

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

ANIKE HÜBNER VIRGILI

**DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO DE NOVOS SISTEMAS
CATALÍTICOS DE Cr^{III}/LIGANTES TRIDENTADOS SELETIVOS PARA
PRODUÇÃO DE α -OLEFINAS**

Porto Alegre, 2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

ANIKE HÜBNER VIRGILI

**DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO DE NOVOS SISTEMAS
CATALÍTICOS DE Cr^{III}/LIGANTES TRIDENTADOS SELETIVOS PARA
PRODUÇÃO DE α -OLEFINAS**

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

Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Júnior
(Orientador)

Porto Alegre, 2014

AGRADECIMENTOS

À minha família, em especial aos meus amados pais, José Carlos e Carla, por todo amor, compreensão, apoio e principalmente incentivo para que eu pudesse estar aqui.

Ao professor e orientador Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr. pela oportunidade de fazer parte deste grupo, pela orientação durante a iniciação científica e em especial durante este projeto.

À Adriana Pinheiro, por toda paciência e atenção durante a realização deste projeto e iniciação científica, além de todo incentivo e amizade.

Aos professores e colegas do eterno laboratório K208-B, agora LAMOCA 106, por toda ajuda e orientação.

À todos meus amigos, de longe e de perto, que me acompanharam durante a realização deste trabalho, agradeço pelos momentos de distração, alegria e incentivo.

À todos aqueles que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização deste projeto.

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizados e caracterizados dois novos complexos de cromo (III) contendo ligantes amina-imina-pirrol, Cr1 e Cr2. Eles foram utilizados como precursores catalíticos na oligomerização do etileno na presença de MAO e apenas Cr1 mostrou-se ativo, com atividade catalítica igual a $47 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$, formando seletivamente α -olefinas lineares entre C₄ e C₁₀ e baixa produção de polímero. O complexo Cr2 não apresentou formação de oligômero, resultado da presença de um substituinte volumoso do ligante.

Já no processo de otimização das condições reacionais (temperatura, razão molar [Al]/[Cr] e tempo de reação) observou-se grande influência destas variáveis na atividade catalítica e seletividade. Com o aumento da temperatura ocorreu diminuição da atividade catalítica, maior seletividade para α -C₆ e menor seletividade para α -C₈. Com o aumento da razão molar [Al]/[Cr] observou-se maior atividade catalítica quando aumentou de 300 para 500, porém, com o aumento desta razão para 1000, houve uma diminuição na atividade catalítica embora tenha ocorrido formação de um sistema catalítico mais seletivo em relação às frações α -C₆ e α -C₈. Já com o aumento do tempo de reação de 15 para 30 e 45 minutos notou-se que ocorreu diminuição na atividade, fato que ocorre devido à desativação do catalisador. Com estes resultados, foi possível desenvolver um processo seletivo para a produção de α -olefinas leves (C₄ a C₁₀) a partir da oligomerização do etileno utilizando complexos de cromo (III) contendo ligantes tridentados do tipo amina-imina-pirrol (NNN).

Palavras-chave: oligomerização do etileno, ligantes tridentados amina-imina-pirrol, complexos de cromo.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura de um complexo do tipo NiP ^Λ O.....	12
Figura 2: Diagrama simplificado do Processo Alfabutol.....	13
Figura 3: Complexos de cromo utilizados no trabalho de Xiao et al.....	15
Figura 4: Complexos de cromo estudados por Zhang et al.....	16
Figura 5: Mecanismo do tipo Cossee.....	17
Figura 6: Mecanismo da trimerização e tetramerização do etileno.....	17
Figura 7: Complexo de cromo (III) estudado por Wang et al.....	19
Figura 8: Complexo de cromo (III) estudado por Yang et al.....	19
Figura 9: Espectro de RMN de ¹ H do 5-terc-butil-2-pirrolcarboxaldeído.....	24
Figura 10: Síntese do pré-ligante L ¹ H ₂	25
Figura 11: Espectro de RMN de ¹ H do L ¹ H ₂	25
Figura 12: Desprotonação do pré-ligante L ¹ H ₂	26
Figura 13: Espectro de RMN ¹ H do pré-ligante K(L ¹)H.....	26
Figura 14: Síntese do pré-ligante (L ^{1tBu} H ₂).....	27
Figura 15: Espectro de RMN ¹ H do pré-ligante L ^{1tBu} H ₂	27
Figura 16: Síntese do complexo de cromo Cr1 através do Método A.....	28

Figura 17: Síntese do complexo de cromo Cr1 através do Método B.....	28
Figura 18: Espectro de infravermelho para Cr1.....	29
Figura 19: Síntese do complexo de cromo Cr2.....	29
Figura 20: Espectro de Infravermelho obtido para Cr2.....	30
Figura 21: Foto do reator Parr 4843.....	31
Figura 22: Cromatógrafo a gás Agilent 7890A.....	31
Figura 23: Estrutura cristalina e molecular do complexo Cr3.....	33
Figura 24: Estrutura cristalina e molecular do complexo Cr4.....	34
Figura 25: Dependência da FR em relação à razão molar [Al]/[Cr].....	38
Figura 26: Efeito do tempo de reação sobre a atividade do catalisador.....	38
Figura 27: Curvas de DSC para os polímeros obtidos das reações com Cr1.....	39

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Reações de oligomerização do etileno empregando o sistema catalítico Cr(III)/MAO ^a	36
Tabela 2: Reações de oligomerização do etileno empregando o sistema catalítico Cr1/MAO. ^a	39
Tabela 3: Relação da quantidade de reagentes e solventes necessários para a produção de 0,235g de Cr1 pelo Método A e custos para produção.....	40
Tabela 4: Relação da quantidade de reagentes e solventes necessários para a produção de 0,230g de Cr1 pelo Método B e custos para produção.....	41
Tabela 5: Relação da quantidade de reagentes e solventes necessários para a produção de 0,238g de Cr2 e custos para produção.....	41

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

ABIEF – Associação Brasileira das Indústrias de Embalagens Plásticas Flexíveis

[Al]/[Cr] – Razão entre as quantidades, em mol, de átomos de alumínio (proveniente do cocatalisador alquilalumínio) e de cromo (proveniente do precursor catalítico)

BnK – Benzilpotássio

C_n – Família de hidrocarbonetos com número n de carbonos

CG – Cromatografia Gasosa

FID – Detector por ionização de chama

FR – Frequência de rotação

MAO – Metilaluminoxano

PE – Polietileno

PELBD - Polietileno Linear de Baixa Densidade

THF – Tetrahidrofurano

T_m – Temperatura de fusão cristalina

χ_c - Grau de cristalinidade

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. ESTADO DA ARTE	11
2.1 OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO	11
2.2 SISTEMAS CATALÍTICOS INDUSTRIAIS DE OLIGOMERIZAÇÃO DE ETILENO.....	11
2.2.1 Processo SHOP (Shell Higher Olefins Process)	12
2.2.2 Processo Alfabutol	13
2.2.3 Processo Phillips	14
2.2.4 Processo Sasol	14
2.3 COMPLEXOS DE CROMO	14
2.3.1 Complexos de cromo (III) contendo ligantes tridentados do tipo NNN	15
2.3.2 Mecanismo de reação	16
2.4 INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES REACIONAIS.....	17
2.4.1 Efeito da razão molar [Al]/[Cr]	18
2.4.2 Efeito da temperatura	18
2.4.3 Efeito do tempo	19
3. SITUAÇÃO ATUAL	20
4. OBJETIVOS	21
4.1 OBJETIVO GERAL	21
4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
5. PROPOSTA TECNOLÓGICA	22
6. METODOLOGIA	23
6.1 PROCEDIMENTOS GERAIS	23
6.2 SÍNTESE DO 5-TERC-BUTIL-2-PIRROLCARBOXIALDEÍDO	23
6.3 SÍNTESE DOS PRÉ-LIGANTES PIRROL-IMINA	24
6.3.1 2-(PhNHCH₂CH₂NCH)₂C₄H₉NH - (L¹H₂)	24
6.3.2 K(2-(PhNHCH₂CH₂NCH)₂C₄H₉N) - (KL¹H)	26
6.3.3 5-terc-Butil-2-(PhNHCH₂CH₂NCH)₂C₄H₉NH - (L^{1tBu}H₂)	27
6.4 SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE CROMO.....	28
6.4.1 CrCl₂(L¹)(THF) - Cr1	28
6.4.2 CrCl₂(L^{1tBu})(THF) - Cr2	29
6.5 REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO	30

6.6	ANÁLISE DOS OLIGÔMEROS.....	31
7.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
7.1	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS PRÉ-LIGANTES TRIDENTADOS AMINA-IMINA-PIRROL.....	33
7.2	SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE Cr (III), CONTENDO LIGANTES TRIDENTADOS PIRROL-IMINA	33
7.3	REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO.....	35
7.3.1	Influência da temperatura	38
7.3.2	Influência da razão molar [Al]/[Cr].....	38
7.3.3	Influência do tempo de reação	39
7.3.4	Produção de polímeros.....	40
8.	CUSTOS DO PROJETO	42
9.	CONCLUSÃO	45
10.	REFERÊNCIAS	46
11.	ANEXOS	51

1. INTRODUÇÃO

Na indústria petroquímica, entre vários processos importantes, a oligomerização do etileno tem recebido especial atenção, pois através deste processo é possível a produção de um vasto número de produtos intermediários, os quais, dependendo do tamanho de cadeia, são utilizados na produção de polietileno linear de baixa densidade (PELBD) (C_4 - C_{10}), plastificantes (C_6 - C_{10}), lubrificantes (C_8 - C_{10}), aditivos de óleo lubrificante (C_{12} - C_{18}) e surfactantes (C_{12} - C_{20}).^{1,2,3}

Entre estes produtos intermediários, o 1-hexeno e 1-octeno têm sido amplamente utilizados na produção de PELBD de alta performance, entretanto estes comonômeros não são produzidos no Brasil e dependem de importação.^{4,5,6} A maioria dos sistemas catalíticos, atualmente existentes, para a produção de 1- C_6 e 1- C_8 é baseada em complexos de cromo(III) que podem apresentar uma grande variedade de ligantes. Com isso, o mesmo precursor pode promover a oligomerização, assim como, a polimerização de etileno em função das condições da reação (co-catalisador, solvente, temperatura). Devido a esta versatilidade, os catalisadores de cromo são excelentes candidatos às investigações dos fatores que influenciam o comportamento catalítico.^{4,7,8,9}

Várias classes de catalisadores de Cr^{III} com ligantes bi- e tridentados do tipo NNN ¹⁰, PNP ², SNS ^{7,11}, têm sido estudadas. Esses ligantes estão suscetíveis a modificações estéricas, permitindo a síntese de catalisadores que produzam 1-hexeno e 1-octeno através da tri e tetramerização do etileno com alta seletividade. Neste trabalho, foi desenvolvida uma nova classe de catalisadores de Cr^{III} contendo ligantes tridentados baseados no grupo pirrolimina, sendo apresentada a síntese, caracterização destes novos complexos de cromo(III), aplicação destes na oligomerização do etileno e otimização de algumas condições reacionais.

2. ESTADO DA ARTE

2.1 OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO

A principal fonte de α -olefinas na indústria é obtida através da oligomerização do etileno.¹² Esta reação se baseia na adição seqüencial de grupamentos olefínicos até que seja atingido um número desejado de unidades monoméricas para uma posterior transformação do intermediário no produto de interesse.¹³ As α -olefinas são então, produtos intermediários que possuem alta aplicação na indústria para a produção de detergentes, plastificantes, lubrificantes e outros.^{1,2}

Hoje em dia, a maior parte dos processos catalíticos produz uma gama enorme de α -olefinas, necessitando de diversas etapas de separação para obter as frações desejadas, o que faz com que aumentem os custos da produção.¹⁴ A obtenção de catalisadores para a oligomerização do etileno capazes de produzir seletivamente α -olefinas tem sido bastante explorada devido a sua importância estratégica para controlar o tamanho de cadeia dos produtos.^{5,15,16,17} Para isso, estudos relacionados à preparação de diferentes classes de ligantes, as quais quando coordenadas ao centro metálico, permitem modificações estéricas e eletrônicas, bem como estudos voltados à modificações das condições reacionais do processo catalítico vêm sendo feitos de modo intenso nos últimos 15 anos.^{4,8,18,19,20}

2.2 SISTEMAS CATALÍTICOS INDUSTRIAIS DE OLIGOMERIZAÇÃO DE ETILENO

Desde que Ziegler descobriu o primeiro processo para oligomerização de etileno industrial utilizando alquil-alumínio na década de 1950,²¹ muito se tem estudado a fim de obter novos catalisadores mais ativos e seletivos que possam ser aplicados industrialmente. Ao se utilizar menos etapas de produção ocorre a diminuição dos custos do processo e aliado a isto, a questão ambiental ao se utilizar menos reagentes e solventes, embora ainda com boas atividades e seletividades nos processos.

Entre estes processos destacam-se o Sistema SHOP, ALFABUTOL, PHILLIPS e SASOL.

2.2.1 Processo SHOP (Shell Higher Olefins Process)

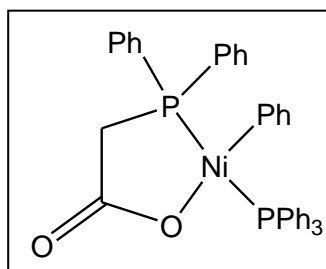
Este processo foi desenvolvido pela Shell em 1977 com o objetivo de produzir olefinas para serem usadas na faixa de detergentes, para após produzir oxoálcoois.

São 4 etapas utilizadas neste processo: oligomerização do etileno, isomerização dos oligômeros formados, metátese e hidroformilação dos produtos.²²

São necessárias diversas etapas neste processo, pois o tamanho da cadeia dos produtos obtidos por esse processo varia de 4 a mais de 20 átomos de carbono, sendo necessário separar as olefinas obtidas de acordo com seus tamanhos de cadeias.¹⁵ Na primeira etapa, oligomerização do etileno, podem ser utilizados complexos de NiP^{AO} assim como os da Figura 1. As frações obtidas desejadas (C₁₀-C₁₄) são utilizadas diretamente na produção de oxoálcoois. As frações leves (C₄-C₈) e as frações pesadas (C₁₄-C₄₀) são encaminhadas para um reator de isomerização, seguido por um reator de metátese que faz com que, após a isomerização à olefinas internas, estas sejam quebradas e rearranjadas para obter a fração desejada.

Então, ao se obter a fração desejada, esta é levada até um reator de hidroformilação, onde vai reagir com monóxido de carbono a 150°C e 200 atm na presença de Co₂(CO)₈. O produto é uma mistura de aldeídos que podem ser então reduzidos a álcoois.^{3,22}

Figura 1: Estrutura de um complexo do tipo NiP^{AO}²³



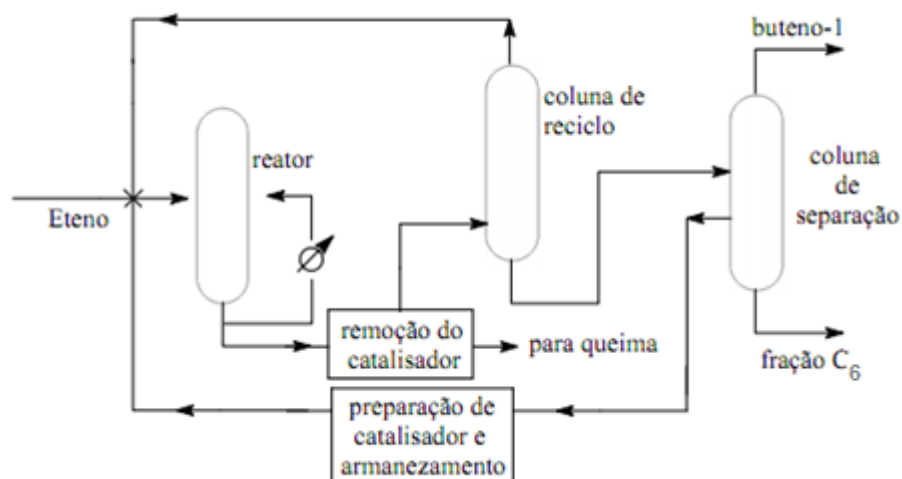
2.2.2 Processo Alfabutol

Foi desenvolvido pelo Instituto Francês de Petróleo (IFP) na década de 1980, com a finalidade de produzir 1-buteno através da dimerização seletiva do etileno.³ Utiliza um catalisador de Ti^{IV} , baixas temperaturas, baixa pressão operacional e não utiliza solvente.

Atualmente, há cerca de 24 usinas em operação em todo o mundo para produzir cerca de 25% do buteno-1 consumido em todo o mundo.

Apresenta como subproduto 1-hexeno em uma faixa de 5 a 8% do total convertido. Este processo apresenta como resultado seletividade de 1-buteno de aproximadamente 93%.¹² Um esquema simplificado deste processo é apresentado na figura 2.

Figura 2: Diagrama simplificado do Processo Alfabutol²²



Este Instituto também desenvolveu o Processo Dimersol em que é utilizado um complexo de níquel e um complexo alquil-alumínio na dimerização seletiva de propeno ou co-dimerização do propeno-buteno. Os dímeros de propeno apresentam alto índice de octanagem e são utilizados como gasolina para motores, já heptenos, octenos e olefinas superiores são utilizados como matérias-primas na produção de oxoálcoois.^{12, Erro! Fonte de referência não encontrada.,²⁴}

2.2.3 Processo Phillips

O sistema Phillips foi desenvolvido pela Phillips Petroleum e primeiramente utilizou um catalisador de cromo (III) contendo ligante do tipo pirrolil. Nesta reação, produzia-se 1-hexeno com uma seletividade maior que 90% na trimerização do etileno.²⁶

Em 1999, após a fusão com a Chevron, foram desenvolvidas melhores seletividades para 1-hexeno em um melhoramento do sistema. Neste novo sistema foi utilizado um catalisador de trietilhexanoato de cromo ($\text{Cr}^{(III)}_2\text{-EH}$) em combinação com 2,5-dimetilpirrol, cloreto de dietilalumínio (DEAC) e trietilamina (TEA). Foram obtidas seletividades de 93% para 1-hexeno.^{1,15} A planta de produção de 1-hexeno foi comercializada no Qatar em 2003 e funciona como o primeiro processo exclusivo de trimerização do etileno comercial no mundo. Este processo possui capacidade de produção de 47.000 t/a.^{14,15}

2.2.4 Processo Sasol

Neste processo são utilizados complexos de cromo (III) contendo ligantes do tipo PNP¹⁵ e SNS¹¹ na oligomerização do etileno. Os complexos de cromo (III) contendo ligantes do tipo PNP são o primeiro exemplo de catalisador de cromo que apresentam uma alta atividade de tetramerização do etileno^{15,25}, com alta seletividade para 1-octeno (maior que 68%) e 1-hexeno como principal subproduto.²⁵

2.3 COMPLEXOS DE CROMO

Várias classes de complexos de cromo(III) têm sido estudadas e aplicadas em processos de oligomerização do etileno com o objetivo de produzir seletivamente 1-hexeno e 1-octeno.^{1,11,14,15,25,26}

Diferentes atividades catalíticas e seletividades podem ser obtidas devido aos diferentes tipos de ligantes presentes nestes complexos. Entre estes ligantes, encontram-se ligantes do tipo NNN¹⁰, NNO²⁷, PNP², SNS^{7,11}, que são os mais estudados em reações envolvendo complexos de cromo.

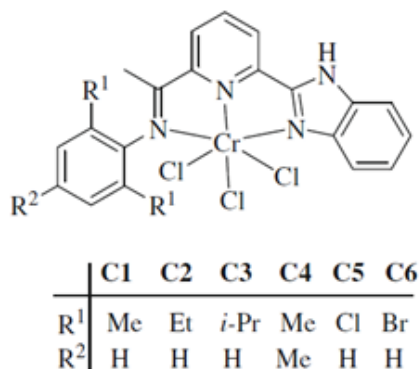
2.3.1 Complexos de cromo (III) contendo ligantes tridentados do tipo NNN

Em um estudo de Xiao e colaboradores¹⁸, foi demonstrado que quanto mais volumoso o grupo na posição orto do anel (R^1 da Figura 3), como os grupos isopropila e etila, maior a dificuldade de inserção de etileno no sítio catalítico, o que leva a uma diminuição na atividade catalítica.

O complexo C3 deste grupo (Figura 3) obteve uma menor atividade catalítica ($2 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$) quando comparado com C1 ($3,9 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$) e C2 ($2,3 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$), que possuem grupos menores como substituintes nas posições orto do anel benzênico. Já os complexos C5 e C6 apresentaram atividades catalíticas mais altas, $6,6 \times 10^3$ e $5 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$, o que pode estar associado à natureza eletrofílica do cromo após a inserção desses substituintes, retiradores de elétrons, nas posições orto.

A porcentagem de oligômeros na reação padrão de C1 encontrados foi de 19% C_4 , 6,8% C_6 , 10,9% C_8 , 66,6 % C_{10}^+ , e essa seletividade para os oligômeros não sofreu grande influência da natureza dos ligantes.

Figura 3: Complexos de cromo utilizados no trabalho de Xiao et al.¹⁸

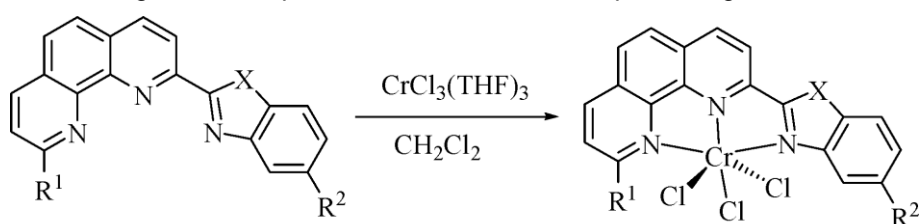


Em outro estudo, em que foram sintetizados complexos de cromo da Figura 4, notou-se que ao inserir um grupo fenila na posição R_1 do anel da fenantrolina baixas atividades catalíticas foram observadas na oligomerização e polimerização do etileno. Ao comparar C1-C4, notou-se que a introdução de um grupo etila ao invés de hidrogênio também levou a uma diminuição nas atividades catalíticas. Os complexos que possuem o grupo NH apresentaram

atividades catalíticas mais altas para oligomerização e polimerização. C1 apresentou atividade de $36 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ Cr h}^{-1}$ na oligomerização do etileno e $9,13 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{Cr}) \text{ h}^{-1}$ na polimerização, enquanto C2, que possui um grupo NEt apresentou atividades de $25 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ Cr h}^{-1}$ na oligomerização do etileno e $6,42 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} (\text{Cr}) \text{ h}^{-1}$ na polimerização.

Os complexos C6 e C8, que possuem o grupo tBu como substituinte em R₂ apresentaram maiores atividades catalíticas do que C5 e C7, que possuem H nesta mesma posição.¹⁹

Figura 4: Complexos de cromo estudados por Zhang et al¹⁹

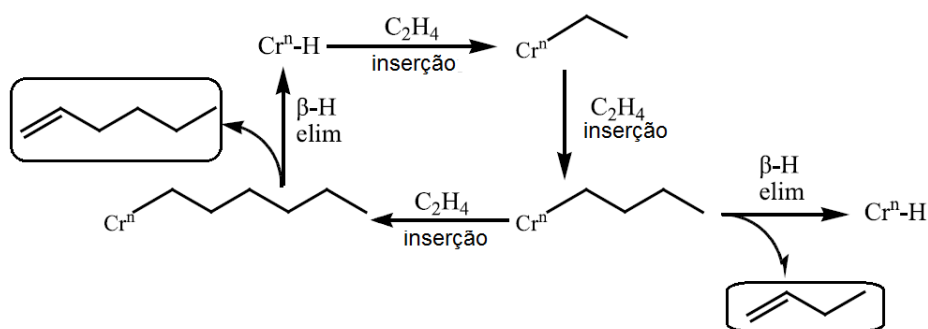


	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10
R ¹	H	H	Ph	Ph	H	H	Ph	Ph	H	Ph
R ²	H	H	H	H	H	tBu	H	tBu	H	H
X	NH	NEt	NH	NEt	O	O	O	O	S	S

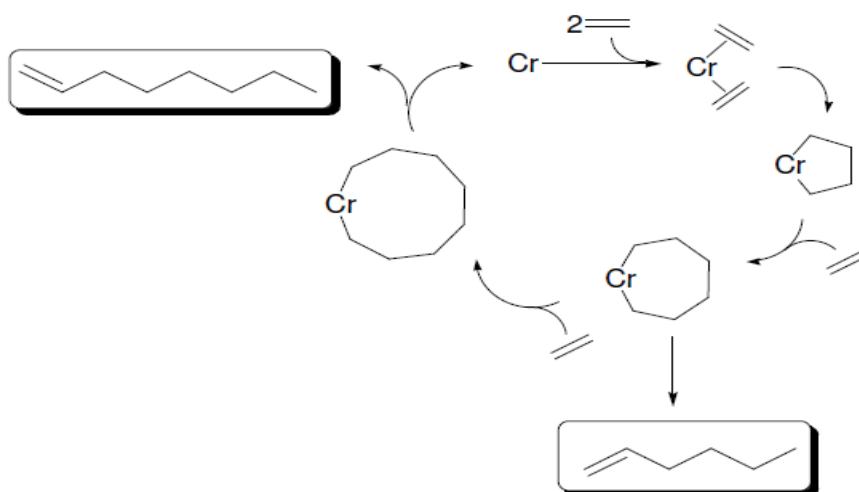
2.3.2 Mecanismo de reação

Catalisadores de cromo participam de reações de oligomerização e de polimerização de etileno através de dois mecanismos: Cossee e Metalaciclo.

Se a oligomerização das olefinas ocorrer de um modo não-seletivo, é provável que este ocorra via mecanismo de Cossee²⁸ (Figura 5). Neste mecanismo, ocorre a coordenação do etileno ao átomo metálico, após a ativação do cocatalisador alquilalumínio, seguida da inserção da olefina na ligação metal-hidreto. Após outra coordenação da olefina, ocorre inserção desta na espécie formada anteriormente. Por fim, beta-eliminação e descoordenação levam à formação das α -olefinas. Este processo pode continuar até gerar macromoléculas ou ser encerrado nas primeiras inserções gerando oligômeros leves.²⁹

Figura 5: Mecanismo do tipo Cossee²⁹

Porém, na obtenção seletiva de 1-hexeno e 1-octeno o mecanismo proposto é o Metalaciclo²⁹ (Figura 6). Este mecanismo caracteriza-se pela inserção de duas moléculas de etileno, dando origem ao metalaciclopetano, seguido pela inserção de mais uma molécula de etileno levando à formação do metalacicloheptano. Após beta-eliminação/eliminação redutiva ocorre a formação de 1-hexeno, regenerando o catalisador; já para a formação de 1-octeno, é necessária a inserção de mais uma molécula de etileno, formando um anel com 9 membros.^{13,15,25}

Figura 6: Mecanismo da trimerização e tetramerização do etileno¹³

2.4 INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES REACIONAIS

A partir de diferentes estudos foi mostrado que a atividade catalítica e seletividade de reações de oligomerização do etileno podem ser modificadas a partir da mudança nas condições reacionais. Através destes estudos é possível

estabelecer as melhores condições de reação, otimizando a reação de oligomerização do etileno. Alguns destes estudos são apresentados abaixo e mostram os efeitos da razão molar $[Al]/[Cr]$, efeitos da temperatura e efeitos do tempo.

2.4.1 Efeito da razão molar $[Al]/[Cr]$

Este efeito é estudado com o objetivo de obter um melhor custo-benefício para os sistemas.

No estudo de Zhang e colaboradores observou-se o aumento da atividade catalítica ao aumentar a razão molar $[Al]/[Cr]$ para 1500 ($36,4 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$). Porém ao elevar esta razão molar para 1800 ocorreu a diminuição da atividade catalítica para $29 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$. O que é explicado pela desativação das espécies ativas. E em relação à seletividade não foram notadas mudanças significativas.¹⁹

O mesmo efeito foi observado por Albahily e colaboradores. Neste estudo ao aumentar a razão molar $[Al]/[Cr]$ de 100 para 500 houve um aumento na atividade catalítica, assim como na seletividade. Porém, ao aumentar para 1000 esta razão, ocorreu a diminuição da atividade e seletividade.³⁰

2.4.2 Efeito da temperatura

O objetivo de estudar o efeito da temperatura é em relação à procura de catalisadores que sejam mais estáveis a altas temperaturas, impedindo a rápida desativação destes catalisadores.

No estudo realizado por Xiao e colaboradores o aumento de temperatura de 20°C para 60°C diminuiu a atividade catalítica assim como a seletividade, e foi sugerido a decomposição de algumas espécies catalíticas para esta diminuição.¹⁸

O mesmo foi observado para Gao et al²⁰ e Zhang et al¹⁹ em que o aumento da temperatura ocasionou tanto o aumento da atividade catalítica para oligomerização quanto para a polimerização do etileno até certa temperatura. Ao tentar aumentar ainda mais a temperatura, ocorreu um decréscimo da atividade catalítica. Em relação a seletividade, houve uma

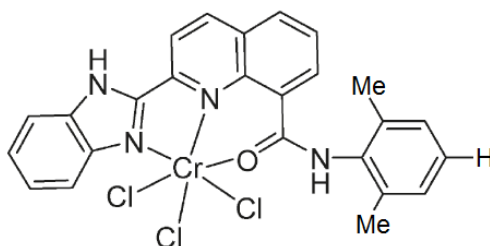
diminuição da seletividade para C₄ e aumento da seletividade para C₆ e C₈ com o aumento da temperatura.

2.4.3 Efeito do tempo

Este efeito é estudado, pois o objetivo é manter o catalisador ativo em prazo razoável para a sua aplicação industrial.

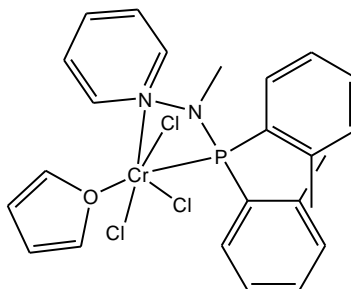
No estudo de Wang et al utilizou-se o precursor catalítico da Figura 7, e mostrou-se que ao manter o tempo reacional de 10-30 minutos a atividade catalítica permaneceu praticamente a mesma, porém ao aumentar este tempo reacional para 60 minutos, houve uma diminuição da atividade catalítica em cerca de 35%, mostrando que o catalisador sofreu desativação após longo tempo em reação.⁴

Figura 7: Complexo de cromo (III) estudado por Wang et al⁴



O mesmo efeito de desativação foi observado por Yang et al, utilizando o complexo de cromo da Figura 8, embora tenha ocorrido uma diminuição de cerca de 24% da atividade catalítica de 50 para 150 minutos.⁸

Figura 8: Complexo de cromo (III) estudado por Yang et al⁸



3. SITUAÇÃO ATUAL

Em estudos recentes divulgados pela Associação Brasileira das Indústrias de Embalagens Plásticas Flexíveis (ABIEF), concluiu-se que, em 2013 foi observado um crescimento de 3,5% na produção de polietileno (PE) em relação à 2012, atingindo um volume de 1,88 milhão de toneladas produzidas. Destes, 79% correspondeu à produção do PELBD que foi utilizado na indústria de embalagens plásticas flexíveis; a indústria de alimentos foi a que mais utilizou o PELBD, em aproximadamente 35% desse valor total, seguida pela utilização industrial (16%) e indústria de higiene e de limpeza doméstica, em 14%.³¹

O PELBD possui ramificações que são obtidas por uma reação de copolimerização que, industrialmente é realizada em um reator alimentado por etileno e α -olefinas simultaneamente. Essas α -olefinas podem ser buteno-1, hexeno-1 e octeno-1 e são utilizadas como comonômeros, podendo ser obtidas a partir da destilação de frações oriundas do craqueamento do petróleo ou pela oligomerização do etileno.³² Porém o processo de craqueamento do petróleo, assim como alguns dos processos de oligomerização do etileno, produz uma gama enorme de α -olefinas, fazendo com que sejam necessárias diversas etapas de separação, tornando o processo dispendioso.

No Brasil, no entanto, não há produção destas α -olefinas, necessitando importá-las.⁶ Deste modo, a produção de 1-hexeno e 1-octeno através de processos de tri- e tetramerização do etileno, que sejam altamente seletivos, é bastante desejável, devido ao menor custo do processo que se consegue obter.

4. OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo principal deste projeto é desenvolver um processo seletivo para a produção de α -olefinas leves (C_4 a C_{10}) a partir da oligomerização do etileno utilizando complexos de cromo (III) contendo ligantes tridentados do tipo amina-imina-pirrol (NNN).

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar novos ligantes tridentados do tipo amina-imina-pirrol;
- Sintetizar e caracterizar novos precursores catalíticos de cromo (III) contendo os ligantes amina-imina-pirrol;
- Avaliar o potencial destes catalisadores de Cr(III) frente a reações de oligomerização do etileno;
- Estabelecer melhores condições de reação em termos de atividade e seletividade para a produção de α -olefinas através da otimização de alguns parâmetros reacionais tais como razão molar [Al]/[Cr], temperatura e o tempo de reação;
- Avaliar os custos do processo em relação à síntese dos ligantes e dos precursores catalíticos.

5. PROPOSTA TECNOLÓGICA

Como há uma alta demanda para a produção de polietileno linear de baixa densidade e no Brasil não há produção de α -olefinas, é necessária a importação destas. Assim, obter um sistema que seja seletivo para a obtenção de α -olefinas leves (C_6 - C_{10}), é de grande interesse para a indústria, principalmente em relação aos custos. Deste modo, não há a necessidade da separação das frações de α -olefinas, que ocorrem através de sucessivas etapas.

A proposta tecnológica deste projeto é desenvolver um sistema catalítico utilizando complexos de cromo (III) contendo ligantes tridentados, que seja capaz de produzir seletivamente e com alta atividade α -olefinas leves (C_4 - C_{10}) e após, otimizar algumas condições de reação para assim obter as melhores condições para a oligomerização do etileno, visando também a questão ambiental do sistema.

6. METODOLOGIA

6.1 PROCEDIMENTOS GERAIS

Todas as manipulações foram efetuadas em linha de vácuo usando técnicas de tubo de Schlenk sob atmosfera purificada de argônio ou em câmara de luvas.

Os solventes tolueno, tetrahidrofurano (THF) e pentano foram destilados na presença de sódio/benzofenona e armazenados em ampolas sob atmosfera de argônio.

A vidraria utilizada foi deixada em estufa a 120°C por no mínimo 12 horas antes do uso e resfriadas sob vácuo.

Reagentes comerciais foram adquiridos da Aldrich e usados sem purificação.

Metilaluminoxano (MAO) (Witco, 5,21% em peso total de Al em tolueno) foi utilizado como recebido.

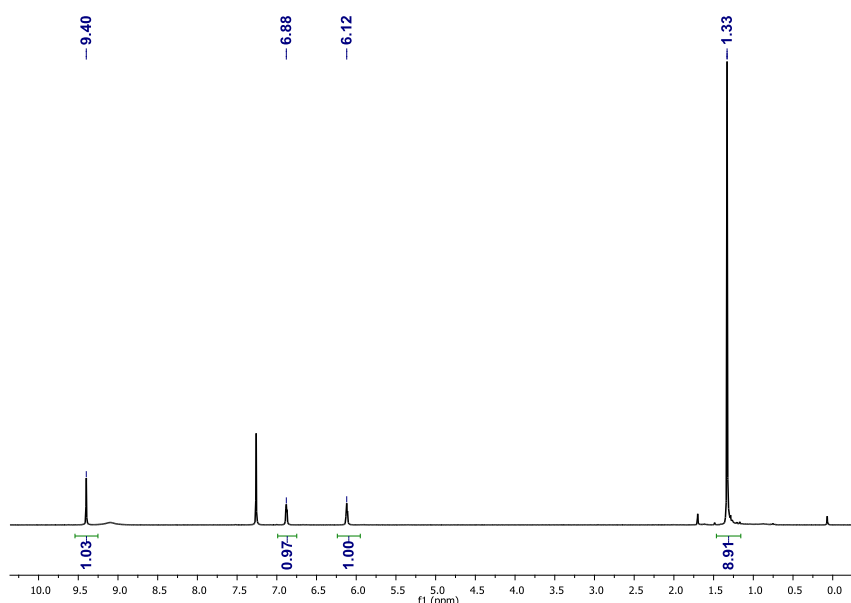
6.2 SÍNTESE DO 5-TERC-BUTIL-2-PIRROLCARBOXIALDEÍDO

A uma solução, sob constante agitação e resfriada com banho de gelo e nitrogênio, de dimetilformamida (3,32 g, 45,4 mmol) em 1,2-dicloroetano (90 mL) 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 horas 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 clorídrico concentrado, as fases separadas, e a fase aquosa extraída com éter etílico. As

fases orgânicas foram secas com sulfato de magnésio (MgSO_4) e o solvente removido sob pressão reduzida para resultar em um sólido marrom escuro (1,836g, 27%).

Foi caracterizado a partir de RMN de ^1H , como se observa na Figura 5. O singlete 1,33 ppm corresponde aos 9H da terc-butila, 6,12 ppm e 6,88 ppm são os picos correspondentes aos outros H do pirrol e o pico em 9,40 ppm corresponde ao H do NH-pirrol.

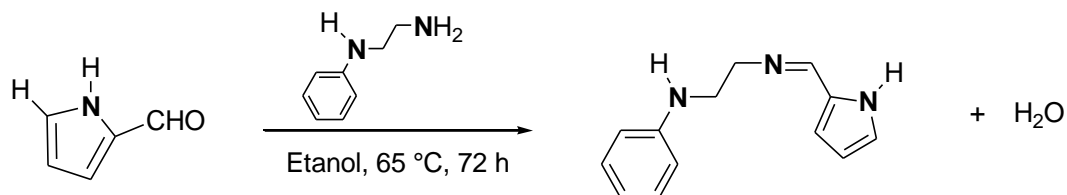
Figura 9: Espectro de RMN de ^1H do 5-terc-butil-2-pirrolcarboxaldeído



6.3 SÍNTESE DOS PRÉ-LIGANTES PIRROL-IMINA

6.3.1 2-(PhNHCH₂CH₂NCH)₂C₄H₃NH - (L¹H₂)

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-carboxialdeído. A mistura foi deixada sob agitação por 72 horas a 65°C. A evaporação do solvente resultou em um resíduo sólido, o qual foi lavado com pentano (3x10 mL) e seco no vácuo para obter um sólido marrom claro (0,334 g, 60%). Esse composto foi seco com MgSO_4 em solução de diclorometano (CH_2Cl_2) antes de ser usado na síntese dos complexos.

Figura 10: Síntese do pré-ligante L¹H₂.

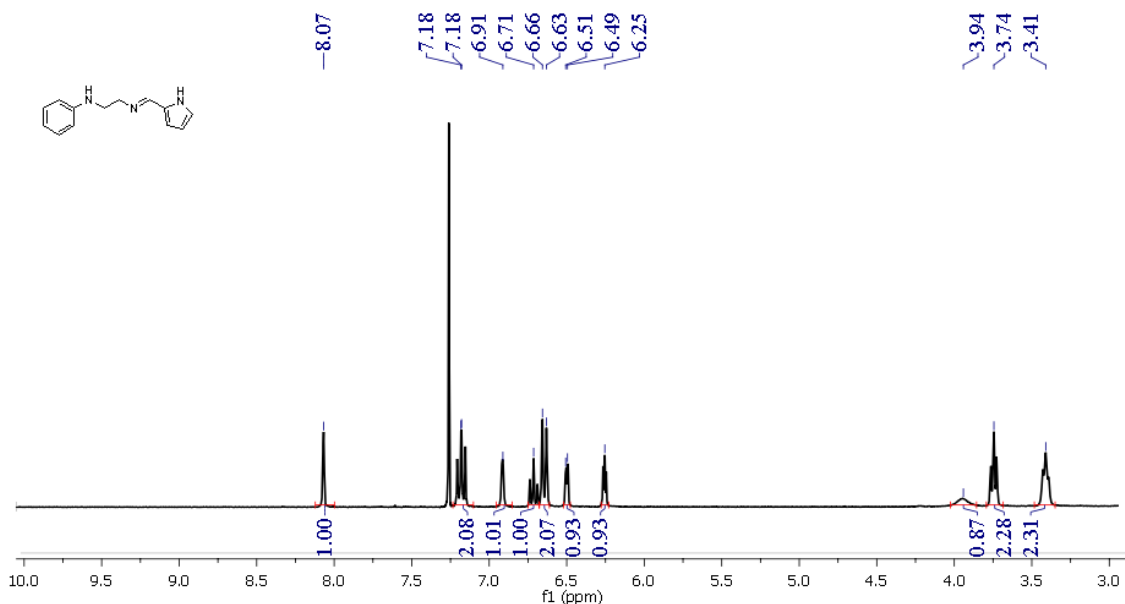
Este pré-ligante foi caracterizado por Ponto de Fusão, RMN de ¹H (Figura 9) e de ¹³C (Figura 1A), Infravermelho (Figura 2A), Análise Elementar e Difração de raios-X de monocristal (Figura 3A).

Ponto de Fusão: 78°C

RMN ¹H : δ 3,41 (t, 2H, CH₂), 3,74 (t, 2H, CH₂), 3,95 (s, 1H, N-H), 6,25 (dd, 1H, pirrol), 6,49 (dd, 1H, pirrol), 6,64 (d, 2H, Ar-H), 6,71 (t, 1H, Ar-H), 6,91 (s, 1H, 5-pirrol), 7,18 (dd, 2H, Ar-H), 8,07 (s, 1H, N=C-H).

Anal. Calc. Para L¹H₂: C, 73,21; H, 7,09; N, 19,70.

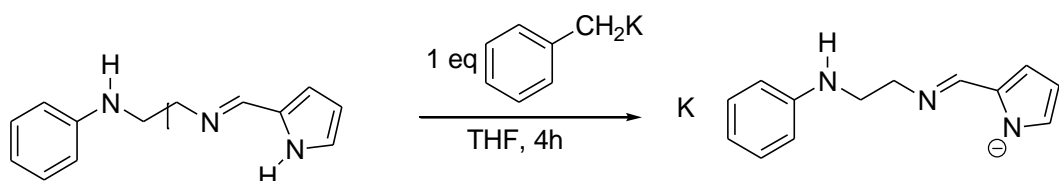
Encontrada: C, 73,04; H, 7,10; N, 19,69.

Figura 11: Espectro de RMN de ¹H do L¹H₂

6.3.2 K(2-(PhNHCH₂CH₂NCH)C₄H₃N) – (KL¹H)

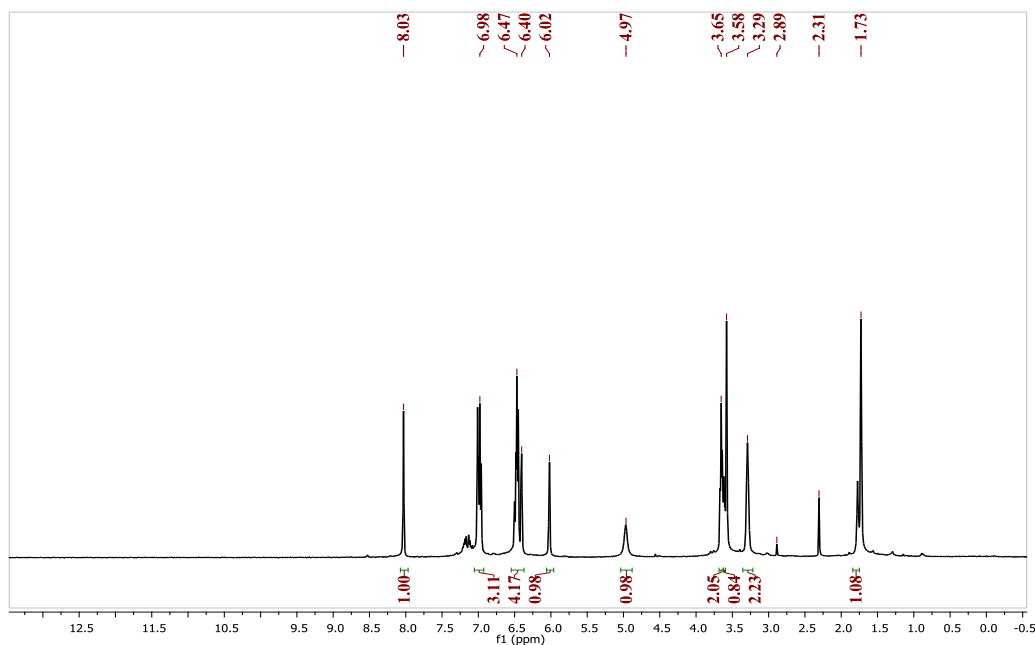
Uma solução de benzil potássio³³ (BnK) (0,122 g, 0,94 mmol) em THF (5 mL) foi adicionada gota a gota a uma solução do pré-ligante (L¹H₂) (0,200 g, 0,94 mmol) em THF (5 mL) a -78°C por 30 minutos. Em seguida, a temperatura da solução foi elevada até a temperatura ambiente e mantida sob agitação por 4 horas. Então o solvente foi removido sob pressão reduzida para resultar em um sólido rosa KL¹H (0,235 g, 100%).

Figura 12: Desprotonação do pré-ligante L¹H₂.



Este pré-ligante desprotonado foi caracterizado através de RMN de ¹H. RMN ¹H: δ 3,29 (d, 2H, CH₂), 3,66 (t, 2H, CH₂), 4,97 (s, 1H, NH), 6,02 (d, 1H, pirrol), 6,41 (d, 1H, 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).

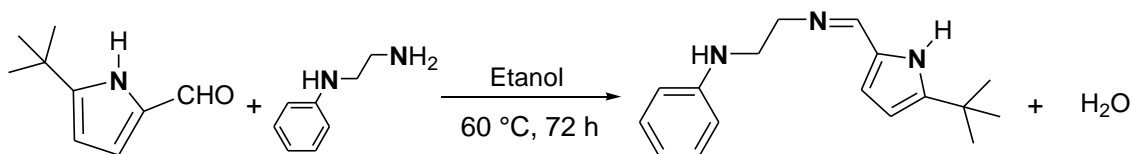
Figura 13: Espectro de RMN ¹H do pré-ligante K(L¹)H.



6.3.3 5-terc-Butil-2-(PhNHCH₂CH₂NCH)C₄H₃NH - (L^{1tBu}H₂)

Para a síntese deste pré-ligante foi utilizado um procedimento similar ao para a síntese de L¹H₂. Iniciou-se com 5-terc-Butil-2-pirrolcarboxialdeído (0,500g, 3,30 mmol) e N-feniletilenodiamina (0,450g, 3,30 mmol). L^{1tBu}H₂ foi obtido como um sólido marrom claro (0,694g, 78%).

Figura 14: Síntese do pré-ligante (L^{1tBu}H₂)

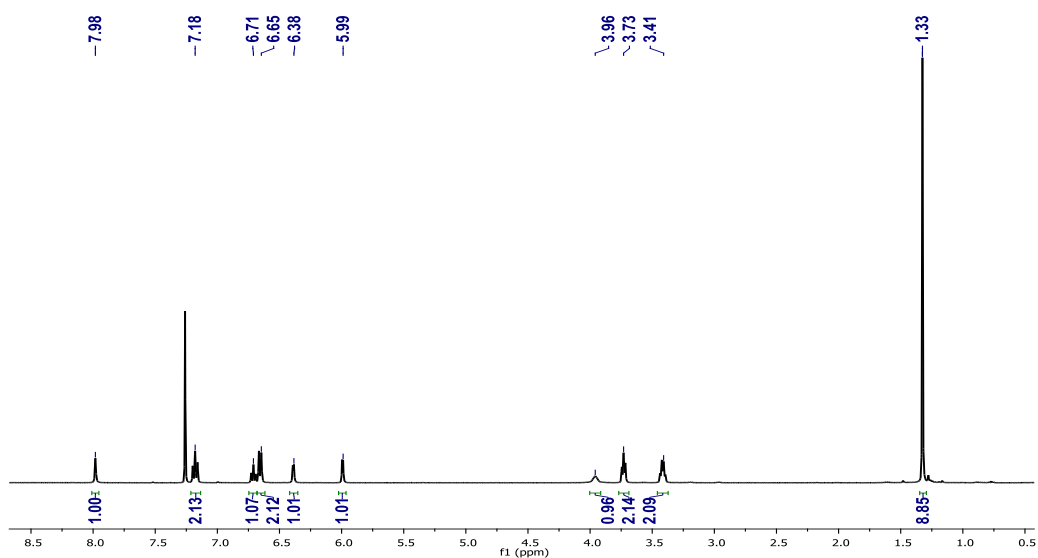


Este pré-ligante foi caracterizado por Ponto de Fusão, RMN de ¹H e de ¹³C (Figura 4A), Infravermelho (Figura 5A), Análise Elementar e Difração de raios-X de monocristal (Figura 6A)

Ponto de Fusão: 104,6°C

RMN de ¹H: δ 1,33 (s, 9H, C(CH₃)₃), 3,42 (dd, 2H, CH₂), 3,73 (t, 2H, CH₂), 3,96 (s, 1H, N-H), 5,99 (d, 1H, pirrol), 6,39 (d, 1H, pirrol), 6,66 (d, 2H, Ar-H), 6,71 (t, 1H, Ar-H), 7,18 (t, Ar-H), 7,98 (s, 1H, N=C-H).

Figura 15: Espectro de RMN ¹H do pré-ligante L^{1tBu}H₂

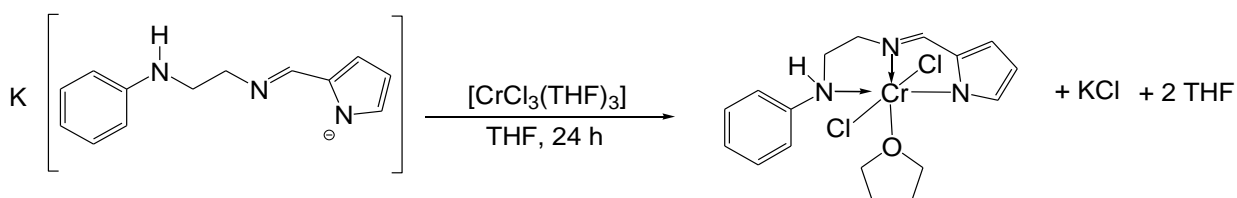


6.4 SÍNTESE DOS COMPLEXOS DE CROMO

6.4.1 $\text{CrCl}_2(\text{L}^1)(\text{THF}) - \text{Cr1}$

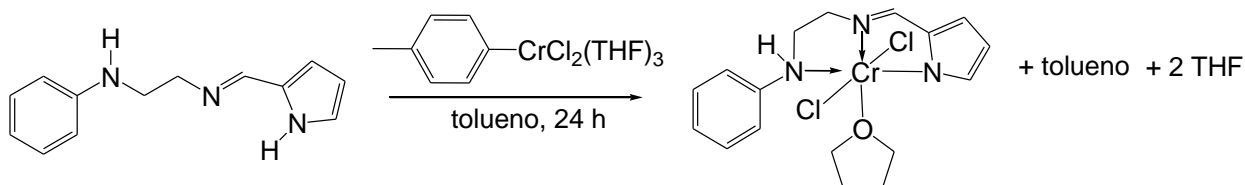
Método A: Uma solução de KL^1H (0,235 g, 0,94 mmol) em THF (5 mL) foi adicionada a uma solução de $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (0,350g, 0,94 mmol) em THF (5 mL). A mistura reacional foi deixada sob agitação, por 24 horas, a temperatura ambiente. Após, pentano (10 mL) foi adicionado, resultando na precipitação do cloreto de potássio (KCl) como um sólido fino. A solução foi filtrada e o solvente removido sob vácuo. O produto resultante, um sólido vermelho, foi lavado com éter etílico (3x5 mL), e seco por 24 horas no vácuo (0,265 g, 69%).

Figura 16: Síntese do complexo de cromo Cr1 através do Método A.



Método B: Este complexo ainda foi sintetizado através de uma segunda rota sintética, que utiliza uma única etapa. Nesta etapa, tolueno (10 mL) foi adicionado a um schlenk contendo L^1H_2 e $(p\text{-tolil})\text{CrCl}_2(\text{THF})_3$ ³⁴. A mistura 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 (3x5 mL), e seco por 24 horas no vácuo (0,230g, 60%).

Figura 17: Síntese do complexo de cromo Cr1 através do Método B.



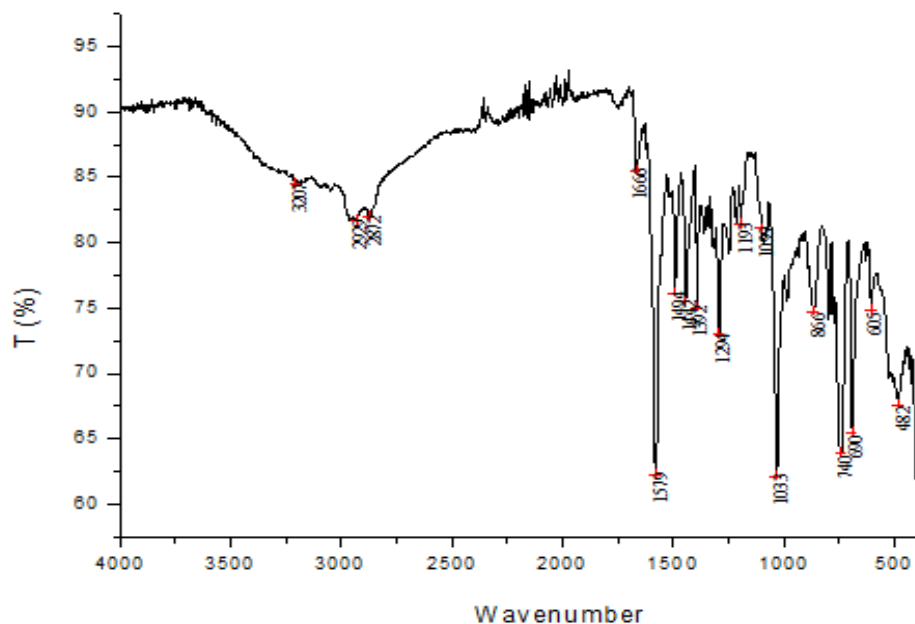
Este complexo foi caracterizado por Infravermelho, Análise Elementar e Difração de Raios-X de monocristal.

Anal. Calc. para Cr1: C: 50,26, H: 5,21, N: 10,34.

Encontrado: C: 49,93, H: 5,54, N: 10,35

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).

Figura 18: Espectro de infravermelho para Cr1

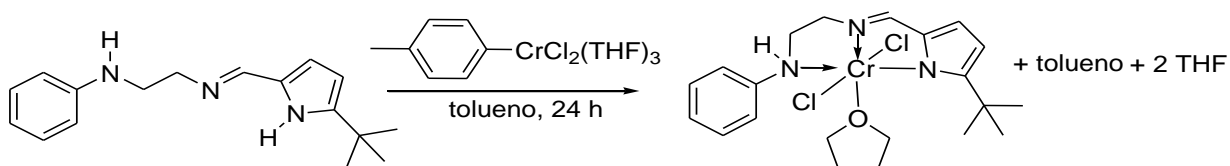


Na análise de infravermelho é possível observar as principais bandas referentes aos grupos principais do complexo e observa-se um deslocamento referente à banda da imina após a coordenação ao centro metálico, que deslocou de 1627 cm^{-1} (ligante livre) para 1519 cm^{-1} .

6.4.2 $\text{CrCl}_2(\text{L}^{1\text{tBu}})(\text{THF}) - \text{Cr2}$

Foi preparado de forma similar a Cr1, iniciando com $(\text{L}^{1\text{tBu}}\text{H}_2)$ e $(p\text{-tolil})\text{CrCl}_2(\text{THF})_3$, utilizando o **Método B**. Foi obtido como um sólido vermelho (0,238 g, 78 %).

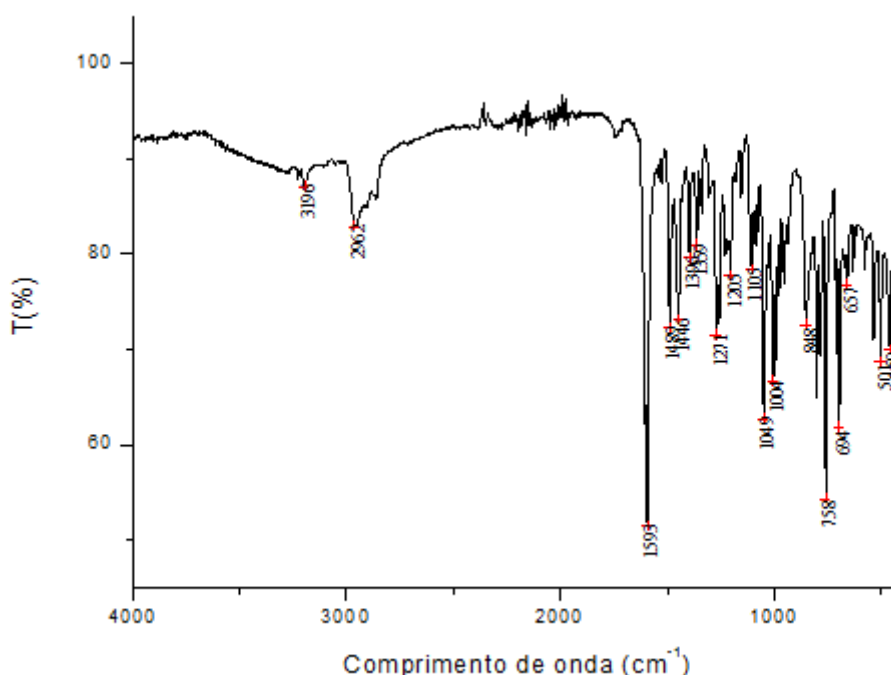
Figura 19: Síntese do complexo de cromo Cr2.



Este complexo foi caracterizado através de Infravermelho e Difração de Raios-X de monocristal.

IV (ATR, cm^{-1}): 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).

Figura 20: Espectro de Infravermelho obtido para Cr2.



Na análise de infravermelho para o complexo **Cr2** é possível também observar as principais bandas referentes aos grupos principais do complexo e observa-se um deslocamento referente à banda da imina após a coordenação ao centro metálico, que deslocou de 1635 cm^{-1} (ligante livre) para 1593 cm^{-1} .

6.5 REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO

As reações de oligomerização do etileno foram realizadas no reator Parr 4843 (Figura 19) que possui volume máximo de 90 mL, parede dupla de aço inoxidável equipado com agitação mecânica, controle interno de temperatura e alimentação contínua de etileno. O reator foi deixado a 120°C por 5 horas, antes de cada reação, e então resfriado por 50 minutos na linha sob vácuo. O

precursor catalítico foi pesado sob atmosfera inerte. Foram adicionadas quantidades apropriadas de cocatalisador MAO e tolueno no reator (30 mL) e então colocado para aquecer até a temperatura desejada da reação. Com a temperatura estável, adicionou-se o precursor catalítico solubilizado em 10 mL de tolueno no reator. O reator foi então pressurizado e a agitação de 500 rpm foram mantidas constantes. Após o tempo de reação, o reator foi retirado da base, resfriado a -70°C , utilizando-se uma mistura de nitrogênio líquido e acetona. Esse resfriamento foi necessário, para que ocorresse depressurização do sistema e, na hora em que o reator fosse aberto, não houvesse perda dos produtos. Então o produto seguiu para análise quantitativa por cromatografia gasosa (CG), utilizando ciclohexano como padrão interno.

Figura 21: Foto do reator Parr 4843.



6.6 ANÁLISE DOS OLIGÔMEROS

Os oligômeros formados foram analisados quantitativamente por CG, no equipamento Agilent 7890A (Figura 20) que possui uma coluna capilar Petrocol HD (metil silicone, 100 metros de comprimento, 0,25 mm i.d., espessura do filme de $0,5\ \mu\text{m}$) operando a 36°C por 15 minutos e aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ até 250°C , utilizando Detector por ionização de chama (FID).

Figura 22: Cromatógrafo a gás Agilent 7890A



7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS PRÉ-LIGANTES TRIDENTADOS AMINA-IMINA-PIRROL

Os pré-ligantes L^1H_2 e $L^{1tBu}H_2$ foram obtidos na reação de condensação da base de Schiff envolvendo uma amina primária com o pirrol-2-carboxialdeído ou 5-terc-Butil-2-pirrolcarboxialdeído em etanol a 65 °C por 72 horas. Sucessivas lavagens com pentano levaram ao produto puro com bons rendimentos (L^1H_2 : 60 % e $L^{1tBu}H_2$: 78 %).

Esses pré-ligantes são estáveis quando armazenados por longo tempo na presença de luz e temperatura ambiente e foram caracterizados por Análise Elementar, Ponto de fusão, RMN de 1H e ^{13}C , Infravermelho (IV) e Difração de Raios-X de monocristal.

Os resultados da análise elementar CHN concordam com os valores calculados teoricamente. Os espectros de RMN de 1H indicaram a formação da nova ligação devido ao desaparecimento do pico em torno de 9,5 ppm do aldeído e ao aparecimento de um pico na região de 8 ppm, referente ao H do grupo C=N formado. O RMN de ^{13}C apresentou pico decorrente da formação da nova ligação em 153 ppm. Através do IV foi possível observar os principais grupos funcionais da molécula, como C=N que é resultante do aparecimento de um estiramento em aproximadamente 1600 cm^{-1} .

7.2 SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO DE COMPLEXOS DE Cr (III), CONTENDO LIGANTES TRIDENTADOS PIRROL-IMINA

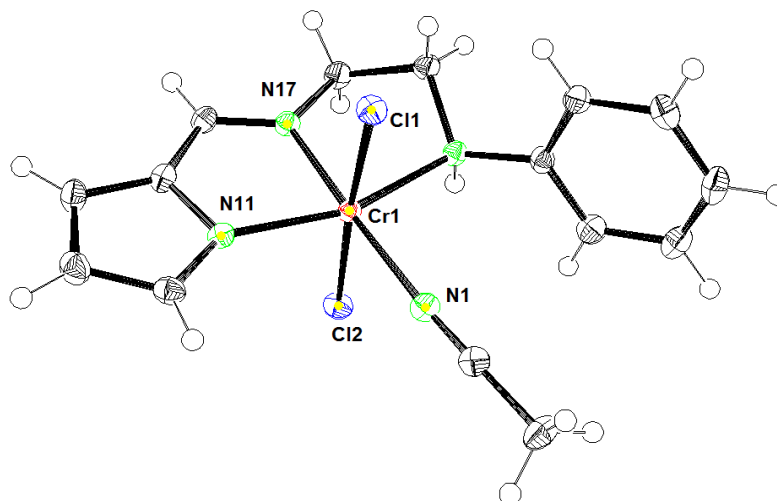
Os complexos de cromo(III) com ligantes pirrol-imina foram sintetizados utilizando duas rotas de síntese. A primeira rota envolveu a síntese em 2 etapas, onde a primeira envolveu a desprotonação do N do pirrol com 1 equivalente de BnK em THF, por 4 horas a temperatura ambiente. O BnK foi escolhido devido a não formação de subprodutos que pudessem contaminar a próxima etapa da reação. Os sais produzidos a partir da desprotonação foram analisados por RMN de 1H , comprovando o desaparecimento do pico correspondente ao H do N do pirrol. A variação da cor dos pré-ligantes na

formação do sal também indicou formação de novo produto. Na segunda etapa, a reação de 1 equivalente do sal de potássio do ligante com 1 equivalente de $[\text{CrCl}_3(\text{THF})_3]$ em THF à temperatura ambiente levou à formação do complexo Cr1 como sólido vermelho em rendimento de 69%.

A segunda rota de síntese envolveu uma reação entre os pré-ligantes e o $(p\text{-tolil})\text{CrCl}_2(\text{THF})_3$ em tolueno. A vantagem dessa rota está em desprotonar o N do pirrol em apenas uma etapa e obter como subproduto o tolueno. Porém, a desvantagem está relacionada com a síntese do complexo de partida, que é instável ao ar e necessita de purificação através da dupla recristalização, apresentando um rendimento de apenas 18%.

Visando a obtenção de monocristais para estudos de difração de raios X, os compostos **Cr1** e **Cr2** foram dissolvidos em acetonitrila à temperatura ambiente. A análise cristalográfica mostrou que o ligante acetonitrila deslocou as moléculas de THF resultando na formação dos complexos $[\text{CrCl}_2(\text{L}^1)(\text{CH}_3\text{CN})]$ (Cr1) e $[\text{CrCl}_2(\text{L}^{1\text{Bu}})(\text{CH}_3\text{CN})]$ (Cr2), conforme Figura 21 e 22.

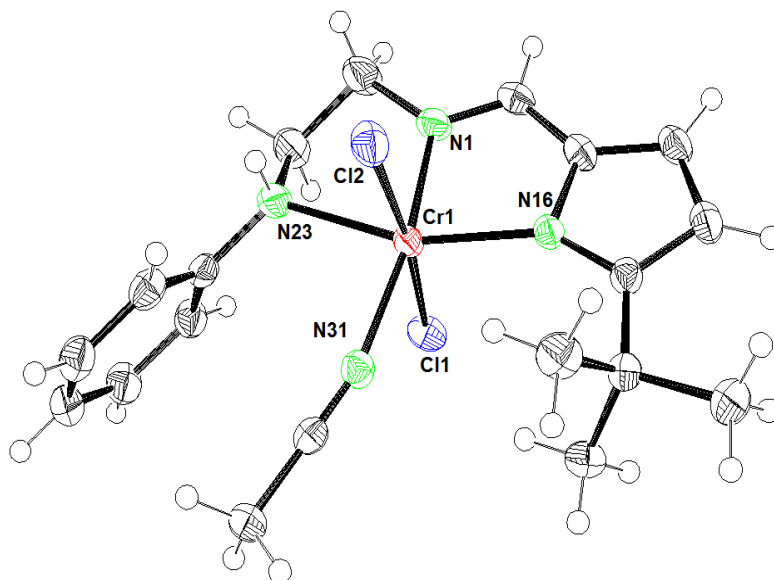
Figura 23: Estrutura cristalina e molecular do complexo Cr1.



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 24: Estrutura cristalina e molecular do complexo Cr2.



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).

7.3 REAÇÕES DE OLIGOMERIZAÇÃO DO ETILENO

As reações de oligomerização do etileno foram realizadas utilizando tolueno como solvente e metilaluminoxano (MAO) como cocatalisador. Na Tabela 1 são apresentados os resultados utilizando os complexos **Cr1** e **Cr2** sob condições reacionais já estabelecidas em trabalhos anteriores (80°C, tolueno, razão molar [A]/[Cr] = 300, $P_{\text{etileno}} = 20$ bar).

O complexo **Cr1** mostrou-se ativo na oligomerização do etileno com frequência de rotação (FR) de $47 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$, e baixa produção de polímero. As atividades catalíticas e seletividades são substancialmente afetadas pelo tipo de ligante. Assim, o precursor catalítico **Cr2** produz exclusivamente polietileno

com uma atividade de 34 kg/(mol [Cr].h) O DSC mostra que o PE produzido sob estas condições é essencialmente linear ($T_m=134^{\circ}\text{C}$). Isto sugere fortemente que não há a produção de oligômeros durante a reação de polimerização. Neste caso, a presença do grupo terc-butila minimiza o processo de β -eliminação e assim possibilita o crescimento da cadeia.

No que tange à distribuição de oligômeros, observa-se que o complexo **Cr1** determina a formação de uma grande quantidade de C_4 (67,6%) com 65,3% para a produção de $\alpha\text{-C}_4$, 16,20% de C_6 com seletividade de 88,9% para formação de $\alpha\text{-C}_6$ e 4,6% de C_8 com formação de 73,9% de $\alpha\text{-C}_8$. Do total da massa de produtos formados, 95,6% corresponde a massa de oligômeros e somente 4,4 % está relacionada à formação de polímero.

Tabela 1. Oligomerização do etileno empregando sistemas **Cr1-Cr2/MAO**.^a

Entrada	Cat.	FR ^b (10 ³ ·h ⁻¹)	Distribuição de oligômeros (peso %) ^c					Olig. (%)	PE (%)	Total produto (mg)	T _m (°C)	χ ^d (%)
			C ₄ (α-C ₄)	C ₆ (α-C ₆)	C ₈ (α-C ₈)	C ₁₀ (α-C ₁₀)	C ₁₂₊					
1	Cr1	47,0	67,6	16,20	4,60	5,3	30,4	95,6	4,4	3450	121,7;	20;
			(97,2)	(88,9)	(73,9)	(60,2)	99,3				2;	
											65,4	7
2	Cr2	-	-	-	-	-	-	-	100	85	134	62

^aCondição de reações: tolueno = 40 mL, [Cr] = 10 μmol, tempo de oligomerização = 15 min, P(etileno) = 20 bar, T = 80°C, MAO ([Al]/[Cr] = 300). ^b Mol de etileno convertido (mol de Cr)⁻¹·h⁻¹ como determinado por CG. ^cC_n, porcentagem de olefina com n átomos de carbono no oligômero; α-C_n, porcentagem de alceno terminal na fração C_n como determinado por CG. ^dCristalinidade calculada como (ΔH_f/ΔH_{fa}) x 100, ΔH_{fa} = 286,6 J.g⁻¹.

O complexo de cromo **Cr1** foi utilizado no processo de otimização de algumas condições reacionais avaliando a influência da temperatura, quantidade de cocatalisador (razão molar $[Al]/[Cr]$) e tempo de reação. Os resultados são apresentados na Tabela 2.

7.3.1 Influência da temperatura

De acordo com a Tabela 2, com o aumento da temperatura de 80°C para 100°C (entrada 1 vs 3) observa-se uma diminuição na atividade catalítica de $47,0 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$ para $5,6 \cdot 10^3 \text{ h}^{-1}$, a qual pode estar relacionada à diminuição do número de espécies cataliticamente ativas devido à decomposição parcial do catalisador. Em relação à distribuição de oligômeros, uma maior temperatura determina um aumento na seletividade para $\alpha\text{-C}_6$ e uma menor seletividade para a produção de $\alpha\text{-C}_8$. Com o aumento da temperatura, não se observa a produção de frações $>\text{C}_{10}$ e foi verificado a formação de uma maior massa de PE (20,6%) sugerindo que as espécies catalíticas responsáveis pela formação de PE são mais resistentes à um aumento da temperatura.

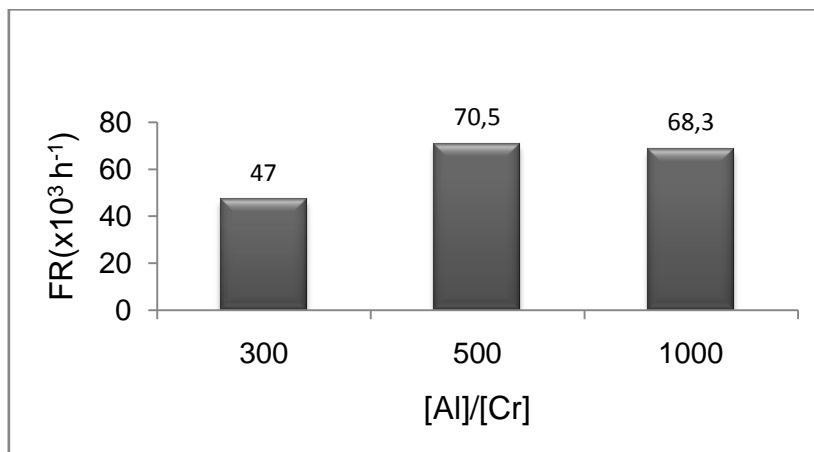
7.3.2 Influência da razão molar $[Al]/[Cr]$

Em relação à razão molar $[Al]/[Cr]$ utilizada, nota-se um aumento na atividade catalítica quando essa passa de 300 $[FR = 47,0 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}]$ para 500 $[FR = 70,5 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}]$ como pode ser observado na Figura 23. Por outro lado, este aumento na razão molar não determina um impacto significativo na seletividade para formação de 1-buteno mas observa-se um aumento na seletividade para a produção de $\alpha\text{-C}_6$ e $\alpha\text{-C}_8$. É observado também, uma diminuição significativa na quantidade de PE formado, que passa de 4,4% para 2,4% em massa.

Um aumento na razão molar $[Al]/[Cr]$ de 500 para 1000 não induz nenhuma alteração significativa na atividade catalítica. Por outro lado, observa-se uma drástica diminuição na formação de 1-buteno (entrada 1 vs entrada 5) que passa de 65,7 % para 14,3 %, aumento da produção de frações mais pesadas ($>\text{C}_{12}^+$: 35,0%). A utilização de uma maior razão molar determina a formação

de um sistema catalítico mais seletivo, principalmente quando se observa a quantidade de produtos relacionados às frações α -C₆ e α -C₈.

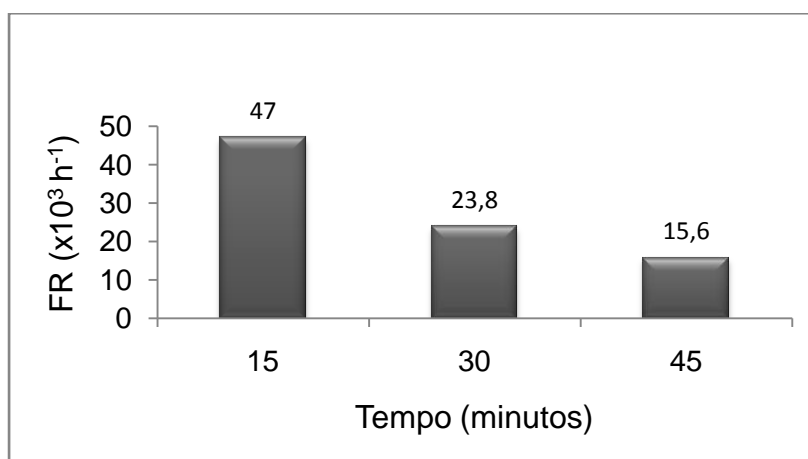
Figura 25: Dependência da FR com relação à variação na razão molar [Al]/[Cr]



7.3.3 Influência do tempo de reação

O estudo relacionado à influência do tempo de reação sobre a atividade catalítica e sobre a seletividade mostrou que um aumento no tempo provoca uma diminuição na atividade catalítica, como pode ser observado na Figura 24. Pelos tempos de reação estudados (15, 30 e 45 min) observa-se que a quase totalidade dos produtos formados são produzidos nos primeiros 15 min, onde a partir do qual o catalisador é desativado totalmente. Não se observa uma influência do tempo de reação na distribuição e na seletividade dos produtos, permanecendo estes distribuídos de modo similar ao longo do tempo.

Figura 26: Efeito do tempo de reação sobre a atividade do catalisador



7.3.4 Produção de polímeros

O catalisador **Cr1** produziu além de oligômeros uma certa quantidade de polietileno. Assim, estes foram caracterizados por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), com o objetivo de avaliar qual o tipo de polímero que foi formado.

Os resultados mostraram que estes polímeros apresentaram em geral temperaturas de fusão (T_m) de 120°C, caracterizando a formação de polímeros ramificados.

Porém, observaram-se ainda outros picos, o que indica a formação de polímeros com diferentes graus de ramificação e neste caso, assume-se a formação deste polímero pela incorporação de parte das α -olefinas na cadeia principal do PE.

Figura 27: Curvas de DSC para os polímeros obtidos das reações com Cr1.

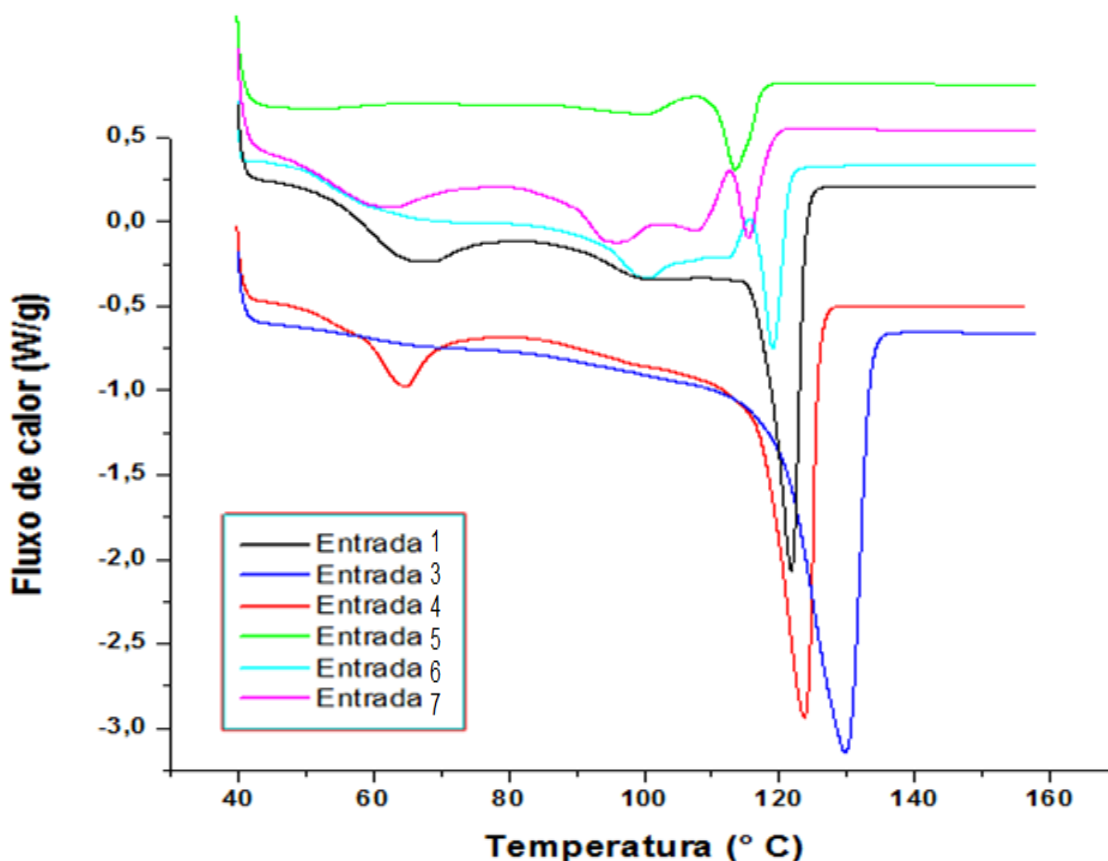


Tabela 2: Reações de oligomerização do etileno empregando o sistema catalítico Cr1/MAO.^a

Ent.	Temp (°C)	[Al]/[Cr]	m _{produto} (g)	FR (10 ³ . h ⁻¹)	Distribuição Oligômeros (% em massa)							PE (% em massa)	T _m (°C)	χ ^d
					C ₄ (α-C ₄)	C ₄ cis	C ₆ (α-C ₆)	C ₈ (α-C ₈)	C ₁₀ (α-C ₁₀)	C ₁₂₊	Olig (% em massa)			
1	80	300	3,45	47,0	67,6 (97,2)	2,8	16,20 (88,9)	4,6 (73,9)	5,3 (60,2)	6,3	95,6	4,4	121,7; 99,3; 65,4	20; 2; 7
3	100	300	0,63	5,6	64,6 (94,0)	6,0	25,7 (88,9)	9,7 (25,1)	-	-	79,4	20,6	129,6;	54
4	80	500	5,43	70,5	63,5 (97,0)	3,0	20,1 (97,2)	4,7 (94,5)	1,8 (74,4)	9,91	97,6	2,4	123,8; 64,52	30; 7
5	80	1000	6,45	68,3	14,8 (97,0)	2,7	18,2 (98,2)	17,7 (90,9)	14,3 (91,0)	35,0	80,6	19,4	113,7; 102,05	4; 2
6 ^b	80	300	3,9	23,8	61,3 (97,0)	3,0	24,7 (97,8)	7,1 (94,7)	4,2 (61,0)	2,7	92,3	7,7	119,0; 112,8; 99,5; 59,8	5; 0,6; 2; 3
7 ^c	80	300	4,0	15,6	56,0 (98,3)	1,7	26,0 (98,8)	11,6 (96,0)	4,7 (95,4)	1,7	87,5	12,5	115,5; 108,2; 94,6; 61,5	3; 3; 3; 4

^a Condições reacionais: tolueno (40 mL), 15 min, 20 bar, 10 μmol de catalisador, MAO como ativador. C_n, percentagem de olefinas com n átomos de carbono e α-C_n, percentagem de alceno terminal na fração de C_n. Os resultados são representativos de experimentos em duplicata no mínimo. ^b 30 minutos. ^c 45 minutos.

^d Cristalinidade calculada como $(\Delta H_f/\Delta H_{fa}) \times 100$, $\Delta H_{fa} = 286,6 \text{ J.g}^{-1}$.

8. CUSTOS DO PROJETO

Neste item é apresentada uma estimativa dos custos necessários para a síntese de aproximadamente 0,230g dos complexos de cromo(III) **Cr1** e **Cr2** que foram utilizados como precursores catalíticos nas reações de oligomerização do etileno já apresentadas anteriormente.

Para isto, foram cotados os preços dos reagentes e solventes.

Itens considerados básicos de laboratório como tubos de ensaio, pipetas Pasteur, espátulas, algodão, água destilada não foram cotados.

Também não foram cotados energia elétrica utilizada, construção de linhas de vácuo e argônio (bombas de vácuo, argônio), reagentes utilizados para secagem dos solventes, tubos Schlenk, etileno, cocatalisadores e equipamentos.

Foram apresentados os gastos para produção dos complexos de cromo(III) **Cr1** e **Cr2** que foram utilizados como precursores catalíticos. Nestes cálculos foram considerados os rendimentos obtidos em todas as etapas. A Tabela com todos os reagentes e solventes pode ser observada na Tabela 1A do Anexo.

Tabela 3: Relação da quantidade de reagentes e solventes necessários para a produção de 0,235g de Cr1 pelo Método A e custos para produção.

REAGENTES/SOLVENTES	QUANTIDADE PARA PRODUÇÃO DE 0,235g DE Cr1 PELO MÉTODO A	PREÇO (R\$)
Pirrol-2-carboxialdeído	0,149g	7,54
N-feniletilenodiamina	0,213g	7,5
Etanol	75mL	2,60
Pentano	30mL	1,70
Diclorometano	10mL	0,37
Sulfato de magnésio	3g	1,60
Benzilpotássio	0,122g	10,4
Tetrahidrofurano	10mL	0,70
CrCl ₃ (THF) ₃	0,350g	25,76
Tetrahidrofurano	20mL	1,32
Pentano	10mL	0,57
Éter etílico	15mL	1,24
TOTAL:		61,30

Como a síntese deste complexo Cr1 envolveu ainda outro método, é observada na Tabela 4 as relações para a produção de 0,230g deste complexo através do Método B.

Tabela 4: Relação da quantidade de reagentes e solventes necessários para a produção de 0,230g de Cr1 pelo Método B e custos para produção.

REAGENTES/SOLVENTES	QUANTIDADE PARA PRODUÇÃO DE 0,230g DE Cr1 PELO MÉTODO B	PREÇO (R\$)
Pirrol-2-carboxialdeído	0,149g	7,54
N-feniletildenodiamina	0,213g	7,5
Etanol	75mL	2,60
Pentano	30mL	1,70
Diclorometano	10mL	0,37
Sulfato de magnésio	3g	1,60
Tolueno	10mL	0,40
(p-tolil)CrCl ₂ THF ₃	0,40g	151,05
Éter etílico	15mL	1,24
TOTAL:		174,00

Por fim, o complexo Cr2 que foi sintetizado de modo similar à Cr1 através do Método B.

Tabela 5: Relação da quantidade de reagentes e solventes necessários para a produção de 0,238g de Cr2 e custos para produção.

REAGENTES/SOLVENTES	QUANTIDADE PARA PRODUÇÃO DE 0,238g DE Cr2	PREÇO (R\$)
5-terc-Butil-2-pirrolcarboxialdeído	0,127g	16,60
N-Feniletildenodiamina	0,114g	4
Etanol	75mL	2,6
Pentano	30mL	1,72
Diclorometano	10mL	0,37
Sulfato de magnésio	3g	1,60
Tolueno	10mL	0,40
(p-tolil)CrCl ₂ THF ₃	0,28g	105,7
Éter etílico	15mL	1,24
TOTAL:		134,23

Considerando o tempo para realizar essas reações de síntese destes complexos em aproximadamente 3 semanas e que o salário de um químico que trabalha 8 horas por dia seja de R\$ 4.300,00, o custo da mão de obra atinge um valor de R\$ 3.225,00.

O custo dos reagentes e solventes para a produção de aproximadamente 0,230g de cada complexo resulta em R\$ 369,53 mais o custo da mão de obra, resulta em um total de **R\$ 3.594,53**.

9. CONCLUSÃO

Neste projeto, dois novos complexos de Cr^{III} contendo ligantes tridentados do tipo pirrol-imina foram sintetizados com sucesso e em bons rendimentos.

No processo de oligomerização do etileno, em condições já estabelecidas anteriormente, o complexo **Cr1** mostrou-se ativo, apresentando alta seletividade para α -olefinas. Por outro lado, o complexo **Cr2** produz somente polietileno de alta densidade, indicando que a introdução de um substituinte volumoso (terc-butila) no ligante dificulta o processo de β -eliminação de H, não havendo desta forma a produção de oligômeros.

No processo de otimização das condições reacionais utilizando o complexo **Cr1**, observou-se que as melhores condições em relação à atividade catalítica e seletividade para frações α -C₆-C₁₀ são aquelas utilizando temperatura de 80°C, razão molar [Al]/[Cr] de 1000 e tempo reacional de 15 minutos. Nestas condições foi obtida FR de $68,3 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$, seletividade de 17,8% para α -C₆, 16,1% para α -C₈ e 13% para α -C₁₀.

10. REFERÊNCIAS

- 1 TANG, S., LIU, Z., YAN, X., LI, N., CHENG, R., HE, X., LIU, B. Kinetic studies on the pyrrole-Cr-based Chevron-Phillips ethylene trimerization catalyst system. **Applied Catalysis A: General**. V. 481, p. 39-48, jul, 2014.
- 2 DO, L.H., LABINGER, J.A., BERCAW, J.E. Mechanistic studies of ethylene and alfa-olefin Co-oligomerization Catalyzed by Chromium-PNP complexes. **Organometallics**, 31, p. 5143-5149, 2012.
- 3 LAPPIN, G.R., NEMEC, L.H., SAUER, J.D., WAGNER, J.D., Higher Olefins. Kirk-Othmer, **Encyclopedia of Chemical Technology**, Wiley& Sons, 2005.
- 4 WANG, D., LIU, S., ZENG, Y., SUN, W-H., REDSHAW, C. 2-Benzimidazolyl-N-phenylquinoline-8-carboxamide Chromium (III) Trichlorides: Synthesis and Application for Ethylene Oligomerization and Polymerization. **Organometallics**, 30, p. 3001-3009, 2011.
- 5 SHAIKH, Y., GURNHAM, J., ALBAHILY, K., GAMBAROTTA, S., KOROBKOV, I. Aminophosphine-Based Chromium Catalysts for Selective Ethylene Tetramerization. **Organometallics**, 31, p. 7427-7433, 2012.
- 6 TORRES, E.M.M. A evolução da indústria petroquímica brasileira. **Química Nova**, v20, 1997.
- 7 ALBAHILY, K., GAMBAROTTA, S., DUCHATEAU, R. Ethylene oligomerization promoted by a silylated-SNS Chromium System. **Organometallics**, 30, p. 4655-4664, 2011.

- 8 YANG, Y., GURNHAM, J., LIU, B., DUCHATEAU, R., GAMBAROTTA, S., KOROBKOV, I. Selective Ethylene Oligomerization with Chromium Complexes Bearing Pyridine-Phosphine Ligands: Influence of Ligand Structure on Catalytic Behavior. **Organometallics**, 33, p. 5749-5757, 2014.
- 9 SA, S., LEE, S.M., KIM, S.Y. Chromium-based ethylene tetramerization with diphosphinoamines bearing pendent amine donors. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 378, p. 17-21, 2013.
- 10 ZHANG, W., SUN, W., ZHANG, S., HOU, J., WEDEKING, K., SCHULTZ, S., FRÖHLICH, R., SONG, H. Synthesis, Characterization, and Ethylene Oligomerization and Polymerization of [2,6-Bis(2-benzimidazolyl)pyridyl] chromium chlorides. **Organometallics**, 25, p. 1961-1969, 2006.
- 11 ALBAHILY, K., SHAIKH, Y., AHMED, Z., KOROBKOV, I., GAMBAROTTA, S, DUCHATEAU, R. Isolation of a Self-Activating Ethylene Trimerization Catalyst of a Cr-SNS system. **Organometallics**, 30, p. 4159-4164, 2011.
- 12 FORESTIÈRE, A., OLIVIER-BOURBIGOU, H., SAUSSINE, L. **Oil & Gas Science and Technology** – Rev. IFP, v. 64, n. 6, p. 649-667, 2009.
- 13 SANTOS, A.H.D.P. **Catalisadores de Cr (III) contendo ligantes com heteroátomo seletivos para produção de alfa-olefinas: Síntese, Caracterização e Atividade Catalítica**. 2008. 77f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
- 14 DIXON, J.T., GREEN, M.J., HESS, F.M., MORGAN, D.H. Advances in selective ethylene trimerization – a critical overview. **Journal of Organometallic Chemistry**, 689, p. 3641-3668, 2004.

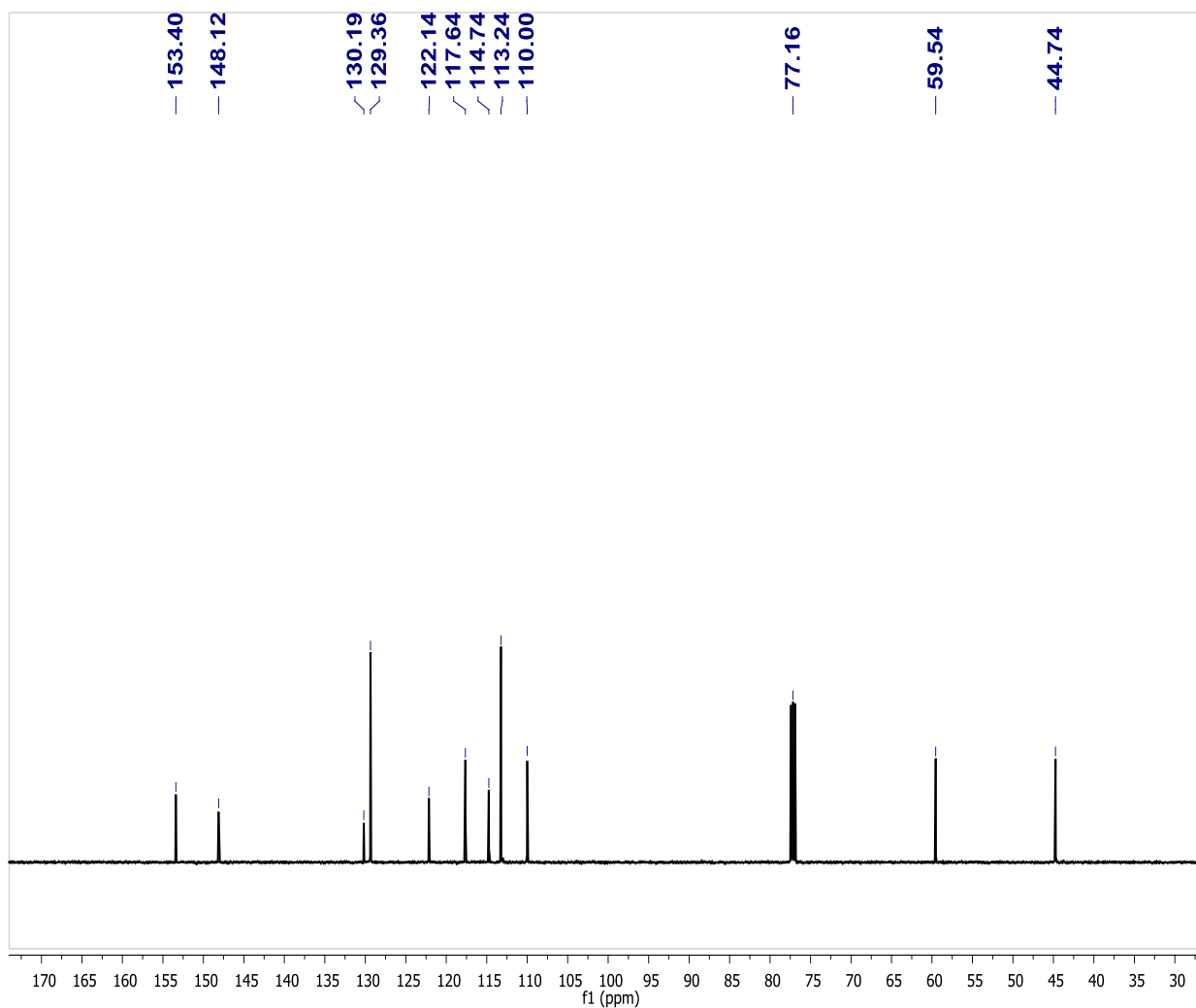
- 15 VAN LEEUWEN, P.W.N.M., CLÈMENT, N.D., TSCHAN, M.J.L. New processes for the selective production of 1-octene. **Coordination Chemistry Reviews**, 255, p. 1499-1517, 2011.
- 16 ZHUKOV, V.I., VAL'KOVICH, G.V., SKORIK, I.N., PETROV, Y.M., BELOV, G.P. Ethylene Oligomerization in the Presence of ZrO(OCOR)₂-Al-(C₂H₅)₂-Cl-Modifier Catalytic System. **Petroleum Chemistry**, 47, p. 49-54, 2007.
- 17 WANG, Y., WANG, L., CHEN, J., WANG, S., YANG, Y., CHEN, Q. Synthesis and evaluation of ethylene trimerization catalysts with heteroatomic multidentate ligands containing a phosphorous atom. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, 106, p. 177-184, 2012.
- 18 XIAO, L., ZHANG, M., SUN, W-H. Synthesis, characterization and ethylene oligomerization and polymerization of 2-(1H-2-benzimidazolyl)-6-(1-(arylimino)ethyl)pyridyl chromium chlorides. **Polyhedron**, 29, p. 142-147, 2010.
- 19 ZHANG, M., WANG, K., SUN, W-H. Chromium(III) complexes bearing 2-benzazole-1,10-phenanthrolines: synthesis, molecular structures and ethylene oligomerization and polymerization. **Dalton Transactions**, p. 6354-6363, 2009.
- 20 GAO, R., LIANG, T., WANG, F., SUN, W-H. Chromium (III) complexes bearing 2-benzoxazolyl-6-arylimino-pyridines: Synthesis and their ethylene reactivity. **Journal of Organometallic Chemistry**, 694, p. 3701-3707, 2009.
- 21 MARTIN, H. **Polymers, Patents, Profits: A Classic Case Study for Patent Infighting**. 1ed. Wiley VCH. 2007. 294 p.
- 22 MELLO, A.C.E. **Obtenção de alfa-olefinas em reações de oligomerização do eteno utilizando complexos de níquel em meio**

- homogêneo e bifásico.** 2005. 75 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
- 23 DUPONT, J. Economia de átomos, engenharia molecular e catálise organometálica bifásica: Conceitos moleculares para tecnologias limpas. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 6, p. 825-831, Dec., 2000.
- 24 ROSSETTO, E., **Oligomerização de olefinas leves catalisada por complexos contendo ligantes beta-diimina heterogeneizados em sílica.** 2011. 96 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, mar., 2011.
- 25 WASS, D.F. Chromium-catalysed ethene trimerisation and tetramerisation – breaking the rules in olefin oligomerization. **Dalton Transactions**. P. 816-819, 2007.
- 26 YANG, Y., LIU, Z., CHENG, R., HE, X., LIU, B. Mechanistic DFT Study on Ethylene Trimerization of Chromium Catalysts Supported by a Versatile Pyrrole Ligand System. **Organometallics**, 33, p. 2599-2607, 2014.
- 27 ZHANG, W., SUN, W-S., TANG, X., GAO, T., ZHANG, S., HAO, P., CHEN, J. Chromium complexes ligated by 2-carbethoxy-6-iminopyridines: Synthesis, characterization and their catalytic behavior toward ethylene polymerization. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. 265, p. 159-166, 2007.
- 28 LIU, S., PATTACINI, R., BRAUNSTEIN, P. Reactions between an Ethylene Oligomerization Chromium (III) Precatalyst and Aluminum-Based Activators: Alkyl and Cationic Complexes with a Tridentate NPN Ligand. **Organometallics**, 30, p. 3549-3558, 2011.
- 29 AGAPIE, T., LABINGER, J.A., BERCAW, J.E. Mechanistic Studies of Olefin and Alkyne Trimerization with Chromium Catalysts: Deuterium Labeling and Studies of Regiochemistry using a model

- Chromacyclopentane Complex. **Journal of the American Chemical Society**, 129, p. 14281-14295, 2007.
- 30 ALBAHILY, K., LICCIULLI, S., GAMBAROTTA, S., KOROBKOV, I., CHEVALIER, R., SCHUHEN, K., DUCHATEAU, R. Highly Active Ethylene Oligomerization Catalysts. **Organometallics**, 30, p. 3346-3352, 2011.
- 31 Associação Brasileira das Indústrias de Embalagens Plásticas Flexíveis (ABIEF). Disponível em <<http://www.abief.com.br/noticias.php>>. Acesso em: 11 de outubro de 2014.
- 32 FRENKING, G. **Topics in Organometallic Chemistry**. Springer, 2005.
- 33 EKIZOGLU, N., HADJICHRISTIDIS, N. Benzyl Potassium: An efficient one-pot initiator for the synthesis of block co-and terpolymers of ethylenoxide. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**. v. 39, n.8, p. 1198-1202, 2001.
- 34 DALY, J.J., SNEEDEN, R.P.A., ZEISS, H. Dichlorotris(tetrahydrofuran)-p-tolylchromium(III): Its Preparation and Crystal and Molecular Structure. **Journal of the American Chemical Society**, v.88, n.18, 1966.

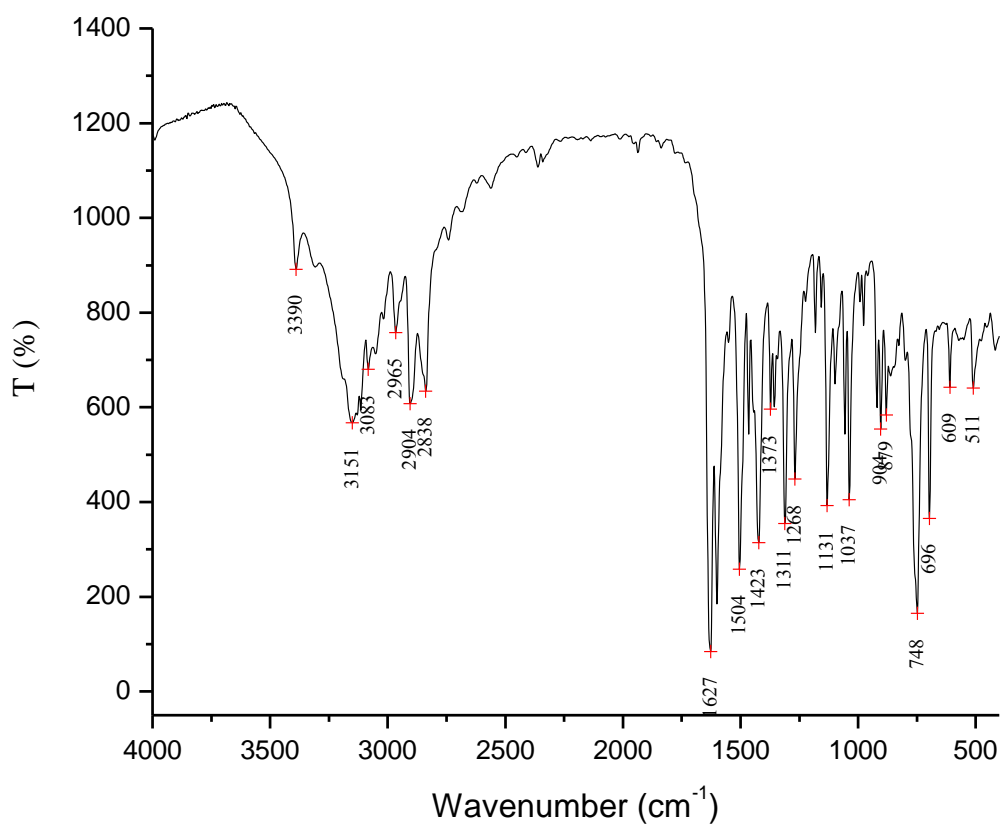
11. ANEXOS

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

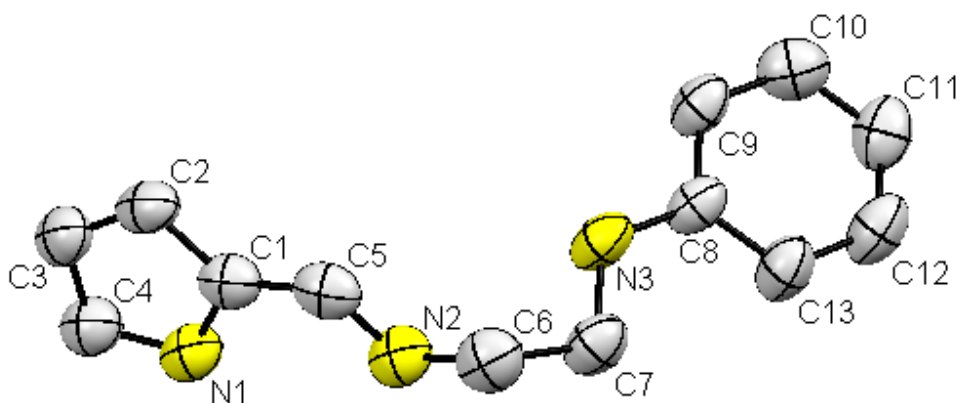


RMN ^{13}C : δ 44,74 (CH_2), 59,54 (CH_2), 110,0 (CH , 4-pirrol), 113,24 (CH , 3-pirrol), 114,74 (2 CH , Ar-C), 117,64 (CH , Ar-C), 122,14 (CH , 5-pirrol), 129,36 (2 CH , Ar-C), 130,19 (C , 2-pirrol), 148,12 (C , Ar-C), 153,40 (CH , $\text{N}=\text{C}-\text{H}$).

Figura 2A: Espectro de Infravermelho (KBr, cm^{-1}) do pré-ligante $(\text{L}^1)\text{H}_2$.

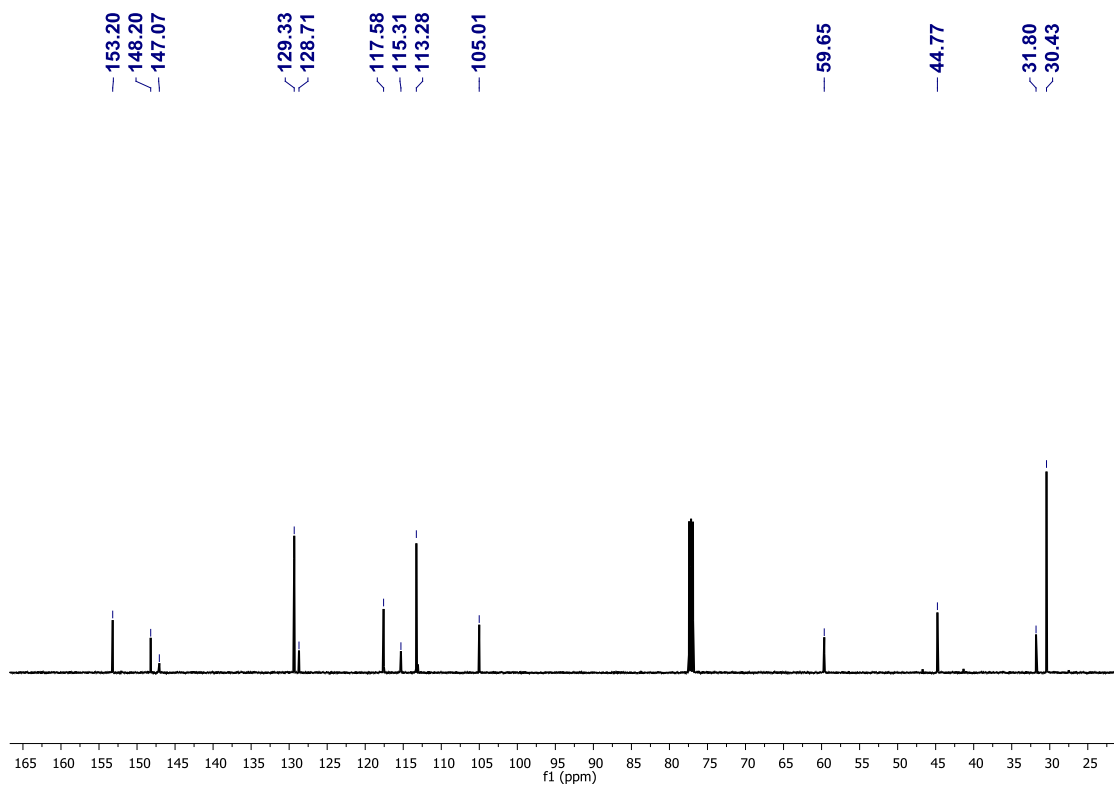


IV: IV (KBr, cm^{-1}): 3390 (f), 3151 (m), 3083 (f), 2965 (f), 2909 (f), 2838 (f), 1627 (F), 1599 (F), 1504 (F), 1464 (f), 1423 (F), 1373 (f), 1355 (m), 1311 (F), 1268 (m), 1131 (F), 1059 (m), 1037 (F), 991 (f), 977 (m), 920 (m), 904 (m), 879 (m), 748 (F), 696 (F), 610 (f), 511 (f).

Figura 3A: Estrutura cristalina do pré-ligante L¹H₂.

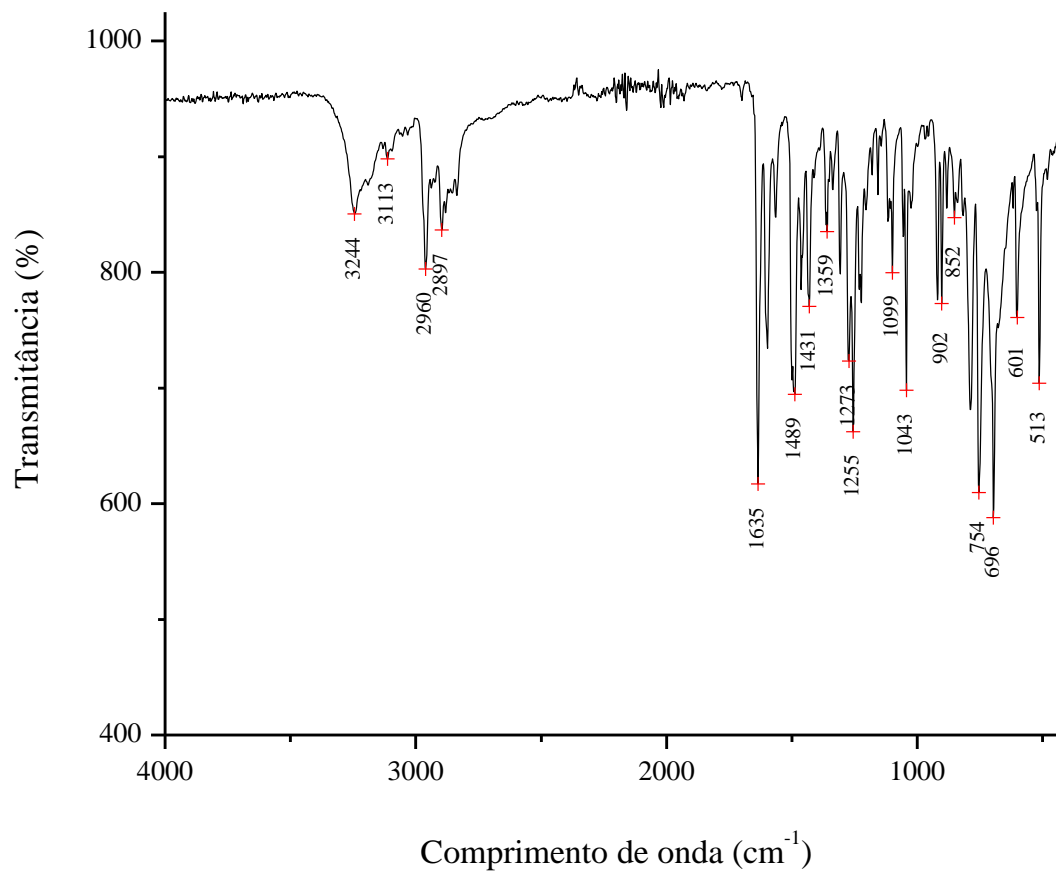
Distâncias de ligações (Å) e ângulos (°) selecionados: N3–C8 = 1,400(7); N3–C7 = 1,428(7); N1–C1 = 1,37(1); N1–C4 = 1,361 (9); N2–C6 = 1,456(8), N2–C5 = 1,270(8); C1–C2 = 1,401(8); C1–C5 = 1,40 (1); C11–C12 = 1,33 (1); C11–C10 = 1,382(8); C9–C8 = 1,389 (8); C9–C10 = 1,392 (8); C4–C3 = 1,365 (9); C6–C7 = 1,526 (7); C12–C13 = 1,379(8); C8–C13 = 1,372(8); C2–C3 = 1,37(1); C8–N3–C7 = 120,5(5); C1–N1–C4 = 111,0(5); C6–N2–C5 = 116,1(5); N1–C1–C2 = 104,4 (6); N1–C1–C5 = 124,8 (6); N1–C4–C3 = 126,3 (7); N2–C6–C7 = 112,81(5); N3–C8–C9 = 119,5 (5); N3–C8–C13 = 121,9 (5); N2–C5–C1 = 125,3 (6); N3–C7–C6 = 110,7(4).

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

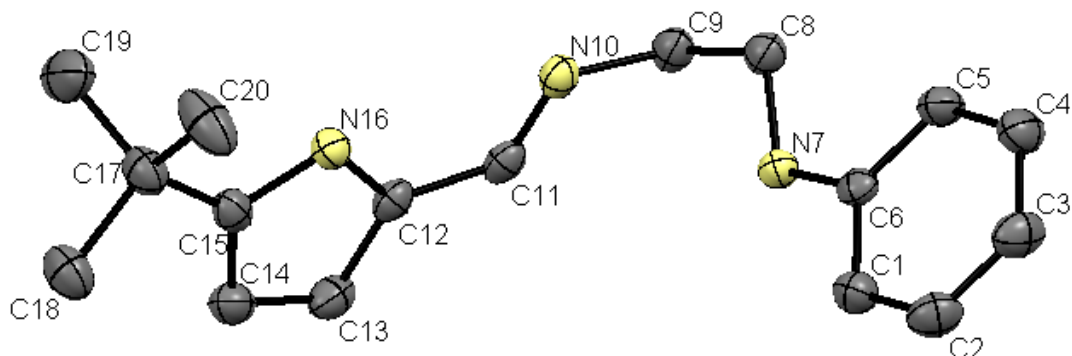


RMN ^{13}C : δ 30,43 (CH_3), 31,80 (C, *terc*-butil), 44,77 (CH_2), 59,65 (CH_2), 105,01 (CH, 4-pirrol), 113,28 (CH, 3-pirrol), 115,31 (2CH, Ar-C), 117,58 (CH, Ar-C), 128,71 (2CH, Ar-C), 129,33 (C, 5-pirrol), 147,07 (C, 2-pirrol), 148,20 (C, Ar-C), 153,20 (CH, N=C-H)

Figura 5A: Espectro de Infravermelho (ATR, cm⁻¹) do pré-ligante (L^{1tBu})₂.



IV (ATR, cm⁻¹): 3244 (m), 2960 (m), 2897 (f), 2884 (f), 2836 (f), 1635 (F), 1599 (F), 1566 (m), 1489 (F), 1465 (m), 1431 (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).

Figura 6A: Estrutura cristalina do pré-ligante ($L^{1\text{tbu}}$) H_2 .

Distâncias de ligações (Å) e ângulos ($^{\circ}$) selecionados: C1-C2 = 1,389(3); C1-C6 = 1,394(3); C2-C3 = 1,384(3); C3-C4 = 1,378(3); C4-C5 = 1,389(3); C5-C6 = 1,392(3); 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); C12-C13 = 1,382(3); C13-C14 = 1,405(3); C14-C15 = 1,382(3); C15-N16 = 1,368(3); C15-C17 = 1,507(3); C17-C18 = 1,534(3); C17-C20 = 1,539(3); C17-C19 = 1,554(3); C2-C1-C6 = 120,7(2); C3-C2-C1 = 120,6(2); C4-C3-C2 = 118,7(2); C3-C4-C5 = 121,4(2); C4-C5-C6 = 120,1(2); C5-C6-C1 = 118,46(19); C5-C6-N7 = 122,66(18); C1-C6-N7 = 118,81(18); C6-N7-C8 = 118,93(16); N7-C8-C9 = 111,40(17); N10-C9-C8 = 11,04(16); C11-N10-C9 = 116,89(17); N10-C11-C12 = 123,45(19); N16-C12-C13 = 106,90(18); N16-C12-C11 = 124,17(18); C13-C12-C11 = 128,7(2); C12-C13-C14 = 107,62(19); C15-C14-C13 = 108,25(19); N16-C15-C14 = 106,82(18); N16-C15-C17 = 122,08(17); C14-C15-C17 = 131,00(19); C15-N16-C12 = 110,40(17); C15-C17-C18 = 110,03(18); C15-C17-C20 = 110,08(18); C18-C17-C20 = 109,04(18); C15-C17-C19 = 108,94(18); C18-C17-C19 = 108,97(18); C20-C17-C19 = 109,8(2).

Tabela 1A: Relação de reagentes e solventes utilizados e seus custos.

NOME	FABRICANTE	QUANTIDADE	PREÇO (R\$)
Dimetilformamida	TEDIA	4L	333
Cloreto de oxalila	SIGMA ALDRICH	25g	678
Cloreto de alumínio	SIGMA ALDRICH	100g	166
2-cloro-2-metil-propano	SIGMA ALDRICH	250mL	91
Hidróxido de sódio	SIGMA ALDRICH	1L	155
Ácido clorídrico	VETEC	1L	123
N-Feniletilenodiamina	SIGMA ALDRICH	10g	352
Pirrol-2-carboxaldeído	SIGMA ALDRICH	5g	253
Sulfato de magnésio	SIGMA ALDRICH	500g	272
s-BuLi	SIGMA ALDRICH	100 mL	416
t-BuOK	SIGMA ALDRICH	5g	261
CrCl ₃ (THF) ₃	SIGMA ALDRICH	10g	736
(p-tolil)cloreto de magnésio	SIGMA ALDRICH	100 mL	860
Pirrol	SIGMA ALDRICH	25mL	144
1,2 -Dicloroetano	SIGMA ALDRICH	1L	125,30
Éter etílico	TEDIA	4L	330
Etanol	TEDIA	4L	140
Pentano	TEDIA	4L	229
Diclorometano	TEDIA	4L	150
Tetrahidrofurano	TEDIA	4L	264
Tolueno	TEDIA	4L	160

