

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

Tese de Doutorado em Química

**CATALISADORES DE CROMO (III) E NÍQUEL (II) CONTENDO
LIGANTES DO TIPO PIRAZOL/ÉTER E IMINA/TIOÉTER
SELETIVOS PARA A PRODUÇÃO DE α -OLEFINAS LINEARES**

JORGE LUIZ SÔNEGO MILANI

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

Porto Alegre, junho de 2016.

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

Jorge Luiz Sônego Milani

**CATALISADORES DE CROMO (III) E NÍQUEL (II) CONTENDO
LIGANTES DO TIPO PIRAZOL/ÉTER E IMINA/TIOÉTER
SELETIVOS PARA A PRODUÇÃO DE α -OLEFINAS LINEARES**

Tese apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Doutor em Química

Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr.
Orientador

Porto Alegre, junho de 2016.

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre maio/2013 e maio/2016, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Dr. Fábio André Kunrath

Prof. Dr Jackson Damiani Scholten

Prof. Dr. Rafael Stieler
Basso

Prof. Dra. Nara Regina de Souza

Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr.

Jorge Luiz Sônego Milani

DEDICATÓRIA

À minha mãe Beatriz e ao meu avô Gentil (in memoriam).

AGRADECIMENTOS

À minha mãe pelo apoio.

À minha família.

Ao professor Dr. Osvaldo Casagrande Jr. pela orientação e todo o conhecimento repassado, pela dedicação durante esses seis anos de orientação (mestrado e doutorado).

Aos colegas de laboratório.

À Dra. Adriana Pinheiro pelas discussões e contribuições para este trabalho.

Ao aluno de iniciação científica Norton Faitão Farias.

Ao Dr. Fabio Kunrath pela participação no exame de qualificação e na banca examinadora.

À Prof. Dra. Nara Regina de Souza Basso pela participação na banca examinadora.

Ao Prof. Dr. Rafael Stieler pela participação no exame de qualificação e na banca examinadora.

Prof. Dr. Jackson Damiani Scholten pela participação na banca examinadora.

À CAPES pela bolsa concedida.

Ao CNPQ pela bolsa concedida.

À UFRGS, ao Instituto de Química e ao Programa de Pós-Graduação em Química pelo ensino de excelência.

À Petrobras, pelo suporte financeiro à pesquisa.

ÍNDICE GERAL

| | |
|--|-------|
| ÍNDICE DE FIGURAS | XI |
| ÍNDICE DE ESQUEMAS | XVII |
| ÍNDICE DE TABELAS | XIX |
| RESUMO | XXIII |
| ABSTRACT | XXV |
| 1. INTRODUÇÃO | 1 |
| 2. OBJETIVOS..... | 5 |
| 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 5 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 6 |
| 3.1 REAÇÃO DE OLIGOMERIZAÇÃO | 6 |
| 3.1.1 Alphabutol ³⁰ | 6 |
| 3.1.2 AlphaSelect ³³ | 7 |
| 3.1.3 Dimersol ³¹ | 8 |
| 3.1.3 SHOP (Shell Higher Olefins Process) ^{2,29b,32} | 8 |
| 3.1.4 Linear-1 ³³ | 9 |
| 3.1.5 Processo de oligomerização de etileno em único estágio Chevron ^{2,33} | 10 |
| 3.1.6 Processo INEOS ^{2,33} | 10 |
| 3.2 COMPLEXOS DE Ni ^{II} APLICADOS A OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO | 11 |
| 3.2.1 Complexos de Ni ^{II} contendo ligantes bidentados..... | 11 |
| 3.2.1.1 Complexos de Ni ^{II} contendo ligantes N [^] N | 11 |
| 3.2.1.2 Complexos de Ni ^{II} contendo ligantes N [^] O | 16 |
| 3.2.1.3 Complexos de Ni ^{II} contendo ligantes P [^] N..... | 17 |
| 3.2.1.4 Complexos de Ni ^{II} contendo ligantes P [^] P | 18 |
| 3.2.1.5 Complexos de Ni ^{II} contendo ligantes P [^] S | 19 |

| | |
|--|----|
| 3.2.2 Complexos de Ni ^{II} contendo ligantes tridentados | 20 |
| 3.2.2.1 Complexos de Ni ^{II} contendo ligantes N ^N S..... | 20 |
| 3.2.2.2 Complexos de Ni ^{II} contendo ligantes N ^S N..... | 20 |
| 3.2.2.3 Complexos de Ni ^{II} contendo ligantes N ^O S | 21 |
| 3.2.2.4 Complexos de Ni ^{II} contendo ligantes P ^N N e P ^N P | 21 |
| 3.2.2.5 Complexos de Ni ^{II} contendo ligantes N ^P N | 22 |
| 3.2.2.6 Complexos de Ni ^{II} contendo ligantes N ^N N..... | 23 |
| 3.2.2.7 Complexos de Ni ^{II} contendo ligantes N ^O O..... | 24 |
| 3.2.3 Complexos de Ni ^{II} contendo ligantes “self-assembled” | 25 |
| 3.3 COMPLEXOS DE Cr ^{III} APLICADOS A OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO | 27 |
| 3.3.1 Complexos de Cr ^{III} contendo ligantes pirrol | 29 |
| 3.3.2 Complexos de Cr ^{III} contendo ligantes bidentados..... | 35 |
| 3.3.2.1 Complexos de Cr ^{III} contendo ligantes P ^O | 35 |
| 3.3.2.2 Complexos de Cr ^{III} contendo ligantes P ^P | 36 |
| 3.3.2.3 Complexos de Cr ^{III} contendo ligantes P ^N | 38 |
| 3.3.2.4 Complexos de Cr ^{III} contendo ligantes N ^N | 39 |
| 3.3.3 Complexos de Cr ^{III} contendo ligantes tridentados | 41 |
| 3.3.3.1 Complexos de Cr ^{III} contendo ligantes N ^N N..... | 41 |
| 3.3.3.2 Complexos de Cr ^{III} contendo ligantes N ^N N e N ^N O | 43 |
| 3.3.3.3 Complexos de Cr ^{III} contendo ligantes P ^N P | 44 |
| 3.3.3.4 Complexos de Cr ^{III} contendo ligantes S ^N S | 46 |
| 4 PARTE EXPERIMENTAL..... | 51 |
| 4.1 MATERIAIS E PROCEDIMENTOS GERAIS..... | 51 |
| 4.2 SÍNTESE DOS PRÉ-LIGANTES BIDENTADOS FENOXI-PIRAZOL (CLASSE I) | 52 |
| 4.2.1 (3-fenoxipropil)pirazol (L1)..... | 52 |
| 4.2.2 3,5-dimetil-1-(3-fenoxipropil)pirazol (L2) | 53 |

| | |
|--|----|
| 4.2.3 1-(3-fenoxipropil)-3-fenilpirazol (L3) | 53 |
| 4.2.4 1-(3-fenoxipropil)-3,5-bis(trifluorometil)-1H-pirazol (L4) | 54 |
| 4.3 SÍNTESE DOS PRÉ-LIGANTES BIDENTADOS IMINA-TIOÉTER (CLASSE II)..... | 54 |
| 4.3.1 Síntese dos aldeídos de partida..... | 54 |
| 4.3.1.1 2-(feniltio)benzaldeído (2-FB) | 54 |
| 4.3.1.2 2-(<i>terc-butiltio</i>)benzaldeído (2-TBB) | 55 |
| 4.3.2 Síntese dos pré-ligantes imina-tioéter (Classe II) | 56 |
| 4.3.2.1 (<i>E</i>)-2-metil- <i>N</i> -(2-(feniltio)benzilideno)propan-2-amina (L5)..... | 56 |
| 4.3.2.2 (<i>E</i>)-4-metoxi- <i>N</i> -(2-(feniltio)benzilideno)anilina (L6)..... | 56 |
| 4.3.2.3 (<i>E</i>)- <i>N</i> -(2-(feniltio)benzilideno)anilina (L7) | 57 |
| 4.3.2.4 (<i>E</i>)- <i>N</i> -(2-(<i>terc-butiltio</i>)benzilideno)-2-metilpropan-2-amina (L8)..... | 57 |
| 4.3.2.5 (<i>E</i>)- <i>N</i> -(2-(<i>terc-butiltio</i>)benzilideno)anilina (L9)..... | 58 |
| 4.4 SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE CROMO (III) | 58 |
| 4.4.1 Síntese dos complexos de Cr ^{III} contendo os ligantes fenóxi-pirazol – Classe I..... | 58 |
| 4.4.1.1 CrCl ₃ [3-fenoxipropil]pirazol] (Cr1) | 58 |
| 4.4.1.2 Síntese do CrCl ₃ [1-(3-fenoxipropil)- (3,5-dimetil-pirazol)] (Cr2)..... | 59 |
| 4.4.1.3 CrCl ₃ [1-(3-fenoxipropil)-(3-fenil-pirazol)] (Cr3)..... | 60 |
| 4.4.1.4 CrCl ₃ [1-(3-fenoxipropil)-3,5-bis(trifluormetil)pirazol] (Cr4) | 60 |
| 4.4.2 Síntese dos complexos de Cr ^{III} contendo os ligantes imina-tioéter – Classe II..... | 61 |
| 4.4.2.1 CrCl ₃ [(<i>E</i>)-2-metil- <i>N</i> -(2-(feniltio)benzilideno)propan-2-amina] (Cr5) | 61 |
| 4.4.2.2 CrCl ₃ [(<i>E</i>)-4-metoxi- <i>N</i> -(2-(feniltio)benzilideno)anilina] (Cr6)..... | 61 |
| 4.4.2.3 CrCl ₃ [(<i>E</i>)- <i>N</i> -(2-(feniltio)benzilideno)anilina] (Cr7)..... | 62 |
| 4.4.2.4 CrCl ₃ [(<i>E</i>)- <i>N</i> -(2-(<i>terc-butiltio</i>)benzilideno)-2-metilpropan-2-amina (Cr8)..... | 62 |
| 4.4.2.5 CrCl ₃ [(<i>E</i>)- <i>N</i> -(2-(<i>terc-butiltio</i>)benzilideno)anilina (Cr9)..... | 63 |
| 4.5 SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE NIQUEL (II) | 63 |
| 4.5.1 Síntese dos complexos de Ni ^{II} contendo os ligantes imina-tioéter..... | 63 |

| | |
|---|-----|
| 4.5.1.1 $NiBr_2[(E)-2\text{-metil-N-(2-(feniltio)benzilideno)propan-2-amina}]$ (Ni1) | 63 |
| 4.5.1.2 $NiBr_2[(E)-4\text{-metoxi-N-(2-(feniltio)benzilideno)anilina}]$ (Ni2) | 64 |
| 4.5.1.3 Síntese do $NiBr_2[(E)-N-(2-(feniltio)benzilideno)anilina]$ (Ni3) | 64 |
| 4.5.1.4 Síntese do $NiBr_2[(E)-N-(2-(terc-butiltio)benzilideno)-2\text{-metilpropan-2-amina}]$ (Ni4) | 65 |
| 4.5.1.5 Síntese do $NiBr_2[(E)-N-(2-(terc-butiltio)benzilideno)anilina]$ (Ni5) | 65 |
| 4.6 PROCEDIMENTO GERAL DE OLIGOMERIZAÇÃO DE ETILENO | 66 |
| 4.7. ANÁLISE DOS PRODUTOS..... | 67 |
| 4.7.1. Análise dos Oligômeros | 67 |
| 4.7.2. Caracterização dos Polímeros | 67 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES | 69 |
| 5.1 – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES E DOS COMPLEXOS DE Cr^{III} CONTENDO LIGANTES BIDENTADOS DO TIPO FENÓXI-PIRAZOL E USO NA OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO | 69 |
| 5.1.1 Síntese e caracterização dos ligantes bidentados fenóxi-pirazol (L1-L4) | 69 |
| 5.1.2 Síntese e caracterização dos complexos de Cr^{III} com os ligantes fenóxi-pirazol (Cr1-Cr4)..... | 70 |
| 5.1.3 Reações de oligomerização do etileno utilizando os pré-catalisadores Cr1-Cr4 | 77 |
| 5.1.4 Otimização das Condições Reacionais..... | 82 |
| 5.2 – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES E DOS COMPLEXOS DE Cr^{III} E Ni^{II} CONTENDO LIGANTES BIDENTADOS DO TIPO IMINA-TIOÉTER E USO NA OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO | 98 |
| 5.2.1 Síntese e caracterização dos ligantes bidentados imina-tioéter (L5-L9) | 98 |
| 5.2.2 Síntese e caracterização dos complexos de Cr^{III} com os ligantes imina-tioéter (Cr5-Cr9)..... | 101 |
| 5.2.3 Síntese e caracterização dos complexos de Ni^{II} com os ligantes imina-tioéter (Ni1-Ni5). | 103 |
| 5.3 REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO UTILIZANDO OS PRECATALISADORES Cr5-Cr9 | 106 |

| | |
|---|-----|
| 5.3.1 Aspectos Gerais..... | 106 |
| 5.3.2 Otimizações das condições reacionais | 109 |
| 5.4 REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO UTILIZANDO OS PRECATALISADORES Ni¹-Ni⁵ | 123 |
| 5.4.1 Aspectos Gerais..... | 123 |
| 5.4.2 Otimizações das condições reacionais | 126 |
| 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 137 |
| 8. ANEXOS..... | 147 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Consumo mundial de AOLs (2012). | 1 |
| Figura 2. Obtenção de oligômeros pelo processo Alfabutol. | 7 |
| Figura 3. Reação de isomerização no processo <i>SHOP</i> . | 9 |
| Figura 4. Sistema usado por Escobar e colaboradores. | 12 |
| Figura 5. Complexos de níquel com ligantes pirazol-amina. | 13 |
| Figura 6. Complexo de Ni ^{II} com ligantes N ^N . | 13 |
| Figura 7. Complexos de Ni ^{II} contendo ligantes pirazol-piridina. | 14 |
| Figura 8. Complexos sintetizados por Wang e col. | 14 |
| Figura 9. Complexos N ^N de Wang e col. | 15 |
| Figura 10. Complexos N ^O de Cheisson e colaboradores. | 16 |
| Figura 11. Complexo N ^O . | 17 |
| Figura 12. Diferentes conformações nos sistemas P ^N , derivados da fosfitooxazolina e fosfinitopiridina. | 18 |
| Figura 13. Sistemas mais ativos utilizando ligantes P ^N /Ni ^{II} de Speiser e colaboradores. | 18 |
| Figura 14. Complexos de Ni ^{II} com ligantes P ^P . | 19 |
| Figura 15. Ligantes P ^S complexados com Ni ^{II} . | 19 |
| Figura 16. Ligantes tridentados sintetizados por Boudier <i>et al.</i> | 20 |
| Figura 17. Complexos tridentados sintetizados pelo nosso grupo em 2006. | 21 |

| | |
|---|----|
| Figura 18. Complexos de Ni ^{II} com ligantes N [^] O [^] S sintetizados pelo nosso grupo em 2011. | 21 |
| Figura 19. Complexos de Ni ^{II} contendo ligantes P [^] N [^] P. | 22 |
| Figura 20. Complexos P [^] N [^] N. | 22 |
| Figura 21. Complexos N [^] P [^] N formando ciclo de cinco e seis átomos com Ni ^{II} . | 23 |
| Figura 22. Complexo N [^] N [^] N de níquel. | 24 |
| Figura 23. Canal formado pelas fenilas no sistema N [^] N [^] N. | 24 |
| Figura 24. Complexos N [^] O [^] O descritos pelo nosso grupo. | 24 |
| Figura 25. Reação para formação de um complexo com ligantes capazes de se auto montarem. | 26 |
| Figura 26. Sistemas <i>self-assembled</i> com diferentes fragmentos. | 26 |
| Figura 27. Proposta de rearranjo para a formação de uma espécie ativa. | 27 |
| Figura 28. Diferentes espécies formadas a partir de um mesmo ligante S [^] N [^] S. | 28 |
| Figura 29. Troca de estado de oxidação na reação com TMA. | 28 |
| Figura 30. Diferentes espécies formadas com diferentes ligantes X. | 30 |
| Figura 31. Mecanismo proposto para formação de PE e hexeno-1. ^{73b} | 30 |
| Figura 32. Reatividade dos sistemas em metilcicloexano. | 31 |
| Figura 33. Diferentes espécies formadas com adutos Cr ^{III} e Cr ^{II} . | 31 |
| Figura 34. Comparação dos sistemas pirrol/Cr em metilcicloexano e tolueno. | 32 |
| Figura 35. Formação da espécie ativa por desproporcionamento. | 32 |

| | |
|--|----|
| Figura 36. Complexos pirrol/Cr ^{III} . | 33 |
| Figura 37. Complexos bimetálico de Cr ^{III} com ligantes 2,6- <i>t</i> -butilpirrol. | 34 |
| Figura 38. Espécie isolada com um carbeno de <i>Schrock</i> fazendo a ponte entre dois cromos. | 34 |
| Figura 39. Ligantes P [^] O <i>in situ</i> em diferentes solventes. | 35 |
| Figura 40. Sistema mais seletivo a hexenos em diferentes solventes. | 36 |
| Figura 41. Ligantes A e B PNNP. | 36 |
| Figura 42. Sistema PNNP com ponte etílica entre os fragmentos P [^] N. | 37 |
| Figura 43. Ligante B com ponte propílica entre os fragmentos P [^] N. | 37 |
| Figura 44. Ligante PNNP complexado a Cr ^{II} . | 37 |
| Figura 45. Proposta de formação de espécies em equilíbrio para produção seletiva de octeno-1. ⁵³ | 38 |
| Figura 46. Proposta de formação da espécie bimetálica para formação de octeno-1 com os ligantes PNNP de Shaikh e colaboradores. | 38 |
| Figura 47. Ligantes P [^] N com aduto de Cr(2-EH) ₃ <i>in situ</i> . | 39 |
| Figura 48. Ligantes P [^] N com diferentes fragmentos ligados à imina. | 39 |
| Figura 49. Complexos com ligantes N [^] N dipiridilamina. | 40 |
| Figura 50. Complexos N [^] N de Cr ^{III} e Cr ^{II} . | 41 |
| Figura 51. Mecanismo proposto por Rozenhal e colaboradores. ⁵³ | 41 |
| Figura 52. Sistemas <i>in situ</i> utilizando ligantes N [^] N [^] N. | 42 |
| Figura 53. Complexos N [^] N [^] N isolados. | 43 |

| | |
|---|----|
| Figura 54. Curvas de DSC obtidos pelos complexos de Cr ^{III} /N [^] N [^] N. | 43 |
| Figura 55. Complexos de Cr ^{III} com ligantes N [^] N [^] N e N [^] N [^] O. | 44 |
| Figura 56. Complexos de Cr ^{III} e Cr ^{II} com ligantes P [^] N [^] P. | 45 |
| Figura 57. Estruturas após ativação com diferentes cocatalisadores. | 46 |
| Figura 58. Complexos S [^] N [^] S de McGuiness e colaboradores. | 47 |
| Figura 59. Sistemas S [^] N [^] S/Cr com n-butil e n-decil ligados ao enxofre. | 47 |
| Figura 60. Complexos de Cr ^{III} , Cr ^{II} e pré-ativado com TMA contendo ligantes S [^] N [^] S. | 48 |
| Figura 61. Diferentes estruturas a partir de um mesmo complexo Cr ^{III} /N [^] P [^] N com diferentes cocatalisadores. | 49 |
| Figura 62. Complexos Cr/N [^] P [^] N. | 49 |
| Figura 63. Reator Parr 4843. | 66 |
| Figura 64. Cromatógrafo Agilent 7890A. | 67 |
| Figura 65. Ponto de simetria entre os cloros em ponte. | 74 |
| Figura 66. Espectros eletrônicos dos pré-catalisadores Cr1-Cr4 . | 75 |
| Figura 67. Diagrama de níveis de energia para a configuração d^3 em um campo Oh . | 77 |
| Figura 68. Frequência de rotação e concentração de C ₆ e C ₈ para os sistemas catalíticos Cr1-Cr4 /MAO (80°C, 20 bar, [Al]/[Cr] = 300, 15 min). | 79 |
| Figura 69. Distribuição de elétrons π do pirazol. | 80 |
| Figura 70. Espécies estudadas por Emrich e colaboradores Cr-ciclopentano e Cr-cicloheptano. | 81 |

| | |
|---|-----|
| Figura 71. Diferentes espécies ativas isoladas com diferentes cocatalisadores. ^{26a} | 83 |
| Figura 72. Pares redox diferentes de cromo formando os mesmos produto. ¹³ | 84 |
| Figura 73. Espécies de Cr ^I e Cr ^{II} aplicadas à formação de diferentes produtos. ^{73b} | 84 |
| Figura 74. Variação do tipo e da concentração de cocatalisador e a influência na produção de hexenos, octenos e na atividade. | 86 |
| Figura 75. Mecanismo de formação de olefinas ímpares proposto por Wass e colaborador. ^{74a} | 87 |
| Figura 76. Tendência de formação de olefinas ímpares com aumento da concentração de alumínio no sistema. | 88 |
| Figura 77. Cromatograma das olefinas de maior peso molecular para Cr ³ /MAO, [Al/Cr]=1000. | 88 |
| Figura 78. Cromatograma das olefinas de maior peso molecular para Cr ³ /MAO, [Al/Cr]=1500. | 89 |
| Figura 79. Formas de eliminação/reinserção de olefinas. | 90 |
| Figura 80. Esquema com possíveis intermediários, produtos e espécies ativas. | 91 |
| Figura 81. Variação da concentração de hexenos e octenos e da frequência de rotação com o tempo. | 92 |
| Figura 82. Variação da concentração de hexenos e octenos e da frequência de rotação com a temperatura. | 95 |
| Figura 83. Curvas de DSC correspondentes aos PE produzidos com os pré-catalisadores Cr ¹ -Cr ⁴ . | 97 |
| Figura 84. Curvas de DSC correspondentes aos PE produzidos com o pré-catalisador Cr ³ em diferentes condições reacionais. | 97 |
| Figura 85. Espectro de massas de alta resolução de Cr ⁹ . | 102 |

| | |
|--|-----|
| Figura 86. Efeito de deslocamento da nuvem eletrônica do ligante para o metal. | 104 |
| Figura 87. Isômeros possíveis para Ni1 , Ni2 , Ni3 e Ni5 . | 105 |
| Figura 88. Espectro de RMN ¹ H para Ni1 em diclorometano- <i>d</i> ₂ . | 106 |
| Figura 89. Formação de hexenos, octenos com a atividade de Cr5-Cr9 . | 107 |
| Figura 90. Produção de hexenos, octenos e a atividade variando concentração e tipo de cocatalisador. | 112 |
| Figura 91. Cromatograma da Entrada 30. | 113 |
| Figura 92. Cromatograma da Entrada 30, faixa de 8 a 28 minutos. | 114 |
| Figura 93. RMN ¹ H das frações pesadas da Entrada 30. | 115 |
| Figura 94. RMN ¹³ C das frações pesadas da Entrada 30. | 115 |
| Figura 95. Mecanismo proposto para a formação dos produtos observados na reação com MAO/TIBA. | 117 |
| Figura 96. Variação da concentração de hexenos e octenos e da frequência de rotação com o tempo. | 119 |
| Figura 97. Variação da concentração de hexenos e octenos e da frequência de rotação com a temperatura. | 121 |
| Figura 98. Curvas de DSC correspondentes aos PE produzidos com o pré-catalisador Cr5 em diferentes condições reacionais. | 122 |
| Figura 99. Formação de butenos, buteno-1 e atividade de Ni1-Ni5 . | 123 |
| Figura 100. Formação de butenos, buteno-1 e atividade variando tipo/concentração de cocatalisador utilizando Ni3 . | 128 |
| Figura 101. Mecanismo de isomerização do buteno-1 a buteno- <i>cis</i> e a buteno- <i>trans</i> . | 129 |
| Figura 102. Formação de butenos, buteno-1 e atividade variando a temperatura reacional utilizando Ni3 . | 132 |

ÍNDICE DE ESQUEMAS

| | |
|--|----|
| Esquema 1. Síntese do Ligante L1. | 53 |
| Esquema 2. Síntese do ligante L2. | 53 |
| Esquema 3. Síntese do ligante L3. | 54 |
| Esquema 4. Síntese do ligante L4. | 54 |
| Esquema 5. Síntese do 2-(feniltio)benzaldeído. | 55 |
| Esquema 6. Síntese do 2-(<i>terc</i> -butil)benzaldeído. | 55 |
| Esquema 7. Síntese do Ligante L5. | 56 |
| Esquema 8. Síntese do Ligante L6. | 57 |
| Esquema 9. Síntese do Ligante L7. | 57 |
| Esquema 10. Síntese do Ligante L8. | 58 |
| Esquema 11. Síntese do Ligante L9. | 58 |
| Esquema 12. Síntese do complexo de cromo Cr1. | 59 |
| Esquema 13. Síntese do complexo de cromo Cr2. | 59 |
| Esquema 14. Síntese do complexo de cromo Cr3. | 60 |
| Esquema 15. Síntese do complexo de cromo Cr4. | 60 |
| Esquema 16. Síntese do complexo de cromo Cr5. | 61 |
| Esquema 17. Síntese do complexo de cromo Cr6. | 61 |
| Esquema 18. Síntese do complexo de cromo Cr7. | 62 |
| Esquema 19. Síntese do complexo de cromo Cr8. | 62 |
| Esquema 20. Síntese do complexo de cromo Cr9. | 63 |

| | |
|--|-----|
| Esquema 21. Síntese do complexo de níquel Ni1 . | 64 |
| Esquema 22. Síntese do complexo de níquel Ni2 . | 64 |
| Esquema 23. Síntese do complexo de níquel Ni3 . | 65 |
| Esquema 24. Síntese do complexo de níquel Ni4 . | 65 |
| Esquema 25. Síntese do complexo de níquel Ni5 . | 66 |
| Esquema 26. Síntese dos ligantes bidentados fenóxi-pirazol. | 69 |
| Esquema 27. Síntese dos complexos de Cr ^{III} com ligantes fenóxi-pirazol. | 71 |
| Esquema 28. Síntese dos ligantes L5-L9 . | 100 |
| Esquema 29. Formação dos complexos Cr5-Cr8 . | 101 |
| Esquema 30. Formação dos complexos Ni1-Ni5 . | 103 |
| Esquema 31. Formação do complexo Cr5/PPh₃ . | 109 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 1. Distribuição de AOL no processo <i>AlphaSelect</i> do IFP (% peso). | 7 |
| Tabela 2. Estiramentos das principais ligações na região do infravermelho dos ligantes L1-L4 . | 70 |
| Tabela 3. Principais fragmentos obtidos por ESI-HRMS. | 73 |
| Tabela 4. Parâmetros de campo ligante para Cr1-Cr4 . | 76 |
| Tabela 5. Reações de oligomerização do etileno utilizando Cr1-Cr4/MAO . | 79 |
| Tabela 6. Variação do tempo para Cr2 e Cr4 . | 82 |
| Tabela 7. Reações de oligomerização do etileno utilizando Cr3 e variando concentração e tipo de cocatalisador. | 85 |
| Tabela 8. Reações de oligomerização do etileno variando o tempo utilizando Cr3 . | 92 |
| Tabela 9. Reações de oligomerização do etileno variando a temperatura utilizando Cr3 . | 94 |
| Tabela 10. Reações de oligomerização do etileno variando o solvente utilizando Cr3 . | 96 |
| Tabela 11. Principais estiramentos na região do infravermelho para L5-L9 . | 100 |
| Tabela 12. Reações de oligomerização do etileno utilizando Cr5-Cr9/MAO . | 108 |
| Tabela 13. Reações de oligomerização do etileno utilizando Cr5 e variando concentração e tipo de cocatalisador. | 110 |
| Tabela 14. Reações de oligomerização do etileno variando o tempo utilizando Cr5 . | 119 |
| Tabela 15. Reações de oligomerização do etileno variando a temperatura utilizando Cr5 . | 121 |
| Tabela 16. Reações de oligomerização do etileno utilizando Ni1-Ni5/MAO . | 125 |
| Tabela 17. Reações de oligomerização do etileno variando tipo/concentração de cocatalisador utilizando Ni3 . | 127 |

Tabela 18. Reações de oligomerização do etileno variando a temperatura reacional utilizando Ni3. 131

ABREVIATURAS

| | |
|-----------|---|
| χ_c | -Percentual de cristalinidade de um polímero |
| [Al]/[Cr] | -Relação molar entre o composto alquil alumínio e o precursor catalítico de cromo |
| AOL | - α -olefinas lineares |
| CG/MS | -Cromatografia gasosa acoplado a um espectrômetro de massas |
| DEAC | -Cloreto de dietilalumínio |
| DME | -1,2-dimetoxietano |
| DMF | -Dimetilformamida |
| DSC | -Calorimetria Diferencial de Varredura |
| EADC | -Cloreto de etilalumínio |
| EASC | -Sesquicloreto de etilalumínio |
| Equiv. | -Equivalentes |
| THF | -Tetrahidrofurano |
| TEA | -Trietilalumínio |
| TMA | -Trimetilalumínio |
| TIBA | -Triisobutilalumínio |
| FR | -Frequência de Rotação |
| FTIR | -Infravermelho com Transformada de <i>Fourier</i> |
| HMBC | -Correlação Heteronuclear através de Múltiplas Ligações |
| ESI-HRMS | -Espectrometria de massas de alta resolução com ionização por <i>electrospray</i> |
| L | -Ligante |
| IV | -Infravermelho |

| | |
|-------------|---|
| UV-Vis | -Ultravioleta-Visível |
| M | -Metal |
| MAO | -Metilaluminoxano |
| PE | -Polietileno |
| P-MAO | -Polimetilaluminoxano |
| D-MAO | - <i>Depleted</i> metilaluminoxano |
| R | -Substituinte alquila, arila ou halogênio |
| RMN | -Ressonância Magnética Nuclear |
| LG | -Grupo de saída |
| <i>t</i> Bu | - <i>terc</i> -butila |

RESUMO

Neste trabalho, duas novas classes de complexos de Cr^{III} contendo ligantes pirazol-éter (N[^]O) *CrCl₃[(3-fenoxipropil)pirazol]* (**Cr1**), *CrCl₃[1-(3-fenoxipropil)-(3,5-dimetil-pirazol)]* (**Cr2**), *CrCl₃[1-(3-fenoxipropil)-(3-fenil-pirazol)]* (**Cr3**), *CrCl₃[1-(3-fenoxipropil)-3,5-bis(trifluormetil)pirazol]* (**Cr4**) e ligantes imina-tioéter (N[^]S) *CrCl₃[(E)-2-metil-N-(2-(feniltio)benzilideno)propan-2-amina]* (**Cr5**), *CrCl₃[(E)-4-metoxi-N-(2-(feniltio)benzilideno)anilina]* (**Cr6**), *CrCl₃[(E)-N-(2-(feniltio)benzilideno)anilina]* (**Cr7**), *CrCl₃[(E)-N-(2-(*terc*-butiltio)benzilideno)-2-metilpropan-2-amina]* (**Cr8**), *CrCl₃[(E)-N-(2-(*terc*-butiltio)benzilideno)anilina]* (**Cr9**) e uma nova classe de complexos de Ni^{II} contendo ligantes imina-tioéter tais como *NiBr₂[(E)-2-metil-N-(2-(feniltio)benzilideno)propan-2-amina]* (**Ni1**), *NiBr₂[(E)-4-metoxi-N-(2-(feniltio)benzilideno)anilina]* (**Ni2**), *NiBr₂[(E)-N-(2-(feniltio)benzilideno)anilina]* (**Ni3**), *NiBr₂[(E)-N-(2-(*terc*-butiltio)benzilideno)-2-metilpropan-2-amina]* (**Ni4**), *NiBr₂[(E)-N-(2-(*terc*-butiltio)benzilideno)anilina]* (**Ni5**), foram sintetizados e caracterizados por espectrometria de massas de alta resolução, espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia eletrônica (**Cr1**, **Cr2**, **Cr3**, **Cr4**) e análise elementar (**Cr1**, **Cr2**, **Cr3**). Esta classe de catalisadores de cromo (Classe I), quando ativados com metilaluminoxano (MAO), foram capazes de oligomerizar etileno com frequências de rotação (FRs) entre 6.500 e 97.200 h⁻¹ com boa seletividade para AOL. O complexo **Cr3** apresentou maior seletividade a hexenos e octenos com boa atividade (FR = 17.000 h⁻¹), sendo o complexo selecionado para a otimização das condições reacionais como solvente, razão molar [Al/Cr], tipo/procedência de cocatalisador, tempo e temperatura). Em condições ótimas ([**Cr3**] = 10 μmol, tolueno, 80°C, tempo = 15 min, 20 bar de etileno, [Al/Cr] = 1500) o pré-catalisador apresentou FR de 97.200 h⁻¹ com 15,7% de hexenos e 13,6% de octenos com 95 e 91% de AOL, respectivamente. Resultando no sistema mais ativo encontrado na literatura.

A Classe II de complexos de Cr^{III} quando ativados com MAO, apresentaram FR entre 3.300 e 970.000 h⁻¹ com boa seletividade para produção de AOL. O complexo **Cr5** apresentou maior atividade (FR = 27.400 h⁻¹), sendo o complexo selecionado para a otimização das condições reacionais. Em condições ótimas ([**Cr5**] = 10 μmol, tolueno, 80°C, tempo = 15 min, 20 bar de etileno, [Al/Cr] = 2000) o pré-catalisador apresentou FR de 970.800 h⁻¹ com 17,9% de hexenos e 16,9% de octenos com 95% de AOL. Os resultados obtidos indicam que estes

sistemas (Classe I e Classe II) preferencialmente atuam pelo mecanismo de inserção ao invés do mecanismo de expansão do ciclo, pela alta produtividade de butenos, olefinas de massa molecular elevada ($>C_{12}$) e polietileno.

A Classe II de ligantes foi utilizada para formação de novos complexos de Ni^{II} que, quando ativados com MAO, apresentaram $FR = 3.700 - 412.000 \text{ h}^{-1}$ com alta seletividade para buteno-1. O complexo **Ni3** apresentou maior atividade ($FR = 39.600 \text{ h}^{-1}$), sendo o complexo selecionado para a otimização das condições reacionais. Em condições ótimas ($[Ni3] = 10 \mu\text{mol}$, diclorometano, 30°C , tempo = 20 min, 20 bar de etileno, $[Al/Ni] = 2000$) o pré-catalisador apresentou FR de 412.000 h^{-1} com 87,2% de buteno, sendo 51,3% de buteno-1.

ABSTRACT

In this work, two new classes of chromium complexes bearing pyrazole-ether bidentate ligands (N[^]O) CrCl₃[(3-phenoxypropyl)pyrazole] (**Cr1**), CrCl₃[1-(3-phenoxypropyl)-(3,5-dimethyl-pyrazol)] (**Cr2**), CrCl₃[1-(3-phenoxypropyl)-(3-phenyl-pyrazole)] (**Cr3**), CrCl₃[1-(3-phenoxypropyl)-3,5-bis(trifluormethyl)pyrazole] (**Cr4**) and imine-thioether (N[^]S) CrCl₃[(E)-2-metyl-N-(2-(phenylthio)benzylidene)propan-2-amine] (**Cr5**), CrCl₃[(E)-4-metoxo-N-(2-(phenylthio)benzyliden)aniline] (**Cr6**), CrCl₃[(E)-N-(2-(phenylthio)benzylidene)aniline] (**Cr7**), CrCl₃[(E)-N-(2-(*terc*-butylthio)benzylidene)-2-methylpropan-2-amine] (**Cr8**), CrCl₃[(E)-N-(2-(*terc*-butylthio)benzylidene)aniline] (**Cr9**) and a new class of Ni^{II} complexes bearing imine-thioether ligands such as NiBr₂[(E)-2-metyl-N-(2-(phenylthio)benzylidene)propan-2-amine] (**Ni1**), NiBr₂[(E)-4-metoxo-N-(2-(phenylthio)benzylideno)aniline] (**Ni2**), NiBr₂[(E)-N-(2-(phenylthio)benzylidene)aniline] (**Ni3**), NiBr₂[(E)-N-(2-(*terc*-butylthio)benzylidene)-2-methylpropan-2-amine] (**Ni4**), NiBr₂[(E)-N-(2-(*terc*-butylthio)benzylidene)aniline] (**Ni5**) were synthesized and characterized by high resolution electrospray ionization mass spectrometry, infrared spectroscopy, electronic spectroscopy (**Cr1**, **Cr2**, **Cr3**, **Cr4**) and elemental analysis (**Cr1**, **Cr2**, **Cr3**). The first class of Chromium precatalysts (Class I), when activated with methylaluminoxane (MAO), promoted the oligomerization of ethylene with Turnover Frequencies (TOF) between 6.500 and 97.200 h⁻¹ with good selectivities for LAO. The complex **Cr3** showed the best selectivity for hexenes and octenes with good activity (TOF = 17.000 h⁻¹), and this complex was selected for further optimization of reaction conditions, such as solvent, molar ratio [Al/Cr], cocatalyst type/origin, time and temperature. Under optimal conditions ([**Cr3**] = 10 μmol, toluene, 80°C, time = 15 min, 20 bar ethylene, [Al/Cr] = 1500) this precatalyst showed TOF = 97.200 h⁻¹ with 15,7% selectivity for hexenes and 13,6% for octenes, with 95 and 91% of LAO selectivity in each case, respectively. This system was the most active found in the literature.

The chromium complexes of Class II under MAO activation, displayed TOF between 3.300 and 970.000 h⁻¹ with good selectivities for LAO. The precatalyst **Cr5** showed the best activity (TOF = 27.400 h⁻¹, in the inicial screening), and therefore selected for further process optimization. In the best conditions ([**Cr5**] = 10 μmol, tolueno, 80°C, tempo = 15 min, 20 bar of ethylene, [Al/Cr] = 2000) this precatalyst showed TOF = 970.800 h⁻¹ and 17,9% selectivity

for hexenes and 16,9% for octenes with 95% of LAO for the both. The results indicate that these systems (Class I and Class II) act by insertion mechanism rather cycle expansion mechanism, because there are high productivity for butenes, high molecular weight olefins ($>C_{12}$) and polyethylene.

The N[^]S ligand class was used to synthesize a new class of Ni^{II} complexes, which after MAO activation, exhibited TOF = 3.700 - 412.000 h⁻¹ with high selectivities for 1-butene. **Ni3** exhibited the best activity (TOF = 39.600 h⁻¹), and than under optimized conditions, ([**Ni3**] = 10 μmol, dichloromethane, 30 °C, time = 20 min, 20 bar ethylene, [Al/Ni] = 2000) the system led to TOF = 412.000 h⁻¹ with 87,2% selectivity for butene and 51,3% of 1-butene.

1. INTRODUÇÃO

A oligomerização do etileno, visando a produção de α -olefinas lineares (AOLs), representa uma das mais importantes aplicações industriais da catálise homogênea em todo o mundo. Olefinas, tais como buteno-1 (α -C₄), hexeno-1 (α -C₆) e octeno-1 (α -C₈) são usadas como co-monômeros na produção de polietileno linear de baixa densidade (PEBDL), exigindo um alto grau de pureza desses produtos, pois olefinas internas não são reativas no processo de incorporação de co-monômeros. Essas *commodities* químicas na fração leve (distribuição de C₄-C₁₀) são utilizadas industrialmente como materiais de partida para plastificantes, enquanto as que compreendem a faixa de C₁₀-C₂₀ são consumidas na fabricação de surfactantes, detergentes e aditivos para óleos lubrificantes sintéticos.¹

O consumo mundial de AOLs em 2012 é apresentado na Figura 1, onde o gráfico nos mostra a concentração do consumo em basicamente três mercados: América do Norte, Oriente Médio e Europa. Há estimativas que, até 2018, mercados emergentes como a China, Américas do Sul e Central e Leste Europeu tenham um crescimento entre 3 e 8%, o qual representa um crescimento maior que em centros como a América do Norte, o qual deverá ficar entre 0,5-1%.²

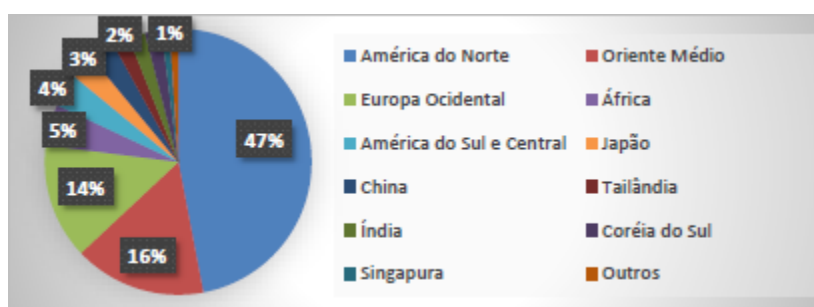


Figura 1. Consumo mundial de AOLs (2012).²

Nos últimos anos, há uma substancial aceleração nas pesquisas com catalisadores homogêneos contendo metais de transição para reações de oligomerização/polimerização do etileno. As AOL são matérias primas de alto valor para a indústria química e utilizadas com grande demanda mundial³. Alfa olefinas lineares como o buteno-1 por exemplo, aumentará sua demanda de 1,6 milhões de toneladas métricas em 2011 para 3,5 milhões de toneladas métricas em 2025.⁴

A necessidade do aumento das pesquisas científicas relacionadas à oligomerização de olefinas no Brasil deve-se principalmente por não sermos alto-suficientes na produção de determinados oligômeros tais como hexeno-1 e octeno-1, os quais são utilizados como comônômeros na copolimerização com o etileno para a produção de polietileno linear de baixa densidade (PLBD).^{3,4} O processo de oligomerização tem como base reações de adição sequencial de olefinas até que se atinja o tamanho da cadeia do produto de interesse comercial. São quatro os principais processos de obtenção de α -olefinas: (i) craqueamento de parafinas, (ii) desidrogenação de parafinas, (iii) desidratação de álcoois e (iv) oligomerização de etileno. Os três primeiros processos destacados ocorrem por meio de reações de eliminação, enquanto que o último (iv) é associado às reações de crescimento de cadeia.⁵

Neste contexto, grandes esforços para a síntese de novos catalisadores de alto desempenho resultaram em um conceito baseado no "*Ligand Oriented Catalyst Design Concept*", o qual determina que a natureza eletrônica flexível de um ligante é um requisito para alcançar alta atividade. Recentes trabalhos conduzidos por Bochmann, Busico, Cavallo, Chadwick, Coates, Erker, Gibson, Johnson, Mashima, Mülhaupt, Pellecchia, Repo, Soctt, Talarico, Talsi, Ziegler e outros fizeram contribuições significativas para o desenvolvimento dessa nova série de catalisadores.⁶

Já é bem estabelecido na literatura que vários metais de transição apresentam habilidade na formação de ligações carbono-carbono. Dentre estes, o níquel é largamente utilizado em processos industriais em fase homogênea, entre estes o processo *SHOP* (*Shell Higher Olefin Process*) merece especial atenção. Neste processo, o catalisador de níquel contendo ligantes bidentado do tipo quelato P[^]O oligomeriza o etileno, produzindo α -olefinas lineares de maior peso molecular.⁷ Neste sentido, várias classes de complexos de níquel contendo ligantes bidentados tem sido desenvolvido nas últimas três décadas,⁸ principalmente aqueles baseados em ligantes do tipo N[^]N,⁹ N[^]O,¹⁰ P[^]O,¹¹ e P[^]N.¹²

Nos últimos anos, especial atenção tem sido dedicada para a produção seletiva de hexeno-1¹³ e octeno-1¹⁴, considerando a importância destes na produção de polietileno linear de baixa densidade (PELBD).¹⁵ Para tal propósito, vários sistemas catalíticos aplicados a trimerização e tetramerização do etileno tem sido desenvolvidos, a maioria baseados em complexos de cromo (III) monoméricos [CrCl₃L], onde L caracteriza-se como: a) ligante tridentado contendo diferentes grupos de átomos doadores tais como N[^]N[^]N,¹⁶ N[^]S[^]N,¹⁷

$\text{N}^{\wedge}\text{O}^{\wedge}\text{N}$,^{16e,17e,18} $\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{O}$,¹⁹ e $\text{C}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{C}$,²⁰ que podem coordenar-se em duas diferentes formas: facial (*fac*) ou meridional (*mer*) b) ligante bidentado contendo diversas possibilidades de átomos doadores do tipo $\text{P}^{\wedge}\text{P}$,²¹ $\text{P}^{\wedge}\text{N}$,²² $\text{N}^{\wedge}\text{N}$,²³ $\text{N}^{\wedge}\text{O}$,²⁴ podendo gerar espécies diméricas como $[\text{CrCl}_3\text{L}]_2$ ou monoméricas como $[\text{CrCl}_3\text{L}]$ ou ainda sistemas de Cr^{III} contendo c) ligantes monodentados do tipo pirrolato modificados.^{25,73b}

Particularmente na última década, a necessidade da indústria química em aumentar a produção de trímeros e tetrâmeros do etileno, promoveram um aumento substancial nas atividades de pesquisas objetivando entender entre outros pontos, a formação das espécies ativas e as rotas catalíticas as quais são responsáveis por produzir seletivamente determinado produto. Neste sentido, estudos mecanísticos são imprescindíveis para entender e aperfeiçoar o sistema catalítico, principalmente no que tange a elucidação e caracterização dos intermediários responsáveis pela produção seletiva de hexeno-1 e octeno-1.²⁶

O primeiro passo foi dado pelos pesquisadores da *Union Carbide*,²⁷ os quais propuseram o mecanismo de metalacido para a produção seletiva de olefinas. A partir disso, experimentos de *crossover* os quais utilizam eteno deuterado em diferentes posições (*cis*, *trans* e mistura 1/1 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{D}_4$) ajudaram a identificar intermediários, reversibilidade das reações e aspectos cinéticos. Estes dados, juntamente com dados teóricos calculados e o aumento da tecnologia para investigação das espécies cataliticamente ativas nos ajudam a vislumbrar componentes importantes da reação.²⁶

Nosso grupo vem trabalhando e estudando sistemas catalíticos visando a produção seletiva de AOL desde 2005.²⁸ Diversas classes de ligantes bidentados e tridentados foram sintetizadas e coordenadas a diversos centros metálicos, afim de explorar ao máximo o comportamento de cada metal com diferentes ambientes coordenantes.

Neste contexto, existe um enorme caminho a ser percorrido, principalmente no que diz respeito a seletividade a olefinas de maior interesse comercial, como no caso do hexeno-1 e principalmente do octeno-1. Deste modo, neste trabalho desenvolveu-se ligantes bidentados $\text{N}^{\wedge}\text{O}$ e $\text{N}^{\wedge}\text{S}$, utilizando níquel (II) e cromo (III) como centros metálicos. Estes últimos com intuito de substituir por uma química economicamente mais viável⁵⁹ os ligantes bidentados derivados de fosfinas substituídas. Os resultados obtidos são amplamente discutidos aqui e nos fornecem dados suficientes para entender o comportamento do sistema frente a variação

de seus componentes, tais como temperatura, concentração de cocatalisador, tipo de cocatalisador, agente redutor, solvente, tempo e o ambiente ligante.

2. OBJETIVOS

Desenvolvimento de novas classes de complexos de metais de transição tais como cromo (III) e níquel (II) contendo ligantes bidentados do tipo N^O e N^S e uso destes como efetivos precursores catalíticos na oligomerização do etileno.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar duas novas classes de ligantes bidentados pirazol-éter (N^O) e imina-tioéter (N^S)
- Sintetizar e caracterizar novas classes de complexos de Ni^{II} e Cr^{III} contendo ligantes bidentados do tipo N^O e N^S;
- Avaliar a potencialidade destes complexos de Ni^{II} e Cr^{III} na oligomerização do etileno, dando principal ênfase para a produção α -olefinas lineares (α -C₄, α -C₆ e α -C₈);
- Avaliar o efeito dos diferentes ambientes coordenantes na atividade catalítica e na seletividade;
- Avaliar o efeito que alguns parâmetros reacionais sobre a atividade catalítica e sobre a seletividade para a produção de α -olefinas;
- Realizar considerações mecanísticas a partir dos dados obtidos nas reações de oligomerização.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O presente trabalho refere-se a síntese e caracterização de novos complexos de Cr^{III} e Ni^{II} contendo ligantes bidentados do tipo N[^]O e N[^]S e sua aplicação na oligomerização do etileno. Portanto, esta revisão bibliográfica abordará inicialmente, o processo de oligomerização do etileno, alguns processos industriais de oligomerização do etileno, seguido por uma revisão da literatura recente relacionado ao uso de diferentes classes (ligantes bidentados, tridentados e *self-assembled*) de complexos de Ni^{II} e Cr^{III}. Alguns aspectos mecanísticos também serão abordados.

3.1 REAÇÃO DE OLIGOMERIZAÇÃO

A oligomerização do etileno representa o maior processo industrial de produção de alfa olefinas lineares, onde olefinas de menor valor comercial (como o eteno) são convertidas a olefinas de maior peso molecular e com maior valor agregado, as quais servem como intermediários para uma vasta gama de produtos petroquímicos.²⁹

Mesmo com a área em constante expansão, e com grandes esforços no desenvolvimento de espécies cataliticamente ativas para o processo, poucos sistemas catalíticos têm sido empregados industrialmente. Abaixo são descritos alguns aspectos dos processos industriais de oligomerização mais importantes, como os processos: *Alphabutol*,³⁰ *AlphaSelect*, *Dimersol* do Instituto Francês de Petróleo,³¹ *SHOP* da *Shell*,^{29b,32} *Linear-1*,³³ Processo de oligomerização de etileno em único estágio *Chevron*,^{2,33} e o Processo *INEOS*^{2,33}.

3.1.1 Alphabutol^{30,33}

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

O mecanismo de reação no processo *Alfabutol* tem como principal etapa a formação da espécie Ti^{IV} ciclopentano (Figura 2), que libera buteno-1 por β -eliminação.

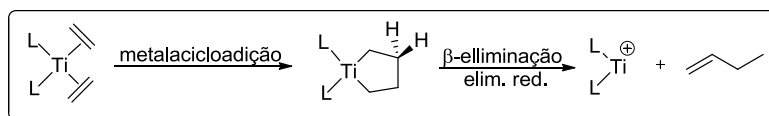


Figura 2. Obtenção de oligômeros pelo processo Alfabutol.

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

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

3.1.2 AlphaSelect³³

Processo de oligomerização também do IFP, no qual opera em fase líquida com um catalisador solúvel. Este sistema consiste em um catalisador e um cocatalisador. A razão entre os dois é facilmente variada e rigidamente controlada para formar diferentes distribuições de produtos como mostramos na tabela abaixo.

Tabela 1. Distribuição de AOL no processo *AlphaSelect* do IFP (% massa).

| | |
|----------|-------|
| buteno-1 | 33-43 |
| hexeno-1 | 30-32 |
| octeno-1 | 17-21 |
| deceno-1 | 9-14 |

De acordo com o IFP, este processo não utiliza complexos derivados de metais tóxicos ou do grupo VIII. O catalisador utilizado é oxidado e o material sólido é atóxico e facilmente manipulável. Este sistema usa um solvente, o qual ajuda na separação de todas as AOL produzidas, mesmo as com massas moleculares maiores ($>C_{12}$). Esta tecnologia normalmente é direcionada para produção de AOL para comonômeros para PE (C_4-C_8), álcoois plastificantes (C_6-C_{10}) e polialfaolefinas (C_8-C_{12}).

O IFP desde 1965, quando as pesquisas foram iniciadas, desenvolve sistemas para a produção em larga escala destas AOL. Este processo é muito similar ao processo *Alphabutol* (ver item 3.1.1.1), também do IFP.

3.1.3 Dimersol³¹

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

A velocidade de codimerização é mais baixa que a dimerização do propeno, e é necessário manter uma baixa razão C_3/C_4 na cadeia para obter boa seletividade em heptenos. A razão C_3/C_4 otimizada, que obtém máxima seletividade para heptenos (~60%), é cerca de 0,025. O processo *Dimersol* obtém matéria-prima para a hidroformilação, com as seguintes vantagens: a) não produz isômeros com carbono quaternário; b) heptenos com baixo grau de ramificação; c) baixa produção de dimetil-2,3-buteno-2, o qual não é usado na hidroformilação; d) alta linearidade.

3.1.3 SHOP (Shell Higher Olefins Process)^{2,29b,32}

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

Na primeira etapa, o processo converte etileno em alfa olefinas lineares. Os produtos que não irão produzir detergentes (C_{11} - C_{14}) são removidos e convertidos em olefinas internas, que podem ser convertidas em álcoois por hidroformilação. A oligomerização de etileno é desempenhada através de um catalisador de níquel P^o dissolvido em solvente imiscível com as α -olefinas produzidas, trabalhando a 68-136 bar e 80-120°C. A reação obtém AOLs na faixa de C_4 - C_{40} . Esta mistura é fracionada obtendo três frações, leve C_4 - C_8 , a desejada C_{10} - C_{14} , e uma fração pesada C_{15} - C_{40} .

As frações leves e pesadas alimentam o reator de isomerização, onde as AOLs são isomerizadas a olefinas internas (Figura 3). Estas olefinas internas passam para o reator de metátese, onde são desprotonadas obtendo a fração C_{10} - C_{14} . Como exemplo, as olefinas

internas C₄ e C₂₀ obtêm duas moléculas de olefinas C₁₂ interna. A reação de desprotonação pode ser considerada como a dupla clivagem seguida pela recombinação de diferentes fragmentos.

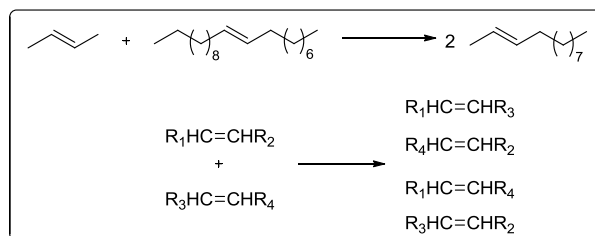


Figura 3. Reação de isomerização no processo *SHOP*.

A fração C₁₀-C₁₄ alimenta o reator de hidroformilação, onde reage com monóxido de carbono a 150 °C e 200 bar na presença de [Co₂(CO)₈]. O produto é uma mistura de aldeídos, que podem ser facilmente reduzidos a álcoois.

3.1.4 Linear-1³³

Union Carbide e *UOP (Universal Oil Products)* uniram-se para formar uma nova classe de ligantes para a produção seletiva de AOL. Este processo é baseado em uma nova classe de ligantes desenvolvidos pela *Union Carbide*, que quando complexados a um metal de transição e ativados por um hidreto geram um catalisador ativo para a oligomerização do etileno.

O processo emprega um catalisador homogêneo de Ni^{II}, e alguns ativadores foram estudados para ativar o sistema como borohidreto de sódio, utilizado também no processo *SHOP*. A estrutura do ligante tem uma forte influência no resultado. Um complexo pode produzir a faixa de C₄-C₁₂, enquanto outro, produz olefinas mais pesadas ou mais leves dependendo do tamanho do ângulo de cone do ligante utilizado no complexo. Os valores médios destes ângulos variam entre 150 e 180°, onde ângulos maiores produzem distribuições mais pesadas que os ligantes cujos ângulos são menores. Foram estudados 24 ligantes e o utilizado no *Linear-1* é o ácido sulfônico do 2-difenilfosfino-1-naftaleno.

De acordo com a *UOP*, este processo é flexível e pode operar em diferentes constantes de Schulz-Flory ($K_{S-F} = 0,55 - 0,67$) simplesmente ajustando parâmetros reacionais. Uma das variáveis elementares deste sistema é o solvente, que é polar, estável e maximiza a solubilidade do etileno minimiza a solubilidade das AOL C₄⁺ produzidas. Em diversas

patentes a *UOP* e *Union Carbide* afirmam que “*O solvente preferido para a oligomerização do etileno é o sulfolano no qual o catalisador é solúvel, mas o oligômero não é*”. Etilenoglicol e 1,4-butanodiol (utilizado no processo *SHOP*) também são mencionados.

3.1.5 Processo de oligomerização de etileno em único estágio Chevron^{2,33}

No sistema *Chevron*, alfa olefinas são sintetizadas a partir do etileno utilizando um complexo de Ziegler, como trietilalumínio. Neste processo há dois passos básicos: a) o crescimento e b) o deslocamento da cadeia.

Em apenas um estágio o crescimento da cadeia e deslocamentos são realizados. O sistema permite de forma muito controlada que a 100 °C cadeias com quatro carbonos sejam formadas, enquanto que a 300 °C as reações de deslocamentos são preferidas. A alta pureza de buteno-1 se deve as condições reacionais que dificultam a isomerização, principalmente pela alta pressão de etileno, o que também favorece o crescimento da cadeia. Uma característica destes processos de único estágio é a larga distribuição de números de carbono, uma típica distribuição geométrica (*Shultz-Flory*) pode ser atribuída aumentando a massa molecular de produto a partir do C₄. Tal distribuição geométrica é governada pelo parâmetro *K*, o qual é a razão entre a taxa de crescimento da cadeia e a taxa de deslocamento. Este processo produz olefinas pesadas (C₂₀⁺) somando até 16,4% em massa.

3.1.6 Processo INEOS^{2,33}

O processo INEOS acontece em dois estágios, utilizando catalisadores de Ziegler como TEA em seu sistema.

A primeira etapa é similar ao processo *Chevron* (Ver item 3.1.5) onde o crescimento da cadeia é feito em altas pressões de etileno. As condições são ajustadas para alta produtividade de olefinas leves na faixa de C₄-C₈. No segundo estágio, a atmosfera de eteno é trocada por uma alta concentração da fração C₄-C₈. Portanto, nesta segunda etapa reações de transalquilação são feitas. O alquilalumínio de cadeia curta (C₄-C₁₈) vindos do estágio um, trocam suas cadeias pelas alfa olefinas lineares de cadeia menor adicionadas ao sistema, liberando a fração C₄-C₁₈ e formando alquilalumínios com cadeias de C₄ a C₈. Uma consequência desta etapa é que há formação considerável de olefinas ramificadas.

A *INEOS* utiliza excesso de C₄-C₈ na etapa de deslocamento pois se utilizasse eteno, haveria a formação de alquilaluminíios com baixos ponto de ebulição, como por exemplo o próprio TEA, o que dificultaria a separação dos produtos formados (C₄-C₁₈). O ponto de ebulição do TEA se assemelha com o dodeceno-1. A concentração de alfa olefinas lineares nos produtos diminui com o aumento da massa molecular dos produtos. Para a fração C₁₄-C₂₀, AOL chegam a apenas 70% em massa. Os produtos formados por este sistema estão muito próximo da distribuição de *Poisson*, com N~3,5 (N é a média aritmética do número de etenos coordenados ao alumínio depois da etapa de crescimento).

3.2 COMPLEXOS DE Ni^{II} APLICADOS A OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO

3.2.1 Complexos de Ni^{II} contendo ligantes bidentados

3.2.1.1 Complexos de Ni^{II} contendo ligantes N^N

Recentemente, Escobar e colaboradores (2015),³⁴ sintetizaram e estudaram o comportamento catalítico e aspectos mecanísticos de novos complexos catiônicos do tipo Ni(metnil) piridildimetoxibenzenoimidazol (Figura 4). De acordo com os autores, a espécie sintetizada apresenta geometria pseudo-quadrática no estado sólido com ângulo diedral (N₁ – C₁ – C₂ – N₂) de – 4,9° o que coincide com o comportamento em solução, tendo em vista que o complexo também foi caracterizado por RMN ¹H.

Estudos prévios foram feitos em tubos de RMN para identificar os produtos formados. O sistema catalítico sem ácidos de Lewis, ativados com B(C₆F₅)₃ ou BF₃.OEt₂, é capaz de dimerizar o etileno à 25°C e dimerizar e trimerizar à 50°C em taxas muito lentas. Por outro lado, reações de oligomerização em diclorometano-d² à 25°C na presença de ativadores observou-se que as taxas de produtividade aumentaram entre 30 e 70 vezes.

Variando-se a temperatura, a melhor seletividade para butenos foi alcançada utilizando BF₃.OEt₂ (20 equiv.) à 25°C. Este sistema apresenta a melhor seletividade para a produção de buteno-1 (90%), mas suas atividades foram extremamente baixas (88 h⁻¹). O sistema mais ativo foi obtido utilizando B(C₆F₅)₃ como ativador à 50°C (3.195 h⁻¹), porém a seletividade a buteno-1 foi reduzido a 36% (Figura 4). Uma reação utilizando este último cocatalisador em 30 minutos mostra que o sistema é bastante estável, gerando uma TOF de 2.684 h⁻¹, sugerindo que este ativador é capaz de estabilizar melhor a espécie cataliticamente ativa, gerando atividades maiores, o que eleva a temperatura interna, facilitando reações de isomerização.

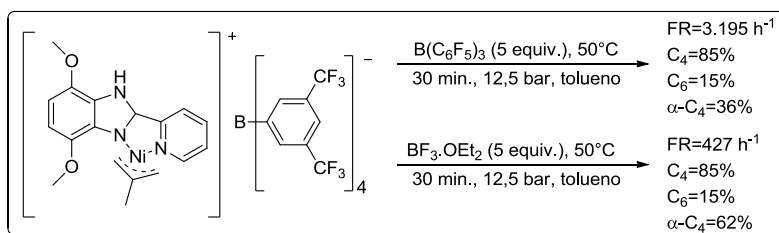


Figura 4. Sistema usado por Escobar e colaboradores.

A formação de buteno-2 foi comprovadamente formada a partir da reinserção e posterior isomerização ao invés de uma formação direta de buteno-2 pelo mecanismo *chain walking*. As moléculas de buteno-1 apenas coordenam-se ao centro metálico a partir do momento em que o eteno está em baixíssimas concentrações no sistema (tubo de RMN, 12,5 bar eteno, C₆D₆). Apenas sinais de buteno-1 foram notadas no espectro de RMN ¹H, mostrando assim que hexeno-1 seria formado apenas quando o eteno presente estava em baixíssimas concentrações, isso porque o impedimento estérico do buteno-1 é maior com relação ao do eteno. Outra evidência é que o complexo é capaz de isomerizar octeno-1 na ausência de ativadores em temperatura ambiente, o que nos mostra que os butenos internos são derivados de reações de isomerização e não por formação direta.

Em 2013, Ainooson e colaboradores,³⁵ sintetizaram uma nova classe de ligantes bidentados pirazol-amina. O objetivo principal do trabalho era relatar uma nova classe de ligantes tridentados N[^]N[^]O para posterior complexação com diferentes metais, tais como Ni^{II}, Fe^{II} e Co^{II}. Os ligantes foram sintetizados, caracterizados e utilizados na síntese de complexos de ferro e cobalto. No entanto, estes foram inativos em reações de oligomerização.

O uso destes ligantes na preparação de complexos de níquel, observou-se que a imina foi reduzida a amina, formando um novo ligante N[^]N (Figura 5). Esta reação de hidrólise foi catalisada pelo sal de níquel (II) juntamente com a água presente no meio. Os autores afirmam que tanto os ligantes como os complexos são altamente higroscópicos, o que foi comprovado pelas estruturas de raios-X onde observa-se H₂O coordenadas ao átomo metálico.

Estes complexos de Ni^{II} mostraram-se ativos na oligomerização do etileno, com frequências de rotação (FR) máxima de 380.000 h⁻¹. Como esperado, aumentando a pressão do sistema (1<5<10<27 bar) a atividade aumenta, já que teremos mais eteno solúvel no meio para coordenar-se à espécie cataliticamente ativa.

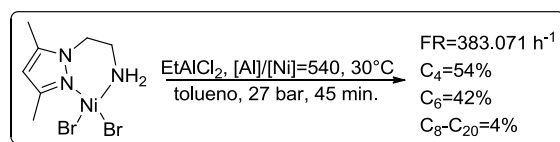


Figura 5. Complexos de níquel com ligantes pirazol-amina.

Para as reações de oligomerização realizadas a 40°C observou-se uma diminuição na FR a qual está associada a parcial degradação da espécie catalítica e concomitante diminuição da quantidade de eteno solúvel. Similarmente, as reações de oligomerização realizadas a 0, 10 ou 20°C observa-se também uma diminuição da FR que pode estar relacionada à energia necessária para romper a barreira energética de algumas etapas de ativação. A substituição do dimetil-pirazol pelo grupo pirazol, observou-se uma produção de 48% de olefinas entre C₈ e C₂₀.

Nyamato *et al.*, 2014³⁶ sintetizaram uma nova classe de ligantes bidentados N[^]N pirazol-piridina e estudaram seu comportamento catalítico em condições de oligomerização utilizando diferentes metais de transição tais como Ni^{II}, Co^{II} e Fe^{II}. As reações de oligomerização em tolueno e na presença de EtAlCl₂ como cocatalisador utilizando diferentes razões de [Al]/[Ni], observou-se a formação de alquil-toluenos, oriundos da reação de alquilação de Friedel-Crafts. Além disso, foram detectados buteno-1, hexeno-1 e octeno-1, os quais rapidamente foram alquilados ao tolueno, formando diversos produtos e isômeros. Quando o solvente foi trocado por hexano ou clorobenzeno nas mesmas condições anteriores, apenas oligômeros foram produzidos utilizando o complexo de níquel mostrado na Figura 6.

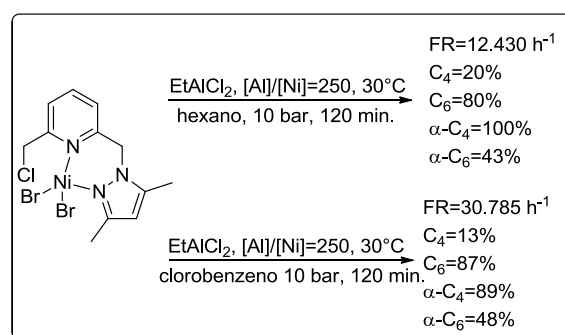


Figura 6. Complexo de Ni^{II} com ligantes NN.

Altas atividades foram observadas para os dois sistemas, uma maior atividade para o sistema usando clorobenzeno como solvente é esperada, pois a solubilidade das espécies cataliticamente ativas são maiores. Os produtos majoritários são hexenos, seguidos por

butenos, com alta seletividade para AOL nos butenos e seletividades moderadas para hexeno-1 em ambos os sistemas estudados.

Reações catalíticas foram estudadas modificando o tipo de cocatalisador. Metilaluminoxano foi utilizado em sistemas com tolueno (Figura 7), sabendo-se que as alquilações do tolueno normalmente acontecem catalisadas por haletos de alumínio como catalisador (por exemplo EtAlCl₂).

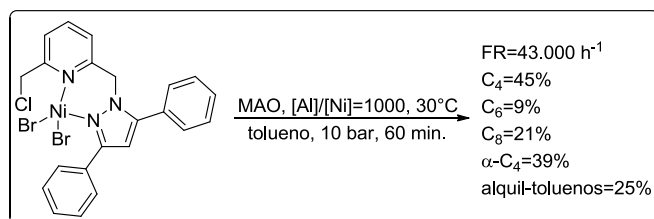


Figura 7. Complexos de Ni^{II} contendo ligantes pirazol-piridina.

Altas atividades também foram observadas para estes sistemas, assim como o aparecimento da fração C₈. Mesmo utilizando MAO como cocatalisador, 25% em massa de alquil-toluenos foram observados. Em condições otimizadas, a atividade catalítica para este sistema MAO/tolueno aumentou para 43.000 h⁻¹ com uma mínima produção de alquil-toluenos (6%).

Wang e colaboradores³⁷ sintetizaram dois novos precursores catalíticos de Ni^{II} através da reação de NiBr₂(DME) com ligantes N[^]N com apresentado nas Figuras 8 e 9. No estudo catalítico, variou-se a temperatura (20 a 70°C), razão molar [Al]/[Ni] (200 a 1000) tempo reacional (15, 30, 45 e 60 minutos) e tipo de cocatalisador (MAO, DEAC, EADC, TEA, TMA e TIBA). Nestes estudos, os autores afirmam que a introdução do grupo fenila no ligante comparado às metilas, atua diretamente na seletividade e na atividade, aumentando a seletividade a butenos e diminuindo a atividade do sistema.

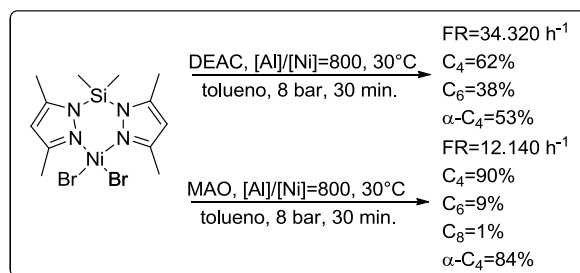


Figura 8. Complexos sintetizados por Wang e col.

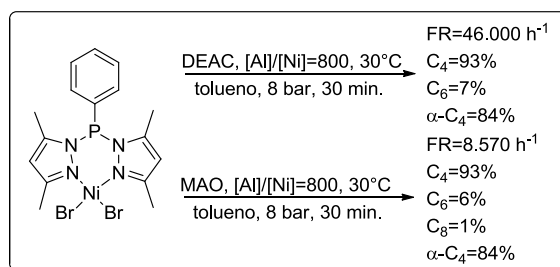


Figura 9. Complexos N^N de Wang e col.

A 30 °C a atividade do sistema teve seu máximo para os dois complexos ativados com MAO. O aumento da temperatura do sistema elevou a atividade e a seletividade (para butenos e AOL) percorrem o caminho inverso. Em casos mais extremos (60 e 70°C) a produção de olefinas pesadas é observada e a produção de polietileno chega a 64% em massa e a atividade para o mesmo sistema a 2.500 h⁻¹.

Com relação a concentração de alquilalumínio, todos os sistemas aumentaram suas atividades e seletividades para butenos significativamente quando aumentou-se a [Al]/[Ni] de 200 para 800. Esta tendência deve-se ao fato de com maior concentração de Al, aumenta-se as reações de transferência de cadeia entre o níquel e o alumínio ou o aumento da terminação de cadeia pelo aumento da atividade do sistema. Para razões [Al]/[Ni] ≥ 1000, o decréscimo de atividade e seletividade é previsto, tendo em vista que o excesso de MAO no sistema deve interferir na formação da espécie ativa e/ou causar a redução do centro metálico, inativando-o.

Estudos relacionados a variação do tempo de reação, mostra que os complexos permaneceram estáveis por longos períodos, o que indica a formação de espécies relativamente estáveis, pois mesmo em tempos longos (60 minutos) a produtividade (kg/mol(Ni)) ainda é aumentada. O aumento do tempo decresce a seletividade a AOL pois, o aumento de produtos favorece as reações de isomerização.

Os diferentes cocatalisadores utilizados confirmam que estes exercem um papel fundamental na reação, apresentando comportamentos únicos para cada sistema modificando tanto a atividade como a seletividade. A seletividade a buteno-1 foi diminuída na ordem MAO>EADC>TEA>TIBA>DEAC e apenas o sistema Ni/MAO produziu octenos. A relação entre a estrutura do cocatalisador e sua performance ainda precisa de maiores esclarecimentos.

3.2.1.2 Complexos de Ni^{II} contendo ligantes N[^]O

Em 2014, Cheisson e colaboradores^{10b} sintetizaram uma nova classe de ligantes bidentados fenoxi-iminofosforano (N[^]O). A partir da síntese destes ligantes, a complexação foi feita *in situ*, há a necessidade de desprotonação do ligante gerando um sal de potássio. A reação foi acompanhada por RMN ³¹P{¹H}e, pelo desaparecimento do singlete do ligante no espectro admitiu-se a formação do complexo **NiNO** bidentado de natureza paramagnética. Esta reação foi quantitativa. A purificação foi dificultada pelo KBr formado e uma forma de evitar a oligomerização do complexo (formando um oligômero inorgânico) LiBr e AlBr₃ foram adicionados ao sistema, formando espécies heterobimetálicas **NiNOLi** e **NiNOAl** diamagnéticas e, por fim a adição de 1 equivalente de PPh₃ formou o complexo paramagnético **NiNOPPh₃**.

Os sistemas foram ativos na presença de MAO e Et₂AlCl e estudos mais aprofundados foram feitos utilizando o segundo alquilalumínio. Dentro da classe de ligantes foi verificado que a atividade aumenta conforme a habilidade de coordenação do ligante diminui, assim quando temos uma fenila no nitrogênio (Figura 10) a atividade aumenta provavelmente pela maior facilidade da coordenação do eteno.

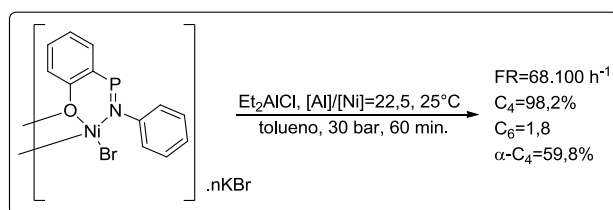


Figura 10. Complexos N[^]O de Cheisson e colaboradores.

A adição de ácidos de Lewis formando espécies heterobimetálicas modificaram a atividade do sistema e a seletividade a AOL. Em termos de atividade os sistemas tiveram sua produção diminuída e a seletividade a $\alpha\text{-C}_4$ bastante elevada, chegando a 93,5% para a espécie **NiNOAl** com o mesmo ligante da Figura 10.

Os dados das reações utilizando um segundo ligante auxiliar (PPh₃) mostram que este sistema apresentou uma leve perda de seletividade a AOLs (55,6%, para o mesmo ligante) com um sensível aumento para a produção de butenos (99,6%). As atividades variaram entre 13.900 e 15.800 h⁻¹.

Nosso grupo, em 2013^{10a} publicou uma nova classe de complexos de Ni^{II} derivados de ligantes éter-pirazolil (N^O) (Figura 11). Os quatro novos pré-catalisadores foram ativos na presença de MAO e EASC como cocatalisadores e uma investigação mais aprofundada mostrou que o sistema apresenta uma certa estabilidade tanto com relação a temperatura como ao tempo reacional.

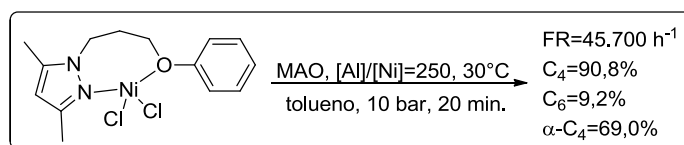


Figura 11. Complexo N^O.

Em condições padrões obteve-se boa atividade e seletividade na produção de butenos, porém a seletividade à AOL foi intermediária conforme apresentado na Figura 11. Quando diminuiu-se a temperatura do sistema para 10°C a atividade permaneceu alta (38.800 h⁻¹) mostrando que o sistema tem de uma baixa energia de ativação e, quando a temperatura foi aumentada para 50°C e 70°C ainda assim o sistema foi ativo com boa produtividade (34.500 e 10.500 h⁻¹, respectivamente), mostrando sua alta estabilidade térmica.

A troca de alquilalumínio (MAO para EASC) acarretou uma queda no rendimento da reação, chegando a atividade máxima de 9.300 h⁻¹ na razão [Al]/[Ni] = 250 nas mesmas condições. A adição de trifenilfosfina (1 equivalente) aumentou a atividade consideravelmente (118.300 h⁻¹), porém apenas 15% de buteno-1 é formado.

3.2.1.3 Complexos de Ni^{II} contendo ligantes P^N

Speiser e colaboradores, sintetizaram duas novas classes (P^N) de complexos de Ni^{II} derivados de ligantes fosfinitooxazolina e fosfinitopiridina.¹² A caracterização destes sistemas mostrou que o comportamento dos mesmos em solução e no estado sólido são diferentes, tendo em vista que os momentos magnéticos de todos os complexos medidos pelo método de Evans em solução apresentaram valores adequados para sistemas tetraédricos (Td). As medidas de difração de Raios-X mostram que no estado sólido os complexos derivados da classe de ligante fosfinitopiridina adotam uma geometria quadrática (Qd). A Figura 12 mostra os átomos presentes no ciclo de seis membros coordenados ao níquel e a diferença entre as conformações para as duas classes de ligantes (fosfinitooxazolina e fosfinitopiridina, respectivamente).

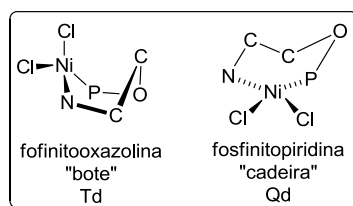


Figura 12. Diferentes conformações nos sistemas P^N, derivados da fosfitooxazolina e fosfinitopiridina.

Ambos foram inativos para oligomerização do etileno sob ativação de MAO ou trietilalumínio, porém, quando ativados com cloreto de etilalumínio o sistema mostrou-se ativo para oligomerização com boas atividades (Figura 13).

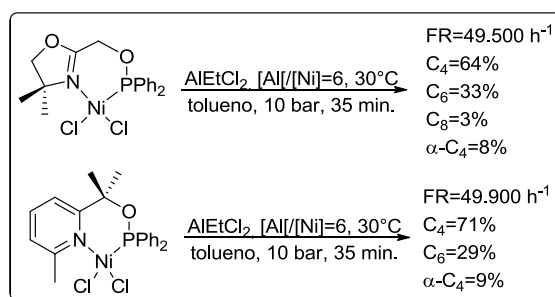


Figura 13. Sistemas mais ativos utilizando ligantes P^N/Ni^{II} de Speiser e colaboradores.

Pode-se observar na Figura 13, que o tipo de ligante não promove nenhuma alteração significativa na atividade, mas este determina alterações na seletividade para a formação de dímeros e trímeros. A produção AOL é baixa nos dois casos. Quando a concentração do cocatalisador foi quase equimolar ([Al]/[Ni]=1,3) a produção de AOL aumentou a um máximo de 19%, porém houve um decréscimo da atividade para 11.600 h⁻¹ no complexo contendo o ligante fosfinitopiridina.

3.2.1.4 Complexos de Ni^{II} contendo ligantes P^AP

Em 2014, Ghisolfi e colaboradores³⁸ sintetizaram dois novos complexos de níquel derivados de ligantes bis(difenilfosfino)(N-metiltio)propilamina e bis(difenilfosfino)(N-metiltio)fenilamina (Figura 14). Um comportamento interessante observado pelos autores foi que em concentrações baixas de cocatalisador (3 e 10 equivalentes) a produtividade dos sistemas é oposta de quando há maior concentração de alquilalumínio no sistema (Figura 14), o N-alkil produz menor quantidade de produtos (6.600 e 35.800 h⁻¹, respectivamente) que o N-aril (27.100 e 48.400 h⁻¹, respectivamente).

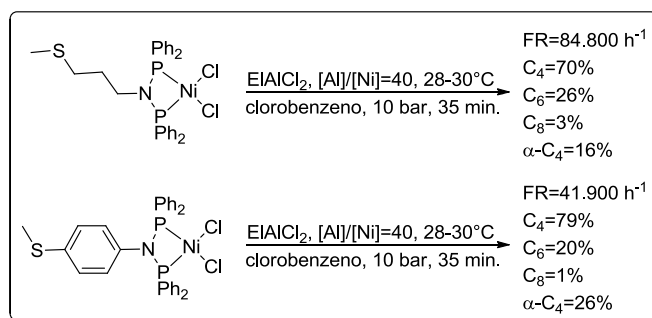


Figura 14. Complexos de Ni^{II} com ligantes P^P.

As reações durando 60 minutos mostram que o sistema permanece ativo, gerando altas frequências de rotação para os dois sistemas (N-alquil e N-aril). A produção de octenos permaneceu baixa em todas as entradas realizadas, variando entre 0 e 2%. Enquanto que a maior variação foi na produção de butenos e hexenos as quais variaram entre 64 e 79% para butenos e entre 20 e 36% para hexenos.

3.2.1.5 Complexos de Ni^{II} contendo ligantes P^S

A partir dos ligantes sintetizados pelos autores³⁸ no item 3.2.1.4, novos ligantes foram preparados adicionando um átomo de enxofre em um dos fósforos presentes, formando uma nova classe de ligantes P^S (Figura 15).

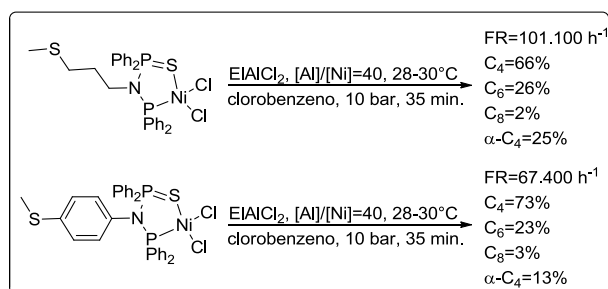


Figura 15. Ligantes P^S complexados com Ni^{II}.

Diferentemente dos complexos P^P anteriores, este não modifica seu padrão com a concentração de alquilalumínio. Em todas as concentrações estudadas (3, 10 e 40) o N-alquil é mais ativo que o N-aril.

Comparando os sistemas P^S (formam um ciclo-a-cinco) com os sistemas P^P (formam ciclo-a-quatro) (ver item 3.2.1.4) permite-nos examinar o efeito combinado do aumento do quelato com a troca do átomo doador na atividade catalítica e na seletividade. Na

série N-alquil comparou-se a atividade do sistema entre os complexos **NiCl₂PP** e **NiCl₂PS**, e notou-se que a segunda classe é mais ativa que a primeira. Em concentrações baixas de alquilalumínio (3 e 10 equivalentes) o complexo **NiCl₂PP** apresenta maior atividade, porém quando aumenta-se a concentração de Al a tendência é inversa, **NiCl₂PS** apresenta maior atividade.

A seletividade para butenos aumenta com o aumento do ciclo pela introdução de um átomo de enxofre.

3.2.2 Complexos de Ni^{II} contendo ligantes tridentados

3.2.2.1 Complexos de Ni^{II} contendo ligantes N^NS

Boudier *et al.*, em 2012, sintetizaram um novo complexo de níquel [NiCl₂(iminoimidazol-(CH₂)₂SMe)₂], Figura 16. Quando ativados com EtAlCl₂ ou MAO o complexo mostrou-se ativo apresentando atividade mais elevada com EtAlCl₂ (341.428 h⁻¹). Porém, melhores seletividades para α-C₄ e α-C₆ foram obtidas quando o complexo foi ativado com MAO (91 % de C₄, sendo 56 % de α-C₄).³⁹

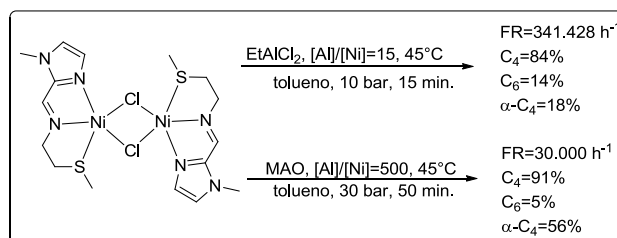


Figura 16. Ligantes tridentados sintetizados por Boudier *et al.*

3.2.2.2 Complexos de Ni^{II} contendo ligantes N^SN

Nosso grupo de pesquisa, em 2006,^{28d} descreveu a síntese e aplicação na oligomerização do etileno de complexos de Ni^{II} com ligantes bis-(pirazolil) (NZN; Z = NH, O, S). Neste item será descrito o emprego do complexo contendo átomos doadores N^SN na oligomerização do etileno, Figura 17. O desempenho do complexo de Ni^{II} no sistema catalítico empregando 250 equivalentes de MAO como cocatalisador levou a FR de 57.200 h⁻¹, com alta produção de C₄ (98,5%) e seletividade para α-C₄ de 71,5%. O aumento da pressão de etileno de 20 para 40 bar apresentou um aumento na FR para 81.000 h⁻¹ e na seletividade do sistema, 82,2% de α-C₄.^{28d}

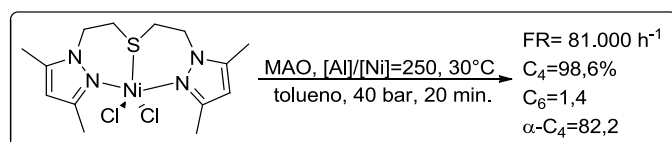


Figura 17. Complexos tridentados sintetizados pelo nosso grupo em 2006.

3.2.2.3 Complexos de Ni^{II} contendo ligantes N[^]O[^]S

Em 2011,^{28j} o grupo trabalhou na síntese de novos complexos de níquel com ligantes da classe (tio) éter-pirazolil. Cinco novos precatalisadores foram sintetizados e caracterizados. Com o objetivo de verificar o efeito da troca do átomo doador da parte éter (N[^]O[^]O) (ver ítem 3.1.2.8), o oxigênio foi trocado por um átomo de enxofre formando um ligante tioéter-pirazolil (N[^]O[^]S). Este complexo (Figura 18) quando ativado com MAO mostrou-se ativo na oligomerização do etileno com FR = 19.600 h⁻¹ e alta seletividade para α-C₄.

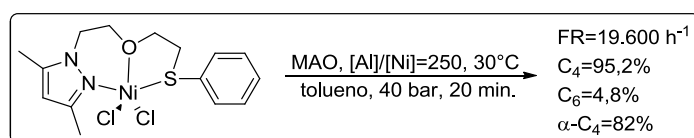


Figura 18. Complexos de Ni^{II} com ligantes N[^]O[^]S sintetizados pelo nosso grupo em 2011.

3.2.2.4 Complexos de Ni^{II} contendo lligantes P[^]N[^]N e P[^]N[^]P

Hou *et. al.*, em 2006,⁴⁰ estudaram uma série de complexos de níquel com ligantes N-(1-(2-(diarilfosfina)fenil)metilideno)quinolina-8-amina [P[^]N[^]N] e 2-(difenilfosfina)-N-[2-(diarilfosfina)benzilideno]anilina [P[^]N[^]P], Figura 19. Sob ativação com MAO ou EtAlCl₂, os complexos **Ni-PNN** e **Ni-PNP** apresentaram uma boa atividade catalítica na oligomerização do etileno chegando a 47.857 h⁻¹, produzindo como produtos principais dímeros e trímeros.

O volume dos ligantes no complexo **Ni-PNN** afetou diretamente a atividade catalítica. O aumento do impedimento estérico adjacente ao átomo de fósforo apresentou pouca influência na seletividade para formação de alfa olefinas, mas uma influência maior foi notada nas atividades mais elevadas quando o grupo *i-Pr* estava na posição alfa ao carbono ligado ao átomo de fósforo (atividade aumenta de H<Me<OMe<Et<*i-Pr*). O pré-catalisador **Ni-PNN**, quando a imina é formada a partir de uma cetona, ao invés de um aldeído como na Figura 19, gerou uma grande quantidade de octenos, enquanto a seletividade para alfa olefinas foi menor que para os outros casos.

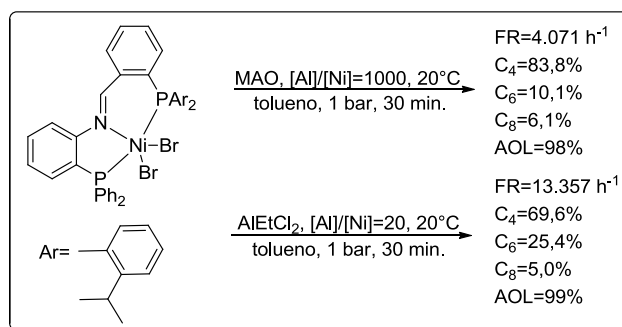


Figura 19. Complexos de Ni^{II} contendo ligantes P^NP.

A atividade catalítica dos complexos **Ni-PNP** foi levemente afetada pelo aumento do volume estéreo do ligante. A seletividade para alfa olefinas do sistema catalítico **Ni-PNP/MAO** foi alta, sendo os principais produtos formados durante as reações de oligomerização C₄ e C₆. O complexo **Ni-PNP**, com um substituinte iso-propil no anel fenil, mostrou atividades maiores quando comparado às mesmas condições experimentais FR = 13.357 h⁻¹, sendo 69 % de C₄ (99% de α-C₄), 25,4% de C₆ e 5% de C₈. Grupos mais volumosos devem proteger melhor a espécie ativa, aumento sua atividade.

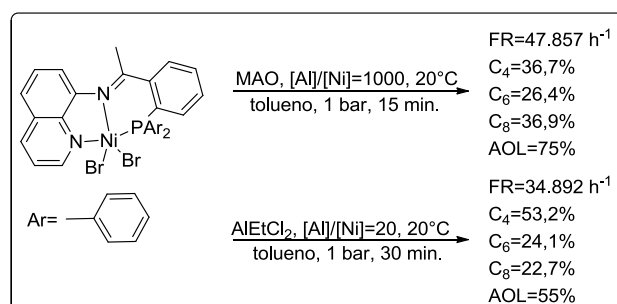


Figura 20. Complexos P^NN.

3.2.2.5 Complexos de Ni^{II} contendo ligantes N^PN

Braunstein e colaboradores, em 2008,⁴¹ propuseram três novos ligantes deste tipo, os quais foram submetidos a reações com NiCl₂ para formação do complexo metálico. Os três sistemas utilizados foram mais ativos utilizando cloreto de etilalumínio como cocatalisador (Figura 21). Todos foram seletivos a butenos, porém com uma seletividade baixa para alfa olefinas lineares (<11%), enquanto que, quando estes foram submetidos a sistemas utilizando MAO como cocatalisador a atividade foi baixada drasticamente, chegando a um máximo de 12.200 h⁻¹ para o complexo **NPN1**. A seletividade para butenos aumentou para todos os casos, chegando a 92% para o complexo **NPN2** e a produção de buteno-1 teve um aumento bastante

significativo (72% para **NPN3**). Observando os complexos **NPN1** e **NPN3**, formam ciclos com o metal de diferentes tamanhos (**NPN1** ciclo-a-cinco; **NPN3** ciclo-a-seis); o último tem dois oxigênios ligados ao fósforo central deixando-o menos básico. Mas quando olhamos o comportamento catalítico dos dois complexos observamos que apesar de todas as diferenças estruturais e eletrônicas, seus comportamentos são bastante semelhantes, em atividade e em seletividade (Figura 21).

Os autores comparam os sistemas utilizados com um complexo de referência, $\{\text{NiCl}_2[\text{P}(n\text{-Bu})_3]_2\}$ onde todos os sistemas são menos ativos, porém a seletividade dos mesmos são maiores para todos os casos comparando-se com a referência utilizada.

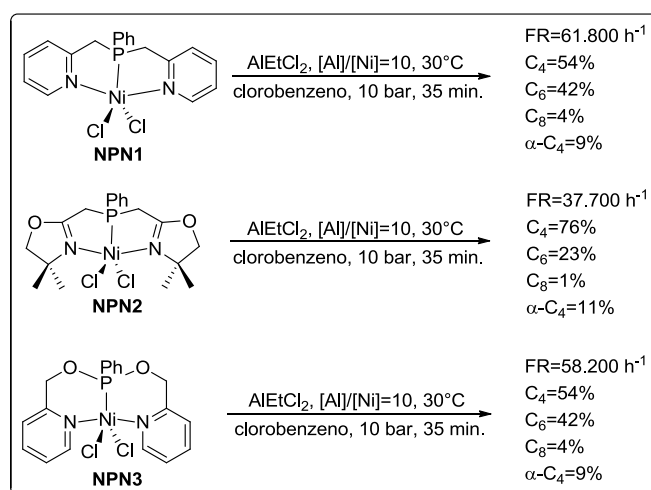


Figura 21. Complexos N[^]P[^]N formando ciclo de cinco e seis átomos com Ni^{II}.

3.2.2.6 Complexos de Ni^{II} contendo ligantes N[^]N[^]N

Complexos desta classe N[^]N[^]N foram sintetizados e caracterizados⁴² usando ligantes do tipo pirazolil substituídos com o grupo fenantrolina com um grupo R₁ na posição adjacente ao nitrogênio conforme a Figura 22.

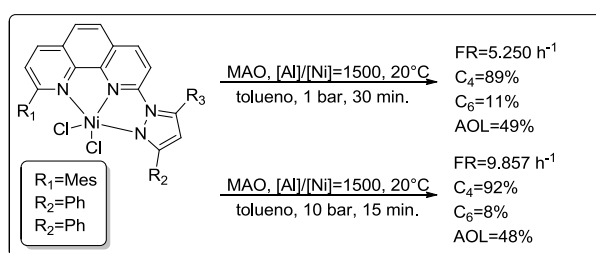


Figura 22. Complexo N[^]N[^]N de níquel.

Neste estudo, todos os complexos sintetizados a partir do aduto NiCl_2 foram mais ativos em comparação aos complexos sintetizados com o aduto NiBr_2 . Adicionalmente, os grupos mais volumosos apresentaram uma atividade maior, cuja explicação está associada a formação de uma espécie de “canal”, determinado pelo ligante, favorecendo a inserção do etileno no metal em uma posição que facilita a coordenação do mesmo e posterior migração-1,2 (Figura 23).

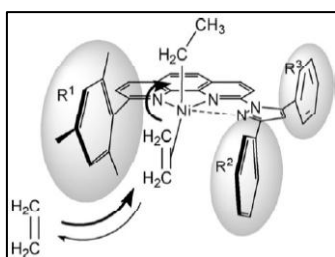


Figura 23. Canal formado pelas fenilas no sistema $\text{N}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{N}$.

3.2.2.7 Complexos de Ni^{II} contendo ligantes $\text{N}^{\wedge}\text{O}^{\wedge}\text{O}$

Conforme descrito no ítem 3.2.2.3, cinco novos complexos foram descritos pelo nosso grupo.^{28j} Destes, quatro derivados de ligantes éter-pirazolil ($\text{N}^{\wedge}\text{O}^{\wedge}\text{O}$). Variações tanto no pirazol como nos carbonos aromáticos β ao oxigênio foram feitas e seus resultados estudados. A maior atividade em condições padrões foi de 35.000 h^{-1} (Figura 24). Substituintes volumosos tanto no anel pirazol como no anel fenil, diminuíram a atividade do sistema.

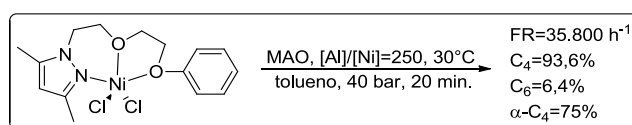


Figura 24. Complexos $\text{N}^{\wedge}\text{O}^{\wedge}\text{O}$ descritos pelo nosso grupo.

Os resultados mostram que o impedimento estérico do pirazol modifica pouco a atividade do sistema e não interfere de forma considerável na seletividade a AOLs. A fração $\alpha\text{-C}_4$ permanece com baixa variação (72-82%) e fração $\alpha\text{-C}_6$ (20-27%) também. Algumas variáveis como a temperatura foram estudadas, uma diminuição para 10°C inesperadamente aumentou a atividade do sistema (ligante similar ao da Figura 20 porém com o fragmento 2,6-diisopropil fenol) (30.900 h^{-1} para 34.700 h^{-1}) com seletividade de 86% para buteno-1. O aumento da temperatura diminui a atividade do sistema, os autores afirmam que nesta

temperatura ocorre a decomposição da espécie ativa a espécies dormentes ou redução do centro metálico, inativando-o.

EASC foi utilizado em duas reações utilizando este último complexo em razões $[Al]/[Ni] = 100$ tendo uma atividade bastante elevada comparando-se aos sistemas ativados com MAO (227.000 h^{-1}) e $[Al]/[Ni] = 50$ com $5\ \mu\text{mol}$ de complexo para verificar se diminuindo as concentrações de cocatalisador e de complexo, a temperatura interna do reator fosse controlada o que melhoraria a seletividade do sistema. O sistema manteve-se com uma atividade alta (211.000 h^{-1}) e a seletividade a buteno-1 aumentou comparando-se ao sistema anterior (28 para 52% de $\alpha\text{-C}_4$, respectivamente).

3.2.3 Complexos de Ni^{II} contendo ligantes “*self-assembled*”

Na década de 60, Pedersen e colaboradores⁴³ mostraram que pequenas moléculas complementares poderiam exibir o que chamaram de *molecular recognition*, ou capazes de formar uma única estrutura supramolecular a partir de interações não covalentes tais como ligações de hidrogênio, forças hidrofóbicas, interações de van der Waals, forças eletrostáticas e/ou eletromagnéticas, dentre outras. Primeiramente sistemas simples como éteres coroa foram sintetizados e, seletivamente acomodados sobre diferentes cátions denominados *guests*.^{4,43}

Ligantes *self-assembled* podem, a partir de dois ligantes diferentes monodentados, por exemplo, atuar com um único ligante bidentado ou tridentado, sem que nenhuma ligação covalente seja formada, apenas por interações não covalentes sejam elas de qualquer natureza. Estes tipos de ligantes já são estudados e desenvolvidos com sucesso para metais nobres como ródio, paládio e platina e seus complexos aplicados à diversas transformações catalíticas. Dificilmente ligantes desse tipo são vistos com metais da primeira linha da Tabela Periódica, apenas um exemplo é relatado na literatura, um complexo de Ni^0 usado como catalisador na hidrocianação.^{4,43-44}

Em 2015, Boulens e colaboradores,⁴ formaram a partir do METAMORPhos e uma aminofosfina, dois novos complexos de Ni^{II} (Figura 25) capazes de oligomerizar etileno. Os produtos obtidos, na maioria butenos e hexenos, foram comparados ao complexo **NiPO** do processo SHOP.^{29b,32} Houve produção de olefinas mais pesadas, como frações acima de C_8 ,

porém comparando-se ao processo SHOP, estes dois sistemas produziram olefinas de baixa massa molecular e com elevada seletividade para AOL, conforme mostra a Figura 26.

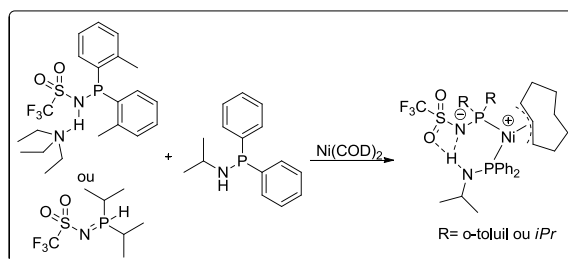


Figura 25. Reação para formação de um complexo com ligantes capazes de se auto montarem.

Uma terceira reação utilizando o complexo com $\text{R} = o\text{-toluid}$ foi feita aumentando-se a temperatura para $80\text{ }^\circ\text{C}$ e a quantidade de solvente para 100 mL . A produtividade foi amplificada em três vezes, a quantidade solvente foi aumentada para facilitar a dispersão do calor gerado pela formação dos produtos. A temperatura interna chegou a $123\text{ }^\circ\text{C}$ o que em conjunto com a maior concentração de produtos no meio reacional facilita reações laterais como codimerização e isomerização, diminuindo a seletividade a AOL para 97% e também a seletividade para butenos (63%).

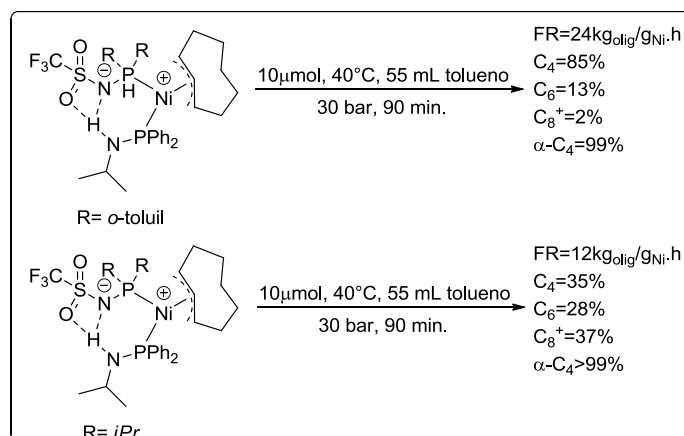


Figura 26. Sistemas *self-assembled* com diferentes fragmentos.

A diferença na seletividade observada entre os dois complexos deve ser causada pela diferença na densidade eletrônica no átomo de fósforo do ligante METAMORPhos. Em comparação ao complexo P^{O} , os sistemas de Boulens e colaboradores tem ampla vantagem, pois no sistema *SHOP* a temperatura de ativação é mais elevada ($50\text{ }^\circ\text{C}$) com produtividade

baixa ($5 \text{ kg}_{\text{oligômeros}}/\text{gNi}\cdot\text{h}$) e apresentou um $K_{S-F} > 0,90$ indicando a formação de olefinas de maior peso molecular (1% de C_4 , 2% de C_6 e 97% de C_8^+).

Uma proposta de rearranjo foi desenvolvida pelos autores a partir de estudo de RMN ^{31}P e ^1H , CG e CG/MS. Sob atmosfera de eteno o complexo se rearranja para uma forma mais estável e torna-se ativa para oligomerização, formando uma espécie de ligante $\text{P}^{\wedge}\text{O}^{\wedge}\text{P}$ *self-assembled*, conforme Figura 27.

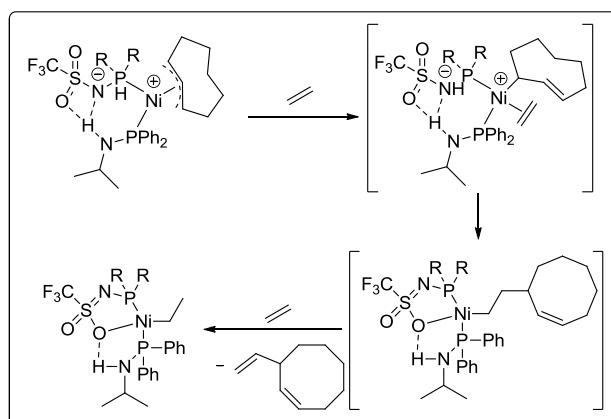


Figura 27. Proposta de rearranjo para a formação de uma espécie ativa.

3.3 COMPLEXOS DE Cr^{III} APLICADOS A OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO

Neste tópico iremos abordar a oligomerização seletiva e não seletiva utilizando complexos de cromo. Observaremos que a complexidade destes sistemas do ponto de vista mecanístico é maior com relação aos complexos de níquel mostrados no item 3.2. Os complexos de cromo têm a facilidade de formar diferentes estados de oxidação, dependendo das variáveis do sistema ao qual ele foi empregado e cada estado de oxidação deve, na maioria dos casos, formar diferentes distribuições de produtos (*Shultz-Flory*, *Poisson*, trimerização, tetramerização, mistura de tri e tetramerização e/ou polietileno).

Como mencionado na Introdução deste trabalho, estudos mais aprofundados com o objetivo de elucidar estruturas de espécies ativas, ou controle do estado de oxidação do metal na espécie ativa formada estão sendo feitos por diversos grupos de pesquisa.⁴⁵ Estes estudos fornecem dados importantes na elucidação do caminho percorrido desde a formação da espécie ativa passando pelas etapas de crescimento da cadeia até as etapas de terminação.

Não é simples admitir que, ao adicionar um cocatalisador qualquer ($Al_{n-2}X_n$) este apenas irá abstrair um ligante X, formando uma espécie metálica catiônica do tipo “*single-site*”, apta a iniciar o processo de oligomerização. Estudos mostram que os ácidos de Lewis utilizados (normalmente compostos de alumínio e em menor extensão boranos e boratos) como ativadores destes sistemas podem interagir de muitas formas diferentes, apenas uma delas é a abstração de ligantes X ligados ao metal formando um par iônico com sítios vacantes para a coordenação de moléculas de etileno e início da reação.

Diferentes estruturas ativas e inativas podem ser formadas a partir da adição de um ativador, com diferentes estados de oxidação, (Figura 28 e 29) formando assim diferentes espécies que podem (devem) gerar diferentes distribuições de produtos, o que não é o ideal, principalmente do ponto de vista de purificação dos produtos formados.^{26a,45}

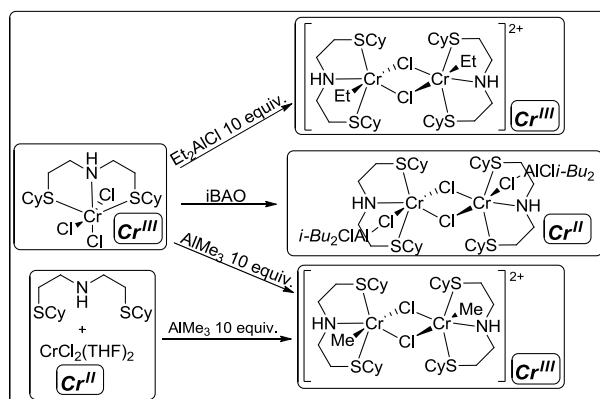


Figura 28. Diferentes espécies formadas a partir de um mesmo ligante S^N^S .^{26,45,46}

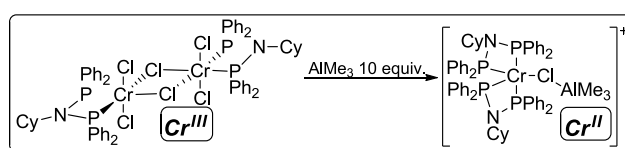


Figura 29. Troca de estado de oxidação na reação com TMA.^{26,45,46}

O entendimento do mecanismo de ativação e a síntese de novos ligantes capazes de oligomerizar seletivamente passa pela questão de estabilizar determinado estado de oxidação do átomo de cromo, o qual tem a facilidade de interconverter-se termicamente entre o estado +1, +2 e +3 de forma muito rápida. Sabe-se que o estado +1 é o responsável pela trimerização seletiva, questão comprovada por estudos teóricos e também espectroscópicos.^{23,46}

Logicamente, as variáveis do sistema como temperatura, pressão, tipo e concentração do cocatalisador, ligante e solvente exercem um papel fundamental na formação e no controle da(s) espécie(s) ativa(s) formada(s). Dependendo da espécie ativa formada, a propagação da cadeia pode ocorrer de duas formas diferentes: *a*) linear e *b*) cíclica, a primeira derivada do mecanismo de Cossee e a segunda do mecanismo metalacilo. Olefinas de maior peso molecular e polietilenos, seguem um mecanismo de Cossee, assim como a maioria dos sistemas de dimerização utilizando níquel. Sistemas metalacilo são normalmente observados para complexos seletivos a tri e tetramerização. É simples observar porque sistemas metalacilo são os responsáveis pela oligomerização seletiva. Por exemplo, cálculos teóricos foram feitos para o sistema $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{P}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{P}$ [$\text{P}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{P} = \text{Me}_2\text{PN}(\text{Me})\text{PMe}_2$], onde para a terminação de um metalacilopentano que geraria buteno-1 uma barreira energética de +20,8 kcal/mol teria que ser rompida, essa barreira diminui para +13,9 e +11,0 kcal/mol para os intermediários metalaciloheptano e metalacilononano, respectivamente. Ou seja, do ponto de vista energético é melhor para o sistema eliminar hexeno-1 e octeno-1 do que buteno-1. Em contraste, a adição de uma ou duas moléculas de etileno ao metalacilopentano é espontânea, com energias de -5,8 e -3,4 kcal/mol, respectivamente. Metalacilos maiores são muito impedidos estéricamente para serem formados de forma representativa.⁴⁷

A partir do discutido anteriormente iniciaremos uma revisão da literatura sobre os principais sistemas utilizando cromo como centro metálico para oligomerização seletiva e não seletiva com complexos monodentados, bidentados e tridentados.

3.3.1 Complexos de Cr^{III} contendo ligantes pirrol

O grupo dos pesquisadores S. Gambarotta e R. Duchateau, a partir de 2008 iniciaram uma série de investigações sobre o comportamento catalítico dos complexos seletivos patenteados pela Chevron Phillips.^{48,73b} O sistema pirrol, sal de cromo, AlEt_3 e AlEt_2Cl mostrou-se altamente seletivo para hexeno-1.

Neste primeiro trabalho publicado em 2008,^{73b} algumas variações nos ligantes foram feitas afim de facilitar o isolamento das espécies ativas. Claramente, o principal problema ainda não resolvido em todos os sistemas utilizando cromo é o estado de oxidação do metal. Dependendo do estado de oxidação do metal, o mecanismo pode ocorrer via redox ou via não redox. A solução deste problema passa pelo entendimento do processo de ativação do sistema

e pelas estruturas cataliticamente ativas, o que na maioria dos casos, por serem muito instáveis, são impossíveis de identificá-las ou isolá-las.

Um sistema utilizando o mesmo ligante com diferentes adutos CrX_3 ($\text{X} = \text{Cl}$ e $\text{X} = \text{octanoato}$) sob ativação de uma mistura de TEA e AlEt_2Cl gerou duas espécies diferentes, a primeira divalente e a segunda monovalente, conforme a Figura 30.

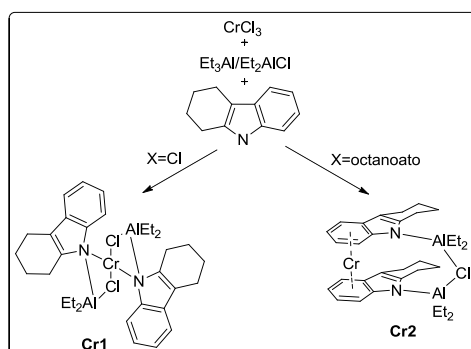


Figura 30. Diferentes espécies formadas com diferentes ligantes X.

A Figura 30 mostra a facilidade que o cromo tem de sofrer redução nesses sistemas. Os dois complexos foram então isolados e submetidos a oligomerização do etileno. O complexo **Cr1**, atua como um catalisador para polimerização sem adição de qualquer alquilalumínio, simplesmente expondo-o a atmosfera de eteno. Para o complexo **Cr2**, monovalente, uma reação realizada em tolueno acarretou uma atividade baixa e apenas traços de PE, isso deve-se a capacidade da espécie Cr^{I} formada ser estabilizada por compostos aromáticos, como o tolueno, formando uma espécie inativa $[\text{Cr}^{\text{I}}-\eta^6\text{-areno}]$. Como o sistema catalítico da Chevron Phillips é inativo em tolueno, mesmo em altas temperaturas, o comportamento de envenenamento do tolueno pode agora ser entendido em termos da natureza da espécie cataliticamente ativa (**Cr2** gerando **Cr2'**, na presença de tolueno gera a espécie inativa **Cr3**), como mostra a Figura 31.

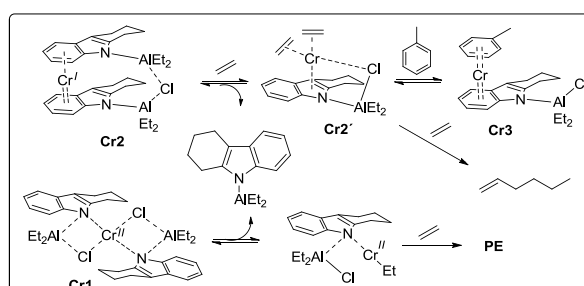


Figura 31. Mecanismo proposto para formação de PE e hexeno-1.^{73b}

A Figura 31 mostra que, em contraste com **Cr1**, a dissociação do fragmento LAIEt₂ não tem uma transferência de alquil, o que é desnecessário para a trimerização por um mecanismo redox, enquanto que **Cr1** tem a espécie alquil ligada *via* ligação σ formando PE *via* mecanismo de Cossee.

Modificando o solvente para metilcicloexano (MeCy) as atividades foram elevadas e uma melhor avaliação do sistema pôde ser feita. Como mencionado anteriormente, as duas espécies isoladas têm comportamentos catalíticos distintos em condições idênticas. A Figura 32, mostra os resultados obtidos para estes sistemas derivados do processo Chevron Phillips.

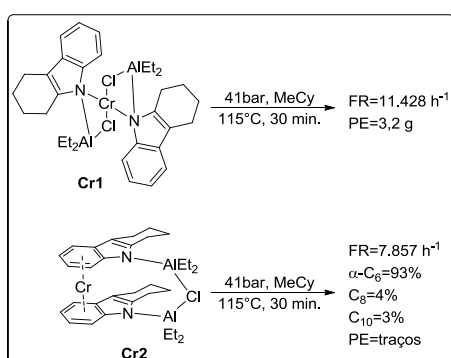


Figura 32. Reatividade dos sistemas em metilcicloexano.

Em 2009, novos estudos de complexos derivados do sistema Chevron Phillips foram feitos pelo mesmo grupo,²⁵ afim de isolar complexos *self-activating* de cromo seletivos para trimerização.

A partir de dois adutos com estados de oxidação diferentes (Cr^{III} e Cr^{II}) 2,3,4,5-tetrametilpirrol foi adicionado com TMA para a formação de dois novos complexos **Cr1** monomérico, divalente e **Cr2** dimérico, divalente conforme mostra a Figura 33.

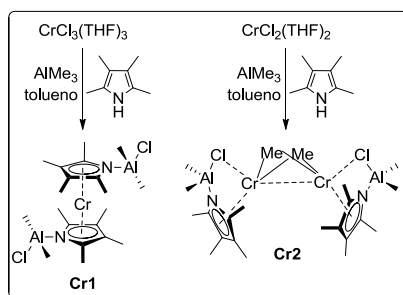


Figura 33. Diferentes espécies formadas com adutos Cr^{III} e Cr^{II}.

O complexo **Cr1** atua como um catalisador *single-site, single-component* homogêneo ativo para polimerização do etileno formando um polietileno de ultra-alto peso molecular (PEUAPM ou UHMWPE). Há a possibilidade aqui, da dissociação de um fragmento neutro LAIClMe ao mesmo tempo que há a migração de um grupo metil para o centro metálico, formando a espécie ativa divalente, capaz de polimerizar.

Em tolueno, **Cr2** é capaz de oligomerizar com atividades moderadas, produzindo uma mistura de buteno-1, hexeno-1 e octeno-1. Porém quando a reação é realizada em metilcicloexano, 95% de hexeno-1 é formado com boas atividades como mostra a Figura 34. Adicionando-se um alquilalumínio do tipo AlMe₂Cl as atividades e as seletividades aumentaram nas reações feitas em ambos solventes. Adicionando B(C₆F₅)₃ a reação não apresentou boas atividades nem seletividades (1.071 h⁻¹ e 44% de hexeno-1).

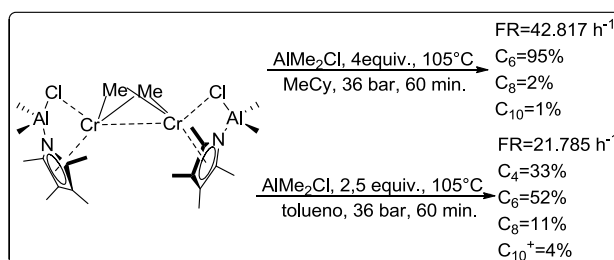


Figura 34. Comparação dos sistemas pirro/Cr em metilcicloexano e tolueno.

Os estudos mostram que duas espécies (**Cr1** e **Cr2**) no mesmo estado de oxidação, apresentam comportamentos catalíticos completamente diferentes. Analisando a performance dos sistemas em conjunto com dados teóricos calculados ($\Delta G_{\text{cicloexano}}$, $\Delta G_{\text{tolueno}}$) os autores conseguiram mostrar o mecanismo de formação de hexeno-1 a partir de **Cr2** (Figura 35).

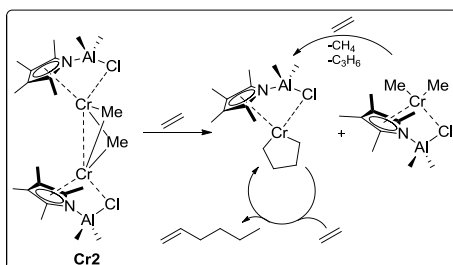


Figura 35. Formação da espécie ativa por desproporcionamento.

O fato de **Cr2** ser um catalisador seletivo para trimerização do etileno mostra que diferentemente de **Cr1** este, em atmosfera de eteno, deve fazer uma reação de

desproporcionamento, gerando duas espécies diferentes com estado de oxidação +3 (Figura 35). Uma já com o metalaciclopentano e outra capaz de formar esta espécie metalaciclopentano liberando metano e propeno em atmosfera de eteno.

Os $\Delta G_{\text{reação}}$ calculados em diferentes solventes mostram que por solvatação o tolueno estabilizaria mais as espécies ativas, porém, não é o observado, o que reafirma o envenenamento pelo tolueno das espécies Cr^{I} que podem ser formadas a partir da dissociação heterolítica da espécie **Cr2** que é reoxidada para formar a espécie metalacilcopentano.

A diferença no comportamento catalítico está, portanto no fato da espécie chamada pelos autores de “cromoceno” manter seu estado de oxidação +2, enquanto que o complexo dimérico pode fazer um desproporcionamento na presença de eteno formando espécies transitórias.

Licciulli e colaboradores, em 2011,^{23c} buscaram entender o funcionamento da reação de oligomerização utilizando sistemas similares ao processo Chevron Phillips,^{48,73b} o qual utiliza um ligante pirrol coordenado ao cromo para produção seletiva de trímeros do etileno. O ânion escolhido para este trabalho foi o 2,5-di-*terc*-butilpirrol, os dois grupos *terc*-butilas bastante volumosos das posições 2,5 devem dificultar a coordenação do nitrogênio com o alumínio do cocatalisador e favorecer o modo η^5 de coordenação ao sítio metálico de cromo.

A formação do complexo **Cr1** é feita desprotonando o ligante adicionando-o ao aduto de cromo (III) em THF, o complexo foi isolado e trimerizou etileno com boas atividades e seletividades a hexeno-1 (Figura 36). Com o interesse de isolar a espécie ativa, foi adicionado a espécie **Cr1**, 1 equivalente de TEA, rapidamente a troca da coloração azul de **Cr1** passou para vermelho, gerando a espécie **Cr2**.

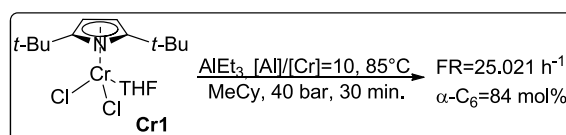


Figura 36. Complexos pirrol/ Cr^{III} .

Uma estrutura bimetalica, com dois cloros em ponte ligando duas unidades tipo “*piano-stool*” foi isolada e oligomerizou com atividade superior a espécie **Cr1**. A espécie de

Cr2 é um sistema “*self-activating*”, *single site*, capaz de produzir hexeno-1 com alta pureza e com atividades elevadas em condições ótimas (Figura 37).

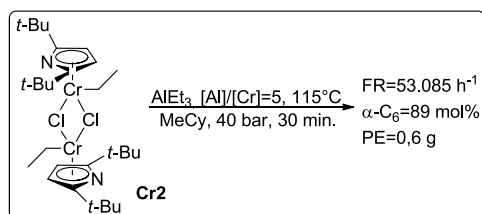


Figura 37. Complexos bimetálico de Cr^{III} com ligantes 2,6-*t*-butilpirrol.

Como mencionado anteriormente, a espécie Cr^I é a responsável pela produção seletiva de hexeno-1. Para formar uma espécie Cr^I a partir de **Cr2**, é necessário uma troca de ligantes etil/cloro para formar a espécie CrEt₂, que termicamente por uma eliminação redutiva gera uma espécie Cr^I cataliticamente ativa.

A partir de **Cr1** adicionou-se gota-a-gota 0,5 equivalentes de TEA e lentamente aumentou-se a temperatura até 60°C, uma nova espécie foi formada (**Cr3**). Em altas temperaturas este complexo gerou excelentes atividades e boas seletividades para o produto desejado. A similaridade dos complexos **Cr2** e **Cr3**, mostra que possivelmente as espécies devem gerar um mesmo intermediário cataliticamente ativo Cr^I.

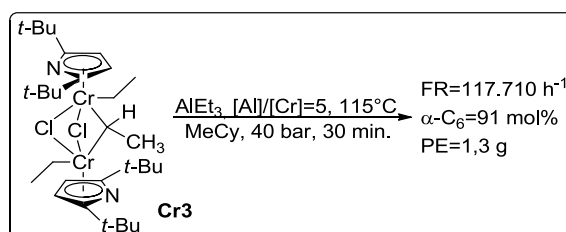


Figura 38. Espécie isolada com um carbeno de *Schrock* fazendo a ponte entre dois cromos.

A partir do sistema Chevron Phillips, novos complexos com ligantes impedidos estéricamente foram formados e alguns intermediários isolados. O impedimento estérico das duas *tert*-butilas impediu a complexação do nitrogênio do pirrol com o alumínio do TEA, como acontece no sistema Chevron Phillips, o que não modificou a seletividade para a trimerização. Uma coincidência que os autores relataram foi o primeiro caso de etilideno de cromo sendo ligado por um carbeno de *Schrock*. Existe, a partir desta estrutura gerada a possibilidade de estes alquilidenos serem intermediários para a formação de espécies ativas tanto de oligomerização como de polimerização.

3.3.2 Complexos de Cr^{III} contendo ligantes bidentados

3.3.2.1 Complexos de Cr^{III} contendo ligantes P[^]O

Zhou e colaboradores em 2015,⁴⁹ sintetizaram cinco novos ligantes denominados fosfazanos PNPO (Figura 39). Uma reação prévia utilizando um ligante com uma fonte de Cr^{III} (Cr(acac)₃) *in situ*, sob ativação de TMA não apresentou atividade alguma. Porém quando os ligantes eram combinados com uma fonte de Cr^{III} e ativados com MMAO-3A, todos catalisadores formados foram ativos para tri/tetramerização do etileno, em diferentes solventes (metilcicloexano ou tolueno) (Figura 39).

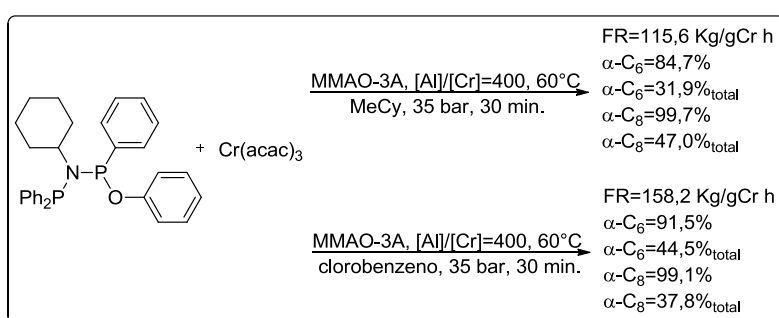


Figura 39. Ligantes PO *in situ* em diferentes solventes.

Em um sistema utilizando diferentes fontes de Cr^{III}, a reação teve melhor performance utilizando o aduto Cr(acac)₃, com atividade quatro vezes maior (FR_{Cr(acac)₃} = 16,2 vs FR_{CrCl₃(THF)₃} = 58,6 Kg/gCr . h), as seletividades para hexenos e octenos foram expressadas de duas formas: a primeira com respeito apenas à fração desejada (C₆ ou C₈) e a segunda foi expressa a partir do total de olefinas produzidas na reação. Em clorobenzeno a reação foi mais seletiva a hexenos enquanto que, em metilcicloexano a reação formou mais octenos, o que mostra a importância do estudo de diferentes solventes nestes sistemas. Alta produção de polietileno é observada com CrCl₃(THF)₃ (23,2% vs 8,3% com Cr(acac)₃). Em condições padrões, o ligante mostrado na Figura 39 mostra o melhor desempenho em termos de atividade catalítica em todos os solventes utilizados.

O sistema mais seletivo, tanto para hexenos quanto para octenos foi o mostrado na Figura 40. A troca de um substituinte volumoso (cicloexil) por um menos volumoso (iso-Propil) acarreta na perda de atividade catalítica, porém uma melhora na seletividade para tetrâmeros utilizando tolueno, chegando a produzir 61,3% do total de olefinas produzidas e

uma melhora para trimeros utilizando clorobenzeno como solvente, chegando 51,2% do total de olefinas produzidas.

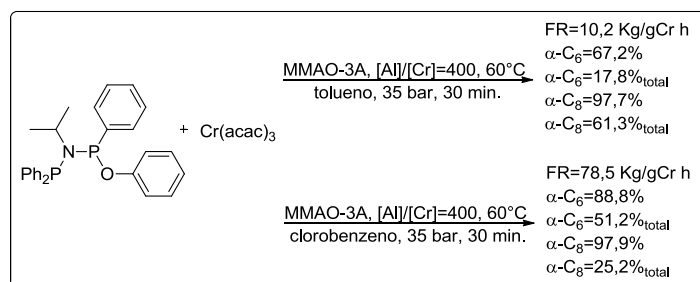


Figura 40. Sistema mais seletivo a hexenos em diferentes solventes.

Os resultados obtidos mostram a forte influência que o ambiente ligante fornece em ambos, atividade e seletividade. Mas além disso, mostra a forte influência que o solvente gera na produção das olefinas. Como demonstra a Figura acima, modificando o solvente do sistema, desloca-se a seletividade do mesmo.

3.3.2.2 Complexos de Cr^{III} contendo ligantes P^AP

A partir de estudos de Rozenhal e colaboradores⁵³ e estudos prévios realizados pelo grupo dos professores Gambarota e Duchateau,⁵¹ onde discutiram a hipótese de um novo intermediário bimetálico para a formação de octeno-1 de forma seletiva, novos ligantes PNNP foram sintetizados com objetivo principal de estudar o comportamento catalítico com pontes etílicas ou propílicas entre os fragmentos P^AN, para estimular a formação de espécies bimetálicas. (Figura 41 e Figura 45)

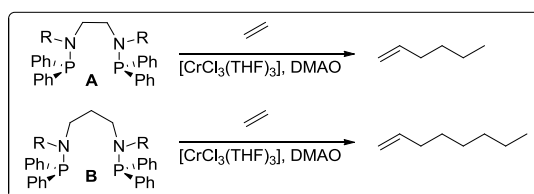


Figura 41. Ligantes A e B PNNP.

Shaikh e colaboradores, em 2012⁵⁰ sintetizaram e estudaram o comportamento catalítico destes ligantes PNNP em diferentes sistemas e com diferentes fontes de cromo.

Estes ligantes com variações de substituintes R ligado ao nitrogênio não reagem com adutos de cromo em THF, apenas em tolueno. Sob ativação de MAO como cocatalisador os

sistemas apresentaram uma distribuição Shulz-Flory de oligômeros sem produção de polímeros (Figura 42). Quando metilcicloexano foi usado como solvente e o TMA foi destilado do MAO (DMAO) um catalisador razoavelmente seletivo foi obtido (Figura 42).

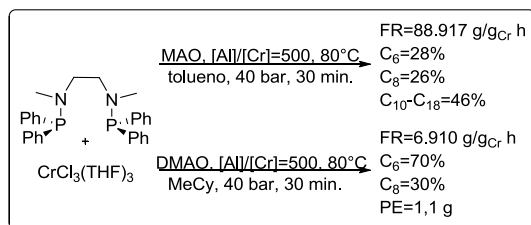


Figura 42. Sistema PNP com ponte etílica entre os fragmentos P[^]N.

Normalmente hexeno-1 foi o produto majoritário para os ligantes **A** (ver Figura 41), porém quando o aduto foi trocado por $\text{CrCl}_2(\text{THF})_2$ ou quando uma mistura de DMAO com Et_3Al foi empregada como cocatalisador o produto principal foi octeno-1 mesmo para o ligante com ponte etílica entre o fragmento P[^]N. Quando introduziu-se um carbono a mais na ponte entre os fragmentos P[^]N no ligante (ligante **B**, Figura 41) um impacto considerável no comportamento catalítico dos sistemas foi notado.

O uso de MAO ou DMAO em tolueno resultou em uma distribuição de Shulz-Flory de oligômeros. A troca do solvente por metilcicloexano resultou em um sistema altamente seletivo para tetramerização do etileno, sem produção de polietileno (Figura 43). Como observado nos ligantes **A**, estes ligantes **B** tem uma seletividade melhor para octeno-1 quando a fonte de cromo é $\text{CrCl}_2(\text{THF})_2$. (Figura 44)

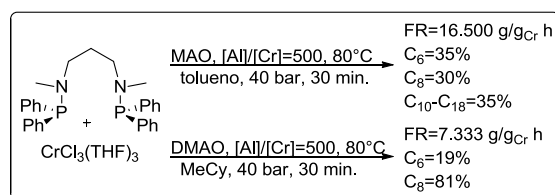


Figura 43. Ligante **B** com ponte propílica entre os fragmentos P[^]N.

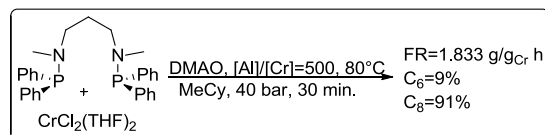


Figura 44. Ligante PNP complexado a Cr^{II} .

Os ligantes **A** e **B** apresentaram uma troca de seletividade de hexeno-1 para octeno-1 e isso não pode ser compreendido por questões fundamentais de diferenças de características eletrônicas. Sabendo-se que espécies Cr^I são as responsáveis pela seletividade dos sistemas e que, Rozenthal e colaboradores⁵³ estudaram e propuseram um novo intermediário para tetramerização (Figura 45), os autores declaram que, mesmo sem nenhum dado conclusivo, há a possibilidade de um equilíbrio entre espécies diméricas e monoméricas (Figura 45 e Figura 46), e a dependência deste deslocamento para uma ou outra espécie deve estar associado a uma questão estérica gerada pelos grupamentos *R* dos ligantes utilizados, conforme mostra a Figura 46.

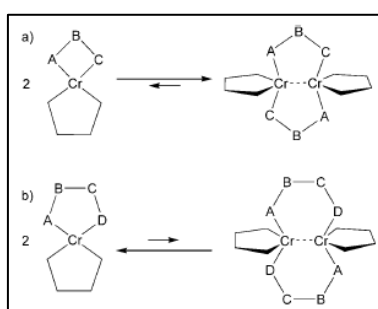


Figura 45. Proposta de formação de espécies em equilíbrio para produção seletiva de octeno-1.⁵³

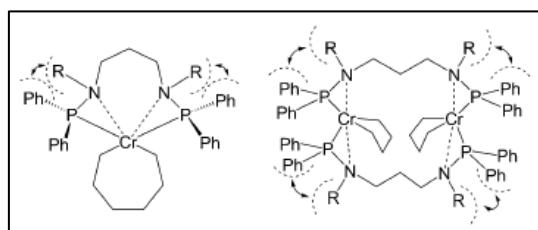


Figura 46. Proposta de formação da espécie bimetalica para formação de octeno-1 com os ligantes PNNP de Shaikh e colaboradores.⁵³

3.3.2.3 Complexos de Cr^{III} contendo ligantes $P^{\wedge}N$

Radcliffe e colaboradores,⁵¹ sintetizaram uma classe de oito novos ligantes fosfanil metanimina ($P^{\wedge}N$) que combinados com uma fonte de cromo ($\text{Cr}(\text{2-EH})_3$), um ativador (MMAO-3A), um aditivo (Et_2Zn) em metilcicloexano são seletivos para trimerização/tetramerização do etileno.

Todos os ligantes testados foram ativos para oligomerização/polimerização do etileno. Se separarmos o ligante em duas partes: uma contendo a imina e seu substituinte e outra

contendo o fósforo e seus substituintes, a parte imínica varia apenas entre Dipp (2,6-diisopropilfenil) e *o*-xilil, onde o primeiro mais volumoso gera uma melhor seletividade para todos os casos. Os derivados de dialquilfosfanil tiveram performance muito melhor que os correspondentes diarilfosfanil como mostra a Figura 47, o sistema mais ativo mostrado neste trabalho. Ligantes com menor impedimento estérico tendem a formar mais octenos que trímeros, um resultado já esperado pelos autores.

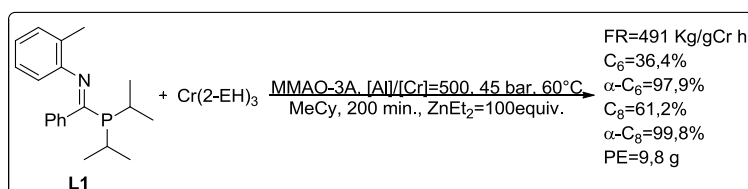


Figura 47. Ligantes P^N com aduto de Cr(2-EH)₃ *in situ*.

Utilizando outro ligante da mesma classe, sistemas sem o aditivo de zinco, não obtiveram a mesma performance catalítica, tendo perdas na atividade e nas seletividades. Os sistemas **L1** e **L2** mostram excelente seletividade a hexenos e a hexeno-1, sendo um dos sistemas mais seletivos conhecidos até hoje.

Este trabalho mostra a capacidade que esta classe de ligantes tem de, modificando o impedimento estérico dos substituintes nos átomos de nitrogênio e fósforo, consegue-se manipular a seletividade para octeno-1 ou hexeno-1, chegando a razões hexeno-1/octeno-1 = 97,9% para **L3**. (Figura 48)

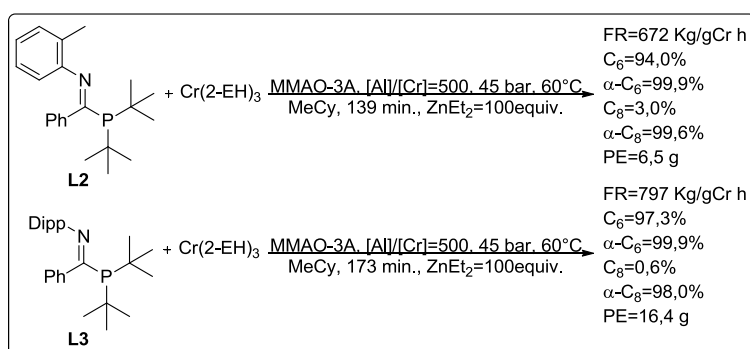


Figura 48. Ligantes P^N com diferentes fragmentos ligados à imina.

3.3.2.4 Complexos de Cr^{III} contendo ligantes N^N

Licciulli e colaboradores, em 2011,⁵² estudaram o comportamento catalítico de ligantes bidentados NN 2,2'-dipiridilamina com o nitrogênio central alquilado, afim de evitar,

por exemplo a ânionização pela abstração do próton N-*H* e evitar a formação de dímeros ou agregados. O objetivo dos pesquisadores era formar diferentes complexos de cromo com diferentes adutos e estudar seu comportamento catalítico do ponto de vista da formação de espécies ativas para entender melhor a formação de octeno-1 na oligomerização seletiva do etileno.

Todos os complexos formados foram ativos na oligomerização do etileno sob ativação de MAO, porém quando expostos a TMA, TIBA, TEA, tritilborato/TMA, AlEt₂Cl ou D-MAO (MAO *depleted* onde se destila o TMA presente no MAO) os sistemas não apresentaram atividade. Quando ao D-MAO, adiciona-se 10% de TMA, a reação retorna ao seu comportamento original com MAO.

Como mostra a Figura 49, as reações foram feitas com o aumento da temperatura sob condições isoparábolicas ao invés de condições isotérmicas. Este tipo de reação mostra claramente que a temperaturas mais baixas a espécie ativa formada é a responsável por produzir graxas e polietileno. Enquanto que, quando a temperatura vai aumentando esta espécie ativa se converte em outra espécie ativa de menor estado de oxidação responsável por catalisar a formação de octeno-1. Quando a reação inicia-se a 100°C nenhum produto é verificado, mostrando que nesta temperatura a espécie ativa também se decompõe rapidamente, o que mostra as baixas concentrações de octenos nesta entrada.

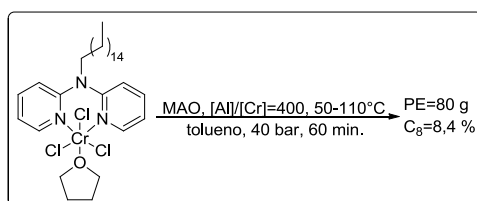


Figura 49. Complexos com ligantes N^N dipiridilamina.

Reações feitas a partir de complexos de Cr^{II} mostraram que apenas uma pequena quantidade de AOL foi formada, excluindo a hipótese de que a espécie ativa para formação de octeno-1 seja uma espécie divalente, para este caso. A baixa seletividade para olefinas leves como mostra a Figura 50 com valores de *k* pertos de 1 mostram que a fração líquida é rica em olefinas pesadas.

A partir dos resultados obtidos, juntamente com os trabalhos realizados por Rozenal e colaboradores⁵³ em 2010, se mostra improvável que, o mecanismo metalacido possibilite a formação seletiva de octeno-1 (>99%). Posteriores expansões do metalacido formado poderiam gerar oligômeros mais pesados e formariam uma variedade de metalacidos os quais a energia de ativação para formação destes ciclos maiores não são muito diferentes do metalaciclonoonano, por exemplo.

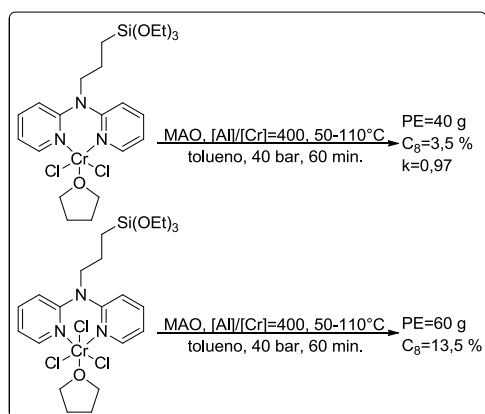


Figura 50. Complexos N^N de Cr^{III} e Cr^{II}.

Os autores consideram que para a formação seletiva de octeno-1 deve-se gerar uma espécie dinuclear Cr^I derivada de dois metalaciclopentanos dentro de uma estrutura bimetalica e subsequente eliminação de octeno-1, conforme mostra a Figura 51.

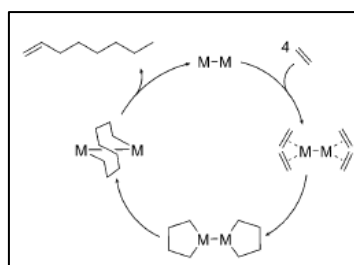


Figura 51. Mecanismo proposto por Rozenal e colaboradores.⁵³

3.3.3 Complexos de Cr^{III} contendo ligantes tridentados

3.3.3.1 Complexos de Cr^{III} contendo ligantes N^NN

Park e colaboradores, em 2015⁵⁴ sintetizaram três ligantes pirazolil piridil afim de estudar o comportamento catalítico na variação do substituinte no carbono metino. Reações *in situ* utilizando Cr(acac)₃ e reações com o complexo isolado a partir do aduto CrCl₃(THF)₃ foram feitas e seus resultados comparados (Figura 52 e Figura 53).

As estruturas de raios-X comprovam a coordenação na forma facial-octaédrica (*fac-Oh*) tridentada e com bons rendimentos na complexação (67-96%) e no caso do complexo **Cr2 em** que há ligado ao carbono metino dois fragmentos pirazóis e dois fragmentos piridino, a preferência foi pela coordenação de dois nitrogênios piridínicos e um nitrogênio pirazólico, conforme mostra a Figura 53.

Os autores afirmam que comparados à artigos de referência⁵⁵ os quais utilizaram compostos similares, estes apresentam atividades mais elevadas para polimerização do etileno. Em comparação, as reações *in situ* mostraram uma atividade mais elevada com relação aos complexos isolados, isso deve-se entre outros fatores a diferença dos adutos de cromo utilizados.

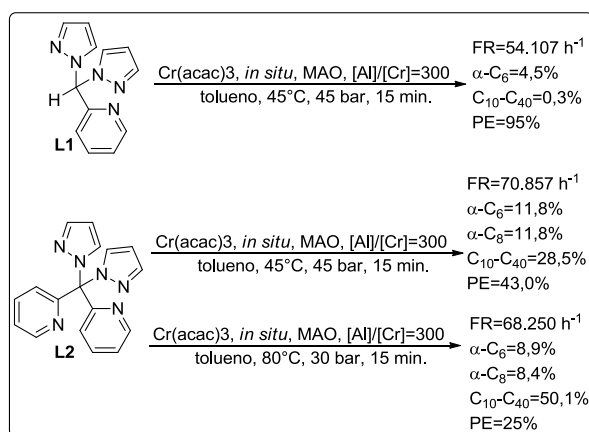


Figura 52. Sistemas *in situ* utilizando ligantes N^NN.

Os únicos sistemas que apresentaram uma atividade considerável para oligômeros foram os sistemas utilizando **L3**/Cr(acac)₃. Os outros sistemas testados produziram polímeros com pequenas quantidades de oligômeros. Quando aumentou-se a temperatura e diminuiu-se a pressão, o sistema teve um leve decréscimo na atividade e uma substancial diminuição na produção de polímeros, porém um aumento na fração C₁₀-C₄₀ foi observada (28,5 para 50,1%). (Figura 53)

Um terceiro ligante com uma fenila ligada ao carbono metino foi sintetizado o qual apresentou menor atividade em ambos os casos testados.

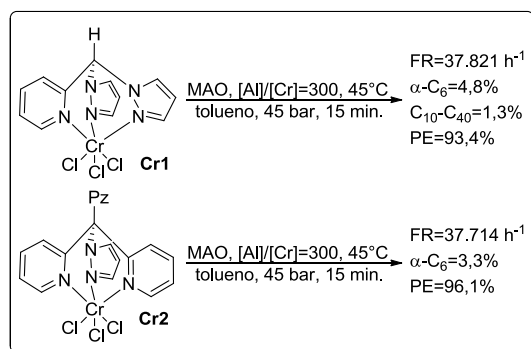


Figura 53. Complexos N^NN isolados.

Conforme os resultados discutidos anteriormente, com exceção de **L2**/Cr(acac)₃, todos os outros sistemas foram seletivos para polimerização. Porém se comparamos os polímeros obtidos nota-se que os produzidos pelas reações *in situ* tiveram massas moleculares menores com relação aqueles produzidos com os complexos isolados. (Figura 54)

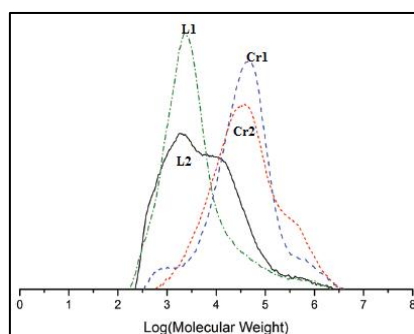


Figura 54. Curvas de DSC obtidos pelos complexos de Cr^{III}/N^NN.

Por fim os autores compararam seus resultados com complexos similares de Cr^{III} com grupos metil nas posições 3,5⁵⁶ que geram hexeno-1 *via* trimerização seletiva, o que mostra que estes sistemas são sensíveis a qualquer diferença no ambiente ligante, por menor que ela seja.

3.3.3.2 Complexos de Cr^{III} contendo ligantes N^NN e N^NO

Pinheiro e colaboradores,⁵⁷ em 2015, sintetizaram novos complexos de cromo (III) derivados de ligantes pirrol-imina-amina/éter (Figura 55) e aplicaram à oligomerização/polimerização do etileno em sistemas com boas atividades catalíticas. Estruturas de raios-X comprovam a coordenação do ligante na forma meridional (*mer*) em que os cloros estão em *trans*.

Em condições padrões os três ligantes sintetizados apresentaram uma grande diferença em seu comportamento catalítico. **Cr1** e **Cr2** apresentaram atividades altas (47.000 e 57.000 h⁻¹, respectivamente) enquanto que **Cr3** o qual tem um grupo *tert*-butila ligado ao carbono adjacente ao nitrogênio do pirrol apresentou uma atividade baixa com relação aos outros dois complexos (3.300 h⁻¹). A maior atividade observada foi para o sistema otimizado com [Al]/[Cr] = 500 mostrado na Figura 55, onde chegou-se a 75.700 h⁻¹.

Um resultado interessante observado pelos autores foi que, quando destilou-se o TMA livre presente no MAO (DMAO) e com o complexos **Cr3** apenas polímeros foram observados, isso provavelmente se deve ao fato de apenas o DMAO não ser capaz de reduzir a espécie Cr^{III} para espécie Cr^{II}, a qual é a responsável pela oligomerização não seletiva.

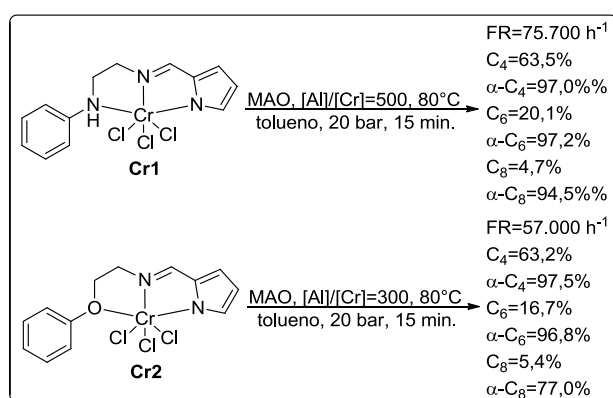


Figura 55. Complexos de Cr^{III} com ligantes N[^]N[^]N e N[^]N[^]O.

Como vimos, estes sistemas mostraram que o ambiente ligante gera uma diferença no comportamento catalítico de forma bastante considerável. O aumento da concentração de cocatalisador aumenta a atividade do sistema enquanto que o aumento do impedimento estérico no fragmento pirrol diminui consideravelmente as atividades. Espécies Cr^{II} devem ser formadas (com exceção da reação com DMAO/**Cr3**) tendo em vista que um comportamento não seletivo foi observado.

3.3.3.3 Complexos de Cr^{III} contendo ligantes P[^]N[^]P

Neste trabalho, Alzamy e colaboradores,⁵⁸ em 2013 sintetizaram ligantes P[^]N[^]P, os quais complexados com adutos de Cr^{III} e Cr^{II} foram seletivos para trimerização do etileno. Os autores estudaram o comportamento catalítico das espécies isoladas e ativas na reação e das espécies pré-ativadas com diferentes cocatalisadores, afim de obter mais dados com relação

ao estado de oxidação das espécies ativas formadas, agregação entre a espécie de cromo e o aluminato, catálise seletiva vs não seletiva.

A partir do mesmo ligante P^NP com adutos em diferentes estados de oxidação, observou-se que sob ativação de MAO ambos complexos apresentaram uma distribuição de Schulz-Flory, conforme mostra a Figura 56. Estes dois complexos foram expostos a um leve excesso de diferentes alquilalumínios (DEAC, TMA e TIBA) para tentar isolar as espécies formadas e a partir destas novas espécies pré-ativadas, testá-las na reação de oligomerização do etileno. (Figura 57)

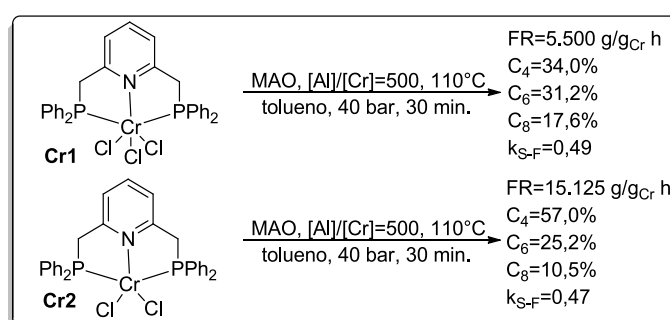


Figura 56. Complexos de Cr^{III} e Cr^{II} com ligantes P^NP.

Como mostra a figura abaixo, espécies pré-ativadas com alquilalumínios foram formadas e diferentes estados de oxidação foram observados, dependendo do pré-catalisador utilizado e do alquilalumínio. Todas estas espécies foram ativas em condições de oligomerização, apresentando atividade mais baixa daquelas mostradas na Figura 57 e com K_{S-F} variando entre 0,45 a 0,56.

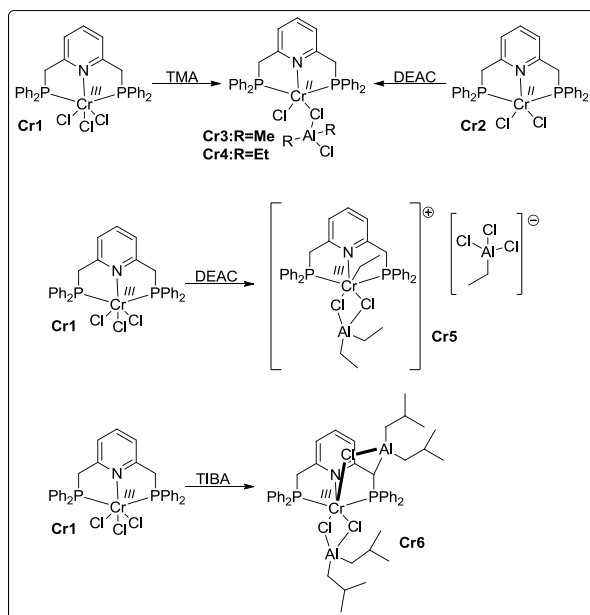


Figura 57. Estruturas após ativação com diferentes cocatalisadores.

Uma única espécie mostrou-se inativa, formada a partir da espécie $\text{Cr}^{\text{II}}/\text{P}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{P}$ pré-ativada com TIBA. Formou-se uma espécie Cr^{I} com dois ligantes coordenados na forma tridentada com um ânion de alumínio balanceando a carga. Este campo octaédrico formado em torno do centro metálico é muito estável, não ocorrendo a oligomerização.

A partir destes dados, os autores afirmam que possivelmente nenhuma espécie ativa Cr^{III} está presente no sistema, tendo em vista que nenhum material sólido é formado e que mesmo inativo, conseguiu-se isolar uma espécie monovalente, o que mostra que este tipo de espécie pode ser formado no sistema.

3.3.3.4 Complexos de Cr^{III} contendo ligantes $\text{S}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{S}$

O grupo do professor McGuinness,⁵⁹ em 2003 iniciou uma pesquisa com novos ligantes tridentados $\text{S}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{S}$ (Figura 58) afim de substituir os grupamentos fosfinas já amplamente utilizados na oligomerização/polimerização do etileno. Estes grupos tioéter, podem mimetizar um grupo fosfina com respeito principalmente a moleza destes, o que facilita o equilíbrio de associação-dissociação. Além do custo sintético ser mais baixo que de fosfinas, são ligantes mais estáveis a oxidação, por exemplo.

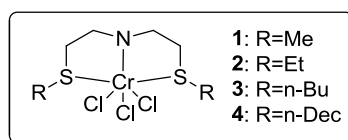


Figura 58. Complexos S[^]N[^]S de McGuinness e colaboradores.

Todos os sistemas utilizados, apresentaram alta atividade e alta seletividade para hexeno-1 com baixa produção de polietileno. Na Figura 59, observa-se os dois sistemas mais ativos, os autores atribuíram a alta atividade ao aumento da solubilidade dos complexos em tolueno com o aumento do grupamento alquila ligado ao átomo de enxofre.

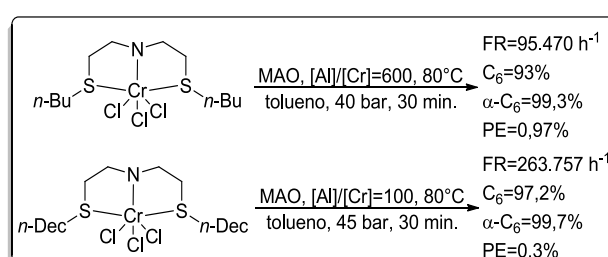


Figura 59. Sistemas S[^]N[^]S/Cr com n-butil e n-decil ligados ao enxofre.

A partir das estruturas cristalinas, comprovou-se a coordenação octaédrica dos complexos. Os autores afirmam que o ligante se comporta de forma muito similar com os análogos P[^]N[^]P: “*Isto suporta nossa suposição que o grupo tioéter pode ser um substituto efetivo para fosfinas em certas circunstâncias*”.

Albahily e colaboradores,⁶⁰ sintetizaram em 2011 complexos S[^]N[^]S análogos aqueles P[^]N[^]P do item 3.3.3.3. A partir da síntese destes ligantes, os autores complexaram estes com dois diferentes adutos, em diferentes estados de oxidação (CrCl₃(THF)₃ e CrCl₂(THF)₂) e após selecionaram um deles para fazer uma pré-ativação com TMA, gerando **Cr3**. (Figura 60)

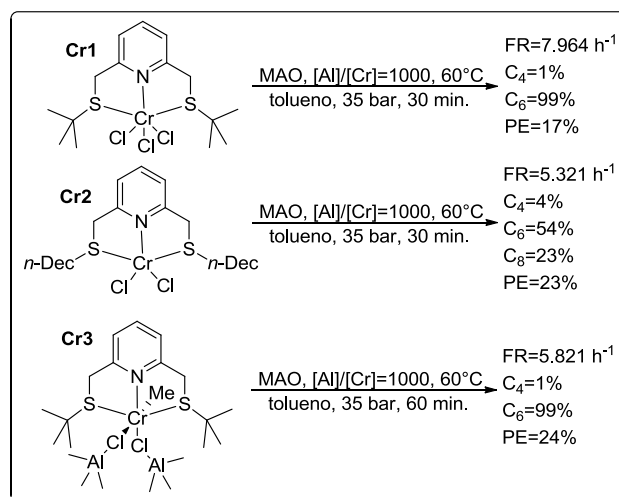


Figura 60. Complexos de Cr^{III}, Cr^{II} e pré-ativado com TMA contendo ligantes S^NS.

A espécie formada a partir do aduto de Cr^{II} (**Cr2**) forma oligômeros com uma distribuição de Shulz-Flory, neste sistema o alquilalumínio não conseguiu reduzir o centro metálico a uma espécie Cr^I, seletiva à trimerização. **Cr1**, foi altamente seletivo a hexenos o que mostra que espécies Cr^{III}, rapidamente conseguem se converter, na presença de um redutor (MAO/TMA) a uma espécie cataliticamente ativa com estado de oxidação igual a +1. **Cr3**, não é, tecnicamente, uma espécie ativa, pois seu estado de oxidação +3 é incompatível com o resultado obtido. O complexo mostrou-se altamente seletivo a hexenos, com comportamento similar a **Cr1**. Isso indica que uma redução termal de dois elétrons deve necessariamente ocorrer para formar uma espécie cataliticamente ativa e seletiva.

3.3.3.4 Complexos de Cr^{III} contendo ligantes N^PN

Liu e colaboradores (2011),⁶¹ sintetizaram uma classe de complexos de Cr^{III} utilizando ligantes tridentados N^PN. Os autores focaram na formação de espécies ativas (Figura 61), afim de cristaliza-las e estudar seus comportamentos catalíticos na forma pré-ativada e compara-las com o complexo isolado e ativado *in situ* pelo MAO. Conforme a Figura 61, os autores não souberam explicar o comportamento diferente na formação das espécies ativadas com TEA e TMA, os quais formam espécies monometálicas e bimetalicas, respectivamente.

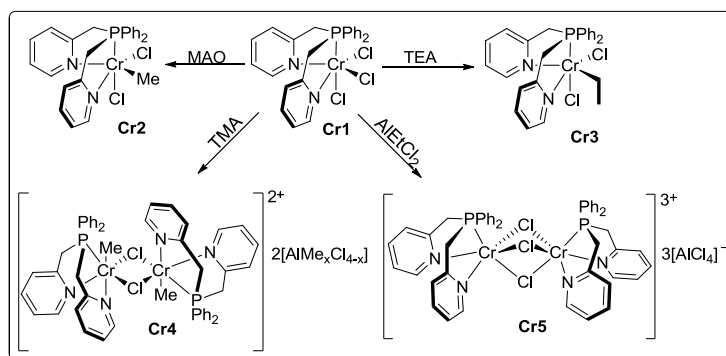


Figura 61. Diferentes estruturas a partir de um mesmo complexo Cr^{III}/N[^]P[^]N com diferentes cocatalisadores.

Todos os complexos pré-ativados com diferentes alquilalumínios apresentaram comportamento catalítico bastante similar. As atividades foram parecidas, com exceção de **Cr1** realizado a temperatura ambiente, que obteve uma atividade muito inferior com relação aos outros.

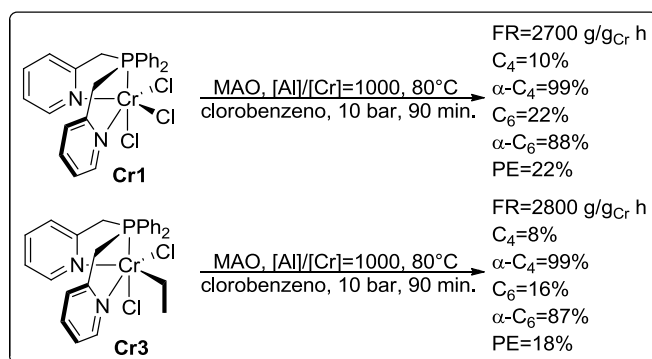


Figura 62. Complexos Cr/N[^]P[^]N.

Um comportamento diferente foi observado para o sistema **Cr3**/MAO, onde foi calculado a constante de Schulz-Flory a partir da fração C₁₂ e C₁₄ ($K_{S-F} = \text{mol de C}_{14}/\text{mol de C}_{12}$) e seu valor $K = 0,57$ foi plotado em um gráfico e notou-se que a fração leve C₄-C₁₀ não obedece esse valor de K . Os autores afirmaram que estes comportamentos já foram reportados por um grupo de pesquisadores^{46b} que utilizaram sistemas Cr-NHC *via* mecanismo metalacido.

Todos os complexos formados foram caracterizados por difração de Raios-X e foram seletivos para produção de hexenos e octenos, com exceção de **Cr3**/MAO o qual foi seletivo para decenos. Os autores ainda afirmam a importância de isolar espécies pré-ativadas com

alquilalumínios afim de entender o caminho de ativação que determinado sistema percorre até iniciar o ciclo catalítico.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS E PROCEDIMENTOS GERAIS

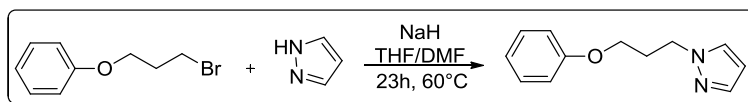
Todas as manipulações foram efetuadas usando técnicas de Schlenk sob atmosfera purificada de argônio ou em câmara de luvas. Etileno e argônio (White Martins Co.) foram desoxigenados e secos através de colunas de BTS (BASF) e ativados em peneira molecular (3Å) antes do uso. A vidraria utilizada foi deixada em estufa a 120 °C por 24 h e resfriadas sob vácuo. Et₂O, THF, pentano, hexano, cicloexano, metilcicloexano e tolueno todos graus HPLC foram destilados na presença de sódio e benzofenona. CH₂Cl₂ (HPLC) foi destilado na presença de P₂O₅ sob argônio antes de seu uso. CH₃CN (HPLC) foi destilada na presença de CaH₂ sob argônio antes de seu uso, DMSO foi desaerado antes de seu uso. Todos os solventes utilizados foram adquiridos da Tedia Brasil. Reagentes comerciais foram adquiridos e utilizados sem purificação prévia: NiBr₂(DME) (DME = 1,2-dimetoxietano), 3-fenoxipropilbromo (98%), CrCl₃(THF)₃, 3,5-bis(triflurmetileno)pirazol (99%), 3-fenilpirazol (97%), óxido de cobre (I) (97%), carbonato de cézio (99%), 4,5-dibromo-2,7-di-terc-butil-9,9-dimetilxanteno (97%), 4,4'-oxibis-(3-bromo-1-metilbenzeno) (97%), hexilamina (98%), terc-butilamina (99%), anilina (99%), *p*-metóxianilina (97%), bromobenzaldeído (98%), iodeto de cobre (I) (97%), tiofenol (98%), hexanotiol (95%) e 1,10-fenantrolina (99%) foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Os reagentes pirazol (99%) e 3,5-dimetilpirazol (>99%) foram adquiridos da Fluka e utilizados sem purificação. Os reagentes 2-metil-2-propanotiol (99%) e 1,10-o-fenantrolina foram adquiridos da Acros e utilizados sem qualquer purificação. O carbonato de potássio anidro P.A. foi adquirido da Synth. O hidreto de sódio (Sigma-Aldrich, 60% em óleo mineral) foi lavado com hexano (3 x 50 mL) e seco sob vácuo antes de seu uso. Metilaluminoxano (MAO) (Witco, 5,21 % em peso total de Al em tolueno, com aproximadamente 20,0% de Trimetilalumínio – TMA) e sesquicloreto de etil alumínio (EASC - Akzo Nobel, 21,6% em massa de Al em solução de tolueno) foram utilizados como recebido. A solução de trimetilalumínio em tolueno (10% v/v) foi preparada a partir de uma solução de TMA (Witco, 18,70% em peso total de Al). As análises elementares (CHN) foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química – UFRGS e na Central Analítica do Instituto de Química-USP (Brasil) e são a média de duas determinações independentes. As análises de infravermelho foram realizadas no equipamento Espectrômetro Bruker Alpha-P e Varian 640, intensidade dos picos: F- forte; m – médio, f - fraco. Espectros de ¹H and

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN foram obtidos em um espectrômetro Varian Inova 400 operando a 25°C. Os deslocamentos químicos são mostrados em ppm vs. SiMe_4 , foram determinados por referência para os picos de solvente residual. Os experimentos de ESI-MS(+) foram feitos em um espectrômetro de massas Q-ToF (Micromass). O espectro de massas ESI-MS foi adquirido usando um ESI, voltagem do capilar de 3 kV e voltagem do cone de 10V. Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível foram medidos em um aparelho Varian Cary 100 com uso de feixe duplo, fonte de luz visível de tungstênio e fonte ultravioleta de deutério em um intervalo de 200 a 800 nm em tetrahidrofurano.

4.2 SÍNTESE DOS PRÉ-LIGANTES BIDENTADOS FENOXI-PIRAZOL (CLASSE I)

4.2.1 (3-fenoxipropil)pirazol (L1)

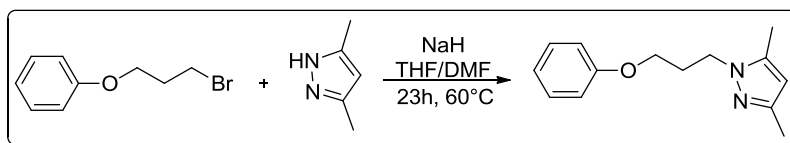
Sob atmosfera de argônio, o pirazol (1,01 g, 14,7 mmol) em DMF seco (10 mL) e THF seco (10 mL) foi adicionado em uma suspensão de NaH (0,71 g, 29,4 mmol) em DMF (17 mL) e THF (10 mL) (Esquema 1). A mistura ficou sob agitação por 2 h a 60°C. Posteriormente, a esta solução foi adicionada sob agitação uma solução de 1-(3-bromopropoxi)benzeno (3,46 g, 16,1 mmol) em DMF (7 mL). A mistura foi mantida sob agitação a 60°C durante 23 h. Decorrido o tempo, a reação foi resfriada e, então foi adicionado água destilada lentamente para o consumo do excesso de NaH presente (até parar de borbulhar H_2). O solvente foi então evaporado sob pressão reduzida. O produto foi então extraído com acetato de etila (3 x 15 mL), lavado com água (2 x 15 mL) e seco com MgSO_4 . Misturas do produto com reagentes de partida foram separados por coluna cromatográfica utilizando sílica como fase estacionária e hexane/acetato de etila/trietilamina (90/9/1) como fase móvel. O solvente foi evaporado, resultando um óleo amarelado (2,44 g, 75%). RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): 2.31 (2H, quint), 3.87 (2H, t, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz), 4.33 (2H, t, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz), 6.20 (1H, t, $^3J_{\text{HH}} = 2.0$ Hz), 6.85 (2H, d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz), 6.93 (1H, t, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz) 7.27 (2H, t, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz), 7.34 (1H, d, $^3J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz), 7.51 (1H, d, $^3J_{\text{HH}} = 1.5$ Hz). RMN ^{13}C (APT- CDCl_3): 29.8, 48.3, 63.8, 105.0, 114.2, 120.6, 129.2, 129.3, 139.3, 158.4. IV (ATR, cm^{-1}): 3104 (f), 3062 (f), 3039 (f), 2943 (f), 2876 (f), 1600 (F), 1586 (m), 1513 (m), 1496 (F), 1470 (m), 1396 (m), 1291 (m), 1245 (F), 1171 (m), 1089 (m), 1082 (m), 1041 (F), 966 (f), 917 (f), 882 (f), 832 (f), 814 (f), 753 (F), 690 (m), 619 (f), 512 (f). Análise elementar: CHN esperado – C = 71,26%, H = 6,98%, N = 13,85%; CHN obtido – C = 70,90%, H = 6,42%, N = 13,97%.



Esquema 1. Síntese do Ligante L1.

4.2.2 3,5-dimetil-1-(3-fenoxipropil)pirazol (L2)

Este produto foi preparado seguindo um procedimento similar ao descrito para **L1**, iniciando com 3,5-dimetilpirazol (0,3 g, 3,2 mmol), NaH 0,17 g, 7,00 mmol) e 1-(3-bromopropoxi)benzeno (0,7 g, 3,2 mmol) (Esquema 2) resultando em um óleo amarelado (0,62 g, 84%). RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): 2.18 (3H, s), 2.26 (3H, s), 2.30 (2H, quint), 3.88 (2H, t, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz), 4.18 (2H, t, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz), 5.77 (1H, s), 6.88 (2H, d, $^3J_{\text{HH}} = 7.6$ Hz), 6.95 (1H, t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz), 7.29 (2H, t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz). RMN ^{13}C (APT- CDCl_3): 10.5, 13.3, 29.6, 44.4, 63.8, 104.4, 114.1, 120.5, 129.2, 138.9, 147.2, 158.3. IV (ATR, cm^{-1}): 3063 (f), 3039 (f), 2950 (m), 2932 (m), 2876 (f), 1600 (F), 1588, (m), 1552 (m), 1496 (F), 1422 (m), 1388 (f), 1354 (f), 1295 (f), 1243 (F), 1172 (m), 1079 (f), 1054 (m), 1038 (m), 1020 (m), 979 (f), 957 (f), 883 (f), 755 (F), 691 (m), 510 (f). Análise elementar: CHN esperado – C = 73,01%, H = 7,88%, N = 12,16%; CHN obtido – C = 72,54%, H = 8,58%, N = 12,09%.

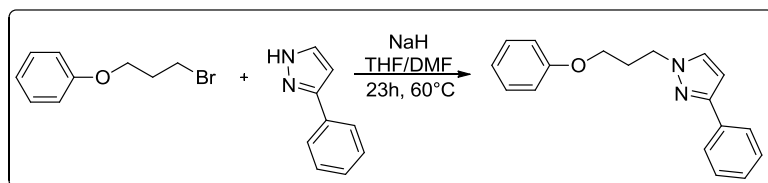


Esquema 2. Síntese do ligante L2.

4.2.3 1-(3-fenoxipropil)-3-fenilpirazol (L3)

Este produto foi preparado seguindo um procedimento similar ao descrito para **L1**, iniciando com 3-fenilpirazol (0,7 g, 4,5 mmol), NaH (9,0 mmol) e 1-(3-bromopropoxi)benzeno (0,96 g, 4,5 mmol) (Esquema 3) resultando em um óleo amarelado (0,75 g, 60%). RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3): 2.34 (2H, quint), 3.89 (2H, t, $^3J_{\text{HH}} = 5.8$ Hz), 4.34 (2H, t, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz), 6.49 (1H, d, $^3J_{\text{HH}} = 2.2$ Hz), 6.89 (2H, d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz), 6.94 (1H, t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz), 7.34 (6H, m), 7.80 (2H, d, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz). RMN ^{13}C (APT- CDCl_3): 29.6, 48.6, 63.9, 102.3, 114.3, 120.7, 125.4, 127.4, 128.4, 129.3, 131.0, 133.4, 151.5, 158.5. IV (ATR, cm^{-1}): 3062 (f), 3035 (f), 2952 (m), 2933 (m), 2876 (f), 1599 (F), 1587 (m), 1524 (f), 1497 (F), 1469 (F), 1458 (m), 1409 (f), 1389 (f), 1354 (f), 1328 (f), 1300 (m), 1289 (f), 1243 (F), 1229 (F), 1172 (m), 1153 (f), 1078 (m), 1042 (m), 998 (f), 949 (f), 915 (f), 882 (f), 754

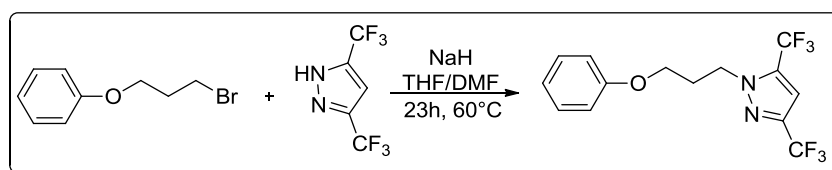
(F), 692 (F), 626 (f), 595 (f), 510 (f). Análise elementar: CHN esperado – C = 77,67%, H = 6,52%, N = 10,06%; CHN obtido – C = 77,01%, H = 6,35%, N = 10,06%.



Esquema 3. Síntese do ligante L3.

4.2.4 1-(3-fenoxipropil)-3,5-bis(trifluorometil)-1H-pirazol (L4)

Este produto foi preparado seguindo um procedimento similar ao descrito para L1, iniciando com 3,5-bis(trifluorometil)pirazol (0,70 g, 3,4 mmol), NaH (0,16 g, 6,8 mmol) e 1-(3-bromopropoxi)benzeno (0,73 g, 3,4 mmol) (Esquema 4) resultando em um óleo amarelado (0,97 g, 85%). RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃): 2.35 (2H, m, ³J_{HH} = 5.96, 6.82 Hz), 3.93 (2H, t, ³J_{HH} = 5.82 Hz), 4.40 (2H, ³J_{HH} = 6.82 Hz), 6.51 (1H, dd, ³J_{HH} = 0.51, 2.34 Hz), 6.86 (2H, m), 6.98 (1H, m), 7.28 (2H, m), 7.47 (2H, dd, ³J_{HH} = 0.95, 2.26 Hz). RMN ¹³C (CDCl₃): 29.5, 49.0, 64.0, 105.9, 114.3, 117.4, 118.6, 121.0, 122.2, 129.5, 158.4, 164.9. IV (ATR, cm⁻¹): 3151 (f), 3067 (f), 3035 (f), 2940 (f), 2882 (f), 1600 (F), 1589 (m), 1565 (m), 1498 (F), 1474 (F), 1390 (m), 1335 (f), 1277 (F) (largo), 1245 (F), 1225 (F), 1169 (F), 1140 (F), 1076 (m), 1043 (F), 976 (m), 882 (f), 826 (m), 752 (F), 689 (m), 510 (f), 448 (f). Análise elementar: CHN esperado – C = 49,71%, H = 3,58%, N = 8,28%; CHN obtido – C = 49,87%, H = 3,70%, N = 8,14%.



Esquema 4. Síntese do ligante L4.

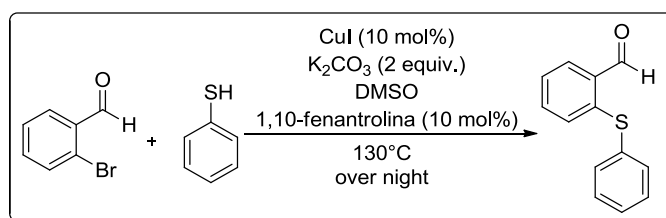
4.3 SÍNTESE DOS PRÉ-LIGANTES BIDENTADOS IMINA-TIOÉTER (CLASSE II)

4.3.1 Síntese dos aldeídos de partida

4.3.1.1 2-(feniltio)benzaldeído (2-FB)

Em um tubo Schlenk foi adicionado o bromo-benzaldeído (230 μL, 2 mmol), tiofenol (204 μL, 2 mmol), 1,10-fenantrolina (0,036 g, 0,2 mmol), carbonato de potássio (0,552 g, 4

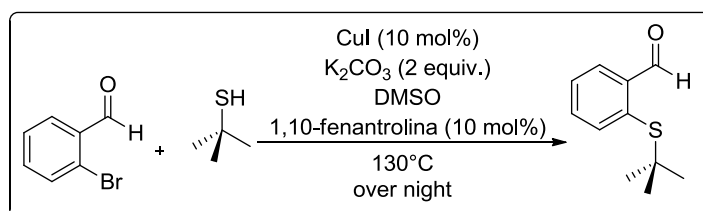
mmol), iodeto de cobre (I) (0,038 g, 0,2 mmol) e dimetilsulfóxido (2 mL) (Esquema 5). O sistema ficou sob agitação constante à 130°C por 12 horas. Após o término da reação, a solução obtida foi filtrada em celite e então lavada com diclorometano (2 x 10 mL) e água deionizada (3 x 10 mL). A solução resultante foi concentrada e então seca com sulfato de magnésio. Após, foi feita uma filtração para retirar o sulfato de magnésio e o produto foi purificado em forno de bolas, onde foram removidos traços de bissulfetos e alguns materiais de partida. O produto final foi obtido como um sólido marrom claro (0,33 g, 77% de rendimento). RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): 7,10 (1H, d, ³J=7,42), 7,31 (1H, s), 7,33 (1H, m), 7,35 (1H, m), 7,37 (1H, d), 7,40 (1H, d), 7,42 (1H, d), 7,44 (1H, d), 7,88 (1H, dd, ³J=6,03), 10,39 (s). RMN ¹³C (400 MHz, CDCl₃): 126,2, 128,3, 129,6, 130,2, 131,8, 133,0, 133,1, 133,6, 134,0, 141,4, 191,4. CG/MS: Massa molecular observada: 269,12 g/mol.



Esquema 5. Síntese do 2-(feniltio)benzaldeído.

4.3.1.2 2-(*terc*-butil)benzaldeído (**2-TBB**)

Este composto **2-TBB** foi preparado de acordo com método descrito para **2-FB** utilizando 2-metilpropano-2-tiol (225 µL, 2,0 mmol) (Esquema 6). **2-TBB** foi obtido como um óleo marrom (0,28 g, 72%). RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): 1,30 (9H, s), 7,51 (1H, t, ³J=7,36), 7,57 (1H, t, ³J=7,43), 7,63 (1H, d, ³J=7,52), 7,99 (1H, d, ³J=6,20), 10,8 (1H, s). RMN ¹³C (400 MHz, CDCl₃): 30,9, 47,5, 128,0, 129,5, 133,5, 136,6, 139,5, 139,9, 193,3. CG/MS: Massa molecular observada: 194,29 g/mol.

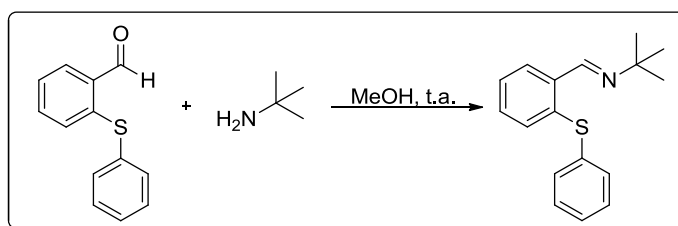


Esquema 6. Síntese do 2-(*terc*-butil)benzaldeído.

4.3.2 Síntese dos pré-ligantes imina-tioéter (Classe II)

4.3.2.1 (E)-2-metil-N-(2-(feniltio)benzilideno)propan-2-amina (L5)

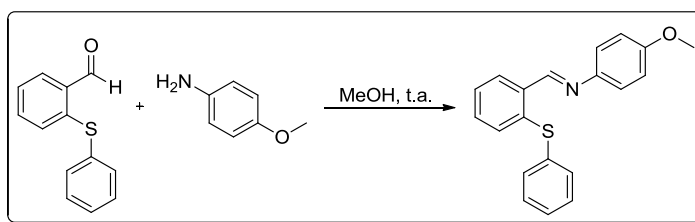
Para uma solução do **2-FB** (0,32 g, 1,49 mmol) em metanol seco (3 mL) e sob atmosfera de argônio, foi adicionada a *terc*-butilamina (0,29 g, 1,49 mmol) e a solução resultante foi agitada por 3 h (Esquema 7). Ao término da reação o solvente foi removido resultando na formação de um óleo marrom escuro, o qual foi purificado utilizando forno de bolas. Resíduos de amina e bissulfeto foram removidos sob vácuo à 130°C. O ligante **L5** foi obtido como um óleo marrom claro (0,31 g, 76%). RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃): 1,16 (9H, s), 6,83 (1H, d, ³J=8,14), 6,88 (2H, d, ³J=8,07), 6,91 (1H, d, ³J=6,69), 6,95 (1H, d, ³J=7,83), 7,04 (t, 1H, ³J=7,22), 7,13 (1H, t), 7,15 (1H, t), 8,33 (1H, d, ³J=7,81), 8,91 (1H, s). RMN ¹³C (CDCl₃): 29,3, 57,5, 126,0, 128,1, 128,2, 129,0, 129,1, 130,2, 133,9, 135,0, 137,3, 138,0, 153,0. IV (ATR, cm⁻¹): 376 (f), 442 (m), 470 (m), 511 (f), 614 (f), 687 (F), 737 (F), 856 (f), 909 (f), 966 (f), 1022 (m), 1057 (f), 1073 (f), 1198 (F), 1217 (m), 1271 (m), 1371 (m), 1440 (F), 1459 (F), 1477 (F), 1581 (m), 1628 (m), 1694 (f), 1725 (f), 2859 (f), 2925 (f), 2965 (m), 3057 (f). ESI-HRMS (CH₃OH, m/z): 270,1318 [**L5-H**]⁺ (calculado por C₁₇H₂₀NS: 270,1316).



Esquema 7. Síntese do Ligante **L5**.

4.3.2.2 (E)-4-metoxi-N-(2-(feniltio)benzilideno)anilina (L6)

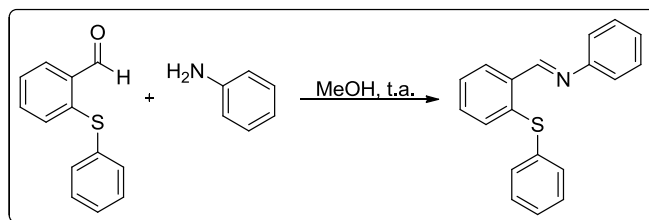
Este pré-ligante foi preparado de acordo com método descrito para **L5** utilizando *p*-metoxianilina (0,31 g, 2,56 mmol) (Esquema 8). **L6** foi obtido como um sólido marrom escuro (0,65 g, 80%). RMN ¹H (400 MHz, acetona-d₆): 3,81 (3H, s), 6,94 (2H, d, ³J=8,85), 7,15 (2H, d, ³J=8,84), 7,29 (2H, m), 7,37 (2H, m), 7,45 (1H, m), 7,48 (2H, m), 8,23 (1H, m), 9,05 (1H, s). RMN ¹³C (acetona-d₆): 54,8, 126,9, 128,3, 129,3, 129,8, 131,3, 133,8, 1356,9, 136,3, 136,8, 144,6, 155,6, 158,7. IV (ATR, cm⁻¹): 384 (f), 399 (f), 432 (f), 456 (f), 525 (f), 540 (m), 620 (f), 688 (m), 720 (f), 750 (F), 760 (F), 804 (m), 825 (m), 880 (f), 970 (f), 1031 (f), 1053 (f), 1104 (f), 1158 (f), 1190 (f), 1241 (F), 1263 (f), 1299 (f), 1353 (f), 1429 (m), 1461 (m), 1505 (F), 1591 (f), 1610 (m), 2831 (f), 2901 (f), 2925 (f), 2954 (f), 2997 (f), 3064 (f). ESI-HRMS (CH₃OH, m/z): 320,1112 [**L6-H**]⁺ (calculado por C₂₀H₁₈NOS: 320,1109).



Esquema 8. Síntese do Ligante **L6**.

4.3.2.3 (E)-N-(2-(feniltio)benzilideno)anilina (**L7**)

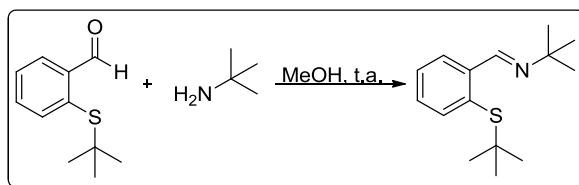
Este pré-ligante foi preparado de acordo com método descrito para **L5** utilizando anilina (0,086 g, 0,9 mmol) (Esquema 9). **L7** foi obtido como um sólido marrom claro (0,019 g, 72%). RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): 6,88 (3H, dt, $^3J=7,04$ e $14,40$), 6,99 (2H, d, $^3J=7,54$), 7,14 (8H, d, $^3J=11,55$), 7,28 (1H, d, $^3J=7,77$), 8,43 (1H, d, $^3J=7,74$), 9,17 (1H, s). RMN ^{13}C (CDCl_3): 121,4, 126,2, 126,8, 128,3, 129,0, 129,3, 129,5, 130,0, 134,3, 136,4, 137,0, 137,3, 152,6, 158,2. IV (ATR, cm^{-1}): 428 (f), 456 (f), 507 (f), 543 (m), 685 (F), 738 (F), 760 (F), 825 (f), 908 (f), 970 (f), 1021 (f), 1063 (f), 1118 (f), 1161 (f), 1190 (m), 1266 (f), 1354 (f), 1463 (m), 1483 (F), 1580 (F), 1617 (m), 1693 (m), 2907 (f), 3019 (f), 3052 (f). ESI-HRMS (CH_3OH , m/z): 290,1006 [**L7-H**] $^+$ (calculado por $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{NS}$: 290,1003).



Esquema 9. Síntese do Ligante **L7**.

4.3.2.4 (E)-N-(2-(terc-butiltio)benzilideno)-2-metilpropan-2-amina (**L8**)

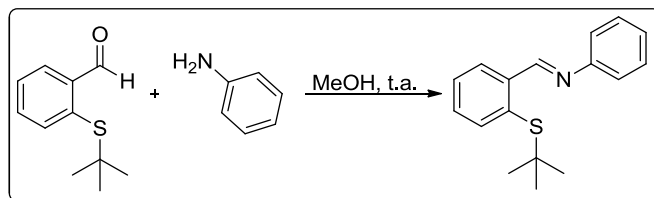
Este pré-ligante foi preparado de acordo com método descrito para **L5** utilizando **2-TBB** (0,015 g, 0,8 mmol) e *terc*-butilamina (0,064 g, 0,8 mmol) (Esquema 10). **L8** foi isolado como um óleo amarelo claro (0,013 g, 66%). RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): 1,14 (9H, s), 1,31 (9H, s), 7,01 (1H, t, $^3J=7,5$), 7,12 (1H, d, $^3J=7,18$), 7,16 (2H, s), 8,52 (1H, dd, $^3J=1,59$ e $7,85$), 9,3 (1H, s). RMN ^{13}C (CDCl_3): 29,5, 30,7, 46,7, 57,4, 129,1, 129,4, 133,6, 139,3, 135,9. IV (ATR, cm^{-1}): 381 (f), 399 (f), 511 (f), 579 (f), 616 (f), 670 (f), 695 (f), 757 (F), 822 (f), 854 (f), 905 (f), 970 (f), 1024 (f), 1060 (f), 1165 (F), 1197 (F), 1223 (m), 1270 (f), 1364 (F), 1432 (m), 1457 (F), 1584 (f), 1645 (F), 1696 (f), 2859 (f), 2894 (f), 2960 (F), 3058 (f). ESI-HRMS (CH_3OH , m/z): 250,1623 [**L8-H**] $^+$ (calculado por $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{NS}$: 250,1629).



Esquema 10. Síntese do Ligante **L8**.

4.3.2.5 (*E*)-*N*-(2-(*tert*-butiltio)benzilideno)anilina (**L9**)

Este pré-ligante foi preparado de acordo com método descrito para **L5** utilizando 2-TBB (0,015 g, 0,8 mmol) e anilina (0,064 g, 0,8 mmol) (Esquema 11). **L9** foi isolado como um óleo amarelo claro (0,015 g, 71%). RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): 1,08 (9H, s), 7,03 (2H, m), 7,13 (1H, m), 7,20 (2H, m), 7,34 (2H, m), 7,52 (1H, td, $^3J=0,43, 1,37, 7,72$), 8,62 (1H, dd, $^3J=1,67, 7,85$), 9,5 (1H, s). RMN ^{13}C (CDCl_3): 30,5, 46,8, 121,1, 125,8, 127,9, 129,1, 129,2, 130,3, 134,3, 139,5, 140,8, 152,6, 159,9. IV (ATR, cm^{-1}): 435 (f), 500 (f), 540 (f), 692 (F), 750 (F), 801 (f), 869 (f), 905 (f), 970 (f), 1024 (F), 1096 (f), 1154 (f), 1186 (f), 1262 (f), 1357 (f), 1436 (f), 1461 (f), 1483 (f), 1580 (f), 1621 (f), 1649 (f), 1692 (f), 2852 (f), 2917 (f), 2964 (f), 3055 (f). ESI-HRMS (CH_3OH , m/z): 270,1327 [**L9**-H] $^+$ (calculado por $\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{NS}$: 270,1316).



Esquema 11. Síntese do Ligante **L9**.

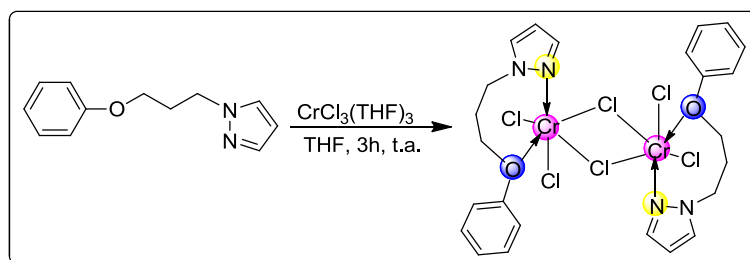
4.4 SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE CROMO (III)

4.4.1 Síntese dos complexos de Cr^{III} contendo os ligantes fenóxi-pirazol – Classe I

4.4.1.1 $\text{CrCl}_3[(3\text{-fenoxipropil})\text{pirazol}]$ (**Cr1**)

O ligante (3-fenoxipropil)pirazol (0,20g, 0,98 mmol) dissolvido em THF foi adicionado sob argônio ao aduto $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (0,33g, 0,88 mmol) (Esquema 12). A reação permaneceu sob agitação constante e temperatura ambiente (25°C) durante 3 h. Decorrido o tempo, o solvente foi totalmente evaporado e realizou-se três lavagens com éter etílico seco (3x 10 mL), resultando no complexo **Cr1** como um sólido roxo (0,29 g, 90% de rendimento).

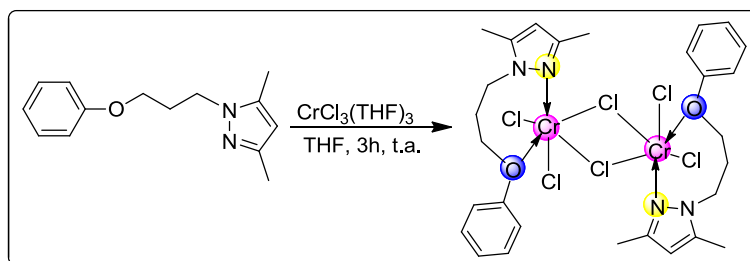
IV (ATR, cm^{-1}): 3274 (F, larga), 3119 (f), 3037 (f), 2957 (f), 2875 (f), 1626 (m), 1599 (F), 1586 (m), 1493 (F), 1472 (m), 1455 (f), 1421 (m), 1293 (f), 1266 (f), 1241 (F, larga), 1173 (m), 1152 (f), 1104 (m), 1081 (m), 1050 (m), 944 (f), 908 (f), 887 (f), 864 (f), 783 (m), 756 (F), 693 (m), 609 (m), 514 (m). ESI-HRMS (CH_3OH , m/z): 323,9888 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ (calculado por $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{CrN}_2\text{O}$: 323,9883). Análise elemental: CHN esperado – C = 40,78%, H = 4,24%, N = 7,61%; CHN obtido – C:44,02%; H:4,87%; N: 6,13%.



Esquema 12. Síntese do complexo de cromo **Cr1**.

4.4.1.2 Síntese do $\text{CrCl}_3[1-(3\text{-fenoxypropil})-(3,5\text{-dimetil-pirazol})]$ (**Cr2**)

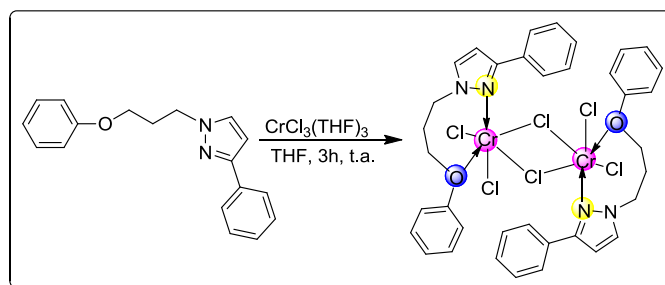
Este composto foi preparado de acordo com metodologia descrita para **Cr1** utilizando o 3,5-dimetil-1-(3-fenoxypropil)pirazol (0,20g, 0,72 mmol) e $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (0,24g, 0,65 mmol) (Esquema 13). **Cr2** foi obtido como um sólido roxo (0,25 g, 86% de rendimento). IV (ATR, cm^{-1}): 3549 (f), 3476 (f), 3412 (f), 3236 (f), 1637 (m), 1617 (m), 1599 (m), 1588 (f), 1586 (f, ombro), 1493 (m), 1472 (m), 1443 (f), 1430 (f), 1395 (f), 1384 (f), 1304 (f), 1292 (m), 1241 (m), 1214 (f), 1200 (f), 1172 (f), 1150 (f), 1081 (f), 1042 (f), 992 (m), 940 (f), 758 (m), 693 (f). ESI-HRMS (CH_3OH , m/z): 352,0201 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ (calculado por $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{CrN}_2\text{O}$: 352,0197). Análise elemental: CHN esperado – C = 43,96%, H = 4,96%, N = 7,07%; CHN obtido – C:45,42%; H:5,17%; N: 5,88%.



Esquema 13. Síntese do complexo de cromo **Cr2**.

4.4.1.3 $\text{CrCl}_3[1-(3\text{-fenoxipropil})-(3\text{-fenil-pirazol})]$ (**Cr3**)

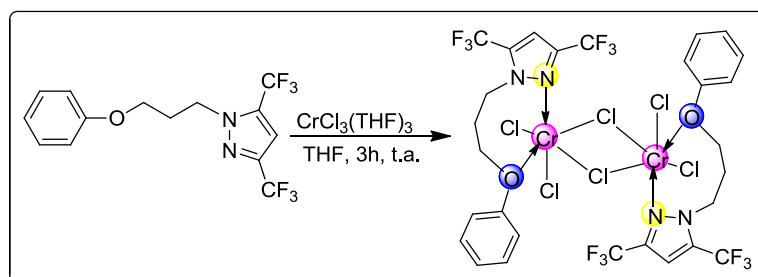
Este composto foi preparado de acordo com metodologia descrita para **Cr1** utilizando o 1-(3-fenoxipropil)-3-fenilpirazol (0,22g, 0,79 mmol) e $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (0,27 g, 0,72 mmol) (Esquema 14). A reação permaneceu sob agitação constante e temperatura ambiente (25°C) durante 3h. **Cr3** foi obtido como um sólido roxo (0,27 g, 84%). IV (ATR, cm^{-1}): 512 (f), 688 (m), 755 (m), 854 (F), 919 (f), 1011 (m), 1040 (m), 1079 (f), 1097 (f), 1171 (f), 1227 (m), 1243 (m), 1299 (f), 1339 (f), 1450 (f), 1458 (f), 1467 (f), 1492 (m), 1517 (f), 1546 (f), 1584 (f), 1600 (f), 2872 (f), 2901 (f), 2973 (f), 3240 (largo). Análise elementar: Esperado: C = 46,85%, H = 4,21%, N = 3,90%; Encontrado: C = 46,78%, H = 4,18%, N = 3,87%. ESI-HRMS (CH_3OH , m/z): 400,0201 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ (calculado por $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{CrN}_2\text{O}$: 400,0198).



Esquema 14. Síntese do complexo de cromo **Cr3**.

4.4.1.4 $\text{CrCl}_3[1-(3\text{-fenoxipropil})-3,5\text{-bis(trifluorometil)pirazol}]$ (**Cr4**)

Este composto foi preparado de acordo com metodologia descrita para **Cr1** utilizando o 1-(3-fenoxipropil)-3,5-bis(trifluorometil)-1H-pirazol (0,22g, 0,65 mmol) e $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (0,22 g, 0,59 mmol) (Esquema 15). **Cr4** foi obtido como sólido roxo (0,26 g, 87%). IV (ATR, cm^{-1}): 3550 (m), 3288 (F), 2980 (f), 2959 (f), 2937 (f), 2939 (f), 2905 (f), 2879 (f), 1620 (m), 1458 (m), 1446 (f), 1362 (f), 1343 (f), 1303 (f), 1247 (f), 1194 (f), 1177 (f), 1044 (m), 1014 (F), 923 (f), 858 (F), 688 (f), 671 (f), 448 (m). ESI-HRMS (CH_3OH , m/z): 390,0259 $[\text{M}-3\text{Cl}]^+$ (calculado por $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{CrF}_6\text{N}_2\text{O}$: 390,2443).

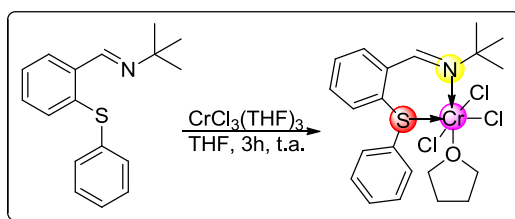


Esquema 15. Síntese do complexo de cromo **Cr4**.

4.4.2 Síntese dos complexos de Cr^{III} contendo os ligantes imina-tioéter – Classe II

4.4.2.1 CrCl₃[(E)-2-metil-N-(2-(feniltio)benzilideno)propan-2-amina] (Cr5)

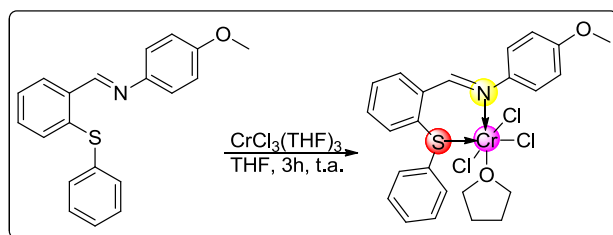
Este composto foi preparado de acordo com metodologia descrita para Cr1 utilizando o (E)-2-metil-N-(2-(feniltio)benzilideno)propan-2-amina] (0,20 g, 0,74 mmol) e CrCl₃(THF)₃ (0,27 g, 0,74 mmol) (Esquema 16). A reação permaneceu sob agitação constante e temperatura ambiente (25°C) durante 3h. Cr5 foi obtido como um sólido marrom (0,33 g, 91%). IV (ATR, cm⁻¹): 512 (f), 576 (f), 689 (F), 757 (F), 850 (F), 919 (f), 1009 (m), 1041 (m), 1082 (f), 1095 (f), 1173 (f), 1227 (m), 1241 (m), 1277 (f), 1302 (f), 1338 (f), 1425 (f), 1447 (f), 1465 (f), 1493 (m), 1518 (f), 1547 (f), 1583 (f), 1597 (f), 2875 (f), 2971 (f), 3254 (larga). ESI-HRMS (CH₃OH, m/z): 463,0591 [Cr-Cl]⁺ (calculado por C₂₁H₂₇Cl₂CrNOS: 463,0596).



Esquema 16. Síntese do complexo de cromo Cr5.

4.4.2.2 CrCl₃[(E)-4-metoxi-N-(2-(feniltio)benzilideno)anilina] (Cr6)

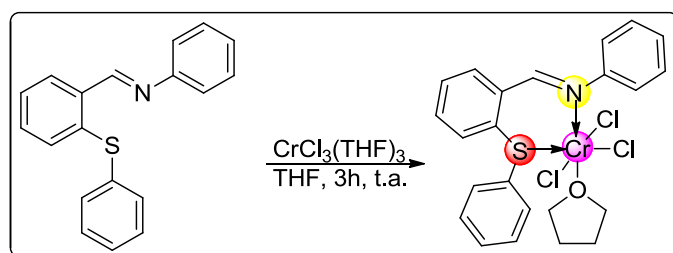
Este composto foi preparado de acordo com metodologia descrita para Cr1 utilizando o (E)-4-metoxi-N-(2-(feniltio)benzilideno)anilina (0,31 g, 0,97 mmol) e CrCl₃(THF)₃ (0,36 g, 0,97 mmol) (Esquema 17). Cr6 foi obtido como um sólido marrom (0,32 g, 62%). IV (ATR, cm⁻¹): 458 (f), 503 (m), 670 (f), 689 (m), 747 (m), 824 (m), 862 (f), 916 (f), 1020 (m), 1117 (f), 1126 (f), 1171 (m), 1197 (f), 1257 (F), 1303 (f), 1405 (f), 1438 (f), 1456 (f), 1473 (f), 1506 (F), 1558 (ombro), 1579 (m), 1601 (f), 1643 (f), 1674 (f), 1690 (f), 2932 (f), 2963 (f), 3045 (f), 3100 (largo). ESI-HRMS (CH₃OH, m/z): 458,9914 [MH₂O-Cl]⁺ (calculado por C₂₀H₁₉Cl₂CrNO₂S: 458,9919).



Esquema 17. Síntese do complexo de cromo Cr6.

4.4.2.3 $\text{CrCl}_3[(E)\text{-N-(2-(feniltio)benzilideno)anilina}]$ (**Cr7**)

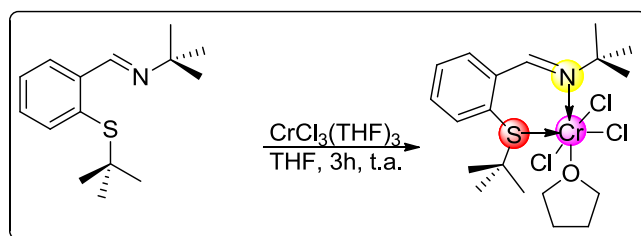
Este composto foi preparado de acordo com metodologia descrita para **Cr1** utilizando o (E)-N-(2-(feniltio)benzilideno)anilina (0,23 g, 0,79 mmol) e $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (0,29 g, 0,79 mmol) (Esquema 18). **Cr7** foi obtido como um sólido marrom (0,30 g, 74%). IV (ATR, cm^{-1}): 444 (f), 505 (f), 525 (f), 5771 (f), 614 (f), 691 (F), 752 (F), 803 (f), 874 (f), 997 (f), 1023 (F), 1046 (F), 1112 (ombro), 1152 (f), 1176 (f), 1227 (f), 1261 (f), 1437 (m), 1469 (m), 1493 (F), 1554 (m), 1578 (m), 1600 (F), 1627 (ombro), 2871 (largo), 3318 (largo). ESI-HRMS: 428,0912 (CH_3OH , m/z): $[\text{MH}_2\text{O}-\text{Cl}]^+$ (calculado por $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{CrNOS}$: 428,0912).



Esquema 18. Síntese do complexo de cromo **Cr7**.

4.4.2.4 $\text{CrCl}_3[(E)\text{-N-(2-(terc-butiltio)benzilideno)-2-metilpropan-2-amina}]$ (**Cr8**)

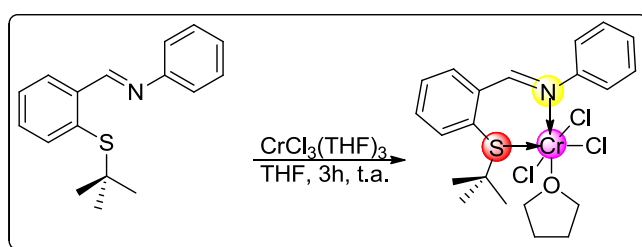
Este composto foi preparado de acordo com metodologia descrita para **Cr1** utilizando o (E)-N-(2-(terc-butiltio)benzilideno)-2-metilpropan-2-amina (0,14 g, 0,56 mmol) e $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (0,21 g, 0,56 mmol) (Esquema 19). A reação permaneceu sob agitação constante e temperatura ambiente (25°C) durante 3h. **Cr8** foi obtido como um sólido marrom (0,21 g, 78%). IV (ATR, cm^{-1}): 489 (f), 501 (f), 759 (m), 864 (m), 929 (m), 986 (f), 1013 (f), 1036 (f), 1161 (f), 1190 (f), 1299 (f), 1363 (f), 1379 (f), 1404 (f), 1422 (f), 1456 (f), 1472 (ombro), 1560 (ombro), 1578 (f), 1613 (f), 1656 (f), 1690 (ombro), 2863 (f), 2971 (f), 3157 (largo). ESI-HRMS (CH_3OH , m/z): 443,0908 $[\text{M}-\text{Cl}]^+$ (calculado por $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{Cl}_2\text{CrNOS}$: 443,0909).



Esquema 19. Síntese do complexo de cromo **Cr8**.

4.4.2.5 $\text{CrCl}_3[(E)\text{-N-(2-(terc-butiltio)benzilideno)anilina} (\mathbf{Cr9})$

Este composto foi preparado de acordo com metodologia descrita para **Cr1** utilizando o (E)-N-(2-(terc-butiltio)benzilideno)anilina (0,19 g, 0,70 mmol) pré-dissolvido em THF foi adicionado sob argônio ao aduto $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (0,26 g, 0,70 mmol) (Esquema 20). **Cr9** foi obtido como um sólido marrom (0,29 g, 84%). IV (ATR, cm^{-1}): 470 (f), 481 (f), 499 (f), 540 (f), 575 (f), 616 (f), 638 (f), 687 (f), 757 (m), 926 (F), 985 (m), 1028 (f), 1160 (f), 1188 (f), 1261 (f), 1295 (f), 1318 (f), 1361 (f), 1400 (ombro), 1429 (f), 1455 (f), 1472 (f), 1493 (f), 1577 (f), 1600 (f), 1619 (f), 1646 (f), 1693 (f), 2917 (f), 2959 (f), 3007 (f), 3361 (largo). ESI-HRMS (CH_3OH , m/z): 405,9886 $[\text{M-tBuCl}]^+$ (calculado por $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{CrNOS}$: 405,9891).



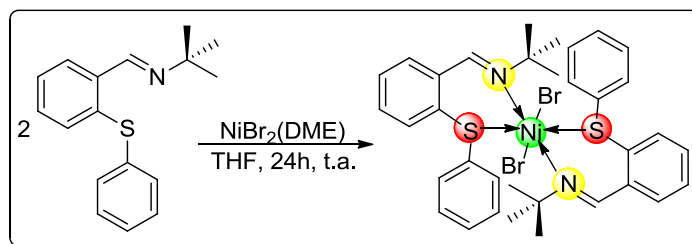
Esquema 20. Síntese do complexo de cromo **Cr9**.

4.5 SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE NIQUEL (II)

4.5.1 Síntese dos complexos de Ni^{II} contendo os ligantes imina-tioéter

4.5.1.1 $\text{NiBr}_2[(E)\text{-2-metil-N-(2-(feniltio)benzilideno)propan-2-amina} (\mathbf{Ni1})$

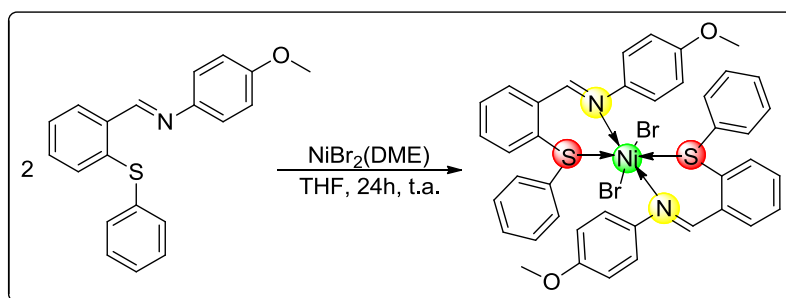
Uma solução do ligante (E)-2-metil-N-(2-(feniltio)benzilideno)propan-2-amina (0,23 g, 0,85 mmol) em THF (7 mL) foi adicionada, sob argônio e sob agitação, à uma solução de $\text{NiBr}_2(\text{DME})$ (0,26 g, 0,85 mmol) em THF (8 mL). A solução resultante permaneceu sob agitação à 25°C por 24 h. Decorrido o tempo de reação, retirou-se a solução sobrenadante e o sólido formado foi lavado com éter etílico (2x 10 mL) e THF (2x 10 mL). **Ni1** foi obtido como um sólido marrom (0,24 g, 37%). IV (ATR, cm^{-1}): 401 (f), 417 (f), 433 (f), 459 (f), 526 (m), 607 (f), 688 (F), 739 (F), 748 (F), 801 (m), 873 (m), 1000 (f), 1025 (f), 1048 (F), 1178 (f), 1231 (f), 1395 (f), 1434 (m), 1470 (m), 1494 (m), 1575 (m), 1600 (m), 1631 (ombro), 2965 (f), 3229 (larga). ESI-HRMS (CH_3OH , m/z): 338,0540 $[\text{MH-Br}]^{2+}$ (calculado por $[\text{C}_{34}\text{H}_{39}\text{BrN}_2\text{NiS}_2]^{2+}$: 338,0546).



Esquema 21. Síntese do complexo de níquel **Ni1**.

4.5.1.2 $NiBr_2[(E)\text{-}4\text{-metoxi-N-(2-(feniltio)benzilideno)anilina}]$ (**Ni2**)

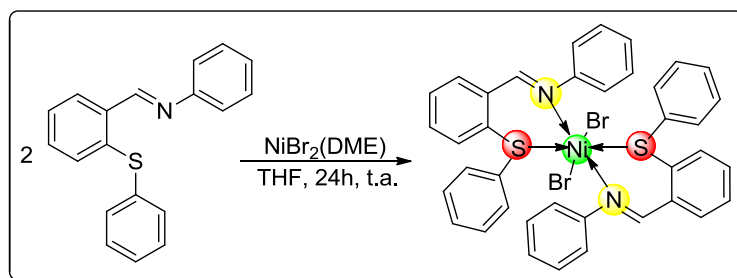
Este composto foi preparado de acordo com metodologia descrita para **Ni1** utilizando o ligante (E)-4-metoxi-N-(2-(feniltio)benzilideno)anilina (0,26 g, 0,81 mmol) e $NiBr_2(DME)$ (0,25 g, 0,81 mmol) (Esquema 22). **Ni2** foi obtido como um sólido marrom (0,32 g, 46 %). IV (ATR, cm^{-1}): 510 (m), 600 (m), 733 (F), 750 (F), 783 (f), 855 (m), 959 (f), 1035 (m), 1090 (f), 1138 (m), 1311 (f), 1354 (m), 1399 (m), 1442 (f), 1459 (f), 1551 (f), 1625 (m), 1642 (F), 1723 (f), 2757 (f), 2864 (f), 2981 (f), 3082 (f), 3112 (f), 3146 (m). ESI-HRMS (CH_3OH , m/z): 388,0336, $[MH-Br]^{2+}$ (calculado por $[C_{40}H_{35}Br_1N_2NiO_2S_2]^{2+}$: 388,0338).



Esquema 22. Síntese do complexo de níquel **Ni2**.

4.5.1.3 Síntese do $NiBr_2[(E)\text{-}N-(2-(feniltio)benzilideno)anilina]$ (**Ni3**)

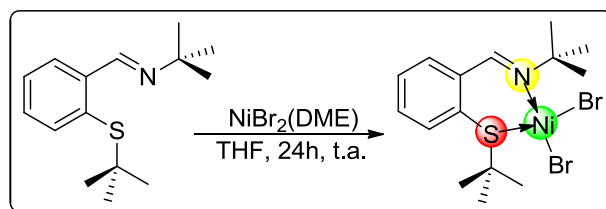
Este composto foi preparado de acordo com metodologia descrita para **Ni1** utilizando o ligante (E)-N-(2-(feniltio)benzilideno)anilina (0,18 g, 0,62 mmol) e $NiBr_2(DME)$ (0,19 g, 0,62 mmol) (Esquema 23). **Ni3** foi obtido como um sólido marrom (0,13 g, 27%). IV (ATR, cm^{-1}): 509 (f), 528 (f), 612 (f), 689 (F), 753 (F), 800 (m), 874 (m), 913 (f), 1026 (F), 1039 (F), 1052 (F), 1156 (f), 1174 (f), 1222 (f), 1394 (f), 1435 (f), 1472 (m), 1492 (F), 1576 (m), 1599 (F), 1710 (f), 2876 (f), 2928 (f), 2966 (f), 3054 (f), 3319 (f). ESI-HRMS (CH_3OH , m/z): 358,0239 $[MH-Br]^{2+}$ (calculado por $[C_{38}H_{31}BrN_2NiS_2]^{2+}$: 358,0233).



Esquema 23. Síntese do complexo de níquel **Ni3**.

4.5.1.4 Síntese do $NiBr_2[(E)-N-(2-(\text{terc-butiltio})\text{benzilideno})-2\text{-metilpropan-2-amina}]$ (**Ni4**)

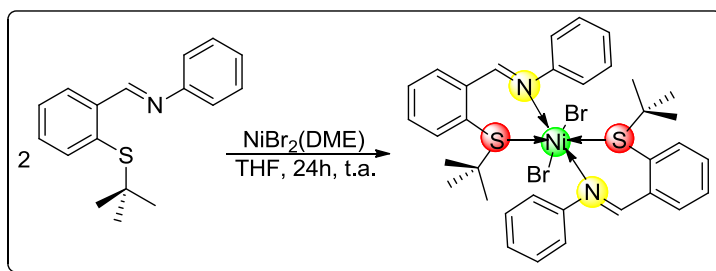
Este composto foi preparado de acordo com metodologia descrita para **Ni1** utilizando o ligante (E)-N-(2-(terc-butiltio)benzilideno)-2-metilpropan-2-amina (0,22 g, 0,88 mmol) e $NiBr_2(DME)$ (0,27 g, 0,88 mmol) (Esquema 24). **Ni4** foi obtido como um sólido roxo (0,30 g, 83%). IV (ATR, cm^{-1}): 519 (f), 541 (f), 554 (f), 565 (f), 609 (f), 637 (f), 723 (f), 758 (F), 821 (f), 920 (f), 968 (f), 1040 (f), 1156 (F), 1184 (m), 1212 (f), 1243 (f), 1298 (f), 1366 (f), 1399 (f), 1460 (f), 1478 (f), 1502 (f), 1583 (m), 1626 (m), 1657 (f), 1690 (f), 2483 (f), 2583 (f), 2692 (f), 2794 (f), 2892 (f), 2919 (f), 2971 (F), 3338 (largo). ESI-HRMS (CH_3OH , m/z): 386,0083, $[M-Br]^+$ (calculado por $C_{15}H_{23}BrNNiS$: 386,0088).



Esquema 24. Síntese do complexo de níquel **Ni4**.

4.5.1.5 Síntese do $NiBr_2[(E)-N-(2-(\text{terc-butiltio})\text{benzilideno})\text{anilina}]$ (**Ni5**)

Este composto foi preparado de acordo com metodologia descrita para **Ni1** utilizando o ligante (E)-N-(2-(terc-butiltio)benzilideno)anilina (0,33 g, 1,22 mmol) e $NiBr_2(DME)$ (0,37 g, 1,22 mmol) (Esquema 25). **Ni5** foi obtido como um sólido marrom (0,43 g, 47%). IV (ATR, cm^{-1}): 510 (m), 526 (f), 572 (f), 759 (m), 917 (f), 968 (f), 1036 (f), 1155 (m), 1187 (m), 1213 (f), 1243 (f), 1260 (f), 1297 (f), 1364 (m), 1402 (f), 1458 (f), 1473 (f), 1502 (f), 1583 (m), 1628 (F), 1654 (f), 1693 (f), 2029 (f), 2483 (f), 2580 (f), 2695 (f), 2793 (f), 2890 (f), 2960 (F), 3021 (f), 3341 (largo). ESI-HRMS (CH_3OH , m/z): 338,0550 $[MH-Br]^{2+}$ (calculado por $[C_{34}H_{39}BrN_2NiS_2]^{2+}$: 338,0546).



Esquema 25. Síntese do complexo de níquel Ni5.

4.6 PROCEDIMENTO GERAL DE OLIGOMERIZAÇÃO DE ETILENO

As reações de oligomerização foram realizadas no reator Parr 4843 de 100 mL de parede dupla de aço inoxidável (Figura 63) equipado com agitação mecânica, controle interno de temperatura e alimentação contínua de etileno. O reator Parr foi deixado a 120 °C por 5 horas antes de cada corrida, e então resfriado sob vácuo por 50 min. O catalisador foi pesado sob atmosfera inerte. Foram adicionados quantidade apropriada de cocatalisador e o tolueno (40 mL) no reator, sendo colocado para aquecer até a temperatura de reação desejada (padrão para níquel: 30 °C, padrão para cromo: 80 °C). Com a temperatura estável, adicionou-se o catalisador suspenso/solubilizado em 10 mL de tolueno no reator. O reator é pressurizado e a pressão e agitação de 500 rpm são mantidas constantes. Os padrões de tempo de reação utilizados foram de 15 minutos e 20 minutos para cromo e níquel, respectivamente. Atingido o tempo de reação, o reator é resfriado a -70 °C, onde o mesmo é despressurizado, seguido pela adição de 1 mL de etanol acidificado (HCl 1%). O produto foi analisado quantitativamente por cromatografia gasosa (GC), utilizando cicloexano como padrão interno.



Figura 63. Reator Parr 4843.

4.7. ANÁLISE DOS PRODUTOS

4.7.1. Análise dos Oligômeros

Os oligômeros formados foram analisados quantitativamente por cromatografia gasosa (CG), no instrumento Agilent 7890A (Figura 64) com uma coluna capilar Petrocol HD (metil silicone, 100 m de comprimento, 0,25 mm i.d., espessura do filme de 0,5 μm) operando a 36 $^{\circ}\text{C}$ por 15 min e aquecimento de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 250 $^{\circ}\text{C}$, utilizando detector FID (Flame Ionization Detector) com EPC (Electronic Pneumatics Control); cicloexano foi usado como padrão interno. As temperaturas do injetor e do detector foram fixadas em 250 $^{\circ}\text{C}$.



Figura 64. Cromatógrafo Agilent 7890A.

4.7.2. Caracterização dos Polímeros

4.7.2.1. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Através do DSC, foram determinadas as temperaturas de fusão (T_m), cristalização (T_c) e cristalinidade dos polímeros utilizando um calorímetro diferencial modelo DSC 2010, da TA Instruments. Os termogramas foram obtidos, sob fluxo de nitrogênio de 70 ± 5 mL/min, empregando uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, realizando-se dois ciclos de 40 até 180 $^{\circ}\text{C}$. Os valores da temperatura de fusão e cristalização foram obtidos após a segunda corrida de aquecimento, porque a análise dos resultados dos primeiros ciclos traduzem a história térmica do polímero. Através do ponto mínimo da curva calorimétrica pode-se determinar a temperatura de fusão do polímero. Os pontos da linha de base que delimitaram as áreas integradas foram arbitrados em cada caso. A cristalinidade do polímero obtido foi calculada segundo a equação:

$$X_c = \Delta H_f / \Delta H_{f^0}$$

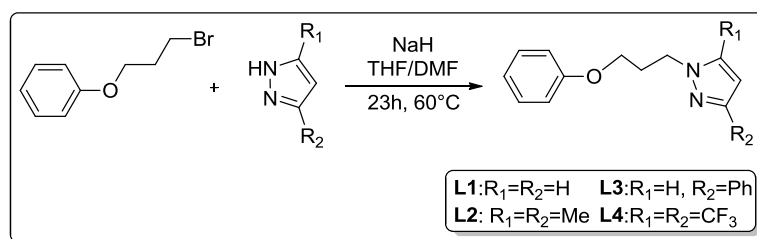
Onde X_c representa o teor de cristalinidade, ΔH_f o calor de fusão da amostra (área da curva endotérmica) e ΔH_{f^0} o calor de fusão de um polietileno completamente cristalino (286,6 J/g).⁶²

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES E DOS COMPLEXOS DE Cr^{III} CONTENDO LIGANTES BIDENTADOS DO TIPO FENÓXI-PIRAZOL E USO NA OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO

5.1.1 Síntese e caracterização dos ligantes bidentados fenóxi-pirazol (L1-L4)

Esta classe de ligantes bidentados do tipo fenóxi-pirazol (NO) foi sintetizada por uma reação de substituição nucleofílica (S_N2), onde o pirazol (nucleófilo) é desprotonado por uma solução de hidreto de sódio em THF/DMF (50/50), seguido pela reação com 1-(3-bromopropoxi)benzeno (Esquema 26). O ataque nucleofílico é realizado por um dos nitrogênios do pirazol, no carbono mais eletrofílico contendo o bromo, o qual é eliminado facilmente, por ser um bom grupo de saída (LG).



Esquema 26. Síntese dos ligantes bidentados fenóxi-pirazol.

Ao final da reação (esquema 25), o solvente foi totalmente evaporado e o óleo resultante foi analisado em um CG/MS e por cromatografia em camada delgada. Os produtos na forma de líquidos amarelados foram obtidos com rendimentos entre 60 e 85%. O menor rendimento encontrado (60%), utilizando 3-fenilpirazol, deve estar associado a uma migração da carga negativa de um nitrogênio para outro nitrogênio do anel pirazol, resultado em uma mistura de dois produtos diferentes (3-Ph-pirazol e 5-Ph-pirazol). Para este caso, o **L3** foi purificado utilizando coluna cromatográfica em sílica e hexano/acetato de etila/trietilamina (95/4/1) como fase móvel. Estes ligantes bidentados (**L1-L4**) foram caracterizados por análise elementar, CG-MS, espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C (RMN), espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) e espectroscopia na região do infravermelho (IV).

Através dos espectros na região do infravermelho dos ligantes (**L1-L4**) observa-se os principais estiramentos relativo aos grupos funcionais os quais podem ser melhor visualizados na Tabela 2.

Tabela 2. Estiramentos das principais ligações na região do infravermelho dos ligantes **L1-L4**.

| Ligante | Estiramentos (cm ⁻¹) | | | |
|-----------|----------------------------------|------|-------------------|-------------------|
| | C _{ar} -O-C | N-N | C=N _{ar} | C=C _{ar} |
| L1 | 1041 | 1082 | 1586 | 1600 |
| L2 | 1038 | 1079 | 1588 | 1600 |
| L3 | 1042 | 1078 | 1587 | 1599 |
| L4 | 1043 | 1076 | 1589 | 1600 |

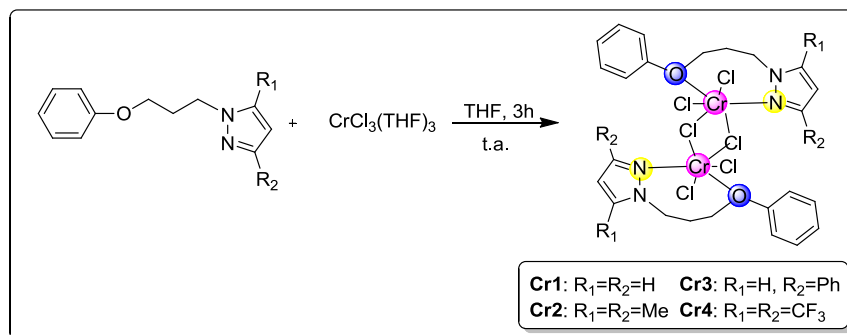
Os espectros de RMN de ¹H indicaram a formação dos ligantes, principalmente pelo deslocamento do pico da então ligação RH₂C-Br (3,58 ppm) para campo mais alto, característico da ligação RH₂C-Pz (**L1**: 3,87; **L2**: 3,88; **L3**: 3,89; **L4**: 4,40 ppm). Além disso, observa-se que o pico referente aos hidrogênios da posição 4 dos anéis pirazóis sofrem um deslocamento quando formou-se os compostos (5,77-6,49 ppm). Os outros picos foram devidamente atribuídos bem como suas integrais, de forma que todos os RMNs realizados corresponderam ao esperado (Anexos). Os espectros de RMN ¹³C, observa-se o pico característico do carbono 4 do anel pirazol na região entre 102,3 – 105,9 ppm.

5.1.2 Síntese e caracterização dos complexos de Cr^{III} com os ligantes fenóxi-pirazol (Cr1-Cr4).

Estudos anteriores envolvendo os complexos de Ni^{II} contendo os ligantes bidentados fenóxi-pirazol tem mostrado que esta classe de pré-catalisadores promove a dimerização seletiva do etileno associado a altas atividades.^{10a,63} Desta forma, os bons resultados obtidos motivaram os estudos desta classe de ligantes para a síntese de pré-catalisadores de Cr^{III} e aplicação no processo de oligomerização seletiva, particularmente para a produção de α-C₆ e α-C₈.

Os pré-catalisadores de cromo foram sintetizados através da reação do ligante (**L1-L4**) com CrCl₃(THF)₃ em THF à temperatura ambiente por 3 h (Esquema 27). Estes complexos foram obtidos como sólidos roxos e com rendimentos bons (84-90%). Estes complexos foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho (IV), ESI-

HRMS, espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis). Devido à alta instabilidade destes complexos ao O₂ e H₂O, somente foi possível obter resultado satisfatório de CHN para o complexo **Cr3**. As análises de ressonância magnética nuclear não foram possíveis devido à natureza paramagnética destes compostos de cromo (III).



Esquema 27. Síntese dos complexos de Cr^{III} com ligantes fenóxi-pirazol.

A análise dos espectros vibracionais na região do infravermelho indica a modificação ou não do ambiente químico do pré-ligante antes e posterior a coordenação deste ao centro metálico. Esta análise deve ser cautelosa, pois muitos estiramentos são de difícil atribuição e estão em regiões bastante complexas, onde há muitos estiramentos com forma e intensidades semelhantes.

Uma maior força de ligação é esperada para os grupos funcionais das moléculas do pré-ligante, tendo em vista que, quando coordenados a um centro metálico os heteroátomos dos ligantes doam uma densidade eletrônica para o metal diminuindo a força da ligação.⁶⁴ Uma ligação C=N terá um número de onda maior do que uma ligação C=N---M já que esta última apresenta um caráter entre uma ligação simples e dupla.

Entretanto é importante salientar que existem alguns relatos na literatura onde se observa um aumento no número de onda referente ao estiramento C=N após a coordenação frente ao centro metálico.^{10a,63} Neste caso, o ligante, por efeito dos substituintes doadores de elétrons, apresenta capacidade suficiente para doar densidade eletrônica necessária para que a ligação enfraquecida (por ter doado elétrons ao metal) não se torne mais fraca, mas de alguma forma compense a densidade eletrônica doada ao metal. Isso deve influenciar a absorção de outros grupos, não coordenados.

Para Cr2, temos dois grupos doadores em posições adjacentes aos nitrogênios destas ligações C-N, as metilas conseguem doar por hiperconjugação a densidade necessária para que as ligações enfraquecidas pela coordenação permaneçam fortes.

A atribuição de bandas para estas moléculas (**L1-L4**, **Cr1-Cr4**) é bastante complexa, tendo em vista a grande quantidade de picos. Podemos dizer que há uma perturbação do ambiente ligante quando os compostos **Cr1-Cr4** são formados. A análise de espectros de infravermelho são muitas vezes complexas, impossibilitando a identificação de alguns picos.

A análise dos espectros de massas de alta resolução permite-nos racionalizar aspectos sobre a estrutura dos complexos sintetizados. Para o caso de complexos de cromo (III) envolvendo ligantes bidentados e assumindo uma geometria octaédrica ao redor do átomo metálico, duas possibilidades estruturais podem ocorrer:

i) formação de uma espécie monomérica contendo além do ligante, três ligantes cloretos e uma molécula de THF coordenados ao átomo de cromo;

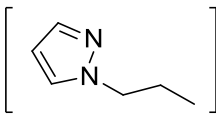
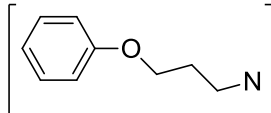
ii) formação de uma espécie dimérica contendo além do ligante, dois ligantes cloretos terminais e dois ligantes cloretos em ponte coordenados ao átomo de cromo, sendo que neste caso não há a coordenação de moléculas de THF;

Nos espectros de massas de alta resolução, não foi observado nenhuma perda de THF ou nenhum pico de íon molecular relacionado à espécie $[\text{CrLCl}_2\text{THF}]^+$ o que indica claramente a não formação de espécies monoméricas. Com exceção de **Cr4**, o qual apresentou um comportamento atípico os outros três complexos apresentaram um pico de íon molecular do tipo $[\text{CrLCl}_2]^+$ sugerindo que a interação destes ligantes bidentados com o aduto de cromo promove a formação de espécies diméricas. Um comportamento anômalo foi observado para **Cr4**, o qual apresenta o cromo mais eletropositivo, em consequência da presença de dois grupos eletroretiradores de elétrons (CF_3) no anel pirazol. Para este caso, o pico relativo ao íon molecular $[\text{LCrCl}_2]^+$ não foi observado, mas sim o pico referente à espécie $[\text{LCr}]^+$. Resultados similares foram reportados anteriormente no caso de complexos de cromo (III) contendo ligantes diiminas.⁶⁵ Esse comportamento pode ser explicado levando-se em consideração a não estabilização do metal pelo ligante, como já citado anteriormente, o ligante não doa uma quantidade significativa de densidade eletrônica para o centro metálico pois tem substituintes muito eletroretiradores. Isso acarreta que, com a energia do *electrospray*,

a espécie seja facilmente reduzida de Cr^{III} para Cr^{I} , o primeiro uma espécie d^3 , o segundo d^5 , deixando o complexo mais estável.

Os espectros de massas dos quatro complexos apresentam padrões de picos similares, e com vários picos de m/z iguais. Isso é característico de complexos que pertencem a uma mesma classe de ligantes, como é o caso. A Tabela 3 apresenta as fragmentações de maior importância e que nos ajudaram a identificar os complexos formados e que são comuns a todos. Outros picos como $m/z = 113, 185, 187, 217$ também são notados nos espectros, porém não foi possível identificar a fragmentação correspondente. Adicionalmente, observou-se perda de $m/z = 36$, a qual indica a formação de HCl .

Tabela 3. Principais fragmentos obtidos por ESI-HRMS.

| | |
|--|-------------|
|  | $m/z = 109$ |
|  | $m/z = 149$ |
| L1 + H⁺ | $m/z = 203$ |
| L2 + H⁺ | $m/z = 231$ |
| L3 + H⁺ | $m/z = 279$ |

Os dois primeiros fragmentos mostrados na Tabela 3 são comuns a todos os complexos. Estes dados indicam que o ligante está presente nos sistemas estudados, e assim, que houve a coordenação dos ligantes frente ao átomo de cromo. Com exceção de **Cr4**, para cada complexo **Cr1-Cr3**, o pico correspondente a forma protonada do ligante ($\text{L} + \text{H}^+$) foi observado.

Portanto, neste trabalho, formou-se com esta classe de ligantes bidentados fenóxi-pirazol, complexos diméricos com dois cloros em ponte, ligando os dois átomos de cromo (III). Não é possível identificar o íon molecular da forma dimérica, pois a interação que forma este sistema dimérico é muito fraca, uma ligação 3 centros 2 elétrons similar à β -interação de hidrogênio sendo que a quebra deste sistema dimérico pode acontecer pela simples solvatação dos complexos em soluções, os quais abaixam sua energia livre. As ligações em ponte com

cloretos, metilas e hidretos entre outras são bastante comuns para estes tipos de sistemas pois completa o octaedro, e ainda confere uma simetria a molécula sendo que o ponto central entre os dois cloros em ponte forma um eixo de simetria C_2 (Figura 65).⁶⁶

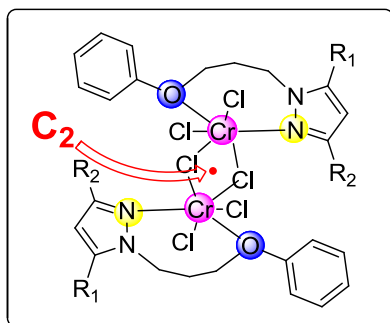


Figura 65. Ponto de simetria entre os cloros em ponte.

O espectro eletrônico de compostos organometálicos fornece dados complementares para análise da estrutura e informações interessantes sobre parâmetros de campo, como o $10Dq$, parâmetro de *Racah* (B e C). Para complexos de metais de transição com poucos elétrons d , como para Cr^{III} , d^3 , a análise dos espectros eletrônicos é mais simples quando comparada à sistemas com maior quantidade de elétrons do metal.

Além das bandas na região do ultravioleta, que são atribuídas a transições de carga ligante-metal ou metal-ligante e são bastante intensas, podemos ver quatro diferentes bandas de intensidades menores. Estas bandas são as excitações de elétrons do orbital t_{2g} não ligante com caráter predominantemente do metal para orbitais mais energéticos (transições $d-d$) como e_g antiligante. Estas transições $d-d$ são permitidas por spin, porém proibidas por Laporte. Ou seja, três transições deveriam ser observadas no espectro eletrônico, uma delas está sobreposta com as bandas de TC e é de difícil observação, nota-se apenas ombros no espectro (295-302 nm) outras três aparecem entre 491-495 nm e outra entre 681-686 nm. A quarta banda observada é referente a uma transição proibida por spin e por Laporte e sua intensidade é muito menor que as outras transições $d-d$ 711-722 nm.

A Figura 66 mostra o espectro eletrônico dos quatro complexos sintetizados por este trabalho. O espectro foi obtido utilizando uma concentração de $10 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em THF em cubeta de quartzo com 10 mm de caminho ótico.

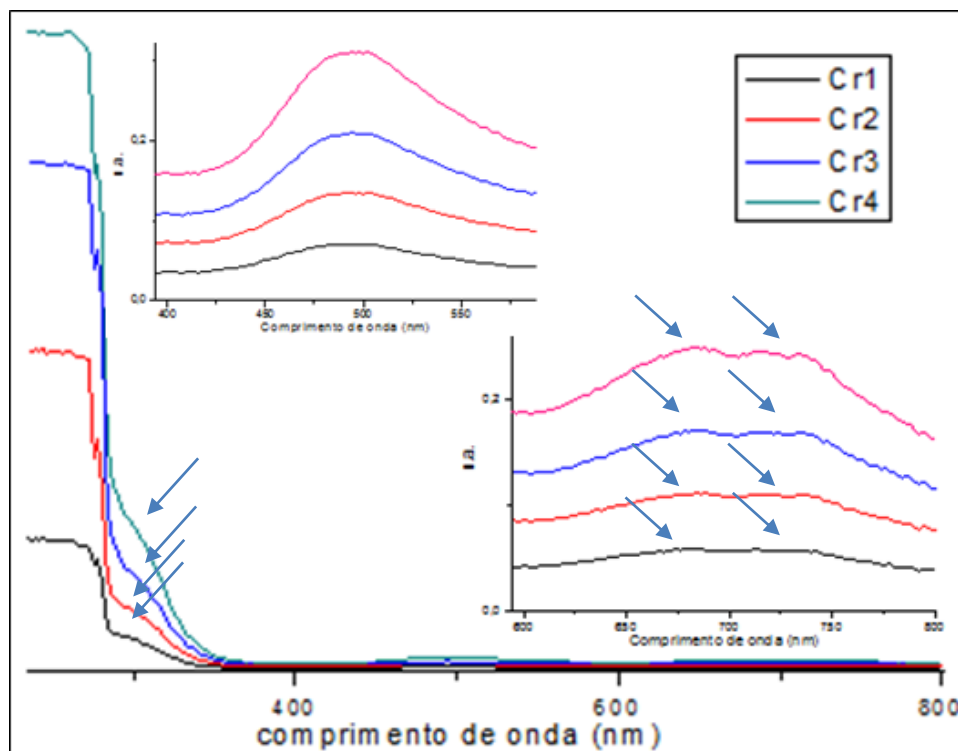


Figura 66. Espectros eletrônicos dos pré-catalisadores **Cr1-Cr4**.

As transições *d-d* observadas na Figura 66 são: ${}^4T_{2g}(P) \leftarrow {}^4A_{2g}(F)$, ${}^4T_{2g}(F) \leftarrow {}^4A_{2g}(F)$, ${}^4T_{1g}(F) \leftarrow {}^4A_{2g}(F)$ e por último uma banda proibida por spin e por Laporte ${}^2E_g(G) \leftarrow {}^4A_{2g}(F)$. A Tabela 4 apresenta os valores das transições dos espectros eletrônicos UV-Vis e de outros parâmetros de campo calculados a partir destes. O espectro eletrônico UV-Vis de complexos de Cr^{III} é relativamente simples de ser interpretado e através deste pode-se determinar o valor de $10Dq$ como sendo a primeira transição permitida observada no espectro (menos energética) a qual corresponde a excitação de um elétron do subnível t_{2g} para o subnível e_g .^{67,68,70a}

Tabela 4. Parâmetros de campo ligante para **Cr1-Cr4**.

| Complexo | ν_1 (nm) (cm^{-1}) | ν_2 (nm) (cm^{-1}) | ν_3 (nm) (cm^{-1}) | ν_4 (nm) (cm^{-1})* | Dq (cm^{-1}) | B ¹ (cm^{-1}) | C ² (cm^{-1}) | β ³ | g ⁴ |
|------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------|--|--|----------------------|----------------|
| Cr1 | 295 33.898 | 491 20.366 | 681 14.534 | 712 14.044 | 1.453 | 800 | 3200 | 0,87 | 1,95 |
| Cr2 | 301 33.222 | 492 20.325 | 686 14.577 | 722 13.850 | 1.457 | 572 | 2288 | 0,62 | 1,95 |
| Cr3 | 302 33.112 | 493 20.293 | 682 14.662 | 720 13.888 | 1.466 | 555 | 2220 | 0,60 | 1,95 |
| Cr4 | 299 33.444 | 495 20.202 | 683 14.641 | 711 14.064 | 1.464 | 547 | 2188 | 0,59 | 1,95 |

* transição proibida por spin, ¹ calculado por $B = \frac{2(\nu_1)^2 - (3\nu_1\nu_2) + (\nu_2)^2}{15\nu_2 - 27\nu_1}$, ² $C = 4B$, ³ calculado por $\beta = \frac{B_{\text{complexo}}}{B_{\text{íon livre}}}$, onde $B_{\text{íon livre Cr(III)}} = 918 \text{ cm}^{-1}$, ⁴ calculado por $g = 2.0023 - \frac{8l}{10Dq}$, onde l é a constante do acoplamento spin-orbita ($l = 92 \text{ cm}^{-1}$).

Em estudos envolvendo complexos de cromo (III), usualmente assume-se uma geometria octaédrica ao redor do centro metálico, sendo que nestes casos estes complexos podem ter diferentes grupos pontuais como, D_{4h} , C_{2v} , entre outros. Quando há a perda de simetria, as transições $d-d$ começam a ser mais visíveis (mais intensas), pois a quebra de altas simetrias resulta no aparecimento de transições não permitidas por Laporte (g para u e u para g). Neste caso, as bandas ν_l aparecem com maior intensidade com relação às outras transições $d-d$ observadas. Ou seja, níveis t_{2g} e e_g , antes triplamente e duplamente degenerados, respectivamente em simetria O_h acabam se desdobrando em níveis energeticamente não degenerados, criando novos níveis e portanto novas bandas no espectro eletrônico.

O parâmetro de Racah (B) demonstram as repulsões intereletrônicas. Elas são menores nos complexos que no íon livre (Cr^{III} , $B_{\text{íon livre}} = 918 \text{ cm}^{-1}$) devido a deslocalização dos elétrons do metal para os orbitais moleculares que estão sobre o metal e sobre o ligante. O parâmetro B também mostra uma medida de covalência, ou seja, o quanto esses elétrons estão compartilhados entre metal e ligante. Essa expansão da nuvem eletrônica é conhecida com efeito nefelauxético (β) e quanto menor seu valor maior a deslocalização de elétrons do metal nos ligantes e conseqüentemente um caráter covalente mais significativo.^{67,68}

Analisando os resultados obtidos e mostrados na Tabela 4, β aumenta para **Cr1>Cr2>Cr3>Cr4**, mostrando que o ligante com dois substituintes fortemente retiradores

de elétrons, acabada tendo um caráter covalente maior, atraindo mais os elétrons do metal para OM que estão sobre o ligante. Para **Cr1** não há substituintes e vemos um valor muito acima de B e β . A falta de substituintes afeta a covalência do complexo.

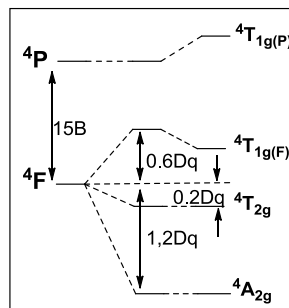


Figura 67. Diagrama de níveis de energia para a configuração d^3 em um campo Oh .

O $10Dq$ é determinado com a ajuda do diagrama da Figura 67, onde vemos que a primeira transição corresponde ao valor de $10Dq$. Muitas vezes a transição ${}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4A_{2g}$, não é vista no espectro eletrônico, pois esta sobreposta as bandas de transições de carga, que são muito mais intensas. Neste caso observamos ombros na região ~ 300 nm, o aumento de intensidade desta banda mostra a baixa simetria da molécula. Quanto maior a intensidade da transição $d-d$ menor a simetria pois transições antes proibidas por Laporte (g para g e u para u , no campo Oh) agora podem ser permitidas com o abaixamento de simetria do sistema.

Os valores encontrados de $10Dq$ estão de acordo com a literatura. Porém para cada caso deve-se fazer um estudo específico, já que o ambiente ligante afeta diretamente a força do campo cristalino. Aqui os valores são muito similares entre si, o que mostra que mesmo modificando a estrutura do ligante, isto pouco afeta a intensidade do campo cristalino.

5.1.3 Reações de oligomerização do etileno utilizando os pré-catalisadores Cr1-Cr4

A oligomerização do etileno utilizando os pré-catalisadores **Cr1-Cr4** foi investigada em tolueno e na presença de metilaluminoxano (MAO) como cocatalisador. Os resultados são apresentados na Tabela 6. Estudos iniciais realizados à 80°C e 20 bar de etileno com razão molar $[\text{Al}]/[\text{Cr}] = 300$ mostraram que estes sistemas catalíticos são ativos na oligomerização do etileno com frequências de rotação (FR) variando de 6.500 a 29.200 h^{-1} (Figura 68). Verificando os dados da Tabela 6, percebe-se a forte influência dos ligantes nos complexos e consequentemente na distribuição de oligômeros/atividade dos sistemas. Nesta classe de

ligantes, optou-se por uma variação tanto em termos estéricos quanto eletrônicos no anel pirazol, onde diferentes substituintes foram testados.

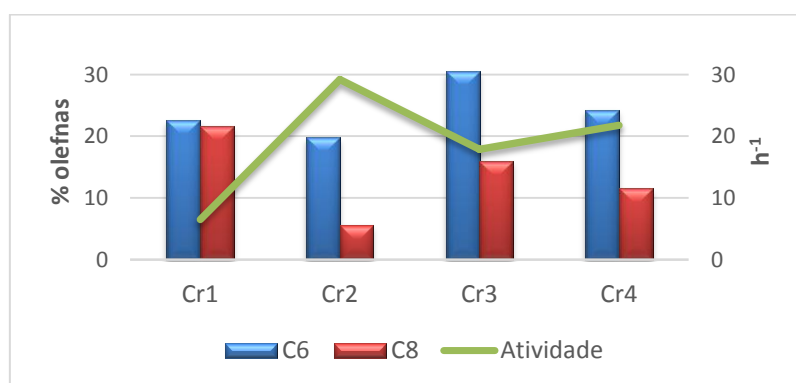
Todos os pré-catalisadores **Cr1-Cr4** produzem oligômeros variando de C₄ a C₁₂ com boa seletividade para produção de AOLs. Como mostrado na Tabela 5, observa-se uma tendência desta classe de catalisadores para a produção majoritária de buteno-1 variando de 23,7 até 70,3 %. Além disso, observa-se uma boa performance destes sistemas catalíticos na produção de hexeno-1 (18-29 %). A produção de uma maior quantidade de α -C₄ deve estar associada ao ciclo-a-sete formado pelo ligante e o metal, o que deixa um ângulo N-Cr-O maior, e, também aos substituintes do anel pirazol, os quais geram um impedimento espacial significativo. Através da Tabela 5 observa-se que a maior produção de C₄ ocorre através do uso de sistemas catalíticos contendo anéis pirazóis substituídos, o que deve dificultar o aumento da cadeia pois dificulta a coordenação de uma nova molécula de eteno, impedindo a formação de oligômeros de maior massa molecular.

A maior atividade catalítica foi apresentada pelo pré-catalisador **Cr2**, o qual contém grupos metilas na posição 3 e 5 do anel pirazol, deixa o átomo de nitrogênio com maior densidade eletrônica, mesmo que os efeitos doadores da metila sejam pequenos, para este caso comparando-se aos outros três complexos, as metilas apresentam uma função importante na estabilização da espécie catiônica ativa. Elas estão em posições adjacentes aos nitrogênios, tendo seu potencial de hiperconjugação aumentado ao máximo. Por outro lado, a menor frequência de rotação (FR) apresentada no pré-catalisador **Cr1** pode ser atribuída a ausência de substituinte no anel pirazol, capaz de doar ou retirar elétrons, promovendo assim a formação de um sistema catalítico mais instável com relação aos outros pré-catalisadores. Cabe ressaltar que este sistema catalítico **Cr1/MAO** produz majoritariamente polímero (0,79 g, 64 % em massa em relação à massa total de produtos), o que sugere que a ausência de substituinte no anel pirazol determina uma maior taxa de propagação de cadeia com relação a taxa de β -eliminação ($K_p \gg K_{elim.}$).

Tabela 5. Reações de oligomerização do etileno utilizando **Cr1-Cr4/MAO**.^a

| Ent. | Cat. | PE (g) | PE (%massa) | Olig. (g) | TOF ^b (10 ³) | seletividade (%) ^c | | | | | K ^d |
|------|------------|--------|-------------|-----------|-------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|----------------|
| | | | | | | 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) | |
| 1 | Cr1 | 0,79 | 64,71 | 0,45 | 6,5 | 25,3 (93,8) | 22,6 (93,0) | 21,7 (82,8) | 16,1 (91,4) | 14,2 (81,9) | 0,74 |
| 2 | Cr2 | 0,06 | 0,28 | 2,04 | 29,2 | 72,2 (97,4) | 19,8 (92,9) | 5,6 (100,0) | 2,3 (100,0) | - | - |
| 3 | Cr3 | 0,09 | 6,72 | 1,25 | 17,9 | 43,4 (96,4) | 30,5 (95,3) | 16,0 (91,6) | 6,9 (90,0) | 3,2 (96,2) | 0,38 |
| 4 | Cr4 | 0,13 | 7,88 | 1,52 | 21,8 | 53,0 (96,6) | 24,3 (87,9) | 11,5 (89,7) | 6,9 (82,6) | 4,2 (93,3) | 0,50 |

^a Condições reacionais: tolueno = 40 mL, tempo de oligomerização = 15 min, [Cr] = 10,0 ± 0,5 μmol, P(etileno) = 20 bar, temperatura = 80 °C, [Al]/[Cr] = 300. Os resultados mostrados são representativos de duplicatas no mínimo. ^b Frequência de Rotação: mol de etileno convertido por mol de Cr por hora, determinado quantitativamente por Cromatografia Gasosa. ^cC_n, quantidade de olefinas com n átomos de carbono em oligômeros; α-C_n, quantidade de alceno terminal na fração; C_n, quantidade determinada por CG. ^dCalculado pela fórmula: (mol de C₁₂)/(mol de C₁₀).

**Figura 68.** Frequência de rotação e concentração de C₆ e C₈ para os sistemas catalíticos **Cr1-Cr4/MAO** (80°C, 20 bar, [Al]/[Cr] = 300, 15 min).

O complexo **Cr3**, o qual apresenta um substituinte volumoso na posição três do anel pirazol (3-Ph-pirazol), apresenta uma atividade intermediária (17.900 h⁻¹) entre os sistemas catalíticos estudados e boa seletividade para a produção de hexenos e octenos (46,5%). Como citado anteriormente, o pirazol é um heterociclo π-excessivo, seu diagrama de orbital molecular das ligações π tem mais orbitais cheios que vazios, pois tem seis elétrons, para cinco átomos (Figura 69), diferentemente do benzeno que tem seis elétrons π em seis átomos. Essa diferença entre os dois anéis deve acarretar uma pequena diminuição na densidade eletrônica do pirazol pois o fluxo de elétrons deve estar indo em direção à fenila, pois a fenila tem a capacidade de distribuir a densidade eletrônica em mais átomos.

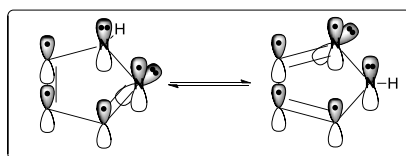


Figura 69. Distribuição de elétrons π do pirazol.

Observa-se também que deva ter um pequeno impedimento estérico entre os hidrogênios em *orto* da fenila com o hidrogênio da posição quatro, porém isso não deve ser significativo perto do efeito eletrônico de conjugação. Para acontecer a conjugação a molécula deve permanecer planar, uma em relação a outra, caso um substituinte mais volumoso estivesse na posição *orto* da fenila ou na posição quatro do pirazol, provavelmente a conjugação não iria acontecer, pois a fenila estaria ortogonal ao pirazol e seria impossibilitada de girar para fazer a conjugação por questões estéricas.

A partir da discussão acima, não fica claro qual efeito é mais pronunciado (eletrônico ou o estérico da fenila). Vamos admitir que a partir do momento em que há um centro metálico que por característica é eletrodeficiente, o vetor direcional da densidade eletrônica aponta para o metal, portanto, a fenila deixa de ser um retirador quando o metal está coordenado. Assim, discutiremos com base nos efeitos estéricos do anel aromático, que deve ser mais pronunciado, neste caso.

Nota-se que, em geral, estes pré-catalisadores produzem uma alta quantidade de butenos, o que não é uma característica muito comum para complexos de cromo, tendo em vista que tanto a β -eliminação, como a troca de hidrogênio entre os carbonos para depois sofrer a eliminação redutiva e liberar buteno-1 é desfavorecida pois simetricamente não há uma conformação ideal para que o hidrogênio consiga realizar essa etapa. Como demonstrado por Emrich e colaboradores em 1997⁶⁹, o metalaciclopentano é mais estável que o metalacicloheptano onde por DSC, observou-se que os complexos $\text{CpCr}(\text{CH}_2)_4$ e $\text{CpCr}(\text{CH}_2)_6$ (Figura 70), formando respectivamente metaciclopentano e metalacicloheptano, tinham estabilidades diferentes. A análise de DSC mostrou que a primeira espécie decompunha a 151°C enquanto que a segunda a apenas 56°C , liberando hexeno-1, como era esperado. Isso mostra que o metalaciclo pentano formado é muito estável à degradação e liberação de buteno-1. O que desfavorece a formação deste produto em sistemas de cromo, que não atuam pelo mecanismo de Cossee. A alta formação de butenos, portanto remete a uma questão mecanística. Nestes sistemas predominantemente temos a formação de uma espécie LCr-H e

não a formação de uma espécie $\text{LCr}(\text{eteno})_2$ para posterior adição oxidativa e formar o primeiro metalaciclo.

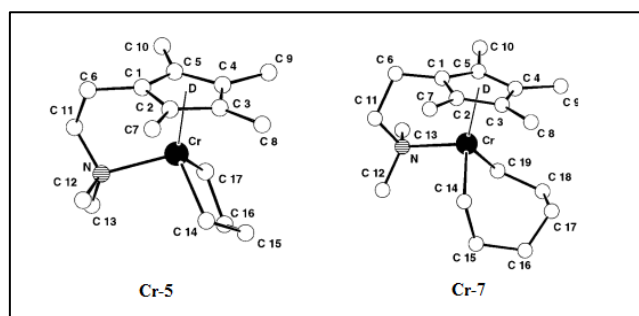


Figura 70. Espécies estudadas por Emrich e colaboradores Cr-ciclopentano e Cr-cicloheptano.

O complexo **Cr4** apresentou uma boa atividade, um pouco abaixo de **Cr2**, porém há diferenças significativas em suas estruturas. Para **Cr2**, há a influência da doação eletrônica das metilas, que estabiliza a espécie catiônica, a fazendo reagir por mais tempo antes da decomposição, aumentando sua atividade. Para **Cr4**, a influência dos substituintes fortemente retiradores é no passo da coordenação das moléculas de etileno, já que do ponto de vista eletrônico, essa é a espécie que deixa o metal mais eletropositivo, susceptível a desativações e mudanças no seu estado de oxidação.

A Tabela 6 correlaciona as atividades catalíticas em função do tempo de reação para os sistemas catalíticos **Cr2** e **Cr4**/MAO. Observa-se que para um menor tempo de reação (5 min, entrada 5 e entrada 7) o complexo **Cr4** forma o dobro de olefinas que o complexo **Cr2**, enquanto que no tempo de 15 e 30 minutos a atividade tende a se equilibrar, tendo em vista que a espécie **Cr2** é mais estável que a espécie **Cr4**.

Tabela 6. Variação do tempo para **Cr2** e **Cr4**.^{a†}

| Ent | Cat. | Tempo (min) | PE (g) | PE (% peso) | Olig. (g) | TOF ^b (10 ³) | seletividade (%) ^c | | | | | | K ^d |
|-----|------------|-------------|--------|-------------|-----------|-------------------------------------|---|---|---|---|---|------------------|----------------|
| | | | | | | | 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₊ | |
| 5 | Cr2 | 5 | * | 0 | 0,55 | 23,6 | 20,3 (90,7) | 21,9 (92,0) | 18,1 (90,3) | 13,9 (90,8) | 10,2 (85,1) | 15,6 | 0,61 |
| 6 | Cr2 | 30 | 0,06 | 4,69 | 1,22 | 8,7 | 17,9 (92,9) | 21,0 (93,5) | 18,4 (92,5) | 14,4 (92,1) | 10,5 (89,6) | 17,8 | 0,61 |
| 7 | Cr4 | 5 | * | 0 | 1,31 | 56,3 | 19,8 (94,0) | 20,6 (94,3) | 18,2 (93,5) | 14,3 (93,0) | 10,6 (87,3) | 16,5 | 0,61 |
| 8 | Cr4 | 30 | 0,14 | 9,59 | 1,32 | 9,4 | 17,0 (93,0) | 20,2 (94,2) | 17,3 (94,0) | 14,0 (93,0) | 10,8 (77,3) | 20,7 | 0,64 |

^a Condições reacionais: tolueno = 40 mL, [Cr3] = 10,0 ± 0,5 µmol, P(etileno) = 20 bar, temperatura = 80 °C, [Al]/[Cr] = 300. Os resultados mostrados são representativos de duplicatas no mínimo. ^b Frequência de Rotação: mol de etileno convertido por mol de Cr por hora, determinado quantitativamente por Cromatografia Gasosa. ^c C_n, quantidade de olefinas com n átomos de carbono em oligômeros; α -C_n, quantidade de alceno terminal na fração; C_n, quantidade determinada por CG. ^d Calculado pela fórmula: (mol de C₁₂)/(mol de C₁₀). *traços de PE.

5.1.4 Otimização das Condições Reacionais

Baseado nesses resultados preliminares, o pré-catalisador **Cr3** foi selecionado para otimização das condições reacionais, investigando a influência da razão molar [Al]/[Cr], tipo de cocatalisador, temperatura, solvente e tempo de reação. Os resultados relacionados ao processo de otimização são apresentados a seguir.

Um componente tão importante quanto o metal e o ligante, é a natureza do cocatalisador nas reações de oligomerização/polimerização do etileno. Pois, a partir de diferentes cocatalisadores, teremos diferentes mecanismos de formação de espécies cataliticamente ativas, bem como diferentes estados de oxidação do metal que geram por consequência, diferentes produtos, como mostra a Figura 71.

Diversos trabalhos mostram a forte influência que o tipo/concentração de cocatalisador gera sobre a distribuição das olefinas e também da atividade do sistema.⁷⁰ Quando falamos em diferentes espécies ativas, não é apenas do ambiente coordenando: ligante, solvente ou cocatalisador ligado ou interagindo com o metal, mas também tratamos de diferentes estados

[†] O MAO utilizado é de lote diferente das reações padrões. Para estas reações, apenas traços de olefinas ímpares são formadas e foram omitidas nesta tabela.

de oxidação do centro metálico (Figura 71), ou ainda espécies bimetálicas, capazes de oligomerizar por efeitos cooperativos.⁷¹

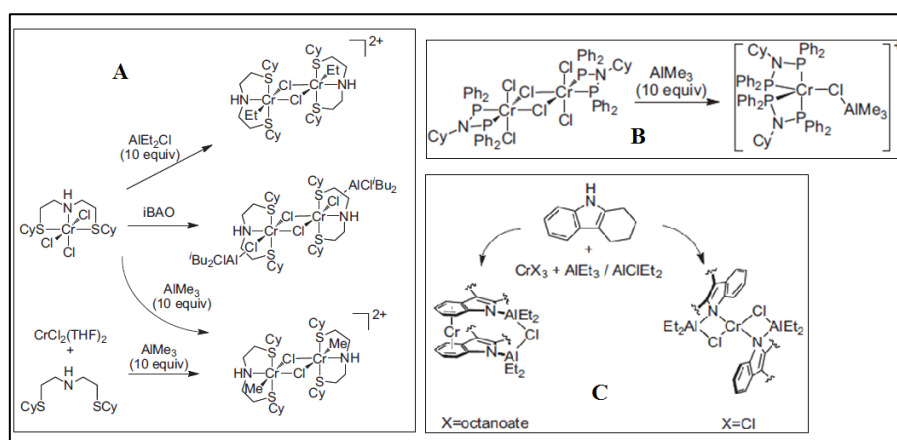


Figura 71. Diferentes espécies ativas isoladas com diferentes cocatalisadores.^{26a}

Estudos empregando diferentes tipos de cocatalisadores têm fornecido dados importantes para entender o comportamento do mesmo na estabilização do centro metálico e na formação da espécie ativa. A formação de diferentes espécies a partir de um mesmo complexo utilizando diferentes cocatalisadores mostram que cada alquilalumínio se comporta de uma forma, estabilizando o metal de forma diferente, o qual gera uma característica única para este sistema e que influenciará na distribuição de oligômeros e também nas estabilidades das espécies ativas.

Quando estamos falando em diferentes espécies ativas, não estamos falando apenas do ponto de vista estrutural, mas um ponto a ser considerado é seu estado de oxidação. Espécies Cr^I são conhecidas por serem as responsáveis por catalisar a formação de hexenos⁷² e octenos⁵³, porém Morgan e colaboradores¹³ verificaram que para determinada espécie “Cr(DND)” (D = S ou PR_2), forma-se duas espécies distintas em número de coordenação, que são seletivas para um mesmo produto, no caso hexeno-1 (Figura 72). Esse comportamento distinto e único, foi explicado pela robustez do ligante, capaz de doar mais ou menos densidade eletrônica ao metal para a espécie oxidada ou reduzida, respectivamente, sem afetar a seletividade.

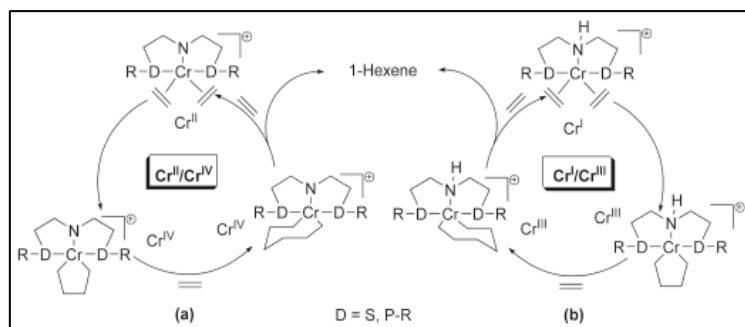


Figura 72. Pares redox diferentes de crômio formando os mesmos produtos.^{13a}

Claramente, foi um caso isolado pois, na maioria dos sistemas o estado de oxidação é decisivo para a formação dos produtos. Estudos comprovam que espécies ativas com números de oxidação distintos formam diferentes produtos (Figura 73).⁷³ É conhecido também que além de espécies Cr^{I} serem responsáveis por formar hexenos de forma seletiva, espécies com altos estados de oxidação são os responsáveis por formar distribuições largas de oligômeros, graxas e/ou polímeros.⁷²

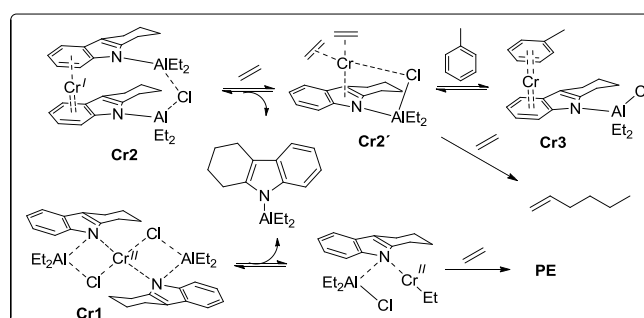


Figura 73. Espécies de Cr^{I} e Cr^{II} aplicadas à formação de diferentes produtos.^{73b}

A partir do discutido anteriormente, observa-se a importância em realizar um estudo variando tipo e quantidade de cocatalisador. Os resultados são apresentados na Tabela 7. Neste trabalho foram utilizados três tipos diferentes de cocatalisadores: trimetilalumínio (TMA), P-MAO e MAO. Com exceção do TMA (entrada 14), todos os outros ativaram **Cr3** para oligomerização/polimerização do etileno. Cabe salientar que o TMA tem um bom poder alquilante, o que facilita a formação das espécies ativas, principalmente nas etapas de transmetalção entre o ligante X coordenado ao metal e a metila do TMA. Porém sua acidez, a qual é responsável pela primeira interação $\text{Cr}-\text{Cl} \cdots \text{Al}(\text{CH}_3)_3$ é muito baixa, o que acaba por não ativar o sistema. Importante ressaltar a sinergia em que MAO e TMA atuam, onde o primeiro atua como ácido de Lewis e um ânion volumoso enquanto o segundo como fonte de substituintes alquilas. Cabe aqui ressaltar que o TMA pode ativar as espécies, porém o par

iónico formado pode não ser estável o suficiente para a que a reação ocorra. Um contra-íon mais robusto e volumoso como o MAO deve ajudar na estabilidade além de ser menos coordenante que o TMA por questões estéricas. Sabe-se que por exemplo espécies [TMA-Cr]⁻ estão em algumas estruturas isoladas coordenadas ao centro metálico.^{26a} Isso pode interferir na coordenação de novas moléculas de etileno, sendo portanto uma espécie dormente do tipo LCr⁺---⁻Cl-TMA.

Tabela 7. Reações de oligomerização do etileno utilizando **Cr3** e variando concentração e tipo de cocatalisador. ^a

| Ent | Cocat. (equiv.) | PE (g) | PE (% peso) | Olig. (g) | TOF ^b (10 ³) | seletividade (%) ^c | | | | | | K ^e | Olef Ímp |
|-----|--------------------------|--------|-------------|-----------|-------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|------------------|----------------|----------|
| | | | | | | 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₊ | | |
| 9 | MAO (100) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 3 | MAO (300) | 0,090 | 6,72 | 1,25 | 17,9 | 43,4 (96,4) | 30,5 (95,3) | 16,0 (91,6) | 6,9 (90,0) | 3,2 (96,2) | - | 0,38 | * |
| 10 | MAO (1000) | 0,92 | 31,47 | 2,01 | 28,9 | 12,3 (92,5) | 17,8 (93,2) | 20,0 (91,9) | 16,1 (93,6) | 12,1 (93,5) | 7,5 | 0,63 | 14,2 |
| 11 | MAO (1500) | 2,08 | 23,45 | 6,79 | 97,2 | 13,0 (93,4) | 15,7 (93,6) | 13,6 (93,9) | 11,4 (91,2) | 9,1 (87,3) | 16,2 | 0,66 | 21,0 |
| 12 | MAO (2500) | 1,14 | 16,96 | 5,57 | 78,1 | 14,8 (91,0) | 17,3 (91,7) | 13,5 (91,8) | 14,4 (91,1) | 10,9 (87,7) | 23,0 | 0,63 | 6,1 |
| 13 | DMAO (1500) ^d | 0,65 | 10,81 | 5,38 | 76,8 | 18,8 (97,1) | 19,6 (96,9) | 17,1 (97,5) | 14,0 (95,8) | 10,7 (93,1) | 17,2 | 0,63 | 2,6 |
| 14 | TMA (300) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 15 | P-MAO (300) | 0,58 | 50,83 | 0,56 | 8,07 | 16,8 (96,7) | 20,9 (96,9) | 18,6 (98,9) | 15,0 (85,6) | 11,4 (80,9) | 17,3 | 0,63 | - |

^a Condições reacionais: tolueno = 40 mL, [Cr3] = 10,0 ± 0,5 μmol, P(etileno) = 20 bar, tempo = 15 min., temperatura = 80 °C. Os resultados mostrados são representativos de duplicatas no mínimo. ^b Frequência de Rotação: mol de etileno convertido por mol de Cr por hora, determinado quantitativamente por Cromatografia Gasosa. ^c C_n, quantidade de olefinas com n átomos de carbono em oligômeros; α-C_n, quantidade de alceno terminal na fração; C_n, quantidade determinada por CG. ^d MAO sem TMA (depleted-MAO). ^e Calculado por: (mol de C₁₂)/(mol de C₁₀). *traços de olefinas ímpares.

Para as reações de oligomerização utilizando MAO como cocatalisador, observou-se uma melhora no desempenho do sistema como podemos ver no aumento da atividade com a concentração de alumínio no meio reacional (Figura 74, linha verde). Este comportamento deve estar associado a alguns fatores: *a*) a habilidade que estes compostos de alumínio têm de atuar como “scavengers”, compostos capazes de se ligar a substâncias que desativam o

sistema reacional, como traços de água e oxigenados; b) a formação da espécie ativa envolve diversas etapas, não se sabe bem como estas espécies são realmente formadas para estes sistemas, pois pode haver modificações no estado de oxidação do metal e estas etapas que tem a captura de ligantes X pelo alquilalumínio, são reações de caráter reversível, as quais, com o aumento da concentração de MAO no meio, tendem a formar espécies de interesse catalítico.

O aumento da atividade com o aumento da concentração de MAO no meio reacional já era esperado, porém observou-se um limite no qual a atividade acaba sendo diminuída pela alta concentração de alquilalumínio no meio ($[Al/Cr] = 2500$), para este caso (Entrada 12), onde que a concentração de Al será tão grande que as espécies de MAO e MAO-Cl⁻ estarão dificultando a coordenação de moléculas de etileno, como uma espécie de “solvatação” das espécies ativas por moléculas derivadas do MAO. O ânion pode se coordenar ao centro metálico impedindo ou competindo com o eteno. Caso a coordenação do ânion realmente aconteça, não terá orbitais livres em energia e simetria adequada para o eteno, diminuindo a atividade ou intivando o sistema catalítico.

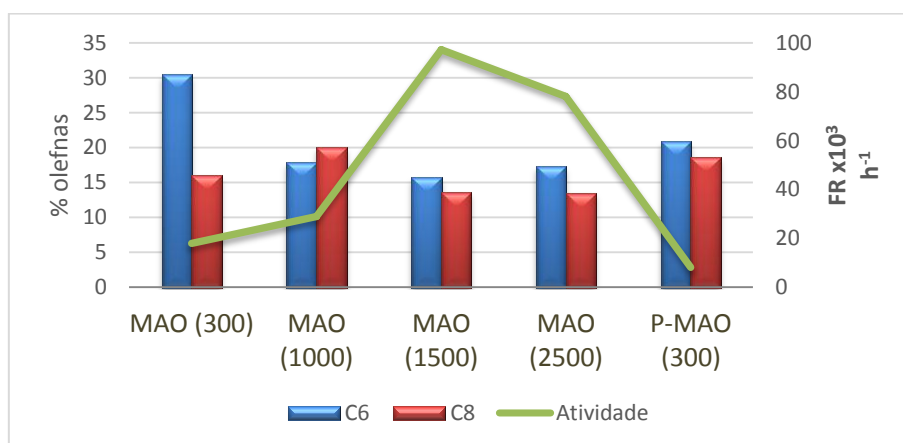


Figura 74. Variação do tipo e da concentração de cocatalisador e a influência na produção de hexenos, octenos e na atividade.

Observa-se na Figura 74 que com o aumento da concentração de MAO, diminui a formação butenos e hexenos, o que deve estar associado ao tipo de espécie cataliticamente formada. O emprego de maiores concentrações de MAO produz uma maior quantidade de olefinas pesadas (compare Entradas 10, 11 e 12). Por exemplo, o uso de 2500 equivalentes de MAO ao invés de 300 equivalentes promove um aumento na fração C₁₄₊ que passa de 0% para 23,0%. Este resultado sugere que altas concentrações de MAO promove uma maior proximidade das espécies MAO/MAO-Cl⁻ presentes no meio reacional, as quais podem

impedir/difícultar estericamente o processo de β -eliminação ou a troca de hidrogênio assistida pelo metal de forma concertada, desta forma dificultando essas eliminações. Neste caso, o aumento da cadeia é preferível, formando olefinas pesadas e maior quantidade de polietileno.

Há também a tendência de formação de olefinas com número ímpar de carbonos quando aumentamos a concentração de alquilalumínio. Uma reação de transmetalção (Figura 75) entre o complexo de cromo com o TMA presente no MAO.⁷⁴ Isso é comprovado quando analisamos a entrada 15, na qual utiliza-se P-MAO como cocatalisador, o P-MAO possui uma rota sintética diferente do MAO convencional e isso lhe proporciona, pequenas quantidades de TMA livre no meio (<1%). Nesta reação sem a presença de TMA não observou-se nenhuma olefina ímpar formada, comprovando experimentalmente que o responsável pela transmetalção é o TMA livre e não o MAO. A Figura 75 mostra o mecanismo de ativação de sistemas no qual não atuam pelo mecanismo de expansão do ciclo, formando uma espécie precursora Cr-Me o qual gera as olefinas ímpares e uma espécie Cr-H que forma, portanto as olefinas pares. Como há formação de mais de 10 μmol de olefinas ímpares, quer dizer que uma transmetalção ocorre em outras etapas do ciclo catalítico e as olefinas ímpares são derivadas de uma espécie precursora Cr-Me e uma espécie idêntica gerada no meio do ciclo pela transmetalção de uma espécie Cr-alkil para uma espécie AlMe_3 , como mostra a Figura 75.

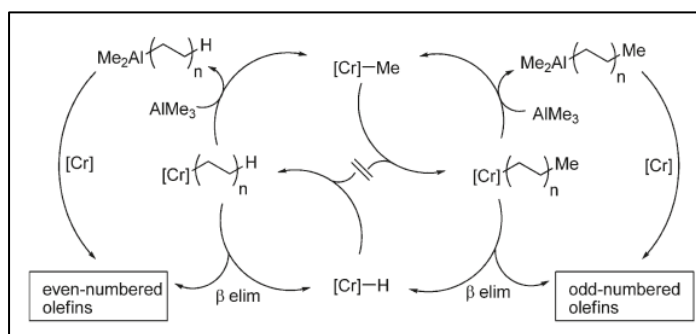


Figura 75. Mecanismo de formação de olefinas ímpares proposto por Wass e colaborador.^{74a}

Na Figura 76, observamos uma tendência de produção de olefinas ímpares com o aumento da concentração de TMA no meio reacional. Importante que não há qualquer estudo cinético envolvido, apenas um gráfico no qual fica mais fácil exemplificar o comportamento do sistema com relação ao aumento de TMA no meio. Nota-se um crescimento proporcional da produção de olefinas ímpares com o aumento da concentração de TMA.

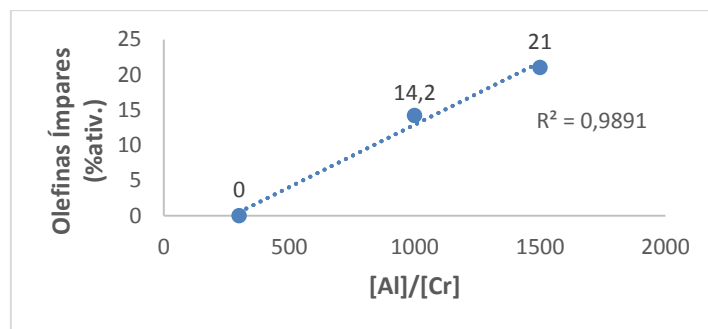


Figura 76. Tendência de formação de olefinas ímpares com aumento da concentração de alumínio no sistema.

Um cromatograma típico (predominantemente olefinas alfa com relação às internas) para a formação de olefinas pares e olefinas ímpares acima de C₁₀ é apresentado na Figura 77, onde nota-se que a produção de olefinas ímpares segue a mesma tendência de produção de olefinas pares, uma maior produção de alfas com relação às internas.

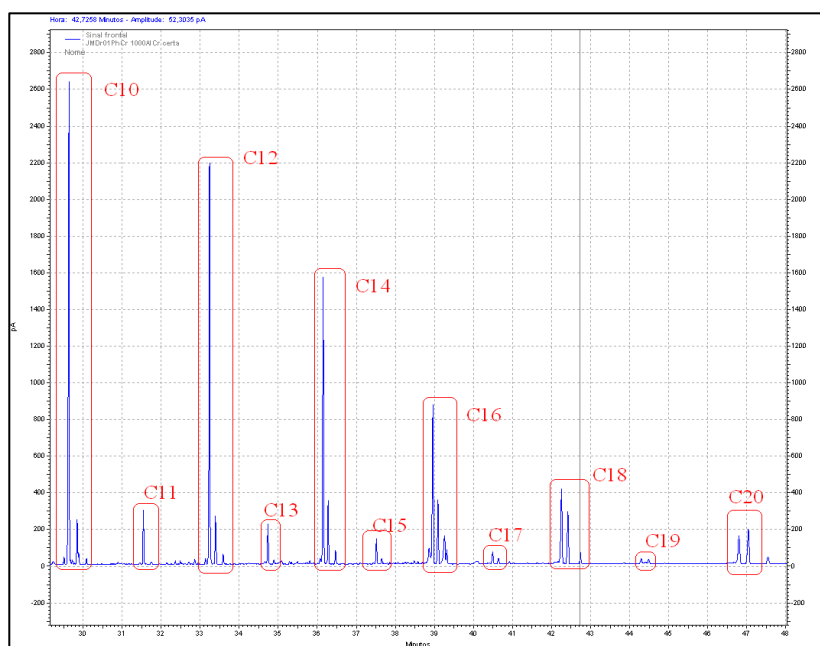


Figura 77. Cromatograma das olefinas de maior peso molecular para Cr₃/MAO, [Al/Cr]=1000.

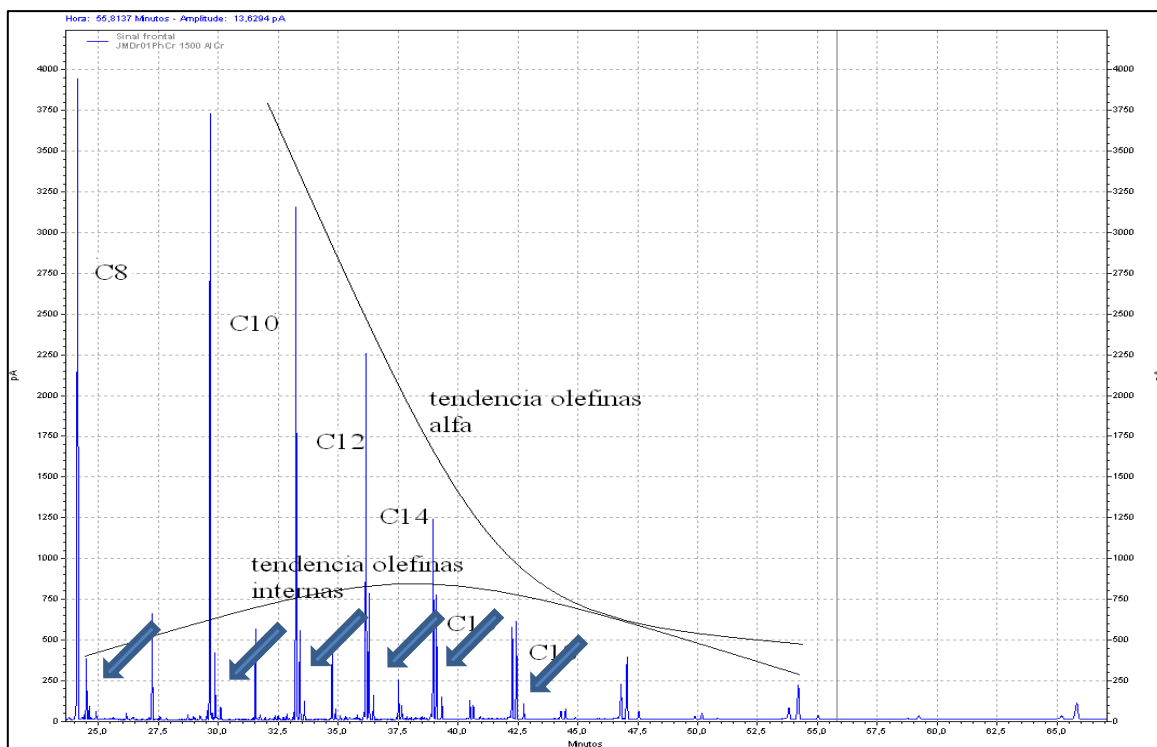


Figura 78. Cromatograma das olefinas de maior peso molecular para **Cr3/MAO**, $[Al/Cr]=1500$.

De acordo com a Figura 78, o máximo de produção de olefinas internas (pico marcado pelas setas, segundo pico, ao lado do pico referente a olefina alfa) é na faixa de C_{14} e C_{16} . Este processo também pode ser observado na Figura 77.

Estudos realizados com eteno parcialmente deuterado (*Crossover experiments*) ($CHDCHD$ -*cis* (1,2 - dideuterioetileno)⁷⁵ mostram que, em catalisadores altamente seletivos, como catalisadores PNP da sasol há formação de quantidades muito pequenas de olefinas internas. Podemos exemplificar usando a Figura 79, com um metalacicloheptano. Podem ocorrer duas formas de eliminação: *a*) em que a molécula troca um hidrogênio da posição 7 do anel, com o carbono 3 do anel, formando a dupla ligação alfa e rapidamente sofre uma eliminação redutiva retornando a espécie cataliticamente ativa e liberando, neste caso, hexeno-1; ou *b*) na qual a molécula sofre uma β -eliminação, de um hidrogênio do carbono 2, formando uma espécie M-H, que sofre uma rápida eliminação redutiva, liberando o mesmo produto e retornando à mesma espécie cataliticamente ativa.

Admite-se que em metalaciclos de sistemas seletivos (P^*N^*P/Cr)⁷⁵ a troca de hidrogênios assistida pelo metal é predominante com relação a β -eliminação, comprovado por um efeito isotópico primário alto na reação com etileno deuterado.⁷⁵

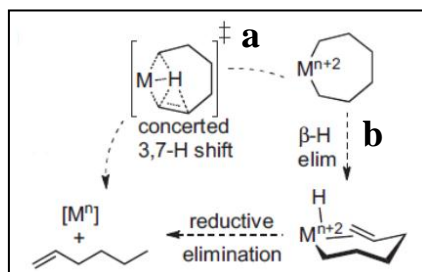


Figura 79. Formas de eliminação/reinserção de olefinas.

Como os sistemas estudados por esse trabalho, não devem atuar pelo mecanismo metalacido e nem devem ter um impedimento estérico que possa dificultar a β -eliminação espécies Cr-H devem ser geradas e inserções 2,1, similares as que acontecem na Figura 79 devem acontecer para formação de olefinas internas.

A maior concentração de olefinas internas acontece em oligômeros de maior massa molecular, as quais devem ser formados por um crescimento de cadeia através do mecanismo de Cossee, o qual apresenta apenas a β -eliminação como rota de terminação de cadeia. Depois de gerada a espécie Cr-H, a olefina continuará ligada ao metal e poderá sofrer uma inserção 2,1, formando posteriormente uma olefina interna.

Em sistemas que produzem baixa quantidade de butenos, admite-se que o mecanismo é por expansão do ciclo, porém neste trabalho, além da baixa seletividade à alfas olefinas pesadas, há uma grande produção de butenos, o que pode ser um indício de que espécies Cr-H podem estar sendo formadas no meio. Desta forma, explica-se a formação de butenos e também a possibilidade de isomerizar olefinas por inserções 2,1. As espécies Cr-H e Cr-Me, são capazes de realizar esses tipos de reações. Como notado, a perda de seletividade acontece com razões de Al/Cr elevadas, fornecendo um dado importante, que no aumento da concentração de alumínio conseguimos, quem sabe, formar duas ou mais espécies ativas que competem entre si. (Figura 80)

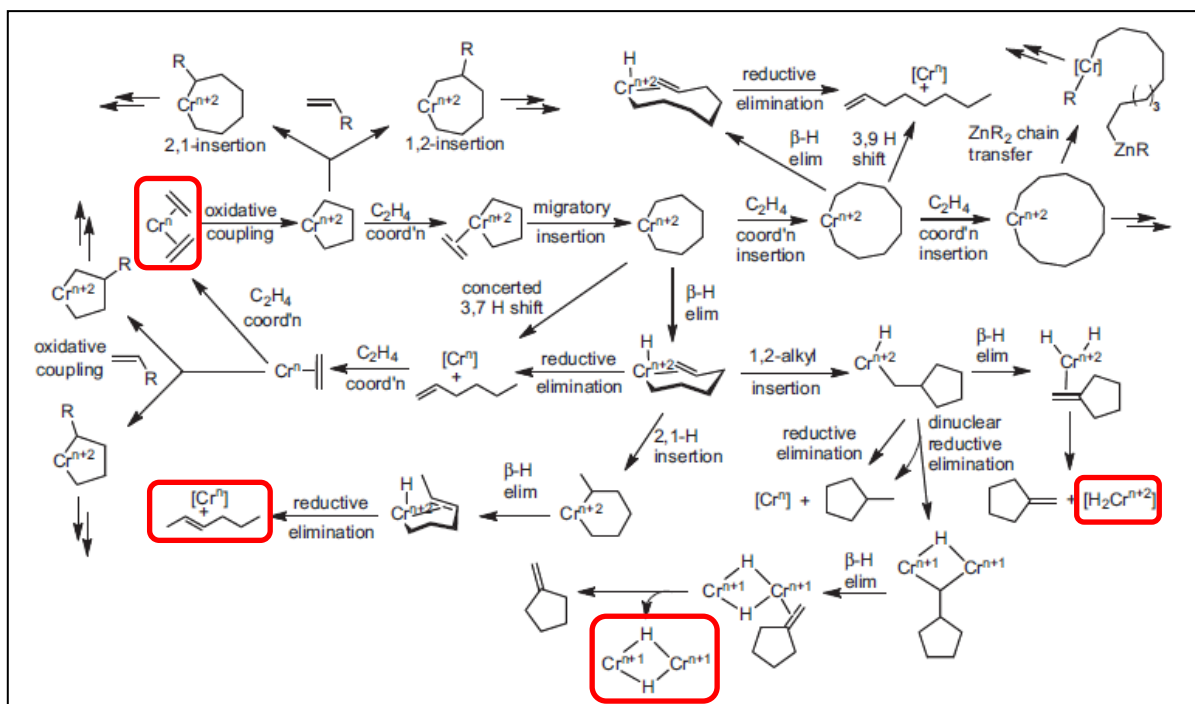


Figura 80. Esquema com possíveis intermediários, produtos e espécies ativas.^{26a}

A variação do tempo nas reações de oligomerização nos fornece dados sobre a estabilidade da espécie ativa. Neste caso, se uma reação permanece com a mesma atividade com o aumento do tempo, significa que sua decomposição é baixa ou nula. Entretanto, esta estabilidade catalítica é rara, considerando principalmente o número de reações paralelas e espécies são formadas no meio reacional. A Tabela 8 mostra os resultados variando o tempo reacional. Os resultados estão de acordo com o esperado, onde observa-se que com o aumento do tempo ocorre uma diminuição da atividade catalítica.

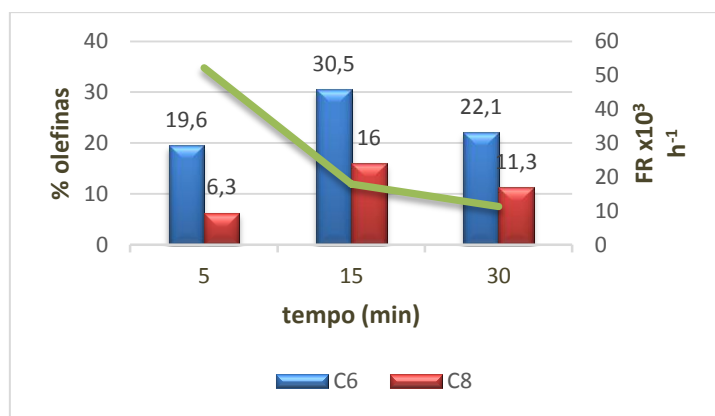
A alta concentração de butenos na reação em 5 minutos (68,2 %), bem como a diminuição desta fração após 15 minutos (43,4 %) sugere que os complexos formados podem ser capazes de cooligomerizar etileno com as olefinas formadas *in-situ*, ou ainda que com o maior tempo reacional olefinas mais pesadas devem ser favorecidas pela incorporação de outras moléculas de etileno ao metalaciclobutano.^{26a} Esta última observação pode ser provada pela maior concentração de dodecenos na Entrada 17 (7,6 %), mostrando que com o maior tempo reacional olefinas mais pesadas tendem a ser formadas. Observou-se um aumento na produção de hexenos e octenos para a Entrada 3 (15 min.) com relação à Entrada 16 (5 min.).

Tabela 8. Reações de oligomerização do etileno variando o tempo utilizando **Cr3**.^a

| Ent | T (min.) | Cocat. (equiv.) | PE (g) | PE (% peso) | Olig. (g) | TOF ^b (10 ³) | Seletividade (%) ^c | | | | | K ^d |
|-----|----------|-----------------|--------|-------------|-----------|-------------------------------------|---|---|---|---|---|----------------|
| | | | | | | | 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) | |
| 16 | 5 | MAO (300) | 0,066 | 5,17 | 1,21 | 52,2 | 68,2 (94,2) | 19,6 (90,1) | 6,3 (89,2) | 2,7 (75,6) | 3,1 (100) | 0,95 |
| 3 | 15 | MAO (300) | 0,090 | 6,72 | 1,25 | 17,9 | 43,4 (96,4) | 30,5 (95,3) | 16,0 (91,6) | 6,9 (90,0) | 3,2 (96,2) | 0,38 |
| 17 | 30 | MAO (300) | 0,099 | 5,90 | 1,58 | 11,3 | 54,9 (96,4) | 22,1 (89,2) | 11,3 (83,0) | 4,1 (83,7) | 7,6 (80,1) | - |

^a Condições reacionais: tolueno = 40 mL, [Cr3] = 10,0 ± 0,5 µmol, P(etileno) = 20 bar, MAO como cocatalisador, [Al/Cr] = 300, temperatura = 80 °C. Os resultados mostrados são representativos de duplicatas no mínimo. ^b Frequência de Rotação: mol de etileno convertido por mol de Cr por hora, determinado quantitativamente por Cromatografia Gasosa. ^cC_n, quantidade de olefinas com n átomos de carbono em oligômeros; α -C_n, quantidade de alceno terminal na fração; C_n, quantidade determinada por CG. ^dCalculado por: (mol de C₁₂)/(mol de C₁₀).

O aumento na quantidade de oligômeros formados é constatado por estes experimentos variando o tempo [1,21 g (5 min.), 1,25 g (15 min.) e 1,58 g (30 min.)]. Através destes dados, observa-se que a espécie catalítica é ativa até 5 min de reação, ocorrendo posteriormente a degradação da mesma ou mesmo a alta produção de olefinas acaba cooligomerizando a espécies com maior massa molecular ou simplesmente formando olefinas de maior massa molecular.

**Figura 81.** Variação da concentração de hexenos e octenos e da frequência de rotação com o tempo.

A Figura 81 mostra o aumento da seletividade a hexenos e octenos com o tempo e após um decréscimo no tempo de 30 minutos).

A produção de polietileno permaneceu basicamente constante, com algum incremento em um tempo maior, e a melhor produção de hexenos e octenos ocorreu em um tempo intermediário, pois em tempos curtos, a formação de metalaciclos maiores é travada, pelo término da reação e em tempos maiores a tendência é de formar metalaciclos mais volumosos ou polímero, por eventuais reações de cooligomerização e copolimerização, respectivamente.

A temperatura de reação é uma variável na qual o sistema é muito dependente, onde pequenas variações acarretam grandes diferenças na distribuição de produtos e na atividade catalítica. Os processos de oligomerização ocorrendo em temperatura mais alta deve fornecer energia necessária para que reações paralelas que antes não ocorriam comecem a competir com a oligomerização, como por exemplo, os processos de isomerização. Já para o aumento ou perda de atividade, a explicação usual é que obviamente há uma determinada energia para que o complexo $[CrLCl_3]$ interaja com o MAO ou outro cocatalisador, com as olefinas do meio e então forme a espécie cataliticamente ativa e conseqüentemente ocorra a oligomerização/polimerização do sistema.

Portanto a temperatura é uma quantidade de energia fornecida ao sistema para que ele consiga romper uma determinada barreira de ativação iniciando a formação de espécies reativas, se, a quantidade de energia fornecida não for o suficiente para romper estas barreiras energéticas a reação não irá ocorrer. Caso esta energia supere a barreira de ativação a reação irá ocorrer de forma satisfatória. Se a quantidade de energia for muito acima daquela necessária, rompe-se outras barreiras energéticas de reações não desejáveis, como a degradação do centro metálico a espécies oxidadas.

A Tabela 9 mostra os dados obtidos com a variação da temperatura. Observa-se que o aumento da temperatura de 80°C para 100°C determina uma leve diminuição da atividade catalítica sugerindo uma instabilidade das espécies catalíticas a uma temperatura mais alta (100°C). Por outro lado, nota-se que ao aumento da temperatura provoca um efeito claro na distribuição de oligômeros e na quantidade de polímero formado. Neste caso, a reação de oligomerização ocorrendo à 100°C ($K_{S-F} = 0,71$) resulta em uma diminuição drástica na produção de buteno-1 (41,9 % para 8,5 %) e concomitante aumento da fração C_{14+} (0 para 30,4 %) e da massa de polietileno formado (0,090 g para 1,692 g), sistema com distribuição similar ao processo SHOP ($k_{S-F} = 0,67$), nesta temperatura.^{2,29b,33} Cabe ressaltar que nesta temperatura de reação este sistema catalítico passa a ser mais específico para a produção de

polímero, onde que a fração sólida corresponde a 62 % da fração total de produtos. A alta produção de polietileno neste caso deve estar associada a presença de espécies de Cr em alto estado de oxidação. Gambarotta e colaboradores⁷² relataram que espécies com altos estados de oxidação são os responsáveis por polimerizar o etileno. Pelos resultados obtidos a 100°C, sugere-se que há competição entre uma espécie de menor estado de oxidação [Cr^I ou Cr^{II}], responsável pelo processo de oligomerização, enquanto que para formação de polímeros e oligômeros de alto peso molecular espécies de maior número de oxidação devem ocorrer.

Tabela 9. Reações de oligomerização do etileno variando a temperatura utilizando **Cr3**.^a

| Ent | T (°C) | PE (g) | PE (% massa) | Olig. (g) | TOF (10 ³) | Seletividade (%) ^c | | | | | | | K ^d | Olef. Ímp |
|-----|--------|--------|--------------|-----------|------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|------------------|------|----------------|-----------|
| | | | | | | 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₊ | | | |
| 3 | 80 | 0,09 | 6,72 | 1,25 | 17,9 | 43,4 (96,4) | 30,5 (95,3) | 16,0 (91,6) | 6,9 (90,0) | 3,2 (96,2) | - | 0,38 | * | |
| 18 | 100 | 1,69 | 37,4 | 1,01 | 14,6 | 9,5 (89,7) | 15,6 (91,5) | 16,9 (90,7) | 14,9 (91,6) | 12,7 (91,3) | 30,4 | 0,71 | 8,0 | |
| 19 | 120 | 0,04 | 26,6 | 0,11 | 1,52 | 29,3 (74,9) | 23,2 (73,3) | 19,7 (70,9) | 15,6 (69,8) | 12,2 (68,5) | - | 0,65 | 22,7 | |

^a Condições reacionais: tolueno = 40 mL, [Cr3] = 10,0 ± 0,5 μmol, P(etileno) = 20 bar, MAO como cocatalisador, [Al/Cr] = 300, 15 min. Os resultados mostrados são representativos de duplicatas no mínimo. ^b Frequência de Rotação: mol de etileno convertido por mol de Cr por hora, determinado quantitativamente por Cromatografia Gasosa. ^c C_n, quantidade de olefinas com n átomos de carbono em oligômeros; α-C_n, quantidade de alceno terminal na fração; C_n, quantidade determinada por CG.*traços de olefinas ímpares. ^dCalculado por: (mol de C₁₂)/(mol de C₁₀).

Comparando-se as Entradas 3, 18 e 19, notamos que na temperatura mais alta (120°C) a atividade para oligômeros e para polímeros permanece muito baixa, o que nos mostra que em temperaturas extremas o complexo acaba sendo degradado, oxidado ou reduzido a um estado inerte para estas reações. Além disso, observa-se que há um decréscimo da seletividade para a formação de alfas olefinas com o aumento da temperatura, o que pode ser atribuído ao aumento da taxa de isomerização.

Um aspecto interessante é que mesmo em baixa atividade, a Entrada 19 forma uma quantidade relativamente alta de olefinas ímpares derivadas da reação de transmetalção com TMA presente no MAO (22,7%). Portanto constata-se que o aumento da temperatura deve favorecer a troca de ligantes entre metais competindo para a formação de olefinas ímpares e pares.

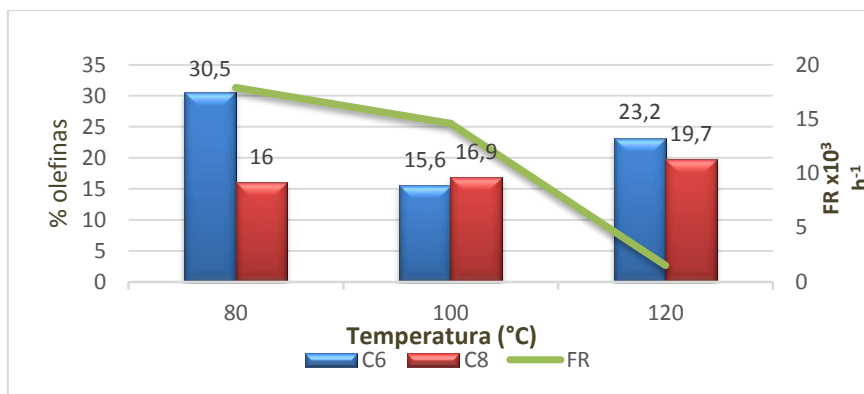


Figura 82. Variação da concentração de hexenos e octenos e da frequência de rotação com a temperatura.

O solvente, como as outras variáveis tem um papel importante na formação da espécie ativa e na sua estabilidade. Há em um primeiro momento uma preocupação com a formação seletiva de produtos, outro fato importante é que este solvente seja inerte nas condições reacionais nas quais ele será submetido e por fim, se possível que este seja o menos tóxico possível e de fácil separação. Comumente no meio acadêmico, tolueno é uma espécie de solvente universal para oligomerização/polimerização de olefinas, porém outros solventes aparecem na literatura com clorobenzeno e metilcicloexano. Este último, menos tóxico e aparece como forte candidato a substituição dos solventes aromáticos anteriores, pois diferentemente dos compostos aromáticos, não é capaz de formar complexos com metais de transição como, por exemplo, espécies Cr^{I} -tolueno estáveis e inertes para oligomerização. Estudos feitos, calculando-se ΔG das reações envolvidas em tolueno e metilcicloexano,²⁵ mostram que para o aromático as energias são sempre menores, ou seja, mais favoráveis, porém quando se tratam de sistemas altamente seletivos ($\text{P}^{\wedge}\text{N}^{\wedge}\text{P}$,⁷⁶ PNNP ^{50,77}) a espécie Cr^{I} formada é rapidamente convertida a uma espécie dormente formando $[\text{Cr}^{\text{I}}-\eta^6\text{-areno}]$.^{25,73a}

Nas entradas anteriores não foram obtidos nenhum resultado de caráter seletivo para hexenos ou octenos, desta forma a mudança de solvente teve como objetivo verificar se, caso estivessemos formando uma espécie catalítica responsável por produzir estes produtos, o solvente estaria mascarando este resultado por questões já exemplificadas anteriormente. A Tabela 10 mostra os resultados obtido para tolueno, clorobenzeno e metilcicloexano em condições padrões.

Tabela 10. Reações de oligomerização do etileno variando o solvente utilizando **Cr3**.^a

| Ent | Solvente | PE (g) | PE (% peso) | Olig. (g) | TOF (10 ³) | Seletividade (%) ^c | | | | | K ^d | Olef imp. |
|-----|-------------------|--------|-------------|-----------|------------------------|---|---|---|---|---|----------------|-----------|
| | | | | | | 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) | | |
| 3 | tolueno | 0,09 | 6,72 | 1,25 | 17,9 | 43,4 (96,4) | 30,5 (95,3) | 16,0 (91,6) | 6,9 (90,0) | 3,2 (96,2) | 0,38 | * |
| 20 | Cl-benzeno | 0,03 | 100 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 21 | MeCy | 0,07 | 100 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

^a Condições reacionais: [Cr3] = 10,0 ± 0,5 µmol, P(etileno) = 20 bar, MAO como cocatalisador, [Al/Cr] = 300, 80°C, 15 min. Os resultados mostrados são representativos de duplicatas no mínimo. ^b Frequência de Rotação: mol de etileno convertido por mol de Cr por hora, determinado quantitativamente por Cromatografia Gasosa. ^c C_n, quantidade de olefinas com n átomos de carbono em oligômeros; α -C_n, quantidade de alceno terminal na fração; C_n, quantidade determinada por CG. *traços de olefinas ímpares. ^d Calculado por: (mol de C₁₂)/(mol de C₁₀).

Como observado, as reações realizadas em outros solventes não apresentaram resultados satisfatórios. Baixas atividades e nenhum oligômero foi produzido. Isso indica que nosso sistema como um todo (ligante + metal + cocatalisador) não gera uma espécie estável em solventes não aromáticos como metilcicloexano. Este resultado de certa forma, não é totalmente inesperado tendo em vista que um comportamento similar foi observado por Kulangara e colaboradores.^{23b} A entrada utilizando clorobenzeno como solvente chamou a atenção pela baixa atividade. Eventualmente adições oxidativas do próprio solvente no cromo possa ser a explicação para esta atividade ínfima.

O estudo da relação entre a estrutura dos polímeros e suas propriedades finais é de fundamental importância para direcionar a sua aplicabilidade. Para isto é necessário avaliar o comportamento térmico (fusão e cristalização) desses materiais.

Os sistemas catalíticos de Cr/MAO além de serem ativos na oligomerização do etileno produzem como produto de reação uma fração insolúvel. As propriedades térmicas desses produtos insolúveis obtidos nas reações de oligomerização pelos sistemas **Cr1-Cr4** foram avaliadas através de medidas de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). Os dados obtidos tais como temperatura de fusão (T_m) são apresentados nas Figuras 83 e 84.

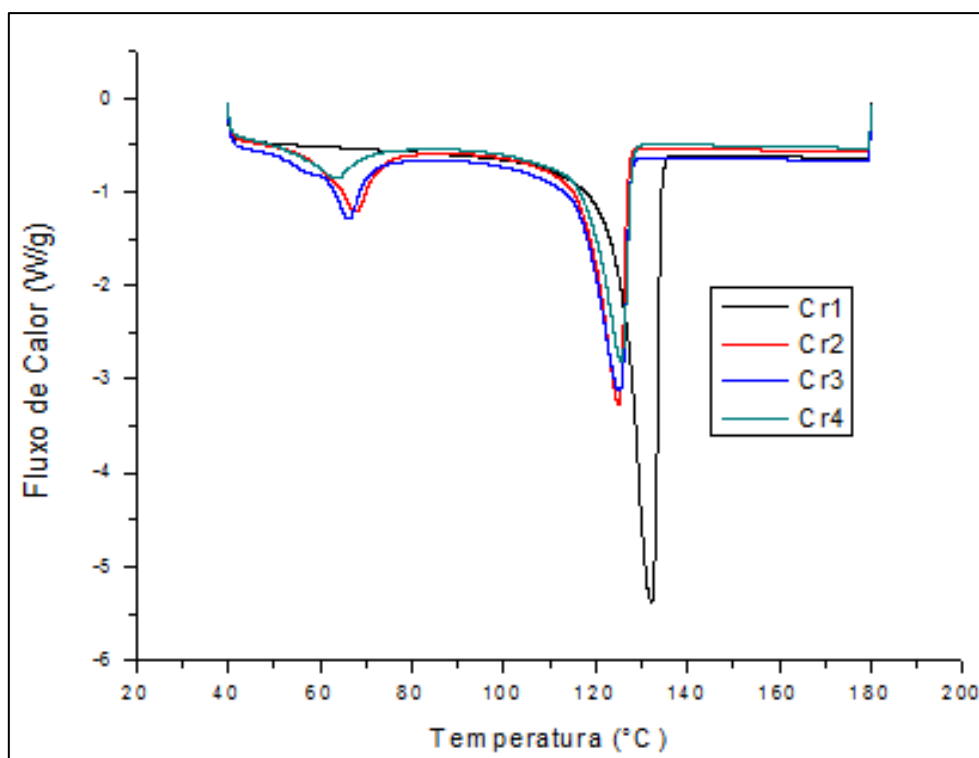


Figura 83. Curvas de DSC correspondentes aos PE produzidos com os pré-catalisadores **Cr1-Cr4**.

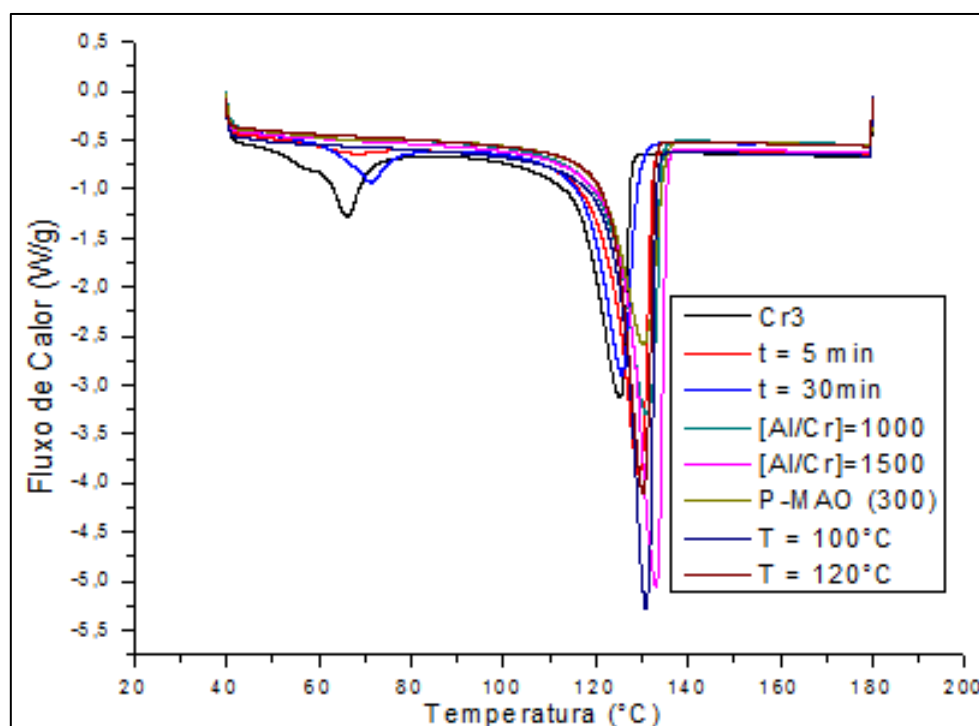


Figura 84. Curvas de DSC correspondentes aos PE produzidos com o pré-catalisador **Cr3** em diferentes condições reacionais.

A temperatura de fusão de um polímero é o valor médio da faixa de temperatura em que durante o aquecimento, desaparecem as regiões cristalinas com a fusão dos cristalitos. Essa definição de T_m é devido ao fato de existirem cristais com diferentes tamanhos na estrutura de polímeros semicristalinos, e assim, existe uma faixa de temperatura (e não um valor único, como no caso dos materiais puros de baixa massa molecular) onde todos os cristais fundirão, provocando um aumento de volume total da amostra. No ponto de fusão a energia do sistema atinge o nível energético necessário para vencer as forças intermoleculares secundárias entre as cadeias da fase cristalina, destruindo a estrutura regular de empacotamento, mudando do estado borrachoso para o viscoso (fundido).⁷⁸

O grau de cristalinidade que pode ser atingido em uma determinada temperatura de cristalização irá depender da regularidade estrutural da cadeia e da massa molar. A introdução de unidades estruturais não cristalizáveis na cadeia irá ocasionar uma redução no grau de cristalinidade.

Nas Figuras 83 e 84 é possível verificar que os produtos sólidos obtidos nas reações de oligomerização apresentam mais de uma temperatura de fusão, sendo que estas ficam na faixa de 63 – 132 °C com valores de cristalinidade que variam de 0,8 – 70 %. Estes valores de T_m e cristalinidade caracterizam um polietileno de alta densidade, o qual apresenta T_m em torno de 135 °C.⁷⁹

Assim, os valores de T_m apresentados pelos produtos sólidos indicaram a possível incorporação das frações de oligômeros (C_4 , C_6 , C_8 e superiores), produzidas na reação, na cadeia polimérica do etileno pelos catalisadores de cromo.

5.2 – SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES E DOS COMPLEXOS DE Cr^{III} E Ni^{II} CONTENDO LIGANTES BIDENTADOS DO TIPO IMINA-TIOÉTER E USO NA OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO

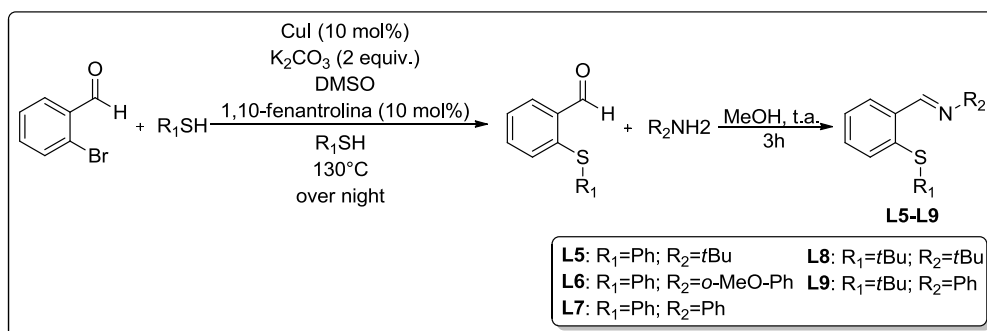
5.2.1 Síntese e caracterização dos ligantes bidentados imina-tioéter (L5-L9)

Esta classe de ligantes bidentados do tipo imina-tioéter (N^2S) foi sintetizada primeiramente partindo do 2-bromobenzaldeído, o qual, por uma reação bastante usual em química orgânica para acoplar heteroátomos em carbonos aromáticos, denominada reação de Ullmann, catalisada por Cu^I , gerou os dois aldeídos de partida (Esquema 27). Esta reação foi

controlada por CG/MS e cromatografia em camada delgada. No CG/MS observou-se o pico do íon molecular para os dois aldeídos formados e principais fragmentações.

Além das técnicas cromatográficas e de espectrometria de massas, as estruturas foram comprovadas por RMN ^1H e ^{13}C . Para $\text{R}_1=t\text{Bu}$, um singlete foi observado em 1,30 ppm com integral mostrando 9 hidrogênios, indicando que o fragmento $t\text{BuS}$ ligou-se ao benzaldeído e um singlete em 10,30 ppm relativo ao hidrogênio do aldeído. Para $\text{R}_1=\text{Ph}$, a região aromática ganhou mais quatro hidrogênios, seus deslocamentos variam entre 7,09 e 7,88 ppm e, na mesma forma um singlete em 10,39 é observado. No espectro de RMN ^{13}C , observamos principalmente, para $\text{R}_1=t\text{Bu}$, dois picos: em 30,91 ppm e outro em 47,50 ppm os quais se referem aos carbonos terminais CH_3 e ao carbono quaternário do fragmento *terc*-butila, respectivamente. O pico referente ao carbono da função aldeído aparece em 193,56 ppm. Para $\text{R}_1 = \text{Ph}$, a região saturada do espectro está completamente limpa, e muitos carbonos presentes da região aromática, destacando um com o pico em 141,47 ppm, referente ao carbono aromático diretamente ligado ao enxofre e o pico em 191,45 referente ao carbono da função aldeído.

A partir dos aldeídos isolados e caracterizados, os novos ligantes N[^]S (**L5-L9**) foram sintetizados (Esquema 28). Adicionadas a estes aldeídos diferentes aminas de interesse formou-se por uma condensação feita em metanol seco durante um período de 3 horas **L5-L9** (66-80%). Importante salientar que algumas dificuldades na purificação destes compostos foram observadas, principalmente com relação a instabilidade quando estes estravam em contato com a umidade ou sílica gel na purificação. Isso impossibilitou a purificação por coluna cromatográfica. A reação reversa, da imina para amina e aldeído foi observada quando se tentou purificá-los por coluna. Portanto todas as manipulações destes ligantes foram feitas sob atmosfera de argônio e a purificação dos mesmos foi realizada por destilação dos produtos de partidas em um destilador horizontal (forno de bolas).



Esquema 28. Síntese dos ligantes **L5-L9**.

A reação foi acompanhada por CG/MS no qual observou-se para todos os casos apenas um pico no cromatograma e para todos os compostos a massa do íon molecular foi observada. Como já mencionado anteriormente, a decomposição dos mesmos em sílica dificultou o acompanhamento da reação por cromatografia em camada delgada. Após purificações os ligantes isolados foram caracterizados por ESI-HRMS. Os picos de massa de alta resolução foram observados no modo positivo, devido a protonação da imina por um hidrogênio. A análise foi feita em metanol e para todos os ligantes o pico notado foi de $[L+H]^+$.

Além das técnicas anteriores, a formação de **L5-L9** foi comprovada por RMN 1H e ^{13}C , principalmente pelo aparecimento de um singlete na região de 8,94 a 9,57 ppm, no espectro de hidrogênio, relativo ao hidrogênio imínico e no espectro de ^{13}C o carbono imínico variou entre 153,09 a 159,95 ppm. O pico em campo baixo do espectro referente ao hidrogênio e ao carbono dos aldeídos desapareceram nos espectros dos ligantes N^AS, indicando que a formação da ligação imínica realmente aconteceu.

Pela análise do espectro na região do infravermelho, a formação da ligação C=N é verificada pelo estiramento entre 1501 a 1585 cm^{-1} . Os principais estiramentos observados são listados na Tabela 11.

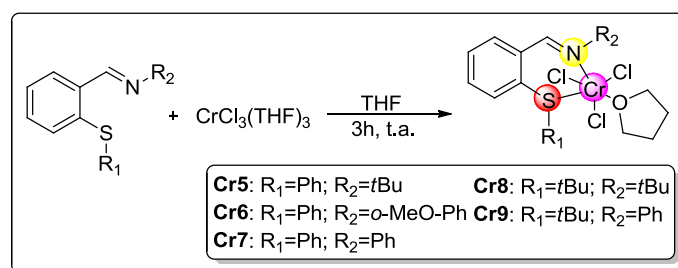
Tabela 11. Principais estiramentos na região do infravermelho para **L5-L9**.

| Ligante | Estiramentos (cm^{-1}) | | | |
|-----------|----------------------------|------|--------------------------|--------------------------|
| | C-S | C=N | C=C _{aromatico} | C=C _{aromatico} |
| L5 | 901 | 1578 | 1475 | 1698 |
| L6 | 836 | 1501 | 1461 | 1613 |
| L7 | 908 | 1580 | 1480 | 1689 |
| L8 | 909 | 1584 | 1458 | 1696 |
| L9 | 912 | 1585 | 1486 | 1688 |

5.2.2 Síntese e caracterização dos complexos de Cr^{III} com os ligantes imina-tioéter (Cr5-Cr9).

A partir da síntese e caracterização dos ligantes **L5-L9** descrita no item **5.2.1**, novos complexos de Cr^{III} foram sintetizados (62-91%) (Esquema 29) e caracterizados por infravermelho e ESI-HRMS, análises de ressonância não foram possíveis devido à natureza paramagnética dos complexos.

Uma solução do ligante de interesse em THF seco foi adicionada vagarosamente a uma solução contendo o aduto de cromo (III) sob atmosfera de argônio. Decorrido as três horas de reação, observou-se a precipitação de um sólido marrom para todos os casos, o qual foi então purificado decantando-o e retirando a solução e realizadas três lavagens com éter etílico.



Esquema 29. Formação dos complexos **Cr5-Cr8**.

As análises dos espectros de infravermelho destes complexos mostraram que há uma diferença no espectro do ligante e do respectivo complexo. Como destacamos para a Classe I, esperava-se que após coordenação o número de onda do respectivo estiramento diminua pois perderá densidade eletrônica para o metal. Porém o observado aqui é que há uma perturbação no ambiente químico após os ligantes se coordenarem ao metal, notamos que muitas vezes este deslocamento é para maior número de onda, o que explica-se pela capacidade que alguns ligantes tem de estabilizar novamente esta ligação a qual coordenou-se ao metal, doando densidade eletrônica à ela por efeitos de hiperconjugação e/ou ressonância.

Os espectros de massas de alta resolução ajudaram na investigação da estrutura dos complexos de cromo (III). Todas as análises indicam a formação de uma espécie monomérica do tipo [LCrCl₃(THF)].

Uma observação importante com respeito aos espectros de massas de alta resolução foi que para **Cr9**, o pico base, diferentemente dos outros complexos, foi do ligante menos o fragmento *t*-Bu. Para todos os sistemas o pico base do espectro de massas foi o $[L+H]^+$. E, da mesma forma que o fragmento *t*-Bu desmembrou-se do ligante, também foi observado que no pico relativo ao complexo este fragmento não foi notado, gerando uma espécie $[M(THF)Cl_2-t-Bu]^+$. (Figura 85)

Para **Cr6** e **Cr7**, a troca de um ligante THF por H_2O foi observada como pico do íon molecular, isso deve acontecer pela presença de moléculas de água no momento do preparo da amostra. O mesmo ocorre com **Cr8**, onde observa-se o pico do íon molecular nas duas formas: $[M(THF)-Cl]^+$ e $[M(H_2O)-Cl]^+$, além de um terceiro pico contendo apenas metal e ligante, onde o metal deve estar na forma Cr^I . Com esses dados observamos que a esfera de coordenação destes sistemas **Cr5-Cr9**, são bastante lábeis e sensíveis a qualquer perturbação no sistema, seja pela presença de ligantes L no meio, como H_2O ou suscetíveis a quebras no ligante, como observou-se com **Cr9**.

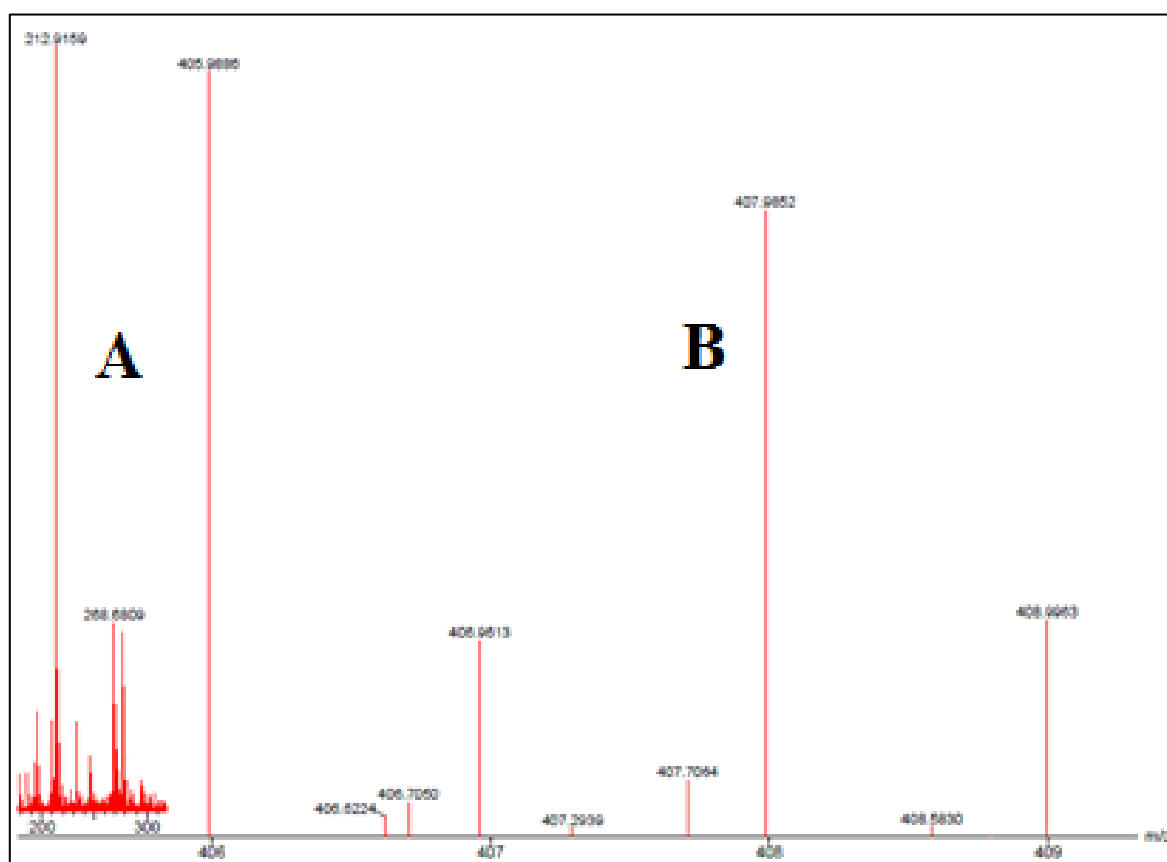
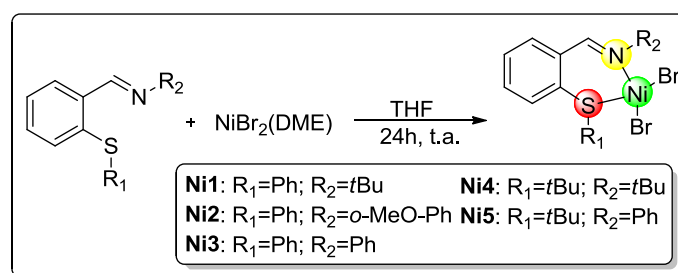


Figura 85. Espectro de massas de alta resolução de A) **L9** e B) **Cr9**.

5.2.3 Síntese e caracterização dos complexos de Ni^{II} com os ligantes imina-tioéter (Ni1-Ni5).

Utilizando o ligante de interesse, **L5-L9**, com o aduto de níquel NiBr₂(DME) em THF durante 24 horas (Esquema 30), cinco novos complexos foram obtidos com rendimentos variando entre 27 e 83%, estes rendimentos foram baixos para maioria dos complexos, pois a estequiometria da reação foi feita de 1 equivalente de ligante para 1 equivalente de aduto, porém, a análise de ESI-HRMS comprovou a natureza octaédrica do Níquel para **Ni1**, **Ni2**, **Ni3** e **Ni5** enquanto que **Ni4** apresenta número de coordenação igual a quatro.

Com exceção de **Ni4** que apresentou coloração roxa, todos os outros complexos (**Ni1**, **Ni2**, **Ni3** e **Ni5**) são sólidos marrom escuro. Decorrido o tempo, todos os complexos com exceção de **Ni4** precipitaram ao final da reação, decantou-se o sólido e após realizou-se lavagens com éter etílico. Para **Ni4**, evaporou-se todo o solvente, e então lavou-se o complexo com éter etílico, três vezes.



Esquema 30. Formação dos complexos **Ni1-Ni5**.

A análise de infravermelho mostrou uma mudança nítida após coordenação com o metal, a mais destacada delas é a diminuição de intensidade dos estiramentos no espectro de infravermelho, o que muitas vezes dificultou a atribuição de alguns estiramentos. Quando uma vibração é observada na região do infravermelho, ela depende dentre outras coisas da eletronegatividade e da diferença da densidade eletrônica entre os dois ou mais átomos da ligação. O átomo (heteroátomo) que doa uma determinada densidade eletrônica a um metal, normalmente é o mais eletronegativo e mais denso eletronicamente. Quando há esta doação ao metal este átomo rico em elétrons doa parte desta carga ao metal o que diminui a diferença no dipolo da ligação. Esse efeito diminui a intensidade dos estiramentos no infravermelho. (Figura 86)

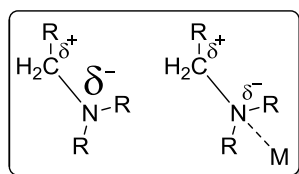


Figura 86. Efeito de deslocamento da nuvem eletrônica do ligante para o metal.

Assim como para as classes com cromo, é muito difícil atribuir os deslocamentos das bandas para estes complexos, pois há muitos estiramentos em frequências parecidas. De forma muito cautelosa, se optou apenas por afirmar que há uma diferença bastante significativa entre a análise de IV do pré-ligante e posteriormente do complexo, como já discutido para as classes I e II com cromo.

Assim como os estiramentos C=N e C=C, o estiramento C-S aparece em uma região onde há pouca intensidade e muitos picos, mas com ajuda de alguns dados da literatura,⁸⁰ atribuiu-se os valores. A alta massa molecular do enxofre com relação ao análogo oxigênio dificulta a vibração da ligação, aparecendo estiramentos muito fracos no espectro. A alta polarizabilidade do enxofre favorece espectros de Raman.

Os espectros de massas de alta resolução mostraram que os complexos estão na forma octaédrica com dois ligantes coordenados e dois átomos de bromo. Isto indica a possibilidade de isômeros (Figura 87) caso a diferença energética entre as estruturas fosse baixa. As energias de cada espécie não foram calculadas, porém a estrutura **A** deve ser a mais estável, de forma que deixa todos os átomos iguais em posições *trans* um em relação ao outro, anulando os vetores de eletronegatividade, por exemplo e deixando a estrutura simétrica com um eixo C_2 passando pelas ligações Br-Ni-Br.^{81,82} Questões estéricas também devem interferir na conformação menos energética, portanto imagina-se que os grupos *terc*-butilas não devem permanecer perto por repulsão dos hidrogênios das suas metilas.

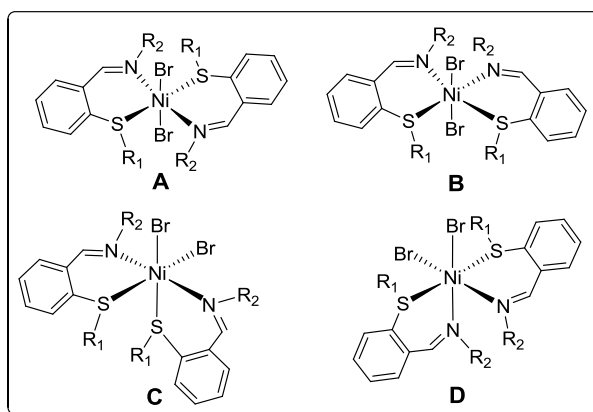


Figura 87. Isômeros possíveis para **Ni1**, **Ni2**, **Ni3** e **Ni5**.

Com exceção de **Ni4**, todos os complexos foram observados na forma $[L_2MHBr]^{2+}$. Deve ser levado em conta a carga do íon observado e recalculado para íons com carga acima de um, como neste caso temos uma carga de +2 e pelo padrão isotópico do pico observamos que ainda há pelo menos um bromo (M e M+2 de mesma intensidade) um próton deve estar associado ao nitrogênio imínico ou ao enxofre. Complexos de níquel podem gerar alguma dificuldade na interpretação dos seus respectivos espectros de massas. Este comportamento também é descrito na literatura.^{28d,82}

Ni4, provavelmente devido ao seu alto impedimento estérico (dois fragmentos *tert*-butilas ligados ao N e ao S) apresentou apenas um ligante coordenado em sua esfera de coordenação, gerando uma possibilidade de dois isômeros: um tetraédrico (Td) outro quadrático (Qd). Tentativas de realizar uma análise de ressonância para este complexo gerou um espectro com algumas impurezas e um precipitado amarelo ao fundo do tubo de RMN (Figura 88). Porém pelo aparecimento de um espectro e pela manutenção da solução roxa, mesma coloração do complexo, admite-se a natureza diamagnética deste complexo o qual só pode ser atribuída a espécie Ni^{II} , d^8 , quadráticas.

No espectro conseguimos notar o sinal referente ao hidrogênio do aldeído em 10,71 ppm, os hidrogênios aromáticos entre 7,5 e 8,0 ppm e os hidrogênios das duas *tert*-butilas entre 1,0 e 2,0 ppm. Não foi possível atribuir dois sinais o primeiro em campo alto em 3,62 ppm e outro, mais intenso em campo mais baixo em 6,93 ppm. Esta análise, na verdade é inconclusiva, pois não conseguimos obter de forma pura o composto roxo, tendo em vista que provavelmente o sal de níquel em solução, mesmo em condições anidras podem decompor a imina a amina e aldeído, como já destacado na literatura.³⁵

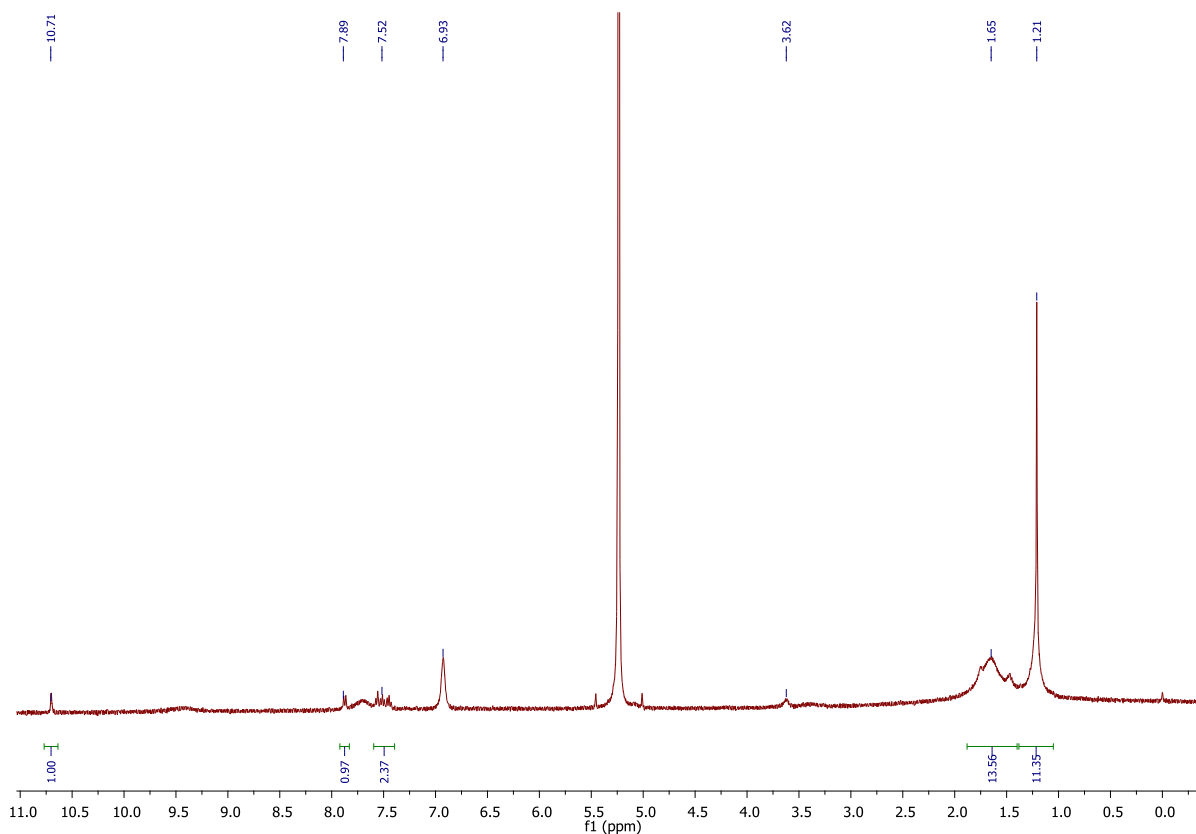


Figura 88. Espectro de RMN ^1H para Ni4 em diclorometano- d_2 .

5.3 REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO UTILIZANDO OS PRECATALISADORES Cr5-Cr9

5.3.1 Aspectos Gerais

Sob ativação de MAO todos os pré-catalisadores foram ativos para oligomerização/polimerização do etileno com atividades razoáveis (Tabela 12). A Figura 89 mostra as Frequências de Rotação para estes sistemas, e percebe-se uma forte influência do ambiente ligante na atividade dos sistemas. Estes sistemas mostraram ser fortemente influenciados pelo ligante N[^]S utilizado, principalmente no que diz respeito a atividade e seletividade a polímeros ou oligômeros (Entrada 25, **Cr8**).

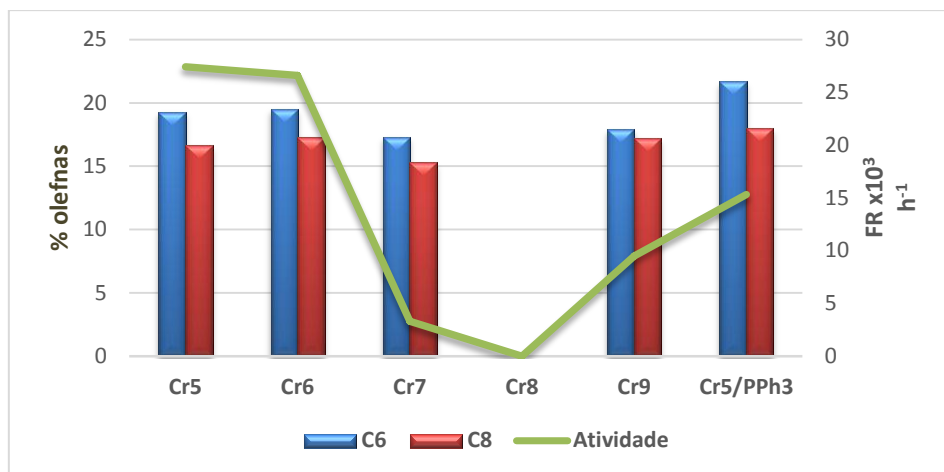


Figura 89. Formação de hexenos, octenos com a atividade de **Cr5-Cr9**.

Com exceção de **Cr8**, todos os outros sistemas foram ativos para oligomerização do etileno produzindo apenas traços de polímeros. Para **Cr8**, onde há dois grupos volumosos, um ligado ao átomo de nitrogênio e outro no átomo de enxofre, a reação é pouco ativa, produzindo apenas 0,035 g de polietileno. Admitindo-se formação da espécie metal-hidreto precursora, as *terc*-butilas presentes, dificultam a coordenação do eteno, deixando a produtividade baixa neste sistema e além desse impedimento estérico diminuir a atividade, impede que a cadeia oligomérica seja eliminada *via* β -eliminação de hidrogênio ou outras formas de terminações de cadeia como transferência de grupos com o alquilalumínio, formando apenas polietileno. Este impedimento portanto, gera um bloqueio nas reações paralelas, diminuindo a taxa de eliminação, formando sendo um sistema de baixa atividade seletivo para polimerização do etileno.

Os sistemas **Cr5** e **Cr6** possuem além de uma fenila ligada ao enxofre um outro aspecto em comum, são substituintes doadores de elétrons como *terc*-butila para **Cr5** e um grupo *p*-metoxibenzeno para **Cr6** ligados ao nitrogênio. Estas características juntas parecem fazer o balanço exato entre doar e/ou retirar elétrons, tendo em vista que são os complexos mais ativos observados (Entrada 22 e Entrada 23). As distribuições de oligômeros para os dois sistemas permanecem muito próximas com um leve acréscimo de seletividade a alfa olefinas lineares para **Cr6**.

Cr7 apresenta, como os dois anteriores, uma fenila ligada ao enxofre, porém a outra fenila ligada ao nitrogênio não consegue estabilizar ou formar uma espécie ativa de forma que esta consiga permanecer com vida útil o suficiente para produzir grandes quantidades de

oligômeros. Isso provavelmente está atrelado ao fato de uma fenila ligada ao nitrogênio desestabiliza o complexo, tendo em vista que um nitrogênio imínico é mais duro que o enxofre, interage mais fortemente com o centro metálico, portanto quando se modifica o fragmento ligado a este nitrogênio (*t*-Bu para Ph) a perturbação acaba sendo bastante pronunciada. Neste caso duas fenilas exercem um papel muito fraco de doação, comparando com os outros complexos. Este complexo destaca-se pela alta produção de olefinas ímpares.

Tabela 12. Reações de oligomerização do etileno utilizando **Cr5-Cr9/MAO**.^a

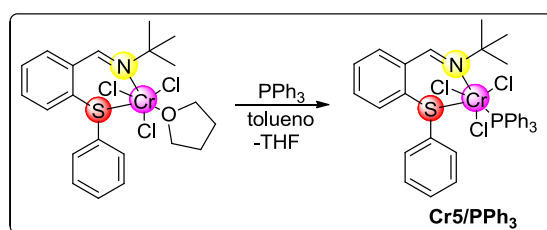
| Ent | Cat. | PE (g) | PE (% peso) | Olig. (g) | TOF ^b (10 ³) | seletividade (%) ^c | | | | | | K ^d | Olef Ímp. |
|-----|-------------|--------|-------------|-----------|-------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|------------------|----------------|-----------|
| | | | | | | 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₊ | | |
| 22 | Cr5 | 0,022 | 1,21 | 1,79 | 27,4 | 17,0 (94,4) | 19,0 (95,5) | 15,9 (95,1) | 12,9 (89,2) | 9,9 (80,1) | 16,8 | 0,64 | 8,5 |
| 23 | Cr6 | 0,087 | 4,47 | 1,86 | 26,6 | 16,7 (95,3) | 19,5 (95,9) | 17,3 (95,6) | 14,3 (90,3) | 11,2 (81,9) | 14,4 | 0,78 | 3,1 |
| 24 | Cr7 | 0,026 | 9,77 | 0,24 | 3,3 | 16,1 (90,1) | 17,3 (91,2) | 15,3 (87,1) | 10,9 (87,5) | 8,2 (70,5) | 11,9 | 0,62 | 15,2 |
| 25 | Cr8 | 0,035 | 100 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 26 | Cr9 | 0,019 | 2,76 | 0,67 | 9,5 | 17,9 (93,1) | 19,6 (94,5) | 17,2 (92,5) | 13,4 (88,4) | 10,2 (79,4) | 14,9 | 0,63 | 5,6 |
| 27 | Cr5* | 0,345 | 24,38 | 1,07 | 15,3 | 21,1 (92,9) | 21,7 (94,1) | 18,0 (96,1) | 13,9 (92,8) | 10,3 (87,4) | 10,6 | 0,61 | 4,4 |

^a Condições reacionais: tolueno = 100 mL, tempo de oligomerização = 15 min, [Cr] = 10,0 ± 0,5 μmol, P(etileno) = 20 bar, temperatura = 80 °C, [Al]/[Cr] = 300. Os resultados mostrados são representativos de duplicatas no mínimo. ^b Frequência de Rotação: mol de etileno convertido por mol de Cr por hora, determinado quantitativamente por Cromatografia Gasosa. ^c C_n, quantidade de olefinas com n átomos de carbono em oligômeros; α-C_n, quantidade de alceno terminal na fração; C_n, quantidade determinada por CG. ^d Calculado pela fórmula: (mol de C₁₂)/(mol de C₁₀). * Adicionado 10 μmol de PPh₃.

Para o último complexo, **Cr9**, um grupo volumoso e doador ligado ao enxofre, não forneceu estabilidade suficiente para o metal produzir grandes quantidades de produtos, devido ao seu caráter mais mole que o nitrogênio e conseqüentemente sua interação mais fraca com os orbitais do cromo. Se compararmos com **Cr5**, onde a *tert*-butila está ligada ao nitrogênio e a fenila ao enxofre as atividades são muito mais elevadas. Isso indica que a doação enxofre-metal, não ocorre de forma efetiva e que a imina deve estar simetricamente e energeticamente mais favorável a doar e estabilizar o metal ácido de Lewis. A moleza do enxofre, ou seja, seus elétrons em orbitais em mais alta energia que os orbitais *d* vazios do cromo devem dificultar esta doação/coordenação, deixando esta ligação mais fraca e, portanto,

os substituintes ligados ao enxofre geram um efeito estérico mais pronunciado do que eletrônico.

Ligantes derivados de fosfinas são amplamente discutidos na química de coordenação.^{11,12,21,22,26} Aqui, a partir dos dados obtidos por ESI-HRMS, os quais indicam que os complexos formados estão na forma monomérica com um ligante THF coordenado ao cromo fechando o octaedro característico de complexos de Cr^{III}, optamos por trocar este ligante oxigenado por 1 equivalente de trifenilfosfina (PPh₃). A fosfina foi adicionada juntamente com o complexo e deixada agitando por meia hora no solvente da reação com o intuito de trocar os ligantes *L* (THF por PPh₃) (Esquema 31). A espécie não foi isolada e logo levou-se para o reator. O observado foi que este novo complexo (Esquema 30) apresentou uma atividade menor que o análogo **Cr5** porém foi o sistema que mais produziu as olefinas de interesse hexeno e octeno (39,7%).



Esquema 31. Formação do complexo **Cr5/PPh₃**.

5.3.2 Otimizações das condições reacionais

A análise dos dados do item anterior nos permitiu selecionar um pré-catalisador para utilizá-lo em diferentes condições reacionais, com objetivo de achar uma condição ótima para produção de hexeno-1 e octeno-1 com boa atividade. **Cr5** foi escolhido por apresentar uma atividade elevada com relação aos outros sistemas desta classe e pela sua baixa produção de polietileno. Agora serão abordados e discutidos os resultados obtidos utilizando **Cr5**, variando cocatalisador (tipo e concentração), temperatura e tempo.

As questões envolvendo o estudo de diferentes cocatalisadores já foram abrangidas de forma bastante ampla anteriormente (Classe I). Cabe aqui discutir apenas aspectos referentes aos resultados experimentais obtidos por esta nova classe N^AS de ligantes.

A Tabela 13 mostra os resultados obtidos em entradas variando além da concentração de MAO também o tipo de cocatalisador utilizado. A primeira observação a ser feita, é com relação à atividade catalítica do sistema. É comum aumentar a atividade das reações com o

aumento da concentração de alquilalumínio. O observado nestas reações foi que, quando aumentamos de 300 para 600 a [Al]/[Cr], notamos um leve aumento na atividade, com uma produção menor de olefinas pesadas (Entrada 28) e maior concentração de olefinas leves (butenos, hexenos e octenos). Porém quando duplicamos a quantidade de MAO para 1200 a atividade aumenta aproximadamente seis vezes, com seletividades à AOL ainda maiores que a entrada anterior, e com distribuição de oligômeros bastante similar às outras duas entradas anteriores.

Tabela 13. Reações de oligomerização do etileno utilizando **Cr5** e variando concentração e tipo de cocatalisador. ^a

| Ent | Cocat. (equiv) | PE (g) | PE (% peso) | Olig. (g) | TOF ^b (10 ³) | seletividade (%) ^c | | | | | | | K ^d | Olef Ímp |
|-----|-----------------------------------|-----------|-------------------|--------------|--|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---|---|------------------|------|----------------|-------------|
| | | | | | | 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₊ | | | |
| 22 | MAO (300) | 0,022 | 1,21 | 1,79 | 27,4 | 17,0 (94,4) | 19,0 (95,5) | 15,9 (95,1) | 12,9 (89,2) | 9,9 (80,1) | 16,8 | 0,64 | 8,5 | |
| 28 | MAO (600) | 0,064 | 2,75 | 2,26 | 32,4 | 20,9 (93,5) | 20,9 (95,1) | 18,2 (93,9) | 13,7 (94,5) | 10,0 (93,3) | 10,8 | 0,60 | 5,5 | |
| 29 | MAO (1200) | 0,270 | 1,83 | 14,50 | 206,9 | 16,7 (96,0) | 19,2 (96,3) | 17,4 (96,4) | 14,2 (96,4) | 11,1 (96,3) | 16,9 | 0,65 | 4,5 | |
| 30 | MAO (2000) | 1,353 | 1,95 | 67,90 | 970,8 | 15,2 (93,8) | 17,9 (94,9) | 16,9 (94,8) | 14,3 (94,5) | 11,8 (94,4) | 18,0 | 0,68 | 5,9 | |
| 31 | TMA/ MAO^e | 0,029 | 2,71 | 1,04 | 10,9 | 19,0 (84,2) | 20,5 (84,9) | 16,6 (80,5) | 12,4 (80,5) | 9,5 (78,9) | 9,9 | 0,63 | 12,6 | |
| 32 | TIBA/ MAO^e | 0,259 | 12,46 | 1,82 | 25,9 | 35,5 (81,3) | 11,7 (100) | 13,6 (57,7) | 16,0 (29,0) | 10,2 (25,8) | 13,0 | 0,50 | - | |
| 33 | PMAO (300) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| 34 | TMA (300) | 0,055 | 100 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| 35 | TIBA (300) | 1,085 | 100 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| 36 | DMAO^f (300) | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |
| 37 | DMAO^f (600) | 0,146 | 100 | - | - | - | - | - | - | - | - | - | - | |

^aCondições reacionais: tolueno = 100 mL, [Cr5] = 10,0 ± 0,5 μmol, P(etileno) = 20 bar, tempo = 15 min., temperatura = 80 °C. Os resultados mostrados são representativos de duplicatas no mínimo. ^bFrequência de Rotação: mol de etileno convertido por mol de Cr por hora, ou (h⁻¹) determinado quantitativamente por Cromatografia Gasosa. ^cC_n, quantidade de olefinas com n átomos de carbono em oligômeros; α-C_n, quantidade de alceno terminal na fração; C_n, quantidade determinada por CG. ^dCalculado por: (mol de C₁₂)/(mol de C₁₀). ^e[Al]_{TMA ou TIBA}/[Cr]=600 [Al]_{MAO}/[Cr]=300 [Al]_{total}/[Cr]=1200 ^fDestilou-se o TMA do MAO (D-MAO).

Uma nova reação foi realizada chegando a uma $[Al]/[Cr] = 2000$, onde a atividade teve seu máximo observado neste trabalho, chegando a $970,8 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$. Ou seja, aumentamos 6,6 vezes a quantidade de alumínio com relação a Entrada 22 e obtivemos um aumento de 36,5 vezes na atividade do nosso sistema conservando a seletividade alfa e a distribuição de oligômeros. Comparações com complexos S^N^S ,⁵⁹ os mais ativos citados por este trabalho, nossos sistemas apresentaram maior atividade, porém não mostraram ser seletivos a trimerização como os análogos tridentados ($\{\text{Cr5}\}$ $[Al]/[Cr]=2000$; $FR = 735 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$; $\{\text{CrSNS1}\}$ $[Al]/[Cr] = 100$; $FR = 263,7 \text{ h}^{-1}$ e $\{\text{CrSNS2}\}$ $[Al]/[Cr] = 600$; $FR = 95,4 \text{ h}^{-1}$). Cabe ressaltar, que as razões Al/Cr não foram as mesmas. Uma breve análise com relação aos dados observados da literatura, nenhum sistema catalítico de cromo (III) utilizando ligantes monodentados, bidentados ou tridentados foram capazes de oligomerizar com esta atividade, sem perda de seletividade à alfa olefinas.

Esta classe de complexos produz olefinas ímpares, porém apresenta um comportamento interessante e diferente do observado para a Classe I. Neste caso, quando aumentamos a concentração de MAO no sistema e conseqüentemente a concentração de TMA livre, não observamos modificações significativas na produção de olefinas ímpares (ver Tabela 13). Tendo em vista que a reação de transmetalção deveria ser facilitada com o aumento de TMA livre como observado para a Classe I (ver Figura 80, Tabela 7) este é um resultado inesperado. Nesta classe N^S de ligantes, a produção de olefinas ímpares mostrou não ter relação direta com a concentração de TMA livre, como vimos nos dados aqui apresentados. Em algumas entradas a concentração de olefinas ímpares foi menor com o aumento da razão $[Al]/[Cr]$.

Nenhum estudo mais aprofundado com relação a produção de olefinas ímpares foi realizado, como discutido na Classe I, existe uma “lógica” no cromatograma obtido, e isto nos indica que produtos C_{11} derivam dos produtos C_{10} e que os produtos C_{13} derivam dos produtos C_{12} , (ver Figuras 76 e 77) e assim por diante. Isto está de acordo com a proposta de mecanismo para a reação de transmetalção que pode ser vista na Figura 101. Nesta figura, como será discutido posteriormente foi feita para explicar os dados obtidos para a Entrada 32, porém este mecanismo é análogo a transmetalção realizada pelo TMA.

Como mostrado por diferentes artigos na literatura,^{23,25,48,50,57,58} o alquilalumínio é responsável pela ativação do sistema e, também por reduzir a espécie precursora em um ou

dois estados de oxidação. Como já mencionado neste trabalho, a espécie monovalente é a responsável pela produção seletiva de hexeno-1 e octeno-1, enquanto que espécies em maior estado de oxidação produzem polímeros, graxas ou uma distribuição larga de oligômeros (*Shulz-Flory*). Como demonstrado por Kulangara e colaboradores,^{23b} a adição de compostos alquilalumínio de fórmula geral AlR_3 favorece a redução da espécie precursora Cr^{III} e gera um sistema altamente seletivo a trimerização. A partir disso, optou-se por realizar duas novas entradas: a) TMA/MAO (600/300), b) TIBA/MAO (600/300). Em ambas reações os resultados não foram satisfatórios. Na primeira, a alta concentração de TMA livre, favoreceu reações paralelas de transmetalção, aumentando consideravelmente a produção de olefinas ímpares além da atividade diminuir significativamente para $10,9 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$ (Figura 90). Essa diminuição na atividade pode ter duas explicações, a primeira seria a formação de uma espécie ativa com um ânion derivado do TMA contrabalanceando a carga, como vimos nas Entradas 14 (Classe I) e 34 (Classe II), as reações apenas com TMA não apresentam alta atividade ou ainda, para a Entrada 34, forma-se apenas polímeros. A segunda possibilidade seria que reduziu-se algumas espécies Cr^{III} a Cr^I , porém o tolueno acaba formando espécies dormentes Cr^I -areno,^{73b} muito estáveis, diminuindo a atividade do sistema e apenas espécies em estados de oxidação maior permaneceram ativas. Outro dado interessante é a perda de seletividade alfa para as duas entradas.

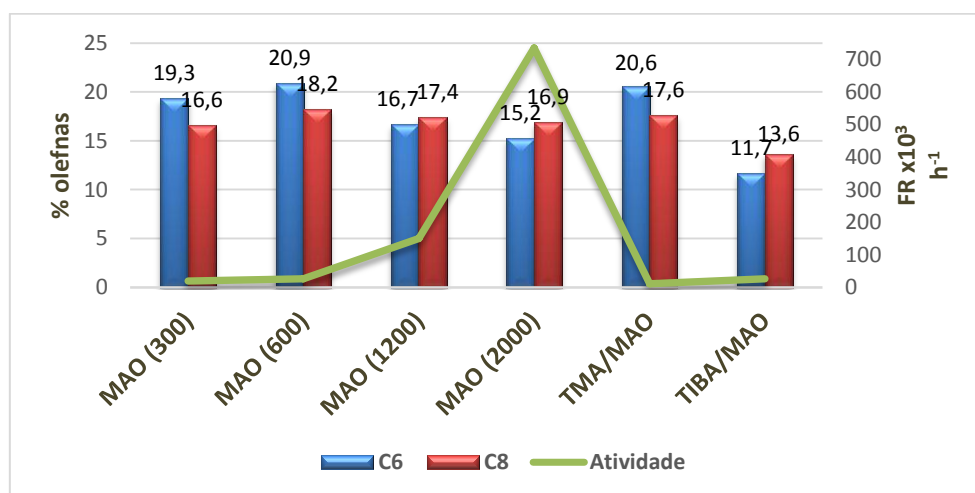


Figura 90. Produção de hexenos, octenos e a atividade variando concentração e tipo de cocatalisador.

Tratando-se da Entrada 30, utilizando uma mistura TIBA/MAO 600/300, obtivemos uma distribuição não usual de oligômeros.

Observando o cromatograma para esta entrada, há um padrão de formação de olefinas. Em cromatogramas padrões há, um primeiro pico referente à olefina alfa, e segue-se mais um ou dois picos, referentes a isômeros insaturados internos. Para este cromatograma há, em mesmo tempo de retenção o pico da olefina alfa (seja ela C₄, C₆, C₈, C₁₀, ...) e um pico em tempo de retenção maior referente a olefina interna. Porém, dois picos não usuais apareceram antes das frações C₁₀, C₁₂, C₁₄, C₁₆ e C₁₈ (Figura 91 e 92). Sendo, estes novos picos mais intensos que os picos relativos aos produtos padrões.

A partir do observado nos cromatogramas, foi realizada uma análise em CG/MS para identificação dos compostos, que, na verdade por serem olefinas e isômeros, não ajudou na interpretação dos produtos, pois seus espectros de massas eram idênticos sem a presença do pico do íon molecular e perdas de fragmentos iguais, por se tratarem de isômeros. A partir daí, evaporou-se a fração leve e levou-se essa mistura de olefinas pesadas para uma análise de RMN ¹H e ¹³C. (Figuras 93 e 94). Analisando o espectro de RMN de ¹H, fica difícil afirmar que há terminações *iso*-butilas, pois o hidrogênio (CH₃)₂CHR aparece em região muito próxima dos hidrogênios R'CH₂R das olefinas. Mas, quando analisamos o espectro de RMN ¹³C APT, no qual há uma separação de CH₃ e CH para o lado de baixo do espectro e CH₂ para o lado de cima, observamos apenas dois picos na parte inferior: em 14,1 ppm e em 22,8 ppm, estes picos são característicos de CH₃ terminais e o segundo e mais importante do CH da *iso*-butilas derivadas do TIBA, comprovando-se desta forma que estas olefinas apresentam uma terminação *iso*-butila derivadas do TIBA.

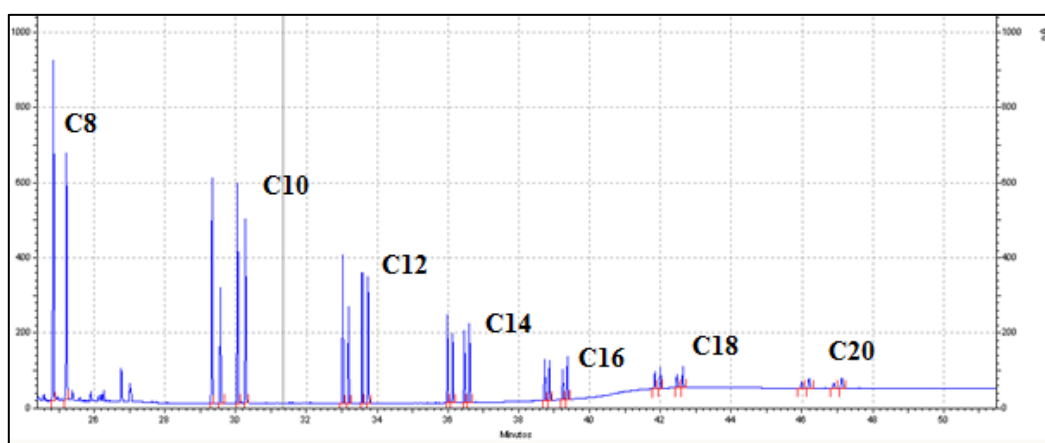


Figura 91. Cromatograma da Entrada 30.

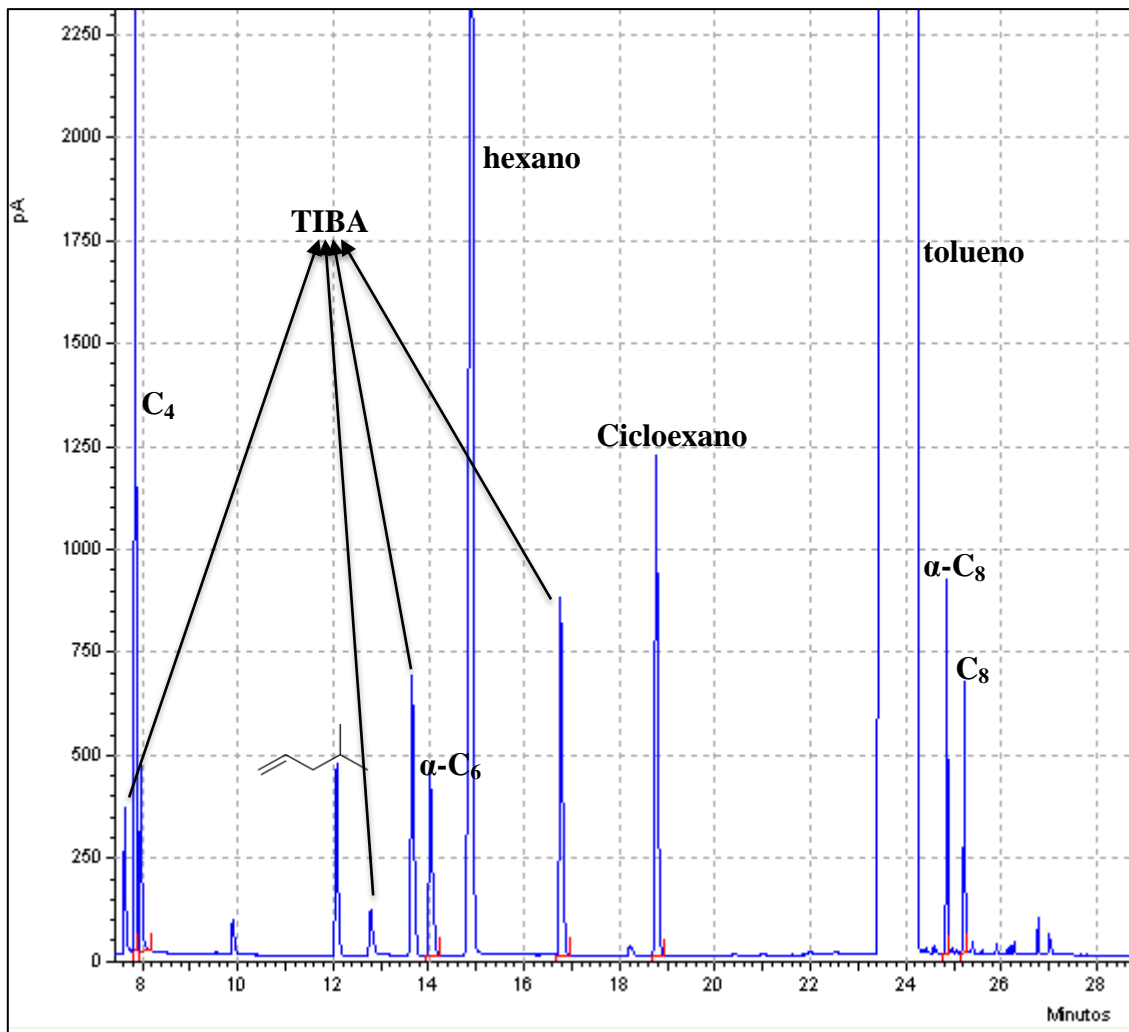


Figura 92. Cromatograma da Entrada 30, faixa de 8 a 28 minutos.

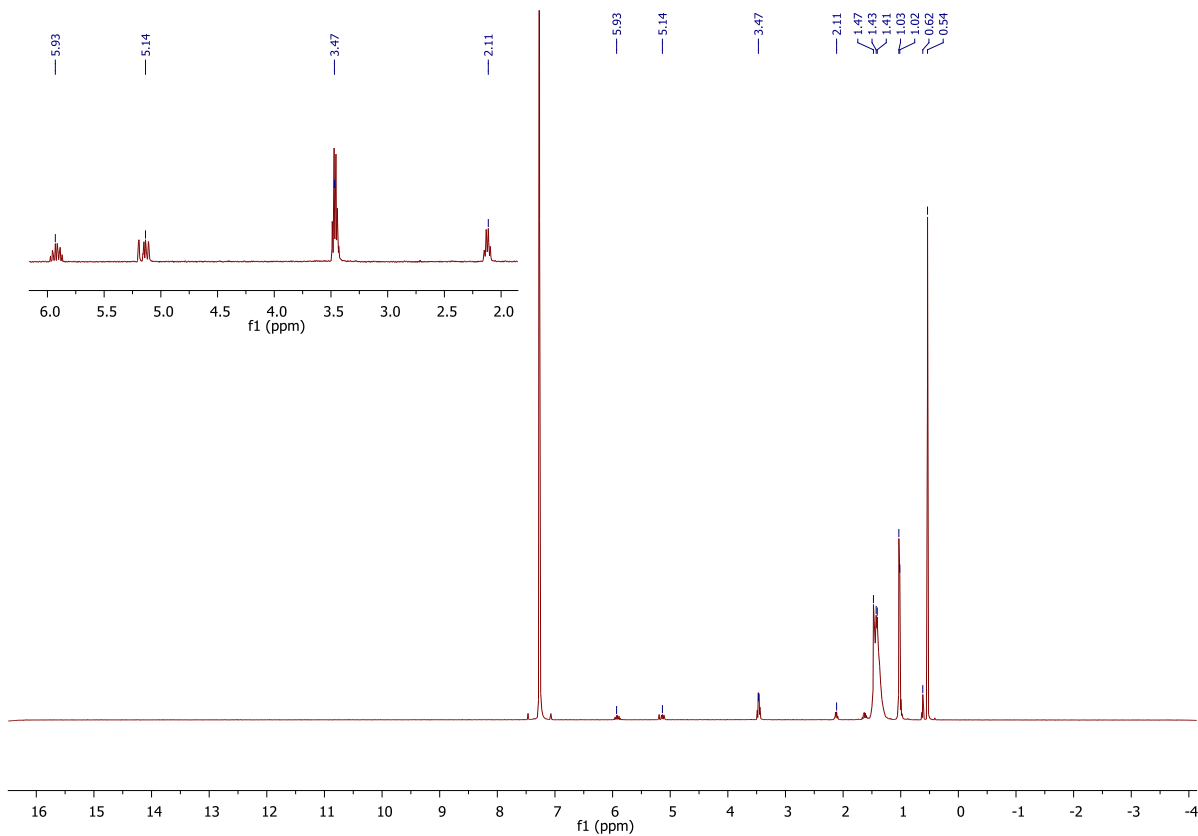


Figura 93. RMN ^1H das frações pesadas da Entrada 30.

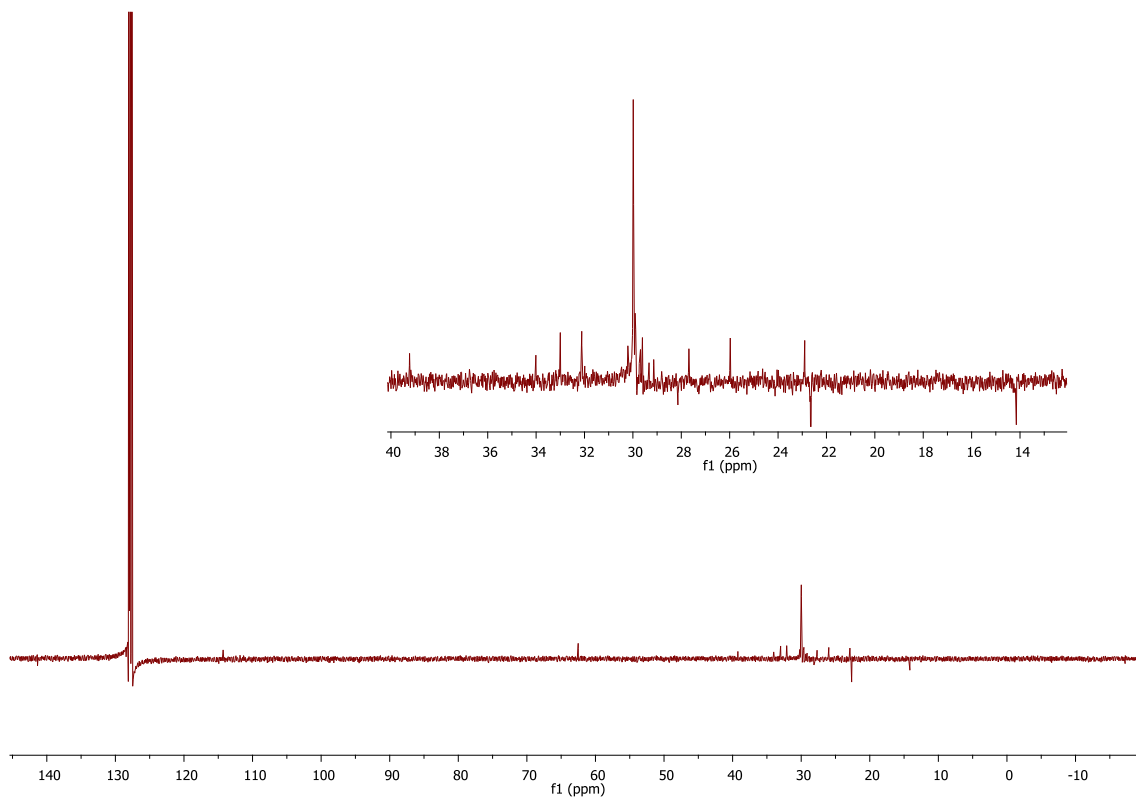


Figura 94. RMN ^{13}C das frações pesadas da Entrada 30.

A Figura 95 mostra uma proposta de mecanismo no qual como na formação das olefinas ímpares há uma reação de transmetalção. Neste caso ao invés de produzir olefinas ímpares, produziu-se isômeros pares das olefinas com terminações *iso*-butila derivados do TIBA.

A distribuição larga de oligômeros e a formação de polímeros nestes sistemas exclui a possibilidade da formação de olefinas pelo mecanismo seletivo metalacido. A partir disso, obrigatoriamente uma espécie M-Me, neste caso Cr-Me precursora deve ser gerada quando se utiliza um sistema MAO/TMA, neste caso específico, uma espécie precursora Cr-*iso*-butil (D) é formada gerando olefinas com terminações *iso*-butila e uma espécie ativa Cr-H (A). Este primeiro ciclo onde o MAO captura um ou mais cloretos e o TIBA alquila a espécie metálica formaria apenas 10 μmol (admitindo-se que todo o complexo geraria uma espécie cataliticamente ativa) de olefinas com terminações *iso*-butila. O observado é que na verdade, muitas olefinas com estas terminações foram formadas, que comprova que haverá troca de ligantes X (transmetalção) durante a oligomerização que parte da espécie Cr-H, como mostramos na proposta de mecanismo da Figura 95. É importante frisar que há um largo excesso de TIBA no meio reacional e que cada uma delas tem três fragmentos *iso*-butilas para transmetalar. Uma espécie Cr-H não permite nenhum tipo de estabilização extra, diferentemente de uma espécie Cr-*iso*-butil que, tem um hidrogênio em posição β , que pode interagir com o centro metálico, estabilizando-o, baixando sua energia livre a um ponto mais baixo que a espécie Cr-H, o que obviamente, facilitaria sua formação, além do já citado anteriormente largo excesso de TIBA no sistema.⁸³

A transmetalção pode, de fato, ocorrer em três diferentes espécies: A, B ou C (ver Figura 95). Porém simulações teóricas da literatura,⁸⁴ mostram que as espécies A e B são energeticamente mais instáveis,⁸³ o que deve favorecer a transmetalção nestas etapas, tendo em vista que a troca de um hidrogênio por um fragmento *iso*-butila acarreta em uma estabilização extra para o centro metálico já que este, é capaz de interagir com um hidrogênio em posição β da *iso*-butila como tratado anteriormente.

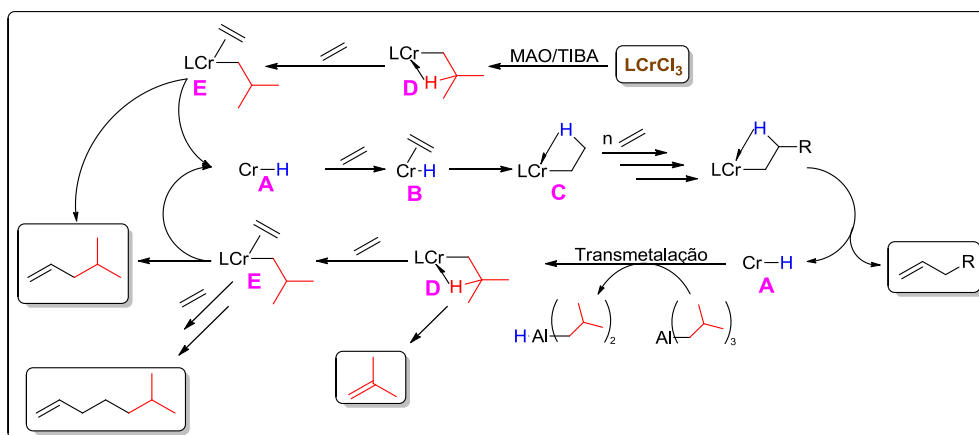


Figura 95. Mecanismo proposto para a formação dos produtos observados na reação com MAO/TIBA.

Uma comparação bastante interessante é que na Entrada 31, utilizando MAO/TIBA, 12,6 % de olefinas ímpares é gerado, na Entrada 32 MAO/TIBA 18,9% de olefinas com terminação *iso*-butilas são formadas. Tanto as olefinas ímpares como as olefinas com terminações *iso*-butilas são derivadas de reações de transmetalacão entre a espécie Cr-H e TMA ou TIBA. A espécie formada a partir da reação com TMA [Cr-Me] é mais instável que a espécie formada da reação com TIBA [Cr-*iso*-butil]. A espécie formada a partir do TIBA apresenta uma interação β -agóstica estabilizando-a enquanto que a espécie Cr-Me não apresenta esta interação, isto deve explicar a maior produção de oligômeros derivados de espécies transmetaladas para entrada com TIBA que para a entrada com TMA.⁸⁴

A Entrada 33, utilizando P-MAO como ativador, não produz qualquer produto, não é incomum sistemas não serem ativos com alguns cocatalisadores.⁵² Para estes sistemas, MAO e TMA são necessários para geração de uma espécie cataliticamente ativa. A necessidade da presença do TMA indica o papel importantíssimo que o agente alquilante exerce, enquanto que o MAO simplesmente é o ácido de Lewis responsável por iniciar a formação da espécie ativa abstraindo um ligante Cl. Isto está de acordo com o observado para a Entrada 36 onde o TMA livre presente no MAO foi destilado⁸⁵ e então, adicionado ao sistema e nenhum produto foi obtido. Aumentando-se a razão de 300 para 600 de D-MAO (Entrada 35) inesperadamente um sistema seletivo para a polimerização do etileno foi revelado.

Com o aumento da concentração de MAO no sistema aumenta-se a concentração de MAO livre, sem ligantes Cl ligados, ou contrabalanceando o cátion metálico. Essa maior

concentração de MAO livre, deve fornecer as metilas necessárias para formar espécies ativas e polimerizar.

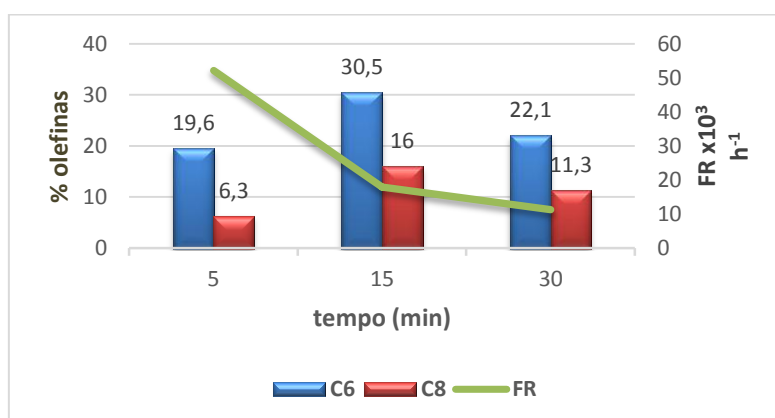
As Entradas 34 e 35, com TMA e TIBA, respectivamente mostram que o caráter redutor do sistema não prevaleceu para estes pré-catalisadores. Pois apenas polietileno foi produzido para os dois casos, com sistemas fortemente redutores na ausência de MAO. A não redução deve estar atrelado ao fato do ambiente ligante não favorecer, ou não estabilizar uma espécie de cromo em menor estado de oxidação que, sabidamente são mais instáveis que espécies Cr^{III} , por exemplo. Uma produção mais alta observada para a reação ativada com TIBA, chegando a mais de um grama de polímero produzido pode estar ligada ao fato do impedimento estérico das *iso*-butilas do alquilalumínio proteger a espécie ativa de reações que deixaria a espécie ativa dormente ou a degradariam.

Quando variamos o tempo na reação, obtemos dados sobre a estabilidade da espécie ativa formada. Em reações com menor tempo, como o caso da Entrada 38 (Tabela 14, Figura 96) é normal a atividade ser mais elevada, pois nesse tempo a atividade é máxima, há muitas espécies ativas e poucas espécies estão decompostas. E, como o cálculo de atividade leva-se o tempo em consideração, se dividirmos os mols de eteno convertido por um tempo menor, em um momento onde a conversão é máxima, a atividade é elevada consideravelmente como foi observado. Esta entrada é a que menos produz polietileno e olefinas pesadas, tendo em vista que a produção de oligômeros de alto peso molecular e polímeros dependem ou de uma espécie diferente da que produz oligômeros de baixo peso molecular e que seja estável por mais tempo ou simplesmente de um maior tempo reacional para crescer a cadeia oligomérica/polimérica a partir de uma mesma espécie cataliticamente ativa.

Tabela 14. Reações de oligomerização do etileno variando o tempo utilizando **Cr5**.^a

| Ent | t (min) | PE (g) | PE (% peso) | Olig. (g) | TOF (10 ³) | Seletividade (%) ^c | | | | | | K ^d | Olef Imp |
|-----|---------|--------|-------------|-----------|------------------------|---|---|---|---|---|------------------|----------------|----------|
| | | | | | | 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₊ | | |
| 38 | 5 | 0,012 | 1,66 | 0,71 | 30,2 | 19,3 (90,6) | 21,9 (92,5) | 19,5 (93,0) | 15,5 (92,0) | 11,1 (84,4) | 8,7 | 0,62 | 4,0 |
| 22 | 15 | 0,022 | 1,21 | 1,79 | 19,6 | 17,3 (94,4) | 19,3 (95,5) | 16,6 (95,1) | 13,7 (89,2) | 10,7 (80,1) | 17,6 | 0,64 | 4,8 |
| 39 | 30 | 0,128 | 7,72 | 1,40 | 10,3 | 16,6 (95,4) | 20,3 (95,6) | 18,8 (94,4) | 14,8 (95,5) | 11,4 (95,3) | 10,1 | 0,67 | 8,1 |

^a Condições reacionais: tolueno = 100 mL, [Cr5] = 10,0 ± 0,5 µmol, P(etileno) = 20 bar, MAO como cocatalisador, [Al/Cr] = 300, temperatura = 80 °C. Os resultados mostrados são representativos de duplicatas no mínimo. ^b Frequência de Rotação: mol de etileno convertido por mol de Cr por hora, determinado quantitativamente por Cromatografia Gasosa. ^cC_n, quantidade de olefinas com n átomos de carbono em oligômeros; α -C_n, quantidade de alceno terminal na fração; C_n, quantidade determinada por CG. ^dCalculado por: (mol de C₁₂)/(mol de C₁₀).

**Figura 96.** Variação da concentração de hexenos e octenos e da frequência de rotação com o tempo.

Aumentando-se o tempo para 15 minutos, obtemos a concentração máxima de hexenos nos produtos (Figura 96). Nota-se que a produção de olefina acima de 14 carbonos é duplicada e a formação de polímero ainda permanece baixa. Isso mostra que neste tempo, as cadeias são eliminadas na forma de oligômeros. Já para a entrada de 30 minutos, a produção de polietileno chega a 7,7% em massa dos produtos obtidos, o que corrobora com o observado anteriormente que o sistema precisa de um certo tempo para as cadeias ou se reinsere na espécie cataliticamente ativa e formar polímeros ou simplesmente para ocorrer maiores quantidades de inserções de eteno gerando o aumento da cadeia até formar um polímero sólido insolúvel.

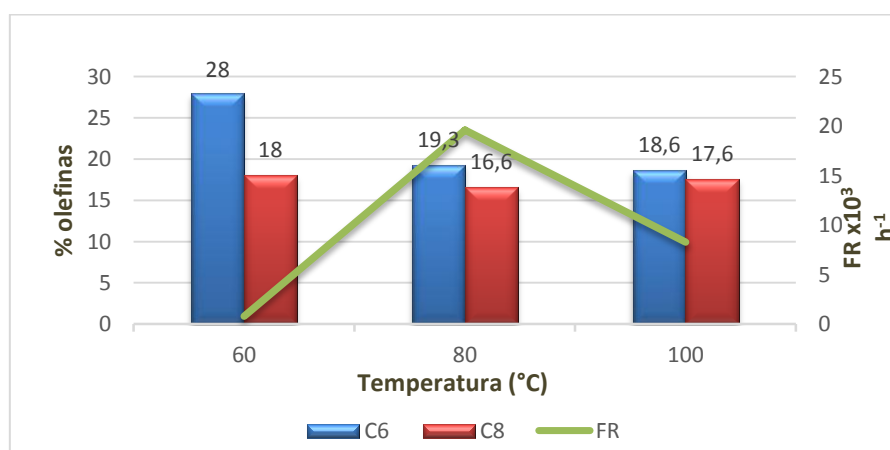
A otimização variando-se a temperatura do sistema reacional, não mostra apenas a estabilidade térmica da espécie ativa, mas sim, dados mais importantes com relação a formação de espécies ativas de diferentes estados de valência. Por exemplo, na Tabela 15 a Entrada 38, à 60°C produziu-se 68% de polietileno, enquanto que para as outras duas entradas, a quantidade é mínima de polímeros. Isso claramente evidencia a formação de diferentes espécies ativas em diferentes temperaturas.^{23c,48} Como, para este caso não temos a produção seletiva de trímeros ou tetrâmeros, exclui-se a possibilidade de formação de uma espécie Cr^I ativa, pois esta, é a responsável por produzir tanto hexeno-1 como octeno-1 de forma seletiva, por mecanismos diferentes.^{23c,53} Existem outras duas possibilidades de estados de oxidação do centro metálico que são ativos para oligomerização/polimerização do etileno: Cr^{III} ou Cr^{II}. Espécies Cr^{III} sob alta temperatura podem, por termólise reduzir-se a espécies ativas Cr^I, neste caso isso pode ocorrer, porém, nenhuma evidência de oligomerização seletiva é observada por alguns possíveis motivos como: *a*) Cr^I é estabilizado por arenos, como tolueno (solvente da reação), tornando-se uma espécie inerte, *b*) o ligante não é capaz de estabilizar uma espécie em baixo estado de oxidação e *c*) Espécie Cr^I pode ter um ambiente ligante demasiadamente estável para que a reação não ocorra, como Alzamly e colaboradores observaram.⁵⁸

Espécies Cr^{II} são responsáveis tanto pela oligomerização não seletiva como pela polimerização (Figura 73), e, neste trabalho não temos como afirmar qual estado de oxidação ou qual espécie é responsável por determinado produto. Cabe a nós avaliarmos que, claramente em temperaturas mais baixas a polimerização é favorecida, tendo em vista que a barreira de ativação para a redução do cromo é alta o suficiente para espécies de estados de oxidação maiores permanecerem ativas. O aumento da temperatura diminui dramaticamente a produção de polímeros, seja pela formação de espécies diferentes (diferentes estados de oxidação ou diferente ambiente ligante) ou pelas cinéticas das reações envolvidas.

Tabela 15. Reações de oligomerização do etileno variando a temperatura utilizando **Cr5**.^a

| Ent | T (°C) | PE (g) | PE (% peso) | Olig. (g) | TOF (10 ³) | Seletividade (%) ^c | | | | | | K ^d | Olef Imp |
|-----|--------|--------|-------------|-----------|------------------------|---|---|---|---|---|------------------|----------------|----------|
| | | | | | | 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₊ | | |
| 40 | 60 | 0,171 | 68,13 | 0,08 | 1,1 | 31,4 (79,7) | 28,0 (81,8) | 18,0 (100) | 10,3 (100) | 6,7 (100) | 5,6 | 0,56 | - |
| 22 | 80 | 0,022 | 1,21 | 1,79 | 27,4 | 17,3 (94,4) | 19,3 (95,5) | 16,6 (95,1) | 13,7 (89,2) | 10,7 (80,1) | 17,6 | 0,64 | 10,0 |
| 41 | 100 | 0,043 | 5,29 | 0,77 | 11,0 | 14,7 (94,3) | 18,6 (92,2) | 17,6 (91,6) | 14,0 (93,5) | 11,0 (92,8) | 27,3 | 0,68 | 6,8 |

^a Condições reacionais: tolueno = 100 mL, [Cr5] = 10,0 ± 0,5 µmol, P(etileno) = 20 bar, MAO como cocatalisador, [Al/Cr] = 300. Os resultados mostrados são representativos de duplicatas no mínimo. ^b Frequência de Rotação: mol de etileno convertido por mol de Cr por hora, determinado quantitativamente por Cromatografia Gasosa. ^c C_n, quantidade de olefinas com n átomos de carbono em oligômeros; α -C_n, quantidade de alceno terminal na fração; C_n, quantidade determinada por CG.*traços de olefinas ímapres. ^d Calculado por: (mol de C₁₂)/(mol de C₁₀).

**Figura 97.** Variação da concentração de hexenos e octenos e da frequência de rotação com a temperatura.

Evidentemente que a temperatura muda características cinéticas da reação, como por exemplo as velocidades de inserção/eliminação, como mencionado acima. Autores afirmam que a termólise de uma espécie Cr^{III} a espécies de menor estados de valência são espontâneas em temperaturas mais elevadas, porém para estes sistemas aqui estudados, nota-se que mesmo que a termólise gere uma espécie capaz de produzir oligômeros, a temperatura deve influenciar nas cinéticas de propagação, onde a 100°C (Entrada 41) há uma produção alta de olefinas pesadas com um pequeno aumento na produção de polímeros.

Estes sistemas catalíticos **Cr5**/MAO além de serem ativos na oligomerização do etileno produzem como produto de reação uma fração insolúvel. As propriedades térmicas desses produtos insolúveis obtidos nas reações de otimização foram avaliadas através de medidas de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). Os dados obtidos tais como temperatura de fusão (T_m) são apresentados na Figura 98.

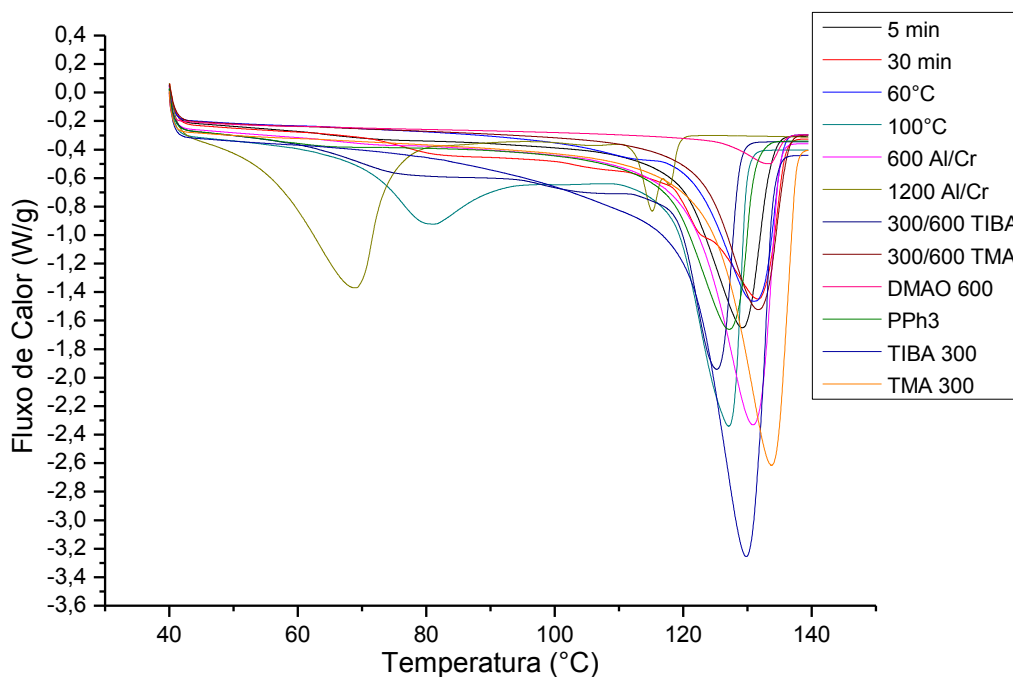


Figura 98. Curvas de DSC correspondentes aos PE produzidos com o pré-catalisador **Cr5** em diferentes condições reacionais.

Na Figura 98 é possível verificar que alguns dos produtos sólidos obtidos nas reações de oligomerização apresentam mais de uma temperatura de fusão, sendo que estas ficam na faixa de 68 - 133 °C. Estes valores de T_m caracterizam um polietileno de alta densidade, o qual apresenta T_m em torno de 135 °C.⁷⁹

Assim, os valores de T_m apresentados pelos produtos sólidos indicaram a possível incorporação das frações de oligômeros (C_4 , C_6 , C_8 e superiores), produzidas na reação, na cadeia polimérica do etileno pelos catalisadores de cromo.

5.4 REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO UTILIZANDO OS PRECATALISADORES Ni1-Ni5

5.4.1 Aspectos Gerais

Em condições reacionais padrões, já estabelecidas pelo nosso grupo,^{10a,28d,28j} todos os sistemas foram ativos para a oligomerização seletiva do etileno sob ativação de metilaluminoxano. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 18 e na Figura 99.

Considerando os resultados obtidos, observa-se nitidamente que o tipo de ligante influencia fortemente a atividade catalítica e a distribuição dos produtos. O complexo **Ni1** mostrou um bom desempenho catalítico, tendo em vista que apresentou uma atividade moderada e alta seletividade para butenos, dos quais 92% são buteno-1. Comparando este resultado com **Ni2**, observa-se um decréscimo acentuado na atividade do sistema, pode estar associado à alta estabilidade do complexo, decorrente da presença do grupo metoxila em posição *para* do anel aromático. Grupos doadores de elétrons devem deixar o centro metálico menos lábil, tendo em vista esta estabilização gerada pelo grupo metoxila ligado a fenila.

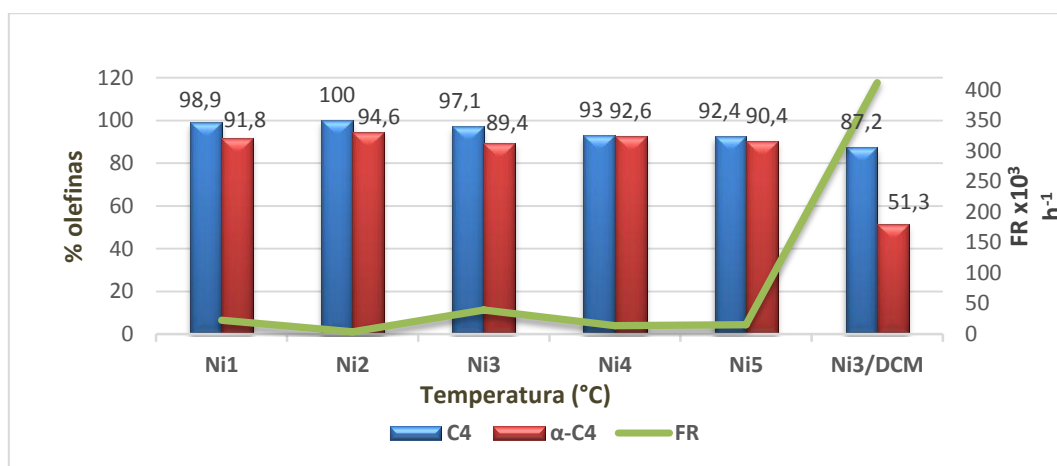


Figura 99. Formação de butenos, buteno-1 e atividade de **Ni1-Ni5**.

O complexo **Ni3**, o qual apresenta duas fenilas ligadas aos heteroátomos coordenados ao metal, apresenta maior atividade ($39,6 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$), evidenciando que para este caso, os substituintes fracamente retiradores de elétrons, deixam o centro metálico mais lábil e deficiente de elétrons, tornando a espécie $[\text{LNi-H}]^+$ mais susceptível a coordenação do eteno, e desta forma facilitando a formação dos produtos (conceito similar ao discutido para **Cr4**, Tabela 7, Entradas 7 e 8). Neste caso conseguimos realizar uma comparação com um sistema **Ni/NNN**⁴² da literatura no qual os autores perceberam que as duas fenilas ligadas em posições

alfa aos átomos de nitrogênio pode formar um canal no qual o eteno acaba de coordenando de forma ideal nos orbitais do metal, facilitando a coordenação, aumentando a atividade (ver Figura 23).

O complexo **Ni4**, (de coloração roxa enquanto os outros são marrons), é o único com número de coordenação quatro, enquanto todos os outros complexos apresentam número de coordenação seis. Esta diferença provavelmente se deve ao impedimento estérico das duas *terc*-butilas ligadas aos átomos doadores, dificultando a coordenação de um segundo ligante e também, como mostra a Tabela 16 a β -eliminação, já que este é o único sistema que produz olefinas acima de C₆. Esse efeito estérico das *terc*-butilas é muito similar aos catalisadores de Brookhart⁸⁶, onde ligantes diimina com substituintes muito volumosos diminuem drasticamente as taxas de eliminação e trocas de cadeia.

O pré-catalisador **Ni5**, foi o que mais produziu hexenos, chegando a quase 8% do total de olefinas, porém apenas 69% é hexeno-1. Este sistema apresentou uma atividade intermediária com relação aos outros aqui estudados. Comparando-se com **Ni1**, onde inverte-se os fragmentos *terc*-butila e fenila nos heteroátomos, **Ni1** apresentou maior atividade, maior seletividade a butenos e uma seletividade a buteno-1 mais elevada, indicando que os grupamentos em **Ni1**, devem gerar uma espécie mais lábil e reativa que **Ni5**.

A química do enxofre ainda é pouco explorada para síntese de complexos de metais de transição para oligomerização/polimerização do etileno comparando-se a outros heteroátomos como nitrogênio, oxigênio e fósforo. Este último presente nos sistemas mais ativos e seletivos para oligomerização seletiva do etileno. Porém a síntese de compostos fosforados normalmente é trabalhosa e formam compostos instáveis com baixos rendimentos, além de ser economicamente dispendiosa. A partir dos trabalhos de McGuinness iniciou-se a busca por ligantes igualmente ativos e seletivos, chegando a bons resultados. Aqui vamos comparar com dois artigos utilizando ligantes P^N/Ni¹² os quais apresentam FR de $49,5 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$ em condições ótimas, mais elevada que as atividades observadas aqui porém com produção de apenas 9% de AOL. Ghisolfi e colaboradores³⁸ estudaram sistemas P^S/Ni chegando a atividades bastante elevadas ($101 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$) porém novamente com seletividade baixíssima para AOL (25%). Estes dados mostram que os sistemas aqui mostrados apesar de terem atividades mais baixas, as seletividades a AOL são maiores que sistemas P^N e sistemas P^S,

indicando que o enxofre pode ser um potencial substituto para o fósforo na síntese de novos complexos organometálicos para oligomerização/polimerização do etileno.

Tabela 16. Reações de oligomerização do etileno utilizando **Ni1-Ni5/MAO**.^a

| Ent. | Cat. | Olig. (g) | TOF ^b (10 ³) | seletividade (%) ^c | | | | <i>cis/trans</i> |
|------|-------------|--------------|--|--|--|--|--|------------------|
| | | | | C ₄ (α -C ₄) | C ₆ (α -C ₆) | C ₈ (α -C ₈) | C ₁₀ (α -C ₁₀) | |
| 42 | Ni1 | 2,11 | 22,8 | 98,9 (91,8) | 1,1 (42,8) | - | - | 1,84 |
| 43 | Ni2 | 0,31 | 3,7 | 100,0 (94,6) | - | - | - | 1,79 |
| 44 | Ni3 | 3,70 | 39,6 | 97,1 (89,4) | 2,9 (45,7) | - | - | 1,83 |
| 45 | Ni4 | 1,28 | 13,9 | 93,0 (92,6) | 2,5 (66,9) | 1,7 (0,0) | 2,7 (0,0) | 1,89 |
| 46 | Ni5 | 1,40 | 15,5 | 92,4 (90,4) | 7,6 (69,3) | - | - | 1,13 |
| 47 | Ni3* | 38,1 | 412,0 | 87,2 (51,3) | 12,8 (12,1) | - | - | 1,74 |

^aCondições reacionais: tolueno = 100 mL, tempo de oligomerização = 20 min, [Ni] = 10,0 ± 0,5 µmol, P(etileno) = 20 bar, temperatura = 30 °C, [Al]/[Cr] = 250. Os resultados mostrados são representativos de duplicatas no mínimo. ^bFrequência de Rotação: mol de etileno convertido por mol de Cr por hora, determinado quantitativamente por Cromatografia Gasosa. ^cC_n, quantidade de olefinas com n átomos de carbono em oligômeros; α -C_n, quantidade de alceno terminal na fração; C_n, quantidade determinada por CG.* Reação em diclorometano.

Com intuito de analisarmos o comportamento do sistema em um solvente mais polar, optou-se por realizar uma reação em diclorometano (1,60 D), o qual é mais polar que o tolueno (0,36 D) gerou um sistema com alta atividade, chegando a FR de 412,0 . 10³ h⁻¹. Porém a alta produtividade, gerou um aumento da temperatura interna do reator, o que favorece reações de isomerização, bem como a alta concentração de buteno-1 produzida que começa a competir com o eteno no meio reacional, gerando um sistema altamente ativo com baixa seletividade à AOL. Esta alta atividade gerada provavelmente se deve a estabilização das cargas formadas [LM⁺ + (AlR₃X)⁻] pelo solvente polar. Esta estabilização dos íons, deve deixá-los em energias mais baixas com relação ao tolueno. A energia de ativação (E_a) também deve ser reduzida para formação do par iônico.

5.4.2 Otimizações das condições reacionais

Os resultados discutidos acima, mostram que **Ni3**, tem o melhor perfil para otimizar o processo, tendo em vista sua fácil síntese e seus resultados tanto em termos de atividade como de seletividade para butenos e AOL. Abaixo segue a discussão para as otimizações envolvendo variação do tipo e concentração de cocatalisador, tempo e temperatura.

O estudo envolvendo diferentes concentrações de metilaluminoxano gerou uma diversidade de dados interessantes para estes sistemas utilizando **Ni3** como pré-catalisador (Tabela 17). Em um primeiro momento o aumento da concentração de alumínio no meio reacional aumenta a atividade dos sistemas (150<500<1000<1500<1750) até chegarmos a um limite ($[Al]/[Ni] = 2000$) onde possivelmente a alta concentração de moléculas de alquilalumínio podem saturar a esfera de coordenação da espécie ativa e dificultar a coordenação de moléculas de eteno ao centro metálico.

Outro ponto a ser observado é a produção de olefinas de maior peso molecular com o aumento da concentração de alumínio no meio reacional. Esse resultado é uma surpresa pois modifica completamente o perfil catalítico do sistema. Isso deve ocorrer porque a maior concentração de espécies volumosas derivadas do MAO pode dificultar a interação do hidrogênio β para posterior eliminação da olefina. Eventualmente espécies $[MAO-Br]^-$ podem se coordenar ao centro metálico exercendo esse papel estérico. O comportamento das Entradas 48, 49, 50 e 51 se assemelham ao comportamento do processo *SHOP* Ni/P[^]O,^{2,29b,33} porém o processo *SHOP* apresenta uma concentração de olefinas pesadas muito maior, produzindo na faixa de C₄-C₄₀.

Tabela 17. Reações de oligomerização do etileno variando tipo/concentração de cocatalisador utilizando Ni₃.^a

| Ent. | Cocat. | Olig. (g) | TOF ^b (10 ³) | seletividade (%) ^c | | | | | | |
|------|--------------------|-----------|-------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|------------------|------------------|
| | | | | 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₊ | <i>cis/trans</i> |
| 44 | MAO (250) | 3,70 | 39,6 | 97,1 (89,4) | 2,9 (45,7) | - | - | - | - | 1,83 |
| 48 | MAO (500) | 1,98 | 21,4 | 69,9 (82,3) | 14,8 (60,9) | 7,2 (70,6) | 3,8 (73,0) | 2,3 (69,5) | 2,0 | 0,68 |
| 49 | MAO (1000) | 3,23 | 34,9 | 74,7 (85,9) | 11,7 (60,9) | 5,7 (71,2) | 3,7 (74,3) | 2,1 (73,7) | 2,1 | 0,89 |
| 50 | MAO (1500) | 3,72 | 40,3 | 74,9 (83,3) | 12,4 (57,5) | 6,2 (70,1) | 3,3 (70,1) | 2,1 (72,1) | 1,1 | 0,90 |
| 51 | MAO (1750) | 4,63 | 50,1 | 77,6 (85,7) | 10,6 (59,5) | 4,3 (81,1) | 2,9 (71,4) | 2,0 (74,0) | 2,6 | 0,96 |
| 52 | MAO (2000) | 0,78 | 8,4 | 93,8 (93,8) | 6,2 (20,0) | - | - | - | - | 1,81 |
| 53 | P-MAO (250) | - | - | - | - | - | - | - | - | - |
| 54 | TMA (250) | 0,03 | 0,2 | 92,6 (92,5) | 7,4 (100) | - | - | - | - | 1,02 |
| 55 | EASC (250) | 1,33 | 14,3 | 98,2 (95,7) | 1,8 (65,6) | - | - | - | - | 1,30 |

^aCondições reacionais: tolueno = 100 mL, tempo de oligomerização = 20 min, [Ni] = 10,0 ± 0,5 μmol, P(etileno) = 20 bar, temperatura = 30 °C. Os resultados mostrados são representativos de duplicatas no mínimo.

^bFrequência de Rotação: mol de etileno convertido por mol de Cr por hora, determinado quantitativamente por Cromatografia Gasosa. ^cC_n, quantidade de olefinas com n átomos de carbono em oligômeros; α-C_n, quantidade de alceno terminal na fração; C_n, quantidade determinada por CG.

A razão *cis/trans* foi calculada para cada entrada e surpreendentemente observou-se um comportamento diferente do usual, onde as concentrações de buteno-*cis* são normalmente maiores que as concentrações de buteno-*trans*. Isso porque mecanisticamente, buteno-1 é produzido majoritariamente, enquanto que o buteno-*cis* e buteno-*trans* são formados a partir da coordenação de buteno-1, porém o buteno-*cis* tem uma vantagem estérica (Figura 101, espécie D) com relação ao intermediário que forma o buteno-*trans* (Figura 101, espécie E). Notemos que a metila está oposta ao metal (metila para fora do metal) para interação de H_a com o centro metálico, com um impedimento estérico muito baixo, porém quando há um β-eliminação e uma nova coordenação, a ligação C-C gira, e H_b interage com o centro metálico e a metila fica em uma posição onde pode haver algum impedimento estérico com o ligante.

Por isso, normalmente buteno-*cis* é produzido majoritariamente com relação ao isômero *trans*.

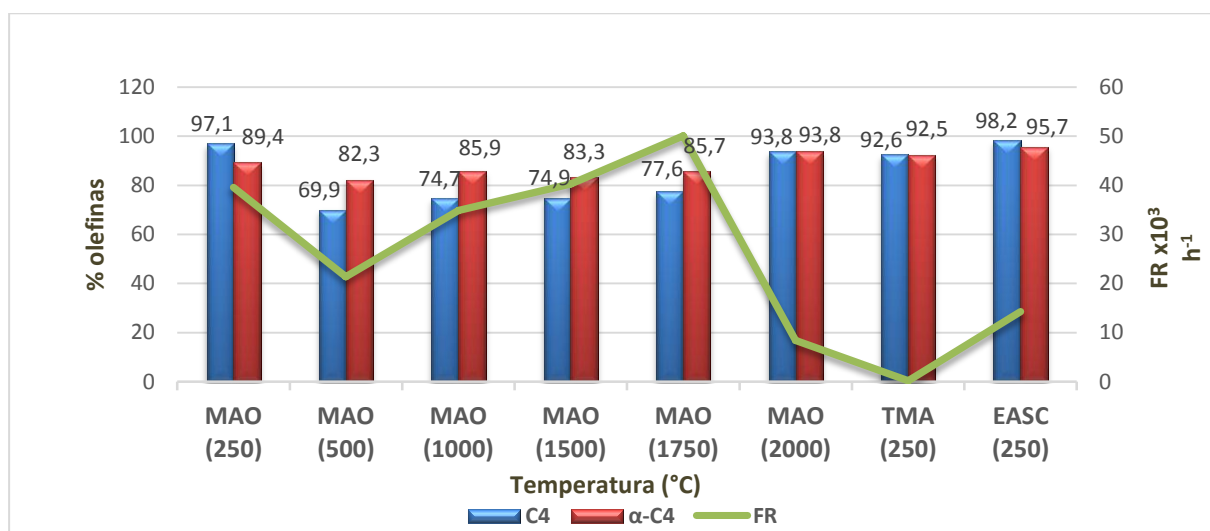


Figura 100. Formação de butenos, buteno-1 e atividade variando tipo/concentração de cocatalisador utilizando Ni₃.

Como mostra a Figura 100, a seletividade a buteno-1 foi alta para todos os casos (>82%). Quando analisamos os isômeros gerados, um resultado surpreendente foi observado nas Entradas 48, 49, 50 e 51 utilizando maior concentração de alquilalumínio. Para estas entradas observou-se que a produção de buteno-*trans* foi maior que buteno-*cis*. Este resultado é incomum em sistemas de dimerização utilizando complexos de níquel que normalmente isomerizam pelo mecanismo de transferência de hidreto/ β -eliminação. Evidências mostram a preferência da formação do isômero *cis* com relação ao isômero *trans*,^{10a} porém, a formação de um isômero termodinamicamente menos estável (*cis*) com relação ao termodinamicamente mais estável (*trans*) ainda não é satisfatoriamente explicada.⁸⁷

A Figura 101 mostra o mecanismo para dimerização do etileno e posterior isomerização de buteno-1 a butenos internos (*cis* e *trans*). Quando o buteno-1 é formado, ele pode se descoordenar, liberando o alceno terminal e uma espécie Ni-H ou ele pode sofrer uma nova inserção. Essa inserção pode acontecer em dois carbonos diferentes *a*) no carbono 1 (inserção-1,2 gerando a espécie C) ou *b*) no carbono 2 (inserção-2,1 gerando a espécie D ou E). Para o primeiro caso a eliminação geraria buteno-1 novamente, mas o segundo seria o caminho para produção dos isômeros.

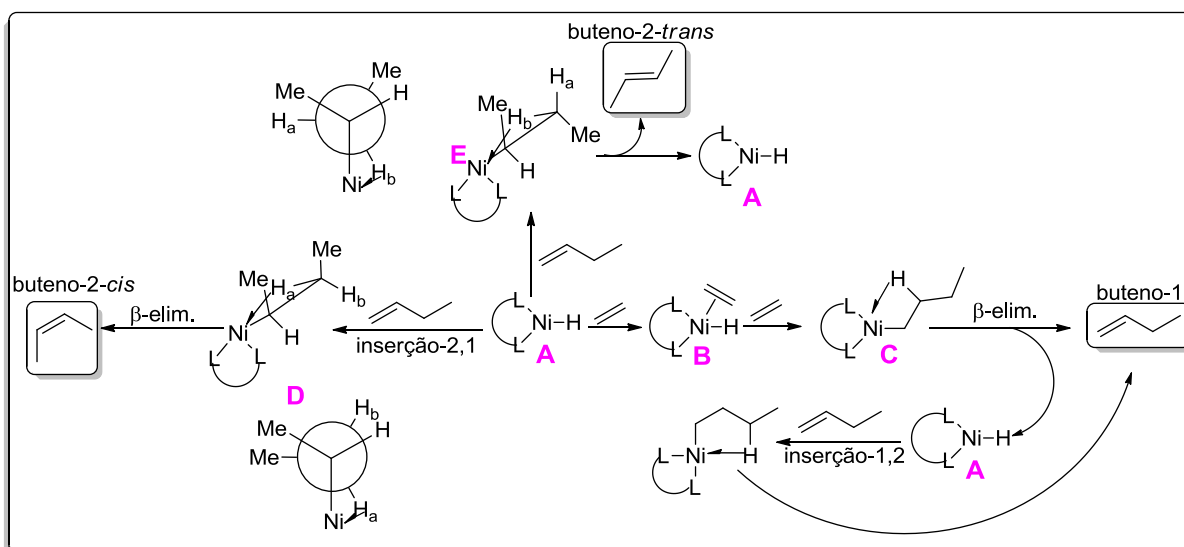


Figura 101. Mecanismo de isomerização do buteno-1 a buteno-*cis* e a buteno-*trans*.

Como mostra a Figura 101, fica difícil compreender de que forma a seletividade ao isômero *cis* é normalmente preferida, pois quando analisamos as projeções de Newman para os intermediários D e E, notamos que para a formação do buteno-*cis*, as metilas estão em posição eclipsadas uma com relação a outra, tendo seu impedimento estérico aumentado ao máximo, enquanto que para a formação do buteno-*trans* temos as metilas em posições de 120° uma com relação a outra, além da formação desse intermediário gerar um alceno termodinamicamente mais estável.

Cabe aqui, comparar-se os dados obtidos por este estudo nas condições padrões testadas e após variação das condições reacionais afim de entender a mudança em seu comportamento catalítico.

Possivelmente a explicação para a formação preferencial de um isômero energeticamente desfavorável está na etapa de inserção-2,1 onde um dos hidrogênios será preferido para estabilizar o metal por interação agóstica. A questão é: por que a escolha de H_a (Figura 101, D) para condições normais e em condições de maior concentração de alquilo o sistema prefere H_b (Figura 101, E).

Deve-se ter um cuidado especial quando tratamos de intermediários que não foram medidos ou calculados, mas o fato é que indiscutivelmente o aumento da concentração de alquilalumínio no meio altera a forma de produção ou seus intermediários e com certeza as cinéticas envolvidas; como podemos comprovar pelos dados da Tabela 17. A análise de ESI-

HRMS indica uma geometria octaédrica dos sistemas de níquel com exceção de **Ni4**, obviamente um bromo e um ligante descoordenam-se para que tenha um sítio deficiente eletronicamente e facilite a coordenação de moléculas de etileno ao centro metálico. Eventualmente o ânion formado [MAO-Br]⁻ pode estar interagindo com o centro metálico de forma mais intensa devido à alta concentração no meio, caso este ânion esteja próximo demais do cátion metálico, possa gerar um impedimento estérico maior, não suportado pelo intermediário D, interconvertendo-se ao intermediário E, mais estável. Outra hipótese é que se a formação de buteno-*cis* é ainda preferencial, porém a concentração alta de alquilalumínio dificulte sua descoordenação, favorecendo a reinserção novamente, gerando então um intermediário E, mais estável liberando um produto termodinamicamente mais estável, o que facilitaria a sua descoordenação.

O estudo utilizando cálculos teóricos afim de elucidar estruturas de menor energia devem ser feitos para clarear o entendimento sobre a produção de isômeros pelo mecanismo transferência de hidreto/ β -eliminação. O grande desafio seria isolar alguma espécie para realmente identificar a função do contra-íon, se este atua efetivamente como ligante ou se há algum tipo de interação a qual facilite determinado intermediário.

Normalmente complexos de níquel tem melhor desempenho catalítico comportam-se a temperaturas mais amenas, tendo em vista que estes são, muitas vezes, instáveis em temperaturas elevadas (> 30°C) ou ainda, acabam perdendo seletividade devido a reações de isomerização (Tabela 18). Em temperaturas mais elevadas, como 50°C o sistema não apresenta alta atividade catalítica, mesmo assim é capaz de dimerizar e trimerizar etileno chegando a 30% de trímeros. Este fato comprova a influência da temperatura no processo cinético envolvendo as reações de inserção/eliminação durante o ciclo catalítico. Neste caso a temperatura parece favorecer a inserção de novas moléculas de etileno com relação a eliminação, mesmo que o aumento da temperatura desfavoreça a solubilização do etileno no solvente. A seletividade à AOL foi baixa tanto para butenos quanto para hexenos (Entrada 57).

Tabela 18. Reações de oligomerização do etileno variando a temperatura reacional utilizando Ni3.^a

| Ent. | T (°C) | Olig. (g) | TOF ^b (10 ³) | seletividade (%) ^c | | | | | | |
|------|--------|-----------|-------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-----------------|------------------|
| | | | | 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 | <i>cis/trans</i> |
| 44 | 30 | 3,70 | 39,6 | 97,1 (89,4) | 2,9 (45,7) | - | - | - | - | 1,83 |
| 56 | 40 | 1,02 | 11,1 | 57,4 (66,2) | 22,8 (63,6) | 9,2 (84,2) | 6,0 (69,7) | 3,0 (83,2) | 1,5 (70,9) | 0,51 |
| 57 | 50 | 0,62 | 6,7 | 69,4 (60,3) | 30,6 (51,1) | - | - | - | - | 0,55 |

^aCondições reacionais: tolueno = 100 mL, [Ni] = 10,0 ± 0,5 μmol, P(etileno) = 20 bar, temperatura = 30 °C. Os resultados mostrados são representativos de duplicatas no mínimo. ^bFrequência de Rotação: mol de etileno convertido por mol de Cr por hora, determinado quantitativamente por Cromatografia Gasosa. ^cC_n, quantidade de olefinas com n átomos de carbono em oligômeros; α-C_n, quantidade de alceno terminal na fração; C_n, quantidade determinada por CG.

À 40°C a diminuição da atividade é esperada tendo em vista a instabilidade térmica de complexos de níquel já observados pelo nosso grupo.^{10a,28j} As seletividades à AOL ficaram em valores intermediários entre as reações à 30°C e 50°C (Tabela 18).

Uma observação interessante é a seletividade mais baixa para hexenos quando se tem uma distribuição mais larga de oligômeros como nas Entradas 48, 49, 50, 51 e 56). Isso pode estar associado a dificuldade de descoordenação de espécies buteno inseridas de forma 2,1, como mencionamos no item anterior, estas estruturas responsáveis por isomerizar buteno-1 a butenos internos podem ser estabilizadas pelo aumento da concentração de alquialumínio e ter sua descoordenação dificultada; novas moléculas de etileno coordenam-se formando isômeros ramificados, baixando a seletividade a hexeno-1.

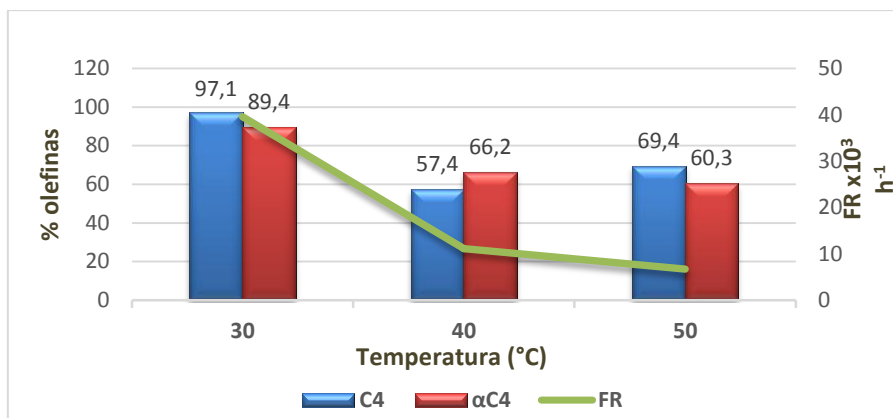


Figura 102. Formação de butenos, buteno-1 e atividade variando a temperatura reacional utilizando Ni3.

6. CONCLUSÕES

Duas classes de ligantes bidentados foram sintetizadas (N[^]O e N[^]S). Ambas foram caracterizadas por infravermelho, RMN ¹H e ¹³C, análise elementar (apenas Classe I) e ESI-HRMS (apenas Classe II).

A partir dos ligantes **L1-L9**, novos precursores catalíticos foram sintetizados, utilizando cromo (III) e níquel (II) como centros metálicos. Todos complexos de cromo sintetizados (**Cr1-Cr9**) apresentaram altos rendimentos e foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, espectroscopia eletrônica (**Cr1-Cr4**) e espectrometria de massas de alta resolução. Os complexos de níquel (**Ni1-Ni4**) apresentaram rendimento menor, pois houve a preferência da geometria octaédrica do complexo, utilizando dois ligantes, com exceção de **Ni4**, o qual deve ter uma geometria quadrática.

Os complexos da Classe I (**Cr1-Cr4**) foram ativos para a oligomerização do etileno, sob ativação com metilaluminoxano em tolueno à 80 °C durante 15 minutos, suas atividades foram boas e produzindo em torno de 40% de hexenos e octenos.

A partir das reações padrões escolheu-se **Cr3** para reações de otimização do processo, tendo em vista sua atividade e a boa seletividade para hexenos e octenos. Em condições padrões apresentou a melhor seletividade a C₆ e C₈.

O máximo de atividade ($97,2 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$) observado foi utilizando MAO como cocatalisador na razão [Al]/[Cr] de 1500, porém a seletividade para hexenos e diminuiu de forma significativa (29%).

Em razões mais elevadas de alumínio (>1000) a produção de olefinas de maior peso molecular e olefinas ímpares passam a ser significativas. A produção de olefinas ímpares está intimamente relacionada com a quantidade de TMA livre no MAO, que é o responsável por reações de transmetalção com o cromo, formando olefinas com número ímpar de carbono. Isso foi possível afirmar, pois quando utiliza-se P-MAO ou D-MAO, não há produção de olefinas ímpares, mostrando que a transmetalção ocorre com o alumínio do TMA e não com o alumínio presente no MAO.

Os pré-catalisadores da Classe II (**Cr5-Cr9**) foram todos ativos para oligomerização do etileno. Com exceção de **Cr8** que apenas produziu polietileno, todos os outros complexos oligomerizaram etileno com atividades moderadas e boas seletividades à AOL. **Cr5**

apresentou maior atividade em condições padrões ($FR = 27,4 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$) e com boa seletividade a AOL, sendo assim, o complexo escolhido para as reações de otimização do processo.

A análise de ESI-HRMS mostrou a estrutura do tipo $[\text{LCrCl}_2(\text{THF})]^+$ indicando a formação de um complexo monomérico diferentemente da Classe I com um ligante auxiliar THF. Este ligante auxiliar (THF) foi substituído por trifetilfosfina gerando **Cr5/PPh3** o qual mostrou-se menos ativo ($15,3 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$) e produzindo até 25% de polietileno.

Utilizando P-MAO e DMAO ($[\text{Al}]/[\text{Cr}] = 300$) o sistema foi inativo, porém quando aumentamos a razão de DMAO para 600 o sistema foi ativo para polimerização. Da mesma forma a ativação com TIBA e TMA apresentaram apenas polímeros.

Sistemas utilizando um agente redutor (TIBA ou TMA) em conjunto com o MAO foram testados e seus resultados não foram satisfatórios, tendo em vista que o sistema apresentou um decréscimo na atividade e nas seletividades à AOL, comparando-se às reações anteriores. Na reação utilizando MAO/TIBA formou-se majoritariamente produtos com terminações *iso*-butilas, como mostra as análises de CG, RMN ^1H e ^{13}C . Estes produtos são derivados de reações de transmetalção com o agente redutor (TIBA).

Com o aumento da concentração de metilaluminoxano no meio aumentou-se a atividade do sistema de forma que o sistema **Cr5/MAO** ($[\text{Al}]/[\text{Cr}] = 2000$), mostrou-se o sistema mais ativo da literatura com atividades acima de $970,0 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$ sem perda de seletividade a AOL. Este sistema é o mais ativo encontrado na literatura.

A formação de olefinas ímpares nesta classe indicou uma forte influência do ligante tendo em vista que **Cr7** produziu 15,2 % de olefinas ímpares em condições padrões. Na entrada MAO/TMA observou-se 12,6% de olefinas ímpares, ainda assim menos que a Entrada anterior.

Em temperaturas amenas ($60 \text{ }^\circ\text{C}$) 68% de polietileno é produzido em um sistema que era altamente seletivo a oligômeros, indicando a formação de uma espécie cataliticamente ativa diferente das espécies que catalisam a reação de oligomerização.

Os sistemas utilizando cromo e os ligantes da Classe I e da Classe II formam olefinas através do mecanismo de inserção de monômero. Isso fica muito claro a partir dos resultados obtidos tanto em condições padrões quanto nas otimizações destes sistemas. É possível que, em algumas reações haja uma competição entre os dois mecanismos (metalacilo ou inserção (Cossee)), porém as altas concentrações de butenos, altas produções de polietilenos e de

olefinas de alta massa molecular indicam fortemente que o mecanismo de inserção prevalece em todos os casos. Outra evidência clara é que para a produção das olefinas ímpares necessariamente passamos pela espécie Cr-Me gerada pela ativação do sistema com MAO/TMA e que esta espécie não deve ser formada em um sistema de expansão do ciclo. Essas evidências experimentais juntamente com os dados desta revisão bibliográfica indicam que os sistemas estudados neste trabalho não atuem pelo mecanismo seletivo metalacido e sim pelo mecanismo de inserção de monômero.

A classe de ligantes N[^]S foi utilizada para gerar novos complexos de níquel (II), onde por análise de ESI-HRMS observou-se a coordenação octaédrica do centro metálico com dois ligantes coordenados por metal e dois bromos possivelmente em posição *trans* um com relação ao outro (**Ni1**, **Ni2**, **Ni3** e **Ni5**), o que corrobora com os baixos rendimentos encontrados para as reações de complexação.

Todos os sistemas foram ativos na oligomerização do etileno, onde mostraram a forte influência do ligante na oligomerização. Suas atividades variaram de $3,7 \cdot 10^3$ a $39,6 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$ e **Ni4** apresentou uma distribuição de oligômeros que lembra o processo SHOP (Ni/P[^]O). Porém, para este caso apenas uma pequena concentração de olefinas pesadas foi formada. **Ni2** apresentou a maior seletividade a butenos e à buteno-1 com 100% e 94%, respectivamente.

O complexo **Ni3**, por apresentar a melhor atividade e ainda uma alta seletividade a buteno-1 foi o escolhido para reações de otimizações, que iniciou-se pela troca do solvente (tolueno) por diclorometano e como esperado observou-se um aumento bastante significativo na produção de olefinas ($\text{FR} = 412,0 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$) porém com seletividades a AOL abaixo de 51%.

Quando aumentamos a concentração de MAO no meio, aumenta-se a taxa de propagação produzindo olefinas de maior peso molecular, similar a **Ni4** e um decréscimo na seletividade à AOL foi observado. A maior atividade variando a concentração de MAO foi observada na reação com $[\text{Al}]/[\text{Ni}] = 1750$ chegando a $50,1 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$ enquanto que em $[\text{Al}]/[\text{Ni}] = 2000$ a atividade baixou para $8,4 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$ indicando a saturação do meio com MAO.

Reações feitas com outros tipos de alquilalumínios mostraram a diferença significativa que eles fornecem ao sistema onde, P-MAO não apresentou atividade alguma enquanto TMA apresentou um atividade de apenas $0,2 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$, enquanto que com EASC o sistema foi ativo

e com boas seletividades ($FR = 14,3 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$ com seletividade de 98,2% a butenos, destes 95,7 de buteno-1) com uma razão $[Al]/[Ni] = 250$.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] (a) Peuckert, M.; Keim, W.; *Organometallics*, **2**, **1983**, 594.
(b) Peuckert, M.; Keim, W.; Storp, S.; Weber, R.S.; *Journal of Molecular Catalysis*, **20**, **1983**, 115.
(c) Keim, W.; *Angewandte Chemie International Edition*, **29**, **1990**, 235.
(d) Pillai, S.M.; Ravindranathan, M.; Sivaram, S.; *Chemical Review.*, **86**, **1986**, 353.
(e) Skupinska, J.; *Chemical Review*, **91**, **1991**, 613.
(f) Vogt, D.; in: Cornils, B., Herrmann, W. A.(Eds.), *In Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Wiley-VCH, Inc. Weinheim, **2000**, pp. 245.
(g) van Leeuwen, P.W.N.N.; *Homogeneous Catalysis*, Kluwer Academic, Inc. Dordrecht, **2004**, pp. 175.
- [2] Greiner, E. O. C.; Blagoev, M.; Yamaguchi, Y. Lienar Alpha-Olefins. *Chemical Economics Handbook - IHS Chemical* **2013**.
- [3] (a) Britovsek, G. J. P., Gibson, V. C., Wass, D. F. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **1999**, **38**, 428.
(b) Ittel, S. D.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. *Chem. Rev.*, **2000**, **100**, 1169.
(c) Gibson, V. C.; Spizmesser, S. K. *Chem. Rev.*, **2003**, **103**, 283.
- [4] Boulens, P.; Pellier, E.; Jeanneau, E.; Reek, J. N. H.; Olivier-Bourbigou, H.; Breuil, P-A.; *Organometallics*, **2015**, **34**, 1139.
- [5] (a) Skupinska, J. *Chemical Review* **1991**, **91**, 613.
(b) Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Wass, D. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, **38**, 428.
(c) Ittel, S. D.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. *Chem. Rev.* **2000**, **100**, 1169.
(d) Braunstein, P.; Speisser, F.; Saussine, L. *Accounts of Chemical Research*, **2005**, 784.
- [6] (a) Suzuki, Y.; Terao, H.; Fujita, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2003**, **76**, 1493.
(b) Mitani, M.; Saito, J.; Ishii, S.; Nakayama, Y.; Makio, H.; Matsukawa, N.; Matsui, S.; Mohri, J.; Furuyama, R.; Terao, H.; Bando, H.; Tanaka, H.; Fujita, T. *Chem. Rec.*, **2004**, **4**, 137.
(c) Yoshida, Y.; Matsui, S.; Fujita, T. *J. Organomet. Chem.*, **2005**, **690**, 4382.
(d) Nakayama, Y.; Saito, J.; Bando, H.; Fujita, T., *Chem. – Eur. J.*, **2006**, **12**, 7546.
(e) Arriola, D. J.; Carnahan, E. M.; Hustad, P.D.; Kuhlman, R. L.; Wenzel, T. T. *Science*, **2006**, **312**, 714.
(f) Vanka, K.; Xu, Z.; Ziegler, T. *Organometallics*, **2004**, **23**, 2900.

-
- (g) Bryliakov, K. P.; Kravtsov, E. A.; Pennington, D. A.; Lancaster, S. J.; Bochmann, M.; Brintzinger, H. H.; Talsi, E. P. *Organometallics*, **2005**, 24, 5660.
- (h) Bott, R. K. J.; Hammond, M.; Horton, P.N.; Lancaster, S. J.; Bochmann, M.; Scott, P. *Dalton Trans.*, **2005**, 3611.
- (i) Parssinen, A.; Luhtanen, T.; Klinga, M.; Pakkanen, T.; Leskela, M.; Repo, T. *Organometallics*, **2007**, 26, 3690.
- (j) Talarico, G.; Busico, V.; Cavallo, L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 7172.
- (l) Meurs, Van. M.; Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Cohen, S. A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 9913.
- [7] Keim, W. *Angewandte Chemie International*, **1990**, 29, 235.
- [8] (a) Hou, J.; Sun, W. –H.; Zhang, S.; Ma, H.; Deng, Y.; Lu, X. *Organometallics*, **2006**, 25, 236.
- (b) Zhang, C.; Sun, W. –H.; Wang, Z. –X. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2006**, 4895. (c) Zhang, M.; Zhang, S.; Hao, P.; Jie, S.; Sun, W. –H.; Li, P.; Lu, X. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2007**, 3816.
- (d) Chen, Y.; Hao, P.; Zuo, W.; Gao, K.; Sun, W. –H. *Journal Of Organometallic Chemistry*, **2008**, 693, 1829.
- (e) Armitage, A. P.; Champouret, Y. D. M.; Grigoli, H.; Pelletier, J. D. A.; Singh, K.; Solan, G. A. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2008**, 4597.
- (f) Yang, Y.; Yang, P.; Zhang, C.; Li, G.; Yang, X. –J.; Wu, B.; Janiak, C. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2008**, 296, 9.
- (g) Gao, R.; Zhang, M.; Liang, T.; Wang, F.; Sun, W. –H. *Organometallics*, **2008**, 27, 5641. (h) Zhang, M.; Hao, P.; Zuo, W.; Jie, S.; Sun, W. –H. *Journal of Molecular Chemistry*, **2008**, 693, 483.
- (i) Gao, R.; Li, Y.; Wang, F.; Sun, W. –H.; Bochmann, M. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2009**, 27, 4149.
- [9] Trofymchuk, O. S.; Gutsulyak, D. V.; Quintero, C.; Parvez, M.; Daniliuc, C. G.; Piers, W. E.; Rojas, R. S. *Organometallics*, **2013**, 32, 7323.
- [10] (a) Ulbrich, A. H. D. P. S.; Campedelli, R. R.; Milani, J. L. S.; dos Santos, J. H. Z.; Casagrande Jr., O. L. *App. Cat. A: Gen.* **2013**.
- (b) Cheisson, T.; Cao, T-P-A.; Le Goff, X. F.; Auffrant, A. *Organometallics* **2014**, 33, 6193.

-
- [11] Shim, C. B.; Kim, Y. H.; Lee, B. Y.; Dong, Y.; Yun, H. *Organometallics*, **2003**, *22*, 4272.
- [12] Speicer, F.; Braunstein, P.; Saussine, L.; Welter, R. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1649.
- [13] (a) Dixon, J. T.; Green, M. J.; Hess, F. M.; Morgan, D. H. J. *Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3641.
(b) Petrochemical Processes; Hydrocarbon Processing, Gulf Publishing Company: Houston, TX, 2010; p 147.
- [14] (a) McGuinness, D. S.; Brown, D. B.; Tooze, R. P.; Hess, F. M.; Dixon, J. T.; Slawin, M. Z. *Organometallics*, **2006**, *25*, 3605.
(b) 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.; Wasserscheid, P.; Kuhlmann, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 14712.
(c) Suttill, J. A.; Wasserscheid, P.; McGuinness, D. S.; Gardinera, M. G.; Evansc, S. J. *Catal. Sci. Technol.*, **2014**, *4*, 2574.
- [15] (a) Vogt, D. In *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*; Cornils, B., Hermann, W. A., Eds.; VCH: Weinheim, Germany, **2002**; Vol. 1, pp 245.
- [16] (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) Esteruelas, M. A.; López, A. M.; Méndez, L.; Oliván, M.; Oñate, E. *Organometallics*, **2003**, *22*, 395.
(c) Rojas, R.; Valderrama, M.; Wu, G. *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**, *7*, 1295.
(d) Zhang, W.; Sun, W. -H.; Zhang, S.; Hou, J.; Wedeking, K.; Schultz, S.; Fröhlich, R.; Song, H. *Organometallics*, **2006**, *25*, 1961.
(e) Tromp, M. *Dalton Trans.* **2008**, 1177.
(f) Zhang, M.; Wang, K.; Sun, W. -H. *Dalton Trans.* **2009**, 6354.
- [17] (a) Liu, J. -Y.; Li, Y. -S.; Liu, J. -Y.; Li, Z. -S. *J. Mol. Catal. A.* **2006**, *244*, 99.
(b) Zhang, J.; Braunstein, P.; Andy Hor, T. S. *Organometallics*, **2008**, *27*, 4277.
- [18] (a) Carney, M. J.; Robertson, N. J.; Halfen, J. A.; Zakharov, L. N.; Rheingold, A. L. *Organometallics*, **2004**, *23*, 6184.
(b) Chen, F.; Lu, X. -Y.; Chen, X. T.; Li, H. Y.; Hu, Y. -L. *Inorg. Chim. Acta*, **2012**, *387*, 407.
- [19] Zhang, W.; Sun, W. -S.; Tang, X.; Gao, T.; Zhang, S.; Hao, P.; Chen, J. *J. Mol. Catal. A.* **2007**, *265*, 159.

-
- [20] McGuinness, D. S.; Gibson, V. C.; Steed, J. W. *Organometallics*, **2004**, 23, 6288.
- [21](a) Kulangara, S. V.; Mason, C.; Juba, M.; Yang, Y.; Thapa, I.; Gambarotta, S.; Korobkov, I.; Duchateau, R. *Organometallics* **2012**, 31, 6438.
(b) Dulai, A.; Bod, H.; Hanton, M. J.; Smith, D. M.; Downing, S.; *Organometallics* **2009**, 28, 4613.
- [22](a) Sydora, o. L.; Jones, T.C.; Small, B. L.; Nett, A. J.; Fischer, A. A.; Carney, M. J. *ACS Catal.* **2012**, 2, 2452.
(b) Yang, Y.; Gurnham, J.; Liu, B.; Duchateau, R.; Gambarotta, S.; Korobkov, I. *Organometallics* **2014**, 33, 5749.
- [23](a) Albahily, k.; Licciulli, S.; Gambarotta, S.; Korobkov, I.; Chevalier, R.; Shuhen, K.; Duchateau, R. *Organometallics*, **2011**, 30, 3346.
(b) Kulangara, S. V.; Haveman, D.; Vidjayacoumar, B.; Korobkov, I.; Gambarotta, S.; Duchateau, R. *Organometallics*, **2015**, 34, 1203.
- [24] Jones, D. J.; Gibson, V. C.; Green, S. M.; Moddox, P. J.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 11037.
- [25](a) Vidyaratne, I.; Nikiforov, G. B.; Gorelsky, S. I.; Gambarotta, S.; Duchateau, R.; Korobkov, I. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 6552.
(b) Pengfei, A.; Danopoulos, A. A.; Braunstein, P. *Organometallics*, **2015**, 34, 4109.
(c) Licciulli, S.; Albahily, K.; Fomitcheva, V.; Korobkov, I.; Gambarotta, S.; Duchateau, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 2346.
- [26](a) Agapie, T. *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, 255, 861
(b) McGuinness, D. S. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 2321
- [27](a) Manyik, R. M.; Walker, W. E.; Wilson, T. P. *J. Catal.* **1977**, 47, 197.
(b) Briggs, J. R. *Chem. Commun.* **1989**, 674.
- [28](a) Casagrande Junior, O. L.; Rabello, C. R. K.; Ferreira, Y. K.; Kuhn, M. C. A.; Junges, F.; Boff, A. D. G. Catalisadores de cromo para reações de oligomerização e processo de obtenção de alfa-olefinas usando tais catalisadores, **2006**. Patente: Privilégio de Inovação n.PI 0600702-3, 03 de Março de 2006 (Depósito); 20 de Novembro de **2007** (Concessão).
(b) Campedelli, R. R.; Bergamo, A. L. ; Santos, A. H. ; De Oliveira, L. L. ; Casagrande Jr, Osvaldo ; Rabello, C. R. K. . Catalisadores de cromo e níquel para reações de oligomerização e processo de obtenção de alfa-olefinas usando tais catalisadores, **2010**, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: P070100667, data de depósito: 05/07/2010.

-
- (c) Junges, F., Kuhn, M. C. A.; Dos Santos, A. H. D. P.; Rabello, C. R. K.; Thomas, C. M.; Carpentier, J.-F.; Casagrande Jr., O. L. *Organometallics*, **2007**, 26, 4010.
- (d) Ajellal, N.; Kuhn, M. C. A.; Boff, A.; Horner, M.; Thomas, C.M.; Carpentier, J-F; Casagrande Jr, O. L. *Organometallics*, **2006**, 25, 1213.
- (e) De Oliveira, L. L.; Kuhn, M. C. A.; Campedelli, R. L.; Carpentier, J.-F. ; Casagrande Jr., O. L.; *J. Mol. Catal: Chemical*., **2008**, 288, 58.
- (f) Campedelli, R. R.; Bergamo, A. L. ; Dos Santos, A. H. ; De Oliveira, L. L. ; Casagrande Jr, O. L.; Rabello, C. R. K. Catalisadores de cromo e níquel para reações de oligomerização e processo de obtenção de alfa-olefinas usando tais catalisadores. **2010**, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: P070100667, data de depósito: 05/07/2010. (g) De Oliveira, L. L.; Campedelli, R. R.; Bergamo, A. L.; Dos Santos, A. H. D. P.; Casagrande Jr, O.L.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, 21, 1318.
- (h) Casagrande Jr., O. L.; Rabello, C. R. K.; Dos Santos, A. H.; Campedelli, R. R.; Bergamo, A. L. Chromium and nickel catalysts for oligomerization reactions and process for obtaining alpha-olefins using Said catalysts. **2012**, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: US 2012/0178939, data de depósito: 12/07/2012. Instituição de registro:United States Patent and Trademark Office.
- (i) Casagrande Jr., O. L.; Rabello, C. R. K.; Dos Santos, A. H.; Campedelli, R. R.; Ulbrich, A. H. D. P. S, A. L. Chromium and nickel catalysts for oligomerization reactions and process for obtaining alpha-olefins using said catalysts. **2013**, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: JP 2013103218 A, data de depósito: 30/05/2013. Instituição de registro:Japanese Patent Office.
- (j) Ulbrich, A. H. D. P. S.; Bergamo, A. L.; Casagrande Jr.; O. L. *Catal. Commun.* **2011**, 16, 245.
- [29](a)Yang, Y.; Wu, B.; Janiak, C.; Yang, X. J.; Li, G.; Zhang, C.; Yang, P.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2008**, 9.
- (b)Chen, J.; Sun, W-H.; Jie, S.; Zhang, D.; Tang, X.; *Journal of Organometallic Chemistry* **2005**, 3918
- [30]Commereuc, D.; Chauvin, Y.; Gaillard, J.; Léonard, J.; *Dimerize ethylene to 1-butene, Hydrocarbon Processing*, **1984**, 63, n. 11, 118.
- [31]Chauvin, Y.; Gaillard, J. F.; Quang, D. V.; Andrews, J. W.; IFP Dimersol process for dimerization of C3 and C4 olefinic cuts. *Chemistry & Industry*, **1974**, n. 9, 375.

-
- [32](a)Freitas, E. R.; Gum, C. R.; *Shell Higher Olefins Process. Chemical Engineering Progress*, **1979**, v. 75, n. 1, 73-76.
- (b)Reuben, B.; Wittcoff, H.; *Journal of Chemical Education* **1988**, 605.
- [33]Developments in Alpha-Olefin Production Technology, *Chem Systems*, **1999**.
- [34]Escobar, M. A.; Trofymchuk, O. S.; Rodriguez, B. E.; Lopez-Lira, C.; Tapia, R.; Daniliuc, C.; Berke, H.; Nachtigall, F. M.; Santos, I. S.; Rojas, R. S. *ACS Cat.*, **2015**, 5, 7338.
- [35]Ainooson, M. K.; Guzei, I. A.; Spencer, L. C.; Darkwa, J. *Polyedron* **2013**, 53, 295.
- [36]Nyamoto, G. S.; Ojwach, S. O.; Akerman, M. P. *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2014**, 394, 274.
- [37]Wang, T.; Dong, B.; Chen, Y.-H.; Mao, G.-L.; Jiang, T. *J. Organom. Chem.* **2015**, 798, 388.
- [38]Ghisolfi, A.; Fliedel, C. Rosa, V.; Monakhov, K. Y.; Braunstein, P. *Organometallics*, **2014**, 33, 2523.
- [39]Boudier, A.; Breuil, P-A.; magna, L.; Olivier-Bourbigou, H.; braunstei, P. *J. Organomet. Chem.* **2012**, 718, 31.
- [40]Hou, J.; Sun, W.-H.; Zhang, S.; Ma, H.; Deng, Y.; Lu, X. *Organometallics*, **2006**, 25, 236.
- [41]Braunstein, P.; Tomicki, F.; Kermagoret, A.; *Journal of the Chemical Society: Dalton Transactions* **2008**, 2945.
- [42]Yang, Y.; Wu, B.; Janiak, C.; Yang, X. J.; Li, G.; Zhang, C.; Yang, P.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2008**, 296, 9.
- [43]Pedersen, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 7017.
- [44](a) Breit, B.; De Greef, M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 551.
- [45](a) McGuinness, D. S. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 2321.
- [46](a) McGuinness, D. S.; *Chem. Rev.* **2010**, 110
- (b) McGuinness, D. S.; Suttill, J. A.; Gardiner, M. G.; Davies, N. W. *Organometallics*, **2008**, 27, 4238.
- (c) McGuinness, D. S. *Organometallics*, **2009**, 28, 244.
- [47]Britovsek, G. j. P.; Malinowski, R.; McGuinness, D. S.; Nobbs, J. D.; Tomov, A. K.; Wadsley, A. W.; Young, C. T. *ACS Catalysis*, **2015**, 5, 6922.

-
- [48] Jabri, A.; Mason, C. B.; Sim, Y.; Gambarotta, S.; Burchell, T. J.; Duchateau, R. *Angew. Chem.*, **2008**, 120, 9863.
- (b) Vidyaratne, I.; Nikiforov, G. B.; Gorelsky, S. I.; Gambarotta, S.; Duchateau, R.; Korobkov, I. *Angew. Chem.*, **2009**, 121, 6674.
- [49] Zhou, Y.; Wu, H.; Xu, S.; Zhang, X. Shi, M.; Zhang, J. *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 9545.
- [50] Shaikh, Y.; Albahily, K.; Sutcliffe, M.; Fomitcheva, V.; Gambarotta, S.; Korobkov, I.; Duchateau, R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, 1366.
- [51] Radcliffe, J. E.; Batsanov, A. S.; Smith, D. M.; Scott, J. A.; Dyer, P. W.; Hanton, M. J. *ACS Catal.*, **2015**, 7095.
- [52] Licciulli, S.; Thapa, I.; Albahily, K.; Korobkov, I.; Gambarotta, S.; Duchateau, R.; Chevalier, R.; Schuhen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 9225.
- [53] Peitz, S.; Aluri, B. R.; Peulecke, N.; Müller, B. H.; Wöhl, A.; Müller, W.; Al-Hazmi, M. H.; Mosa, F. M.; Rosenthal, U. *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 7670.
- [54] Park, J.-E.; Kang, S. K.; Woo, J. O.; Son, K.-S. *Dalton Trans.* **2015**, 44, 9964.
- [55] (a) Rojas, R.; Valderrama, M.; Wu, G. *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**, 7, 1295.
- (b) Kohn, R. D.; Haufe, M.; Mihan, S.; Lilge, D. *Chem. Commun.*, **2000**, 1927.
- (c) Al Thagfi, J.; Lavoie, G. G. *Organometallics*, **2012**, 31, 2463.
- [56] (a) Zhang, J.; Li, A.; Hor, T. S. A. *Dalton Trans.* **2009**, 9327.
- (b) Zhang, J.; Li, A.; Hor, T. S. A. *Organometallics*, **2009**, 28, 2935.
- [57] Pinheiro, A. C.; Roisnel, T.; Kirillov, E.; Carpentier, J.-F.; Casagrande Jr, O. L. *Dalton*, **2015**, 44, 16073.
- [58] Alzamly, A.; Gambarotta, S.; Korobkov, I. *Organometallics*, **2013**, 32, 7204.
- [59] McGuinness, D. S.; Wassercheid, P.; Keim, W.; Morgan, D.; Dixon, J. T.; Bollmann, A.; Maumela, H.; Hess, F.; Englert, U. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 5272.
- [60] Albahily, K.; Shaikh, Y.; Ahmed, Z.; Korobkov, I.; Gambarotta, S.; Duchateau, R. *Organometallics*, **2011**, 30, 4159.
- [61] Liu, S.; Pattacini, R.; Braunstein, P. *Organometallics*, **2011**, 30, 3549.

-
- [62] G. Bodor. *Structural Investigation of Polymer*, Ellis Horwood Series in *Polymer Science and Technology*, **1991**.
- [63] (a) Bergamo, A. L.; Chagas, R. P.; Casagrande, O. L. *Cat. Commun.* **2013**, 42, 113.
(b) Klitzke, J. S.; Roisnel, T.; Carpentier, J-F.; Casagrande, O. L. *Inorg. Chim. Act.* **2009**, 362, 4585.
(c) Matos, K.; Oliveira, L. L.; Favero, C.; Monteiro, A. L.; Hörner, M.; Carpentier, J-F.; Gil, M. P.; Casagrande, O. L. *Inorg. Chim. Acta* **2009**, 362, 4396.
- [64] Ortizdela, L. T.; Matas, I.; Palma, P.; Álvarez, E.; Cámpora, J. *Organometallics* **2012**, 1006.
- [65] Kestel-jakob, A.; Alt, H. G. *Jordan J. of Chem.* **2007**, 2, 219.
- [66] (a) Green, J. C.; Green, M. L.H.; Parkin, G. *Chem. Comm.* **2012**, 48, 11481.
(b) Werner, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 938
- [67] (a) Dean, R. K.; Granville, S. L.; Dawe, L. N.; Decken, A.; Hattenhauer, K. M.; Kozak, C. M. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 548.
(b) Chandra, S.; Kumar, R. *Trans. Metal Chem.* **2004**, 29, 269.
- [68] Lever, A. B. P. *Inorganic Electronic Spectroscopy*, 2^a ed.; Elsevier: **1986**.
- [69] Emrich, R.; Heinnemann, O.; Jolly, P. W.; Krüger, C.; Verhovnik, G. P. J. *Organometallics*, **1997**, 16, 1511.
- [70] (a) Yamamoto, A. *Organotransition Metal Chemistry*, **1986**.
(b) Alt, H. G.; Köppl, A. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1205.
(c) Wyrvalski, C. N.; Souza, M. O.; Souza, R. F. *Química Nova* **1996**, 19, 493.
(d) Bochmann, M. *Organometallics* **2010**, 29, 4711.
(e) Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Wass, D. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 428.
- [71] Alzamly, A.; Gorelsky, S. I.; Gambarotta, S.; Korobkov, I.; Le Roy, J.; Murugesu, M. *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 11492.
- [72] Kulangara, S. V.; Haveman, D.; Vidjayacoumar, B.; Korobkov, I.; Gambarotta, S.; Duchateau, R. *Organometallics* **2015**, 34, 1203.
- [73] (a) Jabri, A.; Crewdson, P.; Gambarotta, S.; Korobkov, I.; Duchateau, R. *Organometallics* **2006**, 25, 715.
(b) Jabri, A.; Mason, C. B.; Sim, Y.; Gambarotta, S.; Burchell, T. J.; Duchateau, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 9717.
(c) Crewdson, P.; Gambarotta, S.; Djoman, M-C.; Korobkov, I.; Duchateau, R. *Organometallics* **2005**, 24, 5214.

-
- [74] (a) Hey, T. W.; Wass, D. F. *Organometallics* **2010**, 29, 3676.
(b) Kilpatrick, A. F. R.; Kulangara, S. V.; Cushion, M. G.; Duchateau, R.; Mountford, P. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 3653.
(c) Tomov, A. K.; Chirinos, J. J.; Jones, D. J.; Long, R. J.; Gibson, V. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10166.
- [75] (a) Agapie, T.; Schofer, S.J.; Labinger, J.A.; Bercaw, J.E. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1304.
(b) Agapie, T.; Day, M.W.; Henling, L.M.; Labinger, J.A.; Bercaw, J.E. *Organometallics* **2006**, 25, 2733.
- [76] Carter, A.; Cohen, S. A.; Cooley, N. A.; Murphy, A.; Scutt, J.; Wass, D. F.; *Chem. Commun.* **2002**, 858.
- [77] 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.; Wassercheid, P.; Kuhlmann, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 14712.
- [78] Canevarolo Jr.; S.V., *Ciência dos Polímeros*, Artliber, **2004**, 141.
- [79] Coutinho, F.M.B.; Mello, I.L.; De Santa Maria, L.C., *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **2003**, 13, 1.
- [80] Coates, J. *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach*, John Wiley & sons, **2000**
- [81] Romero, T.; Orenes, R. A.; Espinosa, A.; Tárraga, A.; Molina, P. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 8214.
- [82] Schweinfurth, D.; Su, C.-Y.; Wei, S.-C.; Braunstein, P.; Sarkar, B. *Dalton Trans.* **2012**, 41, 12984.
- [83] Zhang, J.; Qiu, P.; Liu, Z.; Liu, B.; Batrice, R. J.; Botoshansky, M.; Eisen, M. S. *ACS Catal.* **2015**, 5, 3562.
- [84] (a) Robinson, R.; McGuinness, D. S.; Yates, B. F. *ACS Catal.* **2013**, 3, 3006.
(b) Niu, S.; Hall, M. B.; *Chem. Rev.* **2000**, 100, 353.
(c) Fan, L.; krzywicki, A.; Ziegler, T. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 4003.
- [85] (a) Zhong, C.; Gao, M.; Mao, B. *J. of Mol. Cat. A:Chem.* **2006**, 198.

(b) Pédeutour, J-N, Radhakrishnan, k.; Cramail, H.; Deffieux, A. *J. of Mol. Cat. A: Chem.* **2002**, 185, 119.

[86] Brookhart, M.; Johnson, L. K.; killian, C. M. *j. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6414.

[87] Jolly, P. W.; Wilke, G. *The Organic Chemistry of Nickel*, **1975**, Vol II.

ANEXOS

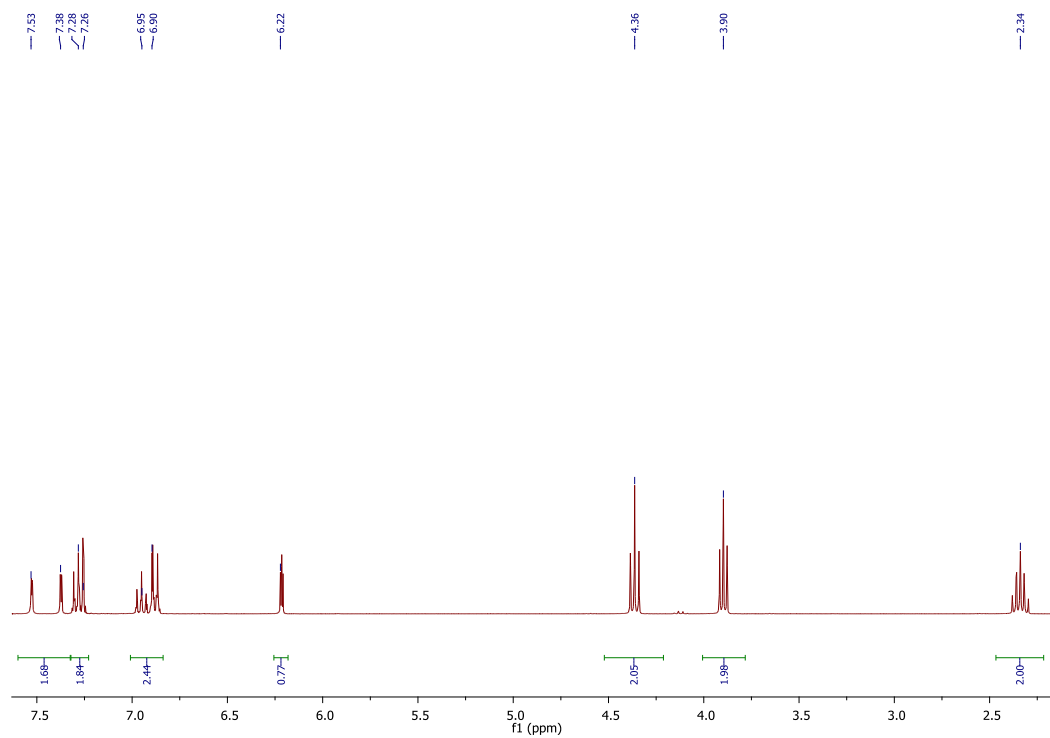


Figura A1. Espectro de RMN ^1H do ligante **L1**.

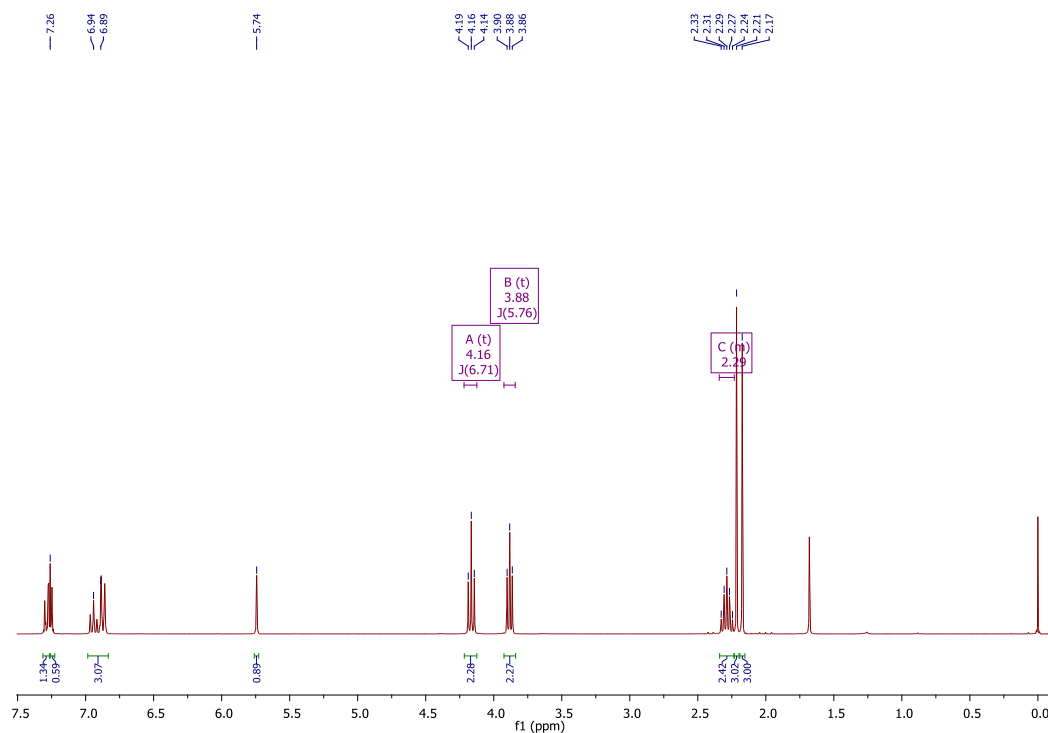


Figura A2. Espectro de RMN ^1H de L2.

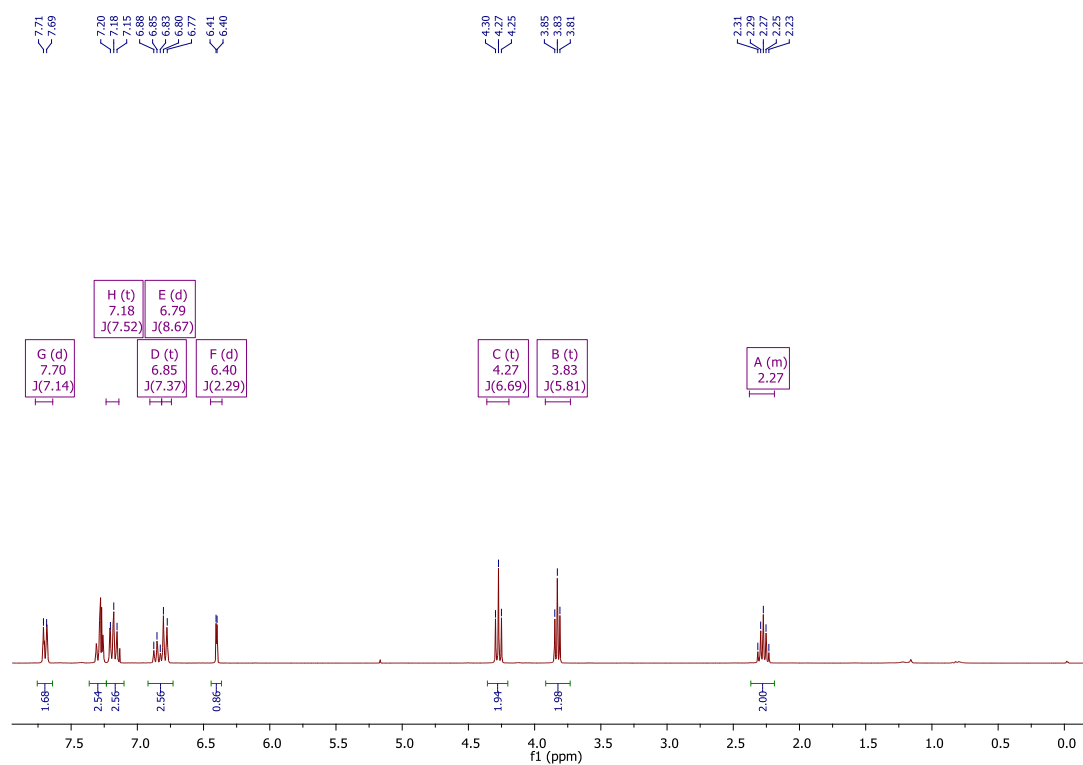


Figura A3. Espectro de RMN ^1H de L3.

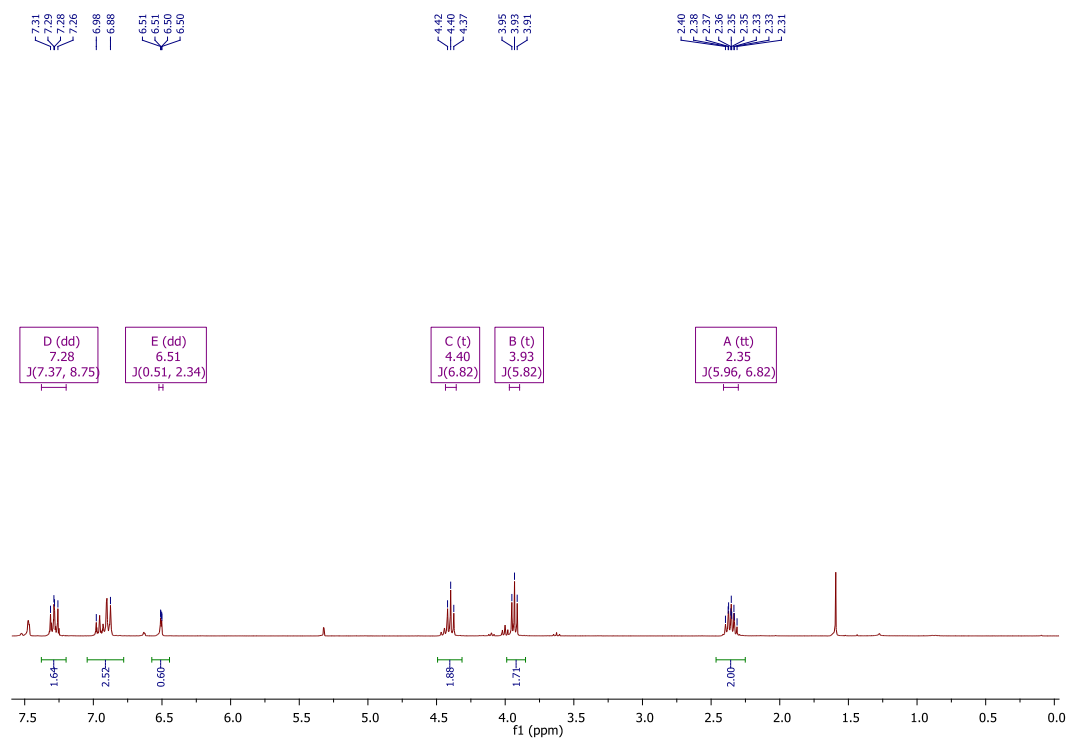


Figura A4. Espectro de RMN ^1H de **L4**.

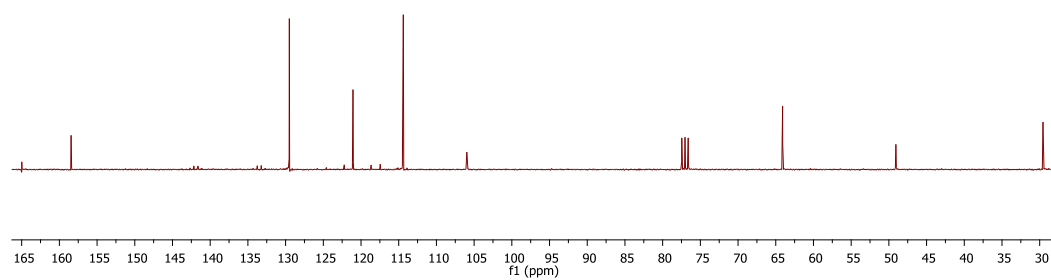


Figura A5. Espectro de RMN ^{13}C de **L4**.

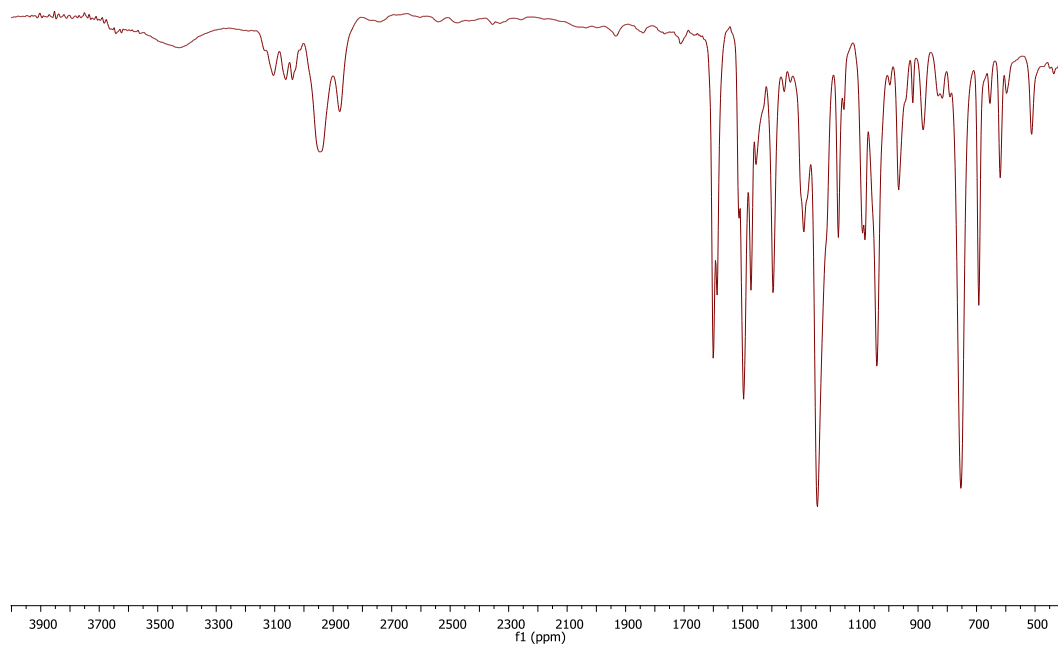


Figura A6. Espectro na região do infravermelho de **L1**.

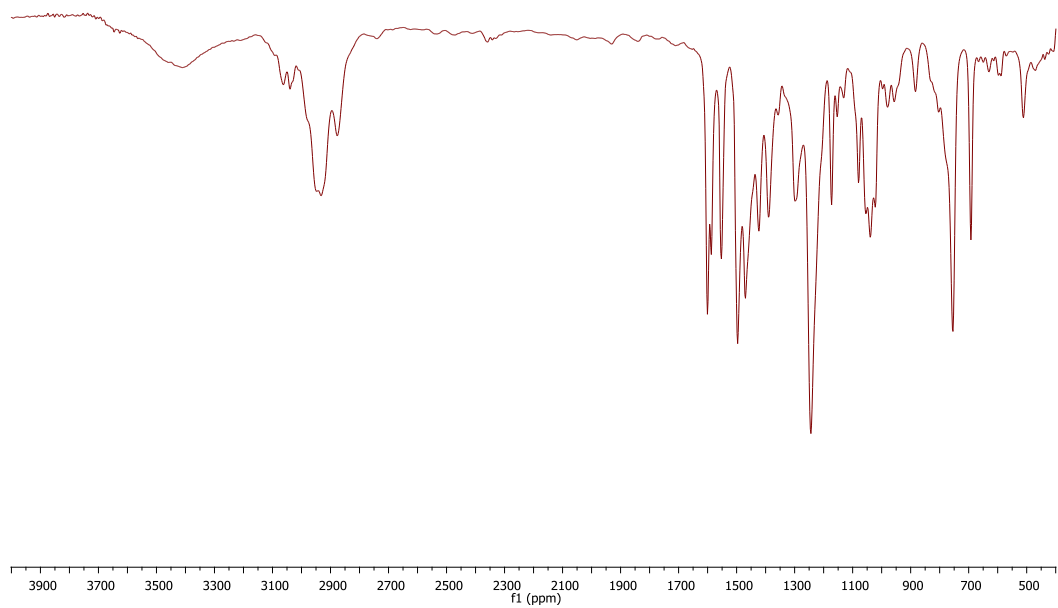


Figura A7. Espectro na região do infravermelho de **L2**.

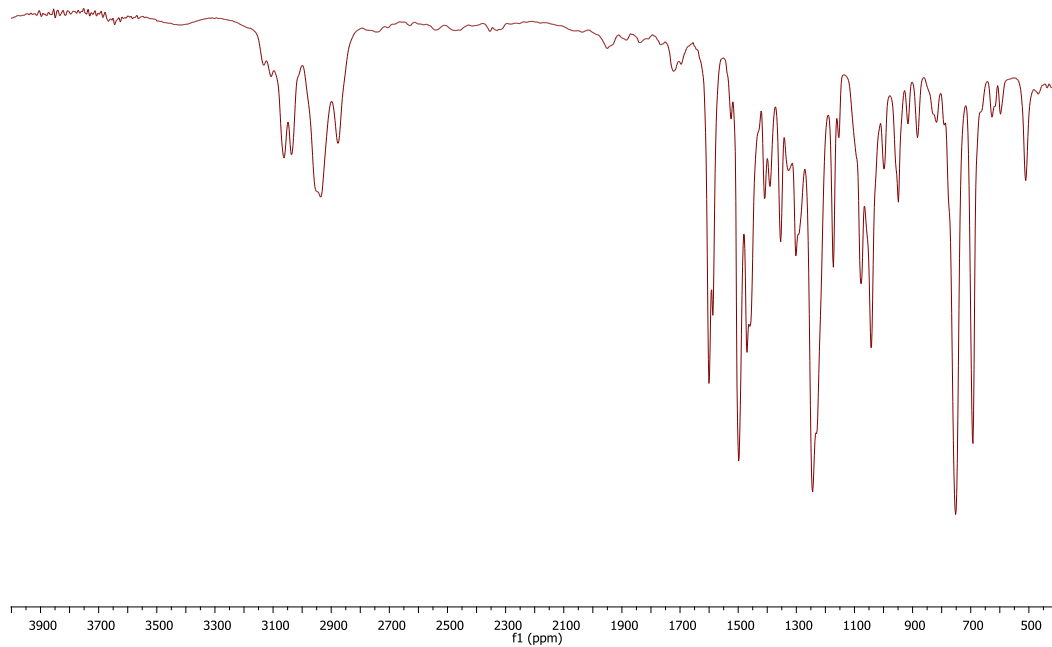


Figura A8. Espectro na região do infravermelho de **L3**.

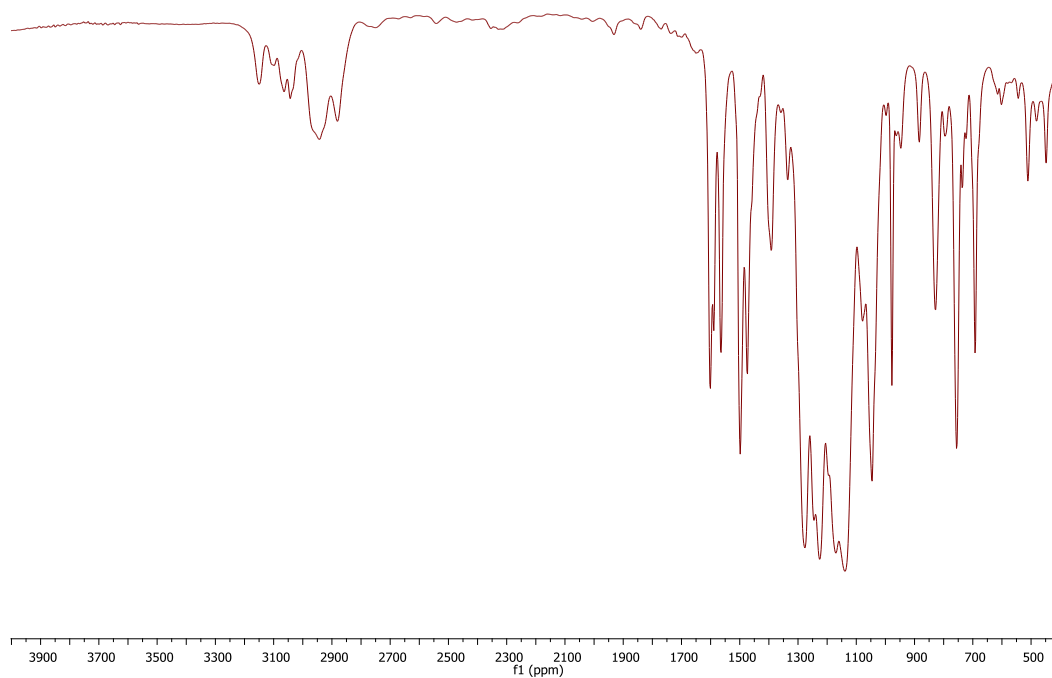


Figura A9. Espectro na região do infravermelho de **L4**.

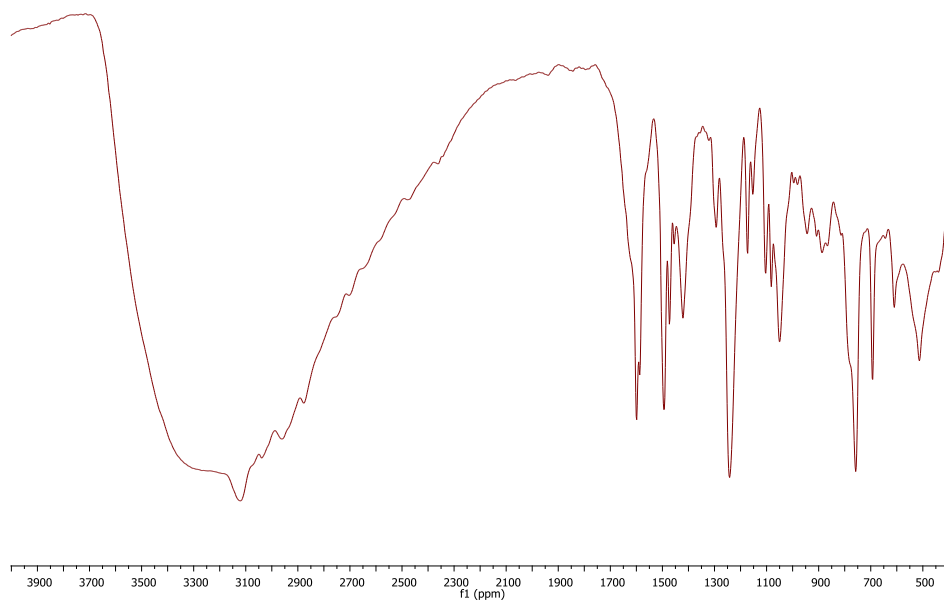


Figura A10. Espectro na região do infravermelho de **Cr1**.

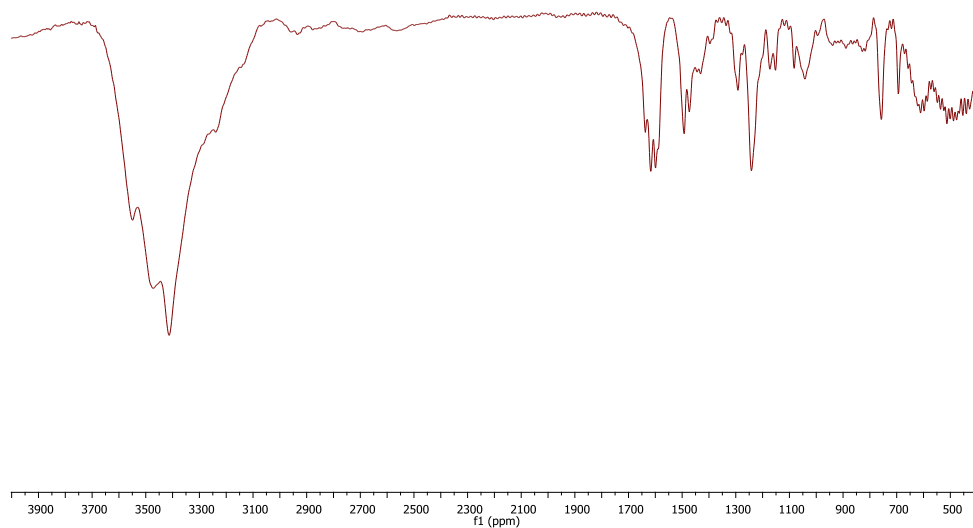


Figura A11. Espectro na região do infravermelho de **Cr2**.

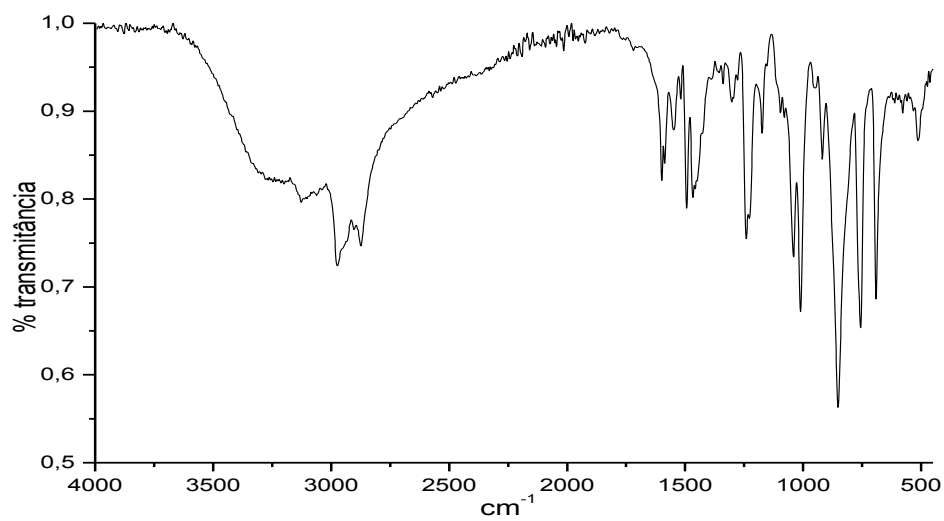


Figura A12. Espectro na região do infravermelho de **Cr3**.

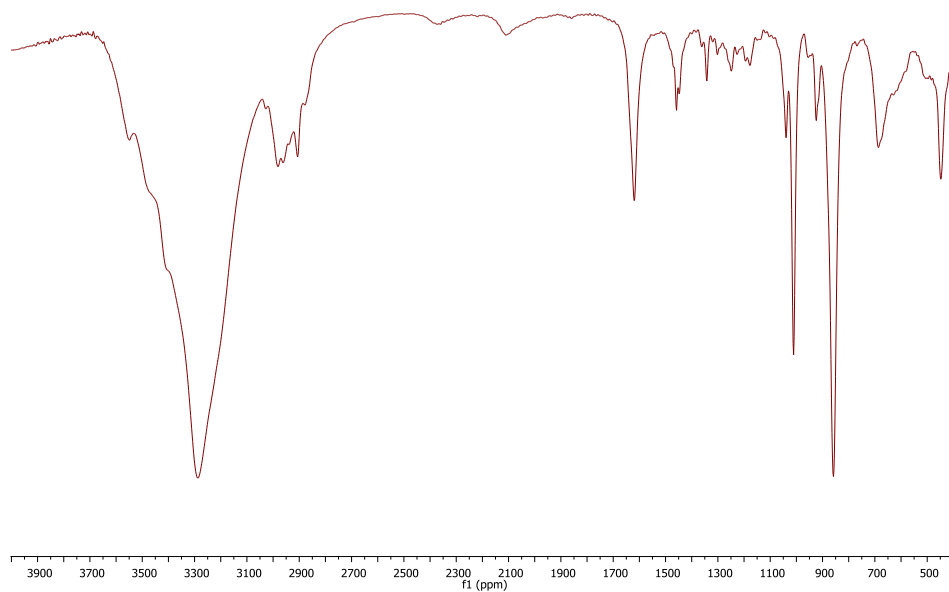


Figura A13. Espectro na região do infravermelho de **Cr4**.

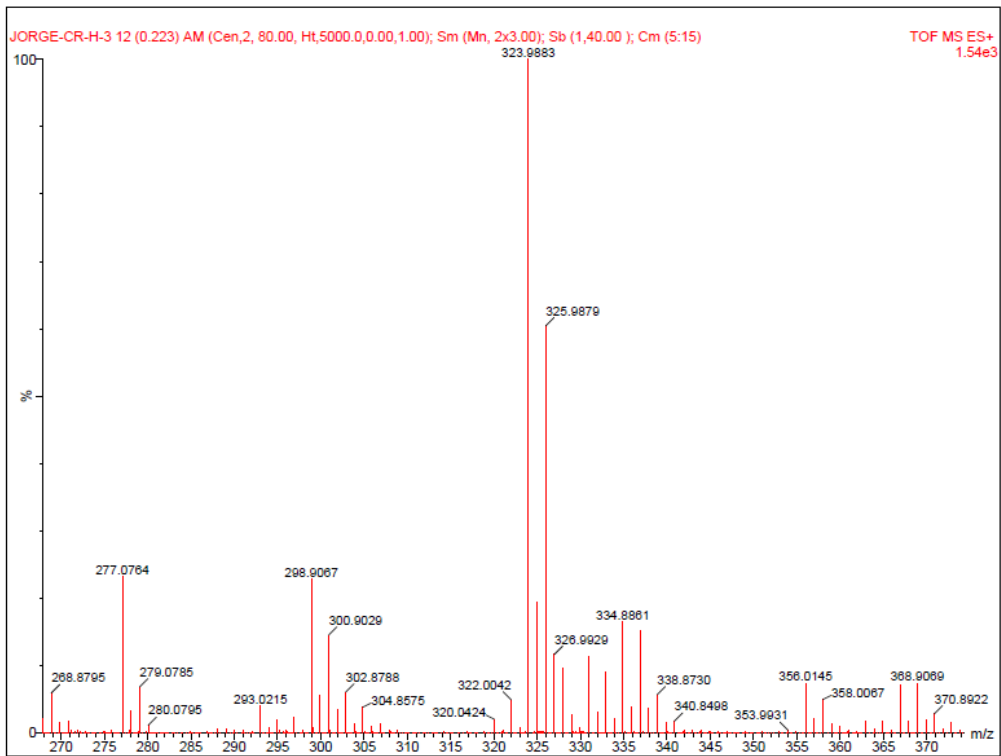


Figura A14. Espectro de ESI-HRMS de Cr1.

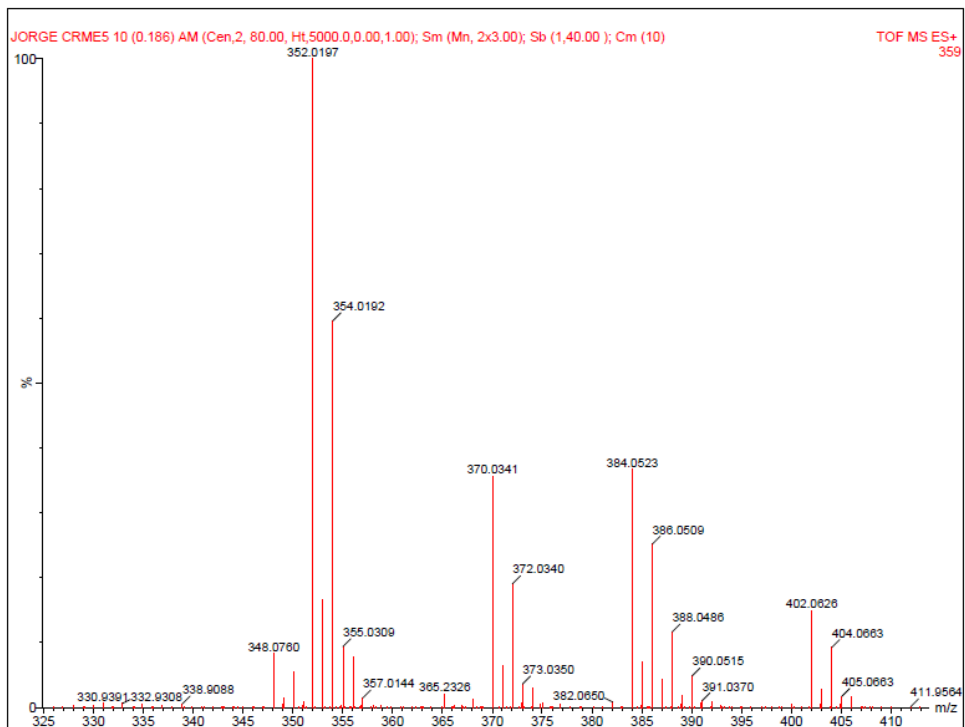


Figura A15. Espectro de ESI-HRMS de Cr2.

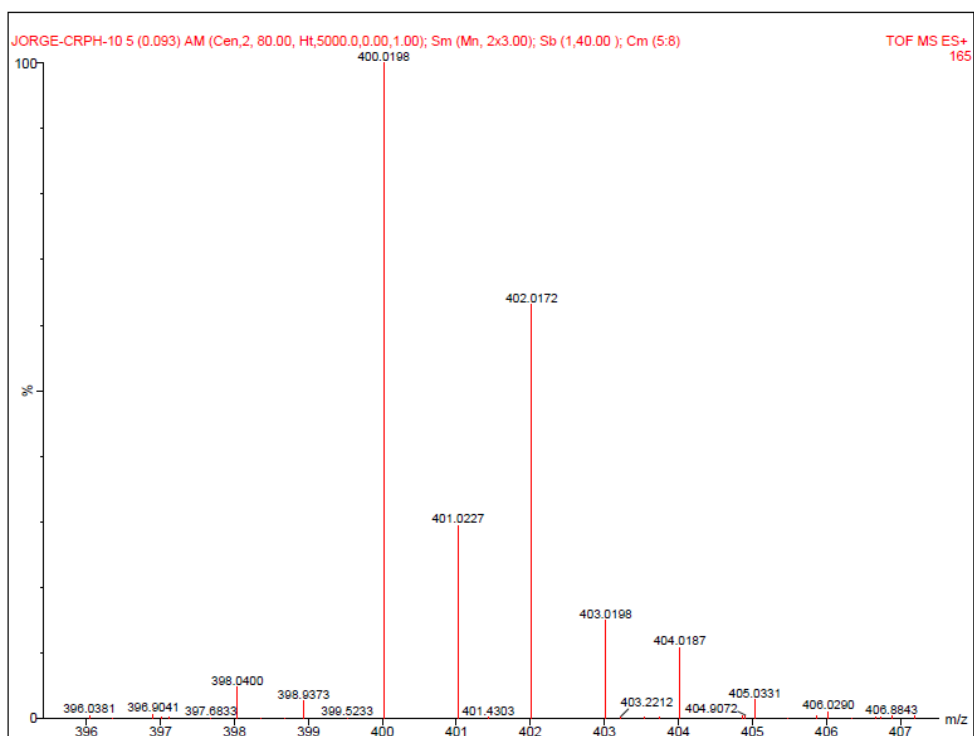


Figura A16. Espectro de ESI-HRMS de Cr3.

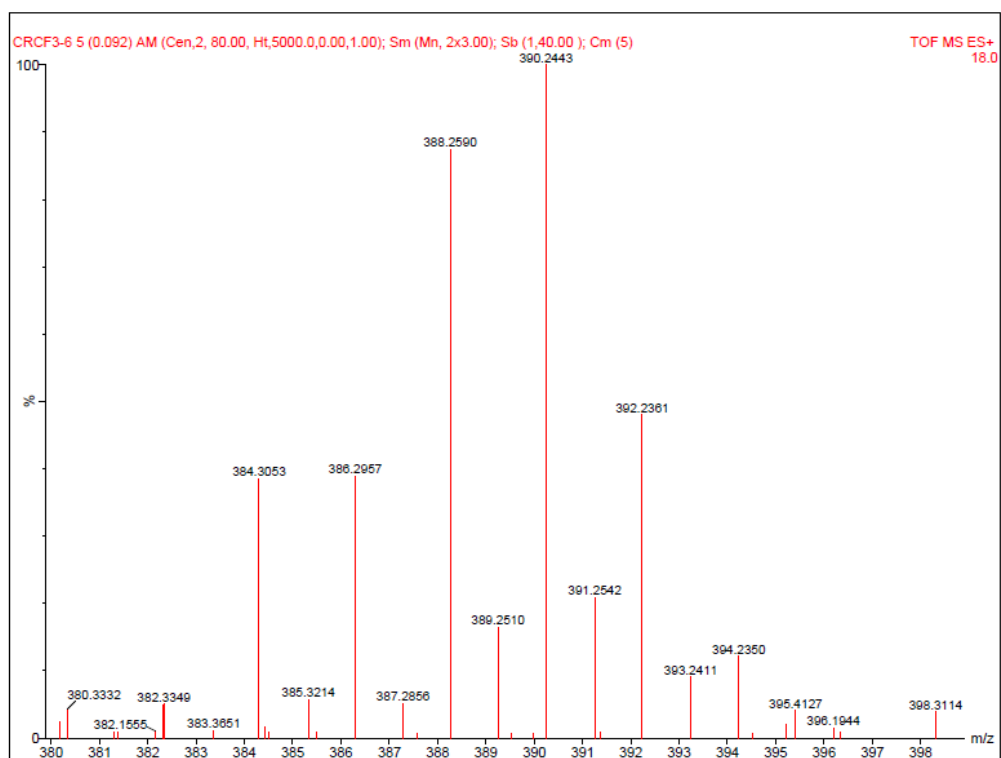


Figura A17. Espectro de ESI-HRMS de Cr4.

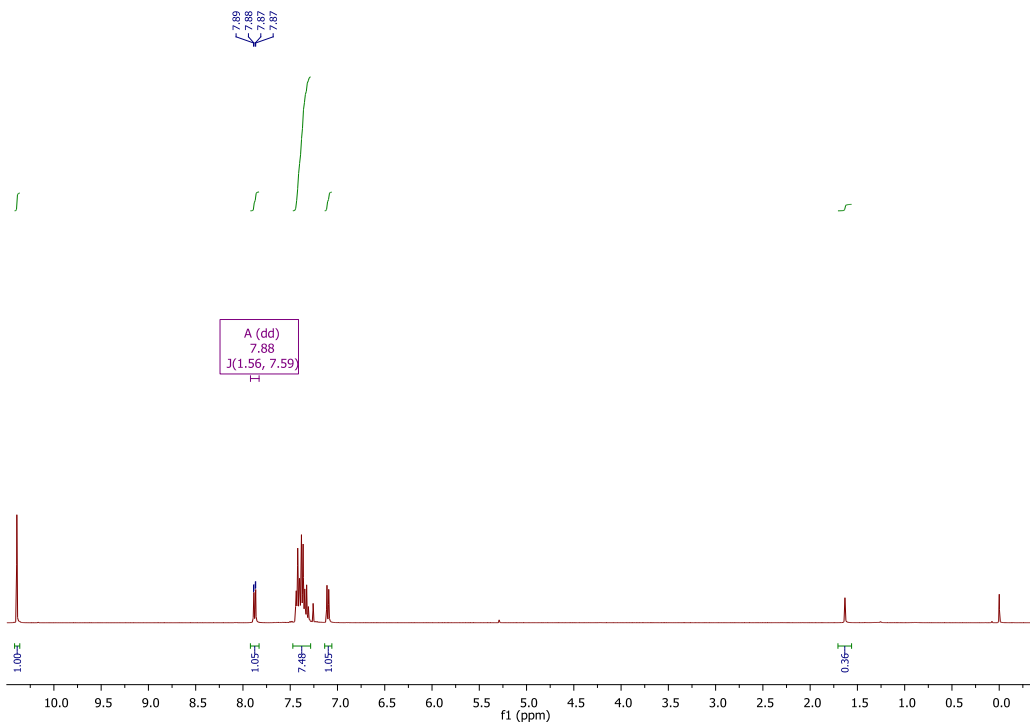


Figura A18. Espectro de RMN ^1H de 2-FB.

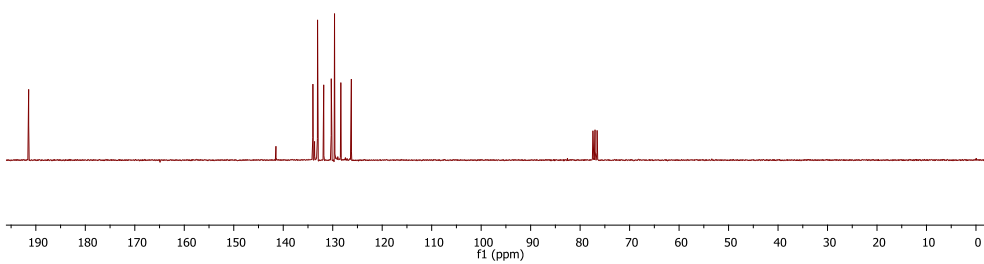


Figura A19. Espectro de RMN ^{13}C de 2-FB.

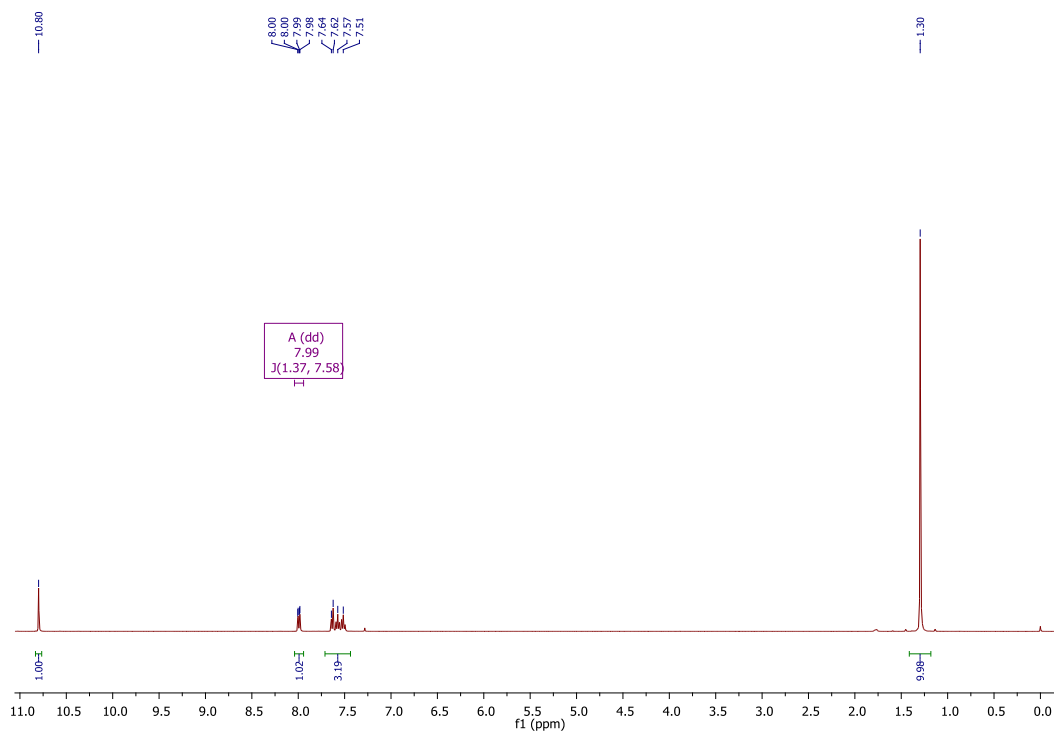


Figura A20. Espectro de RMN ^1H de 2-TBB.

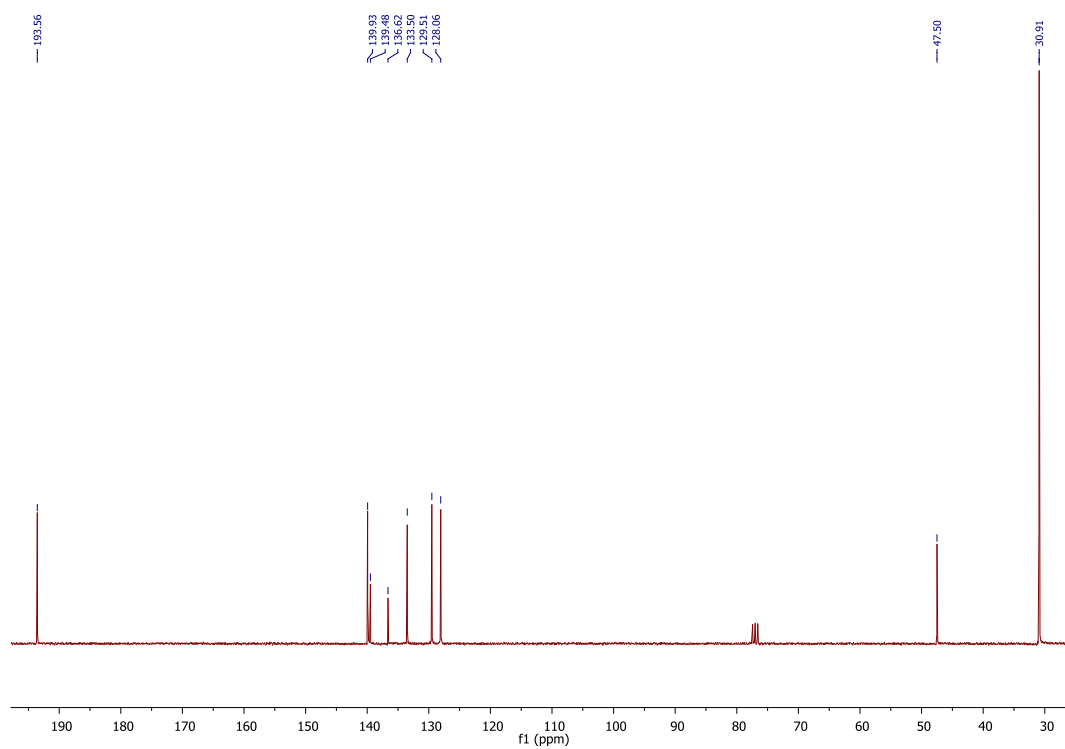


Figura A21. Espectro de ^{13}C de 2-TBB.

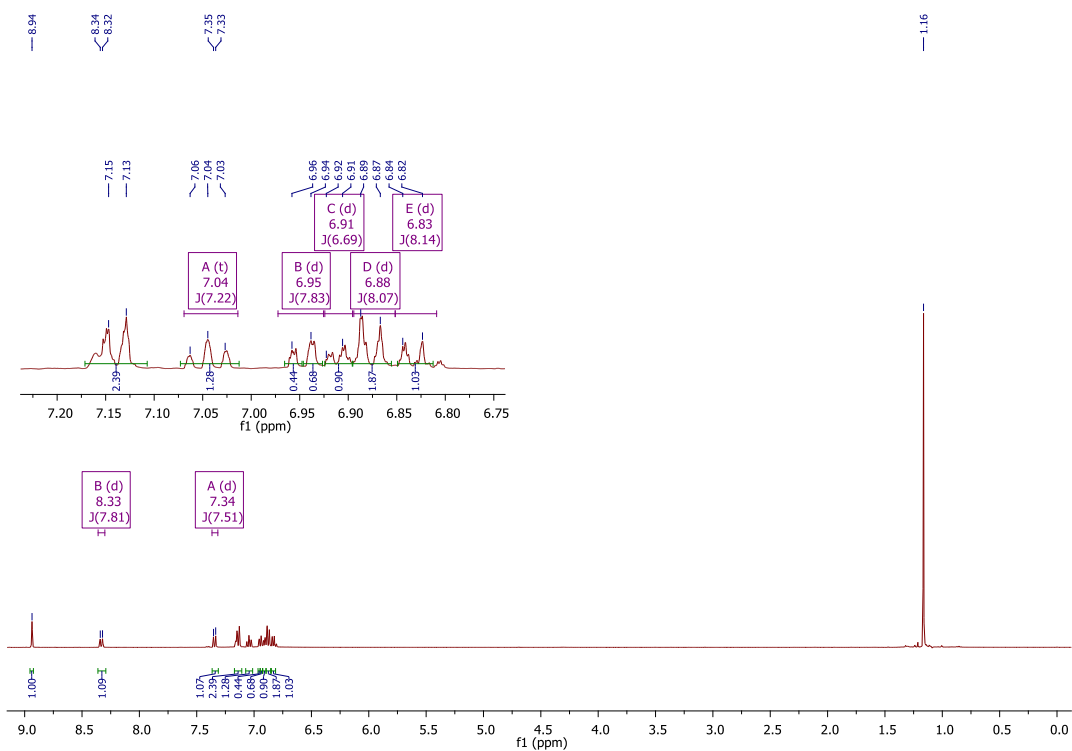


Figura A22. Espectro de RMN ^1H de L5.

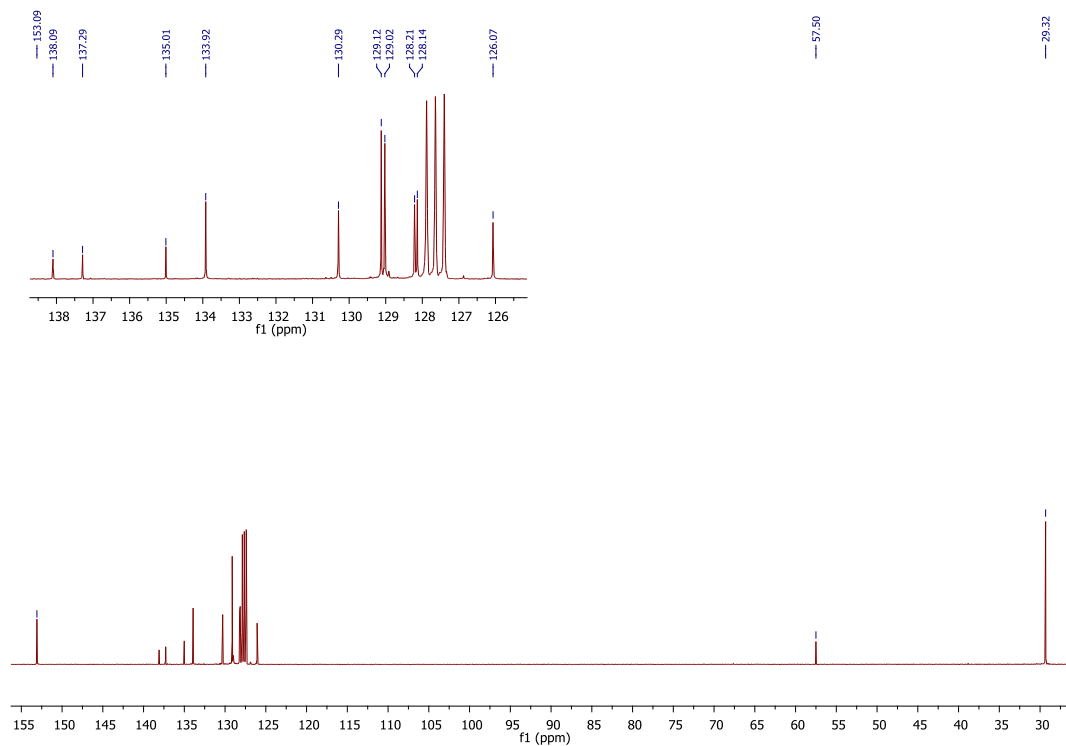


Figura A23. Espectro de RMN ^{13}C de L5.

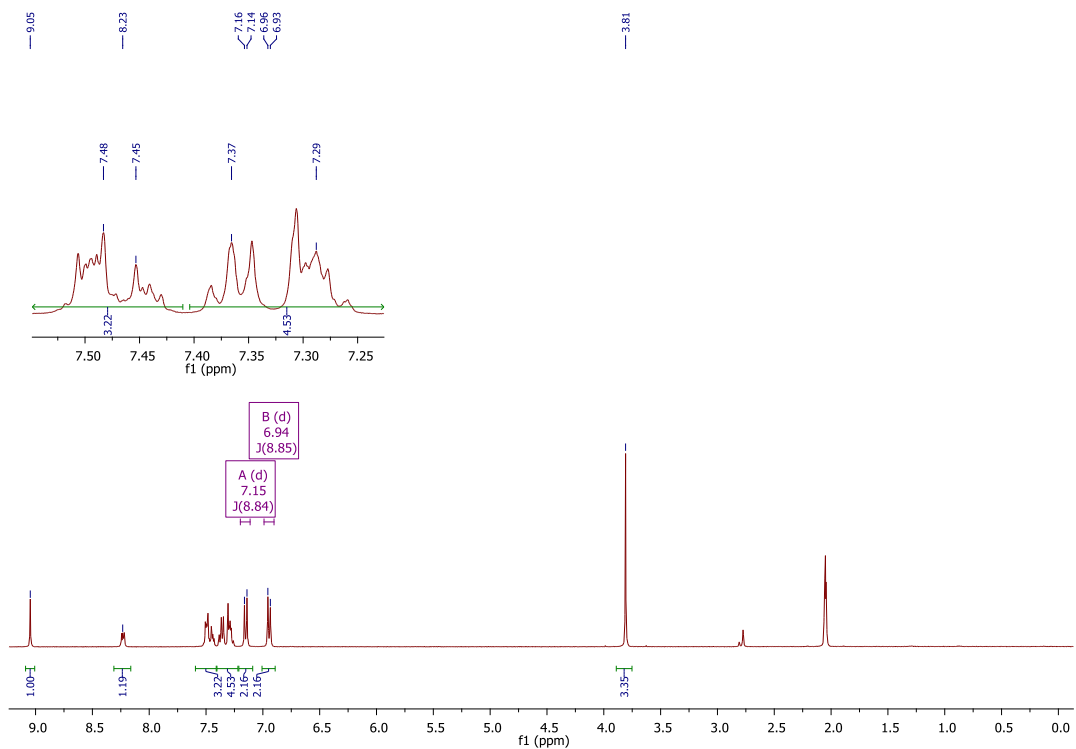


Figura A24. Espectro de RMN ^1H de L6.

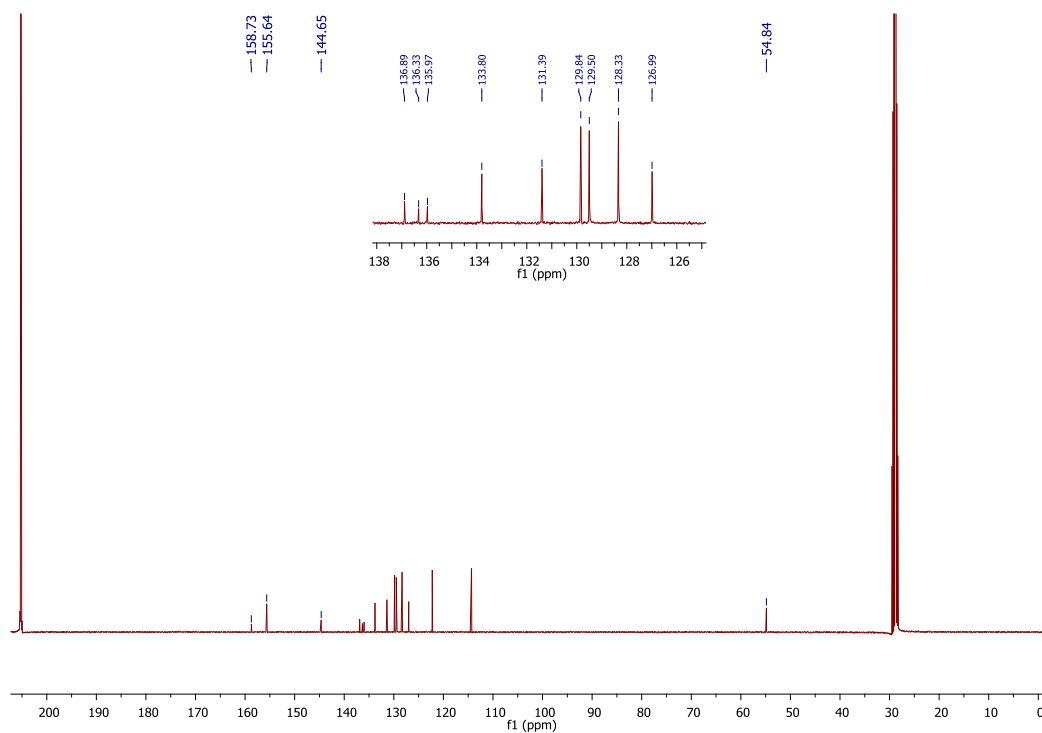


Figura A25. Espectro de RMN ^{13}C de L6.

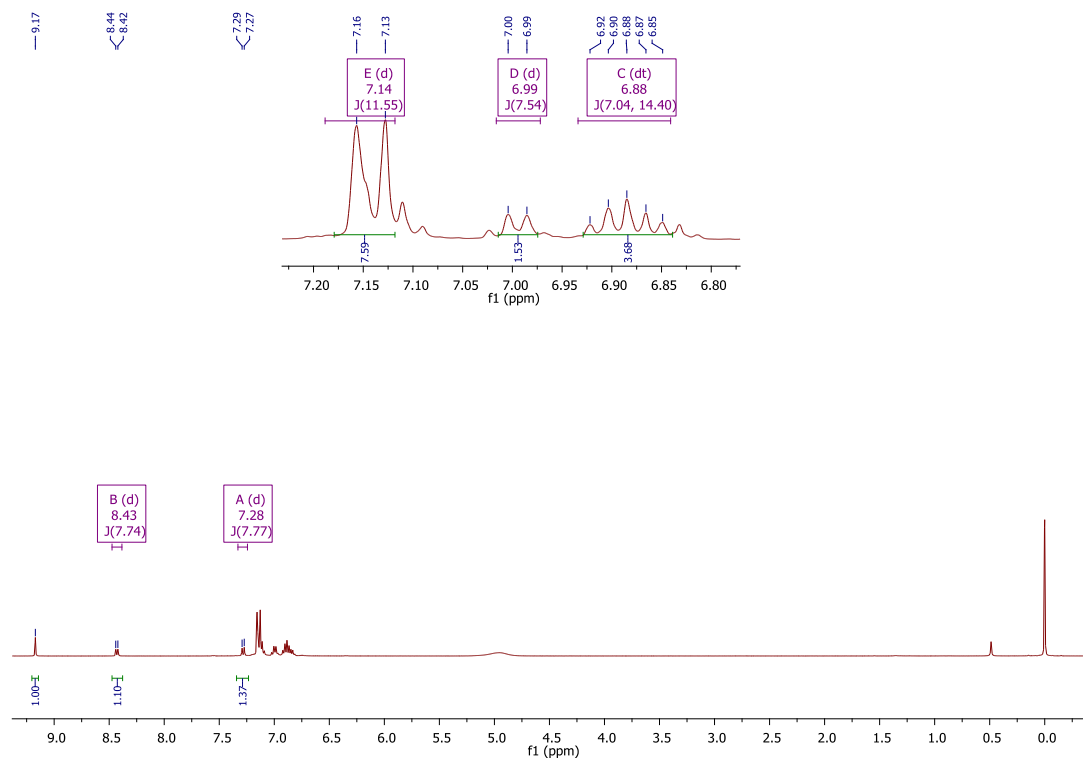


Figura A26. Espectro de RMN ^1H de L7.

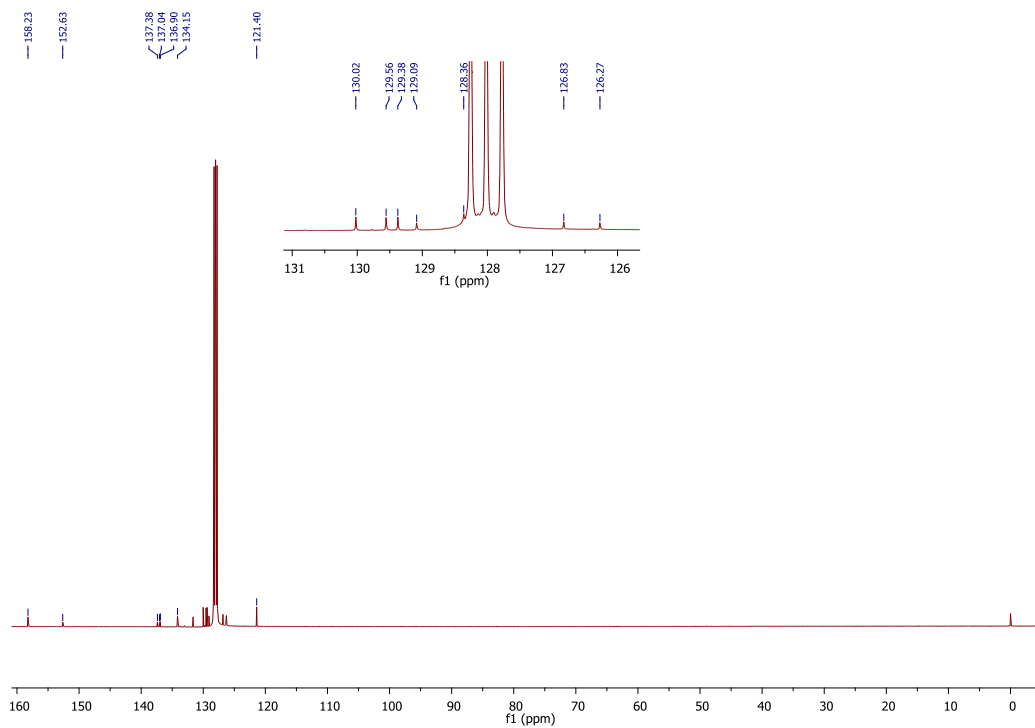


Figura A27. Espectro de RMN ^{13}C de L7.

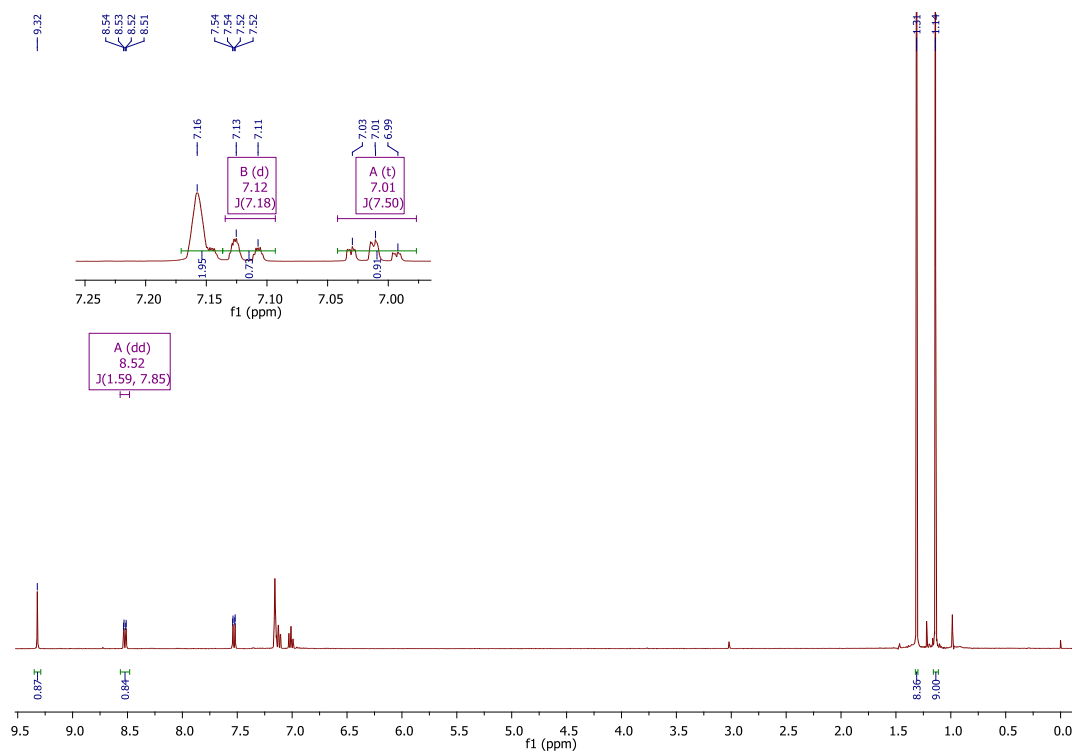


Figura A28. Espectro de RMN ^1H de **L8**.

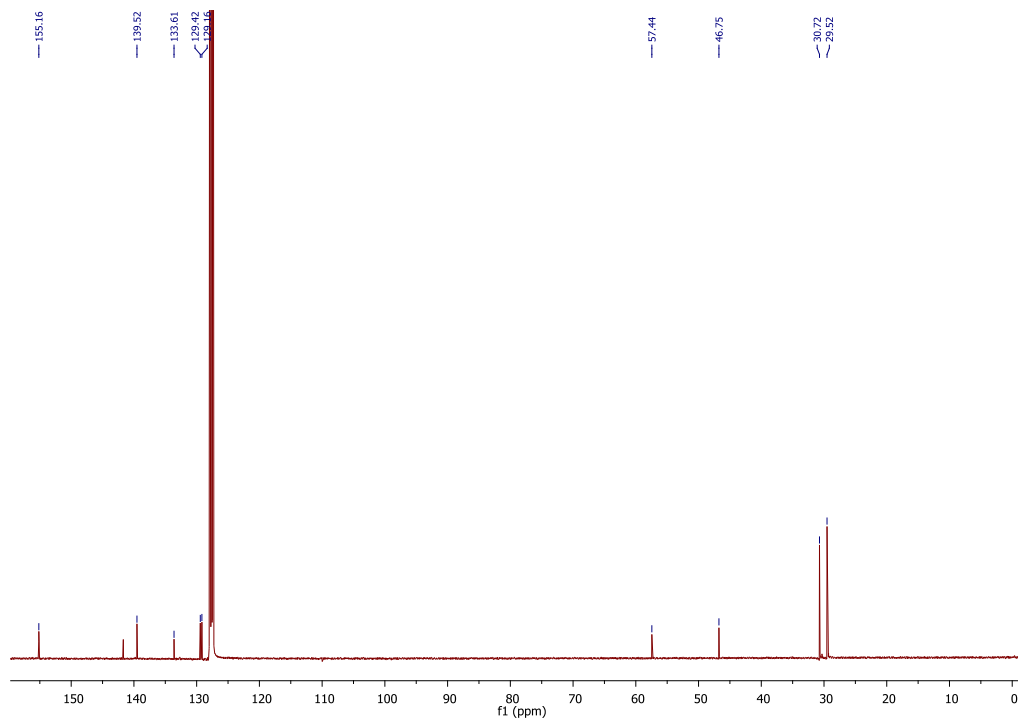


Figura A29. Espectro de RMN ^{13}C de **L8**.

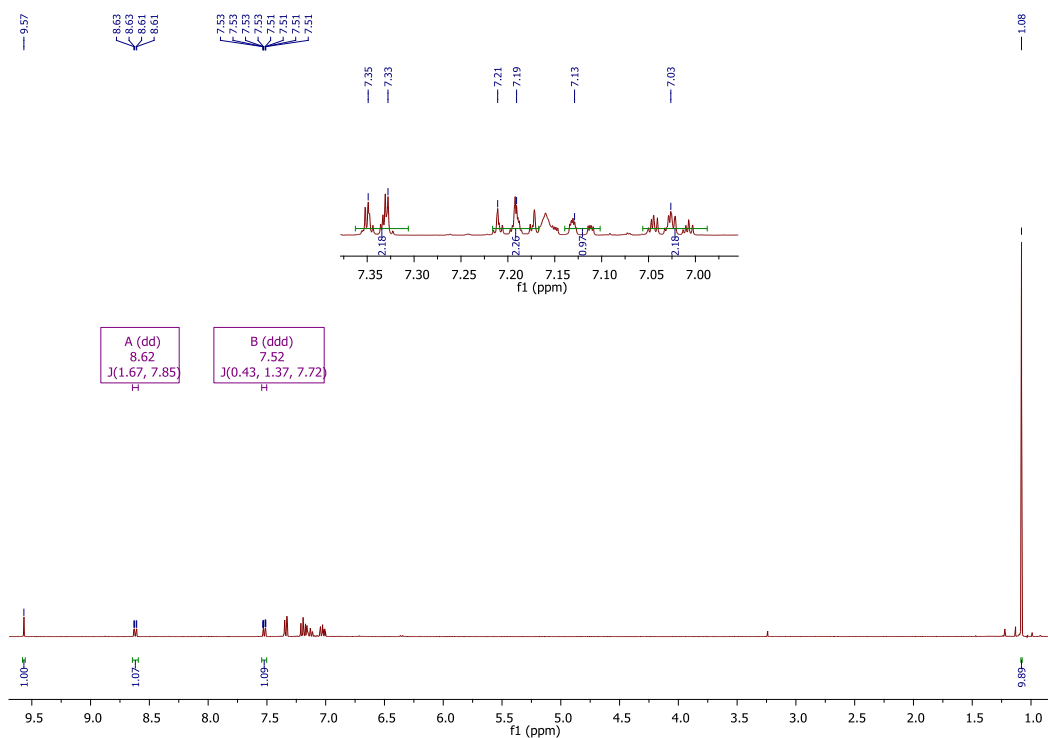


Figura A30. Espectro de RMN ^1H de L9.

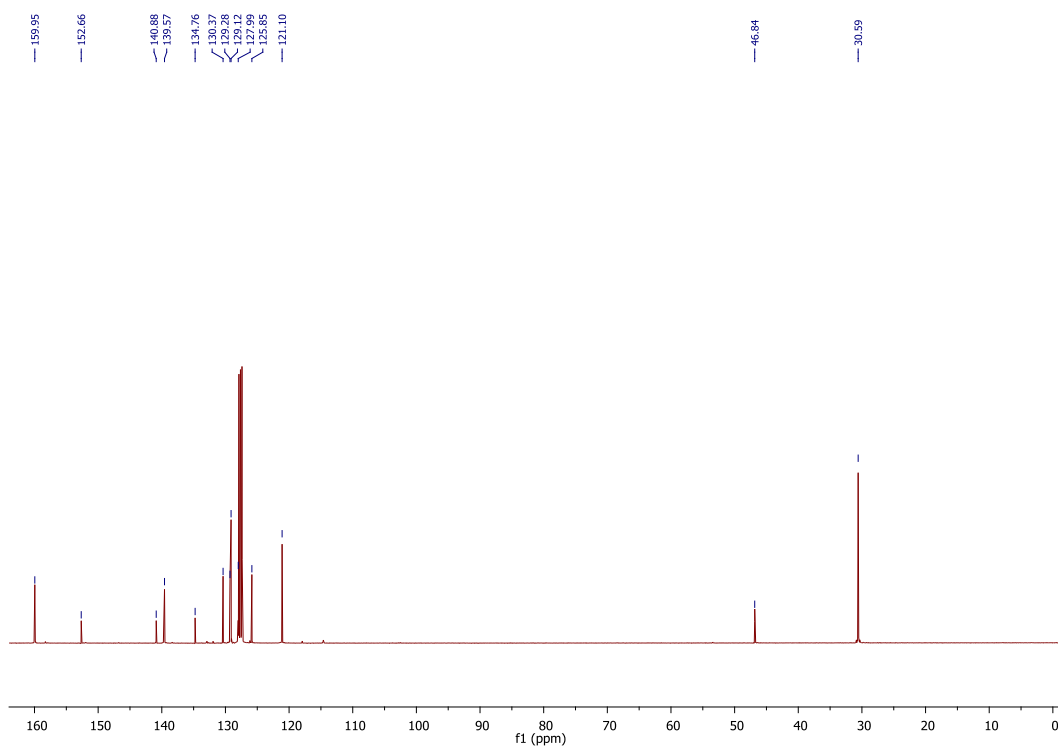


Figura A31. Espectro de RMN ^{13}C de L9.

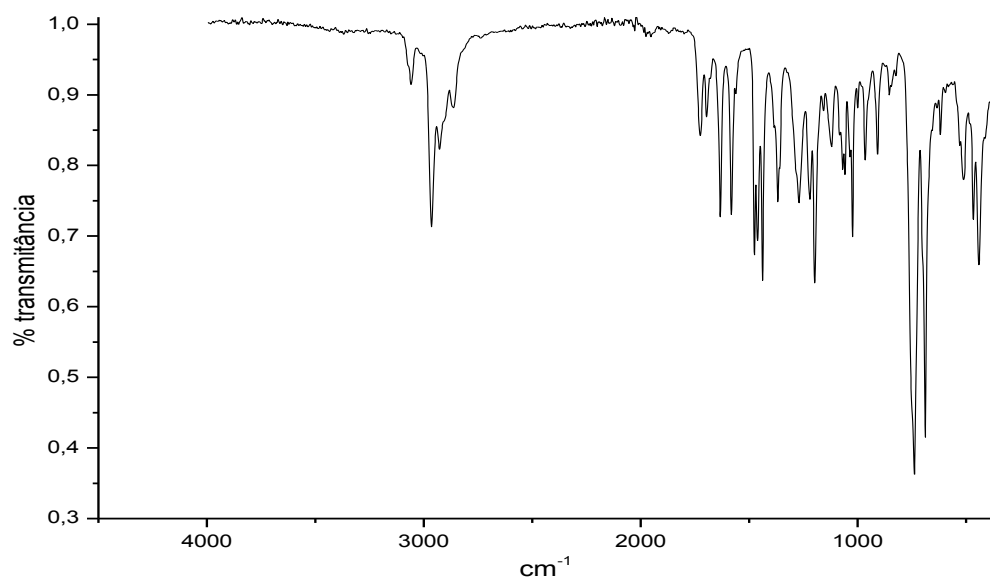


Figura A32. Espectro na região do infravermelho de L5.

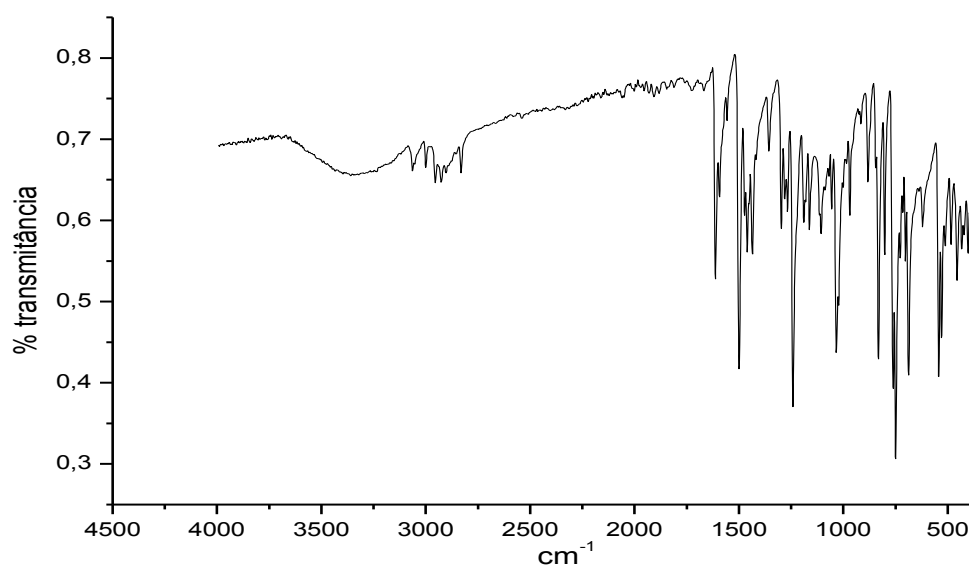


Figura A33. Espectro na região do infravermelho de L6.

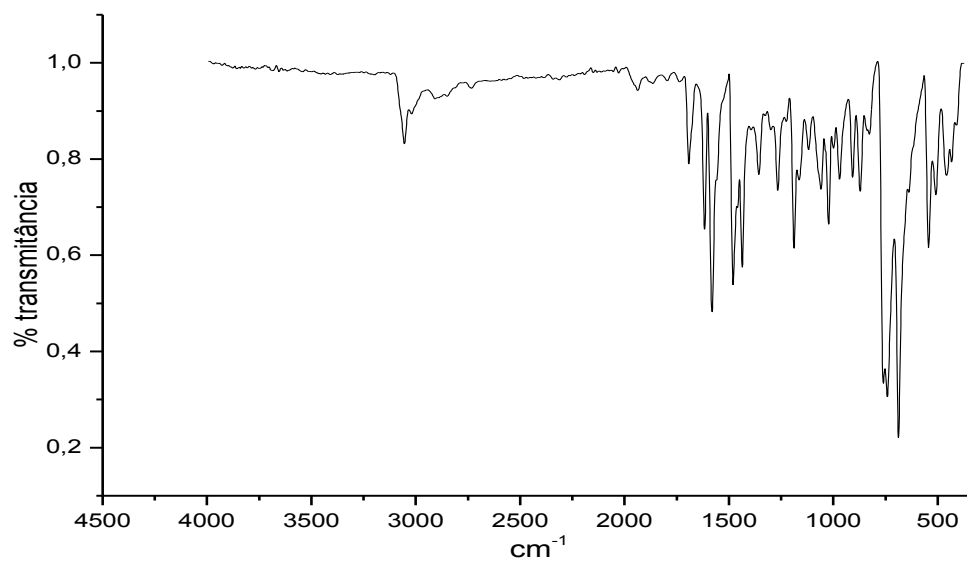


Figura A34. Espectro na região do infravermelho de **L7**.

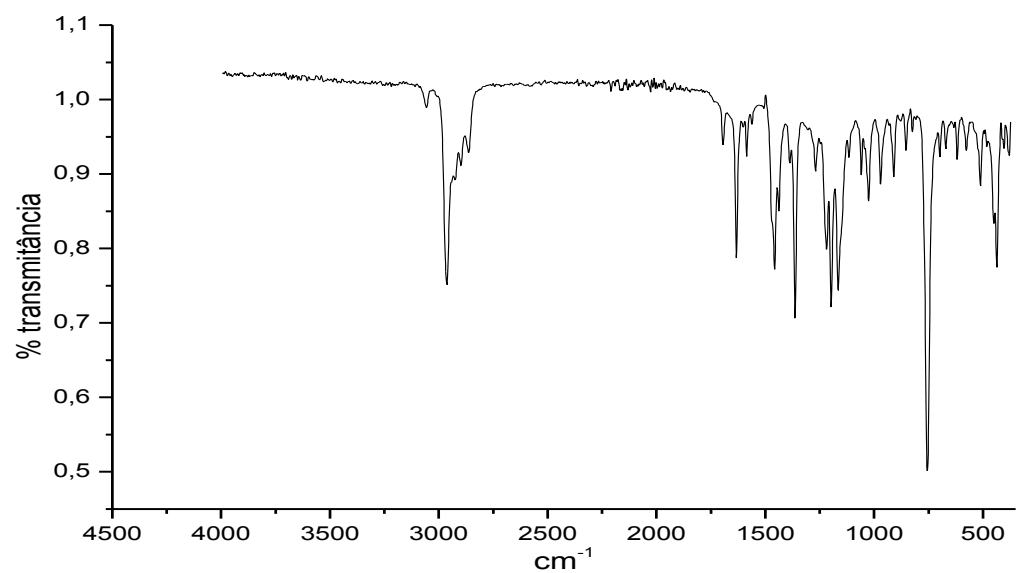


Figura A35. Espectro na região do infravermelho de **L8**.

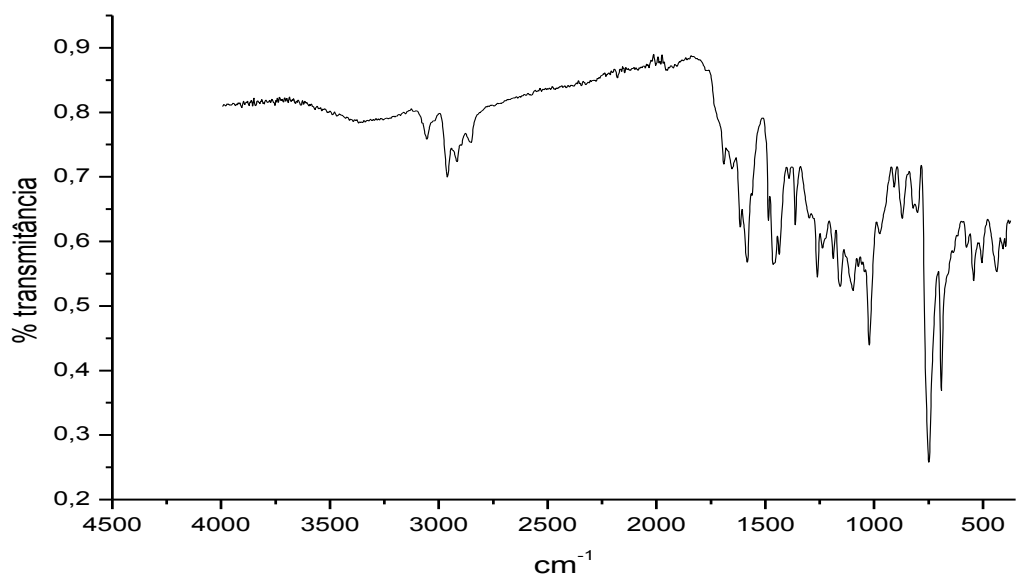


Figura A36. Espectro na região do infravermelho de L9.

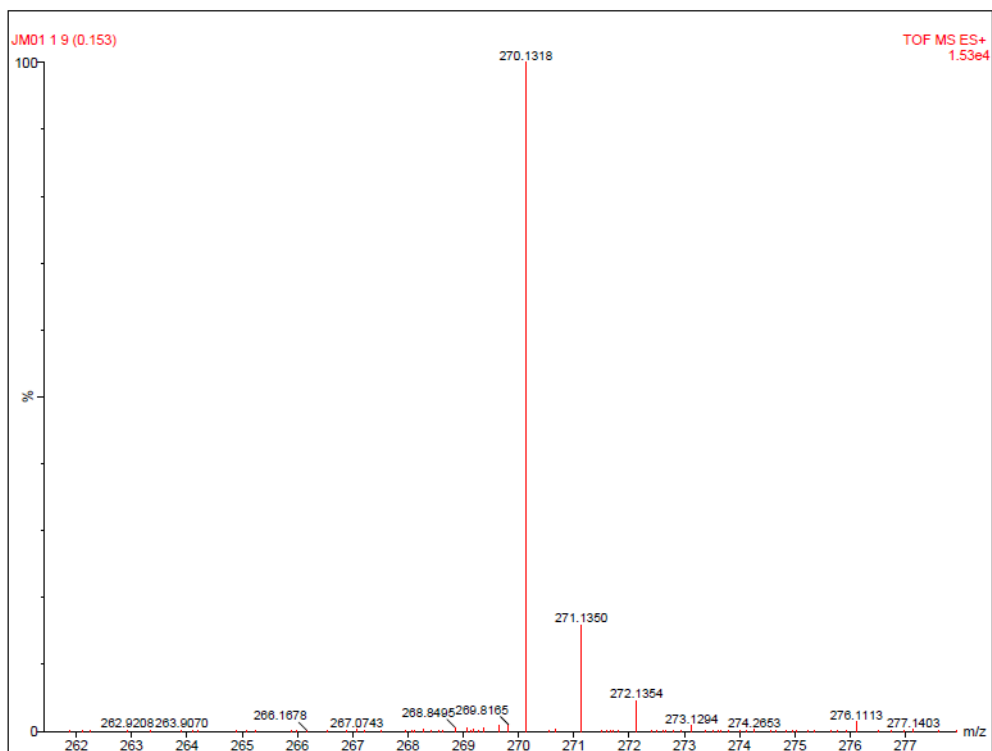


Figura A37. Espectro de ESI-HRMS de L5.

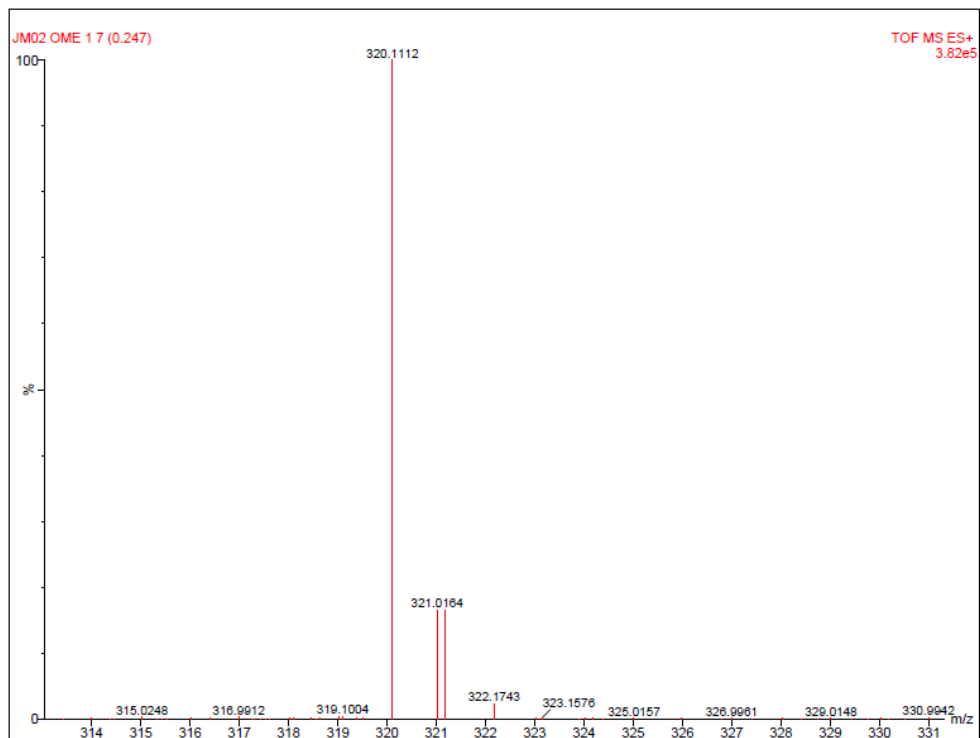


Figura A38. Espectro de ESI-HRMS de L6.

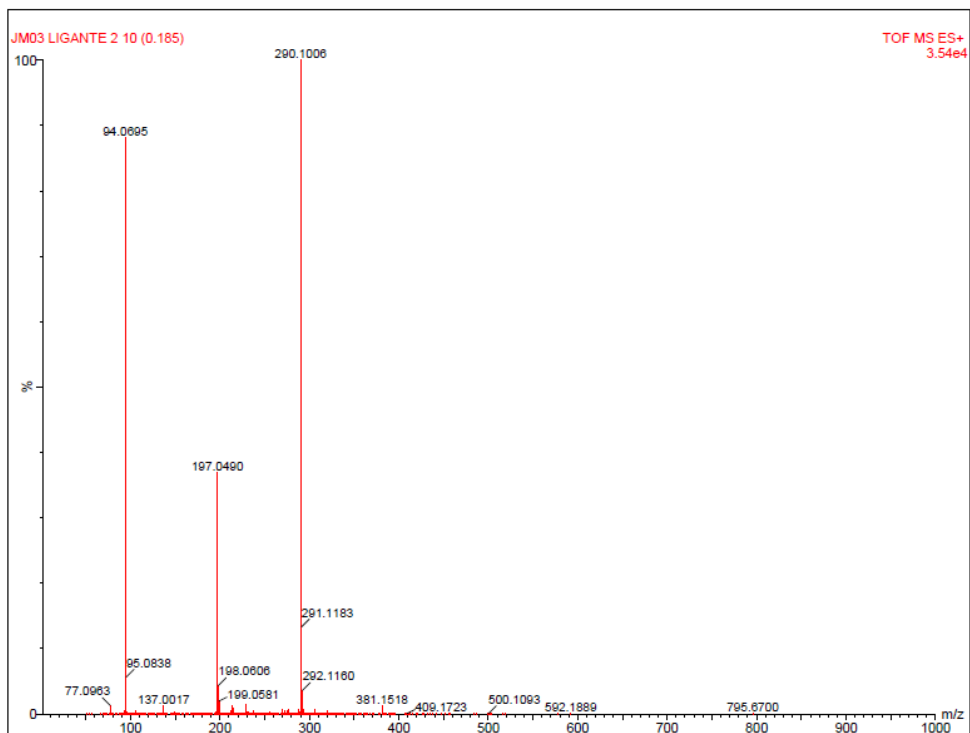


Figura A39. Espectro de ESI-HRMS de L7.

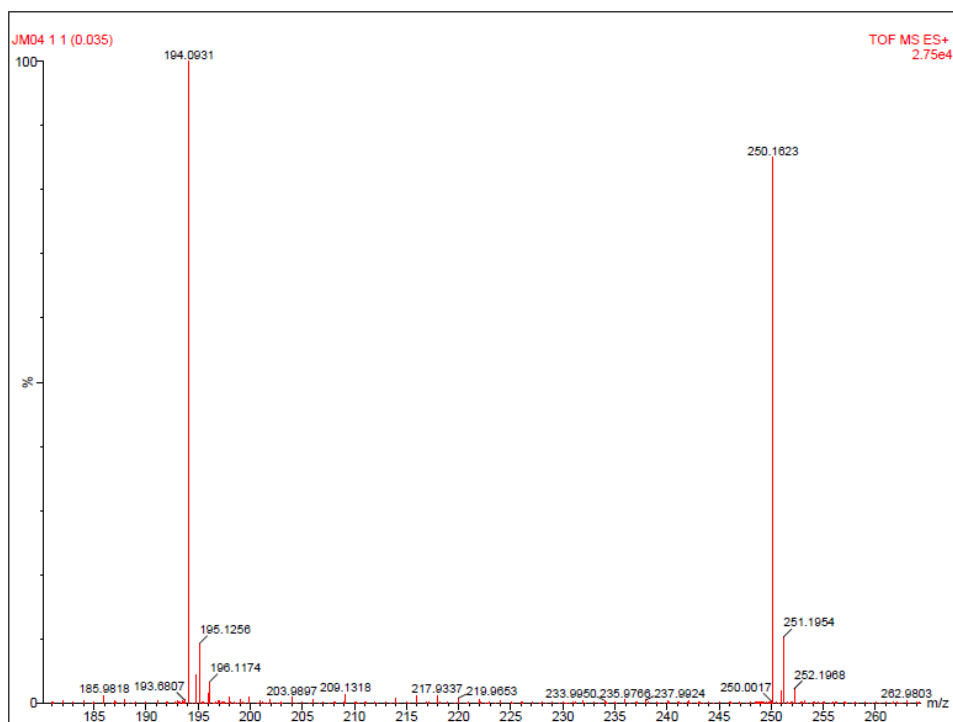


Figura A40. Espectro de ESI-HRMS de L8.

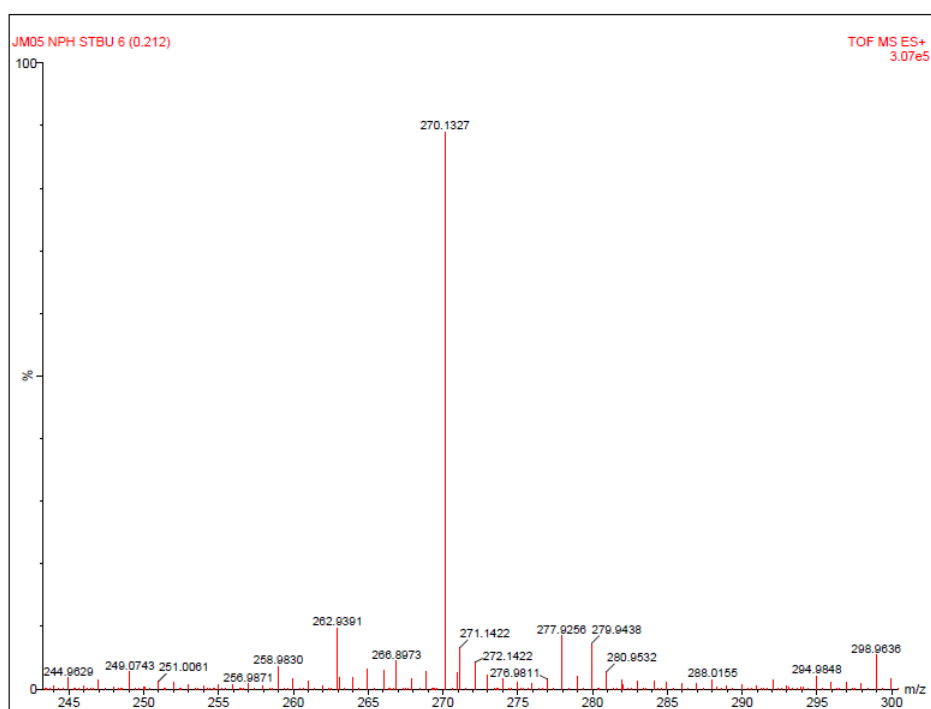


Figura A41. Espectro de ESI-HRMS de L9.

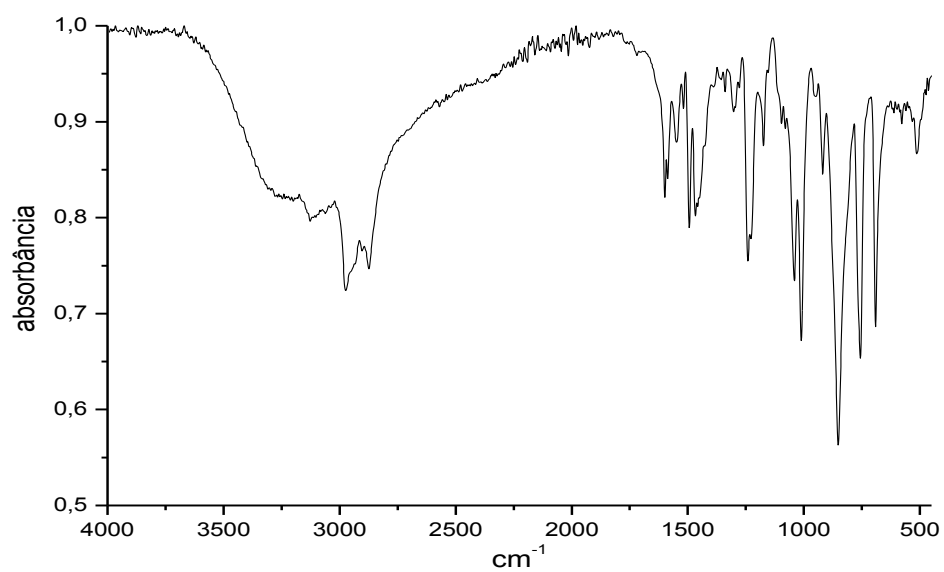


Figura A42. Espectro na região do infravermelho de **Cr5**.

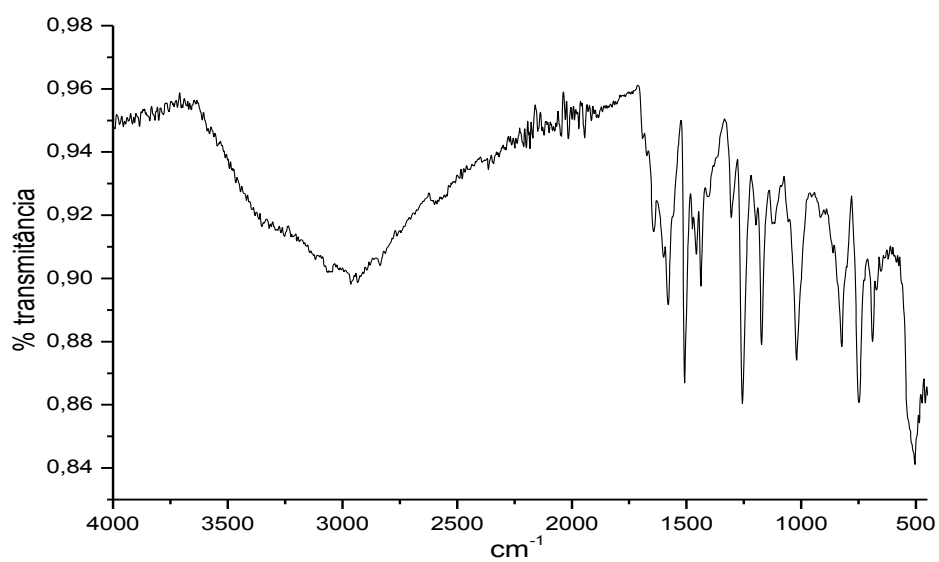


Figura A43. Espectro na região do infravermelho de **Cr6**.

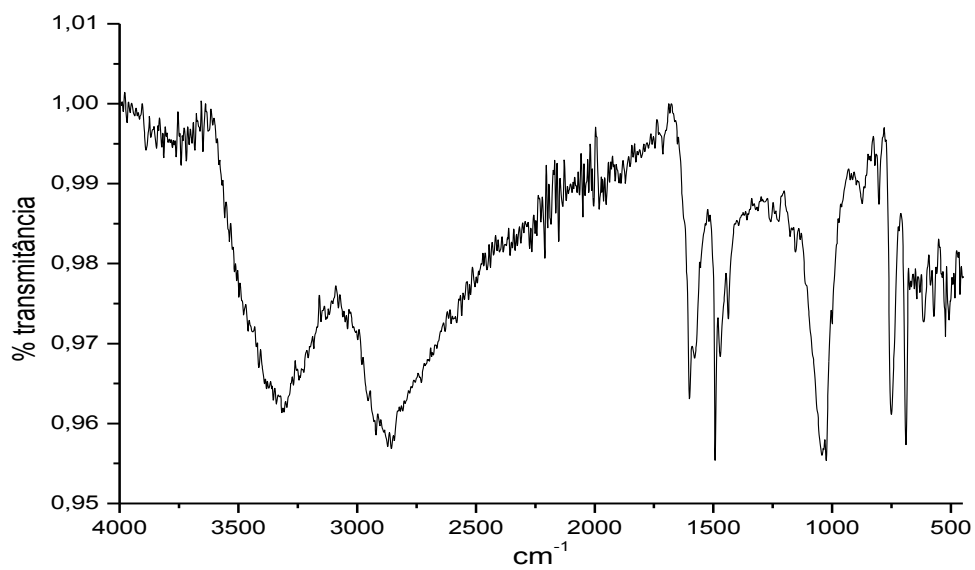


Figura A44. Espectro na região infravermelho de **Cr7**.

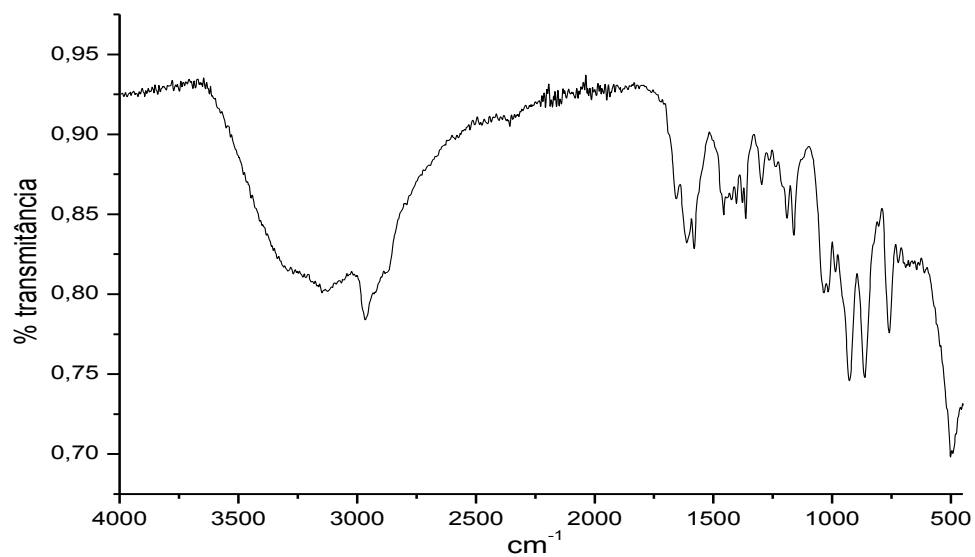


Figura A45. Espectro na região do infravermelho de **Cr8**.

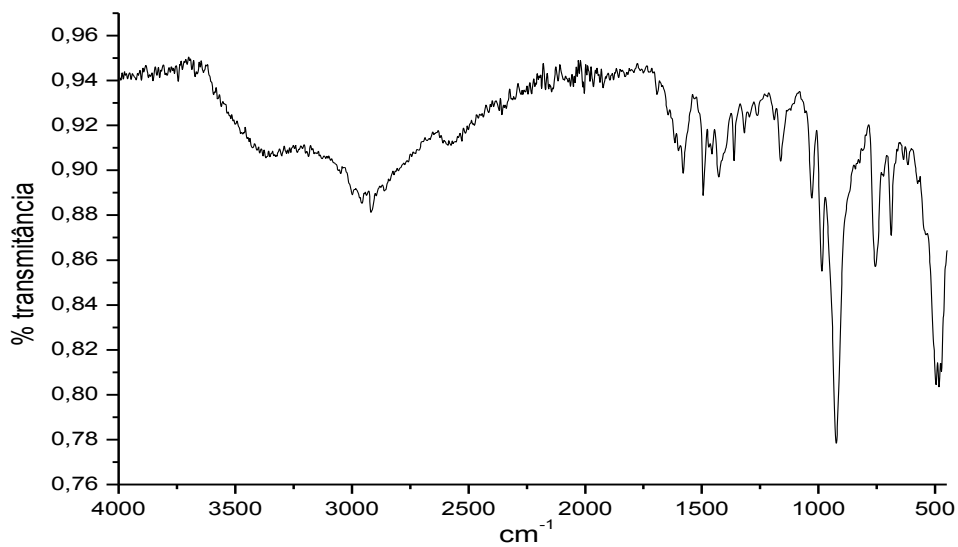


Figura A46. Espectro na região do infravermelho de **Cr9**.

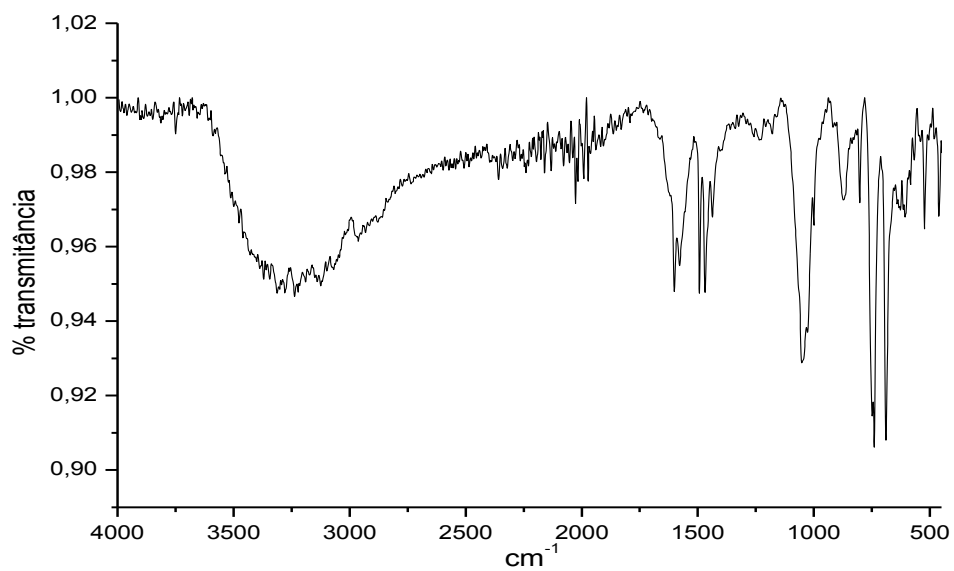


Figura A47. Espectro na região do infravermelho de **Ni1**.

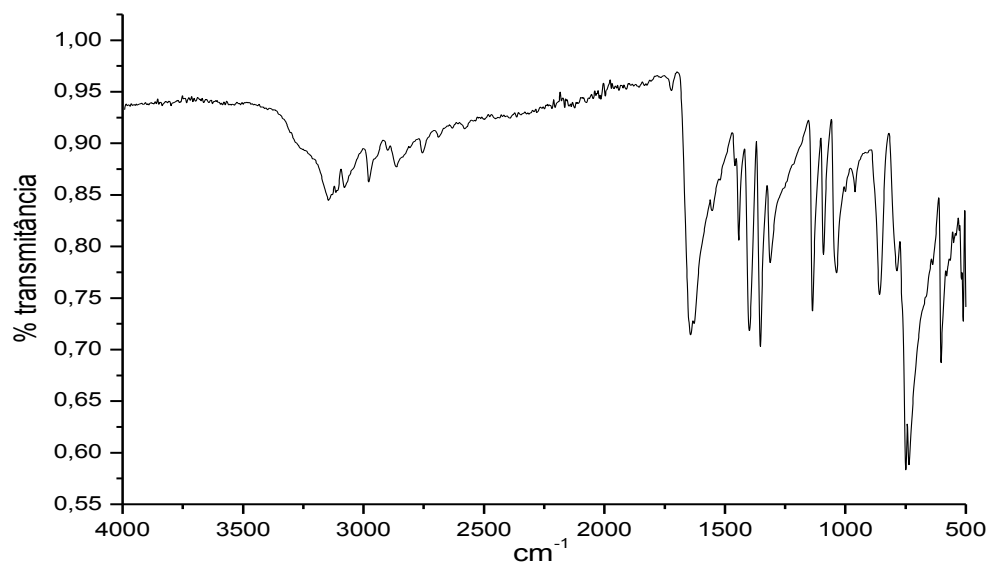


Figura A48. Espectro na região do infravermelho de **Ni2**.

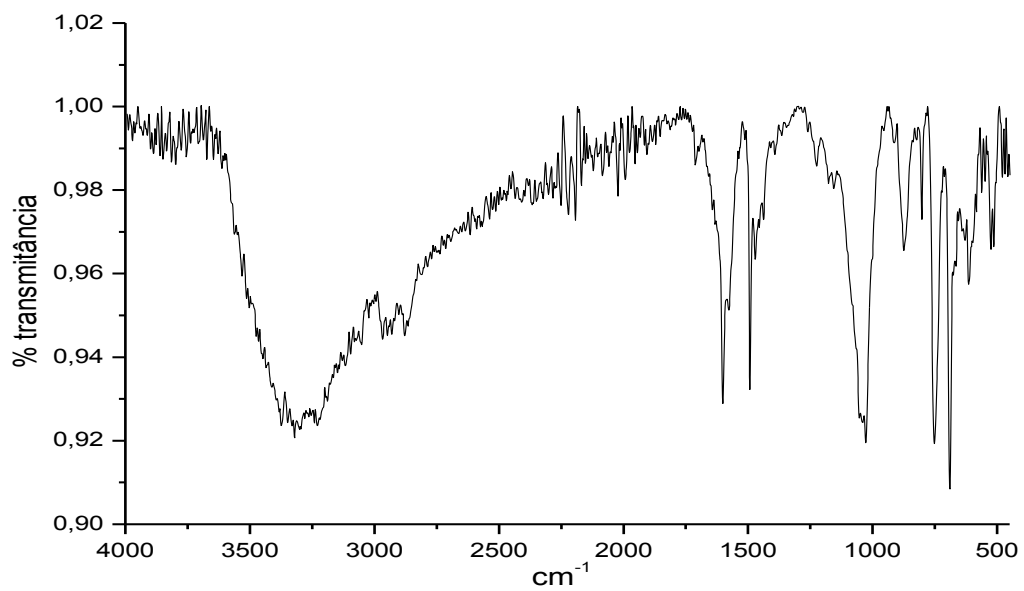


Figura A49. Espectro na região do infravermelho de **Ni3**.

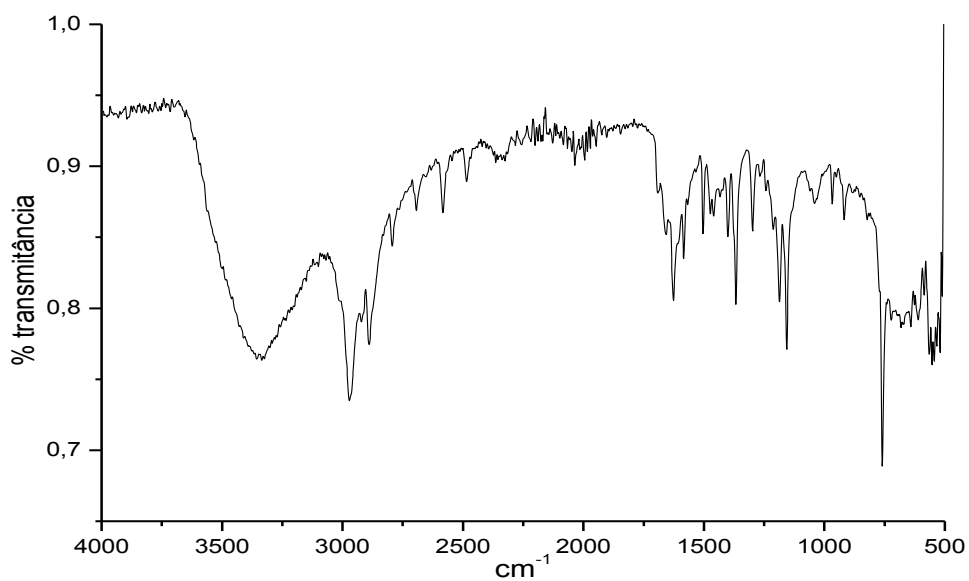


Figura A50. Espectro na região do infravermelho de Ni4.

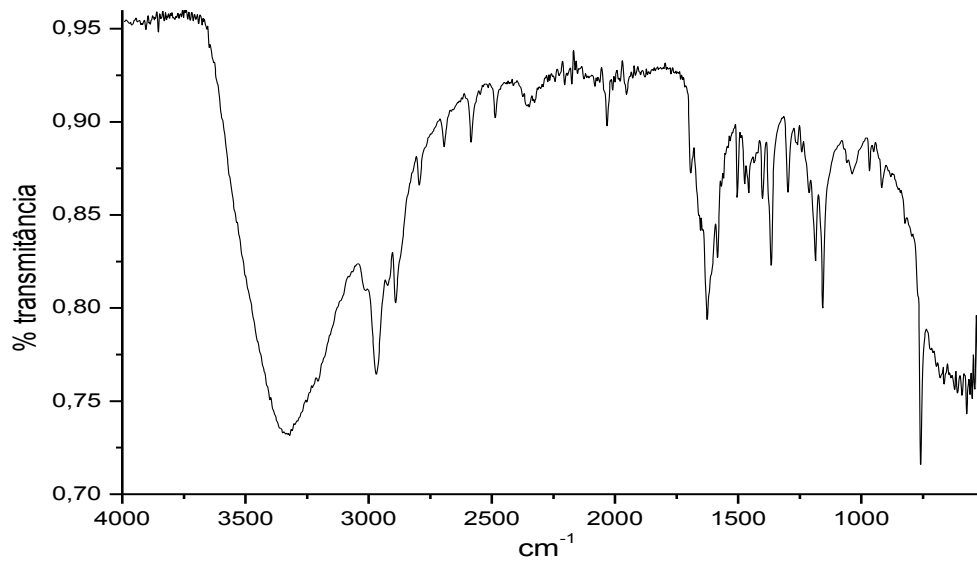


Figura A51. Espectro na região do infravermelho de Ni5.

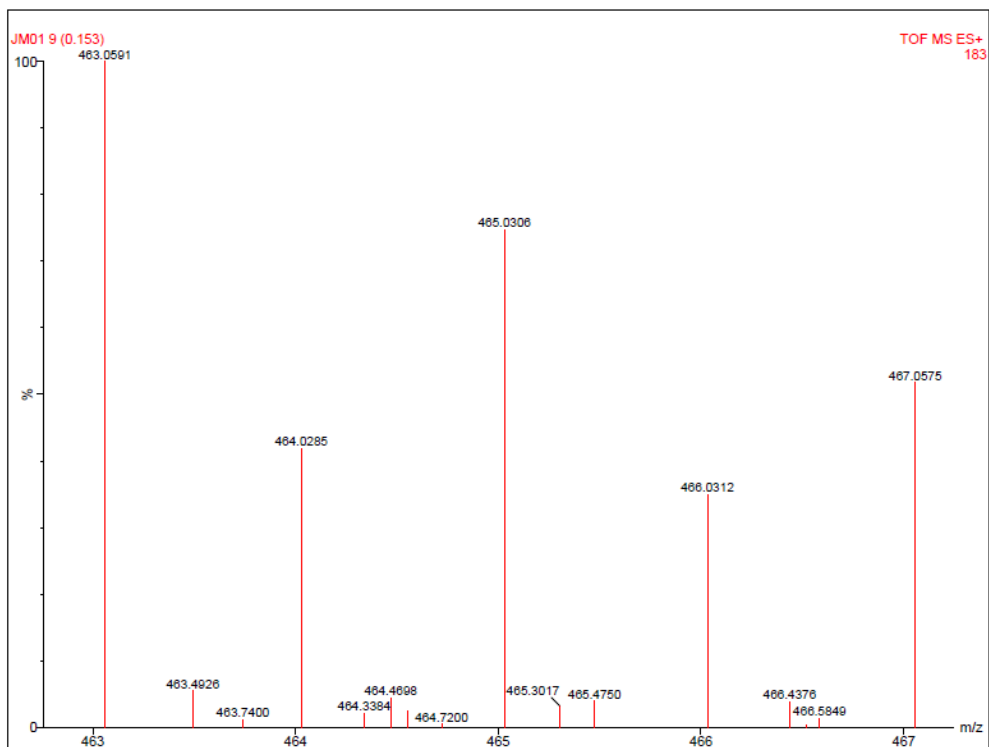


Figura A52. Espectro de ESI-HRMS de Cr5.

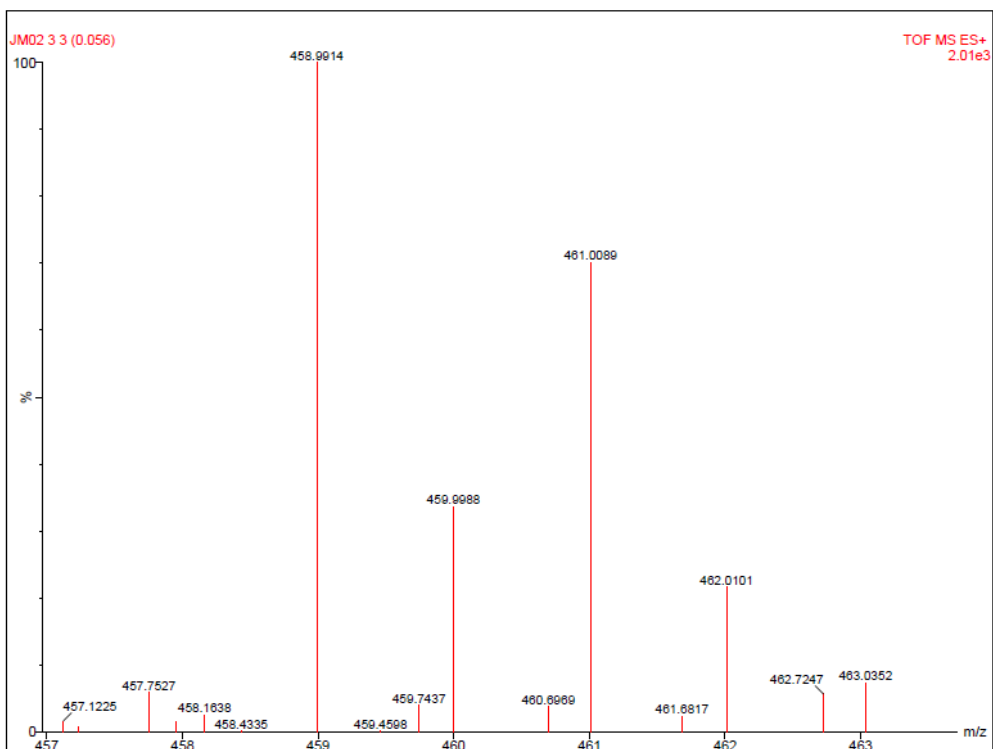


Figura A53. Espectro de ESI-HRMS de Cr6.

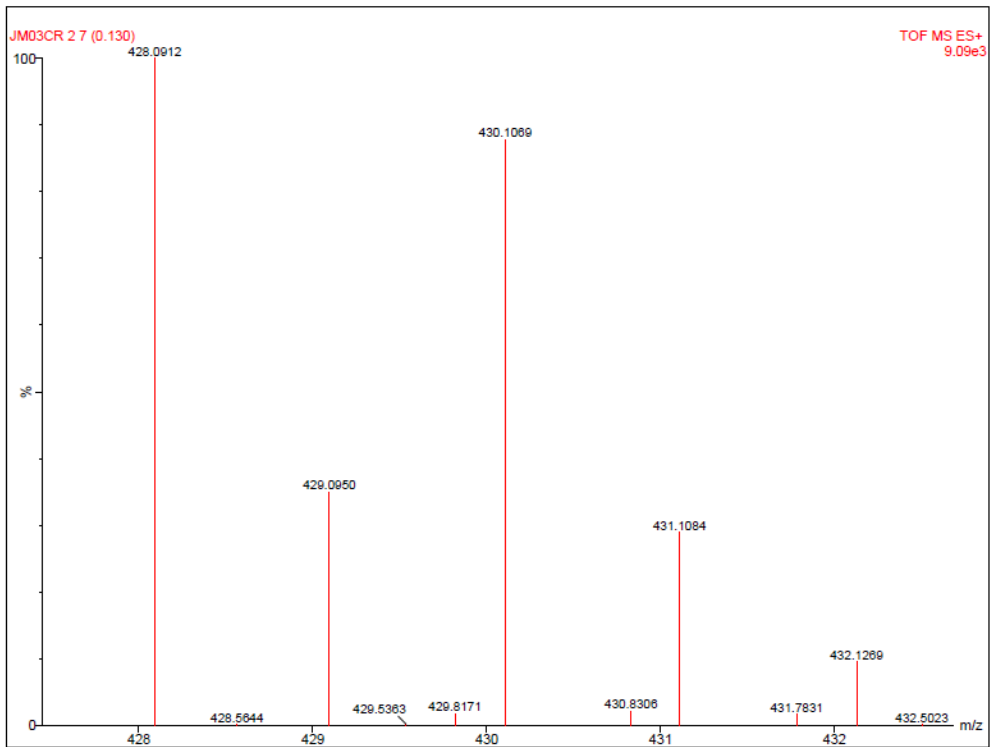


Figura A54. Espectro de ESI-HRMS de Cr7.

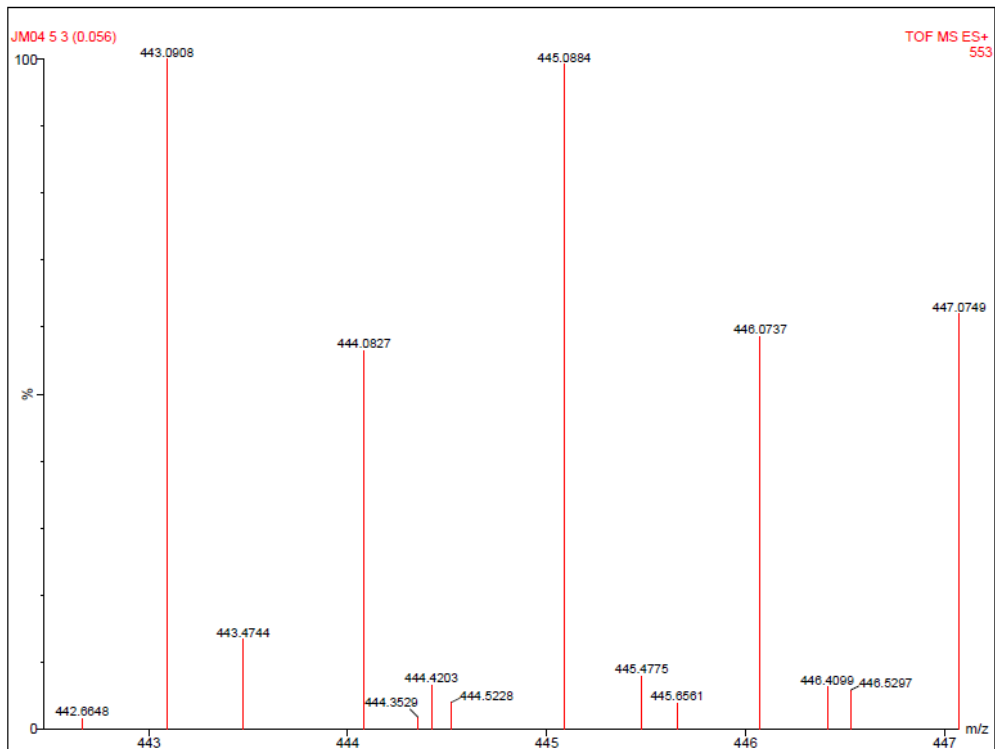


Figura A55. Espectro de ESI-HRMS de Cr8.

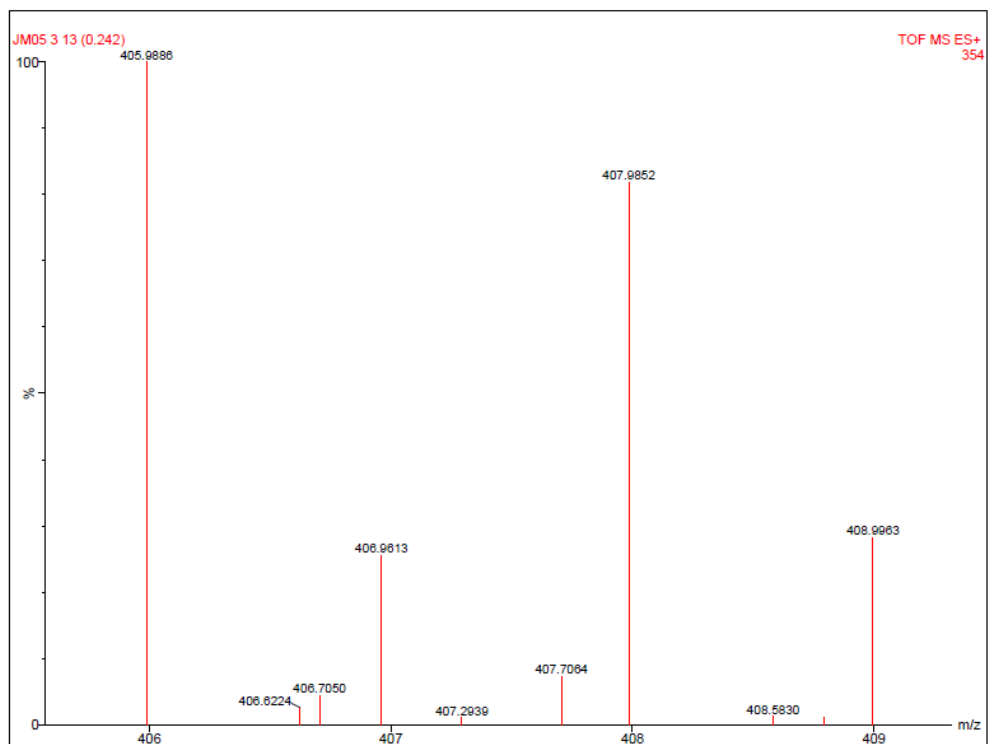


Figura A56. Espectro de ESI-HRMS de Cr9.

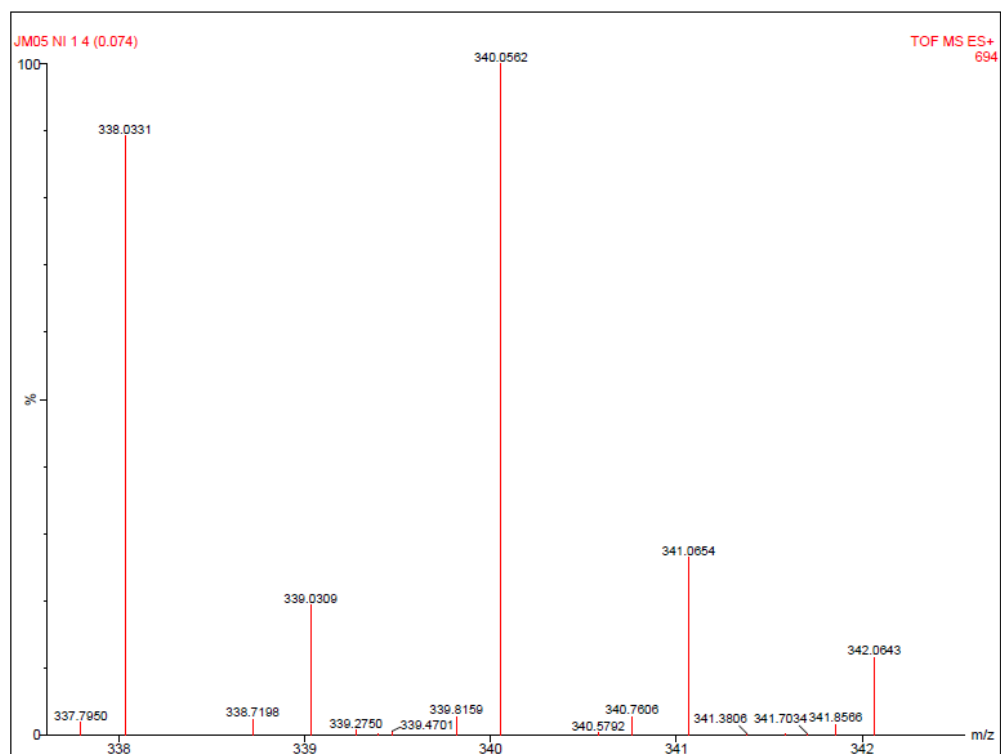


Figura A57. Espectro de ESI-HRMS de Ni1.

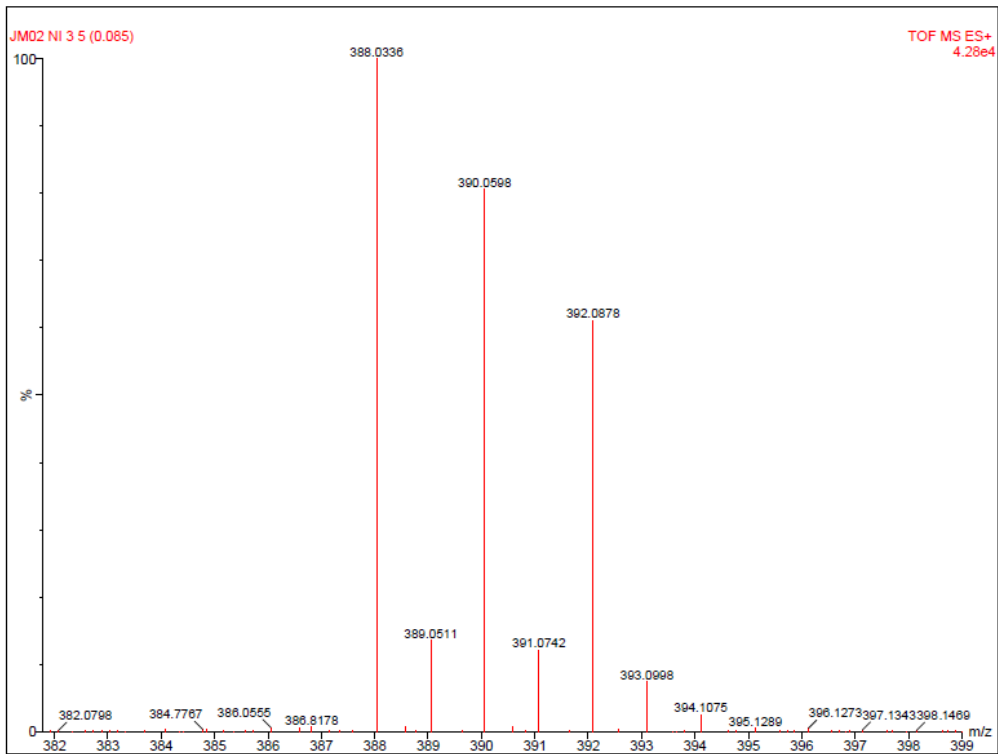


Figura A58. Espectro de ESI-HRMS de Ni².

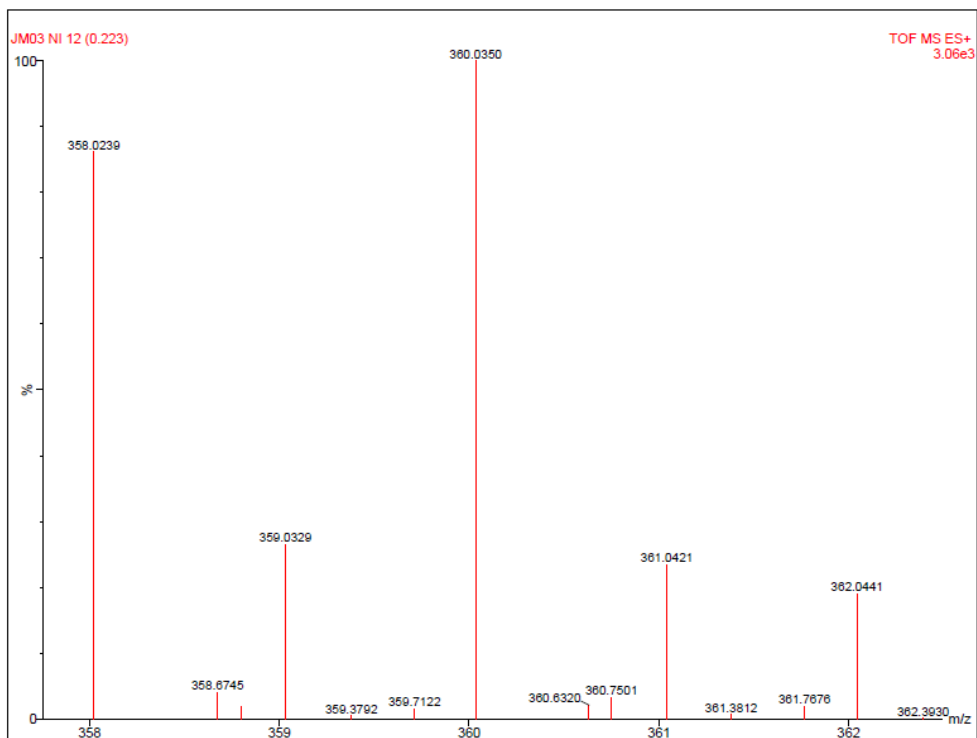


Figura A59. Espectro de ESI-HRMS de Ni³.

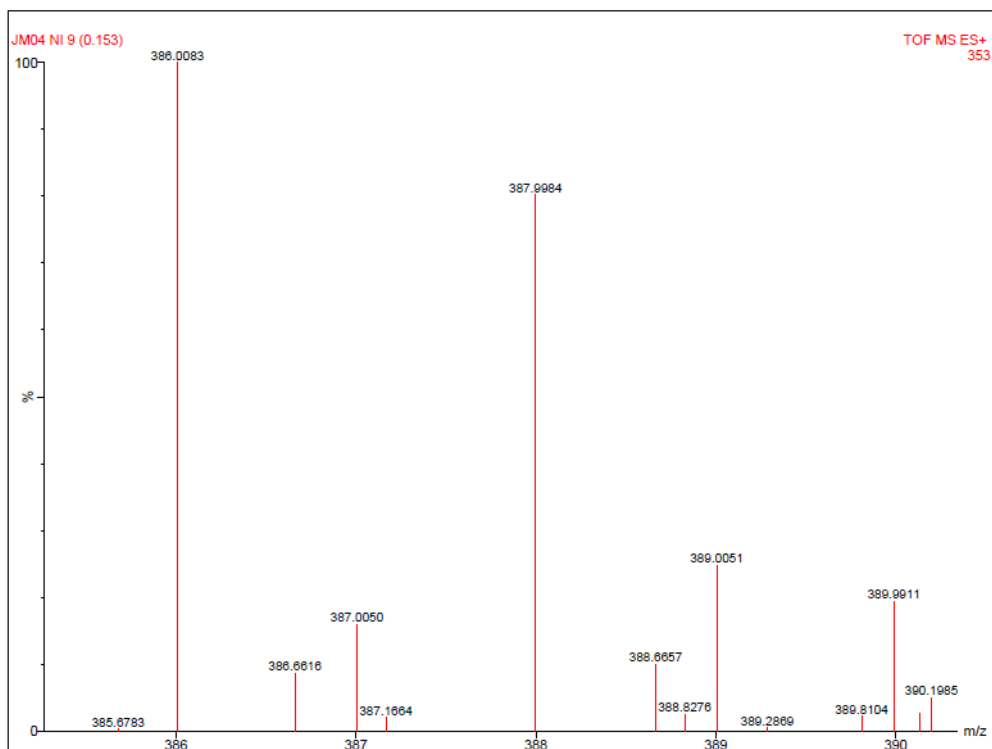


Figura A60. Espectro de ESI-HRMS de Ni4.

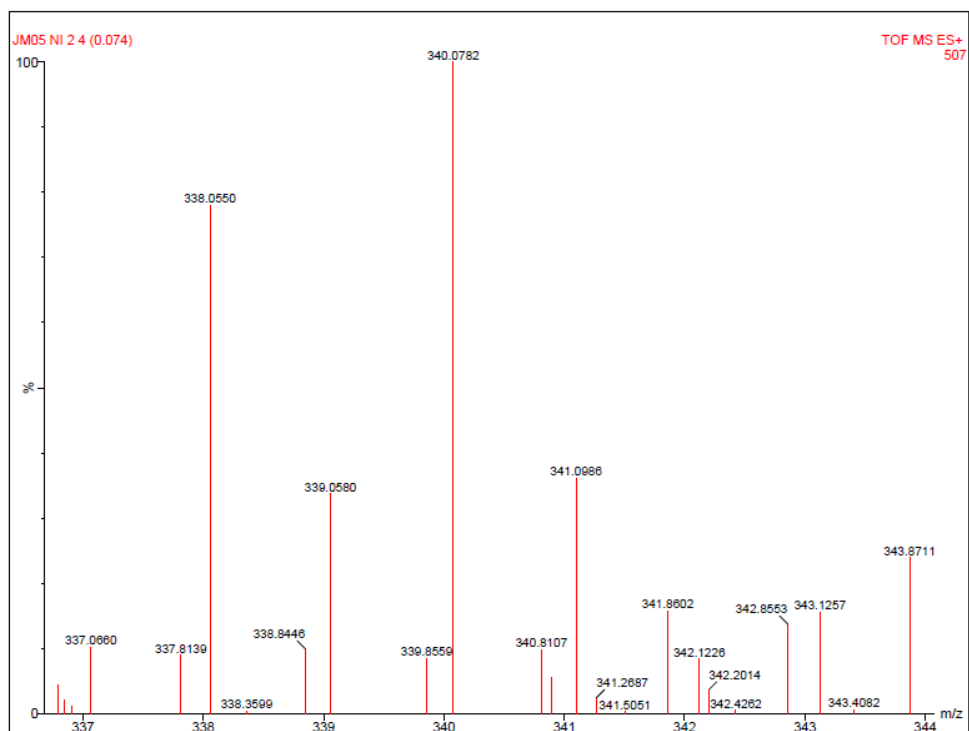


Figura A61. Espectro de ESI-HRMS de Ni5.