

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

**CATALISADORES DE Cr(III) CONTENDO LIGANTES COM
HETEROÁTOMO SELETIVOS PARA PRODUÇÃO DE α -OLEFINAS:
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE CATALÍTICA.**

ANA HELENA DIAS PEREIRA DOS SANTOS

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Porto Alegre, Janeiro de 2008.

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

ANA HELENA DIAS PEREIRA DOS SANTOS

**CATALISADORES DE Cr(III) CONTENDO LIGANTES COM
HETEROÁTOMO SELETIVOS PARA PRODUÇÃO DE α -OLEFINAS:
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE CATALÍTICA.**

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

Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr.
Orientador

Porto Alegre, janeiro de 2008.

COMISSÃO EXAMINADORA

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

- Dr. Carlos René Klotz Rabello
(Cenpes-Petrobrás)

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

- Prof. Dr. Adriano L. Monteiro
(IQ-UFRGS)

Esta dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais são citadas nos agradecimentos, no período entre fevereiro de 2006 e janeiro de 2008, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob orientação do Professor Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Celso e Maria Zélia, pelo apoio, pelo exemplo de determinação e garra, pelo carinho, compreensão, estímulo e amor.

Ao meu amor, meu noivo Paulo, pelo carinho incondicional, paciência, apoio, compreensão, estímulo, harmonia, paz, dedicação, amor e confiança.

À minha irmã, Juliana, pela força, compreensão, estímulo e amor.

Ao meu afilhado Marcelo pela alegria.

Aos meus irmãos pelo apoio.

A toda família pela torcida.

Ao Professor Osvaldo de Lázaro Casagrande pela orientação neste trabalho, pela oportunidade, dedicação e pela disponibilidade sempre que necessário.

Ao Professor Roberto Fernando de Souza, pela participação no exame de qualificação e na banca examinadora, pelas excelentes aulas e pela força.

Ao Professor Adriano L. Monteiro pela participação no exame de qualificação e na banca examinadora.

Ao Dr. Carlos Rene K. Rabello pela participação na banca examinadora.

Ao Professor Paulo pela análise de HMBC.

Aos colegas do laboratório K208B, Lucilene, Marcelo, Adriana, Joice, Bárbara, Fernando, Roberta, Mariana, Kácris, Andressa e Maria Cristina, pela amizade e apoio.

Aos colegas do K106, K110, K208A, K215, Daniel, Marceo, Edson, Marcelo, Adriano, Diego, Douglas, Eduardo e Cláudia, pela ajuda sempre que possível.

Aos amigos pelo apoio.

À Petrobras pelo suporte financeiro à pesquisa.

Ao Programa de Pós-graduação em Química.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Artigo publicado em revista internacional

Chromium Catalysts Based on Tridentate Pyrazolyl Ligands for Ethylene Oligomerization

Junges, F; Kuhn, M.C.A.; dos Santos, A.H.D.P.; Rabello, C.R.K.; Thomas, C.M.; Carpentier

J.-F., Casagrande, O.L. *Organometallics*, **2007**, 26, 4010.

ÍNDICE GERAL

COMISSÃO EXAMINADORA	I
AGRADECIMENTOS	II
PRODUÇÃO CIENTÍFICA	III
ÍNDICE DE FIGURAS	VI
ÍNDICE DE ESQUEMAS	VIII
ÍNDICE DE TABELAS	X
ABREVIACÕES	XI
RESUMO	XII
ABSTRACT	XIII
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 Oligomerização de Etileno	3
2.2 Ligantes	4
2.2.1 Ligantes do tipo pirrolil	5
2.2.2 Ligantes do tipo bis(carbeno)piridina (CNC)	5
2.2.3 Ligantes do tipo NNN	6
2.2.4 Ligantes do tipo PPP	8
2.2.5 Ligantes do tipo PNP	9
2.2.6 Ligantes do tipo PP	11
2.2.7 Ligantes SNS	12
2.2.8 Ligantes do tipo Ciclopentadienila	13
2.2.9 Ligantes do tipo Maleimida	13
2.2.10 Ligantes do tipo Tris(pirazolil)metano	14
2.3 Influência das Condições Reacionais	14
2.3.1 Efeito do co-catalisador	15
2.3.2 Efeito do solvente	15
2.3.3 Efeito da razão molar [Al]/[Cr]	16
2.3.4 Efeito da temperatura	17
2.4 Aspectos Gerais sobre o Mecanismo de Tri- e Tetramerização.	18
3. OBJETIVOS	20
4. PARTE EXPERIMENTAL	21
4.1 Procedimentos Gerais	21

4.2 Síntese dos Pirazóis de Partida	21
4.2.1 3-fenilpirazol	21
4.2.2 Cloridrato de 2-cloroetila(3-metila-5-fenila)pirazol	22
4.3 Síntese de Ligantes Bidentado e Tridentados	23
4.3.1 Bis[2-(3,5-dimetila-1-pirazolil)etila]éter (1).	23
4.3.2 Bis[2-(3-fenila-1-pirazolil)etila]amina (2).	24
4.3.3 Bis[2-(3-metila-5-fenila-pirazolil)etila]sulfeto (3).	25
4.3.4 Bis(3,5-dimetila-pirazolil)metano (4).	26
4.4 Síntese dos Precursores Catalíticos de Cromo (III)	26
4.4.1 $\text{CrCl}_3\{\text{bis}[2-(3,5\text{-dimetila-pirazolil)etila}]\text{éter}\}$ (5).	26
4.4.2 $\text{CrCl}_3\{\text{bis}[2-(3\text{-fenila-1-pirazolil)etila}]\text{amina}\}$ (6).	27
4.4.3 $\text{CrCl}_3\{\text{bis}[2-(3\text{-metila-5-fenila-pirazolil)etila}]\text{sulfeto}\}$ (7).	27
4.4.4 $[\text{Cr}(\text{bis}(3,5\text{-dimetila-pirazolil)metano})\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})]_2$ (8).	28
4.5 Procedimento Geral de Oligomerização de Etileno	28
4.6 Análise dos Oligômeros e dos Polietilenos Ramificados	29
4.7 Estudo com Espectroscopia de UV-Visível	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
5.1 Síntese dos Ligantes	32
5.2 Otimização da Reação de Oligomerização de Etileno	38
5.2.1 Efeito da concentração do catalisador	38
5.2.2 Efeito de um processo de pré-ativação	38
5.2.3 Efeito do tipo de co-catalisador	39
5.2.4 Efeito do solvente	39
5.2.5 Efeito da razão molar $[\text{Al}]/[\text{Cr}]$	40
5.2.6 Efeito da temperatura	44
5.2.7 Conclusões sobre a otimização das condições reacionais	44
5.3 Novos Catalisadores de Cr^{III} Contendo Ligantes Tridentados	44
5.4 Novo Catalisador de Cr^{III} Contendo Ligante Bidentado	50
5.5 Estudos Preliminares Utilizando a Espectroscopia de UV-Visível Visando a Caracterização das Espécies de Cr^{III} .	52
6. CONCLUSÕES	54
7. REFERÊNCIAS BIBLOGRÁFICAS	55
8. ANEXOS	59

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Reator Parr 4843.	29
Figura 2. Cromatógrafo Varian Star 3400 CX.	29
Figura 3. Equipamento Thermal Analysis Instruments DSC-2010.	30
Figura 4. Sistema fechado para UV-Visível.	31
Figura 5. HMBC feito para a identificação dos carbonos.	33
Figura 6. HMBC feito para a determinação da estrutura do pirazol formado.	33
Figura 7. 2-hidroxietila(3-metila-5-fenila)pirazol.	34
Figura 8. Infravermelho do composto 2-hidroxietila(3-metila-5-fenila)pirazol.	34
Figura 9. Infravermelho do composto cloridrato de 2-cloroetila(3-metila-5-fenila)pirazol.	35
Figura 10. Infravermelho do bis[2-(3-fenila-1-pirazolil)etil]amina (2).	36
Figura 11. Infravermelho do bis[2-(3-metila-5-fenila-pirazolil)etila]sulfeto (3).	37
Figura 12. Efeito da solvente na distribuição das olefinas empregando o sistema catalítico 5 /MAO (80°C, 20 bar).	40
Figura 13. Efeito da razão molar [Al]/[Cr] na frequência de rotação empregando o sistema catalítico 5 /MAO (80°C, 20 bar).	42
Figura 14. Cromatograma dos produtos da reação empregando 5 .(80°C, 20 bar, [Al]/[Cr] = 300).	43
Figura 15. Efeito da razão molar [Al]/[Cr] na distribuição das olefinas- α empregando o sistema catalítico 5 /MAO (80°C, 20 bar).	43
Figura 16. Cromatograma típico dos produtos da reação empregando catalisador 6 (entrada 9).	45
Figura 17. Cromatograma típico dos produtos da reação empregando catalisador 7 (entrada 10).	48
Figura 18. Influência do tipo de catalisador sobre a frequência de rotação empregando o sistema catalítico 5-7 e 7a /MAO (80°C, 20 bar).	48
Figura 19. Seletividade e distribuição de produtos na fração com relação aos sistemas catalíticos 5-7 e 7a /MAO empregados (80°C, 20 bar, [Al]/[Cr] = 300).	49
Figura 20. Curvas de DSC para os polímeros obtidos das reações com os complexos de cromo 5, 6 e 7 .	50
Figura 21. Catalisador [Cr(PNP)Cl ₂ (μ -Cl)] ₂ .	51

Figura 22. Cromatograma típico dos produtos da reação empregando catalisador 8 (entrada 11).	52
Figura 23. Espectro de absorção do complexo 5 em tolueno a 70°C e do sistema catalítico do complexo 1 /MAO em tolueno a 70°C com e sem hexeno-1. ([Cr] = 50 µmol; Al/Cr = 300; hexeno-1 = 1mL).	53
Figura 24. ¹ H NMR do composto 1-hidroxietila(3-metila-5-fenila)pirazol.	59
Figura 25. ¹ H NMR do composto cloridrato de 1-cloroetila(3-metila-5-fenila)pirazol.	59
Figura 26. ¹ H NMR do composto bis[2-(3-fenila-1-pirazolil)etil]amina.	60
Figura 27. ¹ H NMR do composto bis[2-(3-metila-5-fenila-pirazolil)etil]sulfeto.	60

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Sistema da Mitsubishi para a trimerização de etileno.	5
Esquema 2. Síntese do complexo de Cr com ligante bis(carbeno)piridina.	6
Esquema 3. Oligomerização de etileno com complexo de cromo bis(carbeno)piridina.	6
Esquema 4. Oligomerização de etileno com complexos de Cr com triazaciclononano.	7
Esquema 5. Oligomerização com complexo de Cr com bis(benzimidazolil)metilamina.	8
Esquema 6. Trimerização de etileno com complexo de Cr com fosfinas polidentadas.	8
Esquema 7. Oligomerização com precursores catalíticos bis(difenilfosfina)amina.	9
Esquema 8. Sistema com precursores catalíticos bis(fosfina)amina.	10
Esquema 9. Sistema catalítico com complexo de cromo tridentado PNP.	10
Esquema 10. Sistema catalítico com complexo de cromo com ligante $\text{Ar}_2\text{PN}(\text{Me})\text{PAr}_2$.	11
Esquema 11. Oligomerização com precursores catalíticos N-aryl bisfosfinamina.	11
Esquema 12. Sistema catalítico com complexo de cromo com difosfina.	11
Esquema 13. Sistema catalítico com complexo de cromo com ligante SNS.	12
Esquema 14. Sistema catalítico com ligante ciclopentadienila.	13
Esquema 15. Sistema catalítico com ligante maleidimida.	13
Esquema 16. Sistema catalítico com ligante tris(pirazolil)metano.	14
Esquema 17. Mecanismo metalaciclo na formação de hexeno-1.	18
Esquema 18. Mecanismo metalaciclo na formação de hexeno-1 e octeno-1.	19
Esquema 19. Síntese do composto 3-oxo-3-fenila-propanal.	21
Esquema 20. Síntese do 3-fenilpirazol.	22
Esquema 21. Síntese do 2-hidroxietila(3-metila-5-fenila)pirazol.	22
Esquema 22. Síntese do cloridrato de 2-cloroetila(3-metila-5-fenila)pirazol.	23
Esquema 23. Síntese do bis[2-(3,5-dimetil-1-pirazolil)etila]éter (1).	23
Esquema 24. Síntese do bis[2-(3-fenila-1-pirazolil)etila]amina (2).	24
Esquema 25. Síntese do bis[2-(3-metila-5-fenila-pirazolil)etila]sulfeto (3).	25
Esquema 26. Síntese do bis(3,5-dimetila-pirazolil)metano (4).	26
Esquema 27. Síntese do $\text{CrCl}_3\{\text{bis}[2-(3,5\text{-dimetila-pirazolil)etila}]\text{éter}\}$ (5).	26
Esquema 28. Síntese do $\text{CrCl}_3\{\text{bis}[2-(3\text{-fenila-1-pirazolil)etila}]\text{amina}\}$ (6).	27
Esquema 29. Síntese do $\text{CrCl}_3\{\text{bis}[2-(3\text{-metila-5-fenila-pirazolil)etila}]\text{sulfeto}\}$ (7).	27
Esquema 30. Síntese do $[\text{Cr}(\text{bis}(3,5\text{-dimetila-pirazolil)metano})\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})]_2$ (8).	28
Esquema 31. Síntese do 2-hidroxietila(3-metila-5-fenila)pirazol e seu isômero.	32

Esquema 32. Ligantes 2 e 3 .	36
Esquema 33. Reação de oligomerização passando pelo processo de pré-ativação.	39
Esquema 34. Síntese dos complexos de cromo 6 e 7 .	44
Esquema 35. Catalisador 6 e $\text{CrCl}_3\{\text{bis}[2-(3,5\text{-metila-1-pirazolil)etila}]\text{amina}\}$ (6a).	45
Esquema 36. Síntese do catalisador 8 .	51

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I. Reações de oligomerização de etileno utilizando o catalisador 5 .	41
Tabela II. Reações de oligomerização de etileno utilizando os catalisadores 5-8 . ^a	46

ABREVIATURAS

χ_c	- percentual de cristalinidade de um polímero
BuAO	- butilaluminoxano
DEAC	- cloreto de dietilalumínio
DMF	- dimetilformamida
DSC	- Calorimetria Diferencial de Varredura
EAO	- etilaluminoxano
Et	- etila
eq.	- equivalente molar
FTIR	- Infravermelho com Transformada de Fourier
HMBC	- Coerência Heteronuclear através de Múltiplas Ligações
<i>i</i> -Bu	- isobutila
<i>i</i> -BuAO	- isobutilaluminoxano
L	- ligante
M	- metal
MAO	- metilaluminoxano
Me	- metila
<i>n</i> -HAO	- <i>n</i> -hexilaluminoxano
PE	- polietileno
Ph	- fenila
Pz	- pirazol, pirazolil
R	- substituinte alquila
RMN	- Ressonância Magnética Nuclear
TEA	- trietilalumínio
THF	- tetra-hidrofurano
Cr(EH) ₃	- cromo trietilhexanoato

RESUMO

Neste trabalho, foram sintetizados e caracterizados três novos catalisadores de cromo, $\text{CrCl}_3\{\text{bis}[2-(3\text{-fenila-1-pirazolil)etila}] \text{amina} \text{ (6)}$, $\text{CrCl}_3\{\text{bis}[2-(3\text{-metila-5-fenila-pirazolil)etila}] \text{sulfeto} \}$ (7) e $[\text{Cr}(\text{bis}(3,5\text{-dimetila-pirazolil)metano})\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ (8). Estes catalisadores, na presença de MAO, são capazes de oligomerizar etileno apresentando atividade catalíticas entre 3,4 e $69,6 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$ e formando seletivamente α -olefinas lineares entre C_4 e C_{12} ($\alpha > 86\%$). O átomo doador central do ligante desempenha um papel significativo na atividade catalítica e pouco afetou a distribuição das olefinas. Por outro lado, a presença de substituintes mais estericamente impedidos (grupos fenilas) no anel pirazolil resultou em um decréscimo na frequência de rotação, quando se usou enxofre como doador central.

O estudo visando a otimização das condições reacionais (solvente, razão $[\text{Al}]/[\text{Cr}]$, tipo de co-catalisador, temperatura, período de pré-ativação e concentração do catalisador) empregando o catalisador $\text{CrCl}_3\{\text{bis}[2-(3,5\text{-dimetila-pirazolil)etila}] \text{éter} \}$ (5) mostrou que estas variáveis exercem forte influência sobre a frequência de rotação e distribuição dos produtos. Baseado neste estudo, as melhores condições reacionais para este tipo de catalisador, visando alta atividade ($47,4 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$), foi com $10 \mu\text{mol}$ de catalisador, metilaluminoxano (MAO) como co-catalisador, razão molar $[\text{Al}]/[\text{Cr}]$ de 300, temperatura de 80°C , com tolueno como solvente.

O estudo envolvendo a espectroscopia na região do UV/Vis mostrou que estas espécies de cromo apresentam uma banda de transição do tipo d-d e que após a interação com MAO observa-se o deslocamento desta banda para regiões de maiores comprimentos de onda que podem estar associadas à formação de espécies catiônicas.

ABSTRACT

In this work, a set of three new chromium catalysts were synthesized and characterized, $\text{CrCl}_3\{\text{bis}[2-(3\text{-phenyl-1-pirazolyl)ethyl}]\text{amine}\}$ (**6**), $\text{CrCl}_3\{\text{bis}[2-(3\text{-methyl-5-phenyl-pirazolyl)etil}]\text{sulfane}\}$ (**7**) and $[\text{Cr}(\text{bis}(3,5\text{-dimethyl-pirazolyl)metane})\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ (**8**). These catalyst precursors in the presence of MAO are able to oligomerize ethylene with activities between 3.4 and $69.6 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$ producing selectively α -olefins in the range of $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ ($\alpha > 86\%$). The central donor atom (O, N, S) plays an important role in the activity but does not affect the olefin distribution. On the other hand, the presence of more sterically hindered groups in the pirazolyl ring such as phenyl promotes the formation of a catalytic species less active.

Study aiming to optimize the reaction conditions of the oligomerization (solvent, molar ratio $[\text{Al}]/[\text{Cr}]$, cocatalyst type, temperature, pre-activation time and concentration of catalyst) using $\text{CrCl}_3\{\text{bis}[2-(3,5\text{-dimethyl-pirazolyl)ethyl}]\text{ether}\}$ (**5**) showed that these parameters have strong influence on the activity and on the olefin distribution. Based on this study, the optimal conditions in order to get high activity are: $10 \mu\text{mol}$ of Cr, MAO as cocatalyst $[\text{Al}]/[\text{Cr}]$ de 300, 80°C and using toluene as solvent.

The study using UV/Vis spectroscopy showed that the catalytic species of chromium display a d-d transition band and after interaction with MAO this band is shifted to higher wavelength that can be associate to the formation of cationic species.

1. INTRODUÇÃO

Existe um grande interesse da indústria petroquímica na obtenção de produtos intermediários para a síntese de vários outros produtos de grande valor comercial. Neste contexto, uma das áreas mais ativas está relacionada ao desenvolvimento de novos catalisadores seletivos para oligomerização visando à produção de α -olefinas.

As α -olefinas lineares são usadas como intermediários para a produção de uma vasta gama de produtos, como, por exemplo, polietileno de baixa densidade, detergentes, lubrificantes sintéticos e plastificantes. Entre estas, destaca-se o hexeno-1 e octeno-1, os quais são caracterizados como os mais importantes co-monômeros para a produção de polietileno linear de baixa densidade, sendo produzidos pela oligomerização de etileno.

A busca de catalisadores para oligomerização de etileno capazes de produzir seletivamente α -olefinas tem sido um importante foco de pesquisas nas recentes décadas, devido a sua importância em uma variedade de processos industriais.

A oligomerização se constitui na adição sequencial de grupamentos olefínicos até que se atinja um tamanho de cadeia desejado para posterior utilização deste intermediário no produto de interesse. Se o número de unidades monoméricas adicionadas é três, chama-se trimerização, se é quatro, tetramerização, chegando-se à polimerização quando se tem um número elevado de unidades monoméricas.

Os três maiores produtores de larga escala de α -olefinas lineares via oligomerização de etileno são Shell, BP e Chevron. Um aspecto inerente à química destes processos de oligomerização de etileno por catalisador com metais é que eles produzem uma distribuição matemática (Schulz-Flory ou Poisson) de α -olefinas lineares que variam no seu valor comercial.

Através da síntese de diversos catalisadores, variando ligantes e condições reacionais, se busca um controle dessa distribuição dos produtos gerados em favor de α -olefinas de maior valor comercial (como, por exemplo, 1-hexeno e 1-octeno). Claramente, o objetivo é uma série de processos catalíticos seletivos em que apenas o número de carbonos desejado é produzido.

Dentro deste contexto, várias classes de catalisadores aplicados a tri- e tetramerização têm sido desenvolvidas, sendo a maioria baseada em Cr^{III} contendo ligantes do tipo NNN,¹ PNP,² e SNS³. Tais ligantes são suscetíveis a modificações estéricas e eletrônicas, permitindo, desta

forma, a produção de catalisadores capazes de produzir hexeno-1⁴ e octeno-1^{2c,5} com alta seletividade.

Além do desenvolvimento de novas classes de catalisadores aplicados à tri- e tetramerização do etileno, vários estudos têm sido realizados visando propor um mecanismo aceitável para explicar a formação seletiva de hexeno-1 e octeno-1.⁶ Até o momento, o mecanismo da trimerização e tetramerização de etileno mais aceito é o mecanismo metalaciclo.⁷ A obtenção de tamanhos específicos de α -olefinas pode ser promovida pela formação de espécies metalacilos mais estáveis que as outras, proporcionando uma maior seletividade de um ou outro produto. Por exemplo, para o favorecimento da formação de octeno-1, seria necessário que a espécie metalacicloheptano fosse mais estável que a espécie metalaciclono-nano.

Embora os fatores por trás dessa estabilidade sejam ainda pouco entendidos, a importância do ligante e o seu efeito estérico, eletrônico e coordenativo frente ao metal é inquestionável.⁸ A próxima fase no desenvolvimento desta área demanda ligantes e catalisadores com novas arquiteturas e melhor entendimento das interações entre catalisador, co-catalisador, substrato e meio.

Considerando os aspectos relacionados acima, decidiu-se por desenvolver uma nova classe de catalisadores de Cr^{III} contendo ligantes tridentados e bidentados baseados no grupo pirazolil. Neste estudo é apresentada a síntese, caracterização de novos complexos de cromo(III), aplicação destes na oligomerização do etileno e otimização das condições reacionais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O presente trabalho está focado na síntese, caracterização de catalisadores de Cr^{III} com ligantes tridentados e bidentados capazes de promover a oligomerização de etileno, obtendo α -olefinas lineares com alta seletividade alfa.

Para facilitar a compreensão deste trabalho é discutido, inicialmente, o processo de oligomerização do etileno utilizando catalisadores de cromo seguido pela apresentação de várias classes de catalisadores em função do tipo de ligante coordenado ao centro metálico. Paralelamente, alguns estudos relacionados aos efeitos do co-catalisador, da razão Al/Cr, da temperatura e do solvente sobre a oligomerização do etileno serão abordados.

2.1 OLIGOMERIZAÇÃO DE ETILENO

O desafio da síntese de catalisadores para oligomerização de etileno capazes de produzir seletivamente α -olefinas de grande valor econômico e demanda comercial, principalmente hexeno-1 e octeno-1, tem gerado, nesta década, um grande interesse na área.^{3f}

A oligomerização de etileno é predominantemente realizada usando metais de transição que produzem uma distribuição geométrica de α -olefinas lineares. Enquanto, a fração C₆-C₂₀ é usada em grande escala global como co-monômeros, como precursores de tensoativos e na produção de lubrificantes sintéticos, a distribuição das α -olefinas não está de acordo com a demanda do mercado. Em particular, o hexeno-1 e octeno-1 têm alta demanda devido ao uso destes como co-monômeros para a produção de polietileno ramificado. Isso tem levado a um grande interesse na oligomerização seletiva de etileno, particularmente na trimerização e tetramerização de etileno, formando as olefinas de maior valor comercial: hexeno-1 e octeno-1.^{4a}

A trimerização de etileno tem atraído bastante atenção devido à grande importância do hexeno-1.^{2b} Vários sistemas catalíticos têm sido desenvolvidos, sendo a maioria com catalisadores de cromo, embora existam alguns catalisadores de Ti⁹ e Ta¹⁰ recentemente reportados.

O maior sucesso de complexo de cromo para trimerização de etileno, formando hexeno-1, é o sistema pirrolil-Cr, que foi comercializado em Qatar durante o ano de 2003.¹¹ Entretanto, um número de outros sistemas altamente ativos e seletivos com cromo estão sendo reportados na literatura aberta e em patentes.^{3c}

Embora um número razoável de catalisadores seletivos para a trimerização de etileno com cromo^{2a,d,g3a,c4a} e outros metais tenham sido reportados, a produção seletiva de olefinas maiores, como octeno-1, foi descoberta recentemente^{2c,g,12}.

Zahoor e colaboradores sintetizaram um catalisador de níquel usado em oligomerização de etileno para produção de uma mistura de olefinas lineares.¹³ A seletividade para octeno-1 foi de 19%. O Processo SHOP (Shell Higher Olefins Process) produz 11% de octeno-1 na mistura de produtos.¹⁴ Catalisadores com triálquilalumínio são usados comercialmente para oligomerizar etileno para mistura de olefinas, contendo de 13-25% de octeno-1.¹⁵ Small e Brookhart¹⁶ e Gibson e colaboradores¹⁷ tem reportado alta atividade para oligomerização com catalisadores de ferro(II) e cobalto(II) com ligante bis(imino)piridil e metilaluminoxano como co-catalisador. A seletividade de octeno-1 é também menor que 20%. Apesar de recente, já existem catalisadores capazes de produzir seletivamente octeno-1 através da tetramerização de etileno (em torno de 70% de seletividade), sendo catalisadores envolvendo o cromo como metal de transição.^{2c,15a,b}

2.2 LIGANTES

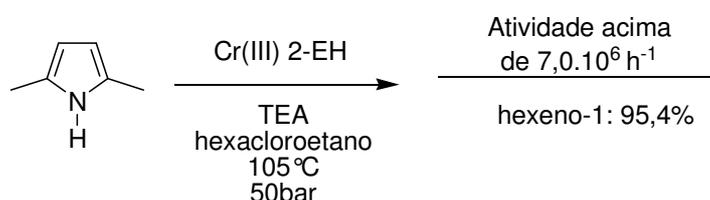
Existem muitos aspectos em um ligante que podem determinar mudanças na atividade e seletividade da oligomerização de etileno, alteração na solubilidade do catalisador no meio reacional, tempo de vida, estabilidade térmica, etc. Assim, se torna muito importante o estudo dos ligantes, sua capacidade de coordenação frente ao metal, os tipos de átomos doadores e os grupos ligados a estes que geram ou não impedimentos estéricos, seu efeito eletrônico sobre o metal central e sua rigidez estrutural, entre outros aspectos que devem ser avaliados em um ligante.

Abaixo são apresentados alguns ligantes que, formando complexo com metal de transição, principalmente com cromo, obtiveram resultados importantes apresentados na literatura.

2.2.1 Ligantes do tipo pirrolil

Um sistema catalítico muito importante na trimerização homogênea com Cr^{III} é o sistema da Philips Petroleum. Isso porque o sistema Philips foi o primeiro exemplo de catalisador para trimerização que produz hexeno-1 com seletividade maior que 90%. Posteriormente a Phillips foi fundida com a Chevron, gerando uma nova companhia denominada Chevron Phillips. A descoberta do sistema catalítico de trimerização ocorreu no final dos anos 80, quando a propriedade catalítica dos compostos de cromo com pirrolil foi investigada. Este estudo foi iniciado com complexos usados como catalisadores na indústria de polimerização de etileno.¹⁸

Em 1994, a Mitsubishi Chemical Corporation descobriu um catalisador preparado com $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ e Cr^{III} 2-EH (trietilhexanoato de cromo), pirrol e TEA, obtendo altas atividades ($7,0 \cdot 10^6 \text{ h}^{-1}$) a 105°C e 50 bar (Esquema 1).¹⁹



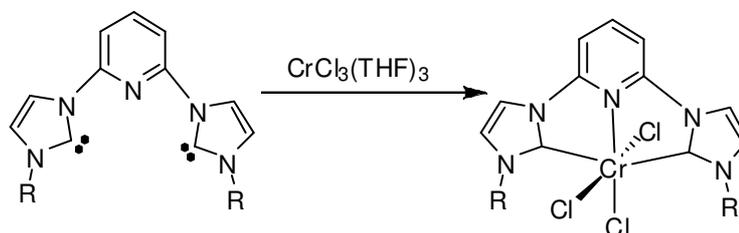
Esquema 1. Sistema da Mitsubishi para a trimerização de etileno.

Em 1999, a Phillips melhorou o desempenho de seus catalisadores de trimerização de etileno, alcançando atividades catalíticas de $2,9 \cdot 10^5 \text{ h}^{-1}$, a 115°C a 100 bar. Esse catalisador foi preparado com Cr^{III} 2-EH, 2,5-dimetilpirrol, cloreto de dietilalumínio e TEA em tolueno nas razões molares de 1:3,3:7,8:10,8. A reação de trimerização produziu 93% de hexeno-1.²⁰

2.2.2 Ligantes do tipo bis(carbena)piridina (CNC)

McGuinness e colaboradores, em 2003, publicaram a primeira caracterização estrutural de um complexo de Cr^{III} com ligante carbena heterocíclico. Esse complexo foi obtido pela reação do

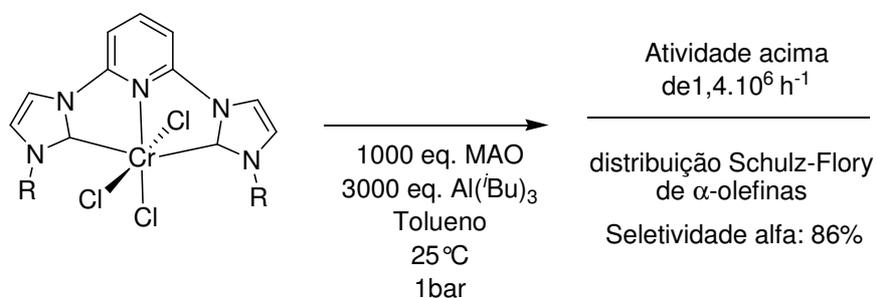
ligante bis(carbeno)piridina com $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ em THF à temperatura ambiente, formando o complexo com uma geometria octaédrica levemente distorcida (Esquema 2).^{4b}



Esquema 2. Síntese do complexo de Cr com ligante bis(carbeno)piridina.

Esse grupo descobriu uma nova classe de complexo de Cr^{III} altamente ativa para produção de α -olefinas com ligantes tridentados contendo doadores carbeno heterocíclicos.^{4b}

O melhor resultado foi obtido quando $\text{R} = 2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$, tendo uma atividade de $1,4 \cdot 10^6 \text{ h}^{-1}$ com uma distribuição Schulz-Flory de α -olefinas com $K = 0,8$ ($K = k_{\text{prop}} / (k_{\text{prop}} + k_{\text{ch transf}}) = \text{mol de } C_{n+2} / \text{mol de } C_n$) e uma seletividade alfa de 86%. As condições utilizadas foram: 4,5 μmol de catalisador, 1000 eq. de MAO, 3000 eq. de $\text{Al}(i\text{Bu})_3$ (triisobutilalumínio), 25°C e 1 bar de pressão de etileno (Esquema 3).^{4b}



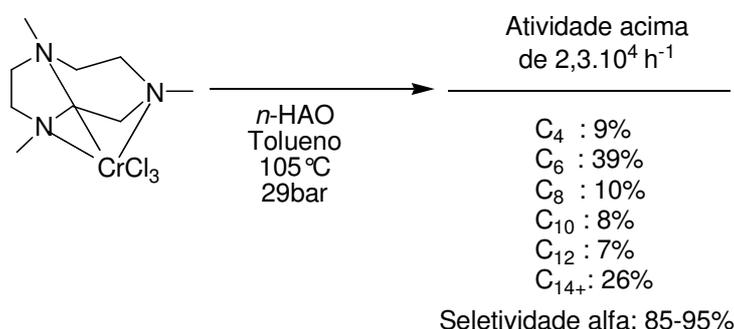
Esquema 3. Oligomerização de etileno com complexo de cromo bis(carbeno)piridina.

2.2.3 Ligantes do tipo NNN

Wu e colaboradores explicam que esses ligantes triazacicloalcanos permitem a trimerização e oligomerização de etileno, enquanto, ao mesmo tempo, inibem a polimerização. Complexos de cromo com triazaciclononano, usando aluminoxano como ativador, produzem uma

distribuição Schulz-Flory de α -olefinas, enriquecida com hexeno-1, sem a formação de excesso de polímero.

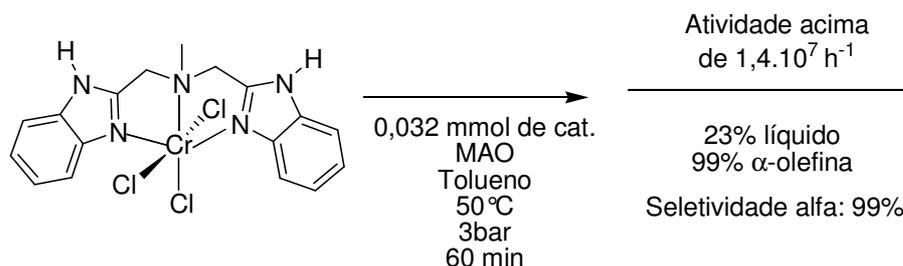
Em um exemplo, o etileno foi oligomerizado a 105°C, 29 bar em presença do catalisador [1,4,7-trimetil-1,4,7-triazaciclononano]CrCl₃ e *n*-hexilaluminoxano (*n*-HAO) em razão molar de 1:80 em tolueno, resultando em 9% de C₄, 39% de C₆, 10% de C₈, 8% de C₁₀, 7% de C₁₂ e 26% de C₁₄₊. A seletividade para α -olefinas lineares foi de 85 a 95% com atividade de 2,3.10⁴ h⁻¹ (Esquema 4).²¹



Esquema 4. Oligomerização de etileno com complexos de Cr com triazaciclononano.

Usando a equação Schutz-Flory, a quantidade esperada de C₆ foi calculada para ser por volta de 10%, claramente mostrando que tanto o mecanismo metalacilo como o mecanismo de crescimento de cadeia linear estavam em operação com o sistema do catalisador.

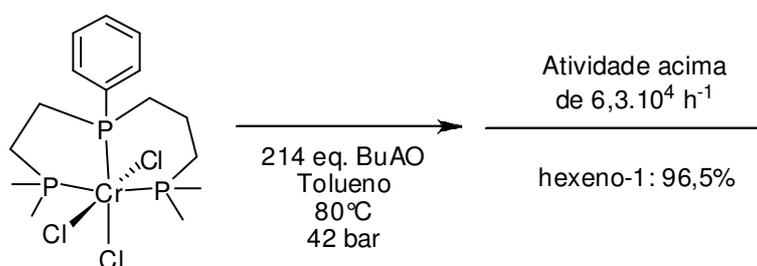
Outro ligante NNN foi reportado por Tomov em 2006^{1a}, formando, com Cr^{III}, um catalisador homogêneo capaz de catalisar a oligomerização de etileno. Trata-se de um ligante tridentado bis(benzimidazolil)metilamina que tem alta atividade (1,4.10⁷ h⁻¹), mas produz grande quantidade de polímero (67%) e pequena quantidade de olefinas. Entretanto, 99% das olefinas é terminal (Esquema 5). A distribuição dessas α -olefinas é diferenciada, pois a concentração dos produtos C_{4n} (C₈, C₁₂, C₁₆, etc) é significativamente maior que os C_{4n+2}, sendo que a fração C_{4n} segue a distribuição Schulz-Flory, e a fração C_{4n+2} não segue esse distribuição. Esse comportamento pode ser justificado pela existência de duas espécies distintas.



Esquema 5. Oligomerização com complexo de Cr com bis(benzimidazolil)metilamina.

2.2.4 Ligantes do tipo PPP

Amoco Corporation desenvolveu um catalisador para trimerização de etileno compreendendo complexos de cromo de fosfinas polidentadas, descritas pela fórmula geral $R_2P(CH_2)_n P(R')(CH_2)_m PR_2$, ativado com aluminoxano. O melhor resultado foi obtido usando um complexo de ligante assimétrico (2-dimetilfosfinoetil)(3-dimetilfosfinopropil)fenilfosfina. Este precursor catalítico, em tolueno, quando ativado por 214 eq. de butilaluminoxano (BuAO) com pressão de etileno de 42 bar e 80°C , produziu 1% de C_4 , 97,7% de C_6 (sendo 98,8% de C_6-1), 1% de C_{10} e 0,3% de PE. A atividade catalítica foi de $6,3 \cdot 10^4 \text{ h}^{-1}$ (Esquema 6).²²

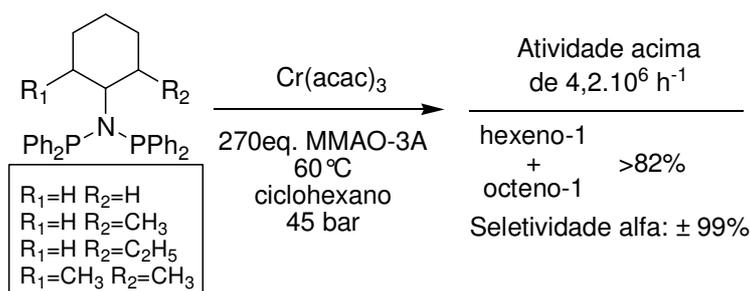


Esquema 6. Trimerização de etileno com complexo de Cr com fosfinas polidentadas.

2.2.5 Ligantes do tipo PNP

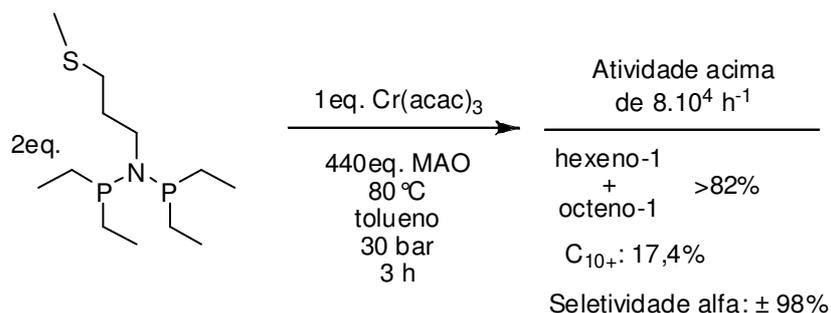
Os ligantes bis(fosfino)aminas são excelentes devido a sua boa estabilidade e característica doadora para o Cr(III).^{2b}

Kuhlmann e colaboradores desenvolveram vários catalisadores contendo o ligante bis(difenilfosfina)amina ($\text{Ph}_2\text{PNPPh}_2$) com diferentes substituintes alquila/cicloalquila^{12a} (Esquema 8) e arila^{2g} ligado ao átomo de nitrogênio, com MMAO-3A (MAO modificado) como ativador, formando um sistema catalítico baseado no complexo de cromo para a tetramerização de etileno. O sistema usado mais ativo e seletivo é o representado no Esquema 7, obtendo atividade acima de $4,2 \cdot 10^6 \text{ h}^{-1}$, sendo essa a maior atividade já reportada por catalisadores de trimerização ou tetramerização até 2007. Através de modificações no ligante, conseguiu-se diminuir a produção de produtos indesejados e variar a seletividade quanto aos produtos C_6 -1 e C_8 -1.



Esquema 7. Oligomerização com precursores catalíticos bis(difenilfosfina)amina.

Com a intenção de aumentar a capacidade de coordenação e a flexibilidade dos ligantes, Weng e colaboradores²³ adicionaram uma cadeia lateral, com um átomo de enxofre, ligada ao átomo de nitrogênio e obtiveram uma atividade maior que $8 \cdot 10^4 \text{ h}^{-1}$ com mais de 82% de hexeno-1 e octeno-1, com seletividade alfa acima de 98% (Esquema 8).



Esquema 8. Sistema com precursores catalíticos bis(fosfina)amina.

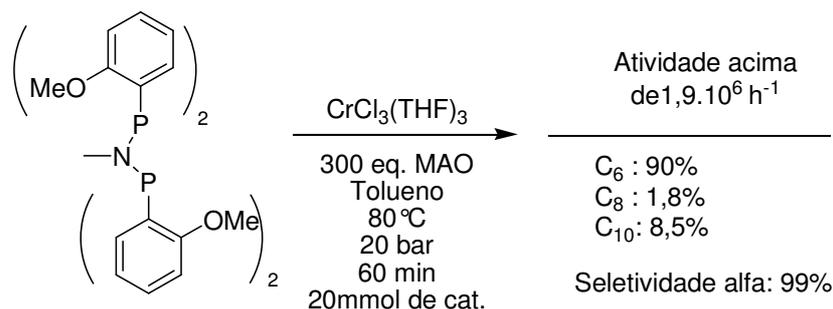
McGuinness e colaboradores têm tido bastante sucesso na trimerização seletiva com seus complexos PNP com cromo, obtendo alta seletividade e boa atividade. Um exemplo destes complexos é o representado no Esquema 9.^{2b}



Esquema 9. Sistema catalítico com complexo de cromo tridentado PNP.

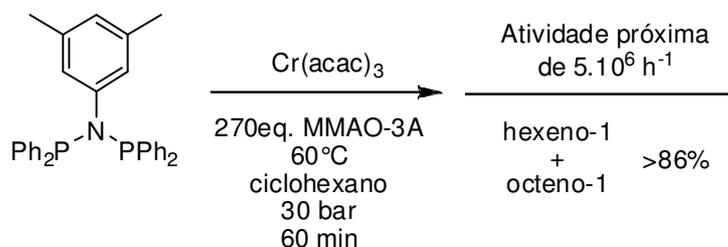
Os catalisadores de cromo contendo estes ligantes tridentados proporcionaram uma atividade catalítica acima de 5.10^4 h^{-1} e uma seletividade para trimerização de 97%, sendo 99% de seletividade alfa. McGuinness também testou complexos PSP e SPS que apresentaram atividades menores com redução na seletividade.^{4a}

Carter e colaboradores^{2a}, em 2002, alcançaram uma alta atividade que excedeu em duas ordens de magnitude a atividade obtida pelos catalisadores de Philips a 20 bar com os catalisadores formados pelo ligante $\text{Ar}_2\text{PN}(\text{Me})\text{PAr}_2$, sendo $\text{Ar} = o\text{-metoxi-aril}$. O catalisador é altamente estável e não desativa com o tempo. Com pressão de etileno de 20 bar, 80°C , 300 eq. de MAO, em tolueno, obteve-se uma atividade de $1,9.10^6 \text{ h}^{-1}$, com 90% de C_6 , 1,8% de C_8 e 8,5% de C_{10} (Esquema 10).



Esquema 10. Sistema catalítico com complexo de cromo com ligante $\text{Ar}_2\text{PN}(\text{Me})\text{PAr}_2$.

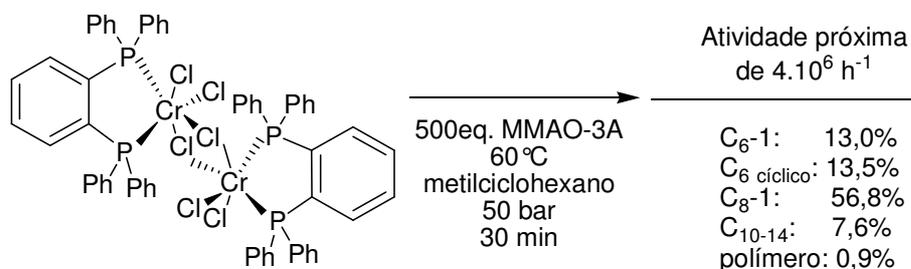
Em 2008, Jiang e colaboradores obtiveram atividade próxima de $5 \cdot 10^6$ com ligantes N-aryl bisfosfinamina, maior atividade encontrada para trimerização e tetramerização até então, com seletividade combinada de hexeno-1 e octeno-1 de mais de 86% (Esquema 11).^{12b}



Esquema 11. Oligomerização com precursores catalíticos N-aryl bisfosfinamina.

2.2.6 Ligantes do tipo PP

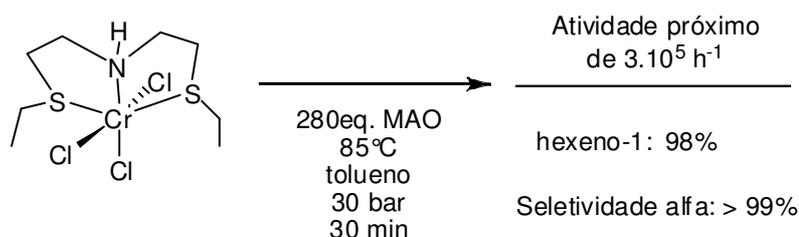
Tentando obter uma variação do ligante PNP, Overett e colaboradores²⁴, recentemente, encontraram alta atividade com um ligante difosfina que forma complexo de cromo binuclear. Com 500 eq. de MMAO-3A, 60°C, 50 bar em metil-hexano obtiveram uma atividade de $4 \cdot 10^6 \text{ h}^{-1}$, com 56,8% de octeno-1 e 13,0% de hexeno-2, mas gerando produtos indesejáveis como C_6 cíclico – metilciclopentano e metilenociclopentano (Esquema 12).



Esquema 12. Sistema catalítico com complexo de cromo com difosfina.

2.2.7 Ligantes SNS

Em 2003, McGuinness e colaboradores, com o intuito de diminuir o custo da síntese dos catalisadores para oligomerização de etileno, já que as alquil fosfinas precursoras dos catalisadores PNP são de alto custo, buscaram novos catalisadores de cromo para esse mesmo fim. Além do custo, as fosfinas são tóxicas e sensíveis à oxidação, fazendo-se necessárias técnicas em atmosfera inerte para a síntese do ligante. Com tentativa de aumentar a atratividade desse sistema, McGuinness apresentou um novo ligante tridentado substituindo o fósforo pelo enxofre^{3a}, formando catalisadores octaédricos com Cr^{III}, estando os ligantes coordenados na face meridional (Esquema 13).^{4a}

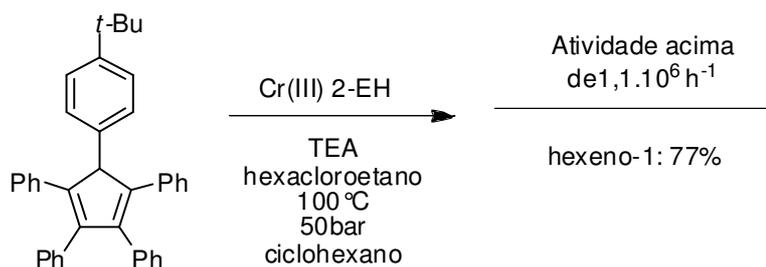


Esquema 13. Sistema catalítico com complexo de cromo com ligante SNS.

Com esse sistema, conseguiu-se atividade próxima de $3 \cdot 10^5 \text{ h}^{-1}$, com seletividade de 98% para hexeno-1, sendo 99% de seletividade alfa. E com a substituição da Et ligada ao enxofre pela *n*-Bu houve um aumento da atividade, devido ao aumento da solubilidade do pré-catalisador em tolueno.^{4a} Quando fez-se a troca do Et por *n*-Dec verificou-se que com baixa razão [Al]/[Cr] obteve-se alta atividade (atividade de $1,5 \cdot 10^5$ com 50 eq. de MAO). Isso é de grande interesse econômico, já que este co-catalisador é de alto custo.^{4a}

2.2.8 Ligantes do tipo Ciclopentadienila

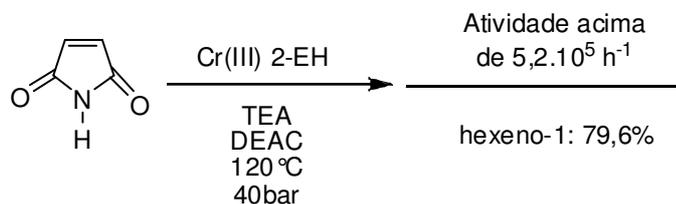
Até recentemente, complexos de cromo com ligantes ciclopentadienila eram apenas usados como catalisadores ativos para a polimerização, mas a Sasol Technology, introduzindo substituintes aromáticos no ciclopentadienila, obteve catalisadores ativos na trimerização de etileno. Os melhores resultados foram alcançados a 100°C e pressão de etileno de 50 bar com o ligante 5-(4-*t*-butilfenil)-1,2,3,4-tetrafenilciclopentadienil (Esquema 14).^{12c,d}



Esquema 14. Sistema catalítico com ligante ciclopentadienila.

2.2.9 Ligantes do tipo Maleimida

Como o ligante maleimida é um ligante muito similar ao pirrol, Tosoh Corporation desenvolveu, na década de 90, um sistema semelhante ao da Phillips, contendo um precursor de cromo, maleimida e um alquilalumínio. Usando Cr(III) 2-EH, maleimidida, TEA e DEAC em razão molar 1:60:430:160, eles obtiveram atividades de 5,2.10⁵ h⁻¹ a 120°C e 40 bar. Os produtos líquidos da reação continham 86,7% de hexeno, sendo 93,2% de hexeno-1 (Esquema 15).²⁵

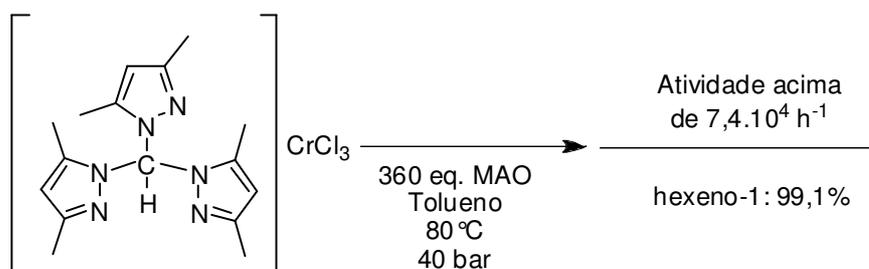


Esquema 15. Sistema catalítico com ligante maleimidida.

2.2.10 Ligantes do tipo Tris(pirazolil)metano

Os ligantes tris(pirazolil)metano já foram reportados formando complexos com Cu^{I} , Ag^{I} , Cd^{II} , Pb^{II} e Ta^{II} .²⁶ Tosoh Corporation, entretanto, fez a descoberta que complexo de cromo com ligantes tris(pirazolil)metano, quando ativados com MAO ou trialquilalumínio, geram catalisadores ativos e seletivos para a trimerização de etileno.²⁷

Esses complexos foram preparados, reagindo tris(pirazolil)metano com $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ em THF. O melhor resultado encontrado com esse tipo de ligante foi usando [tris(3,5-dimetil-1-pirazolil)metano] CrCl_3 com 360 eq. de MAO a 80°C e 40 bar de pressão de etileno (Esquema 16)²⁷. Os produtos obtidos foram 0,1% de C_4 , 99,6% de C_6 (sendo 99,5% de C_6-1) e 0,3% de C_{8+} , com atividade de $7,4 \cdot 10^4 \text{ h}^{-1}$.



Esquema 16. Sistema catalítico com ligante tris(pirazolil)metano.

2.3 INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES REACIONAIS

Existem diversos estudos que avaliam o efeito das condições reacionais sobre a atividade e seletividade nas reações de oligomerização de etileno. Estes estudos são muito importantes, já que, através do conhecimento de como esses fatores afetam a reação, é possível estabelecer as melhores condições reacionais e assim otimizar a reação de oligomerização de etileno.

Abaixo são apresentados alguns estudos realizados para avaliar a influência do co-catalisador, do solvente, da razão $[\text{Al}]/[\text{Cr}]$ e da temperatura.

2.3.1 Efeito do co-catalisador

O metilaluminoxano (MAO) é um poderoso ativador utilizado em processo de polimerização de olefinas utilizando catalisadores metallocenos e não metallocenos. Apesar do intenso uso em laboratórios acadêmicos e industriais, a estrutura deste ainda gera algumas discussões e deste modo não é totalmente compreendida.²⁸

Apesar deste co-catalisador proporcionar grandes atividades catalíticas, algumas desvantagens no uso deste (uso em largo excesso e custo elevado) fazem com que estudos sejam realizados buscando um substituinte para o mesmo. Adicionalmente, a substituição do MAO por outro co-catalisador visa também avaliar o efeito deste sob a seletividade e atividade catalítica.

Jiang e colaboradores^{12f} utilizaram os co-catalisadores EAO (etilaluminoxano), TEA (trietilalumínio) e MAO na tetramerização de etileno. A ordem de atividade e seletividade para octeno-1 foi: MAO>EAO>TEA, tendo mais de 71% de octeno-1 com ciclohexano como solvente, 50°C, 50 bar de pressão, 30 min e razão [Al]/[Cr] de 300 equivalentes. Também é utilizado como co-catalisador os aluminoxanos modificados, nos quais são feitas modificações do aluminoxano com pequenas moléculas, o que seria um efetivo caminho para melhorar a atividade catalítica. Em outro trabalho, Jiang, avaliando a influência do co-catalisador, verificou que o MMAO, um tipo de metilaluminoxano modificado, contendo nenhuma ou muito pouca quantidade de TMA, teve maior atividade e maior seletividade que MAO, EAO e *i*-BuAO (isobutilaluminoxano).^{12f} Através desse estudo verificou-se que a reatividade da ligação Me-Al é aparentemente maior que as ligações Et-Al e *iso*Bu-Al. Esse desempenho diferenciado pode ser atribuído às diferentes estruturas tridimensionais dos aluminoxanos. A habilidade dos aluminoxanos de transformar Cr(III) no sítio ativo é principalmente relacionada à estrutura do seu *cluster*.

Outro grupo, McGuinness e colaboradores, também verificou os efeitos de diversos co-catalisadores na atividade, concluindo que tanto o DEAC (cloreto de dietilalumínio), como o triisobutilalumínio/tritil-B(C₆F₅)₃, são inferiores ao MAO quanto à atividade obtida.^{4b}

2.3.2 Efeito do solvente

O efeito do solvente é também um dos fatores que podem influenciar o comportamento da oligomerização do etileno. Apesar de não ser uma variável muito estudada, Elowe e colaboradores verificaram a influência do solvente na tri- e tetramerização do etileno com catalisadores de Cr^{III} com ligantes PNP. Comparando os solventes tolueno, clorobenzeno e diclorobenzeno, verificaram que o uso do clorobenzeno é preferível em relação ao tolueno por gerar maior atividade, estabilidade e seletividade para hexeno-1 e octeno-1, produzindo menor quantidade de polietileno. Verificaram também que o diclorobenzeno exibiu maior estabilidade que o clorobenzeno, mas menor atividade.^{2j}

Alguns autores estudaram o efeito da polaridade do solvente na polimerização e verificaram que essas, além de afetar a atividade, também afetam as características dos polímeros.²⁹

Forlini e colaboradores também avaliaram o efeito do solvente na copolimerização, verificando que não só a polaridade, como a constante dielétrica e a natureza aromática, podem influenciar a atividade e a composição do polímero.³⁰

Blann e colaboradores estudaram o efeito do uso de solvente alifático (metilciclohexano) *versus* aromático (tolueno), verificando que, com os complexos de cromo com ligante difosfinoamina N-substituído, o solvente alifático proporcionou uma maior atividade.³¹

Podemos verificar assim a grande importância desse estudo para a otimização das reações de oligomerização de etileno.

2.3.3 Efeito da razão molar [Al]/[Cr]

O efeito da razão molar [Al]/[Cr] nas propriedades catalíticas é investigado por vários pesquisadores com o objetivo de obter o melhor custo-benefício dos sistemas. Observa-se que, quando se aumenta a razão molar [Al]/[Cr], se tem um aumento da atividade até um ponto que o acréscimo dessa razão reflete em uma diminuição dessa atividade.^{12e} Por exemplo, Jiang e colaboradores obtiveram um aumento da atividade quando variado a razão de 50 a 300, quando se adicionou 400 eq., a atividade diminuiu. Quanto à seletividade, também foi observado um aumento desta até a razão [Al]/[Cr] de 300, diminuindo-a quando a razão usada foi de 400. Quando é utilizado um excesso de alquilalumínio, este pode interferir na formação da espécie ativa de cromo e/ou redução das espécies de cromo.^{12f}

Zhang e colaboradores³² também investigaram o efeito da razão [Al]/[Cr] com complexos 2-benzoil-1,10-fenantrolina(2,6-dietilnil)CrCl₃, verificando esse mesmo comportamento. Essa razão foi variada de 300 a 1500, percebendo-se um aumento nas atividades de oligomerização de etileno, mas quando a razão foi aumentada para 2000 resultou em uma diminuição da atividade. Eles também observaram uma maior quantidade de oligômeros de cadeias maiores e menor seletividade para α -olefinas com o aumento da razão [Al]/[Cr].

2.3.4 Efeito da temperatura

Em vários trabalhos é estudado o efeito da temperatura na atividade e seletividade da reação. Muitas vezes a temperatura gera a desativação dos catalisadores, sendo assim, procuram-se catalisadores mais estáveis a altas temperaturas.

McGuinness e colaboradores avaliaram o efeito da temperatura na atividade catalítica do seu sistema PNP-Cr e verificaram que, com o aumento da temperatura, ocorreu uma diminuição da atividade, sugerindo uma desativação do catalisador, sendo este mais estável, tendo maior tempo de vida, a 80°C que a 100°C ou 120°C.^{2b} Já com uma diminuição da temperatura, houve uma diminuição da atividade e aumento do conteúdo de polímeros.

Em outro trabalho, tratando de complexos de Cr^{III} com bis(carbeno)piridina, verificaram que, apesar da velocidade de conversão de etileno diminuir com temperaturas menores, o tempo de vida dos catalisadores é maior com menores temperaturas.^{4b}

Shu Zhang e colaboradores investigaram o efeito da temperatura nas reações de oligomerização com complexos 2-benzoil-1,10-fenantrolina(2,6-dietilnil)CrCl₃, elevando de 20 a 80°C. Esse aumento da temperatura resultou em um aumento da atividade catalítica e do valor de *K* da distribuição Schulz-Flory. Entretanto, menor seletividade foi obtida a maiores temperaturas devido à transformação de cadeia mais rápida.³²

Wenjuan Zhang e colaboradores verificaram em seu estudo da temperatura, usando catalisador [2,6-bis(2-benzilimidazolil)piridil]CrCl₃, que, com o aumento da temperatura de 0 a 60°C houve um aumento da produtividade, mas com um aumento para 80°C, houve um brusco decréscimo da produtividade, devido a uma desativação alguns centros ativos. Ao mesmo tempo, o aumento da temperatura resultou em uma diminuição da proporção de polietileno, que é devido

ao aumento na velocidade da β -eliminação frente à velocidade de propagação a maiores temperaturas.²⁴

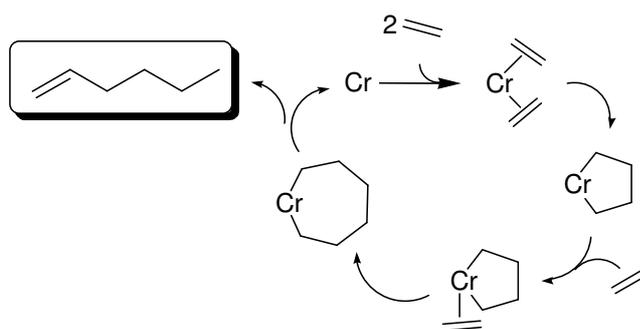
Overett e colaboradores estudaram o efeito da variação da temperatura de 60, 80 e 100 °C a 70 bar de pressão de etileno com ligante difosfina com carbono em ponte, mostrando que a temperatura a 100°C, a atividade foi reduzida em 36% em relação à reação realizada a 80°C. E quando usada a temperatura de 60°C essa atividade também foi reduzida (53%).²⁴ Dessa forma, pode ser visto o quanto a temperatura influencia a velocidade da reação, e que pequenas variações de temperatura podem proporcionar resultados distintos.

2.4 ASPECTOS GERAIS SOBRE O MECANISMO DE TRI- E TETRAMERIZAÇÃO.

Existem vários estudos voltados para proposição de um mecanismo mais provável para a trimerização e tetramerização de etileno, e o mecanismo mais aceito e mais citado até hoje é o mecanismo metalacido.

Já em 1977, Manyik propôs pela primeira vez o envolvimento de metalacidos como intermediário da formação de hexeno-1, percebendo a diferença entre a formação de polietileno e hexeno-1, já que esta última tem dependência diferente quanto à pressão e temperatura.³³

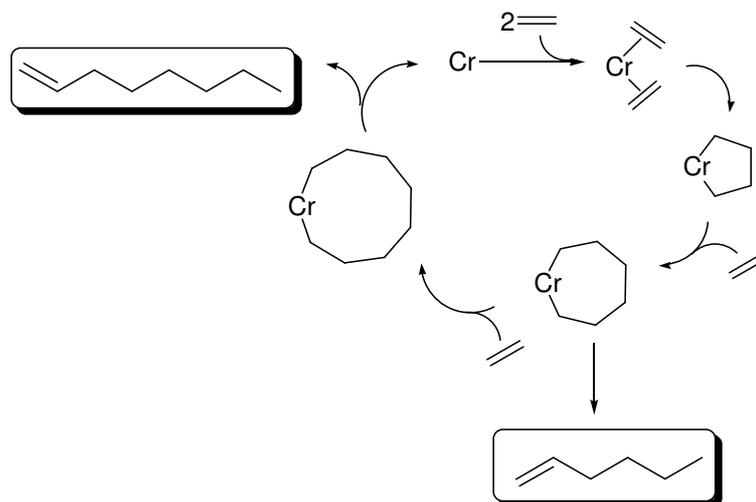
Esse mecanismo foi expandido por Briggs em 1989, e o esquema é aceito até hoje (Esquema 17).³⁴



Esquema 17. Mecanismo metalacido na formação de hexeno-1.

As etapas principais do mecanismo são as coordenações das duas unidades de etileno via adição oxidativa para a formação de um metalacido de 5 membros. Posteriormente ocorre a expansão do anel com a inserção de outra molécula de etileno, formando um metalacido de 7

membros. Nesta etapa, na trimerização, há a eliminação redutiva para a produção de hexeno-1 e, na tetramerização, mostrado por Overett^{7a}, onde espécies metalacicloheptano são mais estáveis, há uma nova expansão do anel, formando um anel de 9 membros. Com a eliminação redutiva deste anel, há a formação do octeno-1 (Esquema 18).



Esquema 18. Mecanismo metalaciclo na formação de hexeno-1 e octeno-1.

Emrich e colaboradores^{6b} isolaram um cromacicloheptano, enquanto Agapie e colaboradores^{2d} e Overett e colaboradores^{7a} deuteraram o etileno para provar o mecanismo. Além disso, Gibson e colaboradores^{6e} mostraram evidências de que o crescimento de cadeia não pode vir de incorporação de α -olefinas maiores e implica fortemente um mecanismo envolvendo o crescimento de anéis metalaciclos grandes. Estudos teóricos têm sido realizados, tanto com Cr^{6c}, quanto com Ta³⁵ e Ti³⁶ e também seguem o mecanismo metalaciclo.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Principal

Este trabalho teve como objetivo principal o desenvolvimento de catalisador capaz de sintetizar α -olefinas com alta seletividade a partir da oligomerização de etileno.

3.2 Objetivos Específicos

Para alcançar o objetivo principal de produzir α -olefinas, esse trabalho teve como um dos objetivos específicos: sintetizar catalisadores de Cr^{III} com ligantes pirazolil tridentado e bidentado (NZN), onde Z= S, O, N, aplicando-os na oligomerização de etileno, e verificando a seletividade para α -olefinas. Para otimizar as condições reacionais da reação de oligomerização, o trabalho teve como outro objetivo específico avaliar a variação dessas condições para o complexo $\text{CrCl}_3\{\text{bis}[2-(3,5\text{-dimetilpirazolil)etil}]\text{éter}$, já sintetizado por nosso grupo de pesquisa, verificando a influência da concentração do catalisador, de um período de pré-ativação, do tipo de co-catalisador, da razão $[\text{Al}]/[\text{Cr}]$, da temperatura e do solvente.

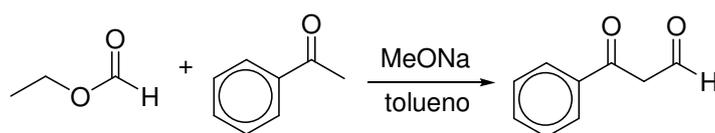
4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 PROCEDIMENTOS GERAIS

Todas as manipulações foram efetuadas em linha de vácuo utilizando técnicas de Schlenk. Tolueno, THF e o éter etílico foram destilados em presença de Na/benzofenona e armazenados em ampolas em atmosfera de argônio. DMF foi seco com CaH_2 e destilados sob vácuo. O NaH 60% em parafina foi lavado com hexano (3x) e seco sob vácuo antes do uso. A vidraria utilizada foi deixada em uma estufa a 120°C por 12 h e resfriados sob vácuo. Os reagentes utilizados para a síntese dos pirazóis e ligantes nitrogenados tridentados foram adquiridos da Aldrich e Acros e utilizados como recebidos. Metilaluminoxano (MAO) (Witco, 5,21 % em peso total de Al em tolueno, com aproximadamente 20% de TMA ou Akzo Nobel 12,9% em tolueno) foi utilizado como recebido. Os gases etileno e argônio foram adquiridos da White Martins. As análises elementares foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química – UFRGS. As análises de infravermelho foram realizadas no equipamento FTLA 2000-100. Espectros de ^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN foram obtidos em um espectrômetro Varian Inova 300 a 25°C .

4.2 SÍNTESE DOS PIRAZÓIS DE PARTIDA

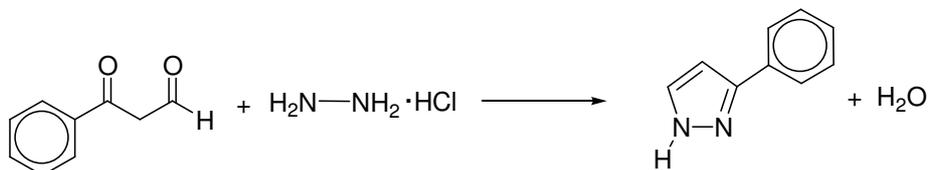
4.2.1 3-fenilpirazol³⁷



Esquema 19. Síntese do composto 3-oxo-3-fenila-propanal.

Em uma solução de metóxido de sódio (5,42 g – 100,4 mmol) em tolueno (250 mL) foi adicionado, sob agitação, acetofenona (11,8 mL – 100,0 mmol) e etilformato (12,2 mL – 150,0 mmol), deixando a solução reagir por 1 h, havendo neste período a formação de uma suspensão de coloração branca. Após este período, a solução foi filtrada em filtro com placa sinterizada, o sólido lavado com tolueno a 60°C (4 x 20 mL) e após com hexano (2 x 20 mL). O solvente

restante foi evaporado, resultando um sólido branco-amarelado (Esquema 19). O composto 3-oxo-3-fenila-propanal foi obtido com 96 % (14,30 g – 96,5 mmol) de rendimento.

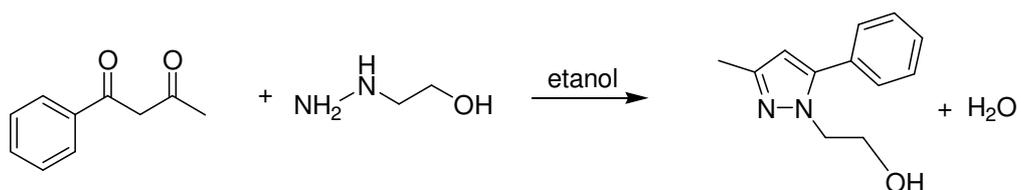


Esquema 20. Síntese do 3-fenilpirazol.

Sobre uma solução de 3-oxo-3-fenila-propanal (14,01 g – 94,6 mmol) em metanol (50 mL) foi adicionada uma solução de cloridrato de hidrazina (6,47 g – 94,5 mmol) em água (50 mL), sob agitação, deixando reagir por 1 h. Após esse período, foi feita a extração com o diclorometano (5 x 5 mL), sendo os extratos combinados evaporados (Esquema 20). Posteriormente foi feita a destilação a 200°C (5,39g - 40% de rendimento). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 6,5 (1H, d), 7,3-7,8 (6H, m), 11,0 (1H, s).

4.2.2 Cloridrato de 1-cloroetila(3-metila-5-fenila)pirazol³⁸

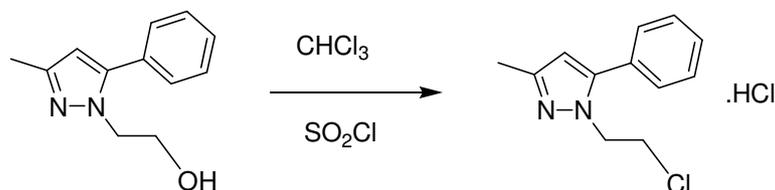
A síntese do 1-hidroxietila(3-metila-5-fenila)pirazol foi adaptada ao realizado por Haanstra e colaboradores na síntese do hidroxietil-3,5-dimetila-pirazol.³⁸



Esquema 21. Síntese do 1-hidroxietila(3-metila-5-fenila)pirazol.

Sobre uma solução de benzilacetona (10,01 g – 61,7 mmol) em etanol (30 mL) foi adicionado, gota a gota, a 10°C, uma solução de (2-hidroxietila)hidrazina (4,64 g – 60,9 mmol) em etanol (10 mL), deixando por 2 h sob agitação. Posteriormente, o solvente foi evaporado (Esquema 21). O sólido resultante foi lavado com éter etílico (3 x 15 mL) (6,36 g – 52% de rendimento). $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 2,4 (3 H, s), 3,9 (2H, $^3J_{\text{HH}} = 4,8$ Hz, t), 4,2 (2H, $^3J_{\text{HH}} = 4,7$ Hz, t), 6,2 (1H, s), 7,2-7,7 (5H, m) (Figura 24). Ponto de fusão de 91°C. $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm) 13,4, 50,4,

61,9, 105,6, 128,5, 130,5, 144,9, 148,2. IV(KBr): (3390, F), (2947, m), (2813, f) (2788, f), (1955, f), (1903, f), (1890, f), (1664, F), (1620, F), (1595, F), (1504, F), (1460, F), (1427, F), (1380, F), (1307, m), (1236, f), (1070, m), (929, f), (869, f), (781, m), (707, F).

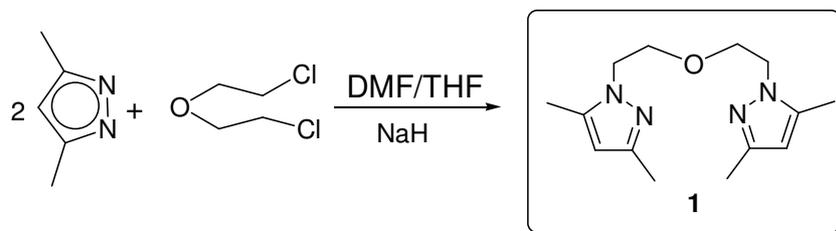


Esquema 22. Síntese do cloridrato de 1-cloroetila(3-metila-5-fenila)pirazol.

Sobre uma solução de 1-hidroxieta(3-metila-5-fenila-pirazol) (4,01 g – 19,8 mmol) em clorofórmio (20 mL) foi adicionado a frio (0°C) uma solução de cloreto de tionila (2,9 mL – 39,9 mmol) em clorofórmio (20 mL), gota a gota, sob agitação. Deixou-se aquecer até a temperatura ambiente e, posteriormente, a reação foi colocada em um banho a 58°C, refluxando por 4 h (Esquema 22). Após, o solvente foi evaporado e lavado com solução de carbonato de sódio 5%, resultando em um óleo amarelado (5,01 g – 98% de rendimento). ¹H NMR (CDCl₃): δ (ppm) 2,6 (3H, s), 4,1 (2H, ³J_{HH} = 6,6 Hz, t), 4,7 (2H, ³J_{HH} = 6,6 Hz, t), 6,3 (1H, s), 7,2-7,7 (5H, m) (Figura 25). ¹³C NMR (CDCl₃): δ (ppm) 13,2, 42,1, 49,7, 105,8, 128,4, 130,2, 144,9, 148,3. IV(KBr): (3060, f), (2960, m), (2928, m), (2862, f), (1967, f), (1892, f), (1824, f), (1770, f), (1602, f), (1548, m), (1494, F), (1454, F), (1425, m), (1384, m), (1307, m), (1271, m), (1166, f), (1122, f), (1072, f), (1035, f), (997, m), (916, f), (796, m), (763, F), (698, F), (663, F).

4.3 SÍNTESE DE LIGANTES BIDENTADO E TRIDENTADOS

4.3.1 Bis[2-(3,5-dimetila-1-pirazolil)etila]éter (1).³⁹

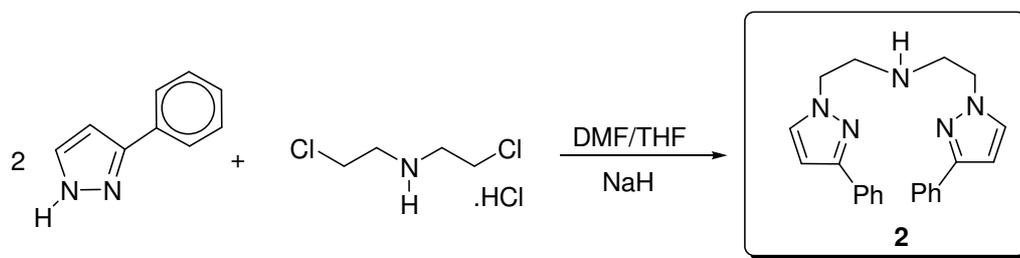


Esquema 23. Síntese do bis[2-(3,5-dimetil-1-pirazolil)etil]éter (1).

Em uma solução de NaH (3,10 g – 77,5 mmol) em DMF (20 mL) e THF (20 mL), foi adicionada sob agitação uma solução de 3,5-dimetila-pirazol (4,90 g – 51,0 mmol) em DMF (35 mL) e THF (20 mL), deixando reagir por 2 h. Posteriormente, adicionou-se 2,2-diclorodietiléter (3,3 mL, 25,7 mmol) a esta solução, deixando a reação sob agitação por 18 h à temperatura ambiente. Após este período, foi adicionada água destilada (20 mL), objetivando terminar a reação. Todos os voláteis foram evaporados sob vácuo a 60°C, havendo a formação de um sólido amarelo (Esquema 23). O produto foi extraído com acetato de etila (5 x 20 ml), sendo os extratos combinados lavados primeiramente com uma solução de NaOH 10% (3 x 30 mL) seguido por água destilada (2 x 20 mL). A solução de acetato de etila ficou em repouso por 12 h sob a presença de sulfato de magnésio. A solução foi filtrada e o solvente evaporado sob vácuo, resultando na formação de um sólido branco. A recristalização em acetato de etila resulta na formação de agulhas incolores (5,80 g – 86% de rendimento). ¹H NMR (CDCl₃): δ (ppm) 2,14 (6H, s), 2,18 (6H, s); 3,69 (4 H, t, ³J_{HH} = 5,84 Hz), 4,0 (4H, t, ³J_{HH} = 5,87 Hz), 5,7 (2 H, s).

4.3.2 Bis[2-(3-fenila-1-pirazolil)etila]amina (2).

A síntese do bis[2-(3-fenila-1-pirazolil)etila]amina foi adaptada ao realizado por Lian e colaboradores.⁴⁰



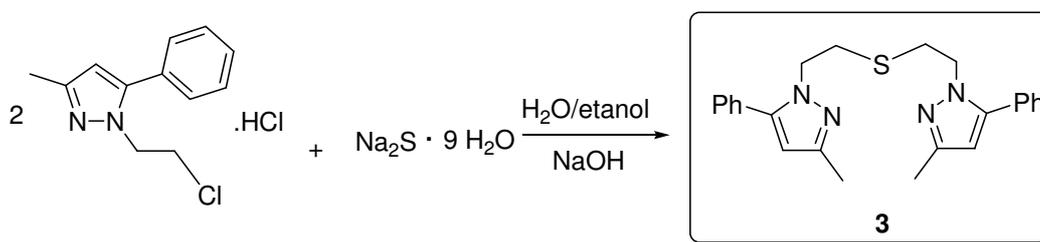
Esquema 24. Síntese do bis[2-(3-fenila-1-pirazolil)etil]amina (2).

Em uma solução de NaH (1,41 g – 28,0 mmol) em DMF (50 mL) foi adicionada, gota a gota, sob agitação, uma solução de 3-fenila-pirazol (2,71 g – 18,7 mmol) em DMF (10 mL), deixando reagir por 2 h. Posteriormente, adicionou-se a esta solução, gota a gota, sob agitação, uma solução do cloridrato de bis(2-cloroetil)amina (1,66 g – 9,3 mmol) em DMF (10 mL), deixando por 2 h a 70°C, sob agitação (Esquema 24). O solvente foi evaporado, resultando em um óleo amarelo (2,60 g – 77% de rendimento). ¹H NMR (CDCl₃): δ (ppm) 3,1 (4 H, ³J_{HH} = 5,7,

t), 4,3 (4 H, $^3J_{HH} = 5,7$, t), 6,5 (2H, d), 7,4-7,8 (12 H, m). IV(KBr): (2948, F), (2852, F), (1957, f), (1884, f), (1812, f), (1753, f), (1664, f), (1604, m), (1525, m), (1504, F), (1461, F), (1409, F), (1355, F), (1326, m), (1226, F), (1134, m), (1076, F), (1049, m), (948, m), (919, m), (846, f), (756, F), (698, F), (659, f), (626, f), (509, f).

4.3.3 Bis[2-(3-fenila-5-metila-pirazolil)etila]sulfeto (3).

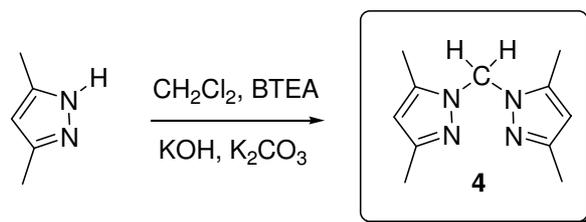
A síntese do ligante **3** foi adaptada ao realizado por Sorrell³⁹ e colaboradores.



Esquema 25. Síntese do bis[2-(3-metila-5-fenila-pirazolil)etil]sulfeto (**3**).

Em uma solução de hidrocloreto de 1-cloroetila-(3-metila-5-fenila-pirazolil) (5,07 g – 19,8 mmol) em solução de NaOH (10% em água - 50 mL) e etanol (50 mL) foi adicionado, sob agitação, sulfeto de sódio (2,98 g – 12,4 mmol), fazendo refluxo por 3h a 90°C. Após este período, o solvente foi evaporado (Esquema 25). Posteriormente, foi adicionada água destilada (20 mL) e o produto foi extraído com diclorometano (4 x 15 mL). Os extratos combinados ficaram em repouso por 12 h sob a presença de sulfato de sódio. Após filtrada, a solução foi evaporada, resultando em um óleo amarelado (2,98 g – 75% de rendimento). ^1H NMR (CDCl_3): δ (ppm) 2,3 (6 H, s), 3,8 (4 H, $^3J_{HH} = 7,2$ Hz, t), 4,2 (4 H, $^3J_{HH} = 7,2$ Hz, t), 6,1 (2H, s), 7,2-7,6 (10 H, m). ^{13}C NMR (CDCl_3): δ (ppm) 13,5, 31,8, 48,5, 105,9, 128,8, 129,2, 129,8, 130,7 144,0, 148,5 IV(KBr): (3060, m), (2960, m), (2925, F), (2864, m), (1955, f), (1892, f), (1814, f), (1764, f), (1606, m), (1548, F), (1496, F), (1454, F), (1423, F), (1303, F), (1278, m), (1218, m), (1180, f), (1118, f), (1074, m), (1035, m), (993, F), (954, f), (919, f), (794, m), (767, F), (700, F), (675, m), (635, f), (549, m).

4.3.4 Bis(3,5-dimetila-pirazolil)metano (4).⁴¹



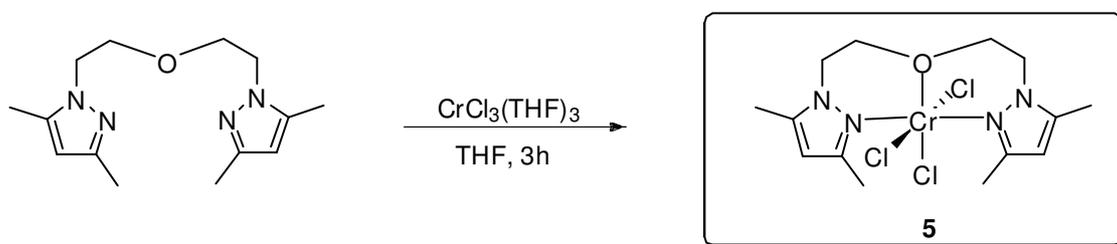
Esquema 26. Síntese do bis(3,5-dimetila-pirazolil)metano (4).

Uma solução de cloreto de benziltriethylamônio (BTEA) (0,09 g – 0,4 mmol), hidróxido de potássio (0,51 g, 9,1 mmol), carbonato de potássio 99% (1,20 g – 8,7 mmol) e 3,5-dimetilpirazol (0,81 g – 8,5 mmol) em diclorometano foi refluxada por 8 h (Esquema 26). Após esse período, a solução foi filtrada e o sólido lavado com diclorometano aquecido (4 x 50 mL). As soluções combinadas de diclorometano ficaram em repouso por 12 h sob a presença de sulfato de magnésio. Posteriormente, a solução foi filtrada e o solvente removido sob vácuo, resultando na formação de um sólido branco (0,71 g – 82% de rendimento). ^1H NMR (CDCl_3): δ (ppm) 2,17 (6 H, s), 2,40 (6 H, s), 5,78 (2 H, s), 6,05 (2 H, s). Ponto de fusão encontrado foi de 97°C e da literatura 105°C .

4.4 SÍNTESE DOS PRECURSORES CATALÍTICOS DE CROMO (III)

4.4.1 $\text{CrCl}_3\{\text{bis}[2-(3,5\text{-dimetila-pirazolil)etila}]\text{éter}\}$ (5).⁴²

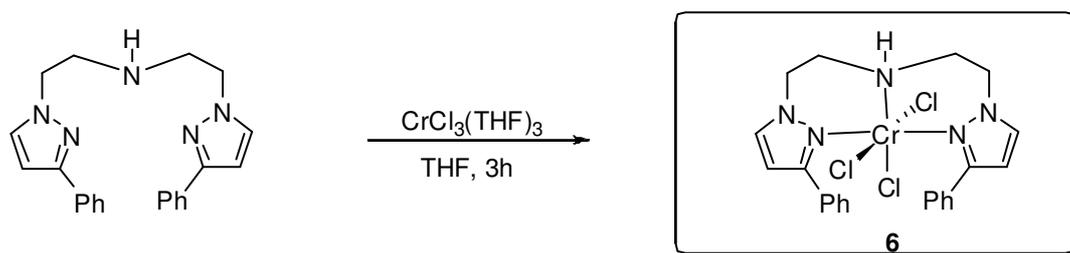
A síntese do catalisador do $\text{CrCl}_3\{\text{bis}[2-(3,5\text{-dimetila-pirazolil)etila}]\text{éter}\}$ foi realizada por Junges, em sua tese de doutorado, tendo sua estrutura determinada por difração de raio X.



Esquema 27. Síntese do $\text{CrCl}_3\{\text{bis}[2-(3,5\text{-dimetila-pirazolil)etila}]\text{éter}\}$ (5).

Sobre uma solução de $\text{Cr}(\text{THF})_3\text{Cl}_3$ (0,30 g – 0,8 mmol) em THF (10 mL) foi adicionada, sob agitação, uma solução do bis[2-(3,5-dimetila-pirazolil)etil]éter} (0,23 g – 0,9 mmol) em THF (10 mL), deixando reagir por 3 h (Esquema 27). Após este período, o solvente foi evaporado e o produto foi lavado com éter (3 x 15 mL), resultando na formação de um sólido rosa (0,30 g – 89% de rendimento). Análise elementar calculada para $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{Cl}_3\text{CrN}_4$ foi C, 39,97%; H, 5,27%; N, 13,32% e encontrada, C, 36,96%; H, 5,65%; N, 11,49%.

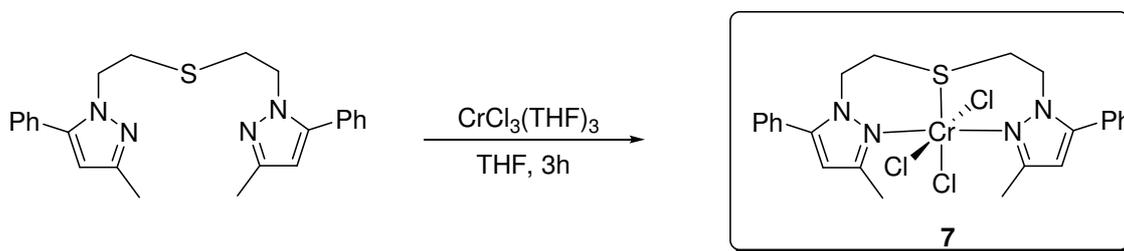
4.4.2 $\text{CrCl}_3\{\text{bis}[2-(3\text{-fenila-1-pirazolil)etila]amina}\}$ (6).



Esquema 28. Síntese do $\text{CrCl}_3\{\text{bis}[2-(3\text{-fenila-1-pirazolil)etila]amina}\}$ (6).

Este composto foi preparado de acordo com o método descrito para a síntese do catalisador **5**, usando $\text{Cr}(\text{THF})_3\text{Cl}_3$ (0,30 g – 0,8 mmol), bis[2-(3-fenila-1-pirazolil)etila]amina} (0,32 g – 0,9 mmol), resultando em um sólido verde (0,38 g – 92% de rendimento) (Esquema 28). Análise elementar calculada para $\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{Cl}_3\text{CrN}_5$ foi C, 51,23%; H, 4,49%; N, 13,58% e encontrada, C, 49,58%; H, 4,94%; N, 12,75%.

4.4.3 $\text{CrCl}_3\{\text{bis}[2-(3\text{-metila-5-fenila-pirazolil)etila]sulfeto}\}$ (7).

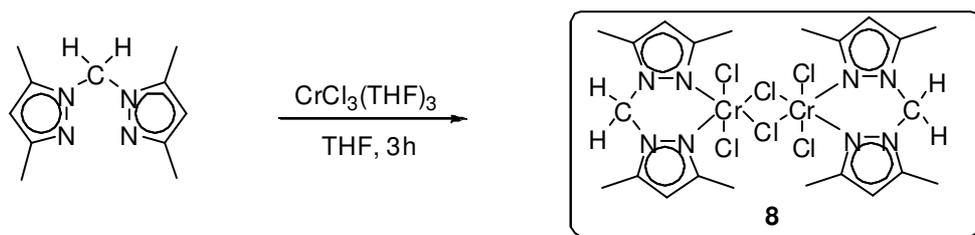


Esquema 29. Síntese do $\text{CrCl}_3\{\text{bis}[2-(3\text{-metila-5-fenila-pirazolil)etila]sulfeto}\}$ (7).

Este composto foi preparado de acordo com o método descrito para a síntese do catalisador **5**, usando $\text{Cr}(\text{THF})_3\text{Cl}_3$ (0,26 g – 0,7 mmol), bis[2-(3-metila-5-fenila-pirazolil)etila]sulfeto (0,33

g – 0,8 mmol), resultando em um sólido rosa (0,36g – 90% de rendimento) (Esquema 29). Análise elementar calculada para $C_{24}H_{26}Cl_3CrN_3S$ foi C, 51,39%; H, 4,67%; N, 9,99% e encontrada, C, 49,08%; H, 5,15%; N, 12,46%.

4.4.4 [Cr(bis(3,5-dimetila-pirazolil)metano)Cl₂(μ-Cl)]₂ (8).



Esquema 30. Síntese do [Cr(bis(3,5-dimetila-pirazolil)metano)Cl₂(μ-Cl)]₂ (8).

Este composto foi preparado de acordo com o método descrito para a síntese do catalisador 5, usando $Cr(THF)_3Cl_3$ (0,20 g – 0,6 mmol), bis(3,5-dimetila-pirazolil)metano (0,14 g – 0,7 mmol), resultando em um sólido verde (0,18 g – 91% de rendimento) (Esquema 30). Análise elementar calculada para $C_{22}H_{32}Cl_6Cr_2N_8$ foi C, 36,43%; H, 4,45%; N, 15,45% e encontrada, C, 35,78%; H, 4,01%; N, 14,12%.

4.5 PROCEDIMENTO GERAL DE OLIGOMERIZAÇÃO DE ETILENO

As reações foram realizadas no reator Parr 4843 (Figura 1). O catalisador foi pesado sob atmosfera inerte. Foram adicionados o co-catalisador Metilaluminoxano (MAO) e o tolueno (32 mL) no reator, sendo colocado para aquecer até a temperatura de reação (80°C ou 100°C).

Com a temperatura estável, adicionou-se o catalisador suspenso em 8mL de tolueno no reator, foram colocadas à pressão de 20 bar (294 psi) e agitação de 500 rpm. As reações foram realizadas por 15 minutos. Após este período, o reator foi resfriado até que a pressão interna chegasse próxima de 1 bar, para que os produtos gasosos à temperatura ambiente estivessem no estado líquido.

4.6 ANÁLISE DOS OLIGÔMEROS E DOS POLIETILENOS RAMIFICADOS

Foi pesada a quantidade de produto formada nas reações, retirada uma amostra e realizada a Cromatografia Gasosa (CG) no equipamento Varian Star 3400 CX (Figura 2), equipado com um detector de ionização em chama, coluna capilar Petrocol DH (metil silicone, 100m de comprimento, 0,25mmDI, filme de 0,5 μ m). O gás de arraste utilizado foi o hidrogênio.

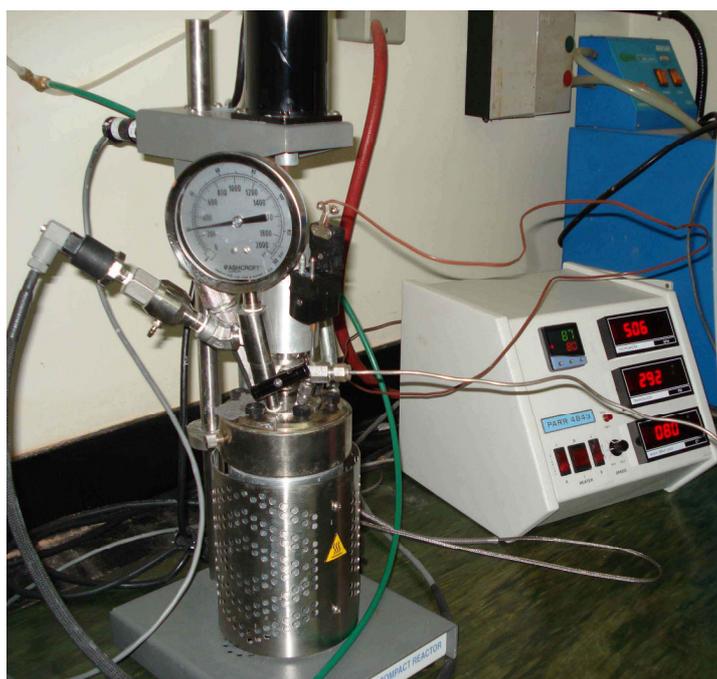


Figura 1. Reator Parr 4843.

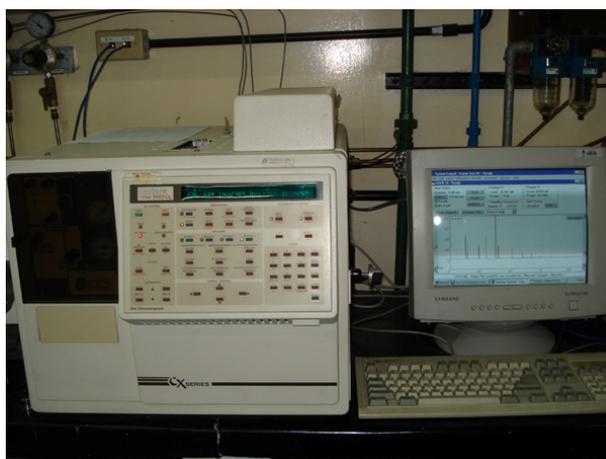


Figura 2. Cromatógrafo Varian Star 3400 CX.

As temperaturas do injetor e do detector foram fixadas em 250°C. A temperatura inicial da coluna é de 37°C, permanecendo por 15 minutos nesta temperatura e depois aquecida até 250°C com aquecimento de 5°C por minuto. O gás de arraste utilizado foi o hidrogênio. Os produtos foram quantificados utilizando método de padrão interno, com ciclohexano como padrão. As propriedades térmicas dos polímeros foram determinadas por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), utilizando um aparelho Thermal Analysis Instruments DSC-2010 (Figura 3), operando com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, realizando dois ciclos de aquecimento de 40°C até 180°C.



Figura 3. Equipamento Thermal Analysis Instruments DSC-2010.

4.7 ESTUDO COM ESPECTROSCOPIA DE UV-VISÍVEL

O estudo de espectroscopia de UV-Visível foi realizado em atmosfera inerte, sendo necessário utilizar um sistema fechado, no qual existe uma cubeta de quartz acoplada (Figura 4). Sob atmosfera de argônio, pesou-se complexo 5 (0,05 mmol) diretamente no sistema, adicionou-se tolueno (20mL), e o mesmo foi aquecido a 70°C com um banho de água e então realizada a primeira medida. Posteriormente, foi adicionado 300 eq. de MAO e realizada nova medida. Para a realização da medida na presença de hexeno-1, adotou-se o mesmo procedimento, entretanto o comonômero (1 mL) foi adicionado antes da adição do co-catalisador. As medidas foram realizadas no equipamento Varian Cary 100 Conc com uso de feixe duplo.

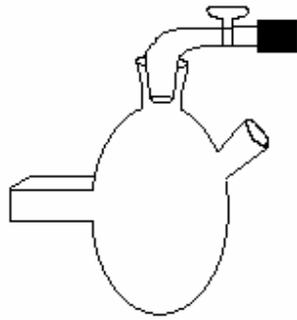


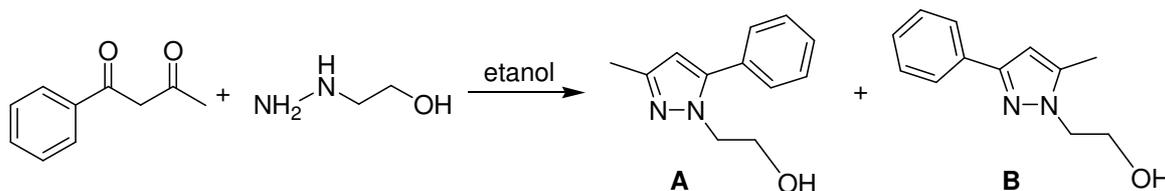
Figura 4. Sistema fechado para UV-Visível.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE DOS LIGANTES

Como os pirazóis de partida 2-hidroxietila(3-metila-5-fenila)pirazol e 2-cloroetila(3-metila-5-fenila)pirazol são moléculas orgânicas sintetizadas pela primeira vez em nosso laboratório e não são descritas na literatura, é mostrado nesta seção a caracterização de suas estruturas por RMN bidimensional e IV (infravermelho).

Na síntese do ligante **3**, primeiramente foi sintetizado o pirazol de partida hidroxietila(3-metila-5-fenila)pirazol. Na formação do pirazol, há a produção de dois isômeros (hidroxietila(3-metila-5-fenila)pirazol (isômero **A**) e hidroxietila(3-fenila-5-metila)pirazol) (isômero **B**), mostrados no Esquema 31, que são separados na lavagem com éter após a evaporação do solvente.



Esquema 31. Síntese do 2-hidroxietila(3-metila-5-fenila)pirazol e seu isômero.

Para a caracterização da estrutura do isômero formado em maior quantidade (80% do total produzido), o qual foi conseguido puro, com ponto de fusão de 91°C, foi realizada a análise de RMN bidimensional HMBC (Coerência Heteronuclear através de Múltiplas Ligações), representada nas Figuras 5 e 6. O que se quer determinar é a posição dos substituintes do pirazol (fenila e metila), que não pôde ser determinada por RMN unidimensional. Na Figura 5, é possível determinar o sinal do carbono onde a metila está ligada (C-CH₃ em vermelho) e o sinal do carbono ligado à fenila (C-Ph em azul). Determinando os carbonos, e aproximando-se do sinal de interesse na figura, para que haja resolução para a leitura, pode ser verificado na Figura 6 que o carbono que está mais próximo da hidroxietila é o carbono ligado à fenila.

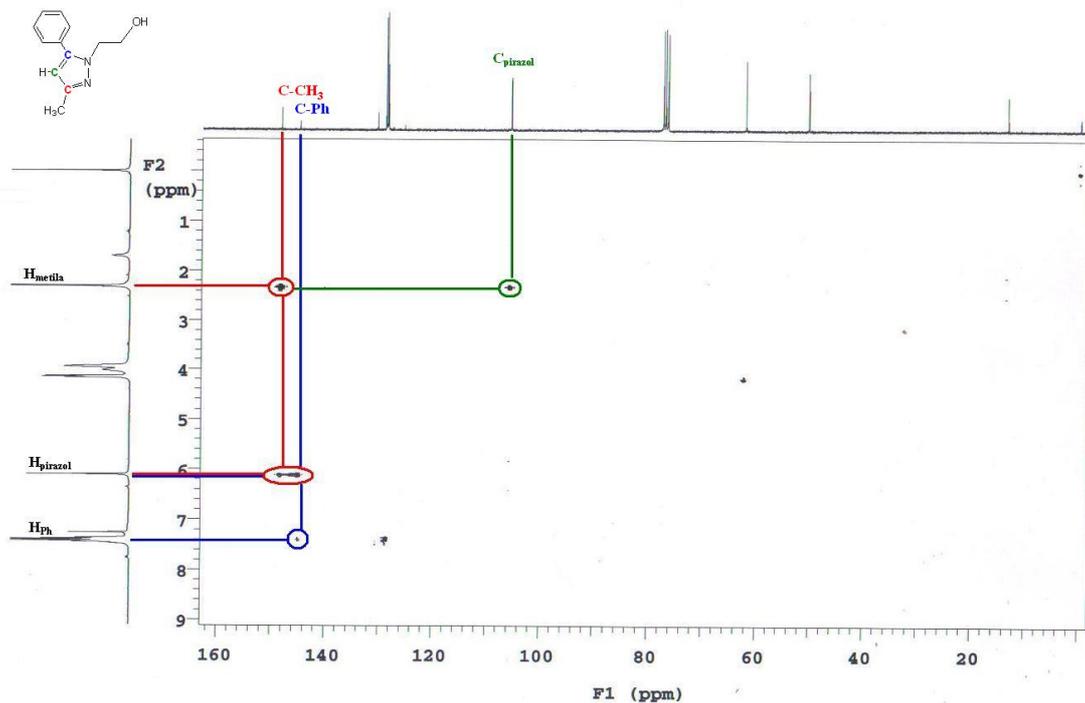


Figura 5. HMBC feito para a identificação dos carbonos.

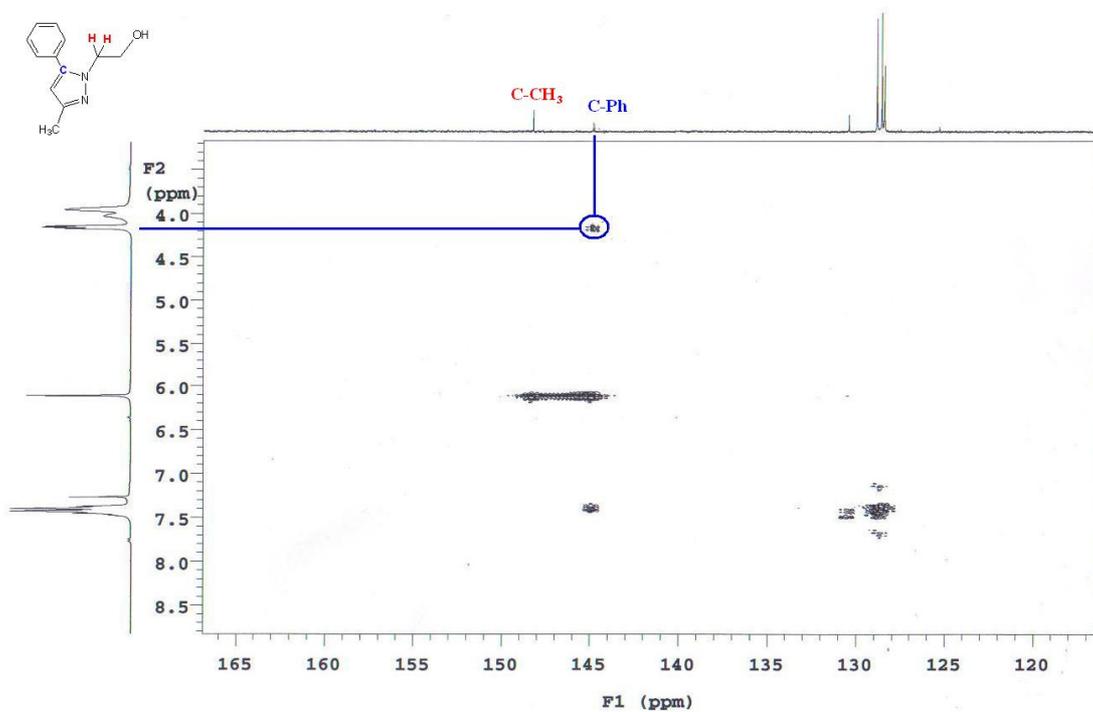


Figura 6. HMBC feito para a determinação da estrutura do pirazol formado.

Assim ficou determinada a estrutura do pirazol formado: 2-hidroxietila(3-metila-5-fenila)pirazol (Figura 7).

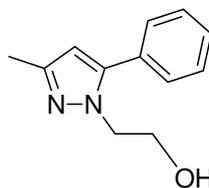


Figura 7. Estrutura do 2-hidroxietila(3-metila-5-fenila)pirazol.

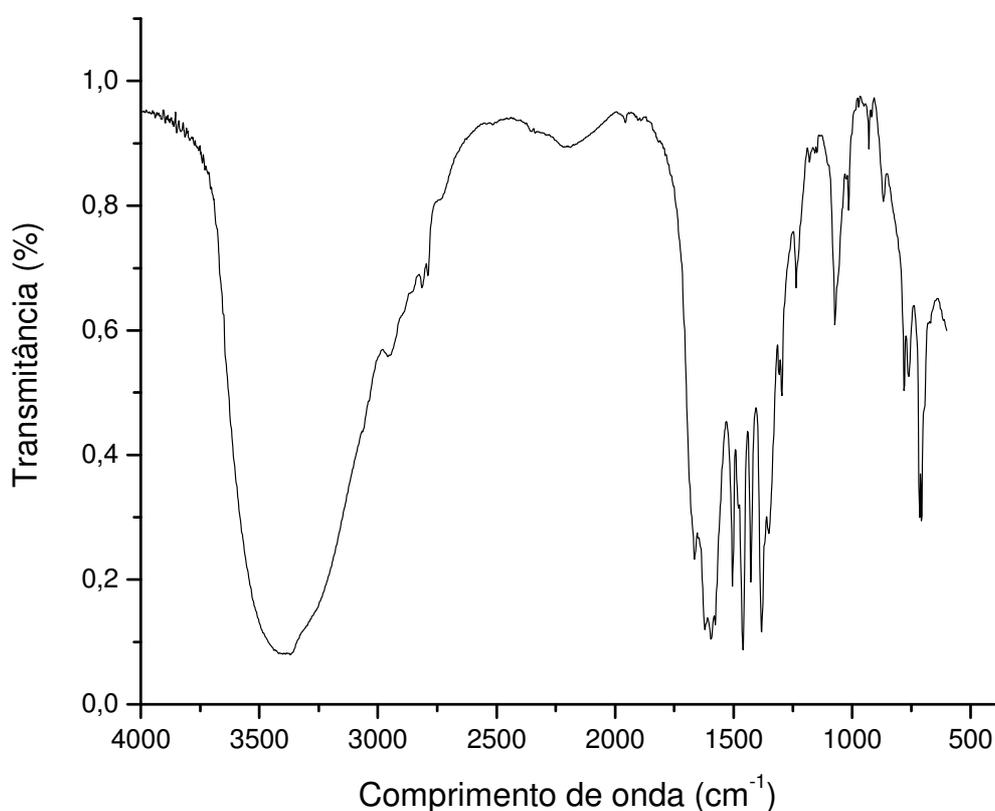


Figura 8. Infravermelho do composto 2-hidroxietila(3-metila-5-fenila)pirazol.

No infravermelho do 2-hidroxietila(3-metila-5-fenila)pirazol, apresentado na Figura 8, pode ser verificada a presença das bandas referentes ao estiramento O-H em 3390 cm^{-1} e ao estiramento C-O em 1070 cm^{-1} , característica de álcoois. Outras bandas presentes são as do estiramento C-H alifático em 2947 cm^{-1} e 2813 cm^{-1} . Também pode ser visto o estiramento C-N

em 1307 cm^{-1} , estiramento C=C em 1504 cm^{-1} , característico do pirazol. As bandas entre 1800 e 2000 cm^{-1} (1955 cm^{-1} , 1903 cm^{-1} , 1890 cm^{-1}) são de *overtone*, característico de composto aromático, e em 781 cm^{-1} e 707 cm^{-1} são bandas referentes à deformação C-H aromático, caracterizando o substituinte fenila.

Após a reação do composto 2-hidroxietila(3-metila-5-fenila)pirazol com o cloreto de tionila (explicada com detalhes na seção 4.2.2), obteve-se o composto cloridrato de 2-cloroetila(3-metila-5-fenila)pirazol, do qual foi realizado o infravermelho, apresentado na Figura 9. Neste infravermelho, pode ser verificado o *overtone* (1967 cm^{-1} , 1892 cm^{-1} , 1824 cm^{-1} , 1770 cm^{-1}), característico de anel aromático monosubstituído (substituinte fenila). Outras bandas presentes são de estiramento C-H alifático em 2960 cm^{-1} e 2928 cm^{-1} e deformação C-H aromático em 763 cm^{-1} e 698 cm^{-1} . Também pode ser visto o estiramento C-N em 1307 cm^{-1} , estiramento C=C em 1494 cm^{-1} , característico do pirazol.

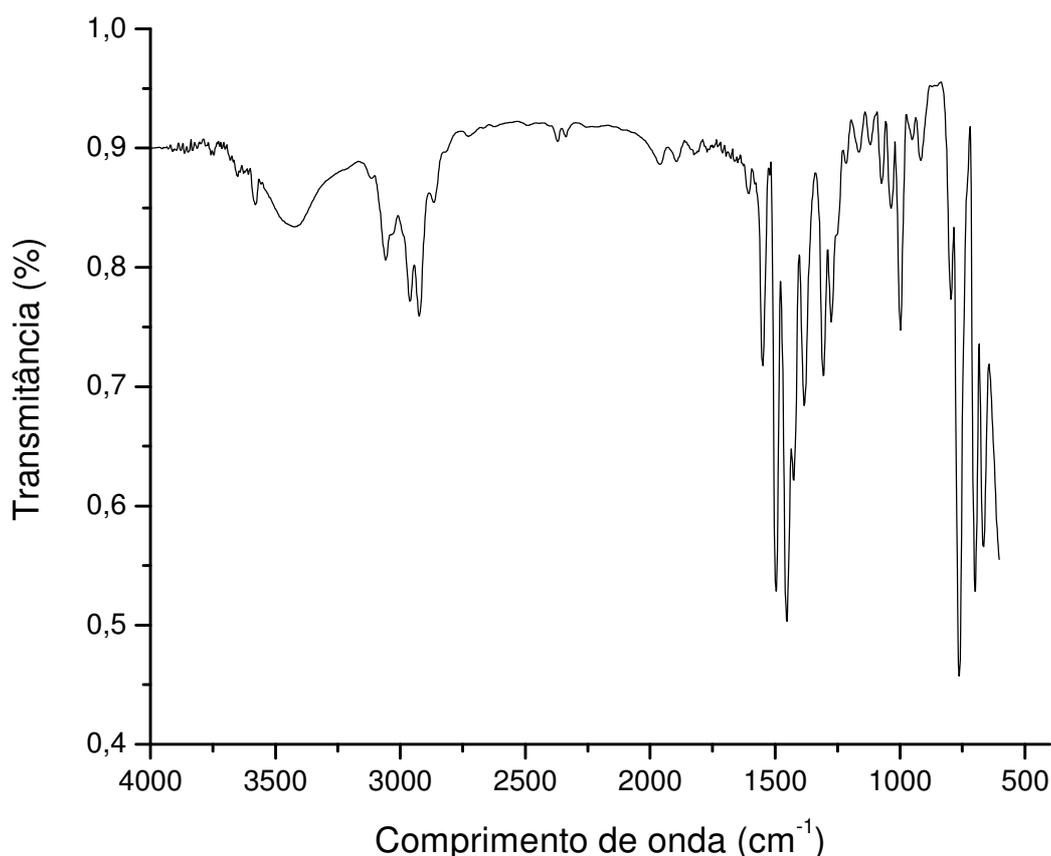


Figura 9. Infravermelho do composto cloridrato de 2-cloroetila(3-metila-5-fenila)pirazol.

Outras bandas presentes são referentes à deformação fora do plano da ligação C-H aromático em 756 cm^{-1} e 698 cm^{-1} e bandas entre 1800 e 2000 cm^{-1} (1955 cm^{-1} , 1903 cm^{-1} , 1890 cm^{-1}) são de *overtone*, caracterizando o substituinte fenila. Também pode ser visto o estiramento C-N em 1326 cm^{-1} , estiramento C=C em 1504 cm^{-1} , característico do pirazol.

No infravermelho do ligante **3**, apresentado na Figura 11, pode ser verificada a presença da banda referente aos estiramentos C-H alifático em 2960 cm^{-1} e 2925 cm^{-1} . Outras bandas presentes são referentes à deformação fora do plano da ligação C-H aromático em 767 cm^{-1} e 700 cm^{-1} e bandas entre 1800 e 2000 cm^{-1} (1955 cm^{-1} , 1892 cm^{-1} , 1814 cm^{-1} e 1764 cm^{-1}) são de *overtone*, caracterizando o substituinte fenila. Também pode ser visto o estiramento C-N em 1303 cm^{-1} e o estiramento C=C em 1548 cm^{-1} , característico do pirazol. A banda característica da deformação axial C-S se encontra em 675 cm^{-1} .

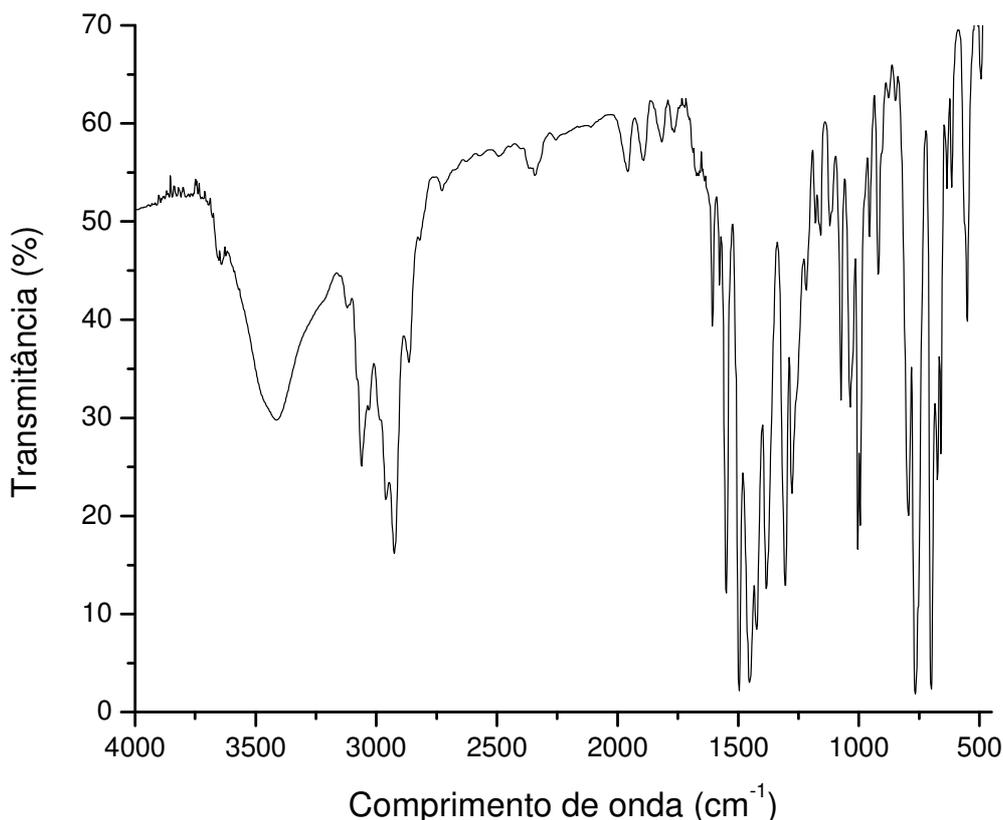


Figura 11. Infravermelho do bis[2-(3-metila-5-fenila-pirazolil)etila]sulfeto (**3**).

5.2 OTIMIZAÇÃO DA REAÇÃO DE OLIGOMERIZAÇÃO DE ETILENO

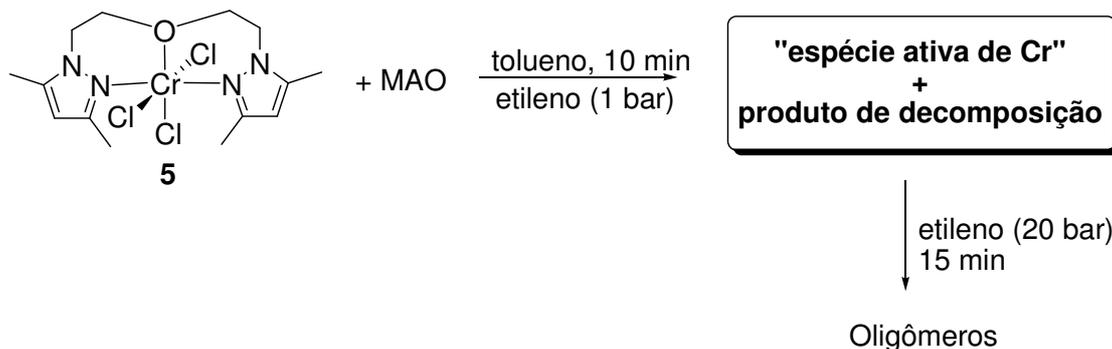
O desenvolvimento de catalisadores de Cr^{III} contendo ligantes tridentados faz parte de um projeto de pesquisa em parceria com o CENPES/Petrobrás, que iniciou em agosto de 2005. A primeira etapa deste projeto visou à síntese e caracterização de alguns catalisadores de cromo (III) e a aplicação destes na oligomerização do etileno.⁴³ Neste caso, todas as reações de oligomerização foram realizadas a 80°C e utilizando uma razão molar [Al]/[Cr] = 300 de acordo com dados descritos na literatura. Nesta segunda etapa do projeto e alvo desta dissertação de mestrado, realizou-se a otimização do sistema catalítico, empregando o catalisador **5**, visando avaliar a influência da concentração do catalisador, período de pré-ativação, tipo de co-catalisador, razão molar [Al]/[Cr] e temperatura sobre a frequência de rotação (FR) e distribuição dos oligômeros. Os resultados estão apresentados na Tabela I.

5.2.1 Efeito da concentração do catalisador

Estudos relacionados à influência da concentração de catalisador no reator mostraram que a redução de 30 μmol para 10 μmol proporcionou um aumento na FR de 37,3.10³ h⁻¹ para 47,4.10³ h⁻¹ (entradas 2 e 5), sugerindo que o emprego de uma menor concentração de catalisador no sistema determina que maior percentual do catalisador colocado no sistema formará espécie cataliticamente ativa. Este fato deve estar associado, além de outros aspectos, à baixa solubilidade do complexo **5** em tolueno. Deve ser levado em conta também que, com 30 μmol de catalisador, a temperatura do sistema durante a reação se eleva mais (95°C) do que com 10 μmol de catalisador (87°C), o que pode estar levando a uma desativação do catalisador, gerando uma FR menor. Além disso, deve ser considerado também que, com uma maior concentração de catalisador, há a possibilidade maior de formação de dímeros dos complexos catalíticos, o que leva a espécies inativas. Sendo assim, uma menor concentração de catalisador deve ser usada neste sistema.

5.2.2 Efeito de um processo de pré-ativação

Dentro deste contexto e objetivando aumentar o número de espécies catalíticas, um processo de pré-ativação foi realizado no qual o complexo **5** foi colocado em contato com uma solução de MAO/tolueno diretamente no reator sob atmosfera de etileno (1 bar) por 10 min. Após este período, o reator foi pressurizado (20 bar de etileno) e a reação de oligomerização processou-se por 15 min (Esquema 33, entrada 6).



Esquema 33. Reação de oligomerização passando pelo processo de pré-ativação.

Adotando este procedimento, obteve-se uma FR menor (entrada 6, $13,7 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$) do que aquela obtida utilizando procedimento padrão de reação (entrada 5, $37,3 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$), indicando que a utilização deste processo de pré-ativação proporciona uma parcial desativação do catalisador, devido à instabilidade da espécie ativa sob baixa pressão de etileno.

5.2.3 Efeito do tipo de co-catalisador

A ativação do complexo **5** com outro co-catalisador, cloreto de dietilalumínio (DEAC), não proporciona a produção de oligômeros e nem polímero, devido à baixa acidez de Lewis deste composto.²ⁱ Entretanto é importante destacar que o uso de boranos de pentaflúor arilas em associação com agentes alquilantes mostraram-se como uma alternativa em substituição ao MAO.^{2c,i}

5.2.4 Efeito do solvente

Foi avaliado o efeito do solvente na atividade e seletividade do catalisador **5**. Com uso do solvente clorobenzeno no lugar do tolueno, apesar da similar FR ($47,2 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$, entrada 8 em

relação a $47,4 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$, entrada 2), houve um aumento da seletividade por olefinas com cadeias maiores (C10- α C12- α , C14- α , C16- α , C18- α , C20- α), devido à maior polaridade do clorobenzeno em relação ao tolueno (Figura 12). Este estudo está de acordo com outros estudos já publicados^{29,30}, onde a polaridade do solvente influencia na característica dos produtos gerados. Foi encontrado também um menor percentual de polímero comparando com a reação realizada em tolueno (3,8%, entrada 8, comparado com 10,1%, entrada 2), em acordo com o que Elowe e colaboradores^{2j} encontraram no seu estudo.

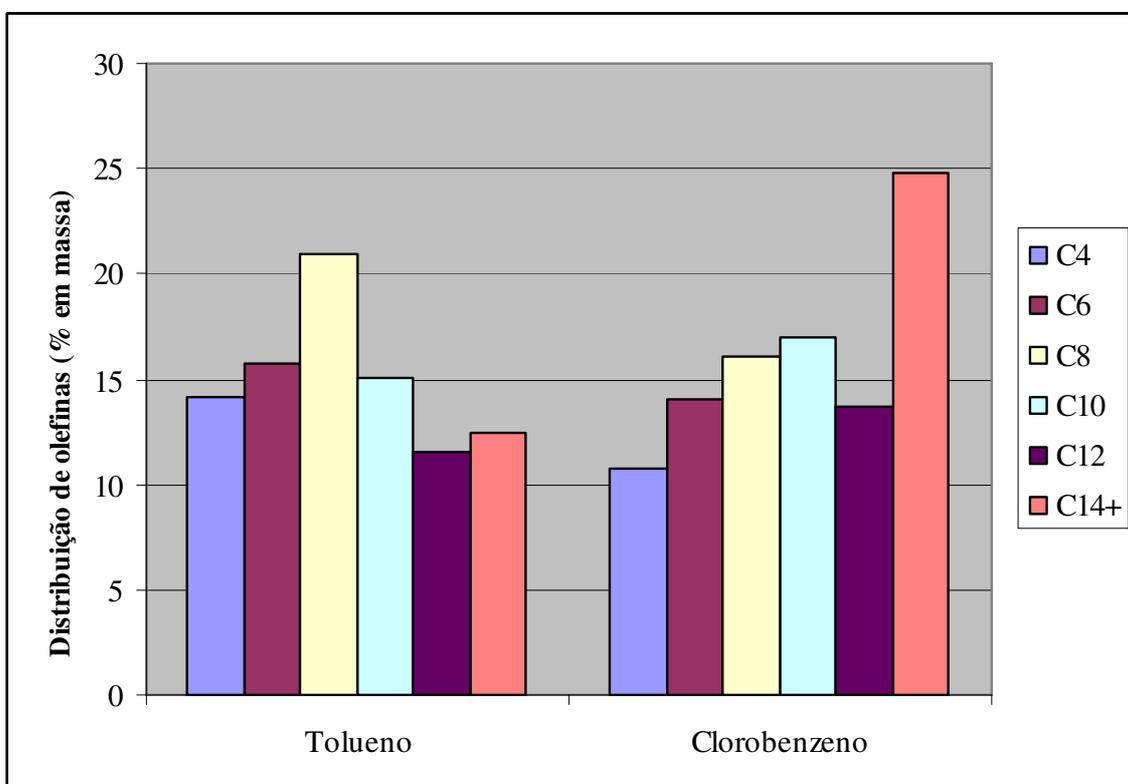


Figura 12. Efeito da solvante na distribuição das olefinas empregando o sistema catalítico 5/MAO (80°C, 20 bar).

5.2.5 Efeito da razão molar [Al]/[Cr]

Tendo o MAO como o co-catalisador mais ativo, foi estudada a influência da razão molar [Al]/[Cr] na atividade e na distribuição das olefinas na reação de oligomerização. Neste caso,

verificou-se que quando utilizado 100 eq. de MAO, o complexo **5** teve uma atividade relativamente baixa ($FR = 3,4 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$, entrada 1), sendo este resultado atribuído ao consumo do MAO por impureza do solvente.⁴⁴ Já com o aumento da razão molar $[Al]/[Cr]$ para 300, foi percebido um

Tabela I: Reações de oligomerização de etileno utilizando o catalisador **5**.^a

Entrada	Cat. (μmol)	[Al/Cr]	Massa Produto (g)	FR ($10^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	Distribuição dos oligômeros (% em massa)						Oligôm. (% massa)	PE (% massa)
					C ₄ (α -C ₄)	C ₆ (α -C ₆)	C ₈ (α -C ₈)	C ₁₀ (α -C ₁₀)	C ₁₂ (α -C ₁₂)	C ₁₄₊		
1	5 (10)	100	0,3	3,4	15,6 (76,8)	17,2 (69,8)	20,2 (66,8)	17,3 (52,2)	12,9 (49,4)	7,9	91,1	8,9
2	5 (10)	300	4,0	47,4	14,1 (93,8)	15,7 (91,2)	21,0 (76,1)	15,1 (92,0)	11,6 (91,6)	12,5	89,9	10,1
3	5 (10)	600	4,8	57,1	14,7 (93,8)	17,2 (91,3)	17,1 (89,5)	14,6 (88,2)	11,5 (91,0)	16,5	91,7	8,3
4	5 (10)	1000	5,4	69,6	23,8 (92,4)	22,9 (90,5)	18,3 (88,0)	12,2 (86,0)	11,6 (88,5)	3,1	91,9	8,1
5	5 (30)	300	8,8	37,3	14,9 (93,9)	17,7 (95,4)	20,7 (88,6)	17,7 (88,0)	12,3 (92,5)	11,8	95,1	4,9
6 ^b	5 (30)	300	3,5	13,7	16,2 (94,5)	19,3 (93,5)	17,3 (87,7)	11,4 (89,1)	7,2 (90,3)	6,2	77,6	22,4
7 ^c	5 (10)	300	3,3	46,3	11,0 (94,0)	15,5 (94,6)	15,6 (90,1)	14,9 (82,0)	12,2 (83,5)	27,7	96,9	3,1
8 ^d	5 (10)	300	3,6	47,2	10,7 (92,0)	14,0 (95,5)	16,1 (95,1)	17,0 (85,3)	13,7 (93,2)	24,8	96,2	3,8

^aCondições reacionais: 40mL de tolueno, tempo de reação = 15 min., pressão de etileno = 20 bar, T= 80°C. Os resultados mostrados são representativos de experimentos em duplicata. ^a Mol de etileno convertido por mol de Cr.h determinado por Cromatografia Gasosa. C_n, percentagem de olefinas com n átomos de carbono e α -C_n, percentagem de alceno terminal na fração de C_n. ^b Pré-ativação do complexo de Cr com MAO sob atmosfera de etileno (1 bar) por 10 min. seguida de pressurização do reator com etileno (20 bar) por 15 min. ^c T = 100°C. ^d clorobenzeno como solvente.

aumento significativo na atividade ($FR = 47,4 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$, entrada 2). Quando foi avaliada a razão molar $[Al]/[Cr]$ de 600 e 1000, verificou-se que também houve um aumento na atividade ($FRs = 57,1 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$ e $69,6 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$, entradas 3 e 4), mas relativamente menor, como mostra a Figura 13. Apesar da atividade aumentar com o aumento da razão molar $[Al]/[Cr]$, como já avaliado em outros estudos^{12f,32}, esse aumento não compensa o uso dessa grande quantidade de co-catalisador, devido ao alto custo.

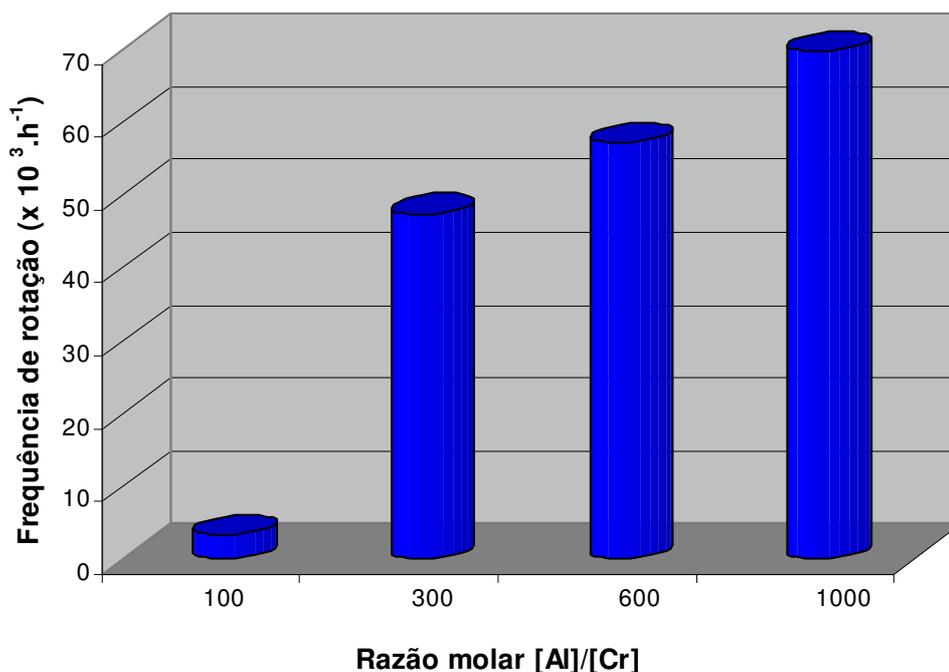


Figura 13. Efeito da razão molar $[Al]/[Cr]$ na frequência de rotação empregando o sistema catalítico 5/MAO (80°C , 20 bar).

No que se refere à influência da quantidade de co-catalisador na seletividade, verificou-se que com a razão molar $[Al]/[Cr]$ de 100 houve uma diminuição na seletividade para α -olefinas (49,4% a 69,8%), devido à baixa atividade, facilitando o processo de isomerização. Já a partir da razão molar $[Al]/[Cr]$ de 300, a seletividade para α -olefinas fica em torno de 90% do total de olefinas. Um cromatograma típico é apresentado na Figura 14. Quando avaliamos a seletividade em relação ao tamanho das olefinas, o uso de uma razão molar $[Al]/[Cr]$ de 1000 proporcionou um aumento de seletividade para olefinas menores (α - C_4 : 14,1% para 23,8%; α - C_6 : 15,7% para 22,9%) com relação ao emprego da razão molar $[Al]/[Cr]$ de 300. Por outro lado, para olefinas mais pesadas, observa-se um efeito contrário (α - C_8 : 21,0% para 18,3%; α - C_{10} : 15,1 % para 12,2%) (Figura 15). Desta forma, visando a uma

distribuição mais homogênea das frações, e objetivando minimizar o impacto da fração C₄ dentro da distribuição dos produtos, a razão molar [Al]/[Cr] de 300 parece ser mais adequada.

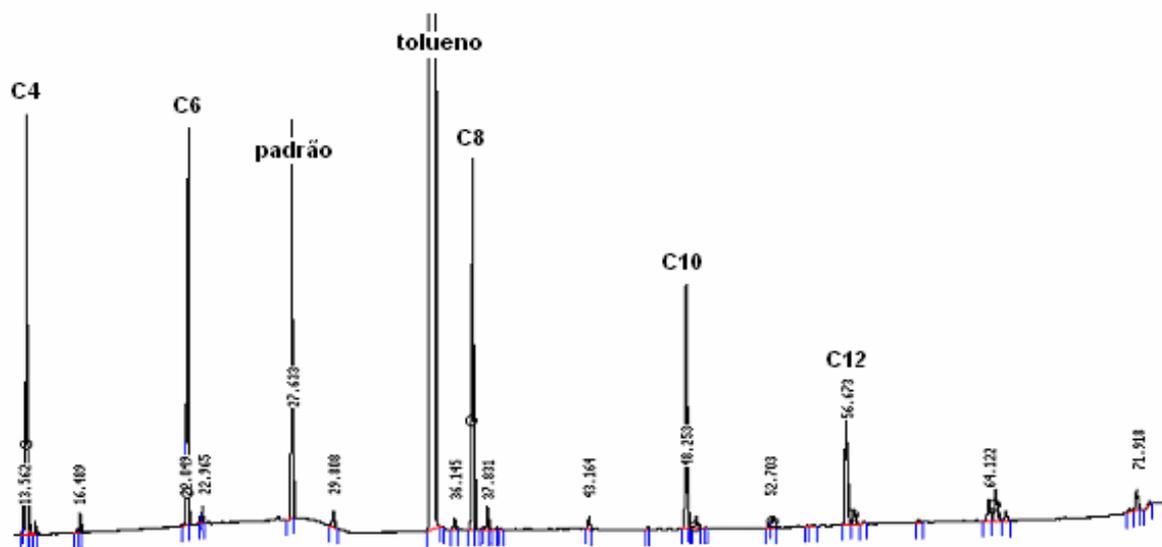


Figura 14. Cromatograma típico dos produtos da reação empregando **5**(80°C, 20 bar, [Al]/[Cr] = 300).

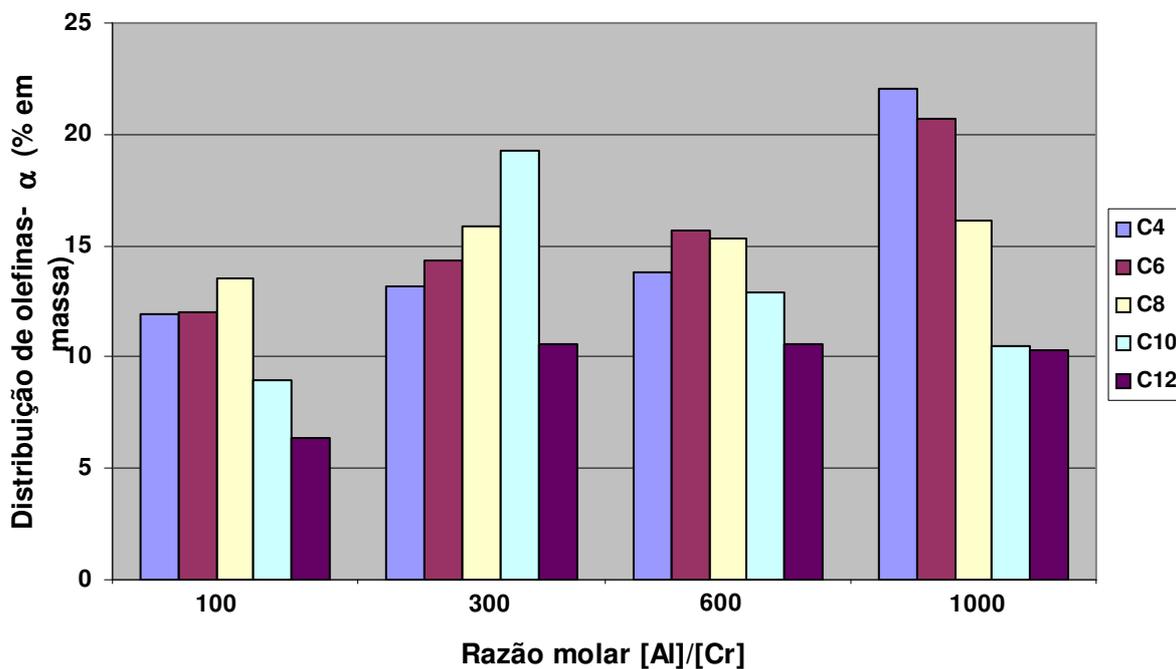


Figura 15. Efeito da razão molar [Al]/[Cr] na distribuição das α -olefinas empregando o sistema catalítico **5**/MAO (80°C, 20 bar).

5.2.6 Efeito da temperatura

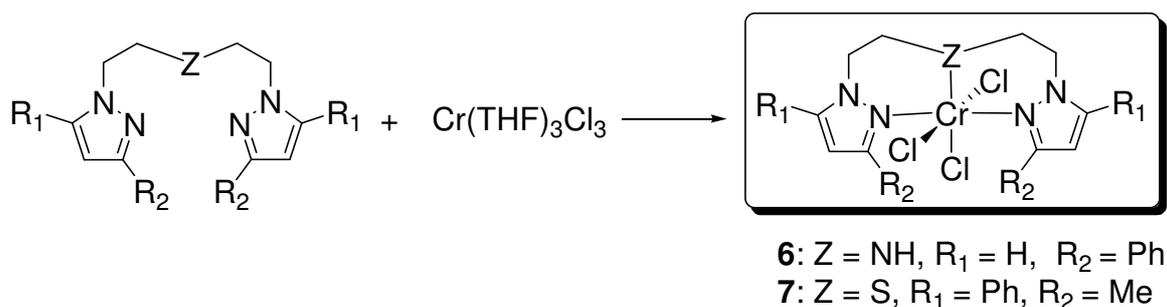
Quando a temperatura da reação foi avaliada, verificou-se que o aumento desta de 80°C (FR de $47,4 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$) para 100°C (FR de $46,3 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$) não alterou significativamente a atividade (entradas 2 e 7). Entretanto, a 100°C, houve um aumento na produção de olefinas (96,9%), reduzindo o percentual em massa de polímero (10,1% para 3,1%), indicando um aumento da taxa da β -eliminação em relação à propagação da cadeia.⁴⁴

5.2.7 Conclusões sobre a otimização das condições reacionais

De acordo com os estudos relacionados às condições reacionais descritos acima, verificou-se que para o catalisador **5**, as melhores condições operacionais para oligomerização de etileno são: co-catalisador MAO, razão molar [Al]/[Cr] de 300, temperatura de 80°C e tolueno como solvente.

5.3 NOVOS CATALISADORES DE Cr^{III} CONTENDO LIGANTES TRIDENTADOS

Objetivando avaliar o efeito do átomo doador central (Z) e os substituintes (R₁ e R₂) sobre a FR, seletividade alfa e distribuição dos produtos de oligomerização, foram sintetizados dois novos catalisadores de cromo (III). A reação de CrCl₃(THF)₃ com 1.1 eq. dos ligantes tridentados bis(pirazolil) (NZN) em THF à temperatura ambiente resultou na formação dos complexos CrCl₃(NZN) (**6** e **7**), como sólidos verde e rosa, em altos rendimentos (89-92%) (Esquema 34). Estes compostos são solúveis em THF e acetonitrila e insolúveis em éter e hexano. A fórmula molecular destes compostos foi estabelecida com base nos resultados de análise elementar. A análise elementar, que é realizada ao ar, não obteve resultados encontrados mais próximos aos resultados calculados devido à instabilidade dos complexos de cromo.



Esquema 34. Síntese dos complexos de cromo **6** e **7**.

O comportamento dos catalisadores **6** e **7** na oligomerização do etileno foi investigado em tolueno na presença de MAO e com uma quantidade de catalisador de 10 μmol (Tabela II, entradas 9 e 10). As reações realizadas a 80°C, 20 bar de etileno com razão molar [Al]/[Cr] de 300 mostraram que estes sistemas catalíticos são ativos para oligomerização de etileno, obtendo um pequeno percentual de polímero (<3,2%).

As reações de oligomerização utilizando o complexo **6** foram realizadas em duplicata (entrada 9), utilizando as condições otimizadas (80°C, [Al]/[Cr] = 300, [Cr] = 10 μmol). Um cromatograma típico é apresentado na Figura 16. O objetivo da síntese deste catalisador foi verificar qual a influência que o grupo fenila pode exercer sobre a frequência de rotação e sobre a seletividade. Este catalisador tem estrutura semelhante ao catalisador $\text{CrCl}_3\{\text{bis}[2-(3,5\text{-metil-1-pirazolil)etil]amina}\}$ (**6a**)⁴⁵ (Esquema 35), um dos primeiros a serem sintetizados no laboratório no início do projeto.

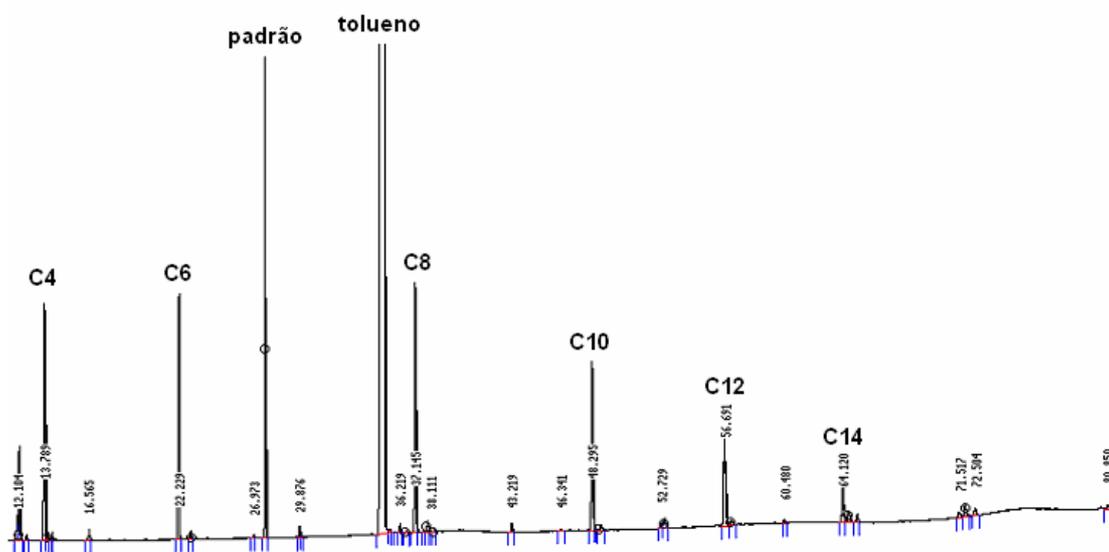
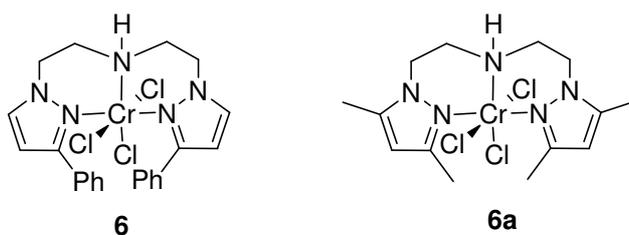


Figura 16. Cromatograma típico dos produtos da reação empregando catalisador **6** (entrada 9).



Esquema 35. Catalisador **6** e $\text{CrCl}_3\{\text{bis}[2-(3,5\text{-metil-1-pirazolil)etil]amina}\}$ (**6a**).

Tabela II. Reações de oligomerização de etileno utilizando os catalisadores **5-8**.^a

Entrada	Cat. (μmol)	[Al/Cr]	Massa Produto (g)	FR ($10^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	Distribuição dos oligômeros (% em massa)						Oligôm. (% massa)	PE (% massa)
					C ₄ (α -C ₄)	C ₆ (α -C ₆)	C ₈ (α -C ₈)	C ₁₀ (α -C ₁₀)	C ₁₂ (α -C ₁₂)	C ₁₄₊		
2	5 (10)	300	4,0	47,4	14,1 (93,8)	15,7 (91,2)	21,0 (76,1)	15,1 (92,0)	11,6 (91,6)	12,5	89,9	10,1
9	6 (10)	300	1,6	22,9	15,2 (93,5)	17,9 (92,9)	18,5 (88,0)	14,9 (89,1)	8,2 (89,3)	19,3	96,8	3,2
Ref. 45 ^b	6a	300	2,2	10,4	- -	- -	- -	- -	- -	-	-	100
10	7 (10)	300	2,6	36,4	16,9 (96,1)	19,2 (94,3)	17,6 (92,0)	14,3 (92,3)	11,7 (83,3)	18,4	98,1	1,9
Ref. 45 ^b	7a	300	5,4	66,2	18,0 (94,3)	18,8 (95,8)	16,4 (93,7)	12,8 (92,0)	10,4 (65,3)	8,9	58,3	14,7
11	8 (10)	300	1,7	18,9	12,5 (89,2)	16,2 (89,1)	21,0 (83,4)	15,9 (86,4)	10,5 (88,0)	10,8	86,8	13,2

^aCondições reacionais: 40mL de tolueno, tempo de reação = 15 min., pressão de etileno = 20 bar, T= 80°C. Os resultados mostrados são representativos de experimentos em duplicata. ^a Mol de etileno convertido por mol de Cr.h determinado por Cromatografia Gasosa. C_n, percentagem de olefinas com n átomos de carbono e α -C_n, percentagem de alceno terminal na fração de C_n. ^b Informações retiradas do artigo publicado por nosso grupo de pesquisa.⁴⁵

Testes de oligomerização realizados com **6a** mostram que este produz exclusivamente polietileno com uma atividade de $10,4 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$. Neste caso não se observa a formação de oligômeros. Por outro lado, os resultados obtidos com o catalisador **6** mostram que a presença de grupos fenilas (Ph) no anel pirazolil resulta na formação de um catalisador que apresenta boa atividade (FR = $22,9 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$, entrada 9) com excelente seletividade para α -olefinas (> 88,0%). Neste sentido, estes resultados mostram que a presença de grupos mais volumosos na posição 3 do anel pirazol são importantes para obtenção de maiores frequências de rotação (FR) associadas a altas seletividades para α -olefinas, quando se trata de nitrogênio como doador central. As reações de oligomerização utilizando o complexo **7** também foram realizadas em duplicata (entrada 10), utilizando as condições otimizadas (80°C , $[\text{Al}]/[\text{Cr}] = 300$, $[\text{Cr}] = 10 \mu\text{mol}$). Os resultados mostram que o sistema tem boa reprodutibilidade. Um cromatograma típico é apresentado na Figura 17. Os resultados mostram que o catalisador **7** apresenta uma alta frequência de rotação (FR = $36,4 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$). Apesar deste ser menos ativo que o catalisador $\text{CrCl}_3\{\text{bis}[2-(3,5\text{-dimetila-1-pirazolil)etil}]\text{-sulfeto}\}$ (**7a**)⁴³ (FR = $66,2 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$), a seletividade para α -olefinas é alta, produzindo menor quantidade de polímero (1,9% em relação a 14,7%).

Comparando os catalisadores sintetizados dentro do projeto (**5-7 e 7a**), observa-se uma forte influência do heteroátomo central (O, N e S) nos valores de FR. Maiores FRs foram encontradas para ligantes contendo O e S como átomos doadores centrais (**5**, $47,4 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$; **7a**; $66,2 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$). A introdução de substituintes mais estericamente impedidos (grupos fenilas) resulta em um decréscimo de FR quando se trata de enxofre como doador central. Por exemplo, o catalisador **7** apresentou uma FR de $36,4 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$, enquanto a atividade catalítica de **7a**, o qual contém grupos metilas, foi de $66,2 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$. A Figura 18 apresenta uma correlação entre as FRs e tipo de catalisador.

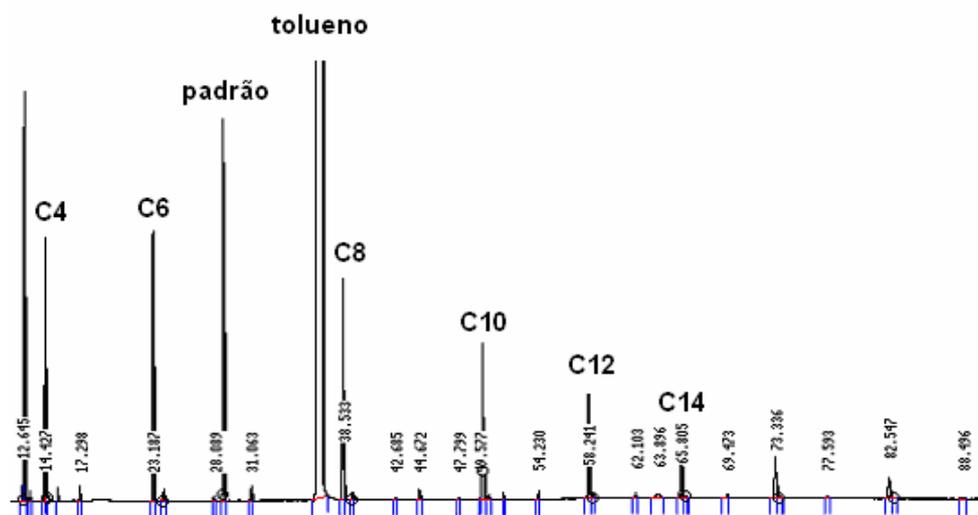


Figura 17. Cromatograma típico dos produtos da reação empregando catalisador 7 (entrada 10).

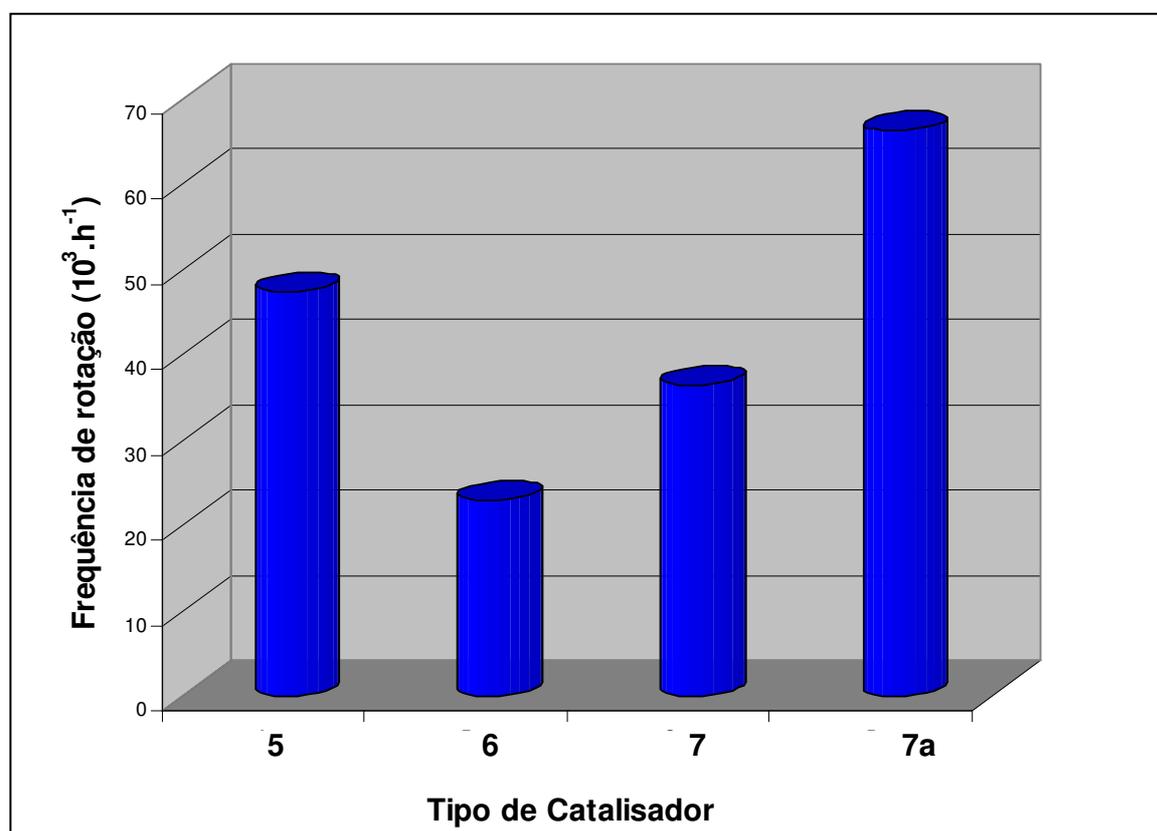


Figura 18. Influência do tipo de catalisador sobre a frequência de rotação empregando o sistema catalítico **5-7 e 7a**/MAO (80°C, 20 bar).

De um modo geral, observa-se uma distribuição similar mesmo variando o tipo de catalisador, como pode ser visto na Figura 19. Estes catalisadores Cr-NZN produzem α -

olefinas que não seguem a distribuição de Schulz-Flory. Na realidade, o valor de α , o qual representa a probabilidade de transferência de cadeia [taxa de propagação/(taxa de propagação + taxa de transferência de cadeia)], para distribuição de Schulz-Flory, não pode ser descrito para a maioria dos catalisadores estudados. Entretanto, valores individuais de α , determinados a partir de dados da Tabela II, [$\alpha = \text{mol de } C_{n+2}/\text{mol } C_n$] variam entre 0,5-0,9. De qualquer forma, observa-se uma forte influência dos grupos (átomo central e substituintes R_1 e R_2) nas FRs e pouca influência sobre a seletividade e distribuição de produtos na fração.

Estes catalisadores, apresentados na Tabela II, produzem além de oligômeros uma certa quantidade de polietileno. Neste sentido, estes foram analisados por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), objetivando avaliar qual o tipo de polímero que estava sendo formado. Os resultados de DSC mostram que estes polímeros apresentam em geral temperaturas de fusão (T_m) entre 123 e 126°C, caracterizando a formação de polímeros ramificados. Entretanto, mais de um pico de fusão é encontrado nos termogramas.

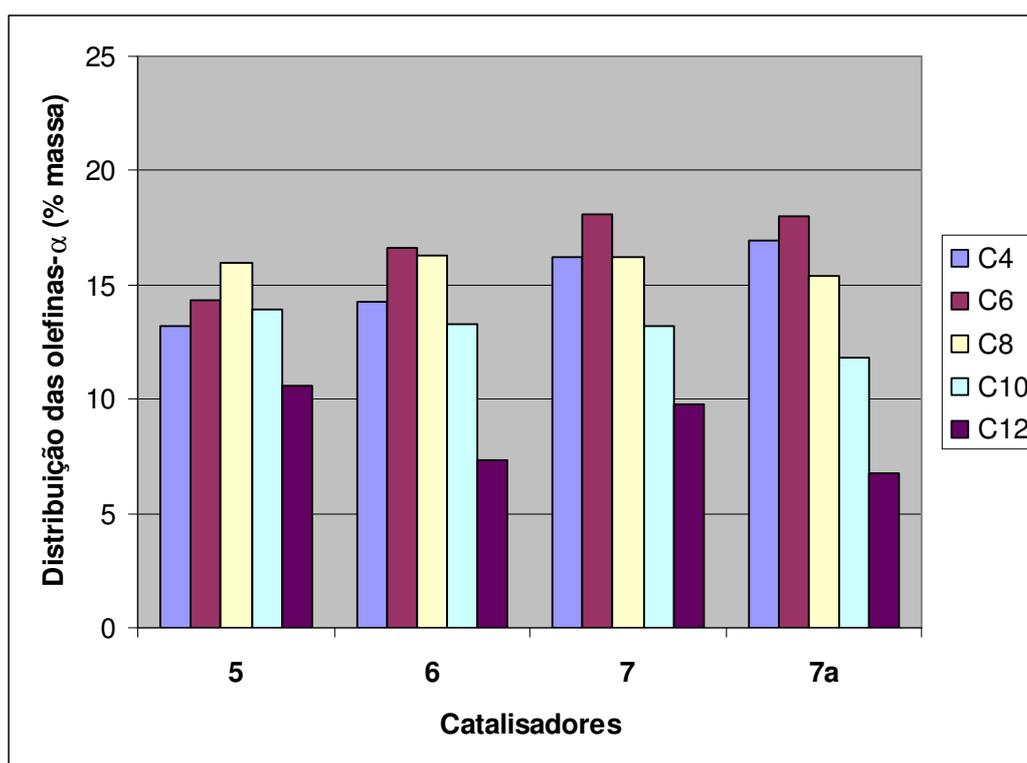


Figura 19. Seletividade e distribuição de produtos na fração com relação aos sistemas catalíticos 5-7 e 7a/MAO empregados (80°C, 20 bar, [Al]/[Cr] = 300).

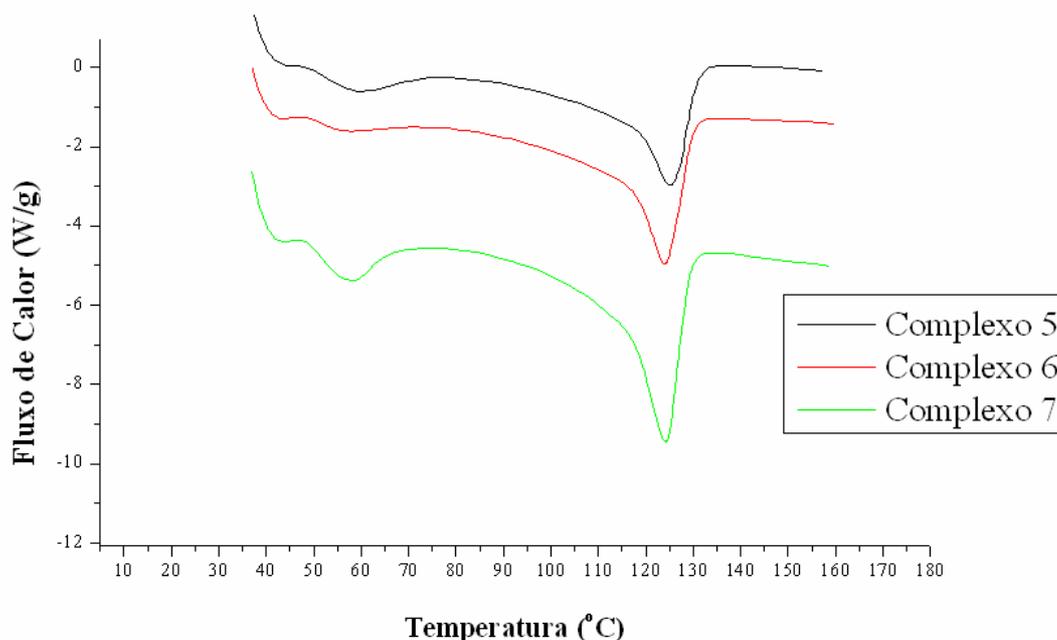


Figura 20. Curvas de DSC para os polímeros obtidos das reações com os complexos de cromo **5**, **6** e **7**.

A Figura 20 mostra as curvas de DSC dos polietilenos formados empregando os catalisadores **5**, **6** e **7**, onde são observados dois picos endotérmicos a aproximadamente 60°C e 123°C, indicando a formação de dois tipos de polímeros com diferentes graus de ramificação. Neste caso, assume-se que a formação deste tipo de polímero é resultado da incorporação das α -olefinas produzidas *in situ* durante o crescimento da cadeia polimérica.

5.4 NOVO CATALISADOR DE CR^{III} CONTENDO LIGANTE BIDENTADO

O sistema com maior sucesso na tetramerização de etileno, reportado por Bollmann e colaboradores^{2c}, consiste em uma classe de catalisadores de Cr^{III} contendo um ligante bidentado (PNP) de fórmula geral $((R_2)_2P)_2NR_1$ (R_1 = metila, pentila, ciclohexila, propila, fenila; R_2 = fenila, naftila, bifenila). Por exemplo, o catalisador $[Cr(PNP)Cl_2(\mu-Cl)]_2$ (**A**) (Figura 21), quando ativado com MAO ($[Al]/[Cr] = 300$, 45°C, 45 bar) apresenta uma FR de $5,0 \cdot 10^5 \text{ h}^{-1}$ com uma seletividade para octeno-1 de 67,4 %.

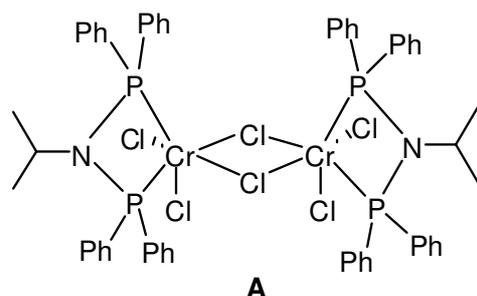
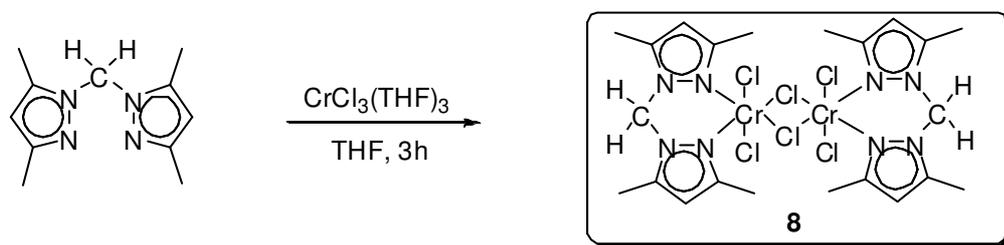


Figura 21. Catalisador $[\text{Cr}(\text{PNP})\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2]$.

Dentro deste contexto, foi realizada a preparação de um novo catalisador de cromo(III) contendo o ligante bidentado bis(pirazolil)metano, no intuito de avaliar o desempenho deste na produção de α -olefinas. A reação de $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ com 1.1 eq. do bis (3,5-dimetil-pirazolil) metano em THF à temperatura ambiente resultou na formação do complexo $[\text{Cr}(\text{bis}(3,5\text{-dimetil-pirazolil})\text{metano})\text{Cl}_2(\mu\text{-Cl})_2]$ (**8**) como um sólido verde em alto rendimento (91%) (Esquema 36). A fórmula molecular deste composto foi estabelecida com base no resultado de análise elementar.



Esquema 36. Síntese do catalisador **8**.

As reações de oligomerização utilizando o complexo **8** também foram realizadas utilizando as condições otimizadas (80°C , $[\text{Al}]/[\text{Cr}] = 300$, $[\text{Cr}] = 10 \mu\text{mol}$) (entrada 11). Um cromatograma típico é apresentado na Figura 22.

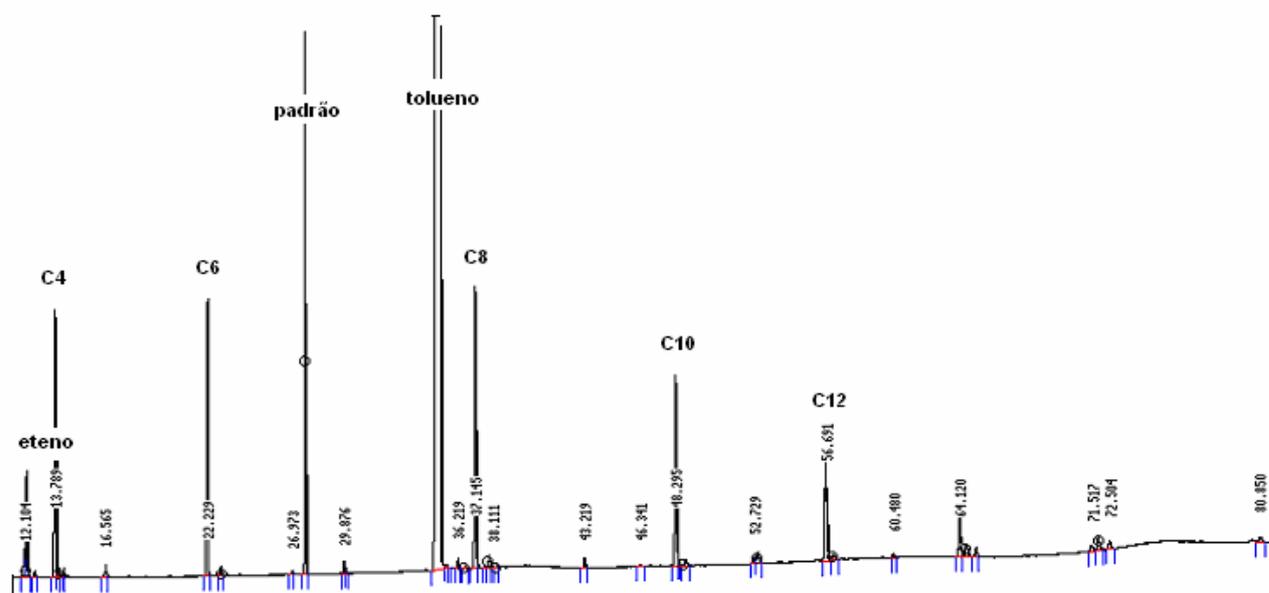


Figura 22. Cromatograma típico dos produtos da reação empregando catalisador **8** (entrada 11).

O resultado mostrou que o catalisador **8** apresenta moderada frequência de rotação ($18,9 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$). Neste caso, os oligômeros, constituídos na grande maioria por α -olefinas, são produzidos com seletividade superior a 86%. Apenas uma pequena fração (13,2 %) é constituída por polietileno com T_m de 126°C . Comparando este resultado com aqueles obtidos empregando os catalisadores de cromo contendo ligantes tridentados, observa-se uma distribuição de olefinas muito semelhante, sugerindo que, para esta classe de ligantes contendo o grupo pirazolil, a capacidade de coordenação não determina nenhuma influência na seletividade.

5.5 ESTUDOS PRELIMINARES UTILIZANDO A ESPECTROSCOPIA DE UV-VISÍVEL VISANDO A CARACTERIZAÇÃO DAS ESPÉCIES DE CR^{III}

A espectroscopia de UV-visível tem sido uma importante ferramenta na caracterização de catalisadores utilizados em reações de oligo- e polimerização de olefinas, considerando as importantes informações que a mesma oferece no que diz respeito à estrutura eletrônica dos complexos metálicos. Além disso, esse método espectroscópico é muito efetivo para a observação dos sucessivos passos elementares na formação da espécie catiônica durante a reação de oligomerização/polimerização.⁴⁶ Com o objetivo de verificar detalhes da estabilidade da espécie catalítica formada a partir da reação do complexo **5** com MAO, foi realizado um estudo de espectroscopia de UV/Vis, em tolueno a 70°C (Figura 23). Detalhes

relacionados à preparação das amostras para a realização deste estudo são apresentados na seção 4.7.

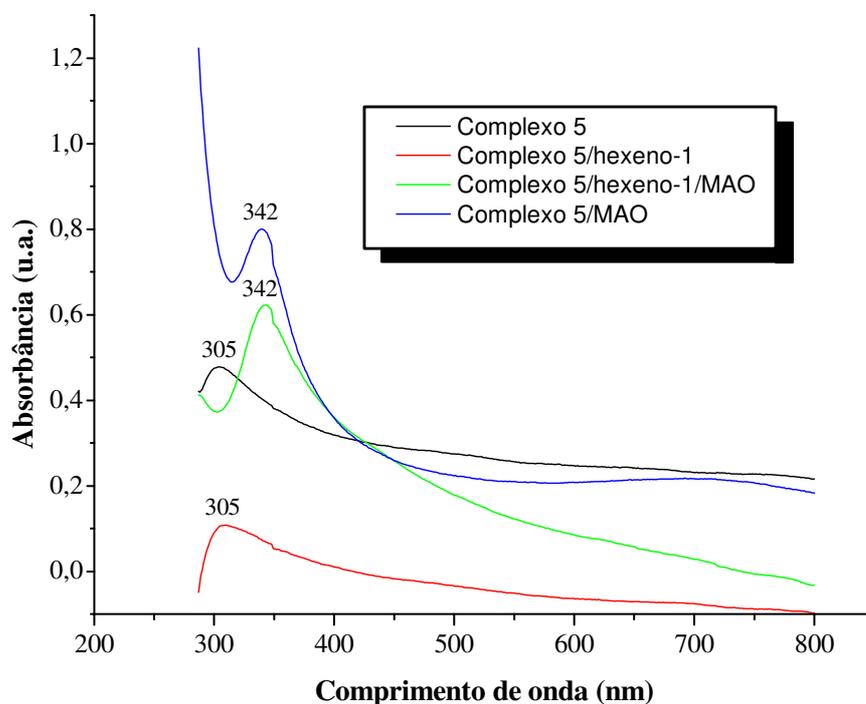


Figura 23. Espectro de absorção do complexo **5** em tolueno a 70°C e do sistema catalítico do complexo **5**/MAO em tolueno a 70°C com e sem hexeno-1. ([Cr] = 50 μ mol; Al/Cr = 300; hexeno-1 = 1mL).

Conforme pode ser visualizado na Figura 23, o espectro de absorção do complexo **5** em tolueno obtido sob atmosfera de argônio (linha preta) apresenta uma banda de absorção em 305 nm correspondente a transição d-d, já que trata-se de Cr^{III} , sistema d^3 .⁴⁷ A adição de MAO ([Al]/[Cr] = 300) a uma solução de complexo de cromo **5** em tolueno a 70°C resulta no deslocamento batocrômico da banda para 342 nm (linha verde e azul) que pode ser atribuído às modificações estruturais e eletrônicas do composto depois da reação com o MAO, formando o complexo catiônico. Coevoet atribui esse deslocamento para comprimento de onda maior com o aumento da razão molar [Al]/[Cr] a uma transição eletrônica de menor energia, sendo consistente com a formação de uma espécie carregada positivamente com ação do MAO como contraíon.⁴⁸ Mesmo sem a adição de hexeno-1, a adição de MAO resulta ao mesmo deslocamento observado na presença de hexeno-1 (linha azul). Estes resultados indicam que a presença do co-monômero não influencia a densidade eletrônica ao redor do centro metálico, provavelmente pela dificuldade de coordenação deste ao átomo de cromo.

6. CONCLUSÕES

Uma nova série de catalisadores de Cr^{III} com ligantes tridentados e bidentado foi sintetizada e avaliada para a oligomerização de etileno com a ativação com MAO. Todos os catalisadores foram ativos na oligomerização do etileno e apresentaram alta seletividade na produção de α -olefinas. No processo de otimização das condições reacionais, empregando o catalisador 5, nossos estudos demonstraram que este apresenta melhor desempenho em termos de FR e seletividade utilizando MAO como co-catalisador, uma razão molar [Al]/[Cr] de 300, temperatura de 80°C e tolueno dentre os solventes testados. Entre os catalisadores utilizados neste estudo, observou-se que o átomo doador central (O, N ou S) desempenha um papel significativo na atividade catalítica e pouco afeta a distribuição das olefinas, tendo o enxofre e oxigênio como doadores centrais que proporcionam maior atividade. Paralelamente, quando se trata de enxofre como doador central, observou-se que a introdução de grupos fenilas no anel pirazolil determinou em um decréscimo de FR sendo este resultado associado provavelmente ao efeito destes grupos que dificulta a coordenação do etileno ao átomo de cromo. Já com nitrogênio como doador central, a adição de grupos fenilas no anel pirazolil proporcionou uma modificação do comportamento do catalisador produzindo α -olefinas com boa atividade. O estudo envolvendo a espectroscopia na região do UV/Vis mostrou que estas espécies de cromo apresentam uma banda de transição do tipo d-d e que após a interação com MAO observa-se o deslocamento desta banda para regiões de maiores comprimentos de onda que podem estar associadas à formação de espécies catiônicas. A não seletividade desta classe de catalisadores para trimerização ou tetramerização do etileno deve estar associada principalmente à formação de espécies catalíticas envolvendo sistema do tipo ciclo-a-6.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] (a) Tomov, A. K.; Chirinos, J. J.; Long, R. J.; Gibson, V. C.; Elsegood, M. R. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **2006** *128*, 7704. (b) Kohn, R. D.; Haufe, M.; Kociok-Kohn, G.; Grimm, S.; Wasserscheid, P.; Keim, W.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 4337. (c) Kohn, R. D.; Haufe, M.; Mihan, S.; Lilge, D.; *Chem. Commun.* **2000**, 1927. (d) Carney, M. J.; Robertson, N. J.; Halfen, J. A.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L.; *Organometallics*. **2004**, *23*, 6184. (e) Vidyaratne, I.; Scott, J.; Gambarotta, S.; Duchateau, R.; *Organometallics*. **2007**, *26*, 3201.
- [2] (a) Carter, A.; Cohen, S. A.; Cooley, N. A.; Murphy, A.; Scutt, J.; Wass D. F.; *Chem. Commun.* **2002**, 858. (b) McGuinness, D. S.; Wasserscheid, P.; Keim, W.; Hu, C.; Englert, U.; Dixon, J. T.; Grove, C.; *Chem. Commun.* **2003**, 334. (c) Bollmann, A.; Blann, K.; Dixon, J. T.; Hess, F. M.; Killian, E.; Maumela, H.; McGuinness, D. S.; Morgan, D. H.; Neveling, A.; Otto, S.; Overett, M.; Slawin, A. M. Z.; Wasserscheid, P.; Kuhlmann, S.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14712. (d) Agapie, T.; Schofer, S. J.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 1304. (e) Kuhlmann, S.; Dixon, J. T.; Haumann, M.; Morgan, D. H.; Ofili, J.; Spuhl, O.; Taccardi, N.; Wasserscheid, P.; *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1200. (f) Wass, D. F.; *Dalton Trans.* **2007**, 816. (g) 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.; Höfener, K.; Wasserscheid, P.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *270*, 214. (h) Killian, E; Blann, K.; Bollmann, K.; Dixon, J. T.; Kuhlmann, S.; Maumela, M. C.; Maumela, H.; Morgan, D. H.; Taccardi, N.; Pretorius, M.; Wasserscheid, P.; *J. Catal.* **2007**, *245*, 277. (i) McGuinness, D. S.; Overett, M.; Tooze, R. P.; Blann, K.; Dixon, J. T.; Slawin, A. M. Z.; *Organometallics*. **2007**, *26*, 1108. (j) Elowe, P. R.; McCann, C.; Pringle, P. G.; Spitzmesser, S. K.; Bercaw, J. E.; *Organometallics* **2006**, *25*, 5255. (l) Bowen, L. E.; Haddow, M. F.; Orpen, A. G.; Wass, D. F.; *Dalton Trans.* **2007**, 1160. (m) Walsh, R.; Morgan, D. H.; Bollmann, A.; Dixon, J. T.; *Appl. Catal. A: Gen.* **2006**, *306*, 184.
- [3] (a) McGuinness, D. S.; Wasserscheid, P.; Keim, W.; Morgan, D.; Dixon, J. T.; Bollmann, A.; Maumela, H.; Hess, F.; Englert, U.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5272. (b) Jabri, A.; Temple, C.; Crewdson, P.; Gambarotta, S.; Korobkov, I. Duchateau, R.; *J.*

-
- Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9238. (c) McGuinness, D. S.; Brown, D. B.; Tooze, R. P.; Hess, F. M.; Dixon, J. T.; Slawin, A. M. Z.; *Organometallics* **2006**, *25*, 3605.
- [4] (a) McGuinness, D. S.; Wasserscheid, P.; Keim, W.; Morgan, D.; Dixon, J. T.; *Organometallics*. **2005**, *24*, 552. (b) McGuinness, D. S.; Gibson, V.C.; Wass, D. F.; Steed, J. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12716.
- [5] Blann, K.; Bollmann, A.; Dixon, J. T.; Neveling, A.; Morgan, D. H.; Maumela, H.; Killian, E.; Hess, F. M.; Otto, S.; Pepler, L.; Mahomed, H. A.; Overett, M. J.; WO 04056479, **2004** (Sasol Technology).
- [6] (a) Briggs, J. R.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 674. (b) Emrich, R.; Heinemann, O.; Jolly, P. W.; Kruger, C.; Verhovnik, G. P. J.; *Organometallics* **1997**, *16*, 1511. (c) Meijboom, N.; Schaverien, C.; Orpen, G.; *Organometallics* **1990**, *9*, 774. (d) Van Rensburg, W. J.; Grové, C.; Steynberg, J. P.; Stark, K. B.; Huyser, J. J.; Steynberg, P. J.; *Organometallics* **2004**, *23*, 1207. (e) Tomov, A. K.; Chirinos, J. J.; Jones, D. J.; Long, R. J.; Gibson, V. C.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10166.
- [7] (a) Overett, M. J.; Blann, K.; Bollmann, A.; Dixon, J. T.; Haasbroek, D.; Killian, E.; Maumela, H.; McGuinness, D. S.; Morgan, D. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10723. (b) Jabri, A.; Crewdson, P.; Gambarotta, S.; Korobkov, I.; Duchateau, R.; *Organometallics* **2006**, *25*, 715. (c) Groppo, E.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Spoto, G.; Zecchina, A.; *J. Catal.*, **2006**, *240*, 172.
- [8] Overett, M. J.; Blann, K.; Bollmann, A.; Dixon, J. T.; Hess, F.; Killian, E.; Maumela, H.; Morgan, D. H.; Neveling, A.; Otto, S.; *Chem. Commun.* **2005**, 622.
- [9] Deckers, P. J. W.; Hessen, B.; Teuben, J. H.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2516.
- [10] Andes, C.; Harkins, S.B.; Murtuza, S.; Oyler, K.; Sen, A.; *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7423.
- [11] Lashier, M. E. (*Philips Petroleum*); EP 0780353, **1997**.
- [12] (a) Kuhlmann, S.; Blann, K.; Bollmann, A.; Dixon, J.T.; Killian, E.; Maumela, M.C.; Maumela, H.; Morgan, D.H.; Prétorius, M.; Taccardi, N.; Wasserscheif, P.; *J. Catal.* **2007**, *245*, 279. (b) Jiang, T.; Zhang, S.; Jiang, X.; Yang, C.; Niu, B.; Ning, Y.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, *279*, 90. (c) Mahomed, H.; Bollmann, A.; Dixon, J.; Gokul, V.; Griesel, L. Grove, F.; Hess, F.; Maumela, H.; Pepler, L.; *Appl. Cat. A* **2003**, *255*, 355. (d) Grove, J.J.C.; Mahomed, H.; Griesel, L. WO03/004158 (Sasol Technology), **2002**. (e) Jiang, T.; Liu, X.; Ning, Y.; Chen, H.; Luo, M.; Wang, L.; Huang, Z.; *Catal.*

-
- Commun.* **2007**, 1145. (f) Jiang, T.; Ning, Y.; Zhang, B.; Li, J.; Wang, G.; Yi, Jianjun; Huang, Q.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 161.
- [13] Zahoor, M.A., F.A. Sherehy, O. Olabisi, Abdillahi, M. M.; Saeed, M.R.; US 6184428, **2001**.
- [14] Carrol, W.L.; Baker, L.; US 3676523, **1972**.
- [15] Carrol, W.L.; Baker, L.; US 3906053, **1975**.
- [16] Small, B.L.; Brookhart, M.; *J. Am. Chem. Soc.*, *120*, **1998**, 7143.
- [17] Britovsek, G.J.P.; Mastroianni, S.; Solan, G.A.; Baugh, S.P.D.; Redshow, C.; Gibson, V.C. A.J.P. White, Williams, D. J.; Elsegood, M.R. J.; *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2221.
- [18] Dixon, J.T.; Green, M. J.; Hess, F.M.; Morgan, D. H.; *J. Organ. Chem.* **2004**, 3641.
- [19] Araki, Y.; Nakamura, H.; Nanba, Y.; Okanu, T.; US 5856612 (Mitsubishi Chemical Corporation, **1999**.
- [20] Freeman, J.W.; Buster, Knudsen, R.D.; US 5856257 (Phillips Petroleum Company), **1999**.
- [21] Wu, F.J.; EP 0537609 (Albernarte Corporation), **1992**.
- [22] Wu, F.J. US 5811618 (Amoco Corporation), **1995**.
- [23] Weng, Z.; Teo, S.; Hor, T.S.A. *Dalton Trans.* **2007**, 3493.
- [24] Overett, M.J.; Blann, K.; Bollmann, A.; Villiers, R.; Dixon, J.T.; Killian, E.; Maumela, M.C.; Maumela, H.; McGuinness, D.S.; Morgan, D.H.; Rucklidge, A.; Slawin, A.M.Z. *J. Mol. Catal. A: Chem.* Manuscript accepted on 17/11/2007.
- [25] Aoyama, T.; Mimura, H.; Yamamoto, T.; Oguri, M. Koie, Y; JP 09176299 (Tosoh Corporation), **1997**.
- [26] Reger, D.L.; *Comments Inorg. Chem.* **1999**, *21*, 1.
- [27] Yoshida, T.; Yamamoto, T.; Okada, H.; Murakita, H; US2002/0035029 (Tosoh Corporation), **2002**.
- [28] Pendeutour, J.N.; Radhakrishnan, K; Cramail, H.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *185*, 119.
- [29] Intaragamjon, N.; Shiono, T.; Jongsomjit, B.; Praserttham, P.; *Cat. Commun.* **2006**, *7*, 721.
- [30] Forlini, F.; Tritto, I.; Locatelli, P.; Sacchi, M. C.; Piemontesi, F.; *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 401.

-
- [31] Blann, K.; Bollmann, A.; Bod, H.; Dixon, J.T.; Killian, E.; Nongodlwana, P.; Maumela, M.C.; Maumela, H.; McConnel, A.E.; Morgan, D. H.; Overett, M.J.; Prétorius, M.; Kuhlmann, S.; Wasserscheid, P.; *J. Catal.* **2007**, *249*, 244.
- [32] Zhang, S.; Jie, S.; Shi, Q.; Sun, W.; *J. Mol. Catal.* **2007**, *276*, 174.
- [33] Manyik, R.M.; Walker, W.E.; Wilson, T.P.; *J. Catal.* **1977**, *47*, 197.
- [34] Briggs, J.R.; *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1989**, *II*, 674.
- [35] Yu, Z.-X.; Houk, K. N.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 808.
- [36] (a) Blok, A. N. J.; Budzelaar, P. H. M.; Gal, A. W.; *Organometallics* **2003**, *22*, 2564. (b) Bruin, T. J. M.; Magna, L.; Raybaud, P.; Toulhoat, H.; *Organometallics* **2003**, *22*, 3404. (c) Tobisch, S.; Ziegler, T.; *Organometallics* **2003**, *22*, 5392.
- [37] (a) Trofimenko, S.; Calabrese, J.C.; e Thompson, J. S.; *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1507. (b) Finar, I.L.; Utting, K.; *J. Chem. Soc.* **1960**, 5272.
- [38] Haanstra, W.G.; Driessen, W. L.; Reedijk, J.; Turpeinen U.; Hämäläinen, R.; *J. Chem. Soc. Daltons Trans.* **1989**, 2309.
- [39] Sorrell, T.N.; Malachowski, M.R.; *Inorg Chem*, **1983**, *22*, 1883.
- [40] Lian B.; Thomas, C. M.; Casagrande O. L. Jr.; Lehmann C. W.; Roisnel T.; Carpentier J.; *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 328.
- [41] Fayet, J. P.; Vertut, M.C.; *J. Heterocyclic Chem.* **1982**, *19*, 114.
- [42] Junges, F., “Novel Catalyst Systems Based on NiII, TiIV and CrIII Complexes for oligo- and polymerization of ethylene”, **2005**. Tese de Doutorado - Instituto de Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS.
- [43] Casagrande, O. L. Jr; Rabello, C. R. K.; Ferreira, Y. K.; Kuhn, M. C. A. ; Junges, F.; Boff, A. D. G. Patente: Privilégio e Inovação. Nº. PI 0600702-3, 03 de março de **2006** (Depósito).
- [44] Zhang, W.; Sun, W.; Zhang, S.; Hou, J.; Wedeking, K.; Schultz, S.; Fröhlich, R.; Song, H.; *Organometallics*, **2006**, *25*, 1961.
- [45] Junges, F.; Kuhn, M. C. A.; Dos Santos, A. H. D. P.; Rabello, C. R. K.; Thomas, C. M. Carpentier, J-F.; Casagrande, O. L. Jr.; *Organometallics* **2007**, *26*, 4010.
- [46] Gil, M.P.; dos Santos, J. H. Z.; Casagrande, O.L.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *209*, 163.
- [47] Ruther, T.; Cavell, K.J.; Braussaud, N.C.; Skelton, B.W.; White, A.H.; *J. Chem. Soc., Daltons Trans.* **2002**, 4684.
- [48] Coevoet, D.; Cramail, H.; Deffieux, A.; *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 1451.

8. ANEXOS

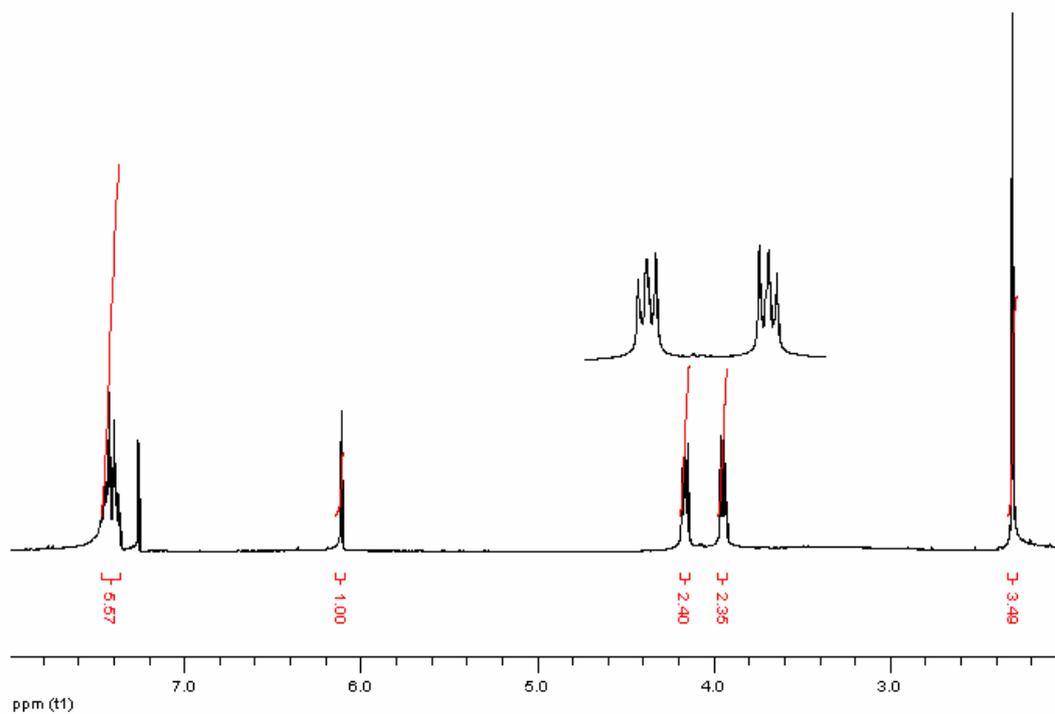


Figura 24. ¹H NMR do composto 1-hidroxietila(3-metila-5-fenila)pirazol.

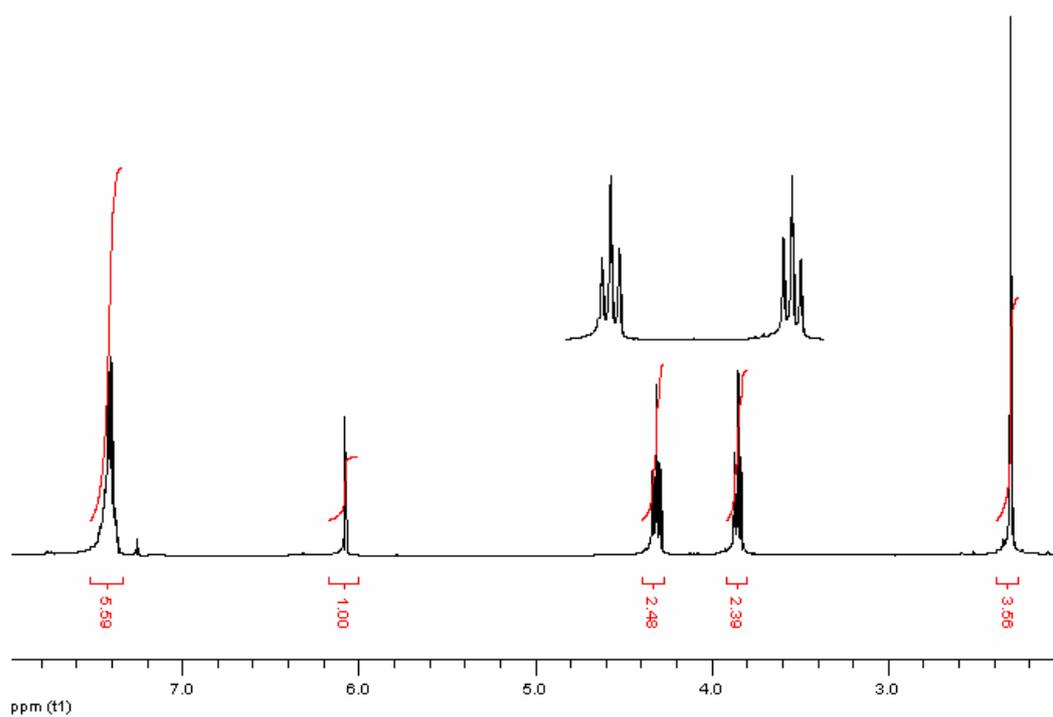


Figura 25. ¹H NMR do composto cloridrato de 1-cloroetila(3-metila-5-fenila)pirazol.

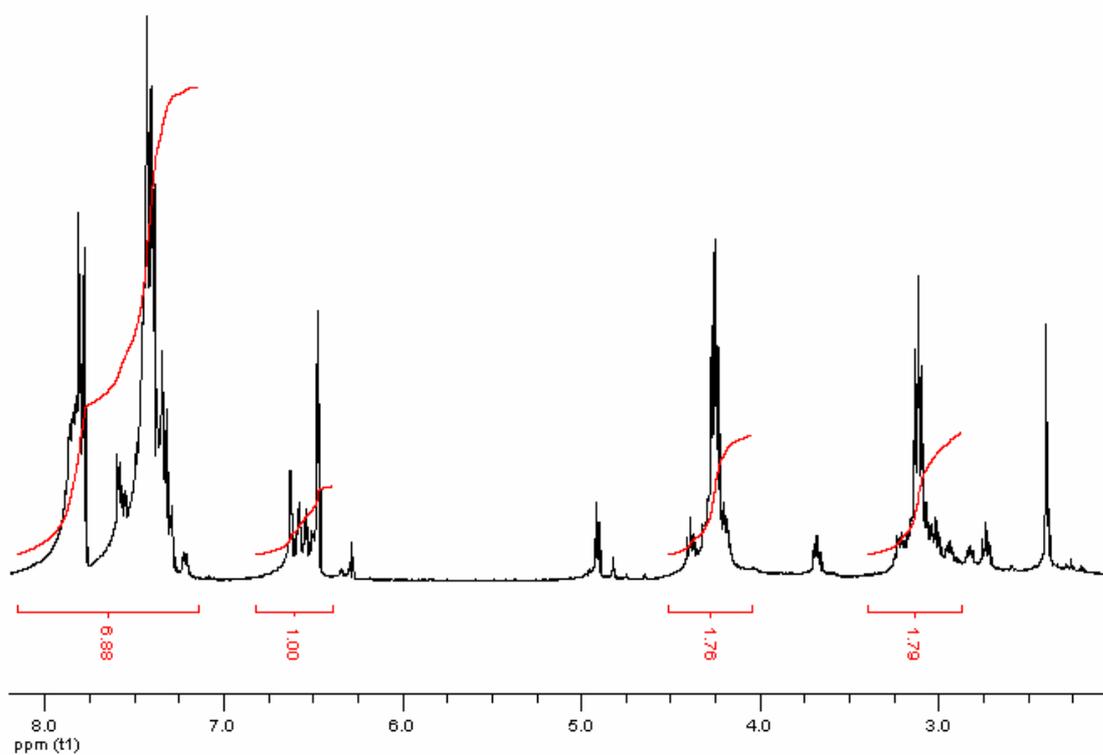


Figura 26. ^1H NMR do composto bis[2-(3-fenila-1-pirazolil)etil]amina.

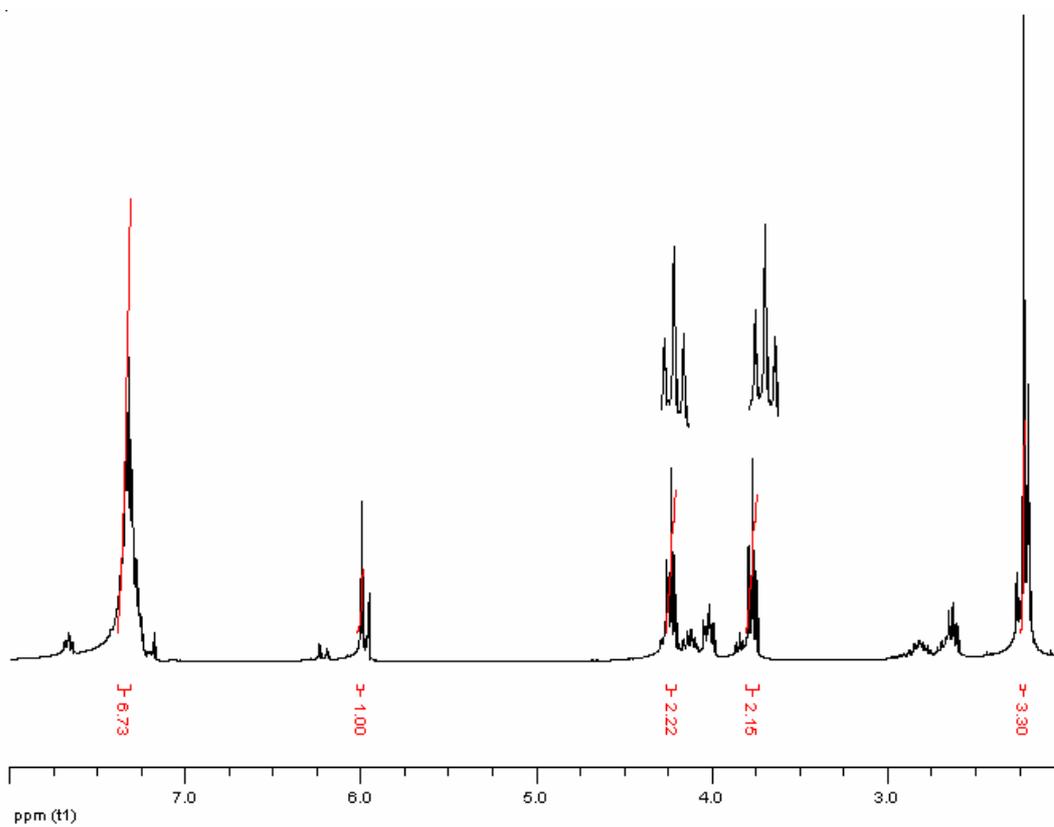


Figura 27. ^1H NMR do composto bis[2-(3-metila-5-fenila-pirazolil)etil]sulfeto.