

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

Tese de Doutorado em Química

**COMPLEXOS DE Cr(III) E Ni(II) CONTENDO LIGANTES
TRIDENTADOS PIRAZOL-IMINA-FENOLATO/PIRROLATO:
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO NA
OLIGO/POLIMERIZAÇÃO DO ETILENO**

ADÃO LAURO BERGAMO

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

Porto Alegre, Junho de 2018.

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

ADÃO LAURO BERGAMO

**COMPLEXOS DE Cr(III) E Ni(II) CONTENDO LIGANTES
TRIDENTADOS PIRAZOL-IMINA-FENOLATO/PIRROLATO:
SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO NA
OLIGO/POLIMERIZAÇÃO DO ETILENO**

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

Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr.
Orientador

Porto Alegre, Junho de 2018.

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre Novembro de 2013 e Junho de 2018, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr.. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Profa. Dra. Adriana Castro
Pinheiro

Profa. Dra. Katia Bernardo Gusmão

Profa. Dra. Nara Regina de Souza
Basso

Prof. Dr. Rafael Stieler

Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro
Casagrande Jr.

Adão Lauro Bergamo

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar aos meus pais Romeo e Maria, a quem devo tudo o que sou, pela compreensão, muitas vezes infinitas, pelo apoio de todos os momentos, pelas reprimendas quando necessárias para a retidão de meu caminho. Pelos incentivos incansáveis, esforços quase sobre humanos pela causa dos filhos, exemplo de superação e persistência. Enfim, por terem sido pais no mais perfeito sentido da palavra.

Às minhas irmãs Vera e Heliana e suas famílias pelo acolhimento em suas casas, apoio estrutural e psicológico e ainda à tia Tereza que será sempre parte dessa vida e dessas casas. Por compreenderem e apoiarem incondicionalmente meus sonhos, me permitirem fazer parte de suas vidas e fazerem parte da minha. Meus sobrinhos Lauriane, Otávio e Miguel por fazerem muitos dos meus dias ficarem mais fáceis.

Ao professor e orientador Dr. Osvaldo Casagrande pela orientação neste trabalho e durante todo o tempo pregresso a este. Pela oportunidade de aprendizado constante, dedicação e disponibilidade, por todo o valioso conhecimento compartilhado, e pela confiança em mim depositada.

A todos os colegas do lamoca 106, docentes e discentes, que fizeram com que desenvolver este trabalho fosse ainda mais prazeroso. Pelo auxílio de todos os momentos, e pelo compartilhamento de dúvidas e soluções que só nos fazem crescer na ciência. Às eficientes e estimadas alunas de iniciação que contribuíram muito, Halana e Victória. Em especial à Alessandra, pela parceria de sempre, e pela divisão de ombros, ora cedidos e ora pedidos.

Inesquecíveis parcerias de UFRGS ainda que foram de valiosa contribuição científica e pessoal: Pedro, Bárbara, Gabriel, Zenaide, Seu Zé, André, Cristiane, Raoni. O mais sincero obrigado a todos os amigos conquistados no curso deste trabalho, dentro e fora da Universidade.

Dani, minha linda, desde muito tempo és uma presença constante na minha vida e que mudou ela totalmente, pra algo muito além das expectativas. Fostes fundamental em todo esse processo, sendo a minha felicidade em dias difíceis, meu colo em dias ainda piores e minha força em dias de exaustão. Minha determinação em dias de preguiça, minha motivação em dias de quase desistir. Definitivamente, a minha parceira nesta trilha!

Aos professores Adriana, Kátia e Rafael pela participação e contribuição valorosa no exame de qualificação e pela presença na banca da dissertação. À professora Nara pela participação na banca examinadora deste trabalho.

À UFRGS, ao Instituto de Química e ao programa de pós-graduação pela infraestrutura que possibilitou este trabalho.

À CAPES e ao CNPq pela bolsa concedida.

Índice Geral

1. Introdução	1
2. Revisão bibliográfica	3
2.1 Processos industriais	3
2.1.1 Processo Chevron Phillips Chemical.....	3
2.1.2 Ineos.....	3
2.1.3 SHOP.....	4
2.2 Revisão Bibliográfica para complexos de Cr (III) contendo ligantes tridentados dos tipos N^NN e N^NO	4
2.3 Revisão Bibliográfica para complexos de Ni (II) contendo ligantes tridentados dos tipos N^NN e N^NO	14
3. Objetivos	22
3.1. Objetivo geral	22
3.2. Objetivos específicos	22
4. Metodologia	23
4.1 Procedimentos gerais	23
4.2 Síntese dos amino-pirazois	23
4.2.1 <i>Síntese do 3-mesitil-pirazol</i>	24
4.2.2 <i>Síntese do amino-3-mesitil-pirazol e amino-5-mesitil-pirazol</i>	25
4.2.3 <i>Síntese do amino-pirazol</i>	26
4.2.4 <i>Síntese do amino-3,5-dimetil-pirazol</i>	27
4.3 Síntese dos ligantes pirazol-imina	27
4.3.1 3,5- <i>t</i> Bu-2-(OH)C ₆ H ₂ CH=N-C ₂ H ₄ -(5-mesitilapirazol) (LI).....	27

4.3.2	3,5- <i>t</i> Bu-2-(OH)C ₆ H ₂ CH=N-C ₂ H ₄ -(3-mesitilpirazol)	
(L2)	28
4.3.3	2-(OH)C ₁₀ H ₆ CH=N-C ₂ H ₄ -(5-mesitilpirazol) (L3)29
4.3.4	1-Pirrol-2-CH=N-C ₂ H ₄ -(5-mesitilpirazol) (L4)30
4.3.5	3,5- <i>t</i> Bu-2-(OH)C ₆ H ₂ CH=N-C ₂ H ₄ -(pirazol) (L5)30
4.3.6	3,5- <i>t</i> Bu-2-(OH)C ₆ H ₂ CH=N-C ₂ H ₄ -(3,5-dimetil-pirazol)	
(L6)	31
4.3.7	2-(OH)C ₆ H ₄ CH=N-C ₂ H ₄ -(pirazol) (L7)32
4.3.8	2-(OH)C ₆ H ₂ CH=N-C ₂ H ₄ -(3,5-dimetilpirazol) (L8)32
4.3.9	2-(OH)C ₁₀ H ₆ CH=N-C ₂ H ₄ -(pirazol) (L9)33
4.3.10	2-(OH)C ₁₀ H ₆ CH=N-C ₂ H ₄ -(3,5-dimetilpirazol) (L10)33
4.3.11	1-pirrol-2-CH=N-C ₂ H ₄ -(pirazol) (L11)34
4.3.12	1-pirrol-2-CH=N-C ₂ H ₄ -(3,5-dimetilpirazol) (L12)34
4.4	Síntese dos complexos de cromo (III)35
4.4.1	[Cr{3-mesitila-1-pirazolil-C ₂ H ₄ -(N=CH)-3,5- <i>tert</i> -butila-2-(O)C ₆ H ₂ }(THF)Cl ₂] (Cr1)35
4.4.2	[Cr{5-mesitila-1-pirazolil-C ₂ H ₄ -(N=CH)-3,5- <i>tert</i> -butila-2-(O)C ₆ H ₂ }(THF)Cl ₂] (Cr2)37
4.4.3	[Cr{3-mesitila-1-pirazolil-C ₂ H ₄ -(N=CH)-2(OC ₁₀ H ₆ -}(THF)Cl ₂] (Cr3)38
4.4.4	[Cr{3-mesitila-1-pirazolil-C ₂ H ₄ -(N=CH)-2-pirrol}(THF)Cl ₂] (Cr4)39
4.4.5	[Cr{pirazolil-C ₂ H ₄ -(N=CH)-3,5- <i>tert</i> -butila-2-(O)C ₆ H ₂ }(THF)Cl ₂] (Cr5)39
4.4.6	[Cr{3,5-dimetil-1-pirazolil-C ₂ H ₄ -(N=CH)-3,5- <i>tert</i> -butila-2-(O)C ₆ H ₂ }(THF)Cl ₂] (Cr6)40
4.4.7	[Cr{pirazolil-C ₂ H ₄ -(N=CH)-2-(O)C ₆ H ₄ }(THF)Cl ₂] (Cr7)	40

4.4.8[Cr{3,5-dimetil-1-pirazolil-C ₂ H ₄ -(N=CH)-2-(O)C ₆ H ₄ } (THF)Cl ₂] (Cr8).....	41
4.4.9[Cr{pirazolil-C ₂ H ₄ -(N=CH)-2-(O)C ₁₀ H ₆ }(THF)Cl ₂] (Cr9).....	41
4.4.10[Cr{3,5-dimetil-1-pirazolil-C ₂ H ₄ -(N=CH)-2-(O)C ₁₀ H ₆ } (THF)Cl ₂] (Cr10).....	41
4.4.11 [Cr{pirazolil-C ₂ H ₄ -(N=CH)-2-pirrol}(THF)Cl ₂] (Cr11).	42
4.4.12[Cr{3,5-dimetil-1-pirazolil-C ₂ H ₄ -(N=CH)-2-pirrol} (THF)Cl ₂] (Cr12).....	42
4.5 Síntese dos catalisadores de níquel (II)	43
4.5.1 [Ni{pirazolil-C ₂ H ₄ -(N=CH)-3,5-tert-butila-2-(O)C ₆ H ₂ }Br] (Ni5).....	43
4.5.2 [Ni{3,5-dimetil-1-pirazolil-C ₂ H ₄ -(N=CH)-3,5-tert-butila-2- (O)C ₆ H ₂ }Br] (Ni6).....	43
4.5.3 [Ni{pirazolil-C ₂ H ₄ -(N=CH)-2-(O)C ₆ H ₄ }Br] (Ni7).....	44
4.5.4 [Ni{3,5-dimetil-1-pirazolil-C ₂ H ₄ -(N=CH)-2-(O)C ₆ H ₄ }Br] (Ni8).....	44
4.5.5 [Ni{pirazolil-C ₂ H ₄ -(N=CH)-2-(O)C ₁₀ H ₆ }Br] (Ni9).....	44
4.5.6[Ni{3,5-dimetil-1-pirazolil-C ₂ H ₄ -(N=CH)-2-(O)C ₁₀ H ₆ }Br] (Ni10).....	45
4.5.7[Ni{pirazolil-C ₂ H ₄ -(N=CH)-2-pirrol}Br] (Ni11).....	45
4.5.8[Cr{3,5-dimetil-1-pirazolil-C ₂ H ₄ -(N=CH)-2-pirrol}Br] (Ni12).....	46
4.6 Reações de oligomerização	46
4.7 Análise dos oligômeros	48
4.8 Cristalografia	48
5. Resultados e discussões	49

5.1 Síntese e caracterização dos pré-ligantes fenolato-imina-pirazol.....	49
5.2 Síntese e caracterização dos complexos de cromo (III).....	52
5.3 Reações de oligomerização do etileno com os complexos de cromo (III) Cr1-Cr12.....	61
5.3.1 <i>Influência da razão molar [Al]/[Cr] e tipo de co-catalisador.....</i>	<i>74</i>
5.3.2 <i>Influência da temperatura.....</i>	<i>76</i>
5.3.3 <i>Influência do tempo de reação.....</i>	<i>77</i>
5.4 Síntese e caracterização dos complexos de níquel (II).....	79
5.5 Reações de oligomerização do etileno com os complexos de níquel (II) Ni5-Ni12.....	82
6. Conclusões.....	86
7. Referências.....	88
8. Apêndices.....	94

Índice de Figuras

Figura 1: Ligantes utilizados por Nobbs e colaboradores para a síntese dos complexos de Cr (III) e exemplo de um complexo sintetizado.....	5
Figura 2: Complexos sintetizados por Tomov e colaboradores.....	6
Figura 3: Complexos sintetizados por Zheng e colaboradores.....	7
Figura 4: Complexos sintetizados por Pinheiro e colaboradores.....	8
Figura 5: Complexos sintetizados por Hao e colaboradores.....	9
Figura 6: Complexos de Cr (III) sintetizados por Park e colaboradores.....	10
Figura 7: Complexos sintetizados por Yankey e colaboradores.....	11
Figura 8: Complexos sintetizados por Wang e colaboradores.....	12
Figura 9: Complexos sintetizados por Xiao e colaboradores.....	13
Figura 10: Complexos sintetizados por Zubkevich e colaboradores.....	14
Figura 11: Complexos sintetizados por Pinheiro e colaboradores.....	15
Figura 12: Complexos sintetizados por Nyamoto e colaboradores.....	15
Figura 13: Complexos sintetizados por Obuah e colaboradores.....	16
Figura 14: Complexos sintetizados por Ainooson e colaboradores.....	17
Figura 15: Complexos sintetizados por Lai e colaboradores.....	18
Figura 16: Complexos sintetizados por Zhang e colaboradores.....	19
Figura 17: Complexos sintetizados por Chen e colaboradores.....	19
Figura 18: Complexos de Ni (II) sintetizados por Xiao e colaboradores.....	20
Figura 19: Síntese do 3-mesitil-pirazol.....	24
Figura 20: Síntese das aminas.....	25
Figura 21: Síntese do amino-pirazol.....	26
Figura 22: Síntese do amino-3,5-dimetil-pirazol.....	27
Figura 23: Síntese do pré-ligante L1	27
Figura 24: Síntese do pré-ligante L2	28

Figura 25: Síntese do pré-ligante L3	29
Figura 26: Síntese do pré-ligante L4	30
Figura 27: Síntese do pré-ligante L5	30
Figura 28: Síntese do pré-ligante L6	31
Figura 29: Síntese do pré-ligante L7	32
Figura 30: Síntese do pré-ligante L8	32
Figura 31: Síntese do pré-ligante L9	33
Figura 32: Síntese do pré-ligante L10	33
Figura 33: Síntese do pré-ligante L11	34
Figura 34: Síntese do pré-ligante L12	34
Figura 35: Síntese do complexo de cromo Cr1 por meio da rota “A”.....	35
Figura 36: Síntese do complexo de cromo Cr1 por meio da rota “B”.....	36
Figura 37: Síntese do complexo de cromo Cr2	37
Figura 38: Síntese do complexo de cromo Cr2	37
Figura 39: Síntese do complexo de cromo Cr3	38
Figura 40: Síntese do complexo de cromo Cr4	39
Figura 41: Síntese do complexo de cromo Cr5	39
Figura 42: Síntese do complexo de cromo Cr6	40
Figura 43: Síntese do complexo de cromo Cr7	40
Figura 44: Síntese do complexo de cromo Cr8	41
Figura 45: Síntese do complexo de cromo Cr9	41
Figura 46: Síntese do complexo de cromo Cr10	41
Figura 47: Síntese do complexo de cromo Cr11	42
Figura 48: Síntese do complexo de cromo Cr12	42
Figura 49: Síntese do precursor catalítico Ni5	43
Figura 50: Síntese do precursor catalítico Ni6	43

Figura 51: Síntese do precursor catalítico Ni7	44
Figura 52: Síntese do precursor catalítico Ni8	44
Figura 53: Síntese do precursor catalítico Ni9	44
Figura 54: Síntese do precursor catalítico Ni10	45
Figura 55: Síntese do precursor catalítico Ni11	45
Figura 56: Síntese do precursor catalítico Ni12	46
Figura 57: Reator Parr 4843 utilizado nas reações de oligomerização do etileno.....	47
Figura 58: Reator Parr 4843 utilizado nas reações de oligomerização do etileno.....	47
Figura 59: Cromatógrafo Agilent 7890A.....	48
Figura 60: Síntese dos pré-ligantes L1 a L12	49
Figura 61: RMN ¹ H do pré-ligante L1	50
Figura 62: Espectro na região do infravermelho do pré-ligante L1	50
Figura 63: Estrutura cristalina e molecular no estado sólido do pré-ligante L1 .	51
Figura 64: Síntese dos complexos de Cr1 e Cr2 por meio das rotas “A” e “B”.....	52
Figura 65: Síntese dos complexos de Cr3 e Cr4 utilizando a rota “B” de síntese.....	53
Figura 66: Síntese dos complexos de Cr5-Cr12 utilizando a rota “A” de síntese.....	53
Figura 67: Espectro de ESI para o complexo Cr7	54
Figura 68: Espectro comparativo do padrão isotópico de ESI para o complexo Cr7	55
Figura 69: Espectro de ESI da região de interesse para o complexo Cr7	55
Figura 70: Espectro de ESI comparativo do padrão isotópico da região de interesse para o complexo Cr7	56
Figura 71: Espectro de ESI para o complexo Cr11	58

Figura 72: Espectro comparativo de ESI para o complexo Cr11	58
Figura 73: Espectro de ESI da região de interesse para o complexo Cr11	59
Figura 74: Espectro de ESI comparativo do padrão isotópico da região de interesse para o complexo Cr11	59
Figura 75: Estrutura cristalina e molecular no estado sólido do precursor catalítico Cr1	60
Figura 76: Seletividade para as frações $C_4 - C_{12+}$ de acordo com o precursor catalítico empregado na oligomerização do etileno sob condições padrão.....	65
Figura 77: Gráfico contendo as curvas resultantes das análises de DSC do polímeros produzidos por Cr1-Cr4	69
Figura 78: Gráfico logarítmico da relação entre o percentual de olefinas produzidas e o número de carbonos.....	70
Figura 79: Mecanismo de Cossee-Arlman para a oligomerização não seletiva do etileno.....	71
Figura 80: Mecanismo metalacido para a oligomerização não seletiva do etileno.....	72
Figura 81: Variação da frequência de rotação de acordo com a razão molar [Al]/[Cr] empregada.....	74
Figura 82: Variação da frequência de rotação de acordo com a temperatura empregada.....	77
Figura 83: Variação da frequência de rotação de acordo com o tempo reacional empregado Cr1	78
Figura 84: Síntese dos complexos de Ni5-Ni12	79
Figura 85: Espectro de infravermelho do pré-ligante L7 e do complexo Ni7	80
Figura 86: Espectro de ESI-HRMS para Ni7	81
Figura 87: Síntese de complexos de níquel por Ainooson e colaboradores.....	82
Figura 88: Variação da frequência de rotação de acordo com pré-catalisador...	84

Índice de Tabelas

Tabela I: Oligomerização do etileno com os complexos Cr1 e Cr2	63
Tabela II: Oligomerização do etileno com os complexos Cr1-Cr4 , Cr11 e Cr12	64
Tabela III: Oligomerização do etileno com o complexo Cr1	73
Tabela IV: Oligomerização do etileno com os complexos Ni5-Ni12	83

Abreviaturas

ATM – Atmosfera

DEAC – Cloreto de Dietilalumínio

DME – 1,2 - dimetoxietano

DMF – dimetilformamida

EASC – Sesquicloreto de etil alumínio

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

Et₂AlCl – Dietil cloreto de alumínio

Et₃Al – Trimetil alumínio

EtAlCl₂ – Dicloreto de etil alumínio

FR – Frequência de Rotação

HDPE – Polietileno de alta densidade

L – Ligante

M – Metal

MAO – Metilaluminoxano

Me - Metil

MMAO – Metilaluminoxano modificado

PELBD – Polietileno Linear de Baixa Densidade

R – Substituente alquila, arila ou halogênio

*t*Bu – *terc*-butila

TEA – Trietilaluminínio

THF – Tetrahydrofurano

TIBA – Tri-isobutil-alumínio

Resumo

Foi sintetizada e caracterizada uma nova classe de ligantes tridentados do tipo pirazol-imina-fenolato/pirrolato e com estes ligantes foram sintetizados 12 complexos de Cr(III) e 8 complexos de Ni(II) e foi avaliado o desempenho destes complexos em sistemas de reações de oligomerização e polimerização do etileno.

Os complexos de Cr(III) foram sintetizados e caracterizados por meio de espectroscopia de infravermelho e espectrometria de massas de alta resolução. Monocristais de **Cr1** foram obtidos e analisados por meio de difração de Raios-X comprovando a estrutura monomérica de coordenação do ligante ao centro metálico na forma tridentada conforme proposto. Quando em presença de MAO como co-catalisador, 6 dos 12 complexos de Cr(III) apresentaram atividades moderadas na oligomerização do etileno e outros 6 complexos produziram apenas traços de produtos. Em condições ótimas de reação o sistema **Cr1** alcançou atividade de 72.900 (mol C₂H₄).(mol Cr⁻¹.h⁻¹). Na avaliação dos complexos que formaram sistemas ativos na oligomerização do etileno foi possível observar que a estrutura do ambiente ligante tem forte influência na atividade catalítica e na seletividade relacionada à razão entre oligômeros e polímeros produzida pelo sistema e também na seletividade entre as frações de oligômeros produzidas.

O complexo **Cr1** foi utilizado para um estudo de otimização das condições reacionais por meio do qual foi observado que a mudança do co-catalisador com a utilização de EASC levou a uma seletividade de 100% para a fração de buteno-1, porém com muito baixa atividade catalítica. A quantidade de co-catalisador no meio reacional mostrou ter influência na atividade catalítica, porém sem influenciar na seletividade dos produtos. A análise da temperatura reacional provou que o sistema é robusto e continua ativo a temperaturas acima de 100 °C. Quando se estudou o tempo de reação, observou-se que o sistema atinge seu ápice de produção aos 5 minutos e se mantém assim até os 15 minutos e em tempos reacionais maiores observa-se uma queda na atividade catalítica.

Foram sintetizados e caracterizados por espectroscopia de infravermelho e espectrometria de massas de alta resolução também 8 complexos de Ni(II) e todos se mostraram ativos na oligomerização do etileno em presença de MAO. O sistema **Ni8** atingiu uma atividade catalítica de 12.200 (mol C₂H₄).(mol Ni⁻¹.h⁻¹), com uma alta

seletividade para a fração C4 (96,5-98,3%) e também com alta seletividade para a produção de α -C4 (87-94%).

Foi observado que efeitos eletrônicos têm maior influência na atividade catalítica dos sistemas do que efeitos estéricos observados na estrutura do ligante. Isto fica evidente quando se alteram os átomos doadores de densidade eletrônica ao centro metálico e quando se mudam os substituintes presentes na estrutura do ligante. Porém, nenhum destes efeitos se mostrou com influência significativa na seletividade dos produtos obtidos.

Abstract

A new class of tridentated ligands of the pyrazole-imine-phenolate/pyrrolate type was synthesized and characterized and with these ligands Cr(III) complexes and Ni(II) complexes were synthesized and the performance of these complexes was evaluated in ethylene oligomerization reactions.

The Cr(III) complexes were synthesized and characterized by infrared spectroscopy and high resolution mass spectrometry. A **Cr1** monocrystal was obtained, which was analyzed by X-ray diffraction, where the monomeric structure of coordination of the ligand to the metal center in the trident form was confirmed as proposed. When in the presence of MAO as co-catalyst 6 of the 12 Cr(III) complexes showed moderate activities in the oligomerization of ethylene, whereas other 6 complexes produced only traces of products. Under optimal conditions the **Cr1** system achieved activity of 72,900 (molC₂H₄)·(mol Cr⁻¹·h⁻¹). In the evaluation of the complexes that formed active systems in the oligomerization of ethylene it was possible to observe that the structure of the ligand environment has a strong influence on the catalytic activity and the selectivity related to the ratio between oligomers and polymers produced by the system and also on the selectivity on the fractions of oligomers produced.

The **Cr1** complex was used for a study of optimization of the reaction conditions by means of which it was observed that the change of the co-catalyst with the use of EASC led to a selectivity of 100% for the fraction of butene-1, but with very low catalytic activity. The amount of co-catalyst in the reaction showed influence in the catalytic activity, but without influencing the selectivity of the products. Reaction temperature analysis proved that the system is robust and remains active at temperatures above 100 °C. When the reaction time was studied, it was observed that the system reached the peak of production at 5 minutes and remained thus until 15 minutes and in larger reaction times a drop in catalytic activity was observed.

In addition, 8 Ni(II) complexes were synthesized and characterized by infrared spectroscopy and high resolution mass spectrometry and all were active in the oligomerization of ethylene in the presence of MAO. The **Ni8** system reached a catalytic activity of 12,200 (mol C₂H₄)·(mol Ni⁻¹· h⁻¹), with a high selectivity for the C4 fraction (96.5-98.3%) and also with high selectivity for production of α-C4 (87-94%).

It was observed that electronic effects have a greater influence on the catalytic activity of the systems than the steric effects observed in the ligand structure. This is evident when donor atoms of electron density are changed to the metal center and when the groups present in the ligand structure are changed. However, none of these effects have a significant influence on the selectivity of the products obtained.

1. Introdução

A oligomerização do etileno é um dos processos industriais mais importantes para a obtenção de α -olefinas lineares (AOLs) que são importantes intermediários na indústria química.¹ Olefinas tais como buteno-1 (α -C₄), hexeno-1 (α -C₆) e octeno-1 (α -C₈), são usadas como co-monômeros na produção de polietileno linear de baixa densidade (PELBD), exigindo um alto grau de pureza desses produtos. Essas commodities químicas na fração leve (distribuição de C₄-C₁₀) são utilizadas industrialmente como material de partida para plastificantes, enquanto as que compreendem a faixa de C₁₀-C₂₀ são consumidas na fabricação de surfactantes, detergentes e aditivos para óleos lubrificantes sintéticos.²

Dentre os sistemas catalíticos para a oligomerização do etileno, muitos são baseados em metais de transição, e dentre estes cromo e níquel recebem especial atenção.³ Os complexos centrados nestes dois metais são capazes de resultar em processos altamente ativos e altamente seletivos na oligomerização do etileno. Nesse contexto um grande número de sistemas catalíticos homogêneos seletivos têm sido usados na indústria e mostrado viabilidade comercial, como Philips,⁴ Mitsubishi,⁵ BP Chemicals⁶ e Sasol.⁷ Concomitantemente um considerável esforço nas pesquisas tem se apresentado nesta área, buscando por vezes o preparo de complexos não seletivos para melhorar a compreensão deste processo catalítico e incrementar a sua importância na indústria e na área acadêmica.⁸

Entre as α -olefinas lineares, especial atenção tem sido dedicada ao desenvolvimento de 1-hexeno e 1-octeno, que são principalmente usados como co-monômeros na produção de polietileno linear de baixa densidade (PELBD).⁹ Para tal propósito, vários sistemas catalíticos para trimerização e tetramerização do etileno baseados em complexos de Cromo(III) foram desenvolvidos, com ligantes (L) tridentados LCrCl₃, contendo nitrogênio com diferentes combinações de átomos doadores tais como N[^]N[^]N;¹⁰ N[^]S[^]N;¹¹ N[^]O[^]N;¹² N[^]N[^]O¹³ e C[^]N[^]C¹⁴ com diferentes arranjos geométricos. Na literatura, abrangendo publicações das últimas quatro décadas, indicam que o campo da pesquisa sobre oligomerização seletiva de etileno tem se desenvolvido significativamente.

Complexos de níquel contendo ligantes tridentados atraem muito interesse devido ao seu bom desempenho para a produção de α -olefinas.¹⁵ Em comparação com os complexos bidentados,¹⁶ o escopo dos complexos de níquel tridentados está ainda no estágio exploratório, portanto, os fatores efetivos dos ligantes no comportamento catalítico desses complexos ainda são discutíveis.

Muitas classes de ligantes baseadas no anel pirazol têm sido usadas para gerar eficientes sistemas catalíticos para a oligomerização e a polimerização do etileno.¹⁷ Estes ligantes apresentam utilização com vários metais de transição, dentre eles cromo e níquel. Porém a maioria destes são usados na forma neutra, poucos são os exemplos que aparecem contendo ligantes aniônicos para a geração de espécies ativas com estes metais^{8, 18}. Dentre os compostos que são utilizados na forma aniônica estão os conhecidos como a classe fenóxi-imina, que tem larga utilização nas pesquisas na área de catálise para oligomerização do etileno.

É nesse contexto que apresentamos um trabalho que buscou desenvolver novos ligantes tridentados contendo grupos fenóxi-imina e pirazol com diferentes substituintes. Buscamos descrever aqui a síntese e caracterização destes novos ligantes e sua posterior complexação para a geração de precursores catalíticos de Cr(III) e Ni(II) e avaliar seu desempenho nas reações de oligomerização do etileno. Também analisamos o comportamento destes sistemas catalíticos com relação aos diferentes ambientes ligantes incorporados ao centro metálico e seu comportamento sob diferentes condições reacionais. Os trabalhos de desenvolvimento e avaliação dos complexos de Cr(III) e de Ni(II) foram realizados em períodos de tempo diferentes e diferem também desde a concepção dos ligantes até as condições reacionais das oligomerizações do etileno, por esta razão serão apresentados em separado no trabalho.

2. Revisão bibliográfica

A revisão bibliográfica realizada para a contextualização deste trabalho foi focada em estudos que apresentaram complexos de Cr(III) e Ni(II) contendo ligantes tridentados dos tipos N^NN e N^NO e apresentada aqui de forma dividida entre os trabalhos com Cr e com Ni.

2.1 Processos industriais

A oferta global de alfa olefinas lineares ainda é dominada por 3 grandes empresas e seus processos, Chevron Phillips Chemical (CPChem), Ineos e Shell, que operam com diferentes sistemas catalíticos. Esses processos são chamados de “processos de gama completa” porque produzem uma ampla distribuição de olefinas.¹⁹

2.1.1 Processo Chevron Phillips Chemical^{19,20}

Primeiro processo de produção comercial de alfa olefinas lineares, iniciou em 1966, utiliza um complexo de Ziegler e trietilalumínio. Trabalha em apenas um estágio onde o crescimento e deslocamentos de cadeia acontecem. O sistema permite alterar a distribuição de produtos de forma muito controlada que a 100 °C cadeias com quatro carbonos sejam formadas quase que exclusivamente, enquanto que a 300 °C as reações de deslocamentos são preferidas produzindo oligômeros de cadeia mais longa. A alta pureza de buteno-1 se deve as condições reacionais que dificultam a isomerização, principalmente pela alta pressão de etileno. Uma característica destes processos de único estágio é a larga distribuição de números de carbono, uma típica distribuição geométrica (*Shulz-Flory*). Este processo pode produzir olefinas pesadas (C₂₀₊) somando até 16,4% em massa dependendo das condições reacionais.

2.1.2 Ineos^{19,20,21}

É um processo que também se utiliza de um catalisador de Ziegler e de trietilalumínio, mas que se diferencia do processo CPChem por ser conduzido em duas etapas e produzir uma distribuição mais estreita de produtos, mas próxima a uma distribuição de Poisson. A primeira etapa do processo é conduzida a altas pressões de etileno para favorecer o crescimento de cadeia com condições ajustadas para produtividade de olefinas leves, C₄-C₈, na segunda etapa a atmosfera é substituída por uma alta concentração de compostos C₄-C₈, gerando um

processo de transalquilação onde compostos gerados na primeira etapa trocam suas cadeias pelas olefinas adicionadas ao sistema liberando os produtos finais, tendo como consequência uma elevada produção de olefinas ramificadas.

2.1.3 SHOP^{19,20}

O mais complexo dos maiores processos de produção de olefinas foi desenvolvido pela Shell e nomeado como Shell Higher Olefin Process (SHOP) na década de 70. Este é um processo multi-etapas que produz uma larga distribuição de produtos utilizando um catalisador de Ni. Na primeira etapa, o processo converte etileno em alfa olefinas lineares. São obtidos produtos na faixa de C₄-C₄₀, separados em 3 frações: leve C₄-C₈, C₁₀-C₁₄, e uma fração pesada C₁₅-C₄₀. Os produtos que não irão produzir detergentes (C₁₁-C₁₄) são removidos e convertidos em olefinas internas, que podem ser convertidas em por hidroformilação, seguida de hidrogenação. Estas olefinas internas passam para o reator de metátese, onde são desprotonadas obtendo a fração C₁₀-C₁₄, esta fração alimenta o reator de hidroformilação, onde forma uma mistura de aldeídos, que podem ser facilmente reduzidos a alcoóis.

2.2 Revisão Bibliográfica para complexos de Cr (III) contendo ligantes tridentados dos tipos N^NN e N^NO

Em 2018 Nobbs²² e colaboradores relataram a síntese de uma série de complexos de Cr(III) (Figura 1) contendo ligantes tridentados bis-benzilimidazol-metil-amina do tipo N^NN que foram ativos na oligomerização do etileno quando em presença de MAO e apresentaram atividades catalíticas variadas, desde baixas até altas e dependentes da quantidade de catalisador empregada.

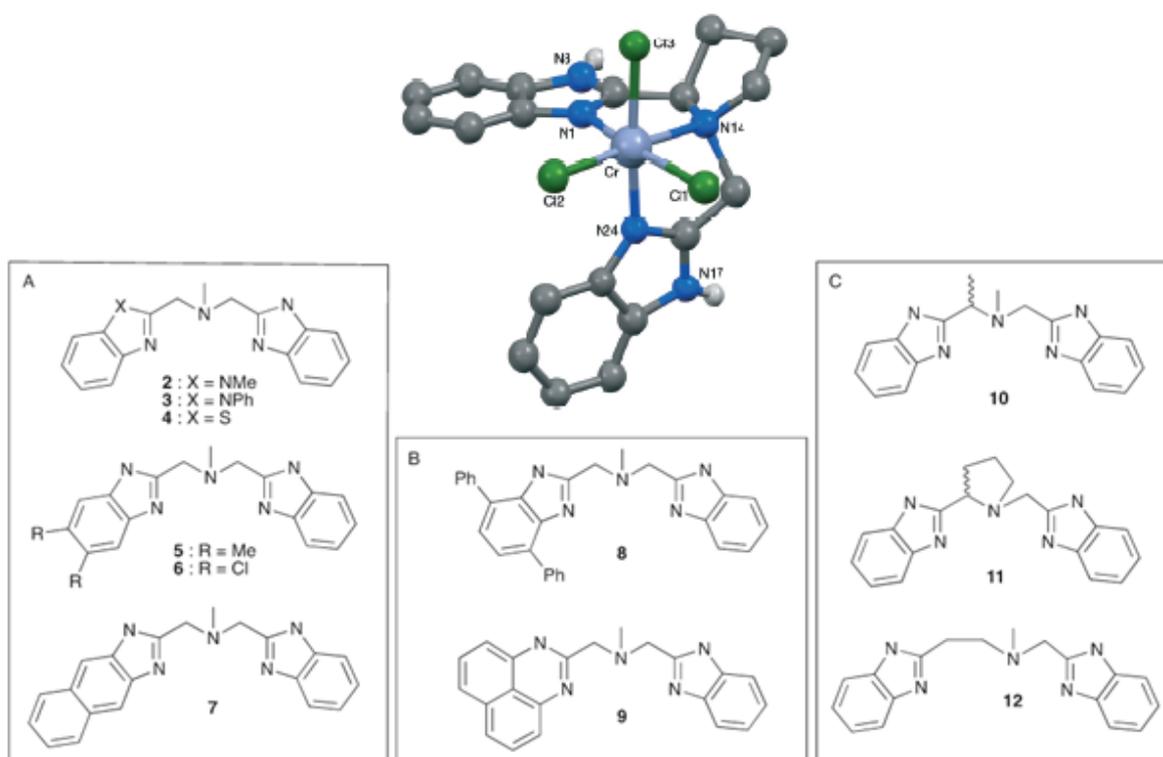


Figura 1: Ligantes utilizados por Nobbs e colaboradores para a síntese dos complexos de Cr(III) e exemplo de uma estrutura cristalina de um complexo sintetizado.

Os sistemas produziram uma larga distribuição de oligômeros na fração líquida dos produtos, C_6 - C_{34} , com alta seletividade para a produção de α -olefinas (>90%). Também foram obtidos polímeros como produtos, polietileno linear de baixo peso molecular em diferentes percentagens do total de produtos (40-90%). O ambiente ligante mostrou forte influência no desempenho dos sistemas. Alteração nos substituintes ligados aos anéis imidazólicos mostraram que quanto maior o volume do substituinte, menor a atividade catalítica do sistema, assim como foi verificada uma redução da atividade causada por efeitos eletrônicos observada quando se substitui um dos N do imidazol por um átomo diferente, tal como no complexo 4.

Apenas dois dos sistemas produziram mais oligômeros do que polímeros e ambos com baixa atividade catalítica. A distribuição dos oligômeros obtidos também variou significativamente com a variação do ambiente ligante, apresentando distribuições

alternativas às mais comuns para complexos de Cr (III), foram obtidas maiores quantidades de olefinas com números ímpares de carbonos quando comparadas às com números pares de carbonos.

Em 2017 Tomov²³ e colaboradores apresentaram uma série de complexos de Cr(III) (Figura 2) contendo ligantes tridentados do tipo N^EN ativos na oligomerização do etileno, sendo E = N, O, S ou C. Os sistemas apresentaram altas atividades e mostraram variadas distribuições de seletividade nos produtos, tanto na relação oligômeros/polímeros quanto nas frações de oligômeros produzidas.

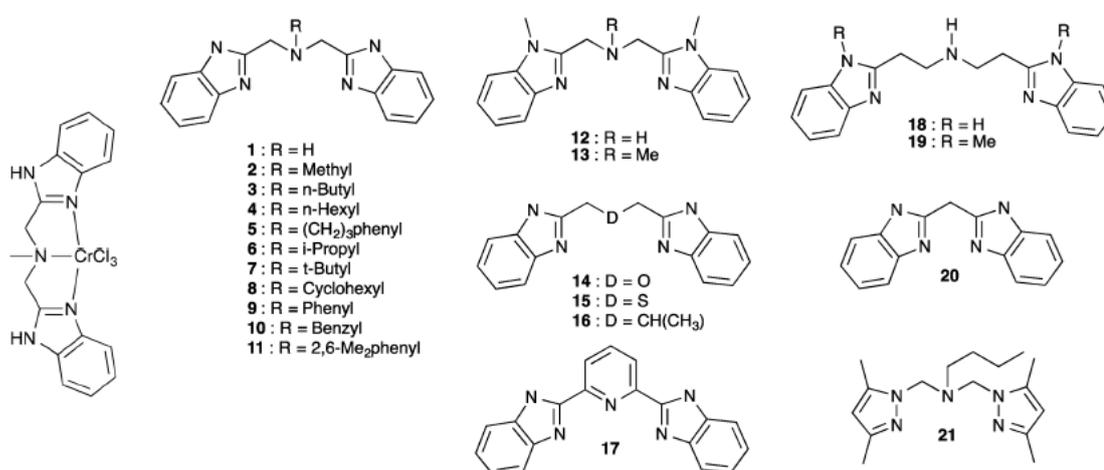


Figura 2: Ligantes e um complexo sintetizados por Tomov e colaboradores.

Os sistemas que apresentaram mais altas atividades produziram majoritariamente polímeros (>80%) e os que apresentaram atividades mais baixas produziram principalmente oligômeros. O substituinte presente no nitrogênio central do ligante foi o que mostrou maior influência no comportamento catalítico dos sistemas, sendo que, com exceção do H, quanto maior o substituinte, menor a atividade. Com relação a variação do átomo central doador, os autores observaram maior eficiência por parte do átomo de N, sendo que os ligantes contendo este átomo nesta posição foram os que alcançaram maior atividade catalítica chegando a $(3,6 \times 10^6 \text{ (mol C}_2\text{H}_4) \cdot (\text{mol Cr}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}))$ nas melhores condições reacionais (0,03 μmol , 4 atm, 60 min, 50 °C, 200 mL tolueno, 5 mmol de MAO).

Em 2016 Zheng²⁴ e colaboradores apresentaram uma série de pré-catalisadores de Cr(III) (Figura 3) contendo ligantes tridentados monoaniônicos N^NN e N^NO com dois

anéis pirazóis na estrutura. Os complexos mostraram uma boa seletividade para a produção de C₆ e C₈ com atividades catalíticas moderadas, e o estudo da variação do co-catalisador utilizado não foi satisfatória visto que os sistemas não se mostraram ativos na presença de AlMe₃.

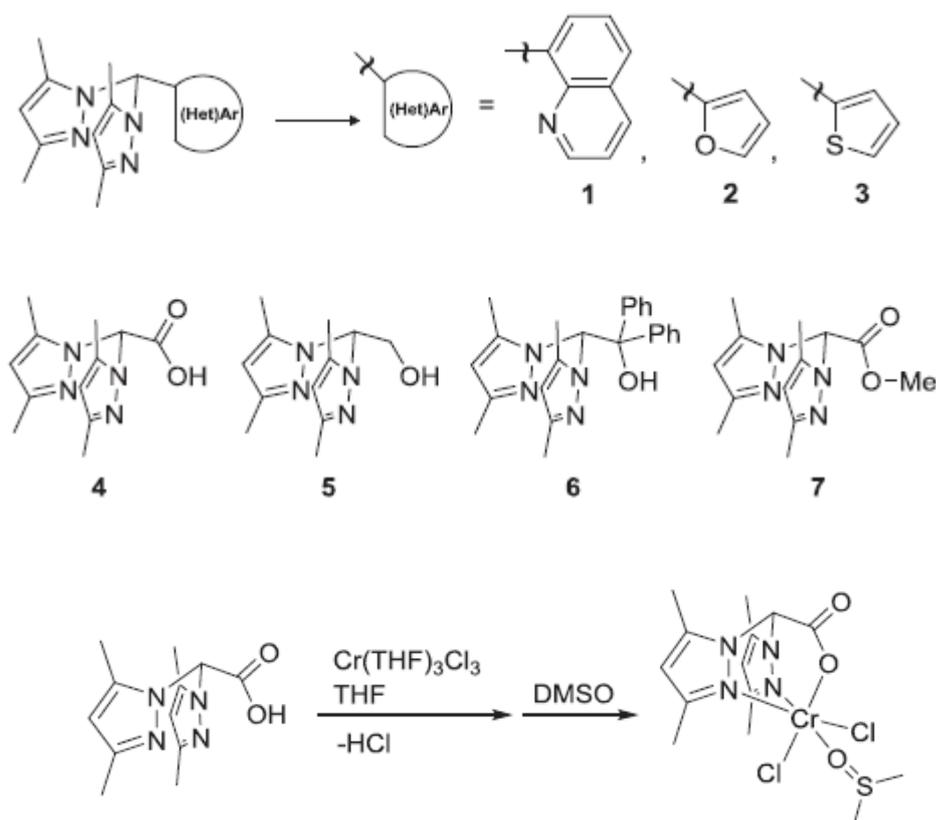


Figura 3: ligantes e um complexo sintetizados por Zheng e colaboradores.

Com relação a estrutura do ligante se observou uma forte influência na atividade catalítica, no entanto não se alterou significativamente a seletividade dentre os oligômeros produzidos, entretanto esta característica pode alterar a relação entre polímeros e oligômeros. Alguns dos sistemas foram analisados com reações *in-situ* e outros com catalisadores isolados, não havendo forte indicação de influência nesta diferença dos sistemas.

No ano de 2015 Pinheiro²⁵ e colaboradores relataram a síntese de pré-catalisadores de Cr(III) (Figura 4) contendo ligantes tridentados monoaniônicos pirrol-imina(N[^]N[^]N e N[^]N[^]O). Quando submetidos à reações de oligomerização do etileno em presença de MAO todos os complexos foram ativos na oligomerização do etileno com atividades variando de

47,0 à $57,0 \times 10^3$ (mol C₂H₄)·(mol Cr⁻¹·h⁻¹). Considerando o processo de otimização utilizando o complexo **2a**, este apresentou uma alta frequência de rotação de $75,7 \times 10^3$ (mol C₂H₄)·(mol Cr⁻¹·h⁻¹)(10 μmol, 20 atm, 15 min, 80 °C, 40 mL tolueno, MAO, Al/Cr = 500) e com uma excelente seletividade para a produção de oligômeros (97,6%).

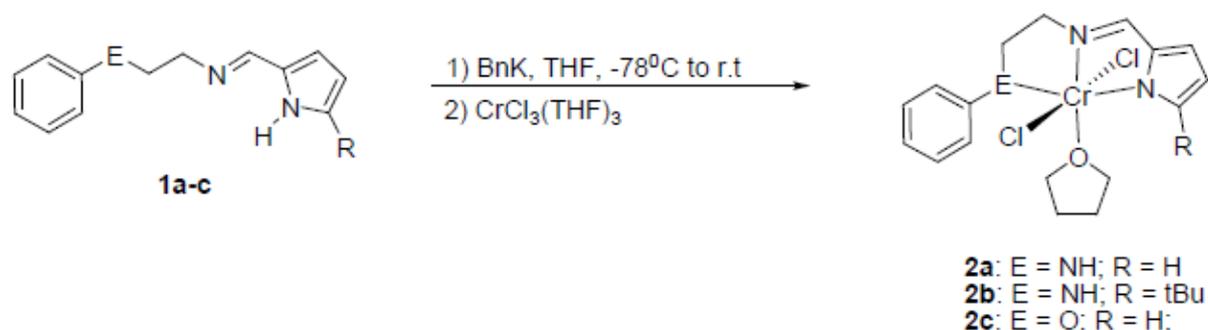


Figura 4: Complexos sintetizados por Pinheiro e colaboradores.

Por outro lado, o complexo **2b** produziu majoritariamente polímeros sob as mesmas condições reacionais empregadas para **2a** e **2c**. Elevando-se a quantidade de MAO no meio reacional inverteu-se essa seletividade nos produtos, e gerou um aumento significativo na atividade catalítica dos sistemas até valores de razão [Al]/[Cr] = 500, acima destes valores a atividade diminui, o aumento na concentração de Al no sistema não ocasionou uma alta seletividade para uma fração específica de oligômeros. A utilização de diferentes co-catalisadores, neste caso, MAO sem a presença de TMA, levou a produção quase exclusiva de polímeros, com apenas traços de oligômeros pelo sistema.

Os autores também verificaram uma forte influência da estrutura do ligante no desempenho catalítico dos sistemas observando efeitos estéricos e eletrônicos tanto na atividade quanto na seletividade, sendo que a presença de um substituinte mais volumoso próximo ao centro metálico causou um decréscimo na atividade catalítica e uma inversão na relação polímeros/oligômeros dos produtos, produzindo uma maior quantidade de polímeros. A mudança em um dos átomos doadores de densidade eletrônica ao centro metálico, substituindo um N por um O gerou um aumento na atividade catalítica do sistema quando se utiliza o complexo contendo o ligante fenóxi.

Em 2015 Hao²⁶ e colaboradores apresentaram uma série de complexos de Cr(III) (Figura 5) contendo ligantes tridentados N^qN^aN^r que se coordenaram de diferentes formas ao centro metálico, dependendo das condições reacionais utilizadas.

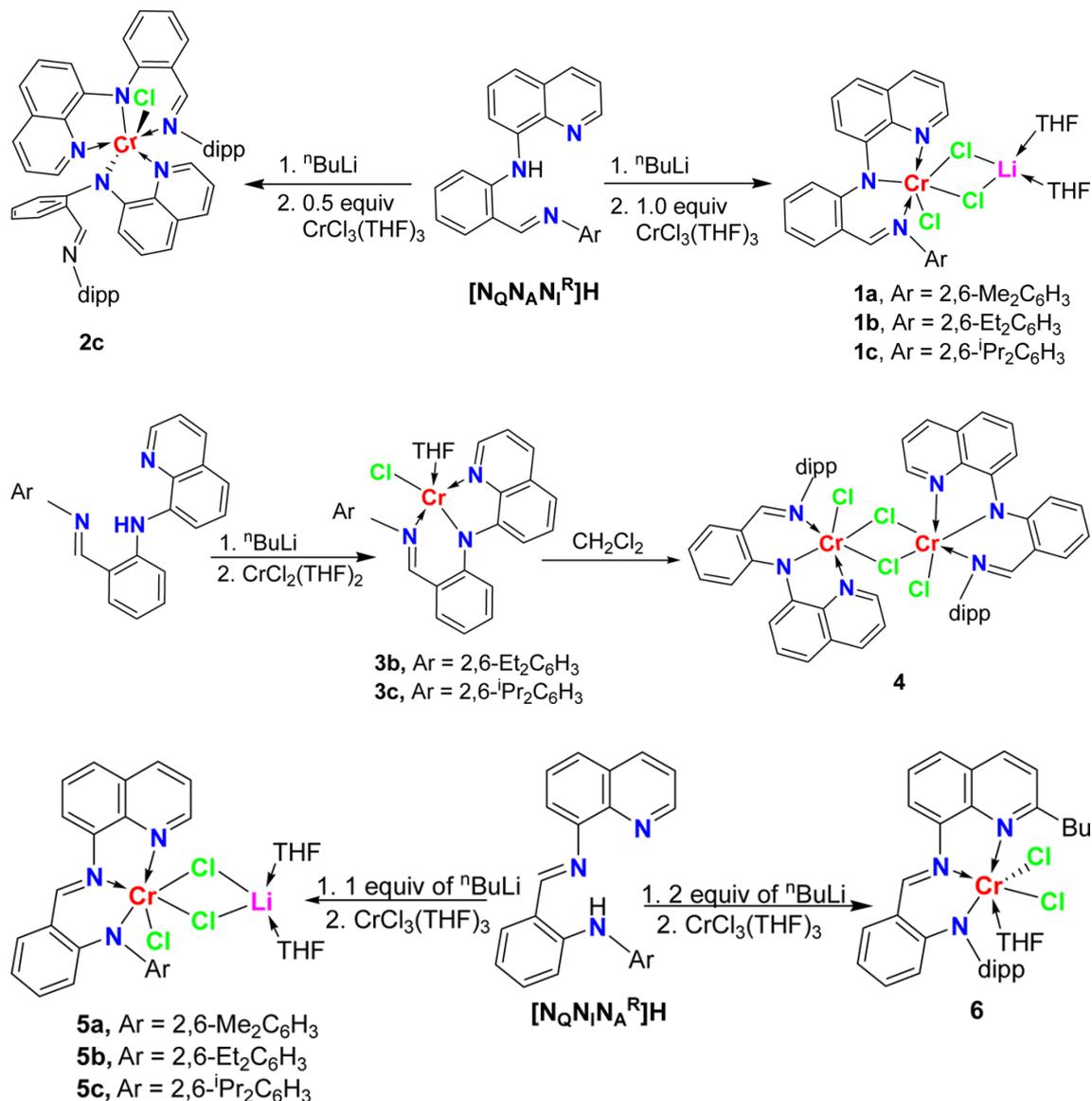


Figura 5: Complexos sintetizados por Hao e colaboradores.

Quando submetidos à reações sob pressão de etileno e em presença de MAO os autores observaram apenas a formação de polímeros com atividades moderadas por parte de 8 dos 11 complexos sintetizados e 3 deles não demonstraram atividade na polimerização do etileno. Com relação à estrutura dos ligantes, os autores observaram que substituintes mais volumosos causam decréscimo na atividade catalítica, e quanto às condições reacionais, foi

observado que os sistemas são sensíveis à temperatura, sendo menos ativos a temperaturas mais altas, acima de 25 °C, e também que tem seu desempenho prejudicado com razões [Al]/[Cr], superiores a 200, sendo a concentração de co-catalisador o parâmetro reacional que também teve efeito nos produtos, produzindo polímeros de mais alto peso molecular. Analisando os produtos obtidos verificou-se que os polímeros produzidos têm características de polímeros lineares com pesos moleculares variáveis de acordo com o complexo utilizado.

Também em 2015, Park²⁷ e colaboradores reportaram a síntese de uma série de ligantes tridentados do tipo N^NN para reações de polimerização *in-situ* e também a síntese de complexos de Cr(III) (Figura 6) utilizados em reações de polimerização do etileno.

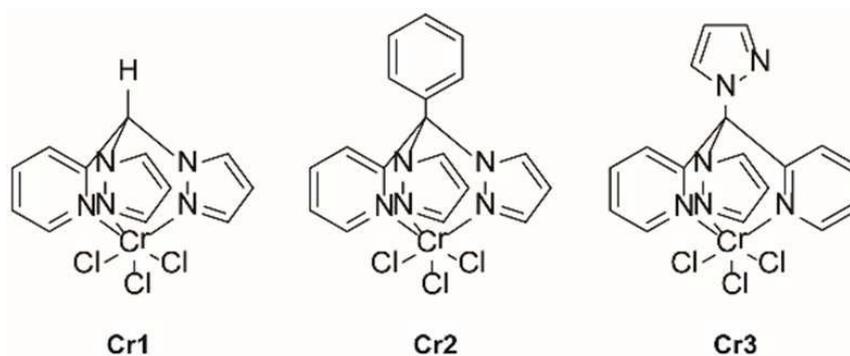


Figura 6: Complexos de Cr(III) sintetizados por Park e colaboradores.

Todos os sistemas, tanto *in-situ*, quanto com os complexos isolados, mostraram altas atividades para reações de polimerização do etileno, sendo que apenas para o caso de **Cr2** é que o complexo se mostrou mais ativo quando isolado do que na reação *in-situ*. Também foi observado pelos autores que nos sistemas com os complexos isolados há uma formação quase que exclusiva de polímeros, acima de 95%, enquanto que nas reações *in-situ*, nos casos de **Cr2** e **Cr3** houve formação significativa de oligômeros >30% prevalecendo a formação de olefinas maiores, C₁₀ ou mais. Quanto às condições reacionais, um aumento na temperatura de 45 para 80 °C direcionou a seletividade dos produtos para os oligômeros, produzindo neste caso mais de 70% do total de produtos em oligômeros, porém ainda permanecendo a seletividade para olefinas maiores, acima de 10 carbonos, neste caso mais de 50%.

Em 2014 Yankey²⁸ e colaboradores reportaram a síntese de uma série de ligantes tridentados imino-fenolatos (N^NO) os quais foram posteriormente utilizados na preparação de complexos de Cr(III) conforme é apresentado na Figura 7.

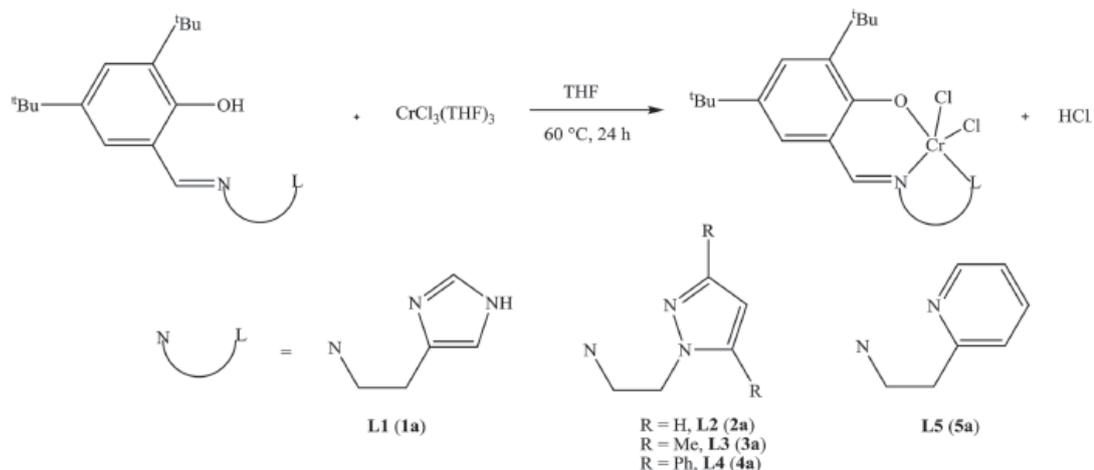


Figura 7: Complexos sintetizados por Yankey e colaboradores.

Tanto os sistemas nos quais foram utilizados os complexos sintetizados e isolados quanto os sistemas onde os complexos foram formados *in-situ* mostraram-se ativos na presença de EtAlCl_2 porém apenas para a produção de polímeros, não sendo relatados oligômeros dentre os produtos. Os sistemas *in-situ* foram mais ativos e também se observou que estes produziram uma maior distribuição de polímeros quando comparados aos sistemas contendo pré-catalisadores isolados. Quando analisadas as condições reacionais, se observou que a variação dos parâmetros tem efeito semelhante nos sistemas onde foram utilizados os complexos isolados e nos sistemas onde os complexos foram formados *in-situ*.

A variação na concentração de co-catalisador mostrou um aumento na atividade catalítica até a razão de $[\text{Al}]/[\text{Cr}] = 500$, em valores acima de 500 houve decréscimo na atividade do sistema. A temperatura foi o parâmetro reacional que mostrou maior influência nas características dos produtos obtidos, produzindo polímeros de menor peso molecular a altas temperaturas, porém sem alterar significativamente a distribuição de peso molecular dos polímeros.

Quanto à estrutura dos ligantes utilizados, os autores verificaram que quanto menor a característica de doação de densidade eletrônica por parte do ligante, maior a atividade catalítica do sistema. Todos os sistemas produziram polímeros com características semelhantes, polietileno linear de alta densidade e de alto peso molecular.

Em 2011 Wang²⁹ e colaboradores apresentaram uma série de complexos neutros de Cr(III) (Figura 8) contendo ligantes tridentados do tipo N²N¹O altamente ativos na oligomerização do etileno, (680×10^3 (mol C₂H₄)/(mol Cr⁻¹·h⁻¹) utilizando pequena quantidade de catalisador e alta razão molar [Al]/[Cr] (2 μmol, 10 atm, 30 min, 20 °C, 100 mL tolueno, MAO, Al/Cr = 1500) sendo também ativos para polimerização do etileno nestas mesmas condições reacionais. Estes sistemas catalíticos apresentaram alta seletividade para a produção de α-olefinas.

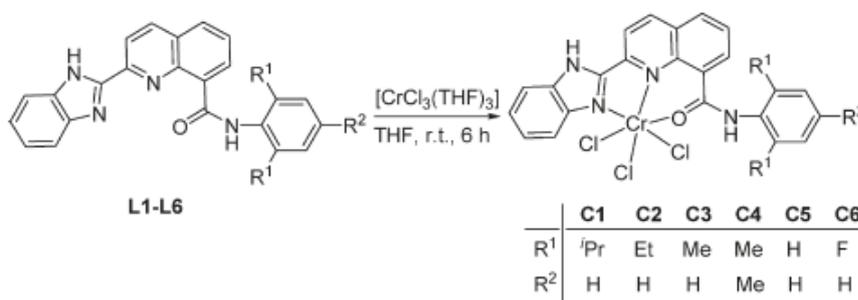


Figura 8: Complexos sintetizados por Wang e colaboradores.

Os autores testaram quatro diferentes co-catalisadores (MAO, MMAO, Et₂AlCl e Et₃Al) para os sistemas, sendo que MAO foi o que se mostrou mais eficiente levando à maior atividade catalítica e os complexos não foram ativos na presença de Et₃Al. A seletividade para α-olefinas esteve sempre acima de 99% para todos os sistemas em presença de MAO. A estrutura dos ligantes mostrou forte influência na atividade e na seletividade dos sistemas fator pelo qual os autores verificaram que sistemas com maior capacidade de doação de densidade eletrônica para o centro metálico foram mais ativos, e ligantes com substituintes mais volumosos levaram a um decréscimo na atividade catalítica e direcionaram a seletividade para os produtos mais leves, C₄ a C₁₀. Os sistemas não se mostraram robustos a alterações na temperatura de reação sendo menos ativos tanto a 0 °C quanto a 40 °C quando comparados a 20 °C. Já uma elevação na pressão de etileno de 1 para 10 atm aumentou a atividade dos sistemas. Quanto a quantidade de co-catalisador no meio reacional verificou-se que em razões abaixo de [Al]/[Cr] = 1000 o sistema deixa de produzir polímeros e produz apenas oligômeros.

Em 2010 Xiao³⁰ e colaboradores reportaram uma série de complexos de Cr(III) (Figura 9) contendo ligantes tridentados do tipo N[^]N[^]N que exibiram altas atividades em reações de oligomerização e polimerização do etileno.

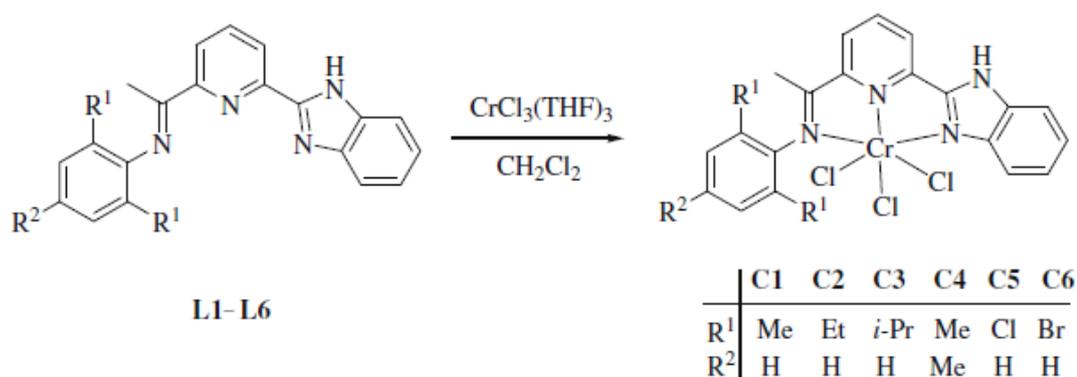


Figura 9: Complexos sintetizados por Xiao e colaboradores.

Nos primeiros testes utilizando diferentes de co-catalisadores os autores observaram que as melhores atividades catalíticas foram alcançadas quando se utilizou MMAO. O aumento na quantidade de co-catalisador no meio reacional provocou um aumento na atividade catalítica até a razão molar $[Al]/[Cr] = 1500$ e acima deste valor a atividade diminuiu. Por outro lado, a variação na razão molar não determinou nenhum efeito significativo na seletividade dos produtos obtidos. Foi observado pelos autores que um aumento na temperatura reacional causou um decréscimo tanto na atividade catalítica dos sistemas quanto na seletividade para a porção α das olefinas produzidas. Já uma elevação na pressão reacional, de 1 para 10 atm causou um aumento muito significativo na atividade dos sistemas, porém também sem afetar a seletividade nos produtos. Com relação ao ambiente ligante os autores verificaram que este exerce forte influência na atividade dos sistemas, principalmente quando se usa halogênios como substituintes na posição R¹ comprovando a forte influência de efeitos eletrônicos no sistema.

2.3 Revisão Bibliográfica para complexos de Ni (II) contendo ligantes tridentados dos tipos N[^]N[^]N e N[^]N[^]O

Em 2017 Zubkevich³¹ e colaboradores relataram a síntese de complexos de Ni(II) (Figura 10) contendo ligantes tridentados N[^]N[^]N que se coordenaram ao centro metálico no modelo escorpionado.

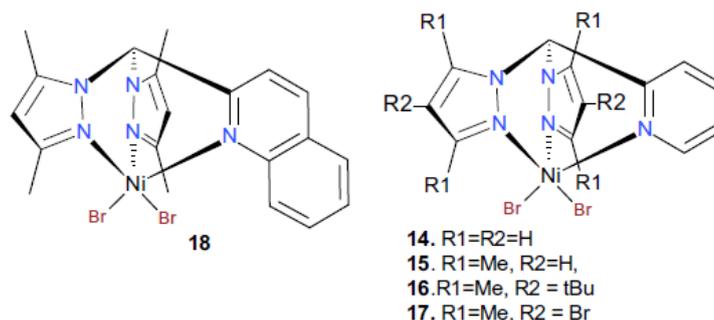


Figura 10: Complexos sintetizados por Zubkevich e colaboradores.

Os compostos se mostraram ativos na oligomerização do etileno produzindo misturas de butenos e hexenos com predominância de olefinas internas. A variação de co-catalisador, entre Et₂AlCl e Et₃Al₂Cl₃ apresentou efeitos ambíguos tanto na atividade quanto na seletividade dos sistemas catalíticos. Para complementar os estudos os autores observaram o efeito da adição de PPh₃ como ligante auxiliar ao sistema, como esperado a atividade catalítica de todos os sistemas aumentou com a adição de PPh₃ e observaram-se efeitos variados na seletividade dos produtos obtidos dependendo do complexo utilizado e encontrou-se o melhor resultado do estudo com o complexo **15** atingindo 23,2 x 10³ (mol C₂H₄)·(mol Ni⁻¹·h⁻¹) nas melhores condições reacionais (10 μmol, 3 atm, 30 min, 30 °C, 50 mL tolueno, Et₂AlCl, [Al]/[Ni] = 75) produzindo apenas butenos.

Em 2015 Pinheiro³² e colaboradores apresentaram um estudo de complexos contendo ligantes tridentados N[^]N[^]Z do tipo pirrol-imina e com Z variando entre O e S (Figura 11). Os sistemas apresentaram atividades entre moderadas e boas e mostraram forte dependência da estrutura do ligante, seja por efeitos eletrônicos com a mudança entre O e S ou por efeitos estéricos observados nas variações dos substituintes do pirrol. A mudança de co-catalisador, EASC substituindo MAO gerou um acréscimo significativo na atividade do sistema, porém causou uma perda na seletividade dos produtos obtidos.

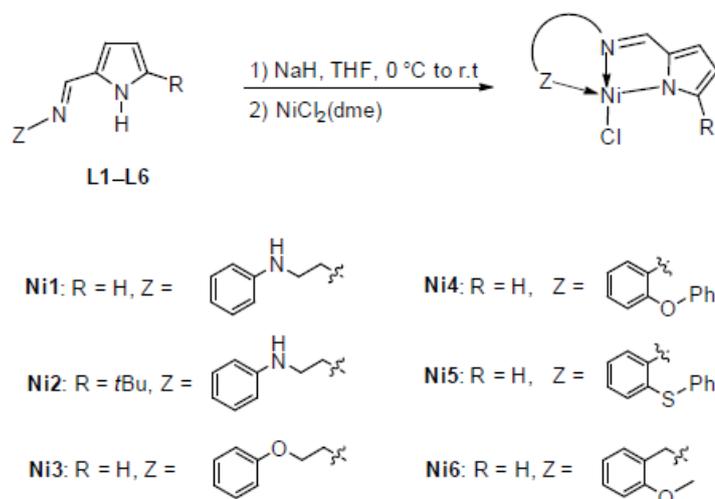


Figura 11: Complexos sintetizados por Pinheiro e colaboradores.

Sob as melhores condições reacionais (10 μmol , 20 atm, 20 min, 30 °C, 40 mL tolueno, EASC, $[\text{Al}]/[\text{Ni}] = 50$) atingiu-se uma atividade de $153,7 \times 10^3$ ($\text{mol C}_2\text{H}_4$) \cdot ($\text{mol Ni}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$).

Também no ano de 2015 Nyamoto³³ e colaboradores sintetizaram complexos de Ni, Fe e Co contendo ligantes tridentados N[^]N[^]O do tipo pirazol-fosfinóxido-piridina que foram ativos na oligomerização do etileno (Figura 12).

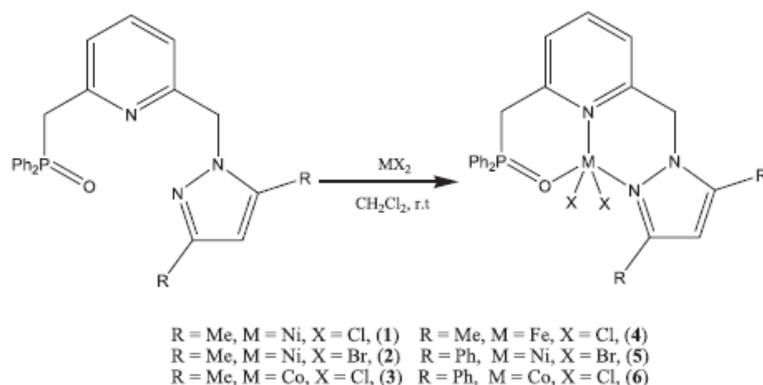


Figura 12: Complexos sintetizados por Nyamoto e colaboradores.

A utilização de clorobenzeno substituindo hexano como solvente do sistema reacional aumentou a atividade catalítica, porém causou um decréscimo na seletividade do sistema para

a produção de butenos aumentando a produção de hexenos. A variação de co-catalisador apresentou mudanças significativas e resultados interessantes com a utilização de MAO, elevando a atividade dos sistemas e fazendo com que complexos de Ni (II) produzissem C₈, algo relativamente incomum para estes sistemas.

Em 2014 Obuah³⁴ e colaboradores apresentaram uma série de ligantes tridentados N[^]N[^]N (Figura 13) pirazol-imina que acabaram formando complexos bidentados sem a coordenação de um dos átomos de N ou que para que formassem compostos tridentados precisaram ser reduzidos a aminas.

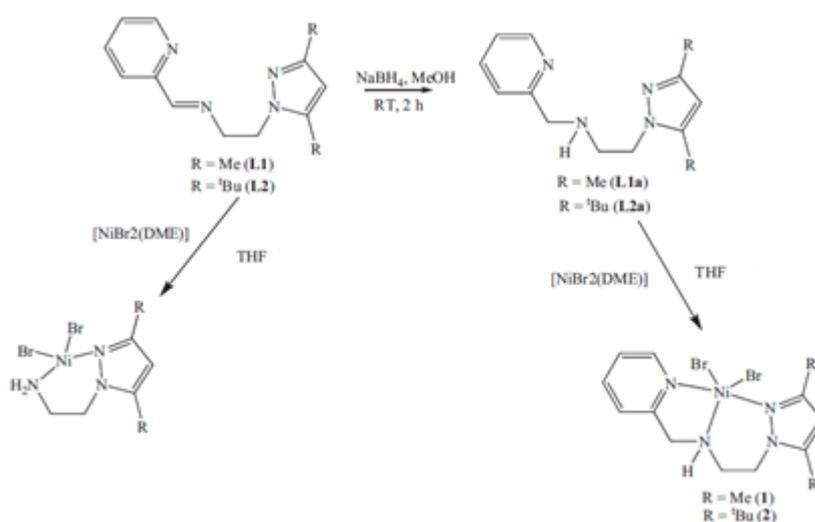


Figura 13: Complexos sintetizados por Obuah e colaboradores.

Quando submetidos à reações de oligomerização de etileno estes complexos se mostraram ativos na oligomerização e polimerização do etileno com atividades altas 440×10^3 (mol C₂H₄)-(mol Ni⁻¹·h⁻¹) nas melhores condições reacionais (10 μmol, 30 atm, 60 min, 30 °C, 70 mL tolueno, EtAlCl₂, [Al]/[Ni] = 350) e apresentaram uma forte relação de dependência do solvente e do co-catalisador utilizado. Em tolueno e sob ativação de EtAlCl₂ os produtos observados foram hexenos, butenos e derivados alquilados de tolueno. Quando se utilizou clorobenzeno como solvente a atividade do sistema cresceu significativamente e observou-se a produção de polietileno altamente ramificado. Quando alterou-se o co-catalisador, utilizando MAO observou-se que o sistema produziu apenas polímeros lineares de alta densidade com uma boa atividade catalítica.

No ano de 2013 Ainooson³⁵ e colaboradores reportaram a síntese de uma classe de ligantes tridentados para posterior síntese de complexos de Ni(II), Fe(II) e Co(II), (Figura 14) do tipo N[^]N[^]O pirazol-imina-fenolato. Porém a síntese dos complexos somente mostrou sucesso para os compostos de Fe e Co, para os compostos de Ni(II) a molécula sofreu uma hidrólise da base de Schiff na região da ligação C=N e complexo formado coordenou-se ao centro metálico apenas por dois pontos, N do anel pirazol e N da amina hidrolisada.

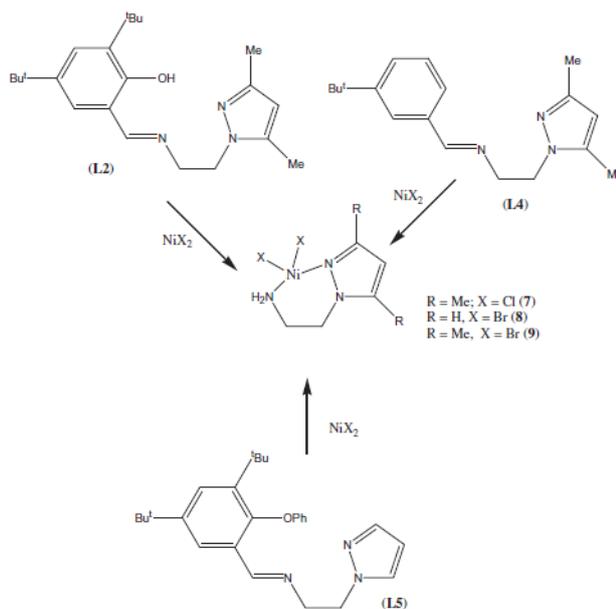
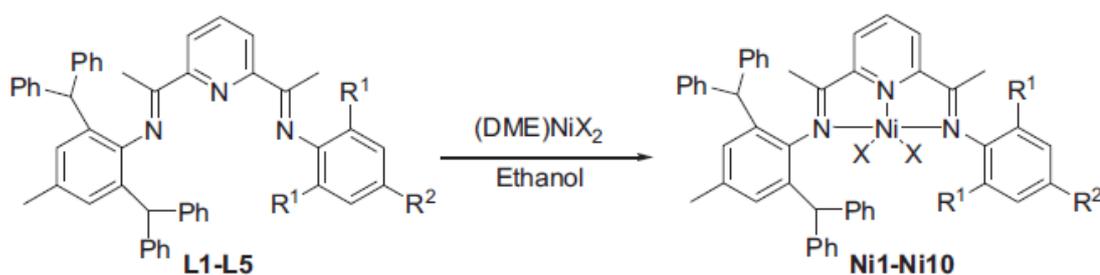


Figura 14: Complexos sintetizados por Ainooson e colaboradores.

Quando submetidos à reações de oligomerização do etileno, os complexos de Fe e Co não apresentaram atividade, restando apenas os complexos bidentados de Ni que se mostraram ativos resultando em atividades baixas para a produção de C₄ e C₆ quando em presença de EtAlCl₂. Nas melhores condições encontradas o sistema apresentou atividade de 382 (mol C₂H₄)·(mol Ni⁻¹·h⁻¹) (26 μmol, 27 atm, 45 min, 30 °C, 70 mL tolueno, Et₂AlCl, [Al]/[Ni] = 540).

Em 2012 Lai³⁶ e colaboradores reportaram uma série de complexos de Ni(II) (Figura 15) contendo ligantes tridentados N[^]N[^]N altamente ativos na oligomerização do etileno na presença de 4 co-catalisadores diferentes, sendo o que mostrou melhor resultado o EASC.



	Ni1	Ni2	Ni3	Ni4	Ni5	Ni6	Ni7	Ni8	Ni9	Ni10
R ¹	Me	Et	<i>i</i> -Pr	Me	Et	Me	Et	<i>i</i> -Pr	Me	Et
R ²	H	H	H	Me	Me	H	H	H	Me	Me
X	Br	Br	Br	Br	Br	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl

Figura 15: Complexos sintetizados por Lai e colaboradores.

Os autores relataram que além dos efeitos de decréscimo na atividade catalítica em altas razões $[Al]/[Ni]$ e altas temperaturas, também se observa uma alteração na seletividade dos produtos, razões $[Al]/[Ni]$ acima de 500 e temperaturas acima de 50 °C favorecem a formação de hexenos em detrimento dos butenos. Nas melhores condições reacionais os sistemas chegaram a $280 \times 10^3 \text{ (mol C}_2\text{H}_4\text{)} \cdot \text{(mol Ni}^{-1}\text{)} \cdot \text{h}^{-1}$ (5 μmol , 10 atm, 30 min, 40 °C, 100 mL tolueno, EASC, $[Al]/[Ni] = 500$).

Em 2011, Zhang³⁷ e colaboradores reportaram uma série de complexos de Ni(II) (Figura 16) contendo ligantes tridentados N[^]N[^]N que foram ativos nas reações de oligomerização do etileno chegando a quase $300 \times 10^3 \text{ (mol C}_2\text{H}_4\text{)} \cdot \text{(mol Ni}^{-1}\text{)} \cdot \text{h}^{-1}$ para um dos complexos (**C8**), porém todos os outros ficaram abaixo de $80 \times 10^3 \text{ (mol C}_2\text{H}_4\text{)} \cdot \text{(mol Ni}^{-1}\text{)} \cdot \text{h}^{-1}$ nas melhores condições reacionais (5 μmol , 10 atm, 20 min, 30 °C, 100 mL tolueno, Et₂AlCl, $[Al]/[Ni] = 500$).

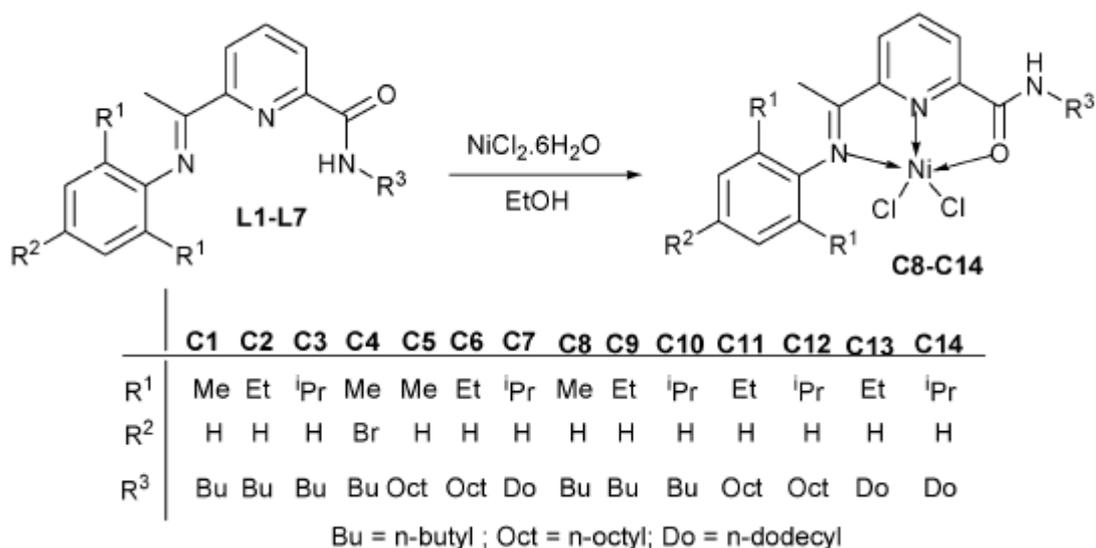


Figura 16: Complexos sintetizados por Zhang e colaboradores.

Focando no ambiente ligante, os autores apontaram que quanto maior for o substituinte mais próximo ao centro metálico, menor será a atividade catalítica apresentada pelo sistema, porém na posição indicada por R³, mais distante do metal esta relação é oposta, maiores cadeias apresentaram maiores atividades.

Também em 2011, Chen³⁸ e colaboradores apresentaram um trabalho focado em catalisadores de Ni(II) (Figura 17) contendo ligantes tridentados N[^]N[^]N que foram ativos na oligomerização do etileno apresentando ótimas atividades catalíticas, chegando a valores na ordem de 10⁴ (mol C₂H₄)·(mol Ni⁻¹·h⁻¹) com dois diferentes co-catalisadores Et₂AlCl e Et₃Al₂Cl₃.

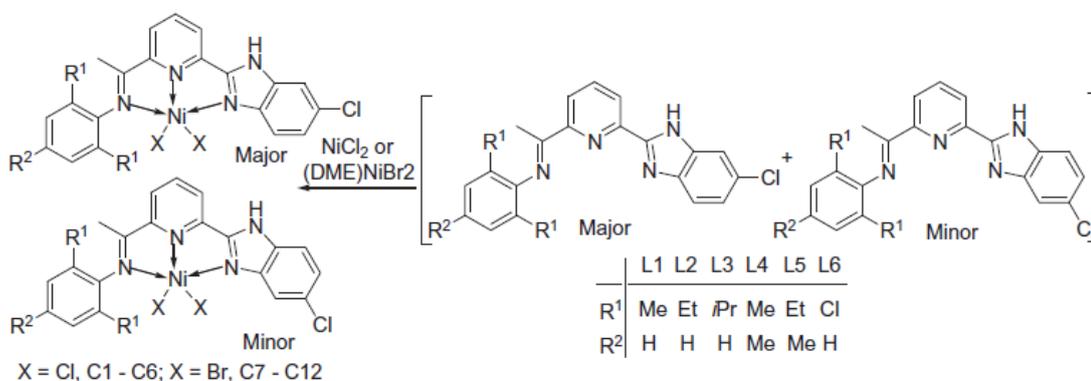


Figura 17: Complexos sintetizados por Chen e colaboradores.

Com ambos os co-catalisadores os autores observaram melhores resultados nos compostos que possuem Br na posição X quando comparados aos que possuem Cl, sendo os melhores resultados encontrados com Et₂AlCl. Também foi apontado que os complexos têm seu desempenho ótimo a altas temperaturas, neste caso 50 °C, o que é interessante e incomum para compostos de Ni (II).

No ano de 2010, Xiao³⁹ e colaboradores relataram um estudo com uma série de complexos de Ni(II) (Figura 18) contendo ligantes tridentados benzilimidazol-imino-piridina do tipo N[^]N[^]N que apresentaram altas atividades nas reações de oligomerização do etileno atingindo, nas melhores condições reacionais, (5 μmol, 10 atm, 30 min, 40 °C, 100 mL tolueno, Et₂AlCl, [Al]/[Ni] = 300), com o complexo denominado **L5NiCl₂**, uma atividade de 110 x 10³ (mol C₂H₄)·(mol Ni⁻¹·h⁻¹).

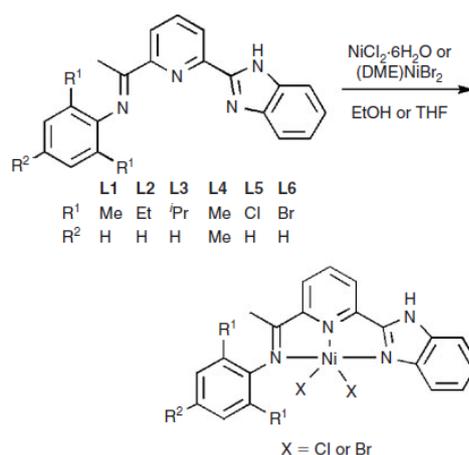


Figura 18: Complexos de Ni(II) sintetizados por Xiao e colaboradores.

Os autores realizaram testes catalíticos com diferentes co-catalisadores, MAO, MMAO e Et₂AlCl sendo que os melhores resultados foram obtidos com Et₂AlCl. A variação da concentração do co-catalisador mostrou um efeito positivo até razões molares [Al]/[Ni] = 300, em valores acima deste o aumento na concentração de Al gerou um decréscimo na atividade do sistema. A variação na quantidade de co-catalisador afetou significativamente a seletividade dos oligômeros obtidos, altas concentrações de Al levaram a maior produção de octenos diminuindo a produção de butenos.

A temperatura também mostrou influência significativa nos produtos obtidos e na atividade das reações de oligomerização. Os compostos foram ativos em temperaturas consideradas altas para oligomerizações com complexos de níquel (40 °C) e o sistema teve sua seletividade alterada em favor da produção de hexenos. Outra observação feita pelos autores foi de que os sistemas se mostraram mais suscetíveis a serem afetados por efeitos eletrônicos nas mudanças estruturais dos ligantes do que por efeitos estéricos, visto que a maior influência na atividade catalítica e na seletividade dos sistemas aparece quando os substituintes são halogênios e não quando se altera o volume dos substituintes alquil, sendo os compostos contendo cloro como um dos substituintes os que apresentaram maior atividade catalítica.

3. Objetivos

3.1. Objetivo geral

Investigar possíveis rotas de síntese para o desenvolvimento de novos precursores catalíticos baseados em metais de transição [Níquel (II) e Cromo (III)] contendo ligantes tridentados pirazol-imina com átomos doadores (N, N', O) e avaliar o seu comportamento em reações de oligomerização do etileno.

3.2. Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar uma nova classe de ligantes tridentados pirazol-imina contendo grupos doadores nitrogenados ou oxigenados;
- Sintetizar e caracterizar novas classe de precursores catalíticos baseados em Ni(II) e Cr(III) contendo ligantes pirazol-imina;
- Avaliar a habilidade destes novos complexos de níquel e cromo na oligomerização do etileno com especial atenção para a produção de α -olefinas lineares;
- Estudar os efeitos de alguns parâmetros reacionais na atividade catalítica e seletividade para a produção de α -olefinas;

4. Metodologia

4.1 Procedimentos gerais

Todas as manipulações dos compostos sensíveis ao ar ou umidade foram efetuadas em linha de vácuo usando técnicas de tubo de Schlenk sob atmosfera de argônio ou em câmara de luvas LabMaster MBraun. Os solventes tolueno, tetrahidrofurano (THF), hexano, pentano e éter etílico foram destilados na presença de sódio/benzofenona ou purificados em destiladora automática MBraun modelo MB-SPS e armazenados em ampolas sob atmosfera de argônio. A vidraria utilizada foi mantida por no mínimo 12 horas em estufa a 120 °C e resfriada sob vácuo ou em atmosfera de argônio antes do uso. Os reagentes empregados foram adquiridos junto a Aldrich ou Acros e utilizados como recebidos, assim como o metilaluminoxano (MAO) (Witco, 5,21% em peso total de Al em tolueno com aproximadamente 20% de trimetilalumínio (TMA). O gás etileno foi adquirido junto a White Martins e argônio junto a Air Liquide. 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 e Varian 640, identificando a intensidade dos picos: F- forte; m – médio, f - fraco. Espectros de ^1H e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN foram obtidos em um espectrômetro Varian 400 MHz operando a 25 °C. Os deslocamentos químicos foram mostrados em ppm vs. SiMe_4 , e determinados por referência a partir dos picos de solvente residual. Os experimentos de ESI-HRMS(+) foram feitos em um espectrômetro de massas Q-Tof (Micromass). O espectro de massas ESI-MS foi adquirido usando um ESI, voltagem do capilar de 3 kV e voltagem do cone de 10V. As análises de DSC foram realizadas no equipamento DSC Q2000, produzido pela TA Instruments, utilizando como gás de purga nitrogênio ultra-puro 50 mL/min, cadinho do tipo Aluminium Standard.

4.2 Síntese dos amino-pirazóis

A síntese dos pré-ligantes utilizados foi realizada em mais de uma etapa, portanto, os passos serão abordados em partes e demonstrados conforme foram realizados para a obtenção dos compostos utilizados na formação dos ligantes.

4.2.1 Síntese do 3-mesitil-pirazol

Figura 19: Síntese do 3-mesitil-pirazol.

A síntese do composto 3-mesitil-pirazol foi realizada conforme a Figura 19, modificando um método da literatura,⁴⁰ ocorrendo em duas etapas.

1ª Etapa: preparação do composto carbonílico 3-mesitil-3-oxopropanal:

Uma massa de sódio metálico (4,88 g; 211,73 mmol), finamente picado, em tolueno (135 mL) foi previamente agitada por 2 horas. Transcorrido esse tempo, a suspensão foi resfriada sob banho de gelo e a ela adicionou-se lentamente 2,4,6-trimetilacetofenona (16,70 mL; 105,77 mmol), mantendo o sistema sob agitação a 0 °C por 30 minutos e a temperatura ambiente por mais 30 minutos, quando foi então adicionado formato de etila (28,90 mL; 359,60 mmol), gota a gota, ocasionando a formação de um precipitado claro. A agitação foi mantida a temperatura ambiente por mais 16 horas. Ao término deste tempo, o sódio foi desativado pela adição de pequenos volumes de água a baixa temperatura, permitindo então a adição de 200 mL de água destilada ao balão. Após 1 hora de agitação as fases foram separadas. A fase aquosa foi lavada com hexano, acidificada com solução de HCl 10% e o produto extraído com diclorometano (3 x 10 mL). As fases orgânicas combinadas foram secas com Na₂SO₄, filtradas e concentradas, resultando em um óleo de coloração amarelo escuro com 65% de rendimento (13,02 g; 62,42 mmol), o qual foi utilizado na próxima etapa sem purificação adicional.

2ª Etapa: formação do pirazol:

A uma solução do composto dicarbonílico obtido na etapa anterior (13,02 g de óleo em 320 mL de etanol) foi adicionado cloridrato de hidrazina (6,61 g; 96,63 mmol) e a mistura resultante foi submetida a temperatura de refluxo durante 2 horas, sendo então concentrada

até aproximadamente 100 mL e transferida para um funil de separação, ao qual foram adicionados 100 mL de solução 2M de NaOH. À mistura resultante foram adicionados 150 mL de acetato de etila. As fases foram separadas, e a fase aquosa foi então lavada com acetato de etila (3 x 10 mL). As fases orgânicas combinadas foram lavadas com solução saturada de NaCl, secas com Na₂SO₄, filtradas e concentradas, fornecendo um resíduo amarelo pastoso, o qual foi dissolvido em 20 mL de tolueno a quente. O resfriamento dessa solução levou à precipitação de um sólido branco. Após lavagem do precipitado com 100 mL de tolueno a frio foi obtido um sólido branco com 62% de rendimento (7,47 g; 40,17 mmol) do mesitil-pirazol. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 10,77 (s, 1H, NH), 7,53 (d, *J* = 1,7 Hz, 1H, CH 5-pirazol), 6,91 (s, 2H, CH arom. mes.), 6,19 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H, CH 4-pirazol), 2,34 (s, 3H, CH₃*p*-mesitila), 2,06 (s, 6H, CH₃*o*-mesitila). RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ 143,93, 138,01, 137,71, 135,75, 128,04, 105,61, 21,07, 20,23.

4.2.2 Síntese do amino-3-mesitil-pirazol e amino-5-mesitil-pirazol

Figura 20: Síntese das aminas.

A síntese das aminas foi realizada conforme a Figura 20, ocorrendo em duas etapas.

1ª Etapa: preparação da cloroetanoamina livre:

A uma solução de cloridrato de cloroetanoamina (3,07 g; 26,48 mmol) em 40 mL de acetonitrila, sob banho de gelo e agitação constante, foi adicionada, gota a gota, trietilamina (3,72 mL; 26,48 mmol). A mistura foi mantida sob banho de gelo e agitação por mais 1 hora, sendo então filtrada, para remoção do cloreto de amônio formado, lavada com aproximadamente 10 mL de acetonitrila e reservada para ser usada na etapa posterior.

2ª Etapa: alquilação do mesitol-pirazol:

A uma solução de mesitol-pirazol, (3,95 g; 21,19 mmol) em 20 mL de acetonitrila foram adicionadas pastilhas de NaOH (2,54 g; 63,57 mmol) e a mistura reacional foi submetida a aquecimento a 75 °C durante 15 minutos. Após este período, ainda a 75 °C, o filtrado reservado da etapa anterior foi adicionado lentamente pelas paredes do balão. Ao término da adição a mistura foi mantida sob agitação a 75 °C durante mais 1,5 horas, sendo então resfriada à temperatura ambiente, filtrada e concentrada. O resíduo obtido foi submetido à purificação por cromatografia em coluna de sílica-gel utilizando uma mistura 1:9 metanol:acetato de etila dopada com 1% de trietilamina como eluente, obtendo-se dois diferentes regioisômeros: regioisômero majoritário com 64% de rendimento (3,09 g; 13,56 mmol), regioisômero minoritário com 28% de rendimento (1,38 g; 6,03 mmol). RMN ¹H majoritário (300 MHz, CDCl₃) δ 7,57 (d, *J* = 1,8 Hz, 1H, CH 5-pirazol), 6,93 (s, 2H, CH arom. mes.), 6,10 (d, *J* = 1,8 Hz, 1H, CH 4-pirazol), 3,79 (t, *J* = 6,0 Hz, 2H, CH₂), 2,99 (t, *J* = 6,1 Hz, 2H, CH₂), 2,31 (s, 3H, CH₃ *p*-mesitila), 1,99 (s, 6H, CH₃ *o*-mesitila), 1,74 (s, 2H, NH₂). RNM ¹³C majoritário (101 MHz, CDCl₃) δ 141,37, 139,05, 138,78, 137,81, 128,27, 126,90, 106,03, 51,05, 41,79, 21,06, 20,01. RMN ¹H minoritário (300 MHz, CDCl₃) δ 7,49 (d, *J* = 2,2 Hz, 1H, CH 3-pirazol), 6,91 (d, *J* = 0,4 Hz, 2H, CH arom. mes.), 6,16 (d, *J* = 2,2 Hz, 1H, CH 4-pirazol), 4,24 (t, *J* = 5,6 Hz, 2H, CH₂), 3,21 (t, *J* = 5,6 Hz, 2H, CH₂), 2,79 (s, 2H, NH₂), 2,30 (s, 3H, CH₃ *p*-mesitila), 2,10 (s, 6H, CH₃ *o*-mesitila). RNM ¹³C minoritário (100 MHz, CDCl₃) δ 150,97, 137,38, 137,27, 130,95, 130,11, 128,01, 106,32, 54,79, 42,39, 21,03, 20,47.

4.2.3 Síntese do amino-pirazol

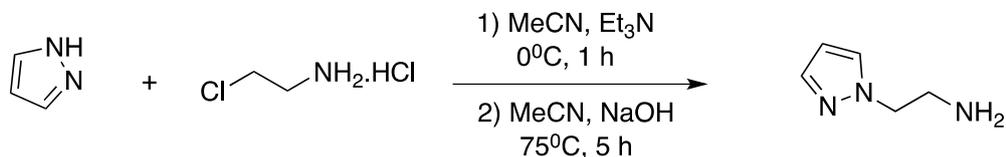


Figura 21: Síntese do amino-pirazol.

O amino-pirazol foi preparado como descrito para amino-3-mesitol-pirazol, utilizando cloroetanoamina (3,48 g; 30 mmol), trietilamina(4,18 mL; 30 mmol), pirazol (1,36 g, 20 mmol) e NaOH (2,4 g (60 mmol) de NaOH. O amino-pirazol foi obtido como um óleo

amarelado (2,29 g) RMN¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 6,99 (d, 2H, CH 3,5-pirazol), 5,77 (t, *J* = 5,5 Hz, 1H, CH 4-pirazol), 3,64 (d, *J* = 4,9 Hz 2H, CH₂), 2,59 (d, *J* = 4,9 Hz 2H, CH₂) 1,07 (d, 2H, NH₂).

4.2.4 Síntese do amino-3,5-dimetil-pirazol

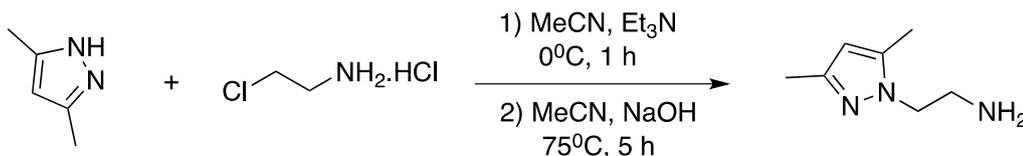


Figura 22: Síntese do amino-3,5-dimetil-pirazol.

O amino-3,5-dimetil pirazol foi preparado como descrito para amino-3-mesitil-pirazol, utilizando cloroetanoamina (3,48 g; 30 mmol), trietilamina (4,18 mL; 30 mmol), pirazol (1,92 g, 20 mmol) e NaOH (2,4 g (60 mmol) de NaOH. O amino-pirazol foi obtido como um óleo amarelado (2,18 g, 78,4 %) RMN¹H (400 MHz, CDCl₃): δ 5,49 (s, 1H, CH 4-pirazol), 3,69 (t, *J* = 6,0 Hz, 2H, CH₂), 2,77 (t, *J* = 6,3 Hz 2H, CH₂), 1,94 (s, 3H, CH₃), 1,92 (s, 3H, CH₃). RNM ¹³C minoritário (100 MHz, CDCl₃) δ 150,97, 137,38, 128,01, 106,32, 54,79, 42,39, 20,47.

4.3 Síntese dos ligantes pirazol-imina

4.3.1 3,5-*t*Bu-2-(OH)C₆H₂CH=N-C₂H₄-(5-mesitilpirazol) (**L1**).

Figura 23: Síntese do pré-ligante **L1**.

A síntese do pré-ligante **L1** foi realizada conforme a Figura 23, onde a uma solução de N-aquil-5-mesitila-pirazol-1-etilamina (0,25 g; 1,09 mmol) em 7,3 mL de tolueno, foi adicionado 3,5-di-terc-butil-2-hidroxibenzaldeído (0,02 g; 1,09 mmol). Ao schlenk contendo a

mistura foi acoplado um condensador de Dean-Stark com 5 mL de tolueno e o sistema foi submetido a temperatura de refluxo sob agitação constante por 2 horas. A evaporação do solvente sob pressão reduzida resultou em um óleo amarelo escuro, o qual foi solubilizado em pentano e armazenado no freezer, resultando em cristais de cor amarelo claro e promovendo a separação do produto puro dos reagentes de partida com um rendimento de 68% (0,33 g; 0,74 mmol). RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 13,49 (s, 1H, OH), 8,07 (s, 1H, CH imina), 7,40 (dd, $J = 4,0, 2,3$ Hz, 2H, CH arom. fenol), 6,94 (t, $J = 2,6$ Hz, 1H, CH 3-pirazol), 6,93 (s, 2H, CH arommes.), 6,06 (d, $J = 2,2$ Hz, 1H, CH 4-pirazol), 4,55 – 4,39 (m, 2H, CH_2), 4,09 (t, $J = 5,5$ Hz, 2H, CH_2), 2,32 (s, 3H, CH_3 *p*-mesitila), 2,12 (s, 3H, CH_3 *o*-mesitila), 1,61 (s, 3H, CH_3 *o*-mesitila), 1,46 (s, 9H, t-Bu), 1,30 (s, 9H, t-Bu). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ 168,15, 157,93, 151,30, 140,05, 137,35, 137,28, 136,58, 131,05, 130,93, 127,97, 127,17, 125,96, 117,60, 106,07, 59,08, 52,43, 35,00, 34,05, 31,42, 29,37, 21,06, 20,51. Análise elementar (CHN) calculada para $\text{C}_{29}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}$: C, 78,16; H, 8,82; N, 9,43. Encontrada: C, 77,92; H, 8,93; N, 9,46.

4.3.2 3,5-*t*Bu-2-(OH) $\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}=\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4$ -(3-mesitilapirazol) (**L2**).

Figura 24: Síntese do pré-ligante **L2**.

A síntese do pré-ligante **L2** foi realizada conforme a Figura 24, onde a uma solução de N-alquil-3-mesitilapirazol-1-etilamina (0,34 g; 1,49 mmol) em 10 mL metanol seco foi adicionado 3,5-di-terc-butil-2-hidroxibenzaldeído (0,35 g; 1,49 mmol) e a mistura resultante foi submetida a temperatura de refluxo sob agitação constante por 2 horas. A evaporação do solvente sob pressão reduzida resultou em um óleo amarelo escuro, o qual foi solubilizado em pentano e armazenado no freezer, resultando em cristais de cor amarelo claro e promovendo a separação do produto puro dos reagentes de partida com um rendimento de 66% (0,44 g; 0,98 mmol). RMN ^1H (400 MHz, C_6D_6) δ 13,75 (s, 1H, OH), 7,98 (s, 1H, CH imina), 7,77 (d, $J = 1,7$ Hz, 1H, arom. fenol), 7,65 (d, $J = 2,4$ Hz, 1H, CH arom. fenol), 6,96 (d, $J = 2,4$ Hz, 1H, CH 5-pirazol), 6,90 (s, 2H, CH arom. mes.), 6,01 (d, $J = 1,7$ Hz, 1H, CH 4-pirazol), 3,92–

3,81 (m, 4H, CH₂), 2,23 (s, 3H, CH₃ *p*-mesitila), 2,03 (s, 6H, CH₃ *o*-mesitila), 1,75 (s, 9H, t-Bu), 1,37 (s, 9H, t-Bu). RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ 168,12, 157,78, 141,75, 140,05, 139,25, 138,79, 138,02, 136,50, 128,30, 127,09, 126,73, 126,00, 117,66, 105,98, 58,47, 48,79, 34,94, 34,08, 31,45, 29,36, 21,12, 20,02. Análise elementar (CHN) para C₂₉H₃₉N₃O: C, 78,16; H, 8,82; N, 9,43. Encontrada: C, 77,24; H, 9,07; N, 9,17.

4.3.3 2-(OH)C₁₀H₆CH=N-C₂H₄-(5-mesitilpirazol) (**L3**).

Figura 25: Síntese do pré-ligante **L3**.

A síntese do pré-ligante **L3** foi realizada conforme a Figura 25, onde a uma solução de N-alkil-3-mesitilpirazol-1-etilamina (0,20 g; 0,87 mmol) em 10 mL tolueno seco foi adicionado 2-hidroxi-1-naftalaldeído (0,15 g; 0,87 mmol) e a mistura resultante foi submetida a temperatura de refluxo sob agitação constante overnight. A evaporação do solvente sob pressão reduzida resultou em um óleo amarelo escuro, o qual foi mascerado em éter e seco sob vácuo, resultando em um sólido de cor amarelo escuro com um rendimento de 57% (0,19 g; 0,45 mmol). RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ: 14,69 (s, 1H, OH), 8,62 (s, 1H, N=CH), 7,74 (t, ³J_{H,H}=9,0 Hz, 3H, CH_{arom.} naftil), 7,65 (d, ³J_{H,H}=7,9 Hz, 1H, CH 3-pirazol), 7,43 (d, ³J_{H,H}=2,2 Hz, 1H, CH arom. naftil), 7,42-7,37 (m, 1H, CH arom. naftil), 7,02 (d, ³J_{H,H}= 9,2 Hz, 1H, CH_{arom.} naftil), 6,90 (s, 3H, CH arom. mesitil), 6,05 (d, ³J_{H,H} = 2,2 Hz, 1H, CH 4-pirazol), 4,54-4,47 (m, 2H, CH₂-N pirazol), 4,16 (t, ³J_{H,H} = 5,4 Hz, 2H, CH₂-N Imina), 2,30 (s, 3H, CH₃), 2,07 (s, 6H, CH₃). RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ: 171,6, 160,5, 151,79, 137,4, 136,5, 133,2, 131,0, 130,7, 129,1, 128,04, 127,80, 126,70, 123,04, 122,88, 118,37, 107,3, 106,52, 55,24, 52,47, 21,06, 20,51. Analise elementar (CHN) para C₂₅H₂₅N₃O: C, 78,30; H, 6,57; N, 10,96; Encontrada: C: 78,11, H: 6,32, N: 10,55.

4.3.4 1-Pirrol-2-CH=N-C₂H₄-(5-mesitilpirazol) (L4).

Figura 26: Síntese do pré-ligante L4.

A síntese do pré-ligante L4 foi realizada conforme a Figura 26, onde a uma solução de N-alquil-3-mesitilpirazol-1-etilamina (0,20 g; 0,87 mmol) em 10 mL de metanol foi adicionado 2-pirrolcarboxaldeído (0,08 g; 0,87 mmol) e a mistura resultante foi submetida a agitação em temperatura ambiente por 72 horas. A evaporação do solvente sob pressão reduzida resultou em um óleo marrom, o qual foi triturado em n-hexano e seco sob vácuo, resultando em um sólido marrom claro com um rendimento de 79% (0,21 g; 0,68 mmol). RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ: 7,92 (s, 1H, N=CH), 7,61 (d, ³J_{H,H}= 1,8 Hz, 1H, CH 3-pirazol), 6,95-6,91 (m, 2H, CH arom. mesitil), 6,87 (s, 1H, CH arom NH pirrol), 6,47 (dd, ³J_{H,H} = 3,6 Hz, ²J_{H,H} = 1,3 Hz, 1H, CH 3-pirrol), 6,21 (dd, ³J_{H,H} = 3,6 Hz, ²J_{H,H}=2,6 Hz, 1H, CH 4-pirrol), 6,09 (d, ³J_{H,H} = 1,8 Hz, 1H, CH 4-pirazol), 4,02 (dd, ³J_{H,H} = 9,8, ²J_{H,H} = 3,4 Hz, 2H, CH₂-N pirazol), 3,92 (t, ³J_{H,H} = 6,3 Hz, 2H, CH₂-Nimina), 2,33 (s, 3H, CH₃), 1,96 (s, 6H, CH₃). RMN ¹³C (100 MHz, CDCl₃) δ: 153,5, 141,5, 139,1, 138,0, 137,3, 130,6, 128,9, 128,2, 127,9, 123,6, 116,6, 110,2, 106,0, 59,2, 52,3, 21,1, 20,4, 19,9. Análise elementar (CHN) para C₁₉H₂₂N₄: C, 74,48; H, 7,24; N, 18,29; Encontrada: C, 74,04; H, 7,13; N, 18,01;

4.3.5 3,5-tBu-2-(OH)C₆H₂CH=N-C₂H₄-(pirazol) (L5)

Figura 27: Síntese do pré-ligante L5.

A síntese do pré-ligante **L5** foi realizada conforme a Figura 27, modificando um método já descrito na literatura,³⁵ onde a uma solução de 2-(pirazol)-etanamina (2,29 g; 20,60 mmol) em 25 mL de etanol foi adicionado 3,5-di-terc-butil-2-hidroxibenzaldeído (3,23 g; 13,80 mmol) e a mistura resultante foi submetida à temperatura de refluxo sob agitação constante overnight. A evaporação do solvente sob pressão reduzida resultou em um óleo amarelo escuro, que foi lavado com pentano e seco novamente sob vácuo resultando em um sólido amarelo claro com um rendimento de 94% (4,25 g; 13,42 mmol). RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 13,40 (s, 1H, OH), 8,09 (s, 1H, CH Imina), 7,52 (s, 1H CH pirazol), 7,37 (s, 1H, CHaroma, fenol), 7,34 (s, 1H, CH pirazol), 6,96 (s, 1H, CHaroma fenol), 6,17 (t, 1H, CH-4-pirazol), 4,45 (t, 2H, CH₂), 3,99 (t, 2H, CH₂), 1,44 (s, 9H, tBu), 1,27 (s, 9H, tBu). RMN ¹³C (101 MHz, CDCl₃) δ 168,18, 157,88, 140,18, 139,82, 136,61, 130,13, 127,25, 126,07, 117,65, 105,41, 59,09, 52,49, 35,01, 34,09, 31,44, 29,40, 22,61.

4.3.6 3,5-tBu-2-(OH)C₆H₂CH=N-C₂H₄-(3,5-dimetil-pirazol) (**L6**)

Figura 28: Síntese do pré-ligante **L6**.

A síntese do pré-ligante **L6** foi realizada conforme a Figura 28, em um procedimento semelhante ao realizado para **L5**. A síntese foi realizada utilizando (2,33 g; 16,67 mmol) de 3,5-dimetilpirazol-2-etanamina e (2,16 g; 11,44 mmol) de 3,5-di-terc-butil-2-hidroxibenzaldeído resultando em um sólido amarelo claro um rendimento de 90% (3,55 g; 10,23 mmol). RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 13,51 (s, 1H, OH), 8,11 (s, 1H, CH Imina), 7,36 (s, 1H, CHaroma, fenol), 6,97 (s, 1H, CHaroma fenol), 5,70 (s, 1H, CH-4-pirazol), 4,26 (t, 2H, CH₂), 3,97 (t, 2H, CH₂), 2,21 (s, 3H, Me-pirazol), 2,16 (s, 3H, Me-pirazol), 1,42 (s, 9H, tBu), 1,28 (s, 9H, tBu). RMN ¹³C (101 MHz, CDCl₃) δ 168,02, 157,87, 147,86, 140,09, 139,78, 136,58, 127,12, 126,02, 117,68, 104,86, 59,37, 48,70, 34,98, 34,08, 31,45, 29,35.

4.3.7 2-(OH)C₆H₄CH=N-C₂H₄-(pirazol) (L7)

Figura 29: Síntese do pré-ligante L7.

A síntese do pré-ligante L7 foi realizada conforme a Figura 29, em um procedimento semelhante ao realizado para L5. A síntese foi realizada utilizando (2,31 g; 20,86 mmol) de pirazol-2-etanamina e (1,69 g; 13,83 mmol) de salicilaldeído resultando em um sólido marrom claro um rendimento de 88% (2,62 g; 12,28 mmol). RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 12,99 (s, 1H, OH), 8,05 (s, 1H, CH Imina), 7,53 (d, 1H, CH pirazol) 7,33 (d, 1H, CHaroma, fenol), 7,25 (s, 1H, CH pirazol), 7,13 (d, 1H, CHaroma fenol), 6,93 (d, 1H, CHaroma fenol), 6,84 (t, 1H, CHaroma fenol), 6,16 (s, 1H, CH-4-pirazol), 4,44 (t, 2H, CH₂), 4,02 (t, 2H, CH₂). RMN ¹³C (101 MHz, CDCl₃) δ 167,04, 160,81, 139,91, 132,50, 131,49, 130,18, 118,72, 118,52, 116,87, 105,36, 59,01, 52,31, 22,58.

4.3.8 2-(OH)C₆H₂CH=N-C₂H₄-(3,5-dimetilpirazol) (L8)

Figura 30: Síntese do pré-ligante L8.

A síntese do pré-ligante L8 foi realizada conforme a Figura 30, em um procedimento semelhante ao realizado para L5. A síntese foi realizada utilizando (2,28 g; 16,62 mmol) de 3,5-dimetilpirazol-2-etanamina e (1,33 g; 10,91 mmol) de salicilaldeído resultando em um sólido amarelo um rendimento de 89% (2,38 g; 9,83 mmol). RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 13,07 (s, 1H, OH), 8,01 (s, 1H, CH Imina), 7,28 (d, 1H, CHaroma, fenol), 7,11 (d, 1H, CHaroma, fenol), 6,93 (d, 1H, CHaroma, fenol), 6,84 (t, 1H, CHaroma fenol), 5,69 (s, 1H, CH-4-pirazol), 4,25 (t, 2H, CH₂), 3,99 (t, 2H, CH₂) 2,20 (s, 3H, ME-pirazol), 2,12 (s, 3H,

Me-pirazol). RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 167,05, 160,81, 147,89, 139,83, 132,40, 131,44, 118,64, 118,51, 116,83, 104,79, 59,22, 48,39, 13,44, 10,88.

4.3.9 2-(OH) $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{CH}=\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4$ -(pirazol) (**L9**)

Figura 31: Síntese do pré-ligante **L9**.

A síntese do pré-ligante **L9** foi realizada conforme a Figura 31, em um procedimento semelhante ao realizado para **L5**, porém utilizando como solvente da reação metanol. A síntese foi realizada utilizando (2,30 g; 20,72 mmol) de pirazol-2-etanamina e (2,37 g; 13,79 mmol) 2-hidróxinaftaldeído resultando em um sólido marrom cristalino com um rendimento de 89% (3,32 g; 12,55 mmol). RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 10,81 (s, 1H, OH), 8,41 (s, 1H, CHimina), 7,67 (d, $J = 8,9$, 2H, CH aroma naftol), 7,60 (d, $J = 7,7$, 2H, CH aroma naftol) 7,39 (t, $J = 7,8$ Hz, 1H, CH 6- naftol), , 7,34 (d, 1H, CH pirazol), 7,23 (t, $J = 7,8$ Hz, 1H, CH, 7- naftol), 6,96 (s, 1H, CH naftol) 6,15 (t, $J = 6,8$ Hz, 1H, CH 4-pirazol), 4,44 (t, $J = 5,5$ Hz, 2H, CH_2 Nimina), 4,07 (t, $J = 5,5$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{Npirazol}$). RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 169,50, 160,39, 147,89, 140,45, 136,72, 130,72, 129,12, 127,92, 123,15, 123,03, 118,25, 105,74, 54,34, 52,34.

4.3.10 2-(OH) $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{CH}=\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4$ -(3,5-dimetilpirazol) (**L10**)

Figura 32: Síntese do pré-ligante **L10**.

A síntese do pré-ligante **L10** foi realizada conforme a Figura 32, em um procedimento semelhante ao realizado para **L9**. A síntese foi realizada utilizando (2,29 g; 16,45 mmol) de

3,5-dimetilpirazol-2-etanamina e (1,88 g; 10,9 mmol) de 2-hidróxinaftaldeído resultando em um sólido marrom escuro com um rendimento de 83% (2,67 g; 9,1 mmol). RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 8,22 (s, 1H, CHimina), 7,68-7,55 (m, 3H, 3CH aromanaftol), 7,37 (t, $J = 7,5$ Hz, 1H, CH 6- naftol), 7,21 (t, $J = 7,4$ Hz, 1H, CH, 7-naftol), 6,92 (d, $J = 9,3$ Hz, 1H, CH naftol), 5,64 (s, 1H, CH 4-pirazol), 4,21 (t, $J = 5,5$ Hz, 2H, CH_2 Nimina), 3,99 (t, $J = 5,5$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{Npirazol}$), 2,25 (s, 3H, Me-pirazol), 2,06 (s, 3H, Me-pirazol). RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 174,45, 159,96, 148,51, 140,67, 137,13, 133,50, 129,09, 127,85, 126,38, 123,91, 122,90, 118,09, 107,04, 105,31, 53,21, 48,35, 13,47, 10,83.

4.3.11 1-pirrol-2- $\text{CH}=\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4$ -(pirazol) (**L11**)

Figura 33: Síntese do pré-ligante **L11**.

A síntese do pré-ligante **L11** foi realizada conforme a Figura 33, em um procedimento semelhante ao realizado para **L9**. A síntese foi realizada utilizando (2,32 g; 20,87 mmol) de pirazol-2-etanamina e (1,32 g; 13,91 mmol) 2-pirrolcarboxaldeído resultando em um líquido marrom altamente denso com um rendimento de 77% (2,02 g; 10,71 mmol). RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 7,79 (s, 1H, CHimina), 7,49 (d, $J = 1,4$ Hz, 1H, CH 5-pirazol), 7,33 (d, $J = 2,1$ Hz, 1H, CH 3-pirazol), 6,86 (d, $J = 2,3$ Hz, 1H, CH 3- pirrol), 6,43 (d, $J = 2,6$ Hz, 1H, CH 3- pirrol), 6,20 (t, $J = 6,4$ Hz, 1H, CH, 4-pirrol), 6,14 (t, $J = 6,2$ Hz, 1H, CH 4-pirazol), 4,36 (t, $J = 6,0$ Hz, 2H, CH_2 Nimina), 3,91 (t, $J = 5,9$ Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{Npirazol}$). RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 154,29, 139,58, 130,02, 129,53, 122,71, 115,64, 109,69, 105,27, 60,03, 52,60.

4.3.12 1-pirrol-2- $\text{CH}=\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4$ -(3,5-dimetilpirazol) (**L12**)

Figura 34: Síntese do pré-ligante **L12**.

A síntese do pré-ligante **L12** foi realizada conforme a Figura 34, em um procedimento semelhante ao realizado para **L9**. A síntese foi realizada utilizando (2,31 g; 16,59 mmol) de 3,5-dimetilpirazol-2-etanamina e (1,05 g; 11,06 mmol) 2-pirrolcarboxaldeído resultando em um líquido marrom altamente denso com um rendimento de 79% (1,89 g; 8,74 mmol). RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 7,76 (s, 1H, CHimina), 6,87 (d, *J* = 3,1 Hz, 1H, CH 3- pirrol), 6,43 (d, *J* = 3,4 Hz, 1H, CH 3- pirrol), 6,23 (t, *J* = 6,3 Hz, 1H, CH, 4-pirrol), 5,69 (s, 1H, CH 4-pirazol), 4,18 (t, *J* = 6,1 Hz, 2H, CH₂ Nimina), 3,87 (t, *J* = 6,1 Hz, 2H, CH₂Npirazol), 2,19 (s, 3H, Me-pirazol), 2,13 (s, 3H, Me-pirazol). RMN ¹³C δ 154,04, 147,59, 139,62, 129,68, 122,57, 115,41, 109,64, 104,76, 60,36, 49,05, 13,42, 11,04.

4.4 Síntese dos complexos de cromo (III)

Os complexos de cromo estudados foram sintetizados através de duas rotas diferentes, sendo a rota “A” foi realizada em uma única etapa, e a rota “B” em duas etapas, envolvendo uma etapa de desprotonação.

4.4.1 [Cr{3-mesitila-1-pirazolil-C₂H₄-(N=CH)-3,5-tert-butila-2-(O)C₆H₂}(THF)Cl₂] (**Cr1**)

Utilizando a rota “A”:

Figura 35: Síntese do complexo de cromo **Cr1** por meio da rota “A”.

A síntese do complexo **Cr1** através da rota “A” foi realizada conforme a Figura 35.

A uma solução de aduto de cromo CrCl₃(THF)₃ (0,16 g; 0,42 mmol; em 10 mL de THF) foi adicionada, a temperatura ambiente e agitação constante, uma solução de **L1** (0,20 g; 0,46 mmol em 10 mL de THF), reagindo sob agitação por 3 horas. Decorrido o tempo de reação a solução foi reduzida e adicionou-se éter etílico, provocando a precipitação de um sólido. O solvente foi retirado e após a secagem sob vácuo, obteve-se um sólido amarelo mostarda com rendimento de 64% (0,17 g; 0,27 mmol).

Utilizando a rota “B”:

Figura 36: Síntese do complexo de cromo **Cr1** por meio da rota “B”.

A síntese do complexo **Cr1** através da rota “B” foi realizada conforme a Figura 36.

A uma solução de **L1** (0,28 g; 0,63 mmol; em 10 mL de THF) foi adicionada, gota a gota, sob banho de gelo e agitação constante, uma solução de hidreto de potássio (KH) (0,03 g; 0,69 mmol; em 10 mL de THF) e a mistura resultante foi mantida sob agitação a temperatura ambiente por 2 horas, sendo por fim filtrada. O filtrado obtido foi adicionado gota a gota, sob banho de acetona e nitrogênio líquido, a uma solução do aduto de cromo (0,21 g; 0,57 mmol; em 10 mL de THF). O banho foi retirado e a mistura foi mantida sob agitação a temperatura ambiente por 3 horas. Ao término da reação o solvente foi retirado sob pressão reduzida e obteve-se um sólido de cor marrom, o qual foi lavado com tolueno seco quente, filtrado e por fim lavado com éter etílico, resultando em um sólido amarelo mostarda com 66% de rendimento (0,24 g; 0,38 mmol) o qual se mostrou parcialmente solúvel em éter. Análise elementar (CHN) calculada para $C_{33}H_{46}Cl_2CrN_3O_2$: C, 61,97; H, 7,25; N, 6,57. Encontrada: C: 61.13, H: 7.06, N: 6.33

4.4.2 [Cr{5-mesitila-1-pirazolil-C₂H₄-(N=CH)-3,5-tert-butila-2-(O)C₆H₂}(THF)Cl₂] (Cr2)

Utilizando a rota "A":

Figura 37: Síntese do complexo de cromo Cr2.

Utilizando a rota "B":

Figura 38: Síntese do complexo de cromo Cr2.

O complexo Cr2 foi sintetizado conforme ambas as rotas descritas acima. A síntese utilizando a rota "A" (Figura 37), foi realizada utilizando o ligante L2 (0,24 g; 0,54 mmol) e o aduto de cromo (0,18 g; 0,49 mmol), obtendo-se um rendimento de 62% (0,19 g; 0,30 mmol). Análise elementar (CHN) calculada para C₃₃H₄₆Cl₂CrN₃O₂: C, 61,97; H, 7,25; N, 6,57.

Encontrada: C, 60,88; H, 7,03; N, 6,41. A síntese utilizando a rota “B” (Figura 38), foi realizada utilizando **L2** (0,26 g; 0,59 mmol), e KH (0,026 g; 0,64 mmol) e o aduto de cromo (0,20 g; 0,54 mmol), obtendo-se um rendimento de 58% (0,19 g; 0,31 mmol). Tendo em vista a obtenção de monocristal do complexo **Cr1** sintetizado por meio da rota “B” e a verificação da falta de influência da rota de síntese nos resultados das reações de oligomerização, optou-se por fazer as sínteses de **Cr3** e **Cr4** apenas pela rota “B”.

4.4.3 [$Cr\{3\text{-mesitila-1-pirazolil-C}_2\text{H}_4\text{-}(N=CH)\text{-}2(OC_{10}H_6)\text{-}(THF)Cl_2$] (**Cr3**)

Figura 39: Síntese do complexo de cromo **Cr3**.

O complexo **Cr3** foi sintetizado conforme a rota “B” descrita acima. A síntese foi realizada utilizando (0,27 g; 0,70 mmol) do ligante **L3**, e (0,03 g; 0,70 mmol) de hidreto de potássio, e (0,24 g; 0,63 mmol) do aduto de cromo $CrCl_3(THF)_3$, obtendo-se um sólido amarelo escuro com rendimento de 68% (0,25 g; 0,43 mmol). Análise elementar (CHN) calculada para $C_{29}H_{32}Cl_2CrN_3O_2$: C: 60,32, H: 5,59, N: 7,28. Encontrada: C: 59,78, H: 5,11, N: 6,67.

4.4.4 [Cr{3-mesitila-1-pirazolil-C₂H₄-(N=CH)-2-pirrol}(THF)Cl₂] (Cr4)

Figura 40: Síntese do complexo de cromo Cr4.

O complexo **Cr4** foi sintetizado conforme a rota B descrita acima (Figura 40). A síntese foi realizada utilizando (0,21 g; 0,68 mmol) do ligante **L4**, (0,27 g; 0,68 mmol) de hidreto de potássio, e (0,23 g; 0,61 mmol) do aduto de cromo CrCl₃(THF)₃, obtendo-se um sólido amarelo claro com rendimento de 73% (0,22 g; 0,44 mmol). Análise elementar (CHN) calculada para C₂₃H₂₉Cl₂CrN₄O: C: 55,21, H: 5,84, N: 11,20. Encontrada: C: 54,78, H: 5,21, N: 10,67.

4.4.5 [Cr{pirazolil-C₂H₄-(N=CH)-3,5-tert-butila-2-(O)C₆H₂}(THF)Cl₂] (Cr5)

Figura 41: Síntese do complexo de cromo Cr5.

A uma solução de aduto de cromo CrCl₃(THF)₃ (0,10 g; 0,26 mmol; em 10 mL de THF) foi adicionada, a temperatura ambiente e agitação constante, uma solução de **L5** (0,09

g; 0,29 mmol em 10 mL de THF), reagindo sob agitação por 3 horas (Figura 41). Decorrido o tempo de reação a solução foi reduzida e adicionou-se éter etílico, provocando a precipitação de um sólido. O solvente foi retirado e após a secagem sob vácuo, obteve-se um sólido marrom claro com rendimento de 66% (0,09 g; 0,19 mmol). ESI-HRMS (CH₃OH, m/z): 413,1378 g [M-(Cl + THF)]⁺ (calculado por C₂₀H₂₈N₃ClCrO: 413,1326 g)

4.4.6 [Cr{3,5-dimetil-1-pirazolil-C₂H₄-(N=CH)-3,5-tert-butila-2-(O)C₆H₂}(THF)Cl₂] (Cr6)

Figura 42: Síntese do complexo de cromo Cr6.

Este complexo foi preparado de acordo com o método descrito para o Cr5, utilizando (0,10 g; 0,26 mmol) de CrCl₃(THF)₃ e (0,10 g; 0,29 mmol) de L6 (Figura 42). O complexo Cr6 foi obtido como um sólido amarelo mostarda (0,07 g; 0,14 mmol) com 47% de rendimento. ESI-HRMS (CH₃OH, m/z): 441,1677 g [M - (Cl + THF)]⁺ (calculado por C₂₂H₃₂N₃ClCrO: 441,1639 g)

4.4.7 [Cr{pirazolil-C₂H₄-(N=CH)-2-(O)C₆H₄}(THF)Cl₂] (Cr7)

Figura 43: Síntese do complexo de cromo Cr7.

Este complexo foi preparado de acordo com o método descrito para o Cr5, utilizando (0,06 g; 0,29 mmol) de L7 e (0,10 g; 0,26 mmol) de CrCl₃(THF)₃ (Figura 43). O complexo Cr7 foi obtido como um sólido amarelo escuro (0,07 g; 0,16 mmol) com 62% de rendimento. ESI-HRMS (CH₃OH, m/z): 301,0053 g [M - (Cl + THF)]⁺ (calculado por C₁₂H₁₂N₃ClCrO: 301,0074 g).

4.4.8 [Cr{3,5-dimetil-1-pirazolil-C₂H₄-(N=CH)-2-(O)C₆H₄}(THF)Cl₂] (Cr8)

Figura 44: Síntese do complexo de cromo Cr8.

Este complexo foi preparado de acordo com o método descrito para o Cr5, utilizando (0,07 g; 0,29 mmol) de L8 e (0,10 g; 0,26 mmol) de CrCl₃(THF)₃ (Figura 44). O complexo Cr8 foi obtido como um sólido verde claro (0,06 g; 0,14 mmol) com 51% de rendimento. ESI-HRMS (CH₃OH, m/z): 329,0372 g [M - (Cl + THF)]⁺ (calculado por C₁₄H₁₆N₃ClCrO: 329,0387 g).

4.4.9 [Cr{pirazolil-C₂H₄-(N=CH)-2-(O)C₁₀H₆}(THF)Cl₂] (Cr9)

Figura 45: Síntese do complexo de cromo Cr9.

Este complexo foi preparado de acordo com o método descrito para o Cr5, utilizando (0,07 g; 0,29 mmol) de L9 e (0,10 g; 0,26 mmol) de CrCl₃(THF)₃. O complexo Cr9 foi obtido como um sólido amarelo escuro (0,09 g; 0,20 mmol) com 70% de rendimento. ESI-HRMS (CH₃OH, m/z): 351,0279 g [M - (Cl + THF)]⁺ (calculado por C₁₆H₁₄N₃ClCrO: 351,0231 g).

4.4.10 [Cr{3,5-dimetil-1-pirazolil-C₂H₄-(N=CH)-2-(O)C₁₀H₆}(THF)Cl₂] (Cr10)

Figura 46: Síntese do complexo de cromo Cr10.

Este complexo foi preparado de acordo com o método descrito para o **Cr5**, utilizando (0,08 g; 0,29 mmol) de **L10** e (0,10 g; 0,26 mmol) de $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (Figura 46). O complexo **Cr10** foi obtido como um sólido amarelo escuro (0,07 g; 0,15 mmol) com 54% de rendimento. ESI-HRMS (CH_3OH , m/z): 379,0484 g $[\text{M} - (\text{Cl} + \text{THF})]^+$ (calculado por $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{ClCrO}$: 379,0544 g).

4.4.11 $[\text{Cr}\{\text{pirazolil-}C_2H_4\text{-}(N=CH)\text{-}2\text{-pirrol}\}(\text{THF})Cl_2]$ (**Cr11**)

Figura 47: Síntese do complexo de cromo **Cr11**.

Este complexo foi preparado de acordo com o método descrito para o **Cr5**, utilizando (0,05 g; 0,29 mmol) de **L11** e (0,10 g; 0,26 mmol) de $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (Figura 47). O complexo **Cr11** foi obtido como um sólido amarelo escuro (0,07 g; 0,19 mmol) com 66% de rendimento. ESI-HRMS (CH_3OH , m/z): 274,0067 g $[\text{M} - (\text{Cl} + \text{THF})]^+$ (calculado por $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}_4\text{ClCr}$: 274,0077 g).

4.4.12 $[\text{Cr}\{3,5\text{-dimetil-}1\text{-pirazolil-}C_2H_4\text{-}(N=CH)\text{-}2\text{-pirrol}\}(\text{THF})Cl_2]$ (**Cr12**)

Figura 48: Síntese do complexo de cromo **Cr12**.

Este complexo foi preparado de acordo com o método descrito para o **Cr5**, utilizando (0,06 g; 0,29 mmol) de **L12** e (0,10 g; 0,26 mmol) de $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (Figura 48). O complexo **Cr12** foi obtido como um sólido marrom claro (0,07 g; 0,17 mmol) com 59% de rendimento. ESI-HRMS (CH_3OH , m/z): 302,0422 g $[\text{M} - (\text{Cl} + \text{THF})]^+$ (calculado por $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}_4\text{ClCr}$: 302,0390 g).

4.5 Síntese dos catalisadores de níquel (II)

4.5.1 [Ni{pirazolil-C₂H₄-(N=CH)-3,5-*tert*-butila-2-(O)C₆H₂}Br] (Ni5)

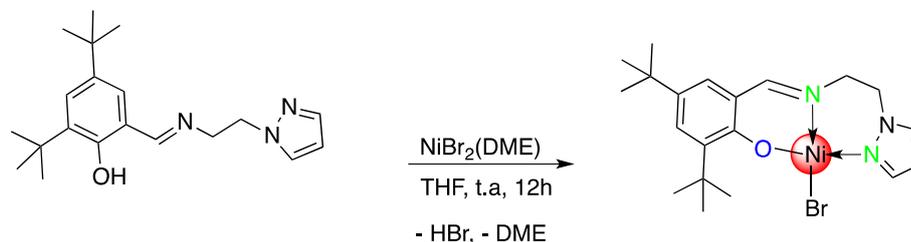


Figura 49: Síntese do precursor catalítico **Ni5**.

Uma solução do ligante **L5** em THF (0,20 g; 0,61 mmol) em 15 mL foi adicionada gota a gota a uma solução de NiBr₂(DME) (0,21 g; 0,67 mmol) também em THF (25 mL) sob banho de acetona e nitrogênio líquido para se atingir uma temperatura de aproximadamente -78 °C e a mistura resultante permaneceu sob agitação por 24h a temperatura ambiente. Decorrido o tempo de reação o solvente foi removido, o sólido foi lavado com éter etílico e seco sob vácuo (Figura 49). O complexo **Ni5** foi obtido como um sólido verde opaco (0,23 g; 0,46 mmol) com 75% de rendimento. ESI-HRMS (CH₃OH, m/z): 384,1599 g [M-Br]⁺ (calculado por C₂₀H₂₈N₃NiO: 384,1586 g).

4.5.2 [Ni{3,5-dimetil-1-pirazolil-C₂H₄-(N=CH)-3,5-*tert*-butila-2-(O)C₆H₂}Br] (Ni6)

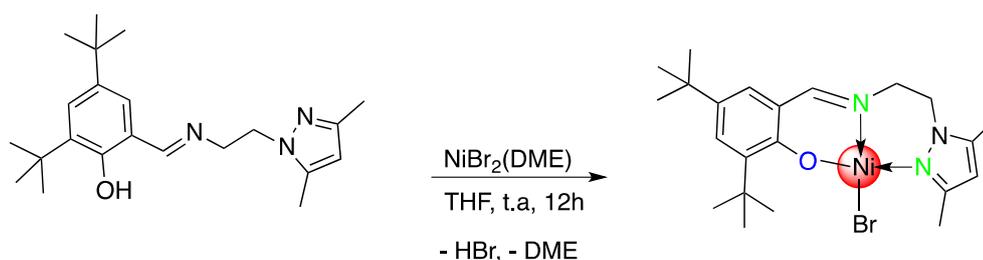


Figura 50: Síntese do precursor catalítico **Ni6**.

Este complexo foi preparado de acordo com o método descrito para **Ni5**, utilizando (0,20 g; 0,56 mmol) de **L6** e (0,19 g; 0,61 mmol) de NiBr₂(DME) (Figura 50). O complexo **Ni6** foi obtido como um sólido marrom (0,17 g; 0,35 mmol) com 57% de rendimento. ESI-HRMS (CH₃OH, m/z): 412,2114 g [M-Br]⁺ (calculado por C₂₂H₃₂N₃NiO: 412,1899 g)

4.5.3 [Ni{pirazolil-C₂H₄-(N=CH)-2-(O)C₆H₄}Br] (Ni7)

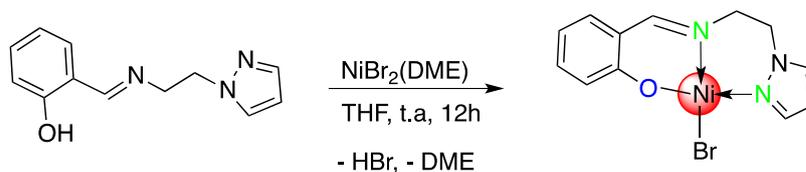


Figura 51: Síntese do precursor catalítico Ni7.

Este complexo foi preparado de acordo com o método descrito para o Ni5, utilizando (0,15 g; 0,69 mmol) de L7 e (0,23 g; 0,76 mmol) de NiBr₂(DME) (Figura 51). O complexo Ni7 foi obtido como um sólido verde claro (0,10 g; 0,29 mmol) com 38% de rendimento. ESI-HRMS (CH₃OH, m/z): 272,0347 g [M-Br]⁺ (calculado por C₁₂H₁₂N₃NiO: 272,0334 g).

4.5.4 [Ni{3,5-dimetil-1-pirazolil-C₂H₄-(N=CH)-2-(O)C₆H₄}Br] (Ni8)



Figura 52: Síntese do precursor catalítico Ni8.

Este complexo foi preparado de acordo com o método descrito para o Ni5, utilizando (0,20 g; 0,82 mmol) de L8 e (0,28 g; 0,90 mmol) de NiBr₂(DME) (Figura 52). O complexo Ni8 foi obtido como um sólido amarelo escuro (0,30 g; 0,80 mmol) com 89% de rendimento. ESI-HRMS (CH₃OH, m/z): 300,0663 g [M-Br]⁺ (calculado por C₁₄H₁₆N₃NiO: 300,0647 g).

4.5.5 [Ni{pirazolil-C₂H₄-(N=CH)-2-(O)C₁₀H₆}Br] (Ni9)

Figura 53: Síntese do precursor catalítico Ni9.

Este complexo foi preparado de acordo com o método descrito para o **Ni5**, utilizando (0,20 g; 0,75 mmol) de **L9** e (0,21 g; 0,68 mmol) de NiBr₂(DME) (Figura 53). O complexo **Ni9** foi obtido como um sólido verde (0,23 g; 0,57 mmol) com 84% de rendimento. ESI-HRMS (CH₃OH, m/z): 322,0558 g [M-Br]⁺ (calculado por C₁₆H₁₄N₃NiO: 322,0490 g).

4.5.6 [Ni{3,5-dimetil-1-pirazolil-C₂H₄-(N=CH)-2-(O)C₁₀H₆}Br] (**Ni10**)

Figura 54: Síntese do precursor catalítico **Ni10**.

Este complexo foi preparado de acordo com o método descrito para o **Ni5**, utilizando (0,20 g; 0,68 mmol) de **L10** e (0,19 g; 0,62 mmol) de NiBr₂(DME) (Figura 54). O complexo **Ni10** foi obtido como um sólido verde escuro (0,25 g; 0,57 mmol) com 92% de rendimento. ESI-HRMS (CH₃OH, m/z): 350,0819 g [M-Br]⁺ (calculado por C₁₈H₁₈N₃NiO: 350,0803 g).

4.5.7[Ni{pirazolil-C₂H₄-(N=CH)-2-pirrol}Br] (**Ni11**)

Figura 55: Síntese do precursor catalítico **Ni11**.

Este complexo foi preparado de acordo com o método descrito para o **Ni5**, utilizando (0,20 g; 1,06 mmol) de **L11** e (0,3 g; 0,96 mmol) de NiBr₂(DME) (Figura 55). O complexo **Ni11** foi obtido como um sólido marrom claro (0,27 g; 0,78 mmol) com 81% de rendimento. ESI-HRMS (CH₃OH, m/z): 245,0368 g [M-Br]⁺ (calculado por C₁₀H₁₁N₄NiO: 245,0337 g).

4.5.8 $[Ni\{3,5\text{-dimetil-1-pirazolil-C}_2\text{H}_4\text{-(N=CH)-2-pirrol}\}Br]$ (**Ni12**)

Figura 56: Síntese do precursor catalítico **Ni12**.

Este complexo foi preparado de acordo com o método descrito para o **Ni5**, utilizando (0,20 g; 0,92 mmol) de **L12** e (0,26 g; 0,84 mmol) de $NiBr_2(DME)$ (Figura 56). O complexo **Ni12** foi obtido como um sólido verde opaco (0,25 g; 0,72 mmol) com 86% de rendimento. ESI-HRMS (CH_3OH , m/z): 273,0697 g $[M-Br]^+$ (calculado por $C_{12}H_{15}N_4NiO$: 273,0650 g).

4.6 Reações de oligomerização

As reações de oligomerização do etileno com os precursores catalíticos de cromo **Cr1-Cr12** foram realizadas em um reator Parr 4843 (Figura 57), o qual possui 90 mL de volume, parede dupla de aço inoxidável, agitação mecânica, controle interno de temperatura e alimentação contínua de etileno. O reator foi mantido em estufa a 120 °C por no mínimo 5 horas e então resfriado sob vácuo por 45 minutos antes de cada reação. Inicialmente foram adicionados no reator, sob atmosfera de argônio, 32 mL de tolueno e a quantidade requerida de co-catalisador. Em seguida ele foi transportado para a base onde ficou sob atmosfera de etileno até atingir a temperatura reacional desejada, momento no qual foi adicionado o precursor catalítico previamente pesado sob atmosfera inerte e solubilizado em 8 mL de tolueno, dando início a contagem do tempo reacional. Ao término da reação, o reator foi retirado da base e resfriado em banho de acetona e nitrogênio líquido para que ocorresse a diminuição da pressão interna. O reator foi então aberto e os produtos obtidos foram analisados por cromatografia gasosa (CG) utilizando ciclohexano como padrão interno. A precipitação dos polímeros produzidos durante a reação foi feita utilizando-se etanol acidificado em 1% de HCl. O produto obtido foi então filtrado e lavado com água deionizada e etanol e seco em estufa a vácuo a 60 °C.

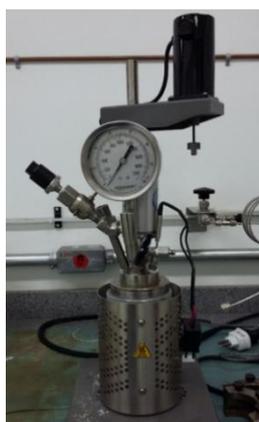


Figura 57: Reator Parr 4843 utilizado nas reações de oligomerização do etileno.

As reações de oligomerização do etileno com os precursores de níquel, **Ni5-Ni12** foram realizadas em um reator Parr 5500 (Figura 58), o qual possui 300 mL de volume, parede dupla de aço inoxidável, agitação mecânica, controle interno de temperatura e alimentação contínua de etileno. O reator foi mantido em estufa a 120 °C por no mínimo 5 horas e então resfriado sob vácuo por 45 minutos antes de cada reação. Inicialmente foram adicionados no reator, sob atmosfera de argônio, 92 mL de tolueno e a quantidade requerida de co-catalisador. Em seguida ele foi transportado para a base onde ficou sob atmosfera de etileno até atingir a temperatura reacional desejada, momento no qual foi adicionado o precursor catalítico previamente pesado sob atmosfera inerte e solubilizado em 8 mL de tolueno, dando início a contagem do tempo reacional. Ao término da reação, o reator foi retirado da base e resfriado em banho de acetona e nitrogênio líquido para que ocorresse a diminuição da pressão interna. O reator foi então aberto e os produtos obtidos foram analisados por cromatografia gasosa (CG) utilizando ciclohexano como padrão interno.

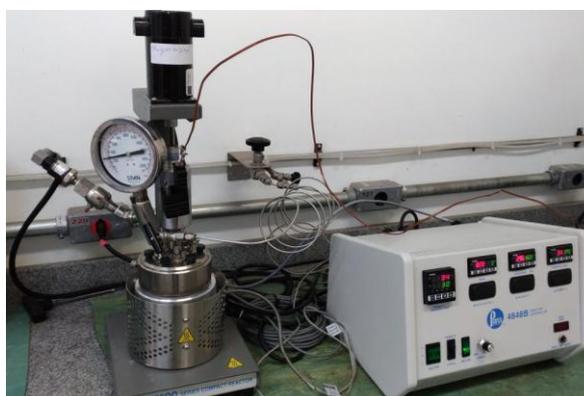


Figura 58: Reator Parr 5500 utilizado nas reações de oligomerização do etileno

4.7 Análise dos oligômeros

Os oligômeros formados foram analisados quantitativamente por cromatografia gasosa em equipamento Agilent 7890A (Figura 59), o qual utiliza detector por ionização de chama (CG-FID) e opera com coluna capilar Petrocol HD (metilsilicone, 100 m x 0,25 mm x 0,5 μ m). Inicialmente a temperatura da coluna é mantida em 35 °C por 15 minutos, após, inicia-se aquecimento programado a 10 °C/minuto até atingir a temperatura de 250 °C, que é mantida por 15 minutos, totalizando 51,5 minutos de análise.



Figura 59: Cromatógrafo Agilent 7890A.

4.8 Cristalografia

Monocristais adequados de **L1** e **Cr1** foram analisados sobre uma fibra de vidro usando o método "gota de óleo". Dados de coleta de intensidade de difração e de refinamento das estruturas para os compostos **L1** e **Cr1a** podem ser encontrados nos anexos deste trabalho. Os dados de difração foram recolhidos utilizando um difratômetro VEX Bruker D8 APEXII equipado com um monocromador de grafite e radiação Mo-K α ($\lambda = 0,71073$ Å). As estruturas cristalinas foram resolvidas por métodos diretos usando o programa SHELXS. As estruturas finais foram refinadas usando SHELXL, no qual parâmetros de deslocamento anisotrópicos foram aplicados a todos os átomos, exceto hidrogênio. Todos os átomos de hidrogênio foram colocados em posições ideais e refinados com parâmetros de deslocamento isotrópicos relativos. Exceto os hidrogênios ligados aos átomos de oxigênio que foram introduzidos nos modelos estruturais através de análise de mapas de diferenças de Fourier.

5. Resultados e discussões

5.1 Síntese e caracterização dos pré-ligantes fenolato-imina-pirazol

Os pré-ligantes **L1** – **L12** foram obtidos por meio de reações via condensação de base e Schiff entre pirazol-aminas e os correspondentes aldeídos, conforme a figura 60. Estes ligantes foram obtidos como sólidos, via recristalização ou masceração, em bons rendimentos (57 – 94%). As estruturas destes ligantes foram autenticadas por análise elementar espectroscopia de RMN de ^1H e ^{13}C , espectroscopia na região do infravermelho e por difração de raios-X de monocristais (**L1**). Os resultados de análise elementar concordam com os valores calculados teoricamente. Os espectros de RMN ^1H dos ligantes **L1-L12** em CDCl_3 a temperatura ambiente apresentam ressonâncias na região de δ 8,11-7,61 ppm relacionados ao hidrogênio do grupo imina ($\text{HC}=\text{N}$). Nos espectros de RMN ^{13}C observa-se picos na região de δ 168-160 ppm, relacionados aos carbonos de grupo imina ($\text{C}=\text{N}$).

Figura 60: Síntese dos pré-ligantes **L1** a **L12**.

A Figura 61 apresenta o espectro de RMN ^1H do pré-ligante **L1** como exemplo dessa caracterização para todos os ligantes. A formação do ligante pode ser inferida a partir da observação do deslocamento de alguns picos de sinais relativos aos hidrogênios dos reagentes e também pelo aparecimento do pico em 8,07 ppm, referente ao hidrogênio do grupo imina ($\text{HC}=\text{N}$). A ressonância observada em 13,49 ppm é atribuída ao hidrogênio do grupo OH.

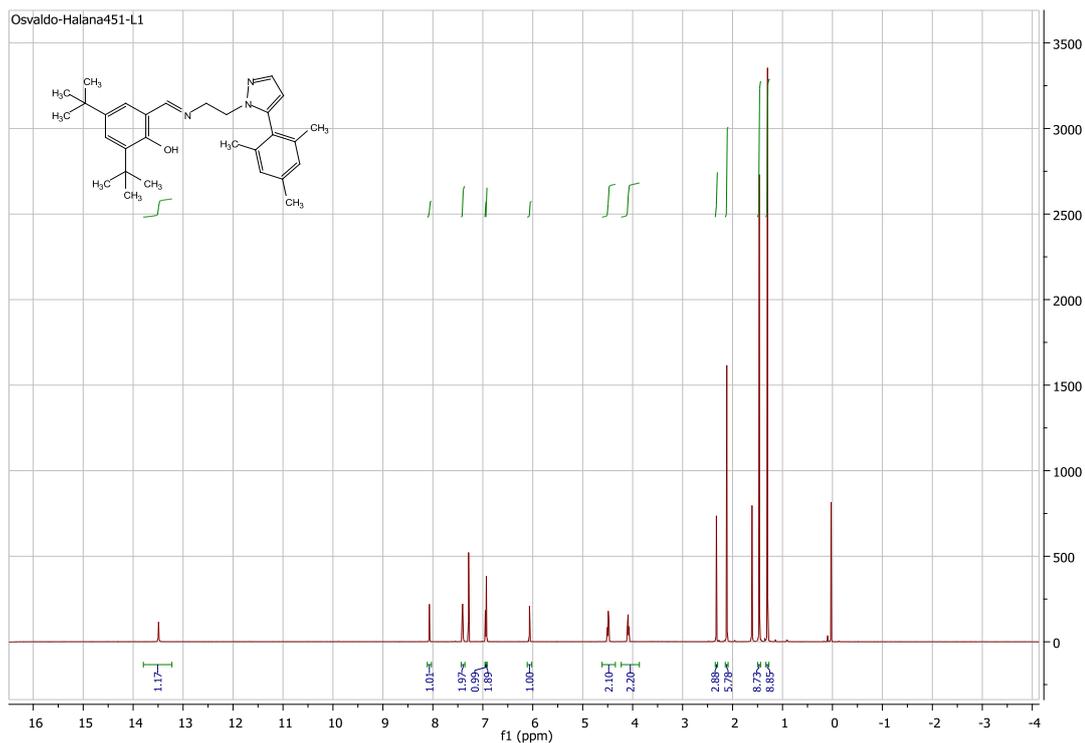


Figura 61: RMN ^1H do pré-ligante **L1**.

Na Figura 62, referente ao espectro de infravermelho do pré-ligante **L1**, é possível observar as bandas em 1627 e 1628 cm^{-1} atribuídas ao estiramento $\nu_{\text{C}=\text{N}}$.

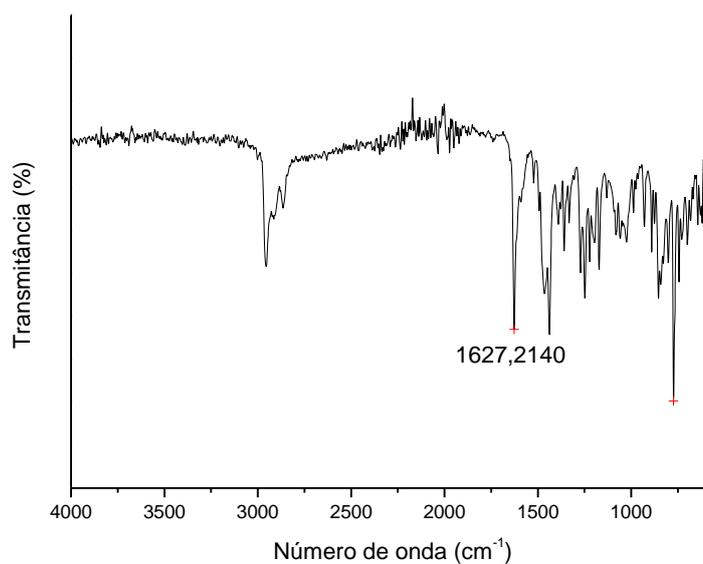


Figura 62: Espectro na região do infravermelho do pré-ligante **L1**.

Um cristal do pré-ligante **L1**, obtido por meio da evaporação lenta de uma solução concentrada em pentano, foi caracterizado também por difração de raios-x de monocristal, cuja estrutura encontra-se na Figura 63. A estrutura cristalina obtida corrobora a proposta inicialmente confirmando a formação da ligação da imina (N1-C15) com distância de 1,274 Å, esta sendo menor que todas as outras interações C-N, caracterizando a ligação dupla. Outro ponto que pode ser inferido a partir da estrutura cristalina é a posição do substituinte metila no carbono 3 do pirazol (C20). Os demais dados cristalográficos encontram-se no apêndice 44 deste trabalho.

A estrutura obtida e apresentada na Figura 63 confirma uma geometria planar em torno da ligação C=N com uma relação trans entre os grupos pirazol e o fenóxi. A distância da ligação N1...H-O1 (1,847 Å) nos possibilita inferir a formação de uma ligação de hidrogênio intramolecular entre estes átomos, sendo comparável à obtida por Boltina e colaboradores.⁴¹

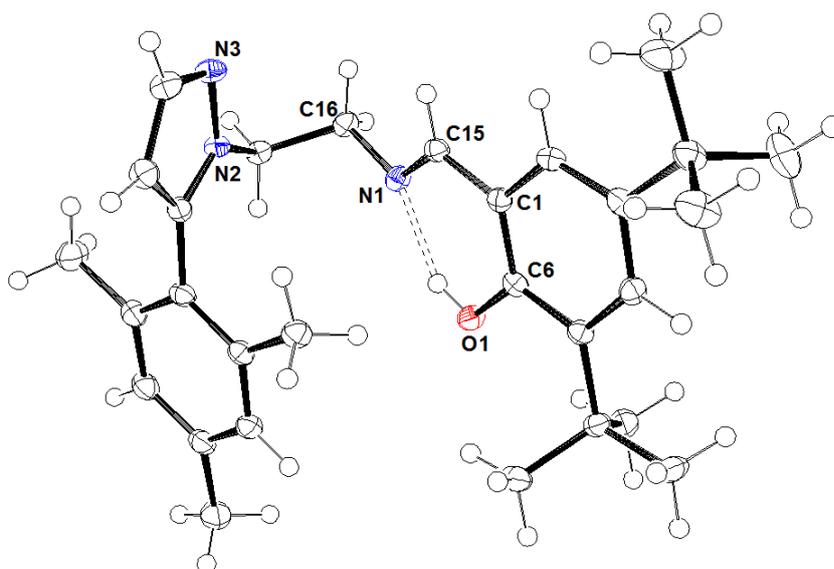


Figura 63: Estrutura cristalina e molecular no estado sólido do pré-ligante **L1**. Distâncias de ligações destacadas em Å: N1-C16 = 1,457; N2-N3 = 1,1338; N2-C17 = 1,455; N2-C20 = 1,362; N3-C18 = 1,330; C16-C17 = 1,517; C6-O1 = 1,352; O1-H1 = 1,847.

5.2 Síntese e caracterização dos complexos de cromo (III)

Os complexos de Cr (III), **Cr1** e **Cr2** contendo ligantes tridentados pirazol-imina-fenolato/pirrolato foram sintetizados, inicialmente, por meio de duas rotas distintas, a rota “A”, realizada em uma única etapa, e a rota “B”, realizada em duas etapas diferentes, sendo a primeira etapa a desprotonação do pré-ligante empregado, conforme a Figura 64. Posteriormente escolheu-se a rota “B” como padrão para a síntese de dois outros complexos, **Cr3** e **Cr4**, conforme a Figura 65. Independente da rota utilizada, as sínteses foram realizadas em THF, utilizando 10% de excesso de pré-ligante em relação ao $[\text{CrCl}_3(\text{THF})_3]$ e obtendo-se sólidos em rendimentos satisfatórios (47 a 73%).

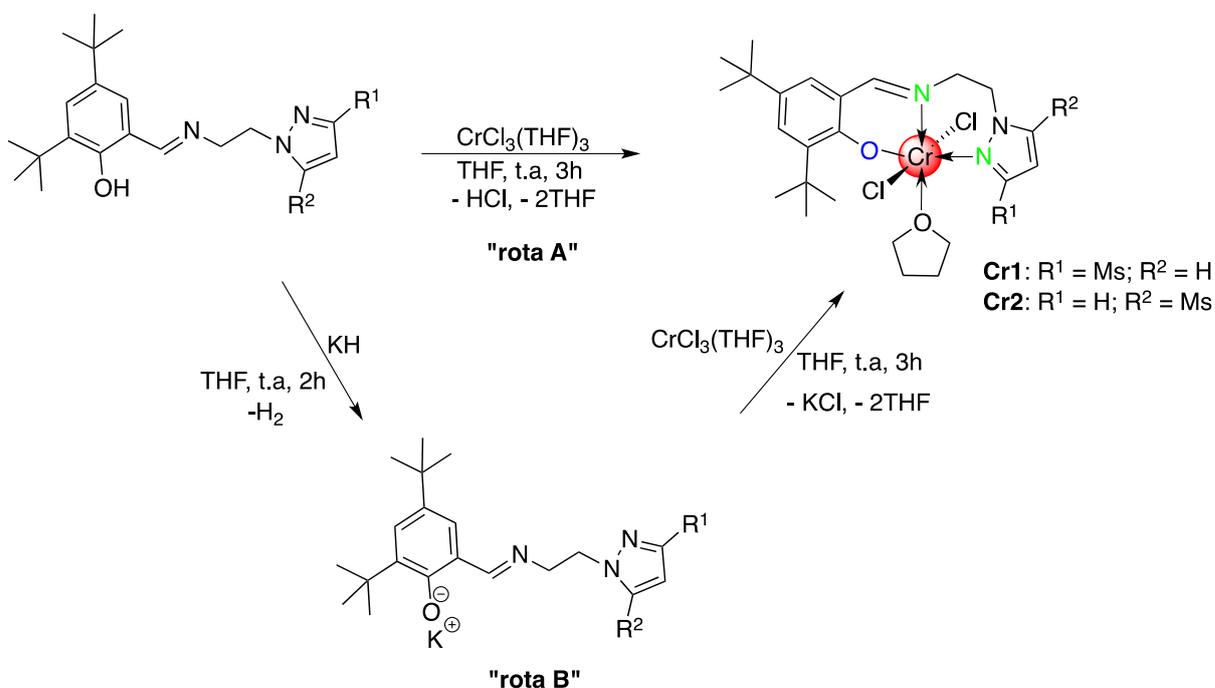


Figura 64: Síntese dos complexos de **Cr1** e **Cr2** por meio das rotas “A” e “B”.

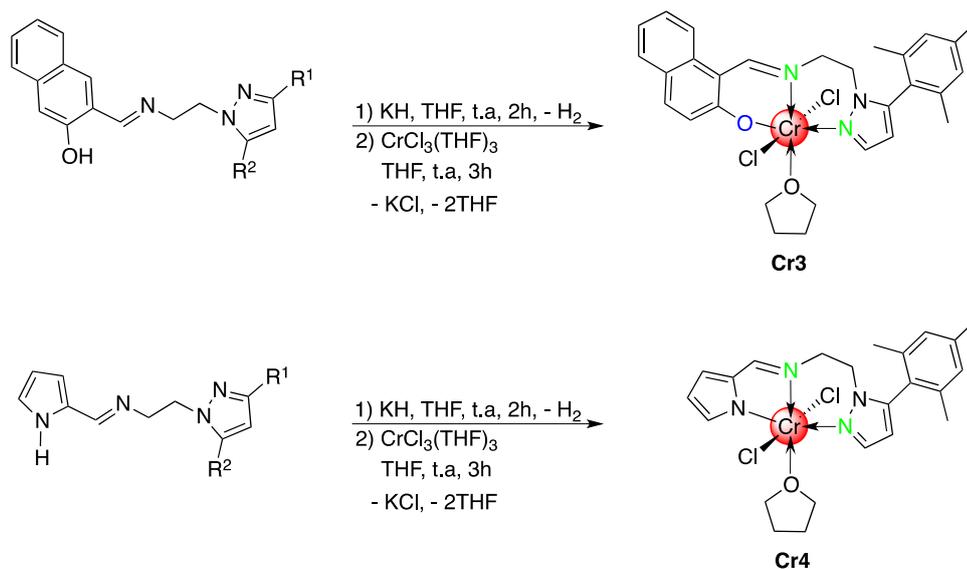


Figura 65: Síntese dos complexos de **Cr3** e **Cr4** utilizando a rota “B” de síntese.

Tendo em vista que os resultados obtidos nas reações de oligomerização e nas análises feitas com objetivo de caracterizar os complexos não mostraram diferença significativa entre as diferentes rotas de síntese, os complexos **Cr3-Cr12** foram sintetizados utilizando a rota “A”, como apresentado na figura 66. Esta foi a rota escolhida considerando a facilidade de reação já que a mesma envolve apenas uma etapa. Estes complexos **Cr1-Cr12** mostraram-se instáveis ao ar e a umidade, e são parcialmente solúveis em tolueno e éter etílico. Os mesmos foram caracterizados por análise elementar (CHN) e espectrometria de massas de alta resolução (HRMS).

Figura 66: Síntese dos complexos de **Cr5-Cr12** utilizando a rota “A” de síntese.

A espectrometria de massas de alta resolução (HRMS) apresentou resultados coerentes com a simulação teórica executada pelo software do equipamento de análise para grande parte dos complexos. Foram feitos dois tipos de análise, alguns dos complexos dissolvidos em metanol comum apresentaram, além do sinal representativo da massa exata do íon molecular na relação massa/carga (m/z) no modo positivo $[M-Cl]^+$, a presença de uma molécula de H_2O . Em alguns casos inclusive o sinal do íon molecular associado à água, $[M^+] + H_2O$, se mostra mais intenso do que sem a molécula de H_2O , como pode ser observado no exemplo apresentado para o composto **Cr7**. Os resultados dessas análises estão expressos nas figuras 67-70 de forma a mostrar o gráfico obtido diretamente, com o resultado sem tratamento da análise e posteriormente em comparações com as previsões teóricas para os resultados e destacando a região do sinal de interesse.

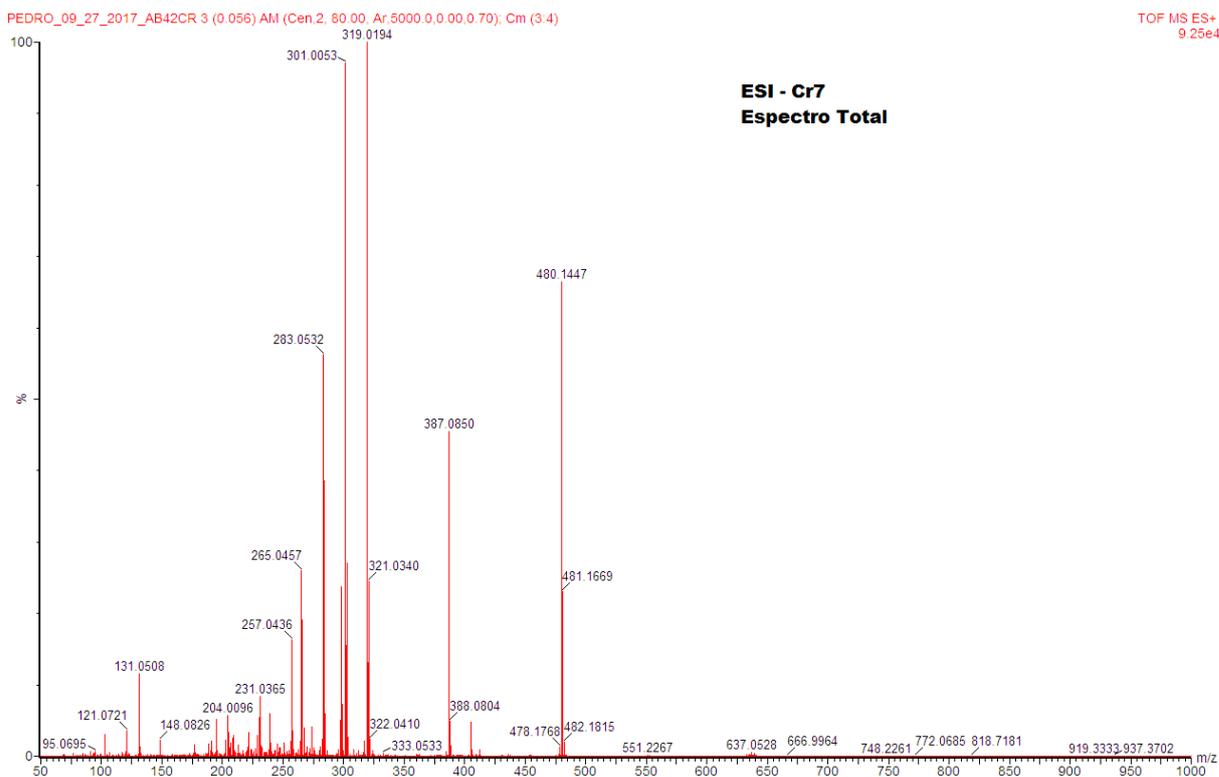


Figura 67: Espectro de HRMS-ESI para o complexo **Cr7**.

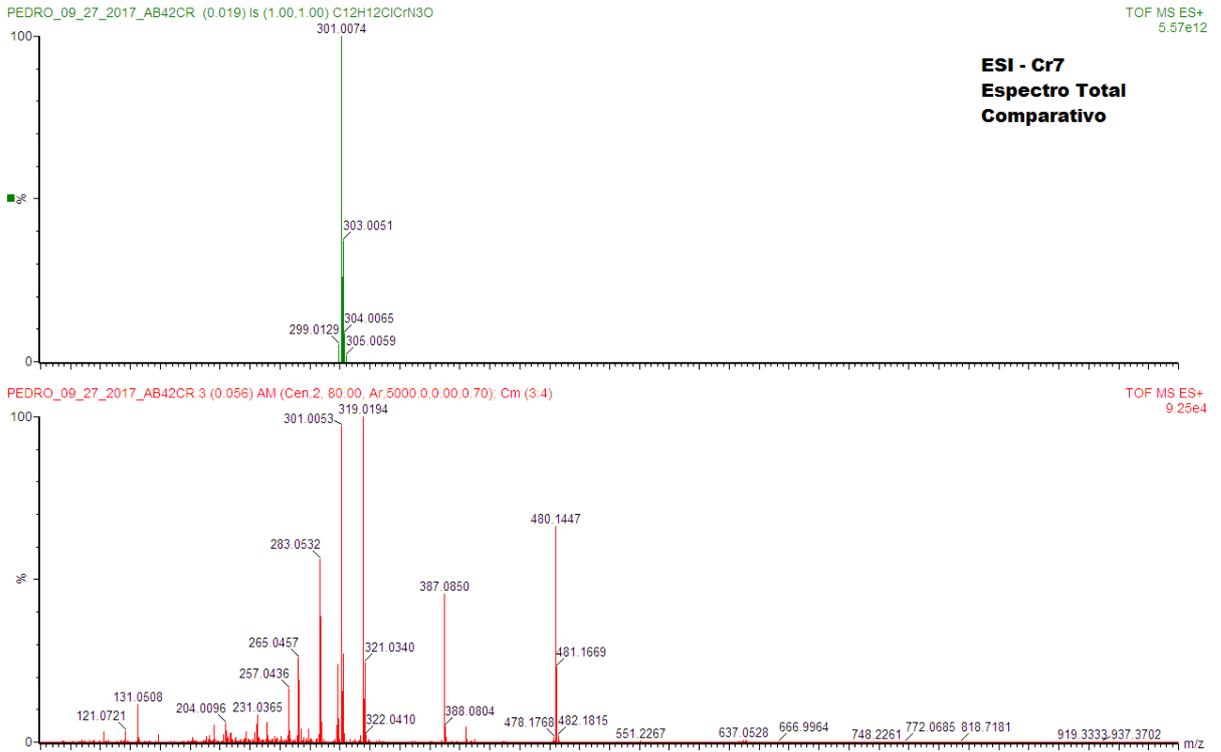


Figura 68: Espectro comparativo do padrão isotópico de HRMS-ESI para o complexo **Cr7**.

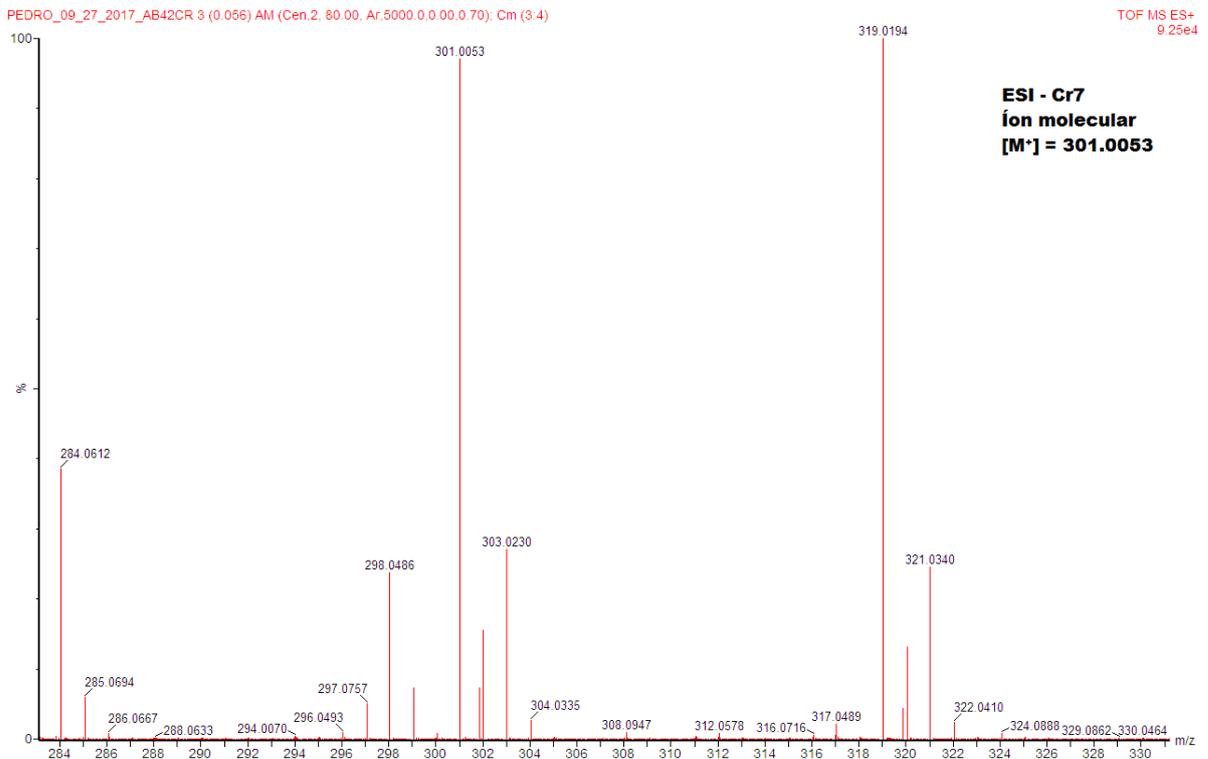


Figura 69: Espectro de HRMS-ESI da região de interesse para o complexo **Cr7**.

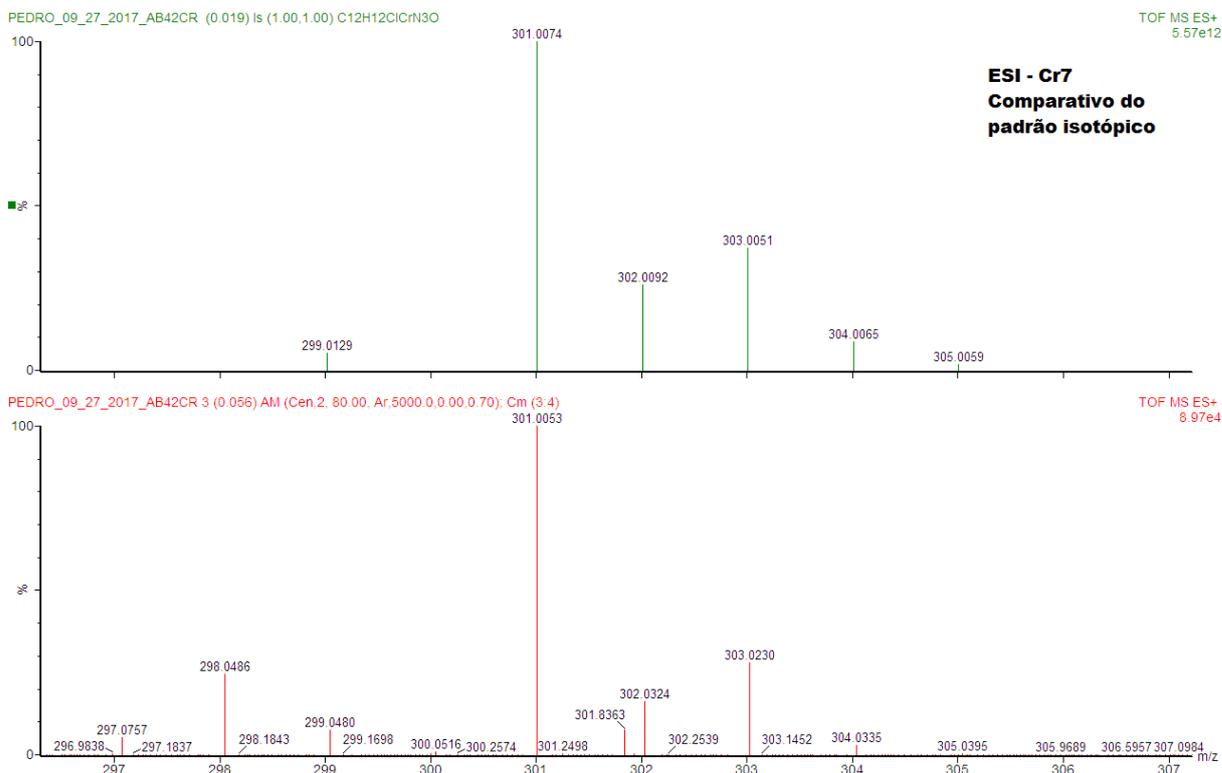


Figura 70: Espectro de HRMS-ESI comparativo do padrão isotópico da região de interesse para o complexo **Cr7**.

Na sequência de figuras apresentada pode se observar a correspondência entre a previsão teórica dos resultados, sempre apresentada em verde e na parte superior das figuras comparativas, e os resultados práticos das análises, sempre apresentados em vermelho, nos gráficos únicos e na parte inferior das figuras comparativas. Além da obtenção da massa exata do íon molecular conforme esperado também é possível corroborar a informação de formação do complexo conforme proposto fazendo a comparação do padrão isotópico entre a simulação teórica e o resultado da análise. Esta correspondência, tanto com relação ao intervalo entre os picos e com relação à intensidade relativa dos mesmos, entre o resultado esperado teoricamente e o obtido nas análises aponta na direção da conclusão da formação dos complexos com a estrutura proposta.

Nas análises apresentadas para este complexo em específico é possível observar a presença de sinal representativo de um composto ($m/z = 319,0194$) contendo uma molécula

de H₂O coordenada ao íon molecular (M⁺ + 18). No caso do composto utilizado como exemplo, este sinal se mostra inclusive mais intenso que o sinal do próprio íon molecular. Esta foi uma das análises feitas sem pré-tratamento no solvente utilizado para a dissolução do composto na análise.

Posteriormente foram feitas análises de outros compostos com metanol seco a fim de determinar a origem da molécula de H₂O que aparece coordenada ao complexo na análise, se era proveniente do solvente não tratado previamente ou se estava de fato na esfera de coordenação do composto. Observando nessas análises a ausência de sinal significativo que seja representativo da massa do composto somado a massa de uma molécula de água, como apresentado no exemplo para o composto **Cr11** nas Figuras 71 a 74, constatou-se que de fato os compostos existem na sua forma molecular proposta, com uma única molécula do ligante coordenada ao centro metálico, e que a água observada anteriormente vem do solvente que não passou por processo de secagem ou purificação. Excluindo a ausência da molécula de água os resultados das análises para este composto utilizado como exemplo levam a mesma conclusão mostrada nas análises expostas para o composto **Cr7**, de sucesso na formação do complexo conforme proposto.

Os resultados obtidos nas análises realizadas para os outros complexos estão apresentados nos apêndices ao final deste trabalho.

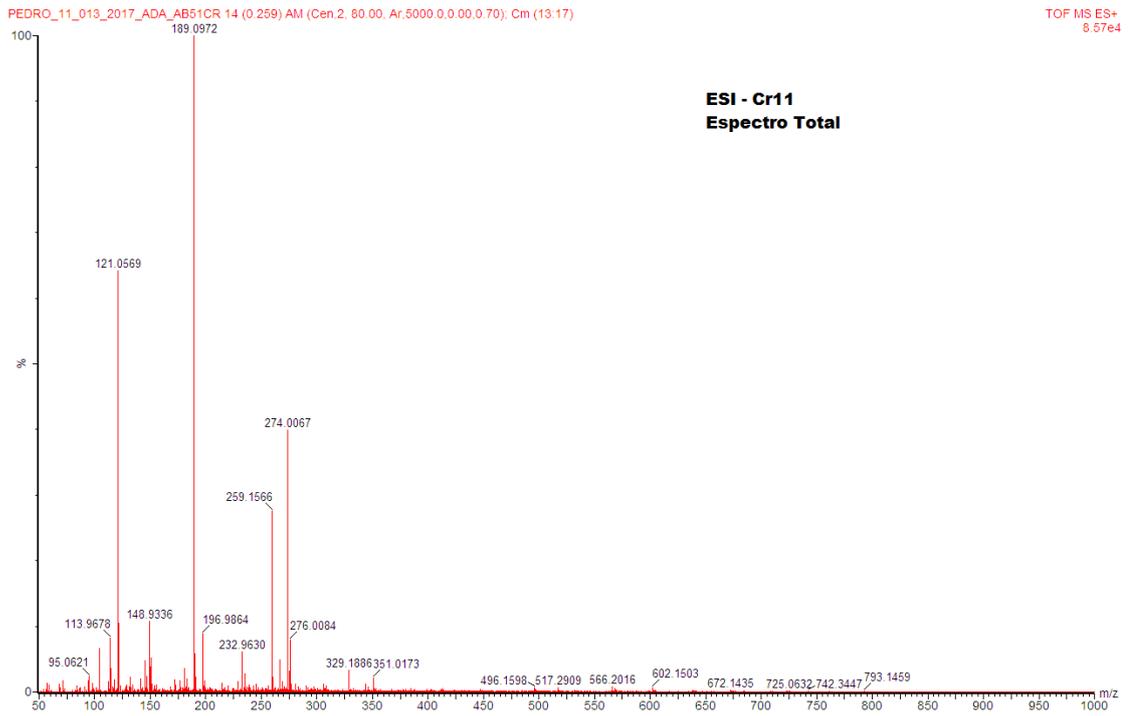


Figura 71: Espectro de HRMS-ESI para o complexo Cr11.

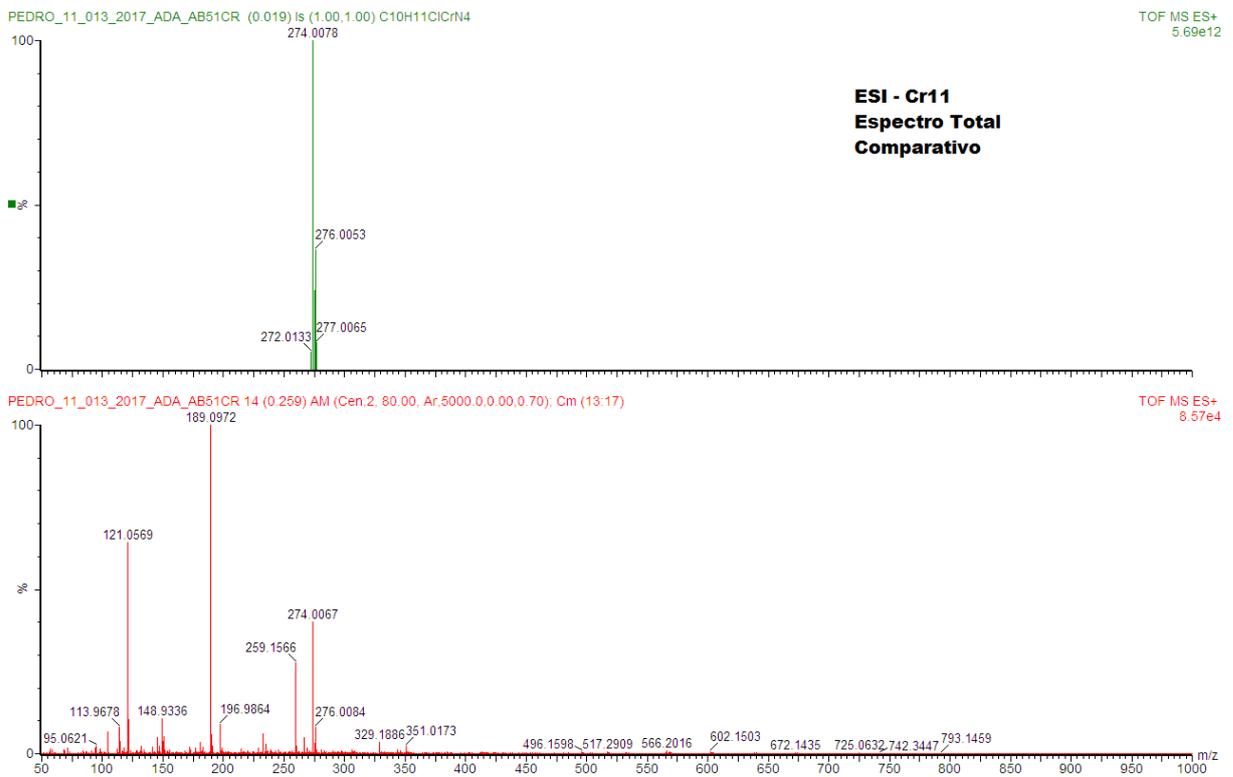


Figura 72: Espectro comparativo de HRMS-ESI para o complexo Cr11

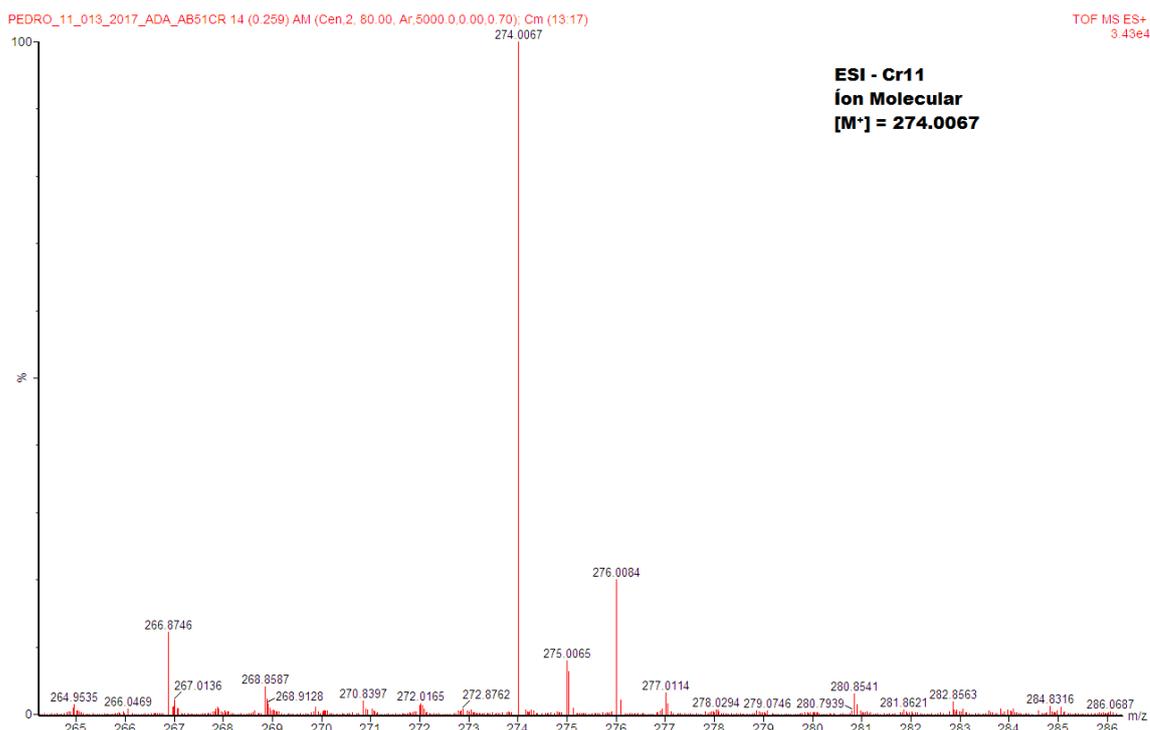


Figura 73: Espectro de HRMS-ESI da região de interesse para o complexo **Cr11**.

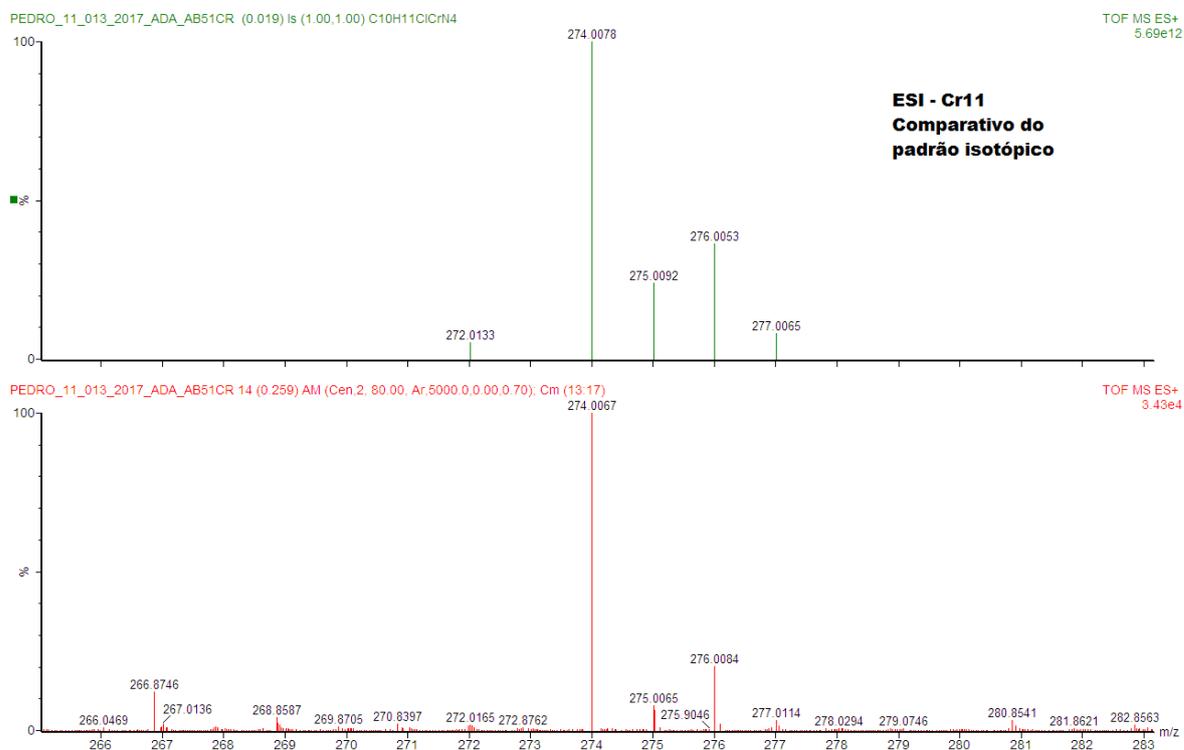


Figura 74: Espectro de HRMS-ESI comparativo do padrão isotópico da região de interesse para o complexo **Cr11**.

Cristais adequados de **Cr1** para análise de raios-X foram obtidos através de uma solução super saturada em éter de **Cr1**, aquecida em sistema fechado, levando a solubilização de todo o sólido com posterior resfriamento lento. A estrutura cristalina e molecular de **Cr1a** é apresentada na Figura 75.

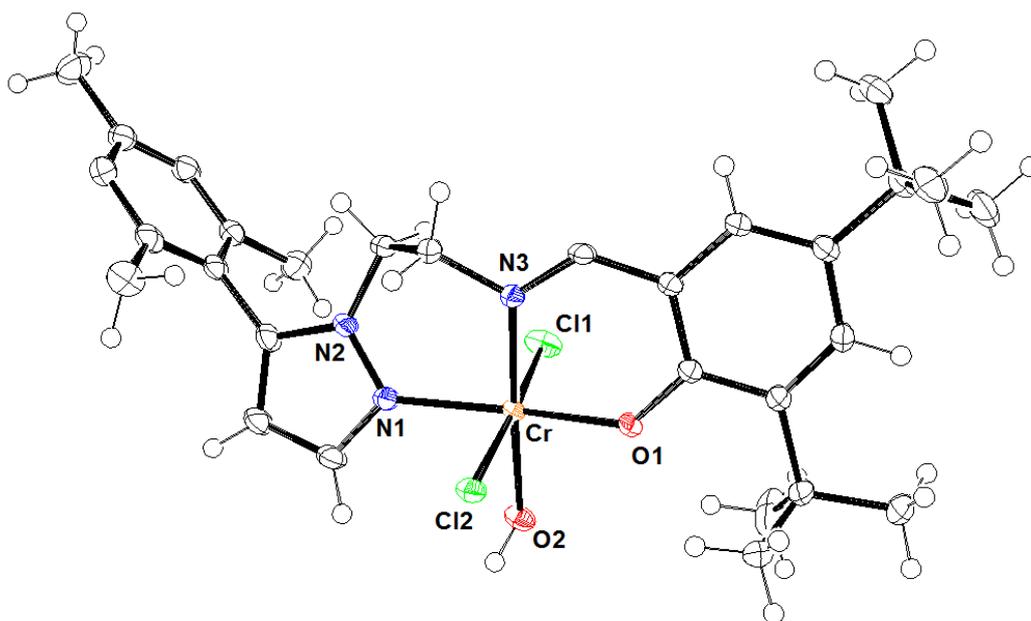


Figura 75: Estrutura cristalina e molecular no estado sólido do precursor catalítico **Cr1a**. Principais distâncias e ângulos de ligação: Å Cr-N(1) = 2.087, Cr-N(3) = 2.0175, Cr-O(1) = 1.8925, Cr-O(2) = 2.0317, Cr-Cl(1) = 2.3180, Cr-Cl(2) = 2.3570, O(1)-Cr-N(3) = 89.87, O(1)-Cr-O(2) = 88.52, N(3)-Cr-O(2) = 176.74, O(1)-Cr-N(1) = 176.64, N(3)-Cr-N(1) = 90.54, O(2)-Cr-N(1) = 91.22, O(1)-Cr-Cl(1) = 94.05, N(3)-Cr-Cl(1) = 89.14, O(2)-Cr-Cl(1) = 88.14, N(1)-Cr-Cl(1) = 89.29, O(1)-Cr-Cl(2) = 89.55, N(3)-Cr-Cl(2) = 93.83, O(2)-Cr-Cl(2) = 89.00, N(1)-Cr-Cl(2) = 87.09, Cl(1)-Cr-Cl(2) = 175.34.

A estrutura obtida no estado sólido comprova a natureza de coordenação monomérica de apenas uma unidade do ligante com o centro metálico de Cr em uma geometria octaédrica levemente distorcida. Também é possível observar a quelação do ligante ao centro metálico de forma tridentada, por meio dos dois átomos de N, provenientes um do anel pirazol e outro do grupo imina, e pelo átomo de O do grupo fenol. O ligante se coordena ao centro metálico

em geometria *mer*, com os dois átomos de cloro se coordenando na forma *trans* e a molécula de água ocupando uma posição *trans* ao N3 do grupo imina. Ainda é possível observar a presença do grupo mesitil em posição 5 do anel pirazol, ou seja, afastado do centro metálico.

Os comprimentos de ligação que envolvem o centro metálico estão dentro do raio de ligação possível para estes átomos e são apresentados a seguir, em Å (Cr-N(1) = 2,087, Cr-N(3) = 2,0175, Cr-O(1) = 1,8925, Cr-O(2) = 2,0317, Cr-Cl1(1) = 2,3180, Cr-Cl(2) = 2,3570. Os ângulos de ligação em torno do centro metálico apresentam valores próximos à complexos similares já descritos na literatura.^{8, 42} O ângulo de ligação do ligante (N-N-O) também se apresenta bem próximo a valores já apresentados para complexos semelhantes na literatura.¹⁵

5.3 Reações de oligomerização do etileno com os complexos de cromo (III) Cr1-Cr12

As reações de oligomerização do etileno utilizando os complexos **Cr1-Cr12** foram realizadas em reator Parr utilizando tolueno como solvente e um alquil-alumínio como cocatalisador. Estudos iniciais foram realizados utilizando 10 µmol de precursor catalítico, 20 bar de pressão de etileno, 40 mL de tolueno, 80 °C, 15 minutos de reação, razão molar [Al]/[Cr] = 300 e metilaluminoxano (MAO) como co-catalisador de acordo com estudos anteriores feitos pelo nosso grupo de pesquisa.

Inicialmente foi realizado um estudo comparativo entre os catalisadores **Cr1** e **Cr2** obtidos por diferentes rotas de síntese visando avaliar se a rota de síntese proposta, envolvendo ou não a etapa de desprotonação do ligante, teria influência na atividade catalítica do sistema e na seletividade da distribuição dos produtos obtidos. Os resultados obtidos nesse estudo estão apresentados na Tabela I.

Ambos os complexos de cromo, quando ativados com MAO, mostraram-se ativos para a produção de oligômeros com frequências de rotação (FR) variando entre 10.900 e 16.800 (mol C₂H₄)·(mol Cr⁻¹·h⁻¹). Dentre os sistemas catalíticos, **Cr1/MAO** apresentou maior atividade, com FR de 16.800 (mol C₂H₄)·(mol Cr⁻¹·h⁻¹), entrada 1.

Fazendo uma análise comparativa entre os complexos obtidos por diferentes rotas de síntese, não foi possível observar diferença significativa na atividade catalítica dos sistemas e tampouco na seletividade da distribuição dos produtos obtidos. O que sugere que os sistemas catalíticos formados foram os mesmos, independente da rota de síntese utilizada.

E assim sendo se estabeleceu a rota “B” como padrão para a síntese dos outros dois precursores catalíticos devido à maior possibilidade de purificação e posterior caracterização dos compostos obtidos por meio desta rota de síntese.

Com a nova ampliação da classe de precursores catalíticos de Cr (III) em outra etapa do trabalho, se utilizou a rota “A” como padrão para a síntese visando os conceitos de química limpa e um processo menos dispendioso para a obtenção de um mesmo composto, visto que durante as caracterizações não se observou nenhuma diferença nos resultados obtidos independentemente da rota de síntese utilizada.

Depois de realizado este comparativo das rotas de síntese foi realizado um estudo para avaliar a influência do ambiente ligante coordenado ao centro metálico na atividade e na seletividade das reações de oligomerização do etileno. Os resultados apresentados pelos 6 sistemas catalíticos testados sob as condições padrão de reação são apresentados na Tabela II.

Foram escolhidos para a comparação com os demais complexos os complexos **Cr1** e **Cr2** obtidos via rota de síntese “B”, para que seja feita a comparação entre todos os complexos provenientes da mesma rota de síntese.

Tabela I: Oligomerização do etileno com os complexos **Cr1** e **Cr2**^a.

Distribuição de Oligômeros (% massa) ^c										
Entr.	Comp.	FR ^b (10 ³ ·h ⁻¹)	C ₄ (α-C ₄)	C ₆ (α-C ₆)	C ₈ (α-C ₈)	C ₁₀ (α-C ₁₀)	C ₁₂₊ (α-12+)	Olig.(g) (%)	PE(g) (%)	Total produto (g)
1	Cr1^d	16,8	19,0 (87,3)	24,6 (94,9)	19,7 (94,8)	14,6 (92,3)	22,1	1,19 (82,6)	0,25 (17,4)	1,44
2	Cr1^e	14,5	20,5 (81,1)	20,9 (92,4)	18,2 (92,4)	14,1 (91,8)	26,3	1,02 (85,7)	0,17 (14,3)	1,19
3	Cr2^d	12,2	17,1 (84,2)	19,7 (91,3)	17,7 (91,3)	14,8 (90,9)	30,7	0,85 (73,9)	0,30 (26,1)	1,15
4	Cr2^e	10,9	17,5 (81,4)	18,9 (90,9)	17,2 (90,3)	13,9 (89,6)	32,5	0,76 (78,4)	0,21 (21,6)	0,97

^aCondições Reacionais Padrão: Tolueno = 40 mL, [Cr] = 10,0 ± 0,5 μmol, P(etileno) = 20 bar, tempo de reação = 15 min, temperatura = 80°C, [Al]/[Cr] = 300. MAO como co-catalisador. Os resultados mostrados são representativos de duplicatas. ^bMol de etileno convertido/(mol de Cr)·h, determinado quantitativamente por CG. ^cC_n, quantidade de olefinas com n átomos de carbono em oligômeros; α-C_n, quantidade de alceno terminal na fração C_n, quantidade determinada por CG. ^dReações utilizando complexos sintetizados a partir da rota "A". ^eReações utilizando complexos sintetizados a partir da rota "B".

Tabela II: Oligomerização do etileno com os complexos **Cr1-Cr4**, **Cr11** e **Cr12**^a.

Distribuição de Oligômeros (% massa) ^c											
Entr.	Comp.	FR ^b	C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀	C ₁₂₊	K	Olig. g	PEg	Total produto
		(10 ³ ·h ⁻¹)	(α -C ₄)	(α -C ₆)	(α -C ₈)	(α -C ₁₀)	(α -12+)		(%)	(%)	
1	Cr1^d	14,5	20,5 (81,1)	20,9 (92,4)	18,2 (92,4)	14,1 (91,8)	26,3	0,85	1,02 (85,7)	0,17 (14,3)	1,19
2	Cr2^d	10,9	17,5 (81,4)	18,9 (90,9)	17,2 (90,3)	13,9 (89,6)	32,5	0,84	0,76 (78,4)	0,21 (21,6)	0,97
3	Cr3	6,80	20,3 (86,5)	20,1 (88,2)	19,6 (79,1)	13,3 (85,6)	26,7	0,82	0,48 (13,9)	2,91 (86,1)	3,46
4	Cr4	25,7	5,1 (96,0)	9,6 (98,7)	12,7 (93,1)	13,2 (97,9)	59,4	1,05	1,75 (23,4)	5,72 (76,6)	7,45
5	Cr11	7,9	7,4 (98,2)	10,6 (97,3)	13,3 (97,2)	14,5 (99,7)	54,2	0,96	0,55 (8,2)	6,19 (91,8)	6,74
6	Cr12	4,1	15,5 (88,2)	28,4 (44,4)	25,7 (48,6)	9,1 (92,2)	21,3	1,19	0,28 (63,6)	0,16 (36,4)	0,44

^aCondições Reacionais Padrão: tolueno = 40 mL, [Cr] = 10,0 ± 0,5 µmol, P(etileno) = 20 bar, tempo de reação = 15 min, temperatura = 80°C, [Al]/[Cr] = 300. MAO como co-catalisador. Os resultados mostrados são representativos de duplicatas. ^bMol de etileno convertido/(mol de Cr)·h, determinado quantitativamente por CG. ^cC_n, quantidade de olefinas com n átomos de carbono em oligômeros; α -C_n, quantidade de alceno terminal na fração C_n, quantidade determinada por CG. ^dReações utilizando complexos sintetizados a partir da rota “B”.

Dentre todos os sistemas catalíticos preparados, 6 deles (**Cr1-Cr4** e **Cr11-Cr12**) foram ativos na oligomerização do etileno quando ativados com MAO, mostrando atividades baixas e moderadas com frequências de rotação (FR) indo desde 4.100 até 25.700 ($\text{mol C}_2\text{H}_4 \cdot ((\text{mol Cr}^{-1}) \cdot \text{h}^{-1})$). Os sistemas preparados com os complexos **Cr5-Cr10** produziram apenas traços de produtos, tanto de oligômeros quanto de polímeros. Por apresentarem atividade muito baixa, não significativa, seus resultados não foram apresentados na tabela e também no gráfico com os demais sistemas. Todos os sistemas ativos apresentaram larga distribuição na produção de oligômeros, produzindo desde cadeias de C_4 até cadeias de C_{12+} , sem nenhum sistema apresentar significativa seletividade para nenhuma fração específica de oligômeros, como pode ser observado na Figura 76. Outra característica que se apresenta é que todos os sistemas produziram polímeros, em diferentes quantidades. Sistemas semelhantes apresentados na literatura, contendo ligantes pirazolil e derivados, mostraram-se ativos apenas para a produção de polímeros quando ativados com EtAlCl_2 , esta diferença pode ser atribuída ao co-catalisador utilizado, visto que foi observado que o MAO tem maior poder de redução, e por isso é o responsável pela formação de espécies ativas divalentes de Cr, as quais são responsáveis pela oligomerização não seletiva do etileno.⁴³

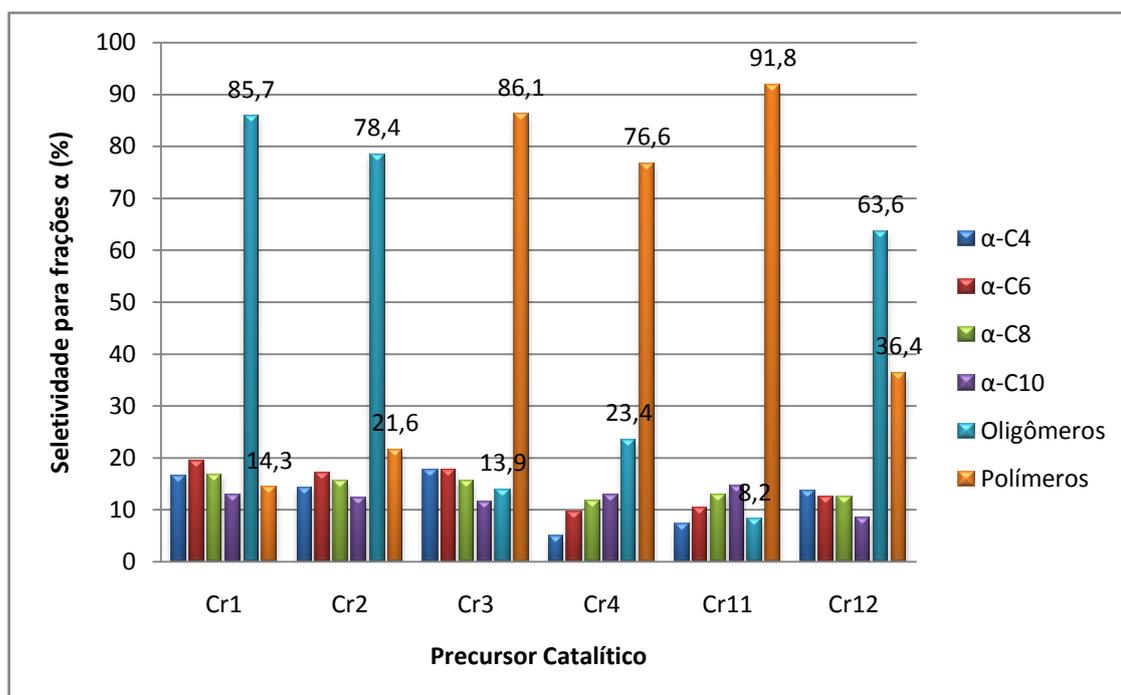


Figura 76: Seletividade para as frações $\text{C}_4 - \text{C}_{12+}$ de acordo com o precursor catalítico empregado na oligomerização do etileno sob condições padrão.

Dentre os sistemas estudados, o sistema com o complexo **Cr4** foi o que apresentou maior atividade catalítica para a oligomerização do etileno, 25.700 (mol C₂H₄)·(mol Cr⁻¹·h⁻¹). Com relação à atividade para a produção de polímeros, o sistema que se mostrou mais ativo foi o sistema contendo o pré catalisador **Cr11** que produziu a maior quantidade de polímeros, 6,2g.

Um ponto a ser observado nesta tabela é a forte influência do ambiente ligante, tanto na atividade catalítica quanto na seletividade dos sistemas. A FR dos sistemas mostra variação significativa e também a distribuição dos produtos, entre oligômeros e polímeros se mostra afetada pela mudança no ambiente ligante. Esta diferença pode ser resultado da influência estérica e eletrônica que o ambiente ligante exerce sobre as espécies ativas dos sistemas e também aos diferentes estados de oxidação do centro metálico que essas espécies podem atingir, como já foi relatado em sistemas mono-aniônicos semelhantes.²⁵

Entretanto se analisarmos apenas os complexos **Cr1** e **Cr2** ambos apresentam atividade (14.500 e 10.900 (mol C₂H₄)·(mol Cr⁻¹·h⁻¹) e distribuição de produtos semelhante, tanto na quantidade de polímeros obtida (14,3% e 21,6%) quanto na distribuição das frações de oligômeros. Este fato evidencia e nos leva a crer que a posição do grupo mesitila ligado ao pirazol não tem forte influência na atividade ou na distribuição dos produtos. Já quando se analisa o comportamento dos sistemas contendo os precursores catalíticos **Cr3** e **Cr4** se observa uma grande variação na atividade catalítica (6.800 e 25.700 (mol C₂H₄)·(mol Cr⁻¹·h⁻¹) e na distribuição dos produtos tanto quando comparados entre si quanto quando comparados aos sistemas contendo **Cr1** e **Cr2**, produzindo inclusive maiores quantidades de polímeros que de oligômeros. Estes dados sugerem que a maior influência do campo ligante se dá na posição oposta ao pirazol, levando a crer que o anel pirazol se desconecte do centro metálico durante a reação de oligomerização.

Ao se fazer a interpretação dos resultados obtidos pelos sistemas contendo **Cr11** e **Cr12**, que possuem apenas átomos de N como doadores de densidade eletrônica ao centro metálico se observa que estes apresentaram menor atividade catalítica para a oligomerização do etileno quando comparados aos outros sistemas estudados, que possuem na esfera de coordenação do centro metálico também um átomo de O. Esta diferença pode então ser inferida como um efeito eletrônico que tem menor poder de estabilização das espécies

responsáveis pela oligomerização do etileno que estiverem presentes neste sistema se comparado aos sistemas contendo o O como um dos átomos doadores.

Quando se analisa a diferença de desempenho entre **Cr11** e **Cr12**, podemos observar a forte influência dos efeitos estéricos exercida pela presença das metilas como grupamentos substituintes ligados ao anel pirazol em **Cr11** e ausência destes grupos em **Cr12**. O efeito desta diferença estrutural entre os complexos aparece na atividade para a reação de oligomerização apresentada pelos sistemas catalíticos, mostrando uma diferença superior a 90% na FR dos sistemas. O sistema contendo **Cr11**, que não possui os grupos metila produziu praticamente o dobro de oligômeros do que o sistema contendo **Cr12** (0,28g-0,55g), isto pode estar relacionado ao menor impedimento de acesso do monômero ao centro metálico devido a ausência das metilas, quanto mais livre o acesso do monômero, maior o número de moléculas que, alcançando a espécie ativa, passa pelo ciclo catalítico levando a formação de produto.

A diferença mais significativa observada nos resultados de **Cr11** e **Cr12** fica por conta da distribuição dos produtos obtidos entre polímeros e oligômeros e também a diferença na proporção entre o tamanho das cadeias de oligômeros produzidos. O sistema contendo o complexo **Cr11** foi o que apresentou a maior atividade e também a maior seletividade, superando os 90%, para a produção de polímeros dentre todos os sistemas preparados para esta série. Quando comparados diretamente os sistemas de maior semelhança, **Cr11** e **Cr12**, observa-se com grande significância a inversão da seletividade na produção de polímeros e oligômeros além da notada seletividade para a produção de oligômeros de cadeia maior por parte de **Cr11**. Este efeito se dá pela presença dos grupos metila como substituintes mais volumosos no anel pirazol quando comparados ao anel sem substituintes. Estes grupamentos além de terem a possibilidade de auxiliar na estabilização eletrônica do centro metálico podem exercer forte influência no impedimento espacial em etapas determinantes do ciclo catalítico, dificultando a liberação dos produtos com menor número de carbonos e facilitando o crescimento da cadeia.

Se observarmos mais atentamente os sistemas contendo **Cr4** e **Cr11** é possível notar que estes são os sistemas que mostram a maior diferença na distribuição das frações de oligômeros obtidas, produzindo maior quantidade de frações mais pesadas C_{12+} (>50%) e quantidades sempre menores de cadeias com menos átomos de carbono. Estes resultados

contrastam com alguns resultados já apresentados para complexos semelhantes, contendo ligantes pirrol-imina em sistemas tridentados, que tem o centro de produção nas olefinas de cadeias menores.²³ Esta distinção nos resultados indica que mesmo pequenas diferenças na estrutura dos ligantes utilizados podem levar a impactos significantes no processo catalítico. Porém, também são estes os sistemas que apresentam a maior seletividade para a fração de α -olefinas (sempre >90%) em todas as frações de carbonos analisadas, sendo os que apresentaram a maior quantidade total de oligômeros produzida.

A comparação direta entre **Cr4** e **Cr12**, permite uma interessante observação acerca dos efeitos estéricos no desempenho dos sistemas catalíticos principalmente com relação a produção de oligômeros. Pela determinação da estrutura cristalina de **Cr1** presume-se que **Cr4** também contenha o substituinte no anel pirazol somente na posição mais distante do centro metálico, enquanto que **Cr12** tem o grupamento metil em duas posições do anel pirazol, uma delas próxima ao centro metálico. Apesar do grupo metil ser um grupo notadamente menos volumoso e, portanto, menos impeditivo que o mesitil, como o metil está mais próximo do centro metálico, onde é gerada a espécie ativa responsável pelo ciclo catalítico, o metil tem uma influência muito maior no desempenho do sistema, tanto na atividade, uma diferença de mais de 6 vezes, quanto na seletividade da distribuição de produtos, se invertendo a relação entre oligômeros e polímeros e também alterando significativamente a distribuição das cadeias de oligômeros.

Os resultados de **Cr4** são semelhantes aos obtidos com o sistema **Cr11**, que não possui substituintes no anel pirazol, com relação a distribuição dos produtos obtidos. Já com relação a atividade dos sistemas, a diferença pode ser explicada por uma maior estabilização eletrônica do centro metálico gerada por uma maior capacidade de doação de densidade eletrônica por parte do pirazol estabilizado com o substituinte mesitil.

Os polímeros obtidos nas reações foram analisados por DSC, os resultados destas análises, apresentados na Figura 77 mostram que para os polímeros produzidos pelos sistemas **Cr1** e **Cr3** só há um pico de temperatura de fusão, 128,9 °C e 135,9 °C, respectivamente, sugerindo a formação de polietileno de alta densidade. Já os polímeros provenientes dos sistemas **Cr2** e **Cr4** apresentaram múltiplos pontos de fusão em um intervalo desde 71,3 °C até 123,4 °C sugerindo a produção de muitas cadeias de oligoetileno com baixo peso

molecular, algo que já foi observado em sistemas catalíticos similares de cromo.^{8,20} As análises de DSC de cada polímero estão apresentadas nos anexos.

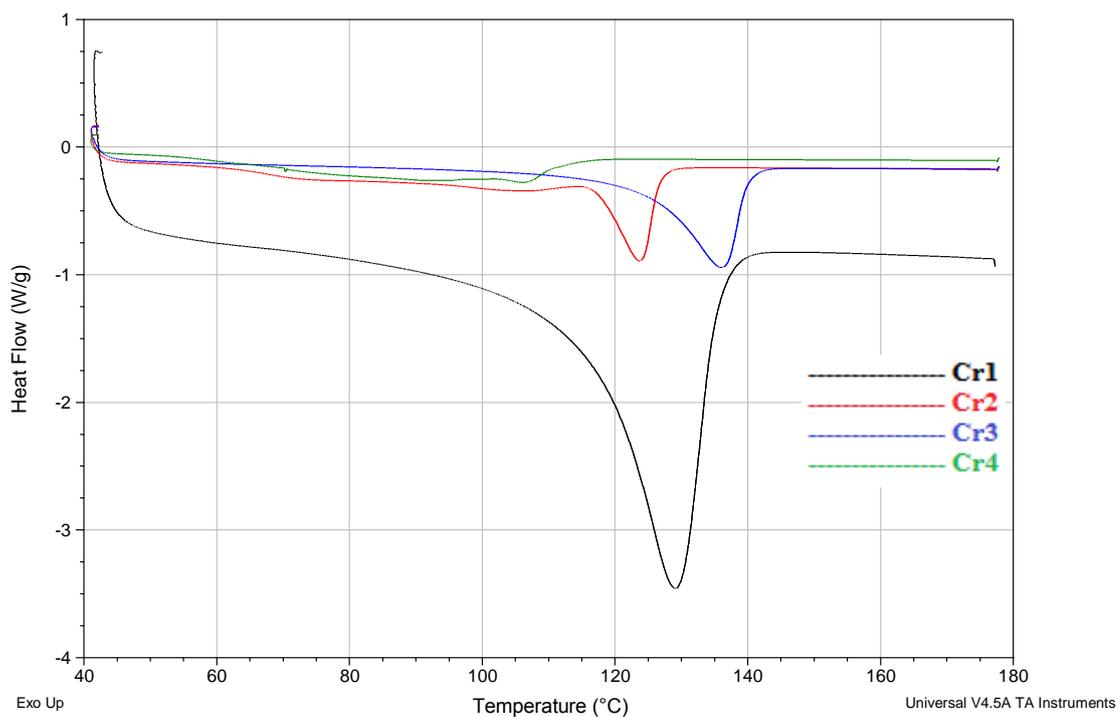


Figura 77: Gráfico contendo as curvas resultantes das análises de DSC do polímeros produzidos por **Cr1-Cr4**.

Na busca de compreensão sobre por qual mecanismo os nossos sistemas atuavam foi feita uma abordagem logarítmica da relação percentual de cada olefina produzida por cada um dos sistemas, essa relação pode ser visualizada no gráfico apresentado na figura 78.

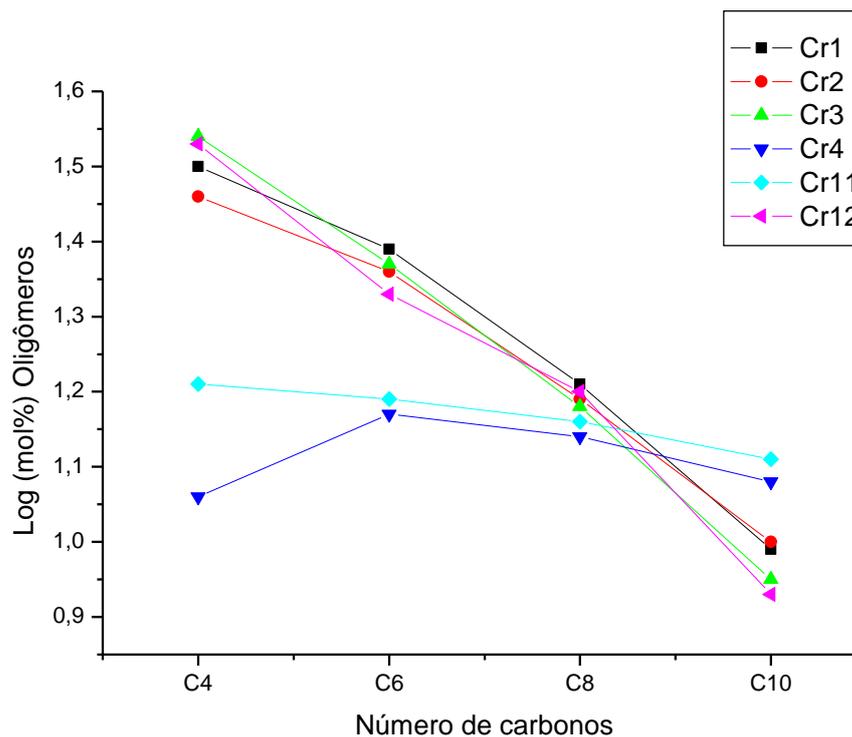


Figura 78: Gráfico logarítmico da relação entre o percentual de olefinas produzidas e o número de carbonos.

Já neste gráfico é possível observar uma tendência e uma semelhança entre os sistemas onde foram utilizados os complexos **Cr1**, **Cr2**, **Cr3** e **Cr12** e outro comportamento de seletividade dos produtos por parte dos sistemas onde foram utilizados os complexos **Cr4** e **Cr11**. Para se estimar o mecanismo de ação do sistema faz-se o uso do valor de uma constante determinada a partir da regressão linear de cada uma das linhas do gráfico acima, ou seja, da seletividade percentual de produção de oligômeros, por parte de cada um dos sistemas.

Ao se fazer a regressão linear dos valores apresentados em seletividade percentual por este sistema se obtém a equação $AX + B$ onde o parâmetro A da equação é utilizado para se obter a constante K a partir de e^A ⁴⁴. Com $K = 0,85$ para o sistema **Cr1** tem-se um indicativo de que os produtos obedecem a uma distribuição de Schulz-Flory com um pequeno desvio, o que nos permite especular que este sistema atue pelo mecanismo de Cosse⁴⁵ representado na figura a seguir:

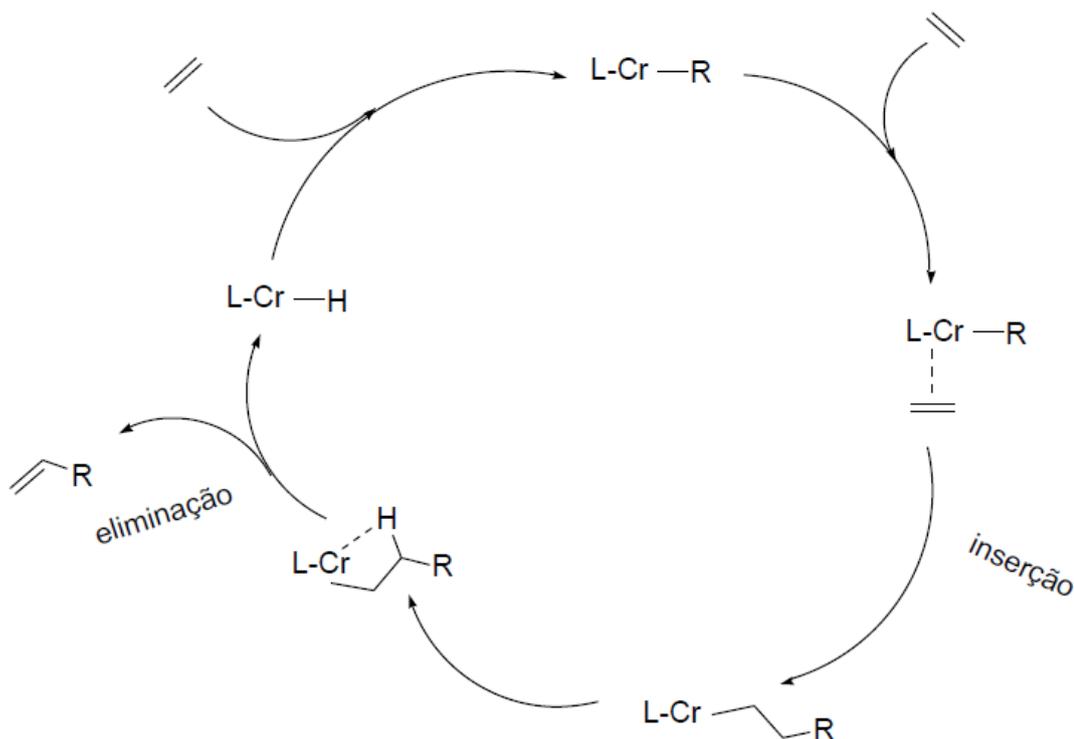


Figura 79: Mecanismo de Cossee-Arlman para a oligomerização não seletiva do etileno.

Fazendo a decomposição e análise para cada um dos sistemas se observa que **Cr2**, com $K = 0,84$, **Cr3**, com $K = 0,82$ e **Cr12**, com $K = 0,96$ tem comportamento semelhante a **Cr1**, com uma distribuição levemente distorcida do padrão de Schulz-Flory.⁴⁶ É importante salientar que estes valores obtidos de K utilizando **Cr2** e **Cr3** estão dentro do intervalo industrialmente desejável.⁴⁷

Já com relação aos sistemas **Cr4** e **Cr11**, que possuem uma distribuição percentual diferente dos produtos, o valor de K para estes sistemas é mais elevado, respectivamente $K = 1,05$ e $K = 1,19$ o que sugere que estes sistemas operem o crescimento de seus produtos pelo mecanismo de metalacilo⁴⁸, representado na Figura 80.

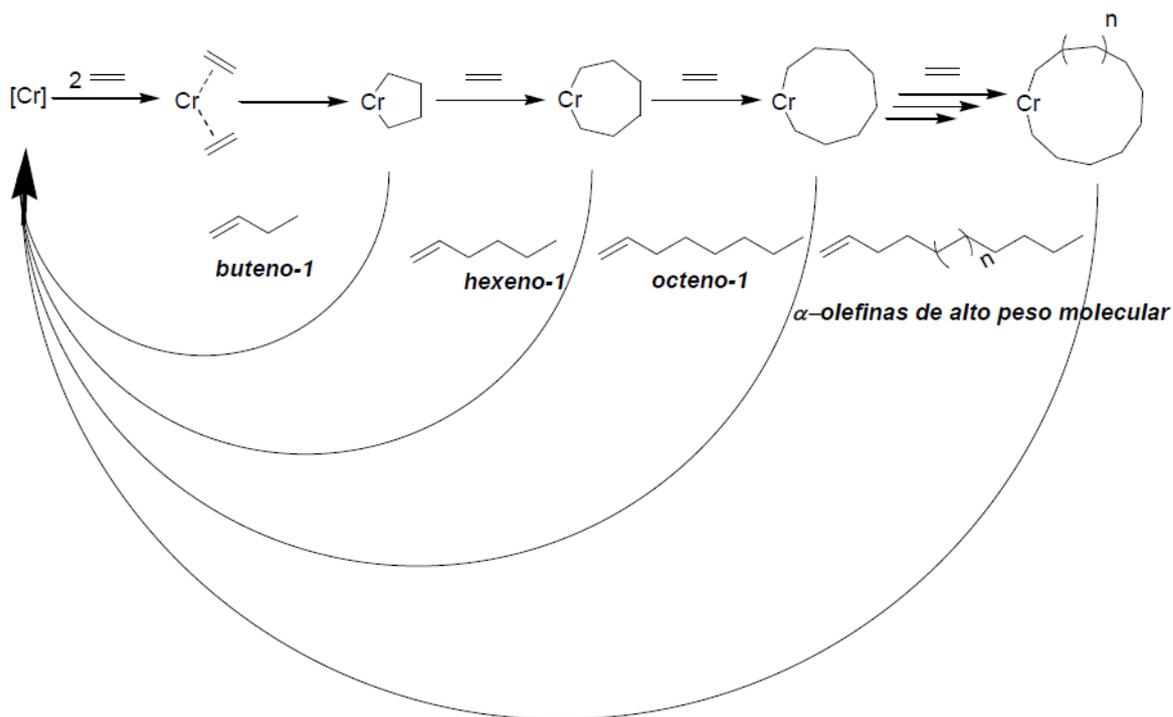


Figura 80: Mecanismo metalacilo para a oligomerização não seletiva do etileno.

Devido ao desempenho apresentado pelo complexo **Cr1**, boa seletividade na produção de oligômeros leves e baixa produção de polímero, ele foi utilizado no processo de otimização das reações de oligomerização, onde a influência das condições reacionais tais como razão molar $[Al]/[Cr]$, temperatura, tempo e co-catalisador foram estudadas. Os resultados obtidos nestas reações encontram-se na Tabela III.

Tabela III: Oligomerização do etileno com o complexo Cr1.^a

Entr.	Co-cat.	[Al]/[Cr]	T (°C)	Tempo (min.)	FR ^b (10 ³ ·h ⁻¹)	Distribuição de Oligômeros (% massa) ^c					Olig. (g)	PE (g)	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₊ (α-12+)			
1	MAO	300	80	15	14,5	20,5 (81,1)	20,9 (92,4)	18,2 (92,4)	14,1 (91,8)	26,3	1,02 (85,7)	0,17 (14,3)	1,19
2	MAO	500	80	15	36,7	17,2 (85,9)	19,5 (95,5)	17,8 (94,6)	14,4 (95,1)	31,1	2,57 (92,1)	0,22 (7,9)	2,79
3	MAO	1000	80	15	71,5	16,4 (88,9)	18,7 (96,3)	17,8 (95,4)	14,7 (94,0)	32,4	5,00 (95,6)	0,23 (4,4)	5,23
4	MAO	1500	80	15	72,9	13,9 (96,2)	17,5 (96,8)	17,5 (96,1)	14,9 (95,4)	36,2	5,11 (99,4)	0,03 (0,6)	5,14
5	MAO	500	30	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	MAO	500	100	15	32,9	15,5 (83,3)	17,3 (93,8)	17,0 (92,8)	14,4 (92,2)	35,8	2,31 (98,3)	0,04 (1,7)	2,35
7	MAO	500	120	15	19,2	19,7 (79,2)	18,6 (90,9)	17,6 (89,5)	14,2 (88,9)	29,9	1,35 (98,5)	0,02 (1,5)	1,37
8	MAO	500	80	5	35,5	19,9 (73,7)	18,9 (89,6)	17,3 (90,0)	13,7 (91,1)	30,2	0,83 (97,6)	0,02 (2,4)	0,85
9	MAO	500	80	30	21,3	15,0 (89,8)	18,1 (97,6)	17,7 (96,6)	14,9 (95,3)	34,3	2,98 (89,2)	0,44 (10,8)	3,34
10	EASC	50	80	15	0,7	100 (100)	-	-	-	-	0,05 (33,3)	0,10 (66,7)	0,15

^aCondições Reacionais: tolueno = 40 mL, [Cr] = 10,0 ± 0,5 μmol, P(etileno) = 20 bar. Os resultados mostrados são representativos de duplicatas. ^bMol de etileno convertido/(mol de Cr)·h, determinado quantitativamente por CG. ^cC_n, quantidade de olefinas com n átomos de carbono em oligômeros; α-C_n, quantidade de alceno terminal na fração C_n, quantidade determinada por CG.

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

Observa-se, pelos resultados apresentados na Tabela III, que um aumento na razão molar [Al]/[Cr], de 300 para 500 (entradas 1 e 2), ocasiona um aumento superior a 150% na atividade catalítica, visto que a FR passa de 14.500 para 36.700 (mol C₂H₄)·((mol Cr⁻¹)·h⁻¹). Uma nova elevação desta razão, de 500 para 1000 (entradas 2 e 3), promove um aumento de 95% na FR, passando de 36.700 para 71.500 (mol C₂H₄)·((mol Cr⁻¹)·h⁻¹). No entanto, o aumento de 1000 para 1500 (entradas 3 e 4), não ocasiona uma alteração significativa na atividade, como pode ser visto na Figura 81.

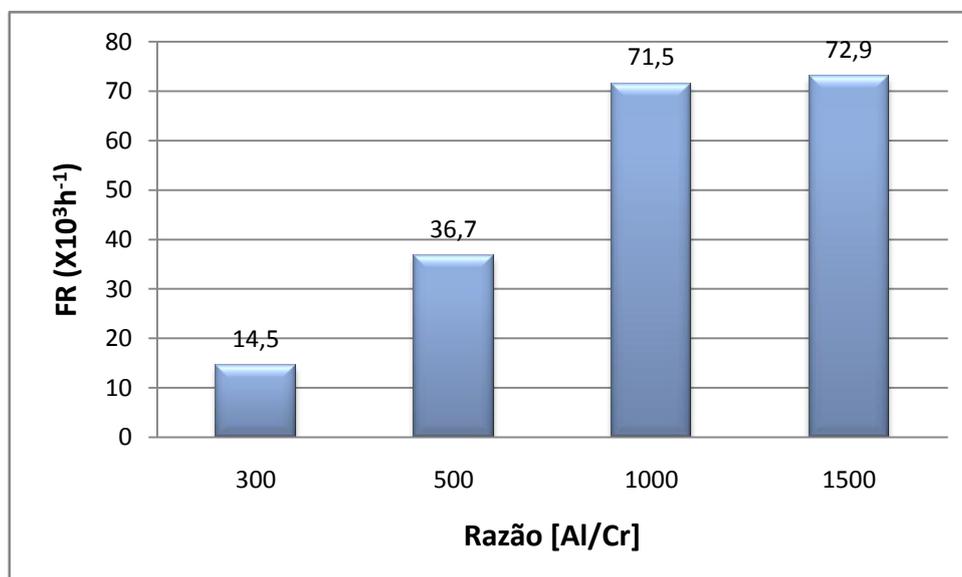


Figura 81: Variação da frequência de rotação de acordo com a razão molar [Al]/[Cr] empregada.

O aumento de FR observado quando se utiliza as razões de 500 e 1000, pode ser atribuído principalmente a duas razões: à provável ativação de um maior número de espécies catalíticas devido à maior quantidade de MAO presente no meio; e também a capacidade do co-catalisador de agir na eliminação de impurezas presentes no meio que podem envenenar o catalisador. O co-catalisador é introduzido no sistema antes do complexo metálico que será o pré-catalisador, durante este tempo o alquil-alumínio pode atuar como agente de limpeza do sistema, eliminando possíveis impurezas presentes no meio reacional, como parte dele também é consumido durante este

processo, uma maior quantidade de co-catalisador pode fazer com que, depois dessa ação de limpeza, além de eliminar um maior número de possíveis impurezas, reste mais co-catalisador para gerar um maior número de espécies catalíticas ativas.

Quando se observa a próxima variação, se elevando a razão para 1500, não há um incremento significativo na FR do sistema, isto pode ser explicado por que em presença de quantidades muito grandes de MAO, este pode vir a competir com o próprio monômero, no caso etileno, no processo de coordenação com o centro metálico. Esta competição pode inutilizar espécies catalíticas ativas que não entram em contato com o monômero e, portanto, não dão início ao ciclo catalítico que levaria aos produtos desejados.

Quanto à seletividade, a variação da razão $[Al]/[Cr]$ não provoca alterações significativas nas frações de interesse ($\alpha-C_6$ e $\alpha-C_8$), mas promove um aumento na produção de C_{12+} e uma leve diminuição na produção de C_4 . No que se refere à quantidade de produtos obtida, quanto maior a razão molar de $[Al]/[Cr]$ empregada, maior a quantidade de oligômeros e menor a quantidade de polímeros produzida.

Zhang e colaboradores⁴⁹ chegaram a conclusões semelhantes quanto à influência da razão $[Al]/[Cr]$ sobre atividade e seletividade em estudo utilizando complexos de Cr(III) com ligantes tridentados N,N,N. Razões $[Al]/[Cr]$ entre 100 e 1000 foram empregadas, obtendo-se produtividades que variavam de 0,02 a $1,65 \times 10^4$ ($\text{mol } C_2H_4 \cdot ((\text{mol } Cr)^{-1} \cdot h^{-1})$, mas sem serem observadas alterações significativas na seletividade das frações produzidas.

O incremento na produção de oligômeros, levando a quase exclusividade desta fração de produtos (99,4%, entrada 4) a concentrações mais elevadas de MAO pode estar relacionada a uma maior quantidade de TMA no meio, o que promove a formação de um maior número de espécies de Cromo (II), que é o responsável pela oligomerização não seletiva do etileno, como já demonstrado na literatura.⁵⁰

Quanto ao tipo de co-catalisador empregado, como pode ser observado na Tabela III, a tentativa de aplicar um co-catalisador diferente ao sistema catalítico não foi bem sucedida, visto que ao se utilizar sesquicloreto de etilalúminio (EASC) no lugar de MAO (entrada 10), a FR observada foi de 700 ($\text{mol } C_2H_4 \cdot ((\text{mol } Cr)^{-1} \cdot h^{-1})$), obtendo-se

uma baixa quantidade de produto, em sua maioria polímero. A utilização de TMA como co-catalisador levou a produção de uma quantidade ainda menos significativa de produtos, por isso não foi relatado como resultado na tabela. Acredita-se que esta produtividade insignificante possa ser atribuída a uma menor acidez de Lewis destes compostos quando comparados com MAO.

Considerando-se os resultados obtidos nestas reações de oligomerização, e o custo do co-catalisador empregado, optou-se por usar a razão molar [Al]/[Cr] de 500 nas demais reações de otimização, visto que ao utilizá-la obteve-se os maiores aumentos percentuais de FR e massa de oligômeros produzida.

5.3.2 *Influência da temperatura*

A variação da temperatura reacional em relação à temperatura padrão de 80 °C (entrada 2), não se mostrou satisfatória, como pode ser observado na Figura 82. Mesmo com a ressalva que o sistema se mantém estável e ativo mesmo a altas temperaturas, a diminuição na FR do sistema e a perda de seletividade para os produtos de interesse tornam a operação de variação da temperatura prejudicial ao sistema. Ao diminuí-la para 30°C (entrada 5), o sistema catalítico não se mostrou ativo na oligomerização do etileno, pois não gerou nenhum tipo de produto. Com a temperatura de 100 °C (entrada 6), houve uma ligeira queda na atividade catalítica, passando de uma FR de 36.700 (mol C₂H₄)·((mol Cr⁻¹)·h⁻¹) para uma de 32.900 (mol C₂H₄)·((mol Cr⁻¹)·h⁻¹), ocorrendo também uma pequena queda na produção de oligômeros. A reação realizada a 120 °C (entrada 7), promove uma queda na atividade bem como na produção de oligômeros. Este decréscimo na atividade catalítica pode estar associado a diminuição do número de espécies ativas devido a decomposição parcial do catalisador a temperaturas elevadas.^{3,20} Resultados similares foram obtidos por Jiang e colaboradores em estudo envolvendo precursores catalíticos de Cr(III) com ligantes difosfinoamina.⁵¹

Quanto à produção de polímeros, esta diminuiu drasticamente com o aumento da temperatura reacional de 80 para 100 °C (de 0,22 para 0,04 g), e se tornou quase nula ao se utilizar a temperatura de 120 °C, o que pode ser explicado pelo aumento da velocidade da etapa de β-eliminação frente à velocidade de etapa de propagação de cadeia em temperaturas elevadas.

No que se refere à seletividade, a variação da temperatura não provoca alterações significativas entre as frações de interesse (α -C₆ e α -C₈), mas, em todas as frações apresentadas, ocorreu uma queda de seletividade para a porção α , tanto para a temperatura de 100 °C, quanto para a de 120 °C, temperatura na qual esta variação foi mais significativa. Tal queda na seletividade para a porção α pode estar associada ao fato de que temperaturas reacionais mais elevadas facilitam para que ocorra a isomerização da ligação dupla, resultando em uma maior quantidade de olefinas internas do que externas.⁵²

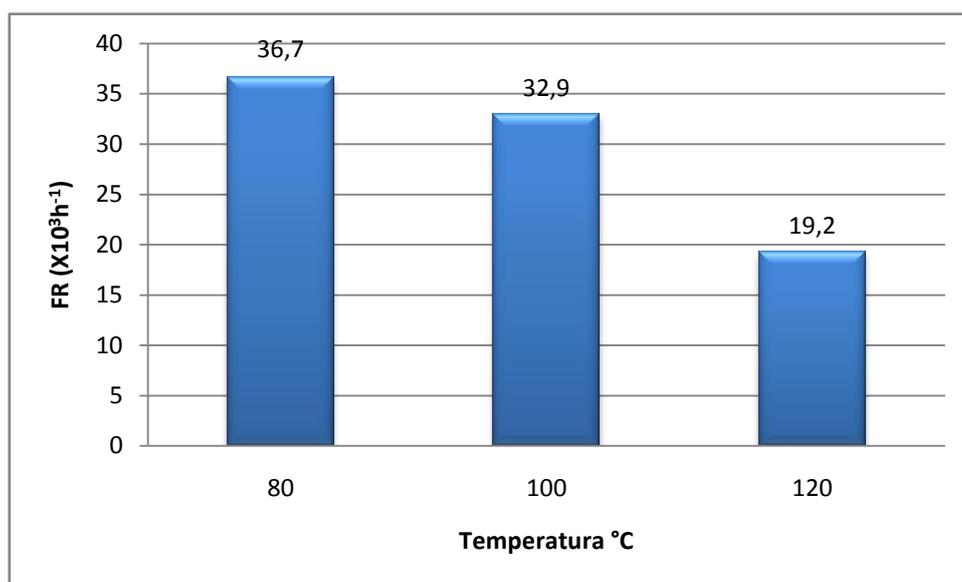


Figura 82: Variação da frequência de rotação de acordo com a temperatura empregada.

5.3.3 Influência do tempo de reação

Como pode ser observado na Tabela III e na Figura 83, a variação do tempo de reação de 15 minutos (entrada 2), para 5 minutos (entrada 8), não ocasiona uma alteração significativa na atividade catalítica, pois as FR encontradas foram de 36.700 e 35.500 (mol C₂H₄)·((mol Cr⁻¹)·h⁻¹), respectivamente, indicando que o sistema atinge o seu ápice produtivo aos cinco minutos de reação e se mantém até 15 minutos. Como a FR do sistema é função do tempo, ao analisarmos as massas de produtos obtidas nessas reações vemos um aumento significativo, de 0,83 g para 2,57 g, mais de 3 vezes, da massa de oligômeros produzida pelo sistema reacional e mantendo um valor semelhante de FR. E ao se observar a produção de polímeros, vemos um aumento de 0,02 g para 0,22 g, um fator de 10, mostrando que até os 15 minutos de reação o sistema mantém

sua capacidade de produzir oligômeros e polímeros em crescimento. No entanto, ao alterar o tempo de reação para 30 minutos (entrada 9), ocorre um decréscimo superior a 40% na atividade catalítica, que passa a apresentar uma frequência de rotação de 21.300 (mol C₂H₄)·((mol Cr⁻¹)·h⁻¹). Este decréscimo na atividade é corroborado ao analisarmos a massa de oligômeros produzida nessa reação, apenas 15% maior quando se comparada à reação de 15 minutos, ou seja, dos 15 aos 30 minutos de reação o sistema produziu apenas 0,41 gramas de oligômeros, o que mostra que a partir dos 15 minutos o sistema sofre uma forte perda de atividade catalítica, perdendo a capacidade de produzir oligômeros. Quanto aos polímeros, neste caso se observa que dobrou a massa de produtos de 15 para 30 minutos, o que ainda é uma baixa na atividade visto que dos 5 aos 15 minutos este aumento foi de 10 vezes.

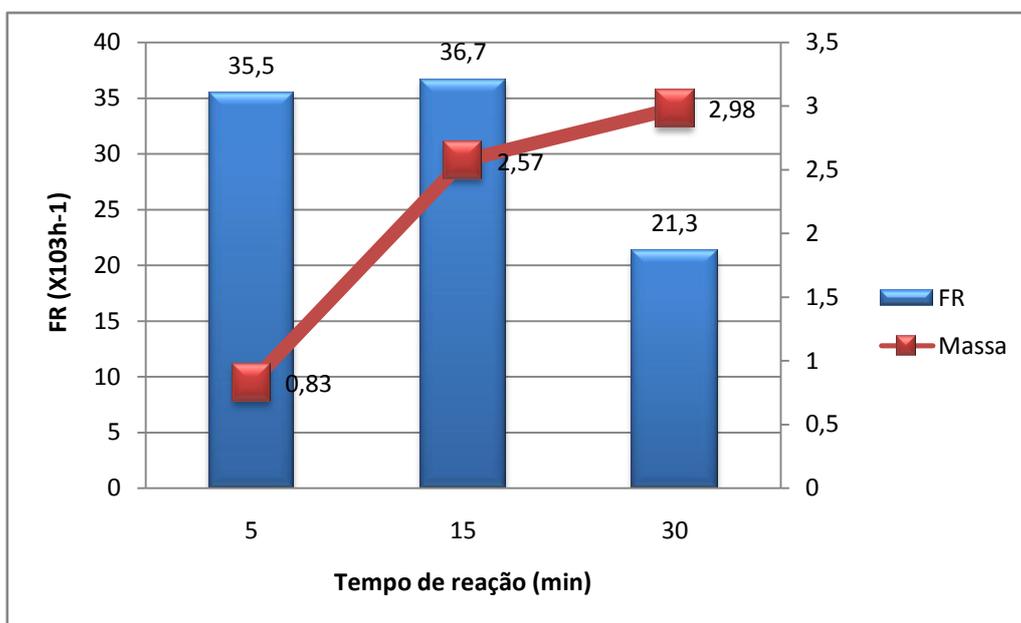


Figura 83: Variação da frequência de rotação de acordo com o tempo reacional empregado Cr1.

Com estes resultados pode-se concluir que a estabilização da atividade catalítica do catalisador se dá próximo aos 15 minutos de reação, visto que entre os 15 e os 30 minutos de reação a quantidade de produtos gerada é bastante inferior à produzida nos primeiros 15 minutos. Essa diminuição na obtenção de produtos explica a queda significativa de FR obtida ao se comparar os tempos de 30 e 15 minutos e sugere que o melhor desempenho do catalisador se dá nos primeiros minutos de reação, sofrendo uma desativação gradativa após esse período.

Resultados semelhantes foram obtidos por Wang e colaboradores,²⁶ os quais estudaram tempos de reação de 10, 20, 30 e 60 minutos, observando uma diminuição gradativa da atividade catalítica.

Quanto à seletividade, nenhuma alteração significativa é notada entre as frações, no entanto, dentro delas observa-se que com 5 minutos de reação ocorre uma queda de seletividade para as frações α produzidas. Com 30 minutos de reação observa-se uma maior quantidade de produtos e um aumento na porcentagem de polímeros obtida, o que pode ser atribuído ao maior tempo disponibilizado para o crescimento da cadeia carbônica, e que pode indicar também que as espécies ativas responsáveis pela polimerização são mais robustas que as espécies que produzem oligômeros.

5.4 Síntese e caracterização dos complexos de níquel (II)

Os complexos de Ni(II) contendo ligantes tridentados fenolato-imina-pirazol foram sintetizados pela reação dos ligantes (**L5-L12**) com o aduto NiBr₂(DME) em THF à temperatura ambiente, resultando na formação dos complexos [NiBr₂(NNO) e NiBr₂(NNN)] (**Ni5-Ni12**), os quais foram obtidos como sólidos, em moderados e bons rendimentos (38-92%) (Figura 84). Estes complexos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (IV) e espectrometria de massas de alta resolução com ionização por electrospray (ESI-HRMS).

Figura 84: Síntese dos complexos de **Ni5-Ni12**.

As análises de espectroscopia na região do infravermelho apresentaram para todos os complexos de Ni um deslocamento no número de onda (9 a 42 cm^{-1}) referentes a banda de estiramento da ligação $\nu_{\text{C=N}}$. Este deslocamento sugere fortemente a coordenação do grupo imina, via átomo de N, ao centro metálico. Na figura 85 são apresentados os espectros de IV do ligante **L7** e do complexo **Ni7**, onde para o ligante a absorção aparece em 1634 cm^{-1} e para o complexo a mesma banda se desloca para 1604 cm^{-1} . Os espectros de IV dos demais ligantes e complexos de Ni(II) encontram-se nos apêndices.

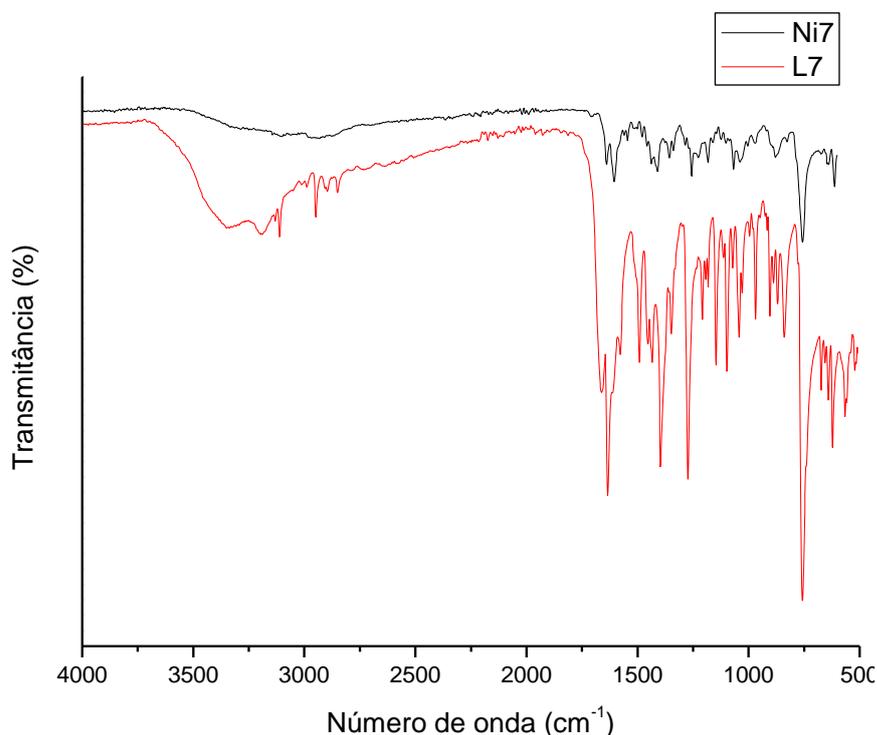


Figura 85: Espectro de infravermelho do pré-ligante **L7** e do complexo **Ni7**.

Os resultados obtidos por ESI-HRMS corroboram com a estrutura proposta para os complexos de níquel, confirmando a natureza de coordenação monomérica de apenas uma unidade do ligante ao centro metálico e também a presença do átomo de Ni, observada pela repetição do padrão isotópico. A massa e o padrão isotópico encontrados correspondem a formação do íon $[\text{M-Br}]^+$. A Figura 86 apresenta uma combinação dos espectros obtidos nas análises de ESI-HRMS para **Ni7**, contendo o espectro completo

para o composto e um destaque para a região do interesse comparado com o espectro simulado pelo equipamento para a fórmula molecular do composto, onde se pode observar o mesmo padrão isotópico presente na simulação e na análise realizada.

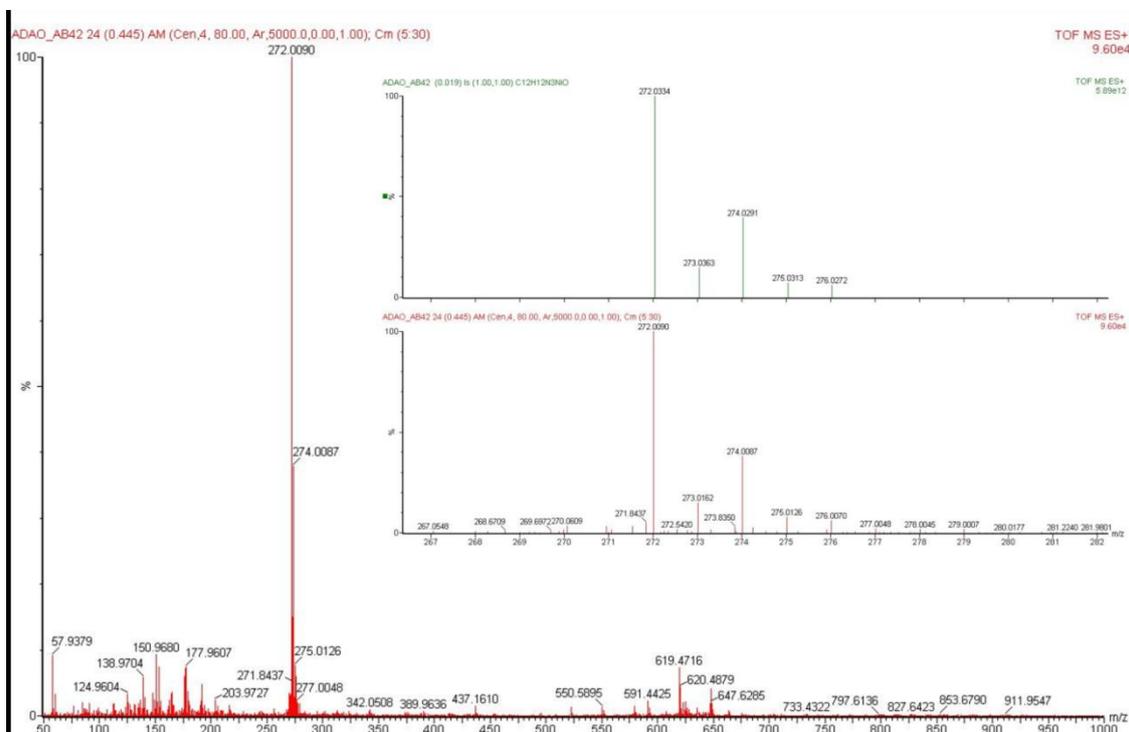


Figura 86: Espectro de ESI-HRMS para Ni7.

Este resultado contrasta com o resultado obtido por Ainooson e colaboradores na síntese de complexos de níquel semelhantes,²⁰ onde a reação do ligante pirazol-imina-fenolato com o aduto de níquel resultou na formação de um complexo de Ni (II) contendo o grupo pirazolil-amina, havendo, neste caso, à quebra de ligação C=N e a conseqüente formação do grupo Pz-(CH₂CH₂)-NH₂. Como pode ser observado na Figura 87.

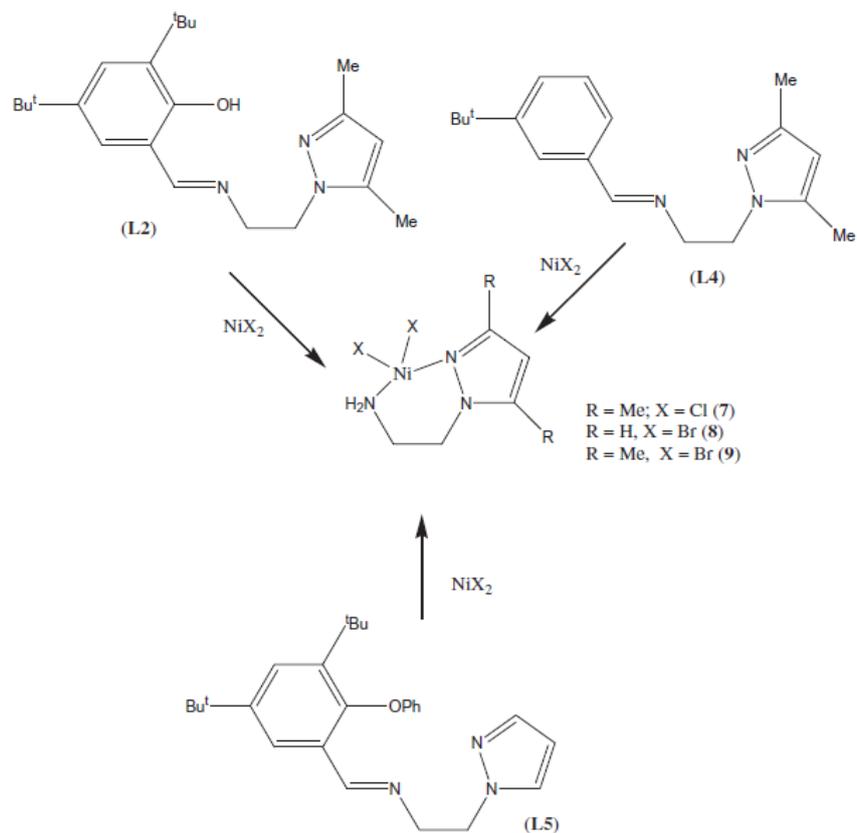


Figura 87: Síntese de complexos de níquel por Ainooson e colaboradores.²¹

5.5 Reações de oligomerização do etileno com os complexos de níquel (II) Ni5-Ni12

As reações de oligomerização do etileno utilizando os complexos **Ni5-Ni12** foram realizadas em reator Parr utilizando tolueno como solvente e MAO como co-catalisador. As condições propostas como padrão para as reações, estabelecidas tendo por base outros trabalhos realizados pelo nosso grupo, foram: 10 μmol de precursor catalítico, 20 bar de pressão de etileno, 100 mL de tolueno, 30°C, 20 minutos de reação, razão molar $[\text{Al}]/[\text{Ni}] = 250$ e metilaluminoxano (MAO) como co-catalisador. Os resultados estão apresentados na Tabela IV.

Tabela IV: Oligomerização do etileno com os complexos **Ni5-Ni12**^a

Entr.	Complexo	FR^b (10³·h⁻¹)	C₄ (α-C₄)	C₆ (α-C₆)	Total produto (g)
1	Ni5	4,0	97,4 (93,0)	2,5 (58,5)	0,37
2	Ni6	11,8	96,5 (90,9)	3,5 (45,1)	1,09
3	Ni7	7,5	97,9 (94,2)	2,1 (54,7)	0,69
4	Ni8	12,2	97,4 (92,7)	2,6 (52,6)	1,13
5	Ni9	6,1	97,7 (93,8)	2,3 (55,4)	0,56
6	Ni10	9,3	98,3 (94,3)	1,7 (75,0)	0,86
7	Ni11	10,3	98,1 (93,0)	1,9 (59,7)	0,95
8	Ni12	9,4	97,6 (94,5)	2,4 (69,4)	0,87

^aCondições reacionais: 10 μ mol de precursor catalítico, 20 bar de pressão de etileno, 100 mL de tolueno, 30°C, 20 minutos de reação, razão molar [Al]/[Ni] = 250 e metilaluminoxano (MAO) como co-catalisador. Os resultados apresentados referem-se a experimentos realizados pelo menos em duplicata. ^b Mol de etileno convertido·(mol Ni⁻¹·h⁻¹) como determinado por CG.

Todos os sistemas catalíticos mostraram-se ativos na oligomerização do etileno quando ativados com MAO, obtendo-se frequências de rotação (FR) variando entre 4.050 e 12.200 (mol C₂H₄)·(mol Ni⁻¹·h⁻¹). Estes precursores catalíticos mostraram-se seletivos para a produção de C₄ (96,5-98,3%) com alta seletividade para a produção de α -C₄ (87-94%).

Por meio dos resultados apresentados na Tabela IV observa-se que o tipo de ligante exerce forte influência na atividade catalítica dos sistemas, sendo o sistema **Ni8/MAO** mais ativo com FR de 12.200 (mol C₂H₄).(mol Ni⁻¹.h⁻¹). No entanto, não se observa alteração significativa na distribuição dos produtos de oligomerização e tampouco na seletividade para a fração α-C₄ com a variação do ambiente ligante coordenado ao centro metálico de Ni. Estas características dos sistemas ficam melhor apresentadas no gráfico a seguir:

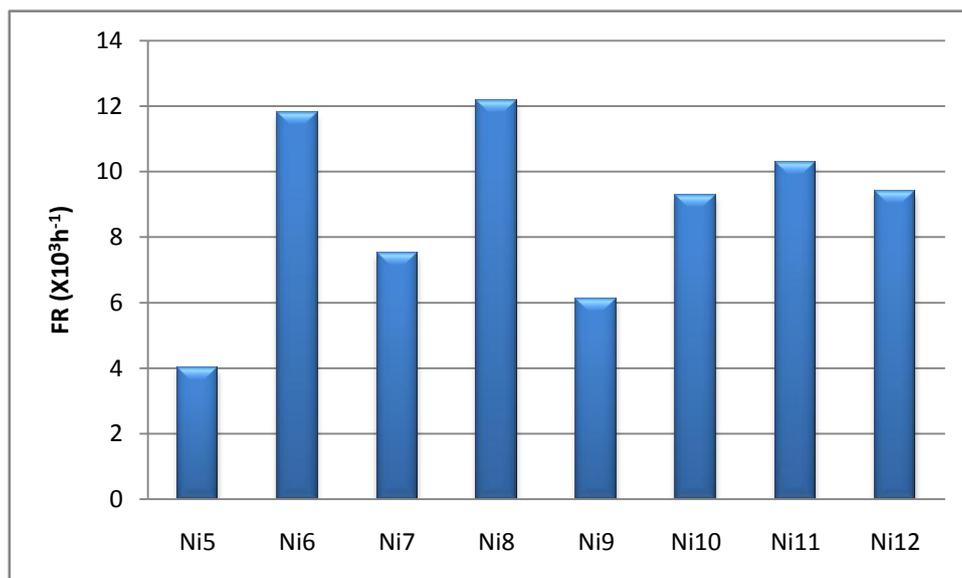


Figura 88: Variação da frequência de rotação de acordo com pré-catalisador. (10 μmol de precursor catalítico, 20 bar de pressão de etileno, 100 mL de tolueno, 30°C, 20 minutos de reação, razão molar [Al]/[Ni] = 250 e metilaluminoxano (MAO) como co-catalisador)

Fazendo uma análise dos resultados observa-se que entre os complexos que possuem N[^]N[^]O (**Ni5-Ni10**) como átomos doadores de densidade eletrônica para o centro metálico são mais afetados pela presença dos grupamentos metila como substituintes no anel pirazol em relação ao desempenho do sistema do que os complexos que possuem N[^]N[^]N (**Ni11-Ni12**) como átomos doadores. Sempre se observa um incremento significativo na atividade catalítica dos sistemas quando estes apresentam a substituição no anel pirazol, porém quando esta relação é observada para os complexos que contém N[^]N[^]N, **Ni11** e **Ni12**, não se apresenta nenhuma diferença significativa nos

resultados, e, ao contrário dos outros sistemas, ocorre um pequeno decréscimo no valor de FR.

Considerando as diferenças apresentadas entre estas séries de resultados podemos inferir que estes complexos são mais suscetíveis a alterações no seu desempenho causadas por efeitos eletrônicos, como a troca de um dos átomos doadores de densidade eletrônica, do que por efeitos estéricos, como a inserção de um substituinte volumoso ao anel pirazol. O fato de a composição do ligante com N[^]N[^]N propiciar um melhor desempenho catalítico ao sistema pode ser atribuído a uma menor capacidade de doação de densidade eletrônica ao metal por parte do N em relação ao O, o que deixa o centro metálico mais deficiente eletronicamente o tornando mais ávido pela coordenação do monômero, o que em tempos reacionais curtos pode resultar em uma maior FR.

Como pode ser melhor observado no gráfico, Figura 88, mantendo as configurações eletrônicas do ambiente ligante pela manutenção dos átomos doadores de densidade eletrônica, podemos inferir que a presença dos grupamentos metil como substituintes no anel pirazol ocasiona um aumento na atividade catalítica de todos os sistemas N[^]N[^]O. Estes resultados nos levam a crer que nesta região do complexo os efeitos estéricos são mais importantes do que na região do complexo onde está presente o fenolato, quando comparamos **Ni6**, **Ni8** e **Ni10** que contém o pirazol substituído e apresentam variações estéricas na região do fenolato vemos que não há alterações significativas nas FR apresentadas, sugerindo mais uma vez que na região do fenolato as alterações nos resultados são efeitos de alterações de natureza eletrônica na estrutura do complexo.

6. Conclusões

Foi sintetizada e caracterizada por RMN de ^1H e ^{13}C , IV e análise elementar (CHN) uma nova série de 12 pré-ligantes pirazol-imina-fenóxi/pirrol. Obteve-se um monocristal do ligante **L1** que foi analisado por difração de Raios-X comprovando a estrutura proposta. Com estes pré-ligantes foram sintetizados e caracterizados 12 novos complexos de cromo (III) os quais foram utilizados como precursores catalíticos em reações de oligomerização do etileno. A estrutura cristalina e molecular do complexo (**Cr1**) revela a formação de uma espécie monomérica, com ligante coordenando-se ao centro metálico de forma tridentada.

Quando ativados com MAO, 6 precursores mostraram-se ativos na oligomerização do etileno, **Cr1-Cr4** e **Cr11-Cr12**, com frequências de rotação variando entre $4,1$ e $25,7 \times 10^3$ ($\text{mol C}_2\text{H}_4$) \cdot ($\text{mol Cr}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) e produzindo uma distribuição não seletiva de olefinas e uma quantidade variada de polímeros. A natureza do átomo doador e do ambiente ligante coordenados ao centro metálico mostrou significativa influência na atividade catalítica e na razão de produtividade entre polímeros e oligômeros.

Os complexos de Cr (III) contendo ligantes pirazol-imina-fenóxi produziram uma maior quantidade de oligômeros enquanto que os complexos contendo ligantes pirazol-imina-naftóxi/pirrol foram mais efetivos na produção de polímeros sob as mesmas condições reacionais. A fração de α -olefinas produzida não se mostrou significativamente afetada pela natureza do ambiente ligante.

Observando a distribuição não-seletiva de olefinas produzida pelos sistemas catalíticos foi possível calcular a correlação entre a distribuição e sua aproximação da distribuição de Schulz-Flory. Com esta correlação foi possível inferir que os complexos **Cr1-Cr3** e **Cr11** atuam na reação catalítica pelo mecanismo de Cossee-Arlman, enquanto que os complexos **Cr4** e **Cr12** atuam pelo mecanismo metalacido.

Um estudo relacionado à otimização das condições reacionais, conduzido com o complexo **Cr1**, mostrou que o uso de maiores razões molares [Al/Cr], promove a formação de sistemas catalíticos mais ativos e mais seletivos no que tange a distribuição de produtos (oligômeros + polímeros), chegando a produzir quase que exclusivamente

oligômeros. A variação na temperatura reacional mostrou que o complexo **Cr1** é robusto e ainda permanece ativo à altas temperaturas (120 °C). Adicionalmente, observou-se que nesta temperatura de oligomerização a produção de polímero é muito pequena. Com relação ao tempo reacional se observou que o sistema catalítico apresenta maior FR nos primeiros 5 minutos de reação, perdendo atividade com o passar do tempo e também produzindo uma maior porcentagem de polímeros e olefinas internas.

Foram sintetizados e caracterizados por RMN de ^1H e ^{13}C e IV 8 pré-ligantes pirazol-imina-fenóxi/pirrol e com estes compostos foram sintetizados e caracterizados 8 novos complexos de Ni(II) que foram utilizados como precursores catalíticos na oligomerização do etileno. Análises de ESI-HRMS apontam para a obtenção dos complexos na forma de coordenação proposta, contendo apenas uma molécula de ligante coordenada ao átomo de níquel.

Quando ativados com MAO os 8 precursores formaram sistemas ativos na oligomerização do etileno com baixas frequências de rotação, variando entre 4 e $12,2 \times 10^3 (\text{mol C}_2\text{H}_4) \cdot (\text{mol Ni}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$. Todos os sistemas foram altamente seletivos para a fração C_4 e com boa seletividade também para $\alpha\text{-C}_4$.

A variação do ambiente ligante dos complexos de Ni(II) mostrou influencia significativa na atividade da catalítica dos sistemas, porém não alterou de forma significativa a distribuição dos oligômeros produzidos. Também foi possível concluir que nestes complexos os efeitos eletrônicos causados pelas mudanças na estrutura dos ligantes são mais influentes no desempenho dos sistemas catalíticos do que os efeitos estéricos.

7. Referências

¹ Van Leeuwen P.W.N.N., *Homogeneous Catalysis*, Kluwer Academic, Inc., Dordrecht, 2004 175.

² (a) Peuckert, M.; Keim, W.; *Organometallics*, **1983**, 2, 594. (b) Peuckert, M.; Keim, W.; Storp, S.; Weber, R.S.; *Journal of Molecular Catalysis*, **1983**, 20, 115. (c) Keim, W.; *Angewandte Chemie International Edition*, **1990**, 29, 235. (d) Pillai, S.M.; Ravindranathan, M.; Sivaram, S.; *Chemical Review.*, **1986**, 86, 353. (e) Skupinska, J.; *Chemical Review*, **1991**, 91, 613. (f) Vogt, D.; Cornils, B.; Herrmann, W. A.; *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Wiley-VCH, Inc. Weinheim, 2000, pp. 245.

³ McGuinness D.S., *Chem. Rev.* **2011**, 111, 2321–2341.

⁴ Reagan, W.K.; Freeman, J.W.; Conroy, B.K.; Pettijohn, T.M.; Benham, E.A.; (*Phillips Petroleum Company*) EP0608447, 1994.

⁵ Tanaka, E.; Urata, H.; Oshiki T.; Aoshima, T.; Kawashima, R.; Iwade, S.; Nakamura, H.; Katsuki, S.; Okano, T.; (*Mitsubishi Chemical Corporation*) EP0611743, 1994.

⁶ Carter, A.; Cohen, S.A.; Cooley, N.A.; Murphy, A.; Scutt, J.; Wass, D.F.; *Chem. Commun.* **2002**, 858–859.

⁷ Bollmann, A.; Blann, K.; Dixon, J.T.; Hess, F.M.; Killian, E.; Maumela, H.; McGuinness, D.S.; Morgan, D.H.; Neveling, A.; Otto, S.; Overett, M.; Slawin, A.M.Z.; Wasserscheid, P.; Kuhlmann, S.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 14712–14713.

⁸ McGuinness, D.S.; Gibson, V.C.; Steed, J.W.; *Organometallics*, **2004**, 23, 6288–6292. (b) Kirillov, E.; Roisnel, T.; Razavi, A.; Carpentier, J.-F.; *Organometallics*, **2009**, 28, 2401–2409.

⁹ Vogt, D.; In *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*; Cornils, B., Hermann, W. A., Eds.; VCH: Weinheim, Germany, **2002**; Vol. 1, pp 245.

¹⁰ Hao, Z.; Xu, B.; Gao, W.; Han, Y.; Zeng, G.; Zhang, J.; Li, G.; Mu, Y.; *Organometallics* **34**, 2015, 2783–2790.

¹¹ Suttill, J. A.; Wasserscheid, P.; Mcguinness, D.S.; Gardinera, M.G.; Evans, S.J.; *Catal. Sci.Technol.*, **2014**, *4*, 2574–2588.

¹² Mcguinness, D.S.; Wasserscheid, P.; Keim, W.; Morgan, D.; Dixon, J.T.; Bollmann, A.; Maumela, H.; Hess, F.; Englert, U.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 5272–5273.

¹³ Yang, Y.; Liu, Z.; Liu, B.; Duchateau, R.; *ACSCatal.*, **2013**, *3*, 2353–2361.

¹⁴ Yang, Y.; Gurnham, J.; Liu, B.; Duchateau, R.; Gambarotta, S.; Korobkov, I.; *Organometallics*, **2014**, *33*, 5749–5757

¹⁵ (a) Xiao, L.; Zhang, M.; Gao, R.; Cao, X.; Sun, W.-H.; *Australian Journal of Chemistry*, **2010**, *63*, 109. (b) Zubkevich, S.V.; Gagieva, S.C.; Tuskaev, V.A.; Dorovatovskii, P.V.; Khrustalev, V.N.; Sizov, A.I.; Bulychev, B.M.; *Inorganica Chimica Acta* **2017**, *458*, 58–67. (c) Nyamato, G.S.; Alam, M.G.; Ojwach, S.O.; M.P. Akerman; *Journal of Organometallic Chemistry*, **2015**, *783*, 64-72.

¹⁶ (a) Hou, J.; Sun, W.-H.; Zhang, S.; Ma, H.; Deng, Y.; Lu, X.; *Organometallics*, **2006**, *25*, 236. (b) Zhang, C.; Sun, W.-H.; Wang, Z.-X.; *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2006**, 4895. (c) Zhang, M.; Zhang, S.; Hao, P.; Jie, S.; Sun, W.-H.; Li, P.; Lu, X.; *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2007**, 3816. (d) Chen, Y.; Hao, P.; Zuo, W.; Gao, K.; Sun, W.-H.; *Journal Of Organometallic Chemistry*, **2008**, *693*, 1829. (e) Armitage, A.P.; Champouret, Y.D.M.; Grigoli, H.; Pelletier, J.D.A.; Singh, K.; Solan, G.A.; *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2008**, 4597. (f) Yang, Y.; Yang, P.; Zhang, C.; Li, G.; Yang, X.-J.; Wu, B.; Janiak, C.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2008**, *296*, 9. (g) Gao, R.; Zhang, M.; Liang, T.; Wang, F.; Sun, W.-H.;

Organometallics, **2008**, 27, 5641. (h) Zhang, M.; Hao, P.; Zuo, W.; Jie, S.; Sun, W.-H.; *Journal of Molecular Chemistry*, **2008**, 693, 483. (i) Gao, R.; Li, Y.; Wang, F.; Sun, W.-H.; Bochmann, M.; *European Journal of Inorganic Chemistry*, **2009**, 27, 4149.

¹⁷ Yankey, M.; Obuah, C.; Darkwa, J.; *Macromol. Chem. Phys.*, **2014**, 215, 1767–1775. (b) Ainooson, M.K.; Ojwach, S.O.; Guzei, I.A.; Spencer, L.C.; Darkwa, J.; *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 1528–1535. (c) Junges, F.; Kuhn, M.C.A.; dos Santos, A.H.D.P.; Rabello, C.R.K.; Thomas, C.M.; Carpentier, J.-F.; Casagrande Jr., O.L.; *Organometallics*, **2007**, 26, 4010–4014.

¹⁸ Kulangara, S.V.; Haveman, D.; Vidjayacoumar, B.; Korobkov, I.; Gambarotta, S.; Duchateau, R.; *Organometallics*, **2015**, 34, 1203–1210.

¹⁹ Breuil, P.-A.R.; Magna, L.; Olivier-Bourbigou, H.; *Catal. Lett.*, **2015**, 145, 173–192.

²⁰ (a) Greiner, E. O. C.; Blagoev, M.; Yamaguchi, Y. *Lienar Alpha-Olefins. Chemical Economics Handbook - IHS Chemical* **2013**. (b) Freitas, E. R.; Gum, C. R.; *Shell Higher Olefins Process. Chemical Engineering Progress*, **1979**, v. 75, n. 1, 73-76. (c) Reuben, B.; Wittcoff, H.; *Journal of Chemical Education* **1988**, 605.

²¹ Developments in Alpha-Olefin Production Technology, *Chem Systems*, **1999**.

²² Nobbs, J.D.; Tomov, A.K.; Young, C.T.; White, A.J.P.; Britovsek, G.J.P.; *Catal. Sci. Technol.*, **2018**, 8, 1314–1321.

²³ Tomov, A.K.; Nobbs, J. D.; Chirinos, J.J.; Saini, P.K.; Malinowski, R.; Ho, S.K.Y.; Young, C.T.; McGuinness, D.S.; White, A.J.P.; Elsegood, M.R.J.; Britovsek, G.J.P.; *Organometallics*, **2017**, 36, 510–522.

²⁴ Zheng, M.; Wu, H.; Zhang, X.; Zhang, J.; *Journal of Organometallic Chemistry*, **2016**, 817, 21-25.

²⁵ Pinheiro, A.C.; Kirillov, E.; Roisnel, T.; Carpentier, J.-F.; Casagrande Jr. O.L.; *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 16073–16080.

-
- ²⁶ Hao, Z.; Xu, B.; Gao, W.; Han, Y.; Zeng, G.; Zhang, J.; Li, G.; Mu, Y.; *Organometallics*, **2012**, *34*, 2783-2790.
- ²⁷ Park, J.E.; Kang, S.K.; Woo, J.O.; Son, K.S.; *Dalton Trans.*, **2015**, *44*, 9964-9969.
- ²⁸ Yankey, M.; Obuah C.; Darkwa, J.; *Macromol. Chem. Phys*, **2014**, *215*, 1767–1775.
- ²⁹ Wang, D.; Liu, S.; Zeng, Y.; Sun, W.-H.; Redshaw, C.; *Organometallics*, **2011**, *30*, 3001–3009.
- ³⁰ Xiao, L.; Zhang, M.; Sun, W.-H.; *Polyhedron*, **2010**, *29*, 142–147.
- ³¹ Zubkevich, S.V.; Gagieva, S.C.; Tuskaev, V. A.; Dorovatovskii, P. V.; Khrustalev, V. N.; Sizov, A. I.; Bulychev, B. M. ; *Inorganica Chimica Acta*, **2011**, *458*, 58–67.
- ³² Pinheiro, A.C.; Virgilli, A.H.; Kirillov, E.; Roisnel, T.; Carpentier, J.-F.; Casagrande Jr., O.L.; *RSC Adv.* **2015**, *5*, 91524–91531.
- ³³ Nyamato, G.S.; Alam, M.G.; Ojwach, S.O.; Akerman, M.P.; *Journal of Organometallic Chemistry*, **2015**, *783*, 64-69.
- ³⁴ Obuah, C.; Omondi, B.; Nozaki, K.; Darkwa, J.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2014**, *382*, 31– 40.
- ³⁵ Ainooson, M.K.; Guzei, I.A.; Spencer, L.C.; Darkwa, J.; *Polyhedron*, **2013**, *53*, 295–303.
- ³⁶ Lai, J.; Hou, X.; Liu, Y.; Redshaw, C.; Sun, W.-H.; *Journal of Organometallic Chemistry*, **2012**, *702*, 52-58.
- ³⁷ Zhang, W.; Wang, Y.; Yu, J.; Redshaw, C.; Hao, X.; Sun, W.-H.; *Dalton Trans.*, **2011**, *40*, 12856.

-
- ³⁸ Chen, X.; Zhang, L.; Yu, J.; Hao, X.; Liu, H.; Sun, W.-H.; *Inorganica Chimica Acta*, **2011**, *370*, 156–163.
- ³⁹ Xiao, L.; Zhang, M.; Gao, R.; Cao, X.; Sun, W.-H.; *Aust. J. Chem.*, **2010**, *63*, 109–115.
- ⁴⁰ Rheingold, A.L.; White, C.B.; Trofimenko, S.; *Inorganic Chemistry*, **1993**, *32*, 3471-3477.
- ⁴¹ Boltina, S.; Yankey, M.; Guzei, I.A.; Spencer, L.C.; Ojwacha, S.O.; Darkwa, J.; *S. Afr. J. Chem.*, **2012**, *65*, 75–83.
- ⁴² Jones, D.J.; Gibson, V.C.; Green, S.M.; Maddox, P.J.; White, A.J.P.; Williams, D.J.J.; *Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 11037–11046.
- ⁴³ (a) Yankey M.; Obuah, C.; Darkwa, J.; *Macromol. Chem. Phys.*, **2014**, *215*, 1767–1775. (b) Yang, Y.; Liu, Z.; Liu, B.; Duchateau, R.; *ACS Catal.*, **2013**, *3*, 2353; (c) Kulangara, S.V.; Haveman, D.; Vidjayacoumar, B.; Korobkov, Y.; Gambarotta, S.; Duchateau, R.; *Organometallics*, **2015**, *34*, 1203 (d) McGuinness, D.S.; Rucklidge, A.J.; Tooze, R.T.; Slawin, A.M.Z.; *Organometallics*, **2007**, *26*, 2561.
- ⁴⁴ Britovsek, G.J.P.; Malinowski, R.; McGuinness, D.S.; Nobbs, J.D.; Tomov, A.K.; Wadsley, A.W.; Young, C.T.; *ACS Catal.*, **2015**, *5*, 6922–6925.
- ⁴⁵ Cossee, P.; *J. Catal.* **1964**, *3*, 80–89.
- ⁴⁶ Tomov, A.K.; Chirinos, J.J.; Jones, D.J.; Long, R.J.; Gibson, V.C.; *J. Amer. Chem. Soc.*, **2005**, *27*, 10166-10167.
- ⁴⁷ Vogt, D. In *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*; Cornils, B., Herrmann, W. A., Eds.; Wiley-VCH: New York, **2002**, *1*, 240.
- ⁴⁸ Zhang, J.; Qiu, P.; Liu, Z.; Liu, B.; Batrice, R.J.; Botoshansky, M.; Eisen, M.S.; *ACS Catal.*, **2015**, *5*, 3562–3574.

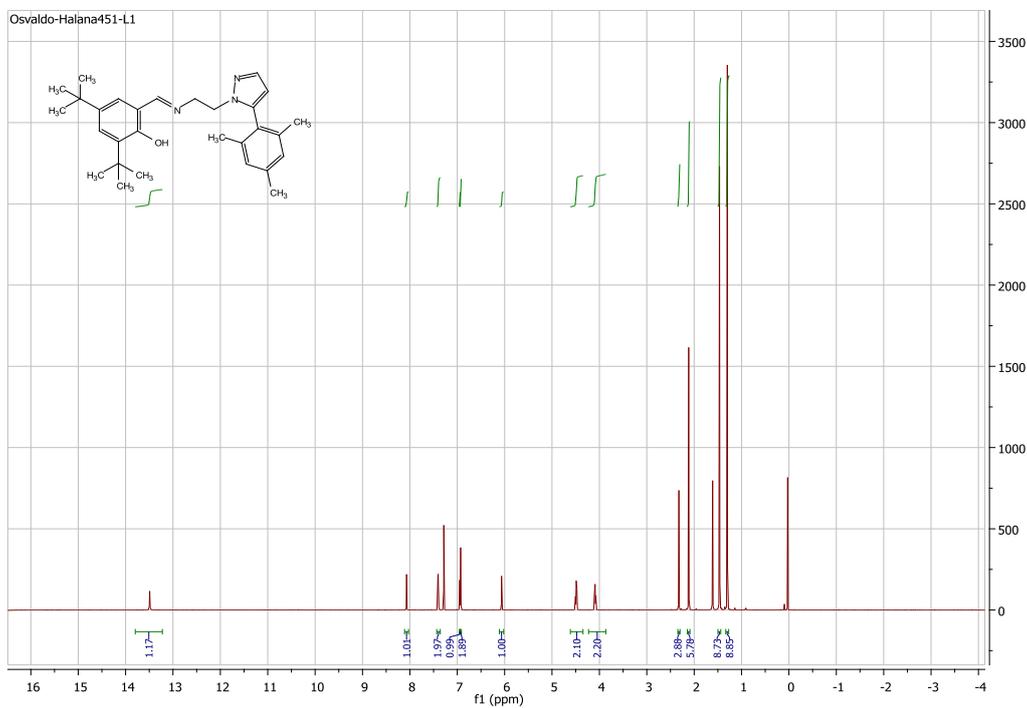
⁴⁹ Zhang, W.; Sun, W.-H.; Zhang, S.; Hou, J.; Wedeking, K.; Schultz, S.; Fröhlich, R.; Song, H.; *Organometallics*, **2006**, *25*, 1961-1969,

⁵⁰ Zhang, J.; Qiu, P.; Liu, Z.; Liu, B.; Batrice, R.J.; Botoshansky, M.; Eisen, M.S.; *ACS Catal.*, **2015**, *5*, 3562–3574.

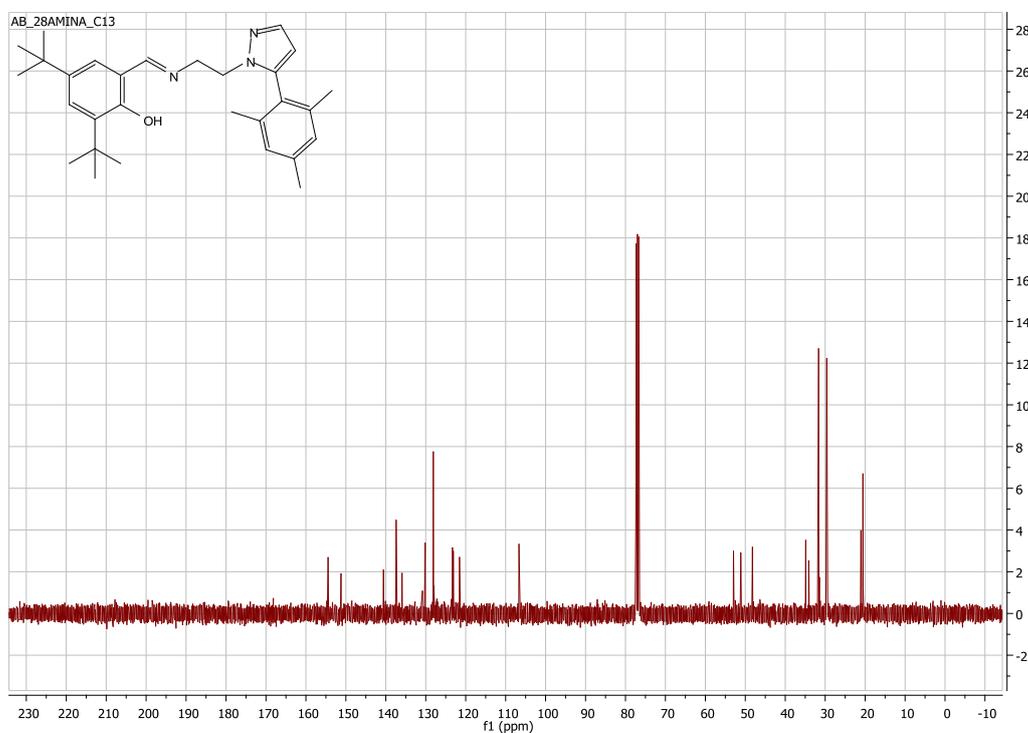
⁵¹ Jiang, T.; Ning, Y.; Zhang, B.; Li, J.; Wang, G.; Yi, J.; Huang, Q.; *Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2006**, *259*, 161-165.

⁵² Wang, D.; Liu, S.; Zeng, Y.; Sun, W.-H.; Redshaw, C.; *Organometallics*, **2011**, *30*, 3001-3009.

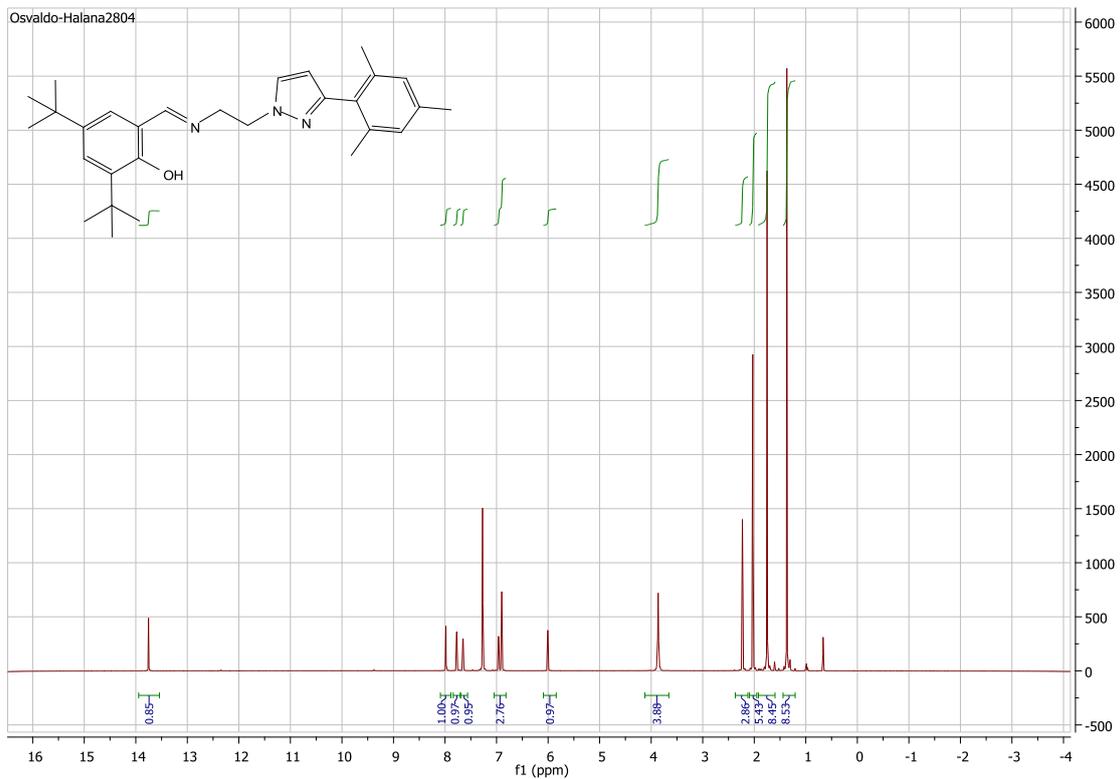
8. Apêndices



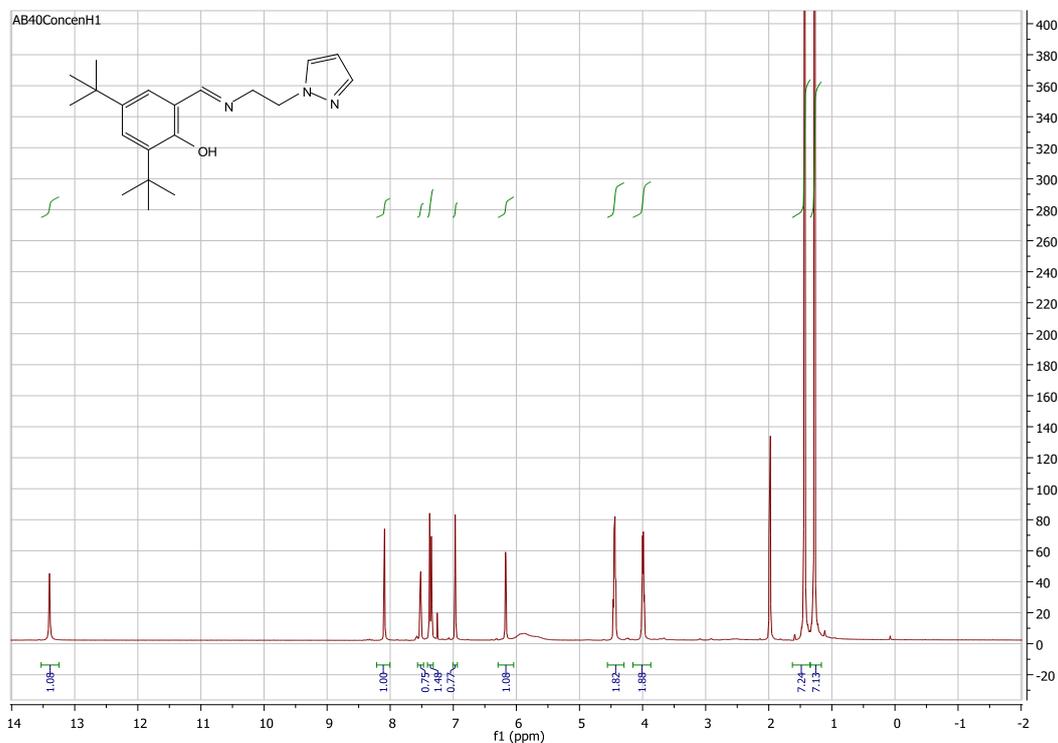
Apêndice 1: RMN ^1H do pré-ligante L1.



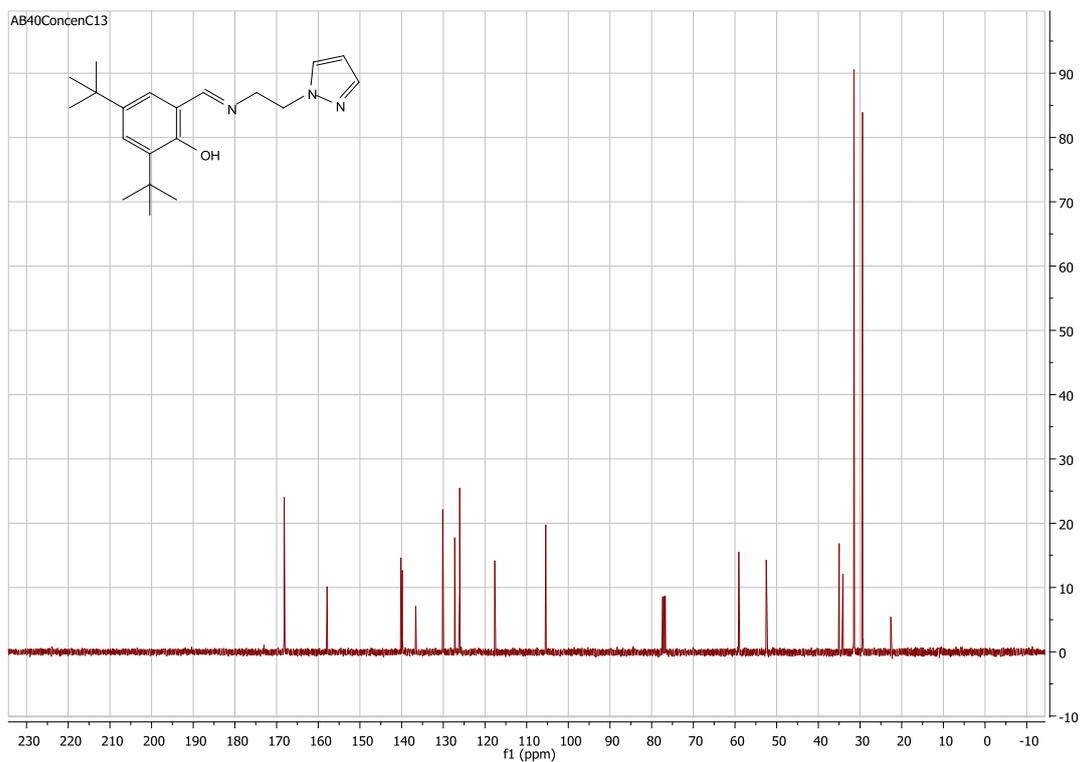
Apêndice 2: RMN ^{13}C do pré-ligante L1.



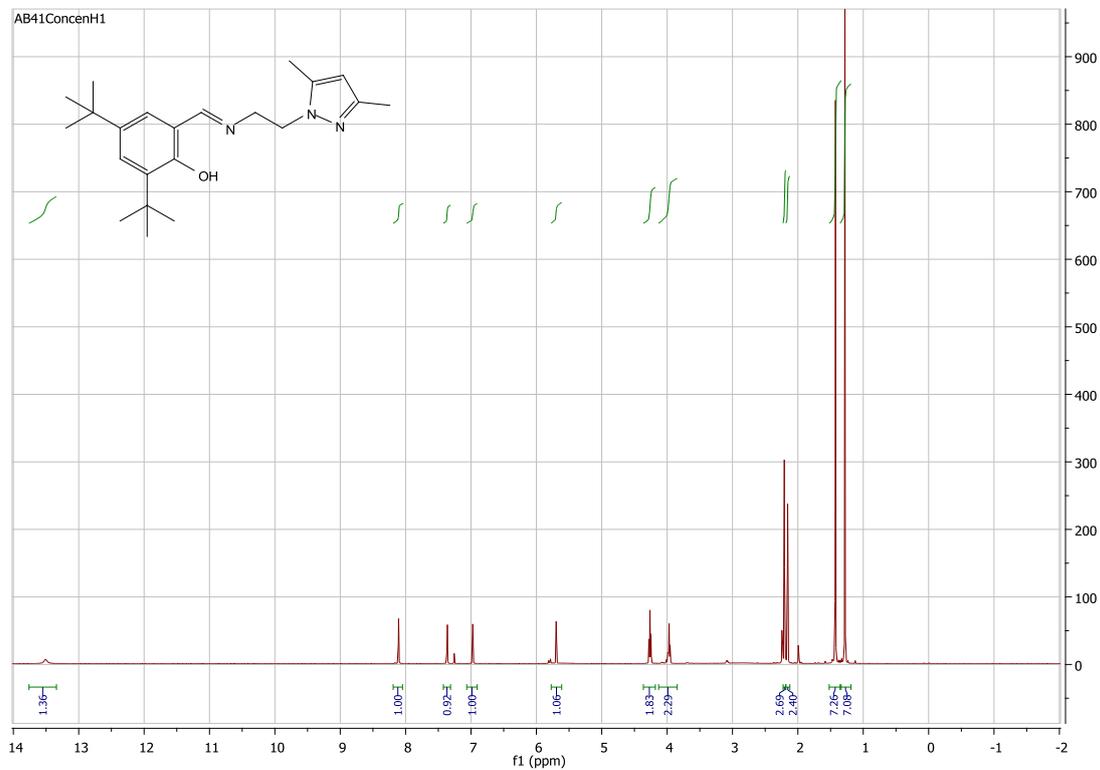
Apêndice 3: RMN ^1H do pré-ligante L2.



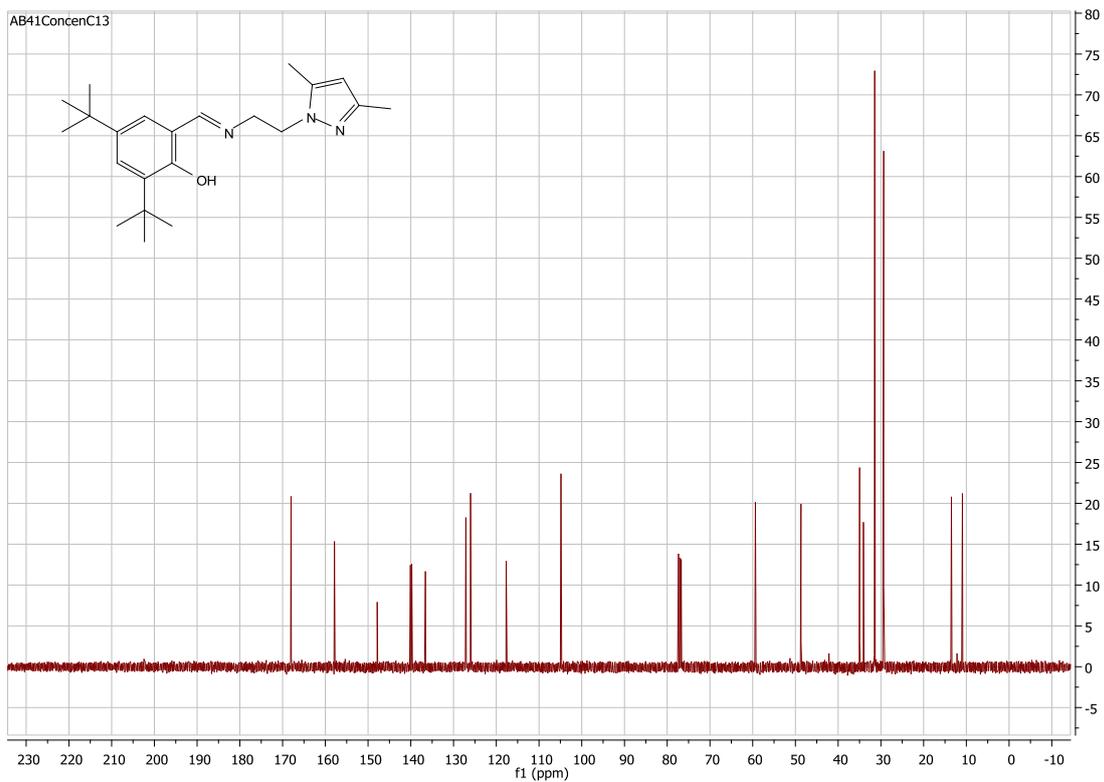
Apêndice 4: RMN ^1H do pré-ligante L5.



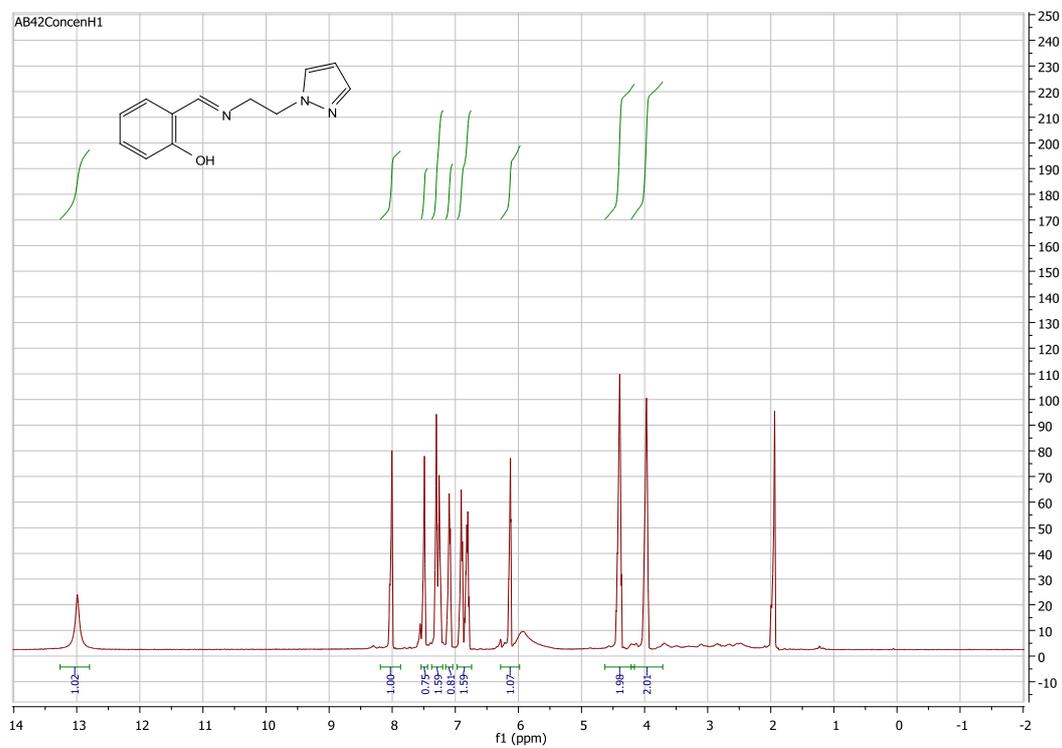
Apêndice 5: RMN ^{13}C do pré-ligante L5.



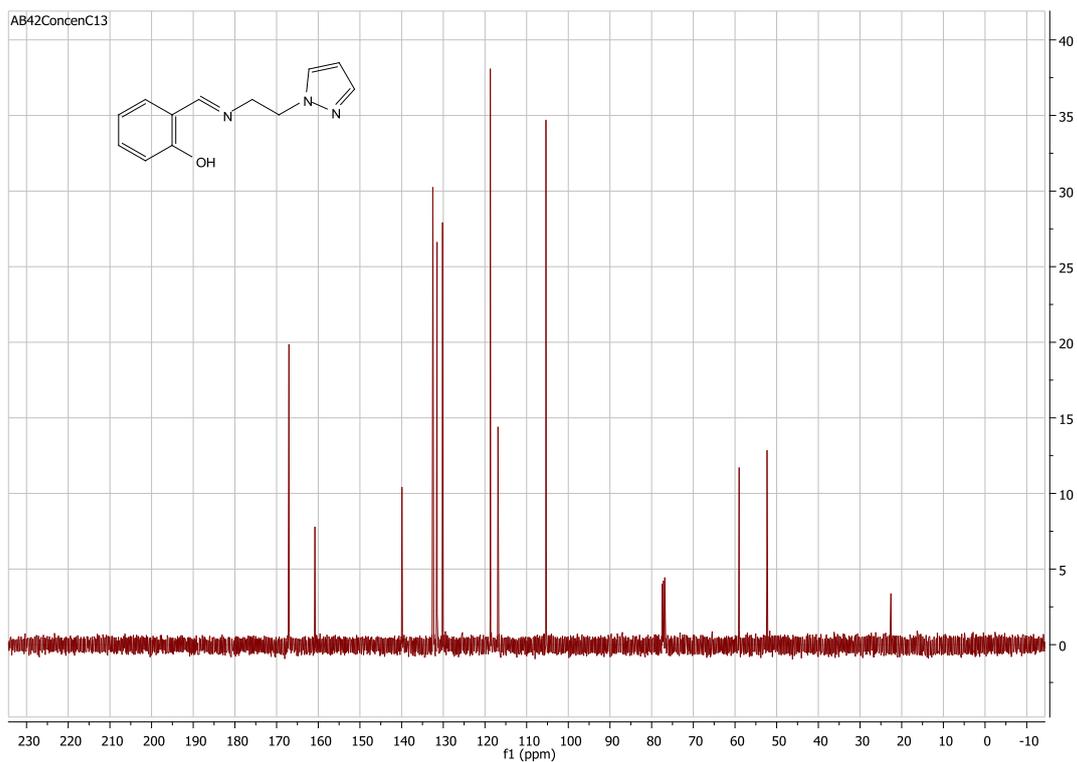
Apêndice 6: RMN ^1H do pré-ligante L6.



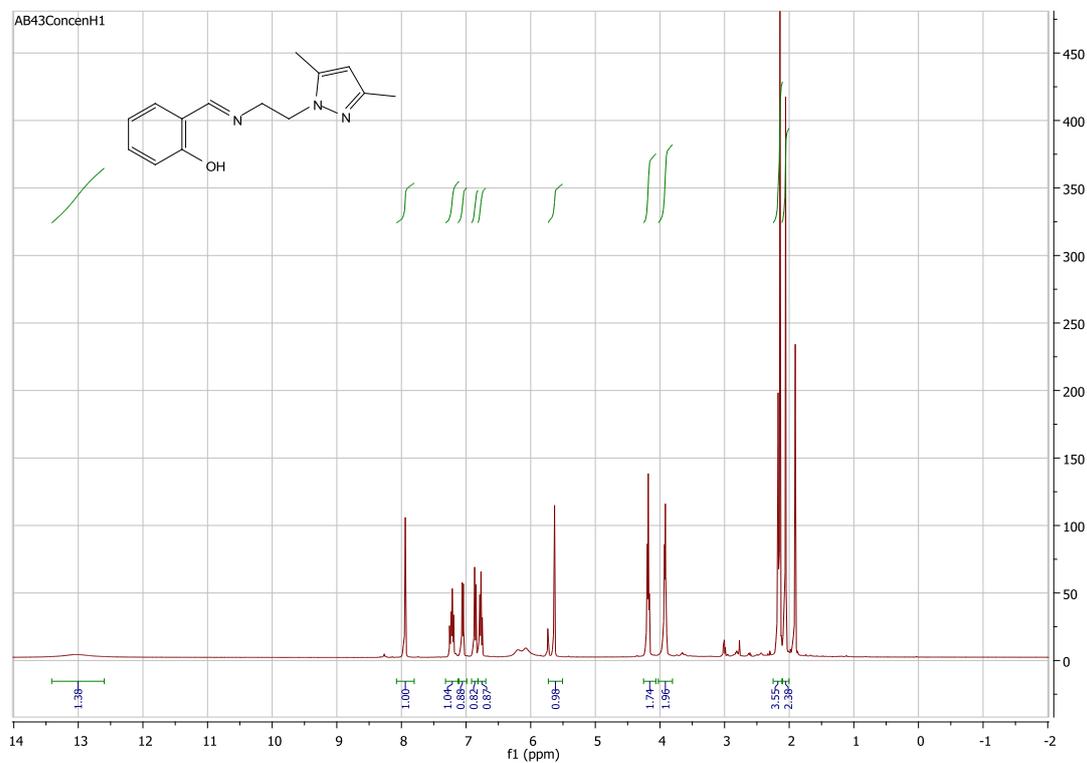
Apêndice 7: RMN ^{13}C do pré-ligante L6.



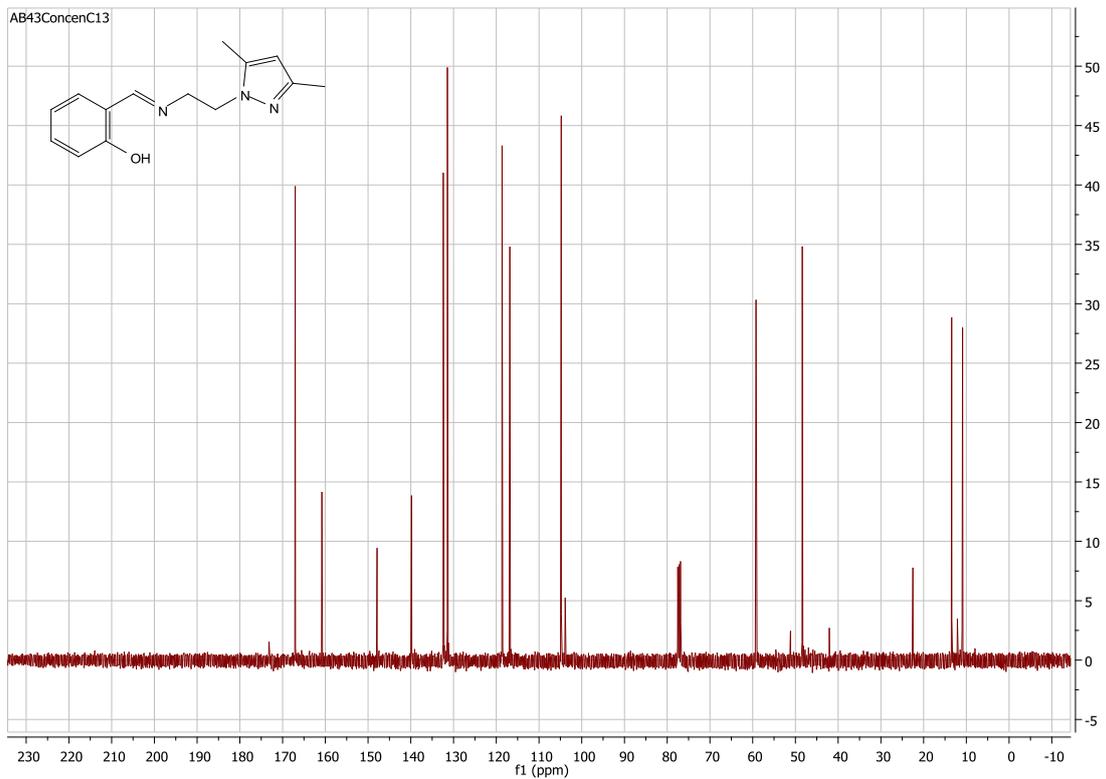
Apêndice 8: RMN ^1H do pré-ligante L7.



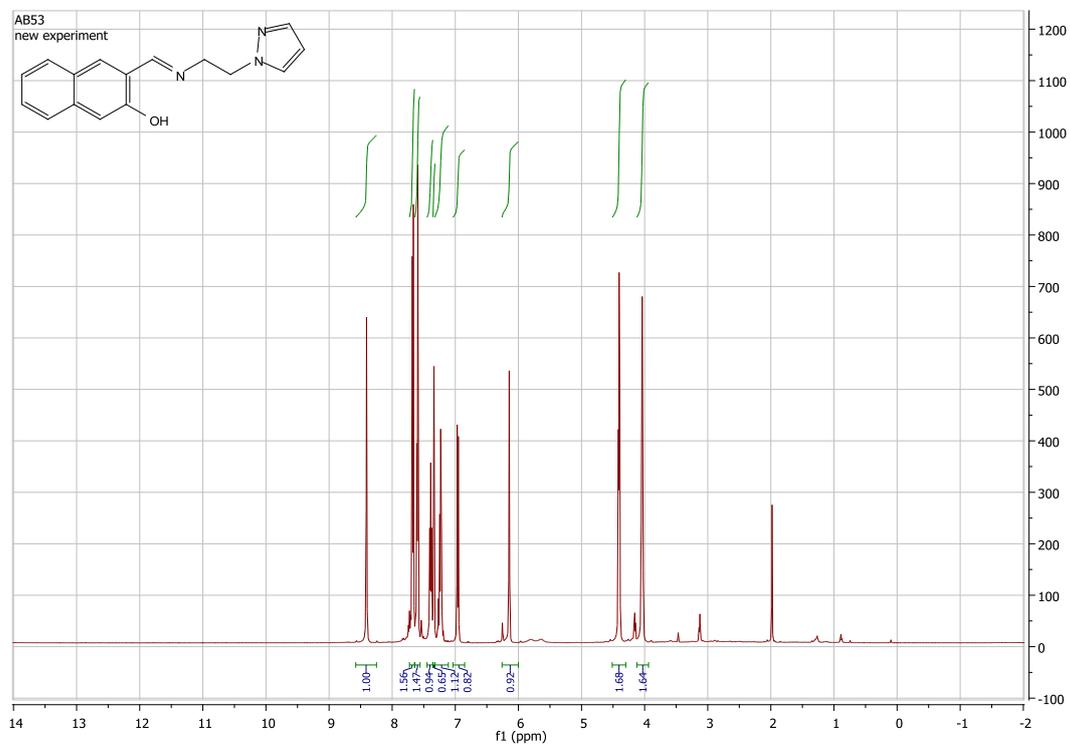
Apêndice 9: RMN ^{13}C do pré-ligante L7.



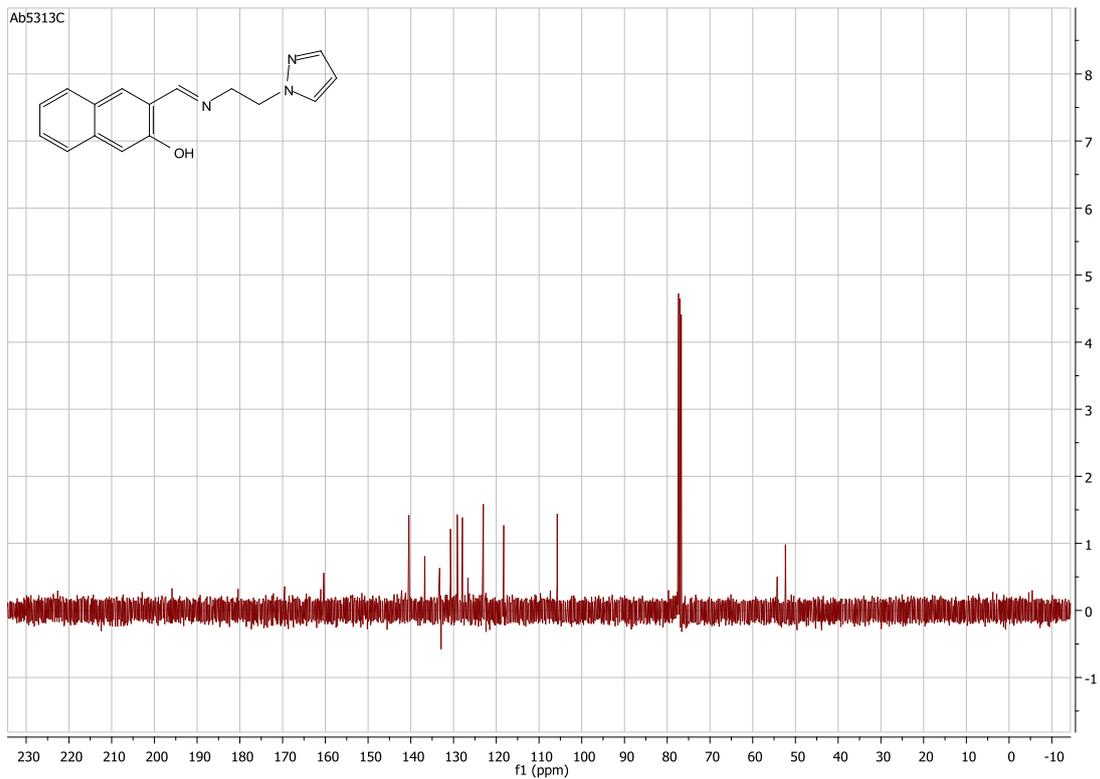
Apêndice 10: RMN ^1H do pré-ligante L8.



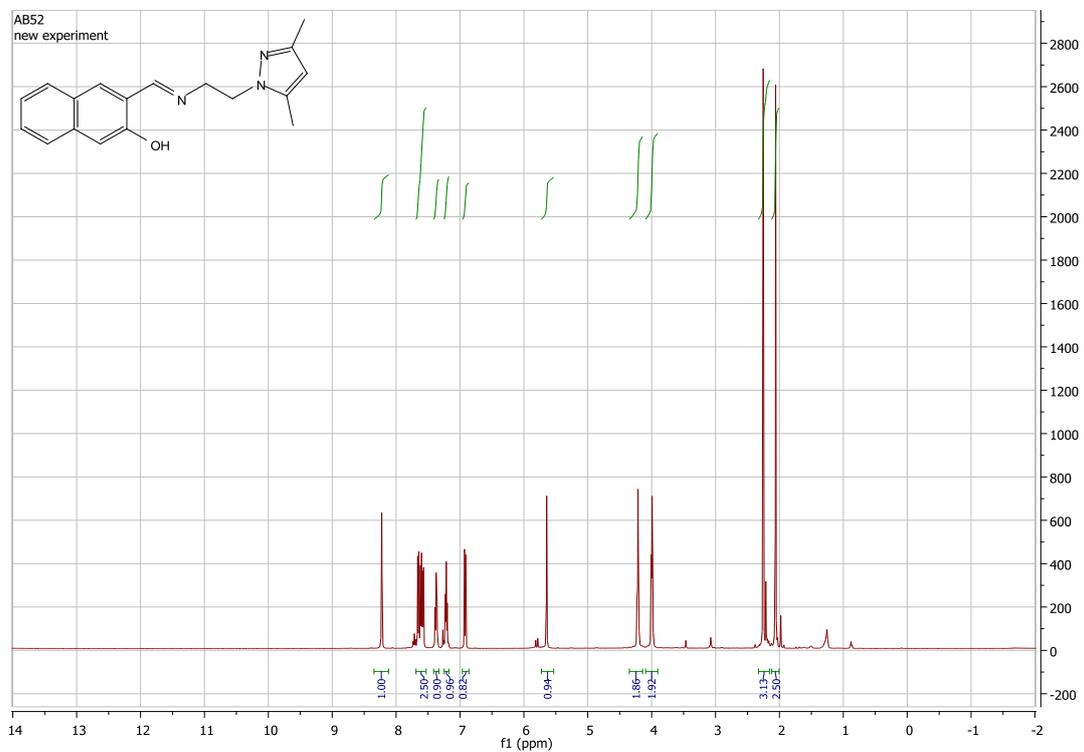
Apêndice 11: RMN ^{13}C do pré-ligante L8.



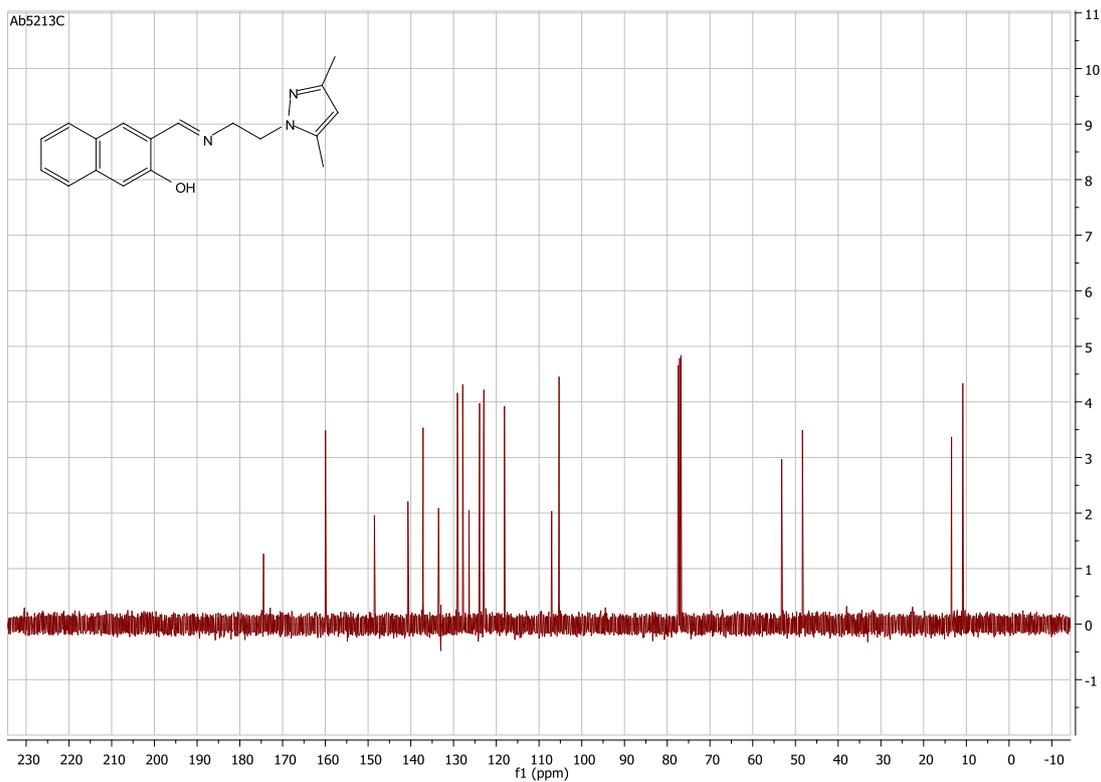
Apêndice 12: RMN ^1H do pré-ligante L9.



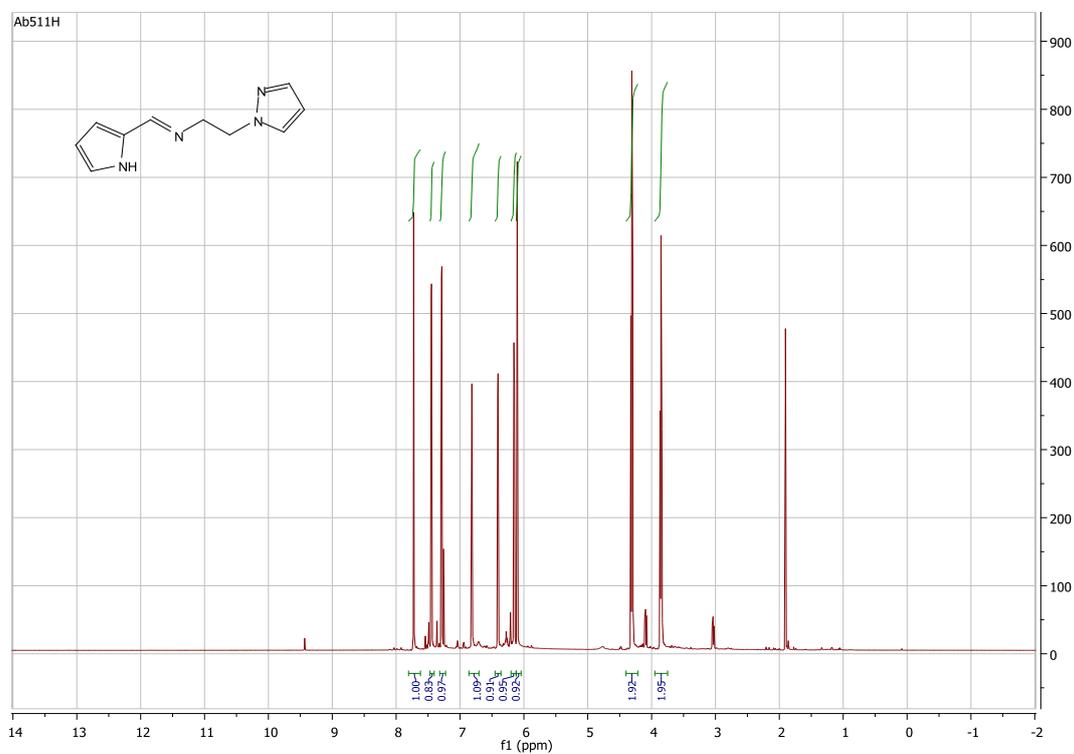
Apêndice 13: RMN ^{13}C do pré-ligante L9.



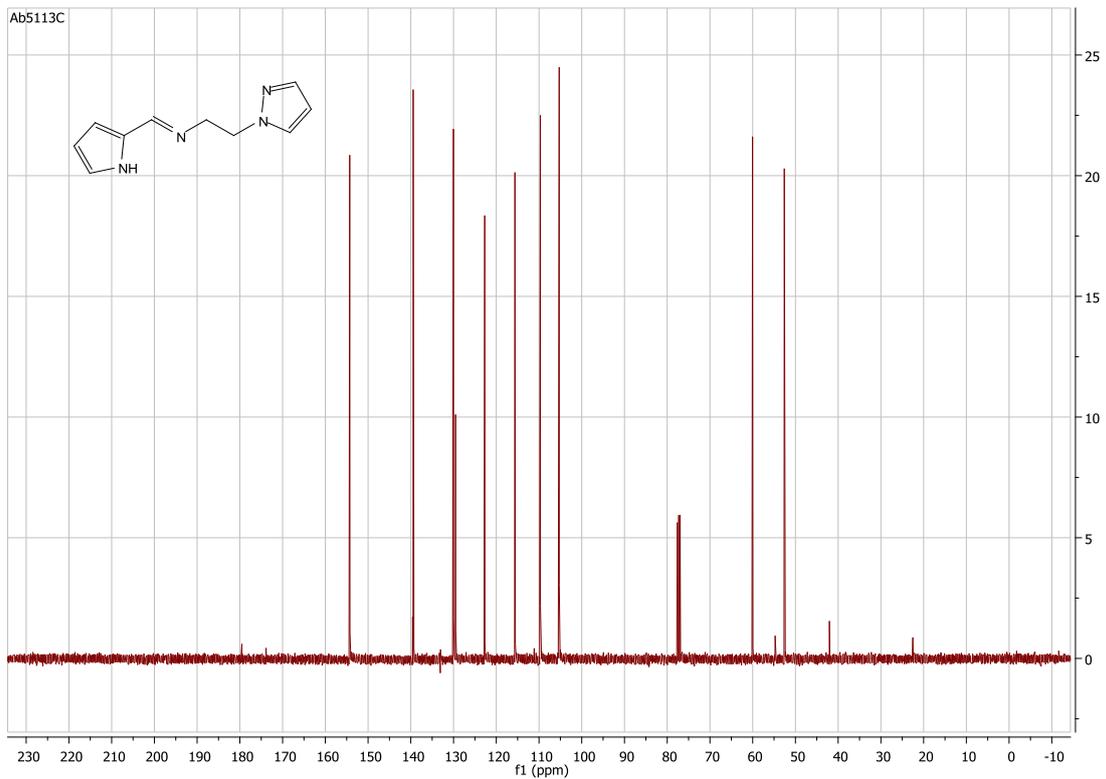
Apêndice 14: RMN ^1H do pré-ligante L10.



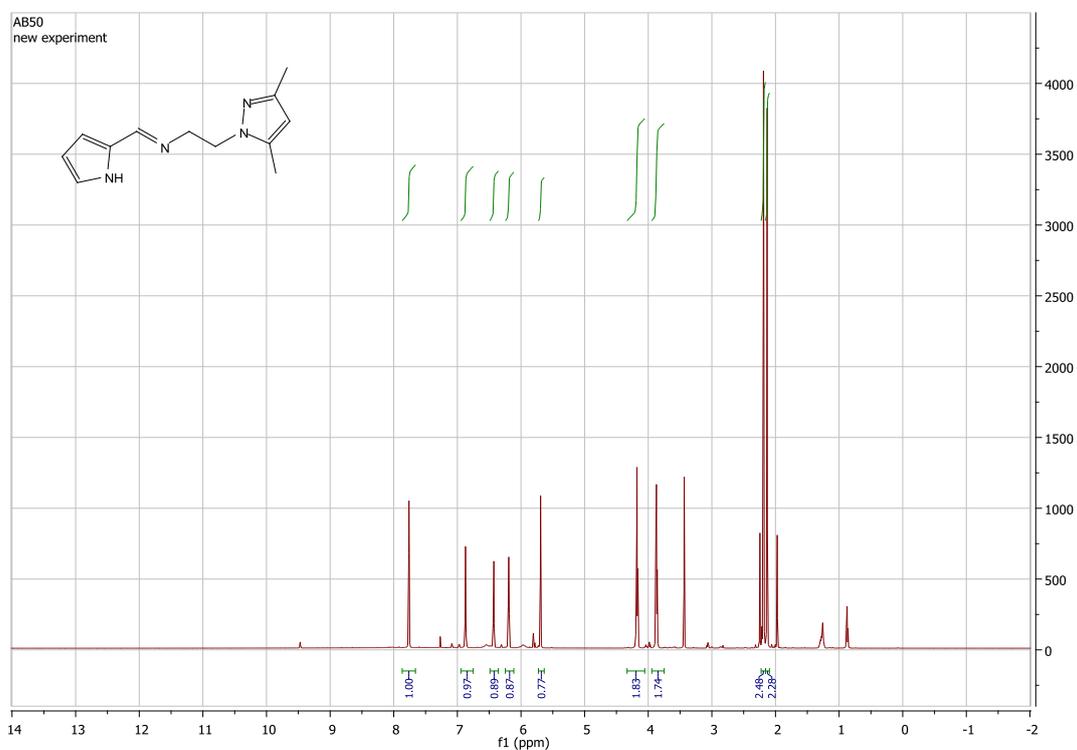
Apêndice 15: RMN ^{13}C do pré-ligante L10.



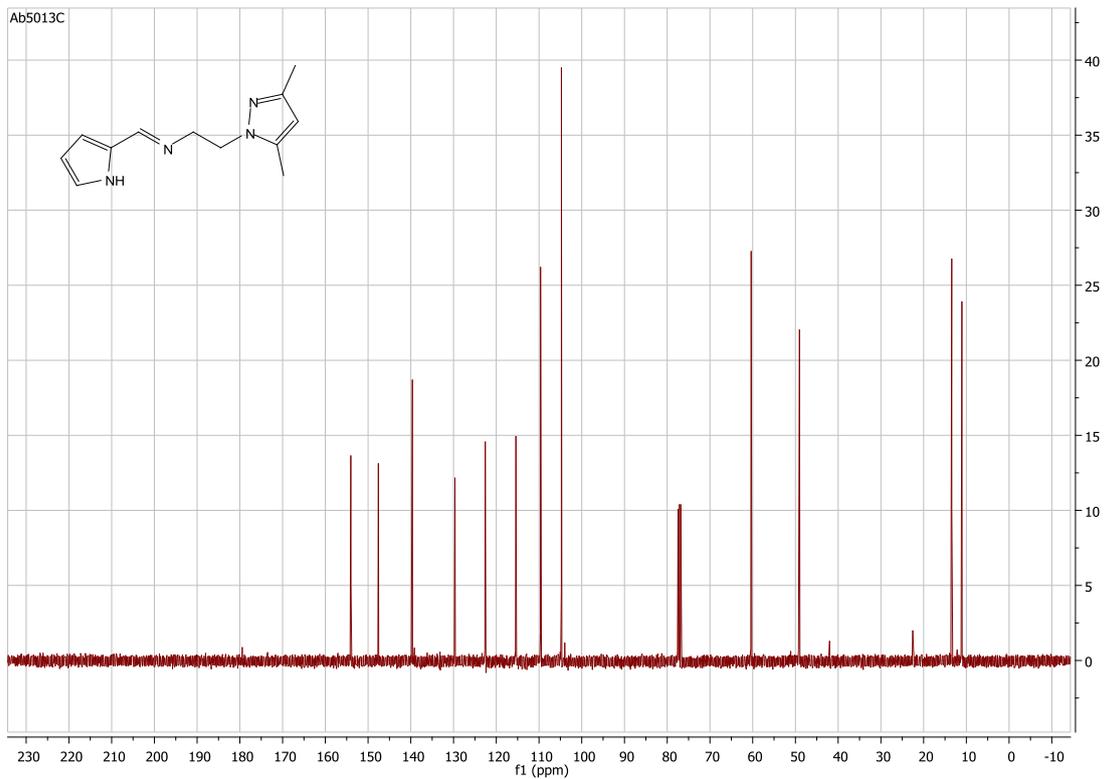
Apêndice 16: RMN ^1H do pré-ligante L11.



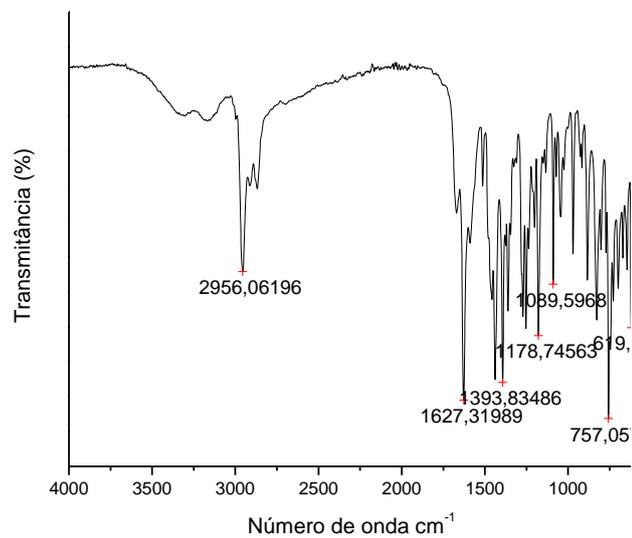
Apêndice 17: RMN ¹³C do pré-ligante L11.



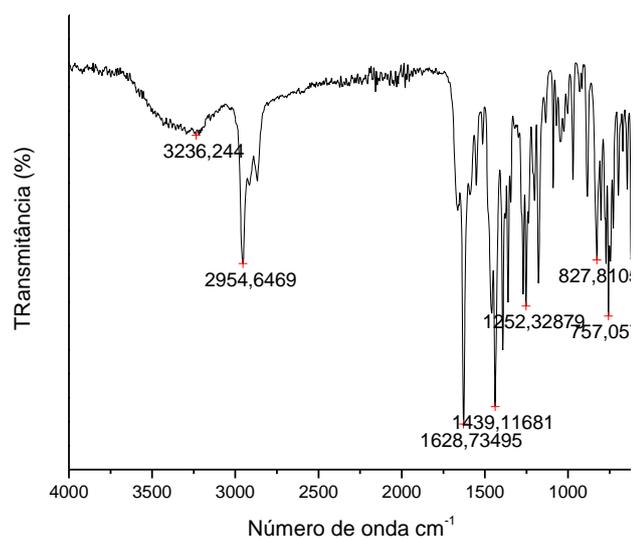
Apêndice 18: RMN ¹H do pré-ligante L12.



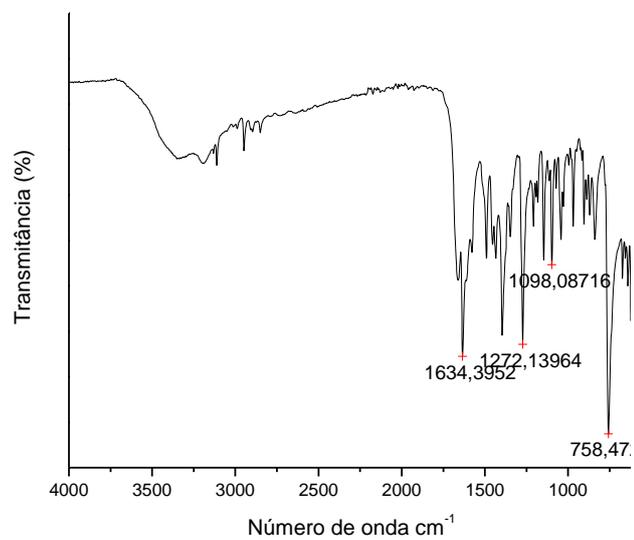
Apêndice 19: RMN ^{13}C do pré-ligante **L12**.



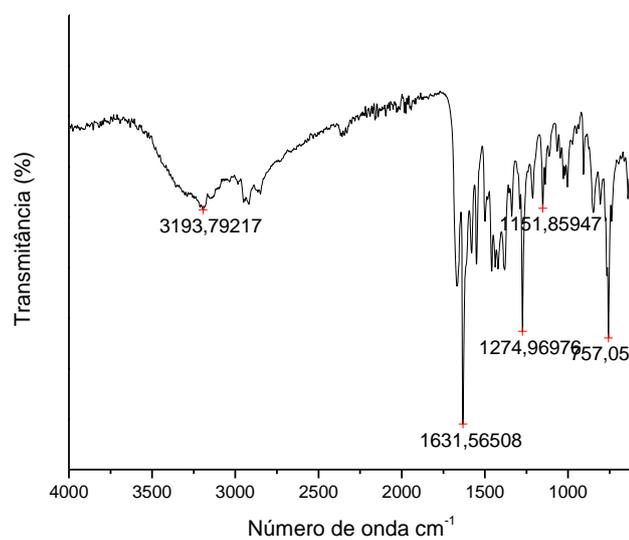
Apêndice 20: Espectro na região do infravermelho do pré-ligante **L5**.



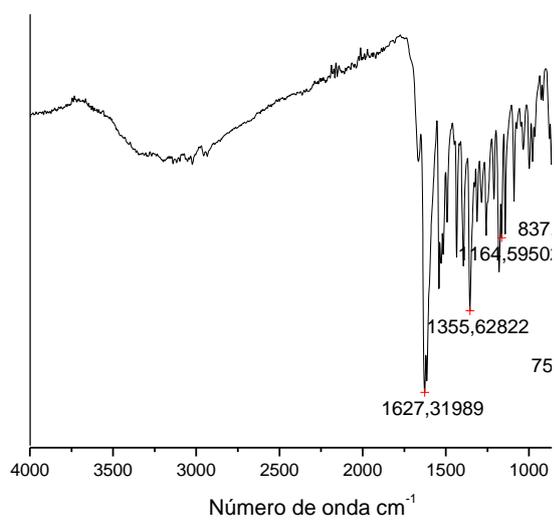
Apêndice 21: Espectro na região do infravermelho do pré-ligante **L6**.



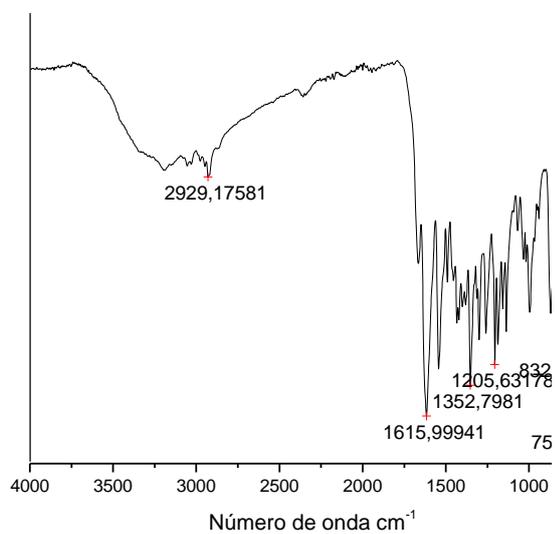
Apêndice 22: Espectro na região do infravermelho do pré-ligante **L7**.



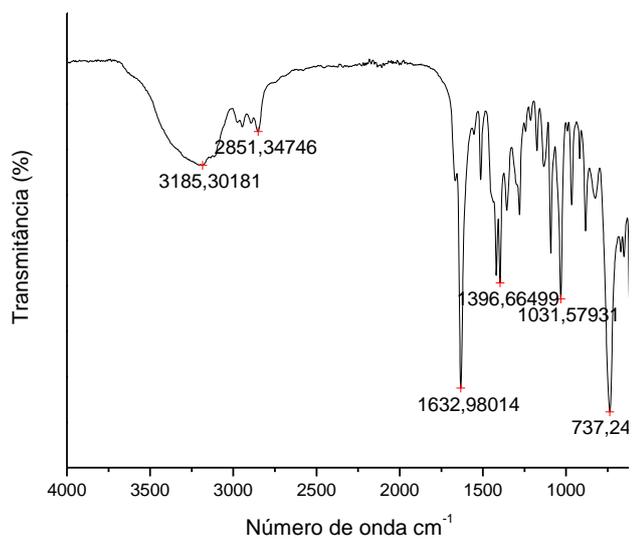
Apêndice 23: Espectro na região do infravermelho do pré-ligante **L8**.



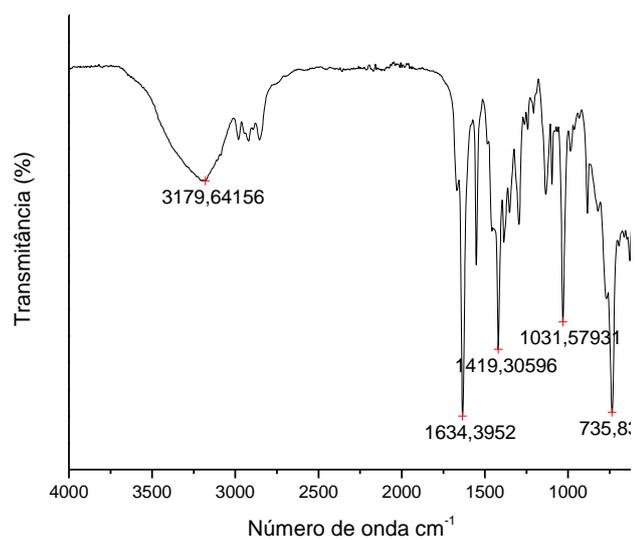
Apêndice 24: Espectro na região do infravermelho do pré-ligante **L9**.



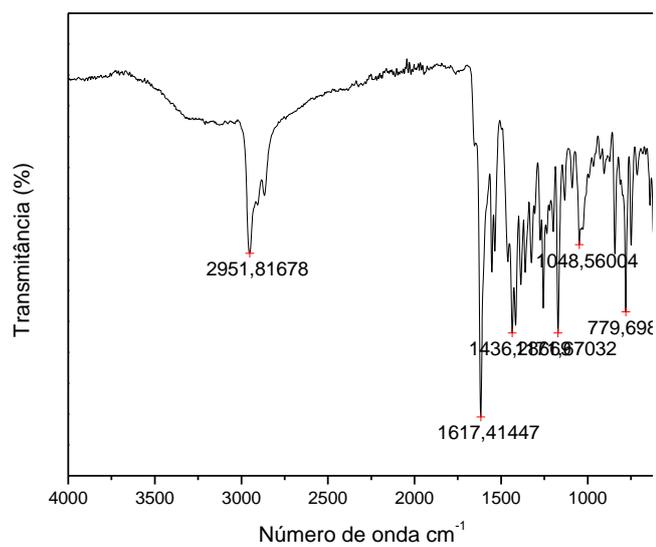
Apêndice 25: Espectro na região do infravermelho do pré-ligante **L10**.



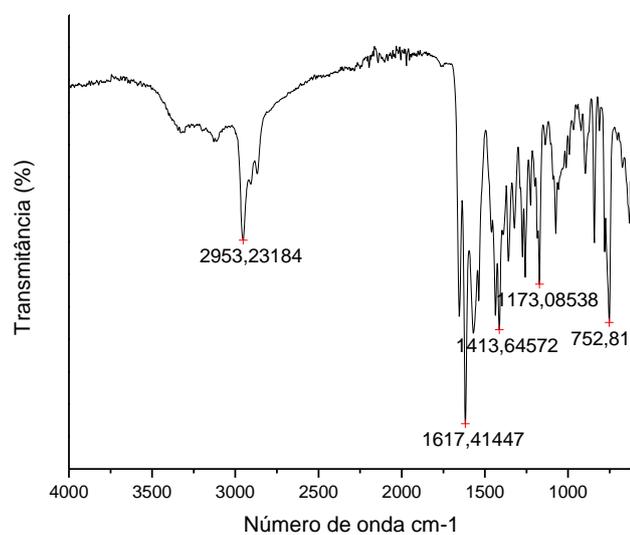
Apêndice 26: Espectro na região do infravermelho do pré-ligante **L11**.



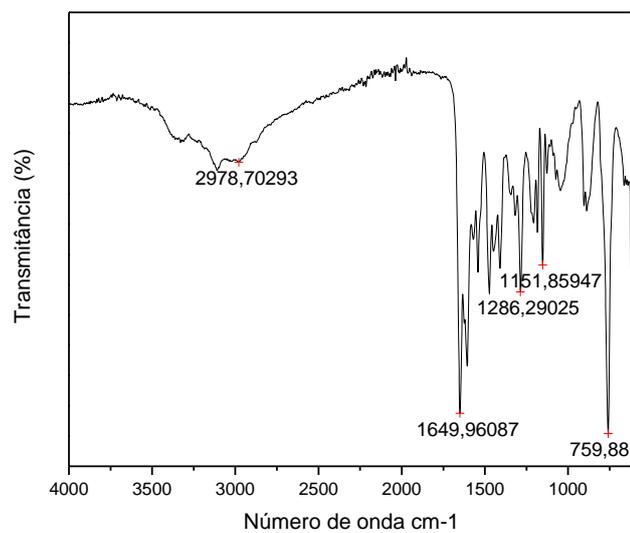
Apêndice 27: Espectro na região do infravermelho do pré-ligante **L12**.



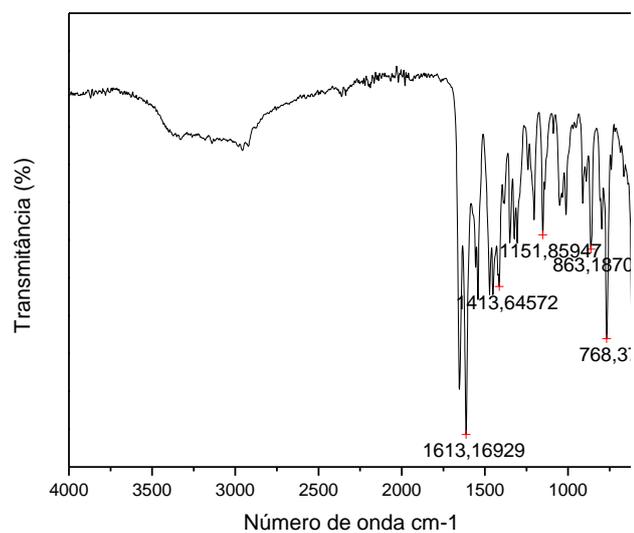
Apêndice 28: Espectro na região do infravermelho do complexo **Cr5**.



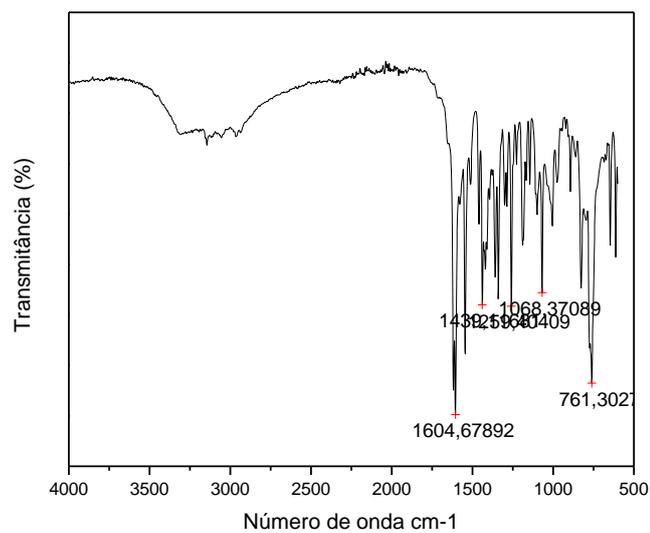
Apêndice 29: Espectro na região do infravermelho do complexo **Cr6**.



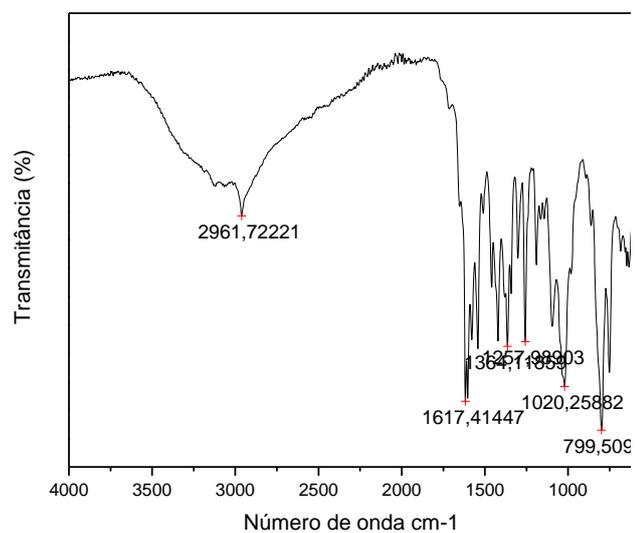
Apêndice 30: Espectro na região do infravermelho do complexo **Cr7**.



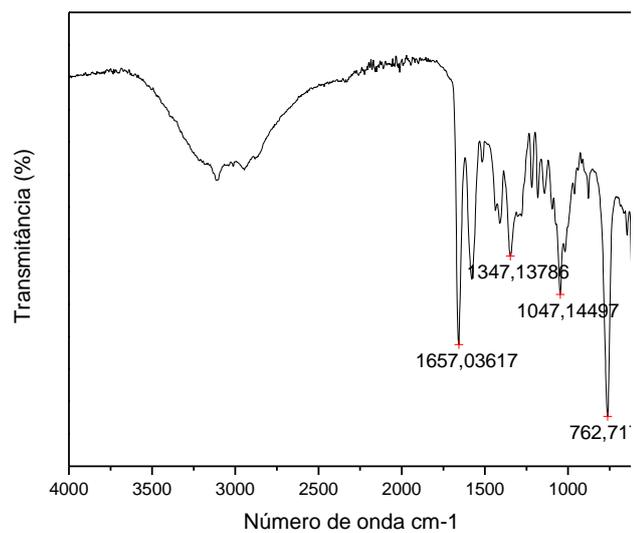
Apêndice 31: Espectro na região do infravermelho do complexo **Cr8**.



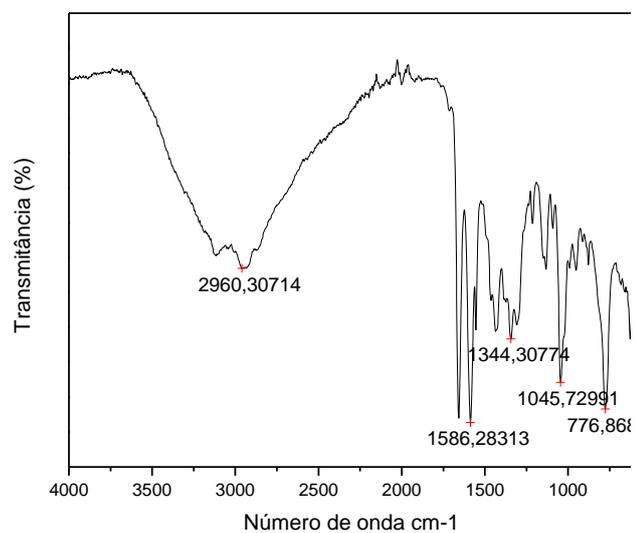
Apêndice 32: Espectro na região do infravermelho do complexo **Cr9**.



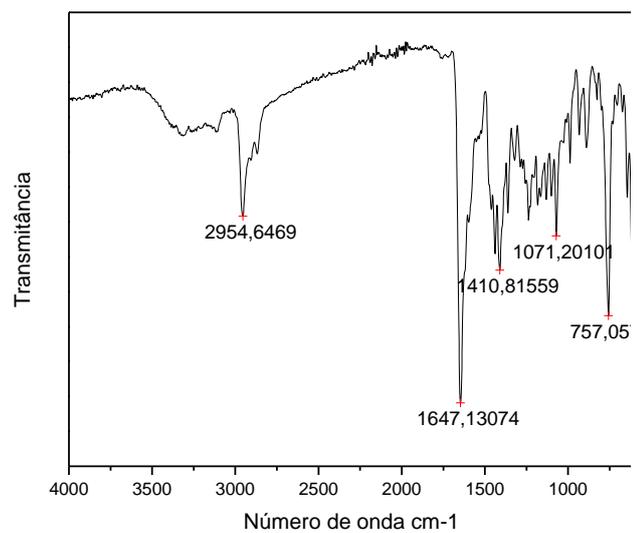
Apêndice 33: Espectro na região do infravermelho do complexo **Cr10**.



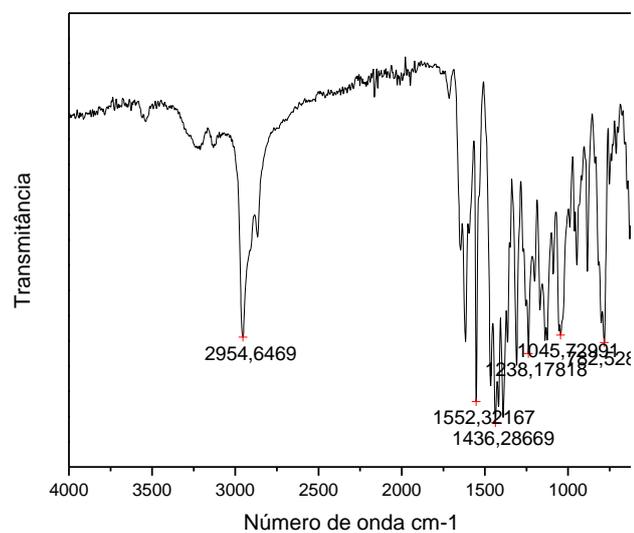
Apêndice 34: Espectro na região do infravermelho do complexo **Cr11**.



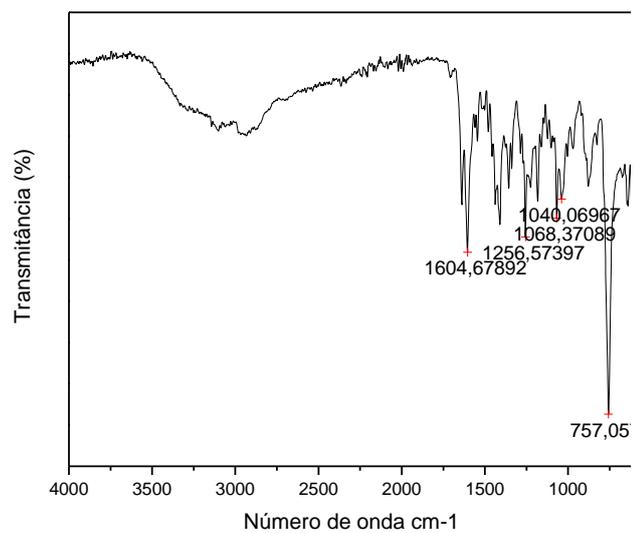
Apêndice 35: Espectro na região do infravermelho do complexo **Cr12**.



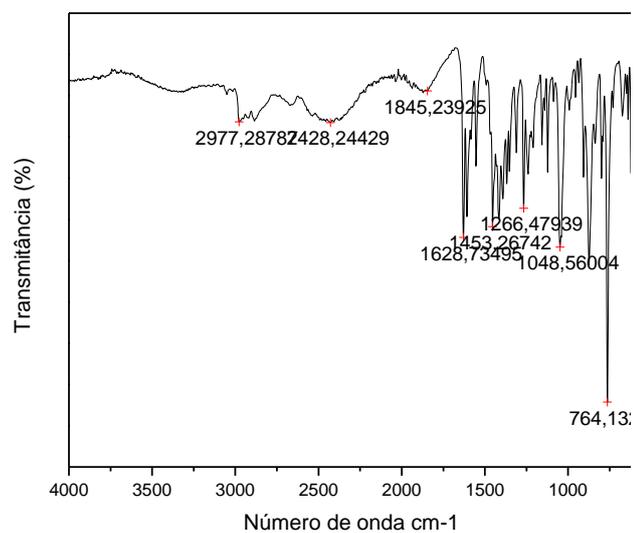
Apêndice 36: Espectro na região do infravermelho do complexo **Ni5**.



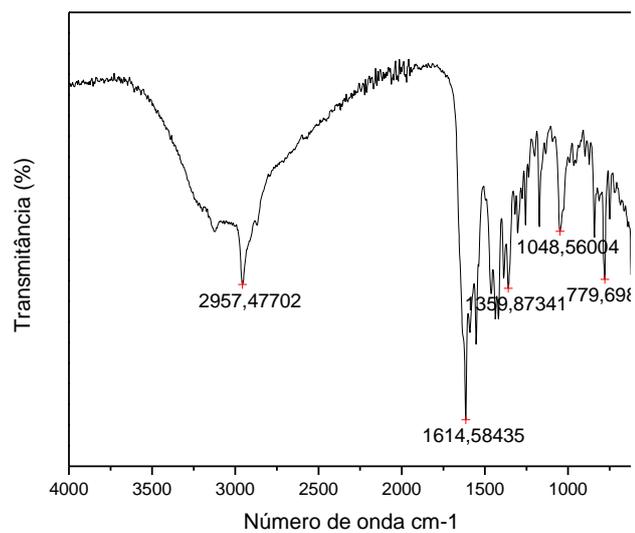
Apêndice 37: Espectro na região do infravermelho do complexo **Ni6**.



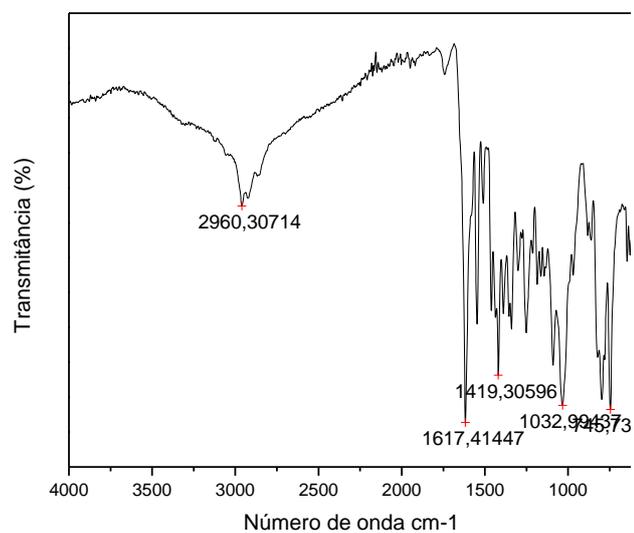
Apêndice 38: Espectro na região do infravermelho do complexo **Ni7**.



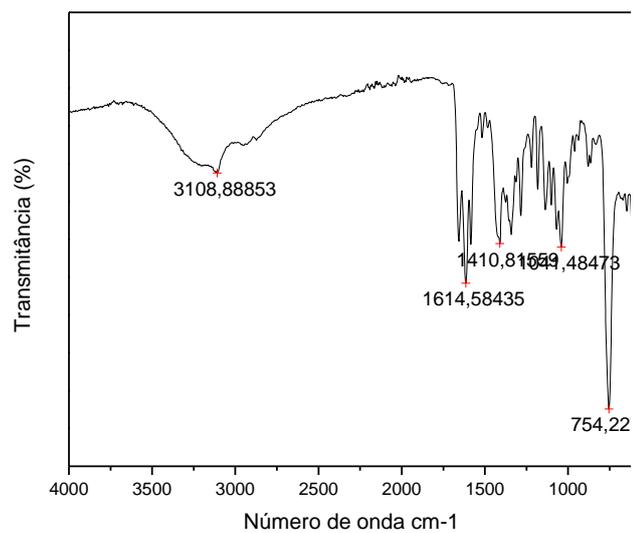
Apêndice 39: Espectro na região do infravermelho do complexo **Ni8**.



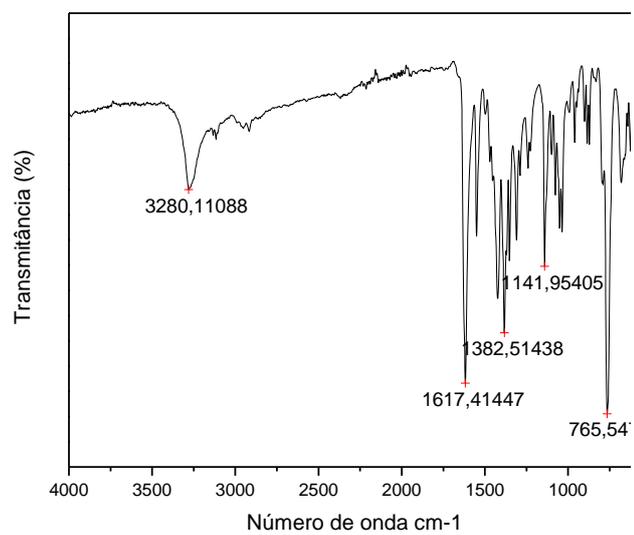
Apêndice 40: Espectro na região do infravermelho do complexo **Ni9**.



Apêndice 41: Espectro na região do infravermelho do complexo **Ni10**.



Apêndice 42: Espectro na região do infravermelho do complexo **Ni11**.

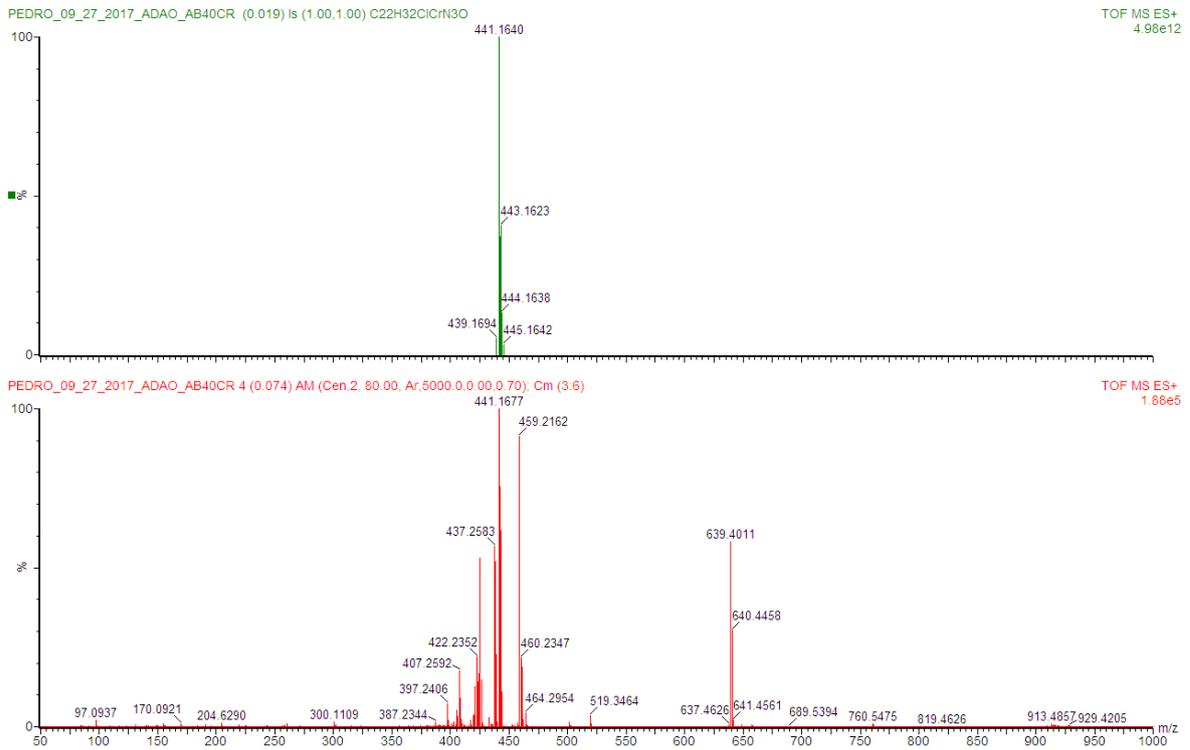


Apêndice 43: Espectro na região do infravermelho do complexo **Ni12**.

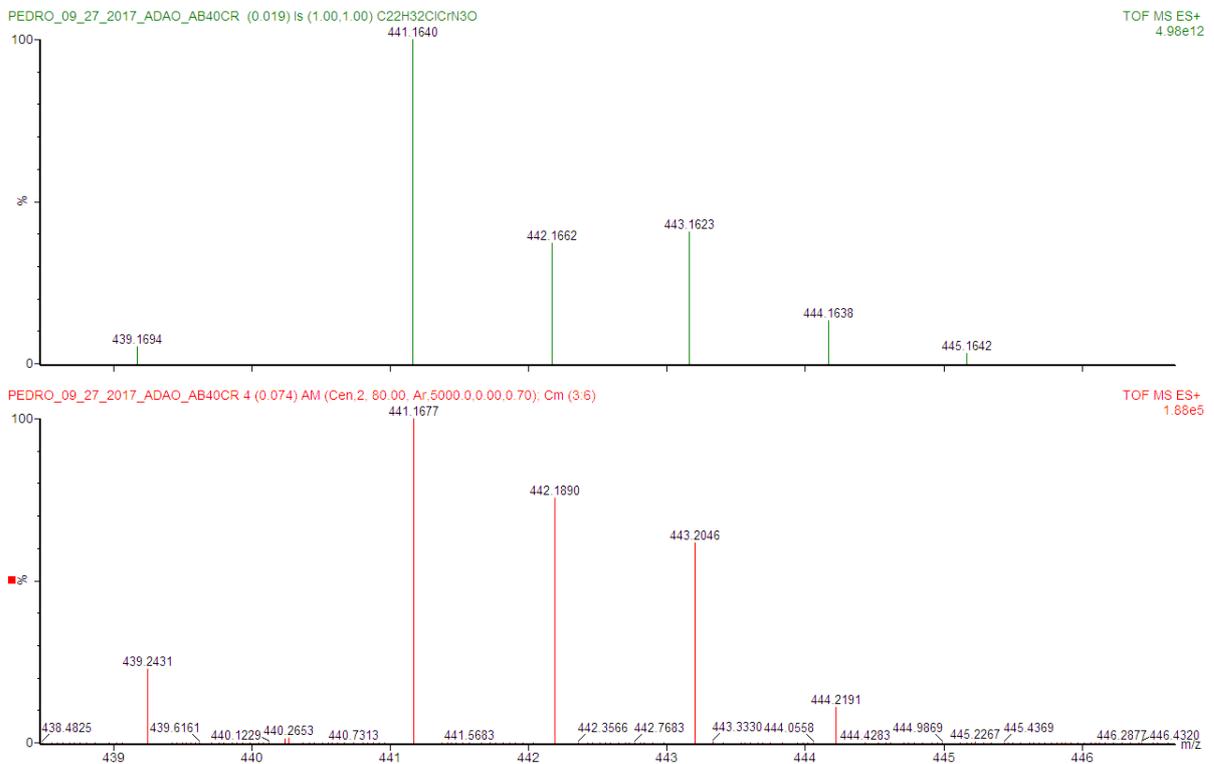
Tabela I. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas de **L1** e **Cr1**.

	L1	Cr1
Fórmula Molecular	C ₂₉ H ₃₉ N ₃ O	C ₃₅ H ₅₅ Cl ₂ CrN ₃ O _{3,50}
Massa molar (g)	445,63	696,72
Temperatura (K)	100(2)	296(2)
Radiação; λ (Å)	Mo K α ; 0,71073	Mo K α ; 0,71073
Sistema cristalino; grupo espacial	Monoclínico	Triclínico
Dimensões da cela unitária		
<i>a</i> (Å)	13,8186(7)	9,2655(6)
<i>b</i> (Å)	10,4742(5)	14,0155(9)
<i>c</i> (Å)	19,0072(8)	15,4842(10)
α (°)	90	72,746
β (°)	106,331(2)	82,588
γ (°)	90	85,606
Volume (Å ³)	2640,1(2)	1902,7(2)
Z; densidade calculada (g . cm ⁻³)	4; 1,121	2; 1,216
Coeficiente de abs. linear (mm ⁻¹)	0,068	0,478
<i>F</i> (000)	968	744
Tamanho do cristal (mm)	0,197 x 0,173 x 0,138	0,261 x 0,212 x 0,064
Região de varredura angular θ (°)	2,890 à 26,445	2.958 a 28.399°.
Região de varredura dos índices	-17 $\leq h \leq$ 17, -13 $\leq k \leq$ 13, -23 $\leq l \leq$ 23	-12 $\leq h \leq$ 12, -18 $\leq k \leq$ 18, -20 $\leq l \leq$ 20
Núm. de refl. coletados	96310	86983
Num. de refl. Independentes	5423 [0,0446]	9467 [0,0595]
[R(int)]		
Integralidade da medida	99,9 %	99,8 %
Correção de absorção	-	Gaussiana
Transmissão mínima e máxima	0,11123 e 0,3567	0,7457 e 0,6807
Dados / restrições / parâmetros	5423 / 0 / 298	9467 / 0 / 442
Goodness-of-fit em <i>F</i> ²	1,028	1,026
Índices <i>R</i> finais [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0534 <i>wR</i> ₂ = 0,1464	<i>R</i> ₁ = 0,0532 <i>wR</i> ₂ = 0,1341
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	<i>R</i> ₁ = 0,0628 <i>wR</i> ₂ = 0,1557	<i>R</i> ₁ = 0,0815 <i>wR</i> ₂ = 0,1521
Densidade elet. residual (e Å ⁻³)	0,723 e -0,708	1,686 e -0,632

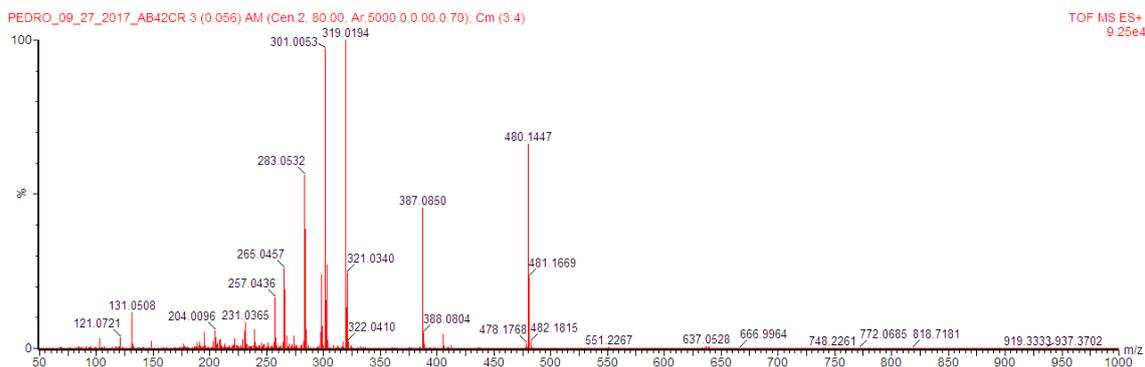
$$*R_1 = |F_o - F_c| / |F_o|; wR_2 = [w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (wF_o^2)]^{-1/2}$$



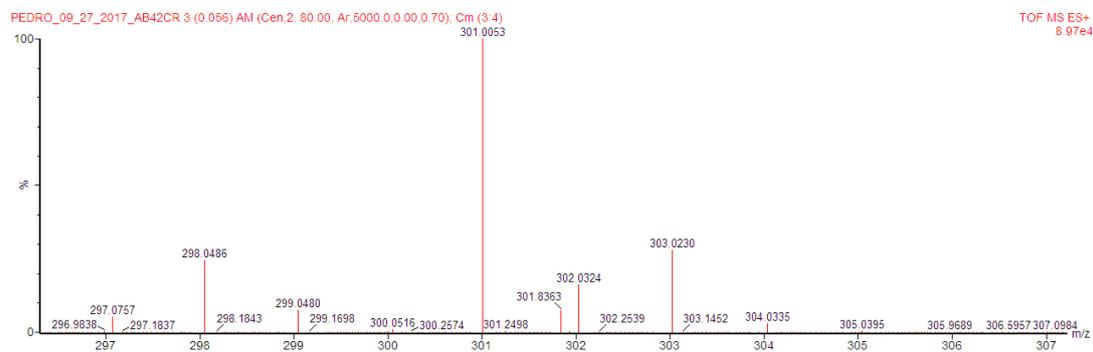
Apêndice 44: HRMS-ESI completo comparativo para o complexo Cr6.



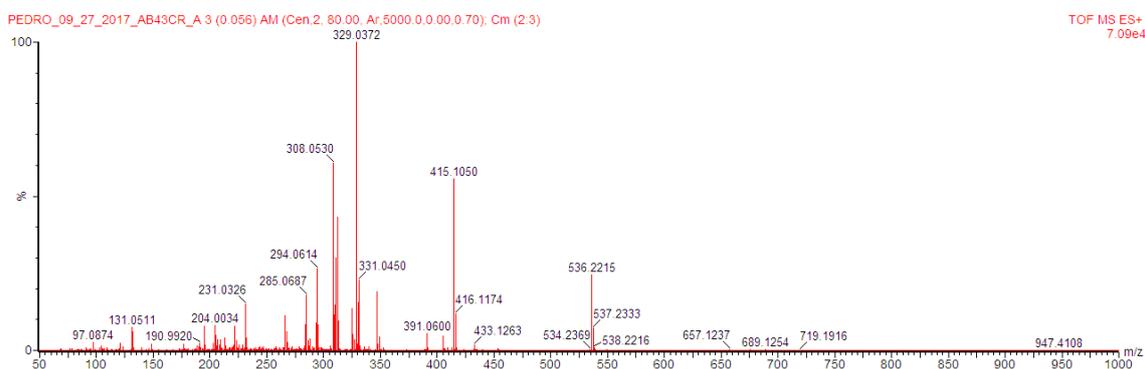
Apêndice 45: HRMS-ESI zoom comparativo para o complexo Cr6.



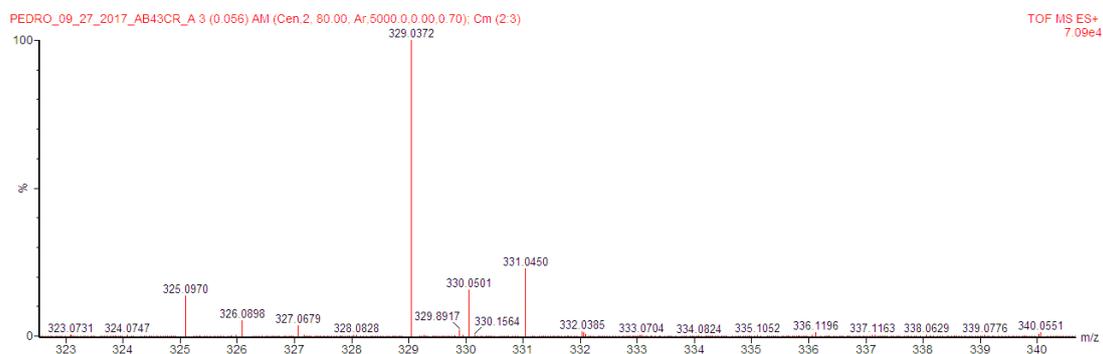
Apêndice 46: HRMS-ESI completo comparativo para o complexo Cr7.



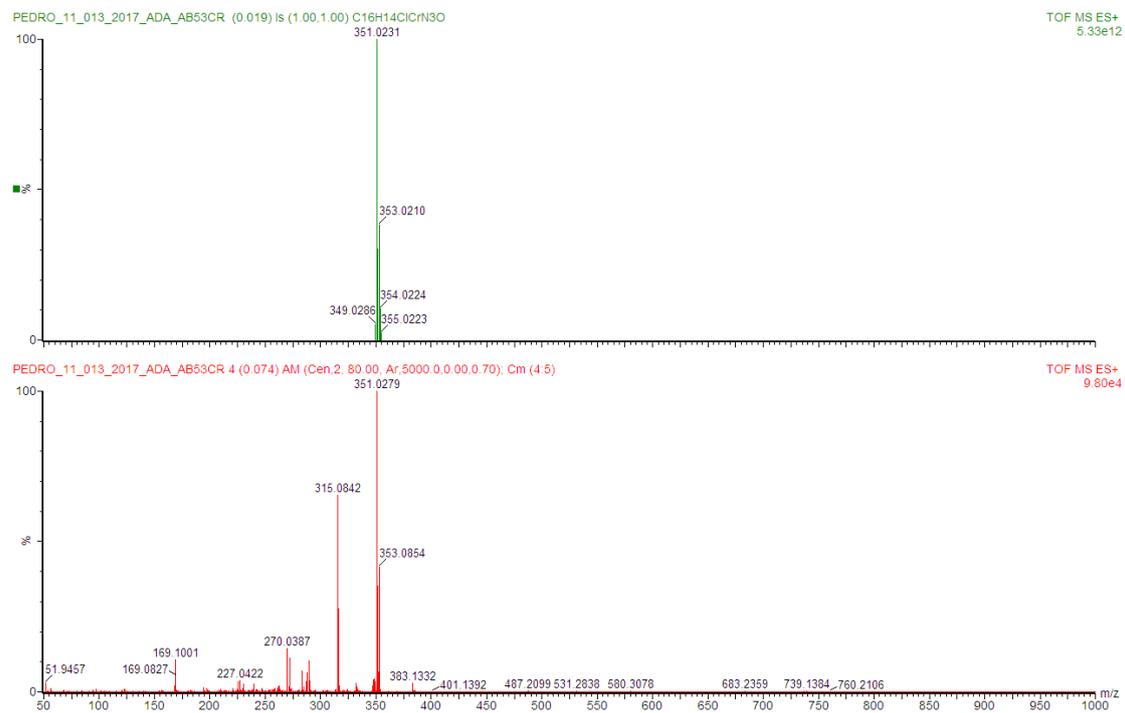
Apêndice 47: HRMS-ESI zoom comparativo para o complexo Cr7.



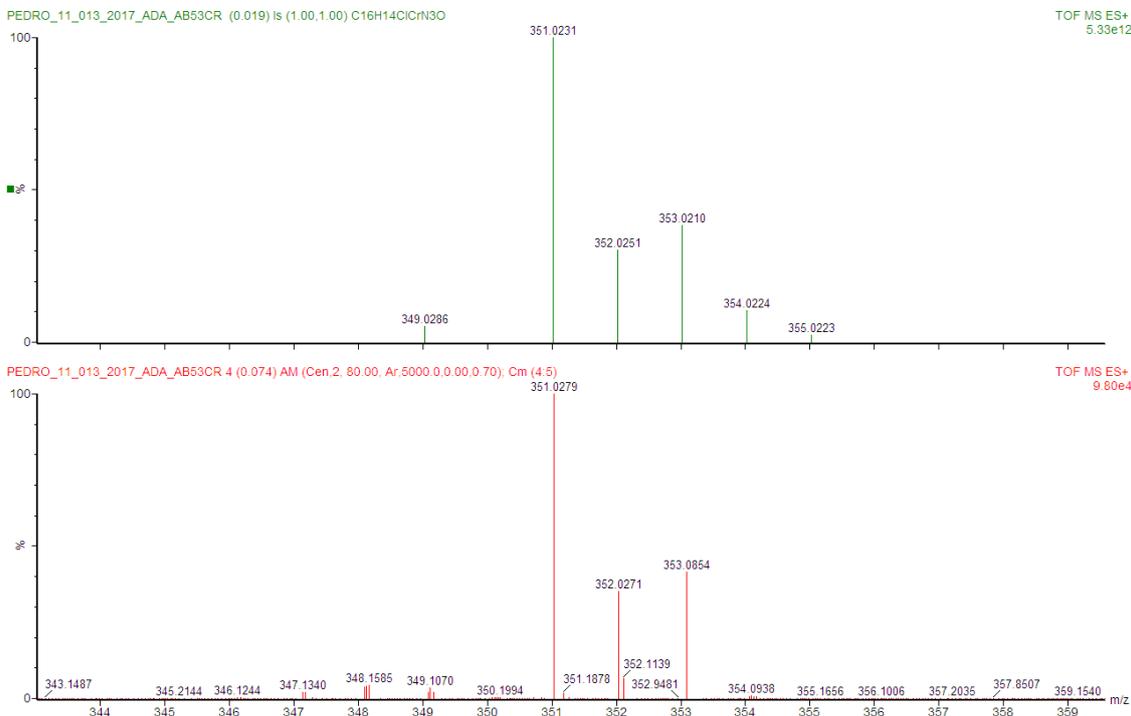
Apêndice 48: HRMS-ESI completo comparativo para o complexo Cr8.



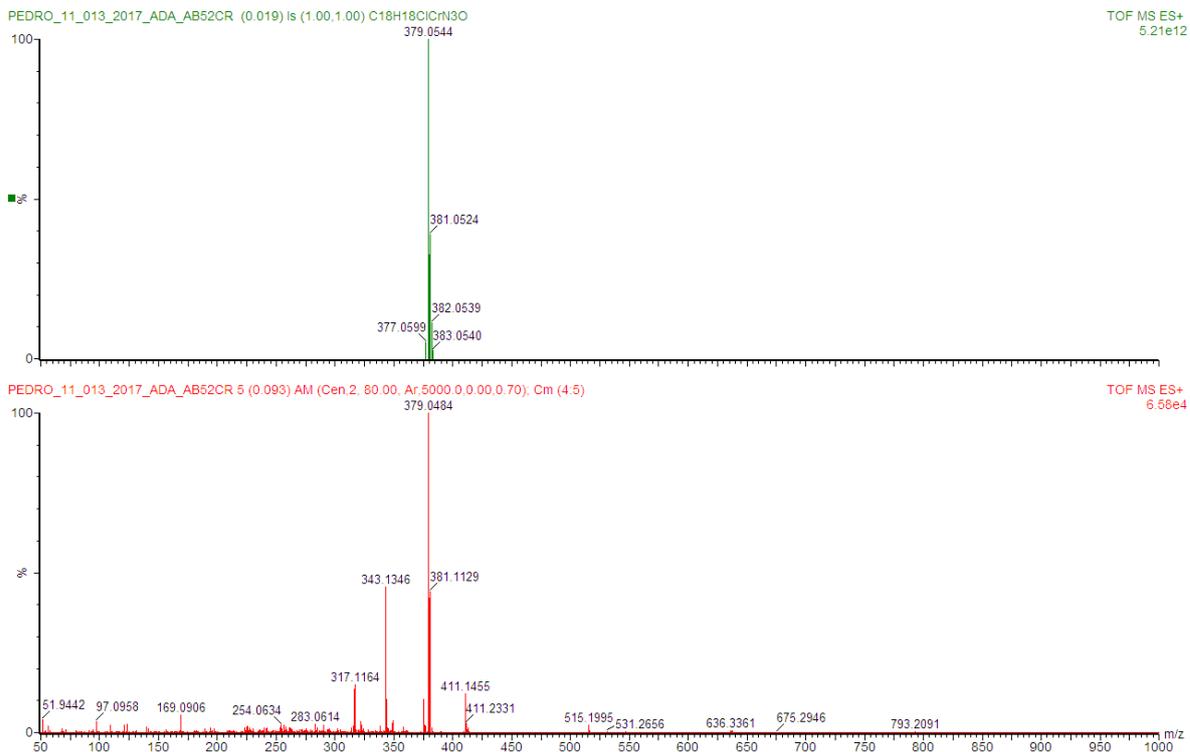
Apêndice 49: HRMS-ESI zoom comparativo para o complexo Cr8.



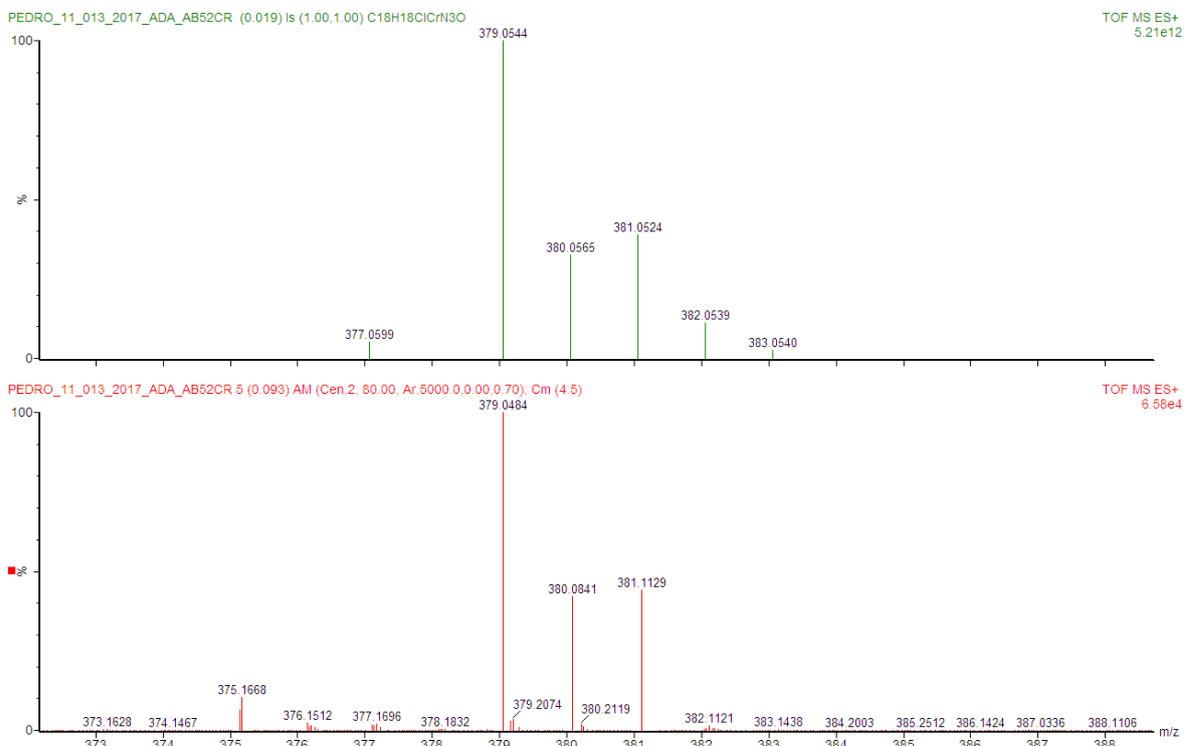
Apêndice 49: HRMS-ESI completo comparativo para o complexo Cr9.



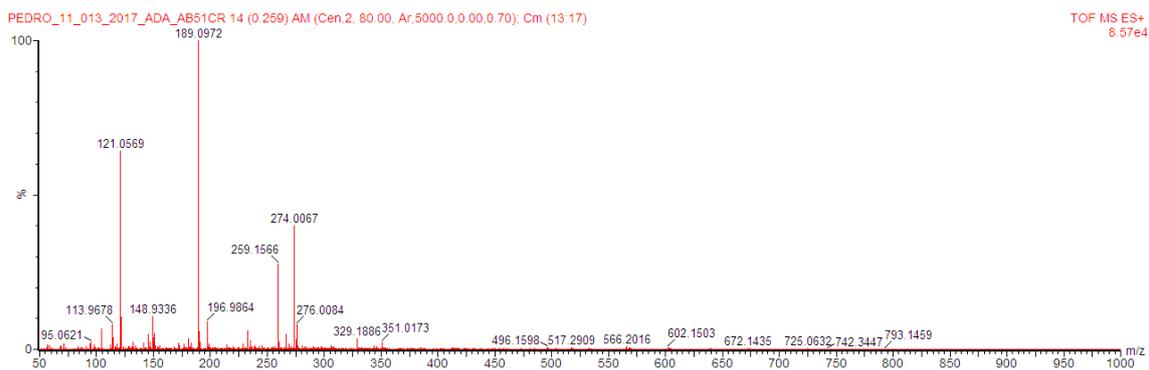
Apêndice 50: HRMS-ESI zoom comparativo para o complexo Cr9.



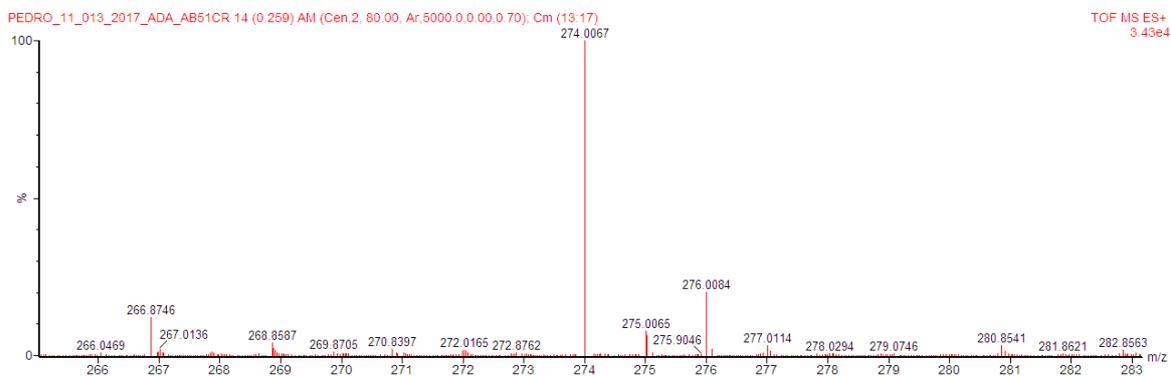
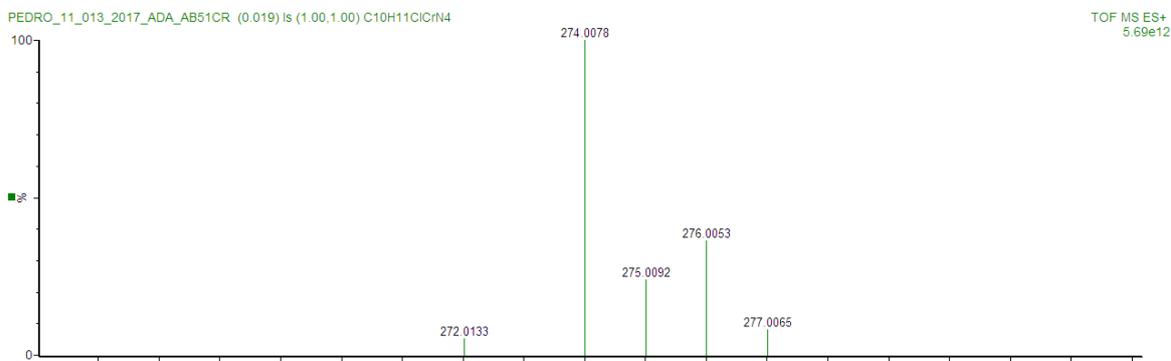
Apêndice 51: HRMS-ESI completo comparativo para o complexo Cr10.



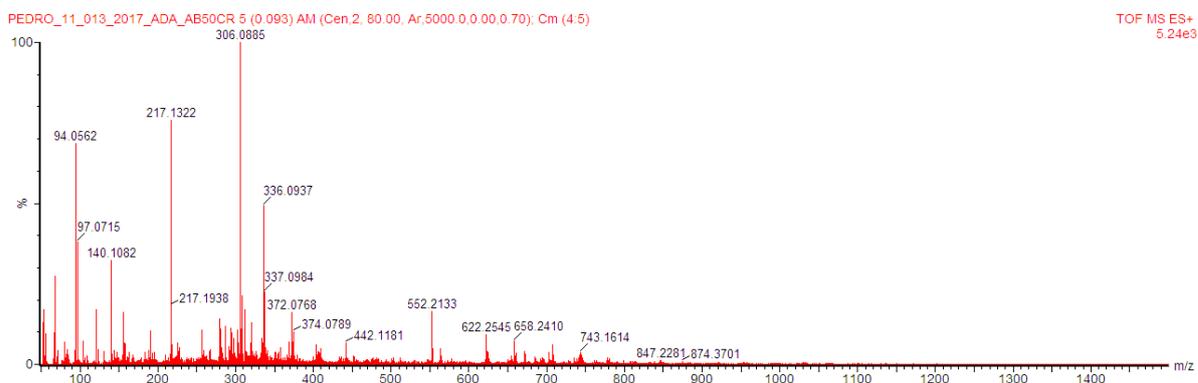
Apêndice 52: HRMS-ESI zoom comparativo para o complexo Cr10.



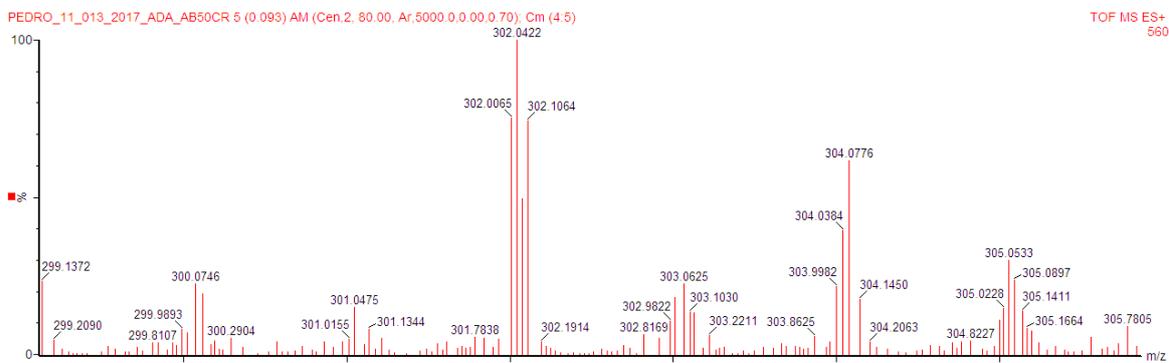
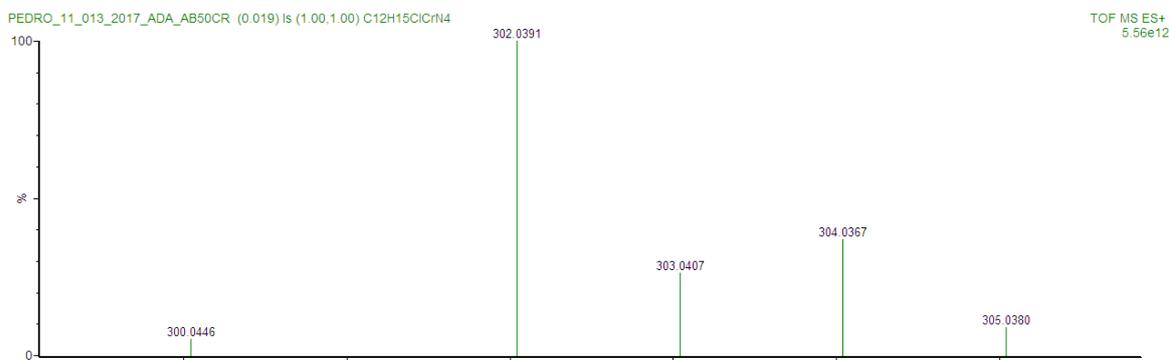
Apêndice 53: HRMS-ESI completo comparativo para o complexo Cr11.



Apêndice 54: HRMS-ESI zoom comparativo para o complexo Cr11.



Apêndice 55: HRMS-ESI completo comparativo para o complexo Cr12.



Apêndice 56: HRMS-ESI zoom comparativo para o complexo Cr12.

fosforico

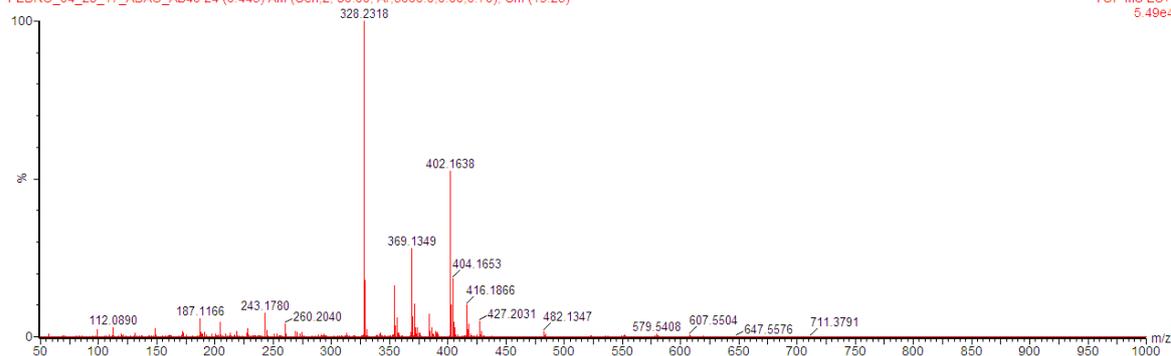
PEDRO_04_28_17_ADAO_AB40 (0.019) Is (1.00,1.00) C20H28N3NiO

TOF MS ES+
5.38e12



PEDRO_04_28_17_ADAO_AB40 24 (0.445) AM (Cen.2, 80.00, Ar.5000.0,0.00,0.70); Cm (19:25)

TOF MS ES+
5.49e4

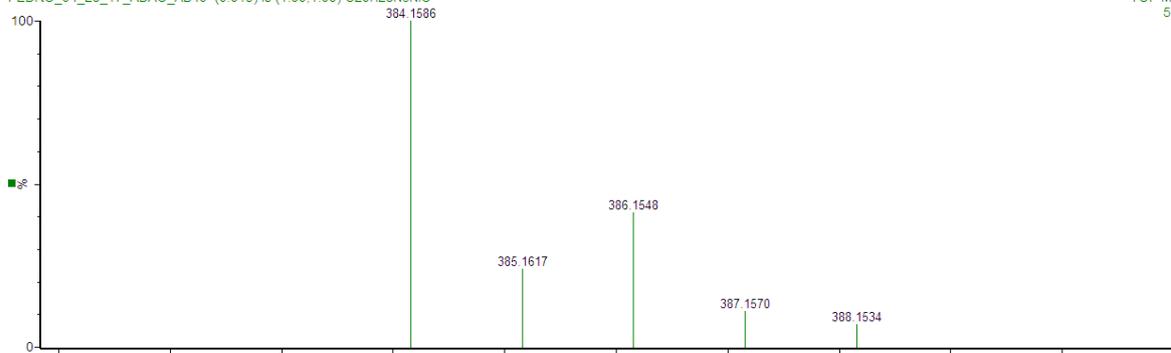


Apêndice 57: HRMS-ESI completo comparativo para o complexo Ni5.

fosforico

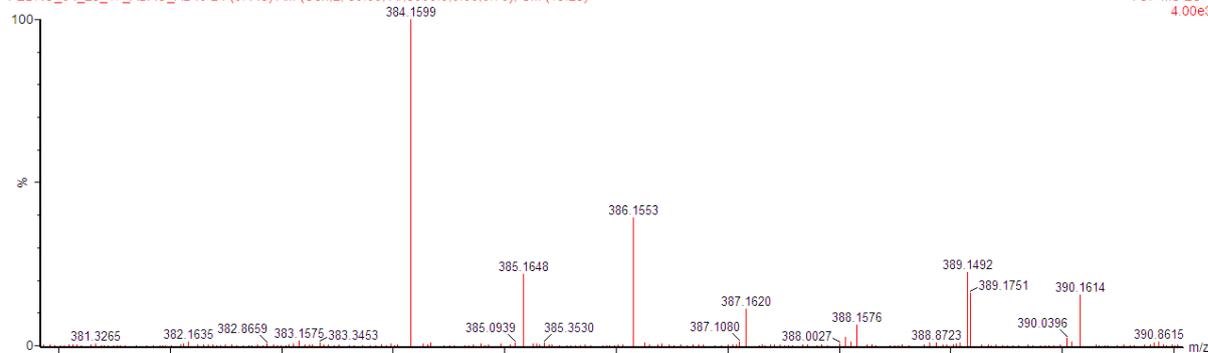
PEDRO_04_28_17_ADAO_AB40 (0.019) Is (1.00,1.00) C20H28N3NiO

TOF MS ES+
5.38e12

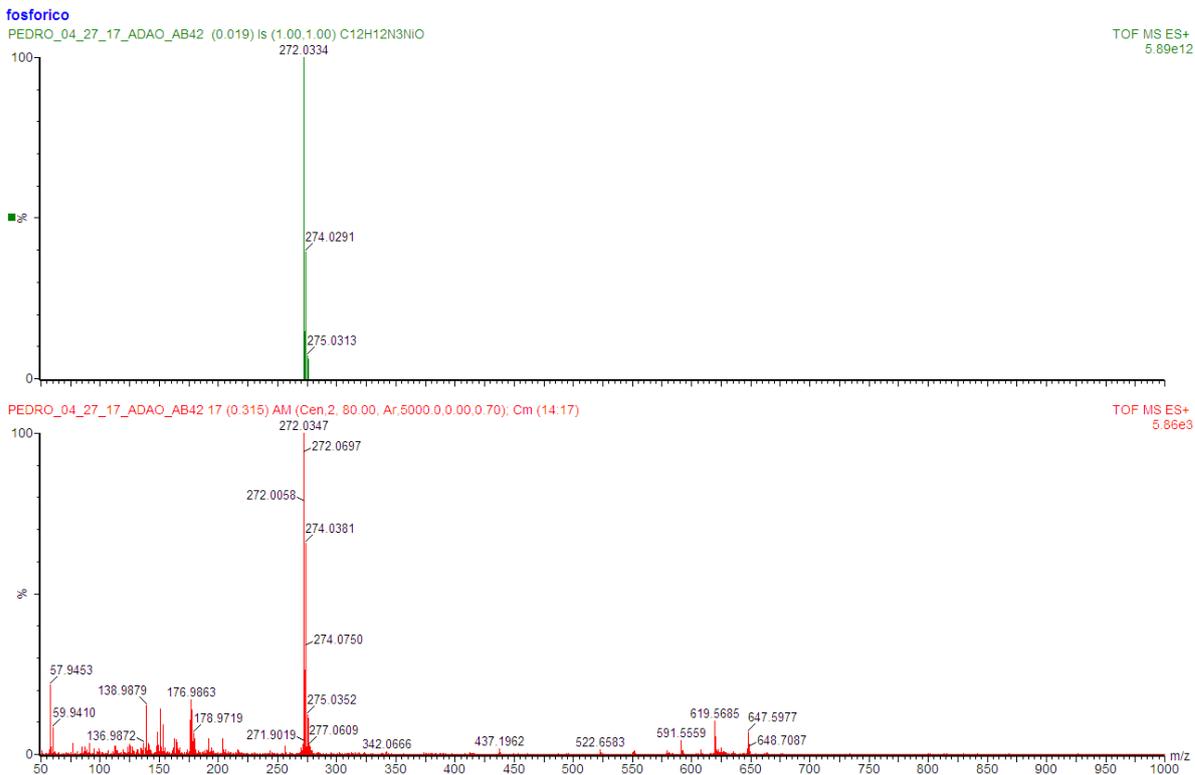


PEDRO_04_28_17_ADAO_AB40 24 (0.445) AM (Cen.2, 80.00, Ar.5000.0,0.00,0.70); Cm (19:25)

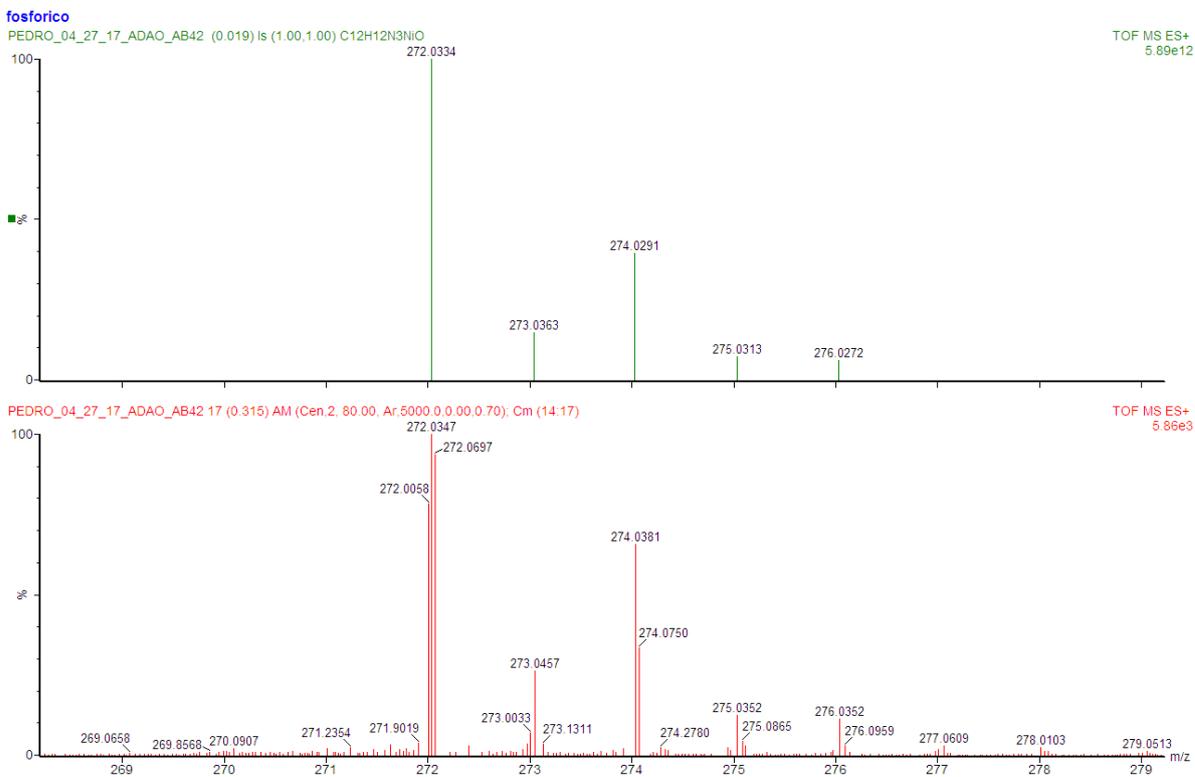
TOF MS ES+
4.00e3



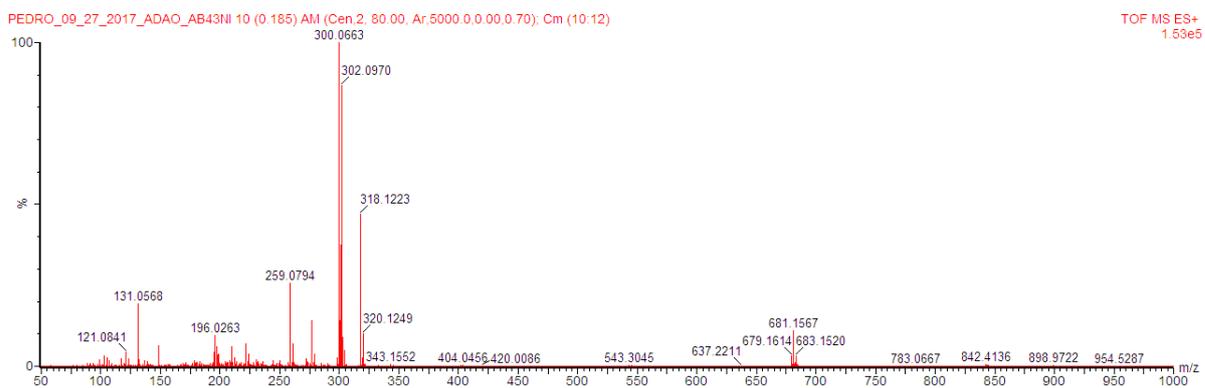
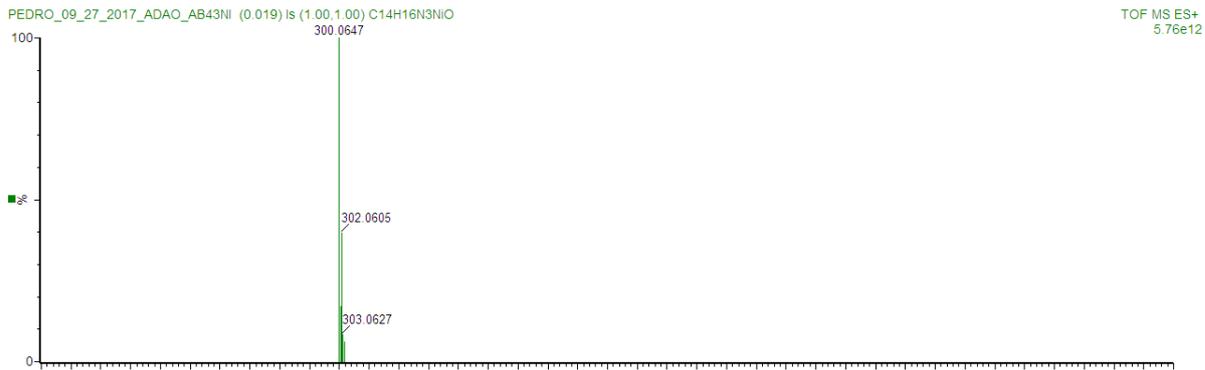
Apêndice 58: HRMS-ESI zoom comparativo para o complexo Ni5.



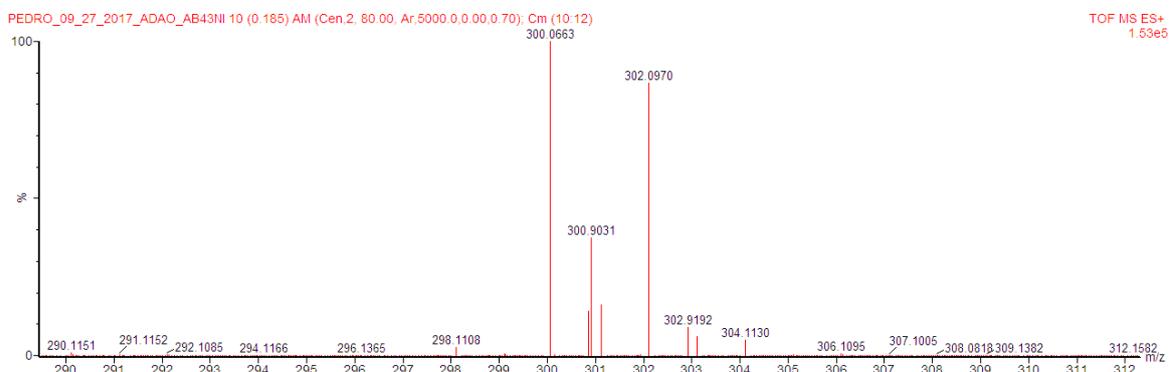
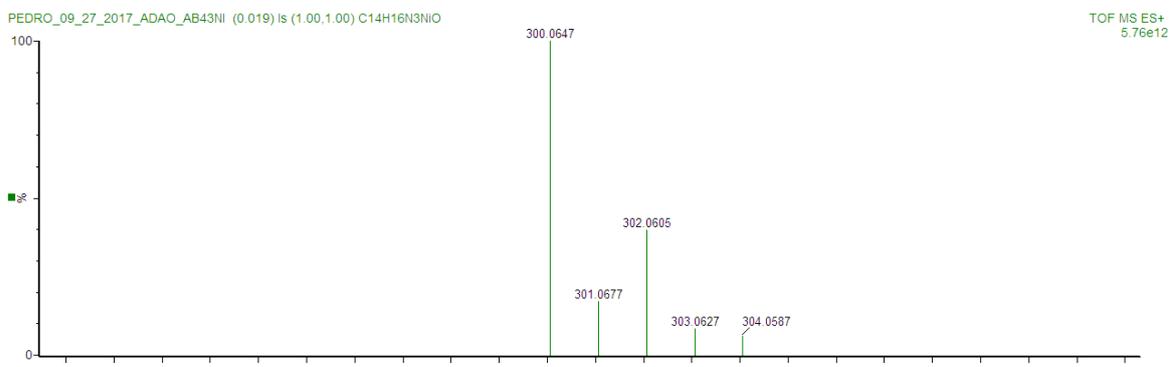
Apêndice 59: HRMS-ESI completo comparativo para o complexo Ni7.



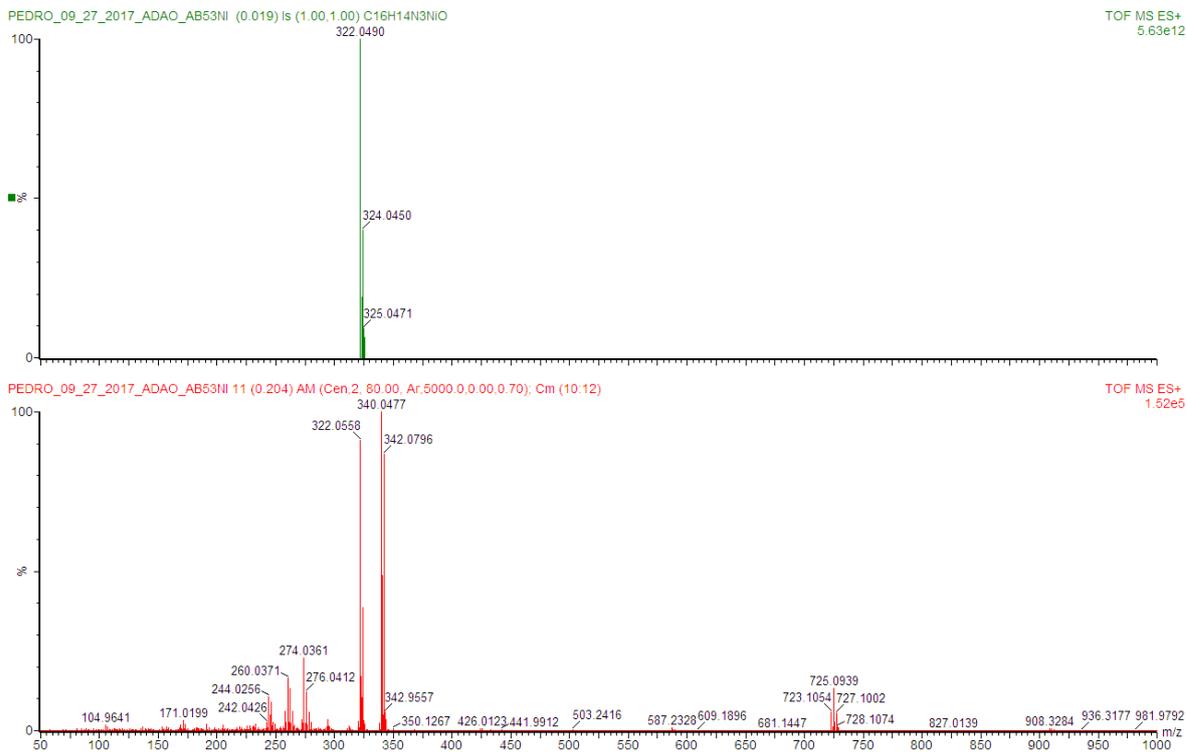
Apêndice 60: HRMS-ESI zoom comparativo para o complexo Ni7.



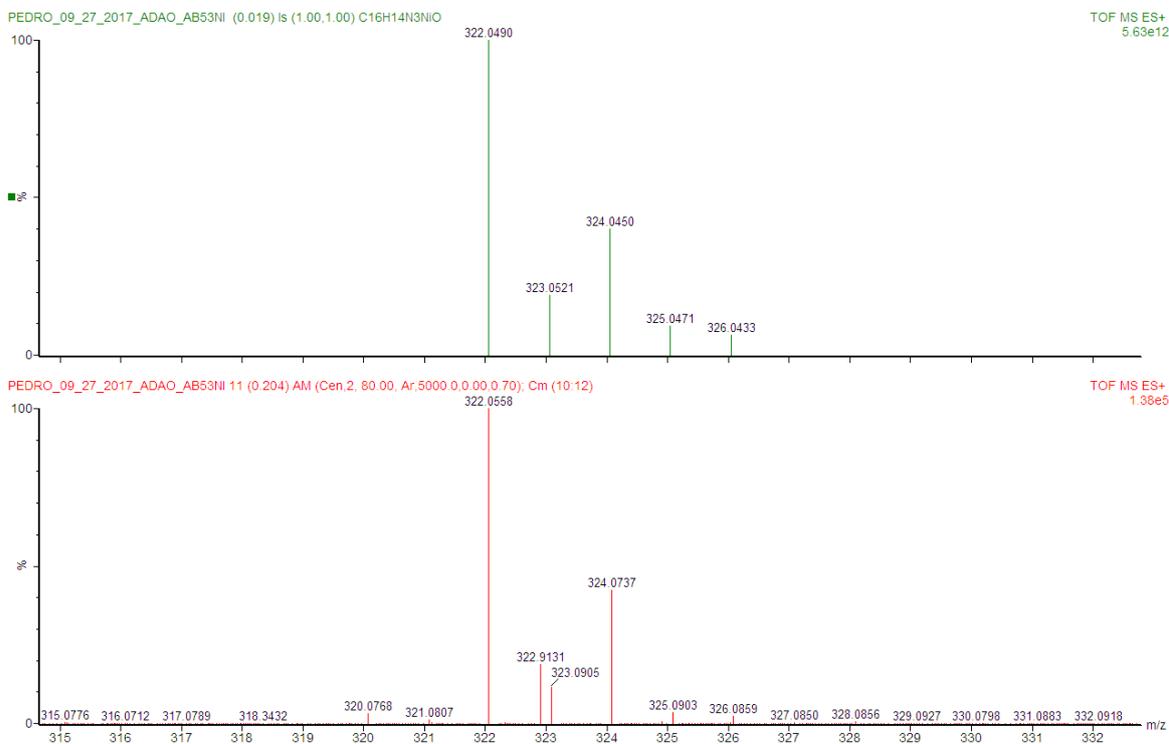
Apêndice 61: HRMS-ESI completo comparativo para o complexo Ni8.



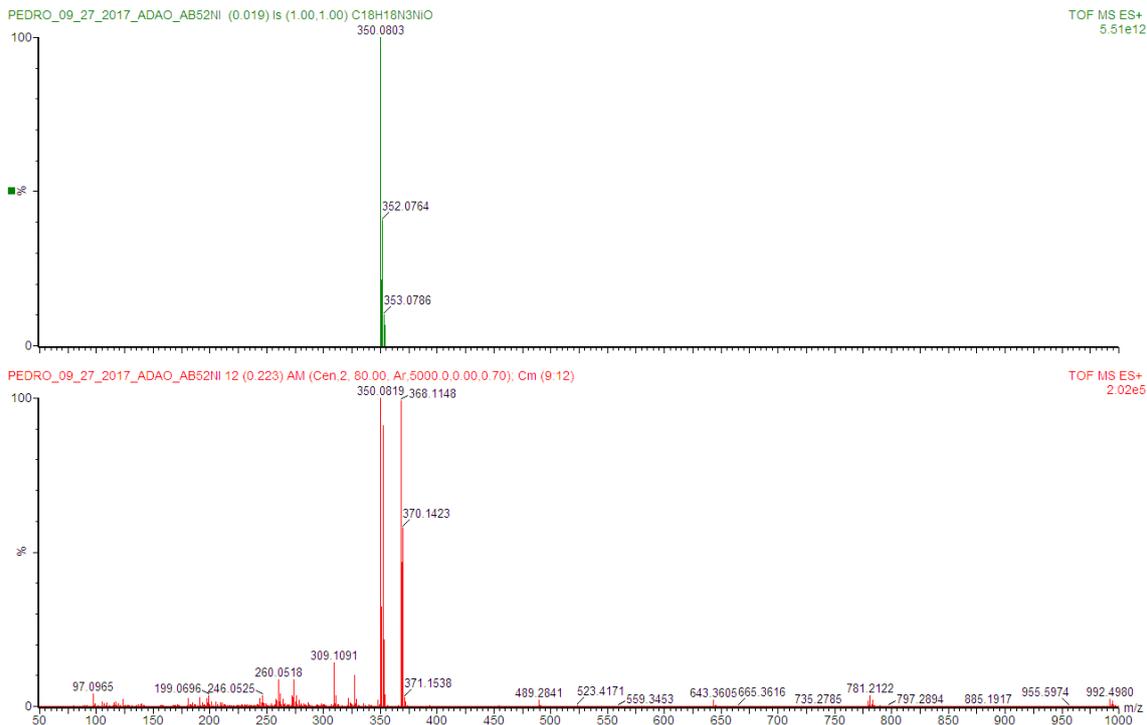
Apêndice 62: HRMS-ESI zoom comparativo para o complexo Ni8.



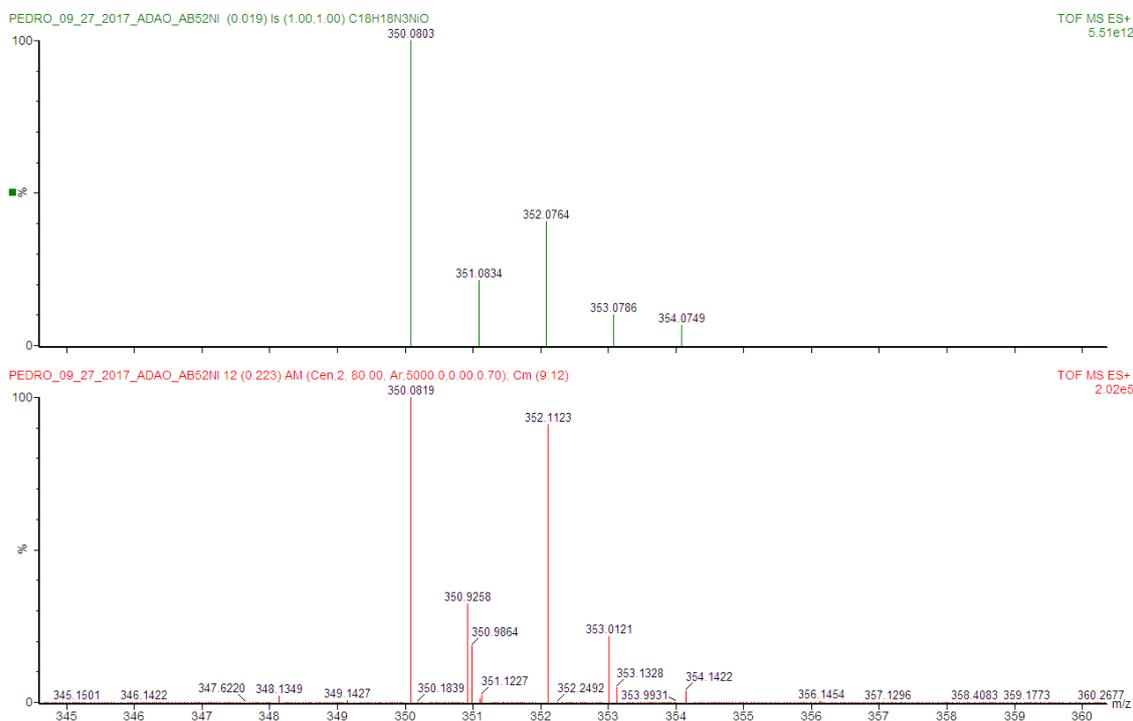
Apêndice 63: HRMS-ESI completo comparativo para o complexo Ni9.



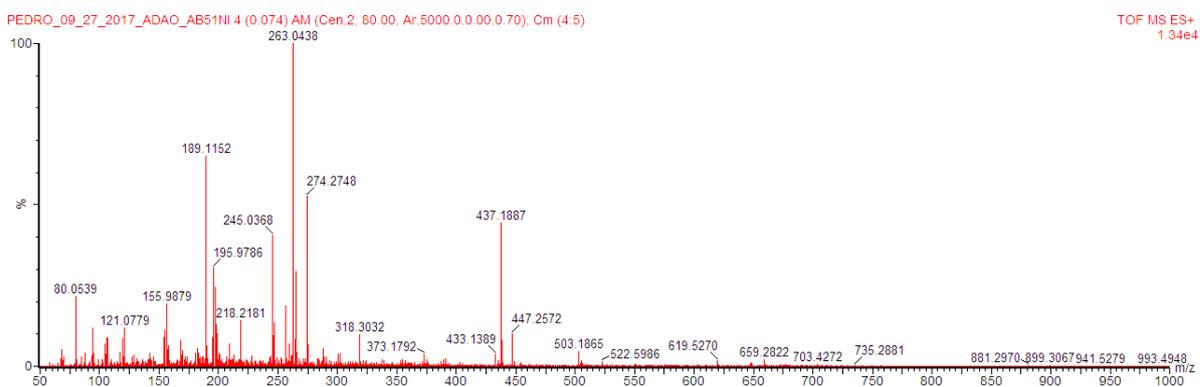
Apêndice 64: HRMS-ESI zoom comparativo para o complexo Ni9.



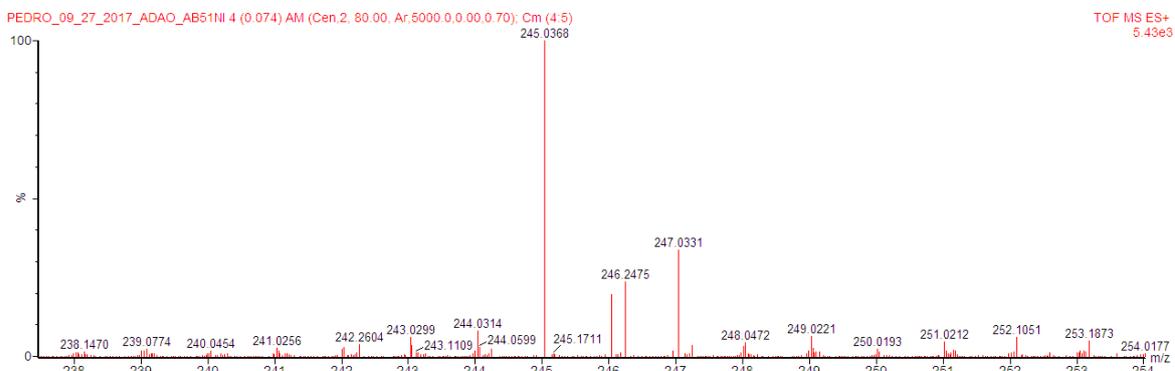
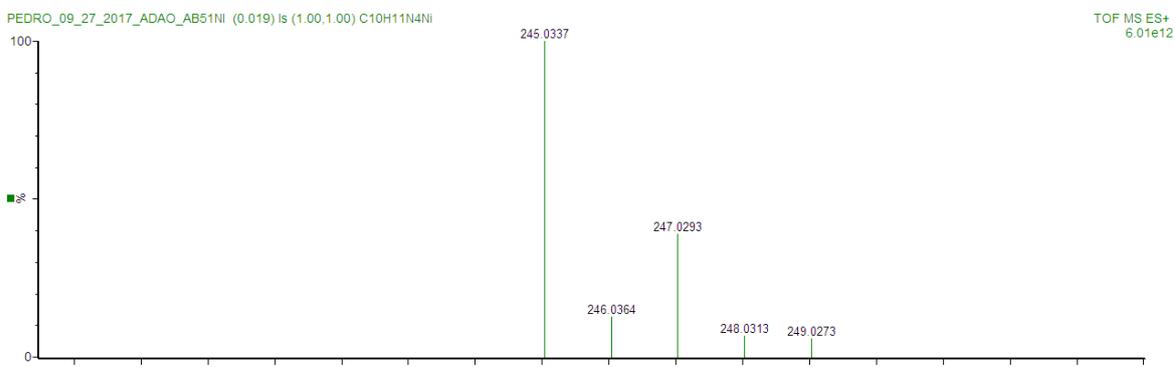
Apêndice 65: HRMS-ESI completo comparativo para o complexo Ni10.



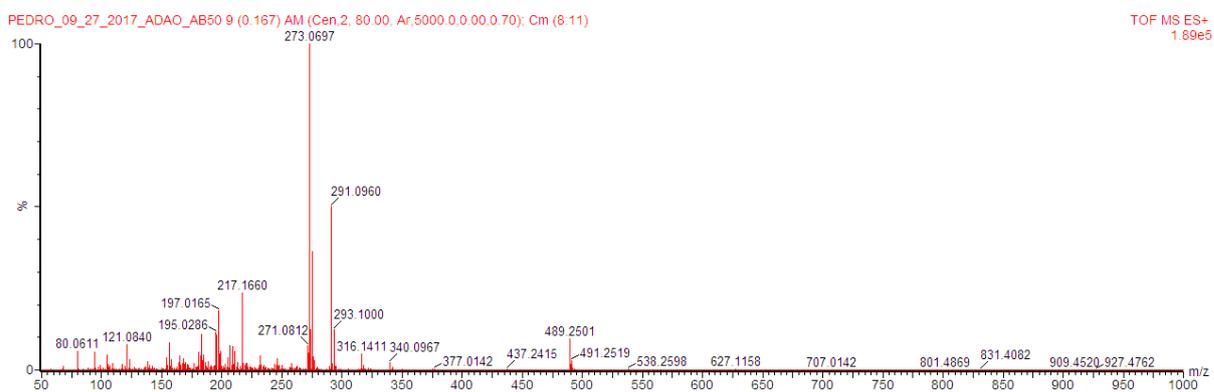
Apêndice 66: HRMS-ESI zoom comparativo para o complexo Ni10.



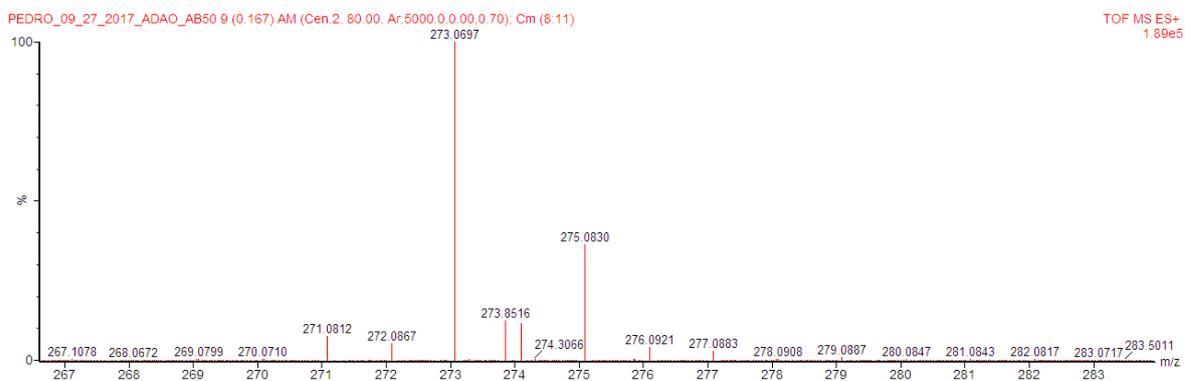
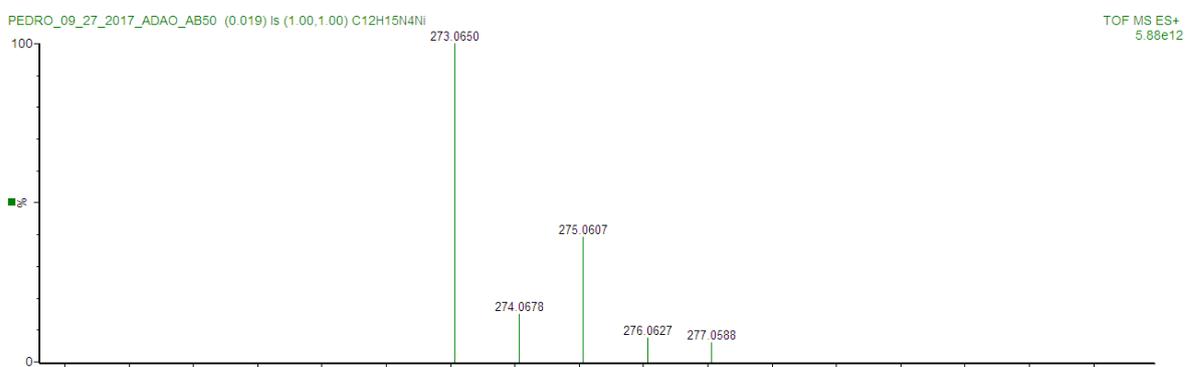
Apêndice 67: HRMS-ESI completo comparativo para o complexo Ni11.



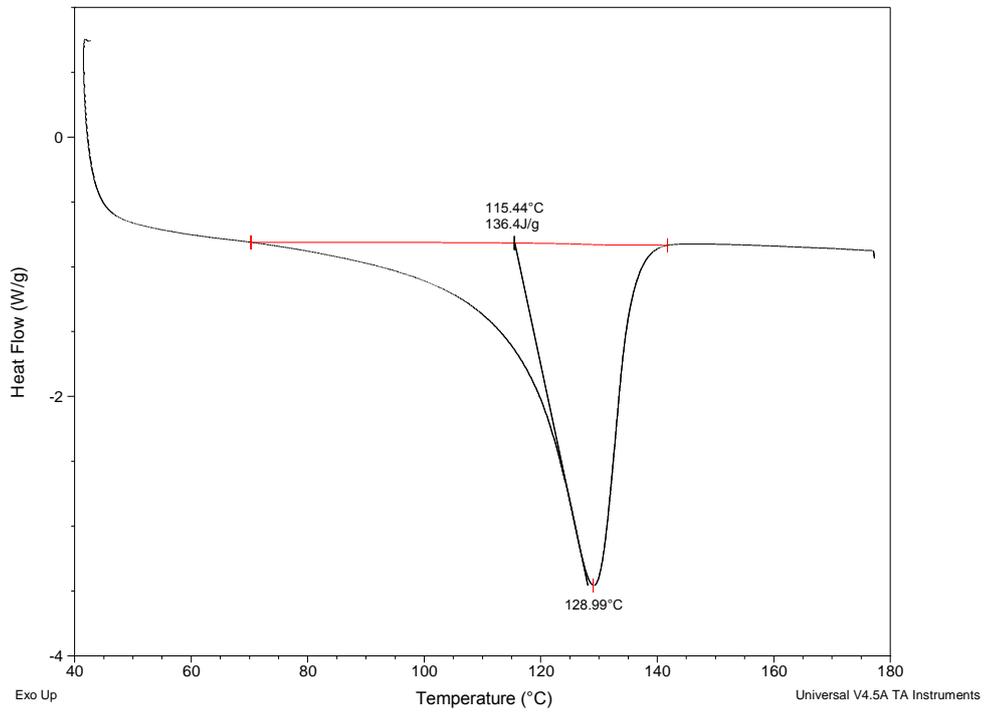
Apêndice 68: HRMS-ESI zoom comparativo para o complexo Ni11.



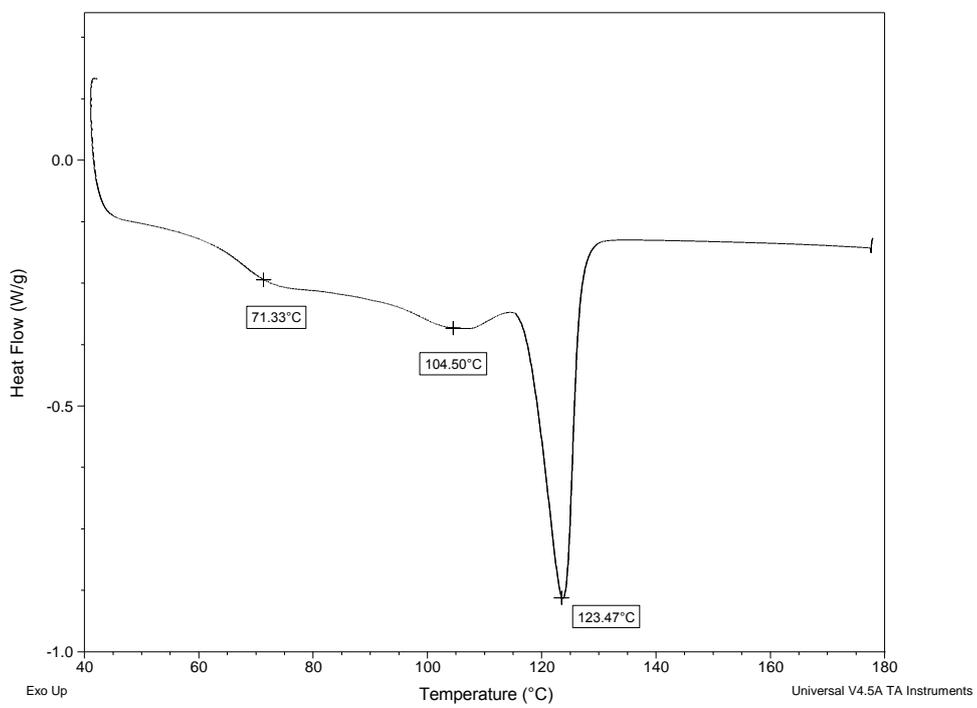
Apêndice 69: HRMS-ESI completo comparativo para o complexo Ni12.



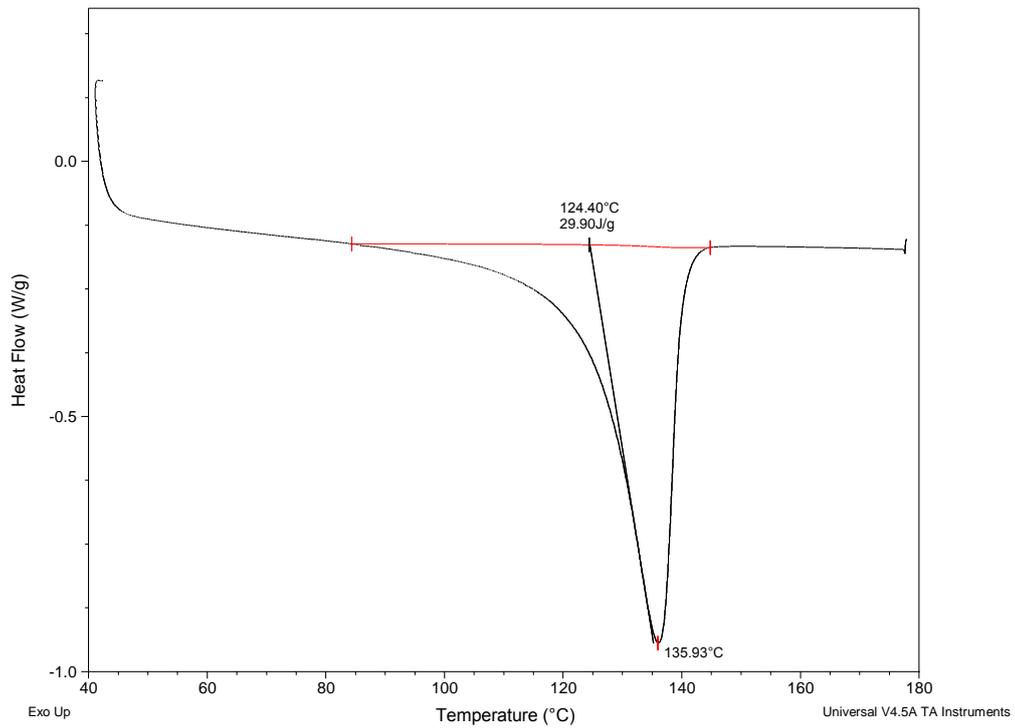
Apêndice 70: HRMS-ESI zoom comparativo para o complexo Ni12.



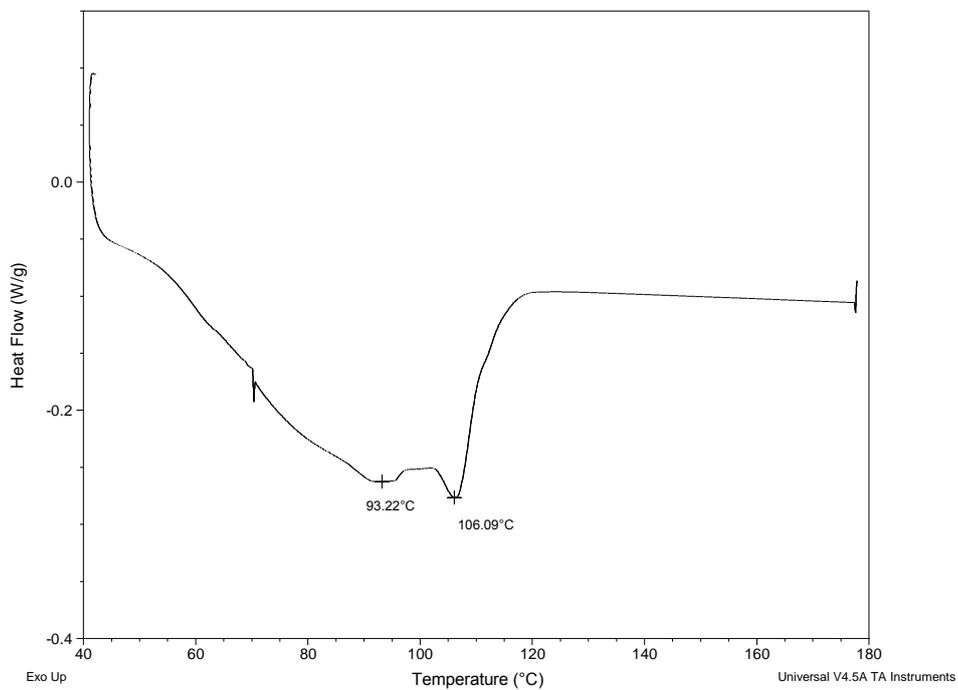
Apêndice 71: Curva de DSC para o polímero produzido pelo sistema **Cr1/MAO**.



Apêndice 72: Curva de DSC para o polímero produzido pelo sistema **Cr2/MAO**.



Apêndice 73: Curva de DSC para o polímero produzido pelo sistema **Cr3/MAO**.



Apêndice 74: Curva de DSC para o polímero produzido pelo sistema **Cr4/MAO**.
