

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

HALANA KRISTINE DA CAS

SÍNTESE DE PRECURSORES CATALÍTICOS DE Cr(III) CONTENDO LIGANTES
TRIDENTADOS FENOLATO-IMINA-PIRAZOL APLICADOS A OLIGOMERIZAÇÃO
SELETIVA DO ETILENO

Porto Alegre, 2015.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

HALANA KRISTINE DA CAS

SÍNTESE DE PRECURSORES CATALÍTICOS DE Cr(III) CONTENDO LIGANTES
TRIDENTADOS FENOLATO-IMINA-PIRAZOL APLICADOS A OLIGOMERIZAÇÃO
SELETIVA DO ETILENO

Trabalho de conclusão de curso
apresentado junto à atividade de ensino
“Projeto Tecnológico” do curso de
Química Industrial, como requisito parcial
para a obtenção do grau de Químico
Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Júnior

Porto Alegre, 2015.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Maria Helena e Jesus, pelo carinho, apoio, incentivo, paciência, caronas, conversas e tantas outras coisas que fizeram por mim. Vocês são as pessoas mais importantes da minha vida, amo vocês.

Ao meu irmão Douglas, porque vocês três juntos me fizeram ser quem eu sou.

Ao professor Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Júnior pela oportunidade de fazer parte de um grupo tão especial e pela orientação durante a iniciação científica, principalmente durante a elaboração deste projeto.

Ao Adão Bergamo pelos ensinamentos, conversas, amizade, carinho e principalmente paciência, saiba que te considero um dos meus anjos da guarda.

Aos demais colegas do laboratório LAMOCA 106 pela ajuda e risadas.

A todos aqueles que contribuíram com este trabalho, seja pelas dicas de apresentação, ajuda com paginação, busca de sinônimos ou a colocação de uma frase.

Agradeço a todos, principalmente pelo fato de ter conhecido vocês, obrigada.

RESUMO

Foram sintetizados dois novos precursores catalíticos de Cr(III) contendo ligantes tridentados (L) fenolato-imina-pirazol $[\text{CrCl}_2(\text{THF})\text{L}]$, os quais, quando associados com metilaluminoxano (MAO), se mostraram ativos na oligomerização do etileno, apresentando frequências de rotação (FR) entre 10.900 e 16.800 $(\text{mol C}_2\text{H}_4) \cdot (\text{mol Cr}^{-1}) \cdot \text{h}^{-1}$. Todos os complexos apresentaram seletividade superior a 80% para a porção α nas frações $\text{C}_4 - \text{C}_{10}$, mas sem apresentar alta seletividade para uma fração específica de carbonos. Os complexos que continham o grupo mesitila na posição 3 do anel pirazol produziram uma maior quantidade de oligômeros mais pesados (C_{12+}) e de polímero, sugerindo que o desempenho catalítico está intimamente ligado com a estrutura do ligante empregado. Estudos de otimização das condições reacionais (razão molar $[\text{Al}]/[\text{Cr}]$, temperatura, tempo de reação e co-catalisador) foram aplicados ao complexo **Cr1D**. As condições ótimas determinadas para sua aplicação foram: razão molar $[\text{Al}]/[\text{Cr}]$ de 1000, temperatura de 80°C e tempo reacional de 15 minutos, utilizando MAO como co-catalisador. Nestas condições foi obtida uma FR de 71.500 $(\text{mol C}_2\text{H}_4) \cdot (\text{mol Cr}^{-1}) \cdot \text{h}^{-1}$ e 5,00 g de oligômeros, sendo aproximadamente 1,82 g de C_6 e C_8 , com seletividade superior a 95% para a porção α .

Palavras-chave: oligomerização do etileno, ligantes tridentados fenolato-imina-pirazol, complexos de Cr(III).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação simplificada do Processo SHOP	13
Figura 2 – Representação simplificada do Processo Alfabutol.....	14
Figura 3 – Complexos de cromo estudados por Zhang e colaboradores	15
Figura 4 – Foto Reator Parr 4843 utilizado nas reações de oligomerização do etileno..	28
Figura 5 – Foto Cromatógrafo Agilent 7890A.....	28
Figura 6 – RMN ¹ H do pré-ligante L1	30
Figura 7 – RMN ¹ H do pré-ligante L2	30
Figura 8 – Espectro de infravermelho do pré-ligante L1	31
Figura 9 – Espectro de infravermelho do pré-ligante L2	31
Figura 10 – Estrutura molecular no estado sólido do pré-ligante L1	32
Figura 11 – Espectro de infravermelho do complexo Cr1D	34

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 – Síntese do 3-mesitila-pirazol	19
Esquema 2 – Síntese das aminas	21
Esquema 3 – Síntese do pré-ligante L1	22
Esquema 4 – Síntese do pré-ligante L2	23
Esquema 5 – Síntese do complexo de cromo Cr1 através da rota “A”	24
Esquema 6 – Síntese do complexo de cromo Cr1 através da rota “B” (Cr1D).....	25
Esquema 7 – Síntese do complexo de cromo Cr2 através da rota “A”	26
Esquema 8 – Síntese do complexo de cromo Cr2 através da rota “B” (Cr2D).....	26
Esquema 9 – Síntese dos pré-ligantes L1 e L2	29
Esquema 10 – Síntese dos complexos de Cr(III) através das rotas “A” e “B”	33

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Seletividade para as frações C ₄ – C ₁₂₊ de acordo com o precursor catalítico empregado na oligomerização do etileno sob condições padrão.....	37
Gráfico 2 – Variação da frequência de rotação de acordo com a razão mola [Al]/[Cr] empregada	39
Gráfico 3 – Variação da frequência de rotação de acordo com a temperatura empregada.....	41
Gráfico 4 – Variação da frequência de rotação de acordo com o tempo reacional empregado	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Oligomerização do etileno com os complexos Cr1 , Cr2 , Cr1D e Cr2D	35
Tabela 2 – Oligomerização do etileno com o complexo Cr1D	38
Tabela 3 – Quantidade e custo dos solventes e reagentes empregados na síntese do composto 3-mesitila-pirazol.....	43
Tabela 4 – Quantidade e custo dos solventes e reagentes empregados na síntese das aminas.....	44
Tabela 5 – Quantidade e custo dos solventes e reagentes empregados na síntese do pré-ligante L1	44
Tabela 6 – Quantidade e custo dos solventes e reagentes empregados na síntese do pré-ligante L2	44
Tabela 7 – Quantidade e custo dos solventes e reagentes empregados na síntese do complexo de Cr(III) contendo o pré-ligante L1, através da rota “A” (Cr1).....	45
Tabela 8 – Quantidade e custo dos solventes e reagentes empregados na síntese do complexo de Cr(III) contendo o pré-ligante L1, através da rota “B” (Cr1D).....	45
Tabela 9 – Quantidade e custo dos solventes e reagentes empregados na síntese do complexo de Cr(III) contendo o pré-ligante L2, através da rota “A” (Cr2).....	45
Tabela 10 – Quantidade e custo dos solventes e reagentes empregados na síntese do complexo de Cr(III) contendo o pré-ligante L2, através da rota “B” (Cr2D).....	46

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIEF – Associação Brasileira da Indústria de Embalagens Flexíveis.

[Al]/[Cr] – Razão molar entre os átomos de alumínio, provenientes do co-catalisador alquil-alumínio, e os átomos de cromo provenientes do precursor catalítico.

CG – Cromatografia Gasosa.

CG–FID – Cromatógrafo a Gás com Detector por Ionização de Chama.

C_n – Família de hidrocarbonetos com n números de carbono.

DEAC – Cloreto de dietilalumínio.

EASC - Sesquicloreto de etilalumínio.

FR – Frequência de rotação.

MAO – Metilaluminoxano.

MMAO – Metilaluminoxano modificado.

PELBD – Polietileno Linear de Baixa Densidade.

SHOP – Shell Higher Olefins Process.

TEA – Trietilalumínio.

THF – Tetrahydrofurano.

TMA – Trimetilalumínio.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	ESTADO DA ARTE	12
2.1	PROCESSOS CATALÍTICOS INDUSTRIAIS UTILIZADOS NA OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO	12
2.1.1	Processo SHOP (Shell Higher Olfins Process).....	12
2.1.2	Processo Sasol.....	13
2.1.3	Processo Alfabutol.....	14
2.2.4	Processo Chevron-Phillips	14
2.2	COMPLEXOS DE CROMO CONTENDO LIGANTES TRIDENTADOS DO TIPO N,N,O	15
3	SITUAÇÃO ATUAL	16
4	OBJETIVOS	17
4.1	OBJETIVO GERAL.....	17
4.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
5	PROPOSTA TECNOLÓGICA	18
6	METODOLOGIA	19
6.1	PROCEDIMENTOS GERAIS	19
6.2	SÍNTESE DOS LIGANTES.....	19
6.2.1	Síntese do 3-mesitila-pirazol.....	19
6.2.2	Síntese das aminas.....	21
6.2.3	Síntese do pré-ligante L1	22
6.2.4	Síntese do pré-ligante L2	23
6.3	SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE CROMO	24
6.3.1	Síntese do complexo de cromo Cr1	24
6.3.2	Síntese do complexo de cromo Cr2	26
6.4	REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO	27

6.5	ANÁLISE DOS OLIGÔMEROS	28
7	RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
7.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS PRÉ-LIGANTES FENOLATO-IMINA-PIRAZOL.....	29
7.2	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DE CROMO.....	32
7.3	REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO.....	34
7.3.1	Influência da razão molar [Al]/[Cr e tipo de co-catalisador	39
7.3.1	Influência da temperatura.....	40
7.3.1	Influência do tempo de reação	41
8	CUSTOS	43
9	CONCLUSÕES	47
	REFERÊNCIAS.....	48
	APÊNDICE A – RMN ¹H e ¹³C da amina majoritária	
	(2-(3-mesitila-1H-1-pirazolil)etanamina	51
	APÊNDICE B – RMN ¹H e ¹³C da amina minoritária	
	(2-(5-mesitila-1H-1-pirazolil)etanamina	52
	APÊNDICE C – Cromatograma típico referente a análise dos compostos obtidos na oligomerização do etileno.....	53
	APÊNDICE D – RMN ¹³C dos pré-ligantes L1 e L2, respectivamente	54
	APÊNDICE E – Tabela com os dados cristalográficos do pré-ligante L1	55
	APÊNDICE F – Tabela com os solvente e reagentes empregados na síntese dos compostos estudados neste trabalho e seus respectivos custos	56

1. INTRODUÇÃO

As α -olefinas lineares são produtos de grande interesse para a indústria petroquímica, pois são utilizadas como intermediários de reação na obtenção de uma vasta gama de produtos, entre eles polietileno linear de baixa densidade (PELBD) (C_4 - C_{10}), plastificantes (C_6 – C_{10}), lubrificantes (C_8 – C_{10}), aditivos de óleo lubrificante (C_{12} – C_{18}) e surfactantes (C_{12} – C_{20}).^{1,2,3} Entre as α -olefinas lineares, 1-hexeno e 1-octeno são especialmente atraentes, pois tem sido utilizados amplamente como co-mônômeros na produção de copolímeros com boa resistência a ruptura e outras propriedades desejáveis.⁴

Atualmente a principal fonte industrial de obtenção de α -olefinas é através da oligomerização catalítica do etileno, a qual se resume na adição sequencial de unidades monoméricas até se atingir o número desejado das mesmas na cadeia. No entanto, a maioria dos processos catalíticos empregados pela indústria produzem essas α -olefinas de modo não seletivo, tornando necessárias diversas etapas de separação e reformulação para que se obtenha as frações desejadas, o que eleva consideravelmente os custos de produção.⁵ A obtenção de catalisadores capazes de produzir seletivamente α -olefinas torna-se, portanto, altamente desejada.

Nos últimos anos, diversos estudos envolvendo complexos contendo metais de transição aplicados a oligomerização seletiva do etileno foram reportados na literatura.^{6,7,8} Ao passo que certos complexos usam centros metálicos de titânio⁹ ou tântalo,¹⁰ os sistemas que se sobressaem perante os demais são baseados em cromo.^{11,12} Dentre os precursores catalíticos de cromo já estudados, destacam-se os que utilizam ligantes tridentados contendo diferentes combinações de átomos doadores, tais como $[N,N,N]$,^{13,14} $[N,S,N]$,¹⁵ $[N,N,O]$,¹⁶ $[C,N,C]$,¹⁷ e $[N,O,N]$.¹⁸ Tais estudos indicam que a atividade e a seletividade do catalisador estão diretamente relacionadas com a estrutura e a configuração do ligante empregado.

2. ESTADO DA ARTE

Este trabalho aborda estudos relacionados à síntese, caracterização e emprego de complexos de Cr(III) contendo ligantes tridentados do tipo N,N,O na oligomerização seletiva do etileno. Portanto, para facilitar a compreensão do mesmo, são apresentados inicialmente os processos de oligomerização catalítica do etileno empregados atualmente na indústria, bem como os estudos reportados na literatura sobre esta classe específica de complexos de cromo.

2.1 PROCESSOS CATALÍTICOS INDUSTRIAIS UTILIZADOS NA OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO

2.1.1 Processo SHOP (Shell Higher Olefins Process)

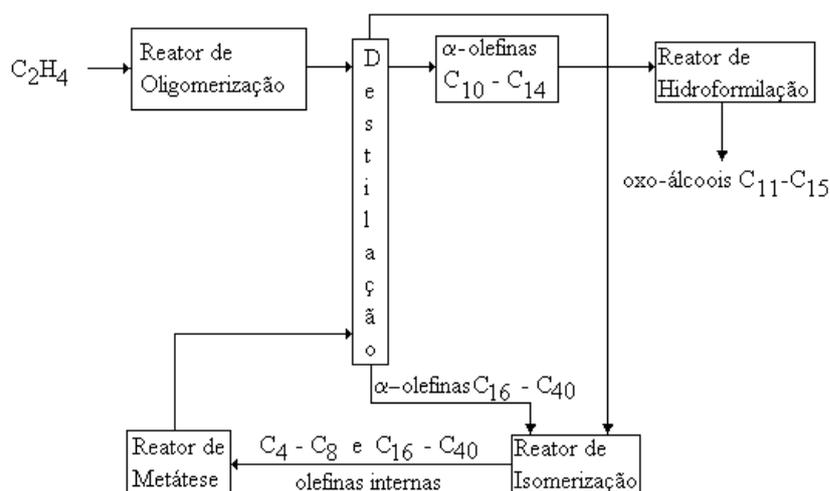
Este processo de oligomerização foi desenvolvido pela Shell em 1968 com o objetivo de produzir α -olefinas na faixa dos detergentes ($C_{10} - C_{14}$), as quais seriam utilizadas na fabricação de oxoálcoois. O Processo SHOP é constituído de quatro etapas: oligomerização do etileno, isomerização da dupla ligação, metátese e hidroformilação dos produtos formados.^{19,20}

O processo, no entanto, não é seletivo, obtendo produtos cujas cadeias podem ter de 4 a mais de 20 átomos de carbono, sendo necessárias etapas de separação e reformulação das olefinas obtidas.

Na primeira etapa (oligomerização do etileno) os produtos obtidos nas frações desejadas são usados diretamente na fabricação de oxoálcoois. Os produtos secundários, frações mais leves ($C_4 - C_8$) e mais pesadas ($C_{16} - C_{20+}$), são reintroduzidos no sistema sofrendo reações de isomerização e metátese, sendo transformados em olefinas internas, as quais são quebradas e rearranjadas para se obter as frações desejadas. Estas frações são então encaminhadas a um reator de hidroformilação, onde irão reagir com monóxido de carbono, gerando aldeídos que serão reduzidos a álcoois.

Um esquema simplificado do processo SHOP é apresentado a seguir.

Figura 1: Representação simplificada do Processo SHOP.



O processo SHOP utiliza sistema de catálise bifásica onde o catalisador da etapa de oligomerização é um complexo de níquel contendo ligante bidentado do tipo P,O.

2.1.2 Processo Sasol

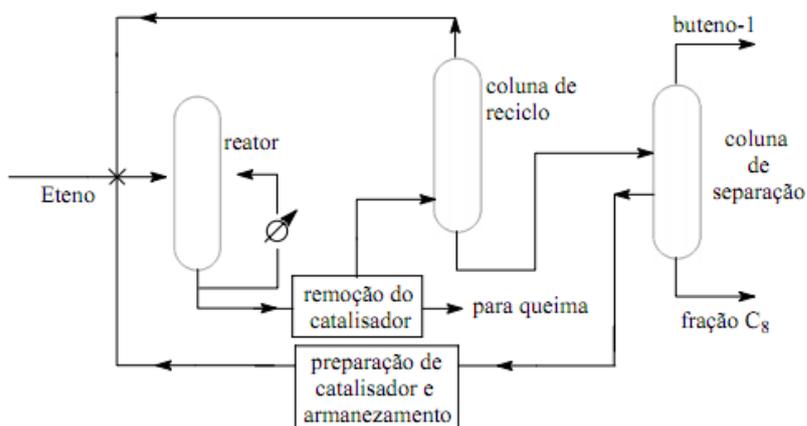
Este processo emprega complexos de Cr(III) contendo ligantes tridentados dos tipos P,N,P ou S,N,S e utiliza a tecnologia de Fisher-Tropsch, produzindo α -olefinas pares e ímpares, as quais são separadas por destilação. Como para o mercado a fração C_8 é mais atrativa que a C_7 , o 1-hepteno obtido no processo é convertido em 1-octeno através de três etapas: hidroformilação do 1-hepteno a 1-octanal, hidrogenação do 1-octanal a 1-octanol e desidratação do 1-octanol a 1-octeno.⁶

2.1.3 Processo Alfabutol

Este processo foi desenvolvido pelo Instituto Francês de Petróleo nos anos 80 com o objetivo de dimerizar seletivamente etileno a 1-buteno. Utiliza catalisadores homogêneos de titânio, baixas pressões e baixas temperaturas reacionais (50 a 60°C), sem fazer utilização de solvente. Possui conversões de 80-85% de etileno com seletividade aproximada de 93% para 1-buteno.²¹

Um esquema do processo Alfabutol é apresentado a seguir.

Figura 2: Representação simplificada do Processo Alfabutol.



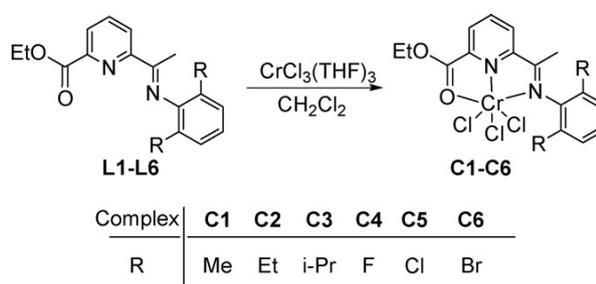
2.1.4 Processo Chevron-Phillips

Este processo de trimerização do etileno foi desenvolvido pela Phillips Petroleum Company, empresa que se fundiu com a Chevron Corporation em 2000. Após a fusão, o processo criado pela Phillips sofreu alterações, passando a utilizar o complexo Cr(III)-tris-2-etilhexanoato, estudado por Manyik e colaboradores nos anos 60, acrescido do 2,5-dimetilpirrol como ligante, em conjunto com cloreto de dietilalumínio (DEAC) e trietilalumínio (TEA) como co-catalisadores e ciclohexano como solvente. A planta de trimerização de etileno entrou em funcionamento em 2003 no Qatar, como parte do projeto Q-Chem I, obtendo seletividades de aproximadamente 93% para o 1-hexeno.^{5,6}

2.2 COMPLEXOS DE CROMO CONTENDO LIGANTES TRIDENTADOS DO TIPO N,N,O

Um estudo realizado por Zhang e colaboradores¹⁶ sintetizou e avaliou a atividade catalítica de uma classe destes complexos, os quais estão representados a seguir (Figura 3).

Figura 3: Complexos de cromo estudados por Zhang e colaboradores.¹⁶



Neste estudo, que tinha como foco a polimerização do etileno utilizando complexos de cromo, foi observado que a utilização de metilaluminoxano modificado (MMAO) como co-catalisador, produzia preferencialmente oligômeros. Outro ponto observado foi que a atividade catalítica dos complexos é amplamente dependente do substituinte *orto* presente no anel amino-aril do ligante, pois a atividade apresentada variava na ordem C1 < C2 < C3 e C4 < C5 < C6, indicando que a desativação das espécies ativas poderia ocorrer com maior facilidade ao se utilizar substituintes com menor volume na posição *orto*. Notou-se também que os complexos que utilizavam ligantes com substituintes halogêneos apresentavam maior atividade, o que pode ser atribuído ao fato de que eles retiram densidade eletrônica do centro metálico, tornando-o mais eletrofílico, gerando um aumento na interação entre o átomo de cromo e o sistema π do monômero do etileno, resultando em uma aceleração da inserção de etileno na cadeia em crescimento.

3. SITUAÇÃO ATUAL

Segundo pesquisa encomendada pela Associação Brasileira da Indústria de Embalagens Plásticas Flexíveis (ABIEF), em 2010 o consumo total de matérias-primas poliolefínicas alcançou 3,792 milhões de toneladas, sendo 47,2% deste total (1,790 milhão de toneladas) empregado na produção de embalagens plásticas flexíveis, representando um aumento de 18,8% em relação a produção das mesmas no ano anterior.²² De acordo com outro estudo divulgado pela ABIEF em março de 2014, a indústria de embalagens plásticas flexíveis foi responsável pelo consumo de 79% de todo PELBD comercializado no país em 2013, o que representava 769 mil toneladas.²³

O PELBD é constituído por uma cadeia polimérica longa que apresenta ramificações curtas, as quais são obtidas através da copolimerização entre o etileno e uma α -olefina, que pode ser 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno. Estas α -olefinas podem ser obtidas através do craqueamento do petróleo ou pela oligomerização do etileno. No entanto, por ambas as rotas citadas, são obtidos inúmeros outros produtos, tornando necessárias diversas etapas de separação ou reformulação para se obter apenas as frações desejadas, elevando o custo de produção.⁵

No Brasil, outro fator que encarece o processo de obtenção do PELBD é a necessidade de importação das α -olefinas utilizadas como co-monômeros em sua obtenção, visto que não há produção das mesmas no país. Sendo assim, um processo de oligomerização que seja seletivo para a obtenção de 1-hexeno e 1-octeno se torna extremamente atraente, pois isso acarretaria em uma diminuição dos custos atualmente empregados na produção do PELBD, cujo mercado cresce mais a cada dia.

4. OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem por objetivo o desenvolvimento de um processo seletivo para a obtenção de α -olefinas leves ($C_4 - C_{10}$), em especial α - C_6 e α - C_8 , a partir da oligomerização do etileno utilizando complexos de Cr(III) contendo ligantes tridentados fenolato-imina-pirazol.

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Sintetizar e caracterizar novos ligantes tridentados do tipo fenolato-imina-pirazol;
- ✓ Sintetizar e caracterizar precursores catalíticos de Cr(III) contendo os ligantes produzidos;
- ✓ Avaliar o potencial dos precursores catalíticos de Cr(III) sintetizados frente a reações de oligomerização do etileno;
- ✓ Analisar a influência dos diferentes ligantes nas reações de oligomerização do etileno;
- ✓ Estudar o efeito da variação das condições reacionais, tais como razão molar [Al]/[Cr], co-catalisador, temperatura e tempo reacional, visando estabelecer uma condição reacional ótima em termos de atividade e seletividade;
- ✓ Estimar os custos referentes a síntese dos complexos de Cr(III) produzidos.

5. PROPOSTA TECNOLÓGICA

Como as α -olefinas lineares são usadas como intermediários na produção de uma vasta gama de produtos, tais como, polietileno linear de baixa densidade (PELBD) ($C_4 - C_{10}$), plastificantes ($C_6 - C_{10}$), lubrificantes ($C_8 - C_{10}$), aditivos de óleo lubrificante ($C_{12} - C_{18}$) e surfactantes ($C_{12} - C_{20}$), o desenvolvimento de um sistema catalítico que seja ativo e seletivo para a obtenção de α -olefinas, em especial as frações mais leves ($C_4 - C_{10}$), as quais são usadas na produção de PELBD, é de grande interesse industrial do ponto de vista econômico, pois etapas de separação e reformulação seriam minimizadas ou eliminadas do processo, diminuindo os custos finais de produção. Tendo isso em vista, este projeto tem como proposta tecnológica desenvolver complexos de Cr(III) contendo ligantes tridentados fenolato-iminapirazol, que sejam altamente ativos e seletivos para a obtenção de α -olefinas leves, propondo também as condições ótimas de reação para o emprego destes complexos.

6. METODOLOGIA

6.1 PROCEDIMENTOS GERAIS

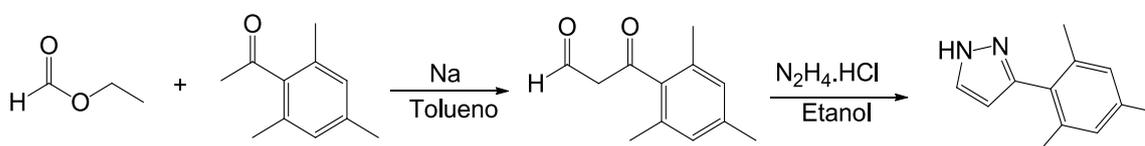
Todas as manipulações dos compostos sensíveis ao ar/água foram efetuadas em linha de vácuo usando técnicas de tubo de Schlenk sob atmosfera de argônio ou em câmara de luvas LabMaster MBraun. Os solventes tolueno, tetrahidrofurano (THF), hexano, pentano e éter etílico foram destilados na presença de sódio/benzofenona 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.

6.2 SÍNTESE DOS PRÉ-LIGANTES

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 que reagiram na formação dos ligantes.

6.2.1 Síntese do 3-mesitila-pirazol

Esquema 1: Síntese do 3-mesitila-pirazol.



A síntese do composto 3-mesitila-pirazol foi realizada conforme o Esquema 1, a qual ocorreu em duas etapas.

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

À 135 mL de tolueno foram adicionados aproximadamente 4,87 g de sódio (211,74 mmol) finamente picado, e o sistema ficou sob agitação por 2 horas, para efetuar a pré-secagem do solvente. Transcorrido esse tempo, a suspensão foi resfriada sob banho de gelo e a ela adicionaram-se lentamente 16,7 mL de 2,4,6-trimetilacetofenona, mantendo o sistema sob agitação a 0°C por 30 minutos, e à temperatura ambiente por mais 30 minutos, quando foram então adicionados 28,9 mL de formato de etila, 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 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 aproximadamente 13,01 g (62,4 mmol; 65% de rendimento) de um óleo de coloração amarelo escuro, o qual foi utilizado na próxima etapa sem purificação adicional.

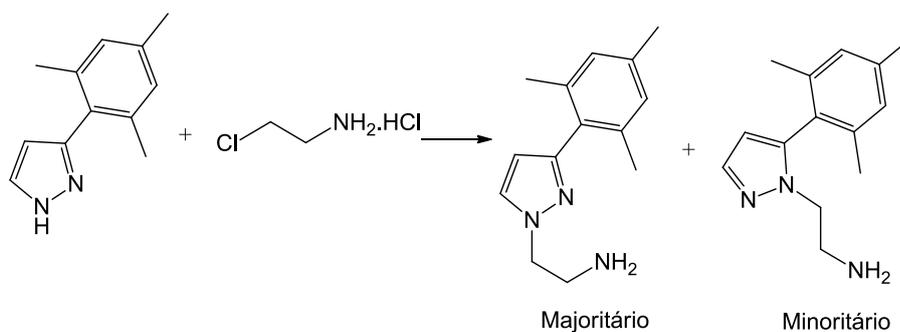
2ª Etapa: formação do pirazol:

A uma solução do composto dicarbonílico obtido na etapa anterior (13,01 g de óleo em 320 mL de etanol) foram adicionados 6,61 g de cloridrato de hidrazina (96,3 mmol) e a mistura resultante foi submetida à 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 extraída 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 foram obtidos 7,47 g (40,1 mmol; 62% de rendimento) do 3-mesitila-pirazol. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) 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, CH_3 *p*-mesitila), 2.06 (s, 6H, CH_3 *o*-mesitila). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ 143.93, 138.01, 137.71, 135.75, 128.04, 105.61, 21.07, 20.23.

6.2.2 Síntese das aminas

Esquema 2: Síntese das aminas.



A síntese das aminas foi realizada conforme o Esquema 2, e ocorreu em duas etapas.

1ª Etapa: preparação da cloroetanoamina livre:

A uma solução de cloridrato de cloroetanoamina (3,07 g; 26,48 mmol; em 38 mL de acetonitrila), sob banho de gelo e agitação constante, foram adicionados, gota a gota, 3,7 mL de trietilamina (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.

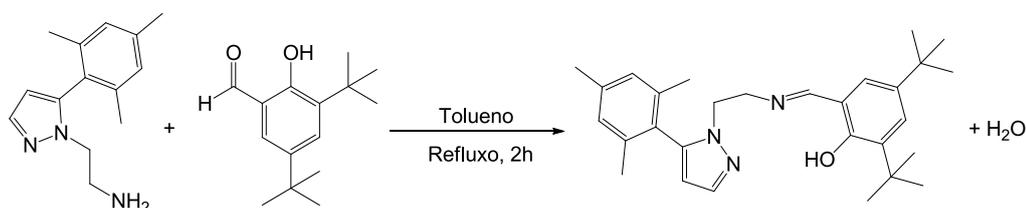
2ª Etapa: alquilação do pirazol:

A uma solução de 3-mesitila-pirazol (3,95 g; 21,19 mmol; em 21 mL de acetonitrila) foram adicionados 2,54 g de NaOH (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 3,09 g do regioisômero majoritário (13,5 mmol; 64% rendimento), e 1,38 g do regioisômero minoritário (6,0 mmol; 28% rendimento). 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 posição *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.

6.2.3 Síntese do pré-ligante L1

3,5-*t*Bu-2-(OH)C₆H₂CH=N-C₂H₄-(5-mesitila-1H-pirazol) (L1).

Esquema 3: Síntese do pré-ligante L1.

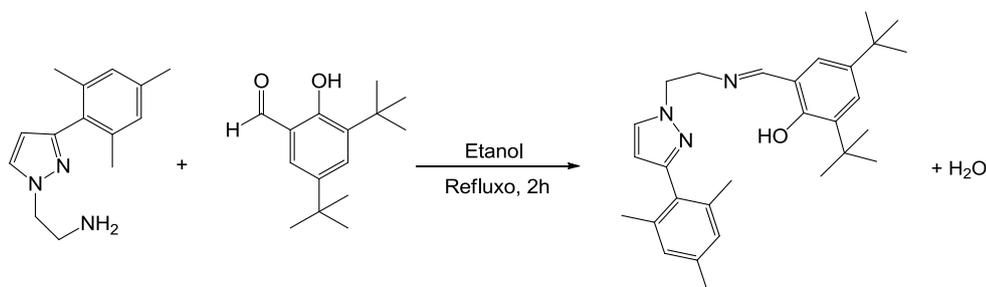


A síntese do pré-ligante L1 foi realizada conforme o Esquema 3, onde a uma solução de N-aquil-5-mesitila-pirazol (250,0 mg; 1,09 mmol; em 7,3 mL de tolueno), foram adicionados 256,1 mg (1,09 mmol) de 3,5-di-terc-butil-2-hidroxibenzaldeído. Ao schlenk contendo a mistura foi acoplado um condensador de Dean-Stark com 5 mL de tolueno e o sistema foi submetido à 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% (331,8 mg; 0,74 mmol). ^1H RMN (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 arom mes.), 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.

6.2.4 Síntese do pré-ligante L2

3,5-*t*Bu-2-(OH) $\text{C}_6\text{H}_2\text{CH}=\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-(3\text{-mesitila-1H-pirazol})$ (L2).

Esquema 4: Síntese do pré-ligante L2.



A síntese do pré-ligante L2 foi realizada conforme o Esquema 4, onde a uma solução de N-aquil-3-mesitila pirazol (342,5 mg; 1,49 mmol; em 10 mL etanol) foram adicionados 351,1 mg (1,49 mmol) de 3,5-di-terc-butil-2-hidroxibenzaldeído e a

mistura resultante foi submetida à 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% (435,8 mg; 0,98 mmol). ^1H RMN (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, CH_2), 2.23 (s, 3H, CH_3 *p*-mesitila), 2.03 (s, 6H, CH_3 *o*-mesitila), 1.75 (s, 9H, t-Bu), 1.37 (s, 9H, t-Bu). RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) 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 $\text{C}_{29}\text{H}_{39}\text{N}_3\text{O}$: C, 78,16; H, 8,82; N, 9,43. Encontrada: C, 77,24; H, 9,07; N, 9,17.

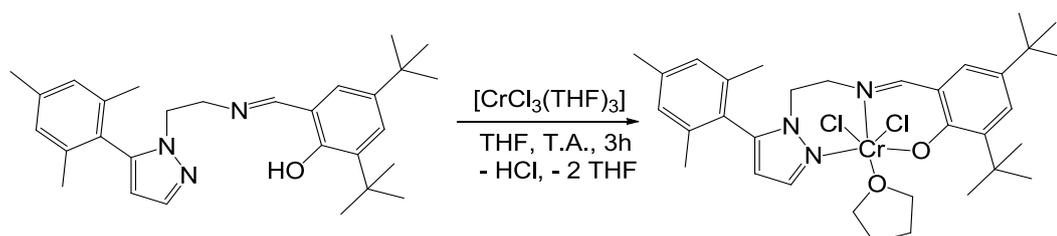
6.3 SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE CROMO

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

6.3.1 Síntese do complexo de cromo Cr1

Utilizando a rota “A”:

Esquema 5: Síntese do complexo de cromo Cr1 através da rota “A”.



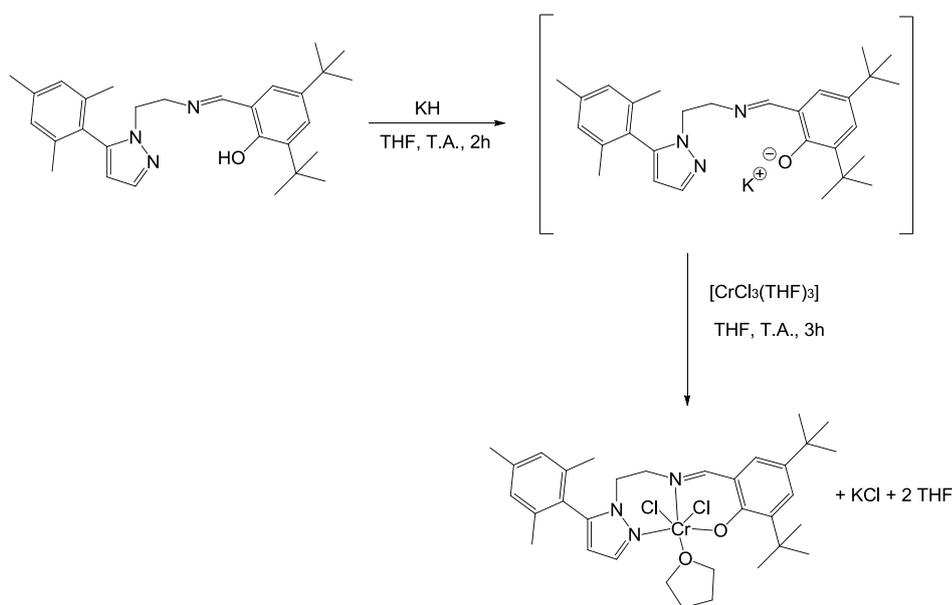
A síntese do complexo Cr1 através da rota “A” foi realizada conforme o Esquema 5.

A uma solução de aduto de cromo $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (158,0 mg; 0,42 mmol; em 10 mL de THF) foi adicionada, à temperatura ambiente e agitação constante, uma solução de L1 (205,0 mg; 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 o sólido foi seco sob vácuo, obtendo-se um sólido amarelo mostarda com rendimento de 64% (172,6 mg; 0,27 mmol).

Utilizando a rota “B”:

Uma vez que a síntese através dessa rota envolve a desprotonação do pré-ligante empregado, o complexo obtido será diferenciado do sintetizado pela rota “A” pela adição de um “D” na sigla do complexo.

Esquema 6: Síntese do complexo de cromo **Cr1** através da rota “B” (**Cr1D**).

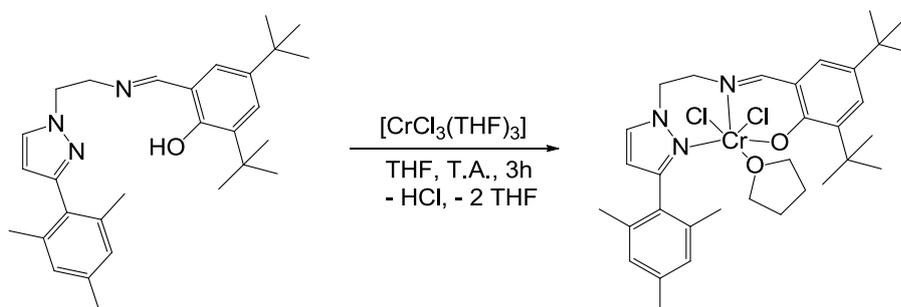


A síntese do complexo Cr1 através da rota “B” foi realizada conforme o Esquema 6.

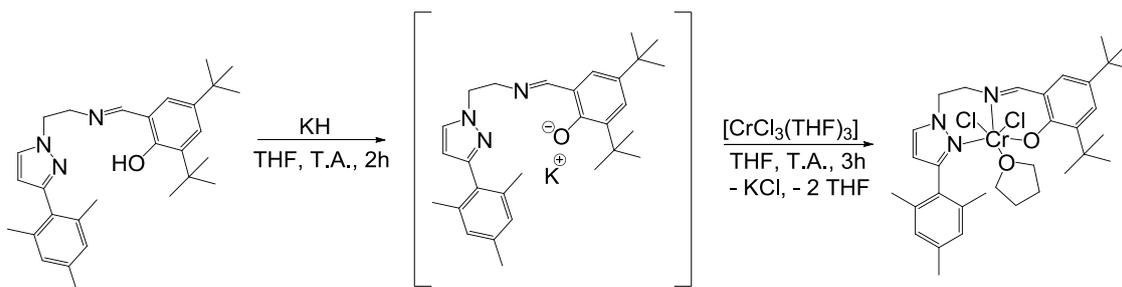
A uma solução de L1 (278,4 mg; 0,63 mmol; em 8 mL de THF) foi adicionada, gota a gota, sob banho de gelo e agitação constante, uma solução de hidreto de potássio (KH) (27,6 mg; 0,69 mmol; em 8 mL de THF); a mistura resultante foi mantida sob agitação à temperatura ambiente por 2 horas, sendo por fim filtrada. O filtrado obtido foi adicionado gota a gota, sob banho de acetona e nitrogênio líquido, a uma solução do aduto de cromo (212,9 mg; 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, filtrado e por fim lavado com éter etílico, resultando em um sólido amarelo mostarda com 66% de rendimento (239,9 mg; 0,38 mmol) o qual se mostrou parcialmente solúvel em éter.

6.3.2 Síntese do complexo de cromo Cr2

Esquema 7: Síntese do complexo de cromo **Cr2** através da rota “A”.



Esquema 8: Síntese do complexo de cromo **Cr2** através da rota “B” (**Cr2D**).



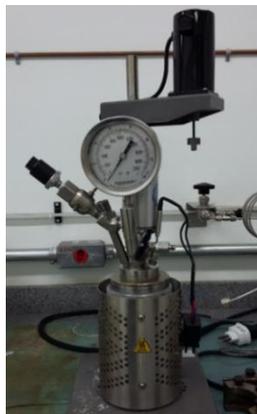
O complexo **Cr2** foi sintetizado conforme ambas as rotas descritas acima. A síntese utilizando a rota “A” (Esquema 7), foi iniciada com 238,7 mg de L2 (0,54 mmol) e 182,4 mg de aduto de cromo (0,49 mmol), obtendo-se um rendimento de 62% (193,1 mg; 0,30 mmol). Análise elementar (CHN) calculada para $C_{33}H_{46}Cl_2CrN_3O_2$: 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” (Esquema 8), foi iniciada com 261,2 mg de L2 (0,59 mmol), 25,8 mg de KH (0,64 mmol) e 200,5 mg de aduto de cromo (0,54 mmol), obtendo-se um rendimento de 58% (198,3 mg; 0,31 mmol).

6.4 REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO

As reações de oligomerização do etileno foram realizadas em reator Parr 4843 (Figura 4), 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 4: Foto Reator Parr 4843 utilizado nas reações de oligomerização do etileno.



6.5 ANÁLISE DOS OLIGÔMEROS

Os oligômeros formados foram analisados quantitativamente por cromatografia gasosa em equipamento Agilent 7890A (Figura 5), 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.

Um cromatograma típico referente à análise dos produtos obtidos na oligomerização do etileno é apresentado no apêndice C deste trabalho.

Figura 5: Foto Cromatógrafo Agilent 7890A.

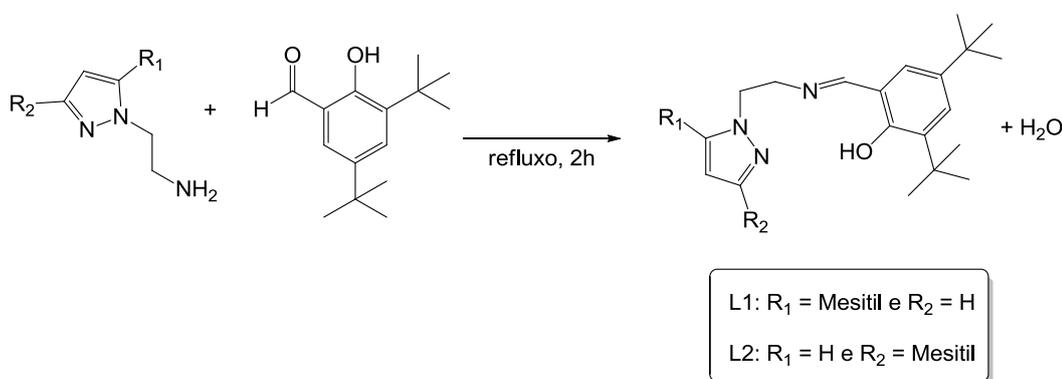


7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

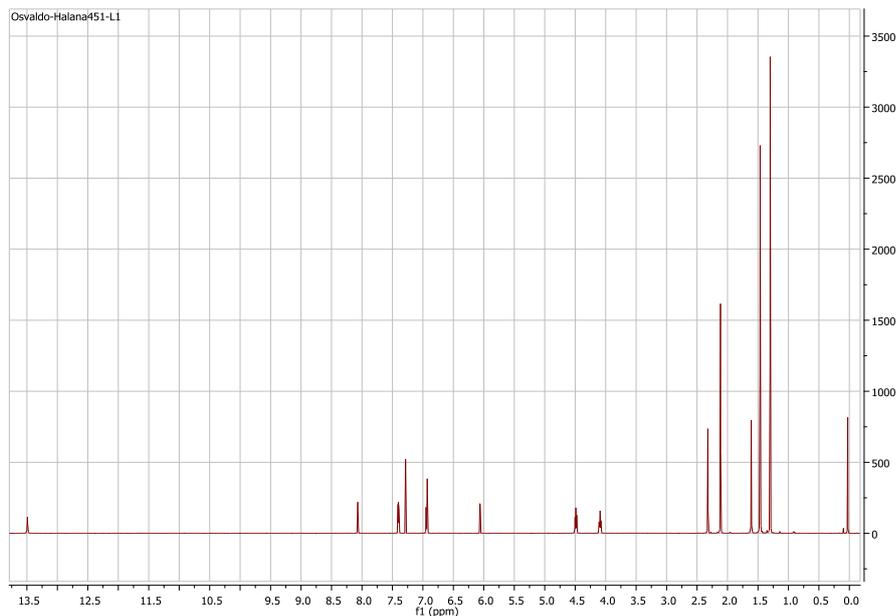
7.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS PRÉ-LIGANTES FENOLATO-IMINA-PIRAZOL

Os pré-ligantes **L1** e **L2** foram obtidos pela reação de condensação entre as aminas primárias ((2-(5-mesitila-1H-1-pirazolil)etanamina ou (2-(3-mesitila-1H-1-pirazolil)etanamina) e o 3,5-di-terc-butil-2-hidroxibenzaldeído, em etanol ou tolueno à temperatura de refluxo. Estes ligantes foram obtidos como sólidos amarelos, com bons rendimentos (66 – 68%) e caracterizados por espectroscopia de RMN de ^1H e ^{13}C , espectroscopia na região do infravermelho e análise elementar, cujos resultados obtidos concordam com os valores calculados teoricamente. O pré-ligante **L1** foi caracterizado também por difração de raios-X de monocristais.

Esquema 9: Síntese dos pré-ligantes **L1** e **L2**.

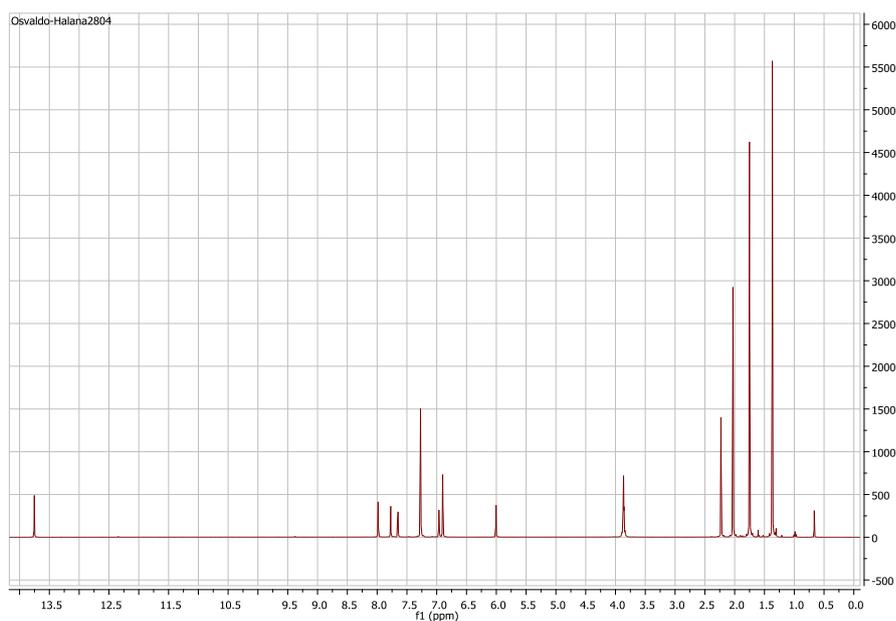


A Figura 6 apresenta o espectro de RMN ^1H do pré-ligante **L1**. A formação do composto pode ser inferida a partir da observação do deslocamento de alguns picos de sinais relativos aos H dos reagentes e também pelo aparecimento do pico em 8,07 ppm, referente ao H do grupo C=N formado. O pico em 13,49 ppm é representativo do H do grupo OH proveniente do 3,5-di-terc-butil-2-hidroxibenzaldeído.

Figura 6: RMN ^1H do pré-ligante L1.

Ensaio utilizando frequência de 400 MHz e clorofórmio deuterado como solvente.

Na Figura 7, onde está representado o espectro de RMN ^1H do pré-ligante L2, o pico referente ao H do grupo C=N formado encontra-se em 7,98 ppm e o do H do grupo OH proveniente do 3,5-di-terc-butil-2-hidroxi-benzaldeído, em 13,75 ppm.

Figura 7: RMN ^1H do pré-ligante L2.

Ensaio utilizando frequência de 400 MHz e ciclohexano deuterado como solvente.

Nos espectros de RMN de ^{13}C (apêndice D), é possível observar o surgimento de um pico em 168,15 ppm para **L1** e 168,12 ppm para **L2**, atribuído ao carbono do grupo imínico $[(\text{H})\text{C}=\text{N}]$.

Nas Figuras 8 e 9, referentes aos espectros de infravermelho dos pré-ligantes L1 e L2, é possível observar as bandas em 1627 e 1628 cm^{-1} atribuídas ao estiramento $\nu_{\text{C}=\text{N}}$.

Figura 8: Espectro de infravermelho do pré-ligante **L1**.

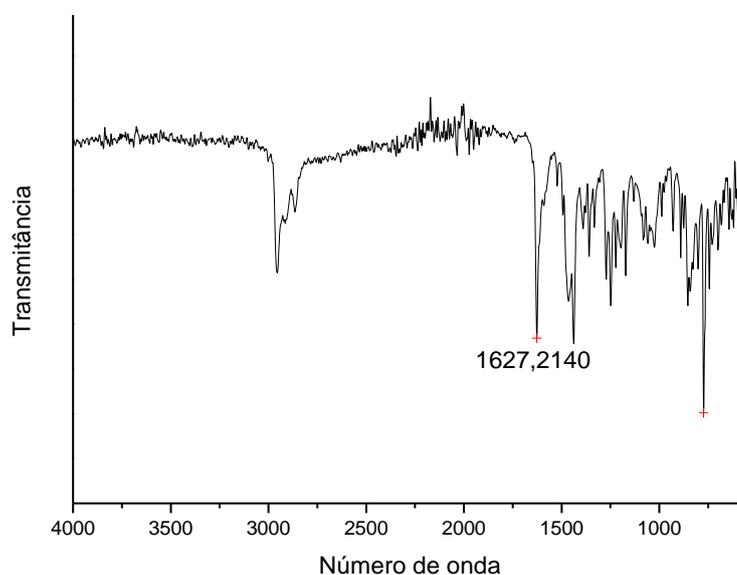
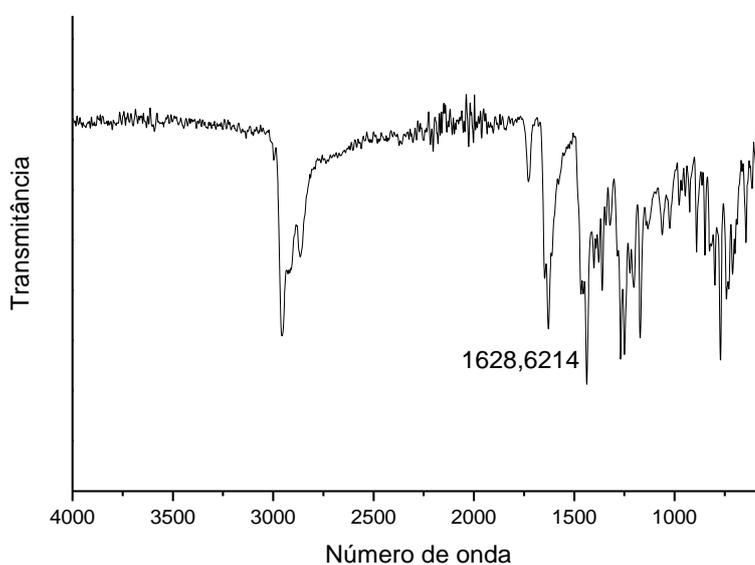
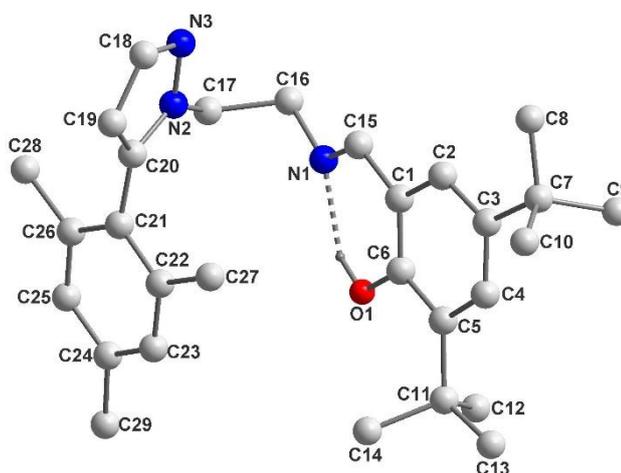


Figura 9: Espectro de infravermelho do pré-ligante **L2**.



Um cristal do pré-ligante **L1**, obtido através da evaporação de uma solução concentrada em pentano, foi caracterizado também por difração de raios-x de monocristal, cuja estrutura encontra-se na Figura 10. A estrutura cristalina obtida corrobora a proposta inicialmente (Esquema 3, página 22), 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 radical mesitila no carbono 3 do pirazol (C20). Também foi possível observar a interação O-H-N formando uma ligação de H. Os demais dados cristalográficos encontram-se no apêndice E deste trabalho.

Figura 10: Estrutura cristalina e molecular no estado sólido do pré-ligante **L1**.



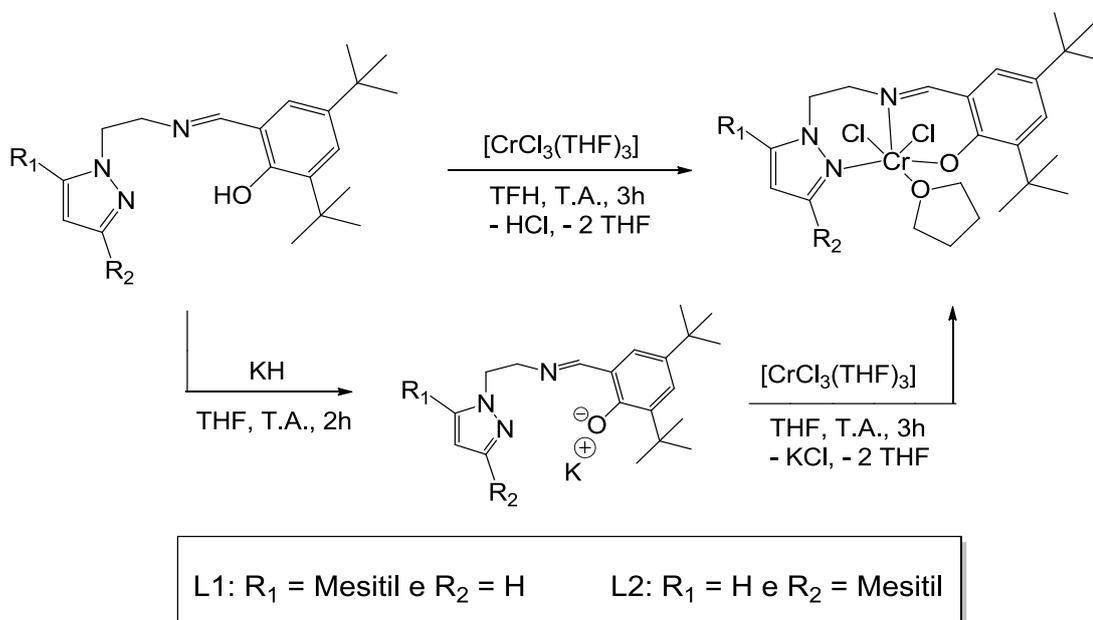
Distâncias de ligações selecionadas em Å: N1-C16 = 1,457; N2-N3 = 1,1338; N2-C17 = 1,455; N2-C20 = 1,362; N3-C18 = 1,330; C16-C17 = 1,517; C6-O1 = 1,352; O1-H1 = 0,840.

7.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS DE CROMO

Os complexos de Cr(III) contendo ligantes tridentados fenolato-imina-pirazol foram sintetizados através 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. Independente da rota utilizada, as

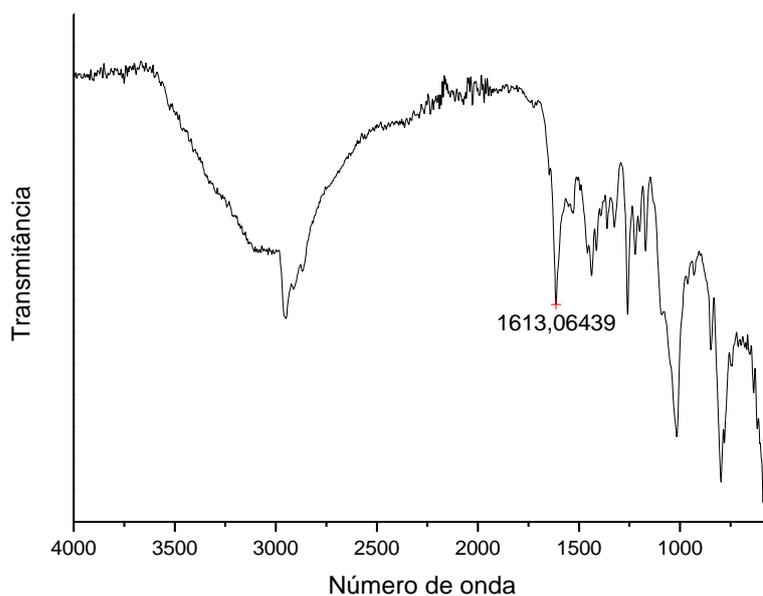
sínteses foram realizadas em THF, utilizando 10% de excesso de pré-ligante em relação ao $[\text{CrCl}_3(\text{THF})_3]$ e obtendo-se sólidos amarelo mostarda em rendimentos satisfatórios (58 a 66%).

Esquema 10: Síntese dos complexos de Cr(III) através das rotas “A” e “B”.



Estes complexos, **Cr1/Cr1D** e **Cr2/Cr2D**, se mostraram instáveis ao ar e a umidade, solúveis em tolueno e parcialmente solúveis em éter etílico. Todos os complexos foram submetidos a análise elementar, no entanto, apenas o resultado obtido para o complexo **Cr2** concordou com o calculado teoricamente. A divergência nos demais resultados obtidos está associada a instabilidade dos complexos em atmosfera ambiente. As análises de espectrometria de massas não foram realizadas devido a inoperância do equipamento.

O complexo **Cr1D** foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho; em seu espectro (Figura 11) é possível observar o deslocamento da banda referente a ligação C=N de 1627 para 1613 cm^{-1} , sugerindo a coordenação do átomo de nitrogênio ao centro metálico.

Figura 11: Espectro de infravermelho do complexo **Cr1D**.

7.3 REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO

As reações de oligomerização do etileno utilizando os complexos **Cr1/Cr1D**, e **Cr2/Cr2D** como precursores catalíticos foram realizadas em reator Parr utilizando tolueno como solvente e um alquil-alumínio como co-catalisador. Os resultados obtidos nestas reações, sob condições padrão (10 μmol de precursor catalítico, 20 bar de pressão de etileno, 40 mL de tolueno, 80°C, 15 minutos de reação, razão molar $[\text{Al}]/[\text{Cr}] = 300$ e metilaluminoxano (MAO) como co-catalisador), as quais foram escolhidas tendo por base trabalhos anteriormente desenvolvidos pelo nosso grupo de pesquisa, encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1: Oligomerização do etileno com os complexos Cr1/Cr1D e Cr2/Cr2D^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-C 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 (76,6)	1,19 (82,6)	0,25 (17,4)	1,44
2	Cr1D ^e	14,5	20,5 (81,1)	20,9 (92,4)	18,2 (92,4)	14,1 (91,8)	26,3 (79,1)	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 (74,4)	0,85 (73,9)	0,30 (26,1)	1,15
4	Cr2D ^e	10,9	17,5 (81,4)	18,9 (90,9)	17,2 (90,3)	13,9 (89,6)	32,5 (70,4)	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".

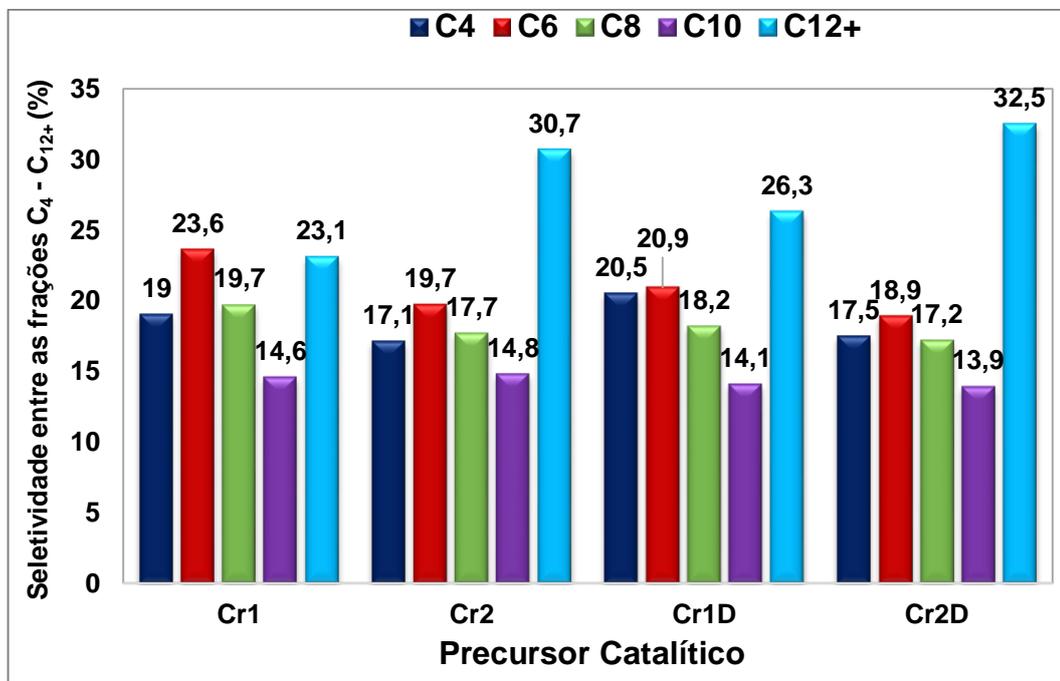
Todos os complexos de cromo, quando ativados com MAO, mostraram-se ativos para a produção de oligômeros com frequências de rotação (FR) variando entre 10.900 e 16.800 (molC₂H₄)·(molCr⁻¹)·h⁻¹). Dentre os sistemas catalíticos, **Cr1/MAO** apresentou maior atividade, com FR de 16.800 (mol C₂H₄)·(molCr⁻¹)·h⁻¹), entrada 1.

Os sistemas catalíticos **Cr2/MAO e Cr2D/MAO**, produziram uma maior quantidade de polímeros (26,1 e 21,6% do total de produto) quando comparados aos sistemas **Cr1/MAO e Cr1D/MAO** (17,4 e 14,3%). A utilização destes complexos acarretou também no aumento na produção de olefinas pesadas (C₁₂₊), indicando que a posição do grupo mesitila influencia diretamente na seletividade, sugerindo que sua presença mais próxima ao centro metálico, **Cr2/Cr2D**, prejudica a β-eliminação, favorecendo o crescimento da cadeia e aumento da fração C₁₂₊ produzida, assim como a quantidade de polímero obtida.

Quanto à rota sintética utilizada, pode-se afirmar que o emprego de uma ou outra não interfere na atividade ou seletividade do sistema catalítico, pois os valores de FR e seletividade apresentados foram semelhantes.

De acordo com os dados, nota-se que entre as frações mais leves (C₄- C₁₀), a seletividade para a porção α foi superior a 80%; no entanto, nenhum dos sistemas catalíticos empregado se mostrou seletivo para uma fração específica de carbonos, tendo uma distribuição bastante larga de cadeias de oligômeros, o que pode ser observado com maior clareza no Gráfico 1.

Gráfico 1: Seletividade para as frações C₄ – C₁₂₊ de acordo com o precursor catalítico empregado na oligomerização do etileno sob condições padrão.



Devido ao desempenho apresentado pelo complexo **Cr1D**, boa seletividade e baixa produção de polímero, ele foi utilizado no processo de otimização das reações de oligomerização, onde a influência das condições reacionais razão molar [Al]/[Cr], temperatura, tempo e co-catalisador foram estudadas. Os resultados obtidos nestas reações encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2: Oligomerização do etileno com o complexo Cr1D.^a

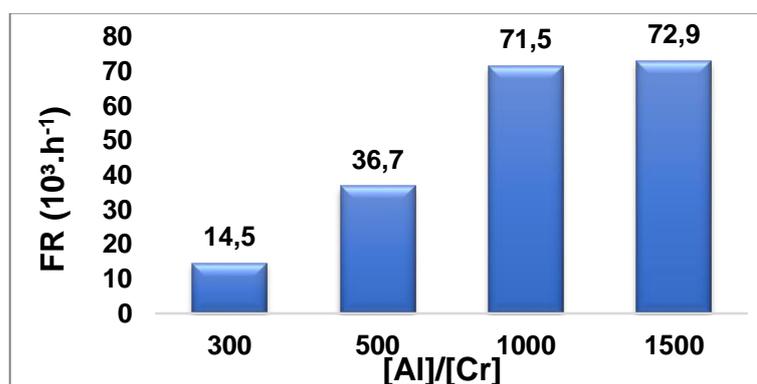
Entrada	Co-cat.	[Al]/[Cr]	T (°C)	Tempo (min.)	FR ^b (10 ³ ·h ⁻¹)	Distribuição de Oligômeros (% massa) ^c					Olig. (g)	PE (g)	Total produto (g)
						C ₄ (α-C ₄)	C ₆ (α-C ₆)	C ₈ (α-C ₈)	C ₁₀ (α-C ₁₀)	C ₁₂₊ (α-C ₁₂₊)			
1	MAO	300	80	15	14,5	20,5 (81,1)	20,9 (92,4)	18,2 (92,4)	14,1 (91,8)	26,3 (79,1)	1,02 (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 (79,4)	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 (76,3)	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 (76,5)	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 (71,4)	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 (68,6)	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 (70,0)	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 (77,4)	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.

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

Observa-se, pelos resultados apresentados na Tabela 2, 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 ($\text{mol C}_2\text{H}_4 \cdot (\text{molCr}^{-1}) \cdot \text{h}^{-1}$). Quando aumenta-se esta razão, de 500 para 1000 (entradas 2 e 3), ocorre um aumento de 95% na FR, passando de 36.700 para 71.500 ($\text{mol C}_2\text{H}_4 \cdot (\text{molCr}^{-1}) \cdot \text{h}^{-1}$). No entanto, o aumento de 1000 para 1500 (entradas 3 e 4), não ocasiona uma alteração significativa na atividade, como pode ser visto no Gráfico 2.

Gráfico 2: Variação da frequência de rotação de acordo com a razão mola [Al]/[Cr] empregada.



O aumento de FR observado quando se utiliza as razões de 500 e 1000, pode ser atribuído à provável ativação de um maior número de espécies catalíticas devido à maior quantidade de MAO presente no meio. Outra razão deste aumento de produtividade pode ser creditada a capacidade do co-catalisador de agir na eliminação de impurezas presentes no meio que podem envenenar o catalisador.

Quanto à seletividade, a variação da razão [Al]/[Cr] não provoca alterações significativas nas frações de interesse ($\alpha\text{-C}_6$ e $\alpha\text{-C}_8$), mas promove um aumento na produção de C_{12+} e uma 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 colaboradores²⁴ 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 0,56 a $4,62 \times 10^5 \text{ g.}(\text{mol de Cr})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, mas sem serem observadas alterações significativas na seletividade das frações produzidas.

Quanto ao tipo de co-catalisador empregado, como pode ser observado na Tabela 2, a tentativa de aplicar um co-catalisador diferente ao sistema catalítico não foi bem sucedida, visto que ao se utilizar sesquicloreto de etilalumínio (EASC) no lugar de MAO (entrada 10), a FR observada foi de 700 $(\text{mol C}_2\text{H}_4) \cdot (\text{molCr}^{-1}) \cdot \text{h}^{-1}$, obtendo-se uma baixa quantidade de produto, em sua maioria polímero.

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.

7.3.2 Influência da temperatura

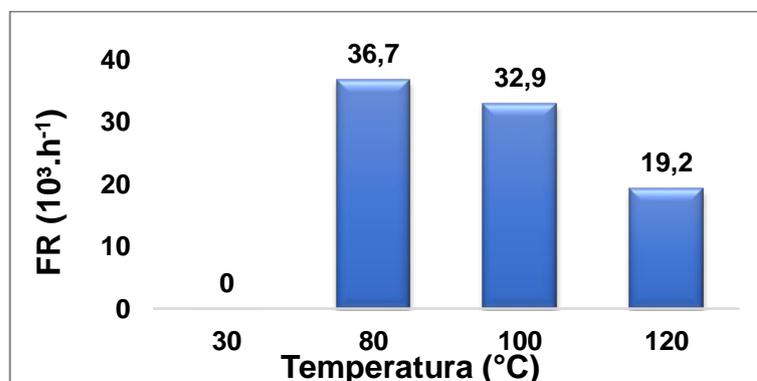
A variação da temperatura reacional em relação à temperatura padrão de 80°C (entrada 2), não se mostrou satisfatória, como pode ser observado no Gráfico 3. Ao diminuí-la para 30°C (entrada 5), o sistema catalítico não se mostrou ativo na oligomerização do etileno, pois não gerou nenhum tipo de produto. Com a temperatura de 100°C (entrada 6), houve uma ligeira queda na atividade catalítica, passando de uma FR de 36.700 $(\text{mol C}_2\text{H}_4) \cdot (\text{molCr}^{-1}) \cdot \text{h}^{-1}$ para uma de 32.900 $(\text{mol C}_2\text{H}_4) \cdot (\text{mol Cr}^{-1}) \cdot \text{h}^{-1}$, ocorrendo também uma queda na produção de oligômeros. A reação realizada à 120°C (entrada 7), promove uma queda na atividade bem como na produção de oligômeros. Esta queda na atividade catalítica pode estar associada à diminuição do número de espécies ativas devido à decomposição parcial do catalisador a temperaturas elevadas.

Resultados similares foram obtidos por Jiang e colaboradores em estudo envolvendo precursores catalíticos de Cr(III) com ligantes difosfinoamina.²⁵

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 β -eliminação frente à velocidade 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.²⁶

Gráfico 3: Variação da frequência de rotação de acordo com a temperatura empregada.

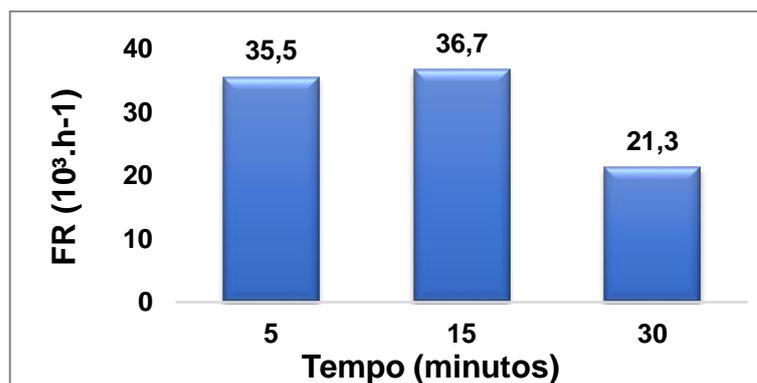


7.3.3 Influência do tempo de reação

Como pode ser observado na Tabela 2 e no Gráfico 4, 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)·(molCr⁻¹)·h⁻¹), respectivamente. No entanto, ao alterar o tempo de reação para 30 minutos (entrada 9), ocorre uma queda superior a 40% na

atividade catalítica, que passa a apresentar uma frequência de rotação de 21.300 (mol C₂H₄)·(molCr⁻¹)·h⁻¹).

Gráfico 4: Variação da frequência de rotação de acordo com o tempo reacional empregado.



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,²⁷ 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.

8. CUSTOS

Uma estimativa do custo necessário para a síntese de 1 g de cada precursor catalítico de Cr(III) apresentado neste trabalho, **Cr1**, **Cr1D**, **Cr2**, **Cr2D**, foi realizada com base nos custos empregados para sua síntese em escala laboratorial.

Essa estimativa foi feita cotando-se os preços de reagentes e solventes utilizados na síntese dos complexos de cromo, desde a produção da unidade pirazol.

Itens considerados como básicos em um laboratório, tais como solução de HCl, sais inorgânicos, água destilada e sílica-gel não foram cotados. Equipamentos, vidrarias, construção das linhas de vácuo-argônio, gás argônio, reagentes utilizados na secagem de solventes, energia elétrica e mão-de-obra também não foram incluídos no custo final dos complexos sintetizados.

Uma tabela com o valor dos solventes e reagente cotados encontra-se no apêndice F deste trabalho.

Tabela 3: Quantidade e custo dos solventes e reagentes empregados na síntese do composto 3-mesitila-pirazol.

Solvente/Reagente	Quantia Utilizada	Custo da quantia utilizada (R\$)
Tolueno	255mL	11,22
Sódio	4,87g	2,16
2,4,6-trimetilacetofenona	16,7 mL	1,62
Formato de Etila	28,9mL	3,44
Diclorometano	90mL	3,38
Na ₂ SO ₄	8 g	0,18
Etanol	320mL	11,20
Cloridrato de Hidrazina	6,6g	14,28
Hexano	50 mL	1,94
Acetato de Etila	180mL	12,89
Custo total para a produção de 7,47 g 3-mesitila-pirazol:		62,31

Tabela 4: Quantidade e custo dos solventes e reagentes empregados na síntese das aminas.

Solvente/Reagente	Quantia Utilizada	Custo da quantia utilizada (R\$)
3-mesitila-pirazol	3,947 g	32,92
Cloridraro de Cloroetanoamina	3,072g	12,29
Acetonitrila	69 mL	11,44
Trietilamina	5,7mL	2,13
NaOH	2,54g	0,08
Metanol	20 mL	1,27
Acetato de Etila	180mL	12,89
<i>Custo total para a produção de 1,382 g da amina minoritária:</i>		22,56
<i>Custo total para a produção de 3,091 g da amina majoritária:</i>		50,46

Tabela 5: Quantidade e custo dos solventes e reagentes empregados na síntese do pré-ligante L1.

Solvente/Reagente	Quantia Utilizada	Custo da quantia utilizada (R\$)
Amina Minoritária	0,250g	4,08
Tolueno	12,3 mL	0,54
3,5-di-terc-butil-2-hidroxibenzaldeído	0,2561g	15,79
Pentano	10 mL	0,57
<i>Custo total para a produção de 0,3318 g de L1:</i>		20,98

Tabela 6: Quantidade e custo dos solventes e reagentes empregados na síntese do pré-ligante L2.

Solvente/Reagente	Quantia Utilizada	Custo da quantia utilizada (R\$)
Amina Majoritária	0,3425g	5,59
Etanol	10 mL	0,35
3,5-di-terc-butil-2-hidroxibenzaldeído	0,3511g	21,64
Pentano	10 mL	0,57
<i>Custo total para a produção de 0,4358 g de L2:</i>		28,15

Tabela 7: Quantidade e custo dos solventes e reagentes empregados na síntese do complexo de Cr(III) contendo o pré-ligante L1, através da rota “A” (Cr1).

Solvente/Reagente	Quantia Utilizada	Custo da quantia utilizada (R\$)
L1	0,205g	12,96
Aduto de Cromo	0,158g	12,51
THF	20mL	1,32
Éter Etílico	5 mL	0,41
Custo total para a produção de 172,6 mg de Cr1:		27,20
Custo total para a produção de 1,0 g de Cr1:		157,59

Tabela 8: Quantidade e custo dos solventes e reagentes empregados na síntese do complexo de Cr(III) contendo o pré-ligante L1, através da rota “B” (Cr1D).

Solvente/Reagente	Quantia Utilizada	Custo da quantia utilizada (R\$)
L1	0,2784g	17,60
Aduto de Cromo	0,2129g	16,86
KH	0,0276 g	0,13
THF	26mL	1,72
Tolueno	10 mL	0,44
Éter Etílico	5 mL	0,41
Custo total para a produção de 239,9 mg de Cr1D:		37,16
Custo total para a produção de 1,0 g de Cr1D:		154,90

Tabela 9: Quantidade e custo dos solventes e reagentes empregados na síntese do complexo de Cr(III) contendo o pré-ligante L2, através da rota “A” (Cr2).

Solvente/Reagente	Quantia Utilizada	Custo da quantia utilizada (R\$)
L2	0,2387g	15,42
Aduto e Cromo	0,1824g	14,45
THF	20mL	1,32
Éter Etílico	5 mL	0,41
Custo total para a produção de 193,1 mg de Cr2:		31,60
Custo total para a produção de 1,0 g de Cr2:		163,65

Tabela 10: Quantidade e custo dos solventes e reagentes empregados na síntese do complexo de Cr(III) contendo o pré-ligante L2, através da rota “B” (Cr2D).

Solvente/Reagente	Quantia Utilizada	Custo da quantia utilizada (R\$)
L2	0,2612g	16,87
Aduto de Cromo	0,2005g	15,88
KH	0,0258 g	0,12
THF	26mL	1,72
Tolueno	10 mL	0,44
Éter Etílico	5 mL	0,41
<i>Custo total para a produção de 198,3 mg de Cr2D:</i>		35,44
<i>Custo total para a produção de 1,0 g de Cr2D:</i>		178,72

Como os custos apresentados acima foram calculados a partir das sínteses realizadas em laboratório, seus valores estão diretamente relacionados com os rendimentos obtidos em cada etapa, sendo assim, a otimização das sínteses, desde a produção da unidade pirazol, pode levar à obtenção de maiores rendimentos, diminuindo o custo final dos complexos sintetizados.

Essa premissa, aliada ao fato de que a compra de produtos em escala industrial diminui o custo da matéria-prima, reduz ainda mais os custos, podendo viabilizar a síntese destes complexos para serem empregados em escala industrial.

No entanto, para fazer um demonstrativo mais direto do custo-benefício dos precursores catalíticos desenvolvidos, será considerado neste momento o custo empregado para sintetizar 1 g do complexo Cr1D em escala laboratorial e seu desempenho frente à oligomerização do etileno em sua melhor performance (condições reacionais: razão molar [Al]/[Cr] de 1000, temperatura de 80°C e 15 minutos de reação, utilizando MAO como co-catalisador).

Nestas condições, 1 g de precursor catalítico, cujo custo calculado foi de R\$ 154,90 reais, produziria aproximadamente 140,69 g de 1-hexeno e 132,66 g de 1-octeno.

9. CONCLUSÕES

Foram sintetizados dois novos complexos de Cr(III) contendo ligantes tridentados fenolato-imina-pirazol, através de duas rotas diferentes, gerando os precursores catalíticos **Cr1/Cr1D** e **Cr2/Cr2D** em bons rendimentos (58 a 66%). Estes complexos foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho (**Cr1D**), análise elementar (**Cr2**). Quando associados com MAO, estes precursores catalíticos se mostraram ativos na oligomerização do etileno sob as condições padrão anteriormente citadas, apresentando frequências de rotação entre 10.900 e 16.800 (mol C₂H₄)·(molCr⁻¹)·h⁻¹), sendo que o complexo **Cr1** foi o que apresentou maior atividade catalítica. Todos os complexos apresentaram seletividade superior a 80% para a porção α nas frações C₄ – C₁₀, mas sem apresentar alta seletividade para uma fração específica. O complexo que continha o grupo mesitila na posição 3 do anel pirazol, **Cr2/Cr2D**, produziu uma maior quantidade de oligômeros mais pesados (C₁₂₊) e de polímero, sugerindo que a presença deste grupo próximo ao centro metálico minimiza a taxa em que ocorre a β-eliminação, favorecendo assim o crescimento da cadeia.

O estudo da variação das condições padrão de reação, aplicadas ao complexo **Cr1D**, o qual produzia uma menor quantidade de polímero, indicou que as condições ótimas para sua aplicação são razão molar [Al]/[Cr] de 1000, temperatura de 80°C e tempo reacional de 15 minutos, utilizando MAO como co-catalisador. Nestas condições foi obtida uma FR de 71.500 (mol C₂H₄)·(molCr⁻¹)·h⁻¹), com seletividades de 16,4% para C₄, 18,7% para C₆ e 17,8% para C₈ e 5,00 g de oligômeros, sendo aproximadamente 1,82 g de C₆ e C₈, com seletividade superior a 95% para a porção α.

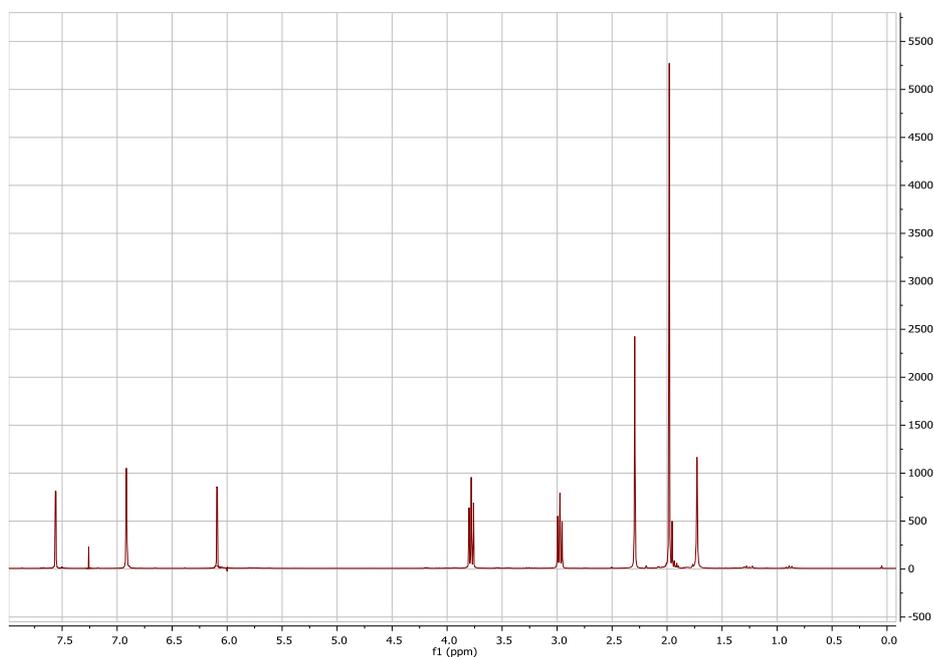
REFERÊNCIAS

1. HÄRZSCHEL, S.; KÜHN, F.E.; WÖHL, A.; MÜLLER W.; AL-HAZMI, M.H.; ALQAHTANI, A.M.; MÜLLER, B.H.; PEULECKED, N.; ROSENTHAL, U. Comparative study of new chromium-based catalysts for the selective tri- and tetramerization of ethylene. **Catalysis Science & Technology**. v. 5, p. 1678-1682, 2015.
2. OLIVEIRA, L.L.; CAMPEDELLI, R. R.; BERGAMO, A. L.; SANTOS A.H.D.P.; CASAGRANDE JR., O.L. Substituted Tridentate Pyrazolyl Ligands for Chromium and Nickel-Catalyzed Ethylene Oligomerization Reactions. Effect of Auxiliary Ligand on Activity and Selectivity. **Journal of the Brazilian Chemical Society**. v. 21, p. 1318-1328, 2010.
3. TANG, S.; LIU, Z.; YAN, X.; LI, N.; CHENG, R.; HE, X.; LIU, B. Kinetic studies on the pyrrole-Cr-based Chevron-Phillips ethylene trimerization catalyst system. **Applied Catalysis A: General**. v. 481, p. 39-48, 2014.
4. KISSIN, Y. V. Olefin Polymers, Introduction. Kirk-Othmer **Encyclopedia of Chemical Technology**; 2005.
5. DIXON, J.T.; GREEN, M.J.; HESS, F.M.; MORGAN, D.H. Advances in selective ethylene trimerization – a critical overview. **Journal of Organometallic Chemistry**. v. 689, p. 3641-3668, 2004.
6. VAN LEEUWEN, P.W.N.M.; CLÉMENT, N. D.; TSCHAN, M.J.-L. New processes for the selective production of 1-octene, **Coordination Chemistry Reviews**. v. 255, p. 1499–1517, 2011.
7. HESSEN, B.; Monocyclopentadienyl titanium catalysts: ethane polymerisation versus ethane trimerisation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 213, p. 129-135, 2004.
8. MCGUINNESS, D. S., Olefin oligomerization via metallacycles: dimerization, trimerization, tetramerization and beyond. **Chemical Reviews**. v. 111, p. 2321-2341, 2011.
9. DECKERS, P. J. W.; HESSEN, B.; TEUBEN, J. H. Catalytic trimerization of ethene with highly active cyclopentadienyl-arene titanium catalysts. **Organometallics**. v. 21 p. 5122-5135, 2002.

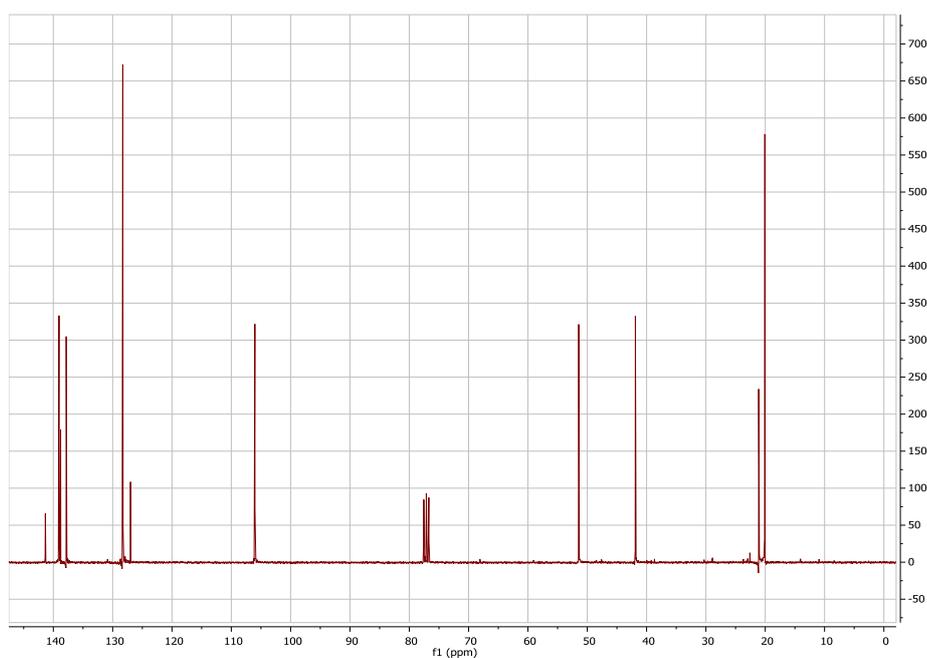
10. ANDES, C.; HARKINS, S. B.; MURTUZA, S.; OYLER, K.; SEN, A. New tantalum-based catalyst system for the selective trimerization of ethene to 1-hexene. **Journal of the American Chemical Society**. v. 123, p. 7423-7424, 2001.
11. AGAPIE, T. Selective ethylene oligomerization: Recent advances in chromium catalysis and mechanistic investigations. **Coordination Chemical Reviews**. v. 255, p. 861-880, 2011.
12. GARCÍA-OROZCO, I.; QUIJADA, R.; VERA, K.; VALDERRAMA, M.; Tris(pyrazolyl)methane-chromium(III) complexes as highly active catalysts for ethylene polymerization. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 260, p. 70-76, 2006.
13. ESTERUELAS, M.A.; LOPEZ, A.M.; MÉNDEZ, L.; OLIVÁN, M.; OÑATE, E. Preparation, structure and ethylene polymerization behavior of bis(imino)pyridyl chromium complexes. **Organometallics**. v. 22, p. 395-406, 2003.
14. JUNGES, F.; KUHN, M.C.A.; DOS SANTOS, A.H.D.P.; RABELLO, C.R.K.; THOMAS, C.M.; CARPENTIER, J.-F.; CASAGRANDE JR., O.L. Chromium Catalysts Based on Tridentate Pyrazolyl Ligands for Ethylene Oligomerization. **Organometallics**. v. 26, p. 4010-4014, 2007.
15. ZHANG, J.; BRAUNSTEIN, P.; ANDY HOR, T.S.; Highly selective chromium(III) ethylene trimerization catalysts with [N,O,N] and [N,S,N] heteroscorpionate ligands. **Organometallics**. v. 27, p. 4277-4279, 2008.
16. ZHANG, W.; SUN, W.-H.; TANG, X.; GAO, T.; ZHANG, S.; HAO, P.; CHEN, J. Chromium complexes ligated by 2-carbethoxy-6-iminopyridines: synthesis, characterization, and their catalytic behavior toward ethylene polymerization. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 265, p. 159-166, 2007.
17. MCGUINNESS, D.S.; GIBSON, V.C.; STEED, J.W. Bis(carbine)pyridine complexes of the early to middle transition metals: survey of ethylene oligomerization and polymerization capability. **Organometallics**. v. 23, p. 6288-6292, 2004.
18. ZHANG, J.; BRAUNSTEIN, P.; ANDY HOR, T. S. Highly Selective Chromium(III) Ethylene Trimerization Catalysts with [NON] and [NSN] Heteroscorpionate Ligands **Organometallics**. v. 27, p. 4277-4279, 2008.

19. WILHELM, K. Oligomerization of Ethylene to α -Olefins: Discovery and Development of the Shell Higher Olefin Process (SHOP). **Angewandte Chemie International Edition**. v. 52, p. 12492-12496, 2013.
20. WILHELM, K.; SCHULZ, R.P. Chelate control in the nickel-complex catalysed homogeneous oligomerization of ethylene. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 92, p. 21-33, 1994.
21. MELLO, A.C.E. **Obtenção de alfa-olefinas em reações de oligomerização do eteno utilizando complexos de níquel em meio homogêneo e bifásico**. 2005. 75 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
22. Plástico.com.br; <<http://www.plastico.com.br/plastico/5085/flexivel-consome-quase-5-da-producao-de-producao-de-poliolefinas/>>. Acesso em: 29 de maio de 2015.
23. Associação Brasileira das Indústrias de Embalagens Plásticas Flexíveis (ABIEF). Disponível em <<http://www.abief.com.br/noticias.php>>. Acesso em: 29 de maio de 2015.
24. ZHANG, W.; SUN, W.-H.; ZHANG, S.; HOU, J.; WEDEKING, K.; SCHULTZ, S.; FRÖHLICH, R.; SONG, H. Synthesis, characterization and ethylene oligomerization and polymerization of [2,6-Bis(2-benzimidazolyl)pyridyl]chromium chlorides. **Organometallics**. v. 25, p. 1961-1969, 2006.
25. JIANG, T.; NING, Y.; ZHANG, B.; LI, J.; WANG, G.; YI, J.; HUANG, Q. Preparation of 1-octene by the selective tetramerization of ethylene. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. v. 259, p. 161-165, 2006.
26. XIAO, L.; ZHANG, M.; SUN, W.-H. Synthesis, characterization and ethylene oligomerization and polymerization of 2-(1H-2-benzimidazolyl)-6-(1-(arylimino)ethyl)pyridylchromium chlorides. **Polyhedron**. v. 29, p. 142-147, 2010.
27. WANG, D.; LIU, S.; ZENG, Y.; SUN, W.-H.; REDSHAW, C. 2-Benzimidazolyl-N-phenylquinoline-8-carboxamide Chromium (III) Trichlorides: Synthesis and Application for Ethylene Oligomerization and Polymerization. **Organometallics**. v. 30, p. 3001-3009, 2011.

**APÊNDICE A – RMN ^1H e ^{13}C da amina majoritária
(2-(3-mesitila-1H-1-pirazolil)etanamina).**

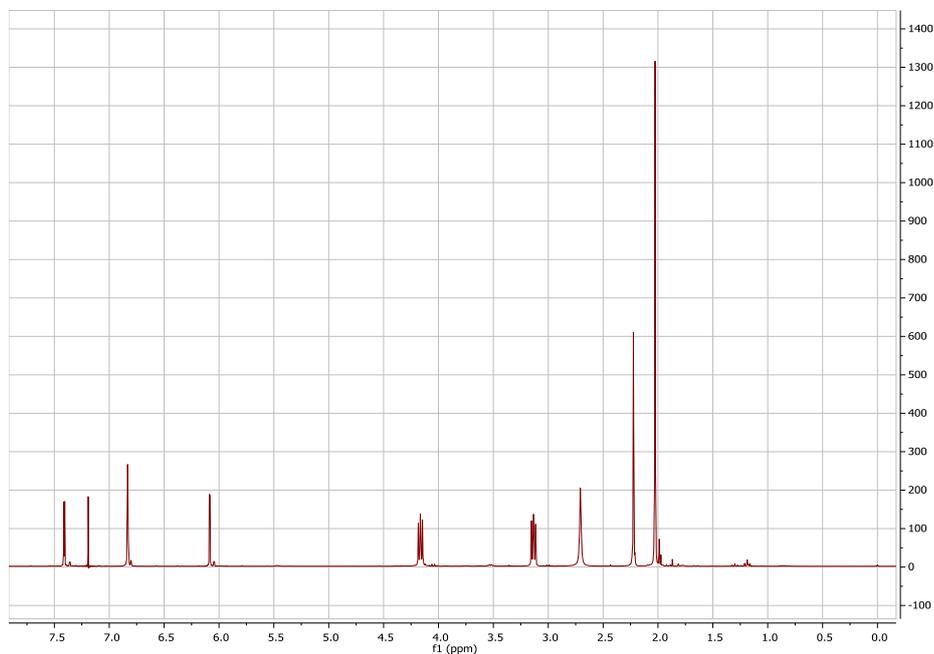


RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ 7.57 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H, CH 5-pirazol), 6.93 (s, 2H, CH arom. mes.), 6.10 (d, $J = 1.8$ Hz, 1H, CH 4-pirazol), 3.79 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H, CH_2), 2.99 (t, $J = 6.1$ Hz, 2H, CH_2), 2.31 (s, 3H, CH_3 *p*-mesitila), 1.99 (s, 6H, CH_3 *o*-mesitila), 1.74 (s, 2H, NH_2).

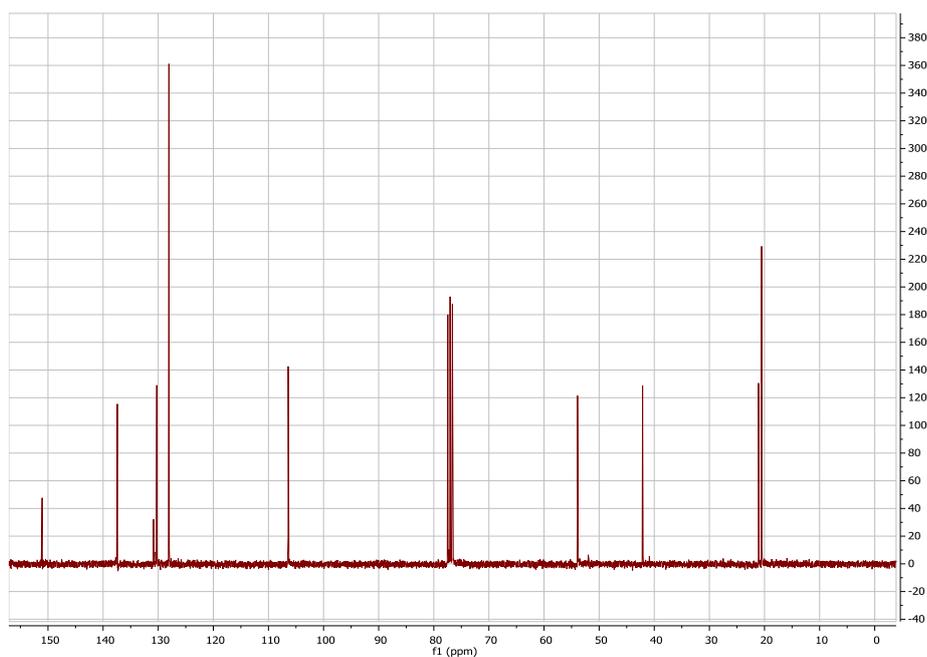


RMN ^{13}C majoritário (101 MHz, CDCl_3) δ 141.37, 139.05, 138.78, 137.81, 128.27, 126.90, 106.03, 51.05, 41.79, 21.06, 20.01.

**APÊNDICE B – RMN ^1H e ^{13}C da amina minoritária
(2-(5-mesitila-1H-1-pirazolil)etanamina).**

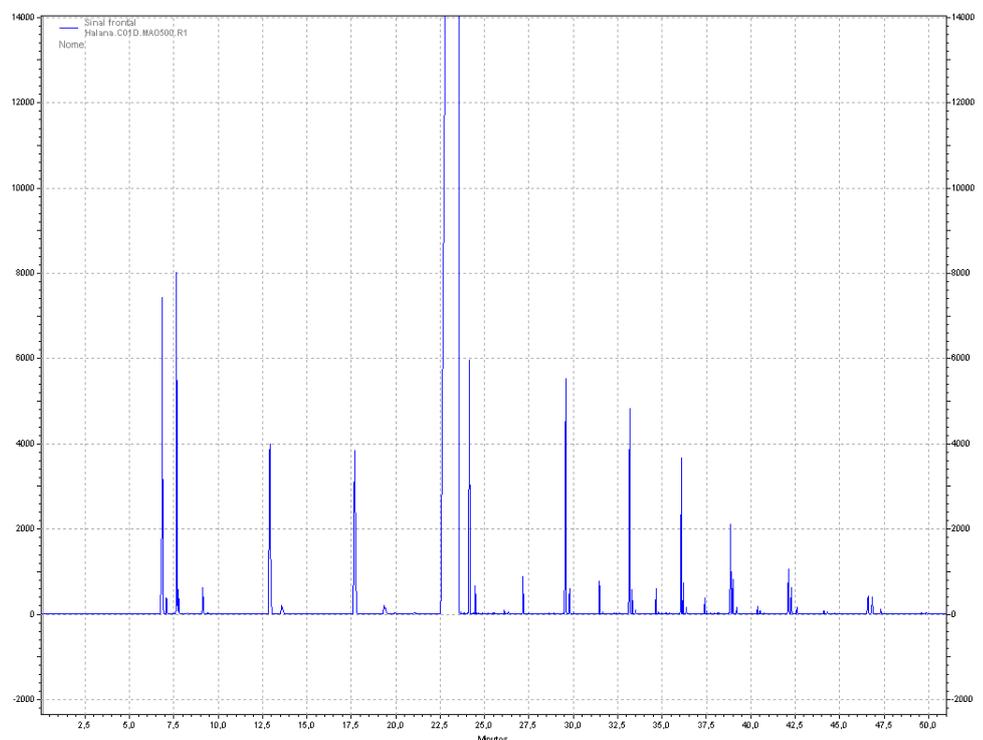


RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ 7.49 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H, CH 3-pirazol), 6.91 (d, $J = 0.4$ Hz, 2H, CH arom. mes.), 6.16 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H, CH 4-pirazol), 4.24 (t, $J = 5.6$ Hz, 2H, CH_2), 3.21 (t, $J = 5.6$ Hz, 2H, CH_2), 2.79 (s, 2H, NH_2), 2.30 (s, 3H, CH_3 *p*-mesitila), 2.10 (s, 6H, CH_3 posição *o*-mesitila).

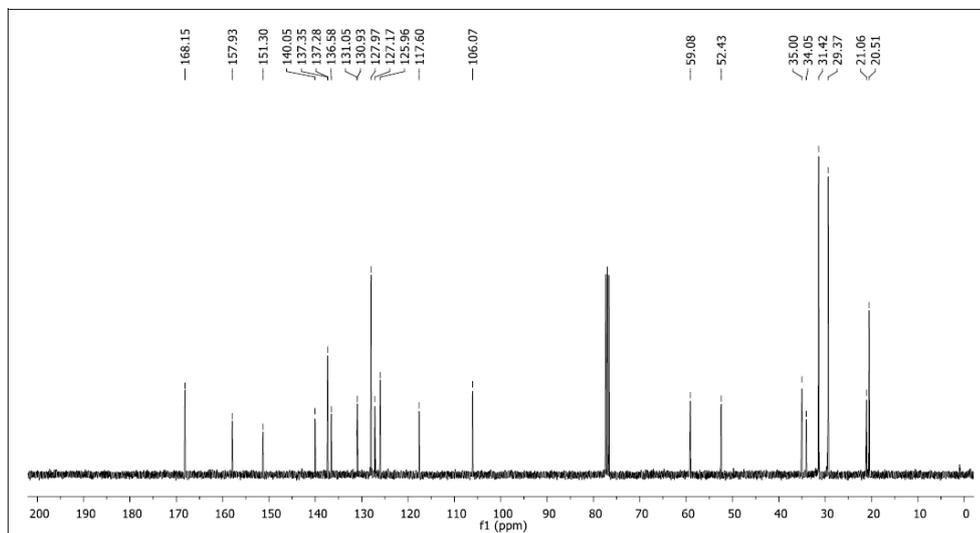


^{13}C RNM (100 MHz, CDCl_3) δ 150.97, 137.38, 137.27, 130.95, 130.11, 128.01, 106.32, 54.79, 42.39, 21.03, 20.47.

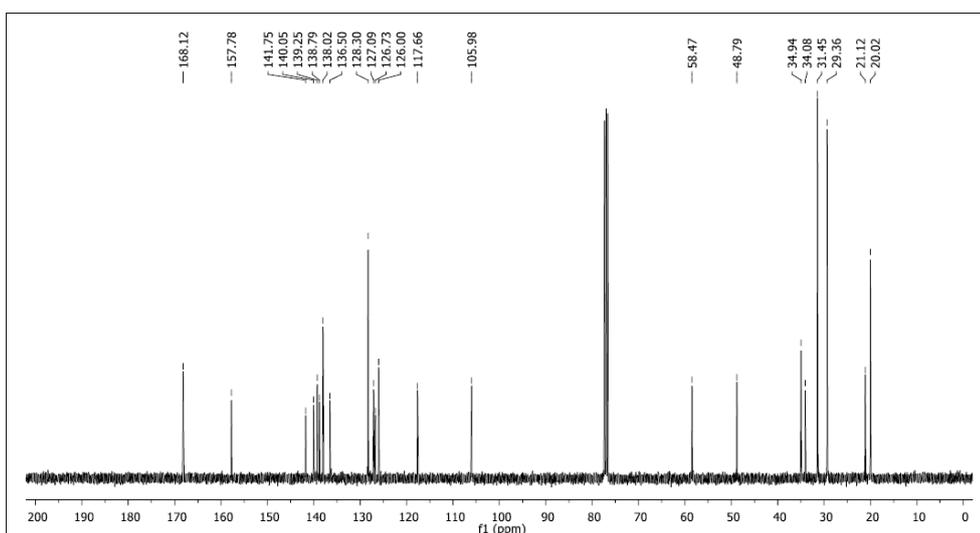
APÊNDICE C – Cromatograma típico referente a análise dos compostos obtidos na oligomerização do etileno.



Observação: o pico que excede a escala, em aproximadamente 23 minutos, é referente ao tolueno, o solvente da reação.

APÊNDICE D – RMN ^{13}C dos pré-ligantes L1 e L2, respectivamente.

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.



RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) 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.

APÊNDICE E – Tabela com os dados cristalográficos do pré-ligante L1.

L1	
Fórmula Molecular	C ₂₉ H ₃₉ N ₃ O
Massa molar (g)	445,63
Temperatura (K)	100(2)
Comprimento de onda; λ (Å)	0,71073
Sistema cristalino; grupo espacial	Monoclínico, P 21/c
Dimensões da cela unitária	
<i>a</i> (Å)	13,8186(7)
<i>b</i> (Å)	10,4742(5)
<i>c</i> (Å)	19,0072(8)
α (°)	90
β (°)	106,331(2)
γ (°)	90
Volume (Å ³)	2640,1(2)
Densidade calculada (mg . m ⁻³)	1,121
Coeficiente de absorção linear (mm ⁻¹)	0,068
<i>F</i> (000)	968
Tamanho do cristal (mm)	0,197 x 0,173 x 0,138
Região de varredura angular θ (°)	2,890 à 26,445
Região de varredura dos índices	-17 $\leq h \leq$ 17 -13 $\leq k \leq$ 13 -23 $\leq l \leq$ 23
Nº de reflexões coletados	96310
Nº de reflexões Independentes [R(int)]	5423 [0,0446]
Integralidade da medida	99,9 %
Correção de absorção	Nenhuma
Dados / restrições / parâmetros	5423 / 0 / 298
Goodness-of-fit em F^2	1,028
Índices <i>R</i> finais [$>2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0534$ $wR_2 = 0,1464$
Índices <i>R</i> (todos os dados)	$R_1 = 0,0628$ $wR_2 = 0,1557$
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	0,723 e -0,708

APÊNDICE F – Tabela com os solvente e reagentes empregados na síntese dos compostos estudados neste trabalho e seus respectivos custos.

Produto	Distribuidor	Quantia	Valor
Tolueno	Tedia	4L	176,00
THF	Tedia	4L	264,00
Hexano	Tedia	4L	155,00
Éter etílico	Tedia	4L	330,00
Pentano	Tedia	4L	229,00
Etanol	Tedia	4L	140,00
Diclorometano	Tedia	4L	150,00
Acetado de Etila*	Acros	2,5L	179,00
Acetonitrila*	Acros	2,5L	414,30
Metanol*	Acros	2,5L	158,90
2,4,6-trimetilacetofenona *	Acros	2,5L	242,10
Formato de Etila*	Acros	2,5L	297,70
Hidreto de Potássio (KH)*	Acros	100g	476,70
Sódio Metálico	Aldrich	500g	222,00
Hidróxido de Sódio (NaOH)	Aldrich	500g	16,30
Sulfato de Sódio (Na ₂ SO ₄)	Aldrich	500g	11,30
Trietilamina	Aldrich	1L	373,00
Cloridrato de hidrazina	Aldrich	250g	541,00
Cloridrato de cloroetanoamina	Aldrich	100g	400,00
3,5-di-terc-butil-2-hidroxibenzaldeído	Aldrich	25g	1541,00
Aduto de Cr [CrCl ₃ (THF) ₃]	Aldrich	10g	792,00

* Produtos cotados em euro, o valor do euro em 11 de maio de 2015 era de R\$ 3,41 reais.