

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

SABRINA MORAES DA SILVA

**Catalisadores de Cromo (III) Contendo Ligantes Tridentados Imina-
Pirrolato Funcionalizados com Grupos Éter, Tioéter e Piridina:
Síntese, Caracterização e Aplicação na Oligomerização do Etileno.**

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

Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Júnior
Orientador

Porto Alegre, Julho de 2018

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre agosto de 2016 e julho de 2018, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Júnior. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof.^a Dr.^a Adriana Castro Pinheiro

Prof.^a Dr.^a Kátia Bernardo Gusmão

Prof. Dr. Marcelo Priebe Gil

Orientador Prof. Dr. Osvaldo de
Lázaro Casagrande Júnior

Aluna Sabrina Moraes da Silva

AGRADECIMENTOS

Ao meu marido, Antonio Carlos, pelo amor, carinho, dedicação, pela força e apoio.

Aos meus queridos pais, Jairo e Márcia, por todo apoio, amor e força que me proporcionam todos os dias.

Ao professor Osvaldo Casagrande, por sua dedicação, conhecimento e orientação neste trabalho.

Aos professores pela disponibilidade e participação na banca examinadora.

Aos professores e colegas do laboratório LAMOCA 106/306 pela amizade e troca de conhecimento.

Ao corpo docente e funcionários do PPGQ/UFRGS.

À CAPES pela bolsa concedida.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	V
LISTA DE TABELAS	X
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	XI
RESUMO.....	XIII
ABSTRACT	XIV
1 Introdução.....	1
2 Revisão bibliográfica.....	3
2.1 Oligomerização do etileno.....	3
2.2 Sistemas catalíticos industriais de oligomerização de etileno	5
2.2.1 Shell Higher Olefins Process (SHOP).....	5
2.2.2 Processo Alfabutol.....	6
2.2.3 Processo Phillips	7
2.2.4 Processo Sasol.....	8
2.3 Complexos de cromo	9
2.3.1 Complexos bidentados de cromo (III) contendo ligantes com nitrogênio como átomo doador	9
2.3.2 Complexos tridentados de cromo (III) contendo ligantes com nitrogênio, oxigênio e enxofre como átomos doadores	11
2.4 Mecanismos de reação	17
3 Objetivos.....	19
3.1 Objetivo geral	19
3.2 Objetivos específicos	19
4 Parte Experimental	21
4.1 Procedimentos gerais.....	21
4.2 Síntese dos pré-ligantes pirrol-imina.....	22
4.2.1 MeO-2-C ₆ H ₄ CH ₂ (N=CH)-2-NC ₄ H ₃ (L1)	22
4.2.2 PhO-2-C ₆ H ₄ -(N=CH)-2-NC ₄ H ₃ – (L2)	23
4.2.3 PhS-2-C ₆ H ₄ -(N=CH)-2-NC ₄ H ₃ – (L3)	24
4.2.4 C ₅ H ₄ N-2-CH ₂ -(N=CH)-2-NC ₄ H ₃ (L4)	25
4.2.5 C ₅ H ₄ N-2-C ₂ H ₄ -(N=CH)-2-NC ₄ H ₃ – (L5)	26
4.3 Síntese dos precursores catalíticos de cromo.....	27
4.3.1 [Cr{2-(C ₄ H ₃ N-2-CH=N)CH ₂ C ₆ H ₄ -2-OMe}(THF)Cl ₂] (Cr1).....	27
4.3.2 [Cr{2-(C ₄ H ₃ N-2-CH=N)-C ₆ H ₄ -2-OPh}(THF)Cl ₂] (Cr2).....	28
4.3.3 [Cr{2-(C ₄ H ₃ N-2-CH=N)-C ₆ H ₄ -2-SPh}(THF)Cl ₂] (Cr3).....	29

4.3.4	[Cr{2-(C ₄ H ₃ N-2-CH=N)CH ₂ -Py}(THF)Cl ₂] (Cr4).....	29
4.3.5	[Cr{2-(C ₄ H ₃ N-2-CH=N)C ₂ H ₄ -Py}(THF)Cl ₂] (Cr5).....	30
4.4	Reações de oligomerização do etileno.....	31
4.5	Identificação dos Produtos de Oligomerização	32
5	Resultados e discussão	33
5.1	Síntese e caracterização dos complexos de cromo (III) contendo ligantes tridentados pirrol-imina funcionalizados com grupo éter ou tioéter..	33
5.2	Reações de oligomerização do etileno empregando os complexos de Cromo (III).....	37
5.3	Otimização das condições reacionais empregando Cr2/MAO	43
5.3.1	Efeito da razão molar [Al]/[Cr] e tipo de co-catalisador.....	45
5.3.2	Efeito da temperatura	46
5.3.3	Efeito do tempo.....	47
5.3.4	Efeito da Pressão	48
5.4	Caracterização por DSC, RMN ¹ H e ¹³ C{ ¹ H} dos polímeros obtidos nas reações de oligomerização do etileno empregando os sistemas Cr1-Cr5/MAO	49
6	Conclusão.....	57
7	Bibliografia.....	59
8	Anexo 1.....	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura de um catalisador empregado no processo SHOP.	5
Figura 2: Obtenção de oligômeros no processo alfabutol	7
Figura 3: (a) Complexo de Cromo utilizado no processo Chevron-Phillips coordenado a duas olefinas e (b) o complexo reportado pelo grupo dos pesquisadores Gambarotta e Duchateau.	8
Figura 4: Complexos de Cromo (III) utilizado nos estudos de pesquisadores da Sasol Technology	9
Figura 5: Complexos de Cr ^{II} e Cr ^{III} com ligantes bidentados imina-pirrol	10
Figura 6: Complexo de Cromo utilizado por Duchateau e colaboradores para a trimerização seletiva de etileno.	10
Figura 7: Complexo de Cromo (III) contendo ligantes imina-tiofeno do tipo N [^] N e N [^] O.	11
Figura 8: Complexos de Cromo (III) contendo ligantes tridentados, utilizados por Li e colaboradores.	12
Figura 9: Síntese dos complexos de Cromo (III) {ENN ^R } estudados por Casagrande e colaboradores.	13
Figura 10: Complexos de Cromo (III) reportados pelo grupo do pesquisador Wen-Hua Sun.	15
Figura 11: Complexos de Cromo tipo N [^] N [^] O estudados pelo grupo do pesquisador Carl Redshaw.	16
Figura 12: Complexos de Cromo (III) tipo N [^] N [^] S reportados pelo grupo do pesquisador Martin Bluhm.	16
Figura 13: Complexos de Cromo (III) tipo S [^] N [^] S reportados pelo grupo do pesquisador Robbert Duchateau.	17
Figura 14: Esquema do mecanismo Cossee.	18
Figura 15: Mecanismo da trimerização e tetramerização do etileno.	18
Figura 16: Síntese do pré-ligante L1	22
Figura 17: Síntese do pré-ligante L2	23
Figura 18: Síntese do pré-ligante L3	24
Figura 19: Síntese do pré-ligante L4	25
Figura 20: Síntese do pré-ligante L5	26
Figura 21: Síntese do complexo de cromo Cr1	27

Figura 22: Síntese do complexo de cromo Cr2	28
Figura 23: Síntese do complexo de cromo Cr3	29
Figura 24: Síntese do complexo de cromo Cr4	29
Figura 25: Síntese do complexo de cromo Cr5	30
Figura 26: Reator Parr 5500.....	31
Figura 27: Cromatógrafo a gás Agilent 7890A.	32
Figura 28: Síntese dos complexos de Cromo (III) (Cr1-Cr5).....	33
Figura 29: Espectro de massas de alta resolução para o complexo Cr5 (comparação com o padrão isotópico).	34
Figura 30: Momento magnético efetivo vs temperatura para Cr1	35
Figura 31: Espectro na região do infravermelho do pré-ligante L2	36
Figura 32: Espectro na região do infravermelho do complexo Cr2	36
Figura 33: Dependência da frequência de rotação e massa de oligômero com os sistemas catalíticos Cr1-Cr5/MAO (15 min, 80 °C, 20 bar, [Al]/[Cr]=500). ..	39
Figura 34: Tipo de ciclo formado para os Complexos Cr1-Cr5	40
Figura 35: Influência do tipo de catalisador na distribuição dos produtos na fração líquida (15 min, [Al]/[Cr]=500, 80 °C, 20 bar).....	41
Figura 36: Cromatograma da reação de oligomerização do etileno do complexo Cr1 (80°C, 20 bar de etileno, [Al]/[Cr] = 500, 15 min).....	42
Figura 37: Gráfico representando o log(mol%) de oligômero produzido pelos sistemas catalíticos Cr1-Cr5/MAO versus número de carbonos (C ₄ -C ₁₀) (80 °C, 20 bar, [Al]/[Cr] = 300).	43
Figura 38: Influência da razão molar [Al]/[Cr] e tipo de co-catalisador na produção das frações α -C ₆ e α -C ₈ e a frequência de rotação utilizando o precursor catalítico Cr2 . (15 min, 80 °C, 20 bar).	46
Figura 39: Influência da temperatura na produção das frações α -C ₆ e α -C ₈ e a frequência de rotação utilizando o sistema catalítico Cr2/MAO . (15 min, [Al]/[Cr]=500, 20 bar).	47
Figura 40: Influência do tempo de reação na distribuição de produtos e massa de oligômeros na fração líquida utilizando o sistema catalítico Cr2/MAO . ([Al]/[Cr]=500, 80 °C, 20 bar). ([Al]/[Cr]=500, 80 °C, 20 bar).....	48
Figura 41: Produção de α -C ₆ , α -C ₈ e a Frequência de rotação variando a pressão de reação para o complexo Cr2	49

Figura 42: Curva de DSC correspondente ao PE produzido por Cr1 /MAO nas condições $[Al]/[Cr] = 500$, 80 °C, 15 min.....	50
Figura 43: Espectro de RMN $^{13}C\{^1H\}$ (125 MHz, o-diclorobenzeno e benzeno-d6 (20% v/v), 120 °C) correspondente ao produto sólido obtido pelo complexo Cr1	52
Figura 44: Espectro de RMN $^{13}C\{^1H\}$ (125 MHz, o-diclorobenzeno e benzeno-d6 (20% v/v), 120 °C) correspondente ao produto sólido obtido pelo complexo Cr1 (expandido).	53
Figura 45: Espectro de RMN 1H (500 MHz, o-diclorobenzeno e benzeno-d6 (20% v/v), 120 °C) correspondente ao produto sólido obtido pelo complexo Cr1	54
Figura 46: Espectro de RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) do pré-ligante L1 ... 67	67
Figura 47: Espectro de RMN $\{^1H\}^{13}C$ (125 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) do pré-ligante L1	67
Figura 48: Espectro de RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) do pré-ligante L2 ... 68	68
Figura 49: Espectro de RMN $\{^1H\}^{13}C$ (100 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) do pré-ligante L2	68
Figura 50: Espectro de RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) do pré-ligante L3 ... 69	69
Figura 51: Espectro do RMN $\{^1H\}^{13}C$ (125 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) do pré-ligante L3	69
Figura 52: Espectro de RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) do pré-ligante L4 ... 70	70
Figura 53: Espectro de RMN $\{^1H\}^{13}C$ (100 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) do pré-ligante L4	70
Figura 54: Espectro de RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) do pré-ligante L5 ... 71	71
Figura 55: Espectro de RMN $\{^1H\}^{13}C$ (100 MHz, $CDCl_3$, 25 °C) do pré-ligante L5	71
Figura 56: Espectro de Infravermelho (KBr, cm^{-1}) do pré-ligante L1	72
Figura 57: Espectro de Infravermelho (KBr, cm^{-1}) do pré-ligante L3	72
Figura 58: Espectro de Infravermelho (KBr, cm^{-1}) do pré-ligante L4	73
Figura 59: Espectro de Infravermelho (KBr, cm^{-1}) do pré-ligante L5	73
Figura 60: Susceptibilidade magnética molar vs temperatura para Cr1	74
Figura 61: Inverso da susceptibilidade magnética molar vs temperatura para Cr1	74
Figura 62: Momento magnético efetivo vs temperatura para Cr1	75

Figura 63: Susceptibilidade magnética molar vs temperatura para Cr3	75
Figura 64: Inverso da susceptibilidade magnética molar vs temperatura para Cr3	76
Figura 65: Espectro de Infravermelho (KBr, cm^{-1}) do complexo Cr1	76
Figura 66: Espectro de Infravermelho (KBr, cm^{-1}) do complexo Cr3	77
Figura 67: Espectro de Infravermelho (KBr, cm^{-1}) do complexo Cr4	77
Figura 68: Espectro de Infravermelho (KBr, cm^{-1}) do complexo Cr5	78
Figura 69: Espectro de massas de alta resolução para o complexo Cr1 (comparação com o padrão isotópico)	78
Figura 70: Espectro de massas de alta resolução para o complexo Cr2 (comparação com o padrão isotópico)	79
Figura 71: Espectro de massas de alta resolução para o complexo Cr4 (comparação com o padrão isotópico)	79
Figura 72: Curva de DSC correspondente ao PE produzido por Cr2 /MAO nas condições $[\text{Al}]/[\text{Cr}] = 500$, $80\text{ }^\circ\text{C}$, 15 min, 20 bar.....	80
Figura 73: Curva de DSC correspondente ao PE produzido por Cr3 /MAO nas condições $[\text{Al}]/[\text{Cr}] = 500$, $80\text{ }^\circ\text{C}$, 15 min, 20 bar.....	80
Figura 74: Curva de DSC correspondente ao PE produzido por Cr4 /MAO nas condições $[\text{Al}]/[\text{Cr}] = 500$, $80\text{ }^\circ\text{C}$, 15 min, 20 bar.....	81
Figura 75: Curva de DSC correspondente ao PE produzido por Cr5 /MAO nas condições $[\text{Al}]/[\text{Cr}] = 500$, $80\text{ }^\circ\text{C}$, 15 min, 20 bar.....	81
Figura 76: Curva de DSC correspondente ao PE produzido por Cr2 /MAO nas condições $[\text{Al}]/[\text{Cr}] = 300$, $80\text{ }^\circ\text{C}$, 15 min, 20 bar.....	82
Figura 77: Curva de DSC correspondente ao PE produzido por Cr2 /MAO nas condições $[\text{Al}]/[\text{Cr}] = 1000$, $80\text{ }^\circ\text{C}$, 15 min, 20 bar.....	82
Figura 78: Curva de DSC correspondente ao PE produzido por Cr2 /MAO nas condições $[\text{Al}]/[\text{Cr}] = 1500$, $80\text{ }^\circ\text{C}$, 15 min, 20 bar.....	83
Figura 79: Curva de DSC correspondente ao PE produzido por Cr2 /DMAO nas condições $[\text{Al}]/[\text{Cr}] = 500$, $80\text{ }^\circ\text{C}$, 15 min, 20 bar.....	83
Figura 80: Curva de DSC correspondente ao PE produzido por Cr2 /MAO nas condições $[\text{Al}]/[\text{Cr}] = 500$, $100\text{ }^\circ\text{C}$, 15 min, 20 bar.....	84
Figura 81: Curva de DSC correspondente ao PE produzido por Cr2 /MAO nas condições $[\text{Al}]/[\text{Cr}] = 500$, $80\text{ }^\circ\text{C}$, 5 min, 20 bar.....	84

Figura 82: Curva de DSC correspondente ao PE produzido por Cr2 /MAO nas condições [Al]/[Cr] = 500, 80 °C, 30 min, 20 bar.....	85
Figura 83: Curva de DSC correspondente ao PE produzido por Cr2 /MAO nas condições [Al]/[Cr] = 300, 80 °C, 15 min, 5 bar.....	85
Figura 84: Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125 MHz, o-diclorobenzeno e benzeno-d6 (20% v/v), 120 °C) correspondente ao produto sólido obtido pelo complexo Cr1 expandido entre 31 e 29 ppm.	86
Figura 85: Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125 MHz, o-diclorobenzeno e benzeno-d6 (20% v/v), 120 °C) correspondente ao produto sólido obtido pelo complexo Cr5	86
Figura 86: Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125 MHz, o-diclorobenzeno e benzeno-d6 (20% v/v), 120 °C) correspondente ao produto sólido obtido pelo complexo Cr5 expandido.....	87
Figura 87: Espectro de RMN ^1H (500 MHz, o-diclorobenzeno e benzeno-d6 (20% v/v), 120 °C) correspondente ao produto sólido obtido pelo complexo Cr5	87

LISTA DE TABELAS

Tabela I: Vibrações na região do IV dos principais grupos funcionais presentes nos ligantes (L1-L5) e nos complexos de Cromo (III) (Cr1-Cr5).....	37
Tabela II: Oligomerização do etileno para os sistemas Cr1-Cr5 /MAO, ^a	38
Tabela III: Otimização das condições reacionais na oligomerização do etileno utilizando o complexo Cr2 . ^a	44
Tabela IV: Resultados das análises DSC dos PE obtidos pelos pré-catalisadores Cr1-Cr5	51

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

[Al]/[Cr] - Relação molar entre o composto alquil alumínio e o pré-catalisador de cromo

AOLs - α -olefinas lineares

atm - Atmosferas

ATR - Reflexão Total Atenuada

CG – Cromatografia Gasosa

CHN – Análise Elementar Carbono-Hidrogênio-Nitrogênio

DMAO - Metilaluminoxano Destilado

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

EPC - Electronic Pneumatics Control

ESI-HRMS - Espectrometria de Massa de Alta Resolução por Ionização Electrospray

FID - Flame Ionization Detector

FR - Frequência de Rotação

IV – Infravermelho

LAOs - α -olefinas lineares

MAO – Metilaluminoxano

MMAO – Metilaluminoxano Modificado

PE - Polietileno

PEAD - Polietileno de Alta Densidade

PELBD – Polietileno linear de baixa densidade

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

SHOP – Shell Higher Olefins Process

THF - Tetrahydrofurano

TMA – Trimetilalumínio

RESUMO

Complexos de Cr (III) contendo ligantes tridentados monoaniônicos imina-pirrolato funcionalizados com grupos éter, tioéter e piridina [**Cr1**, L=MeO-2-C₆H₄CH₂(N=CH)-2-NC₄H₃; **Cr2** L= PhO-2-C₆H₄-(N=CH)-2-NC₄H₃; **Cr3** L= PhS-2-C₆H₄-(N=CH)-2-NC₄H₃; **Cr4** L= C₅H₄N-2-CH₂-(N=CH)-2-NC₄H₃; **Cr5** L= C₅H₄N-2-C₂H₄-(N=CH)-2-NC₄H₃] foram preparados e caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, magnetoquímica, espectrometria de massas de alta resolução por ionização electrospray e análise elementar. Sob ativação de metilaluminoxano (MAO), **Cr3** comporta-se como um catalisador para polimerização produzindo predominantemente polímero (91,4 % em peso). Por outro lado, sob condições de reação idênticas, os catalisadores de cromo **Cr1**, **Cr2**, **Cr4** e **Cr5** apresentaram alta atividade na oligomerização do etileno produzindo quase a totalidade de oligômeros (98,9 % em peso de produtos totais). A performance catalítica foi substancialmente afetada pelos parâmetros de oligomerização tais como razão molar [Al]/[Cr], temperatura, pressão e tempo de reação. Sob condições otimizadas, o sistema catalítico **Cr2**/MAO resulta em alta FR = $389,8 \times 10^3$ (mol etileno)(mol Cr)⁻¹·h⁻¹ e alta seletividade para oligômeros (97,7 %-massa de oligômeros).

ABSTRACT

Chromium(III) complexes $[\text{CrCl}_2(\text{L})(\text{THF})]$ based on monoanionic imine-pyrrolide tridentate ligands bearing ether, thioether and pyridine [**Cr1**, $\text{L}=\text{MeO}-2\text{-C}_6\text{H}_4\text{CH}_2(\text{N}=\text{CH})-2\text{-NC}_4\text{H}_3$; **Cr2** $\text{L}=\text{PhO}-2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(N=CH)-2-NC}_4\text{H}_3$; **Cr3** $\text{L}=\text{PhS}-2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-(N=CH)-2-NC}_4\text{H}_3$; **Cr4** $\text{L}=\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2\text{-CH}_2\text{-(N=CH)-2-NC}_4\text{H}_3$; **Cr5** $\text{L}=\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-2\text{-C}_2\text{H}_4\text{-(N=CH)-2-NC}_4\text{H}_3$] have been prepared and characterized by IR spectroscopy, magnetochemistry, High resolution electrospray ionization mass spectrometry and elemental analysis. Upon activation with methylaluminoxane (MAO), **Cr3** behaved as a polymerization catalyst generating predominantly polymer (91.4 wt%). On the other hand, under identical reaction conditions, chromium precatalysts **Cr1**, **Cr2**, **Cr4** e **Cr5** showed high activity in the ethylene oligomerization producing mostly oligomers (98.9 wt% of total products). The catalytic performance was substantially affected by oligomerization parameters such as molar ratio $[\text{Al}]/[\text{Cr}]$, temperature, pressure and reaction time. Under optimized conditions, catalytic system **Cr2**/MAO led to high TOF = 389.8×10^3 (mol ethylene)(mol Cr) $^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ and high selectivity of oligomers (97.7 wt% of oligomers).

1 Introdução

Vários processos industriais visando a produção de α -olefinas lineares (AOLs, ou do inglês LAOs), a partir do etileno, têm sido amplamente empregados, com o objetivo de transformar olefinas de baixo valor comercial em olefinas de alto valor agregado e maior peso molecular. Estas α -olefinas são amplamente utilizadas como intermediários na obtenção de uma gama de produtos como detergentes, lubrificantes sintéticos, plastificantes, como também para produção de polietileno linear de baixa densidade (PELBD) e aditivos para síntese de polietileno de alta densidade (PEAD). Entre as α -olefinas, hexeno-1 e octeno-1 têm recebido especial destaque considerando seu uso na produção de PELBD. Com melhor desempenho que o tradicional 1-buteno, 1-hexeno se tornou uma das α -olefinas lineares mais necessárias. No entanto, cada vez mais não se tem atendido a demanda do mercado relativo a estas AOLs de cadeia curta (1-hexeno e 1-octeno), em parte, devido à escassez de processos catalíticos que sejam seletivos para a produção de tais co-monômeros. Na realidade, grande parte dos processos catalíticos reportados na literatura produzem uma gama enorme de AOLs ($C_4 \rightarrow C_{14}^+$), as quais envolvem uma etapa de separação economicamente desfavorável. Assim sendo, a produção seletiva de 1-hexeno e 1-octeno, através de processos de tri- ou tetramerização do etileno é, portanto, altamente desejável e tem estimulado pesquisas, tanto em âmbito acadêmico quanto industrial.^{1,2}

Normalmente, em reações de oligomerização, são utilizados catalisadores à base de metais de transição, tais como Ti, Cr, Fe, Ni, já que estes possuem alta densidade eletrônica, favorecendo a β -eliminação de hidrogênio, e levando à formação de oligômeros.^{1,2} Entre todos os catalisadores, os de cromo têm se apresentado como excelentes candidatos em processos de oligomerização seletiva do etileno.³ Exemplo típico é o catalisador seletivo para trimerização da Chevron Phillips,⁴ o primeiro e único sistema de trimerização a ser comercializado com sucesso. Mais recentemente, em 2004, pesquisadores da Sasol reportaram o primeiro catalisador para conversão seletiva do etileno a 1-octeno através do uso de um complexo de cromo (III) contendo ligante tridentado do tipo P^NP e utilizando metilaluminoxano como co-catalisador.⁵ Nas últimas duas décadas, várias classes de complexos de cromo contendo os mais variados

tipos de ligantes, têm sido publicadas na literatura. Ao longo destes anos, vários estudos têm demonstrado que fatores eletrônicos e estéricos de algumas classes de ligantes desempenham um papel fundamental na estabilização do Cr em um determinado estado de oxidação e o consequente comportamento catalítico destas espécies no que se refere à processos de oligomerização (seletivo vs não-seletivo) e polimerização.

Assim sendo, vários processos catalíticos relacionados à produção destes co-mônômeros têm sido relatados na literatura empregando catalisadores de cromo (III) contendo ligantes tridentados. Devido a versatilidade que os catalisadores de cromo possuem em proporcionar a oligo- e polimerização do etileno, a maioria dos sistemas catalíticos para obtenção de 1-hexeno e 1-octeno são baseados em complexos desse metal. ²

Considerando os aspectos acima, neste trabalho será apresentada a expansão da classe de catalisadores de cromo contendo ligantes tridentados do tipo pirrolato-imina funcionalizados, avaliando sua performance catalítica frente a oligomerização do etileno e estudando a influência de alguns parâmetros reacionais relacionados ao desempenho catalítico (atividade e seletividade) destes catalisadores em reações de oligomerização de etileno.

2 Revisão bibliográfica

Este trabalho, tem por finalidade apresentar a síntese e caracterização de novos complexos de cromo (III) contendo ligantes tridentados do tipo N^N^N , N^N^O e N^N^S e sua aplicação nas reações de oligomerização do etileno, com intuito de se obter α -olefinas lineares de forma seletiva.

Para melhor entender e esclarecer o objetivo deste trabalho, serão abordados aspectos relevantes na revisão bibliográfica tais como o processo de oligomerização do etileno, alguns processos industriais nesta área, seguido de uma revisão da literatura recente, citando trabalhos onde diferentes classes de sistemas catalíticos de cromo, são empregados em reações de oligomerização (trimerização e tetramerização seletivas) do etileno.

2.1 Oligomerização do etileno

Tanto na indústria quanto na academia, a oligomerização de olefinas, em especial oligomerização do etileno, transformadas em oligômeros superiores, tem atraído grande interesse e intensa pesquisa na área. Os principais produtos dessas reações, as α -olefinas lineares, são a base para a obtenção de uma gama de produtos industriais e de consumo. Devido a demanda comercial e interesse econômico, a síntese de catalisadores para oligomerização de etileno, que sejam capazes de produzir seletivamente LAOs, tem mostrado relevância nos últimos anos.⁶

A reação de oligomerização do etileno é realizada, predominantemente, utilizando metais de transição em combinação com alquil-alumínio, capazes de proporcionar a formação de novas ligações entre carbonos produzindo uma distribuição geométrica de LAOs, tais como uma distribuição de Schulz-Flory (catalisadores de Ni no processo SHOP) e uma Distribuição de Poisson a partir de alquil-alumínio. Estas reações somente ocorrem na presença de catalisadores, onde a formação de cadeia de uma poliolefina, depende de um número n de moléculas reagentes denominado da seguinte maneira: dimerização quando $n = 2$; oligomerização quando $2 \leq n < 100$; e polimerização quando $n > 100$. Os produtos de oligomerização de etileno mais desejáveis são aqueles para os quais $n \leq 20$. Sendo assim, a reação constitui-se de adições simultâneas de moléculas de etileno que se coordenam com o centro metálico

do complexo, até que se atinja um número esperado de unidades monoméricas para então, a transformação do intermediário no produto que se deseja.⁷

Em grande escala industrial, as frações de C₄-C₈ são utilizadas como co-monômeros em reações de polimerização com o intuito de se obter polietileno linear de baixa densidade, os produtos na faixa de C₈ a C₁₂, tem aplicação em plastificantes, produtos na faixa de C₁₂ a C₁₆, são de interesse na produção de detergentes e finalmente, produtos mais pesados na faixa de C₃₀ a C₄₀ são utilizados para produção de óleos lubrificantes.⁸

Para produção de polietileno linear de baixa densidade, os co-monômeros hexeno-1 e octeno-1 tem grande utilidade, portanto, alta demanda, levando a uma enorme procura destes co-monômeros na oligomerização seletiva do etileno por apresentarem maior valor agregado⁹, uma maneira de produzir 1-hexeno de forma mais seletiva é via trimerização do etileno. Sendo assim, ao longo dos anos, vários sistemas catalíticos de trimerização vem sendo estudados e desenvolvidos, a maioria deles baseados em catalisadores de cromo, onde, os melhores e mais conhecidos catalisadores desse tipo são os reportados pela Chevron-Phillips¹⁰ contendo ligante 2,5-dimetilpirrol e um ativador de alquil-alumínio e os sistemas mistos da Sasol Technology.¹¹ Contudo, devido a essa demanda de mercado, a produção seletiva de 1-octeno é altamente desejável e uma rota interessante é via tetramerização de etileno, sendo muito explorada em várias pesquisas.^{5,12}

Para esse fim, muitos são os estudos relacionados à síntese de diferentes ligantes utilizados na coordenação com o centro metálico, com o intuito de permitirem modificações estéreas e eletrônicas com a finalidade de melhor estabilizar espécies ativas do átomo metálico e levar a trimerização do etileno. Além do mais, estudos sobre as modificações das condições reacionais no processo catalítico vêm sendo muito explorados nos últimos anos, tais como as recentes pesquisas sobre a produção de catalisadores capazes de obter seletivamente 1-octeno pela tetramerização do etileno empregando catalisadores a base de cromo como metais de transição.¹³

2.2 Sistemas catalíticos industriais de oligomerização de etileno

Karl Ziegler, na década de 50, descobriu por acaso que compostos do tipo TiCl_4 , associados a compostos do tipo alquil alumínio, poderiam polimerizar o etileno. Posteriormente, Giulio Natta, demonstrou que esse mesmo catalisador, assim como, TiCl_3 também poderia polimerizar α -olefinas, sendo que TiCl_3 , atua como suporte para sítios ativos. Portanto, vários estudos têm sido realizados a fim de obter catalisadores mais ativos e seletivos com a intenção de diminuir os custos utilizando menores etapas de produção.¹⁴ Dentre esses processos, destacam-se os processos SHOP, Alfabutol, Phillips e Sasol.

2.2.1 Shell Higher Olefins Process (SHOP)

É um processo químico utilizado para produção de α -olefinas empregando a oligomerização do etileno e metátese de olefinas, foi inventado e desenvolvido pela Royal Dutch Shell em 1977 e expandida para a comunidade de Geismar, Louisiana (EUA) em 2002, onde a produção anual mundial de olefinas por esse método, ultrapassa de 1,2 milhões de toneladas.¹⁵

Tem como objetivo a conversão de olefinas em aldeídos que são reduzidos a álcoois, precursores de plastificantes e detergentes.^{15b} Ao contrário do processo de Ziegler-Natta, que visa a produção de polímeros de cadeia longa, no processo SHOP¹⁶, o etileno reage por meio da intervenção do catalisador para produzir cadeias mais curtas. O crescimento do oligômero cessa, após a adição de uma a vinte unidades de repetição de etileno.

A oligomerização do etileno é conduzida a uma temperatura de 80-120°C e a uma pressão de 70-140 bar e é catalisada por um complexo de níquel-fosfina, como mostrado na Figura 1.

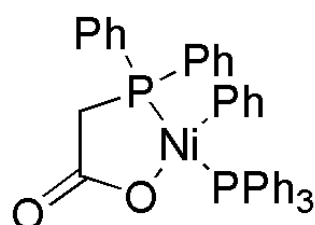


Figura 1: Estrutura de um catalisador empregado no processo SHOP.

As frações, contendo olefinas desde C₁₀ a C₁₄ de valor comercial para a produção de detergentes, são separadas, as olefinas mais leves (C₄-C₈) e as mais pesadas (C₁₄-C₄₀) são então direcionadas para um reator de isomerização em fase líquida utilizando catalisador de alumina alcalina, levando à formação de ligações duplas internas, seguido por um reator de metátese fazendo com que essas olefinas internas sejam quebradas e rearranjadas para a fração de interesse comercial. O passo seguinte então é submeter as frações desejadas em um reator de hidroformilação (também conhecido por processo oxo ou oxo síntese) onde reagirá com monóxido de carbono a 150 °C e 200 atm na presença de Co₂(CO)₈ obtendo os correspondentes aldeídos que são então hidrogenados para obter oxialcoois, os quais são utilizados na produção de detergentes.¹⁷

2.2.2 *Processo Alfabutol*

Em uma indústria dominada pelos processos heterogêneos, o processo Alfabutol foi desenvolvido nos anos 80 pelo instituto Francês do Petróleo, derivado da tecnologia Dimersol-E, onde dimeriza seletivamente etileno a buteno-1, empregando um catalisador de titânio operando em baixas temperaturas e pressões sem fazer uso de solvente e sem isomerizar buteno-1 a buteno-2.^{3c}. Portanto, a dimerização do etileno a 1-buteno representou um grande sucesso para a catálise homogênea.^{3a}

Chauvin e colaboradores¹⁸ estudaram esta química para desenvolver este processo, onde o melhor sistema catalítico parecia ser o Ti(OBu)₄/ AlEt₃ e que alcançou frequências de rotação de até 1x 10⁶ h⁻¹. Embora um mecanismo Cossee possa explicar razoavelmente a saída do produto, na qual uma taxa muito alta de transferência de cadeia leva a, apenas dímeros, o mecanismo mais aceito para esse processo, é um mecanismo via metalacido, Ti^{II}/Ti^{IV}, ainda que, a estrutura da espécie ativa, não seja bem conhecida. A etapa mais importante é o acoplamento concertado de duas moléculas de etileno resultando na formação de espécies Ti^{IV} ciclopentano, na qual ocorre reações de β-eliminação do hidrogênio liberando buteno-1, como mostra na Figura 2, com seletividade de aproximadamente 93 % devido à ausência de espécies hidreto assegurando a baixa isomerização. Apresenta como subproduto hexeno-1, 5 a 8 % do total convertido. Presentemente, cerca de 27 unidades Alfabutol operam com um total

de produção de 570.000 toneladas por ano, ou seja, uma produção em torno de 25 % de buteno-1 consumidos mundialmente.^{3, 6}

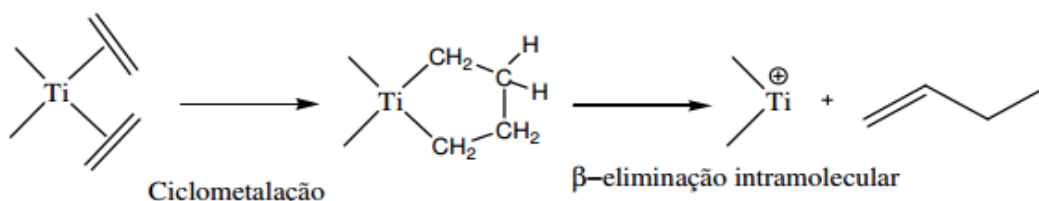


Figura 2: Obtenção de oligômeros no processo alfabutol

2.2.3 Processo Phillips

Complexos de cromo foram os primeiros catalisadores seletivos utilizados para a trimerização de etileno para 1-hexeno e ainda são utilizados na grande maioria das pesquisas de catalisadores de trimerização e tetramerização do etileno.^{3a} Muitos trabalhos recentemente, concentraram-se, não apenas no desenvolvimento de catalisadores melhorados, mas também, na compreensão dos sistemas existentes.^{5,12}

A Phillips Petroleum desenvolveu o sistema Phillips. Neste, um catalisador de cromo (III), contendo ligante do tipo pirrolil, foi utilizado. A reação produzia 1-hexeno, com uma seletividade acima de 90% na trimerização do etileno.^{1,3, 19}

Em 1999, ocorreu a fusão com a Chevron. Assim, o sistema foi melhorado e, como consequência, melhores seletividades (93%) para 1-hexeno ocorreram. Neste caso, um catalisador de trietil hexanoato de cromo foi utilizado, em combinação com 2,5-dimetilpirrol e um agente alquilante como AlEt₃, para operar através de um Mecanismo Cr^{II}/Cr^{IV} a partir do complexo de cromo (Figura 3 (a)). O grupo dos pesquisadores Gambarotta e Duchateau²⁰ relataram boas evidências para o mecanismo Cr^I/Cr^{III} onde utilizaram ligantes pirrol mais volumosos de sítio único (Figura 3 (b)), este complexo mostrou comportamento similar ao catalisador de trimerização Phillips, onde se propôs que o ciclo catalítico passa por um intermediário de Cr^I. Em seus trabalhos eles concluíram que para esta classe de ligantes, existe uma ligação entre o estado de oxidação do metal e o tipo de comportamento catalítico, onde Cr^{III} levou à oligomerização não seletiva, Cr^{II} à polimerização e Cr^I à trimerização seletiva.

Em 2003, no Qatar começou a comercialização e a produção de 1-hexeno, com o primeiro processo exclusivo de trimerização do etileno com exploração comercial no mundo, com uma capacidade de produção de 47.000 t/a.^{3a,13, 19, 21}

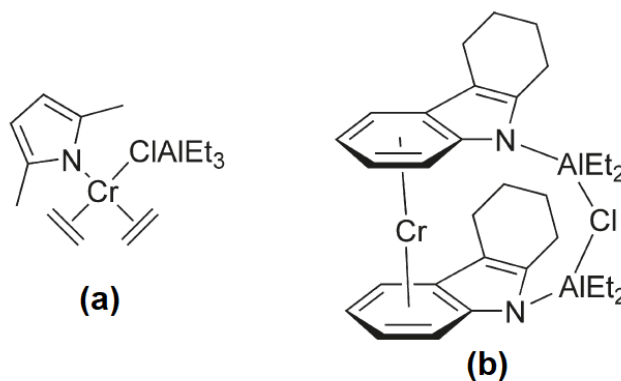


Figura 3: **(a)** Complexo de Cromo utilizado no processo Chevron-Phillips coordenado a duas olefinas e **(b)** o complexo reportado pelo grupo dos pesquisadores Gambarotta e Duchateau.

2.2.4 Processo Sasol

No processo Sasol, são utilizados complexos de cromo (III), contendo ligantes do tipo [PNP]¹⁹ e [SNS]²² na oligomerização do etileno. Estes complexos tipo [PNP], representam o primeiro exemplo de catalisador de cromo com uma alta atividade na tetramerização do etileno^{19, 23} a 1-octeno, acima de 68% (98,7% em massa de C₈) e obtendo como principal subproduto, 1-hexeno, em torno de 9% (63% em massa de C₆). O sistema utilizado foi Cr^{III}/PNP/MAO nas condições reacionais de [Al]/[Cr]= 300, 45 bar de pressão de etileno, 45 °C em ciclohexano, esse sistema apresentou Frequência de Rotação de 5,91 x 10⁵ h⁻¹.²³ Pesquisadores da Sasol Technology otimizaram catalisadores com ligantes S^NS (Figura 4) e mostraram que eles poderiam ser operados com baixas quantidades de MAO (30-100 equivalentes) e alcançaram altas seletividades para 1-hexeno (> 97%). Além disso, frequências de rotação, cerca de 300.000 h⁻¹, foram relatadas.²⁴

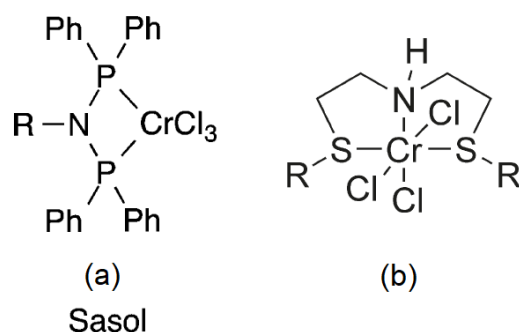


Figura 4: Complexos de Cromo (III) utilizado nos estudos de pesquisadores da Sasol Technology

2.3 Complexos de cromo

Sendo que o objetivo dos processos de oligomerização do etileno empregando complexos de cromo é de produzir seletivamente hexeno-1 e octeno-1, diversas classes de complexos de cromo (III) têm sido empregadas e investigadas.^{1,25} A maioria baseadas em catalisadores de cromo (III), $LCrCl_3$, com ligantes (L) bidentados do tipo N^2N ²⁶ e tridentados tais como N^3N^2N , N^3N^2O , S^2N^2S e P^2N^2P .^{3a, 23, 25a, 27}

2.3.1 Complexos bidentados de cromo (III) contendo ligantes com nitrogênio como átomo doador

Alguns ligantes notavelmente bem-sucedidos são aqueles que contêm grupamento doador insaturado imino. Exemplos incluem α -diiminas (Ni, Pd), 2-bis(imino) piridinas (Fe, Co) e imino-fenolatos (metais Ni e Grupo 4).²⁸

Assim, muitas pesquisas mostraram interesse em ligantes bidentados monoaniônicos utilizados como suporte para catalisadores de cromo em baixos estados de oxidação.

Gibson e colaboradores²⁹ relatam as diferenças estruturais na geometria dos complexos. Na Figura 5, o complexo denominado **1** revela geometria quadrado planar com o átomo de cromo com ligantes pirrol-imina dispostos trans, um em relação ao outro. Já o complexo denominado **2** revelou uma geometria octaédrica com ligantes imina-pirrol mutuamente orientados de forma cis, assim como os cloretos também cis um em relação ao outro. O complexo **2** atingiu altas atividades ($113 \text{ gmmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$), mostrando que, para estes, os melhores co-

catalisadores são os dialquil-alumínio (Me_2AlCl e Et_2AlCl) em vez de MAO, devido ao melhor poder alquilante, obtendo P.E. linear de alto peso molecular. Explicaram que os complexos de cromo (**3a** e **3b**), utilizando MAO, mostraram-se inertes, apesar da disponibilidade de um sítio vacante para coordenação da olefina. Isto ocorre provavelmente por causa da ligação trans do etileno para o grupo alquil. Alternadamente, é possível que a ligação ocorra, mas a maior estabilidade da forma octaédrica das espécies de Cr^{III} podem levar a uma barreira energeticamente proibitiva na inserção da olefina.

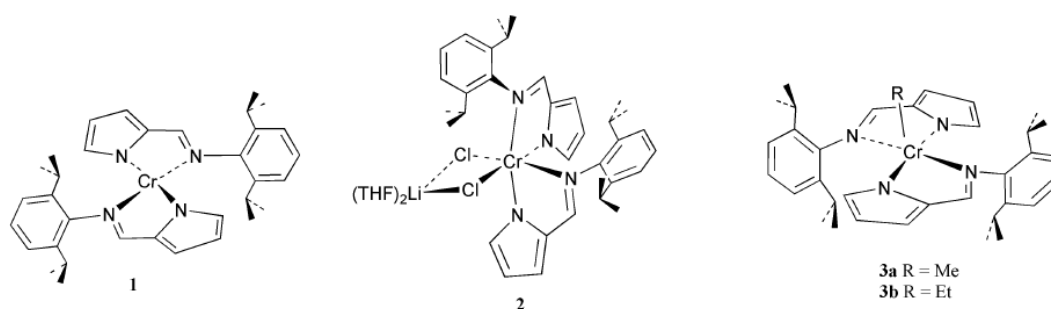


Figura 5: Complexos de Cr^{II} e Cr^{III} com ligantes bidentados imina-pirrol ²⁹

Duchateau e colaboradores³⁰, compararam os sistemas catalíticos por eles desenvolvidos, com o sistema de trimerização monopirrol de cromo comercial Chevron-Philips, variando o tipo de co-catalisador e relataram que, ao utilizarem MeAlCl_2 como co-catalisador, o complexo ilustrado na figura Figura 6: Complexo de Cromo utilizado por Duchateau e colaboradores para a trimerização seletiva de etileno. resultou na mudança do comportamento do catalisador de produzir uma distribuição estatística de alfa olefinas lineares, para a trimerização seletiva de etileno a 1-hexeno (100% de seletividade) e altas atividades catalíticas chegando a $510 \text{ g.mmol}^{-1} \text{ Cr.h}^{-1}$.

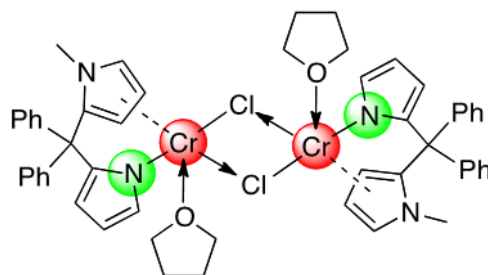


Figura 6: Complexo de Cromo utilizado por Duchateau e colaboradores para a trimerização seletiva de etileno.

Em um estudo realizado anteriormente pelo nosso grupo³¹, utilizando catalisadores de Cromo e empregando ligantes imina-tiofeno do tipo N^N e N^O, os complexos (Figura 7) apresentaram FR na ordem de $7,6 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$ e mostraram-se ativos para oligomerização do etileno em presença de metilaluminoxano com 99,4% de oligômeros em relação a massa total de produtos, sendo que os melhores resultados foram alcançados aplicando razão molar [Al]/[Cr] de 300 a 80 °C.

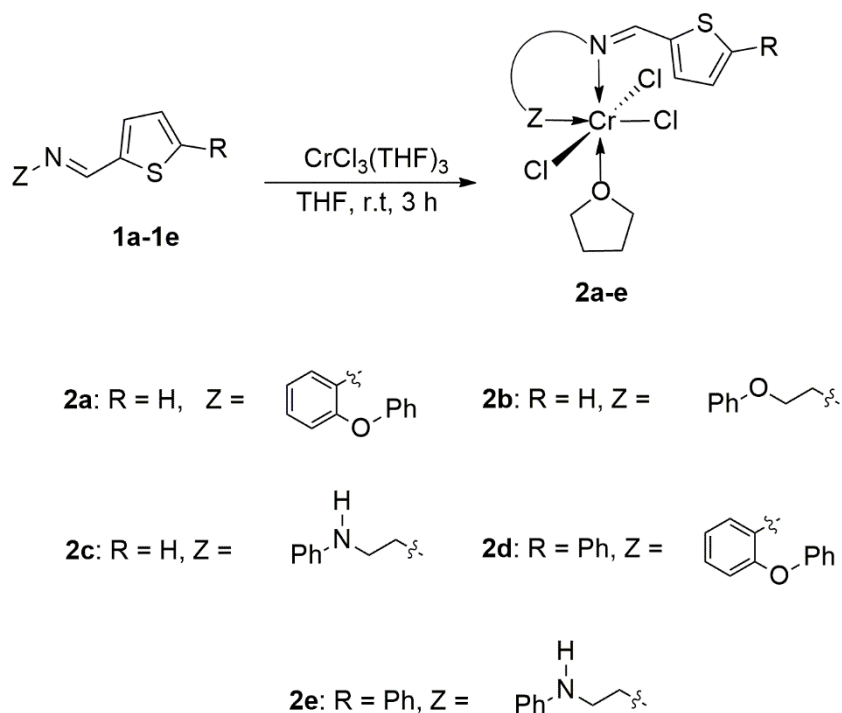


Figura 7: Complexo de Cromo (III) contendo ligantes imina-tiofeno do tipo N^N e N^O.

2.3.2 Complexos tridentados de cromo (III) contendo ligantes com nitrogênio, oxigênio e enxofre como átomos doadores

Guanghua Li e colaboradores³² relataram a respeito da maior eficiência de ligantes tridentados em relação a ligantes bidentados, coordenados ao átomo de cromo, uma vez que ligantes tridentados possuem um doador adicional, podendo fornecer uma blindagem mais eficiente para estabilizar os centros ativos do átomo metálico e ainda suprimir a β -eliminação de hidrogênio na polimerização. Muitos ligantes nitrogenados tridentados têm sido utilizados para dar suporte a complexos de cromo na polimerização de olefinas. Por este fato,

os pesquisadores se interessaram por ligantes tridentados do tipo N[^]N[^]N. Neste estudo, os pesquisadores observaram que complexos de Cromo (II) se mostraram inertes e sem produção significativa de polímeros. No entanto, os complexos de Cromo (III) com ligantes tridentados apresentaram atividades moderadas a altas (Figura 8). Também reportaram que complexos com substituinte orto-etil no anel n-aril foram mais ativos do que os análogos com substituintes orto-metil no anel n-aril. Quando o substituinte foi trocado por um grupamento iso-propil, eles observaram uma ligeira diminuição da atividade catalítica. Estes resultados podem ser atribuídos ao ponderar os benefícios que substituintes volumosos proporcionam na prevenção da desativação do catalisador e suas desvantagens na coordenação do monômero.

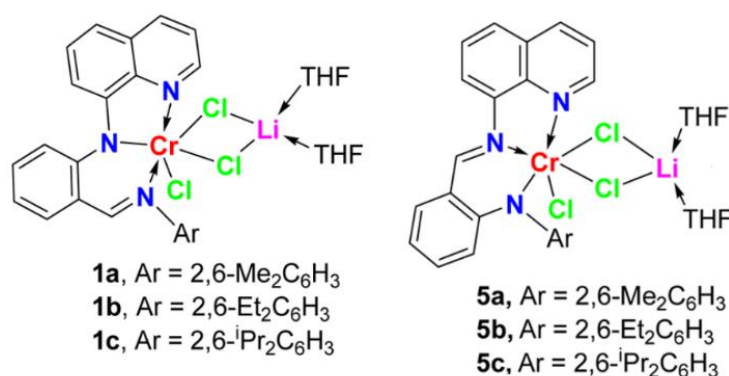


Figura 8: Complexos de Cromo (III) contendo ligantes tridentados, utilizados por Li e colaboradores.

Casagrande Jr. e colaboradores³³ reportaram o estudo de complexos de Cromo (III), onde o centro metálico é quelado pelo pirrol-imina-amina coordenado na forma tridentada N[^]N[^]N e N[^]N[^]O. Os resultados mostraram que o complexo denominado “**2a**” (NNN L = {2-(C₄H₃N-2'-CH=N)C₂H₄NHPh}), quando aplicado nas reações de oligomerização do etileno ativado com metilaluminoxano (MAO) como co-catalisador, produziu principalmente oligômeros (95,6 % em massa de produtos totais). O complexo denominado “**2b**” (NNN L = {5-*tert-butyl*-2-(C₄H₂N-2'-CH=N)C₂H₃NHPh}), onde a presença de um substituinte volumoso *tert*-butil na posição 5 do anel aromático do pirrol, levou à obtenção de apenas 27,0 % em massa de oligômeros, frente a quantidade total de produto, empregando as mesmas condições reacionais para os dois sistemas ([Al]/[Cr] = 300, T = 80 °C, P = 20 bar, t = 15 min). No entanto, ao se elevar a razão molar de 300 para 500 equivalentes de MAO, observou-se uma mudança

no sistema de polimerização, para um sistema de oligomerização no caso do complexo **2b** conduzindo a quase exclusiva produção de oligômeros com 97,6 % em massa do total de produtos.

Neste trabalho, os autores sugerem que as espécies ativas de Cr^{III} possam ser as responsáveis pela polimerização e as espécies de Cr^{II} possam ser as responsáveis pela oligomerização não seletiva.

No mesmo estudo, o complexo denominado “**2c**” (NNO L= {2-(C₄H₃N-2'-CH=N)C₂H₄OPh}), que ao invés de um grupo fenilamina, tem um grupo fenoxi coordenado, obteve atividade mais elevada em comparação com o complexo **2a** (a síntese dos complexos é ilustrada na Figura 9).

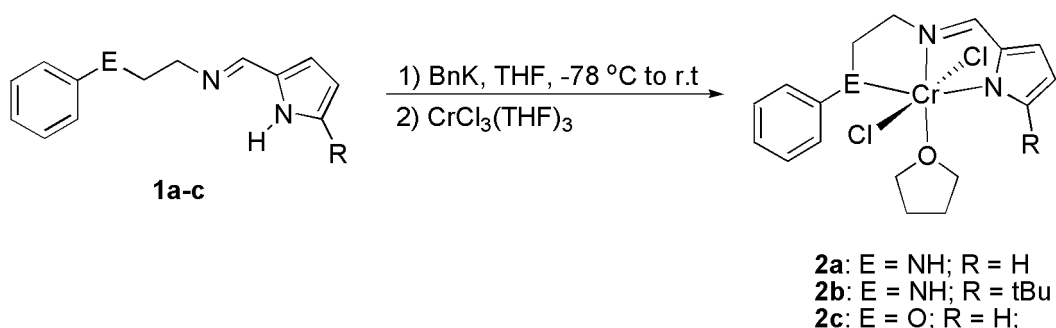


Figura 9: Síntese dos complexos de Cromo (III) {ENN^R} estudados por Casagrande e colaboradores.

Recentemente em 2017, o grupo do pesquisador Wen-Hua Sun³⁴ reportou um trabalho com complexos de Cromo (III) e ligantes do tipo N²N²N, contendo uma piridina entre dois anéis de sete membros, comprovando serem catalisadores, que sob ativação do co-catalisador, apresentaram alta atividade catalítica na polimerização de etileno e mostraram excelente estabilidade térmica operando efetivamente a 80 °C com atividades de até 1,49 × 10⁷ g de PE.mol⁻¹ de Cr.h⁻¹ e altamente eficientes para obtenção de polietilenos vinílicos lineares. O estudo mostrou o uso de vários co-catalisadores e os melhores sistemas que obtiveram as melhores atividades foram conseguidos com cloreto de dietilalumínio (Et₂AlCl) e metilaluminoxano modificado (MMAO), estes, foram investigados empregando os complexos denominados **Cr1-Cr5** e os resultados mostraram que a natureza do co-catalisador teve um efeito significativo na massa molecular do material polimérico obtido. O complexo denominado **Cr4** (Figura 10 - complexo A) foi o escolhido pelo grupo para as reações de

otimização, utilizando **Cr4**/Et₂AlCl resultou em polietileno de alta densidade/alta massa molecular com larga distribuição de massa molar (30,9–39,3). Em contraste, usando **Cr4**/MMAO, nas mesmas condições reacionais, obteve PE linear de baixa massa molecular e estreita distribuição de massa molecular (1,6–2,0) com grupos terminais vinílicos. O estudo mostrou que ao aumentar a razão molar [Al]/[Cr] de 200 para 600 equivalentes a 30 °C durante 30 minutos, a maior atividade de 2,47 × 10⁵ g de PE.mol⁻¹ de Cr.h⁻¹ foi observada em uma razão molar 400 equivalentes. Além disso, foi observado que a massa molecular dos polietilenos diminuiu de 1068,3 para 670,1 Kg · mol⁻¹ sugerindo que ao aumentar a quantidade de Et₂AlCl, aumentaria a possibilidade de transferência de cadeia das espécies ativas de cromo para o alquil-alumínio, resultando em polímeros de cadeia curta. Aparentemente, as propriedades estéricas dos orto-substituintes dos anéis N-aril influenciam a atividade catalítica com os grupos mais volumosos levando a menores taxas de polimerização que podem ser atribuídas ao aumento do impedimento estérico na coordenação e inserção do etileno. Ainda indicaram uma relação à ordem relativa das atividades, onde **Cr4** [2,4,6-tri (Me)] > **Cr5** [2,6-di (Et) -4-Me] e **Cr1** [2,6-di (Me)] > **Cr2** [2,6-di (Et)] > **Cr3** [2,6-di (i-Pr)]. Ou seja, tanto os efeitos estéricos quanto os eletrônicos transmitidos pelo ligante influenciam o desempenho catalítico.

No mesmo ano, o mesmo grupo³⁵ novamente publicou uma continuação do estudo recém mencionado, reportando complexos de cromo do tipo N[^]N[^]N[^], contendo ligantes tridentados bis(imino)trihidroquinolil (Figura 10 - complexo B). Sob a ativação com MAO ou MMAO, os complexos denominados **Cr1** – **Cr5** se mostraram altamente ativos para a polimerização de etileno, operando de maneira mais efetiva a 80 °C (15,96 × 10⁶ g PE.mol⁻¹ de Cr.h⁻¹); e, mesmo aumentando a temperatura a 100 °C, as espécies ativas se mostraram termicamente estáveis com boas atividades catalíticas (2,92 × 10⁶ g PE.mol⁻¹ de Cr.h⁻¹). O estudo mostrou a obtenção de polietileno altamente linear com baixa massa molecular e estreito índice de polidispersão (1,1 – 1,8), e a incorporação de grupamentos terminais predominantemente vinil/metil. Foi selecionado pelo grupo o complexo **Cr2** para as reações de otimização onde foi observada a melhor atividade catalítica, a 1500 equivalentes de co-catalisador. Ao se aumentar a razão molar [Al]/[Cr], resultou-se em uma diminuição da massa molecular dos polímeros obtidos. Observou-se, da mesma maneira citada pelo

trabalho anterior, que a razão para isto provavelmente é devido a maiores quantidades de co-catalisador que aumentam a transferência de cadeia de espécies ativas de cromo para o alquil-alumínio levando a polímeros de cadeias mais curtas. O artigo exhibe as atividades catalíticas nesta ordem: **Cr2** [2,6-di (Et)] > **Cr4** [2,4,6-tri (Me)] > **Cr1** [2,6-di (Me)] > **Cr5** [2,6-di (Et) -4-Me] > **Cr3** [2,6-di (i-Pr)]. Mostra-se que tanto os efeitos estéreos quanto os eletrônicos conferidos pelo ligante influenciam o desempenho catalítico, com o **Cr3** mais impedido estericamente, proporcionando a menor atividade, e o **Cr2** [2,6-dietil], proporcionando a mais alta.

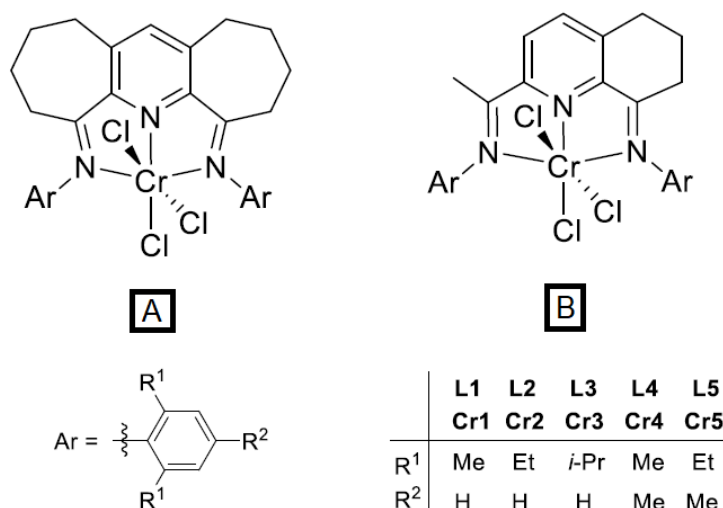


Figura 10: Complexos de Cromo (III) reportados pelo grupo do pesquisador Wen-Hua Sun.

Redshaw e colaboradores² destacaram em seus estudos, precursores catalíticos do tipo N[^]N[^]O, onde as reações de oligo/polimerização foram conduzidas com diferentes co-catalisadores e observaram que aquelas ativadas com MAO, resultaram em elevadas atividades acima de $1,28 \times 10^7 \text{ h}^{-1}$ e altas atividades para polimerização acima de $6,30 \times 10^6 \text{ g de PE.mol}^{-1} \text{ de Cr.h}^{-1}$. Os produtos apresentaram alta seletividade para α -olefinas (99% em massa) com distribuição de cadeia semelhante a Schulz-Flory. Neste estudo, concluíram que o efeito dos ligantes tem forte influência no comportamento catalítico do complexo, e evidenciaram que o efeito doador de elétrons dos ligantes influencia positivamente nas atividades dos complexos de cromo. Nota-se que os complexos contendo grupos como *i*-Pr, Et e Me, grupos estes doadores de

elétrons, obtiveram atividades maiores que aquele que contém um grupo retirador de elétrons como flúor. Também explicam que grupos volumosos nas posições orto na anilina proporcionam impedimento estérico tornando o catalisador menos ativo (Figura 11).

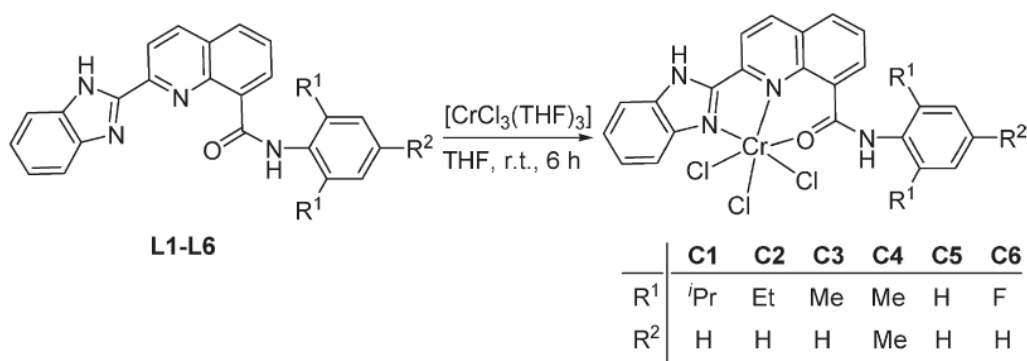


Figura 11: Complexos de Cromo tipo N^NO estudados pelo grupo do pesquisador Carl Redshaw.

Bluhm e colaboradores³⁶ testaram uma grande quantidade de complexos de Cromo (III) contendo ligantes doadores tipo imina/amina tridentados, onde reportaram que os complexos tipo N^NS formaram em maioria polietileno (98% em massa de polímeros com atividades acima de 3200 h⁻¹) quando ativados com metilaluminoxano e quando a temperatura foi aumentada (Figura 12).

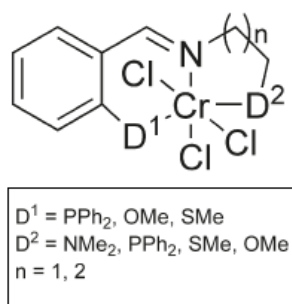


Figura 12: Complexos de Cromo (III) tipo N^NS reportados pelo grupo do pesquisador Martin Bluhm.

O grupo dos pesquisadores Gambarotta e Duchateau^{23b} reportaram 2 complexos de cromo (III) contendo ligantes com piridina tridentados do tipo S^NS (Figura 13). Estes complexos mostraram alta seletividade na trimerização do etileno, com formação de 1-hexeno (1-C₆ = 99%) e atividade chegando a 223 g.mmol de Cr⁻¹. h⁻¹ em tolueno na presença de MAO. Dada a seletividade extremamente alta do precursor trivalente como catalisador de trimerização, os

autores acreditam que os dois estados de oxidação (II e III) não são tão prontamente gerados neste sistema catalítico. Por sua vez, isso levou a ideia de que a introdução de seletividade em um sistema de oligomerização, pode contar com a possibilidade do estado trivalente sofrer redução de dois elétrons e formar espécies catalíticas ativas de Cr^I sem transitar pelo estado divalente de cromo (Cr^{II}).

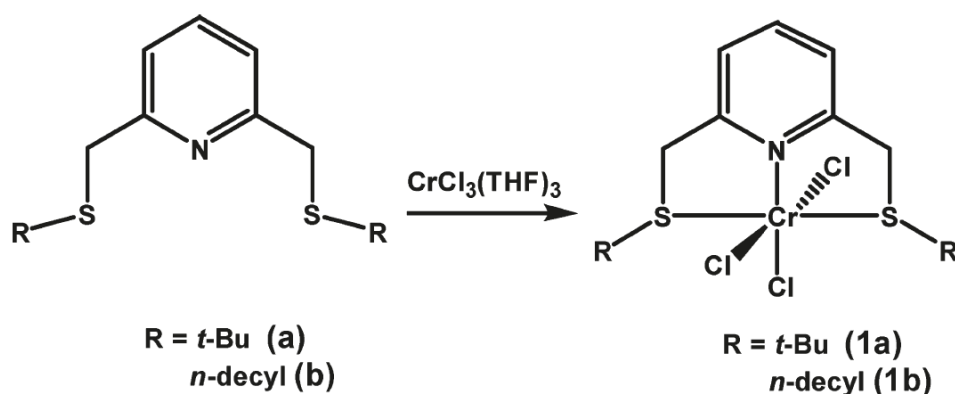


Figura 13: Complexos de Cromo (III) tipo S^NS reportados pelo grupo do pesquisador Robert Duchateau.

2.4 Mecanismos de reação

Dois principais mecanismos devem ser considerados para a oligomerização do etileno catalisada por complexos de metais de transição: o mecanismo Cossee³⁷, na qual envolve um complexo do tipo metal-hidreto como intermediário e o mecanismo metalaciclo. A oligomerização não seletiva de olefinas pode indicar um mecanismo Cossee. Para esse mecanismo (Figura 14), a coordenação de moléculas de etileno ao centro metálico acontece após a ativação do co-catalisador e conseguinte inserção da olefina ao precursor metal-hidreto, coordenando novamente outra molécula de etileno para então ocorrer o deslocamento desta na outra espécie que primeiramente é formada. Finalizando com a β -eliminação de Hidrogênio regenerando a espécie ativa, metal-hidreto e originando como produto a α -olefina.^{37,38} Estas distribuições resultam de uma coordenação linear por mecanismo de inserção migratória (Cossee) de crescimento da cadeia, e uma gama completa de comprimentos de cadeia corresponde, cada vez mais, à procura do mercado.^{3a}

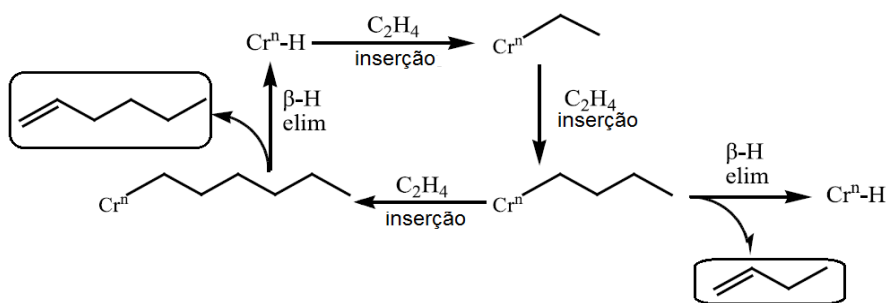


Figura 14: Esquema do mecanismo Cossee.

O mecanismo metalaciclo foi proposto por Manyik pela primeira vez, no final da década de 70, mais tarde aperfeiçoado por Briggs no final da década de 80, sendo o mecanismo utilizado para obtenção seletiva de 1-hexeno e 1-octeno.³⁹ É caracterizado pela coordenação de 2 moléculas de etileno por adição oxidativa, com formação de um metalaciclo, metalaciclopentano. O passo seguinte é a expansão do anel com inserção de uma nova unidade de etileno, formando então, um anel de sete membros, para então ocorrer β -eliminação do hidrogênio seguida de eliminação redutiva produzindo 1-hexeno na trimerização, seguindo com a tetramerização por nova inserção de uma unidade de etileno, nova expansão do anel e formação de 1-octeno e regeneração da espécie catalítica como mostrado na Figura 15.^{3,21,38a} A seletividade do processo é assim controlada pela relativa estabilidade dos diferentes metalaciclos, em particular, a sua propensão para se decompor ou crescer via inserção de etileno.^{3a}

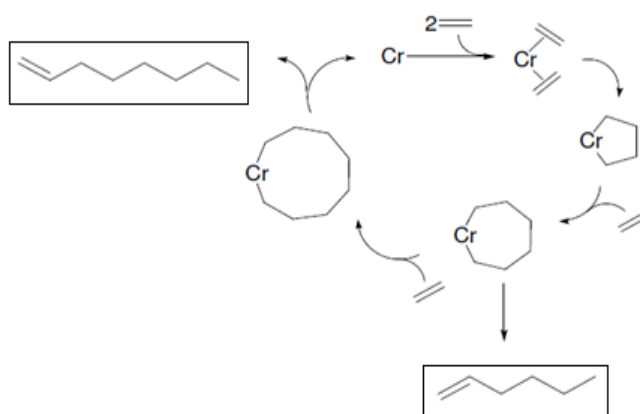


Figura 15: Mecanismo da trimerização e tetramerização do etileno.

3 Objetivos

3.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de um processo de produção de alfa-olefinas leves (preferencialmente, alfa-olefinas na faixa de C₆ a C₈) através do uso de catalisadores de cromo (III) contendo ligantes tridentados para o emprego em reações de oligomerização do etileno.

3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar novos catalisadores de Cromo (III) a partir de ligantes tridentados do tipo pirrol-imina - [N^NN; N^NO e N^NS];
- Aplicar esses novos precursores catalíticos nos processos de oligo/polimerização do etileno;
- Estudar o potencial desses precursores de Cromo (III) quanto as reações de oligo/polimerização do etileno;
- Analisar os efeitos de alguns parâmetros reacionais quanto a seletividade e atividade para a produção de α -olefinas.

4 Parte Experimental

4.1 Procedimentos gerais

Todas as manipulações envolvendo compostos sensíveis ao ar e/ou à umidade foram realizadas em câmara de luvas MBraun ou sob argônio seco usando técnicas de tubo de Schlenk. Tolueno, THF e hexano foram secos sobre um sistema de purificação de solvente Braun MB-SPS-800. A vidraria utilizada foi deixada em uma estufa a 120°C por 12 h e resfriados sob vácuo. O hidreto de potássio 60% em parafina (Sigma-Aldrich) foi lavado com hexano (3x) e seco sob vácuo antes do uso. Os gases tais como argônio (99,99% de pureza, fornecido pela White Martins) e etileno (grau polímero, White Martins) foram secos e desoxigenados utilizando sistemas adequados. Metilaluminoxano (MAO) (Witco, 5,21 % em peso total de Al em tolueno, com aproximadamente 20% de Trimetilalumínio – TMA) foi utilizado como recebido. $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ foi adquirido da Sigma-Aldrich e usado sem purificação. As análises elementares (CHN) foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química – UFRGS e são a média de duas determinações independentes. As análises de infravermelho foram realizadas no equipamento Espectrômetro Bruker Alpha-P, intensidade dos picos: F- forte; m – médio, f - fraco. Espectros de RMN ^1H e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ foram obtidos em um espectrômetro Varian Inova 300, 400 operando a 25 °C e para as análises dos produtos sólidos, espectrômetro Varian Inova 500, utilizando o-diclorobenzeno e benzeno-d6 (20% v/v), operando a 120 °C. Os deslocamentos químicos são mostrados em ppm vs SiMe_4 , foram determinados por referência para os picos de solvente residual. As Espectrometrias de Massas de Alta Resolução por Ionização Electrospray (ESI-HRMS) dos complexos de cromo foram realizadas em um espectrômetro Micromass Waters® Q-Tof no modo positivo em soluções de CH_3OH (seco, utilizando Mg/I_2). Análises dos pontos de fusão foram realizadas no equipamento Melting Point M-565, Buchi, com taxa de aquecimento de 0,5 °C/ min. As medidas magnéticas foram realizadas através de cooperação com o Laboratório *Catalyse et Organométalliques* da *Université de Rennes – France*.

4.2 Síntese dos pré-ligantes pirrol-imina

4.2.1 MeO-2-C₆H₄CH₂(N=CH)-2-NC₄H₃ (L1) ⁴⁰

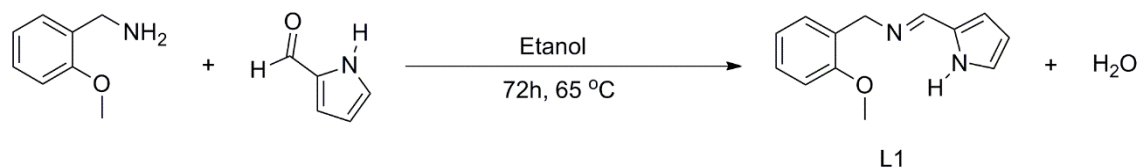


Figura 16: Síntese do pré-ligante L1

A um balão Schlenk com metoxibenzilamina (0,500 g, 3,6 mmol) em 30 mL de etanol foi adicionado pirrol-2-carboxaldeído (0,346 g, 3,6 mmol). A mistura reacional foi deixada por 72 h a 65 °C sob refluxo. A evaporação do solvente resultou em um resíduo sólido, o qual foi lavado com pentano (3 × 10 mL) e seco no vácuo, resultando na formação de um sólido marrom claro (0,609 g, 78 %) (Figura 16). Ponto de fusão: 62,2 °C. IV (ATR, cm⁻¹): ν 3115 (f), 3063 (f), 3002 (f), 2955 (f), 2833 (f), 1627 (F), 1586 (f), 1489 (F), 1460 (f), 1437 (f), 1419 (F), 1352 (f), 1283 (f), 1240 (F), 1168 (f), 1140 (f), 1110 (m), 1026 (F), 976 (f), 882 (f), 837 (f), 753 (F), 738 (F), 603 (f), 581 (f). RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 8,16 (s, 1H, CH=N), 7,28 – 7,23 (m, 2H, Ar-H), 6,95 – 6,86 (m, 2H, Ar-H), 6,77 (s, 1H, H-pirrol), 6,50 (dd, J = 3,5, 1,3 Hz, 1H, H-pirrol), 6,22 (t, 1H, H-pirrol), 4,75 (s, 2H, CH₂), 3,83 (s, 3H, CH₃). RMN ¹³C (125 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 55,40 (CH₃), 58,79 (CH₂), 109,58 (CH, 4-pirrol), 110,30 (CH, 3-pirrol), 114,37 (CH, Ar-C), 120,64 (CH, 5-pirrol), 122,00 (CH, Ar-C), 127,90 (C, Ar-C), 128,29 (CH, Ar-C), 129,41 (CH, Ar-C), 130,43 (C, 2-pirrol), 153,04 (CH, N=C-H), 157,22 (C, Ar-C). Anal. Calc. para C₁₃H₁₄N₂O: C: 72,87; H: 6,59; N: 13,07%. Encontrada: C: 72,81; H: 6,68; N: 13,20%.

4.2.2 PhO-2-C₆H₄-(N=CH)-2-NC₄H₃ – (L2) ⁴⁰

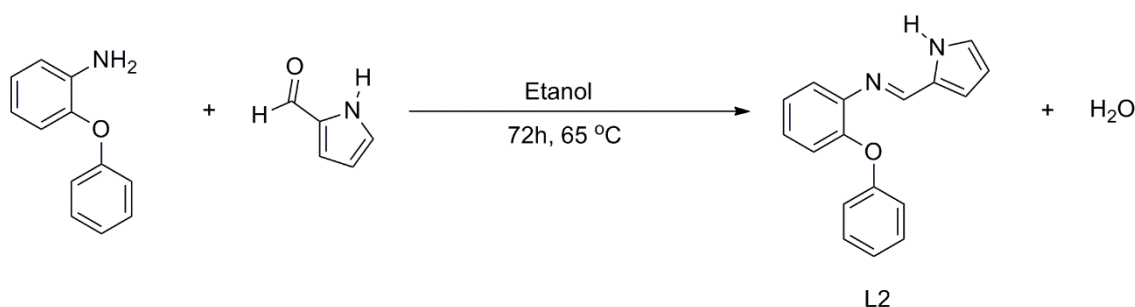


Figura 17: Síntese do pré-ligante **L2**

O ligante **L2** foi preparado empregando rota de síntese similar para **L1** utilizando 2-fenoxianilina (0,500 g, 2,69 mmol) e pirrol-2-carboxaldeído (0,256 g, 2,69 mmol). O produto resultante foi isolado como um sólido marrom escuro (0,616 g, 87 %) (Figura 17). Ponto de fusão: 110,4 °C. IV (ATR, cm⁻¹): ν 3235 (F), 3091 (f), 3066 (f), 2977 (f), 2899 (f), 1628 (F), 1587 (m), 1483 (F), 1454 (m), 1417 (m), 1337 (f), 1313 (f), 1269 (f), 1232 (F), 1203 (m), 1182 (f), 1163 (F), 1132 (m), 1090 (m), 1072 (f), 969 (f), 940 (f), 874 (m), 844 (m), 796 (m), 747 (F), 691 (m), 603 (m), 570 (f), 553 (f). RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 9,51 (s, 1H, NH-pirrol), 8,24 (s, 1H, CH=N), 7,28 – 6,92 (m, 9H, Ar-H), 6,87 (s, 1H, H- pirrol), 6,61 (d, J = 2.2 Hz, 1H, H-pirrol), 6,24 (s, 1H, H- pirrol). RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 110,45 (CH, 4- pirrol), 116,77 (CH, 3- pirrol), 117,95 (2CH, Ar-C), 121,02 (CH, 5- pirrol), 121,20 (CH, Ar-C), 122,63 (CH, Ar-C), 123,37 (CH, Ar-C), 124,88 (CH, Ar-C), 126,33 (CH, Ar-C), 129,68 (2CH, Ar-C), 131,02 (C, 2- pirrol), 144,06 (C, Ar-C), 149,27 (C, Ar-C), 150,91 (CH, N=C-H), 158,30 (C, Ar-C). Anal. Calcd. para C₁₇H₁₄N₂O: C: 77,84; H: 5,38; N: 10,68%. encontrado: C: 77,26; H: 5,09; N: 10,69%.

4.2.3 PhS-2-C₆H₄-(N=CH)-2-NC₄H₃ – (**L3**)⁴⁰

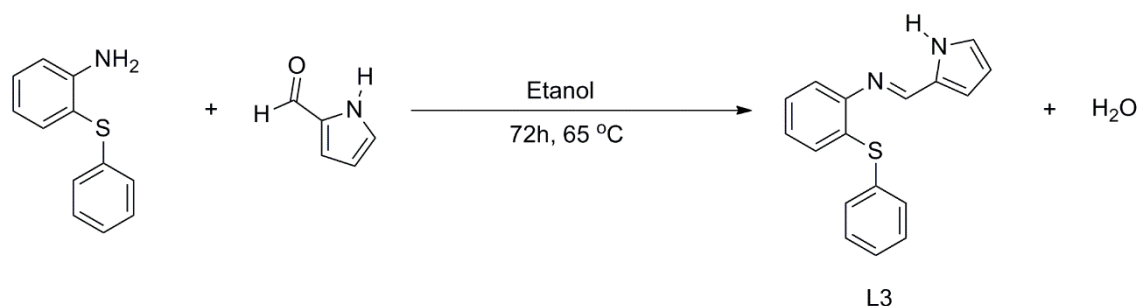


Figura 18: Síntese do pré-ligante **L3**

O ligante **L3** foi preparado empregando rota de síntese similar para **L1** utilizando 2-feniltioanilina (0,500 g, 2,4 mmol) e pirrol-2-carboxaldeído (0,236 g, 2,4 mmol). O produto resultante foi isolado como um sólido marrom avermelhado (0,415 g, 60 %) (Figura 18). Ponto de Fusão: 102,5 °C. IV (ATR, cm⁻¹): ν 3212 (m), 3062 (f), 3049 (f), 2977 (f), 1615 (F), 1572 (F), 1564 (m), 1465 (m), 1446 (m), 1407 (F), 1339 (m), 1318 (m), 1264 (m), 1246 (f), 1201 (F), 1130 (F), 1089 (F), 1061 (m), 1036 (F), 880 (F), 848 (m), 833 (m), 742 (F), 719 (m), 689 (F), 679 (m), 602 (F), 585 (m), 523 (m). RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 9.57 (s, 1H, NH-pirrol), 8.16 (s, 1H, CH=N), 7.47-7.43 (dt, J = 8.5, 2.3 Hz, 2H, H-Ar), 7.36 – 7.28 (m, 3H, H-Ar), 7.22 – 7.17 (m, 1H, H-Ar), 7.07 – 6.98 (m, 3H, H-Ar), 6.96 (s, 1H, H-pirrol), 6.67-6.66 (dd, J = 3.7, 1.3 Hz, 1H, H-pirrol), 6.30 – 6.29 (dd, J = 3.4, 2.8 Hz, 1H, H-pirrol). RMN ¹³C (125 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 110,55 (CH, 4-pirrol), 116,70 (CH, 3-pirrol), 118,42 (CH, 5-pirrol), 123,38 (CH, Ar-C), 125,88 (CH, Ar-C), 127,14 (CH, Ar-C), 127,84 (CH, Ar-C), 128,93 (2CH, Ar-C), 129,37 (2CH, Ar-C), 130,93 (CH, Ar-C), 132,46 (C, 2-pirrol), 133,46 (C, Ar-C), 134,19 (C, Ar-C), 149,77 (CH, N=C-H), 149,87 (C, Ar-C). Anal. Calc. para C₁₇H₁₄N₂S: C: 73,35; H: 5,07; N: 10,06%. Encontrada: C: 73,05; H: 5,06; N: 10,02%.

4.2.4 $C_5H_4N-2-CH_2-(N=CH)-2-NC_4H_3$ (**L4**)⁴¹

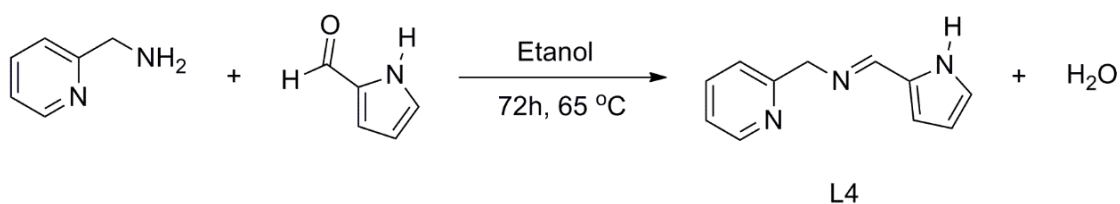


Figura 19: Síntese do pré-ligante **L4**

O ligante **L4** foi preparado empregando rota de síntese similar para **L1** utilizando 2-picolilamina (0,500 g, 4,62 mmol) e pirrol-2-carboxaldeído (0,439 g, 4,62 mmol). O produto resultante foi isolado como um sólido marrom escuro (0,877 g, 89 %) (Figura 19). Ponto de fusão: 68,4°C. IV (ATR, cm^{-1}): ν 3097(f), 3079(m), 2962(f), 2897(f), 2846(F), 2734(f), 1629(F), 1593(m), 1420(F), 1305(m), 1132(m), 1092(f), 1017(f), 1003(m), 881(f), 789(m), 735(F), 632(f), 606(F), 520(f). RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ 9,51 (s, 1H, NH-pirrol), 8,56 (d, $J=4.8$ Hz, 1H, CH py); 8,23 (s, 1H, CH=N); 7,64 – 7,58 (m, 1H, CH py); 7,31 (d, $J=7.8$ Hz, 1H, CH py); 7,17 – 7,12 (m, 1H, CH py); 6,84 (d, $J=0.9$ Hz, 1H, CH pirrol); 6,54 (d, $J = 3.5$ Hz, 1H, CH pirrol), 6,24 – 6,21 (m, 1H, CH pirrol); 4,86 (s, 2H, CH_2). RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ 159,43 (C_{quat} py); 153,74 (CH=N); 149,26 (CH py); 136,61 (CH py); 130,01 (C_{quat} pirrol); 122,17 (CH py); 122,10 (CH py); 121,96 (CH pirrol); 114,99 (CH pirrol); 109,77 (CH pirrol); 66,11 (CH_2). Anal. Calcd. para $C_{17}H_{14}N_2O$: C: 77,84; H: 5,38; N: 10,68%. encontrado: C: 7,26; H: 5,09; N: 10,69%.

4.2.5 $C_5H_4N-2-C_2H_4-(N=CH)-2-NC_4H_3 - (L5)^{42}$

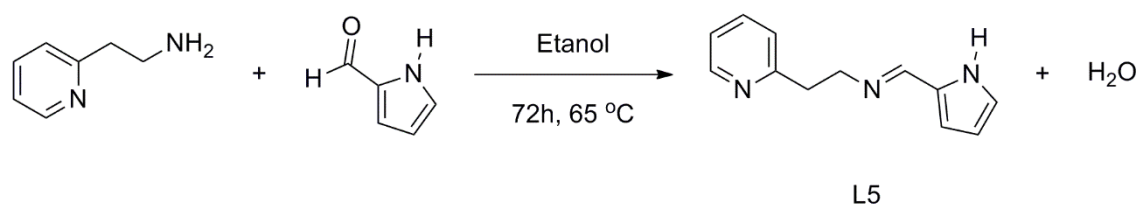


Figura 20: Síntese do pré-ligante **L5**

O ligante **L5** foi preparado empregando rota de síntese similar para **L1** utilizando 2-(2-Piridil)etilamina (0,500 g, 4,09 mmol) e pirrol-2-carboxaldeído (0,389 g, 4,09 mmol). O produto resultante foi isolado como um sólido marrom escuro (0,750 g, 92 %) (Figura 20). Ponto de fusão: 70,8°C. IV (ATR, cm^{-1}): ν 3122(f), 3058(f), 2952(m), 2933(f), 2841(f), 2828(m), 1639(F), 1592(F), 1568(F), 1475(m), 1459(f), 1436(m), 1417(F), 1347(m), 1308(m), 1136(m), 1096(f), 1027(m), 999(F), 880(m), 802(m), 738(F), 609(F), 510(m). RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ 8,53 (d, $J = 4,8$ Hz, 1H, H-piridina), 8,01 (s, 1H, CH=N), 7,53 – 7,51 (m, 1H, H-piridina), 7,14 – 7,06 (m, 2H, H-piridina), 6,85 (d, $J = 0,9$ Hz, 1H, H-pirrol), 6,43 (d, $J = 3,5$ Hz, 1H, H-pirrol), 6,20 (t, $J = 3,1$ Hz, 1H, H-pirrol), 3,94 (t, $J = 7,2$ Hz, 2H, piridina- CH_2-CH_2-), 3,11 (t, $J = 7,2$ Hz, 2H, piridina- CH_2-). RMN ^{13}C (100 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ 159,72 (py), 152,55 (CH=N), 149,30 (py), 136,18 (py), 130,07 (pirrol), 123,55 (py), 121,98 (pirrol), 121,23 (py), 114,39 (pirrol), 109,51 (pirrol), 60,37 (py- CH_2-CH_2), 39,93 (py- CH_2). Anal. Calc. para $C_{12}H_{13}N_3$: C: 72,34; H: 6,58; N: 21,09%. Encontrada: C: 72,02; H: 6,15; N: 20,66%.

4.3 Síntese dos precursores catalíticos de cromo

4.3.1 $[Cr\{2-(C_4H_3N-2-CH=N)CH_2C_6H_4-2-OMe\}(THF)Cl_2]$ (**Cr1**).

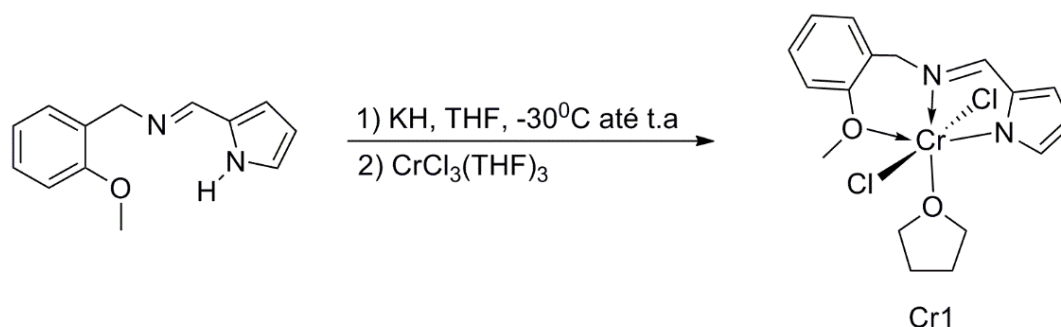


Figura 21: Síntese do complexo de cromo **Cr1**

A uma solução do pré-ligante **L1** (0,100 g, 0,46 mmol) em THF (5 mL), mantida sob agitação constante e a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, foi adicionada gota a gota uma suspensão de KH (0,020 g, 0,51 mmol) em THF (10 mL). Posterior à adição, a solução foi deixada chegar à temperatura ambiente e mantida sob agitação por 4h, e então filtrada utilizando cânula filtro. Após, a solução resultante de coloração marrom avermelhada foi adicionada gota a gota, durante um período de 15 minutos, a uma solução de $[CrCl_3(THF)_3]$ (0,162g, 0,46 mmol) em THF (10 mL) a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob constante agitação. A mistura reacional foi deixada chegar a temperatura ambiente e mantida sob agitação por 24 h. A solução resultante foi filtrada por meio de cânula-filtro e o solvente concentrado (3 mL). A adição de hexano (15mL) foi realizada para remover o subproduto de reação, KCl, resultando na formação de um sólido marrom claro, o qual foi lavado com hexano (2 x 10 mL), e seco por 24 horas no vácuo (0,162 g, 85 %) (Figura 21). IV (ATR, cm^{-1}): ν 2953 (f), 2837 (f), 1661 (m), 1582 (F), 1493 (m), 1462 (f), 1438 (m), 1392 (m), 1357 (m), 1291 (f), 1246 (F), 1141 (f), 1119 (m), 1033 (F), 972 (f), 878 (f), 865 (f), 752 (F), 596 (f). ESI-HRMS (CH_3OH , m/z) Anal. Calcd. Para $C_{13}H_{13}ClCrN_2O$: 372,0697g. Encontrado: 372,2299g $[M-(Cl+THF)]^+$. Anal. Calcd. Para $C_{17}H_{21}Cl_2CrN_2O_2$: C: 50,01; H: 5,18; N: 6,86%. Encontrado: C: 50,40; H: 5,75; N: 6,75%. $\mu(\text{BM}) = 2,95$.

4.3.2 $[Cr\{2-(C_4H_3N-2-CH=N)-C_6H_4-2-OPh\}(THF)Cl_2]$ (**Cr2**).

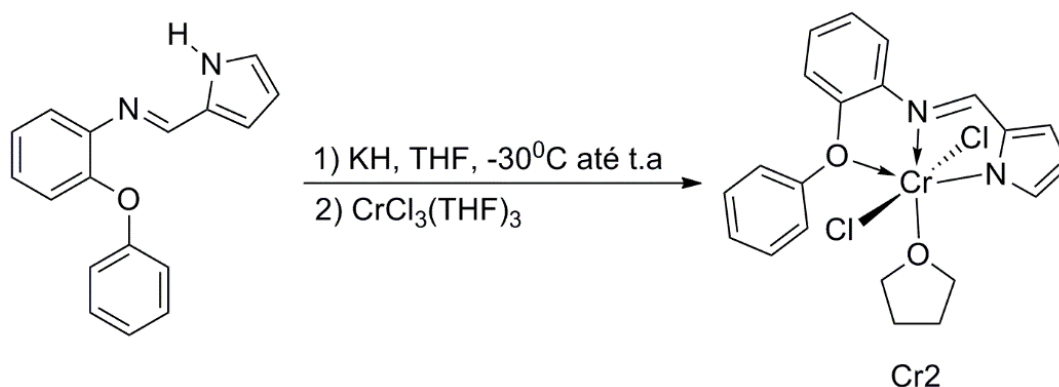


Figura 22: Síntese do complexo de cromo **Cr2**

O precursor catalítico **Cr2** foi preparado empregando rota de síntese similar para **Cr1**, utilizando **L2** (0,100 g, 0,38 mmol), KH (0,016 g, 0,41 mmol) e $[CrCl_3(THF)_3]$ (0,132g, 0,38 mmol). O produto resultante foi isolado como um sólido marrom (0,133 g, 76 %) (Figura 22). IV (ATR, cm^{-1}): ν 3060(f), 2973(f), 1651(F), 1594(F), 1488(F), 1394(m), 1324(F), 1247(m), 1205(m), 1047(m), 877(m), 778(F), 692(m), 583(f). ESI-HRMS (CH_3OH , m/z) Anal. Calcd. Para $C_{17}H_{13}ClCrN_2O$: 348,0122g. Encontrado: 348,0441g $[M-(Cl+THF)]^+$. Anal. Calcd. Para $C_{21}H_{21}Cl_2CrN_2O_2$: C: 55,28; H: 4,64; N: 6,14%. Encontrado: C: 54,75; H: 4,69; N: 6,41%.

4.3.3 $[Cr\{2-(C_4H_3N-2-CH=N)-C_6H_4-2-SPh\}(THF)Cl_2]$ (**Cr3**).

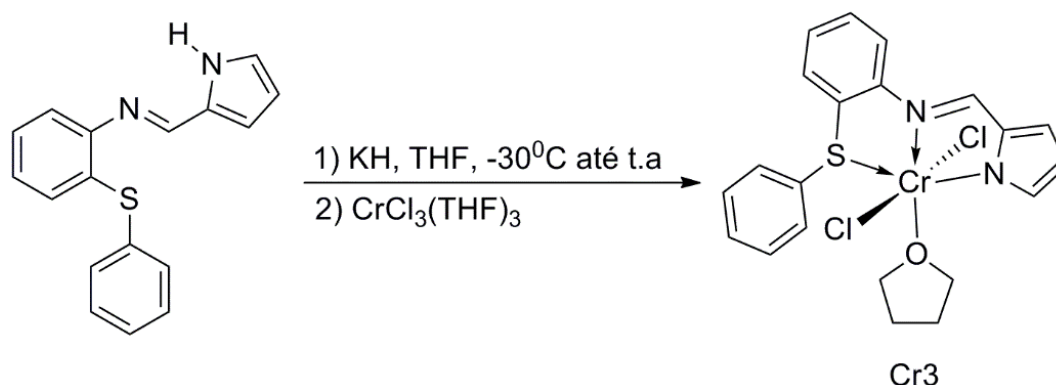


Figura 23: Síntese do complexo de cromo **Cr3**.

O precursor catalítico **Cr3** foi preparado empregando rota de síntese similar para **Cr1**, utilizando **L3** (0,100 g, 0,35 mmol), KH (0,015 g, 0,39 mmol) e $[CrCl_3(THF)_3]$ (0,122g, 0,35 mmol). O produto resultante foi isolado como um sólido marrom avermelhado (0,120 g, 70 %) (Figura 23). IV (ATR, cm^{-1}): ν 3050 (f), 2923 (f), 2854 (f), 1640 (F), 1580 (m), 1553 (m), 1475 (m), 1438 (m), 1317 (m), 1265 (m), 1140 (f), 1047 (m), 1022 (m), 997 (f), 962 (f), 740 (F), 688 (m). Anal. Calcd. Para $C_{21}H_{21}Cl_2CrN_2OS$: C: 53,40; H: 4,48; N: 5,93%. Encontrado: C: 54,03; H: 4,77; N: 6,08%. $\mu(BM) = 3,78$.

4.3.4 $[Cr\{2-(C_4H_3N-2-CH=N)CH_2-Py\}(THF)Cl_2]$ (**Cr4**).

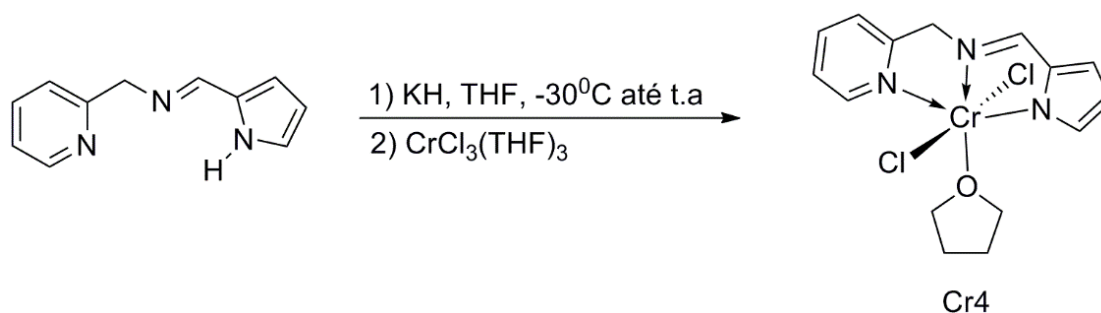


Figura 24: Síntese do complexo de cromo **Cr4**

O precursor catalítico **Cr4** foi preparado empregando rota de síntese similar para **Cr1**, utilizando **L4** (0,200 g, 1,07 mmol), KH (0,047 g, 1,18 mmol) e $[CrCl_3(THF)_3]$ (0,375g, 1,07 mmol). O produto resultante foi isolado como um sólido marrom alaranjado (0,200 g, 50 %) (Figura 24). IV (ATR, cm^{-1}): ν 2952(f),

1612(F), 1578(F), 1562(f), 1482(f), 1443(f), 1415(f), 1376(m), 1352(m), 1288(F), 1035(F), 984(f), 757(F), 542(f). ESI-HRMS (CH₃OH, m/z) Anal. Calcd. Para C₁₁H₁₀ClCrN₃: 270,9969g. Encontrado: 271,0041g [M-(Cl+THF)]⁺. Anal. Calcd. Para C₁₅H₁₈Cl₂CrN₃O: C: 47,51; H: 4,78; N: 11,08%. Encontrado: C: 47,32; H: 4,44; N: 11,02%.

4.3.5 [Cr{2-(C₄H₃N-2-CH=N)C₂H₄-Py}(THF)Cl₂] (Cr5).

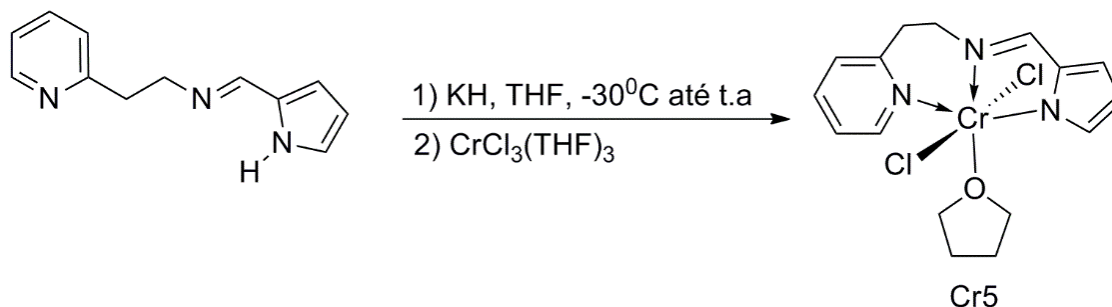


Figura 25: Síntese do complexo de cromo **Cr5**

O precursor catalítico **Cr5** foi preparado empregando rota de síntese similar para **Cr1**, utilizando **L5** (0,200 g, 1,00 mmol), KH (0,044 g, 1,10 mmol) e [CrCl₃(THF)₃] (0,349g, 1,00 mmol). O produto resultante foi isolado como um sólido laranja avermelhado (0,209 g, 53 %) (Figura 25). IV (ATR, cm⁻¹): ν 1579(F), 1484(f), 1440(m), 1392(m), 1353(f), 1333(f), 1316(m), 1302(m), 1246(f), 1193(f), 1161(f), 1114(f), 1090(f), 1034(F), 896(f), 883(m), 794(m), 743(F). ESI-HRMS (CH₃OH, m/z) Anal. Calcd. Para C₁₂H₁₂ClCrN₃: 285,0125. Encontrado: 285,0350 [M-(Cl+THF)]⁺. Anal. Calcd. Para C₁₆H₂₀Cl₂CrN₃O: C: 48,87; H: 5,13; N: 10,69%. Encontrado: C: 48,60; H: 5,30; N: 11,37%.

4.4 Reações de oligomerização do etileno

Os testes catalíticos foram realizados utilizando reator de aço tipo Parr 5500 de camisa dupla de aço inoxidável (Figura 26), equipado com agitador mecânico, controle de temperatura e contínua alimentação de etileno com capacidade de 300 mL. O copo do reator é deixado em estufa por pelo menos 5 horas antes de realizar cada reação, para tanto, é resfriado na linha de vácuo por um período de 40 a 50 minutos. O catalisador foi pesado sob atmosfera inerte. Foram adicionadas quantidades apropriadas de co-catalisador metilaluminoxano (MAO) e o tolueno (40 mL) no reator, este é pressurizado com etileno, posto sob agitação e sendo colocado para aquecer até a temperatura de reação desejada. Com a temperatura estável, o reator é despressurizado e adiciona-se o catalisador solubilizado em 10 mL de tolueno no reator. O reator é pressurizado novamente e a pressão e agitação de 800 rpm foram mantidas constantes. Atingido o tempo de reação, o reator foi resfriado a -70°C , despressurizado, e então, seguido pela adição de 1 mL de etanol acidificado (HCl 1%). Os produtos foram analisados quantitativamente por cromatografia gasosa (CG), utilizando ciclohexano como padrão interno. Todas as reações foram realizadas em duplicata ou triplicata, de modo a minimizar as possibilidades de erro na avaliação das atividades catalíticas, podendo ser este estabelecido em $\pm 15\%$.



Figura 26: Reator Parr 5500.

4.5 Identificação dos Produtos de Oligomerização

Os oligômeros formados foram analisados quantitativamente por cromatografia gasosa, no instrumento Agilent 7890A (Figura 27) com uma coluna capilar Petrocol HD (metil silicone, 100 m de comprimento, 0,25 mm i.d., e espessura do filme de 0,5 μm) operando a 36 $^{\circ}\text{C}$ 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). As temperaturas do injetor e do detector foram fixadas em 250 $^{\circ}\text{C}$. Os produtos foram quantificados utilizando método de padrão interno, com ciclohexano como padrão. Nos testes analíticos foram identificados os produtos de oligomerização na faixa de $\text{C}_4\text{-C}_{20}$. As atividades apresentadas são expressas em frequência de rotação (mol de etileno convertido/ mol do precursor catalítico x hora), FR, de reações em duplicata, apresentando um desvio médio de 15%. Para verificar a presença de polímeros, acetona e etanol acidificado (HCl 1%) foram adicionados à solução de tolueno com os produtos. Após, o polímero foi filtrado e lavado três vezes com água destilada e então com etanol.



Figura 27: Cromatógrafo a gás Agilent 7890A.

5 Resultados e discussão

5.1 Síntese e caracterização dos complexos de cromo (III) contendo ligantes tridentados pirrol-imina funcionalizados com grupo éter ou tioéter

Os pré-ligantes **L1-L5** foram sintetizados via condensação de base de Schiff entre uma amina primária e pirrol-2-carboxaldeído utilizando etanol à 65°C por 72 horas. Estes ligantes foram obtidos como sólidos marrons em bons rendimentos de 60-92 %. Os pré-ligantes foram caracterizados por análise elementar, ponto de fusão, espectroscopia na região do infravermelho (IV) e por RMN de ^1H e ^{13}C .

A reação do $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ com 1,0 equivalente do ligante (**L1-L5**) em THF à temperatura ambiente por 24 horas resultou na formação dos complexos $\{\text{NNZ}\}\text{CrCl}_2(\text{THF})$ como sólidos marrons ou laranja avermelhado em moderados e bons rendimentos (Figura 28).

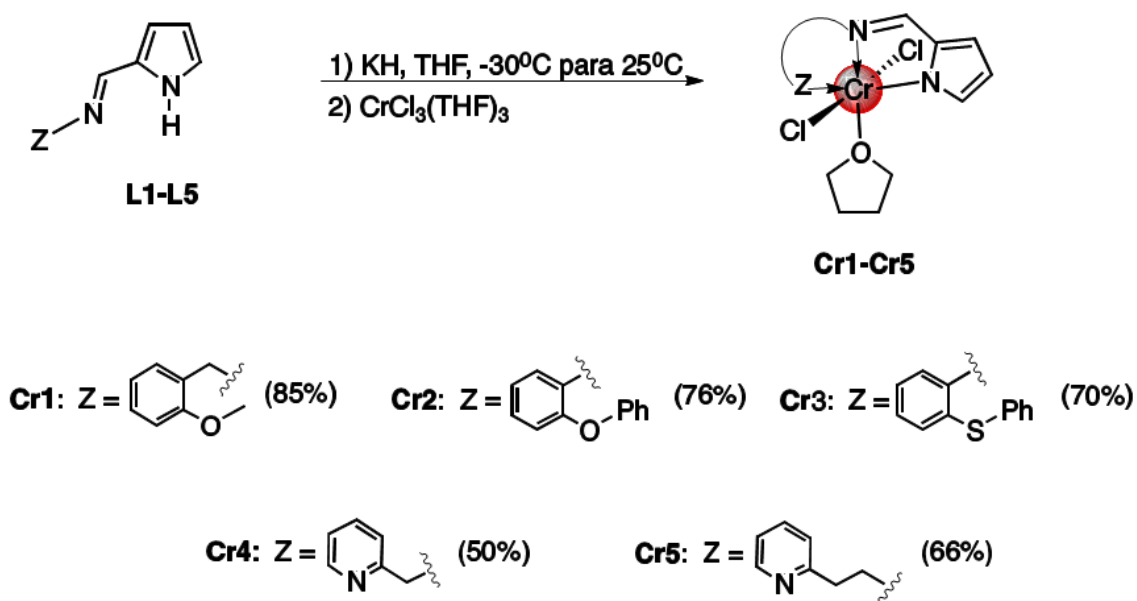


Figura 28: Síntese dos complexos de Cromo (III) (**Cr1-Cr5**)

Estes complexos foram devidamente caracterizados por análise elementar (CHN), espectroscopia na região do infravermelho (IV), espectroscopia de massas de alta resolução com ionização por electrospray (ESI-HRMS) (**Cr1**, **Cr2**, **Cr4** e **Cr5**) e magnetoquímica (**Cr1** e **Cr3**). Os resultados

da análise CHN se mostraram consistentes com a presença de uma molécula de THF na esfera de coordenação do Cromo (III). Os resultados obtidos por ESI-HRMS estão em concordância com os resultados teóricos para os complexos **Cr1**, **Cr2**, **Cr4** e **Cr5** (ver anexos) indicando a formação de íons $[M-(Cl+THF)]^+$ como pode ser observado na Figura 29, onde mostra o espectro do padrão isotópico do complexo **Cr5** e o espectro obtido na análise. O complexo **Cr3** provavelmente decompõe em solução de metanol durante a análise e, portanto, o espectro não foi obtido com sucesso.

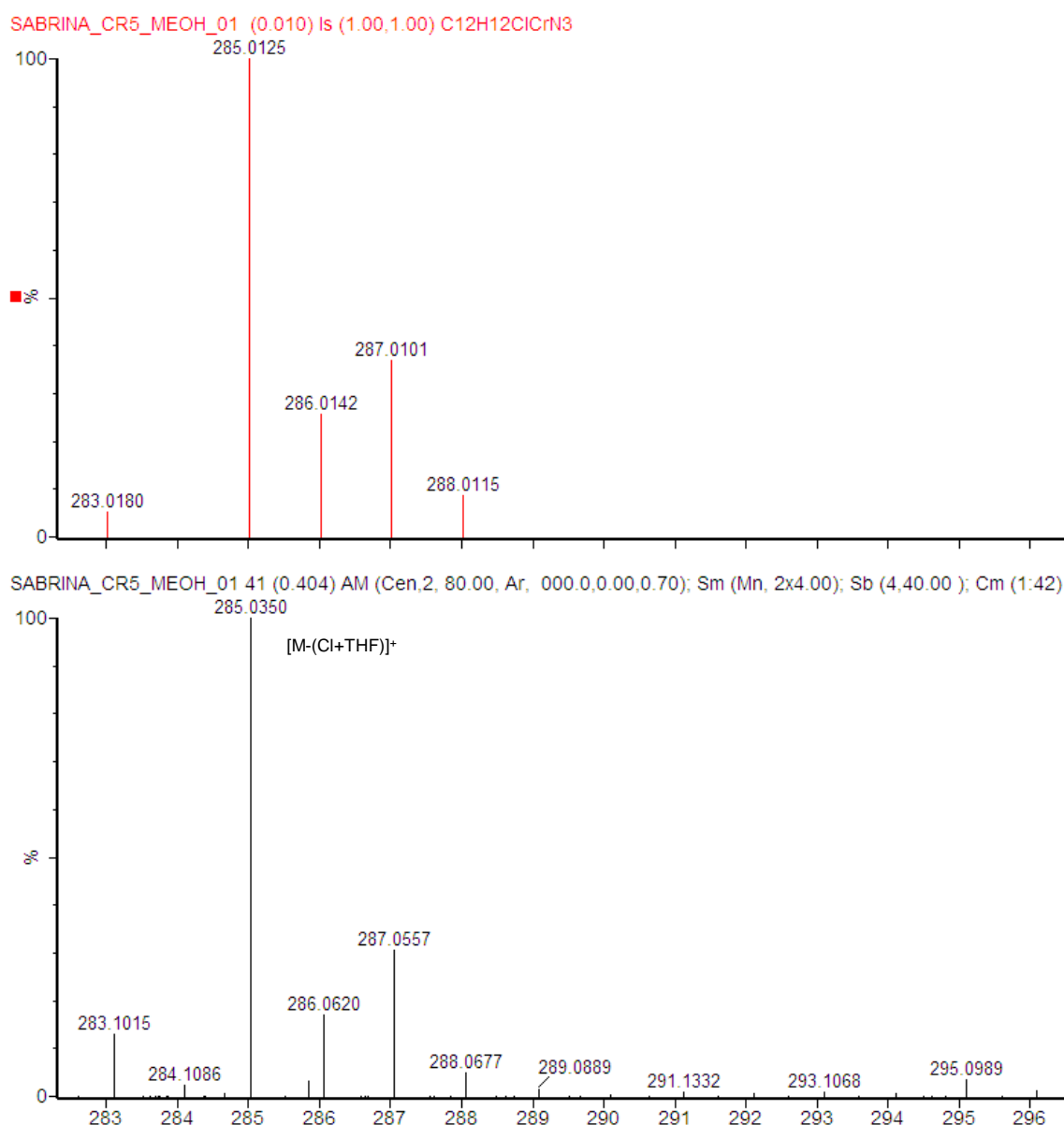


Figura 29: Espectro de massas de alta resolução para o complexo **Cr5** (comparação com o padrão isotópico).

Para os complexos **Cr1** e **Cr3**, foram realizadas medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura a campo magnético constante (ver anexos), no intervalo de temperatura de 5 a 300 K visando avaliar a natureza paramagnética destes compostos. Na Figura 30 na qual relaciona o μ_{eff} em função da temperatura para o complexo **Cr1** é possível observar que o momento magnético calculado é característico para complexos paramagnéticos de cromo. À temperatura ambiente, os valores do μ_{eff} dos complexos [**Cr1**: ($\mu(\text{BM}) = 2,95$; **Cr3**: ($\mu(\text{BM}) = 3,78$) estão próximos ao valor “spin only”, isto é, consistentes com campos octaédricos de complexos trivalentes de cromo, mononucleares e possuindo configuração eletrônica d^3 .^{2,43}

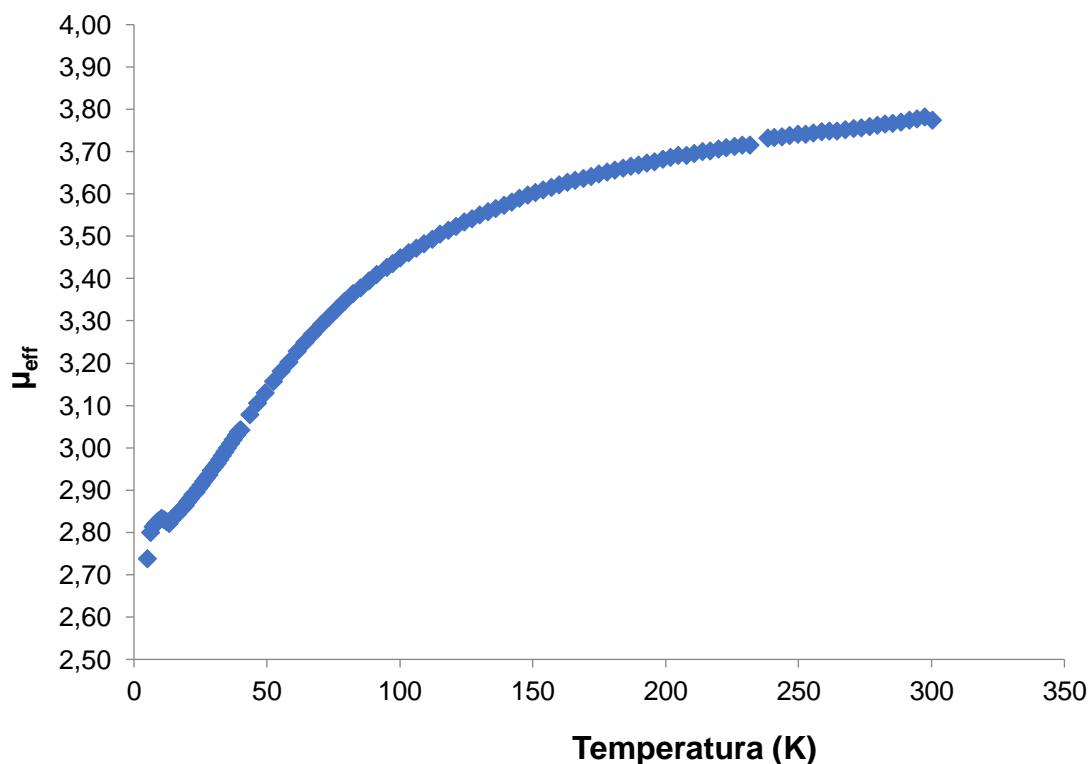


Figura 30: Momento magnético efetivo vs temperatura para **Cr1**.

Através da análise dos espectros de IV dos complexos de cromo (**Cr1-Cr5** ver anexos) verifica-se a presença dos principais grupos funcionais dos ligantes (**L1-L5**). Na Figura 31 e na Figura 32 são apresentados os espectros de IV do **L2** e **Cr2**, respectivamente. É possível observar que a ligação N-H do pirrol para os ligantes **L1-L5**, aparecem entre $3097\text{-}3235\text{ cm}^{-1}$ e estes picos desaparecem

para **Cr1-Cr5**, indicando a desprotonação do ligante (vide espectros de IV no anexo).

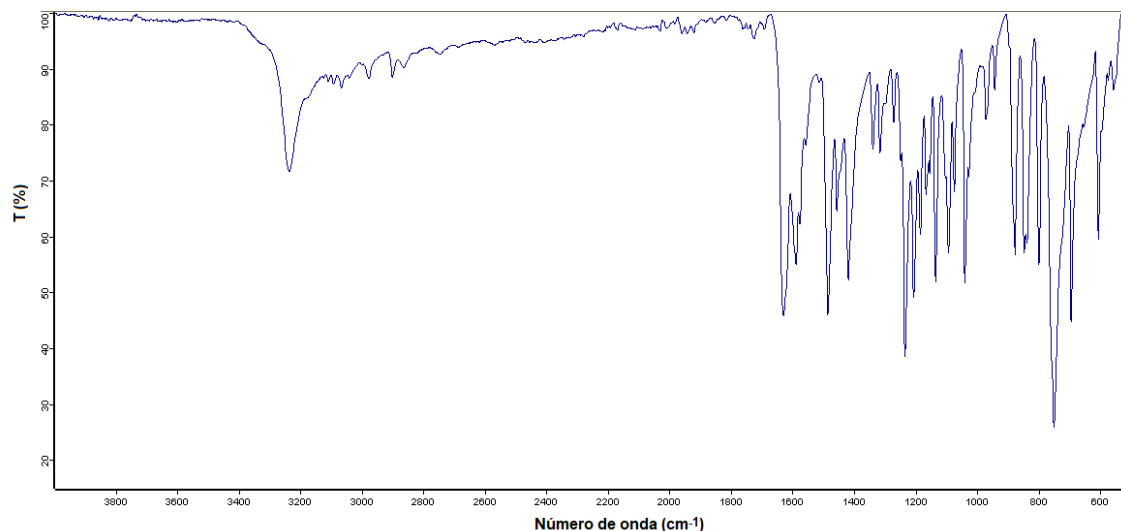


Figura 31: Espectro na região do infravermelho do pré-ligante **L2**.

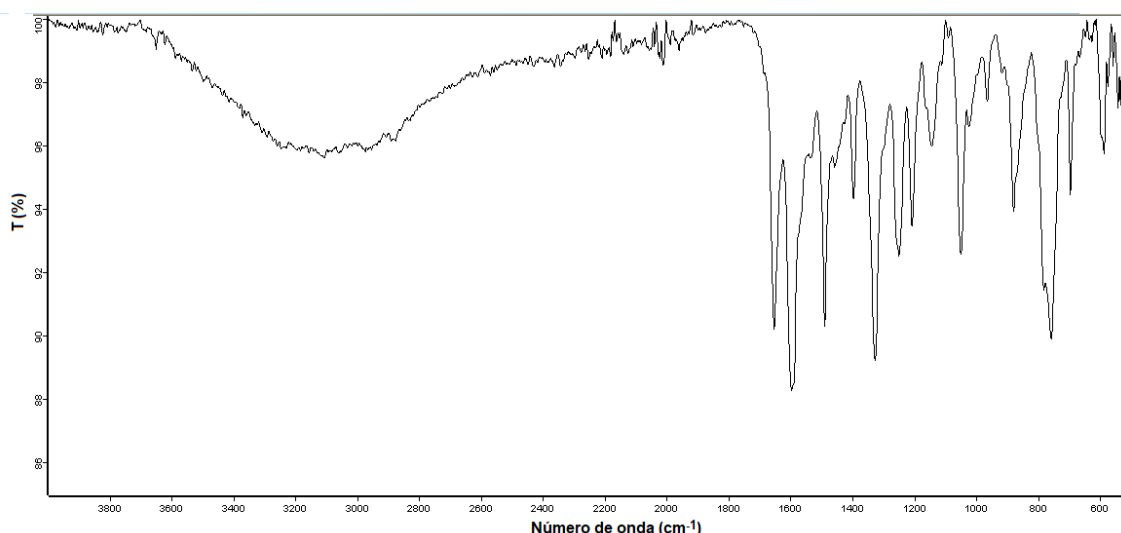


Figura 32: Espectro na região do infravermelho do complexo **Cr2**.

Visto que, o ligante na forma livre tem maior força de ligação nos grupos funcionais comparado aos ligantes coordenados ao centro metálico devido a doação de densidade eletrônica dos heteroátomos para o metal, é esperado que uma ligação C=N do grupamento imina tenha um número de onda menor do que a ligação C=N com o heteroátomo coordenado ao metal⁴⁴. Este aspecto é observado para os complexos **Cr4** e **Cr5**. Por outro lado, para os complexos **Cr1**, **Cr2** e **Cr3** não se observa este efeito, havendo neste caso o deslocamento desta banda para número de ondas maiores. Portanto, estas alterações no ambiente

químico, sugerem que ocorre coordenação do grupamento imina ao átomo do metal. (Tabela I). Sistemas similares são descritos na literatura⁴⁵, utilizando ligantes imina-pirrol coordenados ao átomo de cromo, onde o autor obteve deslocamentos semelhantes.

Tabela I: Vibrações na região do IV dos principais grupos funcionais presentes nos ligantes (L1-L5) e nos complexos de Cromo (III) (Cr1-Cr5).

Vibração (cm^{-1})	L1	Cr1	L2	Cr2	L3	Cr3	L4	Cr4	L5	Cr5
C=N	1627	1661	1628	1651	1615	1640	1629	1612	1639	1579
$\Delta(cm^{-1})$	+34		+23		+25		-17		-60	

5.2 Reações de oligomerização do etileno empregando os complexos de Cromo (III)

As reações de oligomerização do etileno empregando os catalisadores de cromo (Cr1-Cr5) foram realizadas empregando tolueno como solvente e metilaluminoxano (MAO-5% em massa total de Al) como co-catalisador. Todos os experimentos foram realizados em duplicatas apresentando um erro experimental de $\pm 15\%$. Os resultados são apresentados na Tabela II. Os sistemas catalíticos Cr1-Cr5/MAO mostraram-se ativos na oligomerização do etileno com frequências de rotação (FRs), variando entre 18.400 e 94.200 mol etileno·mol Cr⁻¹·h⁻¹, onde o sistema Cr5/MAO apresentou a maior atividade de 94.200 mol etileno·mol Cr⁻¹·h⁻¹ (entrada 5).

Por conterem ligantes estruturalmente similares, é possível comparar o comportamento catalítico entre os pré-catalisadores Cr1 e Cr2 e entre Cr2 e Cr3. Com relação ao tamanho do ciclo formado, metal-ligante, é possível comparar os complexos Cr1 e Cr5 e os complexos Cr2 e Cr4. A Figura 33 apresenta uma correlação entre as FR e produção de oligômeros e o tipo de pré-catalisador.

Tabela II: Oligomerização do etileno para os sistemas **Cr1-Cr5**/MAO,^a

Entr.	Cat.	FR ^b (10 ³ ·h ⁻¹)	Distribuição de oligômeros (% massa) ^c					Olig. (%)	PE (%)	Total produto (g)	Ativ. ^d
			C ₄ (α-C ₄)	C ₆ (α-C ₆)	C ₈ (α-C ₈)	C ₁₀ (α-C ₁₀)	C ₁₂₊				
1	Cr1	84,3	19,3 (96,3)	23,1 (97,4)	19,0 (97,2)	14,2 (97,3)	24,4	92,5	7,5	6,38	188
2	Cr2	79,0	17,8 (97,3)	19,4 (96,8)	17,4 (96,4)	14,2 (97,3)	31,2	84,8	15,2	6,51	396
3	Cr3	18,4	4,4 (98,5)	8,2 (100,0)	11,3 (94,4)	12,2 (98,5)	63,9	8,6	91,4	14,89	5.956
4	Cr4	72,4	19,1 (95,4)	20,0 (96,6)	17,3 (95,9)	13,9 (96,7)	29,7	68,2	31,8	7,43	944
5	Cr5	94,2	13,4 (96,3)	17,7 (97,2)	16,9 (95,9)	14,7 (96,8)	37,3	73,9	26,1	8,93	932

^a condições reacionais: catalisador= 10μmol, tolueno= 100mL, co-catalisador= MAO, [Al]/[Cr]= 500, tempo= 15min, temperatura= 80°C, P (etileno) = 20 bar, ^b Mol de etileno convertido por mol de cromo (h⁻¹) determinado por cromatografia gasosa, ^cC_n, porcentagem de olefina com n átomos de carbono no oligômero; α-C_n, porcentagem de alceno terminal na fração C_n como determinado por CG. ^d kg de PE· mol⁻¹ Cr·h⁻¹)

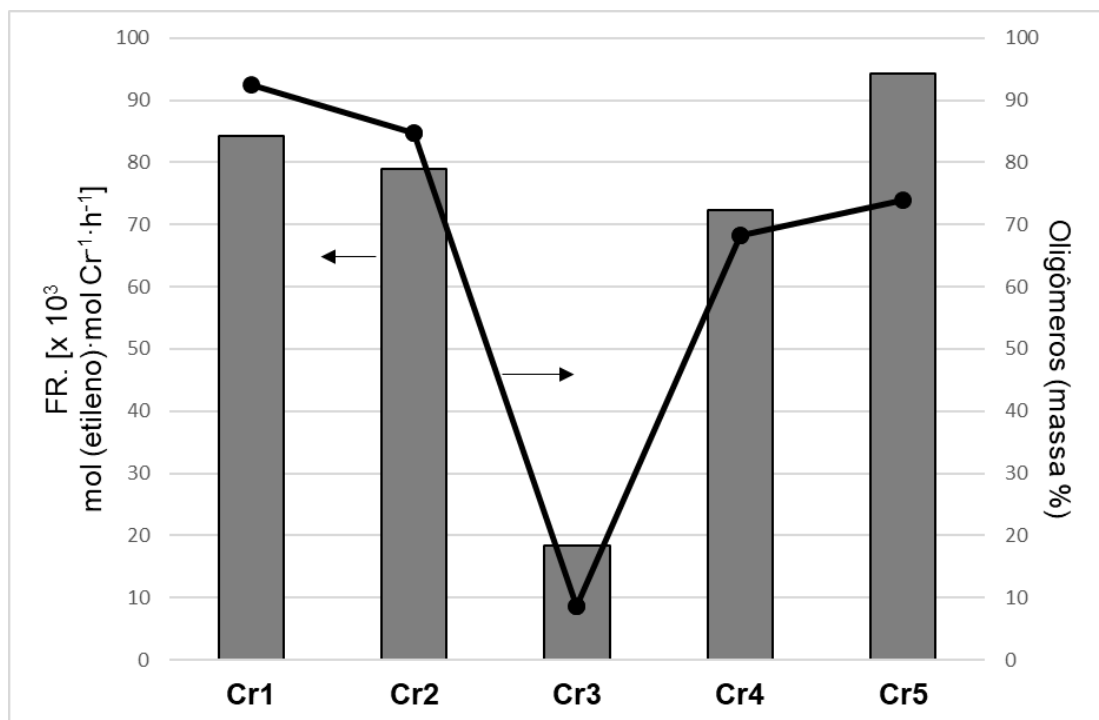


Figura 33: Dependência da frequência de rotação e massa de oligômero com os sistemas catalíticos **Cr1-Cr5/MAO** (15 min, 80 °C, 20 bar, [Al]/[Cr]=500).

Comparando os complexos **Cr1** e **Cr2**, observa-se que o aumento de um átomo de carbono entre o nitrogênio da imina e o grupo doador éter (**Cr1**) não determina uma variação significativa na atividade catalítica se considerarmos o erro de 15 %. Este resultado está em discordância àqueles observados para outras classes de complexos de Ni(II)⁴⁰, Zr(IV),⁴⁶ e Ti(IV),⁴⁷ onde nestes casos, a presença de um ligante mais estereorígido (**L2**) promove uma maior atividade. Neste contexto, não podemos descartar uma possível descoordenação do grupo doador éter durante o processo catalítico, havendo neste caso a atuação do ligante de modo bidentado onde o átomo de cromo encontra-se ligado apenas pelos grupos pirrol e imina. Para **Cr3** é mais provável que ocorra a coordenação na forma tridentada, com o enxofre coordenado ao átomo de cromo. Em relação a efeitos estéricos dos substituintes, não se observa influência no desempenho catalítico entre um substituinte metila e um substituinte fenila ligado ao átomo de oxigênio onde as atividades catalíticas apresentaram valores muito próximos.

Ao compararmos os pré-catalisadores **Cr2** e **Cr3**, a substituição do grupo doador éter pelo tioéter (**Cr3**) acarretou em uma diminuição significativa da frequência de rotação de 79.000 para 18.400 mol etileno·mol Cr⁻¹·h⁻¹, obtendo produção majoritária de polímeros (91,4 %) com atividade catalítica de 5.956 kg

de PE·mol⁻¹·Cr·h⁻¹ (entrada 3). Estes resultados ainda sugerem que a presença destes grupos determina a formação de diferentes espécies catalíticas contendo o átomo de cromo em diferentes estados de oxidação após ativação com MAO. Assim, a presença do grupo éter (OPh) promove a formação de espécies de Cr^{II}, as quais são responsáveis pela produção não seletiva de oligômeros, enquanto a presença do grupo tioéter (SPh) gera espécies cataliticamente ativas de Cr^{III}, as quais são responsáveis pela produção de polímeros. Em relação aos efeitos eletrônicos, estes resultados também podem indicar que o enxofre, sendo um átomo mais macio e polarizável, estaria aumentando a densidade eletrônica do metal, o tornando menos ácido, desfavorecendo a oligomerização. Estudos relacionados visando correlacionar o estado de oxidação do átomo de cromo com a distribuição de produtos têm sido efetuados por Eisen e colaboradores variando a razão molar [Al]/[Cr].⁴⁸

Considerando o grupo doador oxigenado e nitrogenado, a substituição de um grupo éter (**Cr1/Cr2**) por uma piridina (**Cr4/Cr5**) não exerce uma influência significativa na atividade catalítica. Como apresentado na Figura 34, os pré-catalisadores contendo os grupos -CH₂(Ph)OMe (**Cr1**) e -CH₂CH₂Py (**Cr5**), os quais geram complexos contendo ciclos de 6 membros, apresentam atividades semelhantes (compare entradas 1 e 5). De modo similar, os complexos contendo ciclo de 5 membros (**Cr2** e **Cr4**) mostram atividades de 72.400-79.000 mol etileno·mol Cr⁻¹·h⁻¹.

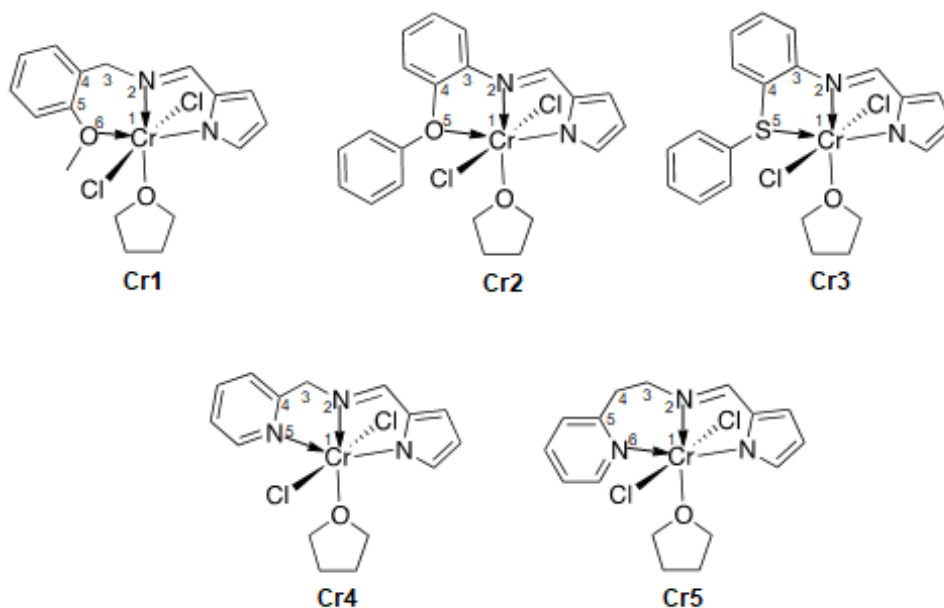


Figura 34: Tipo de ciclo formado para os Complexos **Cr1-Cr5**.

Os pré-catalisadores **Cr1**, **Cr2**, **Cr4** e **Cr5** produzem oligômeros variando de C₄ a C₁₂₊ com boa seletividade para produção de α -olefinas e massa de polímeros variando entre 7,5 a 31,8% da massa total. Como mostrado na Figura 35, as seletividades obtidas por estes pré-catalisadores são similares sugerindo que estes grupos doadores (éter e piridina) não determinam nenhuma influência substancial na distribuição dos oligômeros. Por outro lado, a presença do grupo piridina promove a formação de uma maior quantidade de polímero chegando a 31,8 % utilizando o complexo **Cr4**.

Como já mencionado anteriormente, a substituição do grupo éter por tioéter promove preferencialmente a polimerização do etileno. Neste contexto, a distribuição de produtos utilizando o sistema catalítico **Cr3**/MAO é centrada na produção do polietileno (91,4 %) e apenas por 8,6 % está relacionada à produção de oligômeros. Além disso, é importante ressaltar que dentro da fração solúvel, 63,9% corresponde a oligômeros mais pesados (C₁₂₊).

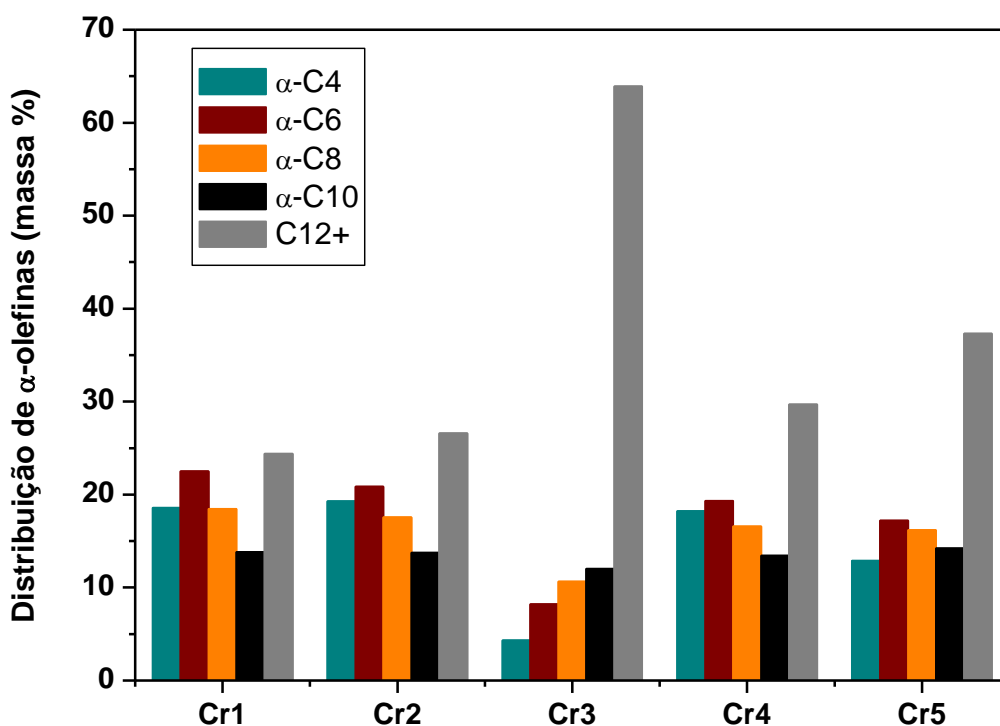


Figura 35: Influência do tipo de catalisador na distribuição dos produtos na fração líquida (15 min, [Al]/[Cr]=500, 80 °C, 20 bar).

A Figura 36 mostra um cromatograma típico obtido da reação de oligomerização do etileno empregando o sistema catalítico **Cr1/MAO** onde pode-se observar a distribuição das frações de C₄ a C₁₂₊.

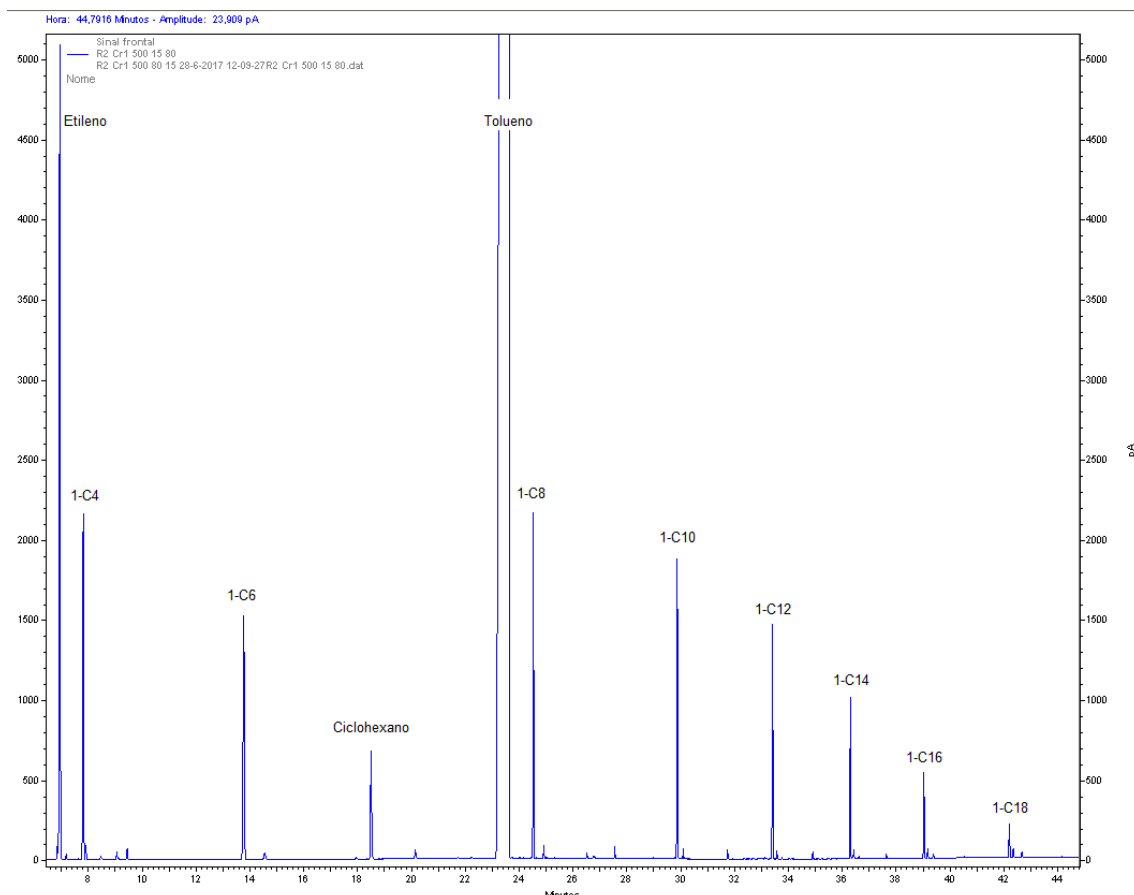


Figura 36: Cromatograma da reação de oligomerização do etileno do complexo **Cr1** (80°C, 20 bar de etileno, [Al]/[Cr] = 500, 15 min).

O efeito de diferentes ligantes imina-pirrolato no valor de K (onde k é uma variável que caracteriza o comprimento da cadeia, uma constante empiricamente determinada relacionada com a fração de monômero não reagido restante) é ilustrado na Figura 37, onde as equações das retas que permitiram a obtenção do valor de K , mostra o \log [mol%] versus o número de carbonos dos oligômeros para os complexos **Cr1-Cr5**. Particularmente para **Cr1**, **Cr2**, **Cr4** e **Cr5**, os valores de K (0,84-0,89) indicam que a distribuição se desvia do comportamento de Schulz-Flory (A distribuição de Flory-Schulz é uma distribuição de probabilidade que descreve as relações relativas de polímeros de diferentes comprimentos que ocorrem em um processo de polimerização de crescimento em etapas ideal). Nesse caso, especulamos que esses pré-catalisadores

operem por um mecanismo linear de inserção de alcenos de crescimento de cadeia (mecanismo Cossee)^{37a}. Por outro lado, os valores mais altos de K (0,98) calculado para **Cr3** sugerem que este pré-catalisador opera via um mecanismo de crescimento de cadeia diferente envolvendo a formação de metalaciclos na formação de oligômeros e inserção destes na cadeia polimérica⁴⁹.

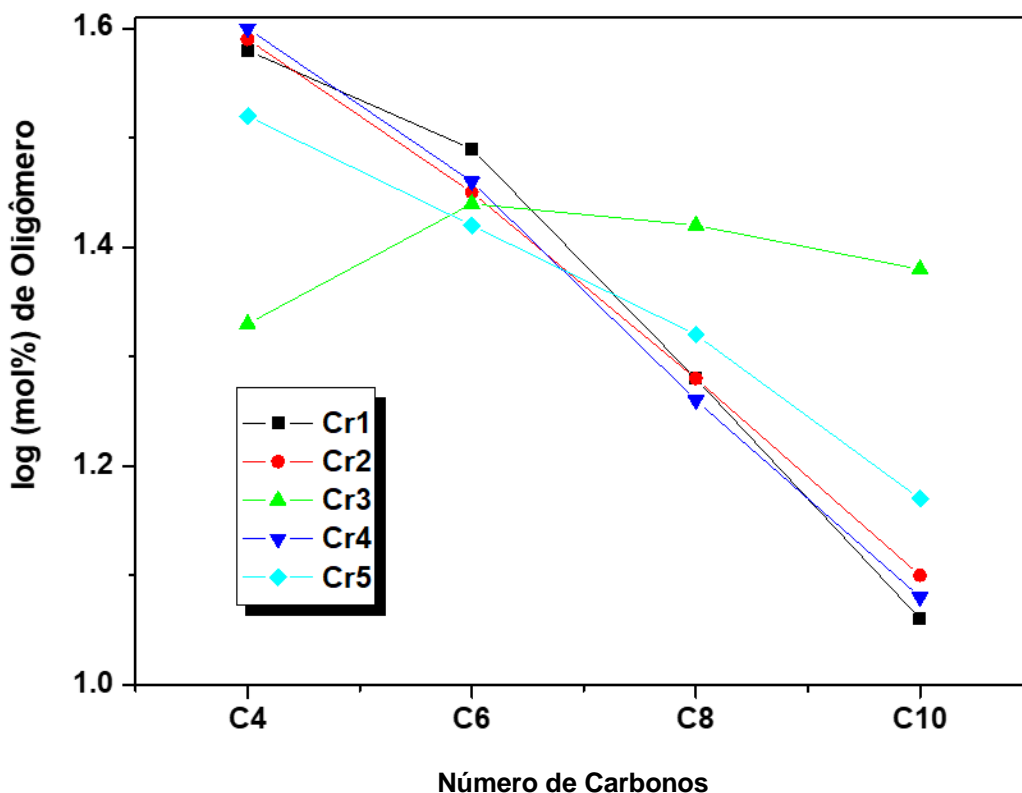


Figura 37: Gráfico representando o log(mol%) de oligômero produzido pelos sistemas catalíticos **Cr1-Cr5**/MAO versus número de carbonos (C₄-C₁₀) (80 °C, 20 bar, [Al]/[Cr] = 300).

5.3 Otimização das condições reacionais empregando Cr2/MAO

O complexo **Cr2** foi selecionado para otimização das condições reacionais. Foram realizados um estudo de razão molar onde este complexo mostrou frequências de rotação superiores quando se elevou a quantidade do co-catalisador, onde será discutido a seguir. No estudo da otimização das condições reacionais, investigou-se a influência da razão molar [Al]/[Cr], tipo de co-catalisador, efeito da temperatura, tempo de reação e efeito da pressão sobre a FR e seletividade do sistema catalítico. Os resultados são apresentados na Tabela III.

Tabela III: Otimização das condições reacionais na oligomerização do etileno utilizando o complexo **Cr2**.^a

Entr.	Cat.	Tempo (min)	[Al/Cr]	FR ^b (10 ³ ·h ⁻¹)	Distribuição de oligômeros (% massa) ^c					Olig. (%)	PE (%)	Total produto (g)
					C ₄ (α-C ₄)	C ₆ (α-C ₆)	C ₈ (α-C ₈)	C ₁₀ (α-C ₁₀)	C ₁₂₊			
6	Cr2	15	300	59,4	19,9 (99,7)	20,6 (97,2)	18,1 (96,4)	14,2 (97,3)	27,2	84,8	15,2	4,90
7	Cr2	15	500	79,0	17,8 (97,3)	19,4 (96,8)	17,4 (96,4)	14,2 (97,3)	31,2	84,8	15,2	6,51
8	Cr2	15	1000	235,3	20,2 (95,4)	25,2 (97,2)	20,5 (96,6)	15,0 (97,0)	19,1	98,2	1,8	16,77
9	Cr2	15	1500	389,8	16,7 (95,5)	19,0 (95,8)	17,6 (95,9)	14,6 (96,3)	32,1	97,7	2,3	27,94
10 ^d	Cr2	15	500	37,9	13,8 (98,9)	17,4 (97,4)	16,6 (96,3)	14,1 (99,3)	38,1	32,8	67,2	8,07
11 ^e	Cr2	15	500	51,7	14,8 (92,1)	18,0 (93,4)	17,4 (91,1)	14,6 (93,3)	35,2	92,8	7,2	3,89
12	Cr2	5	500	142,8	20,3 (94,9)	21,1 (96,2)	18,4 (95,8)	14,5 (97,1)	25,7	93,8	6,2	3,55
13	Cr2	30	500	65,0	15,8 (96,0)	20,0 (96,6)	18,5 (95,2)	14,9 (96,3)	30,8	92,7	7,3	9,83
14 ^f	Cr2	15	500	23,5	21,5 (92,8)	21,2 (94,1)	18,3 (91,7)	13,4 (94,0)	25,6	93,7	6,3	1,76

^a condições reacionais: catalisador **Cr2** = 10 μmol, tolueno = 100 mL, co-catalisador = MAO, temperatura = 80 °C, P_{etileno} = 20 bar, ^b Mol de etileno convertido por mol de cromo (h⁻¹) determinado por cromatografia gasosa, ^cC_n, porcentagem de olefina com n átomos de carbono no oligômero; α-C_n, porcentagem de alceno terminal na fração C_n como determinado por CG; ^d uso de DMAO - TMA removido do MAO como co-catalisador; ^e T = 100 °C; ^f P_{etileno} = 5 bar.

5.3.1 Efeito da razão molar [Al]/[Cr] e tipo de co-catalisador

Com o objetivo de melhorar o custo-benefício dos sistemas, estudos tem mostrado que com o aumento da razão molar ocorre o aumento da atividade catalítica, porém até certo ponto. Este efeito foi estudado por Zhang e colaboradores^{25b} em complexos de cromo, onde a razão foi variada de 300 a 2000 e observou-se o aumento na atividade catalítica até 1500, contudo ao aumentar a razão para 2000, ocorreu uma diminuição da atividade catalítica como também, uma diminuição na seletividade para α -olefinas. Este fato pode ser explicado pela provável desativação das espécies cataliticamente ativas, por uma possível competição entre o ânion gerado pelo co-catalisador e moléculas de etileno na coordenação ao centro metálico.

Estudos relacionados à influência da razão molar [Al]/[Cr] foram, então, realizados, variando a razão molar [Al]/[Cr] de 300 a 1500 (Tabela III, entradas 6-9). Como apresentado na Figura 38, os resultados mostram que a FR aumenta com o aumento da razão molar [Al]/[Cr] ($59,4 \times 10^3$ para $389,8 \times 10^3$ mol etileno·mol Cr⁻¹·h⁻¹). O aumento da quantidade do co-catalisador confere um aumento significativo no desempenho catalítico, sendo este resultado atribuído principalmente ao aumento do número de espécies catalíticas no reator. Além disso, com o aumento da quantidade de alumínio no meio reacional levou a um aumento gradual na formação de oligômeros para praticamente exclusivo quando as quantidades de MAO foram de 1000 a 1500 equivalentes (com 300 e 500 equivalentes houve formação de boa porcentagem em massa de polímeros (entradas 6 e 7). Ao aumentarmos para 1000 e 1500 (entradas 8 e 9), não houve praticamente produção de polímeros.

Quando a reação foi realizada sem presença de TMA (DMAO, onde TMA livre é removido da solução de MAO por destilação a vácuo), observou-se um decréscimo da atividade catalítica e uma maior formação de polímeros (de 15,5 para 67,2 %). Este resultado está em concordância àquele observado para o complexo de cromo similar $[\text{Cr}\{2-(\text{C}_4\text{H}_3\text{N}-2'-\text{CH}=\text{N})\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH})\text{Ph}\}(\text{THF})\text{Cl}_2]^{33}$. Neste caso, a produção majoritária de polímero utilizando o sistema catalítico **Cr2/DMAO** implica que muito provavelmente o poder redutor do DMAO não é suficiente para gerar as espécies divalentes de cromo (Cr^{II}), que é assumido

como responsável pelo processo de oligomerização não seletivo. Trabalhos recentes sobre oligomerização seletiva de etileno também destacaram que o tipo de co-catalisador pode ter uma profunda influência na seletividade da oligomerização e na atividade.⁵⁰

A Figura 38 também apresenta a relação entre a seletividade na produção de α -olefinas e a razão molar [Al]/[Cr]. Em relação a produção de α -olefinas, não se observa grande influência na seletividade das frações C₄-C₁₂₊ onde os valores permaneceram constantes. No entanto, é interessante observar, que ao aumentar a quantidade de co-catalisador para 1000 equivalentes, maiores quantidades de α -C₆ foram obtidas.

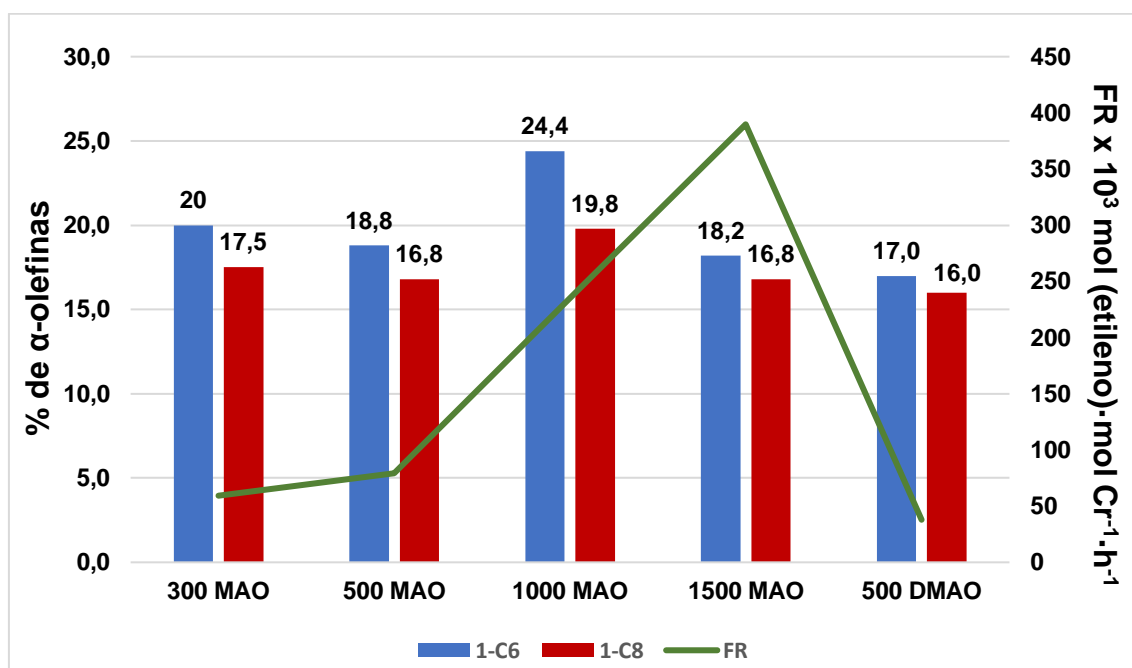


Figura 38: Influência da razão molar [Al]/[Cr] e tipo de co-catalisador na produção das frações α -C₆ e α -C₈ e a frequência de rotação utilizando o precursor catalítico **Cr2**. (15 min, 80 °C, 20 bar).

5.3.2 Efeito da temperatura

O estudo relacionado a variação de temperatura foi realizado visando avaliar a estabilidade térmica das espécies catalíticas. Quando se elevou a temperatura de reação de oligomerização de 80 °C para 100 °C, pode-se observar a diminuição da frequência de rotação (de 79 x 10³ para 51,7 x 10³ mol etileno·mol Cr⁻¹·h⁻¹), entradas 7 e 12) indicando uma decomposição parcial das espécies catalíticas ativas no reator. Estudos com complexos de cromo (III)

contendo ligantes do tipo N[^]O[^]N reportam comportamentos semelhantes, reforçando os resultados obtidos sobre o efeito da temperatura neste trabalho⁵¹. Quanto a seletividade de α -olefinas, a variação da temperatura não apresenta influência nas quantidades de α -C₈ produzidas, sendo estes valores constantes, no entanto, a temperatura de 80 °C, mostrou que maiores quantidades de α -C₆ foram produzidas, diminuindo quando a temperatura foi de 100 °C (Figura 39).

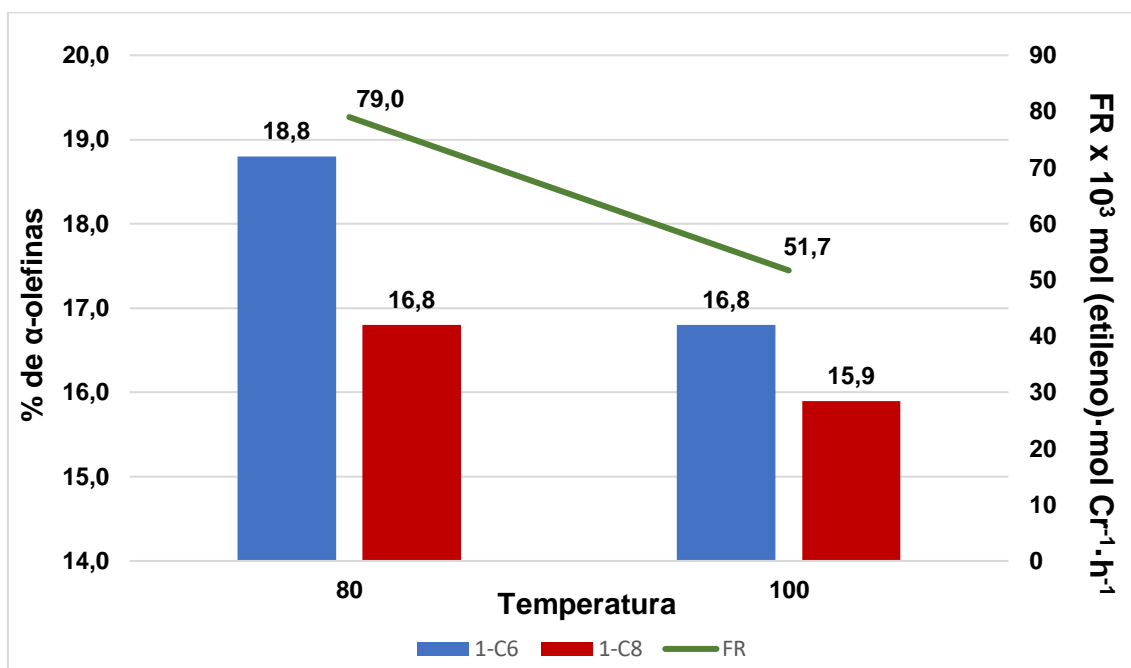


Figura 39: Influência da temperatura na produção das frações α -C₆ e α -C₈ e a frequência de rotação utilizando o sistema catalítico **Cr2**/MAO. (15 min, [Al]/[Cr]=500, 20 bar).

5.3.3 Efeito do tempo

As reações de oligomerização foram efetuadas no intervalo de 5, 15 e 30 min à 80°C visando avaliar o tempo de vida do precursor catalítico **Cr2**. Como pode ser visto na Figura 40 a relação entre o tempo de reação e a massa de oligômeros mostra que **Cr2** se mantém ativo após 30 min. Entretanto, em 30 min a massa de oligômeros corresponde à apenas 45,6 % (9,12 g) do valor previsto (19,8 g) indicando uma desativação parcial do catalisador ao longo do tempo. Através deste resultado, ainda é interessante ressaltar que em 5 minutos de reação estão sendo formados apenas 0,2g de produto sólido. Ao realizar a reação a 15 minutos observa-se a formação de 1g de produto sólido e quando o tempo de reação é de 30 minutos, ocorre a diminuição da massa de produtos

sólidos para 0,7g. Especula-se então, que provavelmente espécies cataliticamente ativas de Cr^{III} estejam desativando ao passo que, espécies ativas de Cr^{II} ainda permaneçam ativas. De modo geral, não se observa uma influência significativa do tempo de reação na distribuição de produtos na fração solúvel e seletividade relacionado à produção de α -olefinas. As pequenas variações na produção de C_4 e C_{12+} estão dentro do erro experimental e desta forma não podem ser interpretadas como sendo um efeito do tempo de reação.

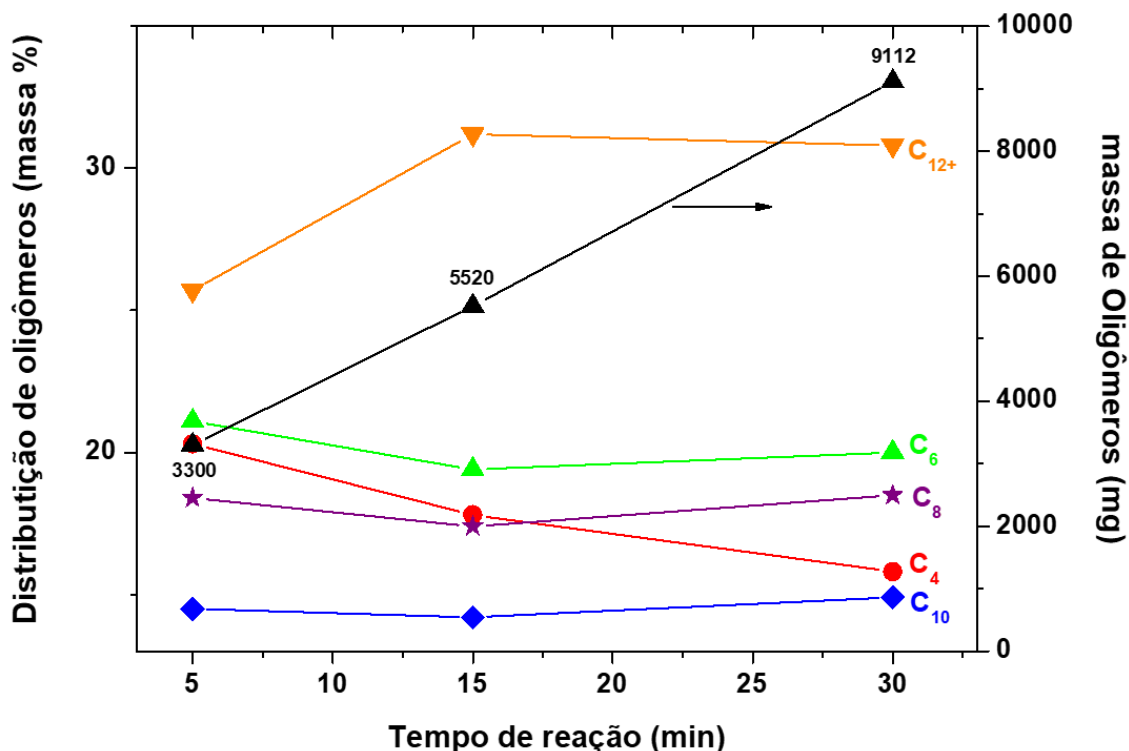


Figura 40: Influência do tempo de reação na distribuição de produtos e massa de oligômeros na fração líquida utilizando o sistema catalítico **Cr₂/MAO**. ([Al]/[Cr]=500, 80 °C, 20 bar). ([Al]/[Cr]=500, 80 °C, 20 bar).

5.3.4 Efeito da Pressão

A influência da pressão de reação foi estudada a 5 e 20 bar. Um aumento da pressão acarretou no aumento da atividade catalítica que se elevou de $23,5 \times 10^3$ para 79×10^3 mol etileno·mol $\text{Cr}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ (entradas 7 e 15). Estes resultados, em relação às atividades catalíticas, são reforçados por estudos com complexos de cromo (III) contendo mesmos heteroátomos, com comportamentos semelhantes^{25b}. Este fato pode estar associado com o aumento da concentração de etileno disponível para coordenar ao centro metálico, ou seja, com o aumento da pressão, leva a um aumento da solubilidade de etileno na solução. Os estudos

variando a pressão de reação mostram que este parâmetro não influencia a seletividade na produção de α -olefinas, mostrando que estes valores permaneceram constantes (Figura 41).

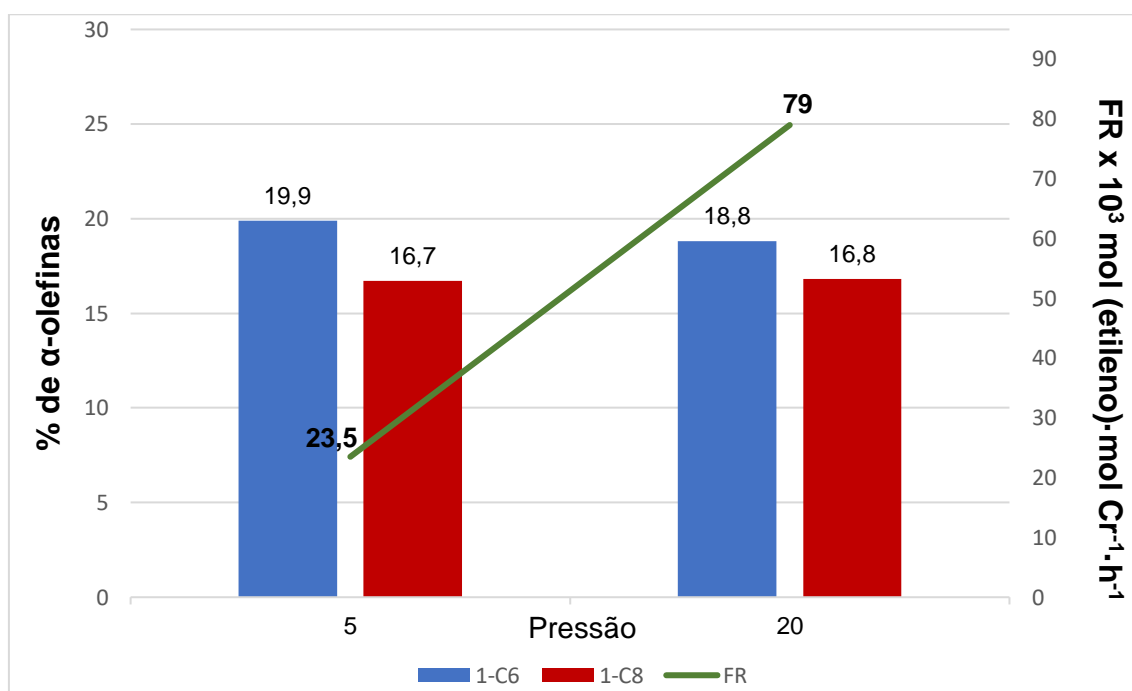


Figura 41: Produção de α -C₆, α -C₈ e a Frequência de rotação variando a pressão de reação para o complexo Cr₂.

5.4 Caracterização por DSC, RMN ¹H e ¹³C{¹H} dos polímeros obtidos nas reações de oligomerização do etileno empregando os sistemas Cr1-Cr5/MAO

A análise de DSC, ou Calorimetria Exploratória Diferencial, é empregada para medir a diferença de energia entre uma amostra e um material de referência em função de um programa de aquecimento e resfriamento com a atmosfera controlada.

Muito útil para determinar temperatura de fusão (T_m) e temperatura de cristalização (T_c) dos polímeros. Os eventos térmicos que causam mudanças nas curvas de DSC são especificados como de transições de 1ª e 2ª ordens, onde para este estudos, as transições de 1ª ordem são de interesse por apresentarem as variações de entalpias endotérmica que nos dão valores de T_m , e exotérmica que nos fornecem dados de cristalização, estes, muito importantes para classificar tipos e propriedades de materiais poliméricos.⁵²

A T_m está relacionada com quebras de ligações secundárias, proporcionando um aumento da mobilidade das cadeias poliméricas, a fusão é uma característica de polímeros semi-cristalinos, ocorrendo em uma certa faixa de temperatura, ou seja, o ponto de fusão do polímero, é a temperatura onde a cristalinidade desaparece por completo.

O grau de cristalinidade (X_c) depende do quão regular for a estrutura da cadeia polimérica e de sua massa molar, sendo que, as unidades estruturais que não são cristalizáveis, se introduzidas na cadeia, podem gerar redução no grau de cristalinidade.⁵³

Portanto, os produtos sólidos obtidos pelos sistemas catalíticos de **Cr/MAO**, foram analisados por DSC com o intuito de obter os valores de T_m e X_c e esses dados se encontram na Tabela IV.

Pode-se observar que as reações de oligomerização dos sistemas **Cr1-Cr5/MAO** proporcionam polímeros com T_m na faixa de 59,6-125,7 °C e X_c na faixa de 0,4-50%, onde estes valores não caracterizam formação de polietileno de alto peso molecular (valores de T_m entre 130-140 °C e X_c 75-95%).⁵³

Os resultados do DSC apresentaram mais de uma T_m como mostra a Figura 42, caracterizando uma mistura de produtos sólidos de baixa massa molecular (ver em anexos demais curvas de DSC).

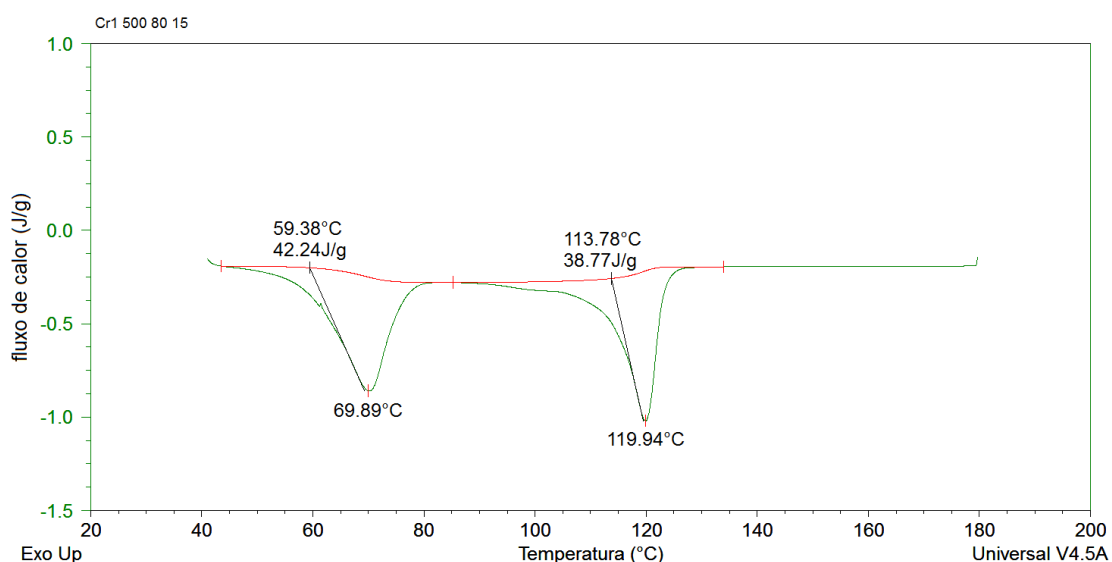


Figura 42: Curva de DSC correspondente ao PE produzido por **Cr1/MAO** nas condições $[Al]/[Cr] = 500$, 80 °C, 15 min.

Tabela IV: Resultados das análises DSC dos PE obtidos pelos pré-catalisadores **Cr1-Cr5**.

Entr.	Cat	[Al]/[Cr]	T _m (°C) (1º pico)	X _c (%) ^a (1º pico)	T _m (°C) (2º pico)	X _c (%) ^a (2º pico)	T _m (°C) (3º pico)	X _c (%) ^a (3º pico)	T _m (°C) (4º pico)	X _c (%) ^a (4º pico)
15	Cr1	500	69,8	14,7	119,7	13,5	-	-	-	-
16	Cr2	500	125,7	40,3	-	-	-	-	-	-
17	Cr3	500	102,5	44,5	118,3	1	-	-	-	-
18	Cr4	500	102,5	34,4	118,3	2,2	-	-	-	-
19	Cr5	500	65,3	32,3	96,8	0,4	-	-	-	-
20	Cr2	300	59,6	3,4	100	1,8	112	1,5	117,1	1,5
21	Cr2	1000	69,6	7,7	120,8	12,3	-	-	-	-
22	Cr2	1500	74,7	6,8	103,2	4	120,1	4	-	-
23 ^b	Cr2	500	72,3	3,8	104,5	8,5	121,6	8,1	-	-
24 ^c	Cr2	500	65,7	43,5	119,1	7,7	-	-	-	-
25 ^d	Cr2	500	101,2	1,5	111,6	2,7	117,5	1,7	-	-
26 ^e	Cr2	500	72,5	38,5	121,6	20	-	-	-	-
27 ^f	Cr2	500	124,5	50	-	-	-	-	-	-

^a X_c = ΔH_f/ΔH_{f°} x 100, ΔH_{f°} = 286,6 J/g; tempo = 15min, T = 80 °C; ^b tempo = 5 min; ^c tempo = 30 min; ^d TMA-distilado do MAO como co-catalisador (DMAO), ^e T = 100 °C; ^f P_{etileno}=5 bar.

No entanto ao realizar a reação com razão molar de 500 equivalentes de co-catalisador a 80 °C e 15 minutos de reação, o produto sólido do complexo **Cr2**, apresentou uma única T_m de 125,7 °C e X_c de 40,3%, e quando este complexo foi empregado na reação a baixa pressão (5 bar), o produto sólido apresentou T_m de 124,5 °C e X_c de 50%, sugerindo a formação de produto de cadeia linear.

As análises de RMN ^1H e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ foram realizadas com o objetivo de se investigar possíveis ramificações ao longo da cadeia polimérica. Os sistemas **Cr1/MAO** e **Cr5/MAO** foram utilizados.

A Figura 43 mostra o espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do produto sólido obtido por **Cr1/MAO** (ver em anexos espectros referentes às análises para **Cr5/MAO**) nas condições da entrada 1, Tabela II ($[\text{Al}]/[\text{Cr}]=500$, 80 °C, 15 min, 20 bar, 10 μmol , tolueno, $T_m=69,89$ e 119,94 °C e $X_c=14,7$ e 13,5%). É possível observar a ausência de picos em torno de 38 a 40 ppm referentes às ramificações (carbono terciário) na cadeia (vide Figura 44 do espectro expandido).

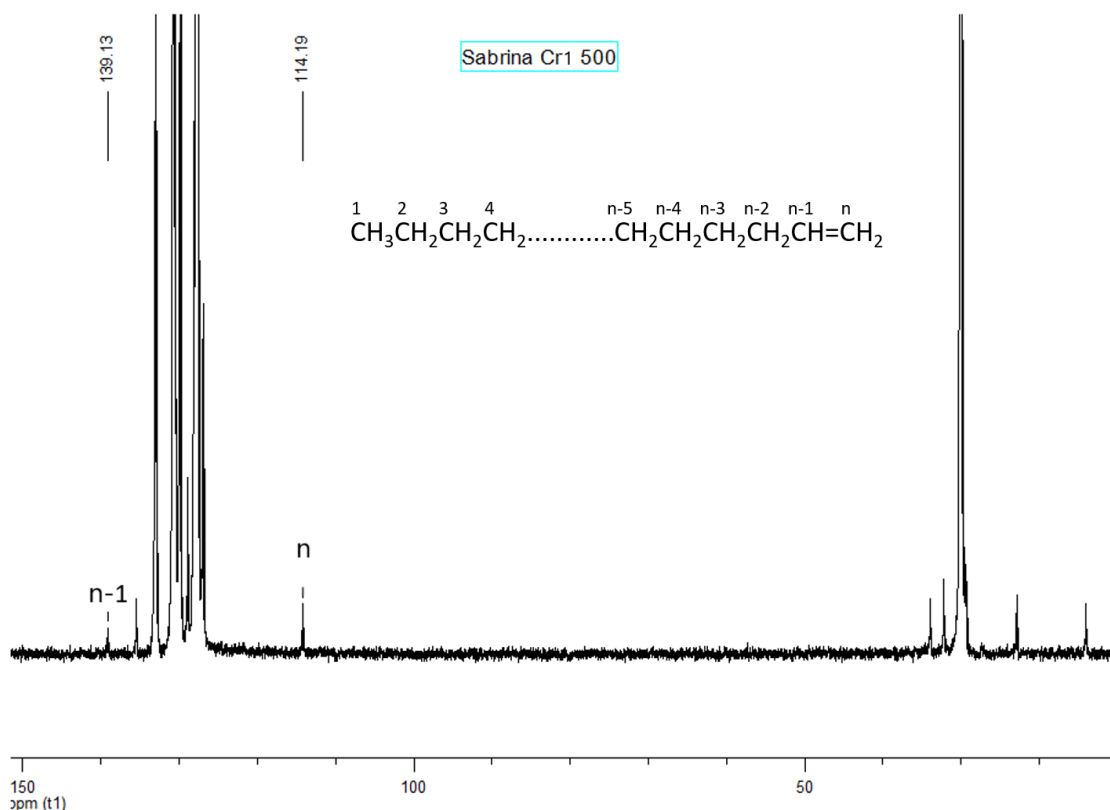


Figura 43: Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125 MHz, o-diclorobenzeno e benzeno- d_6 (20% v/v), 120 °C) correspondente ao produto sólido obtido pelo complexo **Cr1**.

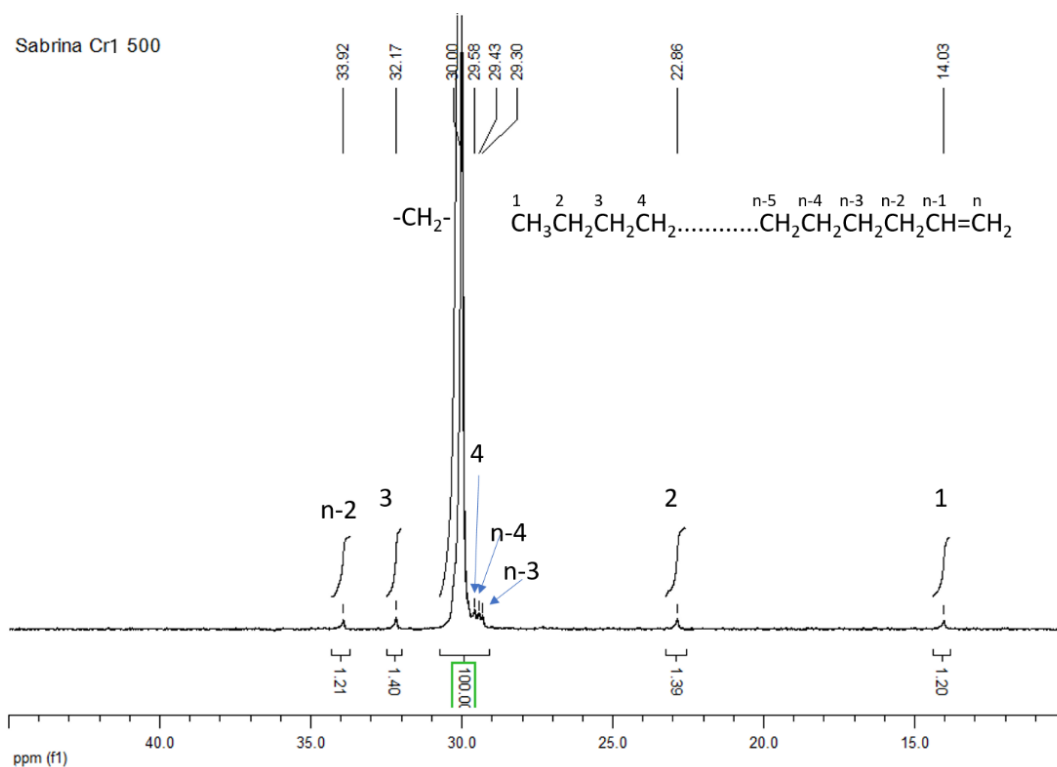


Figura 44: Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125 MHz, *o*-diclorobenzeno e benzeno- d_6 (20% v/v), 120 °C) correspondente ao produto sólido obtido pelo complexo **Cr1** (expandido).

O sinal intenso observado em 30 ppm é referente aos carbonos metilênicos (n unidades de $-\text{CH}_2-$). Os carbonos terminais são observados em 14,03 ppm (C1), 22,86 ppm (C2), 32,17 ppm (C3) e 29,58 ppm (C4), além de ser possível observar os carbonos próximos a terminação vinílica em 33,92 ppm (C $n-2$), 29,30 ppm (C $n-3$) e em 29,43 ppm (C $n-4$).

Analisando a Figura 45, que contém o espectro de RMN ^1H do oligopolietileno obtido pelo complexo **Cr1**, podem ser observados multipletos referentes aos hidrogênios relativos a terminação vinil em 4,88 ppm ($=\text{CH}_2$) e em 5,72 ppm ($=\text{CH}$). O sinal em 1,95 ppm é referente aos hidrogênios próximos à dupla ligação do grupamento vinil ($\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$). A metila terminal é observada em 0,81 ppm (CH_3-), enquanto o intenso sinal em 1,25 ppm é referente aos hidrogênios metilênicos centrais (n unidades de $-\text{CH}_2-$).

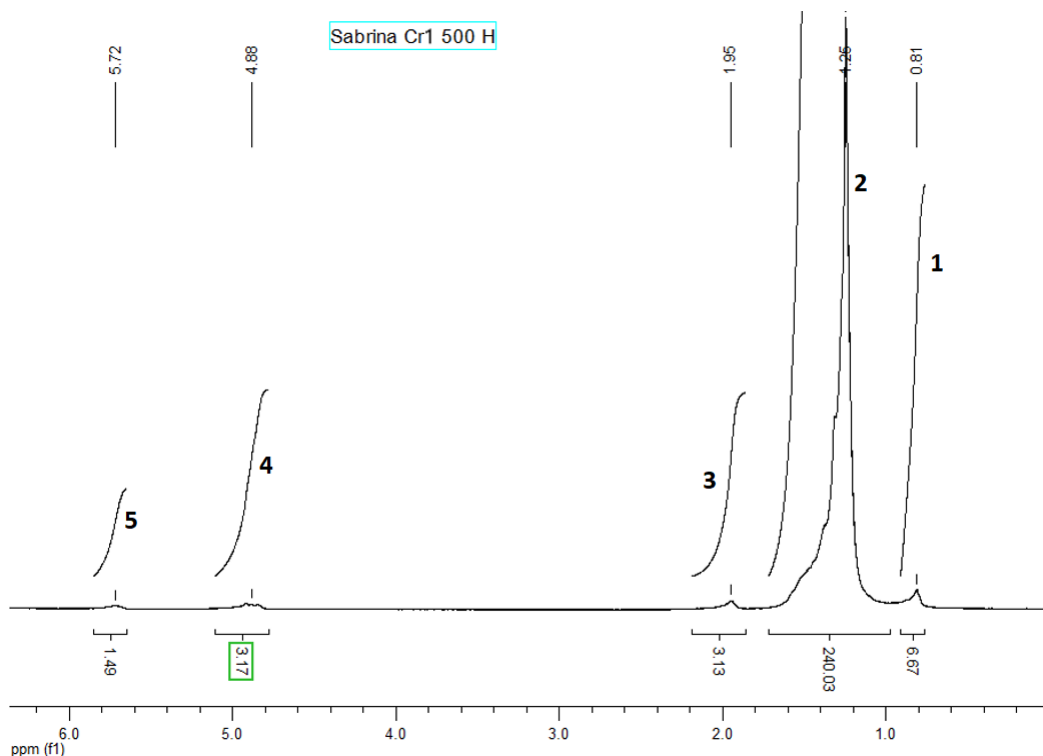


Figura 45: Espectro de RMN ^1H (500 MHz, o-diclorobenzeno e benzeno- d_6 (20% v/v), 120 °C) correspondente ao produto sólido obtido pelo complexo **Cr1**.

O cálculo da peso molecular numérico médio (M_n) pode ser feito a partir do RMN ^1H ou $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. Calculando a partir do primeiro, a massa molecular pode ser obtida através da média das integrais, que corresponde a um próton da α -olefina:⁵⁴

$$I_{(\text{H}\alpha\text{-olefina})} = (I_3/2 + I_4/2 + I_5)/3 = (3,13/2 + 3,17/2 + 1,49)/3 = 1,546$$

A integral que resulta no total de H é obtida a partir da integral do pico principal de prótons (I_2) e dos oitos hidrogênios que estão separados a partir desse pico, correspondentes às ressonâncias 1, 3, 4 e 5:

$$I_{\text{TotalH}} = I_2 + 8 I_{(\text{H}\alpha\text{-olefina})} = 240 + (8 \times 1,546) = 252,368$$

O número total de prótons na α -olefina é representado por $I_{\text{TotalH}}/I_{(\text{H}\alpha\text{-olefina})}$. Obtém-se a massa molecular da α -olefina através do produto do número de CH_2 presentes e a massa de CH_2 (14 g). Considerando que são 2H em cada CH_2 , o número de prótons deve ser dividido por 2 para obter o número de unidades metilênicas presentes. Desta maneira, M_n é:

$$M_n = [(I_{\text{TotalH}}/I_{(\text{H}\alpha\text{-olefina})})/2] \times 14 = [(252,368/1,546)/2] \times 14 = 1.142,67 \text{ Da}$$

Sendo assim, o resultado confere que este produto sólido se trata de um oligopolietileno de cadeia linear contendo terminações vinil, ou seja, essencialmente α -olefinas. Este resultado está de acordo com estudos contendo ligantes similares já mencionados neste trabalho.³³

6 Conclusão

No presente trabalho, cinco complexos de Cromo (III) contendo ligantes imina-pirrolato funcionalizados com grupos éter, tioéter e piridina foram sintetizados e caracterizados em bons rendimentos.

Nas reações de oligomerização do etileno, os complexos **Cr1-Cr5**, em presença de metilaluminoxano, mostraram-se ativos na oligo/polimerização do etileno, onde o sistema **Cr3/MAO** apresentou produção majoritária de polietileno obtendo 91,4% de polímeros em relação a massa total de produtos. Estes resultados sugerem que a presença destes grupos (éter/tioéter/piridina) nos ligantes, determina a formação de diferentes espécies catalíticas e que para **Cr3** podem estar levando a formação de espécies ativas de Cr^{III}. **Cr2**, por outro lado, mostrou-se ativo para produção de oligômeros com produção quase exclusiva destes e alta seletividade para α -olefinas leves, sendo **Cr2** empregado nas reações de otimização variando razão molar, tempo, temperatura e pressão.

Para **Cr2**, os resultados mostram que a FR aumenta com o aumento da razão molar [Al]/[Cr] ($59,4 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$ para $389,8 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$), sendo este resultado atribuído principalmente ao aumento do número de espécies catalíticas no reator. Quanto a seletividade para produção de α -olefinas, não se observa grande influência na seletividade das frações C₄-C₁₂₊ obtidas. No entanto, foi observado que a utilização de 1000 equivalentes de co-catalisador levou a produção de maiores quantidades de α -C₆. O estudo da variação da temperatura (80 e 100 °C) deste complexo, mostrou que, ao aumentar a temperatura de reação, **Cr2** apresentou diminuição da atividade catalítica, mas ainda assim, um valor indicando boa estabilidade térmica. A influência do tempo de reação mostrou indicativo de desativação parcial do catalisador ao longo do tempo não influenciando significativamente a seletividade na produção de α -olefinas. Enfim, ao diminuir a concentração de etileno no meio reacional, foi observado diminuição da atividade catalítica sem influência na seletividade das frações obtidas.

As análises de DSC, RMN ¹H e RMN ¹³C{¹H} mostraram que os produtos sólidos obtidos pelo sistema **Cr1 e Cr5/MAO** demonstram formação de oligopolietileno.

7 Bibliografia

1 Tang, S., Liu, Z., Yan, X., Li, N., Cheng, R., He, X., Liu, B. Kinetic studies on the pyrrole-Cr-based Chevron-Phillips ethylene trimerization catalyst system. *Applied Catalysis A.: General.* jul, **2014**, *481*, p. 39-48.

2 Wang, D., Liu, S., Zeng, Y., Sun, W-H., Redshaw, C. 2-Benzimidazolyl-N-phenylquinoline-8-carboxamide Chromium (III) Trichlorides: Synthesis and Application for Ethylene Oligomerization and Polymerization. *Organometallics*, **2011**, *30*, p. 3001-3009.

3 (a) Mcguinness D. S., Olefin Oligomerization via Metallacycles: Dimerization, Trimerization, Tetramerization, and Beyond, *Chem. Rev.* 2011, *111*, 2321–2341 (b) Agapie, T. Selective ethylene oligomerization: Recent advances in chromium catalysis and mechanistic investigations. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 861–880. (c) Dixon, J.T., Green, M.J., Hess, F.M., Morgan, D.H. Advances in selective ethylene trimerization – a critical overview. *Journal of Organometallic Chemistry*, **2004**, *689*, p. 3641-3668 (d) Van Leeuwen, P.W.N.M., Clément, N.D., Tschan, M.J.L. New processes for the selective production of 1-octene. *Coordination Chemistry Reviews*, *255*, p. 1499-1517, 2011. (e) Belov, G. P. Tetramerization of ethylene to octene-1 (a review). *Petroleum Chemistry* **2012**, *52*, 139-154. (f) Wass, D. F. Chromium-catalysed ethene trimerisation and tetramerisation—breaking the rules in olefin oligomerisation. *Dalton Trans.* **2007**, *816*.

4 (a) W. K. Reagen, (Phillips Petroleum Company). EP 0417477,1991. (b) R. D. Knudsen; B. E. Kreischer; R. G. Abbott; S. D. Bridges; E. J. Baralt, U.S. Patent 7 384 886, **2008**.

5 (a) Bollmann A., Blann K., Dixon J. T., Hess F. M., Killian E., Maumela H., Mcguinness D. S., Morgan D. H., Neveling A., Otto S., Overett M., Slawin A. M; Z., Wasserscheid P., Kuhlmann S. Ethylene Tetramerization: A New Route to Produce 1-Octene in Exceptionally High Selectivities, *J. AM. CHEM. SOC.* **2004**, *126*, 14712-14713.

6 Forestière, A., Olivier-Bourbigou, H., Saussine, L. Oligomerization of Monoolefins by Homogeneous Catalysts. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, **2009**, 64, n. 6, p. 649-667.

7 Skupinska, J.; Oligomerization of α -olefins to higher oligomers; *Chem. Rev.* **1991**, 91, 613.

8 Benvenuto, M. A. *Industrial Chemistry: For Advanced Students* (Edt.) Walter de Gruyter GmbH & Co KG, **2015**, p 20.

9 McGuinness, D. S.; Wasserscheid, P.; Keim, W.; Morgan, D.; Dixon, J. T. Ethylene trimerization with mixed-donor ligand (N, P, S) chromium complexes: effect of ligand structure on activity and selectivity. *Organometallics*. **2005**, 24, 552-556.

10 Freeman, J. W.; Buster, J. L.; Knudsen, R. D. U.S. Patent 5,856,257 (Phillips Petroleum Company), January 5, **1999**.

11 McGuinness, D. S.; Wasserscheid, P.; Keim, W.; Dixon, J. T.; Grove, J. J. C.; Hu, C.; Englert, U. Novel Cr-PNP complexes as catalysts for the trimerisation of ethylene. *Chem. Commun.* **2003**, 334-335.

12 Carter A., Cohen S. A., Cooley N. A., Murphy A., Scutt J., Wass D. F., High Activity Ethylene Trimerisation Catalysts Based on Diphosphine Ligands. *Chem. Commun.*, **2002**, 858–859. (b) Kwon D-H., Fuller III J. T., Kilgore U. J., Sydora O. L., Bichof S. M., Ess D. H., Computational transition-state design provides experimentally Verified Cr (P,N) catalysts for control of ethylene trimerization and tetramerization. *ACS Catal.* **2018**, 8, 2, 1138-1142.

13 Härzschel, S.; Kühn, F. E.; Wöhl, A.; Müller, W.; Al-Hazmi, M. H.; Alqahtani, A. M.; Müller, B. H.; Peulecke, N.; Rosenthal, U. Comparative Study Of New Chromium-Based Catalysts for the Selective Tri- and Tetramerization of Ethylene. *Catal. Sci. Technol.*, **2015**, 5, 1678-1682.

14 (a) Ziegler, K.; Holzkamp, E.; Breil, H.; Martin, H.; *Angew. Chem.* 1955, 67, 541. (b) Natta, G.; *J. Polym. Sci.* **1955**, 16, 143.

15 (a) Keim, W. Oligomerization of Ethylene to α -Olefins: Discovery and Development of the Shell Higher Olefin Process (SHOP). *Angew. Chem.* 2013, 52: 12492–12496. (b) Bryan, R.; Harold, W.; "The SHOP process: An example of industrial creativity". *J. Chem.* **1988**, 65 (7): 605.

16 Kuhn P., Semeril D., Matt D., Chetcutib M. J., Lutz P., Structure–reactivity relationships in SHOP-type complexes: tunable catalysts for the oligomerisation and polymerisation of ethylene. *Dalton Trans.*, **2007**, p. 515-528.

17 Lappin, G.R.; Nemeč, L.H.; Sauer, J.D.; Wagner, J.D. Higher Olefins; Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology; Wiley & Sons, Inc.: New York, NY, USA, **2000**; 17, pp. 709–728.

18 Commereuc, D.; Chauvin, Y.; Gaillard, J.; Leonard, J.; Andrews, J. Hydrocarbon Process. **1984**, 63, 118. (b) Chauvin, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 3741.

19 Yang, Y., Liu, Z., Cheng, R., He, X., Liu, B. Mechanistic DFT Study on Ethylene Trimerization of Chromium Catalysts Supported by a Versatile Pyrrole Ligand System. *Organometallics*, **2014**, 33, p. 2599-2607.

20 Jabri, A.; Mason, C. B.; Sim, Y.; Gambarotta, S.; Burchell, T. J.; Duchateau, R. Isolation of Single-Component Trimerization and Polymerization Chromium Catalysts: The Role of the Metal Oxidation State. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2008, 47, 9717-9721. (b) Vidyaratne, I.; Nikiforov, G. B.; Gorelsky, S. I.; Gambarotta, S.; Duchateau, R.; Korobkov, I. Isolation of a Self-Activating Ethylene Trimerization Catalyst. *Angew. Chem.*, **2009**, 6552.

21 Wass, D.F. Chromium-catalysed ethene trimerisation and tetramerisation – breaking the rules in olefin oligomerization. *Dalton Transactions.* **2007**, P. 816-819.

22 (a) Zhang, W., Sun, W., Zhang, S., Hou, J., Wedeking, K., Schultz, S., Fröhlich, R., Song, H. Synthesis, Characterization, and Ethylene Oligomerization and Polymerization of [2,6-Bis(2-benzimidazolyl)pyridyl] chromium chlorides. *Organometallics*, **2006**, 25, p. 1961-1969. (b) Albahily, K., Gambarotta, S.,

Duchateau, R. Ethylene oligomerization promoted by a silylated-SNS Chromium System. *Organometallics*, **2011**, *30*, p. 4655-4664.

23 (a) Overett, M. J.; Blann, K.; Bollmann, A.; Dixon, J. T.; Haasbroek, D.; Killian, E.; Maumela, H.; Mcguinness, D. S.; Morgan, D. H. Mechanistic Investigations of the Ethylene Tetramerization Reaction, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10723. (b) Albahily, K., Shaikh, Y., Ahmed, Z., Korobkov, I., Gambarotta, S, Duchateau, R. Isolation of a Self-Activating Ethylene Trimerization Catalyst of a Cr-SNS system. *Organometallics*, **2011**, *30*, p. 4159-4164.

24 (a) Blann, K.; Bollmann, A.; Dixon, J. T.; Neveling, A.; Morgan, D. H.; Maumela, H.; Killian, E.; Hess, F.; Otto, S.; Pepler, L.; Mahomed, H.; Overett, M. WO Patent 04056479A1 (Sasol Technology), **2004**. (b) Mcguinness, D. S.; Wasserscheid, P.; Keim, W.; Morgan, D. H.; Dixon, J. T.; Bollmann, A.; Maumela, H.; Hess, F.; Englert, U. First Cr(III)-SNS Complexes and Their Use as Highly Efficient Catalysts for the Trimerization of Ethylene to 1-Hexene. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 5272-5273.

25 (a) Tomov, A. K.; Chirinos, J.J.; Long, R. J.; Gibson, V. C.; Elsegood, M. R. J.; An Unprecedented α -Olefin Distribution Arising from a Homogeneous Ethylene Oligomerization Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**. *128*, 7704. (b) Zhang, S.; Jie, S.; Shi, Q.; Sun, W.; Chromium(III) complexes bearing 2-imino-1,10-phenanthrolines: Synthesis, molecular structures and ethylene oligomerization and polymerization, *J. Mol. Catal.* **2007**, *276*, 174. (c) Gao, R., Liang, T., Wang, F., Sun, W-H. Chromium (III) complexes bearing 2-benzoxazolyl-6-arylimino-pyridines: Synthesis and their ethylene reactivity. *Journal of Organometallic Chemistry*, **2009**, *694*, p. 3701-3707,.

26 (a) Ackerman, L. J.; Bei, X.; Boussie, T. R.; Diamond, G. M.; Hall, K. A.; Lapointe, A. M.; Longmire, J. M.; Murphy, V. J.; Sun, P.; Verdugo, D.; Schofer, S.; Dias, E.; Mcconville, D. H.; Li, R. T.; Walzer, J.; Rix, F.; Kuchta, M. Wo Patent 2006/096881 (Exxon-Mobil), **2006**. (b) Ackerman, L. J.; Diamond, G. M.; Hall, K. A.; Longmire, J. M.; Murphy, V. J.; Verdugo, D. WO Patent 2008/085659 (Exxon-Mobil), **2008**. (c) Ackerman, L. J.; Diamond, G. M.; Hall, K. A.; Longmire, J. M.; Murphy, V. J.; Verdugo, D. WO Patent 2008/085658 (Exxon-Mobil), **2008**.

27 (a) Liu, S., Pattacini, R., Braunstein, P. Reactions between an Ethylene Oligomerization Chromium (III) Precatalyst and Aluminum-Based Activators: Alkyl and Cationic Complexes with a Tridentate NPN Ligand. *Organometallics*, **2011**, *30*, p. 3549-3558. (b) Tomov, A. K.; Chirinos, J. J.; Jones, D. J.; Long, R. J.; Gibson, V. C. Experimental Evidence for Large Ring Metallacycle Intermediates in Polyethylene Chain Growth Using Homogeneous Chromium Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10166-10167. (c) Tomov, A. K.; Gibson, V. C.; Britovsek, G. J. P.; Long, R. J.; Van Meurs, M.; Jones, D. J.; Tellmann, K. P.; Chirinos, J. J. Distinguishing Chain Growth Mechanisms in Metal-catalyzed Olefin Oligomerization and Polymerization Systems: C₂H₄/C₂D₄ Co-oligomerization/Polymerization Experiments Using Chromium, Iron, and Cobalt Catalysts. *Organometallics* **2009**, *28*, 7033-7040.

28 (a) Gates, D. P., Svejda, S. A., Onate, E., Killian, C. M., Johnson L. K., Brookhart, M., *Macromolecules*, **2000**, *33*, 2320. (b) Small, B. L., Brookhart M., Bennett, A. M. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 4049. (c) Younkin, T. R., Connor, E. F., Henderson, J. I., Friedrich, S. K., Grubbs R. H., Bansleben, D. A., *Science*, **2000**, *287*, 460. (d) Matsui, S., Mitani, M., Saito, J., Tohi, Y., Makio, H., Matsukawa, N., Takagi, Y., Tsuru, K., Nitabar, M., Nakano, T., Tanaka, H., Kashiwa N., Fujita, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 6847.

29 Gibson V. C., Newton C., Redshaw C., Solan G. A., White A. J. P., Williams D. J. Chromium complexes bearing pyrrolide-imine N, N-chelate ligands: synthesis, structures and ethylene polymerisation behaviour. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 2002, 4017-4023.

30 Kulangara S. V., Haveman D., Vidjayacoumar B., Korobkov I., Gambarotta S., Duchateau R. Effect of Cocatalysts and Solvent on Selective Ethylene Oligomerization. *Organometallics*, **2015**, *34*, 1203

31 Ferreira Jr, J. Catalisadores de cromo contendo ligantes do tipo imina-tiofeno aplicados a produção de α -olefinas lineares. 2014. 96f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.

32 Hao Z., Xu B., Gao W., Han Y., Zeng G., Zhang J., Li G. Chromium Complexes with N,N,N-Tridentate Quinolinyl Anilido-Imine Ligand: Synthesis,

Characterization, and Catalysis in Ethylene Polymerization. *Organometallics*, **2015**, *34* (12), pp 2783–2790

33 Pinheiro, A.C.; Roisnel, T.; Kirillov, E.; Carpentier, J-F.; Casagrande, O.L.Jr. Ethylene oligomerization promoted by chromium complexes bearing pyrrolide–imine–amine/ether tridentate ligands. *Dalton Trans.*, **2015**, *44*, 16073-16080.

34 Huang C., Solan S. Du, G. A., Sun Y., Sun W.-H. From polyethylene waxes to HDPE using an α,α' -bis(arylimino)-2,3:5,6-bis(pentamethylene)pyridyl-chromium(III) chloride pre-catalyst in ethylene polymerisation. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 6948–6957.

35 Huang, C.; Zhang, Y.; Solan, G.; Ma, Y.; Hu, X.; Sun, Y.; Sun, W. Vinyl-polyethylene waxes with narrow dispersity using a thermally robust bis(imino)trihydroquinolyl-chromium catalyst. *European Journal of Inorganic Chemistry*. **2017**.

36 Bluhm, M. E.; Walter, O.; Döring, M. Chromium imine and amine complexes as homogeneous catalysts for the trimerisation and polymerisation of ethylene. *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 713-721.

37 (a) Cossee, P. Ziegler-Natta catalysis I. Mechanism of polymerization of α -olefins with Ziegler-Natta catalysts. *J. Catal.* **1964**, *3*, 80.

38 (a) Monillas, W. H.; Young, J. F.; Yap, G. P. A.; Theopold, K. H. A well-defined model system for the chromium-catalyzed selective oligomerization of ethylene. *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 9198-9210. (b) Agapie, T., Labinger, J.A., Bercaw, J.E. Mechanistic Studies of Olefin and Alkyne Trimerization with Chromium Catalysts: Deuterium Labeling and Studies of Regiochemistry using a model Chromacyclopentane Complex. *Journal of the American Chemical Society*, **2007**, *129*, p. 14281-14295.

39 (a) Manyic, R. M.; Walker, W. E.; Wilson, T. P. A soluble chromium-based catalyst for ethylene trimerization and polymerization. *J. Catal.* **1977**, *47*, 197-209. (b) Briggs, J.R. The selective trimerization of ethylene to hex-1-ene. *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1989**, *II*, 674-675.

40 Pinheiro, A.C.; Virgili, A.H.; Roisnel, T.; Kirillov, E.; Carpentier, J.-F.; Casagrande, O.L.Jr. Ni(II) Complexes Bearing Pyrrolide-Imine Ligands with Pendant O and S-donor Groups: Synthesis, Structural Characterization and use in Ethylene Oligomerization. *RSC Adv.*, **2015**, 5, p. 91524-91531.

41 Bas de Bruin, Reinout J. N. A. M. Kicken, Nicolaas F. A. Suos, Maurice P. J. Donners, Carolien J. den Reijer, Albertus J. Sandee, René de Gelder, Jan M. M. Smits, Anton W. Gal, Anton L. Spek, Diversity in Complexation of [RhI(cod)]⁺ and [IrI(cod)]⁺ by Pyridine-Amine-Pyrrole Ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1581-1592.

42 Li, R.; Moubaraki, B.; Murray, K.S.; Brooker, S. Monomeric, dimeric and 1D chain polymeric copper(II) complexes of a pyrrole-containing tridentate Schiff-base ligand and its 4-brominated analogue. *Dalton Trans.* **2008**, 43, p. 6014-6022.

43 (a) Rüter, T., Cavell, K. J., Braussaud, N. C., Skelton, B. W., White, A. H. Synthesis, characterisation and catalytic behaviour of a novel class of chromium(III) and vanadium(III) complexes containing bi- and tri-dentate imidazole chelating ligands: a comparative study. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 4684-4693; (b) Rüter, T., Braussaud, N., Cavell, K. J. Novel Chromium(III) Complexes Containing Imidazole-Based Chelate Ligands with Varying Donor Sets: Synthesis and Reactivity. *Organometallics* **2001**, 20, 1247-1250; (c) Moulin, J. O., Evans, J., McGuinness, D. S., Reid, G., Rucklidge, A. J., Tooze, R. P., Tromp, M. Probing the effects of ligand structure on activity and selectivity of Cr(III) complexes for ethylene oligomerisation and polymerisation. *Dalton Trans.* **2008**, 1177-1185.

44 Tabla, L.O.; Matas, I.; Palma, P.; Alvarez, E.; Cámpora, J. Nickel and Palladium Complexes with New Phosphinito-Imine Ligands and Their Application as Ethylene Oligomerization Catalysts. *Organometallics*, **2012**, 31, p. 1006–1016.

45 Pinheiro, A. C. Sistemas catalíticos baseados nos grupos IV, VI e X contendo ligantes nitrogenados bi- e tridentados: Aplicação em reações de oligo- e polimerização do etileno. **2015**. 220 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

46 Pinheiro, A.C.; da Silva, S.M.; Roisnel, T.; Kirillov, E. ; Carpentier, J.-F.; Casagrande Jr., O.L. Synthesis and structural characterization of zirconium complexes supported by tridentate pyrrolide-imino ligands with pendant N-, O- and S-donor groups and their application in ethylene polymerization. *New J. Chem.* **2017**, *42* (20) 1477.

47 Gomes, F. S.; Bergamo, A. L.; Casagrande Jr., O. L. Synthesis and Characterization of Imino-Phenolate Titanium Complexes and Their Use in Homo-and Copolymerization of Ethylene. *Macromol. Chem. Phys.*, **2014**, *215*, 1735.

48 Qiu, P., Cheng, R., Liu, B., Tumanskii, B., Batrice, R. J., Botoshansky, M., Eisen, M. S. A Triphenylsiloxy Complex of Chromium(II) as a Switchable Catalyst for Ethylene Polymerization and Nonselective Oligomerization. *Organometallics*, **2011**, *30*, 2144-2148.

49 Britovsek, G. J. P.; Malinowski, R.; McGuinness, D. S.; Nobbs, J. D.; Tomov, A. K.; Wadsley, A. W.; Young, C. T. Ethylene Oligomerization beyond Schulz–Flory Distributions. *Catal, ACS.* **2015**, *5*, 6922–6925.

50 (a) Y. Yang, Z. Liu, B. Liu and R. Duchateau, *ACS Catal.*, **2013**, *3*, 2353. (b) S. V. Kulangara, D. Haveman, B. Vidjayacoumar, I. Korobkov, S. Gambarotta and R. Duchateau, *Organometallics*, **2015**, *34*, 1203. (c) D. S. McGuinness, A. J. Rucklidge, R. P. Tooze and A. M. Z. Slawin, *Organometallics*, **2007**, *26*, 2561.

51 Junges, F., Kuhn, M. C. A., dos Santos, A. H. D. P, Rabello, C. R. K., Thomas, C. M., Carpentier, J-F., Casagrande, O. L. Chromium Catalysts Based on Tridentate Pyrazolyl Ligands for Ethylene Oligomerization. *Organometallics* **2007**, *26*, 4010-4014.

52 Canevarolo, S.V., Técnicas de caracterização de polímeros, Artliber, 2003.

53 Canevarolo, S. V., Ciência dos Polímeros, Artliber, 2002.

54 Galland, G. B.; Quijada, R; Rojas, R.; Bazan, G.; Komon, Z. J. A. NMR study of branched polyethylenes obtained with combined Fe and Zr catalysts. *Macromolecules*, **2002**, *35*, 339.

8 Anexo 1

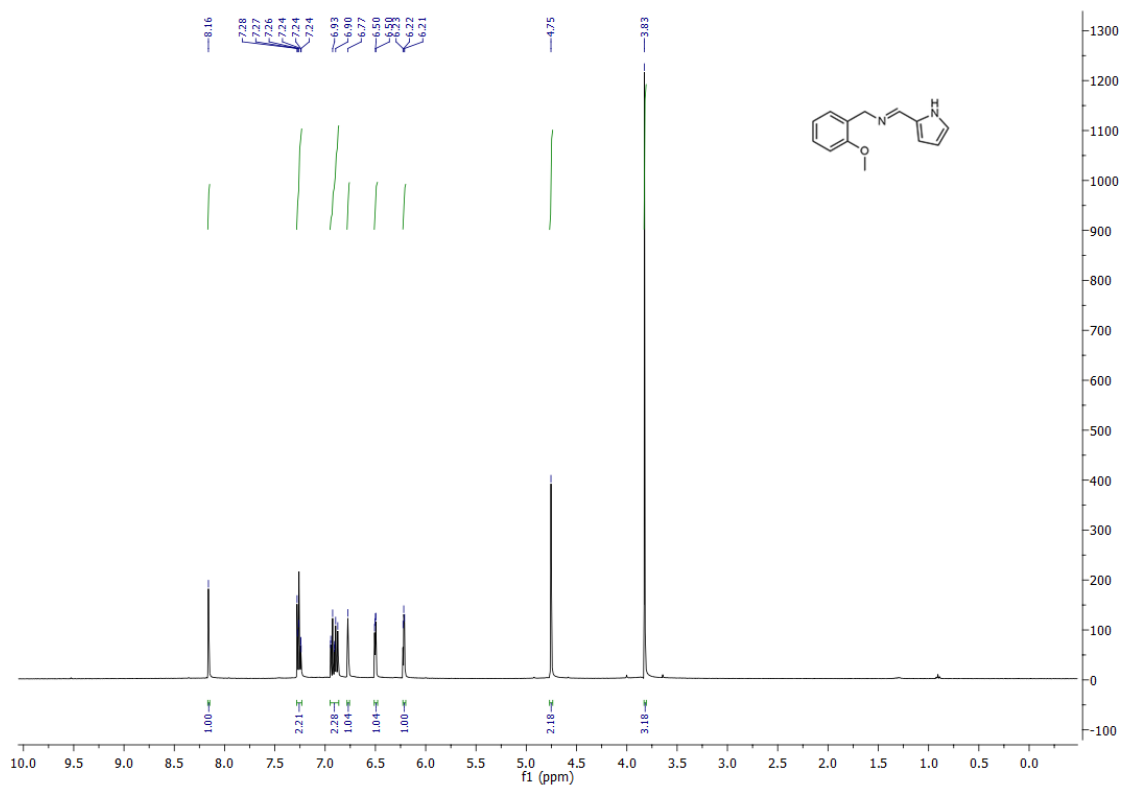


Figura 46: Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) do pré-ligante L1.

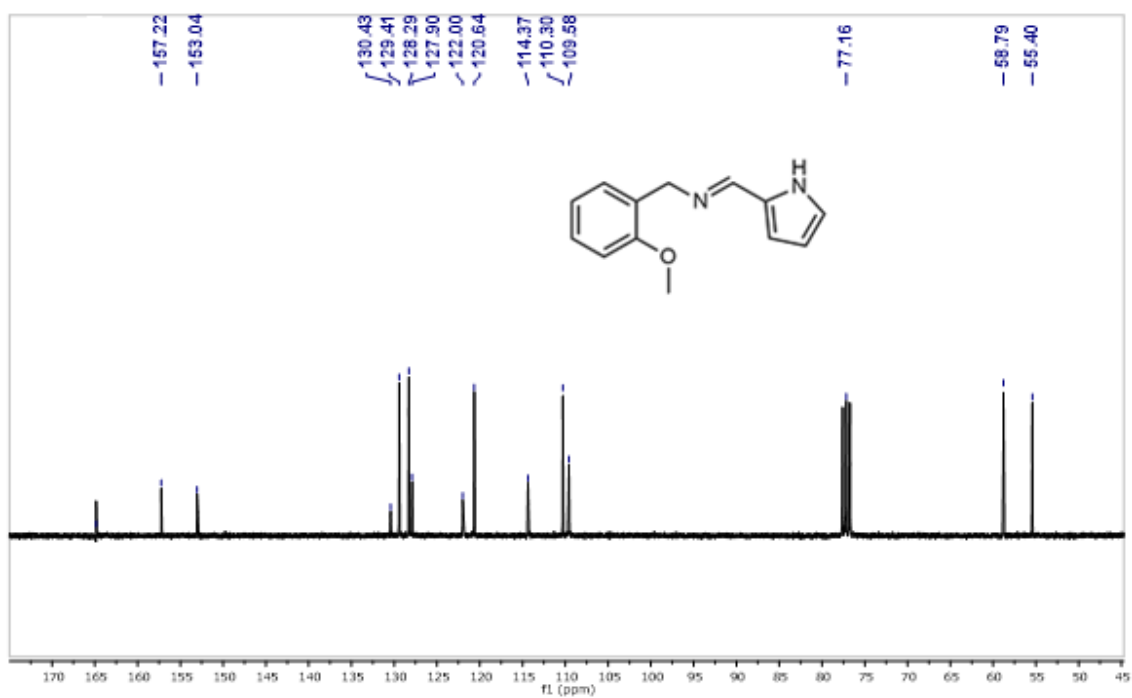


Figura 47: Espectro de RMN $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C) do pré-ligante L1.

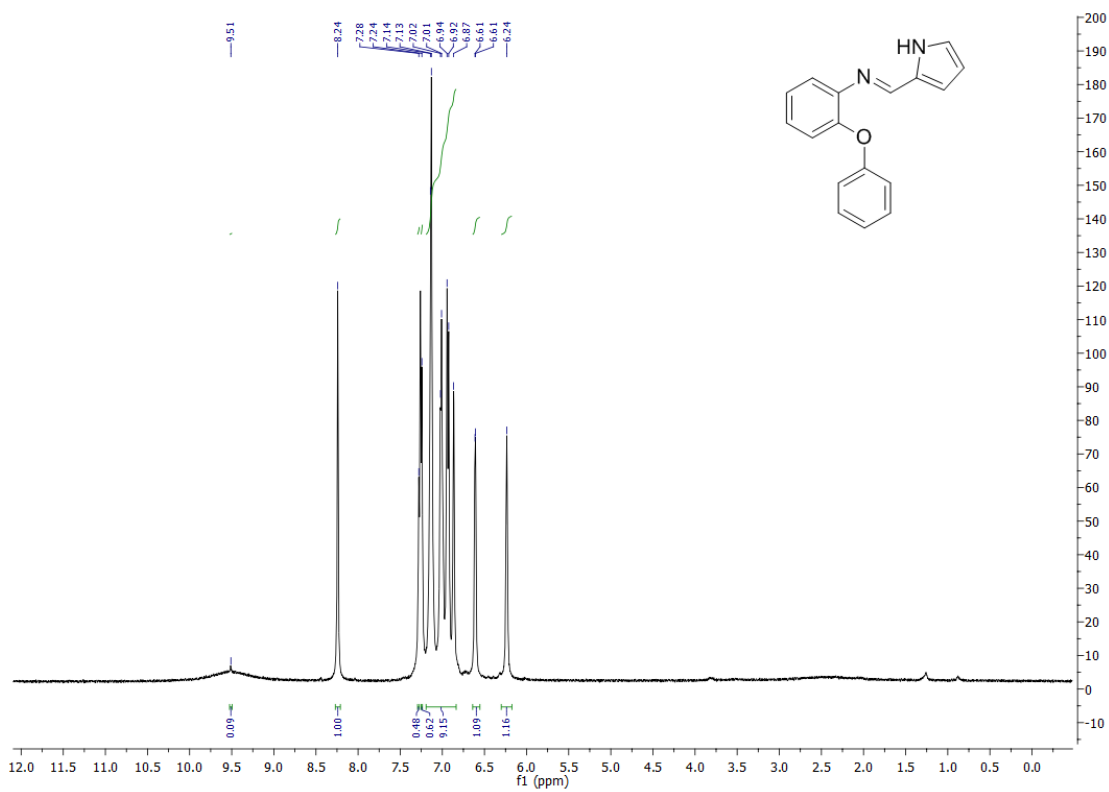


Figura 48: Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) do pré-ligante **L2**.

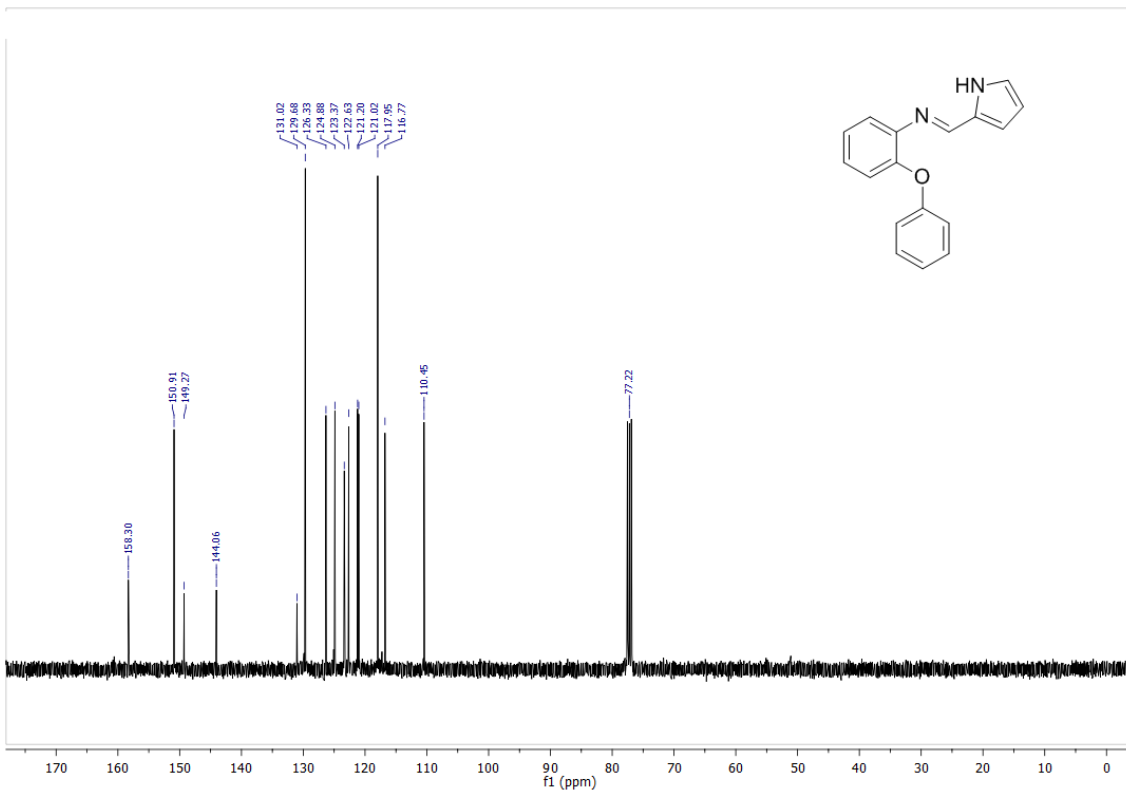


Figura 49: Espectro de RMN $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) do pré-ligante **L2**.

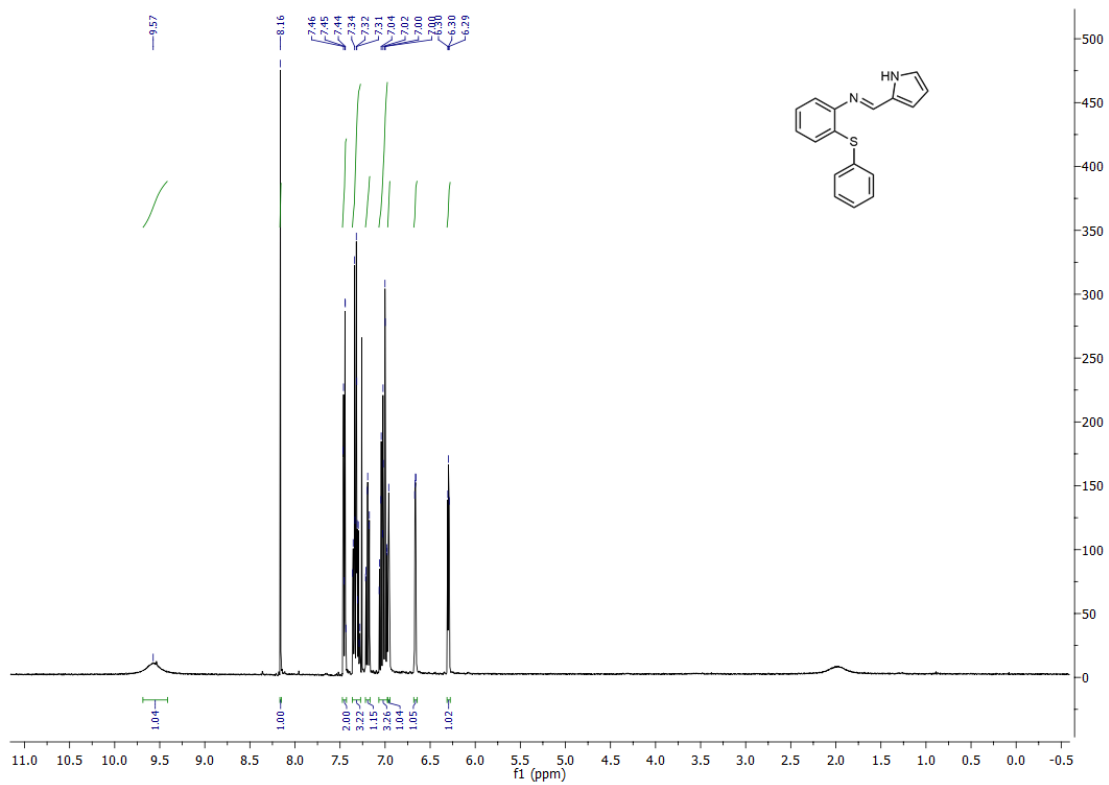


Figura 50: Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) do pré-ligante **L3**.

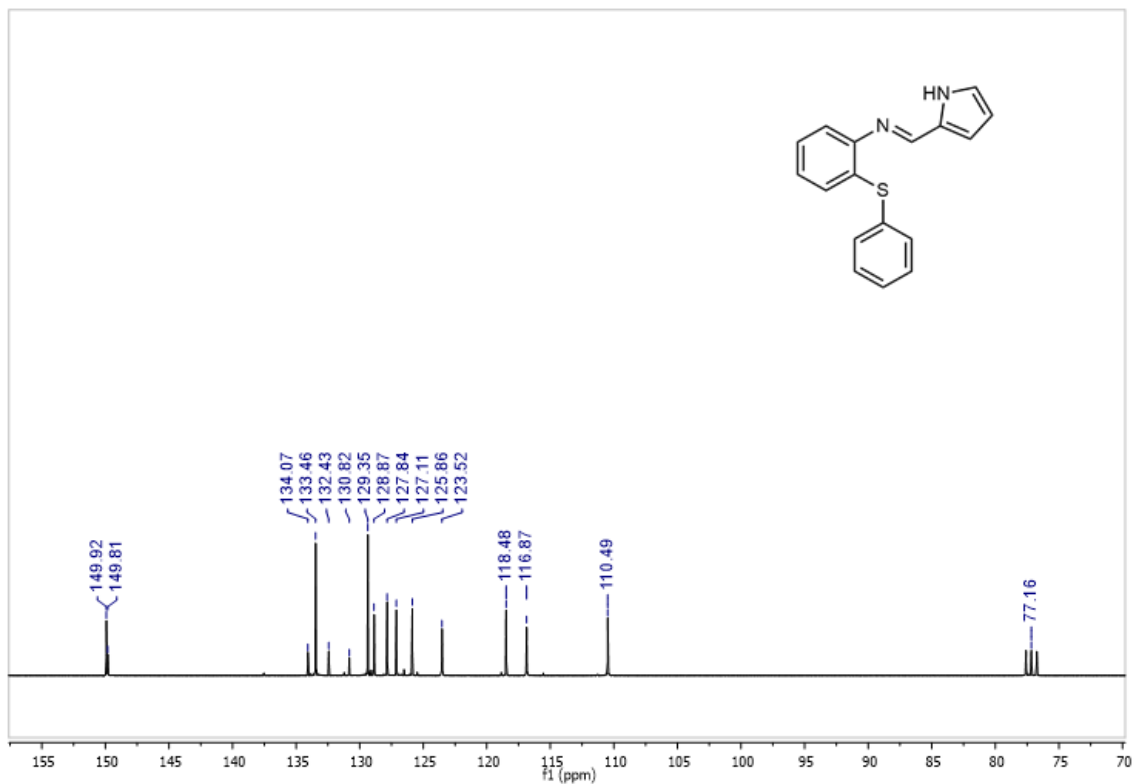


Figura 51: Espectro do RMN $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C) do pré-ligante **L3**.

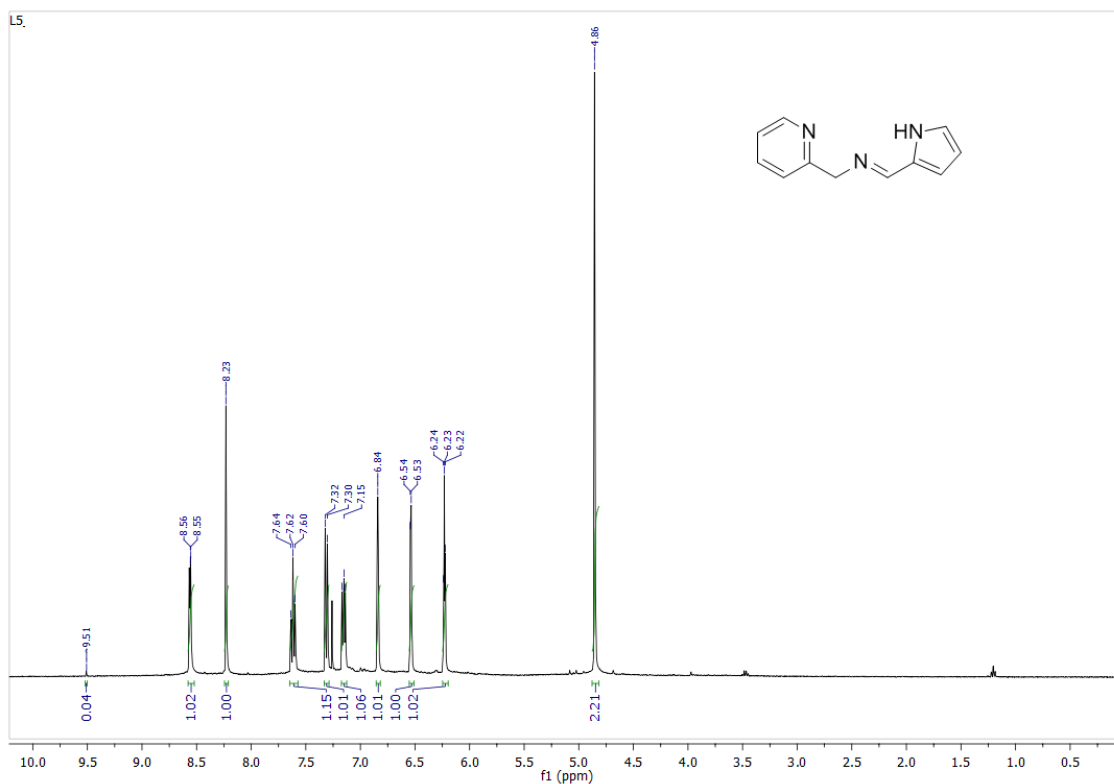


Figura 52: Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) do pré-ligante **L4**.

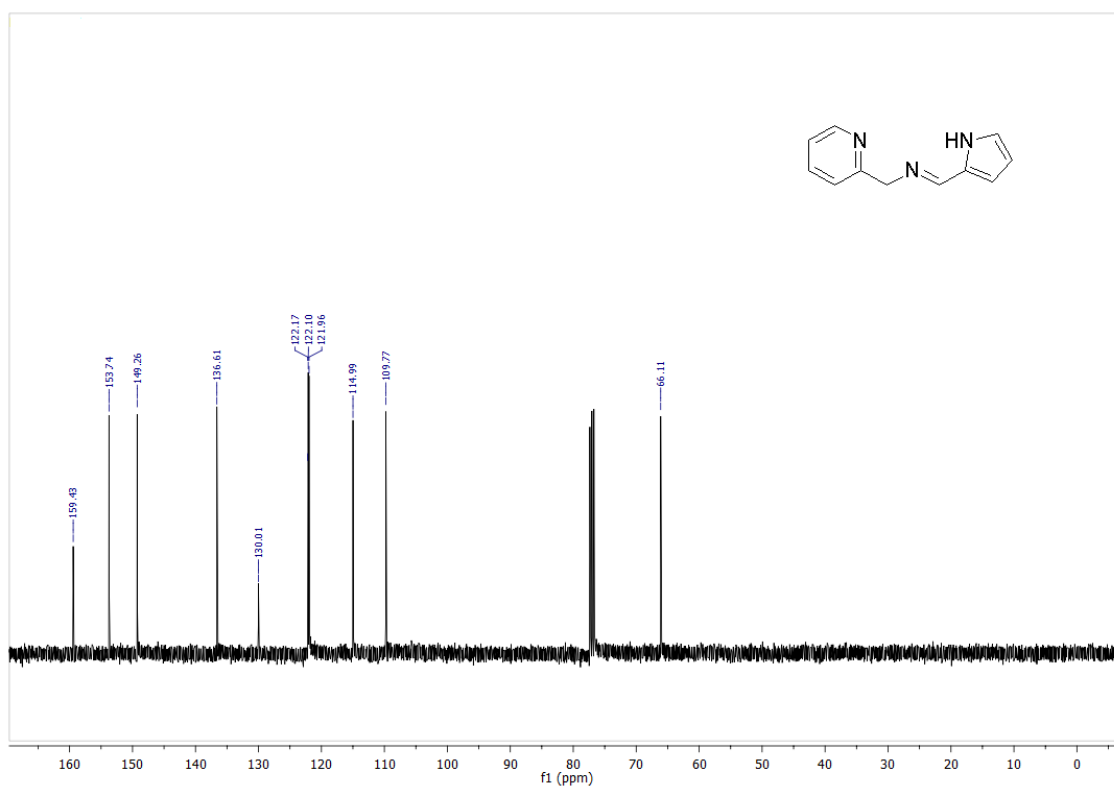


Figura 53: Espectro de RMN $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) do pré-ligante **L4**.

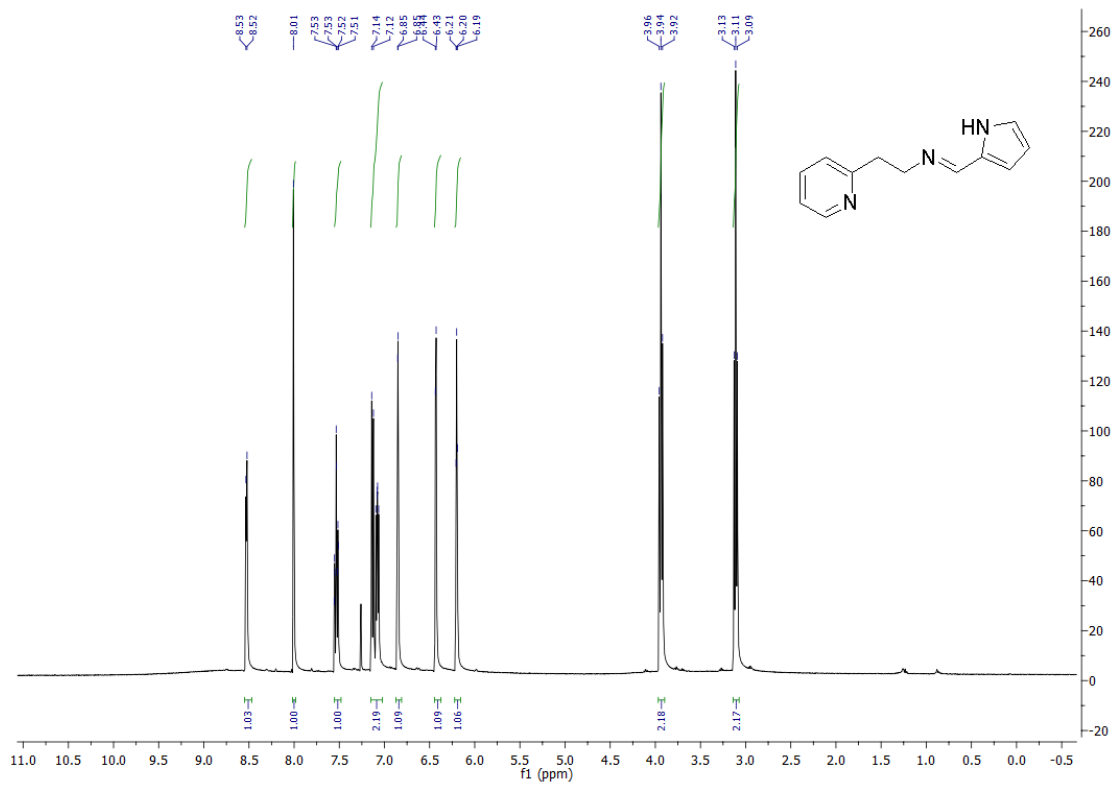


Figura 54: Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) do pré-ligante L5.

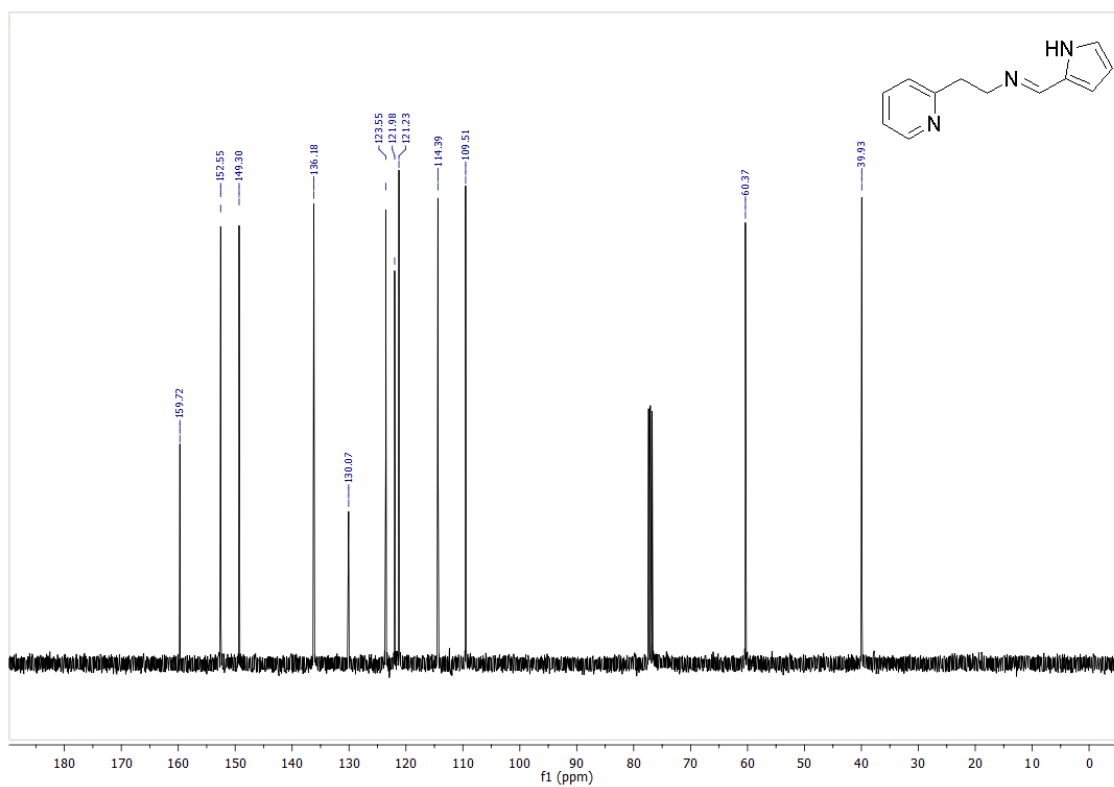


Figura 55: Espectro de RMN $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) do pré-ligante L5.

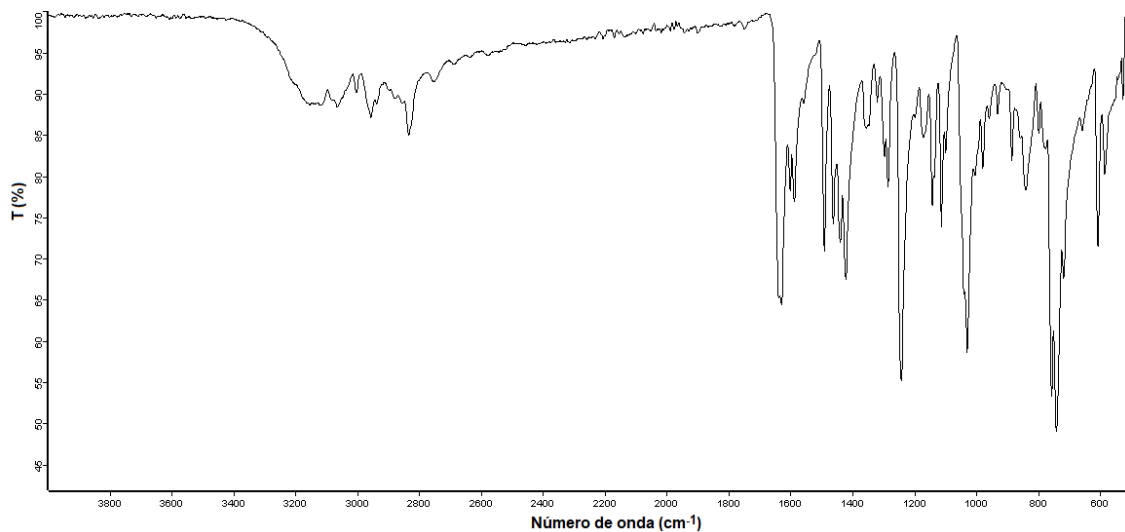


Figura 56: Espectro de Infravermelho (KBr, cm^{-1}) do pré-ligante L1.

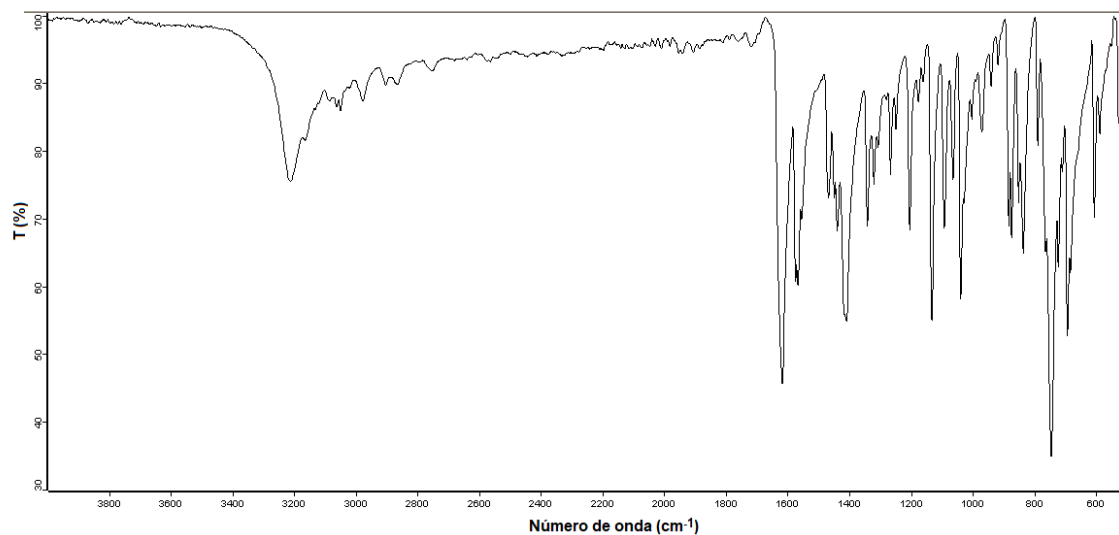


Figura 57: Espectro de Infravermelho (KBr, cm^{-1}) do pré-ligante L3.

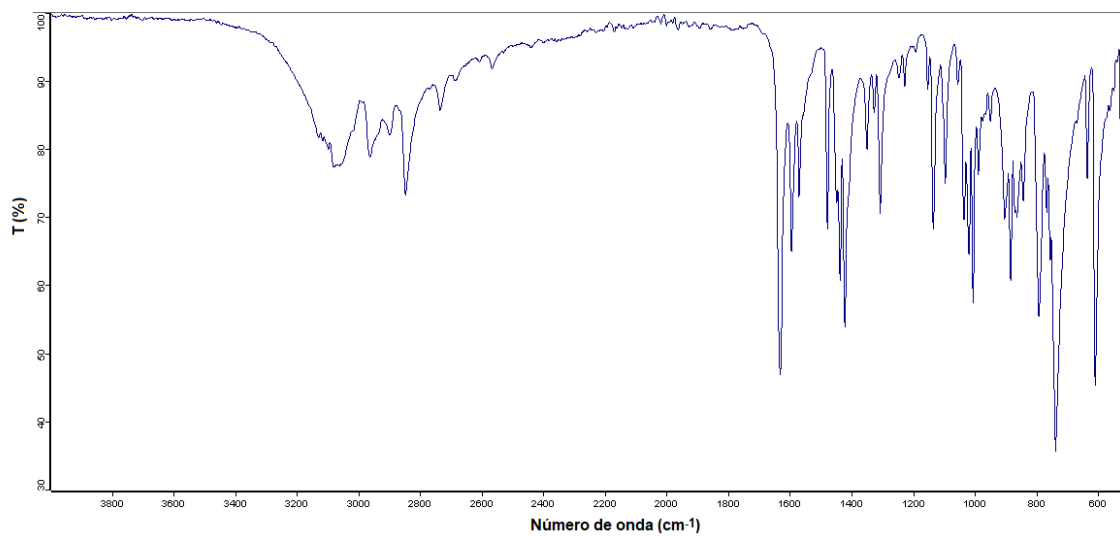


Figura 58: Espectro de Infravermelho (KBr, cm^{-1}) do pré-ligante **L4**.

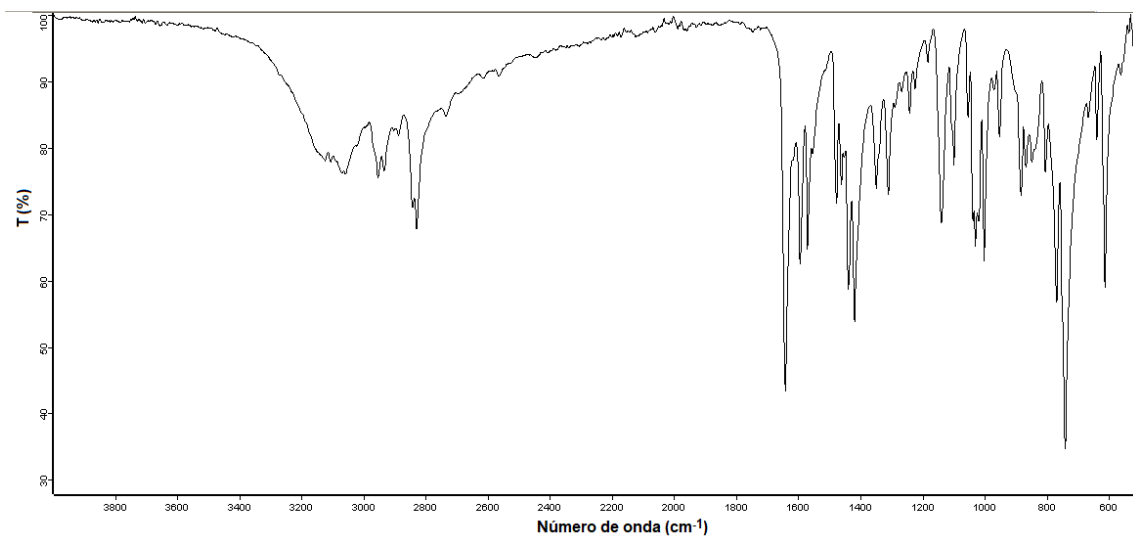


Figura 59: Espectro de Infravermelho (KBr, cm^{-1}) do pré-ligante **L5**.

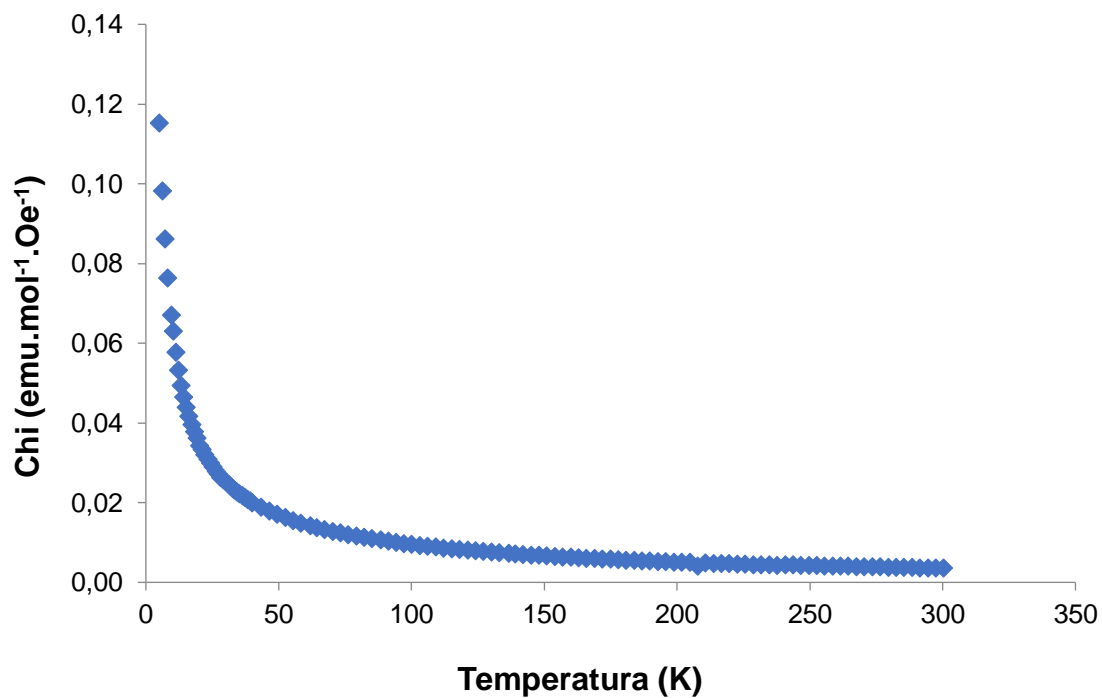


Figura 60: Susceptibilidade magnética molar vs temperatura para **Cr1**.

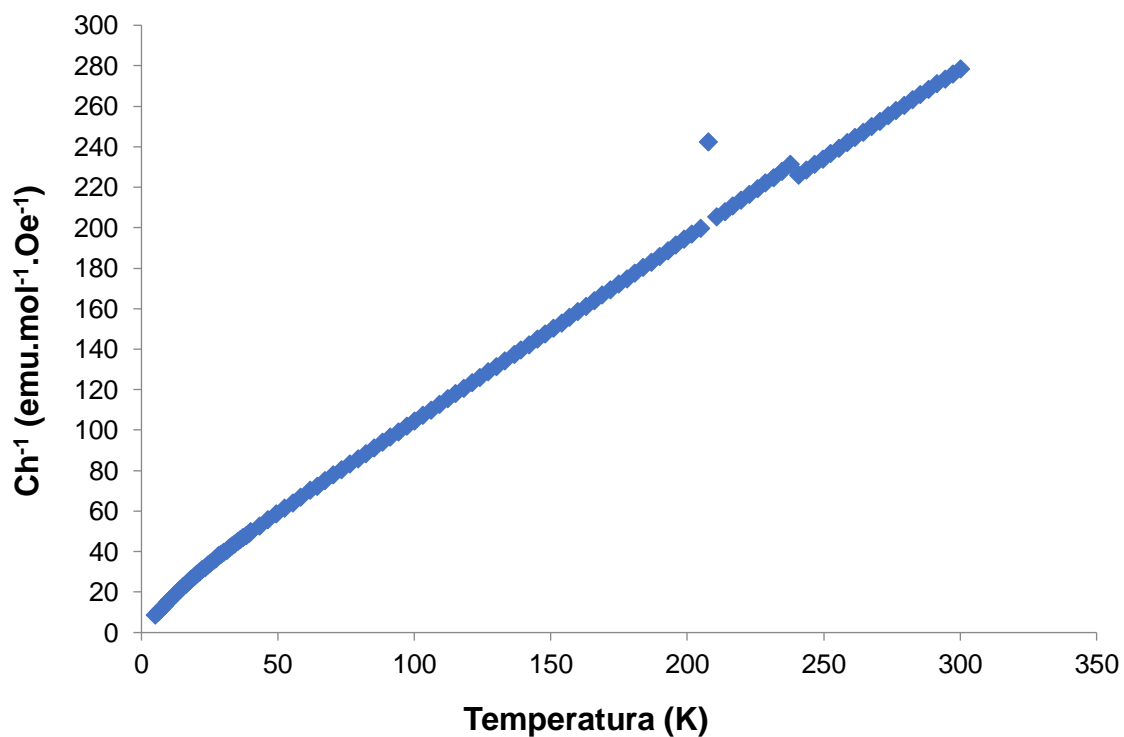


Figura 61: Inverso da susceptibilidade magnética molar vs temperatura para **Cr1**.

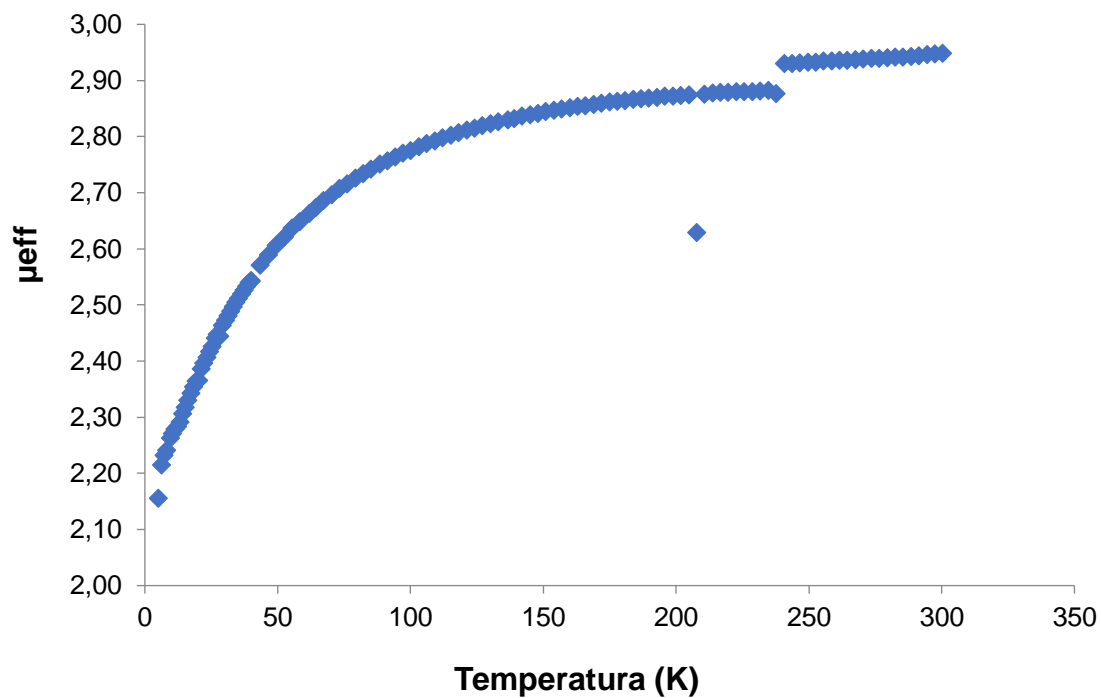


Figura 62: Momento magnético efetivo vs temperatura para **Cr1**.

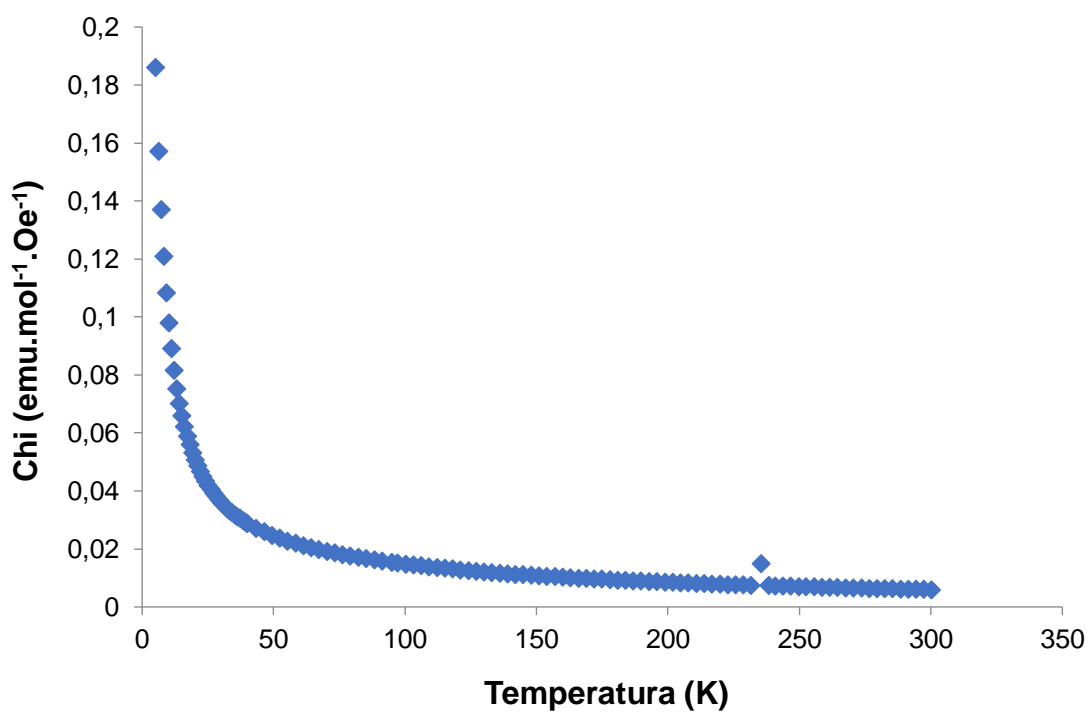


Figura 63: Susceptibilidade magnética molar vs temperatura para **Cr3**.

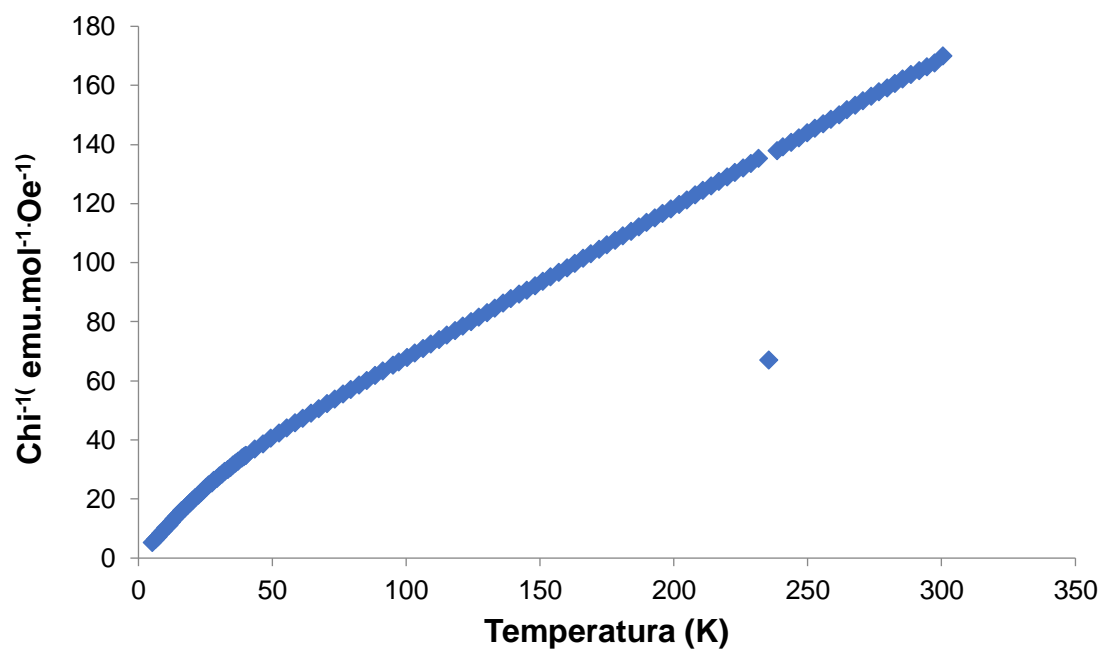


Figura 64: Inverso da susceptibilidade magnética molar vs temperatura para **Cr3**.

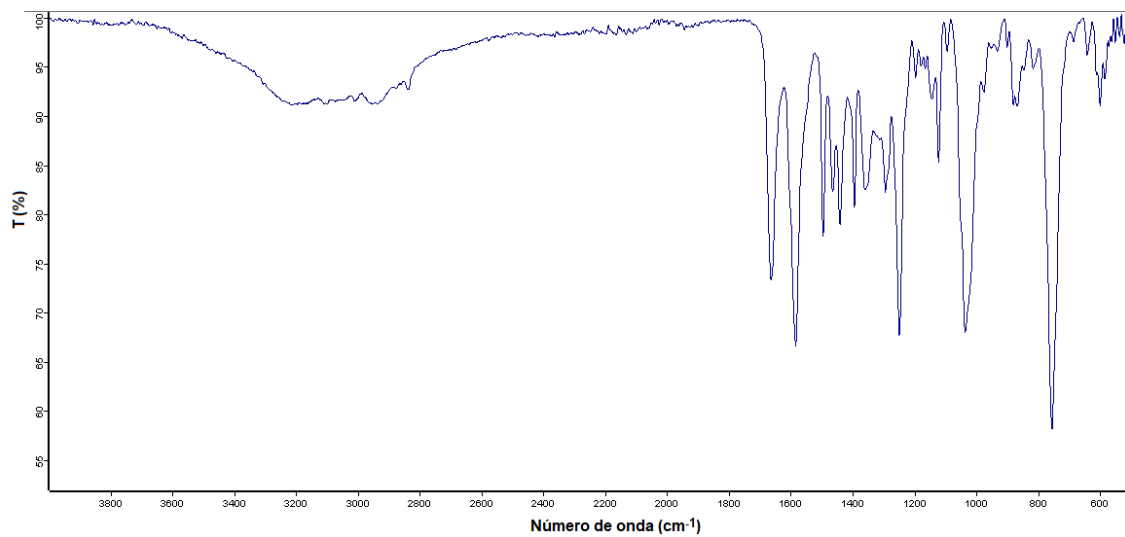


Figura 65:Espectro de Infravermelho (KBr, cm^{-1}) do complexo **Cr1**.

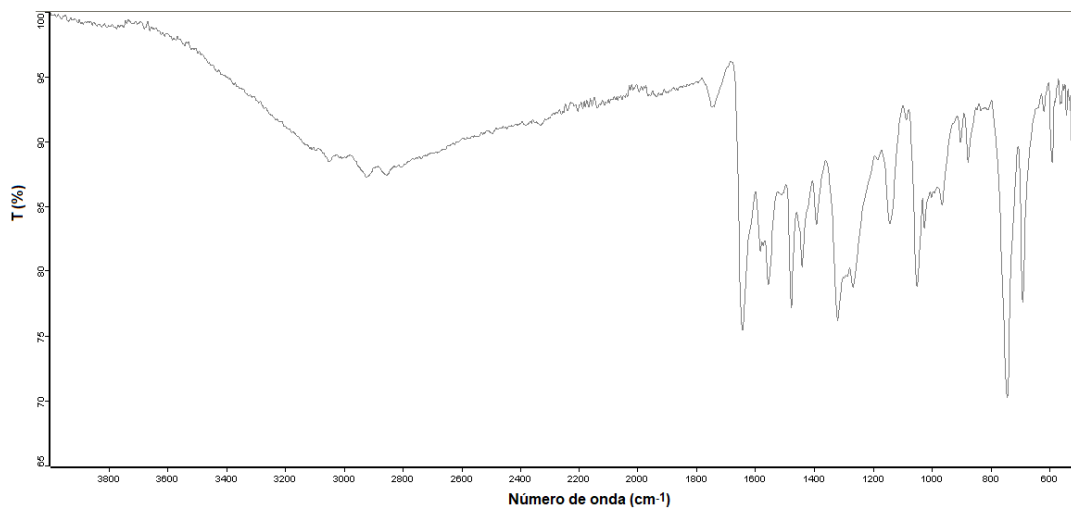


Figura 66:Espectro de Infravermelho (KBr, cm⁻¹) do complexo **Cr3**.

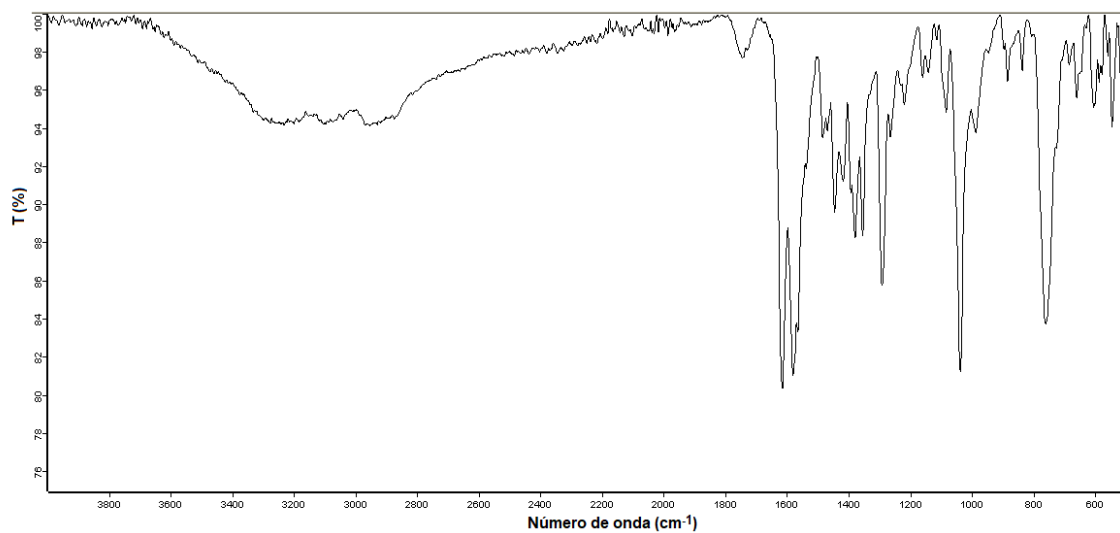


Figura 67:Espectro de Infravermelho (KBr, cm⁻¹) do complexo **Cr4**.

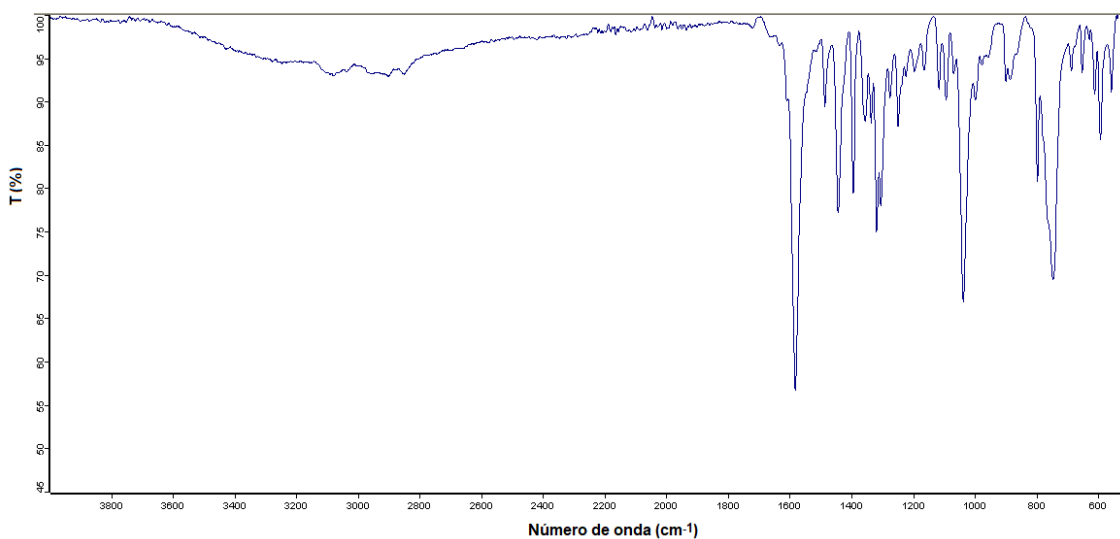


Figura 68: Espectro de Infravermelho (KBr, cm^{-1}) do complexo **Cr5**.

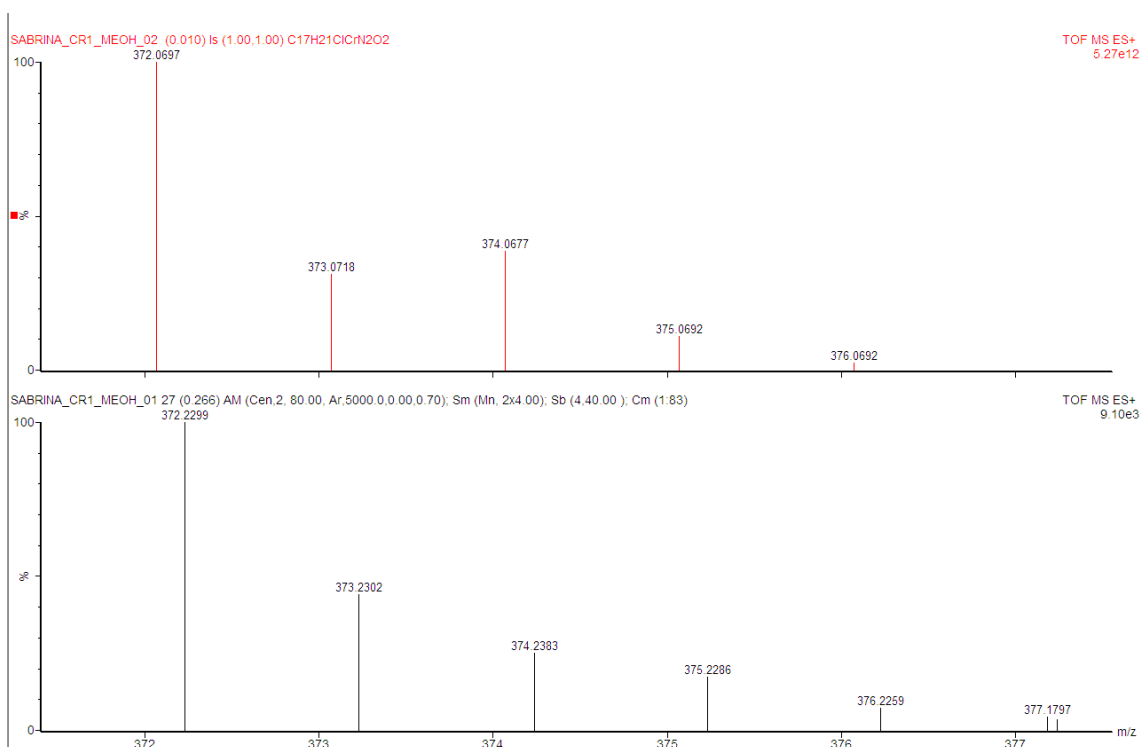


Figura 69: Espectro de massas de alta resolução para o complexo **Cr1** (comparação com o padrão isotópico)

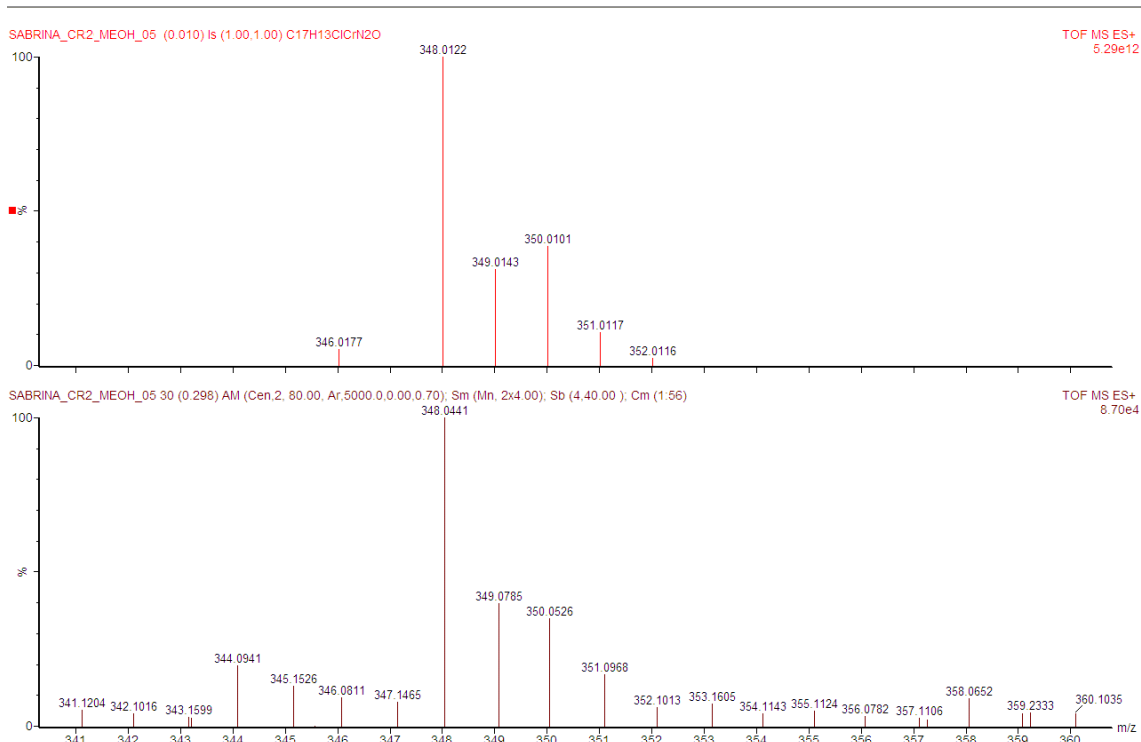


Figura 70: Espectro de massas de alta resolução para o complexo **Cr2** (comparação com o padrão isotópico)

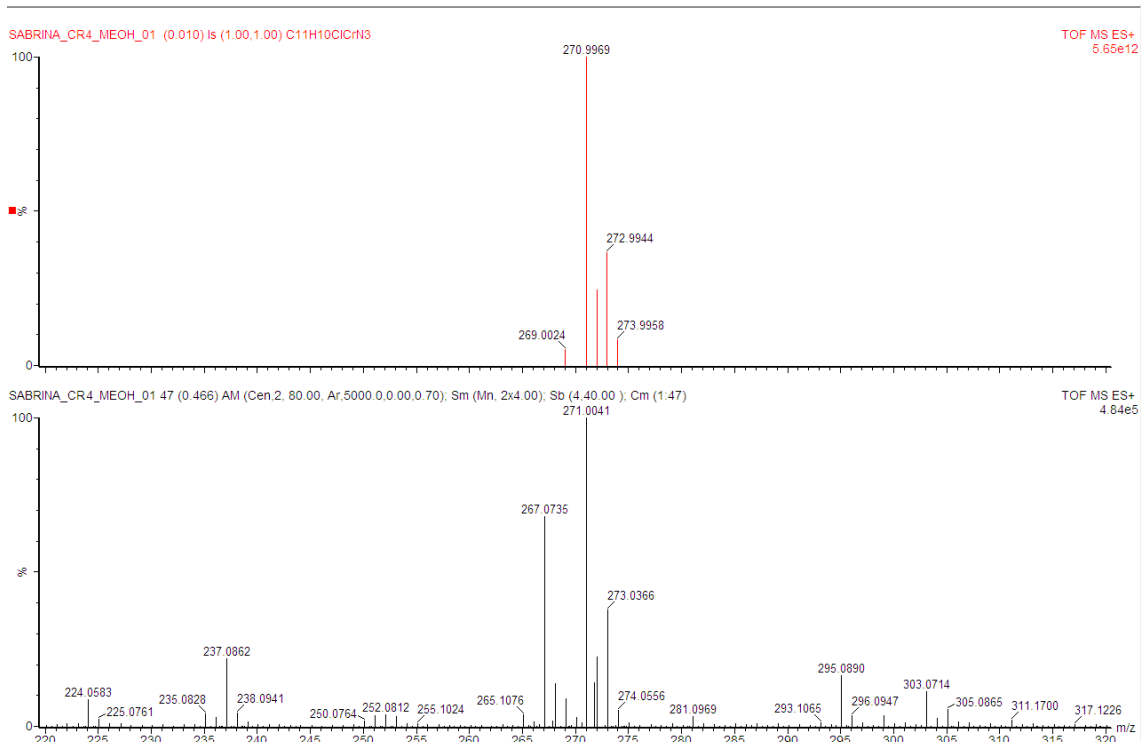


Figura 71: Espectro de massas de alta resolução para o complexo **Cr4** (comparação com o padrão isotópico)

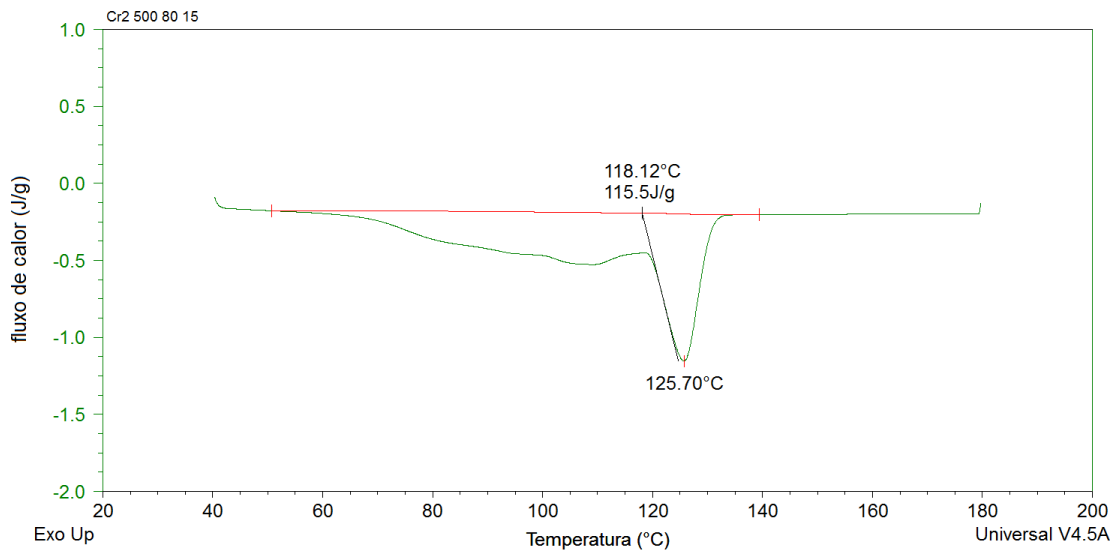


Figura 72: Curva de DSC correspondente ao PE produzido por **Cr2**/MAO nas condições [Al]/[Cr] = 500, 80 °C, 15 min, 20 bar.

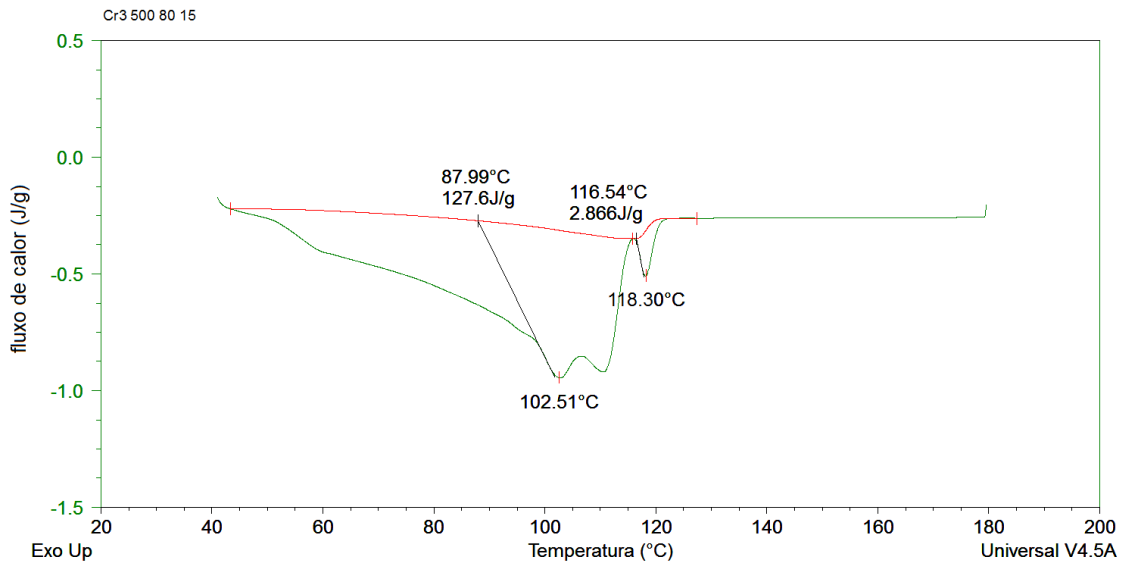


Figura 73: Curva de DSC correspondente ao PE produzido por **Cr3**/MAO nas condições [Al]/[Cr] = 500, 80 °C, 15 min, 20 bar.

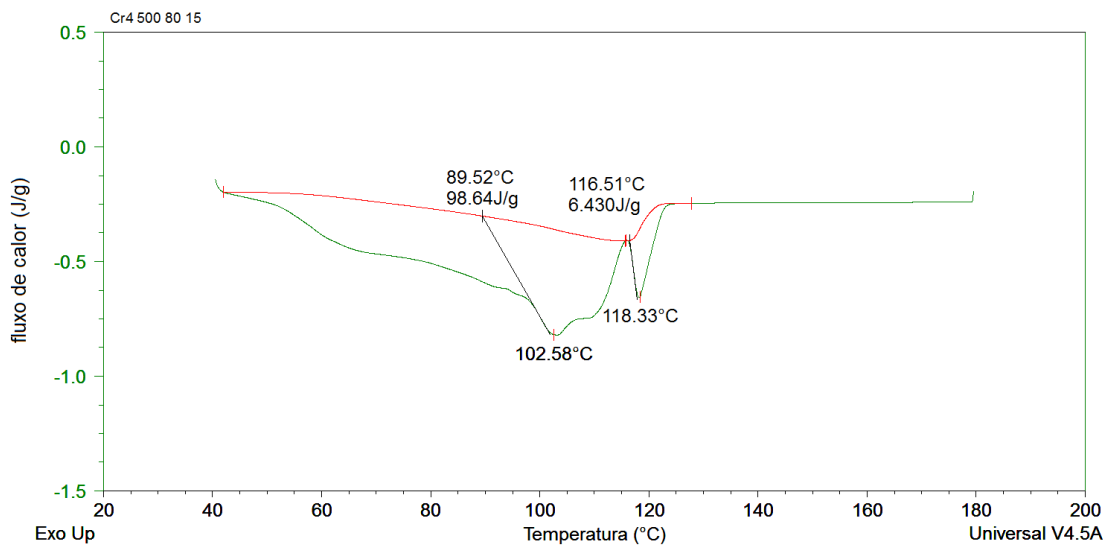


Figura 74: Curva de DSC correspondente ao PE produzido por **Cr4**/MAO nas condições $[Al]/[Cr] = 500$, $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 15 min , 20 bar .

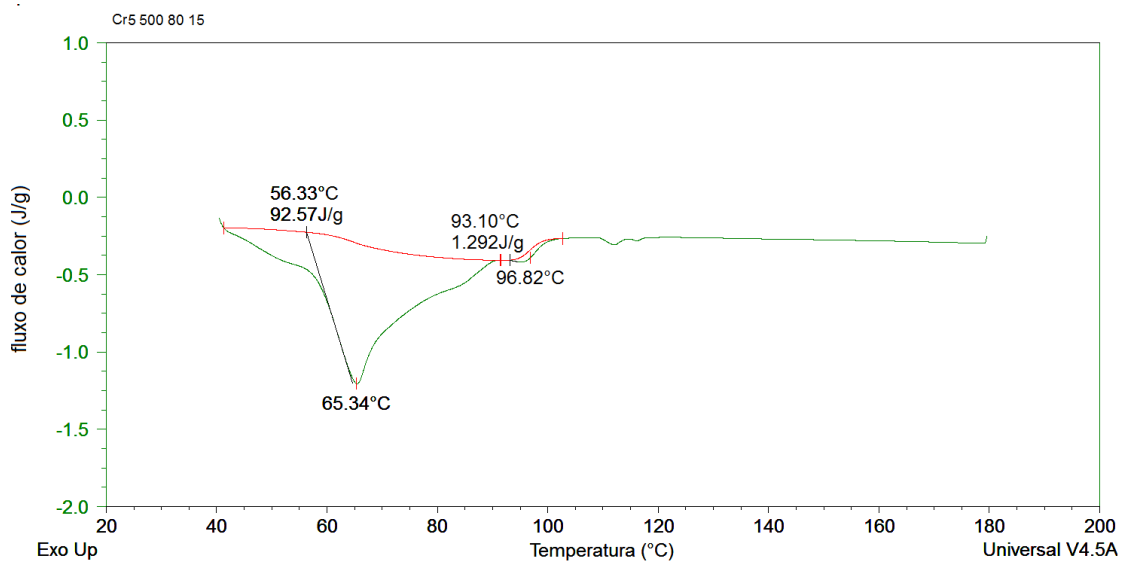


Figura 75: Curva de DSC correspondente ao PE produzido por **Cr5**/MAO nas condições $[Al]/[Cr] = 500$, $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 15 min , 20 bar .

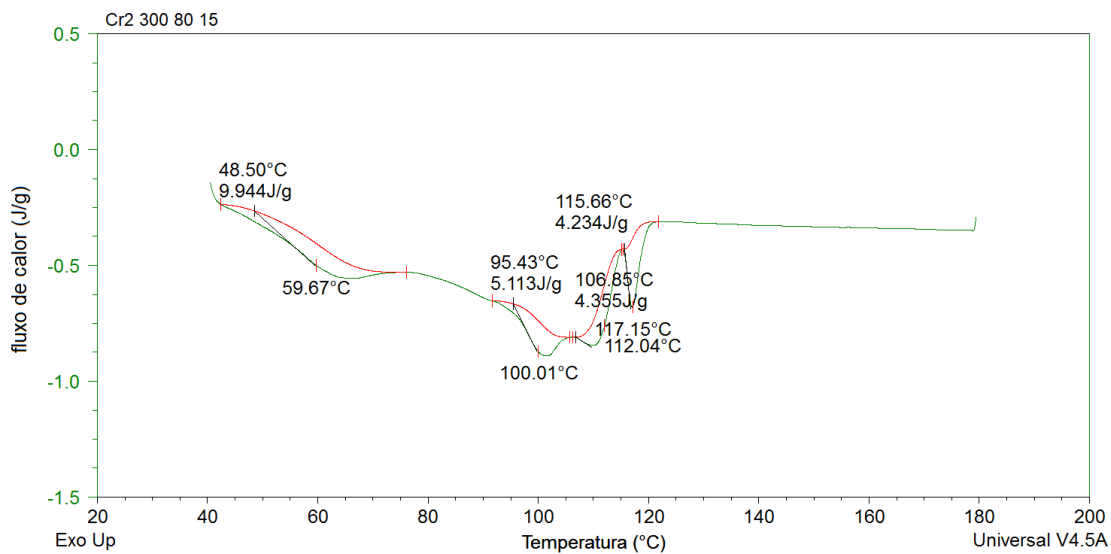


Figura 76: Curva de DSC correspondente ao PE produzido por **Cr2**/MAO nas condições $[Al]/[Cr] = 300$, 80 °C, 15 min, 20 bar.

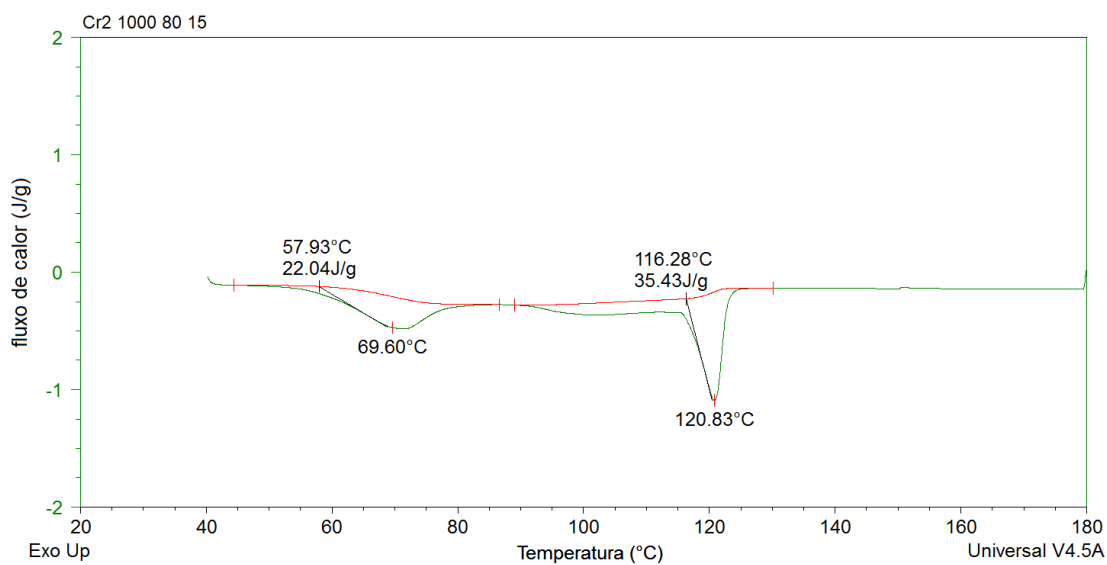


Figura 77: Curva de DSC correspondente ao PE produzido por **Cr2**/MAO nas condições $[Al]/[Cr] = 1000$, 80 °C, 15 min, 20 bar.

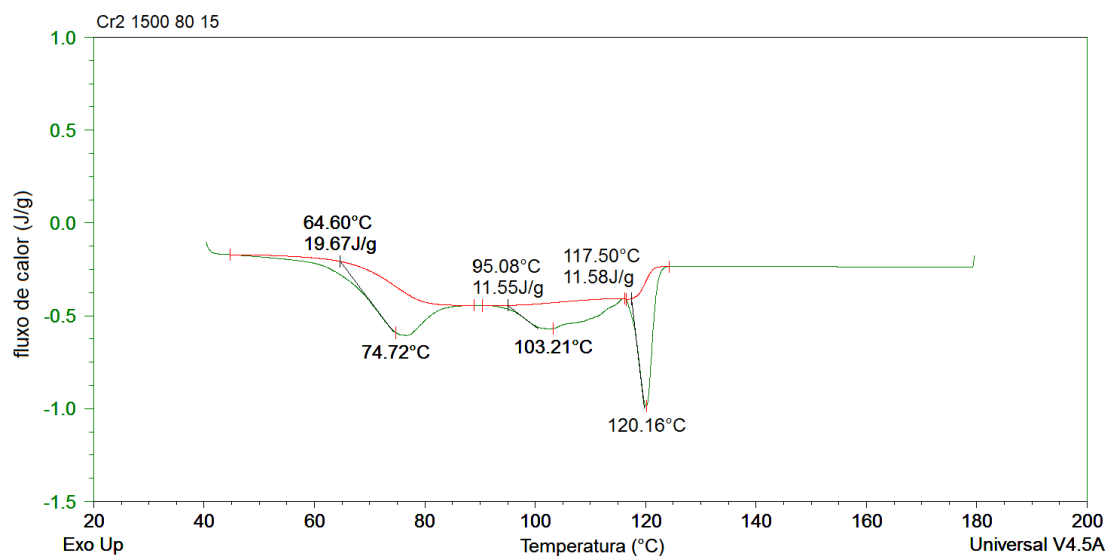


Figura 78: Curva de DSC correspondente ao PE produzido por **Cr2/MAO** nas condições $[Al]/[Cr] = 1500$, 80 °C, 15 min, 20 bar.

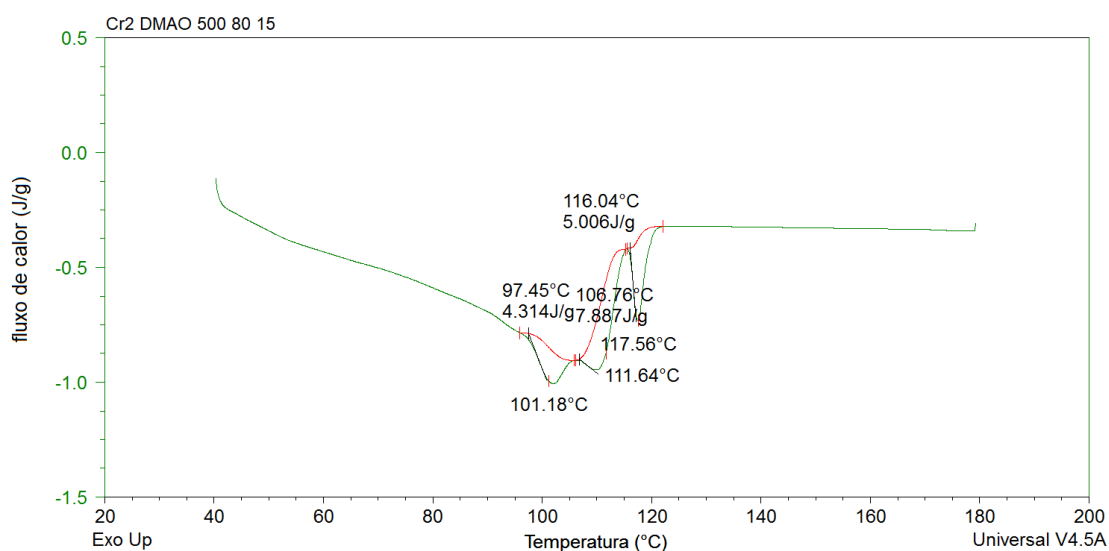


Figura 79: Curva de DSC correspondente ao PE produzido por **Cr2/DMAO** nas condições $[Al]/[Cr] = 500$, 80 °C, 15 min, 20 bar.

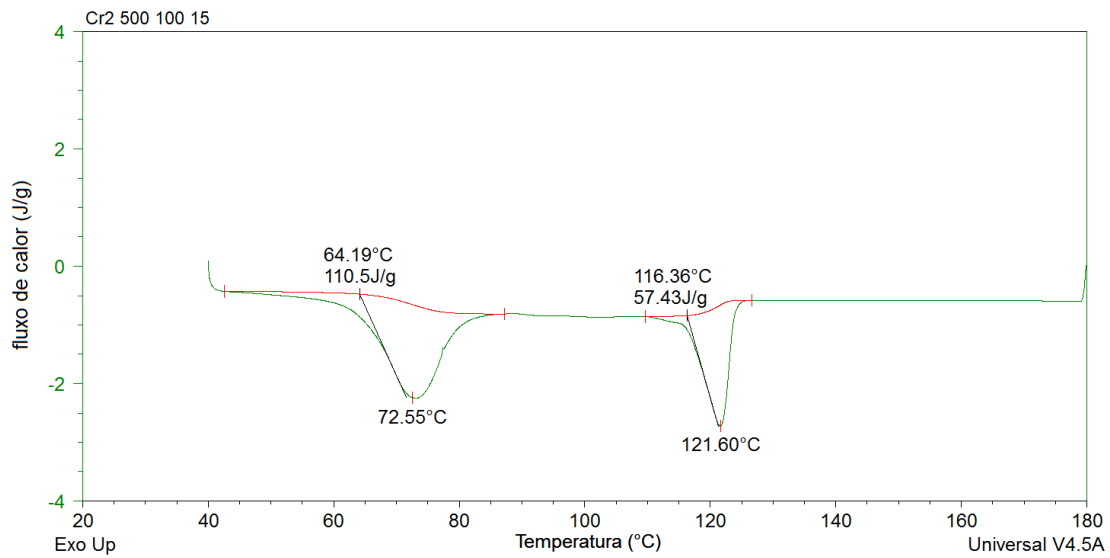


Figura 80: Curva de DSC correspondente ao PE produzido por **Cr2/MAO** nas condições $[Al]/[Cr] = 500$, $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 15 min , 20 bar .

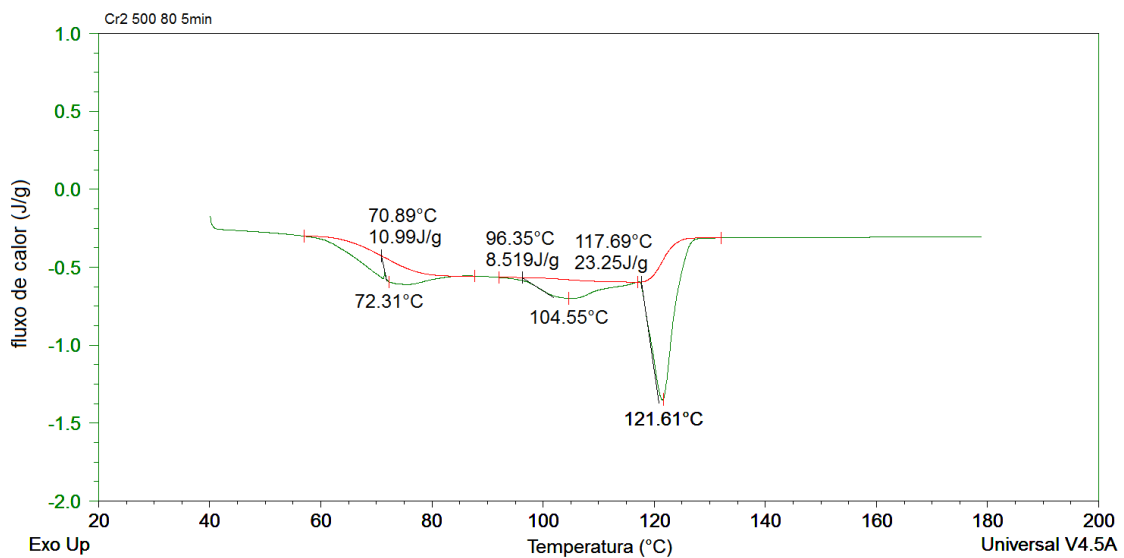


Figura 81: Curva de DSC correspondente ao PE produzido por **Cr2/MAO** nas condições $[Al]/[Cr] = 500$, $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 5 min , 20 bar .

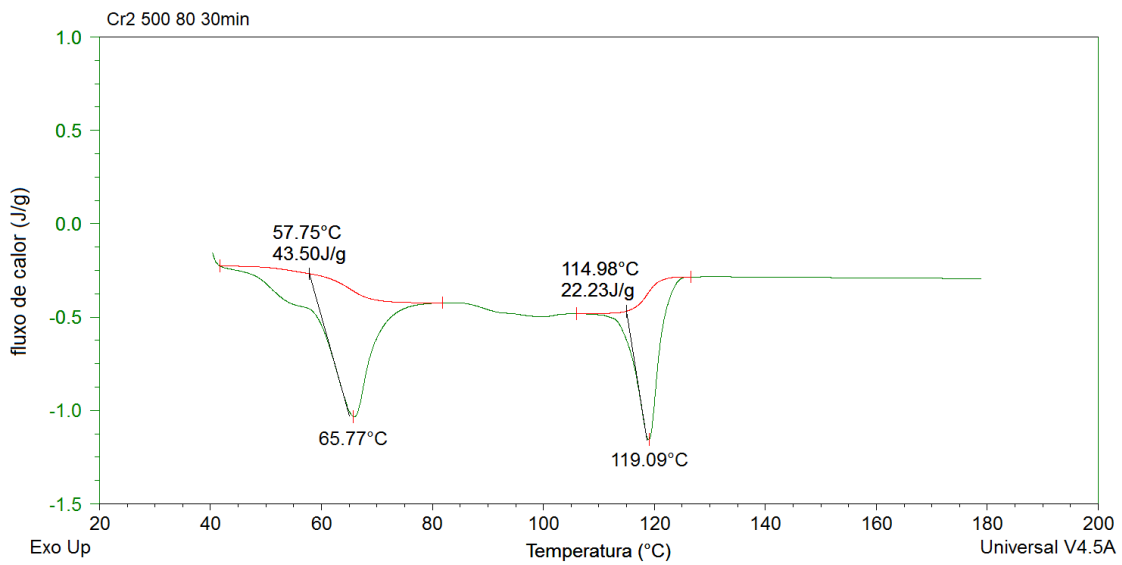


Figura 82: Curva de DSC correspondente ao PE produzido por **Cr2/MAO** nas condições $[Al]/[Cr] = 500$, 80 °C, 30 min, 20 bar.

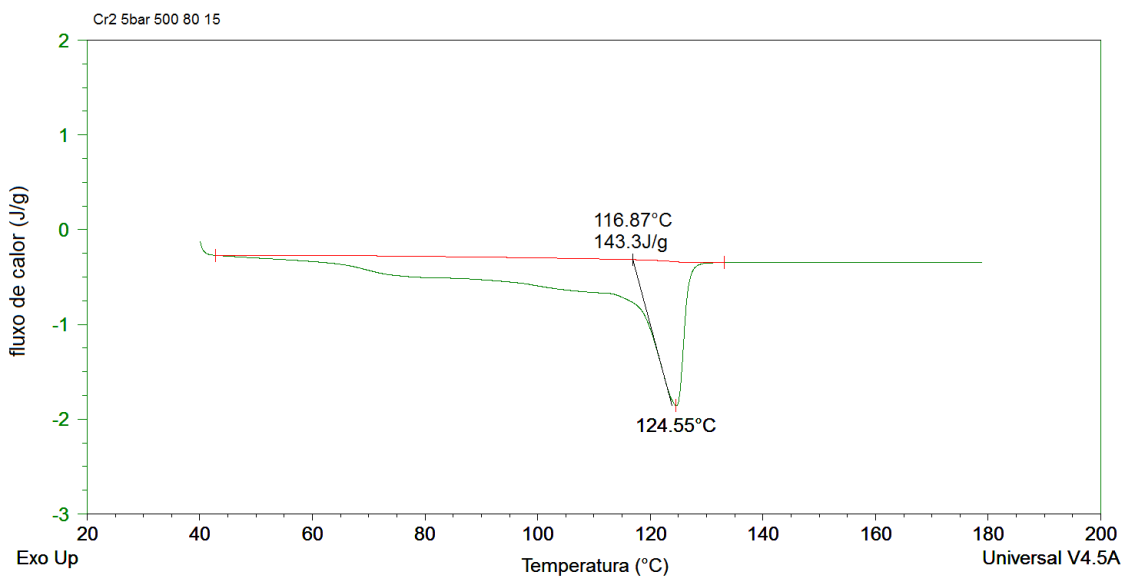


Figura 83: Curva de DSC correspondente ao PE produzido por **Cr2/MAO** nas condições $[Al]/[Cr] = 300$, 80 °C, 15 min, 5 bar.

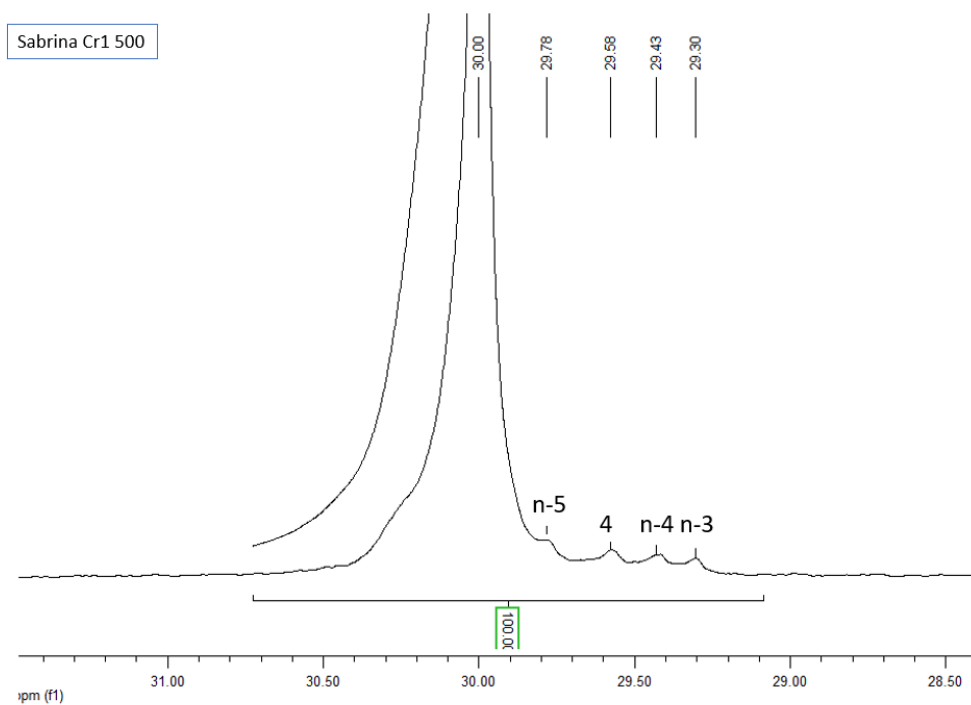


Figura 84: Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125 MHz, o-diclorobenzeno e benzeno- d_6 (20% v/v), 120 °C) correspondente ao produto sólido obtido pelo complexo **Cr1** expandido entre 31 e 29 ppm.

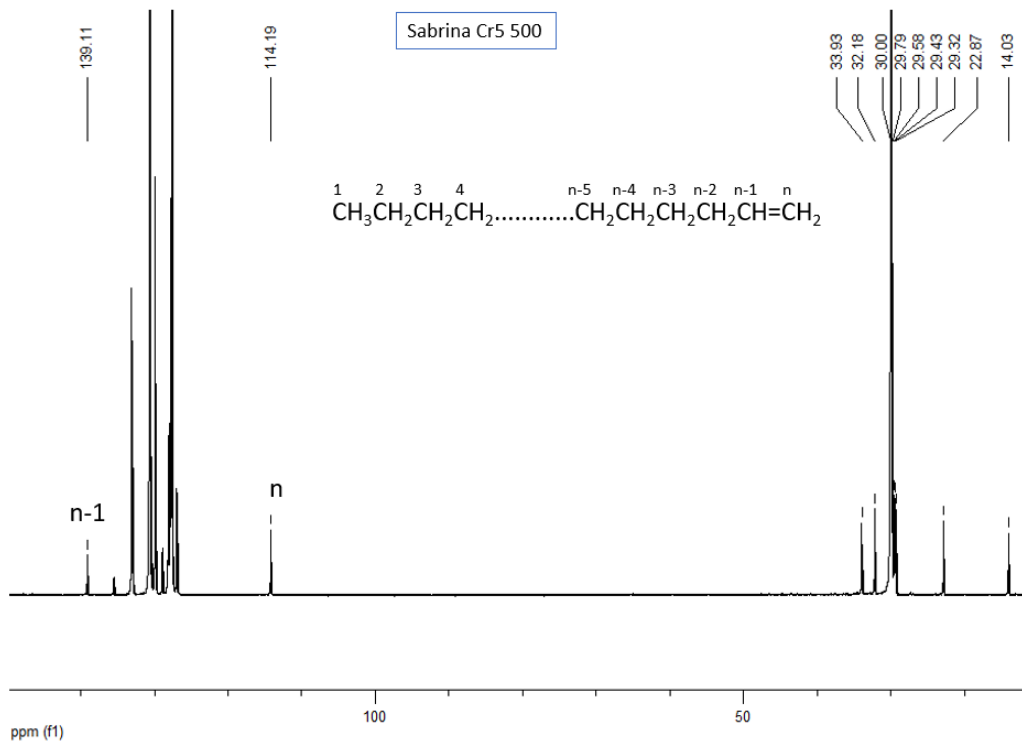


Figura 85: Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125 MHz, o-diclorobenzeno e benzeno- d_6 (20% v/v), 120 °C) correspondente ao produto sólido obtido pelo complexo **Cr5**.

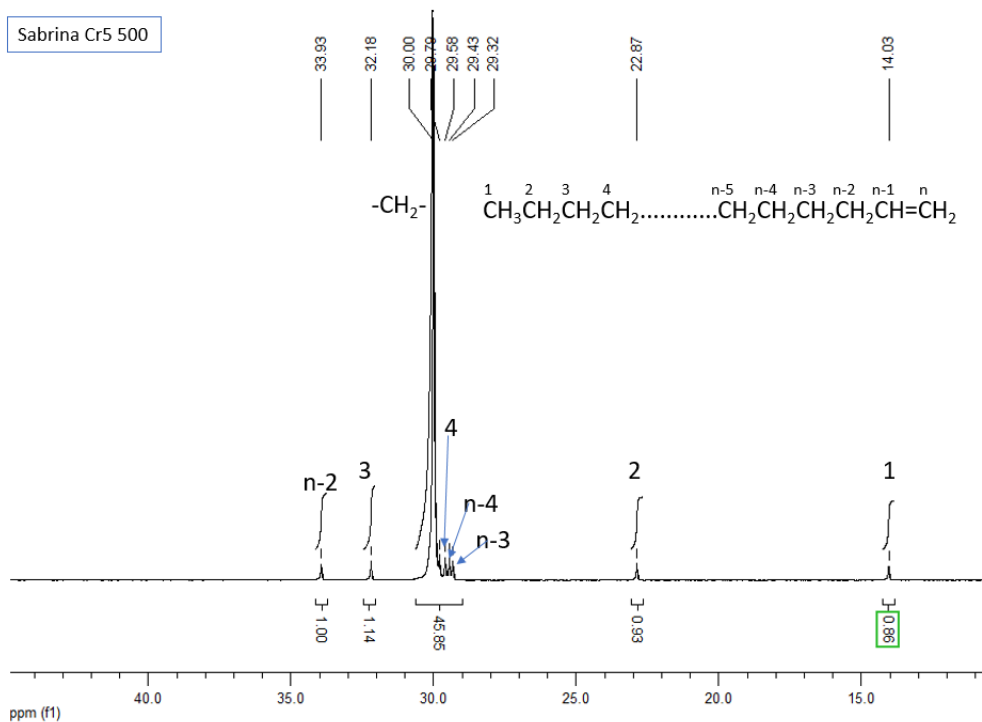


Figura 86: Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (125 MHz, o-diclorobenzeno e benzeno- d_6 (20% v/v), 120 °C) correspondente ao produto sólido obtido pelo complexo **Cr5** expandido.

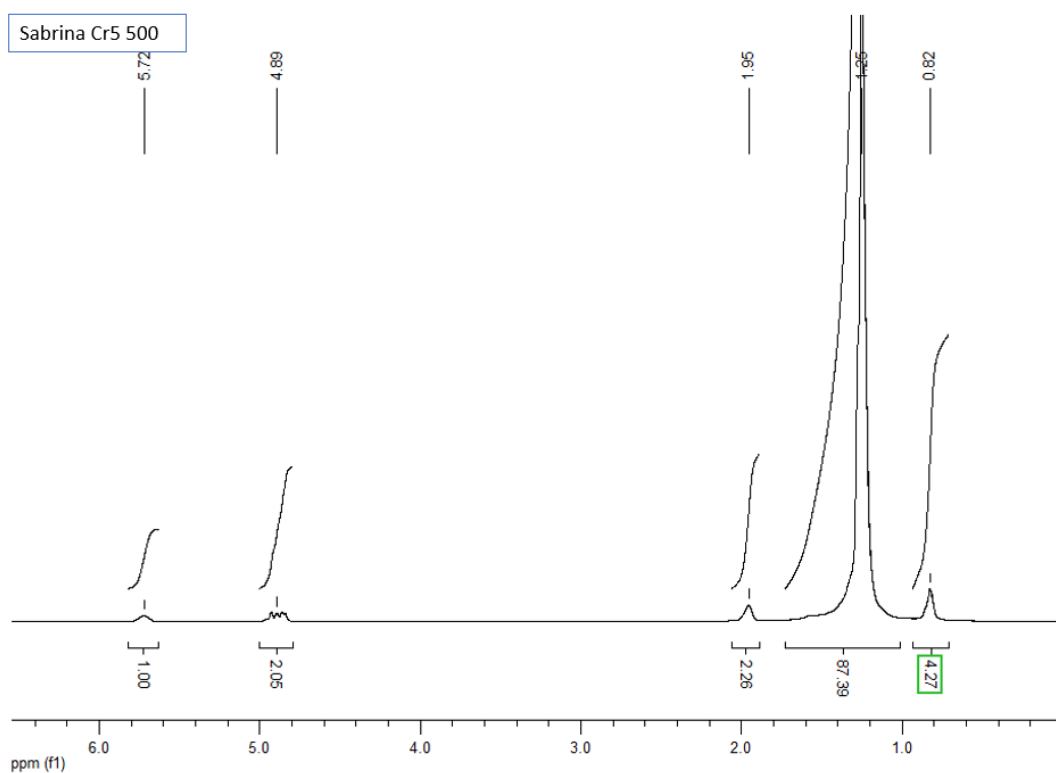


Figura 87: Espectro de RMN ^1H (500 MHz, o-diclorobenzeno e benzeno- d_6 (20% v/v), 120 °C) correspondente ao produto sólido obtido pelo complexo **Cr5**.

