

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Tese de Doutorado em Química

COMPLEXOS DE NI(II), Cr(III) E Zr(IV) CONTENDO LIGANTES PIRROL-
IMINA: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E APLICAÇÃO
NA OLIGO-E POLIMERIZAÇÃO DO ETILENO

ADRIANA CASTRO PINHEIRO

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

Porto Alegre, Abril de 2015.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Adriana castro Pinheiro

COMPLEXOS DE NI(II), Cr(III) E Zr(IV) CONTENDO LIGANTES PIRROL-
IMINA: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E APLICAÇÃO
NA OLIGO-E POLIMERIZAÇÃO DO ETILENO

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

Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr.

Orientador

Porto Alegre, Abril de 2015.

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre julho/2010 e abril/2015, 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:

Prof. Dr. Adriano Lisboa Monteiro

Prof. Dra. Katia Bernardo Gusmão

Prof. Dra. Nara Regina de Souza Basso

Prof. Dr. Rafael Pavão das Chagas

Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr.

Adriana Castro Pinheiro

“Não fiz o melhor, mas fiz de tudo para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas não sou o que era antes.”

Martin Luther King

DEDICATÓRIA

*Aos três homens da minha vida, meu amado filho Bernardo, meu marido
Marcus Víncius e meu pai Teodoro (in memoriam) pelo apoio incondicional.*

AGRADECIMENTOS

O final desta etapa representa a realização de um sonho. Realizar este sonho não foi tarefa fácil, mas pessoas especiais durante este período contribuíram com incentivo, suporte e orientação tornando a finalização desta etapa possível. Assim, é com muita alegria que agradeço:

À Deus, minha força maior interior, minha proteção.

Ao meu marido Marcus Vínicus pelo amor, companheirismo, incentivo e apoio nas minhas escolhas me ajudando e permitindo viver experiências maravilhosas, as quais contribuíram para minha formação profissional e pessoal. Com certeza esta conquista não seria possível sem você ao meu lado.

Ao meu filho Bernardo pelos ensinamentos.

Aos meus pais, Maria e Teodoro (*in memoriam*) pelo amor, confiança e apoio sempre demonstrados.

As minhas irmãs, Cheila e Andréia pelo incentivo, força e amor.

Aos meus sobrinhos Rafael e Érica Eduardo, pela alegria.

À minha segunda família Edegar, Conceição, Paulo e Christiane pelo incentivo, carinho, estímulo e ajuda sempre demonstrados, esta conquista também é de vocês.

À minha irmã de coração, Jordana pelo incentivo, carinho, amizade e força.

Ao Professor Osvaldo Casagrande pelas oportunidades durante estes 7 anos de orientação (mestrado e doutorado), pela orientação, pelo exemplo de profissionalismo e valores positivos que passa aos seus alunos. Obrigada pela dedicação e pela disponibilidade sempre que necessário.

Ao Professor Jean-François Carpentier e aos colegas do Laboratório *Catalyse et Organométalliques* da *Université de Rennes* pela acolhida, ensinamentos e ajuda.

Aos colegas e amigos de laboratório, eterno K208-B, pelo companheirismo, ajuda e troca de experiências e conhecimentos, em especial: Jorge Milani, Adão, Nayara, Ana Helena.

À Anike pela ajuda na realização do trabalho, amizade e apoio.

Ao Jorge Milani pelas discussões teóricas.

Aos amigos, pelo apoio.

À Professora Griselda pela análise de RMN ^{13}C do polímero.

Ao Professor Rafael Pavão das Chagas, pelos debates teóricos, ensinamentos, amizade e disponibilidade em realizar análises de difração de raios X e pela participação na banca examinadora.

Ao Professor Henri S. Schrekker pela participação no exame de qualificação, dando suas sugestões muito bem vindas.

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

À Professora Nara Regina de Souza Basso pela participação no exame de qualificação e na banca examinadora.

À Professora Katia Bernardo Gusmão pela participação na banca examinadora.

À Petrobras, pelo suporte financeiro à pesquisa.

À CAPES pela bolsa de doutorado-sanduiche concedida.

Ao CNPq pela bolsa de doutorado concedida.

Ao Programa de Pós-graduação em Química.

Ao Instituto de Química.

À UFRGS pelo ensino de excelência.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE FIGURAS	XVII
ÍNDICE DE ESQUEMAS	XXIV
ÍNDICE DE TABELAS	XXVII
ABREVIACÕES	XXIX
RESUMO	XXXI
ABSTRACT	XXXIII
INTRODUÇÃO GERAL	1
CAPÍTULO 1 – DIMERIZAÇÃO DO ETILENO UTILIZANDO CATALISADORES DE NÍQUEL PARA PRODUÇÃO SELETIVA DE BUTENO-1	
1. INTRODUÇÃO	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2.1. ALGUMAS CLASSES DE COMPLEXOS DE NÍQUEL (II) APLICADAS A DIMERIZAÇÃO SELETIVA DO ETILENO	6
2.1.1. Complexos de Níquel contendo ligantes bidentados	6
2.1.2. Complexos de níquel contendo ligantes tridentados	12
2.1.2.1. Complexos tridentados derivados do pirazol do tipo N, N, N	12
2.1.2.2. Complexos tridentados derivados da fenantrolina do tipo N,N,N	13
2.1.2.3. Complexos derivados do benzimidazol do tipo N,N,N	15
2.1.2.4. Complexos derivados da quinolina do tipo N,N,N	16
2.1.2.5. Complexos derivados da piridina do tipo N,N,N	19

2.1.2.6. Complexos com ligantes do tipo N,N,O	20
2.1.2.7. Complexos com ligantes P,N,N e P,N,P	23
2.1.2.8. Complexos com ligantes N,N,S; N,S,N e N,O,S	24
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
3.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS PRÉ-LIGANTES TRIDENTADOS	27
PIRROL-IMINA	
3.2. SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS Ni (II), CONTENDO	34
LIGANTES TRIDENTADOS PIRROL-IMINA E USO NA DIMERIZAÇÃO DO	
ETILENO	
3.2.1. Síntese e caracterização de complexos de Ni(II) contendo ligantes	34
tridentados pirrol-imina	
3.2.2. Espectroscopia na região do infravermelho aplicada a caracterização dos	35
complexos de Ni(II) (Ni1 – Ni6)	
3.2.3. Discussão da estrutura cristalina/molecular do complexo Ni1	39
3.3. REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO EMPREGANDO Ni1 –	42
Ni6	
3.3.1. Aspectos gerais relacionados às reações de oligomerização do etileno	42
3.3.2. Otimização das condições reacionais utilizando [NiCl(L2)] (Ni2)	46
3.3.2.1. Efeito da razão molar [Al]/[Ni]	47
3.3.2.2. Efeito do tipo de cocatalisador	50
3.3.3.3. Efeito da temperatura	50
3.3.2.4. Efeito do tempo de reação	51

4. CONCLUSÕES	53
CAPÍTULO 2 – OLIGOMERIZAÇÃO SELETIVA DO ETILENO UTILIZANDO CATALISADORES DE CROMO (III)	55
1. INTRODUÇÃO	55
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	59
2.1. Principais classes de precursores catalíticos de cromo (III) aplicadas a oligomerização seletiva do etileno	62
2.1.1. Complexos com ligantes do tipo - P,N,P	59
2.1.2. Complexos com ligantes do tipo - P,N,N	62
2.1.3. Complexos com ligantes do tipo - N,P,N	63
2.1.4. Complexos com ligantes do tipo - P,S,P e S,P,S	64
2.1.5. Complexos com ligantes do tipo - N,O,N	65
2.1.6. Complexos com ligantes do tipo - S,N,S	67
2.1.7. Complexos com ligantes do tipo - N,N,N e N,N,O	69
2.2. Mecanismos para oligomerização do etileno	69
2.2.1. Mecanismo Cossee	70
2.2.2 Mecanismo metalaciclo	73
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	77
3.1. SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS Cr(III), CONTENDO LIGANTES TRIDENTADOS PIRROL-IMINA E USO NA OLIMERIZAÇÃO DO ETILENO	77
3.1.1. Síntese e caracterização dos complexos de Cr(III) contendo ligantes tridentados pirrol-imina	77

3.1.2. Medidas de susceptibilidade magnética dos complexos de Cr(III) (Cr1-Cr2)	80
3.1.3. Espectroscopia na região do infra-vermelho aplicada a caracterização dos complexos de Cr(III) (Cr1-Cr3)	83
3.1.4. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) aplicada a caracterização dos complexos Cr1 e Cr2.	86
3.1.5. Estrutura cristalina e molecular dos complexos Cr1 e Cr2.	91
3.2. REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO EMPREGANDO OS COMPLEXOS Cr1-Cr3	96
3.2.1 – Aspectos gerais	96
3.2.2 – Otimização das condições reacionais	99
3.2.2.1. Efeito da razão molar [Al]/[Cr]	99
3.2.2.2. Influência da temperatura	101
3.2.2.3. Influência do tempo de reação	102
3.2.7. Otimização das condições reacionais utilizando $[\text{CrCl}_2(\text{L}^{\text{tbu}})(\text{THF})]$	116
(Cr2)	
3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS SÓLIDOS OBTIDOS NAS REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO POR DSC E RMN ^1H E $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	104
4. CONCLUSÕES	111

CAPÍTULO 3 - HOMOPOLIMERIZAÇÃO DO ETILENO	113
UTILIZANDO PRECURSORES CATALÍTICOS PÓS-METALOCÊNICOS DE Zr(IV)	
1. INTRODUÇÃO	113
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	116
2.1. Principais classes de precursores catalíticos de zircônio (IV) aplicados a polimerização do etileno	116
2.1.1. Ligantes tris(pirazolil)borato	116
2.1.2. Ligantes bis(fenóxi-imina)bidentados	118
2.1.3. Ligantes pirrol	120
2.1.4. Ligantes tridentados fenóxi-imina O,N,N	125
2.1.5. Ligantes tridentados fenóxi-amina O,N,N	126
2.1.6. Ligantes tridentados fenóxi-amina N,N,O ⁻ e N,N ⁻ ,O ⁻	127
2.1.7. Ligantes tridentados fenóxi-amina O ⁻ ,N,O ⁻	128
2.1.8. Ligantes tridentados fenóxi(benzimidazol)-imina, -amina e -amida	129
2.1.9. Ligantes alquil(amido) e aril(amido) N,O	131
2.1.10. Ligantes bis(amido)fosfina e amido-óxido ou sulfeto de fosfina	132
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	134
3.1. SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS Zr(IV), CONTENDO LIGANTES TRIDENTADOS PIRROL-IMINA E USO NA POLIMERIZAÇÃO DO ETILENO	134

3.1.1. Síntese e Caracterização Espectroscópica	134
3.1.2. Estudos Cristalográficos	139
3.1.3. Reações de homopolimerização do etileno empregando Zr1-Zr3	144
3.1.4. Otimização das condições reacionais	148
3.1.4.1. Estudo do efeito da razão molar [Al]/[Zr]	148
3.1.4.2. Estudo do efeito do tempo de reação	149
3.1.4.3. Estudo do efeito da temperatura de reação	150
3.1.4.4. Caracterização dos polímeros	151
4. CONCLUSÕES	152
CONCLUSÕES GERAIS	154
PARTE EXPERIMENTAL	179
1. MATERIAIS E PROCEDIMENTOS GERAIS	156
CAPÍTULO 1	157
2. SÍNTESE DO 5- <i>terc</i> -BUTIL-2-PIRROLCARBOXALDEÍDO	157
3. SÍNTESE DOS PRÉ-LIGANTES PIRROL-IMINA	158
3.1. 2-(PhNHCH ₂ CH ₂ NCH)C ₄ H ₃ NH) – (L ¹ H ₂)	158
3.2. M[2-(PhNHCH ₂ CH ₂ NCH)C ₄ H ₃ N] – (ML ¹ H) (M = K)	159

3.3.2-(PhOCH ₂ CH ₂ NCH)C ₄ H ₃ NH) – (L ² H)	159
3.4.2-(PhOCH ₃ CH ₂ NCH)C ₄ H ₃ NH – (L ³ H)	161
3.5.2-(PhOPhNCH)C ₄ H ₃ NH (L ⁴ H)	162
3.6.2-(PhSPhNCH)C ₄ H ₃ NH – (L ⁵ H)	163
3.7. 5- <i>terc</i> -Butil-2-(PhNHCH ₂ CH ₂ NCH)C ₄ H ₃ NH – (L ^{1tBu} H ₂)	164
4. SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE NÍQUEL	165
4.1. [NiCl(L ¹)](Ni1)	165
4.2. [NiCl(L ²)] (Ni2)	166
4.3. [NiCl(L ³)] (Ni3)	167
4.4. [NiCl(L ⁴)] (Ni4)	167
4.5.[NiCl(L ⁵)] (Ni5)	168
4.6.NiCl(L ^{1tBu})] (Ni6)	169
CAPÍTULO 2	169
5. SÍNTESE DO SAL DE POTÁSSIO CONTENDO OS PRÉ-LIGANTES	169
5.1. M[2-(PhNHCH ₂ CH ₂ NCH)C ₄ H ₃ N] – (ML ¹ H) (M = K)	169

5.2. $K[2-(\text{PhOCH}_2\text{CH}_2\text{NCH})\text{C}_4\text{H}_3\text{N}] - (\text{KL}^2)$	170
6. SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE CROMO	170
6.1. $[\text{CrCl}_2(\text{L}^1)(\text{THF})]$ (Cr1)	170
6.2. $[\text{CrCl}_2(\text{L}^{\text{tBu}})(\text{THF})]$ (Cr2)	172
6.3. $[\text{CrCl}_2(\text{L}^2)(\text{THF})]$ (Cr3)	172
7. PROCEDIMENTO GERAL DE OLIGOMERIZAÇÃO DE ETILENO	173
8. ANÁLISES DOS PRODUTOS DE OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO	174
9. CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS	175
9.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	175
9.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	
10. ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE MONOCRISTAIS	176
CAPÍTULO 3	200
11. SÍNTESE DO SAL DE LÍTIO CONTENDO OS PRÉ-LIGANTES	177
11.1. $M[2-(\text{PhNHCH}_2\text{CH}_2\text{NCH})\text{C}_4\text{H}_3\text{N}] - (\text{ML}^1\text{H})$ (M = Li)	177
11.2. $M_2[2-(\text{PhNCH}_2\text{CH}_2\text{NCH})\text{C}_4\text{H}_3\text{N}] - (\text{M}_2\text{L}^1)$ (M = Li)	177
11.3. $M[2-(\text{PhOPhNCH})\text{C}_4\text{H}_3\text{N}] - (\text{ML}^4)$ (M = Li)	178

12. SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE ZIRCÔNIO	178
12.1. $[\text{ZrCl}_2(\text{L}^1)(\text{THF})]$ (Zr1)	178
12.2. $[\text{ZrCl}_3(\text{L}^1)(\text{THF})]$ (Zr2)	179
12.3. $[\text{ZrCl}_3(\text{L}^4)]$ (Zr3)	180
13. PROCEDIMENTO GERAL DE POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO	181
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	182

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

Figura 1-1. Complexos de níquel com ligantes do tipo N,N por Chai <i>et al.</i>	6
Figura 1-2. Complexos de níquel com ligantes do tipo N,N por Chandran <i>et al.</i>	7
Figura 1-3. Complexos de níquel com ligantes do tipo N,N por Nyamato <i>et al.</i>	7
Figura 1-4. Complexos de níquel com ligantes do tipo N,N por Sun <i>et al.</i>	8
Figura 1-5. Complexos de níquel com ligantes do tipo N,N por Mapolie <i>et al.</i>	9
Figura 1-6. Complexos de níquel com ligantes do tipo N,O por Zhou <i>et al.</i>	9
Figura 1-7. Complexos de níquel com ligantes do tipo O, N=P por Auffrant <i>et al.</i>	10
Figura 1-8. Complexos de níquel com ligantes do tipo P,S e P,P por Braunstein <i>et al.</i>	11
Figura 1-9. Complexos de níquel com ligantes do tipo P,P por Breuil <i>et al.</i>	11
Figura 1-10. Complexos de níquel(II) contendo o ligantes do tipo N,N,N por Darkwa <i>et al.</i>	13
Figura 1-11. Complexos de níquel(II) contendo o ligante 2,9-bis(imina)-1,10-fenantrolina.	14
Figura 1-12. Complexos de níquel(II) contendo o ligante 2-imino-1,10-fenantrolina.	14
Figura 1-13. Complexos de níquel(II) contendo derivados benzimidazol.	15
Figura 1-14. Síntese dos complexos de níquel Ni1 e Ni2 derivados da quinolina.	16
Figura 1-15. Complexos de níquel Ni1-Ni7 contendo derivados de quinolina do tipo N,N,N.	17
Figura 1-16. Estrutura molecular do complexo de níquel Ni8 contendo derivados de quinolina do tipo NNN.	17
Figura 1-17. Complexos de níquel contendo derivados da quinolina por Sun <i>et al.</i>	19
Figura 1-18. Complexos de níquel contendo derivados da piridina do tipo N,N,N.	19
Figura 1-19. Complexos de níquel com ligantes N,N,O por Sun <i>et al.</i>	20

Figura 1-20. Complexos de níquel com ligantes N,N,O por Chen <i>et al.</i>	21
Figura 1-21. Complexos de níquel com ligantes N,N,O por Hao <i>et al.</i>	22
Figura 1-22. Complexos de níquel com ligantes N,N,O por Zhang <i>et al.</i>	22
Figura 1-23. Complexos de níquel com ligantes P,N,N e P,N,P por Hou <i>et al.</i>	24
Figura 1-24. Complexo de níquel com ligantes N,N,S por Boudier <i>et al.</i>	24
Figura 1-25. Complexo de níquel com ligante N,S,N por Casagrande <i>et al.</i>	25
Figura 1-26. Complexo de níquel com ligante N,O,S por Casagrande <i>et al.</i>	25
Figura 1-27. Espectros de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) dos reagentes e do pré-ligante $(\text{L}^1)\text{H}_2$.	29
Figura 1-28. Espectro de RMN $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) do pré-ligante $(\text{L}^1)\text{H}_2$.	29
Figura 1-29. Estrutura molecular no estado sólido de $(\text{L}^1)\text{H}_2$.	31
Figura 1-30. Estrutura molecular no estado sólido de $(\text{L}^2)\text{H}$.	31
Figura 1-31. Estrutura molecular no estado sólido de $(\text{L}^3)\text{H}$.	32
Figura 1-32. Estrutura molecular no estado sólido de $(\text{L}^4)\text{H}$.	32
Figura 1-33. Estrutura molecular no estado sólido de $(\text{L}^5)\text{H}$.	33
Figura 1-34. Estrutura molecular no estado sólido de $(\text{L}^{\text{tBu}})\text{H}_2$.	33
Figura 1-35. Espectros na região de infravermelho ($3500 - 2600 \text{ cm}^{-1}$) do pré-ligante $(\text{L}^{\text{tBu}})\text{H}_2$ e dos complexos de $\text{NiCl}(\text{L}^{\text{tBu}})$.	36
Figura 1-36. Espectros na região de infravermelho ($1800 - 600 \text{ cm}^{-1}$) do pré-ligante $(\text{L}^{\text{tBu}})\text{H}_2$ e dos complexos de $\text{NiCl}(\text{L}^{\text{tBu}})$.	37
Figura 1-37. Estrutura Molecular do composto Ni1 .	40
Figura 1-38. Dependência da FR e seletividade a 1-buteno com relação ao tipo de catalisador empregado nas reações de oligomerização.	44

Figura 1-39. Cromatograma padrão dos produtos da reação empregando o complexo Ni6.	46
Figura 1-40. Dependência da FR e da seletividade com relação à variação na razão molar [Al]/[Ni].	49
Figura 1-41. Efeito do tempo de reação na Frequência de Rotação (FR) e seletividade para C ₄ -1.	52
 CAPÍTULO 2 	
Figura 2-1. Complexo de cromo com ligante PN(piridina) do tipo pinça - P,N,P.	60
Figura 2-2. Complexo de cromo(III) e cromo(II) com ligante P,N,P.	60
Figura 2-3. Complexo de cromo(III) com ligante piridina - P,N,P.	61
Figura 2-4. Ligantes P,N,P com aminas substituintes.	62
Figura 2-5. Estrutura molecular do complexo tridentado de cromo com ligante do tipo-P,N,N.	63
Figura 2-6. Reação do complexo 1 com MAO, AlMe ₃ , AlEt ₃ e EtAlCl ₂ .	64
Figura 2-7. Complexos de cromo com ligantes do tipo - P,S,P e S,P,S.	64
Figura 2-8. Estruturas moleculares dos complexos de cromo 1 com configuração meridional e do complexo 2 com configuração facial.	65
Figura 2-9. Complexos de cromo com ligantes do tipo - N,N,N com configuração facial e meridional.	66
Figura 2-10. Complexos de cromo com ligantes heteroescorpionatos pirazolil - N,O,N.	66
Figura 2-11. Complexos de cromo com ligantes bispirazolil - N,O,N.	67
Figura 2-12. Complexos de cromo com ligantes do tipo piridina-S,N,S.	68
Figura 2-13. Ligantes heteroescorpionatos pirazolil – N,N,N e N,N,O.	69
Figura 2-14. Representação do modo de formação da ligação carbono-carbono no	70

processo de deslocamento-1,2.

Figura 2-15. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, THF- d_8 , 25 °C) do pré-ligante $(L^1)\text{H}_2$.	78
Figura 2-16. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, THF- d_8 , 25 °C) do pré-ligante $(L^1)\text{HK}$.	79
Figura 2-17. Susceptibilidade magnética molar vs temperatura para Cr1.	80
Figura 2-18. Inverso da susceptibilidade magnética molar vs temperatura para Cr1.	81
Figura 2-19. Momento magnético efetivo vs temperatura para Cr1.	81
Figura 2-20. Espectro de infravermelho (3600 – 2000 cm^{-1}) do ligante $(L^{\text{tBu}})\text{H}_2$ e do complexo $\text{CrCl}_2(L^{\text{tBu}})(\text{THF})$.	84
Figura 2-21. Espectro de infravermelho (1700 – 1400 cm^{-1}) do ligante $(L^{\text{tBu}})\text{H}_2$ e do complexo Cr2 .	85
Figura 2-22. Diagrama de níveis de energia para uma configuração d^3 em um campo octaédrico.	87
Figura 2-23. Espectro de UV-Visível do complexo Cr1 .	89
Figura 2-24. Espectro de UV-Visível do complexo Cr2 .	90
Figura 2-25. Estrutura cristalina e molecular do composto Cr1a .	91
Figura 2-26. Estrutura cristalina e molecular do composto Cr2a .	92
Figura 2-27. Seletividade dos sistemas de oligomerização Cr1-Cr3/MAO na produção de α -olefinas (80 °C, 20 bar, $[\text{Al}]/[\text{Cr}] = 300$)	98
Figura 2-28. Seletividade do sistema de oligomerização Cr1/MAO na produção de α -olefinas variando a razão molar $[\text{Al}]/[\text{Cr}]$.	100
Figura 2-29. Seletividade do sistema de oligomerização Cr2/MAO na produção de α -olefinas variando a razão molar $[\text{Al}]/[\text{Cr}]$	101
Figura 2-30. Seletividade do sistema de oligomerização Cr1/MAO na produção de α -	102

olefinas variando a temperatura.

Figura 2-31. Seletividade do sistema de oligomerização Cr1/MAO na produção de α -olefinas variando o tempo de reação 103

Figura 2-32. Curvas de DSC correspondentes aos PE produzidos por Cr1 em diferentes condições experimentais. 105

Figura 2-33. Curva de DSC correspondente ao PE produzido por Cr3. 106

Figura 2-34. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do oligoetileno com terminação vinil produzido por Cr1/MAO 108

Figura 2-35. Espectro de RMN ^1H do oligoetileno com terminação vinil produzido por Cr1/MAO 109

CAPÍTULO 3

Figura 3-1. Exemplos de catalisadores pós-metalocênicos. 114

Figura 3-2. Complexos de titânio e Zircônio com ligantes hidrottris(pirazolil)borato. 117

Figura 3-3. Complexos de zircônio com ligantes bis(fenóxi-imina) bidentados por Huang *et al.* 119

Figura 3-4. Complexos de zircônio com ligantes bis(fenóxi-imina). 119

Figura 3-5. Complexos de zircônio com ligantes tridentados do tipo pirrol - N,N,N. 123

Figura 3-6. Complexos de zircônio com ligantes tridentados do tipo- N $^+$,N, N $^-$. 123

Figura 3-7. Complexos de zircônio e titânio com ligante (salicilaldiminato) (pirrolaldiminato). 125

Figura 3-8. Complexos de zircônio com ligantes fenóxi-imina tridentados O,N,N por Li *et al.* 125

Figura 3-9. Complexos de zircônio com ligantes fenóxi-imina tridentados O,N,N por Paolucci *et al.* 126

Figura 3-10. Complexos de zircônio com ligantes fenóxi-amina tridentados do tipo 127

O,N,N por Li *et al.*

Figura 3-11. Espectros de RMN ^1H (C_6D_6) dos complexos 4 e 8.	130
Figura 3-12. Complexos de Zircônio com ligantes do tipo N,O por Stahl <i>et al.</i>	132
Figura 3-13. Complexos [bis(amido)-fosfina]Zr e Hf.	132
Figura 3-14. Estrutura cristalina e molecular do composto $(\text{L}^4)\text{HCl}$.	135
Figura 3-15. Complexos de zircônio (Zr1-Zr3).	136
Figura 3-16. Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) do complexo Zr1 .	137
Figura 3-17. Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) do complexo Zr2 .	138
Figura 3-18. Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) do complexo Zr3 .	139
Figura 3-19. Estrutura cristalina e molecular do complexo Zr1 .	141
Figura 3-20. Estrutura cristalina e molecular do complexo Zr2 .	142
Figura 3-21. Estrutura dos complexos Zr2 e Zr3 .	147
Figura 3-22. Atividade catalítica em função dos complexos de Zr empregado nas reações de polimerização ($[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 500$, $T = 60$ °C, tempo = 15 min.).	147
Figura 3-23. Influência da razão molar $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$ na atividade catalítica dos polímeros de etileno utilizando os complexos Zr3 .	149
Figura 3-24. Influência do tempo de reação na atividade catalítica dos polímeros de etileno utilizando o complexo Zr1/MAO.	150
Figura 3-25. Curvas de DSC correspondentes aos PE produzidos por Zr1 , Zr2 e Zr3 variando a relação molar $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$.	151
PARTE EXPERIMENTAL	
Figura 4-1. Reator Parr 4843.	174
Figura 4-2. Cromatógrafo Agilent 7890A.	175

ÍNDICE DE ESQUEMAS

CAPÍTULO 1

- Esquema 1-1.** Rota geral para síntese dos pré-ligantes pirrol-imina. 27
- Esquema 1-2.** Rota geral de síntese dos complexos de Ni(II) (Ni1-Ni6). 35

CAPÍTULO 2

- Esquema 2-1.** Gráfico que descreve os vários usos do LAOs na indústria química e petroquímica 56
- Esquema 2-2.** Distribuição típica do LAOs em processos industriais de oligomerização não seletivos. 57
- Esquema 2-3.** Síntese dos complexos de cromo com ligantes do tipo - S,N,S. 68
- Esquema 2-4.** Esboço do mecanismo Cossee. 71
- Esquema 2-5.** Mecanismo de reação de isomerização de posição de dupla ligação carbono-carbono, paralela à reação de oligomerização catalisada por um complexo metal-hidreto. 73
- Esquema 2-6.** Ciclo catalítico proposto para trimerização e tetramerização seletiva. 74
- Esquema 2-7.** Ciclo catalítico proposto para tetramerização seletiva 76
- Esquema 2-8.** Rota geral de síntese dos complexos de Cr^{III}. 78
- Esquema 2-9.** Rota geral de síntese do complexo **Cr1** e **Cr2** utilizando (*p*-tolil)CrCl₃(THF)₃ 79

CAPÍTULO 3

- Esquema 3-1.** Síntese dos complexos de zircônio com ligantes 2-(N-ariliminametil)pirrol. 122
- Esquema 3-2.** Complexos de zircônio com ligantes fenóxi-amina do tipo N,N,O⁻ e N, N⁻, O⁻. 128

Esquema 3-3. Complexos de zircônio contendo ligantes tridentados do tipo O ⁻ ,N,O ⁻ fenóxi-amina.	128
Esquema 3-4. Síntese dos complexos (i) NaH em THF, seguido de MCl ₄ (THF) ₂ em tolueno a t.a. (ii) e (iii) M(CH ₂ Ph) ₄ em tolueno a t.a.	130
CAPÍTULO 4 - PARTE EXPERIMENTAL	
Esquema 4-1. Síntese do 5-terc-butil-2-pirrolcarboxaldeído.	157
Esquema 4-2. Síntese do pré-ligante (L ¹)H ₂ .	158
Esquema 4-3. Síntese do sal de potássio do pré-ligante (L ¹)H ₂	159
Esquema 4-4. Síntese do pré-ligante (L ²)H.	160
Esquema 4-5. Síntese do pré-ligante (L ³)H.	161
Esquema 4-6. Síntese do pré-ligante (L ⁴)H.	162
Esquema 4-7. Síntese do pré-ligante (L ⁵)H.	163
Esquema 4-8. Síntese do pré-ligante (L ^{1Bu})H ₂ .	164
Esquema 4-9. Síntese empregando o método A do precursor catalítico Ni1 .	165
Esquema 4-10. Síntese empregando o método B do precursor catalítico Ni1 .	166
Esquema 4-11. Síntese do precursor catalítico Ni2 .	166
Esquema 4-12. Síntese do precursor catalítico Ni3 .	167
Esquema 4-13. Síntese do precursor catalítico Ni4 .	167
Esquema 4-14. Síntese do precursor catalítico Ni5 .	168
Esquema 4-15. Síntese do precursor catalítico Ni6 .	169
Esquema 4-16. Síntese do sal de potássio do pré-ligante (L ¹)H ₂ .	169
Esquema 4-17. Síntese do sal de potássio do pré-ligante (L ²)H.	170
Esquema 4-18. Síntese do precursor catalítico Cr1 utilizando o método A.	170
Esquema 4-19. Síntese do precursor catalítico Cr1 utilizando o método B.	171
Esquema 4-20. Síntese do precursor catalítico Cr2 .	172

Esquema 4-21. Síntese do precursor catalítico Cr3 .	172
Esquema 4-21. Síntese do sal de lítio do pré-ligante (L ¹)H ₂ .	177
Esquema 4-22. Síntese do sal de lítio do pré-ligante (L ¹)H ₂ com dupla desprotonação do pré-ligante.	177
Esquema 4-23. Síntese do sal de lítio do pré-ligante (L ⁴)H.	178
Esquema 4-24. Síntese do precursor catalítico Zr1 .	178
Esquema 4-25. Síntese do precursor catalítico Zr2 .	179
Esquema 4-26. Síntese do precursor catalítico Zr3 .	180

ÍNDICE DE TABELAS

CAPÍTULO 1

Tabela 1-1. Banda de estiramento $\nu_{C=N}$ presente nos ligantes e nos complexos níquel(II).	37
Tabela 1-2. Dados do cristal e refinamento da estrutura para o complexo de Ni(II).	41
Tabela 1-3. Reações de oligomerização do etileno com os sistemas Ni1-Ni6/MA .	43
Tabela 1-4. Reações de Oligomerização do etileno empregando o sistema Ni2/MAO	48

CAPÍTULO 2

Tabela 2-1. μ_{eff} dos complexos Cr1-Cr2.	83
Tabela 2-2. Banda de estiramento C=N presente nos ligantes e nos complexos de cromo(III).	84
Tabela 2-3. Bandas do espectro de ultravioleta-visível dos complexos de Cr(III).	88
Tabela 2-4. Dados do cristal e refinamento da estrutura para os complexos de Cr ^{III} .	94
Tabela 2-5. Reações de oligomerização do etileno utilizando os sistemas catalíticos Cr1-Cr3/MAO	97

CAPÍTULO 3

Tabela 3-1. Dados do cristal e refinamento da estrutura para os complexos de Zr (IV).	143
----------------------------------------------------------------------------------------------	-----

ABREVIATURAS

PELBD – Polietileno Linear de Baixa Densidade

EASC – Sesquicloreto de etil alumínio

MAO – Metilaluminoxano

MMAO – Metilaluminoxano seco

HDPE – Polietileno de alta densidade

DEAC – Dietilalumínio

S.-F. – Schulz-Flory

TEAL – Trietilaluminínio

TIBA – Tri-isobutil-alumínio

FR – Frequência de Rotação

L – Ligante

M – Metal

*t*Bu – *terc*-butila

R – Substituinte alquila, arila ou halogênio

DME – 1,2 - dimetoxietano

DMF – dimetilformamida

RESUMO

Uma nova classe de pré-ligantes tridentados pirrol-imina foi sintetizada e caracterizada. A partir destes pré-ligantes novos complexos de Ni(II), Cr(III) e Zr(IV) foram sintetizados.

Os complexos de Ni(II) (**Ni1** – **Ni6**) quando ativados com MAO são capazes de oligomerizar o etileno, com atividades de até $71,3 \times 10^3$ mol de C₂H₄/mol Ni.h e alta seletividade a 1-buteno, com pequenas quantidades de 2-butenos e hexenos. Os catalisadores apresentaram atividades que variam de acordo com a estrutura do ligante. A influência de alguns fatores sobre o desempenho catalítico do complexo **Ni2** foi avaliada. A variação da razão molar [Al]/[Ni] exerce influência na atividade catalítica, porém a seletividade não é afetada. Aumento da temperatura de reação apresentou uma diminuição na frequência de reação. A ativação dos complexos com EASC mostrou elevada FR ($153,7 \times 10^3$ mol de C₂H₄/mol Ni.h).

O comportamento dos complexos de cromo(III) (**Cr1-Cr3**) na oligomerização do etileno foi investigado empregando MAO como ativador. Estes precursores catalíticos são capazes de oligomerizar etileno apresentando FRs entre $3,3 - 56,0 \times 10^3$ mol de C₂H₄/mol Ni.h, formando α -olefinas lineares entre C₄ – C₂₀. A presença do grupo *terc*-butila no pirrol (L^{1tBu})H₂ diminui substancialmente a FR na produção de oligômeros proporcionando a formação majoritária de polímero, quando [Al]/[Cr] = 300. O estudo investigando a otimização das condições reacionais para os sistemas catalíticos **Cr1 – Cr3/MAO** mostrou que as FRs aumentam com o aumento da quantidade de MAO no meio reacional de 300 a 500 equivalentes, porém uma maior quantidade de Al (500 equivalentes) no meio reacional proporciona a formação de um sistema altamente seletivo para produção de oligômeros (97,6 % em peso) com pequena quantidade de polímero.

Novos complexos tridentados de zircônio (**Zr1** – **Zr3**) foram sintetizados reagindo sais de lítio do ligante com $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ em tolueno. Caracterização da estrutura molecular por difração de raios X para **Zr1** e **Zr2**, mostrou que no estado sólido **Zr1** apresenta-se como uma espécie monomérica, com o ligante coordenado ao centro metálico de modo tridentado e de forma meridional. No complexo **Zr2**, o átomo de zircônio está coordenado pelo ligante de modo tridentado, com a presença de 3 ligantes cloretos e uma molécula de THF o que determina número de coordenação sete. Quando testados em reações de polimerização do etileno utilizando MAO como cocatalisador, esses complexos foram pouco ativos [$10 - 453 \times 10^3$ (g de PE).(mol[Zr].h)⁻¹]. Otimização das condições reacionais, como por exemplo, a variação da razão molar [Al]/[Zr] para **Zr3**, mostrou que ocorre um aumento da atividade com o aumento da razão molar de 250 equivalentes para 1000 equivalentes. Porém, o uso de 2000 equivalentes não afeta substancialmente a atividade. Análises de DSC dos polímeros obtidos revelaram temperatura de fusão (T_m) em torno de 135 °C, indicando a formação de polietileno linear de alta densidade.

ABSTRACT

A new class of Ni(II), Cr(III) and Zr(IV) complexes containing pyrrol-imine type ligands was synthesized.

The nickel complexes, **Ni1** – **Ni6**, in the presence of MAO are able to oligomerize ethylene with activities of up to $71,3 \times 10^3$ mol de C_2H_4 /mol Ni.h and high selectivity to 1-butene with small amounts of 2-butene and hexene. The catalysts showed activities that varied according to the structure of the ligand. The influence of some factors on the catalytic performance of the complex **Ni2** was evaluated. The molar ratio [Al]/[Ni] influences the catalytic activity, but the selectivity is not affected. The oligomerization temperature increase caused a decrease in TOF. The catalyst precursor **Ni2** in the presence of EASC are able to oligomerize ethylene with TOF of the $153,7 \times 10^3$ mol de C_2H_4 /mol Ni.h.

The behavior of the chromium(III) complexes (**Cr1** – **Cr3**) in the ethylene oligomerization was investigated using MAO as activator. These catalyst precursors are able to oligomerize ethylene showing TOFs from 3.3 to 56.0×10^3 mol de C_2H_4 /mol Cr.h generating a distribution C_4 – C_{20} . The presence of the *tert*-butyl group on the pyrrole (L^{tBu}) decreases production of the TOF providing the majority polymer formation, where [Al]/[Cr] = 300. The study using optimization of reaction conditions for catalytic systems **Cr1-Cr3**/MAO showed that the TOFs increased with increasing the amount of MAO ([Al]/[Cr] = 300 to [Al]/[Cr] = 500), but greater quantity of Al ([Al]/[Cr] = 500) results in the formation of a highly selective system for the production of oligomers (97.6 wt %) with small amounts of polymer.

The presence of the *tert*-butyl group on the pyrrole (L^{tBu}) decreases production of the TOF providing the majority polymer formation, where molar ratio [Al]/[Cr] = 300.

New tridentate zirconium complexes (**Zr1** – **Zr3**) were synthesized by reacting lithium salts of the prolignands with $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ in toluene. Characterization of the molecular structure by X-ray diffraction analyses showed that **Zr1** is presented as a monomeric species with the ligand coordinated to the metal center tridentate and meridional manner. In **Zr2** complex, the zirconium is coordinated by manner tridentate ligand and a THF molecule that determines seven coordination number. When tested in ethylene polymerization reactions using MAO as cocatalyst, these complexes were little activity [$10 - 453 \times 10^3$ (g PE). (mol [Zr] .h)⁻¹]. Optimization of reaction conditions, such as varying the molar ratio [Al]/[Zr] to **Zr3**, showed that there is an increase in activity with increasing molar ratio of 250 to 1000 equivalentes. However, using 2000 equivalentes the activity is not substantially affected. DSC analysis of the polymer obtained revealed melting temperature (T_m) of around 135 ° C, indicating the formation of high density linear polyethylene.

INTRODUÇÃO GERAL

A oligomerização de olefinas, particularmente etileno, a olefinas superiores tais como as α -olefinas lineares ou 1-alcenos são importantes matérias-primas para a indústria química, abrangendo o campo como das poliolefinas, lubrificantes sintéticos, intermediários para a produção de detergentes, produtos químicos do campo petrolífero, aditivos da indústria do papel, entre muitos outros.¹ Devido à ampla faixa de mercados envolvidos e a sua importância em uma variedade de processos industriais o desenvolvimento de novos catalisadores capazes de oligomerizar o etileno visando à produção seletiva de α -olefinas tem recebido atenção especial nas últimas décadas, isto porque a oligomerização do etileno é predominantemente realizada usando metais de transição que produzem uma distribuição geométrica de α -olefinas (Schulz-Flory ou Poisson). Os processos de dimerização seletiva do etileno vêm sendo descritos empregando sistemas catalíticos de níquel contendo ligantes bidentados e tridentados.^{2,3} Os catalisadores de cromo têm sido bastante utilizados em uma variedade de processos de polimerização de olefinas, como por exemplo, a produção de polietileno ou copolímeros de etileno e têm se apresentado como excelentes candidatos em processos de oligomerização seletiva do etileno.⁴ Um típico exemplo é o catalisador seletivo para trimerização da Chevron Phillips,⁵ o primeiro e único sistema de trimerização a ser comercializado com sucesso. Em 2004, pesquisadores da Sasol reportaram o primeiro catalisador para conversão seletiva do etileno a 1-octeno através do uso de um complexo de cromo(III) contendo ligante bidentado do tipo PNP e utilizando metilaluminoxano como cocatalisador.⁶

Considerando a importância deste tema dentro do cenário brasileiro, no qual insumos como 1-hexeno e 1-octeno, utilizados na produção de polietileno linear de baixa densidade, dependem de importação, o nosso grupo de pesquisa vem trabalhando no desenvolvimento de catalisadores para produção seletiva de α -olefinas desde 2005.⁷ Várias classes de

catalisadores de Ni(II) e Cr(III) foram desenvolvidas pelo grupo e aplicadas na oligomerização do etileno, permitindo o entendimento de que os efeitos estéreo/eletrônicos dos ligantes bi e tridentados, quando coordenados ao centro metálico, permitem modificações tanto na seletividade bem como na atividade catalítica, determinando assim a produção de diferentes produtos.

Oligômeros são, por definição, uma subclasse das moléculas poliméricas com baixos pesos moleculares. Conceitualmente, a diferença entre as reações de polimerização e oligomerização de etileno é pequena: tal diferença está na frequência da reação de transferência de cadeia durante a inserção das unidades monoméricas.⁸ Se o número de unidades monoméricas adicionadas é três, chama-se trimerização; se é quatro, tetramerização, chegando-se à polimerização quando se tem um número elevado de unidades monoméricas.

As poliolefinas são a classe mais amplamente utilizada de polímeros com um consumo global de aproximadamente 130 milhões de toneladas no ano de 2012 e devem crescer 4% ao ano nos próximos 5 anos. Embora inicialmente acreditava-se ser limitada apenas a aplicações de baixo custo, tais como sacos plásticos, materiais poliolefínicos recentemente têm demonstrado ser concorrentes diretos para muitos polímeros de alto desempenho mais caros como polietercetonas, polietersulfonas ou poliaramidas.⁹ Grande parte de tal crescimento deve-se a descoberta de novos materiais com propriedades diversificadas e inovadoras, tais como aqueles obtidos através do desenvolvimento de novos sistemas catalíticos, por meio da concepção de novos ligantes que podem ser prontamente adaptados para influenciar as propriedades dos polímeros resultantes. O desenvolvimento da síntese de ligantes e a combinação de novos sistemas metal-ligante não só permite o ajuste do ambiente químico em torno do centro metálico, mas também os avanços na concepção de novos materiais poliméricos. Sendo assim, a catálise de polimerização de olefinas, embora muitas vezes

considerada uma área de pesquisa “madura”, continua atraindo grande interesse tanto de cientistas industriais quanto de acadêmicos em todo o mundo.¹⁰

Neste contexto, mostra-se extremamente importante desenvolver um estudo abordando as potencialidades e limitações da síntese e caracterização de novos pré-ligantes tridentados do tipo imina-pirrol [Z, N, N (Z = N, N', O, S)] e aplicação desses pré-ligantes no desenvolvimento de novos precursores catalíticos de Ni (II), Cr (III) e Zr (IV). Tais complexos quando ativados com metilaluminoxano (MAO) como cocatalisador mostraram ser eficientes precursores catalíticos na oligomerização e/ou polimerização do etileno produzindo α -olefinas e/ ou polímeros. Além do efeito do átomo doador, nós analisamos o efeito das diferentes condições reacionais na frequência de rotação, seletividade e atividade.

Visando facilitar sua compreensão, este trabalho foi dividido em três capítulos. O primeiro e segundo capítulo abordam o processo de oligomerização do etileno (o primeiro capítulo descreve o processo de oligomerização do etileno com precursores catalíticos de Ni(II) e o segundo utilizando complexos de Cr(III) em função do tipo de ligante coordenado ao centro metálico, assim como, aspectos relacionados aos efeitos estéreos e eletrônicos dos ligantes sobre o desempenho catalítico dos sistemas. Ainda, parâmetros reacionais tais como o efeito do cocatalisador, da razão molar [Al]/[M], temperatura e solvente sobre a distribuição dos produtos, atividade e seletividade poderão ser discutidos.

No terceiro capítulo será abordado o processo de polimerização do etileno, relatando os avanços no desenvolvimento de novos catalisadores pós-metalocênicos de zircônio.

CAPÍTULO 1 – DIMERIZAÇÃO DO ETILENO UTILIZANDO CATALISADORES DE NÍQUEL PARA PRODUÇÃO SELETIVA DE 1-BUTENO

1. INTRODUÇÃO

A oligomerização do etileno a α -olefinas lineares de cadeias curtas tem sido objeto de intensos esforços de investigações na última década.¹¹ As frações 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno são usadas em larga escala como comonômeros para produção de PELBD. Recentemente, o foco de pesquisas tem sido a descoberta de sistemas catalíticos para tri e tetramerização seletiva,^{4a, 4d} enquanto a dimerização seletiva a 1-buteno catalisada por complexos de Ti é praticada comercialmente há muitos anos e pode ser considerada uma pesquisa madura.¹²

A dimerização do etileno a 1-buteno, catalisada por complexos de Ti e alcóxidos de Zr em combinação com AlEt_3 foi descoberta por Ziegler e Martin.^{13,12b} Em torno de 20 anos atrás Chauvin *et. al.* do Instituto Francês de Petróleo (IFP) exploraram esta química para desenvolver o chamado processo Alphabutol para produção de 1-buteno.¹⁴ O melhor sistema catalítico parece ser $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4/\text{AlEt}_3$, que pode atingir FRs próximas de 1×10^6 (mol de C_2H_4).(mol $\text{Ni}^{-1} \text{h}^{-1}$), com seletividade $> 93 \%$ a 1-buteno. Os alcóxidos de Zr exibem seletividade similar, porém muito baixa atividade.¹⁵

Contudo, outros sistemas catalíticos seletivos para produção de 1-buteno, especialmente sistemas a base de níquel, são muito estudados em processos visando à dimerização do etileno. Os sistemas a base de níquel(II) são interessantes para atingir este objetivo porque tendem a favorecer a terminação de cadeia sobre a propagação, isto devido ao elevado número de elétrons nos seus orbitais d. Porém, o problema é que da mesma forma que a β -eliminação é favorecida, a isomerização da dupla ligação também é, levando a sistemas ao

mesmo tempo muito ativos para dimerização de etileno, mas com seletividade baixa em 1-buteno.

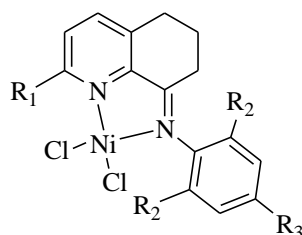
Assim, para dimerização do etileno catalisadores de níquel(II) com ligantes bidentados e tridentados vem sendo descritos. A seguir são apresentadas algumas classes de precursores de níquel contendo ligantes bi e tridentados e aplicação destes na dimerização do etileno visando à produção seletiva de 1-buteno.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ALGUMAS CLASSES DE COMPLEXOS DE NÍQUEL (II) APLICADAS À DIMERIZAÇÃO SELETIVA DO ETILENO

2.1.1. Complexos de Níquel contendo ligantes bidentados

Chai *et al.*,¹⁶ em 2012, apresentaram uma série de complexos de níquel contendo ligantes bidentados do tipo N,N e sua aplicação na dimerização do etileno, Figura 1-1.



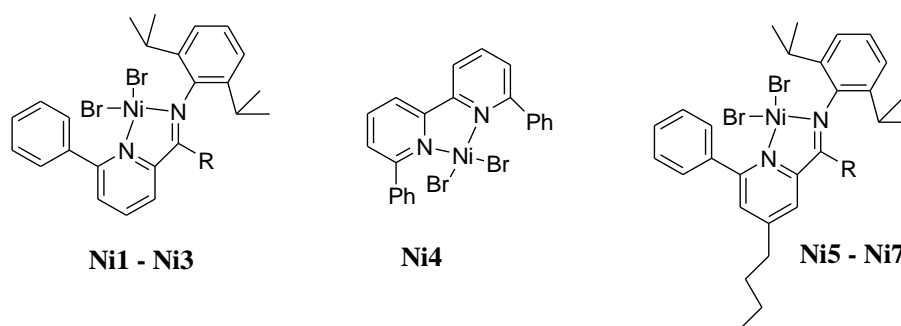
	Ni1	Ni2	Ni3	Ni4	Ni5	Ni6	Ni7	Ni8	Ni9	Ni10
R1	Me	Me	Me	Me	Me	iPr	iPr	iPr	iPr	iPr
R2	Me	Et	iPr	Me	Et	Me	Et	iPr	Me	Et
R3	H	H	H	Me	Me	H	H	H	Me	Me

Figura 1-1. Complexos de níquel com ligantes do tipo N,N por Chai *et al.*

Estes complexos quando ativados com EASC exibiram boa atividade catalítica na dimerização do etileno, com estabilidade térmica a 80 °C e alta seletividade para 1-C₄ (92,7 %, sendo 100 % C₄) para o complexo **Ni7**. Os complexos contendo ligantes menos volumosos no grupo aril resultaram em melhores atividades catalíticas, assim como adicionais substituintes na posição *para* levaram as mais altas atividades.

Chandran *et al.*,¹⁷ em 2012, estudaram uma série de complexos de Ni(II) com ligantes contendo fenilpiridina com átomos doadores N,N (Figura 1-2). Todos os complexos apresentaram alta atividade na oligomerização do etileno (chegando a $1,275 \times 10^6$ (mol de C₂H₄).(mol de Ni⁻¹. h⁻¹. bar⁻¹) quando ativados com EASC, produzindo 1-buteno (81 – 88 %) e

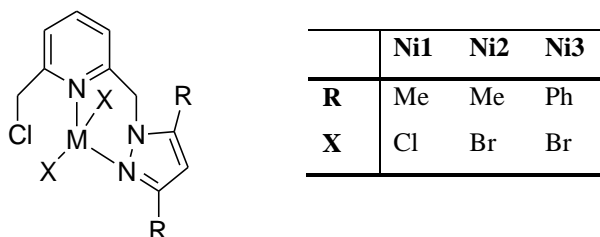
pequena quantidade de 1-hexeno (3 – 9 %) nas condições de 2,5 μmol de catalisador, 30 min. de reação, $[\text{EASC}]/[\text{Ni}] = 150$, 1,3 bar de etileno e clorobenzeno como solvente.



	Ni1	Ni2	Ni3	Ni5	Ni6	Ni7
R	H	Me	Ph	H	Me	Ph

Figura 1-2. Complexos de níquel com ligantes do tipo N,N por Chandran *et al.*

Nyamato *et al.*,¹⁸ em 2014, sintetizaram e caracterizaram uma série de complexos de Ni(II) com ligantes assimétricos pirazol-piridina, Figura 1-3. Estes complexos formam catalisadores ativos na oligomerização do etileno sob ativação com EtAlCl_2 ou MAO como cocatalisador. Foi observado que as atividades catalíticas dos complexos e produtos formados são fortemente controladas pela natureza do cocatalisador, solvente e estrutura dos complexos. O uso de MAO como ativador levou a formação de butenos como produto principal [atividade catalítica chegando a $43,0 \times 10^3$ (mol de C_2H_4).(mol de $\text{Ni}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) para **Ni3**, com 79 % de C_4 (30 bar, 1h, 30 °C, $[\text{Al}]/[\text{Ni}] = 1000$, 10 μmol , tolueno)], com hexenos e octenos como produtos minoritários. O sistema **Ni3**/MAO também apresentou melhor seletividade com 84 % de 1- C_4 .



	Ni1	Ni2	Ni3
R	Me	Me	Ph
X	Cl	Br	Br

Figura 1-3. Complexos de níquel com ligantes do tipo N,N por Nyamato *et al.*

Sun *et al.*,¹⁹ em 2013, desenvolveram uma série de complexos de Ni(II), LNiX₂ (X = Cl ou Br), sendo L derivados do 8-benzoxazolil-2-alkilquinolina ou 8-benzotiazolil-2-alkilquinolina, Figura 1-4. Os estudos catalíticos conduzidos utilizando diferentes cocatalisadores (MAO, MMAO, Et₂AlCl ou EASC) mostraram que as melhores atividades catalíticas são alcançadas com EASC, com atividades chegando a 129,3 × 10³ (mol de C₂H₄).(mol de Ni⁻¹. h⁻¹) a 40 °C e [EASC]/[Ni] = 600. Os principais produtos foram butenos com boa seletividade para 1-C₄ (99 % de C₄, sendo 77,6 % de 1-C₄ para o complexo **Ni2**). Ainda ligantes contendo grupos R menos volumosos conduziram as atividades mais elevadas. Comparações entre os pré-catalisadores **Ni1-Ni3** com **Ni4-Ni6**, revelaram que os ligantes com um grupo benzotiazolil aumentam a atividade catalítica dos correspondentes complexos de Ni, assim como, os complexos contendo brometos são mais ativos que os análogos cloretos.

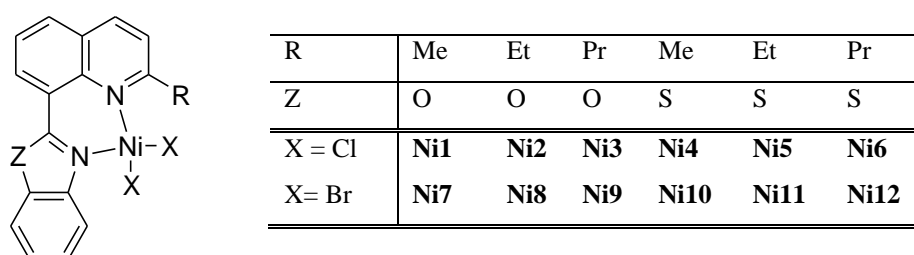


Figura 1-4. Complexos de níquel com ligantes do tipo N,N por Sun *et al.*

Mapolie *et al.*,²⁰ em 2014, desenvolveram uma série de complexos dinucleares de Ni(II) **Ni1 – Ni5** contendo ligantes N-alkil 2,2'- dipiridilamina com átomos doadores N,N, Figura 1-5. Estudos de reatividade dos complexos **Ni1 – Ni5** quando ativados com reagentes alkil-alumínio como cocatalisadores mostraram que estes complexos geram espécies capazes de oligomerizar o etileno com alta atividade, chegando a 30,8 × 10³ (mol de C₂H₄).(mol de Ni⁻¹. h⁻¹) e alta seletividade para 1-buteno, 98 % no caso do complexo **Ni5**.

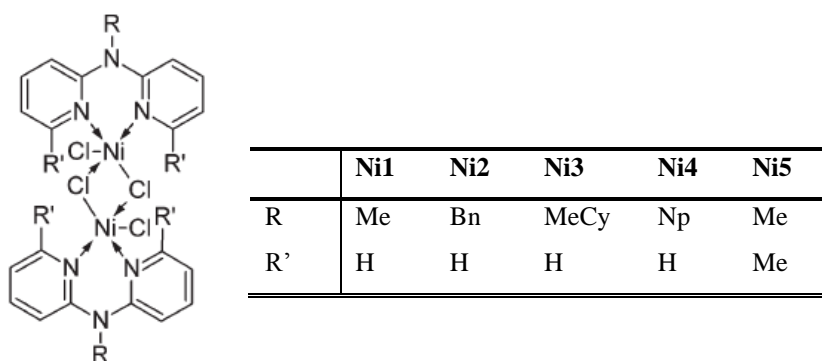


Figura 1-5. Complexos de níquel com ligantes do tipo N,N por Mapolie *et al.*

Zhou *et al.*,²¹ em 2012, desenvolveram complexos de níquel(II) contendo 2 ligantes bidentados N,O coordenados ao centro metálico, Figura 1-6. Diferentes cocatalisadores foram testados. O sistema catalítico empregando Et₂AlCl levou a pobres resultados, enquanto todos os sistemas quando ativados com MAO, MMAO ou EASC apresentaram boa atividade, com alta seletividade para dimerização do etileno (100 % de produto C₄, sendo o sistema mais seletivo com 99,1 % de 1-C₄).

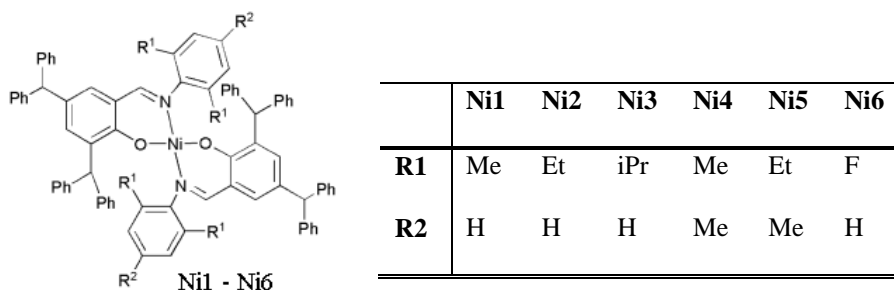


Figura 1-6. Complexos de níquel com ligantes do tipo N,O por Zhou *et al.*

Auffrant *et al.*,²² em 2014, desenvolveram uma série de ligantes bidentados associando um iminofosforano e um fenóxido. Estes ligantes quando coordenados ao níquel(II) levaram inicialmente ao aduto bimetálico KNi. A substituição do potássio por outro metal permitiu isolar e caracterizar os complexos bimetálicos LiNi e AlNi, enquanto que a adição de um equivalente de trifenilfosfina levou aos complexos monometálicos. Estes precursores catalíticos são eficientes catalisadores para dimerização seletiva do etileno na presença de Et₂AlCl como cocatalisador. O desempenho catalítico destes complexos (atividade versus

seletividade) variou enormemente com o substituinte. A melhor atividade foi observada para o complexo **Ni1c** (NiK) $2,6 \times 10^6$ (mol de C₂H₄).(mol de Ni⁻¹. h⁻¹) e a melhor seletividade para a série dos complexos **Ni3** (> 97 %, com a melhor seletividade a 1-C₄ de 93 %).

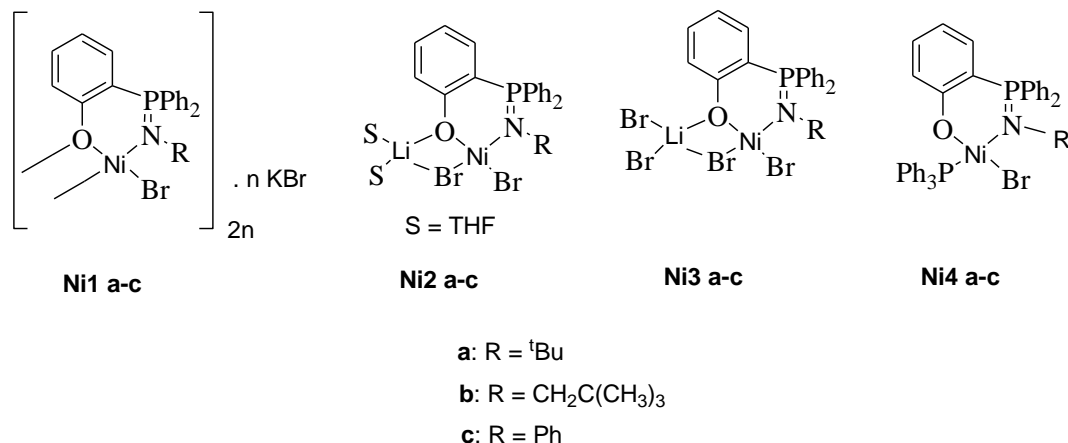


Figura 1-7. Complexos de níquel com ligantes do tipo O, N=P por Auffrant *et al.*

Braunstein *et al.*,²³ em 2014, estudaram sistemas de níquel(II) com ligantes formando anel de 4 membros (P, P) e de 5 membros (P, P=S) e (P, P=S, P, P=S), conforme Figura 1-8. Estudos computacionais mostraram que a influência combinada de doadores P e um anel de 4 membros P,P conduz o complexo **Ni4** a ser termodinamicamente mais estável do que o complexo **Ni5**, o qual contém um grupo doador mais fraco P=S, mas um anel de 5 membros P, P=S. Quando ativados com EtAlCl₂, a atividade catalítica e seletividade na oligomerização do etileno dos complexos de níquel mostraram influência significativa na natureza do substituinte N- (aril, **Ni1**, **Ni2** e **Ni3** versus alquil tioéter, **Ni4**, **Ni5** e **Ni6**) e no tamanho do anel quelato (P,P, **Ni1** e **Ni4** versus P, P=S, **Ni2**, **Ni3**, **Ni5** e **Ni6**). **Ni1** produziu nas melhores condições estudadas ([Al]/[Ni] = 40, 1×10^{-5} mol de catalisador, 30 °C, 10 bar de eteno, 35 minutos, clorobenzeno) 70 % de C₄, sendo 16 % de 1-C₄, com FR = $84,8 \times 10^3$ (mol de C₂H₄).(mol de Ni⁻¹. h⁻¹); enquanto **Ni4**, nas mesmas condições, produziu 79 % de C₄ sendo 26 % de 1-C₄, com FR = $41,9 \times 10^3$ (mol de C₂H₄).(mol de Ni⁻¹. h⁻¹). **Ni2** chegou a produzir 35 % de 1-C₄ com 70 % de C₄ (FR = $4,8 \times 10^3$ (mol de C₂H₄).(mol de Ni⁻¹. h⁻¹). Os produtos destes sistemas não seguem uma distribuição Schulz-Flory porque apresentaram como

produtos principais de oligomerização do etileno além de dímeros uma quantidade significativa de trímeros (11-36%).

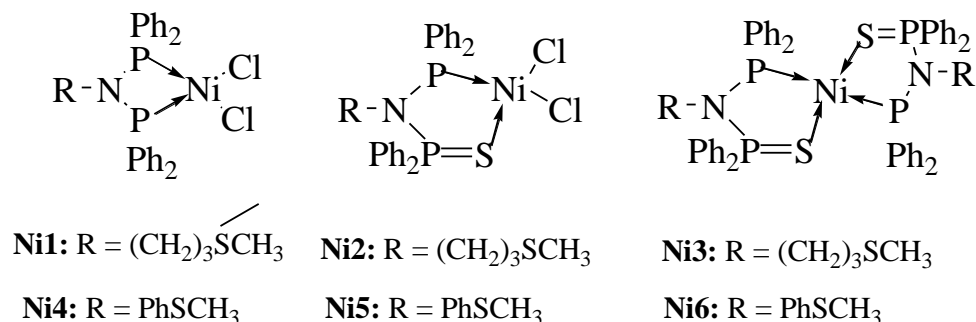


Figura 1-8. Complexos de níquel com ligantes do tipo P,S e P,P por Braunstein *et al.*

Breuil *et al.*,²⁴ em 2014, prepararam complexos de Ni(II) contendo ligantes iminobisfosfinas com P-aryl, P-alkil ou uma mistura de ambos os grupos, conforme Figura 1-9. Quando ativados com MAO, os catalisadores contendo o P-alkil são eficientes para oligomerização do etileno. Além da alta atividade catalítica, estes sistemas produzem butenos como produto principal chegando a 92 % de C₄, sendo 57 % de 1-C₄.

	Ni1	Ni2	Ni3	Ni4	Ni5
R1	(4-Br)C ₆ H ₄	(4-nBu)C ₆ H ₄	(4-Br)C ₆ H ₄	(4-nBu)C ₆ H ₄	(4-nBu)C ₆ H ₄
R2	Ph	Ph	ⁱ Pr	Ph	Ph
R3	Ph	Ph	ⁱ Pr	ⁱ Pr	Cy

Figura 1-9. Complexos de níquel com ligantes do tipo P,P por Breuil *et al.*

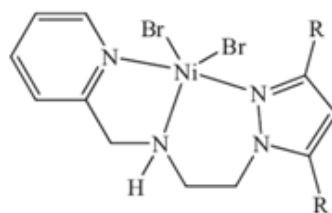
2.1.2. Complexos de níquel contendo ligantes tridentados

Embora, os complexos de níquel tridentados apresentem tendência a exibir menor atividade catalítica na reatividade do etileno quando comparado a complexos de níquel bidentados, muitos trabalhos promissores vem sendo realizados nos últimos anos em novos sistemas de níquel contendo ligantes tridentados.²⁵

A seguir são apresentados alguns complexos de níquel com ligantes tridentados, aplicados a oligomerização do etileno, reportados na literatura. Para um melhor entendimento, neste trabalho, tais exemplos foram estruturados de acordo com o tipo de ligante empregado.

2.1.2.1. Complexos tridentados derivados do pirazol do tipo N,N,N

Darkwa *et al.*,²⁶ em 2014, descreveram a síntese de novos complexos de níquel contendo ligantes bidentados e tridentados. Neste item, será descrito o desempenho dos complexos de níquel tridentados pirazol-piridina-amina (**Ni1** e **Ni2**), Figura 1-10. Estes complexos de níquel foram testados em reações de oligomerização do etileno utilizando vários cocatalisadores e diferentes solventes. Os produtos de reação foram dependentes do tipo de cocatalisador e do solvente empregado na reação. Os complexos tridentados derivados do pirazol do tipo N,N,N foram ativos na oligomerização do etileno empregando EtAlCl₂ como cocatalisador, sendo as reações moderadamente exotérmicas, com temperaturas máximas variando de 30 °C para 40 e 60 °C. Quando o solvente foi trocado de tolueno para clorobenzeno observou-se uma reação muito exotérmica, com temperaturas chegando a 100-110°C, possivelmente devido a maior solubilidade dos complexos em clorobenzeno comparado ao tolueno. Estes complexos apresentaram nas melhores condições reacionais atividades que chegam a $328,6 \times 10^3$ (mol de C₂H₄). (mol de Ni.h)⁻¹ [30 °C, 60 minutos, 0,01 mmol catalisador, 10 bar, clorobenzeno, [Al]/[Ni] = 350].



Ni1: R = Me

Ni2: R = tBu

Figura 1-10. Complexos de níquel(II) contendo o ligantes do tipo N,N,N por Darkwa *et al.*

2.1.2.2. Complexos tridentados derivados da fenantrolina do tipo N,N,N

Wang *et al.* desenvolveram complexos de níquel contendo diferentes classes de ligantes tridentados do tipo 1,10-fenantrolina. O comportamento catalítico dos complexos de níquel, Figura 1-11, contendo o ligante 2,9-bis(imina)-1,10-fenantrolina foi investigado frente à oligomerização do etileno.²⁷ Os autores observaram que sob tratamento com MAO os complexos de níquel(II) mostraram atividade de $71,4$ a $117,8 \times 10^3$ (mol de C₂H₄). (mol Ni⁻¹. h⁻¹) para oligomerização do etileno não apresentando seletividade para 1-buteno e baixa seletividade para 1-hexeno (6 - 12 %).^{27a} Essas atividades catalíticas são mais elevadas quando comparados com sistemas de níquel(II) contendo ligantes 2-imino-1,10-fenantrolina (Figura 1-12), os quais apresentaram baixas atividades catalíticas quando ativados com MAO [357,1 (mol de C₂H₄). (mol Ni⁻¹. h⁻¹), mesmo utilizando altas pressões de etileno. Porém, quando ativados com Et₂AlCl, os complexos de níquel(II) mostraram moderada atividade até $48,6 \times 10^3$ (mol de C₂H₄). (mol Ni⁻¹. h⁻¹) para oligomerização do etileno.^{27b}

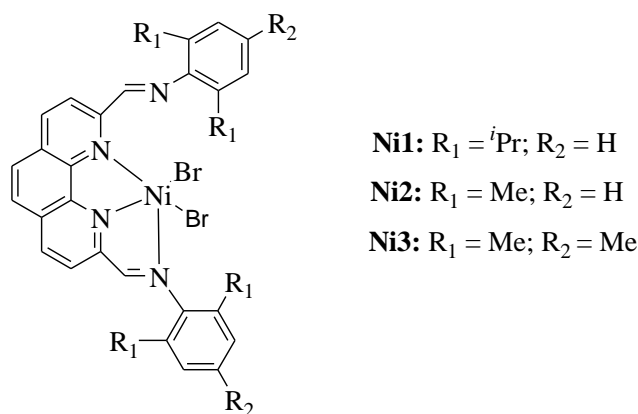
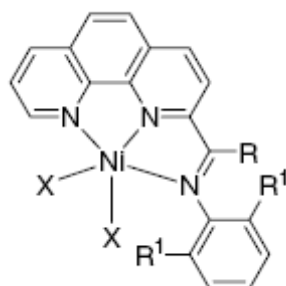


Figura 1-11. Complexos de níquel(II) contendo o ligante 2,9-bis(imina)-1,10-fenantrolina.

Ainda, ambos os substituintes R no C-imina e os substituintes no anel aromático-N exercem influência na atividade catalítica e distribuição dos oligômeros devido a sua diferença nas propriedades estéreas e eletrônicas. Quando um ligante auxiliar PPh_3 foi empregado a atividade catalítica chegou a $134,3 \times 10^4$ (mol de C_2H_4). $(\text{mol Ni}^{-1} \cdot \text{h}^{-1})$.^{27b}



	Ni1	Ni2	Ni3	Ni4	Ni5	Ni6	Ni7	Ni8	Ni9	Ni10	Ni11	Ni12
R	H	H	H	H	Me	Me	Me	Me	Me	Ph	Ph	Ph
R₁	Me	Et	<i>i</i> Pr	F	Me	Et	Et	<i>i</i> Pr	F	Me	Et	<i>i</i> Pr
X	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl	Br	Cl	Cl	Cl	Cl	Cl

Figura 1-12. Complexos de níquel(II) contendo o ligante 2-imino-1,10-fenantrolina.

Outros sistemas de níquel contendo 2-imina-9-fenil-1,10-fenantrolina,²⁸ 2-alcoxiimidato-1,10-fenantrolina²⁹ e 2-(benzimidazol-2-il)-1,10-fenantrolina³⁰ foram estudados

pelo grupo. Os sistemas quando ativados com Et_2AlCl como cocatalisador foram ativos e seletivos na oligomerização do etileno, com atividade catalítica chegando a $453,6 \times 10^3$ (mol de C_2H_4).(mol $\text{Ni}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) e seletividade para 1-buteno de 90,5%.²⁸

2.1.2.3. Complexos tridentados derivados do benzimidazol do tipo N,N,N

Sistemas empregando complexos de níquel contendo um grupo benzimidazol³¹ (Figura 1-13) utilizando Et_2AlCl como cocatalisador exibiram atividades catalíticas que chegam a $357,1 \times 10^3$ (mol C_2H_4).(mol $\text{Ni}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) para oligomerização do etileno. Os efeitos estéreos e eletrônicos dos ligantes influenciaram nas atividades catalíticas dos complexos. Os complexos de níquel contendo um grupo isopropil no benzimidazol ao invés de um grupo metil apresentaram as menores atividades catalíticas, enquanto os complexos com um grupo N-H no benzimidazol apresentaram uma atividade maior do que aqueles que contêm benzimidazóis alquilados. Variação do grupo R^1 nas posições orto do anel aril N-imina resultou em uma forte influência no desempenho catalítico. Um aumento do impedimento estéreo do grupo R^1 levou a diminuição da atividade, mas ocasionou um aumento na seletividade para α -olefinas.

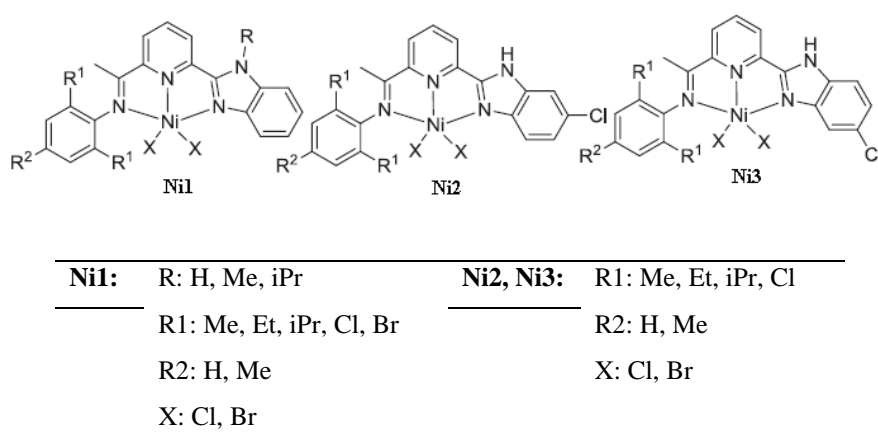


Figura 1-13. Complexos de níquel(II) contendo derivados benzimidazol.

2.1.2.4. Complexos tridentados derivados da quinolina do tipo N,N,N

Complexos de níquel tridentados contendo ligantes quinolina³² foram empregados para investigar as propriedades catalíticas na oligomerização do etileno. Os complexos contendo o ligante 2-(1H-benzo[d]imidazol-2-il)-N-benzilidenoquinolina-8-amina formam 2 tipos de complexos, dependendo das condições de reação, conforme Figura 1-14. Quando ativados por Et₂AlCl os complexos LNiCl₂ apresentaram altas atividades catalíticas e seletividade para 1-C₄ na oligomerização do etileno, enquanto os complexos [L₂Ni]²⁺ · 2 Cl⁻ não foram ativos, o que é atribuído a coordenação do níquel: os dois ligantes impedem que a molécula de etileno alcance o centro metálico.^{32a}

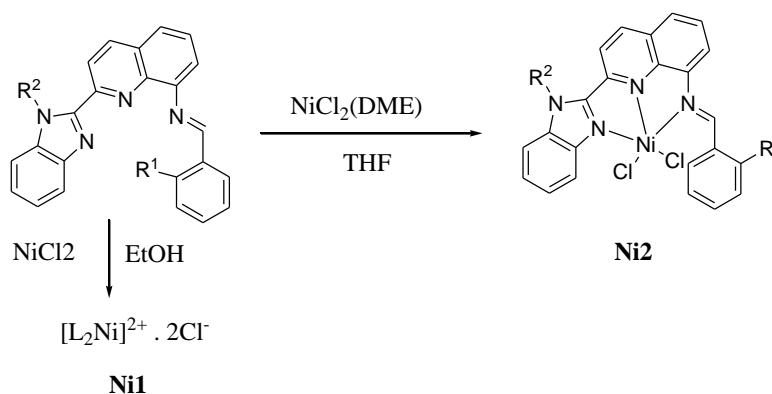


Figura 1-14. Síntese dos complexos de níquel **Ni1** e **Ni2** derivados da quinolina.^{32a}

Os complexos de níquel contendo derivados de N-(2-(1H-benzo[d]imidazol-2-il)quinolina-8-il)benzamida, Figuras 1-15 e 1-16, foram preparados utilizando diferentes rotas de síntese. Os complexos **Ni1-Ni7** (Figura 1-15) foram obtidos misturando uma solução de Ni(AcO)₂·4H₂O em etanol e o correspondente ligante. Empregando Et₂AlCl como cocatalisador, todos os complexos de níquel exibiram de moderadas a altas atividades catalíticas com C₄ como produto principal e C₆ em menor quantidade.^{32b} Os substituintes apresentam notável influência na atividade catalítica, porém não exercem influência significativa na seletividade. Substituintes menos volumosos favorecem uma maior atividade. Substituintes retiradores de elétrons nas posições R¹ ou R² levaram a baixas atividades

catalíticas. A atividade catalítica mais elevada foi obtida com o complexo **Ni1**, no qual todos os substituintes R são hidrogênios, $FR = 228,5 \times 10^3$ (mol de C_2H_4). (mol de $Ni^{-1} \cdot h^{-1}$) com 81 % de 1-C₄.

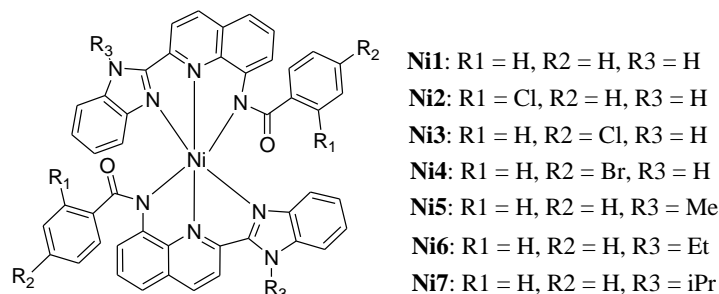


Figura 1-15. Complexos de níquel **Ni1-Ni7** contendo derivados de quinolina do tipo NNN.

O complexo **Ni8** foi obtido reagindo o correspondente ligante e $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ em etanol por 24 horas em refluxo. A estrutura molecular foi obtida por difração de raios X, Figura 1-16. Considerando as melhores condições de reação [20 °C, 20 min, 10 atm, 5 μ mol, [Al]/[Ni] = 200 (EASC)] a atividade de **Ni8** chegou a $272,5 \times 10^3$ (mol de C_2H_4). (mol de $Ni^{-1} \cdot h^{-1}$), porém, a seletividade para 1-C₄ foi moderada, 38%.

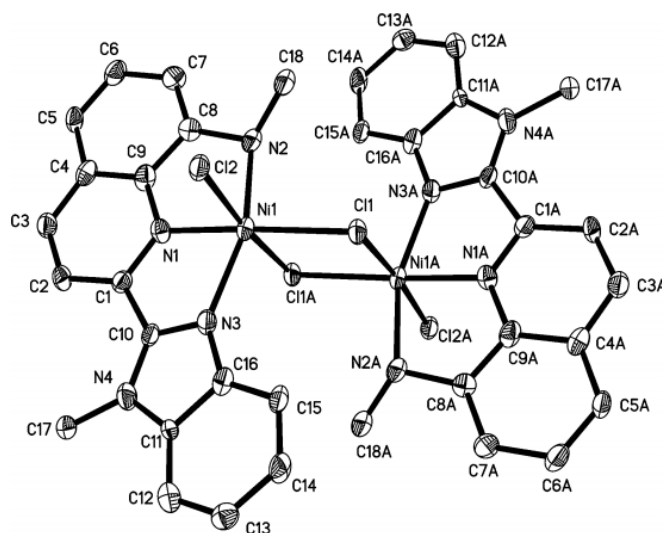


Figura 1-16. Estrutura molecular do complexo de níquel **Ni8** contendo derivados de quinolina do tipo NNN.

As propriedades dos complexos de níquel na oligomerização do etileno contendo ligantes derivados de N-((piridina-2-il)metileno)quinolina-8-amina (Figura 1-17) foram

estudadas por Sun *et al.*³³ Devido à instabilidade dos ligantes, os complexos foram sintetizados introduzindo o centro catiônico de níquel *in situ* juntamente com a reação de condensação da piridina-2-aldeído ou cetona e 8-aminoquinolina formando complexos com estruturas diméricas ou monoméricas revelados por cristalografia de raios X. Foi confirmado que os substituintes ao invés dos haletos determinam a formação de tais estruturas. Quando testados na oligomerização do etileno com vários cocatalisadores os complexos de Ni exibiram os melhores resultados empregando Et₂AlCl com atividades da ordem de 10⁵ (mol de C₂H₄).(mol de Ni⁻¹.h⁻¹) com dímeros (C₄ acima de 90 %) e trímeros como produtos e com moderada a alta seletividade para α-C₄ (chegando a 94 %). As atividades catalíticas mais elevadas de 147,1 × 10³ (mol de C₂H₄).(mol de Ni⁻¹.h⁻¹) e 168,6 × 10³ (mol de C₂H₄).(mol de Ni⁻¹. h⁻¹) foram obtidas com complexos apresentando substituintes menos volumosos (R¹ = R³ = H), possivelmente porque o sítio ativo do catalisador seja bloqueado quando substituintes volumosos estão presentes, levando ao declínio da atividade. Além disso, trocando o substituinte R¹ = Me para R¹ = ⁱPr, ^tBu ou Cy e mantendo R³ = Me atividades mais elevadas foram observadas. Uma possível explicação pode ser devido a dois efeitos opostos: um deles é que o sítio ativo do catalisador é bloqueado com substituintes volumosos, levando a uma diminuição da atividade, por outro lado, esses substituintes volumosos estão protegendo o sítio ativo contra decomposição, levando a atividades mais elevadas. Assim, o efeito global vai depender do substituinte. Porém, na distribuição dos produtos foi observado o mínimo de influência dos substituintes, com a produção de butenos variando de 92,4 a 98,6 %. Além disso, os complexos di(bromo)níquel apresentaram melhor desempenho na oligomerização do etileno com atividades catalíticas mais elevadas quando comparados aos análogos di(cloro)níquel, tal observação pode ser explicada devido a melhor solubilidade dos compostos de bromo.

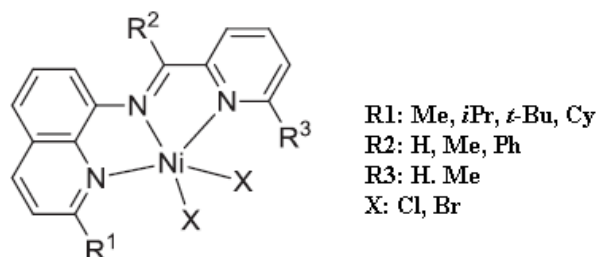


Figura 1-17. Complexos de níquel contendo derivados da quinolina por Sun *et al.*

2.1.2.5. Complexos tridentados derivados da piridina do tipo N,N,N

Complexos de níquel contendo o grupo piridina³⁴ coordenados de forma tridentada também foram estudados, Figura 1-18. Sob ativação com Et₂AlCl, os complexos **Ni2** mostraram de moderada a altas atividades catalíticas para a dimerização e trimerização do etileno a baixas temperaturas e 10 atm de pressão de etileno [FR chegando a $8,5 \times 10^3$ (mol de C₂H₄).(mol de Ni.h)⁻¹, com até 98,6 % de C₄, sendo 98 % de 1-C₄]. Porém, o sistema **Ni2** (R₁ = Me, R₂ = Me, X = Br)/EASC exibiu diferente comportamento na oligomerização, e seletividade para hexenos, a qual aumenta de 3,9 % para 54,1%, quando a temperatura de reação aumentou de 25 a 100 °C. A atividade catalítica para oligomerização do etileno e seletividade para butenos e hexenos pode ser facilmente controlada alterando as condições de reação tais como temperatura e razão molar de [Al]/[Ni].^{34b}

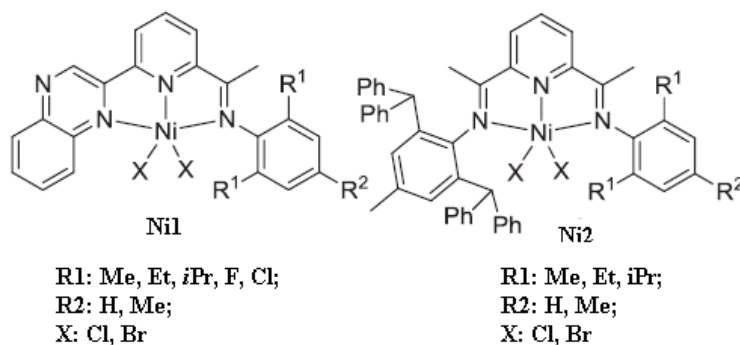


Figura 1-18. Complexos de níquel contendo derivados da piridina do tipo NNN.

2.1.2.6. Complexos tridentados com ligantes do tipo N,N,O

Sun *et al.*,³⁵ em 2013, sintetizaram uma série de haletos de níquel com ligantes derivados da quinolina- N,N,O [(2,4-di-tBu-6-quinolina-8-iminometil) fenolato], Figura 1-19. Os complexos **Ni1-Ni4** foram estudados na oligomerização do etileno sob condições ótimas de reação [Et₂AlCl [Al]/[Ni] = 200, 0,1 MPa, 20 °C, 30 min., 5 μmol de catalisador, tolueno], sendo possível verificar que o padrão de substituição no ligante tem um papel na performance do catalisador. Os complexos brometos mostraram maior atividade do que os similares cloretos, efeito atribuído a melhor solubilidade dos brometos em tolueno comparado aos cloretos. O substituinte metil na quinolina também levou a atividades mais elevadas, devido a maior estabilidade das espécies ativas. As atividades catalíticas nestas condições de reação variaram de 2,08 – 11,07 × 10³ (mol de C₂H₄)/(mol de Ni.h)⁻¹, sendo **Ni3** o mais ativo. Os produtos de reação foram C₄ (> 93 % com até 43 % de 1-C₄) e C₆. Variação dos parâmetros reacionais empregando **Ni1** mostrou que a variação da razão molar [Al]/[Ni], tempo de reação e pressão de etileno influenciam fortemente na atividade catalítica, porém os primeiros dois parâmetros não influenciam na distribuição dos produtos. O aumento da pressão de 0,1 MPa para 1 MPa levou a atividades mais elevadas e aumento na seletividade a α-olefinas. Sob tratamento com MAO ou MMAO a 0,1 e 1 MPa os complexos apresentaram baixas atividades, contudo o aumento da pressão para 3 MPa empregando o complexo **Ni1** produziu oligômeros, assim como polietileno, sugerindo a formação de diferentes espécies.

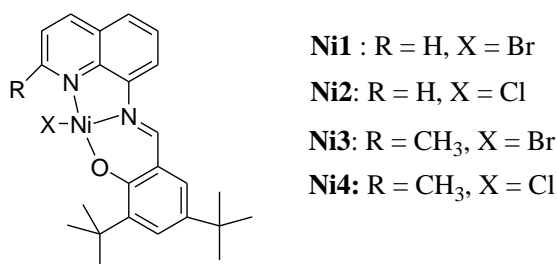
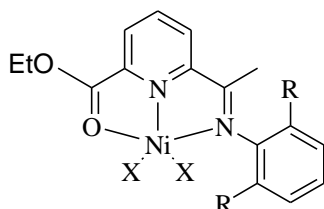


Figura 1-19. Complexos de níquel com ligantes N,N,O por Sun *et al.*

Chen *et al.*,³⁶ sintetizaram complexos de níquel com ligantes 2-etilcarboxilato-6-iminopiridina, formando complexos tridentados do tipo N,N,O (Figura 1-20). Esses complexos tridentados foram capazes de oligomerizar etileno, mas não obtiveram uma alta FR (máximo de $3,3 \times 10^3$ (mol de C₂H₄).(mol de Ni⁻¹. h⁻¹)) e não seguiram a distribuição de olefinas Shulz-Flory. Com relação à distribuição das olefinas, um maior percentual está relacionado à formação de butenos, entretanto, para o complexo **Ni3** observou-se uma quantidade significativa da fração C₈ (42 %). Para todos os complexos (**Ni1-Ni3**) as seletividades alfa são baixas variando de 9 a 15%. O complexo **Ni3**, que apresenta grupos R menos impedidos (F), produziu uma maior quantidade de polímero.

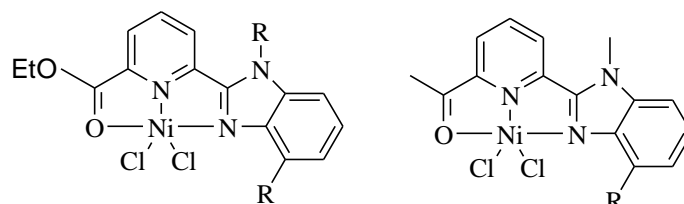


	Ni1	Ni2	Ni3
R	Me	Et	F
X	Cl	Cl	Br

Figura 1-20. Complexos de níquel com ligantes N,N,O por Chen *et al.*

Hao *et al.*,^{34a} em 2007, sintetizaram complexos de níquel com ligantes derivados de 2-(benzimidazolil)piridina, formando complexos bi e tridentados, sendo os tridentados do tipo N,N,N e N,N,O. Neste item são apresentados apenas os tridentados do tipo N,N,O, Figura 1-21. Sob ativação com MAO os complexos mostraram moderada atividade catalítica, chegando a 371,4 (mol de C₂H₄).(mol de Ni⁻¹.h⁻¹) produzindo C₄ (47,3 %) e C₆ (52,7 %). Comparando os complexos contendo H e Me no substituinte R da piridina, a atividade do complexo contendo R = H foi um pouco mais elevada comparada ao complexo contendo R = Me. Os

autores atribuem esse resultado a desprotonação do grupo NH gerando um ligante amida aniônico quando ativado pelo cocatalisador formando espécies N – Al levando a um aumento da atividade. Os complexos de níquel contendo o grupo éster produziram uma proporção de C₆ maior do que C₄.



Ni1: R = H; Ni2: R = Me

Figura 1-21. Complexos de níquel com ligantes N,N,O por Hao *et al.*

Complexos de níquel ligados por 2-(N-alquilcarboxamida)-6-iminopiridil (Figura 1-22) foram estudados na oligomerização do etileno por Zhang *et al.*³⁷ Quando ativados com Et₂AlCl os complexos de níquel mostraram alta atividade na dimerização do etileno [FR chegando a $3,0 \times 10^5$ (mol de C₂H₄).(mol de Ni⁻¹. h⁻¹)]. Os substituintes presentes no ligante influenciaram o comportamento catalítico, e a reatividade diminuiu com a presença de cadeias menores no N – alquil. Porém, a seletividade para α -olefinas aumenta quando uma cadeia menor está presente. Observação contrária é constatada com substituintes volumosos no anel benzênico, os quais levam a uma menor atividade catalítica, mas a seletividade para 1-buteno aumenta.

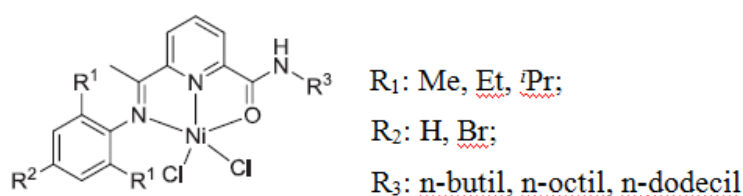
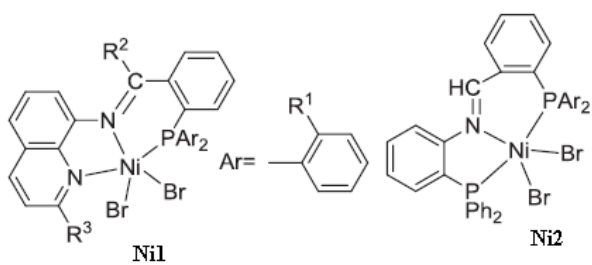


Figura 1-22. Complexos de níquel com ligantes N,N,O por Zhang *et al.*

2.1.2.7. Complexos tridentados com ligantes P,N,N e P,N,P

Hou *et. al.*, em 2006,³⁸ estudaram uma série de complexos de níquel com ligantes N-(1-(2-(diarilfosfina)fenil)metilideno)quinolina-8-amina [P,N,N] e 2-(difenilfosfina)-N-[2-(diarilfosfina)benzilideno]anilina [P,N,P], Figura 1-23. Sob ativação com MAO ou EtAlCl₂, os complexos **Ni1** e **Ni2** apresentaram atividade catalítica consideravelmente alta na oligomerização do etileno [chegando a $47,8 \times 10^3$ (mol de C₂H₄).(mol de Ni⁻¹.h⁻¹), produzindo como produto principal dímeros e trímeros. O volume estéreo dos ligantes no complexo **Ni1** afetou a atividade catalítica. A introdução de impedimento estéreo no átomo de fósforo apresentou pouca influência na seletividade para formação de α -olefinas, mas apresentou as atividades mais elevadas. Aumento na substituição no carbono β ao fósforo levou a pobres seletividades para α -olefinas na oligomerização do etileno na presença de 1000 equivalentes de MAO. A atividade catalítica dos complexos **Ni2** foi levemente afetada pelo aumento do volume estéreo do ligante. A seletividade para α -olefinas do sistema catalítico **Ni2/MAO** foi alta, sendo os principais produtos formados durante as reações de oligomerização C₄ e C₆. O complexo **Ni2e**, com um substituinte isopropil no anel fenil, mostrou atividades mais elevadas quando comparado às mesmas condições experimentais [FR = $133,6 \times 10^3$ (mol de C₂H₄).(mol de Ni⁻¹.h⁻¹), sendo 69 % de C₄ (99 % de 1-C₄), 25,4 % de C₆ e 5 % de C₈. O pré-catalisador **Ni2c** gerou uma grande quantidade de octenos, enquanto a seletividade para α -olefinas foi pobre.



Ni1:	Ni2:
R ¹ : H, OMe, Et, ⁱ Pr	a: R ¹ = H
R ² : H, Me	b: R ¹ = Me
R ³ : H, Me	c: R ¹ = OMe
	d: R ¹ = Et
	e: R ¹ = ⁱ Pr

Figura 1-23. Complexos de níquel com ligantes P,N,N e P,N,P por Hou *et al.*

2.1.2.8. Complexos com ligantes N,N,S; N,S,N e N,O,S

Boudier *et al.*,³⁹ em 2012, sintetizaram um novo complexo de níquel [NiCl₂(iminoimidazol-(CH₂)₂SMe)₂], Figura 1-24. Quando ativados com EtAlCl₂ ou MAO o complexo mostrou-se ativo apresentando atividade mais elevada com EtAlCl₂ [341,4 × 10³ (mol de C₂H₄).(mol de Ni⁻¹.h⁻¹)]. Porém, melhores seletividades para 1-C₄ e 1-C₆ foram obtidas quando o complexo foi ativado com MAO (91 % de C₄, sendo 56 % de 1-C₄).

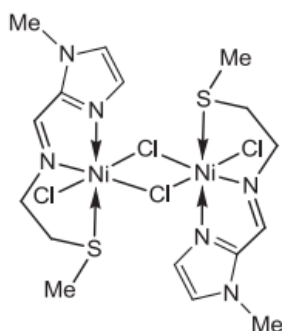


Figura 1-24. Complexo de níquel com ligantes N,N,S por Boudier *et al.*

Nosso grupo de pesquisa, em 2006, descreveu a síntese e aplicação na oligomerização do etileno de complexos de Ni(II) com ligantes bis-(pirazolil)(NZN; Z = NH, O, S). Neste item será descrito o emprego do complexo contendo átomos doadores N,S,N na oligomerização do etileno, Figura 1-25. O desempenho do complexo de Ni(II) no sistema catalítico empregando 250 equivalentes de MAO como cocatalisador levou a FR de $57,2 \times 10^3$ (mol de C₂H₄). (mol de Ni⁻¹.h⁻¹), com alta produção de C₄ (98,5%) e seletividade para 1-C₄ de 71,5%. O aumento da pressão de etileno de 20 para 40 bar apresentou um aumento na FR para $81,0 \times 10^3$ (mol de C₂H₄). (mol de Ni⁻¹.h⁻¹) e na seletividade do sistema, 82,2% de 1-C₄.^{7d}

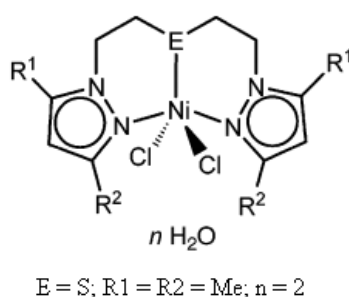
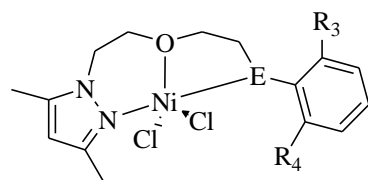


Figura 1-25. Complexo de níquel com ligante N,S,N por Casagrande *et al.*^{7d}

Em 2011, o grupo trabalhou na síntese de novos complexos de níquel com ligante éter-pirazolil. O complexo contendo átomos doadores N,O,S (Figura 1-26) quando ativado com MAO mostrou-se ativo na oligomerização do etileno com FR = $19,6 \times 10^3$ (mol de C₂H₄). (mol de Ni⁻¹.h⁻¹) e alta seletividade para C₄ (95,2 %, sendo 82 % de 1-C₄).⁴⁰



Ni1: E = S; R₁ = R₂ = Me; R₃ = R₄ = H

Figura 1-26. Complexo de níquel com ligante N,O,S por Casagrande *et al.*

Diante das considerações realizadas, o trabalho descrito neste capítulo teve como objetivos:

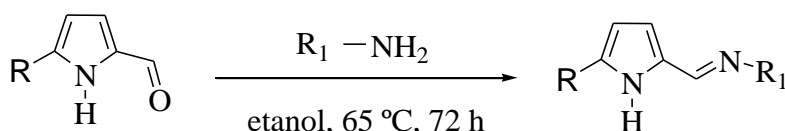
- Síntetizar e caracterizar uma nova classe de ligantes tridentados pirrol-imina contendo átomos doadores de N, O e S;
- Aplicar esses novos ligantes na síntese de uma classe de precursores catalíticos baseados em Ni(II);
- Caracterizar os precursores catalíticos de Ni(II);
- Avaliar a habilidade dos novos complexos de níquel 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 na produção de α -olefinas empregando os complexos de Ni(II).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS PRÉ-LIGANTES TRIDENTADOS

PIRROL-IMINA

Uma rota geral de síntese para a nova classe de pré-ligantes pirrol-imina, usada nesse estudo, é mostrada no Esquema 1-1. Os pré-ligantes (L¹)H₂ - (L⁵)H foram preparados com rendimentos de moderado a bons (30 - 87 %) através da reação de condensação da base de Schiff envolvendo uma amina primária com o pirrol-2-carboxaldeído ou o 5-*terc*-butil-2-pirrolcarboxaldeído em etanol a 65 °C por 72 horas sem a necessidade da presença de um ácido como catalisador. Tentativas de sínteses empregando ácido fórmico ou acético não levaram a obtenção do produto puro. Também foram realizadas sínteses empregando etanol anidro e não anidro, não sendo observadas diferenças em termos de purificação utilizando o solvente anidro ou não. O emprego da síntese a temperatura ambiente por 72 h levou a rendimentos inferiores, sendo necessária a purificação por coluna cromatográfica ou por recristalização levando a precipitação do produto puro.



	R	R ₁		R	R ₁
(L ¹)H ₂	H	PhNHCH ₂ CH ₂	(L ³)H	H	(<i>o</i> -MeO)PhCH ₂
(L ^{1^{tbu}})H ₂	tbu	PhNHCH ₂ CH ₂	(L ⁴)H	H	(<i>o</i> -PhO)Ph
(L ²)H	H	PhOCH ₂ CH ₂	(L ⁵)H	H	(<i>o</i> -PhS)Ph

Esquema 1-1. Rota geral para síntese dos pré-ligantes pirrol-imina.

Os pré-ligantes pirrol-imina mostraram ser estáveis quando armazenados por longo tempo na presença de luz e temperatura ambiente, sendo solúveis em solventes orgânicos

polares. Estes foram caracterizados por análise elementar, ponto de fusão, RMN de ^1H e $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$, infravermelho (IV) e difração de raios X de monocristal.

Os resultados da análise elementar C, H e N concordam entre os valores teóricos calculados e os valores experimentais. Os espectros de RMN de ^1H indicaram a formação dos ligantes, principalmente pelo desaparecimento do pico largo em torno de 9,5 ppm relativo ao aldeído e o aparecimento de um singlete na região de 7,18 – 8,42 ppm, atribuído ao H do grupo $\text{RHC}=\text{N}$. Os espectros de RMN $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ apresentam o pico decorrente da formação da ligação $\text{C}=\text{N}$ em campo baixo em torno de 153 ppm. Nas Figuras 1-27 e 1-28 são apresentados os espectros de RMN de ^1H e de $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$, respectivamente, do pré-ligante $(\text{L}^1)\text{H}_2$, mostrado como exemplo demonstrativo da efetiva formação da imina, para os demais pré-ligantes *ver anexos capítulo 1*. Podemos verificar o deslocamento dos picos do pirrol (6,36 ppm, 7,01 ppm e 7,16 ppm para 6,25 ppm, 6,49 ppm e 6,91 ppm) e desaparecimento do pico do aldeído em 9,53 ppm com aparecimento do pico em 8,07 ppm do hidrogênio no carbono da imina ($\text{CH}=\text{N}$). No espectro de RMN $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ é possível observar a presença de 11 picos correspondendo aos 11 carbonos contendo diferentes ambientes químicos do ligante. O carbono do grupo imina aparece em 153,40 ppm, a análise dos espectros de RMN $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ (APT) ajudou na elucidação dos carbonos primários a quaternários.

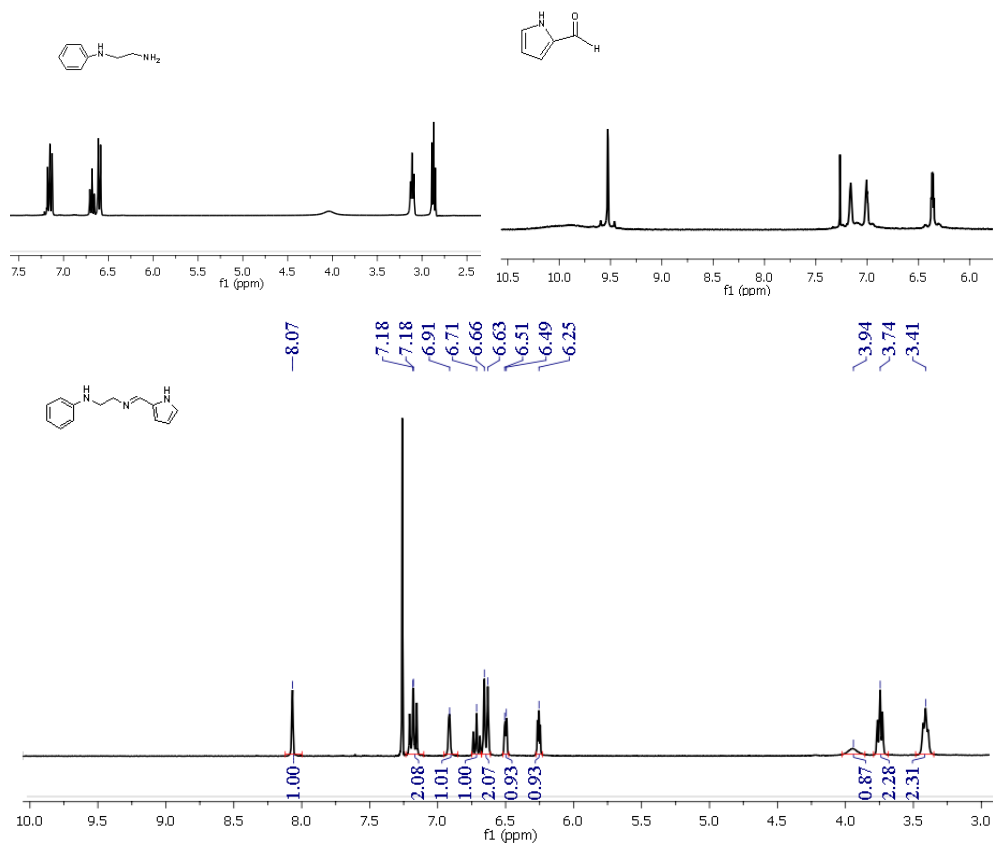


Figura 1-27. Espectros de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) dos reagentes e do pré-ligante $(\text{L}^1)\text{H}_2$.

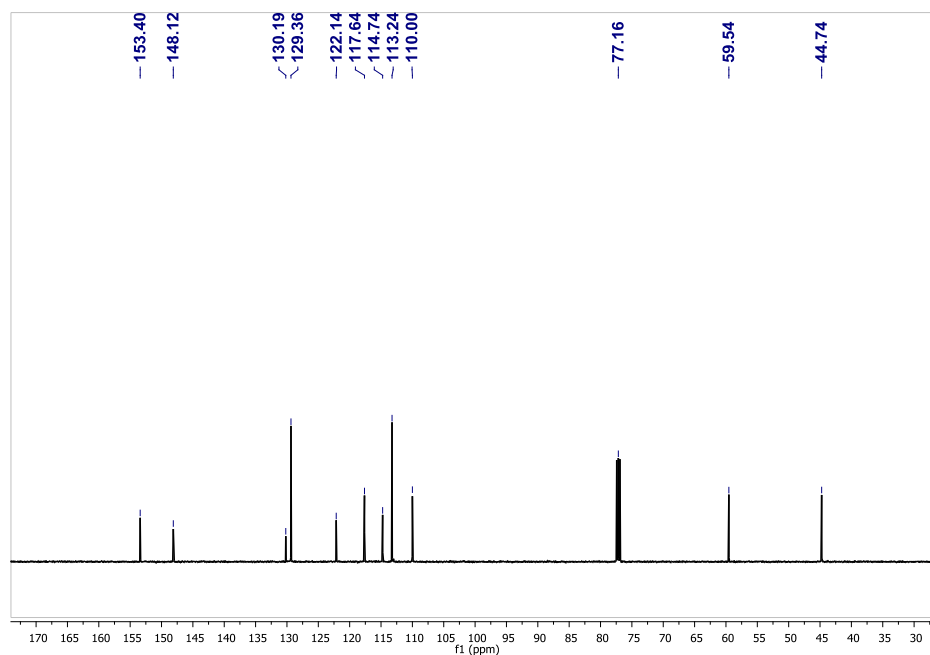


Figura 1-28. Espectro de RMN $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) do pré-ligante $(\text{L}^1)\text{H}_2$.

A caracterização dos pré-ligantes por infravermelho possibilitou observar a presença dos principais grupos funcionais da molécula, *ver anexos capítulo 1*. A formação do grupo imino (C=N) é comprovada pelo aparecimento de um estiramento em 1605 – 1681 cm^{-1} , dependendo da estrutura do ligante. No pré-ligante $(\text{L}^1)\text{H}_2$ e $(\text{L}^{\text{tBu}})\text{H}_2$ as bandas relativas ao estiramento N-H do pirrol e N-H da amina aparecem em 3390 e 3151 cm^{-1} para $(\text{L}^1)\text{H}_2$; 3244 cm^{-1} e 3190 cm^{-1} para $(\text{L}^{\text{tBu}})\text{H}_2$. Nos demais pré-ligantes a identificação do estiramento NH do pirrol foi prejudicada pela presença de uma banda larga de água. As absorções a 1599-1564 e 1492-1423 cm^{-1} (ν C=C, ArH) e 3244-3125 cm^{-1} (ν Csp²-H) confirmam a presença de estrutura aromática. Nos pré-ligantes $(\text{L}^1)\text{H}_2$, $(\text{L}^2)\text{H}$ e $(\text{L}^{\text{tBu}})\text{H}_2$ as absorções 748 e 696, 750 e 694, 754 e 696 cm^{-1} , respectivamente, (δ C-H, Ar-H) indicam o padrão monossustituído do benzeno.

Os pré-ligantes tridentados foram obtidos na forma de monocristal através da evaporação lenta da solução concentrada dos ligantes em pentano. As estruturas cristalinas e moleculares destes juntamente com os principais ângulos e distâncias de ligação são apresentadas nas Figuras 1-29 – 1-34. Dados cristalográficos e de refinamento são sumarizados na Tabela 1A (*ver anexos*). As estruturas de raios X corroboram com as informações obtidas nas análises de RMN de ¹H e {¹H}¹³C, confirmando a formação da ligação da imina com a distância de 1,270(8) Å [$(\text{L}^1)\text{H}_2$: N2 - C5, Figura 29], 1,259(4) Å [$(\text{L}^2)\text{H}$: N2-C5, Figura 30], 1,2749(17) Å [$(\text{L}^3)\text{H}$: N10-C11, Figura 31], 1,281(2) Å [$(\text{L}^4)\text{H}$: N13-C14, Figura 32], 1,281 Å [$(\text{L}^5)\text{H}$: N13-C14, Figura 33] e 1,281(2) Å [$(\text{L}^{\text{tBu}})\text{H}_2$: N10 – C11, Figura 34], a qual é típica de uma ligação dupla carbono-nitrogênio.

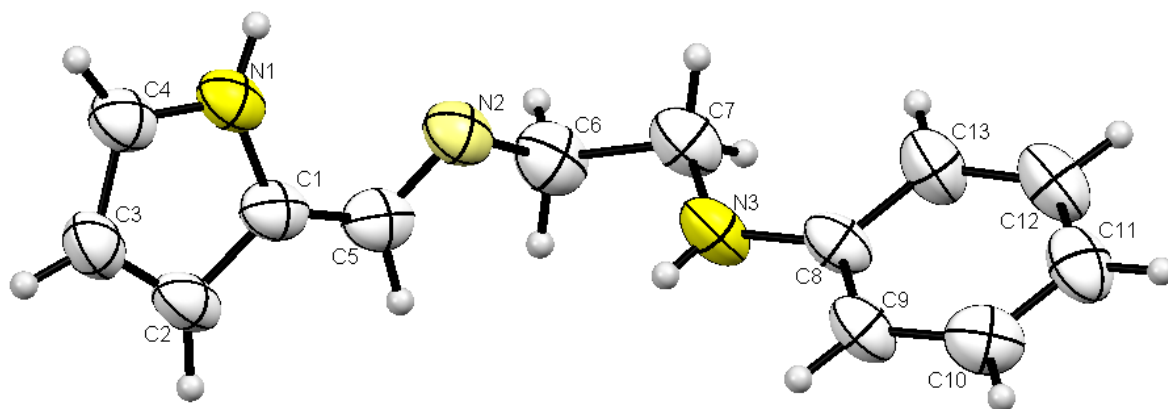


Figura 1-29. Estrutura molecular no estado sólido de $(L^1)H_2$. Distâncias de ligações (Å) selecionadas: N3–C8 = 1,400(7); N3–C7 = 1,428(7); N1–C1 = 1,37(1); N2–C6 = 1,456(8), N2–C5 = 1,270(8); C1–C5 = 1,40 (1); C6–C7 = 1,526 (7)

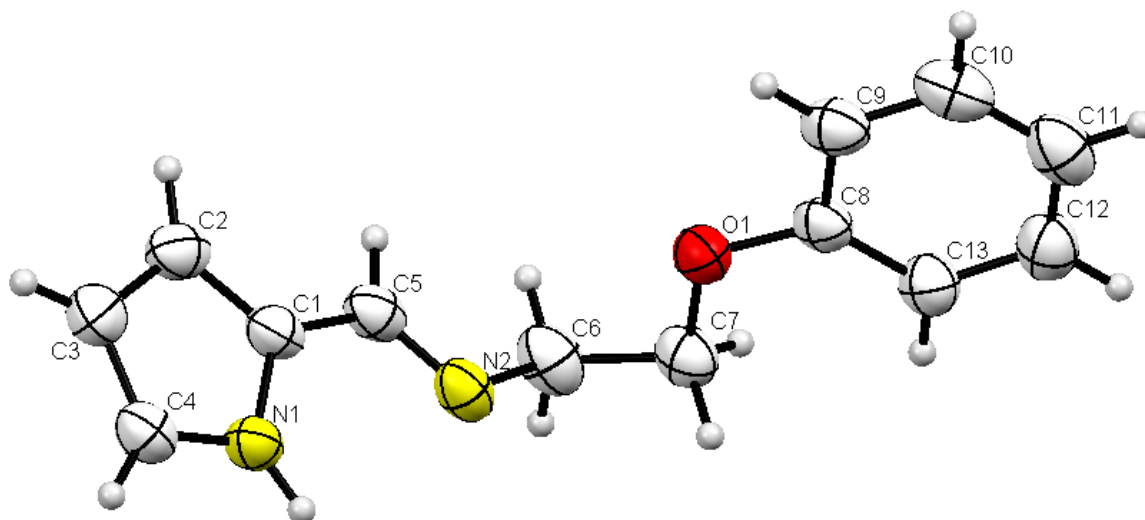


Figura 1-30. Estrutura molecular no estado sólido de $(L^2)H$. Distâncias de ligações (Å) selecionadas: C1–C5 = 1,430(3); C1–N1 = 1,377(2); C5–N2 = 1,259(4); C6–C7 = 1,493(4); C6–N2 = 1,464(3); C7–O1 = 1,427(3); C8–O1 = 1,366(3); C9–C10 = 1,383(4).

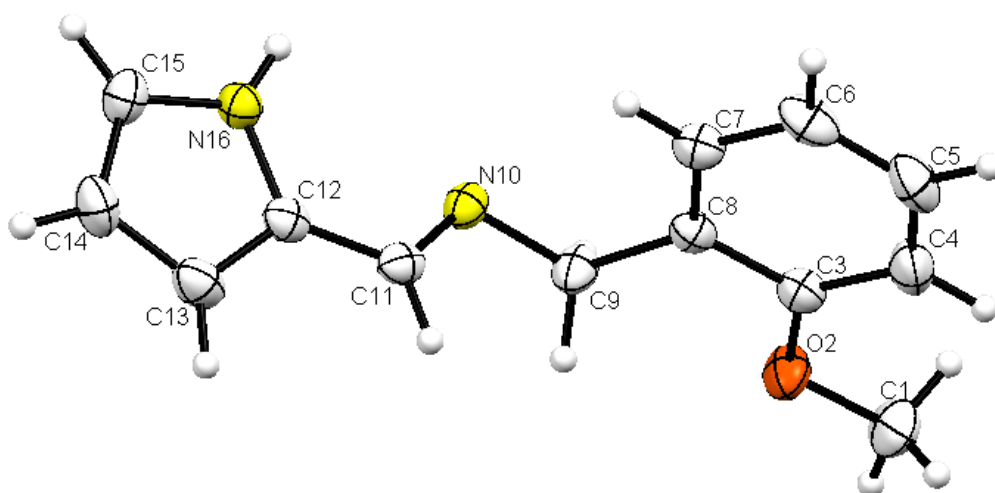


Figura 1-31. Estrutura molecular no estado sólido de $(L^3)H$. Distâncias de ligações (Å) selecionadas: C1-O2 = 1,4252(16); O2-C3 = 1,3657(16); C3-C8 = 1,4029(18); C8-C9 = 1,5117(19); C9-N10 = 1,4644(16); N10-C11 = 1,2749(17); C11-C12 = 1,4325(19).

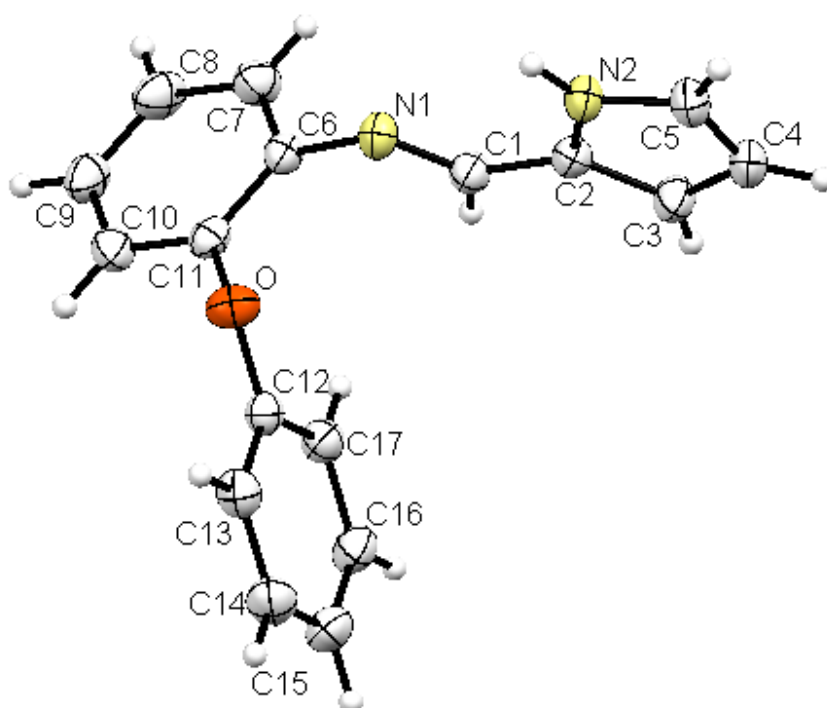


Figura 1-32. Estrutura molecular no estado sólido de $(L^4)H$. Distâncias de ligações (Å) selecionadas: O-C11 = 1,388(2); O-C12 = 1,382(2); N2-C2 = 1,362(2); N1-C1 = 1,268(2); N1-C6 = 1,423(2); C2-C1 = 1,427(3); C6-C11 = 1,386(3).

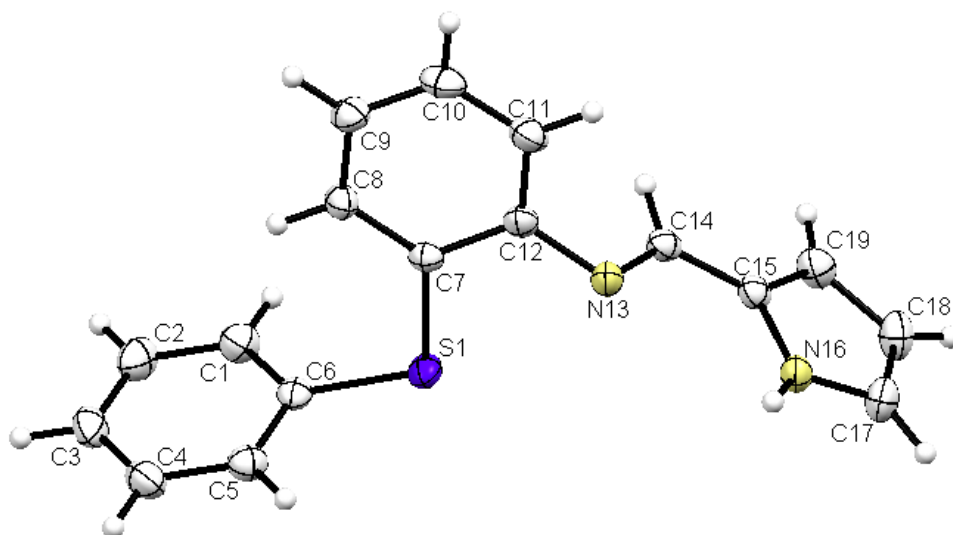


Figura 1-33. Estrutura molecular no estado sólido de $(L^5)H$. Distâncias de ligações (Å) selecionadas: C6-S1 = 1,777 (2); C7-C8 = 1,392 (2); C7-C12 = 1,401 (2); C7-S1 = 1,776 (1); C12-N13 = 1,424 (2); N13-C14 = 1,281 (2); C14-C15 = 1,4292 (2); C15-N16 = 1,371 (2).

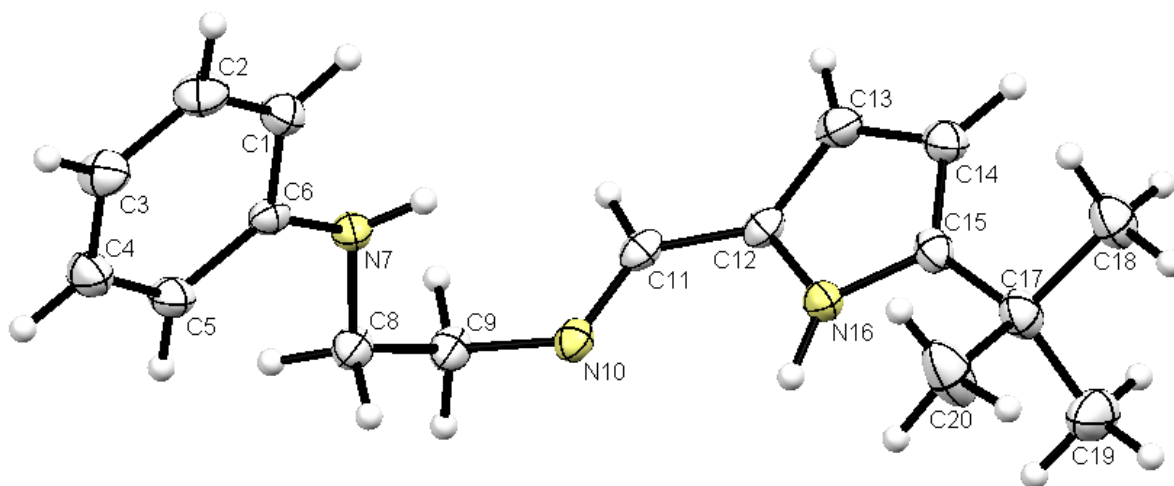
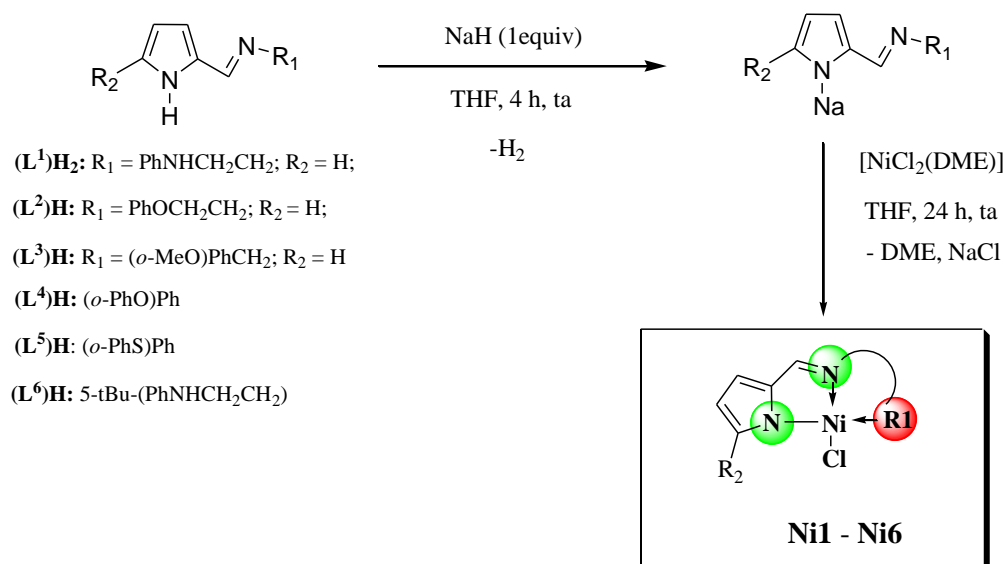


Figura 1-34. Estrutura molecular no estado sólido de $(L^{tBu})_2H_2$. Distâncias de ligações (Å) selecionadas: C6-N7 = 1,415(2); N7-C8 = 1,460(3); C8-C9 = 1,518(3); C9-N10 = 1,462(3); N10-C11 = 1,281(2); C11-C12 = 1,440(3); C12-N16 = 1,379(2).

3.2. SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS Ni(II), CONTENDO LIGANTES TRIDENTADOS PIRROL-IMINA E USO NA DIMERIZAÇÃO DO ETILENO

3.2.1. Síntese e caracterização de complexos de Ni(II) contendo ligantes tridentados pirrol-imina

A rota geral de síntese para os complexos de níquel (II) contendo os ligantes pirrol-imina é apresentada no esquema 1-2. Os sais de sódio dos ligantes tridentados, obtidos pelo tratamento de $(L^1)H-(L^5)H$ com NaH em THF por 4 horas a temperatura ambiente, quando combinados com 1 equivalente de $(DME)NiCl_2$ em THF por 24 horas a temperatura ambiente, promovem a formação dos complexos (**Ni1-Ni6**) de fórmula geral $[NiCl(L)]$ como sólidos marrons em bons rendimentos (63-73%), sendo os mesmos caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (IV), espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-vis), difração de raios-X de monocristais (**Ni1**) e análise elementar (**Ni2**, **Ni3** e **Ni5**). Estes complexos mostraram moderada solubilidade em solventes orgânicos hidrocarbonetos de baixa polaridade como tolueno e benzeno, e solubilidade em solventes polares como CH_2Cl_2 , THF e acetonitrila. Ainda, apresentaram baixa estabilidade, decompondo-se rapidamente quando expostos ao O_2 e H_2O .



Esquema 1-2. Rota geral de síntese dos complexos de Ni(II) (**Ni1-Ni6**).

3.2.2. Espectroscopia na região do infravermelho aplicada a caracterização dos complexos de Ni(II) (**Ni1 – Ni6**)

Os espectros na região do IV dos complexos **Ni1 – Ni6** apresentam bandas características dos ligantes. Tomando-se como exemplo os espectros na região do infravermelho de (L^{1*t*Bu})H₂ e NiCl(L^{1*t*Bu}) (Figuras 1-35 e 1-36), observa-se o desaparecimento da banda em 3244 cm⁻¹ atribuída ao estiramento ν_(NH) do pirrol no pré-ligante livre, sugerindo a desprotonação do nitrogênio do pirrol. Ainda, é possível observar a banda relativa ao estiramento NH da amina em 3190 cm⁻¹ em ambos os espectros.

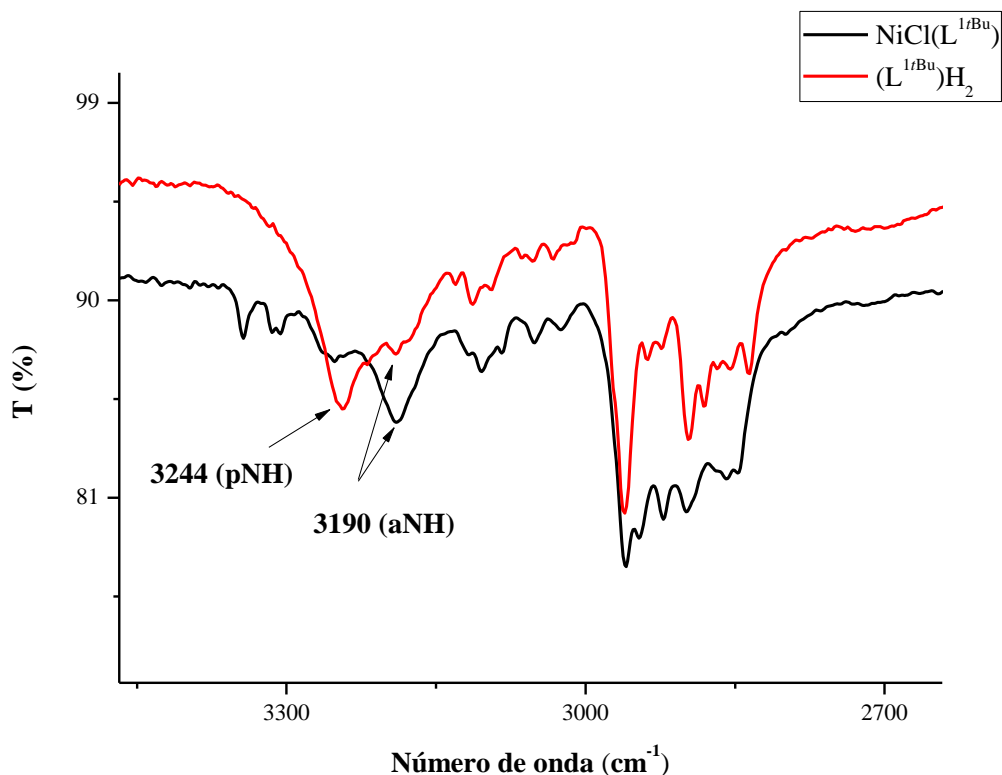


Figura 1-35. Espectros na região do infravermelho ($3500 - 2600 \text{ cm}^{-1}$) do pré-ligante $(\text{L}^{1\text{tBu}})\text{H}_2$ e dos complexos $\text{NiCl}(\text{L}^{1\text{tBu}})$.

Entre as bandas ativas na região do IV e presentes nos ligantes e nos complexos de níquel, as frequências vibracionais do grupamento $\text{C}=\text{N}$ são caracterizadas como uma das mais importantes e informativas, sendo assim listadas na Tabela 1-1.

A frequência de estiramento $\nu_{(\text{C}=\text{N})}$ referente ao grupo imina em $(\text{L}^{1\text{tBu}})\text{H}_2$ é visualizada em 1635 cm^{-1} , a qual sofre um leve deslocamento para 1640 cm^{-1} no complexo (Figura 1-36).

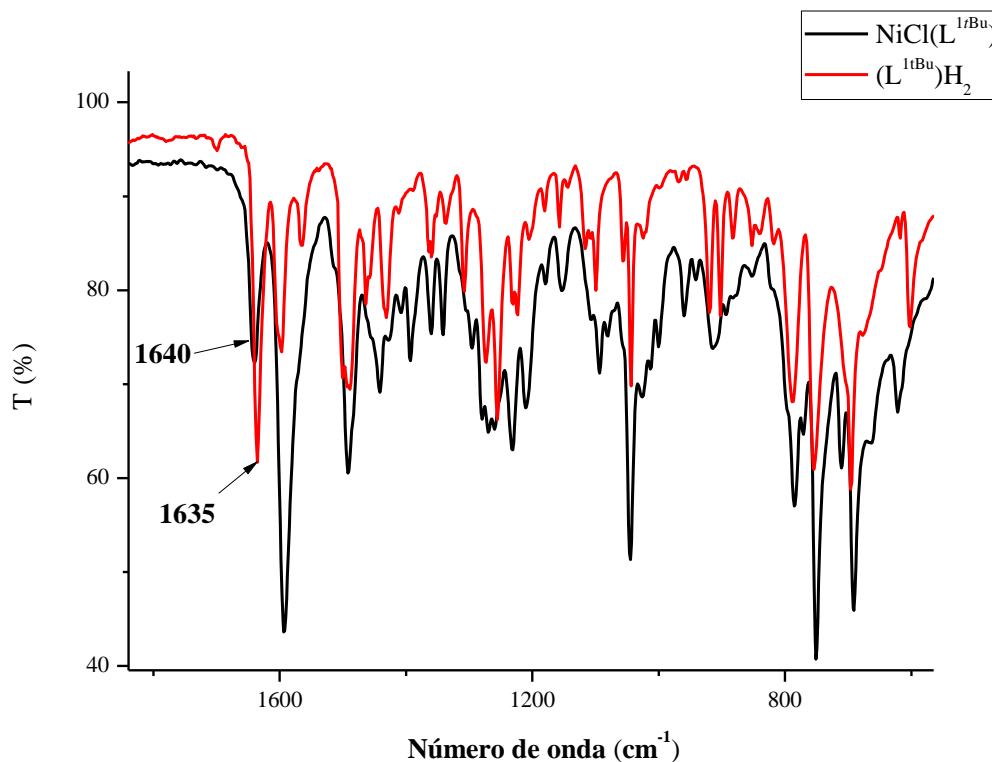


Figura 1-36. Espectros na região do infravermelho (1800 – 600 cm^{-1}) do pré-ligante $(\text{L}^{1\text{tBu}})\text{H}_2$ e dos complexos $\text{NiCl}(\text{L}^{1\text{tBu}})$.

Tabela 1-1. Banda de estiramento $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ presente nos ligantes e nos complexos de níquel(II).

Ligante $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ (cm^{-1})	Complexo $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ (cm^{-1})	$\Delta \nu$ (cm^{-1})
$(\text{L}^1)\text{H}_2$ (1627)	$\text{NiCl}(\text{L}^1)$ (1623)	+ 4
$(\text{L}^2)\text{H}$ (1637)	$\text{NiCl}(\text{L}^2)$ (1626)	+ 11
$(\text{L}^3)\text{H}$ (1639)	$\text{NiCl}(\text{L}^3)$ (1626)	+ 13
$(\text{L}^4)\text{H}$ (1687)	$\text{NiCl}(\text{L}^4)$ (1625)	+ 62
$(\text{L}^5)\text{H}$ (1615)	$\text{NiCl}(\text{L}^5)$ (1591)	+ 18
$(\text{L}^{1\text{tBu}})\text{H}_2$ (1635)	$\text{NiCl}(\text{L}^{1\text{tBu}})$ (1640)	- 5

A região onde o estiramento $\nu_{(C=N)}$ absorve depende de uma série de fatores, e entre estes, a natureza do grupo substituinte.⁴¹ Pela análise dos espectros de IV dos complexos de Ni(II) consegue-se visualizar diferentes comportamentos no deslocamento do comprimento de onda do estiramento $\nu_{(C=N)}$ referente ao grupo imina, sendo que o deslocamento observado para os complexos em relação ao correspondente ligante sugere que o ambiente químico/eletrônico foi modificado devido à coordenação do grupo imina ao centro metálico de níquel(II). Nos complexos $NiCl(L^2)$, $NiCl(L^3)$, $NiCl(L^4)$ e $NiCl(L^5)$ a ligação C=N absorve em menor número de onda comparado aos respectivos ligantes livres. Geralmente, uma maior força de ligação é esperada para os grupos funcionais das moléculas do ligante na forma livre, tendo em vista que quando coordenados a um centro metálico os heteroátomos dos ligantes doam densidade para o metal diminuindo a força de ligação.⁴² Diante disso, uma ligação C=N terá um número de onda maior do que uma ligação C=N→M já que esta última apresenta um caráter entre uma ligação simples e dupla. Para o complexo $NiCl(L^4)$ observou-se um deslocamento expressivo da ligação C=N em relação ao ligante $(L^4)H$, 62 cm^{-1} para uma frequência menor após coordenação ao centro metálico de níquel.

No complexo $NiCl(L^{1-})$ o deslocamento referente ao estiramento $\nu_{(C=N)}$ permanece praticamente igual. Isso já foi observado em ligantes similares⁴³ descritos na literatura. Tal comportamento pode ser explicado pela conjugação dos ligantes a qual restabeleceria, por ressonância, a carga para a ligação imina doada parcialmente para o metal, retornando assim ao caráter de dupla, não modificando seu espectro vibracional. No complexo $NiCl(L^{1tBu})$ a variação do deslocamento do comprimento de onda do estiramento $\nu_{(C=N)}$, é praticamente igual ao do complexo $NiCl(L^{1-})$, porém absorve em maior número de onda quando comparado ao respectivo ligante.

3.2.3. Discussão da estrutura cristalina/molecular do complexo Ni1

A geometria de coordenação refere-se ao arranjo espacial dos átomos doadores ao redor do centro metálico em um complexo. As estruturas geométricas dos complexos de metais de transição podem ser definidas de diversas maneiras, a mais usada é através da difração de raios X em monocristais que fornece estrutura precisa, as distâncias e ângulos de ligações nas estruturas.⁴⁴

Monocristais adequados de **Ni1** para determinação da estrutura por difração de raios X foram obtidos através da difusão lenta de éter em uma solução de **Ni1** em acetonitrila a temperatura ambiente. Para os demais complexos, sucessivas tentativas de cristalização não foram bem sucedidas. Os dados cristalográficos e de refinamento da estrutura para o complexo **Ni1** estão sumarizados na Tabela 1-2. A geometria e estrutura molecular, ângulos e distâncias de ligações estão apresentadas na Figura 1-37.

O complexo **Ni1** apresenta-se de forma monomérica no estado sólido com coordenação κ^3 -NNN do ligante pirrol-imina frente ao átomo de níquel (II). Os ângulos de ligação N1-Ni1-N10 de 168,77 (6)° e N7-Ni1-Cl1 179,04 (5)°, determinam a formação de uma geometria quadrática levemente distorcida ao redor do centro metálico. Esta geometria sofre desvio da planaridade conforme os ângulos: N7-Ni1-N1, N1-Ni1-Cl1 e N10-Ni1-Cl1, N7-Ni1-N10, isto é, 83,74(6), 96,81(4) e 94,04(4), 85,37(6), respectivamente. O comprimento de ligação Ni1-N7 de 1,8585(14) Å é levemente mais curta que Ni1-N1 de 1,8715(14) Å, e ambas são próximas daquelas encontradas em imino complexos de níquel tais como [Ni(Cl){N(2-Ph₂PC₆H₄)₂}] (1,895(3) Å),⁴⁵ [Ni(Cl){N{CH(Ph)P-(Ph₂O)C₆H₄(PPh₂)-2}}] (1,893(5) Å),⁴⁶ [Ni(Cl){N{CH(Ph)P-(Ph₂)NC₄H₃}}] (1,886(5) Å)⁴⁷ e pirrol-difosfina [Ni(Cl){2,5(R₂PCH₂)₂C₄H₂N}]⁴⁸. Por outro lado, estes comprimentos de ligação são menores quando comparado a complexos de Ni contendo ligantes pirrol-imina bidentados [Ni-N(pirrol) = 1,952(2) Å; Ni-N(imina) = 1,982(2) Å].⁴⁹ A observação desses dois comprimentos

de ligações serem próximos pode ser explicada pelos comprimentos de ligações $N1-C5 = 1,388(2) \text{ \AA}$ e $N1-C2 = 1,347(2) \text{ \AA}$, fato que sugere a deslocalização eletrônica do sistema $N1-C5-C6-N7$. Isto é diferente dos complexos de titânio baseados em ligantes pirrol-imina reportados por Fujita,⁵⁰ em que o comprimento da ligação $Ti-N$ (no pirrol) é mais curta do que a ligação $Ti-N$ (no grupo imina).

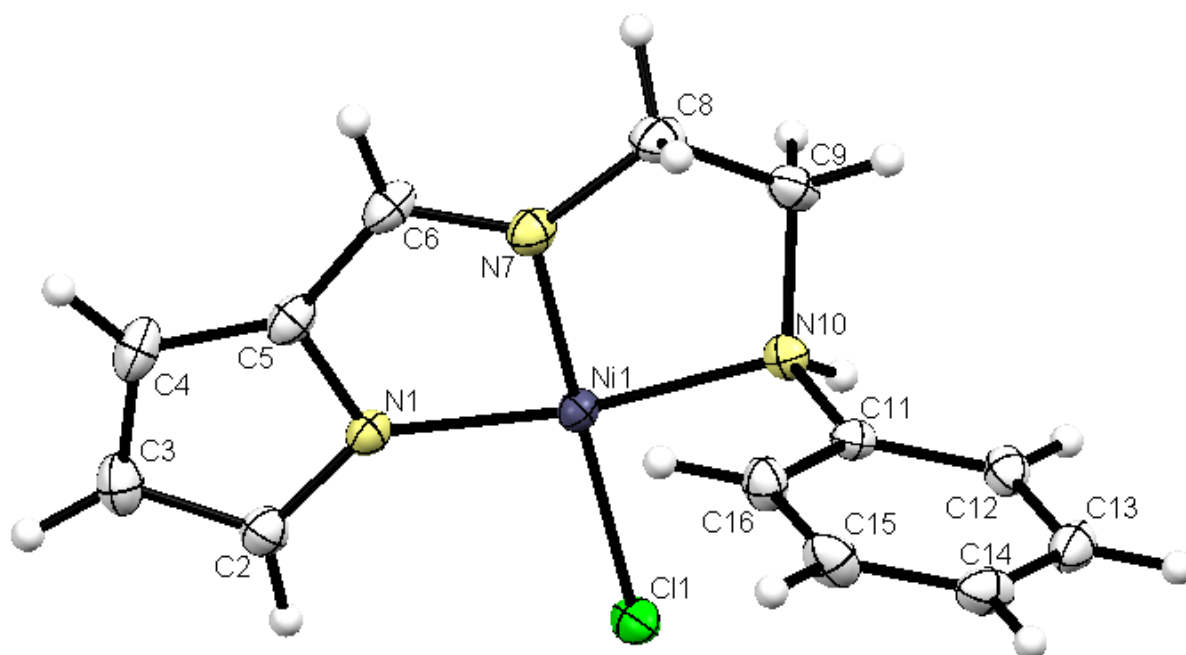


Figura 1-37. Estrutura Molecular do composto **Ni1**: $NiCl(L^1)$; Elipsóides térmicas são representadas em 50% de nível de probabilidade. Distâncias (\AA) e ângulos de ligação ($^\circ$) selecionados: $Ni1-N7 = 1,8585(14)$; $Ni1-N1 = 1,8715(14)$; $Ni1-N10 = 1,9335(14)$; $Ni1-C11 = 2,1774(4)$; $N7-Ni1-N1 = 83,74(6)$; $N7-Ni1-N10 = 85,37(6)$; $N1-Ni1-N10 = 168,77(6)$; $N7-Ni1-C11 = 179,04(5)$; $N1-Ni1-C11 = 96,81(4)$; $N10-Ni1-C11 = 94,04(4)$.

Tabela 1-2. Dados do cristal e refinamento da estrutura para o complexo de Ni^{II}.

Complexo	NiCl(L ¹)		
Fórmula empírica	C ₁₃ H ₁₄ ClN ₃ Ni	Tamanho do cristal (mm)	0,19 x 0,16 x 0,06
Massa molar (g)	306,43	Região de varredura angular θ (°)	3,21 – 27,48
Temperatura (K)	150(2)	Região de varredura dos índices	-10 $\leq h \leq$ 10 -24 $\leq h \leq$ 17 -11 $\leq h \leq$ 11
Comprimento de onda (Å)	0,71073	Reflexões coletadas/independ. [R _(int)]	19895/2907 [R(int) = 0,0359]
Sistema do cristal	Monoclínico	Integralidade da medida	99,7
Grupo espacial	P 2 ₁ /n	Correção de absorção	Multi-scan
Dimensões da unidade da célula		Transmissão mínima e máxima	0,902; 0,807
A (Å)	7,8812(2)	Método de Refinamento	de Matriz completa dos quadrados mínimos em F ²
B (Å)	18,8766(5)	Dados/restrições /parâmetros	2907 / 0 / 166
C (Å)	8,5933(2)	Goodness-of-fit (GOF) em F ²	1,031
α (°)	90	Índice R final [$I > 2\sigma(I)$]	R ₁ = 0,024, wR ₂ = 0,0534
β (°)	95,4990(10)	Índices R (todos os dados)	R ₁ = 0,0305, wR ₂ = 0,0565
γ (°)	90	Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	0,323 e -0,24
Volume (Å ³)	1272,59(6)	Coefficiente de absorção linear (mm ⁻¹)	1,718
Z	4		
Densidade calculada (g.cm ³)	1,599	F (000)	632

3.3. REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO EMPREGANDO Ni1-Ni6

3.3.1 – Aspectos gerais relacionados às reações de oligomerização do etileno

O comportamento catalítico dos complexos **Ni1-Ni6** na oligomerização do etileno foi investigado em tolueno na presença de MAO e utilizando 10 μmol de catalisador (Tabela 1-3). As condições de reação realizadas a 30°C, 20 bar de etileno com razão molar [Al]/[Ni] de 250 são similares às realizadas em estudos anteriores pelo nosso grupo de pesquisa.^{7d, 7e, 7g, 51}

Nas condições estudadas, todos os complexos de Ni(II) mostraram-se ativos na oligomerização do etileno com frequências de rotação (FRs) variando entre $6,1 \times 10^3$ e $71,3 \times 10^3$ (mol de C_2H_4).(mol de $\text{Ni}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$) resultando principalmente na formação de butenos. A presença de diferentes ligantes coordenados ao centro metálico determina uma influência significativa na atividade catalítica, como pode ser visto na Figura 1-38. Os sistemas catalíticos (**Ni1**, **Ni2**, **Ni4**, **Ni5** e **Ni6**) que formam um ciclo de cinco membros apresentaram FRs mais altas [$11,6 - 71,4 \times 10^3$ (mol de C_2H_4).(mol de $\text{Ni}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)] comparados ao sistema que forma um ciclo de seis membros formado pelo complexo **Ni3** [FR = $6,1 \times 10^3$ (mol de C_2H_4).(mol de $\text{Ni}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)]. Tal observação sugere, como já observado para outros sistemas catalíticos,^{7d,e,g} que a formação de um sistema de cinco membros confere ao catalisador uma maior estabilidade. Entre os sistemas de cinco membros o catalisador mais ativo, **Ni5** apresentou atividade de $71,4 \times 10^3$ (mol de C_2H_4).(mol de $\text{Ni}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), entrada 5, sugerindo que a presença de um átomo doador mais mole, o enxofre (comparado ao oxigênio e nitrogênio) pode favorecer a formação de um catalisador mais ativo devido a uma maior estabilidade da espécie ativa. Para os complexos **Ni2** e **Ni4**, ambos contendo oxigênio como terceiro átomo doador parece que a menor rigidez do ligante no complexo **Ni2** [FR = $43,5 \times 10^3$ (mol de C_2H_4).(mol de $\text{Ni}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)], entrada 2, leva a um complexo mais ativo comparado a **Ni4** [FR = $14,7 \times 10^3$ (mol de C_2H_4).(mol de $\text{Ni}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)], entrada 4. Comparando o desempenho catalítico dos complexos de níquel **Ni1** e **Ni6**, os quais contêm ligantes estruturalmente similares

[(L¹)H₂ e (L^{1tBu})H₂], observa-se que a presença do grupo *terc*-butila no anel pirrol ((L^{1tBu})H₂) resulta em um significativo acréscimo da atividade catalítica de **Ni6** [29,1 × 10³ (mol de C₂H₄).(mol de Ni⁻¹. h⁻¹)] quando comparado ao desempenho catalítico de **Ni1** [11,6 × 10³ (mol de C₂H₄).(mol de Ni⁻¹. h⁻¹)]. Este resultado sugere que a *terc*-butila interfere na coordenação do eteno ao sítio metálico do complexo. Uma possível explicação é que apesar do sítio ativo do catalisador ser bloqueado com o substituinte volumoso, *terc*-butila, esse grupo pode, por outro lado, proteger o sítio ativo contra decomposição levando a atividades catalíticas mais elevadas, como observado em outros sistemas na literatura³³.

Tabela 1-3. Reações de oligomerização do etileno com os sistemas **Ni1-Ni6/MAO**.^a

Entrada	Cat	Olig. (g)	FR ^b (10 ³ .h ⁻¹)	Oligômeros (% em massa) ^c			
				C ₄ (α-C ₄)	<i>cis</i> -C ₄	<i>trans</i> -C ₄	C ₆ (α-C ₆)
1	Ni1	1,1	11,6	97,2 (92)	5	3	2,8 (42)
2	Ni2	4,0	43,5	97,4 (85)	10	5	2,7 (30)
3	Ni3	0,6	6,1	100 (94)	4	2	0
4	Ni4	1,4	14,7	98,9 (94)	2	4	0,5 (39)
5	Ni5	7,1	71,3	94,8 (72)	18	10	5,2 (22)
6	Ni6	2,9	29,1	97,1 (83)	6	11	2,9 (43)

^a Condições reacionais: tolueno = 40 mL, tempo de oligomerização = 20 min, [Ni] = 10,0 ± 0,5 μmol, P(etileno) = 20 bar, temperatura = 30 °C [para **Ni6** ΔT = 8 °C durante tempo de reação; para os demais complexos ΔT = 4 °C], [Al]/[Ni] = 250. Os resultados mostrados são representativos de duplicatas no mínimo. Frequência de Rotação: (mol de etileno convertido por mol de Ni por hora) foi determinada quantitativamente por Cromatografia Gasosa. ^cC_n, quantidade de olefinas com n átomos de carbono em oligômeros e α-C_n, quantidade de alceno terminal na fração.

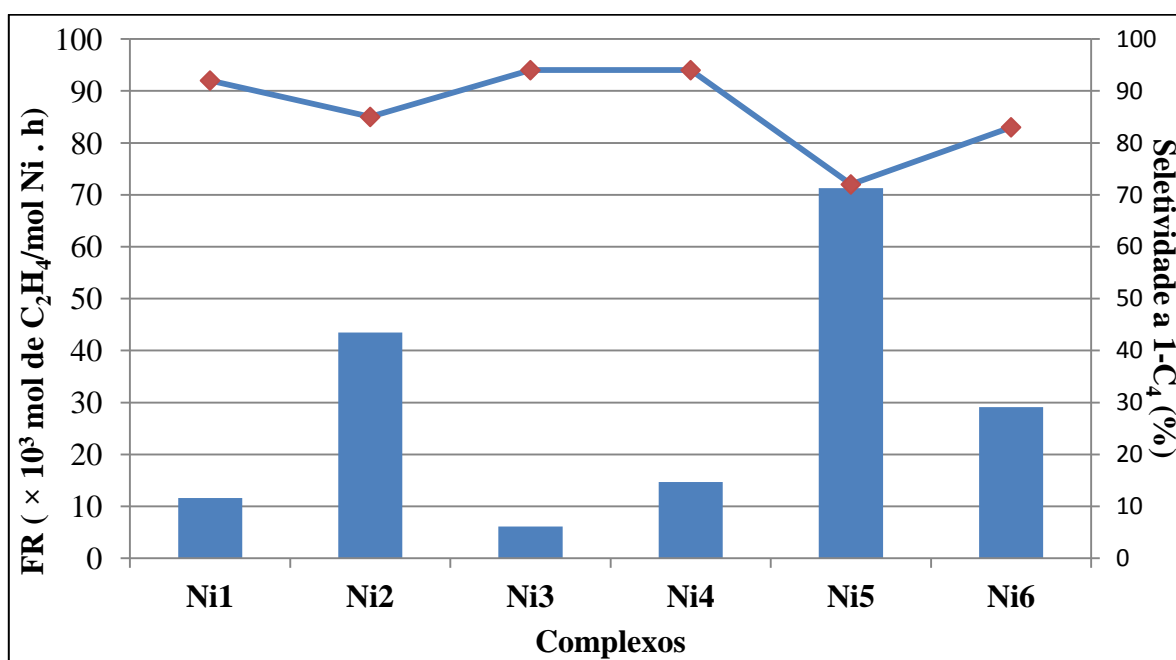
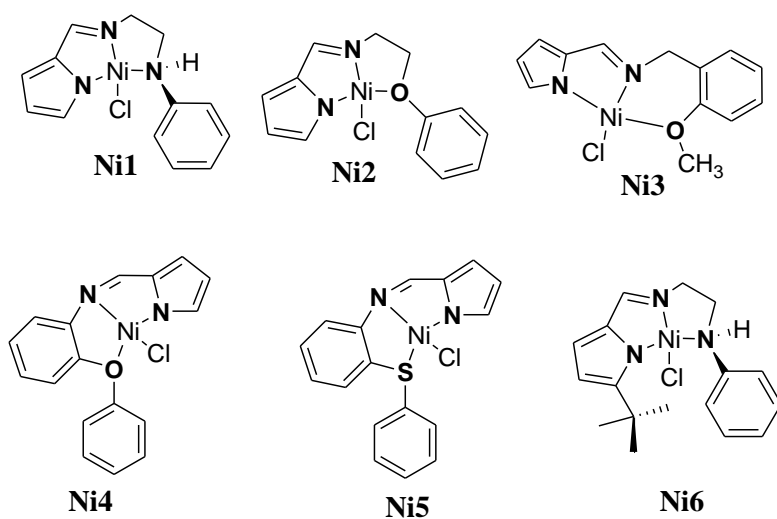


Figura 1-38. Dependência da FR e seletividade a 1-buteno com relação ao tipo de catalisador empregado nas reações de oligomerização.

Os produtos oriundos da oligomerização do etileno empregando **Ni1-Ni6** resultaram quase que exclusivamente na formação de butenos com alta seletividade para a produção de buteno-1 (72 – 94 %) como apresentado na Figura 1-38. Com base nesses resultados pode-se observar que uma maior atividade catalítica, como observado para **Ni5**, provoca uma diminuição na seletividade. Isso pode ser explicado considerando que a formação de oligômeros é exotérmica e de forma geral o aumento da temperatura interna do reator aumenta a taxa de isomerização do buteno-1 para buteno-2 (cis/trans). Entretanto, cabe salientar que mesmo com alta atividade o catalisador **Ni5** ainda mostra alta seletividade na produção de buteno-1 (72 %). Entre os catalisadores estudados, os catalisadores com menores atividades catalíticas para oligomerização do etileno (**Ni1**, **Ni3** e **Ni4**) apresentaram melhor seletividade para a produção de buteno-1 (92 - 94 %). Em todos os casos, foram produzidas mínimas quantidades de hexenos e não foi detectada a formação de polietileno. Um cromatograma típico dos produtos obtidos é mostrado na Figura 1-39, utilizando o complexo **Ni6**.

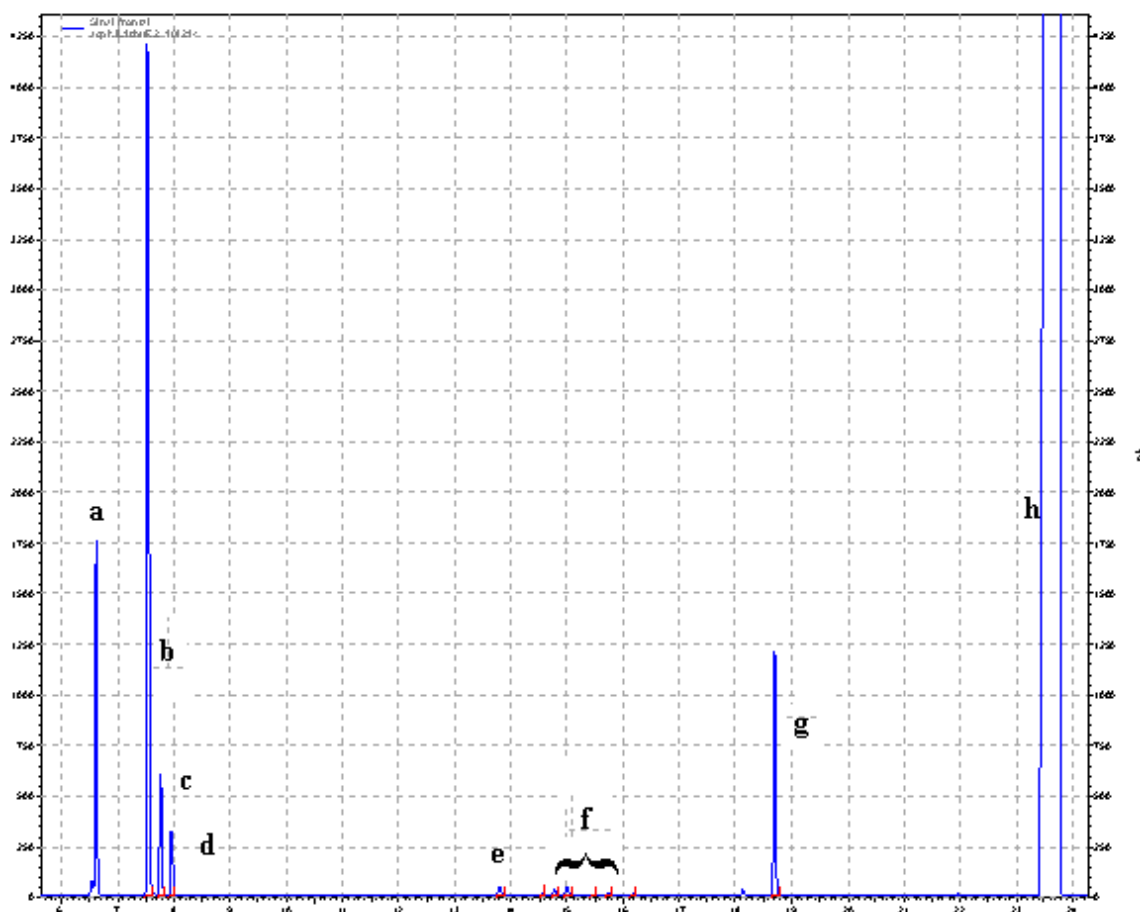
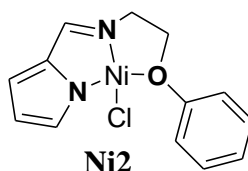


Figura 1-39. Cromatograma padrão dos produtos da reação empregando o complexo **Ni6** (30 °C, [Ni] = 10,0 ± 0,5 µmol, P(etileno) = 20 bar, tempo de oligomerização = 20 min, MAO [Al]/[Ni] = 300). Sendo: a – etileno; b – 1-buteno; c – cis-2-buteno; d – trans-2-buteno; e – 1-hexeno; f – hexenos internos; g – cicloexano (padrão interno) e h – tolueno.

3.3.2 – Otimização das condições reacionais utilizando [NiCl(L²)] (**Ni2**)

O complexo **Ni2** foi selecionado para otimização das condições reacionais. Neste estudo, investigou-se a influência da razão molar [Al]/[Ni], tipo de cocatalisador, tempo e temperatura da reação sobre a FR e seletividade do sistema. Os resultados das reações de otimização das condições reacionais utilizando **Ni2** são apresentados na Tabela 1-4.



3.3.2.1. Efeito da razão molar [Al]/[Ni]

Em estudo anterior realizado pelo nosso grupo de pesquisa para sistemas catalíticos de Ni(II) contendo ligantes tridentados furano-imina foi observado que a utilização de MAO de diferentes procedências (AKZO NOBEL e WITCO) influenciaram na FR dos sistemas estudados.⁵² Neste caso, o uso de MAO_{Witco} levou a uma maior FR [$69,3 \times 10^3$ (mol de C₂H₄). (mol de Ni⁻¹. h⁻¹)] comparado com o sistema utilizando MAO_{Akzo} [$57,3 \times 10^3$ (mol de C₂H₄). (mol de Ni⁻¹. h⁻¹)], sendo este fato associado aos diferentes teores de trimetilalumínio (TMA) residual presentes no MAO, o qual está relacionado diretamente a metodologia de produção.¹ Porém, nesse estudo não foi observada variação significativa na seletividade pelo uso dos diferentes tipos de MAO. Assim, optou-se por utilizar o MAO_{Witco} contendo 5,21 % em peso total de Al em tolueno.

Estudos relacionados à influência da razão molar [Al]/[Ni] mostraram que a frequência de rotação (FR) aumenta com o aumento da quantidade de MAO de 50 equivalentes [FR = $2,1 \times 10^3$ (mol de C₂H₄). (mol de Ni⁻¹. h⁻¹)] para 250 equivalentes [FR = $43,5 \times 10^3$ (mol de C₂H₄). (mol de Ni⁻¹. h⁻¹)], sendo este resultado atribuído ao consumo de MAO por impureza do solvente que podem envenenar o catalisador.⁵³ Em paralelo, deve ocorrer um provável aumento do número de espécies cataliticamente ativas no meio reacional utilizando uma razão molar [Al]/[Ni] = 250. Porém, o uso de uma maior quantidade de MAO (500 equivalentes) resulta no decréscimo de atividade [FR = $11,0 \times 10^3$ (mol de C₂H₄). (mol

¹ O MAO_{Witco} apresenta um teor de TMA livre de aproximadamente 20 % do Al total, enquanto o MAO Akzo apresenta um teor de TMA livre de aproximadamente 5-10 % do Al total.

Tabela 1-4. Reações de Oligomerização do etileno empregando o sistema Ni₂/MAO.^a

Entr.	Temp (°C)	[Al]/[Ni]	tempo (min)	Olig. (g)	FR ^b (10 ³ . h ⁻¹)	Oligômeros (% em massa) ^c			
						C ₄ (α-C ₄)	<i>cis</i> -C ₄	<i>trans</i> - C ₄	C ₆ (α-C ₆)
7	30	500	20	1,0	11,0	97,7 (90)	7	3	2,3 (52)
		(MAO)							
2	30	250	20	4,0	43,5	97,4 (85)	10	5	2,7 (30)
		(MAO)							
8	30	100	20	2,5	26,6	98,2 (90)	7	3	1,8 (44)
		(MAO)							
9	30	50	20	0,5	2,1	97,7 (91)	6	3	2,3 (71)
		(MAO)							
10	50	250	20	2,5	27,3	97,4 (85)	10	5	2,8 (33)
		(MAO)							
11	30	250	5	1,4	55,9	96,4 (86)	9	5	3,6 (49)
		(MAO)							
12	30	250	40	3,5	18,9	94,5 (79)	14	7	5,5 (29)
		(MAO)							
13	30	50	20	15,3	153,7	91,5 (58)	24	18	8,5 (17)
		(EASC)							

^a Condições Reacionais: tolueno = 40 mL, tempo de reação = 20 min, [Ni] = 10 μmol, P(etileno) = 20 bar. Os resultados mostrados são representativos de duplicatas no mínimo. ^b Frequência de Rotação: (mol de etileno convertido por mol de Ni por hora) foi determinada quantitativamente por Cromatografia Gasosa. ^c C_n, quantidade de olefinas com n átomos de carbono em oligômeros e α-C_n, quantidade de alceno terminal na fração.

de $\text{Ni}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$], a qual pode estar associada a diminuição da distância do par iônico $\{\text{LNi}^+ \text{-----MAOCl}^-\}$ e deslocamento do equilíbrio da reação para espécies coordenadas do tipo $\{\text{LM-MAOCl}\}$ inativando o sistema.⁵⁴

Em relação à distribuição das olefinas e α -seletividade (Figura 1-40), a variação da razão molar $[\text{Al}]/[\text{Ni}]$ não apresentou um efeito significativo na dimerização do eteno, sendo que a maior seletividade para produção de 1-buteno foi obtida utilizando 50 equivalentes (90%), entrada 9, provavelmente devido a um efeito exotérmico menor.

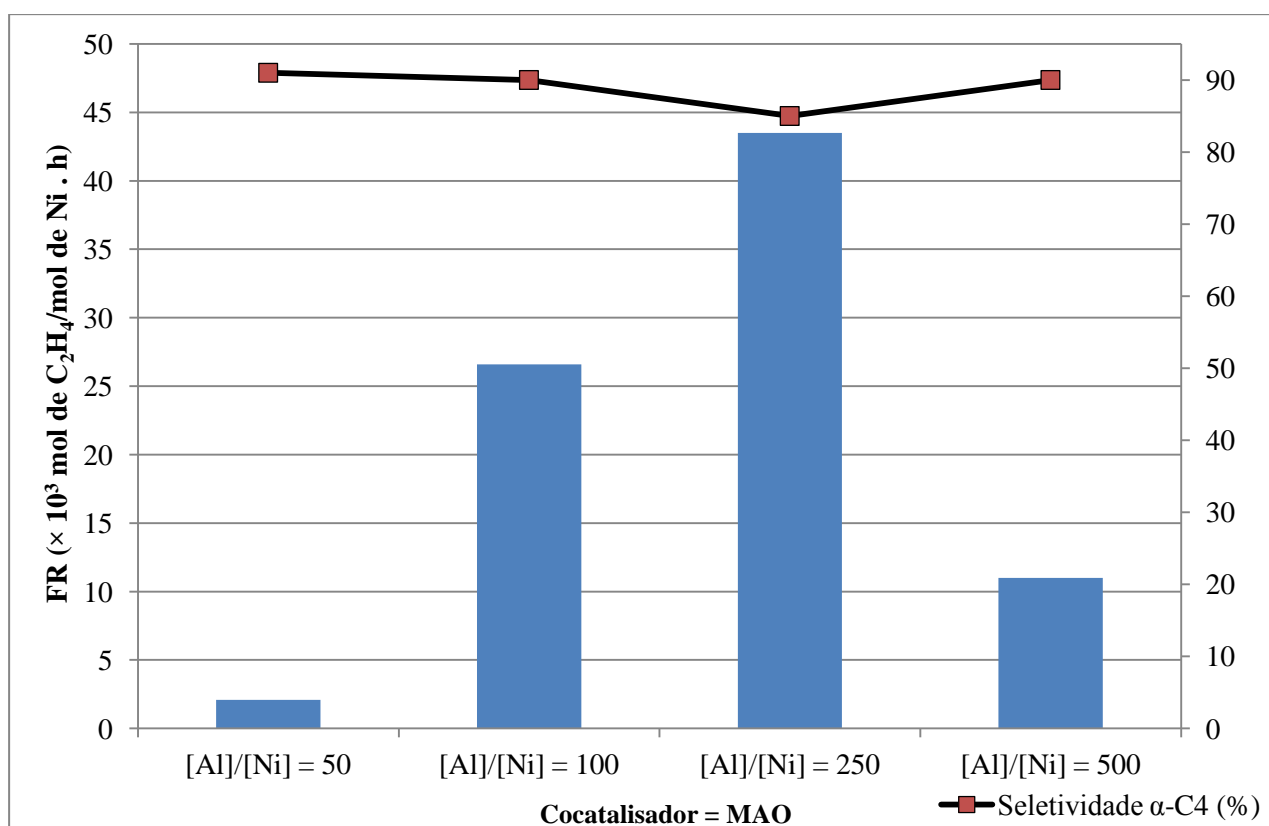


Figura 1-40. Dependência da FR e da seletividade com relação à variação na razão molar $[\text{Al}]/[\text{Ni}]$.

3.3.2.2. Efeito do tipo de cocatalisador

Quando comparados os diferentes tipos de cocatalisadores (MAO e EASC), verificou-se uma grande influência na atividade e seletividade do sistema catalítico. A reação de

oligomerização com **Ni2**/EASC foi conduzida utilizando uma razão molar de $[Al]/[Ni] = 50$ a $30^{\circ}C$ (entrada 13, Tabela 1-4). Nestas condições de reação o sistema **Ni2**/EASC é 73 vezes mais ativo ($FR = 153,7 \times 10^3$ (mol de C_2H_4).(mol de $Ni^{-1} \cdot h^{-1}$)) que o sistema **Ni2**/MAO. Neste caso, sugere-se que este aumento na atividade pelo uso de EASC deve-se a grande acidez de Lewis e ao alto poder alquilante das estruturas do EASC, o qual é composto por uma mistura equimolar de cloreto de etil alumínio e cloreto de dietil alumínio, o primeiro apresentando uma acidez de Lewis mais significativa enquanto o segundo apresenta um maior poder alquilante. Este equilíbrio entre a acidez e o poder alquilante das espécies favorece um aumento da atividade, gerando um sistema altamente ativo, porém leva a uma menor seletividade a α -olefinas.⁵⁵ Estudos anteriores utilizando sistemas de níquel similares ao empregado neste estudo corroboram com os resultados encontrados.^{7b,7d,40,51,52} A elevada atividade catalítica apresentada por este sistema gera uma exotermicidade significativa, com uma variação de temperatura de $20^{\circ}C$ no curso da reação. Assim, com a alta atividade apresentada por este sistema a seletividade para 1-butenos foi reduzida para 58 % com um aumento da produção de butenos internos (42 %) e hexenos (8,5 %).

3.3.2.3. Efeito da temperatura

Estudos relacionados à influência da temperatura sobre a atividade e seletividade das reações de oligomerização, mostraram que o aumento desta de $30^{\circ}C$ [entrada 2, $FR = 43,5 \times 10^3$ (mol de C_2H_4).(mol de $Ni^{-1} \cdot h^{-1}$)] para $50^{\circ}C$ [entrada 10, $FR = 27,3 \times 10^3$ (mol de C_2H_4).(mol de $Ni^{-1} \cdot h^{-1}$)], acarreta em uma diminuição da atividade, a qual pode estar associada a uma diminuição do número de espécies catalíticas ativas ocasionada pela decomposição parcial do catalisador. No entanto, mesmo a $50^{\circ}C$ o catalisador **Ni2** é mais ativo que outros sistemas já preparados em nosso laboratório tais como $[NiCl_2\{\text{bis}[2-(3,5\text{-dimetilpirazolil)etil}]\text{éter}\}]$ [$FR = 7,1 \times 10^3$ (mol de C_2H_4).(mol de $Ni^{-1} \cdot h^{-1}$)]^{7d} e $NiCl_2\{1-(2-(2-(2,6\text{-diisopropilfenoxi)etoxi)etil)-3,5\text{-dimetil-1H-pirazol}\}$ [$FR = 17,1 \times 10^3$ (mol de

C_2H_4).(mol de $Ni^{-1} \cdot h^{-1}$)]⁴⁰. Com relação à seletividade para produção de buteno-1 não foi observado uma influência da temperatura, ficando a mesma em 83 %.

3.3.2.4. Efeito do tempo de reação

Para estudar a influência do tempo de reação na FR e seletividade dos produtos obtidos, foram efetuadas reações em tempos de 5, 20 e 40 min, mantendo-se os outros parâmetros reacionais constantes. Pelos resultados apresentados na Tabela 1-4 observa-se que o aumento do tempo da reação acarreta em uma diminuição da frequência de rotação e da seletividade ($55,9 \times 10^3$ (mol de C_2H_4).(mol de $Ni^{-1} \cdot h^{-1}$) e 86 % de 1- C_4 a 5 minutos, entrada 11; $18,9 \times 10^3$ (mol de C_2H_4).(mol de $Ni^{-1} \cdot h^{-1}$) e 79 % de 1- C_4 a 40 minutos, entrada 12), como mostrado na Figura 1-41. Isto, porque, com o aumento do tempo de reação, acontece maior desativação do catalisador, diminuindo a atividade, além de um pequeno aumento no processo de isomerização, o qual pode levar a diminuição da seletividade. Estes resultados indicam que espécies ativas são imediatamente formadas quando em contato com o cocatalisador e as mesmas vão desativando a medida que o tempo passa. Nosso estudo mostra que após 20 minutos de reação o sistema torna-se inativo, sendo que este esta em concordância com estudos similares envolvendo complexos de níquel descritos na literatura.⁵⁶

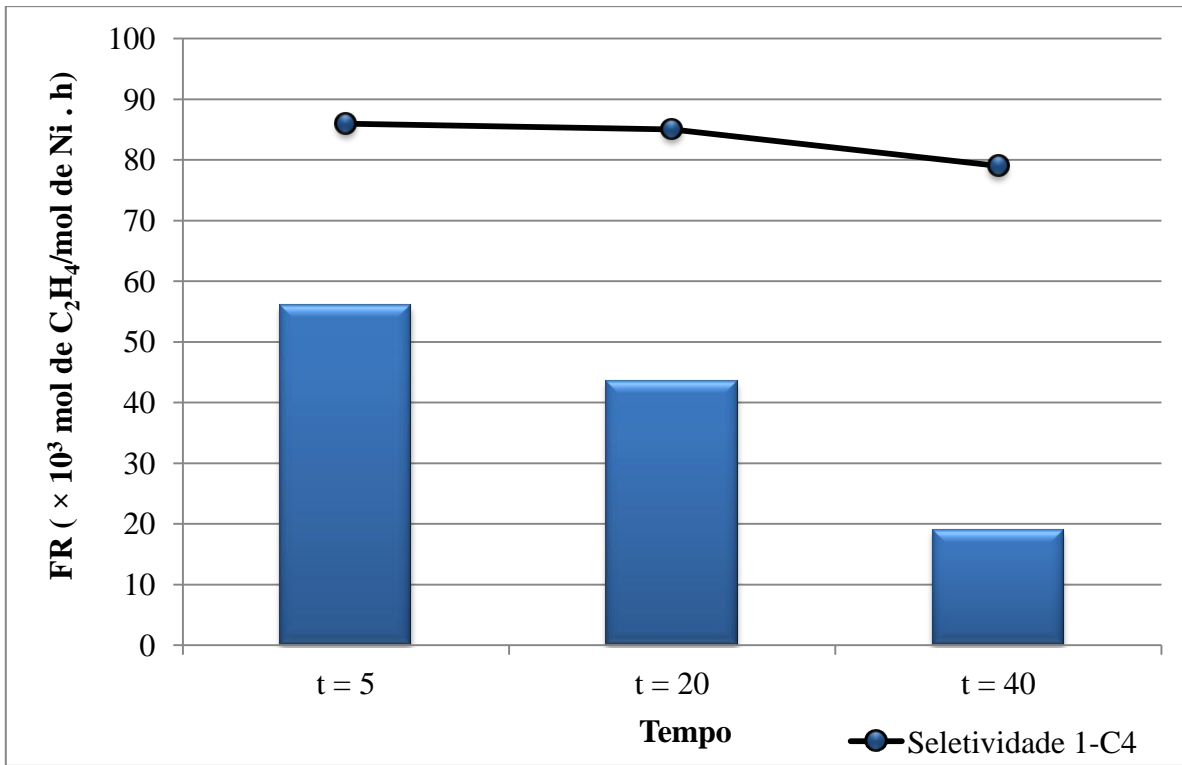


Figura 1-41. Efeito do tempo de reação na Frequência de Rotação (FR) e seletividade para 1-C₄.

4. CONCLUSÕES

Uma nova classe de compostos de níquel (II) contendo ligantes do tipo pirrol-imina foi sintetizada e caracterizada. Os espectros na região do IV dos complexos em comparação com os ligantes apresentaram deslocamentos significativos para a frequência de estiramento $\nu(\text{C}=\text{N})$ referente ao grupo imina, sugerindo a coordenação do átomo de nitrogênio do grupo imino dos ligantes ao centro metálico de níquel. A estrutura molecular e cristalina do complexo **Ni1** mostra coordenação do ligante $(\text{L}^1)\text{H}_2$ ao centro de níquel de modo tridentado determinando uma geometria quadrado planar distorcida, colaborando com dados observados nos espectros eletrônicos obtidos por análise de UV-Vis.

Quando aplicados em testes catalíticos de oligomerização do etileno na presença de MAO, estes complexos mostraram ser ativos e com alta seletividade para a produção de butenos e principalmente 1-buteno. Os diferentes ligantes coordenados ao centro metálico influenciam na atividade dos sistemas, sendo que neste caso, maior atividade foi encontrada para o complexo **Ni5** ($\text{FR} = 71,3 \times 10^3 \text{ mol de C}_2\text{H}_4/\text{mol Ni} \cdot \text{h}$). Entretanto, não se observa grande influência da estrutura do ligante na seletividade.

O estudo relacionado a otimização das condições reacionais utilizando **Ni2** demonstrou que a variação da razão molar $[\text{Al}]/[\text{Ni}]$ influencia na atividade catalítica, porém exerce pouca influência na α -seletividade. O aumento da temperatura de reação acarretou na diminuição da atividade catalítica como provável consequência da decomposição parcial das espécies catalíticas a altas temperaturas.

Ativação dos complexos utilizando EASC como cocatalisador apresentou alta $\text{FR} = 153,7 \times 10^3 \text{ mol de (C}_2\text{H}_4) \cdot (\text{mol de Ni} \cdot \text{h})^{-1}$, porém observou-se drástica redução na α -seletividade. Assim, as melhores condições dentre as estudadas para o complexo de **Ni2** são 30°C , 20 min, $[\text{Al}]/\text{MAO} = 250$.

Assim, a nova classe de complexos de níquel tridentados pirrol-imina é uma das classes mais ativa e seletiva a 1-buteno estudadas em nosso laboratório, com valores comparáveis aos melhores sistemas (tridentados e bidentados) já estudados por nós, utilizando MAO como ativador.^{7b, 7e, 40, 51, 57} Comparando essa classe com os complexos de Ni(II) tridentados apresentados na revisão bibliográfica é possível constatar que a nova classe de complexos de Ni(II) contendo ligantes tridentados pirrol-imina apresenta atividades catalíticas moderadas, porém alta produção de butenos e alta seletividade para 1-buteno.

CAPÍTULO 2 – OLIGOMERIZAÇÃO SELETIVA DO ETILENO UTILIZANDO CATALISADORES DE CROMO (III)

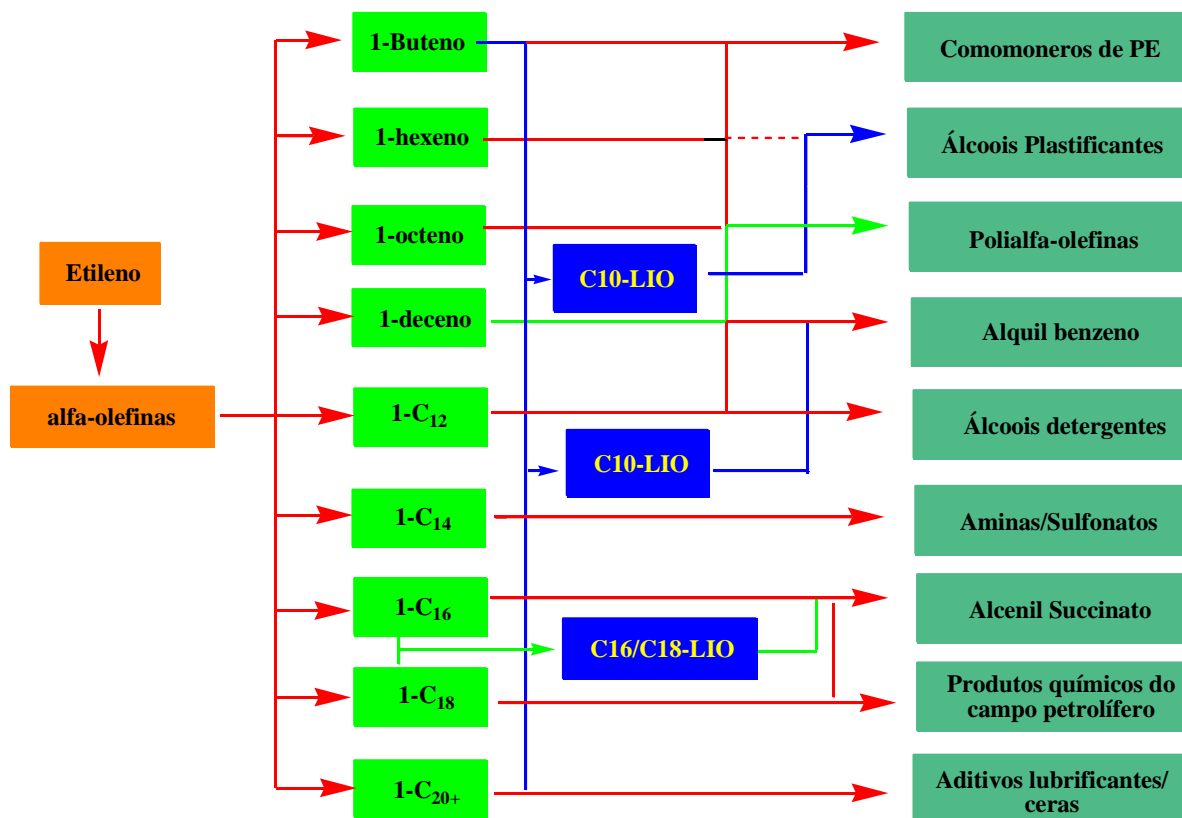
1. INTRODUÇÃO

Uma das tendências estratégicas na petroquímica é o desenvolvimento de processos para produção e conversão de olefinas superiores, incluindo as α -olefinas lineares (LAOs) obtidas através da oligomerização do etileno.⁵⁸ O etileno é um monômero altamente disponível e a sua oligomerização representa a principal fonte de α -olefinas na indústria, levando a produtos que possuem um número uniforme de átomos de carbono e representam na maioria produtos de valor agregado.⁵⁹

Os sistemas catalíticos utilizados para oligomerização de olefinas costumam ser classificados quanto ao tipo de mecanismo envolvido, ou seja, quanto ao tipo de intermediário envolvido, o qual é responsável pelo crescimento da cadeia carbônica. A principal forma de se obter oligômeros de olefinas leves envolve processos catalíticos, empregando compostos de metais de transição capazes de induzir a formação dessas ligações carbono-carbono, sendo que no caso do emprego de etileno como substrato a faixa usual de produtos compreende olefinas entre 4 a 30 carbonos, ou seja, C_4 a C_{30} .⁶⁰

As α -olefinas lineares (LAOs) são valiosas *commodities* utilizadas como bases em diversas áreas da indústria química, tais como detergentes, lubrificantes sintéticos, álcoois, plastificante bem como comonômeros para a produção de polietileno de baixa densidade linear (LLDPE), como está representado no Esquema 2-1.⁶¹ No ano de 2004, 35 milhões de toneladas de polietileno de baixa densidade (PEBD)/polietileno linear de baixa densidade (PELBD) e 25 milhões de toneladas de polietileno de alta densidade (HDPE), foram consumidas no mundo, e é previsto um aumento de consumo de 5 - 7 % ao ano, pelo menos até 2018, enfatizando a necessidade de grande fornecimentos de olefinas. Entre as α -olefinas

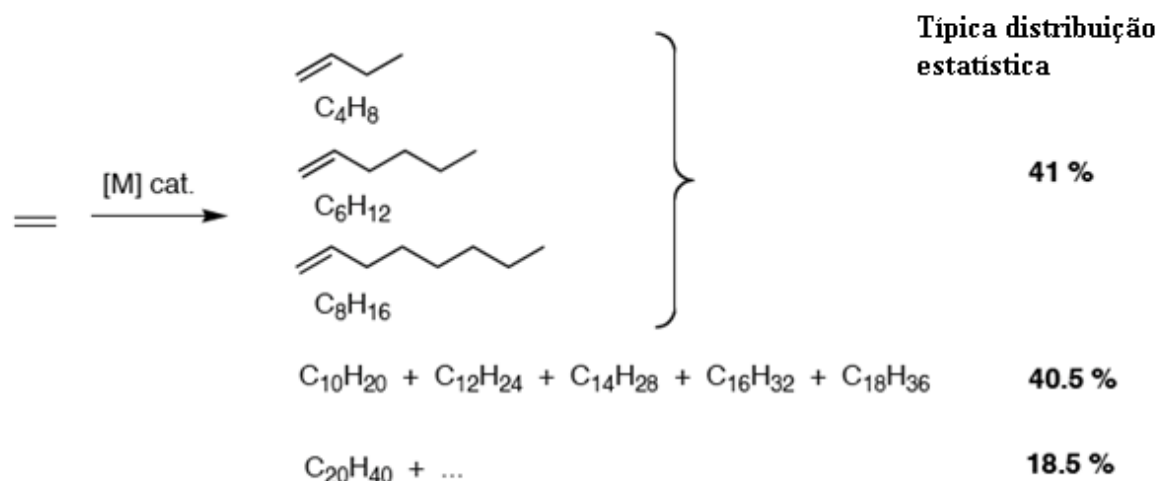
lineares, o 1-hexeno e 1-octeno são especialmente atraentes, pois estes têm sido utilizados amplamente na produção de copolímeros com boa resistência ao “rasgamento” e outras propriedades desejáveis.⁶²



Esquema 2-1. Gráfico que descreve os vários usos do LAOs na indústria química e petroquímica (de ref. 61).

No entanto, a maioria dos processos industriais produzem estas α -olefinas de modo não-seletivo através da oligomerização do etileno. Tais processos tipicamente geram uma distribuição matemática (Schulz-Flory ou Poisson) de α -olefinas, que muitas vezes não coincide com a demanda do mercado. Exemplos de reações de oligomerização de etileno não-seletivas incluem o processo SHOP que utiliza um catalisador à base de níquel, o processo Albermarle-Chevron que utiliza alumínio, e o processo da Idemitsu, que emprega um sistema catalítico a base de alumínio/catalisador de zircônio.⁶³ A distribuição estatística típica de uma mistura de LAOs apresentado no Esquema 2-2, implica que a separação por destilação é necessária para o isolamento das LAOS visando aplicações específicas. Com o elevado custo

envolvido com a separação de misturas de olefinas vem à limitação inevitável no rendimento de uma olefina particular, característica de uma distribuição estatística.



Esquema 2-2. Distribuição típica do LAOs em processos industriais de oligomerização não seletivos.

O interesse no desenvolvimento de processos de oligomerização de etileno seletivos tem aumentado consideravelmente ao longo da última década. Ressalta-se que, embora seja desejável aumentar a seletividade para a produção de uma α -olefina com um número de carbono específico, é ainda mais crucial maximizar a pureza da α -olefina dentro de uma determinada fração. De fato, a separação de α -olefinas de seus isômeros internos é mais desafiador e caro do que a separação de homólogos de α -olefinas. Após a descoberta de Manyik et al. (Union Carbide Corporation) que durante a polimerização do etileno utilizando um catalisador composto de Cr (III) 2-etil-hexanoato, ativado por tri-isobutilalumínio parcialmente hidrolisado, o 1-hexeno pode ser formado através da trimerização de etileno conduzindo a formação de copolímeros, vários processos de trimerização seletiva do etileno têm sido reportados na literatura.⁶⁴ Enquanto alguns baseiam-se em titânio⁶⁵ e tântalo,⁶⁶ a maioria dos sistemas bem-sucedidos são baseados em cromo. Os ligantes utilizados na síntese

dos complexos de cromo têm sido bastante diversificados. Na verdade, sistemas catalíticos constituídos por uma mistura de sais de cromo, alquil alumínio e pirrol têm sido utilizados comercialmente pela Chevron-Phillips para produzir 1-hexeno via trimerização do etileno. Esta planta foi colocada em operação, em 2003, como parte do projeto Q-Chem no Qatar.

Entre as classes de complexos de cromo reportados na literatura, destaca-se os catalisadores neutros de cromo (III) do tipo $[\text{CrCl}_3\text{L}]$ os quais contêm ligantes nitrogenados tridentados (L) tendo diferentes combinações de átomos doadores, tais como $[\text{N},\text{N},\text{N}]$,⁶⁷ $[\text{N},\text{S},\text{N}]$,⁶⁸ $[\text{N},\text{N},\text{O}]$,⁶⁹ $[\text{C},\text{N},\text{C}]$,⁷⁰ e $[\text{N},\text{O},\text{N}]$.^{67a, 67j} Estudos têm demonstrado que a estrutura e configuração do ligante exerce grande controle sobre a atividade do catalisador e seletividade. Algumas destas classes de catalisadores serão discutidas em detalhes a seguir.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. PRINCIPAIS CLASSES DE PRECURSORES CATALÍTICOS TRIDENTADOS DE CROMO(III) APLICADAS A OLIGOMERIZAÇÃO SELETIVA DO ETILENO

2.1.1. Complexos com ligantes do tipo - P,N,P

A família de ligantes P,N,P foi introduzida na oligomerização do etileno em 2002 por Wass *et al.* da British Petroleum⁷¹ apresentando excelente seletividade para trimerização do etileno a 1-hexeno devido a sua boa estabilidade e característica doadora para o Cr(III).

Desde então, vários trabalhos estão sendo reportados na literatura demonstrando que as propriedades estereas e de coordenação dos ligantes PNP não são apenas cruciais para a atividade, mas o mais importante para a seletividade 1-octeno versus 1-hexeno do sistema catalítico. As di(fosfinas)aminas ligam-se ao cromo como ligantes bidentados, formando complexos dinucleares de cromo, tal fato ocorre porque o átomo de nitrogênio central não pode se coordenar ao centro metálico de cromo devido a curta distância entre os átomos de níquel e fósforo. No entanto, diferentes sistemas de catalisadores acrescentando átomos doadores aos ligantes PNP de cromo são descritos.

O grupo de Korobkov vem trabalhando em complexos de cromo com ligantes em que o anel piridina é introduzido no ligante PN, formando sistemas PN(piridina) do tipo pinça. Em 2013,⁷² o grupo desenvolveu um complexo de cromo(III) com o ligante $\{[(2,6\text{-Ph}_2\text{P-NH})_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}]\text{CrCl}_3\}(\text{THF})_2$, o qual foi testado na oligomerização e polimerização do etileno (Figura 2-1). Quando ativado com MAO, o complexo 1 mostrou boa atividade catalítica, 46029 g/gCr.h e uma distribuição não seletiva de oligômeros com a formação de grande quantidade de material polimérico sugerindo a presença de estados di e trivalentes durante o ciclo catalítico. A eliminação quase completa da seletividade é sugerida ser decorrente da capacidade de estabilização dessas espécies pelo anel piridina.

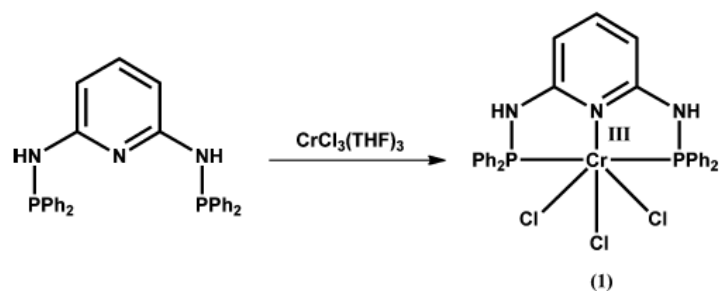


Figura 2-1. Complexo de cromo com ligante PN(piridina) do tipo pinça - P,N,P.

Ainda em 2013,⁷³ o mesmo grupo descreveu a síntese de complexos de Cr(II) e Cr(III) com ligante contendo o grupo piridina, Figura 2-2. Reação desses complexos de cromo com ativadores Me_3Al , EtAlCl e TIBA levou a seus agregados aluminatos. Todos os complexos, com exceção do precursor catalítico de cromo(II) tratado com TIBA mostraram boa atividade produzindo distribuições S-F de oligômeros livre de materiais insolúveis, sugerindo que o estado de oxidação trivalente não participa no dinamismo redox após processo de ativação. A confirmação da participação de espécies de Cr(I) no ciclo catalítico foi confirmada com o isolamento desta espécie.

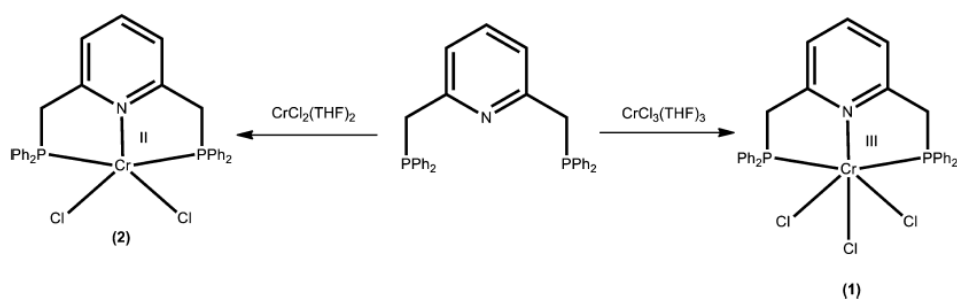


Figura 2-2. Complexo de cromo(III) e cromo(II) com ligante P,N,P.

Em 2014,⁷⁴ o grupo reportou a síntese e reatividade de complexos de cromo contendo o clássico ligante PNP da Sasol modificado, substituindo duas posições do anel piridina ($2,6[(\text{Ph}_2)_2\text{PN}]_2\text{C}_5\text{H}_3\text{N}$), Figura 2-3. Quando ativado com MAO o complexo **1** foi ativo na oligomerização do etileno, porém diferente dos sistemas da Sasol apresentou uma atividade

média e uma oligomerização não seletiva com a formação de grande quantidade de material sólido, o qual apresenta um baixo índice de incorporação de 1-hexeno na cadeia polimérica.

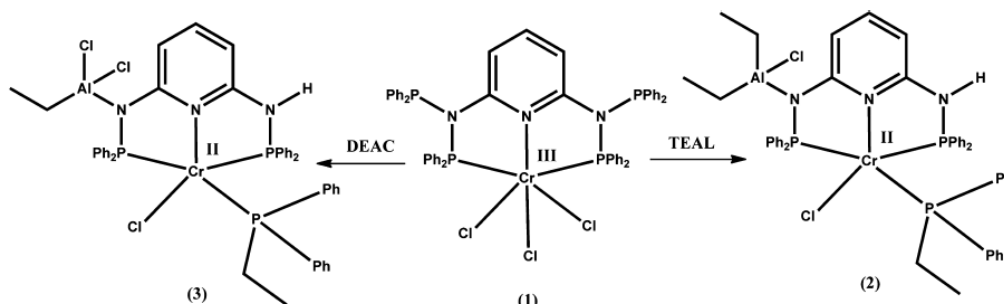
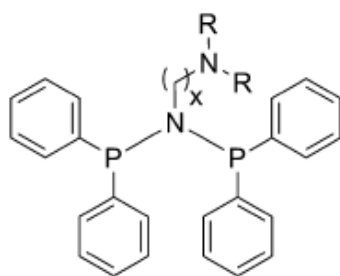


Figura 2-3. Complexo de cromo(III) com ligante piridina - P,N,P.

San *et al.*,⁷⁵ em 2013 desenvolveram uma série de ligantes bis(difenilfosfina) amina com aminas doadoras pendentes ao nitrogênio do ligante, Figura 2-4. A oligomerização do etileno foi investigado com os complexos sendo obtidos por metalação *in situ* dos ligantes PNP com precursor de cromo $[\text{CrCl}_3(\text{THF})_3]$ ou $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ativado com MAO. O comportamento catalítico dos catalisadores de cromo mudou consideravelmente dependendo da variação estrutural e natureza eletrônica do ligante.

O complexo **2** contendo o ligante mais similar aos tradicionais catalisadores difosfina-amina produziu uma distribuição estatística de α -olefinas via um mecanismo não seletivo. Entretanto, a tetramerização foi observada empregando complexos com outros ligantes, os quais possuem um etileno ou propileno entre as duas aminas, sendo o melhor o complexo **4**. O aumento da temperatura de 30 °C para 60 °C melhorou a seletividade de 1-octeno e 1-hexeno preservando boa atividade. A estabilidade térmica dos catalisadores foi também confirmada por meio de estudos de reações de tetramerização em altas temperaturas, até 90 °C.



Ligantes	1	2	3	4	5	6	7
x	0	2	2	2	3	3	4
R	metil	metil	isopropil	butil	metil	etil	metil

Figura 2-4. Ligantes P,N,P com aminas substituintes.

2.1.2. Complexos com ligantes do tipo - P,N,N

Sydora *et al.*,⁷⁶ em 2012 desenvolveram uma nova família de catalisadores de cromo com ligantes P,N de tri e tetramerização do etileno altamente ativos, sendo que a razão 1-hexeno/1-octeno pode ser modelada variando as propriedades estéreas dos ligantes. Estes precursores catalíticos de cromo contendo ligantes P,N se ligam ao centro metálico de forma bidentada. Porém, o grupo investigou a adição de um terceiro átomo doador na estrutura do ligante P,N, produzindo um ligante tridentado P,N,N, Figura 2-5. Este complexo de cromo tridentado foi inativo na tri e tetramerização do etileno ativado com MMAO-3A e produziu apenas traços de polietileno. Embora, não definitivo, os autores sugerem que a abstração do THF nos complexos bidentados estudados por ativadores de alumínio, o ácido de Lewis, é necessário para encontrar um catalisador ativo.

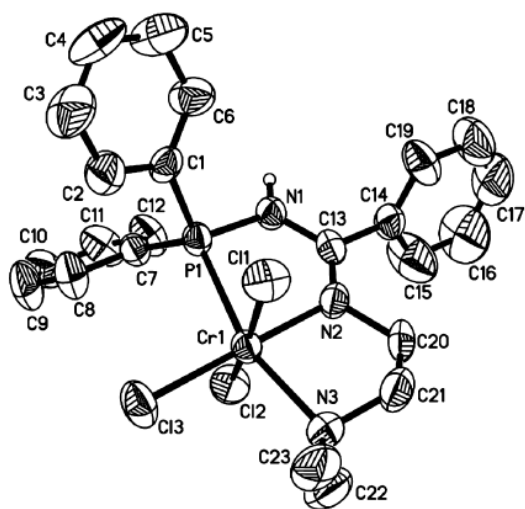


Figura 2-5. Estrutura molecular do complexo tridentado de cromo com ligante do tipo-P,N,N.

2.1.3. Complexos com ligantes do tipo - N,P,N

Braunstein *et al.*,⁷⁷ em 2011, sintetizaram um novo complexo de cromo com ligante do tipo N,P,N. Este complexo reagiu com vários cocatalisadores (MAO, AlEt₃, AlMe₃, EtAlCl₂) gerando novos complexos, Figura 2-6. Os complexos **1–5** foram aplicados como precursores catalíticos na oligomerização do etileno. Ativação com MAO levou a uma atividade moderada [$5,2 \times 10^3$ (mol de C₂H₄). (mol de Ni.h)⁻¹]. Quanto à distribuição das olefinas, obteve-se um desvio significativo na distribuição Schulz-Flory na fração C₄-C₁₀. Quando EtAlCl₂ foi usado como cocatalisador para o complexo **1**, polietileno foi obtido sem qualquer detecção de oligômeros.

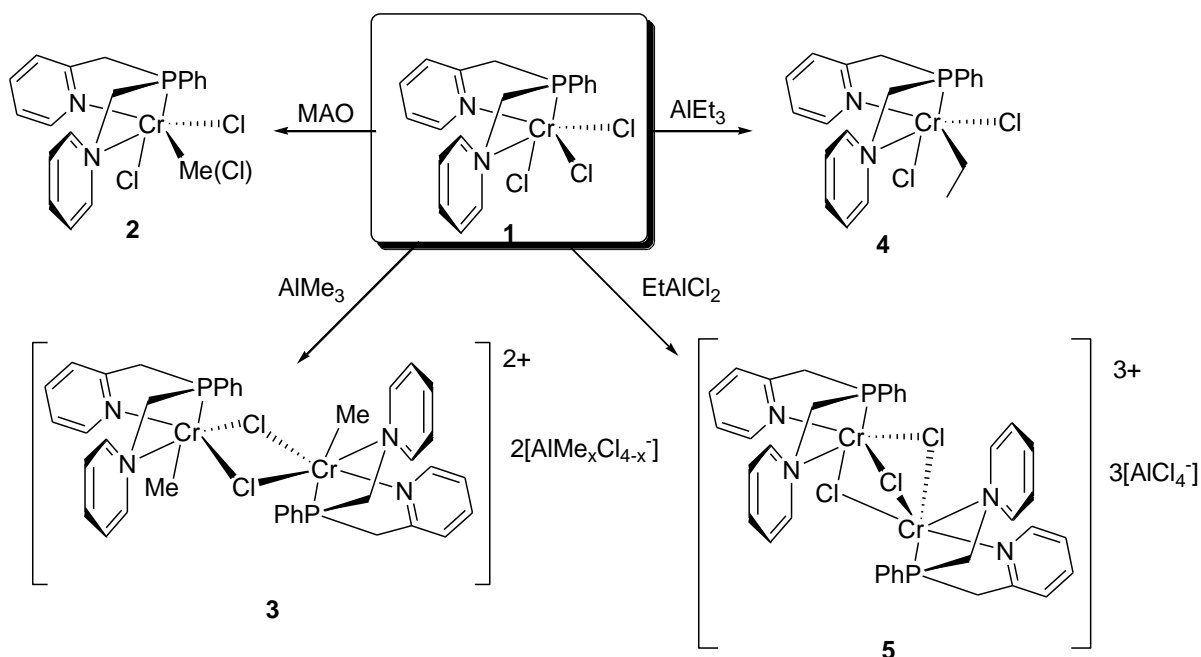


Figura 2-6. Reação do complexo 1 com MAO, Me₃Al, Et₃Al e EtAlCl₂.

2.1.4. Complexos com ligantes do tipo - P,S,P e S,P,S

Novos sistemas Cr(P,S,P)/MAO e Cr(S,P,S)/MAO foram reportados por McGuinness *et al.* como apresentado na Figura 2-7.⁷⁸ Estes complexos foram ativos na oligomerização do etileno, sendo que o complexo 1 com substituição difenilfosfino não levou a trimerização seletiva, apresentando uma distribuição S-F de α -olefinas com $K = 0,51$. A troca do substituinte difenilfosfino por dietilfosfino (complexo 2) levou a trimerização seletiva gerando predominantemente 1-hexeno, quando empregado 100 equiv. de MAO. O sistema Cr(P,S,P)/MAO produziu uma distribuição S-F de α -olefinas com 40 % de C₆, sendo 67,2 % de 1-C₆.

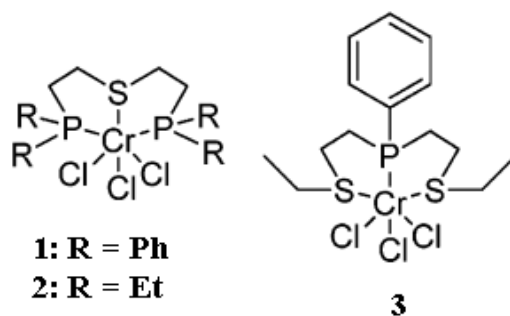


Figura 2-7. Complexos de cromo com ligantes do tipo - P,S,P e S,P,S.

2.1.5. Complexos com ligantes do tipo - N,O,N

Chen *et al.*,⁷⁹ em 2012, observaram aplicando na polimerização do etileno precursores catalíticos de Cr(III) contendo ligantes N,O,N, Figura 2-8, ativados com MAO que a configuração do ligante não exerceu significativa influência na atividade catalítica, sendo estas moderadas na faixa de $0,98 - 1,4 \times 10^3$ (kg PE).(mol Cr. h)⁻¹. Essa observação sugere que o átomo doador em vez da configuração do ligante desempenha o papel chave na atividade de polimerização do etileno, e ainda que após ativação com MAO a espécie ativa dos diferentes precursores catalíticos pode apresentar a mesma configuração.

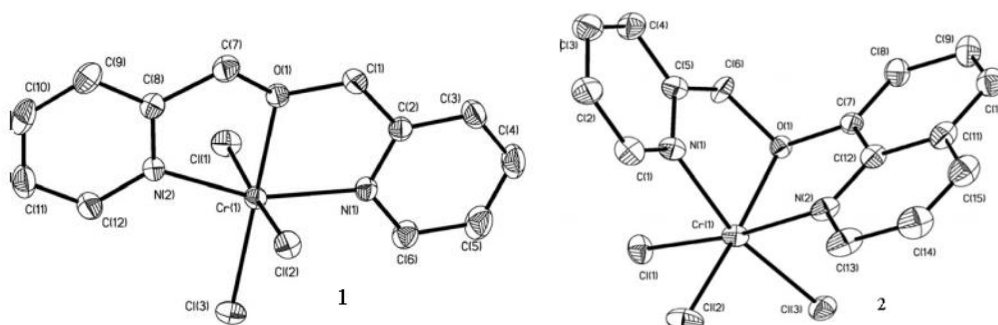


Figura 2-8. Estruturas moleculares dos complexos de cromo 1 com configuração meridional e do complexo 2 com configuração facial.

Estes resultados são contrários aos observados por Carney *et al.* em 2004⁶⁷¹ no qual precursores catalíticos de Cr(III) contendo ligantes do tipo - N,N,N, Figura 2-9, quando empregados na polimerização do etileno sob ativação com MAO mostraram que os derivados com configuração facial são 30 a 40 vezes mais ativos do que os que apresentam coordenação meridional. Nesse caso o grupo de Carney sugere que o complexo ligado de forma facial exibe melhor atividade devido à presença de um terceiro sítio de coordenação cis, o qual pode estabilizar uma interação C-H agóstica, assim facilitando a inserção da olefina.

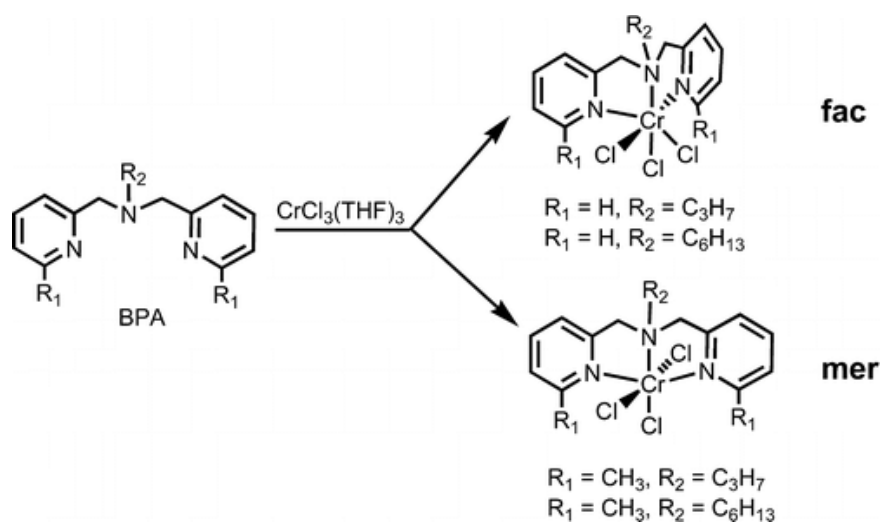
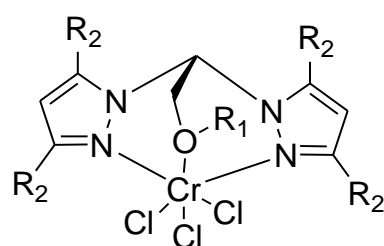


Figura 2-9. Complexos de cromo com ligantes do tipo - N,N,N com configuração facial e meridional.

Zhang *et al.*,^{68a} em 2008, apresentaram novos precursores catalíticos contendo ligantes do tipo heteroescorpiantatos pirazolil do tipo [N,O,N], Figura 2-10, que quando aplicados à oligomerização mostraram uma boa atividade catalítica [FR = 37,5 a 750 (mol de eteno).(mol de Cr.h)⁻¹] com alta seletividade para hexeno-1 (acima de 96 %) na maior parte dos complexos. Apenas o complexo sem substituinte metila no pirazol foi que apresentou 51 % de polímeros como produtos.



	1	2	3	4	5
R ₁	Et	ⁱ Pr	Hexil	Ph	Hexil
R ₂	Me	Me	Me	Me	H

Figura 2-10. Complexos de cromo com ligantes heteroescorpiantatos pirazolil - N,O,N.

Nosso grupo de pesquisa, em 2007, publicou novos precursores catalíticos de cromo contendo como doadores ligantes N,O,N (Figura 2-11). Estes catalisadores sintetizados apresentaram alta FR ($26 - 41 \times 10^3$ (mol de eteno).(mol de Cr.h)⁻¹ produzindo pequena quantidade de polímero (6-10%), obtendo uma distribuição Schulz-Flory de α -olefinas com $K= 0,6$ (produção de C₆ = 16 % e C₈ = 17 %). As condições utilizadas foram de 10 μ mol de catalisador, 300 eq. de MAO, 80 °C e 20 bar de pressão de etileno.⁸⁰

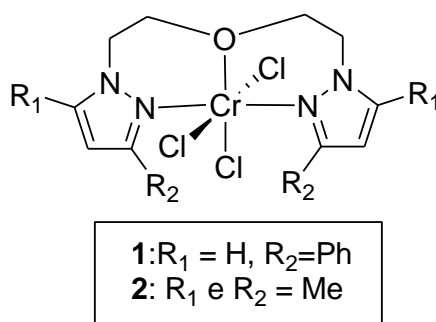
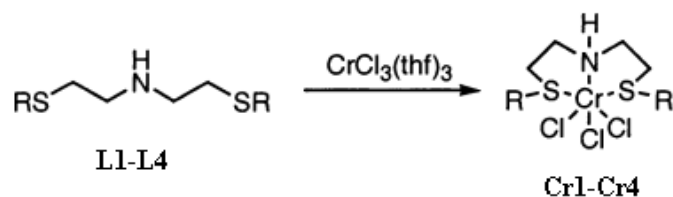


Figura 2-11. Complexos de cromo com ligantes bispirazolil - N,O,N.

2.1.6. Complexos com ligantes do tipo - S,N,S

O alto custo na síntese dos ligantes P,N,P adicionado a toxicidade e sensibilidade em relação a oxidação das fosfinas levou o grupo de McGuiness⁸¹ a buscar alternativas de substituintes do átomo doador de fósforo nesses ligantes, mas mantendo os atributos essenciais do conjunto doador. Assim, o grupo desenvolveu a síntese de novos complexos de cromo com ligantes do tipo - S,N,S. Reação dos ligantes L1-L3 com CrCl₃(THF)₃ levou a formação dos complexos **Cr1-Cr4** com rendimentos de 87 – 96 %, esquema 2-3. Otimização dos sistemas catalíticos Cr[S,N,S]/MAO mostrou que eles podem operar com baixo consumo de MAO ([Al]/[Cr] = 30 -100) e fornecem excelentes seletividades (>97 %) e FR chegando a 300×10^3 (mol de eteno).(mol de Cr⁻¹ . h⁻¹).



R = Me L1, Cr1; R= Et L2, Cr2; R= ⁿBu L3, Cr3; R= ⁿdecil L4, Cr4

Esquema 2-3. Síntese dos complexos de cromo com ligantes do tipo - S,N,S.

Recentemente, Gamborotta *et al.*⁸² reportaram a síntese de complexos de cromo com ligantes piridina-S,N,S (Figura 2-12). Adicionalmente aos estudos catalíticos destes complexos com ativadores aluminatos foram realizados estudos mecanísticos dos sistemas de trimerização Cr(S,N,S), os quais suportam fortemente a participação do par Cr^I – Cr^{III} no mecanismo de trimerização seletiva. O sistema catalítico **1**/MAO levou a trimerização seletiva do etileno (99%) e atividade de $6,82 \times 10^3$ (mol de eteno).(mol de Cr.h)⁻¹, enquanto o sistema **2**/MAO produziu α -olefinas lineares com uma distribuição S-F e atividade de $5,32 \times 10^3$ (mol de eteno).(mol de Cr.h)⁻¹. O novo complexo **3** foi isolado na forma cristalina na reação de **2** com Me₃Al. Este complexo acabou por ser um catalisador auto-ativador para produção de 1-hexeno altamente puro com 99 % de C₆.

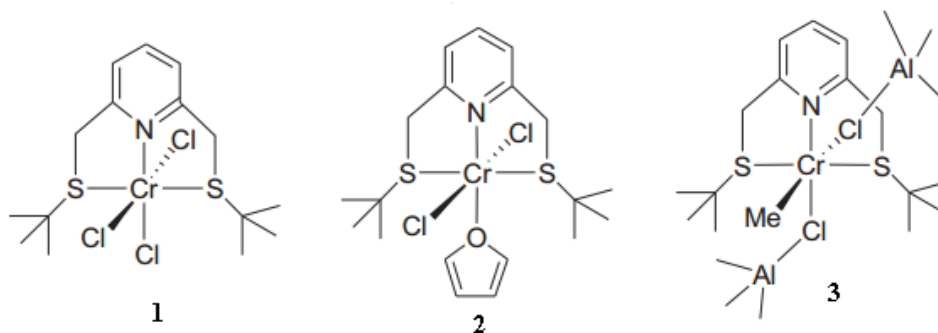


Figura 2-12. Complexos de cromo com ligantes do tipo piridina-S,N,S.⁸³

2.1.7. Complexos com ligantes do tipo - N,N,N e N,N,O

Complexos de cromo com ligantes heteroescorpionatos pirazolil – N,N,N e N,N,O foram complexados a Cr(II) e Cr(III) (Figura 2-13). A capacidade de oligomerização do etileno dos novos complexos sintetizados foi investigada. Estes quando ativados com MAO produzem uma distribuição S-F de α -olefinas. Os resultados mostram que alterações na estrutura do ligante, como a natureza do átomo doador pendente (N, S) e /ou a presença de um hidrogênio ionizável (N-H, O-H) pode ter um grande efeito sobre a atividade e/ou seletividade dos sistemas. Ainda, os complexos divalentes (NNN) são mais ativos que seus análogos trivalentes, porém a seletividade para os 4 são similares.⁸⁴

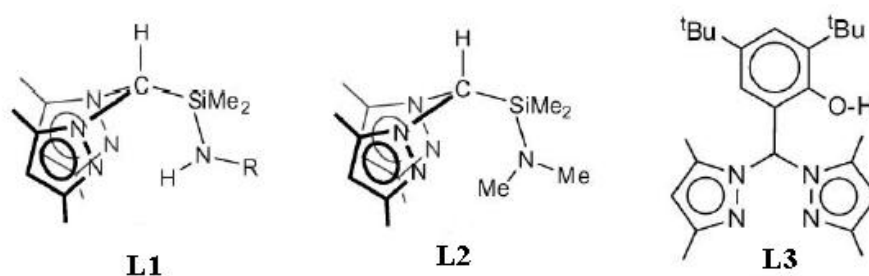


Figura 2-13. Ligantes heteroescorpionatos pirazolil – N,N,N e N,N,O.

2.2. Mecanismos para oligomerização do etileno

Dois principais mecanismos devem ser considerados para a oligomerização do etileno catalisada por complexos de metais de transição: o mecanismo Cossee, o qual envolve um complexo do tipo metal-hidreto como intermediário e o mecanismo metalacido.

O mecanismo Cossee⁸⁵ é proposto ocorrer na oligomerização de olefinas na forma não seletiva.⁶² Com base nesse mecanismo é difícil conciliar a formação de oligômeros individuais, em vez de uma distribuição Shulz-Flory com formação de homólogos superiores.⁸⁵ Apenas recentemente esse mecanismo foi demonstrado experimentalmente ser inconsistente com a formação seletiva de 1-hexeno sob condições catalíticas.⁸⁶ O mecanismo envolvendo intermediários metalacido é o mais popular para explicar a alta seletividade a

trimerização e tetramerização. Os sistemas de oligomerização seletiva têm sido descritos para catalisadores de cromo, titânio e tântalo, com os de cromo sendo os mais numerosos, ativos e seletivos.^{64a} Porém, esse mecanismo tem sido descrito também para catalisadores que levam a uma oligomerização não-seletiva.⁸⁷

2.2.1. Mecanismo Cossee

O mecanismo de oligomerização catalisada por um hidreto de metal de transição envolve 3 etapas básicas:

- (a) a inserção: consiste na coordenação da olefina a um sítio livre na esfera de coordenação do centro metálico;
- (b) Propagação: consiste na formação da espécie metal-alkil através da reação de deslocamento-1,2 (engloba duas possibilidades: inserção e migração, conforme Figura 2-14); sucessivas reações deste tipo levam ao crescimento da cadeia.

A reação de crescimento de cadeia pode ocorrer de duas maneiras: por uma inserção da olefina ao sítio de coordenação do ligante R ou pela migração deste ligante ao sítio da molécula de olefina coordenada.

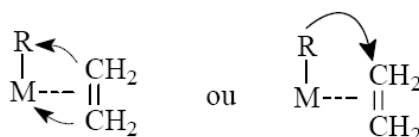
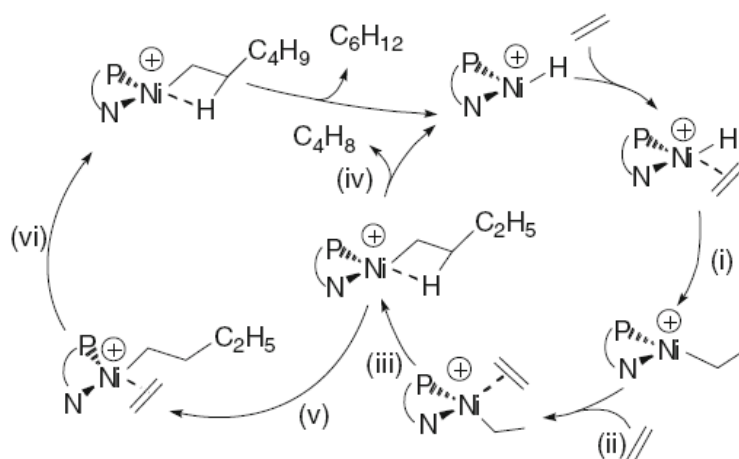


Figura 2-14. Representação do modo de formação da ligação carbono-carbono no processo de deslocamento-1,2.

- (c) Terminação: Reação de β -eliminação, que consiste na abstração de um hidrogênio ligado ao carbono β em relação ao metal de transição, originando como produto a olefina e regenerando a espécie ativa (o complexo metal-hidreto).⁸⁸

No Esquema 2-4 é apresentada uma representação do mecanismo Cossee empregando um catalisador de níquel(II) contendo ligante fosfina-iminafosforano.⁸⁹



Esquema 2-4. Esboço do mecanismo Cossee.⁸⁹

Como pode ser observado, a espécie catalítica é do tipo metal-hidreto. Tal espécie é proposta com base em casos nos quais a mesma espécie foi devidamente identificada utilizando RMN ^1H *in situ*, como descrito por Keim *et al.*⁹⁰ Ainda é de fundamental importância que a espécie seja insaturada do ponto de vista eletrônico e do número de coordenação.⁵⁸

A formação da espécie ativa, o intermediário metal-hidreto, é obtido pela alquilação do centro metálico através de um agente alquilante (do tipo alquilalumínio) seguida de uma β -eliminação. Alternativamente, em função da natureza do precursor catalítico utilizado, pode ocorrer à eliminação de um grupamento alquila originalmente ligado ao metal. Neste tipo de mecanismo, depois da formação da espécie ativa, ocorre a coordenação da olefina ao metal, seguida pela inserção da olefina na ligação metal-hidreto, gerando uma espécie metal-alkil (i). É a etapa de iniciação, na qual um ligante R (alquila ou H) ligado ao metal e a molécula de substrato coordenada ao mesmo metal. A coordenação da olefina baixa a estabilidade da ligação M-R fazendo com que ocorra uma reação de deslocamento-1,2 e a formação da ligação M-R. Segue-se uma nova coordenação da olefina e posterior inserção da mesma na espécie metal-alkil, e assim por sucessivas etapas (etapa de propagação) até que ocorra a β -

eliminação (iv), que pode gerar uma α -olefina, produto cinético, ou olefina interna, produto termodinâmico e restaura a espécie ativa.⁸⁹

De acordo com o mecanismo apresentado no esquema 2-4, é possível perceber que três situações distintas podem ocorrer considerando a relação entre a velocidade de propagação (k_p) e a velocidade de terminação (k_t) no ciclo catalítico:

(a) se $k_p \gg k_t$ teremos a formação de polímero;

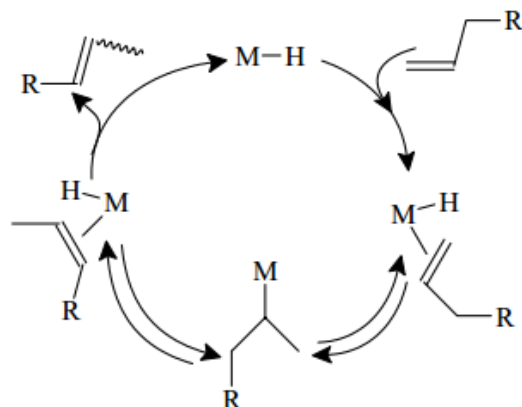
(b) se $k_p \approx k_t$ formam-se oligômeros;

(c) se $k_p \ll k_t$ haverá predominantemente a dimerização.⁸⁸

O tipo de reação que ocorrerá vai depender da natureza do metal, do seu estado de oxidação, da natureza dos ligantes e dos parâmetros de reação. Para metais dos grupos 4 a 6, a propagação prevalece (polimerização). Para os metais do grupo 10 a β -eliminação é favorecida, observando predominantemente dímeros a oligômeros leves.⁸⁸

Entretanto, deve-se lembrar de que dependendo dos ligantes coordenados ao centro metálico, mesmo o níquel sendo do grupo 10, pode-se também prevalecer a propagação, obtendo-se assim polímero.

A espécie catalítica metal-hidreto também é capaz de promover reações de isomerização, uma reação paralela indesejada quando o objetivo é a produção de α -olefinas lineares.⁹¹ Essa reação paralela ocorre pela adição da espécie hidreto nas olefinas produzidas ou mesmo na própria olefina de partida, quando são empregadas olefinas superiores, tendendo a gerar espécies metal-alquil de posição interna com posterior β -eliminação levando a produção de olefinas internas, conforme esquema 2-5.



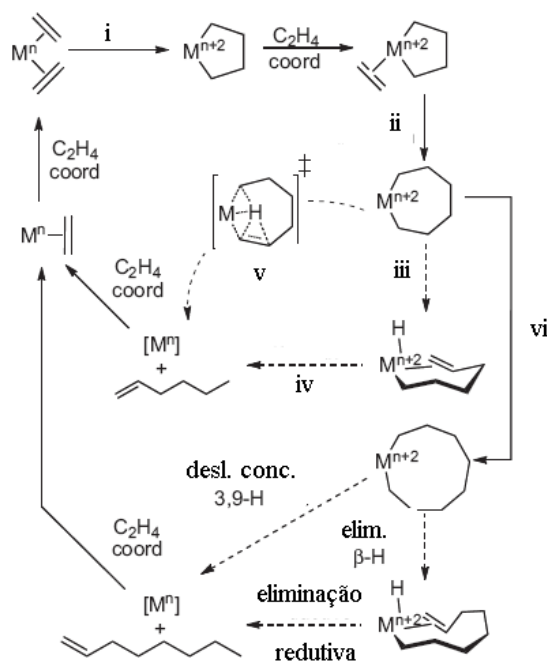
Esquema 2-5. Mecanismo de reação de isomerização de posição de dupla ligação carbono-carbono, paralela à reação de oligomerização catalisada por um complexo metal-hidreto.

2.2.2. Mecanismo metalaciclo

No mecanismo metalaciclo a espécie catalítica ativa não é do tipo metal-hidreto, mas sim é insaturada eletronicamente e possui dois sítios coordenativamente insaturados.

Como observado no esquema 2-6, para que uma reação de oligomerização possa ocorrer pelo mecanismo metalaciclo, a espécie ativa precisa apresentar dois sítios coordenativamente insaturados, ser insaturado do ponto de vista eletrônico e facilmente suscetível de sofrer oxidação e redução, visto que neste mecanismo o metal muda de estado de oxidação em dois elétrons em etapa intermediária.

Manyic, Walker e Wilson em seus primeiros estudos na formação seletiva do 1-hexeno durante experimentos de polimerização do etileno foram os primeiros a sugerir em 1977 um caminho mecanicista diferente da reação de crescimento de cadeia linear normal, Cossee-Arlman.^{84, 92} Para explicar a produção seletiva de 1-hexeno foi proposta a formação de metalaciclos de cromo como intermediários,⁹³ Esquema 2-6.



Esquema 2-6. Ciclo catalítico proposto para trimerização e tetramerização seletiva.^{64b}

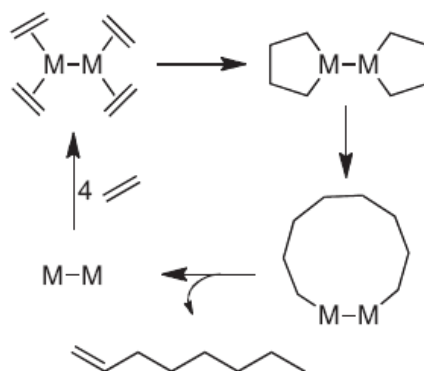
Após ativação, foi proposto a coordenação de 2 moléculas de etileno ao centro metálico de cromo, seguido por um acoplamento oxidativo (i) das espécies M^n formando o metalociclopentano com estado de oxidação M^{n+2} . O crescimento do metalociclo na época não foi proposto por esses pesquisadores, que em vez disso, sugeriram uma transferência de β -H para outra molécula de etileno coordenada levando a espécies de cromo-etil-butenil, as quais sofrem eliminação redutiva a 1-hexeno.

É importante destacar que o estado de transição para eliminação de β -H do cromociclopentano levando a 1-buteno é esperado conter grande tensão, assim nessa etapa a expansão do anel pela inserção de outra molécula de etileno (ii) é dominante. O resultante metalocicloheptano é suficientemente flexível para sofrer rapidamente uma eliminação de β -H (iii), gerando uma espécie cromo-hexil-hidreto que por eliminação redutiva (iv) produz 1-hexeno para regenerar M^n e fechar o ciclo catalítico.^{64b} O isolamento dos complexos de cromociclopentano e cromocicloheptano por Jolly *et al.*⁹⁴ e a fácil decomposição do último para 1-hexeno suportou a viabilidade de tais intermediários metalociclo durante o ciclo catalítico. Mais evidências para o mecanismo metalociclo a 1-hexeno foram dadas pelo grupo

de Bercaw^{86a} com experimentos de marcação de deutério utilizando uma mistura de etileno deuterado e não deuterado com catalisadores ativos tipo $[(Ar_2PN(Me)PAR_2)CrR_3]$ (Ar = 2-OMePh). Ainda, resultados obtidos por pesquisadores da Sasol utilizando experimentos de marcação análogos usando o sistema de tetramerização do etileno foram também consistente com a formação de intermediários metalaciclos durante a catálise.⁹⁵ Os estudos de marcação com deutério não permitem distinguir o mecanismo pelo qual alcenos lineares são liberados de seus metalaciclos. Estudos computacionais sugerem que a liberação de 1-hexeno a partir de intermediários metalcicloheptano procede via um deslocamento concertado 3,7-H com formal redução de 2 elétrons do metal, sem intermediários metal-hidreto (v).⁹⁶ Para a formação de 1-octeno, a inserção do etileno no intermediário cromocicloheptano (vi) para estender o anel a cromociclononano foi proposto competir em sistemas mais abertos PNP com eliminação β -H (ou deslocamento 3,7-H) do cromocicloheptano.^{64b, 96a}

Ao contrário dos estudos computacionais, evidências experimentais indicando a formação de espécies metal-hidreto tem sido reportados para sistemas de tetramerização do etileno utilizando Cr(PNP).^{94,97} Espécies intermediárias cromo-hexil-hidreto foram propostas para formação desses produtos.^{64a-d}

Uma recente proposta mecanística alternativa para a formação de 1-octeno envolve complexos de cromo dinuclear, esquema 2-7.⁹⁸ Nesse ciclo catalítico cada centro metálico de um complexo dinuclear suporta um metalaciclopentano; eliminação redutiva de uma ligação C-C leva a formação de um 1,2-dimetalciclododecano que gera 1-octeno por eliminação de β -H seguida por uma eliminação redutiva. Esse mecanismo evita um intermediário metalcicloheptano que pode levar a geração de 1-hexeno.^{64b}



Esquema 2-7. Ciclo catalítico proposto para tetramerização seletiva.^{64b}

No que diz respeito ao estado de oxidação do catalisador ativo, devido à instabilidade dos diferentes intermediários metalacilo de cromo envolvidos, nenhum intermediário catalítico que poderia confirmar a natureza exata das diferentes espécies ativas de tetramerização foram isoladas até agora.^{64d} Rucklidge *et al.* forneceram boas evidências que o par $\text{Cr}^{\text{I}}\text{-Cr}^{\text{III}}$ poderia estar operando durante a catálise.⁹⁹

Diante das considerações realizadas, este capítulo teve como objetivos:

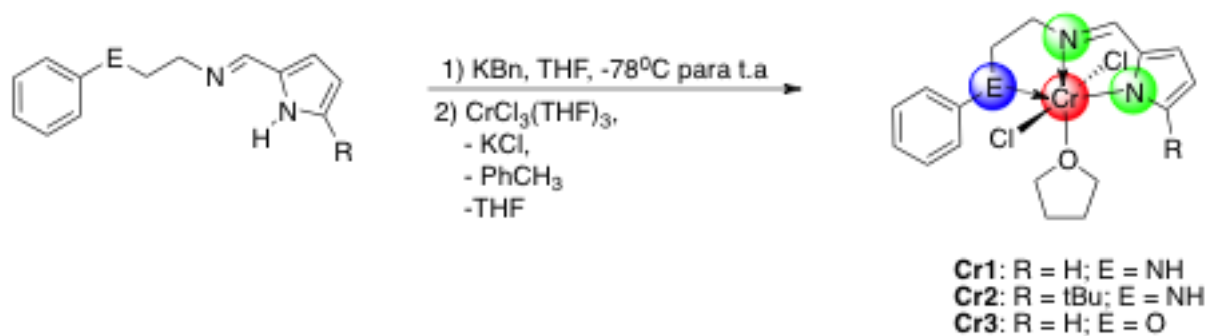
- Sintetizar e caracterizar novos catalisadores de Cr(III) a partir de ligantes tridentados do tipo pirrol-imina - [N, N, N; N⁻,N,N e O,N,N];
- Caracterização dos precursores catalíticos de Cr(III);
- Avaliar a habilidade dos novos complexos de cromo na oligomerização do etileno com especial atenção para a produção de α -olefinas lineares;
- Estudar os efeitos de alguns parâmetros reacionais na atividade catalítica e seletividade na produção de α -olefinas empregando os complexos de Cr(III).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS Cr(III), CONTENDO LIGANTES TRIDENTADOS PIRROL-IMINA E USO NA OLIMERIZAÇÃO DO ETILENO

3.1.1. Síntese e caracterização dos complexos de Cr(III) contendo ligantes tridentados pirrol-imina

Os complexos de Cr(III) foram sintetizados utilizando duas rotas alternativas de síntese. A primeira rota, como descrito no Esquema 2-8 consiste em uma reação com duas etapas sendo que a primeira etapa envolve a desprotonação do pirrol com 1 equivalente de benzilpotássio (KBn) em THF, a -78°C (30 min) seguido por agitação a temperatura ambiente (4h). A escolha do KBn como agente de desprotonação foi devido a não formação de subprodutos capazes de contaminar a etapa subsequente de reação. O sal produzido a partir da desprotonação foi analisado por RMN ^1H em THF- d_8 comprovando o desaparecimento do pico correspondente ao H do pirrol em 10,72 ppm para o pré-ligante $(L^1)_2\text{H}_2$ e deslocamento químico dos outros hidrogênios das respectivas moléculas (conforme Figuras 2-15 e 2-16). A variação da cor do pré-ligante para a formação do sal foi também um indicativo da formação de um novo produto. Na segunda etapa, a reação de 1 equiv. do sal de potássio do ligante com 1 equivalente de $[\text{CrCl}_3(\text{THF})_3]$ em THF à temperatura ambiente por 24 horas levou a formação dos complexos como sólidos rosa para **Cr1**, marrom **Cr2** e vermelho escuro **Cr3** em bons rendimentos (69-83%).



Esquema 2-8. Rota geral de síntese dos complexos de cromo.

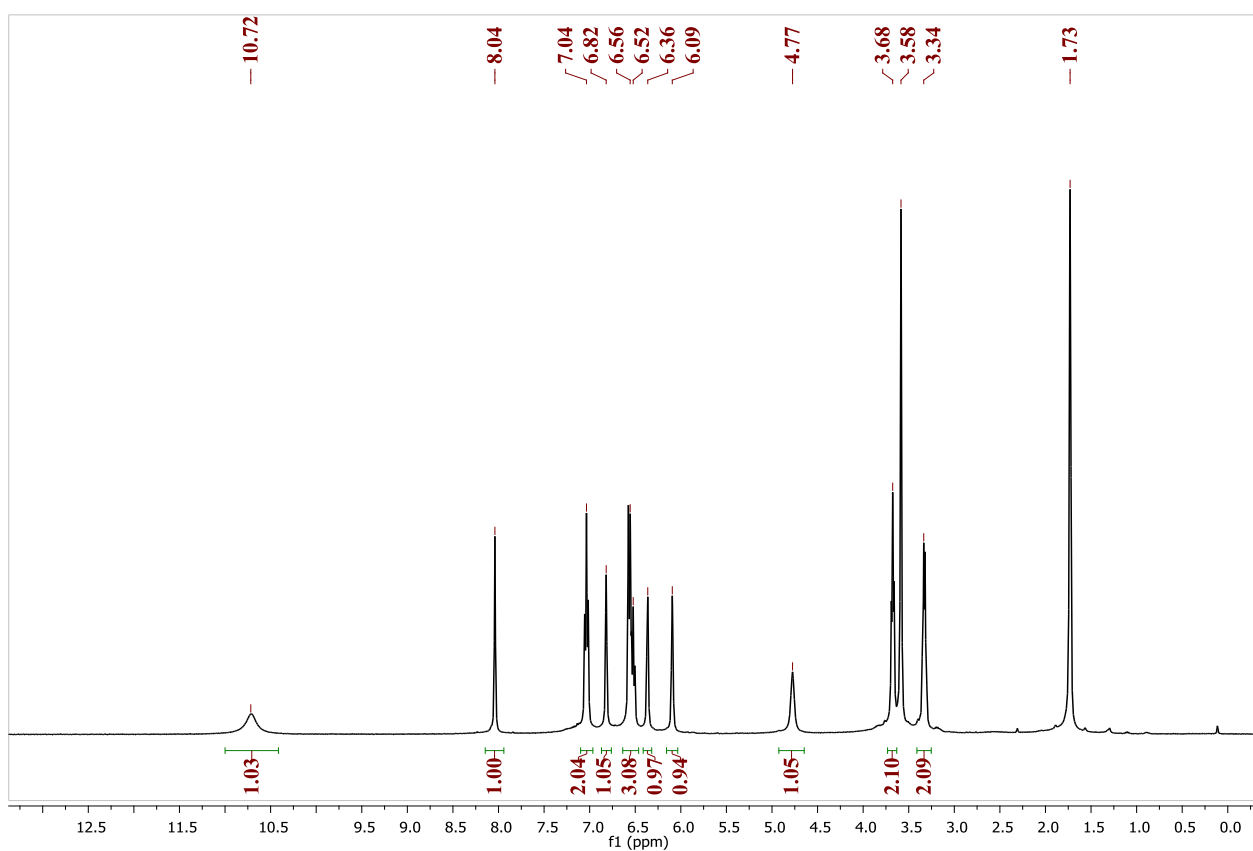


Figura 2-15. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, THF-d_8 , 25°C) do pré-ligante $(\text{L}^1)\text{H}_2$.

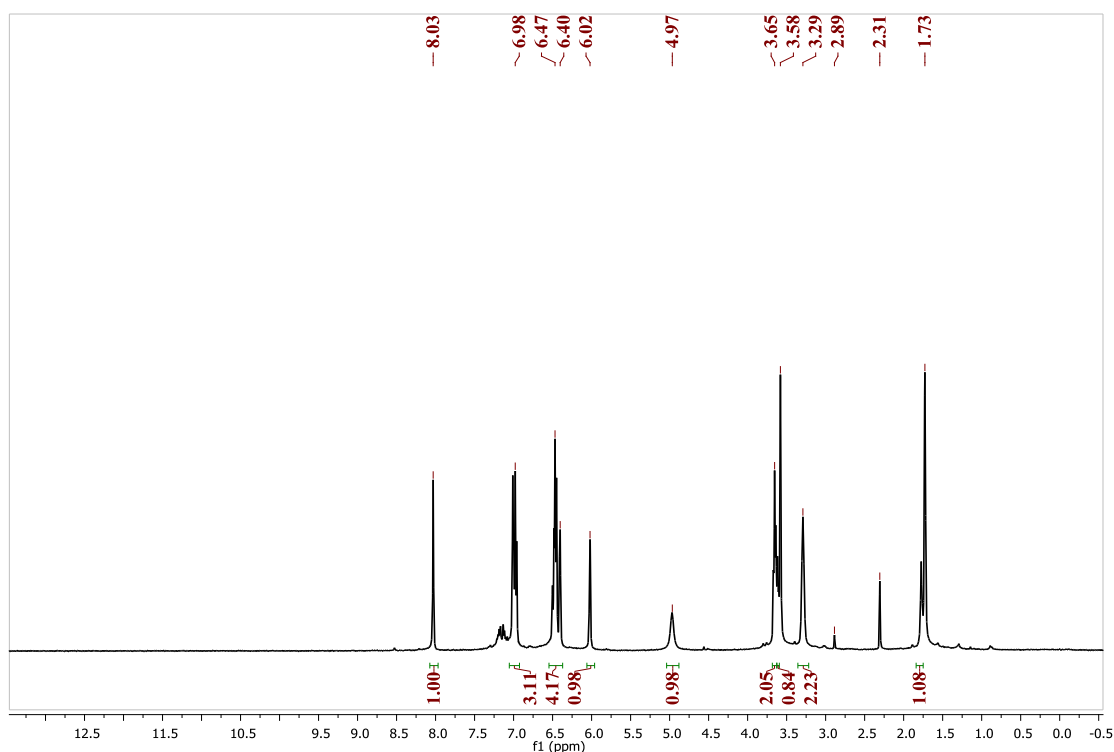
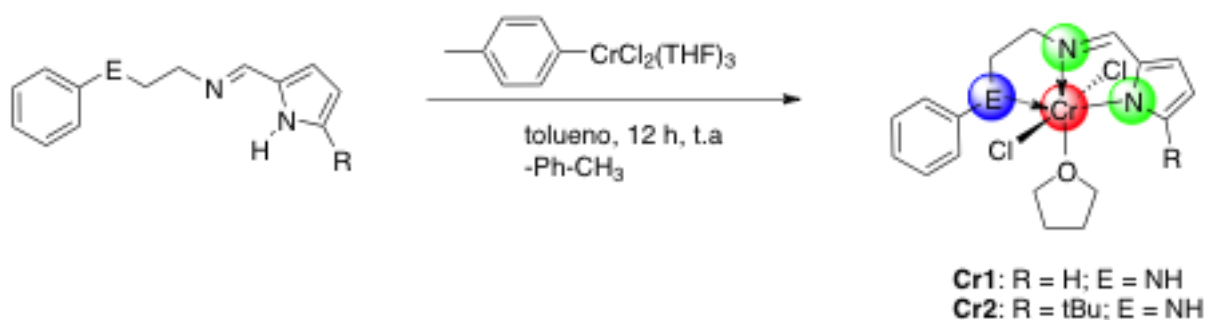


Figura 2-16. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, THF- d_8 , 25 °C) do pré-ligante (L^1)HK.

A segunda rota de síntese envolve a reação entre os pré-ligantes e o (*p*-tolil) $\text{CrCl}_2(\text{THF})_3$ em tolueno, conforme Esquema 2-9. Esta rota sintética envolve apenas uma etapa com a desprotonação direta do pirrol e com a vantagem de ter como subproduto a formação de tolueno. Por outro lado, a desvantagem desta rota está relacionada à síntese do complexo de partida o (*p*-tolil) $\text{CrCl}_2(\text{THF})_3$ o qual é instável ao ar e necessita ser purificado por dupla recristalização, apresentando um rendimento global de apenas 18 %.



Esquema 2-9. Rota geral de síntese do complexo **Cr1** e **Cr2** utilizando (*p*-tolil) $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$.

3.1.2. Medidas de susceptibilidade magnética dos complexos de Cr(III) (Cr1-Cr2)

Para verificar a natureza paramagnética dos complexos de **Cr1** e **Cr2**, foram realizadas medidas de susceptibilidade magnética em função da temperatura a campo magnético constante, no intervalo de temperatura de 5 a 30 K. Tais medidas para o complexo **Cr1** podem ser vistas nas Figuras 2-17 – 2-19 apresentadas como exemplo demonstrativo (para os demais complexos *ver anexos capítulo 2*).

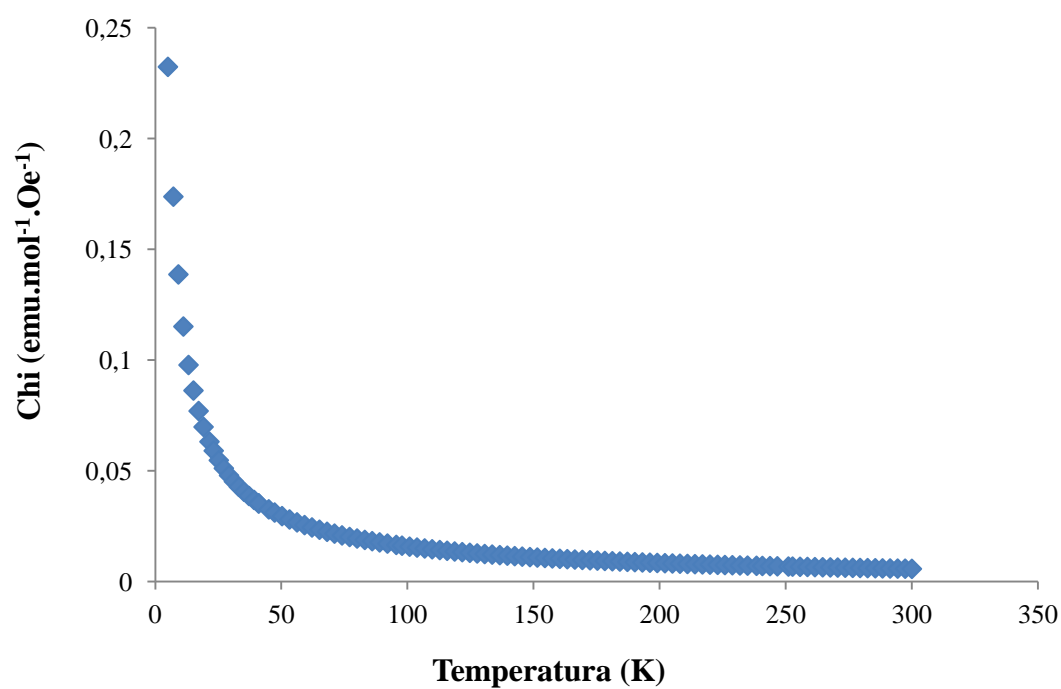


Figura 2-17. Susceptibilidade magnética molar vs temperatura para **Cr1**.

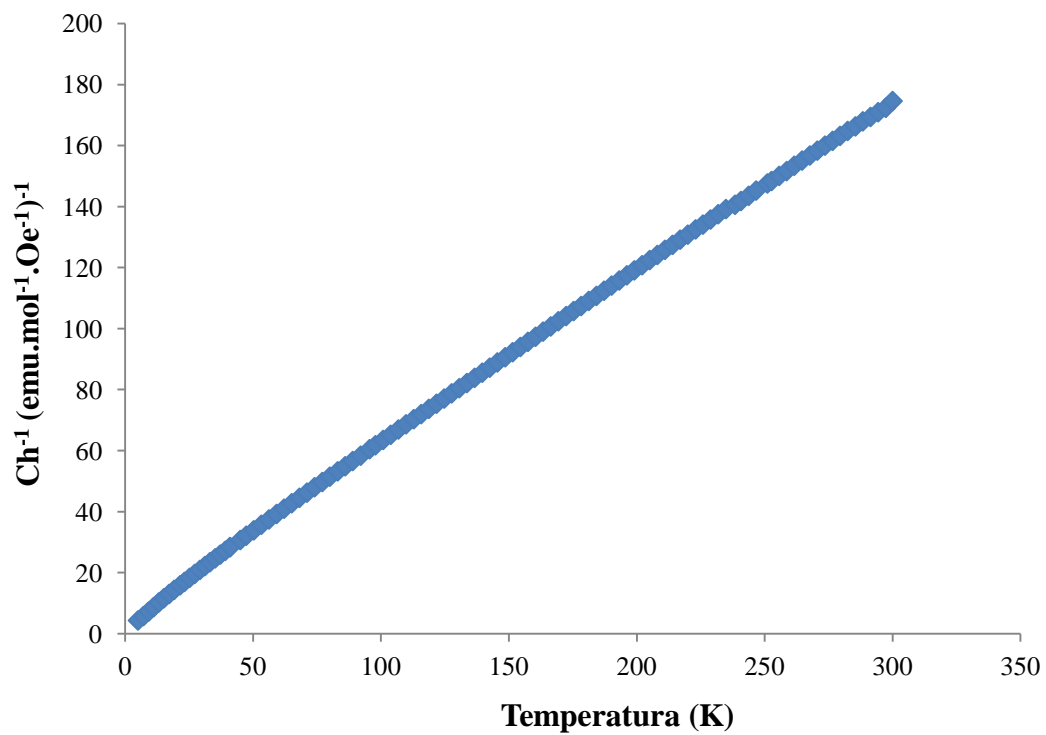


Figura 2-18. Inverso da susceptibilidade magnética molar vs temperatura para Cr1.

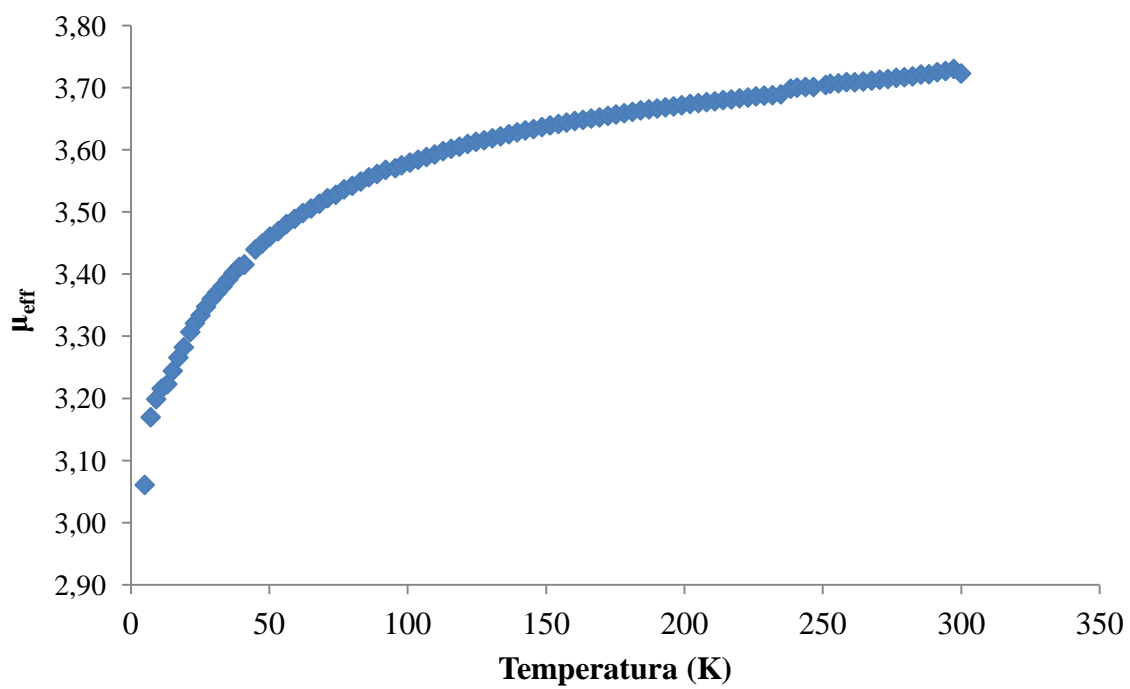


Figura 2-19. Momento magnético efetivo vs temperatura para Cr1.

A susceptibilidade magnética é uma resposta da magnetização do material a um campo magnético aplicado. Os complexos de cromo analisados apresentam curvas de susceptibilidade magnética típicas de materiais com comportamento paramagnético, conforme Figura 2-17 relacionando χ vs T, com dependência linear do inverso da susceptibilidade magnética $1/\chi$ mol como função da temperatura.¹⁰⁰

As constantes de Curie-Weiss(C) foram determinadas plotando o inverso da susceptibilidade magnética $1/\chi$ mol como função da temperatura, isto porque com a inversa da susceptibilidade magnética ($1/\chi$) podemos calcular o momento magnético da amostra pela Lei de Curie-Weiss:¹⁰¹

$$1/\chi = (T + \theta)/C \rightarrow 1/\chi = \theta/C + 1/C \cdot T$$

Essa é a equação de uma reta, na qual podemos determinar seus coeficientes fazendo um fitting linear do gráfico da inversa da susceptibilidade pela temperatura. O momento efetivo (μ_{eff}) é dado pela relação:

$$\mu_{\text{eff}} = (8 \times C/n)^{1/2},$$

onde C = constante de Curie e n = número de átomos magnéticos¹⁰²

Na Tabela 2-1 são apresentados os valores do momento magnético efetivo (μ_{eff}) a temperatura ambiente para os complexos **Cr1** e **Cr2**. Na Figura 2-19, a qual relaciona o μ_{eff} em função da temperatura para o complexo **Cr1** é possível observar que o momento magnético calculado diminui levemente com a temperatura, como previsto para uma substância paramagnética.¹⁰³ A temperatura ambiente, os valores do μ_{eff} dos complexos estão próximos ao valor "spin only", isto é, consistentes com complexos mononucleares e possuindo configuração eletrônica d^3 .^{2, 104}

² Por exemplo $3,87 \mu_B$ para Cr(III) calculado a partir da equação: $\mu = 2[S(S + 1)]^{1/2} = 3,87 \mu_B$

Tabela 2-1. μ_{eff} dos complexos **Cr1** e **Cr2**.

Complexos	μ_{eff}
Cr1	3,72 μ_{B}
Cr2	3,68 μ_{B}

3.1.3. Espectroscopia na região do infra-vermelho aplicada a caracterização dos complexos de Cr(III) (Cr1-Cr3)

Os espectros na região do infravermelho dos complexos **Cr1** – **Cr3** apresentam bandas de vibrações características dos ligantes pirrol – imina, sugerindo coordenação destes frente ao centro metálico de cromo. Tomando-se como exemplo o espectro na região do infravermelho de $(\text{L}^{1\text{Bu}})\text{H}_2$ e **Cr2** (Figura 2-20), observa-se o desaparecimento da banda relativa ao estiramento $\nu_{\text{N-H}}$ do pirrol em 3244 cm^{-1} no pré-ligante, sugerindo a coordenação deste grupo na forma desprotonada. Por outro lado, a presença da banda relativa ao estiramento $\nu_{\text{N-H}}$ no complexo em 3197 cm^{-1} indica a possível coordenação deste grupo na forma protonada. Adicionalmente, são observadas vibrações de deformação axial assimétrica e simétrica de ligações C-H dos grupamentos alifáticos em 2963 e 2902 cm^{-1} (pré-ligante) e 2961 e 2912 cm^{-1} para o complexo.

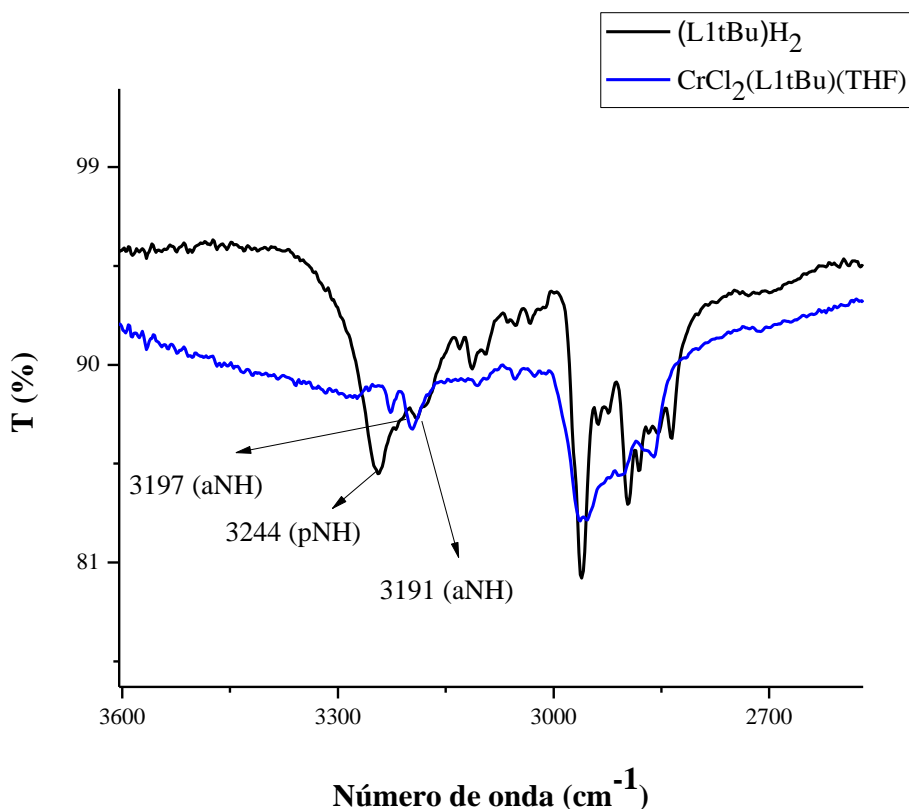


Figura 2-20. Espectros de na região do infravermelho do ligante $(L^{1\text{tBu}})H_2$ e **Cr2**. (faixa-espectral: $3600 - 2000 \text{ cm}^{-1}$)

Entre as bandas de estiramento ativas na região do infravermelho e presentes nos ligantes e nos complexos de cromo, as frequências vibracionais do grupamento C=N são caracterizadas como uma das mais importantes e informativas, sendo assim listadas na Tabela 2-2.

Tabela 2-2. Banda de estiramento C=N presente nos ligantes e nos complexos de cromo(III).

Ligante $\nu_{(C=N)}$ (cm^{-1})	Complexo $\nu_{(C=N)}$ (cm^{-1})	$\Delta \nu$ (cm^{-1})
$(L^1)H_2$ (1627)	Cr1 (1666)	+39
$(L^{1\text{tBu}})H_2$ (1635)	Cr2 (1605)	-30
$(L^2)H$ (1637)	Cr3 (1661)	+24

A frequência de estiramento $\nu_{(C=N)}$ referente ao grupo imina em $(L^{1tBu})H_2$ é observada em 1635 cm^{-1} , a qual sofre um deslocamento para 1605 cm^{-1} no complexo $CrCl_2(L^{1tBu})(THF)$ (Figura 2-21), sugerindo que o ambiente eletrônico/químico foi modificado devido a coordenação do grupo imina ao centro metálico. Geralmente uma maior força de ligação é esperada para os grupos funcionais das moléculas do ligante na forma livre, tendo em vista que, quando coordenados a um centro metálico os heteroátomos dos ligantes doam uma densidade eletrônica para o metal diminuindo a força da ligação.⁴²

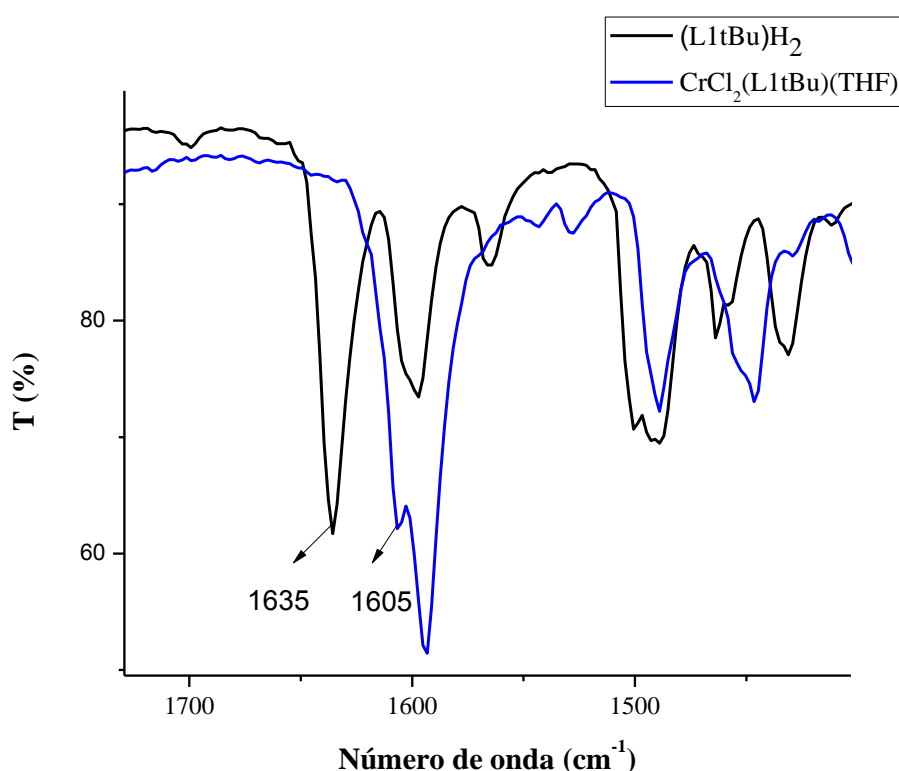


Figura 2-21. Espectros de na região do infravermelho do ligante $(L^{1tBu})H_2$ e **Cr2**. (faixa-espectral: $1700 - 1400\text{ cm}^{-1}$)

Para os demais complexos **Cr1** e **Cr3**, observa-se um deslocamento referente ao estiramento $\nu_{(C=N)}$ para valores de frequências maiores quando comparados com aos respectivos ligantes.

3.1.4. Espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) aplicada a caracterização dos complexos Cr1 e Cr2.

Os espectros eletrônicos de íons e complexos de metais de transição são observados nas regiões do visível e do ultravioleta. Os espectros de absorção trazem informações sobre o comprimento de onda da luz absorvida, isto é, sobre a energia associada à promoção de elétrons de um nível energético para outro de maior energia. Tais transições eletrônicas são de alta energia, de modo que outras transições envolvendo energias bem menores, como as transições vibracionais e rotacionais, ocorrem simultaneamente. As energias dos níveis vibracionais e rotacionais são muito semelhantes, para que possam ser resolvidas em bandas de absorção distintas, mas provocam um considerável alargamento das bandas de absorção associadas às transições d-d, sendo que a interpretação dos espectros de absorção se constitui numa ferramenta muito útil para se descrever e compreender os níveis de energia de átomos e moléculas.¹⁰⁵

O estado dos íons em um cristal depende principalmente de 2 fatores: do número de elétrons presentes no íon e da simetria do campo cristalino no qual o íon encontra-se imerso. Dada a sua configuração eletrônica, podemos derivar os estados de energia fundamental e excitados de determinado íon. Íons com camadas 3d incompletas possuem um grande número de níveis de energia entre os quais as transições ópticas tem alguma probabilidade de ocorrer. Como os elétrons 3d opticamente ativos não encontram-se blindados por camadas eletrônicas mais externas, eles conseguem interagir com os campos elétricos gerados por íons em suas vizinhanças apresentando desdobramento em seus níveis de energia, os quais podem ser descritos pela teoria de campo cristalino.¹⁰⁵

O cromo é um metal de transição e seu íon trivalente possui 3 elétrons na última camada (configuração d^3). Estes são os elétrons que sofrem os efeitos do campo cristalino. O

diagrama de níveis de energia do íon d^3 em um campo octaédrico é mostrado na Figura 2-22. O termo do estado fundamental é 4F e o próximo termo maior em energia é o 4P . Em um campo octaédrico o termo 4F se divide em 3 níveis $^4A_{2g}$, fundamental e independente de Dq e nos estados $^4T_{2g}$ e $^4T_{1g}$ que dependem fortemente da intensidade do campo cristalino, aumentando em energia com o aumento de Dq . O primeiro estado excitado do íon livre, 4P , transforma-se no estado $^4T_{1g}$.¹⁰⁶

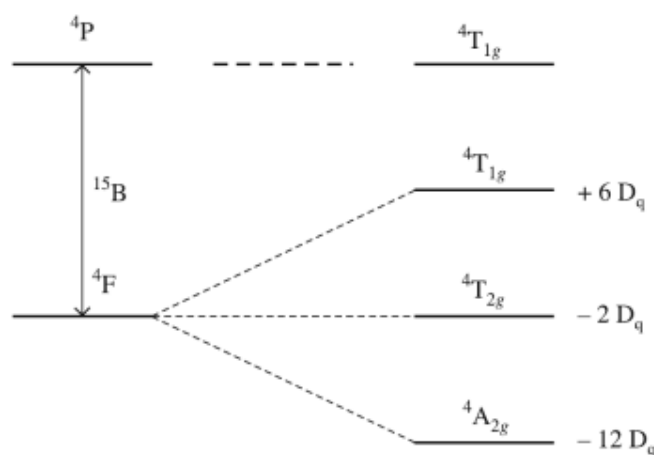


Figura 2-22. Diagrama de níveis de energia para uma configuração d^3 em um campo octaédrico.

Os desdobramentos descritos acima podem ser visualizados no diagrama de níveis de energia de Tanabe-Sugano para sistemas d^3 em anexos capítulo 2. Tais diagramas mostram os desdobramentos e a dependência dos termos de energia em termos da intensidade do campo cristalino. As transições do estado fundamental para estados excitados permitidos por spin possuem estados inicial e final com mesma multiplicidade de spin. Tais transições geram bandas intensas nos espectros ópticos. Por outro lado, as transições proibidas por spin ocorrem entre estados com diferentes multiplicidades, e são caracterizados por bandas fracas nos espectros.¹⁰⁷

O número de transições entre níveis originados de um termo na presença do campo cristalino (com mesma multiplicidade e, portanto gerando transições permitidas por spin)

determina o número de bandas no espectro de absorção óptica. Os estados F (caso do íon Cr^{+3}) dão origem a duas transições (portanto duas bandas no espectro) permitidas por spin para simetria octaédrica: ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ e ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g(\text{F})}$.¹⁰⁷

Os espectros de absorção eletrônica dos complexos **Cr1** e **Cr2** mostram múltiplas bandas nas regiões do uv-visível. Na Tabela 2-3 são apresentados os dados de absorção espectral dos complexos de Cr(III), sendo estes característicos de complexos de cromo d^3 com estrutura octaédrica.¹⁰⁸

Tabela 2-3. Bandas do espectro de ultravioleta-visível dos complexos de Cr(III).

Complexos	Bandas d-d (nm)
Cr1	506, 533, 667
Cr2	508, 533, 658

As duas bandas que são decorrentes de transições permitidas por spin entre os orbitais t_{2g} e e_g dos complexos de Cr d^3 com geometria octaédrica ${}^4\text{T}_{2g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$, ${}^4\text{T}_{1g(\text{F})} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$ podem ser observadas nos espectros de absorção dos complexos **Cr1** e **Cr2**. A banda de absorção ${}^4\text{T}_{2g} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$ (Oh) é observada em 533 nm em ambos os complexos de cromo. A segunda banda de absorção observada em 506 nm (**Cr1**) e 508 nm (**Cr2**) pode ser atribuída à transição permitida por spin ${}^4\text{T}_{1g(\text{F})} \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$, porém comparações com espectros de Uv-vis dos ligantes são necessários para tal afirmação, visto que a banda em 380 nm em ambos espectros poderia também ser atribuída a tal transição caso não configure uma transição de transferência de carga.

Adicionalmente, observa-se uma terceira banda de absorção em 667 nm (**Cr1**) e 658 nm (**Cr2**) a qual esta relacionada a uma transição proibida por spin ${}^2\text{E}_g \leftarrow {}^4\text{A}_{2g}$. Os espectros

de absorção UV-vis dos complexos **Cr1** e **Cr2** são apresentados nas Figuras 2-23 e 2-24, respectivamente.

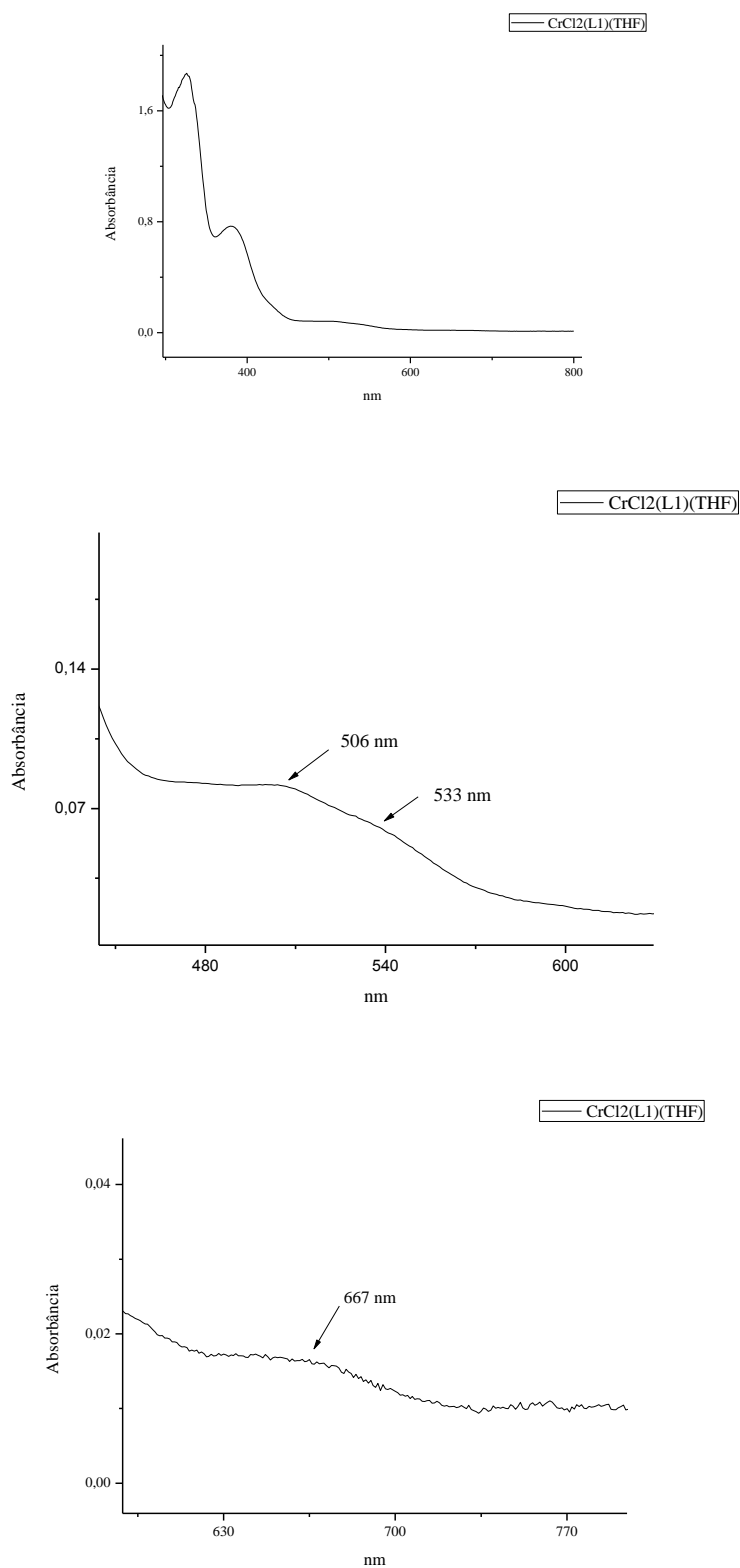


Figura 2-23. Espectro na região do UV-vis do complexo **Cr1** (CH_2Cl_2 , 1×10^{-4} mol/L)

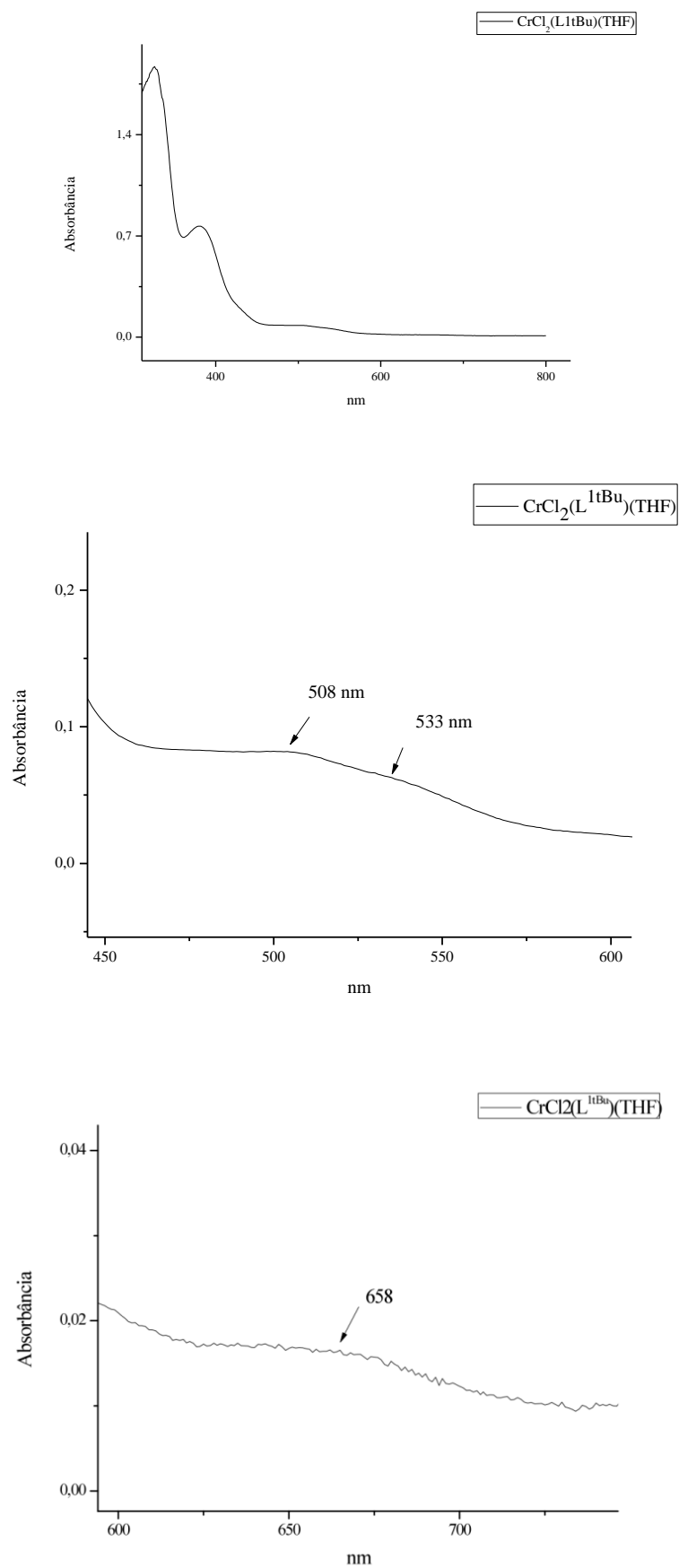


Figura 2-24. Espectro na região do UV-vis do complexo **Cr2** (CH_2Cl_2 , 1×10^{-4} mol/L).

3.1.5. Estrutura cristalina e molecular dos complexos Cr1 e Cr2.

Os cristais adequados para estudos envolvendo difração de raios-X foram obtidos a partir da solução concentradas de **Cr1** e **Cr2** em acetonitrila à temperatura ambiente. A análise cristalográfica mostrou que durante o processo de cristalização o ligante acetonitrila desloca as moléculas de THF resultando na formação das espécies $[\text{CrCl}_2(\text{L}^1)(\text{CH}_3\text{CN})]$ (**Cr1a**) e $[\text{CrCl}_2(\text{L}^{\text{tBu}})(\text{CH}_3\text{CN})]$ (**Cr2a**), respectivamente. As estruturas cristalinas e moleculares no estado sólido dos complexos de cromo são apresentadas nas Figuras 2-25 e 2-26. Dados cristalográficos e de refinamento relacionadas às estruturas destes dois complexos são sumarizados na Tabela 2-4.

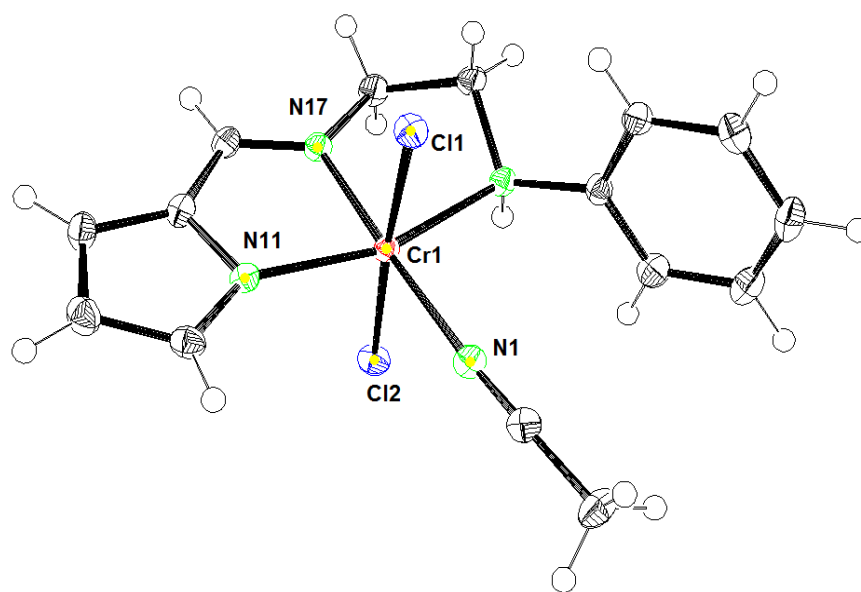


Figura 2-25. Estrutura cristalina e molecular do composto **Cr1a**. (Todos os átomos de H foram omitidos para melhor clareza; elipsóides térmicas são representadas em 50% de nível de probabilidade). Distâncias (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados: Cr1-N17 = 1,9911(13), Cr1-N11 = 2,0239, Cr1-N1 = 2,0623(14), Cr1-N20 = 2,1455(13), Cr1-C11 = 2,3030(4), Cr1-C12 = 2,3339(4), N17-Cr1-N11 = 80,26(5), N17-Cr1-N1 = 175,66(5), N11-

Cr1-N1 = 103,43(5), N17-Cr1-N20 = 79,51(5), N11-Cr1-N20 = 159,77(5), N1-Cr1-N20 = 96,77(5), N17-Cr1-Cl1 = 92,28(4), N11-Cr1-Cl1 = 91,08(4), N1-Cr1-Cl1 = 89,94(4), N20-Cr1-Cl1 = 89,88(4), N17-Cr1-Cl2 = 90,50(4), N11-Cr1-Cl2 = 91,77(4), N1-Cr1-Cl2 = 87,13(4), N20-Cr1-Cl2 = 88,26(4), Cl1-Cr1-Cl2 = 176,319(17).

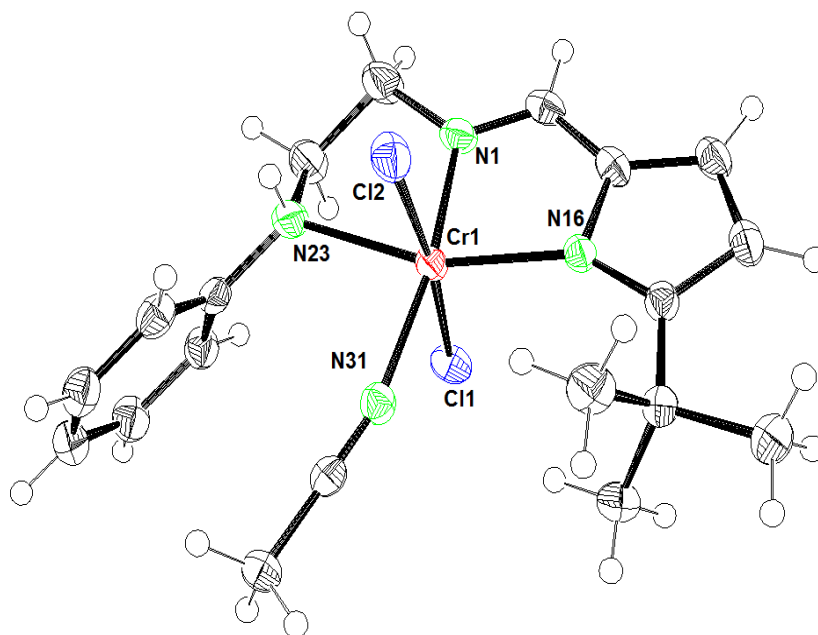


Figura 2-26. Estrutura cristalina e molecular do composto **Cr2a**. (Todos os átomos de H foram omitidos para melhor claridade; elipsóides térmicas são representadas em 50% de nível de probabilidade). Distâncias (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados: Cr1-N1 = 1,986(2), Cr1-N16 = 2,070(2), Cr1-N31 = 2,078(2), Cr1-N23 = 2,181(2), Cr1-Cl1 = 2,3145(8), Cr1-Cl2 = 2,3365(8), N1-Cr1-N16 = 80,91(9), N1-Cr1-N31 = 170,73 (9), N16-Cr1-N31 = 108,28(9), N1-Cr1-N23 = 78,56(9), N16-Cr1-N23 = 159,32(9), N31-Cr1-N23 = 92,31(9), N1-Cr1-Cl1 = 91,55(7), N16-Cr1-Cl1 = 92,33(6), N31-Cr1-Cl1 = 86,96(7), N23-Cr1-Cl1 = 90,71(7), N1-Cr1-Cl2 = 91,58(7), N16-Cr1-Cl2 = 93,43(6), N31-Cr1-Cl2 = 89,10(7), N23-Cr1-Cl2 = 84,69(7), Cl1-Cr1-Cl2 = 173,82(3).

Os complexos **Cr1a** e **Cr2a** apresentam estruturas cristalinas similares e cristalizaram no sistema monoclinico, e pertencem ao tipo de rede bravais primitiva com grupo espacial $P2_1/c$ e $P 2_1/n$, respectivamente. A estrutura cristalina e molecular no estado sólido confirma a natureza monomérica dos complexos, com o ligante pirrol-imina coordenando-se de modo tridentado e assim determinando uma geometria octaédrica levemente distorcida ao redor do átomo de cromo. As principais distorções da geometria octaédrica surgem dos ângulos N17-Cr1-N11 = 80,26(5)° e N17-Cr1-N20 = 79,51 (5)° para **Cr1a** e N16-Cr1-N1 = 80,91(9)°; N1-Cr1-N23 = 78,56(9)° para **Cr2a**. O ligante pirrol-imina adota uma coordenação facial, com os cloretos ocupando posições mutuamente *trans* e a molécula de acetonitrila coordenada em posição *trans* com relação ao nitrogênio do grupo imina. A distância da ligação Cr-N_{imina} [Cr1-N17 = 1,9911(3) e Cr1-N1 = 1,986(2)] é menor para os compostos **Cr1a** e **Cr2a**, respectivamente] do que N-pirrol [Cr1-N11 = 2,0239 e Cr1-N16 = 2,070 (2) para os compostos **Cr1a** e **Cr2a**, respectivamente] e N-amina [Cr1-N20 = 2,1455(13) e Cr1-N23 = 2,181(2) para os compostos **Cr1a** e **Cr2a** , respectivamente]. Tendência contrária de comprimentos de ligações N-imina e N-pirrol foi observada em compostos octaédricos de cromo contendo ligantes pirrol-imina bidentados.¹⁰⁹ As distâncias das ligações C16-N17 = 1,291(2) e C11-N1 = 1,293 (4) nos compostos **Cr1a** e **Cr2a** são similares às distâncias de ligação N2-C5 = 1,270 (8) e N10-C11 = 1,281(2) dos ligantes (L¹)H₂ e (L^{1tBu})H₂.

Tabela 2-4. Dados do cristal e refinamento da estrutura para os complexos **Cr1a** e **Cr2a**.

Complexo	Cr1a	Cr2a
Fórmula empírica	C ₁₇ H ₂₀ Cl ₂ Cr N ₅	C ₁₉ H ₂₅ Cl ₂ Cr N ₄
Massa molar (g)	417,28	432,33
Temperatura (K)	150 (2)	150(2)
Comprimento de onda (Å)	0,71073	0,71073
Sistema do cristal	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /C	P 2 ₁ /n
Dimensões da unidade da célula		
A (Å)	11,3556 (2)	11,1031 (6)
B (Å)	11,7592 (2)	13,1698 (7)
C (Å)	14,6216 (3)	17,0030 (10)
α (°)	90	90
β (°)	96,8960 (10)	107,709 (2)
γ (°)	90	90
Volume (Å ³)	1938,34 (6)	2368,5 (2)
Z	4	4
Densidade calculada (g.cm ³)	1,43	1,212
Coeficiente de absorção linear (mm ⁻¹)	0,875	0,718
F (000)	860	900
Tamanho do cristal (mm)	0,35 x 0,24 x 0,12	0,38 x 0,32 x 0,21
Região de varredura angular θ (°)	3,52 - 27,48°	2,95 - 27,48
Região de varredura dos índices	-13 $\leq h \leq$ 14 -12 $\leq k \leq$ 15	-12 $\leq h \leq$ 14 -17 $\leq k \leq$ 15

	$-18 \leq l \leq 18$	$-22 \leq l \leq 22$
Reflexões coletadas/independ. [$R_{(int)}$]	15853 / 4424	18215 / 5416
	[$R_{(int)} = 0,0316$]	[$R_{(int)} = 0,0359$]
Integralidade da medida	99,5%	99,7%
Correção de absorção	Multi-scan	Multi-scan
Transmissão mínima e máxima	0,900; 0,791	0,860; 0,730
Método de Refinamento	Matriz completa dos quadrados mínimos em F^2	Matriz completa dos quadrados mínimos em F^2
Dados/ restrições /parâmetros	4424 / 0 / 219	5416 / 0 / 242
Goodness-of-fit (GOF) em F^2	1,064	1,119
Índice R final [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0287,$ $wR_2 = 0,0721$	$R_1 = 0,0475,$ $wR_2 = 0,123$
Índices R (todos os dados)	$R_1 = 0,0341,$ $wR_2 = 0,0752$	$R_1 = 0,0578,$ $wR_2 = 0,1274$
Maior diferença de pico e vale (e Å^{-3})	0,577 e -0,427	0,386 e -0,397

3.2. REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO EMPREGANDO OS COMPLEXOS Cr1-Cr3

3.2.1. Aspectos Gerais

O comportamento catalítico dos complexos **Cr1-Cr3** frente à reação de oligomerização do etileno foi investigado a 80 °C, 20 bar de etileno e utilizando metilaluminoxano (MAO) como cocatalisador. A Tabela 2-5 apresenta os resultados das reações de oligomerização utilizando 10 µmol de pré-catalisador em 40 mL de tolueno. Todos os complexos de cromo mostraram-se ativos para a produção de oligômeros lineares com frequência de rotação variando de 3.300 a 56.000 (mol de etileno)·(mol(Cr)⁻¹·h⁻¹). Entre os sistemas catalíticos, o sistema **Cr3/MAO** apresentou maior atividade [FR = 56 × 10³ (mol de eteno)·(mol de Cr⁻¹ · h⁻¹), entrada 3].

Comparando o desempenho catalítico dos pré-catalisadores **Cr1** e **Cr2**, os quais contêm ligantes estruturalmente similares [(L¹)H₂ e (L^{1tBu})H₂], observa-se que a presença do grupo *terc*-butila no anel pirrol ((L^{1tBu})H₂) afeta substancialmente a atividade no que tange à produção de oligômeros, a qual diminui significativamente. Ao mesmo tempo, a presença de um grupo volumoso no anel pirrol, proporciona a formação majoritária de polímero (73%) frente a apenas a produção de 27% de oligômeros. Tal comportamento pode estar relacionado com a proteção estérica do sítio ativo exercida pela *terc*-butila, sugerindo que a presença deste minimiza o processo de β-eliminação e assim favorecendo o crescimento de cadeia.

Tabela 2-5. Oligomerização do etileno utilizando sistemas catalíticos **Cr1-Cr3/MAO**.^a

Ent.	Cat.	[Al/Cr]	FR ^b (10 ³ ·h ⁻¹)	distribuição de oligômeros (peso-%) ^c							Massa Total (mg)
				C ₄ (α-C ₄)	C ₆ (α-C ₆)	C ₈ (α-C ₈)	C ₁₀ (α-C ₁₀)	C ₁₂₊	Olig. (peso-%)	PE (peso-%)	
1	Cr1	300	47,0	67,6 (97,2)	16,2 (88,9)	4,60 (73,9)	5,30 (60,2)	6,30	95,6	4,4	3450
2	Cr2	300	3,3	33,4 (80,0)	22,3 (78,0)	19,4 (62,0)	10,8 (70,0)	14,1	27,0	73,0	846
3	Cr3	300	56,0	63,2 (97,5)	16,7 (96,8)	5,4(77,0)	2,8(47,1)	10,7	93,0	7,0	4300
4	Cr2	500	71,1	69,7 (98,6)	22,4 (85,7)	5,6 (90,7)	1,7 (100)	0,7	97,6	2,4	5400
5	Cr2	1000	54,0	14,0 (96,5)	17,6 (96,9)	17,5 (88,4)	14,6 (88,3)	36,3	76,2	23,8	4000
6	Cr1	500	70,5	63,5 (97,0)	20,1 (97,2)	4,70 (94,5)	1,80 (74,4)	9,91	97,6	2,4	5430
7	Cr1	1000	68,3	14,8 (97,0)	18,2 (98,2)	17,7 (90,9)	14,3 (91,0)	35,0	80,6	19,4	5430
8 ^d	Cr1	300	5,6	64,6 (94,0)	25,7 (88,9)	9,70 (25,1)	-	-	79,4	20,6	630
9 ^e	Cr1	300	23,8	61,3 (97,0)	24,7 (97,8)	7,1 (94,7)	4,2 (61,0)	2,7	92,3	7,7	3900
10 ^f	Cr1	300	15,6	56,0 (98,3)	26,0 (98,8)	11,6 (96,0)	4,7 (95,4)	1,7	87,5	12,5	4000

^a Condições de reação: tolueno = 40 mL, [Cr] = 10 μmol, tempo de oligomerização = 15 min, P(etileno) = 20 bar, T = 80°C, MAO. Os resultados mostrados são representativos de pelo menos experimentos em duplicatas. ^b Mol de etileno convertido (mol of Cr)⁻¹·h⁻¹ como determinado por CG. ^c C_n, porcentagem de olefina com n átomos de carbonos na fase total dos oligômeros; α-C_n, porcentagem de alceno terminal na fração, como determinado por CG. ^d T = 100°C; ^e tempo = 30 min; ^f tempo = 45 min.

Os pré-catalisadores **Cr1-Cr3** produzem oligômeros variando de C₄ a C₁₂₊ com boa seletividade para produção de α -olefinas. Como mostrado na Figura 2-27, as seletividades obtidas pelo uso de **Cr1** e **Cr3** são similares sugerindo que os grupos contendo os heteroátomos (O ou NH) não determinam nenhuma influência significativa na distribuição dos produtos. Entretanto, é importante salientar que a menor atividade do pré-catalisador **Cr2**, contendo grupo *terc*-butila, na produção de oligômeros mostrou maior seletividade para a produção de 1-hexeno (17,4%) e 1-octeno (12,0%).

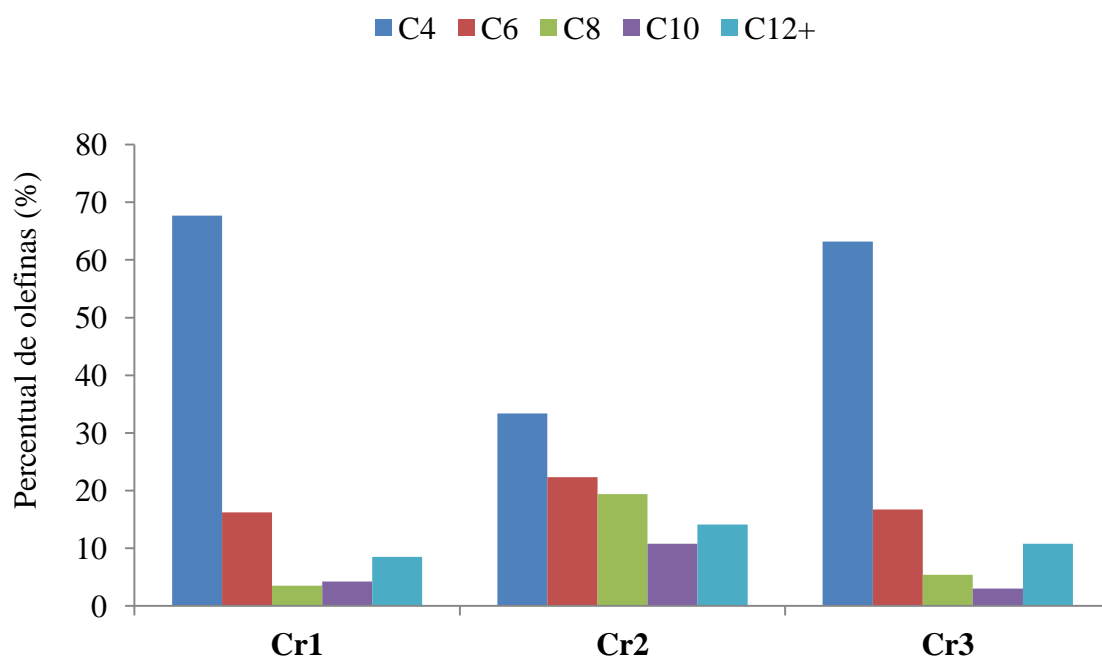


Figura 2-27. Seletividade dos sistemas de oligomerização **Cr1-Cr3/MAO** na produção de olefinas- α (80 °C, 20 bar, [Al]/[Cr] = 300).

A distribuição dos oligômeros mostra um desvio com relação a comportamento de Schulz-Flory, a qual é característica da constante k , onde k representa a probabilidade da propagação da cadeia ($k = \text{taxa de propagação} / ((\text{taxa de propagação}) + (\text{taxa de transferência de cadeia})) = (\text{moles de } C_{n+2}) / (\text{moles de } C_n)$).¹¹⁰

3.2.2. Otimização das Condições Reacionais

Baseado nesses resultados preliminares, os pré-catalisadores **Cr1** e **Cr2** foram selecionados para otimização das condições reacionais, investigando a influência da razão molar [Al]/[Cr], tipo de cocatalisador, tempo e temperatura de reação. Os resultados relacionados ao processo de otimização são apresentados na Tabela 2-5.

3.2.2.1 Efeito da razão molar [Al]/[Cr]

Estudos relacionados à influência da razão molar [Al]/[Cr] na atividade catalítica empregando os sistemas catalíticos **Cr1-Cr2/MAO**, mostram que as frequências de rotação (FRs) aumentam com o aumento da quantidade de MAO no meio reacional (de 300 até 500 equivalentes). Particularmente para o sistema catalítico **Cr2/MAO**, este aumento da FR além de ser extremamente elevado ($3.300 \rightarrow 71.100 \text{ mol(etileno)} \cdot \text{mol}(\text{Cr})^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), uma maior quantidade de Al (500 equivalentes) no meio reacional proporciona a formação de um sistema altamente seletivo para a formação quase exclusiva de oligômeros (97,6 % em peso) com a produção apenas de uma pequena quantidade de PE (2,4 % em peso).

A utilização de uma maior quantidade de Al (1000 equivalentes) não determina uma grande influência na FR, sendo que para estes casos, o uso de 500 equiv de Al parece ser a quantidade mais razoável para a obtenção de uma elevada FR. Este comportamento pode ser atribuído a um provável aumento do número de espécies cataliticamente ativas no meio reacional utilizando uma razão molar [Al]/[Cr] mais elevada. Porém, os resultados mostram que existe uma quantidade de Al limitante, visto que o uso de uma quantidade > 500 equivalentes de Al ocasiona um decréscimo na FR, possivelmente devido à diminuição da distância do par iônico $[\text{LM}^+ \text{---MAOCl}]$ o que desloca o equilíbrio da reação para espécies coordenadas do tipo $[\text{LM-MAOCl}]$, inativando o sistema catalítico.⁵⁴

Como demonstrado na Figura 2-28, para o sistema catalítico **Cr1/MAO**, o aumento da razão molar $[Al]/[Cr]$ de 300 para 500 equivalentes não influencia significativamente a distribuição dos oligômeros, observando-se apenas um leve aumento na produção das frações 1-C₆ (14,4→19,5%), 1-C₈ (3,4→4,4%) e C₁₂₊ (6,3→9,9%) e concomitante diminuição na formação de PE. O uso de 1000 equivalentes de Al determina uma drástica redução na formação de 1-C₄ com relação aos resultados obtidos utilizando 300 equivalentes (65,7→14,3%) e um aumento significativo na produção de frações mais pesadas C₁₂₊ (6,3→35,0%). Em paralelo, observa-se uma distribuição mais homogênea no que se refere às frações 1-C₆ a 1-C₁₀. Resultados similares têm sido relatados por Sun e colaboradores.¹¹¹

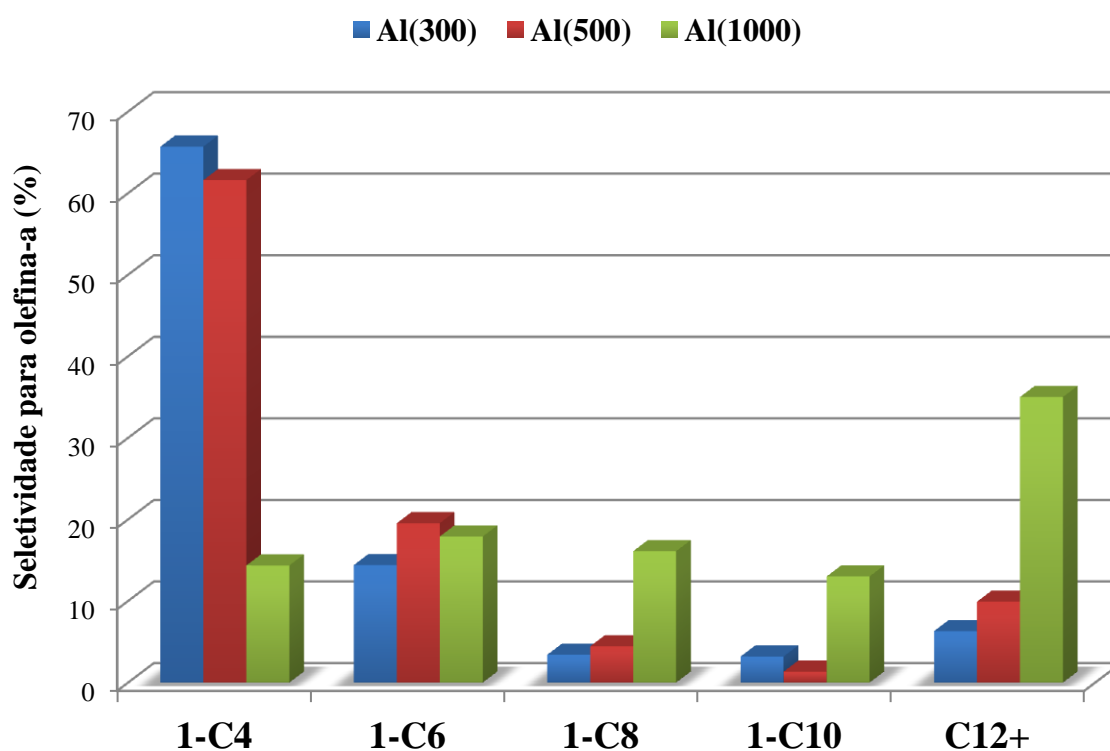


Figura 2-28. Seletividade do sistema de oligomerização **Cr1/MAO** na produção de olefinas- α variando a razão molar $[Al]/[Cr]$ (tolueno, 80°C, 20 bar, 15 min).

O aumento da quantidade de Al (500 equivalentes) no meio reacional determina uma forte influência na seletividade do sistema catalítico **Cr2/MAO**, neste caso, observa-se um grande aumento na produção de 1-C₄ (26,7 → 68,7 %) e uma diminuição na formação de frações mais pesadas C₈-C₁₂₊ (Figura 2-29). Similarmente aos resultados encontrados para **Cr1/MAO**, o emprego de uma maior quantidade de Al (1000 equivalentes) reduz significativamente a quantidade de 1-C₄ (13,5%), um aumento significativo na produção de frações mais pesadas +C₁₂ (36,3%) e uma distribuição mais homogêneas no que se refere às frações 1-C₆ a 1-C₁₀.

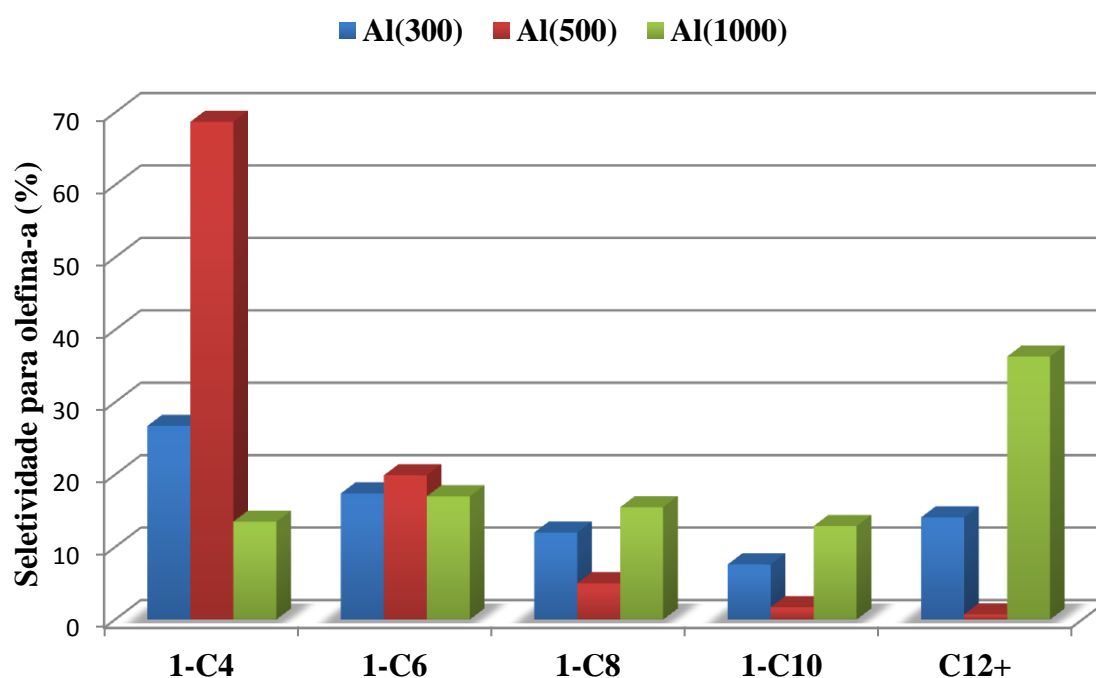


Figura 2-29. Seletividade do sistema de oligomerização **Cr2/MAO** na produção de olefinas- α variando a razão molar [Al]/[Cr].(tolueno, 80°C, 20 bar, 15 min).

3.2.2.2 Influência da temperatura

O aumento da temperatura de oligomerização de 80°C para 100 °C diminuiu drasticamente a FR que varia de 47.000 para 5.600 (mol de C₂H₄). (mol de Cr⁻¹. h⁻¹), sendo este efeito associado à decomposição parcial das espécies catalíticas ativas. Como

apresentado na Figura 2-30, este aumento na temperatura determina uma mudança no perfil de distribuição de produtos, havendo neste caso um aumento de quase 60% na fração 1-C₆ (14,4 → 22,8 %) e a não formação de frações mais pesadas 1-C₁₀/1-C₁₂₊.

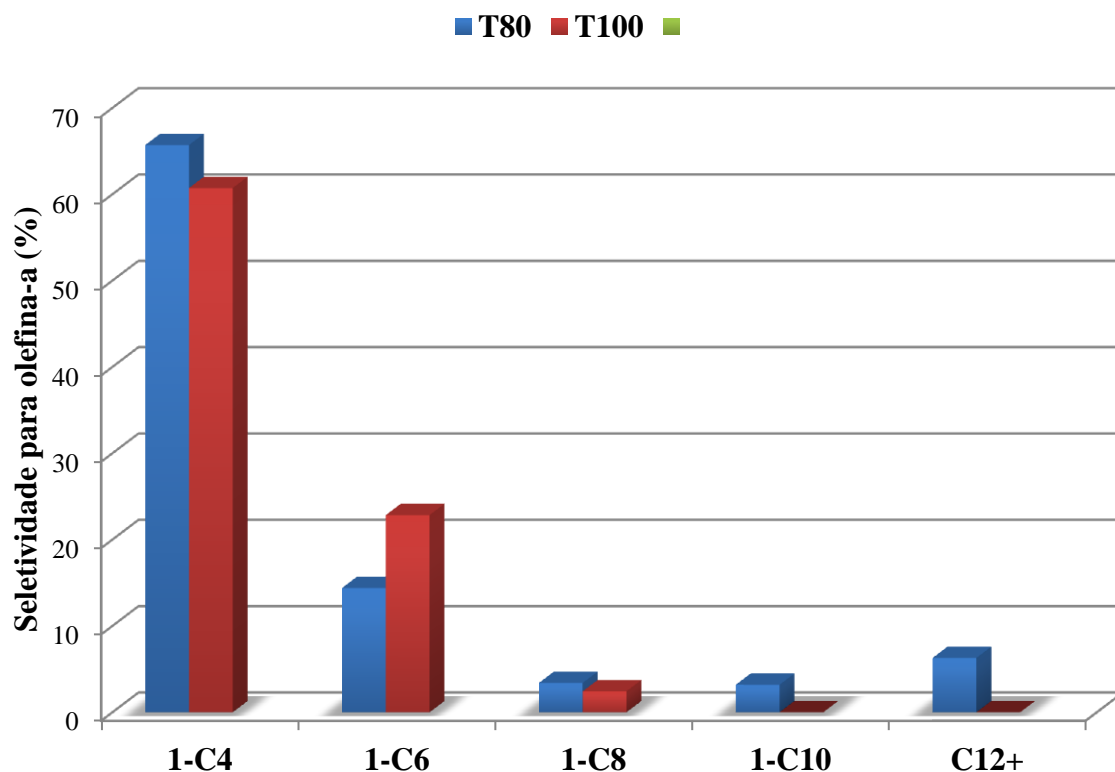


Figura 2-30. Seletividade do sistema de oligomerização **Cr1/MAO** na produção de olefinas- α variando a temperatura (tolueno, 20 bar, [Al]/[Cr] = 300, 15 min).

3.2.2.3 Influência do tempo de reação

A influência do tempo de reação foi estudada no intervalo de 15, 30 e 45 min. Os resultados de FRs mostram que o sistema catalítico **Cr1/MAO** é ativo até 15 min de reação, sofrendo, após este período, um processo de desativação gradativa. Esta conclusão é baseada na massa de oligômero que aumenta muito pouco (3450-4000 mg) ao longo do período de 15-45 min.

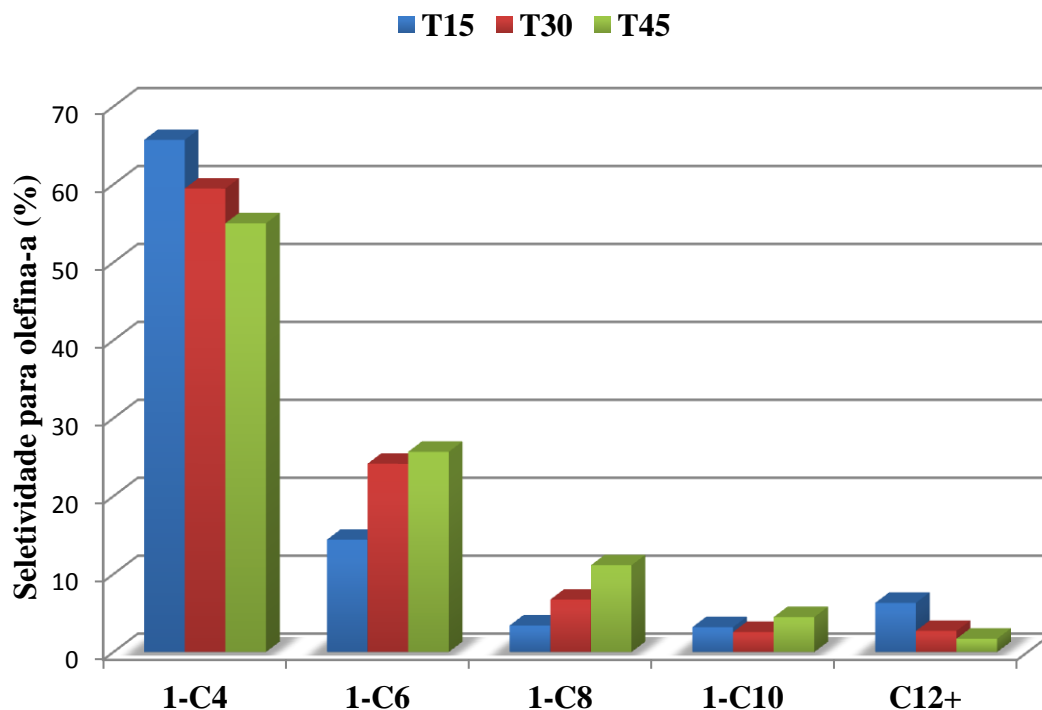


Figura 2-31. Seletividade do sistema de oligomerização Cr1/MAO na produção de olefinas- α variando o tempo de reação.(tolueno, 20 bar, 80°C, [Al]/[Cr] = 300).

A variação do tempo de 15→45 min provoca uma diminuição da fração 1-C₄, um aumento significativo das frações 1-C₆ (14,4 → 25,7 %) e 1-C₈ (3,4 → 11,3%) como mostrado na Figura 2-31. Por outro lado, o aumento no tempo de reação determina uma maior formação de PE que passa de 4,4% (15 min) para 12,5% (45 min).

3.3. CARACTERIZAÇÃO DOS PRODUTOS SÓLIDOS OBTIDOS NAS REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO POR DSC E RMN ^1H e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

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

Os sistemas catalíticos de Cr/MAO além de serem ativos na oligomerização do etileno produzem como produto de reação uma fração insolúvel. As propriedades térmicas desses produtos insolúveis obtidos nas reações de oligomerização pelos sistemas **Cr1/MAO** e **Cr3/MAO** foram avaliadas através de medidas de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). Os dados obtidos tais como temperatura de fusão (T_m) e cristalinidade são apresentados nas Figuras 2-32 e 2-33.

A temperatura de fusão de um polímero é o valor médio da faixa de temperatura em que durante o aquecimento, desaparecem as regiões cristalinas com a fusão dos cristalitos. Essa definição de T_m é devido ao fato de existirem cristais com diferentes tamanhos na estrutura de polímeros semicristalinos, e assim, existe uma faixa de temperatura (e não um valor único, como no caso dos materiais puros de baixa massa molecular) onde todos os cristais fundirão, provocando um aumento de volume total da amostra. No ponto de fusão a energia do sistema atinge o nível energético necessário para vencer as forças intermoleculares secundárias entre as cadeias da fase cristalina, destruindo a estrutura regular de empacotamento, mudando do estado borrachoso para o viscoso (fundido).¹¹²

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

Nas Figuras 2-32 e 2-33 é possível verificar que os produtos sólidos obtidos nas reações de oligomerização apresentam mais de uma temperatura de fusão, sendo que estas ficam na faixa de 60 – 129 °C com valores de cristalinidade que variam de 0,6 – 30 %. Estes valores de T_m e cristalinidade não caracterizam um polietileno de alta densidade, o qual apresenta T_m em torno de 135 °C.¹¹³

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

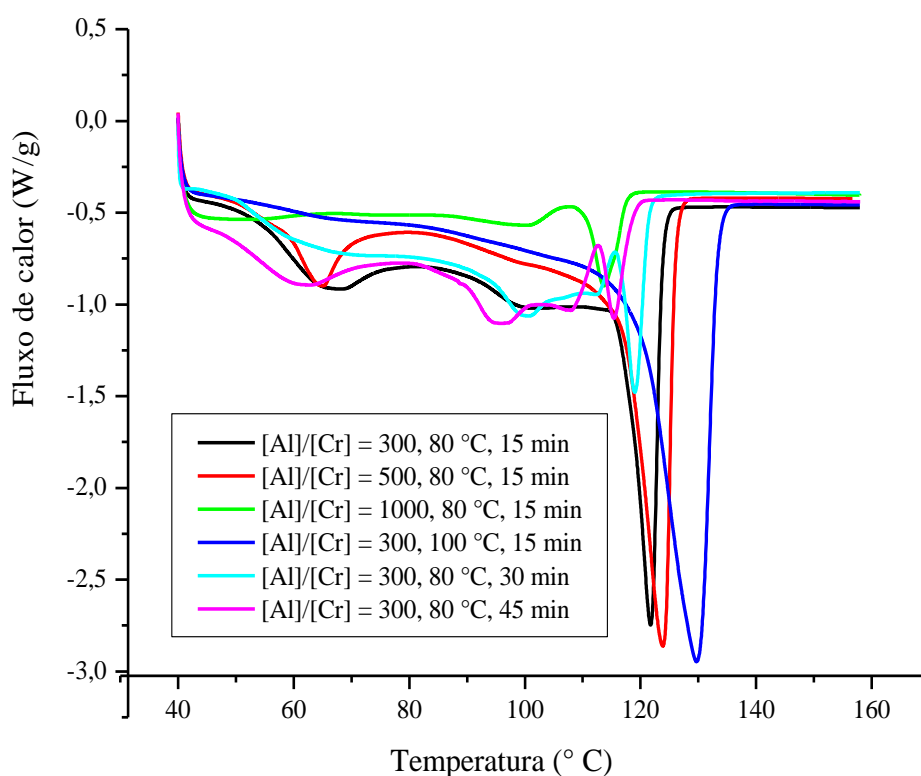


Figura 2-32. Curvas de DSC correspondentes aos PE produzidos por Cr1/MAO em diferentes condições experimentais.

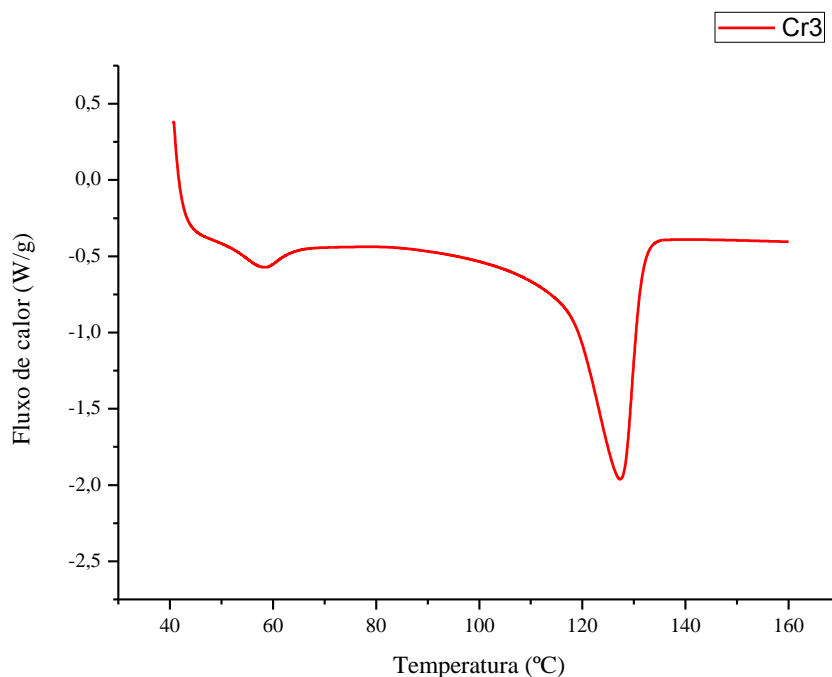


Figura 2-33. Curva de DSC correspondente ao PE produzido por Cr3/MAO.

A técnica de Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear foi empregada para identificar e quantificar as possíveis ramificações presentes na cadeia polimérica do polietileno obtido nas reações de oligomerização.

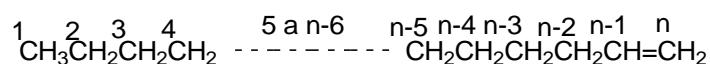
A espectroscopia de RMN de alta resolução é a técnica que proporciona um maior número de informações, tanto qualitativas quanto quantitativas, sobre a microestrutura dos polímeros. Os últimos desenvolvimentos da técnica permitem realizar estudo de polímeros tanto em solução, como em gel ou no estado sólido, sendo amplamente utilizada na caracterização de copolímeros de etileno e no estudo da taticidade do polipropileno. Pela análise dos resultados obtidos por esta técnica é possível estabelecer correlações entre estrutura e propriedades dos materiais. Através da interpretação dos espectros é possível identificar os monômeros presentes; a maneira como estão distribuídos e quantificá-los. Os resultados obtidos através da análise quantitativa auxiliam na compreensão do mecanismo de

polimerização e como a distribuição dos monômeros irá influenciar nas propriedades térmicas, viscosas e mecânicas.¹¹⁴

O produto polimérico obtido empregando o sistema **Cr1/MAO** nas condições da entrada 1, Tabela 2-6 ([Al]/[Cr] = 300, MAO, 15 min, 80 °C, 20 bar, 10 μmol, tolueno, com $T_m = 121, 99$ e 65 °C e cristalinidade (%) = 20, 2 e 7) foi analisado por RMN de ^1H e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$, Figuras 2-34 e 2-35.

Análise dos espectros de RMN de ^1H e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ indica que o produto polimérico gerado pelo sistema **Cr1/MAO** não é polietileno ramificado e sim oligômeros lineares com terminações vinil, que são essencialmente α -olefinas, como já descritos na literatura para complexos de cromo(III).^{104a} Pela análise do espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ é possível observar a ausência de picos de ressonância na região de 26,68 e 38,13 ppm referentes ao carbono Br (*branch*), característico de ramificações na cadeia principal quando ramificações 1-buteno, 1-hexeno ou superiores estão presentes. A ausência de sinal na região de 34,33 ppm referente a $\alpha\delta^+$ e na região de 27,27 ppm referente a $\beta\delta^+$ demonstra a ausência de ramificações decorrentes da incorporação de frações 1-C₆ e 1-C₈ ou superiores. Além disso, caso o composto analisado apresentasse ramificações, sinais de ressonâncias referentes às terminações metilas com deslocamentos químicos em 10,18 ppm para 1-buteno e 14,12 ppm para frações de oligômeros superiores seriam observados.¹¹⁵

Observamos no espectro um pico intenso em 30,00 ppm correspondendo aos carbonos metilênicos centrais 5 a (n-6)C, conforme mostra o esquema abaixo:



α -olefinas

Os carbonos terminais ^1C , ^2C , ^3C e ^4C aparecem em 13,98 ppm; 22,84 ppm; 32,18 ppm e 29,57 ppm, respectivamente. Ainda é possível observar os carbonos próximos a terminação vinil em 33,90 ppm (n-2)C; 29,33 ppm (n-3)C; 29,44 ppm (n-4)C e 29,78 ppm (n-5)C.

No espectro de RMN ^1H é possível observar multipletos correspondentes aos hidrogênios relativos a ligação vinil CH_2 (a) e CH (b) em 4,86 e 5,72 ppm respectivamente. O pico de ressonância correspondente aos dois hidrogênios da ligação $\text{CH}_2\text{-CH=}$, próximos a ligação dupla (c) aparece em 1,93 ppm e a metila terminal (CH_3 – f) em 0,80 ppm. O pico em 1,24 ppm corresponde aos CH_2 central.

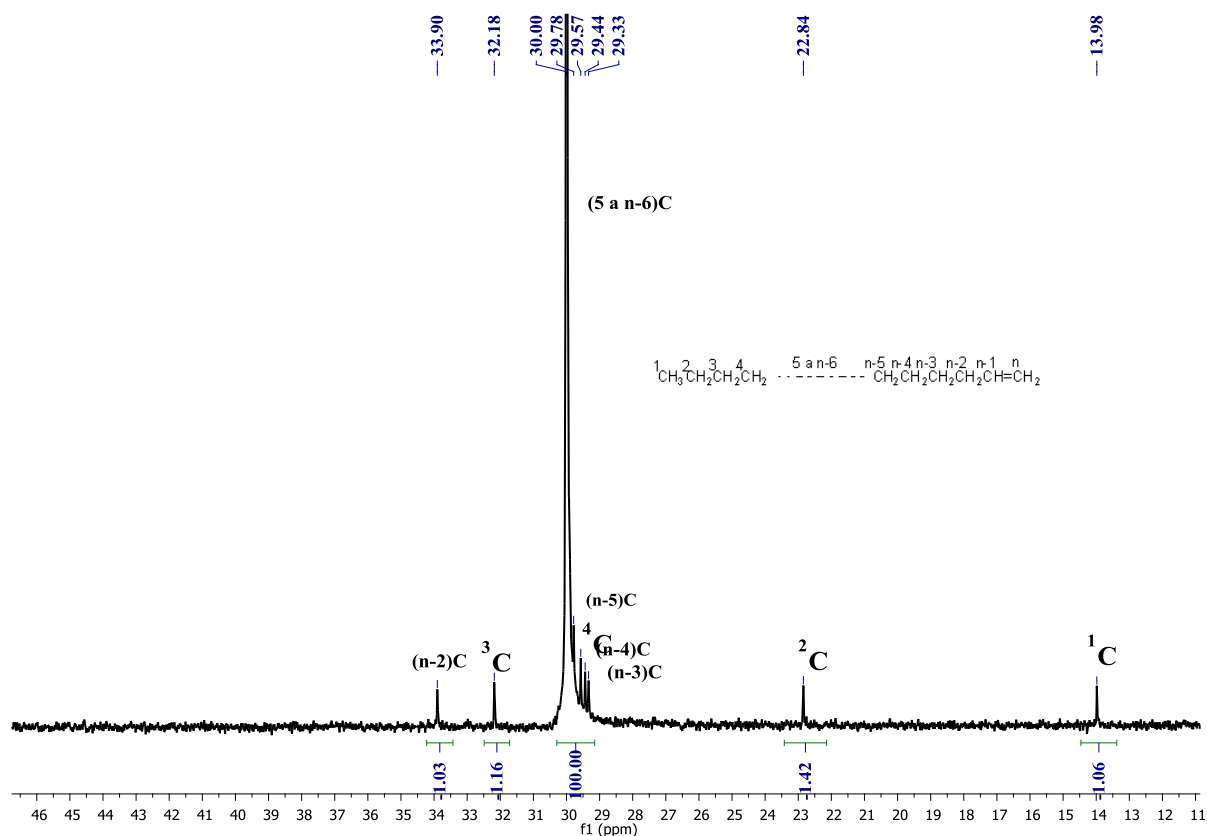


Figura 2-34. Espectro de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (300 MHz, *o*-diclorobenzeno e benzeno- d_6 (20 % v/v), 120 °C) do oligoetileno com terminação vinil produzido por Cr1/MAO (Tabela 2-5, entrada 1).

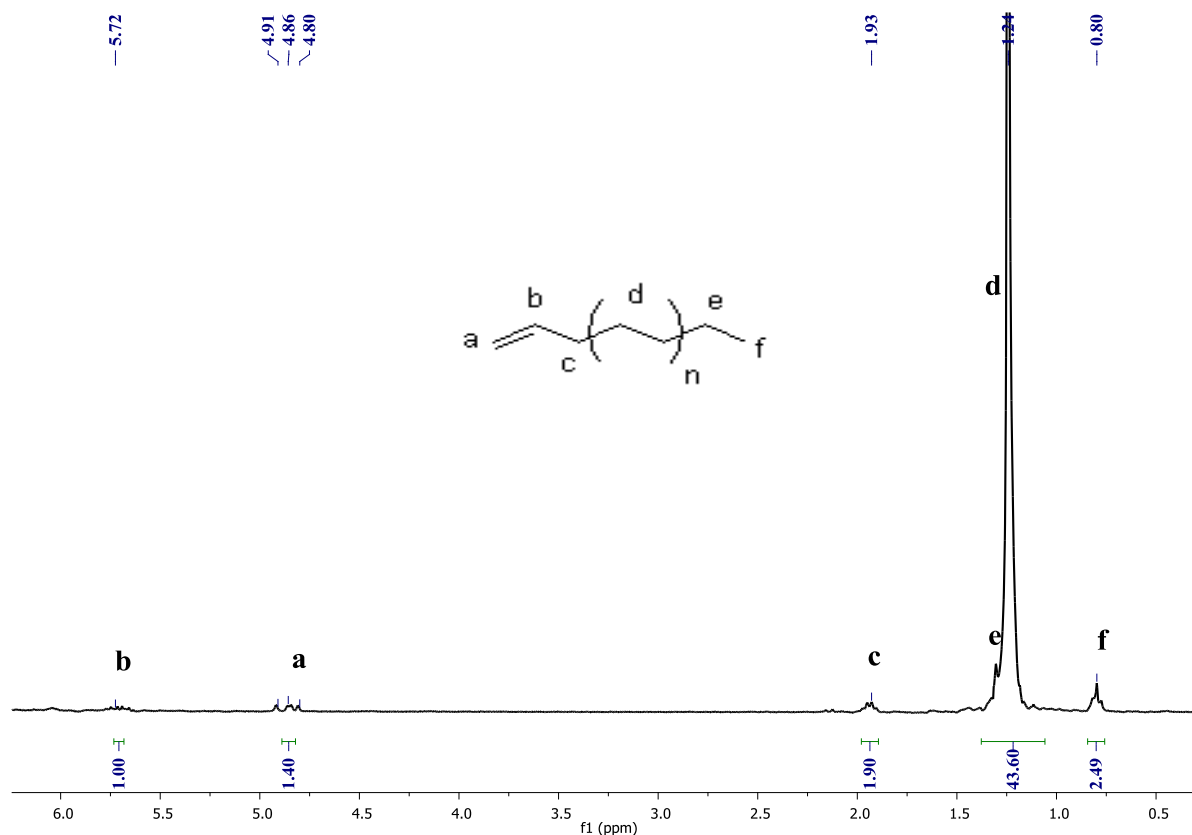


Figura 2-35. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, *o*-diclorobenzeno e benzeno- d_6 (20 % v/v), 120 $^\circ\text{C}$) do oligoetileno com terminação vinil produzido por Cr1/MAO (Tabela 2-5, entrada 1).

O peso molecular das α -olefinas pode ser determinado a partir do espectro do RMN ^1H ou $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$. O cálculo do peso molecular a partir do espectro do RMN de ^1H é obtido usando a média das integrais correspondendo a um próton da α -olefina:¹¹⁵

$$I_{(\text{H}\alpha\text{-olefina})} = (I_c/2 + I_a/2 + I_b/2)/3 = (1,90/2 + 1,40/2 + 1,0/2)/3 = 0,717$$

A integral correspondente ao total de H é dada pelo pico principal de prótons (I_d) e os 8 hidrogênios que estão separados a partir desse pico, relativo as ressonâncias f, c, a, b. Assim:

$$I_{\text{TotalH}} = I_d + 8I_{\text{H}\alpha\text{-olefin}} = 43,60 + (8 \times 0,717) = 49,33$$

$I_{\text{TotalH}}/I_{\text{(H}\alpha\text{-olefina)}}$ corresponde ao número total de prótons na α -olefina. O peso molecular da α -olefina pode ser obtido a partir do produto do número de CH_2 presentes e a massa de CH_2 (14 g). Como são 2H em cada CH_2 , para obter o número de unidades metilênicas presentes, o número de prótons deve ser dividido por 2, Então Mn é:

$$\text{Mn} = (I_{\text{TotalH}}/I_{\text{H}\alpha\text{-olefina}})/2 \times 14 = (49,33/0,717)/2 \times 14 = 481,60 \text{ g/mol}$$

4. CONCLUSÕES

Novos complexos tridentados de Cr(III) foram sintetizados e caracterizados. Os complexos **Cr1-Cr2** apresentaram valores de momento magnético consistentes com complexos mononucleares e de configuração d^3 (Oh). O complexo **Cr3** não foi submetido a análises de momento magnético. Os espectros de absorção de **Cr1** e **Cr2** apresentaram bandas de absorção características de complexos de Cr(III) com geometria octaédrica.

As estruturas moleculares dos complexos **Cr1** e **Cr2** foram obtidas cristalizando estes compostos em acetonitrila. A estrutura cristalina/molecular no estado sólido confirma a natureza monomérica dos complexos, sendo o cromo hexacoordenado apresentando geometria octaédrica levemente distorcida, com a acetonitrila ocupando o sexto sítio de coordenação, deslocando a molécula de THF. Porém, por análise elementar (C, H e N) do composto **Cr1** foi comprovado à presença do THF no sítio de coordenação do complexo.

O comportamento dos catalisadores **Cr1-Cr3** na oligomerização do etileno foi investigado em tolueno na presença de MAO como cocatalisador. As reações realizadas mostraram que estes sistemas catalíticos são ativos para oligomerização de etileno e também produzem α -olefinas com $M_n = 481,60$ g/mol e T_m com valores na faixa de 60 – 129 °C, cristalinidade de 0,6 – 30 %.

As FRs apresentadas empregando **Cr1-Cr3** ativados com MAO variam de 3.300 a 56.000 (mol de C_2H_4).(mol de $Cr^{-1} \cdot h^{-1}$), sendo que **Cr3** apresentou maior valor de atividade catalítica. Observou-se que a presença do grupo terc-butila no anel pirrol (L^{tBu}) $_2$ diminuiu substancialmente a atividade na produção de oligômeros proporcionando a formação majoritária de polímero, quando empregando razão molar $[Al]/[Cr] = 300$.

Estudo da variação das condições reacionais para os sistemas catalíticos **Cr1-Cr2/MAO**, mostram que as frequências de rotação (FRs) aumentam com o aumento da quantidade de MAO no meio reacional (de 300 até 500 equivalentes). Para o sistema catalítico **Cr2/MAO**, este aumento da FR além de ser extremamente elevado ($3.300 \rightarrow 71.100 \text{ mol(etileno)} \cdot \text{mol(Cr)}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$), uma maior quantidade de Al (500 equivalentes) no meio reacional proporciona a formação de um sistema altamente seletivo para a formação quase exclusiva de oligômeros (97,6 % em peso) com a produção apenas de uma pequena quantidade de PE (2,4 % em peso). Porém, o aumento da razão molar [Al]/[Cr] de 300 para 500 equivalentes não influencia significativamente a distribuição dos oligômeros. O uso de 1000 equivalentes de Al determina uma drástica redução na formação de C_4 com relação aos resultados obtidos utilizando 300 equivalentes ($65,7 \rightarrow 14,3\%$) e um aumento significativo na produção de frações mais pesadas C_{12+} ($6,3 \rightarrow 36,3\%$).

Variação no tempo de reação demonstrou que o sistema catalítico **Cr1/MAO** é ativo até 15 minutos de reação, sofrendo, após este período, um processo de desativação gradativa. A variação do tempo de 15 \rightarrow 45 min provoca uma diminuição da fração C_4 , um aumento significativo das frações C_6 ($14,4 \rightarrow 25,7\%$) e C_8 ($3,4 \rightarrow 11,3\%$) e determina uma maior formação de PE que passa de 4,4% (15 minutos) para 12,5% (45 minutos).

CAPÍTULO 3 – HOMOPOLIMERIZAÇÃO DO ETILENO UTILIZANDO PRECURSORES CATALÍTICOS PÓS-METALOCÊNICOS DE Zr(IV)

1. INTRODUÇÃO

A busca por novos materiais poliméricos que permitam o desenvolvimento de materiais com alta performance, os quais possam ser aplicados industrialmente, fazem do campo das poliolefinas uma das áreas com maior número de grupos de pesquisa sejam eles acadêmicos ou tecnológicos.¹¹⁶

A produção industrial de poliolefinas, em grandes volumes e com baixos custos iniciou na década de 50 com os catalisadores Ziegler-Natta convencionais.¹¹⁷ Os catalisadores Ziegler-Natta mais utilizados são heterogêneos, e são baseados em tetracloreto de titânio suportado em cloreto de magnésio, com trietilalumínio como cocatalisador.¹¹⁸ Estes catalisadores possuem diferentes tipos de sítios ativos produzindo polímeros com larga distribuição de peso molecular e incorporação de comonômeros com diferentes composições.¹¹⁹

Um maior controle nas propriedades dos polímeros foi possível com o surgimento de uma nova geração de catalisadores Ziegler-Natta, que são os sistemas metalloceno/metilaluminoxano (MAO).¹²⁰ Os compostos metallocênicos são complexos organometálicos formados por um metal de transição dos grupos IV a VIII da tabela periódica, em geral zircônio, titânio ou háfnio ligado pelo menos a um anel aromático, tal como, ciclopentadienila (Cp), indenila (Ind) ou fluorenila (Flu), substituído ou não, através de ligações do tipo π , formadas por um elétron do metal de transição e um elétron compartilhado por todos os átomos de carbono do anel (η^5).¹²¹ Estes catalisadores, por possuírem apenas um sítio ativo, produzem poliolefinas com polidispersão estreita e com distribuição mais uniforme dos comonômeros do que os catalisadores Ziegler-Natta convencionais.¹²²

A partir da década de 90, em virtude da alta demanda e grande necessidade de produção de polímeros com desempenho que os diferenciasssem daqueles até então conhecidos, novas classes de catalisadores começaram a surgir, dentre eles os catalisadores denominados pós-metalocênicos.

Os primeiros catalisadores pós-metalocênicos, os quais são verdadeiramente comparáveis aos catalisadores metalocênicos em termos de atividade catalítica e peso molecular do polímero, foram os complexos de níquel contendo ligantes diiminas os quais foram descobertos por Brookhart *et al.*¹²³ em 1995. Posteriormente, surgiram os complexos de titânio contendo ligantes diamida os quais foram descritos por McConville *et al.*¹²⁴ em 1996. Em 1998, vários complexos de cobalto e ferro contendo ligantes tridentados diimina-piridina foram descritos por Brookhart¹²⁵ e Gibson¹²⁶ exibindo altas atividades na polimerização do etileno. No mesmo ano, Grubbs *et al.*¹²⁷ reportaram uma nova classe de complexos de níquel com ligantes fenóxi-imina. Ainda, Fujita *et al.*¹²⁸ reportaram complexos metálicos do grupo 4 com ligantes fenóxi-imina. Estes catalisadores apresentaram alta performance na polimerização de olefinas. Na Figura 3-1 são representados alguns destes catalisadores.

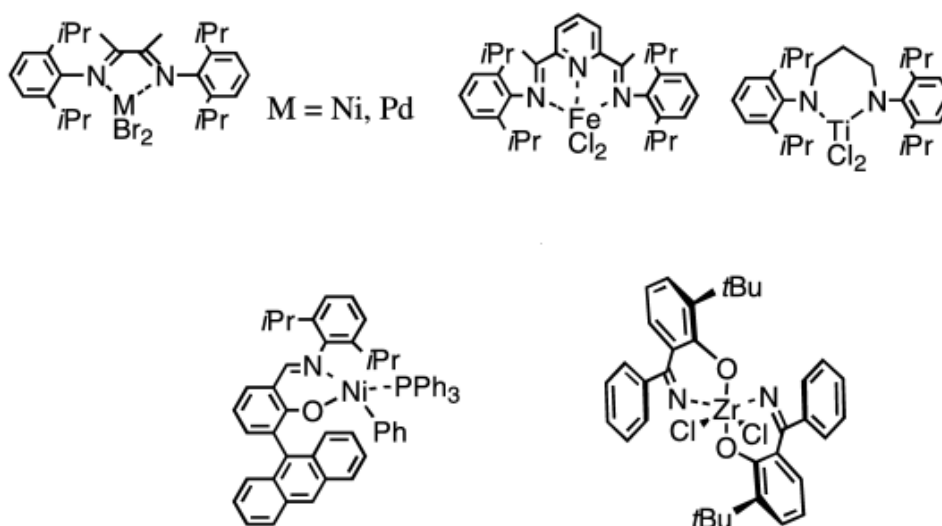


Figura 3-1. Exemplos de catalisadores pós-metalocênicos.

Ao longo destes quase 20 anos desde o surgimento das primeiras classes de compostos pós-metalocênicos, observa-se grandes esforços para o desenvolvimento de novos sistemas catalíticos capazes de controlar as propriedades dos polímeros. Neste sentido, a química dos catalisadores pós-metalocênicos tem se desenvolvido consideravelmente devido principalmente ao surgimento de novos ligantes alternativos, em substituição ao grupo ciclopentadienila, e pela sua alta atividade na polimerização do etileno e α -olefinas.¹²⁹

O desempenho catalítico de uma série de complexos de zircônio em reações de polimerização do etileno será descrito a seguir. Para um melhor entendimento, neste trabalho, tais exemplos foram estruturados de acordo com o tipo de ligante empregado.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. PRINCIPAIS CLASSES DE PRECURSORES CATALÍTICOS DE ZIRCÔNIO(IV) APLICADOS A POLIMERIZAÇÃO DO ETILENO

2.1.1. Ligantes tris(pirazolil)borato

Os ligantes poli(pirazolil)boratos ou escorpionatos encontram ampla aplicação na química de coordenação, organometálica e bioinorgânica. A síntese de complexos de metais de transição do grupo 4 contendo uma variedade destes ligantes e aplicação na polimerização do etileno vem sendo descrita.¹³⁰

O membro mais representativo dessa família é o tris(pirazolil)borato $[RB(pz)_3]^-$ (Tp). Os ligantes Tp são amplamente utilizados na química de coordenação e organometálica estabilizando complexos de metais de transição em alto estado de oxidação, devido a sua forte capacidade de doação de elétrons. Além disso, as propriedades estéricas e eletrônicas dos doadores pirazolil podem ser modificadas pela variação dos substituintes 3 e 5 determinando propriedades atraentes para o complexo metal-Tp.¹³¹

Em 2003, o nosso grupo de pesquisa descreveu a síntese de complexos de titânio e Zircônio com ligantes hidrotris(pirazolil)borato. A rota de síntese envolveu a simples reação entre os ligantes tris(pirazolil)borato e MCl_4 (M = Ti e Zr) em CH_2Cl_2 ou tolueno com rendimento de 50-92 %, Figura 3-2.¹³²

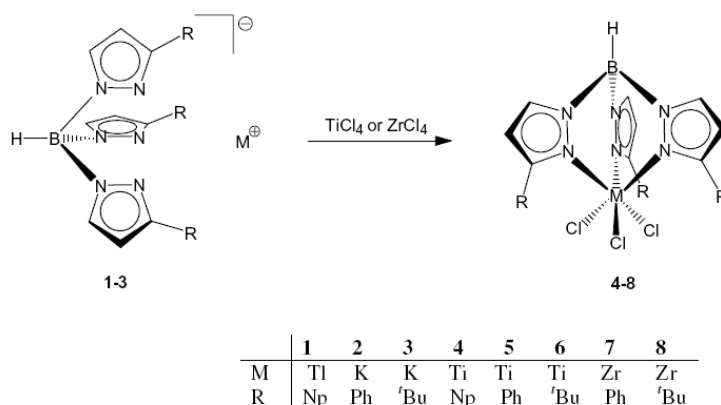


Figura 3-2. Complexos de titânio e Zircônio com ligantes hidrottris(pirazolil)borato.

A estrutura cristalina do complexo **4** mostrou coordenação tridentada dos ligantes Tp^{Np} com todos os grupos neopentil na posição 3, tal configuração indica que a molécula apresenta uma estereoquímica rígida a temperatura ambiente.

As reações de polimerização do etileno realizadas a 60 °C utilizando MAO como cocatalisador ($[\text{Al}]/[\text{M}] = 500$), mostraram que todos os complexos $\text{Tp}'\text{MCl}_3$ (**4 – 8**) são ativos nestas condições de reação. Além disso, os resultados de polimerização demonstraram que a mudança dos substituintes R na posição 3 do anel pirazolil afeta a atividade que varia de 1,3 a $5,1 \times 10^3$ (g de PE). $(\text{mol}[\text{M}].\text{h}.\text{atm})^{-1}$. O complexo catalítico **4** exibiu a atividade catalítica mais elevada [$5,1 \times 10^3$ (g de PE). $(\text{mol}[\text{Ti}].\text{h}.\text{atm})^{-1}$] seguido pelo composto de zircônio **7** com atividade de $4,0 \times 10^3$ (g de PE). $(\text{mol}[\text{Zr}].\text{h}.\text{atm})^{-1}$. O M_v dos polietilenos produzidos com estes complexos variou de $3,57 - 20,23 \times 10^5$ g/mol. Ainda, estudos adicionais variando a razão molar $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$ e temperatura de reação mostraram que a atividade, assim como as propriedades dos polímeros dependem destes parâmetros, sendo que a atividade mais elevada foi obtida a 60 °C e M_v diminuiu com o aumento da razão molar $[\text{Al}]/[\text{Zr}]$.

2.1.2. Ligantes fenóxi-imino bidentados

Fujita *et al.* têm relatado que sistemas catalíticos contendo ligantes fenóxi-imina (FI) em combinação com diferentes metais (tais como titânio, zircônio, háfnio e níquel) são altamente ativos perante diversas α -olefinas, o que tem sido discutido em vários artigos de revisão.¹³³

Resultados iniciais demonstraram que complexos metálicos do grupo IV contendo tais ligantes foram altamente ativos na polimerização do etileno, utilizando MAO como cocatalisador, temperatura ambiente e pressão atmosférica de etileno. Alguns catalisadores FI de zircônio (IV) apresentam atividades aproximadamente 20 vezes maior em relação ao sistema metalocênico $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, sob condições similares.¹³⁴

Huang *et al.*,¹³⁵ em 2013, desenvolveram uma série de complexos bis(fenóxi-imina)bidentados (**Zr1a – e**) com rendimentos de 29,6 – 70,3 % pela reação de $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ com 2 equivalentes de sal de lítio do correspondente ligante em THF a $-78\text{ }^\circ\text{C}$, Figura 3-3. Estes complexos de zircônio mostraram alta atividade catalítica, chegando a $16,8 \times 10^6$ (g de PE).(mol[Zr].h)⁻¹ para o complexo **Zr1e** ([Al]/[Zr] = 2500, 2 min., $30\text{ }^\circ\text{C}$, 1 MPa) e produziram exclusivamente polietileno linear de baixo peso molecular quando ativados com MMAO. De forma geral, grupos substituintes alquil volumosos na posição R¹ e a introdução de grupos doadores de elétrons em R³ levam a um aumento significativo na atividade catalítica, enquanto o aumento do volume estéreo nos substituintes R² pouco influencia na atividade. Análise de RMN ¹H e IV do polímero obtido por **Zr1e** revelou que as amostras são exclusivamente Al-PEs, sugerindo que a transferência de cadeia para o alumínio é o mecanismo de terminação de cadeia predominante, sendo que esta aumenta significativamente com a introdução de substituintes volumosos *o*-bis(aril)metil na anilina. Ainda, análise desse

polímero por GPC revelou moderada distribuição de peso molecular ($M_w/M_n = 2,36$) sugerindo que o polímero é formado por um mecanismo de espécies catalíticas *single-site*.

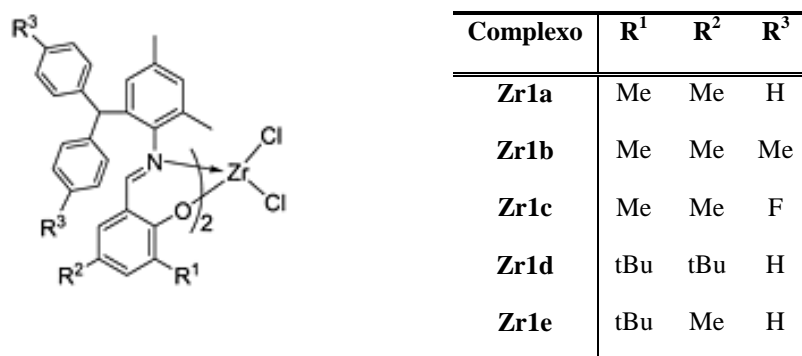


Figura 3-3. Complexos de zircônio com ligantes bis(fenóxi-imina) bidentados por Huang *et al.*

Na Figura 3-4 são mostrados alguns exemplos de catalisadores bis(fenóxi-imina) reportados na literatura.

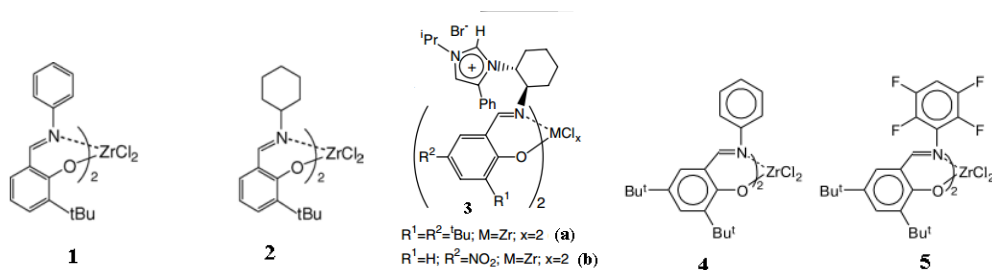


Figura 3-4. Complexos de zircônio com ligantes bis(fenóxi-imina).

Os complexos de zircônio **1** e **2** foram investigados empregando diferentes cocatalisadores, tais como: trietilalumínio ($AlEt_3$), trihexilalumínio (Hex_3Al) e trimetilalumínio ($AlMe_3$), sendo estes eficientes cocatalisadores para ativar complexos bis(fenóxi-imina)Zr para polimerização do etileno sem o uso de MAO ou $Ph_3CB(C_6F_5)_4$.¹³⁶

Os complexos **3a-b** contendo ligantes fenóxi-imina modificado com sal de imidazol foram testados na polimerização do etileno ativados com MAO apresentando baixas

atividades catalíticas [2050 – 4080 (g de PE).(mol[Zr].h.bar)⁻¹] e estreita distribuição monomodal (Mn = 390 – 450).¹³⁷

As propriedades catalíticas dos complexos **4** e **5** na polimerização do etileno e copolimerização foram investigadas empregando vários compostos alquil alumínio como ativadores. Foi observado que estas propriedades são substancialmente diferentes e as diferenças dependem da natureza do ativador.¹³⁸

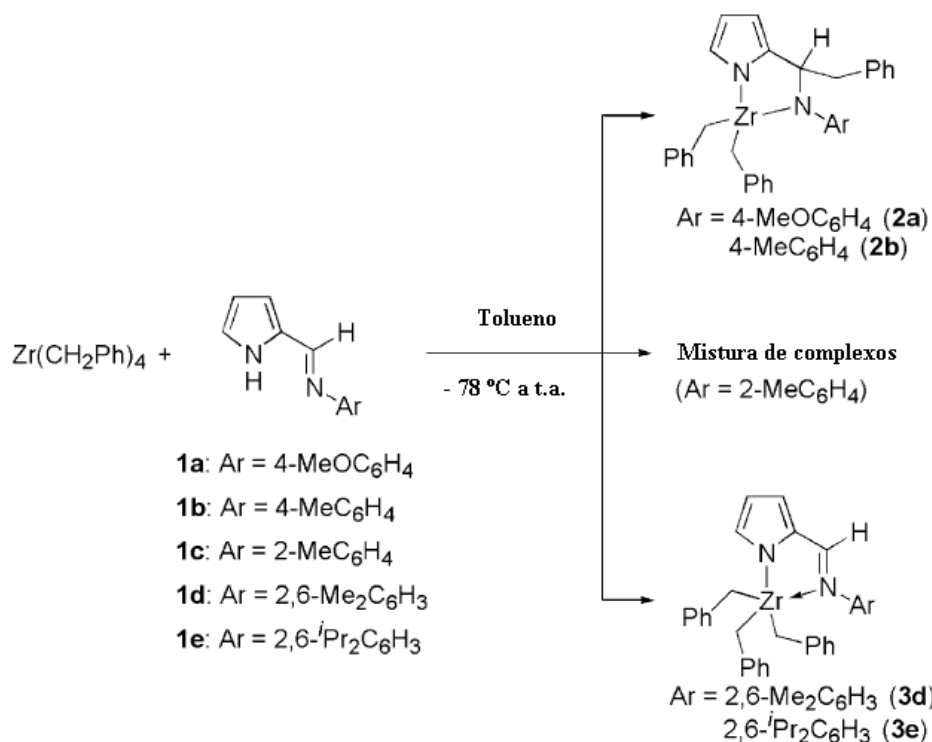
2.1.3. Ligantes pirrol

O pirrol é um composto N-heterocíclico caracterizado por um anel de 5 membros com 4 átomos de carbono hidridizados em sp² e um heteroátomo de nitrogênio. Recentemente, 2- e 2,5- pirrol di-substituídos tem atraído atenção como muitos de seus catalisadores organometálicos que são eficientes catalisadores de polimerização de olefinas.¹³⁹

Ligantes mono ou bis(pirrol-imina) com substituições nas posições 2 e/ ou 2,5 apresentam potencial para formar anéis quelantes de vários tamanhos. Diiminas com substituintes 2 e/ ou 2,5 são facilmente acessíveis para reações com sais alquil metálicos para formar complexos com grande habilidade para oligo e polimerização. Estes ligantes mono ou bis(pirrol-imina) podem ser formados pela reação de uma imina com 2-formilpirrol com monoalquil ou diaminas respectivamente. Também, 2,5-diformil/acetilpirrol reage com aminas alquil /aril para formar ligantes doadores tridentados N,N,N adequados para polimerização de olefinas. Além destes ligantes imina bi, tri ou tetradentados muitos pirrol substituídos tais como pirrol-2-carboxaldeído, pirrol-2,5-dicarboxílico e pirrol-3-carboxílico são também usados como ligantes para este propósito. Estes ligantes são flexíveis, a faixa de possíveis modos de coordenação incluem anéis de 5 e 6 membros dependendo dos precursores usados com diferentes átomos/íons metálicos.¹⁴⁰

O interesse em usar pirrol substituído como ligante para vários metais é devido à capacidade do pirrol para se ligar a átomos próximos e fornecer um caminho intramolecular ou intermolecular para as interações de ligações. Vários complexos contendo ligantes bidentados pirrol-imina foram reportados, sendo classificados em duas categorias: mono(pirrol-imina) e bis(pirrol-imina).¹⁴¹

Complexos de zircônio mono(pirrol-imina) (esquema 3-1) obtidos pela reação de $Zr(CH_2Ph)_4$ com 1 equiv. de ligantes 2-(N-ariliminametil)pirrol em tolueno produziu 2 tipos de complexos de zircônio. Os complexos com ligantes menos volumosos, tais como **1a** e **1b** foram obtidos como complexos di-benzil **2a** e **2b**. Por outro lado, as reações com ligantes contendo substituintes volumosos aril **1d** e **1e**, produziram complexos tri-benzil **3d** e **3e**. No caso do ligante com substituinte *o*-tolil **1c** a reação não gerou nenhum produto possível de ser isolado. Estes complexos foram ativos na polimerização do etileno sob pressão atmosférica de etileno na presença de excesso de MMAO (1000 equiv.). As atividades catalíticas dos complexos **2a** [800×10^3 (g de PE).(mol[Zr].h)⁻¹] e **2b** [1080×10^3 (g de PE).(mol[Zr].h)⁻¹] são maiores comparadas com **3c** [51×10^3 (g de PE).(mol[Zr].h)⁻¹].¹⁴²



Esquema 3-1. Síntese dos complexos de zircônio com ligantes 2-(N-ariliminametil)pirrol.

Hsu *et al.*,¹⁴³ em 2012, avaliaram o desempenho catalítico dos complexos de Zr(IV) contendo ligantes pirrol tridentados não simétricos. Os complexos **1-3** (Figura 3-5) quando usados como precursores catalíticos para polimerização do etileno na presença de MAO como cocatalisador mostraram moderada atividade catalítica [39 a 47 (g de PE).(mol[Zr]. h. bar)⁻¹], sendo que o complexo **2**, bis(pirrol) mostrou a maior atividade catalítica. Os polietilenos obtidos apresentaram estreitos valores de polidispersão $M_w/M_n = 2,6 - 3,0$ indicando comportamento *single-site* destes catalisadores.

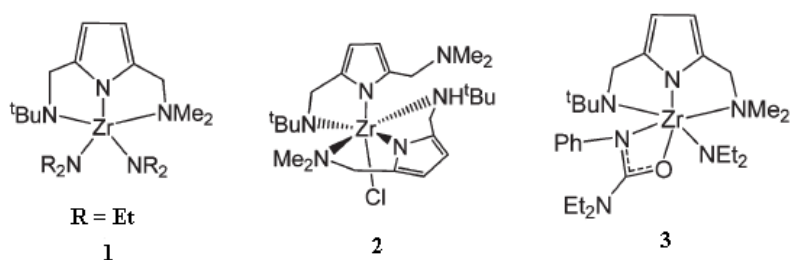


Figura 3-5. Complexos de zircônio com ligantes tridentados do tipo pirrol - N,N,N.

Complexos metálicos do grupo 4 com ligantes tridentados dianiônicos $[N^-,N^-,N^-]$ amido(pirrol)piridina foram reportados.

Pellecchia *et al.*, em 2009, sintetizaram complexos de zircônio com ligantes tridentados dianiônicos de fórmula geral $[N^-,N^-,N^-]Zr(NMe_2)_2$. Estes precursores catalíticos foram testados na polimerização do etileno e α -olefinas, Figura 3-6.

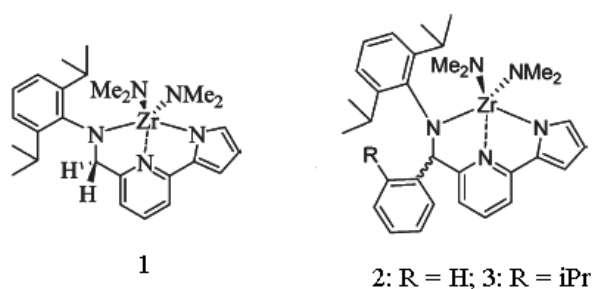


Figura 3-6. Complexos de zircônio com ligantes tridentados do tipo N^-,N^-,N^- .

O complexo de zircônio **1** foi testado como precursor catalítico para reações de polimerização do etileno e α -olefinas usando diferentes ativadores. Em combinação com MAO, o complexo **1** foi inativo. Na presença de $Al^iBu_2H/[HNMe_2Ph][B(C_6F_5)_4]$ como cocatalisador este promoveu a polimerização do etileno com moderada atividade $[180 \text{ (g de PE)} \cdot (\text{mmol}[Zr] \cdot \text{h} \cdot \text{atm})^{-1}]$ produzindo polietileno linear com estreita distribuição de peso molecular (PDI = 1,5). Quando ativado com Al^iBu_2H/MAO resultou em um sistema catalítico

altamente ativo a temperatura ambiente [$1,84 \times 10^3$ (g de PE).(mmol[Zr]. h. atm) $^{-1}$] produzindo polietileno de ultra alto peso molecular, monomodal e relativamente estreita distribuição de peso molecular (PDI = 2,1). O aumento da temperatura neste sistema acarretou uma diminuição da atividade [$50\text{ }^\circ\text{C} = 1,08 \times 10^3$ (g de PE).(mmol[Zr].h.atm) $^{-1}$ e $75\text{ }^\circ\text{C} = 0,6 \times 10^3$ (g de PE).(mmol[Zr].h.atm) $^{-1}$] com maiores distribuições de peso molecular, mas ainda monomodal. Tais resultados parecem ser indicativos de uma natureza de sítio único da espécie ativa.¹⁴⁴

Pellecchia *et al.*,¹⁴⁵ em 2010, reportaram a síntese de dois novos complexos de zircônio com ligantes anilina(piridina)pirrol, com substituintes volumosos no átomo de metileno em ponte (complexos **2** e **3**). Estes complexos foram preparados em benzeno pela reação do correspondente ligante com quantidade equimolar do tetraquis(dimetilamido)zirconium(IV) com rendimentos de 93% (para o complexo **2**) e 76 % (para o complexo **3**) como mostrado na Figura 3-6. Quando aplicados na polimerização do etileno combinados com $\text{Al}^i\text{Bu}_2\text{H}$ como agente alquilante e MAO como ativador ionizante, estes dois complexos promoveram a polimerização do etileno a polietileno linear de alta densidade com boa atividade [1035×10^3 (g de PE).(mol[Zr].h.atm) $^{-1}$, complexo **1** e 905×10^3 (g de PE).(mol[Zr].h.atm) $^{-1}$, complexo **2**]. Em comparação com o complexo **1** não substituído a introdução de substituintes volumosos no átomo de metileno resultou em leve diminuição das atividades e temperatura de fusão (T_m) do polímero e em uma significativa diminuição do peso molecular ($M_w = 49$ kg/mol para **2**). Ampla distribuição do peso molecular foi observado, PDI = 3,8 para **2**.

O primeiro exemplo de um complexo de zircônio dicloro com ligante (salicilaldiminato)(pirrolaldiminato) foi reportado por Pennington *et al.*¹⁴⁶ em 2006, juntamente com seu análogo de titânio (Figura 3-7). Quando ativado com 1000 equivalentes de MAO, $20\text{ }^\circ\text{C}$, 1 bar de pressão de etileno estes complexos formam catalisadores altamente

ativos para a polimerização do etileno [$89,5 \times 10^6$ (g de PE).(mol[Zr].h.bar)⁻¹ para o complexo **1** e $2,9 \times 10^6$ (g de PE).(mol[Zr].h.bar) para o complexo **2**] produzindo polietileno linear de moderado a alto peso molecular.

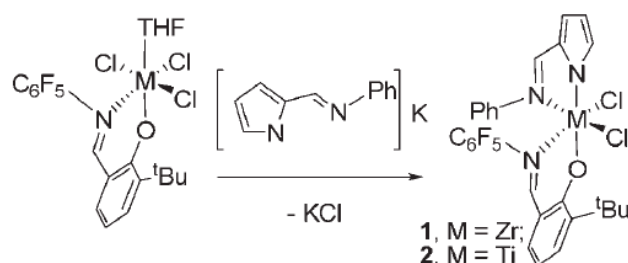


Figura 3-7. Complexos de zircônio e titânio com ligante (salicilaldiminato)(pirrolaldiminato).

2.1.4. Ligantes tridentados fenóxi-imina do tipo O,N,N

Li *et al.*,¹⁴⁷ em 2013, sintetizaram novos complexos de zircônio dicloro com fórmula geral L_2ZrCl_2 contendo 2 ligantes tridentados fenóxi-imina do tipo O,N,N, conforme Figura 3-8. Estes complexos quando ativados com MMAO promoveram a polimerização do etileno em tolueno e apresentaram notável estabilidade térmica e altas atividades catalíticas a temperatura de 100 °C ($290 - 570 \times 10^3$ (g de PE).(mol Zr.h)⁻¹). As estruturas dos complexos influenciaram fortemente a atividade catalítica e o peso molecular dos polímeros obtidos, sendo que esta diminui com o aumento do tamanho estérico do grupo R1.

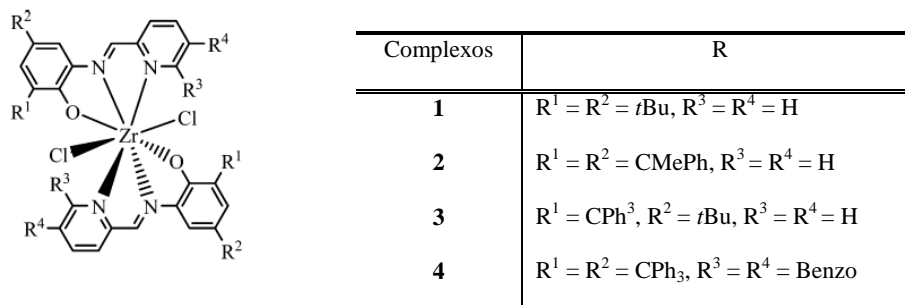


Figura 3-8. Complexos de zircônio com ligantes fenóxi-imina tridentados O,N,N por Li *et al.*

Paolucci *et al.*,¹⁴⁸ em 2006, descreveram a síntese de complexos de Zr(IV) com o ligante (E)-2-*tert*-butil-6[(quinolina-8-imino)metil]fenol, Figura 3-9. Testes catalíticos empregando este complexo a 25 °C e 1 bar de etileno combinado com diferentes cocatalisadores apresentaram pobre atividade na polimerização do etileno. O aumento da temperatura para 50 °C e 6 bar de etileno conduziu a um aumento da produção de polímero maior que 10 vezes. Os amplos valores de polidispersão observado para estes sistemas sugere uma natureza não *single-site* para as espécies catalíticas formadas. Em estudos de reatividade do grupo imina versus inserção migratória da ligação metal-grupo alquil utilizando os correspondentes derivados benzil [Zr(CH₂Ph)₄], indicou a formação de uma espécie que não corresponde ao esperado complexo ZrL(CH₂Ph)₃, mas uma espécie pentacoordenada por uma inserção migratória de um grupo benzil na imina. Hidrólise do sistema Zr/MAO apresentou uma mistura de compostos orgânicos incluindo um ligante no qual a funcionalidade imina é reduzida para gerar uma amina doadora.

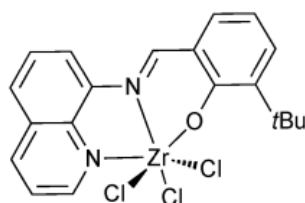


Figura 3-9. Complexos de zircônio com ligantes fenóxi-imina tridentados O,N,N por

Paolucci *et al.*

2.1.5. Ligantes tridentados fenóxi-amina do tipo O,N,N

Li *et al.*,¹³⁵ em 2013, sintetizaram novos complexos de zircônio dicloro com fórmula geral L₂ZrCl₂ contendo 2 ligantes tridentados do tipo fenóxi-amina [O,N,N] Figura 3-10. Quando ativados com MMAO, as espécies catalíticas resultantes exibiram estabilidade térmica na faixa de 110 a 140 °C e altas atividades catalíticas [até 1040 × 10³ (g de

PE).(mol[Zr].h)⁻¹ em *o*-xileno a 140 °C por 1h para o complexo **1**]. O grupo CMe₂Ph na posição R¹ do complexo **1** levou a uma aumento da melhor atividade catalítica [600 × 10³ (g de PE).(mol [Zr].h)⁻¹, M_v = 29,5 × 10⁴ g/mol] em comparação com o complexo **2** [430 × 10³ (g de PE).(mol[Zr].h)⁻¹, M_v = 38,4 × 10⁴ g/mol] o qual possui um substituinte R¹ com grande volume estéreo, o trifenilmetil. O aumento do impedimento estéreo próximo ao centro metálico beneficiou o aumento do peso molecular do polímero.

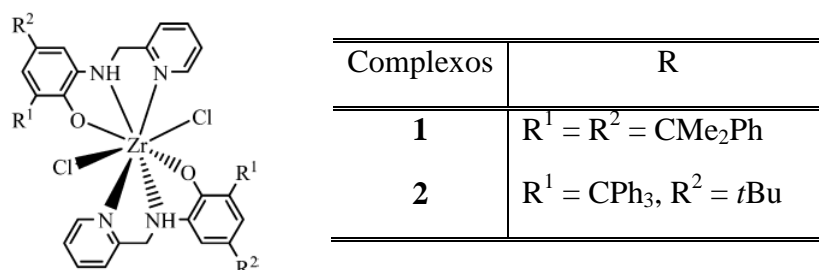
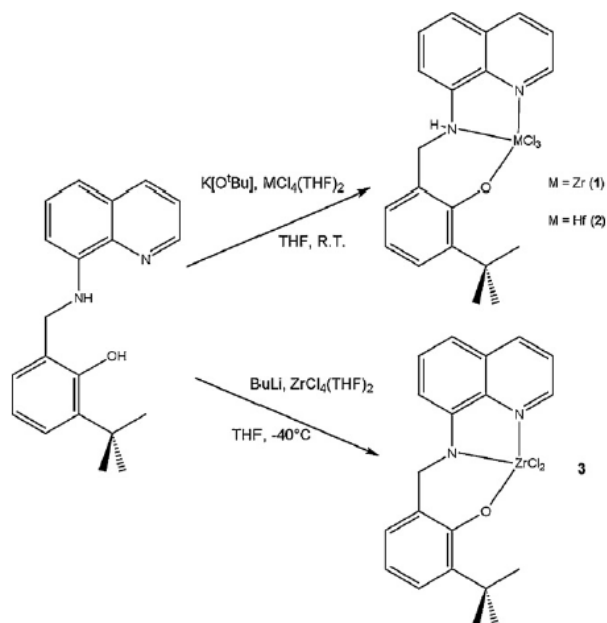


Figura 3-10. Complexos de zircônio com ligantes fenóxi-amina tridentados do tipo O,N,N por Li *et al.*

2.1.6. Ligantes tridentados fenóxi-amina do tipo N,N,O⁻ e N,N⁻,O⁻

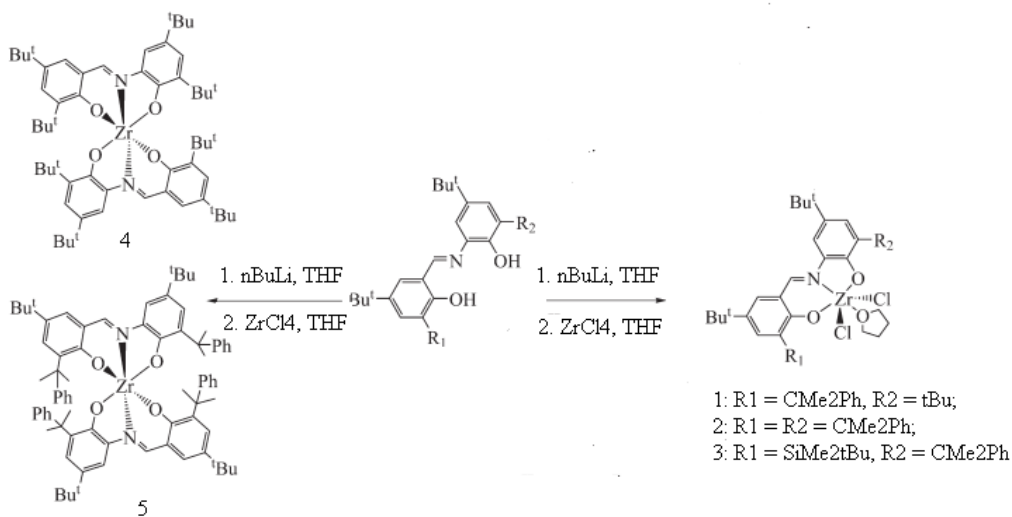
Novos catalisadores de Zr com ligantes tridentados monoaniônico [N,N,O⁻] ou dianiônico [N, N⁻, O⁻] (Esquema 3-2) foram sintetizados e aplicados em testes catalíticos de polimerização do etileno pelo grupo de Lamberti *et al.*¹⁴⁹ Os complexos após ativação com MAO produziram polietileno de alto peso molecular com similar e moderada atividade (4,6 - 6,5 × 10³ (g de PE).(mol Zr. h. atm)⁻¹. O complexo monoaniônico foi testado com diferentes cocatalisadores e variação dos parâmetros experimentais. A melhor atividade na polimerização do etileno foi obtida usando MAO a 50 °C com 6 atm de pressão.



Esquema 3-2. Complexos de zircônio com ligantes fenóxi-amina [N,N,O⁻] e [N, N⁻, O⁻].

2.1.7. Ligantes tridentados fenóxi-imina [O⁻,N,O⁻]

Xu *et al.*¹⁵⁰, em 2011 desenvolveram complexos de Zr(IV) contendo ligantes tridentados do tipo fenóxi-imina do tipo [O⁻,N,O⁻] (Esquema 3-3).

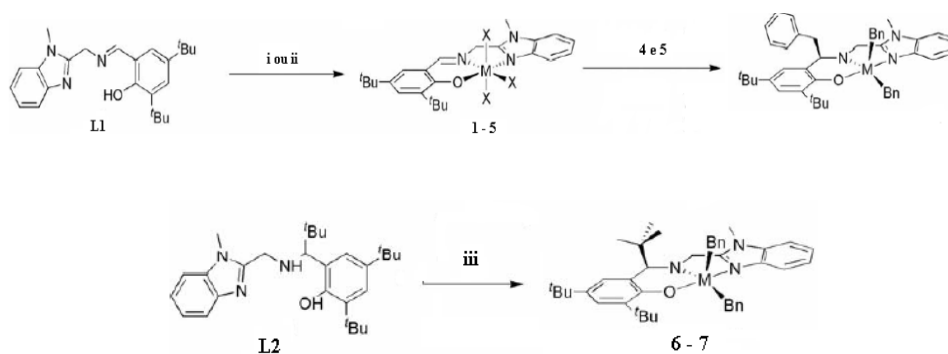


Esquema 3-3. Complexos de zircônio contendo ligantes tridentados [O⁻,N,O⁻] fenóxi-imina.

Os autores investigaram a performance catalítica desses complexos na homopolimerização de olefinas, tais como etileno e 1-hexeno. A rota de síntese dos complexos de Zr utilizando os ligantes L1 e L4 gerou complexos de Zr bis(ligante). Os complexos mono(ligantes) foram possíveis por meio da reação de sais de lítio dos ligantes L2, L4 e L5 com 1 equiv de $ZrCl_4$ em THF a $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Porém, a reação do sal de lítio de L1 com $ZrCl_4$ gerou o complexo de Zr bis(ligante). Quando o L3 foi utilizado, a reação não levou ao complexo desejado gerando um precipitado orgânico insolúvel em solventes orgânicos. Testes catalíticos dos complexos de Zr na polimerização do etileno mostraram que quando ativados com MAO, a $20\text{ }^\circ\text{C}$ o complexo **Zr9** apresentou a atividade catalítica mais elevada com FR chegando a $2,61 \times 10^5\text{ (mol C}_2\text{H}_4\text{)}\cdot\text{(mol Zr. h)}^{-1}$. Para este complexo a FR aumenta com o aumento do tempo de reação entre 1 e 6 h. Variação dos parâmetros reacionais para o complexo **Zr9** mostrou que o aumento da razão molar $[Al]/[Zr]$ de 500 para 1000 resulta aumento da atividade catalítica (170×10^3 para $261 \times 10^3\text{ (mol C}_2\text{H}_4\text{)}\cdot\text{(mol Zr. h)}^{-1}$). Porém, o aumento da razão molar $[Al]/[Zr]$ para 2000 resulta em uma diminuição dessa atividade ($180 \times 10^3\text{ (mol C}_2\text{H}_4\text{)}\cdot\text{(mol Zr. h)}^{-1}$). O emprego de MAO-seco como cocatalisador resultou em um polímero de alto peso molecular ($M_n = 24,9 \times 10^4\text{ g/mol}$).

2.1.8. Ligantes tridentados fenóxi(benzimidazol)-imina, -amina e -amida

Complexos metálicos do grupo 4 contendo novos ligantes fenóxi(benzimidazol)-imina, -amina, -amida foram sintetizados por Cariov *et al.*,¹⁵¹ conforme Esquema 3-4. Os complexos derivados de $MCl_4(THF)_2$ ($M = Ti, Zr, Hf$) foram preparados pela reação deste com o sal de sódio do ligante L1 formado *in situ*. Para os complexos benzil zircônio e háfnio (**6** e **7**) a síntese foi realizada em escala de RMN dos compostos L1 ou L2 com $M(CH_2Ph)_4$, $M = Zr, Hf$. Estes complexos benzil sofrem reações de transferência em solução de um dos grupos benzil ao carbono imina aos correspondentes complexos bi(benzil) **6** e **7**, como pode ser observado nos espectros de RMN 1H de **4** e **8**, em C_6D_6 na Figura 3-11.



Esquema 3-4. Síntese dos complexos (i) NaH em THF, seguido de $MCl_4(THF)_2$ em tolueno a t.a. (ii) e (iii) $M(CH_2Ph)_4$ em tolueno a t.a.

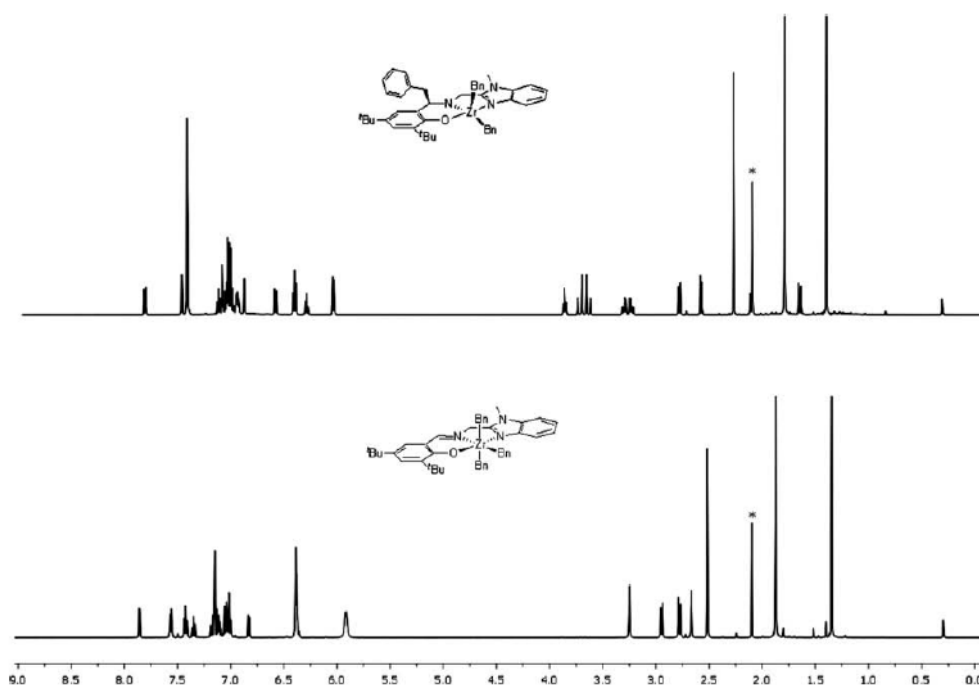


Figura 3-11. Espectros de RMN 1H (C_6D_6) dos complexos 4 e 8.

Estes complexos foram investigados como precursores catalíticos para polimerização do etileno. Entre os pré-catalisadores com ligantes cloretos, 1 mostrou apenas traços de polímero quando ativado com MAO. Porém, quando $Al(iBu)_3/DMAO$ (livre de TMA) foi utilizado como cocatalisador a atividade observada foi de $150 \text{ (g de PE).}(\text{mmol}[\text{Zr}].\text{h.bar})^{-1}$. O polietileno obtido apresentou peso molecular de aproximadamente 500000 g/mol com ampla distribuição de peso molecular. Ao contrário, os complexos 2 e 3 foram inativos nestas

condições. Os complexos benzil de zircônio e háfnio também foram inativos quando ativados com MAO ou $\text{Al}(\text{}^i\text{Bu})_3/[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$.

2.1.9. Ligantes alquil(amido) e aril(amido) N,O

Stahl *et al.*,¹⁵² em 2015, reportaram complexos de Zircônio bis e trisamida **1** – **5**, conforme Figura 3-12. Tratamento do $\text{cis-ZrCl}_4(\text{THF})_2$ com $\text{LiL}^{\text{}^i\text{Bu}}$, onde $\text{L}^{\text{}^i\text{Bu}}$ é o ânion do ligante $\text{Me}_2\text{Si}(\text{O}^{\text{}^i\text{Bu}})(\text{NH}^{\text{}^i\text{Bu}})\text{-N,O}$ levou ao $\text{cis-(L}^{\text{}^i\text{Bu}})_2\text{ZrCl}_2$ (**1**). Análise da estrutura cristalina e molecular deste complexo revelou um centro de Zr pseudo-octaédrico com 2 cloros e 2 ligantes quelantes N,O. Substituição do *terc*-butilamina com *p*-toluidina ou *p*-anisidina resultou em $\text{Me}_2\text{Si}(\text{O}^{\text{}^i\text{Bu}})(\text{NH-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Me}) = \text{HL}^{\text{}^p\text{Tol}}$ e $\text{Me}_2\text{Si}(\text{O}^{\text{}^i\text{Bu}})(\text{NH-}p\text{-C}_6\text{H}_4\text{OMe}) = \text{HL}^{\text{}^p\text{Anis}}$. Reações do $\text{cis-ZrCl}_4(\text{THF})_2$ com 2 equivalentes dos sais de lítio destes ligantes ($\text{LiL}^{\text{}^p\text{Tol}}$ ou $\text{LiL}^{\text{}^p\text{Anis}}$) invariavelmente resultou apenas em complexos trisamido-monocloreto ($\text{L}^{\text{}^p\text{Tol}}$)₃ZrCl (**2**) e ($\text{L}^{\text{}^p\text{Anis}}$)₃ZrCl (**3**), respectivamente. Alquilação destes monocloreto com MeMgBr gerou os correspondentes complexos metil($\text{L}^{\text{}^p\text{Tol}}$)₃ZrMe (**4**) e ($\text{L}^{\text{}^p\text{Anis}}$)₃ZrMe (**5**). Os complexos dicloro $\text{cis-(L}^{\text{}^i\text{Bu}})_2\text{ZrCl}_2$ quando ativados com MAO mostraram baixa atividade na polimerização do etileno [30×10^3 (g de PE).(g[Zr].h)⁻¹]. Os demais complexos não foram testados na polimerização do etileno, pois pré-catalisadores *single-site* para polimerização de olefinas requerem 2 ligantes cloros com configuração *cis*.

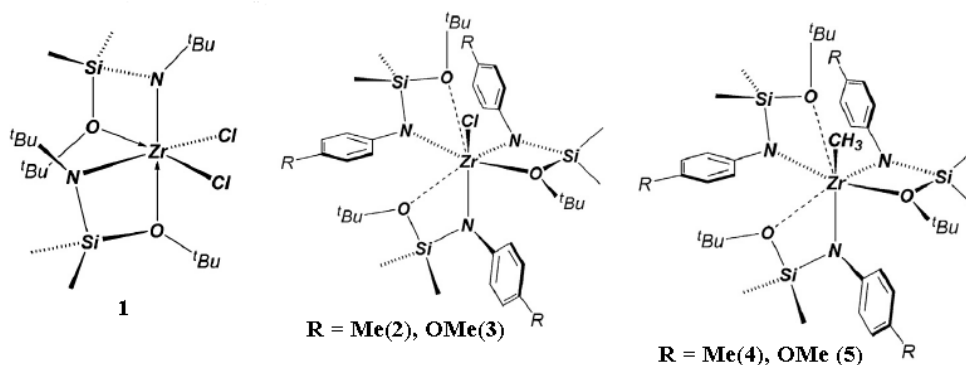


Figura 3-12. Complexos de Zircônio com ligantes do tipo N,O por Stahl *et al.*

2.1.10. Ligantes bis(amido)fosfina e amido-óxido ou sulfeto de fosfina

Lee et. al.,¹⁵³ em 2014, reportaram a síntese de novos ligantes bi e tridentados contendo fosfinas. Estes ligantes foram utilizados na síntese de novos complexos [amido-óxido de fosfina]Hf(CH₂Ph)₃, [amido-sulfeto de fosfina]Hf(CH₂Ph)₃, [bis(amido)-fosfina]MX₂ (M = Hf, Zr; X = CH₂Ph, Cl, Me e [amido-fosfina-amina]MCl₃, Figura 3-13. Estes complexos quando ativados com [HNMe(C₁₈H₃₇)₂]⁺ [B(C₆F₅)₄]⁻, MMAO ou [Ph₃L]⁺[B(C₆F₅)₄]⁻ exibiram baixa atividade na copolimerização do etileno/1-octeno, com exceção do complexo [amido-sulfeto de fosfina]Hf(CH₂Ph)₃ que apresentou relativamente alta atividade [19 × 10³ (kg de PE).(mol [Hf] .h)⁻¹].

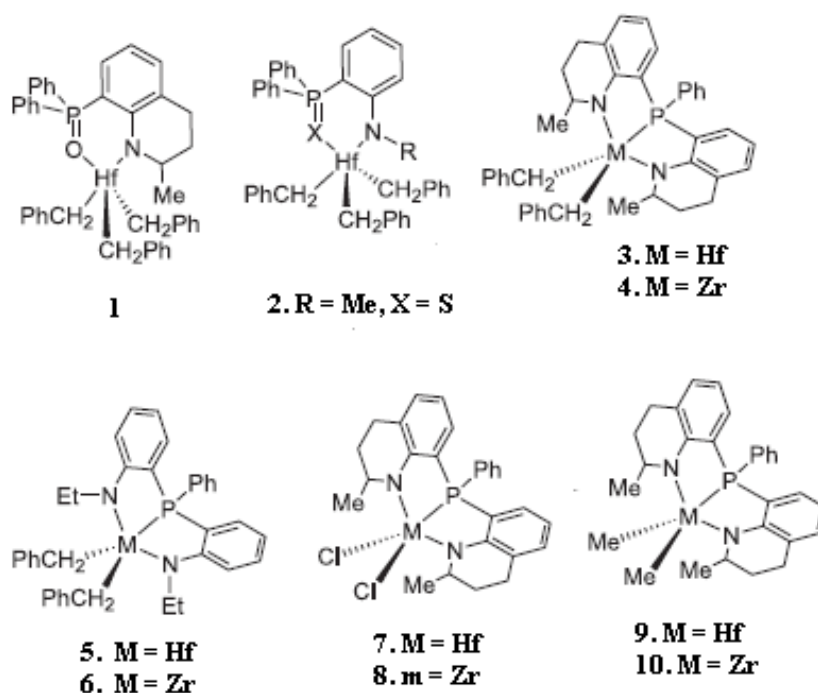


Figura 3-13. Complexos [bis(amido)-fosfina]Zr e Hf.

Diante das considerações realizadas, este capítulo teve como objetivos:

- Sintetizar e caracterizar novos catalisadores de Zr(IV) a partir de ligantes tridentados do tipo pirrol-imina [N, N, E; E = N, N', O];
- Avaliar a potencialidade desses catalisadores em reações de polimerização do etileno;
- Investigar a influência que os grupos substituintes e as diferentes condições reacionais exercem sobre a atividade catalítica e propriedades dos polímeros.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS Zr(IV), CONTENDO LIGANTES TRIDENTADOS PIRROL-IMINA E USO NA POLIMERIZAÇÃO DO ETILENO

3.1.1. Síntese e caracterização espectroscópica

Diferentes rotas de síntese foram inicialmente utilizadas na preparação dos complexos de zircônio empregando os ligantes tridentados do tipo pirrol-imina. Os pré-ligantes $(L^1)H_2 - (L^5)H$ foram inicialmente desprotonados com 1 equivalente de NaH em THF por 2h, seguido pelo tratamento com 1 equivalente de $ZrCl_4(THF)_2$ em THF por 24 h a temperatura ambiente. Em todos os casos ocorreu precipitação do produto juntamente com o sal cloreto de sódio. Então, o solvente foi removido e o sólido extraído com CH_2Cl_2 . Porém, após secagem do produto a caracterização se mostrou complicada pelo fato do mesmo não ser solúvel em nenhum solvente orgânico. Tentativas de uma rota similar utilizando n-BuLi na desprotonação do pré-ligante levou a formação de sólidos, os quais quando analisados por espectroscopia de RMN 1H revelaram deslocamento químico de todos os sinais, porém apresentaram um sinal de ressonância (singleto) em torno de 13,0 ppm, não atribuível a nenhum próton do complexo ou do ligante. Visando esclarecer este ponto, estudos relacionados à determinação da estrutura cristalina utilizando difração de raios X de monocristal revelou tratar-se da formação do sal de cloreto do ligante, no qual o átomo de N da imina é protonado, conforme pode ser verificado na Figura 3-14.

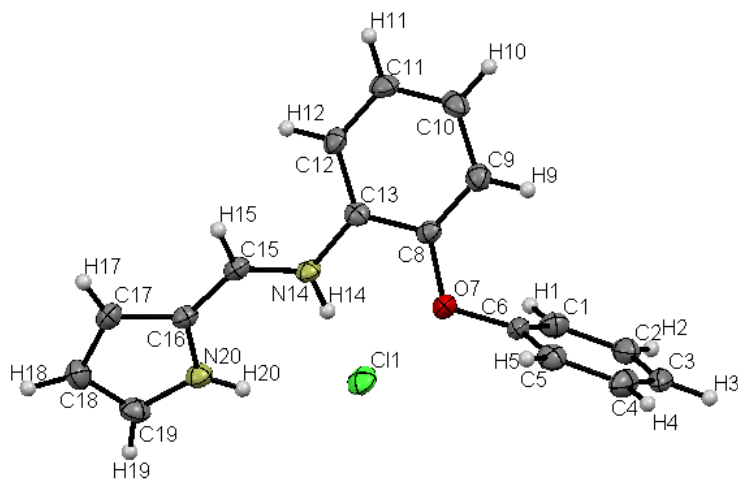


Figura 3-14. Estrutura cristalina e molecular do composto $(L^4)HCl$. (elipsóides térmicas são representadas em 50% de nível de probabilidade). Distâncias (Å) de ligação selecionadas: C6-O7 = 1,401(2); O7-C8 = 1,379(2); C8-C13 = 1,395(2); C13-N14 = 1,420(2); N14-C15 = 1,310(2); N14-H14 = 0,88; C15-C16 = 1,395(2); C16-N20 = 1,385(2); N20-H20 = 0,88.

Outras rotas de síntese testadas, as quais envolveram, por exemplo, a desprotonação direta utilizando 1 equivalente de $[(CH_3)_2N]_4Zr$ em tolueno por 24 h ou 48 h a temperatura ambiente, assim como o uso de $Zr(CH_2Ph)_4$ em benzeno a temperatura ambiente em diferentes tempos (testes em tubo de RMN) não levou a obtenção do produto desejado. Foram testados também, sem sucesso, a desprotonação do pré-ligante com 1 equivalente de NaH em THF por 4h seguido por reação do sal de sódio do ligante com Cp_2ZrCl_2 em THF a temperatura ambiente por 24 h ou 48h.

Após o uso de diferentes rotas de síntese foi possível isolar e caracterizar os produtos desejados (**Zr1-Zr3**), Figura 3-15 através da substituição de um ou dois átomos de cloro nos compostos $ZrCl_4(THF)_2$ pelos ligantes pirrol-imina $(L^1)H_2$ e $(L^4)H$, a partir dos seus sais de lítio em tolueno a temperatura ambiente. Os complexos de zircônio (**Zr1-Zr3**) são sólidos que apresentam coloração variando de um marrom claro a um marrom escuro e rendimentos entre 56 e 76% (para maiores detalhes veja Parte Experimental). Estes complexos apresentaram baixa solubilidade em solventes tais como clorofórmio, diclorometano, tolueno,

THF, éter e hexano e são altamente instáveis ao ar, decompondo rapidamente quando expostos ao ar e/ou umidade.

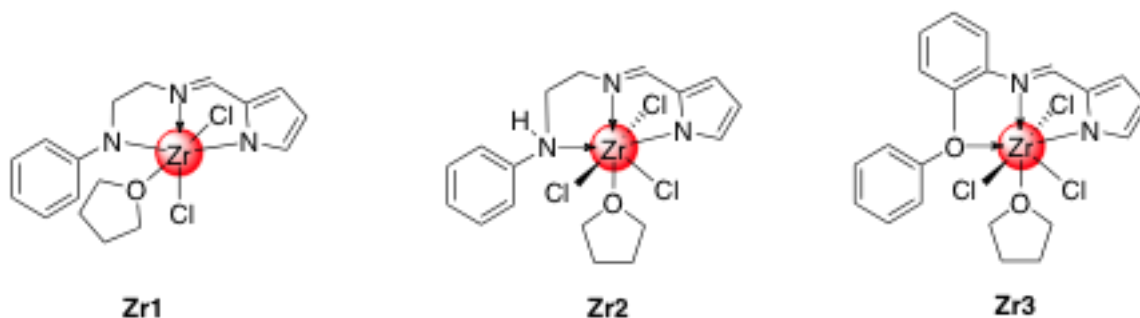


Figura 3-15. Complexos de zircônio (**Zr1-Zr3**).

Os resultados de análise elementar (CHN) mostraram-se divergentes entre aqueles teores calculados e os obtidos. Estas divergências podem ser atribuídas à instabilidade dos complexos (alta sensibilidade ao O₂ e H₂O) que provocam a decomposição dos mesmos. A alta instabilidade foi observada também quando na tentativa de realizar análises de infravermelho dos complexos em ATR. As estruturas de **Zr1-Zr3** foram propostas com base em dados obtidos por ressonância magnética nuclear de próton e carbono (RMN ¹H, {¹H}¹³C) e difração de raios X.

Os espectros de RMN ¹H (Figura 3-16) e de {¹H}¹³C (*em anexo*) de **Zr1**, em CD₂Cl₂ a temperatura ambiente, são consistentes com a existência de uma única espécie, com a presença de dois isômeros em solução. A proporção dos isômeros é aproximadamente 5:1. O isômero majoritário apresenta um singlete do próton CH=N em 8,13 ppm, sendo deslocado 0,04 ppm para campo baixo relativo ao ligante livre, indicando a coordenação do átomo de N_{imina} ao centro metálico. Os picos centrados em 1,80 e 3,83 ppm são atribuídos a coordenação de uma molécula de THF. O sucesso na dupla desprotonação é comprovado pelo desaparecimento dos picos referentes ao NH_{amina} (4,03 ppm) e NH_{pirrol} (9,40 ppm) presentes no ligante livre. Todos os sinais dos prótons foram deslocados para campo baixo quando comparado ao ligante livre indicando a formação do complexo tridentado de Zr(IV).

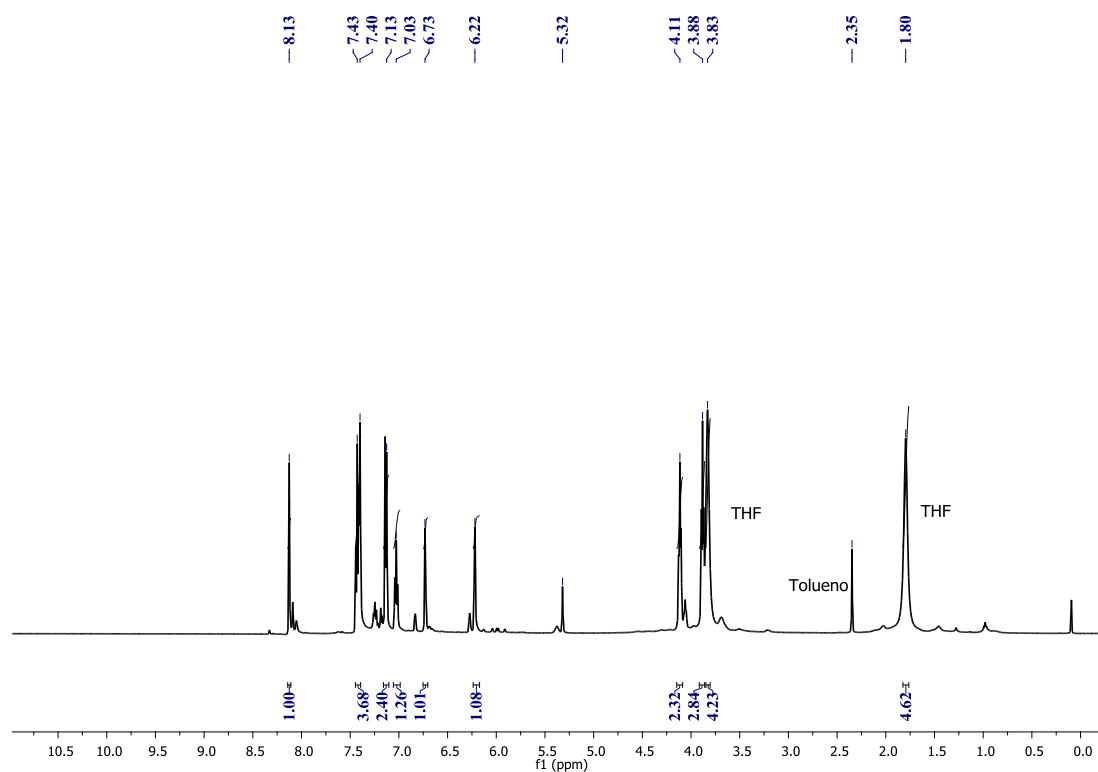


Figura 3-16. Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) do complexo **Zr1**.

A Figura 3-17 e 40A (*em anexos*) apresentam os espectros de RMN ^1H e $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ do complexo **Zr2**, em CD_2Cl_2 a temperatura ambiente. É possível observar que o sinal de ressonância do grupo $\text{NH}_{\text{pirrol}}$ no ligante (9,40 ppm) desaparece, indicando a desprotonação do ligante e a coordenação ao átomo de zircônio. O pico referente ao NH_{amina} desloca 0,61 ppm para campo baixo indicando a coordenação do segundo átomo doador N ao centro metálico. Porém, o sinal referente ao próton do grupo $\text{HC}=\text{N}$ deslocou apenas 0,01 ppm. Todos os demais sinais de ressonância dos prótons do complexo apresentaram significativos deslocamentos para campo baixo relativo ao espectro do ligante livre. Esta desblindagem dos prótons evidencia uma doação da densidade eletrônica para o metal.

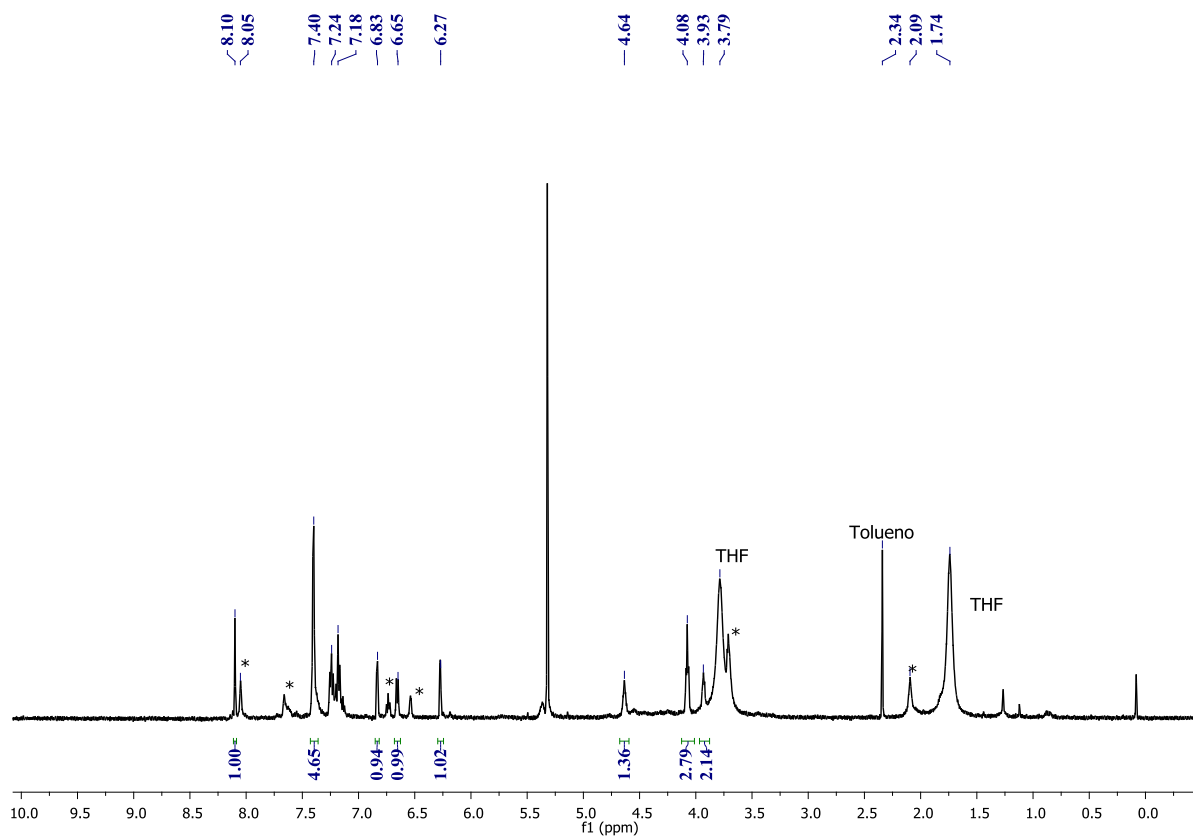


Figura 3-17. Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) do complexo **Zr2**.

Os espectros de RMN ^1H e $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ de **Zr3**, em CD_2Cl_2 a temperatura ambiente, também são consistentes com a existência de uma única espécie, conforme Figuras 3-18 e 42 A (*em anexos*). O sinal do próton $\text{CH}=\text{N}$ (singleto) foi deslocado 0,23 ppm para campo baixo relativo ao ligante livre (8,25 ppm para o ligante livre e 8,48 ppm para o complexo), indicando a coordenação do átomo de nitrogênio da imina ao centro metálico. O pico em 9,35 ppm do $\text{NH}_{\text{pirrol}}$ no ligante livre não aparece no espectro do complexo indicando a desprotonação do mesmo, assim como ocorrem deslocamentos para campo baixo dos 2 prótons do anel do pirrol (em 6,25 ppm e 6,62 ppm hidrogênios das posições 4 e 3 do pirrol, respectivamente, no ligante livre para 6,37 e 6,97 ppm no complexos **Zr3**). É observado deslocamentos consideráveis também nos prótons da região dos aromáticos (6,91 – 7,28 no ligante livre para 7,00 - 7,34 ppm no complexo) indicando a possível coordenação do terceiro átomo doador o oxigênio.

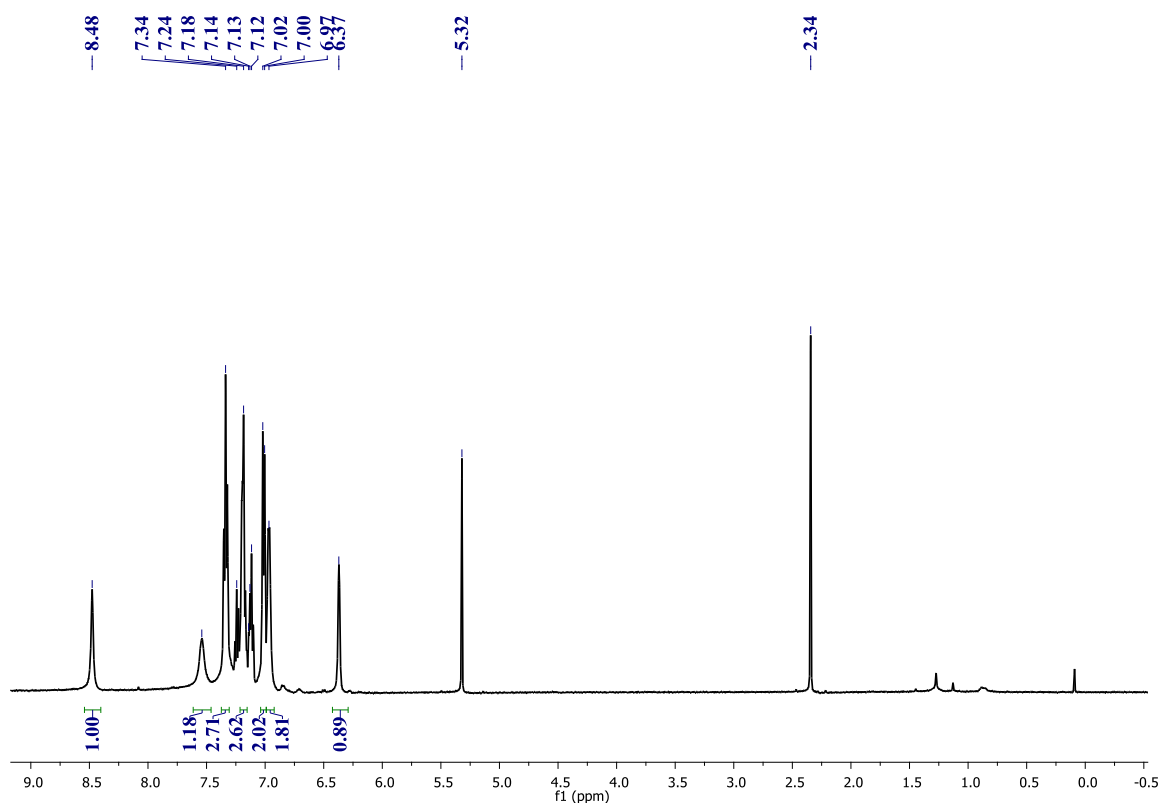


Figura 3-18. Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) do complexo **Zr3**.

3.1.2. Estudos Cristalográficos

Os monocristais adequados para análise de difração de raios-X de **Zr1** e **Zr2** foram obtidos a partir de uma solução concentrada de tolueno à temperatura ambiente. Os dados cristalográficos e de refinamento são sumarizados na Tabela 3-1. As estruturas cristalinas e moleculares no estado sólido dos complexos de zircônio são apresentadas nas Figuras 3-19 e 3-20.

No estado sólido **Zr1** apresenta-se como uma espécie monomérica, com o ligante (L^1)⁻² coordenando-se ao centro metálico de modo tridentado e de forma meridional, determinando assim uma geometria octaédrica distorcida ao redor do átomo de zircônio. A esfera de coordenação é completada pela presença de dois ligantes cloros e uma molécula de THF. As principais distorções da geometria surgem a partir dos ângulos N17-Zr1-N11 = 70,48(6)° e N20-Zr1-N17 = 70,10(6)°. O comprimento da ligação Zr1-N20(amina) é similar

ao encontrado em outros complexos de Zircônio.¹⁵⁴ Porém, o comprimento da ligação Zr1-N11 (pirrol) = 2,1969(17) é menor do que complexos de Zr bis(pirrol-imina) tridentados¹⁵⁵ e similar a ligantes pirrol tipo pinça.¹⁵⁶ Para a ligação Zr1-N17(imina) = 2,2844(17) o comprimento de ligação é menor quando comparado a complexos tetradentados pirrol-imina (2,335)¹⁵⁴ e maior do que complexos tridentados bis(pirrol-imina).¹⁵⁶

No complexo **Zr2**, o átomo de zircônio está coordenado pelo ligante de modo tridentado, além da presença de 3 ligantes cloros e uma molécula de THF o que determina número de coordenação sete, conforme mostrado na Figura 3-20. Na literatura, complexos de Zr com número de coordenação sete já são descritos para ligantes tetradentados pirrol-imina.¹⁵⁵ A coordenação do poliedro pode ser descrita como uma bipirâmide pentagonal distorcida, com dois ligantes cloretos ocupando posições pseudoaxial com ângulos Cl2-Zr-Cl3 = 164 (2)°. Os ângulos O21-Zr1-Cl4, Cl4-Zr1-N1, N1-Zr1-N7, N7-Zr1-N10, N10-Zr1-O21 (73,79(4); 77, 61(6); 70, 04(7); 66,02(7), 72, 95(6)° respectivamente) estão todos próximos do valor de 72 ° esperado para uma geometria de coordenação pentagonal. Os comprimentos de ligação Zr-N7(imina) = 2,3221(19) e Zr-N1(pirrol) = 2,251(2) estão próximos aos complexos observados para Zr-base de Schiff e Zr-amina, respectivamente.^{155,157,158} Comparando os comprimentos de ligação Zr-N (imina, pirrol, amina) do complexo dianiônico e monoaniônico verifica-se que as ligações do primeiro são menores, indicando ser mais efetivas.

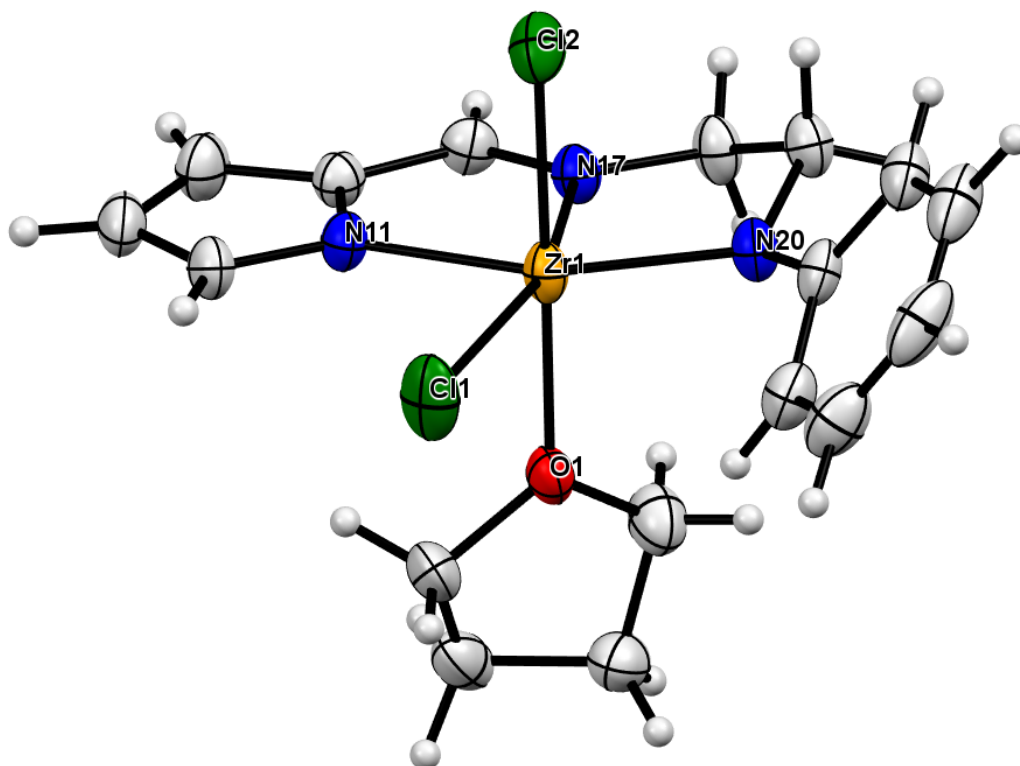


Figura 3-19. Estrutura cristalina e molecular do composto **Zr1**. (Todos átomos de hidrogênio foram omitidos para maior clareza, as elipsóides térmicas são representadas em 50% de nível de probabilidade). Distâncias (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados: Zr1-N20 = 2,0783(16), Zr1-N11 = 2,1969(17), Zr1-O1 = 2,2363(15), Zr1-N17 = 2,2844(17), Zr1-Cl2 = 2,4464(6), Zr1-Cl1 = 2,4684(6). N20-Zr1-N11 = 140,50(7), N20-Zr1-O1 = 89,17(6), N11-Zr1-O1 = 85,99(6), N20-Zr1-N17 = 70,10(6), N11-Zr1-N17 = 70,48(6), O1-Zr1-N17 = 86,48(6), N20-Zr1-Cl2 = 91,33(5), N11-Zr1-Cl2 = 92,77(5), O1-Zr1-Cl2 = 178,55(4), N17-Zr1-Cl2 = 92,14(5), N20-Zr1-Cl1 = 129,45(5), N11-Zr1-Cl1 = 89,30(5), O1-Zr1-Cl1 = 85,94(4), N17-Zr1-Cl1 = 158,85(4), Cl2-Zr1-Cl1 = 94,78(2).

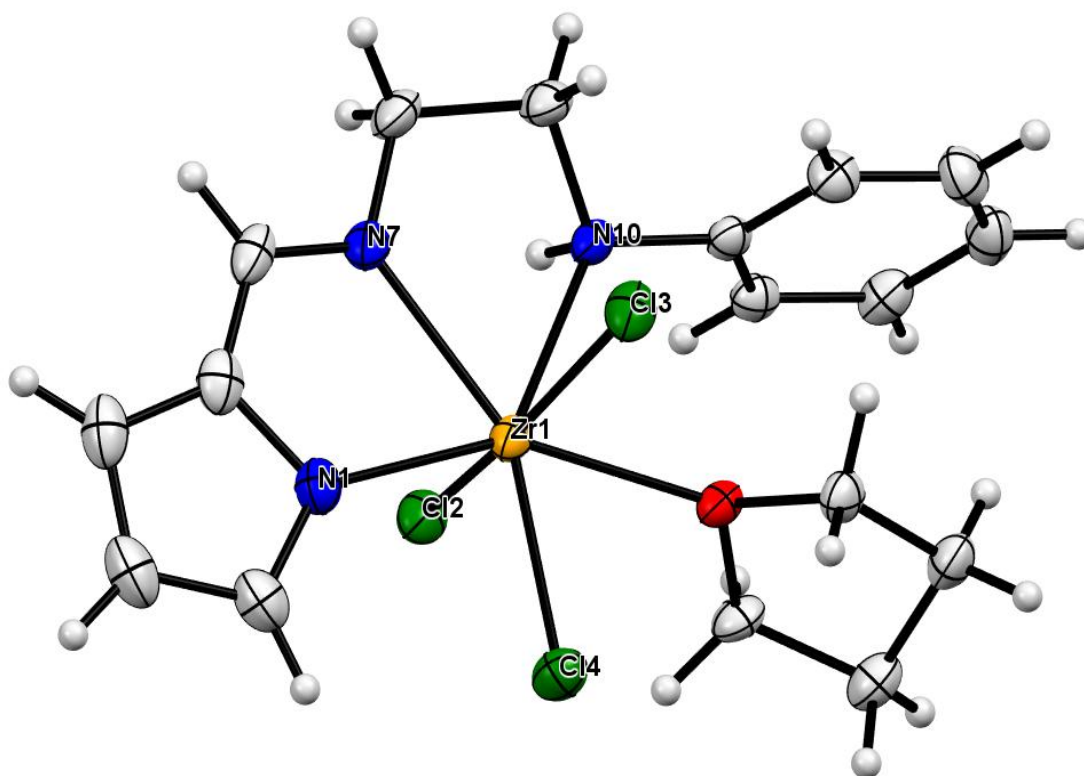


Figura 3-20. Estrutura cristalina e molecular do complexo **Zr2**. Elipsóides térmicas são representadas em 50% de nível de probabilidade. Distâncias (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados: Zr1-N1 = 2,251(2), Zr1-O21 = 2,2985(16), Zr1-N7 = 2,3221(19), Zr1-Cl3 = 2,4291(6), Zr1-Cl2 = 2,4318(6), Zr1-Cl4 = 2,4987(7), Zr1-N10 = 2,526(2), N1-Zr1-O21 = 151,10(7), N1-Zr1-N7 = 70,04(7), O21-Zr1-N7 = 138,82(7), N1-Zr1-Cl3 = 98,97(5), O21-Zr1-Cl3 = 87,07(4), N7-Zr1-Cl3 = 85,97(5), N1-Zr1-Cl2 = 93,91(5), O21-Zr1-Cl2 = 86,19(4), N7-Zr1-Cl2 = 89,58(5), Cl3-Zr1-Cl2 = 164,0(2), N1-Zr1-Cl4 = 77,61(6), O21-Zr1-Cl4 = 73,79(4), N7-Zr1-Cl4 = 147,18(5), Cl3-Zr1-Cl4 = 93,8(2), Cl2-Zr1-Cl4 = 98,14(2), N1-Zr1-N10 = 135,52(7), O21-Zr1-N10 = 72,95(6), N7-Zr1-N10 = 66,02(7), Cl3-Zr1-N10 = 84,69(5), Cl2-Zr1-N10 = 79,46(5), Cl4-Zr1-N10 = 146,73(5).

Tabela 3-1. Dados do cristal e refinamento da estrutura para os complexos de Zr (IV).

Complexo	Zr1	Zr2
Fórmula empírica	C ₁₇ H ₂₁ Cl ₂ N ₃ OZr	C ₁₇ H ₂₂ Cl ₃ N ₃ OZr
Massa molar (g)	445,49	481,95
Temperatura (K)	150 (2)	150(2)
Comprimento de onda (Å)	0,71073	0,71073
Sistema do cristal	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /a	P 2 ₁ /a
Dimensões da unidade da célula		
a (Å)	15,6351 (4)	7,4895(4)
b (Å)	7,2529 (2)	28,0652(15)
c (Å)	16,5555 (3)	9,2016(6)
α (°)	90	90
β (°)	95,5510 (10)	91,862(2)
γ (°)	90	90
Volume (Å ³)	1868,59 (8)	1933,10(19)
Z	4	4
Densidade calculada (g.cm ³)	1,584	1,656
Coefficiente de absorção linear (mm ⁻¹)	0,883	0,994
F (000)	904	976

Tamanho do cristal (mm)	0,40 x 0,30 x 0,24	0,16x 0,13 x 0,08
Região de varredura angular θ (°)	3,10 - 27,47°	3,08 – 27,48
Região de varredura dos índices	$-20 \leq h \leq 20$ $-9 \leq k \leq 9$ $-19 \leq l \leq 21$	$-9 \leq h \leq 8$ $-32 \leq h \leq 36$ $-11 \leq h \leq 11$
Reflexões coletadas/independ. [$R_{(int)}$]	14297 / 4264 [$R_{(int)} =$ 0,0247]	17213/4429 [$R_{(int)} =$ 0,0442]
Integralidade da medida	99,3%	99,8
Correção de absorção	Multi-scan	Multi-scan
Transmissão mínima e máxima	0,809; 0,692	0,924; 0,829
Método de Refinamento	Matriz completa dos quadrados mínimos em F^2	Matriz completa dos quadrados mínimos em F^2
Dados/ restrições /parâmetros	4264 / 0 / 217	4429 / 0 / 266
Goodness-of-fit (GOF) em F^2	1,053	1,049
Índice R final [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0279$, $wR_2 = 0,0717$	$R_1 = 0,0323$, $wR_2 = 0,0654$
Índices R (todos os dados)	$R_1 = 0,0342$, $wR_2 = 0,0753$	$R_1 = 0,0458$, $wR_2 = 0,0712$
Maior diferença de pico e vale (e Å^{-3})	0,885 e -0,344	0,497 e -0,434

3.1.3. Reações de homopolimerização do etileno empregando Zr1-Zr3

Os complexos de zircônio imino-pirrol (**Zr1-Zr3**), em combinação com o MAO, foram testados na homopolimerização do etileno. Os principais resultados estão sumarizados na Tabela 3-2. Estudos iniciais realizados à 60 °C com razão molar $[Al]/[Zr] = 500$, mostram que estes sistemas catalíticos foram ativos na polimerização do etileno, produzindo polietileno

de alta-densidade (PEAD) com temperatura de fusão (T_m) entre 134 e 136°C, e cristalinidades variando de 45 à 70 %.

A atividade catalítica é substancialmente afetada pelo tipo de ligante coordenado ao átomo de zircônio. Por exemplo, o pré-catalisador **Zr3** o qual contém um grupo fenila em ponte (O-*Ph*-N) e tendo um grupo doador oxigenado (-O*Ph*) é cerca de 7,5 vezes mais ativo que **Zr2** o qual contém uma ponte etilênica e o grupo -N(H)-(Ph) (Figura 3-21). Este resultado sugere que a presença do grupo fenila, que apresenta fraca capacidade doadora em relação ao grupo etilênico (-CH₂CH₂-), associado à menor basicidade do grupo -O*Ph* aumenta a acidez de Lewis do Zr⁺⁴ e assim estabiliza e promove um maior tempo de vida das espécies catalíticas. Por outro lado, não pode-se descartar a possibilidade do ligante L³ levar a formação de uma espécie catalítica mais estereorígida e assim promover a uma menor densidade eletrônica sobre o metal considerando que sua estrutura altamente conjugada vai dissipar os elétrons por todo o ligante deixando os heteroátomos menos básicos e conseqüentemente resultando em uma maior facilidade de coordenação da molécula de etileno ao metal.

Tabela 3-2. Reações de homopolimerização do etileno empregando os sistemas catalíticos **Zr1-Zr3/MAO**.^a

Entrada	Cat	[Al]/[Zr]	Temp	tempo	m _{pol.}	Ativ. ^b	T _m	X _c	ΔH _m
	(μmol)		(°C)	(min)	(g)	(× 10 ³)	(°C)	(%) ^c	(J.g ⁻¹)
1	Zr1	500	60	15	0,055	22,0	135,4	70	200,9
2	Zr2	500	60	15	0,055	22,0	134,4	56	160,8
3	Zr3	500	60	15	0,416	166,4	136,2	64	184,5
4	Zr1	1000	60	5	0,092	110,8	-	-	-
5	Zr1	1000	60	15	0,124	49,6	134,3	45	129,4
6	Zr1	1000	60	30	0,119	23,8	-	-	-
7	Zr1	1000	80	5	0,200	230,0	-	-	-
8	Zr1	1000	100	5	0,394	453,0	-	-	-
9	Zr3	250	60	15	0,257	102,8	133,7	44	127,3
10	Zr3	1000	60	15	0,437	174,8	136,1	59	168,4
11	Zr3	2000	60	15	0,356	142,4	131,3	38	108,3
12	Zr3	1000	100	15	0,712	286,0	-	-	-

^a Condições das reações de polimerização: tolueno = 100 mL, 500 rpm, P(etileno) = 5 bar, [Zr] = 10 μmol, cocatalisador = MAO. Os resultados mostrados são representativos de duplicatas. ^b (kg de PE)/mol[Zr]·h. ^c (ΔH_f/ΔH_{fu}) × 100, ΔH_{fu} = 286,6 J.g⁻¹.

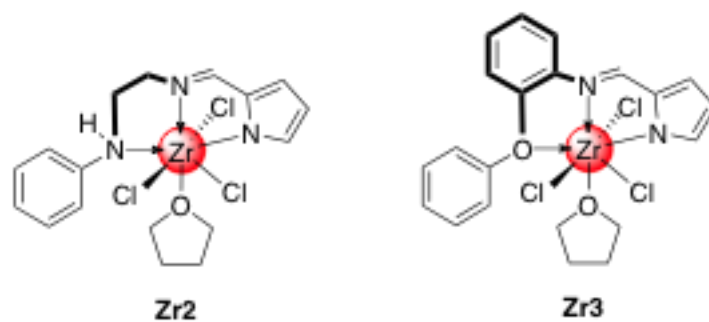


Figura 3-21. Estrutura dos complexos **Zr2** e **Zr3**.

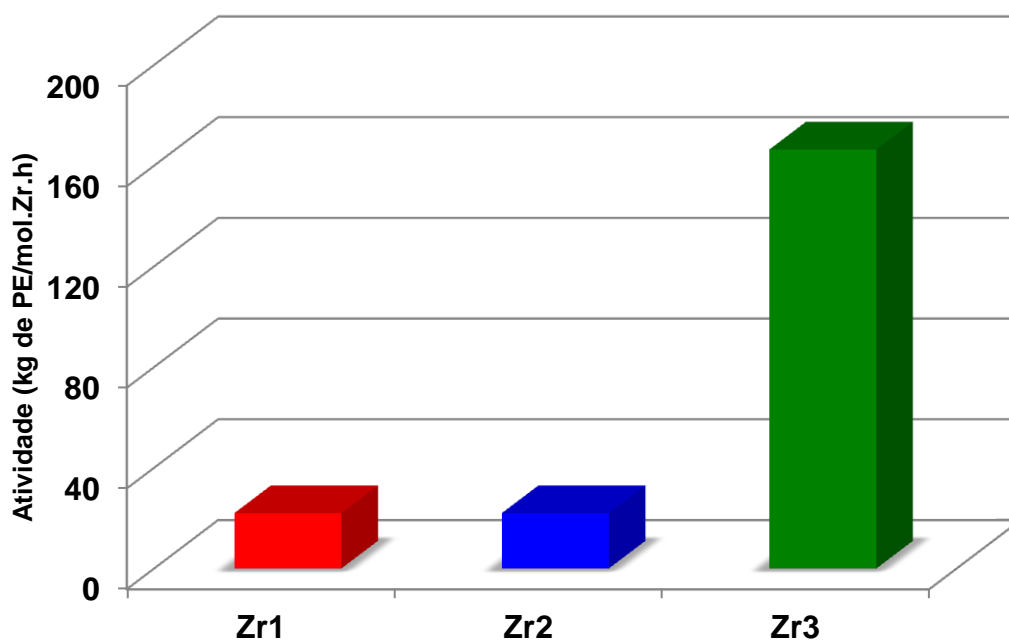


Figura 3-22. Atividade catalítica em função dos complexos de Zr empregado nas reações de homopolimerização do etileno ($[Al]/[Zr] = 500$, $T = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$, tempo = 15 minutos, 5 bar).

Os complexos **Zr1** e **Zr2** apresentaram dentro do erro experimental o mesmo valor em termos de atividade catalítica. Na literatura, alguns complexos de titânio dicloro apresentaram atividades mais elevadas quando comparado a complexos de titânio tricloro.¹⁵⁹ Uma das razões é devido ao espaço do centro metálico no complexo tricloro ser mais aberto do que nas espécies dicloro similares, porque o átomo de cloro é menor, influenciando o processo de

transferência de cadeia da polimerização.¹⁶⁰ Além disso, deve-se levar em conta o efeito eletrônico do ligante auxiliar, ligantes dianiônicos coordenam mais fortemente ao centro metálico do que os similares ligantes monoaniônicos em uma forma tridentada. Assim, ligantes dianiônicos podem estabilizar melhor o centro metálico. Porém, também são reportados precursores catalíticos de Zr(IV) contendo ligantes tridentados fenóxi-amina monoaniônicos (N,N,O⁻) e dianiônicos (N,N⁻,O⁻) os quais quando ativados com MAO apresentam atividades catalíticas similares e moderadas.¹⁴⁹

3.1.4 – Otimização das condições reacionais

Considerando os resultados preliminares envolvendo os complexos de zircônio, os pré-catalisadores **Zr1** e **Zr3** foram escolhidos para o processo de otimização das condições reacionais variando a razão molar [Al]/[Zr], temperatura e tempo de reação. Os resultados estão apresentados na Tabela 3-2.

3.1.4.1. Estudo do efeito da razão molar [Al]/[Zr]

Visando examinar o papel do cocatalisador no processo de polimerização, foram realizados vários experimentos no qual a razão molar [Al]/[Zr] foi variada sistematicamente a partir de 250:1 para 2000:1 (entradas 3 e 9-11). Quando ativado com 250 equivalentes de MAO, o pré-catalisador **Zr3** mostrou menor atividade (102,8 kg de PE/mol[Zr]·h), a qual aumenta significativamente (7 vezes maior) empregando 1000 equiv. (174,8 kg de PE/mol[Zr]·h) conforme apresentado na Figura 3-23. O uso de uma maior quantidade de MAO (2000 equiv) não afeta substancialmente a atividade (142,4 kg of PE/mol[Zr]·h). Assim, a ótima razão molar [Al]/[Zr] foi encontrada utilizando 1000 equivalentes. Este comportamento é similar ao encontrado para pré-catalisadores de Zr contendo ligante tridentado tais como o tris(pirazolil)borato,¹⁶¹ sugerindo que o MAO em quantidades

elevadas, promove uma competição com a olefina visando a coordenação frente ao sítio ativo e dessa forma diminuindo a atividade catalítica.¹⁶²

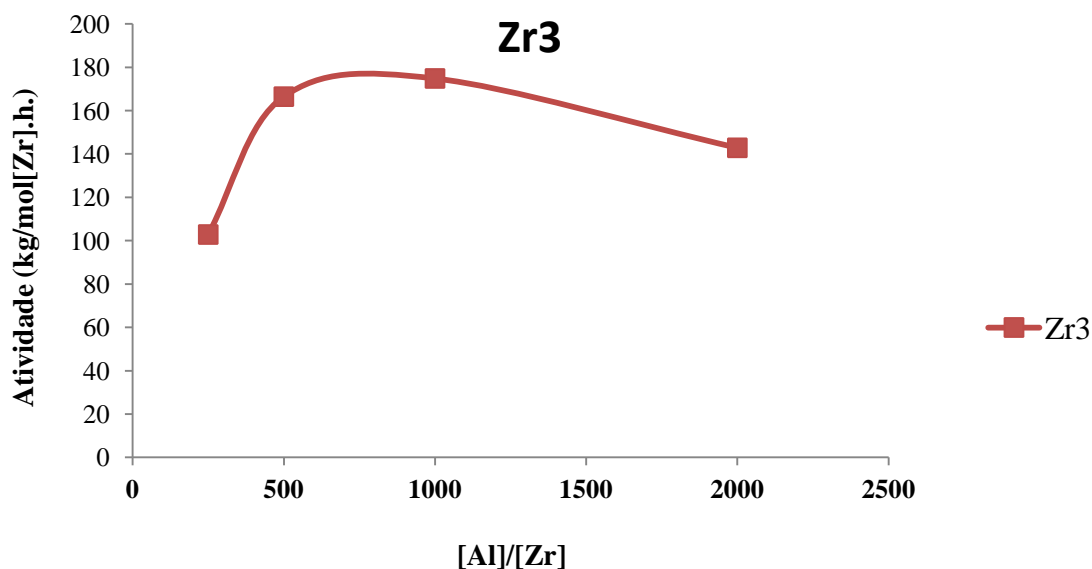


Figura 3-23. Influência da razão molar $[Al]/[Zr]$ na atividade catalítica empregando **Zr3/MAO**. (tolueno, 60°C, 5 bar, 15 minutos).

3.1.4.2. Estudo do efeito do tempo de reação

Estudos relacionados à influência do tempo de reação sobre a atividade foram realizados utilizando o pré-catalisador **Zr1**. Os resultados de polimerização mostram que a atividade catalítica diminui com o aumento do tempo da reação. Por exemplo, a atividade após 5 minutos de reação de 110,8 kg de PE/mol[Zr]·h diminui para 23,8 kg de PE/mol[Zr]·h após o período de 30 minutos como mostrado na Figura 3-24. Analisando as massas de polímeros produzidas após estes períodos de reação observa-se que após 5 minutos de reação a massa fica praticamente constante sugerindo que após este período as espécies catalíticas sofrem desativação.¹⁶³

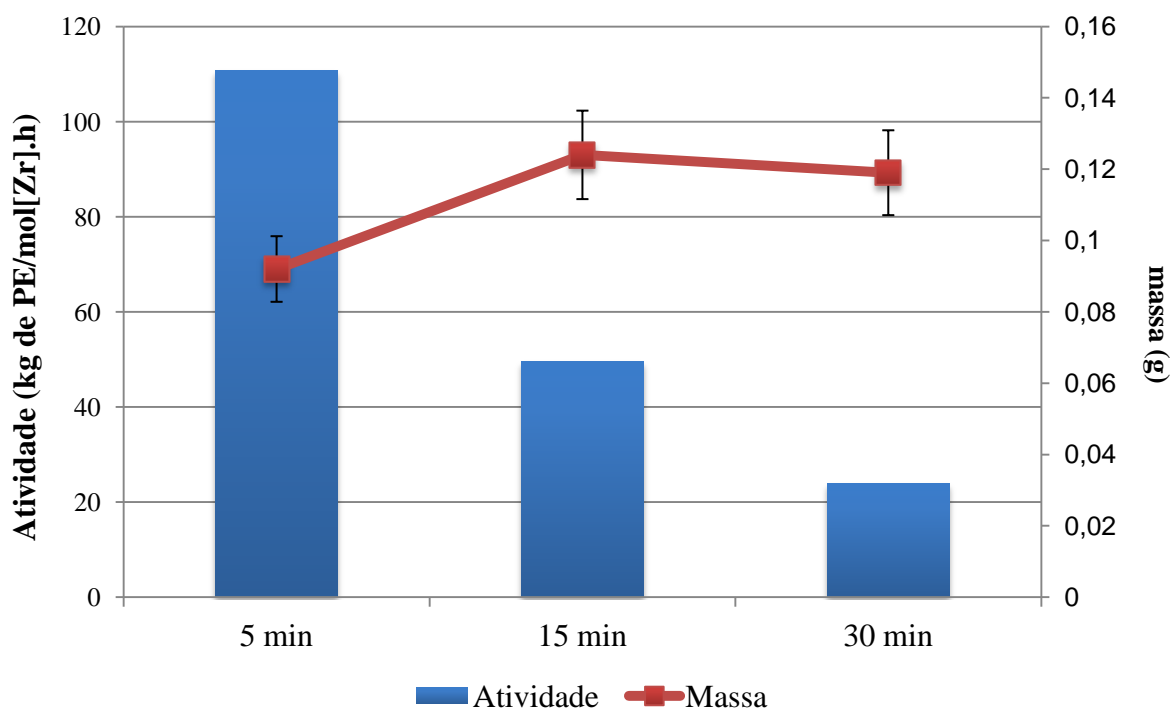


Figura 3-24. Influência do tempo de reação na atividade catalítica utilizando **Zr1/MAO**. (tolueno, 60°C, 5 bar, [Al]/[Zr] = 1000)

3.1.4.3. Estudo do efeito da temperatura de reação

Estudos relacionados ao efeito da temperatura de polimerização sobre a atividade catalítica foram efetuados utilizando os sistemas catalíticos **Zr1/MAO** e **Zr3/MAO**. Para ambos os sistemas, o aumento da temperatura de polimerização de 60 °C a 100 °C levou a um aumento da atividade catalítica. O complexo **Zr1** apresentou uma atividade quatro vezes maior a 100 °C (453 kg/mol[Zr].h, entrada 8) quando comparado a temperatura de 60 °C (110,8 kg/mol[Zr].h, entrada 4). Esse comportamento foi observado em outros trabalhos do grupo para complexos de zircônio semi-metalocênicos,¹⁶⁴ porém está em contraste com os tradicionais catalisadores metalocênicos, os quais apresentam baixa atividade a temperaturas elevadas.¹⁶⁵

3.1.4.4. Caracterização dos polímeros

Os polímeros produzidos pelos sistemas catalíticos **Zr1-Zr3/MAO** foram caracterizados preliminarmente por calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os resultados mostraram que os polímeros apresentaram temperatura de fusão (T_m) entre 131 e 136 °C, indicando a formação de polietileno linear de alta densidade (PEAD), com cristalinidade variando de 38 à 70 %. As curvas de DSC estão representadas na Figura 3-25.

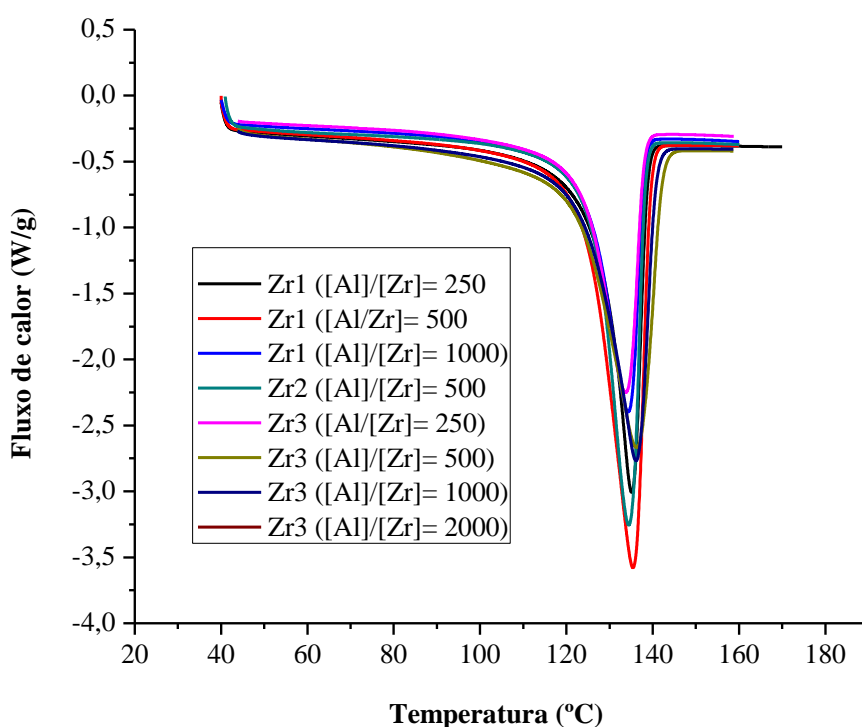


Figura 3-25. Curvas de DSC correspondentes aos PEAD produzidos por **Zr1-Zr3/MAO** variando a relação molar [Al]/[Zr]. (tolueno, 60°C, 5 bar, 15 minutos)

4. CONCLUSÕES

Novos complexos tridentados de zircônio foram sintetizados reagindo sais de lítio do ligante com $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ em tolueno. Estes complexos são altamente instáveis ao ar, quando em contato se decompõem em segundos, dificultando sua caracterização por análise elementar e IV (ATR). A caracterização foi possível por estudos espectroscópicos de RMN ^1H e $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$, além da caracterização da estrutura molecular por difração de raios X para **Zr1** e **Zr2**.

Quando testados em reações de polimerização do etileno utilizando MAO como cocatalisador, esses complexos foram pouco ativos [$10 - 453 \times 10^3$ (g de PE).(mol[Zr].h) $^{-1}$]. A atividade catalítica foi substancialmente afetada pelo tipo de ligante coordenado ao átomo de Zr. Por exemplo, o pré-catalisador **Zr3**, o qual contém um grupo fenila em ponte (O-Ph-N) e tendo um grupo doador oxigenado (-OPh) é cerca de 7,5 vezes mais ativo que **Zr2** o qual contém uma ponte etilênica e o grupo -N(H)-(Ph).

Otimização das condições reacionais, como por exemplo, a variação da razão molar [Al]/[Zr] para **Zr3**, mostrou que ocorre um aumento da atividade com o aumento da razão molar de 250 equiv para 1000 equivalentes. Porém, o uso de 2000 equivalentes, não afeta substancialmente a atividade. Os resultados de polimerização mostram que a atividade catalítica diminui com o aumento do tempo da reação. Por exemplo, a atividade após 5 minutos de reação de 110,8 kg de PE/mol[Zr].h diminui para 23,8 kg de PE/mol[Zr].h após o período de 30 minutos. Analisando a massas de polímeros produzidas após estes períodos de reação observa-se que após 5 minutos de reação a massa fica praticamente constante sugerindo que após este período as espécies catalíticas sofrem desativação. O aumento da temperatura de polimerização de 60 °C a 100 °C levou a um aumento da atividade catalítica.

O complexo **Zr1** apresentou uma atividade quatro vezes maior a 100 °C (453 kg/mol[Zr].h) quando comparado a temperatura de 60 °C (110,8 kg/mol[Zr].h).

Os resultados de DSC mostraram que os polímeros obtidos com os precursores catalíticos de Zr(IV) contendo os ligantes pirrol-imina tridentados apresentaram temperatura de fusão (T_m) em torno de 135 °C, indicando a formação de polietileno linear de alta densidade.

CONCLUSÕES GERAIS

Uma nova classe de pré-ligantes tridentados pirrol-imina do tipo NNE (E = O, N, S) foi sintetizada e caracterizada.

Baseados nestes ligantes foram sintetizados e caracterizados novos catalisadores de Ni(II), Cr(III) e Zr(IV). Os novos catalisadores de níquel e cromo foram aplicados em reações de oligomerização do etileno.

Os catalisadores de Ni(II) (**Ni1** – **Ni6**) quando ativados com MAO apresentaram elevadas atividades catalíticas que chegam a $71,3 \times 10^3$ (mol de C₂H₄/mol Ni.h) (**Ni5**) e alta seletividade a 1-buteno (chegando a 94 %) (**Ni4**). Esta nova classe de complexos de níquel tridentados pirrol-imina desenvolvida neste trabalho é uma das classes mais ativa e seletiva a 1-buteno estudadas em nosso laboratório até o momento. Ativação dos complexos de **Ni2** utilizando EASC como cocatalisador apresentou alta FR (FR = $153,7 \times 10^3$ (mol de C₂H₄/mol Ni.h), porém redução da seletividade a 1-buteno (91 % → 58 %).

Novos complexos tridentados de Cr(III) foram sintetizados e caracterizados. Determinação do momento magnético dos complexos **Cr1** e **Cr2** apresentam valores de momento magnético consistentes com complexos mononucleares e os espectros de absorção mostram bandas de absorção características de complexos de Cr(III) com geometria octaédrica. Quando ativados com MAO como cocatalisador estes complexos foram ativos na oligomerização do etileno, com FRs variando de 3.300 a 56.000 (mol de C₂H₄/mol Cr.h), sendo que **Cr3**, o qual possui oxigênio como terceiro átomo doador, é o mais ativo. A presença do grupo terc-butila no anel pirrol (L^{1*t*Bu})₂ diminui substancialmente a atividade na produção de oligômeros proporcionando a formação majoritária de polímero, quando empregando razão molar [Al]/[Cr] = 300. Este sistema Cr2/MAO é extemamente sensível à presença de Alumínio no meio reacional. Estudo da variação da razão molar [Al]/[Cr] no sistemas Cr2/MAO mostram que as FRs aumentam com o aumento da quantidade de MAO

no meio reacional (de 300 até 500 equivalentes), sendo que uma maior quantidade de Al (500 equivalentes) no meio reacional proporciona a formação de um sistema altamente seletivo para a formação quase exclusiva de oligômeros (97,6 % em peso) com a produção de uma pequena quantidade de polímero (2,4 % em peso).

Os novos complexos de Zr(IV) foram sintetizados e caracterizados por estudos espectroscópicos e difração de raios X para os complexos **Zr1** e **Zr2**. Caracterização dos complexos por difração de raios X mostrou que no estado sólido **Zr1** apresenta-se como uma espécie monomérica, com o ligante coordenado ao centro metálico de modo tridentado e de forma meridional. No complexo **Zr2**, o átomo de zircônio está coordenado pelo ligante de modo tridentado, com a presença de 3 ligantes cloretos e uma molécula de THF o que determina número de coordenação sete. Quando testados em reações de polimerização do etileno utilizando MAO como cocatalisador, esses complexos foram pouco ativos [$10 - 453 \times 10^3$ (g de PE).(mol[Zr].h)⁻¹]. Otimização das condições reacionais, como por exemplo, a variação da razão molar [Al]/[Zr] para **Zr3**, mostrou que ocorre um aumento da atividade com o aumento da razão molar de 250 equivalentes para 1000 equivalentes. Porém, o uso de 2000 equivalentes não afeta substancialmente a atividade. Análises de DSC dos polímeros obtidos revelaram temperatura de fusão (T_m) em torno de 135 °C, indicando a formação de polietileno linear de alta densidade.

CAPÍTULO 4. PARTE EXPERIMENTAL

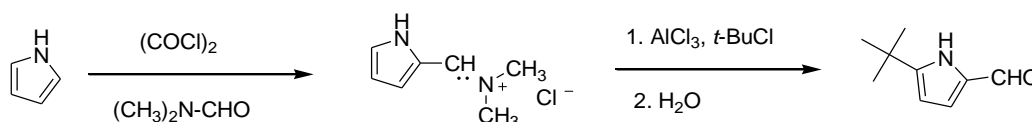
1. MATERIAIS E PROCEDIMENTOS GERAIS

Todas as manipulações dos compostos sensíveis ao ar e/ou água foram efetuadas em câmara de luvas LabMaster MBraun ou em linha de vácuo utilizando técnicas de tubo Schlenk sob atmosfera purificada de argônio. Etileno (White Martins Co.) e argônio (Air Liquide) foram deoxigenados e secos através de coluna BTS (BASF) e peneira molecular ativa (3Å) antes do uso. A vidraria utilizada foi deixada em estufa a 120 °C por 24 h e resfriadas sob vácuo. Et₂O, THF, pentano, hexano e tolueno foram destilados na presença de sódio e benzofenona. CH₃CN foi destilada na presença de CaH₂. Dimetilformamida (DMF) foi seco com CaH₂ e destilados sob vácuo. O hidreto de sódio 60% em parafina foi lavado com hexano (3x) e seco sob vácuo antes do uso. CH₂Cl₂ foi destilado na presença de P₂O₅. Os solventes deuterados (CD₂Cl₂ e CDCl₃) foram secos com CaH₂ em ampolas de armazenamento e transferidos sob vácuo. A sílica utilizada para purificação dos ligantes por cromatografia em coluna foi 5 Silica gel 60 (0,063-0,2mm) (70-230 mesh) - MACHEREY-NAGEL. Os reagentes utilizados para síntese dos pré-ligantes foram adquiridos da Aldrich e usados sem purificação. Metilaluminoxano (MAO) (Witco, 5,21 % em peso total de Al em tolueno, com aproximadamente 20% de Trimetilalumínio – TMA) foi utilizado como recebido. Sesquicloreto de etil alumínio (EASC - Akzo Nobel) foi usado com diluição prévia (solução em tolueno com 2,1 % Al). (DME)NiCl₂ (DME = 1,2-dimetoxietano), síntese conforme literatura.¹⁶⁶ CrCl₃(THF)₃ e ZrCl₄(THF)₂ foram adquiridos da Aldrich e usados sem purificação. (p-tolil)CrCl₂(THF)₃, síntese conforme literatura.¹⁶⁷ Análises dos pontos de fusão foram realizadas no equipamento Melting Point M-565, Buchi, com taxa de aquecimento de 0,5 °C/ min. As análises elementares (CHN) foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química – UFRGS e na Central Analítica do Instituto de Química-USP (Brasil) e são a média de duas determinações independentes. As análises de infravermelho foram realizadas

no equipamento Espectrômetro Bruker Alpha-P e Varian 640, intensidade dos picos: F- forte; m – médio, f - fraco. As análises de espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta/visível foram realizadas no equipamento Varian Cary 100 Conc com uso de feixe duplo fonte de luz visível de tungstênio e fonte ultravioleta de deutério em um intervalo de 300 a 1000 nm. Os espectros UV-Visível qualitativos das amostras dos complexos de cromo(III) foram obtidos utilizando uma solução do complexo em diclorometano de concentração $2,5 \times 10^{-4}$ mol/L. Espectros de RMN ^1H e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ foram obtidos em um espectrômetro Varian Inova 300 operando a 25°C . Os deslocamentos químicos são mostrados em ppm vs SiMe_4 , foram determinados por referência para os picos de solvente residual. As medidas magnéticas foram realizadas através de cooperação com o Laboratório *Catalyse et Organométalliques* da *Université de Rennes – France*.

CAPÍTULO 1

2. SÍNTESE DO 5-*terc*-BUTIL-2-PIRROLCARBOXALDEÍDO



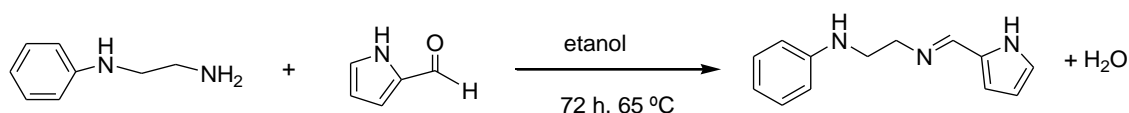
Esquema 4-1. Síntese do 5-*terc*-butil-2-pirrolcarboxaldeído.

A síntese do 5-*terc*-butil-2-pirrolcarboxaldeído foi realizada conforme esquema 4-1, usando uma modificação do procedimento descrito na literatura.¹⁶⁸ A uma solução de dimetilformamida (3,32 g, 45,4 mmol) em 1,2-dicloroetano (90 mL), sob constante agitação, e resfriada com banho de gelo e sal, foi adicionada uma solução de cloreto de oxalila (5,76 g, 45,4 mmol) em 1,2-dicloroetano (90 mL) sob aproximadamente 5 minutos. Após 15 minutos a temperatura ambiente, a suspensão foi resfriada em um banho de gelo e uma solução de pirrol (3,046 g, 45,5 mmol) em 1,2-dicloroetano (90 mL) foi rapidamente adicionada. A

solução foi deixada por 15 minutos com agitação a temperatura ambiente, então cloreto de alumínio (13,33 g, 0,100 mol) foi adicionado, seguido rapidamente por 2-cloro-2-metilpropano (4,20 g, 45,5 mol). Após 2 h agitando a temperatura ambiente, a mistura foi colocada em um banho de gelo, e água foi adicionada (450 mL), seguido rapidamente por uma solução aquosa de hidróxido de sódio 50% (10 mL), e a mistura foi deixada por 10 minutos com agitação. A solução foi acidificada com ácido hidrocloreídrico concentrado, as camadas separadas, e a camada aquosa extraída com éter etílico. As camadas orgânicas foram secas com sulfato de magnésio (MgSO_4) e o solvente removido sob pressão reduzida para dar um sólido marrom escuro (4,410 g, 63 %). RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 1,33 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 6,12 (t, $^3\text{J} = 8,0$ Hz, 1H, 4-pirrol), 6,88 (t, $^3\text{J} = 8,0$ Hz, 1H, 3-pirrol), 9,40 (s, 1H, NH-pirrol).

3. SÍNTESE DOS PRÉ-LIGANTES PIRROL-IMINA

3.1. 2-(PhNHCH₂CH₂NCH)C₄H₃NH) - (L¹H₂)

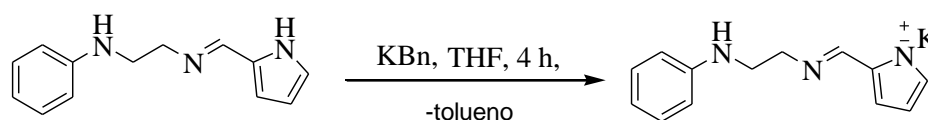


Esquema 4-2. Síntese do pré-ligante (L¹)H₂.

O pré-ligante (L¹)H₂ foi preparado conforme esquema 4-2, usando modificação do método descrito na literatura.¹⁶⁹ A um balão Schlenk com 0,358 g (2,63 mmol) de N-feniletlenodiamina em 75 mL de etanol foi adicionado 0,250 g (2,63 mmol) de pirrol-2-carboxaldeído. A mistura reacional foi deixada por 72 h a 65 °C com constante agitação. A evaporação do solvente resultou em um resíduo sólido, o qual foi lavado com pentano (3 × 10 mL) e seco no vácuo para render um sólido marrom claro (0,334 g, 60 %). Esse composto foi seco com sulfato de magnésio (MgSO_4) em solução de CH_2Cl_2 antes de ser usado na síntese

dos complexos. O monocristal incolor de $(L^1)H_2$ analisado por difração de raios X foi obtido através da evaporação lenta de solução concentrada do produto em pentano a temperatura ambiente. Ponto de fusão: 78,8 °C. RMN 1H (300 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ 3,41 (t, $^3J = 5,0$ Hz, 2H, CH_2), 3,74 (t, $^3J = 5,4$ Hz, 2H, CH_2), 3,95 (s, 1H, N-H), 6,25 (dd, $^2J = 2,7$ e 3,5 Hz, 1H, 4-pirrol), 6,49 (dd, $^2J = 1,2$ e 3,5 Hz, 1H, 3-pirrol), 6,64 (d, $^2J = 7,6$ Hz, 2H, Ar-H), 6,71 (t, $^3J = 7,3$ Hz, 1H, Ar-H), 6,91 (s, 1H, 5-pirrol), 7,18 (dd, $^2J = 7,4$ e 8,5 Hz, 2H, Ar-H), 8,07 (s, 1H, N=C-H). RMN ^{13}C (125 MHz, $CDCl_3$, 25 °C): δ 44,74 (CH_2), 59,54 (CH_2), 110,0 (CH, 4-pirrol), 113,24 (CH, 3-pirrol), 114,74 (2 CH, Ar-C), 117,64 (CH, Ar-C), 122,14 (CH, 5-pirrol), 129,36 (2 CH, Ar-C), 130,19 (C, 2-pirrol), 148,12 (C, Ar-C), 153,40 (CH, N=C-H). IV (KBr, cm^{-1}): 3390 (f), 3151 (m), 3083 (f), 2965 (f), 2909 (f), 2838 (f), 1627 (F), 1599 (F), 1504 (F), 1464 (f), 1423 (F), 1373 (f), 1355 (m), 1311 (F), 1268 (m), 1131 (F), 1059 (m), 1037 (F), 991 (f), 977 (m), 920 (m), 904 (m), 879 (m), 748 (F), 696 (F), 610 (f), 511 (f). Anal. Calc. para $C_{13}H_{15}N_3$: C, 73,21; H, 7,09; N, 19,70. Encontrada: C, 73,04; H, 7,10; N, 19,69.

3.2. $M[2-(PhNHCH_2CH_2NCH)C_4H_3N] - (ML^1H)$ (M = K)

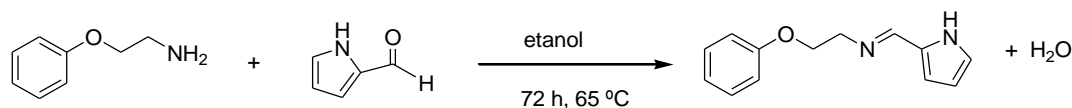


Esquema 4-3. Síntese do sal de potássio do pré-ligante $(L^1)H_2$.

O sal de potássio do pré-ligante $(L^1)H_2$ foi preparado conforme esquema 4-3. Uma solução de benzilpotássio (KBn) (0,122 g, 0,94 mmol) em THF (5 mL) foi adicionada gota a gota a uma solução do pré-ligante $(L^1)H_2$ (0,200 g, 0,94 mmol) em THF (5 mL) a -78 °C por 30 min. Em seguida, a temperatura da solução foi elevada até a temperatura ambiente e mantida sob agitação por 4h. Então, o solvente foi removido, sob pressão reduzida, para resultar em um sólido rosa $K(L^1)H$ (0,235 g, 100 %). RMN 1H (400 MHz, $THF-d_8$, 25 °C): δ 3,31 (d, $^2J_{HH} = 3,0$ Hz, 2H, CH_2), 3,66 (t, $^3J_{HH} = 5,9$, 2H, CH_2), 4,97 (s, 1H, NH), 6,02 (d, $^2J_{HH}$

= 1,9 Hz, 1H, 4-pirrol), 6,41 (d, $^2J_{\text{HH}} = 2,5$ Hz, 1H, 3-pirrol), 6,45-6,50 (m, 3H, 2 H-Ar+1H-pirrol), 6,96-7,01 (m, 3H, H-Ar), 8,03 (s, 1H, N=C-H).

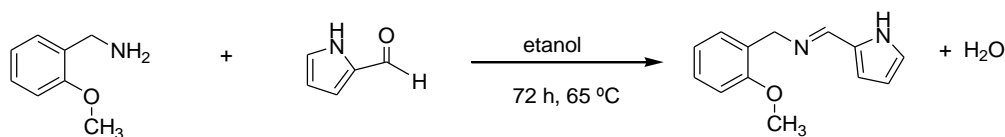
3.3. 2-(PhOCH₂CH₂NCH)C₄H₃NH) – (L²H)



Esquema 4-4. Síntese do pré-ligante (L²)H.

O pré-ligante (L²)H foi preparado conforme esquema 4-4, usando um procedimento similar ao descrito para (L¹)H₂, iniciando com pirrol-2-carboxaldeído (0,250 g, 2,63 mmol) e 2-fenoxietilamina (0,360 g, 2,63 mmol). (L²)H resultou em um sólido marrom (0,416 g, 87 %). O cristal incolor de (L²)H analisado por difração de raios X foi obtido através da evaporação lenta de solução concentrada do produto em pentano a temperatura ambiente. Ponto de fusão: 91,1 °C. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 3,90 (t, $^3J = 5,6$ Hz, 2H, CH₂), 4,20 (t, $^3J = 5,6$ Hz, 2H, CH₂), 6,24 (dd, $^2J = 2,7$ e 3,5 Hz, 1H, 4-pirrol), 6,51 (dd, $^2J = 1,3$ e 3,5, 1H, 3-pirrol), 6,90–6,96 (m, 4 H, 5-pirrol + 3 Ar-H), 7,25-7,30 (m, 2H, Ar-H), 8,15 (s, 1H, -CH=N-). RMN ¹³C (125 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 59,72 (CH₂), 67,68 (CH₂), 109,85 (CH, 4-pirrol), 114,62 (CH, 3-pirrol), 114,80 (2CH, Ar-C), 120,90 (CH, 5-pirrol), 122,08 (CH, Ar-C), 129,54 (2CH, Ar-C), 130,30 (C, 2-pirrol), 153,83 (CH, N=C-H), 158,91 (C, Ar-C). IV (KBr, cm⁻¹): 3430 (ombro), 3135 (f), 3083 (f), 2967 (f), 2925 (f), 2901 (f), 2850 (f), 1637 (F), 1594 (m), 1492 (m), 1454 (m), 1423 (m), 1367 (m), 1307 (f), 1243 (F), 1177 (f), 1132 (m), 1106 (f), 1085 (m), 1051 (m), 1037 (m), 927 (f), 902 (m), 750 (F), 694 (m), 607 (m), 512 (m). Anal. Calc. para C₁₃H₁₄N₂O: C, 72,87; H, 6,59; N, 13,07. Encontrado: C, 72,55; H, 7,02; N, 13,06.

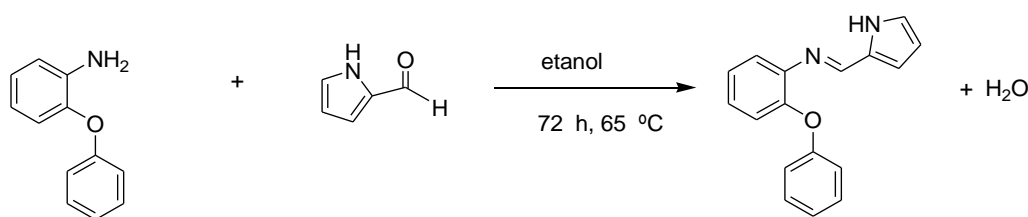
3.4. 2-(PhOCH₃CH₂NCH)C₄H₃NH – (L³H)



Esquema 4-5. Síntese do pré-ligante (L³)H.

O pré-ligante (L³)H foi preparado conforme esquema 4-5, usando um procedimento similar ao descrito para (L¹)H iniciando com pirrol-2-carboxialdeído (0,250 g, 2,63 mmol) e metoxibenzilamina (0,360 g, 2,63 mmol). (L³)H resultou em um sólido marrom escuro (0,439 g, 78 %). O cristal incolor de (L³)H analisado por difração de raios X foi obtido através da evaporação lenta de solução concentrada do produto em pentano a temperatura ambiente. Ponto de fusão: 62,2 °C. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 3,80 (s, 3H, CH₃), 4,73 (s, 2H, CH₂), 6,19 (t, ³J = 6,0 Hz, 1H, 4-pirrol), 6,47 (d, ²J = 3,0 Hz, 1H, 3-pirrol), 6,74 (s, 1H, 5-pirrol), 6,87-6,92 (m, 2H, Ar-H), 7,21-7,24 (m, 2H, Ar-H), 8,14 (s, 1H, CH=N). RMN ¹³C (125 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 55,40 (CH₃), 58,79 (CH₂), 109,58 (CH, 4-pirrol), 110,30 (CH, 3-pirrol), 114,37 (CH, Ar-C), 120,64 (CH, 5-pirrol), 122,00 (CH, Ar-C), 127,90 (C, Ar-C), 128,29 (CH, Ar-C), 129,41 (CH, Ar-C), 130,43 (C, 2-pirrol), 153,04 (CH, N=C-H), 157,22 (C, Ar-C). IV (KBr, cm⁻¹): 3424 (ombro), 3170 (f), 3123 (f), 3063 (f), 2956 (f), 2832 (f), 1639 (F), 1601 (f), 1592 (f), 1490 (m), 1460 (m), 1441 (m), 1422 (m), 1353 (m), 1315 (f), 1283 (m), 1244 (F), 1166 (f), 1136 (m), 1110 (m), 1031 (F), 975 (f), 879 (f), 837 (f), 757 (F), 739 (F), 606 (f), 581 (f). Anal. Calc. para C₁₃H₁₄N₂O: C, 72,87; H, 6,59; N, 13,07. Encontrada: C, 72,81; H, 6,68; N, 13,20.

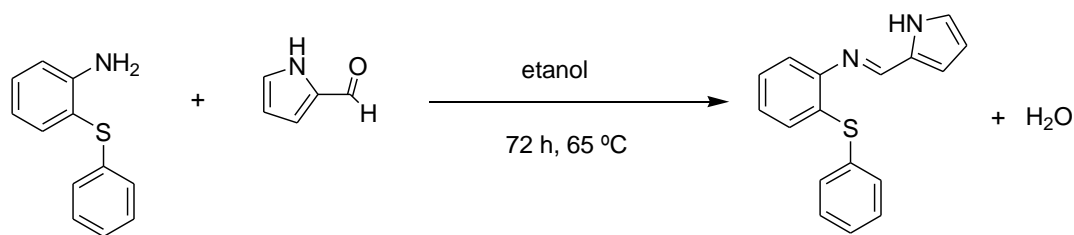
3.5. 2-(PhOPhNCH)C₄H₃NH (L⁴H)



Esquema 4-6. Síntese do pré-ligante (L⁴)H.

O pré-ligante (L⁴)H foi preparado conforme esquema 4-6, usando um procedimento similar ao descrito para (L¹)H₂, iniciando com pirrol-2-carboxaldeído (0,250 g, 2,63 mmol) e 2-fenoxianilina (0,560 g, 2,63 mmol). (L⁴)H resultou em um sólido marrom claro (0,413 g, 87 %). O cristal incolor de (L⁴)H analisado por difração de raios X foi obtido através da evaporação lenta de solução concentrada de produto em pentano a temperatura ambiente. Ponto de fusão: 102,6 °C. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 6,21 (dd, ²J = 2,6 e 3,6 Hz, 1H, H-pirrol), 6,60 (dd, ²J = 1,3 e 3,6 Hz, 1H, H-pirrol), 6,79 (d, ²J = 1,3 Hz, 1H, H-pirrol), 6,90-7,27 (m, 9H, Ar-H), 8,23 (s, 1H, CH=N), 9,69 (br s, 1H, NH-pirrol). RMN ¹³C (125 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 110,38 (CH, 4-pirrol), 116,68 (CH, 3-pirrol), 117,89 (2CH, Ar-C), 120,98 (CH, 5-pirrol), 121,20 (CH, Ar-C), 122,56 (CH, Ar-C), 123,31 (CH, Ar-C), 124,82 (CH, Ar-C), 126,25 (CH, Ar-C), 129,61 (2CH, Ar-C), 130,98 (C, 2-pirrol), 144,04 (C, Ar-C), 149,21 (C, Ar-C), 150,88 (CH, N=C-H), 158,27 (C, Ar-C). IV (KBr, cm⁻¹): 3238 (f), 3095 (f), 3063 (f), 2979 (f), 2896 (f), 1687 (m), 1631 (F), 1594 (m), 1488 (F), 1455 (m), 1418 (m), 1339 (f), 1319 (f), 1267 (f), 1237 (F), 1205 (m), 1184 (f), 1159 (f), 1134 (m), 1090 (m), 1069 (f), 969 (f), 940 (f), 878 (m), 845 (m), 795 (m), 751 (F), 693 (m), 603 (m), 490 (f), 460 (f). Anal. Calc. para C₁₇H₁₄N₂O: C, 77,84; H, 5,38; N, 10,68. Encontrada: C, 77,26; H, 5,09; N, 10,69.

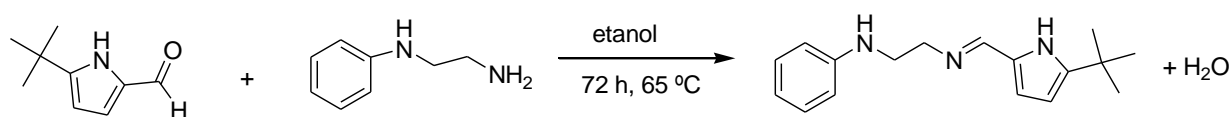
3.6. 2-(PhSPhNCH)C₄H₃NH – (L⁵H)



Esquema 4-7. Síntese do pré-ligante (L⁵)H.

O pré-ligante (L⁵)H foi preparado usando um procedimento similar ao descrito para (L¹)H₂, iniciando com pirrol-2-carboxialdeído (0,250 g, 2,63 mmol) e 2-feniltioanilina (0,529 g, 2,63 mmol). (L⁵)H resultou em um sólido marrom claro (0,219 g, 30 %). O cristal incolor de (L⁵)H analisado por difração de raios X foi obtido através da evaporação lenta de solução concentrada do produto em pentano a temperatura ambiente. Ponto de Fusão: 102,5 °C. RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 6,30 (dd, ²J = 2,7 e 3,5 Hz, 1H, H-pirrol), 6,67 (dd, ²J = 1,1 e 3,6 Hz, 1H, H-pirrol), 6,96-7,07 (m, 4H, H-Ar + H-pirrol), 7,16-7,22 (m, 1H, H-Ar), 7,30-7,37 (m, 3H, H-Ar), 7,44-7,47 (m, 2H, H-Ar), 8,16 (s, 1H, CH=N), 9,55 (br s, 1H, NH-pirrol). RMN ¹³C (125 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 110,55 (CH, 4-pirrol), 116,70 (CH, 3-pirrol), 118,42 (CH, 5-pirrol), 123,38 (CH, Ar-C), 125,88 (CH, Ar-C), 127,14 (CH, Ar-C), 127,84 (CH, Ar-C), 128,93 (2CH, Ar-C), 129,37 (2CH, Ar-C), 130,93 (CH, Ar-C), 132,46 (C, 2-pirrol), 133,46 (C, Ar-C), 134,19 (C, Ar-C), 149,77 (CH, N=C-H), 149,87 (C, Ar-C). IV (ATR, cm⁻¹): 3215 (m), 3165 (f), 3053 (f), 2975 (f), 2906 (f), 2864 (f), 1615 (F), 1562 (F), 1551 (m), 1463 (m), 1438 (m), 1405 (F), 1339 (m), 1315 (m), 1302 (f), 1262 (m), 1242 (f), 1198 (F), 1131 (F), 1088 (F), 1058 (m), 1032 (F), 962 (f), 935 (f), 912 (f), 879 (F), 848 (m), 831 (m), 785 (m), 741 (F), 718 (m), 688 (F), 679 (m), 601 (F), 582 (m), 522 (m), 495 (m). Anal. Calc. para C₁₇H₁₄N₂S: C, 73,35; H, 5,07; N, 10,06. Encontrada: C, 73,05; H, 5,06; N, 10,02.

3.7. 5-*tert*-Butil-2-(PhNHCH₂CH₂NCH)C₄H₃NH - (L^{1tBu}H₂)



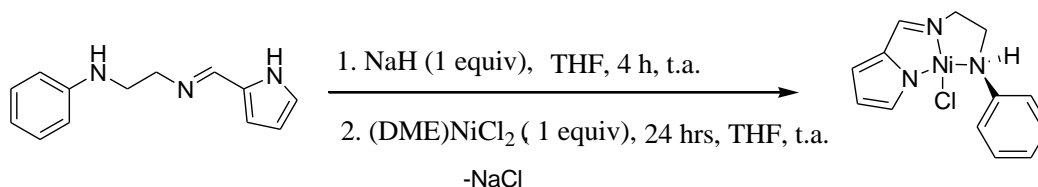
Esquema 4-8. Síntese do pré-ligante (L^{1tBu})H₂.

O pré-ligante (L^{1tBu})H₂ foi preparado conforme esquema 4-8. O pré-ligante (L^{1tBu})H₂ foi preparado usando um procedimento similar ao descrito para (L¹)H₂, iniciando com 5-*tert*-butil-pirrol-2-carboxaldeído (0,500 g, 3,30 mmol) e *N*-feniletildiamina (0,450 g, 3,30 mmol). (L^{1tBu})H₂ foi isolado como um sólido marrom claro (0,694 g, 78 %). O cristal incolor de (L^{1tBu})H₂ analisado por difração de raios X foi obtido através da evaporação lenta de solução concentrada do produto em pentano a temperatura ambiente. Ponto de Fusão: 104,6 °C. RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 1,33 (s, 9H, C(CH₃)₃), 3,42 (dd, ²J = 5,7 e 11,4 Hz, 2H, CH₂), 3,73 (t, ³J = 5,7 Hz, 2H, CH₂), 3,96 (s, 1H, N-H), 5,99 (d, ²J = 3,6 Hz, 1H, 4-pirrol), 6,39 (d, ²J = 3,5 Hz, 1H, 3-pirrol), 6,66 (d, ²J = 7,9 Hz, 2H, Ar-H), 6,71 (t, ³J = 7,3 Hz, 1H, Ar-H), 7,18 (t, ³J = 7,8 Hz, Ar-H), 7,98 (s, 1H, N=C-H). RMN ¹³C (125 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 30,43 (CH₃), 31,80 (C, *tert*-butil), 44,77 (CH₂), 59,65 (CH₂), 105,01 (CH, 4-pirrol), 113,28 (CH, 3-pirrol), 115,31 (2CH, Ar-C), 117,58 (CH, Ar-C), 128,71 (2CH, Ar-C), 129,33 (C, 5-pirrol), 147,07 (C, 2-pirrol), 148,20 (C, Ar-C), 153,20 (CH, N=C-H). IV (ATR, cm⁻¹): 3240 (m), 2965 (m), 2896 (f), 2884 (f), 2836 (f), 1635 (F), 1599 (F), 1566 (m), 1485 (F), 1465 (m), 1424 (m), 1360 (m), 1335 (f), 1307 (m), 1278 (m), 1258 (F), 1226 (m), 1157 (f), 1100 (m), 1054 (f), 1039 (F), 1022 (f), 922 (m), 901 (m), 880 (f), 849 (f), 817 (f), 787 (F), 755 (F), 696 (F), 600 (m), 512 (F), 421 (m).

4. SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE NÍQUEL

4.1. $[\text{NiCl}(\text{L}^1)](\text{Ni1})$

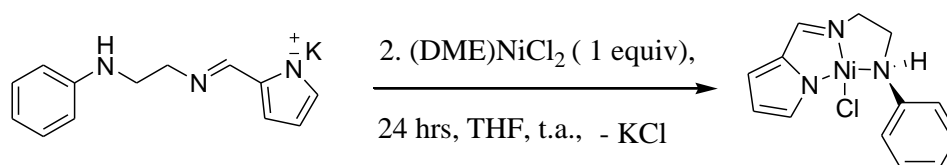
Método A:



Esquema 4-9. Síntese empregando o método A do precursor catalítico **Ni1**.

O precursor catalítico **Ni1** foi preparado empregando o método A, conforme esquema 4-9. A uma solução do pré-ligante $(\text{L}^1)\text{H}_2$ (0,200 g, 0,94 mmol) em THF (5 mL), mantida sob agitação constante e a 0 °C, foi adicionada gota a gota uma solução de NaH (0,034 g, 0,94 mmol) em THF (5 mL). A suspensão de cor vermelha foi deixada chegar à temperatura ambiente e mantida sob agitação por 4h. Após, a mistura resultante foi adicionado gota a gota durante um período de 15 minutos ao $(\text{DME})\text{NiCl}_2$ (0,205 g, 0,94 mmol) em THF (10 mL) a -78 °C sob constante agitação. A mistura reacional foi deixada a temperatura ambiente por 24 h com agitação constante. Em seguida, a solução foi filtrada através de cânula filtro. Evaporação do solvente resultou em um sólido de cor marrom. Tolueno foi adicionado ao sólido e a solução foi agitada durante 10 minutos. Após, filtração com cânula filtro, o filtrado foi concentrado sob vácuo até cerca de 2 mL e pentano (10 mL) foi adicionado levando a precipitação de um sólido marrom, o qual foi isolado com a filtragem, por cânula, da solução. O sólido foi lavado com dietil éter (2×10 mL) e seco no vácuo para dar $\text{NiCl}(\text{L}^1)$ como um sólido marrom (0,210 g, 73 %). Análise calculado para $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{ClN}_3\text{Ni}$: %C : 50,96; %H: 4,61, %N: 13,71. Encontrada: %C: 52,76; %H: 4,94; %N: 12,60. IV (ATR, cm^{-1}): 3048 (f), 2954 (f), 2845 (f), 1626 (f), 1597 (f), 1576 (F), 1490 (m), 1441 (m), 1387 (m), 1301 (F), 1246 (f), 1030 (F), 733 (F), 690 (F), 601 (m), 508 (m).

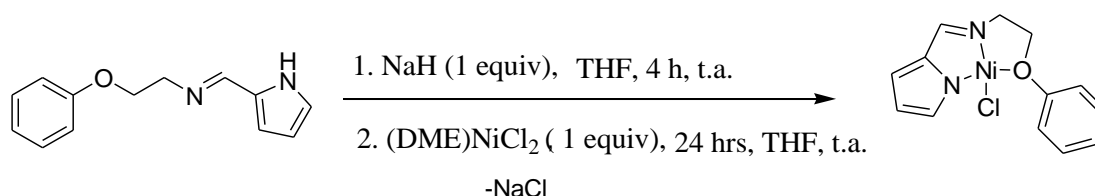
Método B:



Esquema 4-10. Síntese empregando o método B do precursor catalítico **Ni1**.

O precursor catalítico **Ni1** foi preparado empregando o método B, conforme esquema 4-10. Uma solução de K(L¹)H (0,118 g, 0,47 mmol) em tolueno (10 mL) foi transferido gota a gota para um schlenk contendo (DME)NiCl₂ (0,103 g, 0,47 mmol) em tolueno (10 mL) a -78 °C sob constante agitação. Após atingir a temperatura ambiente, a mistura reacional foi deixada por 24 horas. Então, pentano (10 mL) foi adicionado, resultando na completa precipitação do cloreto de potássio (KCl) como um sólido fino. O produto **Ni1** foi coletado por filtração, lavado com dietil éter (2 × 10 mL), e seco no vácuo para dar um sólido marrom (0,091 g, 63 %). O monocristal de **Ni1** obtido através da recristalização de uma solução concentrada de **Ni1** em acetonitrila com lenta evaporação de éter a temperatura ambiente.

4.2. [NiCl(L²)] (**Ni2**)

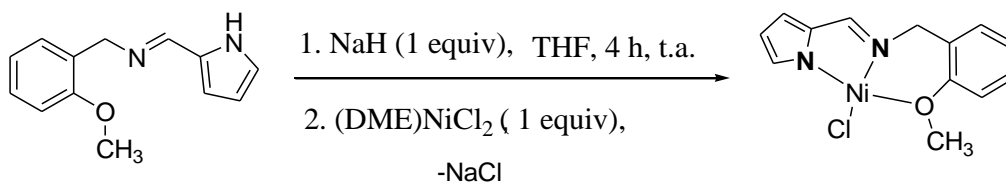


Esquema 4-11. Síntese do precursor catalítico **Ni2**.

O precursor catalítico NiCl(L²) foi preparado conforme esquema 4-11. A rota de síntese é similar ao descrito para o complexo **Ni1**, com Na(L²) (0,235 g, 0,93 mmol) e (DME)NiCl₂ (0,205 g, 0,94 mmol), utilizando o método A. O complexo **Ni2** foi obtido como um sólido marrom escuro (0,193 g, 67 %). Análise calculada para C₁₃H₁₃ClN₂NiO: %C : 50,79; %H: 4,26, %N: 9,11. Encontrada: %C: 51,15; %H: 4,46; %N: 8,88. IV (ATR, cm⁻¹):

3011 (f), 2933 (f), 2924 (f), 2861 (f), 1586 (F), 1487 (m), 1487 (m), 1443 (f), 1391 (m), 1312 (m), 1231 (F), 1198 (f), 1172 (m), 1105 (f), 1079 (f), 1050 (m), 1034 (F), 1003 (f), 962 (f), 936 (f), 891 (f), 821 (f), 800 (f), 782 (f), 758 (F), 722 (F), 689 (F), 673 (m), 600 (m), 548 (f), 509 (m), 486 (f), 450 (f).

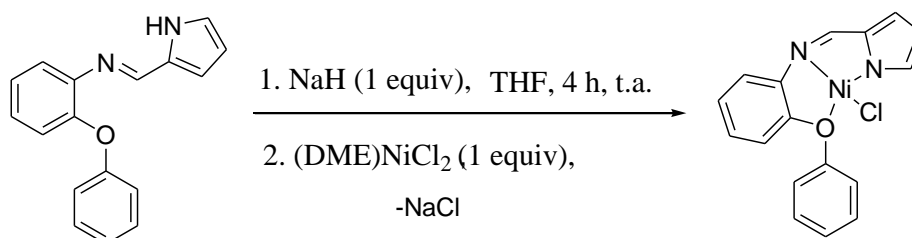
4.3. [NiCl(L³)] (Ni3)



Esquema 4-12. Síntese do precursor catalítico Ni3.

O precursor catalítico NiCl(L³) foi preparado conforme esquema 4-12. A rota de síntese é similar ao descrito para o complexo Ni1, com Na(L³) (0,330 g , 1,4 mmol) e (DME)NiCl₂ (0,307 g, 1,4 mmol), utilizando o método A. O complexo Ni3 foi obtido como um sólido marrom escuro (0,271 g, 63 %). Análise calculada para C₁₃H₁₃ClN₂NiO: %C : 50,79; %H: 4,26, %N: 9,11. Encontrado: %C: 52,92; %H: 5,27; %N: 8,29. IV (ATR, cm⁻¹): 2999 (f), 2924 (f), 2835 (f), 1618 (f), 1600 (m), 1579 (F), 1490 (m), 1435 (m), 1378 (m), 1291 (m), 1241 (F), 1175 (f), 116 (m), 1026 (F), 805 (f), 730 (F), 601 (f).

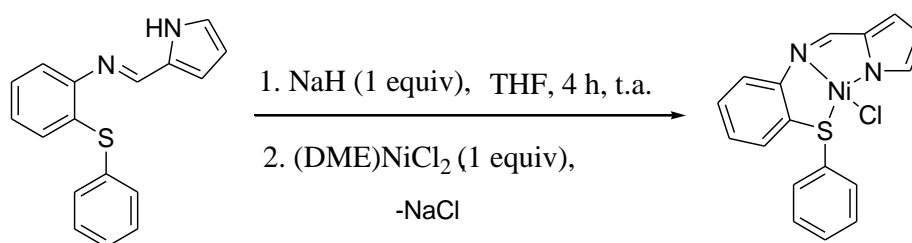
4.4. [NiCl(L⁴)] (Ni4)



Esquema 4-13. Síntese do precursor catalítico Ni4.

O precursor catalítico $\text{NiCl}(\text{L}^4)$ foi preparado conforme esquema 4-13. A rota de síntese é similar ao descrito para o complexo **Ni1**, com $\text{Na}(\text{L}^4)$ (0,324 g, 1,14 mmol) e $(\text{DME})\text{NiCl}_2$ (0,250 g, 1,14 mmol), utilizando o método A. O complexo **Ni4** foi obtido como um sólido marrom escuro (0,280 g, 69 %). IV (ATR, cm^{-1}): 3234 (f), 3065 (f), 2976 (f), 2899 (f), 1626 (F), 1573 (m), 1483 (F), 1452 (m), 1415 (F), 1332 (f), 1312 (f), 1268 (f), 1232 (F), 1182 (F), 1090 (F), 1036 (F), 968 (f), 874 (m), 835 (m), 795 (m), 746 (F), 690 (F), 601 (m), 490 (m).

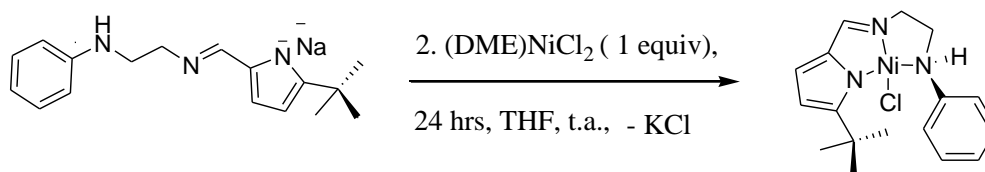
4.5. $[\text{NiCl}(\text{L}^5)]$ (**Ni5**)



Esquema 4-14. Síntese do precursor catalítico **Ni5**.

O precursor catalítico $\text{NiCl}(\text{L}^5)$ foi preparado conforme esquema 4-14. A rota de síntese é similar ao descrito para o complexo **Ni1**, com $\text{Na}(\text{L}^5)$ (0,550 g, 2,35 mmol) e $(\text{DME})\text{NiCl}_2$ (0,772 g, 3,52 mmol), utilizando o método A. O complexo **Ni5** foi obtido como um sólido marrom escuro. (0,810 g, 87 %). Análise calculado para $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{ClNiS}$: %C: 54,96; %H: 3,53; %N: 7,54. Encontrada: %C: 54,81; %H: 4,39; %N: 7,09. IV (ATR, cm^{-1}): 3054 (f), 1590 (m), 1556 (F), 1497 (F), 1474 (m), 1463(m), 1437 (m), 1379 (m), 1291 (F), 1225 (f), 1185 (m), 1164 (f), 1074 (f), 1030 (F), 996 (f), 943 (f), 902 (m), 889 (f), 836 (f), 748 (F), 723 (m), 685 (m), 667 (f), 625 (f), 597 (m).

4.6. [NiCl(L^{1tBu})] (Ni6)



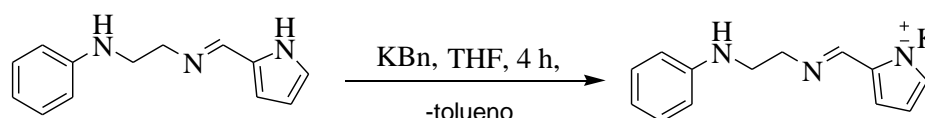
Esquema 4-15. Síntese do precursor catalítico Ni6.

O precursor catalítico NiCl(L^{1tBu}) foi preparado conforme esquema 4-15. A rota de síntese é similar ao descrito para o complexo Ni1, com Na(L^{1tBu}) (0,200 g, 6,8 × 10⁻⁴ mol) e (DME)NiCl₂ (0,150 g, 6,8 × 10⁻⁴ mol), utilizando o método A. O complexo Ni6 foi obtido como um sólido marrom escuro (0,221 g, 90 %). IV (ATR, cm⁻¹): 3190 (f), 3102 (f), 2959 (f), 2899 (f), 1639 (m), 1593 (F), 1491 (m), 1441 (m), 1392 (m), 1341 (m), 1269 (m), 1231 (m), 1153 (f), 1093 (f), 1044 (F), 914 (m), 785 (m), 750 (F), 690 (F), 511 (m).

CAPÍTULO 2

5. SÍNTESE DO SAL DE POTÁSSIO CONTENDO OS PRÉ-LIGANTES

5.1. M[2-(PhNHCH₂CH₂NCH)C₄H₃N] – (ML¹H) (M = K)

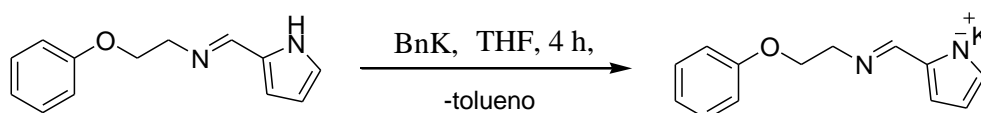


Esquema 4-16. Síntese do sal de potássio do pré-ligante (L¹)H₂.

O sal de potássio do pré-ligante (L¹)H₂ foi preparado conforme esquema 4-16. Uma solução de benzilpotássio (KBn) (0,122 g, 0,94 mmol) em THF (5 mL) foi adicionada gota a gota a uma solução do pré-ligante (L¹)H₂ (0,200 g, 0,94 mmol) em THF (5 mL) a -78 °C por 30 min. Em seguida, a temperatura da solução foi elevada até a temperatura ambiente e mantida sob agitação por 4h. Então, o solvente foi removido, sob pressão reduzida, para

resultar em um sólido rosa $K(L^1)H$ (0,235 g, 100 %). RMN 1H (400 MHz, THF- d_8 , 25 °C): δ 3,31 (d, $^2J_{HH} = 3,0$ Hz, 2H, CH_2), 3,66 (t, $^3J_{HH} = 5,9$, 2H, CH_2), 4,97 (s, 1H, NH), 6,02 (d, $^2J_{HH} = 1,9$ Hz, 1H, 4-pirrol), 6,41 (d, $^2J_{HH} = 2,5$ Hz, 1H, 3-pirrol), 6,45-6,50 (m, 3H, 2 H-Ar+1H-pirrol), 6,96-7,01 (m, 3H, H-Ar), 8,03 (s, 1H, N=C-H).

5.2. $K[2-(PhOCH_2CH_2NCH)C_4H_3N] - (KL^2)$



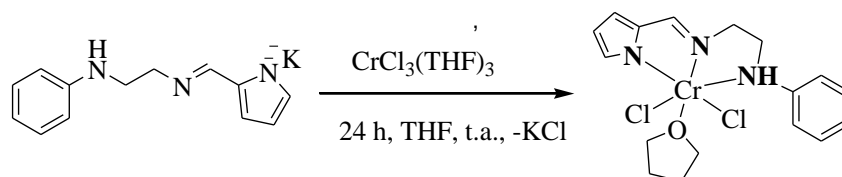
Esquema 4-17. Síntese do sal de potássio do pré-ligante (L^2)H.

O sal de potássio do pré-ligante (L^2)H foi preparado conforme esquema 4-17. A desprotonação do pré-ligante (L^2)H foi conduzida de forma similar ao descrito para $K(L^1)H$, iniciando com 1 equiv de (L^2)H (0,200 g, 0,93 mmol) e 1 equiv de BnK (0,120 g, 0,93 mmol). (L^2)K foi obtido como um sólido marrom (0,235 g, 100%). RMN 1H : (400 MHz, THF- d_8 , 25 °C): δ 3,74 (t, $^3J = 5,7$ Hz, 2H, CH_2), 4,17 (t, $^3J = 5,8$ Hz, 2H, CH_2), 5,99 (d, $^2J = 1,8$ Hz, 1H, 4-pyr), 6,37 (d, $^2J = 2,3$ Hz, 1H, 3-pirrol), 6,82-6,89 (m, 3H), 6,97 (s, 1H), 7,19 (t, $^3J = 7,9$ Hz, 3H), 8,01 (s, 1H, N=C-H).

6. SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE CROMO

6.1. $[CrCl_2(L^1)(THF)]$ (Cr1)

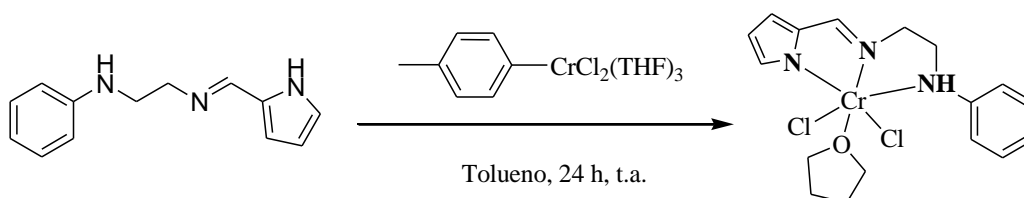
Método A:



Esquema 4-18. Síntese do precursor catalítico Cr1 utilizando o método A.

O precursor catalítico $\text{CrCl}_2(\text{L}^1)(\text{THF})$ foi preparado utilizando o método A, conforme esquema 4-18. Uma solução de $\text{K}(\text{L}^1)\text{H}$ (0,235 g, 0,94 mmol) em THF (5 mL) foi adicionada a uma solução de $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (0,350 g, 0,94 mmol) em THF (5 mL). A mistura reacional foi deixada sob agitação por 24 h a temperatura ambiente. Após, pentano (10 mL) foi adicionado resultando na precipitação do cloreto de potássio (KCl) como um sólido fino. A solução foi filtrada e o solvente foi removido sob vácuo. O produto resultante, um sólido vermelho foi lavado com éter etílico (3×5 mL), e seco por 24 h no vácuo (0,265 g, 69 %). O cristal de $\text{CrCl}_2(\text{L}^1)(\text{THF})$ analisado por difração de raios X foi obtido através da recristalização de uma solução concentrada em acetonitrila a temperatura ambiente. Anal. Calcd. para $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{CrN}_3\text{O}$: C: 50,26, H: 5,21, N: 10,34. Encontrado: C: 49,93, H: 5,54, N: 10,35. $\mu_{\text{eff}} = 3,72 \mu_{\text{B}}$. IV (ATR, cm^{-1}): 2963 (f), 2937 (f), 2870 (f), 1580 (F), 1502 (m), 1440 (m), 1383 (m), 1357 (f), 1342 (f), 1316 (f), 1290 (m), 1253 (f), 1222 (f), 1186 (f), 1093 (f), 1036 (F), 984 (f), 865 (m), 797 (m), 746 (F), 689 (F), 606 (f), 481 (f).

Método B:

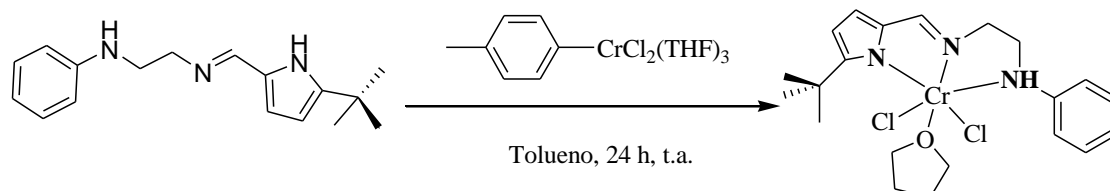


Esquema 4-19. Síntese do precursor catalítico **Cr1** utilizando o método B.

O precursor catalítico $\text{CrCl}_2(\text{L}^1)(\text{THF})$ foi preparado utilizando o método B, conforme esquema 4-19. Essa segunda rota sintética utiliza um procedimento em uma única etapa: Tolueno (10 mL) foi adicionado a um Schlenk contendo $(\text{L}^1)\text{H}_2$ (0,200 g, 0,94 mmol) e (*p*-tolil) $\text{CrCl}_2(\text{THF})_3$ (0,400 g, 0,94 mmol). A mistura reacional foi deixada sob agitação por 24 horas a temperatura ambiente, então a solução foi filtrada e o filtrado evaporado no vácuo. O produto resultante, um sólido vermelho foi lavado com éter etílico (3×5 mL), e seco por 24 h

no vácuo (0,230 g, 60 %). O cristal de $\text{CrCl}_2(\text{L}^1)(\text{THF})$ analisado por difração de raios X foi obtido através da recristalização de uma solução concentrada em acetonitrila a temperatura ambiente e corresponde a mesma estrutura obtida empregando a síntese em duas etapas.

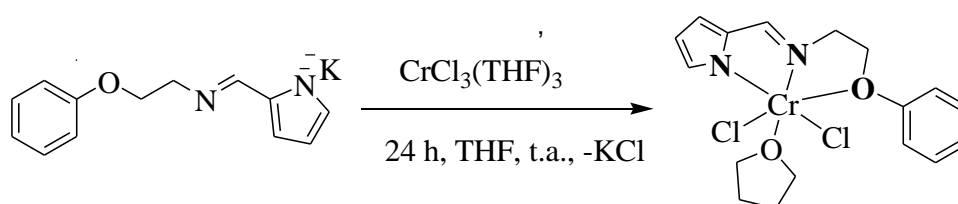
6.2. $[\text{CrCl}_2(\text{L}^{1\text{tBu}})(\text{THF})]$ (Cr2)



Esquema 4-20. Síntese do precursor catalítico **Cr2**.

O precursor catalítico $\text{CrCl}_2(\text{L}^{1\text{tBu}})(\text{THF})$ foi preparado, conforme esquema 4-20. A rota de síntese é similar a descrita para o complexo **Cr1**, utilizando o método B, iniciando com $(\text{L}^{1\text{tBu}})_2\text{H}_2$ (0,176 g, 0,65 mmol) e $(p\text{-tolil})\text{CrCl}_2(\text{THF})_3$ (0,279 g, 0,65 mmol). O complexo **Cr3** foi obtido como um sólido vermelho (0,238 g, 78 %). O cristal de **Cr3** analisado por difração de raios X foi obtido através da recristalização de uma solução concentrada em acetonitrila a temperatura ambiente. $\mu_{\text{eff}} = 3,68 \mu_{\text{B}}$. IV (ATR, cm^{-1}): ν 3196 (f), 2962 (f), 2950 (f), 2902 (f), 2859 (f), 1606 (m), 1593 (F), 1525 (f), 1489 (m), 1446 (m), 1396 (m), 1359 (m), 1271 (m), 1256 (m), 1230 (f), 1205 (f), 1105 (f), 1049 (F), 1004 (m), 985 (m), 977 (f), 954 (f), 848 (m), 801 (m), 788 (m), 758 (F), 707 (m), 694 (F), 657 (f), 626 (f), 577 (f), 532 (f), 501 (f).

6.3. $[\text{CrCl}_2(\text{L}^2)(\text{THF})]$ (Cr3)



Esquema 4-21. Síntese do precursor catalítico **Cr3**.

O precursor catalítico $\text{CrCl}_2(\text{L}^2)(\text{THF})$ foi preparado, conforme esquema 4-21. A rota de síntese é similar a descrita para o complexo **Cr1**, utilizando o método A, iniciando com $\text{K}(\text{L}^2)$ (0,235 g, 0,93 mmol) e $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (0,347 g, 0,93 mmol). O complexo $\text{CrCl}_2(\text{L}^2)(\text{THF})$ foi obtido como um sólido marrom (0,326 g, 83 %). IV: 2927(f), 2870(f), 1660(m), 1576(F), 1493(m), 1438(m), 1394(m), 1342(m), 1311(m), 1240(F), 1168(f), 1037(F), 1009(m), 851(F), 740(F), 692(F).

7. PROCEDIMENTO GERAL DE OLIGOMERIZAÇÃO DE ETILENO

As reações de oligomerização foram realizadas no reator Parr 4843 de 100 mL de parede dupla de aço inoxidável (Figura 24) equipado com agitação mecânica, controle interno de temperatura e alimentação contínua de etileno. O reator Parr foi deixado a 120 °C por 5 h antes de cada corrida, e então resfriado sob vácuo por 50 min. O catalisador foi pesado sob atmosfera inerte. Foram adicionadas quantidades apropriadas de cocatalisador metilaluminoxano (MAO) e o tolueno (40 mL) no reator, sendo colocado para aquecer até a temperatura de reação desejada. Com a temperatura estável, adicionou-se o catalisador solubilizado em 10 mL de tolueno no reator. O reator foi pressurizado e a pressão e agitação de 500 rpm foram mantidas constantes. Atingido o tempo de reação, o reator foi resfriado a -70°C, despressurizado, e então, seguido pela adição de 1 mL de etanol acidificado (HCl 1%). Os produtos foram analisados quantitativamente por cromatografia gasosa (CG), utilizando ciclohexano como padrão interno. Todas as reações foram realizadas em duplicata ou triplicata, de modo a minimizar as possibilidades de erro na avaliação das atividades catalíticas, podendo ser este estabelecido em 15% de precisão.



Figura 1. Reator Parr 4843.

8. ANÁLISES DOS PRODUTOS DE OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO

Os oligômeros formados foram analisados quantitativamente por cromatografia gasosa (CG), no instrumento Agilent (Figura 2) 7890A com uma coluna capilar Petrocol HD (metilsilicone, 100 m de comprimento, 0,25 mm i.d., e espessura do filme de 0,5 μmol) operando a 36 °C por 15 min e aquecimento de 5 °C/min até 250 °C, utilizando detector FID (Flame Ionization Detector) com EPC (Electronic Pneumatics Control); ciclohexano foi usado como padrão interno. As temperaturas do injetor e do detector foram fixadas em 250 °C. Os produtos foram quantificados utilizando método de padrão interno, com ciclohexano como padrão. Nos testes analíticos foram identificados os produtos de oligomerização na faixa de C₄-C₂₀. As atividades apresentadas são expressas em frequência de rotação (mol de etileno convertido/ mol do precursor catalítico x por hora), FR, de reações em duplicata, apresentando um desvio médio de 10%. Para verificar a presença de polímeros foi adicionado a solução do tolueno com os produtos etanol acidificado (HCl 1%), sendo o polímero precipitado lavado 3x com água destilada e então com etanol.



Figura 2. Cromatógrafo Agilent 7890A.

9. CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS

9.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

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

$$X_c = \Delta H_f / \Delta H_f^\circ$$

Onde X_c representa o teor de cristalinidade, ΔH_f o calor de fusão da amostra (área da curva endotérmica) e ΔH_f^0 o calor de fusão de um polietileno completamente cristalino (286,6 J/g).¹⁷⁰

9.2. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$

A análise de RMN ^1H e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ do polímero foi realizada em um espectrômetro Varian Inova 300 operando a 125 °C. A amostra foi preparada dissolvendo-se 0,05 g de polímero em aproximadamente 0,4 mL de 1,2-diclorobenzeno, a 125 °C. Em seguida foi adicionado 0,1 mL de benzeno deuterado.

O peso molecular (M_n) das α -olefinas foi calculado através da seguinte equação:¹⁷¹

$$M_n = (I_{\text{Total}}/I_{\text{H}\alpha\text{-olefina}})/2 \times 14$$

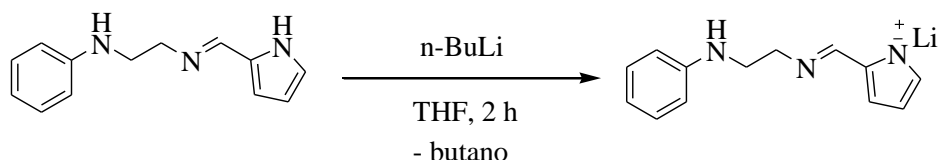
10. ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIOS X DE MONOCRISTAIS

As análises de Difração de Raios X foram realizadas pelo Dr. Thierry Roisnel na Université de Rennes – França. Os monocristais adequados para análise foram montados sobre uma fibra de vidro usando o método de “oil-drop”. Dados de difração foram coletados a 100 K utilizando um difratômetro APEXII Bruker-AXS com monocromador de grafite $\text{Mo-K}\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Uma combinação de ω - e ϕ -scans foi realizada para obter pelo menos um conjunto de dados únicos. As estruturas foram resolvidas pelo método direto utilizando o programa SIR97¹⁷² e então refinadas com o método de matriz quadrada baseado em F2 (SHELX-97)¹⁷³ com o auxílio do programa WINGX¹⁷⁴. Todos os átomos não hidrogênios foram refinados com parâmetros térmicos anisotrópicos. Os átomos de hidrogênio foram finalmente incluídos em suas posições calculadas.

CAPÍTULO 3

11. SÍNTESE DO SAL DE LÍTIO CONTENDO OS PRÉ-LIGANTES

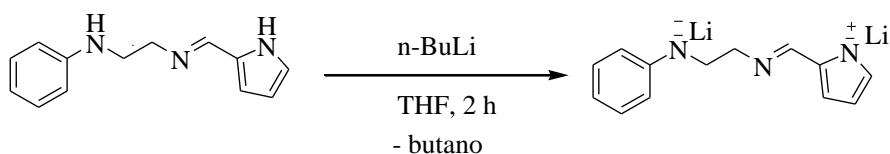
11.1. $M[2-(\text{PhNHCH}_2\text{CH}_2\text{NCH})\text{C}_4\text{H}_3\text{N}] - (\text{ML}^1\text{H})$ ($M = \text{K}, \text{Li}$)



Esquema 4-21. Síntese do sal de lítio do pré-ligante $(\text{L}^1)\text{H}_2$.

O sal de lítio do pré-ligante $(\text{L}^1)\text{H}_2$ foi preparado conforme esquema 4-21. Uma solução de 1 equivalente de n-butil lítio (0,340 mL; 2,3 M; solução em dietil éter; 1,87 mmol) foi adicionada gota a gota a uma solução do pré-ligante $(\text{L}^1)\text{H}_2$ (0,170 g, 0,78 mmol) em dietil éter seco (5 mL) a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos. Em seguida, a temperatura da solução foi elevada até a temperatura ambiente e mantida em constante agitação por 2 h. Então, o solvente foi removido sob pressão reduzida para resultar em um sólido rosa (0,170 g, 100%).

11.2. $\text{M}_2[2-(\text{PhNCH}_2\text{CH}_2\text{NCH})\text{C}_4\text{H}_3\text{N}] - (\text{M}_2\text{L}^1)$ ($M = \text{Li}$)

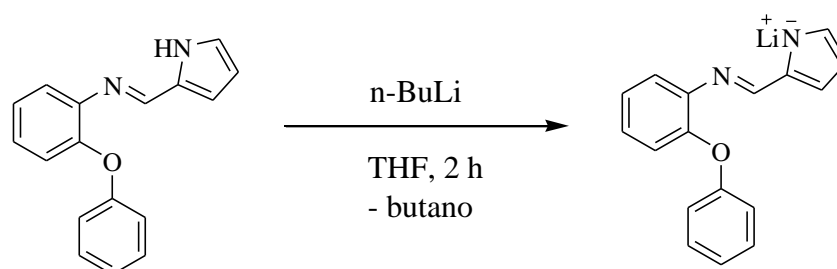


Esquema 4-22. Síntese do sal de lítio do pré-ligante $(\text{L}^1)\text{H}_2$ com dupla desprotonação do pré-ligante.

O sal de lítio do pré-ligante $(\text{L}^1)\text{H}_2$ com dupla desprotonação do pré-ligante foi preparado conforme esquema 4-22. Uma solução de 2 equivalentes de n-butil lítio (0,820 mL; 2,3 M; solução em dietil éter; 1,87 mmol) foi adicionada gota a gota a uma solução do pré-ligante $(\text{L}^1)\text{H}_2$ (0,200 g, 0,94 mmol) em dietil éter seco (5 mL) a $-78\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos.

Em seguida, a temperatura da solução foi elevada até a temperatura ambiente e mantida em constante agitação por 2 h. Então, o solvente foi removido sob pressão reduzida para resultar em um sólido marrom (0,212 g, 100%).

11.3. $M[2-(\text{PhOPhNCH})\text{C}_4\text{H}_3\text{N}] - (\text{ML}^4)$ ($M = \text{Li}$)

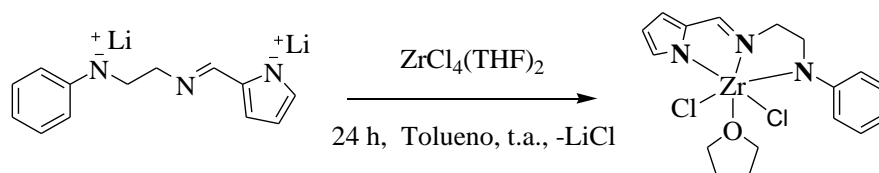


Esquema 4-23. Síntese do sal de lítio do pré-ligante (L^4)H.

O sal de potássio do pré-ligante (L^4)H foi preparado conforme esquema 4-23. A desprotonação do ligante (L^4)H por *n*-butil lítio foi realizada de maneira similar a descrita para (L^1) Li_2 , iniciando com (L^4)H (0,200 g, 0,76 mmol) e 1 equiv de *n*-BuLi (0,330 mL de uma solução 2,3 M em dietil éter, 0,78 mmol). $\text{Li}(\text{L}^4)$ foi recuperado como um sólido verde claro (0,170 g, 100%).

12. SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE ZIRCÔNIO

12.1. $[\text{ZrCl}_2(\text{L}^1)(\text{THF})]$ (**Zr1**)

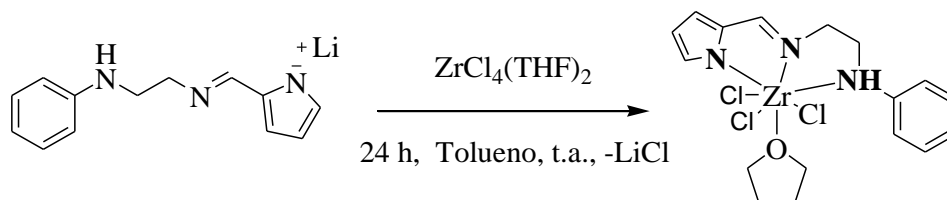


Esquema 4-24. Síntese do precursor catalítico **Zr1**.

O precursor catalítico $\text{ZrCl}_2(\text{L}^1)(\text{THF})$ foi preparado, conforme esquema 4-22. Uma solução de $\text{Li}_2(\text{L}^1)$ (0,212 g, 0,94 mmol) em tolueno (5 mL) foi adicionado gota a gota a uma

solução, sob constante agitação de $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ (0,355 g, 0,94 mmol) em tolueno (5 mL) a $-78\text{ }^\circ\text{C}$. Em seguida, a temperatura da solução foi elevada até a temperatura ambiente e mantida sob agitação por 24 h. Então, a mistura reacional foi filtrada utilizando cânula filtro e o filtrado foi concentrado até cerca de 2 mL. Monocristais amarelos de **Zr1** foram obtidos dessa solução a temperatura ambiente na câmara de luvas e foram analisados por difração de raios X. (0,251 g, 60%). RMN ^1H (500 MHz, CD_2Cl_2 , $25\text{ }^\circ\text{C}$) revelou a presença de 2 isômeros em uma razão aproximada de 5:1; isômero majoritário: RMN ^1H (500 MHz, CD_2Cl_2 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ 1,79 (s, 4H, CH_2 THF), 2,35 (s, 3H, CH_3 , tolueno residual), 3,83 (s, 4H, CH_2 THF), 3,88 (t, $^3J = 6.1$ Hz, 2H, CH_2), 4,11 (t, $^3J = 9.9$ Hz, 2H, CH_2), 6,22 (s, 1H, 4-pirrol), 6,73 (d, $^2J = 2,6$ Hz, 1H, 3-pirrol), 7,03 (t, $^3J = 7,3$ Hz, 1H, Haro), 7,13 (d, $^2J = 7,3$ Hz), 7,25 (m, CH, tolueno residual), 7,40–7,44 (m, 3H, Haro + 5-pirrol), 8,13 (s, 1H, N=C-H); isômero minoritário: Foram observadas apenas algumas ressonâncias no espectro de RMN ^1H , as outras ressonâncias se sobrepõem com as do isômero majoritário: δ 4,06 (t, $^3J = 5,5$ Hz, 2H, CH_2), 6,27 (s, 1H, 4-pirrol), 6,83 (s, 1H, 3-pirrol), 8,09 (s, 1H, N=C-H). RMN $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ (125 MHz, CDCl_3 , $25\text{ }^\circ\text{C}$): δ 25,88 (CH_2), 55,79 (CH_2), 56,19 (CH_2), 56,75 (CH_2), 113,15 (CH), 116,34 (2CH), 119,26 (CH), 122,51 (CHaro), 130,92 (CHaro), 139,42 (2CHaro), 140,99 (Caro), 148,10 (Caro), 160,66 (CHaro).

12.2. $[\text{ZrCl}_3(\text{L}^1)(\text{THF})]$ (**Zr2**)

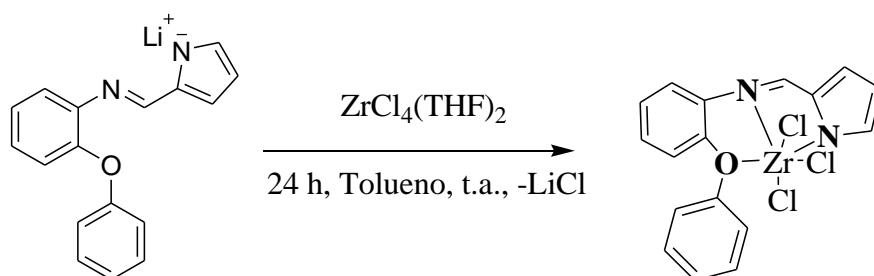


Esquema 4-25. Síntese do precursor catalítico **Zr2**.

O precursor catalítico $\text{ZrCl}_3(\text{L}^1)(\text{THF})$ foi preparado, conforme esquema 4-24. A rota de síntese é similar a descrita para **Zr1**, iniciando com $\text{Li}(\text{L}^1)\text{H}$ (0,170 g, 0,78 mmol) e

ZrCl₄(THF)₂ (0,294 g, 0,78 mmol). Monocristais amarelos de **Zr2** foram crescidos dessa solução a temperatura ambiente (0,210 g, 56%). RMN ¹H (500 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ 1,74 (s, CH₂ THF), 2,34 (s, CH₃, tolueno residual), 3,79 (s, CH₂ THF), 3,93 (t, 2H, CH₂), 4,09 (t, ³J = 5,7 Hz, 2H, CH₂), 4,64 (s, 1H, NH), 6,27 (s, 1H, 4-pirrol), 6,65 (s, 1H, 3-pirrol), 6,83 (s, 1H, 5-pirrol), 7,18 (m, CH, tolueno residual), 7,24 (m, CH, tolueno residual), 7,40 (m, 5H, Haro), 8,10 (s, 1H, N=C-H). RMN{¹H}¹³C (125 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 21,76 (CH₃, tolueno residual), 25,85 (CH₂ THF), 42,84 (CH₂), 51,55 (CH₂), 56,27 (CH₂ THF), 112,35 (CHaro), 112,99 (CHaro), 113,33 (CHaro), 118,41 (CHaro), 120,57 (CHaro), 122,16 (CHaro), 122,46 (CHaro), 125,67 (CHaro, tolueno residual), 128,59 (CHaro, toluenovresidual), 129,40 (CHaro, tolueno residual), 129,87 (CHaro), 138,39 (Caro, tolueno residual), 138,89 (Caro), 146,99 (Caro), 160,33 (Caro).

12.3. [ZrCl₃(L⁴)] (**Zr3**)



Esquema 4-26. Síntese do precursor catalítico **Zr3**.

O precursor catalítico ZrCl₃(L⁴) foi preparado, conforme esquema 4-24. A rota de síntese é similar a descrita para **Zr1**, iniciando com Li(L⁴) (0,203 g, 0,76 mmol) e ZrCl₄(THF)₂ (0,286 g, 0,76 mmol). O produto marrom, **Zr3**, foi lavado com dietil éter (3 × 5 mL) e seco no vácuo (0,265 g, 76 %). RMN ¹H (500 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ 2,34 (s, CH₃, tolueno), 6,34 (s, 1H, pirrol), 6,97 (d, ²J = 6,46, 2H), 7,01 (d, ²J = 6,46, 2H), 7,15 (m, CH, tolueno residual), 7,18 (m, 3H), 7,24 (m, CH, tolueno residual), 7,34 (t, ³J = 7,42, 3H, CH), 7,54 (s, 1H), 8,48 (s, 1H, N=CH). RMN{¹H}¹³C (125 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 21,71 (tolueno

residual); 119,17; 120,50; 123,19; 124,21; 125,16; 128,34; 129,53; 130,41; 138,53; 149,79.
DEPT135: 22,14; 119,22; 120,54; 124,24; 125,82; 128,76; 129,52; 130,42; 149,81.

13. PROCEDIMENTO GERAL DE POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO

As reações de polimerização do etileno foram realizadas no reator Parr 4843 de 250 mL de parede dupla de aço inoxidável equipado com agitação mecânica, controle interno de temperatura e alimentação contínua de etileno. O reator Parr foi deixado a 120 °C por 5 h antes de cada corrida, e então resfriado sob vácuo por 50 min. O catalisador foi pesado sob atmosfera inerte. Foram adicionados quantidades apropriadas de cocatalisador metilaluminoxano (MAO) e o tolueno (90 mL) no reator, sendo colocado para aquecer até a temperatura de reação desejada. Com a temperatura estável, adicionou-se o catalisador suspenso em 10 mL de tolueno. Posteriormente a adição, o reator foi pressurizado e a pressão e agitação de 500 rpm mantidas constantes. Atingido o tempo desejado de reação, a mesma foi interrompida pela adição de etanol acidificado, sendo os polímeros lavados com água, etanol e secos a 60 °C por 12 h. Baseado nos resultados de duas reações de polimerização, a precisão das atividades catalíticas calculadas é estimada em $\pm 15\%$ de precisão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Albahily, K.; Licciolli, S.; Gamborrota, S.; Korobkov, I.; Chevalier, R.; Schuhen, K.; Duchateau, R. *Organometallics*, 2011, 30, 3346.
- [2] (a) Dennett, J. N. L.; Gillon, A. L.; Heslop, K.; Hyett, D. J.; Fleming, J. S.; Lloyd-Jones, E.; Orpen, A. G.; Pringle, P. G.; Wass, D. F.; *Organometallics*, 2004, 23, 6077. (b) Speiser, F.; Braunstein, P.; Saussine, L.; *Organometallics*, 2004, 23, 2633. (c) Speiser, F.; Braunstein, P.; Saussine, L.; Welter, R.; *Inorg. Chem.* 2004, 43, 1649. (d) Tang, X.; Zhang, D.; Jie, S.; Sun, W. H.; Chen, J.; *J. Organomet. Chem.* 2005, 690, 3918. (e) Keim, W.; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1990, 29, 235. (f) Komon, Z. J. A.; Bu, X.; Bazan, G. C.; *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 12379. (g) Malinoski, J. M.; Brookhart, M.; *Organometallics*, 2003, 22, 5324. (h) Braunstein, P.; Chauvin, Y.; Mercier, S.; Saussine, L.; De Cian, A.; Fischer, J.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1994, 2203. (i) Nelkenbaum, E.; Kapon, M.; Eisen, M. S.; *Organometallics*, 2005, 24, 2645. (j) Younkin, T. R.; Connor, E. F.; Henderson, J. I.; Friedrich, S. K.; Grubbs, R. H.; Bansleben, D. A.; *Science*, 2000, 287, 460. (l) Chen, Y.; Wu, G.; Bazan G. C.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, 44, 1108. (m) Hou, X.; Liang, T.; Sun, W-H.; Redshaw, C.; Chen, X.; *J. Organomet. chem.*, 2012, 708, 98. (n) Huang, Y-B.; Tang, G-R.; Jin, G-Y.; Jin, G-X.; *Organometallics*, 2008, 27, 259. (o) Flapper, J.; Kooijman, H.; Luts, M.; Spek, Al.L.; van Leeuwen, P. W. N.M.; Elsevier, C.J.; Kamer, P.C.J. *Organometallics*, 2009, 28, 3272.
- [3] (a) Sun, W.-H.; Jie, S.; Zhang, S.; Zhang, W.; Song, Y.; Ma, H.; Chen, J.; Wedeking, K.; Fröhlich, R.; *Organometallics*, 2006, 25, 666. (b) Liang, L-C.; Chien, P-S.; Lin, J-M.; Huang, M-H.; Huang, Y-L.; Liao, J-H.; *Organometallics*, 2006, 25, 1399. (c) Carvalho, M. F. N. N.; Cermák, J.; Fernandes, A. C.; Ferreira, A. S.; Galvão, A. M.; Matos, I.; Marques, M. M.; *Pol. Inter.*, 2007, 56, 613. (d) Wang, Z – X.; Chai, Z-Y.; *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2007, 4492. (e) Ozerov, O. V.; Guo, C.; Fan, L.; Foxman, B. M.; *Organometallics*, 2004, 23, 5573. (f) Weng,

Z.; Teo, S.; Koh, L. L.; Hor, T. S. A.; *Chem. Commun.*, **2006**, 1319. (g) Pang, K.; Tanski, J. M.; Parkin, G.; *Chem. Commun.*, **2008**, 1008. (h) Weng, Z.; Teo, S.; Liu, Z-P.; Hor, T. S. A.; *Organometallics*, **2007**, *26*, 2950.

[4](a) McGuinness, D. S. *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 2321. (b) Agapie, T. *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, *255*, 861. (c) Dixon, J. T.; Green, M. J.; Hess, F. M.; Morgan, D. H. *J. Organomet. Chem.*, **2004**, *689*, 3641. (d) Van Leeuwen, P. W. N. M.; Clément, N. D.; Tschan, J.-L. *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, *255*, 1499. (e) Belov, G. P., *Pet. Chem.*, **2012**, *52*, 139. (f) Wass, D. F., *Dalton Trans.*, **2007**, 816.

[5] (a) Reagen, W.K. Process for olefin polymerization. *Phillips Petroleum Company*. EP 0417477, **1991**. (b) Knudsen, R. D.; Kreischer, B. E.; Abbott, R. G.; Bridges, S. D.; Baralt, E. J. Adding chromium-containing compound, pyrrole-containing compound, metal alkyl, halide-containing compound, and solvent; trimerization of ethylene to 1-hexene; catalyst selectivity. *Chevron Phillips Chemical Company Lp*. Patent U. S. 7 384 886, **2008**.

[6] (a) Bollmann, A.; Blann, K.; Dixon, J. T.; Hess, F. M.; Killian, E.; Maumela, H.; McGuinness, D. S.; Morgan, D. H.; Neveling, A.; Otto, S.; Overett, M.; Slawin, A. M. Z.; Wasserscheid, P.; Kuhlmann, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 14712. (b) Han, T. K.; Ok, M. A.; Chae, S. S.; Kang, S. O.; Jung, J. H. Ethylene tetramerization catalyst systems and method for preparing 1-octene using the same. SK Energy Co., Ltd., South Korea. WO 2008088178 A1, **2008**.

[7] (a) Casagrande Junior, O. L.; Rabello, C. R. K.; Ferreira, Y. K.; Kuhn, M. C. A.; Junges, F.; Boff, A. D. G. Catalisadores de cromo para reações de oligomerização e processo de obtenção de alfa-olefinas usando tais catalisadores, **2006**. Patente: Privilégio de Inovação n.PI 0600702-3, 03 de Março de 2006 (Depósito); 20 de Novembro de **2007** (Concessão). (b) Campedelli, R. R.; Bergamo, A. L. ; Santos, A. H. ; De Oliveira, L. L. ; Casagrande Jr, Osvaldo ; Rabello, C. R. K. . Catalisadores de cromo e níquel para reações de oligomerização

e processo de obtenção de alfa-olefinas usando tais catalisadores, **2010**, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: P070100667, data de depósito: 05/07/2010. (c) Junges, F., Kuhn, M. C. A.; Dos Santos, A. H. D. P.; Rabello, C. R. K.; Thomas, C. M.; Carpentier, J.-F.; Casagrande Jr., O. L. *Organometallics*, **2007**, 26, 4010. (d) Ajellal, N.; Kuhn, M. C. A.; Boff, A.; Horner, M.; Thomas, C.M.; Carpentier, J-F; Casagrande Jr, O. L. *Organometallics*, **2006**, 25, 1213. (e) De Oliveira, L. L.; Kuhn, M. C. A.; Campedelli, R. L.; Carpentier, J.-F. ; Casagrande Jr., O. L.; *J. Mol. Catal: Chemical*, **2008**, 288, 58. (f) Campedelli, R. R.; Bergamo, A. L. ; Dos Santos, A. H. ; De Oliveira, L. L. ; Casagrande Jr, O. L.; Rabello, C. R. K. Catalisadores de cromo e níquel para reações de oligomerização e processo de obtenção de alfa-olefinas usando tais catalisadores. **2010**, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: P070100667, data de depósito: 05/07/2010. (g) De Oliveira, L. L.; Campedelli, R. R.; Bergamo, A. L.; Dos Santos, A. H. D. P.; Casagrande Jr, O.L.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, 21, 1318. (h) Casagrande Jr., O. L.; Rabello, C. R. K.; Dos Santos, A. H.; Campedelli, R. R.; Bergamo, A. L. Chromium and nickel catalysts for oligomerization reactions and process for obtaining alpha-olefins using Said catalysts. **2012**, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: US 2012/0178939, data de depósito: 12/07/2012. Instituição de registro:United States Patent and Trademark Office. (i) Casagrande Jr., O. L.; Rabello, C. R. K.; Dos Santos, A. H.; Campedelli, R. R.; Bergamo, A. L. Chromium and nickel catalysts for oligomerization reactions and process for obtaining alpha-olefins using said catalysts. **2013**, Brasil. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: JP 2013103218 A, data de depósito: 30/05/2013. Instituição de registro:Japanese Patent Office.

[8] Kissin, Y. V. *Alcene Polymerization Reactions With Transition Metal Catalysts*, primeira ed.; Elsevier, **2008**.

-
- [9] Klapper, M.; Joe, D.; Nietzel, S.; Krumpfer, J. W.; Müllen, K. *Chem. Mater.*, **2014**, 26, 802.
- [10] (a) Busico, V. *Dalton Trans.* **2009**, 8794. (b) Sita, L. R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 2464.
- [11] (a) Janiak, C.; Blank, F. *Macromol. Symp.* **2006**, 236, 14. (b) Speiser, F.; Braunstein, P.; Saussine, L. *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 784. (c) Olivier-Bourbigou, H.; Forestière, A.; Saussine, L.; Magna, L.; Favre, F.; Hugues, F. *Oil Gas Eur. Mag.* **2010**, 36, 97.
- [12] (a) Forestière, A.; Olivier-Bourbigou, H.; Saussine, L. *Oil Gas Sci. Technol.* **2009**, 64, 649. (b) Robinson, R.; McGuinness, D. S.; Yates, B. F. *ACS Catal.*, **2013**, 3, 3006.
- [13] (a) Ziegler, K.; Martin, H. U.S. Patent 2943125, **1960**.
- [14] Chauvin, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3741.
- [15] Al-Sa' Doun, A.W. *Appl. Catal. A.*, **1993**, 105,1.
- [16] Chai, W.; Yu, J.; Wang, L.; Hu, X.; Redshaw, C.; Sun, W.-H. *Inorg. Chim. Acta*, **2012**, 385, 21.
- [17] Chandran, D.; Lee, K. M.; Chang, H. C.; Song, G. Y.; Lee, J.-E.; Suh, H.; Kim, Il. *J. Organomet. Chem.* **2012**, 718, 8.
- [18] Nyamato, G. S.; Ojwach, S. O.; Akerman, M. P.; *J. Mol. Catal. A. Chem.* **2014**, 394, 274.
- [19] Hao, P.; Song, S.; Xiao, T.; Li, Y.; Redshaw, C.; Sun, W.-H. *Polyhedron*, **2013**, 52, 1138.
- [20] Swarts, A. J.; Mapolie, S. F. *Dalton Trans.* **2014**, 43, 9892.
- [21] Zhou, Z.; Hao, X.; Redshaw, C.; Chen, L.; Sun, W.-H. *Catal. Sci. Technol.*, **2012**, 2, 1340.
- [22] Cheisson, T.; Cao, T.-P.-A.; Goff, X.F.L; Auffrant, A. *Organometallics*, **2014**, 33, 21, 6193.

-
- [23] Ghisolfi, A.; Fliedel, C.; Rosa, V.; Monakhov, K. Y.; Braunstein, P. *Organometallics*, **2014**, 33, 2523.
- [24] Boulens, P.; Lutz, M.; Jeanneau, E.; Olivier-Bourbigou, H.; Reek, J. N. H.; Breuil, P.-A. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014**, 3754.
- [25] Wang, S.; Sun, W.-H.; Redshaw, C. *J. Organomet. Chem.* **2014**, 751, 717.
- [26] Obuah, C.; Omordi, B.; Nozaki, K.; Darkwa, J. *J. Mol. Catal. A. Chem.*, **2014**, 382, 31.
- [27] (a) Wang, L.; Sun, W.-H.; Han, L.; Yang, H.; Hu, Y.; Jin, X. *J. Organomet. Chem.* **2002**, 658, 62. (b) Sun, W.-H.; Zhang, S.; Jie, S.; Zhang, W.; Li, Y.; Ma, H.; Chen, J.; Wedeking, K.; Fröhlich, R. *J. Organomet. Chem.*, **2006**, 691, 4196.
- [28] Jie, S.; Zhang, S.; Sun, W.-H. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 5584.
- [29] Xiao, L.; Jie, S.; Song, Y.; Cao, X.; Sun, W.-H. *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 3858.
- [30] Zhang, M.; Zhang, S.; Hao, P.; Jie, S.; Sun, W.-H., Li, P.; Lu, X. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 3816.
- [31] (a) Hao, P.; Zhang, S.; Sun, W.-H.; Shi, Q.; Adewuyi, S.; Lu, X.; Li, P. *Organometallics*, **2007**, 26, 2439. (b) Chen, Y.; Hao, P.; Zuo, W.; Gao, K.; Sun, W.-H. *J. Organomet. Chem.*, **2008**, 693, 1829. (c) Xiao, L.; Zhang, M.; Gao, R.; Cao, X.; Sun, W.-H. *Aust. J. Chem.*, **2010**, 63, 109.
- [32] (a) Wang, K.; Gao, R.; Hao, X.; Sun, W.-H. *Catal. Commun.*, **2009**, 10, 1730. (b) Wang, K.; Shen, M.; Sun, W.-H. *Dalton Trans.* **2009**, 4085.
- [33] Sun, W.-H.; Wang, K.; Wedeking, K.; Zhang, D.; Zhang, S.; Cai, J.; Li, Y. *Organometallics*, **2007**, 26, 4781.
- [34] (a) Adewuyi, S.; Li, G.; Zhang, S.; Wang, W.; Hao, P.; Sun, W.-H.; Tang, N.; Yi, J. *J. Organomet. Chem.*, **2007**, 692, 3532. (b) Lai, J.; Hou, X.; Liu, Y.; Redshaw, C.; Sun, W.-H. *J. Organomet. Chem.*, **2012**, 702, 52.

-
- [35] Shi, Q.-S.; Hao, X.; Redshaw, C.; Sun, W.-H. *Chinese journal of Polymer Science*, 2013, 31, 5, 769.
- [36] Tang, X.; Sun, W.-H.; Gao, T.; Hou, J.; Chen, J.; Chen, W. *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 1570.
- [37] Zhang, W.; Wang, Y.; Yu, J.; Redshaw, C.; Hao, X.; Sun, W.-H. *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 12856.
- [38] Hou, J.; Sun, W.-H.; Zhang, S.; Ma, H.; Deng, Y.; Lu, X. *Organometallics*, **2006**, 25, 236.
- [39] Boudier, A.; Breuil, P.-A.; Magna, L.; Olivier-Bourbigou, H.; Braunstein, P. *J. Organomet. Chem.* **2012**, 718, 31.
- [40] Ulbrich, A. H. D. P. S.; Bergamo, A. L.; Casagrande Jr., O. L. *Catal. Commun.* **2011**, 16, 245.
- [41] Curran, D.J.; Siggia, S.; Analysis of azomethines. The Chemistry of the carbon-nitrogen double bond, S. Patai (Ed.), Wiley-Interscience. New York, **1970**, 149.
- [42] De La Tabla, O.; Matas, I.; Palma, P.; Álvarez, E.; Cámpora. *Organometallics*, **2012**, 31, 1006.
- [43] (a) Lobana, T. S.; Kumari, P.; Sharma, R.; Castineiras, A.; Butcher, R., J.; Akitsu, T.; Aritake, Y. *Dalton Transactions*, **2011**, 40, 3219. (b) Bouet, G. M.; Jouad, E. M.; Riou, A.; Allain, M.; Khan, M. A.; Bouet, G. M. *Polyedron*, **2001**, 20, 67.
- [44] Peres, G.L.; Síntese e caracterização de ligantes oximas e tiossemicarbazonas e seus complexos. Dissertação de mestrado, 2009. FURG.
- [45] Liang, L.-C.; Chien, P.-S.; Lin, J.-M.; Huang, M.-H.; Huang, Y.- L.; Liao, J.-H. *Organometallics* 2006, 25, 1399.
- [46] Sun, K.; Wang, L.; Wang, Z.-X. *Organometallics* 2008, 27, 5649.

-
- [47] Han, F. B.; Zhang, Y. L.; Sun, X. L.; Li, B.-G.; Guo, Y.-H.; Tang, Y. *Organometallics*, **2008**, 27, 1924.
- [48] Venkanna, G. T.; Tammineni, S.; Arman, H. D.; Tonzetich, Z. J. *Organometallics*, 2013, 32, 4656.
- [49] Yoshida, Y.; Matsui, S.; Fujita, T. *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 4382.
- [50] Yoshida, Y.; Matsui, S.; Takagi, Y.; Mitani, M.; Nitabaru, M.; Nakano, T.; Tanaka, H.; Fujita, T. *Chem. Lett.* **2000**, 1270.
- [51] Ulbrich, A. H. D. P. S.; Campelli, R. R.; Milani, J. L. S.; Santos, Dos J. H. Z.; Casagrande Jr., O. L. *Applied Catalysis A: General*, **2013**, 453, 280.
- [52] Milani, J. L. S. Catalisadores de níquel (II) contendo ligantes imina-furano aplicados a dimerização seletiva do etileno. Dissertação, UFRGS, **2012**.
- [53] Zhang, W.; Sun, W. -H.; Zhang, S.; Hou, J.; Wedeking, K.; Schultz, S.; Fröhlich, R.; Song, H. *Organometallics*, **2006**, 25, 1961.
- [54] Chen, E. Y. -X.; Marks, T. J.; *Chemical Review*, **2000**, 1391.
- [55] Wyrvalski, C. N.; Souza, M. O. ; Souza, R. F. *Química Nova*, **1996**, 493.
- [56] Chen, X; Zhang, L.; Liang, T.; Hao, X.; Sun, W-H. *Comptes Rendus Chimie*, **2010**, 1450-1459.
- [57] F. A. Kunrath, R. F. de Souza, R. S. Mauler, O. L. Casagrande. *Organometallics*, **2003**, 22, 4739.
- [58] Belov, G.P.; Matkovsky, P.E. *Pet. Chem.*, **2010**, 50, 4, 283.
- [59] (a) Forestière, A.; Olivier-Bourbigou, H.; Saussine, L. *Oil Gas Sci. Technol.* **2009**, 64, 649. (b) Robinson, R.; McGuinness, D. S.; Yates, B. F. *ACS Catal.*, **2013**, 3, 3006.
- [60] Thiele, D. Oligomerização de olefinas empregando complexos de metais de transição dissolvidos em líquidos iônicos organo-aluminatos. Tese de doutorado, UFRGS, **2010**.
- [61] Alpha Olefins (02/03-4), PERP Report, Nexant Chem Systems.

[62] Kissin, Y. V. In Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology; Wiley & Sons, Inc: **2005**.

[63] Skupinska, J. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 613.

[64] (a) McGuinness, D. S. *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 2321. (b) Agapie, T. *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, *255*, 861. (c) Dixon, J. T.; Green, M. J.; Hess, F. M.; Morgan, D. H. *J. Organomet. Chem.*, **2004**, *689*, 3641. (d) Van Leeuwen, P. W. N. M.; Clément, N. D.; Tschan, J.-L. *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, *255*, 1499.

[65] (a) Hessen, B. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **2004**, *213*, 129. (b) Deckers, P. J. W.; Hessen, B.; Teuben, J. H. *Angew. Chem.-Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 2516. (c) Deckers, P. J. W.; Hessen, B.; Teuben, J. H. *Organometallics* **2002**, *21*, 5122.

[66] Andes, C.; Harkins, S. B.; Murtuza, S.; Oyler, K.; Sen, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7423.

[67](a) Esteruelas, M.A.; Lopez, A.M.; Méndez, L.; Oliván, M.; Oñate, E. *Organometallics*, **2003**, *22*, 395. (b) Vidyaratne, I.; Scott, J.; Gambarotta, S.; Duchateau, R. *Organometallics*, **2007**, *26*, 3201. (c) Esteruelas, M.A.; Lopez, A.M.; Méndez, L.; Oliván, M.; Oñate, E. *New J. Chem.* **2002**, *26*, 1542. (d) Zhang, M.; Wang, K.; Sun, W.-H. *Dalton Trans.*, **2009**, 6354. (e) Amolegbe, S.A.; Asma, M.; Zhang, M.; Li, G.; Sun, W.-H. *Aust. J. Chem.*, **2008**, *61*, 397. (f) Rojas, R.; Valderrama, M.; Wu, G. *Inorg. Chem. Commun.*, **2004**, *7*, 1295. (g) García-Orozco, I.; Quijada, R.; Vera, K.; Valderrama, M. *J. Mol. Catal. A*. **2006**, *260*, 70. (h) Köhn, R.D.; Haufe, M.; Mihan, S.; Lilge, D. *Chem. Commun.*, 2000, 1927. (i) Moulin, J.O.; Evans, J.; McGuinness, D.S.; Reid, G.; Rucklidge, A.J.; Tooze, R.P.; Tromp, M. *Dalton Trans.*, **2008**, 1177. (l) Carney, M.J.; Robertson, N.J.; Halfen, J.A.; Zakharov, L.N.; Rheingold, A.L. *Organometallics*, **2004**, *23*, 6184. (j) 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. (l) Zhang, W.; Sun, W. -H.; Zhang, S.; Hou, J.; Wedeking, K.; Schultz, S.;

Fröhlich, R.; Song, H. *Organometallics*, **2006**, 25, 1961.

[68](a) Zhang, J.; Braunstein, P.; Andy, T.S., Hor. *Organometallics*, **2008**, 27, 4277. (b) Liu, J.-Y., Li, Y.-S.; Liu, J.-Y.; Li, Z.-S. *J. Mol. Catal. A*, **2006**, 244, 99.

[69] Zhang, W.; Sun, W.-S.; Tang, X.; Gao, T.; Zhang, S.; Hao, P.; Chen, J. *J. Mol. Catal. A*, **2007**, 265, 159.

[70] McGuinness, D.S.; Gibson, V.C.; Steed, J.W. *Organometallics*, **2004**, 23, 6288.

[71] (a) Wass, D. F. *Chem. Abstr.* **2002**, 136, 86240. (b) Carter, A.; Cohen, S.A.; Cooly, N.A.; Murphy, A.; Scutt, J.; Wass, D. F. *Chem. Commun.* **2002**, 858.

[72] Alzamly, A.; Gamborotta, S.; Korobkov, I. *Organometallics*, **2013**, 32, 7107.

[73] Alzamly, A.; Gamborotta, S.; Korobkov, I. *Organometallics*, **2013**, 32, 7204.

[74] Alzamly, A.; Gamborotta, S.; Korobkov, I. *Organometallics*, **2014**, 33, 1602.

[75] Sa, S.; Lee, S. M.; Kim, S. Y. *J. Mol. Catal. A. Chem.* **2013**, 378, 17.

[76] Sydora, O. L.; Jones, T. C.; Small, B. L.; Nett, A. J.; Fischer, A. A.; Carney, M. J. *ACS Catal.*, **2012**, 2, 2452.

[77] Liu, S.; Pattacini, R.; Braunstein, P. *Organometallics*, **2011**, 30, 3549.

[78] McGuinness, D. S.; Wasserscheid, P.; Morgan, D. H.; Dixon, J. T. *Organometallics*, **2005**, 24, 552.

[79] Chen, F.; Lu, X.-Y.; Chen, X.-T.; Li, H.-Y.; Hu, Y.-L. *Inorg. Chim. Acta*, **2012**, 387, 407.

[80] 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.

[81] 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.

-
- [82] Albahily, K.; Shaikl, Y.; Ahmed, Z.; Korobkov, I.; Gamborotta, S.; Duchateau, R. *Organometallics*, **2011**, 30, 4159.
- [83] Bryliakov, K. P.; Talsi, E. P. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, 256, 2994.
- [84] Kilpatrick, A.F.R.; Kulangara, S.V.; Cuchion, M. G.; Duchateau, R.; Mountford, P. *Dalton Trans.* **2010**, 39, 3653-3664.
- [85] Cossee, P. *J. Catal.* **1964**, 3, 80.
- [86](a) Agapie, T.; Schofer, S. J.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 1304. (b) Agapie, T.; Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 14281.
- [87] (a) Tomov, A. K.; Chirinos, J. J.; Jones, D. J.; Long, R. J.; Gibson, V. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10166. (b) Tomov, A. K.; Chirinos, J. J.; Long, R. J.; Gibson, V. C.; Elsegood, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 7704. (c) Tomov, A. K.; Gibson, V. C.; Britovsek, G. J. P.; Long, R. J.; van Meurs, M.; Jones, D. J.; Tellmann, K. P.; Chirinos, J. J. *Organometallics*, **2009**, 28, 7033.
- [88] Mello, A.C.E. Obtenção de α -olefinas em reações de oligomerização do eteno utilizando complexos de níquel em meio homogêneo e bifásico. Dissertação de mestrado, UFRGS, **2005**.
- [89] Tognetti, V.; Buchard, A.; Auffrant, A.; Ciofini, I.; Floch, P. L.; Adamo, C. *J. Mol. Model.* **2013**, 19, 2107.
- [90] Vogt, D. In *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*; Cornils, B.; Herrmann, W.A. (Edts.); WILEY-VCH, Weinheim, **1996**, p. 255.
- [91] Chauvin, Y.; Phung, N. -H.; Guichard-Loudet, N. *Bull. Soc. Fr. Chem.* **1966**, 10, 3223.
- [92] Arlman, E. J.; Cossee, P. *J. Catal.* **1964**, 3, 99.
- [93] Manyic, R. M.; Walker, W. E.; Wilson, T. P. *J. Catal.* **1977**, 47, 197.
- [94] (a) Jolly, P. W. *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 544. (b) Emrich, R.; Heinemann, O.; Jolly, P. W.; Krüger, C.; Verhovnik, G. P. *J. Organometallics*, **1997**, 16, 1511.

-
- [95] Overett, M. J.; Blann, K.; Bollmann, A.; Dixon, J. T.; Haasbroek, D.; Kilian, E.; Maumela, H.; McGuinness, D. S.; Morgan, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10723.
- [96] (a) Klemps, C.; Payet, E.; Magna, L.; Saussine, L.; Le Goff, X. F.; Le Floch, P. *Chem. A Eur. J.* **2009**, 15, 8259. (b) Van Rensburg, W. J.; Grove, C.; Steynberg, J. P.; Stark, K. B.; Huyser, J. J.; Steynberg, P. *J. Organometallics*, **2004**, 23, 1207.
- [97] Elowe, P. R.; McCann, C. ; Pringle, P. G. ; Spitzmesser, S. K.; Bercaw, J. E. *Organometallics*, **2006**, 25, 5255.
- [98] Peitz, S.; Aluri, B. R.; Peulecke, N.; Muller, B.H.; Wohl, A.; Muller, W.; Al-Hazmi, M.H.; Mosa, F.M.; Rosenthal, U. *Chem. A Eur. J.*, **2010**, 16, 7670.
- [99] Rucklidge, A. J.; McGuinness, D. S.; Tooze, R. P.; Slawin, A. M. Z.; Pelletier, J. D. A.; Hanton, M. J.; Webb, P. B. *Organometallics*, **2007**, 26, 2782.
- [100] Shriver, D. F.; Atkins, P. W. *Química Inorgânica*, 3 ed.. Bookman: Porto Alegre, **2003**.
- [101] Dean, R. K.; Granville, S. L.; Dawe, L. N.; Decken, A.; Hattenhaver, K. M.; Kozak, C. M. *Dalton Trans*, **2010**, 39, 548.
- [102] http://www.ifi.unicamp.br/~lunazzi/F530_F590_F690_F809_F895/F530_F590_F690_F895/F530_F590_F690_F895_2013_sem1/MarioM-Pagliuso_RF1_F590.pdf, em 09/02/2015, 23 horas.
- [103] Gibson, V. C.; Newton, C.; Redshaw, C.; Solan, G. A.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Dalton. Trans.* **2002**, 4017.
- [104](a) Kirillov, E.; Roisnel, T.; Razavi, A.; Carpentier, J-F. *Organometallics*, **2009**, 28, 2401. (b) Gielzak, K.; Wojciechowski, W. *Chem. Papers*, **1995**, 49(2), 54.
- [105] Lee, J. D. *Química Inorgânica*. 3ª ed., Edgard Blucher Ltda, **1977**.
- [106] Sahoo, B.; Nayak, N. C.; Samantaray, A.; Pujapanda, P. *Inorganic Chemistry*, **2012**, Eastern Economy.

-
- [107] Pedro, S.S., Propriedades ópticas, magnéticas e estruturais de monocristais $\text{Cs}_2\text{NaAlF}_6$ dopados com cromo trivalente. Tese de doutorado, UERJ, **2011**.
- [108] Dean, R. K.; Granville, S. L.; Dawe, L.N.; Decken, A.; Hattenhaver, K. M.; Kozak, C.M. *Dalton Trans*, **2010**, 39, 548.
- [109] Gibson, V. C.; Newton, C.; Redshaw, C.; Solan, G.A.; White, A.J.P.; Williams, D.J. *J. Am. Soc., Dalton Trans.*, **2002**, 4017.
- [110] (a) Schulz, G. V.; *Z. Phys. Chem., Abt. B* **1935**, 30, 379. (b) Schulz, G. V.; *Z. Phys. Chem., Abt. B* **1939**, 43, 25. (c) Flory, P. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, 62, 1561.
- [111] Zhang, S.; Jie, S.; Shi, Q.; Sun, W.-H. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2007**, 276 174.
- [112] Canevarolo Jr.; S.V., *Ciência dos Polímeros*, Artliber, 141, **2004**.
- [113] Coutinho, F.M.B.; Mello, I.L.; De Santa Maria, L.C., *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **2003**, 13,1.
- [114] Escher, F.F.N. Determinação da microestrutura e relação com as propriedades dos terpolímeros de etileno-propileno- α -olefinas. Tese de doutorado, **2004**, UFRGS.
- [115] Galland, G.B.; Quijada, R.; Rojas, R.; Bazan, G.; Komon, Z.J.A., *Macromol*, **2002**, 35, 339.
- [116] (a) "*Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*"; Kaminski, W. Ed.; Springer-Verlag, Berlin, **1999**; (b) Fink, G.; Mühlaupt, R.; Brintzinger, H.H. "*Ziegler Catalysts*"; Springer-Verlag, Berlin, **1995**; (c) Kissen, I.V., "*Olefin Polymers-Polyethylene*", in: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th edition, J.I. Kroschwitz, M. Howe-Grant, Eds., Wiley-Interscience, New York, **1996**; Vol. 17, p 702.
- [117] Boor, J.Jr. *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*; Academic Press: New York, 1079.
- [118] Huang, J.; Rempel, G.L. *Prog. Polym. Sci.* **1995**, 20, 459.

-
- [119] Gavens, P.D.; Bottril, M.; Kelland, J.W.; McMeeking. *In Comprehensive Organometallic Chemistry*, eds. G. Wilkinson, F. G. A. Stone and E. W. Abel, Pergamon, Oxford, **1982**. vol 3, p 475.
- [120] Hsiao, T.-J.; Tsai, J.-C. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, 116, 2040.
- [121] Resconi, L.; Cavallo, L.; Fait, A.; Piemontesi, F. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1253.
- [122] (a) Hong, H.; Zhang, Z.; Chung, T.C.; Lee, R.W.J. *Polym. Sci A* **2007**, 45, 639. (b) Grieken, R.V.; Carrero, A.; Suarez, I.; Paredes, B. *Macromol. Symp.* **2007**, 259, 243. (c) Kaminsky, W.; Piel, C.; Scharlach, K. *Macromol. Symp.* **2005**, 226, 25. (d) Mcknight, L.A.; Waymouth, R.M. *Chem. Rev.* **1998**, 2587. (e) Jüngling, S.; Koltzenburg, S.; Mülhaupt, R. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1997**, 35, 1. (f) Soga, K.; Kaminaka, M. *Macromol. Chem.* **1993**, 194, 1745. (g) Kim, J.D.; Soares, J.B.P.; Rempel, G.L. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1999**, 7, 331.
- [123] (a) Johnson, L.K.; Killian, C.M.; Brookhart, M.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 6414. (b) Johnson, L.K.; Mecking, S.; Brookhart, M.S. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 267. (c) Killian, C.M.; Temple, D.J.; Johnson, L.K.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 11664.
- [124] (a) Scollard, J.D.; McConville, D.H.; Payne, N.C.; Vital, J. *J. Macromol.*, **1996**, 29, 5241. (b) Scollard, J.D.; McConville, D.H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 10008.
- [125] Small, B.L.; Brookhart, M.S.; Bennett, A.M. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4049.
- [126] Britovsek, G.J.P.; Gibson, V.C.; Kimberley, B.S.; Maddox, J.; McTavish, S.J.; Solan, G. A.; White, A.P.; Williams, D. *Chem. Commun.* **1998**, 849.
- [127] (a) Younkin, T.R.; Connor, E.F.; Hendreson, J.I.; Friedrich, S.K.; Grubbs, R.H.; Bansleben, D.A. *Science*, **2000**, 287, 460. (b) Wang, C.; Friedrich, S.K.; Younkin, T.R.; Li, T. R.R.T.; Grubbs, R.H.; Bansleben, D.A.; Day, M.W. *Organometallics*, **1998**, 17, 3149;
- [128] Makio, H.; Kashiwa, N.; Fujita, T. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344,5, 477.

-
- [129] (a) Gibson, V.C.; Spitzmesser, S.K.; *Chem. Rev.* **2003**, 103, 283 (b) Ittel, S.D.; Johnson, L.K.; Brookart, M.; *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1169. (c) Britovsek, G.J.P.; Gibson, V.C.; Wass, D.F.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1999**, 38, 428. (d) Rieger, B.; Baugh, L.S.; Kacker, S.; S. Striegler, S. (Eds), *Late Transition Metal Polymerization Catalysis*, Wiley-VCH, **2003**. (e) Matsugi, T.; Fujita, T. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1264.
- [130] (a) Michiue, K.; Jordan, R. F. *Organometallics*, **2004**, 23, 460. (b) Lee, H.; Jordan, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9384. (c) Milione, S.; Cuomo, C.; Grassi, A. *Topics in catalysis*, **2006**, 40, 1-4, 163. (d) Nienkemper, K.; Lee, H.; Jordan, R. F.; Ariafard, A.; Gang, L.; Lin, Z. *Organometallics*, **2008**, 27, 5867.
- [131] Trofimenko, S. *Scorpionates: The Coordination Chemistry of Polypyrazolylborate Ligands*, Imperial College Press, London, **1999**.
- [132] Gil, M. P.; Casagrande, O. L. *J. Organomet. Chem.* **2004**, 689, 286.
- [133] (a) Makio, H.; Terao, H.; Iwashita, A.; Fujita, T. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 2363. (b) Mitani, M.; Nakano, T.; Fujita, T. *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 2396. (c) Matsui, S.; Fujita, T. *Catal. Today*, **2001**, 66, 63. (d) Matsugi, T.; Fujita, T. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1264.
- [134] Martins, N. T. P. Catalisadores de Vanádio(III) contendo ligantes do tipo tio-imina-fenol aplicados a homo e copolimerização do etileno. Dissertação de mestrado, UFRGS, **2014**.
- [135] Li, A.; Ma, H.; Huang, J. *Appl. Organometal. Chem.* **2013**, 27, 341.
- [136] Liu, D.; Wang, S.; Wang, H.; Chen, W. *J. Mol. Catal. A.: Chem.* **2006**, 246, 53.
- [137] Houghton, J.; Simonovic, S.; Whitwood, A. C.; Douthwaite, R. E.; Carabineiro, S. A.; Yuan, J.-C.; Marques, M. M.; Gomes, P. T. *J. Organomet. Chem.* **2008**, 693, 717.
- [138] Bravaya, N. M.; Mukhina, E. V.; Panin, A. N.; Faingol'd, E. E.; Makhaev, V. D.; Petrova, L. A.; Gagieva, S. Ch.; Tuskaev, V. A.; Bulychevb, B. M. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.*, **2011**, 60, 7, 1452.

-
- [139] Budagumpi, S.; Kim, K.-H., Kim, I. *Coord. Chem. Rev.* **2011**, 255, 2785.
- [140] Lamberti, M.; Bortoluzzi, M; Paolucci, G.; Pellecchia, C. *J. Mol. Catal. A.: Chem.* **2011**, 351, 112.
- [141] Mashima, K.; Tsurugi, H. *J. Organom. Chem.* **2005**, 690, 4414.
- [142] Tsurugi, H.; Yamagata, T.; Tani, K.; Mashima, K.; *Chem. Lett.* **2003**, 32, 756.
- [143] Hsu, J.-W.; Lin, Y.-C.; Hsiao, C.-S.; Datta, A.; Lin, C.-H.; Huang, J.-H.; Tsai, J.-C.; Hsu, W.-C. *Dalton. Trans.* **2012**, 41, 7700.
- [144] Annunziata, L.; Pappalardo, D.; Tedesco, C.; Pellecchia, C. *Macromolecules*, **2009**, 42, 5572.
- [145] Li, G.; Lamberti, M., D'Amora, S.; Pellecchia, C. *Macromolecules*, **2010**, 43, 8887.
- [146] Pennington, D. A.; Coles, S. J.; Hursthouse, M. B.; Bochmann, M.; Lancaster, S. J. *Macromol. Rapid. Commun.* **2006**, 27, 599.
- [147] Li, A.; Ma, H.; Huang, J. *Organometallics*, **2013**, 32, 7460.
- [148] Paolucci, G.; Zanella, A.; Sporni, L.; Bertolassi, V.; Mazzeo, M.; Pellecchia, C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 258, 275.
- [149] Lamberti, M.; Bortoluzzi, M; Paolucci, G.; Pellecchia, C. *J. Mol. Catal. A.: Chem.* **2011**, 351, 112.
- [150] Xu, T.; Liu, J.; Wu, G.-P.; Lu, X.-B. *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 10884.
- [151] Cariov, R.; Gibson, V. C.; Tomov, A. K.; White, A. J. P. *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 703.
- [152] Fondong, G. L.; Njua, E. Y., Stahl, L. J. *Organomet. Chem.* 2015, 776, 129.
- [153] Lee, C. S.; Park, J. H.; Hwang, E. Y.; Park, G. H.; Go, M. J.; Lee, J.; Lee, B. Y.; J. *Organomet. Chem.* 2014, 172, 772.
- [154] Kettunem, M.; Vedder, C.; Schaper, F.; Leskelä, M.; Mutikainen, I.; Brintzinger, H.-H. *Organometallics*, **2004**, 23, 3800.

-
- [155] Quiao, S.; Ma, W. –A.; Wang, Z. –X. *J. Organomet. Chem.*, **2011**, 696, 2746.
- [156] Hsu, J. –W.; Lin, Y. –C.; Hsiao, C. –S.; Datta, A.; Lin, C. –H.; Huang, J. –H.; Tsai, J. –C.; Hsu, W. –C. *Dalton. Trans.* **2012**, 41, 7700.
- [157] (a) Woodman, P. R.; Alcock, N. W.; Munslow, I. J.; Sanders, C. J.; Scott, P. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3340. (b) Woodman, P. R.; Sanders, C. J.; Alcock, N. W.; Munslow, I. J.; Hitchcock, P. B.; Scott, P. *New J. Chem.* **1999**, 23, 815. (c) Knight, P. D.; O’Shaughnessy, P. N.; Munslow, I. J.; Kimberley, B. S.; Scott, P. *J. Organomet. Chem.* **2003**, 683, 103. (d) Knight, P. D.; Clarke, A. J.; Kimberley, B. S.; Jackson, R. A.; Scott, P. *Chem. Commun.* **2002**, 352. (e) Chen, C.-T.; Rees, L. H.; Cowley, A. R.; Green, M. L. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 11, 1761. (f) Fuhrmann, H.; Brenner, S.; Arndt, P.; Kempe, R. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6742. (g) Male, N. A. H.; Thornton-Pett, M.; Bochmann, M. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 2487. (h) Ong, T.-G.; Yap, G. P. A.; Richeson, D. S. *Organometallics* **2003**, 22, 387. (i) Morton, C.; Munslow, I. J.; Sanders, C. J.; Alcock, N. W.; Scott, P. *Organometallics* **1999**, 18, 4608. (j) Morton, C.; Gillespie, K. M.; Sanders, C. J.; Scott, P. *J. Organomet. Chem.* **2000**, 606, 141. (l) Skinner, M. E. G.; Cowhig, D. A.; Mountford, P. *Chem. Commun.* **2000**, 1167-1168. (m) Carpentier, J.-F.; Martin, A.; Swenson, D. C.; Jordan, R. F. *Organometallics* **2003**, 22, 4999. (n) Cloke, F. G. N.; Geldbach, T. J.; Hitchcock, P. B.; Love, J. B. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 506, 343.
- [158] (a) O’Shaughnessy, P. N.; Gillespie, K. M.; Morton, C.; Westmoreland, I.; Scott, P. *Organometallics* **2002**, 21 (21), 4496. (b) Westmoreland, I.; Munslow, I. J.; O’Shaughnessy, P. N.; Scott, P. *Organometallics* **2003**, 22 (14), 2972. (c) Uhrhammer, R.; Black, D. G.; Gardner, T. G.; Olsen, J. D.; Jordan, R. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 8493. (d) Martin, A.; Uhrhammer, R.; Gardner, T. G.; Jordan, R. F. *Organometallics* **1998**, 17, 382.
- [159] Hu, P.; Qiao, Y.-L.; Wang, J.Q.; Jin, G.X. *Organometallics*, **2012**, 31,8, 3241.

-
- [160] Hu, W. -Q.; Sun, X. -L.; Wang, C.; Gao, Y.; Tang, Y.; Shi, L. P.; Xia, W.; Sun, J.; Dai, H. -L.; Li, X. -L.; Wang, X. -R. *Organometallics*, **2004**, 23, 1684.
- [161] Furlan, L. G.; Gil, M. P.; Casagrande, O. L., *Macromol. Rapid. Commun.* 2000, 21, 1054–1057
- [162] Coevoet, D.; Cramail, H.; Deffieux, A. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200, 1208.
- [163] Chen, X; Zhang, L.; Liang, T.; Hao, X.; Sun, W-H. *Comptes Rendus Chimie* **2010**, 1450.
- [164] Bergamo, A. L.; Das Chagas, R. P.; Casagrande, O. L. Jr.; *Catal. Commun.* **2013**, 42, 113.
- [165] Sanz, M.; Cuenca, T.; Galakhov, M.; Grassi, A.; Bott, R. K. J.; Hugles, D. L.; Schormann, M.; Lancaster, S. J.; Bochmann, M. *Organometallics*, **2004**, 23, 5324.
- [166] Bodier, A.; Breuil, P.-A. R.; Magna, L.; Olivier-Bourbigou, H.; Braunstein, P. J. *Organomet. Chem.* **2012**, 718, 31.
- [167] Daly, J. J.; Sneed, R. P. A.; Zeiss, H. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 4287.
- [168] Anderson, H. J.; Loader, C. E. *Synthesis*, **1985**, 353.
- [169] Yoshida, Y.; Matsui, S.; Takagi, Y.; Mitani, M.; Nakano, T.; Tanaka, H.; Kashiwa, N.; Fugita, T. *Organometallics*, **2001**, 20, 4793.
- [170] G. Bodor. *Structural Investigation of Polymer*, Ellis Horwood Series in *Polymer Science and Technology*, **1991**.
- [171] Galland, G.B.; Quijada, R.; Rojas, R.; Bazan, G.; Komon, Z.J.A., *Macromol*, **2002**, 35, 339.
- [172] Almatore, A.; Burla, M.C.; Camalli, M.; Cascarano, G.; Giacobozzo, C.; Guagliardi, A.; Moliterni, A.G.G.; Polidori, G.; Spagna, R.; *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 115.

[173] SHELX97 – Programs for Crystal Structure Analysis (Release 97-2). G. M. Sheldrick, Institut für Anorganische Chemie der Universität, Tammanstrasse 4, D-3400 Göttingen, Germany, **1998**.

[174] Farrugia, L. J.; *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, 837.

ANEXOS CAPÍTULO 1

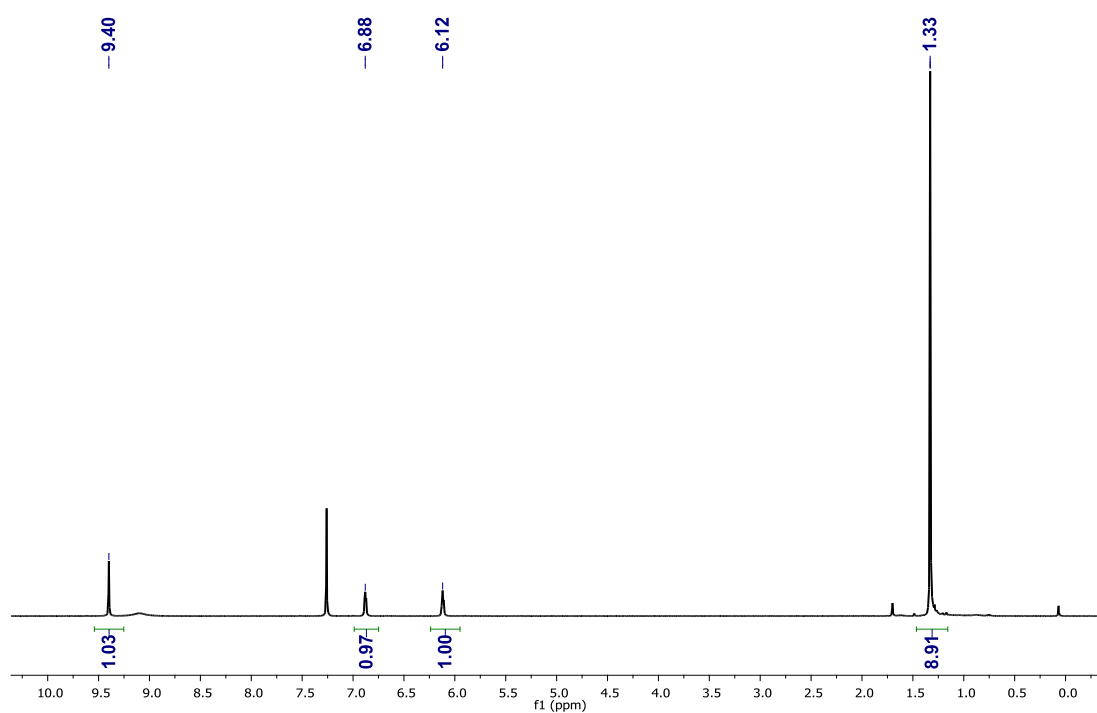


Figura 1A. Espectro de RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, 25 °C) do 5-*tert*-butil-2-pirrolcarboxialdeído.

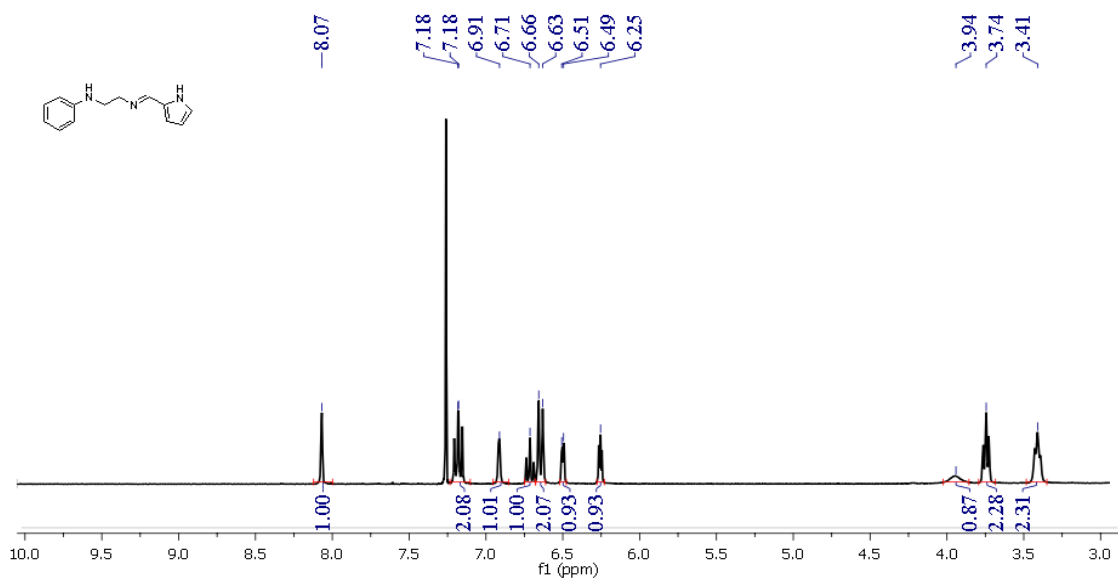


Figura 2A. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) do pré-ligante $(\text{L}^1)\text{H}_2$.

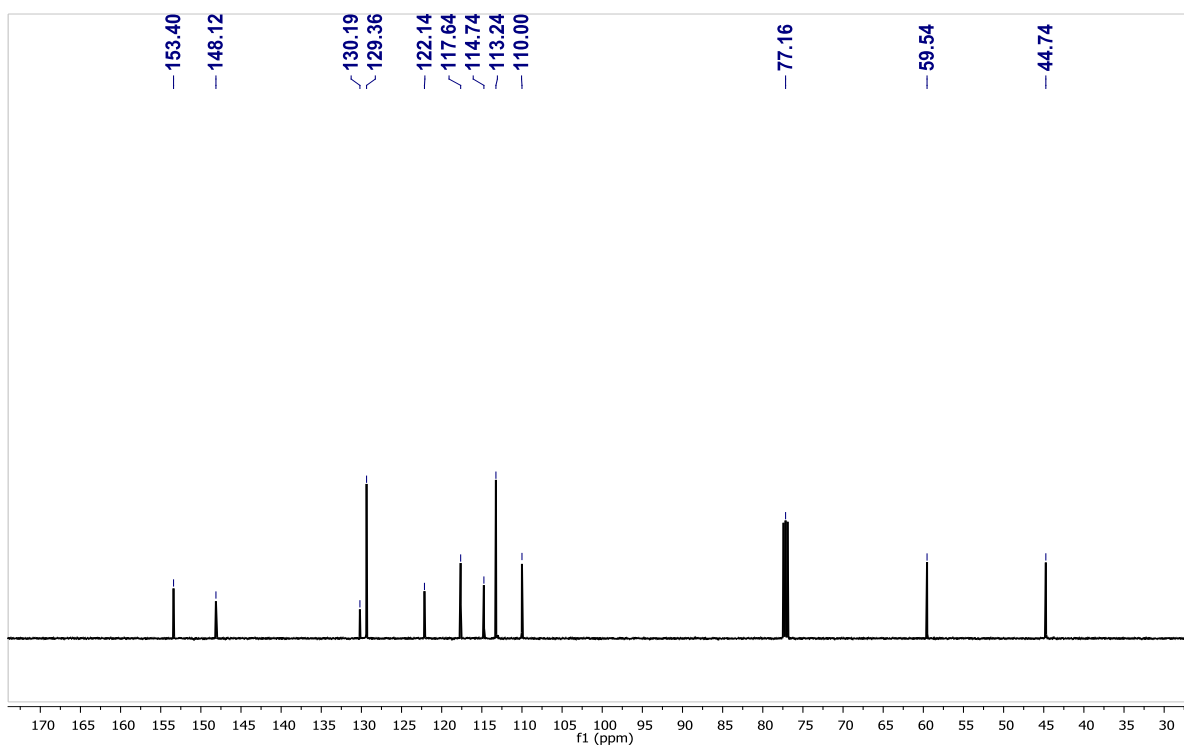


Figura 3A. Espectro de RMN $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) do pré-ligante $(\text{L}^1)\text{H}_2$.

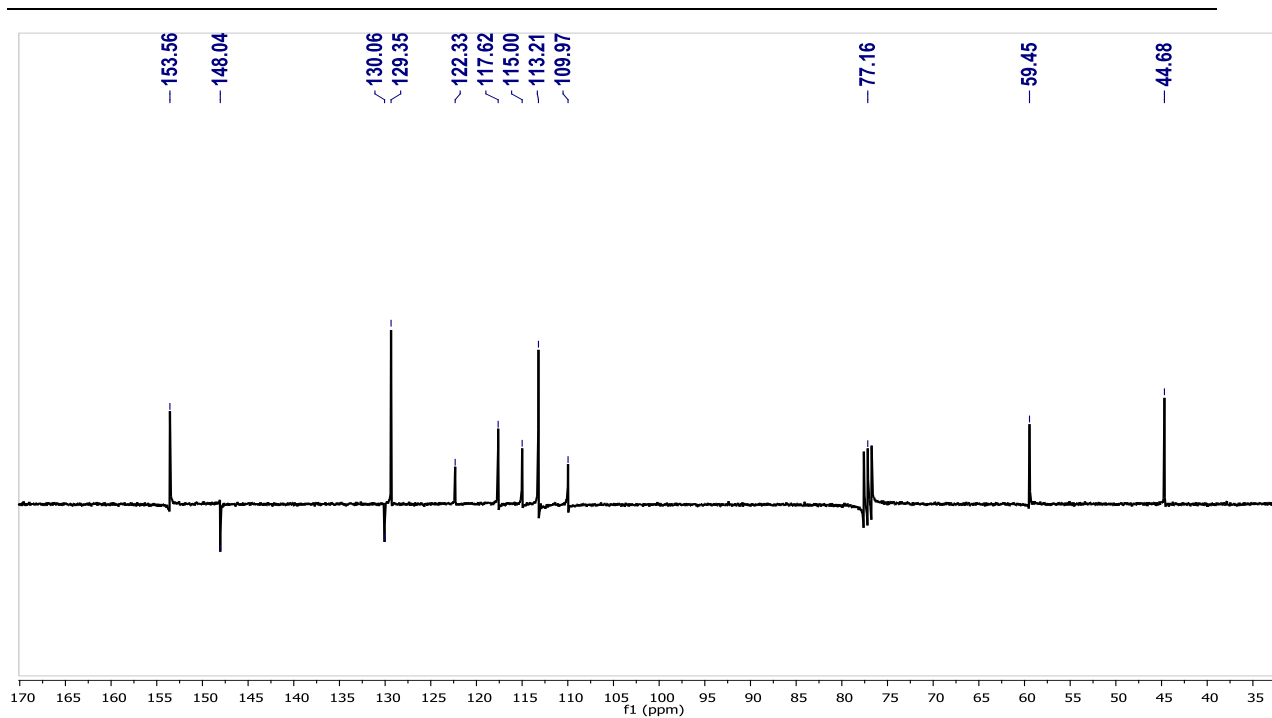


Figura 4A. Espectro de RMN $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ (APT) (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) do pré-ligante $(\text{L}^1)\text{H}_2$.

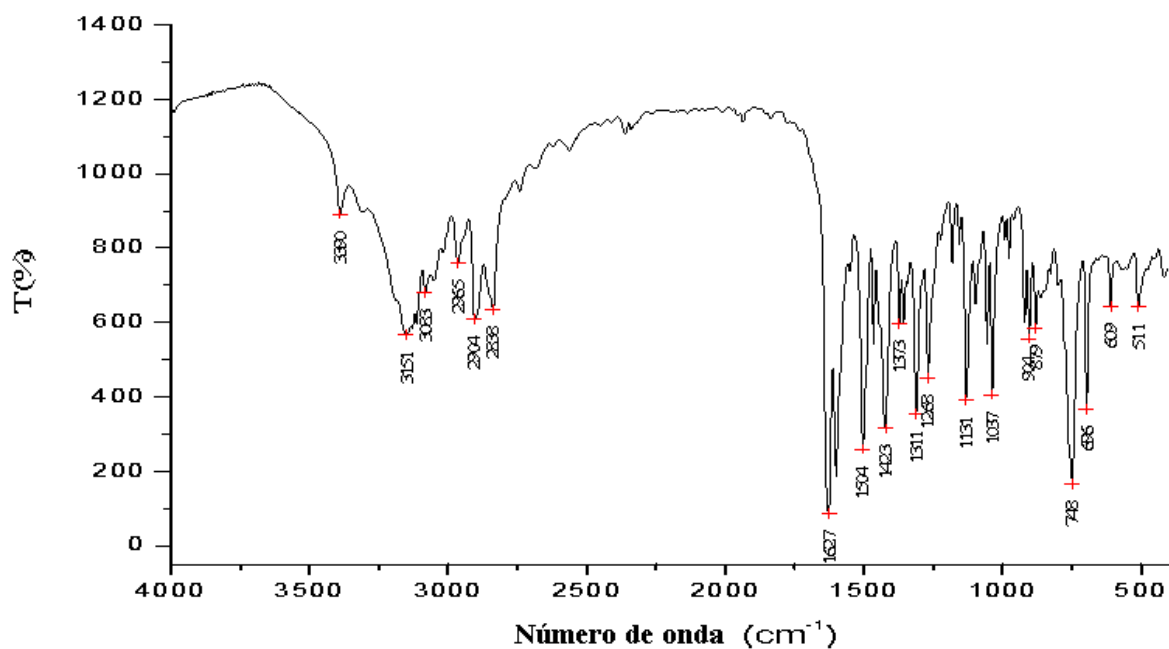


Figura 5A. Espectro de Infravermelho (KBr, cm^{-1}) do pré-ligante $(\text{L}^1)\text{H}_2$.

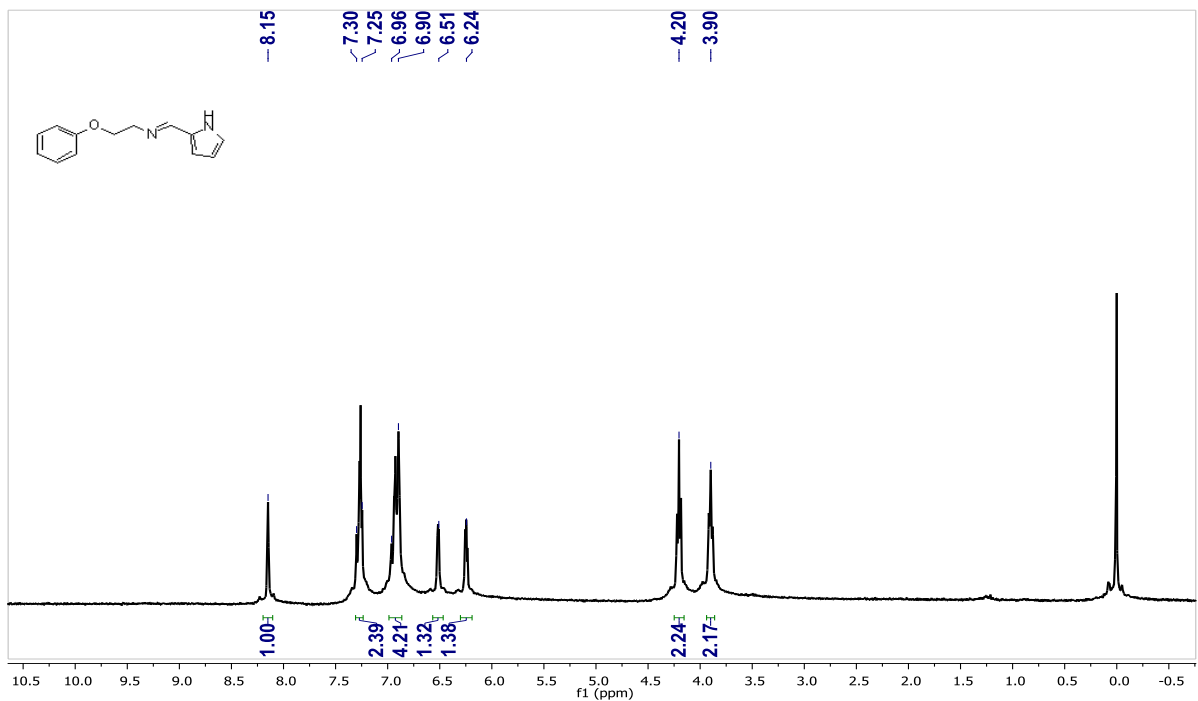


Figura 6A. Espectro de RMN ¹H (300 MHz, CDCl₃, 25 °C) do pré-ligante (L²)H.

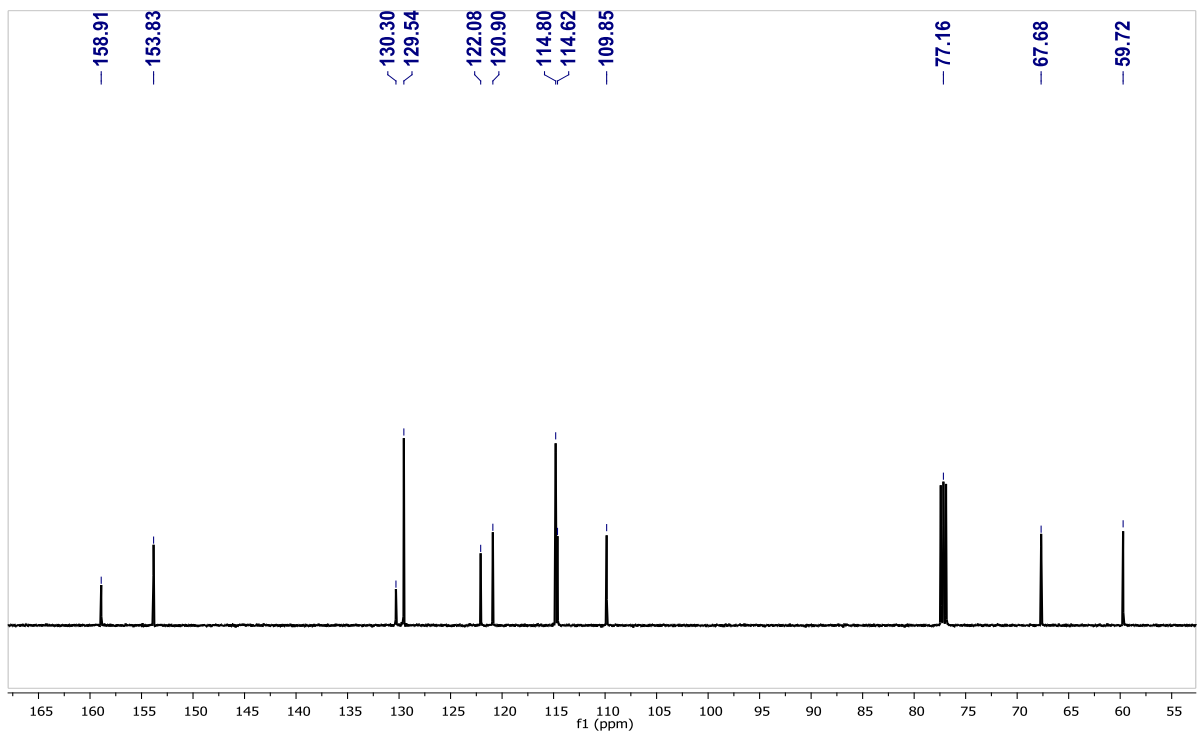


Figura 7A . Espectro de RMN {¹H}¹³C (300 MHz, CDCl₃, 25 °C) do pré-ligante (L²)H.

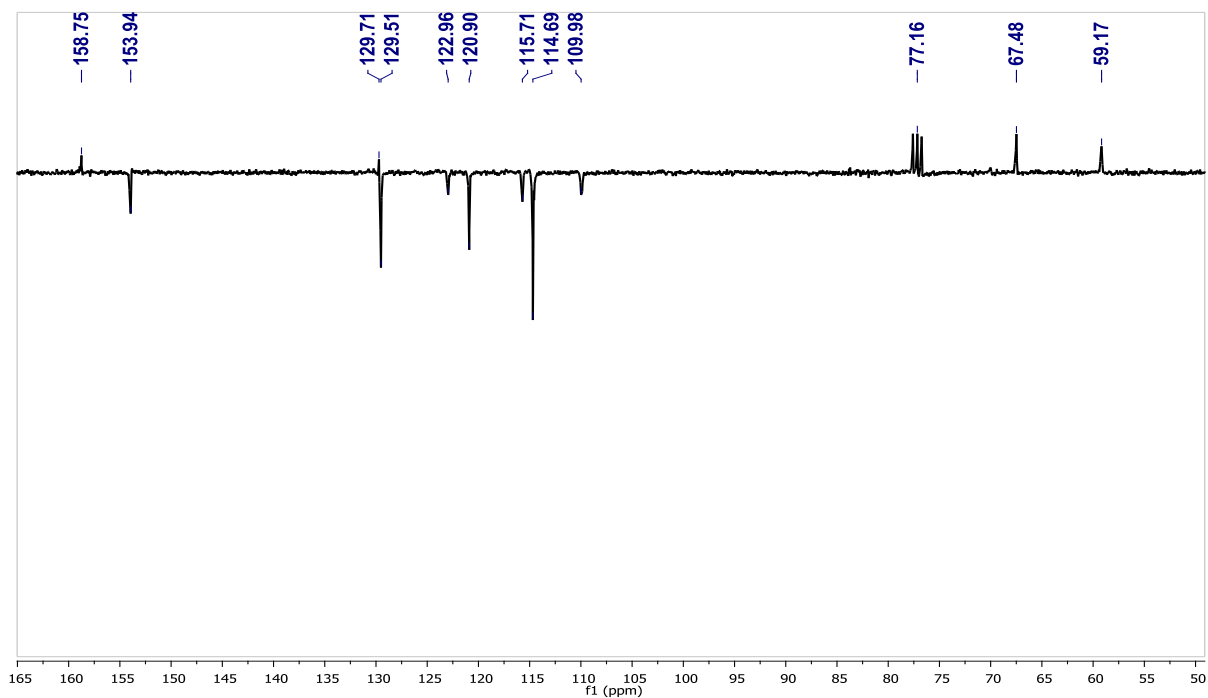


Figura 8A. Espectro de RMN $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ (APT) (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) do pré-ligante (L^2)H.

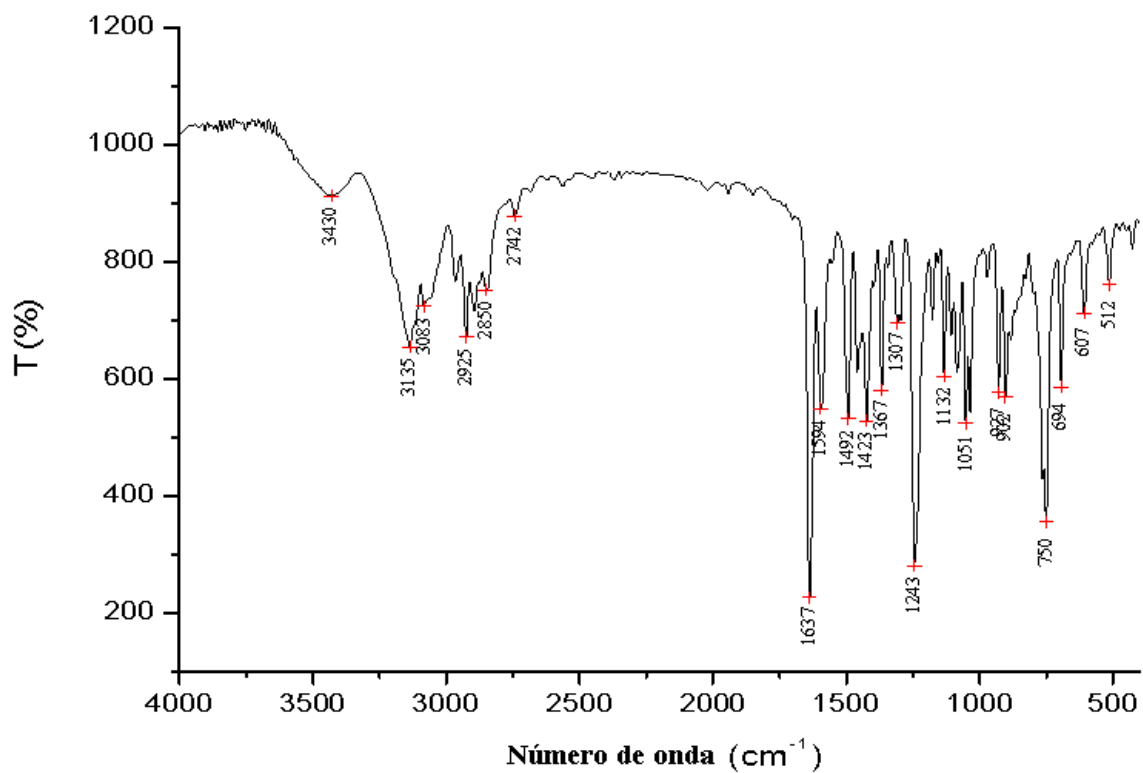


Figura 9A. Espectro de Infravermelho (KBr, cm^{-1}) do pré-ligante (L^2)H.

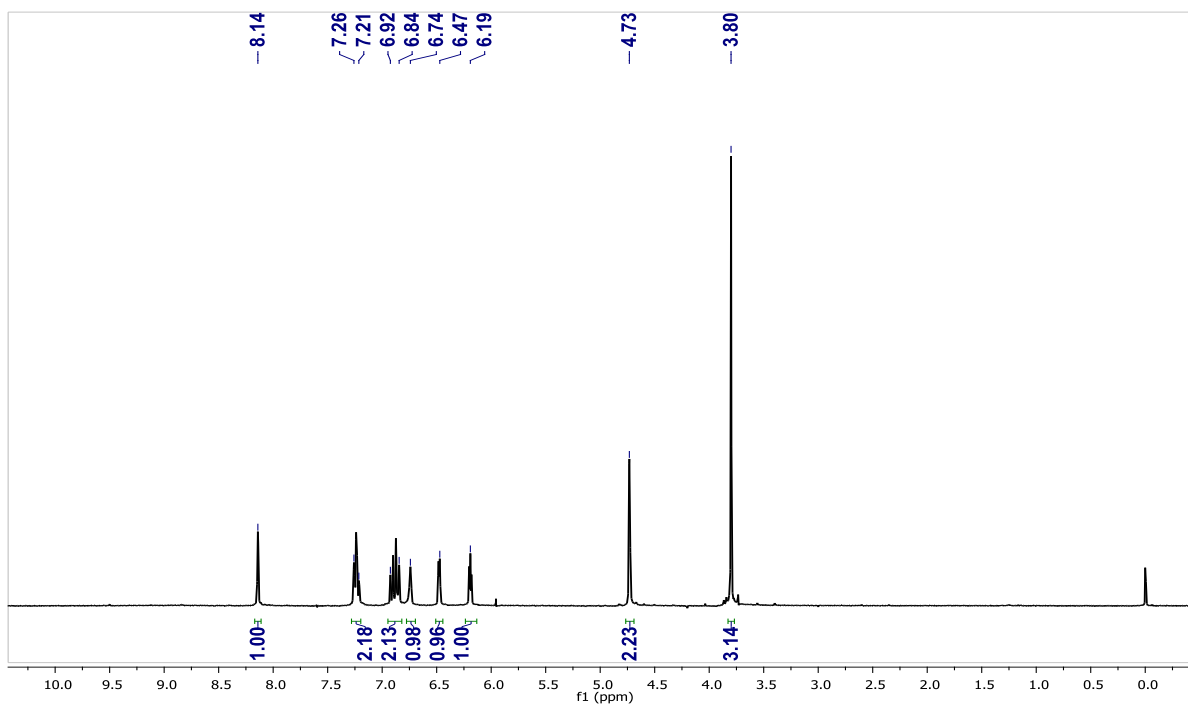


Figura 10A. Espectro de RMN ^{13}C (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) do pré-ligante (L^3)H.

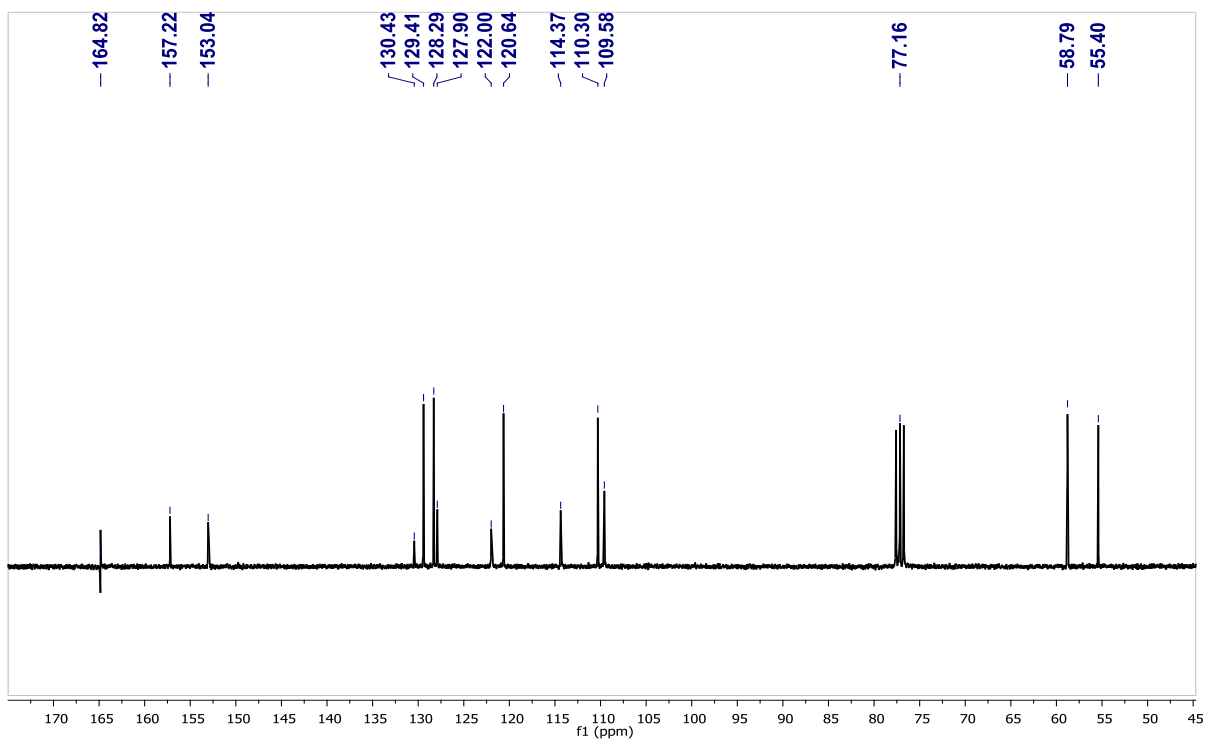


Figura 11A . Espectro de RMN $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) do pré-ligante (L^3)H.

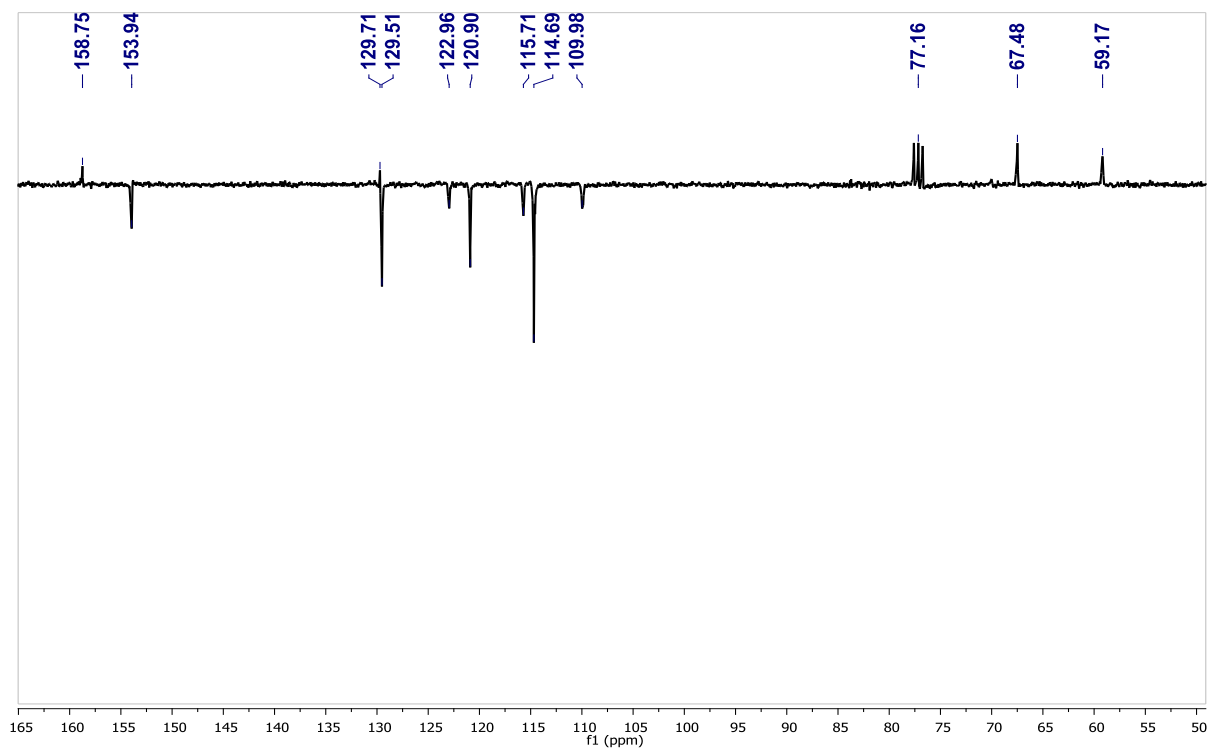


Figura 12A. Espectro de RMN $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ (APT) (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) do pré-ligante (L^3)H.

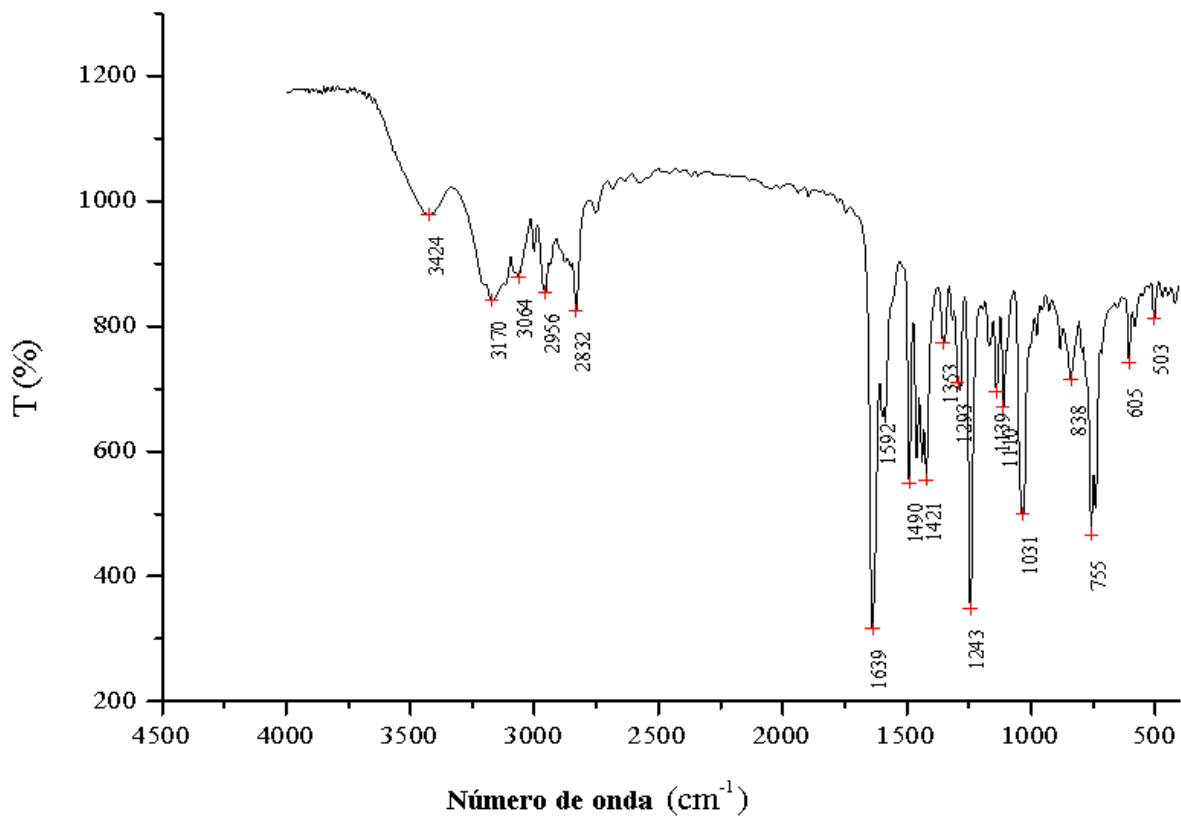


Figura 13A. Espectro de Infravermelho (KBr, cm^{-1}) do pré-ligante (L^3)H.

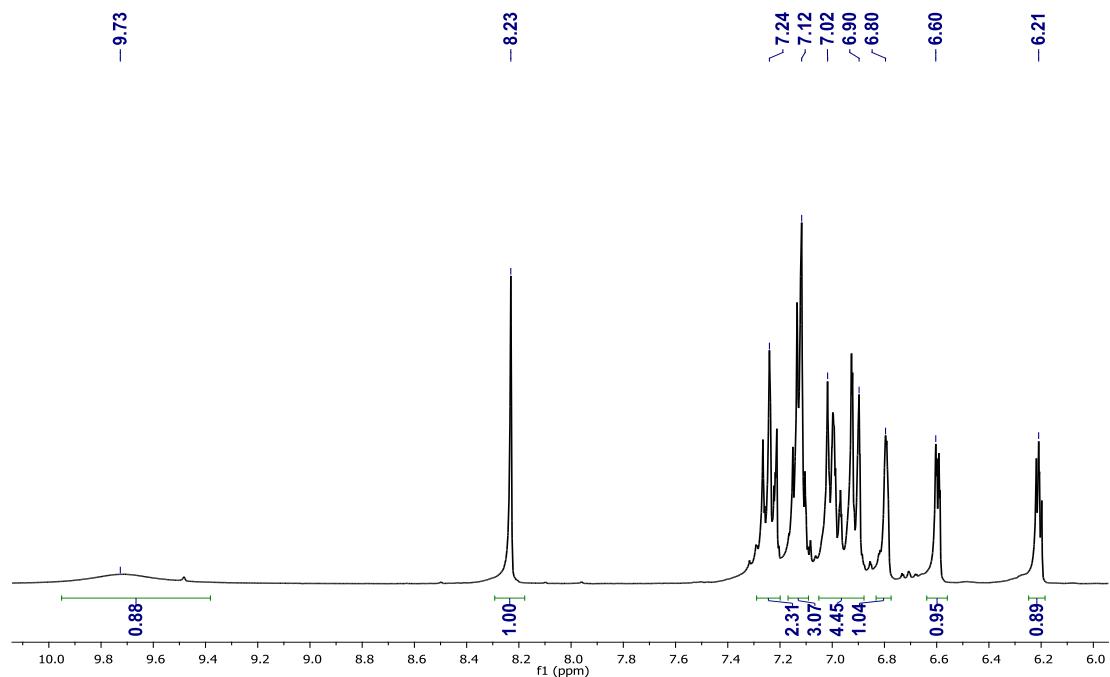


Figura 14A . Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) do pré-ligante (L^4)H.

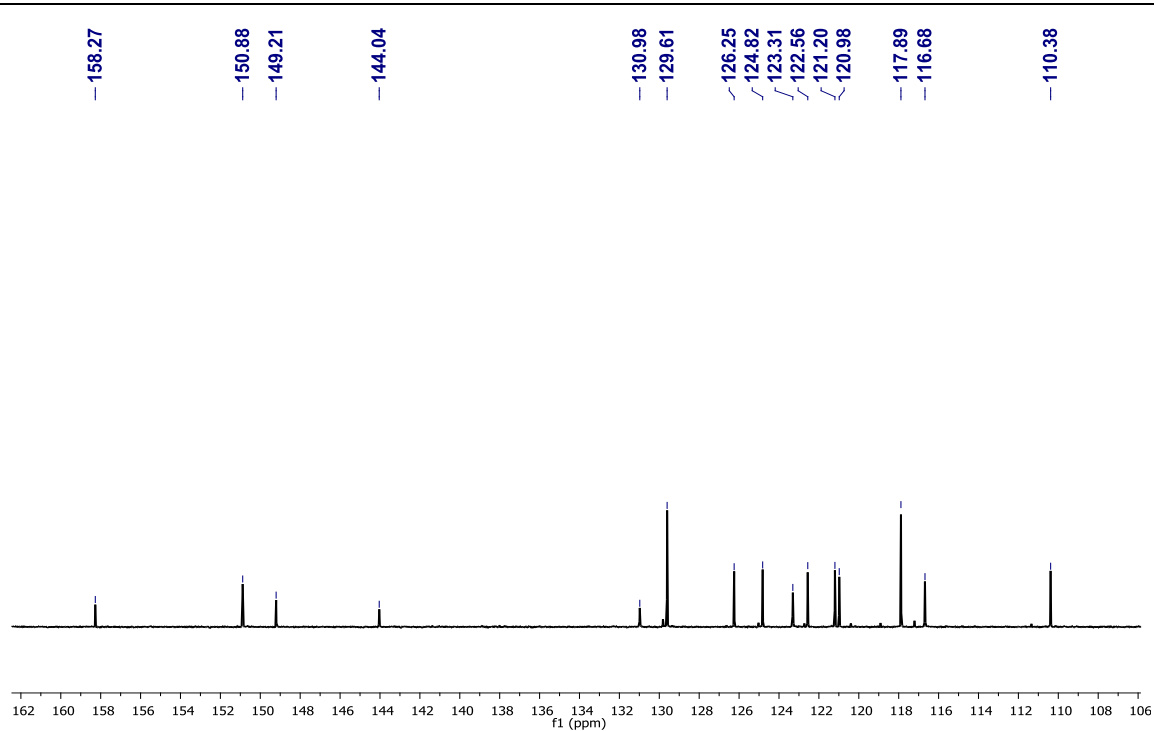


Figura 15A . Espectro de RMN $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) do pré-ligante (L^4H).

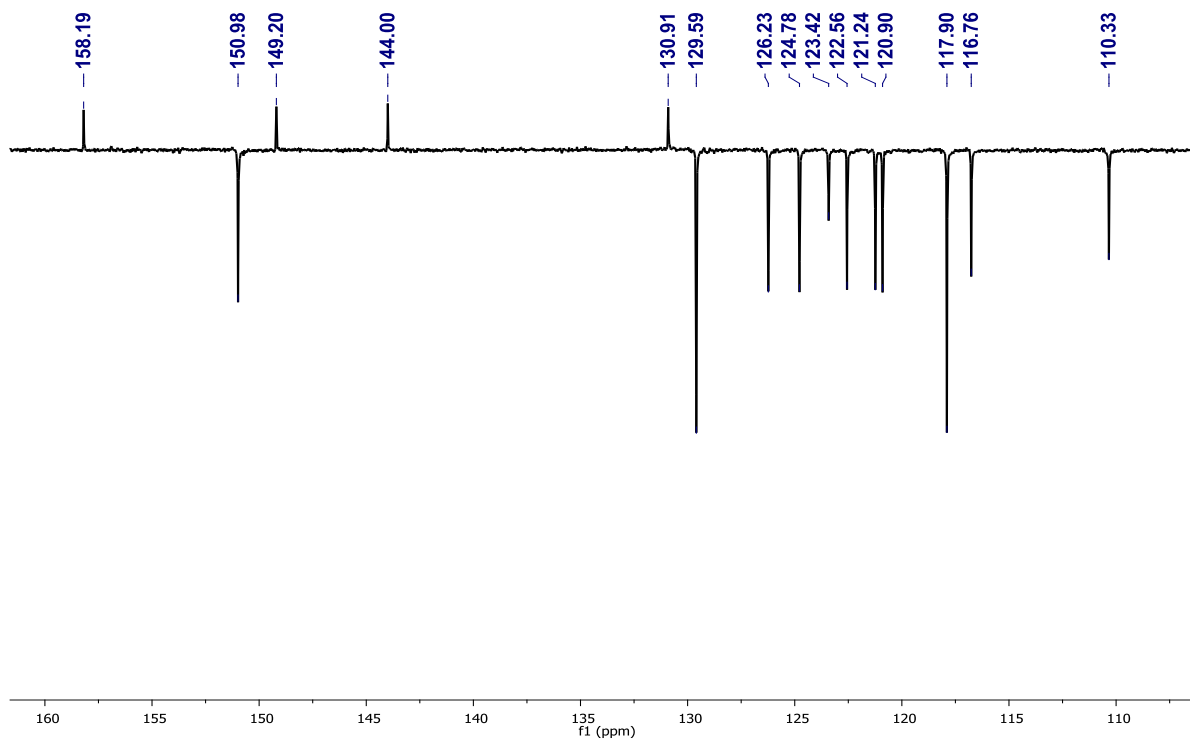


Figura 16A. Espectro de RMN $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ (APT) (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) do pré-ligante (L^4H).

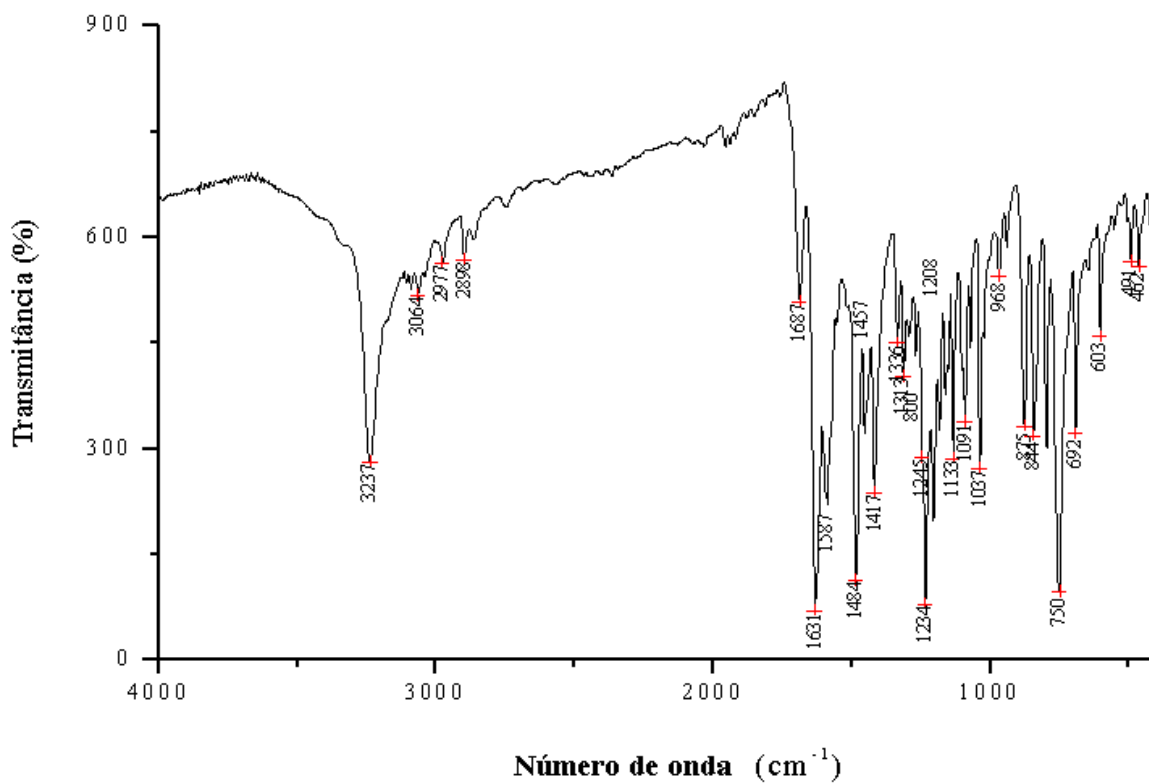


Figura 17A. Espectro de Infravermelho (KBr, cm^{-1}) do pré-ligante (L^4)H.

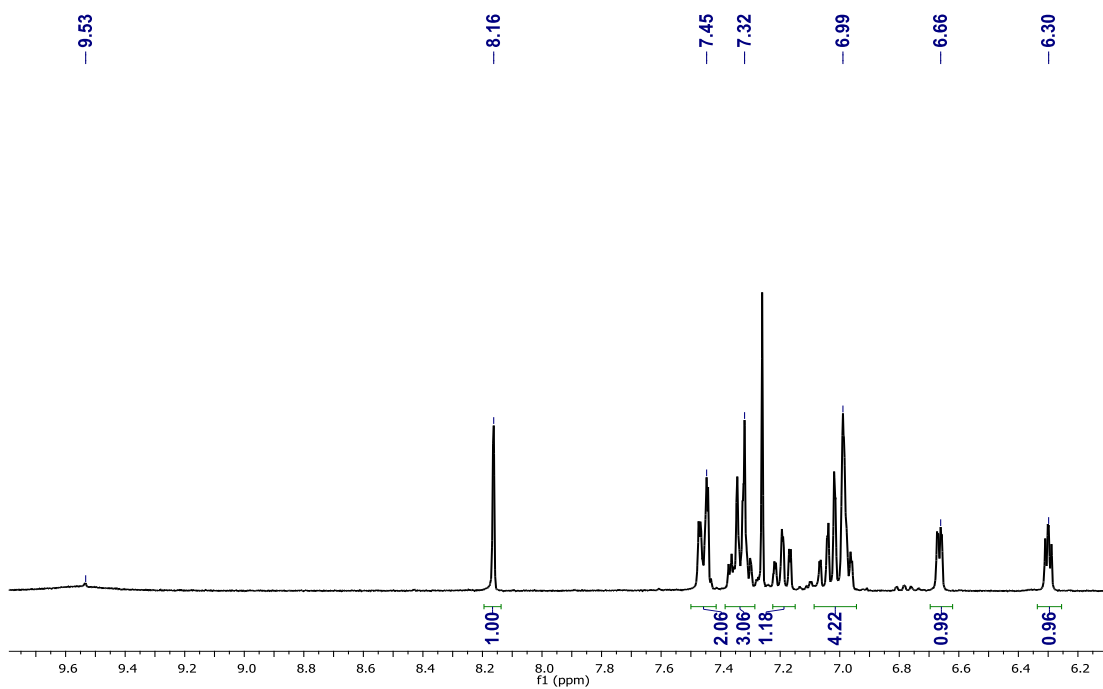


Figura 18A. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 25°C) do pré-ligante (L^5)H

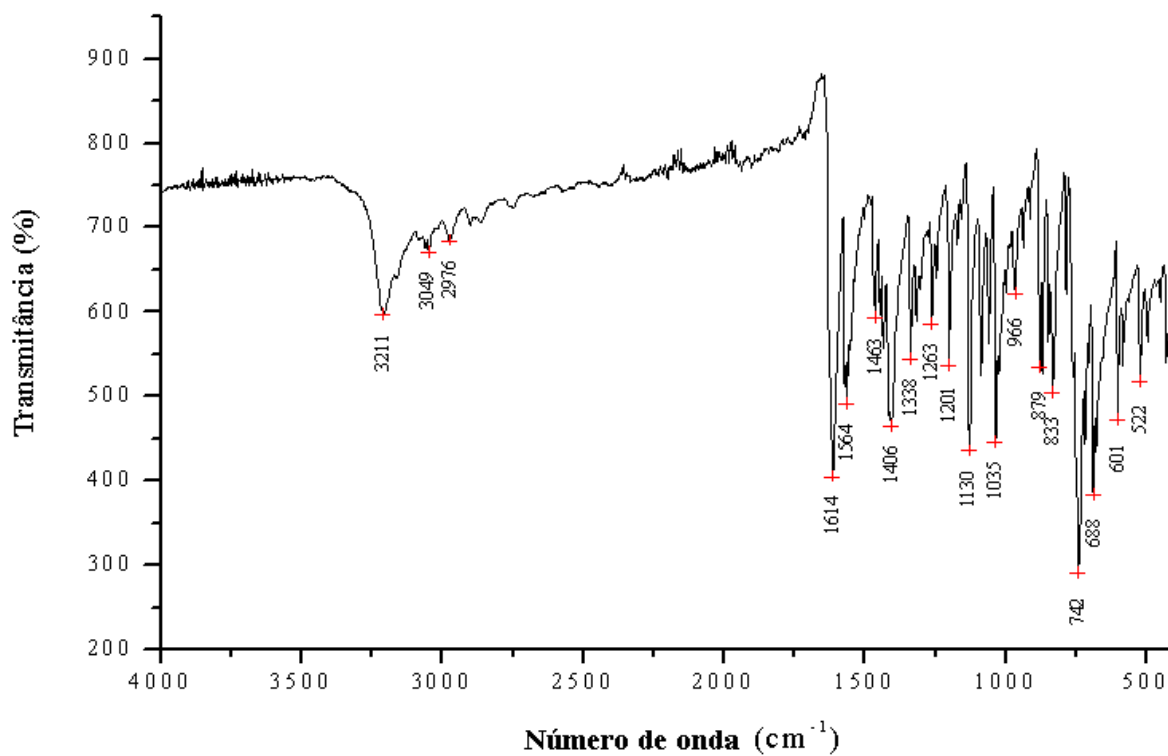


Figura 19A. Espectro de Infravermelho (ATR, cm^{-1}) do pré-ligante (L^5)H.

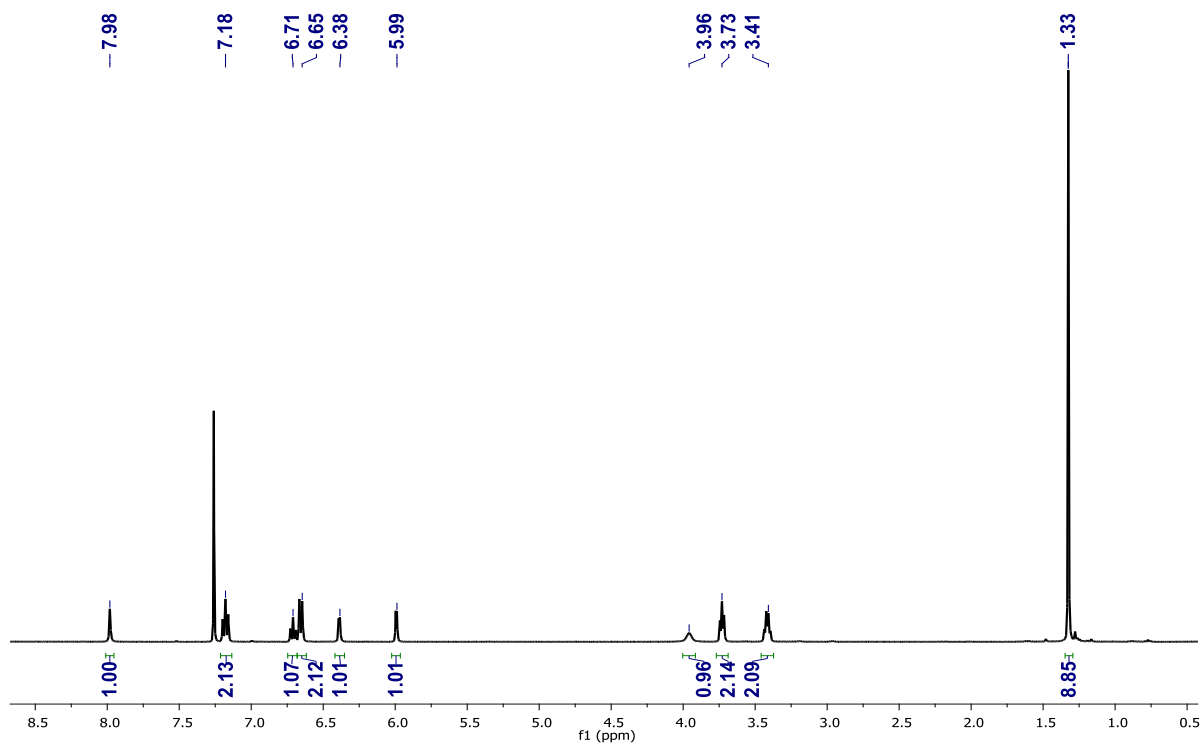


Figura 22A. Espectro de RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 25 $^\circ\text{C}$) do pré-ligante (L^{tBu}) H_2 .

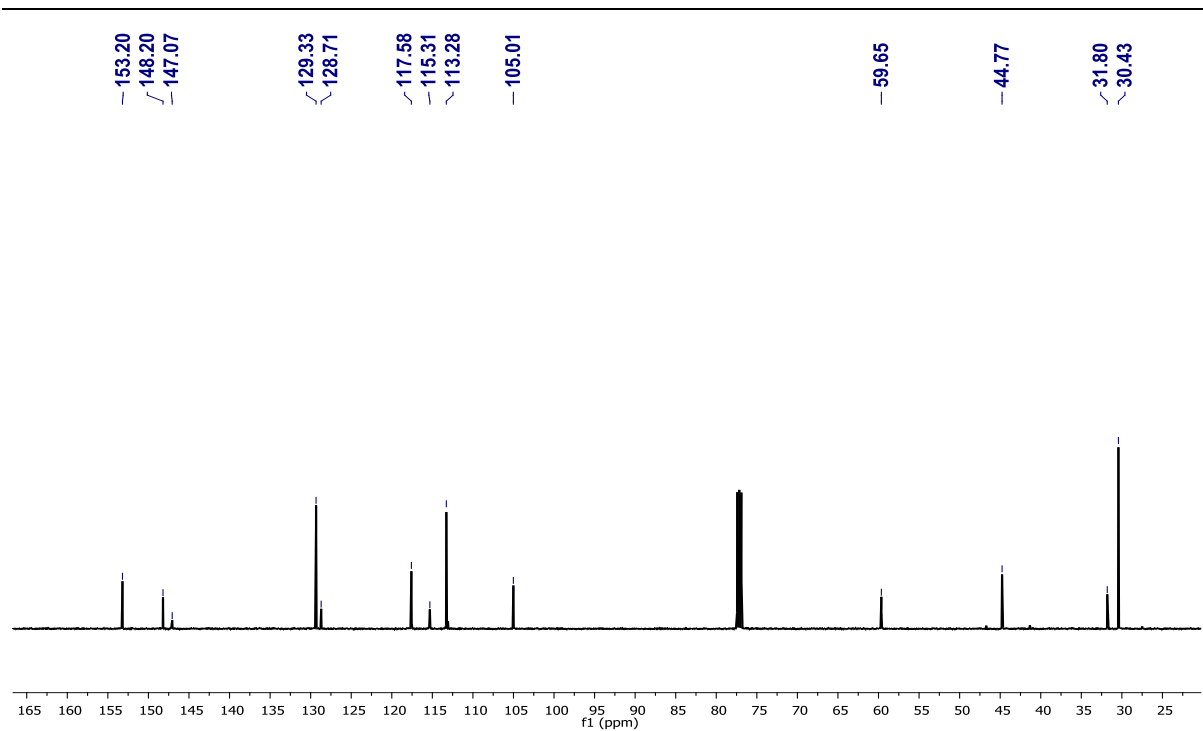


Figura 23A. Espectro de RMN $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ (300 MHz, CDCl_3 , 25 °C) do pré-ligante $(\text{L}^{\text{tBu}})\text{H}_2$.

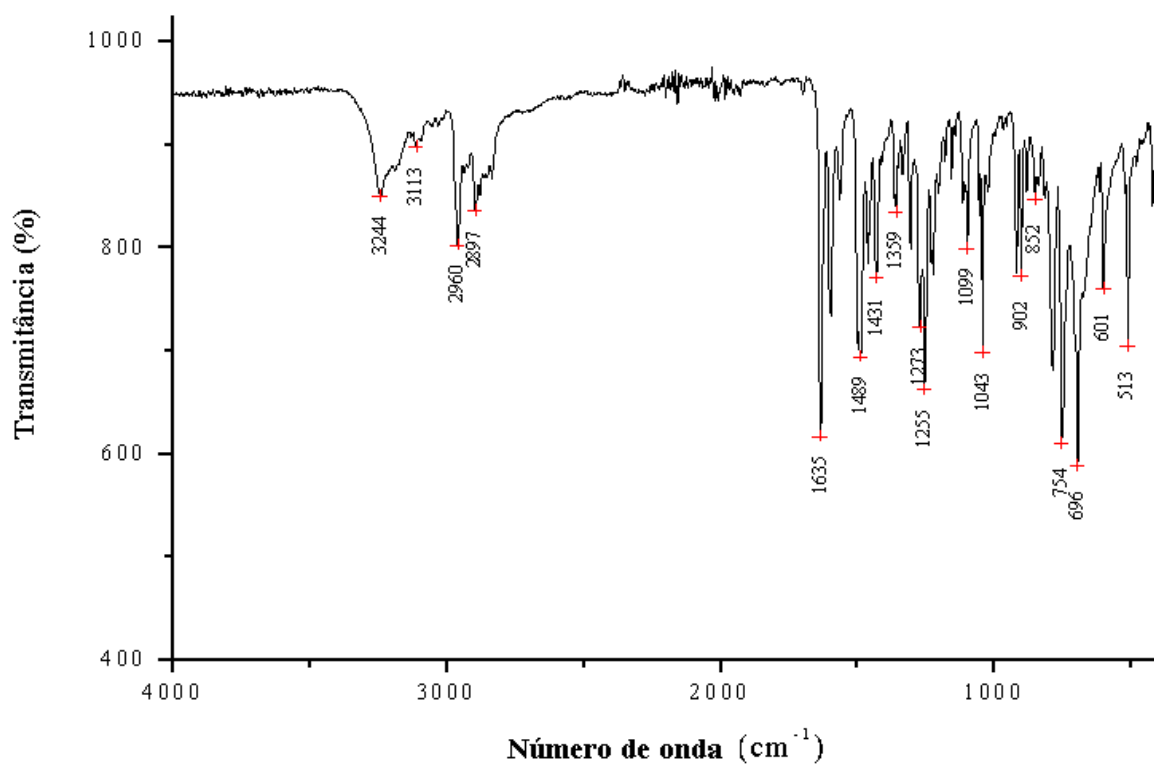


Figura 24A. Espectro de Infravermelho (ATR, cm^{-1}) do pré-ligante $(\text{L}^{\text{tBu}})\text{H}_2$.

Tabela 1A. Dados do cristal e refinamento da estrutura para os pré-ligantes pirrol-imina.

Ligantes	(L ¹)H ₂	(L ³)H	(L ⁵)H	(L ^{1bu})H ₂
Fórmula empírica	C13H15N3	C ₃₉ H ₄₂ N ₆ O ₃ 3(C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O)	C ₁₇ H ₁₄ N ₂ S	C ₁₇ H ₂₃ N ₃
Massa molar (g)	213,28	642,79	278,36	269,38
Temperatura (K)	296(2)	150(2)	150(2)	150(2)
Comprimento de onda (Å)		0,71073	0,71073	0,71073
Sistema do cristal	ortorrombico	Monoclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial		C 2/c	P 2 ₁ /c	P 2 ₁ /a
Dimensões da unidade da célula				
<i>a</i> (Å)	10,8602(18)	49,2494(17)	12,2840(4)	7,2449(6)
<i>b</i> (Å)	40,9730(6)	8,4521(3)	7,7054(2)	23,081(2)
<i>c</i> (Å)	10,7969(17)	16,6159(6)	15,4580(6)	9,7098(9)
α (°)	90	90	90	90
β (°)	90	96,878(2)	97,9550(10)	103,985(4)
γ (°)	90	90	90	90
Volume (Å ³)	4804,3(13)	6866,8(4)	1449,07(8)	1575,5
Z	16	8	4	4
Densidade calculada (g.cm ³)	1,179	1,244	1,276	1,136
Coefficiente de absorção linear (mm ⁻¹)	0,0072	0,080	0,214	0,068
F (000)	2736	2736	584	584
Tamanho do cristal (mm)	0,31 x 0,17 x 0,09	0,54 x 0,47 x 0,37	0,58 x 0,33 x 0,2	0,59 x 0,09 x 0,06
Região de varredura angular θ (°)	1,99 – 28,64	2,92 – 27,48	3,49 – 27,48	3,03 – 27,44
Região de varredura dos índices	- 10 $\leq h \leq$ 14 - 43 $\leq k \leq$ 54 - 12 $\leq l \leq$ 14	-63 $\leq h \leq$ 63 -10 $\leq h \leq$ 10 -21 $\leq h \leq$ 21	-15 $\leq h \leq$ 15 -7 $\leq h \leq$ 10 -20 $\leq h \leq$ 20	-8 $\leq h \leq$ 9 -28 $\leq h \leq$ 29 -12 $\leq h \leq$ 12
Reflexões coletadas/independ.	2654/723	29649/7825	12299/3295	13322/3595
[R _(int)]	[R(int) = 0,0072]	[R(int) = 0,0449]	[R(int) = 0,0339]	[R(int) = 0,0776]
Integralidade da medida		99,6	99,5	99,8
Correção de absorção	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan	Multi-scan
Transmissão mínima e máxima	0,9779; 0,9935	0,971; 0,812	0,958; 0,850	0,996; 0,834
Método de Refinamento		Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²	Full-matrix least-squares on F ²
Dados/restrições /parâmetros		7825 / 0 / 436	3295 / 0 / 184	3595 / 0 / 190
Goodness-of-fit (GOF) em F ²	0,888	1,04	1,058	0,977
Índice R final [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	R ₁ = 0,0501, wR ₂ = 0,0864	R ₁ = 0,0435, wR ₂ = 0,1005	R ₁ = 0,0361, wR ₂ = 0,0879	R ₁ = 0,0576, wR ₂ = 0,1192
Índices R (todos os dados)	R ₁ = 0,2507, wR ₂ = 0,0864	R ₁ = 0,0646, wR ₂ = 0,1104	R ₁ = 0,0443, wR ₂ = 0,0924	R ₁ = 0,1321, wR ₂ = 0,1512
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)		0,289 e -0,221	0,236 e -0,223	0,203 e -0,231

ANEXOS CAPÍTULO 2

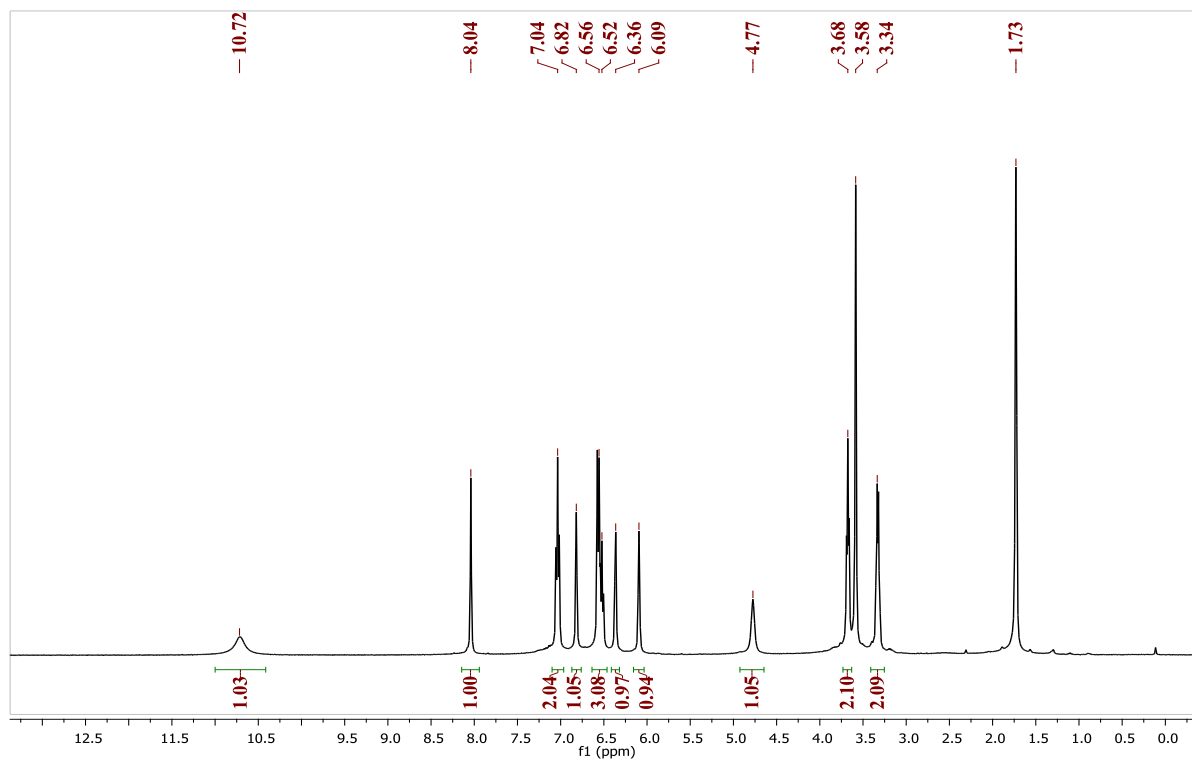


Figura 31A. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, THF- d_8 , 25 °C) do pré-ligante $(L^1)\text{H}_2$.

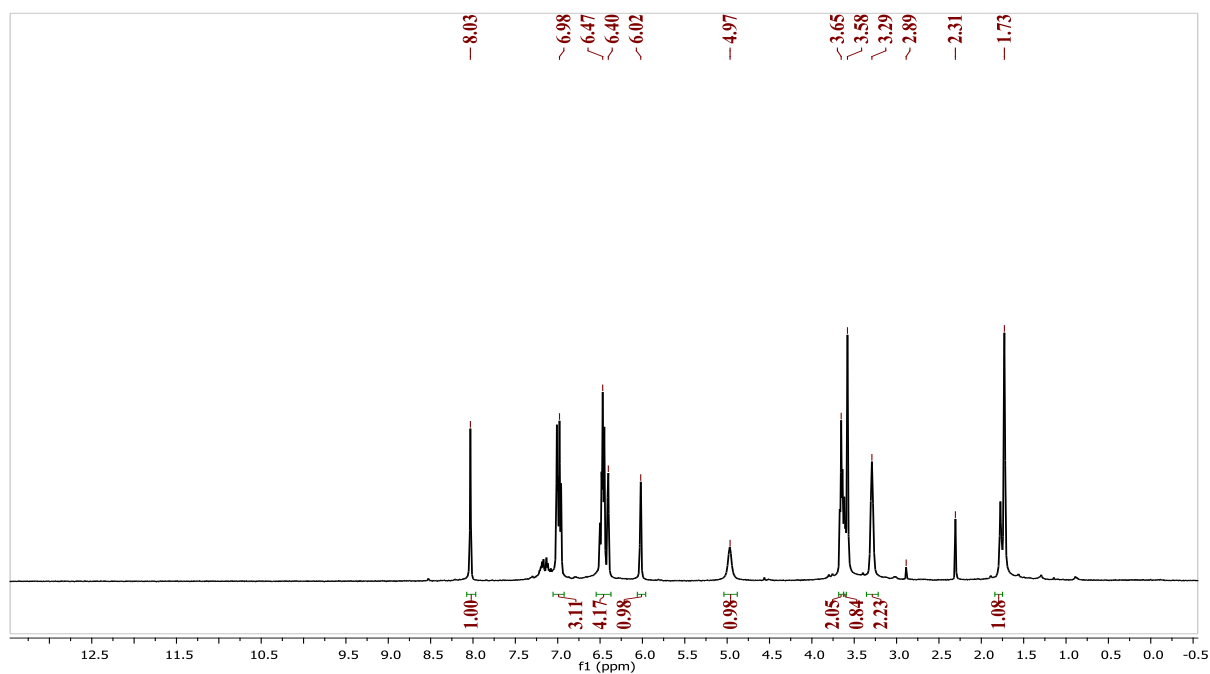


Figura 32A. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, THF- d_8 , 25 °C) do pré-ligante $(L^1)\text{HK}$.

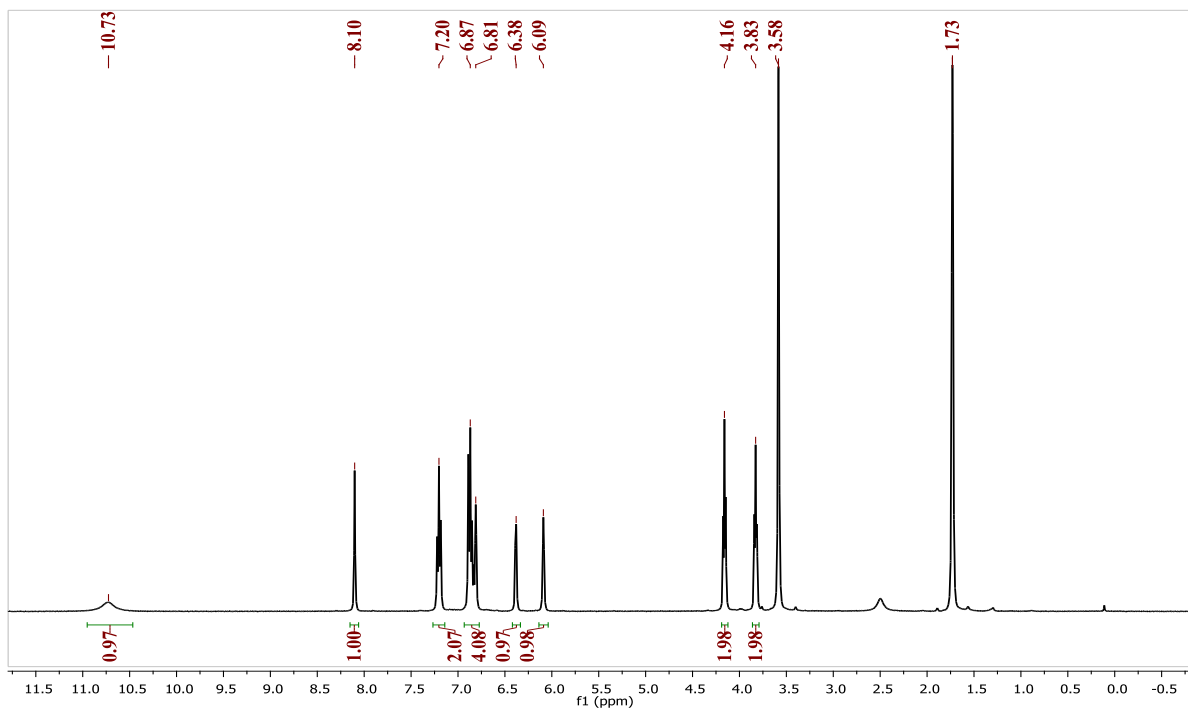


Figura 34A. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, THF- d_8 , 25 °C) do pré-ligante (L^2)H.

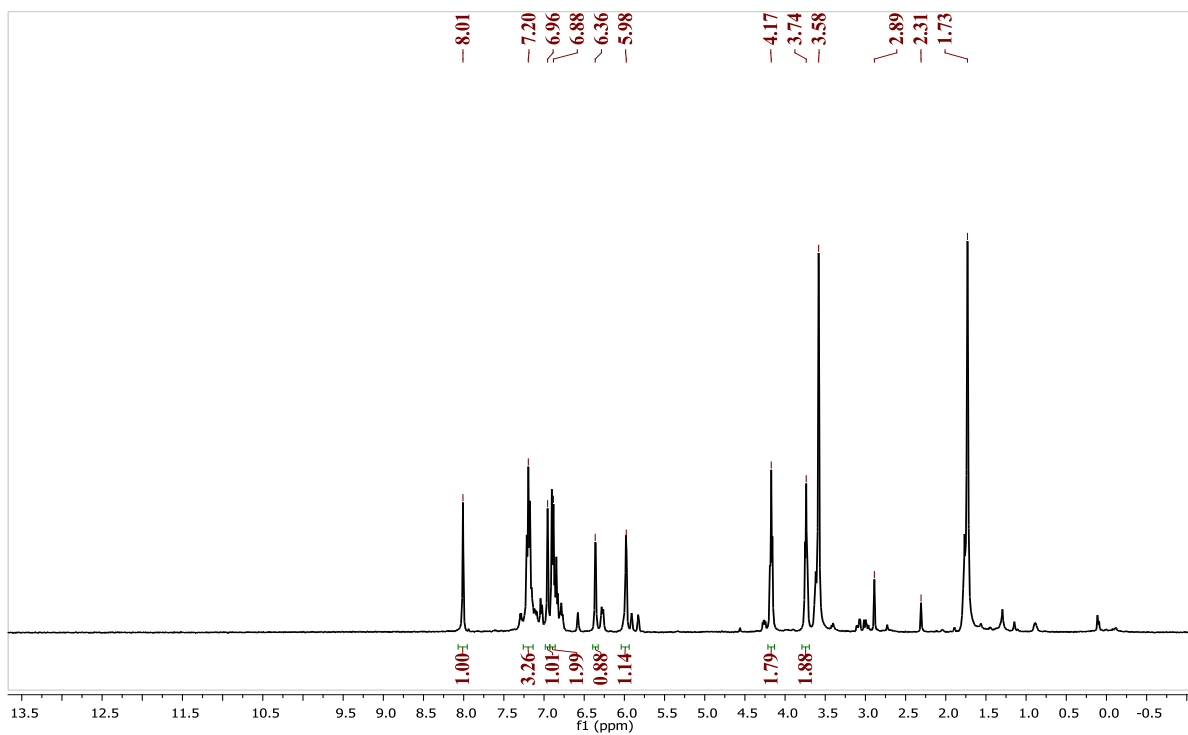


Figura 35A. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, THF- d_8 , 25 °C) do pré-ligante (L^2)K.

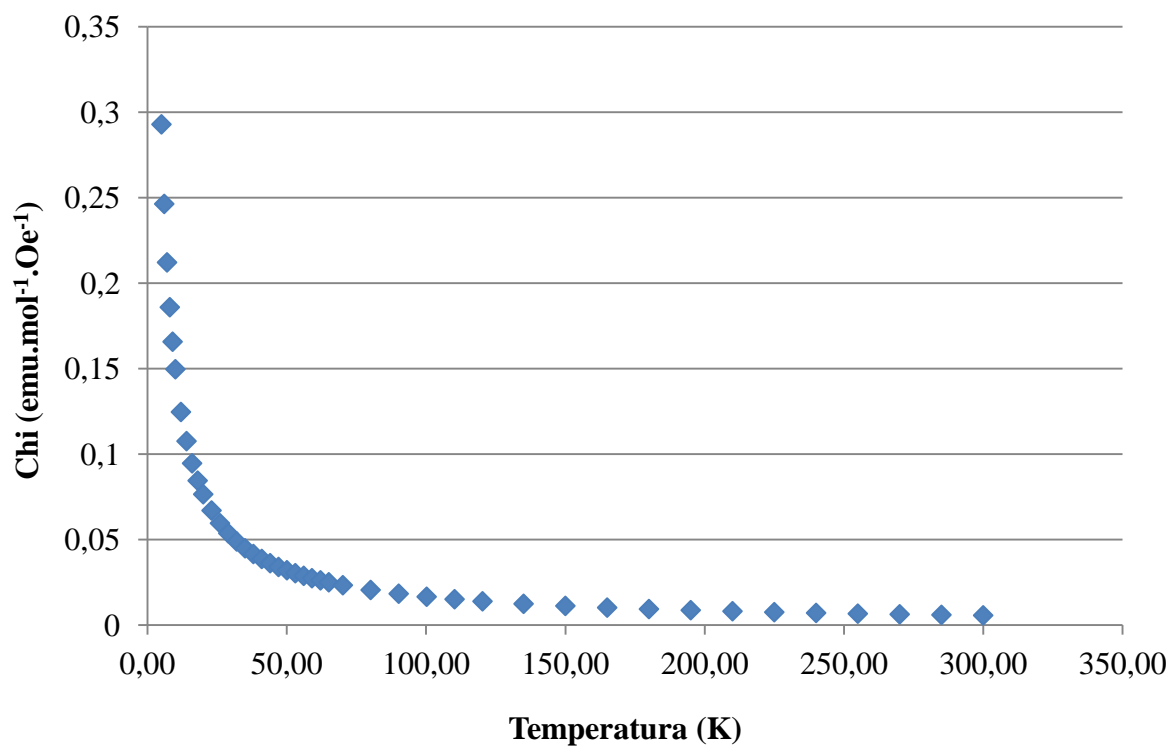


Figura 36 A. Susceptibilidade magnética molar vs temperatura para **Cr²⁺**.

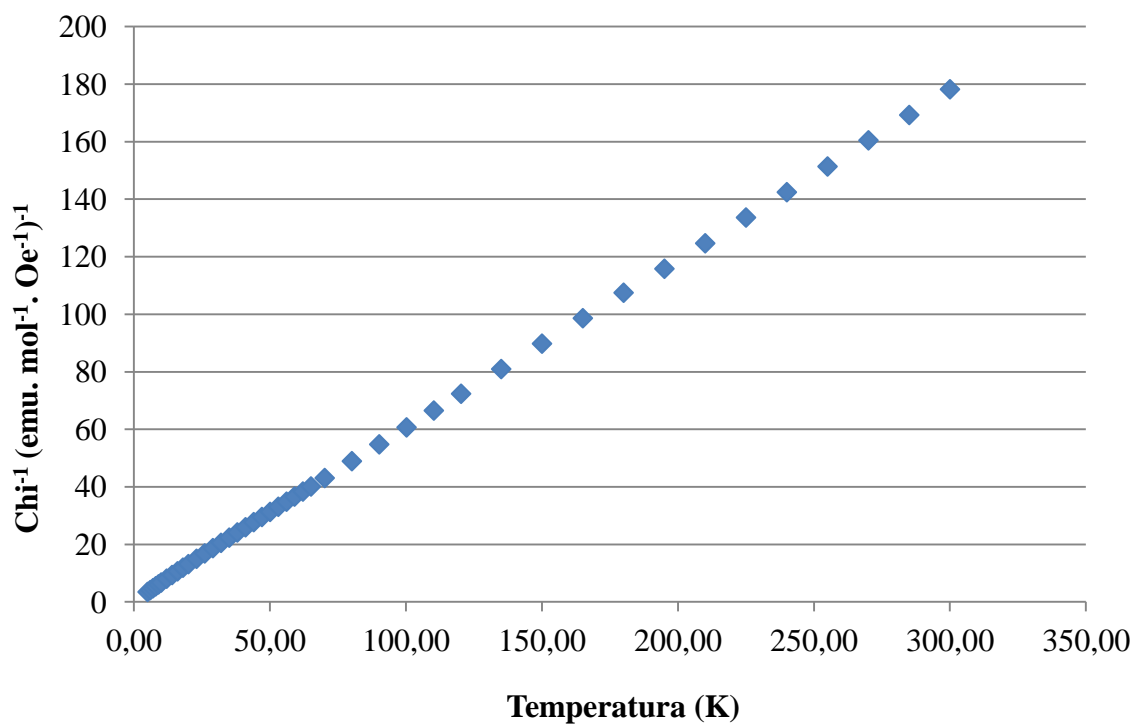


Figura 37A. Inverso da susceptibilidade magnética molar vs temperatura para **Cr²⁺**.

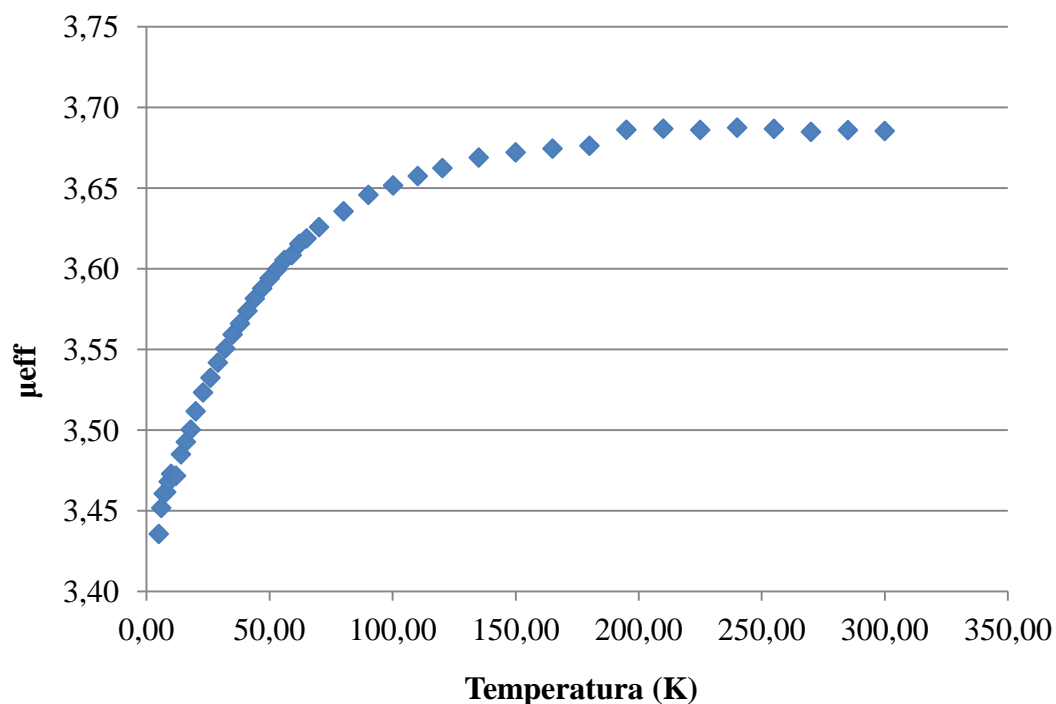


Figura 38A. Momento magnético efetivo vs temperatura para Cr2.

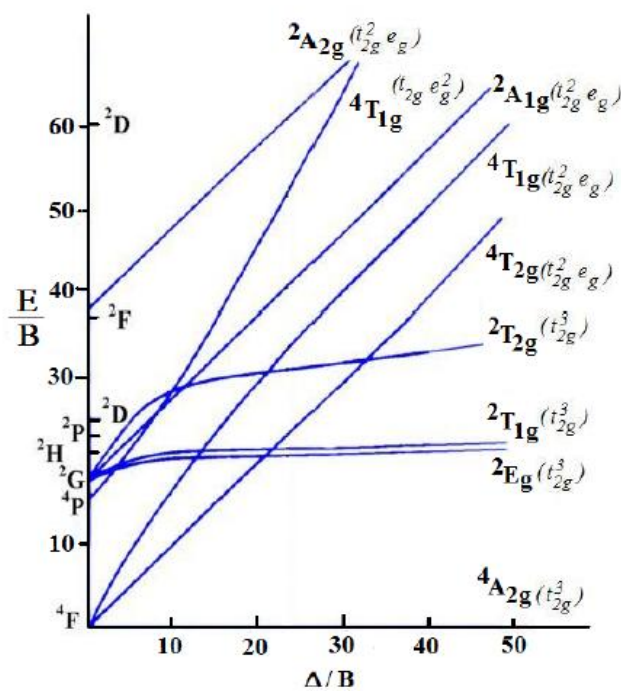


Figura 39A. Diagrama de níveis de energia Tanabe-Sugano para configuração eletrônica d^3 .

Onde E/B = energia de transição e Δ/B , $\Delta = 10 Dq$ e B = parâmetro de Racah.

ANEXOS CAPÍTULO 3

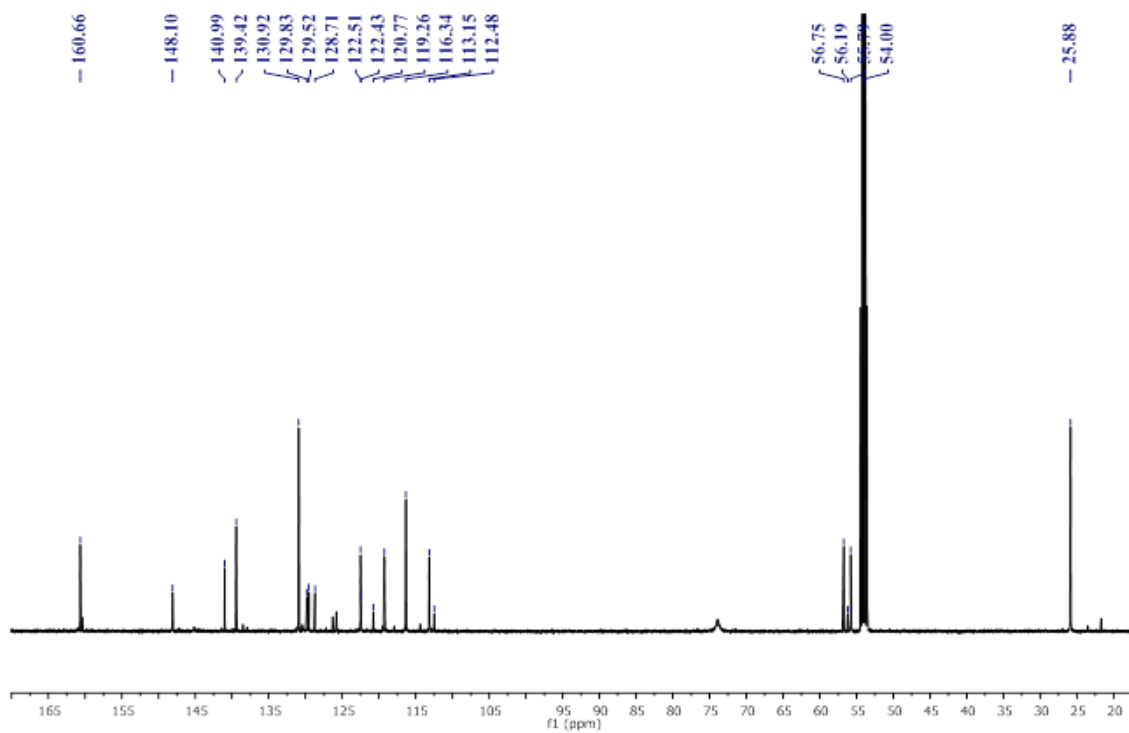


Figura 40A. Espectro de RMN $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) do complexo **Zr1**.

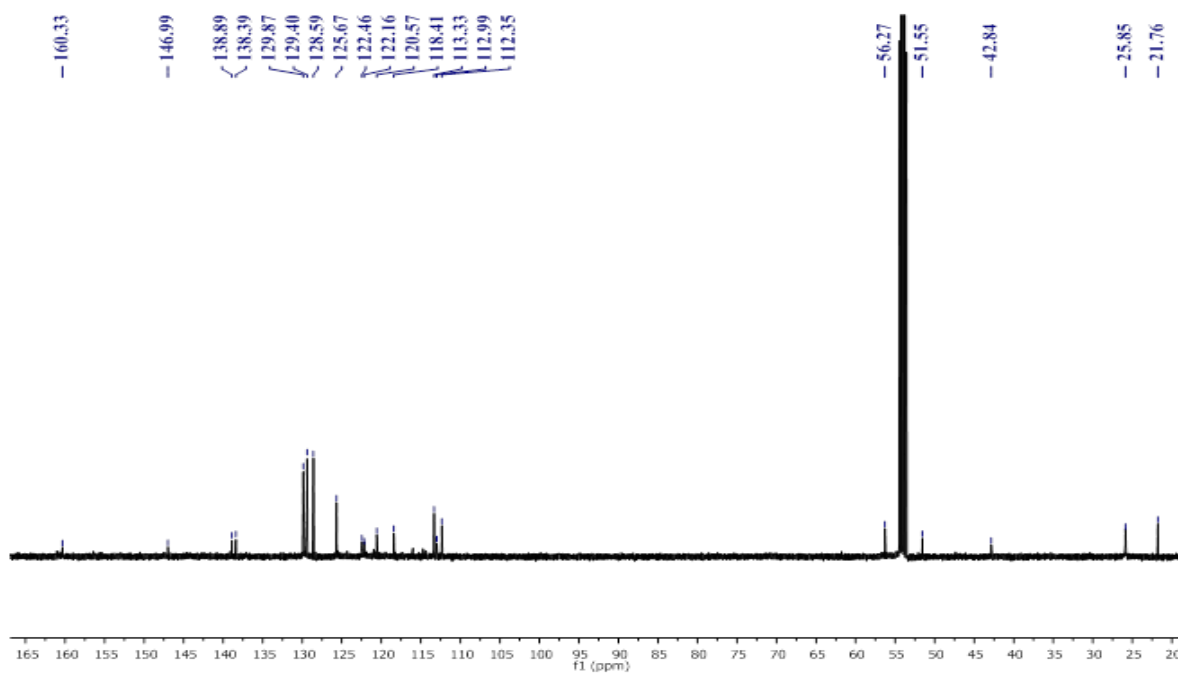


Figura 41A. Espectro de RMN $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) do complexo **Zr2**.

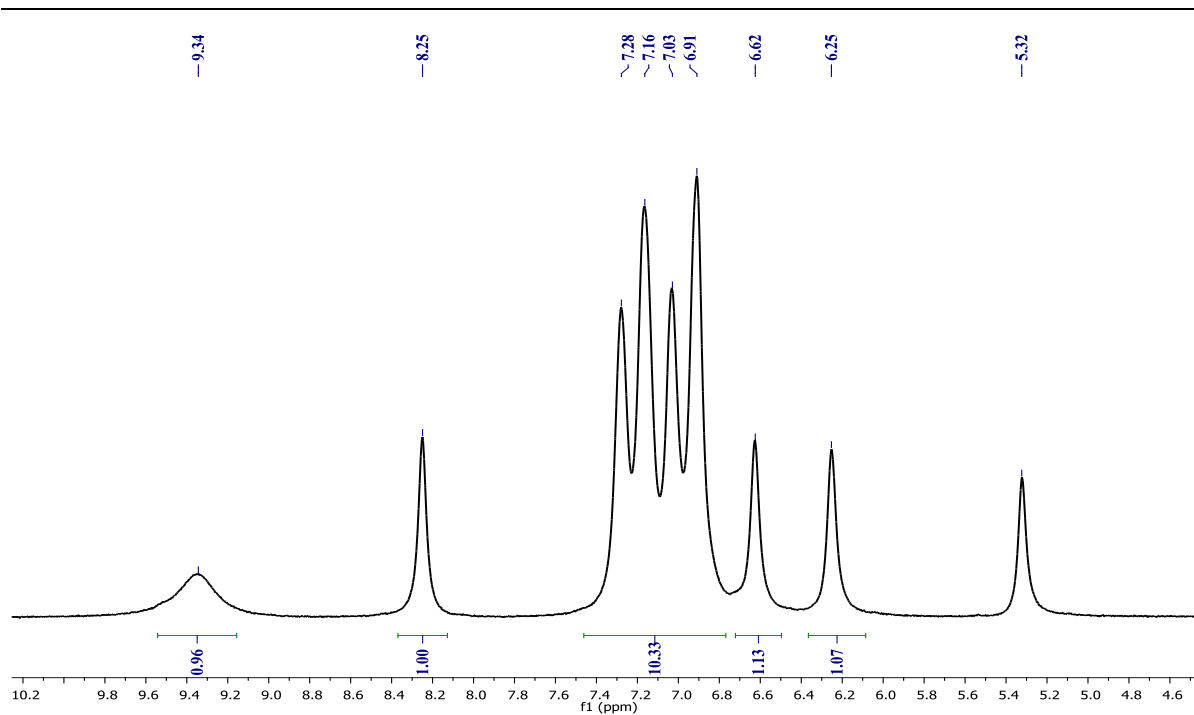


Figura 42A. Espectro de RMN ^1H (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) do pré-ligante (L^4)H.

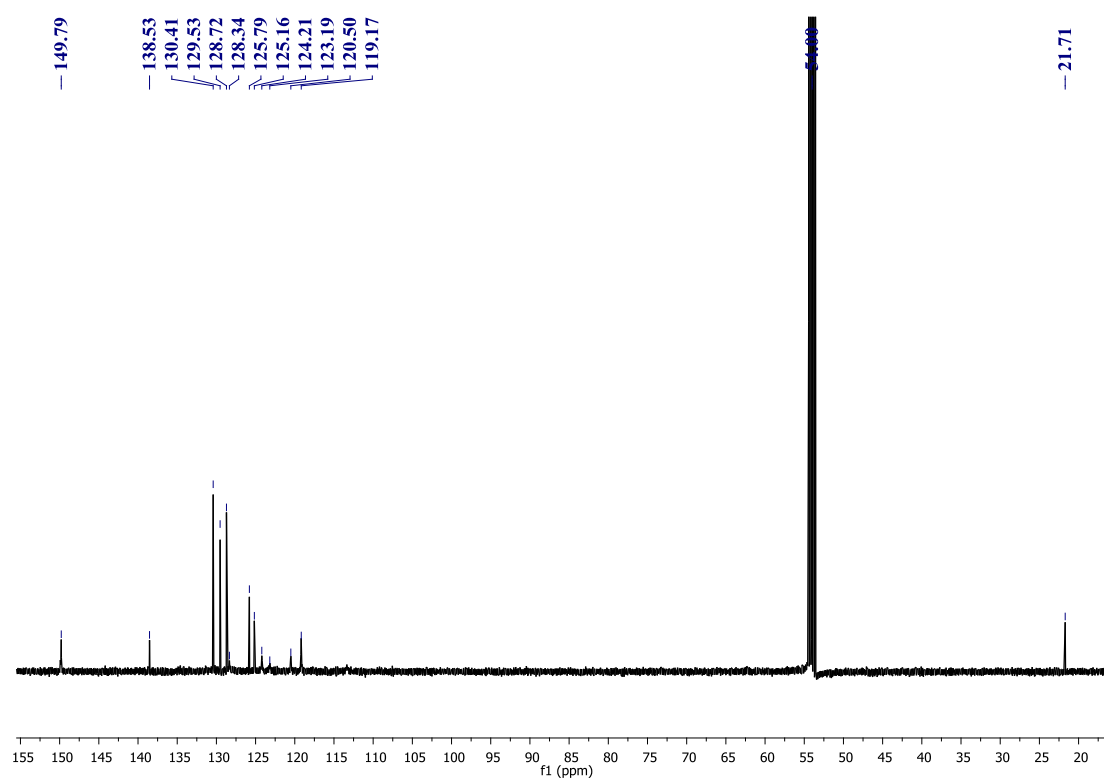


Figura 43A. Espectro de RMN $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C) do complexo **Zr3**.