

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

**CATALISADORES DE NÍQUEL (II) CONTENDO LIGANTES IMINA-FURANO
APLICADOS A DIMERIZAÇÃO SELETIVA DO ETILENO**

JORGE LUIZ SÔNEGO MILANI

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Porto Alegre, abril de 2012.

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

JORGE LUIZ SÔNEGO MILANI

**CATALISADORES DE NÍQUEL (II) CONTENDO LIGANTES IMINA-FURANO
APLICADOS A DIMERIZAÇÃO SELETIVA DO ETILENO**

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

Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr.
Orientador

Porto Alegre, abril de 2012

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre 04/2010 e 04/2012, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Dr. Fábio André Kunrath
(Braskem)

Prof^ª Dr^ª Katia Bernardo Gusmão
(IQ-UFRGS)

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

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

Jorge Luiz Sônego Milani

AGRADECIMENTOS

A minha mãe pelo apoio e incentivo.

Ao professor Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr. pela orientação neste trabalho, pela oportunidade, disponibilidade e pelo conhecimento repassado.

Ao Dr. Fábio André Kunrath pela participação na banca examinadora.

Ao Prof^ª Dr^ª Katia Bernardo Gusmão pela participação na banca examinadora.

Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza pela participação na banca examinadora.

Aos meus colegas de laboratório, Adão, Jorge, Fernando, Alessandra, Adriana, Rafael, Ana Helena, Anike, Kácris, Nayara e Raony pela amizade.

Aos colegas do laboratório K-110.

À Petrobras pelo suporte financeiro à pesquisa.

À CAPES pela bolsa concedida.

ÍNDICE GERAL

AGRADECIMENTOS	4
ÍNDICE GERAL	5
ÍNDICE DE FIGURAS	7
ÍNDICE DE ESQUEMAS	8
ÍNDICE DE TABELAS	10
ABREVIATURAS	11
RESUMO	12
ABSTRACT	13
1. INTRODUÇÃO	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 Reação de Oligomerização.....	16
2.2 Complexos de Ni ^{II} contendo ligantes do tipo imina-furano.....	18
2.2.1 Complexos de níquel (II) contendo ligantes tridentados do tipo NNN	19
2.2.2 Complexos de níquel (II) contendo ligantes tridentados do tipo NNO	26
2.2.3 Complexos de níquel (II) contendo ligantes tridentados do tipo PNN.....	29
2.2.4 Complexos de níquel (II) contendo ligantes tridentados do tipo NPN.....	30
2.2.5 Complexos de níquel (II) contendo ligantes tridentados do tipo PNP.....	32
3. OBJETIVOS	33
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	34
4.1 Procedimentos Gerais	34
4.2 Síntese dos Ligantes	35
4.2.1 Síntese do ((5-metilfuran-2-il)metileno)-2-fenoxietanimina (L1)	35
4.2.2 Síntese do ((5-metilfuran-2-il)metileno)-2-fenoxibenzanimina (L2)	35
4.2.3 Síntese do (2-metoxifenoxi)-N-((5-metilfuran-2-il)metileno)-metanimina (L3).....	36
4.2.4 Síntese do ((furan-2-il)metileno)-2-fenoxibenzanimina (L4)	37
4.3 Síntese e caracterização dos complexos de Ni ^{II}	38
4.3.1 Síntese do NiCl ₂ {N-((5-metilfurano-2-il)metileno)-2-fenoxietanimina} (1).....	38
4.3.2 Síntese do NiCl ₂ {N-((5-metilfurano-2-il)metileno)-2-fenoxibenzanimina} (2).....	38
4.3.3 Síntese do NiCl ₂ {2-metoxifenil-N-((5-metilfurano-2-il)metileno) metanimina} (3).....	39
4.3.4 Síntese do NiCl ₂ {N-((furan-2-il)metileno)-2-fenoxibenzanimina} (4).....	40
4.4 Reações de Oligomerização	40

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	42
5.1 Síntese e caracterização dos ligantes imina-furano (O ^N O) (L1-L4) e dos complexos de Ni ^{II} (1-4).....	42
5.2 Reações de oligomerização do etileno empregando os complexos de Ni ^{II} (1-4).....	47
5.3 Otimização das condições reacionais utilizando NiCl ₂ {N-((5-metilfurano-2-il)metileno)-2-fenoxibenzimina}(2).....	51
6. CONCLUSÕES	58
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	59
8. ANEXOS.....	66
8.1 Espectros na região do infravermelho dos ligantes e dos complexos de Ni ^{II}	66
8.2 Espectros de massa de alta resolução (ESI-MS) dos complexos de Ni ^{II}	70

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Representação do canal formado por grupos volumosos no complexo 8	24
Figura 2. Reator Parr 4843 utilizado nas reações de oligomerização.	41
Figura 3. Cromatógrafo Agilent 7890A.	41
Figura 4. Estruturas propostas para os complexos 2 e 4	45
Figura 5. Complexo 4 a) puro no estado sólido b) solubilizado em THF.	47
Figura 6. Dependência da FR com relação ao tipo de catalisador empregado nas reações de oligomerização (30 °C, 20 bar, [Al/Ni] = 250).	49
Figura 7. Influência do tipo de catalisador sobre a seletividade para buteno-1.	50
Figura 8. Cromatograma padrão dos produtos da reação empregando 2	50
Figura 9. Infravermelho do ligante N-((5-metilfurano-2-il)metileno)-2-fenoxietanimina (L1)	66
Figura 10. Infravermelho do ligante N-((5-metilfurano-2-il)metileno)-2-fenoxibenzimina (L2)	66
Figura 11. Infravermelho do ligante N-((furano-2-il)metileno)-2-fenoxibenzimina (L3)	67
Figura 12. Infravermelho do ligante N-((furano-2-il)metileno)-2-fenoxibenzimina (L4)	67
Figura 13. Infravermelho do complexo 1	68
Figura 14. Infravermelho do complexo 2	68
Figura 15. Infravermelho do complexo 3	69
Figura 16. Infravermelho do complexo 4	69
Figura 17. Espectro de massas de alta resolução do complexo 1	70
Figura 18. Espectro de massas de alta resolução do complexo 2	70
Figura 19. Espectro de massas de alta resolução do complexo 3	70
Figura 20. Espectro de massas de alta resolução do complexo 4	71

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Obtenção de oligômero no processo Alfabutol.....	17
Esquema 2. Reação de isomerização no processo SHOP.....	18
Esquema 3. Complexos utilizados nos trabalhos de Lai e colaboradores	20
Esquema 4. Sistema mais ativo e mais seletivo demonstrado por Chen e colaboradores.....	20
Esquema 5. Sistema mais ativo para dimerização do etileno proposto por Lee e colaboradores	21
Esquema 6. Complexo mais ativo estudado pelos autores Xiao e colaboradores.....	22
Esquema 7. Catalisadores de Ni ^{II} com ligantes tridentados NNN utilizados nos trabalhos de Su e colaboradores.....	23
Esquema 8. Complexo mais ativo utilizado por Yang e colaboradores	23
Esquema 9. Catalisador de Ni ^{II} tridentado NNN usado por Chen e colaboradores	24
Esquema 10. Catalisador de Ni ^{II} tridentado estudado por Shen e colaboradores	25
Esquema 11. Catalisador de Ni ^{II} mais seletivo para C ₄ utilizados por Hao e colaboradores ..	25
Esquema 12. Complexo de Ni ^{II} monoiminopiridina-quinoxalinil estudado por Adewuyi e colaboradores	26
Esquema 13. Sistema mais ativo proposto por Redshaw e colaboradores	26
Esquema 14. Sistema mais ativo para oligomerização utilizado por Su e colaboradores.....	27
Esquema 15. Catalisador mais ativo usado na obtenção de α -olefinas por Zhang e colaboradores.	27
Esquema 16. Sistemas estudados por Hao e colaboradores	28
Esquema 17. Catalisador de níquel (II) do tipo NNO mais seletivo para C ₄ desenvolvido por Tang e colaboradores.....	29
Esquema 18. Espécie mais seletiva a α -olefinas estudada por Hou e colaboradores.....	29
Esquema 19. Sistema para as condições padrões comparando os diferentes ligantes X empregados por Wang e colaboradores.....	30
Esquema 20. Sistemas mais ativos para os três complexos propostos por Braunstein e colaboradores	31

Esquema 21. Complexo mais ativo no sistema P ^N P sintetizado por Hou e colaboradores.	32
Esquema 22. Síntese do ligante L1 .	35
Esquema 23. Síntese do ligante L2 .	35
Esquema 24. Síntese do ligante L3 .	36
Esquema 25. Síntese do ligante L4 .	37
Esquema 26. Síntese do complexo 1 com o ligante N-((5-metilfurano-2-il)metileno)-2-fenoxietanimina com aduto Ni(DME)Cl ₂ .	38
Esquema 27. Síntese do complexo 2 com o ligante N-((5-metilfurano-2-il)metileno)-2-fenoxibenzimina com aduto Ni(DME)Cl ₂ .	38
Esquema 28. Síntese do complexo 3 com o ligante 2-metoxi fenil-N-((5-metilfurano-2-il)metileno)metanimina com aduto Ni(DME)Cl ₂ .	39
Esquema 29. Síntese do complexo 4 com o ligante N-((furano-2-il)metileno)-2-fenoxibenzimina com aduto de Ni(DME)Cl ₂ .	40
Esquema 30. Síntese dos ligantes (L1-L4).	42
Esquema 31. Síntese dos complexos de Ni ^{II} (1-4).	43
Esquema 32. Esquema de formação do complexo 4 .	46
Esquema 33. Mecanismo de desativação bimolecular (adaptado da ref.37).	51

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Vibrações na região do IV dos principais grupos funcionais presentes nos ligantes (L1-L4) e nos complexos de níquel (1-4).....	44
Tabela 2. Reações de oligomerização do etileno com os complexos 1-4.....	47
Tabela 3. Influência do tipo de cocatalisador e fabricantenasreações de oligomerização do etileno usando 2.....	54
Tabela 4. Reações de oligomerização do etileno usando 2/MAO _{Witko} com variação da razão [Al/Ni].....	55
Tabela 5. Reações de oligomerização do etileno usando 2 com variação da temperatura	56
Tabela 6. Reações de oligomerização do etileno usando 2 com diclorometano como solvente	57

ABREVIATURAS

[Al/Ni] – Razão entre a concentração de alquilaluminio pela concentração de catalisador

DEAC – Cloreto de dietilaluminio

DME – Dimetóxietano

DMSO – Dimetilsulfóxido

EASC – Sesquicloreto de etil alumínio

ESI-HRMS – Espectrometria de massas de alta resolução com ionização por eletrospray

IFP – Instituto Francês do Petróleo

i-Prop – isso-propila

IV – Infravermelho

L – Ligante Neutro

M – Metal

MAO – Metilaluminoxano

M-Cl – Massa molar do complexo menos o íon cloreto

Ph – Fenila

R – Substituinte alquila

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

SHOP – *Shell Higher Olefin Process*

THF – Tetrahydrofurano

TMA – Trimetilalumínio

X – Ligante contendo carga negativa

RESUMO

Neste trabalho, uma nova classe de catalisadores de Ni^{II} contendo ligantes imina-furano tais como NiCl₂{N-((5-metilfurano-2-il)metileno)-2-fenoxietanimina} (**1**), NiCl₂{N-((5-metilfurano-2-il)metileno)-2-fenoxibenzimina} (**2**), NiCl₂{2-metoxifenil-N-((5-metilfurano-2-il)metileno) metanimina} (**3**), NiCl₂{N-((furano-2-il)metileno)-2-fenoxibenzimina} (**4**) foram sintetizados e caracterizados por espectrometria de massas de alta resolução e espectroscopia na região do infra-vermelho. Estes catalisadores de níquel, quando ativados com metilaluminoxano (MAO), apresentaram freqüências de rotação (FRs) entre 14.700 e 206.100(mol C₂H₄)·(mol Ni⁻¹ h⁻¹) com boa seletividade para produção de buteno-1 (63,2 – 83,2%). O complexo **2**, na presença de MAO, apresentou maior FR com relação a atividades catalíticas apresentadas pelos complexos **1**, **3** e **4** este resultado pode estar associado a maior rigidez do ligante imina-furano, que confere ao catalisador mais estabilidade. Considerando a maior atividade de **2**, o mesmo foi utilizado em reações de otimização, nas quais foram avaliados os efeitos das condições reacionais como solvente, razão molar [Al/Ni], tipo/procedência de cocatalisador, quantidade de catalisador e temperatura) sobre a FR e seletividade. Este estudo mostrou que estas variáveis exercem forte influência sobre a FR e a seletividade do sistema, principalmente no que tange ao tipo de cocatalisador empregado nas reações de oligomerização. Neste caso, o emprego de sesquicloreto de etilalumínio (Et₃Al₂Cl₃, EASC) produz um sistema catalítico mais ativo que **2**/MAO [FR = 206.100 vs. 57.300 (mol C₂H₄)·(mol Ni⁻¹ h⁻¹)]. Por outro lado, o uso deste cocatalisador ocasiona uma drástica redução na seletividade para buteno-1, chegando apenas a 11,9 % e associado a produção de uma grande quantidade de butenos internos (88,1 %) e hexenos (12,3 %). Sob condições otimizadas ([Ni] = 10µmol, 50°C, tempo = 20 min, 20 bar de etileno, [Al/Ni] = 500), precatalisador **2** apresentou uma FR = 56.100 (mol C₂H₄)·(mol Ni⁻¹ h⁻¹) e seletividade de 82,0% para produção de buteno-1.

ABSTRACT

In this work, a set of four new Ni^{II} catalysts based on imine-furane ligands such as NiCl₂{N-((5-metilfurano-2-il)metileno)-2-fenoxietanimine} (**1**), NiCl₂{N-((5-metilfurano-2-il)metileno)-2-fenoxibenzimine} (**2**), NiCl₂{2-metoxifenil-N-((5-metilfurano-2-il)metileno) metanimine} (**3**), NiCl₂{N-((furano-2-il)metileno)-2-fenoxibenzimine} (**4**) was synthesized and characterized by high-resolution mass spectra and infrared spectroscopy. All nickel precatalysts, activated with methylaluminoxane (MAO), exhibited high activities for ethylene oligomerization [TOF = 14,700 – 57,300 mol(ethylene)(mol(Ni))⁻¹ h⁻¹] with good selectivities for 1-butene produced (63.2 – 83.2%). The catalytic performance was substantially affected by the ligand environment regarding the imine pendant group, and the substituents on the furfural group. For this case, the precatalyst **2** showed higher activity related to those presented by precatalysts **1**, **3** and **4**. Based on these preliminary results, precatalyst **2** was selected for further optimization, investigating the influence of temperature, oligomerization time, ethylene pressure, [Al/Ni] ratio, amount of catalyst, and cocatalyst type. This study showed that these parameters has strongly influence on TOF and selectivity. For instance, the activation of nickel precatalyst **2** with ethylaluminum sesquichloride (Et₃Al₂Cl₃, EASC) instead of MAO produced a significantly better catalyst system than **2**/MAO (TOF = 206,100 vs. 57,300 (mol C₂H₄)-(mol Ni⁻¹ h⁻¹); however, the 1-butene selectivity was drastically reduced, attaining only 11.8% with a concomitant production of larger amounts of internal butenes (88.1%) and hexenes (12.3%). Under optimized conditions ([Ni] = 10 μmol, 50°C, oligomerization time = 20 min, 20 bar ethylene, [Al/Ni] = 500), precatalyst **2** led to TOF = 56,100 (mol C₂H₄)-(mol Ni⁻¹ h⁻¹) and 82.0% selectivity for 1-butene.

1. INTRODUÇÃO

Nas décadas entre 1950 e 1970 a indústria petroquímica teve uma enorme expansão em nível mundial, aumentando significativamente sua produção e conseqüentemente a demanda por matérias primas. Isso particularmente alavancou o desenvolvimento de tecnologias para a produção de olefinas e dienos entre C_4 - C_{20} ¹⁻². Dentro deste contexto, tanto a catálise por coordenação como a catálise homogênea tem exercido um papel fundamental no desenvolvimento técnico-econômico deste setor industrial. Cabe aqui destacar os trabalhos desenvolvidos por Otto Roellen,³ realizados em 1938, os quais estão relacionados a reação oxo, onde olefinas reagem com monóxido de carbono e hidrogênio, catalisada por sais de cobalto gerando aldeídos, e os trabalhos realizados por Ziegler e Natta^{1,3} em 1953, os quais estão associados à polimerização do etileno, catalisada por sais de titânio na presença de compostos alquil alumínio ($AlEt_3$ e $AlEt_2Cl$).

No contexto de produzir intermediários de alto valor agregado para a indústria petroquímica com altas seletividades, a oligomerização aparece como o foco principal para produção de α -olefinas lineares, seja para a produção de polietileno linear de baixa densidade (PELBD, C_4 - C_8), lubrificantes sintéticos (C_{10}), aditivos para síntese de polietileno de alta densidade (PEAD), para produções de plásticos (C_6 - C_{10}), ou ainda para surfactantes e detergentes (C_{12} - C_{20})⁴.

As α -olefinas podem ser produzidas por quatro principais processos; (i) o craqueamento de parafinas; (ii) a desidrogenação de parafinas; (iii) a desidratação de álcoois e (iv) a oligomerização de etileno, sendo que os processos (i-iii) estão relacionados a reações de eliminação e o último (iv) associado a reações de crescimento de cadeia. Cabe salientar que o gás etileno é um monômero altamente disponível e sua oligomerização representa a principal fonte para produção de α -olefinas na indústria. Em contraste com os produtos formados pelo uso dos processos (i-iii), os produtos da oligomerização de etileno possuem alto valor agregado.⁵

O processo de oligomerização baseia-se na adição sequencial de grupamentos olefínicos até que se atinja um tamanho de cadeia desejado para posterior utilização deste intermediário com maior valor agregado. Se o número de unidades monoméricas adicionadas forem duas moléculas de olefina, denomina-se dimerização, três moléculas, trimerização e assim por diante.

Os maiores produtores de α -olefinas lineares em escala industrial são Chevron, BP e Shell. Onde este último apresenta um notável sistema a partir de complexos de Ni^{II} utilizando

ligantes bidentados do tipo $P^{\wedge}O/PR_3$ denominado *Shell Higher Olefin Process*. Keim e colaboradores usaram sistemas similares modificando grupamentos R_1 e R_2 ligados ao ligante $P^{\wedge}O$ e R ligado a fosfina, gerando sistemas para oligomerização e polimerização^{5,8}.

Entre as classes de catalisadores utilizadas para a produção de α -olefinas, complexos de Ni^{II} contendo em sua esfera de coordenação ligantes bidentados do tipo P,P-⁶ P,N-⁷ P,O-⁸ N,N-⁹ ou N,O-¹⁰ são os mais estudados. Recentemente, complexos de Ni^{II} tendo ligantes tridentados coordenados ao centro metálico têm atraído muito interesse devido ao seu bom desempenho para produção de α -olefinas.¹¹

Em comparação com os complexos com ligantes bidentados, o âmbito dos complexos tridentados de Ni^{II} ainda estão em um estágio exploratório, contudo, os fatores efetivos dos ligantes sobre seus comportamentos catalíticos ainda são discutíveis.

Em estudos anteriores, nosso grupo³⁵ mostrou que complexos de Ni^{II} pentacoordenados baseados em ligantes tridentados nitrogenados (NZN) (N= pirazolil, Z = N, O, S) formando anel de 6 membros são altamente seletivos e eficientes catalisadores para dimerização de etileno na presença de metilaluminoxano (MAO). Mais recentemente comunicamos uma extensão desta classe de catalisadores de Ni^{II} contendo ligantes nitrogenados tridentados para a formação de sistemas do tipo ciclo-a-cinco¹², os quais são altamente ativos na dimerização do etileno quando ativados com MAO ou cloreto de dietil alumínio (DEAC).

Considerando os aspectos relacionados acima, decidiu-se desenvolver uma nova classe de catalisadores de Ni^{II} contendo ligantes baseados no grupo imina-furano. Neste estudo é apresentada a síntese, caracterização de novos complexos de níquel(II), aplicação destes na oligomerização do etileno e otimização das condições reacionais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O presente trabalho refere-se a síntese e caracterização de complexos de Ni^{II} contendo ligantes imina-furano do tipo O^NO, e aplicação destes na dimerização seletiva do etileno. Neste intuito, esta revisão bibliográfica abordará, inicialmente, o processo de oligomerização do etileno, os processos industriais de oligomerização, seguido por uma revisão da literatura relacionado ao uso de diferentes classes de complexos de Ni^{II} em função do tipo de ligante e uso em processos de oligomerização.

2.1 Reação de Oligomerização

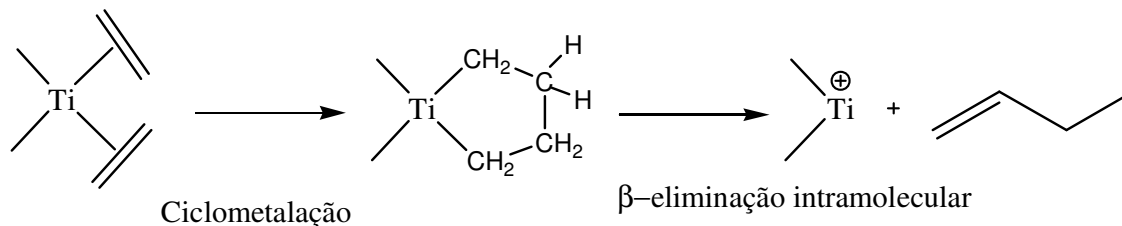
A oligomerização do etileno representa o maior processo industrial de produção de α -olefinas lineares, onde olefinas de pouco valor comercial são convertidas a olefinas de maior peso molecular e com maior valor agregado, e servem como intermediários para uma vasta gama de produtos.¹³

Mesmo com a área em constante expansão, e com grandes esforços no desenvolvimento de espécies cataliticamente ativas para o processo, poucos sistemas catalíticos têm sido empregados industrialmente. Abaixo são descritos alguns aspectos dos processos industriais de oligomerização mais importantes, como: a) os processos Alfabutol¹⁴ e b) Dimersol¹⁵ do Instituto Francês de Petróleo, e c) o processo SHOP^{9e,13b,16} (*Shell Higher Olefins Process*) da Shell.

a) Alfabutol¹⁴

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

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



Esquema 1. Obtenção de oligômero no processo Alfabutol.

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

O processo Alfabutol é caracterizado por: (I) baixa temperatura operacional (50 – 60 °C), sem necessitar de um pré-aquecimento para iniciar a reação; (II) baixa pressão operacional, o suficiente para manter os reagentes na fase líquida; (III) o solvente não é consumido e (IV) não requer equipamentos sofisticados.

b) Dimersol¹⁵

O processo Dimersol do IFP consiste na dimerização seletiva de propeno ou codimerização de propeno e buteno, para obter misturas de hexenos com alto grau de octanos, ou para obter heptenos e octenos que servem como matéria-prima na produção de oxoálcoois. O sistema catalítico é composto pelo complexo de níquel e um composto alquilalumínio.

A velocidade de codimerização é mais baixa que a dimerização do propeno, e é necessário manter uma baixa razão C₃/C₄ na cadeia, para obter boa seletividade em heptenos. A razão C₃/C₄ otimizada, que obtém máxima seletividade para heptenos (~60%), é cerca de 0,025.

O processo Dimersol obtém matéria-prima para a hidroformilação, com as seguintes vantagens: não produz isômeros com carbono quaternário; heptenos com baixo grau de ramificação; baixa produção de dimetil-2,3-buteno-2, o qual não é usado na hidroformilação e alta linearidade.

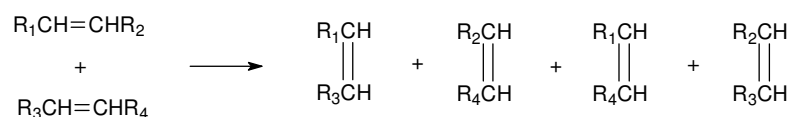
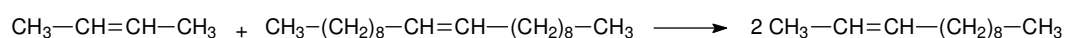
c) SHOP (*Shell Higher Olefins Process*)^{Erro! Indicador não definido.9e.13b,16}

O processo SHOP converte etileno em olefinas, usadas na produção de detergentes, com altos rendimentos. Os produtos são α -olefinas lineares com número de carbonos par, ou mistura de olefinas internas com números de carbonos par ou ímpar.

Na primeira etapa, o processo converte etileno em α -olefinas lineares. Os produtos que não irão produzir detergentes (C_{11} - C_{14}) são removidos e convertidos em olefinas internas, que podem ser convertidas em álcoois por hidroformilação.

A oligomerização de etileno é desempenhada através do catalisador de níquel quelato P[^]O dissolvido em solvente imiscível com as α -olefinas produzidas, trabalhando a 68-136 bar e 80-120 °C. A reação obtém α -olefinas lineares na faixa de C_4 - C_{40} . Esta mistura é fracionada obtendo três frações, leve C_4 - C_8 , a desejada C_{10} - C_{14} , e uma fração pesada C_{15} - C_{40} .

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



Esquema 2. Reação de isomerização no processo SHOP.

A fração C_{10} - C_{14} alimenta o reator de hidroformilação, onde reage com monóxido de carbono a 150 °C e 200 bar na presença de $[\text{Co}(\text{CO})_8]$. O produto é uma mistura de aldeídos, que podem ser facilmente reduzidos para álcoois.

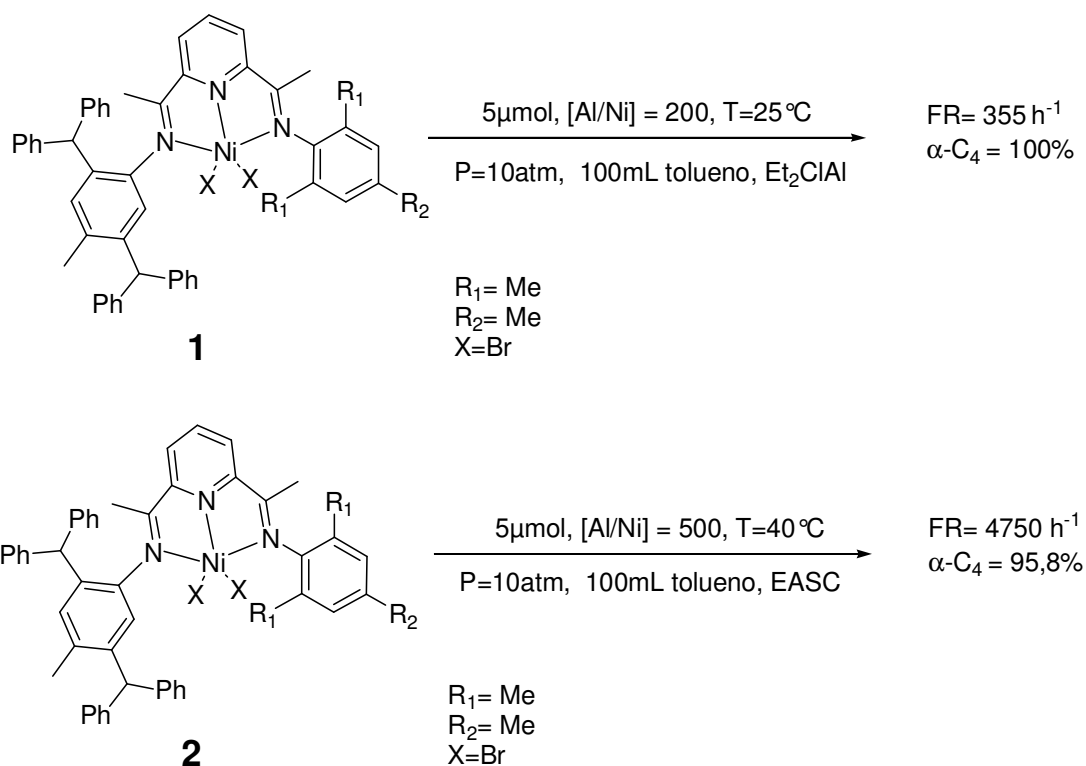
2.2 Complexos de Ni^{II} contendo ligantes do tipo imina-furano

Existem muitas variáveis que podem exercer influência na seletividade e/ou na atividade de um sistema catalítico em um processo de oligomerização de olefinas, dentre elas, destaca-se o ligante que se encontra coordenado ao metal, sendo este responsável por diversas características do complexo metálico, tais como: estabilidade, solubilidade, rigidez estrutural, impedimento espacial, e as diversas propriedades eletrônicas referentes a interação metal-ligantes (doação/retrodoação) e interações inter e intramoleculares possíveis.

A partir da descoberta de novos complexos ativos para oligomerização, ressurgiu o interesse no design de várias novas classes de ligantes tais como: ligantes diimina, piridilimina assimétricos, salicildiimina, fosfinas, fosfinoxazolina, entre outros.^{13b} Esta revisão compartilhará os principais complexos de Ni^{II} tendo ligantes tridentados dos mais diversos tipos e classes, mostrando que cada um confere uma característica diferente ao sistema.

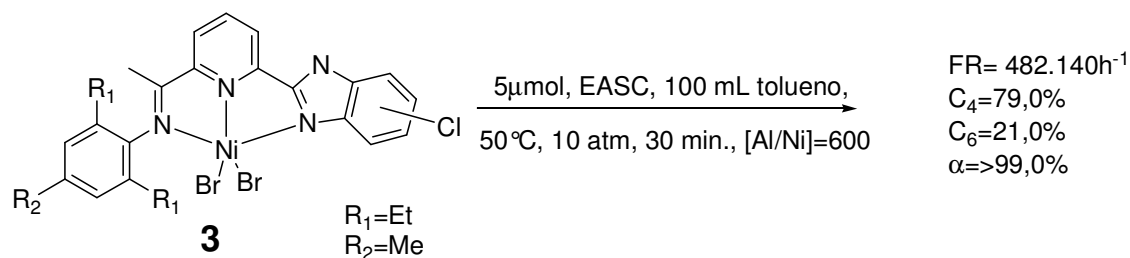
2.2.1 Complexos de níquel (II) contendo ligantes tridentados do tipo NNN

Lai e colaboradores¹⁷ (2012) utilizaram uma nova classe de ligantes NNN em diversos sistemas reacionais, variando substituintes R₁ e R₂ e os ligantes X presentes. Também estudaram a reação modificando algumas variáveis como, temperatura, pressão, tipo de cocatalisador e concentração do mesmo; onde melhores sistemas são mostrados no esquema 3.



Esquema 3. Complexos utilizados nos trabalhos de Lai e colaboradores.¹⁷

Em 2011, Chen e colaboradores¹⁸ utilizaram ligantes do tipo ariliminoetil piridil benzoimidazol-Cl. Na formação do anel imidazol, o cloro pode ficar em duas posições formando uma mistura de produtos, sendo que o produto majoritário é o cloro na posição *para* ao átomo de nitrogênio ligado ao metal.



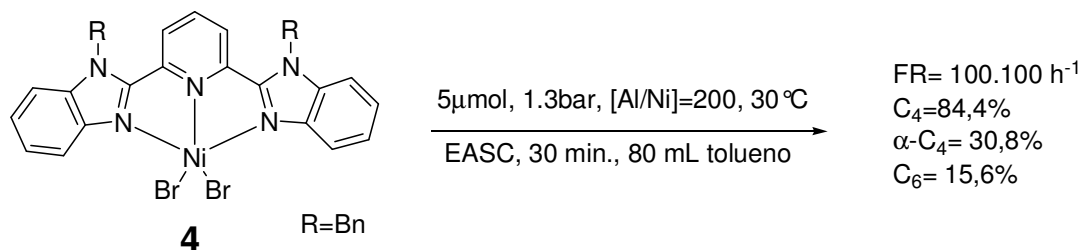
Esquema 4. Sistema mais ativo e mais seletivo demonstrado por Chen e colaboradores.¹⁸

Modificando-se as condições reacionais, como o cocatalisador utilizado, uma melhora na seletividade é percebida. Um máximo de 95% de seletividade α é atingido usando cloreto de dietilalúminio e principalmente C_4 é produzido em todos os sistemas (>87%). Já com EASC as concentrações de C_6 são mais significativas chegando a 25% enquanto que para

todos os sistemas independente das condições reacionais ($[Al/Ni]$ e temperatura) formam >99% de α olefinas.

Comparando-se os ligantes Cl^- e Br^- , este último apresentou maior atividade para todos os complexos estudados utilizando EASC como cocatalisador, porém a melhor seletividade α - C_4 foi obtida com cloreto de dietil alumínio (Et_2ClAl). Os resultados mostraram ainda que há uma forte influência dos grupos R_1 e R_2 , onde a atividade decresce na ordem [2,6-di(Me)]>[2,6-di(Et)]>[2,6-di(*i*-Pr)]>[2,4,6-tri(Me)]>[2,6-di(Et)-4-Me].

Uma série de novos complexos foi estudada em 2011 por Lee e colaboradores¹⁹, derivados de benzimidazolil amina e benzimidazolil piridina. O primeiro mostra-se menos ativo para todos os complexos testados, pois há uma diferença eletrônica bastante pronunciada entre eles, onde o derivado benzimidazolil amina tem seu par eletrônico da amina livre para doação para o átomo de níquel, enquanto no derivado piridina o par eletrônico está comprometido com a ressonância do anel, sendo um nitrogênio menos básico que o primeiro.

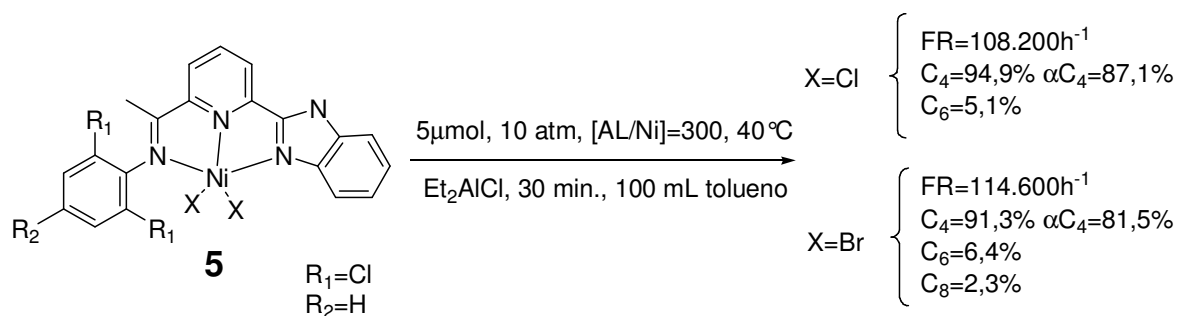


Esquema 5. Sistema mais ativo para dimerização do etileno proposto por Lee e colaboradores.¹⁹

Para outro complexo derivado do ligante benzimidazolil amina não substituído os autores estudaram as variações da concentração de alquil, onde de 50 para 100 houve um aumento significativo (43.000 para 69.000h⁻¹) enquanto que quando a razão passou para 200 e 800 a atividade caiu (38.800 e 27.100h⁻¹, respectivamente) e a seletividade para buteno-1 permaneceu inalterada com a variação da concentração de alquil e a produção de C_6 diminuiu com o aumento de EASC.

Para o sistema mostrado no esquema 5 encontra-se a melhor atividade para $[Al/Ni]=200$, porém a seletividade para α -olefinas ficou bastante baixa (~31%). Para os outros sistemas utilizados as seletividades permaneceram baixas variando entre 10,4 e 36,1% de C_4 .

Xiao e colaboradores²⁰, 2010, utilizaram ligantes do tipo ariliminopiridil substituídos em seus estudos, tendo o foco principal o comportamento das espécies LNiX₂, onde X=Cl ou Br.

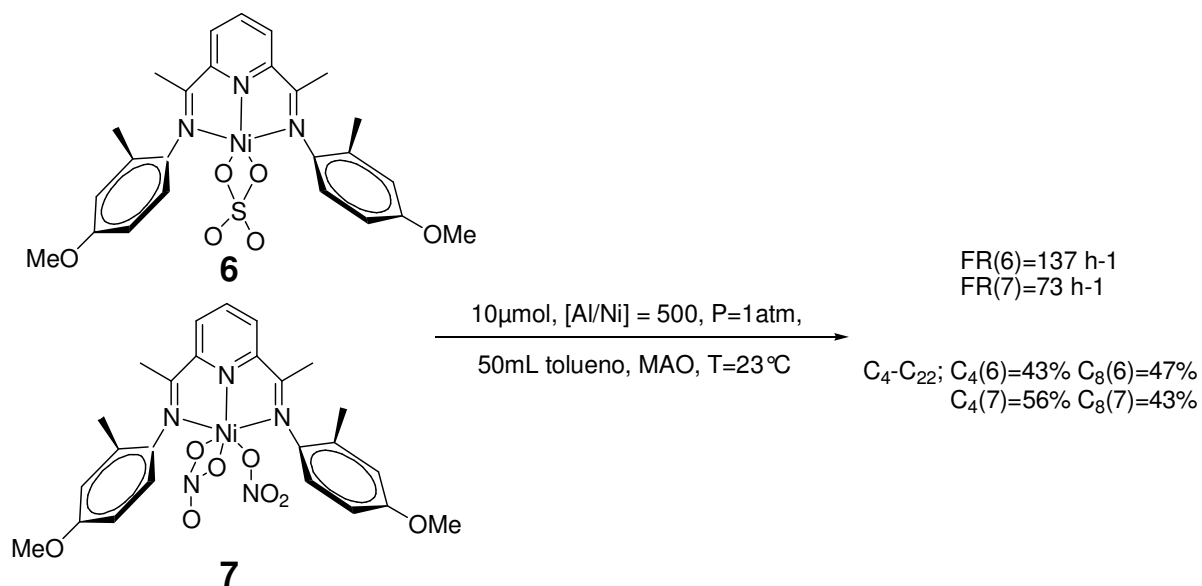


Esquema 6. Complexo mais ativo estudado pelos autores Xiao e colaboradores.²⁰

Os estudos mostram um aumento da atividade quando trocam-se os contra-íons de Cl para Br. Tanto a seletividade como a atividade para C₄ é maior utilizando 5Cl. Sistemas com diferentes cocatalisadores foram testados. MAO foi o que apresentou maior seletividade para C₄ com 100%, destes 99% são buteno-1.

Complexos com substituintes R₁ muito volumosos como etilas e *i*-propilas diminuem a atividade do sistema, assim como complexos que apresentam um grupo alquila ligado ao nitrogênio benzimidazol.

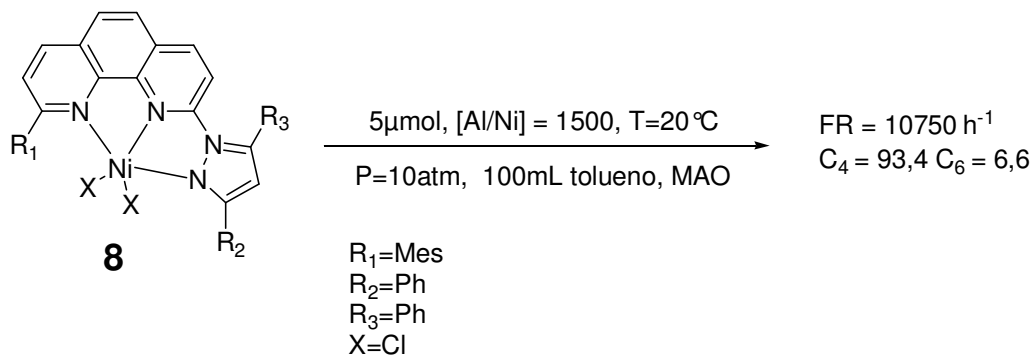
Su e colaboradores²¹ (2009) sintetizaram uma série de novos ligantes bis(imino)piridina e estudaram sua atividade e seletividade para oligomerização do etileno, utilizando adutos de Ni^{II} com diferentes contra-íons.



Esquema 7. Catalisadores de Ni^{II} com ligantes tridentados NNN utilizados nos trabalhos de Su e colaboradores.²¹

Os contra-íons mais volumosos deveriam facilitar a sua descordenação, porém um efeito eletrônico prevalece, onde NO₃⁻ e SO₄²⁻ atuam de forma bidentada, fortalecendo essa ligação e portando gerando espécies menos lábeis, que com outros contra-íons. Suas atividades para diversos sistemas foram testadas e tiveram valores moderados a baixos.

Outros complexos desta mesma classe foram sintetizados e caracterizados^{13a}. Ligantes do tipo pirazolil substituídos com o grupo fenantrolina, gerando vários ligantes com diferentes substituintes.



Esquema 8. Complexo mais ativo utilizado por Yang e colaboradores, 2008.^{13a}

Neste estudo, todos os complexos com cloreto foram mais ativos em comparação ao íon brometo. Adicionalmente, os grupos mais volumosos apresentaram uma atividade maior,

cuja explicação esta associada a formação de um canal, determinado pelo ligante, favorecendo a inserção do etileno no metal em uma posição que facilita a coordenação do mesmo e posterior migração-1,2 (Figura 1).

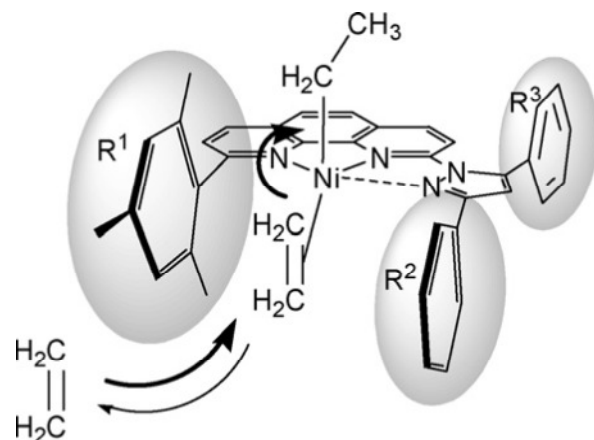
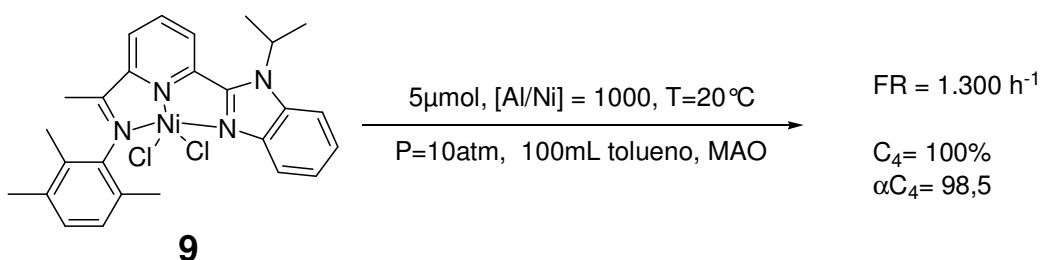


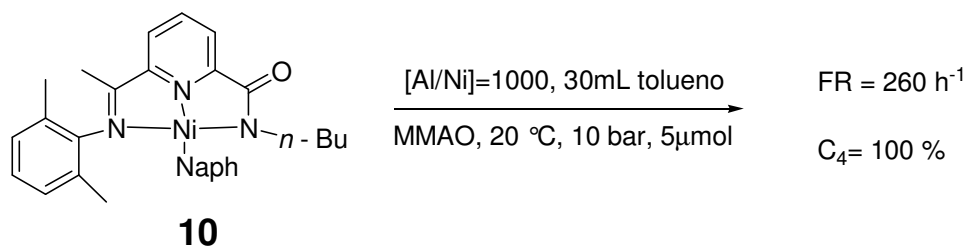
Figura 1. Representação do canal formado por grupos volumosos no complexo **8**.

Chen e colaboradores,²² em 2008, desenvolveram catalisadores de níquel (II) baseados em ligantes NNN do tipo imidazol-piridina. Os complexos testados na oligomerização de etileno mostraram boa atividade e alta seletividade para C₄ e buteno-1. Os catalisadores foram testados na presença de diferentes cocatalisadores (MMAO, MAO e Et₂AlCl). Estudos mostraram que o complexo apresentado no esquema 9 foi o mais seletivo para C₄ e α-C₄ quando ativado com MAO.



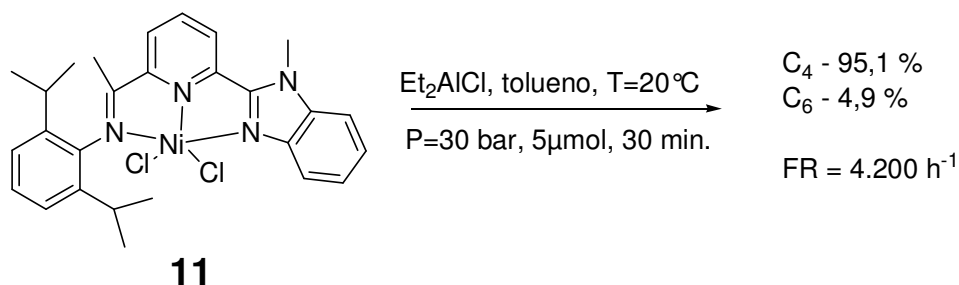
Esquema 9. Catalisador de Ni^{II} tridentado NNN usado por Chen e colaboradores²².

Shen e colaboradores,²³ em 2008, publicaram a síntese e caracterização de novos complexos de níquel com ligantes do tipo NNN e o seu comportamento catalítico na reação de oligomerização. Todos os catalisadores mostraram boa atividade catalítica na oligomerização do etileno e alta seletividade para C₄. No esquema 10 é apresentado o complexo que teve melhor seletividade para C₄.



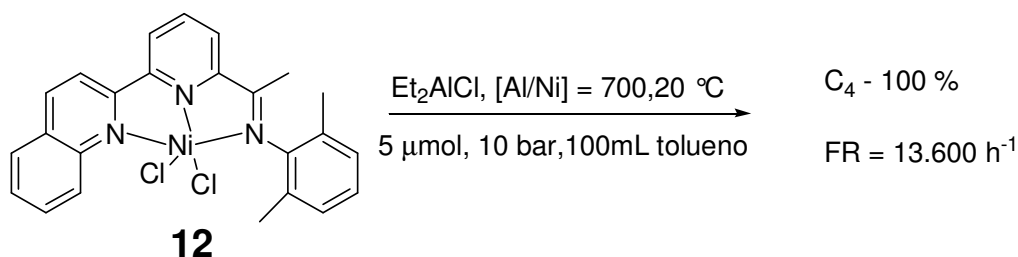
Esquema 10. Catalisador de Ni^{II} tridentado estudado por Shen e colaboradores.²³

Em 2007, Hao e colaboradores,²⁴ sintetizaram e caracterizaram uma classe de complexos de níquel com 2-(1-metil-2-benzimidazol)-6-(1-arylinoetil)piridinas do tipo NNN e avaliaram o desempenho catalítico na oligomerização do etileno. Todos os catalisadores testados, sob ativação de Et₂AlCl, mostraram ser ativos na dimerização do etileno, apresentando boa atividade catalítica, além de seletivos para C₄. No esquema 11 está mostrado o complexo mais seletivo para C₄ entre os complexos testados sob as mesmas condições reacionais.



Esquema 11. Catalisador de Ni^{II} mais seletivo para C₄ utilizados por Hao e colaboradores.²⁴

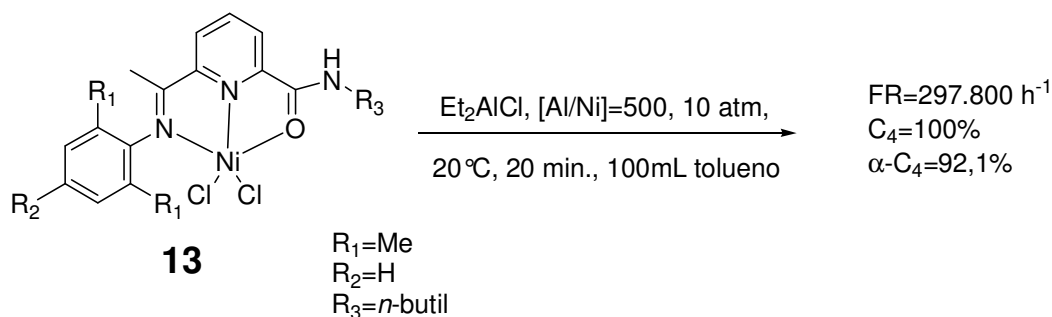
Neste mesmo ano, Adewuyi e colaboradores,²⁵ (2007) reportaram a síntese e estrutura molecular de complexos de Ni^{II} contendo ligantes monoiminopiridina-quinoxalínil e a habilidade destes em oligomerizar o etileno seletivamente. Estes complexos foram ativos na dimerização do etileno, quando ativados com MAO, produzindo C₄ e C₆, com boa atividade catalítica (Esquema 12). Utilizando uma pressão de 30 bar e na presença de ligantes brometos no lugar dos cloretos, gerou-se um sistema catalítico mais ativo (66.400 h⁻¹), e mais seletivo (C₄= 97,6 %).



Esquema 12. Complexo de Ni^{II} monoiminopiridina-quinoxalinil estudado por Adewuyi e colaboradores.²⁵

2.2.2 Complexos de níquel (II) contendo ligantes tridentados do tipo NNO

Novos complexos (alquilcarboxamida iminopiridil)NiCl₂ foram avaliados neste estudo de Redshaw e colaboradores²⁶ (2011). O ligante pode atuar de duas formas diferentes neste caso, ou como ligante NNO ou como ligante NNN. A adição do mesmo gerando um complexo com paládio a forma NNN foi formada onde o hidrogênio sai na forma de HCl, já que nenhuma base foi adicionada; enquanto na adição ao aduto de níquel a espécie NNO foi formada.

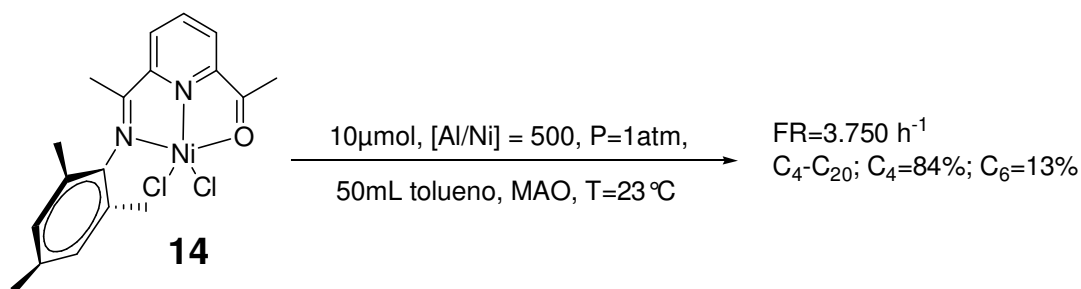


Esquema 13. Sistema mais ativo proposto por Redshaw e colaboradores.²⁶

Os complexos estudados foram seletivos para dimerização do etileno, gerando uma seletividade para buteno-1 de até 99,1% (R₁=*i*-Pr, R₂=*n*-butil). Porém, com substituintes volumosos no anel benzênico nas posições 2,5 como *i*-Propil diminui a atividade, o qual os autores atribuíram a dificuldade imposta pelo volume do grupo a molécula de etileno na etapa de coordenação ao centro metálico. Mudando-se R₂ de butil para octil e posteriormente para dodecil observa-se uma diminuição na seletividade como um aumento na atividade da reação.

Su e colaboradores²¹, 2009, também estudaram ligantes tridentados do tipo NNO, onde as reações apresentaram uma boa atividade, porém seletividade moderada em todos os casos.

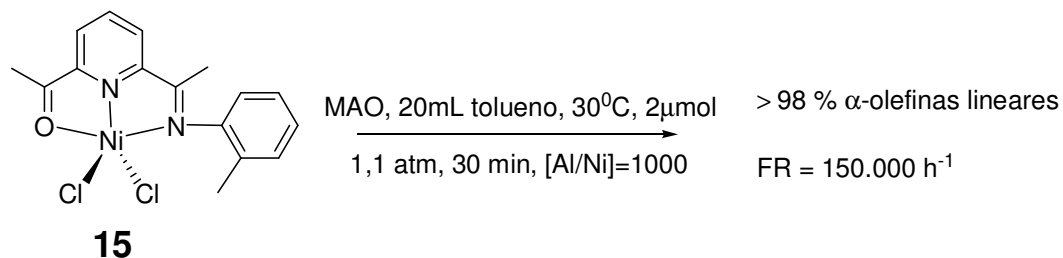
Diferentes substituintes alquila foram utilizados nas posições *orto* e *para* do anel benzênico e o complexo com maior atividade é mostrado no esquema 14. Quando o anel apresenta nas posições *orto* metilas ou etilas e na posição *para* um hidrogênio, o sistema baixa consideravelmente a atividade.



Esquema 14. Sistema mais ativo para oligomerização utilizado por Su e colaboradores.²¹

O aumento do volume do ligante nas posições 2,6 aumenta a produção de C_6 da reação. Enquanto que comparando-se com os complexos NNN citados anteriormente neste mesmo artigo (Esquema 7), para todos sistemas utilizados os complexos NNO foram mais ativos enquanto que os sistemas anteriores foram mais seletivos para C_6 .

Zhang e colaboradores²⁷, em 2007, desenvolveram catalisadores de níquel do tipo NNO baseados no ligante acetiliminopiridina e avaliaram seu desempenho catalítico na oligomerização e polimerização do etileno associado com MAO. Todos os catalisadores de níquel mostram boa atividade catalítica, alguns ativos na polimerização e outros na oligomerização do etileno, variando a constante α de 0,33 a 0,93; sendo os complexos com substituintes mais volumosos no anel aromático seletivos para α -olefinas.

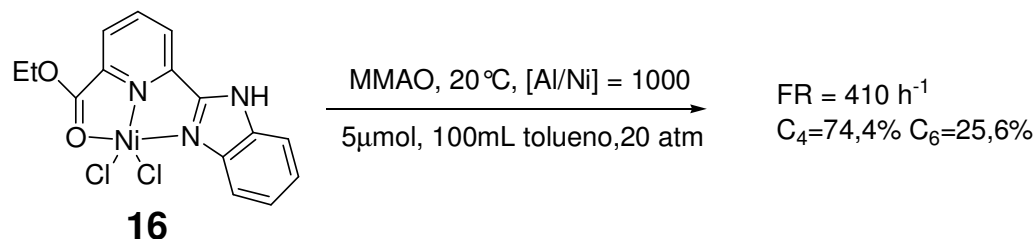


Esquema 15. Catalisador mais ativo usado na obtenção de α -olefinas por Zhang e colaboradores.²⁷

Os autores constataram que apenas um complexo utilizado formou polietileno, o qual é substituído nas posições orto do anel aromático com duas metilas, enquanto que para substituintes H e *i*-Pr apenas oligômeros são formados.

Hao e colaboradores²⁴ (2007) avaliaram duas classes de complexos, NNN e NNO, onde o Esquema 13 mostra o sistema mais ativo e o sistema mais seletivo após estudos das variáveis.

Em condições padrões, utilizando cloreto de dietilalumínio como cocatalisador o complexo **16** (Esquema 16) teve uma maior produção de C₆ (68,3%), substituindo o hidrogênio do imidazol por um grupo metila a atividade baixa (103 h⁻¹) e a seletividade é para C₄ (72,6%). E por sua vez substituindo o éster por um acetato a atividade volta a aumentar com uma maior produção de C₄ (61,5%).

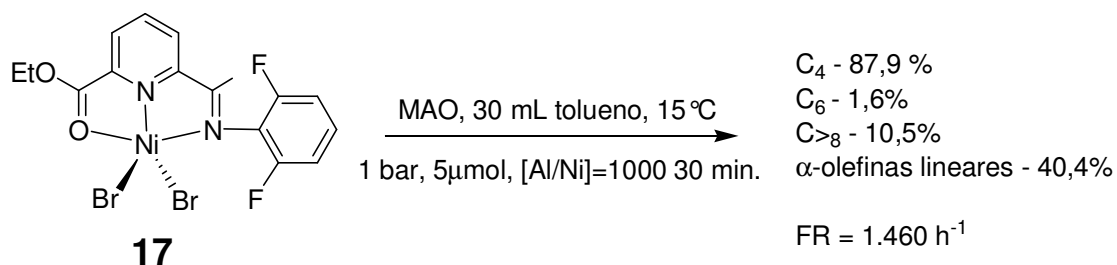


Esquema 16. Sistemas estudados por Hao e colaboradores.²⁴

A modificação mais notável na troca dos sistemas, neste caso é a maior atividade dos complexos contendo ligantes do tipo NNN, o qual também se mostra bastante estável em temperaturas mais elevadas (60-80°C).

Tang e colaboradores²⁸, em 2005, desenvolveram complexos de níquel (II) do tipo NNO etilcarboxilatoiminopiridil com diferentes substituintes no ligante, ora usando grupos alquil doadores de elétrons, ora usando um halogênio retirador de elétrons (F), para avaliar os efeitos eletrônicos e estéreos no desempenho da oligomerização e polimerização do etileno.

Os catalisadores geraram butenos e hexenos como maior parte dos produtos e, para os catalisadores com substituintes volumosos, quantidades pequenas de polietileno também foram produzidas.

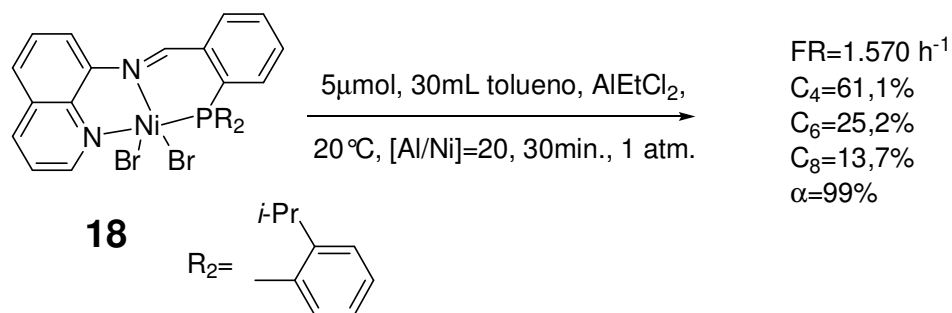


Esquema 17. Catalisador de níquel (II) do tipo NNO mais seletivo para C₄ desenvolvido por Tang e colaboradores.²⁸

2.2.3 Complexos de níquel (II) contendo ligantes tridentados do tipo PNN

Hou e colaboradores²⁹, 2006, utilizaram novos ligantes tridentados para oligomerização seletiva de etileno, gerando em condições otimizadas uma frequência de rotação de até 47.900 h⁻¹, utilizando MAO como cocatalisador, porém com uma menor seletividade a α-olefinas.

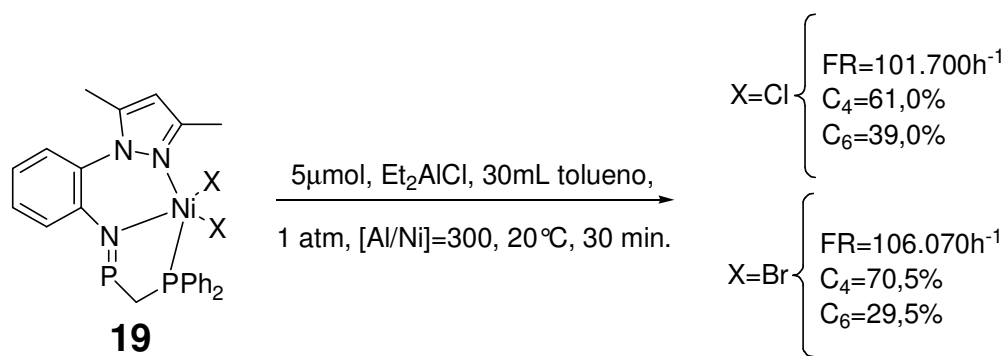
Constatou-se que com um grupo mais volumoso no substituinte R₂ acaba elevando a atividade do sistema. A produção de olefinas varia de acordo com os substituintes utilizados em R₂ onde quando este é uma metila, uma produção máxima de C₄ é notada (98%) enquanto octeno não é produzido.



Esquema 18. Espécie mais seletiva a α-olefinas estudada por Hou e colaboradores.²⁹

Novos ligantes pirazoliliminofosforano³⁰ foram utilizados para oligomerização do etileno sob ativação de cloreto de dietilalumínio com bons rendimentos.

Para todos os sistemas estudados neste artigo, a produção de butenos foi superior em todos os casos, independente da variável modificada.

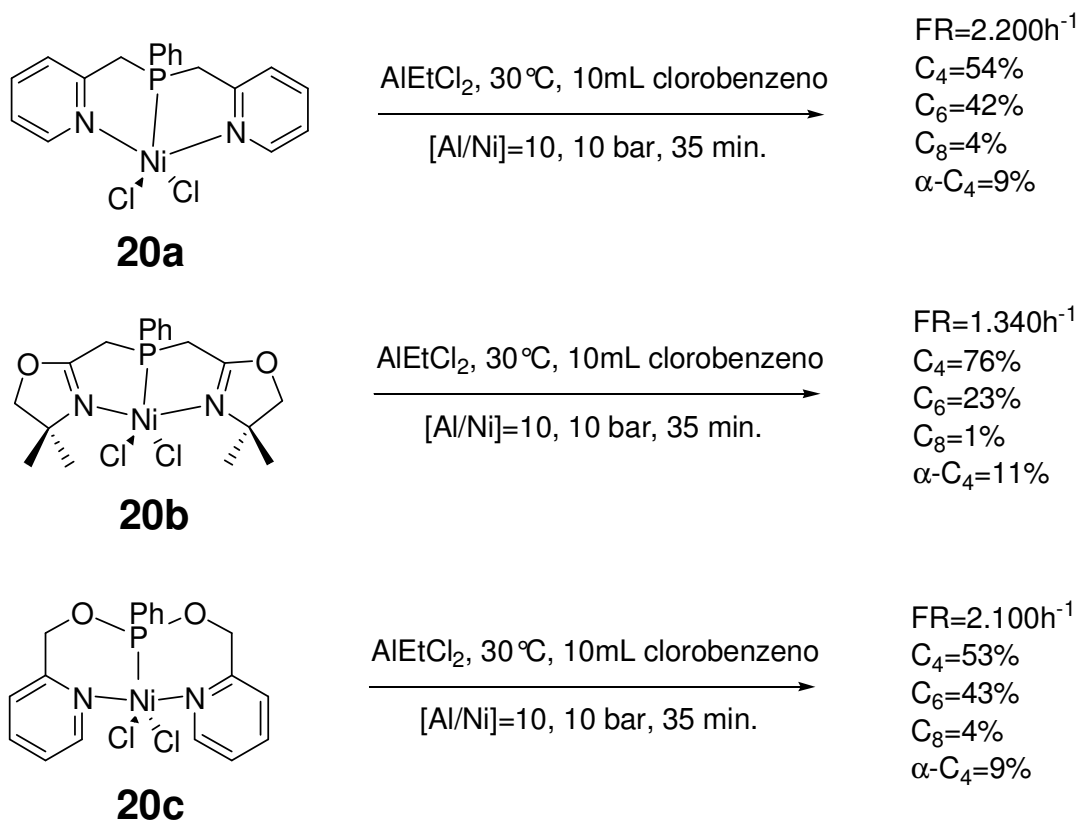


Esquema 19. Sistema para as condições padrões comparando os diferentes ligantes X empregados por Wang e colaboradores.³⁰

Aumentando a pressão para 10 atm, a reação apresenta um salto na atividade (>304.000h⁻¹) e em temperaturas mais elevadas o complexo ainda assim, permaneceu ativo, indicando uma boa estabilidade térmica; e, ao decorrer uma hora de reação a atividade abaixou, mostrando a degradação do catalisador em função do tempo.

2.2.4 Complexos de níquel (II) contendo ligantes tridentados do tipo NPN

Poucos complexos são descritos na literatura utilizando ligantes do tipo NPN. Contudo, Braunstein e colaboradores, em 2008,³¹ propuseram três novos ligantes deste tipo, os quais foram submetidos a reações com NiCl₂ para formação do complexo metálico.



Esquema 20. Sistemas mais ativos para os três complexos propostos por Braunstein e colaboradores.³¹

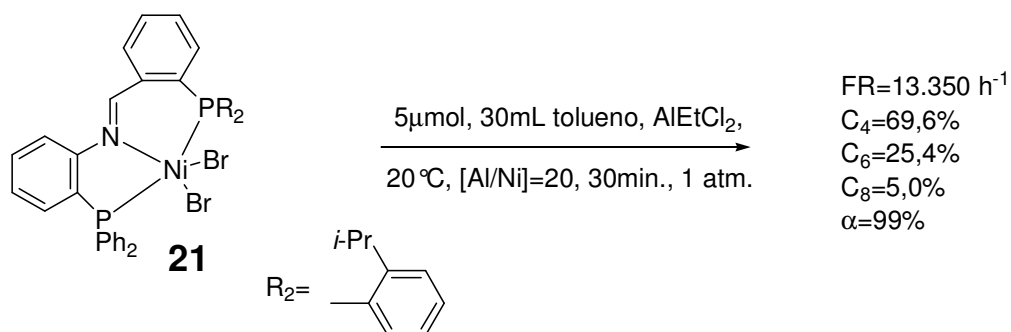
Os três sistemas utilizados foram mais ativos utilizando cloreto de etilalumínio como cocatalisador. Todos foram seletivos a butenos, porém com uma seletividade baixa para α-olefinas lineares (<11%), enquanto que, quando estes foram submetidos a sistemas utilizando MAO como cocatalisador a atividade foi baixada drasticamente, porém a seletividade para C₄ aumentou para todos os casos e a produção de buteno-1 teve um aumento bastante significativo (72% para **20c**).

Os autores comparam os sistemas utilizados com uma referência, {NiCl₂[P(*n*-Bu)₃]₂} onde todos são menos ativos porém a seletividade dos sistemas são maiores para todos os casos comparando com a referência utilizada.

2.2.5 Complexos de níquel (II) contendo ligantes tridentados do tipo PNP

Hou e colaboradores²⁹, utilizaram um novo design de ligantes com fósforo (PNP). Anteriormente, ligantes do tipo PNN foram sintetizados para oligomerizar etileno (Esquema 18).

Assim como nos sistemas utilizando ligantes do tipo NNP por estes mesmos autores, o substituinte que apresentou a melhor atividade foi o anel arila *orto*-substituído por uma *i*-propila. Porém estes complexos apresentaram maior frequência de rotação que os anteriores.



Esquema 21. Complexo mais ativo no sistema PNP sintetizado por Hou e colaboradores.²⁹

Substituindo o cocatalisador utilizado por MAO, as atividades são menos significativas nas mesmas condições reacionais, ficando na ordem de 10⁴. A seletividade permanece bastante alta, com um leve decréscimo (94%-99%).

Aumentando a temperatura do sistema (40°C) assim como abaixando-a (0°C) não há mais octenos produzidos e a seletividade para C₄ aumenta (92,1 e 87,8, respectivamente).

3. OBJETIVOS

- Sintetizar e caracterizar catalisadores de Ni^{II} baseados em ligantes imina-furano do tipo O^NO;
- Avaliar a potencialidade destes catalisadores frente a reações de dimerização do etileno;
- Estudar os efeitos de alguns parâmetros reacionais sobre a atividade catalítica e seletividade na produção de α -olefinas.

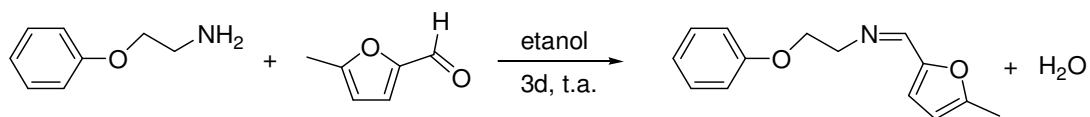
4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Procedimentos Gerais

Todas as manipulações foram realizadas usando linhas de vácuo e técnicas de Schlenk sob atmosfera de argônio purificada. Et₂O, THF e tolueno foram destilados na presença de sódio e benzofenona sob argônio e diclorometano foi destilado na presença de pentóxido de fósforo em atmosfera inerte antes de seu uso. Ni(DME)Cl₂ (Aldrich) foi usado como recebido, e os ligantes **L1-L4**, foram preparados de acordo com procedimento experimental descrito na literatura³². Etileno (White Martins Co.) e argônio (White Martins Co.) foram desoxigenados e secos através de coluna de BTS (BASF), e ativado com peneira molecular (3 Å) antes de seu uso. metilaluminoxano (MAO, Akzo Nobel, 12,9 % em massa de Al em solução de tolueno), metilaluminoxano (MAO, Witco, 5,21 % em massa total de Al em solução de tolueno), sesquicloreto de etil alumínio (EASC, Akzo Nobel, 21,6% em massa de Al em solução de tolueno), trimetilalumínio (TMA, Akzo Nobel, 36,3% em massa de Al em solução de tolueno) foram usados como recebidos. Análises elementares foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química – UFRGS, sendo apresentada a média de duas determinações independentes. As análises de IV foram realizadas em um Varian 640 IR, intensidade dos picos: F – forte; m – médio; f – fraco. Os espectros de RMN de ¹H e ¹³C foram obtidos em um espectrômetro Varian Inova 300 a 25°C. Os deslocamentos químicos são mostrados em ppm vs. SiMe₄, e foram determinados por referência para os picos de solvente residual. As Espectrometrias de Massas de Alta Resolução por Ionização Electrospray (ESI-HRMS) dos complexos de níquel foram realizadas em um espectrômetro Micromass Waters® Q-ToF no modo positivo em soluções de CH₃OH – uma parte realizada nesta universidade e outra parte realizada em cooperação com o Laboratório *Catalyse et Organoméalliques* da *Université de Rennes – France*.

4.2 Síntese dos Ligantes

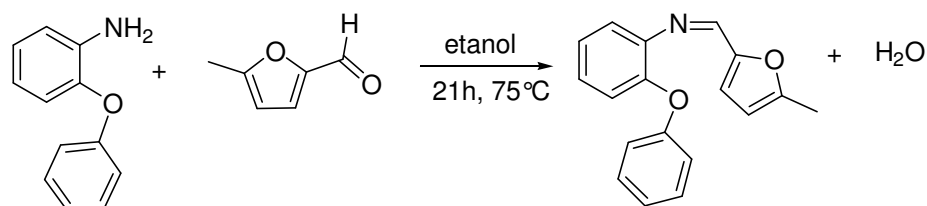
4.2.1 Síntese do ((5-metilfuran-2-il)metileno)-2-fenoxietanimina (**L1**)



Esquema 22. Síntese do ligante **L1**.

Foi adicionada uma solução etanólica com 0,44 g (4,0 mmol) de 5-metilfurfural a um balão de 100 mL com 0,55 g (4,0 mmol) de 2-fenoxietanamina em 20 mL de etanol sob agitação. Em seguida, foi deixado sob agitação por 3 dias a temperatura ambiente. Após evaporado o solvente, foi realizada uma cristalização e uma recristalização em éter. Obteve-se um sólido laranja que foi lavado com hexano e deixado sob vácuo (0,79 g - 86%). Ponto de fusão: 70°C. RMN H¹ (CDCl₃): δ (ppm) 2,37 (3H, s), 3,95 (2H, t, ³J_{HH}= 5,8), 4,28 (2H, t, ³J_{HH}= 5,8), 6,08 (1H, d, ³J_{HH} = 3,4), 6,64 (1H, d, ³J_{HH}= 3,2), 6,92 (3H, m, ³J_{HH}= 8,9), 7,26 (2H, t, ³J_{HH}= 9,2), 8,08 (1H, s) RMN ¹³C (APT- CDCl₃): 13,90, 60,34, 67,07, 108,04, 114,59, 116,74, 120,68, 129,35, 149,92, 151,43, 155,77, 158,70. IV (pastilha em KBr, cm⁻¹): 3111 (f), 2936 (f), 2878 (f), 2836 (f), 1649 (F), 1586 (m), 1531 (m), 1498 (m), 1455 (m), 1435 (m), 1335 (m), 1246 (F), 1165 (m), 1080 (m), 1056 (m), 1022 (m), 947 (m), 904 (m), 813 (m), 780 (f), 761 (F), 695 (m), 614 (f), 510 (f). Análise elementar: CHN esperado – C = 73,34%, H = 6,59%, N = 6,11%; CHN obtido – C = 73,36%, H = 6,96%, N = 6,19%.

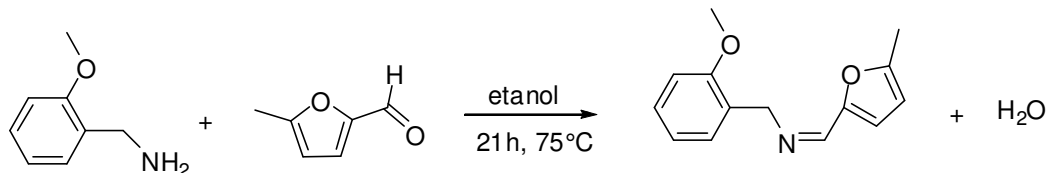
4.2.2 Síntese do ((5-metilfuran-2-il)metileno)-2-fenoxibenzenimina (**L2**)



Esquema 23. Síntese do ligante **L2**.

Uma solução etanólica com 1,00 g (9,1 mmol) de 5-metilfurfural foi adicionada a um balão de 100 mL com 1,69 g (9,1 mmol) de 2-fenoxibenzenamina em 20 mL de etanol sob agitação. Em seguida, foi colocado em um banho a 75°C e deixado sob agitação por 21 horas. Após evaporado o solvente, foi realizada uma cristalização seguida por uma recristalização em éter. Obteve-se um sólido marrom que foi lavado com hexano e deixado sob vácuo (2,4 g - 96%). Ponto de fusão: 94°C. RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) 2,38 (3H, s), 6,11 (1H, d, $^3J_{\text{HH}} = 3,4$), 6,76 (1H, d, $^3J_{\text{HH}} = 3,2$), 6,93-7,18 (7H, m), 7,28 (2H, t, $^3J_{\text{HH}} = 7,5$), 8,22 (1H, s). RMN ^{13}C (APT- CDCl_3): 13,96, 108,62, 118,33, 118,60, 119,99, 122,30, 122,67, 124,08, 126,10, 129,44, 143,74, 148,66, 149,64, 150,539, 156,72, 157,55. IV (pastilha em KBr, cm^{-1}): 3117 (m), 2941 (m), 2874 (m), 2832 (m), 1649 (F), 1587 (F), 1535 (m), 1498 (m), 1464 (m), 1435 (m), 1393 (f), 1369 (f), 1289 (f), 1246 (F), 1174 (m), 1108 (f), 1084 (m), 1056 (m), 1022 (m), 1004 (m), 965 (f), 947 (m), 899 (m), 809 (m), 756 (F), 690 (m), 610 (f), 514 (f). Análise elementar: CHN esperado – C = 77,96%, H = 5,45%, N = 5,05%; CHN obtido – C = 77,45%, H = 5,70%, N = 5,20%.

4.2.3 Síntese do (2-metoxifenoxi)-N-((5-metilfuran-2-il)metileno)-metanimina (**L3**)

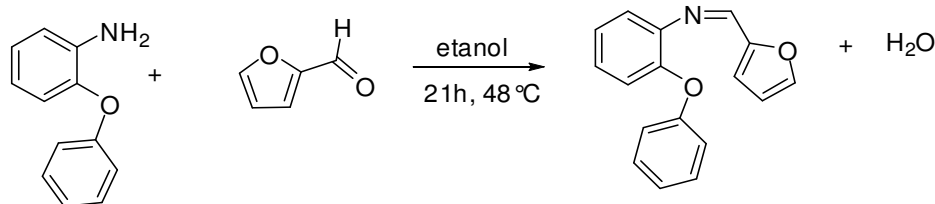


Esquema 24. Síntese do ligante **L3**.

Este ligante foi preparado de acordo com o método descrito na síntese de **L2**, usando 0,71 g (5,2 mmol) de 2-metoxibenzilamina e 0,57 g (5,2 mmol) de 5-metilfurfural, obtendo-se um óleo marrom (1,15g – 97%) após purificação em coluna cromatográfica. RMN ^1H (CDCl_3): δ (ppm) 2,35 (3H, s), 3,82 (3H, s), 4,78 (2H, s), 6,06 (1H, d, $^3J_{\text{HH}} = 3,2$), 6,60 (1H, d, $^3J_{\text{HH}} = 3,2$), 6,85 (1H, d, $^3J_{\text{HH}} = 8,2$), 6,93 (1H, t, $^3J_{\text{HH}} = 7,4$), 7,22-7,30 (2H, m), 8,01 (1H, s). RMN ^{13}C (APT - CDCl_3): 13,46, 54,80, 58,88, 107,64, 109,76, 115,63, 120,11, 126,70, 127,925, 129,42, 149,97, 150,02, 154,93, 156,88. IV (pastilha em KBr, cm^{-1}): 3120 (f), 3017 (f), 2960 (f), 2841 (f), 1635 (m), 1584 (m), 1580 (m), 1498 (F), 1464 (F), 1388 (f), 1346 (f), 1289 (m), 1241 (F), 1203 (f), 1184 (f), 1132 (f), 1046 (f), 1022 (m), 961 (f), 756 (m), 728 (f),

604 (f), 462 (f). Análise elementar: CHN esperado – C = 73,34%, H = 6,59%, N = 6,11%; CHN obtido – C = 72,98%, H = 6,55%, N = 6,19%.

4.2.4 Síntese do ((furan-2-il)metileno)-2-fenoxibenzenimina (**L4**)

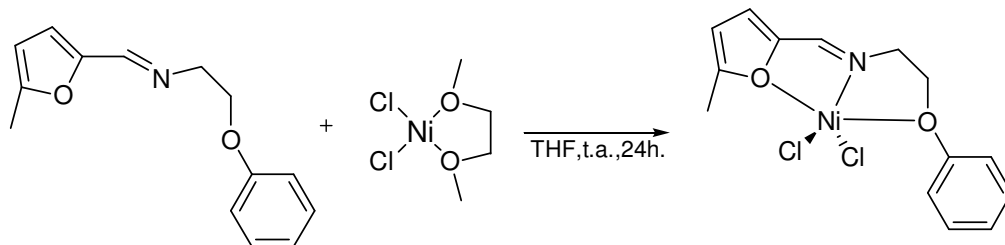


Esquema 25. Síntese do ligante **L4**.

Foi adicionado uma solução etanólica com 1,84 g (19,2 mmol) de furfural a um balão schlenk com 3,51 g (18,9 mmol) de 2-fenoxietanamina e 30 mL de etanol sob agitação por 20h. Após evaporado o solvente e feito duas recristalizações em éter, obteve-se um sólido amarelo que foi lavado com hexano e deixado sob vácuo (3,5 g - 70%). Ponto de fusão: 89°C. RMN ¹H (CDCl₃): δ (ppm) 6,50 (1H, s), 6,89 (1H, d, ³J_{HH} = 3,3), 6,97-7,06 (4H, m), 7,12-7,16 (3H, m), 7,29 (2H, t, ³J_{HH} = 7,8) 7,57(1H, s), 8,34 (1H, s). RMN ¹³C (APT - CDCl₃): 112,00, 116,07, 118,24, 120,09, 122,06, 124,14, 126,49, 129,44, 143,34, 145,53, 148,73, 149,79, 151,93, 157,49. IV (pastilha em KBr, cm⁻¹): 3002 (m), 2929 (m), 2884 (m), 2836 (m), 1649 (F), 1580 (m), 1570 (m), 1492 (F), 1460 (m), 1440 (m), 1388 (m), 1374 (m), 1289 (m), 1246 (F), 1179 (f), 1113 (f), 1022 (m), 937 (f), 795 (m), 756 (F), 610 (f), 581 (f), 505 (f). Análise elementar: CHN esperado – C = 77,55%, H = 4,98%, N = 5,32%; CHN obtido – C = 77,81%, H = 4,99%, N = 5,45%.

4.3 Síntese e caracterização dos complexos de Ni^(II)

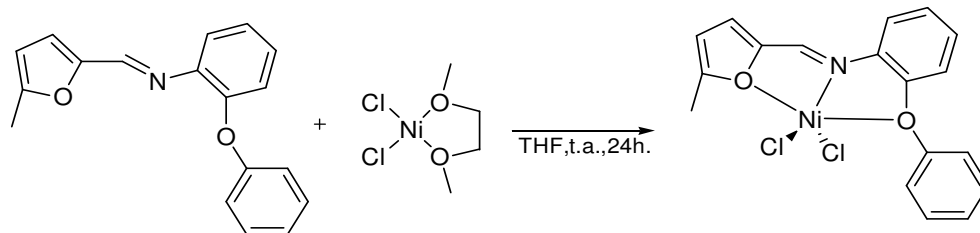
4.3.1 Síntese do NiCl₂{N-((5-metilfurano-2-il)metileno)-2-fenoxietanimina} (1)



Esquema 26. Síntese do complexo **1** com o ligante N-((5-metilfurano-2-il)metileno)-2-fenoxietanimina com aduto Ni(DME)Cl₂.

O ligante N-((5-metilfurano-2-il)metileno)-2-fenoxietanimina (**L1**) (0,20g, 0,92 mmol) pré-dissolvido em THF foi adicionado sob argônio ao aduto Ni(DME)Cl₂ (0,19g, 0,83 mmol). A reação permaneceu sob agitação constante e temperatura ambiente (25°C) durante 24h. Decorrido o tempo, formou-se um sólido marrom claro precipitado ao fundo do Schlenk, o solvente foi evaporado e o sólido lavado com éter etílico (2 x 10mL) e THF gelado (2x 10mL), resultando no complexo **1** (0,35g – 91%). IV (pastilha em KBr, cm⁻¹): 3111 (f), 3087 (f), 3064 (f), 3041 (f), 2921 (f), 1673 (m), 1649 (F), 1602 (m), 1535 (m), 1520 (m), 1502 (m), 1459 (f), 1435 (f), 1369 (f), 1307 (f), 1241 (F), 1184 (f), 1113 (f), 1089 (f), 1051 (f), 1017 (m), 947 (f), 904 (f), 828 (f), 799 (f), 756 (F), 699 (m), 647 (f), 610 (f). Análise elementar: Esperado: C = 46,85%, H = 4,21%, N = 3,90%; Encontrado: C = 46,78%, H = 4,18%, N = 3,87%. ESI-HRMS (CH₃OH, m/z): 322,0144g [M-Cl]⁺ (calculado para C₁₄H₁₅NO₂ClNi: 322,01448g).

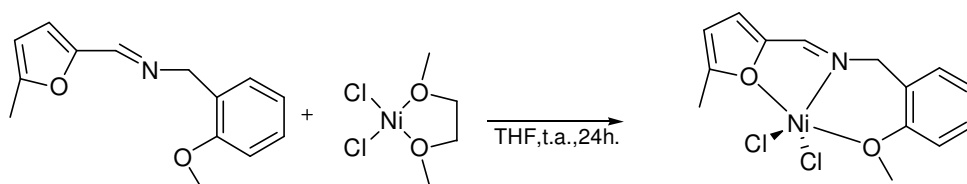
4.3.2 Síntese do NiCl₂{N-((5-metilfurano-2-il)metileno)-2-fenoxibenzimina} (2)



Esquema 27. Síntese do complexo **2** com o ligante N-((5-metilfurano-2-il)metileno)-2-fenoxibenzimina com aduto Ni(DME)Cl₂.

Uma solução em THF do ligante N-((5-metil furano-2-il)metileno)-2-fenoxibenzimina (**L2**) (0,165g, 0,59 mmol) foi adicionada sob argônio ao aduto Ni(DME)Cl₂ (0,11g, 0,54 mmol). A reação permaneceu sob agitação constante e temperatura ambiente (25°C) durante 24h. Decorrido o tempo, formou-se um sólido marrom claro precipitado ao fundo do Schlenk, o solvente foi evaporado e o sólido lavado com éter etílico (2 x 10mL) e THF gelado (2x 10mL), resultando no complexo **2** (0,23g – 83%). IV (pastilha em KBr, cm⁻¹): 3361 (F, larga), 1625 (m), 1587 (m), 1502 (m), 1487 (m), 1459 (f), 1388 (f), 1335 (f), 1255 (f), 1255 (m), 1217 (m), 1165 (f), 1074 (f), 1017 (m), 880 (f), 795 (f), 747 (m), 695 (f).ESI-HRMS (CH₃OH, m/z): 370,0146g [M-Cl]⁺ (calculado para C₁₈H₁₅NO₂ClNi: 370,01448g).

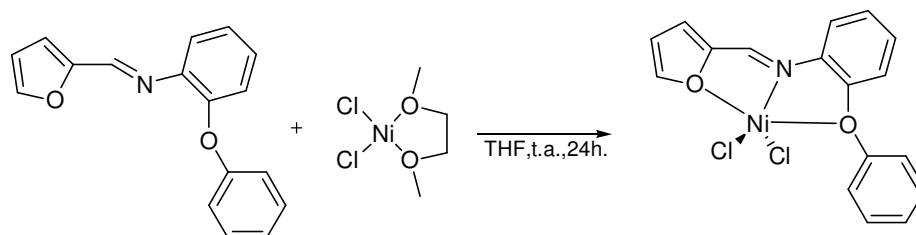
4.3.3 Síntese do NiCl₂ {2-metoxifenil-N-((5-metilfurano-2-il)metileno) metanimina} (**3**)



Esquema 28. Síntese do complexo **3** com o ligante 2-metoxi fenil-N-((5-metilfurano-2-il)metileno)metanimina com aduto Ni(DME)Cl₂.

Uma solução contendo o ligante 2-metoxi fenil-N-((5-metilfurano-2-il)metileno)metanimina (**L3**) (0,23g, 1,0 mmol) em THF foi adicionada sob argônio ao aduto Ni(DME)Cl₂ (0,21g, 0,95 mmol). A reação permaneceu sob agitação constante e temperatura ambiente (25°C) durante 24h. Decorrido o tempo, formou-se um sólido marrom escuro precipitado ao fundo do Schlenk, o solvente foi evaporado e o sólido lavado com éter etílico (2 x 10mL) e THF gelado (2x 10mL), resultando no complexo **3** (0,37g – 84%). IV (pastilha em KBr, cm⁻¹): 3367 (F, larga), 1659 (m), 1588 (m), 1551 (f), 1492 (m), 1459 (f), 1372 (f), 1293 (f), 1256 (m), 1220 (m), 1168 (f), 1028 (f), 970 (f), 1029 (f), 880 (f), 800 (f), 776 (m), 697 (f). ESI-HRMS (CH₃OH, m/z): 322,0142g [M-Cl]⁺ (calculado para C₁₄H₁₅NO₂ClNi: 322,01448g).

4.3.4 Síntese do $\text{NiCl}_2\{\text{N}((\text{furano-2-il})\text{metileno})\text{-2-fenoxibenzimina}\}$ (**4**)



Esquema 29. Síntese do complexo **4** com o ligante N-((furano-2-il)metileno)-2-fenoxibenzimina com aduto de $\text{Ni}(\text{DME})\text{Cl}_2$.

Uma solução em THF do ligante N-((furano-2-il)metileno)-2-fenoxibenzimina (**L4**) (0,16g, 0,61mmol) foi adicionada sob argônio ao aduto $\text{Ni}(\text{DME})\text{Cl}_2$ (0,13g, 0,57mmol). A reação permaneceu sob agitação constante e temperatura ambiente (25°C) durante 24h. Decorrido o tempo, formou-se um sólido marrom claro precipitado ao fundo do Schlenk, o solvente foi evaporado e o sólido lavado com éter etílico (2 x 10mL) e THF gelado (2x 10mL), durante a evaporação sob vácuo o precipitado formado mudou para coloração rosa. Este foi utilizado nas reações, sendo o complexo **4** (0,23g – 79%). IV (pastilha em KBr, cm^{-1}): 3387 (F, larga), 1625 (m), 1592 (m), 1544 (f), 1502 (m), 1487 (m), 1464 (f), 1398 (f), 1335 (f), 1259 (f), 1217 (m), 1160 (f), 1074 (f), 1022 (f), 880 (f), 799 (f), 747 (m), 695 (f). ESI-HRMS (CH_3OH , m/z): 355,9985g $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ (calculado para $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}_2\text{ClNi}$: 355,99883g).

4.4 Reações de Oligomerização

As reações de oligomerização foram realizadas em um reator de aço inoxidável Parr de 90 mL, com paredes duplas dotado de agitação mecânica, controlador interno de temperatura e utilizado em fluxo contínuo de etileno (Figura 2). O reator Parr foi seco em uma estufa a 120 °C por 5 h antes de cada reação de oligomerização e colocado sob vácuo por 60 min. Em uma reação típica em condições padrões, são introduzidos no reator, sob atmosfera de argônio, tolueno (32 mL) e o cocatalisador (MAO). O sistema é saturado com etileno e a reação de oligomerização é iniciada com a adição do complexo de níquel ($[\text{Ni}] = 10 \mu\text{mol}$) dissolvido em tolueno (8 mL), sob atmosfera de etileno. Em seguida, o reator é pressurizado ($P = 20\text{bar}$), e o fluxo de etileno é mantido constante. Após 15 min., a reação é interrompida, o reator é resfriado a -80°C, sendo despressurizado, seguido pela adição de 1 mL de etanol

acidificado. Modificações das variáveis foram feitas com o objetivo de aperfeiçoar o processo como mudança nas concentrações do catalisador e do cocatalisador, mudança na temperatura e tipo de cocatalisador utilizado.



Figura 2. Reator Parr 4843 utilizado nas reações de oligomerização.

4.5 Análises dos Produtos

Os oligômeros formados foram analisados quantitativamente por cromatografia gasosa (CG), no instrumento Agilent 7890A (Figura 3) com uma coluna capilar Petrocol HD (metil silicone, 100 m de comprimento, 0,25 mm i.d., e espessura do filme de 0,5 μm) operando a 36°C por 15 min e aquecimento de 5°C/min até 250°C, utilizando detector FID (Flame Ionization Detector) com EPC (Electronic Pneumatics Control); ciclohexano foi usado como padrão interno. As temperaturas do injetor e do detector foram fixadas em 250°C.

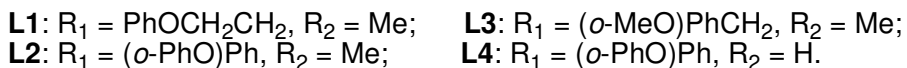
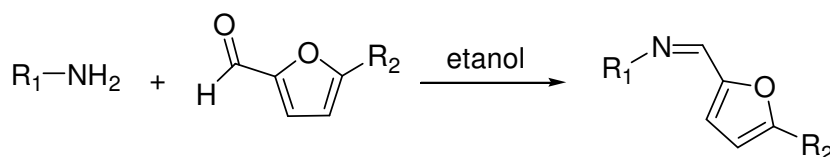


Figura 3. Cromatógrafo Agilent 7890A.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Síntese e caracterização dos ligantes imina-furano ($O^{\wedge}N^{\wedge}O$) (**L1-L4**) e dos complexos de Ni^{II} (**1-4**)

A nova classe de ligantes do tipo imina-furano ($O^{\wedge}N^{\wedge}O$) foi sintetizada pela reação de condensação envolvendo uma amina primária e o furfural ou 5-metilfurfural, em etanol, sendo os ligantes obtidos como sólidos (**L1**, **L2** e **L4**) e óleo (**L3**), em altos rendimentos (70-97%) (Esquema 30). Estes ligantes foram caracterizados por ponto de fusão, análise elementar, RMN de 1H e ^{13}C e espectroscopia na região do infra-vermelho.



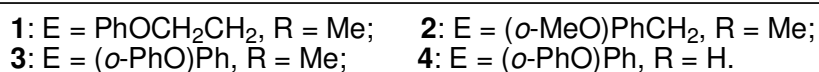
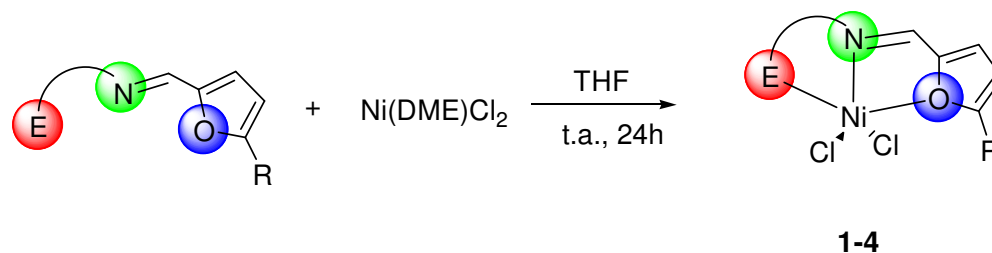
Esquema 30. Síntese dos ligantes (**L1-L4**).

Os espectros de RMN de 1H indicaram a formação dos ligantes, principalmente pelo desaparecimento do pico largo em torno de 9,5 ppm relativo ao H do aldeído e o aparecimento de um singlete na região de 8,01-8,34 ppm, atribuído ao H do grupo $RHC=N$. Pelo espectros RMN ^{13}C (APT), o principal pico notado é o da ligação $C=N$ em região de campo baixo em torno de 145,0 ppm.

Os espectros de IV dos ligantes mostram a presença dos principais grupos funcionais. O pico referente ao grupo éter do sistema furânico aparece em torno de 1022 cm^{-1} , o qual é característico de éteres aromáticos. Por outro lado, o estiramento referente ao grupo éter, ligando ao grupo alquila/fenila presente aparece em regiões de mais alta frequência ($1241-1246\text{ cm}^{-1}$), sendo a posição do mesmo dependente da estrutura do ligante. A formação do grupo imino ($C=N$) é comprovada pelo aparecimento de um estiramento em $1625-1649\text{ cm}^{-1}$, dependendo da estrutura do ligante, além deste, um estiramento relativo a ligação $C-N$ também é visto ($1289-1335\text{ cm}^{-1}$).

Os complexos de Ni^{II} foram sintetizados a partir da reação do $Ni(DME)Cl_2$ com 1,1 equivalentes do ligante (**L1-L4**) em THF à temperatura ambiente por 24 horas (Esquema 31).

Os complexos foram isolados como sólidos de cor marrom ou rosa e em bons rendimentos (79-91%).



Esquema 31. Síntese dos complexos de Ni^{II} (**1-4**).

Estes complexos de níquel apresentam baixa solubilidade em solventes orgânicos hidrocarbonetos de baixa polaridade tais como n-hexano, tolueno e benzeno, e solubilidade moderada em solventes polares como CH₂Cl₂, THF, DMSO e CH₃CN. Considerando a natureza paramagnética destes complexos, não foi possível realizar as análises de RMN.

A identidade dos complexos de níquel **1-4** foi estabelecida por espectroscopia na região do infravermelho (IV) e espectrometria de massas de alta resolução com ionização por eletrospray (ESI-HRMS). Os resultados obtidos por ESI-HRMS estão em concordância com a fórmula proposta, indicando a formação de íons [M-Cl]⁺. Os resultados de análise elementar (CHN) mostraram-se divergente entre aqueles teores calculados e os obtidos, sendo somente satisfatório para o complexo **1**. Estas divergências podem ser atribuídas à instabilidade dos complexos (alta sensibilidade ao O₂ e H₂O) que provocaram a decomposição dos mesmos.

Pela análise dos espectros de IV consegue-se visualizar que todos os grupos funcionais dos ligantes (**L1-L4**) estão presentes nos complexos de níquel (**1-4**). As frequências de estiramentos referentes aos grupos imina (C=N), amina (C-N) e éter são facilmente reconhecidos (Tabela 1); alguns destes com deslocamentos significativos, comprovando que o ambiente químico foi alterado pela coordenação dos ligantes ao átomo de níquel.

Uma maior força de ligação é esperada para os grupos funcionais das moléculas do ligante na forma livre, tendo em vista que, quando coordenados a um centro metálico os heteroátomos dos ligantes doam uma densidade eletrônica para o metal diminuindo a força da ligação.³³ Uma ligação C=N terá um número de onda maior do que uma ligação C=N---M já que esta última apresenta um caráter entre uma ligação simples e uma dupla. Neste sentido,

para nosso caso, observou-se um deslocamento expressivo para os complexos **3** e **4** (veja Tabela 1). Por exemplo, a banda de absorção do grupamento imina do ligante **L4** [$\nu(\text{C}=\text{N}) = 1649 \text{ cm}^{-1}$] desloca 24 cm^{-1} para uma frequência menor após coordenação do átomo de níquel [$\nu(\text{C}=\text{N}) = 1625 \text{ cm}^{-1}$]

No caso do estiramento $\text{C}-\text{O}-\text{C}_{\text{furano}}$, a coordenação dos ligantes **L1-L4** ao átomo de níquel provocou deslocamentos das bandas de absorção entre 4 a 6 cm^{-1} quando comparados a aqueles estiramentos presentes nos ligantes livres. Este pequeno deslocamento pode ser atribuído ao fato do átomo de oxigênio furânico apresentar apenas um par de elétrons livre para doar ao metal, o outro par de elétrons está comprometido com a aromaticidade do sistema, deixando este oxigênio menos básico e diminuindo a interação com o metal.

Tabela 1. Vibrações na região do IV dos principais grupos funcionais presentes nos ligantes (**L1-L4**) e nos complexos de níquel (**1-4**).

Vibração ^a	L1	1	L2	2	L3	3	L4	4
C=N	1649	1644	1625	1625	1659	1635	1649	1625
C-N	1335	1307	1289	1255	1293	1289	1289	1259
C-O-C	1246	1241	1246	1217	1255	1241	1246	1217
C-O-C _{fur}	1022	1017	1022	1017	1028	1022	1022	1018

^aem cm^{-1} .

Diferentemente dos complexos **1-3**, que apresentaram coloração marrom, o complexo **4** apresentou-se com uma coloração rosa, sugerindo uma possível diferença no modo de coordenação do ligante **L4** frente ao átomo de níquel. Através dos dados coletados para os complexos **1-3**, sugere-se que os ligantes **L1-L3** atuem de modo tridentado e conseqüentemente proporcionem a formação de espécies de níquel pentacoordenados. Por outro lado, para o complexo **4**, sugere-se que o níquel apresente geometria tetraédrica, onde neste caso, o ligante **L4** atue de forma bidentada.

Este resultado não era esperado, considerando que os ligantes **L2** e **L4** apresentam estruturas semelhantes. Porém, a influência da metila presente no anel furânico do ligante **L4** é observada no modo de coordenação deste ligante. Neste caso, a metila deve exercer um papel de doação por efeitos indutivos e de hiperconjugação ao átomo de oxigênio vizinho. Assim sendo, o grupo furânico em **L4** mostra-se com uma menor densidade eletrônica, onde o

átomo de oxigênio, com um caráter menos básico, tem uma menor capacidade de coordenação frente ao átomo de níquel, o que determina a coordenação de **L4** de modo bidentado como mostrado na figura 4.



Figura 4. Estruturas propostas para os complexos **2** e **4**.

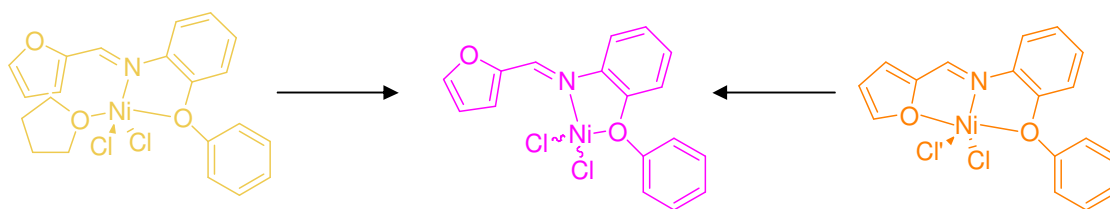
Sistemas similares são descritos na literatura³⁴ utilizando-se análogos de enxofre (tiofenos) em um ligante com 3 centros de coordenação possíveis. Os autores afirmam que a coordenação ao átomo de Ni^{II} depende da ausência ou presença dos ligantes X, onde no primeiro caso o ligante é desprotonado e então uma estabilização extra é necessária para a molécula, pois seu centro metálico ficará deficiente de elétrons, enquanto que para o ligante sem desprotonação, este age na forma bidentado N[^]O. Além do impedimento espacial dos ligantes brometos, a esfera metálica está completa na forma octaédrica com 20 elétrons, impossibilitando a coordenação do tiofeno.

No sistema anterior sem a desprotonação do ligante, deixando-o neutro, os ligantes X permanecem ligados ao metal e o ligante comporta-se como bidentado (N[^]O), sem a coordenação do tiofeno. Situação bastante idêntica a este estudo. No trabalho de Welter e colaboradores, estruturas são mostradas e comprova-se uma ligação de hidrogênio (S---H) estabilizando o ligante. Interação esta que também pode ocorrer para o complexo **4**, a qual acaba estabilizando a estrutura, enquanto que para o complexo **2**, onde há uma maior densidade eletrônica no oxigênio, sugere-se que a doação destas cargas para o metal estabilize melhor a estrutura, formando então dois complexos diferentes.

Outra possibilidade é a competição entre o furano e o THF da reação de complexação. Um estudo substituindo o solvente por um solvente não coordenante foi feito a fim de verificar a formação de uma espécie diferente da formada em THF.

Da mesma forma descrita no item 3.3.4 a reação procede substituindo o THF por diclorometano. Um sólido laranja é precipitado ao final das 24 horas de reação, o qual é lavado com éter e diclorometano gelado para evitar o uso de solventes coordenantes.

Visualmente notou-se uma coloração diferenciada para o precipitado pelos dois métodos propostos, porém como resultado após as evaporações ambos os complexos tornaram-se rosa. A partir destes resultados propõe-se que no primeiro caso o THF está competindo com a parte furânica do ligante, e coordenando-se ao metal, esta interação é fraca o suficiente para quebrar-se e formar o complexo rosa (**4**); enquanto que para a reação utilizando solvente não coordenante o sólido formado apresenta coloração diferente do formado anteriormente, indicando que na ausência do THF, a parte furânica do ligante coordena-se ao metal, também mostra-se uma interação muito frágil, quebrada quando este é seco sob vácuo formando **4** novamente (Esquema 32).



Esquema 32. Esquema de formação do complexo **4**.

Uma mudança de cor é notada quando adiciona-se o THF novamente ao sólido (Figura 5) o qual mostra que a molécula ainda tem sítios livres para coordenação, o que não acontece para os outros sistemas, o THF apenas os solubiliza, sem mudar suas características, como a coloração da solução. Isso é mais um indicativo de que o número de coordenação deste complexo é **4** e não **5** como os complexos **1-3**.

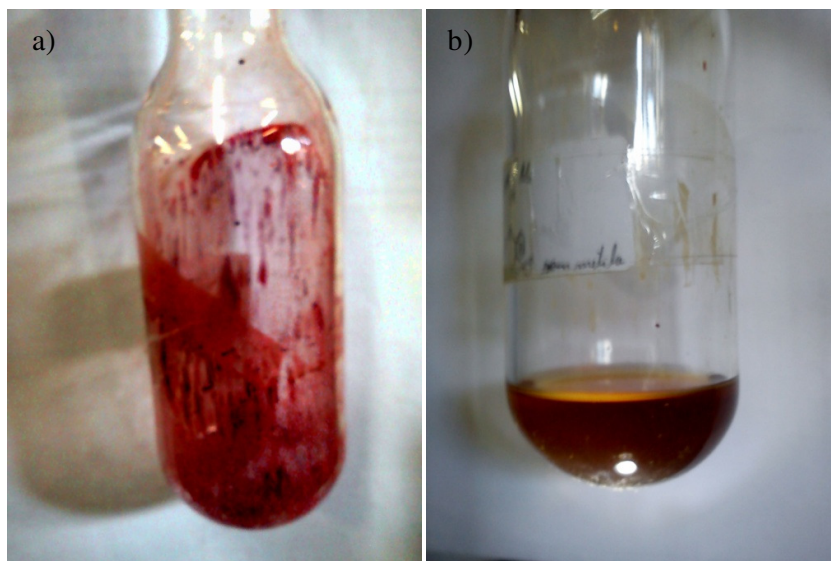


Figura 5. Complexo **4** a) puro no estado sólido b) solubilizado em THF.

5.2 Reações de oligomerização do etileno empregando os complexos de Ni^{II} (1-4)

Os complexos **1-4** foram utilizados em reações de oligomerização com condições similares as realizadas em estudos feitos por nosso grupo^{12,35}, temperatura de 30°C, pressão de etileno de 20 bar, [Ni] = 10 μmol, tendo MAO como cocatalisador e [Al/Ni] = 500. Os resultados são apresentados na tabela 2.

Tabela 2. Reações de oligomerização do etileno com os complexos **1-4**.^a

Entr.	Cat.	Olig. (g)	FR ^b (10 ³)	Oligômeros (% massa) ^c					
				C ₄	α-C ₄	cis-C ₄	trans-C ₄	C ₆	α-C ₆
1	1	2,03	22,0	95,3	81,9	12,4	5,7	4,7	28,5
2	2	5,29	57,3	91,4	69,2	20,1	10,7	8,6	18,7
3	3	1,35	14,7	93,0	89,5	7,7	2,8	7,0	23,8
4	4	1,77	19,2	99,9	80,7	13,0	6,3	<0,1	0
5 ^d	2	2,92	63,2	94,4	79,7	13,4	6,9	5,6	25,3

^aCondições Reacionais: tolueno = 40 mL, [Ni] = 10,0 ± 0,5 μmol, P(etileno) = 20 bar, tempo de oligomerização = 15 min, [Al/Ni] = 500, MAO_{Akzo-Nobel}. Os resultados mostrados são representativos de duplicatas. ^bMol de etileno convertido (mol de Ni)⁻¹·h⁻¹ foi determinado quantitativamente por CG. ^cC_n, quantidade de olefinas com n átomos de carbono em oligômeros; α-C_n, quantidade de alceno terminal na fração; C_n, quantidade determinada por CG. ^d5 μmol de **2**.

Na presença do metilaluminoxano (MAO) como cocatalisador, todos os complexos de níquel (**1-4**) mostraram-se ativos na oligomerização do etileno com frequências de rotação (FRs) variando entre 14.700 e 63.200 (mol C₂H₄)·(mol Ni⁻¹ h⁻¹). Os resultados de oligomerização evidenciam que o desempenho catalítico para dimerização de etileno é influenciado pelo tipo de ligante coordenado ao centro metálico, como pode ser visto na figura 6. Assim, o catalisador **2** que contém um ligante mais estereorígido e com uma conjugação maior é quase 4 vezes mais ativo do que o catalisador que contém grupo metileno ligando a imina (catalisador **3**), isso é explicado pela menor densidade eletrônica sobre o metal já que sua estrutura altamente conjugada dissipa os elétrons por todo o ligante deixando os heteroátomos menos básicos que os outros sistemas estudados, isto, então acarreta uma maior facilidade de coordenação da molécula de etileno ao metal, e, como o metal está deficiente de elétrons, uma rápida migração-1,2 deve ocorrer, tendo em vista que a estabilização π do metal para a molécula de etileno deve ser muito fraca neste caso. Entretanto, para este último, a seletividade para buteno-1 foi melhor chegando a 89,5%, com mínima produção de butenos-2 e hexeno.

Comparando o desempenho catalítico dos complexos de níquel **2** e **4**, os quais contém ligantes estruturalmente similares (**L2** e **L4**), observa-se que a presença do grupo metila no anel furano (**L2**) resulta em um grande acréscimo da atividade catalítica de **2** [57.300 (mol C₂H₄)·(mol Ni⁻¹ h⁻¹)] quando comparado ao desempenho catalítico de **4** [19.200 (mol C₂H₄)·(mol Ni⁻¹ h⁻¹)]. Este resultado sugere que realmente a metila interfere na coordenação ao sítio metálico do complexo, sendo este resultado mais uma informação que comprova a diferença significativa e não esperada entre **2** e **4**. A atividade é aproximadamente 3 vezes maior quando comparando-se estas duas espécies estruturalmente muito parecidas.

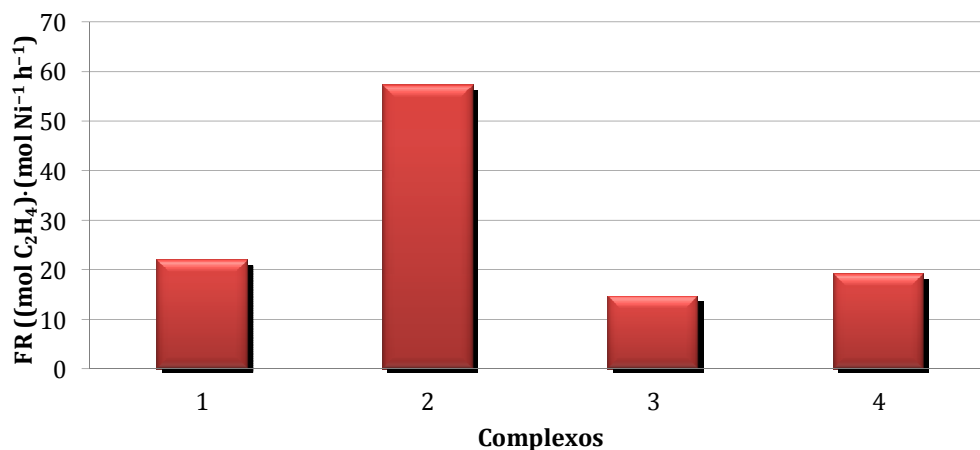


Figura 6. Dependência da FR com relação ao tipo de catalisador empregado nas reações de oligomerização (30 °C, 20 bar, [Al/Ni] = 250).

Para todos os complexos de níquel **1-4** ativados com MAO, a seletividade para butenos, especialmente para buteno-1, é de moderada à alta alcançando entre 69,2 – 89,5% do total de olefinas formadas nas reações de oligomerizações como apresentado na figura 7. Este efeito na seletividade está intimamente relacionado com a atividade da reação. A formação de oligômeros é exotérmica, o que aumenta a temperatura interna do reator, por sua vez, esta temperatura fornece a energia necessária para que moléculas de buteno-1 formadas coordenem-se nos sítios livres isomerizando a buteno-2-*cis* e posteriormente a buteno-2-*trans*. Portanto quanto maior a atividade, normalmente espera-se uma menor seletividade. Entre os catalisadores estudados, o catalisador **3** mostrou melhor seletividade para produção de butenos-1 (89,5%), enquanto maiores quantidades de buteno-2 (cerca de 11%) são produzidas por **2**. Em todos os casos, foram produzidas mínimas quantidades de hexenos e não foi detectado a formação de polietileno. Um cromatograma típico dos produtos obtidos é mostrado na figura 8.

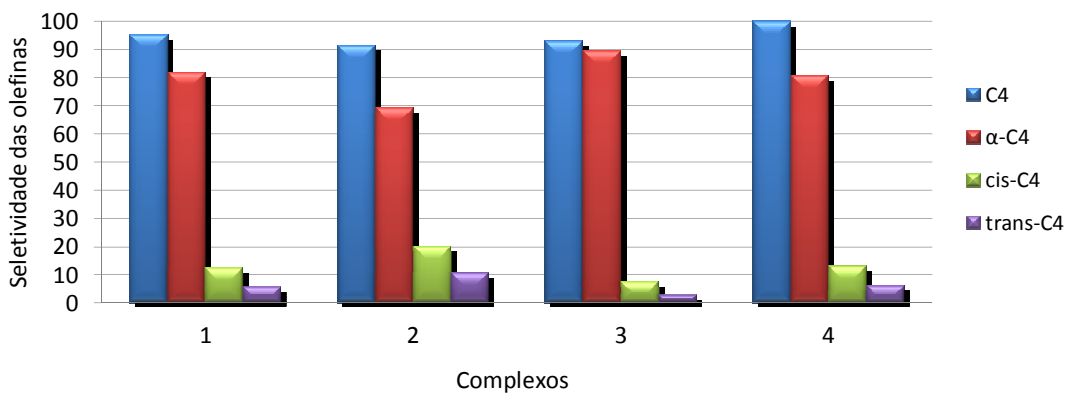


Figura 7. Influência do tipo de catalisador sobre a seletividade para buteno-1 (30 °C, 20 bar, [Al/Ni] = 250).

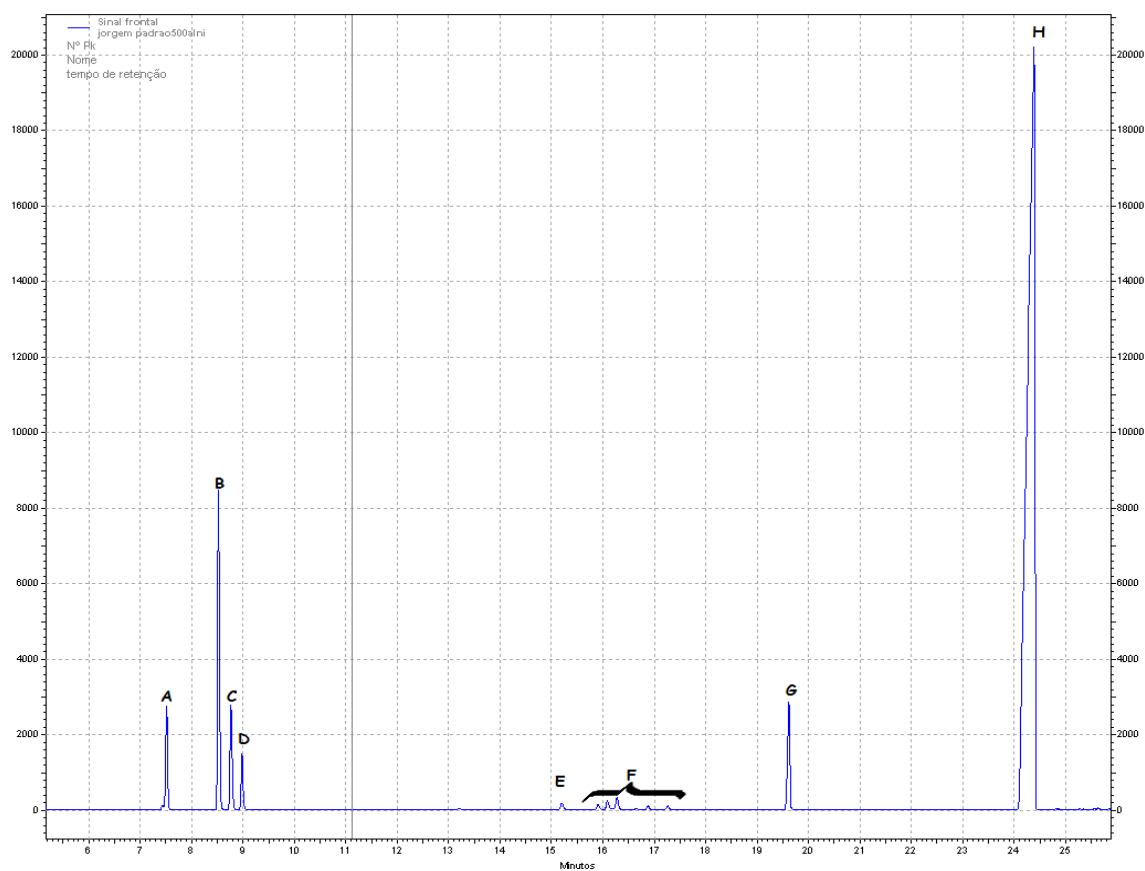
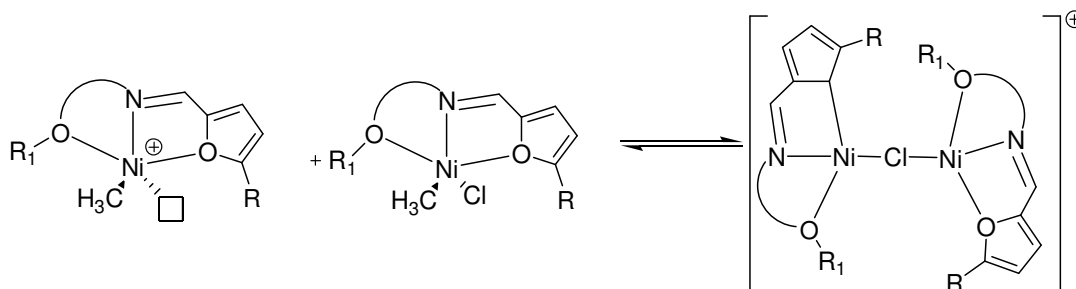


Figura 8. Cromatograma padrão dos produtos da reação empregando o complexo 2 (30°C, [Ni] = 10,0 ± 0,5 μmol, P(etileno) = 20 bar, tempo de oligomerização = 20 min, MAO [Al/Ni] = 500). Sendo: A – etileno; B – buteno-1; C – buteno-2-*cis*, D –buteno-2-*trans*; E – hexeno-1; F – hexenos internos; G – cicloexano (padrão interno) e H – tolueno.

Considerando a melhor atividade utilizando o sistema catalítico **2**/MAO_{Akzo}, um estudo preliminar foi realizado com uma menor quantidade de catalisador. Para este caso, sob as mesmas condições reacionais (30°C, tolueno, 20 bar, razão molar [Al/Ni] = 500), o uso de 5 µmol de **2** proporciona uma maior FR [63.200 (mol C₂H₄)·(mol Ni⁻¹·h⁻¹)], a qual pode ser atribuída a menor quantidade de catalisador utilizado, o que desfavorece o processo de desativação bimolecular (Esquema 33)^{36,39}, uma maior solubilidade do catalisador em tolueno e um melhor controle da temperatura reacional. É importante salientar que o emprego de uma menor concentração de catalisador no sistema determina que maior percentual do catalisador colocado no sistema formará espécie cataliticamente ativa.



Esquema 33. Mecanismo de desativação bimolecular (adaptado da ref.36).

O decréscimo na quantidade de catalisador resulta em uma melhor seletividade para buteno-1 (69,2 para 79,7 %) com a produção de menores quantidades de butenos-2 (30,8 para 20,3 %) e hexenos (8,6 para 5,6 %). A maior seletividade neste caso pode ser atribuída a um melhor controle da temperatura durante a reação de oligomerização e a menor formação de buteno-1.

5.3 Otimização das condições reacionais utilizando NiCl₂{N-((5-metilfurano-2-il)metileno)-2-fenoxibenzimina}(2)

Por apresentar maior FR, o catalisador **2** foi escolhido para ser utilizado nas reações de otimização, avaliando o efeito que o tipo e/ou procedência de cocatalisador, relação molar [Al/Ni], temperatura e o solvente exercem sobre a FR e seletividade.

Estudos iniciais, utilizando metilaluminoxano (MAO) de diferentes procedências (AKZO NOBEL e WITCO) (Tabela 3), mostraram que o uso de MAO_{Witco} proporciona uma maior FR [69.300 (mol C₂H₄)·(mol Ni⁻¹ h⁻¹)] com relação aquela utilizando MAO_{Akzo} [57.300 (mol C₂H₄)·(mol Ni⁻¹ h⁻¹)], sendo este fato associado aos diferentes teores de trimetilalumínio

(TMA) residual presentes no MAO e que esta relacionado diretamente a metodologia de produção*. Por outro lado, não se observou variação significativa na seletividade pelo uso de diferentes tipos de MAO, ficando a mesma entre 90,2-91,4 % (fração total de C₄) e 65,3-69,2 % (fração α-C₄).

O uso de TMA em substituição ao MAO, não conduz a formação de oligômeros ou polímeros (Tabela 3, entrada 9). Provavelmente, a inatividade das espécies catalíticas pode estar associada a baixa acidez de Lewis do TMA já que o mesmo não apresenta nenhum grupo retirador de elétrons ligado ao átomo de alumínio, como por exemplo, os átomos de oxigênio ligados ao alumínio presentes no MAO, os quais promovem a retirada de elétrons devido a sua alta eletronegatividade, tornando-o mais ácido e tendo um poder alquilante significativo, com metilas ligadas na estrutura. Algumas estruturas plausíveis para o MAO são apresentadas na Figura 9.

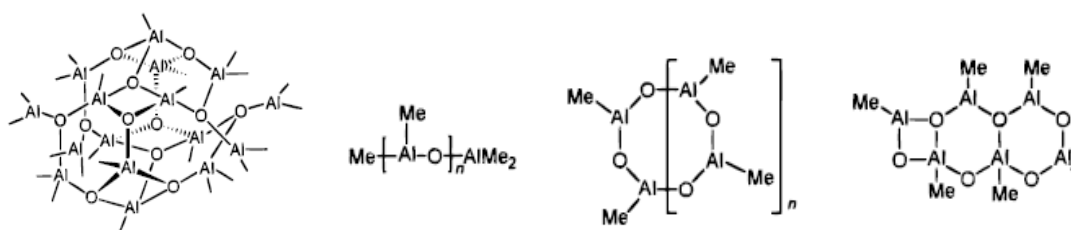


Figura 9. Estruturas propostas para o metilaluminoxano^[37].

O MAO_{Akzo} ao contrário do MAO_{Witco} é sintetizado por uma rota não hidrolítica, o que lhe dá uma característica única: a menor concentração de TMA livre na solução^{37c}. Observando as reações com MAO_{Akzo} (Entrada 2) e com TMA (Entrada 9), claramente pode-se afirmar que quanto mais TMA no meio reacional, menor seria a atividade catalítica, já que pelo uso exclusivo de TMA na reação de oligomerização não se observou nenhuma atividade.

Porém, utilizando MAO_{Witco} (entrada 6), o qual apresenta uma concentração maior de TMA, nos revela que até uma certa porcentagem de TMA presente no MAO conduz a um aumento de FR. Neste caso, especula-se neste processo que o MAO, com sua maior acidez de Lewis, eficaz o suficiente para retirada dos cloretos do complexo, e o TMA, com um maior poder alquilante, atuam em sinergia aumentando a produção de espécies ativas e consequentemente a atividade catalítica.

* O MAO_{Witco} apresenta um teor de TMA livre de aproximadamente 20 % do Al total, enquanto o MAO_{Akzo} apresenta um teor de TMA livre de aproximadamente 5-10% do Al total.

Diante disso, optou-se por aumentar a quantidade de TMA no meio reacional, realizando uma reação de oligomerização utilizando 250 equiv. de MAO_{Witco} e 250 equiv. de TMA (Entrada 9). Para esta condição, observou-se uma menor atividade catalítica [FR = 6.700 (mol C₂H₄)·(mol Ni⁻¹ h⁻¹)] sugerindo que esta quantidade de TMA no meio reacional deve ser inerte nessas condições ou contribuir para a desativação das espécies catalíticas.

Por outro lado, o uso de MAO isento de TMA[†] conduz a uma atividade catalítica menor [entrada 8, FR = 41.400 (mol C₂H₄)·(mol Ni⁻¹ h⁻¹)] do que aquela obtida com o uso exclusivo de MAO_{Witco} [entrada 6, FR = 69.300 (mol C₂H₄)·(mol Ni⁻¹ h⁻¹)] o que corrobora com a necessidade da presença de uma certa quantidade de TMA livre no MAO para que o sistema catalítico tenha uma boa performance. Este aspecto tem refletido também na seletividade, onde observa-se que a quantidade de TMA livre exerce influência na produção de hexenos, crescendo de MAO_{seco} < MAO_{Akzo} < MAO_{Witco} < MAO/TMA.

Diferentemente do resultado obtido com TMA, o emprego de sesquicloreto de etilalumínio (Et₃Al₂Cl₃, EASC) produz um sistema catalítico mais ativo que 2/MAO [FR = 206.100 vs. 57.300 (mol C₂H₄)·(mol Ni⁻¹ h⁻¹)]. Esta atividade elevada gera uma exotermicidade significativa, assim a reação com 2/EASC (Tabela 3, entrada 10) realizada inicialmente a 30°C chega rapidamente a 60-70°C. Para este caso, apesar da atividade catalítica ter aumentado quase 4 vezes, a seletividade para buteno-1 foi reduzida drasticamente, chegando apenas a 11,9 % e associado a produção de uma grande quantidade de butenos internos (88,1 %) e hexenos (12,3 %).

Esta atividade extremamente alta deve-se a grande acidez de Lewis e o alto poder alquilante das estruturas do EASC, o qual é uma mistura equimolar de cloreto de etil alumínio e cloreto de dietil alumínio, o primeiro apresentando uma acidez de Lewis mais significativa enquanto o segundo apresenta um maior poder alquilante. Este equilíbrio entre a acidez e o poder alquilante das espécies favorece um aumento da atividade³⁸, gerando um sistema altamente ativo que por questões lógicas acaba levando a uma menor seletividade a α -olefinas.

[†] O TMA livre foi retirado da solução do MAO_{Witco} por destilação sob vácuo .

Tabela 3. Influência do tipo de cocatalisador e fabricante nas reações de oligomerização do etileno usando **2**.^a

Entr.	Cocatal.	Olig. (g)	FR ^b (10 ³)	Oligômeros (% massa) ^c					
				C ₄	α -C ₄	<i>cis</i> -C ₄	<i>trans</i> -C ₄	C ₆	α -C ₆
2	MAO _{Akzo}	5,32	57,3	91,4	69,2	22,0	8,8	8,6	18,7
6	MAO _{Witco}	6,40	69,3	90,2	65,3	12,3	22,4	9,8	16,2
7 ^d	MAO _{Witco} /TMA	0,63	6,7	77,0	67,0	19,3	13,7	23,0	25,3
8	MAO _{dest.}	3,88	41,4	93,9	76,3	15,3	8,4	6,1	23,8
9	TMA	-	-	-	-	-	-	-	-
10	EASC	19,10	206,1	87,7	11,9	56,6	31,5	12,3	3,6
11	EASC ^e	5,50	59,2	74,0	52,8	25,5	21,7	26,0	7,4

^aCondições Reacionais: tolueno = 40 mL, [Ni] = 10,0 ± 0,5 µmol, P(etileno) = 20 bar, tempo de oligomerização = 15 min., [Al/Ni] = 500. Os resultados mostrados são representativos de duplicatas. ^bMol de etileno convertido (mol de Ni)⁻¹·h⁻¹ foi determinado quantitativamente por CG. ^cC_n, quantidade de olefinas com n átomos de carbono em oligômeros; α -C_n, quantidade de alceno terminal na fração; C_n, quantidade determinada por CG. ^d[MAO] = 250; [TMA] = 250; [Al/Ni] = 500. ^e[Al/Ni] = 25.

A reação de oligomerização com **2**/EASC foi melhor conduzida utilizando uma menor razão molar de [Al/Ni] (25 equivalentes) a 30°C (Tabela 3, entrada 11); sob estas condições, a exotermicidade, pode ser limitada para 10-15°C. Assim, sob estas condições de oligomerização, o pré-catalisador **2** mostrou alta atividade [FR = 59.200 (mol C₂H₄)·(mol Ni⁻¹ h⁻¹, entrada 11), a qual é muito próxima daquela utilizando MAO_{Akzo} [FR= 57.300 (mol C₂H₄)·(mol Ni⁻¹ h⁻¹, entrada 2] e MAO_{Witco} [FR= 69.300 (mol C₂H₄)·(mol Ni⁻¹ h⁻¹, entrada 6]. Ao mesmo tempo, diminuindo a quantidade de EASC de 500 para 25 equivalentes proporciona uma melhor seletividade para buteno-1 (11,9 para 52,8%) com a produção de menores quantidades de butenos (87,7 para 74,0%). A possibilidade do uso de menores quantidades de cocatalisador é obviamente um fator interessante deste sistema catalítico.

A variação da razão molar [Al/Ni] tem impacto direto nas reações de oligomerização utilizando o sistema catalítico **2**/MAO_{Witco}. Os resultados são apresentados na Tabela 4. Observa-se que as frequências de rotação (FRs) aumentam com o aumento da quantidade de MAO alcançando uma maior FR para a razão molar [Al/Ni] de 1000 [76.500 (mol C₂H₄)·(mol Ni⁻¹ h⁻¹)], como provável consequência do aumento do número de espécies cataliticamente ativas no meio reacional. O uso de uma maior quantidade de MAO (5000 equivalentes)

resulta no decréscimo de atividade [45.100 (mol C₂H₄)·(mol Ni⁻¹ h⁻¹)] a qual pode estar associada a diminuição da distância do par iônico {LNi⁺----MAOCl⁻} e deslocando o equilíbrio da reação para espécies coordenadas do tipo {LM-MAOCl} inativando o sistema^{37c}, ou ainda, a reações de sobrerredução onde o complexo sofre duas alquilações do agente alquilalumínio que por eliminação redutiva forma etileno e o complexo na forma desativada com o metal reduzido³⁹.

Tabela 4. Reações de oligomerização do etileno usando 2/MAO_{Witko} com variação da razão [Al/Ni]^a.

Entr.	[Al/Ni]	Olig. (g)	FR ^b (10 ³)	Oligômeros (% massa) ^c					
				C ₄	α-C ₄	cis- C ₄	trans- C ₄	C ₆	α-C ₆
12	125	3,17	34,4	100	80,1	12,8	7,1	-	-
13	250	3,52	38,0	100	81,6	12,0	6,4	-	-
6	500	6,40	69,3	90,2	65,3	12,3	22,4	9,8	16,2
14	1000	7,06	76,5	70,4	63,6	22,9	13,5	29,6	29,9
15	5000	4,17	45,1	78,9	98,9	0,8	0,3	22,0	3,3

^aCondições Reacionais: tolueno = 40 mL, [Ni] = 10,0 ± 0,5 μmol, P(etileno) = 20 bar, tempo de oligomerização = 15 min, MAO_{Akzo}. Os resultados mostrados são representativos de duplicatas. ^bMol de etileno convertido (mol de Ni)⁻¹·h⁻¹ foi determinado quantitativamente por CG. ^cC_n, quantidade de olefinas com n átomos de carbono em oligômeros; α-C_n, quantidade de alceno terminal na fração; C_n, quantidade determinada por CG.

A variação da razão molar [Al/Ni] afeta consideravelmente a seletividade, sendo que maiores seletividades para produção de buteno-1 são obtidas para quantidades de MAO menores que 250 equiv. Para estes casos, a seletividade para buteno é de 100% e para buteno-1 chega a 81,6 % (Tabela 4, entrada 13). Para o uso de 500 e 1000 equivalentes de MAO observa-se uma diminuição da seletividade para produção de buteno-1 (entradas 6 e 14, 65,3 e 63,6 % respectivamente), cuja a causa principal pode ser atribuída ao processo de isomerização interna [buteno-1 isomerizando para butenos-2] em virtude da exotermicidade das reações de oligomerização, já que as mesmas apresentam maiores FRs. A seletividade para produção de buteno-1 volta a aumentar utilizando 5000 equivalentes de MAO, chegando a 98,9 % (Tabela 4, entrada 15). Outro fato relevante é a maior produção de hexenos com o aumento da concentração do alquilalumínio, o qual deve auxiliar na taxa de propagação em detrimento a taxa de eliminação-β.

Variando a temperatura de oligomerização de 0 a 50°C (Tabela 5), observa-se que o sistema catalítico 2/MAO_{Witko}, apresenta maior atividade a 30°C [69.300 (mol C₂H₄)·(mol

$\text{Ni}^{-1} \text{h}^{-1}$]. Um aumento de 30 para 50°C resulta em um leve decréscimo da FR [56.100 (mol C_2H_4)·(mol $\text{Ni}^{-1} \text{h}^{-1}$)], o qual deve estar associado a desativação parcial das espécies ativas à alta temperatura por decomposição do catalisador e a menor concentração de etileno no meio reacional. Entretanto, cabe salientar que mesmo em alta temperatura, este sistema catalítico é muito mais ativo que outros já preparados em nosso laboratório tais como $[\text{NiCl}_2\{\text{bis}[2-(3,5\text{-dimetilpirazolil)etil}]\text{éter}\}]$ [FR = 7.100 (mol C_2H_4)·(mol $\text{Ni}^{-1} \text{h}^{-1}$)]^{35a} e $\text{NiCl}_2\{1-(2-(2-(2,6\text{-diisopropilfenoxi)etoxi)etil)-3,5\text{-dimetil-1H-pirazol})\}$ [FR = 17.100 (mol C_2H_4)·(mol $\text{Ni}^{-1} \text{h}^{-1}$)]^{35e}. A 0°C, este sistema catalítico mostra melhor seletividade para produção de buteno-1 (96,5%). Um aumento na temperatura (30°C) resulta na diminuição da seletividade (65,3%), a qual volta a aumentar a 50°C (83,9%).

Tabela 5. Reações de oligomerização do etileno usando **2** com variação da temperatura.^a

Entr.	Temp. (°C)	Olig. (g)	FR ^b (10 ³)	Oligômeros (% massa) ^c					
				C ₄	α -C ₄	<i>cis</i> - C ₄	<i>trans</i> - C ₄	C ₆	α -C ₆
16	0	4,04	43,1	99,0	96,5	2,3	1,2	1,0	20,0
6	30	6,40	69,3	90,2	65,3	12,3	22,4	9,8	16,2
17	50	5,25	56,1	97,8	83,9	10,3	5,8	2,2	28,5

^aCondições Reacionais: tolueno = 40 mL, [Ni] = 10,0 ± 0,5 μmol , P(etileno) = 20 bar, [Al/Ni] = 500, tempo de oligomerização = 15 min, MAO_{Witko}. Os resultados mostrados são representativos de duplicatas. ^bMol de etileno convertido (mol de Ni)⁻¹·h⁻¹ foi determinado quantitativamente por CG. ^cC_n, quantidade de olefinas com n átomos de carbono em oligômeros; α -C_n, quantidade de alceno terminal na fração; C_n, quantidade determinada por CG.

As reações de oligomerização utilizando diclorometano em substituição ao tolueno mostraram-se como uma alternativa bastante interessante para este sistema, onde a atividade aumentou em condições padrões a 550.000 (mol C_2H_4)·(mol $\text{Ni}^{-1} \text{h}^{-1}$).⁴⁰ Porém esse tipo de sistema extremamente ativo se mostrou pouco seletivo com produção de α -olefinas bastante limitada. Uma surpresa é a maior porcentagem de α -C₄ para o sistema mais ativo, mesmo não sendo uma concentração muito elevada.

Porém uma grande vantagem deste sistema utilizando diclorometano é que contrariando a maioria dos sistemas citados na literatura, a concentração de MAO pode ser baixada drasticamente, o que nos leva a uma relação custo/benefício maior. Uma razão [Al/Ni] de 25 foi utilizada e o sistema ainda foi bastante ativo [FR = 157.100 (mol C_2H_4)·(mol $\text{Ni}^{-1} \text{h}^{-1}$)], possibilitando uma diminuição de cocatalisador ainda maior, para tentar controlar a exotermicidade da reação e produzir sistemas mais seletivos.

Algumas variáveis são responsáveis por este aumento de atividade, a maior solubilidade em diclorometano tanto do complexo como do MAO, que com tolueno formam-se apenas suspensões e posteriormente o solvente mais polar ajuda a formar e estabilizar o par iônico formado entre a espécie ativa e o contra-íon derivado do cocatalisador. Em outros estudos, trabalha-se com excesso de MAO a fim de deslocar o equilíbrio da reação para a formação do cátion ativo. Já com o solvente mais polar além de diminuir a energia de ativação para a formação destas espécies, ele também estabiliza as mesmas de forma a solvatar mais o par iônico, aumentando a distância entre eles e facilitando a coordenação das moléculas de etileno.

Tabela 6. Reações de oligomerização do etileno usando **2** com diclorometano como solvente^a.

Entr.	[Al/Ni]	Olig. (g)	FR ^b (10 ³)	Oligômeros (% massa) ^c					
				C ₄	α -C ₄	<i>cis</i> -C ₄	<i>trans</i> -C ₄	C ₆	α -C ₆
18	25	14,71	157,1	71,3	38,2	38,4	28,4	28,7	5,5
19	50	28,11	300,3	87,6	38,9	38,9	22,2	12,4	7,7
20	500	51,54	550,4	92,0	53,9	31,4	14,6	8,0	7,2

^aCondições Reacionais: diclorometano = 40 mL, [Ni] = 10,0 ± 0,5 µmol, P(etileno) = 20 bar, Temp. = 30°C, tempo de oligomerização = 15 min, MAO_{Witko}. Os resultados mostrados são representativos de duplicatas. ^bMol de etileno convertido (mol de Ni)⁻¹·h⁻¹ foi determinado quantitativamente por CG. ^cC_n, quantidade de olefinas com n átomos de carbono em oligômeros; α -C_n, quantidade de alceno terminal na fração; C_n, quantidade determinada por CG.

6. CONCLUSÕES

Quatro novos complexos de Ni^{II} contendo ligantes do tipo imina-furano foram sintetizados e caracterizados.

Condições padrões foram estabelecidas para o estudo da seletividade e atividade dos mesmos para reações de oligomerização de olefinas. Todos os complexos foram ativos para dimerização do etileno, formando buteno-1 como produto principal e seus respectivos isômeros e hexenos como produtos secundários.

As condições reacionais foram modificadas (concentração e tipo de cocatalisador, temperatura, concentração de catalisador) a fim de verificar qual seria a melhor condição reacional para uma boa atividade seguido por uma alta seletividade.

Destacaram-se as reações da entrada 10 com EASC com uma alta atividade [FR=206.100 (mol C₂H₄)·(mol Ni⁻¹ h⁻¹)], porém com seletividade abaixo dos 12% para buteno-1 e entrada 14 utilizando MAO_{witko} a 0°C [FR=43.100 (mol C₂H₄)·(mol Ni⁻¹ h⁻¹)] porém com uma seletividade de 96,5 % para buteno-1.

Estudos com solventes mais polares apresentaram resultados importantes, visando a baixar os custos da reação e utilizar uma concentração de agente alquil alumínio muito inferior as utilizadas por outros sistemas da literatura e demonstrados neste trabalho.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- [1] Braunstein, P.; Speiser, F.; Saussine, L.; *Accounts of Chemical Reserch* **2005**, 784.
- [2] (a) Hou, J.; Sun, W-H.; Zhang, S.; Ma, H.; Deng, Y.; Lu, X.; *Organometallics* **2006**, 236.
(b) Ainooson, M. K.; Ojwach, S. O.; Guzei, I. A.; Spencer, L. C.; Darkwa, J.; *Journal of Organometallic Chemistry* **2010**, 1528.
(c) Bianchini, C.; Gimbastiani, G.; Rios, I. G.; Meli, A.; Segarra, A. M.; Toti, A.; Vizza, F.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2007**, 40.
(d) Kunrath, F. A.; Souza, R. F.; Casagrande, Jr., O. L.; Brooks, N. R.; Young, Jr., V. G.; *Organometallics* **2003**, 4739.
(e) Xiao, L.; Zhang, M.; Gao, R.; Cao, X.; Sun, W-H.; *Australian Journal of Chemistry* **2010**, 109.
(f) Mukherjee, S.; Patel, B. A.; Bhaduri, A.; *Organometallics* **2009**, 3074.
(g) Conley, M. P.; Burns, C. T.; Jordan, R. F.; *Organometallics* **2007**, 6750.
(h) Brassat, I.; Keim, W.; Killat, S.; Möthraht, M.; Mastroilli, P.; Nobile, C. F.; Suranna, G. P. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2000**, 41.
- [3] Yamamoto, A.; *Organotransition Metal Chemistry. Fundamental Concepts and Applications*. John Wiley and Sons, Japan, **1985**.
- [4] (a) Peuckert, M.; Keim, W.; *Organometallics*, 2, **1983**, 594.
(b) Peuckert, M.; Keim, W.; Storp, S.; Weber, R.S.; *Journal of Molecular Catalysis*, 20, **1983**, 115.
(c) Keim, W.; *Angewandte Chemie International Edition*, 29, **1990**, 235.
(d) Pillai, S.M.; Ravindranathan, M.; Sivaram, S.; *Chemical Review.*, 86, **1986**, 353.
(e) Skupinska, J.; *Chemical Review*, 91, **1991**, 613.
(f) Vogt, D.; in: Cornils, B., Herrmann, W. A.(Eds.), *In Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, pp. 245.
(g) van Leeuwen, P.W.N.N.; *Homogeneous Catalysis*, Kluwer Academic, Dordrecht **2004**, pp. 175.
- [5] (b) Skupinska, J.; *Chemical Reviews* **1991**, 613.

-
- (c) Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Wass, D. F.; *Angewandte Chemie International Edition* **1999**, 428.
- (e) Ittel, S. D.; Johnson, L. K.; Brookhart, M.; *Chemical Reviews* **2000**, 1169.
- (f) Braunstein, P.; Speiser, F.; Saussine, L.; *Accounts of Chemical Research* **2005**, 784.
- [6] (a) Dennett, J.N.L.; Gillon, A.L.; Heslop, K.; Hyett, D.J.; Fleming, J.S.; Lloyd-Jones, C.E.; Orpen, A.G.; Pringle, P.G.; Wass, D.F.; *Organometallics* **2004**, 6077.
- (b) Bianchini, C.; Gonsalvi, L.; Oberhauser, W.; Sémeril, D.; Brüggeller, P.; Gutmann, R.J.; *Journal of the Chemical Society: Dalton Transactions* **2003**, 3869.
- (c) Anselment, T.M.J.; Vagin, S.I.; Rieger, B.; *Journal of the Chemical Society: Dalton Transactions* **2008**, 4537.
- (d) Guan, Z.; Marshall, W. J.; *Organometallics* **2002**, 3580.
- [7] (a) Speiser, F.; Braunstein, P.; Saussine, L.; Welter, R.; *Organometallics* **2004**, 2613.
- (b) Speiser, F.; Braunstein, P.; Saussine, L.; *Organometallics* **2004**, 2625.
- (c) Speiser, F.; Braunstein, P.; Saussine, L.; *Organometallics* **2004**, 2633.
- (d) Chen, H.P.; Liu, Y.H.; Peng, S.M.; Liu, S.T.; *Organometallics* **2003**, 4893.
- (e) Braunstein, P.; Pietsch, J.; Chauvin, Y.; Mercier, S.; Saussine, L.; DeCian, A. Fischer, J.; *Journal of the Chemical Society: Dalton Transactions* **1996**, 3571.
- (f) Pietsch, J.; Braunstein, P.; Chauvin, Y.; *New journal of Chemistry* **1998**, 467.
- (g) Speiser, F.; Braunstein, P.; Saussine, L.; Welter, R.; *Inorganic Chemistry* **2004**, 1649.
- (h) Tang, X.; Zhang, D.; Jie, S.; Sun, W.H.; Chen, J.; *Journal of Organometallic Chemistry* **2005**, 3918.
- (i) Speiser, F.; Braunstein, P.; Saussine, L.; *Accounts of Chemical Research* **2005**, 784.
- (j) Sun, W.-H.; Zhang, W.; Gao, T.; Tang, X.; Chen, L.; Li, Y.; Jin, X.; *J. Organometallic Chemistry* **2004**, 917.
- (k) Bluhm, M.E.; Folli, C.; Walter, O.; Döring, M.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemistry* **2005**, 177.
- (l) Weng, Z. Teo, S.; Hor, T. S. A.; *Organometallics* **2006**, 4878.
- [8] (a) Keim, W.; *Angewandte Chemie International Edition* **1990**, 235.
- (b) Malinoski, J.M.; Brookhart, M.; *Organometallics* **2003**, 22, 5324.
- (c) Liu, W.; Malinoski, J. M.; Brookhart, M.; *Organometallics* **2002**, 2836.

-
- (d)Heinicke, J.; Köhler, M.; Peulecke, N.; Keim, W.; *Journal of Catalysis* **2004**, 16.
- (e)Kuhn, P.; Sémeril, D.; Matt, D.; Chetcuti, M. J.; Lutz, P.; *Journal of the Chemical Society: Dalton Transactions* **2007**, 515.
- (f)Kermagoret, A.; Braunstein, P.; *Journal of the Chemical Society: Dalton Transactions* **2008**, 822.
- (g)Guo, C.-Y.; Peulecke, N.; Kindermann, M. K.; Heinicke, J.W.; *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2009**, 258.
- (h)Flapper, J.; Kooijman, H.; Lutz, M.; Spek, A.L.; van Leeuwen, P.W.N.M.; Elsevier, C.J.; Kamer, P.C J.; *Organometallics* **2009**, 1180.
- [9] (a)Liu, H.; Zhao, W.; Hao, X.; Redshaw, C.; Huang, W.; Sun, W.-H.; *Organometallics* **2011**, 2418.
- (b)Gao, R.; Xiao, L.; Hao, X.; Sun, W.-H.; Wang, F.; *Journal of the Chemical Society: Dalton Transactions* **2008** 5645.
- (c)Tang, X.; Sun, W.-H.; Gao, T.; Hou, J.; Chen, J.; Chen, W *Journal of Organometallic Chemistry* **2005**, 1570.
- (d) Jie, S.; Zhang, D.; Zhang, T.; Sun, W.-H.; Chen, J.; Ren, Q.; Liu, D.; Zheng, G.; Chen, W.; *Journal of Organometallic Chemistry*, **2005**, 1739.
- (e)Nelkenbaum, E.; Kapon, M.; Eisen, M. S.; *Journal of Organometallic Chemistry* **2005**, 2297.
- (f)Benito, J.M.; de Jesús, E.; de la Mata, F.J.; Flores, J.C.; Gómez, R.; Gómez-Sal, P.; *Organometallics* **2006**, 3876.
- (g)Song, C.-L.; Tang, L.-M.; Li, Y.-G; Li, X.-F.; Chen, J.; Li, Y.-S.; *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2006**, 1964.
- (h)Lee, B. Y.; Bu, X.; Bazan, G. C.; *Organometallics* **2001**, 5425.
- (i) Sveida, S.A.; Brookhart, M.; *Organometallics* **1999**, 65.
- (j) Killian, C.M.; Johnson, L.K.; Brookhart M.; *Organometallics* **1997**, 2005.
- [10](a)Younkin, T.R., Connor, E.F.; Henderson, J.I.; Friedrich, S.K.; Grubbs, R.H.; Bansleben, D.A.; *Science* **2000**, 460.
- (b)Carlini, C.; Isola, M.; Liuzzo, V.; Galletti, A.M.R.; Sbrana, C.; *Applied Catalysis A* **2002**, 307.
- (c)Wu, S.; Lu, S.; *Applied Catalysis A* **2003**, 295.

-
- (d) Speiser, F.; Braunstein, P.; Saussine, L.; *Inorganic Chemistry* **2004**, 4234.
- (e) Chen, Y.; Wu, G.; Bazan, G.C.; *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, 1108.
- (f) Kermagoret, A.; Braunstein, P.; *Journal of the Chemical Society: Dalton Transactions* **2008**, 1564.
- (g) Cooley, N. A.; Green, S. M.; Wass, D. F.; *Organometallics* **2001**, 4769.
- (h) Hu, T.; Tang, L.-M.; Li, X.-F.; Li, Y.-S.; Hu, N.-H.; *Organometallics* **2005**, 2628.
- [11](a) Darkwa, J.; Mapolie, S. F.; Benade, L. L.; Guzei, I. A.; Ojwach, S. O.; *Organometallics* **2009**, 28, 2127.
- (b) Ittel, S. D.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. *Chemical Reviews* **2000**, 1169.
- (c) Speiser, F.; Saussine, L.; Braunstein, P. *Inorganic Chemistry* **2004**, 4234.
- (d) Abu-Surrah, A. S.; Lappalainen, K.; Laine, T. V.; Piironen, U.; Repo, T.; Leskela, M. *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, 648, 55.
- [12] Oliveira, L. L.; Campedelli, R. R.; Kuhn, M. C. A.; Carpentier, J.; Casagrande Jr., O. L.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2008**, 58.
- [13](a) Yang, Y.; Wu, B.; Janiak, C.; Yang, X. J.; Li, G.; Zhang, C.; Yang, P.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2008**, 9.
- (b) Chen, J.; Sun, W.-H.; Jie, S.; Zhang, D.; Tang, X.; *Journal of Organometallic Chemistry* **2005**, 3918.
- [14] Commereuc, D.; Chauvin, Y.; Gaillard, J.; Léonard, J.; *Hydrocarbon Processing* **1984**, 118.
- [15] Chauvin, Y.; Gaillard, J. F.; Quang, D. V.; Andrews, J. W.; *Chemistry & Industry* **1974**, n. 9, 375.
- [16](a) Freitas, E. R.; Gum, C. R.; *Chemical Engineering Progress* **1979**, 73-76.
- (b) Reuben, B.; Wittcoff, H.; *Journal of Chemical Education* **1988**, 605.

-
- [17]Lai, J.; Sun, W-H.;Redshaw, C.; Hou, X.; Liu, Y.; *Journal of Organometallic Chemistry* **2012**, 52.
- [18]Chen, X.; Zhang, L.; Yu, J.; hao, X.; Liu, H.; Sun, W-H.; *Inorganica Chimica Acta* **2011**, 156.
- [19]Lee, G. M.; Appukuttan, V. K.; Suh, H.; Ha, C-S.; Kim, I.; *Catalisys Letters* **2011**, 1608.
- [20]Xiao, L.; Zhang, M.; Gao, R.; Cao, X.; Sun, W-H.; *Australian Journal of Chemistry* **2010**, 109.
- [21]Su, B.; Zhao, J.; Zhang, Q.; Qin, W.; *Polymer International* **2009**, 1051.
- [22]Chen, Y.; Hao, P.; Zuo, W.; Gao, K.; Sun, W-H.; *Journal of Organometallic Chemistry*, **2008**, 1829.
- [23]Shen, M.; Hao, P.; Sun, W-H.; *Journal of Organometallic Chemistry*, **2008**, 693, 1683.
- [24]Hao, P.; Zhang, S.; Sun, W-H.; Shi, Q.; Adewuyi, S.; Lu, X.; Li, P.; *Organometallics*, **2007**, 2439.
- [25]Adewuyi, S.; Li, G.; Zhang, S.; Wang, W.; Hao, P.; Sun, W-H.; Tang, N.; Yi, J.; *Journal of Organometallic Chemical*, **2007**, 3532.
- [26]Redshaw, C.; Liu, H.; Zhao, W.; Hao, X.; Huang, W.; Sun, W.-H.; *Organometallics*, **2011**, 2418.
- [27]Zhang, B.; Wang, Y.; Wang, G.; Cao, J.; Sun, S.; Xing, L.; Sun, Y.; Han, Y.; *Journal of Natural Gas Chemistry*, **2007**, 64.
- [28]Tang, X.; Sun, W-H.; Gao, T.; Hou, J.; Chen, J.; Chen, W.; *Journal of Organometallic Chemistry*, **2005**, 1570.

-
- [29]Hou, J.; Sun, W-H.; Zhang, S.; Ma, H.; Deng, Y.; Lu, X.; *Organometallics* **2006**, 236.
- [30]Wang, Z-X.; Sun, W-H.; Zhang, C.; *European Journal of Inorganic Chemistry* **2006**, 4895.
- [31]Braunstein, P.; Tomicki, F.; Kermagoret, A.; *Journal of the Chemical Society: Dalton Transactions* **2008**, 2945.
- [32]Ulbrich, A.H.D.P.S.; Tese de Doutorado, **2012**.
- [33]Ortizdela, L. T.; Matas, I.; Palma, P.; Álvarez, E.; Cámpora, J.; *Organometallics* **2012**, 1006.
- [34]Welter, R.; Dagonne, S.; Andrade, M. M.; Cheaib, K.; Rosa, V.; Tourbillon, C.; Zuo, W.; *Inorganica Chimica Acta* **2012**, 213.
- [35](a) Ajellal, N.; Kuhn, M. C. A.; Boff, A. D. G.; Hoerner, M.; Thomas, C. M.; Carpentier, J.-F.; Casagrande, O. L.; *Organometallics* **2006**, 25, 1213.
(b)Kunrath, F. A.; Souza, R. F.; Casagrande, O. L.; Brooks, N. R.; Young, V.G.; *Organometallics* **2003**, 4739.
(c)Oliveira, L. L.; Campedelli, R. R.; Bergamo, A. L.; Ulbrich, A. H. D. P. S.; Casagrande, O.L.; *Journal of Brazilian Chemical Society* **2010**, 1318.
(d)Ulbrich, A.H.D.P.S.; Bergamo, A.L.; Casagrande, O.L.; *Catalisys Communication* **2011**, 245.
- [36]Fugita, T.; Makio, H.; *Accounts of Chemical Research* **2009**, 1532.
- [37](a) Kaminsky, W.; *Journal of the Chemical Society: Dalton Transactions* **1998**, 1413.
(b)Zakharov, I. I.; Zakharov, V. A.; Potapov, A. G.; Zhidomirov, G. M.; *Macromolecular Theory and Simulations* **1999**, 272.
(c) Chen, E. Y-X.; Marks, T. J.; *Chemical Review* **2000**, 1391.
- [38]Wyrvalski, C. N.; Souza, M. O.; Souza, R. F.; *Química Nova* **1996**, 493.

[39]Costa, M. A. S.; Ferreira Jr., L. C.; Maria, L. C. S.; Coutinho, F. M. B.; Guimarães, P. I. C. *Química Nova* **2004**, 925.

[40]Majoumo-Mbe, F.; Lönnecke, P.; Volkis, V.; Sharma, M.; Eisen, M. S.; Hey-Hawkins, E.; *Journal of Organometallic Chemistry* **2008**, 2603.

8. ANEXOS

8.1. Espectros na região do infravermelho dos ligantes e complexos de Ni(II)

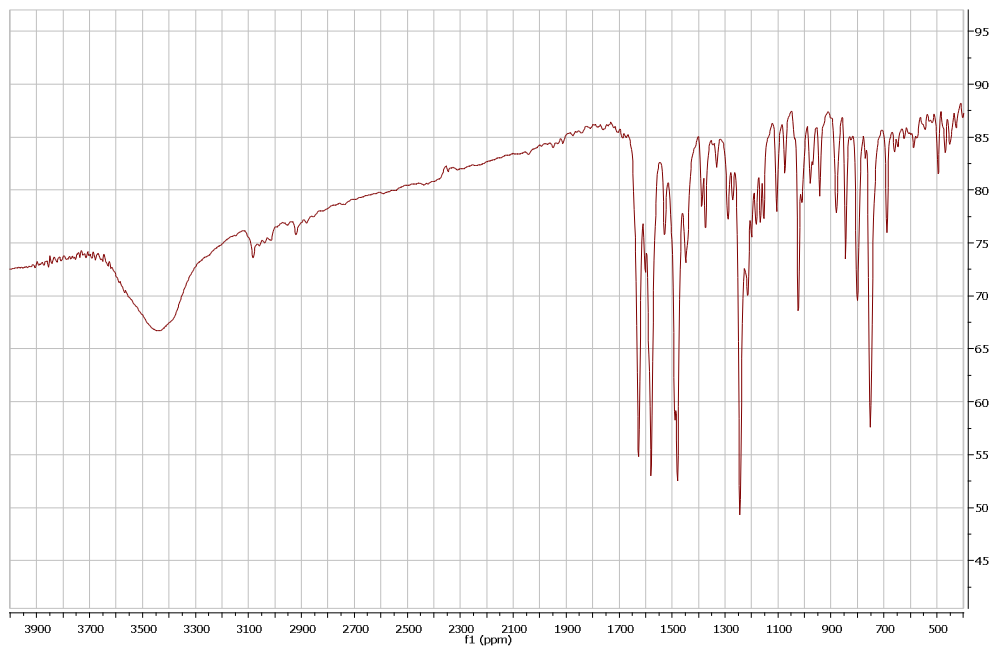


Figura 9. Infravermelho do ligante N-((5-metilfurano-2-il)metileno)-2-fenoxietanimina (**L1**).

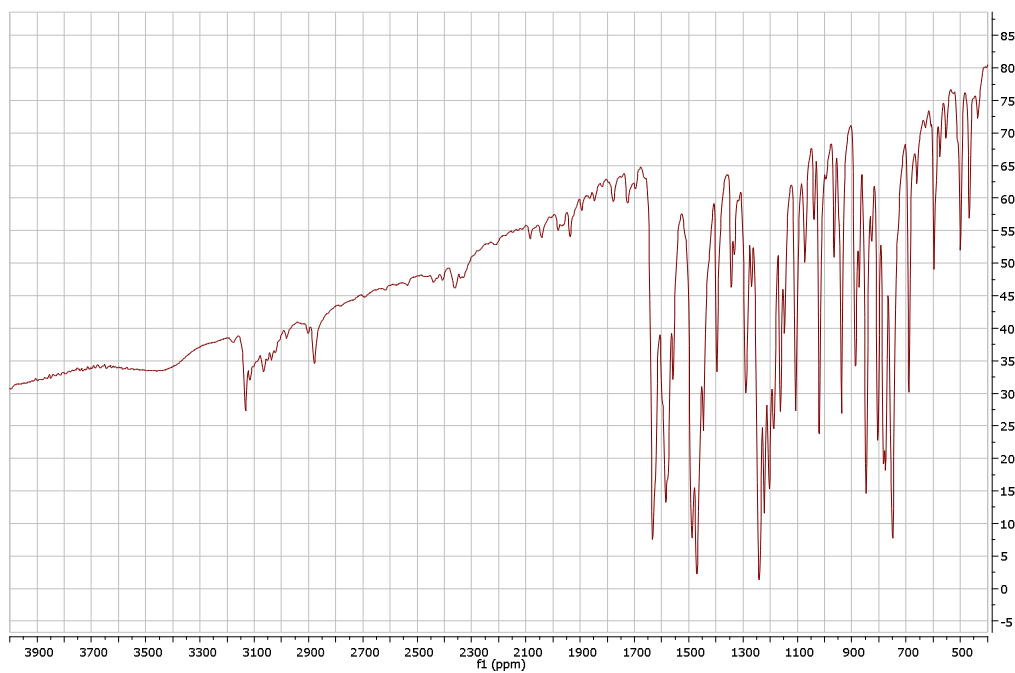


Figura 10. Infravermelho do ligante N-((5-metilfurano-2-il)metileno)-2-fenoxibenzimina (**L2**).

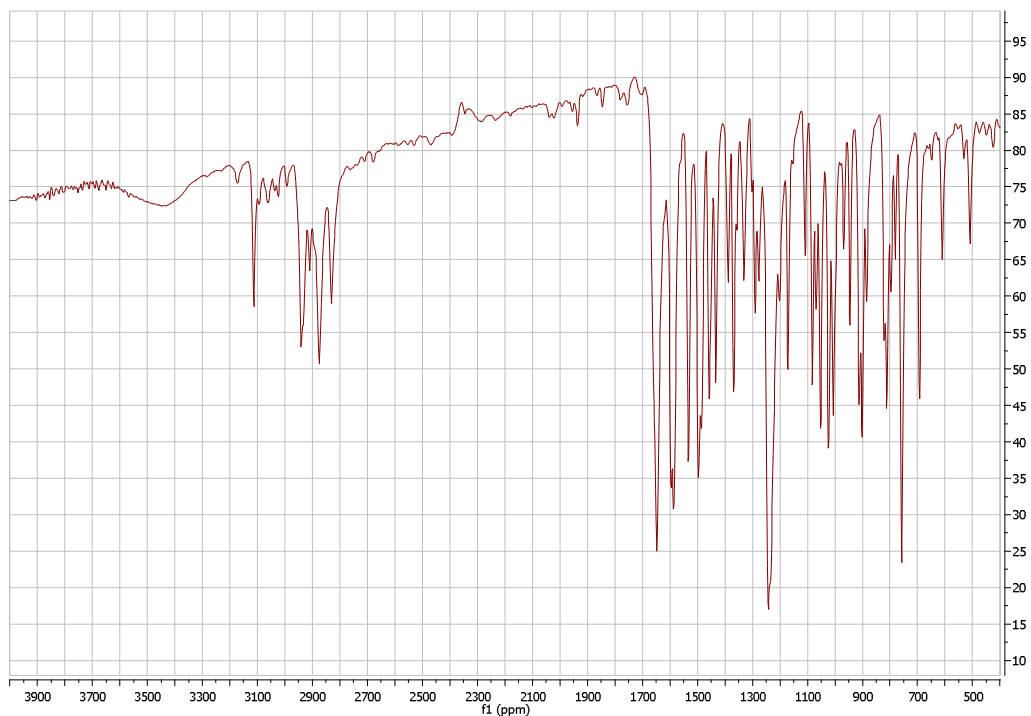


Figura 11. Infravermelho do ligante N-((furan-2-il)metileno)-2-fenoxibenzimidina (L3).

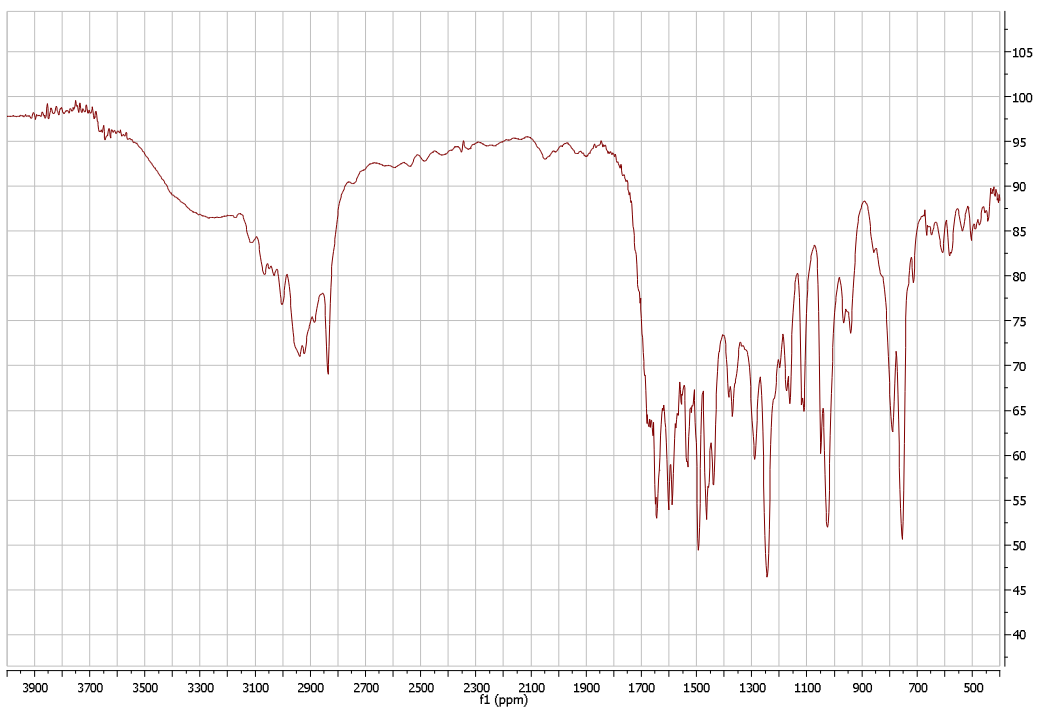


Figura 12. Infravermelho do ligante N-((furan-2-il)metileno)-2-fenoxibenzimidina (L4).

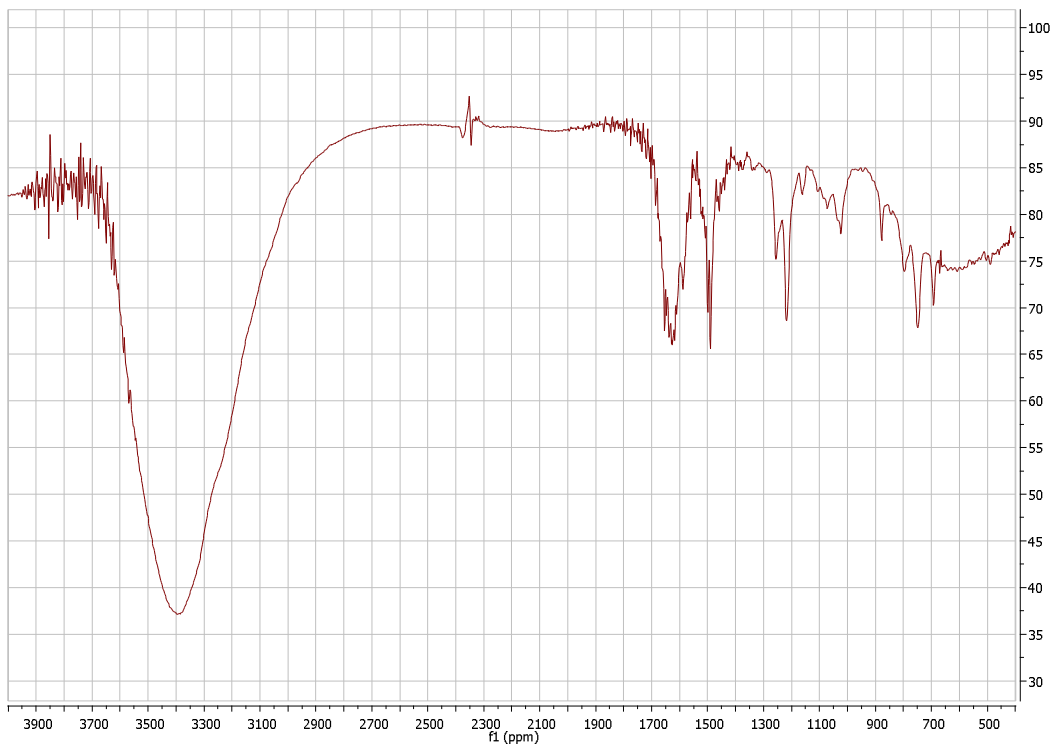


Figura 13. Infravermelho do complexo 1.

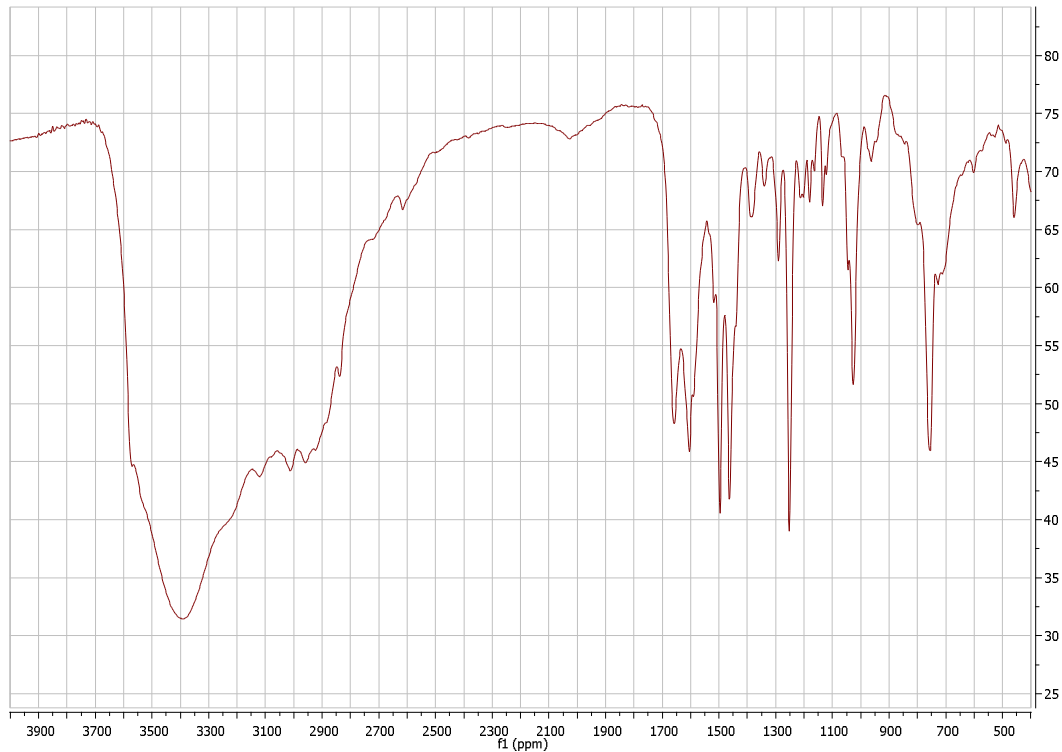


Figura 14. Infravermelho do complexo 2.

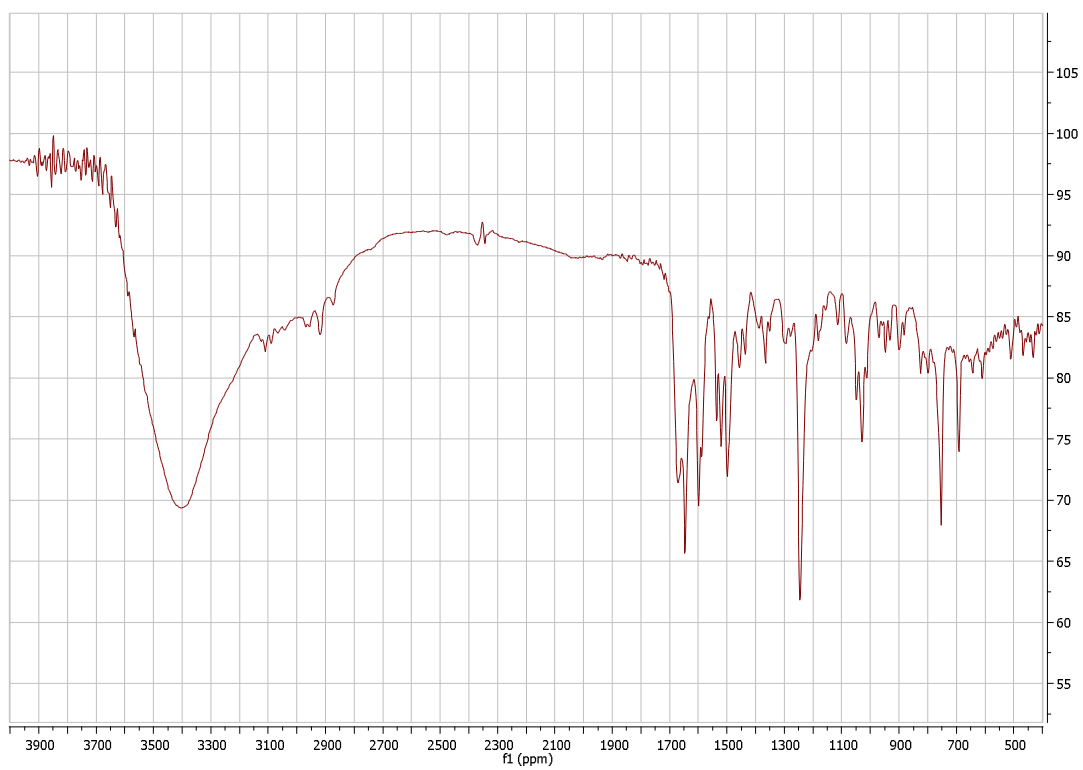


Figura 15. Infravermelho do complexo **3**.

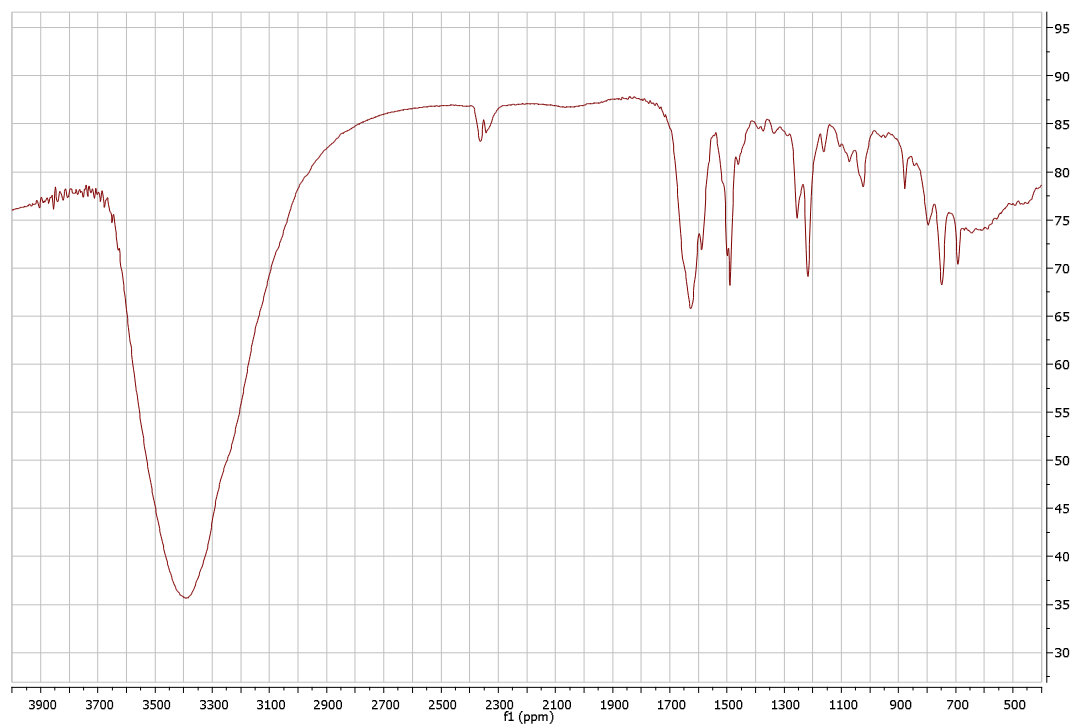


Figura 16. Infravermelho do complexo **4**.

8.2. Espectros de massa de alta resolução dos (ESI-MS) complexos de Ni(II).

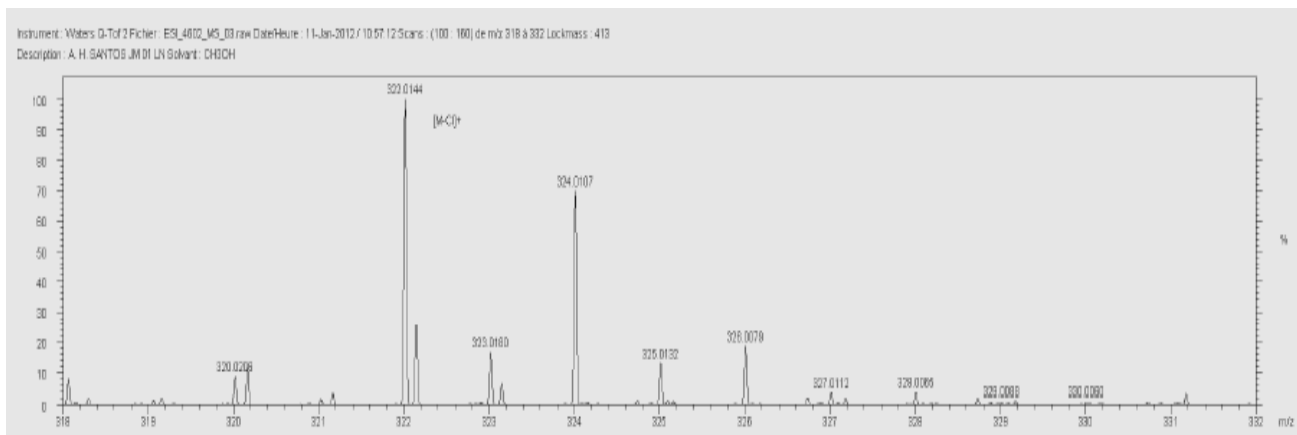


Figura 17. Espectro de massas de alta resolução do complexo 1.

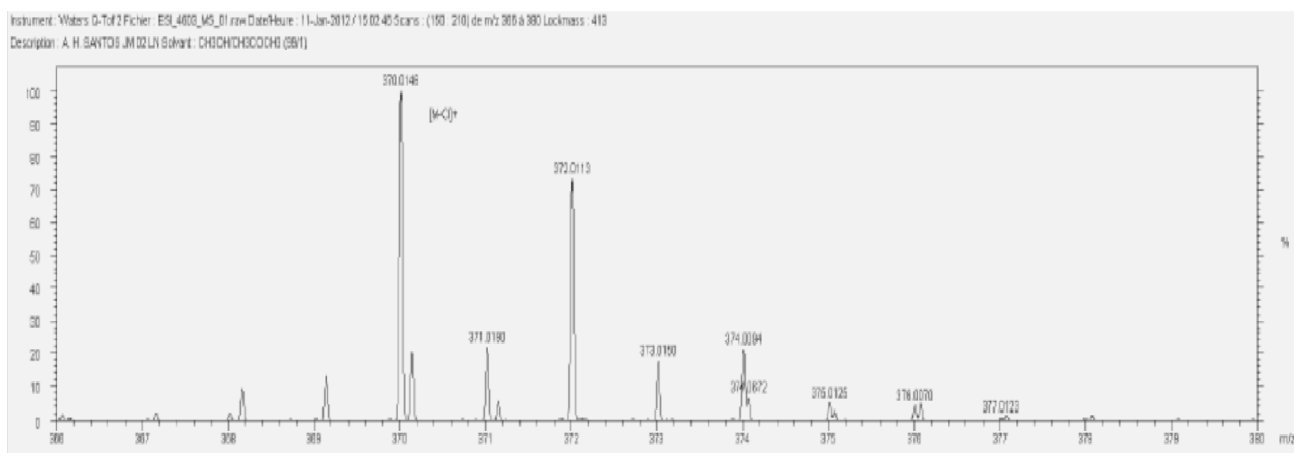


Figura 18. Espectro de massas de alta resolução do complexo 2.

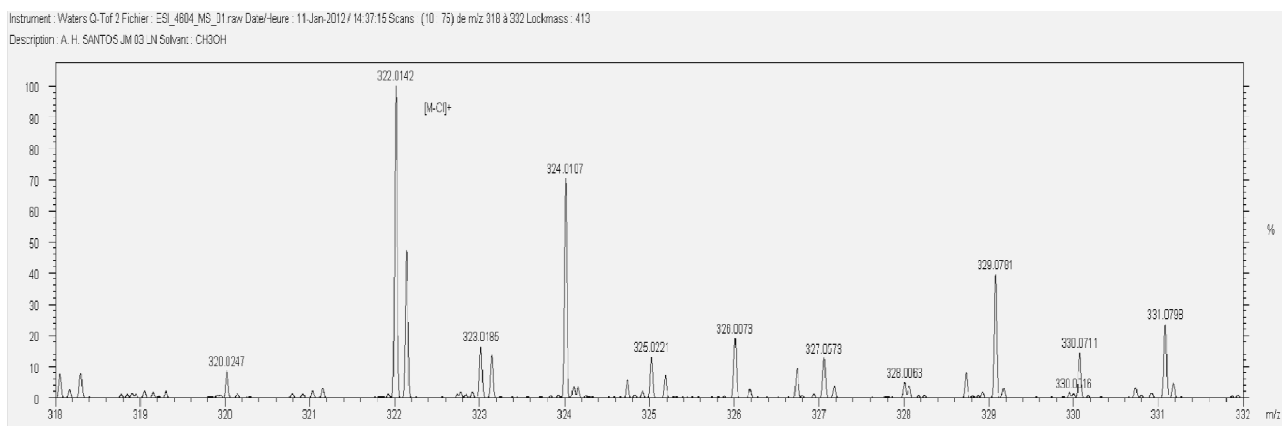


Figura 19. Espectro de massas de alta resolução do complexo 3.

Instrument : Waters G1072 Fichier : ESI_48166_M5_01 raw Date/Heure : 11-Jan-2012/15:51:48 Scans : (1 : 77) de m/z 352 a 365 Locomass : 301
Description : A. H. SANTOS JM 04B LN Solvant : CH3OH:CH3COCH3 (90/1)

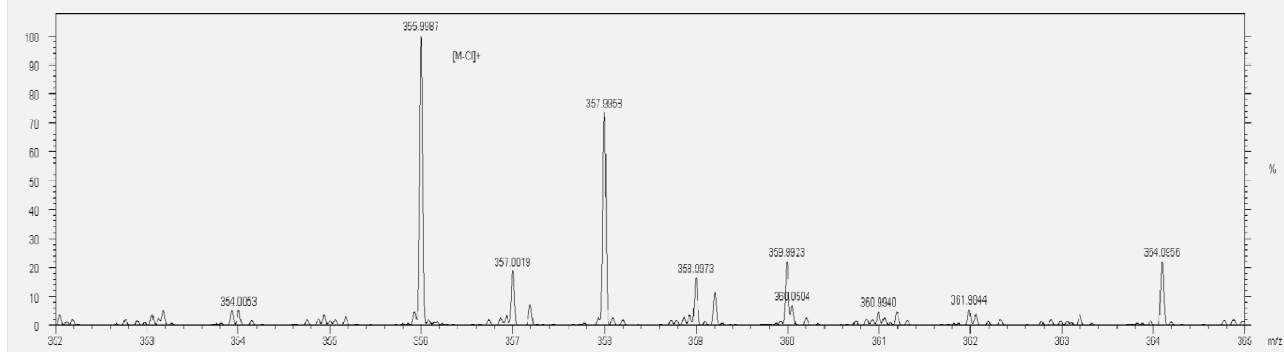


Figura 20. Espectro de massas de alta resolução do complexo **4**.