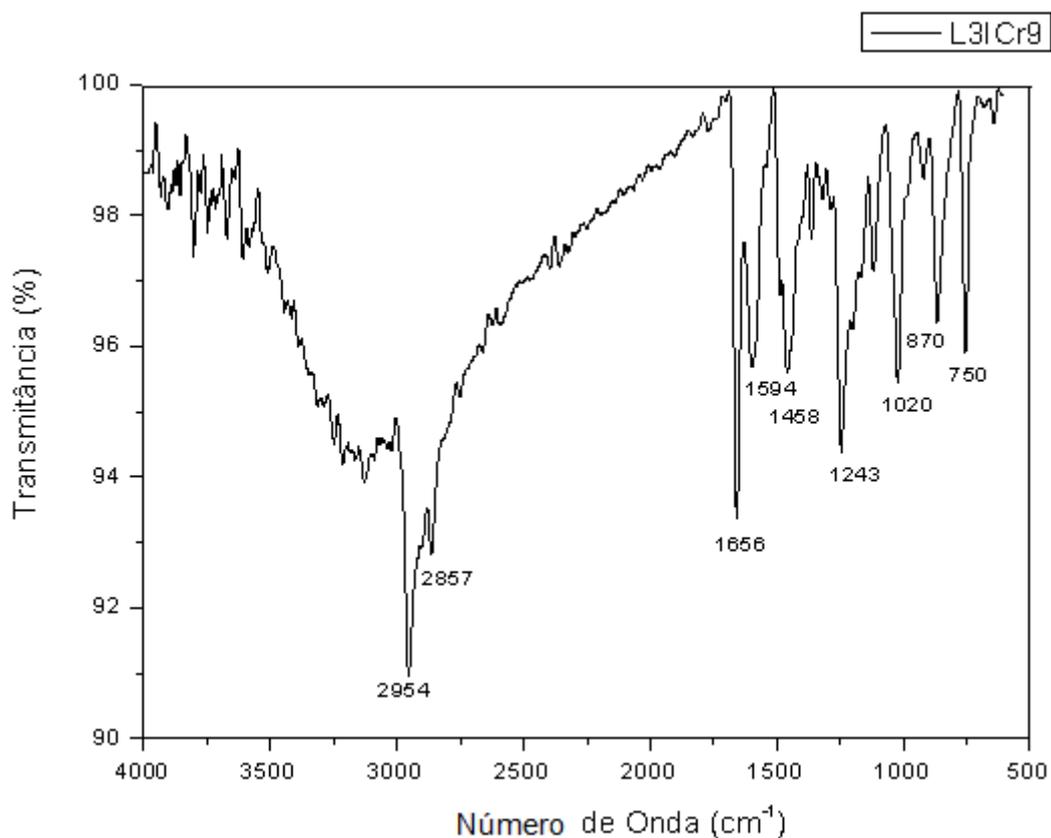
**Figura 66A.** Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm<sup>-1</sup>) Cr8.



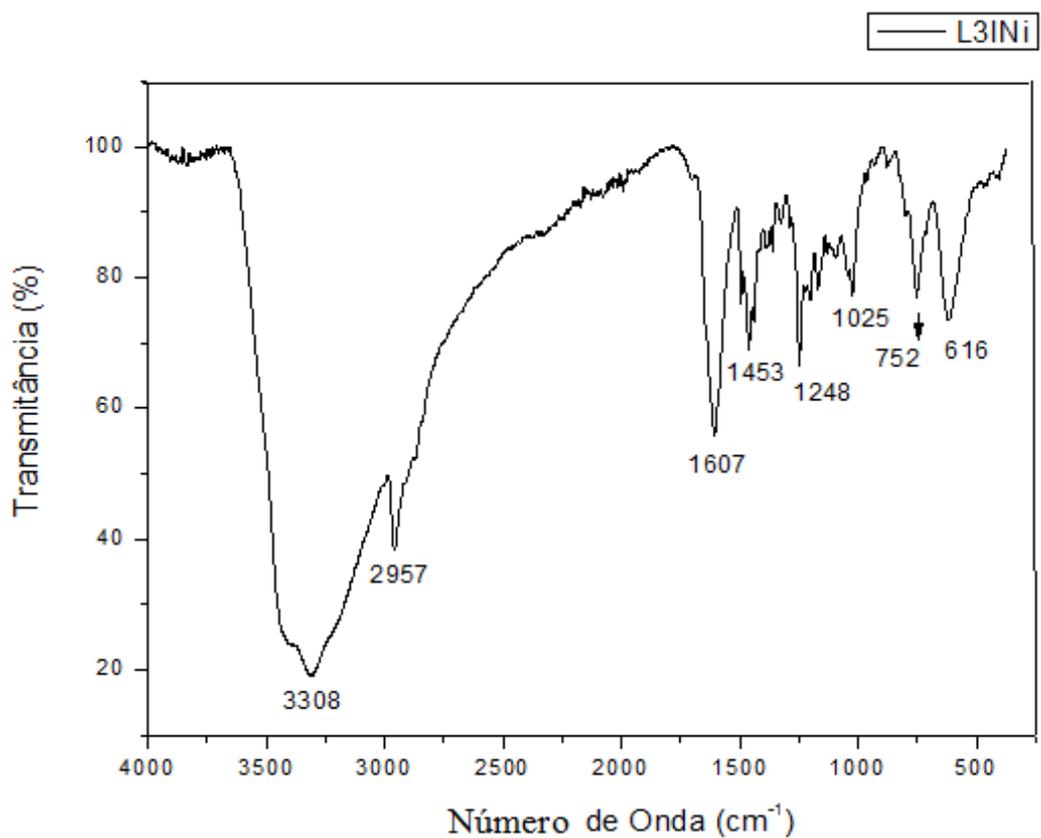
**Figura 67A.** Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm<sup>-1</sup>) Ni11.



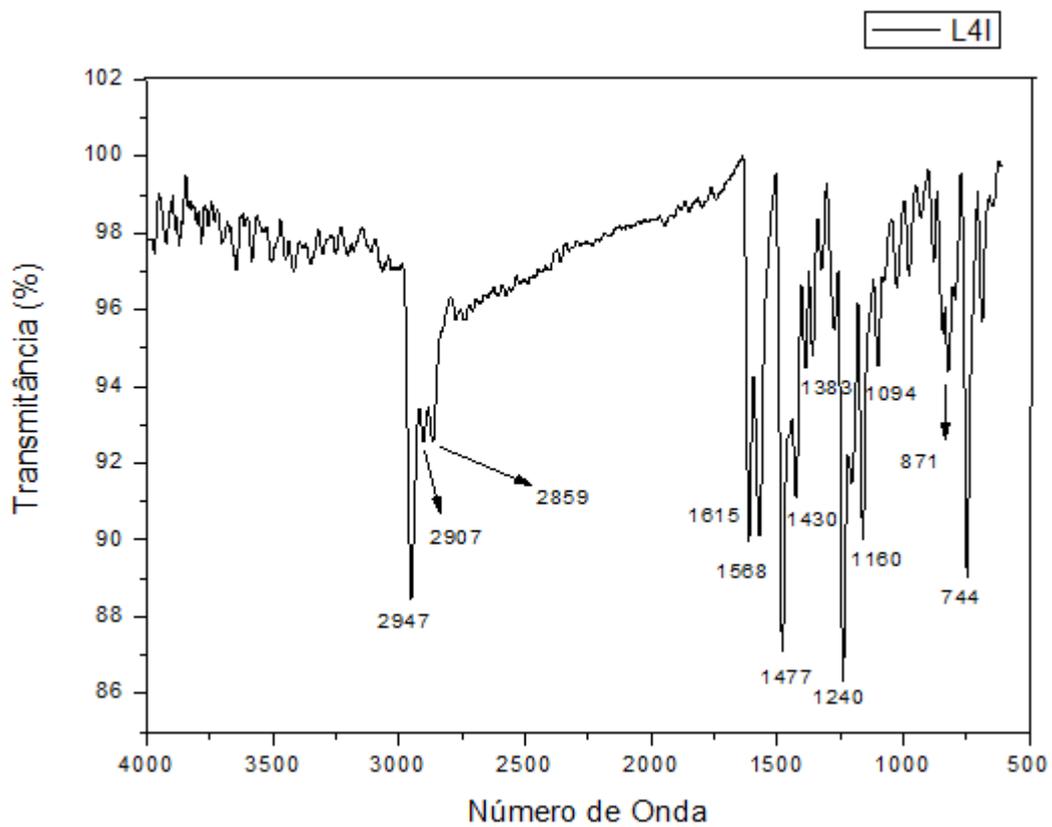
**Figura 68A.** Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm<sup>-1</sup>) **L3I**.



**Figura 69A.** Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm<sup>-1</sup>) **Cr9**.



**Figura 70A.** Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm<sup>-1</sup>) Ni12.



**Figura 71A.** Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm<sup>-1</sup>) L4I.

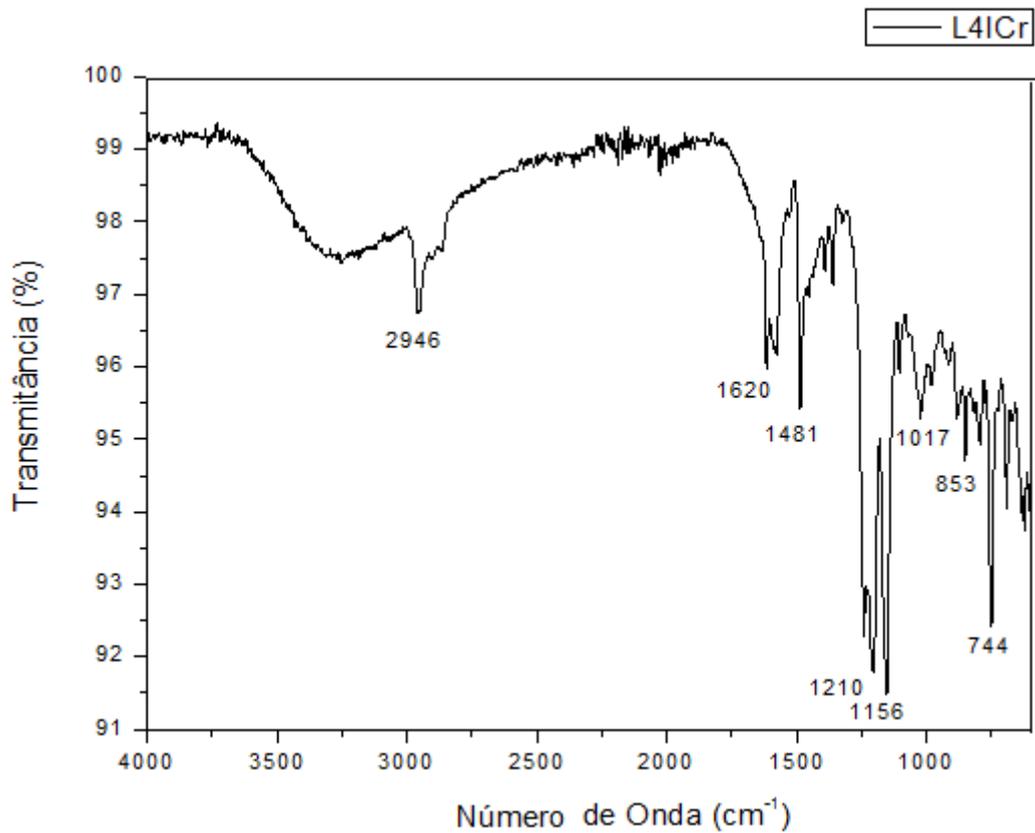


Figura 72A. Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm<sup>-1</sup>) Cr10.

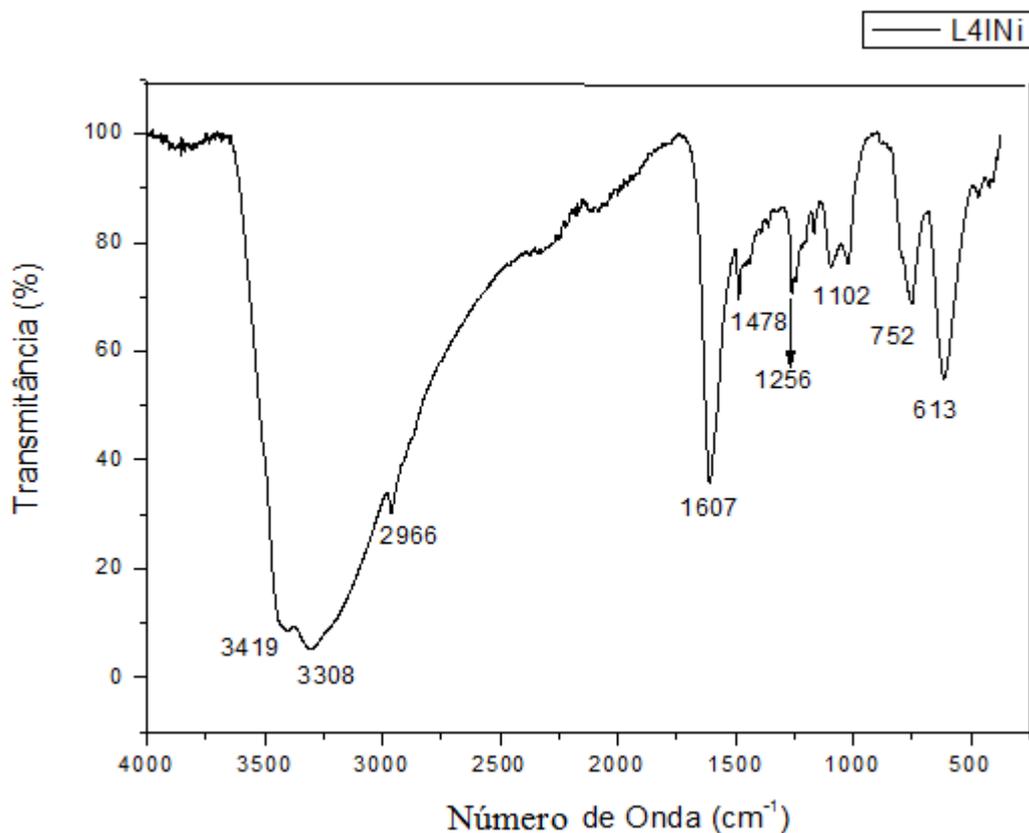


Figura 73A. Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm<sup>-1</sup>) Ni13.

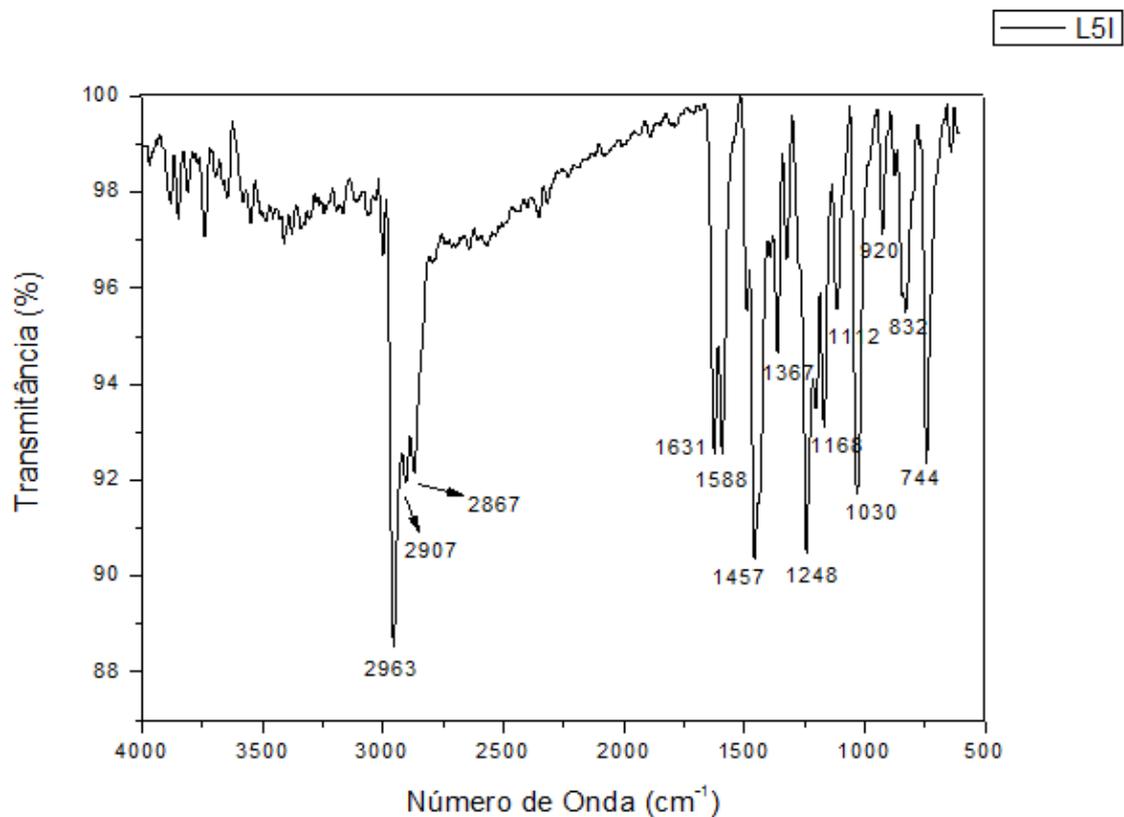


Figura 74A. Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm<sup>-1</sup>) L5I.

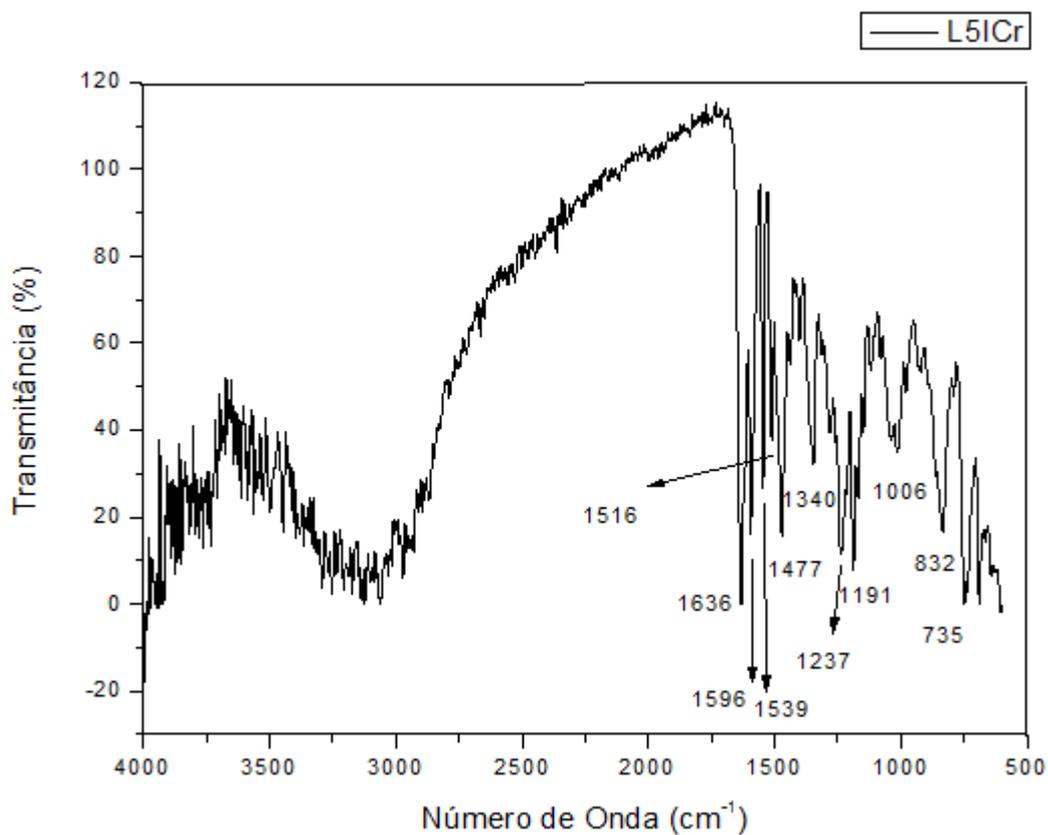


Figura 75A. Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm<sup>-1</sup>) Cr11.

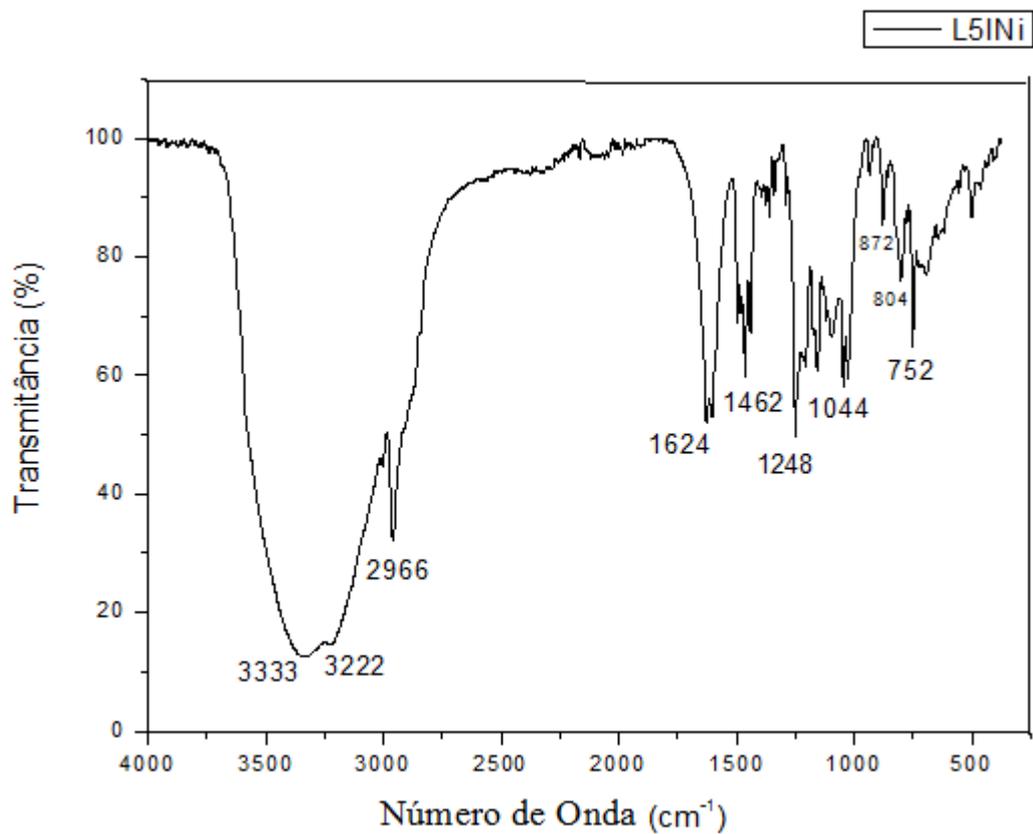


Figura 76A. Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm<sup>-1</sup>) Ni14.

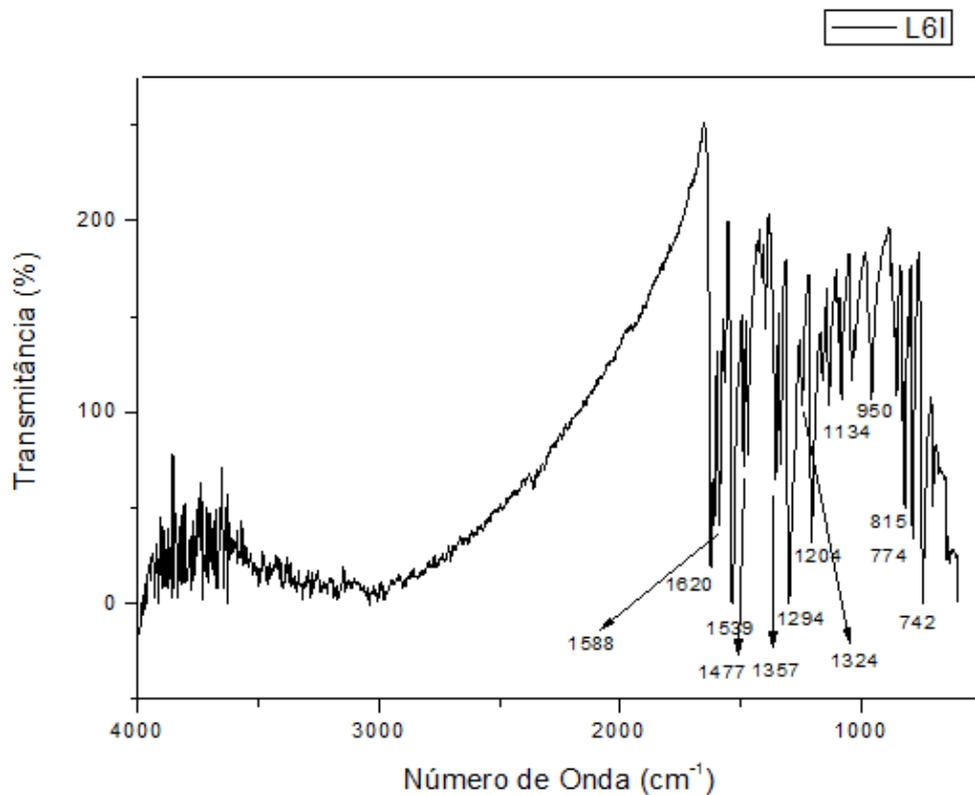
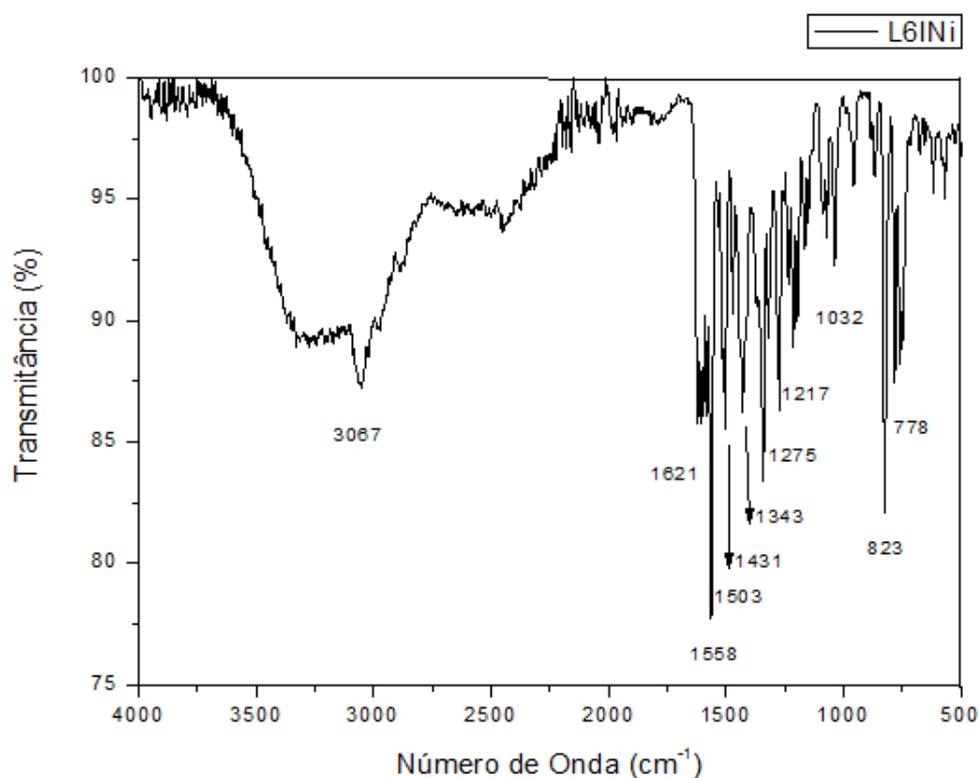
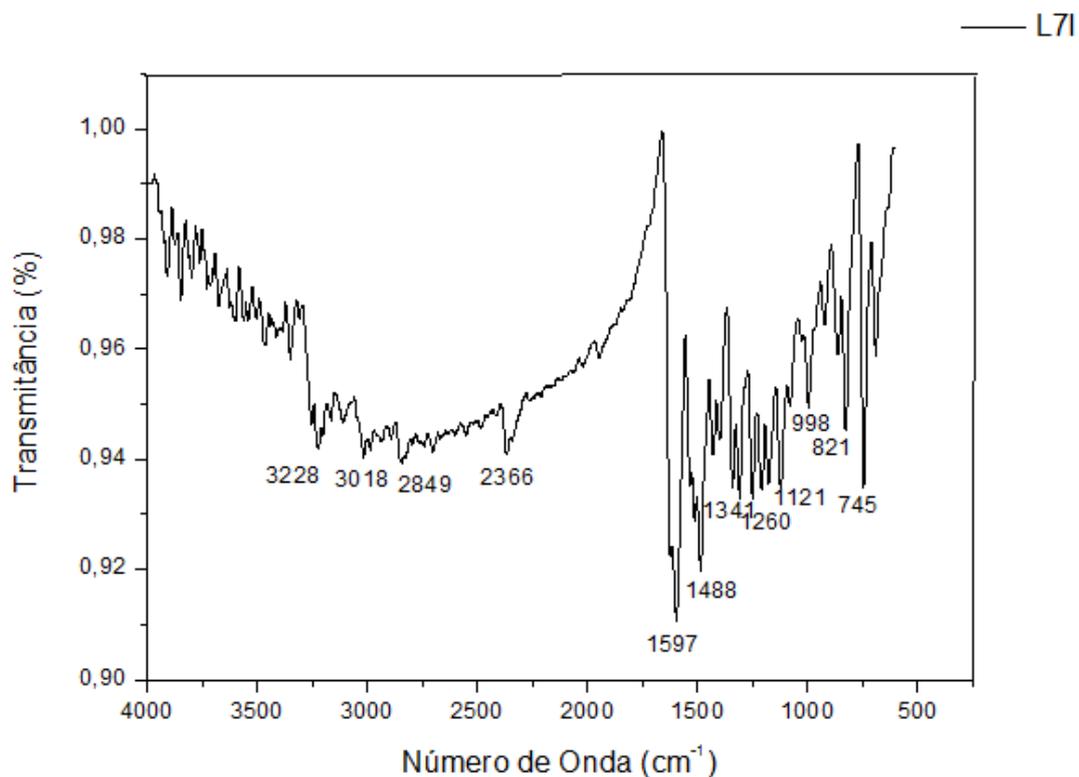


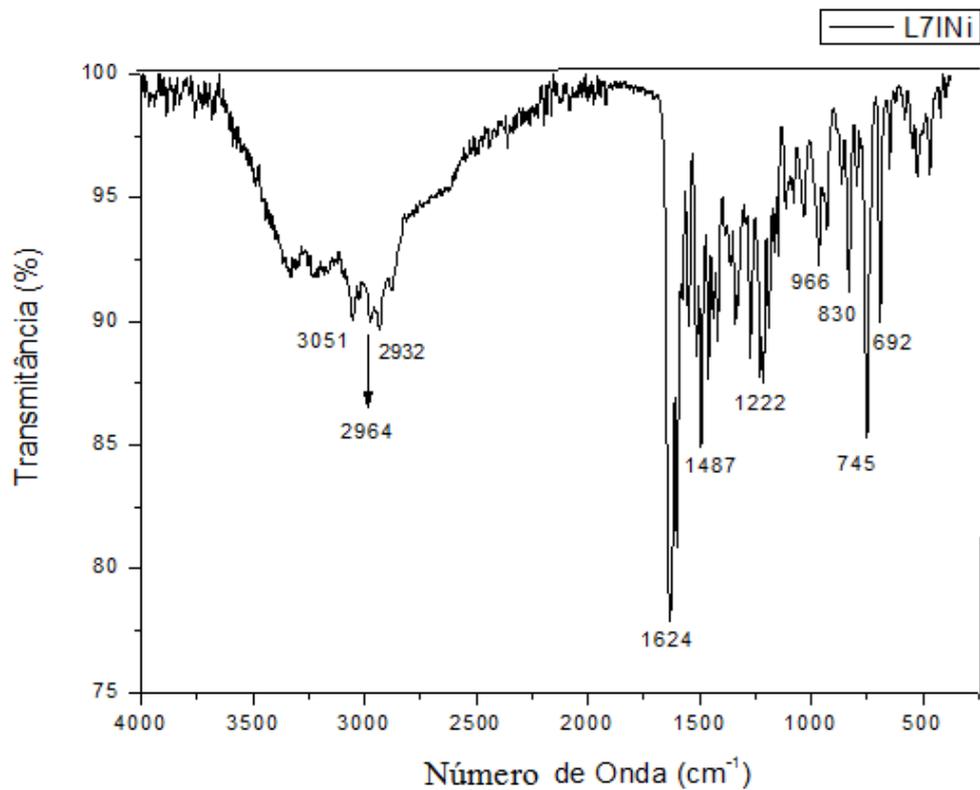
Figura 77A. Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm<sup>-1</sup>) L6I.



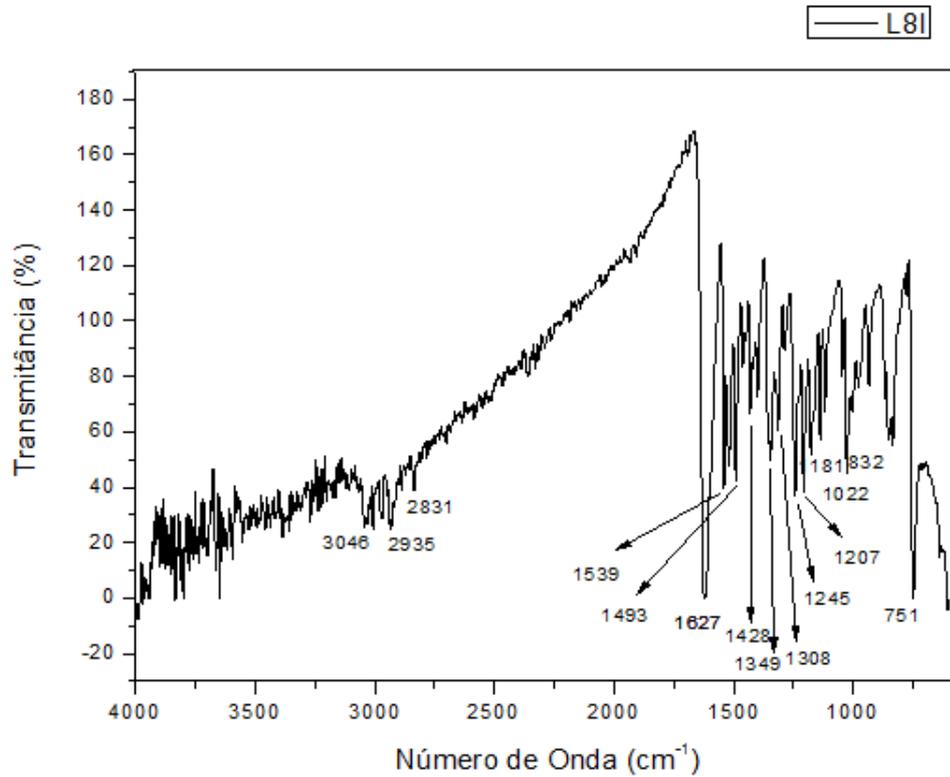
**Figura 78A.** Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm<sup>-1</sup>) Ni15.



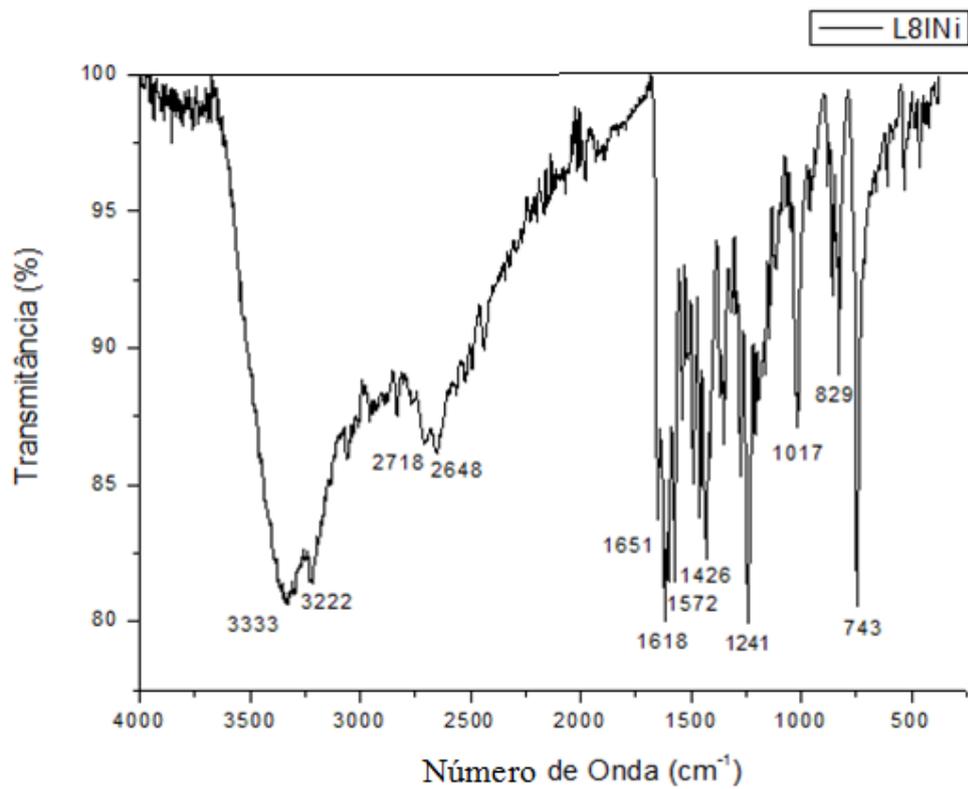
**Figura 79A.** Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm<sup>-1</sup>) L7I.



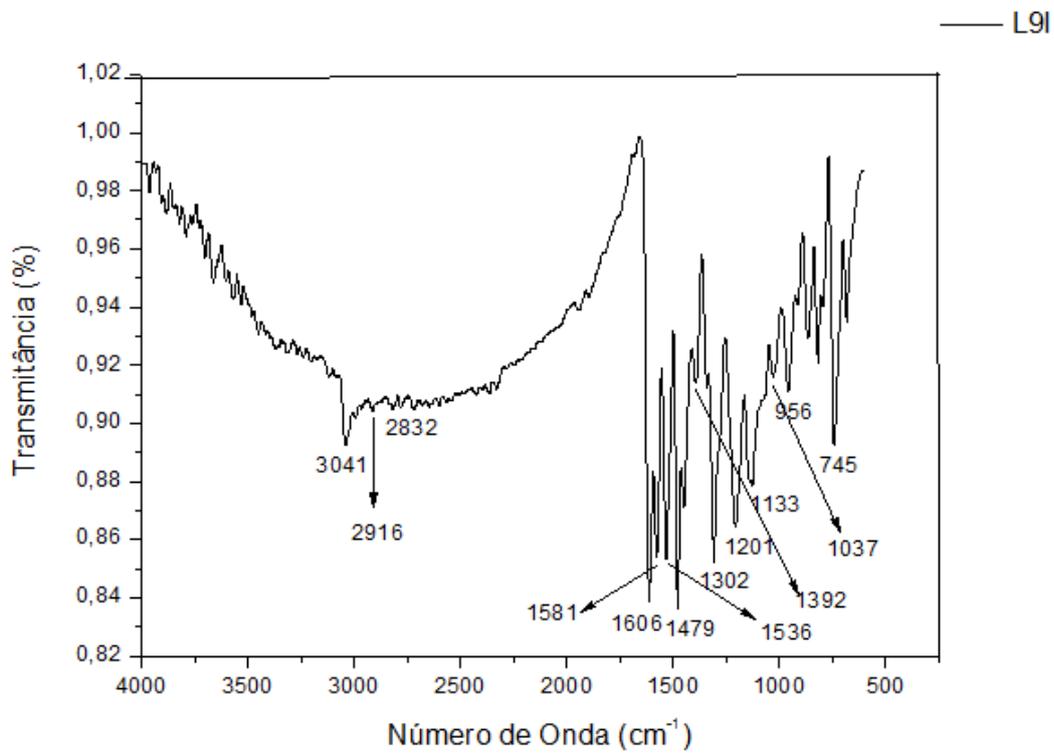
**Figura 80A.** Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm<sup>-1</sup>) Ni16.



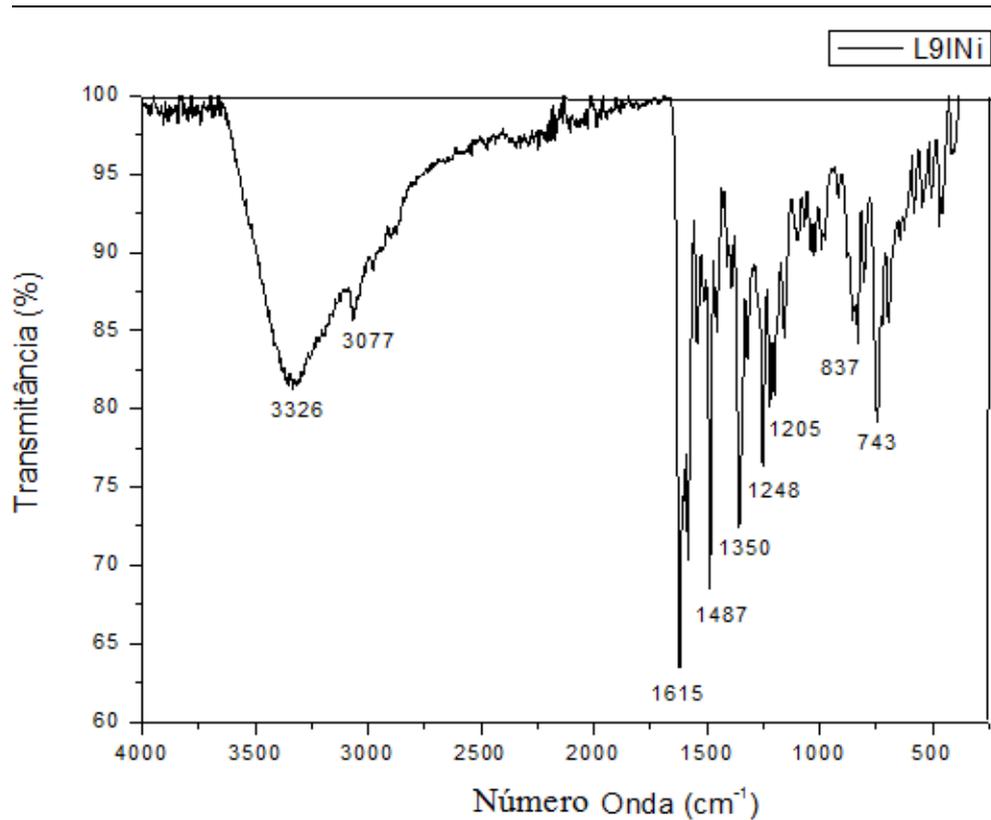
**Figura 81A.** Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm<sup>-1</sup>) L8I.



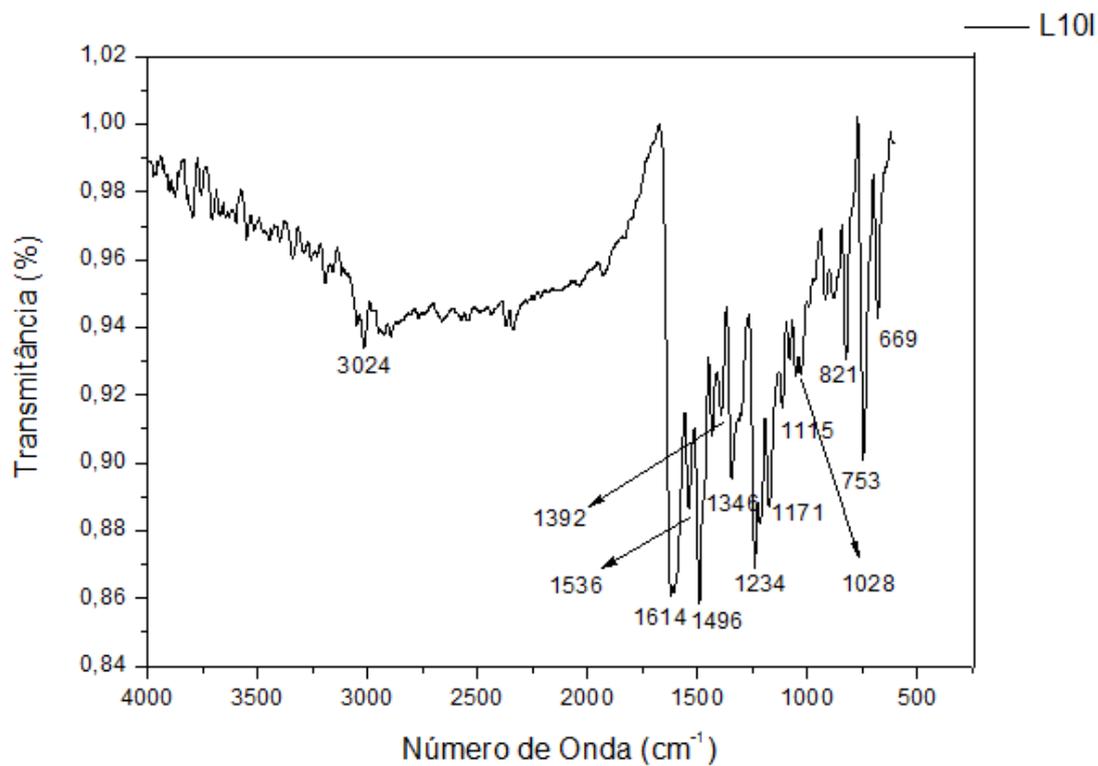
**Figura 82A.** Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe,  $\text{cm}^{-1}$ ) Ni17.



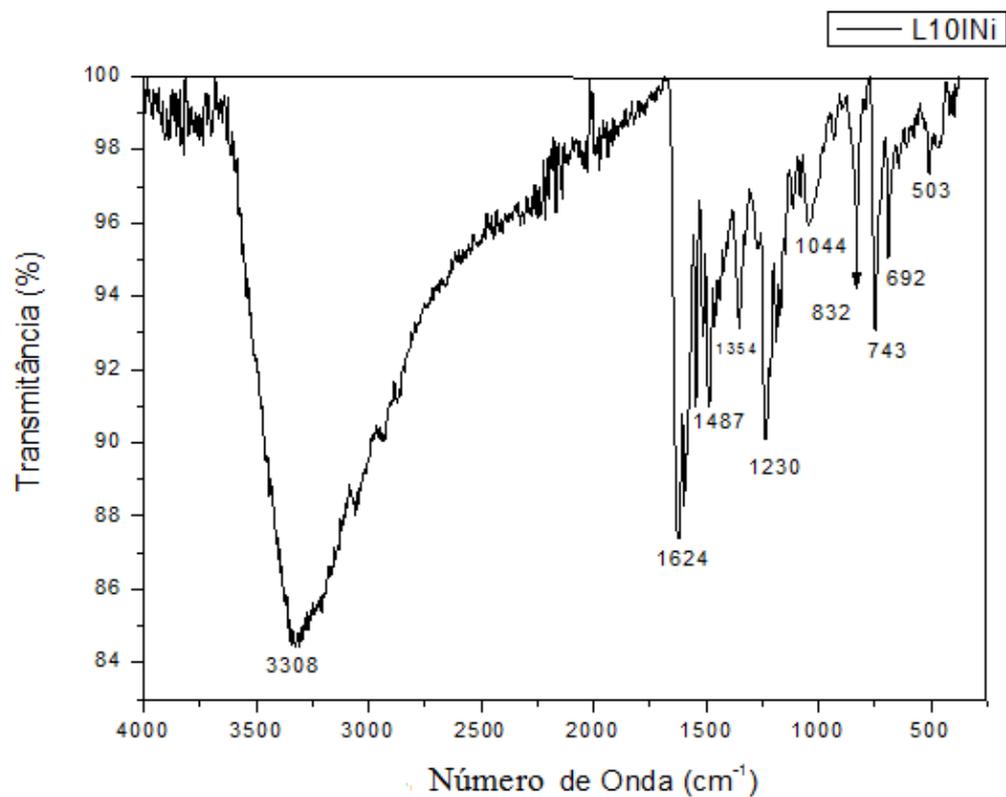
**Figura 83A.** Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe,  $\text{cm}^{-1}$ ) L9I.



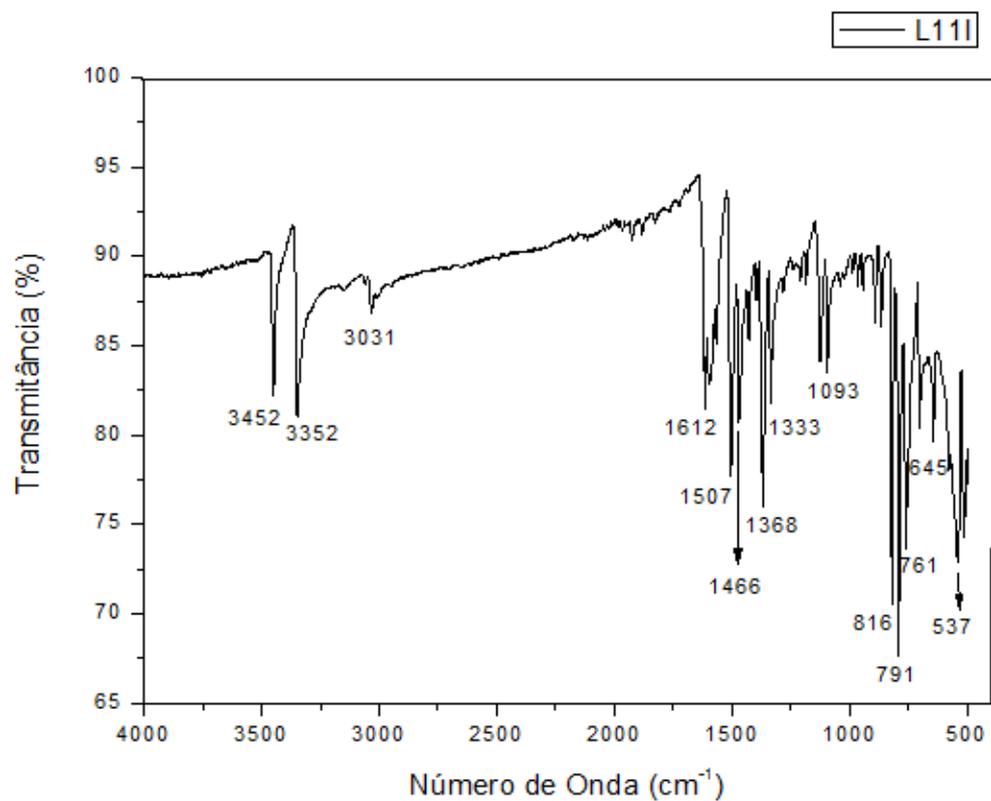
**Figura 84A.** Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm<sup>-1</sup>) Ni18.



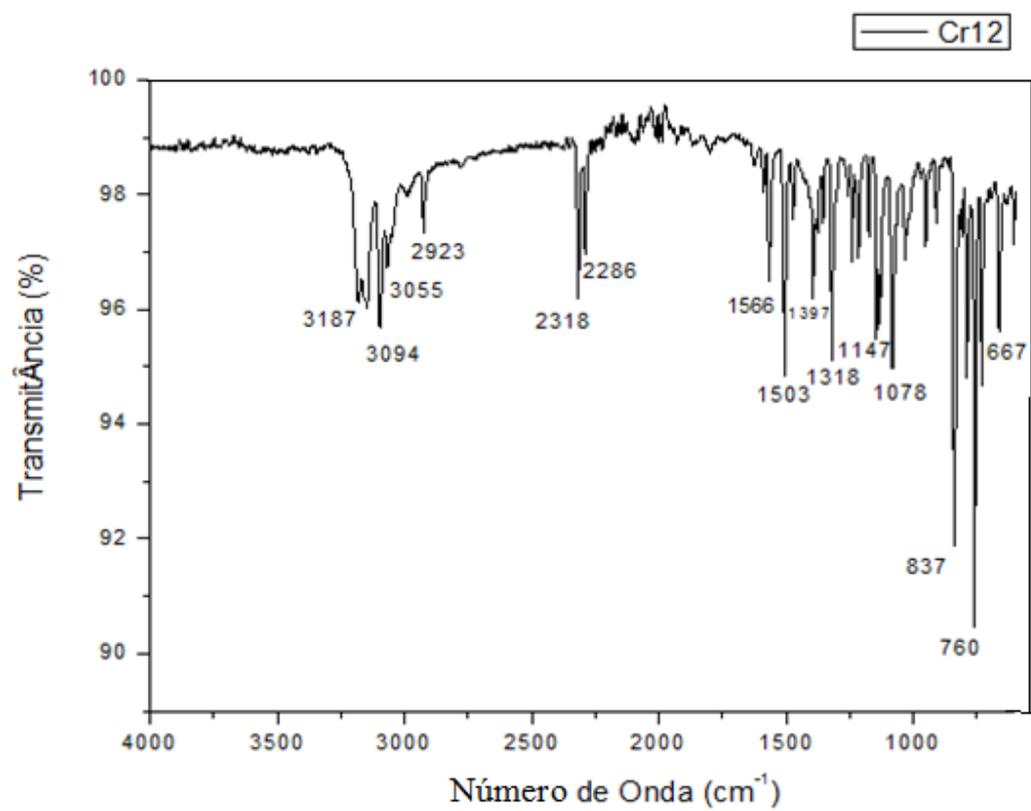
**Figura 85A.** Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm<sup>-1</sup>) L10I.



**Figura 86A.** Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm<sup>-1</sup>) Ni19.



**Figura 87A.** Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm<sup>-1</sup>) L11I.



**Figura 88A.** Espectro de infravermelho (ATR, ZnSe, cm<sup>-1</sup>) **Cr12**.

**Tabela 1A.** Principais bandas de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ ) observadas nos espectros de infravermelho para os compostos **L1B–L8B** e dos complexos **Cr1–Cr6**.

	<b>Cr1</b>	<b>L1B</b>	<b>Cr2</b>	<b>L2B</b>	<b>Cr3</b>	<b>L3B</b>	<b>Cr4</b>	<b>L4B</b>	<b>Cr5</b>	<b>L5B</b>	<b>L6B</b>	<b>Cr6</b>
$\nu_{s,as}$ (NH)									2929	3398 3216		
$\nu_{s,as}$ (CH)	2957	2968	2162	3386	2923	3014	2954	2945		3145	3069	
$\nu_{s,as}$ (CH <sub>2</sub> )	2923	2915		2979		2926	2922	2866		2922	2922	
$\nu_{s,as}$ (CH <sub>3</sub> )	2856	2856		2915		2870		2818 2771		2866	2859	
$\nu$ (C=N)	1606 1555	1555	1505	1575 1519	1554	1683 1588 1555	1466	1554	1624	1589 1553	1594 1555	1551 1497
$\nu$ (C=C)	1471 1420	1454 1420		1477 1422	1458 1412	1419	1418	1458 1418	1417	1425	1450	1435
$\delta$ (CH <sub>3</sub> )	1268	1369 1310	1372	1310 1225	1373 1255	1373 1308	1370 1259	1371 1314	1379 1283	1371 1314	1379	
$\delta_{ip}$ (C=C-H)	1049	1069 964	1048	1118 976	1087 1050 986	1118 975	1099 1052	1027 972	1155 1099 1052	1117 981	1099 981	1056
$\nu_{as}$ (C-O)											1243	1241
$\nu_s$ (C-O)											1027	1019
$\delta_{op}$ (C=C-H)	777	745 694	830 782 629	815 785 746 608	791 744 697 571	760	789 687	774	782	773	750	752

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

**Tabela 2A.** Principais bandas de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ ) observadas nos espectros de infravermelho para os compostos **L1I–L5I**, **L11I** e dos complexos **Cr7–Cr12**.

	<b>L1I</b>	<b>Cr7</b>	<b>L2I</b>	<b>Cr8</b>	<b>L3I</b>	<b>Cr9</b>	<b>L4I</b>	<b>Cr10</b>	<b>L5I</b>	<b>Cr11</b>
$\nu_{s,as}$ (NH)			3742 3421							
$\nu_{s,as}$ (CH)	2954	2954	2957	2954	2954	2954	2947	2946	2963	
$\nu_{s,as}$ (CH <sub>2</sub> )	2905	2861	2908		2905		2907		2907	
$\nu_{s,as}$ (CH <sub>3</sub> )	2857	2861	2864		2866	2857	2859		2867	
$\nu$ (C=N)	1608	1591	1567	1624	1624 1594	1656 1594	1615 1568	1620	1631 1588	1636 1596
$\nu$ (C=C)	1466	1506	1471	1450	1458	1458	1477 1430	1481	1457	1539 1516 1477
$\delta$ (CH <sub>3</sub> )	1362 1243	1396 1317	1243		1358		1383		1367	1340
$\delta_{ip}$ (C=C-H)	1158	1078 1033	1167	1164	1171		1160	1156	1168	1191
$\nu_{as}$ (C-O)					1243	1243	1240	1210	1248	1297
$\nu_s$ (C-O)					1027	1020	1094	1017	1030	1006
$\delta_{op}$ (C=C-H)	782	832 779 731	863 736 694	748 685	829 742	870 750	744	853 744	920 832 744	832 735

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

**Tabela 3A.** Principais bandas de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ ) observadas nos espectros de infravermelho para os compostos **L1B–L8B** e dos complexos **Ni1–Ni9**.

	<b>L1B</b>	<b>Ni1</b>	<b>L2B</b>	<b>Ni2</b>	<b>L3B</b>	<b>Ni3</b>	<b>L4B</b>	<b>Ni4</b>	
$\nu_{s,as}$ (NH)						3313			
$\nu_{s,as}$ (CH)	2968	3243 2971	3386	3019	3014	2955	2945	2984 2922	
$\nu_{s,as}$ (CH <sub>2</sub> )	2915	2915	2979	2949	2926	2907	2866	2882	
$\nu_{s,as}$ (CH <sub>3</sub> )	2856	2861	2915	2827	2870		2818 2771	2834	
$\nu$ (C=N)	1555	1631 1554	1575 1519	1599 1558 1509	1683 1588 1555	1623 1558	1554	1555	
$\nu$ (C=C)	1454 1420	1471	1477 1422	1461	1419	1463	1458 1418	1462	
$\delta$ (CH <sub>3</sub> )	1369 1310	1391 1295 1264	1310 1225	1386 1265	1373 1308	1389 1256	1371 1314	1285	
$\delta_{ip}$ (C=C-H)	1069 964	1110 1048 973	1118 976	1104 1030 976	1118 975	1104 1048	1027 972	1138 1040	
$\nu_{as}$ (C-O-C)									
$\nu_s$ (C-O-C)									
$\delta_{op}$ (C=C-H)	745 694	793 744 708 625	815 785 746 608	832 785 721 561	760	976 785 744 705 617 536	774	829	
	<b>L5B</b>	<b>Ni5</b>	<b>L6B</b>	<b>Ni6</b>	<b>L7B</b>	<b>Ni7</b>	<b>L8B</b>	<b>Ni8</b>	<b>Ni9</b>
$\nu_{s,as}$ (NH)	3398 3216				3208	3325	3312	3333	
$\nu_{s,as}$ (CH)	3145	2961	3069	2961	3033		3056		2946
$\nu_{s,as}$ (CH <sub>2</sub> )	2922	2914	2922	2841	2922	2957	2922		2830
$\nu_{s,as}$ (CH <sub>3</sub> )	2866	2859	2859		2850		2908		
$\nu$ (C=N)	1589 1555	1601 1553	1594 1555	1553	1673 1594	1598	1608 1513	1579 1556	1552
$\nu$ (C=C)	1425	1418	1450	1466	1497	1487	1450	1463	1495 1458
$\delta$ (CH <sub>3</sub> )	1371 1314	1276	1379	1393	1370	1367	1212	1230	1396 1242
$\delta_{ip}$ (C=C-H)	1117 981	1118 1013	1099 981	1115	1187 1140 1029	1044	1164 1099	1187 1112	1117
$\nu_{as}$ (C-O-C)			1243	1235			1275		1270
$\nu_s$ (C-O-C)			1027	1013			1027	1042	1016
$\delta_{op}$ (C=C-H)	773	782	750	878 758	741 687	794 752 692	870 742 678	972 753 692 623	877 760

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

**Tabela 4A.** Principais bandas de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ ) observadas nos espectros de infravermelho para os compostos **L1I–L5I** e dos complexos **Ni10–Ni14**.

	<b>L1I</b>	<b>Ni10</b>	<b>L2I</b>	<b>Ni11</b>	<b>L3I</b>	<b>Ni12</b>	<b>L4I</b>	<b>Ni13</b>	<b>L5I</b>	<b>Ni14</b>
$\nu_{s,as}$ (OH)		3214 3163 3120		3333		3308		3419 3308		3333 3222
$\nu_{s,as}$ (NH)			3742 3421	3128						
$\nu_{s,as}$ (CH)	2954	2957	2957	2949	2954	2957	2947	2966	2963	2966
$\nu_{s,as}$ (CH <sub>2</sub> )	2905		2908	2898	2905		2907		2907	
$\nu_{s,as}$ (CH <sub>3</sub> )	2857	2863	2864	2872	2866		2859		2867	
$\nu$ (C=N)	1608	1589	1629	1610 1528	1625 1594	1607	1615 1568	1607	1631 1588	1624
$\nu$ (C=C)	1466	1504	1471	1434	1458	1453	1477 1430	1478	1457	1462
$\delta$ (CH <sub>3</sub> )	1362 1243	1375	1243	1325	1358		1383		1367	
$\delta_{ip}$ (C=C-H)	1158	1075 1042	1167	1179 1068	1171		1160	1102	1168	
$\nu_{as}$ (C-O)					1243	1248	1240	1256	1248	1248
$\nu_s$ (C-O)					1027	1025	1094		1030	1044
$\delta_{op}$ (C=C-H)	782	898 829 784 597	863 736 694	760 692	829 742	752 616	744	752 613	920 832 744	872 804 752

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

**Tabela 5A.** Principais bandas de absorção ( $\text{cm}^{-1}$ ) observadas nos espectros de infravermelho para os compostos **L6I–L10I** e dos complexos **Ni15–Ni19**.

	<b>L6I</b>	<b>Ni15</b>	<b>L7I</b>	<b>Ni16</b>	<b>L8I</b>	<b>Ni17</b>	<b>L9I</b>	<b>Ni18</b>	<b>L10I</b>	<b>Ni19</b>
$\nu_{s,as}$ (OH)						3333 3222		3326		3308
$\nu_{s,as}$ (NH)			3228							
$\nu_{s,as}$ (CH)		3051	3018	3051	3046	2718	3041	3077	3017	
$\nu_{s,as}$ (CH <sub>2</sub> )				2964	2935		2916			
$\nu_{s,as}$ (CH <sub>3</sub> )			2849	2932	2831	2648	2832			
$\nu$ (C=N)	1620 1539	1624 1563	1597	1624	1627 1539	1651 1618 1572	1606	1615	1614	1624
$\nu$ (C=C)	1477	1502 1427	1488	1487	1493 1428	1426	1479	1487	1488	1487
$\delta$ (CH <sub>3</sub> )	1357	1340 1275	1341	1222	1349		1302	1350	1346	1354
$\nu$ (C $\equiv$ N)			2366							
$\delta_{ip}$ (C=C-H)	1134	1212 1042	1121		1181		1133	1205	1171 1115	
$\nu_{as}$ (C-O)					1245	1241	1201	1248	1235	1230
$\nu_s$ (C-O)					1025	1017	1037		1028	1044
$\delta_{op}$ (C=C-H)	950 815 774 742	827 778 564	998 821 745	966 830 745 692	832 751	829 743	956 745	837 743	829 750 687	832 743 692 503

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

L1BCr1 #110 RT: 0.84 AV: 1 NL: 9.19E7  
T: FTMS + p ESI Full ms [400.00-600.00]

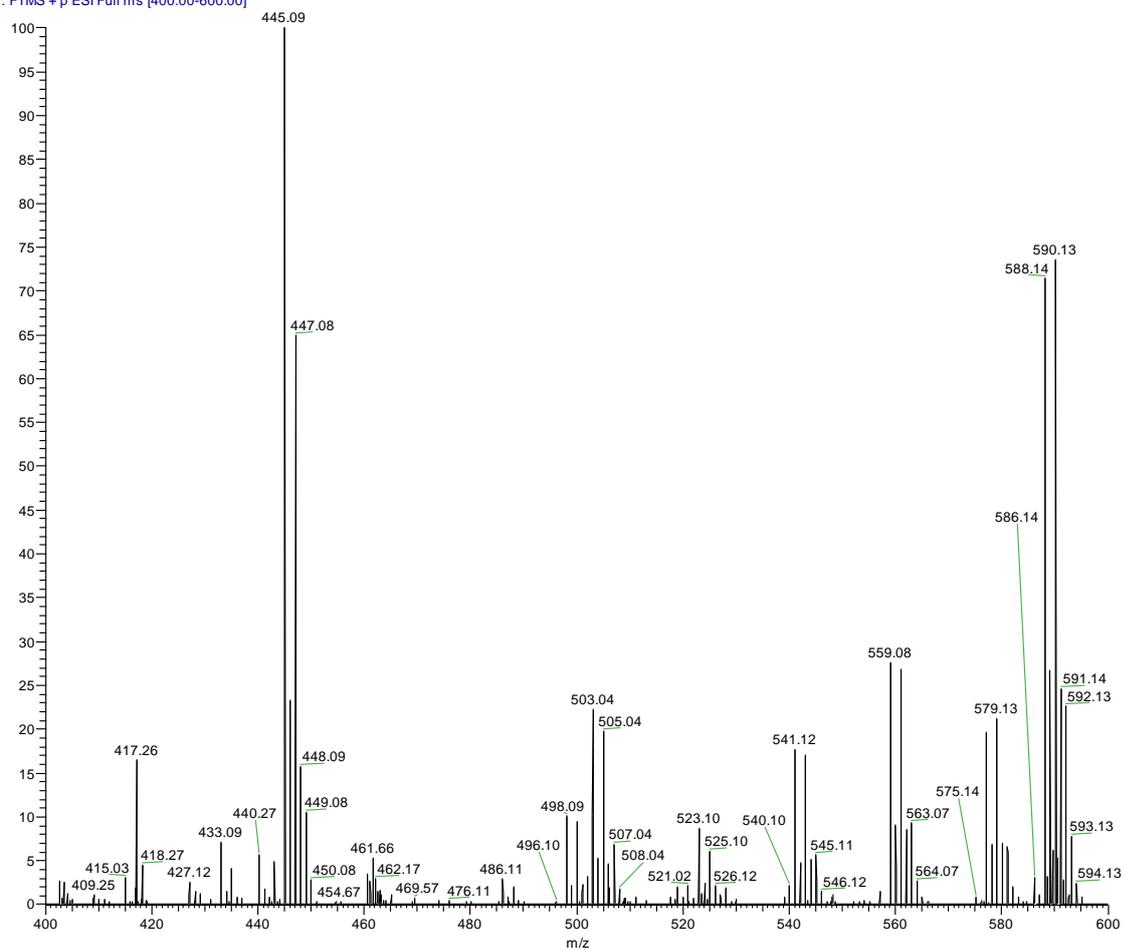
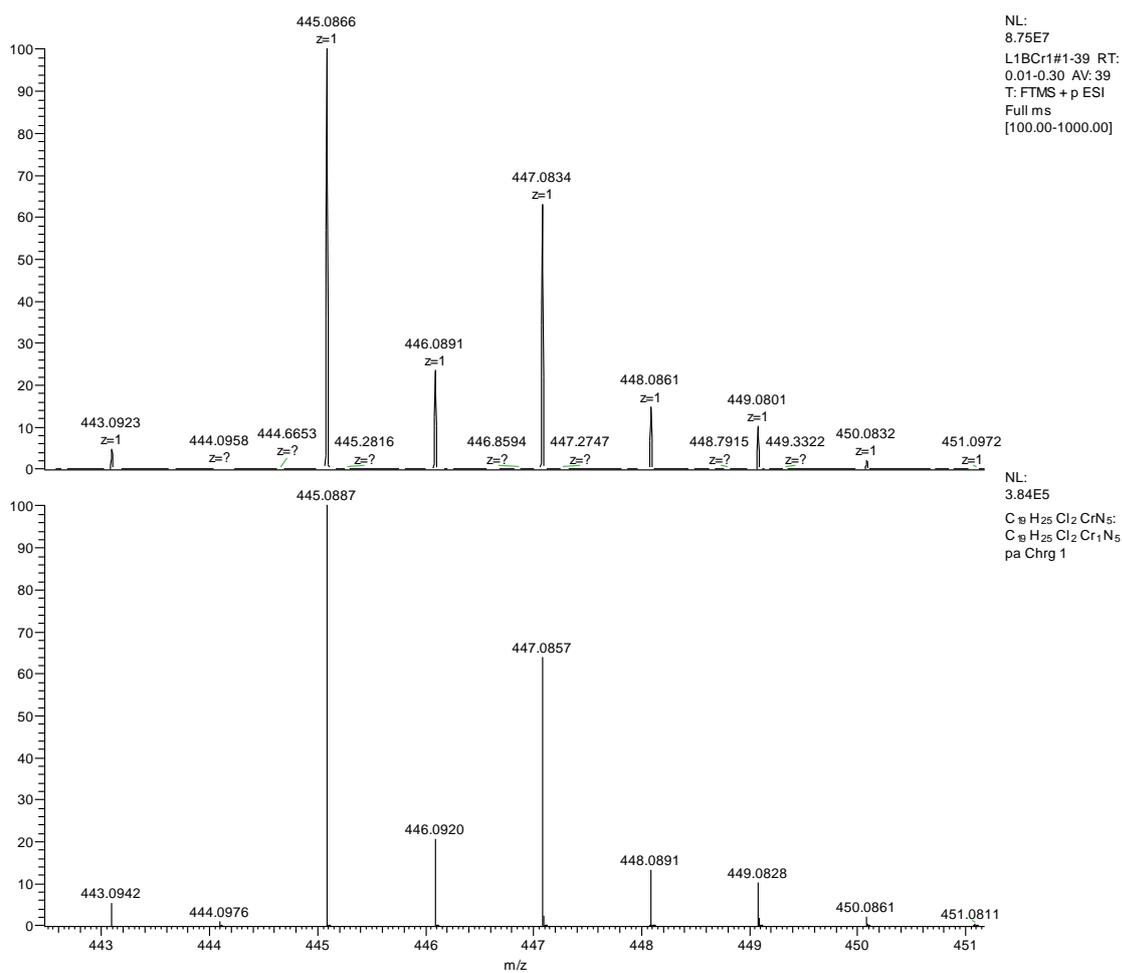
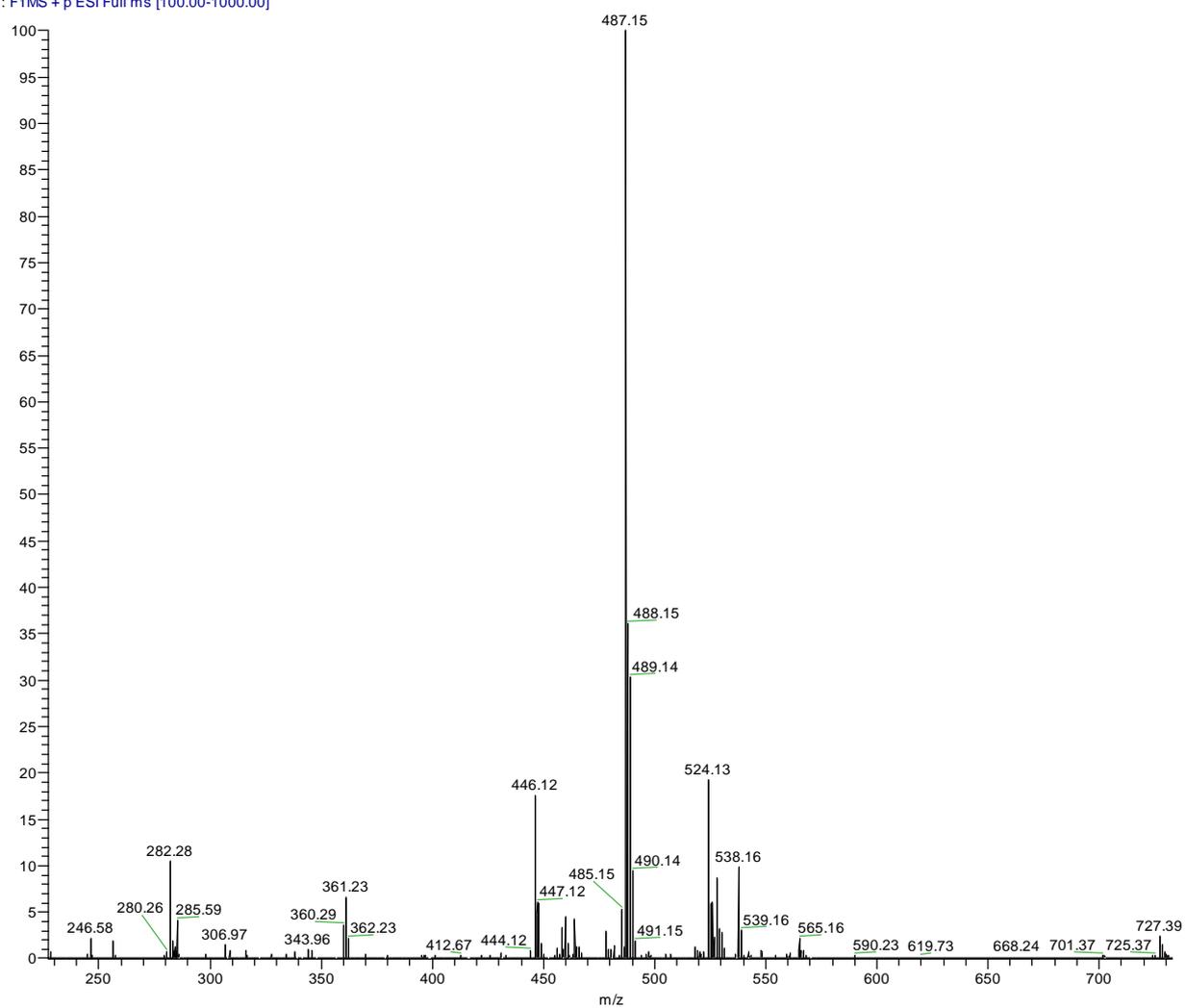


Figura 89A. HRMS-ESI  $[M-CI]^+$  completo para o complexo Cr1.

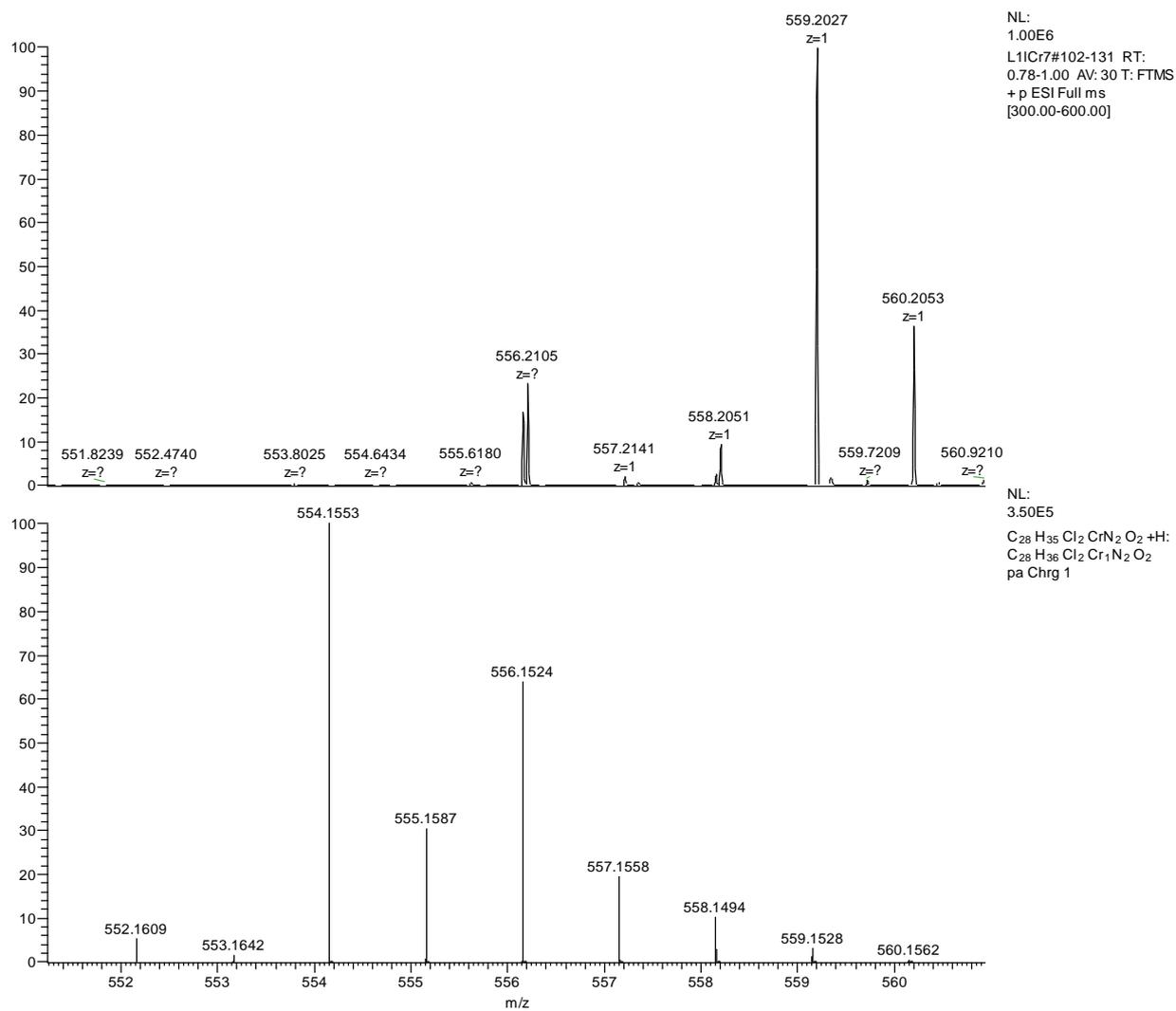


**Figura 90A.** HRMS-ESI  $[M-Cl]^+$  para o complexo **Cr1**.

L1Cr7 #1 RT: 0.00 AV: 1 NL: 2.20E8  
T: FTMS + p ESI Full ms [100.00-1000.00]

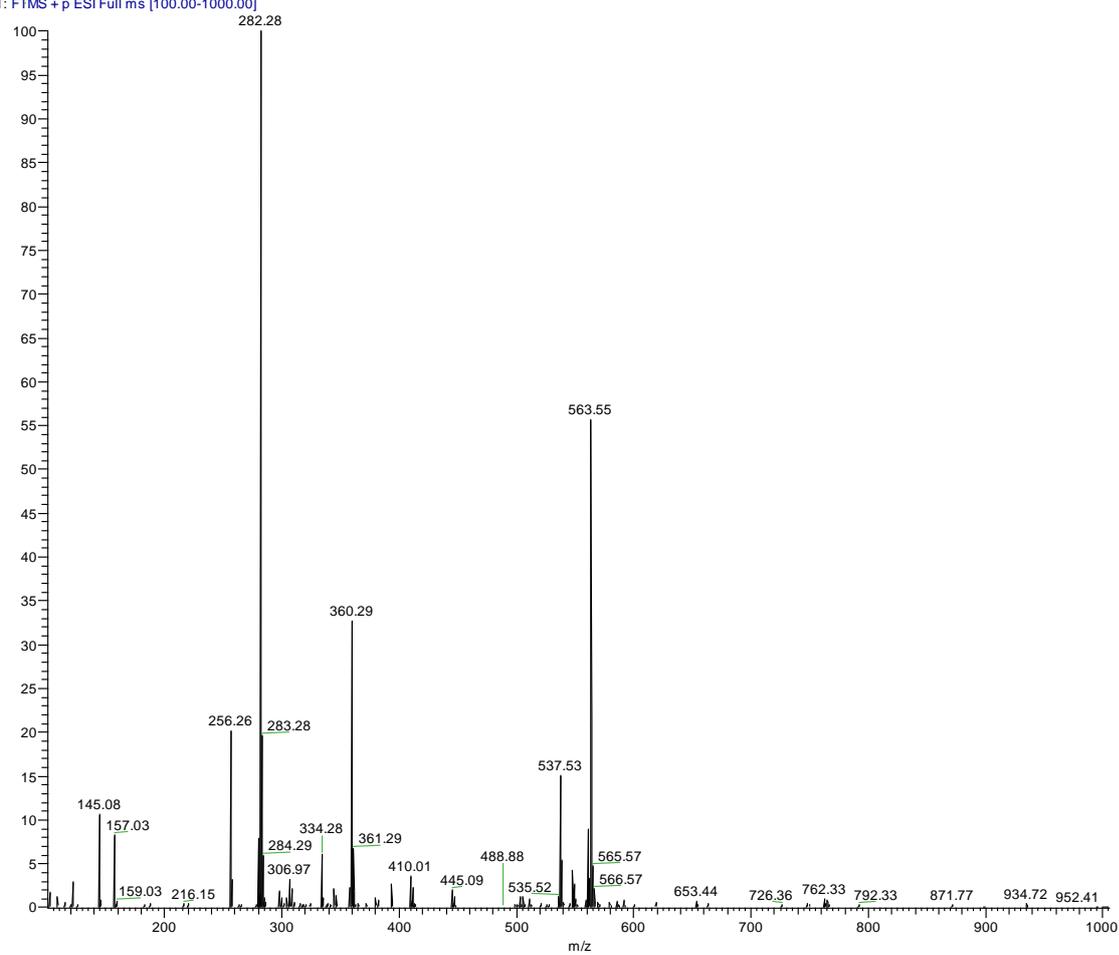


**Figura 91A.** HRMS-ESI  $[\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{Cl}_2\text{CrN}_2\text{O}_2 + \text{H}]^+$  completo para o complexo **Cr7**.

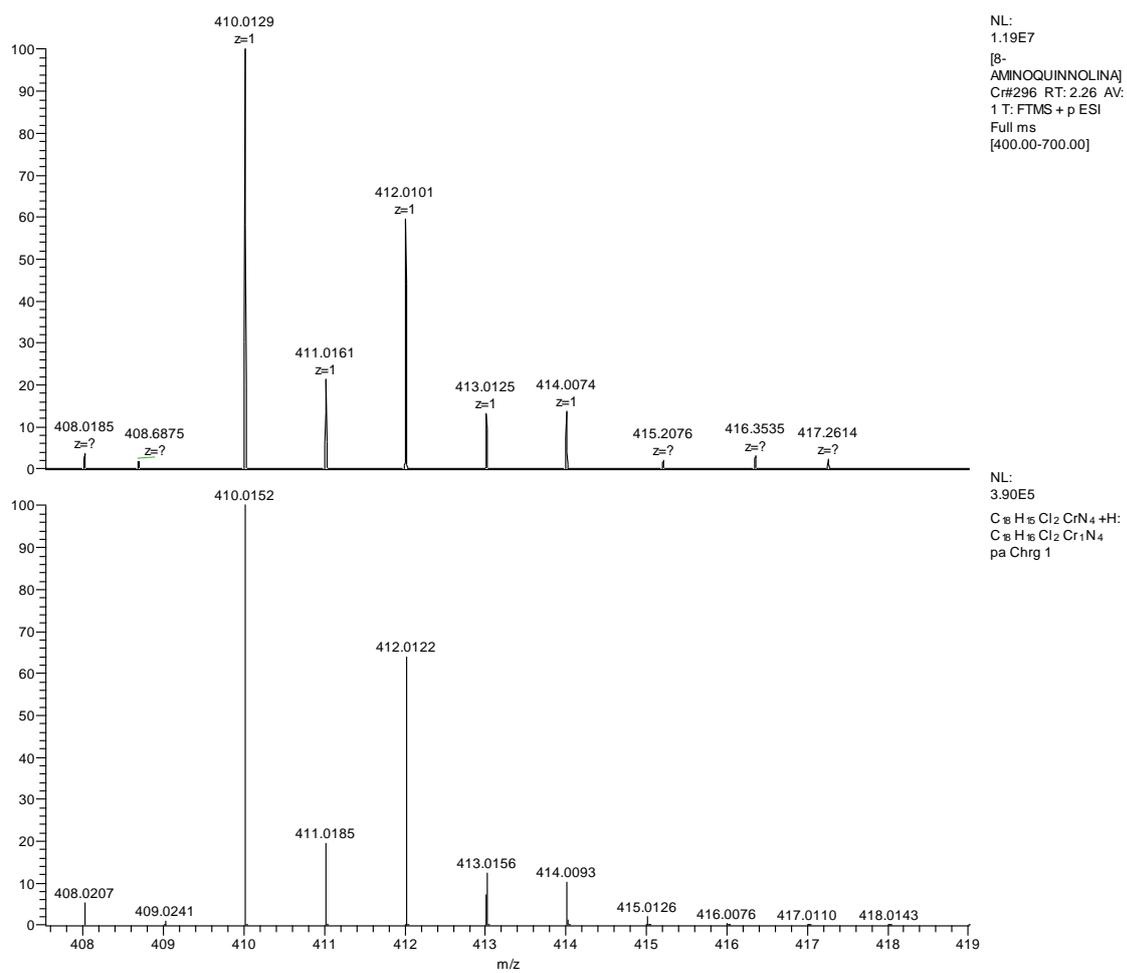


**Figura 92A.** HRMS-ESI  $[\text{C}_{28}\text{H}_{35}\text{Cl}_2\text{CrN}_2\text{O}_2 + \text{H}]^+$  para o complexo **Cr7**.

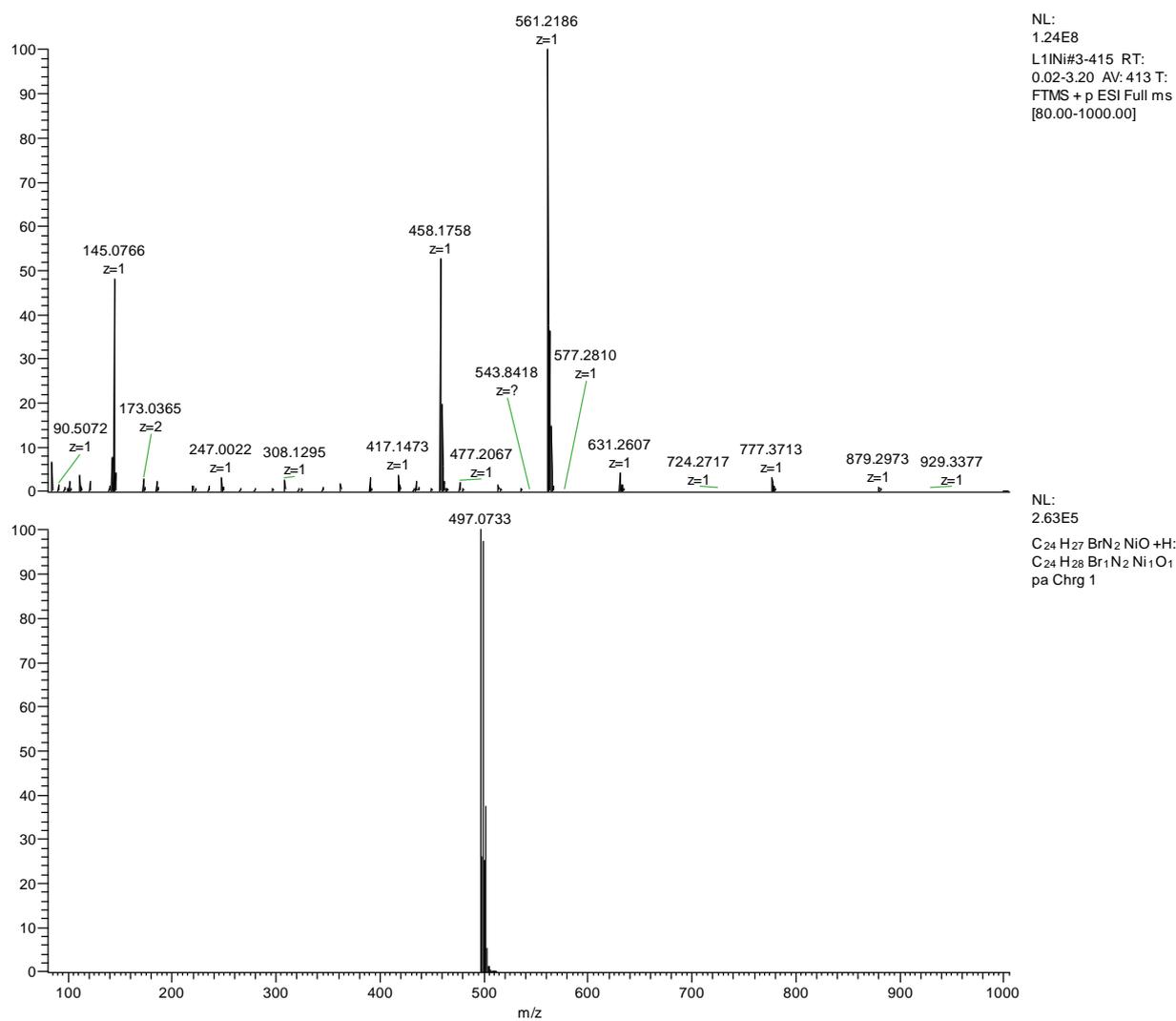
[8-AMINOQUINOLINA]Cr #33-189 RT: 0.25-1.44 AV: 157 NL: 4.03E8  
T: FTMS + p ESI Full ms [100.00-1000.00]



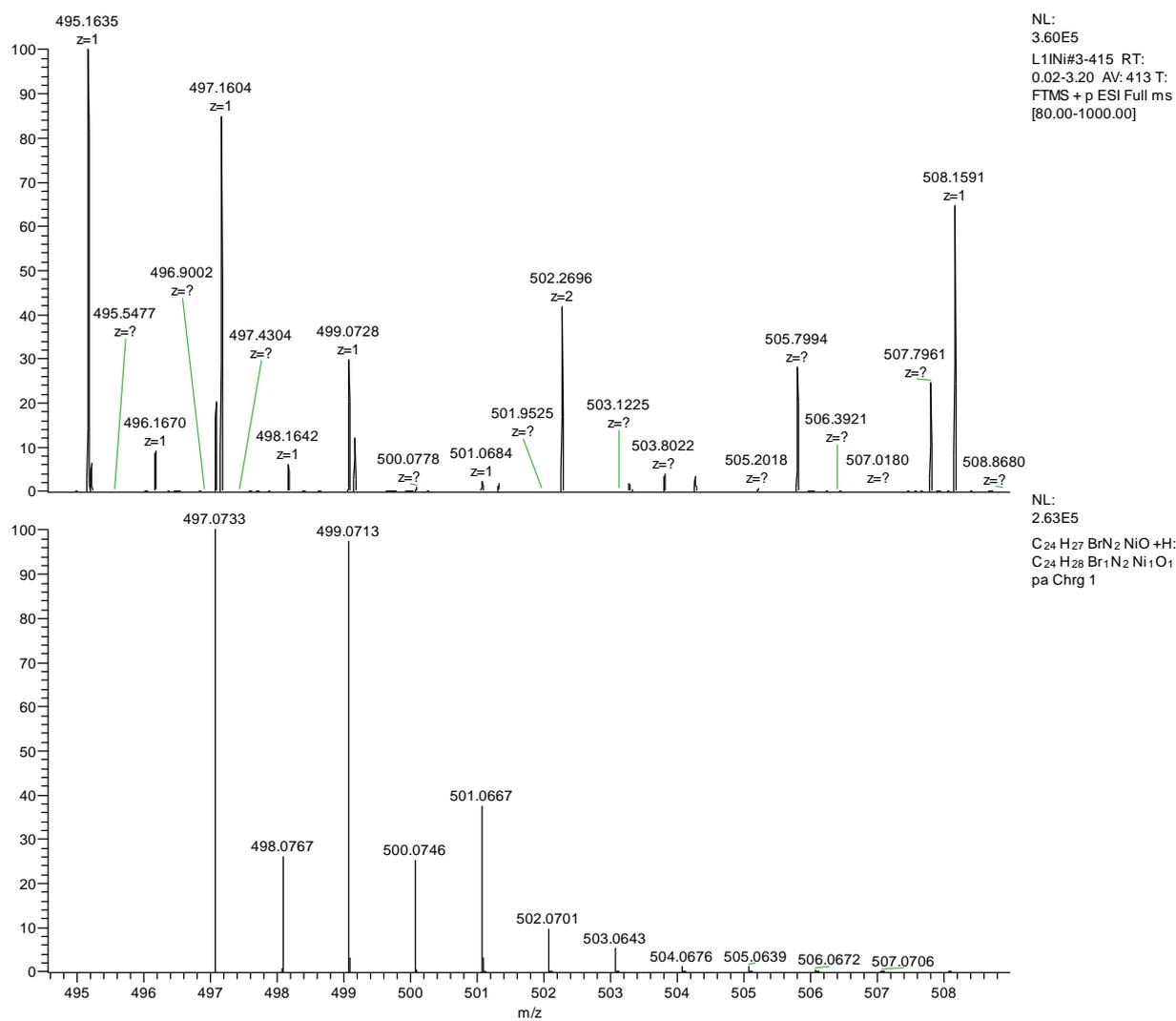
**Figura 93A.** HRMS-ESI  $[C_{18}H_{15}Cl_2CrN_4 + H]^+$  completo para o complexo **Cr12**.



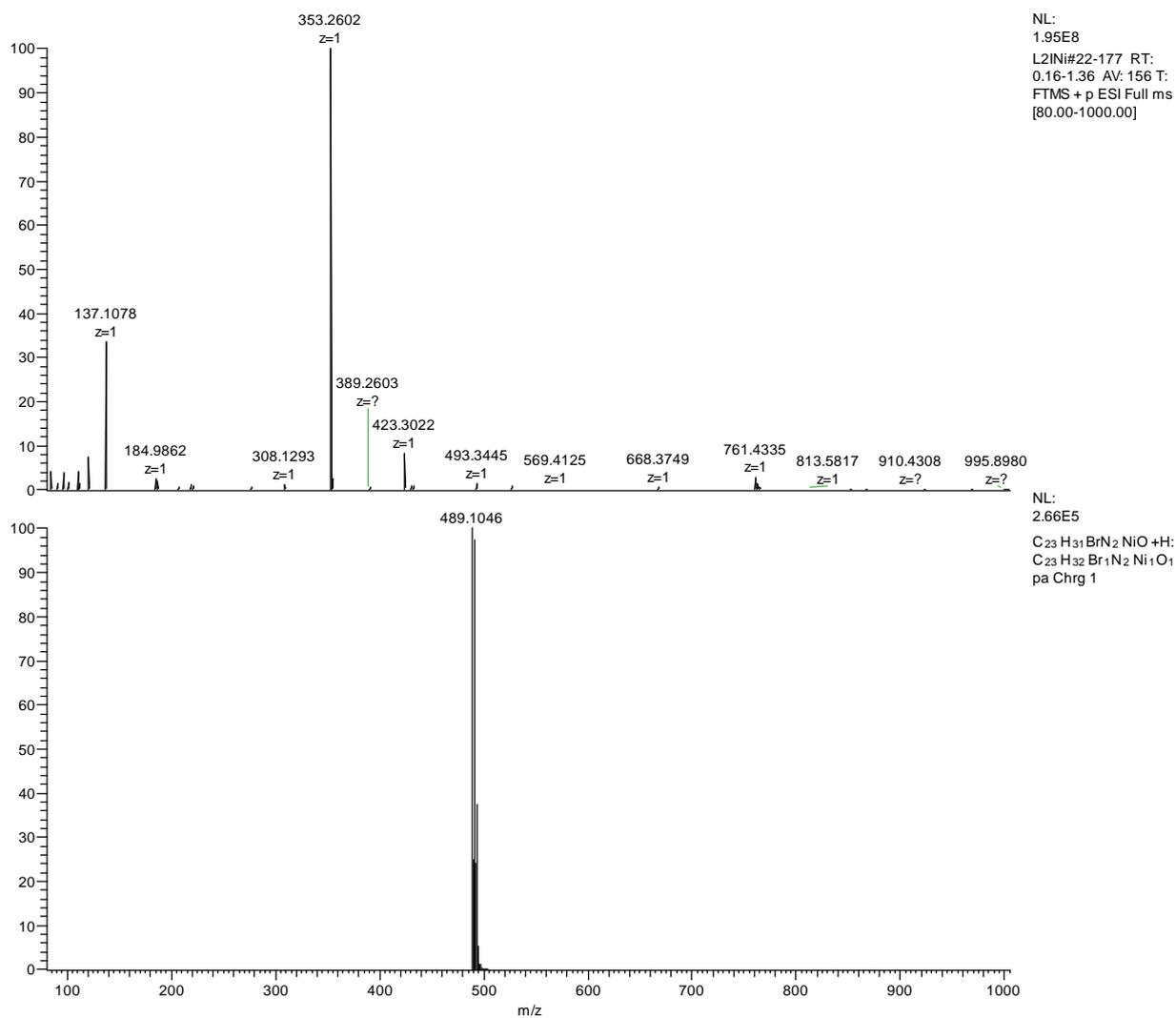
**Figura 94A.** HRMS-ESI  $[C_{18}H_{15}Cl_2CrN_4 + H]^+$  para o complexo **Cr12**.



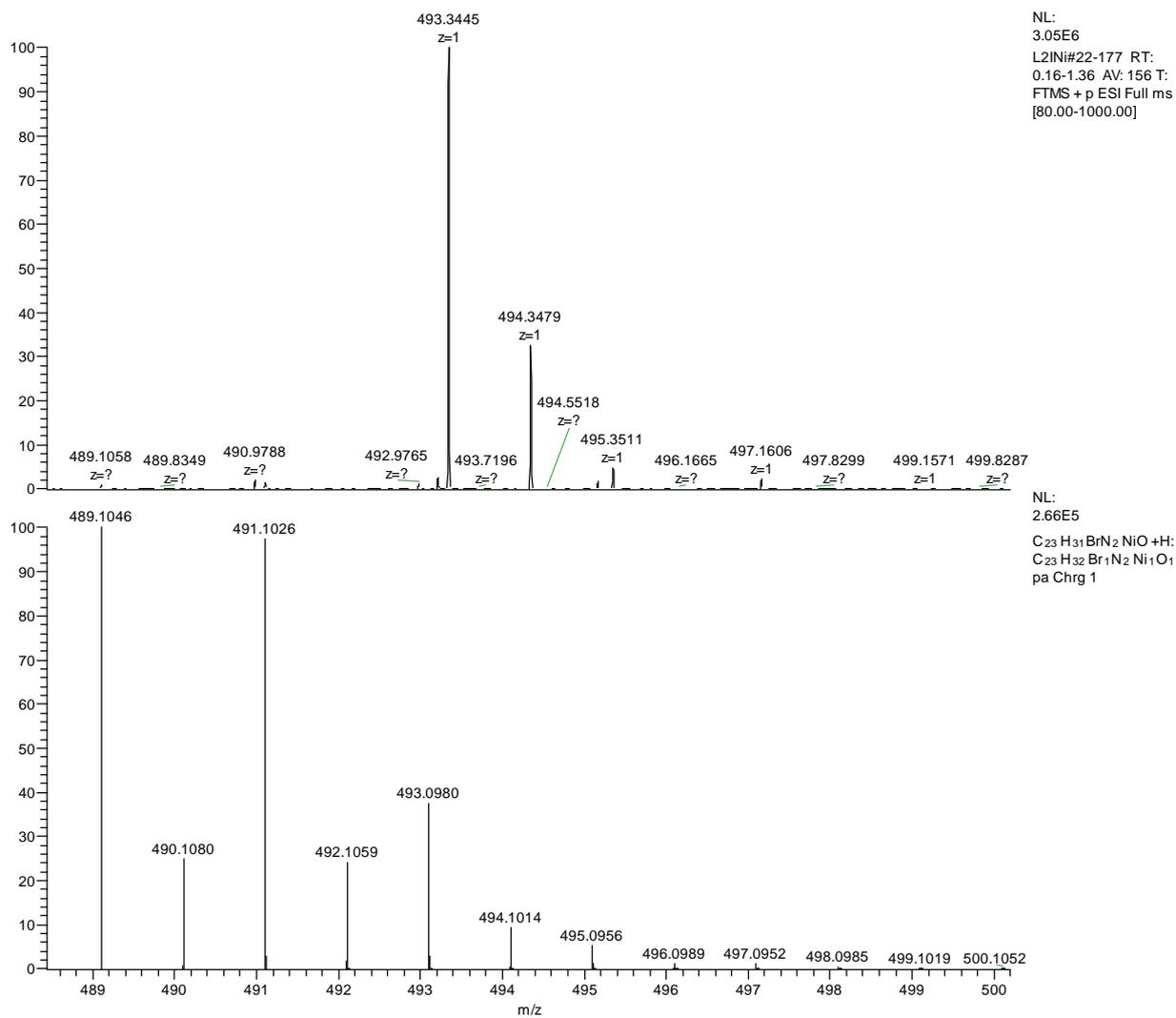
**Figura 95A.** HRMS-ESI  $[M+H]^+$  completo para o complexo **Ni10**.



**Figura 96A.** HRMS-ESI  $[M+H]^+$  para o complexo **Ni10**.



**Figura 97A.** HRMS-ESI  $[M+H]^+$  completo para o complexo Ni11.



**Figura 98A.** HRMS-ESI  $[M+H]^+$  para o complexo **Ni11**.

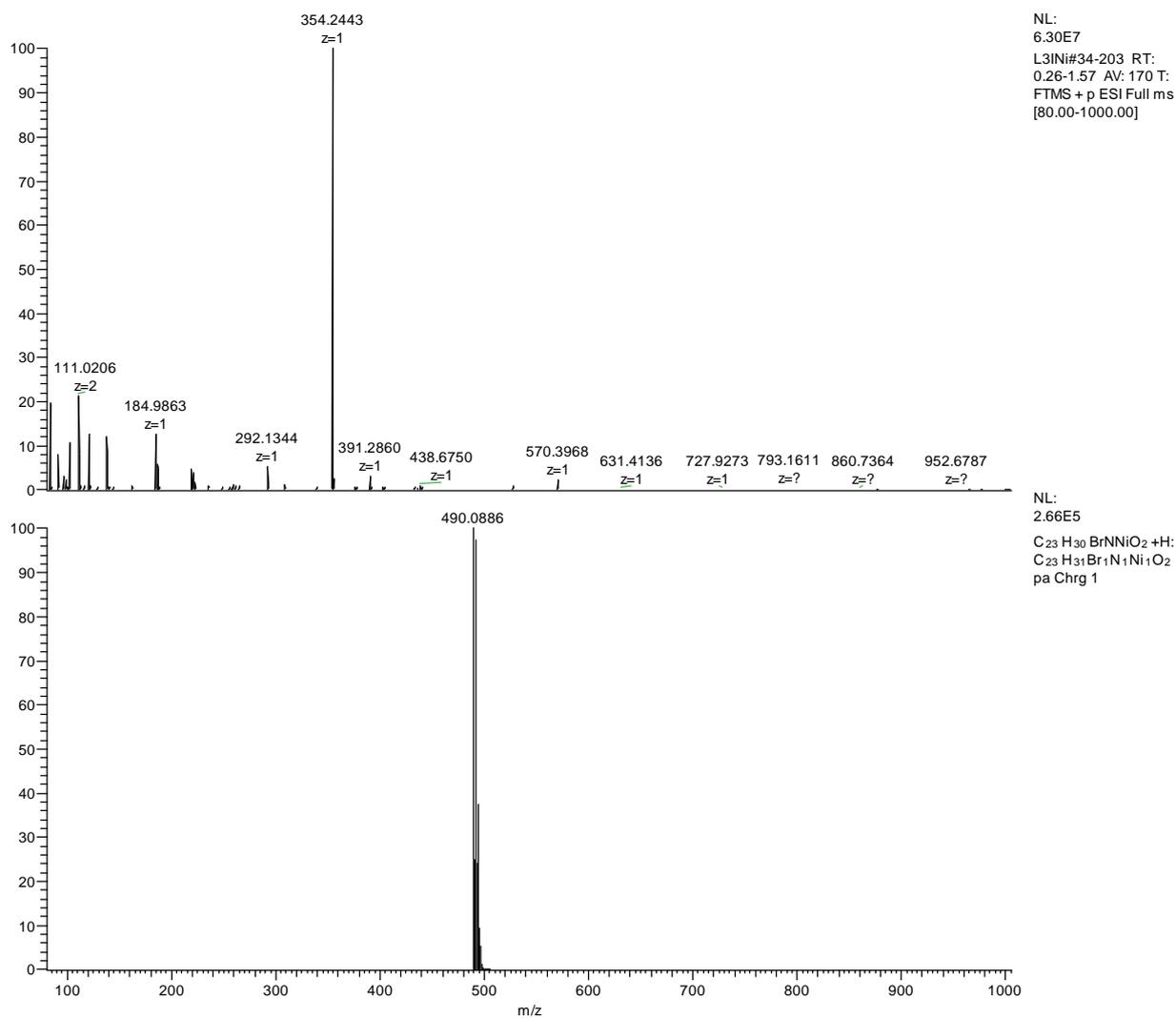
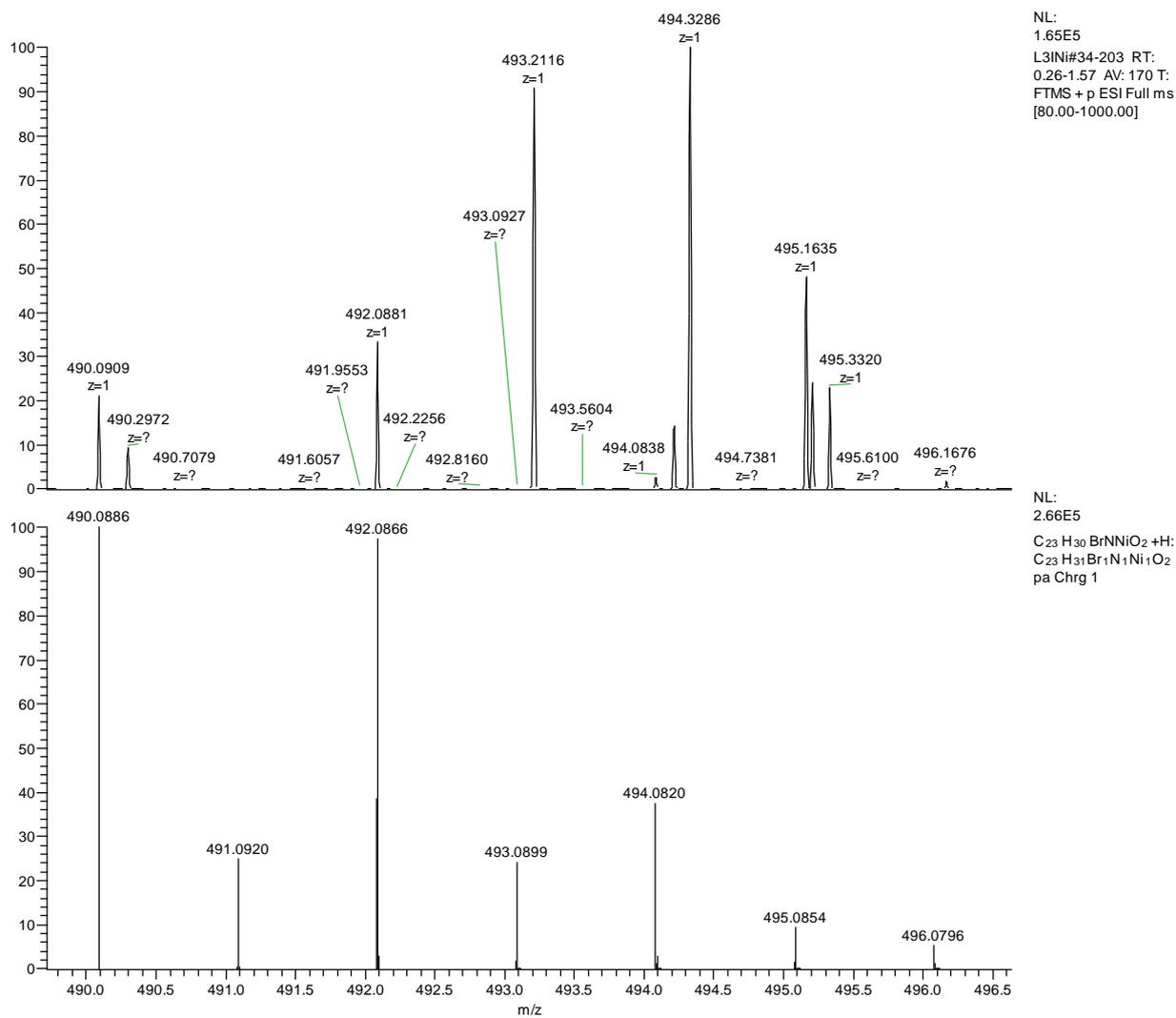
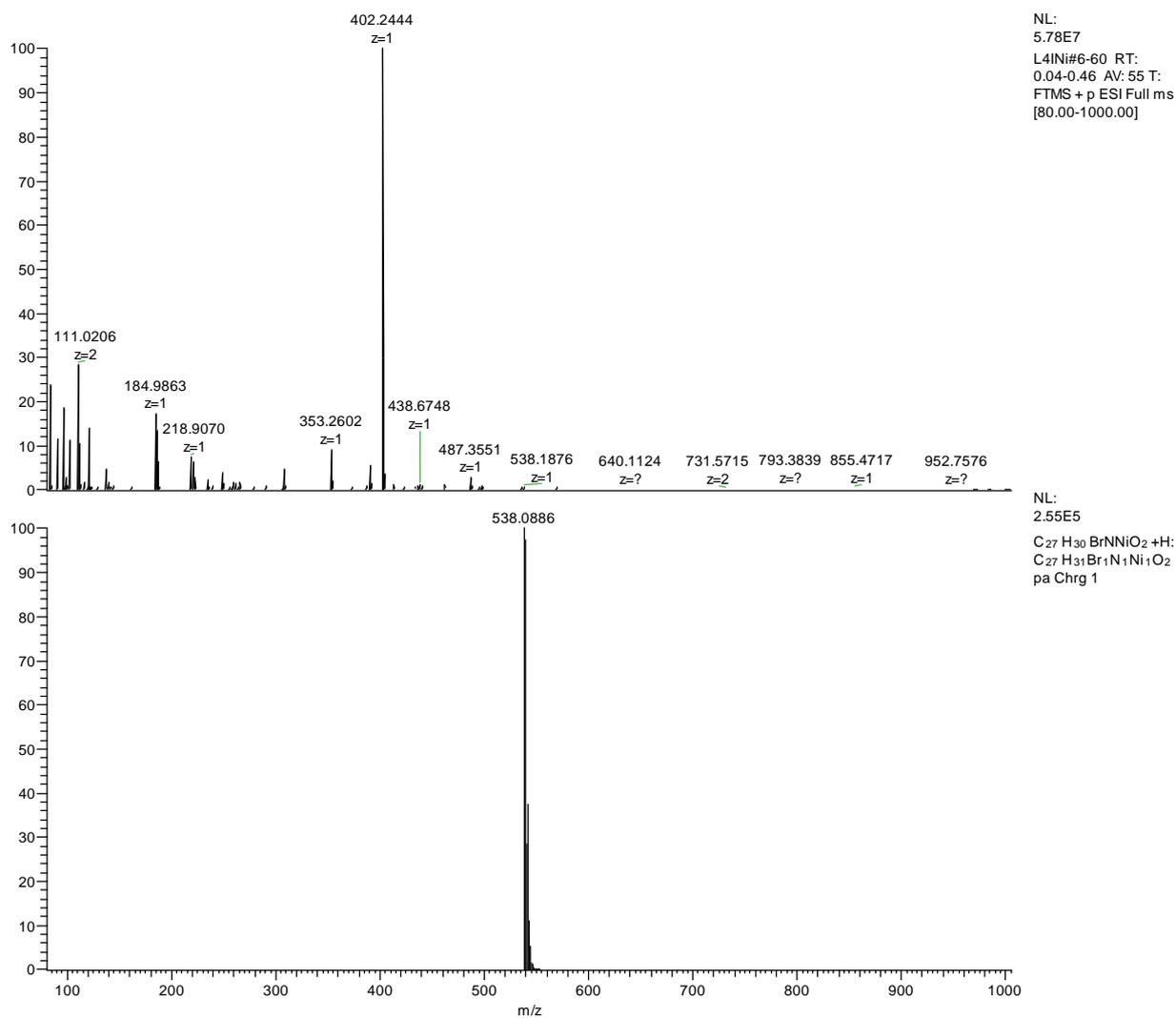


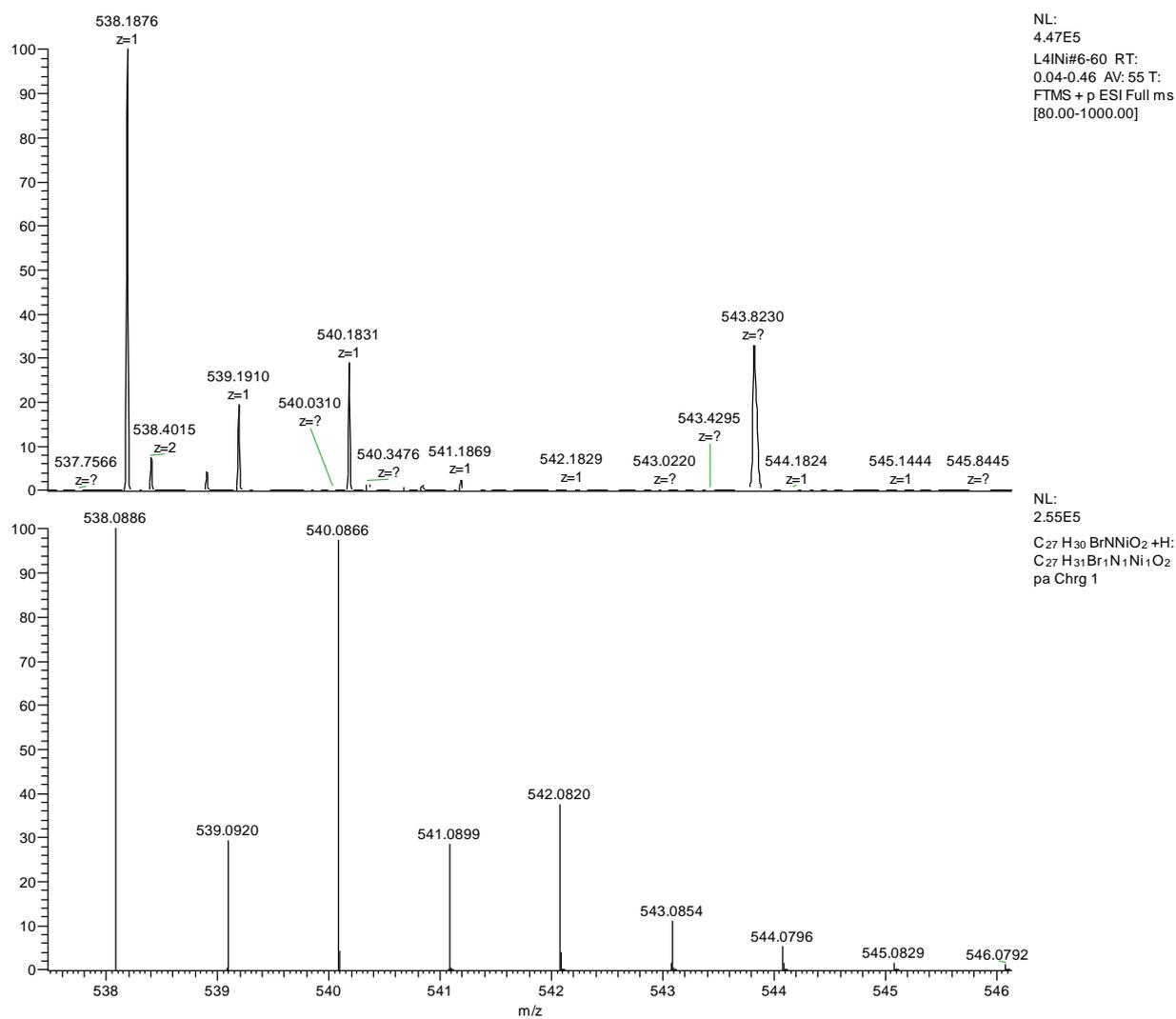
Figura 99A. HRMS-ESI [M+H]<sup>+</sup> completo para o complexo Ni12.



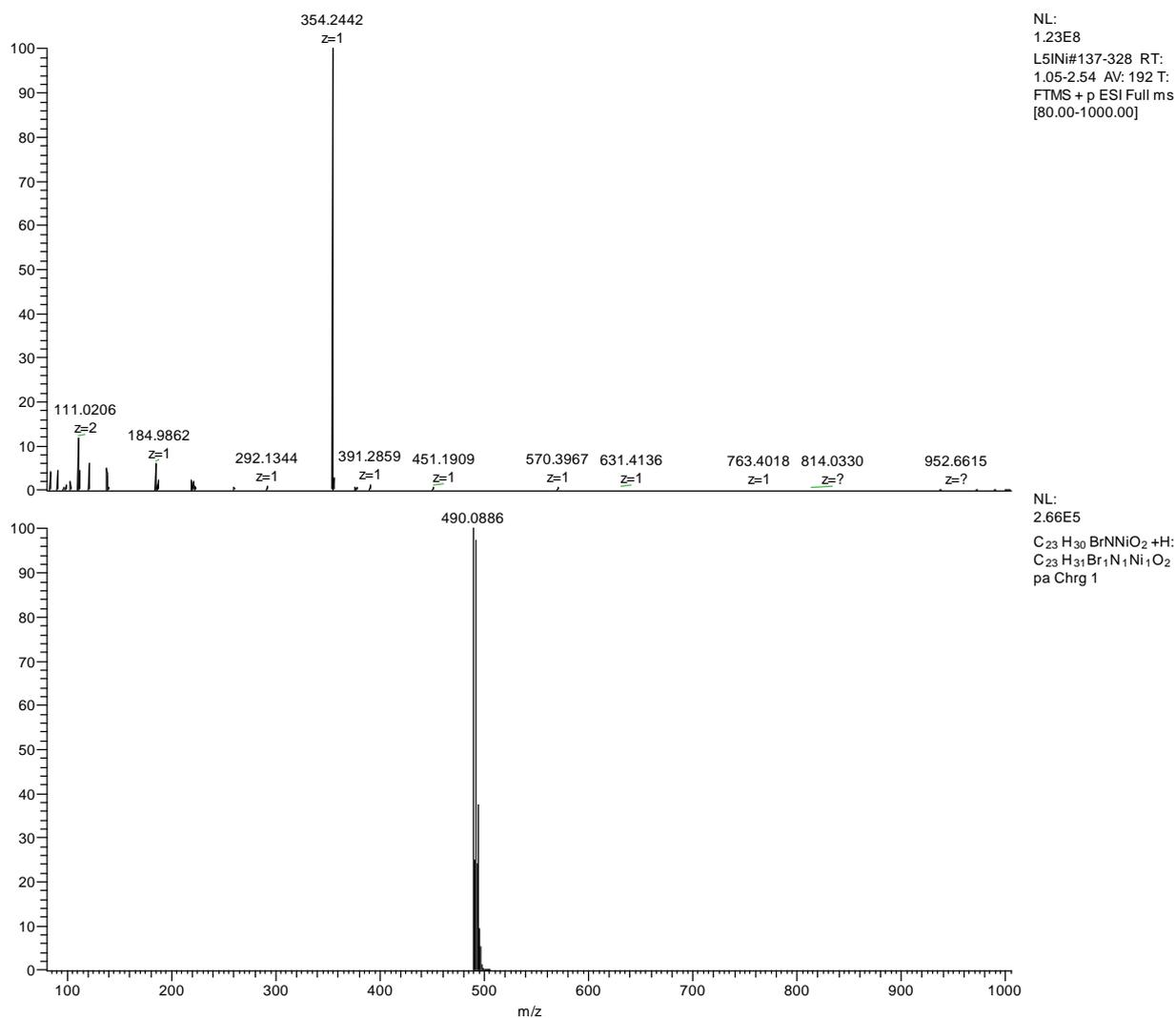
**Figura 100A.** HRMS-ESI  $[M+H]^+$  para o complexo **Ni12**.



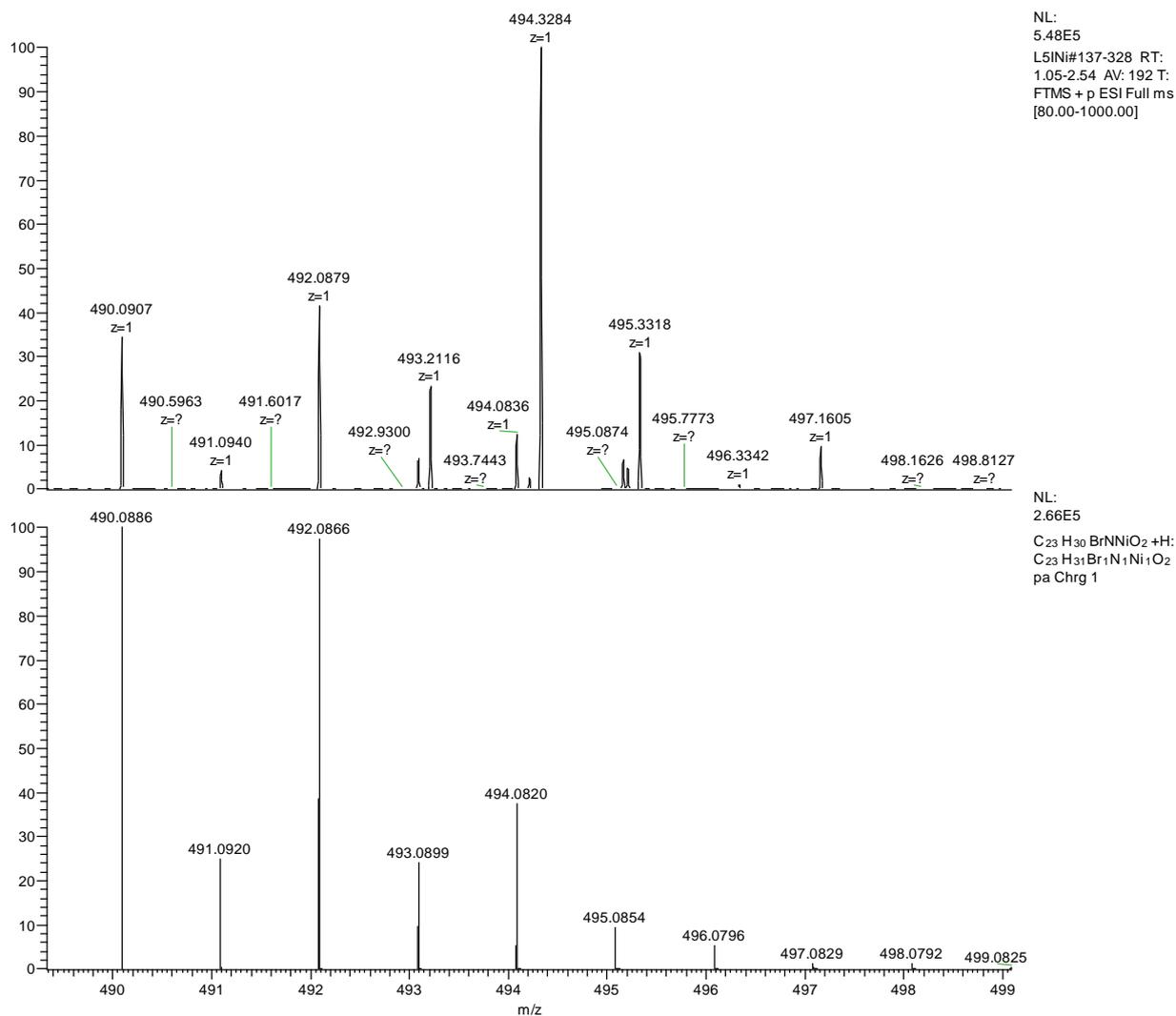
**Figura 101A.** HRMS-ESI  $[M+H]^+$  completo para o complexo Ni13.



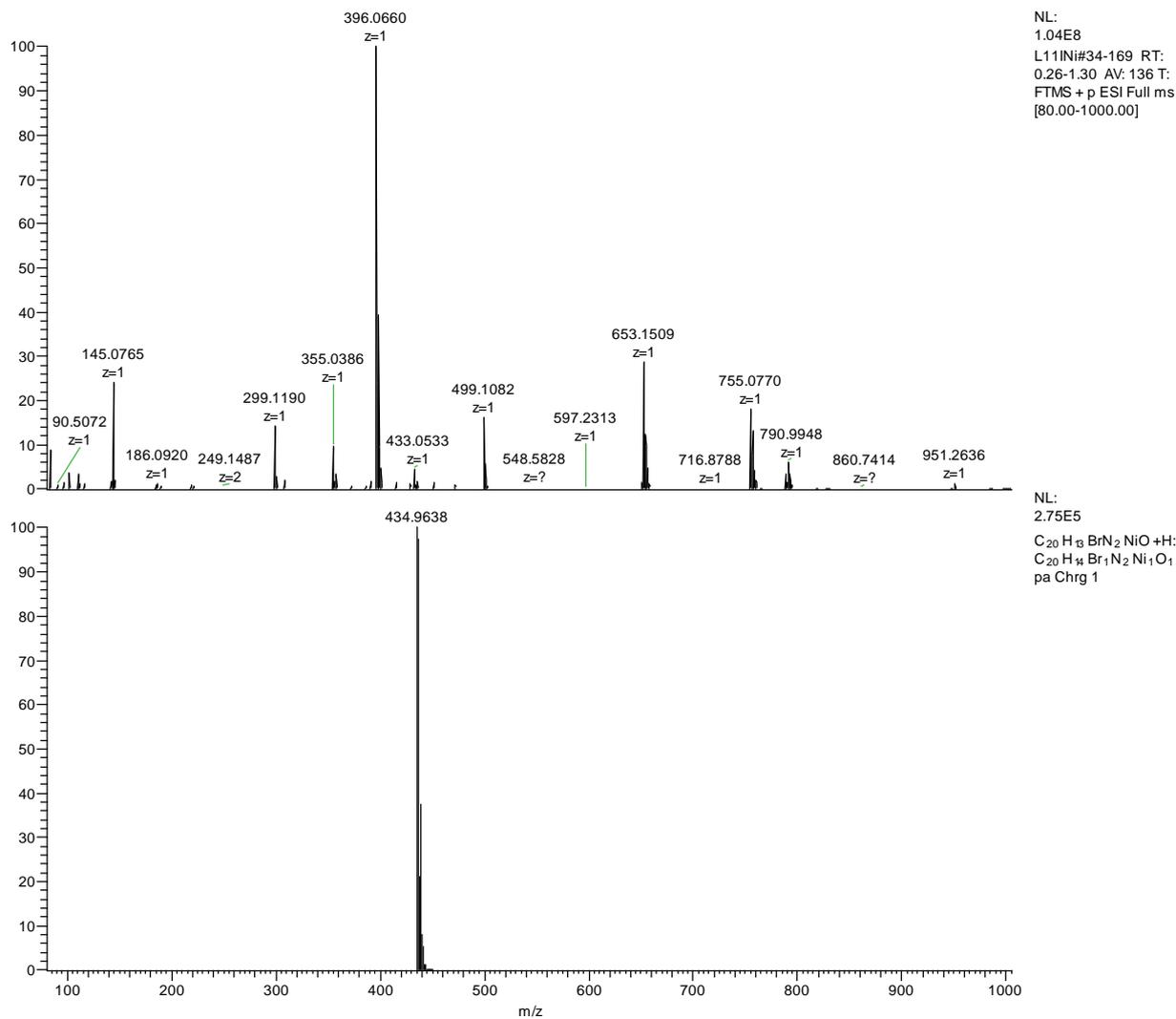
**Figura 102A.** HRMS-ESI  $[M+H]^+$  para o complexo **Ni13**.



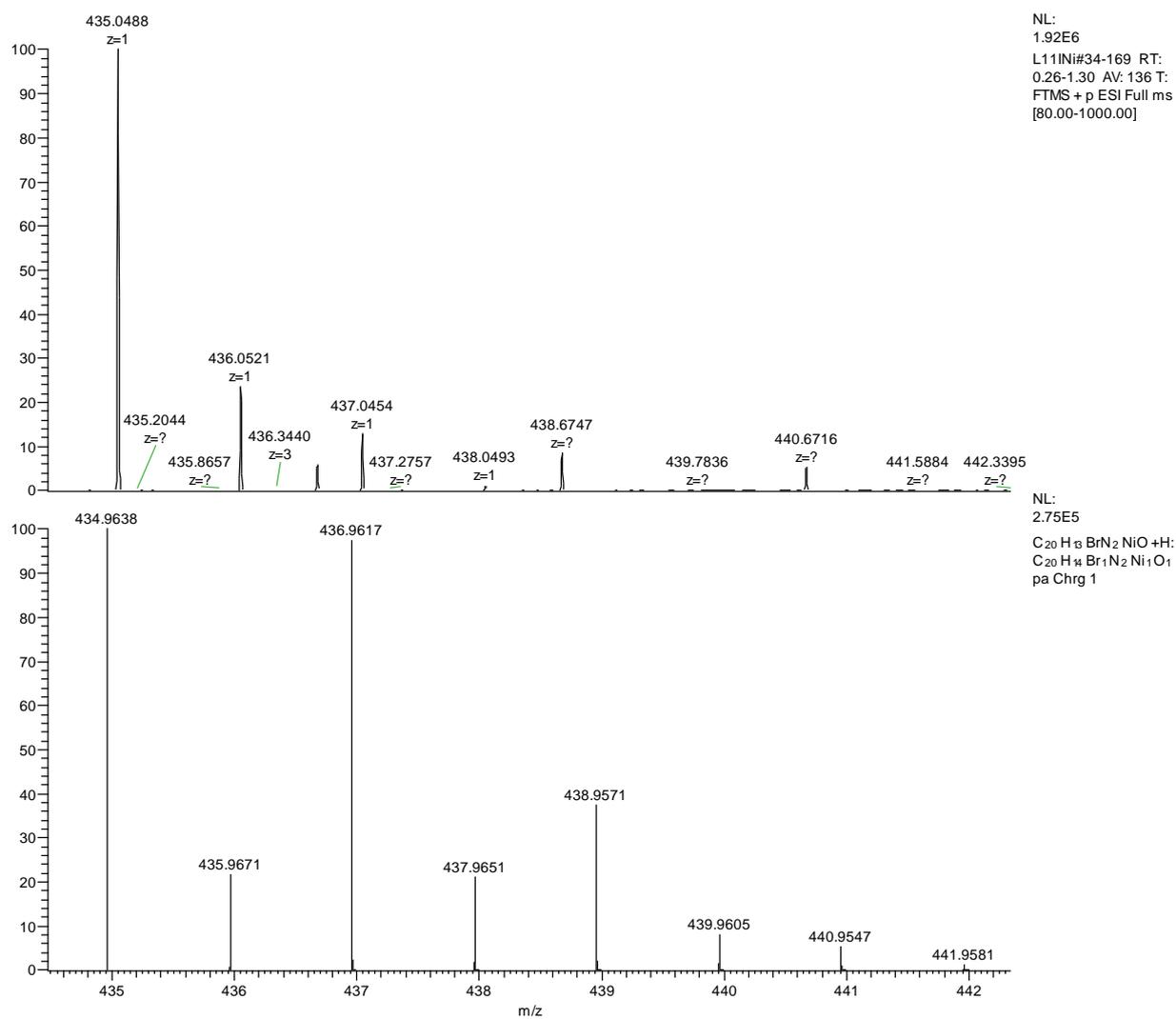
**Figura 103A.** HRMS-ESI  $[M+H]^+$  completo para o complexo **Ni14**.



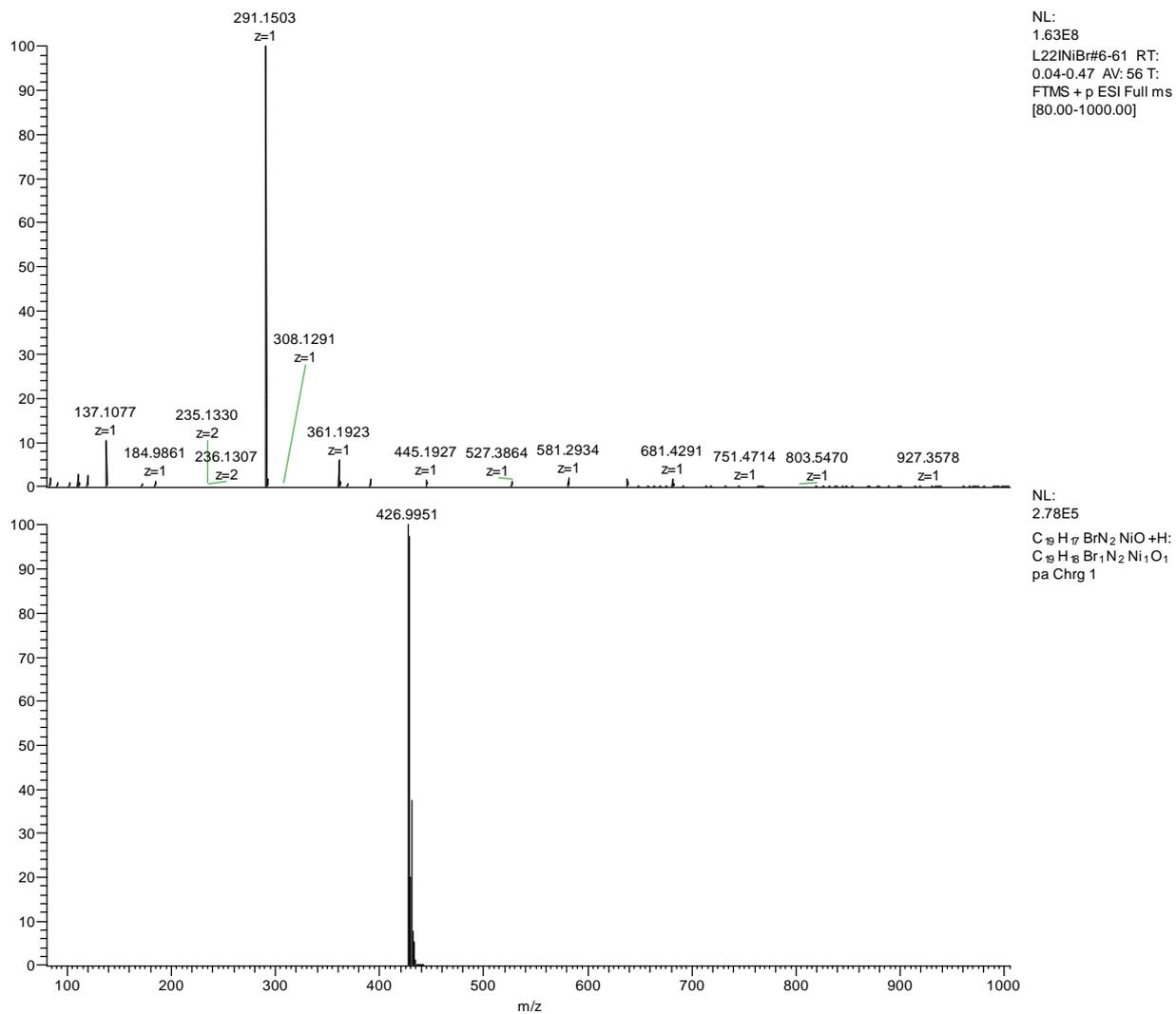
**Figura 104A.** HRMS-ESI  $[M+H]^+$  para o complexo **Ni14**.



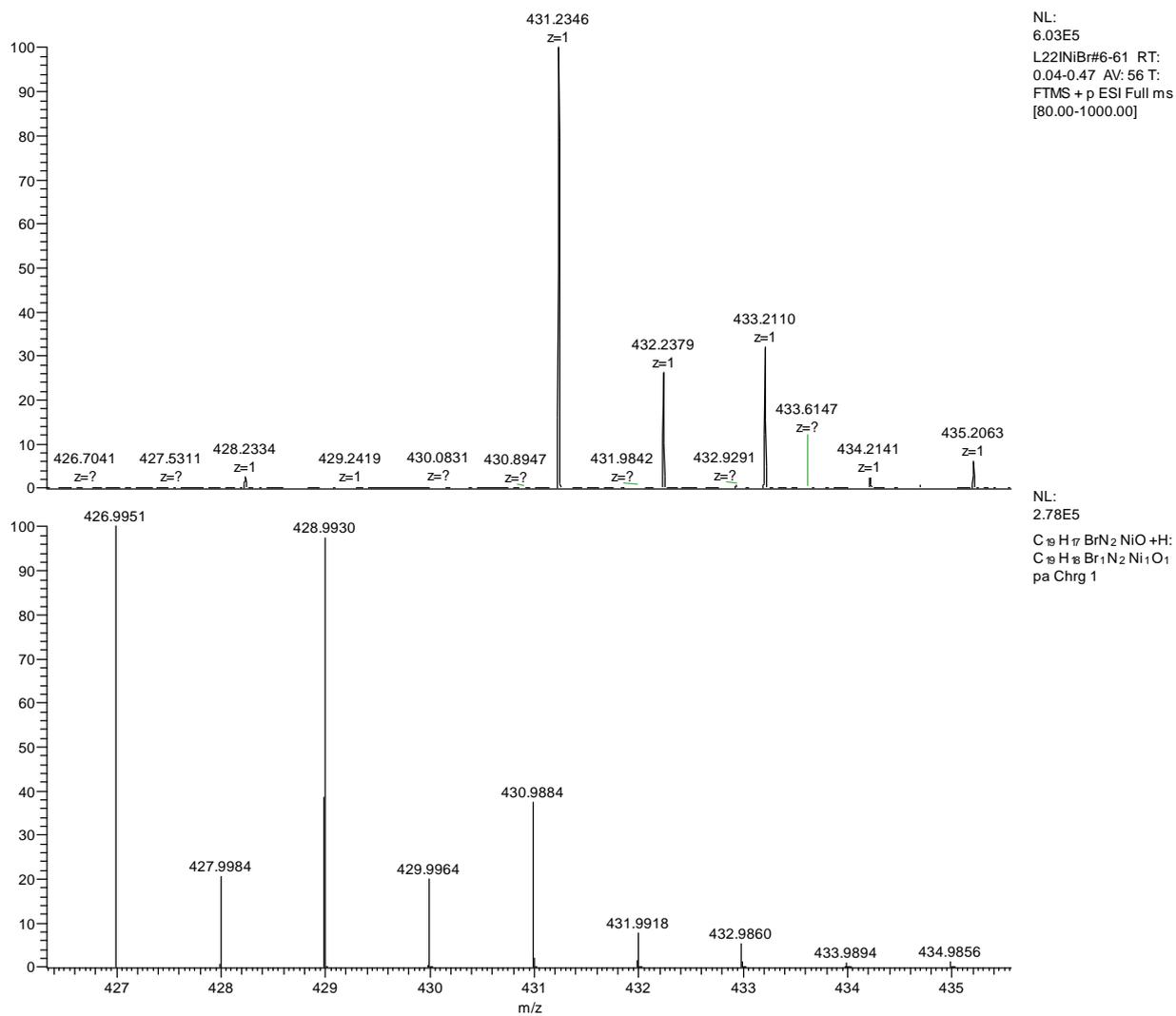
**Figura 105A.** HRMS-ESI  $[M+H]^+$  completo para o complexo **Ni15**.



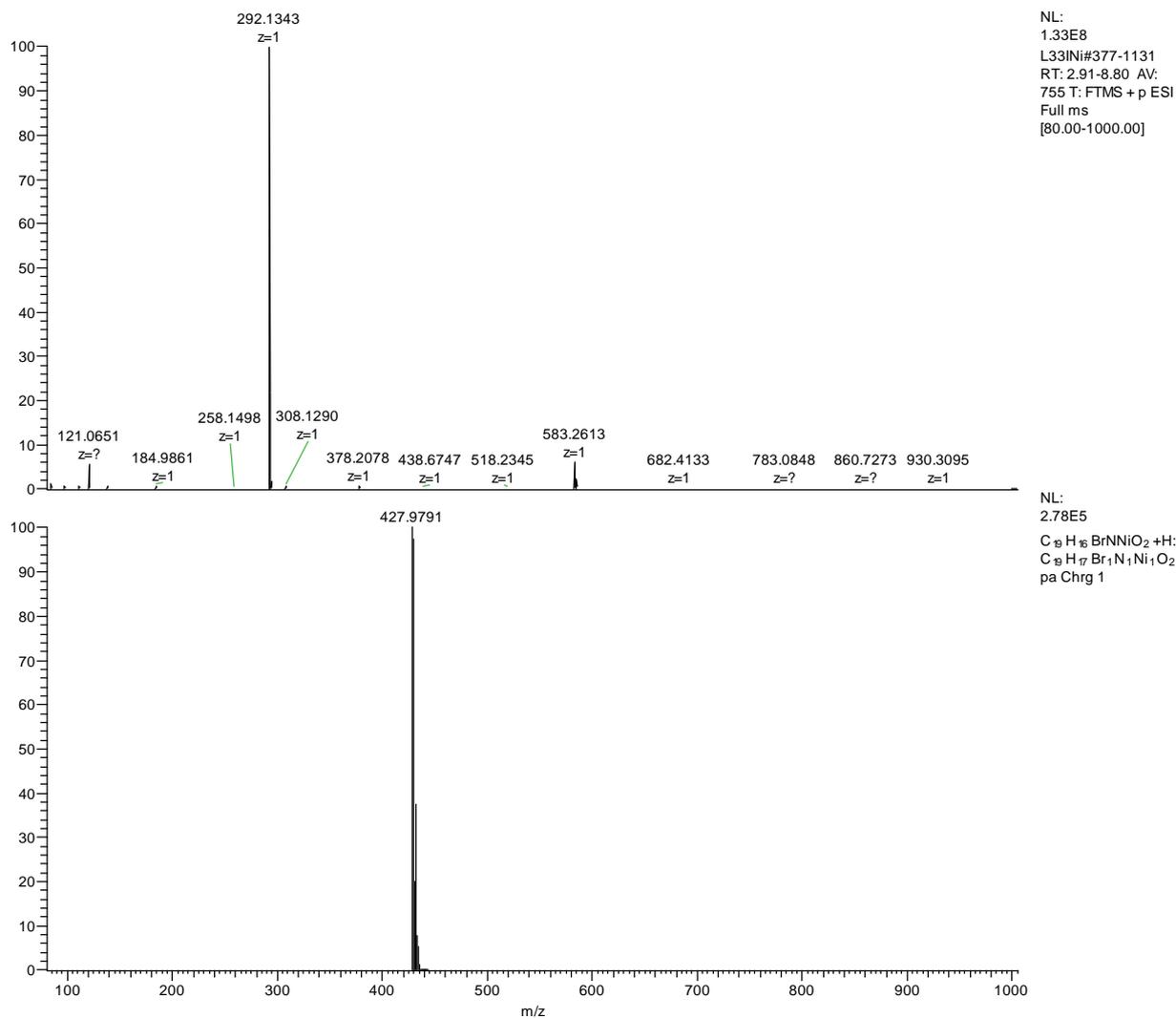
**Figura 106A.** HRMS-ESI  $[M+H]^+$  para o complexo **Ni15**.



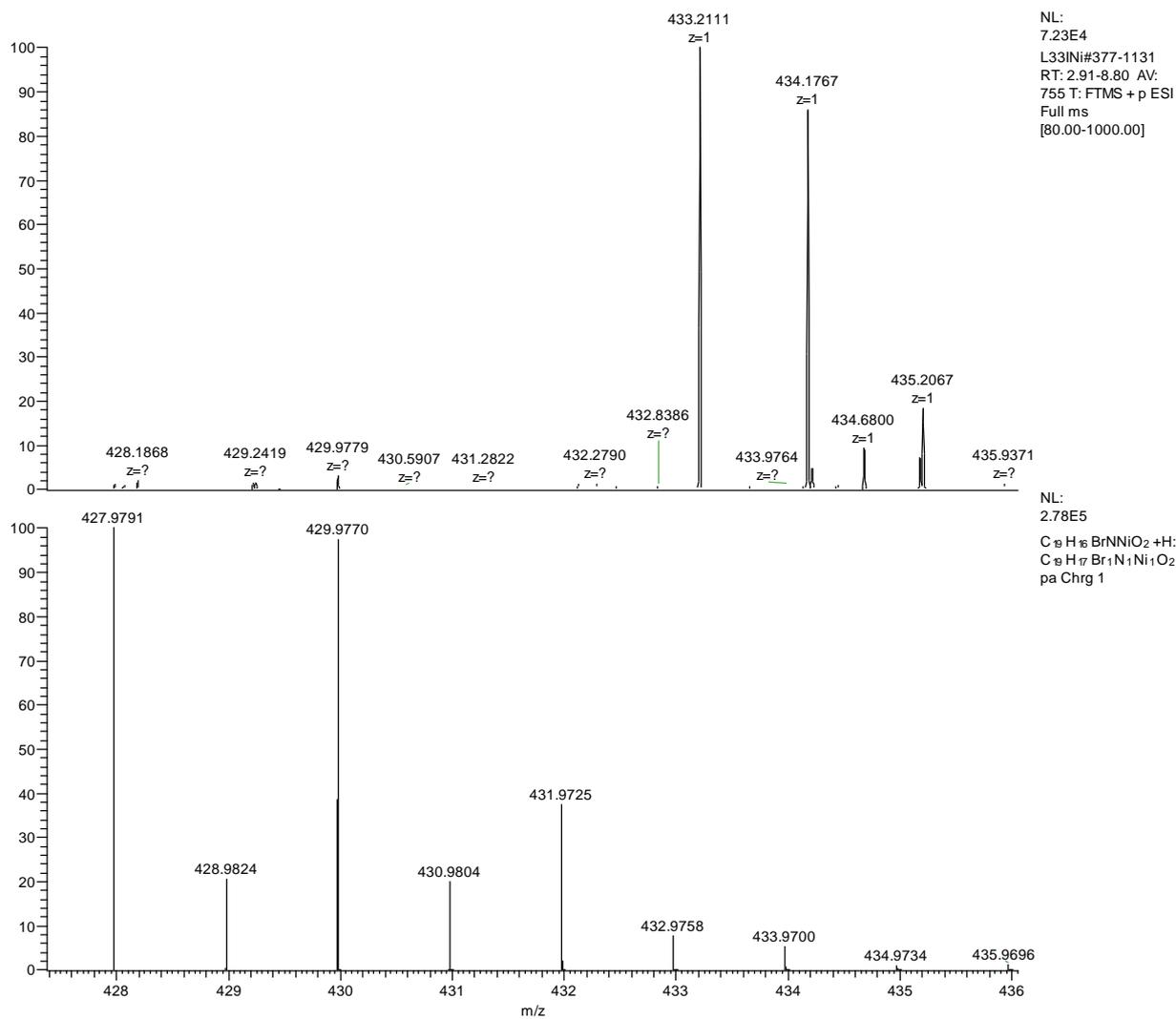
**Figura 107A.** HRMS-ESI  $[M+H]^+$  completo para o complexo **Ni16**.



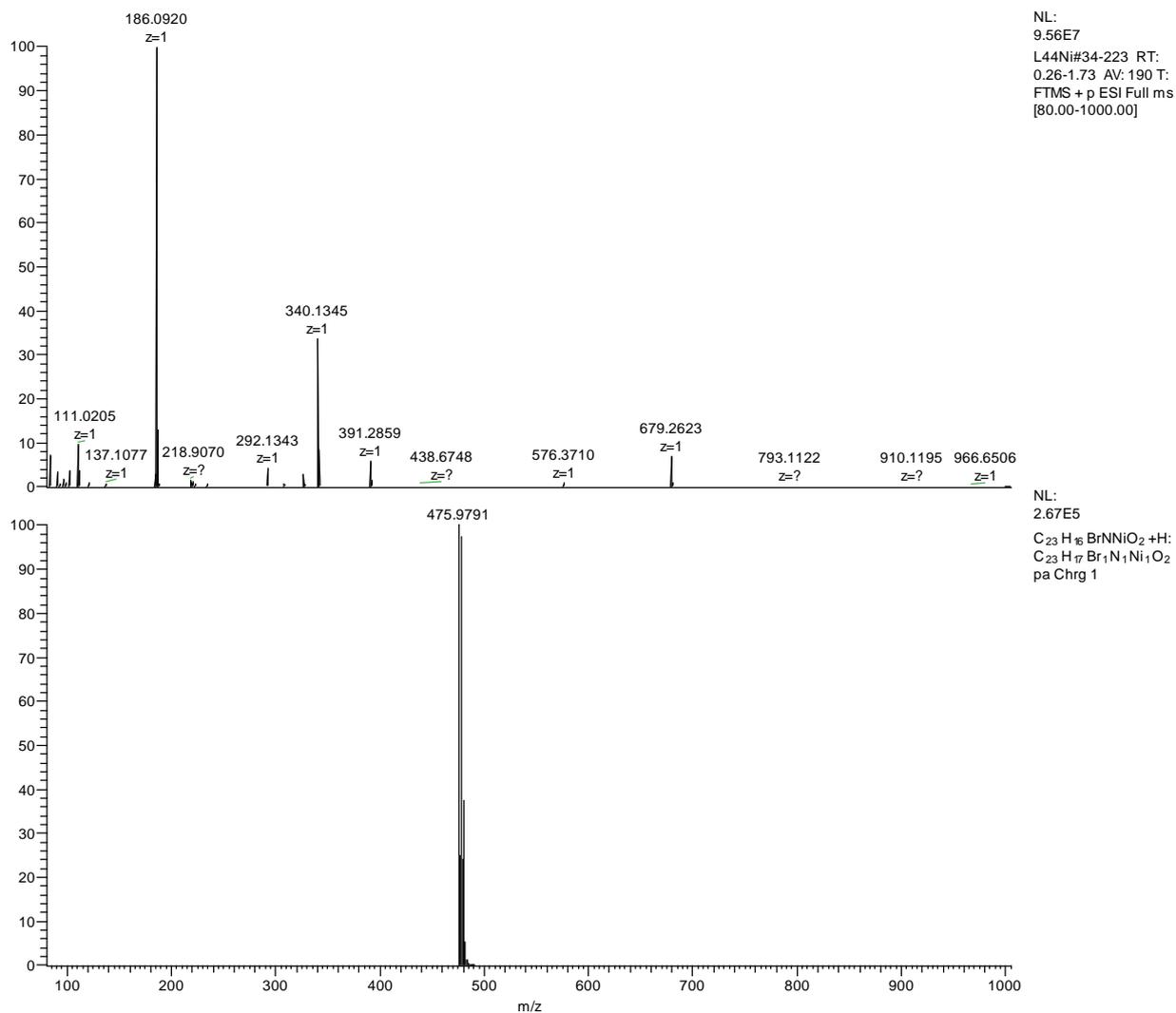
**Figura 108A.** HRMS-ESI  $[M+H]^+$  completo para o complexo **Ni16**.



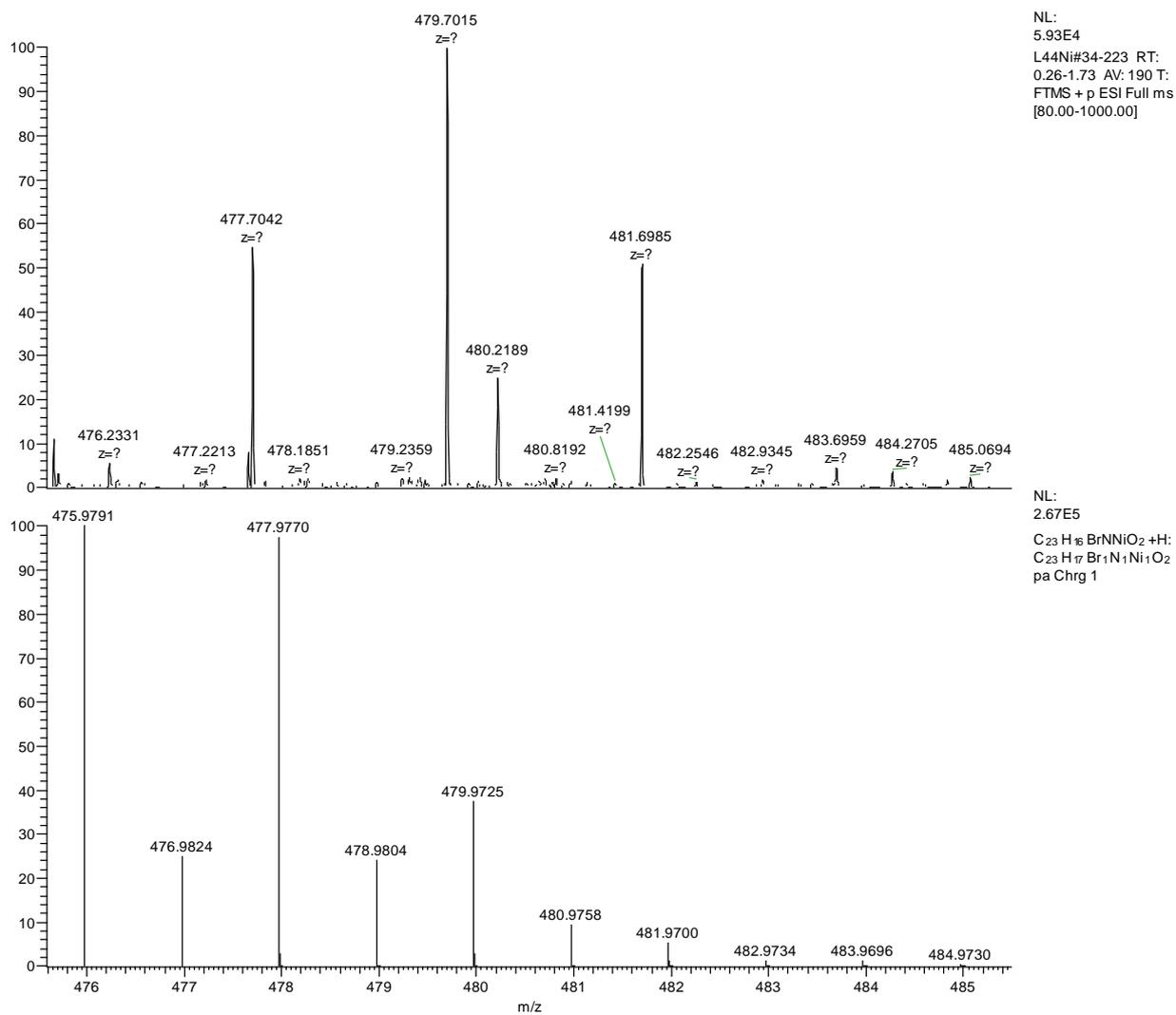
**Figura 109A.** HRMS-ESI  $[M+H]^+$  completo para o complexo **Ni17**.



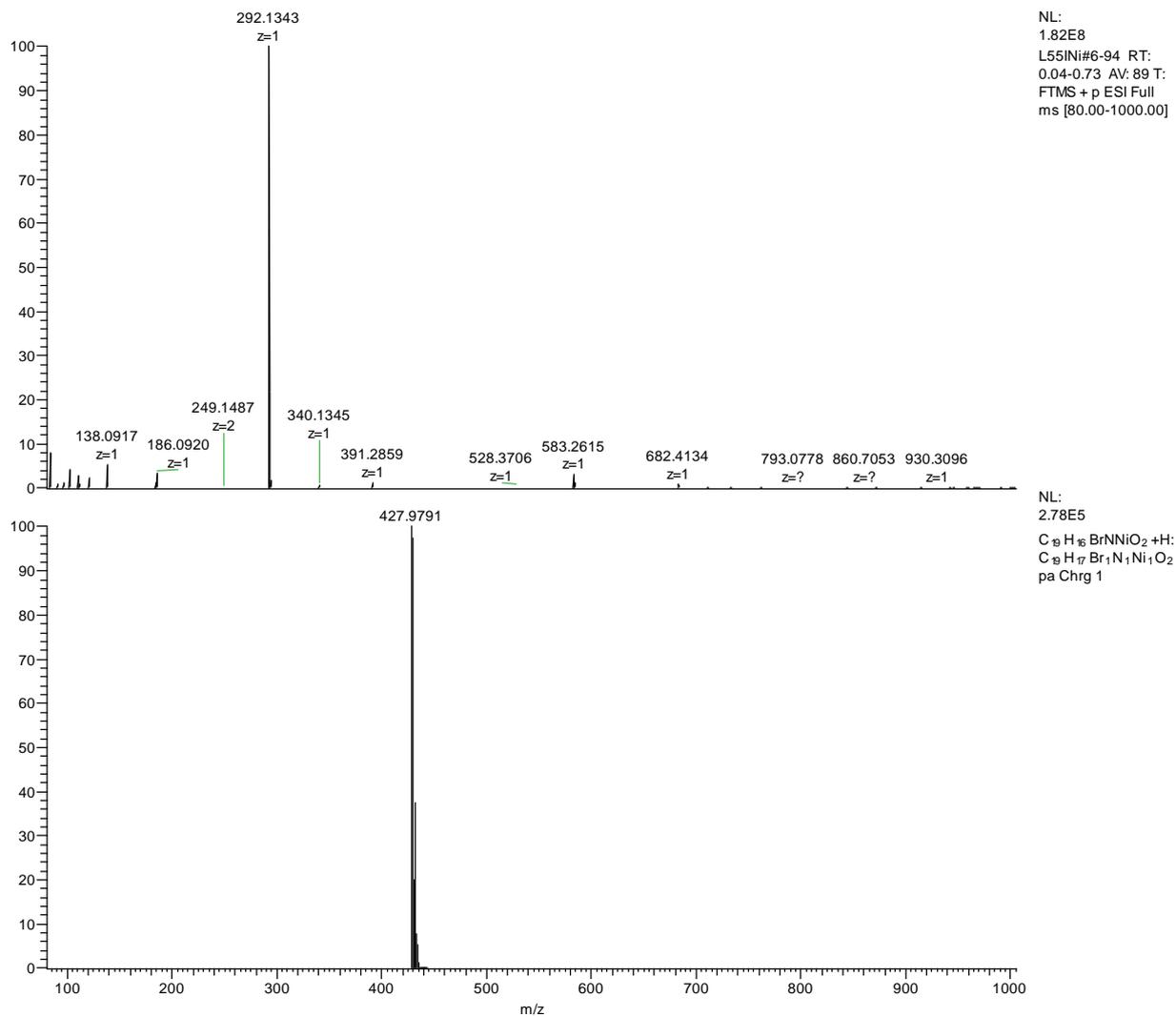
**Figura 110A.** HRMS-ESI  $[M+H]^+$  completo para o complexo **Ni17**.



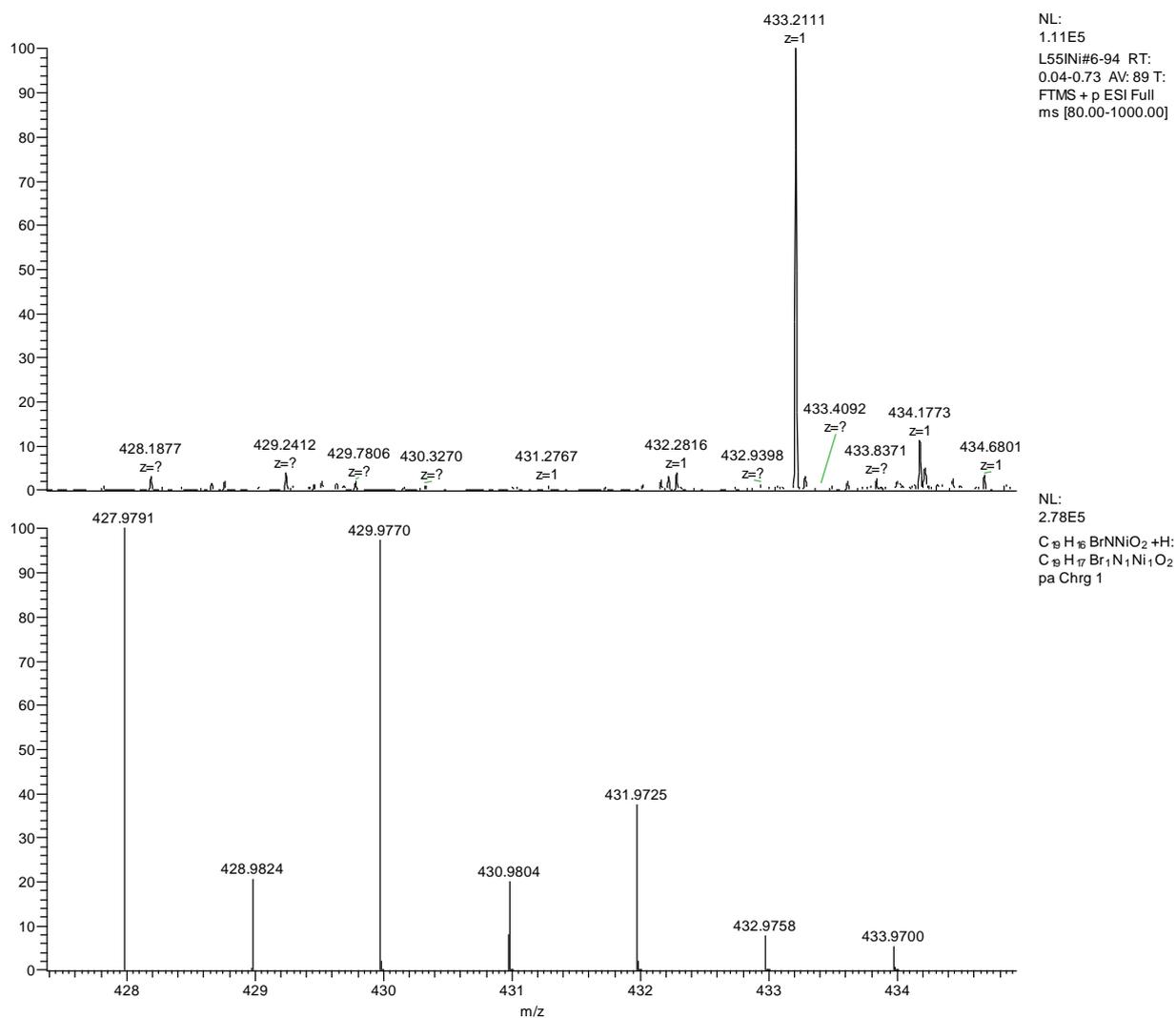
**Figura 111A.** HRMS-ESI  $[M+H]^+$  completo para o complexo **Ni18**.



**Figura 112A.** HRMS-ESI  $[M+H]^+$  para o complexo **Ni18**.



**Figura 113A.** HRMS-ESI  $[M+H]^+$  completo para o complexo **Ni19**.



**Figura 114A.** HRMS-ESI  $[M+H]^+$  para o complexo **Ni19**.

**Tabela 6A.** Dados do cristal e refinamento da estrutura para o pré-ligante **L3I**.

Código de identificação	shelx
Fórmula Empírica	C <sub>92</sub> H <sub>124</sub> N <sub>4</sub> O <sub>8</sub>
Massa Molar (g)	1413,94
Temperatura	293(2) K
Comprimento de Onda	0,71073 Å
Sistema do Cristal	Triclínico
Grupo Espacial	P -1
Dimensões da Unidade da Célula	a = 10,5499(6) Å      □ = 64,008(2)°. b = 19,7662(10) Å      □ = 88,730(2)°. c = 22,1959(12) Å      □ = 80,113(2)°.
Volume	4091,2(4) Å <sup>3</sup>
Z	2 (x4)
Densidade (calculada)	1,148 Mg/m <sup>3</sup>
Coefficiente de absorção	0,072 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1536
Tamanho do Cristal	0,296 x 0,226 x 0,092 mm <sup>3</sup>
Região de varredura angular (θ)	2,894 para 28,391°
Região de varredura de índices	-14<=h<=14, -26<=k<=26, -29<=l<=29
Reflexões Coletadas	154344
Reflexões Independentes	20391 [R(int) = 0,0883]
Integralidade da medida para theta = 25.242°	99,8 %
Correção de absorção	Gaussian
Transmissão mínima e máxima	0,99545 e 0,98662
Método de Refinamento	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Dados / restrições / parâmetros	20391 / 0 / 953
Goodness-of-fit (GOF) em F <sup>2</sup>	1,031
Índice R Final [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0664, wR2 = 0,1647
Índice R (todos os dados)	R1 = 0,1197, wR2 = 0,1948
Coefficiente de Extinção	n/a
Maior diferença de pico e vale	0,730 e -0,265 e.Å <sup>-3</sup>

**Tabela 7A.** Dados do cristal e refinamento da estrutura para o complexo **Cr7**.

Código de identificação	shelx	
Fórmula Empírica	C <sub>11</sub> H <sub>11</sub> C <sub>13</sub> Cr N <sub>3</sub>	
Massa Molar (g)	343,58	
Temperatura	293(2) K	
Comprimento de Onda	0,71073 Å	
Sistema do Cristal	Monoclínico	
Grupo Espacial	P 21/c	
Dimensões da Unidade da Célula	a = 12,1882(7) Å	∠ = 90°.
	b = 8,9838(5) Å	∠ = 100.267(2)°.
	c = 13,0710(7) Å	∠ = 90°.
Volume	1408,31(14) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Densidade (calculada)	1,620 Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficiente de absorção	1,365 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	692	
Tamanho do Cristal	0,164 x 0,13 x 0,106 mm <sup>3</sup>	
Região de varredura angular (θ)	3,095 para 30,596°.	
Região de varredura de índices	-17<=h<=17, -12<=k<=12, -18<=l<=18	
Reflexões Coletadas	40282	
Reflexões Independentes	4326 [R(int) = 0,0525]	
Integralidade da medida para teta	25,242° 99,9 %	
Correção de absorção	Gaussian	
Transmissão mínima e máxima	0,7461 e 0,7003	
Método de Refinamento	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Dados / restrições / parâmetros	4326 / 0 / 183	
Goodness-of-fit (GOF) em F <sup>2</sup>	1,036	
Índice R Final [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0283, wR2 = 0,0639	
Índice R (todos os dados)	R1 = 0,0452, wR2 = 0,0698	
Coefficiente de Extinção	n/a	
Maior diferença de pico e vale	0,500 e -0,364 e.Å <sup>-3</sup>	

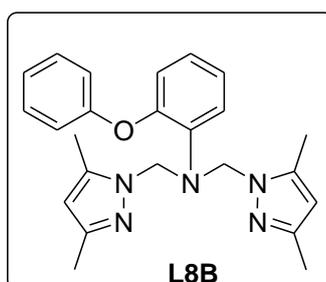
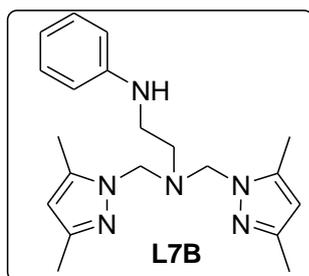
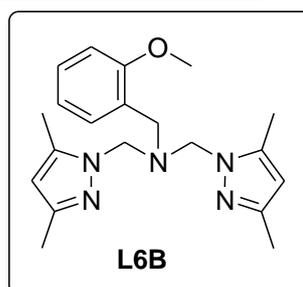
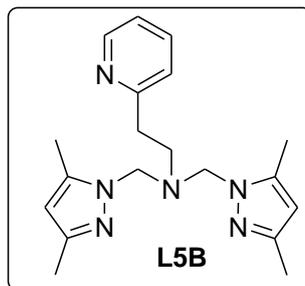
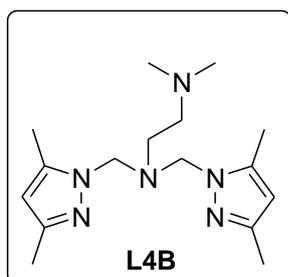
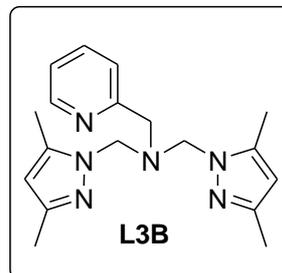
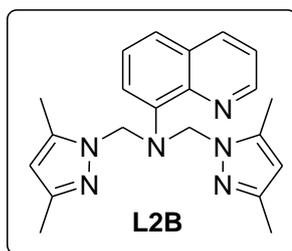
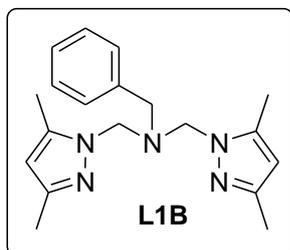
**Tabela 8A.** Dados do cristal e refinamento da estrutura para o complexo **Cr12**.

Código de identificação	shelx	
Fórmula Empírica	C <sub>42</sub> H <sub>41</sub> C <sub>16</sub> Cr <sub>2</sub> N <sub>11</sub>	
Massa Molar (g)	1016,56	
Temperatura	116(2) K	
Comprimento de Onda	0,71073 Å	
Sistema do Cristal	Triclínico	
Grupo Espacial	P -1	
Dimensões da Unidade da Célula	a = 10,5743(9) Å b = 15,0143(12) Å c = 15,3614(13) Å	a = 90,881(3)°. b = 108,681(3)°. g = 105,158(3)°.
Volume	2216,8(3) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Densidade (calculada)	1,523 Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficiente de Absorção	0,898 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1040	
Tamanho do Cristal	0,377 x 0,261 x 0,093 mm <sup>3</sup>	
Região de varredura angular	2,283 para 30,601°.	
Região de varredura de índices	-15<=h<=15, -21<=k<=21, -21<=l<=21	
Reflexões Coletadas	71601	
Reflexões Independentes	13557 [R(int) = 0,0401]	
Integralidade da medida para teta	25,242° 99,7 %	
Correção de absorção	Semi-empírico de equivalentes	
Transmissão mínima e máxima	1,0000 e 0,8785	
Método de Refinamento	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Dados / restrições / parâmetros	13557 / 0 / 618	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1,048	
Índice R Final [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0374, wR2 = 0,0844	
Índice R (todos os dados)	R1 = 0,0576, wR2 = 0,0939	
Coefficiente de Extinção	n/a	
Maior diferença de pico e vale	0,447 e -0,858 e.Å <sup>-3</sup>	

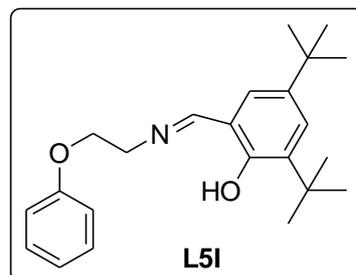
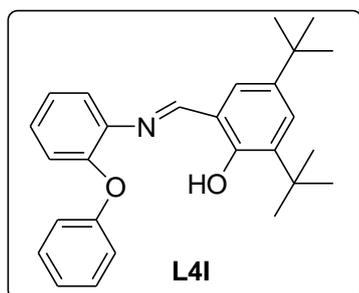
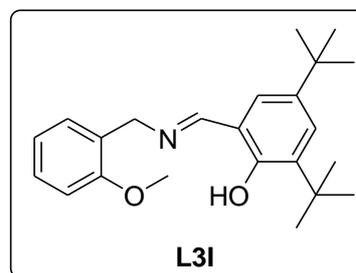
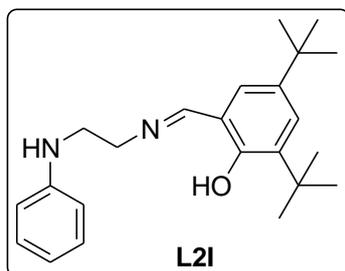
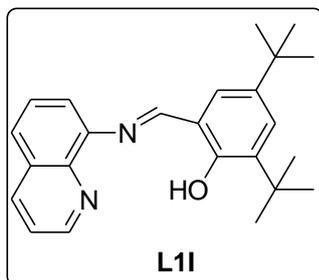
**Tabela 9A.** Dados do cristal e refinamento da estrutura para o complexo **Ni15**.

Código de identificação	shelx	
Fórmula Empírica	C <sub>20</sub> H <sub>13</sub> BrN <sub>2</sub> NiO	
Massa Molar (g)	435,94	
Temperatura	100(2) K	
Comprimento de Onda	0,71073 Å	
Sistema do Cristal	Monoclínico	
Grupo Espacial	P 21/n	
Dimensões da Unidade da Célula	a = 9,0079(15) Å b = 8,1180(15) Å c = 21,708(4) Å	a = 90°. b = 98,383(10)°. g = 90°.
Volume	1570,5(5) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Densidade (calculada)	1,844 Mg/m <sup>3</sup>	
Coefficiente de Absorção	3,790 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	872	
Tamanho do Cristal	0,140 x 0,047 x 0,029 mm <sup>3</sup>	
Região de varredura angular	2,682 para 25,701°.	
Região de varredura de índices	-10<=h<=10, -9<=k<=9, -26<=l<=26	
Reflexões Coletadas	50297	
Reflexões Independentes	2928 [R(int) = 0.2315]	
Integralidade da medida para teta	25,242° 99,7 %	
Correção de absorção	Semi-empírico de equivalentes	
Transmissão mínima e máxima	0,7402 e 0,6183	
Método de Refinamento	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>	
Dados / restrições / parâmetros	2928 / 0 / 226	
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1,191	
Índice R Final [I>2sigma(I)]	R1 = 0,0525, wR2 = 0,0969	
Índice R (todos os dados)	R1 = 0,0976, wR2 = 0,1093	
Coefficiente de Extinção	n/a	
Maior diferença de pico e vale	0,557 and -0,551 e.Å <sup>-3</sup>	

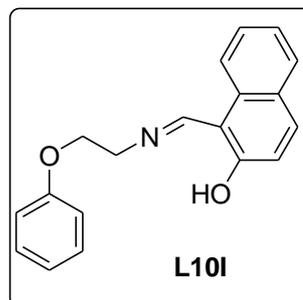
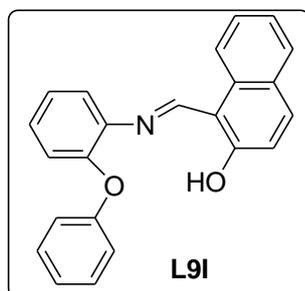
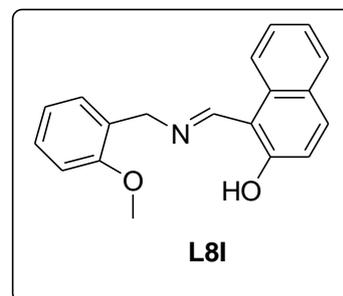
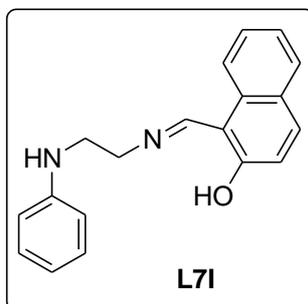
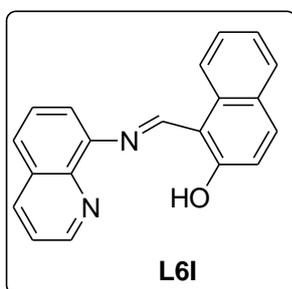
PRÉ-LIGANTES BISPIRAZOLIL



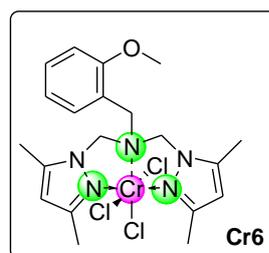
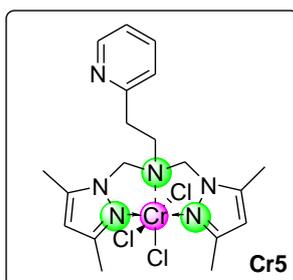
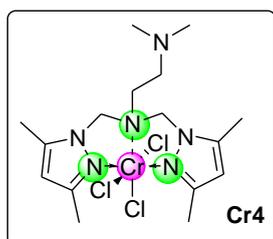
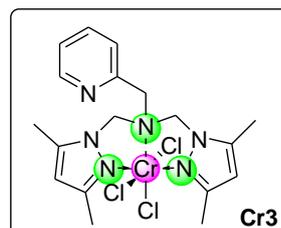
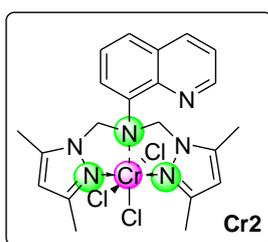
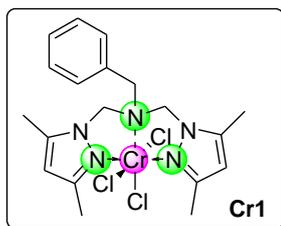
PRÉ-LIGANTES IMINA-FENOLATO



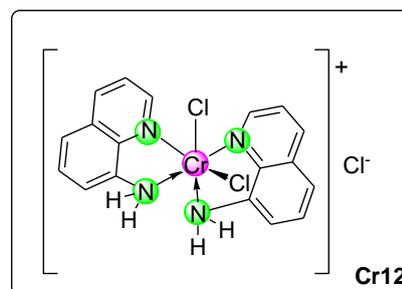
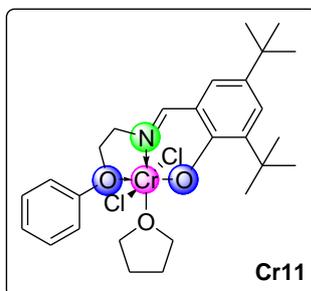
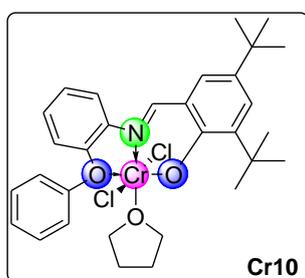
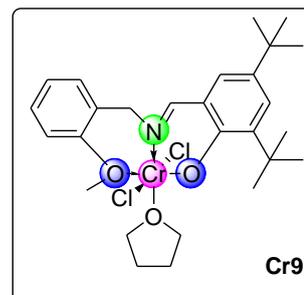
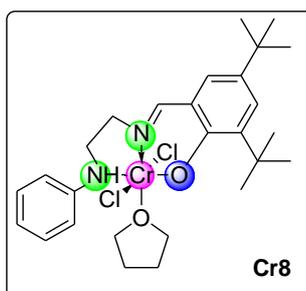
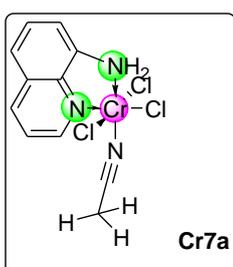
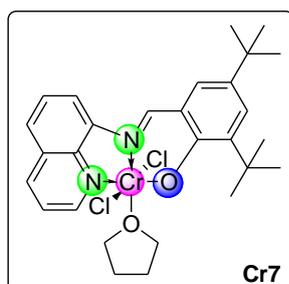
PRÉ-LIGANTES IMINA-NAFTALATO



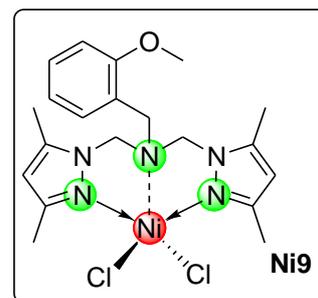
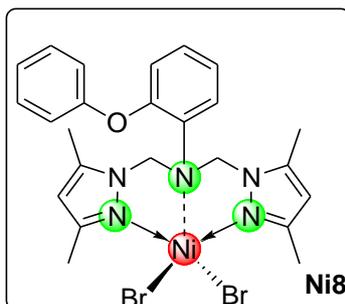
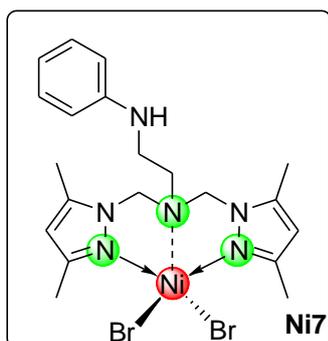
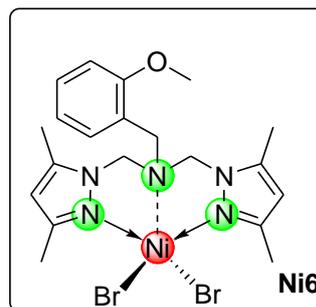
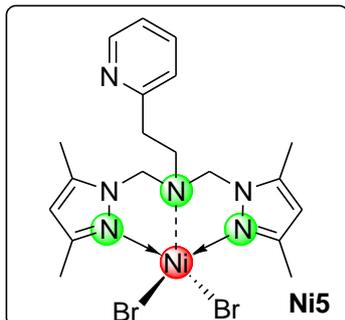
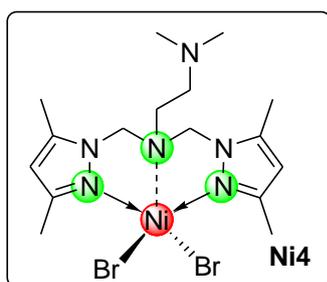
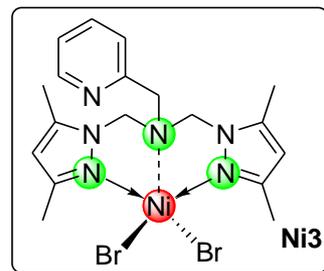
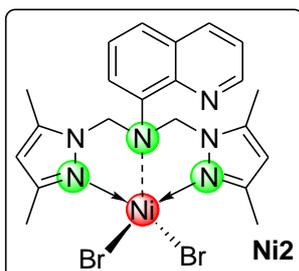
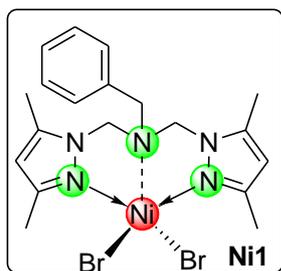
COMPLEXOS DE CROMO (III) BASEADOS EM LIGANTES BISPIRAZOLIL



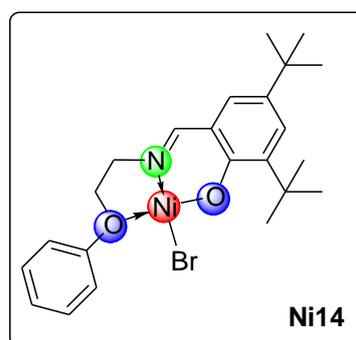
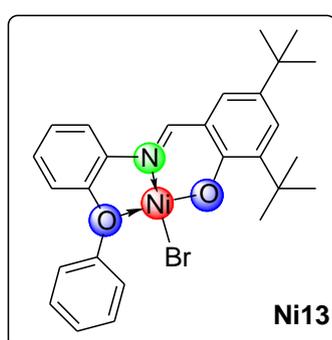
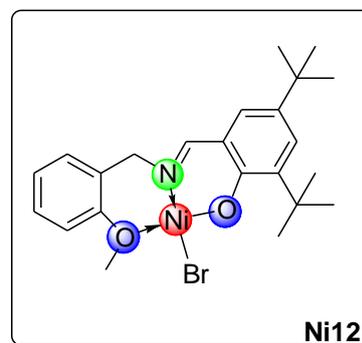
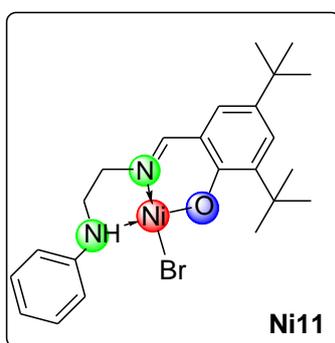
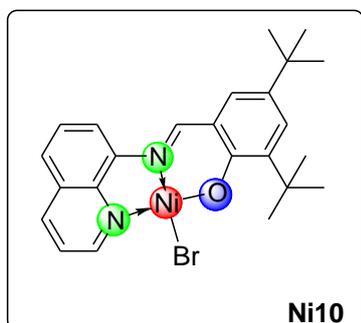
COMPLEXOS DE CROMO (III) BASEADOS EM LIGANTES IMINA-FENOLATO



COMPLEXOS DE NÍQUEL (II) BASEADOS EM LIGANTES BISPIRAZOLIL



COMPLEXOS DE NÍQUEL (II) BASEADOS EM LIGANTES IMINA-FENOLATO



COMPLEXOS DE NÍQUEL (II) BASEADOS EM LIGANTES IMINA-NAFTALATO

