

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

RAQUEL ZILZ

**CATALISADORES DE NÍQUEL (II) E TITÂNIO (IV) HOMO- E BIMETÁLICOS  
CONTENDO LIGANTES DO TIPO BASES DE SCHIFF APLICADOS À  
PRODUÇÃO DE  $\alpha$ -OLEFINAS E POLIETILENO**

Porto Alegre

2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

RAQUEL ZILZ

**CATALISADORES DE NÍQUEL (II) E TITÂNIO (IV) HOMO- E BIMETÁLICOS  
CONTENDO LIGANTES DO TIPO BASES DE SCHIFF APLICADOS À  
PRODUÇÃO DE  $\alpha$ -OLEFINAS E POLIETILENO**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso - QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Químico Industrial.

Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Júnior (Orientador)

Porto Alegre  
2022

### CIP - Catalogação na Publicação

Zilz, Raquel  
Catalisadores de Níquel (II) e Titânio (IV) Homo- e  
Bimetálicos Contendo Ligantes do Tipo Bases de Schiff  
Aplicados à Produção de Alfa-Olefinas e Polietileno  
/ Raquel Zilz. -- 2022.  
65 f.  
Orientador: Osvaldo de Lázaro Casagrande Junior.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto  
de Química, Curso de Química Industrial, Porto Alegre,  
BR-RS, 2022.

1. Catalisadores. 2. Níquel. 3. Titânio. 4.  
Alfa-Olefinas. 5. Polietileno. I. Casagrande Junior,  
Osvaldo de Lázaro, orient. II. Título.

RAQUEL ZILZ

**INSERÇÃO DOS EGRESSOS DO CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL DA UFRGS  
NO MERCADO DE TRABALHO**

Trabalho de Conclusão de Curso

Aprovada pela banca examinadora em 04 de outubro de 2022.

**BANCA EXAMINADORA:**

---

Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Junior  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Katia Bernardo Gusmão  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

---

Prof. Dr. Klester dos Santos Souza  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar honro e agradeço a Deus, pois com toda a certeza sem a capacitação dEle eu não teria chegado até aqui e nem mesmo teria sido apta a realizar este trabalho. Citando o apóstolo Paulo (1 Coríntios 15:10), também posso dizer que “não eu, mas a graça de Deus, que está comigo”.

À minha família que sempre foi muito presente, tanto incentivando meus estudos com ânimo e apoio quanto cooperando na prática com aspectos práticos da rotina. Muito obrigada por tudo, certamente ter vocês por perto fez essa caminhada ser mais leve e alegre.

Aos meus amigos que simplesmente caminharam comigo ao longo de todo esse processo. Ter o companheirismo de vocês é essencial para minha vida.

Ao meu professor orientador, Osvaldo Casagrande Jr, por todo o seu empenho, dedicação, paciência e atenção a mim prestados nos anos de bolsa de Iniciação Científica e na preparação deste trabalho. Certamente cresci muito através desse convívio e experiência, tanto como pessoa quanto como estudante.

Aos meus colegas de laboratório do LAMOCA 110, por tanto aprendizado e boa convivência. Sem vocês tudo teria sido mais difícil e exaustivo. Obrigada em especial a ti, Sabrina Moraes da Silva, pelo ensino prático e por tanta paciência no meu processo de aprendizado das práticas e rotina do laboratório.

## RESUMO

Uma série de ligantes do tipo fenóxi-imina tridentados foram sintetizados e caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear e análise elementar. A partir desses ligantes, novos complexos mono- e bimetálicos de Níquel (II) e Titânio (IV) foram preparados e caracterizados por análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho (IV) e espectrometria de massas com ionização por eletronspray (ESI-HRMS). Através da ativação com MAO (Metilaluminoxano), os catalisadores de níquel foram capazes de produzir seletivamente 1-buteno (81,5-92,1%) com frequências de rotação (FRs) variando de 13.700 a 51.200 mol (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) mol (Ni)<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>. Os pré-catalisadores de Ti (IV) foram ativos na polimerização do etileno (54-120 kg de PE mol (Ti)<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>) produzindo estritamente polietileno linear de alta densidade com temperaturas de fusão na faixa de 135-136 °C e cristalinidades variando de 36% a 76%. As reações de oligo- e polimerização foram submetidas a otimizações com o objetivo de encontrar a melhor condição que conciliasse alta atividade e seletividade; para tanto, foram alterados os parâmetros de temperatura e razão Al/Metal. Através da cálculos por DFT foi possível observar para complexo FI<sup>2</sup>-Ni<sup>4</sup> que a posição *cis* dos centros metálicos de níquel é energeticamente mais estável que a configuração *trans*. Discussões a respeito das melhores condições reacionais e resultados obtidos são discutidos no presente trabalho, que cumpriu seu objetivo de produzir novos complexos catalíticos ativos e seletivos na oligo- e polimerização do etileno.

**Palavras-chave:**  $\alpha$ -Olefinas. 1-Buteno. Catalisadores de níquel. Catalisadores de Titânio. Complexos Binucleares. Polietileno de Alta-Densidade.

## ABSTRACT

A series of phenoxy-imine tridentate ligands were synthesized and characterized by infrared spectroscopy (IR), nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) and elemental analysis. From these ligands, new mono- and binuclear nickel (II) and titanium (IV) complexes were prepared and characterized by elemental analysis, infrared spectroscopy and electrospray ionization mass spectrometry (ESI-HRMS). Upon activation with MAO (Methylaluminoxane), the nickel catalysts were able to produce selectively 1-butene (81.5-92.1 wt%) with turnover frequencies (TOFs) varying from 13,700 to 51,200 mol(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) mol (Ni)<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>. The Ti(IV) precatalysts were active in ethylene polymerization (54-120 kg of PE/mol[Ti]·h) producing strictly linear high-density polyethylenes with melting temperatures in the range of 135–136 °C, and crystallinities varying from 36% to 42%. The oligo and polymerization reactions were submitted to optimizations aiming to find the best reaction conditions, such as high activity and selectivity; with this in mind, some reactional parameters (temperature and Al/Metal ratio) were varied. Using the Density Functional Theory (DFT) calculations, it was observed that the *cis* position of the nickel metal centers in FI<sup>2</sup>-Ni<sub>4</sub> is energetically more stable than in *trans* position. Discussions with respect of the best reaction conditions and the results obtained were addressed in the present work, which fulfilled its objective of producing new catalytic complexes active and selective in oligo and polymerization of ethylene.

**Keywords:** α-Olefins. 1-Butene. Nickel catalysts. Titanium Catalyst. Binuclear Complexes. High-density polyethylene.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Etileno, propileno e butenos: os principais produtos obtidos a partir destes monômeros e suas principais aplicações.....	17
FIGURA 2 – Exemplos de estruturas de pré-catalisadores de Níquel em desenvolvimento ou já utilizados industrialmente em reações de oligo- e polimerização.....	19
FIGURA 3 – Exemplos de complexos bimetálicos aplicados a polimerização de olefinas.....	21
FIGURA 4 – Mecanismo reacional Cossee-Arlman.....	22
FIGURA 5 – Reação de condensação para a formação do pré-ligante C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH-2-(N=CH)-2-OCH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (L1).....	26
FIGURA 6 – Estrutura molecular em estado sólido do pré-ligante C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH-2-(N=CH)-2-OCH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (L1).....	27
FIGURA 7 – Reação de condensação para a formação do pré-ligante 2,6-tert-butila-(OH)C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> -(N=CH)-2-OCH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (L2).....	27
FIGURA 8 – Reação de condensação para a formação do pré-ligante [C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O-2-(N=CH)-2-OCH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> (L3).....	28
FIGURA 9 – Reação de condensação para a formação do pré-ligante [2,6-tert-butila-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (OH)-2-(N=CH)-2-OCH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> (L4).....	29
FIGURA 10 – Estrutura molecular no estado sólido de [2,6-tert-butila-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (OH)-2-(N=CH)-2-OCH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> (L4).....	29
FIGURA 11 – Reação de síntese do pré-catalisador NiBr{C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH-2-(N=CH)-2-OCH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> } – FI-Ni1.....	30
FIGURA 12 – Reação de síntese do pré-catalisador [Ni{2,6-tert-butila-C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> O-2-(N=CH)-2-OCH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> }Cl] – FI-Ni2.....	30
FIGURA 13 – Reação de síntese do pré-catalisador [Ni{C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> O-2-(N=CH)-2-OCH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> }Br] <sub>2</sub> – FI <sup>2</sup> -Ni3.....	31

FIGURA 14 – Reação de síntese pré-catalisador $[\text{Ni}\{2,6\text{-tert-butila-C}_6\text{H}_2\text{O-2-(N=CH)-2-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Cl}]_2 - \text{FI}^2\text{-Ni}_4$ .....	32
FIGURA 15 – Reação de síntese do pré-catalisador $\text{Ni}\{2,6\text{-tert-butila-C}_6\text{H}_2\text{O-2-(N=CH)-2-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Cl}(2,6\text{-tert-butila-C}_6\text{H}_2\text{O-2-(N=CH)-2-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3) - \text{FI-Ni}_5$ .....	32
FIGURA 16 - Reação de síntese do pré-catalisador $\text{Ti}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{O-2-(N=CH)-2-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Cl}_3 - \text{FI-Ti}_1$ .....	33
FIGURA 17 – Reação de síntese do pré-catalisador $\text{Ti}\{2,6\text{-tert-butila-C}_6\text{H}_2\text{O-2-(N=CH)-2-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Cl}_3 - \text{FI-Ti}_2$ .....	34
FIGURA 18 – Reação de síntese do pré-catalisador $[\text{Ti}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{O-2-(N=CH)-2-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Cl}_3]_2 - \text{FI}^2\text{-Ti}_3$ .....	34
FIGURA 19 – Reação de síntese do pré-catalisador $[\text{Ti}\{2,6\text{-tert-butila-C}_6\text{H}_2\text{O-2-(N=CH)-2-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Cl}_3]_2 - \text{FI}^2\text{-Ti}_4$ .....	35
FIGURA 20 – Reator Parr 4843.....	36
FIGURA 21 – Cromatógrafo a gás Agilent 7890A.....	37
FIGURA 22 – Espectro de RMN $^1\text{H}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) do pré-ligante $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH-2-(N=CH)-2-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (L1).....	39
FIGURA 23 – Espectro de Infravermelho ( $\text{KBr}$ , $\text{cm}^{-1}$ ) do pré-ligante $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH-2-(N=CH)-2-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (L1).....	39
FIGURA 24 – Espectro de RMN $^1\text{H}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) do pré-ligante 2,6-tert-butila-(OH) $\text{C}_6\text{H}_2\text{-(N=CH)-2-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (L2).....	40
FIGURA 25 – Espectro de Infravermelho ( $\text{KBr}$ , $\text{cm}^{-1}$ ) do pré-ligante 2,6-tert-butila-(OH) $\text{C}_6\text{H}_2\text{-(N=CH)-2-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (L2).....	40
FIGURA 26 – Espectro de RMN $^1\text{H}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) do pré-ligante $[\text{C}_6\text{H}_4\text{O-2-(N=CH)-2-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_4]_2$ (L3).....	41
FIGURA 27 – Espectro de Infravermelho ( $\text{KBr}$ , $\text{cm}^{-1}$ ) do pré-ligante $[\text{C}_6\text{H}_4\text{O-2-(N=CH)-2-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_4]_2$ (L3).....	41
FIGURA 28 – Espectro de RMN $^1\text{H}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) do pré-ligante $[2,6\text{-tert-butila-C}_6\text{H}_2(\text{OH})\text{-2-(N=CH)-2-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3]_2$ (L4).....	42

FIGURA 29 - Espectro de Infravermelho (KBr, $\text{cm}^{-1}$ ) do pré-ligante [2,6-tert-butila- $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})$ -2-(N=CH)-2- $\text{OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3$ ] <sub>2</sub> (L4).....	42
FIGURA 30 – Espectro de Infravermelho (KBr, $\text{cm}^{-1}$ ) do pré-catalisador $\text{NiBr}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$ -2-(N=CH)-2- $\text{OCH}_3\text{C}_6\text{H}_4\}$ – FI-Ni1.....	43
FIGURA 31 – Espectro de Infravermelho (KBr, $\text{cm}^{-1}$ ) do pré-catalisador $[\text{Ni}\{2,6\text{-tert-butila-}\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$ -2-(N=CH)-2- $\text{OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Cl}]$ – FI-Ni2.....	44
FIGURA 32 – Espectro de Infravermelho (KBr, $\text{cm}^{-1}$ ) do pré-catalisador $[\text{Ni}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}$ -2-(N=CH)-2- $\text{OCH}_3\text{C}_6\text{H}_4\}\text{Br}]_2$ – FI <sup>2</sup> -Ni3.....	45
FIGURA 33 – HRMS-ESI $[\text{M-Br}]^+$ para o complexo $[\text{Ni}\{2,6\text{-tert-butila-}\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$ -2-(N=CH)-2- $\text{OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Cl}]_2$ – FI <sup>2</sup> -Ni4.....	46
FIGURA 34 – HRMS-ESI $[\text{M-Br}]^+$ para o complexo $\text{Ni}\{2,6\text{-tert-butila-}\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$ -2-(N=CH)-2- $\text{OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Cl}(2,6\text{-tert-butila-}\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$ -2-(N=CH)-2- $\text{OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3)$ – FI-Ni5.....	46
FIGURA 35 – Espectro de Infravermelho (KBr, $\text{cm}^{-1}$ ) do pré-catalisador $[\text{Ni}\{2,6\text{-tert-butila-}\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$ -2-(N=CH)-2- $\text{OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Cl}]_2$ – FI <sup>2</sup> -Ni4.....	47
FIGURA 36 – Espectro de Infravermelho (KBr, $\text{cm}^{-1}$ ) do pré-catalisador $\text{Ni}\{2,6\text{-tert-butila-}\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$ -2-(N=CH)-2- $\text{OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Cl}(2,6\text{-tert-butila-}\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$ -2-(N=CH)-2- $\text{OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3)$ – FI-Ni5.....	47
FIGURA 37 – Posição dos centros metálicos de Níquel no complexo $[\text{Ni}\{2,6\text{-tert-butila-}\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$ -2-(N=CH)-2- $\text{OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Cl}]_2$ – FI <sup>2</sup> -Ni4 segundo o cálculo de DFT.....	48
FIGURA 38 – Posição energeticamente favorecida dos centros metálicos de Níquel no complexo $[\text{Ni}\{2,6\text{-tert-butila-}\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$ -2-(N=CH)-2- $\text{OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Cl}]_2$ – FI <sup>2</sup> -Ni4 segundo o cálculo de DFT.....	48
FIGURA 39 – Espectro de Infravermelho (KBr, $\text{cm}^{-1}$ ) do pré-catalisador $\text{Ti}\{2,6\text{-tert-butila-}\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$ -2-(N=CH)-2- $\text{OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Cl}_3$ – FI-Ti2.....	49
FIGURA 40 – Espectro de Infravermelho (KBr, $\text{cm}^{-1}$ ) do pré-catalisador $[\text{Ti}\{2,6\text{-tert-butila-}\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$ -2-(N=CH)-2- $\text{OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Cl}_3]_2$ – FI <sup>2</sup> -Ti4.....	50
FIGURA 41 – Análise de DSC do polietileno obtido através de $\text{Ti}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{O}$ -2-(N=CH)-2- $\text{OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Cl}_3$ – FI-Ti1.....	56

FIGURA 42 – Análise de DSC do polietileno obtido através de $\text{Ti}\{2,6\text{-tert-butila-C}_6\text{H}_2\text{O-2-(N=CH)-2-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Cl}_3$ – FI-Ti2.....	56
FIGURA 43 – Análise de DSC do polietileno obtido através de $[\text{Ti}\{2,6\text{-tert-butila-C}_6\text{H}_2\text{O-2-(N=CH)-2-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Cl}_3\text{]}_2$ – FI <sup>2</sup> -Ti3.....	57
FIGURA 44 – Análise de DSC do polietileno obtido através de $[\text{Ti}\{2,6\text{-tert-butila-C}_6\text{H}_2\text{O-2-(N=CH)-2-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Cl}_3\text{]}_2$ – FI <sup>2</sup> -Ti4.....	57
FIGURA 45 – Complexo heterobimetálico de interesse em trabalhos futuros.....	62

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Reações de oligomerização do etileno utilizando sistemas catalíticos de Níquel/MAO.....	51
TABELA 2 – Reações de polimerização do etileno utilizando pré-catalisadores de Titânio/MAO.....	54
TABELA 3 – Relação de valores de reagentes e solventes utilizados nas sínteses dos complexos catalíticos.....	58

## LISTA DE ABREVIATURAS

[Al]/[M] – Razão molar entre Alumínio e o Metal utilizado

$\text{CDCl}_3$  – Clorofórmio Deuterado

CG – Cromatografia Gasosa

CHN – Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio

$\text{C}_n$  – Porcetagem de Olefina com n átomos de Carbono

$\alpha\text{-C}_n$  – Porcentagem de  $\alpha$ -Olefinas com n átomos de Carbono

DCM – Diclorometano

DFT – Transformada Discreta de Fourier

DSC – Calorimetria Diferencial Exploratória

FID – Detector por Ionização de Chama

FR – Frequência de Rotação

IV – Infravermelho

KBr – Brometo de Potássio

LAOs – Alfa-Olefinas Lineares

MAO - Metilaluminoxano

PE - Polietileno

PEAD – Polietileno de Alta Densidade

PELBD – Polietileno Linear de Baixa Densidade

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

THF – Tetrahydrofurano

$T_m$  – Temperatura de Fusão

TMA – Trimetilalumínio

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	15
<b>2. ESTADO DA ARTE</b> .....	16
2.1 Níquel e a Produção de Olefinas.....	16
2.2 Processos Industriais Envolvendo Catalisadores de Níquel .....	18
2.2.1 Processo Dimersol .....	18
2.2.2 Processo Phillips .....	18
2.3 Sistemas Catalíticos a Base de Níquel $\alpha$ -Diimina .....	18
2.4 Titânio .....	20
2.4.1 Catalisadores Mono- e Binucleares de Ti (IV) Aplicados À Homopolimerização do Etileno .....	20
2.5 Mecanismo Reacional .....	21
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	23
3.1 Objetivo Geral .....	23
3.2 Objetivos Específicos .....	23
<b>4. PROPOSTA TECNOLÓGICA</b> .....	24
<b>5. METODOLOGIA</b> .....	25
5.1 Procedimentos Gerais .....	25
5.2 Síntese dos Pré-Ligantes Fenoxi-Imina .....	26
5.2.1 Síntese do Pré-Ligante $C_6H_4OH-2-(N=CH)-2-OCH_3C_6H_4$ (L1).....	26
5.2.2 Síntese do Pré-Ligante 2,6-tert-butila-(OH) $C_6H_2-(N=CH)-2-OCH_3C_6H_4$ (L2) ...	27
5.2.3 Síntese do Pré-Ligante $[C_6H_4O-2-(N=CH)-2-OCH_3C_6H_4]_2$ (L3) .....	28
5.2.4 Síntese do Pré-Ligante $[2,6-tert-butila-C_6H_2(OH)-2-(N=CH)-2-OCH_3C_6H_3]_2$ (L4) .....	28
5.3 Síntese dos Precursores Catalíticos de Níquel (II) .....	29
5.3.1 Síntese do Pré-Catalisador $NiBr\{C_6H_4OH-2-(N=CH)-2-OCH_3C_6H_4\} - FI-Ni1$ ...	29
5.3.2 Síntese do Pré-Catalisador $[Ni\{2,6-tert-butila-C_6H_2O-2-(N=CH)-2-OCH_3C_6H_3\}Cl] - FI-Ni2$ .....	30
5.3.3 Síntese do Pré-Catalisador $[Ni\{C_6H_4O-2-(N=CH)-2-OCH_3C_6H_4\}Br]_2 - FI^2-Ni3$ ..	31
5.3.4 Síntese do Pré-Catalisador $[Ni\{2,6-tert-butila-C_6H_2O-2-(N=CH)-2-OCH_3C_6H_3\}Cl]_2 - FI^2-Ni4$ .....	31

5.3.5 Síntese do Pré-Catalisador $\text{Ni}\{2,6\text{-tert-butila-C}_6\text{H}_2\text{O-2-(N=CH)-2-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Cl}$ (2,6-tert-butila- $\text{C}_6\text{H}_2\text{O-2-(N=CH)-2-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3$ ) – FI-Ni5 .....	32
5.4 Síntese dos Precursores Catalíticos de Titânio (IV) .....	33
5.4.1 Síntese do Pré-Catalisador $\text{Ti}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{O-2-(N=CH)-2-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Cl}_3$ – FI-Ti1 .....	33
5.4.2 Síntese do Pré-Catalisador $\text{Ti}\{2,6\text{-tert-butila-C}_6\text{H}_2\text{O-2-(N=CH)-2-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Cl}_3$ – FI-Ti2.....	33
5.4.3 Síntese do Pré-Catalisador $[\text{Ti}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{O-2-(N=CH)-2-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Cl}_3]_2$ – FI <sup>2</sup> -Ti3.....	34
5.4.4 Síntese do Pré-Catalisador $[\text{Ti}\{2,6\text{-tert-butila-C}_6\text{H}_2\text{O-2-(N=CH)-2-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Cl}_3]_2$ – FI <sup>2</sup> -Ti4.....	35
5.5 Reações de Oligo- e Polimerização do Etileno .....	35
5.5.1 Identificação dos Produtos de Oligomerização .....	36
5.5.2 Identificação dos Produtos de Polimerização .....	37
<b>6. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	38
6.1 Síntese e Caracterização dos Pré-Ligantes Fenoxi-Imina .....	38
6.2 Síntese e Caracterização dos Complexos de Ni (II) Contendo Ligantes Fenóxi-Imina .....	43
6.3 Síntese e Caracterização dos Complexos de Ti (IV) Contendo Ligantes Fenóxi-Imina .....	48
6.4 Resultados das Reações de Oligomerização do Etileno Empregando Pré-Catalisadores de Ni (II) .....	50
6.5 Resultados das Reações de Polimerização do Etileno Empregando Pré-Catalisadores de Ti (IV) .....	53
<b>7. ANÁLISE DE CUSTOS DO PROJETO</b> .....	58
<b>8. CONCLUSÃO</b> .....	59
9. Trabalhos Futuros .....	62
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	63

## 1. INTRODUÇÃO

Desde o surgimento dos catalisadores Ziegler-Natta na década de 50 e dos metallocenos nos anos 80, complexos de metais de transição vêm sendo amplamente estudados em virtude de sua adaptabilidade a diferentes estruturas de ligantes, resistência e produtividade nas mais diversas condições reacionais, além da produção seletiva de insumos de interesse industrial.<sup>1</sup> A produção de alfa-olefinas leves tem especial importância no que se refere à síntese de intermediários para combustíveis, petro-químicos e moléculas da chamada química fina enquanto que a formação de polietileno é de grande interesse no que se refere a produção dos diferentes tipos de plásticos e plastificantes utilizados na atualidade.<sup>2</sup>

Mais recentemente houve uma mudança na demanda de mercado: reações que geravam uma ampla gama de produtos passaram a dar lugar àquelas que são seletivas na síntese de alfa-olefinas e, portanto, a seletividade passou a ser uma palavra-chave.<sup>3</sup> Alterações no *design* das moléculas possibilitam tanto modificações nos tipos de produtos obtidos como em suas estruturas, podendo também alterar a seletividade, velocidade e atividade das reações envolvidas. Parâmetros como número de centros metálicos dos complexos e os efeitos sinérgicos que a presença de mais de um deles pode causar nas reações, estruturas dos ligantes quelados incluindo os efeitos estéricos e eletrônicos, número, natureza e posição das ramificações dos anéis arila são de extrema relevância no que se refere ao tipo de produto obtido nas reações de oligo- e polimerização.<sup>1</sup>

Catalisadores homometálicos já possibilitavam uma ampla gama de modificações em suas estruturas com o objetivo de alterar os caminhos reacionais e os produtos obtidos nas reações catalíticas; contudo, a inserção de mais um centro metálico à estrutura, – os chamados catalisadores bimetálicos – aumentou em muito a possibilidade de novos arranjos das moléculas, sem deixar de considerar o efeito (construtivo ou não) dos centros metálicos atuando simultaneamente nos processos reacionais.<sup>1</sup>

Portanto, neste trabalho serão apresentadas a síntese, caracterização e as reações de oligo- e polimerização do etileno utilizando-se catalisadores de Ni (II) e Ti (IV) homo- e bimetálicos com ligantes do tipo fenóxi-imina.

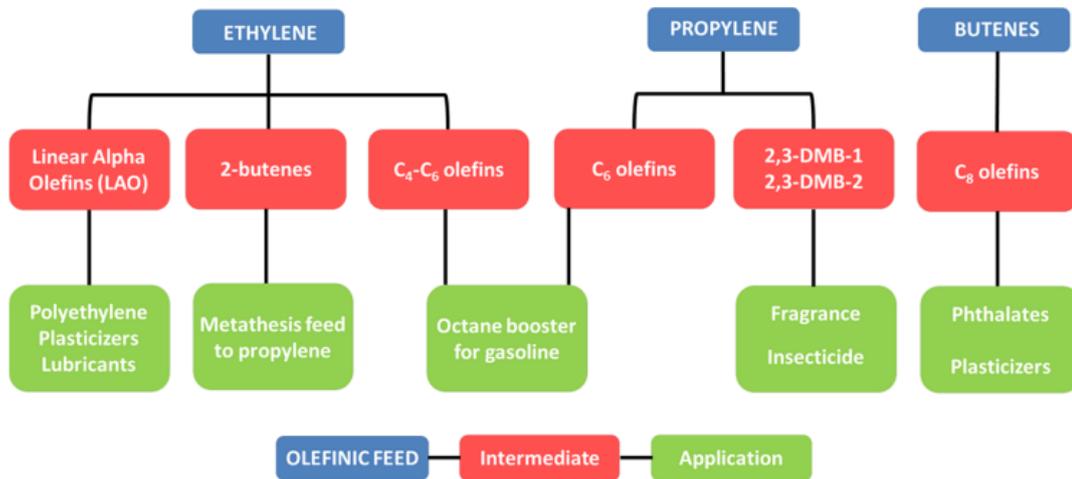
## 2. ESTADO DA ARTE

### 2.1 Níquel e a Produção de Olefinas

A rica reatividade do níquel com compostos insaturados faz com que esse metal tenha muito sucesso na oligomerização do etileno, tanto na catálise homogênea quanto na heterogênea, seja em nível acadêmico ou industrial; catalisadores de níquel tem a capacidade de transformar olefinas leves em produtos específicos de maior valor agregado. O maior desafio na catálise de oligomerização de pequenas alfa-olefinas com níquel é a seletividade; com o passar dos anos muito esforço tem sido empregado para formular o *design* de ligantes e de suportes, em termos de catálise homo- e heterogênea respectivamente, para melhor controlar os mecanismos reacionais e a seletividade dos produtos obtidos – especialmente quando o monômero utilizado é o etileno. Investigar a relação entre estrutura, reatividade e seletividade, assim como identificar e “planejar” o sítio ativo e mecanismo reacional, com o objetivo de escolher a estrutura do catalisador e as condições reacionais ideais para o que se almeja, tem se mostrado ser uma atividade desafiadora e também lenta.<sup>2</sup>

Enquanto nos anos 70 buscava-se principalmente a oligomerização seletiva de propileno para produção de combustíveis, nas décadas seguintes a demanda de mercado mudou e trouxe novos desafios no que se refere ao níquel - entre eles a obtenção de intermediários petroquímicos como alfa-olefinas lineares de baixa massa molecular (1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno).<sup>2</sup> Os monômeros básicos, seus intermediários e principais aplicações são apresentados na Figura 1 a seguir.

Figura 1 – Etileno, propileno e butenos: os principais produtos obtidos a partir destes monômeros e suas principais aplicações.



Fonte: OLIVIER-BOURBIGOU, H.; BREUIL, P. A. R.; MAGNA, L. MICHEL, T.; PASTOR, M. F. E.; DELCROIX, D., 2020.

Eteno, propeno e butenos são obtidos através do craqueamento a vapor ou do craqueamento catalítico. Essas olefinas são bases necessárias para a produção de intermediários de maior valor agregado, após a sua transformação através de reações catalíticas utilizando-se complexos de níquel. Dentre os muitos intermediários existentes e utilizados, aqueles de maior interesse são definitivamente as alfa-olefinas lineares (LAO's), que são obtidas por meio das reações de oligomerização do etileno.<sup>2</sup>

O interesse do mercado global nesses compostos pode ser observado através da estimativa de crescimento de 7 milhões de toneladas métricas (MTPY) por ano em 2016 para mais de 8,5 MTPY em 2021. Esse crescimento é, em grande medida, impulsionado pela demanda de alfa-olefinas lineares na faixa de C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub> (1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno) devido ao grande interesse de mercado em polietileno linear de baixa densidade (LLDPE). Essas três alfa-olefinas lineares são utilizadas como comonômeros do etileno para a produção de polietilenos especiais, como é o caso do LLDPE. Assim sendo, a obtenção seletiva dessas LAO's, diferentemente da distribuição Schulz-Flory que ocorre no processo SHOP, por exemplo, é o grande desafio da oligomerização do etileno com catalisadores a base de níquel; a grande reatividade deste metal muitas vezes se mostra prejudicial quando se trata da produção específica e seletiva de intermediários de alto valor agregado.<sup>2</sup>

## 2.2 Processos Industriais Envolvendo Catalisadores de Níquel

### 2.2.1 Processo Dimersol

Em termos industriais, o primeiro sistema, explorado pela CPChem e IFPEN, utilizou um sal neutro de Níquel (II) colocado para reagir com um haleto de alquil alumínio, formando um típico catalisador Ziegler – sistema este que recebeu o nome de Dimersol (Dimersol G quando alimentado por propileno, em 1977; Dimersol X quando alimentado por butenos, em 1980 e Dimersol E quando alimentado por etileno, no ano de 1989). Os dímeros formados tinham aplicações em aditivos para gasolina e na produção de ftalatos com baixo índice de ramificação.<sup>2</sup>

### 2.2.2 Processo Phillips

Phillips desenvolveu um processo que provocava a dimerização do etileno a 2-butenos; esse composto tem aplicação como matéria-prima para diversas reações, como a alquilação do isobuteno a trimetilpentanos, sua desidrogenação a butadieno e sua metátese-cruzada com etileno para formar propileno. O precursor catalítico utilizado é o bis(tri-*n*-butilfosfina)dicloroníquel ( $\text{NiCl}_2(\text{PBU}_3)_2$ ) juntamente com dicloroetilalumínio como ativador; é interessante notar que o ligante  $\text{PBU}_3$  orienta a seletividade para o 2-butenos. A dimerização de etileno a 2-butenos em nível industrial geralmente ocorre em reatores com circulação em *looping* e condições brandas de reação: temperatura na faixa dos 35-45 °C e pressão entre 10 e 15 bar.<sup>2</sup>

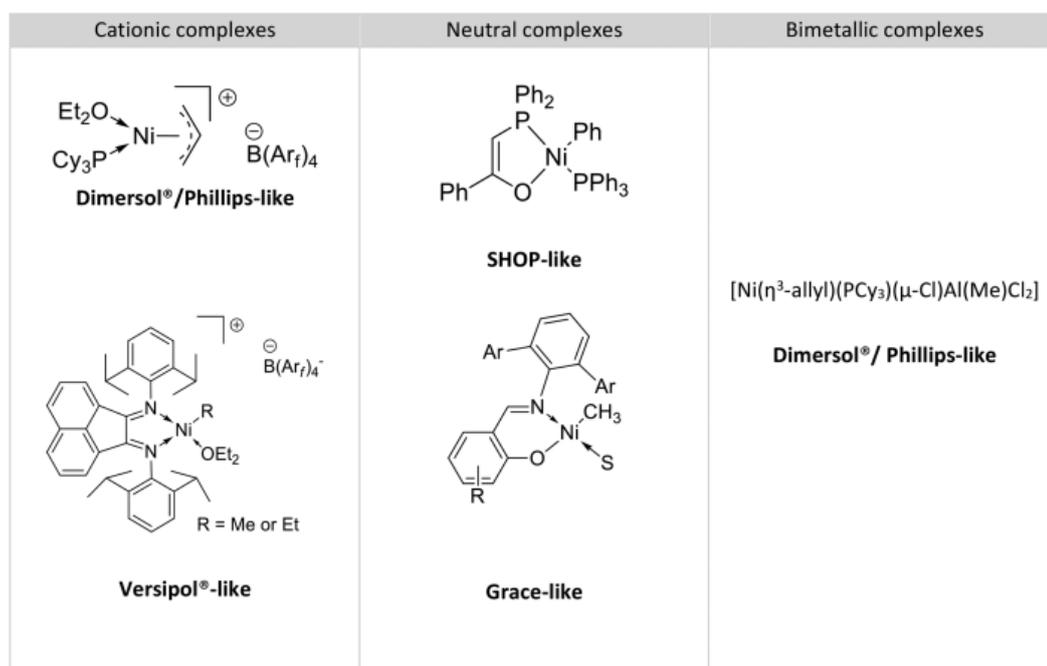
## 2.3 Sistemas Catalíticos a Base de Níquel $\alpha$ -Diimina

Até o final da década de 90, acreditava-se que a oligomerização de olefinas só se dava utilizando-se catalisadores com ligantes de fósforo. Foi em 1995 que essa questão foi desmentida pelo desenvolvimento, por parte da DuPont, de sistemas catalíticos a base de níquel alfa-diimina com anéis arila substituídos, estruturas essas bidentadas e inicialmente utilizadas para polimerização. Uma das principais descobertas foi a ativação de uma série de pré-catalisadores Ni(II)alfa-diimina através do metilaluminoxano modificado (MMAO). Dependendo do substituinte das iminas, esses complexos poderiam tornar-se ótimos promotores da oligomerização do etileno ou propileno, ao invés da polimerização destes.<sup>2</sup>

A busca por ligantes para catalisadores de níquel levou à descoberta de estruturas de salicilal-dimina, por parte de R. Grubbs e colaboradores, a qual foi patenteada pela

Grace. Inicialmente esses sistemas eram seletivos para a polimerização de olefinas, mas com um ajuste fino dos substituintes nos grupos arila ligados às iminas, esses complexos tornaram-se ativos no que se refere à oligomerização. Catalisadores homogêneos a base de Níquel podem ser compostos de uma ampla variedade de famílias de ligantes, sendo que ainda não foi descoberta uma relação direta e “racional” entre estrutura/reatividade/seletividade.<sup>2</sup> Diferentes estruturas de complexos catalíticos utilizados industrialmente ou que já foram estudados para tal são apresentadas na Figura 2.

Figura 2 - Exemplos de estruturas de pré-catalisadores de Níquel em desenvolvimento ou já utilizados industrialmente em reações de oligo- e polimerização.<sup>2</sup>



Fonte: OLIVIER-BOURBIGOU, H.; BREUIL, P. A. R.; MAGNA, L. MICHEL, T.; PASTOR, M. F. E.; DELCROIX, D., 2020.

Vale ressaltar a contribuição de Brookhart e colaboradores, em 1995, com a descoberta de complexos de Níquel catiônicos altamente eletrofílicos com ligantes a base de alfa-diminas. Grubbs e colaboradores utilizaram o conhecimento dos ligantes neutros com estrutura (P,O) e catiônicos com estrutura alfa-dimina, relacionados aos complexos de Níquel (II), para desenvolver o ligante neutro ativo na polimerização de olefinas, ligante esse com estrutura fenóxi-imina.<sup>2</sup>

## 2.4 Titânio

### 2.4.1 Catalisadores Mono- e Binucleares de Ti (IV) Aplicados a Homopolimerização do Etileno

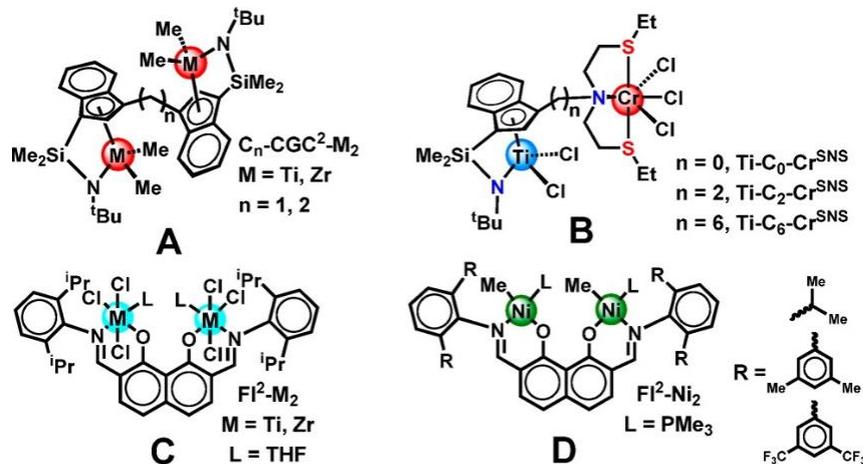
As poliolefinas, tais como o polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD) e polietileno linear de baixa densidade (PELBD) são importantes polímeros sintéticos comerciais os quais agregam algumas características relevantes tais como o baixo custo, reciclabilidade, fácil processamento, alta resistência química e boas propriedades mecânicas.<sup>4</sup> Nas últimas décadas, o desenvolvimento de novas classes de catalisadores não-metalocênicos aplicados à polimerização de olefinas vem atraindo a atenção tanto do setor acadêmico como industrial.<sup>5</sup> Entre os vários fatores positivos, característicos dos catalisadores não-metalocênicos, pode-se destacar a facilidade de preparação, alta atividade catalítica, estabilidade térmica, alta performance utilizando baixas quantidades de cocatalisador e a sua capacidade efetiva para a produção de copolímeros com excelente controle tanto na taxa de ramificação quanto na distribuição de comonômero. Estas características têm se tornado cada vez mais consistentes e têm sido atribuídas principalmente aos efeitos eletrônicos e estéricos que os ligantes exercem sobre a estrutura do precatalisador.

Considerando a grande variedade de catalisadores não-metalocênicos, aqueles baseados em metais de transição do Grupo 4 contendo ligantes bidentados,<sup>6</sup> tridentados,<sup>7</sup> e tetradentados<sup>8,9</sup> são os mais frequentemente estudados. Cabe aqui destacar os resultados significativos que têm sido obtidos com os complexos de Ti(IV) e Zr(IV) contendo ligantes do tipo bis(fenóxido–imina),<sup>5a-b,10</sup> ONNO-,<sup>7</sup> e OSSO-bis(fenolatos),<sup>8</sup> os quais são responsáveis pela produção de importantes poliolefinas, tais como polietileno linear de alta densidade, polipropileno iso- e sindiotático.

Algumas estratégias envolvendo complexos bimetálicos têm sido aplicadas com sucesso em processos catalíticos de polimerização por coordenação, nas quais efeitos cooperativos metal...metal impacta significativamente no comportamento catalítico e na microestrutura de polímero.<sup>11</sup> Neste contexto, catalisadores homo- e heterobimetálicos com geometria restrita (Ti<sub>2</sub>,<sup>12</sup> Zr<sub>2</sub>,<sup>13</sup> Ti–Zr,<sup>14</sup> Ti–Cr;<sup>15</sup> Figura 3, **A–B**), e complexos homobimetálicos dos grupos 4<sup>16</sup> e 10<sup>17</sup> contendo ligantes do tipo fenoxiiminato (Figura 3, **C–D**) apresentam efeitos cooperativos proporcionando a produção de poliolefinas com massas moleculares mais elevadas (Mw's) e maiores

incorporações de comonômero quando comparados aos análogos monometálicos correspondentes.

Figura 3 - Exemplos de complexos bimetálicos aplicados a polimerização de olefinas.

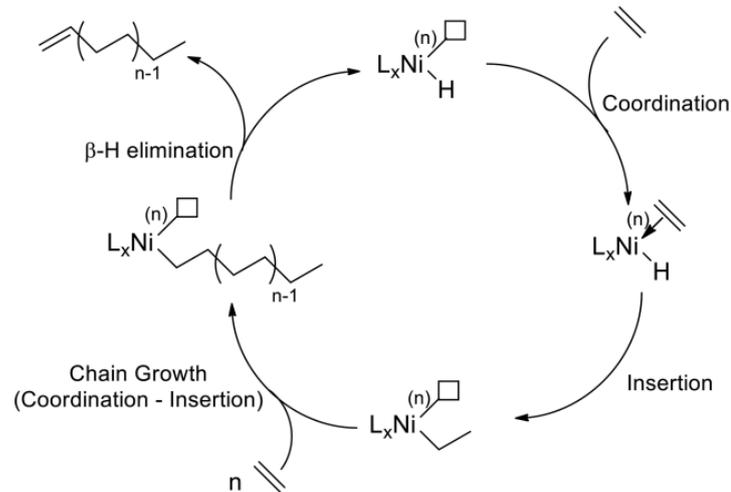


Fonte: OSAKADA, K.; TSUCHIDO, Y. TANABE, M., 2020.

## 2.5 Mecanismo Reacional

Com relação ao mecanismo das reações de oligo- e polimerização utilizando-se complexos organometálicos, um dos mais aceitos é o denominado Cossee-Arlman. Neste processo, inicialmente o complexo metálico está coordenado a um átomo de hidrogênio e tem uma posição livre para nova coordenação, que é o denominado sítio vacante. A este sítio é coordenada a olefina e a próxima etapa é a inserção da olefina na ligação Metal-Hidrogênio (ou Metal-Alquil caso seja uma segunda ou posterior inserção), deixando novamente um sítio vacante para uma próxima inserção do monômero. Em seguida ocorre o processo de Coordenação-Inserção novamente, em que se dá o crescimento da cadeia. A última etapa é a terminação da cadeia, que ocorre através da reação de  $\beta$ -H eliminação. Todo o mecanismo é representado na Figura 4 que segue.<sup>2</sup>

Figura 4 - Mecanismo reacional Cossee-Arlman.



Fonte: OLIVIER-BOURBIGOU, H.; BREUIL, P. A. R.; MAGNA, L. MICHEL, T.; PASTOR, M. F. E.; DELCROIX, D., 2020.

Dependendo da razão entre a constante de propagação de cadeia ( $\kappa_p$ ) e a constante de transferência de cadeia ( $\kappa_T$ ), os resultados são distintos. Quando  $\kappa_p \gg \kappa_T$ , a propagação da cadeia, ou seja, seu aumento, é favorecido em relação à sua terminação; neste caso o produto obtido é polimérico. Na situação em que  $\kappa_p \approx \kappa_T$ , as constantes praticamente se igualam e, portanto, o(s) produto(s) obtidos são (é) oligomérico(s). Já quando  $\kappa_p \ll \kappa_T$ , a predominância é da reação de transferência de cadeia; o produto, portanto, trata-se de um dímero.<sup>18</sup>

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo Geral

O objetivo do presente trabalho é a síntese e caracterização de complexos mono- e bimetalícos de metais de transição, tridentados, com o objetivo de observar seu desempenho nas reações de oligo- e polimerização do etileno.

#### 3.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar complexos catalíticos de Ni (II) e Ti (IV) mono- e bimetalícos, com ligantes do tipo fenóxi-imina tridentados;
- Aplicar os pré-catalisadores em reações de oligomerização (Ni) e polimerização (Ti) do etileno;
- Observar os resultados e otimizações das reações, variando os parâmetros reacionais de temperatura e razão Alumínio/Metal, com o objetivo de encontrar a melhor combinação entre atividade e seletividade;
- Caracterizar os produtos poliméricos com o objetivo de classificá-los de acordo com a massa molecular;
- Avaliar os custos do projeto.

#### 4. PROPOSTA TECNOLÓGICA

O presente trabalho visou estudar a atividade e seletividade de precursores catalíticos de Níquel (II) e Titânio (IV) contendo diferentes estruturas de ligantes do tipo fenóxi-imina, objetivando comparar o efeito dos ligantes e da multinuclearidade nos resultados obtidos. Para tanto, foram sintetizados 4 ligantes e, a partir destes, 9 diferentes complexos, com o fim de proporcionar a análise dos fatores descritos. Foram realizadas caracterizações dos ligantes e complexos formados, assim como dos produtos de oligo- e polimerização obtidos. O propósito final desse estudo é a busca por complexos catalíticos que possam combinar bom desempenho - alta seletividade e atividade - com um baixo custo de produção.

## 5. METODOLOGIA

### 5.1 Procedimentos Gerais

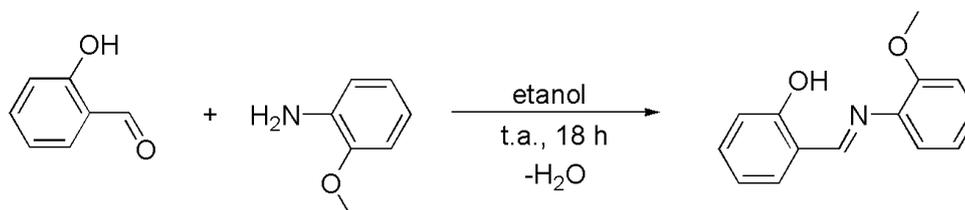
Todas as manipulações dos compostos sensíveis ao ar e/ou água foram efetuadas em câmara de luvas LabMaster MBraun ou em linha de vácuo utilizando técnicas de tubo Schlenk sob atmosfera purificada de Argônio. Etileno (White Martins Co.) foi usado para as reações de oligo- e polimerização, enquanto Nitrogênio (Air Liquide) e Argônio (Air Liquide) foram usados como gases inertes. As vidrarias utilizadas foram deixadas em estufa a 120 °C por 24h e resfriadas sob vácuo. Tetraidrofurano (THF), hexano e tolueno foram retirados da máquina de solventes secos (MBraun). O aduto de níquel NiBr<sub>2</sub>(DME) foi comprado da Sigma-Aldrich e utilizado como recebido. Metilaluminoxano (MAO) (Witco, 5,21% em massa total de Alumínio em tolueno, com aproximadamente 20% de trimetilalumínio – TMA) foi utilizado como recebido. As análises elementares (CHN) foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química – UFRGS. Espectros de <sup>1</sup>H foram obtidos em um espectrômetro Varian Inova 300 operando a 25°C. Os deslocamentos químicos são mostrados em ppm vs. SiMe<sub>4</sub> e foram determinados por referência para os picos de solvente residual. As análises de infravermelho foram realizadas no equipamento Espectrômetro Bruker Alpha-P, em que a intensidade dos picos é representada por: F- forte; m – médio, f - fraco. O ponto de fusão dos polímeros foi determinado pelo equipamento Thermal Analysis Instruments DSC-Q20 usando uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> após dois aquecimentos prévios à 180 °C e resfriamento até 40 °C à 10 °C min<sup>-1</sup>. Os oligômeros formados foram analisados quantitativamente por CG, no equipamento Agilent 7890, o qual possui uma coluna capilar Petrocol HD (metil silicone, 100 m X 0,25 mm X 0,5 µm) operando a 36°C por 15 minutos e aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup> até 300°C, utilizando detector por ionização de chama (FID). Para a análise de DFT as simulações foram realizadas com o pacote ORCA 4.2 utilizando-se o modelo funcional BP86 e as funções de base def2-TVZP. Foram utilizados em todos os cálculos a aproximação de RIJCOSX, a base auxiliar def2/J e a correção de dispersão D3BJ.

## 5.2 Síntese dos Pré-Ligantes Fenóxi-Imina

### 5.2.1 Síntese do Pré-Ligante $C_6H_4OH-2-(N=CH)-2-OCH_3C_6H_4$ (L1)

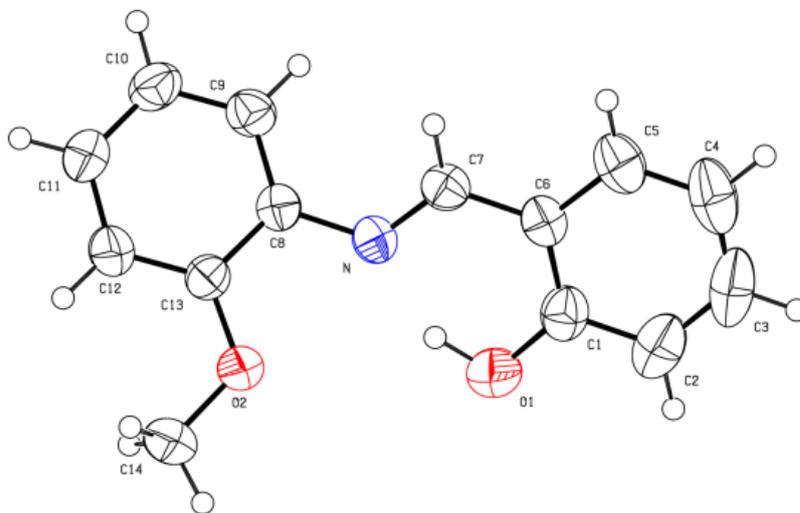
Uma mistura de salicilaldeído (1,36 mL, 13 mmol) e o-anisidina (1,44 mL, 13 mmol) em etanol (30 mL) e quatro gotas de ácido fórmico, permaneceu em agitação por 18h à temperatura ambiente. Ao término da reação o solvente foi completamente evaporado e, após recristalização em hexano a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ , houve a formação de um sólido cristalino amarelo amarronzado (3,0 g, 90%, Figura 5). O pré-ligante foi lavado com hexano (3 x 10 mL) e seco sob vácuo. RMN  $^1\text{H}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ):  $\delta$  (ppm) 8,58 (s, 1H, OH), 7,1 (m, 9H,  $\text{CH}_{\text{aro}}$ ), 3,77 (s, 3H,  $\text{OCH}_3$ ). IV (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 2835 (f), 1613 (m), 1482 (m), 1400 (f), 1279 (m), 1245 (m), 1149 (f), 1116 (m), 1021 (m), 904 (f), 849 (m), 751 (F), 558 (m), 513 (m). Anal. Calc. para  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ : C: 73,99, H: 5,77, N: 6,16. Encontrado: C: 74,4, H: 5,9, N: 6,10.

Figura 5 – Reação de condensação para a formação do pré-ligante  $C_6H_4OH-2-(N=CH)-2-OCH_3C_6H_4$  (L1).



Os monocristais de L1 foram obtidos através da evaporação lenta da solução em hexano. A estrutura cristalina e molecular é apresentada na Figura 6. A estrutura de raios X corrobora com as informações obtidas nas análises de RMN de  $^1\text{H}$ , confirmando a formação da ligação da imina com a distância de ligação descrita para os átomos de C e N no valor de 1,327 e 1,416 Å - a qual é típica de uma ligação dupla carbono-nitrogênio.

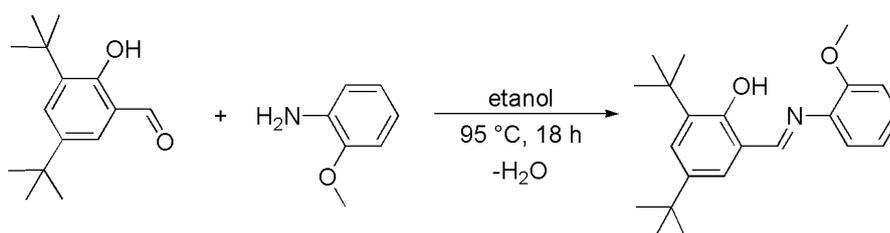
Figura 6 - Estrutura molecular em estado sólido do pré-ligante  $C_6H_4OH-2-(N=CH)-2-OCH_3C_6H_4$  (L1).



### 5.2.2 Síntese do Pré-Ligante 2,6-*tert*-butila-(OH) $C_6H_2$ -(N=CH)-2- $OCH_3C_6H_4$ (L2)

O pré-ligante L2 foi preparado a partir de uma mistura de 3,5-di-*tert*-butila-2-hidroxibenzaldeído (1,50 g, 6,40 mmol) e *o*-anisidina (0,72 mL, 6,40 mmol) em etanol (50 mL), permanecendo sob agitação por 18h à 95 °C. Ao término da reação o solvente foi completamente evaporado e L2 foi obtido como um sólido cristalino amarelo após recristalização em hexano a -20°C (2,0 g, 94%, Figura 7). O ligante foi lavado com hexano (3 x 10 mL) e seco sob vácuo. RMN  $^1H$  (400 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) 14,04 (s, 1H, OH), 8,71 (s, 1H, N=CH), 7,46-7,01 (m, 6H,  $CH_{ar}$ ), 3,92 (s, 3H, OMe), 1,51 (s, 9H,  $(CH_3)_3C$ ), 1,35 (s, 9H,  $(CH_3)_3C$ ). IV (ATR,  $cm^{-1}$ ): 2953 (m), 2869 (f), 1579 (m), 1460 (m), 1432 (m), 1245 (F), 1161 (m), 1109 (f), 1020 (f), 976 (f), 870 (f), 812 (m), 738 (F), 643 (f), 527 (f).

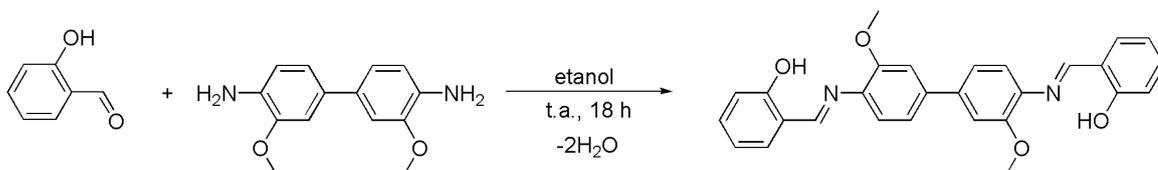
Figura 7- Reação de condensação para a formação do pré-ligante 2,6-*tert*-butila-(OH) $C_6H_2$ -(N=CH)-2- $OCH_3C_6H_4$  (L2).



### 5.2.3 Síntese do Pré-Ligante $[C_6H_4O-2-(N=CH)-2-OCH_3C_6H_4]_2$ (L3)

Uma mistura de salicilaldeído (0,68 mL, 6,5 mmol) e o-dianisidina (0,4 g, 3,25 mmol) em etanol (30 mL) e quatro gotas de ácido fórmico, permaneceu em agitação por 18h à temperatura ambiente. Ao término da reação o solvente foi completamente evaporado, havendo a formação de um sólido laranja fosco, o qual foi lavado com hexano (3 x 10mL) e seco sob vácuo (0,50 g, 50%, Figura 8). RMN  $^1H$  (400 MHz,  $CDCl_3$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) 13,87 (s, 2H, OH), 8,76 (s, 2H, N=CH), 7,20 (m, 14H,  $CH_{aro}$ ), 4 (s, 6H,  $OCH_3$ ). IV (ATR,  $cm^{-1}$ ): 3005 (f), 2952(f), 1614 (m), 1560 (m), 1453 (m), 1400 (m), 1314 (f), 1280 (m), 1449 (m), 1028 (F), 905 (f), 825 (F), 744 (F), 658 (m), 561 (m), 516 (f). Anal. Calc. para  $C_{28}H_{24}N_2O$ : C: 74,32, H: 5,35, N: 6,19. Encontrado: C: 74,80, H: 5,43, N: 6,12.

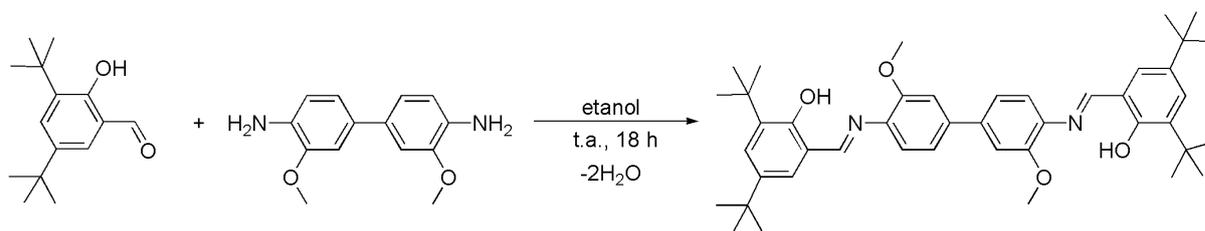
Figura 8 - Reação de condensação para a formação do pré-ligante  $[C_6H_4O-2-(N=CH)-2-OCH_3C_6H_4]_2$  (L3).



### 5.2.4 Síntese do Pré-Ligante $[2,6-tert-butila-C_6H_2(OH)-2-(N=CH)-2-OCH_3C_6H_3]_2$ (L4)

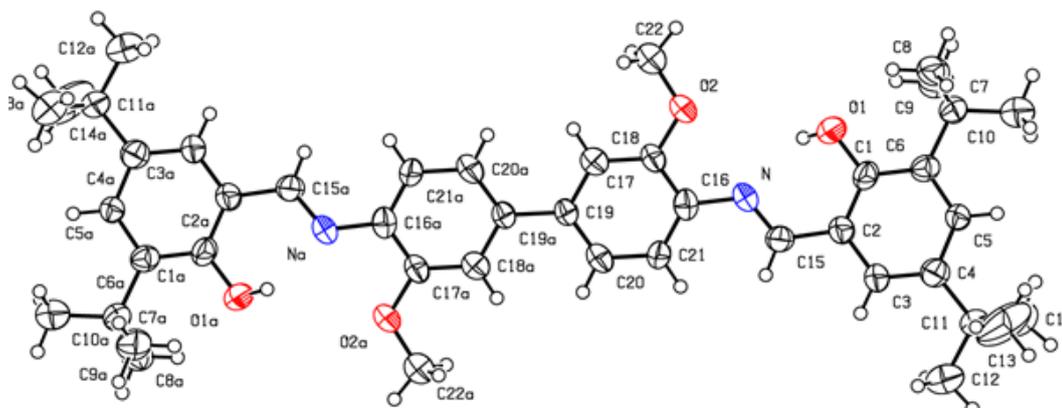
Uma mistura de 3,5-di-*tert*-butila-2-hidroxibenzaldeído (0,58 g, 2,46 mmol) e o-dianisidina (0,30 g, 1,23 mmol) em etanol (30 mL) permaneceu em agitação por 18h à 95 °C. Ao término da reação o solvente foi completamente evaporado, havendo a formação de um sólido laranja, o qual foi lavado com hexano (3 x 10 mL) e seco sob vácuo (6,0 g, 72%, Figura 9). RMN  $^1H$  (400 MHz,  $CDCl_3$ , 25 °C):  $\delta$  (ppm) 13,84 (s, 2H, OH), 8,57 (s, 2H, N=CH), 7,06 (m, 10H,  $CH_{aro}$ ), 3,8 (s, 6H,  $OCH_3$ ), 1,31 (s, 18H,  $(CH_3)_3C$ ), 1,15 (s, 18H,  $(CH_3)_3C$ ). IV (ATR,  $cm^{-1}$ ): 2951 (f), 2903 (f), 2865 (f), 1611 (m), 1457 (m), 1389 (f), 1243 (F), 1166 (m), 1031 (m), 967 (f), 871 (m), 796 (m), 730 (f), 697 (f), 590 (f), 529 (f). Anal. Calc. para  $C_{44}H_{56}N_2O_4$ : C: 78,07, H: 8,34, N: 4,14. Encontrado: C: 78,53, H: 8,52, N: 4,15.

Figura 9 - Reação de condensação para a formação do pré-ligante [2,6-tert-butila-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OH)-2-(N=CH)-2-OCH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (L4).



Para o pré-ligante L4 foram obtidos monocristais através da lenta evaporação da solução em pentano. A estrutura cristalina e molecular é apresentada na Figura 10. A formação da imina é comprovada pela distância de ligação descrita para os átomos de C e N no valor de 1,243 e 1,245 Å, típica de uma ligação C=N.

Figura 10 - Estrutura molecular no estado sólido de [2,6-tert-butila-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(OH)-2-(N=CH)-2-OCH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>]<sub>2</sub> (L4).



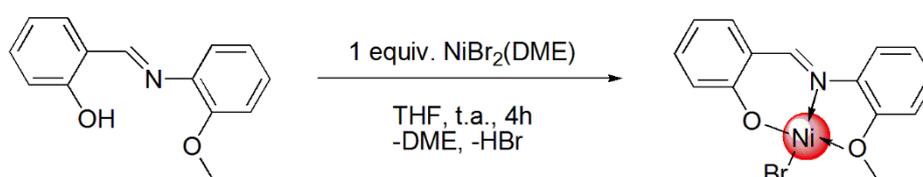
### 5.3 Síntese dos Precursores Catalíticos de Níquel (II)

#### 5.3.1 Síntese do Pré-Catalisador NiBr<sub>2</sub>{C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OH-2-(N=CH)-2-OCH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>} – FI-Ni1

Uma solução de NiBr<sub>2</sub>(DME) (0,18 g, 0,58 mmol) em THF (10 mL) foi adicionada sob agitação a uma solução do pré-ligante L1 (0,12 g, 0,53 mmol) em THF (10 mL). A reação foi deixada a temperatura ambiente por 4h. Decorrido esse tempo, observou-se a formação de uma mínima quantidade de sólido, que foi isolada via cânula-filtro e descartada (por possivelmente ser constituída de complexo degradado e impurezas). A solução-mãe foi concentrada e a ela adicionou-se hexano (3:1) para forçar uma

precipitação de sólido. O solvente foi evaporado e o sólido verde resultante foi deixado sob vácuo (0,21 g, 67%, Figura 11). IV (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3338 (f), 2943 (f), 2699 (f), 2575 (f), 1642 (f), 1608 (m), 1590 (m), 1544 (f), 1492 (m), 1466 (m), 1444 (m), 1400 (f), 1262 (f), 1227 (m), 1189 (f), 1171 (f), 1123 (m), 1009 (m), 923 (f), 858 (f), 799 (m), 747 (F), 591 (f), 524 (m), 509 (f). Anal. Calc. para  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{BrNNiO}_2$ : C: 46,09 H: 3,32 N: 3,84. Encontrado: C: 46,86 H: 3,92 N: 3,70.

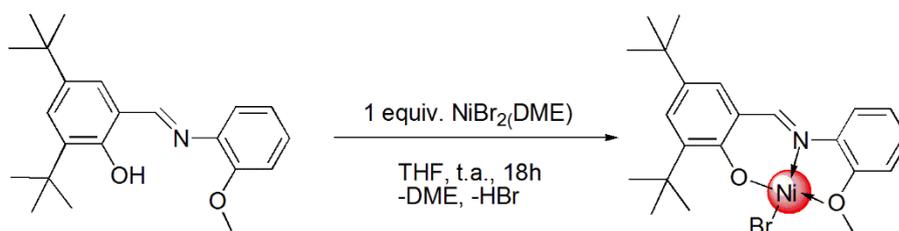
Figura 11 – Reação de síntese do pré-catalisador  $\text{NiBr}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}-2-(\text{N}=\text{CH})-2-\text{OCH}_3\text{C}_6\text{H}_4\}$  – FI-Ni1.



### 5.3.2 Síntese do Pré-Catalisador $[\text{Ni}\{2,6\text{-tert-butila-C}_6\text{H}_2\text{O}-2-(\text{N}=\text{CH})-2-\text{OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Cl}]\text{-FI-Ni2}$

Para uma solução do pré-ligante **L2** (0,12 g, 0,35 mmol) em THF (5 mL) foi adicionada, sob agitação e gota a gota, uma solução de  $\text{NiBr}_2(\text{DME})$  (0,12 g, 0,38 mmol) em THF (20 mL). A solução resultante permaneceu sob agitação à  $25^\circ\text{C}$  por 18h. Decorrido o tempo de reação observou-se a formação de um sólido, o qual foi isolado via cânula-filtro. O solvente foi evaporado da solução-mãe, resultando na formação de um sólido amarelo (0,12 g, 81%, Figura 12). IV (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3439 (f), 3314 (f), 2967 (f), 1610 (m), 1524 (f), 1494 (m), 1464 (m), 1438 (f), 1391 (f), 1362 (f), 1250 (m), 1161 (m), 1118 (m), 1093 (f), 1046 (f), 1022 (m), 873 (f), 748 (F), 622 (F), 532 (m), 517 (m).

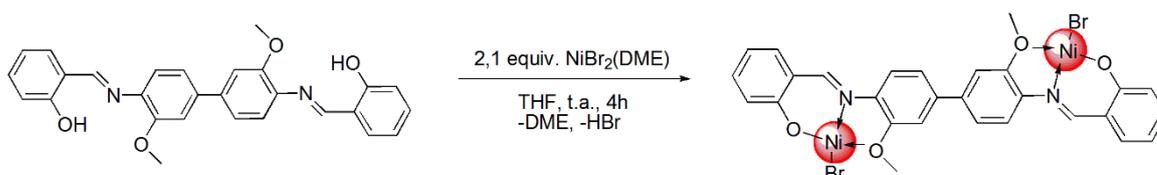
Figura 12 – Reação de síntese do pré-catalisador  $[\text{Ni}\{2,6\text{-tert-butila-C}_6\text{H}_2\text{O}-2-(\text{N}=\text{CH})-2-\text{OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Cl}]\text{-FI-Ni2}$ .



### 5.3.3 Síntese do Pré-Catalisador $[Ni\{C_6H_4O-2-(N=CH)-2-OCH_3C_6H_4\}Br]_2 - FI^2-Ni3$

Para uma solução do pré-ligante **L3** (0,12 g, 0,26 mmol) em THF (7 mL) foi adicionada, sob agitação e à temperatura ambiente, uma solução de  $NiBr_2(DME)$  (0,17 g, 0,56 mmol) em THF (8 mL). Decorridas 4h de reação observou-se a formação de um sólido amarelo que foi isolado via cânula-filtro, lavado com hexano (3 x 10 mL) e então deixado sob vácuo (0,22 g, 76%, Figura 13). IV (ATR,  $cm^{-1}$ ): 3325 (f), 2945 (f), 1637 (m), 1610 (F), 1542 (f), 1494 (m), 1462 (m), 1441 (m), 1393 (m), 1287 (f), 1236 (m), 1189 (f), 1156 (m), 1133 (m), 1014 (m), 921 (f), 856 (m), 807 (F), 759 (F), 565 (f), 504 (m). Anal. Calc. para  $C_{28}H_{22}Br_2N_2Ni_2O_4$ : C: 46,22 H: 3,05 N: 3,85. Encontrado: C: 46,74 H: 3,48 N: 2,96.

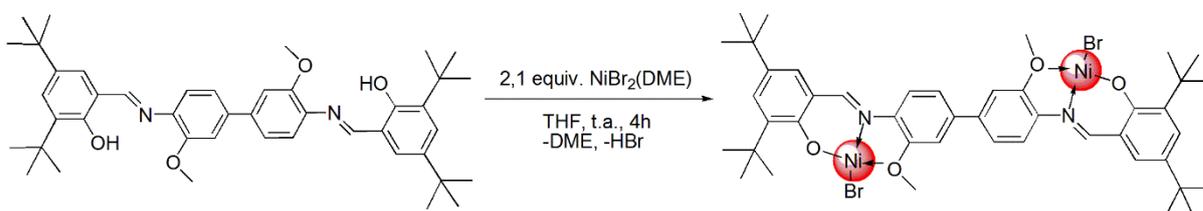
Figura 13 – Reação de síntese do pré-catalisador  $[Ni\{C_6H_4O-2-(N=CH)-2-OCH_3C_6H_4\}Br]_2 - FI^2-Ni3$ .



### 5.3.4 Síntese do Pré-Catalisador $[Ni\{2,6-tert-butyla-C_6H_2O-2-(N=CH)-2-OCH_3C_6H_3\}Cl]_2 - FI^2-Ni4$

Uma solução do pré-ligante **L4** (0,12 g, 0,18 mmol) em THF (5 mL) foi adicionada sob agitação e gota a gota, à uma solução de  $NiBr_2(DME)$  (0,11 g, 0,37 mmol) em THF (20 mL). A solução resultante permaneceu sob agitação à 25°C por 4h. Decorrido o tempo de reação o solvente foi evaporado e o resíduo lavado com hexano (3 x 10 mL) para a formação de um sólido laranja (0,14 g, 88%, Figura 14). IV (ATR,  $cm^{-1}$ ): 3424 (f), 3319(f), 2948 (m), 2904(f), 2866 (f), 1615 (F), 1578 (m), 1561 (m), 1479 (m), 1458 (F), 1436 (F), 1389 (m), 1357 (m), 1275 (m), 1246 (F), 1198 (m), 1167 (F), 1139 (m), 1033 (F), 875 (m), 837 (m), 827 (f), 807 (m), 791 (F), 772 (F), 729 (f), 641 (F), 622 (F), 590 (F), 571 (f). ESI-HRMS ( $CH_3CN$ ,  $m/z$ ): 871,6465  $[M-Br]^+$  (calculado para  $C_{44}H_{54}N_2O_4$   $^{80}Br$   $^{58}Ni_2$ : 871,1953).

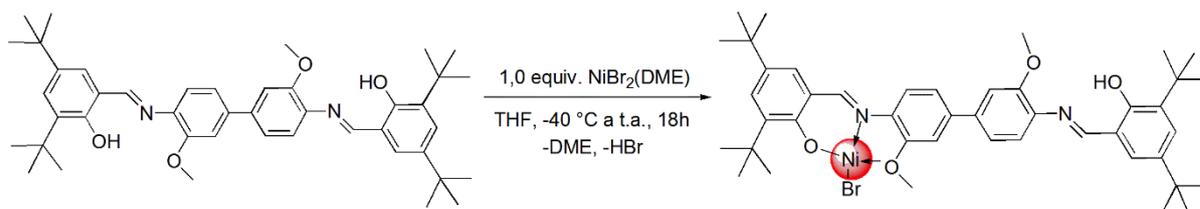
Figura 14 – Reação de síntese pré-catalisador  $[\text{Ni}\{2,6\text{-tert-butila-C}_6\text{H}_2\text{O-2-(N=CH)-2-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Cl}]_2 - \text{FI}^2\text{-Ni}4$ .



### 5.3.5 Síntese do Pré-Catalisador $\text{Ni}\{2,6\text{-tert-butila-C}_6\text{H}_2\text{O-2-(N=CH)-2-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Cl}(2,6\text{-tert-butila-C}_6\text{H}_2\text{O-2-(N=CH)-2-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3) - \text{FI-Ni}5$

A uma solução do pré-ligante **L4** (0,13 g, 0,19 mmol) em THF (7 mL) à  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ , foi adicionada sob agitação e gota a gota, em um período de 15 min, uma solução de  $\text{NiBr}_2(\text{DME})$  (0,05 g, 0,16 mmol) em THF (15 mL). Ao término da adição, a temperatura foi elevada a  $25\text{ }^\circ\text{C}$  gradualmente. A solução resultante permaneceu sob agitação à  $25\text{ }^\circ\text{C}$  por 18h. Decorrido o tempo de reação, a solução foi reduzida a  $\frac{1}{4}$  do volume e foi adicionado hexano (20 mL) para a precipitação de um sólido laranja, o qual foi lavado com hexano (3 x 10 mL) e seco sob vácuo (0,11 g, 70%, Figura 15). IV (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3338 (f), 2947 (m), 2902 (f), 2865 (f), 1615 (m), 1577 (m), 1560 (m), 1478 (m), 1458 (m), 1434 (m), 1389 (m), 1355 (f), 1317 (f), 1274 (m), 1245 (m), 1198 (m), 1167 (m), 1139 (m), 1033 (F), 980 (f), 963 (f), 926 (f), 874 (m), 839 (m), 826 (m), 791 (F), 771 (F), 728 (m), 696 (m), 642 (m), 621 (f), 612 (f), 588 (m), 573 (f), 530 (m), 503 (m). ESI-HRMS ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $m/z$ ): 733,6829  $[\text{M-Br}]^+$  (calculado para  $\text{C}_{44}\text{H}_{55}\text{N}_2\text{O}_4^{58}\text{Ni}$ : 733,3515).

Figura 15 – Reação de síntese do pré-catalisador  $\text{Ni}\{2,6\text{-tert-butila-C}_6\text{H}_2\text{O-2-(N=CH)-2-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Cl}(2,6\text{-tert-butila-C}_6\text{H}_2\text{O-2-(N=CH)-2-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3) - \text{FI-Ni}5$ .

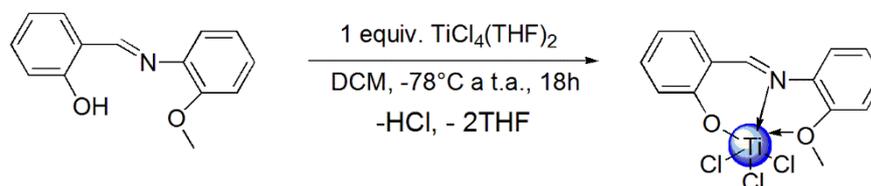


## 5.4 Síntese dos Precursores Catalíticos de Titânio (IV)

### 5.4.1 Síntese do Pré-Catalisador $Ti\{C_6H_2O-2-(N=CH)-2-OCH_3C_6H_3\}Cl_3 - FI-Ti1$

Uma solução do pré-ligante **L1** (0,20 g, 0,88 mmol) em DCM (15 mL) foi adicionada a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , sob agitação, a uma solução de  $TiCl_4(THF)_2$  (0,29g, 0,88 mmol) em DCM (10 mL). Após o término da adição o sistema gradativamente atingiu a temperatura ambiente, sendo então a temperatura elevada a  $40\text{ }^\circ\text{C}$ ; a reação foi mantida nessas condições e permaneceu sob agitação por 18h. Por fim, a solução-mãe foi evaporada ao mínimo e adicionou-se 3x o seu volume de hexano; o sistema ficou sob agitação por 10 min. Ao término desse período e interrupção da agitação, observou-se a lenta decantação de um sólido vermelho alaranjado, o qual foi separado da solução e seco sob vácuo (0,26 g, 78%, Figura 16). Ainda não foram realizadas as caracterizações desse complexo.

Figura 16 - Reação de síntese do pré-catalisador  $Ti\{C_6H_2O-2-(N=CH)-2-OCH_3C_6H_3\}Cl_3 - FI-Ti1$ .

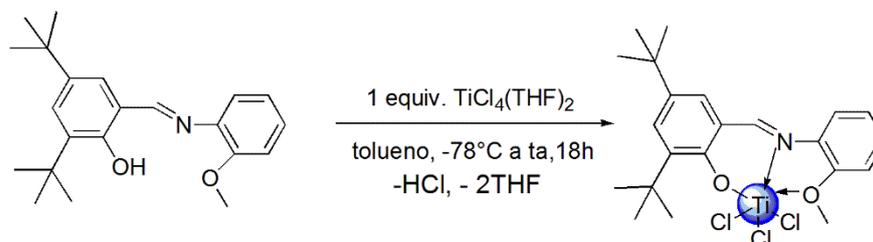


### 5.4.2 Síntese do Pré-Catalisador $Ti\{2,6\text{-tert-butila-}C_6H_2O-2-(N=CH)-2-OCH_3C_6H_3\}Cl_3 - FI-Ti2$

Uma solução do pré-ligante **L2** (0,20 g, 0,59 mmol) em tolueno (15 mL) foi adicionada, sob agitação e gota a gota, à uma solução de  $TiCl_4(THF)_2$  (0,20 g, 0,59 mmol) em tolueno (15 mL) a  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ . Após a adição o sistema gradualmente atingiu a temperatura ambiente, e assim permaneceu sob agitação por 18h. Decorrido o tempo de reação observou-se a formação de um sólido vermelho, o qual foi separado da solução, lavado com hexano (1 x 10 mL) e seco sob vácuo (0,19 g, 66%, Figura 17). IV (ATR,  $cm^{-1}$ ): 2951 (m), 2862 (m), 1606 (m), 1542 (m), 1465 (m), 1433 (f), 1387 (m), 1360 (f), 1271 (m), 1250 (F), 1168 (m), 1116 (m), 1077 (F), 987 (m), 919 (f), 874 (m), 857 (F),

784 (f), 748 (F), 712 (m), 623 (m), 584 (F), 541 (F), 504 (f). Anal. Calc. para  $C_{22}H_{28}Cl_3NO_2Ti$ : C: 53,63, H: 5,73, N: 2,84. Encontrado: C: 53,07, H: 5,62, N: 2,91.

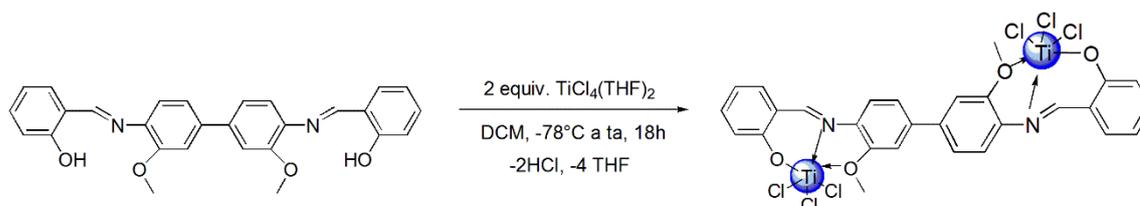
Figura 17 – Reação de síntese do pré-catalisador  $Ti\{2,6\text{-tert-butila-C}_6\text{H}_2\text{O-2-(N=CH)-2-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3\}Cl_3$  – FI-Ti2.



#### 5.4.3 Síntese do Pré-Catalisador $[Ti\{C_6H_2O-2-(N=CH)-2-OCH_3C_6H_3\}Cl_3]_2$ – FI<sup>2</sup>-Ti3

Uma solução do pré-ligante **L3** (0,20 g, 0,44 mmol) em DCM (15 mL) foi adicionada a  $-78^\circ\text{C}$ , sob agitação, a uma solução de  $TiCl_4(THF)_2$  (0,31 g, 0,93 mmol) em DCM (10 mL). Após o término da adição o sistema gradativamente atingiu a temperatura ambiente. A partir de então a temperatura foi elevada a  $40^\circ\text{C}$  e a reação foi mantida nessas condições e sob agitação por um período de 18h. Decorrido o tempo a solução-mãe foi filtrada por meio de filtro-cânula até o mínimo, adicionando-se em seguida 3x o seu volume de hexano e mantendo o sistema sob agitação por 10 minutos. Após ser interrompida a agitação observou-se a lenta decantação de um sólido marrom avermelhado, o qual foi separado da solução e seco sob vácuo (0,27 g, 81%, Figura 18). Ainda não foram realizadas as caracterizações desse complexo.

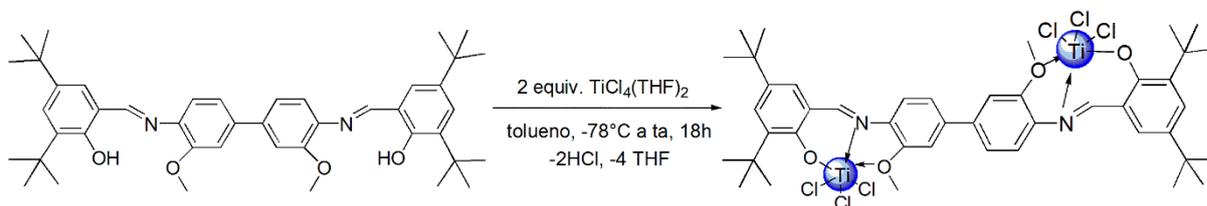
Figura 18 – Reação de síntese do pré-catalisador  $[Ti\{C_6H_2O-2-(N=CH)-2-OCH_3C_6H_3\}Cl_3]_2$  – FI<sup>2</sup>-Ti3.



#### 5.4.4 Síntese do Pré-Catalisador $[Ti\{2,6\text{-tert-butila-C}_6\text{H}_2\text{O-2-(N=CH)-2-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3\}Cl_3]_2 - FI^2-Ti4$

Uma solução do pré-ligante **L4** (0,20 g, 0,3 mmol) em tolueno (35 mL) foi adicionada, sob agitação e gota a gota, à uma solução de  $TiCl_4(THF)_2$  (0,20 g, 0,6 mmol) em tolueno (30 mL) a  $-78^\circ C$ . Após a adição a temperatura ambiente foi atingida e a reação foi mantida nessas condições e sob agitação por 18h. Decorrido o tempo observou-se a formação de um sólido vermelho, que após ter sido separado da solução-mãe, foi lavado com hexano (2 x 10 mL) e seco sob vácuo (0,21 g, 71%, Figura 19). IV (ATR,  $cm^{-1}$ ): 2962 (m), 2870 (f), 1609 (m), 1545 (F), 1492 (m), 1460 (m), 1435 (m), 1386 (m), 1363 (m), 1270 (m), 1247 (F), 1183 (m), 1138 (m), 1081 (f), 973 (F), 882 (f), 867 (F), 852 (m), 804 (F), 794 (F), 758 (m), 731 (m), 696 (f), 643 (m), 597 (F), 553 (m), 508 (f). Anal. Calc. para  $C_{44}H_{54}Cl_6N_2O_2Ti_2$ : C: 53,74 H: 5,53, N: 2,85. Encontrado: C: 53,08 H: 5,84, N: 2,65.

Figura 19 – Reação de síntese do pré-catalisador  $[Ti\{2,6\text{-tert-butila-C}_6\text{H}_2\text{O-2-(N=CH)-2-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3\}Cl_3]_2 - FI^2-Ti4$ .

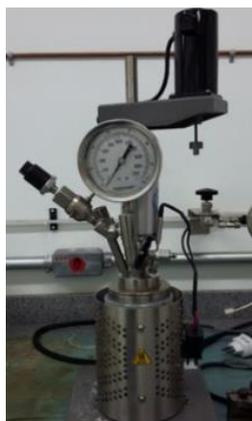


#### 5.5 Reações de Oligo- e Polimerização do Etileno

As reações de oligo- e polimerização do etileno foram realizadas em reator Parr 4843 (Figura 20), o qual possui 100 mL de volume, parede dupla de aço inoxidável, agitação mecânica, controle interno de temperatura e alimentação contínua de etileno. O reator foi mantido em estufa a  $120^\circ C$  por no mínimo 4 horas e então resfriado sob vácuo por 45 minutos antes de cada reação. Inicialmente foram adicionados ao reator, sob atmosfera de argônio, 90 mL de tolueno e a quantidade requerida de cocatalisador; em seguida ele foi transferido para base onde ficou sob atmosfera de etileno até atingir a temperatura reacional desejada, momento no qual foi adicionado o precursor catalítico previamente pesado sob atmosfera inerte e solubilizado em 10 mL de

tolueno. O reator foi, então, pressurizado e a agitação foi ativada, dando início a contagem do tempo reacional. Ao término da reação, no caso da oligomerização, o reator foi retirado da base e resfriado em banho de acetona e nitrogênio líquido (-70 °C) para despressurização, e seus produtos foram analisados quantitativamente via cromatografia gasosa (CG), utilizando ciclohexano como padrão interno. Em se tratando de polimerizações, ao término da reação o reator é despressurizado (válvula lentamente aberta ao ar, sem necessidade de resfriamento) e o polímero é tratado e seco para posterior análise do ponto de fusão através da técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC). Todas as reações foram realizadas em duplicata ou triplicata, de modo a minimizar as possibilidades de erro na avaliação dos resultados, sendo a faixa aceita de  $\pm 15\%$ .

Figura 20 - Reator Parr 4843.



#### 5.5.1 Identificação dos produtos de Oligomerização

Os oligômeros formados foram analisados quantitativamente por CG no equipamento Agilent 7890A (Figura 21), o qual possui uma coluna capilar Petrocol HD (metil silicone, 100 m X 0,25 mm X 0,5  $\mu\text{m}$ ) operando a 36 °C por 15 min com uma rampa de aquecimento de 5°C min<sup>-1</sup> até 300 °C, o qual é composto por detector por ionização de chama (FID); o padrão interno utilizado para análise foi o ciclohexano. As atividades são expressas em frequência de rotação (FR), que é a razão [mol de etileno convertido]/[mol de metal x tempo de reação] tendo sido realizadas reações em duplicata e, se necessário, triplicata. Para a verificação da possível formação de polímeros solubilizados, adicionou-se etanol acidificado (HCl 1%) à solução de tolueno em sistema sob agitação por um período de 30 min. No caso de ter sido observada a

precipitação de polietileno, o mesmo foi lavado com etanol acidificado (HCl 1%) (3 x 2 mL), água deionizada (3 x 5 mL) e etanol (1 x 5 mL).

Figura 21 - Cromatógrafo a gás Agilent 7890A.



#### 5.5.2 Identificação dos produtos de polimerização

Após a reação de polimerização o conteúdo do reator (polímero insolúvel, polímero solubilizado e solução de tolueno) foi vertido em um béquer, ao qual adicionou-se etanol acidificado 1% (HCl) e acetona, sob agitação, para a precipitação total do produto. O polímero foi lavado com etanol acidificado (HCl 1%) (3 x 2 mL), água deionizada (3 x 5 mL) e etanol (1 x 5 mL). O produto foi, então, seco ao ar (3 dias) ou em estufa (60 °C, 4 horas), para posterior pesagem e cálculo da atividade dado pela razão [kg polietileno]/[mol de metal x tempo de reação]. O ponto de fusão dos polímeros foi determinado pelo equipamento Thermal Analysis Instruments DSC-Q20 utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> após dois aquecimentos prévios à 180 °C e resfriamento até 40 °C, à 10 °C min<sup>-1</sup>.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 Síntese e Caracterização dos Pré-Ligantes Fenóxi-Imina

Os pré-ligantes fenóxi-imina (**L1-L4**) foram preparados com bons rendimentos (50-94%) através da reação de condensação da base de Schiff envolvendo uma amina primária e um aldeído. Estes ligantes mostraram ser estáveis quando armazenados por longo tempo na presença de luz e temperatura ambiente, sendo solúveis em solventes orgânicos polares; foram caracterizados por análise elementar, RMN de  $^1\text{H}$  e infravermelho (IV). Os resultados da análise elementar para os pré-ligantes L1, L3 e L4 concordam entre os valores teóricos calculados e os valores experimentais. Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  indicaram a formação dos ligantes, principalmente pelo desaparecimento do pico largo em torno de 9,5 ppm relativo ao aldeído e o aparecimento de um singlete na região de 8,28 – 8,76 ppm atribuído ao H do grupo  $\text{RHC}=\text{N}$ . A caracterização dos ligantes por infravermelho possibilitou observar a presença dos principais grupos funcionais da molécula. A formação do grupo imino ( $\text{C}=\text{N}$ ) é comprovada pelo aparecimento de um estiramento em 1607 – 1623  $\text{cm}^{-1}$ , dependendo da estrutura do ligante. As análises de RMN de  $^1\text{H}$  e IV dos pré-ligantes L1-L4 são apresentadas a seguir nas Figuras 22 a 29.

Figura 22 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) do pré-ligante  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}-2-(\text{N}=\text{CH})-2-\text{OCH}_3\text{C}_6\text{H}_4$  (L1).

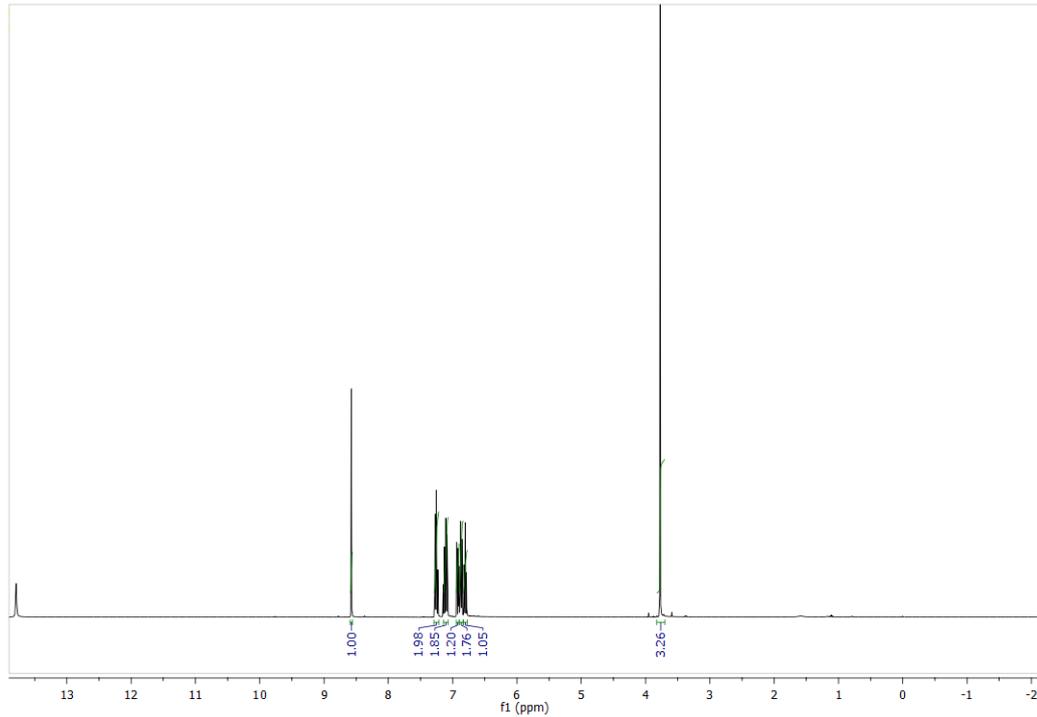


Figura 23 - Espectro de Infravermelho (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) do pré-ligante  $\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}-2-(\text{N}=\text{CH})-2-\text{OCH}_3\text{C}_6\text{H}_4$  (L1).

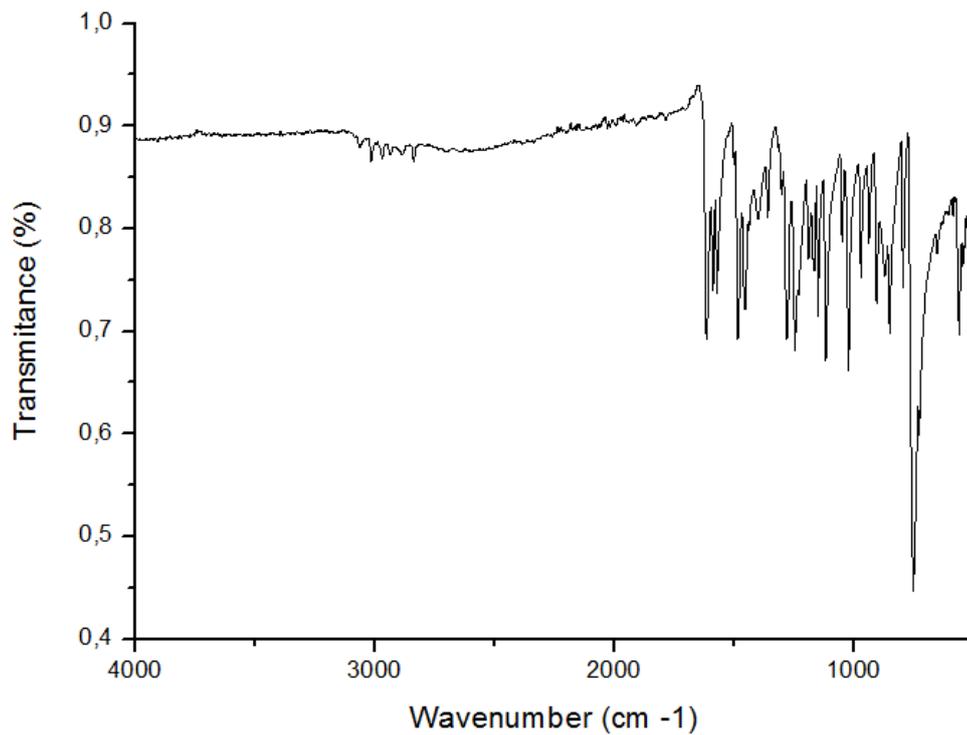


Figura 24 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) do pré-ligante 2,6-tert-butila-(OH) $\text{C}_6\text{H}_2$ -(N=CH)-2-OCH $_3\text{C}_6\text{H}_4$  (L2).

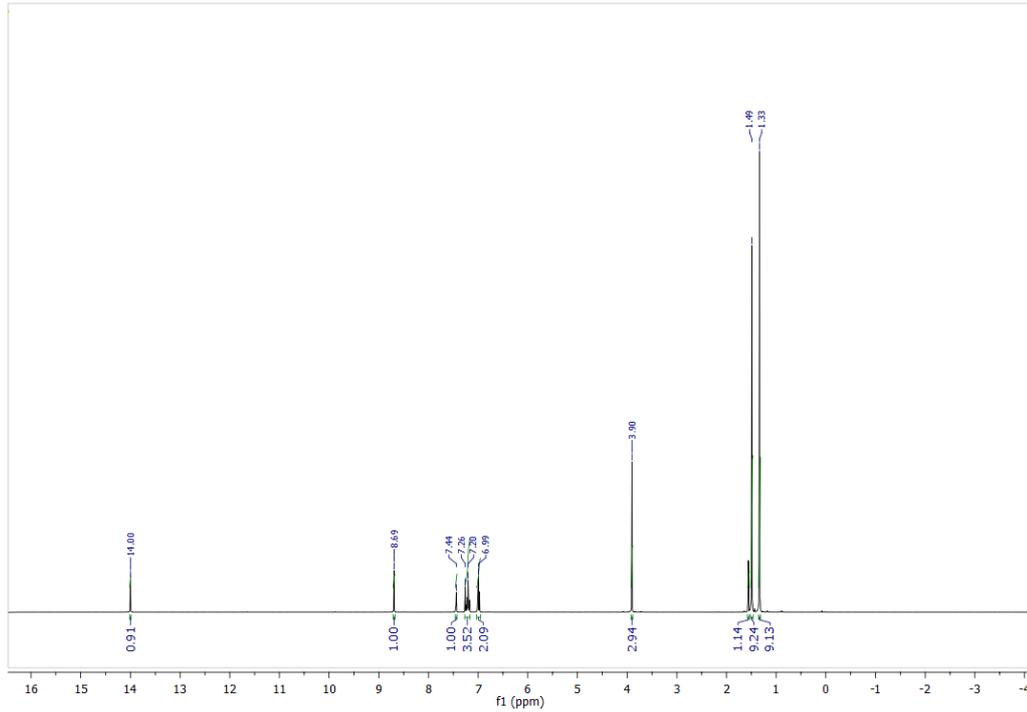


Figura 25 - Espectro de Infravermelho (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) do pré-ligante 2,6-tert-butila-(OH) $\text{C}_6\text{H}_2$ -(N=CH)-2-OCH $_3\text{C}_6\text{H}_4$  (L2).

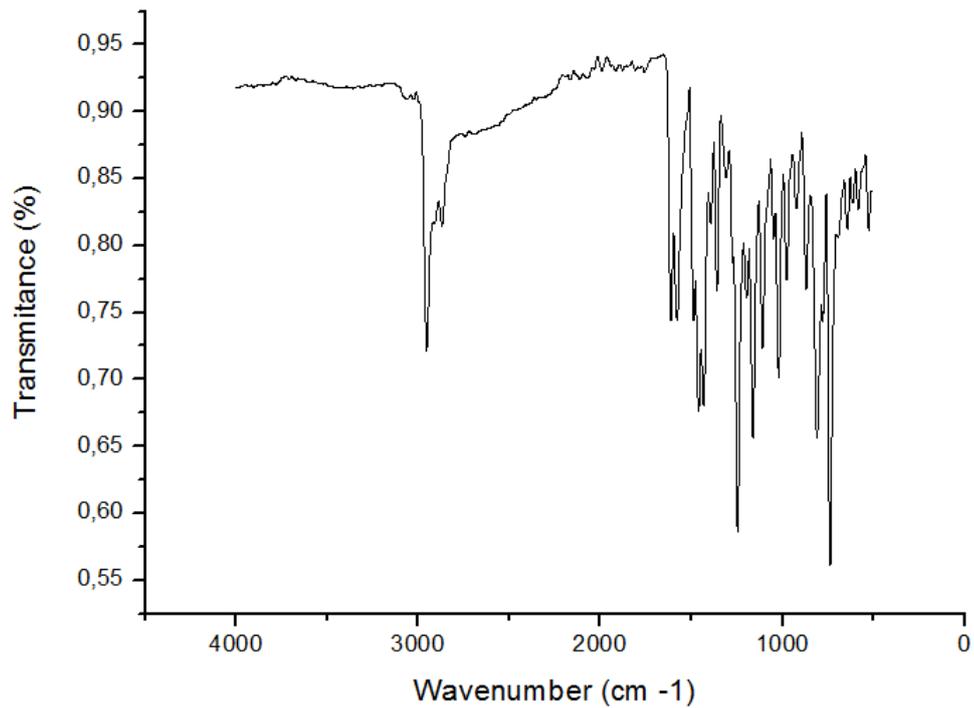


Figura 26 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) do pré-ligante  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-2-(\text{N}=\text{CH})-2-\text{OCH}_3\text{C}_6\text{H}_4]_2$  (L3).

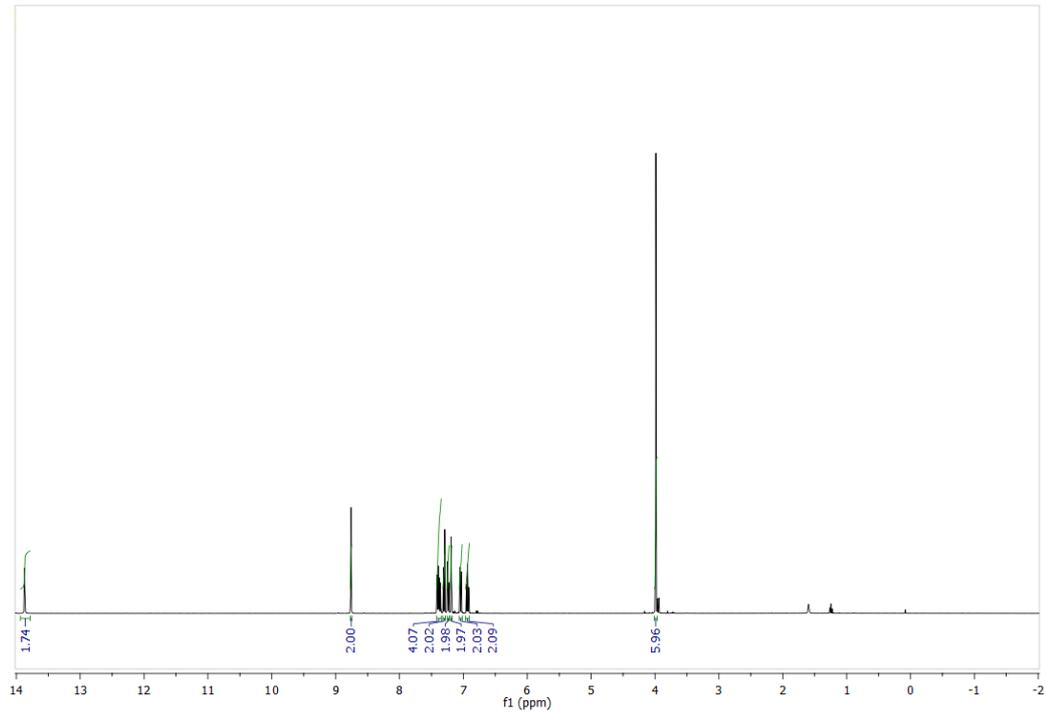


Figura 27 - Espectro de Infravermelho (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) do pré-ligante  $[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-2-(\text{N}=\text{CH})-2-\text{OCH}_3\text{C}_6\text{H}_4]_2$  (L3).

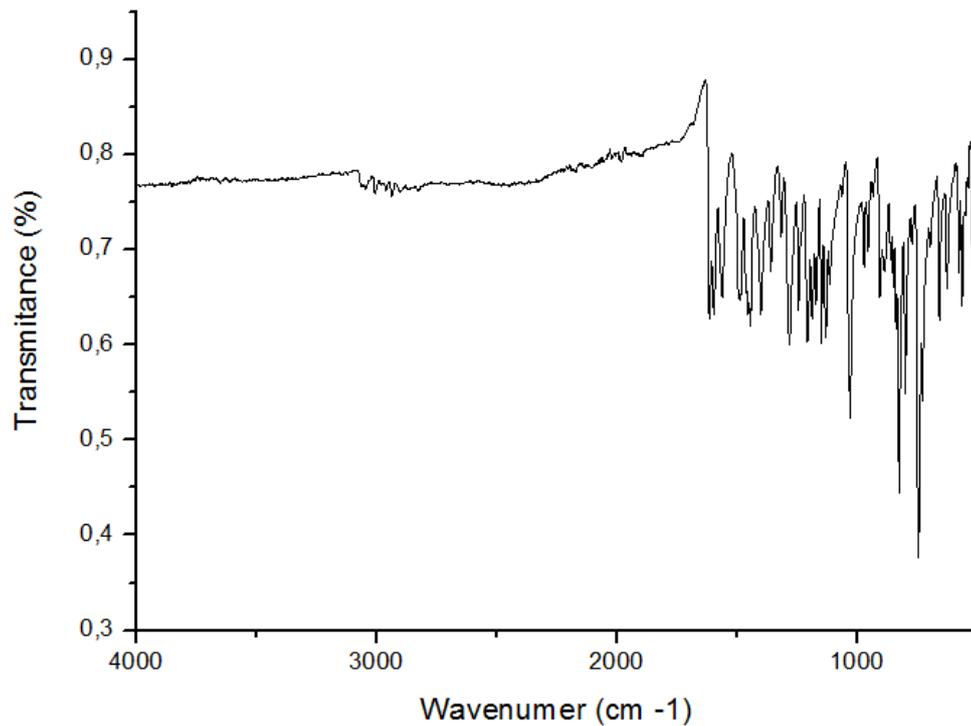


Figura 28 - Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C) do pré-ligante [2,6-tert-butila- $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})$ -2-( $\text{N}=\text{CH}$ )-2- $\text{OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3$ ] $_2$  (L4).

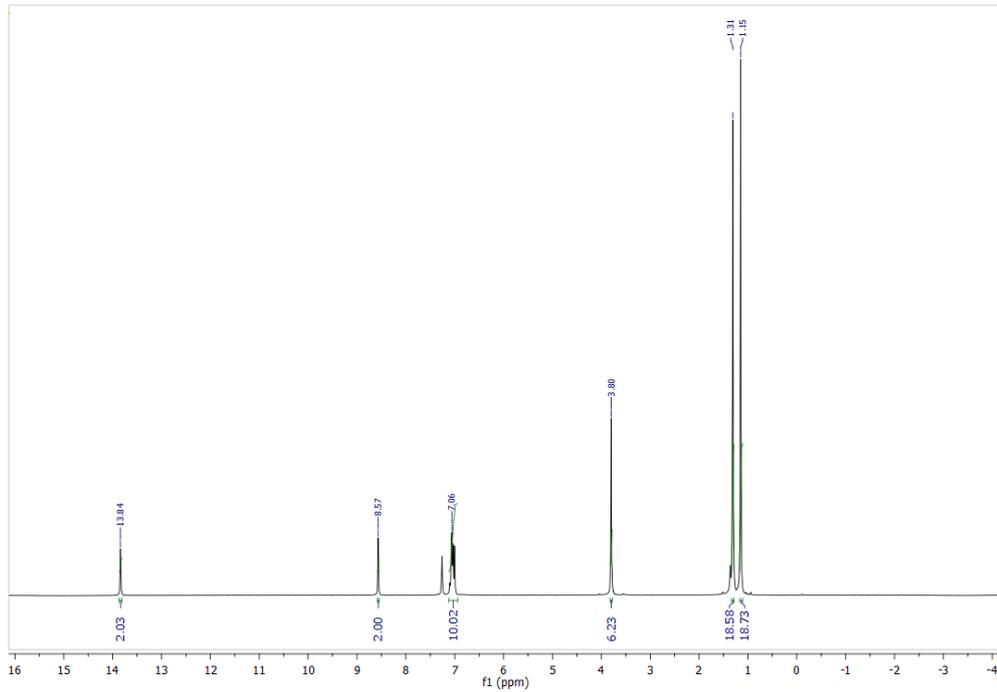
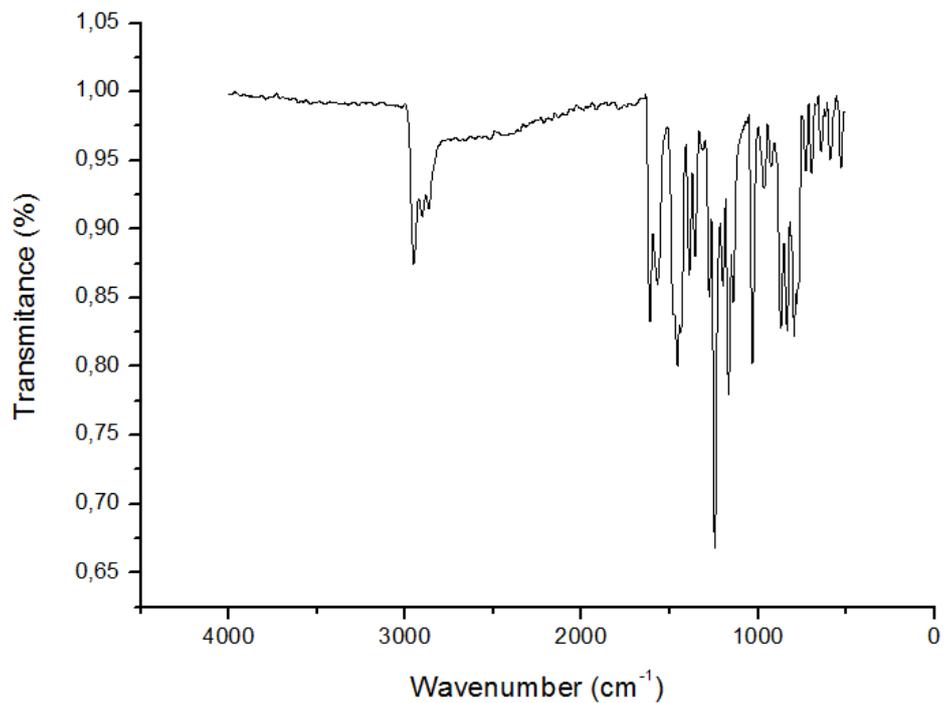


Figura 29 - Espectro de Infravermelho (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) do pré-ligante [2,6-tert-butila- $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})$ -2-( $\text{N}=\text{CH}$ )-2- $\text{OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3$ ] $_2$  (L4).

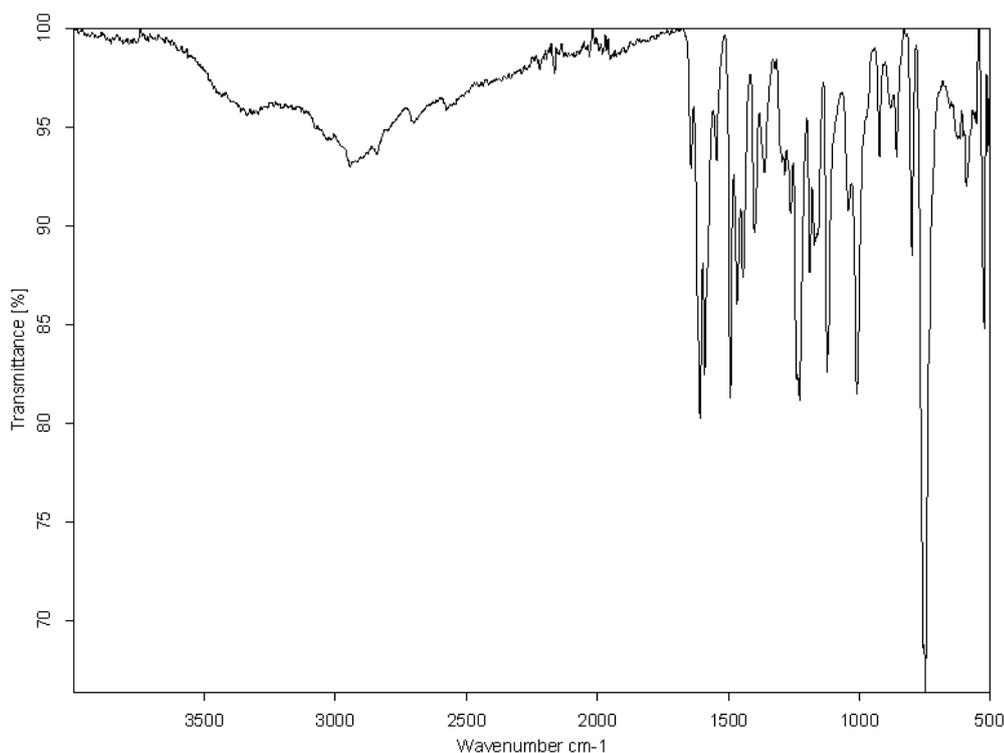


## 6.2 Síntese e Caracterização dos Complexos de Ni (II) Contendo Ligantes Fenóxi-Imina

A reação direta do pré-ligante fenóxi-imina (L1) com 1 equivalente de  $\text{NiBr}_2(\text{DME})$  em THF por 18 horas a temperatura ambiente, promove a formação do complexo FI-Ni1 como sólido verde, com bom rendimento (67%). Este complexo de Ni (II) foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho (IV, Figura 30) e análise elementar. Análise Elementar (CHN) calculada para  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{BrNNiO}_2$ : C: 46,09% H: 3,32% N: 3,84%. Encontrada: C: 46,86% H: 3,92% N: 3,70%.

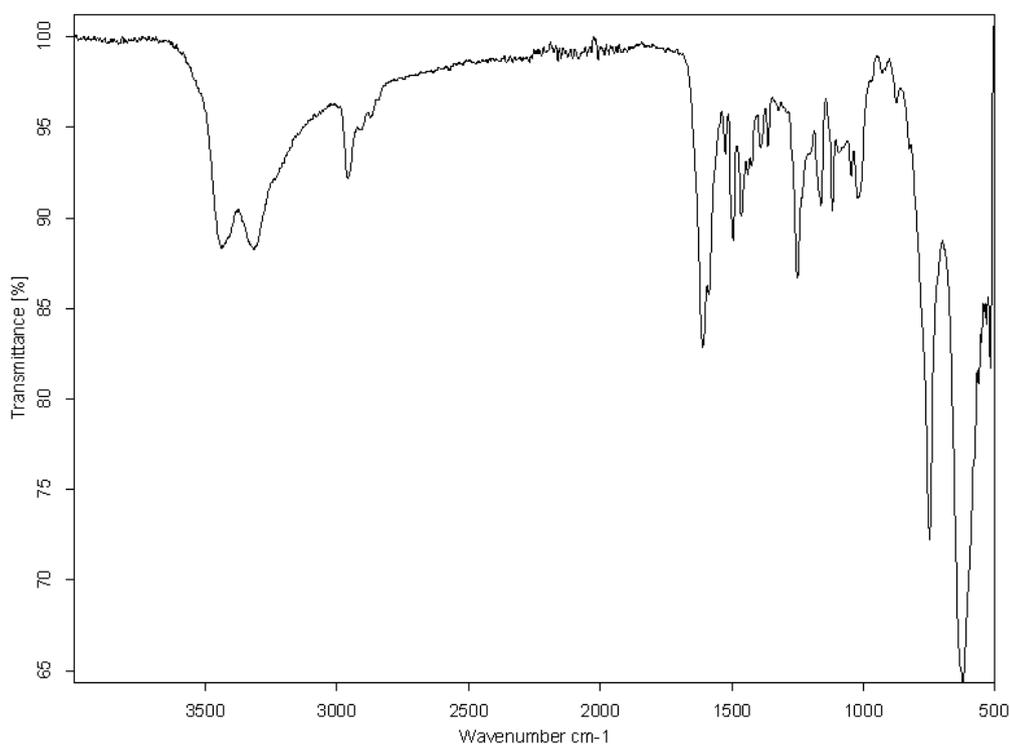
Através da análise de infravermelho observou-se principalmente o deslocamento dos comprimentos de onda característicos da ligação C=N (em torno de  $1615\text{ cm}^{-1}$ ) e da ligação O-CH<sub>3</sub> (em torno de  $1245\text{ cm}^{-1}$ ), comparados aos valores obtidos para os pré-ligantes sem a complexação dos metais; esse efeito foi observado para todos os precursores catalíticos (Figuras 30, 31, 32, 35, 36, 39 e 40).

Figura 30 - Espectro de Infravermelho (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) do pré-catalisador  $\text{NiBr}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}-2-(\text{N}=\text{CH})-2-\text{OCH}_3\text{C}_6\text{H}_4\}$  – FI-Ni1.



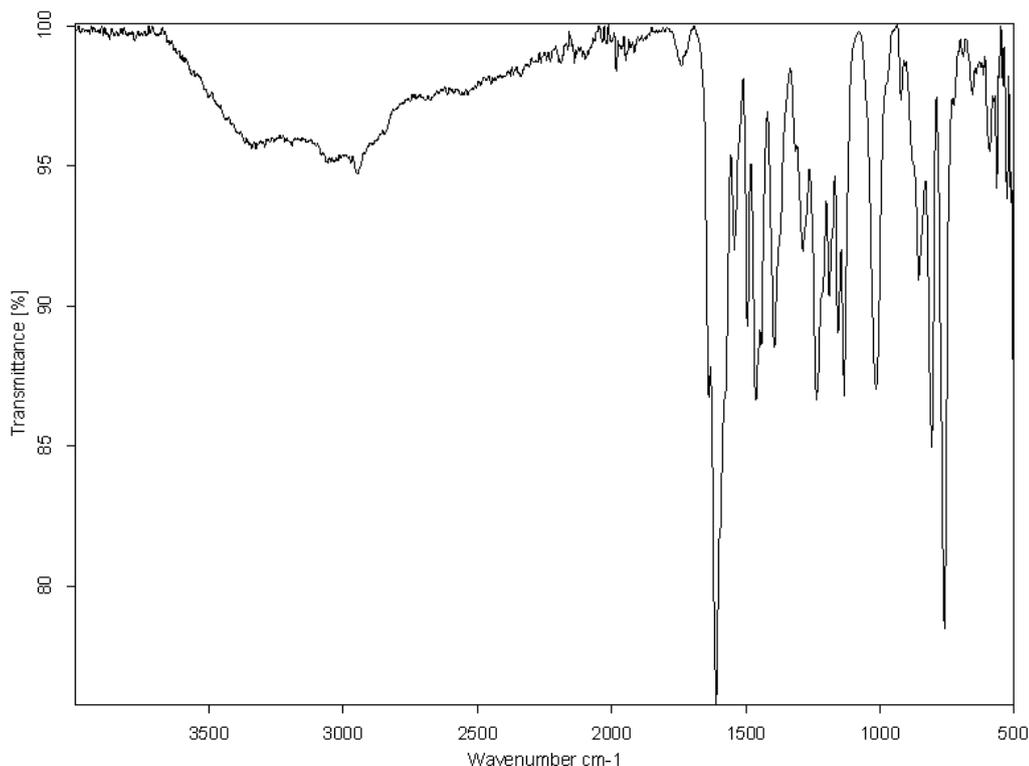
Objetivando avaliar o efeito que a estrutura do ligante e a nuclearidade do complexo exercem sobre a atividade catalítica, realizou-se a reação do pré-ligante L2 com 1 equivalente do  $\text{NiBr}_2(\text{DME})$  através das mesmas condições reacionais utilizadas na síntese de  $\text{FI}^2\text{-Ni}_4$  e  $\text{FI-Ni}_5$ . O composto  $\text{FI-Ni}_2$  foi obtido como um sólido amarelo com rendimento de 81%. Este complexo foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho, como mostrado na Figura 31.

Figura 31 - Espectro de Infravermelho (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) do pré-catalisador  $[\text{Ni}\{2,6\text{-tert-butila-C}_6\text{H}_2\text{O-2-(N=CH)-2-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Cl}]$  –  $\text{FI-Ni}_2$ .



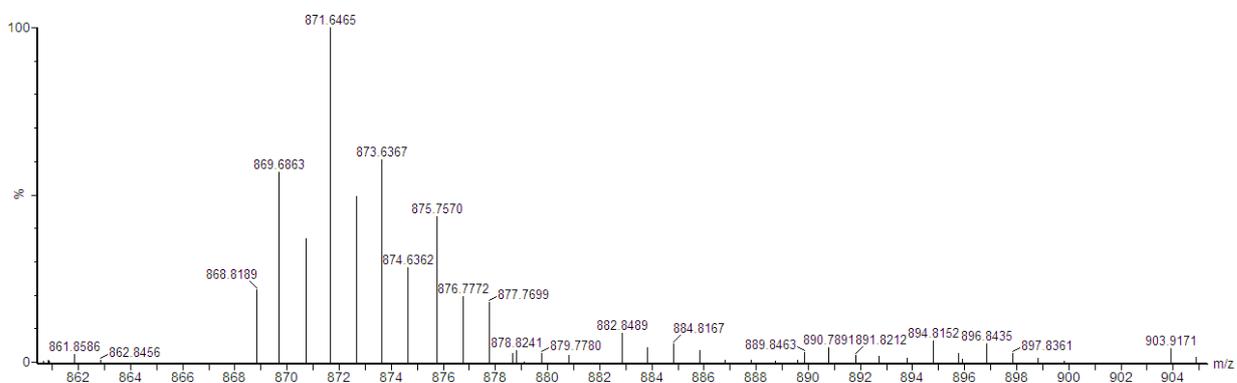
A reação do pré-ligante L3 com 2 equivalentes de  $\text{NiBr}_2(\text{DME})$  em THF a temperatura ambiente resultou na formação do complexo bimetálico homonuclear  $\text{FI}^2\text{-Ni}_3$  como um sólido amarelo em bom rendimento (76%). Este complexo foi caracterizado por análise elementar e espectroscopia na região do infravermelho (Figura 32). Análise Elementar (CHN) calculada para  $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{Br}_2\text{N}_2\text{Ni}_2\text{O}_4$ : C: 46,22% H: 3,05% N: 3,85%. Encontrada: C: 46,74% H: 3,48% N: 2,96%.

Figura 32 - Espectro de Infravermelho (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) do pré-catalisador  $[\text{Ni}\{\text{C}_6\text{H}_4\text{O}-2-(\text{N}=\text{CH})-2-\text{OCH}_3\text{C}_6\text{H}_4\}\text{Br}]_2 - \text{FI}^2\text{-Ni}_3$ .



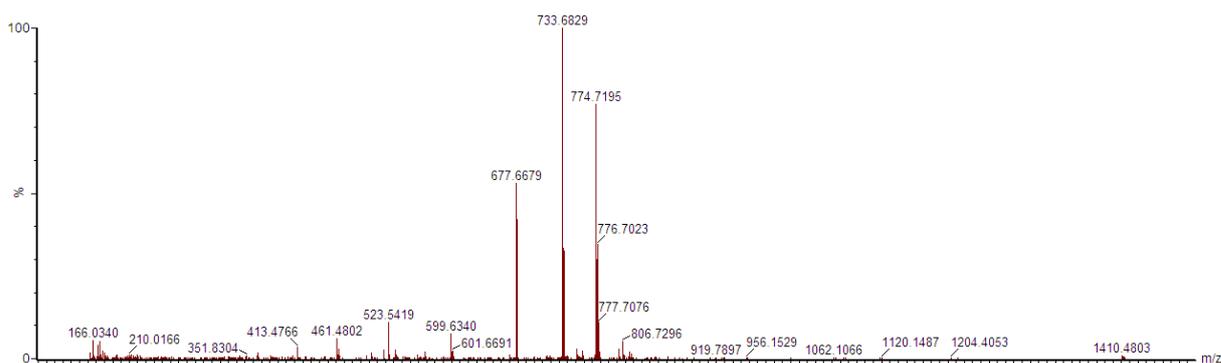
A reação do pré-ligante L4 com 2 equivalentes de  $\text{NiBr}_2(\text{DME})$  em THF a temperatura ambiente resultou na formação do complexo bimetálico homonuclear  $\text{FI}^2\text{-Ni}_4$  como um sólido laranja em bom rendimento (88%). Por outro lado, a reação de L4 com 1 equiv. do aduto de níquel promove a formação do complexo monometálico  $\text{FI-Ni}_5$  como um sólido laranja com rendimento global de 70%. Ambos os complexos foram caracterizados por espectrometria de massa de alta resolução (HRMS) e espectroscopia na região do infravermelho. A região correspondente ao pico da espécie do espectro de massas de alta resolução (HRMS-ESI) para o complexo  $\text{FI}^2\text{-Ni}_4$ , demonstrado na Figura 33, apresenta um pico molecular correspondente a espécie  $[\text{M-Br}]^+$  calculada para  $\text{C}_{44}\text{H}_{54}\text{N}_2\text{O}_4^{80}\text{Br}^{58}\text{Ni}_2$ : 871,1953g e encontrada: 871,6465 g.

Figura 33 - HRMS-ESI  $[M-Br]^+$  para o complexo  $[Ni\{2,6\text{-tert-butila-C}_6\text{H}_2\text{O-2-(N=CH)-2-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Cl}]_2 - FI^2\text{-Ni}_4$ .



Similarmente, o complexo monometálico  $FI\text{-Ni}_5$  apresenta um pico molecular correspondente a espécie  $[M-Br]^+$  calculada para  $C_{44}H_{55}N_2O_4^{58}Ni$ : 733,3515g e encontrada: 733,6829 g (Figura 34).

Figura 34 - HRMS-ESI  $[M-Br]^+$  para o complexo  $Ni\{2,6\text{-tert-butila-C}_6\text{H}_2\text{O-2-(N=CH)-2-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Cl}(2,6\text{-tert-butila-C}_6\text{H}_2\text{O-2-(N=CH)-2-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3) - FI\text{-Ni}_5$ .



Abaixo são apresentadas as análises de Infravermelho dos pré catalisadores  $FI^2\text{-Ni}_4$  (Figura 35) e  $FI\text{-Ni}_5$  (Figura 36).

Figura 35 - Espectro de Infravermelho (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) do pré-catalisador  $[\text{Ni}\{2,6\text{-tert-butila-C}_6\text{H}_2\text{O-2-(N=CH)-2-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Cl}]_2 - \text{FI}^2\text{-Ni4}$ .

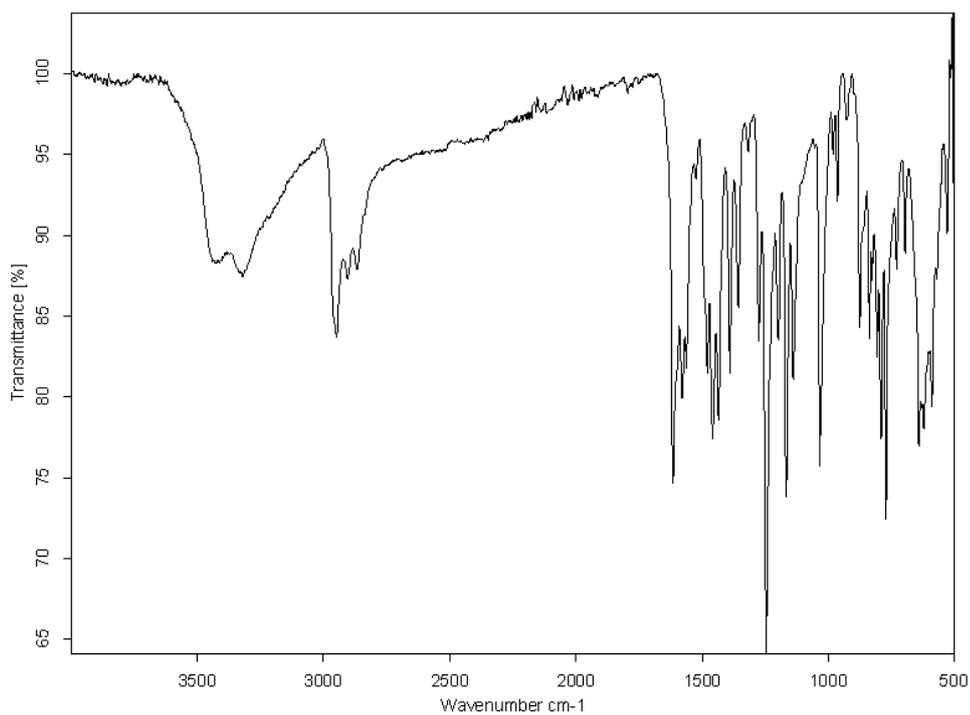
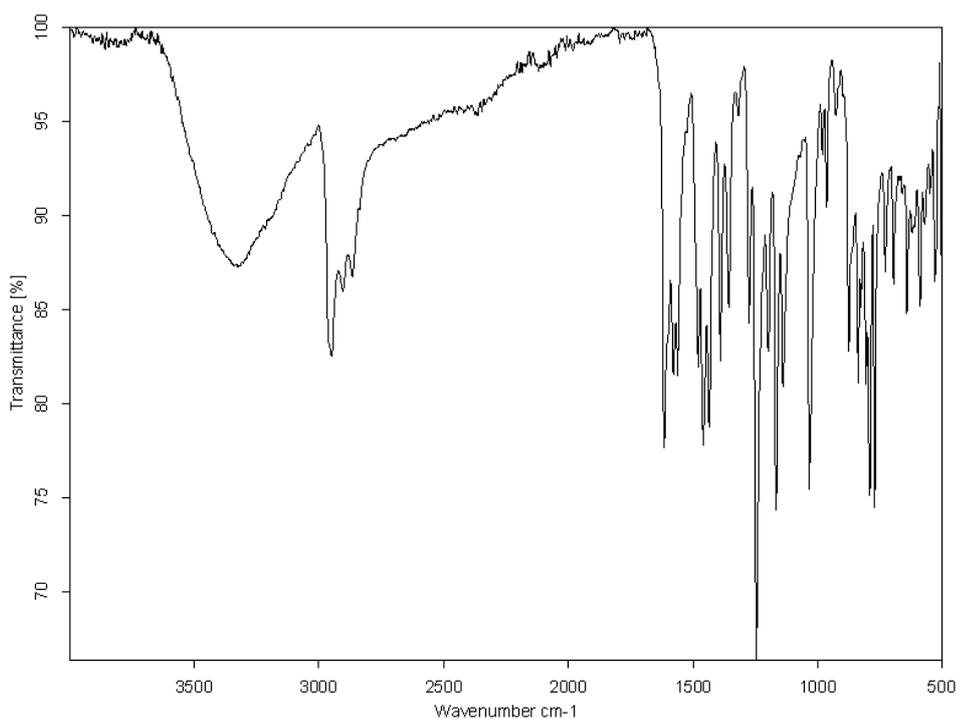


Figura 36 - Espectro de Infravermelho (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) do pré-catalisador  $\text{Ni}\{2,6\text{-tert-butila-C}_6\text{H}_2\text{O-2-(N=CH)-2-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Cl}(2,6\text{-tert-butila-C}_6\text{H}_2\text{O-2-(N=CH)-2-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3) - \text{FI-Ni5}$ .



Através dos cálculos de DFT foi possível inferir que a posição energeticamente mais estável dos centros metálicos do complexo  $\text{FI}^2\text{-Ni}_4$  é aquela em que eles ficam *cis* um em relação ao outro, como mostram as Figuras 37 e 38.

Figura 37 - Posição dos centros metálicos de Níquel no complexo  $[\text{Ni}\{2,6\text{-tert-butila-C}_6\text{H}_2\text{O-2-(N=CH)-2-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Cl}]_2 - \text{FI}^2\text{-Ni}_4$  segundo o cálculo de DFT.

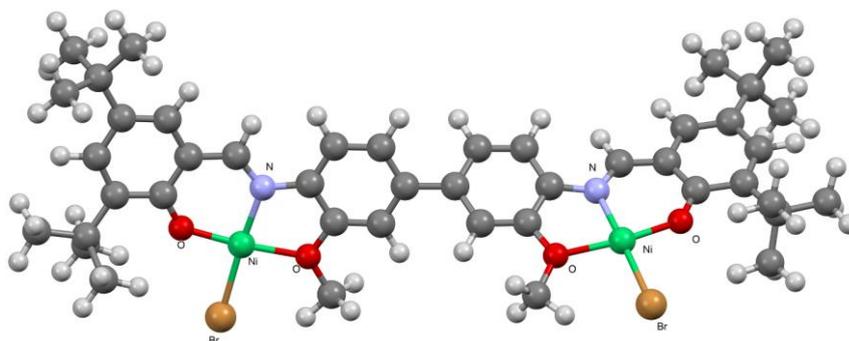
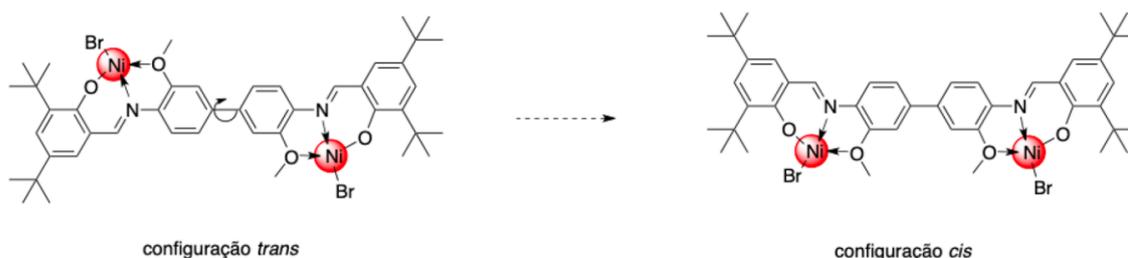


Figura 38 - Posição energeticamente favorecida dos centros metálicos de Níquel no complexo  $[\text{Ni}\{2,6\text{-tert-butila-C}_6\text{H}_2\text{O-2-(N=CH)-2-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Cl}]_2 - \text{FI}^2\text{-Ni}_4$  segundo o cálculo de DFT.



$$\Delta E (\text{trans-cis}) = 4.319 \text{ kcal/mol} = 18.07 \text{ kJ/mol}$$

(*cis* more stable)

### 6.3 Síntese e Caracterização dos Complexos de Ti (IV) Contendo Ligantes Fenoxi-Imina

A reação de 1 ou 2 equivalentes de  $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$  com os pré-ligantes L1 e L3, respectivamente, em THF a  $-78^\circ\text{C}$  (após a adição dos reagentes a temperatura subiu

gradativamente a 25°C) por 18h, resultou na formação dos complexos FI-Ti1 e FI<sup>2</sup>-Ti3 como sólidos vermelhos alaranjados em bons rendimentos (78-81%). Ainda não foram realizadas caracterizações desses complexos.

Já a reação de 1 ou 2 equivalentes de TiCl<sub>4</sub>(THF)<sub>2</sub> com os pré-ligantes L2 e L4, respectivamente, em THF a -78 °C (após a adição dos reagentes a temperatura subiu gradativamente a 25°C) por 18 h, resultou na formação dos complexos FI-Ti2 e FI<sup>2</sup>-Ti4 como sólidos vermelhos em bons rendimentos (66-71%), sendo os mesmos caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (Figuras 39 e 40) e análise elementar. Análise Elementar (CHN) calculada para C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>Cl<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>Ti (FI-Ti2): C: 53,63% H: 5,73% N: 2,84%. Encontrada: C: 53,07% H: 5,62% N: 2,91%. Análise Elementar (CHN) calculada para C<sub>44</sub>H<sub>54</sub>Cl<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub> (FI<sup>2</sup>-Ti4): C: 53,74% H: 5,53% N: 2,85%. Encontrada: C: 53,08% H: 5,84% N: 2,65%.

Figura 39 - Espectro de Infravermelho (KBr, cm<sup>-1</sup>) do pré-catalisador Ti{2,6-tert-butila-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O-2-(N=CH)-2-OCH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>}Cl<sub>3</sub> – FI-Ti2.

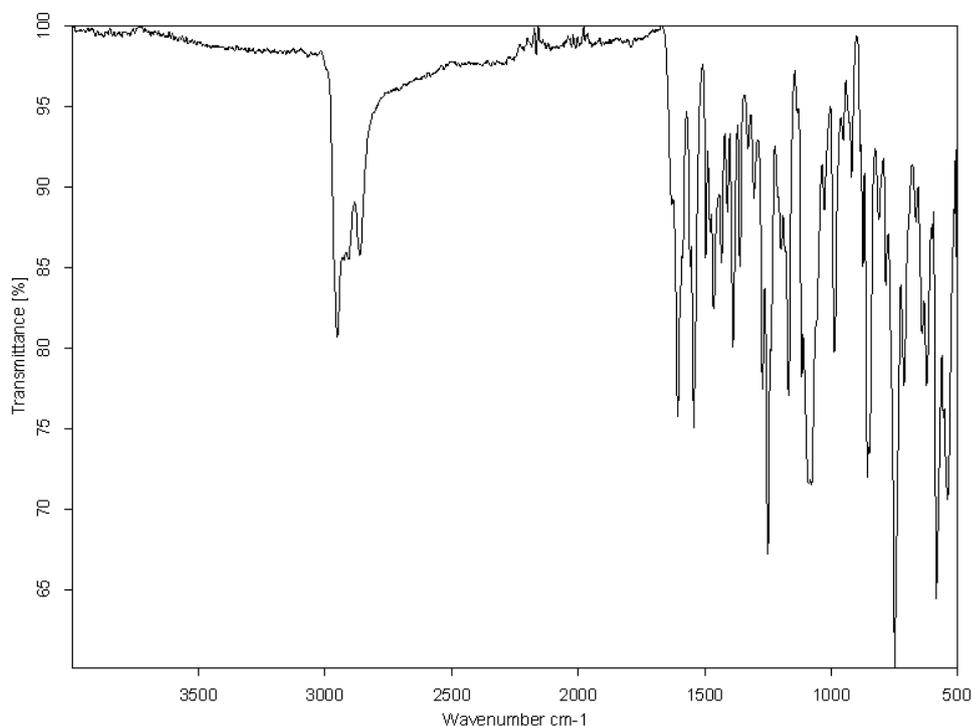
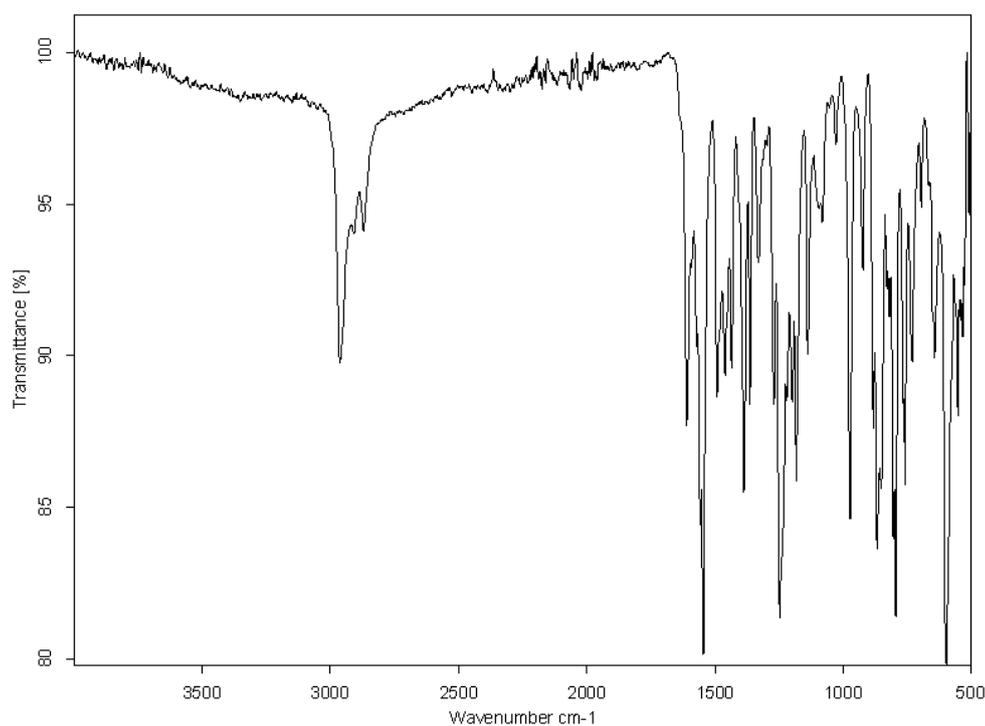


Figura 40 - Espectro de Infravermelho (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ) do pré-catalisador  $[\text{Ti}\{2,6\text{-tert-butil-C}_6\text{H}_2\text{O}-2\text{-(N=CH)-2-OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Cl}_3\text{]}_2 - \text{FI}^2\text{-Ti4}$ .



Todos os complexos de Titânio (IV) apresentaram baixa estabilidade, decompondo-se rapidamente quando expostos a  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .

#### 6.4 Resultados das Reações de Oligomerização do Etileno Empregando Pré-Catalisadores de Ni (II)

O comportamento catalítico dos complexos  $\text{FI}^{(2)}\text{-Ni1-Ni5}$  na oligomerização do etileno foi investigado em tolueno na presença de MAO utilizando-se  $10 \mu\text{mol}$  de catalisador (Tabela 1). A condição padrão de reação utilizada nos sistemas foi: razão Al/Ni de 300 equivalentes, tempo de 20 min e pressão de 20 bar de etileno. No entanto, o processo foi otimizado para observar-se o comportamento dos sistemas em diferentes condições, sendo as alterações destacadas na tabela que segue. A pré-ativação de um complexo com o MAO se dá da seguinte maneira: metade do volume de cocatalisador é adicionada ao complexo dissolvido em tolueno, e esse sistema permanece sob agitação em vidro Schlenk por 20 min; por fim, esta solução é adicionada ao reator que contém tolueno e a outra metade do volume de MAO. Todas as reações foram realizadas em duplicata, no mínimo, com erro aceito de  $\pm 15\%$ .

Tabela 1 - Reações de oligomerização do etileno utilizando sistemas catalíticos de Níquel/MAO<sup>a</sup>

Entr.	Cat.	Tem. (°C)	[Al/Ni]	Olig. (g)	FR <sup>b</sup> (x 10 <sup>3</sup> )	Seletividade (wt. %) <sup>c</sup>	
						C <sub>4</sub> ( $\alpha$ -C <sub>4</sub> )	C <sub>6</sub> ( $\alpha$ -C <sub>6</sub> )
1	<b>FI-Ni1</b>	30	300	1,27	13,7	98,1 (91,8)	1,9 (1,1)
2	<b>FI-Ni2</b>	30	300	4,85	51,2	96,0 (81,9)	3,7 (36,6)
3	<b>FI-Ni2*</b>	30	300	0,24	2,6	98,3 (93,5)	1,7 (1,1)
4	<b>FI<sup>2</sup>-Ni3</b>	30	300	4,60	49,8	96,9 (85,2)	3,1 (1,2)
5	<b>FI<sup>2</sup>-Ni4</b>	30	300	2,48	26,2	97,6 (88,3)	2,4 (1,2)
6	<b>FI<sup>2</sup>-Ni4</b>	50	300	2,00	21,0	96,6 (84,6)	3,4 (1,5)
7	<b>FI<sup>2</sup>-Ni4</b>	70	300	0,17	1,8	100,0 (86,0)	- -
8	<b>FI<sup>2</sup>-Ni4</b>	30	600	2,11	22,8	97,7 (87,9)	2,3 (1,1)
9	<b>FI-Ni5</b>	30	300	1,40	14,7	98,7 (92,2)	1,3 (100,0)

<sup>a</sup>Condições reacionais: tolueno = 100 mL, tempo de oligomerização = 20 min, [Ni] = 10,0 ± 0,5  $\mu$ mol, P(etileno) = 20 bar. Os resultados mostrados são representativos de duplicatas no mínimo. <sup>b</sup>Frequência de Rotação: mol de etileno convertido por mol de Ni por hora, determinado quantitativamente por Cromatografia Gasosa. <sup>c</sup>C<sub>n</sub>, quantidade de olefinas com n átomos de carbono em oligômeros;  $\alpha$ -C<sub>n</sub>, quantidade de alceno terminal na fração; C<sub>n</sub>, quantidade determinada por CG. \*Reação com pré-ativação do complexo com o MAO.

Todos os catalisadores se mostraram capazes de produzir seletivamente 1-buteno através da ativação com MAO (81,9% a 91,8%) com frequências de rotação (FR) na faixa de 13.700 a 51.200 (mol C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. mol Ni<sup>-1</sup>. h<sup>-1</sup>). Nas condições padrão de reação, o catalisador **FI-Ni2** mostrou a mais alta performance em termos de atividade (51.200 mol C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. mol Ni<sup>-1</sup>. h<sup>-1</sup>), combinado com alta seletividade para 1-buteno (81,9%); quando comparado com o resultado obtido para **FI-Ni1**, em que o efeito estérico gerado pelos substituintes *terc*-butila no anel aromático é diminuído, observa-se uma

maior atividade para aquele que tem os substituintes volumosos, o que sugere que os mesmos agem como grupos protetores das espécies ativas.

Através da comparação do catalisador **FI-Ni1** com **FI<sup>2</sup>-Ni3**, por outro lado, pode-se notar o efeito cooperativo dos dois centros metálicos de Níquel, tendo em vista que a atividade do complexo bimetálico é 3,6 vezes superior à do monometálico (49.800 e 13.700 mol C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. mol Ni<sup>-1</sup>. h<sup>-1</sup>, respectivamente). Em contrapartida, observando-se a atividade do complexo **FI-Ni2** em comparação com aquela obtida para **FI<sup>2</sup>-Ni4**, o resultado é significativamente maior para o catalisador monometálico (51.200 para este e 26.200 mol C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. mol Ni<sup>-1</sup>. h<sup>-1</sup> para o bimetálico); neste caso pode ser concluído que a interação dos dois centros metálicos não foi benéfica em termos de atividade catalítica. Como mostrado anteriormente através da análise de DFT, um dos fatores que pode explicar a diminuição da atividade do complexo FI<sup>2</sup>-Ni4 é a configuração *cis* dos metais de Níquel, que estando do mesmo lado da molécula podem dificultar o acesso e inserção de novos monômeros de eteno ao ciclo catalítico.

Ao analisar-se a atividade gerada pelos complexos **FI<sup>2</sup>-Ni3** e **FI<sup>2</sup>-Ni4**, observa-se que o primeiro tem melhor resultado que o segundo, sugerindo que o volume do grupo *terc*-butila não atuou de forma a cooperar com o processo catalítico (atividades de 49.800 e 26.200 mol C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. mol Ni<sup>-1</sup>. h<sup>-1</sup>, respectivamente). Nesse caso pode-se propor que a configuração *cis* dos centros metálicos em FI<sup>2</sup>-Ni4, somada ao grande efeito estérico gerado pelos grupos *terc*-butila presentes nesse complexo, foram fatores que, combinados, prejudicaram a inserção do monômero e conseqüentemente a reatividade. Em relação a **FI-Ni5** pode-se dizer que o grupo fenil ligado ao anel aromático provavelmente reagiu com o MAO presente no meio reacional, de forma a reduzir o Alumínio que de fato estava agindo como cocatalisador; possivelmente por esta razão a atividade catalítica se mostrou baixa (14.700 mol C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. mol Ni<sup>-1</sup>. h<sup>-1</sup>).

Buscou-se avaliar comportamento do catalisador **FI<sup>2</sup>-Ni4** através da alteração da temperatura reacional, como registrado nas entradas 5, 6 e 7. A maior atividade foi obtida com a temperatura de 30 °C, resultado que não se mostrou significativamente diferente quando comparado àquele obtido na reação a 50 °C (apenas 1,2 vezes maior). Contudo, à temperatura de 70 °C o catalisador mostrou-se praticamente inativo (1.800 mol C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. mol Ni<sup>-1</sup>. h<sup>-1</sup>), indicando uma provável desativação térmica do

complexo catalítico. A seletividade praticamente não foi alterada com a variação da temperatura.

Também utilizando-se do complexo **FI<sup>2</sup>-Ni<sub>4</sub>**, procurou-se observar o efeito da razão Alumínio/Metal na atividade e seletividade do complexo. Os resultados não foram significativamente diferentes, porém com uma razão de 300 equivalentes o catalisador apresentou melhor atividade quando comparado à utilização de 600 equivalentes (26.200 e 22.800 mol C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. mol Ni<sup>-1</sup>. h<sup>-1</sup>, respectivamente – entradas 5 e 8 da tabela). Novamente, a seletividade não mostrou grande alteração com o aumento de cocatalisador no meio reacional. Utilizando-se o complexo **FI-Ni<sub>2</sub>** foi estudado o efeito da pré-ativação com MAO, sendo o procedimento realizado como descrito anteriormente. Nesse caso observou-se que a atividade foi praticamente nula, indicando que as espécies cataliticamente ativas possuem um menor tempo de vida. Para aprofundar esse estudo seria interessante uma análise com otimização do tempo de reação.

#### 6.5 Resultados das Reações de Polimerização do Etileno Empregando Pré-Catalisadores de Ti (IV)

O comportamento catalítico dos complexos FI<sup>(2)</sup>-Ti<sub>1</sub>-Ti<sub>4</sub> na polimerização do etileno foi investigado em tolueno na presença de MAO e utilizando 10 μmol de catalisador (Tabela 2). A condição padrão de reação utilizada nos sistemas foi: temperatura de 60 °C, razão Al/Ti de 300 equivalentes, tempo de 15 min e pressão de 20 bar de etileno. As reações foram realizadas em duplicata, no mínimo, com erro aceito de ± 15%.

Tabela 2 - Reações de polimerização do etileno utilizando pré-catalisadores de Titânio/MAO<sup>a</sup>.

Ent.	Cat.	T (°C)	[Al]/[Ti]	m <sub>PE</sub> (g)	Ativ. <sup>b</sup>	T <sub>m</sub> (°C)	X <sup>c</sup> (%)
1	<b>FI-Ti1</b>	60	300	0,39	158	135	51
2	<b>FI-Ti2</b>	60	300	0,299	119,6	136,2	36
3	<b>FI-Ti2*</b>	60	300	0,54	216	-	-
4	<b>FI<sup>2</sup>-Ti3</b>	60	300	0,68	271	136	76
5	<b>FI<sup>2</sup>-Ti3</b>	60	600	0,781	312,4	-	-
6	<b>FI<sup>2</sup>-Ti4</b>	60	300	0,134	53,6	135,6	42
7	<b>FI<sup>2</sup>-Ti4</b>	80	300	0,239	95,6	-	-

<sup>a</sup>Condições reacionais: tolueno = 100 mL, tempo de polimerização = 15 min, [Ti] = 10,0 ± 0,5 µmol, P(etileno) = 20 bar, [Al]/[Ti] = 300. Os resultados mostrados são representativos de duplicatas no mínimo.<sup>b</sup> (kg PE/mol[Ti]·h); <sup>c</sup> Cristalinidade calculada como  $(\Delta H_f / \Delta H_{f\alpha}) \times 100$ , com  $\Delta H_{f\alpha} = 286,6 \text{ J g}^{-1}$ .

\*Reação com pré-ativação do complexo com o MAO.

Inicialmente comparando-se os complexos sem a presença de ligantes volumosos (**FI-Ti1** e **FI<sup>2</sup>-Ti3**), observa-se que o complexo bimetálico apresenta maior atividade catalítica (entradas 1 e 4 da tabela acima); nesse caso nota-se o efeito sinérgico dos dois centros metálicos, juntamente com a facilidade de acesso do monômero ao metal (sem impedimento estérico). No entanto, comparando-se os resultados obtidos para os complexos contendo os grupos *terc*-butila (**FI-Ti2** e **FI<sup>2</sup>-Ti4**), vê-se que o complexo monometálico apresentou atividade catalítica superior àquela apresentada pelo complexo bimetálico (entradas 2 e 6 da tabela acima). Estes resultados sugerem que no caso do complexo **FI<sup>2</sup>-Ti4**, os efeitos estéricos relacionados à arquitetura do ligante dificultam o acesso do etileno ao centro metálico. Além disso, se a configuração estérica *cis* entre os centros metálicos foi predominante durante a reação, pode-se propor que a polimerização é dificultada por congestionamento espacial – tendo em vista que os substituintes do anel já são bastante volumosos e dificultam o acesso do monômero aos centros metálicos. Assim, observa-se que no processo catalítico há uma disputa entre os fatores estéricos e eletrônicos fornecidos pelos ligantes; o resultado da reação será de acordo com o efeito predominante.

Ao observar os resultados obtidos para **FI-Ti1** e **FI-Ti2**, o catalisador contendo os substituintes volumosos no anel fenólico apresentou mais baixa atividade do que aquele sem impedimento estérico (119,6 kg PE mol Ti<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> e 158,0 kg PE mol Ti<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>, respectivamente). Analisando também os resultados obtidos para os catalisadores **FI<sup>2</sup>-Ti3** e **FI<sup>2</sup>-Ti4**, novamente aquele sem impedimento estérico apresentou atividade superior ao que contém os grupos volumosos como substituintes; a atividade foi 5 vezes maior para **FI<sup>2</sup>-Ti3** (271,0 kg PE mol Ti<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> para este último e 53,6 kg PE mol Ti<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> para **FI<sup>2</sup>-Ti4**). Nestes dois casos, os complexos sem os grupos *terc*-butila nos anéis fenólicos apresentaram maiores atividades, indicando que o processo de polimerização é dificultado com a presença de grupos desse tipo.

Para **FI-Ti2** também foi analisado o efeito da pré-ativação (entrada 3 da tabela acima) do complexo com o MAO, segundo procedimento descrito anteriormente; observa-se que a atividade é 1,8x quando o precursor catalítico é ativado antes de entrar em contato com o eteno, indicando que as espécies cataliticamente ativas são formadas em um tempo maior de contato entre esses dois compostos (complexo e ativador) e que as mesmas possuem um tempo de vida mais extenso.

Para **FI<sup>2</sup>-Ti3** foi analisado o resultado obtido quando a razão Alumínio/Titânio passou de 300 para 600 (entradas 4 e 5 da Tabela 2); concluiu-se que não houve mudança significativa na atividade, tendo em vista que já é esperado um aumento desse parâmetro quando a quantidade de cocatalisador no meio é elevada, e nesse caso o aumento gerado foi muito pequeno (cerca de 1,15x somente).

O polietileno obtido nas reações de polimerização com os complexos FI-Ti1 a FI<sup>2</sup>-Ti4 foi caracterizado por análise térmica diferencial por varredura (DSC). Os resultados de DSC mostram a formação de polietileno com temperatura de fusão (T<sub>m</sub>) de aproximadamente 136 °C e cristalinidades variando de 36 a 76%. Através da faixa de T<sub>m</sub> e conhecimentos prévios do tipo de polietileno obtido através de complexos de Titânio similares aos estudados neste trabalho, pode-se concluir que o produto obtido foi o PEAD. As curvas de DSC são apresentadas nas Figuras 41 a 44.

Figura 41 - Análise de DSC do polietileno obtido através de  $\text{Ti}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{O}-2-(\text{N}=\text{CH})-2-\text{OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Cl}_3 - \text{FI-Ti1}$ .

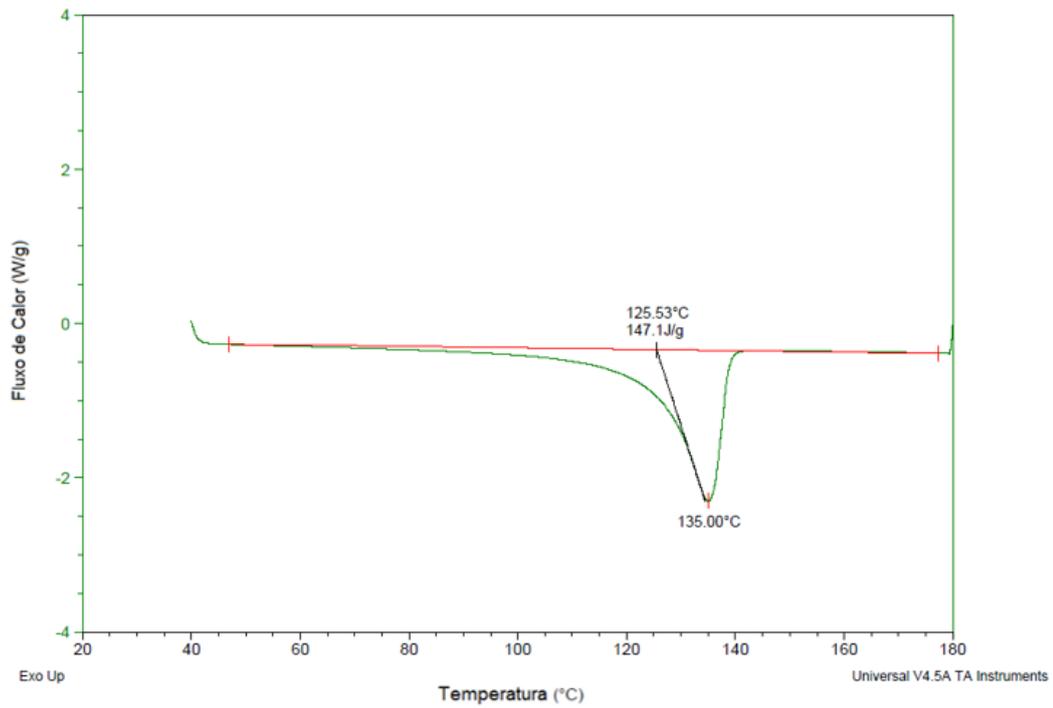


Figura 42 - Análise de DSC do polietileno obtido através de  $\text{Ti}\{2,6\text{-tert-butila-C}_6\text{H}_2\text{O}-2-(\text{N}=\text{CH})-2-\text{OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Cl}_3 - \text{FI-Ti2}$ .

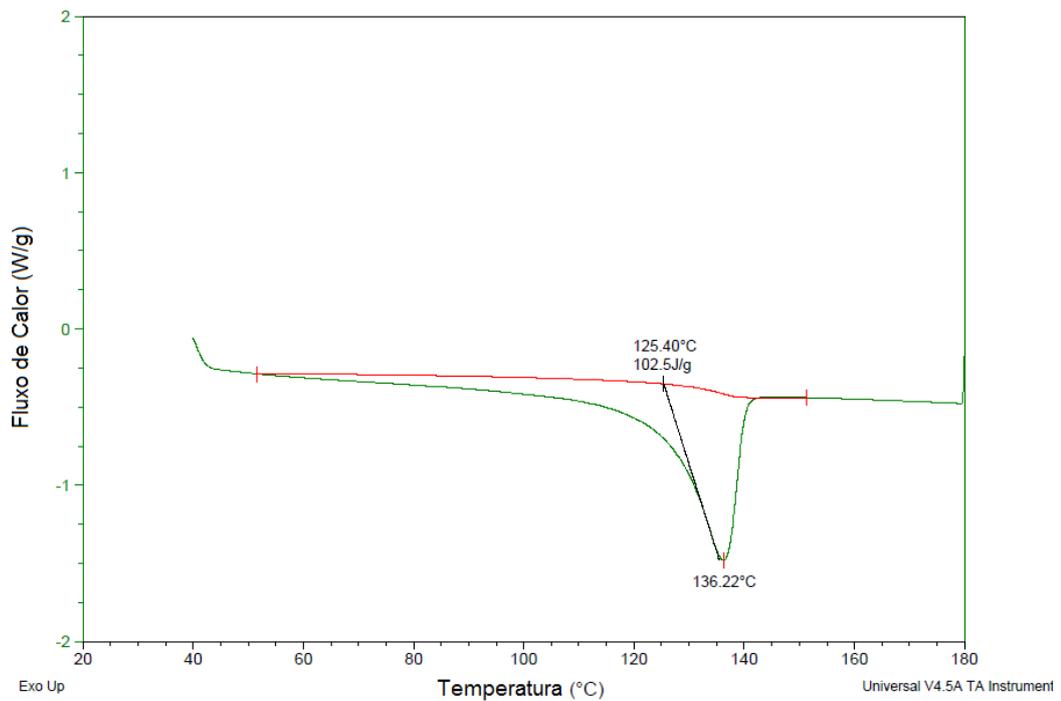


Figura 43 - Análise de DSC do polietileno obtido através de  $[\text{Ti}\{\text{C}_6\text{H}_2\text{O}-2-(\text{N}=\text{CH})-2-\text{OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Cl}_3]_2 - \text{FI}^2\text{-Ti3}$ .

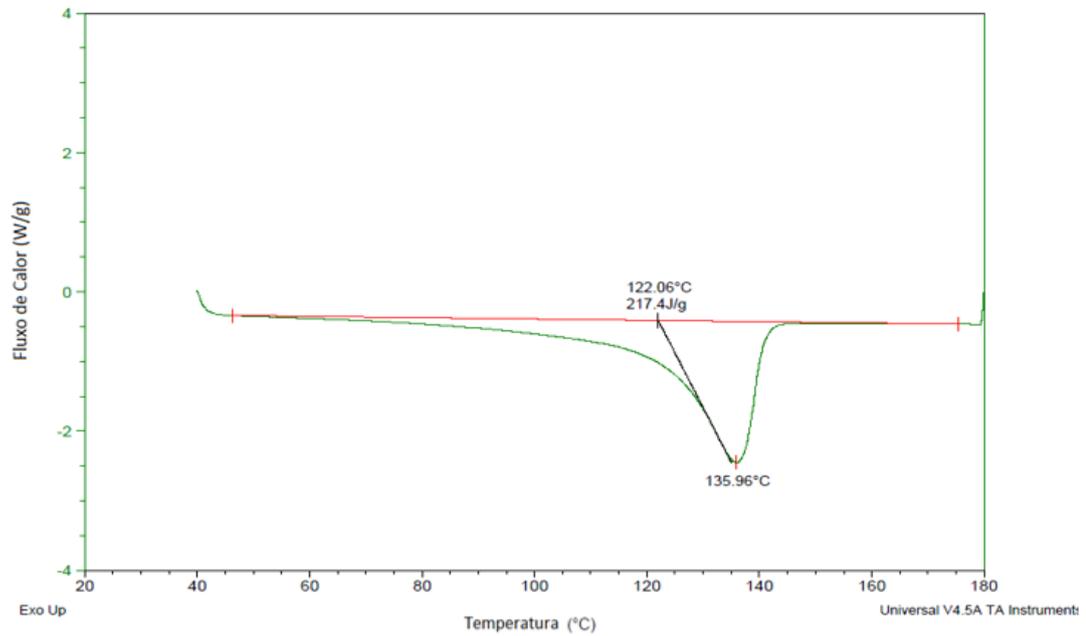
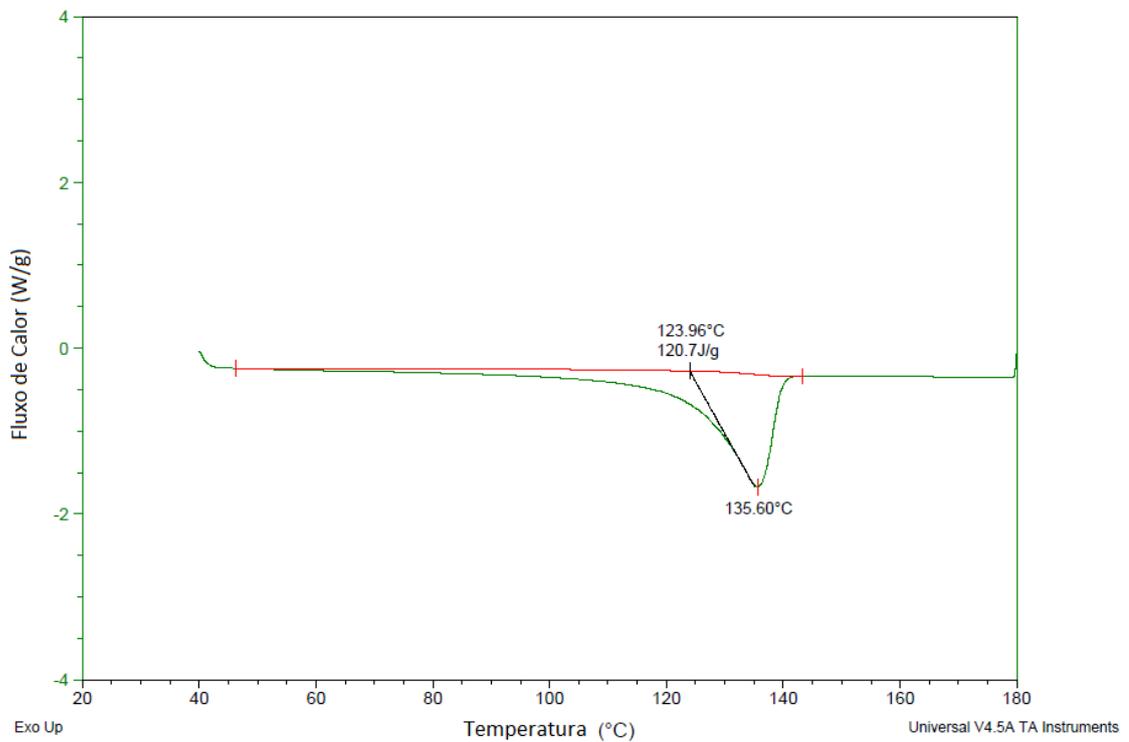


Figura 44 - Análise de DSC do polietileno obtido através de  $[\text{Ti}\{2,6\text{-tert-butila-C}_6\text{H}_2\text{O}-2-(\text{N}=\text{CH})-2-\text{OCH}_3\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Cl}_3]_2 - \text{FI}^2\text{-Ti4}$ .



## 7. ANÁLISE DE CUSTOS DO PROJETO

Na análise de custos são apresentadas aproximações dos custos necessários para a síntese de 1 g de cada um dos complexos ( $\text{Fl}^{(2)}\text{Ni1-Ni5}$  e  $\text{Fl}^{(2)}\text{Ti1-Ti4}$ ), os quais foram utilizados neste trabalho nas reações de oligo- e polimerização do etileno.

Foram avaliados os preços dos reagentes e solventes, sem serem cotados itens básicos de laboratório como Béqueres, tubos de ensaio, pipetas, água deionizada e outros. Também não foram cotados custos de construção dos itens do sistema de atmosfera inerte, tais como linha de vácuo/gás inerte, bomba de vácuo, vidrarias do tipo Schlenk; não foram considerados os custos dos cilindros de Argônio, Nitrogênio, Etileno, Hidrogênio e ar comprimido utilizados, assim como os reagentes utilizados para a secagem de solventes. Também não foram considerados os gastos das reações de oligo- e polimerização; os valores descritos são apenas referentes às sínteses dos ligantes e complexos. A tabela a seguir (Tabela 3) apresenta os custos obtidos, tendo sido considerados os rendimentos de todos os processos sintéticos.

Tabela 3 - Relação de valores de reagentes e solventes utilizados nas sínteses dos complexos catalíticos.

Reagentes/Solventes	Quantidade	Valores (R\$)
Salicilaldeído	3,54 mL	9,93
O-anisidina	2,09 mL	75,93
3,5-di-tert-butil-2-hidroxibenzaldeído	2,51 g	273,10
O-dianisidina	1,50 g	115,26
$\text{NiBr}_2(\text{DME})$	5,08 g	2209,80
$\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$	5,79 g	477,10
Ácido Fórmico	0,8 mL	2,11
Etanol	232 mL	42,22
Hexano	1327 mL	595,82
THF	735 mL	553,45
DCM	175 mL	49,18
Tolueno	410 mL	106,60
		<b>Total R\$ 4.510,50</b>

## 8. CONCLUSÃO

No presente estudo foram sintetizados 9 precursores catalíticos, sendo 5 complexos de Ni (II) e 4 de Ti(IV); os primeiros se mostraram ativos nas reações de oligomerização do etileno e os últimos obtiveram bons resultados para as reações de polimerização deste monômero. Como era o esperado, as diferentes estruturas de ligantes influenciaram grandemente a atividade de cada um dos complexos catalíticos; além disso, a presença ou não de mais de um centro metálico no mesmo pré-catalisador também se mostrou ser um parâmetro de relevância nos resultados obtidos.

Em se tratando de Níquel, todos os precursores catalíticos se mostraram seletivos para a produção de 1-buteno (81,9 a 92,2%), tendo sido a maior atividade alcançada por FI-Ni2 nas condições padrão de reação (30 °C, 20 min, 20 bar eteno e [Al]/[Ni] de 300 equivalentes), no valor de 51.200 mol etileno x mol [Ni]<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>; a pré-ativação desse mesmo complexo com MAO praticamente anulou a atividade do mesmo. O complexo FI<sup>2</sup>-Ni4 foi utilizado para a otimização dos parâmetros reacionais de temperatura e razão Alumínio/Níquel; com relação à temperatura, não foi observada alteração significativa da atividade nas condições de 30 e 50 °C (atividade 1,25x superior para 30 °C), contudo a 70 °C o resultado foi mínimo. Já em relação ao aumento de 300 para 600 da razão [Al]/[Ni], a atividade foi 1,15x superior para a primeira condição. A seletividade não mostrou alteração significativa com as otimizações realizadas.

Ao avaliar-se a presença de mais de um centro metálico na estrutura catalítica, os resultados variaram de acordo com a estrutura dos ligantes. Comparando-se FI-Ni1 e FI<sup>2</sup>-Ni3, ambos complexos sem substituintes volumosos no anel aromático, a maior atividade foi obtida pela estrutura bimetálica (49.800 para este e 13.700 mol C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. mol Ni<sup>-1</sup>. h<sup>-1</sup> para o monometálico). Já os resultados obtidos para os precursores catalíticos FI-Ni2 e FI<sup>2</sup>-Ni4, ambos com substituintes volumosos no anel aromático, foram opostos: aquele com estrutura monometálica apresentou atividade muito superior àquela gerada pelo complexo bimetálico (1,95x maior). Cálculos de DFT mostraram que no caso de FI<sup>2</sup>-Ni4 a posição energeticamente mais estável é aquela em que os centros metálicos estão *cis* um em relação ao outro, o que adicionado ao volume dos substituintes *tert*-butila do anel aromático faz com que essa molécula tenha um

grande congestionamento estérico. No entanto, foi possível observar o efeito positivo da combinação de dois centros metálicos de Níquel no que se refere aos resultados obtidos para FI-Ni1 e FI<sup>2</sup>-Ni3.

Por fim, ao comparar o efeito dos substituintes em estruturas com o mesmo número de centros metálicos, como é o caso de FI-Ni1, FI-Ni2 e FI-Ni5, a maior atividade foi obtida para o complexo FI-Ni2. Tomando-se FI<sup>2</sup>-Ni3 e FI<sup>2</sup>-Ni4 para comparação, o pré-catalisador sem substituinte volumoso apresentou atividade 1,90x superior àquela com os grupos *tert*-butila ligados ao anel aromático.

Em se tratando de Titânio, todos os complexos (FI-Ti1 a FI<sup>2</sup>-Ti4) se mostraram ativos na produção de polietileno de alta densidade, estando os polímeros obtidos com temperatura de fusão ( $T_m$ ) na faixa de 136 °C e graus de cristalinidade variando de 36 a 76%. Todos os precursores catalíticos produziram polietileno de alta densidade, tomando como base as faixas de  $T_m$  obtidas e estudos preliminares utilizando-se moléculas com estruturas semelhantes. Nas condições padrão de reação (60 °C, 15 min, 20 bar eteno e [Al]/[Ti] de 300 equivalentes) o pré-catalisador FI<sup>2</sup>-Ti3 apresentou a maior atividade (271 kg PE.mol [Ti]<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>). Esse complexo foi escolhido para ter a razão Alumínio/Titânio otimizada, de onde se pode observar que elevando-se de 300 para 600 equivalentes, a atividade da reação é 1,15x aumentada. Através da pré-ativação de FI-Ti2 com MAO observou-se um aumento de 1,81x da atividade. Já otimizando-se a temperatura reacional fazendo uso do complexo FI<sup>2</sup>-Ti4, pode ser visto que o aumento da temperatura auxilia o processo catalítico, uma vez que a 80 °C a atividade é superior àquela obtida a 60 °C (95,6 e 53,6 kg PE.mol [Ti]<sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>, respectivamente).

Com o objetivo de analisar o efeito de cooperação ou não de dois centros metálicos na mesma molécula de pré-catalisador, novamente observou-se diferentes resultados de acordo com as distintas estruturas de ligantes de cada complexo. Tomando como comparação inicial os precursores FI-Ti1 e FI<sup>2</sup>-Ti3, o bimetálico apresentou atividade 1,72x superior àquela da espécie monometálica. Já analisando-se os resultados obtidos para FI-Ti2 e FI<sup>2</sup>-Ti4, o efeito foi o contrário: o pré-catalisador monometálico apresentou atividade catalítica 2,23x superior àquela obtida pelo bimetálico. Já

quando os complexos são constituídos de ligantes com substituintes *terc*-butila volumosos, a multinuclearidade não se mostrou ser um fator benéfico.

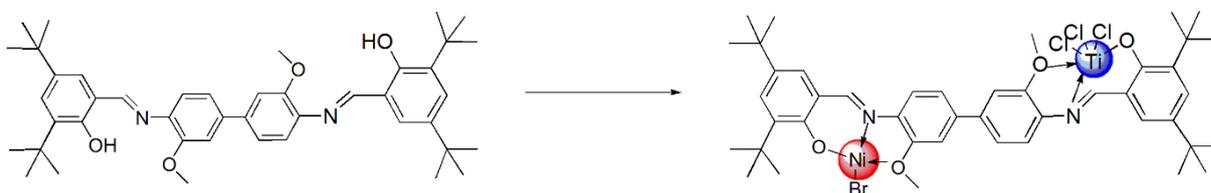
Por fim, o efeito dos substituintes volumosos em complexos com a mesma nuclearidade pode ser estudado. Tanto considerando complexos monometálicos (FI-Ti1 e FI-Ti2) quanto os bimetálicos (FI<sup>2</sup>-Ti3 e FI<sup>2</sup>-Ti4), melhores resultados foram obtidos para os precursores catalíticos sem os substituintes *terc*-butila ligados ao anel aromático; as atividades foram superiores em um fator de 1,32x e 5,06x para os complexos mono- e bimetálicos, respectivamente.

## 9. TRABALHOS FUTUROS

O presente projeto foi realizado utilizando-se estruturas homometálicas de Níquel e Titânio, almejando no futuro combinar esses dois metais em uma mesma molécula com o fim de produzir no meio reacional tanto 1-buteno (através do centro metálico de Ni) quanto polietileno (através do centro metálico de Ti), para que combinados esses produtos pudessem gerar o polietileno linear de baixa densidade (PELBD). Esta reação seria de interesse industrial levando-se em consideração que atualmente a obtenção de PELBD se dá em processos distintos: 1-buteno é produzido através do processo SHOP, por exemplo, juntamente com uma gama de outras moléculas; esse substrato precisa, então, ser separado, purificado e armazenado, para depois ser utilizado como comonômero em reação de polimerização para gerar o PELBD.

Portanto, como trabalho futuro para complementar o estudo iniciado, está a síntese de um complexo heterobimetálico com metais de Níquel e Titânio, objetivando produzir o polietileno linear de baixa densidade, como ilustra a imagem a seguir.

Figura 45 - Complexo heterobimetálico de interesse em trabalhos futuros.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] KHOSHSEFAT, M.; MA, Y.; SUN, W.H. Multinuclear late transition metal catalysts for olefin polymerization. **Coordination Chemistry Reviews**. 434. 213788. 2021.
- [2] OLIVIER-BOURBIGOU, H.; BREUIL, P. A. R.; MAGNA, L. MICHEL, T.; PASTOR, M. F. E.; DELCROIX, D. Nickel Catalyzed Olefin Oligomerization and Dimerization. **Chemical Reviews**. 120. 7919-7983. 2020.
- [3] FENG, C.; ZHOU, S.; WANG, D.; ZHAO, Y.; LIU, S.; LI, Z.; BRAUNSTEIN, P. Cooperativity in Highly Active Ethylene Dimerization by Dinuclear Nickel Complexes Bearing a Bifunctional PN Ligand. **Organometallics**. 40 (2). 184-193. 2021.
- [4] (a) MARIACHER, A. **Modern plastics world encyclopedia 2008 with buyers' guide**. Canon Communications. 2008. (b) VASILE, C. **Handbook of Polyolefins**. Marcel Dekker. New York. 2000; MARK, J. E.; **Physical of Properties of Polymers Handbook**. Springer. New York. 2007. (c) KISSIN, Y. V.; **Alkene Polymerization Reactions with Transition Metal Catalysts**. Elsevier. Amsterdam. 2008.
- [5] (a) MATSUGI, T.; FUJITA, T. **High-performance olefin polymerization catalysts discovered on the basis of a new catalyst design concept**. Chemical Society Reviews. 37. 1264-1277. 2008. (b) TAKEUCHI, D. **Recent progress in olefin polymerization catalyzed by transition metal complexes: new catalysts and new reactions**. Dalton Transactions. 39. 311-328. 2010. (c) NOMURA, K.; ZHANG, S. **Design of Vanadium Complex Catalysts for Precise Olefin Polymerization**. Chemical Reviews. 111. 2342-2362. 2011. (d) WU, J. Q.; LI, Y. S. **Well-defined vanadium complexes as the catalysts for olefin polymerization**. Chemical Reviews. 255. 2303-2314. 2011. (e) GIBSON, V. C.; REDSHAW, C.; SOLAN, G. A. **Bis(imino)pyridines: surprisingly reactive ligands and a gateway to new families of catalysts**. Chemical Reviews. 107(5). 1745-76. 2007. (f) GIBSON, V. C.; SPITZMESSER, S. K. **Advances in Non-Metallocene Olefin Polymerization Catalysis**. Chemical Reviews. 103. 1. 283-316. 2003. (g) ITTEL, S. D.; JOHNSON, L. K.; BROOKHART, M. **Late-metal catalysts for ethylene homo- and copolymerization**. Chemical Reviews. 100(4). 1169-1204. 2000. (h) SUN, W. -H.; YANG, H.; LI, Z.; LI, Y.; **Vinyl Polymerization of Norbornene with Neutral Salicylaldiminato Nickel(II) Complexes**. Organometallics. 22. 18. 3678-3683. 2003. (i) MITANI, M.; FURUYAMA, R.; MOHRI, J.; SAITO, J.; ISHII, H.; TERAO, N.; KASHIWA, T.; FUJITA, T. **Fluorine- and Trimethylsilyl-Containing Phenoxy-Imine Ti Complex for Highly Syndiotactic Living Polypropylenes with Extremely High Melting Temperatures**. Journal of the American Chemical Society. 124. 27. 7888-7889. 2002.
- [6] MAKIO, H.; TERAO, H.; IWASHITA, A.; FUJITA, T. **FI Catalysts for Olefin Polymerization-A COmprehensive Treatment**. Chemical Reviews. 111. 2363-2449. 2011.
- [7] REDSHAW, Y.; TANG, Y. **Tridentate ligands and beyond in group IV metal  $\alpha$ -olefin homo-/co-polymerization catalysis**. Chemical Society Reviews. 41. 4484-4510. 2012. (b) PENG, D.; YAN, X.; YU, C.; ZHANG, S., LI, X. **Transition metal complexes bearing tridentate ligands for precise olefin polymerization**. Polymer Chemistry. 7. 2601-2634. 2016.

- [8] TSHUVA, E. Y.; GOLDBERG, I.; KOL, M. **Isospecific Living Polymerization of 1-Hexene by a Readily Available Nonmetallocene C<sub>2</sub>-Symmetrical Zirconium Catalyst**. *Journal of the American Chemical Society*. 122. 43. 10706-10707. 2000. (b) SEGAL, S.; GOLDBERG, I.; KOL, M. **Zirconium and Titanium Diamine Bis(phenolate) Catalysts for  $\alpha$ -Olefin Polymerization: From Atactic Oligo(1-hexene) to Ultrahigh-Molecular-Weight Isotactic Poly(1-hexene)**. *Organometallics*. 24. 200-202. 2005. (c) COHEN, A.; KOPILOV, J.; GOLDBERG, I.; KOL, M.; **C<sub>1</sub>-Symmetric Zirconium Complexes of [ONNO]<sup>-</sup>-Type Salan Ligands: Accurate Control of Catalyst Activity, Isospecificity, and Molecular Weight in 1-Hexene Polymerization**. 28. 1391-1405. 2009.
- [9] (a) CAPACCHIONE, C.; PROTO, A.; EBELING, H.; MÜLHAUPT, R.; MÖLLER, K.; SPANIOL, T. P.; OKUDA, J. **Ancillary Ligand Effect on Single-Site Styrene Polymerization: Isospecificity of Group 4 Metal Bis(phenolate) Catalysts**. *Journal of the American Chemical Society*. 125. 17. 4964-4965. 2003. (b) CAPACCHIONE, C.; PROTO, A.; EBELING, H.; MÜLHAUPT, R.; MÖLLER, K.; MANIVANNAN, T. P.; SPANIOL, J.; OKUDA, J. **Non-Metallocene Catalysts for the Styrene Polymerization: Isospecific Group 4 Metal Bis(phenolate) Catalysts**. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 213. 137-140. 2004.
- [10] TIAN, J.; HUSTAD, P. D.; COATES, G. W. **A New Catalyst for Highly Syndiospecific Living Olefin Polymerization: Homopolymers and Block Copolymers from Ethylene and Propylene**. *Journal of American Chemical Society*. 123. 21. 5134-5135. 2001.
- [11] (a) OSAKADA, K.; TSUCHIDO, Y. TANABE, M. **Multinuclear Pd and Pt complexes with bridging Si- and Ge-ligands. Stable and flexible coordination bonds and structures and reactions of the molecules**. *Coordination Chemical Reviews*. 412(1991). 213195. 2020. (b) BRATKO, I.; GOMEZ, M. **Polymetallic complexes linked to a single-frame ligand: cooperative effects in catalysis**. *Dalton Transactions*. 42. 10664-10681. 2013.
- [12] (a) LIU, S.; XING, Y.; ZHENG, Q.; JIA, Y.; LI, Z. **Synthesis of Anthracene-Bridged Dinuclear Phenoxyiminato Organotitanium Catalysts with Enhanced Activity, Thermal Stability, and Comonomer Incorporation Ability toward Ethylene (Co)polymerization**. *Organometallics*. 39. 3268-3274. 2020. (b) GUO, N.; STERN, C. L.; MARKS, T. J. **Bimetallic Effects in Homopolymerization of Styrene and Copolymerization of Ethylene and Styrenic Comonomers: Scope, Kinetics, and Mechanism**. *Journal of American Chemical Society*. 130. 7. 2246-2261. 2008.
- [13] (a) MOTTA, A.; FRAGALA, I.; MARKS, T. J. **Proximity and Cooperativity Effects in Binuclear d<sup>0</sup> Olefin Polymerization Catalysis. Theoretical Analysis of Structure and Reaction Mechanism**. *Journal of American Chemical Society*. 131. 11. 3973-3984. 2009. (b) LI, H.; LI, L.; MARKS, T. J. **Polynuclear Olefin Polymerization Catalysis: Proximity and Cocatalyst Effects Lead to Significantly Increased Polyethylene Molecular Weight and Comonomer Enchainment Levels**. *Angewandte Chemie*. 43. 37. 4937-4940.
- [14] WANG, J.; LI, H.; GUO, N.; LI, L.; STERN, C. L.; MARKS, T. J. **Covalently linked heterobimetallic catalysts for olefin polymerization**. *Organometallics*. 23. 5112-5114. 2004.

- [15] (a) LIU, S.; MOTTA, A. MOUAT, A. R.; DELFERRO, M.; MARKS, T. J. **Very Large Cooperative Effects in Heterobimetallic Titanium-Chromium Catalysts for Ethylene Polymerization/Copolymerization.** *Journal of the American Chemical Society.* 136. 29. 10460-10469. 2014. (b) LIU, S.; MOTTA, A.; DELFERRO, M.; MARKS, T. J. **Synthesis, Characterization, and Heterobimetallic Cooperation in a Titanium–Chromium Catalyst for Highly Branched Polyethylenes.** *Journal of American Chemical Society.* 135. 24. 8830-8833. 2013.
- [16] (a) SALATA, M. R.; MARKS, T. J. **Catalyst Nuclearity Effects in Olefin Polymerization. Enhanced Activity and Comonomer Enchainment in Ethylene + Olefin Copolymerizations Mediated by Bimetallic Group 4 Phenoxyiminato Catalysts.** *Macromolecules.* 42. 6. 1920-1933. 2009. (b) SALATA, M. R.; MARKS, T. J. **Synthesis, characterization, and marked polymerization selectivity characteristics of binuclear phenoxyiminato organozirconium catalysts.** *Journal of American Chemical Society.* 130. 12-13. 2008.
- [17] (a) RADLAUER, M. R.; BUCKLEY, A. K.; HENLING, L. M.; AGAPIE, T. **Bimetallic coordination insertion polymerization of unprotected polar monomers: Copolymerization of amino olefins and ethylene by dinickel bisphenoxyiminato catalysts.** *Journal of American Chemical Society.* 135. 3784-3787. 2013. (b) RADLAUER, M. R.; DAY, M. W.; AGAPIE, T. **Bimetallic Effects on Ethylene Polymerization in the Presence of Amines: Inhibition of the Deactivation by Lewis Bases.** *Journal of American Chemical Society.* 134. 1478-1481. 2012.
- [18] BEKMUKHAMEDOV, G.E.; SUKHOV, A.V.; KUCHKAEV, A.M.; YAKHVAROV, D.G. **Ni-Based Complexes in Selective Ethylene Oligomerization Processes. Catalysts.** 10. 498. 2020.