

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

**CATALISADORES DE CROMO CONTENDO LIGANTES DO TIPO IMINA-  
TIOFENO APLICADOS À PRODUÇÃO DE  $\alpha$ -OLEFINAS LINEARES**

Jorge Ferreira Junior

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

**Dissertação de Mestrado**

Porto Alegre, Dezembro de 2014

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

JORGE FERREIRA JUNIOR

**CATALISADORES DE CROMO CONTENDO LIGANTES DO TIPO IMINA-  
TIOFENO APLICADOS À PRODUÇÃO DE  $\alpha$ -OLEFINAS LINEARES**

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

Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr.  
Orientador

Porto Alegre, Dezembro de 2014

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre (Março/2012) e (Dezembro/2014), 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:**

Prof. Dra. Katia Bernardo Gusmão

Dr. Fábio André Kunrath

Prof. Dr. Marcelo Priebe Gil

Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr.

Jorge Ferreira Junior

## AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho que conduziu a esta dissertação, somente foi possível devido à colaboração de um grupo de pessoas especiais. Este é o momento de agradecê-las por todo apoio que me permitiram concluir essa missão. Não foi uma tarefa fácil, mas com o suporte, cuidado e orientação que recebi, consegui gerenciar esse trabalho de forma construtiva até sua conclusão.

Gostaria de direcionar minhas palavras ao meu orientador Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr. do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), sem o qual essa dissertação não teria se concretizado. Professor Osvaldo, agradeço o senhor por ter oportunizado a minha entrada no seu grupo de pesquisa de forma acolhedora e com sábias recomendações. Sem dúvida, aprendi muito a respeito das qualidades do rigor científico a ser seguido e praticado pela capacidade de trabalho. Expresso minha gratidão pela amizade com que tem me distinguido e por ter compartilhado do seu conhecimento, me apresentando ao mundo da química dos organometálicos. Seus ensinamentos sobre como trabalhar com substâncias químicas pirofóricas, técnicas Schlenk e complexos sensíveis de cromo me serviram de porta de entrada para o mercado de trabalho do qual hoje faço parte.

Gostaria de agradecer também, ao Prof. Dr. Antônio Eduardo Mauro, ao Dr. Nivaldo Boralle e à Prof<sup>ra</sup>. Dr<sup>a</sup>. Raquel Fernandes Pupo Nogueira, todos membros do Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP) que foram os responsáveis pela minha iniciação no mundo científico. Meus sinceros agradecimentos à Professora Raquel pelo carinho, acolhimento e confiança no meu primeiro desafio como iniciação científica. Ao Professor Mauro, dedico minha gratidão pelas sábias palavras de aconselhamento e por ter sido um grande exemplo de formador durante minha graduação. Ao grande amigo Nivaldo faço claro meu imenso reconhecimento e gratidão pela mentoria praticada através dos ensinamentos técnicos e de sabedoria pessoais durante o tempo que convivemos no laboratório de ressonância magnética nuclear no último ano de minha graduação e no ano subsequente. Sem dúvida não estaria trilhando o caminho onde hoje estou sem as valiosas contribuições de vocês.

Serei eternamente grato ao companheirismo, parceria, amor e paciência da minha amada esposa Bruna Jorge. Sem seu incentivo esse trabalho teria sido muito mais difícil. Agradeço pela compreensão e por ter comprometido muitos de seus finais de semana e feriados,

permitindo-me flexibilidade para dedicar esse tempo no Laboratório de Catálise Molecular fazendo os experimentos práticos desse trabalho científico. Te amo!

Não poderia deixar de agradecer à Tulipa, nossa Shih-Tzu, companheira de todos os momentos, sempre presente durante a escrita dessa dissertação. Obrigado por todo companheirismo, carinho e por todo o seu amor incondicional.

Agradeço meus pais Eva e Jorge pelo incentivo e oportunidade de estudo que proporcionaram durante os níveis de graduação. Obrigado também pelos ensinamentos dos princípios que carrego até hoje.

De modo especial, estendo meus agradecimentos a minha sogra Iracema e meu sogro Jorge, que em diversos momentos exerceram papéis muito influentes e direcionadores para boa execução das atividades que resultaram nessa dissertação.

Não posso deixar de manifestar o imenso prazer e gratidão por ter convivido com meus colegas de laboratório. Agradeço a todos pela parceria, alegria e troca de experiências: Adão Bergamo, Adriana Pinheiro, Alessandra Caovilla, Ana Helena, Anike Virgili, Fernando Gomes, Jorge Milani, Kácris Matos, Lucilene Lösch, Marcela Caovilla, Nayara Prado, Rafael Pavão Chagas (hoje Prof. Dr. na Universidade Federal de Goiás) e Raony Flores. Agradeço também aos professores Dr. Marcelo Priebe Gil e Adriana Aiub Casagrande pelos compartilhamentos e ensinamentos durante a execução das atividades em laboratório.

À banca de qualificação, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Kátia Bernardo Gusmão (UFRGS) e Dr. Fábio André Kunrath (BRASKEM) pelas valiosas discussões e sugestões que contribuíram para a concretização deste trabalho. Ao Prof. Dr. Francisco Paulo dos Santos (UFRGS) pelas análises de RMN HSQC e <sup>13</sup>C da fração de PE selecionada.

Ao Dr. Douglas Lopes Cassimiro (UNESP) pelas análises de DSC das frações de PE produzidas nesse trabalho e pela imensa amizade construída ao longo da minha passagem pelo Instituto de Química da UNESP.

Ao Instituto de Química da UFRGS pelas oportunidades de estudo.

À PETROBRAS pela concessão da bolsa de estudos.

À BRASKEM pela flexibilização de tempo que demandei na etapa final deste trabalho e pelos ensinamentos proporcionados no dia-a-dia da jornada profissional.

Muito Obrigado!

“Inovação distingue entre um líder e um seguidor.”  
“Innovation distinguishes between a leader and a follower.”

*Steve Jobs*

## ÍNDICE GERAL

AGRADECIMENTOS.....	ii
ÍNDICE DE TABELAS.....	vii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	viii
ABREVIATURAS.....	x
RESUMO.....	xi
ABSTRACT.....	xii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. REAÇÃO DE OLIGOMERIZAÇÃO DE ETILENO.....	3
2.1.1. Complexos de Cromo(III) contendo ligantes do tipo PNP.....	12
2.1.2. Complexos de Cromo(III) contendo ligantes tridentados com configuração SNS ...	15
2.1.3. Complexo de Cromo(III) contendo ligante tridentado com configuração PNP.....	17
2.1.4. Complexos de Cromo(III) contendo ligantes tridentados com configuração NNO ..	17
2.1.5. Mecanismos da oligomerização de etileno.....	18
2.1.6. Alguns dos catalisadores de cromo utilizados comercialmente na trimerização e tetramerização de etileno.....	20
3. OBJETIVOS.....	24
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	25
4.1. PROCEDIMENTOS GERAIS.....	25
4.2. SÍNTESE DOS LIGANTES TRIDENTADOS IMINA-TIOFENO.....	26
4.3. SÍNTESE DOS PRÉ-CATALISADORES DE CROMO CONTENDO LIGANTES IMINA-TIOFENO.....	28
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
5.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES IMINA-TIOFENO.....	30
5.2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DE CROMO (III) CONTENDO LIGANTES IMINA-TIOFENO.....	31

5.3.	REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO DE ETILENO EMPREGANDO OS COMPLEXOS CATALÍTICOS DE CROMO (PC1 – PC5) .....	33
5.4.	OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES REACIONAIS UTILIZANDO O COMPLEXO $[CrCl_3(L_2)]$ (PC2) .....	38
5.5.	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DE CROMO (0) CONTENDO LIGANTES IMINA-TIOFENO .....	44
5.6.	REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO DE ETILENO EMPREGANDO OS COMPLEXOS CATALÍTICOS DE CROMO (PC6 – PC7) .....	45
5.7.	CARACTERIZAÇÃO DSC E TG/DTG DOS POLIETILENOS PRODUZIDOS PELOS COMPLEXOS PC1-PC7 .....	50
6.	CONCLUSÕES .....	55
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	57
8.	ANEXOS .....	67



## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Maiores produtores mundiais de AOLs classificados por capacidade de produção. .....	2
<b>Tabela 2</b> - Seletividade do sistema apresentado por Peitz e colaboradores utilizando: TEAL em tolueno a 65°C e 30bar de pressão de etileno. ....	13
<b>Tabela 3</b> - Resultados das oligomerizações realizadas em comparação com os apresentados pela Sasol Technology. ....	16
<b>Tabela 4</b> - Resultados das reações de oligomerização de etileno com pré-catalisadores apresentados pela Figura 10. ....	16
<b>Tabela 5</b> – Oligomerização de 1 atm de etileno com os complexos <sup>28, 29 e 30</sup> . ....	18
<b>Tabela 6</b> – Deslocamentos químicos atribuídos ao singlete e ao carbono da imina que caracterizam a formação do ligante após a reação de condensação entre a amina primária e o aldeído. ....	31
<b>Tabela 7</b> –Bandas de estiramento $\nu$ (C=N) presente nos ligantes e nos complexos de cromo. .....	33
<b>Tabela 8</b> –Resultados das reações de oligomerização de etileno empregando os complexos PC1-PC5.....	35
<b>Tabela 9</b> - Reações de otimização com o pré-catalisador PC2.....	39
<b>Tabela 10</b> – Bandas de estiramento $\nu$ (C=N) presente nos ligantes L1 e L2 e nos complexos PC6 e PC7. ....	45
<b>Tabela 11</b> –Reações de oligomerização de etileno empregando os complexos PC6-PC7.....	46
<b>Tabela 12</b> – Resultados de DSC dos polímeros gerados pelos sistemas catalíticos PC1-PC7. .....	50

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - (a) Dois exemplos de precursores catalíticos de níquel, destacando a parte quelato e a parte orgânica; (b) ciclo catalítico simplificado das etapas do processo SHOP de oligomerização. ....	5
<b>Figura 2</b> - (a) rota de produção de buteno-1 pelo mecanismo de Cossee e (b) rota de formação de buteno-1 pelo mecanismo metalacido. ....	6
<b>Figura 3</b> - Mecanismos metalacido propostos para o processo de trimerização de etileno em hexeno-1 de acordo com cada par redox conhecidos: (a) $\text{Cr}^{+2}/\text{Cr}^{+4}$ e (b) $\text{Cr}^{+1}/\text{Cr}^{+3}$ . ....	7
<b>Figura 4</b> - Trimerização e tetramerização seletiva de etileno, utilizando o sistema catalítico $\text{Cr(III)/PNP/MAO}$ . ....	9
<b>Figura 5</b> - Ligantes do tipo PNP com substituintes de diferentes volumes estérico avaliados na oligomerização seletiva de etileno. ....	10
<b>Figura 6</b> - Ligantes difenilfosfinoamina (PNP) destacados no estudo com grupos laterais. ....	11
<b>Figura 7</b> - Formação do precursor catalítico, partindo do ligante apresentado por Peitz e colaboradores. ....	12
<b>Figura 8</b> - Síntese do complexo $[\text{Cr(CO)}_3(\text{NCCH}_3)\{\text{Ph}_2\text{PN(iPr)P(Ph)NH(iPr)}\}]$ ....	13
<b>Figura 9</b> - Reação de síntese dos pré-catalisadores de configuração SNS estudados por Albahily e colaboradores. ....	15
<b>Figura 10</b> - Síntese dos pré-catalisadores partindo dos novos ligantes do tipo SNS apresentados por McGuinness e colaboradores. ....	16
<b>Figura 11</b> – Síntese do pré-catalisador partindo do ligante do tipo PNP apresentado por McGuinness e colaboradores. ....	17
<b>Figura 12</b> - Síntese dos complexos do tipo NNO aplicados por Wang e colaboradores na oligomerização de etileno. ....	18
<b>Figura 13</b> – Mecanismo de Cossee-Arlman para oligomerização não seletiva de etileno. ....	19
<b>Figura 14</b> – Mecanismo metalacido de oligomerização não seletiva de etileno. ....	20
<b>Figura 15</b> – Exemplos de sistemas catalíticos de cromo utilizados comercialmente em processos de trimerização seletiva de etileno. ....	22

<b>Figura 16</b> – Sistemas catalíticos de cromo utilizados comercialmente em processos de tetramerização seletiva de etileno. ....	23
<b>Figura 17</b> – Atividade catalítica dos complexos PC1-PC5 (80°C, 10 µm de catalisador, 20 bar de etileno e razão molar [Al]/[Cr] de 300).....	36
<b>Figura 18</b> – Influência da temperatura no desempenho catalítico do complexo PC2. ....	40
<b>Figura 19</b> – Influência da razão molar [Al]/[Cr] no desempenho catalítico do complexo PC2. ....	42
<b>Figura 20</b> – Influência do tempo de reação no desempenho catalítico do complexo PC2.....	43
<b>Figura 21</b> – Comparação entre o desempenho catalítico apresentado pelos complexos contratipos PC1 e PC6.....	47
<b>Figura 22</b> – Comparação entre o desempenho catalítico apresentado pelos complexos contratipos PC1 e PC6.....	48
<b>Figura 23</b> – Porcentagem em massa de PE produzido por cada sistema catalítico durante as reações de oligomerização de etileno.....	49
<b>Figura 24</b> – Espectro de RMN <sup>13</sup> C em TBC da fração de PE gerada pelo complexo PC3 – região de 110ppm a 142ppm. ....	52
<b>Figura 25</b> – Espectro de RMN <sup>13</sup> C em TCB da fração de PE gerada pelo complexo PC3 – região de 0ppm a 35ppm. ....	53
<b>Figura 26</b> – Sinais esperados quando há incorporação de olefinas na matriz polimérica de PE: a) incorporação de buteno-1 e b) incorporação de hexeno-1, octeno-1 ou olefinas superiores. ....	54

## ABREVIATURAS

AOLs	Alfa olefinas lineares
PEBDL	Polietileno de Baixa Densidade Linear
SHOP	Shell Higher Olefin Process
AlEt <sub>3</sub>	Trietilalumínio
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
EPR	Electron Paramagnetic Resonance
PE	Polietileno
TEAL	Trietilalumínio
THF	Tetrahidrofurano
MAO	Metilaluminoxano
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
FR	Frequência de rotação
wt%	% em peso
TOF	Turnover frequency (correspondente ao termo Frequência de Rotação – FR)
[Al]/[Cr]	Razão molar entre o metal Alumínio e o metal precursor catalítico de cromo
T <sub>m</sub>	Temperatura de fusão
UV	Ultravioleta
IR	Infravermelho
TMA	Trimetilalumínio
CaH <sub>2</sub>	Hidreto de Cálcio
IQ-USP	Instituto de Química da Universidade de São Paulo
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Correlation
IQ-UFRGS	Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul
IQ-UNESP	Instituto de Química da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"
CDC13	Clorofórmio Deuterado
DMSO	Dimetilsulfóxido

## RESUMO

Uma nova classe de complexos (**PC1-PC7**) de cromo (III) e cromo (0) contendo ligantes imina-tiofeno foi sintetizada e seu potencial catalítico avaliado para reações de oligomerização de etileno. Utilizando MAO como cocatalisador, os sistemas catalíticos apresentaram atividades que variaram de acordo com a estrutura do ligante num intervalo de 0,5 e  $7,6 \times 10^4 \text{h}^{-1}$  [(mol de etileno oligomerizado) x (mol de cromo)<sup>-1</sup> x h<sup>-1</sup>].

A influência de alguns parâmetros de reação no desempenho catalítico (atividade e seletividade) foi avaliada. Variando a temperatura de reação observou-se a tendência de aumento da atividade catalítica, partindo de 60°C até 80°, seguido de queda acentuada para 100°C. A respeito da seletividade, observou-se que a temperatura de reação exerce influência nos resultados obtidos. Essa relação pode estar associada à decomposição parcial (100°C) e ativação parcial do catalisador em temperaturas mais baixas, resultando em perda de seletividade. O efeito da razão molar [Al]/[Cr] foi avaliada variando-a em uma faixa entre 200 e 1000. Observou-se que o cocatalisador exerce efeito positivo elevando a atividade catalítica até uma razão molar [Al]/[Cr] 400. A partir dessa relação houve decréscimo nos valores de atividade aferidos. Da mesma forma, os resultados de seletividade foram impactados, apresentando o mesmo comportamento. Esses dados sugerem que o excesso de MAO no sistema atua como veneno catalítico e baixas concentrações desse cocatalisador conduzem à formação parcial das espécies ativas.

Todos os sistemas catalíticos produziram frações de PE entre o produto final, as quais foram analisadas por DSC e apresentaram  $T_m$  entre 120-127°C com exceção para a fração produzida por **PC3** que revelou  $T_m$  de 118°C. Essa fração foi analisada por RMN <sup>13</sup>C e evidenciada a não existência de incorporação de oligômeros na cadeia principal, sugerindo que as frações de PE produzidas nas reações de oligomerização empregando os complexos **PC1-PC7** sejam de baixo peso molecular e lineares.

## ABSTRACT

A new class of chromium (III) and chromium (0) complexes bearing iminothiophene ligands was synthesized and its catalytic performance was evaluated in ethylene oligomerization reactions. Applying MAO as cocatalyst, the catalytic systems showed activities that varied according to the ligand structure in a range of  $0,5 \text{ e } 7,6 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$  [(mol of ethylene oligomerized)  $\times$  (mol of chromium) $^{-1}$   $\times$  h $^{-1}$ ].

The effect of some reaction parameters on the catalytic performance (activity and selectivity) was evaluated. Shifting the reactor temperature it was possible to identify a tendency to rise the activity from 60°C to 80°C followed by a huge drop at 100°C. Respect to the selectivity, it was possible to see that the temperature reaction influences the results. This correlation could be associated to a partial decomposition of the active species (at 100°C) and a partial activation of the catalyst at low temperatures resulting in a poor selectivity. The effect of [Al]/[Cr] molar ratio was evaluated shifting the value between 200 and 1000. It was observed that the cocatalyst concentration has an positive effect rising the catalytic activity until the molar ratio of [Al]/[Cr]400. After this point the values decayed. In the same way, the selectivity results were influenced by the molar ratio shifting, showing the same behaviour. This data set suggests that excessive MAO acts as a catalyst poison and low amounts of this cocatalyst lead to the partial production of the active species.

All of the catalyst systems produced a fraction of PE amount and each one was analysed by DSC and showed  $T_m$  between 120-127°C except for the one produced by the **PC3** complex which stoves  $T_m$  of 118°C. This fraction was analysed by  $^{13}\text{C}$  NMR and the analysis did not show oligomers incorporation in the main chain, suggesting that these produced PE fractions produced in the oligomerization reactions applying the set of complexes **PC1-PC7** are of low molecular weight and linear.

# 1. INTRODUÇÃO

A oligomerização de etileno, visando a produção de  $\alpha$ -olefinas lineares (AOLs) representa uma das mais importantes aplicações industriais da catálise homogênea em todo o mundo. Olefinas, tais como, buteno-1 ( $\alpha$ -C<sub>4</sub>), hexeno-1 ( $\alpha$ -C<sub>6</sub>) e octeno-1 ( $\alpha$ -C<sub>8</sub>) são usadas como co-monômeros na produção de polietileno de baixa densidade linear (PEBDL), exigindo um alto grau de pureza desses produtos, pois olefinas internas não são reativas no processo de incorporação de co-monômeros. Essas *commodities* químicas na fração leve (distribuição de C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>) são utilizadas industrialmente como material de partida para plastificantes, enquanto que as que compreendem a faixa de C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> são consumidas na fabricação de surfactantes e aditivos para óleos sintéticos lubrificantes.<sup>1</sup>

O consumo global de AOLs no ano de 2012 foi de: 47% na América do Norte, 16% no Oriente Médio, 14% na Europa, 4% na África, 3% na América do Sul/Central e a Ásia completando os 16% restantes, totalizando o valor de, aproximadamente, 4,3 milhões de toneladas valoradas em \$ 5,5 bilhões. A estimativa levantada por esse estudo de mercado é de que o crescimento da demanda global deva ser expresso em uma média acima de 3% por ano até 2018.<sup>2,3</sup>

A Tabela 1, a seguir, apresenta os maiores produtores de AOLs classificados por capacidade anual de produção.<sup>3</sup>

O processo de oligomerização tem como base reações de adição sequencial de olefinas até que se atinja o tamanho da cadeia do produto de interesse comercial. São quatro os principais processos de obtenção de  $\alpha$ -olefinas: (i) craqueamento de parafinas, (ii) desidrogenação de parafinas, (iii) desidratação de álcoois e (iv) oligomerização de etileno. Os três primeiros processos destacados ocorrem por meio de reações de eliminação, enquanto que o último (iv) é associado à reações de crescimento de cadeia.<sup>4,5</sup>

O metal níquel é largamente utilizado no campo da catálise homogênea industrial, sendo a maior aplicação no processo *SHOP* (*Shell Higher Olefin Process*), no qual etileno é oligomerizado a  $\alpha$ -olefinas lineares de maior peso molecular. Os complexos de Níquel aplicados neste processo contêm ligantes bidentados do tipo quelato fósforo-oxigênio (P<sup>^</sup>O), os quais exercem controle tanto na atividade catalítica, quanto na seletividade desses sistemas catalíticos.<sup>6</sup>

**Tabela1** – Maiores produtores mundiais de AOLs classificados por capacidade de produção.

Ranking mundial	Empresa	Capacidade anual de produção em milhões de toneladas					Total	% da produção mundial
		Americas	Europa	Oriente Médio	Africa	Asia		
1	Shell	921	330	0	0	0	1251	29%
2 <sup>a</sup>	Chevron Phillips Chemical	703	0	233	0	0	936	22%
3	INEOS	265	300	0	0	0	565	13%
4	Sasol	0	0	0	524	0	524	12%
5	SABIC	0	0	250	0	0	250	6%
	Outros	0	100	468	50	138	756	18%
	<b>Total</b>	<b>1889</b>	<b>730</b>	<b>951</b>	<b>574</b>	<b>138</b>	<b>4282</b>	<b>100%</b>

a. Incluindo companhias compartilhadas da Saudi Polymers, uma joint venture entre Chevron Phillips Chemical Company (35%) e National Petrochemicals Company (65%), e da Qatar Chemical, uma joint venture entre Qatar Petroleum (51%) e Chevron Phillips Chemical (49%)

Estudo realizado na literatura, abrangendo publicações das últimas quatro décadas, indicam que o campo de pesquisa sobre oligomerização seletiva de  $\alpha$ -olefinas tem se desenvolvido significativamente. Particularmente, nos últimos dez anos, diversos trabalhos foram reportados por centros de pesquisas acadêmicos e industriais, apresentando excelentes resultados na oligomerização seletiva de etileno para hexeno-1 ou misturas de hexeno-1 e octeno-1 com boa seletividade para  $\alpha$ -olefinas. Os sistemas catalíticos com melhores resultados para a trimerização e tetramerização de etileno são os contendo centro metálico cromo.<sup>5,7,9-31</sup>

Sistemas seletivos para trimerização ou tetramerização de etileno também foram reportados usando os metais tântalo<sup>32,33</sup> e titânio.<sup>34-40</sup>

Diante dessas informações, este trabalho reporta uma nova classe de complexos de cromo (III) e cromo (0), contendo ligantes tridentados com base no grupo imina-tiofeno, do tipo NOS e NNS aplicados à produção de  $\alpha$ -olefinas lineares.



## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este trabalho foca-se na síntese e caracterização de catalisadores de cromo (III) e cromo (0) com ligantes tridentados dos tipos ONS e NNS hábeis para serem aplicados na obtenção de  $\alpha$ -olefinas lineares por meio de reações de oligomerização seletivas de etileno. Neste intuito, esta revisão bibliográfica abordará conceitos da reação de oligomerização de etileno, os principais processos industriais de oligomerização atualmente empregados no mundo e na sequência apresentará uma revisão da literatura, na qual diversas classes de sistemas catalíticos de cromo são aplicados em reações de trimerização e tetramerização seletivas de etileno.

### 2.1. REAÇÃO DE OLIGOMERIZAÇÃO DE ETILENO

A reação de oligomerização de olefinas envolve o uso de complexos de metais de transição como catalisadores. O ciclo catalítico para este tipo de reação consiste em duas etapas: (i) propagação da cadeia e (ii)  $\beta$ -eliminação do átomo de hidrogênio do centro catalítico.<sup>41</sup>

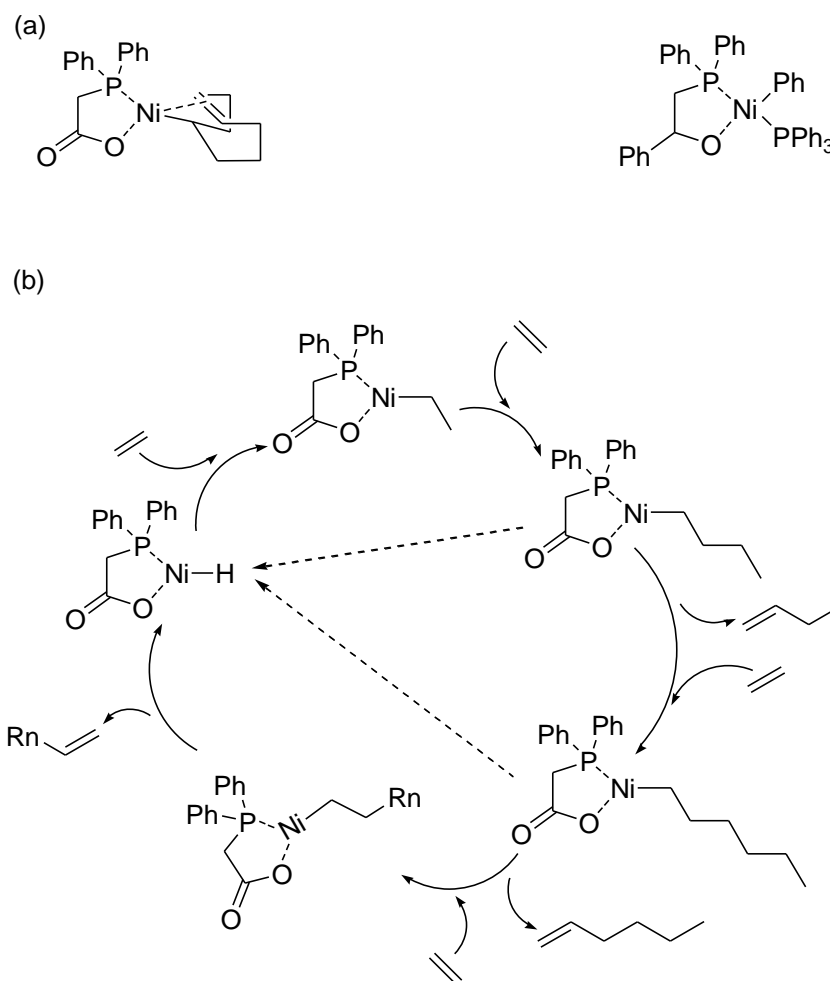
Por definição, oligômeros são uma subclasse das moléculas poliméricas com baixos peso moleculares. No entanto, polímeros de alcenos são tanto materiais sólidos cristalinos quanto elastômeros, enquanto oligômeros dos mesmos alcenos são líquidos ou ceras com baixos pontos de fusão. Conceitualmente a diferença entre as reações de polimerização e oligomerização de etileno é pequena: em suma, a diferenciação entre ambas as reações está na frequência da reação de transferência de cadeia durante a inserção das unidades monoméricas.<sup>42</sup>

A reação de oligomerização de etileno é o método mais aplicado industrialmente para a produção de  $\alpha$ -olefinas lineares de valor agregado: buteno-1, hexeno-1 e octeno-1.<sup>15</sup> Embora as publicações nessa área de pesquisa tenham se intensificado no período entre 1992 e 2010 ainda são poucos os sistemas catalíticos empregados industrialmente. Essa evolução no volume da literatura especializada nesse tipo de reação tem sido provocada pela necessidade real da indústria química por rotas mais eficientes de produção de hexeno-1 e

octeno-1. No entanto, se a produção de buteno-1 é um ramo maduro da indústria química, a produção de hexeno-1 e octeno-1 ainda tem muito a desenvolver.<sup>43</sup>

O processo *Shell Higher Olefins Process* (SHOP) é um dos mais importantes em larga escala na indústria química que utiliza catálise homogênea. Nesse processo, etileno é oligomerizado a  $\alpha$ -olefinas de média e longa cadeia. Os produtos são utilizados mundialmente como comonômeros ( $C_4$ - $C_{10}$ ) e plastificadores ( $C_6$ - $C_{10}$ ), assim como na fabricação de detergentes biodegradáveis ( $C_{12}$ - $C_{20}$ ). Todo o processo SHOP combina etapas de oligomerização, isomerização e metátese, o que faz dele um processo versátil capaz de acompanhar as demandas de mercado que se alteram constantemente. Outro fator de impacto nesse processo é que produz uma distribuição controlada de  $\alpha$ -olefinas. Por exemplo, se o mercado atual de comonômeros demandar *commodities*  $C_4$ - $C_{10}$  elas podem ser recuperadas por destilação, enquanto que o restante pode seguir, respectivamente, para os reatores de isomerização e de metátese para serem transformados em frações  $C_{11}$ - $C_{20}$  que podem ser vendidas para fabricantes de detergentes biodegradáveis.<sup>44</sup>

O ciclo catalítico do processo de oligomerização tem como base sistemas catalíticos homogêneos de níquel, contendo ligantes bidentados do tipo fósforo-oxigênio (P<sup>^</sup>O). Na primeira etapa, o precursor catalítico é convertido na espécie ativa intermediária: um complexo de hidreto de níquel. Na sequência ocorrem as reações de propagação da cadeia (série de inserções de moléculas de etileno). No estágio seguinte, ocorre a  $\beta$ -eliminação de hidrogênio, produzindo oligômeros de diferentes comprimentos de cadeia e regenerando o complexo original de hidreto de níquel.<sup>4441</sup> Esses complexos de níquel podem ser divididos em duas regiões: (i) a parte quelato (onde estão presentes os heteroátomos que se complexam ao metal) e (ii) a parte orgânica (substituintes ligados diretamente ao centro metálico). Estudos mostram que a parte quelato do complexo controla a seletividade do produto (por exemplo, o comprimento da cadeia do oligômero formado), enquanto que a parte orgânica estabiliza o complexo (Figura 1).<sup>1,6,44</sup>

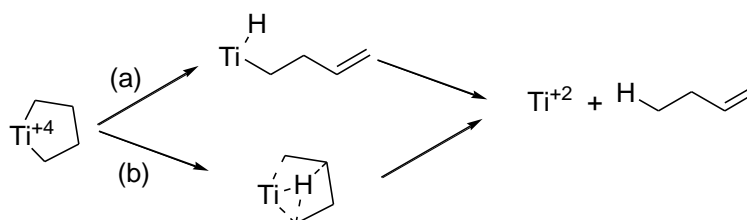


**Figura 1** - (a) Dois exemplos de precursores catalíticos de níquel, destacando a parte quelato e a parte orgânica; (b) ciclo catalítico simplificado das etapas do processo SHOP de oligomerização.

A dimerização de etileno a buteno-1 representa o maior sucesso da catálise homogênea em uma indústria que é dominada por processos heterogêneos. Catalisadores Ziegler modificados são capazes de realizar dimerização de etileno e têm sido a base do desenvolvimento do processo *Alphabutol* nas últimas duas décadas.<sup>43,45</sup> O melhor sistema catalítico já avaliado nesse processo é o  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4/\text{AlEt}_3$ , o qual pode atingir FR na ordem de  $1 \times 10^6 \text{ h}^{-1}$ . A seletividade para buteno-1 nesse processo é de aproximadamente 93% tendo como co-produto apenas hexenos ramificados que se formam a partir da co-dimerização buteno-1/etileno. Esse resultado é possível, mantendo o controle da concentração de etileno

elevada o suficiente a fim de evitar a concorrência por etileno durante o processo de oligomerização.<sup>41,42</sup>

O mecanismo geralmente aceito para essa transformação química é a rota metalaciclo, envolvendo a oxidação de Ti(II)/Ti(IV), porém a estrutura do catalisador ativo ainda não é totalmente conhecida.<sup>43</sup> Por esse motivo é importante destacar que o mecanismo catalítico desse sistema não é exatamente bem definido como vem sendo retratado muitas vezes na literatura. Existem evidências paralelas de ocorrência da rota metalaciclo e da rota que segue o mecanismo de Cossee, onde uma elevada taxa de transferência de cadeia permite somente a formação de dímeros.<sup>1,4,41-43,45</sup>

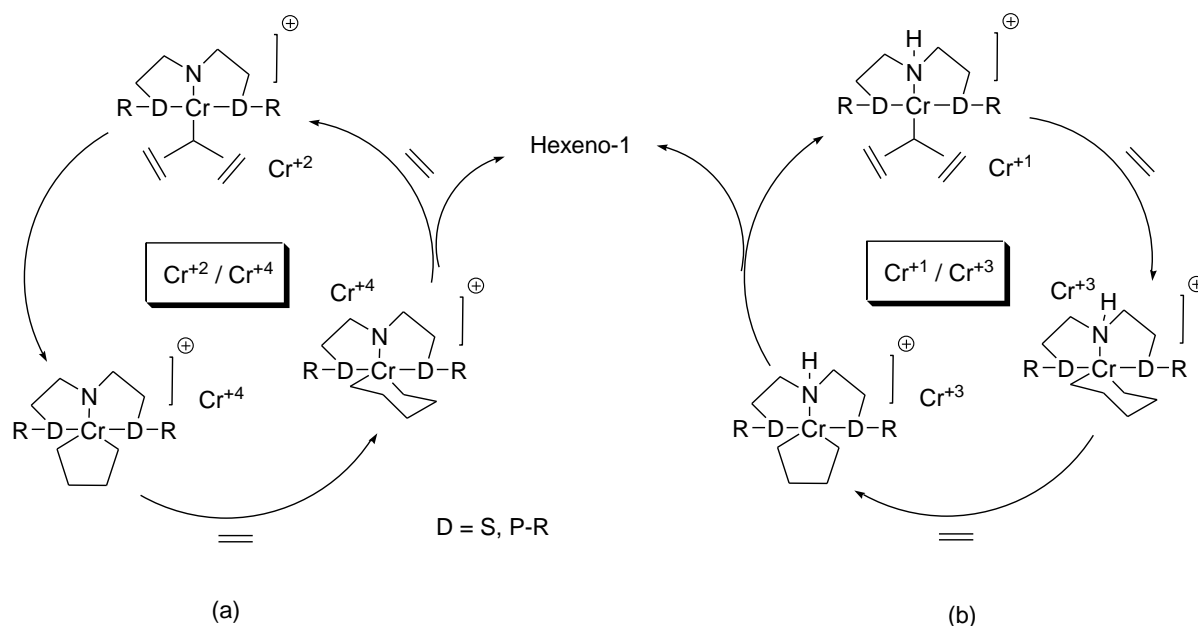


**Figura 2** - (a) rota de produção de buteno-1 pelo mecanismo de Cossee e (b) rota de formação de buteno-1 pelo mecanismo metalaciclo.

A literatura sobre trimerização de etileno a hexeno-1, e mais recentemente, sobre tetramerização de etileno em octeno-1, baseia-se no metal de transição cromo como centro metálico nos sistemas catalíticos estudados.<sup>5,7-31</sup>

Esses trabalhos não têm focado somente em descobrir novos sistemas catalíticos com base nesse metal, mas também muito esforço tem sido empenhado na tentativa de interpretação dos mecanismos dos sistemas existentes. Uma das grandes dificuldades nesse processo de investigação é a natureza paramagnética dos vários estados de oxidação do cromo, o que torna a aplicação da técnica de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) mais desafiadora, assim como, incrementam maior dificuldade aos estudos teóricos devido aos diversos estados de spin do metal cromo.<sup>46-54</sup> De acordo com essa literatura, as dificuldades nesses estudos podem ser justificadas pelo aumento das possibilidades de alterações nos estados de spin durante o ciclo catalítico. A importância em realizar esses estudos está na definição de quais pares redox<sup>15,55-57</sup> : (i) [Cr(I)/Cr(III)] e (ii) [Cr(II)/Cr(IV)],

atualmente conhecidos (Figura 3), é o responsável pela formação dos produtos desejados, pois após o efeito do ligante, esta pode ser a razão pela qual diferentes precursores catalíticos de cromo apresentam a mesma densidade eletrônica sobre o centro metálico. A técnica de EPR (*electron paramagnetic resonance*) tem sido uma técnica bastante útil para a interpretação sobre a atividade das espécies de cromo presente no processo.<sup>58</sup>



**Figura 3** - Mecanismos metalociclo propostos para o processo de trimerização de etileno em hexeno-1 de acordo com cada par redox conhecidos: (a) Cr<sup>+2</sup>/Cr<sup>+4</sup> e (b) Cr<sup>+1</sup>/Cr<sup>+3</sup>.

A trimerização de etileno catalisada por sistemas com base no metal cromo, tem recebido considerável atenção da indústria desde 2003, quando uma planta para fabricação de hexeno-1 via esse processo de oligomerização construída pela *Chevron Phillips* (uma fusão entre *Chevron* e *Phillips Petroleum Company*). Ainda hoje, esse é o único processo em escala comercial para produção de hexeno-1 a partir da trimerização de etileno via processo homogêneo em operação no mundo.<sup>1,15,43,59</sup> Esse sistema catalítico de trimerização de etileno foi o primeiro a apresentar elevado rendimento na produção seletiva de hexeno-1 acima da ordem de 90%, produzindo apenas 2% em massa de polietileno (PE).

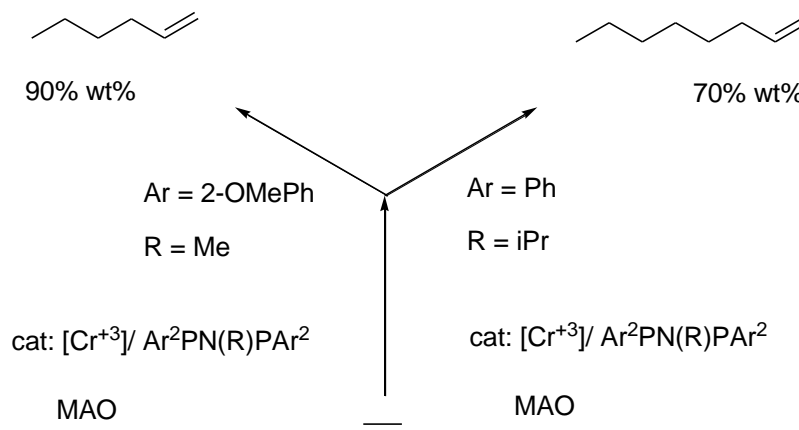
A descoberta da trimerização pelo sistema catalítico de Phillips aconteceu nos anos 80 com a investigação sobre as propriedades dos complexos cromo-pirrolil, pois era o sistema que mais se aproximava do complexo cromo-ciclopentadienil, tanto no efeito estérico, quanto no efeito eletrônico, aplicado na produção de PE.<sup>41</sup> O sistema empregado pela Chevron-Phillips foi capaz de produzir cerca de 47.000 toneladas por ano de hexeno-1 durante todo o ano de 2010<sup>43</sup>, utilizando o catalisador de cromo contendo dois ligantes juntos: (i) tris-2-etilhexanoato e (ii) 2,5-dimetilpyrol, em combinação com os cocatalisadores Et<sub>2</sub>AlCl (DEAC – cloreto de dietilalumínio) e Et<sub>3</sub>Al (TEAL – trietilalumínio), a 115°C, 100 bar de etileno e ciclohexano como solvente. A FR observada para essa reação foi de  $1,55 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$ .<sup>59</sup>

Na última década, novos catalisadores de cromo, tanto para trimerização quanto para tetramerização de etileno foram estudados. A *British Petroleum (BP)* desenvolveu um sistema catalítico compreendendo CrCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> e o ligante Ar<sub>2</sub>PN(Me)PAr, onde Ar = 2-metoxifenil, ativado com MAO capaz de produzir 1-hexeno com seletividade próxima de 90% e com atividade (FR) excedendo  $1 \times 10^6 \text{ h}^{-1}$ . A reação foi conduzida em tolueno por 1 hora a 80°C e 20 bar de etileno. O mecanismo de produção das AOLs foi compatível com o metalacido, anteriormente apresentado. Esse catalisador possui bastante estabilidade, não apresentando desativação durante os tempos de reação estudados.<sup>25</sup>

Os pontos chave para as reações de trimerização de etileno são: (i) a coordenação de duas unidades de etileno, (ii) acoplamento oxidativo para formar o metalacido, (iii) inserção de outra unidade de etileno para produzir o metalacidoheptano, (iv) β-eliminação para produzir hexeno-1. O aspecto crucial desse mecanismo é a diferença da estabilidade entre os ciclos de 5 e 7 membros na etapa de eliminação, favorecendo, assim, a formação de C<sub>6</sub> em relação às demais comprimentos de cadeia.<sup>1,15,25</sup> Da mesma forma, para a tetramerização de etileno em octeno-1 se faz necessário a existência de um mecanismo metalacido onde haja distinção de estabilidade entre os ciclos intermediários de 7 e 9 membros.<sup>25,43</sup>

Em 2004, a empresa *Sasol Technology* reportou o primeiro sistema catalítico capaz de realizar a tetramerização de etileno a octeno-1 seletivamente. O sistema empregado foi a base de Cr(III)/PNP/MAO, razão [Al]/[Cr] de 300, 45°C e 45 bar de pressão de etileno em ciclohexano, o qual apresentou FR de  $5,91 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$  com seletividade para octeno-1 de 67% em massa (98,7% em massa dos produtos da fração C<sub>8</sub>).<sup>10,20,59</sup> O principal subproduto obtido nessa reação é o hexeno-1, cerca de 9% (63% da fração C<sub>6</sub>) em massa. A Figura 4 apresenta

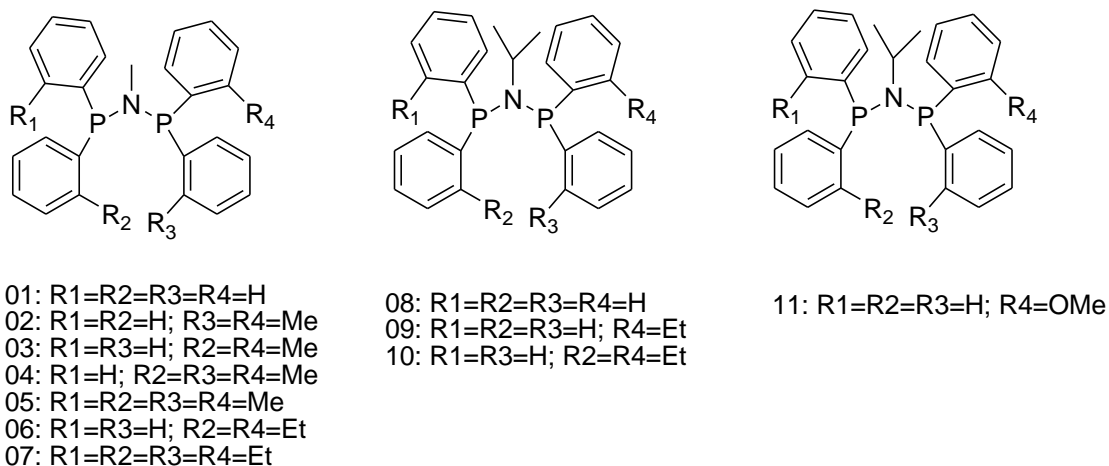
as diferentes rotas possíveis aplicando esse sistema catalítico. Modificando os substituintes do ligante PNP é possível alterar a seletividade da reação para trimerização de etileno em hexeno-1 com 90% em massa de seletividade alfa, operando a 80°C e 20 bar de pressão de etileno (FR  $1,03 \times 10^6 \text{ h}^{-1}$ ). Em ambos os casos a produção de PE é baixíssima, cerca de 1% em massa (Figura 4).<sup>59</sup>



**Figura 4** - Trimerização e tetramerização seletiva de etileno, utilizando o sistema catalítico Cr(III)/PNP/MAO.

Diversos estudos reportados na literatura têm demonstrado que as propriedades estéricas e de coordenação dos ligantes bidentados e tridentados nos precursores catalíticos de cromo não exercem apenas impacto na atividade do sistema catalítico, mas também na seletividade entre hexeno-1 e octeno-1.<sup>7,9-24,26-32,35,40,43,46-47,51,54,56,59-60</sup>

Como exemplo, podem ser destacados os estudos realizados com os ligantes difosfina (PNP) inserindo grupos substituintes de diferentes volumes estérico (Figura 5) nas posições *orto* dos grupos fenila ligados aos heteroátomos de fósforo, onde os resultados obtidos das reações de oligomerização seletiva de etileno direcionam para a preferência por tetramerização quando substituintes de pequeno volume são utilizados e trimerização para substituintes volumosos. Da mesma forma, pode ser observado a influência do aduto de cromo adotado na síntese do pré-catalisador: (i)  $\text{Cr}(\text{THF})_3\text{Cl}_3$  e (ii)  $\text{Cr}(\text{acac})_3$ , ambos com cromo no estado de oxidação (III), onde *i* favoreceu a produção de octeno-1 (razão 1-C<sub>8</sub>/1-C<sub>6</sub> de 16,5) e *ii* a produção de hexeno-1 (razão 1-C<sub>8</sub>/1-C<sub>6</sub> de 4,2).<sup>10,61</sup>

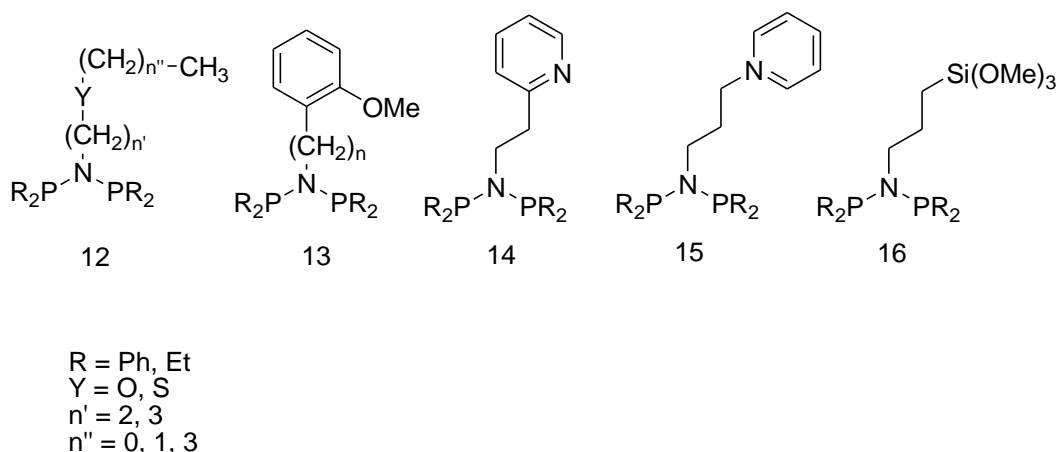


**Figura 5** - Ligantes do tipo PNP com substituintes de diferentes volumes estéricos avaliados na oligomerização seletiva de etileno.

Outra opção de estudo sobre esses ligantes apresentada na literatura, foi a substituição dos grupos ligados ao átomo de nitrogênio (N-R) nos ligantes do tipo difosfinoamina (PNP). Os resultados obtidos estão em alinhamento com os resultados apresentados anteriormente, onde aumentando o volume estérico do substituinte R em N-R, o ligante formado favorece a reação de trimerização frente a de tetramerização. Ou seja, a proteção do átomo de nitrogênio é essencial, pois quando o grupo N-H está presente reduz a seletividade em relação aos demais grupos avaliados, provavelmente devido às reações paralelas durante o processo de catálise. Portanto, é possível concluir que o volume estérico do substituinte é o responsável pela seletividade do sistema catalítico e não apenas a basicidade deste grupo.<sup>12,62,63,64</sup>

Estudos com grupos laterais no átomo de nitrogênio em ligantes do tipo PNP também foram encontrados na literatura, visando avaliar o efeito no sistema catalítico. Nenhuma influência significativa desse tipo de substituinte foi encontrada em relação a razão 1-C<sub>8</sub>/1-C<sub>6</sub>. Porém, foi observado aumento na estabilidade e produtividade do sistema catalítico.<sup>59</sup>



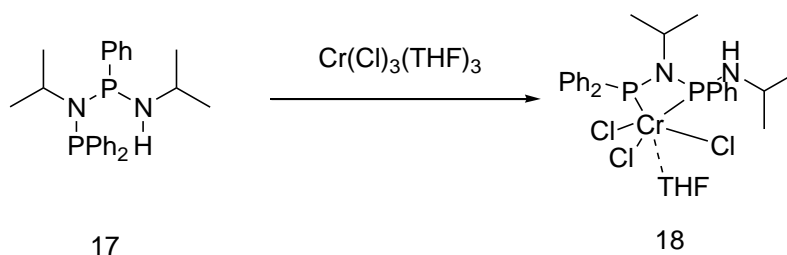


**Figura 6-** Ligantes difenilfosfinoamina (PNP) destacados no estudo com grupos laterais.

Outros ligantes multidentados<sup>11,21,30,65,66</sup>, além da configuração PNP, têm sido reportados na literatura na busca por novos sistemas que promovam a trimerização e a tetramerização de etileno com maior seletividade, utilizando o centro metálico cromo. Essas novas estruturas apresentam diferentes heteroátomos, assim como, diferentes ângulos de coordenação e pontes de quelagem. A seguir são apresentadas configurações de ligantes destacadas da literatura consultada: PNP<sup>23,67</sup>, SNS<sup>11,21,68,69</sup>, PNP<sup>69</sup>, NNO<sup>70</sup>.

### 2.1.1. Complexos de Cromo(III) contendo ligantes do tipo PNP

Um novo tipo de ligante  $[\text{Ph}_2\text{PN}(\text{iPr})\text{P}(\text{Ph})\text{-N}(\text{iPr})\text{H}]$  foi apresentado por Peitz e colaboradores<sup>23</sup> para a aplicação em sistemas catalíticos homogêneos de alta seletividade em reações de trimerização de etileno. A metalação deste ligante foi realizada por meio de reação com o aduto de cromo(III)  $\text{Cr}(\text{THF})_3\text{Cl}_3$  em temperatura ambiente e solvente tetrahidrofurano (THF), formando o precursor catalítico representado pela Figura 7.



**Figura 7** - Formação do precursor catalítico, partindo do ligante apresentado por Peitz e colaboradores.

Os experimentos com esse sistema catalítico mostraram capacidade de produzir hexeno-1 com elevada  $\alpha$ -seletividade, cerca de 99% em massa de hexeno-1 na fração  $\text{C}_6$ . Essa elevada pureza se torna uma vantagem, pois esse sistema poderá ser aplicado em processos industriais sem exigir etapas prévias de purificação quando o hexeno-1 for aplicado como copolímero na produção de PE. Da mesma forma, a elevada estabilidade catalítica desse sistema, proporciona a manutenção da produtividade em níveis constantes ao longo do tempo.

As condições de reação, nas quais o sistema de Peitz e colaboradores foi avaliado são: TEAL como cocatalisador (ativador), o que agrega ainda mais valor nos resultados obtidos devido ao menor custo em relação ao MAO,  $[\text{Al}]/[\text{Cr}]$  de 850, tolueno como solvente,  $65^\circ\text{C}$ , em 2 horas de reação e pressão de 30 bar de etileno.

Outro fator considerável a favor da implementação desse sistema em processos industriais é o fato da atividade ser moderada ( $\text{FR } 2,7 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ ), pois não apresentará dificuldades no controle de temperatura (reação exotérmica), exigindo um sistema relativamente simples.

Os dados obtidos estão apresentados na Tabela2 a seguir.

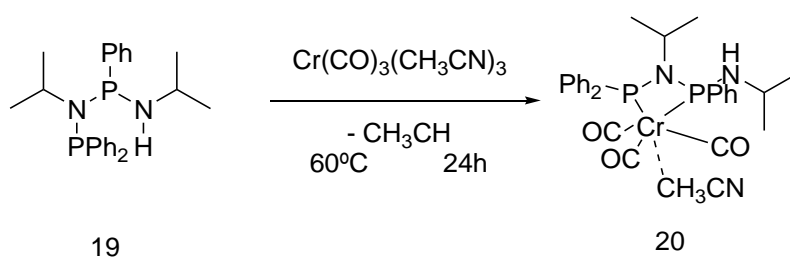
**Tabela2** - Seletividade do sistema apresentado por Peitz e colaboradores utilizando: TEAL em tolueno a 65°C e 30bar de pressão de etileno.

Ligante	PE	C <sub>4</sub>	1-C <sub>4</sub>	C <sub>6</sub>	1-C <sub>6</sub>	C <sub>8</sub>	1-C <sub>8</sub>	C <sub>10</sub>	1-C <sub>10</sub>
		(% em massa)							
17	0.09	4.7	88.2	90.7	99.3	1.3	84.1	3.4	10.9

Condições padrões: 0,1 mmol de CrCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>, 0,175 mmol de Ph<sub>2</sub>PN(*i*Pr)P(Ph)N(*i*Pr)H, 7,0 mmol de TEAL, 100 mL de Tolueno como solvente, 2 horas de reação, 55g de eteno.

Sobre esse sistema, também ressalta o baixíssimo índice de produção de PE (cerca de 0,09% em massa) obtidos nas condições de oligomerização de etileno estudadas.

Aluri e colaboradores<sup>67</sup> apresentaram estudos com o ligante do tipo aminofosfina de configuração PNP [Ph<sub>2</sub>PN(*i*Pr)P(Ph)NH(*i*Pr)], utilizando Cr(0) como centro metálico durante a metalação. O pré-catalisador obtido foi [Cr(CO)<sub>3</sub>(NCCH<sub>3</sub>){Ph<sub>2</sub>PN(*i*Pr)P(Ph)NH(*i*Pr)}], como mostrado pela Figura 8.



**Figura 8** - Síntese do complexo [Cr(CO)<sub>3</sub>(NCCH<sub>3</sub>){ Ph<sub>2</sub>PN(*i*Pr)P(Ph)NH(*i*Pr)}]

Como mencionado anteriormente<sup>23</sup>, o sistema apresentado por Peitz e colaboradores apresenta elevada eficiência na trimerização seletiva de etileno quando combinado com CrCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub> e TEAL (cerca de 99% de hexeno-1 na fração C<sub>6</sub>). A intenção

de Aluri e colaboradores ao apresentar o pré-catalisador representado pela Figura 8, foi de avaliar a atividade dos sistemas catalíticos após alteração do estado de oxidação do Cromo e seus substituintes diretos.

As reações de oligomerização foram realizadas nas seguintes condições: razão [Al]/[Cr] de 100, tolueno como solvente, tempo de reação de 2 horas, TEAL como cocatalisador, temperatura de reação de 65°C, 30 bar de etileno.

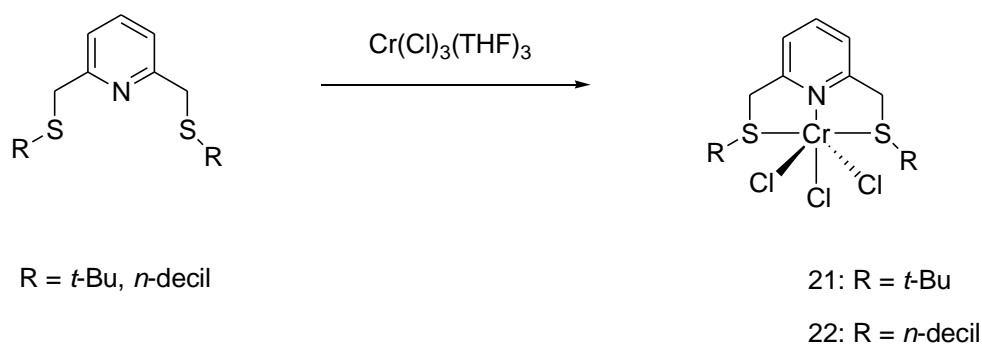
Esse sistema catalítico com base em Cr(0) e moléculas de carbonila como substituintes diretos não apresentou elevada atividade (FR de  $2,21 \times 10^2 \text{ h}^{-1}$ ). Os produtos formados seguiram a distribuição matemática de Schulz-Flory, com seletividade para hexeno-1 de 91% em massa na fração de hexenos (54,7% em massa da produção total). A produção de PE foi baixa (aproximadamente 0,6 g).

Na tentativa de melhorar o desempenho catalítico desse sistema, por meio de melhor ativação do pré-catalisador, Aluri e colaboradores submeteram o sistema (complexo metálico e TEAL) à fotólise de UV por 30 minutos antes de fazer novas reações de oligomerização nas mesmas condições das anteriores. Os resultados obtidos, apresentaram uma melhora pouco significativa em relação à atividade e seletividade para hexeno-1. A FR aumentou para  $2,79 \times 10^2 \text{ h}^{-1}$ , enquanto que a seletividade não foi alterada, ou seja, os produtos seguiram a distribuição de Schulz-Flory novamente com  $\alpha$ -seletividade de hexeno-1 em 92% em massa. No entanto, a produção de PE dobrou (passou de 0,6g para 1,2g) no mesmo tempo de reação.

### 2.1.2. Complexos de Cromo(III) contendo ligantes tridentados com configuração SNS

Albahily e colaboradores reportaram estudos com dois complexos contendo ligantes piridina-SNS  $[2,6\text{-CH}_2\text{SR})_2\text{C}_5\text{H}_5\text{N}]\text{CrCl}_3$ , onde (i)  $\text{R}=\textit{t}\text{-Bu}$  e (ii)  $\text{R}=\textit{n}\text{-Decil}$  (Figura 9), na tentativa de obter resultados semelhantes, ou até mesmo melhores, aos apresentados pela Sasol43 com o sistema Cr-SNS de grande excelência em trimerização seletiva de etileno, produzindo cerca de 98% em massa de hexeno-1.

A escolha do grupo *n*-decil foi fundamentada na tentativa de melhorar a solubilidade desses precursores catalíticos no meio de reação.



**Figura 9** - Reação de síntese dos pré-catalisadores de configuração SNS estudados por Albahily e colaboradores.

Os resultados são condizentes com os do sistema catalítico da Sasol, anteriormente citado, com ambos os sistemas catalíticos sendo altamente seletivos para trimerização de etileno (99% fração C6) sendo 99% hexeno-1 (Tabela 3).

**Tabela3** - Resultados das oligomerizações realizadas em comparação com os apresentados pela Sasol Technology.

Catalisador	PE	C <sub>4</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>10</sub>
		(% em massa)			
21	21	1	99	0	0
22	17	1	99	0	0

Condições padrões: 100 mL de tolueno, 30 umol de catalisador, 35 bar de eteno, 60°C, 60 minutos.

McGuinness e colaboradores<sup>69</sup> apresentaram dois novos ligantes do tipo SNS que quando aplicados a oligomerização de etileno com Cr(III), possuem bons resultados para trimerização seletiva de hexeno-1 (Figura 10). Os resultados das reações estão apresentados na Tabela 4.



**Figura 10** - Novos ligantes do tipo SNS apresentados por McGuinness e colaboradores.

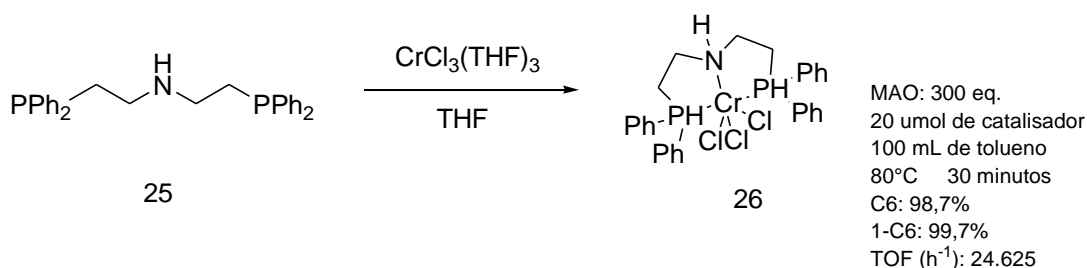
**Tabela4**- Resultados das reações de oligomerização de etileno com pré-catalisadores apresentados pela Figura 10.

Ligante	PE	C <sub>4</sub>	C <sub>6</sub>	1-C <sub>6</sub>	FR (h <sup>-1</sup> )
		(% em massa)			
23	1.1	1	98.5	99.8	27.625
24	1.1	1	96.1	99.7	97.880

Condições padrões: 20 umol de CrCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>, 100 mL de tolueno, 80°C, 30 minutos.

### 2.1.3. Complexo de Cromo(III) contendo ligante tridentado com configuração PNP

McGuinness e colaboradores<sup>69</sup> apresentam também um pré-catalisador composto por ligante de configuração PNP com bons resultados para a trimerização seletivo de hexeno-1 a partir de etileno (Figura 11).

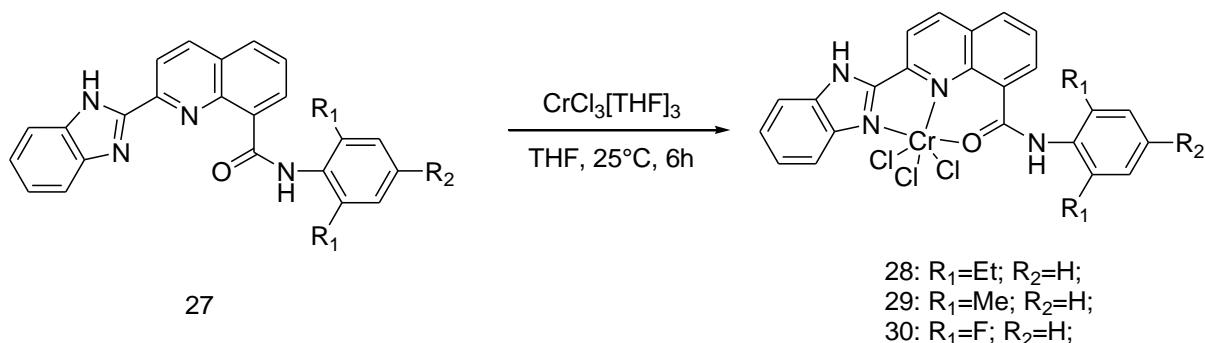


**Figura 11**– Síntese do pré-catalisador partindo do ligante do tipo PNP apresentado por McGuinness e colaboradores.

Os complexos de cromo das empresas BP Chemicals e Sasol estabilizados com ligantes neutros RN(PAr<sub>2</sub>)<sub>2</sub> definiram um *milestone* nesse campo de pesquisa e desenvolvimento. Esses catalisadores oligomerizam etileno com elevada seletividade para a produção de hexeno-1 ou octeno-1, dependendo dos grupos substituintes dos ligantes (Ar = 2-OMe-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> e C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> respectivamente).<sup>71</sup>

### 2.1.4. Complexos de Cromo(III) contendo ligantes tridentados com configuração NNO

Wang e colaboradores<sup>70</sup> destacam três pré-catalisadores (Figura 12) com ligantes do tipo NNO que após ativação com MAO exibiram elevadas atividades para oligomerização de etileno (FR de 1,28 × 10<sup>7</sup> h<sup>-1</sup>). Os oligômeros produzidos apresentaram elevada  $\alpha$ -seletividade (cerca de 99% em massa) e distribuição de cadeia de acordo com Schultz-Flory.



**Figura 12** - Síntese dos complexos do tipo NNO aplicados por Wang e colaboradores na oligomerização de etileno.

**Tabela5**–Oligomerização de 1 atm de etileno com os complexos 28, 29 e 30.

Complexo	Atividade (x 10 <sup>6</sup> g.mol <sup>-1</sup> )	Oligômeros
28	3,38	74,0%
29	4,44	68,7%
30	1,05	71,0%

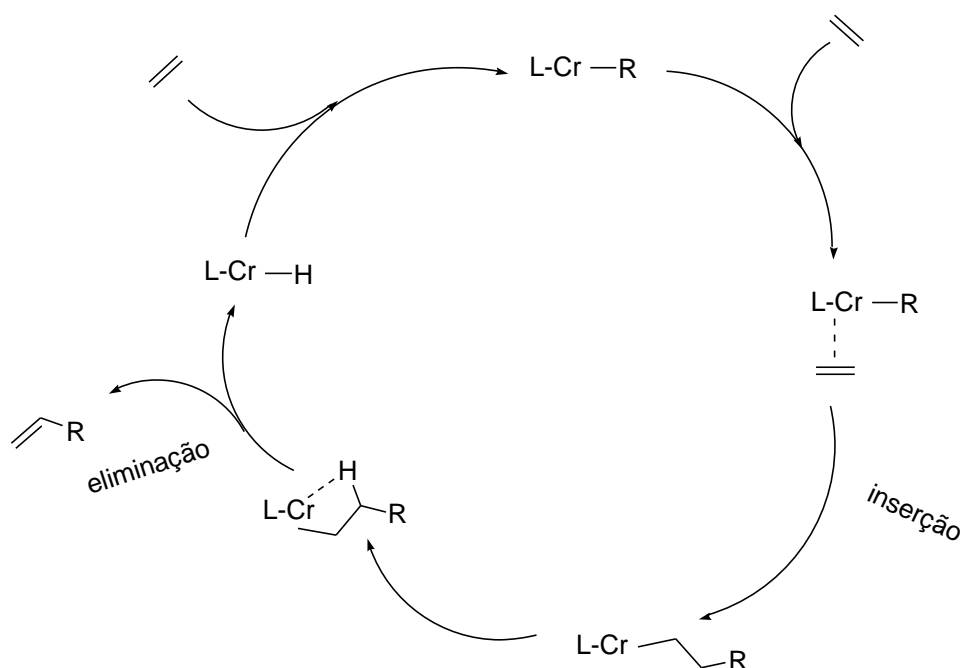
Wang e colaboradores concluem que pré-catalisadores contendo ligantes com grupos doadores de elétrons apresentam maior atividade ao mesmo tempo que a atividade catalítica é favorecida pela presença de grupos substituintes menos volumosos na posição *orto* do anel arilamideto.

### 2.1.5. Mecanismos da oligomerização de etileno

O processo de oligomerização de etileno não seletiva, a qual produz uma distribuição estatística de oligômeros, é conhecido por seguir o mecanismo de crescimento de cadeia de Cossee-Arlman.<sup>59</sup> As espécies cataliticamente ativas, contendo uma ligação metal-carbono, são geradas pela reação do pré-catalisador com ativadores adequados, usualmente compostos organo-alumínio, tais como AlMe<sub>3</sub> (TMA), AlEt<sub>3</sub> (TEAL) e MAO. De acordo com



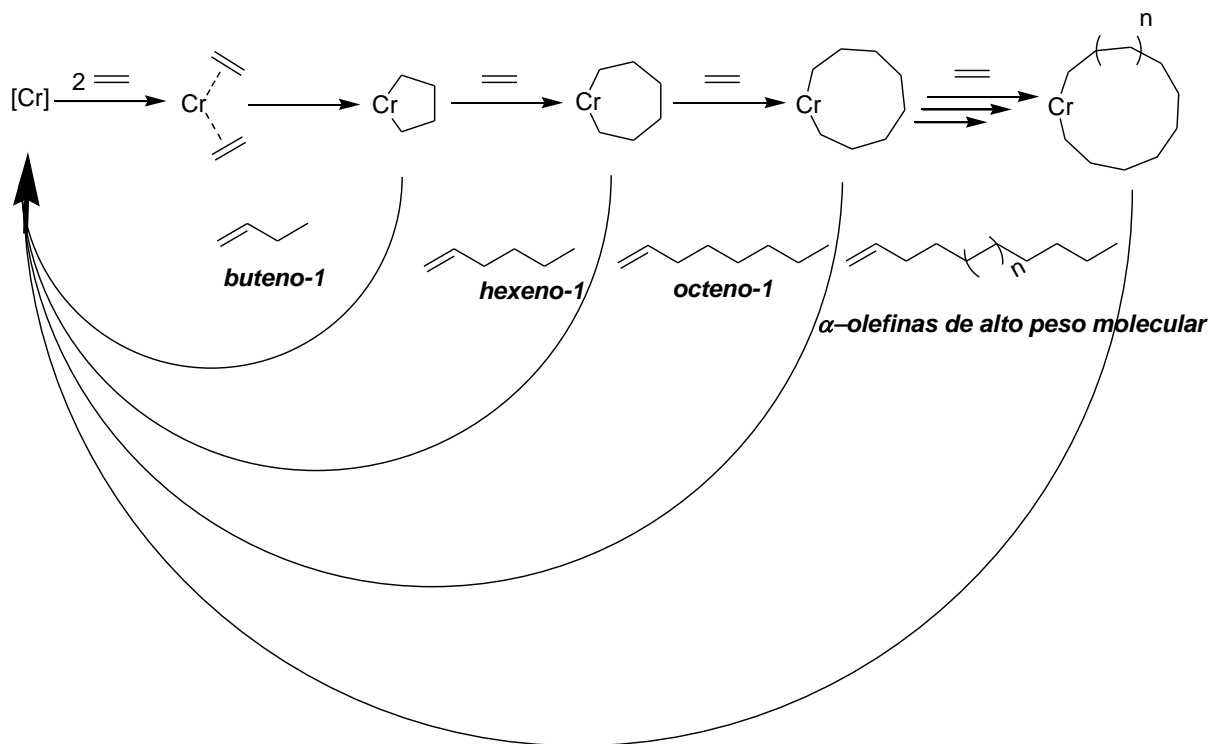
esse mecanismo o crescimento da cadeia ocorre via a coordenação de etileno ao metal de transição seguida pela inserção ligação metal alquil. A terminação de cadeia ocorre via transferência do  $\beta$ -hidrogênio para o metal, o que forma uma espécie metal hidreto, liberando assim as AOLs. É importante ressaltar que durante todas as etapas do mecanismo de Cossee-Arlman o estado de oxidação do metal permanece inalterado. Por esse motivo, a cationização do centro metálico e a polaridade da ligação M-R são fatores chaves no controle da produtividade e seletividade dos sistemas catalíticos aplicados à oligomerização de etileno (Figura 13).<sup>115</sup>



**Figura 13** – Mecanismo de Cossee-Arlman para oligomerização não seletiva de etileno.

O mecanismo mais aceito para explicar a oligomerização seletiva de etileno foi postulada por Briggs e colaboradores.<sup>13,43</sup> De acordo com esse mecanismo, a oligomerização de etileno procede através da formação de metalaciclos intermediários. O ciclo catalítico começa com a coordenação inicial de duas unidades de etileno à espécie cataliticamente ativa, seguida do acoplamento oxidativo que dá origem ao metalaciclopentano de estado de oxidação  $Cr^{n+2}$ . O estado de transição que proporciona a eliminação do  $\beta$ -hidrogênio depende

da estabilidade do metalaciclo formado, sendo este o fator determinante para a seletividade do sistema catalítico (Figura 14).<sup>13,23,59,61</sup>



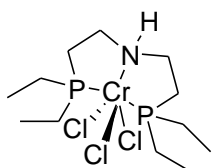
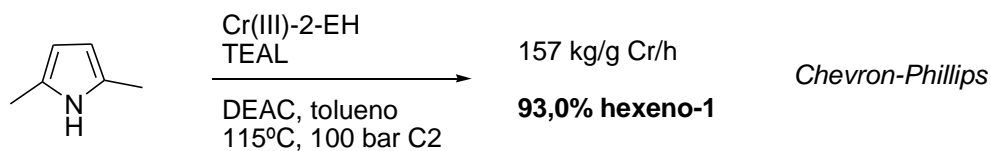
**Figura 14** – Mecanismo metalaciclo de oligomerização não seletiva de etileno.

### 2.1.6. Alguns dos catalisadores de cromo utilizados comercialmente na trimerização e tetramerização de etileno

A seguir, são apresentados alguns dos sistemas aplicados comercialmente na trimerização seletiva de etileno desenvolvido pelas *Chevron-Phillips*<sup>72,73,74</sup> com base no ligante pirrol, *Tosoh Corporation*<sup>75,76</sup> com base no ligante maleimidilo, *Sasol*<sup>77</sup> aplicando os sistemas mistos de heteroátomos PNP e SNS, *British Petroleum*<sup>78</sup> fazendo uso do sistema contendo difosfina e *Tosoh Corporation*<sup>28</sup> aplicando o sistema com base nos ligantes do tipo pirazolil. (Figura 15)

Apesar de vários sistemas catalíticos seletivos para trimerização serem aplicados comercialmente, os sistemas catalíticos para tetramerização ainda são raros. A primeira classe de sistema catalítico de cromo para tetramerização seletiva de etileno foi reportado pela *Sasol*<sup>12</sup> em 2004 com base nos ligantes do tipo PNP. Em seguida, *SK Energy*<sup>79</sup> apresentou um sistema de cromo com base nos ligantes difenilfosfina. (Figura 16)

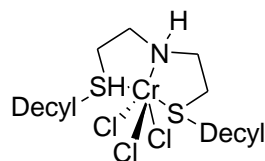
Com base em todas essas informações levantadas na literatura, torna-se possível visualizar o profundo efeito que os parâmetros de reação, tais quais, tipo do solvente, natureza do cocatalisador, temperatura de reação e a natureza do ligante complexado ao centro metálico, exercem nos resultados de seletividade dos sistemas catalíticos investigados.



*Sasol Technology*

MAO, tolueno, 100°C  
40 bar C2, 37 kg/g Cr/h

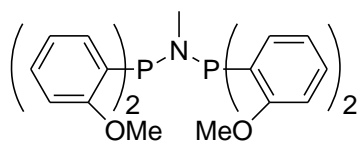
**93,2% hexeno-1**



*Sasol Technology*

MAO, tolueno, 90°C  
30 bar C2, 160 kg/g Cr/h

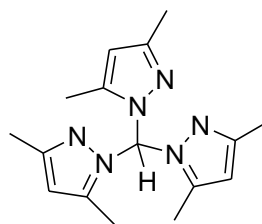
**98,1% hexeno-1**



*British Petroleum*

$\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ , MAO, tolueno  
80°C, 20 bar C2  
1033 kg/g Cr/h

**89,9% hexeno-1**

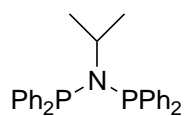


*Tosoh*

$\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ , MAO, tolueno  
90°C, 40 bar C2  
40 kg/g Cr/h

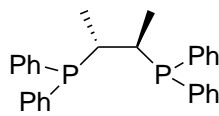
**99,1% hexeno-1**

**Figura 15** – Exemplos de sistemas catalíticos de cromo utilizados comercialmente em processos de trimerização seletiva de etileno.



Sasol Technology  
Cr(acac)<sub>3</sub>, MAO  
tolueno, 65°C, 30 bar C<sub>2</sub>  
274,4 Kg/g Cr/h

**61% octeno-1**



SK Energy  
CrCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>, MMAO  
tolueno, 45°C, 30 bar C<sub>2</sub>  
1790 Kg/g Cr/h

**68% octeno-1**

**Figura 16** – Sistemas catalíticos de cromo utilizados comercialmente em processos de tetramerização seletiva de etileno.

### 3. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivos:

- Sintetizar e caracterizar novos ligantes do tipo imina-tiofeno ONS e NNS;
- Sintetizar e caracterizar novos complexos de cromo (III) e cromo (0), utilizando os ligantes do tipo imina-tiofeno ONS e NNS previamente isolados;
- Avaliar a potencialidade destes complexos de Cr frente a reações de oligomerização do etileno;
- Investigar a influência de alguns parâmetros reacionais na atividade, distribuição de oligômeros e seletividade.

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1. PROCEDIMENTOS GERAIS

Todas as manipulações dos compostos sensíveis ao ar e água foram realizadas em ambiente inerte, utilizando câmara de luvas LabMaster MBraun ou em linha de vácuo, fazendo uso de técnicas Schlenk sob atmosfera de argônio. Os solventes tolueno, THF, pentano, hexano e éter etílico foram destilados em presença de sódio metálico e benzofenona, enquanto que acetonitrila foi destilada em presença de hidreto de cálcio (CaH<sub>2</sub>).

Os reagentes utilizados como material de partida nas sínteses de ligantes e catalisadores foram adquiridos da empresa Sigma Aldrich e utilizados como recebidos. Tal qual, o metilalumíniooxano (MAO) utilizado como cocatalisador (Witco, 5,21% em peso total de alumínio em tolueno, com aproximadamente 20% de trimetilalumínio – TMA) foi empregado da forma como foi recebido.

Os gases, Etileno (White Martins Co.) e Argônio (Air Liquide) foram desoxigenados e secos através de coluna BTS (BASF) e peneira molecular ativa (3A) antes do uso.

A vidraria utilizada foi mantida em estufa a 120°C por no mínimo 5 horas e resfriados sob vácuo antes de cada reação envolvendo compostos sensíveis ao ar e água.

Análises elementares foram realizadas na Central Analítica do IQ-USP, sendo apresentada a média de duas determinações independentes. Análises de ponto de fusão dos ligantes foram realizadas utilizando equipamento Melting Point M-565, Buchi, com taxa de aquecimento de 0,5°C/min. Espectros de RMN <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C e HSQC foram obtidos em espectrômetros Varian Inova 300 MHz Ultra Shielded, operando a 25°C (Central Analítica IQ-UFRGS) e Varian 400 MHz WB Premium Shielded, operando a 25°C (Centro de Tecnologia e Inovação Braskem). Análises de infravermelho foram realizadas no espectrômetro Bruker Alpha-P, cuja intensidade dos picos foi classificada como: F – forte; m – média; f – fraca. Análises de DSC e TG/DTG dos polímeros obtidos foram realizadas em módulo DSC 1 STAR<sup>®</sup> da Mettler Toledo no IQ-UNESP (Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”) de Araraquara-SP. As análises de cromatografia gasosa foram realizadas em equipamento Agilent 7890A com coluna Petrocol DH específica para análise

detalhada de hidrocarbonetos (recheio com poli-dimetilsiloxano), utilizando como padrão interno ciclohexano.

#### 4.2. SÍNTESE DOS LIGANTES TRIDENTADOS IMINA-TIOFENO

**2-fenoxi-N-((tiofeno-2-il)metileno)benzenamina (L1).** À uma solução contendo tiofeno-2-carboxialdeído (1,49g, 13,3mmol) em etanol (30 mL) adicionou-se 2-fenoxianilina (2,71g, 14,6 mmol), juntamente com ácido fórmico (3 gotas). A solução resultante foi mantida sob agitação por 72 horas à 60°C. Decorrido este tempo, o solvente foi evaporado e o sólido lavado com hexano (10 mL em etapa única) e éter etílico (30 mL em duas etapas). Sucessivas lavagens foram realizadas até comprovação de purificação por análise de RMN <sup>1</sup>H. O sólido foi seco sob vácuo por 12 h. O ligante **L1** foi obtido como um sólido marrom claro. Rendimento: 3,38g (91%). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 25°C, 400 MHz, 7,26 ppm): 8,57 (1H,s CH imina); 7,45 (2H, dd CH Ph); 7,40 (2H, dd CH Ph); 7,29 (1H, d CH Ph); 7,16 (3H, m CH Ph e tiofeno); 7,02 (5H, m CH Ph e tiofeno). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 25°C, 100 MHz, 77,16 ppm): 154,87 (CH=N); 132,29 (CH Ph); 130,73(CH Ph); 129,62(CH tiofeno); 127,69(CH tiofeno); 126,68(CH tiofeno); 124,67(CH Ph); 122,66(CH Ph); 122,05(CH Ph); 121,05(CH Ph); 117,99(CH Ph); IV (cm<sup>-1</sup>) 1607 (m)<sub>v(C=N)</sub>. Análise elementar: CHN esperado – C: 73,09%, H: 4,69%, N: 5,01%; CHN obtido – C: 72,72%, H: 4,61%, N: 5,02%. Ponto de fusão: 91,3°C.

**N-(2-((tiofeno-2-il)metilenoaminio)etil)benzenamina (L2).** Esse composto foi preparado de acordo com o método descrito na síntese do ligante **L1** utilizando tiofeno-2-carboxialdeído (6,0g, 53,5 mmol) e N-feniletieno-diamina (8,01g, 58,9 mmol). A mistura reacional foi agitada por 24h a 35°C. Após a evaporação do solvente obteve-se um sólido de coloração amarela. Rendimento: 10,97g (89%). RMN <sup>1</sup>H (DMSO, 25°C, 400 MHz, 2,50 ppm): 8,46 (1H, s CH=N); 7,10 (2H, d CH Ph); 7,06 (1H, d CH Ph); 6,59 (2H, m CH Ph); 6,55 (2H, m CH tiofeno); 5,50 (1H,s CH Ph); 3,23 (2H, t CH<sub>2</sub>), 2,93 (2H, t CH<sub>2</sub>). RMN <sup>13</sup>C (DMSO, 25°C, 100 MHz, 39,52 ppm): 166,29 (CH=N); 148,34(CH Ph); 129,00(CH Ph); 116,10(CH tiofeno); 112,17(CH tiofeno); 41,33 (CH<sub>2</sub>); 38,18(CH<sub>2</sub>). IV (cm<sup>-1</sup>): 1572 (F)<sub>v(C=N)</sub>. Análise elementar: CHN esperado – C: 67,79%, H: 6,13%, N: 12,16%; CHN obtido – C: 61,60%, H: 6,90%, N: 14,06%. Ponto de fusão: 72,4°C.



**2-fenoxi-N-((tiofeno-2-il)metileno)etanamina (L3).** Esse composto foi preparado de acordo com o método descrito na síntese do ligante **L1** utilizando tiofeno-2-carboxaldeído (1,46g, 13,0 mmol) e 2-feniletilamina (1,96g, 14,3 mmol). A mistura reacional foi agitada por 24h a 35°C. Após a evaporação do solvente obteve-se um sólido de coloração marrom escura. Rendimento: 2,65g (88%). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 25°C, 400 MHz, 7,26 ppm): 8,22 (1H, s CH=N); 7,31 (2H, d CH Ph); 6,98 (2H, m CH Ph e tiofeno); 7,29 (1H, d CH Ph); 6,90 (1H, d CH Ph); 6,88 (1H, d CH tiofeno); 6,13 (1H, dd CH tiofeno); 4,06 (2H, t CH<sub>2</sub>); 3,73 (2H, t CH<sub>2</sub>). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 25°C, 100 MHz, 77,16 ppm): 161,41 (CH=N); 129,80 (CH Ph); 121,49 (CH Ph); 114,56 (CH tiofeno); 66,60 (CH<sub>2</sub>); 37,73(CH<sub>2</sub>). IV (cm<sup>-1</sup>): 1597 (m)<sub>v(C=N)</sub>. Análise elementar: CHN esperado – C: 67,50%, H: 5,66%, N: 6,06%; CHN obtido – C: 65,52%; H: 6,68%; N: 8,43%. Ponto de fusão: 75,6°C.

**2-fenoxi-N-((5-feniltiofeno-2-il)metileno)benzenamina (L4).** Esse composto foi preparado de acordo com o método descrito na síntese do ligante **L1** utilizando 5-feniltiofeno-2-carboxaldeído (0,907g, 4,82 mmol) e 2-fenoxianilina (0,982g, 5,30 mmol). A mistura reacional foi agitada por 24h a 35°C. Após a evaporação do solvente obteve-se um sólido de coloração amarela. Rendimento: 1,54g (90%). RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 25°C, 400 MHz, 7,26 ppm): 8,55 (1H, s CH=N); 7,65 (2H, d CH Ph); 7,62 (2H, d CH Ph); 7,35 (5H, m CH Ph); 7,17 (2H, d CH Ph); 7,15 (2H, m CH Ph); 7,02 (1H, d CH tiofeno); 6,99 (1H, d CH tiofeno); 6,96 (1H, d CH tiofeno). RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 25°C, 100 MHz, 77,16 ppm): 154,57 (CH=N); 138,61 (CH Ph); 137,41 (CH Ph); 133,18 (CH Ph); 129,69 (CH Ph); 129,51 (CH Ph); 129,19 (CH Ph); 129,00 (CH Ph); 128,43 (CH Ph); 126,42 (CH Ph); 126,03 (CH Ph); 124,52 (CH Ph); 123,48 (CH Ph); 120,92 (CH tiofeno); 117,91 (CH tiofeno); 117,12 (CH tiofeno). IV (cm<sup>-1</sup>): 1605 (m)<sub>v(C=N)</sub>. Análise elementar: CHN esperado – C: 77,72%, H: 4,82%, N: 3,94%; CHN obtido – C: 77,21%; H: 4,72%; N: 3,61%. Ponto de fusão: 129,7°C.

**N-(2-((5-feniltiofeno-2-il)metilenoamino)etil)benzenamina (L5).** Esse composto foi preparado de acordo com o método descrito na síntese do ligante **L1** utilizando 5-feniltiofeno-2-carboxaldeído (0,907g, 4,82 mmol) e N-feniletileno-diamina (0,722g, 5,30 mmol). A mistura reacional foi agitada por 24h a 35°C. Após a evaporação do solvente obteve-se um sólido de coloração marrom clara. Rendimento: 1,29g (87%). RMN <sup>1</sup>H (DMSO, 25°C, 400 MHz, 2,50 ppm): 8,55 (1H, d CH=N); 7,07 (2H, d CH Ph); 6,58 (2H, d CH Ph); 6,55 (2H,

ddCH Ph); 6,01 (6H, m CH Ph e tiofeno) 3,23 (2H, t CH<sub>2</sub>); 2,92 (2H, t CH<sub>2</sub>). RMN <sup>13</sup>C (DMSO, 25°C, 100 MHz, 39,52): 166,64 (CH=N); 148,72 (CH tiofeno); 129,37 (CH Ph); 116,48 (CH Ph); 112,55 (CH Ph); 41,70 (CH<sub>2</sub>); 38,50 (CH<sub>2</sub>). IV (cm<sup>-1</sup>): 1548 (F)<sub>v(C=N)</sub>. Análise elementar: CHN esperado – C: 74,47%, H: 5,92%, N: 9,14%; CHN obtido – C: 62,92%; H: 7,07%; N: 13,31%. Ponto de fusão: 123,1°C.

### 4.3. SÍNTESE DOS PRÉ-CATALISADORES DE CROMO CONTENDO LIGANTES IMINA-TIOFENO

**[CrCl<sub>3</sub>(L1)] (PC1)** Uma solução do ligante **L1** (0,1676g, 0,600 mmol) em THF (10 mL) foi adicionada, gota a gota e sob agitação, a uma solução de [Cr(THF)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>] (0,2044g; 0,545 mmol) em THF seco (15 mL). A solução resultante foi agitada por 3 h a 30°C. Decorrido este tempo, o solvente foi evaporado, o sólido resultante, lavado com pentano (30 mL em duas etapas) e éter etílico (20 mL em duas etapas) e seco sob vácuo por 12 h. O complexo **PC1** foi obtido como um sólido verde oliva. Rendimento: 0,1932g (81%). IV (cm<sup>-1</sup>): 1625 (m)<sub>v(C=N)</sub>. Análise elementar: CHN esperado – C: 46,65%, H: 2,99%, N: 3,20%; CHN obtido – C: 47,06%; H: 4,49%; N: 2,69%.

**[CrCl<sub>3</sub>(L2)] (PC2)**. Este composto foi preparado de acordo com o método descrito na síntese do catalisador **PC1** utilizando [Cr(THF)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>] (0,2044g; 0,545 mmol) e **L2** (0,1380g, 0,600 mmol). O complexo **PC2** foi obtido como um sólido verde escuro. Rendimento: 0,1669g (79%). IV (cm<sup>-1</sup>): 1593 (m)<sub>v(C=N)</sub>. Análise elementar: CHN esperado – C: 40,17%, H: 3,63%, N: 7,21%; CHN obtido – C: 39,51%; H: 5,52%; N: 6,83%.

**[CrCl<sub>3</sub>(L3)] (PC3)**. Este composto foi preparado de acordo com o método descrito na síntese do catalisador **PC1** utilizando [Cr(THF)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>] (0,2044g; 0,545 mmol) e **L3** (0,1386g, 0,600 mmol). O complexo **PC3** foi obtido como um sólido rosa. Rendimento: 0,1657g (78%). IV (cm<sup>-1</sup>): 1615 (m)<sub>v(C=N)</sub>. Análise elementar: CHN esperado – C: 40,07%, H: 3,36%, N: 3,59%; CHN obtido – C: 36,88%; H: 5,43%; N: 5,56%.

**[CrCl<sub>3</sub>(L4)] (PC4)**. Este composto foi preparado de acordo com o método descrito na síntese do catalisador **PC1** utilizando [Cr(THF)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>] (0,2044g; 0,545 mmol) e **L4** (0,2129g, 0,600 mmol). O complexo **PC4** foi obtido como um sólido laranja. Rendimento: 0,2306g (80%). IV (cm<sup>-1</sup>): 1631 (m)<sub>v(C=N)</sub>. Análise elementar: CHN esperado – C: 53,76%, H: 3,33%, N: 2,73%; CHN obtido – C: 50,74%; H: 5,02%; N: 4,28%.

**[CrCl<sub>3</sub>(L5)] (PC5)**. Este composto foi preparado de acordo com o método descrito na síntese do catalisador **PC1** utilizando [Cr(THF)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>] (0,2044g; 0,545 mmol) e **L5** (0,1836g, 0,600 mmol). O complexo **PC5** foi obtido como um sólido rosa escuro. Rendimento: 0,1946g (77%). IV (cm<sup>-1</sup>): 1593 (m)<sub>v(C=N)</sub>. Análise elementar: CHN esperado – C: 49,10%, H: 3,90%, N: 6,03%; CHN obtido – C: 43,57%; H: 5,62%; N: 7,67%.

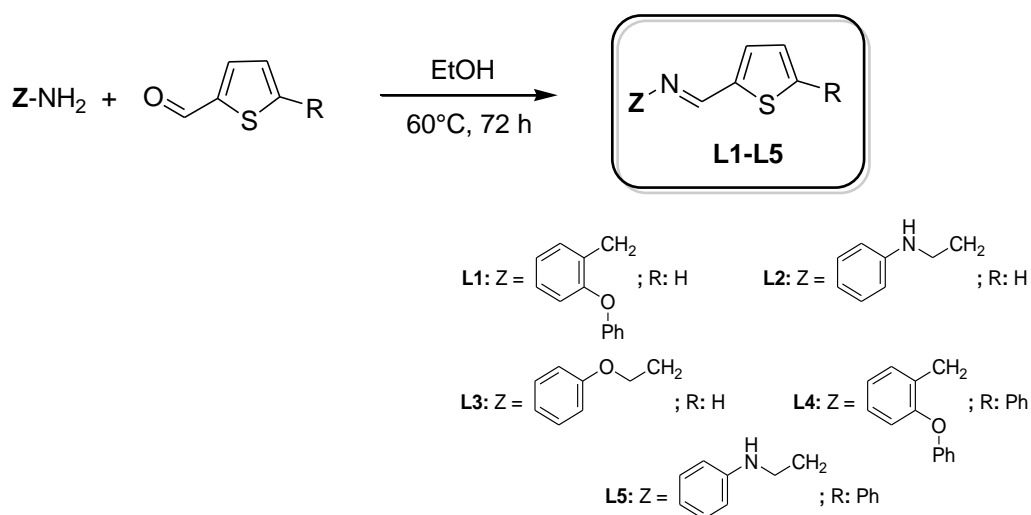
**[Cr(CO)<sub>3</sub>(L1)] (PC6)**. Uma solução do ligante **L1** (0,1836g, 0,600 mmol) em acetonitrila (10 mL) foi adicionada, gota a gota e sob agitação, a uma solução de [Cr(CO)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>] (0,1198g; 0,545 mmol) em acetonitrila (15 mL). A solução resultante foi deixada sob refluxo por 12 h. Decorrido este tempo, o solvente foi evaporado, o sólido resultante, lavado com pentano (2 x 15 mL) e éter etílico (2 x 10 mL) e seco sob vácuo por 12 h. O complexo **PC6** foi obtido como um sólido verde oliva. Rendimento: 0,1665g (73%). IV (cm<sup>-1</sup>): 1873 (F)<sub>v(C=O)</sub>; 1847 (F)<sub>v(C=O)</sub>; 1820 (F)<sub>v(C=O)</sub>; 1631 (m)<sub>v(C=N)</sub>. Análise elementar: CHN esperado – C: 57,83%, H: 3,15%, N: 3,37%; CHN obtido – C: 44,46%; H: 4,90%; N: 2,05%.

**Cr(CO)<sub>3</sub>(L2)] (PC7)**. Este composto foi preparado de acordo com o método descrito na síntese do catalisador **PC6** utilizando [Cr(CO)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CN)<sub>3</sub>] (0,1198g; 0,545 mmol) e **L2** (0,1380g, 0,600 mmol). O complexo **PC7** foi obtido como um sólido verde claro. Rendimento: 0,1506g (75%). IV (cm<sup>-1</sup>): 1891 (F)<sub>v(C=O)</sub>; 1867 (F)<sub>v(C=O)</sub>; 1841 (F)<sub>v(C=O)</sub>; 1629 (m)<sub>v(C=N)</sub>. Análise elementar: CHN esperado – C: 52,45%, H: 3,85%, N: 7,65%; CHN obtido – C: 42,60%; H: 5,19%; N: 13,74%.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES IMINA-TIOFENO

Os ligantes do tipo imina-tiofeno foram sintetizados via reação de condensação entre uma amina primária e um aldeído, utilizando etanol como solvente (Esquema 1). Os ligantes foram obtidos como sólidos de coloração variando entre o amarelo e marrom escuro, com rendimentos expressivos compreendidos na faixa de 87% a 91% e caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  e HSQC, análise elementar e ponto de fusão.



**Esquema 1** - Rota de síntese dos ligantes imina-tiofeno (L1-L5)

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  comprovam a formação dos ligantes considerando, principalmente, a presença de um singlete na região de 8,22 – 8,57 ppm referente ao H pertencente ao carbono da imina em detrimento do sinal característico do aldeído que é observado em 9,86 ppm. Da mesma forma, o grupo funcional imina também pode ser confirmado nos espectros de RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ , observando-se o pico característico na região entre 154,11 – 166,83 ppm.

Através do uso da técnica espectroscopia heteronuclear HSQC (*Heteronuclear single quantum coherence spectroscopy*), a qual detecta correlações entre diferentes tipos de

núcleos separados por uma ligação, observou-se que há diferenças entre os ambientes químicos nos quais esse grupo está inserido em cada um dos ligantes (Tabela6).

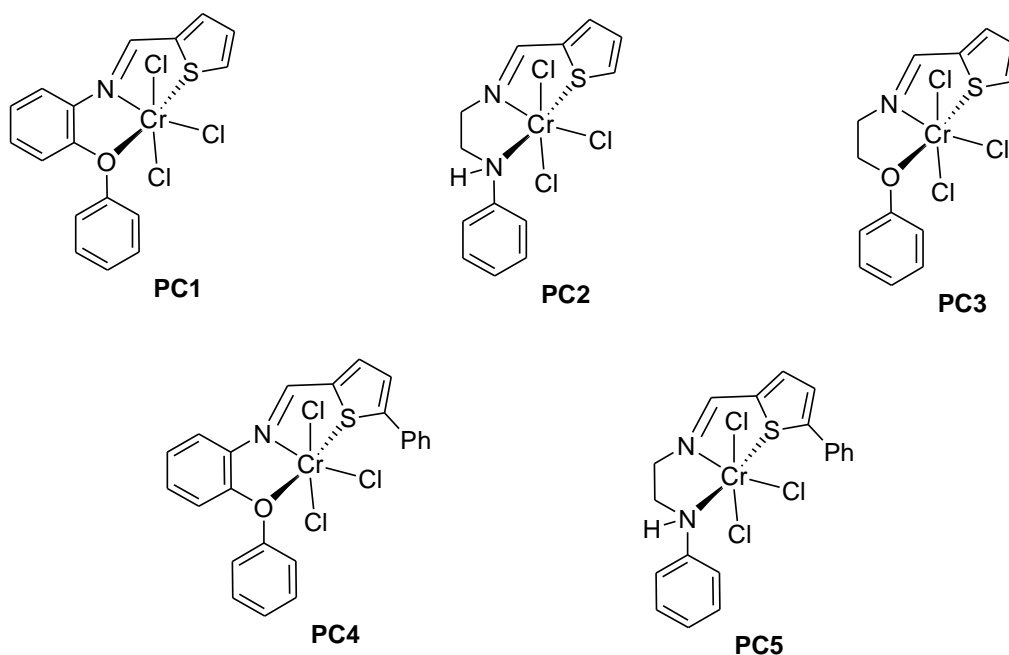
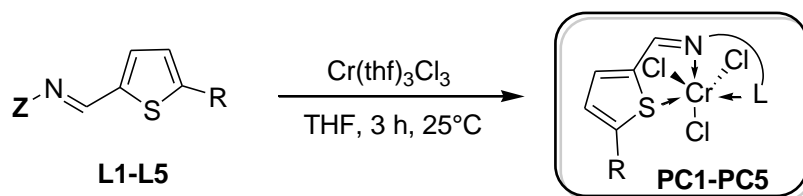
**Tabela6** – Deslocamentos químicos atribuídos ao singlete e ao carbono da imina que caracterizam a formação do ligante após a reação de condensação entre a amina primária e o aldeído.

Ligantes	HSQC NMR	
	<sup>1</sup> H (ppm)	<sup>13</sup> C (ppm)
<b>L1</b>	8,57	154,87
<b>L2</b>	8,43	166,83
<b>L3</b>	8,22	161,50
<b>L4</b>	8,53	154,11
<b>L5</b>	8,41	166,59

Tal fator, exerce influência na densidade eletrônica que é transferida ao centro metálico, relacionando-se diretamente ao estado de oxidação do metal cromo na espécie ativa que atua no processo de inserção dos monômeros durante a reação de oligomerização.<sup>57</sup>

## 5.2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DE CROMO (III) CONTENDO LIGANTES IMINA-TIOFENO

A reação do  $[\text{Cr}(\text{THF})_3\text{Cl}_3]$  com 1 equivalente dos ligantes (**L1-L5**) em THF a temperatura ambiente resultou na formação dos complexos **PC1-PC5** como sólidos verdes, laranja ou rosa em bons rendimentos (73-81%) (Esquema 2), sendo os mesmos caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho e análise elementar (CHN). Estes complexos apresentam baixa estabilidade, decompondo-se rapidamente quando expostos ao  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Como esperado, esses compostos apresentaram natureza paramagnética.



**Esquema 2** - Rota sintética adotada para a síntese dos complexos de cromo contendo ligantes imina-tiofeno(**PC1-PC5**).

Os espectros na região do infravermelho dos complexos **PC1-PC5** apresentam bandas características dos ligantes imina e o deslocamento destas sugerem coordenação destes frente ao centro metálico de cromo(III). Entre as bandas de estiramentos ativas na região do infravermelho e presentes nos ligantes e nos complexos de cromo, as frequências vibracionais do grupamento C=N são caracterizadas como uma das mais importantes e informativas, sendo desta forma listadas na Tabela7.

**Tabela7** – Bandas de estiramento  $\nu_{(C=N)}$  presentes nos ligantes e nos complexos de cromo.

Estiramentos IV $\nu_{(C=N)}$				
Ligantes		Complexo		$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )
<b>L1</b>	1607	<b>PC1</b>	1625	18
<b>L2</b>	1572	<b>PC2</b>	1593	21
<b>L3</b>	1597	<b>PC3</b>	1615	18
<b>L4</b>	1605	<b>PC4</b>	1631	26
<b>L5</b>	1548	<b>PC5</b>	1593	45

Os dados relacionados às frequências de estiramento acima apresentados sugerem fortemente que a densidade eletrônica foi alterada após a coordenação do grupo imina ao centro metálico de cromo. A região onde o estiramento  $\nu_{(C=N)}$  absorve depende de uma série de fatores, dentre os quais se destaca a natureza do grupo substituinte. Em um sistema conjugado com átomos de carbono e nitrogênio do tipo  $R_2C=NR$ , a ligação  $C=N$  absorve em menor número de onda compreendido na região entre 1657-1631 cm<sup>-1</sup>. A presença de um substituinte em um anel fenila, por exemplo um halogênio, diminui a conjugação, o que aumenta a frequência de estiramento da ligação  $C=N$ .<sup>578081</sup>

Portanto, diante destas informações, entende-se que o deslocamento da frequência de vibração deste estiramento  $C=N$  para valores maiores nos complexos, reforçam a afirmação da coordenação do átomo de nitrogênio com o metal cromo, pois essa ligação causa uma menor conjugação no grupo  $C=N$ .

### 5.3. REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO DE ETILENO EMPREGANDO OS COMPLEXOS CATALÍTICOS DE CROMO (PC1 – PC5)

A oligomerização de etileno empregando os complexos **PC1-PC5** foi avaliada em tolueno e empregando metilaluminoxano (MAO) como cocatalisador. Estudos iniciais realizados a 80°C, 20 bar de etileno e razão molar  $[Al]/[Cr]$  de 300 revelam que estes sistemas catalíticos **PC1-PC5/MAO** são ativos para oligomerização de etileno. Os resultados são apresentados na Tabela8.

O sistema catalítico empregando **PC2** apresentou a maior atividade catalítica ( $7,6 \times 10^4 h^{-1}$ ), sendo, aproximadamente, 2 vezes mais ativo do que o sistema **PC3** cuja

atividade catalítica foi de  $3,9 \times 10^4 \text{h}^{-1}$ . A ordem decrescente de atividade observada comprando-se os complexos **PC1-PC5** é dada por: **PC2>PC3>PC1>PC4>PC5**.

Nesta etapa, dois complexos se destacaram pelo desempenho frente aos demais: (i)**PC2** e (ii) **PC3**, os quais apresentam seletividade mais elevadas para buteno e hexeno, além de expressivos resultados de  $\alpha$ -seletividade para buteno-1, hexeno-1 e octeno-1. Sendo que **PC2** apresenta os melhores resultados:  $\alpha$ -seletividade para as frações  $\text{C}_4\text{-C}_{12}$  de aproximadamente 99,4%.

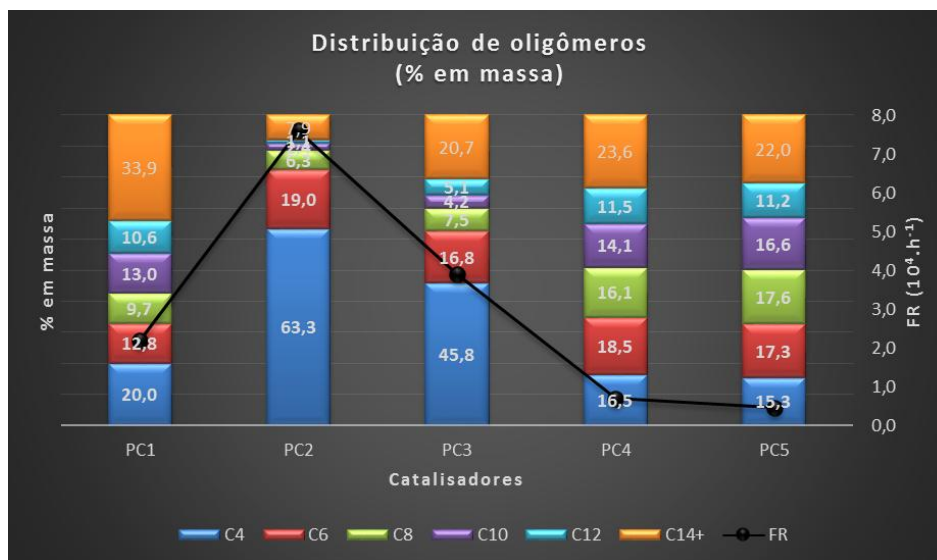


**Tabela8** – Resultados das reações de oligomerização de etileno empregando os complexos **PC1-PC5**.

Entrada	Catalisador ( $\mu\text{mol}$ )	Massa de produto (g)	Massa de PE (g)	FR ( $10^4 \cdot \text{h}^{-1}$ )	Distribuição dos oligômeros (% em massa)					
					C4 ( $\alpha$ -C4)	C6 ( $\alpha$ -C6)	C8 ( $\alpha$ -C8)	C10 ( $\alpha$ -C10)	C12 ( $\alpha$ -C12)	C14+
1	<b>PC1</b>	2,54	0,021	2,2	20,0 (94,7)	12,8 (92,4)	9,7 (82,9)	13,0 (43,4)	10,6 (40,2)	33,9
2	<b>PC2</b>	6,56	0,046	7,6	63,3 (99,2)	19,0 (99,6)	6,3 (99,3)	2,4 (99,3)	1,1 (99,4)	7,9
3	<b>PC3</b>	3,02	0,038	3,9	45,8 (92,8)	16,8 (94,2)	7,5 (90,1)	4,2 (74,1)	5,1 (66,2)	20,7
5	<b>PC4</b>	1,02	0,091	0,7	16,5 (55,4)	18,5 (53,8)	16,1 (63,0)	14,1 (61,6)	11,5 (59,1)	23,6
6	<b>PC5</b>	0,67	0,035	0,5	15,3 (69,4)	17,3 (89,4)	17,6 (88,3)	16,6 (78,6)	11,2 (88,6)	22,0

Condições reacionais: reator Parr, 40 mL tolueno, 10  $\mu\text{mol}$  de catalisador, [Al]/[Cr]: 300, tempo de reação: 15 minutos, pressão de etileno: 20 bar, temperatura do reator: 80°C. Os resultados apresentados são representativos de experimentos em duplicata. A frequência de rotação (mol de etileno convertido por mol de Cromo por hora) foi determinada fazendo uso de Cromatografia Gasosa.  $C_n$  representa porcentagem de olefinas com n átomos de carbono e  $\alpha$ -  $C_n$  representa a porcentagem de oligômeros terminais na fração  $C_n$ . A pré-ativação do complexo de Cr foi realizada com MAO sob atmosfera de etileno (1 bar) por 10 minutos. A reação foi iniciada após a pressurização do reator com etileno (20 bar). Todas as atividades catalíticas, neste trabalho, são expressas como frequência de rotação (FR) do monômero etileno, onde: [(mol de etileno oligomerizado)  $\times$  (mol do metal) $^{-1}$   $\times$  h $^{-1}$ ].

Os resultados evidenciam que o desempenho nas reações de oligomerização de etileno é fortemente influenciado pela estrutura do ligante imina-tiofeno coordenado ao centro metálico (Figura 17).



**Figura 17** – Atividade catalítica dos complexos **PC1-PC5** (80°C, 10 µm de catalisador, 20 bar de etileno e razão molar [Al]/[Cr] de 300).

Quando se confronta os valores de FR apresentados pelos complexos que diferenciam-se apenas pela presença do grupo fenila na posição **R** do grupamento tiofeno (**PC1 x PC4** e **PC2 x PC5**), observa-se que a presença deste grupo promove uma diminuição na atividade catalítica em ambos os casos. Tal comportamento pode estar relacionado tanto ao impedimento estérico do sítio ativo exercida pela fenila, como também pela capacidade retiradora de elétrons, afetando, diretamente, a densidade eletrônica no centro metálico, deixando-o ligeiramente com menor poder de retrodoação durante a interação com moléculas etileno. No caso de **PC2** e **PC3**, os resultados de atividades sugerem que a presença do grupo HNPh em PC2 induz uma maior estabilidade para espécie ativa com relação ao grupo OPh presente em PC3.

No mesmo sentido, ao comparar os resultados apresentados pelos complexos **PC1** e **PC3** observa-se que a presença da fenila (estrutura com maior rigidez) entre os heteroátomos O e N conduz à diminuição da atividade do sistema catalítico e atua fortemente

na distribuição de oligômeros formados na reação, proporcionando maior produção das frações de maior peso molecular.

O efeito da densidade eletrônica exercida pelos ligantes no centro metálico mostra-se bastante influente no comportamento de distribuição das olefinas produzidas, porém comparando-se **PC4** e **PC5**, ambos possuindo o grupo fenila na posição **R** do grupamento tiofeno, é possível observar que a mudança do ambiente químico sob o qual o centro metálico está sujeito devido à alteração do grupo **L** exerceu pouco influência na distribuição dos produtos gerados. Neste caso, o efeito do impedimento estérico mostra-se mais expressivo sobressaindo-se ao efeito eletrônico.

Focando-se na  $\alpha$ -seletividade apresentadas pelos sistemas catalíticos empregando os complexos **PC1-PC5** é possível notar que tanto o efeito eletrônico quanto o efeito estérico exercem influência na distribuição de oligômeros produzidos. Comparando-se os resultados apresentados por **PC1**, **PC2** e **PC3** onde somente o ambiente químico do centro metálico foi alterado, observa-se pequena variação para as frações de buteno-1 e hexeno-1. Para as frações de maior peso molecular o efeito eletrônico é mais pronunciado. Focando-se nos resultados apresentados pelos complexos **PC4** e **PC5** é possível visualizar que o efeito estérico exerce grande influência, conduzindo às baixas respostas de  $\alpha$ -seletividade, em resposta ao aumento da dificuldade na adequada inserção do monômero na cadeia em crescimento.

#### 5.4. OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES REACIONAIS UTILIZANDO O COMPLEXO $[\text{CrCl}_3(\text{L}2)]$ (PC2)

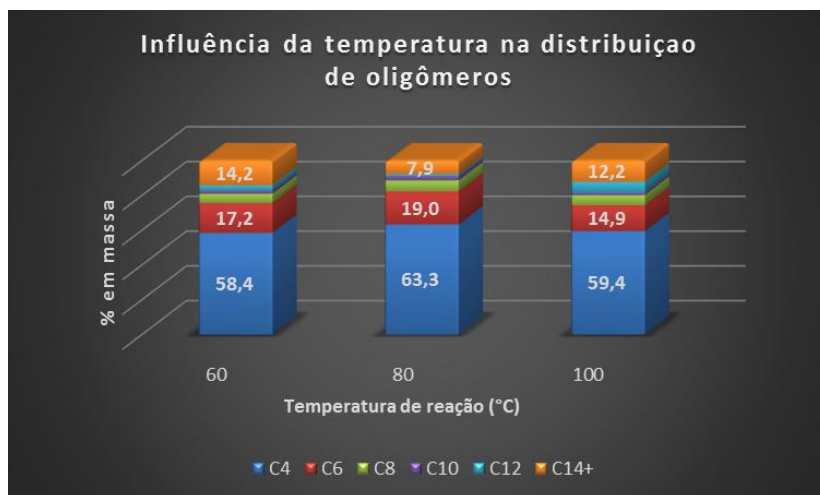
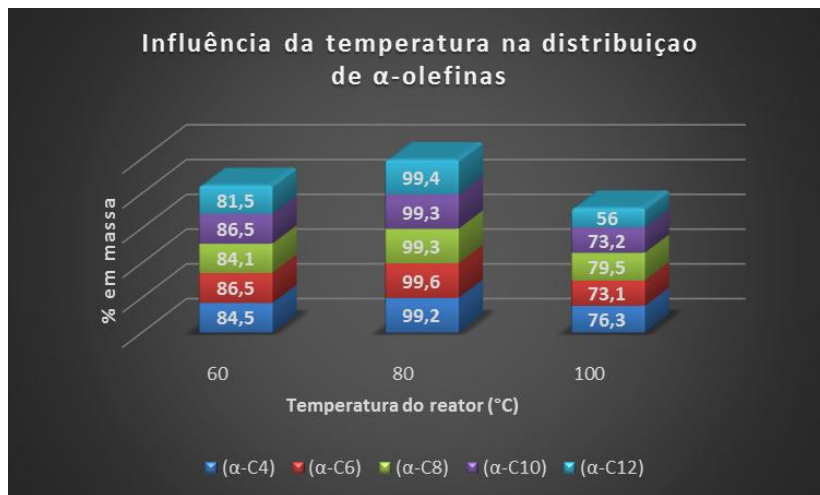
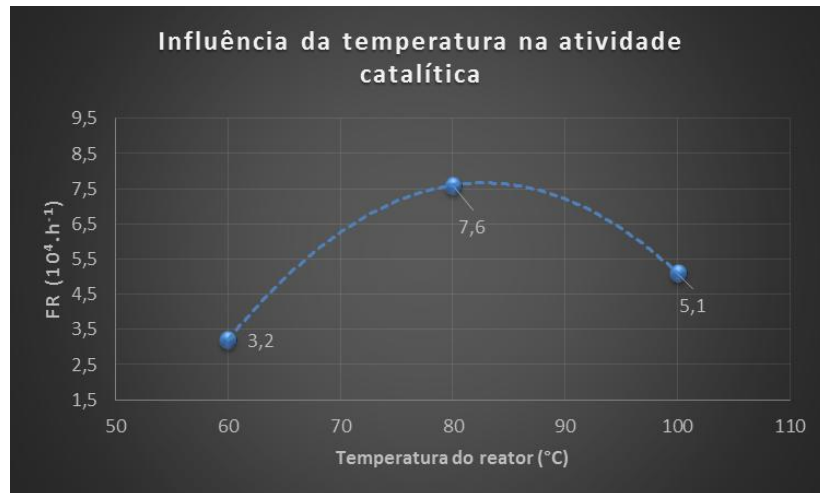
Por apresentar maior FR e os melhores resultados de  $\alpha$ -seletividade, o pré-catalisador **PC2** foi escolhido para compor o escopo do estudo de otimização das condições reacionais, avaliando a influência da temperatura de reação, da razão molar  $[\text{Al}]/[\text{Cr}]$  e do tempo de reação na oligomerização de etileno. É importante salientar que apenas uma variável foi alterada por vez em cada reação deste estudo de otimização (Tabela 9).

Variando a temperatura de reação observou-se a tendência de aumento da atividade catalítica, partindo de 60°C até 80°C, seguido de queda para 100°C. Em relação à seletividade, pode-se visualizar a influência da temperatura, ocasionando queda para as reações realizadas em 60°C e 100°C. O impacto na seletividade das frações de oligômeros não foi tão pronunciado, quanto aquela visualizada na  $\alpha$ -seletividade (Figura 18). Esses efeitos podem estar associados à decomposição parcial das espécies ativas que resultam em perda da seletividade, à redução do Cr (III), além da menor solubilidade do etileno em altas temperaturas.<sup>84</sup>

**Tabela9** - Reações de otimização com o pré-catalisador **PC2**.

Entrada	Temperatura do reator (°C)	[Al/Cr]	Tempo (min)	Massa de produto (g)	Massa de PE (g)	FR (10 <sup>4</sup> .h <sup>-1</sup> )	Distribuição dos oligômeros (% em massa)					
							C4 (α-C4)	C6 (α-C6)	C8 (α-C8)	C10 (α-C10)	C12 (α-C12)	C14+
1	<b>60</b>	300	15	2,76	0,042	3,2	58,4 (84,5)	17,2 (86,5)	5,3 (84,1)	1,9 (86,5)	3,0 (81,5)	14,2
2	<b>80</b>	300	15	6,56	0,046	7,6	63,3 (99,2)	19,0 (99,6)	6,3 (99,3)	2,4 (99,3)	1,1 (99,4)	7,9
3	<b>100</b>	300	15	4,40	0,049	5,1	59,4 (76,3)	14,9 (73,1)	5,8 (79,5)	1,6 (73,2)	6,1 (56,0)	12,2
4	80	<b>200</b>	15	4,87	0,041	5,4	68,5 (84,7)	13,5 (86,9)	4,3 (84,3)	1,3 (87,6)	1,4 (85,7)	11,0
5	80	<b>300</b>	15	6,56	0,046	7,6	63,3 (99,2)	19,0 (99,6)	6,3 (99,3)	2,4 (99,3)	1,1 (99,4)	7,9
6	80	<b>400</b>	15	6,93	0,043	8,0	65,4 (89,7)	17,8 (89,9)	5,4 (88,5)	2,5 (87,9)	1,9 (91,3)	7,1
7	80	<b>1000</b>	15	2,32	0,047	2,1	43,1 (65,7)	11,4 (61,5)	12,3 (63,8)	7,6 (57,9)	8,5 (73,6)	17,1
8	80	300	<b>5</b>	5,39	0,042	9,9	64,6 (99,3)	17,7 (99,4)	6,1 (99,3)	2,2 (99,1)	1,2 (98,9)	8,2
9	80	300	<b>10</b>	6,11	0,041	8,3	65,7 (99,1)	16,6 (99,3)	5,9 (99,2)	2,5 (99,1)	1,3 (98,6)	8,0
10	80	300	<b>15</b>	6,56	0,046	7,6	63,3 (99,2)	19,0 (99,6)	6,3 (99,3)	2,4 (99,3)	1,1 (99,4)	7,9
11	80	300	<b>30</b>	6,83	0,043	3,9	63,6 (89,6)	18,6 (81,3)	6,5 (83,2)	1,7 (84,7)	1,3 (82,7)	8,4

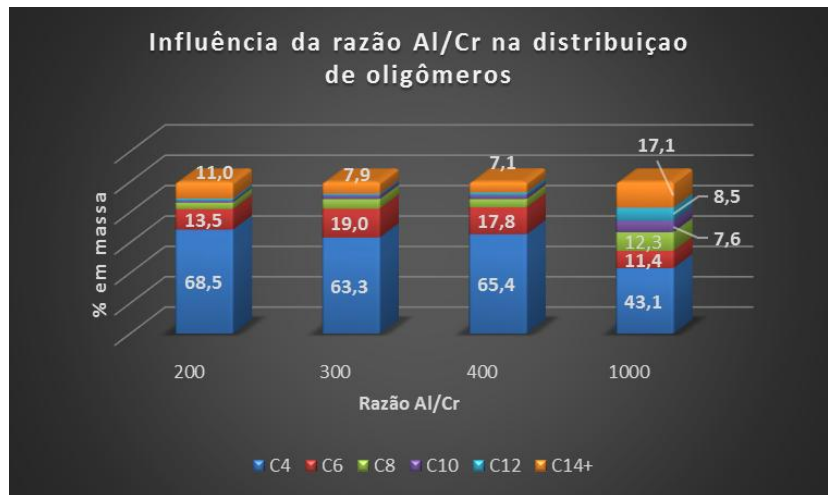
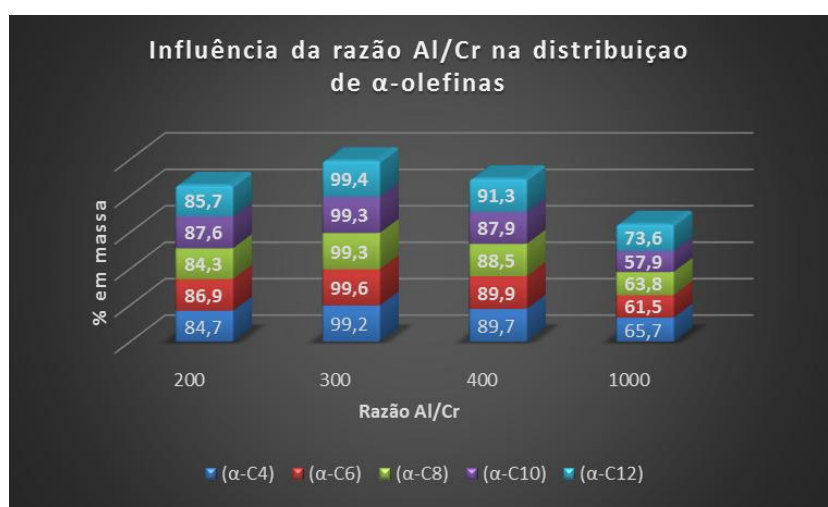
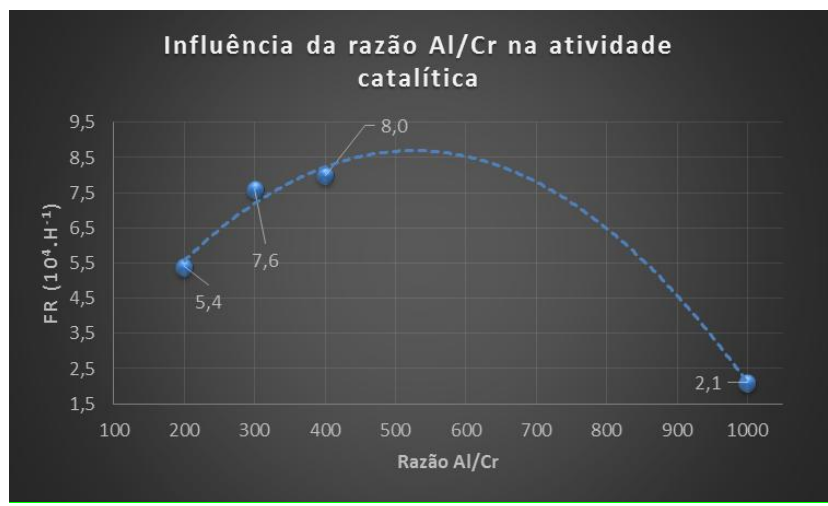
Condições reacionais: reator Parr, 40 mL tolueno, 10 μmol de catalisador e pressão de etileno: 20 bar. Os resultados apresentados são representativos de experimentos em duplicata. A frequência de rotação (mol de etileno convertido por mol de Cromo por hora) foi determinada fazendo uso de cromatografia gasosa. C<sub>n</sub> representa porcentagem de olefinas com n átomos de carbono e α- C<sub>n</sub> representa a porcentagem de oligômeros terminais na fração C<sub>n</sub>. A pré-ativação do complexo de Cr foi realizada com MAO sob atmosfera de etileno (1 bar) por 10 minutos. Todas as atividades catalíticas, neste trabalho, são expressas como frequência de rotação (FR) do monômero etileno, onde: [(mol de etileno oligomerizado)<sub>x</sub> (mol do metal)<sup>-1</sup> x h<sup>-1</sup>].



**Figura 18**–Influência da temperatura no desempenho catalítico do complexo **PC2**.

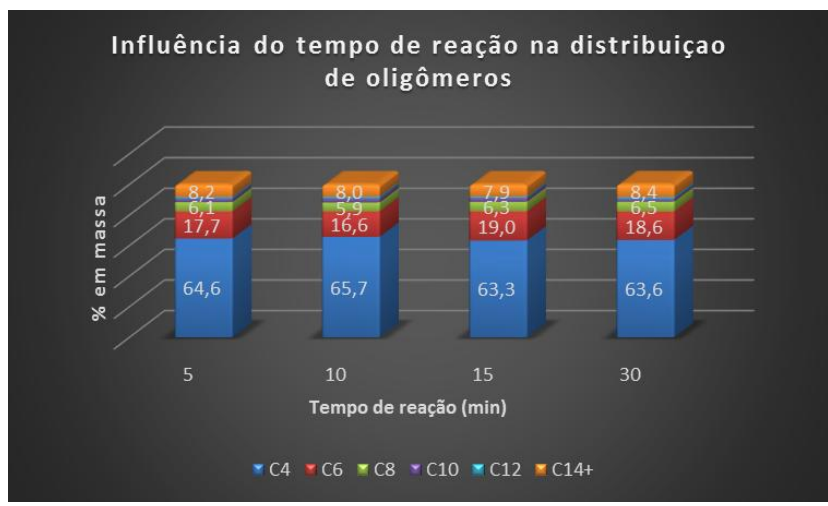
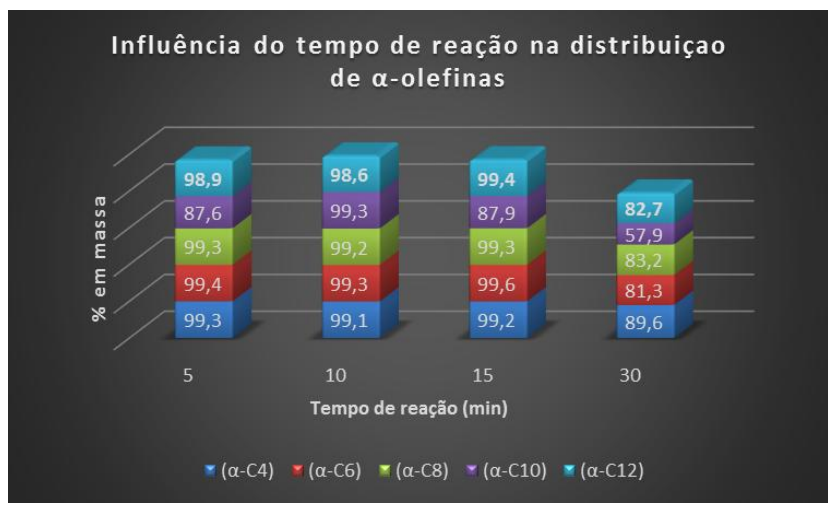
São dois os papéis do cocatalisador nas reações de oligomerização: (i) ativação das espécies catalíticas e (ii) eliminar as impurezas que podem envenenar o complexo catalítico. Investigando a razão molar [Al]/[Cr], verificou-se influência direta deste parâmetro sobre o desempenho do sistema catalítico **PC2/MAO**. A respeito da atividade catalítica, observa-se que o cocatalisador exerce efeito positivo elevando o valor de FR até razão molar [Al]/[Cr] de 400 no sistema reacional, a partir da qual observa-se uma diminuição da atividade catalítica (Figura 19). Comportamento semelhante é observado em relação  $\alpha$ -seletividade do complexo **PC2** variando a razão molar. A partir da mesma faixa de razão [Al]/[Cr] no sistema, observa-se diminuição nos valores de  $\alpha$ -seletividade. Ambos os efeitos podem estar correlacionados com o envenenamento catalítico pela elevada concentração de MAO no meio reacional. Não se pode descartar a possibilidade de que elevadas concentrações de MAO no sistema catalítico podem levar à descoordenação de heteroátomos com o centro metálico. Neste caso o efeito observado seria o mesmo. Em relação à distribuição das frações de oligômeros nenhuma influência foi observada variando-se a razão molar [Al]/[Cr] (Figura 19).

Variando o tempo de reação, observa-se que o aumento do tempo de reação promove a desativação gradativa do catalisador, refletindo diretamente sobre a atividade catalítica, que decai ao longo do tempo como mostrado na Figura 20. Por exemplo a FR encontrada para 5 min de reação foi de  $9,9 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$  enquanto que a 30 minutos a mesma diminui para  $3,9 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ . Em relação à  $\alpha$ -seletividade, observa-se que até 15 minutos de reação os resultados são semelhantes, porém dobrando o tempo de reação para 30 minutos a  $\alpha$ -seletividade do sistema decai, favorecendo o aumento na reação de isomerização de olefinas internas. Esses resultados combinados, indicam que as espécies ativas são geradas imediatamente quando em contato com o cocatalisador, as quais são desativadas, parcialmente, ao longo do tempo de reação.<sup>85</sup> Em relação à distribuição das frações de oligômeros nenhuma influência foi observada com o aumento do tempo de reação (Figura 20).



**Figura 19**–Influência da razão molar [Al]/[Cr] no desempenho catalítico do complexo **PC2**.

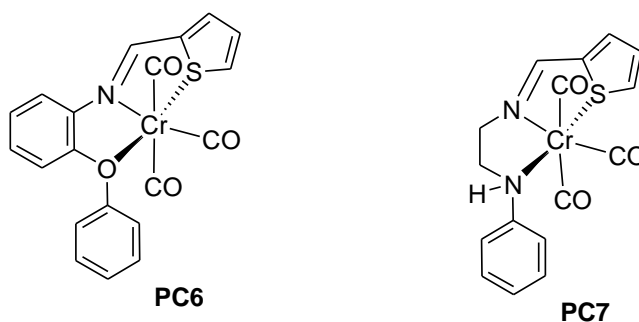
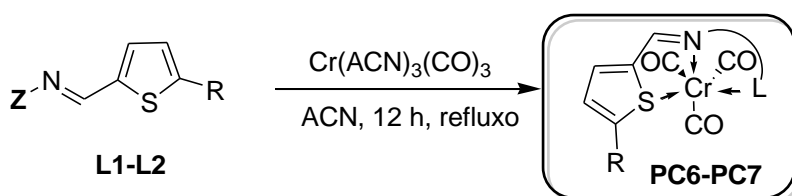




**Figura 20**–Influência do tempo de reação no desempenho catalítico do complexo **PC2**.

## 5.5. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DE CROMO (0) CONTENDO LIGANTES IMINA-TIOFENO

A reação do  $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CN})_3]$  com 1 equivalente dos ligantes **L1** e **L2** em acetonitrila sob refluxo resultou na formação dos complexos **PC6** e **PC7** como sólidos verdes e bons rendimentos, 73% e 75% respectivamente (Esquema 3), sendo os mesmos caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho e análise elementar (CHN). Estes complexos apresentam baixa estabilidade, decompondo-se rapidamente quando expostos ao  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ . Esses compostos, assim como os anteriores, apresentam natureza paramagnética.



**Esquema 3** - Rota sintética adotada para a síntese dos catalisadores de cromo contendo ligantes imina-tiofeno(**PC6-PC7**).

Os espectros na região do infravermelho dos complexos **PC6** e **PC7** apresentam bandas características dos ligantes imina-tiofeno, sugerindo coordenação destes frente ao centro metálico de cromo(0). Assim como, não apresentaram bandas de estiramentos características de tripla ligação de carbono, indicando que não há moléculas de acetonitrila coordenadas ao átomo de cromo de ambos os complexos. Entre as bandas de estiramento

ativas na região do infravermelho e presentes nos ligantes e nos complexos de cromo, as frequências vibracionais do grupamento C=N são caracterizadas como uma das mais importantes e informativas, sendo desta forma listadas na Tabela10.

**Tabela10** – Bandas de estiramento  $\nu_{(C=N)}$  presente nos ligantes **L1 e L2** e nos complexos **PC6 e PC7**.

Estiramentos IV $\nu_{(C=N)}$				
Ligantes		Complexo		$\Delta\nu$ (cm <sup>-1</sup> )
<b>L1</b>	1607	<b>PC6</b>	1631	24
<b>L2</b>	1572	<b>PC7</b>	1629	57

Os dados relacionados às frequências de estiramento apresentados na Tabela10 sugerem fortemente que a densidade eletrônica foi alterada após a coordenação do grupo imina ao centro metálico cromo. Portanto, diante dessas informações e da discussão anterior elaborada para os complexos **PC1-PC5**, entende-se que o deslocamento das frequências de vibração desse estiramento C=N para valores maiores nos complexos, reforçam a afirmação da ligação do átomo de nitrogênio com o metal cromo, causando uma menor conjugação no grupo C=N.

## 5.6. REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO DE ETILENO EMPREGANDO OS COMPLEXOS CATALÍTICOS DE CROMO (PC6 – PC7)

Com o intuito de observar os efeitos resultantes da modificação dos grupos ligados diretamente ao metal cromo e da alteração do estado de oxidação do centro metálico reações de oligomerização com os complexos **PC6 e PC7** foram realizadas (Tabela11).

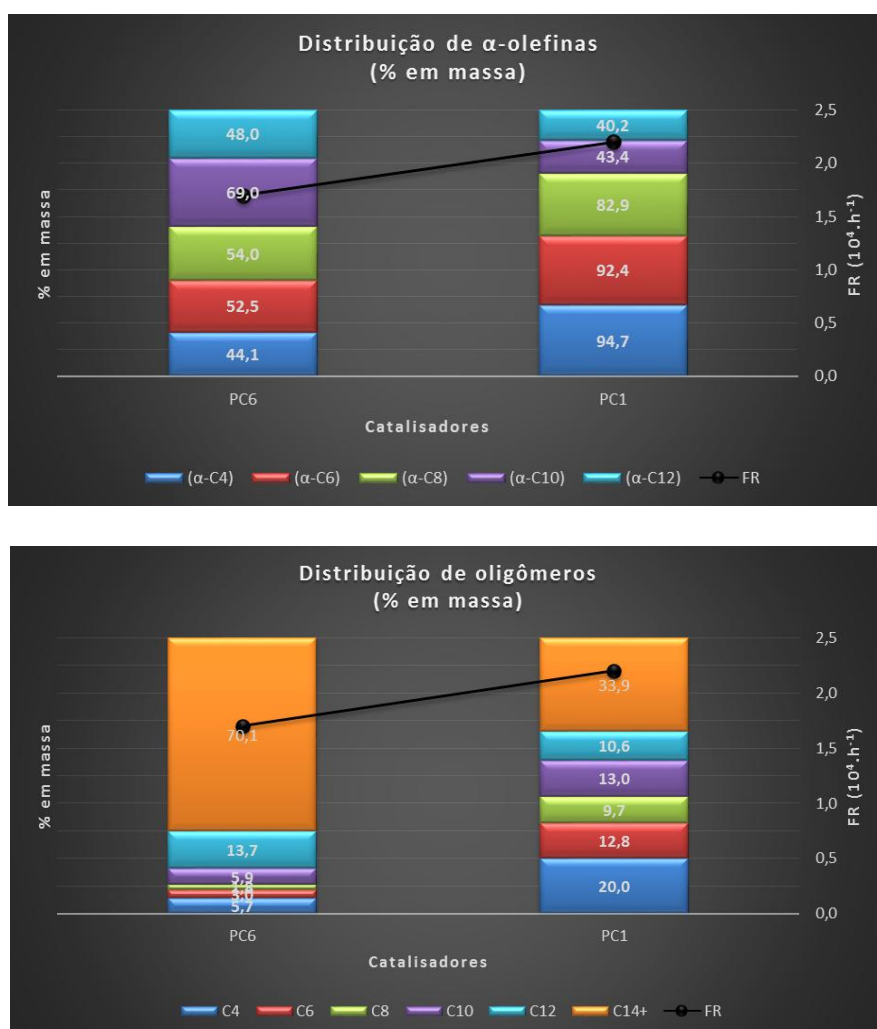
Para o estudo foram realizadas comparações entre os complexos **PC1 e PC6**, assim como, **PC2 e PC7**, por serem contratipos que possuem as mesmas estruturas de ligantes coordenados ao centro metálico.

**Tabela11** – Reações de oligomerização de etileno empregando os complexos **PC6-PC7**.

Entrada	Catalisador ( $\mu\text{mol}$ )	Massa de produto (g)	Massa de PE (g)	FR ( $10^4 \cdot \text{h}^{-1}$ )	Distribuição dos oligômeros (% em massa)					
					C4 ( $\alpha$ -C4)	C6 ( $\alpha$ -C6)	C8 ( $\alpha$ -C8)	C10 ( $\alpha$ -C10)	C12 ( $\alpha$ -C12)	C14+
1	PC6	1,45	0,044	1,7	5,7 (44,1)	3,0 (52,5)	1,8 (54,0)	5,9 (69,0)	13,7 (48,0)	70,1
2	PC7	3,57	0,056	4,3	18,5 (79,4)	20,1 (89,7)	20,5 (88,6)	16,6 (79,6)	11,2 (88,9)	13,1

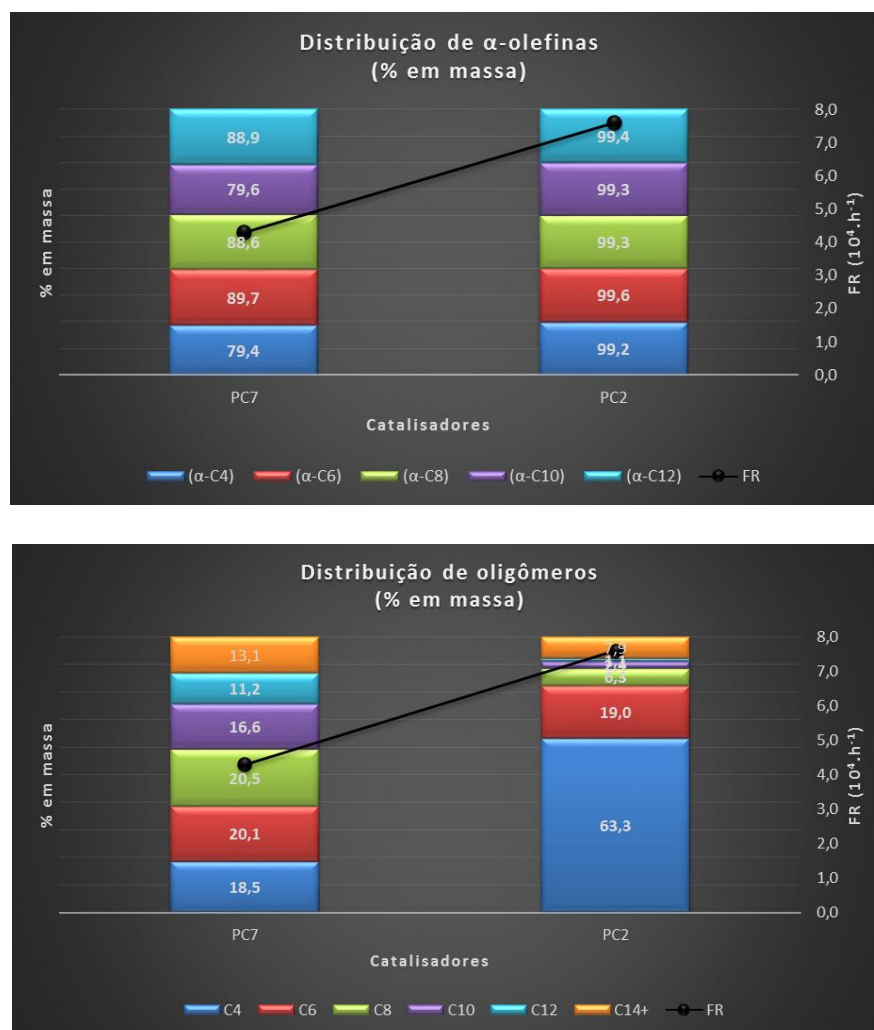
Condições reacionais: reator Parr, 40 mL tolueno, 10  $\mu\text{mol}$  de catalisador,  $[\text{Al}]/[\text{Cr}]$ : 300, tempo de reação: 15 minutos, pressão de etileno: 20 bar, temperatura do reator: 80°C. Os resultados apresentados são representativos de experimentos em duplicata. A frequência de rotação (mol de etileno convertido por mol de Cromo por hora) foi determinada fazendo uso de Cromatografia Gasosa.  $C_n$  representa porcentagem de olefinas com n átomos de carbono e  $\alpha$ -  $C_n$  representa a porcentagem de oligômeros terminais na fração  $C_n$ . A pré-ativação do complexo de Cr foi realizada com MAO sob atmosfera de etileno (1 bar) por 10 minutos. A reação foi iniciada após a pressurização do reator com etileno (20 bar). Todas as atividades catalíticas, neste trabalho, são expressas como frequência de rotação (FR) do monômero etileno (*turnover frequencies - TOFs*), onde:  $[(\text{mol de etileno oligomerizado})_x (\text{mol do metal})^{-1}_x \text{h}^{-1}]$ .

Comparando os complexos contratipos **PC1** e **PC6** observa-se que a substituição do ligante direto cloreto (Cl) pelas carbonilas (CO) desfavoreceu o desempenho catalítico do segundo complexo. Em relação ao apresentado por **PC1**, tanto a atividade catalítica quanto a  $\alpha$ -seletividade na distribuição das olefinas apresentadas por **PC6** foram menores. No mesmo sentido, a distribuição de oligômeros produzidos por **PC6** foi prejudicada, aumentando a produção das frações C<sub>14</sub> e superiores (Figura 21).



**Figura 21** – Comparação entre o desempenho catalítico apresentado pelos complexos contratipos **PC1** e **PC6**.

Comportamento semelhante foi observado na comparação entre os complexos **PC2** e **PC7**, porém pronunciados com menor intensidade em relação ao par de complexos analisados anteriormente. O desempenho apresentado pelo complexo **PC7** foi menor nos três aspectos, atividade catalítica,  $\alpha$ -seletividade e distribuição dos oligômeros produzidos, quando comparado ao desempenho catalítico apresentado pelo complexo **PC2**.

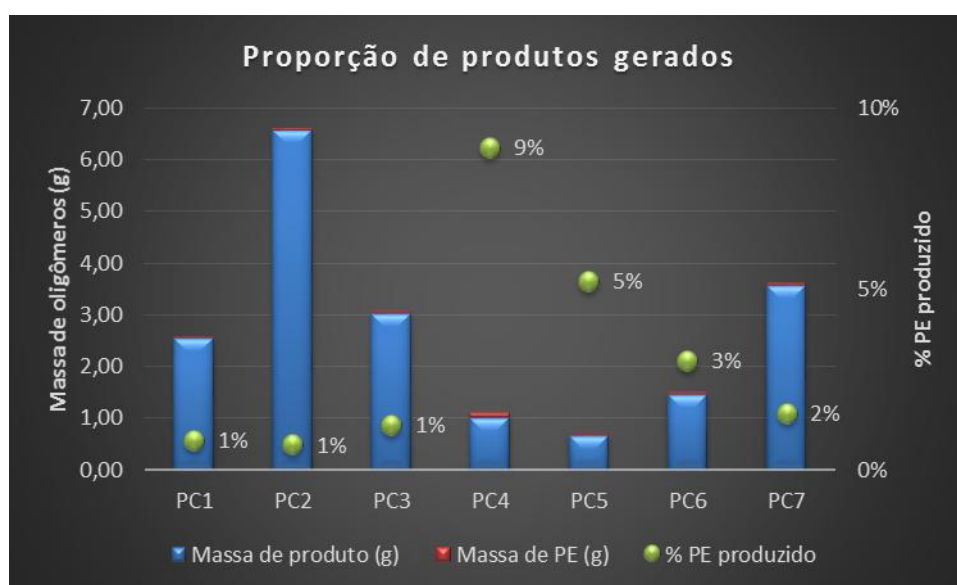


**Figura 22** – Comparação entre o desempenho catalítico apresentado pelos complexos contratipos **PC2** e **PC7**.

De acordo com a classificação dos ligantes na série espectroquímica, apresentada pela Teoria do Orbital Molecular, que ordena os ligantes de acordo com sua capacidade de

variar a energia de estabilização do campo cristalino, calculada pela degenerescência dos orbitais  $t_{2g}$  e  $e_g$  dos orbitais  $d$  do metal, denominada  $10 Dq$ , os ligantes diretos Cl e CO exibem comportamentos bastante distintos na interação com o centro metálico. O ligante cloreto atua como  $\pi$ -doador, transferindo densidade eletrônica para os orbitais atômicos  $t_{2g}$  do metal, causando um decréscimo de  $10Dq$ , sendo classificado como um caso de campo fraco, onde favorece a alocação dos elétrons nos orbitais  $e_g$  frente ao pareamento nos orbitais  $t_{2g}$ . Entretanto, o ligante carbonila atua como  $\pi$ -receptor, aceitando densidade eletrônica do centro metálico por meio de retrodoação, causando elevação no  $10Dq$  dos orbitais  $d$  degenerados do metal, sendo classificado como um caso de campo forte, onde o pareamento dos elétrons nos orbitais  $t_{2g}$  é favorecido. O caso de campo forte aloca os elétrons dos ligantes em um estado de menor energia do que no caso de campo fraco, tornando o complexo mais estável.<sup>86,87</sup>

Em ambos os pares comparados, **PC1/PC6** e **PC2/PC7** pode-se observar tendência de aumento na produção da fração de PE gerado durante a reação de oligomerização de etileno (Figura 23). Embora em nenhum dos casos atingiu-se os níveis de 9% e 5% de fração PE produzidos, respectivamente, pelos complexos **PC4** e **PC5** (ambos contendo o grupo fenila como substituinte no grupamento tiofeno).



**Figura 23**– Porcentagem em massa de PE produzido por cada sistema catalítico durante as reações de oligomerização de etileno.

## 5.7. CARACTERIZAÇÃO DSC E TG/DTG DOS POLIETILENOS PRODUZIDOS PELOS COMPLEXOS PC1-PC7

Os complexos **PC1-PC7** produzem, além de oligômeros, quantidades consideráveis de polietileno. Neste sentido, análises térmicas (DSC e TG/DTG) desses materiais foram realizadas com o objetivo de analisar que tipo de PE está sendo gerado por cada complexo (Tabela 12).

**Tabela12** – Resultados de DSC dos polímeros gerados pelos sistemas catalíticos **PC1-PC7**.

DSC - Análise do PE produzido por <b>PC1-PC7</b>								
Amostras	10°C . min <sup>-1</sup>				20°C . min <sup>-1</sup>			
	T <sub>m</sub> °C	Entalpia de fusão (J/g)	Crist. (%)	Transição Vítreia °C	T <sub>m</sub> °C	Entalpia de fusão (J/g)	Crist. (%)	Transição Vítreia °C
<b>PC1</b>	125	109,91	37	88	125	111,09	37	91
<b>PC2</b>	120	88,09	30	96	121	91,39	31	99
<b>PC3</b>	118	111,42	38	98	118	118,11	40	96
<b>PC4</b>	124	148,31	50	92	125	159,58	54	96
<b>PC5</b>	123	155,20	53	97	123	163,23	55	99
<b>PC6</b>	121	93,03	31	93	122	95,21	32	97
<b>PC7</b>	126	144,81	49	94	127	160,78	54	98

O valor padrão de  $\Delta H^\circ$ , considerando polietileno 100% cristalino foi de 293 J/g, foi utilizado como referência para o cálculo da cristalinidade das amostras de PE analisadas.

Todos os sistemas produziram polímeros que apresentam transição vítrea e temperatura de fusão bastante definidas, portanto, sugerindo que sejam substâncias semi-cristalinas. Os diferentes valores de temperaturas de transição vítrea observados indicam que o PE produzido por cada complexo apresenta distinto comprimento de cadeia, pois esta propriedade física se relaciona diretamente com o aumento da temperatura de transição vítrea.

Dentre os sete exemplares de PE produzidos, o produzido por **PC3** se destaca frente à sua baixa T<sub>f</sub> (118°C). A diminuição da T<sub>f</sub> indica que, neste caso, poderia ter havido incorporação de oligômeros na cadeia principal, mas de acordo com a análise de RMN <sup>13</sup>C,

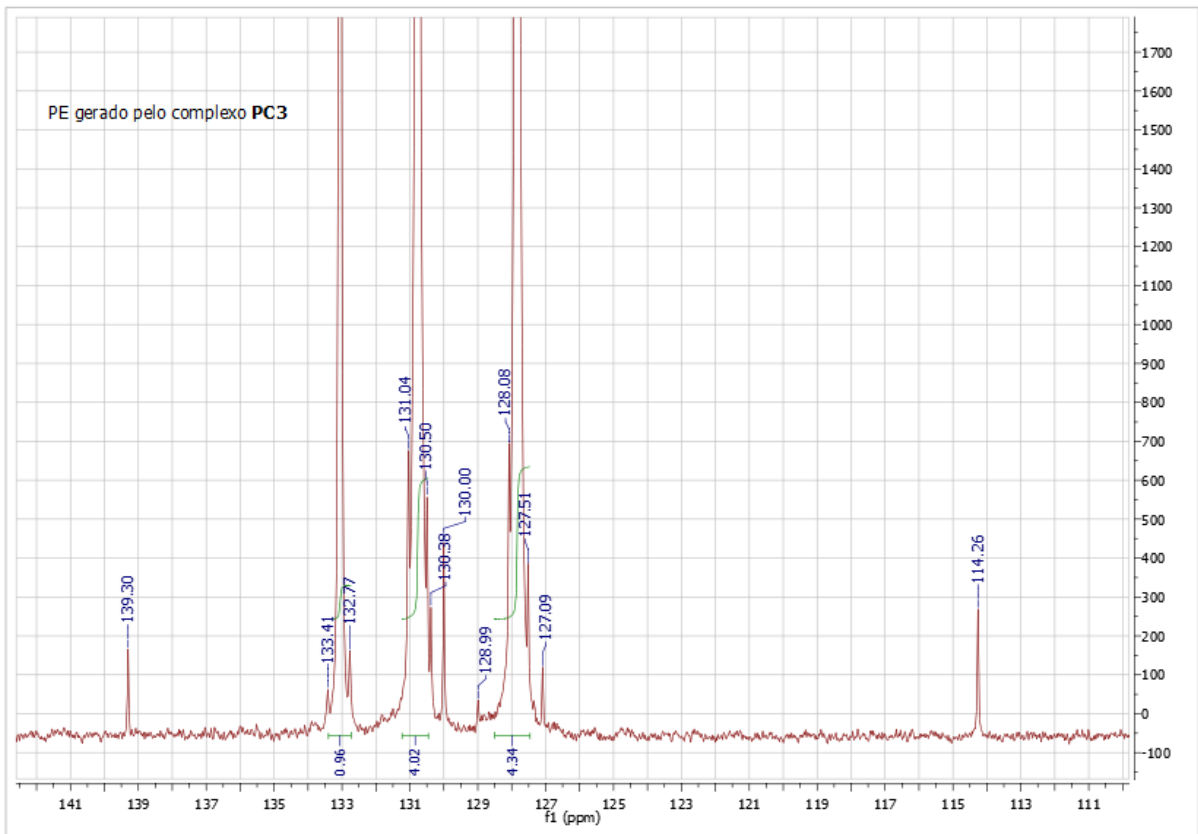


foi possível identificar que não houve incorporação das frações de oligômeros ( $C_4$ ,  $C_6$ ,  $C_8$  e superiores) produzidas na reação.

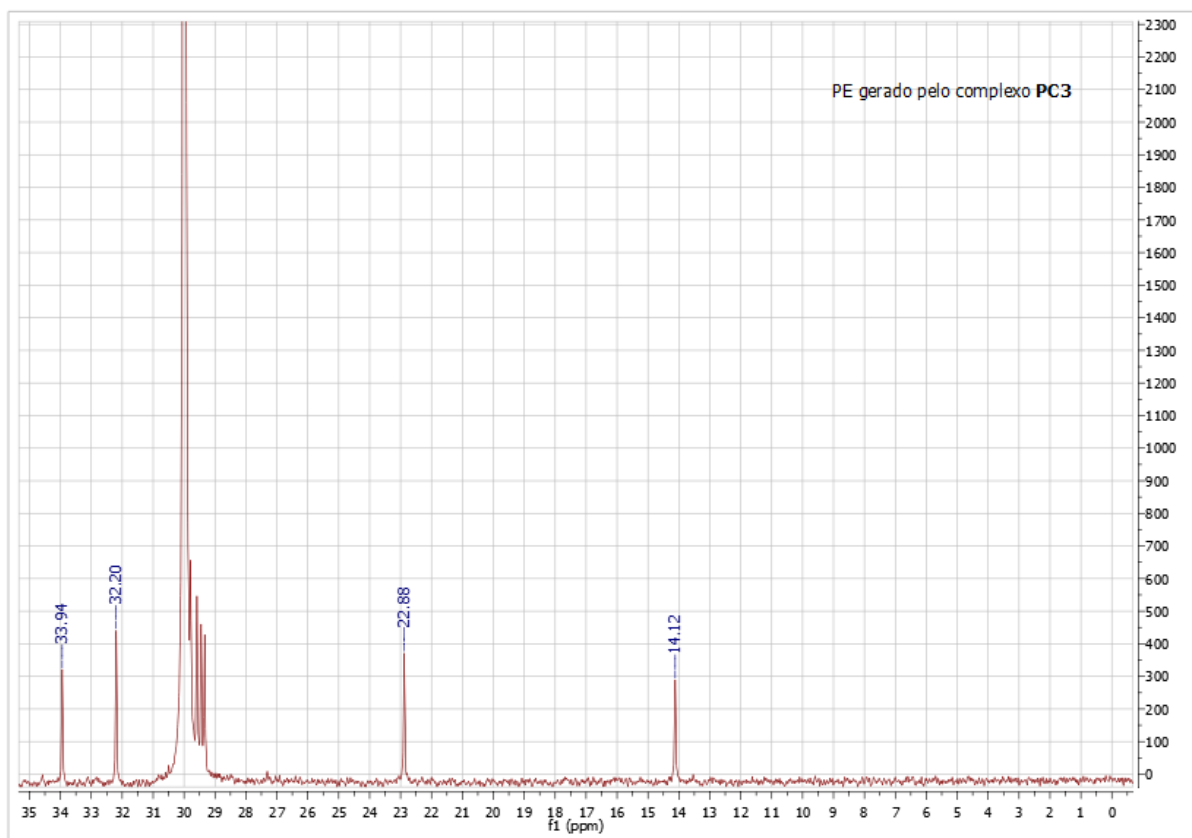
A incorporação de unidades de buteno-1 na estrutura do polietileno leva a formação de ramificações do tipo etila ( $CH_2-CH_3$ ) na cadeia principal. Enquanto, a incorporação de hexeno-1 e octeno-1, respectivamente formam ramificações do tipo butila ( $CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ ) e hexila ( $CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ )<sup>88</sup>.

Analisando o espectro de RMN  $^{13}C$  apresentado pelas figuras 24 e 25 é possível visualizar que o PE gerado não é ramificado, devido à ausência de pico em deslocamento químico na região de 26,68 ppm e 38,13 ppm referentes ao carbono Br (*branch*) característico de ramificações na cadeia principal quando da incorporação de, respectivamente, buteno-1 e hexeno-1 (e olefinas superiores). A ausência de sinal na região de 34,33 ppm referente  $\alpha\delta^+$  e na região 27,27 ppm  $\beta\delta^+$  demonstra que não houve a incorporação de buteno-1. Da mesma forma, a ausência de sinal na região 34,90 ppm referente  $\alpha\delta^+$  e na região 27,28 ppm  $\beta\delta^+$  demonstra que não houve  $C_6-1$  (hexeno-1),  $C_8-1$  (octeno-1) ou oligômeros superiores. Além desses sinais, caso houvesse a incorporação de oligômeros era esperado observar picos referentes as terminações metilas em deslocamentos químicos 10,18 ppm para buteno-1 e 14,12 ppm para frações de oligômeros superiores. Os sinais em 139,30 ppm, 114,26 ppm e 33,94 ppm indicam que a PE analisado apresenta terminação de cadeia do tipo dupla ligação  $RCH=CH_2$ . Sendo que, o primeiro refere-se ao  $CH_2$  da dupla ligação, o segundo ao CH dessa mesma ligação e o terceiro ao carbono alílico ( $CH_2$  vizinho a dupla ligação). O sinal observado em 14,12 ppm é referente ao grupo metila que, neste caso, é a terminação de cadeia da outra extremidade do PE produzido (Figura 26).<sup>88</sup>

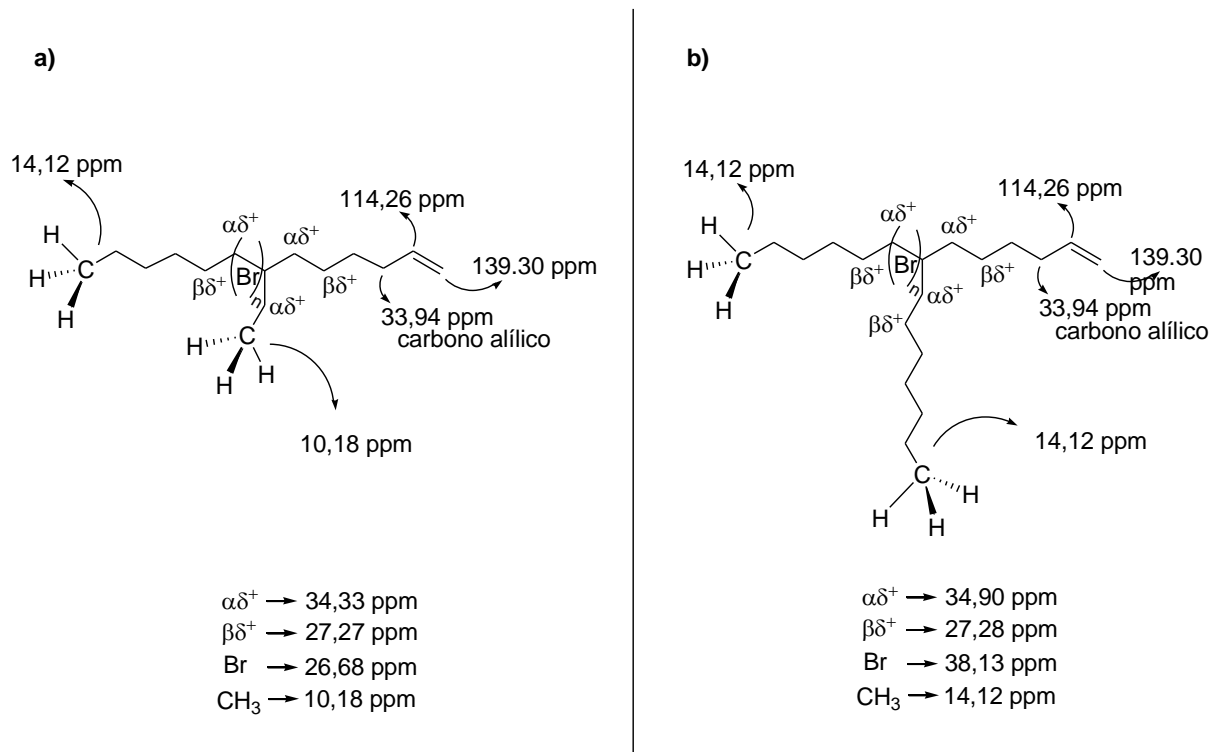
Diante dos baixos valores de  $T_m$  apresentados pela Tabela 14 e da discussão acima referente à interpretação do espectro de RMN apresentado pelas Figuras 24 e 25, sugere-se que a fração PE gerado nas reações de oligomerização sejam de baixo peso molecular e lineares, portanto não sendo copolímeros de etileno-buteno, etileno-hexeno e etileno-octeno.



**Figura 24** – Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  em TBC da fração de PE gerada pelo complexo **PC3** – região de 110ppm a 142ppm.



**Figura 25** – Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  em TCB da fração de PE gerada pelo complexo **PC3** – região de 0ppm a 35ppm.



**Figura 26** – Sinais esperados quando há incorporação de olefinas na matriz polimérica de PE: a) incorporação de buteno-1 e b) incorporação de hexeno-1, octeno-1 ou olefinas superiores.

## 6. CONCLUSÕES

Duas novas classes de ligantes imina-tiofeno (NNS e ONS) foram sintetizadas e caracterizadas por diferentes técnicas. Sendo que, compõem essas classes dois ligantes do tipo NNS e três ligantes do tipo ONS. A partir desse grupo de ligantes, sete novos complexos de cromo (**PC1-PC7**) foram sintetizados e aplicados em reações de oligomerização de etileno, fazendo uso de MAO como cocatalisador. Todos os precursores catalíticos foram ativos na oligomerização de etileno, produzindo oligômeros de interesse comercial com larga distribuição de frações dessas olefinas.

Todos os sistemas catalíticos avaliados nesse trabalho apresentaram uma distribuição de Schulz-Flory durante a produção de AOLs. As atividades catalíticas apresentadas no estudo de cada complexo em reações realizadas em 40 mL de tolueno, 10  $\mu\text{mol}$  de Cr,  $[\text{Al}]/[\text{Cr}]$  300, 15 minutos de reação, pressão de etileno de 20 bar e temperatura do reator de 80°C seguem a seguinte ordenação: **PC2>PC7>PC3>PC1>PC6>PC4>PC5**. Dentre eles, **PC2** destacou-se por apresentar maior valor de atividade catalítica ( $7,6 \times 10^4 \text{h}^{-1}$ ) e melhores resultados de  $\alpha$ -seletividade para as frações de  $\text{C}_4\text{-C}_{12}$  (valor médio de 99,4% em massa), além de produzir aproximadamente 1% em massa de PE. Neste sentido, **PC2** foi eleito para compor o estudo de efeito das variáveis razão molar  $[\text{Al}]/[\text{Cr}]$  e temperatura do reator nesse sistema durante a produção de AOLs, utilizando 10  $\mu\text{mol}$  do catalisador, tolueno, MAO e 20 bar de etileno. Os melhores resultados foram obtidos aplicando razão molar  $[\text{Al}]/[\text{Cr}]$ : 300 e temperatura do reator 80°C.

Entre os complexos empregados neste trabalho, observou-se que o átomo central e a estrutura dos ligantes desempenham papel significativo na atividade catalítica e na distribuição das olefinas produzidas. Os valores de  $\alpha$ -seletividade apresentados por **PC1-PC5** demonstram a influência do efeito eletrônico e estérico dos ligantes complexados ao centro metálico. Sendo que o efeito estérico exerce grande influência, conduzindo à baixas respostas de  $\alpha$ -seletividade no caso específico dos complexos **PC4** e **PC5** cujo volume estérico dos ligantes era relativamente maior do que os demais ligantes empregados.

Uma tendência de aumento na produção da fração de PE pôde ser observada aplicando-se os complexos contendo grupo carbonila como ligantes direto (**PC6** e **PC7**), os quais apresentaram valores entre 2% e 3% em massa de PE no produto final de suas respectivas reações, enquanto os complexos equivalentes a ambos (**PC1** e **PC2**,

respectivamente)apresentaram valores próximos a 1% em massa de PE. Portanto, os complexos contendo CO como grupo ligantes demonstram resultados desfavorecidos, frente aos demais estudados nesse trabalho, em relação à seletividade para a produção de AOLs.

Todos os sistemas catalíticos produziram frações de PE entre o produto final, as quais foram analisadas por DSC e apresentaram  $T_m$  entre 120-127°C com exceção para a fração produzida por **PC3** que revelou  $T_m$  de 118°C. Essa fração foi analisada por RMN  $^{13}\text{C}$  e evidenciada a não existência de incorporação de oligômeros na cadeia principal, sugerindo que as frações de PE produzidas nas reações de oligomerização empregando os complexos **PC1-PC7** sejam de baixo peso molecular e lineares.

Novos estudos, visando a avaliação do efeito da modificação desses ligantes **L1-L5**, assim como, dos ligantes diretos cloreto e carbonila são sugeridos como continuidade deste trabalho, visando atingir maior seletividade para as frações hexeno, octeno, deceno e dodeceno com elevada demanda comercial e alto valor agregado.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. van Leeuwen, P. W. N. M.; Chadwick, J. C. *Homogeneous Catalysts*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2011.
2. CHEMSYSTEMS POPS PROGRAM. *Linear Alpha Olefins*; Polyolefins Planning Service Report: London, 2011.
3. Greiner, E. O. C.; Blagoev, M.; Yamaguchi, Y. Linear alpha-Olefins. *Chemical Economics Handbook - IHS Chemical* **2013**.
4. Skupinska, J. Oligomerization of alpha-olefins to higher oligomers. *Chemical Reviews* (91), 1991, 613-648.
5. Ittel, S. D.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. Late-Metal catalysts for ethylene homo- and copolymerization. *Chemical Reviews* (100), 2000, 1169-1203.
6. Keim, W. Nickel: An Element with wide applications in industrial homogeneous catalysis. *Angewandte Chemie International*, 1990 (29), 235-244.
7. Agapie, T.; Day, W. M.; Henling, L. M.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. A Chromium-diphosphine system for catalytic ethylene trimerization: synthetic and structural studies of chromium complexes with a nitrogen-bridged diphosphine ligand with ortho-methoxyaryl substituents. *Organometallics* (25), 2006, 2733-2742.
8. Agapie, T.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. *Journal of the American Chemical Society* (129). 2007, 14281-14295.
9. Agapie, T.; Schofer, S. J.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. Mechanistic studies of the ethylene trimerization reaction with chromium-diphosphine catalysts: Experimental evidence for a mechanism involving metallacyclic intermediates. *Journal of the American Chemical Society* (126), 2004.
10. Blann, K.; Bollmann, A.; Dixon, J. T.; Hess, F. M.; Killian, E.; Maumela, H.; Morgan, D. H.; Neveling, A.; Otto, S.; Overett, M. J. Highly selective chromium-base ethylene trimerisation catalysts with bulky diphosphinoamine ligands.

*Chem. Communication*, 2005, 620-621.

11. Bluhm, M. E.; Walter, O.; Doring, M. Chromium imine and amine complexes as homogeneous catalysts for the trimerization and polymerization of ethylene. *Journal of Organometallic Chemistry* (690), 2005, 713-721.
12. Bollmann, A.; Blann, K.; Dixon, J. T.; Hess, M. F.; Killian, E.; Maumela, H.; McGuinness, D. S.; Morgan, D. H.; Neveling, A.; Otto, S.; Overett, M.; Slawin, A. M. Z.; Wassercheid, P.; Kuhlmann, S. Ethylene tetramerization: A new route to produce 1-octene in exceptionally high selectivities. *Journal of the American Chemical Society* (126), 2004, 14712-14713.
13. Briggs, J. R. The selective trimerization of ethylene to hex-1-ene. *Journal of Chemical Society*, 1989, 674-675.
14. Carter, A.; Cohen, S. A.; Cooley, N. A.; Murphy, A.; Scutt, J.; Wass, D. F. High activity ethylene trimerisation catalyst based on diphosphine ligands. *Chem. Communication*, 2002, 858-859.
15. Dixon, J. T.; Green, M. J.; Hess, F. M.; Morgan, D. H. Advances in selective ethylene trimerization - a critical overview. *Journal of Organometallic Chemistry* (689), 2004, 3641-3668.
16. Elowe, P. R.; McCann, C.; Pringle, P. G.; Spitzmesser, S. K.; Bercaw, J. E. Nitrogen-Linked Diphosphine Ligands with Ethers Attached to Nitrogen for Chromium-Catalyzed Ethylene Tri- and Tetramerizations. *Organometallics* (25), 2006, 5255-5260.
17. Elowe, P. R.; McCann, C.; Pringle, P. G.; Spitzmesser, S. K.; Bercaw, J. E. Nitrogen-linked diphosphine with ether attached to nitrogen for chromium-catalyzed ethylene tri- and tetramerizations. *Organometallics* (25), 2006, 5255-5260.
18. Jiang, T.; Ning, Y.; Zhang, B.; Li, J.; Wang, G.; Yi, J.; Huang, Q. Preparation of 1-octene by the selective tetramerization of ethylene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* (259), 2006, 161-165.
19. Klemps, C.; Payet, E.; Magna, L.; Saussine, L.; Le Goff, X. F.; Le Floch, P.



- PCNCP ligands in the Chromium-Catalyzed Oligomerization of ethylene: Tri-versus Tetramerization. *Chemistry European Journal* (15), 2009, 8259-8268.
20. McGuinness, D. S.; Wasserscheid, P.; Keim, W.; Morgan, D.; Dixon, J. T.; Bollmann, A.; Maumela, H.; Hess, F.; Englert, U. First Cr(III)-SNS complexes and their use as highly efficient catalysts for the trimerization of ethylene to 1-hexen. *Journal of the American Chemical Society* (125), 2003, 5272-5273.
  21. McGuinness, D. S.; Wasserscheid, P.; Morgan, D. H.; Dixon, J. T. Ethylene trimerization with mixed-donor ligand (N,P,S) chromium complexes: effect of ligand structure on activity and selectivity. *Organometallics* (24), 2005, 552-556.
  22. Overett, M. J.; Blann, K.; Bollmann, A.; Dixon, J. T.; Haasbroek, D.; Killian, E.; Hulisani, M.; McGuinness, D. S.; Morgan, D. H. Mechanistic investigations of the ethylene tetramerization reaction. *Journal of the American Chemical Society* (127), 2005, 10723-10730.
  23. Peitz, S.; Peulecke, N.; Aluri, B. R.; Hansen, S.; Muller, B. H.; Spannenberg, A.; Rosenthal, U.; Al-Hazmi, M. H.; Mosa, F. M.; Wohl, A.; Muller, W. A Selective Chromium catalyst system for the trimerization of ethene and its coordination chemistry. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, 1167-1171.
  24. Schofer, S. J.; Day, M. W.; Henling, L. M.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. Ethylene trimerization catalysts base on chromium complexes with a nitrogen-bridged diphosphine ligand having ortho-methoxyaryl or ortho-thiomethoxy substituents: well-defined catalyst precursors and investigations of the mechanism. *Organometallics* (25), 2006, 2743-2749.
  25. Wass, D. F. Chromium-catalysed ethene trimerization and tetramerization: breaking the rules in olefin oligomerization. *Dalton Transactions*, 2007, 816-819.
  26. Weng, Z.; Teo, S.; Hor, A. T. S. *Dalton Transactions*. 2007, 3493-3498.
  27. Wohl, A.; Muller, W.; Peulecke, N.; Muller, B. H.; Peitz, S.; Heller, D.; Rosenthal, U. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical (297). *Reaction kinetics of the ethene tetramerization catalyst system CrCl<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>, Ph<sub>2</sub>PN(iPr)PPh<sub>2</sub> and MAO: The unexpected and unusual formation of odd-numbered 1-olefins*, 2009, 1-8.

28. Zhang, J.; Braunstein, P.; Hor, A. T. S. Highly selective chromium(III) ethylene trimerization catalysts with [NON] and [NSN] heteroscorpionate ligands. *Organometallics* (27), 2008, 4277-4279.
29. Zhang, J.; Li, A.; Hor, A. Ligand effect on ethylene trimerization with [NNN]-heteroscorpionate. *Dalton Transactions*, 2009, 9327-9333.
30. Junges, F.; Kuhn, M. C. A.; Dos Santos, A. H. D. P.; Rabello, C. R. K.; Thomas, C. M.; Carpentier, J. F.; Casagrande Jr., O. L. Chromium catalysts based on tridentate pyrazolyl ligands for ethylene oligomerization. *Organometallics* (26), 2007, 4010-4014.
31. McGuinness, D. S.; Wasserscheid, P.; Keim, W.; Hu, C.; Englert, U.; Dixon, J. T.; Grove, C. Novel Cr-PNP complexes as catalysts for the trimerisation of ethylene. *Chem.Communication*, 2003, 334-335.
32. Andes, C.; Harkins, S. B.; Murtuza, S.; Oyler, K.; Sen, A. New tantalum-base catalyst system for the selective trimerization of ethene to 1-hexene. *Journal of American Chemical Society* (123), 2001, 7423-7424.
33. Muller, R. A.; Tsurugi, H.; Saito, T.; Yanagawa, M.; Oda, S.; Mashima, K. New tantalum ligand-free catalyst system for highly selective trimerization of ethylene affording 1-hexene: new evidence of a metallocycle mechanism. *Journal of American Chemical Society* (131), 2009, 5370-5371.
34. Wu, T.; Yanlong, Q.; Huang, J. Catalytic trimerization of ethylene by half-sandwich titanium complexes bearing a pedant ethereal group. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* (214), 2004, 227-229.
35. Hagen, H.; Kretschmer, W. P.; van Buren, F. R.; Hessen, B.; van Oeffelen, D. A. Selective ethylene trimerization: A study into the mechanism and the reduction of PE formaticon. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* (248), 2006, 237-247.
36. Suzuki, Y.; Kinoshita, S.; Shibahara, A.; Ishii, S.; Kawamura, K.; Inoue, Y.; Fujita, T. Trimerization of ethylene to 1-hexene with titanium complexes bearing phenoxy-imine with pedant donors combined with MAO. *Organometallics* (29), 2010, 2394-2396.

37. Otten, E.; Batinas, A. A.; Meetsma, A.; Hessen, B. Versatile coordination of cyclopentadienyl-arene ligands and its role in titanium-catalyzed ethylene trimerization. *Journal of American Chemical Society (131)*, 2009, 5298-5312.
38. Huang, J.; Wu, T.; Qian, Y. Ethylene trimerization with a half-sandwich titanium complex bearing a pedant thienyl group. *Chemical Communication*, 2003, 2816-2817.
39. Deckers, P. J. W.; Hessen, B.; Teuben, J. H. Catalytic trimerization of ethene with highly active cyclopentadienyl-arene titanium catalysts. *Organometallics (21)*, 2002, 5122-5135.
40. Deckers, P. J. W.; Hessen, B.; Teuben, J. H. Switching a catalyst system from ethene polymerization to ethene trimerization with a hemilabile ancillary ligand. *Angew.Chem. International (40)*, 2001, 2516-2519.
41. Uglea, C. V. *Oligomer Technology and Applications*; Marcel Dekker, INC., 1998.
42. Kissin, Y. V. *ALKENE POLYMERIZATION REACTIONS WITH TRANSITION METAL CATALYSTS*, Primeira ed.; Elsevier, 2008.
43. McGuinness, D. S. Olefin Oligomerization via Metallacycles: Dimerizations, Trimerization, Tetramerization, and Beyond. *Chemical Reviews (111)*, 2011, 2321-2341.
44. Rothenberg, G. *Catalysis - concepts and green applications*; Wiley-VCH, 2008.
45. Mol, J. C. Industrial applications of olefin metathesis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical (213)*, 2004, 39-45.
46. Kulkarni, S. A.; Mukhopadhyay, S.; Bhaduri, S. *Journal of Organometallic Chemistry (694)*. 2009, 1297-1307.
47. Steynberg, P. J.; Huyser, J. J.; Stark, K. B.; Steynberg, J. P.; Grové, C.; van Rensburg, W. J. A DFT study toward the mechanism of chromium-catalyzed ethylene trimerization. *Organometallics (23)*, 2004, 1207-1222.
48. Smith, T. F. S.; Chudek, J. A.; Hunter, G.; McQuire, G. W.; Rochester, C. H. 29Si

- magic-angle spinning NMR study of Phillips catalysts: Multi-exponential spin-lattice relaxation resulting from adsorption of paramagnetic chromium species onto a silica surface. *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions (92)*, 1996, 453-460.
49. Barton, J. K.; Rehmann, J. P. <sup>1</sup>H NMR studies of Tris(phenanthroline) metal complexes bound to oligonucleotides: structural characterizations via selective paramagnetic relaxation. *Biochemistry (29)*, 1990, 1710-1717.
  50. Wright, P. E.; Cookson, D. J.; Hayes, M. T. NMR study of the interaction of plastocyanin with chromium(III) analogues of inorganic electron transfer reagents. *Biochimica et Biophysica Acta (591)*, 1980, 162-176.
  51. McGlinchey, M. J.; Downton, P. A.; Mailvaganam, B.; Frampton, C. S.; Sayer, B. G. Unequivocal proof of slowed chromium tricarbonyl rotation in a sterically crowded arene complex: An X-ray crystallographic and variable temperature high field NMR study of (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>3</sub>. *Journal of American Chemical Society (112)*, 1989, 27-32.
  52. Bardet, M.; Gerbaud, G.; Hediger, S.; Gabelle, A. Synthesis and solid-state NMR study of chromium complexes of per(3,6-anhydro)-α-cyclodextrin base polymers. *Carbohydrate Polymers (73)*, 2008, 64-73.
  53. Kohn, R. D. Reactivity of chromium complexes under spin control. *Angewandte Chemie (47)*, 2008, 245-247.
  54. Moss, J. R.; Fletcher, J. C. Q.; Klatt, G.; Blom, B. Computational investigation of ethene trimerization catalysed by cyclopentadienyl chromium complexes. *Inorganica Chimica Acta (360)*, 2007, 2890-2896.
  55. Duchateau, R.; Burchell, T. J.; Gambarotta, S.; Sim, Y.; Mason, C. B.; Jadri, A. Isolation of single-component trimerization and polymerization chromium catalysts: the role of the metal oxidation state. *Angewandte Chemie (47)*, 2008, 9717-9721.
  56. Gambarotta, S.; Gorelsky, S. I.; Nikiforov, G. B.; Vidyaratne, I.; Korobkov, I.; Duchateau, R. Isolation of a self-activating ethylene trimerization catalyst. *Angewandte Chemie (48)*, 2009, 6552-6556.

57. Bianchini, C.; Cole-Hamilton, D. J.; van Leeuwen, P. W. N. M. *Catalysis by metal complexes: olefin upgrading catalysis by nitrogen-based metal complexes I*; Springer, 2011; Vol. 35.
58. Talsi, P. E.; Zakharov, V.; Bryliakov, K. P.; Lyakin, O. Y.; Panchenko, V. N.; Skobelev, I. Y. In situ EPR monitoring of chromium species formed during Cr-Pyrroly ethylene trimerization catalyst formation. *Organometallics* (29), 2010, 2943-2950.
59. van Leeuwen, P. W. N. M.; Tschan, M. J. L.; Clément, N. D. New processes for the selective production of 1-octene (255). *Coordination Chemistry Reviews*, 2011, 1499-1517.
60. Sa, S.; Lee, S. M.; Kim, S. Y. Chromium-based ethylene tetramerization with diphosphinoamines bearing pendent amine donors. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical* (378), 2013, 17-21.
61. Overett, M. J.; Blann, K.; Bollmann, A.; Dixon, J. T.; Hess, F.; Killian, E.; Maumela, H.; Morgan, D. H.; Neveling, A.; Otto, S. Ethylene trimerization and tetramerization catalysts with polar-substituted diphosphinoamine ligands. *Chemical Communication*, 2005, 622-624.
62. Kuhlmann, S.; Blann, K.; Bollmann, A.; Dixon, J. T.; Killian, E.; Maumela, M. C.; Maumela, H.; Morgan, D. H.; Prétorius, M.; Taccardi, N.; Wasserscheid, P. N-substituted diphosphinoamines: toward rational ligand design for the efficient tetramerization of ethylene. *Journal of Catalysis* (245), 2007, 279-284.
63. Blann, K.; Bollmann, A.; de Bod, H.; Dixon, J. T.; Killian, E.; Nongodlwana, P.; Mumela, M. C.; Maumela, H.; McConnell, A. E.; Morgan, D. H.; Overett, M. J.; Prétorius, M.; Kuhlmann, S.; Wasserscheid, P. Ethylene tetramerization: subtle effects exhibited by N-substituted diphosphinoamine ligands. *Journal of Catalysis* (249), 2007, 244-249.
64. Killian, E.; Blann, K.; Bollmann, A.; Dixon, J. T.; Kuhlmann, S.; Maumela, M. C.; Maumela, H.; Morgan, D. H.; Nongodlwana, P.; Overett, M. J.; Pretorius, M.; Hofener, K.; Wasserscheid, P. The use of bis(diphenylphosphino)amines with N-

Aryl functionalities in selective ethylene tri- and tetramerization. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* (270), 2007, 214-218.

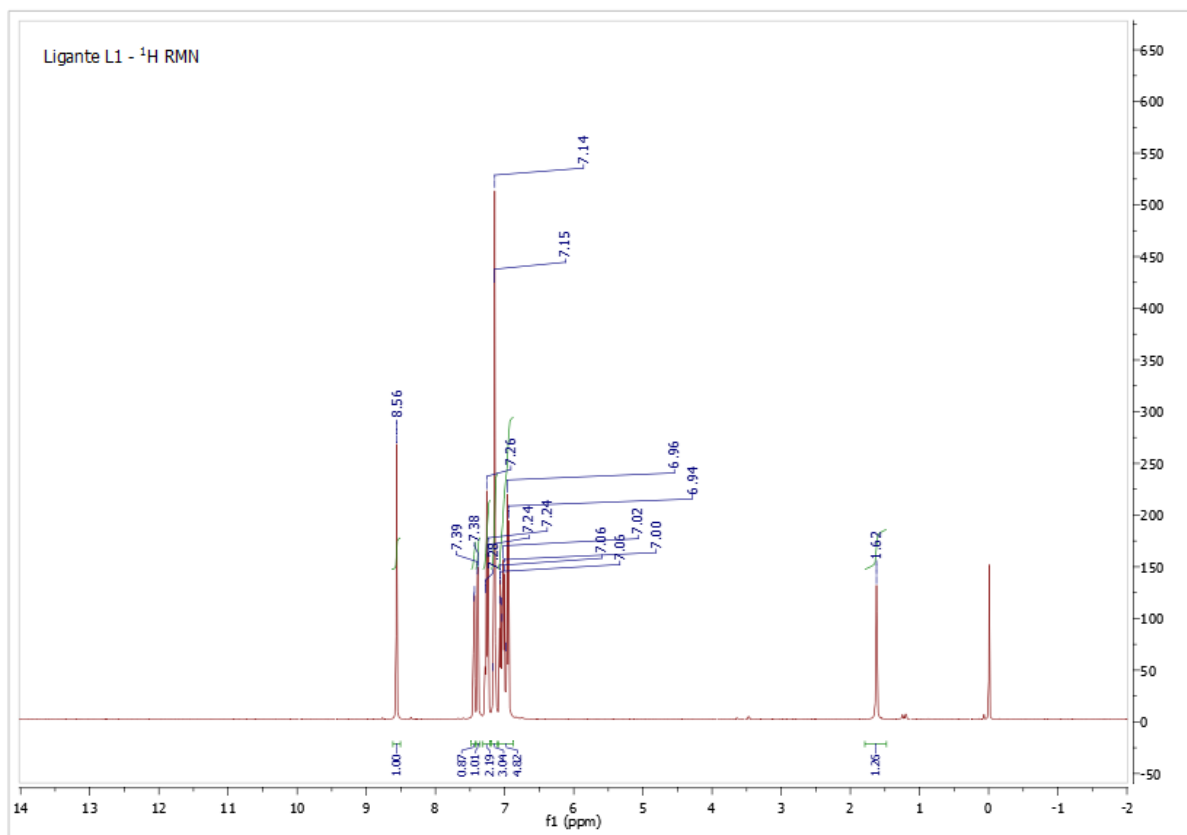
65. Kilpatrick, A. F. R.; Kulangara, S. V.; Cushion, M. G.; Duchateau, R.; Mountford, P. Synthesis and ethylene trimerization capability of new chromium(II) and chromium(III) heteroscorpionate complexes. *Dalton Transactions* (39), 2010, 3653-3664.
66. McGuinness, D. S.; Gibson, V. C.; Wass, D. F.; Steed, J. W. Bis(carbene)pyridine complexes of Cr(III): exceptionally active catalysts for the oligomerization of ethylene. *Journal of American Chemical Society* (125), 2003, 12716-12717.
67. Aluri, B. R.; Peulecke, N.; Peitz, S.; Spannenberg, A.; Muller, B. H.; Schulz, S.; Drexler, H. J.; Heller, D.; Al-Hazmi, M. H.; Mosa, F. M.; Wohl, A.; Muller, W.; Rosenthal, U. Coordination chemistry of new selective ethylene trimerization ligand PNP and tests in catalysis. *Dalton Transactions* (39), 2010, 7911-7920.
68. Albahily, K.; Shaikh, Y.; Ahmed, Z.; Korobkov, I.; Gambarotta, S.; Duchateau, R. Isolation of a self-activating ethylene trimerization catalyst of a Cr-SNS. *Organometallics* (30), 2011, 4159-4164.
69. McGuinness, D. S.; Brown, D. B.; Tooze, R. P.; Hess, F. M.; Dixon, J. T.; Slawin, A. M. Z. Ethylene trimerization with Cr-PNP and Cr-SNS complexes: effect of ligand structure, metal oxidation state, and role of activator on catalysis. *Organometallics* (25), 2006, 3605-3610.
70. Wang, D.; Liu, S.; Zeng, Y.; Sun, W. H.; Redshaw, C. 2-Benzimidazolyl-N-phenylquinoline-8-carboxamide chromium(III) trichlorides: Synthesis and application for ethylene oligomerization and polymerization. *Organometallics* (30), 2011, 3001-3009.
71. Wass, D. F. C. L. WO 02/04119. **2002**.
72. Reagan, W. K. EP 0417477. *Phillips Petroleum Company***1991**.
73. Knudsen, R. D.; Freeman, J. W.; Lashier, M. E. US 5563312. *Phillips Petroleum***1996**.

74. Freeman, J. K.; Buster, J. L.; Knudsen, R. D. US 5856257. *Phillips Petroleum Company***1999**.
75. Aoyama, T.; Mimura, H.; Yamamoto, T.; Oguri, M.; Koie, Y. JP 09176299. *Tosoh Corporation***1997**.
76. Aoyama, T.; Mimura, H.; Yamamoto, T.; Oguri, M.; Koie, Y. JP 09268134. *Tosoh Corporation***1997**.
77. Maumela, H.; Morgan, D. H.; Bollmann, A. Sasol Technology (Pty Ltda). *WO 03053890***2001**.
78. Wass, D. F. BP Chemicals Ltd. *WO 02/04119***2002**.
79. Han, T. K.; Ok, M. A.; Chae, S. S.; Kang, S. O. SK Energy Corporation. *WO 2008/088178***2008**.
80. Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*; Wiley - Interscience Publication, 1986.
81. de la Tabla, L. O.; Matas, I.; Palma, P.; Álvarez, E.; Cámpora, J. Nickel and Palladium Complexes with New Phosphinito-Imine Ligands and Their Application as Ethylene Oligomerization Catalysts. *Organometallics* (31)**2012**, 1006-1016.
82. Hill, A. F. *Organotransition Metal Chemistry*; Royal Society of Chemistry, 2002.
83. House, J. E. *Inorganic Chemistry*; Elsevier, 2008.
84. Nomura, K.; Zhang, S. Design of Vanadium complex catalysts for precise olefin polymerization. *Chemical Reviews* (111), 2011, 2342–2362.
85. Chen, X.; Zhang, L.; Liang, T.; Hao, X.; Sun, W. H. 2-(7-methyl-1H-benzoimidazol-2-yl)-6-(1-aryliminoethyl)pyridinylnickel complexes: synthesis, characterization and their ethylene oligomerization. *Comptes rendus - Chimie*, 2010 (13), 1450-1459.
86. Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G. *Inorganic Chemistry*, Second Edition ed.; Pearson, 2005.

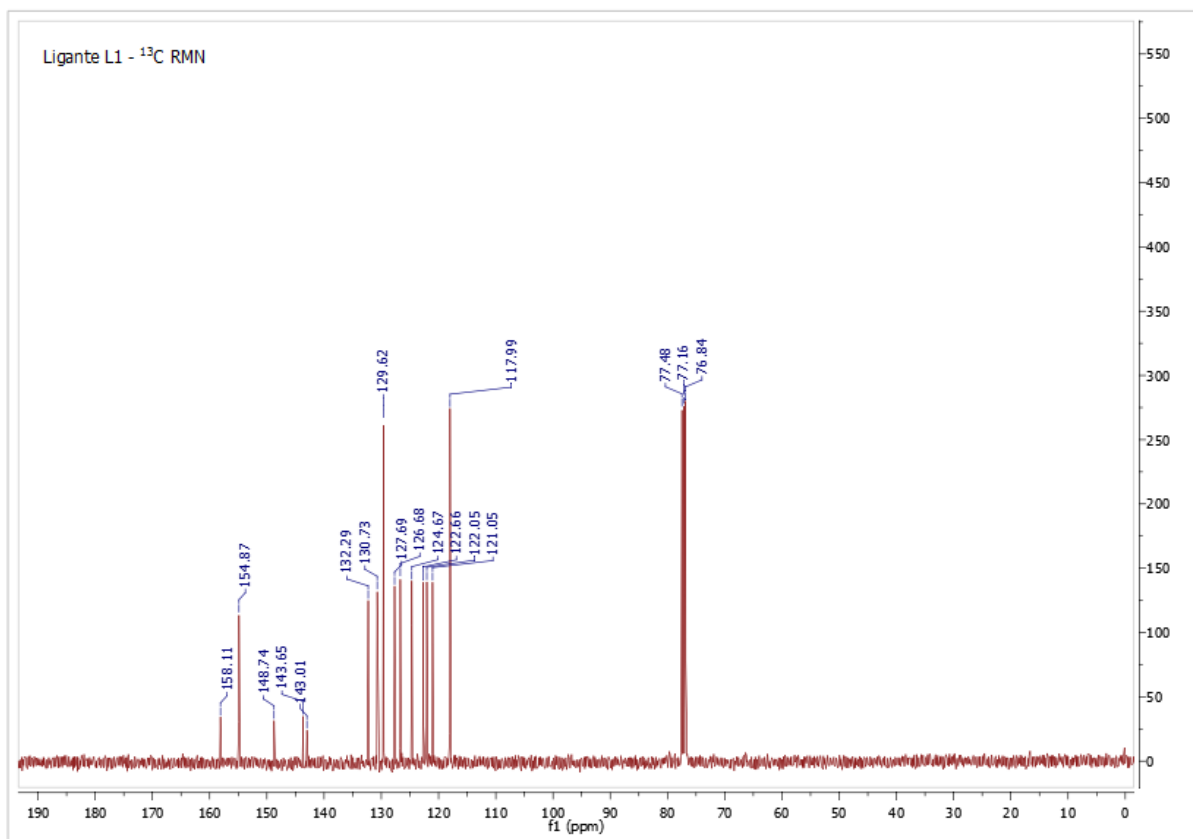
87. Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L.; Medhi, O. K. *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4th ed.; Pearson Education, 2006.
88. Randall, J. C. A review of high resolution liquid <sup>13</sup>Carbon Nuclear Magnetic Resonance characterizations of ethylene-base polymers. *Polymers Reviews* (29)**1989**, 201-317.
89. Furumiya, A.; Akana, Y.; Ushida, Y.; Masuda, T.; Nakajima, A. Relationship between molecular characteristics and physical properties of linear low density polyethylene. *Pure & Appl. Chem.* (57), 1985, 823-832.
90. Richardson, M. J. Characterization of the cure of resins by differential scanning calorimetry. *Pure & Appl. Chem.* (64), 1992, 1789-1800.
91. Teramoto, Y. Thermal Analysis: as a method of material characterization - A Review. *Analytical Sciences* (6), 1990, 635-643.
92. Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry: A comprehensive Text*, 3rd ed.; Wiley, 1972.
93. Zhang, J.; Braunstein, P.; Hor, A. T. S. *Organometallics***2008**.



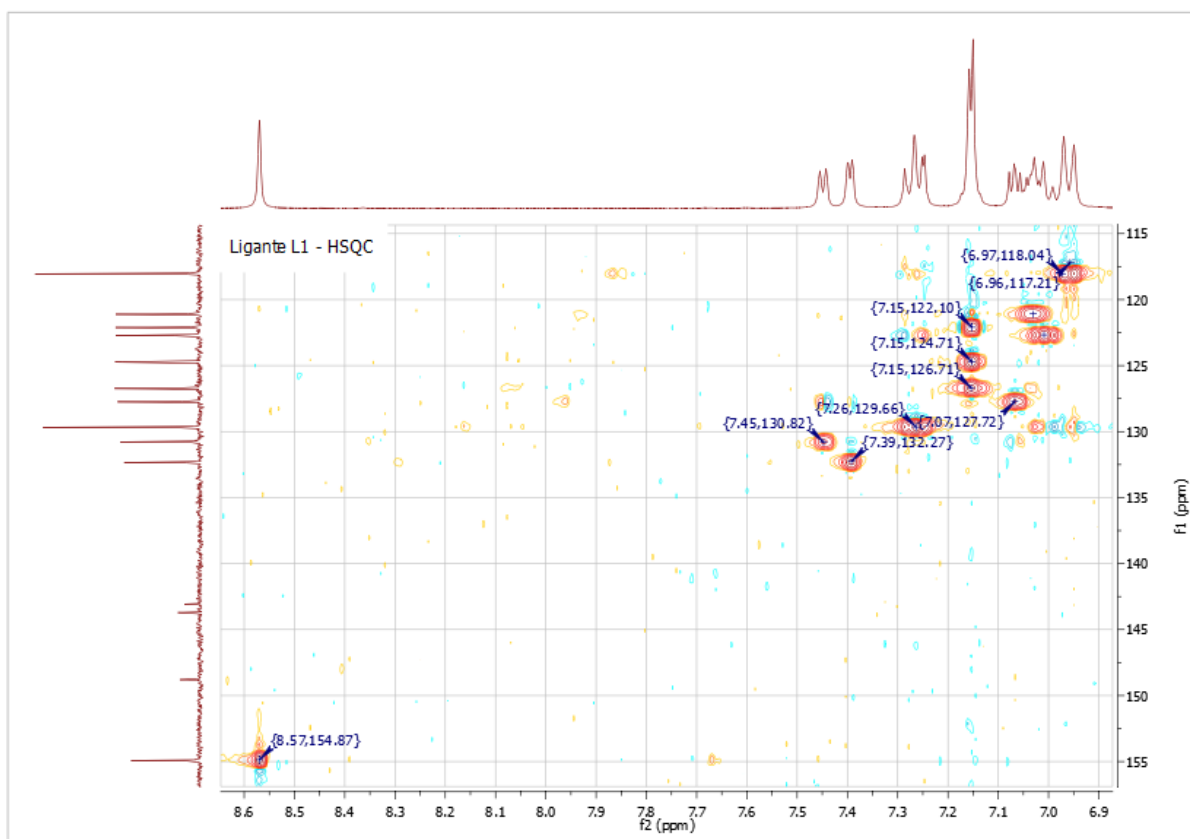
## 8. ANEXOS



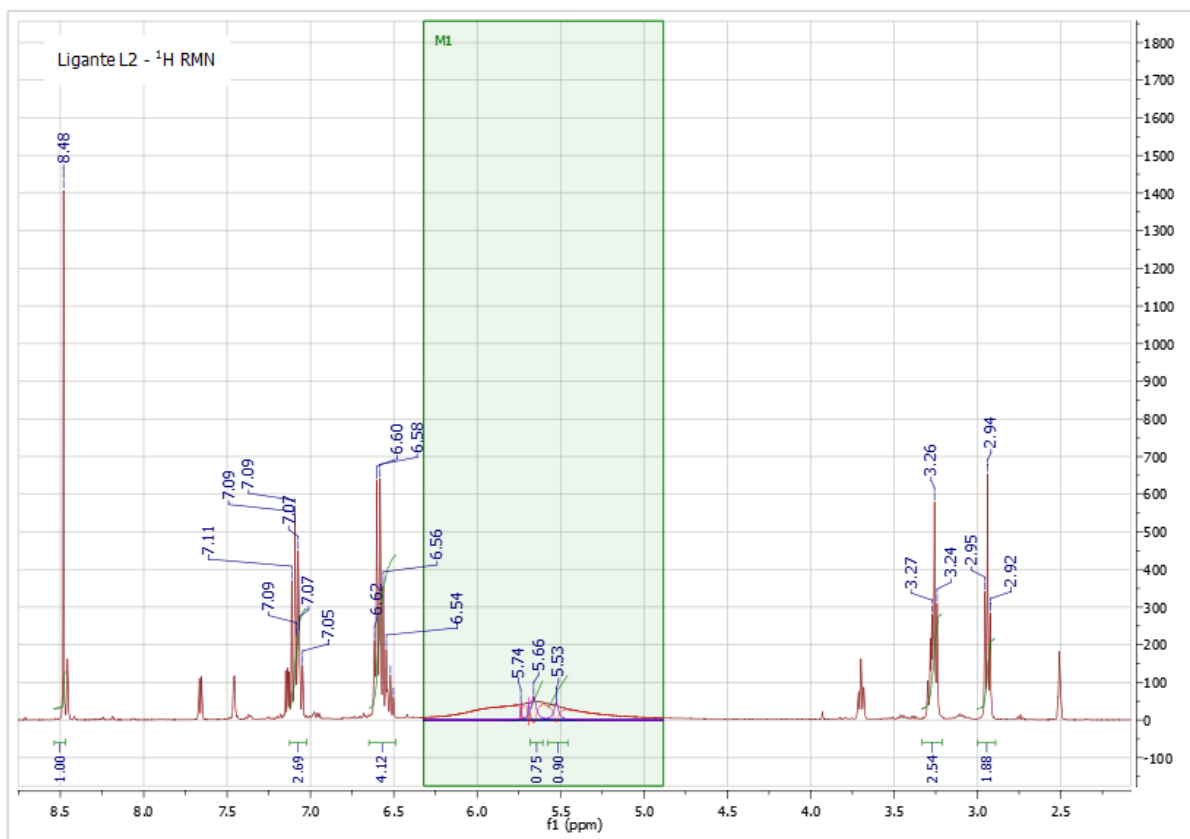
**Figura A1** – Espectro de RMN $^1\text{H}$ CDCl $_3$ do ligante L1 obtido em experimento realizado em equipamento Varian 400 MHz WB Premium Shielded, operando a 25°C (Centro de Tecnologia e Inovação Braskem). O singlete em 1,62 ppm denota a presença de água no clorofórmio deuterado.



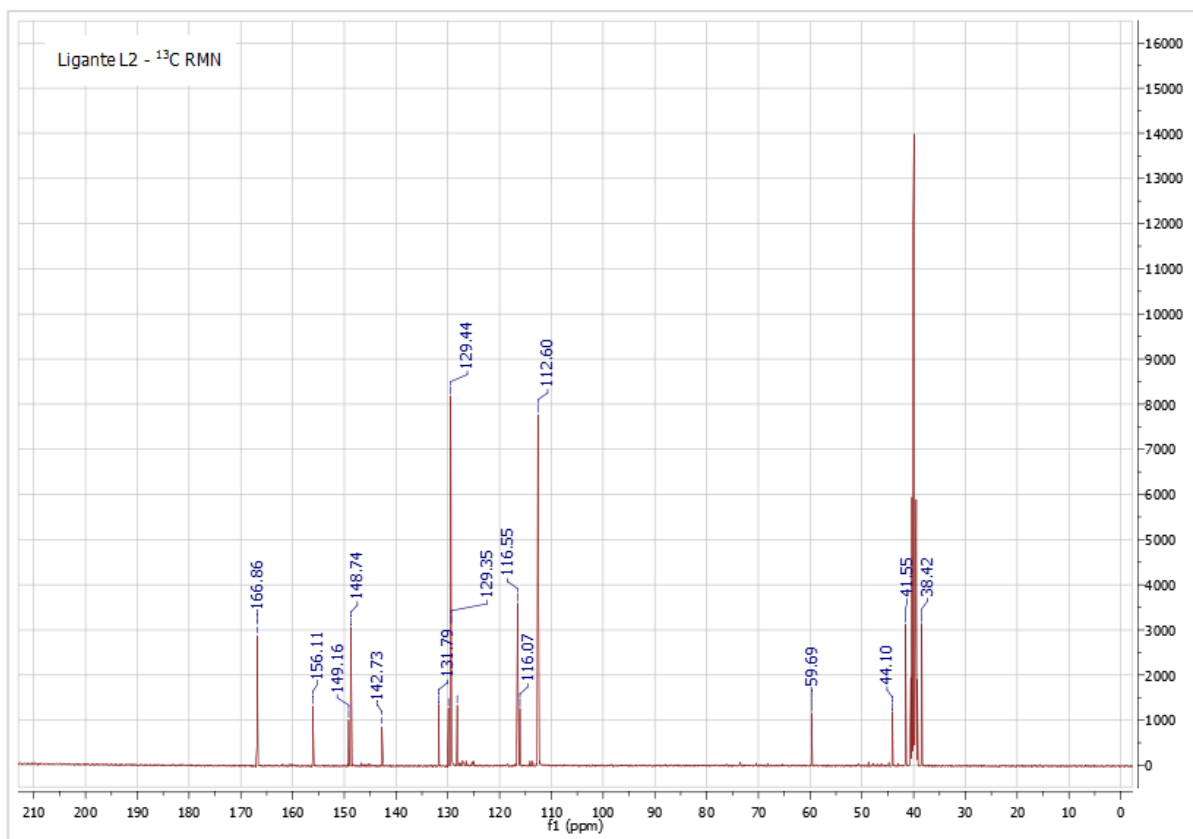
**Figura A2** – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ CDCl $_3$ do ligante L1 obtido em experimento realizado em equipamento Varian 400 MHz WB Premium Shielded, operando a 25°C e a 100 MHz (Centro de Tecnologia e Inovação Braskem).



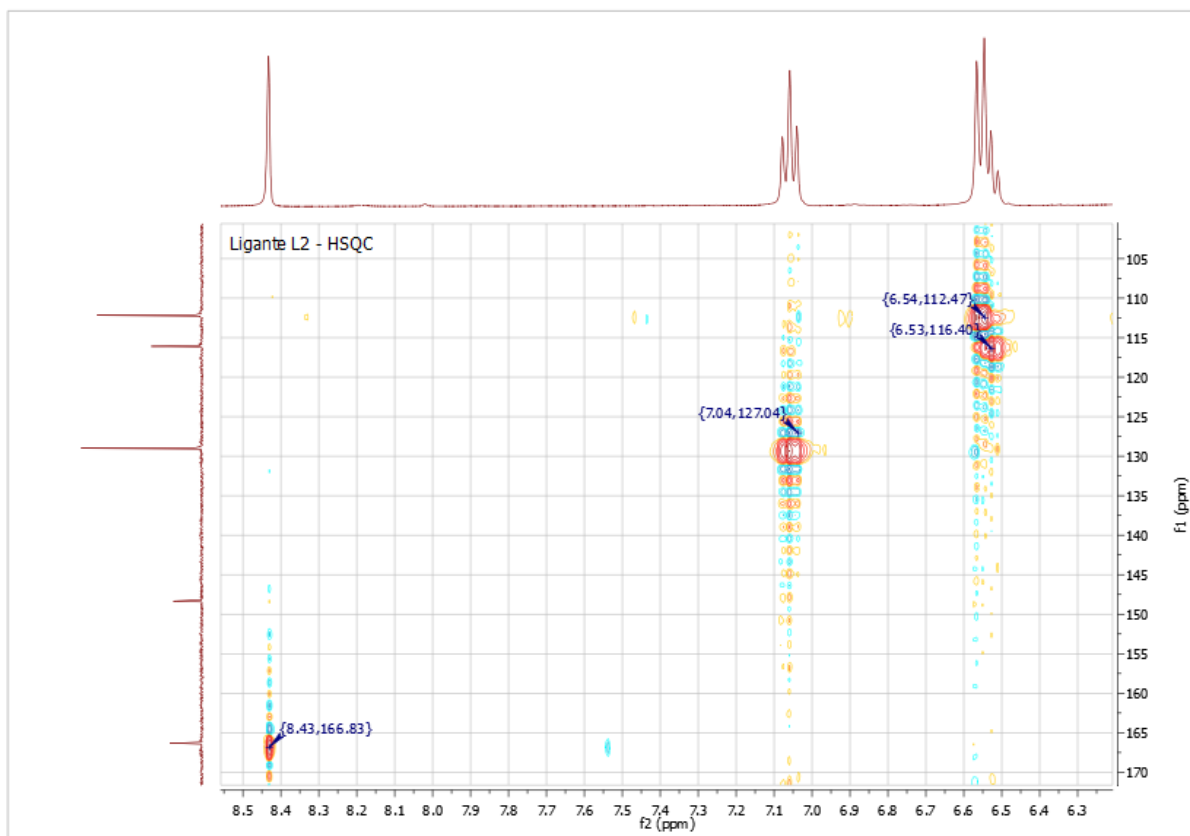
**Figura A3** – Espectro de RMNHSQCCDCl<sub>3</sub>do ligante L1 obtido em experimento realizado em equipamento Varian 400 MHz WB Premium Shielded, operando a 25°C (Centro de Tecnologia e Inovação Braskem).



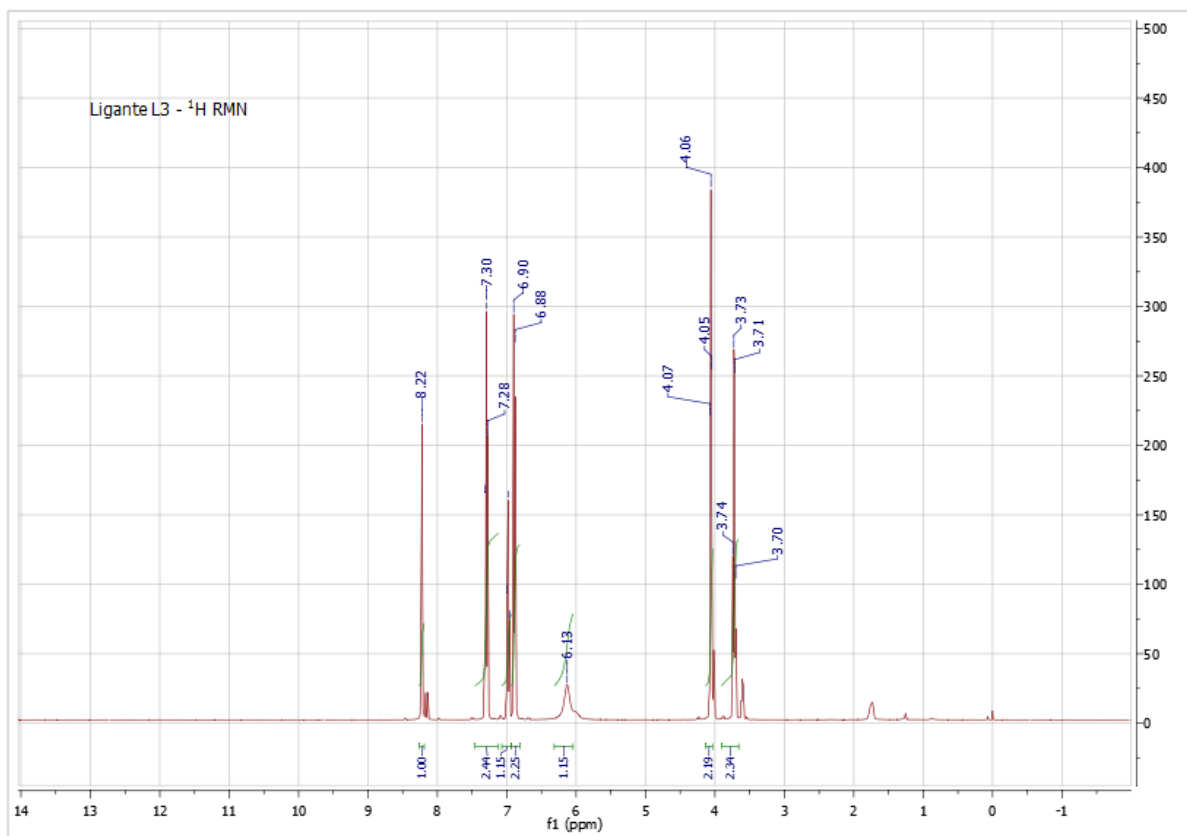
**Figura A4** – Espectro de RMN $^1\text{H}$ DMSO do ligante L2 obtido em experimento realizado em equipamento Varian 400 MHz WB Premium Shielded, operando a 25°C (Centro de Tecnologia e Inovação Braskem).



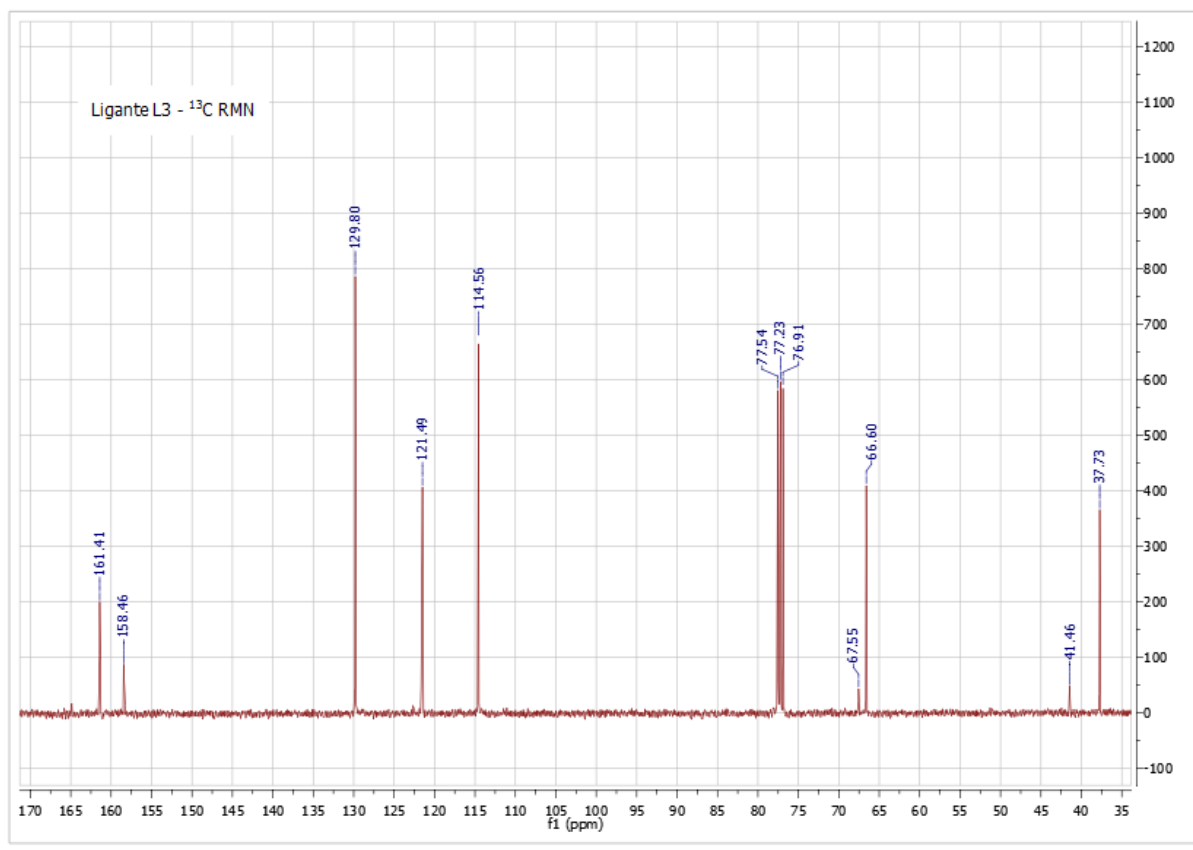
**Figura A5** – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$  CDMSO do ligante L2 obtido em experimento realizado em equipamento Varian 400 MHz WB Premium Shielded, operando a 25°C e a 100 MHz (Centro de Tecnologia e Inovação Braskem).



**Figura A6** – Espectro de RMNHSQCDMSO do ligante L2 obtido em experimento realizado em equipamento Varian 400 MHz WB Premium Shielded, operando a 25°C (Centro de Tecnologia e Inovação Braskem).

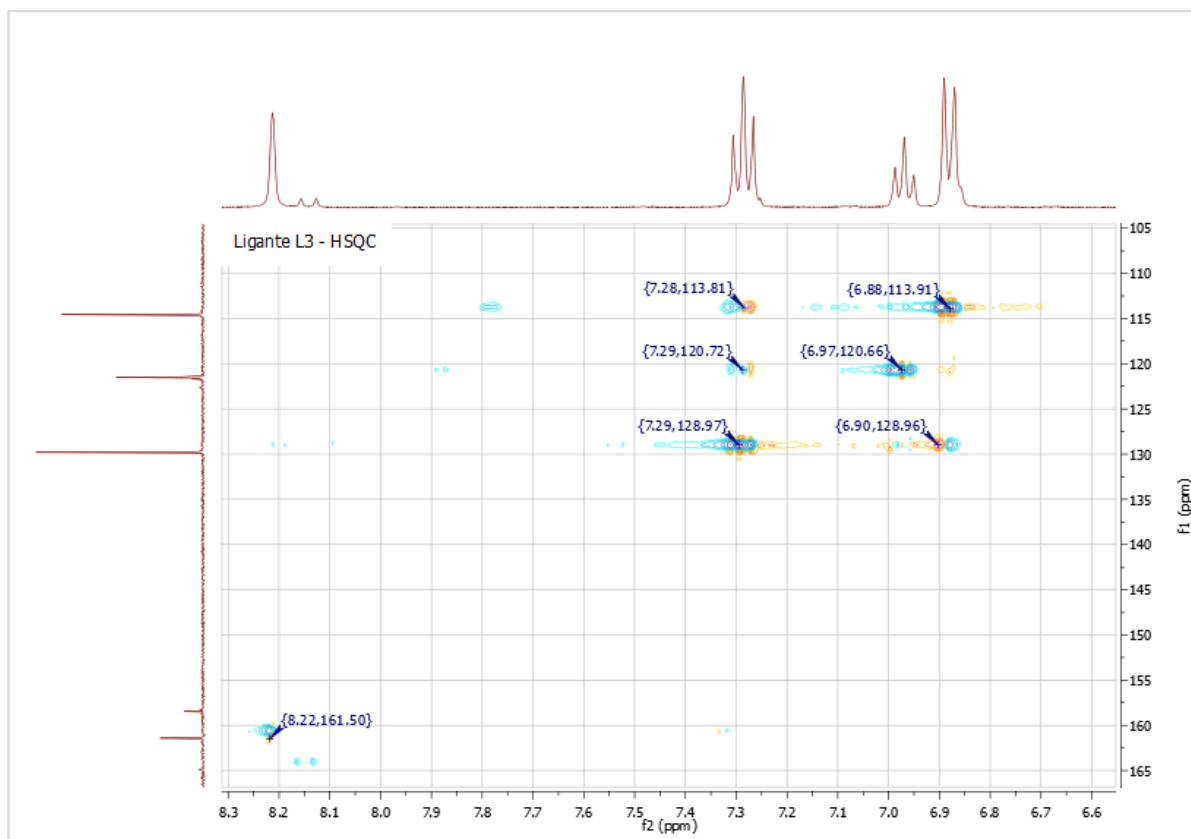


**Figura A7** – Espectro de RMN $^1\text{H}$ CDCl $_3$  do ligante L3 obtido em experimento realizado em equipamento Varian 400 MHz WB Premium Shielded, operando a 25°C (Centro de Tecnologia e Inovação Braskem).

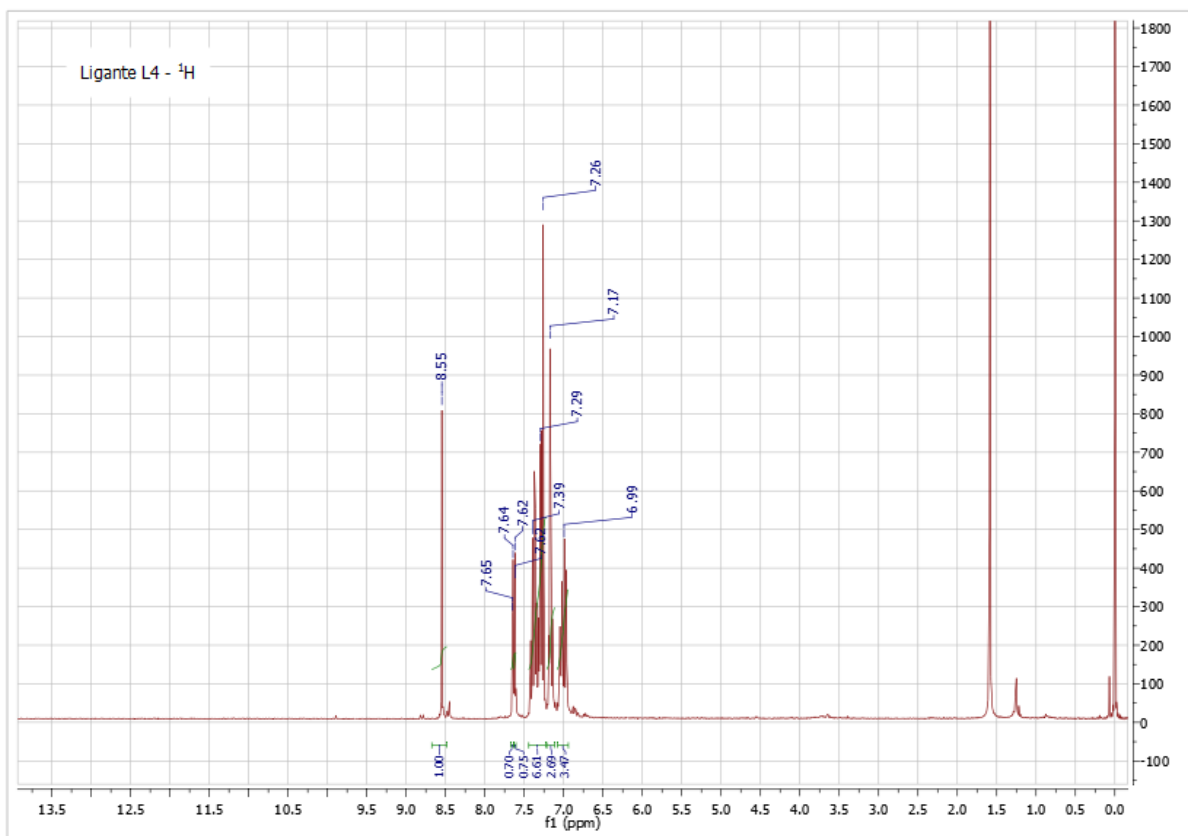


**Figura A8** – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ CCDCl $_3$  do ligante L3 obtido em experimento realizado em equipamento Varian Varian 400 MHz WB Premium Shielded, operando a 25°C e a 100 MHz (Centro de Tecnologia e Inovação Braskem).

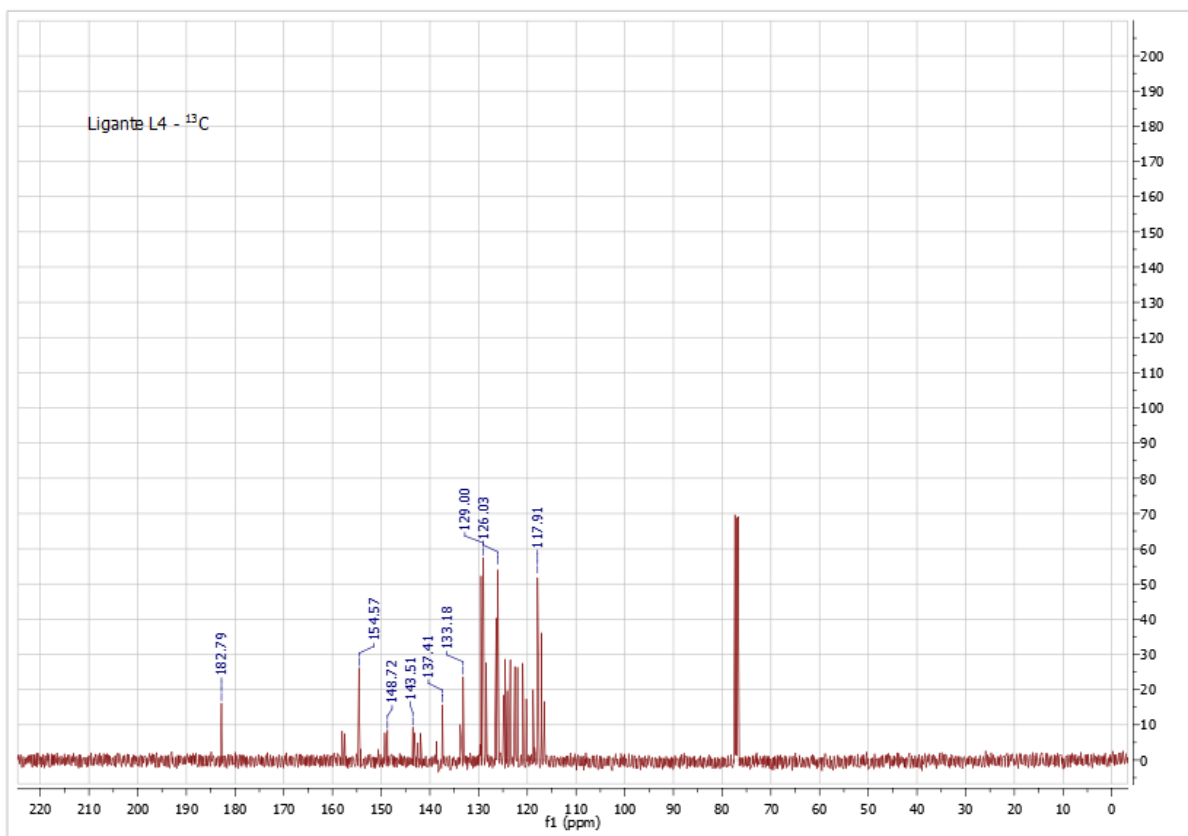




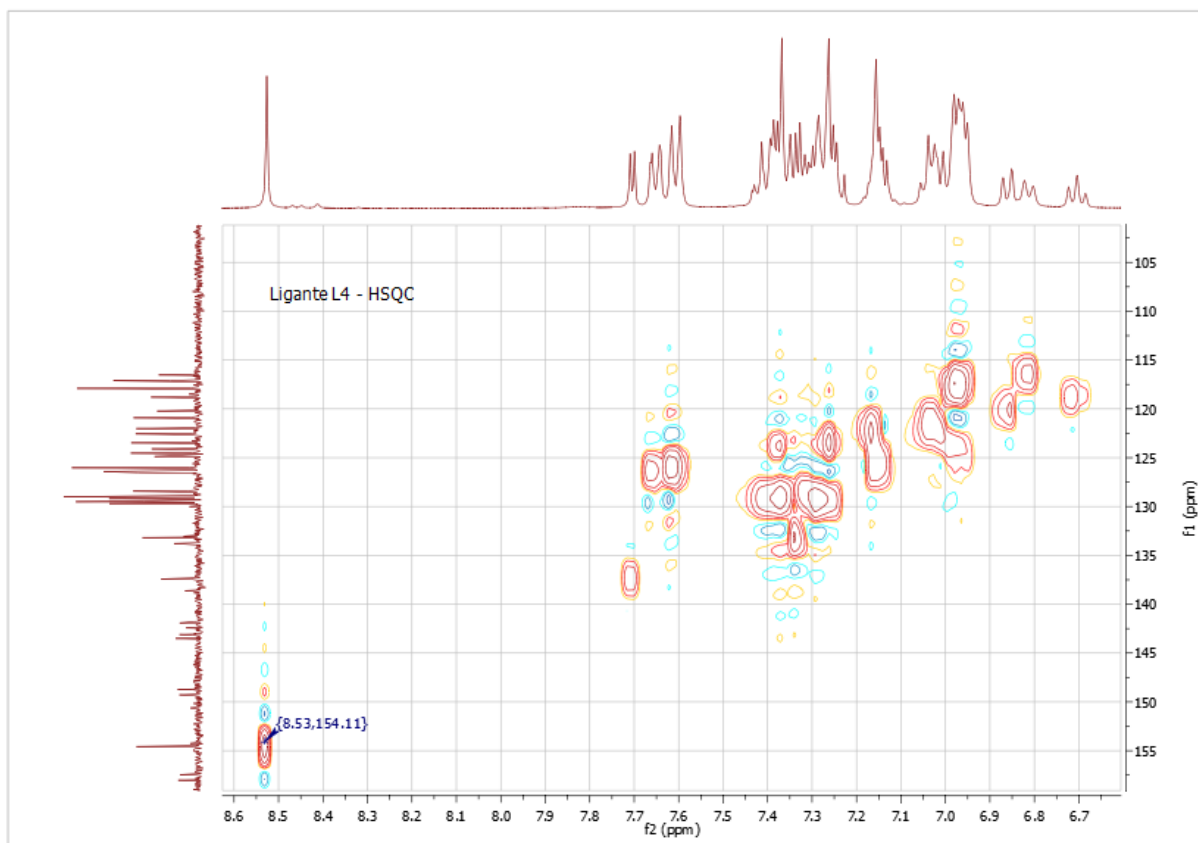
**Figura A9** – Espectro de RMN HSQCCDCl<sub>3</sub> do ligante L3 obtido em experimento realizado em equipamento Varian 400 MHz WB Premium Shielded, operando a 25°C (Centro de Tecnologia e Inovação Braskem).



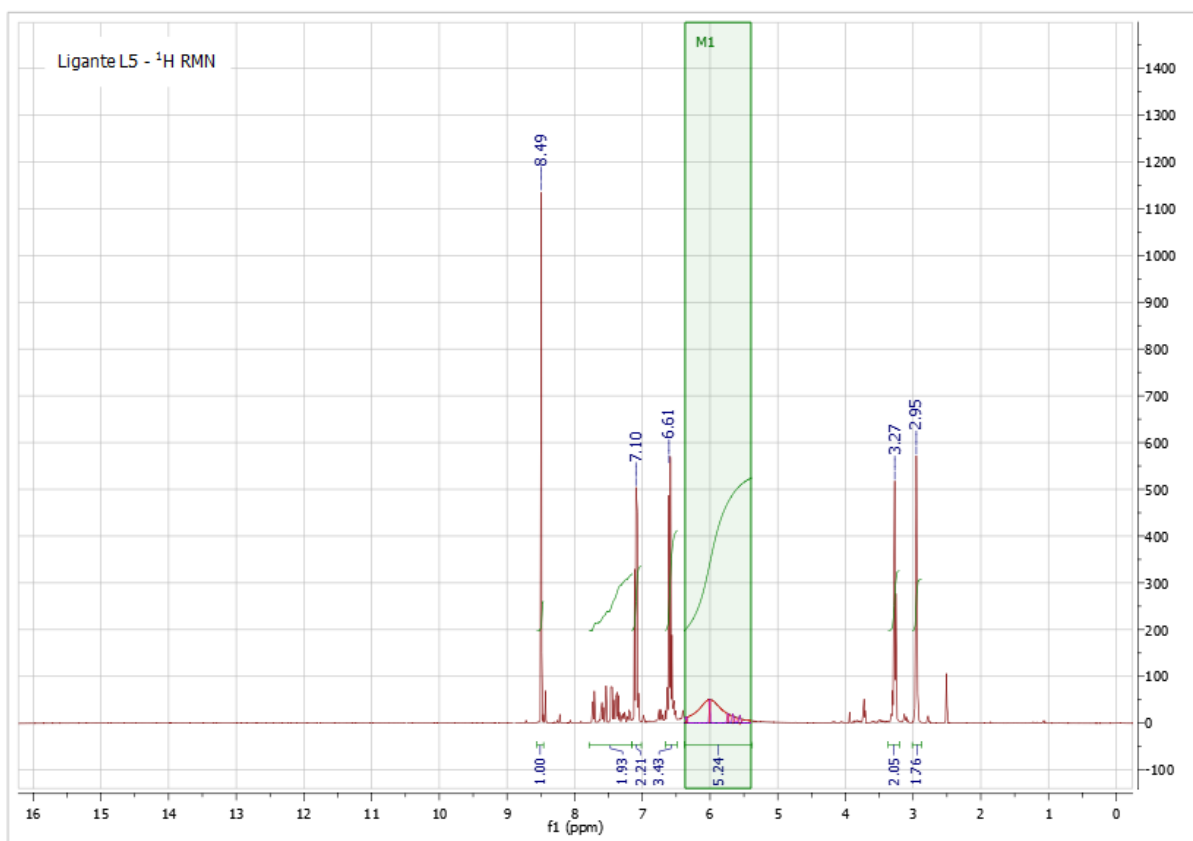
**Figura A10** – Espectro de  $\text{RMN}^1\text{HCDCl}_3$  do ligante L4 obtido em experimento realizado em equipamento Varian 400 MHz WB Premium Shielded, operando a  $25^\circ\text{C}$  (Centro de Tecnologia e Inovação Braskem). O singlete em 1,62 ppm denota a presença de água no clorofórmio deuterado.



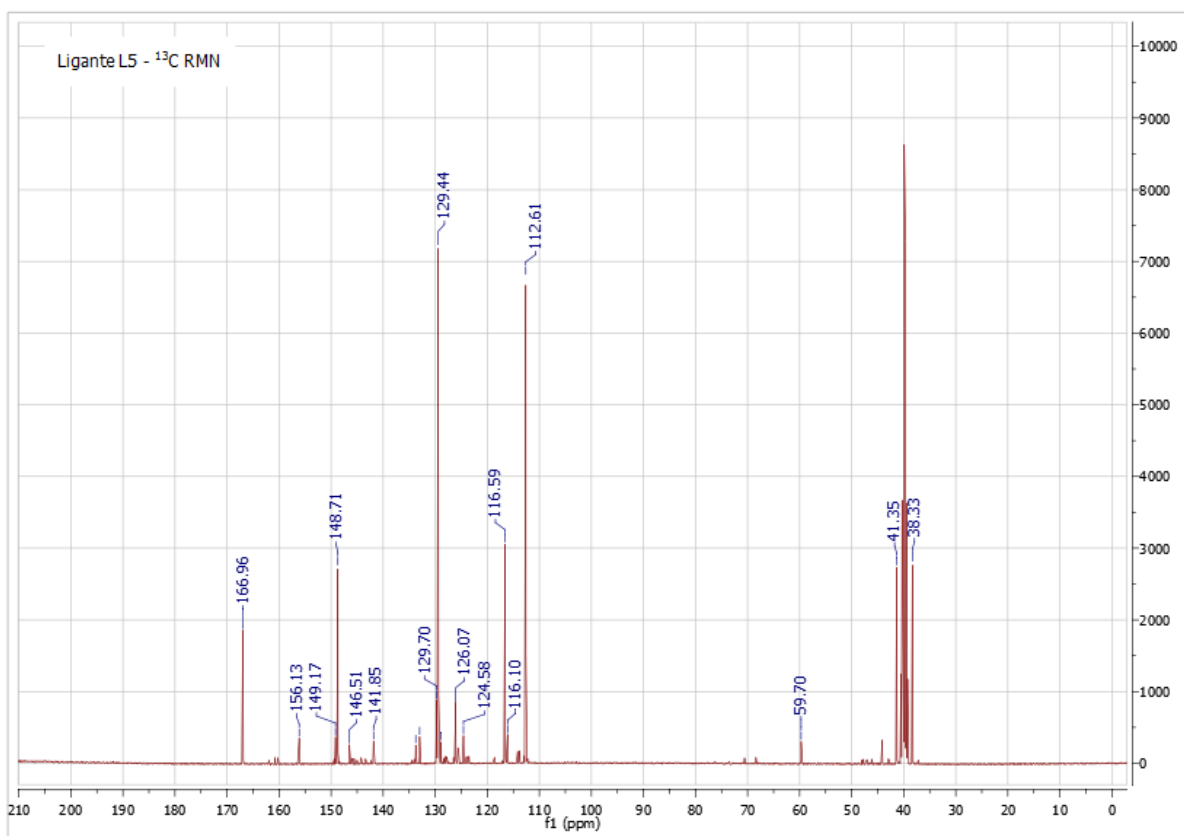
**Figura A11** – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ CDCl $_3$  do ligante L4 obtido em experimento realizado em equipamento Varian 400 MHz WB Premium Shielded, operando a 25°C e a 100 MHz (Centro de Tecnologia e Inovação Braskem).



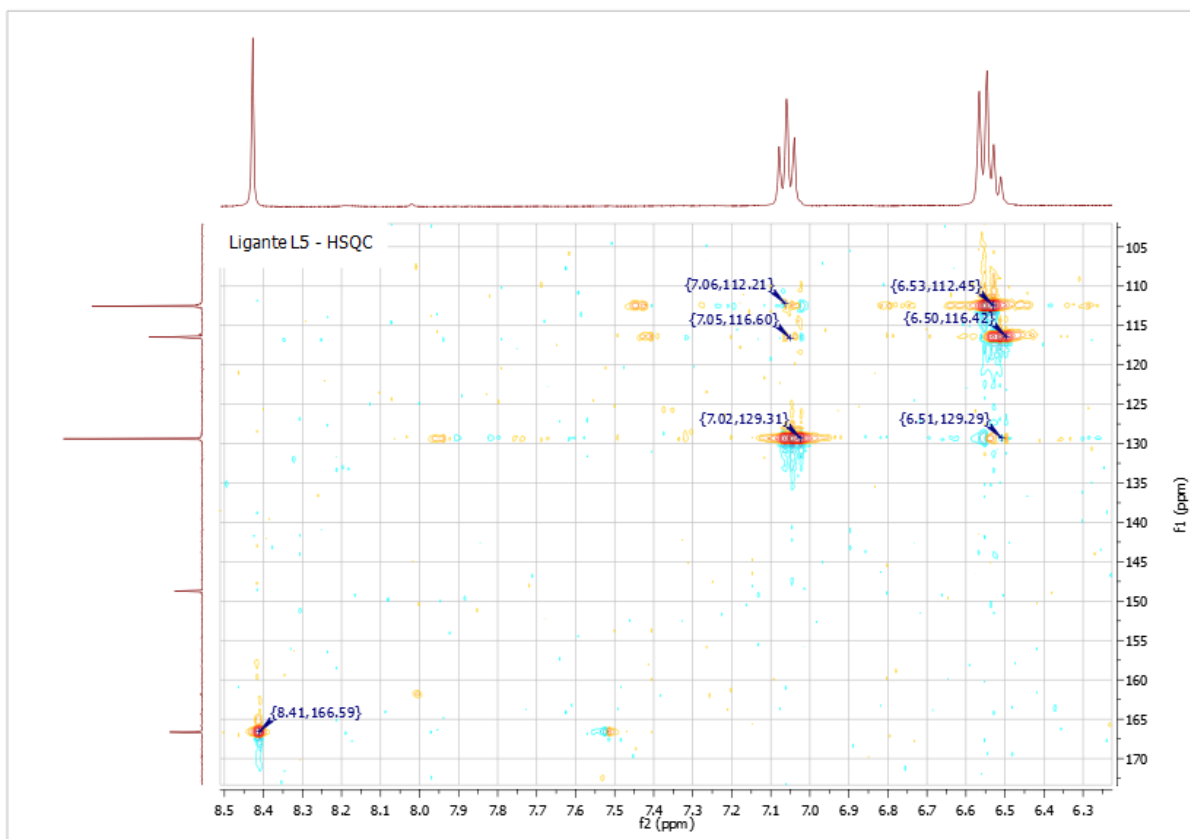
**Figura A12** – Espectro de RMN HSQC $\text{CDCl}_3$  do ligante L4 obtido em experimento realizado em equipamento Varian 400 MHz WB Premium Shielded, operando a 25°C (Centro de Tecnologia e Inovação Braskem).



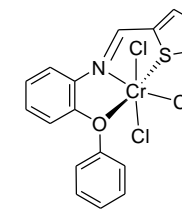
**Figura A13** – Espectro de RMN $^1\text{H}$ DMSO do ligante L5 obtido em experimento realizado em equipamento Varian 400 MHz WB Premium Shielded, operando a 25°C (Centro de Tecnologia e Inovação Braskem).



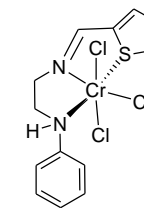
**Figura A13** – Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ CDMSO do ligante L5 obtido em experimento realizado em equipamento Varian 400 MHz WB Premium Shielded, operando a 25°C e a 100 MHz (Centro de Tecnologia e Inovação Braskem).



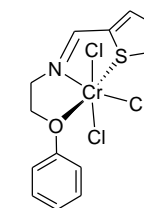
**Figura A14** – Espectro de RMN HSQCDMSO do ligante L5 obtido em experimento realizado em equipamento Varian 400 MHz WB Premium Shielded, operando a 25°C (Centro de Tecnologia e Inovação Braskem).



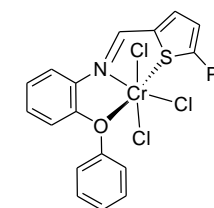
PC1



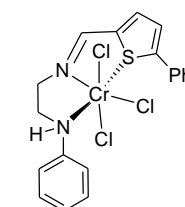
PC2



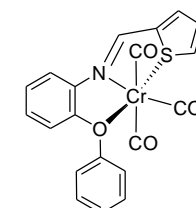
PC3



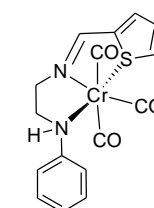
PC4



PC5



PC6



PC7