

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

MIRIÃ TERRA DA COSTA

CATALISADORES DE NÍQUEL(II) CONTENDO LIGANTES TRIDENTADOS  
*BIS*(ARILSELENIL)ÉTER SELETIVOS PARA A DIMERIZAÇÃO DO ETILENO

Porto Alegre, 2018.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

MIRIÃ TERRA DA COSTA

CATALISADORES DE NÍQUEL(II) CONTENDO LIGANTES TRIDENTADOS  
*BIS*(ARILSELENIL)ÉTER SELETIVOS PARA A DIMERIZAÇÃO DO ETILENO

Trabalho de conclusão de curso apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção do grau de Químico Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Rafael Stieler

Porto Alegre, 2018.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente aos meus pais, Salete e Luis, que sempre estiveram presentes me apoiando e me dando suporte e forças para que eu concluísse essa etapa da minha formação, pela paciência, pelos incentivos incansáveis e por serem os melhores.

Muito obrigada também ao meu namorado, Eduardo, pela compreensão nas minhas ausências, por compartilhar comigo este momento, pelo apoio no desenvolvimento deste e de outros projetos, e principalmente pelo amor.

Agradeço também à minha amiga Samanta, pelo apoio em todos os momentos durante a minha graduação, pelos incentivos, pela companhia, pelas viagens inesquecíveis, por todas as conversas, pelas risadas e principalmente pelos estudos.

Agradeço ao meu orientador, Rafael Stieler, por gentilmente ter me guiado no decorrer deste projeto me dando todo o suporte necessário.

Obrigada à Lucielle, pela disposição, paciência e por sua importante ajuda na realização desse projeto.

Agradeço também às minhas colegas de graduação, Andreza, Ana, Ivana e Jenniffer, pelos momentos de risadas, pelas conversas, pelas festas e pelos estudos.

Muito obrigada a todos os colegas do Laboratório LAMOCA 106, sempre dispostos a compartilhar os ensinamentos, por todos os bons momentos e risadas.

E, por último, mas não menos importante, um agradecimento especial à Rose, funcionaria do prédio F, por todos os conselhos, conversas, momentos de descontração e apoio ao longo de toda minha formação.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. ESTADO DA ARTE .....	3
2.1. REAÇÃO DE OLIGOMERIZAÇÃO .....	3
2.2. PROCESSOS INDUSTRIAIS DE OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO .....	3
2.2.1. Alfabutol .....	3
2.2.2. SHOP (Shell Higher Olefins Process) .....	4
2.3. MECANISMOS PARA OLIGOMERIZAÇÃO DE OLEFINAS .....	5
2.3.1 Mecanismo Cossee-Arlman .....	5
2.4 COMPLEXOS DE NÍQUEL UTILIZADOS NA OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO .....	7
3. OBJETIVOS .....	9
3.1. OBJETIVO GERAL.....	9
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	9
4. PROPOSTA TECNOLÓGICA .....	10
5. METODOLOGIA.....	11
5.1. PROCEDIMENTOS GERAIS.....	11
5.2. SÍNTESE DOS MATERIAIS DE PARTIDA .....	12
5.2.1. Síntese do disseleneto de difenila – (PhSe) <sub>2</sub> .....	12
5.2.2. Síntese do disseleneto de dimesitila – (MesSe) <sub>2</sub> .....	13
5.2.3. Síntese do disseleneto de bis(4-clorofenil) – (4-Cl-PhSe) <sub>2</sub> .....	14
5.3. SÍNTESE DOS PRÉ LIGANTES .....	15
5.3.1. Síntese do <i>bis</i> (2-fenilseleniletil)éter ( <b>L1</b> ).....	15
5.3.2. Síntese do <i>bis</i> (2-mesetilseleniletil) éter ( <b>L2</b> ).....	15
5.3.3. Síntese do <i>bis</i> (2-(4-cloro-fenilseleniletil)) éter ( <b>L3</b> ) .....	16
5.4. SÍNTESE DOS PRÉ-CATALISADORES .....	16
5.4.1. Síntese do NiBr <sub>2</sub> { <i>bis</i> (2-fenilseleniletil) éter} ( <b>Ni1</b> ).....	16
5.4.2. Síntese do NiBr <sub>2</sub> { <i>bis</i> (2-mesetilseleniletil) éter} ( <b>Ni2</b> ) .....	16
5.4.3. Síntese do NiBr <sub>2</sub> { <i>bis</i> (2-(4-cloro-fenilseleniletil)) éter} ( <b>Ni3</b> ) .....	17
5.5. REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO.....	17
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	19
6.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS PRÉ-LIGANTES TRIDENTADOS <i>BIS</i> (ARILSELENIL)ÉTER .....	19
6.2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS NÍQUEL(II) CONTENDO LIGANTES TRIDENTADOS <i>BIS</i> (ARILSELENIL)ÉTER .....	23

6.3. REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO EMPREGANDO Ni1-Ni3.....	23
6.3.1. Aspectos gerais relacionados às reações de oligomerização do etileno.....	24
6.3.2. Otimização das condições reacionais utilizando o complexo <b>Ni3</b> .....	26
6.3.3 Influência da temperatura.....	28
6.3.4 Influência do tempo de reação .....	29
7. CUSTOS .....	31
8. CONCLUSÕES .....	33
9. REFERÊNCIAS.....	34
10.ANEXOS.....	36

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Mecanismo de obtenção de oligômeros pelo processo Alfabutol .....	4
<b>Figura 2.</b> Esquema geral do processo SHOP .....	4
<b>Figura 3.</b> Formação da espécie metal-hidreto no mecanismo Cossee-Arlman.....	6
<b>Figura 4.</b> Complexos de níquel(II) descritos na literatura. ....	7
<b>Figura 5.</b> Reações para obtenção do (PhSe) <sub>2</sub> . ....	12
<b>Figura 6.</b> Reações para obtenção do (MesSe) <sub>2</sub> . ....	13
<b>Figura 7.</b> Reações para obtenção do (4-Cl-PhSe) <sub>2</sub> . ....	14
<b>Figura 8.</b> Reator Parr utilizado nas reações de oligomerização.....	17
<b>Figura 9.</b> Síntese dos pré-ligantes tridentados <b>L1-L3</b> . ....	19
<b>Figura 10.</b> Espectro de RMN <sup>1</sup> H do pré-ligante <b>L1</b> . ....	21
<b>Figura 11.</b> Espectro de RMN <sup>13</sup> C do pré-ligante <b>L1</b> . ....	21
<b>Figura 12.</b> Espectro de infravermelho do pré-ligante <b>L1</b> .....	22
<b>Figura 13.</b> Rota geral de síntese dos pré-catalisadores <b>Ni1-Ni3</b> . ....	23
<b>Figura 14.</b> Dependência da FR e seletividade a 1-buteno com relação ao tipo de catalisador empregado nas reações de oligomerização.....	25
<b>Figura 15.</b> Cromatograma da reação de oligomerização utilizando o pré-catalisador <b>Ni3</b> . ....	26
<b>Figura 16.</b> Dependência da FR e seletividade a 1-buteno com relação à variação de temperatura. ....	28
<b>Figura 17.</b> Dependência da FR e seletividade a 1-buteno com relação a variação do tempo de reação.....	30

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Valores calculados e experimentais para as análises elementares dos pré-ligantes <b>L1-L3</b> .....	20
<b>Tabela 2.</b> Reações de oligomerização do etileno com os sistemas <b>Ni1-Ni3/MAO</b> .....	24
<b>Tabela 3.</b> Reações de oligomerização empregando o sistema <b>Ni3/MAO</b> variando a temperatura .....	27
<b>Tabela 4.</b> Reações de oligomerização empregando o sistema <b>Ni3/MAO</b> variando o tempo .....	27
<b>Tabela 5.</b> Custo dos solventes e reagentes empregados na síntese do composto disseleneto de difenila – (PhSe) <sub>2</sub> .....	31
<b>Tabela 6.</b> Quantidade e custo dos solventes e reagentes empregados na síntese do pré-ligante <b>L1</b> .....	32
<b>Tabela 7.</b> Quantidade e custo dos solventes e reagentes empregados na síntese do complexo de <b>Ni1</b> .....	32

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

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

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

**CG/MS** - Cromatografia gasosa acoplado a um espectrômetro de massas

**DME** - 1,2-dimetoxietano

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

**THF** -Tetrahidrofurano

**FR** - Frequência de Rotação

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

**IV** -Infravermelho

**MAO** - Metilaluminoxano

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

**RMN** - Ressonância Magnética Nuclear

**PELBD** - Polietileno linear de baixa densidade

**$\alpha$ -C<sub>n</sub>** - Alfa olefina linear com n carbonos

## RESUMO

Este trabalho apresenta a síntese e caracterização de novos complexos de níquel contendo ligantes tridentados *bis*(arilselenil)éter e aplicação destes em processos de oligomerização do etileno. Os ligantes *bis*(arilselenil)éter (**L1-L3**) foram preparados através da reação de substituição nucleofílica dos átomos de cloro, do *bis*(2-cloroetil)éter, pelo grupamento ArSe<sup>-</sup>, oriundo da redução do disseleneto de diarila com NaBH<sub>4</sub> em uma mistura de THF/Etanol (3:1) sob refluxo por 24 horas. Após purificação em coluna cromatográfica de sílica gel utilizando hexano/acetato de etila (97:3%), os ligantes foram obtidos como óleo amarelado (**L1**) ou sólidos amarelos (**L2-L3**) em bons rendimentos (76-85%). Os mesmos foram caracterizados por RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, espectroscopia na região do infravermelho (IV) e análise elementar. Para a síntese dos pré-catalisadores de níquel(II), reagiu-se 1,0 equivalente dos pré-ligantes **L1-L3**, com 1,0 equivalente de Ni(DME)Br<sub>2</sub> em THF a temperatura ambiente por 24 horas. Obteve-se, então, três novos complexos (**Ni1-Ni3**) de fórmula geral [NiBr<sub>2</sub>(Se<sup>^</sup>O<sup>^</sup>Se)], como sólidos alaranjados e rendimentos variando entre 40-85%. Os mesmos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho e espectrometria de massas de alta resolução com ionização por eletrospray (ESI-HRMS). As Análises de RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C para esses complexos não foram possíveis devido à natureza paramagnética dos compostos. Em condições reacionais padrões (tolueno, [Ni] = 10,0 μmol, P<sub>etileno</sub> = 20 bar, t = 20 min, T = 30 °C, MAO como cocatalisador, [Al]/[Ni] = 250) **Ni1-Ni3** foram ativos na oligomerização do etileno com atividades variando de 17,1 - 39,6 × 10<sup>3</sup> (mol de etileno).(mol Ni)<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> com boa seletividade para produção de 1-buteno(87,1-91,7% em massa).

## 1. INTRODUÇÃO

A oligomerização do etileno é uma das principais aplicações da catálise homogênea envolvendo metais de transição e vem atraindo grande interesse industrial. <sup>1</sup> O processo de oligomerização tem como principal produto  $\alpha$ -olefinas lineares (AOLs) que são valiosos materiais de partida para diversas aplicações na indústria petroquímica. Dentre as aplicações desses substratos estão: a preparação de detergentes ( $\alpha$ -C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>), lubrificantes e óleos sintéticos ( $\alpha$ -C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>), plastificantes ( $\alpha$ -C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>) e sua utilização como comonômeros para a produção de polietileno linear de baixa densidade (PELBD) ( $\alpha$ -C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>). <sup>2</sup>

A principal forma de obtenção de AOLs, nos dias de hoje, ocorre através de processos que geram vários produtos, que cada vez mais não atendem às demandas e expectativas do mercado, pois envolvem uma etapa de separação, economicamente desfavorável para aplicações em escalas industriais. Deste modo, são necessárias diversas etapas de separação e reformulação para que se obtenham as frações desejadas, elevando consideravelmente os custos de produção. <sup>3</sup>

A obtenção de catalisadores capazes de produzir seletivamente AOLs torna-se, portanto, altamente desejada. Atualmente, os estudos envolvendo reações de oligomerização utilizam catalisadores contendo metais de transição, tais como Ti, Ni, Al e Cr, que levam geralmente a formação de cadeias de oligômeros leves como buteno (C<sub>4</sub>) e hexeno (C<sub>6</sub>), visto que, de modo geral, a combinação destes metais com ligantes quimicamente planejados, facilitam a etapa de terminação de cadeia no processo. Assim, diversos sistemas a base de níquel(II) contendo ligantes bi- e tridentados vêm sendo estudados para a dimerização seletiva de etileno.<sup>1,4</sup> Além disso, pesquisas envolvendo reações de oligomerização de etileno estão ganhando seu espaço na indústria e no meio científico, onde existe grande empenho principalmente para o desenvolvimento e aperfeiçoamento de sistemas catalíticos, de maneira que resultem na obtenção seletiva de AOLs com alto rendimento.

Neste contexto, há um grande atrativo no campo da catálise em explorar as potenciais aplicações de complexos de níquel. É relatado na literatura que os átomos doadores presentes na estrutura do ligante (N, O, P, S, etc.) influenciam o desempenho para a produção de AOLs. Em especial, para os complexos de níquel baseados em ligantes tridentados, foi relatado que a substituição do átomo de

nitrogênio central por um átomo de oxigênio ou enxofre promove um aumento na atividade do catalisador.<sup>5,6</sup> Dessa forma, ligantes contendo átomos de selênio em sua estrutura aparecem como uma alternativa para melhorar o desempenho catalítico desses sistemas.

Portanto, neste trabalho será relatada a síntese, caracterização e atividade catalítica frente a reações de oligomerização de etileno de uma nova classes de catalisadores de níquel(II) contendo ligantes tridentados *bis*(*arilselenil*)éter.

## 2. ESTADO DA ARTE

### 2.1. REAÇÃO DE OLIGOMERIZAÇÃO

A oligomerização do etileno para a produção de AOLs possui um grande apelo industrial, onde olefinas de menor valor comercial, como o eteno, são convertidas a olefinas de maior peso molecular, aumentando seu valor comercial, as quais servem como materiais de partida e intermediários para uma vasta gama de produtos petroquímicos.<sup>7</sup>

Mesmo havendo esforços para o desenvolvimento de espécies cataliticamente ativas, ainda são poucos os sistemas catalíticos empregados industrialmente. Os principais processos industriais de oligomerização de eteno, como os processos *Alfabutol* do Instituto Francês de Petróleo<sup>8,9</sup> e o processo *SHOP* (Shell Higher Olefins Process) da Shell,<sup>7a, 10 e 11</sup> têm alguns de seus aspectos principais descritos abaixo.

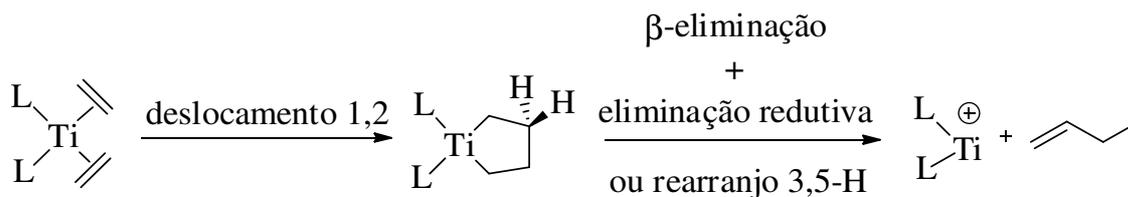
### 2.2. PROCESSOS INDUSTRIAIS DE OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO

#### 2.2.1. Alfabutol

O Instituto Francês de Petróleo (IFP) foi o responsável pelo desenvolvimento deste processo homogêneo, que consiste na dimerização seletiva de etileno para 1-buteno utilizando catalisadores de Ti(IV).

Neste processo ocorrem reações paralelas que permitem a isomerização de 1-buteno para 2-buteno. Para que o processo seja viável é necessário o uso de trietilalumínio que impede a redução de Ti(IV) para Ti(III), o qual é responsável pela produção de polímeros de alto peso molecular. Produtos secundários são formados, como: 2-buteno (*cis* e *trans*), isobuteno, butadieno(1,3 e 1,2), n-butano + isobuteno, acetilenos, etileno e hexenos.<sup>8,9</sup>

A principal etapa no mecanismo de reação do processo Alfabutol é a formação da espécie titânio(IV) ciclopentano (Figura 1), que libera 1-buteno por  $\beta$ -eliminação ou rearranjo 3,5-H.

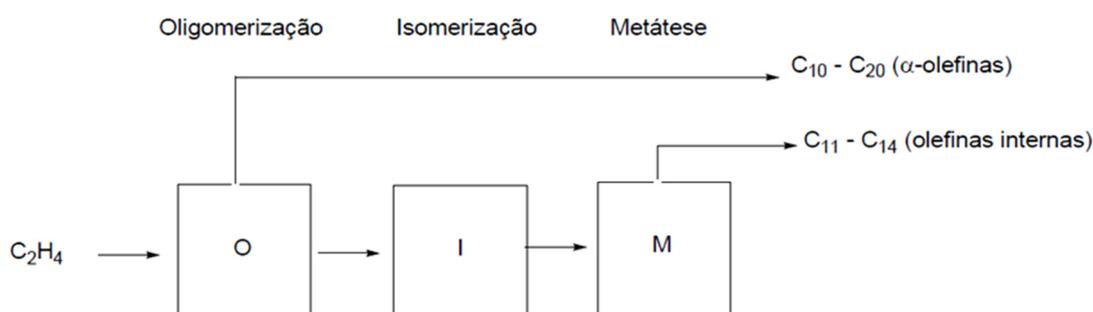


**Figura 1.** Mecanismo de obtenção de oligômeros pelo processo Alfabutol.<sup>12</sup>

O processo é caracterizado por apresentar: a) baixa temperatura operacional (50 – 60°C), sem necessitar de um pré-aquecimento para iniciar a reação; b) baixa pressão operacional, apenas o suficiente para manter os reagentes na fase líquida; c) o solvente não é consumido; d) não requer equipamentos sofisticados. O caráter cíclico do intermediário para a formação de 1-buteno explica a alta seletividade para dímeros.

### 2.2.2. SHOP (Shell Higher Olefins Process)

O processo *SHOP* converte etileno em olefinas de maior peso molecular, as quais serão utilizadas na produção de detergentes, com altos rendimentos. Os produtos são AOLs com número de carbonos par, ou mistura de olefinas internas com números de carbonos par ou ímpar.<sup>7a, 10 e 11</sup>



**Figura 2.** Esquema geral do processo SHOP.<sup>10</sup>

Na etapa inicial, o etileno é convertido em AOLs. Os produtos que não irão produzir detergentes são removidos e convertidos em olefinas internas, que, passando por novo processo, podem ser convertidas em álcoois pela tecnologia de hidroformilação da Shell.

O complexo de níquel contendo ligante quelato do tipo P<sup>^</sup>O é empregado como catalisador na realização da oligomerização do etileno. Utiliza-se um solvente imiscível com as AOLs produzidas, 68-136 bar de eteno e 80-120 °C. A partir da reação obtém-se AOLs na faixa de C<sub>4</sub>-C<sub>40</sub>. A mistura é fracionada obtendo-se três frações, leve C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>, a desejada C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>, e uma fração pesada C<sub>15</sub>-C<sub>40</sub>.

As frações não desejadas (as leves e pesadas) alimentam o reator de isomerização, onde as AOLs são isomerizadas à olefinas internas que passam para o reator de metátese obtendo fração C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub>. Através das olefinas internas C<sub>4</sub> e C<sub>20</sub>, por exemplo, obtém-se duas moléculas de olefinas C<sub>12</sub> interna. A reação de desprotonação pode ser considerada como uma dupla clivagem seguida pela recombinação de diferentes fragmentos. A fração C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> é responsável pela alimentação do reator de hidroformilação, reagindo com monóxido de carbono e H<sub>2</sub>(g) a 150 °C e 200 bar na presença de [Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>]. Ao final da reação, o produto é uma mistura de aldeído, que pode ser facilmente reduzido para álcool.

## 2.3. MECANISMOS PARA OLIGOMERIZAÇÃO DE OLEFINAS

A oligomerização de olefinas catalisada por complexo de metais de transição tem dois mecanismos principais aceitos para explicá-la:

- **Mecanismo 1 (Cossee-Arlman):** envolve a formação de um complexo intermediário do tipo metal-hidreto. É proposto para a maioria dos sistemas catalíticos de oligomerização de olefinas.

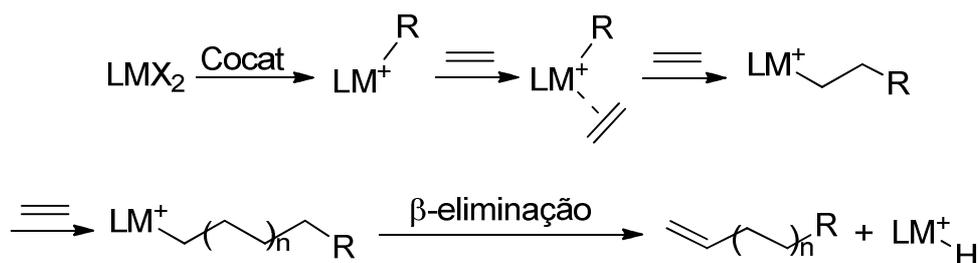
- **Mecanismo 2:** envolve a formação de um complexo metalaciclo. É proposto para reações em que se observa elevada seletividade para hexeno-1 e octeno-1.

No segundo processo, é necessário que o metal tenha a capacidade de se oxidar para a inserção das moléculas de olefinas em sua esfera de coordenação, formando um metalaciclo como intermediário da reação, o que não é observado para complexos de níquel(II).<sup>13,14</sup>

Sendo assim, neste estudo nos deteremos apenas no mecanismo Cossee-Arlman, pois dentre os mecanismos propostos para a oligomerização do etileno, este é o mais aceito para catalisadores de Ni(II).

### 2.3.1 Mecanismo Cossee-Arlman

A formação da espécie ativa, representada na Figura 3, intermediário metal-hidreto, dá-se geralmente pela alquilação do centro metálico através de um agente alquilante, seguido de uma  $\beta$ -eliminação. Alternativamente, em função da natureza do precursor catalítico utilizado, pode ocorrer a eliminação de um grupamento alquila originalmente ligado ao metal.



**Figura 3.** Formação da espécie metal-hidreto no mecanismo Cossee-Arlman.<sup>12</sup>

O mecanismo de oligomerização catalisada por um hidreto de metal de transição envolve três etapas básicas: inserção, propagação e terminação.<sup>13</sup>

**-Iniciação:** consiste na coordenação da olefina a um sítio livre na esfera de coordenação do centro metálico;

**-Propagação:** Consiste na formação da espécie metal-alkil através da reação de deslocamento-1,2 e sucessivas reações deste tipo levam ao crescimento da cadeia.

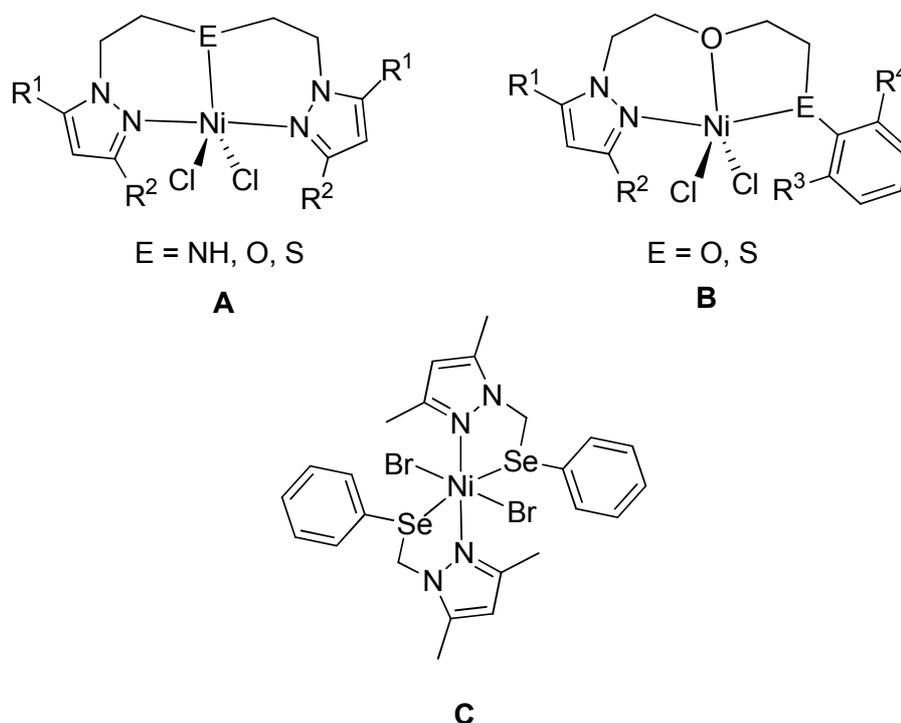
A reação de crescimento da cadeia pode ocorrer de duas maneiras. Uma por inserção da olefina ao sítio de coordenação do ligante R ou pela migração deste ligante ao sítio da molécula de olefina coordenada. Utilizaremos a denominação de deslocamento-1,2, que engloba as duas possibilidades (inserção e migração).

**-Terminação:** reação de  $\beta$ -eliminação que consiste na abstração de um hidrogênio ligado no carbono  $\beta$  em relação ao metal de transição originando como produto a olefina e regenerando a espécie metal-hidreto.

## 2.4 COMPLEXOS DE NÍQUEL UTILIZADOS NA OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO

Nosso grupo também está interessado nas potenciais aplicações de complexos de níquel em reações de oligomerização de etileno. Já encontra-se descrito na literatura o uso de diversos complexos de níquel baseados em ligantes tridentados *bis*(pirazolil)amina, éter e tioéter altamente ativos e seletivos para a dimerização de etileno após ativação com metilaluminoxano (MAO).<sup>5,6,15</sup>

Nossos resultados demonstraram que o desempenho catalítico destes complexos para a produção de 1-buteno é fortemente dependente dos grupos doadores (N, O e S) presentes na estrutura do ligante. A substituição do átomo de nitrogênio ou oxigênio central por um átomo de enxofre (**A** na Figura 4),<sup>5</sup> ou a substituição de um grupo pirazolil por um grupo éter ou tio éter em um lado do ligante éter *bis*(pirazolil) (**B** na Figura 4),<sup>6</sup> levou à formação de sistemas catalíticos mais ativos. Nestes casos, o melhor desempenho desses sistemas foi atribuído à maior capacidade de doação do átomo de enxofre em comparação com o átomo de nitrogênio, o que poderia induzir uma melhor estabilização das espécies cataliticamente ativas.



**Figura 4.** Complexos de níquel(II) descritos na literatura.

Recentemente, em vista destes resultados, nosso grupo investigou o desempenho catalítico para oligomerização de etileno de alguns complexos de níquel(II) contendo ligantes bidentados arilselenil-pirazolil (**C** na Figura 4), utilizando o sistema catalítico  $\text{NiBr}_2\{\text{bis}(3,5\text{-dimetil-1-}((\text{fenilselenil)metil})\text{-1H-pirazol})\}/\text{MAO}$  em condições moderadas (40 °C, 20 bar etileno, 20 min,  $[\text{MAO}]/[\text{Ni}] = 400$ ) produziu altas frequências de rotação  $[\text{FR} = 109,2 \times 10^3 (\text{mol etileno}) \cdot (\text{mol Ni})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  com boa seletividade para 1-buteno (85,4% em peso).<sup>15</sup>

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. OBJETIVO GERAL

Este projeto tem como objetivo principal o desenvolvimento de um processo de produção de alfa-olefinas leves através do uso de catalisadores de níquel(II) contendo ligantes tridentados do tipo *bis*(arilselenil)éter.

#### 3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar uma classe de ligantes tridentados *bis*(arilselenil)éter;
- Sintetizar e caracterizar novos precursores catalíticos de Ni(II);
- Testar a atividade catalítica destes complexos frente a reações de dimerização do etileno;
- Estudar a variação de alguns parâmetros reacionais como temperatura e tempo nas atividades e seletividades dos catalisadores em reações de dimerização do etileno.
- Estimar os custos referentes a síntese dos complexos de Ni(II) que serão utilizados para este estudo.

#### 4. PROPOSTA TECNOLÓGICA

AOLs são intermediários utilizados na produção de vários produtos, tais como: polietileno linear de baixa densidade (PELBD) ( $\alpha$ -C<sub>4</sub>–C<sub>10</sub>), plastificantes ( $\alpha$ -C<sub>6</sub>–C<sub>10</sub>), lubrificantes ( $\alpha$ -C<sub>8</sub>–C<sub>10</sub>), aditivos de óleos lubrificantes ( $\alpha$ -C<sub>12</sub>–C<sub>18</sub>) e surfactantes ( $\alpha$ -C<sub>12</sub>–C<sub>20</sub>). O PELBD é constituído por uma cadeia polimérica longa que apresenta ramificações curtas, e é obtido através da copolimerização entre o etileno e uma  $\alpha$ -olefina (1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno). Estas  $\alpha$ -olefinas geralmente são obtidas através do craqueamento do petróleo ou pela oligomerização do etileno. Porém, principalmente no processo de craqueamento, se tem como resultado diversos outros produtos, tornando-se essenciais etapas de separação ou reformulação para se obter apenas as frações desejadas, elevando o custo da produção. Outro empecilho financeiro para a obtenção do PELBD no Brasil é a necessidade de importação das  $\alpha$ -olefinas utilizadas como comonômeros em sua obtenção, visto que não há tecnologia necessária para a produção das mesmas em nosso país. Nesse contexto, um processo de oligomerização que seja seletivo para a obtenção de um tipo de  $\alpha$ -olefinas (1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno) mostra-se extremamente atraente.<sup>1-4</sup>

Portanto, este trabalho tem o interesse de desenvolver um sistema catalítico empregando precursores a base de níquel(II) contendo ligantes tridentados *bis*(arilselenil)éter, que sejam efetivos para produzir seletivamente e com alta atividade 1-buteno, além de otimizar as condições de reação a fim de estudar o sistema mais interessante industrialmente para a dimerização do etileno.

## 5. METODOLOGIA

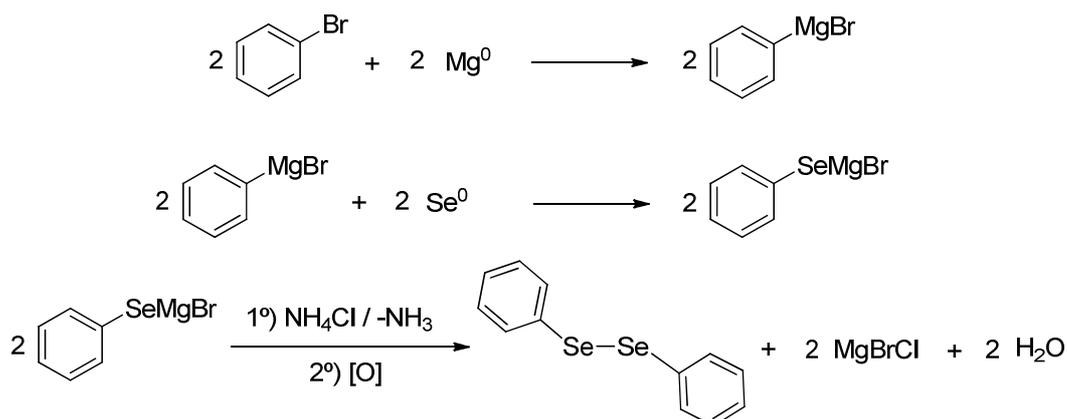
### 5.1. PROCEDIMENTOS GERAIS

Todas as manipulações sensíveis ao ar e água foram realizadas utilizando linhas de vácuo, técnicas de Schlenk sob atmosfera de argônio purificada e câmara de luvas LabMaster MBraum. Os solventes tolueno, THF, hexano e diclorometano foram tratados em um sistema de destilação de solventes MBRAUM MB-SPS. Éter etílico foi destilado em presença de sódio metálico e benzofenona. As vidrarias utilizadas para reações sensíveis ao ar e/ou água foram previamente secas em estufa a 120 °C por aproximadamente 5 h e resfriadas sob vácuo. Os reagentes Sigma-Aldrich NiBr<sub>2</sub>(DME) (DME = 1,2-dimetoxietano) e *bis*(2-cloroetil)éter utilizados como materiais de partida nas sínteses dos pré-ligantes e dos pré-catalisadores foram usados como recebidos. Etileno (White Martins Co.) e Argônio (White Martins Co.) foram desoxigenados e secos através de uma coluna de BTS (BASF) e ativados com peneira molecular (3 Å) antes de seu uso. As análises elementares foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da UFRGS. As análises de infravermelho foram realizadas em um equipamento Bruker Alpha FT-IR em modo de Reflexão Total Atenuada (ATR), cuja intensidade dos picos foi classificada como: F- forte, m- média e f- fraca. Os espectros de RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C foram obtidos em um espectrômetro Varian Inova 400MHz em temperatura ambiente. Os deslocamentos químicos são mostrados em ppm com relação ao TMS. As análises de cromatografia gasosa foram realizadas em equipamento Agilent 7890A com coluna Petrocol DH (poli-metilsiloxano), operando a 36 °C por 15 minutos seguido de aquecimento gradual de 5 °C por minuto até 250 °C, utilizando ciclohexano como padrão interno. As análises de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (GC-MS) foram realizadas em um equipamento Shimadzu QP-5050 (IE, 70 eV). As análises de Espectrometria de Massa de Alta Resolução por Ionização por Eletrospray (ESI-HRMS) dos pré-catalisadores foram realizadas em um espectrômetro Micromass Waters® Q-ToF no modo positivo em soluções de metanol.

## 5.2. SÍNTESE DOS MATERIAIS DE PARTIDA

As sínteses dos disselenetos de partida já estão descritas na literatura<sup>16</sup> e foram sintetizados conforme as descrições abaixo.

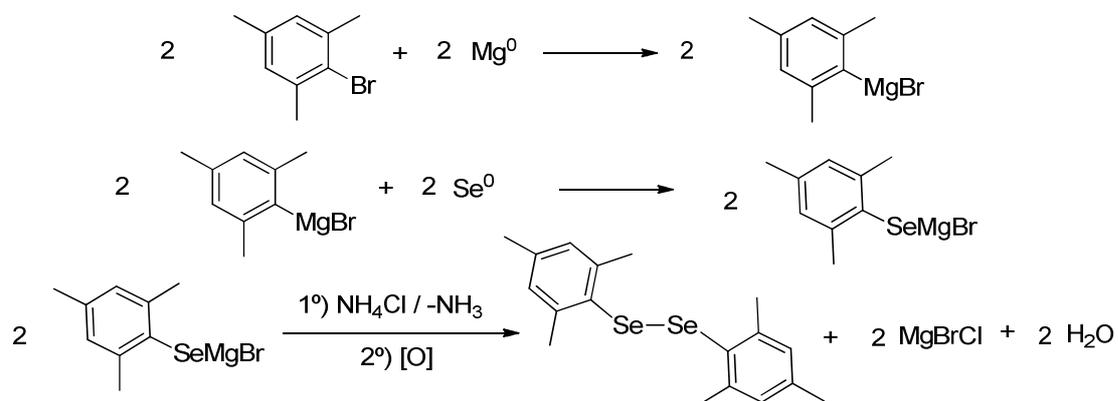
### 5.2.1. Síntese do disseleneto de difenila – (PhSe)<sub>2</sub>



**Figura 5.** Reações para obtenção do (PhSe)<sub>2</sub>.

Em balão de três bocas com capacidade de 500 mL e munido com condensador de refluxo, adicionou-se 4,62 g (0,19 mol) de magnésio ativado e 250 mL de éter etílico. Em seguida acrescentou-se 29,83 g (20 mL, 0,19 mol) de bromobenzeno e alguns cristais de iodo elementar. O sistema foi aquecido a 50 °C até o início da reação. Após o total consumo do magnésio, adicionou-se lentamente 15 g (0,19 mol) de selênio elementar e agitou-se a mistura por 3 horas. Então se esperou o sistema atingir a temperatura ambiente e acrescentou-se uma solução saturada de cloreto de amônio para neutralizar o meio reacional. Posteriormente, deixou-se o sistema reacional agitando por 12 horas ao ar para que ocorresse a oxidação do selenol formado. Extraiu-se a mistura com éter etílico e o solvente foi removido por rotaevaporação. O produto foi recristalizado em etanol e os cristais amarelos de (PhSe)<sub>2</sub> obtidos foram secos sob vácuo. (23,11 g, 78%). CG-MS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ m/z) [M<sup>+</sup>]: 314.

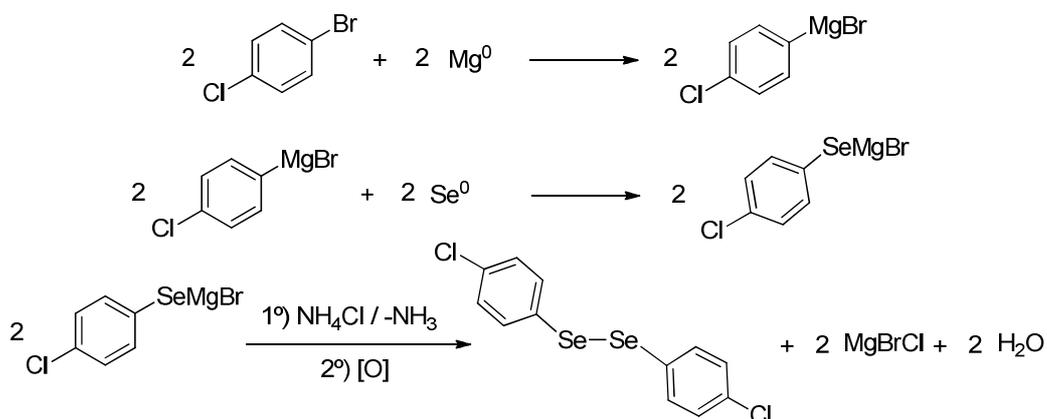
### 5.2.2. Síntese do disseleneto de dimesitila – (MesSe)<sub>2</sub>



**Figura 6.** Reações para obtenção do (MesSe)<sub>2</sub>.

A síntese do (MesSe)<sub>2</sub> foi preparada utilizando-se o mesmo procedimento que o descrito para (PhSe)<sub>2</sub>, usando 4,62 g (0,19 mol) de magnésio ativado, 37,83 g (0,19 mol) de bromomesitila e 15 g (0,19 mol) de selênio elementar . O produto foi recristalizado em etanol e os cristais amarelos de (MesSe)<sub>2</sub> obtidos foram secos sob vácuo. (18,38 g, 49%). CG-MS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ m/z) [M<sup>+</sup>]: 398.

### 5.2.3. Síntese do disseleneto de bis(4-clorofenil) – (4-Cl-PhSe)<sub>2</sub>



**Figura 7.** Reações para obtenção do (4-Cl-PhSe)<sub>2</sub>.

A síntese do (4-Cl-PhSe)<sub>2</sub> foi preparada utilizando-se o mesmo procedimento que o descrito para (PhSe)<sub>2</sub>, usando 4,62 g (0,19 mol) de magnésio ativado, 150 mL de THF, 21,39 g (0,19 mol) de 1-bromo-4-clorobenzeno, e 15 g (0,19 mol) de selênio elementar. O produto foi recristalizado em etanol e os cristais amarelos de (4-Cl-PhSe)<sub>2</sub> obtidos foram secos sob vácuo. (15,56 g, 43%). CG-MS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/ m/z) [M<sup>+</sup>]: 382.

### 5.3. SÍNTESE DOS PRÉ LIGANTES

#### 5.3.1. Síntese do *bis*(2-fenilseleniletil)éter (L1)

Em uma solução de (PhSe)<sub>2</sub> (0,749 g, 2,4mmol) em etanol/THF (v/v = 1:3, 20 mL) foi adicionado NaBH<sub>4</sub> (0,190 g, 5,04mmol). A mistura reacional foi agitada até que a solução se tornasse incolor. Em seguida, o *bis*(2-cloroetil)éter (0,24 ml, 2,0mmol) foi adicionado. Manteve-se a reação sob agitação por 24 h a 80 °C. Após, esperou-se o sistema atingir a temperatura ambiente e a reação foi extraída com diclorometano (3 x 20 mL) e a fase orgânica lavada com H<sub>2</sub>O (2 x 30 mL). Posteriormente, a fase orgânica foi seca com MgSO<sub>4</sub>, filtrada e o solvente foi rotaevaporado sobre vácuo, resultando em um óleo amarelo escuro. Após purificação em coluna cromatográfica de sílica gel (hexano/acetato de etila, 97:3), **L1** foi obtido como um óleo amarelo claro. (0,5329 g, 82,3%). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 400 MHz): δ 3,03 (t, J = 7,1 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>-Se), 3,66 (t, J = 7,2 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>-O), 7,24 (m, 6H, H<sub>aro</sub>), 7,49 (m, 4H, H<sub>aro</sub>). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 100 MHz): δ 26,72 (C-Se), 70,27 (C-O), 127,00 (C<sub>aro</sub>), 129,70 (C<sub>aro</sub>), 129,73 (C<sub>aro</sub>), 132,70 (C<sub>aro</sub>). IV (ATR, cm<sup>-1</sup>): ν 3054 (f), 2931 (f), 2854 (f), 1579 (m), 1436 (m), 1354 (f), 1476 (f), 1181 (f), 1099 (m), 1021 (m), 984 (f), 731 (F), 688 (F), 668 (m). Análise Elementar calculada para C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>OSe<sub>2</sub>: C: 50,01; H: 4,72. Experimental: C: 49,87; H: 4,73.<sup>17</sup>

#### 5.3.2. Síntese do *bis*(2-mesetilseleniletil) éter (L2)

Esse pré-ligante foi preparado utilizando-se o mesmo procedimento que o descrito para **L1**, usando (MesSe)<sub>2</sub> (0,951 g, 2,4 mmol), NaBH<sub>4</sub> (0,190 g, 5,04 mmol) e *bis*(2-cloroetil)éter (0,24 ml, 2,0 mmol). Após purificação em coluna cromatográfica de sílica gel (hexano/acetato de etila, 97:3), **L2** foi obtido como um sólido amarelo. (0,720 g, 76,5%). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 400 MHz): δ 2,26 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 2,51 (s, 12H, CH<sub>3</sub>), 2,76 (t, J = 8 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>-Se), 3,49 (t, J = 8 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>-O), 6,91 (s, 4H, C<sub>aro</sub>). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 100 MHz): δ 21,06 (CH<sub>3</sub>), 24,63 (CH<sub>3</sub>), 26,74 (C-Se), 70,45 (C-O), 127,24 (C<sub>aro</sub>), 128,58 (C<sub>aro</sub>), 138,31 (C<sub>aro</sub>), 143,28 (C<sub>aro</sub>). IV (ATR, cm<sup>-1</sup>): ν 2917 (f), 2876 (f), 2850 (f), 1462 (m), 1423 (m), 1371 (m), 1337 (f), 1201 (f), 1085 (F), 1025 (m), 973 (f), 894 (f), 852 (F), 752 (f), 685 (m), 548

(f). Análise Elementar calculada para  $C_{22}H_{30}OSe_2$ : C: 56,41; H: 6,46. Experimental: C: 56,71; H: 6,58.

### 5.3.3. Síntese do *bis*(2-(4-cloro-fenilseleniletil)) éter (L3)

Esse pré-ligante foi preparado utilizando-se o mesmo procedimento que o descrito para **L1**, usando (4-Cl-PhSe)<sub>2</sub> (0,914 g, 2,4 mmol), NaBH<sub>4</sub> (0,190 g, 5,04 mmol) e *bis*(2-cloroetil)éter (0,24 ml, 2,0 mmol). Após purificação em coluna cromatográfica de sílica gel (hexano/acetato de etila, 97:3), **L3** foi obtido como um sólido amarelo. (0,774 g, 85,4%). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 400 MHz): δ 3,02 (t, J = 7,0 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>-Se), 3,66 (t, J = 7,0 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>-O), 7,22 (m, 4H, H<sub>aro</sub>), 7,43 (m, 4H, C<sub>aro</sub>). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, 100 MHz): δ 27,19 (C-Se), 70,18 (C-O), 127,91 (C<sub>aro</sub>), 129,25 (C<sub>aro</sub>), 133,34 (C<sub>aro</sub>), 134,18 (C<sub>aro</sub>). IV (ATR, cm<sup>-1</sup>): ν 2947 (f), 2880 (f), 2861 (f), 1472 (f), 1415 (f), 1384 (f), 1345 (f), 1260 (f), 1085 (F), 1008 (m), 987 (m), 817 (F), 753 (m), 728 (m), 675 (m). Análise Elementar calculada para  $C_{16}H_{16}Cl_2OSe_2$ : C: 42,1; H: 3,56. Experimental: C: 42,84; H: 3,61.

## 5.4. SÍNTESE DOS PRÉ-CATALISADORES

### 5.4.1. Síntese do NiBr<sub>2</sub>{*bis*(2-fenilseleniletil) éter} (Ni1)

Em uma solução de NiBr<sub>2</sub>(DME) (0,1543 g, 0,5mmol) em THF (15 mL) foi adicionado uma solução de **L1**(0,1921 g, 0,5mmol) em THF (5 mL). A mistura reacional foi agitada por 24h em temperatura ambiente. O solvente foi removido sob pressão reduzida e o sólido resultante foi lavado com Et<sub>2</sub>O (3 × 10 mL). O complexo **Ni1** foi obtido como um sólido laranja (0,121 g, 40%). IV (ATR, cm<sup>-1</sup>): ν 3055 (f), 2934 (f), 2875 (f), 1768 (f), 1712 (f), 1574 (f), 1478 (f), 1437 (f), 1402 (f), 1277 (f), 1180 (f), 1068 (f), 993(f), 738 (m), 684 (f). ESI-HRMS (CH<sub>3</sub>OH, m/z): 522,8460 [M-Br]<sup>+</sup> (Calc. para  $C_{16}H_{18}BrNiOSe_2$ : 522,8225).

### 5.4.2. Síntese do NiBr<sub>2</sub>{*bis*(2-mesetilseleniletil) éter} (Ni2)

Esse complexo foi preparado seguindo o mesmo procedimento descrito para **Ni1**, utilizando-se NiBr<sub>2</sub>(DME) (0,1543 g, 0,5 mmol) em THF (15 mL) e **L2**(0,2350

g, 0,5 mmol) em THF (5 mL), obtendo-se **Ni2** como um sólido laranja. (0,292 g, 84%). IV (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  2948 (f), 2878 (f), 1705 (f), 1662 (f), 1621 (f), 1453 (f), 1225 (f), 1187 (f), 1089 (f), 1025 (f), 986 (f), 874 (m), 667 (f), 512 (F), 502 (F). ESI-HRMS ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $m/z$ ): 607,1016  $[\text{M}-\text{Br}]^+$  (Calc. Para  $\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{BrNiOSe}_2$ : 606,1016).

#### 5.4.3. Síntese do $\text{NiBr}_2\{\text{bis}(2-(4\text{-cloro-fenil-seleniletil))\ \text{éter}\}$ (**Ni3**)

Esse complexo foi preparado seguindo o mesmo procedimento descrito para o **Ni1**, utilizando-se  $\text{NiBr}_2(\text{DME})$  (0,1543 g, 0,5 mmol) em THF (15 mL) e **L3** (0,2266 g, 0,5 mmol) em THF (5 mL), obtendo-se **Ni3** como um sólido laranja. (0,250 g, 74%). IV (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu$  2956 (f), 2882 (f), 1705 (f), 1662 (f), 1624 (f), 1456 (f), 1361 (f), 1259 (f), 1226 (f), 1187 (f), 1089 (f), 1023 (m), 987 (m), 908 (f), 873 (f), 718 (f), 669 (f). ESI-HRMS ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $m/z$ ): 590,8857  $[\text{M}-\text{Br}]^+$  (Calc. para  $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{BrCl}_2\text{NiOSe}_2$ : 590,7445).

### 5.5. REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO

As reações de oligomerização foram realizadas em um reator Parr de aço inoxidável de 300 mL de capacidade total, com paredes duplas, equipado com agitação mecânica, controlador interno de temperatura utilizando fluxo contínuo de etileno (Figura 8). Antes de cada reação de oligomerização, o copo do reator foi seco em estufa a  $120\ ^\circ\text{C}$  por 5h e resfriado sob vácuo por aproximadamente uma hora.



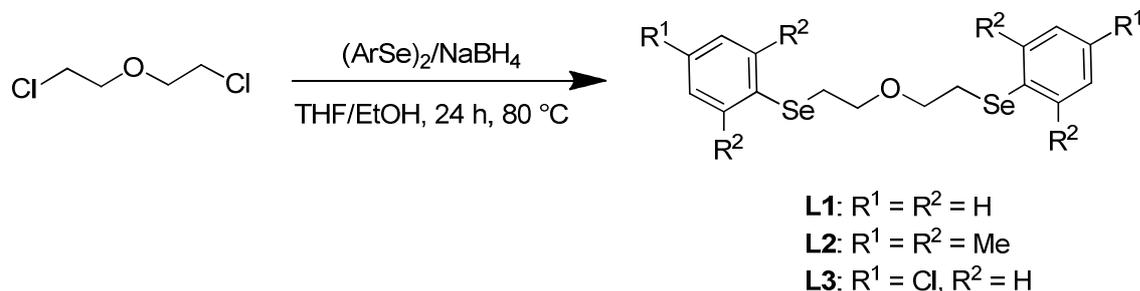
**Figura 8.** Reator Parr utilizado nas reações de oligomerização.

Inicialmente, foram introduzidos no reator 90mL de tolueno e 1,5 mL de MAO (equivalente a  $[Al]/[Ni] = 250$ ). O sistema foi saturado com etileno e a reação foi iniciada com a adição do complexo de níquel ( $[Ni] = 10 \mu\text{mol}$ ) suspenso em 10 mL de tolueno, seguido da pressurização do reator ( $P = 20 \text{ bar}$ ), mantendo-se o fluxo de etileno constante. Após 20 minutos, a reação foi interrompida e o reator resfriado em uma mistura de nitrogênio líquido e acetona até sua total despressurização. O reator foi aberto e à mistura reacional foi adicionada uma quantidade conhecida de ciclohexano (padrão interno). Essa mistura foi, então, analisada por cromatografia gasosa acoplada a um detector de ionização por chama (CG – DIC) através da técnica de adição de padrão interno.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS PRÉ-LIGANTES TRIDENTADOS BIS(ARILSELENIL)ÉTER

Uma rota geral de síntese para a nova classe de pré-ligantes do tipo *bis*(arilselenil)éter utilizada nesse trabalho, está mostrada na Figura 9. Os compostos foram preparados através da reação de substituição nucleofílica dos átomos de cloro, do *bis*(2-cloroetil)éter, pelo grupamento ArSe<sup>-</sup>, oriundo da redução do disseleneto de diarila com NaBH<sub>4</sub> (um excesso de 0,2 equivalentes de disseleneto foi utilizado para garantir o máximo consumo do *bis*(2-cloroetil)éter em todas reações). Utilizou-se uma mistura de THF/EtOH e a reação foi mantida sob refluxo por 24h. Após purificação em coluna cromatográfica de sílica gel, o ligante **L1** foi obtido como óleo amarelo e os ligantes **L2** e **L3** foram obtidos como sólidos amarelos em bons rendimentos (76-85%).



**Figura 9.** Síntese dos pré-ligantes tridentados **L1-L3**.

Os pré-ligantes, quando armazenados por um longo período mostraram-se estáveis ao ar, à temperatura ambiente e à luz. Os mesmos foram solúveis em solventes orgânicos de maneira geral. Todos os pré-ligantes foram caracterizados por análise elementar, RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C e espectroscopia na região do infravermelho.

Conforme verificado na Tabela 1, os resultados da análise elementar de C e H concordaram com os valores previamente calculados para **L1-L3**. A formação dos ligantes **L1-L3** foi ainda comprovada através da realização de análises de espectroscopia de RMN de <sup>1</sup>H e de <sup>13</sup>C. Nas Figuras 10 e 11, são apresentados os espectros de RMN de <sup>1</sup>H e de <sup>13</sup>C, respectivamente, do pré-ligante **L1** como

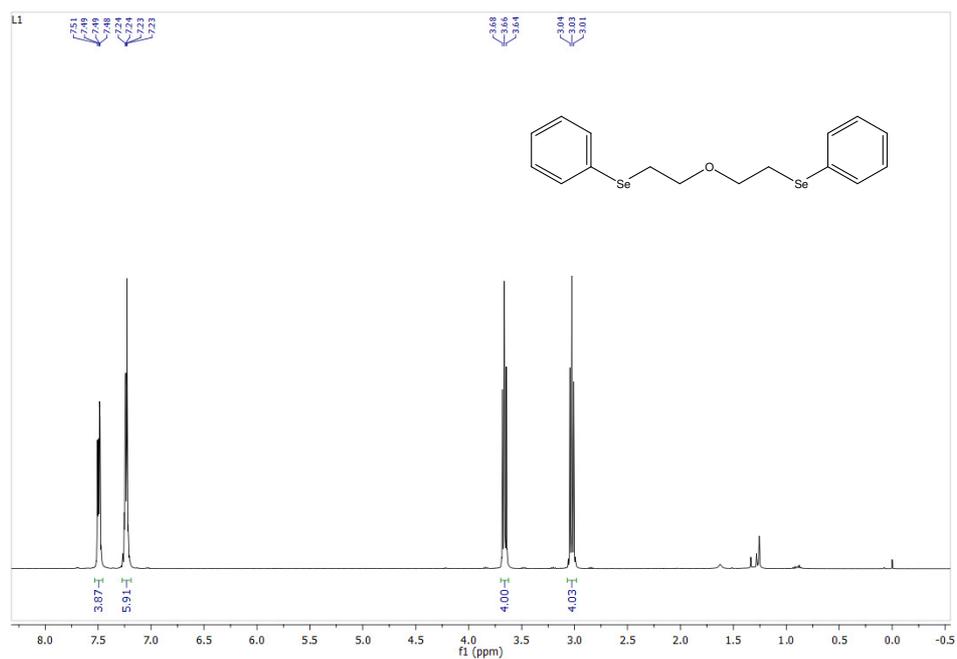
exemplo. Os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  dos pré- ligantes **L2** e **L3** encontram-se nas Figuras 1-4 no anexo deste trabalho.

**Tabela 1.** Valores calculados e experimentais para as análises elementares dos pré-ligantes **L1-L3**.

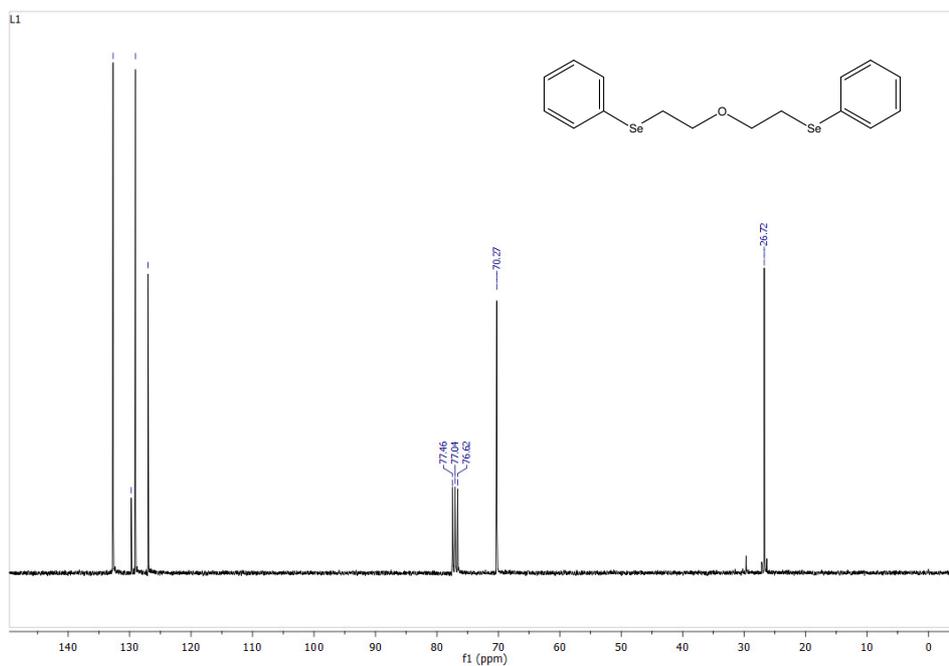
	Calculado (%)		Experimental (%)	
	C	H	C	H
<b>L1</b>	50,01	4,72	49,87	4,73
<b>L2</b>	56,41	6,46	56,71	6,58
<b>L3</b>	42,1	3,56	42,84	3,61

Analisando o espectro de RMN  $^1\text{H}$  do pré-ligante **L1** verifica-se dois multipletos com deslocamentos próximos a 7,24 e 7,49 ppm, correspondendo aos 10 hidrogênios dos 2 anéis aromáticos. Analisando o espectro de RMN  $^1\text{H}$  do ligante **L2**, observa-se 4 hidrogênios como singletos com deslocamento próximo a 6,91 ppm, e os hidrogênios das 3 metilas como singletos, com deslocamento em 2,26 e 2,51 ppm. Em relação ao pré-ligante **L3**, observa-se os 8 hidrogênios como dois multipletos com deslocamentos próximos a 7,22 e 7,43 ppm. É importante destacar também os tripletos referentes aos 2 hidrogênios do metileno ligado ao selênio, observados entre 2,7 e 3 ppm para **L1-L3**.

Nos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$ , os carbonos do metileno ligados ao selênio foram observados entre 26,7 e 27,1 ppm para **L1-L3**. Verificando o espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  de **L1**, observa-se picos entre 127 e 132 ppm referente aos carbonos dos anéis aromáticos. Analisando os ligantes contendo substituintes nos anéis aromáticos, em **L2** observa-se entre 21 e 24 ppm os picos referentes as metilas, e os carbonos dos anéis aromáticos entre 127 e 143 ppm. Em relação ao pré-ligante **L3** é possível observar os picos dos carbonos aromáticos entre 127 e 134 ppm.

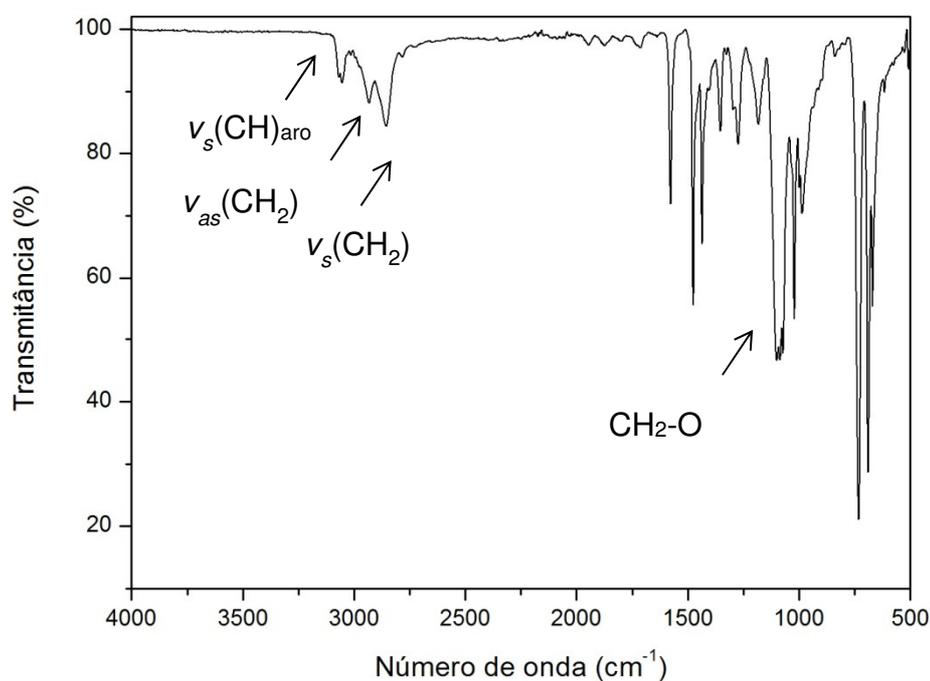


**Figura 10.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  do pré-ligante L1.



**Figura 11.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do pré-ligante L1.

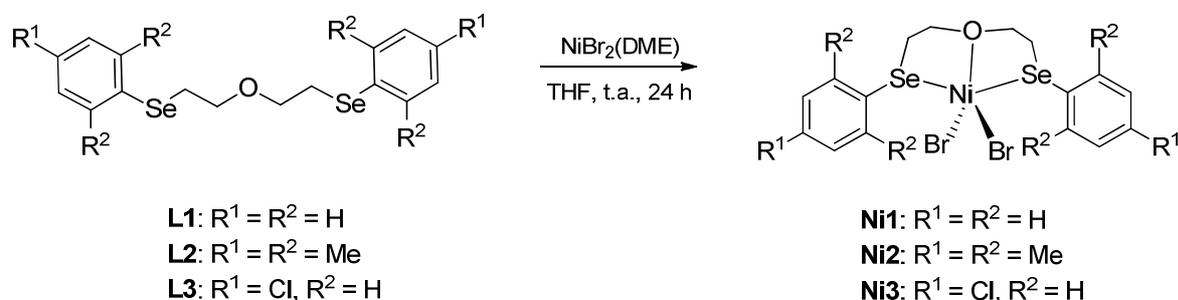
As análises de infravermelho foram utilizadas como ferramenta complementar para a caracterização dos pré-ligantes. Os espectros de infravermelho para os compostos **L1-L3** foram registrados na região de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ . A Figura 12 mostra o espectro de infravermelho do composto **L1**, onde se pode observar as bandas de absorção características do grupamento fenila, dos metilenos, além da banda de absorção característica da ligação C-O de éteres próximo a 1021  $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros de IV dos pré-ligantes **L2 e L3** encontram-se nas Figuras 5 e 6 no anexo deste trabalho.



**Figura 12.** Espectro de infravermelho do pré-ligante **L1**

## 6.2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS NÍQUEL(II) CONTENDO LIGANTES TRIDENTADOS BIS(ARILSELENIL)ÉTER

A rota geral de síntese para os complexos de níquel(II) contendo os pré-ligantes bis(arilselenil)éter está apresentada na Figura 13. Quando 1 equivalente de Ni(DME)Br<sub>2</sub> foi reagido com 1 equivalente do pré-ligante (**L1-L3**), em THF e temperatura ambiente por 24 horas, ocorreu a formação dos complexos (**Ni1-Ni3**) de fórmula geral [NiBr<sub>2</sub>(Se<sup>^</sup>O<sup>^</sup>Se)] como sólidos alaranjados em bons rendimentos (40-84%), sendo os mesmos caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho e ESI-HRMS. Análises de RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C não foram possíveis devido à natureza paramagnética dos complexos.



**Figura 13.** Rota geral de síntese dos pré-catalisadores **Ni1-Ni3**.

Estes complexos demonstraram-se pouco solúveis em solventes orgânicos de baixa polaridade como tolueno e hexano, e foram, de forma geral, solúveis em solventes polares como CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> e THF. Também demonstraram-se instáveis ao ar (O<sub>2</sub>), a temperatura e a água, degradando-se rapidamente quando expostos a essas condições.

Para a comprovação da formação da estrutura dos complexos **Ni1-Ni3**, os mesmos foram analisados por espectrometria de massas de alta resolução com ionização por *electrospray*. O espectro de massas de alta resolução (HRMS-ESI) para o complexo **Ni1** está mostrado na Figura 10 (anexo). Os espectros de massas apresentaram um padrão característico para toda a classe de complexos, onde foi observado principalmente o íon molecular [M-Br]<sup>+</sup>, correspondente a espécie [NiBr(Se<sup>^</sup>O<sup>^</sup>Se)]<sup>+</sup>, com fragmentos de massa e padrão isotópico correspondentes.

## 6.3. REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO EMPREGANDO Ni1-Ni3

### 6.3.1. Aspectos gerais relacionados às reações de oligomerização do etileno

O comportamento catalítico dos complexos **Ni1-Ni3** como pré-catalisadores para reações de oligomerização do etileno foi investigado em tolueno na presença de MAO e 10  $\mu\text{mol}$  de pré-catalisador (Tabela 2). Utilizaram-se condições pré-estabelecidas para os estudos iniciais, onde se realizou reações a 30 °C, 20 bar de pressão de etileno (mantida constante) e razão molar  $[\text{Al}]/[\text{Ni}]$  de 250.

Nas condições estudadas, todos os complexos de Ni(II) mostraram-se ativos na oligomerização do etileno. As frequências de rotação (FRs) obtidas variaram entre 17,1- 39,6  $\times 10^3$  (mol de eteno).(mol de Ni) $^{-1}$ .h $^{-1}$  resultando majoritariamente na formação de 1-buteno, com seletividade em percentual de massa total variando entre 87,1 e 91,7 % para  $\alpha$ -C $_4$  (Tabela 2).

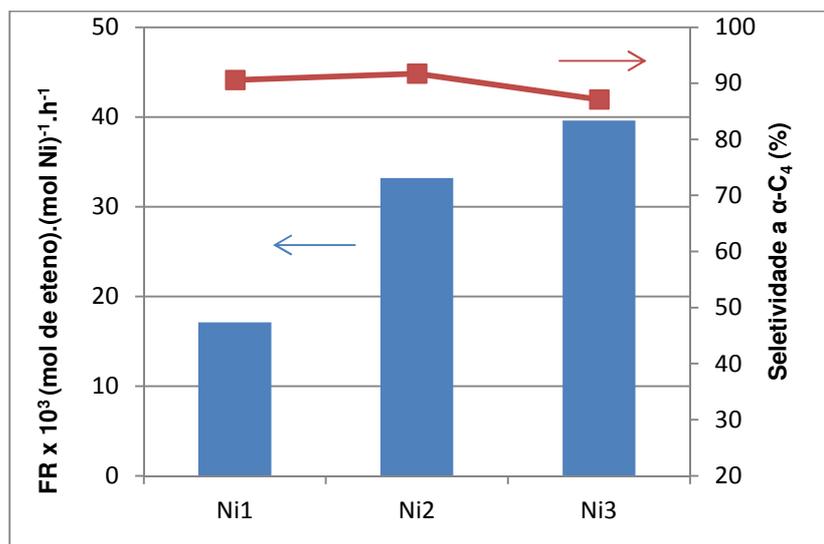
**Tabela 2.** Reações de oligomerização do etileno com os sistemas **Ni1-Ni3/MAO**.<sup>a</sup>

Entrada	Cat.	Olig. (g)	TOF <sup>b</sup> (10 <sup>3</sup> )	Seletividade (massa%)			
				C $_4$ ( $\alpha$ - C $_4$ )	C $_4$ ( <i>cis</i> )	C $_4$ ( <i>trans</i> )	C $_6$
1	Ni1	1,6	17,1	98,6 (90,6)	5,1	2,9	1,4
2	Ni2	3,1	33,2	98,9 (91,7)	4,6	2,6	1,1
3	Ni3	3,7	39,6	97,4 (87,1)	6,7	3,6	2,6

<sup>a</sup>Condições reacionais: tolueno = 100 mL, tempo de oligomerização = 20 min,  $[\text{Ni}] = 10$   $\mu\text{mol}$ ,  $P(\text{etileno}) = 20$  bar, temperatura = 30 °C,  $[\text{Al}]/[\text{Ni}] = 250$ . Os resultados mostrados são representativos de duplicatas no mínimo, com rendimentos variando entre  $\pm 10\%$ . <sup>b</sup> Frequência de Rotação: (mol de etileno) $^{-1}$ .(mol de Ni) $^{-1}$ .h $^{-1}$  foi determinada quantitativamente por Cromatografia Gasosa.

Conforme pode ser visto na Figura 14, as variações dos grupamentos orgânicos presentes na estrutura dos ligantes influenciam na atividade catalítica dos catalisadores. Dentre os sistemas catalíticos estudados, **Ni3/MAO** foi o que apresentou melhor atividade  $[\text{FR} = 39,6 \times 10^3$  (mol eteno).(mol Ni) $^{-1}$ .h $^{-1}$ ] com boa seletividade para 1-buteno (87,1%). Os pré-catalisadores diferenciam-se pelos

substituintes em *para* no anel aromático do ligante e, ao comparar as atividades catalíticas destes complexos, pode-se verificar que a presença de grupos doadores e/ou retiradores influenciaram nas atividades catalíticas, porém para avaliar de que modo esses substituintes influenciam no sistema outros parâmetros devem ser variados e analisados.

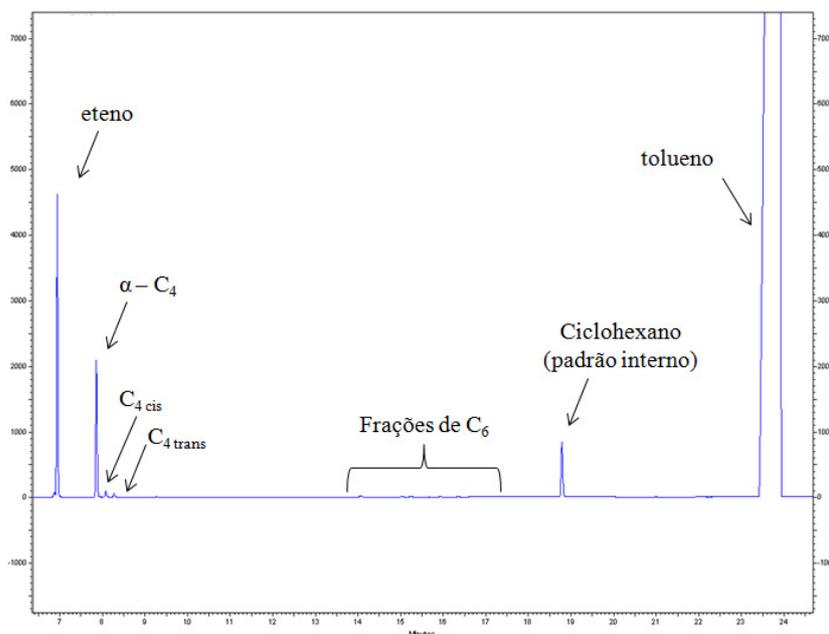


**Figura 14.** Dependência da FR e seletividade a 1-buteno com relação ao tipo de catalisador empregado nas reações de oligomerização.

Deste modo, dentre os sistemas estudados o catalisador **Ni3** (entrada 3) apresentou a maior atividade. Com isso, foi escolhido para a otimização das variáveis temperatura e tempo de reação.

Os produtos da oligomerização do etileno catalisada através dos complexos **Ni1-Ni3** resultaram quase que exclusivamente na formação de butenos com alta seletividade para a produção de α-buteno (87,1-91,7%). Com base nesses resultados pode-se observar que uma maior atividade catalítica, como observado para **Ni3**, provocou uma diminuição na seletividade. Isso pode ser explicado considerando que a reação de formação de oligômeros é exotérmica, e de forma geral, o aumento da temperatura interna do reator aumenta a taxa de isomerização do 1-buteno para 2-buteno (cis/trans).<sup>18</sup> Entretanto, cabe salientar que mesmo com a atividade mais elevada, o catalisador **Ni3** mostrou-se seletivo para a produção de 1-buteno (87,1%). Em todos os casos, foram produzidas mínimas quantidades de hexenos e não foi detectada a formação de polietileno. Um cromatograma típico

dos produtos obtidos através de reações de oligomerização catalisada pelo complexo **Ni3** é mostrado na Figura 15.



**Figura 15.** Cromatograma da reação de oligomerização utilizando o pré-catalisador **Ni3**.

### 6.3.2. Otimização das condições reacionais utilizando o complexo **Ni3**

Por apresentar a maior frequência de rotação dentre os sistemas estudados, e boa seletividade para formação de 1-buteno, o complexo **Ni3** foi selecionado para otimização das condições reacionais. Neste estudo, investigou-se a influência da temperatura e do tempo da reação sobre a FR e seletividade do sistema. Os resultados das reações de otimização estão apresentados nas Tabelas 3 e 4.

**Tabela 3.** Reações de oligomerização empregando o sistema **Ni3**/MAO variando a temperatura.<sup>a</sup>

Entrada	Cat.	[Al/Ni]	T (°C)	Tempo (min)	Olig. (g)	TOF <sup>b</sup> (10 <sup>3</sup> )	Seletividade (massa%)			
							C <sub>4</sub> (α-C <sub>4</sub> )	C <sub>4</sub> ( <i>cis</i> )	C <sub>4</sub> ( <i>trans</i> )	C <sub>6</sub>
3	Ni3	250	30	20	3,7	39,6	97,4 (87,1)	6,7	3,6	2,6
4	Ni3	250	40	20	3,0	32,1	96,8 (85,2)	7,5	4,1	3,2
5	Ni3	250	20	20	1,6	17,1	98,5 (93,4)	3,2	1,9	1,5

<sup>a</sup>Condições reacionais: tolueno = 100 mL, [Ni] = 10,0 μmol, P(etileno) = 20 bar, 20 min. Os resultados mostrados são representativos de duplicatas no mínimo com rendimentos variando entre ±10%. <sup>b</sup> Frequência de Rotação: (mol de etileno).(mol de Ni)<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> determinada quantitativamente por Cromatografia Gasosa.

**Tabela 4.** Reações de oligomerização empregando o sistema **Ni3**/MAO variando o tempo.<sup>a</sup>

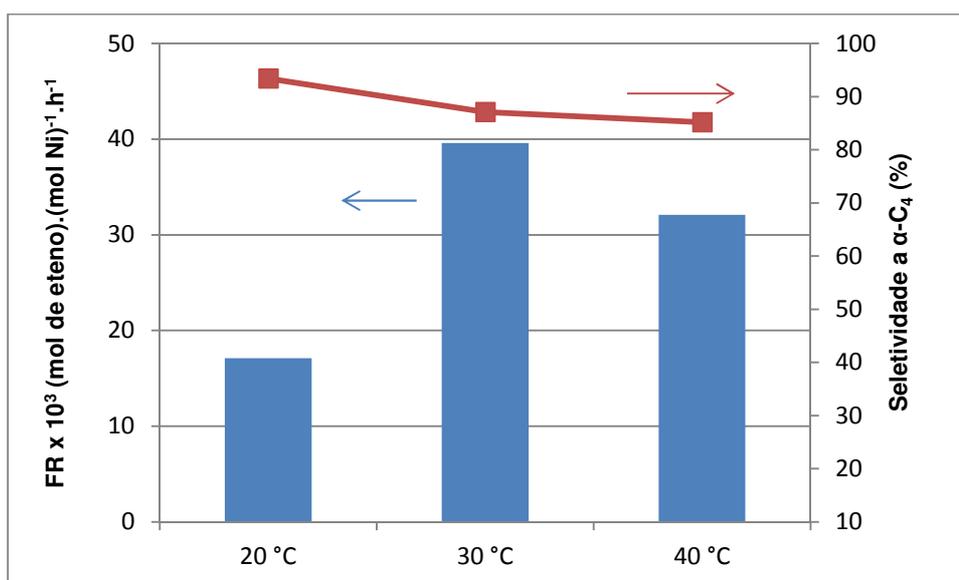
Entrada	Cat.	[Al/Ni]	T (°C)	Tempo (min)	Olig. (g)	TOF <sup>b</sup> (10 <sup>3</sup> )	Seletividade (massa%)			
							C <sub>4</sub> (α-C <sub>4</sub> )	C <sub>4</sub> ( <i>cis</i> )	C <sub>4</sub> ( <i>trans</i> )	C <sub>6</sub>
3	Ni3	250	30	20	3,7	39,6	97,4 (87,1)	6,7	3,6	2,6
6	Ni3	250	30	10	3,4	72,9	97,4 (88,2)	6,0	3,2	2,6
7	Ni3	250	30	30	3,9	27,9	97,2 (87,0)	6,6	3,6	2,8

<sup>a</sup>Condições reacionais: tolueno = 100 mL, [Ni] = 10,0 μmol, P(etileno) = 20 bar, 30 °C. Os resultados mostrados são representativos de duplicatas no mínimo com rendimentos variando entre ±10%. <sup>b</sup> Frequência de Rotação: (mol de etileno).(mol de Ni)<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> determinada quantitativamente por Cromatografia Gasosa.

### 6.3.3 Influência da temperatura

Estudos relacionados à influência da temperatura sobre a atividade e seletividade das reações de oligomerização do etileno mostraram que o aumento da temperatura de 30 °C [FR =  $39,6 \times 10^3$  (mol eteno).(mol Ni)<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> (entrada 3)] para 40 °C [FR =  $32,1 \times 10^3$  (mol eteno).(mol Ni)<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> (entrada 4)], acarretou em uma pequena diminuição da atividade do sistema, provavelmente devido à desativação térmica da espécie ativa e/ou do complexo. Da mesma forma, a seletividade para a produção de 1-buteno diminuiu de 87,1% (30 °C) para 85,2% (40 °C). No entanto, é importante ressaltar que mesmo a 40 °C o catalisador **Ni3** é mais ativo que o catalisador **Ni1** estudado inicialmente na temperatura de 30 °C.

Quando a temperatura foi diminuída para 20 °C [FR =  $17,1 \times 10^3$  (mol eteno).(mol Ni)<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> (entrada 5)] ocorreu uma significativa diminuição da atividade, provavelmente devido à baixa solubilidade do complexo no meio reacional, nesta temperatura. A diminuição da temperatura, entretanto, aumentou a seletividade para 1-buteno, obtendo-se valores de 93,4%. Estas informações podem ser melhor visualizadas na Figura 16.

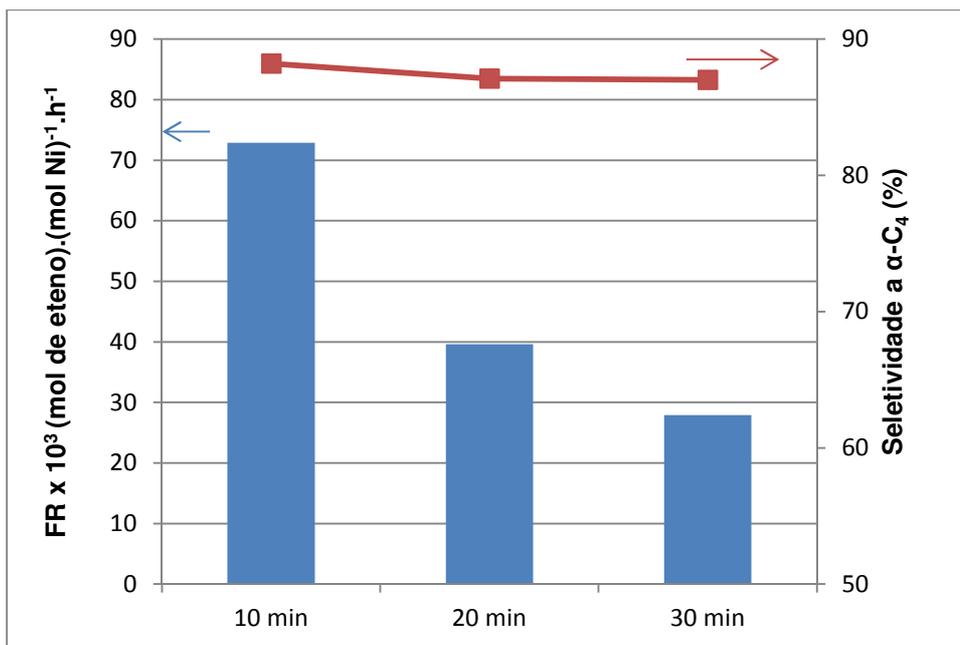


**Figura 16.** Dependência da FR e seletividade a 1-buteno com relação à variação de temperatura.

### 6.3.4 Influência do tempo de reação

Para o estudo da influência do tempo de reação na FR e seletividade dos produtos obtidos, foram efetuadas reações em tempos de 10, 20 e 30 min, mantendo-se os outros parâmetros reacionais fixados. Conforme demonstrado na Figura 17 observou-se que a diminuição do tempo da reação acarretou em um aumento da frequência de rotação [FR =  $72,9 \times 10^3$  (mol eteno). $(\text{mol Ni})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  a 10 minutos (entrada 6);  $39,6 \times 10^3$  (mol eteno). $(\text{mol Ni})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  a 20 minutos (entrada 3)]. Já o aumento do tempo de reação para 30 min levou à uma diminuição da frequência de rotação [FR =  $27,9 \times 10^3$  (mol eteno). $(\text{mol Ni})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  (entrada 7)]. A diminuição da frequência de rotação está relacionada com a maior desativação do catalisador com o passar do tempo. Os resultados mostram uma significativa produção de oligômeros durante os 10 primeiros minutos da reação (3,4 g), que se manteve quase constante com o passar do tempo, visto que entre 20 e 30 minutos (3,7 e 3,9 g respectivamente) a quantidade de produtos gerada é inferior. Essa diminuição na obtenção de produtos explica a queda significativa de FR ao longo do tempo, e sugere que o melhor desempenho do catalisador se dá nos primeiros minutos de reação, sofrendo uma desativação gradativa após esse período.

Além disso, o aumento do tempo reacional não acarretou em mudanças significativas na seletividade, obtendo-se valores entre 87,0 e 88,2%.



**Figura 17.** Dependência da FR e seletividade a 1-buteno com relação a variação do tempo de reação.

## 7. CUSTOS

Uma estimativa do custo necessário para a síntese de 0,5 g de cada complexo apresentado neste trabalho, **Ni1**, **Ni2** e **Ni3** foi realizada com base nos custos empregados para sua síntese em escala laboratorial.

Essa avaliação foi feita cotando-se os preços de reagentes e solventes utilizados na síntese dos complexos de níquel, desde a produção do disseleneto.

Itens considerados como básicos em um laboratório, tais como água destilada e sílica-gel não foram considerados no cálculo. Equipamentos, vidrarias, construção das linhas de vácuo-argônio, gás argônio, reagentes utilizados na secagem de solventes, energia elétrica e mão-de-obra também não foram incluídos no custo final dos complexos sintetizados.

Abaixo estão os custos para a produção do complexo de **Ni1**. Os custos referentes ao **Ni2** e **Ni3** encontram-se nas tabelas 1-6 no anexo deste trabalho.

**Tabela 5.** Custo dos solventes e reagentes empregados na síntese do composto disseleneto de difenila – (PhSe)<sub>2</sub>.

<b>Solvente/Reagente</b>	<b>Quantidade Utilizada</b>	<b>Custo da quantidade utilizada (R\$)</b>
Magnésio	4,62 g	9,87
Éter etílico	250 mL	21,88
Bromo benzeno	20mL	0,03
Iodo	5 g	17,25
Selênio	15 g	108,30
Cloreto de amônio	10 g	6,28
<b>Custo total para a produção de 23,11 g (PhSe)<sub>2</sub>:</b>		<b>163,61</b>

**Tabela 6.** Quantidade e custo dos solventes e reagentes empregados na síntese do pré-ligante **L1**.

<b>Solvente/Reagente</b>	<b>Quantidade Utilizada</b>	<b>Custo da quantidade utilizada (R\$)</b>
(PhSe) <sub>2</sub>	0,749 g	5,30
Etanol	4mL	0,16
Borohidreto de sódio	0,190	5,97
bis(2-cloroetil)éter	0,24 mL	1,59
Diclorometano	60 mL	2,70
Sulfato de magnésio	5 g	4,79
Hexano	350 mL	15,31
Acetato de etila	9mL	0,72
<b><i>Custo total para a produção de 0,5329 g de L1:</i></b>		<b>36,54</b>

**Tabela 7.** Quantidade e custo dos solventes e reagentes empregados na síntese do complexo de **Ni1**.

<b>Solvente/Reagente</b>	<b>Quantidade Utilizada</b>	<b>Custo da quantidade utilizada (R\$)</b>
L1	0,1921 g	13,17
NiBr <sub>2</sub> (DME)	0,1543	28,85
THF	20 mL	1,42
Éter etílico	30 mL	1,72
<b><i>Custo total para a produção de 0,121 g de Ni1:</i></b>		<b>45,16</b>
<b><i>Custo total para a produção de 0,5 g de Ni1:</i></b>		<b>186,61</b>

Tendo em vista que os custos apresentados acima foram calculados a partir das sínteses realizadas em laboratório, seus valores estão diretamente relacionados com os rendimentos obtidos em cada etapa, sendo assim, a otimização das sínteses, desde a produção do disseleneto, pode levar à obtenção de maiores rendimentos, reduzindo o custo final dos complexos sintetizados.

Considerando essa afirmação, juntamente ao fato de que a compra de produtos em escala industrial reduz consideravelmente o custo da matéria-prima, diminuindo ainda mais os custos finais, é possível observar a viabilidade da síntese destes complexos para que sejam empregados em escala industrial.

## 8. CONCLUSÕES

Tendo em vista os resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que:

- Três pré-ligantes tridentados do tipo *bis*(arilselenil)éter foram sintetizados e caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, RMN <sup>1</sup>H, RMN<sup>13</sup>C e análise elementar (CHN).

- A partir dos pré-ligantes sintetizados, novos precursores catalíticos foram obtidos utilizando níquel(II) como centro metálico. Todos os complexos foram obtidos com bons rendimentos e caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho e espectrometria de massas de alta resolução com ionização por *electrospray*.

- Todos os complexos (**Ni1-Ni3**) foram ativos frente as reações de oligomerização do etileno na presença de MAO, produzindo quase que exclusivamente butenos e com alta seletividade para 1-buteno.

- Frequências de rotação satisfatórias foram obtidas [FR = 72,9 x 10<sup>3</sup> (mol eteno).(mol Ni)<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>] utilizando o sistema **Ni3**/MAO, razão [Al]/[Ni] = 250 e 30°C, mantendo um ótima seletividade para 1-buteno (87,1 %).

- Estudos relacionados à otimização das condições reacionais utilizando **Ni3**/MAO demonstraram que a variação da temperatura e do tempo de reação influenciam na atividade catalítica do sistema, mantendo a seletividade a 1-buteno em todos os casos estudados.

## 9. REFERÊNCIAS

1. S. Wang, W.-H. Sun, C. Redshaw, *J. Organomet. Chem.*, 2014, 751,717.
2. A.M. Al-Jarallah, J.A. Anabtawi, M.A.B. Siddiqui, A.M. Aitani, A.W. Al-Sa'doun, *Catal. Today*,1992, 14, 1.
3. P.W.N.N. van Leeuwen, *Homogeneous Catalysis*, Kluwer Academic, Inc., Dordrecht , 2004, 175.
4. (a) S. Budagumpia, R.S. Keria, A. Biffisb, S.A. Patil, *Appl. Catal. A*, 2017, 535, 32 (b) Z. Wang, Q. Liu, G.A. Solan, W.-H. Sun, *Coord. Chem. Rev.*, 2017, 350, 68.
5. N. Ajellal, M.C.A. Kuhn, A.D.G. Boff, M. Hörner, C.M. Thomas, J.-F. Carpentier, O.L. Casagrande Jr., *Organometallics*, 2006, 25, 1213.
6. A.H.D.P.S. Ulbrich, A.L. Bergamo, O.L. Casagrande Jr., *Catal. Commun.*, 2011, 16, 245.
7. (a) Y. Yang, B. Wu, C. Janiak, X.J. Yang, G. Li, C. Zhang, P. Yang, *J. Mol. Catal. A*, 2008,296, 9. (b) J. Chen, W-H. Sun, S. Jie, D. Zhang, X. Tang, *J. Organomet. Chem.*, 2005, 690, 3918.
8. D. Commereuc, Y. Chauvin, J. Gaillard, J. Léonard, *Hydrocarbon Processing*, 1984, 63, 118.
9. *Developments in Alpha-Olefin Production Technology*, Chem Systems, 1999.
10. E.O.C. Greiner, M. Blagoev, Y. Yamaguchi, *Lienar Alpha-Olefins. Chemical Economics Handbook - IHS Chemical*, 2013.
11. (a) E.R. Freitas, C.R. Gum, *Chem. Eng. Prog.*,1979,75,73 (b) B. Reuben, H. Wittcoff, *J. Chem. Ed.*, 1988, 65, 605.

12. C.H. Junges, Novos catalisadores de níquel(II) contendo ligantes bidentados do tipo fosfinoil-pirazolil aplicados na dimerização seletiva do etileno. Dissertação de mestrado, Porto Alegre, UFRGS, 2017, 5-8.
13. W. Keim, *Annals New York Acad. Sci.*, 1989, 191.
14. G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, 1982.
15. L.C. Dresch, B.B. de Araujo, O.L. Casagrande Jr, R. Stieler, *RSC Adv.*, 2016, 6, 104338.
16. J.V. Comasseto, J.T.B. Ferreira, M.M. Canto, *Química Nova*, 1978, 2, 58.
17. E.P. Levanova, A.I. Vilms, V.A. Bezborodov, I.A. Babenko, N.G. Sosnovskaya, N.V. Istomina, A.I. Albanov, N.V. Russavskaya, I.B. Rozentsveig, *Russ. J. Gen. Chem.*, 2016, 87, 387.
18. F. Speiser, P. Braunstein, L. Saussine, *Organometallics*, 2004, 23, 2625.

## 10. ANEXOS

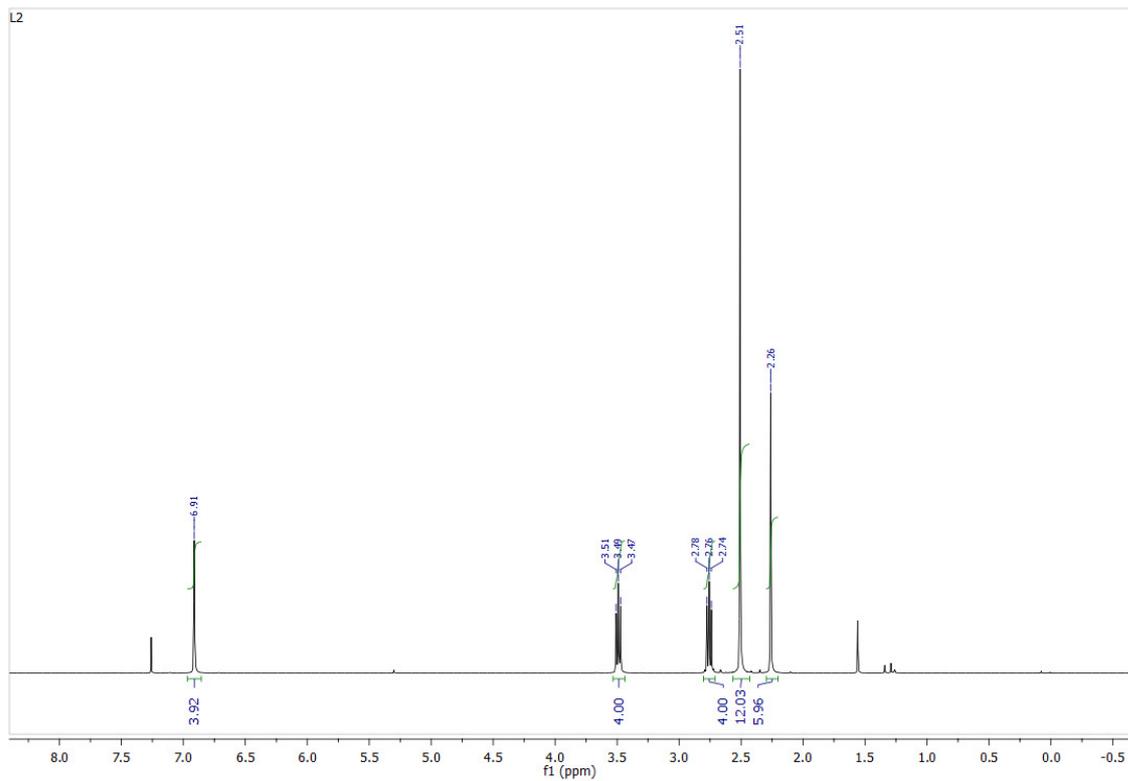


Figura 1. Espectro de RMN <sup>1</sup>H do pré-ligante L2

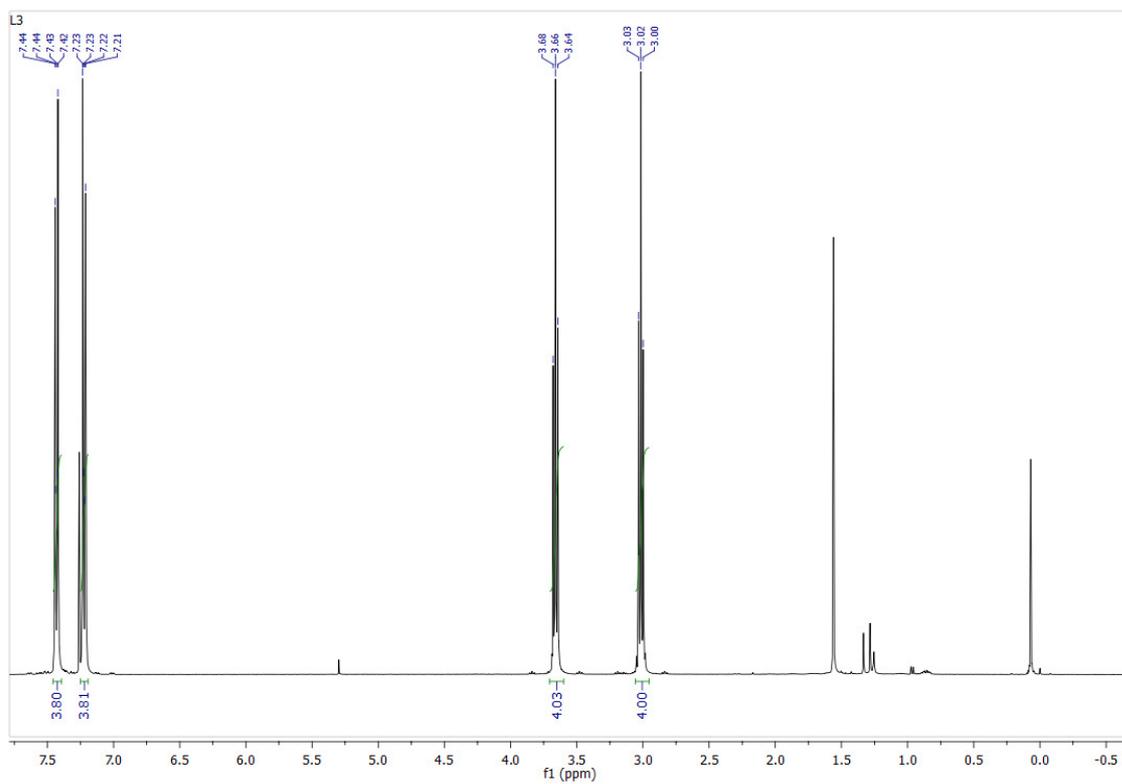
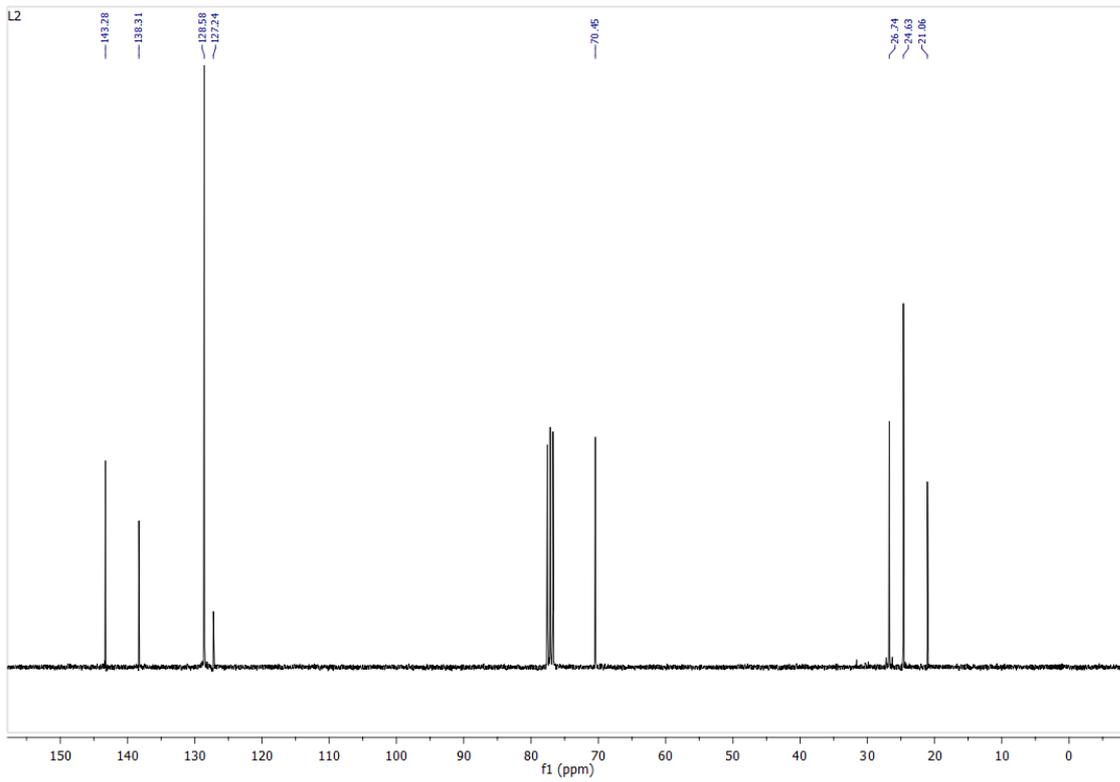
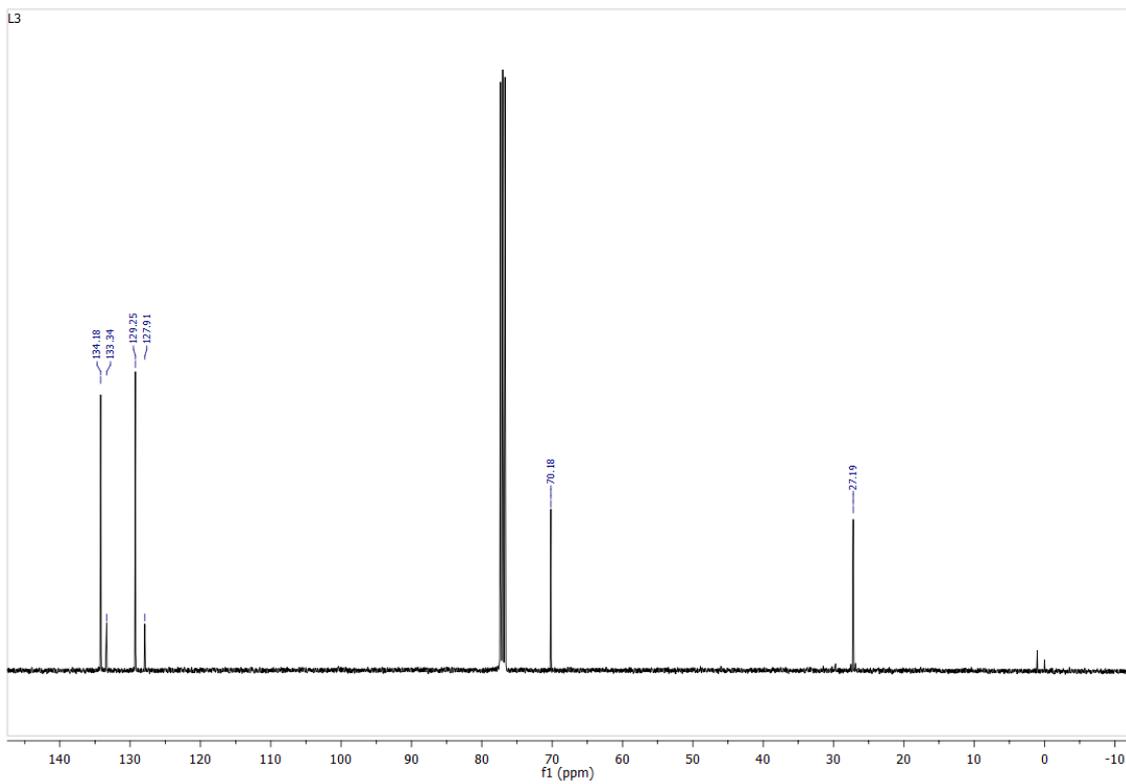


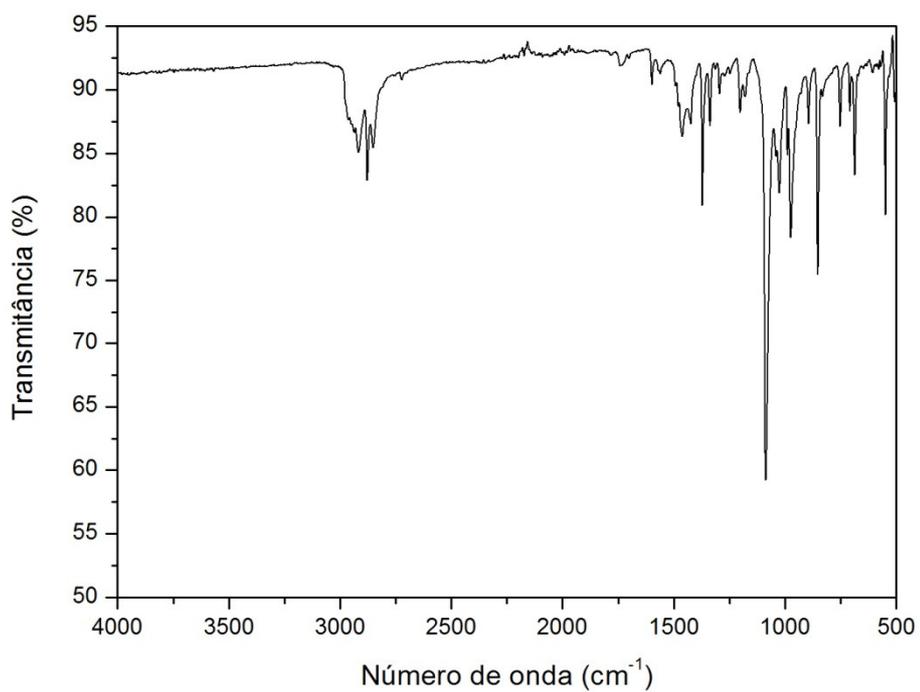
Figura 2. Espectro de RMN <sup>1</sup>H do pré-ligante L3.



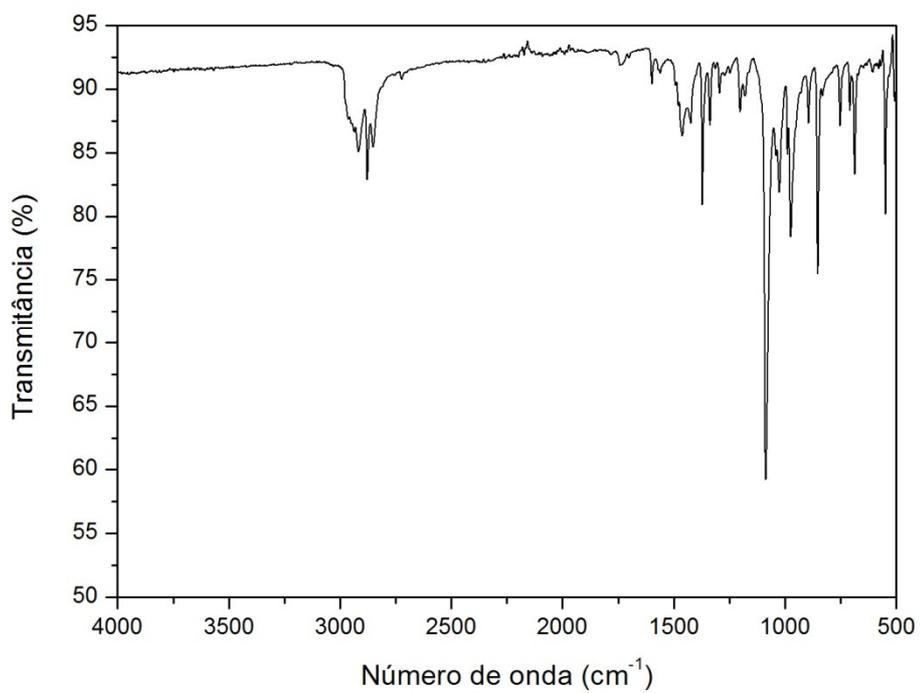
**Figura 3.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do pré-ligante L2.



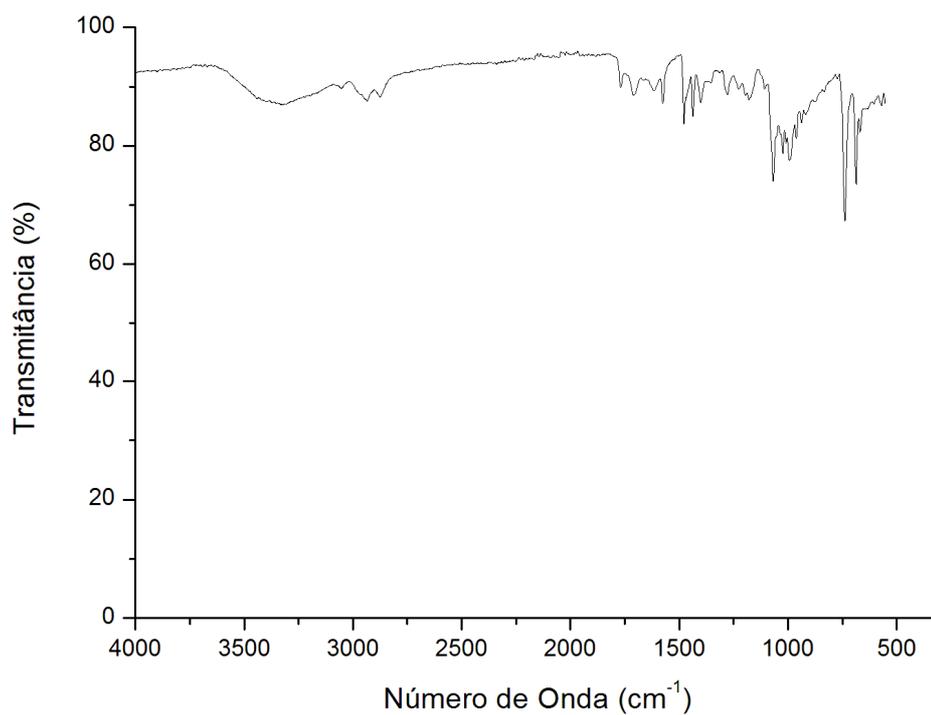
**Figura 4.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do pré-ligante L3.



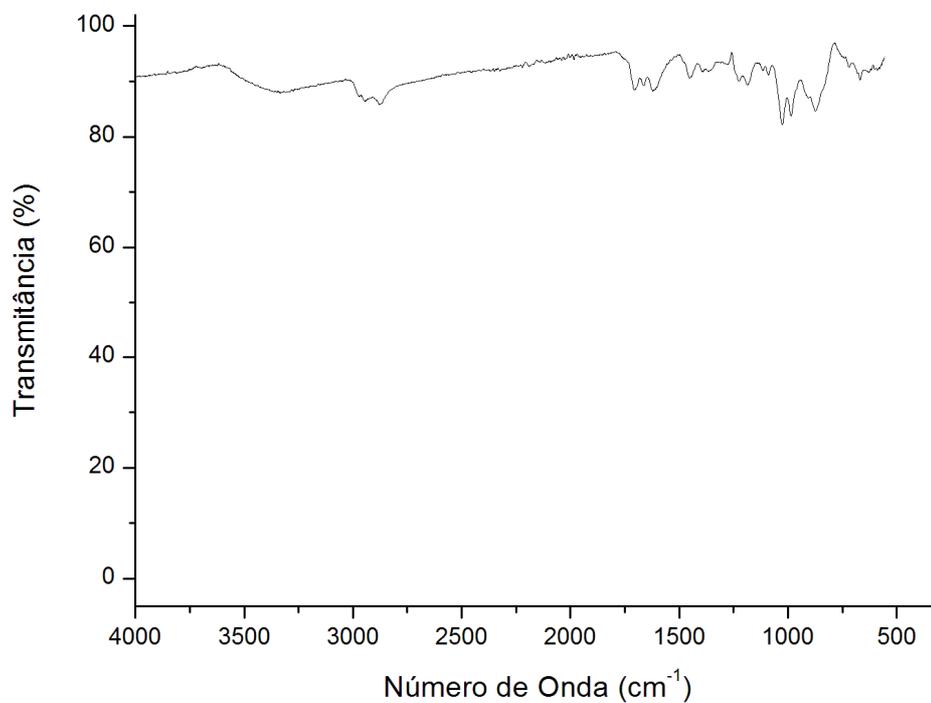
**Figura 5.** Espectro de infravermelho do pré-ligante **L2**.



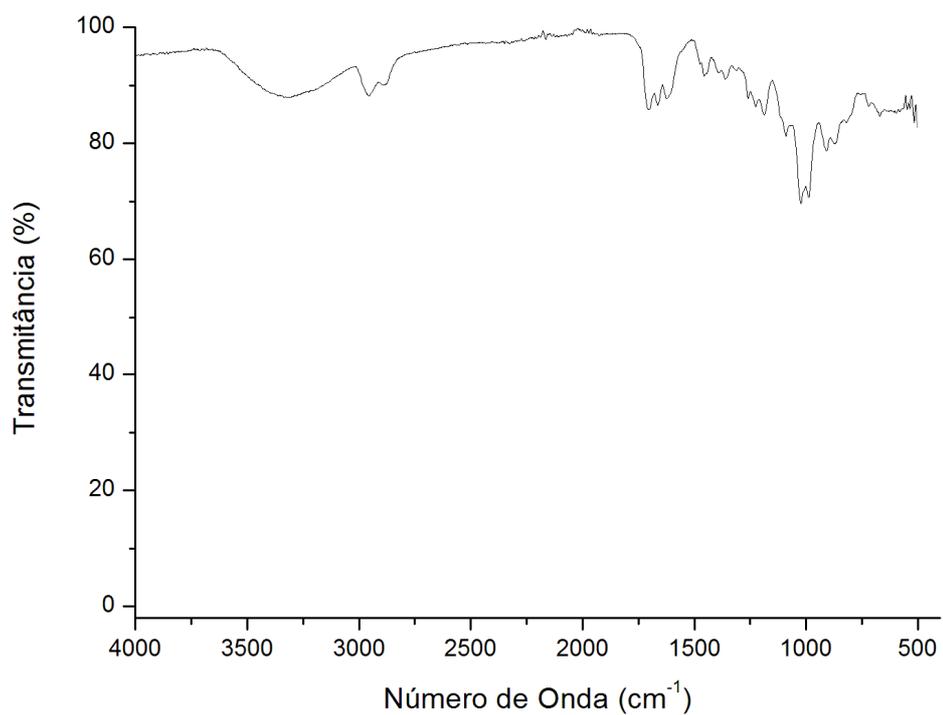
**Figura 6.** Espectro de infravermelho do pré-ligante **L3**.



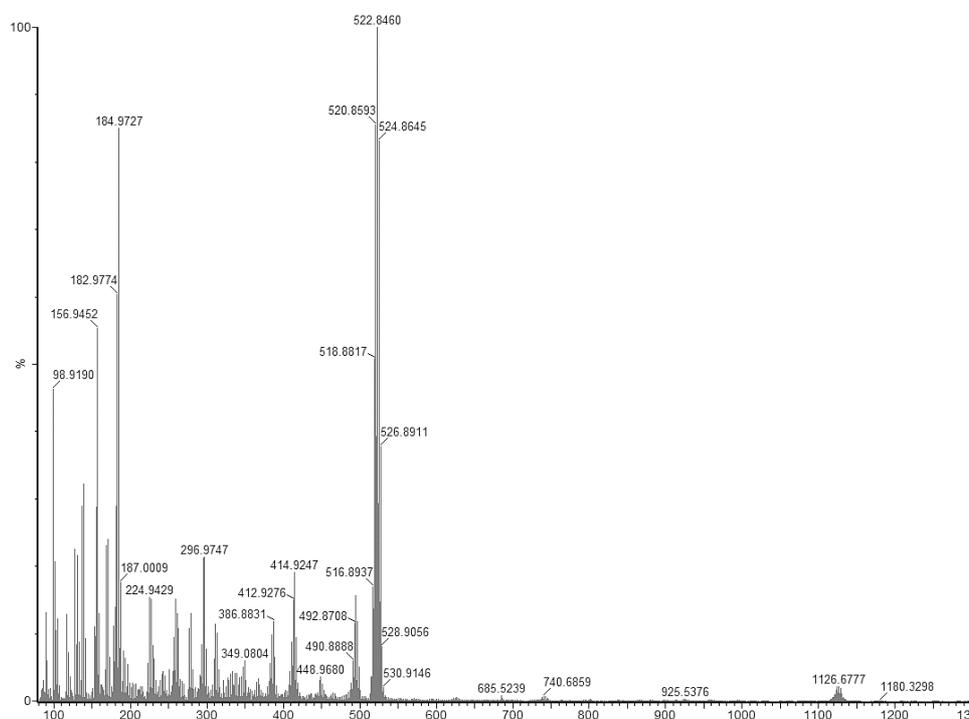
**Figura 7.** Espectro de infravermelho do pré-catalisador **Ni1**.



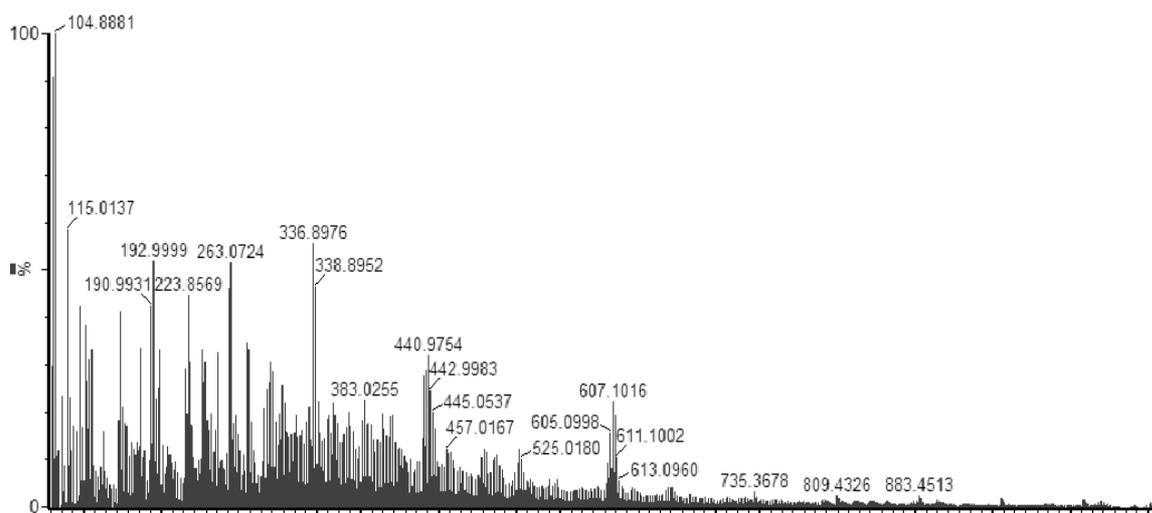
**Figura 8.** Espectro de infravermelho do pré-catalisador **Ni2**.



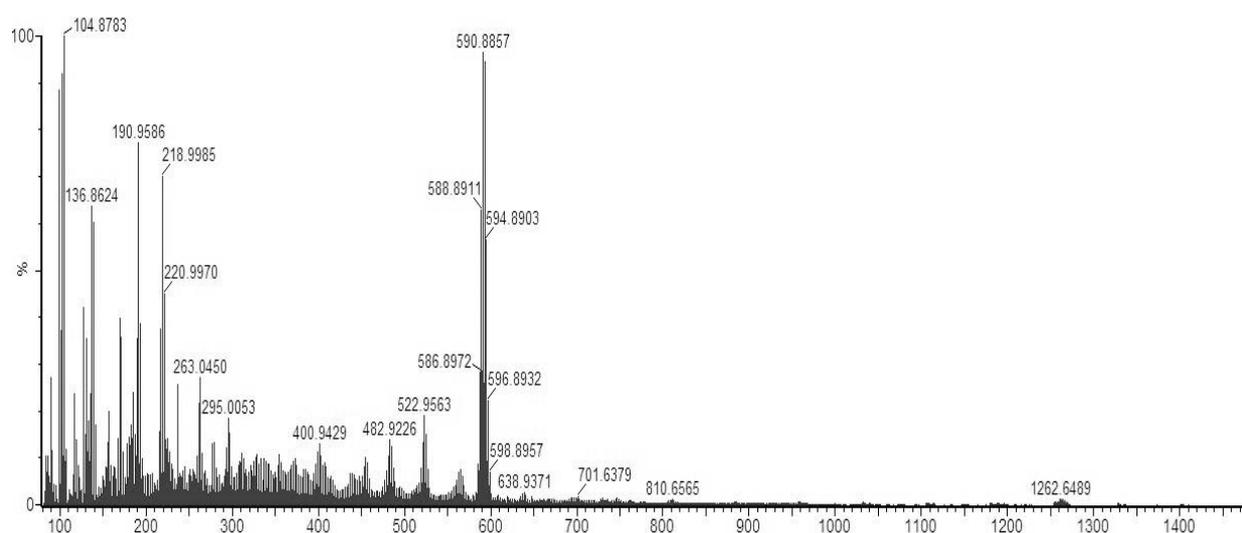
**Figura 9.** Espectro de infravermelho do pré-catalisador **Ni3**.



**Figura 10.** Espectro de massas de alta resolução do complexo **Ni1**.



**Figura 11.** Espectro de massas de alta resolução do complexo Ni<sub>2</sub>.



**Figura 12.** Espectro de massas de alta resolução do complexo Ni<sub>3</sub>.

**Tabela 1.** Custo dos solventes e reagentes empregados na síntese do composto disseleneto de dimesitila – (MesSe)<sub>2</sub>.

Solvente/Reagente	Quantidade Utilizada	Custo da quantidade utilizada (R\$)
Magnésio	4,62 g	9,87
Éter etílico	250 mL	21,88
Bromo mesitila	37,83 g	191,80
Iodo	5 g	17,25
Selênio	15 g	108,30
Cloreto de amônio	10 g	6,28

<b>Custo total para a produção de 18,38 g (MesSe)<sub>2</sub>:</b>	<b>355,38</b>
--	---------------

**Tabela 2.** Custo dos solventes e reagentes empregados na síntese do composto do disseleneto de bis(4-clorofenil) – (4-Cl-PhSe)<sub>2</sub>.

<b>Solvente/Reagente</b>	<b>Quantidade Utilizada</b>	<b>Custo da quantidade utilizada (R\$)</b>
Magnésio	4,62 g	9,87
THF	150 mL	10,65
1-bromo-4-clorobenzeno	21,39 g	51,34
Iodo	5 g	17,25
Selênio	15 g	108,30
Cloreto de amônio	10 g	6,28
<b>Custo total para a produção de 15,56 g (4-Cl-PhSe)<sub>2</sub>:</b>		<b>197,41</b>

**Tabela 3.** Quantidade e custo dos solventes e reagentes empregados na síntese do pré-ligante **L2**.

<b>Solvente/Reagente</b>	<b>Quantidade Utilizada</b>	<b>Custo da quantidade utilizada (R\$)</b>
(MesSe) <sub>2</sub>	0,951 g	18,39
Etanol	4 mL	0,16
Borohidreto de sódio	0,190	5,97
bis(2-cloroetil)éter	0,24 mL	1,59
Diclorometano	60 mL	2,70
Sulfato de magnésio	5 g	4,79
Hexano	350 mL	15,31
Acetato de etila	9 mL	0,72
<b>Custo total para a produção de 0,720 g de L2:</b>		<b>49,63</b>

**Tabela 4.** Quantidade e custo dos solventes e reagentes empregados na síntese do pré-ligante **L3**.

<b>Solvente/Reagente</b>	<b>Quantidade Utilizada</b>	<b>Custo da quantidade utilizada (R\$)</b>
(4-Cl-PhSe) <sub>2</sub>	0,914 g	11,60
Etanol	4 mL	0,16
Borohidreto de sódio	0,190	5,97
bis(2-cloroetil)éter	0,24 mL	1,59
Diclorometano	60 mL	2,70
Sulfato de magnésio	5 g	4,79
Hexano	350 mL	15,31
Acetato de etila	9 mL	0,72
<b>Custo total para a produção de 0,774 g de L3:</b>		<b>42,84</b>

**Tabela 5:** Quantidade e custo dos solventes e reagentes empregados na síntese do complexo de Ni<sup>2+</sup>.

<b>Solvente/Reagente</b>	<b>Quantidade Utilizada</b>	<b>Custo da quantidade utilizada (R\$)</b>
L2	0,2350 g	16,20
NiBr <sub>2</sub> (DME)	0,1543	28,85
THF	20 mL	1,42
Éter etílico	30 mL	1,72
<b><i>Custo total para a produção de 0,2920 g de Ni<sup>2+</sup>:</i></b>		<b>48,19</b>
<b><i>Custo total para a produção de 0,5 g de Ni<sup>2+</sup>:</i></b>		<b>82,52</b>

**Tabela 6:** Quantidade e custo dos solventes e reagentes empregados na síntese do complexo de Ni<sup>3+</sup>.

<b>Solvente/Reagente</b>	<b>Quantidade Utilizada</b>	<b>Custo da quantidade utilizada (R\$)</b>
L3	0,2266 g	12,54
NiBr <sub>2</sub> (DME)	0,1543	28,85
THF	20 mL	1,42
Éter etílico	30 mL	1,72
<b><i>Custo total para a produção de 0,250 g de Ni<sup>3+</sup>:</i></b>		<b>44,53</b>
<b><i>Custo total para a produção de 0,5 g de Ni<sup>3+</sup>:</i></b>		<b>89,06</b>