

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

Tese de Doutorado em Química

CATALISADORES MONO- E BINUCLEARES DE Cr(III)
CONTENDO BASES DE SCHIFF APLICADOS A PRODUÇÃO DE
OLIGÔMEROS E POLIETILENO

SABRINA MORAES DA SILVA

Orientação: Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Júnior

Porto Alegre, junho/2024

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

Sabrina Moraes da Silva

CATALISADORES MONO- E BINUCLEARES DE Cr(III)
CONTENDO BASES DE SCHIFF APLICADOS A PRODUÇÃO DE
OLIGÔMEROS E POLIETILENO

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

Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Júnior
Orientador

Porto Alegre, junho/2024

CIP - Catalogação na Publicação

SILVA, SABRINA MORAES DA
CATALISADORES MONO- E BINUCLEARES DE Cr(III)
CONTENDO BASES DE SCHIFF APLICADOS A PRODUÇÃO DE
OLIGÔMEROS E POLIETILENO / SABRINA MORAES DA SILVA. --
2024.

172 f.

Orientador: OSVALDO DE LÁZARO CASAGRANDE JÚNIOR.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio
Grande do Sul, Instituto de Química, Programa de
Pós-Graduação em Química, Porto Alegre, BR-RS, 2024.

1. OLIGOMERIZAÇÃO E POLIMERIZAÇÃO DO ETILENO. 2.
CATALISADORES MONO- E BINUCLEARES DE CROMO. 3.
LIGANTES BASES DE SCHIFF . 4. PIRROL-IMINA - [NNO],
TIOFENO-IMINA - [NS], FENOXI-IMINA - [ONO]. I.
CASAGRANDE JÚNIOR, OSVALDO DE LÁZARO, orient. II.
Título.

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre agosto de 2018 e junho de 2024, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Júnior. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti

Prof^a. Dr^a. Katia Bernardo
Gusmão

Prof. Dr. Robson da Silva Olibon

Prof. Dr. Rafael Stieler

Orientador Prof. Dr. Osvaldo de
Lázaro Casagrande Júnior

Aluna Sabrina Moraes da Silva

DEDICATÓRIA

Minha filha foi um presente que a vida me deu como uma benção de Deus. Ela é o fruto de minha existência e um prêmio entregue pelo destino.

Como um espelho, nela enxergo a mim mesma e é por isso que estou sempre pronta para dar a ela tudo que posso e sempre lutar pela sua felicidade.

Minha filha amada, nunca se esqueça que estarei sempre ao seu lado para te amar incondicionalmente.

AGRADECIMENTOS

À minha linda e amada filha, Micaela, nascida em meio a uma pandemia e durante os estudos deste trabalho, que veio para me dar mais força e determinação. Seu sorriso deixou meus dias mais alegres e minha vida completa.

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

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

Aos meus cachorrinhos, pelo amor, conforto e alegria, para sempre vou amá-los.

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

Aos professores e colegas do laboratório LAMOCA 110 pela amizade e troca de conhecimento.

Ao corpo docente e funcionários do PPGQ/UFRGS.

À CAPES pela bolsa concedida.

Ao Instituto de Química.

RESUMO

Foram sintetizadas e caracterizadas por análise elementar (CHN), espectroscopia na região do infravermelho (IV), RMN de ^1H e $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$, e por difração de raios X em monocristal, três novas classes de ligantes base de Schiff do tipo pirrol-imina, tiofeno-imina e fenoxi-imina. A partir desses ligantes, foram obtidos novos precursores catalíticos mono- e binucleares de cromo(III) tais como **Cr1**, $\text{L}=[2-(\text{C}_4\text{H}_3\text{N}-2\text{-CH=N})-\text{C}_6\text{H}_3-2\text{-OMe}]_2$; **Cr2** $\text{L}=[2-(\text{C}_4\text{H}_3\text{S}-2\text{-CH=N})-\text{C}_6\text{H}_3-2\text{-OMe}]_2$; **Cr3** $\text{L}=[2-(\text{C}_4\text{H}_3\text{S}-5\text{-Me}-2\text{-CH=N})-\text{C}_6\text{H}_3-2\text{-OMe}]_2$; **Cr4** $\text{L}=[2-(\text{C}_4\text{H}_3\text{S}-5\text{-Ph}-2\text{-CH=N})-\text{C}_6\text{H}_3-2\text{-OMe}]_2$; **Cr5** $\text{L}=[2\text{-OMe-Ph-(N=CH)-2-(OH-C}_6\text{H}_3)]_2$; **Cr6** $\text{L}=[\text{PhO-C}_2\text{H}_4\text{-(N=CH)-2-(OH-C}_6\text{H}_3)]_2$; **Cr7** $\text{L}=[2\text{-OPh-Ph-(N=CH)-2-(OH-C}_6\text{H}_3)]_2$; **Cr8** $\text{L}=[2-(\text{C}_4\text{H}_3\text{N}-2\text{-CH=N})-\text{C}_6\text{H}_4-2\text{-OMe}]$; **Cr9** $\text{L}=[2-(\text{C}_4\text{H}_3\text{N}-2\text{-CH=N})-\text{C}_6\text{H}_4-2\text{-SMe}]$. Estes complexos foram caracterizados por análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho e cálculos DFT. Após a ativação com MAO, os complexos de cromo (**Cr1-Cr9**) geraram sistemas ativos para a oligomerização do etileno, proporcionando uma distribuição não seletiva de α -olefinas ($\text{C}_4\text{-C}_{12}^+$) e frequências de rotação (FRs), variando entre $12,1 \times 10^3$ e $88,7 \times 10^3$ mol etileno·mol $\text{Cr}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. Entre os pré-catalisadores estudados, o sistema **Cr3**/MAO apresentou a maior atividade de $88,7 \times 10^3$ mol etileno·mol $\text{Cr}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. A distribuição de produtos (oligômero vs polímero) é também fortemente afetada pelo tipo de unidade heterocíclica. **Cr1**/MAO produziu uma larga quantidade de polímero (45% em massa), **Cr2-Cr4** mostraram-se seletivos para produção de oligômeros (94,4-96,4% em massa do total de produtos). Para **Cr5-Cr7**, a produtividade varia conforme a estrutura do ligante. **Cr5**, contendo substituinte metil, é mais produtivo para oligômeros. **Cr6**, que possui uma ponte de metileno, é ativo na produção de oligômeros, enquanto **Cr7**, com uma unidade fenil mais rígida, é exclusivamente ativo na polimerização do etileno. Para os complexos mononucleares a natureza do grupo substituinte tem um impacto significativo no desempenho catalítico, precursores contendo grupos O-doadores (**Cr8**) produzem principalmente oligômeros (até 89,6% em massa), enquanto aqueles com grupos doadores à base de enxofre (**Cr9**) são principalmente sistemas de polimerização (até 91,2% em massa). Utilizando cálculos de DFT para **Cr2**, observou-se a formação de espécies catiônicas de Cr(III) e a subsequente formação da espécie intermediária **Cr2-IM1** resultante da

alquilação de **Cr2**/MAO na presença de etileno, onde observa-se que a coordenação do tiofeno ao átomo de cromo é completamente possível com o ligante agindo de maneira tridentada. Na análise de DSC, as reações dos sistemas, com grupos pirrol e tiofeno alquilados com MAO, mostraram polímeros com mais de uma T_m , indicando uma mistura de produtos sólidos de baixa massa molecular. Já os complexos fenoxi-imina, **Cr5-Cr7**, apresentaram uma única T_m onde **Cr6** apresentou T_m de 130,3°C e χ_c de 71,3%, configurando polietileno de alta densidade (PEAD).

Palavras-chave: Catalisadores, cromo, oligomerização, polimerização, etileno.

ABSTRACT

Three new classes of Schiff base-type ligands were synthesized and characterized by elemental analysis (CHN), infrared spectroscopy (IR), ^1H NMR and $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ NMR, and single-crystal X-ray diffraction. These ligands include pyrrole-imine [NNO], thiophene-imine [NS], and phenoxy-imine [ONO] types. From these ligands, new mononuclear and binuclear chromium(III) catalytic precursors were obtained, such as **Cr1**, $\text{L}=[2-(\text{C}_4\text{H}_3\text{N}-2-\text{CH}=\text{N})-\text{C}_6\text{H}_3-2-\text{OMe}]_2$; **Cr2** $\text{L}=[2-(\text{C}_4\text{H}_3\text{S}-2-\text{CH}=\text{N})-\text{C}_6\text{H}_3-2-\text{OMe}]_2$; **Cr3** $\text{L}=[2-(\text{C}_4\text{H}_3\text{S}-5-\text{Me}-2-\text{CH}=\text{N})-\text{C}_6\text{H}_3-2-\text{OMe}]_2$; **Cr4** $\text{L}=[2-(\text{C}_4\text{H}_3\text{S}-5-\text{Ph}-2-\text{CH}=\text{N})-\text{C}_6\text{H}_3-2-\text{OMe}]_2$; **Cr5** $\text{L}=[2-\text{OMe}-\text{Ph}-(\text{N}=\text{CH})-2-(\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_3)]_2$; **Cr6** $\text{L}=[\text{PhO}-\text{C}_2\text{H}_4-(\text{N}=\text{CH})-2-(\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_3)]_2$; **Cr7** $\text{L}=[2-\text{OPh}-\text{Ph}-(\text{N}=\text{CH})-2-(\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_3)]_2$; **Cr8** $\text{L}=[2-(\text{C}_4\text{H}_3\text{N}-2-\text{CH}=\text{N})-\text{C}_6\text{H}_4-2-\text{OMe}]_2$; **Cr9** $\text{L}=[2-(\text{C}_4\text{H}_3\text{N}-2-\text{CH}=\text{N})-\text{C}_6\text{H}_4-2-\text{SMe}]_2$. All complexes were characterized by elemental analysis, infrared spectroscopy, and DFT calculations. After activation with MAO, the chromium complexes (**Cr1-Cr9**) generated active systems for ethylene oligomerization, producing a non-selective distribution of α -olefins ($\text{C}_4\text{-C}_{12+}$) and turnover frequencies (TOF) ranging from 12.1×10^3 to 88.7×10^3 mol ethylene \cdot mol $\text{Cr}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. Among the precatalysts studied, the **Cr3**/MAO system showed the highest activity of 88.7×10^3 mol ethylene \cdot mol $\text{Cr}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$. The distribution of products (oligomer vs. polymer) is also strongly influenced by the type of heterocyclic unit. **Cr1**/MAO produced a large amount of polymer (45 wt%), whereas **Cr2-Cr4** were selective for oligomer production (94.4-96.4 wt% of total products). For **Cr5-Cr7**, productivity varied with ligand structure. **Cr5**, containing a methyl substituent, was more productive for oligomers. **Cr6**, which has a methylene bridge, was active in oligomer production, while **Cr7**, with a more rigid phenyl unit, was exclusively active in ethylene polymerization. For the mononuclear complexes, the nature of the pendant group had a significant impact on catalytic performance, with precursors containing O-donor groups (**Cr8**) mainly producing oligomers (up to 89.6 wt%), while those with sulfur-donor groups (**Cr9**) were primarily polymerization systems (up to 91.2 wt%). DFT calculations for **Cr2** revealed the formation of cationic Cr(III) species and the subsequent formation of the intermediate **Cr2-IM1** from the alkylation of **Cr2**/MAO in the presence of ethylene, where coordination of the thiophene to the chromium atom is completely possible with the ligand acting in a tridentate

manner. DSC analysis of the reactions, with pyrrole and thiophene groups alkylated with MAO, showed polymers with more than one melting point (T_m), indicating a mixture of low molecular weight solid products. Meanwhile, the phenoxy-imine complexes, **Cr5-Cr7**, displayed a single T_m where **Cr6** showed a T_m of 130.3°C and a crystallinity (χ_c) of 71.3%, configuring high-density polyethylene (HDPE).

Keywords: Catalysts, chromium, oligomerization, polymerization, ethylene.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1. Estimativa do tamanho do mercado global de AOLs até 2028 em bilhões de dólares. ⁸ | 2 |
| Figura 2. Esquema geral de síntese de α -olefinas lineares via oligomerização não seletiva do etileno..... | 7 |
| Figura 3. Etapa de crescimento e eliminação na reação de síntese de Ziegler (Ziegler " <i>Aufbaureaktion</i> "). | 9 |
| Figura 4. Distribuições do tipo Poisson representativas, onde $\chi = \lambda^k \cdot e^{-\lambda} / k!$ começando em $k = 0$, sendo χ a variável do número de adições de moléculas que ocorrem num intervalo de tempo específico e λ a taxa de ocorrência, representa o número médio de adições que ocorrem em um intervalo fixo de tempo. | 10 |
| Figura 5. Equação onde o valor de K iguala-se à taxa de propagação dividida pela soma das taxas de propagação e transferência de cadeia..... | 11 |
| Figura 6. Distribuição de Schulz-Flory representativa dos oligômeros de etileno. | 11 |
| Figura 7. Esquema do mecanismo Cossee..... | 14 |
| Figura 8. Mecanismo de trimerização do etileno (a) rota proposta por Manyik <i>et al.</i> ⁴¹ (b) Briggs <i>et al.</i> ⁴¹ e (c) Deckers <i>et al.</i> | 15 |
| Figura 9. Esquema de fluxo da oligomerização de etileno pelo processo da <i>Ethyl Corporation</i> | 18 |
| Figura 10. (a) Complexo de Cromo utilizado no processo Chevron-Phillips coordenado a duas olefinas e (b) o complexo reportado pelo grupo dos pesquisadores Gambarotta e Duchateau..... | 19 |
| Figura 11. Estrutura de um catalisador empregado no processo SHOP. | 20 |
| Figura 12. Etapas de isomerização e metátese de alcenos no processo SHOP utilizadas para converter 1-alcenos de cadeias muito longas (1-C ₂₀) ou muito curtas (1-C ₄) em alcenos internos de interesse..... | 21 |
| Figura 13. Fluxograma do processo Shell de olefinas superiores (P = purificação; I = isomerização; M = metátese). | 22 |
| Figura 14. Obtenção de oligômeros no processo alfabutol. | 24 |
| Figura 15. Complexos de Cromo(III) utilizado nos estudos de pesquisadores da Sasol Technology..... | 25 |

| | |
|--|----|
| Figura 16. Complexos de cromo contendo ligantes PNP publicados por Blann e colaboradores..... | 27 |
| Figura 17. Complexos tridentados PNP e SNS publicados por McGuinness e colaboradores..... | 28 |
| Figura 18. Complexo de cromo utilizado por Duchateau e colaboradores para a trimerização seletiva de etileno. | 28 |
| Figura 19. Complexos de cromo seletivos para trimerização do etileno (1- C ₆ =75–95 mol%) descritos por Duchateau e colaboradores..... | 29 |
| Figura 20. Complexos de cromo publicados por Gambarotta e colaboradores. | 30 |
| Figura 21. Complexo de cromo(III) contendo ligantes imina-tiofeno do tipo NN e NO..... | 31 |
| Figura 22. Complexos de cromo publicados por Casagrande Jr. e colaboradores. | 32 |
| Figura 23. Complexos de cromo publicados por Casagrande Jr. e colaboradores. | 32 |
| Figura 24. Complexos de cromo publicados por Milani e Casagrande..... | 33 |
| Figura 25. Complexos de cromo em ponte publicados por Zhang e colaboradores..... | 34 |
| Figura 26. Complexos de cromo publicados por Jiang e colaboradores. | 35 |
| Figura 27. Complexos de cromo publicados por Feng e colaboradores..... | 36 |
| Figura 28. Complexos de cromo publicados por Feng e colaboradores..... | 37 |
| Figura 29. Complexos de cromo publicados por Zhang e colaboradores..... | 37 |
| Figura 30. Complexo mononuclear e binuclear de Ni estudados por Grubbs e colaboradores..... | 41 |
| Figura 31. Complexos binucleares de Ni (<i>syn-Ni₂</i> e <i>anti-Ni₂</i>) e mononuclear Ni₁ publicados por Braunstein e colaboradores. | 42 |
| Figura 32. Complexos multinucleares publicados por Wang e colaboradores. | 43 |
| Figura 33. Complexo binuclear de Ni estudado por Wang e Jin..... | 43 |
| Figura 34. Complexos neutros binucleares de níquel publicados por Jian e colaboradores..... | 44 |
| Figura 35. Complexo binuclear de cromo e seu análogo mononuclear estudados por Lu e colaboradores. | 45 |

| | |
|--|----|
| Figura 36. Complexos binucleares de titânio reportados por Zhang e colaboradores..... | 47 |
| Figura 37. Complexos binucleares de titânio reportados por Xie e colaboradores. | 48 |
| Figura 38. Complexos binucleares de titânio reportados por Li e colaboradores. | 48 |
| Figura 39. Complexos binucleares de Vanádio (IV) publicados por Xie e colaboradores..... | 49 |
| Figura 40. Complexo binuclear de {Ti–Cr} e complexos mononucleares utilizados no sistema tandem B+C reportados por Marks e colaboradores..... | 50 |
| Figura 41. Complexo binuclear de {Ti–Cr} contendo diferentes números de espaçadores de carbono reportados por Marks e colaboradores. | 51 |
| Figura 42. Complexos heterobimetálicos de Zr-Pd, Co e Ni reportados por Osakada e colaboradores. | 52 |
| Figura 43. Síntese do pré-ligante L1 | 55 |
| Figura 44. Síntese do ligante L2 | 56 |
| Figura 45. Síntese do ligante L3 | 56 |
| Figura 46. Síntese do ligante L4 | 57 |
| Figura 47. Síntese do pré-ligante L5 | 58 |
| Figura 48. Síntese do pré-ligante L6 | 59 |
| Figura 49. Síntese do pré-ligante L7 | 60 |
| Figura 50. Síntese do pré-ligante L8 | 61 |
| Figura 51. Síntese do pré-ligante L9 | 62 |
| Figura 52. Síntese do complexo de cromo Cr1 | 63 |
| Figura 53. Síntese do complexo de cromo Cr2 | 64 |
| Figura 54. Síntese do complexo de cromo Cr3 | 64 |
| Figura 55. Síntese do complexo de cromo Cr4 | 65 |
| Figura 56. Síntese do complexo de cromo Cr5 | 65 |
| Figura 57. Síntese do complexo de cromo Cr6 | 66 |
| Figura 58. Síntese do complexo de cromo Cr7 | 66 |
| Figura 59. Síntese do complexo de cromo Cr8 | 67 |
| Figura 60. Síntese do complexo de cromo Cr9 | 67 |
| Figura 61. Reator Parr 5500. | 68 |
| Figura 62. Cromatógrafo a gás Agilent 7890A..... | 69 |

| | |
|--|----|
| Figura 63. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) para L1 | 71 |
| Figura 64. Espectro de RMN $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ (100 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) para L1 . .. | 72 |
| Figura 65. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) para o ligante L2 . . | 73 |
| Figura 66. Espectro de RMN $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) para o ligante L2 | 73 |
| Figura 67. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, DMSO- D_6 , 25 °C) para o pré-ligante L5 | 74 |
| Figura 68. Espectro de RMN $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ (100 MHz, DMSO- D_6 , 25 °C) para o ligante L5 | 75 |
| Figura 69. Espectros na região do infravermelho (ATR, 4000-500 cm^{-1}) para o pré-ligante L1 | 76 |
| Figura 70. Espectros na região do infravermelho (ATR, 4000-500 cm^{-1}) para o ligante L2 | 76 |
| Figura 71. Espectros na região do infravermelho (ATR, 4000-500 cm^{-1}) para o pré-ligante L5 | 77 |
| Figura 72. Estrutura cristalina e molecular no estado sólido de L1 . CH_2Cl_2 (elipsoides térmicas desenhadas ao nível de 50% de probabilidade). Para melhor clareza, a molécula de solvente, CH_2Cl_2 , foi omitida da estrutura. Principais distâncias (Å) e ângulos de ligação (°): C(12)-O(1)=1,431(3), C(5)-N(2)=1,284(3), C(20)-N(3)=1,277(3), C(4)-N(1)=1,373(3), C(11)-O(1)-C(12)=116,9(2), C(5)-N(2)-C(6)=117,7(2) e C(1)-N(1)-C(4)=109,0(2). | 78 |
| Figura 73. Estrutura cristalina e molecular no estado sólido de L2 (elipsoides térmicas desenhados ao nível de 50% de probabilidade). Principais distâncias (Å) e ângulos de ligação (°): S-C(9)=1,7313(12), N-C(8)=1,2783(16), O-C(2)=1,3655(14), C(12)-S-C(9)=91,69(6), C(8)-N-C(7)=120,24(10) e C(2)-O-C(1)=117,86(9) Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes: $i -x+2, -y-1, -z+2$ | 78 |
| Figura 74. Estrutura cristalina e molecular no estado sólido de L6 (elipsoides térmicas desenhados ao nível de 30% de probabilidade). Principais distâncias (Å) e ângulos de ligação (°): C(7)-N=1,272(2) e C(7)-N-C(8)=119,76(16). Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes: $i -x+1, y, -z+3/2$ | 79 |
| Figura 75. Estrutura cristalina e molecular no estado sólido de L7 (elipsoides térmicas desenhados ao nível de 30% de probabilidade). Principais distâncias | |

| | |
|--|-----|
| (Å) e ângulos de ligação (°): C(7)-N = 1,2804(18) e C(7)-N-C(8) = 121,43(11). Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes: $i -x+1, y, -z+3/2$ | 79 |
| Figura 76. Estruturas otimizadas para isômeros <i>syn</i> e <i>anti</i> do complexo Cr2 no nível BP86/def2-TZVP da teoria DFT. | 83 |
| Figura 77. Influência da natureza dos pré-catalisadores de cromo sobre a frequência de rotação e distribuição de produtos (sistemas catalíticos Cr1-Cr7 /MAO = 10 μ mol, 15 min, 80 °C, 20 bar, [Al]/[Cr]=500). | 86 |
| Figura 78. Representação da espécie intermediária Cr2-IM1 no nível de teoria BP86/def2-TZVP com o modelo de solvatação SMD e tolueno como solvente. | 87 |
| Figura 79. Seletividade de sistemas de oligomerização Cr1-Cr6 /MAO para α -olefinas (T = 80 °C, 20 bar, tempo = 15 min, [Al]/[Cr] = 500). | 89 |
| Figura 80. Distribuição de oligômeros produzidos na oligomerização pelos sistemas Cr1-Cr6 /MAO (C ₄ -C ₁₀) (80 °C, 20 bar, [Al]/[Cr] = 500). (a) distribuição Schulz– Flory de α -olefinas em mol% (n) vs número de carbonos e (b) gráfico do log (mol%) vs número de carbonos. | 91 |
| Figura 81. Influência da razão molar [Al]/[Cr] e pré-ativação na seletividade para produção de α -olefinas (C ₄ -C ₁₂₊) e a frequência de rotação utilizando o precursor catalítico Cr3 /MAO (15 min, 80 °C, 20 bar). | 94 |
| Figura 82. Influência do tempo de reação (minutos) vs seletividade (% em massa) e produtividade (kg de produto total·mol (Cr) ⁻¹ ·h ⁻¹) utilizando o sistema catalítico Cr3 /MAO ([Al]/[Cr]=500, 80°C, 20 bar). | 96 |
| Figura 83. Complexos de Cromo(III) contendo ligantes pirrolato-imina funcionalizados com grupos doadores oxigenados, sulfurados e nitrogenados. | 98 |
| Figura 84. Síntese dos complexos de cromo (Cr8-Cr9). | 98 |
| Figura 85. Estruturas otimizadas do estado fundamental de Cr8 e Cr9 no nível BP86/def2-TZVP da teoria DFT. | 99 |
| Figura 86. Influência da natureza do pré-catalisador de cromo (Cat1-Cat3 , Cr8 e Cr9) na FR e distribuição dos produtos ([Cr] = 10 mmol, T = 80 °C, 20 bar, tempo = 15 min, [Al]/[Cr] = 500). | 101 |

| | |
|---|-----|
| Figura 87. Mapas topográficos estéricos dos complexos cat2 , cat3 , Cr8 e Cr9 | 103 |
| Figura 88. Curva de DSC correspondente ao PE produzido por a) Cr1 /MAO e b) Cr2 /MAO nas condições [Al]/[Cr] = 500, 80 °C, 15 min..... | 108 |
| Figura 89. Curva de DSC correspondente ao PE produzido pelo complexo fenoxi-imina Cr6 /MAO nas condições [Al]/[Cr] = 500, 80 °C, 15 min..... | 109 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----|
| Tabela 1. Consumo mundial de alfa-olefinas. | 1 |
| Tabela 2. Detalhamento dos principais usos das alfa-olefinas. ⁵ | 2 |
| Tabela 3. Sistemas seletivos de oligomerização do etileno | 13 |
| Tabela 4. Vibrações na região do IV dos principais grupos funcionais presentes nos ligantes e pré-ligantes (L1-L7) e nos complexos de cromo(III) (Cr1-Cr7). 82 | |
| Tabela 5. Reações de oligo- e polimerização do etileno utilizando os sistemas Cr1-Cr7/MAO^a | 85 |
| Tabela 6. Otimização das condições reacionais na oligomerização do etileno utilizando o complexo Cr3^a | 93 |
| Tabela 7. Vibrações na região do IV dos principais grupos funcionais presentes nos pré-ligantes (L8 e L9) e nos complexos de cromo(III) (Cr8 e Cr9)..... | 99 |
| Tabela 8. Reações de oligo- e polimerização do etileno utilizando os sistemas Cr8-Cr9/MAO^a | 100 |
| Tabela 9. Resultados das análises DSC dos PE obtidos pelos pré-catalisadores Cr1-Cr9 | 107 |

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

[Al]/[Cr] - Relação molar entre o alquil alumínio e o complexo de cromo

AlMe₃ - Trimetilalumínio

AOLs - α -Olefinas Lineares

ATR - Reflectância Total Atenuada

CG – Cromatografia Gasosa

CHN – Análise Elementar de Carbono-Hidrogênio-Nitrogênio

CONSTANTE K – probabilidade de propagação da cadeia

DCM – Diclorometano

DFT -Teoria do Funcional da Densidade

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

EPC - Electronic Pneumatics Control

ETA - Tricloroacetato de etila

FID - Flame Ionization Detector

FR - Frequência de Rotação

IV – Infravermelho

KH – Hidreto de Potássio

MAO – Metilaluminoxano

NAOs - α -Olefinas Normais

PE – Polietileno

PEAD - Polietileno de Alta Densidade

PELBD - Polietileno Linear de Baixa Densidade

PEUAPM – polietileno de ultra alto peso molecular

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

THF - Tetrahidrofurano

TMA – Trimetilalumínio

%V_{Bur} - *Percent Buried Volume*

ΔH_f - Calor de Fusão

ΔH_f° - Calor de Fusão Padrão

χ_c - Grau de Cristalinidade

SUMÁRIO

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | Introdução..... | 1 |
| 2 | Revisão bibliográfica..... | 7 |
| 2.1 | Oligomerização do etileno..... | 7 |
| 2.2 | Oligomerização não seletiva do etileno..... | 8 |
| 2.3 | Oligomerização seletiva do etileno..... | 12 |
| 2.4 | Mecanismos de reação..... | 13 |
| 2.5 | Sistemas catalíticos industriais..... | 16 |
| 2.5.1 | Ethyl Corporation..... | 17 |
| 2.5.2 | Processo Phillips..... | 18 |
| 2.5.3 | Shell Higher Olefins Process (SHOP)..... | 20 |
| 2.5.4 | Processo Alfabutol..... | 23 |
| 2.5.5 | Processo Sasol..... | 24 |
| 2.6 | Complexos de cromo utilizados em processos de oligo- e polimerização do etileno..... | 26 |
| 2.6.1 | Exemplos de complexos de cromo mononucleares..... | 26 |
| 2.7 | Complexos binucleares..... | 38 |
| 2.7.1 | Complexos homobinucleares..... | 39 |
| 2.7.2 | Complexos heterobinucleares..... | 40 |
| 2.7.3 | Exemplos de complexos bimetálicos..... | 41 |
| 3 | Objetivos..... | 53 |
| 3.1 | Objetivo geral..... | 53 |
| 3.2 | Objetivos específicos..... | 53 |
| 4 | Materiais e métodos..... | 54 |
| 4.1 | Procedimentos gerais..... | 54 |
| 4.2 | Síntese dos pré-ligantes pirrol-imina, tiofeno-imina e fenoxi-imina..... | 55 |
| 4.2.1 | [2-(C ₄ H ₃ N-2-CH=N)-C ₆ H ₃ -2-OMe] ₂ (L1)..... | 55 |
| 4.2.2 | [2-(C ₄ H ₃ S-2-CH=N)-C ₆ H ₃ -2-OMe] ₂ (L2)..... | 56 |
| 4.2.3 | [2-(C ₄ H ₃ S-5-Me-2-CH=N)-C ₆ H ₃ -2-OMe] ₂ (L3)..... | 56 |
| 4.2.4 | [2-(C ₄ H ₃ S-5-Ph-2-CH=N)-C ₆ H ₃ -2-OMe] ₂ (L4)..... | 57 |
| 4.2.5 | [2-OMe-Ph-(N=CH)-2-(OH-C ₆ H ₃)] ₂ (L5)..... | 58 |
| 4.2.6 | [PhO-C ₂ H ₄ -(N=CH)-2-(OH-C ₆ H ₃)] ₂ (L6)..... | 59 |
| 4.2.7 | [2-OPh-Ph-(N=CH)-2-(OH-C ₆ H ₃)] ₂ (L7)..... | 60 |
| 4.2.8 | 2-(C ₄ H ₃ N-2-CH=N)-C ₆ H ₄ -2-OMe (L8)..... | 61 |
| 4.2.9 | 2-(C ₄ H ₃ N-2-CH=N)-C ₆ H ₄ -2-SMe (L9)..... | 62 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 4.3 | Síntese dos precursores catalíticos de cromo(III) | 63 |
| 4.3.1 | {Cr[2-(C ₄ H ₃ N-2-CH=N)-C ₆ H ₃ -2-OMe](THF)Cl ₂] ₂ (Cr1)..... | 63 |
| 4.3.2 | {Cr[2-(C ₄ H ₃ S-2-CH=N)-C ₆ H ₃ -2-OMe](THF)Cl ₃] ₂ (Cr2)..... | 64 |
| 4.3.3 | {Cr[2-(C ₄ H ₃ S-5-Me-2-CH=N)-C ₆ H ₃ -2-OMe](THF)Cl ₃] ₂ (Cr3)..... | 64 |
| 4.3.4 | {Cr[2-(C ₄ H ₃ S-5-Ph-2-CH=N)-C ₆ H ₃ -2-OMe](THF)Cl ₃] ₂ (Cr4) | 65 |
| 4.3.5 | {Cr[2-MeO-Ph-(N=CH)-2-(OC ₆ H ₃)](THF)Cl ₂] ₂ (Cr5)..... | 65 |
| 4.3.6 | {Cr[PhO-C ₂ H ₄ -(N=CH)-2-(OC ₆ H ₃)](THF)Cl ₂] ₂ (Cr6) | 66 |
| 4.3.7 | {Cr[2-OPh-Ph-(N=CH)-2-(OC ₆ H ₃)](THF)Cl ₂] ₂ (Cr7) | 66 |
| 4.3.8 | {Cr[MeO-2-C ₆ H ₄ -(N=CH)-2-NC ₄ H ₃](THF)Cl ₂] ₂ (Cr8)..... | 67 |
| 4.3.9 | {Cr[MeS-2-C ₆ H ₄ -(N=CH)-2-NC ₄ H ₃](THF)Cl ₂] ₂ (Cr9) | 67 |
| 4.4 | Reações de oligomerização do etileno..... | 68 |
| 4.5 | Identificação dos Produtos das reações de Oligomerização | 69 |
| 5 | Resultados e discussão | 70 |
| 5.1 | Síntese e caracterização de ligantes base de Schiff bifuncionais | 70 |
| 5.2 | Síntese e caracterização de complexos binucleares de Cr(III) contendo ligantes base de Schiff funcionalizados com grupos N-, S- e O-doadores.... | 80 |
| 5.3 | Reações de oligo- e polimerização do etileno empregando os complexos binucleares de cromo(III) (Cr1-Cr7) | 84 |
| 5.4 | Otimização das condições reacionais empregando Cr3/MAO | 92 |
| 5.5 | Síntese e caracterização dos complexos mononucleares de cromo(III) contendo ligantes bases de Schiff funcionalizados com grupo pirrol e tiofeno..... | 98 |
| 5.6 | Reações de oligo- e polimerização do etileno empregando os complexos mononucleares de cromo(III) (Cr8-Cr9) | 100 |
| 5.7 | Comparativo do desempenho catalítico envolvendo sistemas mono- e binucleares de Cr(III)..... | 104 |
| 5.8 | Caracterização por DSC dos polímeros obtidos nas reações de oligomerização do etileno empregando os sistemas Cr1-Cr9/MAO..... | 105 |
| 6 | Conclusão..... | 110 |
| 7 | Bibliografia | 113 |
| | Anexo 1..... | 131 |

1 Introdução

A catálise é de extrema relevância para a tecnologia química, sendo estimado que cerca de 90% de todos os processos químicos funcionem com a ajuda de pelo menos um catalisador. Além disso, presume-se que aproximadamente 80% do valor adicionado na indústria química e cerca de 20% da economia mundial dependam direta ou indiretamente da catálise.¹

A oligomerização do etileno é hoje a rota predominante para α -olefinas lineares (AOLs). Desde os primeiros processos de oligomerização industrial, denominados processos de gama completa, produzindo uma ampla gama de AOLs de numeração par² variando de C₄ a C₃₀,³ a implementação comercial de várias tecnologias de catalisadores produziu um conjunto de intermediários, 1-alcenos, também referidas como α -olefinas lineares ou α -olefinas normais (NAOs), cujos derivados têm um efeito significativo sobre a vida diária de todos no mundo.^{2,4}

Nos últimos anos, houve um progresso significativo na oligomerização seletiva do etileno, resultando em distribuições mais curtas de α -olefinas ou mesmo em produtos específicos, como 1-buteno ou 1-hexeno. Esse avanço se tornou relevante devido ao crescimento acelerado da demanda por α -olefinas lineares na faixa C₄-C₁₀, em comparação com a faixa C₁₂₊ (ver Tabela 1 e Tabela 2). Conseqüentemente, a formação seletiva de α -olefinas leves a partir do etileno tem se tornado um tópico importante tanto para pesquisa acadêmica quanto para a indústria nos últimos vinte anos.³

Tabela 1. Consumo mundial de alfa-olefinas.⁵

| | α -olefinas lineares (AOLs) | 1-buteno | 1-hexeno |
|--|------------------------------------|----------|----------|
| demanda a partir de 2006, milhões de toneladas | 4,3 | 1,1 | 0,650 |
| aumento médio anual da demanda (2006-2020), % | 3,5 | 5,3 | 4,7 |

Tabela 2. Detalhamento dos principais usos das alfa-olefinas.⁵

| Comonômero de polietileno C ₄ -C ₈ | oxo-álcoois C ₆ -C ₁₆ | Poli- α -olefinas C ₁₀ -C ₁₄ | outros |
|---|--|--|--------|
| 40 % | 19% | 14% | 27% |

As principais matérias-primas para a moderna indústria de poliolefinas, são, sem dúvida etileno e propileno; milhares de artigos e centenas de revisões são dedicadas à homo e copolimerização de coordenação desses monômeros.⁶

As α -olefinas mais leves, como 1-buteno e 1-hexeno, têm seu principal uso na fabricação de polietileno, atuando como comonômeros. Especificamente, o 1-buteno é usado em 60% para polietileno linear de baixa densidade (PELBD) e 20% para polietileno de alta densidade (PEAD), representando esses percentuais da sua demanda total. Já o 1-hexeno é utilizado em 60% para PELBD e 30% para PEAD, correspondendo a essas frações de sua demanda total.³

AOLs são usadas extensivamente como comonômeros na polimerização de olefinas e como intermediários para detergentes, lubrificantes e plastificantes.^{3,7} O mercado global de α -olefinas foi avaliado em USD 7,1 bilhões em 2023 e projeta-se que alcançará USD 9,3 bilhões até 2028, crescendo a uma taxa composta de crescimento anual (CAGR) de 5,6% de 2023 a 2028 (Figura 1).^{8,9,10}

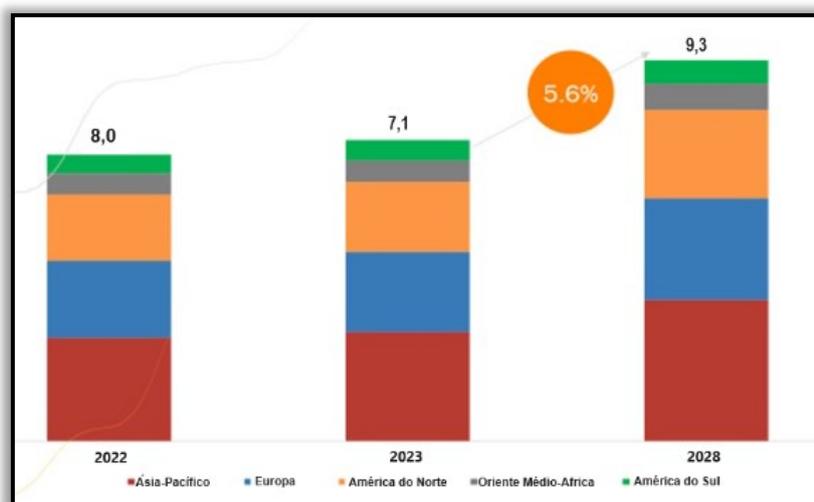


Figura 1. Estimativa do tamanho do mercado global de AOLs até 2028 em bilhões de dólares.⁸

Para atender às necessidades do mercado e evitar as frações menos valiosas, a produção seletiva de 1-hexeno e 1-octeno (trimerização e tetramerização do etileno) é, portanto, altamente desejável.^{3,11} Sabe-se atualmente que a oligomerização seletiva de etileno, segue o mecanismo de metalacido, onde um metal ativo, como cromo, facilita estados de oxidação específicos para intermediários de metalacido devido à sua capacidade de assumir múltiplos estados de oxidação estáveis (+2, +3, +4, +5 e +6).

O cromo, em seus diversos estados de oxidação, pode fornecer a estabilidade necessária a esses intermediários. Esta versatilidade permite que o cromo participe de diferentes etapas de reações químicas, estabilizando intermediários e facilitando a formação de produtos seletivos em reações redox (redução-oxidação).^{4,12} No entanto, o comportamento paramagnético do cromo e a natureza não identificada do par redox do sistema catalítico dificultam o estudo mecanístico completamente.^{13,14,15,16}

Uma possível razão para o baixo desempenho na maioria dos sistemas de oligomerização, comparado aos sistemas de trimerização, seria a baixa estabilidade dos complexos. O excepcional desempenho dos sistemas de trimerização foi atribuído à desprotonação de ligantes durante o ciclo catalítico.¹⁷

Em contraste com os eficientes sistemas de trimerização, nos quais os ligantes são coordenados de maneira tridentada com cromo, oferecendo catalisadores estáveis, a maioria dos sistemas de tetramerização são bidentados e podem exibir comparativamente menos estabilidade.¹⁷

Neste contexto, a exploração de sistemas de tetramerização seletiva baseados em ligantes tridentados pode ser muito eficaz (a coordenação tridentada pode fornecer estabilidade ao complexo)¹⁷ e pode estabelecer alta seletividade para 1-octeno quando comparado aos sistemas de trimerização de alta eficiência. Além disso, o terceiro átomo doador de pares de elétrons também pode atuar como um doador hemilábil (tipo de ligante que possui tanto uma parte fortemente ligada ao centro metálico do catalisador quanto uma parte que pode se coordenar e descoordenar facilmente, permitindo uma dinâmica de coordenação e descoordenação rápida) e também pode melhorar o desempenho catalítico para tetramerização seletiva de etileno.^{15,16,17}

Devido à variedade de suas aplicações, sínteses seletivas são particularmente preferíveis às misturas não seletivas (Schulz-Flory¹⁸),

resultantes de reações de oligomerização de etileno amplamente praticadas com base no mecanismo Cossee.² A reatividade de metalacilos de tamanhos de anel diferentes é considerada a causa desta seletividade incomum. Entretanto muitas perguntas sobre os detalhes mecanísticos permanecem. Entre estes, estão os estados de oxidação e cargas dos intermediários, o papel de catalisadores mononucleares versus binucleares e a natureza exata de etapas de formação do produto.¹⁹

O desenvolvimento de catalisadores de oligomerização seletiva levou a geração de uma gama diversificada de sistemas catalíticos baseados em titânio, tântalo e cromo. Os sistemas de tântalo são considerados sem ligante, pois não dependem de ligantes orgânicos adicionados para catálise. Os sistemas iniciais de titânio dependem de ligantes contendo monociclopentadienil e substituintes arila que podem atuar como ligantes lábeis através do sistema pi.^{18c, 20a-c} Variantes desses catalisadores contendo tiofeno ou grupo éter substituindo o grupo arila também foram relatados.^{20d} Há alguns anos, um catalisador de titânio baseado em fenoxi-imina demonstrou que os éteres pendentes convertem etileno em 1-hexeno seletivamente.^{20e,21}

Para o cromo, os primeiros sistemas catalíticos dependiam de ligantes como pirrol e carboxilatos, enquanto os mais recentes são baseados em ligantes multidentados exibindo átomos doadores como P, N, S e O. São diversos os catalisadores de cromo bem-sucedidos com base em ligantes multidentados, eles exibem combinações de átomos doadores, como PP, PNP, SNS, NNN, NNS e NNO.^{11-17,19,20a}

Enquanto a oligomerização é frequentemente controlada para produzir oligômeros específicos, a polimerização, por outro lado, envolve a combinação de um grande número de moléculas de etileno para formar polímeros. Variações, particularmente no metal do catalisador empregado, podem ter efeitos dramáticos, levando a uma abundância de polímeros importantes com vasto uso na indústria de materiais.²²

Entre os tipos de catalisadores homogêneos empregados, a maior parte das pesquisas ao longo dos anos tem sido dedicada ao estudo de sistemas baseados em um único centro metálico, retirado da série de metais de transição.²²

Em relação aos catalisadores de metal de transição tardios para polimerização de etileno, numerosos estudos têm sido direcionados para modificar o clássico ligante *bis*(imino)piridina, alterando os substituintes das porções N-aril ligadas ao grupamento imino,^{22c} bem como os substituintes no átomo de carbono da imina.^{22d,22e} Um grande avanço foi estabelecer que grupos estericamente volumosos tendem a promover o crescimento da cadeia de polímero sobre a transferência de cadeia, bloqueando sítios de coordenação nos complexos metálicos.^{21, 22}

Como uma estratégia emergente no campo de oligo- /polimerização, a abordagem bimetálica em que os centros de dois metais ativos são inseridos na mesma estrutura de ligante, tem atraído atenção crescente. Isso pode, em parte, ser atribuído aos promissores efeitos cooperativos^{22a} transmitidos pela proximidade dos dois centros metálicos que não é alcançável com um catalisador mononuclear. Na realidade, catalisadores binucleares podem exibir efeitos sinérgicos notáveis na atividade catalítica, na microestrutura do polímero (massa molecular, ramificação da cadeia, regiorregularidade de repetição de monômero) como também seletividade na inserção de comonômero.^{22a-b}

Vários exemplos já foram divulgados sugerindo a importância dessa cooperatividade entre sítios metálicos no desenvolvimento de novos catalisadores. No final da década de 1990, foi demonstrado que certos compostos de fenoxi-mina poderiam servir como ligantes compatíveis para catalisadores de polimerização de olefinas, utilizando metais de transição, tanto dos grupos 3 ao 7 quanto dos demais metais tardios.²³

Os catalisadores de metais tardios, quando adequadamente ativados, exibem atividades catalíticas sem precedentes para a polimerização de etileno^{22,24}. Na literatura, encontram-se exemplos de catalisadores de ferro e cobalto coordenados ao ligante *bis*(imino)piridina que não apenas exibiram excepcional desempenho e altas estabilidades térmicas, mas também são capazes de promover uma ampla gama de oligômeros, polímeros, podendo até produzir polímeros ramificados.^{20a,d,e}

Enquanto isso, complexos de níquel contendo ligantes do tipo fenoxi-imina têm apresentado não apenas alta atividade catalítica, mas também boa tolerância do grupo funcional.²⁵ Ao fornecer um ambiente estérico adequado em torno do centro de níquel por meio da introdução de substituintes

estrategicamente coordenados, reações de transferência de cadeia via β -eliminação de hidrogênio podem ser suprimidas levando à produção de polímeros de alta massa molecular.²²

Considerando os aspectos acima, serão apresentadas novas classes de complexos mononucleares de cromo contendo ligantes pirrolil-imina e binucleares de cromo contendo ligantes pirrolil-imina, tiofeno-imina e fenoxi-imina, abordando suas potencialidades e limitações. Estes complexos, quando ativados com metilaluminoxano (MAO), mostraram ser eficientes na oligomerização e/ou polimerização do etileno produzindo α -olefinas e/ou polímeros.

Este trabalho busca avaliar a performance catalítica de complexos bimetalicos frente a oligomerização do etileno e os efeitos cooperativos dos sítios metálicos vizinhos comparados aos análogos monometálicos quando possível. Além disso, avaliar a influência de alguns parâmetros reacionais relacionados ao desempenho catalítico (atividade e seletividade) destes catalisadores em reações de oligomerização de etileno.

2 Revisão bibliográfica

Este trabalho, tem por finalidade apresentar a síntese e caracterização de novos complexos mono e binucleares de cromo(III) contendo ligantes bidentados e tridentados do tipo NO, NNO, ONO e NNS e sua aplicação nas reações de oligomerização do etileno, com intuito de se obter α -olefinas lineares de forma seletiva.

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

2.1 Oligomerização do etileno

A oligomerização do etileno é um processo químico importante que permite a produção de uma ampla gama de oligômeros com diferentes estruturas e propriedades. Resulta da união de múltiplas moléculas de etileno para formar estruturas maiores e mais complexas (oligômeros, Figura 2). Os oligômeros são compostos por unidades repetitivas do monômero, neste caso o etileno, e podem ter diversas estruturas e propriedades dependendo das condições específicas da reação e da natureza do catalisador utilizado.^{1,9}

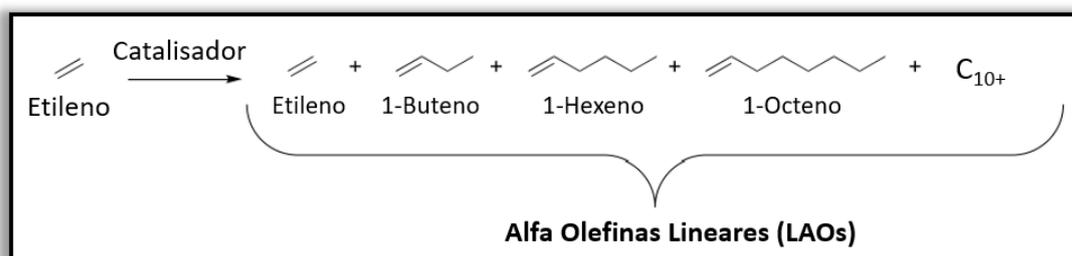


Figura 2. Esquema geral de síntese de α -olefinas lineares via oligomerização não seletiva do etileno.

A oligomerização do etileno é um processo importante na indústria química, pois permite a produção de uma ampla gama de produtos com diferentes propriedades, incluindo plastificantes, lubrificantes e detergentes. Os

oligômeros produzidos por meio desse processo podem ser utilizados em uma variedade de aplicações, como na fabricação de plásticos, borracha e outros materiais.^{1,2}

Em grande escala industrial, as frações de C₄-C₈ são utilizadas como comonômeros em reações de polimerização com o intuito de se obter polietileno linear de baixa densidade, os produtos na faixa de C₈ a C₁₂, tem aplicação em plastificantes, produtos na faixa de C₁₂ a C₁₆, são de interesse na produção de detergentes e finalmente, produtos mais pesados na faixa de C₃₀ a C₄₀ são utilizados para produção de óleos lubrificantes.²⁶

Estas reações somente ocorrem na presença de catalisadores, onde a formação de cadeia de uma poliolefina, depende de um número n de moléculas reagentes denominado da seguinte maneira: dimerização quando n = 2; oligomerização quando $2 \leq n < 100$; e polimerização quando n > 100. Os produtos de oligomerização de etileno mais desejáveis são aqueles para os quais $n \leq 20$.²⁷

Existem vários tipos de catalisadores que podem ser usados para a oligomerização do etileno, incluindo complexos metálicos, como os complexos de cromo. A escolha do catalisador depende do oligômero específico que está sendo produzido e das propriedades desejadas do produto.^{1,4}

Sendo assim, a reação constitui-se de adições simultâneas de moléculas de etileno que se coordenam com o centro metálico do complexo, até que se atinja um número esperado de unidades monoméricas para então, a transformação do intermediário no produto que se deseja.²⁷

2.2 Oligomerização não seletiva do etileno

A oligomerização não seletiva do etileno é um processo fundamental na química de organometálicos, desempenhando um papel crucial na indústria petroquímica para a produção de uma ampla gama de olefinas de cadeia longa.^{1,4,5}

Este processo envolve a união de moléculas de etileno para formar uma mistura de produtos com diferentes comprimentos de cadeia, sem a preferência por um produto específico. A natureza não seletiva desta reação permite a produção de uma distribuição diversificada de olefinas, que podem ser

posteriormente utilizadas na síntese de uma grande variedade de produtos químicos.^{1,4,5}

A oligomerização do etileno, que visa a produção de 1-alcenos, é predominantemente realizada por meio de catalisadores que incluem metais de transição em combinação com alquil-alumínio. Esses catalisadores facilitam a formação de novas ligações carbono-carbono, resultando em uma variedade de distribuições geométricas de AOLs, como a distribuição de Schulz-Flory¹⁸ e a distribuição de Poisson, característica da reação com alquil-alumínio.^{1,27}

O pioneiro nesse campo foi Ziegler⁴⁸, que no início dos anos 1950 desenvolveu o primeiro processo para oligomerizar etileno em 1-alcenos (Figura 3). Esse processo inicial utilizava trietilalumínio (AlEt₃- TEA) como reagente, que sob condições específicas (100 bar de pressão e temperatura de 100 °C) reagia com etileno em uma reação de polimerização. Isso resultava em compostos de alquil-alumínio com cadeias alquílicas mais longas (Figura 3a). Essa fase de crescimento era seguida por uma etapa de eliminação a 300 °C e sob pressão de etileno reduzida a 10 bar (Figura 3b), durante a qual as cadeias alquílicas eram substituídas por etileno, resultando na formação de 1-alcenos.^{1,4,5}

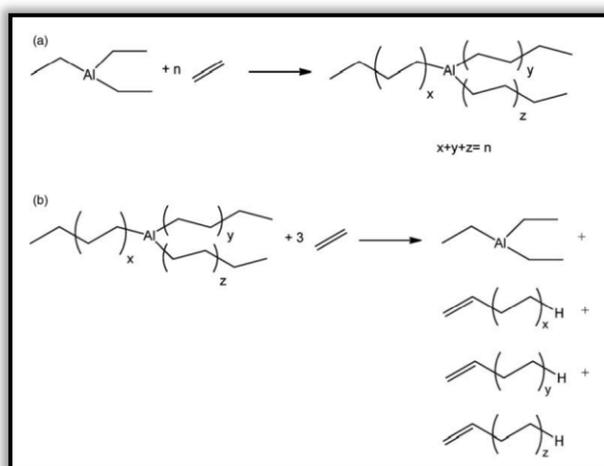


Figura 3. Etapa de crescimento e eliminação na reação de síntese de Ziegler (Ziegler "*Aufbaureaktion*").

Durante a etapa de eliminação, a coordenação do etileno ao centro de alumínio, juntamente com a β-eliminação de hidrogênio da cadeia alquílica, facilita a regeneração do AlEt₃ e a obtenção de uma mistura de AOLs com distribuição de Poisson (Figura 4). A distribuição do comprimento de cadeia na original reação de síntese de Ziegler (Ziegler "*Aufbaureaktion*") é influenciada

pela proporção de etileno para alumínio durante a fase de crescimento de cadeia, onde o etileno compete com os sítios ativos de alumínio, resultando em uma distribuição de Poisson após a etapa de eliminação.¹ A distribuição de Poisson, a qual é determinada exclusivamente pela taxa de ocorrência (λ), para que seja aplicável, é essencial que cada adição de molécula de etileno à cadeia em formação ocorra de maneira independente, sem ser afetada pela terminação da cadeia.⁴

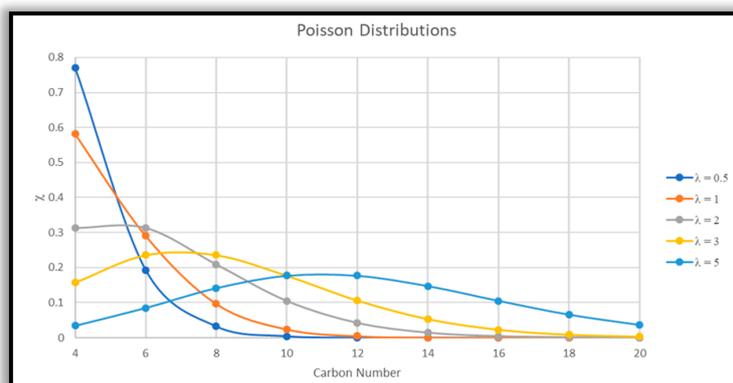


Figura 4. Distribuições do tipo Poisson representativas, onde $\chi = \lambda^k \cdot e^{-\lambda} / k!$ começando em $k = 0$, sendo χ a variável do número de adições de moléculas que ocorrem num intervalo de tempo específico e λ a taxa de ocorrência, representa o número médio de adições que ocorrem em um intervalo fixo de tempo.

Apesar das vantagens, o uso de grandes quantidades de AlEt_3 , que é reativo, inflamável e volátil, representa uma desvantagem significativa devido aos riscos associados. Para contornar esses desafios, modificações no processo foram desenvolvidas, como as implementadas pela Gulf (agora Chevron Phillips)²⁸ e pela Ethyl Corporation (atualmente INEOS)²⁹.

No processo da Gulf, por exemplo, o AlEt_3 é usado em quantidades catalíticas sob condições que permitem a ocorrência simultânea das reações de crescimento e eliminação no mesmo reator. Essa abordagem resulta em uma distribuição de produto conhecida como distribuição de Schulz-Flory¹⁸, assumindo que a probabilidade de inserção ou eliminação de etileno não depende do comprimento da cadeia em crescimento e que os oligômeros maiores são formados exclusivamente pela oligomerização do etileno.^{1,4}

Os processos de oligomerização catalítica do etileno são geralmente modelados usando uma distribuição Schulz-Flory. O valor K , que é a

probabilidade de propagação da cadeia, ou seja, é uma variável que caracteriza o comprimento da cadeia, uma constante empiricamente determinada relacionada com a fração de monômero não reagido restante. Conforme os maiores valores de K calculados se aproximam de 1,0, mais uniforme a distribuição de oligômeros na faixa C₄-C₁₀ se torna. Essa constante iguala-se à taxa de propagação dividida pela soma das taxas de propagação e transferência de cadeia (Figura 5). Experimentalmente, esse valor é determinado calculando a razão molar de dois oligômeros adjacentes.⁴

$$K = \frac{k_p}{k_p + k_t} = \frac{\text{mol } C_{n+2}}{\text{mol } C_n}$$

Figura 5. Equação onde o valor de K iguala-se à taxa de propagação dividida pela soma das taxas de propagação e transferência de cadeia.

As curvas de fração molar diminuem exponencialmente à medida que o número de carbonos do oligômero aumenta (Figura 6). Catalisadores com $K < 0,01$ são catalisadores de dimerização do etileno formando 1-buteno (>99%) quase exclusivamente. Catalisadores com $K > 0,90$ produzem principalmente ceras e polietileno de baixa massa molecular. Teoricamente, um catalisador operando em $K = 1$ produziria oligômeros e polímeros de todos os comprimentos em quantidades molares iguais. Catalisadores operando em $K < 0,4$ ainda produzem mais de 50% em massa de 1-buteno, enquanto catalisadores com $K > 0,8$ convertem mais de um terço do etileno em produtos de cera; portanto, a maioria dos desenvolvimentos comerciais concentrou-se em $0,4 < K < 0,8$.⁴

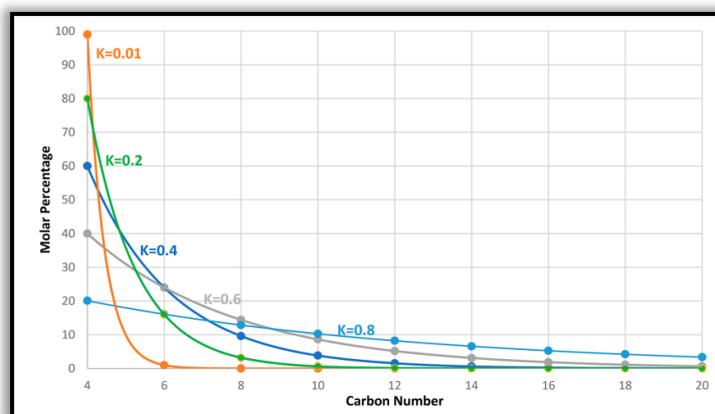


Figura 6. Distribuição de Schulz-Flory representativa dos oligômeros de etileno.

Cada processo comercial de gama completa possui suas peculiaridades, porém, a meta principal dos pesquisadores consistia em aumentar ao máximo as frações de alto valor situadas entre C₆ e C₂₀, ao mesmo tempo em que se busca reduzir as frações de C₄ e superiores a C₂₀₊, as quais concorrem com os fluxos tradicionais de refinarias de petróleo de grande escala.⁴

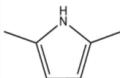
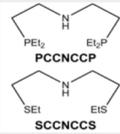
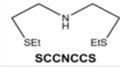
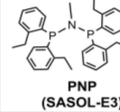
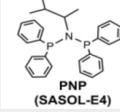
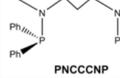
2.3 Oligomerização seletiva do etileno

A oligomerização do etileno, especialmente relevante tanto no meio acadêmico quanto na indústria, tem despertado considerável interesse devido ao seu papel na produção de α -olefinas lineares. Estes compostos servem como precursores para uma ampla variedade de produtos industriais e de consumo. A demanda comercial por α -olefinas, particularmente os comônômeros leves como 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno, tem impulsionado o desenvolvimento de catalisadores seletivos para a oligomerização do etileno, visando a produção eficiente de AOLs.^{3,4,6,16,21}

Desde a década de 1960, a indústria de α -olefinas tem passado por uma transformação significativa, impulsionada pela crescente demanda por polietileno de alta densidade (PEAD) e polietileno linear de baixa densidade (PELBD). Isso resultou em um aumento na necessidade de comônômeros de α -olefinas, como o 1-hexeno e o 1-octeno sendo quase exclusivamente derivados da oligomerização do etileno.³⁰ A *Chevron Phillips Chemical Company LP* inovou ao comercializar o primeiro processo de trimerização do etileno, seguido pela *Sasol*, com a produção de 1-hexeno e 1-octeno. Esses avanços foram possibilitados pelo desenvolvimento de novos catalisadores, com um entendimento profundo dos mecanismos reacionais baseados na química organometálica.^{4,21,22}

A trimerização do etileno, que produz seletivamente 1-hexeno, e a tetramerização, que visa a produção de 1-octeno, são áreas de intenso estudo (ver Tabela 3) onde catalisadores à base de cromo, particularmente aqueles desenvolvidos pela *Chevron-Phillips*³¹ e *Sasol Technology*³², têm se mostrado eficazes. Esses avanços refletem a contínua busca por processos mais seletivos e eficientes, impulsionados pela demanda do mercado por comônômeros de alto valor agregado.^{4,5,21,33,34}

Tabela 3. Sistemas seletivos de oligomerização do etileno

| Inventor (Empresa) | Sistema catalítico | oligomerização | Seletividade (% em massa) Atividade ($\text{g}_{\text{produto}}/\text{g}_{\text{Cr}}\cdot\text{h}$) |
|--|--|----------------|--|
| Reagan <i>et al.</i> (Chevron Phillips) |  + Cr(2EH) ₃ + AlEt ₃ + C ₂ Cl ₆ (modifier) | Trimerização | 1-C ₆ = 96,4 4,08 x 10 ⁵ |
| McGuinness <i>et al.</i> |  + [Cr(THF) ₃]Cl ₃ + MAO  | Trimerização | 1-C ₆ = 96,9 3,74x10 ⁴ 1-C ₆ = 98,1 16,08 x 10 ⁴ |
| Blann <i>et al.</i> (SASOL) |  + Cr(acac) ₃ + MAO | Trimerização | 1-C ₈ = 89,7 3,52 x 10 ⁶ |
| Bollmann <i>et al.</i> (SASOL) |  + Cr(acac) ₃ + MAO | Tetramerização | 1-C ₈ = 66,3 6,2 x 10 ⁶ |
| Gambarotta <i>et al.</i> |  + [Cr(THF) ₂]Cl ₂ + DMAO | Tetramerização | 1-C ₈ = 93,1 1,83 x 10 ³ |

Reagan *et al.* (Chevron Phillips)³¹, McGuinness *et al.*³⁵, Blann *et al.* (SASOL)³⁶, Bollmann *et al.* (SASOL)³⁷, Gambarotta *et al.*³⁸

Além disso, a pesquisa em catalisadores e ligantes tem se concentrado em ajustar as propriedades estéricas e eletrônicas para estabilizar as espécies catalíticas ativas e otimizar a seletividade do processo. As modificações nas condições reacionais também têm sido um foco de estudo, visando aprimorar a eficiência e a seletividade na produção de α -olefinas desejadas, como o 1-octeno, através da tetramerização do etileno. Esses esforços refletem o dinamismo e a inovação contínua no campo da oligomerização do etileno, atendendo às necessidades da indústria moderna.^{4,39}

2.4 Mecanismos de reação

Para a oligomerização do etileno catalisada por complexos de metais de transição, dois mecanismos principais são relevantes: o mecanismo Cossee⁴⁰ e o mecanismo metalacido.⁴¹ O mecanismo Cossee (Figura 7) conhecido como "mecanismo de metal-hidreto", "mecanismo Cossee-Arlman" ou "mecanismo de inserção de etileno - β -eliminação de hidrogênio", leva a uma distribuição de Schulz-Flory dos produtos de oligomerização envolvendo um intermediário do

tipo metal-hidreto e é caracterizado pela coordenação do etileno ao centro metálico, seguida pela inserção da olefina no precursor metal-hidreto.

Como mostrado na Figura 7, o complexo π -metal resultante insere o etileno, formando uma espécie alquil de metal, onde uma nova ligação carbono-metal é formada e o hidrogênio é transferido para o carbono β da cadeia alquila. Este processo permite a coordenação e inserção subsequente de mais etileno, gerando cadeias alquil de metal mais longas.^{1,5}

A liberação do produto do ciclo catalítico ocorre através de uma etapa de β -eliminação de hidrogênio, onde o hidrogênio da posição β da cadeia alquila ligada ao metal é transferido de volta para o metal, liberando o respectivo 1-alceno (por exemplo, 1-buteno de uma espécie butil de metal, 1-hexeno de uma espécie hexil de metal etc.). Simultaneamente, a espécie metal-hidreto é regenerada, pronta para iniciar um novo ciclo catalítico.^{1,5,19,40,42}

Este mecanismo resulta em uma distribuição de produtos que atende à demanda do mercado por meio de uma coordenação linear e um mecanismo de inserção migratória.³

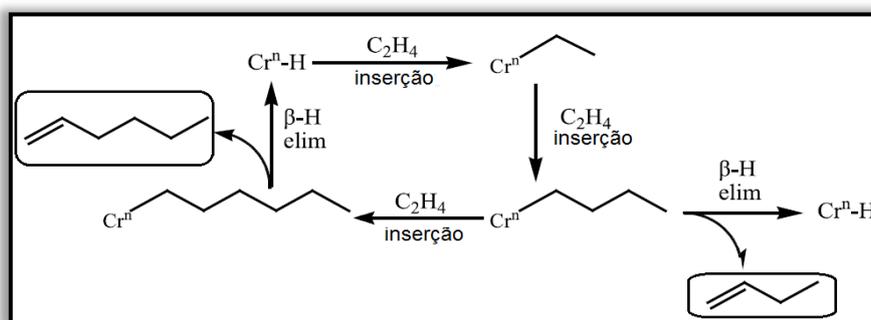


Figura 7. Esquema do mecanismo Cossee.

Embora a trimerização seletiva de etileno com catalisadores homogêneos de Cr tenha sido descoberta na *Union Carbide Corporation* por Manyik *et al.*⁴¹ no final dos anos 60, foi somente no final dos anos 80 que a *Chevron Phillips* desenvolveu um processo seletivo de trimerização de etileno, depois comercializado em 2003 no Qatar. A descoberta da trimerização seletiva de etileno, que apresentava uma distribuição de comprimento de cadeia diferente das anteriormente reportadas na oligomerização do etileno, levou Manyik a propor uma nova via mecanística envolvendo intermediários metalacíclicos,

posteriormente refinada por Briggs (mecanismo de obtenção seletiva de 1-hexeno e 1-octeno).^{41,43}

A seletividade desse processo é influenciada pela estabilidade relativa dos diferentes metalaciclos e sua tendência a se decompor ou crescer por meio da inserção de etileno.^{3,21} Empresas que utilizam tecnologias como Ziegler “*Aufbaureaktion*”, SHOP ou o processo α -SABLIN enfrentam desafios quando a demanda por um específico 1-alceno cresce desproporcionalmente em relação aos demais. Portanto, há um interesse claro no desenvolvimento de sistemas catalisadores alternativos que permitam a síntese seletiva de um 1-alceno específico a partir do etileno.^{1,2,4,21}

Após a ativação do centro catalítico de cromo com um co-catalisador redutor e alquilante, como o metilaluminoxano (MAO) ou triálquilalumínio, propõe-se que duas moléculas de etileno se coordenem ao cromo (Figura 8). Isso leva à formação de uma espécie de cromociclopentano por acoplamento oxidativo. A expansão desse anel, que, ao coordenar e inserir mais etileno, resulta em um anel de sete membros transformando-se em cromocicloheptano. Essa espécie pode eliminar 1-hexeno de forma altamente seletiva, com seletividades superiores a 98% em muitos casos.^{1,2,4,21,41,44}

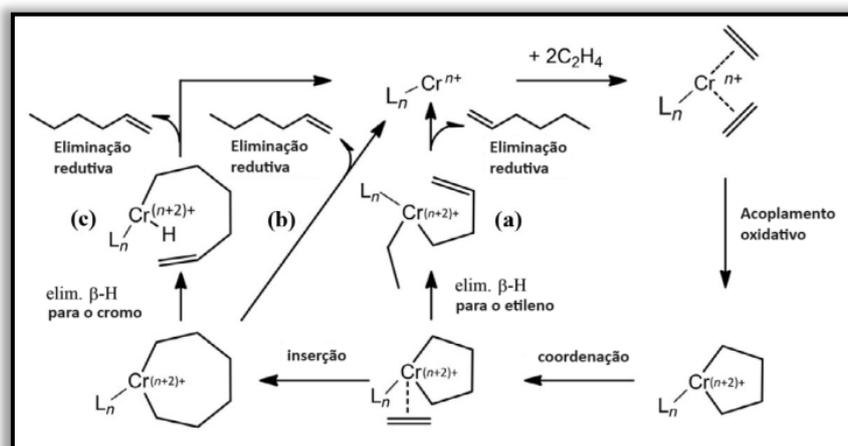


Figura 8. Mecanismo de trimerização do etileno (a) rota proposta por Manyik *et al.*⁴¹ (b) Briggs *et al.*⁴¹ e (c) Deckers *et al.*⁴⁴

A eliminação envolve a transferência de um β -hidreto do anel metálico para o cromo, formando um intermediário de alceno ligado ao cromo, que por eliminação redutiva, resulta na produção de 1-hexeno na trimerização. A

tetramerização prossegue com uma nova inserção de etileno, expandindo o anel e levando à formação de 1-octeno, regenerando a espécie catalítica.^{3,45,46}

A capacidade do mecanismo metalacilo de promover trimerização seletiva, em contraste com o mecanismo de inserção/eliminação usado na oligomerização de etileno catalisada por Al, Zr ou Ni, que resulta em amplas distribuições de produtos, deve-se à variação da probabilidade de eliminação com o tamanho do anel. Isso explica por que os catalisadores de trimerização de cromo tendem a não eliminar 1-buteno do intermediário de cromociclopentano, favorecendo quase exclusivamente a eliminação a partir do cromocicloheptano.⁴⁷ Cálculos DFT confirmam que essa diferença significativa se deve às restrições estéricas na transferência de hidreto em metalaciclos de diferentes tamanhos.^{1,2,4,21,47}

2.5 Sistemas catalíticos industriais

Os catalisadores Ziegler-Natta são uma classe de catalisadores químicos utilizados na polimerização de olefinas. Eles receberam esse nome em homenagem aos químicos Karl Ziegler e Giulio Natta, que foram laureados com o Prêmio Nobel de Química em 1963 por seus trabalhos pioneiros com esses catalisadores.^{1,2}

Na década de 50, Karl Ziegler descobriu acidentalmente que compostos como $TiCl_4$, quando combinados com compostos alquil alumínio, podiam polimerizar etileno. Posteriormente, Giulio Natta mostrou que esse mesmo catalisador, bem como o $TiCl_3$, também podia polimerizar α -olefinas, sendo que o $TiCl_3$ atua como suporte para os sítios ativos.⁴⁸

Esses catalisadores são formados por um metal de transição, como titânio ou vanádio, apoiado em um suporte sólido, como cloreto de magnésio ou cloreto de alumínio. Eles são extremamente eficazes na iniciação da polimerização de olefinas, incluindo etileno, propileno e outras α -olefinas, sendo amplamente utilizados na indústria química para essa finalidade.^{2,4}

Uma característica importante dos catalisadores Ziegler-Natta é sua capacidade de produzir polímeros com alto grau de estereorregularidade, o que significa que as cadeias poliméricas possuem uma estrutura tridimensional bem definida e previsível. Isso é especialmente relevante para a produção de certos

tipos de polímeros, como o polipropileno, que necessitam de um alto grau de estereorregularidade para alcançar as propriedades desejadas.^{1,2,4}

Desde então, muitos estudos têm sido conduzidos para desenvolver catalisadores mais ativos e seletivos,^{4,11,12} visando reduzir custos por meio da simplificação das etapas de produção.

Entre os processos notáveis nesse contexto, destacam-se os processos *Ethyl Corporation*, *Phillips*, *SHOP*, *Alfabutol* e *Sasol*.

2.5.1 *Ethyl Corporation*

Do ponto de vista técnico, enfrentava-se um desafio com a distribuição de Schulz-Flory das α -olefinas, pois o 1-buteno, frequentemente produzido em maior quantidade molar, é menos valorizado para aplicações industriais em comparação com 1-C₆, 1-C₈ ou os alcenos de cadeia longa usados em detergentes. Para superar essa limitação, a *Ethyl Corporation* (atualmente operada pela *Ineos*, anteriormente pela *BP-Amoco*) modificou o processo original de Ziegler "*Aufbaureaktion*". Esse processo aprimorado combina a oligomerização catalítica e estequiométrica do etileno de maneira a oferecer maior flexibilidade na distribuição do comprimento das cadeias dos produtos.¹

A Figura 9 mostra um esquema do processo da *Ethyl Corporation*. O etileno é inicialmente oligomerizado utilizando quantidades catalíticas de AlEt₃ em um reator (CR). Essa etapa é semelhante ao processo Gulf, operando em altas temperaturas e pressões. A mistura resultante, com uma distribuição de Schulz-Flory, é então direcionada para a primeira coluna de destilação (DC1), onde 1-buteno, alcenos C₆-C₁₀ e alcenos C₁₂-C₁₈ são separados em frações distintas. Enquanto os alcenos de cadeias mais longas são diretamente utilizados como comonômeros, monômeros para lubrificantes ou matérias-primas para detergentes, o 1-buteno em excesso é encaminhado para um reator de transalquilação (TR).^{1,3}

No reator de transalquilação, o 1-buteno reage com alquil-alumínios de cadeia longa, previamente produzidos em um reator estequiométrico separado (SR) sob condições típicas de Ziegler "*Aufbaureaktion*". As condições no reator de transalquilação são ajustadas para que o 1-buteno substitua as cadeias alquílicas no alumínio, formando AlBu₃ e liberando alcenos C₁₂-C₁₈. Estes são

então separados na segunda coluna de destilação (DC2), com o AlBu_3 sendo reciclado para o reator estequiométrico para promover o crescimento da cadeia, enquanto os produtos de cadeia mais longa são coletados como produtos comerciais. Este processo oferece uma abordagem eficaz para otimizar a distribuição dos produtos e valorizar o 1-buteno.^{1,3,7}

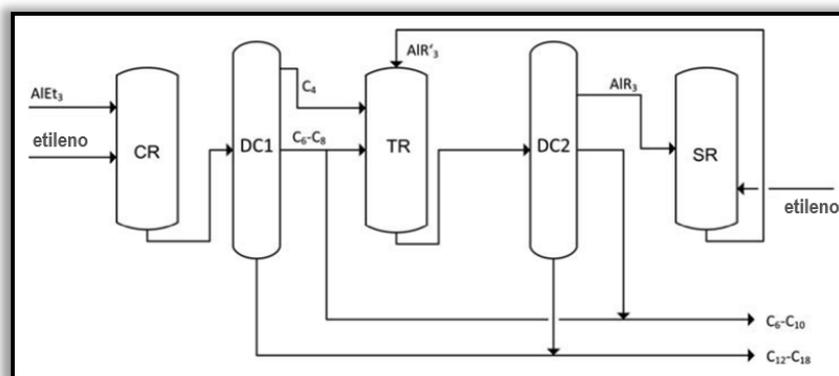


Figura 9. Esquema de fluxo da oligomerização de etileno pelo processo da *Ethyl Corporation*.

2.5.2 Processo Phillips

O processo Phillips é um processo químico utilizado para converter gás natural em uma variedade de produtos químicos valiosos e combustíveis (gasolina, diesel e produtos químicos como etileno, propileno e benzeno). Foi desenvolvido pela *Phillips Petroleum*, uma grande empresa de petróleo e gás, na década de 1950 e, desde então, tornou-se amplamente utilizado na indústria química para a produção de uma gama de produtos.^{1,3,4,49}

O processo Phillips também é altamente eficiente e pode produzir um grande volume de produtos a partir de uma pequena quantidade de matéria-prima. Além disso, o processo gera uma quantidade relativamente pequena de resíduos em comparação com outros processos químicos, tornando-o uma opção ambientalmente amigável para a produção de uma gama de produtos.^{4,21}

Complexos de cromo foram os primeiros catalisadores seletivos utilizados para a trimerização de etileno para 1-hexeno e ainda são utilizados na grande maioria das pesquisas de catalisadores de trimerização e tetramerização do etileno.³ Muitos trabalhos recentemente, concentraram-se, não apenas no desenvolvimento de catalisadores melhorados, mas também, na compreensão dos sistemas existentes.^{5,21,27}

A *Phillips Petroleum* desenvolveu o sistema Phillips. Neste, um catalisador de cromo(III), contendo ligante do tipo pirrolil, foi utilizado. A reação produzia 1-hexeno, com uma seletividade acima de 90% na trimerização do etileno.^{1,3,49,50}

Em 1999, ocorreu a fusão com a Chevron. Assim, o sistema foi melhorado e, como consequência, melhores seletividades (93%) para 1-hexeno ocorreram. Neste caso, um catalisador de cromo foi utilizado, em combinação com 2,5-dimetilpirrol e um agente alquilante como AlEt₃, para operar através de um Mecanismo Cr^{II}/Cr^{IV} a partir do complexo de cromo (Figura 10 (a)).

O grupo dos pesquisadores Gambarotta e Duchateau^{14,51} relataram boas evidências para o mecanismo Cr^I/Cr^{III} onde utilizaram ligantes pirrol mais volumosos de sítio único (Figura 10 (b)), este complexo mostrou comportamento similar ao catalisador de trimerização Phillips, onde se propôs que o ciclo catalítico passa por um intermediário de Cr^I. Em seus trabalhos demonstraram que o precursor Cr^{III} é prontamente reduzido ao estado de oxidação +2. Ao isolar intermediários reativos, também perceberam que o complexo Cr^{II} pode ser reoxidado a Cr^{III} por desproporcionamento, sugerindo que o Cr^{II} produz polietileno ou uma distribuição de oligômeros de etileno de Schulz-Flory por um mecanismo Cossee-Arlman não redox, enquanto o Cr^{III} pode formar um par redox com Cr^I que é responsável pela oligomerização seletiva de etileno. Resumindo, eles concluíram que para esta classe de ligantes, existe uma ligação entre o estado de oxidação do metal e o tipo de comportamento catalítico, onde Cr^{III} levou à oligomerização não seletiva, Cr^{II} à polimerização e Cr^I à trimerização.

14,21

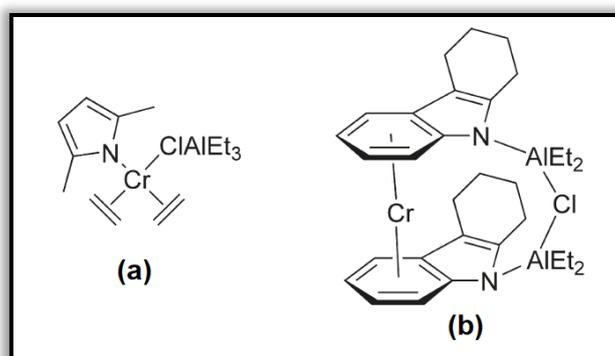


Figura 10. (a) Complexo de Cromo utilizado no processo Chevron-Phillips coordenado a duas olefinas e (b) o complexo reportado pelo grupo dos pesquisadores Gambarotta e Duchateau.

2.5.3 Shell Higher Olefins Process (SHOP)

O Processo SHOP (*Shell Higher Olefins Process*), Inventado e desenvolvido pela *Royal Dutch Shell* em 1977 e expandido para Geismar, Louisiana (EUA) em 2002, é uma tecnologia patenteada para a produção de α -olefinas. Esse método envolve a transformação do etileno em α -olefinas mais complexas através de uma reação de oligomerização. Essa reação é catalisada por complexos metálicos, como os de níquel, que ativam o etileno, facilitando a obtenção dos produtos α -olefínicos. O SHOP destaca-se pela sua alta seletividade e eficiência, produzindo α -olefinas com distribuição molecular estreita e mínimas impurezas. Além disso, o processo é altamente versátil, permitindo a produção de uma variedade de produtos α -olefínicos, cada um com propriedades específicas conforme a demanda.^{45,52}

O processo SHOP ultrapassa a produção anual mundial de 1,2 milhões de toneladas de olefinas. Diferentemente do processo Ziegler-Natta, focado na produção de polímeros de cadeia longa, o SHOP tem como objetivo a conversão de olefinas em aldeídos que são reduzidos a álcoois, precursores de plastificantes e detergentes^{52b} e produz cadeias mais curtas de α -olefinas, com o crescimento do oligômero cessando após a adição de uma a vinte unidades de etileno. A oligomerização é realizada a temperaturas de 80-120°C e pressões de 70-140 bar, catalisada por um complexo de níquel-fosfina como mostrado na Figura 11.^{2,4,52}

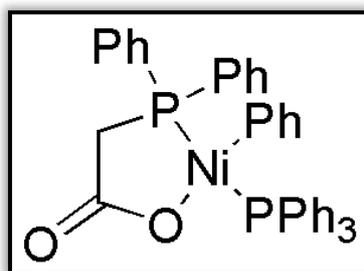


Figura 11. Estrutura de um catalisador empregado no processo SHOP.

A estratégia do processo SHOP integra as etapas de oligomerização, isomerização e metátese, permitindo uma flexibilidade notável na manipulação da distribuição dos produtos, todas as três reações juntas formam o chamado processo de olefinas superiores da Shell (SHOP).^{1,4}

Na etapa de isomerização, em um reator de isomerização, α -olefinas de cadeias menos desejáveis são convertidas em alcenos internos de mesmo comprimento de cadeia, utilizando um catalisador de isomerização heterogêneo, como Na/K em Al_2O_3 . No reator de metátese, por sua vez, envolve a reação de troca de grupos alquila entre dois alcenos internos, catalisada por complexos de Co e Re, ajustando assim os comprimentos das cadeias para os desejados (Figura 12).^{1,4,52}

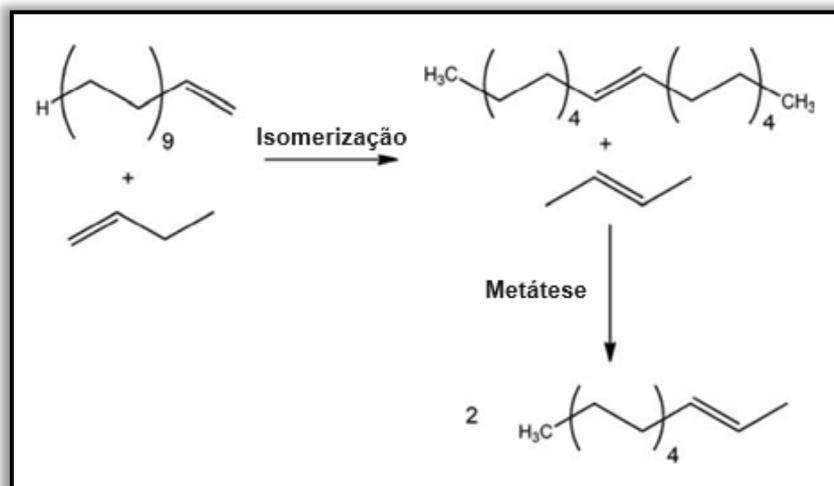


Figura 12. Etapas de isomerização e metátese de alcenos no processo SHOP utilizadas para converter 1-alcenos de cadeias muito longas (1-C₂₀) ou muito curtas (1-C₄) em alcenos internos de interesse.

A Figura 13 mostra um fluxograma detalhado do processo. Após o reator de oligomerização e o separador líquido-líquido, o produto passa por uma lavagem intensiva para remover resíduos de catalisador antes das etapas de destilação, onde os alcenos desejados são separados. Na etapa de destilação, a fração de 1-alceno desejada (C₆ a C₁₈) é separada, e as frações muito leves de C₄ e as muito pesadas de C₁₈₊ são combinadas e recicladas, no reator de isomerização, à olefinas lineares internas. Esses alcenos internos são então convertidos no reator de metátese para formar alcenos internos. A fração desejada de C₆ a C₁₈ é isolada, enquanto as frações leves e pesadas são recicladas novamente para a reação de isomerização.^{1,4}

As frações de valor comercial, especialmente aquelas contendo olefinas de C₁₀ a C₁₄ úteis na produção de detergentes, são isoladas. Olefinas mais leves e mais pesadas são direcionadas para isomerização em fase líquida, utilizando

catalisador alcalino de alumina, promovendo a formação de ligações duplas internas. Essas olefinas são então rearranjadas no reator de metátese para obter as frações de interesse comercial.^{1,4}

Um passo adicional envolve a hidroformilação das frações desejadas, reagindo com monóxido de carbono na presença de um catalisador de cobalto para produzir aldeídos, que são hidrogenados para formar oxialcoóis, utilizados na fabricação de detergentes.⁵³

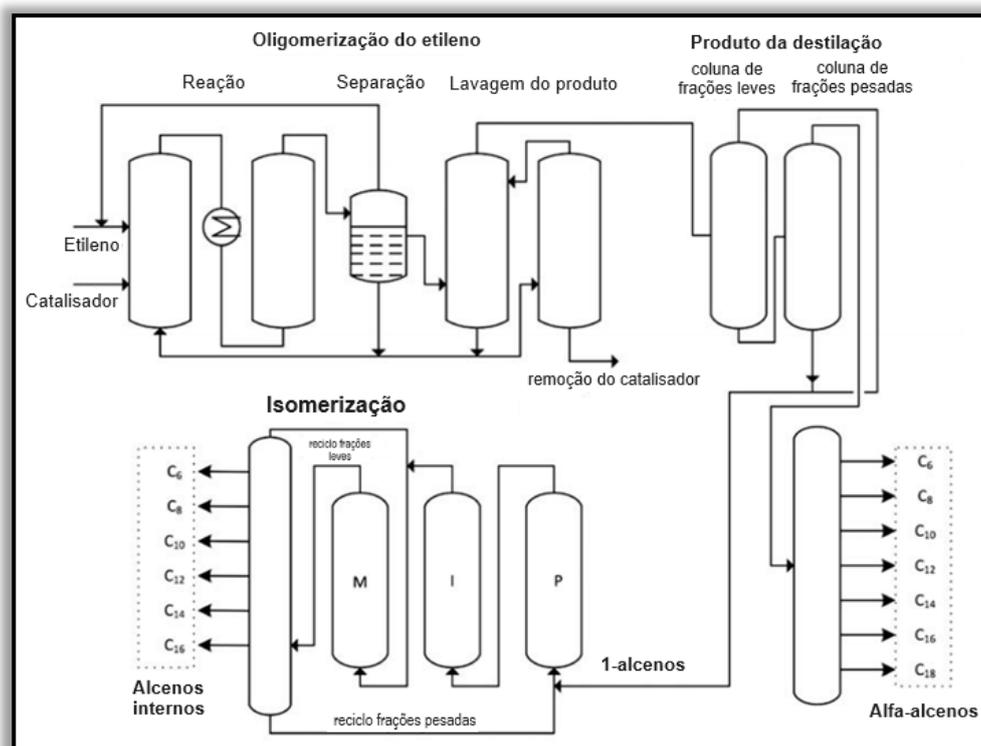


Figura 13. Fluxograma do processo Shell de olefinas superiores (P = purificação; I = isomerização; M = metátese).

O SHOP é exemplar pela sua flexibilidade em controlar a distribuição do comprimento das cadeias através das condições de processo, combinando etapas catalíticas e de destilação. Embora essa flexibilidade exija múltiplas operações unitárias, como reatores e colunas de destilação, o investimento é justificado pela capacidade de produzir uma mistura de produtos alinhada com as necessidades do mercado a partir do etileno, uma matéria-prima valiosa.

Assim, a eficiência na produção dos produtos certos supera o custo dos investimentos em um esquema de processo complexo, especialmente considerando que o custo da matéria-prima é um fator dominante no custo de produção em larga escala.^{1,4,53}

2.5.4 Processo Alfabutol

Axens é um fornecedor global de soluções tecnológicas para as indústrias química e energética, oferecendo uma variedade de processos proprietários para a produção de uma ampla gama de produtos, incluindo combustíveis, produtos químicos e energia. Entre esses processos, destaca-se o processo de Dimerização, desenvolvido pela Axens, que é utilizado para a produção de 1-buteno de alta pureza através da dimerização do etileno.

O processo de Dimerização converte o etileno em 1-buteno por meio de uma reação química conhecida como dimerização. Essa reação é tipicamente catalisada por um complexo metálico, que ativa as moléculas de etileno e facilita a formação do produto 1-buteno. Este processo é reconhecido por sua alta seletividade e rendimento, além de sua capacidade de produzir 1-buteno de alta pureza. Além disso, o processo é altamente flexível, permitindo a produção de produtos 1-buteno com diferentes níveis de pureza e propriedades.²¹

Na década de 80, o *Instituto Francês do Petróleo* desenvolveu o processo Alfabutol, derivado da tecnologia Dimersol-E, que dimeriza seletivamente o etileno a 1-buteno, utilizando um catalisador de titânio operando em baixas temperaturas e pressões, sem o uso de solvente e sem isomerizar o 1-buteno para 2-buteno. Este avanço representou um marco significativo para a catálise homogênea na produção de 1-buteno.^{3,21}

Chauvin e colaboradores⁵⁴ exploraram essa química para desenvolver um processo, em que o sistema catalítico $Ti(OBu)_4/ AlEt_3$ se mostrou eficaz, alcançando frequências de rotação de até $1 \times 10^6 \text{ h}^{-1}$. Embora um mecanismo de Cossee possa explicar a formação do produto, o mecanismo mais aceito é via metalacido, Ti^{II}/Ti^{IV} , apesar da estrutura da espécie ativa não ser totalmente conhecida. O passo crítico envolve o acoplamento concertado de duas moléculas de etileno, resultando na formação de espécies de Ti^{IV} ciclopentano, que, por meio de reações de β -eliminação de hidrogênio, liberam 1-buteno (Figura 14) com uma seletividade de aproximadamente 93%, devido à ausência de espécies de hidreto, o complexo pode se tornar eletronicamente ou geometricamente instável, levando à isomerização.

O processo também gera 1-hexeno como subproduto, representando 5 a 8% do total convertido. São cerca de 27 unidades Alfabutol em operação, com

uma produção total anual de 570.000 toneladas, correspondendo a cerca de 25% do consumo mundial de 1-buteno.^{3,6,21}

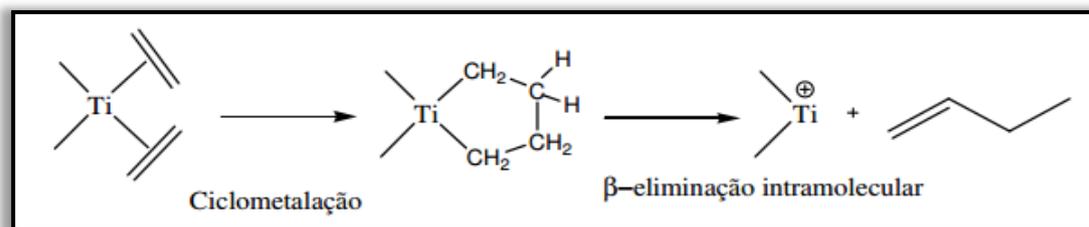


Figura 14. Obtenção de oligômeros no processo alfabetol.

O processo de Dimerização da Axens, juntamente com o processo Alfabetol, destacam-se na indústria química pela produção eficiente e seletiva de 1-buteno de alta pureza, demonstrando a importância da inovação tecnológica e da catálise homogênea na adaptação às necessidades do mercado.²¹

2.5.5 Processo Sasol

A SASOL, uma empresa global de química e energia, especializa-se na produção de uma vasta gama de produtos, incluindo combustíveis, produtos químicos e eletricidade, utilizando um processo proprietário denominado processo SASOL. Este método transforma carvão e gás natural em produtos como gasolina, diesel, etileno e propileno, por meio da conversão dessas matérias-primas em gás de síntese, seguida de várias reações químicas. O processo SASOL é notável pela sua eficiência, capacidade de produzir um grande volume de produtos a partir de pouca matéria-prima e por gerar menos resíduos, tornando-o uma opção mais sustentável.⁴³

Em 2004, a SASOL descobriu uma nova classe de ligantes que facilita a oligomerização de etileno catalisada por cromo, produzindo 1-octeno como principal produto, com uma seletividade de até 70%.⁵⁵ Esta descoberta, feita acidentalmente em colaboração com a *RWTH Aachen*, marcou um avanço significativo, indicando que o 1-octeno é formado através de um metalacilo, com altas taxas de produtividade relatadas para a tetramerização de etileno.^{17,46,55} A relevância crescente de 1-octeno para aplicações como comonômero levou a SASOL a construir uma planta em Lake Charles, Louisiana, com capacidade de 100.000 toneladas por ano, iniciando operações em 2013.⁴³

No processo SASOL, são empregados complexos de cromo(III) com ligantes [PNP]⁵⁰ e [SNS]⁵⁶ na oligomerização do etileno. Os complexos [PNP] demonstraram alta atividade na tetramerização do etileno^{46,50} a 1-octeno, acima de 68% (98,7% em massa de C₈) e obtendo como principal subproduto, 1-hexeno, em torno de 9% (63% em massa de C₆). Pesquisadores da Sasol Technology otimizaram catalisadores com ligantes SNS (Figura 15) e mostraram que eles podem operar com quantidades reduzidas de MAO (30-100 eq.), alcançando altas seletividades para 1-hexeno (> 97%) e altas frequências de rotação ($5,91 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$), foram relatadas.^{46,57}

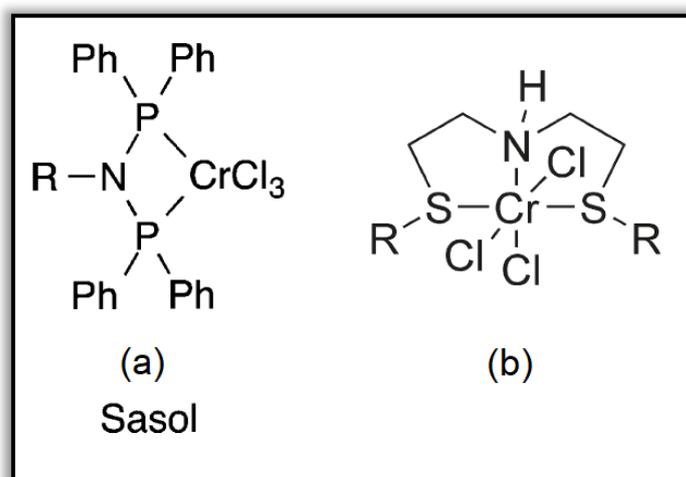


Figura 15. Complexos de Cromo(III) utilizado nos estudos de pesquisadores da Sasol Technology.

2.6 Complexos de cromo utilizados em processos de oligo- e polimerização do etileno

Complexos de cromo são frequentemente utilizados como catalisadores para a oligomerização do etileno. Os oligômeros podem ter várias estruturas e propriedades dependendo das condições específicas da reação e da natureza do catalisador utilizado.^{4,11,21}

Catalisadores à base de cromo são particularmente eficazes na oligomerização do etileno porque possuem uma combinação única de propriedades que os tornam altamente reativos e seletivos. Os sítios ativos nos complexos de cromo são capazes de se ligar e ativar as moléculas de etileno, permitindo que elas sofram reações de oligomerização com alta eficiência.^{4,21}

Existem vários tipos de complexos de cromo que são comumente usados na oligomerização do etileno, incluindo complexos de carbeno de cromo⁵⁸, complexos de alquilideno de cromo⁵⁹ e complexos de acetilacetonato de cromo⁶⁰. Cada um desses tipos de complexos possui seu próprio conjunto único de propriedades e pode ser usado para produzir uma ampla gama de oligômeros com diferentes estruturas e propriedades.²¹

Uma das principais vantagens do uso de complexos de cromo para a oligomerização do etileno é a capacidade de produzir altos rendimentos de oligômeros com uma distribuição estreita de massas moleculares. Isso permite a produção de oligômeros com propriedades mais consistentes, o que pode ser importante para certas aplicações.^{4,21}

2.6.1 Exemplos de complexos de cromo mononucleares

Blann e colaboradores^{36b} reportaram o desenvolvimento de catalisadores de cromo para a trimerização do etileno em 1-hexeno, utilizando ligantes difenilfosfina amina do tipo PNP com substituintes alquil na posição orto. Esses catalisadores, quando ativados com MAO, mostram-se extremamente eficientes e seletivos para a trimerização do etileno (Figura 16).

O estudo abordou a influência da estericidade e das propriedades eletrônicas dos ligantes no desempenho catalítico, demonstrando que a presença de substituintes volumosos nos ligantes difenilfosfina amina melhora

significativamente a atividade e seletividade do catalisador para a trimerização do etileno.

No estudo, o ligante **2**, que possui substituintes fenil orto-etil volumosos nas posições R¹⁻⁴, foi avaliado para determinar seu efeito na atividade catalítica e na seletividade do processo. Esta escolha foi baseada na hipótese de que o volume estérico ao redor do centro metálico, proporcionada pelos substituintes metil na posição R⁵, era responsável pelo aumento da seletividade para 1-hexeno. Os resultados confirmaram essa suposição, com o catalisador contendo o ligante **2** produzindo 93% de 1-hexeno.

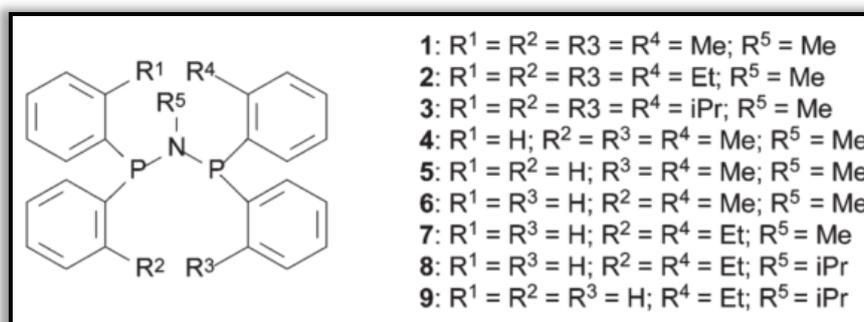


Figura 16. Complexos de cromo contendo ligantes PNP publicados por Blann e colaboradores.

McGuinness e colaboradores³⁵ exploram a atividade catalítica e seletividade de complexos de cromo(III) ativados por metilaluminoxano (MAO) com ligantes tridentados PNP e SNS para a trimerização do etileno para produzir 1-hexeno (Figura 17). Os sistemas PNP e SNS demonstraram ser altamente seletivos, alcançando seletividades para 1-hexeno superiores a 97%, o que os deixa entre os sistemas de maior seletividade disponíveis. Além disso, após uma otimização mais aprofundada, o sistema SNS mostrou capacidade de atingir frequências de rotação de até $2,6 \times 10^5 \text{ h}^{-1}$.

O estudo reportou o impacto da substituição do átomo doador de fósforo ou enxofre, substituição do átomo de nitrogênio e tamanho do anel quelato no desempenho catalítico.

Os pesquisadores demonstraram que grupos contendo fósforo ou enxofre estericamente compactos e básicos, juntamente com um átomo doador de nitrogênio central, levam às maiores atividades e seletividades para a trimerização do etileno. Isso sugere a possibilidade de desprotonação do grupo

amina secundária durante a formação do catalisador, contribuindo para alta eficiência catalítica.

O estudo também mostra que modificar o tamanho do anel quelato e a natureza dos átomos doadores no ligante pode afetar significativamente a atividade e seletividade catalíticas. Por exemplo, a expansão do tamanho do anel quelato pela introdução de um espaçador propil no ligante SNS resulta em uma diminuição da atividade, destacando o delicado equilíbrio entre a estrutura do ligante e o desempenho catalítico.

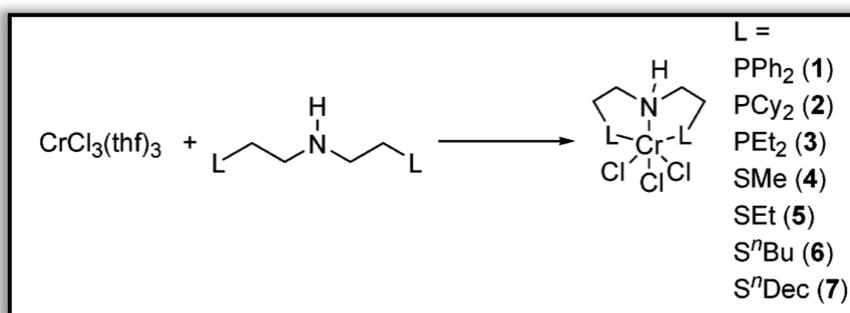


Figura 17. Complexos tridentados PNP e SNS publicados por McGuinness e colaboradores.

Duchateau e colaboradores⁶¹, publicaram um estudo comparando os sistemas catalíticos por eles desenvolvidos, com o sistema de trimerização monopirrol de cromo comercial *Chevron-Philips*, variando o tipo de co-catalisador e relataram que, ao utilizarem MeAlCl₂ como co-catalisador, o complexo ilustrado na Figura 18 resultou na mudança do comportamento do catalisador de produzir uma distribuição não seletiva de α -olefinas lineares, para a trimerização seletiva de etileno a 1-hexeno (100% de seletividade) e altas atividades catalíticas chegando a 510 g.mmol⁻¹ Cr.h⁻¹.

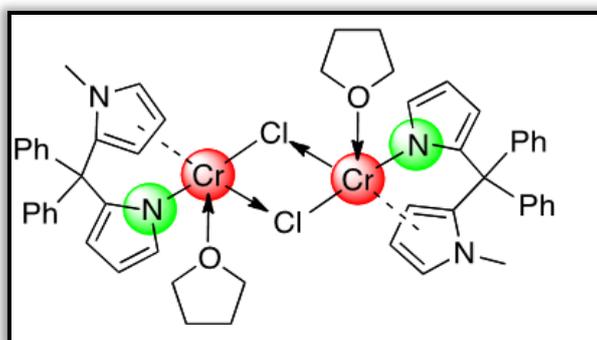


Figura 18. Complexo de cromo utilizado por Duchateau e colaboradores para a trimerização seletiva de etileno.

O mesmo grupo⁶² descreveu o estudo onde o complexo **1** (Figura 19), ao ser ativado com AlEt₃ (5 a 15 equivalentes), se mostra como um catalisador altamente ativo e seletivo para a trimerização, influenciando tanto o rendimento quanto a pureza de 1-hexeno em relação ao subproduto 2-hexeno. A atividade catalítica e a seletividade são afetadas pelo tempo de reação, pela temperatura e pela quantidade do co-catalisador utilizado.

O complexo **2** (Figura 19) é apresentado como um pré-catalisador que produz 1-hexeno de alta pureza. No entanto, sua atividade é considerada baixa, o que pode ser atribuído tanto à robusta estrutura dimérica do complexo, que não se dissocia facilmente em solução, quanto ao envenenamento parcial do catalisador devido a impurezas. Este comportamento sugere que a estrutura específica e a natureza do complexo **2** desempenham um papel crucial na sua atividade catalítica e seletividade para a trimerização de etileno.

Além disso, quando tratado com pequenas quantidades de AlEt₃, o complexo **2** se torna um excelente catalisador para a trimerização, produzindo uma grande quantidade de 1-hexeno com um grau menor de isomerização. A reação é muito sensível a fatores como temperatura e as quantidades de catalisador e ativador utilizados, sendo que maiores quantidades de AlEt₃ sempre resultaram em um aumento de 2-hexeno combinado com temperaturas mais elevadas.

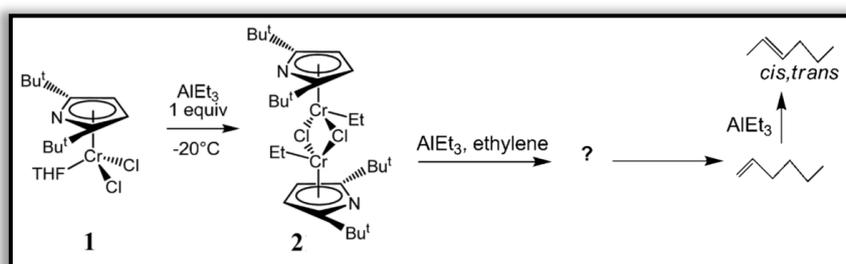


Figura 19. Complexos de cromo seletivos para trimerização do etileno (1- C₆ =75–95 mol%) descritos por Duchateau e colaboradores.

Gambarotta e colaboradores^{38,63} desenvolveram catalisadores de Cr envolvendo ligantes do tipo PNN e PNCCNP (Figura 20). Além disso, eles removeram todo o TMA residual da solução de MAO para obter DMAO (*Depleted*-MAO) para ativação. O estudo mostra como a nuclearidade dos catalisadores afeta o comportamento catalítico, particularmente através da ligação de duas unidades NP com pontes etilênicas e propilênicas para incentivar

a formação de espécies binucleares. O sistema catalisador resultante demonstrou boa atividade e foi capaz de produzir 1-octeno puro com até 91% de pureza, com pouco ou nenhum subproduto polimérico.

Além disso, a mudança de um ligante com uma ponte etilênica para um com uma ponte propilênica afetou significativamente o comportamento catalítico, levando a uma maior seletividade para a produção de 1-octeno. O ligante com três espaçadores de carbono mostrou predominantemente tetramerização, enquanto um ligante com apenas dois espaçadores de carbono induziu a trimerização.

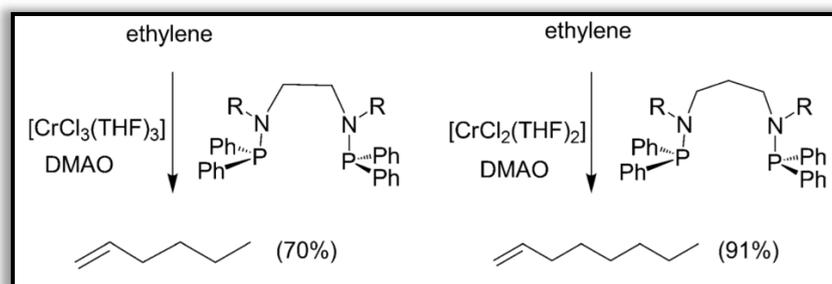


Figura 20. Complexos de cromo publicados por Gambarotta e colaboradores.

Em um estudo realizado por Casagrande Jr. e colaboradores⁶⁴, utilizando catalisadores de cromo e empregando ligantes bidentados imina-tiofeno do tipo NN e NO. A ativação desses complexos (Figura 21) com metilaluminoxano gerou sistemas catalíticos ativos que produziram uma distribuição não seletiva de α -olefinas, com frequências de rotação na faixa de 9,5 a 93,5 x 10³ mol de etileno.mol de Cr⁻¹.h⁻¹, gerando principalmente oligômeros (95,0 a 99,3% do total de produtos) e pequenas quantidades de polímero (0,8 a 8,2% em massa).

O catalisador que apresentou o melhor desempenho catalítico foi o complexo **2c**, com uma FR na faixa de 93,5 x 10³ (mol de etileno).(mol de Cr)⁻¹.h⁻¹. Este alto desempenho foi observado ao comparar os complexos **2a/2d** e **2c/2e**. Observou-se que a presença de um grupo fenil na unidade de tiofeno levou a uma diminuição considerável na FR. No entanto, a configuração específica do complexo **2c**, sem a presença de um grupo substituinte fenil volumoso na unidade de tiofeno, permitiu uma atividade catalítica mais alta. Isto sugere que, embora o grupo fenil possa influenciar a atividade diminuindo o acesso ao centro metálico, a estrutura específica de **2c** favoreceu o desempenho catalítico sem este impedimento.

Os autores sugerem que, após a ativação com MAO, as espécies intermediárias de cromo permitam uma possível interação do grupo tiofeno com o centro metálico. Este mecanismo de interação pode contribuir para a eficácia catalítica ao estabilizar o centro ativo e facilitar a oligomerização do etileno.

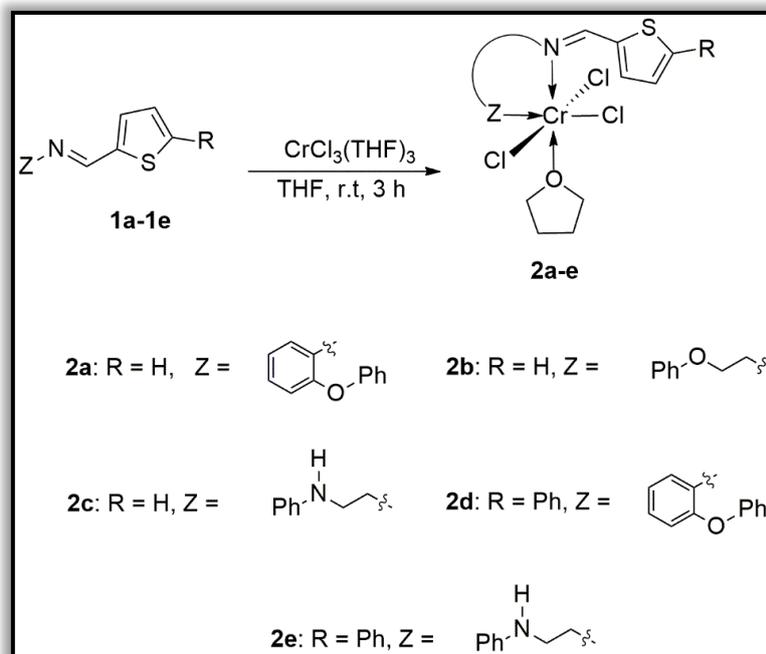


Figura 21. Complexo de cromo(III) contendo ligantes imina-tiofeno do tipo NN e NO.

Novamente Casagrande Jr. e colaboradores⁶⁵ publicaram o estudo de complexos de cromo(III) contendo ligantes fenoxi-imina (Figura 22). Os complexos ativados com MAO mostraram boa atividade na oligomerização de etileno, com distribuição de oligômeros seguindo a regra de Schultz-Flory e produção de polímero variando de 2,9 a 22,3% em massa. A performance catalítica foi atribuída principalmente a efeitos eletrônicos nos ligantes fenoxi-imina. O complexo **2c**, atingiu maiores frequências de rotação ($52,7 \times 10^3 \text{ h}^{-1}$) na qual pode ser associado à formação de um complexo de cromo menos tensionado, com um anel de 6 membros, gerando assim uma espécie catalítica mais estável. Este resultado sugere que as características eletrônicas e a estabilidade do complexo desempenham um papel crucial na sua atividade catalítica para a oligomerização de etileno.

Além disso, a substituição do grupo amina por um grupo éter, como no precursor **2e**, levou a uma ligeira melhoria na atividade em comparação com o **2b**, mas com uma ligeira diminuição na produção de oligômero. Isso indica que

a natureza do grupo pendente e sua flexibilidade podem afetar a atividade e a estabilidade da espécie catalítica.

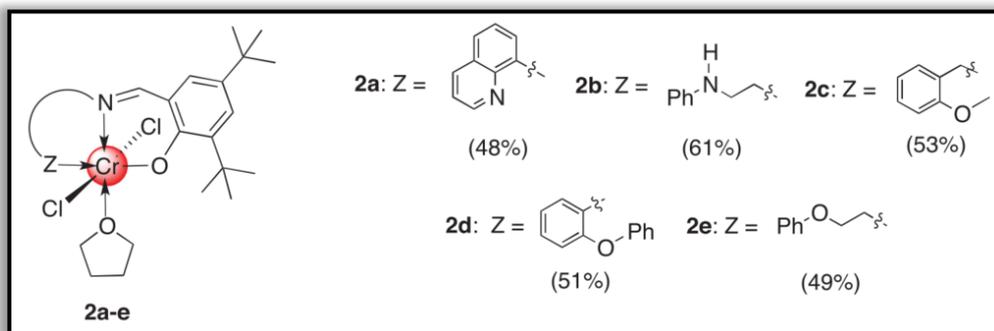


Figura 22. Complexos de cromo publicados por Casagrande Jr. e colaboradores.

Na presença de MAO como co-catalisador, os complexos de cromo bidentados contendo tioéter-imina (Figura 23) publicados por Casagrande Jr. e colaboradores⁶⁶ mostraram atividade moderada na oligomerização de etileno, com uma distribuição de oligômeros seguindo a regra de Schultz-Flory ($KC_4-C_{12} \approx 0,90$) e a produção de polímero variando de 1,2 a 9,8% em massa. A maior quantidade de 1-buteno na fração líquida sugere que esses precursores operam através de um mecanismo Cossee-Arlman e a atividade catalítica é principalmente controlada por efeitos eletrônicos nos grupos tioéter/imina.

Um ponto notável do estudo foi a forte influência da carga de MAO sobre a atividade do complexo **2a**. O uso de 2000 equivalentes de MAO resultou em um aumento significativo da atividade catalítica [$FR = 971,1 \times 10^3$ (mol etileno) (mol Cr)⁻¹ h⁻¹] com uma seletividade muito alta para a formação de oligômeros (98,8% em massa). Este resultado destaca o potencial do complexo **2a** em aplicações de oligomerização de etileno sob condições otimizadas de co-catalisador.

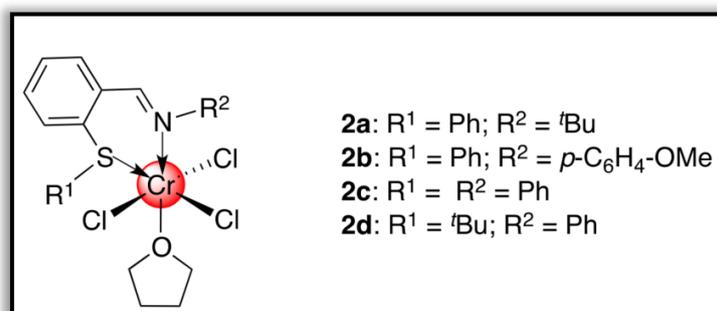


Figura 23. Complexos de cromo publicados por Casagrande Jr. e colaboradores.

Milani e Casagrande⁶⁷ publicaram o estudo de uma nova série de complexos de Cr(III) como catalisadores para a oligomerização e polimerização do etileno (Figura 24). A ativação desses precursores de cromo com metilaluminoxano (MAO) mostrou atividade moderada na oligomerização do etileno, com distribuição de oligômeros seguindo a distribuição de Schulz-Flory e produção de polímero variando de 2,8 a 6,7% em massa.

O **Cr1**/MAO agiu como um catalisador de polimerização, gerando predominantemente polietileno (63,7% em massa). A quantidade de 1-buteno foi o maior componente na fração líquida, sugerindo que esses precursores operam via mecanismo de Cossee-Arlman. As atividades catalíticas, seletividade e distribuição do produto são sensíveis ao grupo R na posição 3 e 5 do anel pirazolil, com um efeito significativo dos efeitos eletrônicos e estéricos dos substituintes R na atividade e seletividade.

O complexo **Cr2** alcançou a atividade mais alta entre os três catalisadores de cromo testados, com FR de $29,2 \times 10^3 \text{ mol. (etileno). mol(Cr)}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, aproximadamente 4,5 vezes mais ativo que o **Cr1**. Os autores sugerem que a maior atividade de **Cr2** possa estar associada à maior capacidade de doação de elétrons da unidade pirazolil 3,5-dimetil, gerando uma espécie catalítica mais estável.

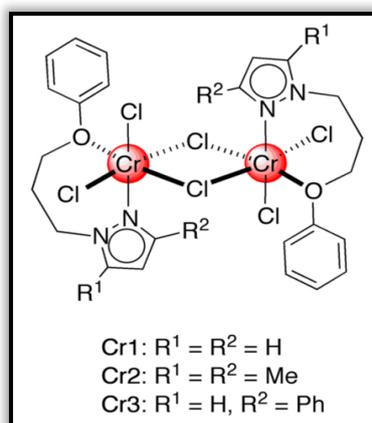


Figura 24. Complexos de cromo publicados por Milani e Casagrande.

Muito recentemente, Zhang e colaboradores⁶⁸ publicaram o estudo de complexos de cromo contendo ligantes difosfina com carbono em ponte denominados **1** e **2** (Figura 25). O trabalho mostra que os complexos de cromo **1** e **2**, quando ativados com MMAO (Metilaluminoxano modificado), mostraram atividades catalíticas distintas na oligomerização do etileno. O sistema catalítico

baseado nesses ligantes exibiu uma estabilidade térmica consideravelmente alta, mantendo alta atividade mesmo a 100°C.

O complexo **1** que contém o ligante **L1** com dois ésteres metílicos, alcançou alta atividade de $1,8 \times 10^3 \text{ kg.g Cr}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ para trimerização do etileno, com uma seletividade total de 90,8%, sendo 1-hexeno 77,3% e 1-octeno 13,5% quando ativado com MMAO-3A (versão de MAO modificado com grau de pureza maior). Foi observada uma quantidade um pouco maior de polímero ao usar o complexo **2**. Os autores demonstram que esses resultados sugerem que os substituintes alquílicos nos grupos éster têm pouca influência no desempenho catalítico.

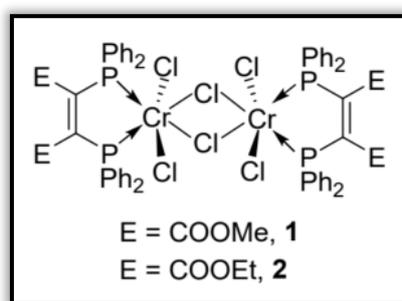


Figura 25. Complexos de cromo em ponte publicados por Zhang e colaboradores.

Jiang e colaboradores⁶⁹ publicaram o estudo de catalisadores de cromo baseados em ligantes do tipo PNP(NR₂)₂ com variações nos substituintes R (**L1**: metil, **L2**: etil e **L3**: isopropil), para a oligomerização seletiva de etileno, visando principalmente a produção seletiva de 1-hexeno e 1-octeno (Figura 26).

O estudo revela que a substituição dos ligantes e as condições experimentais influenciam significativamente o desempenho catalítico dos sistemas baseados em **1-3**, com destaque para a capacidade de ajustar seletivamente a formação de produtos desejados mediante variação da pressão de etileno e da razão molar [Al]/[Cr]. Os resultados obtidos demonstram que os precursores catalíticos **2** e **3** são eficientes para a trimerização de etileno, com o precursor **3** alcançando até 97,76% de seletividade para 1-hexeno sob condições otimizadas.

Por outro lado, o precursor **1** mostrou-se propício à tetramerização de etileno, alcançando uma atividade catalítica de $9,3 \times 10^6 \text{ g.mol}^{-1}\text{Cr}\cdot\text{h}^{-1}$ e uma seletividade de 67,98% para 1-octeno. O estudo mostra que o aumento do

volume estérico dos substituintes nos ligantes de **L1** para **L3** tende a favorecer a seletividade para a formação de 1-hexeno, enquanto a configuração menos estérica do ligante **L1** é mais propícia para a produção de 1-octeno.

Além disso, cálculos DFT foram realizados para fornecer uma base teórica para a alta atividade e seletividade observadas, indicando a influência do arranjo estérico dos ligantes na performance catalítica. O ajuste fino das propriedades dos ligantes e das condições reacionais permitiram o desenvolvimento de sistemas catalíticos eficientes para a oligomerização seletiva de etileno, com potencial aplicação industrial na produção de AOLs.

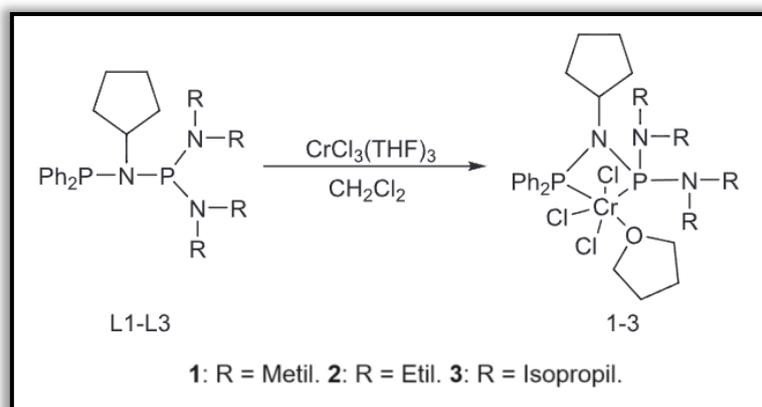


Figura 26. Complexos de cromo publicados por Jiang e colaboradores.

Feng e colaboradores⁷⁰ abordaram o desenvolvimento de complexos à base de cromo com ligantes aminofosfina (P,N) e fosfina-imina-pirrolil (P,N,N) para a tri/tetramerização seletiva de etileno. Este trabalho destaca a influência da estrutura dos ligantes, especificamente o espaçador de carbono e a rigidez da ponte de carbono, na atividade e seletividade catalítica.

Os complexos de cromo **6–10** (Figura 27), contendo ligantes aminofosfina $\text{Ph}_2\text{P-L-NH}_2$ com diferentes espaçadores de carbono (CH_2CH_2 , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2$) e ligantes fosfina-imina-pirrol com variações de espaçador, foram sintetizados e avaliados na tri/tetramerização de etileno. A ativação desses complexos por metilaluminoxano (MAO) mostrou que os complexos **7–8**, contendo ligantes P,N com espaçador de 3 carbonos, foram ativos e seletivos na produção de 1-hexeno e 1-octeno, enquanto os complexos **9–10**, com ligantes P,N,N, resultaram apenas em produtos de polimerização. Em particular, o complexo **7** alcançou uma atividade catalítica de 458,2 kg/(g Cr.h), uma seletividade excepcional de 90,9% para 1-hexeno e 1-octeno combinados, com

produção extremamente baixa de polietileno de 0,1% em tolueno a 45 °C e 45 bar.

O estudo mostrou que os complexos que portavam ligantes com espaçadores de dois carbonos (PC₂N) tendiam a uma oligomerização de etileno não seletiva, enquanto aqueles com espaçadores de três carbonos (PC₃N) exibiram uma performance catalítica seletiva para a tri/tetramerização de etileno.

Além disso, foi observado que a rigidez da ponte de carbono também teve um impacto significativo, com complexos contendo ligantes mais rígidos exibindo ligeiramente maior atividade, mas menor seletividade em comparação com aqueles que possuíam ligantes menos rígidos. Especificamente, o complexo **8** (ligante **3**), que contém um ligante com grupo fenil mais rígido, mostrou uma atividade um pouco maior e uma seletividade menor do que o complexo **7**, que possui uma unidade de ligante alquil-substituída menos rígida.

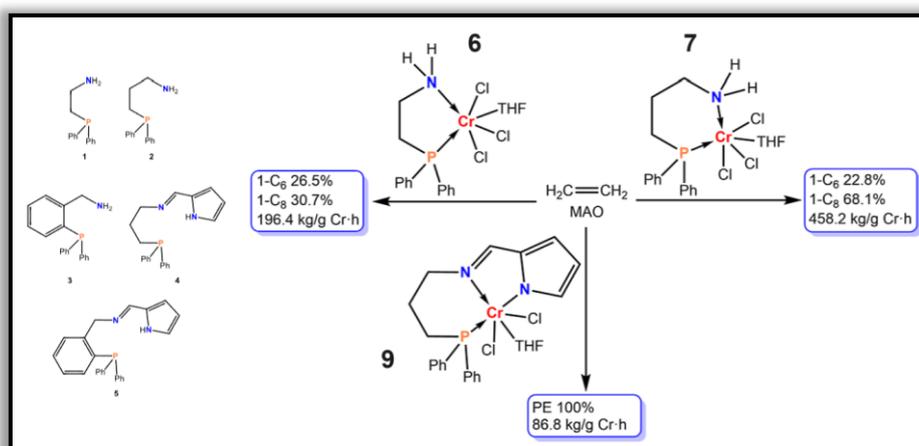


Figura 27. Complexos de cromo publicados por Feng e colaboradores.

Em um outro estudo, Feng e colaboradores⁷¹ desenvolveram uma série de complexos de cromo com ligantes difosfino amina N-substituídos (PNP) para a oligomerização do etileno. Os autores sintetizaram com sucesso uma gama de ligantes PNP N-substituídos e, subsequentemente, complexos de cromo coordenados a esses ligantes (Figura 28).

Os resultados experimentais mostram que os complexos desenvolvidos podem promover a oligomerização não seletiva do etileno ou seletiva para a produção de tri/tetramerização de etileno, dependendo da natureza do substituinte no ligante PNP. Em particular, o complexo **7** com um grupo fortemente retirador de elétrons promoveu uma oligomerização de etileno não seletiva, enquanto os complexos **8** e **9**, com grupos doadores de elétrons, melhoraram

significativamente a seletividade para a tri/tetramerização de etileno. A otimização das condições reacionais para o sistema complexo **8**/MMAO resultou em uma atividade catalítica excepcionalmente alta e seletividade para a produção de 1-hexeno e 1-octeno, com produção muito baixa de polietileno.

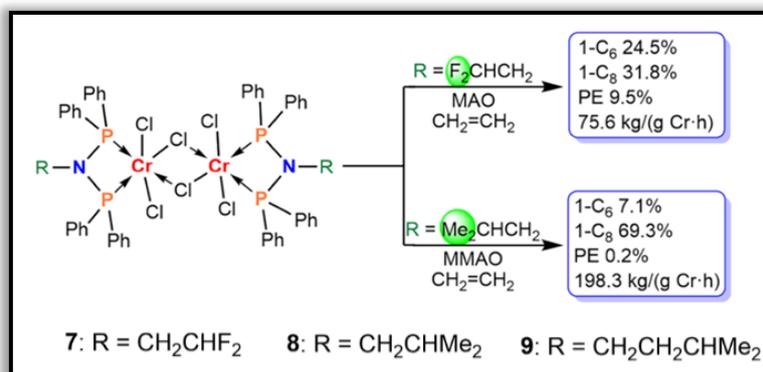


Figura 28. Complexos de cromo publicados por Feng e colaboradores.

Zhang e colaboradores⁷² publicaram uma nova classe de catalisadores de cromo altamente ativos para a tri-/tetramerização de etileno contendo ligantes iminofosfina (Figura 29). Os autores investigaram o impacto das alterações eletrônicas e estéricas desses ligantes na seletividade e atividade, variando os substituintes amino e/ou fosfina. Após ativação com MMAO, o complexo **5** com um grupo P-cicloexil exibiu alta atividade de 307 kg/(g Cr/h) com uma seletividade de trimerização elevada de 92,6%. A diminuição do impedimento estérico do grupo N-aril no complexo **3** levou a uma diminuição na seletividade para 1-hexeno (74,5%), produzindo mais 1-octeno (10,3%).

O estudo mostrou a influência significativa da estrutura do ligante na razão 1-hexeno/1-octeno e na atividade catalítica. Uma atividade alta para seletividade de 1-octeno (33,5%) foi alcançada com o precursor **1** contendo **L1** com um grupo P-fenil, enquanto a substituição por um grupo P-alquil volumoso aumentou significativamente a atividade e reduziu a formação de polímero.

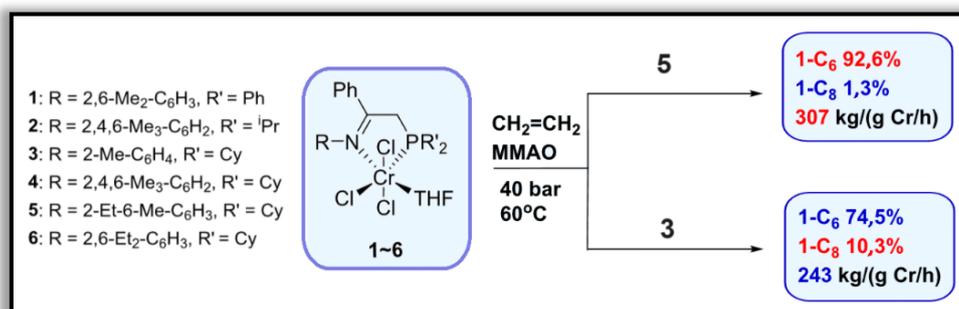


Figura 29. Complexos de cromo publicados por Zhang e colaboradores.

2.7 Complexos binucleares

Uma área emergente da catálise homogênea é o uso de catalisadores que apresentam dois sítios metálicos estreitamente associados. Essa abordagem complementa o foco tradicional em catalisadores de sítio único e disponibiliza novos parâmetros para otimizar o comportamento catalítico. Catalisadores de sítio único são otimizados através da alteração da identidade do metal e das propriedades estéricas e eletrônicas dos ligantes. Catalisadores bimetálicos introduzem novos parâmetros de otimização, como a nuclearidade do catalisador (mononuclear vs. binuclear) e o emparelhamento bimetálico (compatibilidade relativa de dois sítios metálicos).^{73,74,75}

O objetivo de projetar catalisadores multinucleares para a oligo- e polimerização de olefinas é ter o melhor controle sobre o comportamento do catalisador e as propriedades finais do produto. Esse controle está relacionado à atividade e seletividade superiores do catalisador. Para esses fins, pesquisadores ainda estão tentando posicionar os centros ativos a uma distância efetiva para alcançar um efeito cooperativo.^{75,76}

Marks e colaboradores⁷⁷ discutem o impacto de catalisadores multinucleares do grupo 4 na polimerização de olefinas, destacando como a cooperação entre centros metálicos pode influenciar significativamente a atividade catalítica, a arquitetura do polímero e a seletividade para o encadeamento de comonômeros olefínicos. Os autores apresentam tanto catalisadores bimetálicos com centros metálicos idênticos do grupo 4 quanto sistemas heterobimetálicos com centros catalíticos do grupo 4 ou combinações dos grupos 4 e 6. Ao comparar as propriedades de polimerização dos catalisadores bimetálicos com seus análogos monometálicos, destacam-se os efeitos cooperativos marcantes e os produtos poliméricos incomuns possíveis através dos centros catalíticos próximos.

Com base nisso, o comprimento e a natureza do ligante desempenham um papel chave na adjacência dos centros metálicos e nas interações cooperativas, conseqüentemente. Os catalisadores de metais de transição tardios (MTTs), como um grupo impressionante de catalisadores de polimerização devido às suas atrações estruturais e comportamentais, multiplicam os interesses nos catalisadores multinucleares.^{76,78}

Além disso, uma comparação entre os catalisadores multinucleares e os mononucleares correspondentes é interessante para verificar esse mecanismo do efeito cooperativo.

2.7.1 *Complexos homobinucleares*

A catálise homobimetálica destaca-se pelo uso estratégico de dois centros metálicos idênticos, localizados tanto na mesma molécula quanto em moléculas separadas, oferecendo um caminho promissor para inovar em metodologias sintéticas e aprimorar técnicas existentes. Esta abordagem tem levado ao desenvolvimento de complexos bimetálicos que imitam os sítios ativos binucleares das metaloenzimas, abrindo novas possibilidades para a catálise.⁷⁹

Um exemplo interessante é o complexo bis(cromo-salen), descrito por Jacobsen e colaboradores,⁸⁰ eficiente em reações de abertura de anel assimétrica de epóxidos com azida. A eficácia desses catalisadores está ligada a um mecanismo cooperativo que intensifica a ativação dos substratos pela presença de cromo. Um efeito cooperativo similar, embora em menor escala, foi observado com o uso de um catalisador monomérico Cr(N₃)–salen em um contexto intermolecular.^{76,78,79}

Avanços significativos também foram alcançados na catálise de polimerização por complexos bimetálicos, como demonstra o complexo de titânio descrito por Marks e colaboradores,⁸¹ que apresenta uma atividade na homopolimerização de estireno cinquenta vezes maior que a de seu análogo monometálico. Acredita-se que o segundo centro de titânio desempenhe um papel crucial na coordenação do anel areno do estireno inserido, prevenindo a inativação do centro ativo e influenciando a regioquímica da polimerização.^{76,79}

Esses exemplos mostram a riqueza e o potencial ainda a ser explorado da catálise homobimetálica, demonstrando sua capacidade de mimetizar sítios ativos de metaloenzimas, proporcionar sistemas catalíticos eficientes para reações específicas e trazer inovações na catálise de polimerização. Esses avanços são fundamentais para o progresso na descoberta de novas reações catalíticas e no desenvolvimento de métodos sintéticos avançados, destacando a importância desta área na química moderna.^{75,79}

2.7.2 Complexos heterobinucleares

Químicos têm aproveitado a cooperação metal-metal na catálise química usando complexos heterobimetálicos. Sistemas catalisadores que apresentam dois centros metálicos diferentes são vantajosos em relação àqueles que possuem apenas um ou até dois dos mesmos metais por várias razões. Por exemplo, catalisadores heterobimetálicos podem ser ajustados simplesmente pela troca de metais sem a necessidade de modificar a estrutura do ligante.⁸²

Em alguns sistemas, ambos os íons metálicos estão diretamente envolvidos na catálise, enquanto em outros o metal primário é o local onde ocorre a catálise e o metal secundário modula sua reatividade. As muitas combinações diferentes de M–M' (onde $M \neq M'$) que são possíveis adicionam uma nova dimensão ao design de catalisadores, o que pode complementar estratégias tradicionais que focam em fazer variações estruturais ou eletrônicas nos ligantes.^{73,78,82,83}

Uma vantagem dos heterobimetálicos sobre os homobimetálicos é que, quando ambos os metais têm papéis sinérgicos na catálise, eles podem evitar se desativar mutuamente (por exemplo, em sistemas homobimetálicos, ambos os íons metálicos podem competir um com o outro durante a polimerização).^{82,83}

Surpreendentemente, apenas alguns complexos heterobimetálicos combinando metais vizinhos foram descritos em catálise. Marks e colaboradores⁸⁴ descreveram a síntese de um complexo heterobimetálico de Ti–Zr eficaz para produzir polietilenos ramificados em processos de homopolimerização de etileno com alta atividade e seletividade. Neste complexo, o centro de zircônio produz octeno, que é incorporado na cadeia de polietileno formada no centro de titânio adjacente.

O estudo da catálise heterobimetálica, que envolve metais vizinhos revela um campo de pesquisa com potencial significativo, onde a proximidade dos metais na tabela periódica pode ser estrategicamente explorada para elaborar sistemas catalíticos mais reativos e seletivos. No entanto, combinar metais próximos em um único sistema catalítico é complexo e apresenta vários desafios, exigindo um entendimento detalhado das interações metal-metal e do contexto de coordenação para alcançar sistemas catalíticos com altos desempenhos.^{75,79}

2.7.3 Exemplos de complexos bimetálicos

No contexto dos complexos bimetálicos de níquel e suas propriedades catalíticas para a polimerização do etileno, Grubbs e colaboradores⁸⁵ reportaram o complexo binuclear **10** (Figura 30) exibindo alta atividade catalítica para a polimerização do etileno sem a necessidade de co-catalisadores. Sob condições específicas (10 μmol de **10**, 43 °C, 60 min, pressão de etileno de 21 atm), **10** exibiu uma atividade catalítica de até $4,55 \times 10^5 \text{ g.mol}(\text{Ni})^{-1}.\text{h}^{-1}$. De acordo com os dados de RMN ^1H , o conteúdo médio de ramificação dos polietilenos produzidos por **10**, é de cerca de 10 a 15 ramificações a cada 1000 átomos de carbono. Este desempenho é significativamente superior ao de seu análogo mononuclear **6**, que mostrou baixa atividade catalítica para a polimerização do etileno.⁸⁶

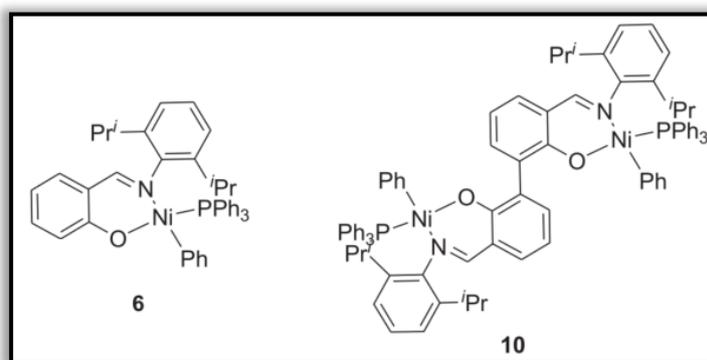


Figura 30. Complexo mononuclear e binuclear de Ni estudados por Grubbs e colaboradores.

Braunstein e colaboradores⁸⁷ investigaram a atividade catalítica e a seletividade na dimerização do etileno por complexos dinucleares de níquel com ligantes bifuncionais bisfosfino-imina, denominados **syn-Ni₂** e **anti-Ni₂** (Figura 31). Esses complexos, foram projetados para estudar os efeitos cooperativos na atividade catalítica e na seletividade. O complexo mononuclear **Ni₁** também foi utilizado para comparação.

O complexo **syn-Ni₂**, com os centros de níquel relativamente próximos, mostrou uma atividade catalítica excepcionalmente alta para a dimerização do etileno (>90%), alcançando até $9,10 \times 10^6 \text{ g.}(\text{mol de Ni})^{-1}.\text{h}^{-1}$. Essa atividade é aproximadamente 1,5 e 3,3 vezes maior do que as de **anti-Ni₂** e do complexo mononuclear **Ni₁**, respectivamente.

As propriedades redox dos complexos dinucleares foram estudadas por voltametria cíclica, e a comparação com o complexo mononuclear indica a possível existência de cooperatividade entre os dois centros metálicos nas estruturas dinucleares.

Embora um mecanismo detalhado não tenha sido elucidado, os efeitos cooperativos favorecem a isomerização de 1-buteno. Os complexos dinucleares **syn-Ni₂** e **anti-Ni₂** exibiram maior seletividade para 2-buteno (77% e 71% na fração de C₄, respectivamente) em comparação com o complexo mononuclear **Ni₁** (somente 48%) sob condições de reação idênticas.

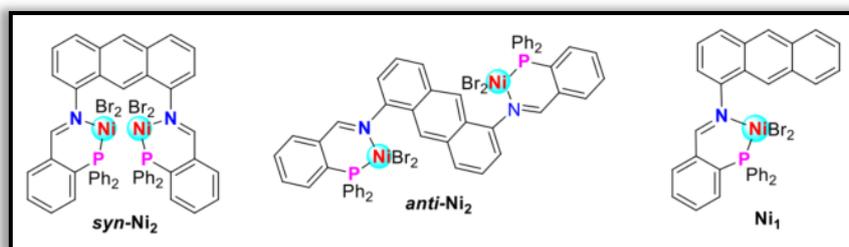


Figura 31. Complexos binucleares de Ni (**syn-Ni₂** e **anti-Ni₂**) e mononuclear **Ni₁** publicados por Braunstein e colaboradores.

O interesse de explorar complexos multinucleares com mais de dois centros metálicos, levou o grupo do pesquisador Wang⁸⁸ a reportar o estudo de complexos baseados em níquel para a polimerização de etileno, empregando uma estrutura rígida de tripticeno. A pesquisa enfatiza a síntese e o desempenho catalítico de catalisadores mono-, bi- e trinucleares de salicilaldiminato de Ni(II), demonstrando que o arranjo multinuclear pode efetivamente controlar as vias de reação na (co)polimerização do etileno através da cooperação entre os sítios ativos (Figura 32).

Observou-se que o catalisador binuclear de níquel (**Ni₂-2**) exibiu uma atividade catalítica superior em comparação ao catalisador mononuclear (**Ni₁-1**), além de alcançar melhor taxa de incorporação de α -olefinas. Isto foi atribuído, em parte, à sua capacidade de promover mais eficientemente a β -eliminação do hidrogênio devido à cooperação entre os sítios ativos de níquel, onde a proximidade ideal desses dois centros pode facilitar a eliminação e reinserção do monômero, levando a uma maior taxa de ramificação.

Os catalisadores trinucleares (**Ni₃-3-5**), por sua vez, mostraram robustez térmica até 100 °C, com formação de polímeros altamente ramificados (até 81%

da razão molar total). A presença de três centros metálicos ativos dentro de uma estrutura trinuclear cria um ambiente altamente estérico, o que dificulta a aproximação dos monômeros aos sítios ativos, diminuindo a eficiência da reação de polimerização. Além disso, a configuração espacial restrita e o alto volume estérico nos complexos trinucleares podem aumentar a barreira energética para a inserção de monômeros nas cadeias poliméricas em crescimento. Isso significa que mais energia é necessária para que as reações de polimerização ocorram, resultando em uma atividade reduzida.

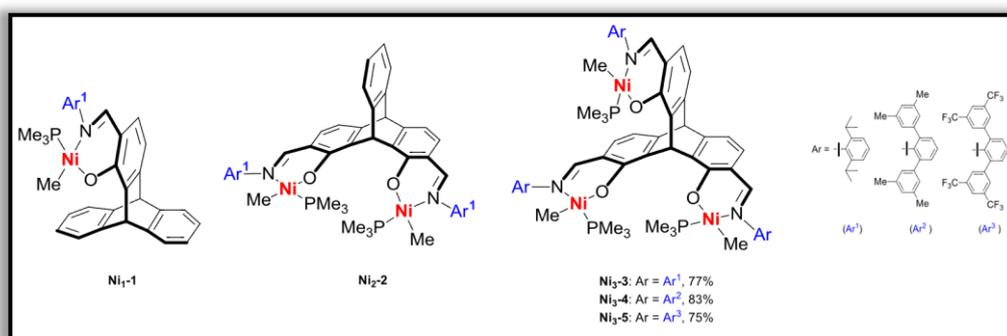


Figura 32. Complexos multinucleares publicados por Wang e colaboradores.

Wang e Jin⁸⁹ discutem as propriedades catalíticas de **4a** e **4b** na polimerização do etileno. O complexo **4a** com um espaçador de propileno, mostrou alta atividade catalítica, alcançando $3,76 \times 10^5$ g.mol Ni⁻¹.h⁻¹, produzindo polímero com uma massa molecular elevada de 440 kg. mol⁻¹ sob condições específicas (3,41 μmol de **4a**, 2000 de Al/Ni, 25 °C, 30 min, 1 atm de etileno), enquanto **4b** com um espaçador fenil, conferindo maior rigidez a estrutura do complexo, foi inativo. A atividade de **4a** aumentou com a temperatura, atingindo $6,71 \times 10^5$ g.mol Ni⁻¹.h⁻¹ a 50 °C. Esses resultados enfatizam o impacto significativo da estrutura do ligante e da configuração binuclear na atividade catalítica na polimerização do etileno (Figura 33).

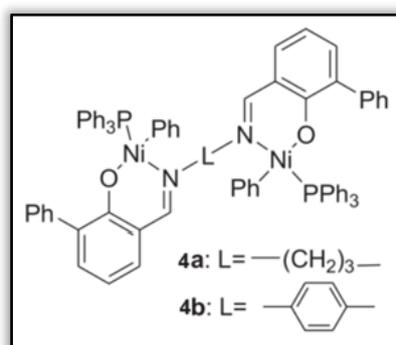


Figura 33. Complexo binuclear de Ni estudado por Wang e Jin.

Jian e colaboradores⁹⁰ introduziram uma metodologia inovadora para o desenvolvimento de catalisadores de níquel neutros do tipo PO, mono- e binucleares, visando a polimerização de etileno. O estudo apresenta catalisadores de níquel neutros altamente eficazes, demonstrando a capacidade de produzir polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM), com a vantagem de poder configurar propriedades como atividade catalítica, massa molar e ramificação do polímero. A investigação apresenta substituintes fenólicos variados, demonstrando a versatilidade e a eficiência desta abordagem para a modificação do ambiente em torno da posição O-fenoxi e para o ajuste do catalisador por aditivos.

Os complexos binucleares de níquel **Ni5**, **Ni6** e **Ni7** (Figura 34) foram desenvolvidos para investigar como a proximidade dos centros metálicos influencia o desempenho catalítico, especialmente em termos de atividade catalítica, massa molecular do polímero e densidade de ramificação. **Ni5** e **Ni6** diferem apenas no volume estérico do grupo R ligante e apresentaram atividades catalíticas semelhantes; contudo, a ligeira diferença no tamanho do grupo R influencia a massa molar dos polímeros produzidos, sendo que complexos com menor impedimento estérico tendem a produzir polímeros de menor massa molar, mas com densidades de ramificação similares.

Ni7, projetado com uma ponte de diimina que mantém os centros de níquel mais próximos, mostrou alta atividade catalítica em temperaturas mais baixas (30 °C a 70 °C), gerando polímeros de alta massa molecular com densidade de ramificação elevada, que diminuía à medida que a temperatura aumentava. Este comportamento sugere que a configuração binuclear e a proximidade dos centros metálicos podem promover melhorias significativas no desempenho catalítico, principalmente a baixas temperaturas.

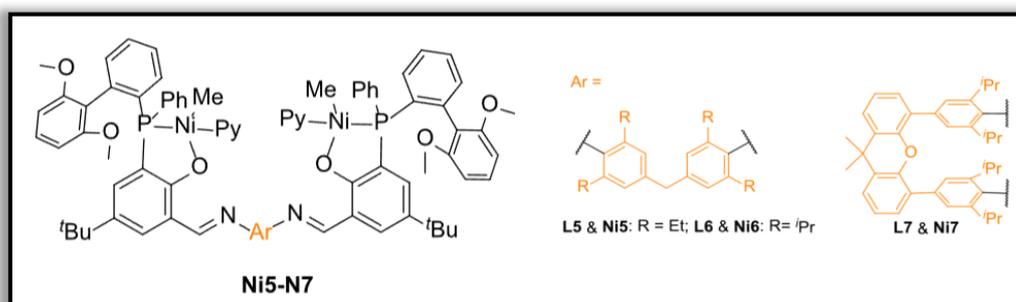


Figura 34. Complexos neutros binucleares de níquel publicados por Jian e colaboradores.

Lu e colaboradores⁹¹ sintetizaram catalisadores binucleares de cromo(III) meio-metaloceno contendo ligantes de 1,1'-binaftil e seus análogos mononucleares (Figura 35). Esses complexos binucleares quando ativados com uma pequena quantidade de AlMe_3 , demonstraram boa atividade catalítica na polimerização do etileno em comparação com seus análogos mononucleares, resultando em polímeros de alta massa molecular com distribuições de massa molecular unimodais. A atividade catalítica foi influenciada pela substituição do grupo R no átomo de nitrogênio da imina, com o complexo **3**, que possui um grupo 2,6- $i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ volumoso, alcançando a atividade mais alta de até $2,87 \times 10^6$ g PE.mol Cr⁻¹.h⁻¹.

Nos complexos mononucleares, a ordem de atividade catalítica foi de **4** > **5** > **6**, com o complexo **5** contendo o grupo fenil (R = Ph) mostrando maior atividade do que aquele com o grupo 2,6- $i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$ (complexo **6**). Essa ordem reflete o grau de abertura estérica ao redor do átomo de cromo. Contrariamente, nos complexos binucleares, o maior impedimento estérico melhora a atividade catalítica. O complexo **3**, com o grupo 2,6- $i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3$, apresenta a maior atividade, sugerindo que grupos estéricos volumosos ao redor do metal estabilizam as espécies ativas, aumentando sua concentração para iniciar esta reação.

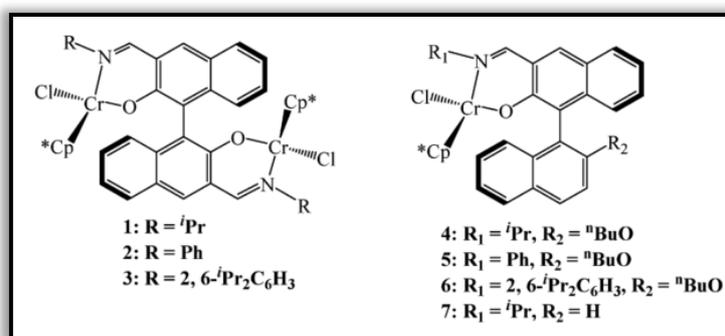


Figura 35. Complexo binuclear de cromo e seu análogo mononuclear estudados por Lu e colaboradores.

O pesquisador Aiqing Zhang e colaboradores⁹² apresentaram a síntese e caracterização de uma série de complexos binucleares de titânio, que são os primeiros complexos tridentados binucleares de Titânio não-metalocênicos relatados, com ligantes salicilaldiminato em ponte de metileno e diferentes substituintes laterais S-álquil (**Ti2^a**, **Ti2^b**, **Ti2^c** Figura 36, estrutura A). Estes complexos, quando ativados por MMAO, demonstraram atividades extremamente altas para polimerização de etileno e copolimerização de

etileno/ α -olefinas, produzindo polímeros de alta massa molecular com distribuição de massa molecular estreita.

A estrutura simétrica dos catalisadores e a presença de espécies ativas de sítio único são indicadas tanto pelo comportamento catalítico quanto pela caracterização espectroscópica. Os resultados destacam que as atividades catalíticas e as razões de incorporação de comonômeros são significativamente superiores às dos complexos mononucleares correspondentes, e que as propriedades dos polímeros e as razões de incorporação de comonômeros podem ser ajustadas efetivamente pelas condições de reação e pelo grupo lateral S-alkil nos ligantes. Especificamente, o complexo **Ti2^c** com um substituinte lateral S-octil mais longo mostra uma atividade superior para a polimerização de etileno em comparação com o **Ti2^a** funcionalizado com S-metil, onde eles assumem ser devido à maior solubilidade do catalisador no meio reacional. Para a copolimerização, o complexo **Ti2^a** exibe a maior atividade catalítica e razão de incorporação de comonômeros, devido ao menor impedimento estérico do grupo lateral S-metil.

No ano seguinte, os mesmos pesquisadores publicaram novos complexos de Titânio não-metalocênicos (Figura 36, estrutura B) contendo ligantes tridentados em ponte de fenileno.⁹² Sob ativação com MMAO, esses complexos catalisaram a polimerização do etileno e a copolimerização do etileno/ α -olefinas com atividade extremamente alta (superior a 10^6 g.mol Ti⁻¹.h⁻¹.atm⁻¹), produzindo polietileno de alta massa molecular.

Comparativamente, observou-se uma dispersão molecular mais ampla em relação aos seus análogos mononucleares, indicando a possibilidade de dois centros catalíticos ativos, o que é consistente com a estrutura cristalina assimétrica do complexo binuclear de titânio. Além disso, esses complexos demonstraram melhor estabilidade térmica em comparação com seus análogos mononucleares.

Entre os complexos analisados, o **Ti²L₅**, que contém um grupo lateral S-Ph, exibiu maior atividade catalítica para a polimerização do etileno e produziu polietileno com massa molecular muito mais alta, embora a eficiência de incorporação de 1-hexeno tenha sido relativamente baixa. Por outro lado, esses complexos destacaram-se pela sua elevada capacidade de copolimerizar etileno e 1-hexeno, exibindo taxas de incorporação de 1-hexeno superiores às

observadas nos complexos binucleares Ti_2^{a-c} (Figura 36, estrutura A). Estes resultados indicam a possibilidade de ajustar tanto a massa molecular do polímero quanto a taxa de incorporação de 1-hexeno, manipulando a estrutura do catalisador e as condições de reação.

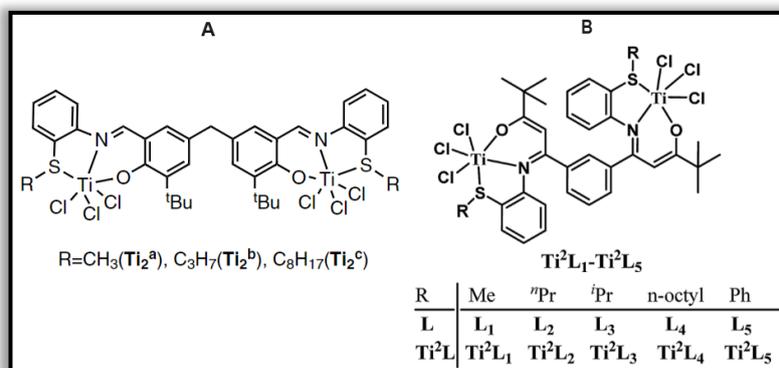


Figura 36. Complexos binucleares de titânio reportados por Zhang e colaboradores.

Xie e colaboradores⁹³ exploraram a utilização de complexos binucleares de titânio com ligantes bis- β -carbonilamina substituídos por trifluormetil, com ponte entre os núcleos metálicos de m- ou p-fenileno na polimerização de etileno. O artigo discute a síntese, caracterização e atividade catalítica dos complexos binucleares de titânio $Ti_2^mL_{a-c}$, $Ti_2^pL_a$, além do complexo mononuclear Ti_1L_a (Figura 37), para a polimerização de etileno e a copolimerização de etileno/ α -olefinas. Estes complexos demonstraram um efeito cooperativo significativo, aumentando a performance catalítica para a polimerização de olefinas.

$Ti_2^mL_{a-c}$ são complexos binucleares de titânio com uma ponte m-fenileno. O complexo $Ti_2^mL_a$ mostrou a maior atividade catalítica para a polimerização de etileno e a copolimerização de etileno/ α -olefinas entre esses três, sugerindo que o menor volume estérico e a distância metal-metal mais curta devido à ponte m-fenileno contribuem para um efeito cooperativo bimetálico mais forte.

$Ti_2^pL_a$ é um complexo binuclear com uma ponte p-fenileno, usado para comparar o efeito da orientação da ponte no desempenho catalítico. Embora ativo, $Ti_2^pL_a$ mostrou menor atividade catalítica e menor taxa de incorporação de comonômeros em comparação com $Ti_2^mL_a$, indicando que a configuração m-fenileno é mais eficaz para promover a cooperação entre os centros metálicos.

O estudo ainda mostra o complexo mononuclear Ti_1L_a como referência para avaliar o impacto da multinuclearidade nos resultados da polimerização,

concluindo que o mononuclear foi menos ativo em termos de atividade catalítica e incorporação de comonômeros, destacando o significativo efeito cooperativo dos complexos binucleares.

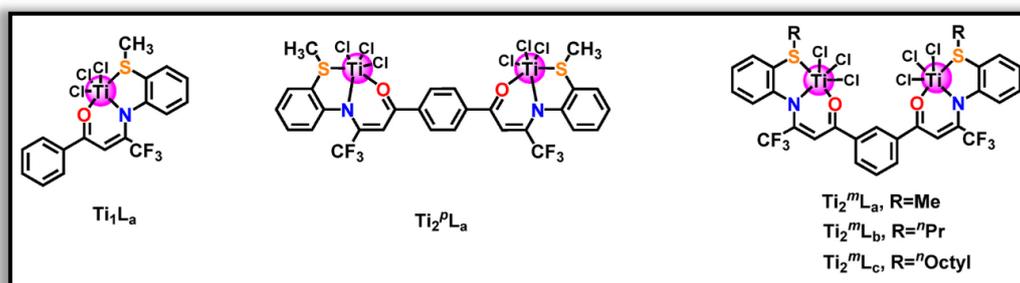


Figura 37. Complexos binucleares de titânio reportados por Xie e colaboradores.

Li e colaboradores⁹⁴ exploraram a síntese e a caracterização de complexos de titânio binucleares com ligantes bisfenoximina em ponte de antraceno, denominados **syn-Ti₂** e **anti-Ti₂**. A estrutura molecular do **syn-Ti₂** foi determinada por difração de raios-X, revelando uma separação de 7,183 Å entre os dois centros de titânio. Um complexo mononuclear, **Ti₁**, também foi sintetizado para comparação (Figura 38). Na presença de MAO como co-catalisador, os complexos **syn-Ti₂** e **anti-Ti₂** mostraram-se ativos para a homopolimerização do etileno, mas exibiram propriedades catalíticas distintas.

O complexo **syn-Ti₂**, com uma separação metal-metal mais curta, exibiu maior atividade e produziu polímeros com massas moleculares mais altas em comparação com o **anti-Ti₂** e o mononuclear **Ti₁** sob as mesmas condições. Além disso, o **syn-Ti₂** mostrou excelente estabilidade térmica, mantendo alta atividade a 100 °C, temperatura preferencial para operações industriais. Na copolimerização de etileno/1-hexeno, a atividade, a massa molecular e a incorporação de 1-hexeno pelo **syn-Ti₂** foram significativamente superiores aos do **anti-Ti₂** sob as mesmas condições.

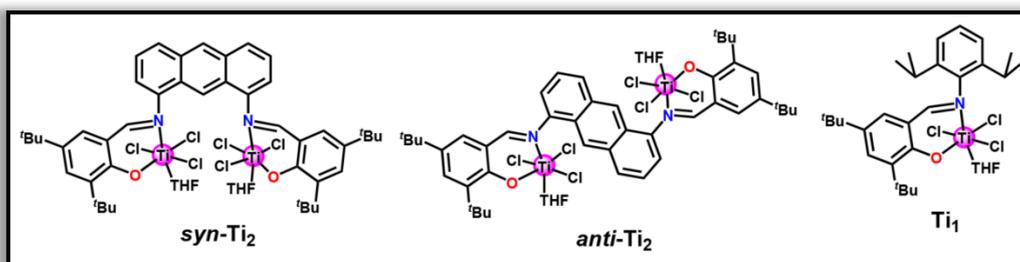


Figura 38. Complexos binucleares de titânio reportados por Li e colaboradores.

Xie e colaboradores⁹⁵ detalham a síntese, caracterização e desempenho catalítico de uma série de complexos binucleares de vanádio(IV), denominados V_2L^{1-6} (Figura 39). Estes complexos foram obtidos pela coordenação bidentada de ligantes bis-salicilaldiminato do tipo ON, ponteados por xanteno, ao átomo de vanádio(IV). Nos testes de polimerização de etileno e copolimerização com 1-hexeno, ativados por Et_2AlCl e ETA, todos os complexos V_2L^{1-6} mostraram alta atividade de até 10^7 g/mol(V)·h·atm. Destaca-se que V_2L^4 , em comparação com seu análogo mononuclear VL , exibiu atividade significativamente superior, indicando um forte efeito cooperativo dos sítios metálicos vizinhos.

Os autores investigaram o efeito dos substituintes nos ligantes sobre o desempenho catalítico. A introdução de grupos isopropílicos mostrou pouco impacto na atividade, enquanto a adição de átomos de flúor (um grupo retirador de elétrons) aumentou significativamente a atividade catalítica. Isso sugere que fatores eletrônicos, mais do que estéricos, influenciam fortemente a atividade catalítica. O aumento no número de substituintes de flúor no grupo R levou ao aumento na atividade catalítica. O complexo V_2L^6 , contendo cinco átomos de flúor no grupo R, apresentou a maior atividade ($1,10 \times 10^7$ g/mol V .h.atm) para a polimerização de etileno, resultando no polietileno de maior massa molecular entre os testados.

A introdução de átomos de flúor nos ligantes também melhorou a atividade catalítica e a incorporação de comonômeros, assim como a massa molecular do copolímero obtido durante a copolimerização etileno/1-hexeno. V_2L^6 mostrou a maior atividade de copolimerização ($4,13 \times 10^6$ g/mol V.h.atm), mais de três vezes superior ao complexo sem flúor, V_2L^1 . A taxa de inserção de 1-hexeno foi maior nos complexos contendo flúor (V_2L^3 - V_2L^6) do que no V_2L^1 livre de flúor.

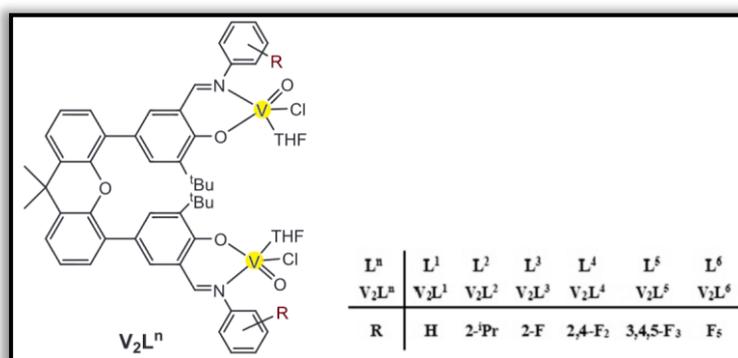


Figura 39. Complexos binucleares de Vanádio (IV) publicados por Xie e colaboradores.

Marks e colaboradores⁹⁶ descrevem o desenvolvimento de um catalisador heterobimetálico, {Ti–Cr} (Figura 40 complexo A), que combina um centro de polimerização de olefinas de titânio (CGCEtTi) com um centro de trimerização de etileno de cromo (SNSCr). Este catalisador obteve produção de polietileno linear de baixa densidade com alta massa molecular (460 kg/mol) e aproximadamente 18 ramificações n-butil a cada 1000 átomos de carbono.

Os autores exploraram a cooperação entre os centros metálicos em catalisadores de polimerização de olefinas multinucleares, mostrando como essa cooperação pode induzir melhorias significativas na massa molecular e na seletividade em homopolimerizações e copolimerizações de etileno com α -olefinas em comparação com os catalisadores mononucleares equivalentes.

O catalisador heterobimetálico {Ti–Cr} produz polietilenos altamente ramificados com densidades de ramificação superiores e massas moleculares mais altas em comparação com o sistema de catalisador tandem (mistura de B+C), que sob condições idênticas produz polietileno de menor massa molecular e ramificações intermoleculares significativamente menos densas, demonstrando os efeitos cooperativos significativos e as propriedades catalíticas únicas de sistemas heterobimetálicos em comparação com abordagens homobimetálicas ou monometálicas.

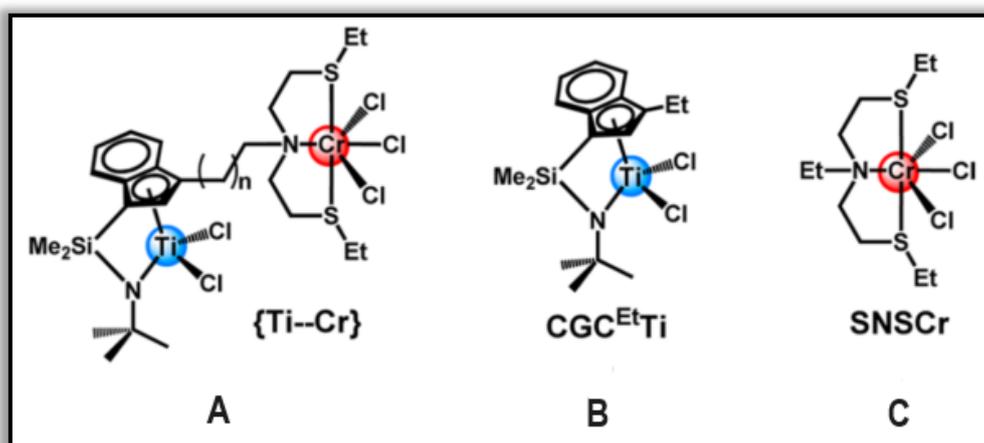


Figura 40. Complexo binuclear de {Ti–Cr} e complexos mononucleares utilizados no sistema tandem B+C reportados por Marks e colaboradores.

No ano seguinte, o mesmo grupo publicou o estudo de complexos heterobimetálicos de titânio-cromo⁹⁷ (Figura 41) como catalisadores na polimerização de olefinas, com ênfase na produção de polietileno linear de baixa densidade com ramificações de n-butil. Os complexos, com diferentes tamanhos

de ponte de carbono entre os centros de titânio e cromo, mostraram efeitos significativos na atividade catalítica e na seletividade da polimerização, indicando que a proximidade espacial entre os metais pode influenciar a eficiência da polimerização e a estrutura do polímero resultante.

A proximidade entre os centros catalíticos de Ti e Cr é crucial para a eficiência da transferência do comonômero 1-hexeno produzido nos centros de Cr para os centros de Ti. Esta transferência intramolecular/concertada de 1-hexeno, é significativamente aumentada nos complexos heterobimetálicos, especialmente em **Ti-C₀-Cr^{SNS}**, que possui a ligação mais curta e a proximidade metal-metal maior. Sendo provável que a coordenação do 1-hexeno derivado do Cr ao centro catiônico de Ti seja estabilizada pela proximidade entre o centro de Cr, e as interações agósticas de Ti-olefina. Isso se confirmou por cálculos DFT e nas reações de polimerização onde o complexo **Ti-C₀-Cr^{SNS}** obteve maior atividade catalítica seguida de **Ti-C₂-Cr^{SNS}** e por último **Ti-C₆-Cr^{SNS}**.

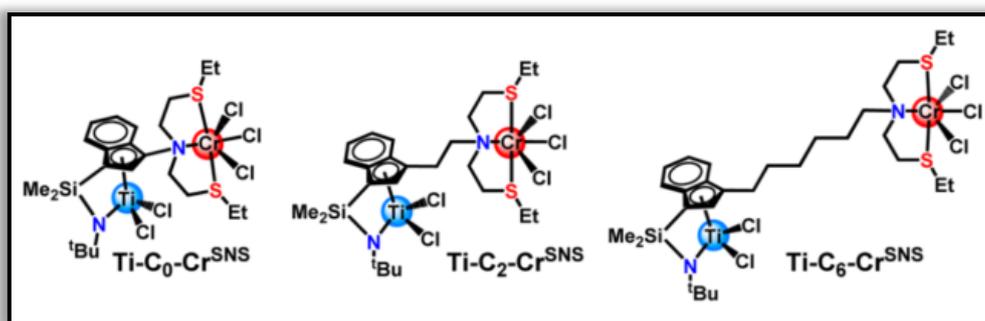


Figura 41. Complexo binuclear de {Ti-Cr} contendo diferentes números de espaçadores de carbono reportados por Marks e colaboradores.

Osakada e colaboradores⁹⁸ exploraram a polimerização do etileno iniciada por complexos bimetálicos contendo metais de transição do grupo 4 (Zr) e dos grupos 9 (Co) e 10 (Ni e Pd), resultando em polímeros com diferentes estruturas ramificadas e propriedades, dependendo do tipo de metal de transição tardio utilizado (Co, Ni ou Pd). Os complexos bimetálicos Zr-Pd, Co e Ni (Figura 42), foram sintetizados e caracterizados, demonstrando que a polimerização do etileno iniciada por esses complexos, na presença de MMAO, produz polietileno linear ou ramificado, com o tipo e o grau de ramificação dependendo do metal de transição tardia no complexo.

Os autores discutem como a cooperação entre os centros metálicos pode induzir a formação de polímeros com ramificações longas, através de uma

transferência intramolecular de um oligômero de etileno de um metal de transição tardia para o zircônio.

O complexo que mostrou maior atividade catalítica nas reações de polimerização de etileno foi o dinuclear Zr–Ni, complexo **7**. Este complexo permitiu a produção de polietileno com uma estrutura ramificada, indicando uma atividade catalítica eficaz.

Na polimerização do etileno iniciada pelo complexo **5** na presença de MMAO foi obtido polietileno linear. O polímero resultante das reações com o complexo **6** continha ramificações etílicas. As reações de polimerização iniciadas pelo complexo dinuclear Zr–Ni, complexo **7**, resultaram em polímeros com estruturas ramificadas, incluindo sinais de RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de ramificações etílicas e metílicas. Isso sugere que as α -olefinas ramificadas formadas no centro de Ni sofrem copolimerização com etileno no centro de Zr.

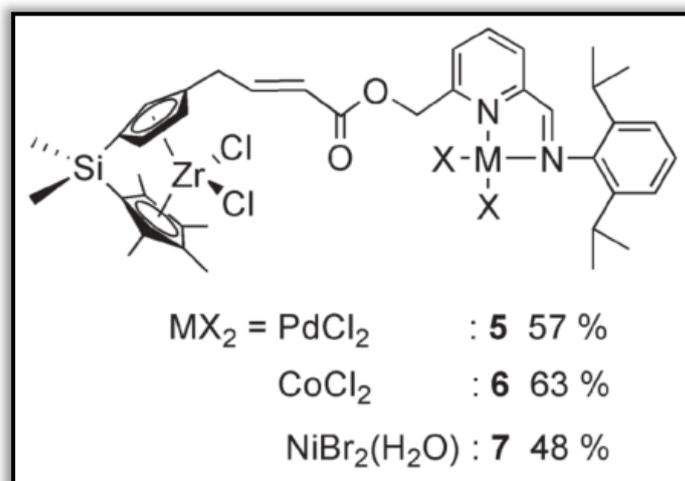


Figura 42. Complexos heterobimetálicos de Zr–Pd, Co e Ni reportados por Osakada e colaboradores.

3 Objetivos

3.1 Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de um processo de produção de α -olefinas leves (preferencialmente, α -olefinas na faixa de C₆ a C₈) e polietileno, através do uso de catalisadores mononucleares e binucleares de cromo(III) contendo ligantes base de Schiff.

3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar e caracterizar novos catalisadores mono e binucleares de cromo(III) a partir de ligantes base de Schiff do tipo pirrol-imina, tiofeno-imina, fenoxi-imina;
- Aplicar esses novos precursores catalíticos nos processos de oligomerização do etileno;
- Estudar o potencial desses precursores de cromo(III) quanto as reações de oligo- e polimerização do etileno;
- Analisar os efeitos de alguns parâmetros reacionais quanto a seletividade e atividade para a produção de α -olefinas;
- Comparar esses precursores binucleares com análogos mononucleares visando estudar os efeitos cooperativos dos sítios ativos vizinhos.

4 Materiais e métodos

4.1 Procedimentos gerais

Todas as manipulações envolvendo compostos sensíveis ao ar e/ou à umidade foram realizadas em câmara de luvas MBraun ou sob argônio seco usando técnicas de tubo de Schlenk. Tolueno, THF e hexano foram secos sobre um sistema de purificação de solvente MBraun MB-SPS-800. A vidraria utilizada foi deixada em uma estufa a 120 °C por 12 h e resfriados sob vácuo. O hidreto de potássio 60% em parafina (Sigma-Aldrich) foi lavado com hexano (3x) e seco sob vácuo antes do uso. Os gases tais como argônio (99,999% de pureza, fornecido pela White Martins) e etileno (grau polímero, White Martins) foram utilizados como recebidos. Metilaluminoxano (MAO) (Witco, 5,21 % em massa total de Al em tolueno, com aproximadamente 20% de Trimetilalumínio – TMA) foi utilizado como recebido. O-Dianisidina, 2-metoxianilina, 2-(Metiltio)anilina e $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ foram adquiridos da Sigma-Aldrich e usados sem purificação. 2,2'-Bisfenol 3,3'-dialdeído foi sintetizado utilizando rota sintética da literatura⁹⁹. As análises elementares (CHN) foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química – UFRGS e são a média de duas determinações independentes. As análises de infravermelho (IV) foram realizadas no equipamento Espectrômetro Bruker Alpha-P, intensidade dos picos: F- forte; m – médio, f - fraco. Espectros de RMN ^1H e $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ foram obtidos em um espectrômetro Varian Inova 400 operando a 25 °C. Os deslocamentos químicos são mostrados em ppm vs SiMe_4 , foram determinados por referência para os picos de solvente residual. Para o *percent buried volume* (%VBur) foi utilizado o software SambVca 2.1¹⁰⁰. Para a caracterização dos polímeros foi utilizado o método de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), 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. A cristalinidade do polímero obtido foi calculada segundo a equação: $X_c = \Delta H_f / \Delta H_f^\circ$, onde X_c representa o grau de cristalinidade, ΔH_f o calor de fusão da amostra (área da curva endotérmica) e ΔH_f° o calor de fusão de um polietileno completamente cristalino (286,6 J/g).¹⁰¹

4.2 Síntese dos pré-ligantes pirrol-imina, tiofeno-imina e fenoxi-imina

4.2.1 $[2-(C_4H_3N-2-CH=N)-C_6H_3-2-OMe]_2$ (L1)

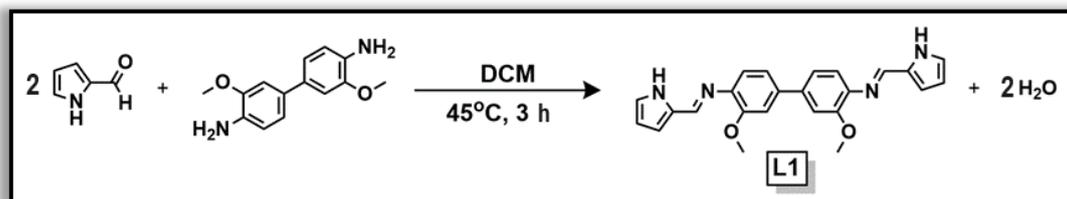


Figura 43. Síntese do pré-ligante L1.

A um balão Schlenk com *o*-dianisidina (0,500 g, 2,04 mmol) em 8 mL de diclorometano destilado foi adicionado pirrol-2-carboxaldeído (1,167 g, 12,28 mmol) e uma gota de ácido acético glacial. A mistura reacional foi deixada por 3 horas a 45 °C. A solução foi mantida a baixa temperatura por 3 horas para a cristalização do produto. Recristalização utilizando DCM/Hexano é necessária para purificação do sólido devido a formação de produto monossustituído. A evaporação do solvente resultou em um resíduo sólido, o qual foi lavado com hexano (3 × 10 mL) e seco no vácuo, resultando na formação de um sólido amarelo (0,727 g, 89,12 %) (Figura 43). IV (ATR, cm⁻¹): ν 3206 (f), 1616 (F), 1590 (F), 1555 (m), 1489 (f), 1476 (f), 1460 (m), 1415 (F), 1310 (m), 1236 (F), 1213 (m), 1124 (F), 1091 (m), 1028 (F), 1018 (f), 865 (F), 853 (m), 825 (F), 744 (F), 645 (f), 634 (m). RMN ¹H (400 MHz, DMSO-d₆, 25 °C) δ 11,72 (s, 2H, NH-pirrol), 8,20 (s, 2H, CH=N), 7,25 (d, J = 1,9 Hz, 2H, Ar-H), 7,22 (dd, J = 15,4 Hz, J = 1,9 Hz, 2H, Ar-H), 6,98 (d, J = 8,2 Hz, 4H, Ar-H, H-pirrol), 6,64 (d, J = 3,5 Hz, 2H, H-pirrol), 6,16 (t, J = 3,0 Hz, 2H, H-pirrol), 3,83 (s, 6H, CH₃). RMN ¹³C{¹H} (100 MHz, DMSO-d₆, 25 °C): δ 152,20 (CH, Ar-C), 151,08 (CH, N=C-H), 141,22 (CH, Ar-C), 137,57 (C, Ar-C), 130,74 (C, 2-pirrol), 123,76 (CH, 3-pirrol), 120,78 (CH, Ar-C), 119,10 (CH, Ar-C), 116,20 (CH, 4-pirrol), 110,26 (CH, Ar-C), 109,62 (CH, 5-pirrol), 55,61 (CH₃). Anal. Calc. para C₂₄H₂₂N₄O₂: C: 72,34; H: 5,57; N: 14,06%. Encontrada: C: 71,47; H: 5,52; N: 13,60%.

4.2.2 [2-(C₄H₃S-2-CH=N)-C₆H₃-2-OMe]₂ (L2)

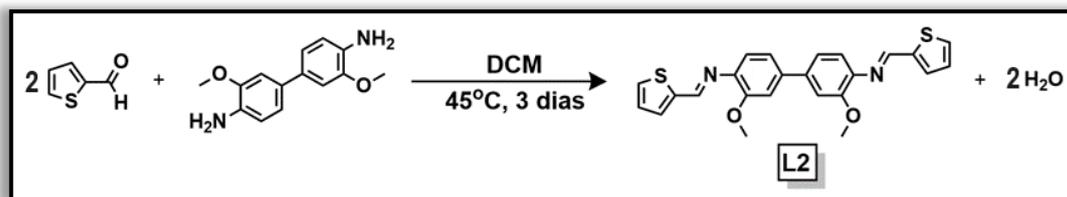


Figura 44. Síntese do ligante L2.

O ligante **L2** foi preparado empregando rota de síntese similar para **L1** utilizando *o*-dianisidina (0,500 g, 2,04 mmol) e tiofeno-2-carboxaldeído (0,460 g, 4,1 mmol) e tempo de reação de 3 dias. O produto resultante foi isolado como um sólido amarelo (0,641 g, 72,4 %) (Figura 44). IV (ATR, cm⁻¹): ν 3090 (f), 2989 (f), 2939 (f), 2866 (f), 1615 (F), 1580 (m), 1558 (m), 1465 (m), 1442 (m), 1384 (f), 1321 (f), 1224 (f), 1195 (f), 1182 (F), 1039 (f), 952 (f), 933 (F), 842 (m), 833 (m), 750 (F), 689 (f), 679 (f), 586 (m). RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 8,67 (s, 2H, CH=N), 7,55- 7,48 (m, 4H, H-tiofeno), 7,22 (dd, $J = 8,0; 1,8$ Hz, 2H, H-tiofeno), 7,17 – 7,11 (m, 6H, H-Ar), 3,97 (s, 6H). RMN ¹³C{¹H} (100 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 154,10 (C, Ar-C), 152,80 (CH, N=C-H), 143,23 (C, Ar-C), 140,40 (C, 2-tiofeno), 139,75 (CH, Ar-C), 132,25 (C, 3-tiofeno), 130,55 (C, 5-tiofeno), 127,81 (C, 4-tiofeno), 121,25 (C, Ar-C), 119,74 (C, Ar-C), 110,57 (C, Ar-C), 56,22 (CH₃). Anal. Calc. para C₂₄H₂₀N₂O₂S₂: C: 66,64; H: 4,66; N: 6,48%. Encontrado: C: 66,18; H: 4,49; N: 6,51%.

4.2.3 [2-(C₄H₃S-5-Me-2-CH=N)-C₆H₃-2-OMe]₂ (L3)

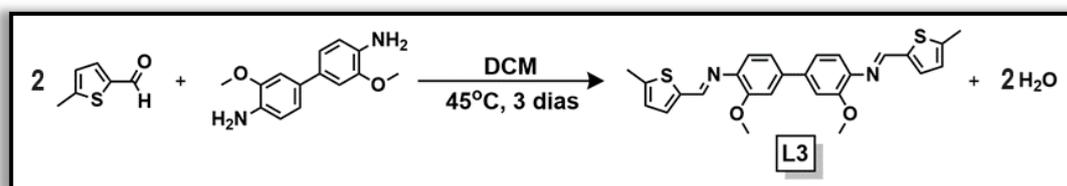


Figura 45. Síntese do ligante L3.

O ligante **L3** foi preparado empregando rota de síntese similar para **L2** utilizando *o*-dianisidina (0,500 g, 2,04 mmol) e 5-metil-2-tiofeno carboxaldeído (0,772 g, 6,12 mmol). O produto resultante foi isolado como um sólido marrom claro (0,894 g, 94,9 %) (Figura 45). IV (ATR, cm⁻¹): ν 2934(f), 2832(f), 1672(F),

1608(m), 1587(m), 1537(f), 1494(F), 1460(m), 1387(m), 1240(F), 1194(m), 1178(m), 1163(m), 1101(f), 1047(f), 1029(F), 964(m), 882(f), 870(f), 843(F), 817(f), 794(F), 747(f), 703(f), 668(f), 624(f), 565(f). RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , 25 $^\circ\text{C}$): δ 8,54 (s, 2H, CH=N), 7,29 (d, $J = 3,5$ Hz, 2H, H-Ar), 7,20 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H, H-Ar), 7,15 (s, 2H, H-Ar), 7,09 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H, H-tiofeno), 6,80 (d, $J = 3,6$ Hz, 2H, H-tiofeno), 3,95 (s, 6H, CH_3), 2,55 (s, 6H, CH_3). Anal. Calc. para $\text{C}_{26}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$: C: 67,80; H: 5,25; N: 6,08%. Encontrada: C: 66,89; H: 5,49; N: 6,05%.

4.2.4 [2-($\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$ -5-Ph-2-CH=N)- C_6H_3 -2-OMe] $_2$ (L4)

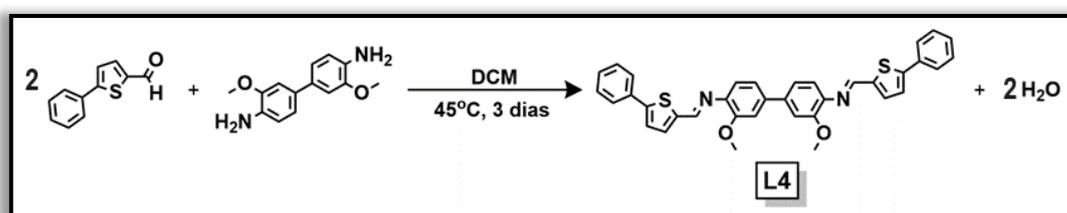


Figura 46. Síntese do ligante **L4**.

O ligante **L4** foi preparado empregando rota de síntese similar para **L2** utilizando O-Dianisidina (0,500 g, 2,04 mmol) e 5-fenil-2-tiofeno carboxaldeído (1,152 g, 6,12 mmol). O produto resultante foi isolado como um sólido marrom escuro (0,926 g, 77,4 %) (Figura 46). IV (ATR, cm^{-1}): ν 2848(f), 2811(f), 2254(f), 1652(F), 1525(f), 1453(m), 1439(F), 1386(m), 1326(f), 1263(f), 1225(F), 1166(f), 1097(f), 1062(m), 1052(m), 1029(m), 999(m), 957(m), 907(m), 809(F), 752(F), 701(m), 683(F), 645(m), 595(f), 540(f). RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , 25 $^\circ\text{C}$): δ 8,64 (s, 2H, CH=N), 7,69 (d, $J = 8,1$ Hz, 4H, H-Ar, H-tiofeno), 7,47 – 7,40 (m, 6H, H-Ar), 7,35 (m, 4H, H-Ar), 7,23 (dd, $J = 8,0$; 1,9 Hz, 2H, H-Ar), 7,17 (dd, $J = 13,7$; 4,9 Hz, 4H, H-tiofeno, H-Ar), 3,99 (s, 6H, CH_3). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (100 MHz, CDCl_3 , 25 $^\circ\text{C}$): δ 153,56 (C, C-OMe), 152,64 (C, N=C), 148,96 (CH, Ar-C), 141,97 (C, 1-tiofeno), 140,07 (C, 3-tiofeno), 139,48 (C, Ar-N=C), 133,67 (C, Ar-C), 132,95 (C, Ar-C), 128,89 (C, Ar-C) 128,28 (C, 5-tiofeno), 125,89 (C, 4-tiofeno), 123,42 (C, Ar-C), 120,96 (C, Ar-C), 119,48 (C, Ar-C), 114,04 (C, Ar-C), 55,95 (CH_3). Anal. Calc. Para $\text{C}_{36}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$: C: 73,95%; H: 4,83%; N: 4,79%. Encontrada: C: 73,58%; H: 4,86%; N: 4,94%.

4.2.5 [2-OMe-Ph-(N=CH)-2-(OH-C₆H₃)]₂ (L5)

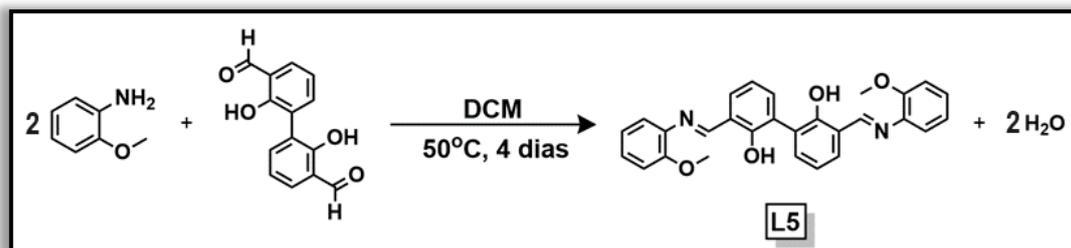


Figura 47. Síntese do pré-ligante L5.

A um balão Schlenk com 2-metoxianilina (0,635 g, 5,16 mmol) em 8 mL de diclorometano destilado foi adicionado 2,2'-Bisfenol 3,3'-dialdeído⁹⁹ (0,500 g, 2,06 mmol) e uma gota de ácido acético glacial. A mistura reacional foi deixada por 4 dias a 50 °C. A evaporação do solvente resultou em um óleo amarelo alaranjado. Recristalização utilizando THF/Hexano é necessária para purificação do sólido devido a formação de produto monossustituído. O precipitado formado foi lavado com hexano (3 × 10 mL) e seco no vácuo, resultando na formação de um sólido amarelo alaranjado (0,803 g, 86,0 %) (Figura 47). IV (ATR, cm⁻¹): ν 3017 (f), 2970 (f), 2943 (f), 2837 (f), 1738 (m), 1607 (F), 1586 (m), 1573 (m), 1495 (f), 1480 (f), 1429 (F), 1363 (m), 1304 (f), 1277 (f), 1235 (F), 1174 (m), 1127 (m), 1116 (F), 1068 (f), 1048 (f), 1019 (F), 961 (f), 916 (f), 810 (f), 785 (F), 771 (f), 653 (f), 545 (f), 515 (f). RMN ¹H (400 MHz, DMSO, 25 °C): δ 14,27 (s, 1H), 8,99 (s, 1H), 7,58 (d, J = 7,1 Hz, 1H), 7,41 (d, J = 7,6 Hz, 1H), 7,34 (d, J = 7,2 Hz, 1H), 7,23 (t, J = 7,6 Hz, 1H), 7,06 (d, J = 8,1 Hz, 1H), 6,97 (t, J = 7,4 Hz, 2H), 3,76 (s, 3H). RMN ¹³C{¹H} (100 MHz, DMSO-d₆) δ 163,23 (C, Ar-OH), 159,35 (C, N=C), 153,18 (C, Ar-OMe), 136,32 (C, Ar-N), 135,31 (C, Ar-C), 132,59 (C, Ar-C), 128,78 (C, Ar-C), 126,48 (C, Ar-C), 121,37 (C, Ar-C), 119,63 (C, Ar-C), 119,55 (C, Ar-C), 118,68 (C, Ar-C), 112,67 (C, A-C=N), 56,19 (CH₃). Anal. Calc. Para C₂₈H₂₄N₂O₄.H₂O: C: 71,48%; H: 5,57%; N: 5,95%. Encontrada: C: 72,90%; H: 5,51%; N: 5,77%.

4.2.6 [PhO-C₂H₄-(N=CH)-2-(OH-C₆H₃)]₂ (L6)

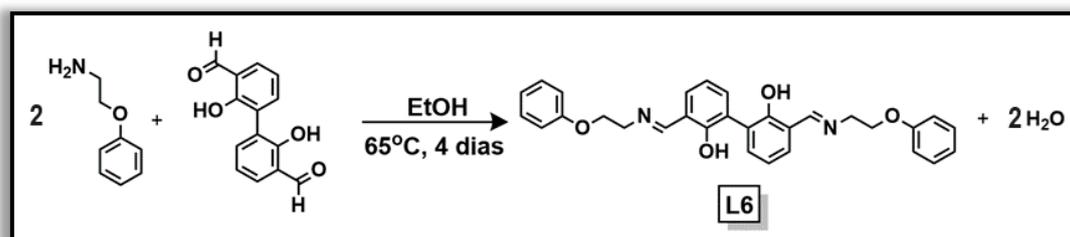


Figura 48. Síntese do pré-ligante L6.

A um balão Schlenk com 2-fenoxietilamina (0,565 g, 4,12 mmol) em 8 mL de etanol destilado foi adicionado 2,2'-Bisfenol 3,3'-dialdeído⁹⁹ (0,500 g, 2,06 mmol) e uma gota de ácido acético glacial. A mistura reacional foi deixada por 4 dias a 65 °C. A evaporação do solvente resultou em um sólido purificado com hexano (3 × 10 mL) e seco no vácuo, resultando na formação de um sólido amarelo (0,773 g, 78,0 %) (Figura 48). IV (ATR, cm⁻¹): ν 2938 (f), 2900 (f), 2361 (f), 1635 (m), 1598 (m), 1583 (m), 1494 (f), 1460 (m), 1431 (F), 1392 (f), 1367 (f), 1345 (f), 1240 (F), 1189 (f), 1174 (f), 1153 (m), 1130 (m), 1083 (m), 1052 (F), 996 (f), 941 (f), 895 (F), 882 (m), 849 (m), 805 (f), 751 (F), 690 (F), 642 (F), 597 (m), 564 (f), 521 (f). RMN ¹H (400 MHz, DMSO-d₆) δ 13,82 (s, 2H, OH), 8,65 (s, 2H, CH=N), 7,42 (d, J = 7,6 Hz, 3H, H-Ar), 7,29 – 7,19 (m, 6H, H-Ar), 6,91 – 6,85 (m, 7H, H-Ar), 4,20 (t, J = 5,1 Hz, 4H, CH₂), 3,92 (t, J = 4,9 Hz, 4H, CH₂). RMN ¹³C{¹H} (100 MHz, DMSO-d₆) δ 167,60 (C, Ar-OH), 158,92 (C, Ar-O), 158,32 (C, N=C), 134,23 (C, Ar-C), 131,23 (C, Ar-C), 129,55 (C, Ar-C), 125,96 (C, Ar-C), 120,75 (C, Ar-C), 118,44 (C, Ar-C), 117,80 (C, Ar-C), 114,55 (C, Ar-C), 66,94 (CH₂), 57,14 (CH₂). Anal. Calc. para C₃₀H₂₈N₂O₄.3H₂O: C: 67,40; H: 6,41; N: 5,24%. Encontrada: C: 67,08; H: 5,31; N: 4,99%

4.2.7 [2-OPh-Ph-(N=CH)-2-(OH-C₆H₃)]₂ (L7)

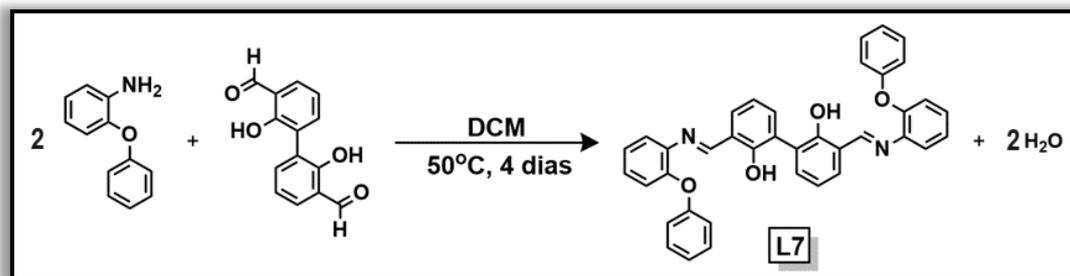


Figura 49. Síntese do pré-ligante L7.

O pré-ligante L7 foi preparado empregando rota de síntese similar para L5 utilizando 2-fenoxianilina (0,955 g, 5,16 mmol) e 2,2'-Bisfenol 3,3'-dialdeído⁹⁹ (0,500 g, 2,06 mmol). A mistura reacional foi deixada por 4 dias a 50 °C. A evaporação do solvente resultou em um sólido laranja. Recristalização utilizando THF/Hexano é necessária para purificação do sólido devido a formação de produto monossustituído. O precipitado formado foi lavado com hexano (3 × 10 mL) e seco no vácuo, resultando na formação de um sólido laranja (0,899 g, 75,6 %) (Figura 49). IV (ATR, cm⁻¹): ν 3092 (f), 2938 (f), 1610 (m), 1574 (m), 1487 (m), 1475 (m), 1428 (m), 1390 (m), 1367 (f), 1228 (F), 1205 (F), 1128 (m), 1082 (f), 1055 (f), 992 (f), 939 (f), 883 (m), 836 (m), 786 (m), 742 (F), 685 (m), 588 (f), 560 (f), 519 (m). RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 13,51 (s, 2H, OH), 8,75 (s, 2H, CH=N), 7,46 (d, J = 7,5 Hz, 2H, H-Ar), 7,37 (d, J = 7,6 Hz, 2H, H-Ar), 7,28 (d, J = 7,5 Hz, 4H, H-Ar), 7,21 – 7,13 (m, 4H, H-Ar), 7,06 – 6,93 (m, 10H, H-Ar). RMN ¹³C{¹H} (100 MHz, DMSO-d₆) δ 164,55 (C, Ar-OH), 158,37 (C, C=N), 157,10 (C, Ar-OAr), 149,48 (C, Ar-OAr), 139,31 (C, Ar-N), 135,22 (C, Ar-C), 132,52 (C, Ar-C), 129,98 (2C, Ar-C), 128,40 (C, Ar-C), 125,50 (C, Ar-C), 124,92 (C, Ar-C), 123,15 (C, Ar-C), 120,38 (C, Ar-C), 119,12 (C, Ar-C), 118,41 (C, Ar-C=N), 117,76 (3C, Ar-C). Anal. Calc. para C₃₈H₂₈N₂O₄.H₂O: C: 76,75; H: 5,09; N: 4,71%. Encontrada: C: 77,39; H: 5,22; N: 4,85%.

4.2.8 2-(C₄H₃N-2-CH=N)-C₆H₄-2-OMe (L8)

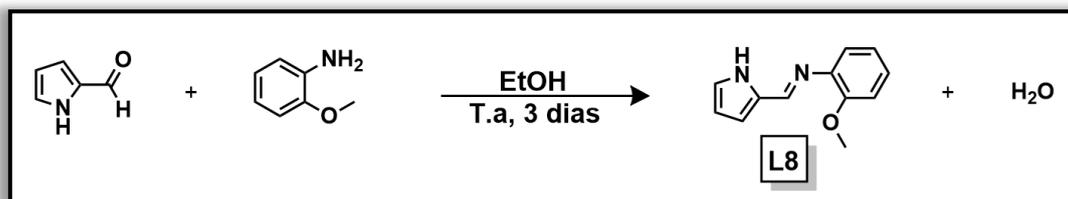


Figura 50. Síntese do pré-ligante **L8**.

A um balão Schlenk com 2-metoxianilina (0,500 g, 4,06 mmol) em 8 mL de etanol destilado foi adicionado pirrol-2-carboxaldeído (0,386 g, 4,06 mmol) e uma gota de ácido acético glacial. A mistura reacional foi deixada agitando por 3 dias a 25 °C. A solução foi mantida a baixa temperatura por 3 dias para a cristalização do produto. A evaporação do solvente resultou em um resíduo sólido, o qual foi lavado com hexano (3 × 10 mL) e seco no vácuo. O produto resultante foi isolado como um sólido marrom escuro (0,703 g, 86,5 %) (Figura 50). IV (ATR, cm⁻¹): ν 3256 (m), 3010 (f), 2964 (f), 2896 (f), 1623 (F), 15874(F), 1549 (m), 1492 (F), 1458 (f), 1336 (f), 1418 (F), 1338 (f), 1300 (m), 1242 (F), 1199 (m), 1178 (m), 1160 (m), 1129 (m), 1113 (m), 1093 (F), 1037 (F), 1021 (F), 961 (m), 924 (m), 880 (m), 866 (m), 846 (m), 831 (m), 806 (m), 740 (F), 649 (f), 606 (m), 592 (f), 572 (f), 551 (f). RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 8,27 (s, 1H, CH=N), 7,16 (t, J = 8,0 Hz, 1H, H- pirrol), 7,02- 6,90 (m, 4H, Ar-H), 6,67 (d, J = 3,6 Hz, 1H, H-pirrol), 6,30 (t, J = 3,1 Hz, 1H, H- pirrol), 3,88 (s, 3H, CH₃). Anal. Calcd. para C₁₂H₁₂N₂O: C: 71,98; H: 6,04; N: 13,99%. encontrado: C: 71,70; H: 5,89; N: 13,33%.

4.2.9 2-(C₄H₃N-2-CH=N)-C₆H₄-2-SMe (L9)

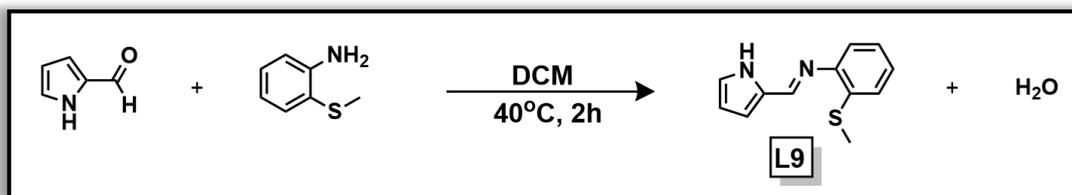


Figura 51. Síntese do pré-ligante **L9**.

O pré-ligante **L9** foi previamente reportado na literatura¹⁰², no entanto, a rota sintética abaixo obteve maior rendimento.

A um balão Schlenk com 2-(Metiltio)anilina (0,500 g, 3,6 mmol) em 1 mL de diclorometano seco foi adicionado pirrol-2-carboxaldeído (0,341 g, 3,6 mmol) e uma gota de ácido acético glacial. A mistura reacional foi deixada agitando por 2 horas a 40 °C. A evaporação do solvente resultou em um óleo avermelhado, o qual foi lavado com hexano seco (3 × 10 mL) e foi mantido sob vácuo por 6 horas, no qual resultou em cristais avermelhados puros. (0,376 g, 48,5 %) (Figura 51).
IV (ATR, cm⁻¹): ν 3247 (m), 3079 (f), 3057 (f), 2971 (f), 2914 (f), 1609 (F), 1570 (m), 1548 (f), 1470 (m), 1436 (F), 1416 (m), 1333 (m), 1308 (f), 1265 (f), 1246 (m), 1203 (m), 1129 (F), 1091 (m), 1068 (m), 1034 (F), 968 (f), 954 (f), 926 (m), 881 (m), 863 (m), 846 (f), 823 (m), 781 (f), 737 (F), 724 (F), 676 (F), 602 (F), 584 (m), 560 (f). RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 8,27 (s, 1H, CH=N), 7,27- 7,05 (m, 4H, Ar-H), 7,03 (d, J = 3,0 Hz, 1H, H- pirrol), 6,76 (d, J = 3,6 Hz, 1H, H-pirrol), 6,37 (t, J = 3,0 Hz, 1H, H- pirrol), 2,52 (s, 3H, CH₃). RMN ¹³C {¹H} (100 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 14,78 (C, CH₃) 110,41 (C, 5- pirrol), 116,77 (C, Ar-C), 117,74 (C, 4- pirrol), 123,45 (C, 3- pirrol), 124,43 (C, Ar-C), 125,29 (C, 2- pirrol), 125,89 (C, 1- pirrol), 130,81 (C, Ar-C), 133,85 (C, Ar-C), 149,08 (C, N=C), 149,60 (C, Ar-C). Anal. Calcd. para C₁₂H₁₂N₂S: C: 66,63; H: 5,59; N: 12,95%. encontrado: C: 66,70; H: 5,65; N: 13,01.

4.3 Síntese dos precursores catalíticos de cromo(III)

4.3.1 $\{Cr[2-(C_4H_3N-2-CH=N)-C_6H_3-2-OMe](THF)Cl_2\}_2$ (**Cr1**)

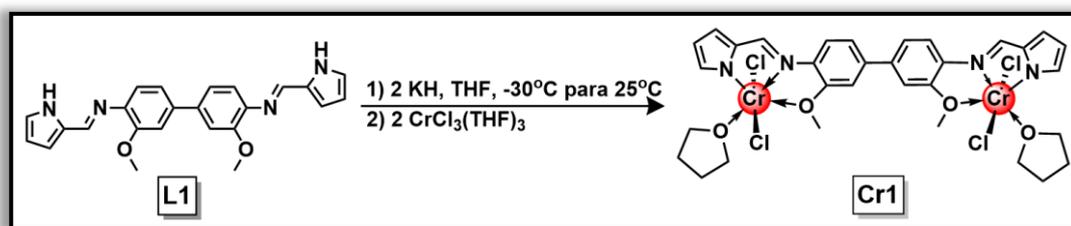


Figura 52. Síntese do complexo de cromo **Cr1**.

A uma solução do pré-ligante **L1** (0,100 g, 0,25 mmol) em THF (5 mL), mantida sob agitação constante e a -30 °C, foi adicionada gota a gota uma suspensão de KH (0,020 g, 0,50 mmol) em THF (10 mL). Posterior à adição, a solução foi deixada chegar à temperatura ambiente e mantida sob agitação por 4h, e então filtrada utilizando cânula filtro. Após, a solução resultante de coloração amarelo turvo foi adicionada gota a gota, durante um período de 15 minutos, a uma solução de [CrCl₃(THF)₃] (0,174 g, 0,50 mmol) em THF (5 mL) a -30 °C sob constante agitação. A mistura reacional foi deixada chegar à temperatura ambiente e mantida sob agitação por 24 h. A solução resultante foi filtrada por meio de cânula-filtro, para remover o subproduto de reação, KCl. O solvente foi então concentrado (3 mL) e hexano (15 mL) foi adicionado para precipitação do produto, resultando na formação de um sólido marrom, o qual foi lavado com hexano (2 x 10 mL) e seco por 48 horas no vácuo (0,162 g, 82,1 %) (Figura 52). IV (ATR, cm⁻¹): ν 2362 (f), 2332 (f), 1647 (F), 1499 (m), 1450 (m), 1392 (m), 1325 (F), 1145 (m), 1047 (m), 1025 (m), 965 (f), 847 (f), 806 (m), 769 (m), 577 (m), 556 (F), 556 (F). Anal. Calcd. Para C₃₂H₃₆Cl₄Cr₂N₄O₄.THF: C: 50,36; H: 5,17; N: 6,53 %. Encontrado: C: 50,40; H: 5,75; N: 6,75%.

4.3.2 $\{Cr[2-(C_4H_3S-2-CH=N)-C_6H_3-2-OMe](THF)Cl_3\}_2$ (**Cr2**)

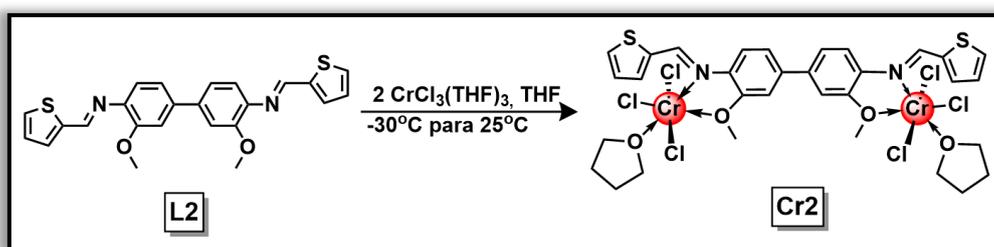


Figura 53. Síntese do complexo de cromo **Cr2**.

A solução do ligante **L2** (0,100 g, 0,23 mmol) em THF (5 mL), foi adicionada gota a gota durante 15 minutos, a uma solução de $[CrCl_3(THF)_3]$ (0,160 g, 0,46 mmol) em THF (5 mL) a $-30^\circ C$ sob constante agitação. A mistura foi mantida sob agitação por 24 h. A solução resultante foi então concentrada (3 mL) e hexano (15 mL) foi adicionado para precipitação do produto, resultando na formação de um sólido marrom, o qual foi lavado com hexano (2 x 10 mL) e seco por 48 horas no vácuo (0,177 g, 85,9 %) (Figura 53). IV (ATR, cm^{-1}): ν 3015 (f), 2970 (f), 2946 (f), 2359 (f), 1638 (F), 1598 (f), 1492 (f), 1448 (f), 1410 (f), 1366 (F), 1228 (m), 1217 (F), 1019 (f), 850 (f), 810 (f), 747 (f), 529 (f). Anal. Calc. Para $C_{32}H_{36}Cl_6Cr_2N_2O_4S_2$: C: 43,02; H: 4,06; N: 3,14 %. Encontrado: C: 42,17; H: 4,31; N: 3,63%.

4.3.3 $\{Cr[2-(C_4H_3S-5-Me-2-CH=N)-C_6H_3-2-OMe](THF)Cl_3\}_2$ (**Cr3**)

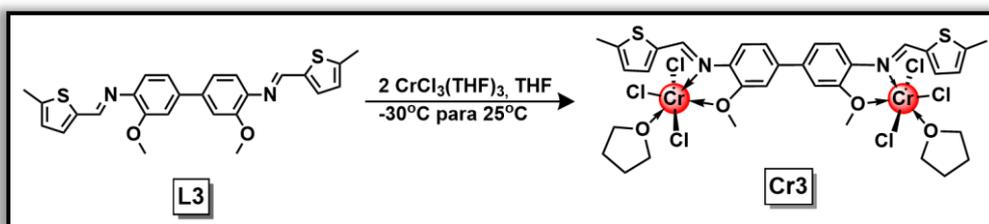


Figura 54. Síntese do complexo de cromo **Cr3**.

O precursor catalítico **Cr3** foi preparado empregando rota de síntese similar para **Cr2**, utilizando **L3** (0,100 g, 0,21 mmol) e $[CrCl_3(THF)_3]$ (0,151 g, 0,43 mmol). O produto foi isolado como um sólido marrom claro (0,180 g, 90 %) (Figura 54). IV (ATR, cm^{-1}): ν 3015 (f), 2970 (f), 2946 (f), 2359 (f), 1738 (F), 1436 (f), 1363 (F), 1230 (m), 1220(F), 899 (f), 540 (f), 527 (f). Anal. Calcd. Para $C_{34}H_{40}Cl_6Cr_2N_2O_4S_2$: C: 44,32; H: 4,38; N: 3,04%. Encontrado: C: 43,32; H: 4,80; N: 2,98%.

4.3.4 $\{Cr[2-(C_4H_3S-5-Ph-2-CH=N)-C_6H_3-2-OMe](THF)Cl_3\}_2$ (**Cr4**)

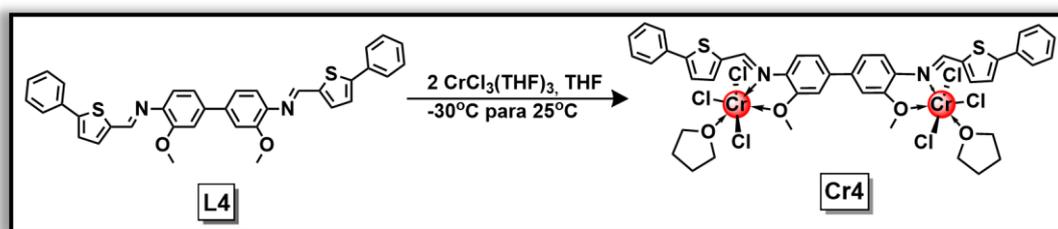


Figura 55. Síntese do complexo de cromo **Cr4**.

O precursor catalítico **Cr4** foi preparado empregando rota de síntese similar para **Cr2**, utilizando **L4** (0,100 g, 0,17 mmol) e $[CrCl_3(THF)_3]$ (0,119 g, 0,34 mmol). O produto resultante foi isolado como um sólido marrom (0,123 g, 69,1%) (Figura 55). IV (ATR, cm^{-1}): ν 3058 (f), 2928 (f), 1632 (F), 1585 (m), 1495 (m), 1434 (F), 1393 (f), 1356 (f), 1328 (f), 1265 (m), 1234 (f), 1193 (f), 1072 (f), 1019 (m), 855 (f), 814 (m), 760 (F), 678 (f), 508 (m). Anal. Calcd. Para $C_{44}H_{44}Cl_6Cr_2N_2O_4S_2 \cdot 7H_2O$: C: 45,10; H: 4,99; N: 2,39%. Encontrado: C: 44,19; H: 4,78; N: 3,35%.

4.3.5 $\{Cr[2-MeO-Ph-(N=CH)-2-(OC_6H_3)](THF)Cl_2\}_2$ (**Cr5**)

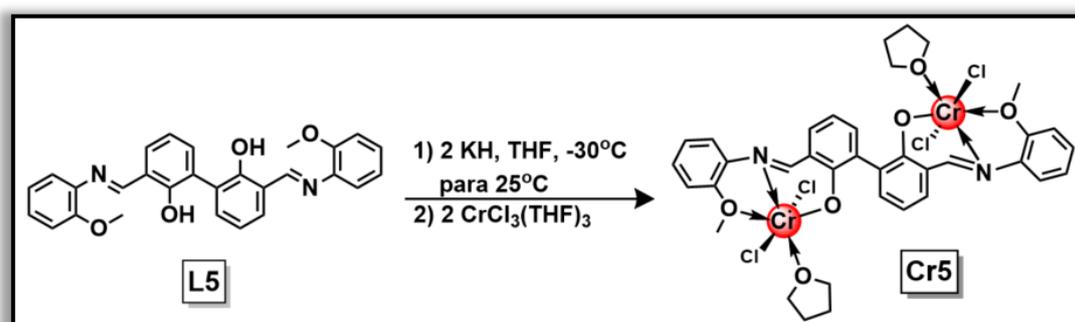


Figura 56. Síntese do complexo de cromo **Cr5**.

O precursor catalítico **Cr5** foi preparado empregando rota de síntese similar para **Cr1**, utilizando **L5** (0,100 g, 0,221 mmol), KH (0,017 g, 0,442 mmol) e $[CrCl_3(THF)_3]$ (0,165 g, 0,442 mmol). O produto resultante foi isolado como um sólido marrom (0,108 g, 58,4%) (Figura 56). IV (ATR, cm^{-1}): ν 2360 (m), 2339 (f), 1639 (F), 1600 (f), 1499 (f), 1450 (f), 1390 (f), 1322 (m), 1260 (f), 1143 (f), 1023 (m), 752 (f), 578 (f), 541 (f). Anal. Calcd. Para $C_{36}H_{38}Cl_4Cr_2N_2O_6 \cdot 5H_2O$: C: 43,02; H: 4,81; N: 2,79%. Encontrado: C: 42,01; H: 5,00; N: 2,14%.

4.3.6 $\{Cr[PhO-C_2H_4-(N=CH)-2-(OC_6H_3)](THF)Cl_2\}_2$ (**Cr6**)

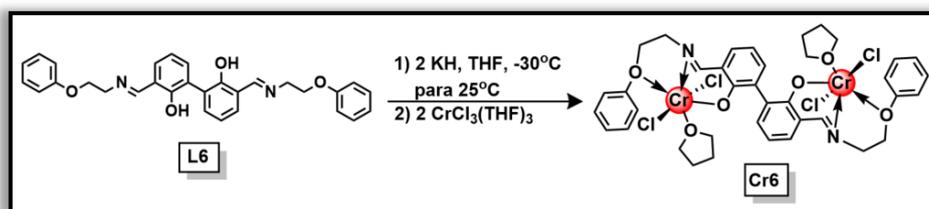


Figura 57. Síntese do complexo de cromo **Cr6**.

O precursor catalítico **Cr7** foi preparado empregando rota de síntese similar para **Cr1**, utilizando **L6** (0,100 g, 0,208 mmol), KH (0,016 g, 0,416 mmol) e $[CrCl_3(THF)_3]$ (0,155 g, 0,416 mmol). O produto resultante foi isolado como um sólido alaranjado (0,136 g, 75,5 %) (Figura 57). IV (ATR, cm^{-1}): ν 3039 (f), 2884 (f), 1657(F), 1587 (F), 1552 (F), 1472 (f), 1445 (F), 1391(f), 1342 (m), 1313 (f), 1286 (m), 1270 (f), 1231 (F), 1216 (F), 1116 (f), 1053 (m), 1039 (F), 938 (f), 862 (F), 816 (f), 781 (m), 753 (F), 691 (m), 612 (f), 589 (m), 512 (f). Anal. Calcd. Para $C_{38}H_{42}Cl_4Cr_2N_2O_6 \cdot 3THF$: C: 55,36; H: 6,13; N: 2,58%. Encontrado: C: 55,95; H: 5,14; N: 3,94%.

4.3.7 $\{Cr[2-OPh-Ph-(N=CH)-2-(OC_6H_3)](THF)Cl_2\}_2$ (**Cr7**)

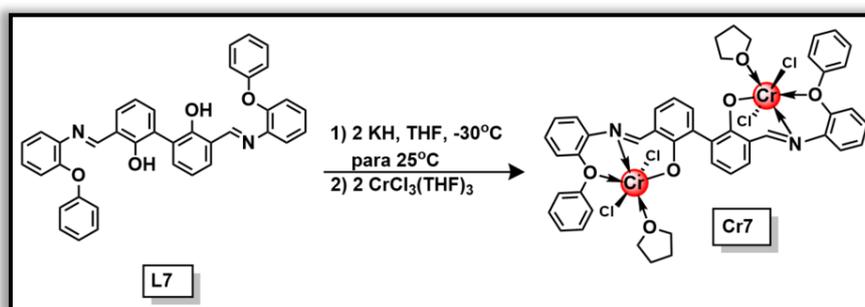


Figura 58. Síntese do complexo de cromo **Cr7**.

O precursor catalítico **Cr7** foi preparado empregando rota de síntese similar para **Cr1**, utilizando **L7** (0,100 g, 0,173 mmol), KH (0,014 g, 0,346 mmol) e $[CrCl_3(THF)_3]$ (0,130 g, 0,346 mmol). O produto resultante foi isolado como um sólido alaranjado (0,088 g, 52,7 %) (Figura 58). IV (ATR, cm^{-1}): ν 2358 (f), 1738 (f), 1636 (m), 1585 (f), 1548 (f), 1487 (f), 1366 (f), 1320 (f), 1237 (m), 1201 (f), 1022 (f), 782 (f), 749 (m) 690 (f), 569 (f). Anal. Calcd. Para $C_{46}H_{42}Cl_4Cr_2N_2O_6 \cdot 9H_2O$: C: 45,99; H: 5,03; N: 2,33%. Encontrado: C: 45,56; H: 4,17; N: 3,11%.

4.3.8 $\{Cr[MeO-2-C_6H_4-(N=CH)-2-NC_4H_3](THF)Cl_2\}_2$ (**Cr8**)

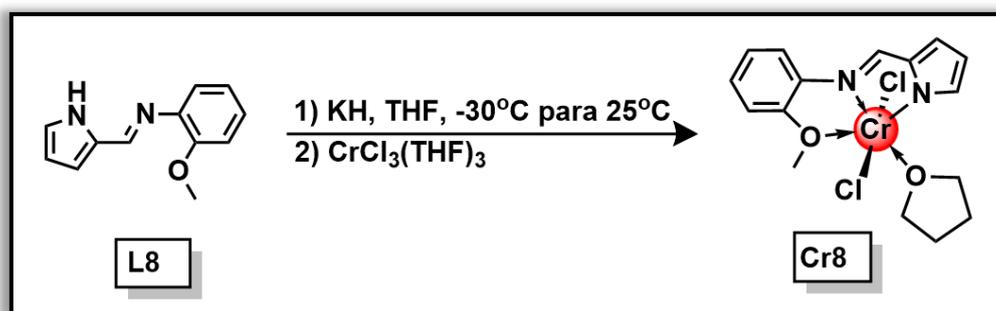


Figura 59. Síntese do complexo de cromo **Cr8**.

O precursor catalítico **Cr8**¹¹³ foi preparado empregando rota de síntese similar ao artigo, utilizando **L8** (0,100 g, 0,35 mmol), KH (0,022 g, 0,55 mmol) e $[CrCl_3(THF)_3]$ (0,173 g, 0,35 mmol). O produto resultante foi isolado como um sólido marrom (0,106 g, 54 %) (Figura 59). IV (ATR, cm^{-1}): ν 2944(f), 2838(f), 1650(F), 1598(m), 1554(F), 1503(m), 1386(F), 1286(F), 1263(m), 1144(f), 1114(f), 1037(F), 877(f) 744 (F), 590 (f). Anal. Calcd. Para $C_{16}H_{19}Cl_2CrN_2O_2$: C: 48,75; H: 4,86; N: 7,11 %. Encontrado: C: 48,46; H: 4,83; N: 7,21%.

4.3.9 $\{Cr[MeS-2-C_6H_4-(N=CH)-2-NC_4H_3](THF)Cl_2\}_2$ (**Cr9**)

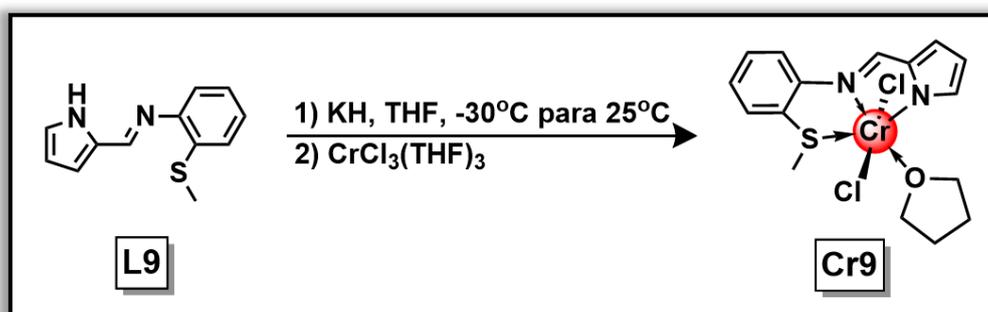


Figura 60. Síntese do complexo de cromo **Cr9**.

O precursor catalítico **Cr9**¹¹³ foi preparado empregando rota de síntese similar para **Cr8**, utilizando **L9**, (0,152 g, 0,70 mmol), KH (0,030 g, 0,74 mmol) e $[CrCl_3(THF)_3]$ (0,244 g, 0,70 mmol). O produto resultante foi isolado como um sólido marrom-avermelhado (0,200 g, 69%) (Figura 60). IV (ATR, cm^{-1}): ν 1644(m), 1550(F), 1497(m), 1465 (f) 1382(m), 1281(F), 1266(F), 1184 (m), 1135 (f), 1036(F), 987 (f), 962 (f), 897(m), 874 (F) 750 (F), 677 (f), 596 (f), 547 (f). Anal. Calcd. Para $C_{16}H_{19}Cl_2CrN_2OS$: C: 46,84; H: 4,67; N: 6,83. Encontrado: C: 46,43; H: 4,77; N: 6,48.

4.4 Reações de oligomerização do etileno

Os testes catalíticos foram realizados utilizando reator de aço tipo Parr 5500 de camisa dupla de aço inoxidável (Figura 61), equipado com agitador mecânico, controle de temperatura e contínua alimentação de etileno com capacidade de 300 mL. O copo do reator é deixado em estufa por pelo menos 5 horas antes de realizar cada reação, para tanto, é resfriado na linha de vácuo por um período de 40 a 50 minutos. O catalisador foi pesado sob atmosfera inerte. Foram adicionadas quantidades apropriadas de co-catalisador metilaluminoxano (MAO) e o tolueno (90 mL) no reator. Após, este é pressurizado com etileno, posto sob agitação e sendo colocado para aquecer até a temperatura de reação desejada. Com a temperatura estável, o reator é despressurizado e adiciona-se o catalisador solubilizado em 10 mL de tolueno no reator. O reator é pressurizado novamente e a pressão e agitação de 800 rpm foram mantidas constantes. Atingido o tempo de reação, o reator foi resfriado a -70°C , despressurizado, e então, seguido pela adição de 1 mL de etanol acidificado (HCl 1%). A fase líquida foi analisada quantitativamente por cromatografia gasosa (CG), utilizando ciclo-hexano como padrão interno. Todas as reações foram realizadas em duplicata ou triplicata, de modo a minimizar as possibilidades de erro na avaliação das atividades catalíticas, podendo ser este estabelecido em $\pm 15\%$.



Figura 61. Reator Parr 5500.

4.5 Identificação dos Produtos das reações de Oligomerização

Os oligômeros formados foram analisados quantitativamente por cromatografia gasosa (CG), no equipamento Agilent 7890A (Figura 62) com uma coluna capilar Petrocol HD (metil silicone, 100 m de comprimento, 0,25 mm i.d., e espessura do filme de 0,5 μm) operando a 36 $^{\circ}\text{C}$ por 15 min e aquecimento de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até 250 $^{\circ}\text{C}$, utilizando detector FID (Flame Ionization Detector) com EPC (Electronic Pneumatics Control). As temperaturas do injetor e do detector foram fixadas em 250 $^{\circ}\text{C}$. Os produtos foram quantificados utilizando método de padrão interno, com ciclo-hexano como padrão. Nos testes analíticos foram identificados os produtos de oligomerização na faixa de $\text{C}_4\text{-C}_{20}$. As atividades apresentadas são expressas em frequência de rotação (mol de etileno convertido/ mol do precursor catalítico x hora), FR, de reações em duplicata, apresentando um desvio médio de 15%. Para verificar a presença de polímeros, acetona e etanol acidificado (HCl 1%) foram adicionados à solução de tolueno com os produtos. Após, o sólido formado foi filtrado e lavado três vezes com etanol acidificado (HCl 1%), três vezes com água deionizada e uma vez com etanol, para então ser secado em estufa a vácuo durante seis horas e analisado por DSC.



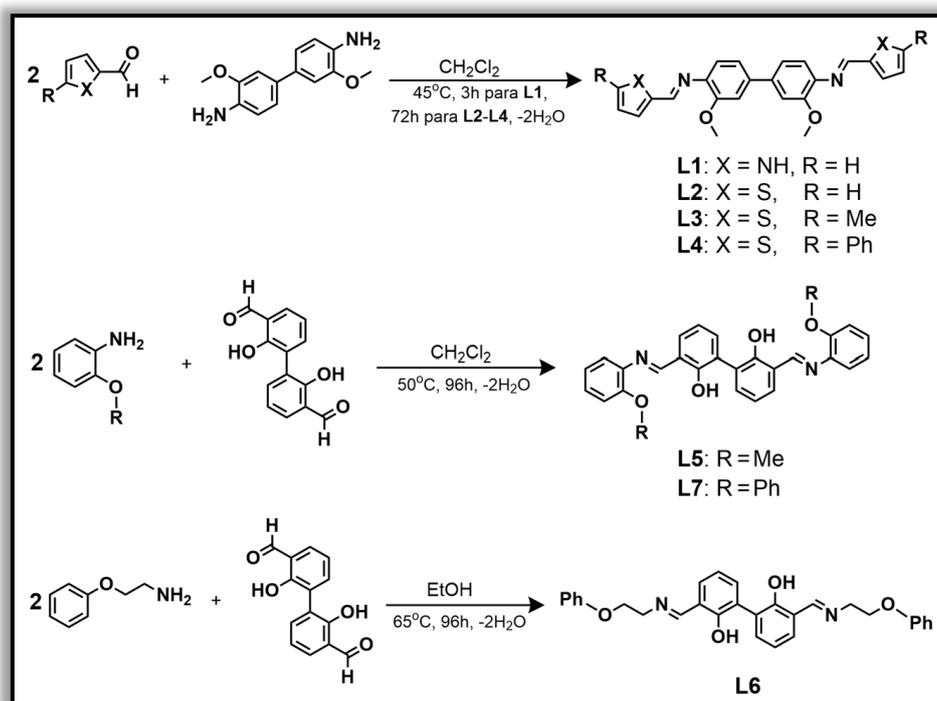
Figura 62. Cromatógrafo a gás Agilent 7890A.

5 Resultados e discussão

5.1 Síntese e caracterização de ligantes base de Schiff bifuncionais

Os ligantes **L1-L7** foram sintetizados via condensação de base de Schiff entre uma amina primária e o respectivo aldeído, utilizando rotas adequadas para cada ligante, conforme mostrado no Esquema 1. Esses ligantes foram obtidos como sólidos marrom escuro e claro (**L3** e **L4**), amarelo (**L1**, **L2** e **L6**) e laranja (**L5** e **L7**), em moderado e bons rendimentos (48,5 - 94,2%). Estes foram caracterizados por análise elementar (CHN), espectroscopia na região do infravermelho (IV), espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H e $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ (RMN), e por difração de raios X em monocristal (**L1**, **L2**, **L3**, **L6** e **L7**).

Os pré-ligantes fenoxi-imina (**L5-L7**) não se mostraram muito estáveis quando armazenados por longo tempo na presença de luz e temperatura ambiente, sendo necessário armazená-los a baixa temperatura ($6\text{ }^\circ\text{C}$) e sob atmosfera inerte, visando prevenir qualquer degradação ou deslocamento do equilíbrio. Isso ocorre porque as bases de Schiff têm como subproduto a água, que pode reagir novamente com a imina e deslocar o equilíbrio para os reagentes, formando amina novamente. Os resultados da análise elementar obtidos para **L1-L7** concordam com os valores teóricos.



Esquema 1. Síntese dos ligantes bases de Schiff bifuncionais (**L1-L7**).

Os espectros de RMN ^1H de **L1-L7** confirmam a formação dos ligantes, principalmente pelo desaparecimento do pico largo relativo ao hidrogênio do grupo aldeído em torno de 9,5 ppm e o aparecimento de um singlete na região de 8,24 – 8,75 ppm atribuído ao H da imina. Particularmente, no espectro de RMN ^1H de **L1** contendo o grupo pirrol (Figura 63), é possível observar um singlete referente ao hidrogênio da ligação N-H do grupo pirrol em 11,72 ppm, um pico associado ao hidrogênio do grupo imina em 8,20 ppm, do grupo pirrol em 6,98; 6,64 e 6,16 ppm, em um singlete 3,83 ppm referente ao grupo metil.

O espectro de RMN $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ mostra um pico centrado em 152,20 ppm relacionado ao carbono ligado ao grupo metoxila e um pico em 151,08 ppm referente ao carbono do grupo imina. Adicionalmente, três picos referentes aos carbonos do grupo pirrol são observados em 130,74 ppm, 123,76 ppm, 109,62 ppm, respectivamente. O pico do carbono relacionado ao grupo metil é observado em 55,61 ppm conforme a Figura 64.

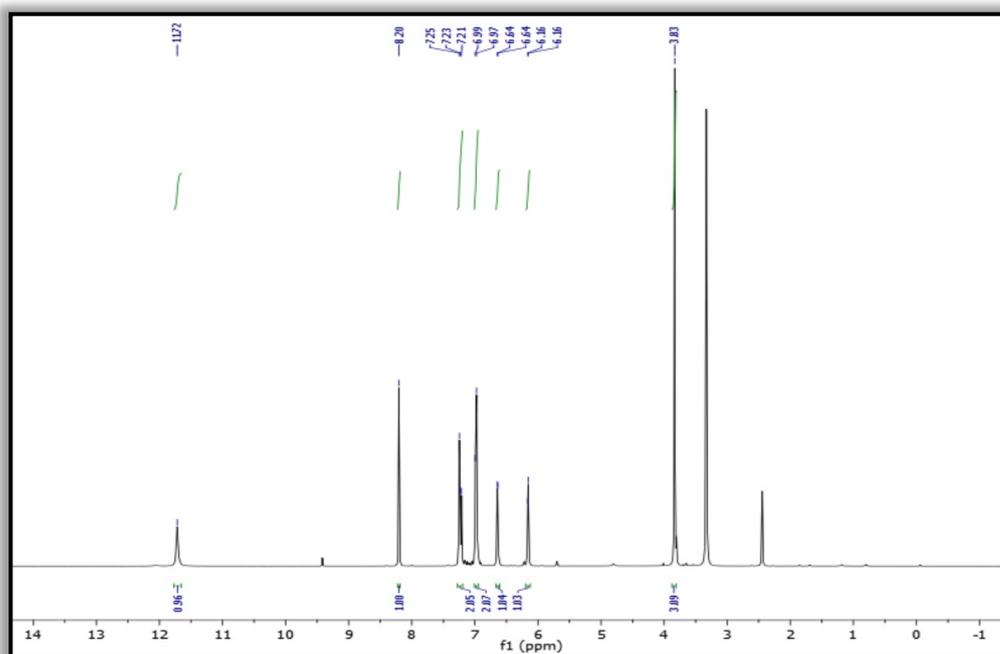


Figura 63. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) para **L1**.

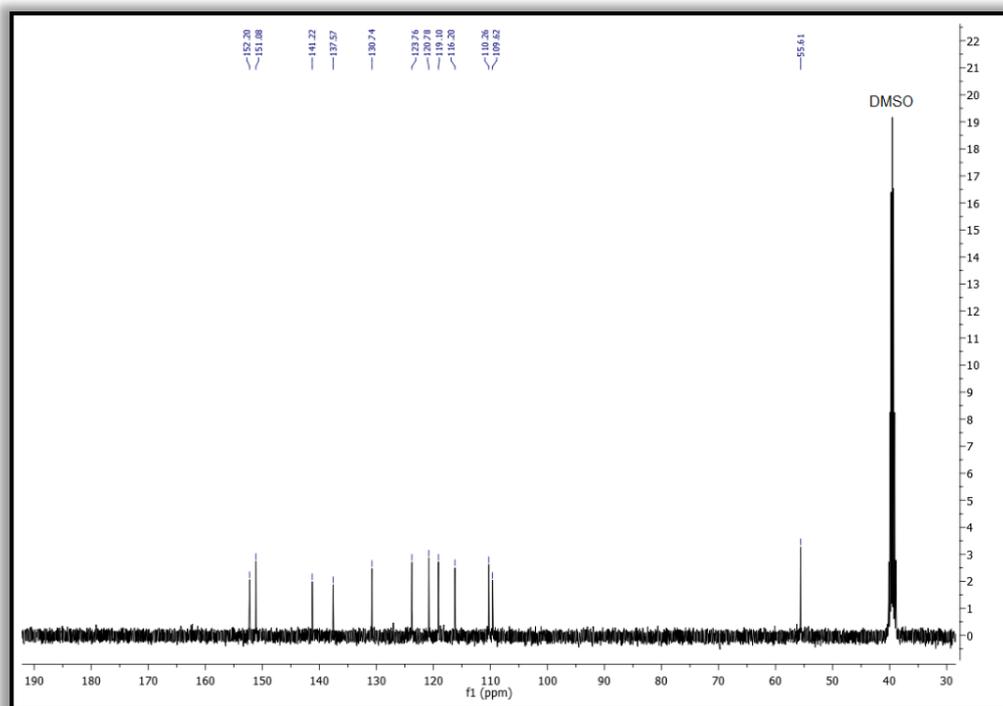


Figura 64. Espectro de RMN $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ (100 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) para **L1**.

O espectro de RMN ^1H do ligante **L2** contendo o grupo tiofeno (Figura 65), mostra um pico em 8,67 ppm atribuído ao hidrogênio da imina, os hidrogênios referentes ao grupo tiofeno em 7,55-7,48 e 7,22 ppm e um singlete em 3,97 ppm referente ao grupo metil. No espectro de RMN $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ (Figura 66), observa-se um pico em 154,10 ppm relacionado ao carbono ligado ao grupo metoxila e um pico em 152,80 ppm atribuído ao carbono do grupo imina. Os carbonos do grupo tiofeno são observados em 140,40 ppm, 132,25 ppm, 130,55 ppm, 127,81 ppm e em 56,22 ppm é possível observar o pico referente ao carbono do grupo metil.

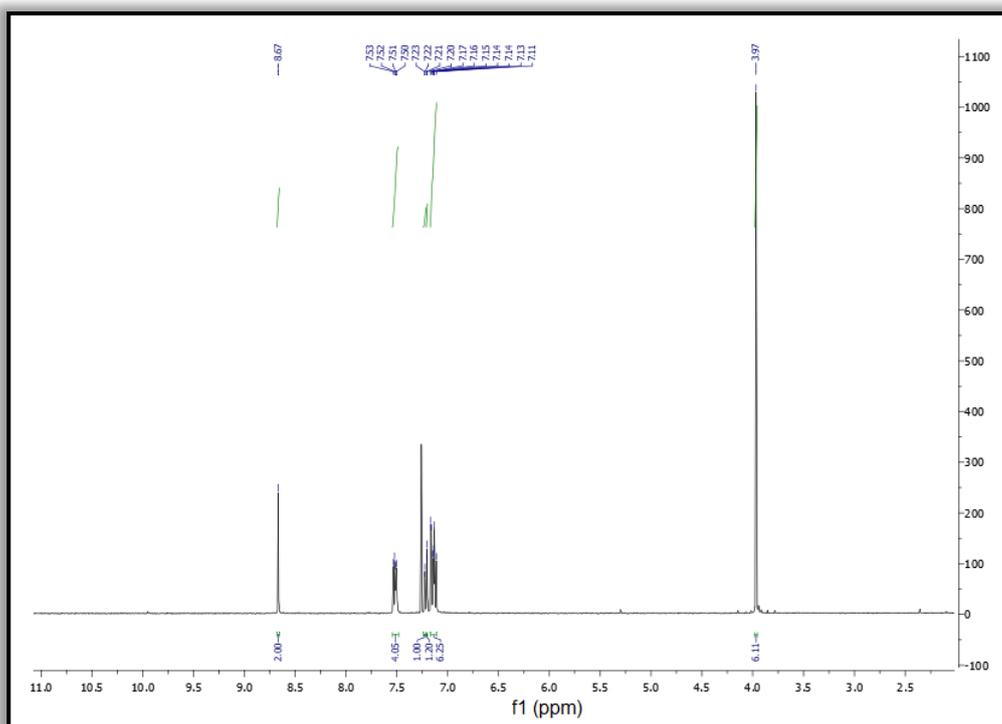


Figura 65. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) para o ligante L2.

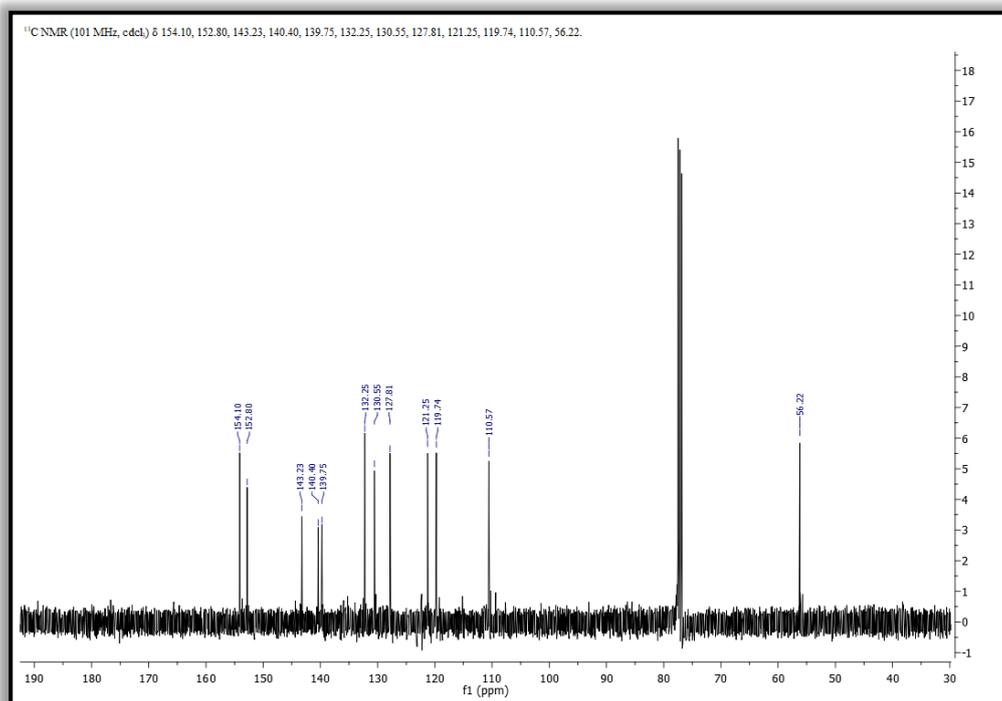


Figura 66. Espectro de RMN $\{^1\text{H}\} ^{13}\text{C}$ (100 MHz, CDCl_3 , 25 °C) para o ligante L2.

O espectro de RMN ^1H do pré-ligante **L5** (Figura 67) contendo o grupo fenoxila apresenta um pico em 8,77 ppm atribuído ao hidrogênio da imina, os hidrogênios referentes aos aromáticos em 7,54 – 6,94 ppm e um singlete em 3,84 ppm referente ao grupo metil.

No espectro de RMN $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ (Figura 68), observa-se um pico em 163,23 ppm relacionado ao carbono ligado ao grupo OH, um pico em 159,35 ppm atribuído ao carbono do grupo imina e o carbono aromático ligado a metoxila é observado em 153,18 ppm. Os demais carbonos aromáticos se encontram no intervalo de 135,31 - 118,68 ppm e pode-se observar o pico referente ao carbono do grupo metil em 56,19 ppm.

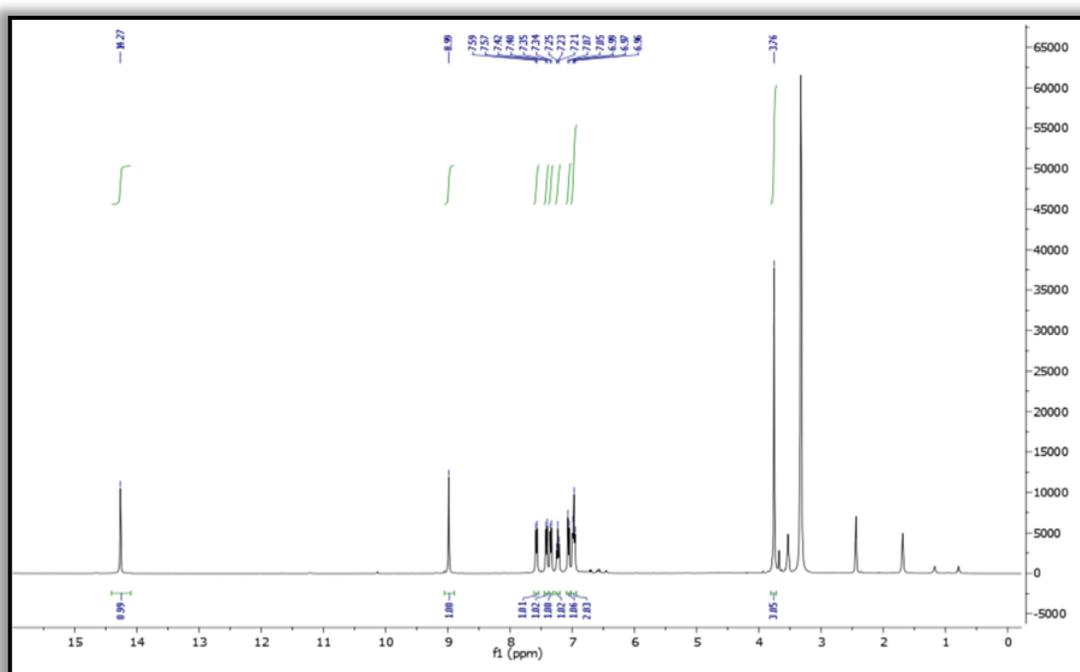


Figura 67. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, DMSO-D6, 25 °C) para o pré-ligante **L5**.

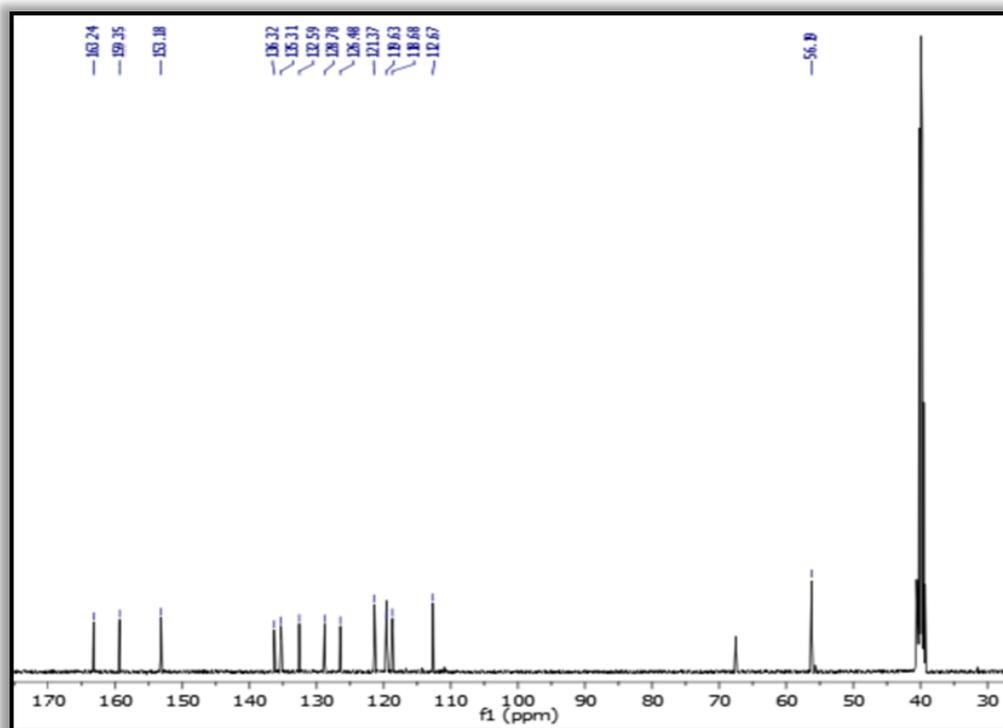


Figura 68. Espectro de RMN $\{^1\text{H}\} ^{13}\text{C}$ (100 MHz, DMSO- D_6 , 25 °C) para o ligante **L5**.

A caracterização dos ligantes por espectroscopia na região do infravermelho (IV) possibilitou observar a presença dos principais grupos funcionais da molécula. Para todos os casos, os espectros IV nas Figuras 92, 95, 98 e 101 (em anexo) apresentam uma banda na região entre 1607 – 1623 cm^{-1} o qual é atribuído ao estiramento do grupo imina $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ do grupo imina.

Particularmente, o espectro de IV de **L1** mostra uma banda referente ao estiramento $\nu_{\text{N-H}}$ do pirrol em 3206 cm^{-1} e uma banda forte em 1616 cm^{-1} atribuída ao estiramento $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ do grupo imina (Figura 69). No espectro de IV do ligante **L2** (Figura 70) observa-se uma banda característica de imina em 1615 cm^{-1} . Ainda pode-se observar frequências de estiramentos característicos¹⁰³ às demais ligações presentes no ligante, tais como aquelas relacionadas ao grupo tiofeno ($\nu_{\text{C}=\text{C}} = 1442, 1384 \text{ cm}^{-1}$; $\nu_{\text{C-S}} = 842 \text{ cm}^{-1}$).

A Figura 71 do espectro de IV para o pré-ligante **L5**, mostra a banda de um estiramento forte $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ atribuído ao grupo imina em 1607 cm^{-1} e mostra uma banda de absorção forte em 1235 cm^{-1} normalmente atribuída ao estiramento da ligação C-O em compostos contendo grupo fenol. Uma banda forte em 785 cm^{-1} mostra a presença de anéis orto-dissubstituídos, além disso, não se observa

a banda larga de estiramento ν_{OH} na região entre 3500 e 3200 cm^{-1} ocasionada pela presença de ligações de hidrogênio indicando ausência destas, na molécula do pré-ligante.¹⁰⁴

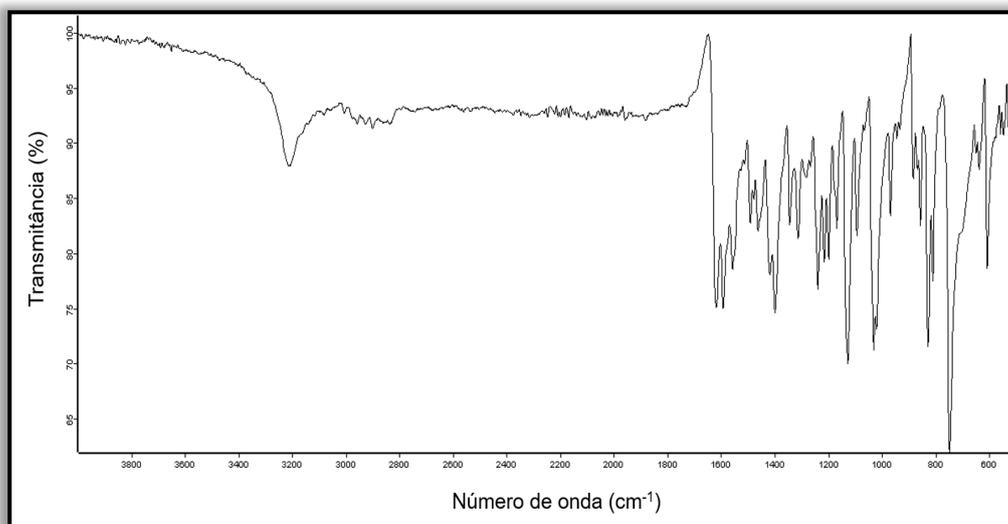


Figura 69. Espectros na região do infravermelho (ATR, $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$) para o pré-ligante **L1**.

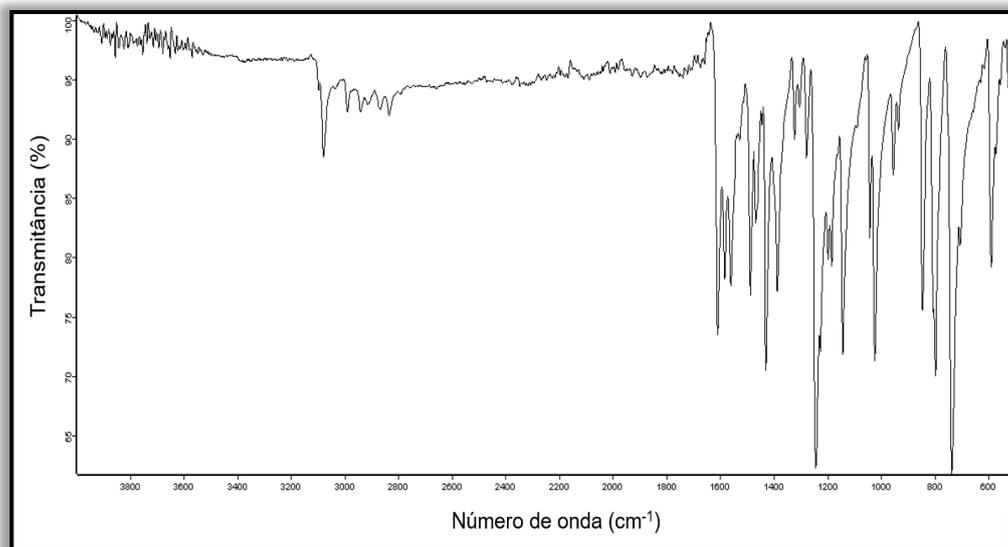


Figura 70. Espectros na região do infravermelho (ATR, $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$) para o ligante **L2**.

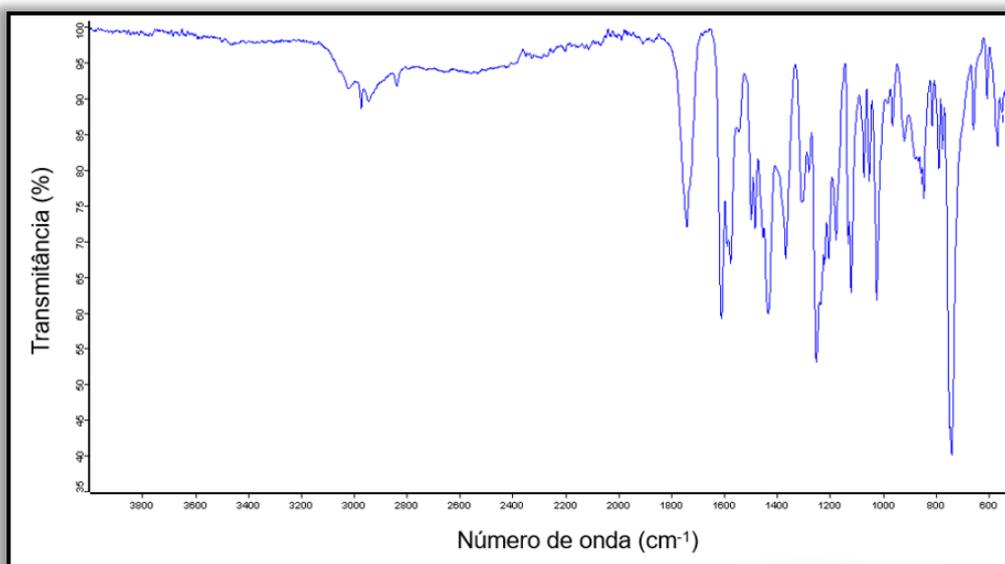


Figura 71. Espectros na região do infravermelho (ATR, 4000-500 cm^{-1}) para o pré-ligante **L5**.

Monocristais adequados para análise de difração de raios X em monocristal de **L1** e **L2** foram obtidos pela dissolução em diclorometano com posterior adição de hexano. As estruturas cristalinas e moleculares assim como os principais ângulos e distâncias de ligação são apresentadas na Figura 72 e Figura 73. Dados cristalográficos são sumarizados nas Tabelas 10-14 (em anexo). **L1** e **L2** cristalizaram no grupo espacial monoclinico $P21/n$, enquanto **L3** (figura 90 em anexo) adotou o grupo espacial monoclinico $C2/c$. As estruturas obtidas pela análise de difração de raios X concordam com a estrutura proposta e corroboram com o resultado das análises de RMN de ^1H e $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$, confirmando a formação da ligação C=N com distância de ligação para **L1**: C(5)-N(2)=1,284 Å (3) e C(20)-N(3)=1,277(3) e ângulos C(5)-N(2)-C(6)=117,7° (2) e C(20)-N(3)-C(16)=117,1° (2). A distância de ligação para **L2**: N-C(8)=1,2783 Å (16) e ângulo C(8)-N-C(7)=120,24° (10). Essas distâncias são típicas de ligações dupla nitrogênio-carbono. As ligações e ângulos de ligação são condizentes com os dados da literatura.¹¹⁹

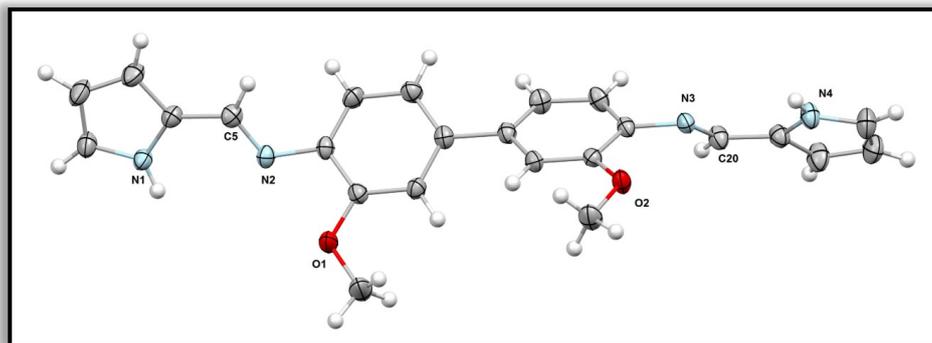


Figura 72. Estrutura cristalina e molecular no estado sólido de **L1**.CH₂Cl₂ (elipsoides térmicas desenhadas ao nível de 50% de probabilidade). Para melhor clareza, a molécula de solvente, CH₂Cl₂, foi omitida da estrutura. Principais distâncias (Å) e ângulos de ligação (°): C(12)-O(1)=1,431(3), C(5)-N(2)=1,284(3), C(20)-N(3)=1,277(3), C(4)-N(1)=1,373(3), C(11)-O(1)-C(12)=116,9(2), C(5)-N(2)-C(6)=117,7(2) e C(1)-N(1)-C(4)=109,0(2).

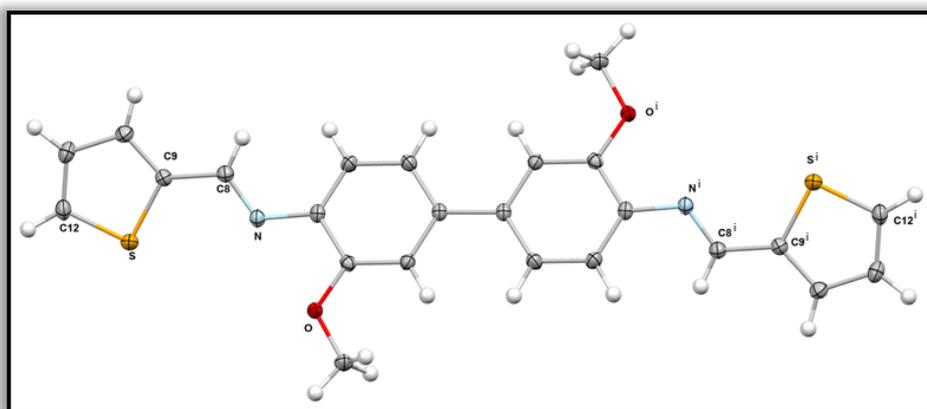


Figura 73. Estrutura cristalina e molecular no estado sólido de **L2** (elipsoides térmicas desenhados ao nível de 50% de probabilidade). Principais distâncias (Å) e ângulos de ligação (°): S-C(9)=1,7313(12), N-C(8)=1,2783(16), O-C(2)=1,3655(14), C(12)-S-C(9)=91,69(6), C(8)-N-C(7)=120,24(10) e C(2)-O-C(1)=117,86(9) Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes: $i -x+2, -y-1, -z+2$.

Foram obtidos monocristais adequados para difração de raios-X dos pré-ligantes **L6** e **L7**. Esses monocristais foram obtidos através da dissolução em tetraidrofurano, seguida pela adição de hexano. As estruturas cristalinas e moleculares, juntamente com os principais ângulos e distâncias de ligação, podem ser visualizadas na Figura 74 e Figura 75, respectivamente.

L6 e **L7** cristalizaram no grupo espacial monoclinico $C2/c$. As estruturas cristalinas e moleculares obtidas pela análise de raios X concordam com as

estruturas propostas e corroboram com o resultado das análises de RMN de ^1H e $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$, confirmando a formação da ligação $\text{C}=\text{N}$ com distâncias de ligação para **L6**: $\text{C}(7)\text{-N} = 1,272(2) \text{ \AA}$ e ângulo $\text{C}(7)\text{-N-C}(8)=119,76^\circ$ (16) e distância de ligação para **L7**: $\text{C}(7)\text{-N} = 1,2804(18) \text{ \AA}$ e ângulo de $\text{C}(7)\text{-N-C}(8) = 121,43^\circ$ (11). Essas distâncias são características de ligações duplas nitrogênio-carbono. Além disso, as ligações e ângulos de ligação encontrados estão em conformidade com os dados da literatura disponível.⁶⁵

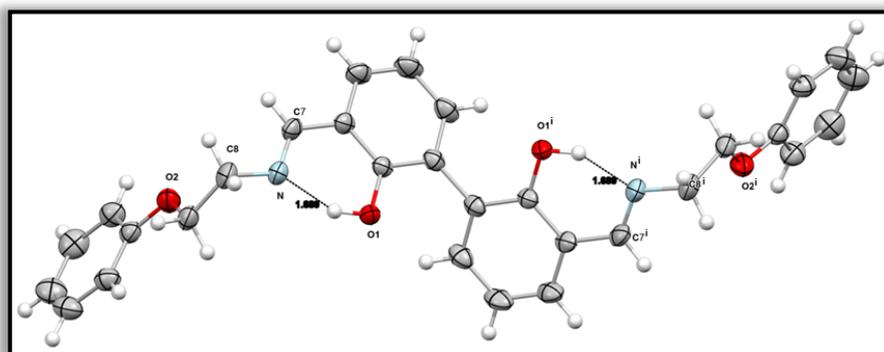


Figura 74. Estrutura cristalina e molecular no estado sólido de **L6** (elipsoides térmicas desenhados ao nível de 30% de probabilidade). Principais distâncias (Å) e ângulos de ligação ($^\circ$): $\text{C}(7)\text{-N}=1,272(2)$ e $\text{C}(7)\text{-N-C}(8)=119,76(16)$. Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes: $i -x+1, y, -z+3/2$.

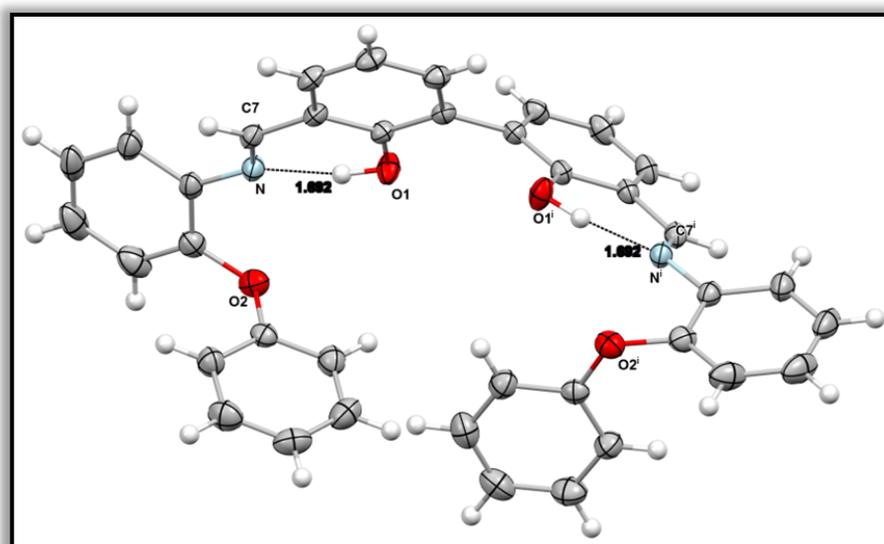
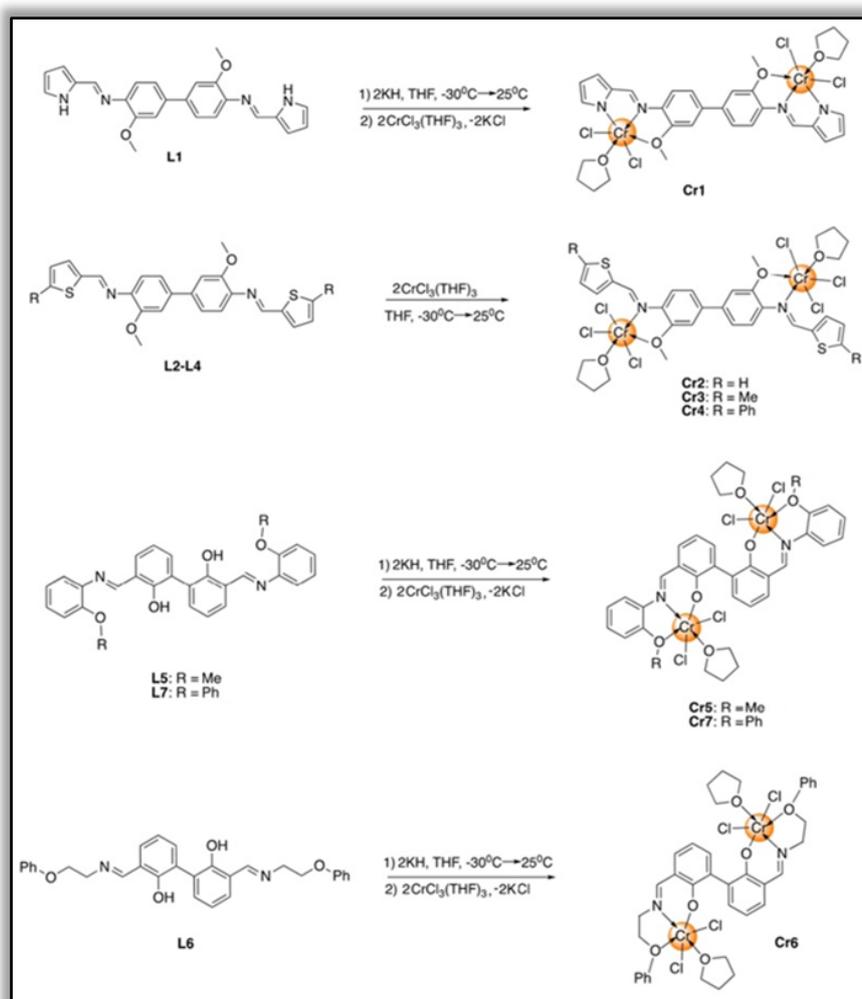


Figura 75. Estrutura cristalina e molecular no estado sólido de **L7** (elipsoides térmicas desenhados ao nível de 30% de probabilidade). Principais distâncias (Å) e ângulos de ligação ($^\circ$): $\text{C}(7)\text{-N} = 1,2804(18)$ e $\text{C}(7)\text{-N-C}(8) = 121,43(11)$. Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes: $i -x+1, y, -z+3/2$.

5.2 Síntese e caracterização de complexos binucleares de Cr(III) contendo ligantes base de Schiff funcionalizados com grupos N-, S- e O-doadores

A reação dos ligantes **L1-L7** com 2 equivalentes de $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ em THF à temperatura ambiente por 24 horas resultou na formação dos complexos binucleares **Cr1-Cr7** como sólidos marrons (**Cr1-Cr5**) e alaranjados (**Cr6 e Cr7**), em moderados e bons rendimentos (52,7- 90,0%) (Esquema 2). Estes complexos foram devidamente caracterizados por análise elementar (CHN) e espectroscopia na região do infravermelho (IV). Os resultados da análise CHN mostraram-se consistentes com a presença de uma molécula de THF na esfera de coordenação do cromo(III) conforme visto em estruturas cristalinas na literatura.^{46b,59c,70}



Esquema 2. Síntese dos complexos binucleares de cromo(III) contendo ligantes base de Schiff funcionalizados com grupos N-, S- e S-doadores (**Cr1-Cr7**).

Os espectros IV dos complexos de cromo apresentaram as principais bandas características dos ligantes. Particularmente, observou-se um deslocamento da banda relacionada ao estiramento $\nu_{C=N}$ após a coordenação dos ligantes ao centro metálico. Cabe salientar que o ligante na forma livre apresenta maior força de ligação nos grupos funcionais comparado aos ligantes coordenados ao centro metálico devido a doação de densidade eletrônica dos heteroátomos para o metal. Neste caso, é esperado que uma ligação C=N do grupamento imina apresente um número de onda menor do que a ligação C=N com o heteroátomo coordenado ao metal.¹⁰⁵

Além disso, é importante salientar que a região onde o estiramento $\nu_{(C=N)}$ absorve depende de uma série de fatores, e entre estes, a natureza do grupo substituinte. Assim, em um sistema conjugado com os átomos de carbono e nitrogênio do tipo $R_2C=NR$ a ligação C=N absorve em menor número de onda (usualmente $1631-1613\text{ cm}^{-1}$), enquanto a absorção de um sistema não conjugado se dá em maiores números de onda ($1657-1631\text{ cm}^{-1}$). A presença, por exemplo, de um substituinte em um anel fenil, tal como um halogênio, diminui a conjugação, o que aumenta a frequência de estiramento da ligação C=N.¹⁰⁶

Por exemplo, para **Cr1**, a Tabela 4 apresenta uma banda forte em 1647 cm^{-1} referente ao estiramento $\nu_{C=N}$ do grupo imina (Figura 107 em anexos), o que representa um deslocamento de 31 cm^{-1} com relação a frequência de estiramento $\nu_{(C=N)}$ do ligante **L1**. Este deslocamento sugere fortemente que o ambiente eletrônico/químico foi modificado devido à coordenação do grupo imina ao centro metálico.

Diante disso, depreende-se que o deslocamento para maior número de onda observado para **Cr1** e para os demais complexos binucleares de cromo (Tabela 4) reflete uma possível perda da conjugação do sistema que pode ser atribuída ao fato do ligante perder a planaridade ao se ligar ao centro metálico. Alterações similares são descritas na literatura,^{65,107,113,119} utilizando ligantes imina-pirrol, fenoxi-imina e tiofeno-imina coordenados ao átomo de cromo, onde foram obtidos deslocamentos semelhantes.

Tabela 4. Vibrações na região do IV dos principais grupos funcionais presentes nos ligantes e pré-ligantes (L1-L7) e nos complexos de cromo(III) (Cr1-Cr7).

| Ligante $\nu_{(C=N)}$ (cm^{-1}) | Complexo $\nu_{(C=N)}$ (cm^{-1}) | $\Delta\nu$ (cm^{-1}) |
|---|--|----------------------------------|
| L1 (1616) | Cr1 (1647) | 31 |
| L2 (1600) | Cr2 (1638) | 38 |
| L3 (1672) | Cr3(1738) | 66 |
| L4 (1652) | Cr4 (1632) | -20 |
| L5 (1607) | Cr5 (1639) | 32 |
| L6 (1635) | Cr6(1657) | 22 |
| L7 (1610) | Cr7(1636) | 26 |

Infelizmente, todas as tentativas de recristalizar os pré-catalisadores **Cr1-Cr7** usando vários procedimentos de cristalização, até o momento, falharam, resultando em uma mistura de materiais amorfos ou produtos decompostos que não eram adequados para uma análise de difração de raios X em monocristal. Assim, os cálculos baseados na Teoria do Funcional da Densidade (DFT) foram realizados para investigar a estrutura eletrônica e as propriedades do complexo **Cr2**. Alguns parâmetros geométricos estão resumidos no anexo, Tabela 15. Todas as simulações foram realizadas com o pacote ORCA 4.2¹⁰⁸, utilizando o funcional BP86 e o conjunto de bases def2-TVZP¹⁰⁹. A aproximação RIJCOSX, a base auxiliar def2/J e a correção de dispersão D3BJ foram utilizadas em todos os cálculos ¹¹⁰.

Os cálculos de DFT revelam que as diferenças nas energias eletrônicas (energias livres) entre as duas conformações (*anti* e *syn*) são de apenas + 0,17 kcal mol⁻¹, indicando que ambos os isômeros são estáveis, presumivelmente devido a estrutura não rígida desta classe de ligantes. As estruturas otimizadas de *syn*- e *anti*-**Cr2** para o estado fundamental obtido no nível teórico BP86/def2-TVZP estão representadas na Figura 76. Em ambos os casos, as distâncias Cr...Cr calculadas [separação entre os átomos Cr...Cr: 11,136 Å (isômero *syn*); 11,751 Å (isômero-*anti*)] indica que não há interação entre os dois sítios catalíticos.

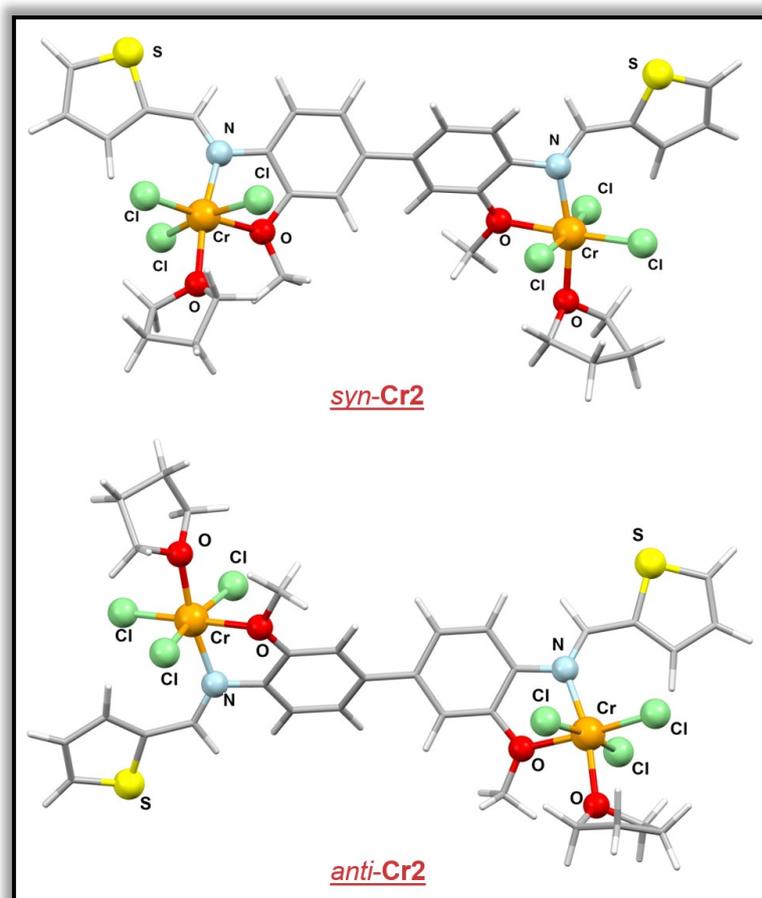


Figura 76. Estruturas otimizadas para isômeros *syn* e *anti* do complexo **Cr2** no nível BP86/def2-TZVP da teoria DFT.

A estrutura otimizada do complexo *anti-Cr2* mostra o átomo de cromo em uma geometria octaédrica ligeiramente distorcida com ligante coordenado ao centro metálico de forma bidentada através do nitrogênio do grupo imina e do oxigênio. Baseando-se na literatura⁶⁴, foi proposta a estrutura do complexo sem a coordenação do anel de tiofeno ao centro metálico e como esperado, não se observa a coordenação do grupo tiofeno ao átomo de cromo, considerando sua fraca capacidade σ -doadora para coordenar com o centro metálico. A esfera de coordenação é completada pela coordenação de três ligantes cloro e uma molécula de THF. As distâncias médias Cr-Nav (2,074 Å) e Cr-OMe (2,16 Å), bem como os ângulos de ligação N-Cr-O no centro do cromo (76,23°) são comparáveis em magnitude com estruturas de cromo relacionadas relatadas na literatura.^{66,64} Além disso, os dois anéis fenil em ambos os isômeros desviam-se da coplanaridade, mostrando um ângulo de torção de 37,68° e 37,79° entre C(8)–C(9)–C(12)–C(13), respectivamente.

5.3 Reações de oligo- e polimerização do etileno empregando os complexos binucleares de cromo(III) (Cr1-Cr7)

As reações de oligomerização do etileno empregando os pré-catalisadores binucleares de cromo (**Cr1-Cr7**) foram realizadas utilizando tolueno como solvente e metilaluminoxano (MAO-5% em massa total de Al) como co-catalisador. Todos os experimentos foram realizados em duplicatas apresentando um erro experimental de $\pm 15\%$. Os resultados são apresentados na Tabela 5. Após a ativação com MAO, os complexos de cromo (**Cr1-Cr6**) geraram sistemas ativos para a oligomerização do etileno, proporcionando uma distribuição não seletiva de α -olefinas ($C_4-C_{12}^+$) e frequências de rotação (FRs), variando entre $12,1 \times 10^3$ e $88,7 \times 10^3$ mol etileno·mol Cr⁻¹·h⁻¹. Entre os pré-catalisadores estudados, o sistema **Cr3**/MAO apresentou a maior atividade de $88,7 \times 10^3$ mol etileno·mol Cr⁻¹·h⁻¹(entrada 3).

A produtividade do catalisador binuclear de cromo **Cr1** (776 kg do produto total mol Cr⁻¹·h⁻¹) foi significativamente menor que a do análogo mononuclear [Cr{(C₄H₃N-2-CH=N)PhOMe}(THF)Cl₂] (1960 kg do produto total mol Cr⁻¹·h⁻¹) sob condições reacionais idênticas. Além disso, o catalisador binuclear produziu uma quantidade significativa de polímero (45,0% em massa), indicando que, além das espécies catalíticas responsáveis pela produção de oligômeros, uma espécie de polimerização estável também está ativa no sistema catalítico. Neste caso, a menor produtividade pode estar associada à formação de um maior número de espécies ativas de polimerização de etileno que apresentam menor atividade catalítica e uma vida útil curta.

Tabela 5. Reações de oligo- e polimerização do etileno utilizando os sistemas **Cr1-Cr7/MAO**^a

| Entr. | Cat. | FR ^b (10 ³ ·h ⁻¹) | Distribuição de oligômeros (% massa) ^c | | | | | Olig. (%) | PE (%) | Total produto (g) | Prod. ^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 | 15,3 | 19,0 (91,1) | 19,2 (91,3) | 18,8 (82,2) | 12,5 (94,2) | 30,5 | 55,0 | 45,0 | 1,9 | 776 |
| 2 | Cr2 | 54,0 | 15,8 (95,7) | 18,9 (95,8) | 17,3 (95,3) | 14,4 (96,0) | 33,6 | 94,8 | 5,2 | 4,0 | 1600 |
| 3 | Cr3 | 88,7 | 16,2 (97,3) | 18,2 (97,3) | 17,0 (97,0) | 14,6 (97,4) | 34,0 | 94,4 | 5,6 | 6,6 | 2640 |
| 4 | Cr4 | 68,3 | 18,1 (96,8) | 19,4 (97,2) | 17,7 (97,3) | 14,6 (97,3) | 30,2 | 96,4 | 3,6 | 5,0 | 2000 |
| 5 | Cr5 | 37,6 | 19,2 (95,0) | 19,7 (95,6) | 17,3 (95,6) | 13,9 (95,9) | 29,9 | 87,5 | 12,5 | 3,0 | 1204 |
| 6 | Cr6 | 12,1 | 20,2 (91,3) | 20,6 (92,5) | 17,6 (92,5) | 13,5 (93,5) | 28,1 | 82,4 | 17,6 | 1,0 | 412 |
| 7 | Cr7 | - | - | - | - | - | - | - | 100,0 | 1,1 | 444 |

^a condições reacionais: catalisador= 10 μmol, tolueno= 100 mL, co-catalisador= MAO, [Al]/[Cr]= 500, tempo= 15min, temperatura= 80 °C, P (etileno) = 20 bar,

^b Mol de etileno convertido por mol de cromo (h⁻¹) determinado por cromatografia gasosa, ^cC_n, porcentagem de olefina com n átomos de carbono no oligômero; α-C_n, porcentagem de alceno terminal na fração C_n como determinado por CG, ^d kg de produto total·molCr⁻¹·h⁻¹.

Por conterem ligantes estruturalmente similares, é possível comparar e discutir o comportamento catalítico dos pré-catalisadores **Cr1-Cr4** principalmente considerando as características eletrônicas dos grupos doadores heterocíclicos (Figura 77). Inicialmente, observa-se que a presença do grupo tiofeno (**Cr2**) apresenta uma atividade catalítica 3,5 vezes maior ($54,0 \times 10^3$ mol etileno·mol Cr⁻¹·h⁻¹) para a produção de α -olefinas quando comparado ao pré-catalisador de cromo contendo a unidade pirrol (**Cr1**) ($15,3 \times 10^3$ mol etileno·mol Cr⁻¹·h⁻¹). Resultados similares foram encontrados para sistemas mononucleares onde a presença da unidade tiofeno em $[\text{Cr}\{2-(\text{C}_4\text{H}_3\text{S}-2-\text{CH}=\text{N})\text{C}_2\text{H}_4\text{NHPH}\}(\text{THF})\text{Cl}_3]$ promove uma atividade catalítica muito superior com relação ao complexo $[\text{Cr}\{2-(\text{C}_4\text{H}_3\text{N}-2-\text{CH}=\text{N})\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH})\text{Ph}\}(\text{THF})\text{Cl}_2]$.⁶⁴

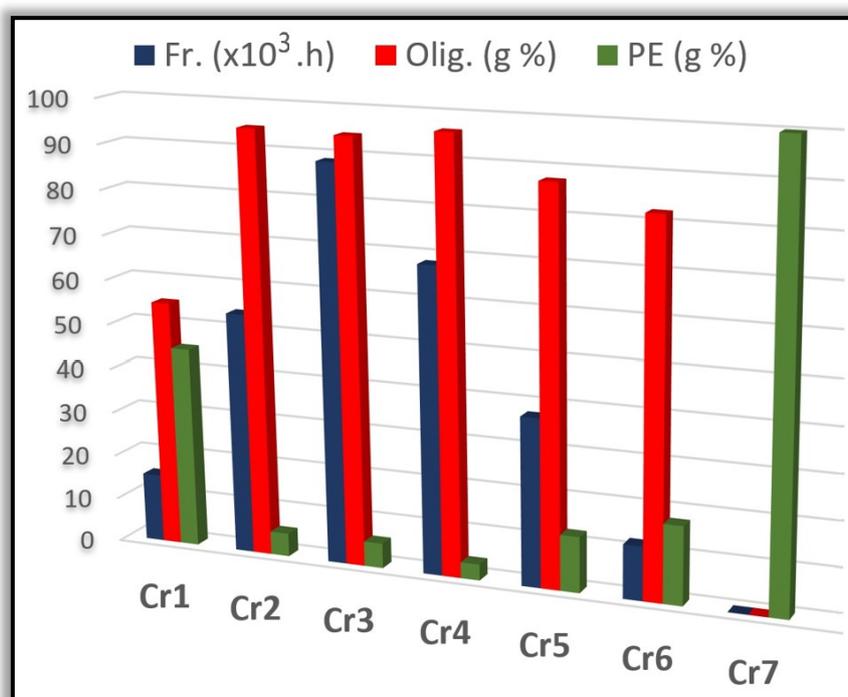
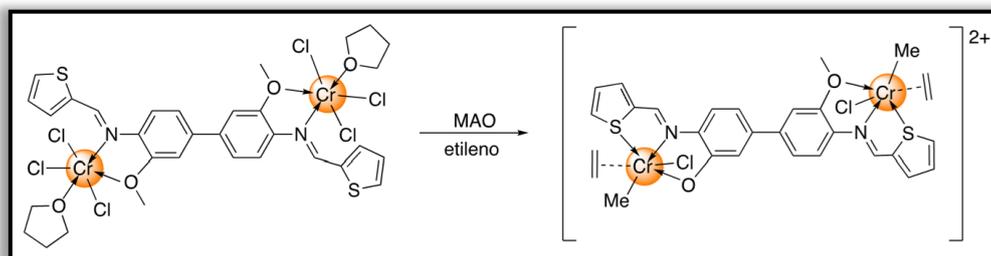


Figura 77. Influência da natureza dos pré-catalisadores de cromo sobre a frequência de rotação e distribuição de produtos (sistemas catalíticos **Cr1-Cr7**/MAO = 10 μ mol, 15 min, 80 °C, 20 bar, [Al]/[Cr]=500).

Considerando especificamente o desempenho catalítico de **Cr2-Cr4**, observa-se que de alguma forma o substituinte (H, Me, Ph) no grupo tiofeno exerce influência sobre a atividade catalítica. Neste caso, pode-se especular que após a ativação com MAO, as espécies intermediárias de cromo permitem uma possível interação do grupo tiofeno com o centro metálico de cromo analogamente aos resultados encontrados para os complexos de titânio e

cobalto.¹¹¹ Dentro deste contexto, cálculos de DFT foram executados para o complexo binuclear **Cr2**, assumindo a formação de espécies catiônicas de Cr(III) (Esquema 3).



Esquema 3. Mecanismo proposto para geração de espécie catiônica binuclear de Cr(III) a partir da ativação de **Cr2** com MAO em atmosfera de etileno.

Assim, como apresentado na Figura 78, a reação de alquilação de **Cr2** pelo MAO na presença de etileno, juntamente com o deslocamento do THF e de dois ligantes cloro, promove a formação de uma espécie intermediária **Cr2-IM1** onde observa-se que a coordenação do tiofeno ao átomo de cromo (Cr-S = 2,452 Å) é perfeitamente factível com o ligante (S,N,O) atuando de modo tridentado. Esta espécie intermediária (**Cr2-IM1**) mostra o átomo de cromo em uma geometria octaédrica distorcida com os grupos metil (Cr-C = 2,078, 2,091 Å), dois ligantes cloro e as moléculas de etileno completando a esfera de coordenação. A coordenação de etileno ao centro metálico de cromo ocorre de modo perpendicular ao plano definido pelo ligante (S,N,O) (Cr-C_{etileno} = 2,533 e 2,548 Å / 2,518 e 2,487 Å).

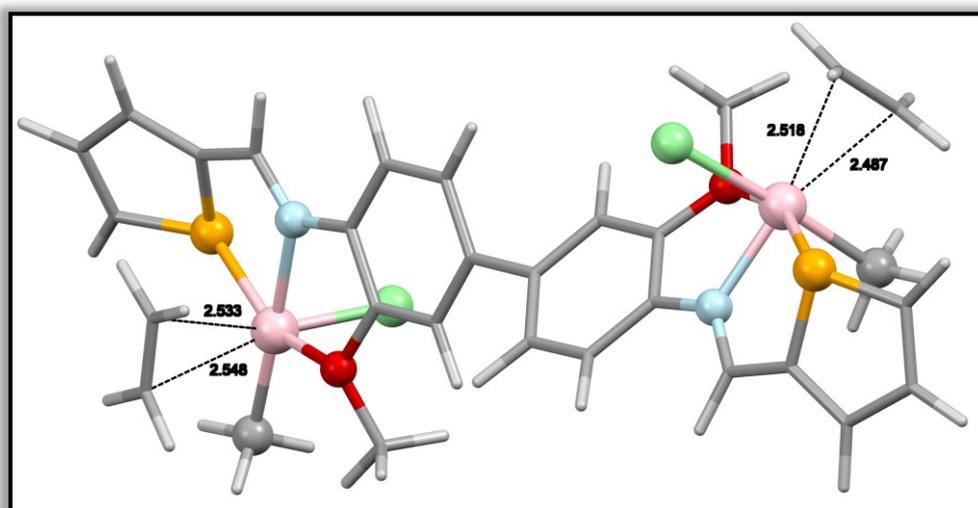


Figura 78. Representação da espécie intermediária **Cr2-IM1** no nível de teoria BP86/def2-TZVP com o modelo de solvatação SMD e tolueno como solvente.

Considerando os cálculos de DFT, que sugerem a coordenação do grupo tiofeno ao centro metálico, fatores eletrônicos e estéricos provenientes dos substituintes (R = H, Me, Ph) devem estar influenciando a atividade catalítica de **Cr2-Cr4**. Assim, a maior atividade de **Cr3** pode ser associada à presença de um grupo doador de elétrons (i.e. metil) o qual promove uma maior estabilização das espécies catalíticas de cromo. Um substituinte fenil é geralmente considerado um grupo retirador de elétrons por indução (-I), devido à maior eletronegatividade dos átomos de carbono sp^2 , e um grupo doador de ressonância (+M), devido à capacidade do seu sistema π de doar densidade eletrônica quando a conjugação é possível. Portanto, a presença de um grupo fenil como em **Cr4** pode estar aumentando a acidez de Lewis do centro metálico e desta forma fortalecendo a interação do átomo de cromo com o etileno ou pode estar promovendo um aumento de densidade eletrônica no centro metálico devido ao efeito de ressonância estabilizando as espécies ativas.^{66,112,113}

A maior atividade catalítica de **Cr3** e **Cr4** com relação ao **Cr2** contendo o grupo tiofeno não substituído ($54,0 \times 10^3$ mol etileno.mol $Cr^{-1}.h^{-1}$) pode estar associada aos efeitos estéricos e eletrônicos dos substituintes metil e fenil que podem estar fornecendo melhor proteção estérica ao redor do centro metálico e promovendo maior estabilidade as espécies catalíticas.

A distribuição de produtos (oligômero vs polímero) é também fortemente afetada pelo tipo de unidade heterocíclica. Assim, enquanto o sistema catalítico **Cr1/MAO** produz uma larga quantidade de polímero (45% em massa), as reações com etileno utilizando os pré-catalisadores **Cr2-Cr4** mostraram-se seletivos para produção majoritária de oligômeros (94,4-96,4% em massa do total de produtos), com alta seletividade para a produção de α -olefinas. Por outro lado, a distribuição de oligômeros na fase líquida sofre pouca influência do tipo de unidade heterocíclica, observando neste caso um perfil similar na distribuição de oligômeros ($C_4-C_{12}^+$) como pode ser observado na Figura 79.

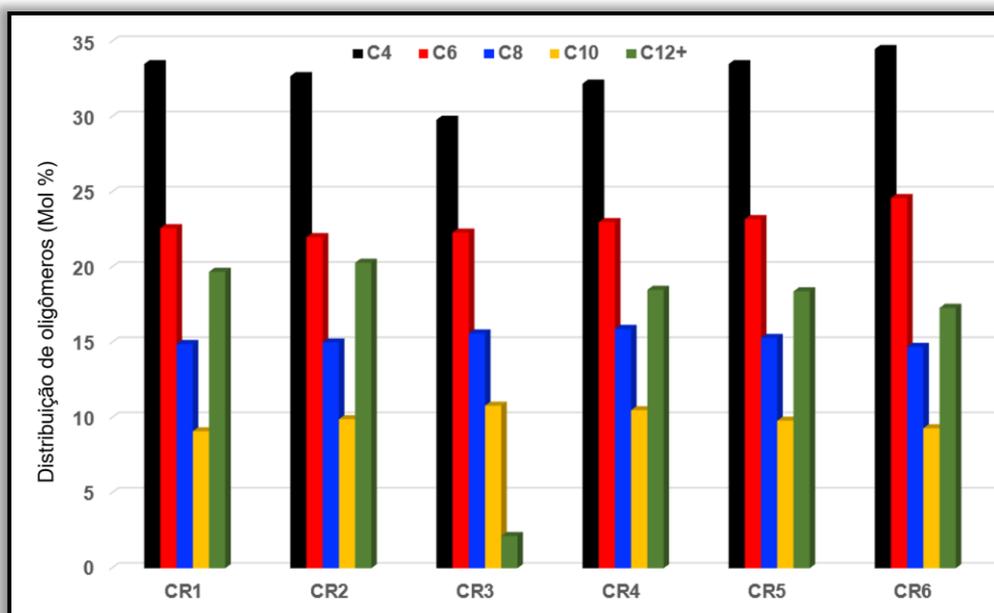


Figura 79. Seletividade de sistemas de oligomerização **Cr1-Cr6**/MAO para α -olefinas (T = 80 °C, 20 bar, tempo = 15 min, [Al]/[Cr] = 500).

Os resultados de oligo- e polimerização utilizando os complexos binucleares fenolato-imina contendo doadores oxigenados **Cr5-Cr7**, mostram que a produtividade também é afetada pela estrutura do ligante. Comparando os sistemas catalíticos **Cr5**/MAO e **Cr7**/MAO observa-se que o substituinte (Me, Ph) exerce forte influência sobre a produtividade e distribuição de produtos. A presença do substituinte metil (**Cr5**) determina uma maior produtividade (1204 kg de produtos.mol Cr⁻¹.h⁻¹) com relação ao **Cr7** o qual contém um grupo fenil ligado ao grupo éter (424 kg de produtos.mol Cr⁻¹.h⁻¹). Além disso, o complexo **Cr5** produz majoritariamente oligômeros (87,5 % do total de produtos) enquanto **Cr7** é estritamente um catalisador para produção de polímero (100,0 % do total de produtos). Nesse aspecto, a maior atividade de **Cr5** pode ser associada, a princípio, com a maior capacidade de doação de elétrons do grupo metil, quando comparado com substituinte fenil (retirador de densidade eletrônica) o qual estaria gerando espécies catalíticas mais estáveis e em um estado de oxidação ideal para geração de oligômeros.

O pré-catalisador **Cr6**, que contém uma unidade de ponte de etileno, é ativo para a produção de oligômeros enquanto o **Cr7**, que contém uma unidade fenil mais rígida, só é ativo na polimerização do etileno (Tabela 5, entradas 6 e 7). Pode-se especular aqui que a maior flexibilidade que a ponte de etileno fornece para o complexo **Cr6** pode facilitar a β -eliminação de hidrogênio e o maior grau de conjugação do ligante fenoxi-imina em **Cr7** pode aumentar a acidez de Lewis no centro metálico do cromo e estar impactando de modo negativo para geração de espécies catalíticamente ativas para oligomerização.

Verificando o efeito dos diferentes ligantes pirrol-imina, tiofeno-imina e fenoxi-imina no valor de K , onde as equações das retas (ver equação na Figura 5 e tabela 16 em anexos), que permitiram a obtenção do valor de K , mostram o $\log [\text{mol}\%]$ vs o número de carbonos dos oligômeros para os complexos **Cr1-Cr6** (Figura 80).

Os pré-catalisadores de cromo **Cr1-Cr6** levaram a uma oligomerização não seletiva do etileno (C_4 a C_{12+}) com valores de probabilidade de propagação de Schulz-Flory, K , entre 0,82 e 0,86. Em todos os casos, 1- C_4 é o maior componente na fração líquida (30-35 mol %), sugerindo que esses pré-catalisadores operem por um mecanismo linear de inserção de alcenos de crescimento de cadeia (Cossee-Arlman) nessas reações de oligomerização de etileno.^{18,40,114}

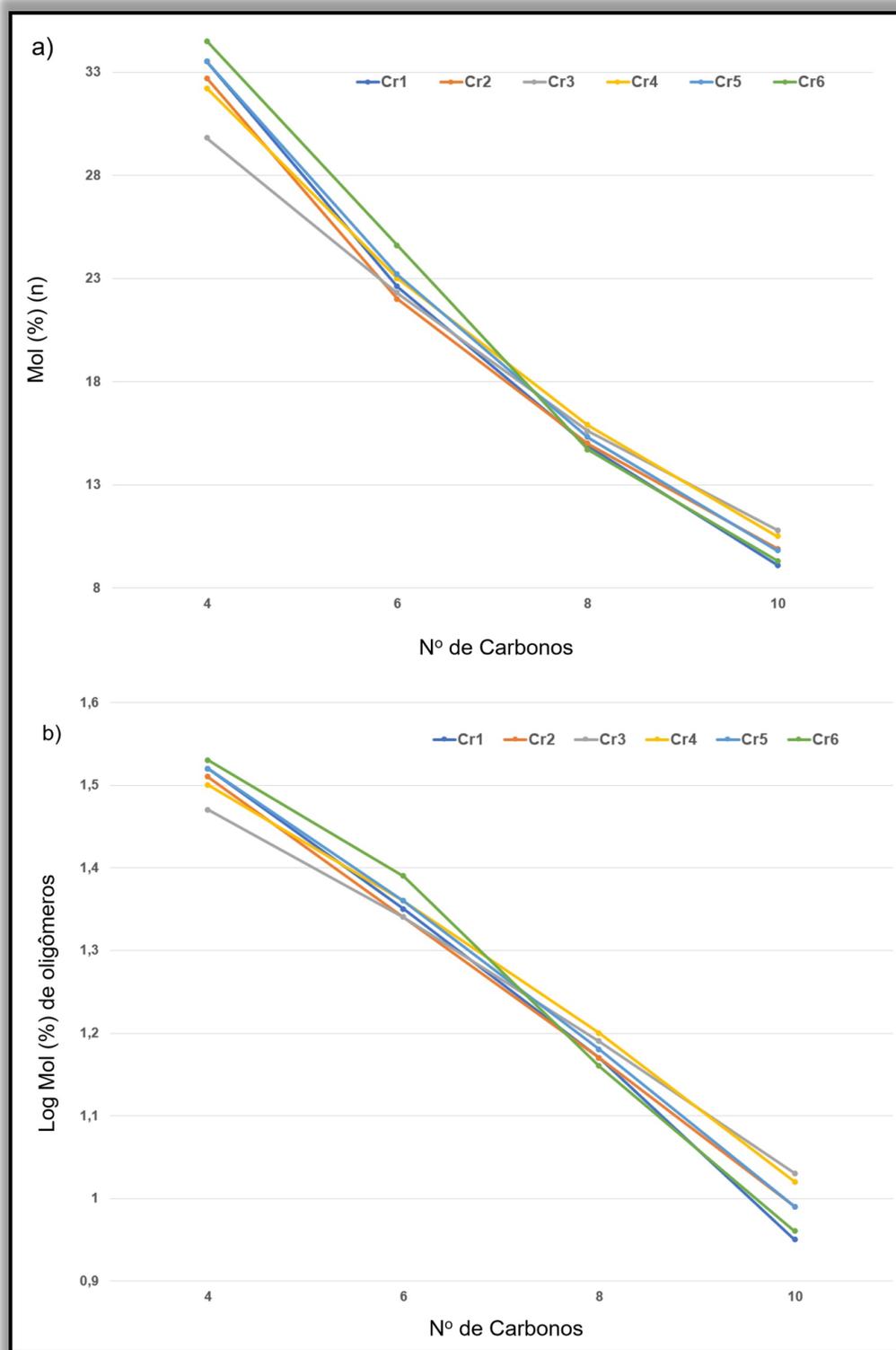


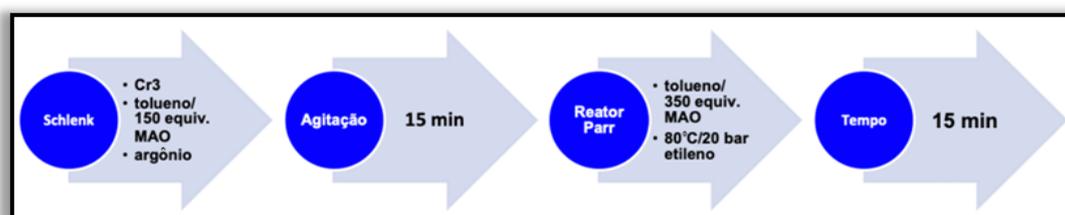
Figura 80. Distribuição de oligômeros produzidos na oligomerização pelos sistemas **Cr1-Cr6/MAO** (C₄-C₁₀) (80 °C, 20 bar, [Al]/[Cr] = 500). (a) distribuição Schulz- Flory de α -olefinas em mol% (n) vs número de carbonos e (b) gráfico do log (mol%) vs número de carbonos.

5.4 Otimização das condições reacionais empregando Cr₃/MAO

O complexo **Cr₃** foi selecionado para otimização das condições reacionais visando a melhoria no desempenho catalítico. No estudo da otimização das condições reacionais, investigou-se a influência da razão molar [Al]/[Cr], pré-ativação com co-catalisador metilaluminoxano, efeito da temperatura, tempo de reação e efeito da pressão sobre a FR e seletividade do sistema catalítico. Os resultados referente à otimização das condições reacionais na oligomerização do etileno são apresentados na Tabela 6.

O método de pré-ativação é usualmente utilizado para avaliar uma possível melhora no desempenho catalítico via aumento da solubilidade do pré-catalisador em tolueno, que pré-forma as espécies ativas. Este processo tem um início de reação quase imediato ao injetar a solução de pré-ativação, com as espécies ativas já existentes no meio reacional. Ou seja, não é necessário esperar que as espécies se formem para que a oligomerização inicie. Com as espécies já presentes, o processo de oligomerização inicia quase que imediatamente após a adição da solução de pré-contato no reator.

Neste método (esquema 4), o pré-catalisador é primeiro dissolvido e pré-ativado com 150 equivalentes de MAO em um Schlenk sob atmosfera de etileno (1 bar) à temperatura ambiente por 15 min. O reator Parr é preparado adicionando 350 equivalentes de MAO a 80 °C sob 20 bar de pressão de etileno, isso é necessário para que o co-catalisador realize a limpeza do meio (scavenger), eliminando impurezas, como umidade, antes de iniciar a reação. A reação segue com a adição da solução de pré-ativação no reator Parr e a oligomerização é realizada nas condições padrão.



Esquema 4. Processo de pré-ativação utilizando pré-catalisador **Cr₃**.

Tabela 6. Otimização das condições reacionais na oligomerização do etileno utilizando o complexo **Cr3**^a

| Entr. | Tempo (min) | [Al/Cr] | FR ^b (10 ³ ·h ⁻¹) | Distribuição de oligômeros (% massa) ^c | | | | | Olig. (%) | PE (%) | Total produto (g) | Prod. ^d |
|-----------------|-------------|---------|---|---|------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|------------------|-----------|--------|-------------------|--------------------|
| | | | | C ₄ (α-C ₄) | C ₆ (α-C ₆) | C ₈ (α-C ₈) | C ₁₀ (α-C ₁₀) | C ₁₂₊ | | | | |
| 8 | 15 | 300 | 37,8 | 18,7 (96,3) | 20,3 (97,1) | 17,7 (96,4) | 13,9 (97,3) | 29,4 | 96,4 | 3,6 | 2,7 | 1080 |
| 9 | 15 | 500 | 88,7 | 16,2 (97,3) | 18,2 (97,3) | 17,0 (97,0) | 14,6 (97,4) | 34,0 | 94,4 | 5,6 | 6,6 | 2640 |
| 10 | 15 | 1000 | 104,2 | 17,7 (97,3) | 18,5 (97,5) | 16,7 (97,4) | 14,4 (97,0) | 32,8 | 94,4 | 5,6 | 7,7 | 3080 |
| 11 | 15 | 1500 | 131,1 | 14,1 (96,5) | 19,9 (96,1) | 19,5 (91,5) | 16,0 (94,5) | 30,5 | 89,3 | 10,7 | 10,3 | 4120 |
| 12 ^e | 15 | 500 | 83,3 | 14,7 (97,9) | 17,7 (97,2) | 17,1 (96,4) | 15,0 (96,7) | 35,5 | 87,0 | 13,0 | 6,7 | 2680 |
| 13 ^f | 15 | 500 | 62,3 | 16,0 (95,0) | 18,3 (95,7) | 17,4 (95,4) | 15,1 (95,6) | 33,2 | 97,2 | 2,8 | 4,5 | 1800 |
| 14 ^g | 15 | 500 | 19,7 | 18,8 (94,1) | 19,5 (94,5) | 17,5 (94,4) | 13,9 (95,1) | 30,3 | 77,0 | 23,0 | 1,8 | 720 |
| 15 | 5 | 500 | 67,3 | 23,5 (89,7) | 19,2 (92,4) | 18,7 (93,1) | 13,8 (93,8) | 24,8 | 94,3 | 5,7 | 1,6 | 1920 |
| 16 | 30 | 500 | 29,2 | 19,8 (96,8) | 20,0 (97,2) | 18,0 (97,1) | 14,6 (97,1) | 27,6 | 94,7 | 5,3 | 7,3 | 1460 |
| 17 | 45 | 500 | 30,3 | 18,8 (97,1) | 22,6 (97,6) | 19,5 (97,4) | 15,2 (97,5) | 23,9 | 95,1 | 4,9 | 6,7 | 897 |

^a condições reacionais: catalisador **Cr3** = 10 μmol, tolueno = 100 mL, co-catalisador = MAO, temperatura = 80°C, P_{etileno} = 20 bar, ^b Mol de etileno convertido por mol de cromo (h⁻¹) determinado por cromatografia gasosa, ^cC_n = porcentagem de olefina com n átomos de carbono no oligômero; α-C_n, porcentagem de alceno terminal na fração C_n como determinado por CG; ^d kg de produto total·molCr⁻¹·h⁻¹. ^e Uso de pré-ativação do complexo com MAO, co-catalisador é adicionado ao complexo fora do reator antes do início da reação; ^f T = 100 °C; ^g P_{etileno} = 5 bar.

Comparando as entradas 9 e 12, observa-se que o método de pré-ativação não promoveu a uma melhora na FR. Ao mesmo tempo, observou-se resultados similares de seletividades para produção de α -olefinas e a distribuição de produtos, sugerindo que, independentemente da metodologia utilizada este pré-catalisador gera inicialmente a mesma quantidade de espécies cataliticamente ativas e que estas são similares. Entretanto, é importante destacar que o uso deste método resultou numa maior formação de polímeros. (13,0%, entrada 12). Assim, particularmente para este caso não se observa a necessidade de realizar o processo de pré-ativação.

Foram conduzidos estudos relacionados a influência do co-catalisador MAO, variando a razão molar $[Al]/[Cr]$ de 300 a 1500 (Tabela 6, entradas 8-11). Como apresentado na Figura 81, os resultados mostram que a FR aumenta com o aumento da razão molar $[Al]/[Cr]$ variando de $37,8 \times 10^3$ ($[Al]/[Cr] = 300$) à $131,1 \times 10^3$ mol etileno \cdot mol $Cr^{-1} \cdot h^{-1}$ ($[Al]/[Cr] = 1500$).

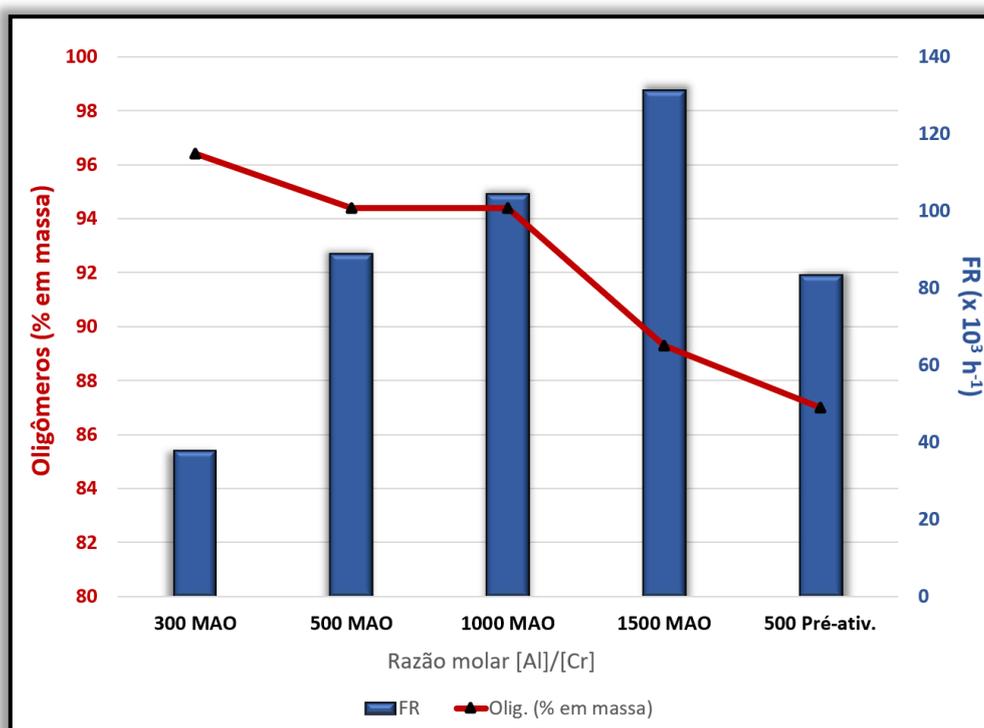


Figura 81. Influência da razão molar $[Al]/[Cr]$ e pré-ativação na seletividade para produção de α -olefinas (C_4 - C_{12+}) e a frequência de rotação utilizando o precursor catalítico **Cr3/MAO** (15 min, 80 °C, 20 bar).

Neste sentido, observa-se que o aumento da quantidade do co-catalisador promove um aumento significativo no desempenho catalítico, sendo este

resultado atribuído principalmente ao aumento do número de espécies ativas de catalisador utilizando maiores quantidade de MAO. Entretanto, não podemos descartar o papel do MAO na eliminação de impurezas do meio que comprometem a eficiência catalítica do sistema. Ao mesmo tempo, é importante salientar que o uso de uma maior quantidade de alumínio leva a um aumento da quantidade de polímero. Por exemplo, a reação utilizando 300 equivalentes de MAO, produz majoritariamente oligômeros (96,4% em massa) e enquanto o uso de 1500 equiv. promove a formação de uma quantidade substancial de polímeros atingindo (10,7% em massa). O aumento da quantidade de polímero pode estar associado a formação de uma maior quantidade de espécies catalíticas (provavelmente espécies de Cr(II)) relacionadas ao processo de polimerização do etileno.

A Tabela 6, entradas 8-11 mostra a influência da razão molar [Al]/[Cr] sobre a seletividade na produção de α -olefinas e neste caso, não se observa grande influência na seletividade nas frações C₄-C₁₂₊, onde os valores permaneceram constantes dentro do erro experimental.

O estudo relacionado a variação de temperatura foi realizado visando avaliar a estabilidade térmica das espécies catalíticas. A temperatura pode afetar a atividade catalítica e seletividade dos complexos de Cr(III) porque a oligomerização de etileno é uma reação exotérmica, ou seja, há liberação de calor à medida que ocorre. Neste caso, um aumento da temperatura da reação pode afetar a estabilidade das espécies cataliticamente ativas, levando à sua decomposição e conseqüente diminuição da atividade catalítica.

Ao aumentar a temperatura da reação de oligomerização de 80 °C para 100 °C, observou-se uma diminuição da frequência de rotação (de $88,7 \times 10^3$ para $62,3 \times 10^3$ mol etileno·mol Cr⁻¹·h⁻¹); Tabela 6, entradas 9 e 13) a qual deve estar associada à decomposição parcial das espécies catalíticas ativas. Este resultado está de acordo com estudos anteriores envolvendo complexos similares de cromo(III) contendo ligantes com tiofeno.^{64,115}

Quanto a seletividade na produção de α -olefinas, a variação da temperatura não apresenta influência nas quantidades de α -C₆ (17,7 – 17,5% em massa) e α -C₈ (16,5 – 16,6% em massa) produzidas, assim como na distribuição de produtos C₄-C₁₂₊ (66,0 - 66,8% em massa) sendo estes valores

similares. Por outro lado, conduzir a oligomerização a uma temperatura mais elevada mostrou-se vantajoso visando aumentar a produção de oligômeros (de 94,4 para 97,2% em massa).

A produtividade e seletividade foram monitoradas no tempo (5, 15, 30 e 45 min) à 80°C objetivando avaliar a estabilidade das espécies catalíticas ao longo do tempo (entradas 9, 15-17). Foi observado que o tempo de reação teve um impacto significativo na atividade da reação e na distribuição de produtos.

Como pode ser visto na Figura 82 e na Tabela 6, entradas 9, 15-17, a maior produtividade de 2640 kg de produto total·mol (Cr)⁻¹·h⁻¹ foi alcançada em 15 min. À medida que o tempo de reação foi prolongado, a produtividade diminuiu gradualmente ao longo do tempo, atingindo 1460 kg de produto total·mol (Cr)⁻¹·h⁻¹ em 30 min e 897 kg de produto total·mol (Cr)⁻¹·h⁻¹ em 45 min. Neste intervalo, a atividade catalítica diminuiu de 88,7 para 30,3 mol etileno·mol Cr⁻¹·h⁻¹ indicando que o **Cr3** tem um tempo máximo de vida catalítica de 15 minutos e que após esse tempo começa a ocorrer uma desativação parcial do catalisador.

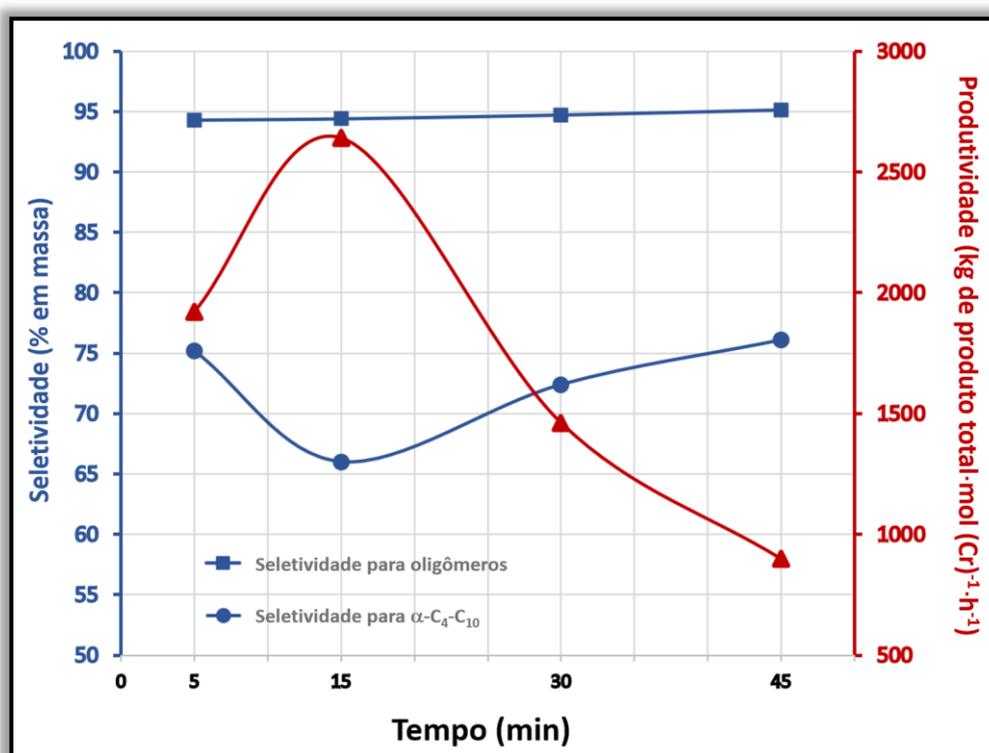


Figura 82. Influência do tempo de reação (minutos) vs seletividade (% em massa) e produtividade (kg de produto total·mol (Cr)⁻¹·h⁻¹) utilizando o sistema catalítico **Cr3**/MAO ([Al]/[Cr]=500, 80°C, 20 bar).

É interessante notar que a relação entre oligômeros/polímeros é quase constante, mostrando que a natureza das espécies ativas não variou ao longo do tempo. Além disso, não foi observada nenhuma variação significativa nas seletividades para α -olefinas (C₄-C₁₀) durante um período de 5 a 45 minutos (66,0–76,1% em massa), indicando que processos paralelos de isomerização de cadeia são uma via menor nessas reações de oligomerização.

Em geral, a pressão pode afetar a solubilidade do monômero e do pré-catalisador, bem como a taxa e o rendimento da reação. Pressões mais baixas de reação podem diminuir a solubilidade do etileno no solvente e, portanto, diminuir a taxa de reação, pois há menos etileno para reagir com o catalisador. Fato normalmente associado com o aumento da concentração de etileno disponível para coordenar ao centro metálico, ou seja, com o aumento da pressão, leva a um aumento da solubilidade de etileno na solução.¹¹⁶

Em contrapartida, um aumento excessivo na pressão pode levar à formação excessiva de subprodutos indesejados ou à decomposição do complexo catalítico, a alta pressão pode promover a desativação do catalisador por sinterização (aglomeração de partículas catalíticas), envenenamento por impurezas (que podem se tornar mais solúveis sob alta pressão) ou por alteração física/química do sítio ativo do catalisador. A desativação do catalisador pode levar à redução da eficiência catalítica e ao aumento da formação de subprodutos.¹¹⁶

Sendo assim, a influência da pressão de reação foi estudada a 5 e 20 bar onde, a diminuição da pressão acarretou uma diminuição bastante acentuada da atividade catalítica de $88,7 \times 10^3$ mol etileno.mol Cr⁻¹.h⁻¹ para $19,7 \times 10^3$ (entradas 14 e 9) devido aos fatores anteriormente mencionados. Por outro lado, a quantidade de polímero produzido aumentou com a diminuição da pressão de etileno (5,6% para 23,0% em massa), enquanto a distribuição de oligômeros na fração líquida permanece quase inalterada. Esses resultados sugerem que a baixa pressão de etileno pode estar favorecendo a formação de uma maior quantidade de espécies catalíticas de polimerização em detrimento daquelas responsáveis pela oligomerização do etileno. Estes resultados, em relação às atividades catalíticas, são reforçados por estudos com complexos de cromo(III) contendo mesmos heteroátomos, com comportamentos semelhantes.⁶⁴

5.5 Síntese e caracterização dos complexos mononucleares de cromo(III) contendo ligantes bases de Schiff funcionalizados com grupo pirrol e tiofeno

Durante as atividades científicas desenvolvidas ao longo do mestrado foram sintetizados e caracterizados alguns complexos mononucleares de cromo(III) contendo ligantes pirrolato-imina funcionalizados com grupos doadores oxigenados, sulfurados e nitrogenados (**cat1-cat5**).¹¹³ Estes catalisadores (Figura 83) foram utilizados em reações de oligo- e polimerização do etileno avaliando a influência que as condições reacionais bem como os efeitos eletrônicos/estéricos exercem sobre a atividade catalítica e seletividade.

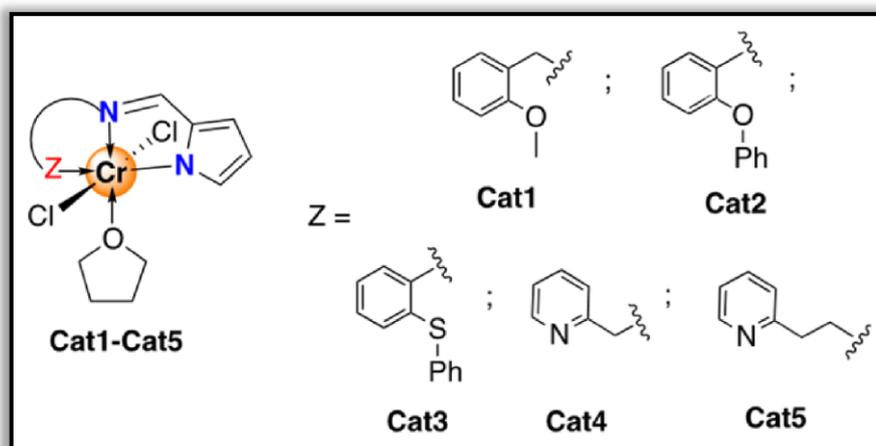


Figura 83. Complexos de Cromo(III) contendo ligantes pirrolato-imina funcionalizados com grupos doadores oxigenados, sulfurados e nitrogenados.

Visando expandir esta classe de catalisadores, dois novos complexos de cromo **Cr8** e **Cr9** foram isolados em rendimentos moderados a bons a partir da reação entre $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ e sais de potássio dos ligantes pirrolato-imina **L8-L9** em THF (Figura 84).

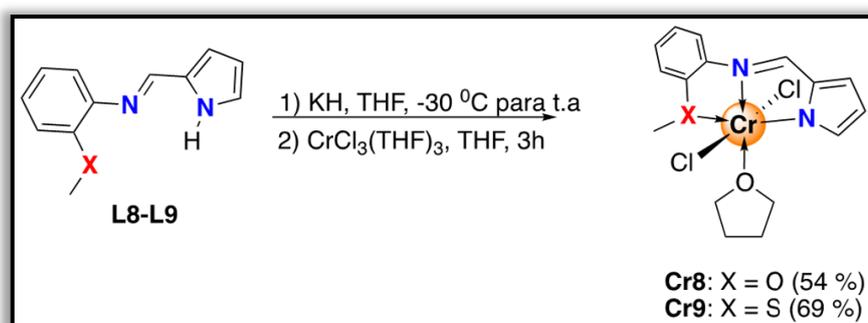


Figura 84. Síntese dos complexos de cromo (**Cr8-Cr9**).

Todos os complexos são sensíveis ao ar e à umidade e apresentam solubilidade moderada em temperatura ambiente em acetonitrila, diclorometano e THF. A identidade de **Cr8** e **Cr9** foi estabelecida baseando-se nos resultados de análise elementar e espectroscopia na região do infravermelho.

A espectroscopia na região do infravermelho revelou as principais bandas dos ligantes, destacando o deslocamento da banda da ligação C=N do ligante para o ligante coordenado (conforme mostrado na Tabela 7). Em ambos os complexos, observou-se um número de onda maior do que o ligante na forma livre. Essas mudanças no ambiente químico sugerem que ocorre a coordenação do grupamento imina ao átomo do metal.

Tabela 7. Vibrações na região do IV dos principais grupos funcionais presentes nos pré-ligantes (**L8** e **L9**) e nos complexos de cromo(III) (**Cr8** e **Cr9**).

| Vibração (cm^{-1}) | L8 | Cr8 | L9 | Cr9 |
|------------------------|-----------|------------|-----------|------------|
| C=N | 1623 | 1650 | 1609 | 1644 |
| $\Delta(cm^{-1})$ | | +27 | | +35 |

Considerando que não tivemos êxito na obtenção de monocristais adequados para estudos relacionados a difração de raios-X, decidiu-se realizar cálculos DFT para estimar estruturas otimizadas no estado fundamental destes pré-catalisadores com o objetivo de obter mais informações sobre suas preferências geométricas. As estruturas otimizadas no estado fundamental obtidas no nível da teoria BP86/def2-TZVP foram calculadas a partir dos ligantes cloro em trans e são mostradas na Figura 85.

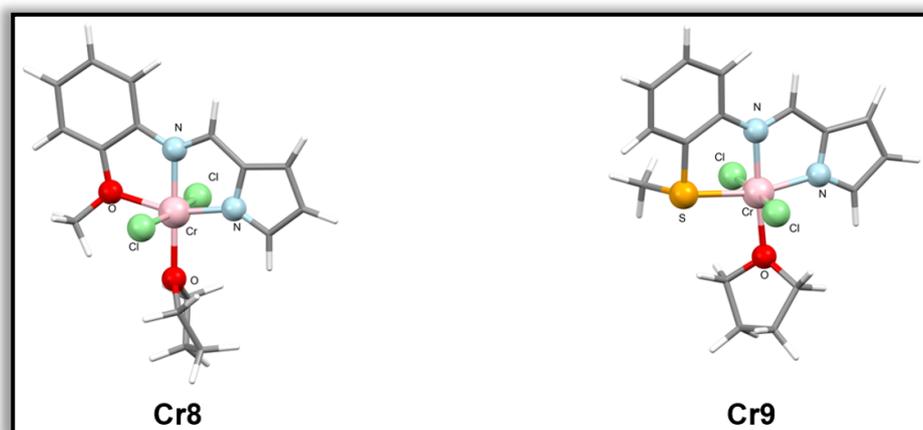


Figura 85. Estruturas otimizadas do estado fundamental de **Cr8** e **Cr9** no nível BP86/def2-TZVP da teoria DFT.

Todos os complexos exibiram geometrias octaédricas ligeiramente distorcidas com os ligantes coordenados de modo tridentado e a presença de dois ligantes cloro e uma molécula de THF completando a esfera de coordenação.

Nos complexos **Cr8** e **Cr9** as distâncias de ligação Cr-N_{imina} [1,993 e 2,023 Å] e Cr-Cl_{av} [2,298 e 2,303 Å] são comparáveis em magnitude com estruturas de cromo relacionadas já relatadas na literatura.^{57b,117,118} Como esperado, as distâncias de ligação Cr-O para **Cr8** (2,153 Å) são menores do que as distâncias Cr-S em **Cr9** (2,462 Å) considerando o maior raio atômico do átomo de S. No entanto, não há diferenças significativas na esfera de coordenação de **Cr8/Cr9** quando o oxigênio é trocado pelo átomo de enxofre.

5.6 Reações de oligo- e polimerização do etileno empregando os complexos mononucleares de cromo(III) (Cr8-Cr9)

As reações de oligo- e polimerização do etileno, empregando os pré-catalisadores **Cr8** e **Cr9**, foram realizadas empregando as condições padrões (tolueno, 80 °C e 20 bar de pressão de etileno, [Al]/[Cr] = 500). Os resultados estão listados na Tabela 8. A análise da fração líquida mostra uma distribuição não seletiva de α -olefinas, as quais estão concentradas em frações mais leves (C₄-C₁₀) (**Cr8**: 73%; **Cr9**: 53%).

Tabela 8. Reações de oligo- e polimerização do etileno utilizando os sistemas **Cr8-Cr9/MAO**^a

| Entr. | Cat. | FR ^b (10 ³ ·h ⁻¹) | Distribuição de oligômeros (%massa) ^c | | | | | C ₁₂₊ | Olig. (%) | PE (%) | Total prod. (g) | Prod. ^d (x10 ³) |
|-------|------------|--|---|--|--|--|------|------------------|--------------|-----------|-----------------------|---|
| | | | C ₄ (α -C ₄) | C ₆ (α -C ₆) | C ₈ (α -C ₈) | C ₁₀ (α -C ₁₀) | | | | | | |
| 18 | Cr8 | 62,3 | 14,2 (91,4) | 22,2 (94,9) | 21,1 (90,3) | 15,5 (93,3) | 27,0 | 89,6 | 10,4 | 4,9 | 1,9 | |
| 19 | Cr9 | 13,9 | 8,2 (79,1) | 9,7 (100,0) | 12,5 (93,8) | 22,6 (56,4) | 47,0 | 8,8 | 91,2 | 11,0 | 4,4 | |

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

Observa-se que a substituição do grupo doador éter (OMe) em **Cr8** por tioéter (SMe) em **Cr9** acarretou uma diminuição significativa da frequência de rotação de $62,3 \times 10^3$ para $13,9 \times 10^3$ mol etileno·mol Cr⁻¹·h⁻¹, associada a uma produção majoritária de polímeros (91,2%). Estes resultados sugerem que a presença destes grupos oferece mais estabilidade às espécies cataliticamente ativas e ainda determinam a formação de sistemas catalíticos contendo o átomo de cromo em diferentes estados de oxidação após ativação com MAO. Assim, o oxigênio sendo um átomo mais duro e menos polarizável leva a produção de oligômeros já o enxofre, um átomo mais macio e polarizável, estaria aumentando a densidade eletrônica do metal, favorecendo a polimerização.

Comparando os resultados obtidos por **Cr8-Cr9** com complexos de cromo contendo ligantes similares (**Cat1-Cat3**), observa-se que os efeitos eletrônicos dos substituintes exercem forte influência no desempenho catalítico destes complexos (Figura 86). Assim, **Cat2** e **Cat3** (Figura 83), contendo um substituinte retirador de elétrons como fenil, apresentaram maiores produtividades ($2,6 \times 10^3$ e $6,0 \times 10^3$ kg de produto total·mol Cr⁻¹·h⁻¹ respectivamente) em comparação com aqueles contendo um grupo doador de elétrons como metil em **Cr8** e **Cr9** ($1,9 \times 10^3$ e $4,4 \times 10^3$ kg de produto total·mol Cr⁻¹·h⁻¹ respectivamente).

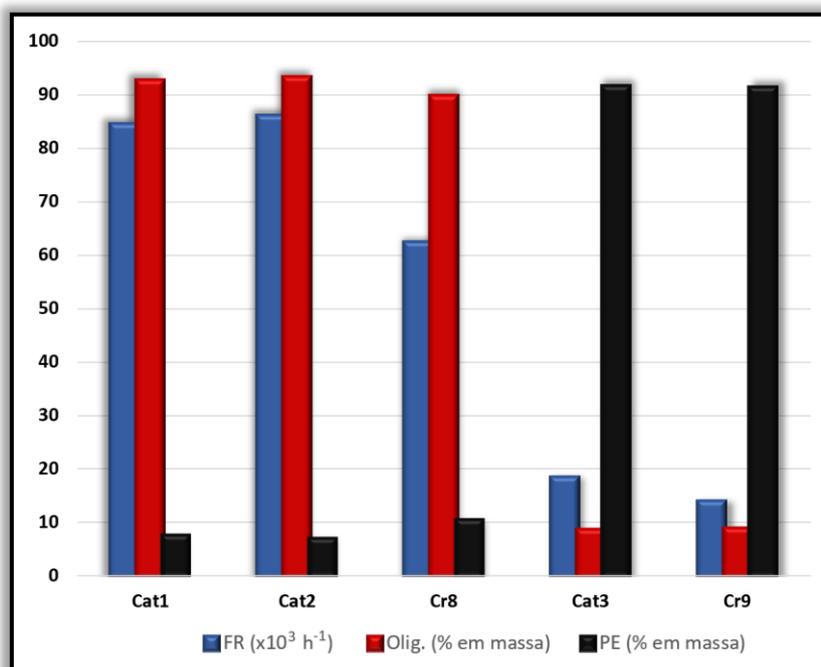


Figura 86. Influência da natureza do pré-catalisador de cromo (**Cat1-Cat3**, **Cr8** e **Cr9**) na FR e distribuição dos produtos ([Cr] = 10 mmol, T = 80 °C, 20 bar, tempo = 15 min, [Al]/[Cr] = 500).

Assim, esses resultados sugerem que a introdução de grupos retiradores de elétrons ligados aos átomos de oxigênio/enxofre deve aumentar a acidez de Lewis no átomo de cromo, facilitando assim a coordenação do etileno ao centro metálico de cromo.

Além disso, observa-se que o tipo de átomo doador (O, S) promovem uma variação significativa na razão oligômero/polímero. Enquanto os precursores catalíticos contendo grupos O-doadores (**cat1**, **cat2** e **Cr8**) produzem principalmente oligômeros (até 89,0% em massa), aqueles contendo grupos doadores de enxofre (**cat3** e **Cr9**) produziram quase exclusivamente polímeros (91,4% em massa), possivelmente pela dificuldade da descoordenação da olefina, promovendo a polimerização, com atividades catalíticas de 5.447 e 4.013 kg de PE.mol (Cr)⁻¹.h⁻¹, respectivamente.

Para investigar o efeito estérico dos grupos -**XR** (X = O, S; R = Me, Ph) na performance catalítica, os mapas estéricos topográficos de **Cr8** e **Cr9** foram avaliados a partir do %V_{Bur}¹, os dados geométricos das estruturas otimizadas foram comparados com os dados obtidos para os complexos **cat2** e **cat3** (Figura 87). Os resultados são compilados assumindo 3,50 Å para o raio da esfera, átomos de hidrogênio omitidos e ajuste desses raios para 1,17, conforme recomendado (para fins de visualização, de modo a refletir propriedades específicas, como a densidade eletrônica ou a reatividade).

Os valores similares encontrados de %V_{Bur} para **cat2/Cr8** e **cat3/Cr9** (49,5%), indicam que a presença dos substituintes (Ph, Me) no grupo éter ou tioéter não determina uma influência significativa nas propriedades estéricas dos complexos de cromo. Assim, podemos especular que a atividade catalítica e distribuição de produtos (oligômero vs polímero) são controladas principalmente por efeitos eletrônicos provenientes da presença do grupo éter /tioéter no ligante pirrol-imina.

Neste sentido, o átomo doador (O, S) pode estar exercendo influência sobre a natureza das espécies cataliticamente ativas (estado de oxidação do centro metálico e nuclearidade), bem como sobre os aspectos mecanísticos relacionados ao processo de oligomerização do etileno.

¹ %V_{Bur} é definida como a porcentagem de uma esfera (r = 3,5 Å) ao redor do centro metálico que é ocupada por um determinado ligante. Isso geralmente é determinado usando um comprimento de ligação metal-ligante de 2,00 ou 2,28 Å.

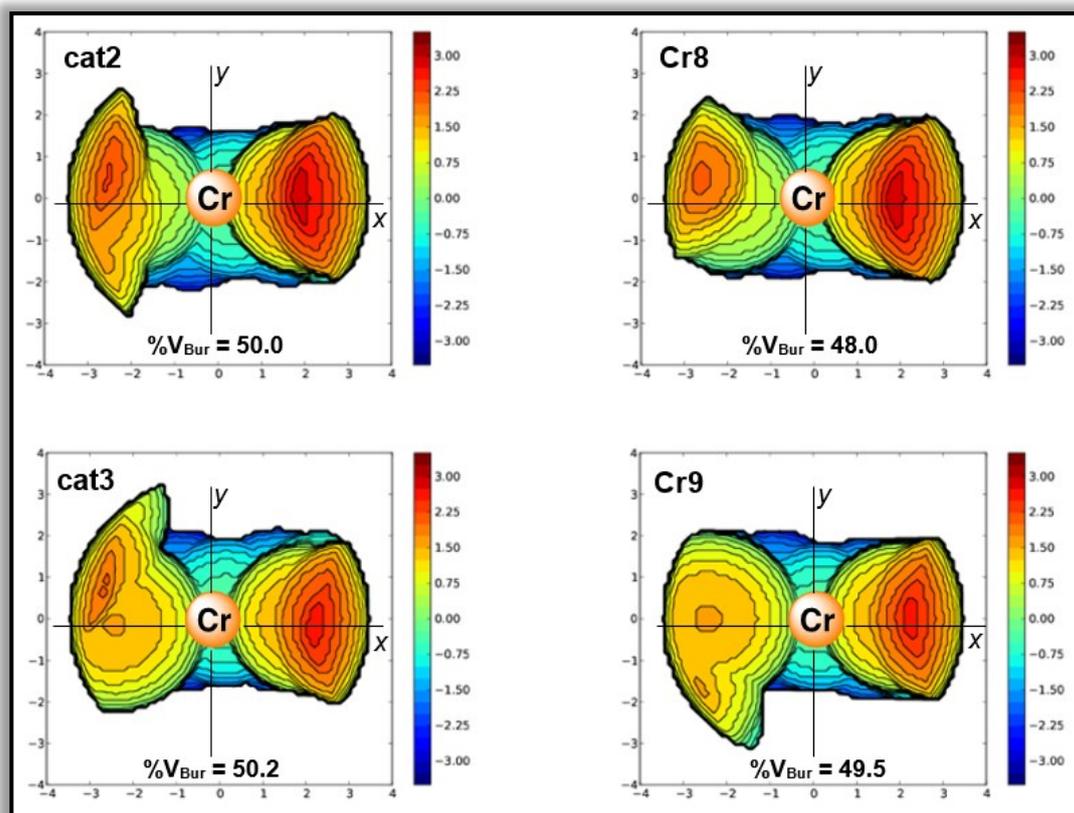


Figura 87. Mapas topográficos estéricos dos complexos **cat2**, **cat3**, **Cr8** e **Cr9**.

Desta forma, podemos assumir que os complexos de cromo contendo ligantes pirrol-imina funcionalizados com grupos O-doadores produzem espécies ativas mais estáveis para a produção de oligômeros em estados de oxidação mais elevados (espécies de Cr^{III}), enquanto aquelas contendo grupos S-doadores geram majoritariamente espécies ativas para a polimerização do etileno em estados de oxidação mais baixos (espécies de Cr^{II}).

Alguns estudos descritos na literatura associam que as espécies ativas de Cr^{II} possam ser as responsáveis pelo processo de polimerização (caso **Cr9**) enquanto as espécies cataliticamente ativas de Cr^{III} são associadas a oligomerização não seletiva do etileno (caso **Cr8**).^{26,119,120} Esses resultados estão de acordo com os encontrados para outros sistemas catalíticos baseados em complexos de cromo contendo ligantes bi e tridentados.¹²¹

5.7 Comparativo do desempenho catalítico envolvendo sistemas mono- e binucleares de Cr(III)

É possível realizar uma comparação entre os complexos binucleares e complexos de cromo mononucleares similares estudados e publicados recentemente por nosso grupo.^{65,113} Até o momento, os complexos mononucleares têm mostrado performances catalíticas superiores.

Avançando nessa linha de pensamento, ao analisar a performance catalítica do complexo binuclear (**Cr1**) em relação ao análogo complexo mononuclear (**Cr8**), identifica-se uma distinção clara. As espécies mononucleares se revelam mais ativas [FR = 62,300 (mol etileno).(mol Cr)⁻¹.h⁻¹] e mais seletivas para a formação de oligômeros (89,6 % em massa de olig.).

Esta constatação leva a uma reflexão mais profunda sobre as transformações no sistema catalítico. Há uma transição notável de um sistema quase exclusivo de geração de oligômeros, como observado em **Cr8**, para um sistema em **Cr1**, que equilibra a formação de oligômeros e polímeros. Uma hipótese para essa ocorrência pode ser atribuída à baixa solubilidade de **Cr1** em tolueno, uma característica que pode ter predisposto o complexo a este resultado.

Em contraste, os complexos de cromo binucleares baseados na unidade de tiofeno (**Cr2-Cr4**) mostraram maiores produtividades em comparação com seus análogos mononucleares (444 - 1024 kg de produto total.mol(Cr)⁻¹.h⁻¹)⁶⁴, sugerindo que as características eletrônicas e/ou estéricas conferidas pelas estruturas binucleares podem contribuir para essa diferença no desempenho catalítico.

Ainda, ao avaliar outro complexo binuclear, o **Cr5**, em contraste com seus análogos mononucleares,^{65,113} é evidente que a maior atividade catalítica e massa de produtos ainda favorecem as espécies mononucleares. Este resultado instiga questionamentos sobre a eficácia real da cooperação entre dois sítios ativos em complexos binucleares deste estudo.

Complementando esse panorama, uma análise comparativa do **Cr6** com o complexo fenoxi-imina mononuclear⁶⁵ reforça a preponderância catalítica do último. Em um exame mais detalhado do **Cr7**, com substituinte fenil e seu análogo mononuclear,^{65,113} a tendência se mantém, mas com uma peculiaridade:

a transição do sistema de oligomerização para polimerização, com uma produção exclusiva de polímeros. Tal fenômeno pode ser atribuído ao aumento estérico ao redor do complexo onde ocorrem dois sítios de cromo com substituintes volumosos ao invés de um. Isso mantém o centro ativo de cromo mais rígido e impedido dificultando a β -eliminação do hidrogênio na etapa de terminação de cadeia favorecendo o crescimento da cadeia polimérica.

Nos estudos de DFT realizados por Casagrande e colaboradores⁶⁵ foi postulado que um aumento na rigidez estrutural, como observado no complexo fenoxi-imina com substituinte fenil, poderia intensificar a conjugação do ligante, elevando a acidez de Lewis no centro metálico de cromo, tornando as espécies catalíticas menos ativas para oligomerização. Fato semelhante pode estar ocorrendo neste estudo, pois ao comparar os três complexos binucleares, se observa mesma sequência de atividade catalítica observada na literatura, onde **Cr5>Cr6>Cr7** (do mais ativo para a oligomerização para o menos ativo).

Concluindo, as observações feitas até este ponto sugerem que os complexos **Cr2-Cr4** possam se beneficiar da estrutura binuclear conferindo melhor desempenho catalítico do que complexos mononucleares, mas, **Cr1, Cr5-Cr7**, indicam uma ausência de contribuições significativas dos sítios vizinhos nos complexos bimetálicos para as reações de oligomerização do etileno. No entanto, permanece a possibilidade de que novas descobertas destas contribuições possam ocorrer em estudos futuros, melhorando as revisões da nossa compreensão atual.

5.8 Caracterização por DSC dos polímeros obtidos nas reações de oligomerização do etileno empregando os sistemas Cr1-Cr9/MAO

O tipo de polietileno mais visado na indústria química hoje em dia depende muito da aplicação específica. No entanto, os dois principais tipos de polietileno comumente utilizados são Polietileno de Alta Densidade (PEAD) e Polietileno de Baixa Densidade (PEBD). A escolha entre eles geralmente se baseia nas propriedades que são mais necessárias para a aplicação final do produto. Por exemplo, para aplicações que exigem alta resistência e durabilidade, o PEAD é preferido, enquanto para aplicações que necessitam de flexibilidade, o PEBD é mais adequado. Além disso, há também o Polietileno Linear de Baixa Densidade

(PEBDL), que oferece uma combinação de características entre os dois, sendo também amplamente utilizado.^{2,10}

A análise de DSC, ou Calorimetria Exploratória Diferencial, é empregada para medir a diferença de energia entre uma amostra e um material de referência em função de um programa de aquecimento e resfriamento com a atmosfera controlada. Muito útil para determinar temperatura de fusão (T_m) e temperatura de cristalização (T_c) dos polímeros.¹²²

Os eventos térmicos que causam mudanças nas curvas de DSC são especificados como de transições de 1ª e 2ª ordens, onde para estes estudos, as transições de 1ª ordem são de interesse por apresentarem as variações de entalpias endotérmica que nos dão valores de T_m , e exotérmica que nos fornecem dados de cristalização, estes, muito importantes para classificar tipos e propriedades de materiais poliméricos.¹²²

A T_m está relacionada com quebras de ligações secundárias, proporcionando um aumento da mobilidade das cadeias poliméricas, a fusão é uma característica de polímeros semicristalinos, ocorrendo em uma certa faixa de temperatura, ou seja, o ponto de fusão do polímero, é a temperatura onde a cristalinidade desaparece por completo.¹²³

O grau de cristalinidade (χ_c) de um polímero é a relação estequiométrica entre as estruturas cristalinas e amorfas. O grau de cristalinidade influencia diretamente as propriedades finais do produto e depende do quão regular for a estrutura da cadeia polimérica e de sua massa molar, sendo que, as unidades estruturais que não são cristalizáveis, se introduzidas na cadeia, podem gerar redução no grau de cristalinidade.¹²³

Portanto, os produtos sólidos obtidos pelos sistemas catalíticos de Cr/MAO, foram analisados por DSC com o intuito de obter os valores de T_m e χ_c e esses dados se encontram na Tabela 9.

Pode-se observar que as reações de oligomerização dos sistemas **Cr1-Cr4** e **Cr8-Cr9/MAO**, onde esses complexos contendo grupos pirrol e tiofeno, proporcionam oligopolietilenos² lineares com mais de uma T_m na faixa de 56,1-123,9 °C e χ_c na faixa de 0,9-71,2%, onde estes valores não caracterizam

² Baseando-se na definição de oligômeros e polietileno, pode-se inferir que um oligopolietileno seria uma macromolécula de polietileno com uma quantidade relativamente pequena de unidades repetitivas de etileno, caracterizando-o como um oligômero de polietileno.

formação de polietileno de alta densidade (valores de T_m entre 130-140 °C e χ_c 70-95%).¹²³

Tabela 9. Resultados das análises DSC dos PE obtidos pelos pré-catalisadores **Cr1-Cr9**.

| Entr. | Cat | T_m (°C) (1º pico) | χ_c (%) ^a (1º pico) | T_m (°C) (2º pico) | χ_c (%) ^a (2º pico) | T_m (°C) (3º pico) | χ_c (%) ^a (3º pico) |
|-------|------------|-------------------------|--|-------------------------|--|-------------------------|--|
| 20 | Cr1 | 114,1 | 51,9 | 119,8 | 1,3 | - | - |
| 21 | Cr2 | 70,5 | 21,1 | 123,9 | 71,2 | - | - |
| 22 | Cr3 | 63,9 | 44,4 | 113,5 | 14,1 | - | - |
| 23 | Cr4 | 56,1 | 1,1 | 67,6 | 26,4 | 117,5 | 18,2 |
| 24 | Cr5 | 126,3 | 66,8 | - | - | - | - |
| 25 | Cr6 | 130,0 | 71,3 | - | - | - | - |
| 26 | Cr7 | 130,3 | 59,3 | - | - | - | - |
| 27 | Cr8 | 103,3 | 3,2 | 121,4 | 7,9 | - | - |
| 28 | Cr9 | 102,1 | 0,9 | 110,4 | 2,0 | - | - |

^a $\chi_c = \Delta H_f / \Delta H_f^\circ \times 100$, $\Delta H_f^\circ = 286,6$ J/g; tempo = 15 min, $T = 80$ °C; co-catalisador= MAO, $[Al]/[Cr]=500$, P (etileno) = 20 bar.

Os resultados do DSC que apresentaram mais de uma T_m como mostra a Figura 88, caracterizam uma mistura de produtos sólidos de baixa massa molecular (ver em anexo demais curvas de DSC).

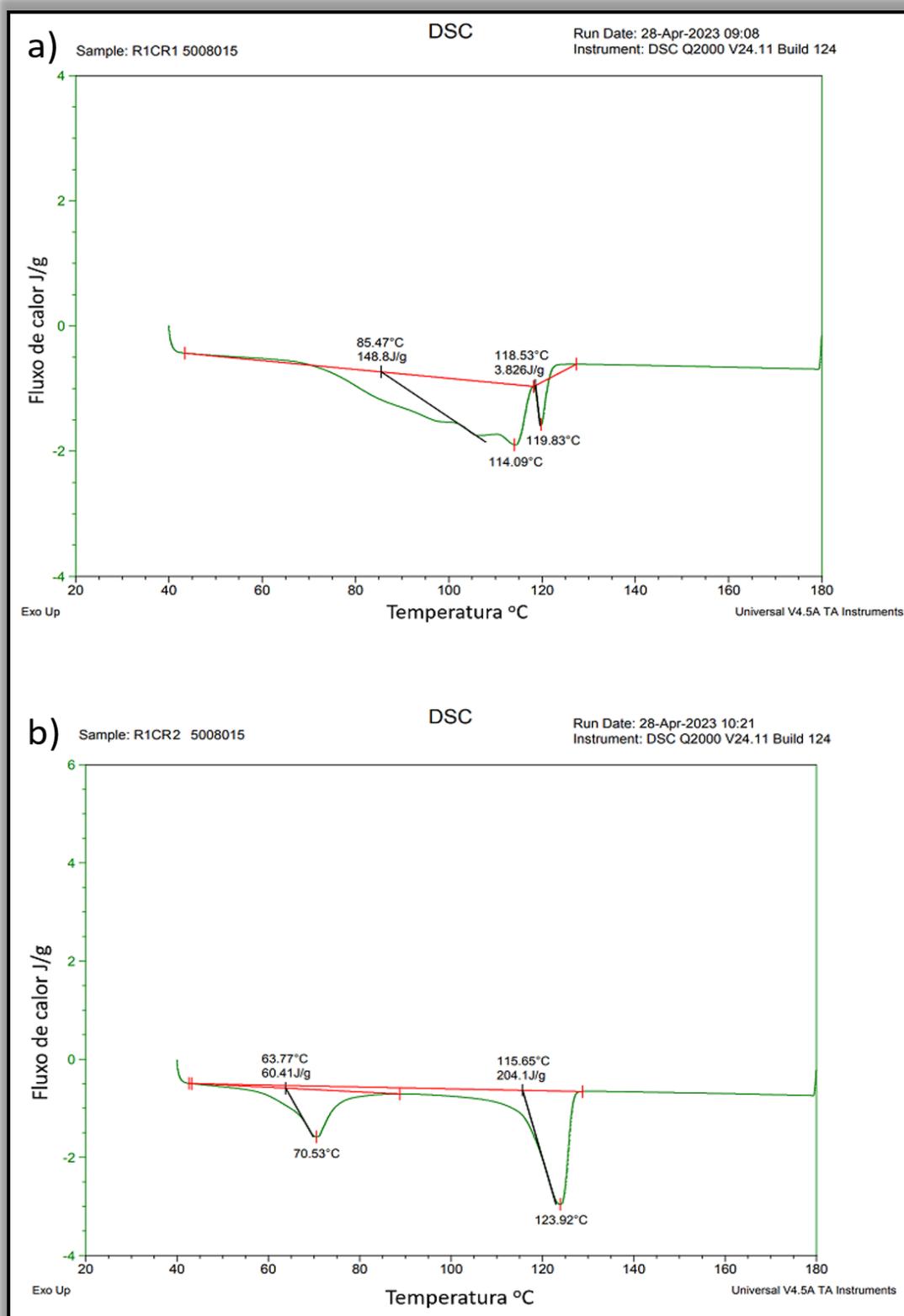


Figura 88. Curva de DSC correspondente ao PE produzido por a) **Cr1/MAO** e b) **Cr2/MAO** nas condições $[Al]/[Cr] = 500$, $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 15 min .

No entanto ao realizar as reações com os complexos fenoxi-imina (Figura 89), nas condições de razão molar de 500 equivalentes de co-catalisador a 80 °C e 15 minutos de reação, os produtos sólidos dos complexos **Cr5-Cr7**, apresentaram uma única T_m de 126,3-130,3 °C e χ_c de 59,3-71,3%, onde esses valores já caracterizam polietileno de alta densidade (PEAD, observe entrada 25 complexo **Cr6** na Tabela 9.

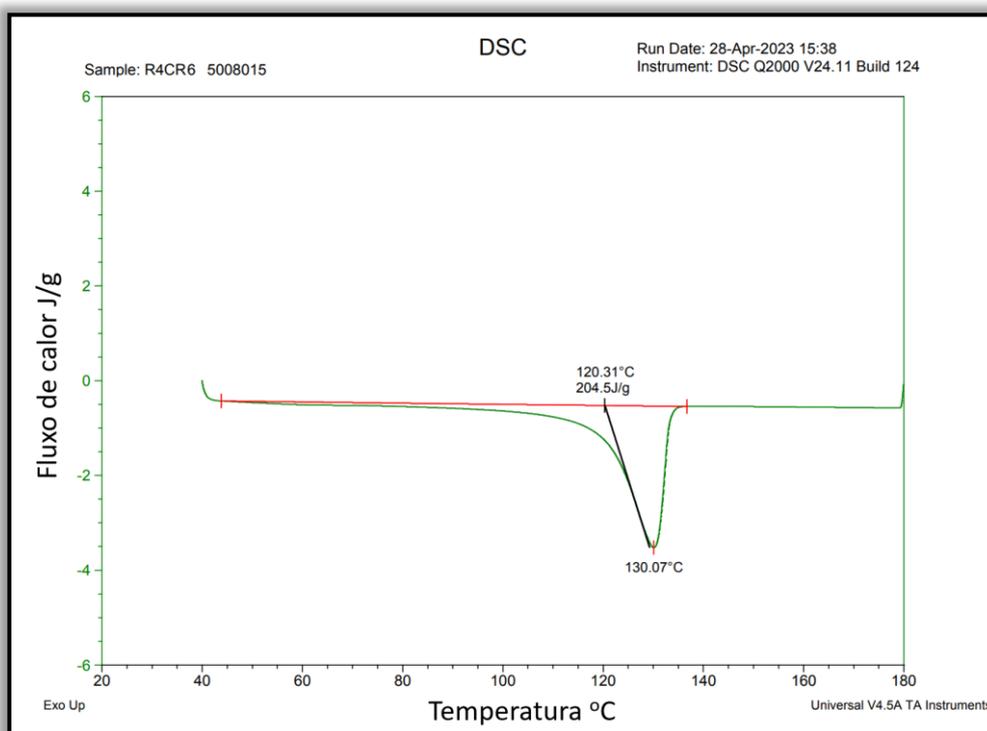


Figura 89. Curva de DSC correspondente ao PE produzido pelo complexo fenoxi-imina **Cr6**/MAO nas condições $[Al]/[Cr] = 500$, 80 °C, 15 min.

6 Conclusão

Foram sintetizadas e caracterizadas por análise elementar (CHN), infravermelho, RMN ^1H e ^{13}C e análise de difração de raios X em monocristal três novas classes de ligantes. A partir desses ligantes, foram obtidos novos precursores catalíticos binucleares e mononucleares utilizando Cromo(III) como centro metálico. Os complexos foram sintetizados com bons rendimentos.

A caracterização por espectroscopia de infravermelho e análise elementar corroboraram a presença de THF na esfera de coordenação. A dificuldade em obter cristais adequados para análise de difração de raios X em monocristal dos pré-catalisadores impossibilita a compreensão estrutural dos complexos, os quais foram parcialmente superados por cálculos de DFT, fornecendo mais segurança sobre a estrutura eletrônica e as propriedades dos complexos.

Cálculos de DFT para **Cr2** sugeriram que o ligante se coordenou ao centro metálico de maneira bidentada, sem a coordenação do grupo tiofeno como consequência de sua fraca capacidade de doação σ . Além disso, a pequena diferença nas energias eletrônicas entre as duas conformações (*anti* e *syn*) indicou que ambos os isômeros podem coexistir em solução, e esse efeito pode estar associado à estrutura não rígida desta classe de ligantes.

Os complexos **Cr1-Cr9** mostraram atividade na oligo- e polimerização do etileno, utilizando MAO como co-catalisador, tolueno como solvente, a uma temperatura de 80°C, durante 15 minutos. Os complexos apresentaram frequências de rotação consideráveis e produziram distribuição não seletiva de α -olefinas.

Foram investigados três tipos de precursores catalíticos de Cromo(III), contendo pirrol-/tiofeno-/fenoxi-imina, sendo **Cr1-Cr7** complexos binucleares e **Cr8** e **Cr9** complexos mononucleares.

A aplicação desses complexos na oligomerização do etileno revelou uma notável influência da estrutura do ligante sobre a atividade catalítica e a seletividade do produto, com destaque para a influência dos substituintes nos ligantes na variação da atividade catalítica e na distribuição de produtos. A comparação entre os sistemas catalíticos baseados nos diferentes ligantes (pirrol-imina, tiofeno-imina e fenoxi-imina) ilustrou a capacidade desses complexos de promover a oligomerização do etileno com seletividades variadas,

desde a produção de oligômeros até polímeros, dependendo da natureza do ligante.

O estudo detalhado sobre a otimização das condições reacionais para a oligomerização do etileno catalisada pelo complexo **Cr3** revelou perspectivas significativas sobre a influência de variáveis como a razão molar [Al]/[Cr], pré-ativação com metilaluminoxano (MAO), temperatura, tempo de reação e pressão sobre a atividade catalítica e seletividade do sistema.

Aumentar a razão molar [Al]/[Cr] resultou em um aumento significativo na frequência de rotação (FR) e, em alguns casos, também favoreceu a formação de uma quantidade maior de polímeros em comparação aos oligômeros. A temperatura teve um impacto considerável na atividade catalítica, com temperaturas mais altas levando à decomposição parcial das espécies cataliticamente ativas e diminuição da FR. O tempo de reação influenciou a atividade e a distribuição dos produtos, com o catalisador mantendo sua atividade até aproximadamente 15 minutos antes de começar a se desativar. A pressão também afetou a atividade catalítica, com a diminuição da pressão resultando em uma diminuição significativa da FR.

Além disso, foram sintetizados e caracterizados dois novos complexos mononucleares de cromo(III) contendo ligantes pirrolato-imina **Cr8** e **Cr9**, mostrando que a substituição de grupos doadores influencia a frequência de rotação e a formação de produtos. Os resultados sugerem que a presença de grupos retiradores de elétrons aumenta a acidez de Lewis do átomo de cromo, facilitando a coordenação do etileno e influenciando a atividade catalítica e a seletividade.

A comparação entre esses complexos binucleares e mononucleares revelou que, os complexos mononucleares apresentaram melhor desempenho catalítico do que os binucleares contendo grupo pirrol/fenoxi-imina. Por outro lado, os complexos contendo tiofeno mostraram vantagem em sua estrutura em relação aos complexos mononucleares, apresentando melhores resultados. No entanto, novos estudos podem surgir, revelando descobertas sobre a eficácia da cooperação entre dois sítios ativos em complexos binucleares, sendo necessária revisões na atual compreensão.

A análise por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) dos produtos sólidos obtidos revelou que os sistemas catalíticos baseados em complexos

fenoxi-imina produzem polietileno de alta densidade (PEAD), diferentemente dos sistemas baseados em complexos contendo grupos pirrol e tiofeno, que resultam em uma mistura de oligopolietilenos lineares.

Em resumo, este estudo fornece uma boa compreensão dos efeitos das condições reacionais e da natureza dos ligantes nos complexos de Cromo(III) na oligomerização do etileno, destacando a importância da influência da razão molar $[Al]/[Cr]$, temperatura, tempo de reação e pressão, bem como os efeitos eletrônicos e estéricos dos ligantes sobre a atividade catalítica e seletividade.

A modificação da estrutura molecular dos ligantes pode influenciar diretamente as propriedades e o comportamento de complexos metálicos em reações de oligomerização. As descobertas aqui relatadas criam oportunidades para futuras investigações, visando a exploração de novos ligantes e sistemas catalíticos que possam oferecer ainda maior controle sobre as reações de oligo- e polimerização, visando a obtenção de produtos com propriedades específicas e diferenciadas.

7 Bibliografia

- 1 Rothenberg, G. Chemical Technology. An Integral Textbook. By Andreas Jess and Peter Wasserscheid. *Angewandte Chemie International Edition*, **2013**, *52*, 8501–8502.
- 2 Alpha Olefins Applications Handbook; Lappin, G., Org.; CRC Press, **2014**.
- 3 Forestière, A.; Olivier-Bourbigou, H.; Saussine, L. Oligomerization of Monoolefins by Homogeneous Catalysts. *Oil & Gas Science and Technology - Revue de l'IFP*, **2009**, *64*, 649–667.
- 4 Sydora, O. L. Selective Ethylene Oligomerization. *Organometallics* **2019**, *38*, 997-1010.
- 5 Belov G. P.; Matkovsky P. E. Pet. Chem. *Neftekhimiya*, **2010**, *50*, 283.
- 6 Nifant'ev, I.; Ivchenko, P. Fair Look at Coordination Oligomerization of Higher α -Olefins. *Polymers*, **2020**, *12*, 1082.
- 7 Olivier-Bourbigou, H.; Forestiere, A.; Saussine, L.; Magna, L.; Favre, F.; Hugues, F. Olefin oligomerization for the production of fuels and petrochemicals. *OIL GAS European Magazine*, **2010**, *36*, 97-102.
- 8 (a) Ring, K-L.; DeGuzman, M. Chemical economics hand-book: linear alpha-olefins, *IHS Chemical*, **2017**. (b) <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/alpha-olefin-market-1282.html>.
- 9 Young, C. T.; von Goetze, R.; Tomov, A. K.; Zaccaria, F.; Britovsek, G. J. P. The Mathematics of Ethylene Oligomerisation and Polymerisation. *Topics in Catalysis*, **2020**, *63*, 294–318.
- 10 <https://www.businessresearchinsights.com/pt/market-reports/linear-alpha-olefins-lao-market-105904>.

- 11 Wass, D. F. Chromium-catalysed ethene trimerisation and tetramerisation—breaking the rules in olefin oligomerisation. *Dalton Trans.* **2007**, *8*, 816–819.
- 12 Manyik, R. A soluble chromium-based catalyst for ethylene trimerization and polymerization. *Journal of Catalysis*, **1977**, *47*(2), 197–209.
- 13 Janse van Rensburg, W.; Grové, C.; Steynberg, J. P.; Stark, K. B.; Huyser, J. J.; Steynberg, P. J. A DFT Study toward the Mechanism of Chromium-Catalyzed Ethylene Trimerization. *Organometallics*, **2004**, *23*, 1207–1222.
- 14 Jabri, A.; Mason, C. B.; Sim, Y.; Gambarotta, S.; Burchell, T. J.; Duchateau, R. Isolation of Single-Component Trimerization and Polymerization Chromium Catalysts: The Role of the Metal Oxidation State. *Angewandte Chemie International Edition*, **2008**, *47*, 9717–9721.
- 15 Skobelev, I. Y., Panchenko, V. N., Lyakin, O. Y., Bryliakov, K. P., Zakharov, V. A., & Talsi, E. P. In Situ EPR Monitoring of Chromium Species Formed during Cr–Pyrrolyl Ethylene Trimerization Catalyst Formation. *Organometallics*, **2010**, *29*(13), 2943–2950.
- 16 (a) Janse van Rensburg, W., van den Berg, J-A., Steynberg, P. J. Role of MAO in Chromium-Catalyzed Ethylene Tri- and Tetramerization: A DFT Study. *Organometallics*, **2007**, *26*, 1000-1013. (b) Alam, F.; Wang, J.; Dong, C.; Chang, Q.; Zhang, L.; Zhang, Q.; Chen, Y.; Jiang, T. Chromium(III) Catalysts Based on Tridentate Silicon-Bridged Tris(Diphenylphosphine) Ligands for Selective Ethylene Tri-/Tetramerization. *Journal of Catalysis*, **2020**, *392*, 278–286.
- 17 (a) Overett, M. J.; Blann, K.; Bollmann, A.; Dixon, J. T.; Hess, F.; Killian, E.; Maumela, H.; Morgan, D. H.; Neveling, A.; Otto, S. Ethylene Trimerisation and Tetramerisation Catalysts with Polar-Substituted Diphosphinoamine Ligands. *Chemical Communications*, **2005**, 622. (b) Weng, Z.; Teo, S.; Andy Hor, T. S. Chromium(II) Catalysed Ethylene Tetramerization Promoted by Bis(Phosphino)Amines with an N-Functionalized Pendant. *Dalton Transactions*, **2007**, 3493.

18 (a) Schulz, G. V. Z. Physik. Chem. (B) **1935**, *30*, 379. (b) Flory, P. J. J. Am. Chem. Soc. **1936**, *58*, 1877.

19 Monillas, W. H.; Young, J. F.; Yap, G. P. A.; Theopold, K. H. A Well-Defined Model System for the Chromium-Catalyzed Selective Oligomerization of Ethylene. *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 9198–9210.

20 (a) Agapie, T. Selective Ethylene Oligomerization: Recent Advances in Chromium Catalysis and Mechanistic Investigations. *Coordination Chemistry Reviews*, **2011**, *255*, 861–880. (b) Deckers, P. J. W.; Hessen, B.; Teuben, J. H. Switching a Catalyst System from Ethene Polymerization to Ethene Trimerization with a Hemilabile Ancillary Ligand. *Angewandte Chemie International Edition*, **2001**, *40*, 2516–2519. (c) Deckers, P. J. W.; Hessen, B.; Teuben, J. H. Catalytic Trimerization of Ethene with Highly Active Cyclopentadienyl–Arene Titanium Catalysts. *Organometallics*, **2002**, *21*, 5122–5135. (d) Wu, T.; Qian, Y.; Huang, J. Catalytic Trimerization of Ethylene by Half-Sandwich Titanium Complexes Bearing a Pendant Etheral Group. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2004**, *214*, 227–229. (e) Suzuki, Y.; Kinoshita, S.; Shibahara, A.; Ishii, S.; Kawamura, K.; Inoue, Y.; Fujita, T. Trimerization of Ethylene to 1-Hexene with Titanium Complexes Bearing Phenoxy–Imine Ligands with Pendant Donors Combined with MAO. *Organometallics*, **2010**, *29*, 2394–2396.

21 McGuinness D. S., Olefin Oligomerization via Metallacycles: Dimerization, Trimerization, Tetramerization, and Beyond, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2321–2341.

22 (a) Suo, H.; Solan, G. A.; Ma, Y.; Sun, W.-H. Developments in Compartmentalized Bimetallic Transition Metal Ethylene Polymerization Catalysts. *Coordination Chemistry Reviews*, **2018**, *372*, 101–116. (b) McInnis, J. P.; Delferro, M.; Marks, T. J. Multinuclear Group 4 Catalysis: Olefin Polymerization Pathways Modified by Strong Metal–Metal Cooperative Effects. *Accounts of Chemical Research*, **2014**, *47*, 2545–2557. (c) Redshaw, C.; Tang, Y. Tridentate Ligands and beyond in Group IV Metal α -Olefin Homo-/Co-Polymerization Catalysis. *Chemical Society Reviews*, **2012**, *41*, 4484. (d) Wang, Z.; Solan, G. A.; Mahmood, Q.; Liu, Q.; Ma, Y.; Hao, X.; Sun, W.-H.

Bis(Imino)Pyridines Incorporating Doubly Fused Eight-Membered Rings as Conformationally Flexible Supports for Cobalt Ethylene Polymerization Catalysts. Organometallics, **2018**, *37*, 380–389. (e) Wang, Z.; Solan, G. A.; Zhang, W.; Sun, W.-H. Carbocyclic-Fused N,N,N-Pincer Ligands as Ring-Strain Adjustable Supports for Iron and Cobalt Catalysts in Ethylene Oligo-/Polymerization. *Coordination Chemistry Reviews*, **2018**, *363*, 92–108.

23 Delferro, M.; Marks, T. J. Multinuclear Olefin Polymerization Catalysts. *Chemical Reviews*, **2011**, *111*, 2450–2485.

24 Makio, H.; Fujita, T. Development and Application of FI Catalysts for Olefin Polymerization: Unique Catalysis and Distinctive Polymer Formation. *Accounts of Chemical Research*, **2009**, *42*, 1532–1544.

25 Makio, H.; Terao, H.; Iwashita, A.; Fujita, T. FI Catalysts for Olefin Polymerization—A Comprehensive Treatment. *Chemical Reviews*, **2011**, *111*, 2363–2449.

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

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

28 B. F. Herbert, H. G. Bernard, N. K. Alfred, DE1443927A1, **1968**.

29 C. W. Lanier, US3906053, **1975**.

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

31 (a) Freeman, J. W.; Buster, J. L.; Knudsen, R. D. U.S. Patent 5,856,257 (Phillips Petroleum Company), January 5, **1999**. (b) Y. Qi, T. Li, J. Sui, H. Wu, L. Zhang, CN103102237, **2013**. (c) W. K. Reagan, J. W. Freeman, B. K. Conroy, T.

M. Pettijohn, E. A. Benham, EP608447A1, **1994**. (d) W. K. Reagan, EP0417477B1, **1990**.

32 McGuinness, D. S.; Wasserscheid, P.; Keim, W.; Dixon, J. T.; Grove, J. J. C.; Hu, C.; Englert, U. Novel Cr-PNP complexes as catalysts for the trimerisation of ethylene. *Chem. Commun.* **2003**, 334-335. (b) K. Blann, A. Bollmann, J. T. Dixon, F. M. Hess, E. Killian, H. Maumela, D. H. Morgan, A. Neveling, S. Otto, M. J. Overett, *Chem. Commun.* **2005**, 620. (c) K. Blann, A. Bollmann, H. de Bod, J. T. Dixon, E. Killian, P. Nongodlwana, M. C. Maumela, H. Maumela, A. E. McConnell, D. H. Morgan et al., *J. Catal.* **2007**, 249, 244.

33 Carter A., Cohen S. A., Cooley N. A., Murphy A., Scutt J., Wass D. F., High Activity Ethylene Trimerisation Catalysts Based on Diphosphine Ligands. *Chem. Commun.*, **2002**, 858–859.

34 Kwon D-H., Fuller III J. T., Kilgore U. J., Sydora O. L., Bichof S. M., Ess D. H., Computational transition-state design provides experimentally Verified Cr (P,N) catalysts for control of ethylene trimerization and tetramerization. *ACS Catal.* **2018**, 8, 2, 1138-1142.

35 McGuinness, D. S., Wasserscheid, P., Morgan, D. H., Dixon, J. T. *Organometallics* **2005**, 24, 552.

36 Dixon, J. T., Morgan, D. H., Killian, E., Bollmann, A., Walsh, R. N., Overett, M. J., Blann, K. WO2005123633A1, **2005**.

37 Bollmann, A., Maumela, H., Blann, K. US20080039600A1, **2011**.

38 Shaikh, Y., Albahily, K., Sutcliffe, M., Fomitcheva, V., Gambarotta, S., Korobkov, I., Duchateau, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 1366.

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

- 40 Cossee, P. Ziegler-Natta catalysis I. Mechanism of polymerization of α -olefins with Ziegler-Natta catalysts. *J. Catal.* **1964**, *3*, 80.
- 41 (a) Manyic, R. M.; Walker, W. E.; Wilson, T. P. A soluble chromium-based catalyst for ethylene trimerization and polymerization. *J. Catal.* **1977**, *47*, 197-209. (b) Briggs, J.R. The selective trimerization of ethylene to hex-1-ene. *J. Chem. Soc., Chem Commun.* **1989**, *II*, 674-675.
- 42 Agapie, T., Labinger, J.A., Bercaw, J.E. Mechanistic Studies of Olefin and Alkyne Trimerization with Chromium Catalysts: Deuterium Labeling and Studies of Regiochemistry using a model Chromacyclopentane Complex. *Journal of the American Chemical Society*, **2007**, *129*, p. 14281-14295.
- 43 Kuhlmann, S., Paetz, C., Hägele, C., Blann, K., Walsh, R., Dixon, J. T., Wasserscheid, P. Chromium catalyzed tetramerization of ethylene in a continuous tube reactor—Proof of concept and kinetic aspects. *Journal of Catalysis*, **2009**, *262*(1), 83–91.
- 44 Deckers P.J.W., Hessen B., Teuben J.H. Switching a catalyst system from ethene polymerization to ethene trimerization with a hemilabile ancillary ligand, *Angew Chem Int*, **2001**, Ed *40*(13):2516–2519.
- 45 Kuhn P., Semeril D., Matt D., Chetcutib M. J., Lutz P., Structure–reactivity relationships in SHOP-type complexes: tunable catalysts for the oligomerisation and polymerisation of ethylene. *Dalton Trans.*, **2007**, p. 515-528.
- 46 (a) Overett, M. J.; Blann, K.; Bollmann, A.; Dixon, J. T.; Haasbroek, D.; Killian, E.; Maumela, H.; McGuinness, D. S.; Morgan, D. H. Mechanistic Investigations of the Ethylene Tetramerization Reaction, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10723. (b) Albahily, K., Shaikh, Y., Ahmed, Z., Korobkov, I., Gambarotta, S, Duchateau, R. Isolation of a Self-Activating Ethylene Trimerization Catalyst of a Cr-SNS system. *Organometallics*, **2011**, *30*, p. 4159-4164.

- 47 Liu, Z., He, X., Cheng, R., Eisen, M. S., Terano, M., Scott, S. L., Liu, B. Chromium Catalysts for Ethylene Polymerization and Oligomerization. *Advances in Chemical Engineering*, **2014**, 127–191.
- 48 (a) Ziegler, K.; Holzkamp, E.; Breil, H.; Martin, H.; *Angew. Chem.* 1955, 67, 541. (b) Natta, G.; *J. Polym. Sci.* **1955**, 16, 143.
- 49 Belov, G. P., Matkovsky, P. E. Processes for the Production of Higher Linear α -Olefins. *Petroleum Chemistry* **2010**, Vol. 50, No. 4, pp. 283–289.
- 50 Yang, Y., Liu, Z., Cheng, R., He, X., Liu, B. Mechanistic DFT Study on Ethylene Trimerization of Chromium Catalysts Supported by a Versatile Pyrrole Ligand System. *Organometallics*, **2014**, 33, p. 2599-2607.
- 51 Vidyaratne, I.; Nikiforov, G. B.; Gorelsky, S. I.; Gambarotta, S.; Duchateau, R.; Korobkov, I. Isolation of a Self-Activating Ethylene Trimerization Catalyst. *Angew. Chem.*, **2009**, 6552.
- 52 (a) Keim, W. Oligomerization of Ethylene to α -Olefins: Discovery and Development of the Shell Higher Olefin Process (SHOP). *Angew. Chem.* **2013**, 52: 12492–12496. (b) Bryan, R.; Harold, W.; "The SHOP process: An example of industrial creativity". *J. Chem.* **1988**, 65 (7): 605.
- 53 Lappin, G.R.; Nemeč, L.H.; Sauer, J.D.; Wagner, J.D. Higher Olefins; Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology; Wiley & Sons, Inc.: New York, NY, USA, **2000**; 17, pp. 709–728.
- 54 Commereuc, D.; Chauvin, Y.; Gaillard, J.; Leonard, J.; Andrews, J. Hydrocarbon Process. **1984**, 63, 118. (b) Chauvin, Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 3741.
- 55 Bollmann, A., Blann, K., Dixon, J. T., Hess, F. M., Killian, E., Maumela, H., McGuinness, D. S., Morgan, D. H., Neveling, A., Otto, S., Overett, M., Slawin, A. M. Z., Wasserscheid, P., Kuhlmann, S. Ethylene Tetramerization: A New Route

to Produce 1-Octene in Exceptionally High Selectivities. *Journal of the American Chemical Society*, **2004**, *126*(45), 14712–14713.

56 (a) Zhang, W., Sun, W., Zhang, S., Hou, J., Wedeking, K., Schultz, S., Fröhlich, R., Song, H. Synthesis, Characterization, and Ethylene Oligomerization and Polymerization of [2,6-Bis(2-benzimidazolyl)pyridyl] chromium chlorides. *Organometallics*, **2006**, *25*, p. 1961-1969. (b) Albahily, K., Gambarotta, S., Duchateau, R. Ethylene oligomerization promoted by a silylated-SNS Chromium System. *Organometallics*, **2011**, *30*, p. 4655-4664.

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

58 (a) Conde-Guadano, S., Danopoulos, A. A., Pattacini, R., Hanton, M., Tooze, R. P. Indenyl Functionalized N-Heterocyclic Carbene Complexes of Chromium: Syntheses, Structures, and Reactivity Studies Relevant to Ethylene Oligomerization and Polymerization. *Organometallics*, **2012**, *31*, 5, 1643–1652. (b) McGuinness, D. S., Gibson, V. C., Wass, D. F., Steed, J. W. Bis(carbene)pyridine Complexes of Cr(III): Exceptionally Active Catalysts for the Oligomerization of Ethylene. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 42, 12716–12717. (c) McGuinness, D. S., Suttill, J. A., Gardiner, M. G., Davies, N. W. Ethylene Oligomerization with Cr–NHC Catalysts: Further Insights into the Extended Metallacycle Mechanism of Chain Growth. *Organometallics*, **2008**, *27*, 16, 4238–4247. (d) Ai, P., Danopoulos, A. A., Braunstein, P. N-Phosphanyl- and N,N'-Diphosphanyl-Substituted N-Heterocyclic Carbene Chromium Complexes: Synthesis, Structures, and Catalytic Ethylene Oligomerization. *Organometallics*, **2015**, *34*, 16, 4109–4116.

59 (a) Hey, T. W., Wass, D. F. On the Formation of Odd-Number Olefins in Chromium-Catalyzed Selective Ethylene Oligomerization Reactions: Evidence for Chain Transfer to Aluminum. *Organometallics*, **2010**, 29(16), 3676–3678. (b) Belov, D. S., Tejada, G., Bukhryakov, K. V. Olefin Metathesis by First-Row Transition Metals, *ChemPlusChem*, **2021**, 86, 924–937. (c) Licciulli, S., Albahily, K., Fomitcheva, V., Korobkov, I., Gambarotta, S., Duchateau, R. A Chromium Ethylidene Complex as a Potent Catalyst for Selective Ethylene Trimerization. *Angew. Chem.* **2011**, 123, 2394 –2397.

60 (a) Brückner, Angelika; Jabor, Jabor K.; McConnell, Ann E. C.; Webb, Paul B. Monitoring Structure and Valence State of Chromium Sites during Catalyst Formation and Ethylene Oligomerization by in Situ EPR Spectroscopy. *Organometallics*, **2008**, 27(15), 3849–3856. (b) Park, Jong-Eun; Kang, Sung Kwon; Woo, Jeong Oh; Son, Kyung-sun. Highly active chromium (III) complexes based on tridentate pyrazolyl pyridyl ligands for ethylene polymerization and oligomerization. *Dalton Trans.*, **2015**, 44 (21), 9964–9969. (c) Tomov, Atanas K.; Chirinos, Juan J.; Long, Richard J.; Gibson, Vernon C.; Elsegood, Mark R. J. An Unprecedented α -Olefin Distribution Arising from a Homogeneous Ethylene Oligomerization Catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, **2006**, 128 (24), 7704–7705.

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

62 Licciulli, S., Albahily, K., Fomitcheva, V., Korobkov, I., Gambarotta, S., Duchateau, R. A Chromium Ethylidene Complex as a Potent Catalyst for Selective Ethylene Trimerization. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 2346 –2349.

63 Shaikh, Y., Gurnham, J., Albahily, K., Gambarotta, S., Korobkov, I. *Organometallics*, **2012**, 31, 7427.

64 Ferreira, J., Jr; Zilz, R.; Boeira, I. S.; da Silva, S. M.; Casagrande, A. C. A.; Casagrande, O. L., Jr. Chromium Complexes Based on Thiophene–Imine

Ligands for Ethylene Oligomerization. *Applied Organometallic Chemistry*, **2019**, 33.

65 de Oliveira, L. L.; Batista, F. I.; Oliboni, R. S.; Casagrande, A. C. A.; Stieler, R.; Casagrande, O. L., Jr. Chromium(III) Complexes Based on Phenoxy-Imine Ligands with Pendant N- and O-Donor Groups as Precatalysts for Ethylene Oligomerization: Synthesis, Characterization, and DFT Studies. *Journal of Organometallic Chemistry*, **2021**, 936, 121710.

66 Milani, J. L. S.; Biajoli, A. F. P.; Batista, F. I.; Oliboni, R. S.; Casagrande, O. L. Chromium Complexes Supported by Bidentate Thioether-Imine [N,S] Ligands: Synthesis and Ethylene Oligomerization Studies. *New Journal of Chemistry*, **2021**, 45, 1814–1821.

67 Milani, J. L.S., Casagrande, O. L. Chromium Complexes Supported by Phenyl Ether-Pyrazolyl [N,O] Ligands as Catalysts for the Oligo- and Polymerization of Ethylene. *Applied Organometallic Chemistry*, **2020**, 34, e5984.

68 Zhang, J., Wu, H., Kong, W., Wu, C., Zhao, X., Hu, S. Chromium-Based Selective Ethylene Tri-/Tetramerization Catalysts Supported by Two-Carbon Bridged Diphosphine Ligands. *Journal of Organometallic Chemistry*, **2024**, 1012:123125.

69 Zhang, J., Alam, F., Fan, H., Ma, J., Jiang, T. *Appl Organomet Chem*, **2022**, 36(1), e6454.

70 Liu, R., Liu, Y., Yang, W., Li, X., Feng, L. Chromium-Based Complexes Bearing Aminophosphine and Phosphine–Imine–Pyrryl Ligands for Selective Ethylene Tri/Tetramerization. *American Chemical Society Omega*, **2023**, 8, 18290–18298.

71 Liu, R., Yang, W., Li, X., Feng, L. Chromium-Based Complexes Bearing N-Substituted Diphosphinoamine Ligands for Ethylene Oligomerization, *ACS Omega*, **2022**, 7, 35933–35941.

- 72 Zhao, X., Wang, J., Liu, D., Kong, W., Zhang, J. Chromium Ethylene Tri-/Tetramerization Catalysts Supported by Iminophosphine Ligands. *American Chemical Society Omega*, **2023**, 8, 34549–34556.
- 73 Mankad, N. P. Selectivity Effects in Bimetallic Catalysis. *Chemistry - A European Journal*, **2016**, 22(17), 5822–5829.
- 74 Xue, M., Luo, Y., Ren, S., Li, T., You, Q., Xie, G. Phenyl-bridged bis-salicylaldehyde binuclear titanium complexes for ethylene (co)polymerization. *Journal of Polymer Research*, **2023**, 30, 28.
- 75 Yue, Q., Gao, R., Song, Z., Lai, J., Zhang, R., Wang, Y., Gou, Q. Recent advancements in multinuclear early transition metal catalysts for olefin polymerization through cooperative effects. *e-Polymers*, **2024**, vol. 24, no. 1, pp. 20230195.
- 76 Khoshsefat, M., Ma, Y., Sun, W.-H. Multinuclear late transition metal catalysts for olefin polymerization. *Coordination Chemistry Reviews*, **2021**, 434, 213788.
- 77 McInnis, J. P., Delferro, M., Marks, T. Multinuclear Group 4 Catalysis: Olefin Polymerization Pathways Modified by Strong Metal–Metal Cooperative Effects. *Accounts of Chemical Research*, **2014**, 47, 2545–2557.
- 78 Suo, H., Solan, G. A., Ma, Y., & Sun, W.-H. Developments in compartmentalized bimetallic transition metal ethylene polymerization catalysts. *Coordination Chemistry Reviews*, **2018**, 372, 101–116.
- 79 Bodio, E., Picquet, M., Le Gendre, P. “Early–Late” Heterobimetallic Catalysis and Beyond. Homo- and Heterobimetallic Complexes in Catalysis. *Topics in Organometallic Chemistry*, **2015** vol 59.
- 80 Konsler R.G., Karl J., Jacobsen E.M. Cooperative Asymmetric Catalysis with Dimeric Salen Complexes. *J Am Chem Soc*, **1998**, 120:10780–10781.

- 81 Guo N., Li L., Marks T.J. Bimetallic Catalysis for Styrene Homopolymerization and Ethylene–Styrene Copolymerization. Exceptional Comonomer Selectivity and Insertion Regiochemistry. *J Am Chem Soc*, **2004**, *126*:6542–6543.
- 82 Cai, Z., Xiao, D., Do, L. H. Cooperative Heterobimetallic Catalysts in Coordination Insertion Polymerization. *Comments on Inorganic Chemistry*, **2019**, *39*:1, 27-50.
- 83 Stephan P., Bhaskar R. A., Normen P., Bernd H. M., Anina W., Wolfgang M., Mohammed H. Al-H., Fuad M. M., Uwe R. An Alternative Mechanistic Concept for Homogeneous Selective Ethylene Oligomerization of Chromium-Based Catalysts: Binuclear Metallacycles as a Reason for 1-Octene Selectivity?. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7670 – 7676.
- 84 Wang J., Li H., Guo N., Li L., Stern C.L., Marks T.J. Covalently Linked Heterobimetallic Catalysts for Olefin Polymerization. *Organometallics*, **2004**, *23*:5112–5114.
- 85 Younkin, T. R., Connor, E. F., Henderson, J. I., Friedrich, S. K., Grubbs, R. H., Bansleben, D. A. Neutral, Single-Component Nickel (II) Polyolefin Catalysts That Tolerate Heteroatoms. *Science*, **2000**, *287*(5452), 460–462.
- 86 Suo H., Gregory, A. S., Ma, Y., Sun, W. H., *Coordination Chemistry Reviews*, **2018**, *372*, 101–116.
- 87 Feng, C., Zhou, S., Wang, D., Zhao, Y., Liu, S., Li, Z., Braunstein, P. Cooperativity in Highly Active Ethylene Dimerization by Dinuclear Nickel Complexes Bearing a Bifunctional PN Ligand. *Organometallics*, **2021**, *40* (2), 184-193.
- 88 Yu, J., Zhang, D., Wang, Q. Rigid Triptycene-Based Di- and Trinuclear Salicylaldiminato Nickel Cooperative Polymerization Catalysts. *Organometallics*, **2023** *42* (4), 307-315.

- 89 Wang, W.-H., & Jin, G.-X. Binuclear neutral nickel complexes bearing bis(bidentate) salicylaldiminato ligands: Synthesis, structure and ethylene polymerization behavior. *Inorganic Chemistry Communications*, **2006** 9(5), 548–550.
- 90 Li, J., Liu, Y., Mu, H., Jian, Z. Mono- and bi-nuclear phosphine phenolate neutral nickel catalysts via simple Schiff-Base condensation for ethylene polymerization, *Journal of Catalysis* **2024**, 432, 115413.
- 91 Xu, T., Pan, Y., Lu, X-B. Binuclear half-metallocene chromium(iii) complexes mediated ethylene polymerization with alkylaluminium as cocatalyst. *Dalton Trans*, **2011**, 40, 8643.
- 92 (a) Li, T., Lan, Z., Xie, G., Luo, D., Li, L., Xiong, S., Zhang, L., Ouyang, L., Zhang, A. Binuclear Titanium Catalysts Based on Methylene-Bridged Tridentate Salicylaldiminato Ligands for Ethylene Homo- and Copolymerization. *Catalysis Letters*, **2017**, 147:996–1005. (b) Luo, D., Zeng, Y., Chen, X., Xia, P., Xie, G., You, Q., Zhang, L., Li, T., Li, X., Zhang, A. Synthesis, characterization and olefin polymerization behaviors of phenylene-bridged bis- β -carbonylenamine binuclear titanium complexes. *RSC Advances*, **2018**, 8, 6954-6964.
- 93 Xue, M., Lei, L., Ren, S., Li, T., You, Q., Xie, G. Significant cooperative effects in binuclear titanium complexes based on trifluoromethyl substituted bis- β -carbonylenamine ligands for ethylene (co)polymerization. *Polymer*, **2023**, 277, 125995.
- 94 Liu, S., Xing, Y., Zheng, Q., Jia, Y., Li, Z. Synthesis of Anthracene-Bridged Dinuclear Phenoxyiminato Organotitanium Catalysts with Enhanced Activity, Thermal Stability, and Comonomer Incorporation Ability toward Ethylene (Co)polymerization. *Organometallics*, **2020**, 39 (17), 3268-3274.
- 95 Ren, S., Xiao, X., Huang, P., Zhou, M., Li, T., You, Q., Xie, G. Synthesis, characterization and ethylene (Co)polymerization of binuclear Vanadium(IV)

catalysts based on xanthene-bridged bis-salicylaldiminato ligands. *European Polymer Journal*, **2024**, *202*, 112660.

96 Liu, S., Motta, A., Delferro, M., Marks, T. J. Synthesis, Characterization, and Heterobimetallic Cooperation in a Titanium–Chromium Catalyst for Highly Branched Polyethylenes. *Journal of the American Chemical Society*, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8830–8833.

97 Liu, S., Motta, A., Mouat, A. R., Delferro, M., Marks, T. J. Very Large Cooperative Effects in Heterobimetallic Titanium-Chromium Catalysts for Ethylene Polymerization/Copolymerization. *Journal of the American Chemical Society*. **2014**, *136*, 10460–10469.

98 Kuwabara, J., Takeuchi, D., Osakada, K. Early–late heterobimetallic complexes as initiator for ethylene polymerization. Cooperative effect of two metal centers to afford highly branched polyethylene **2006**, 3815–3817.

99 Zhang, H.-C.; Huang, W.-S.; Pu, L. Biaryl-Based Macrocyclic and Polymeric Chiral (Salophen)Ni(II) Complexes: Synthesis and Spectroscopic Study. *The Journal of Organic Chemistry*, **2000**, *66*, 481–487.

100 (a) Falivene, L.; Cao, Z.; Petta, A.; Serra, L.; Poater, A.; Oliva, R.; Scarano, V.; Cavallo, L. Towards the Online Computer-Aided Design of Catalytic Pockets. *Nature Chemistry*, **2019**, *11*, 872–879. (b) SambVca 2.1: <https://www.molnac.unisa.it/OMtools/sambvca2.1/index.html>.

101 Bodor, G. *Structural Investigation of Polymer*, Ellis Horwood Series in Polymer Science and Tecnology, **1991**.

102 He, L.-P.; Liu, J.-Y.; Pan, L.; Wu, J.-Q.; Xu, B.-C.; Li, Y.-S. Ethylene Polymerization by the New Chromium Catalysts Based on Amino-Pyrrolide Ligands. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **2008**, *47*, 713–721.

103 (a) Warad, I.; Bsharat, O.; Tabti, S.; Djedouani, A.; Al-Nuri, M.; Al-Zaqri, N.; Kumara, K.; Lokanath, N. K.; Amereih, S.; Abu-Reidah, I. M. Crystal Interactions, Computational, Spectral and Thermal Analysis of (E)-N'-(Thiophen-2-Ylmethylene)isonicotinohydrazide as O-N-S-Tridentate Schiff Base Ligand. *Journal of Molecular Structure*, **2019**, *1185*, 290–299. (b) Chaurasia, M.; Tomar, D.; Chandra, S. Synthesis, Spectroscopic Characterization and DNA Binding Studies of Cu(II) Complex of Schiff Base Containing Benzothiazole Moiety. *Journal of Taibah University for Science*, **2019**, *13*, 1050–1059. (c) Nayab, S.; Alam, A.; Ahmad, N.; Khan, S. W.; Khan, W.; Shams, D. F.; Shah, M. I. A.; Ateeq, M.; Shah, S. K.; Lee, H. Thiophene-Derived Schiff Base Complexes: Synthesis, Characterization, Antimicrobial Properties, and Molecular Docking. *ACS Omega*, **2023**, *8*, 17620–17633.

104 <https://www2.ufjf.br/quimicaead//files/2013/05/ESPECTROSCOPIA-NO-INFRAVERMELHO-PARTE1.pdf>.

105 Ortiz de la Tabla, L.; Matas, I.; Palma, P.; Álvarez, E.; Cámpora, J. Nickel and Palladium Complexes with New Phosphinito-Imine Ligands and Their Application as Ethylene Oligomerization Catalysts. *Organometallics*, **2012**, *31*, 1006–1016.

106 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.

107 Pinheiro, A. C. 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 (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul*, **2015**.

108 Neese, F. WIREs Comput. Mol. Sci., The ORCA program system 2, **2012**, 73–78.

109 (a) Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A*, **1988**, *38*, 3098–3100. (b) Perdew, J.

P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev. B*, **1986**, *33*, 8822–8824. (c) Weigend, F., Ahlrichs, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, *7*, 3297–3305.

110 (a) Neese, F., Wennmohs, F., Hansen, A., Becker, U. Efficient, approximate and parallel Hartree–Fock and hybrid DFT calculations. A ‘chain-of-spheres’ algorithm for the Hartree–Fock exchange, *Chem. Phys.*, **2009**, *356*, 98–109. (b) Weigend, F. Accurate Coulomb-fitting basis sets for H to Rn, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2006**, *8*, 1057–1065. (c) Grimme, S., Ehrlich, S., Goerigk, L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory, *J. Comput. Chem.*, **2011**, *32*, 1456–1465.

111 (a) Bianchini, C.; Gatteschi, D.; Giambastiani, G.; Guerrero Rios, I.; Ienco, A.; Laschi, F.; Mealli, C.; Meli, A.; Sorace, L.; Toti, A.; Vizza, F. Electronic Influence of the Thienyl Sulfur Atom on the Oligomerization of Ethylene by Cobalt(II) 6-(Thienyl)-2-(Imino)Pyridine Catalysis. *Organometallics*, **2007**, *26*, 726–739. (b) Falivene, L.; Credendino, R.; Poater, A.; Petta, A.; Serra, L.; Oliva, R.; Scarano, V.; Cavallo, L. SambVca 2. A Web Tool for Analyzing Catalytic Pockets with Topographic Steric Maps. *Organometallics*, **2016**, *35*, 2286–2293. (c) Huang, J.; Wu, T.; Qian, Y. Ethylene Trimerization with a Half-Sandwich Titanium Complex Bearing a Pendant Thienyl group. *Chemical Communications*, **2003**, 2816.

112 Ulbrich, A. H. D. P. S.; Milani, J. L. S.; Livotto, P. R.; Carpentier, J.-F.; Casagrande Jr., O. L. Synthesis, Characterization and Ethylene Oligomerization Studies of Chromium Complexes Bearing Imino-Furfural Ligands. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **2014**, *25*, 2466.

113 da Silva, S. M.; Pinheiro, A. C.; da Costa, M. T.; Alves, T. C. G.; Oliboni, R. S.; Stieler, R.; Casagrande, A. C. A.; Casagrande, O. L., Jr. Oligo- and Polymerization of Ethylene by Pyrrolide-Imine Chromium Catalysts Bearing

Pendant O-, S- and N-Donor Groups. Synthesis, Characterization and DFT Studies. *Molecular Catalysis*, **2022**, 528, 112495.

114 Britovsek, G.J.P.; Malinowski, R.; McGuinness, D.S.; Nobbs, J.D.; Tomov, A.K; Wadsley, A.W.; Young, C.T. Ethylene Oligomerisation Beyond Schulz-Flory Distributions. *ACS Catalysis*. **2015**, 5, 11, 6922–6925.

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

116 (a) Britovsek, G. J. P., Bruce, M., Gibson, V. C., Kimberley, B. S., Maddox, P. J., Mastroianni, S., McTavish, S. J., Redshaw, C., Solan, G. A., Strömberg, S., White, A. J. P., Williams, D. J. Iron and Cobalt Ethylene Polymerization Catalysts Bearing 2,6-Bis(Imino)Pyridyl Ligands: Synthesis, Structures, and Polymerization Studies. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 38, 8728–8740. (b) Mahmood, Q., Guo, J., Zhang, W., Ma, Y., Liang, T., Sun, W-H. Concurrently Improving the Thermal Stability and Activity of Ferrous Precatalysts for the Production of Saturated/Unsaturated Polyethylene. *Organometallics* **2018**, 37, 6, 957–970.

117 (a) Liu, S.; Pattacini, R.; Braunstein, P. Reactions between an Ethylene Oligomerization Chromium(III) Precatalyst and Aluminum-Based Activators: Alkyl and Cationic Complexes with a Tridentate NPN Ligand. *Organometallics*, **2011**, 30, 3549–3558. (b) Klemps, C.; Payet, E.; Magna, L.; Saussine, L.; Le Goff, X. F.; Le Floch, P. PCNCP Ligands in the Chromium-Catalyzed Oligomerization of Ethylene: Tri- versus Tetramerization. *Chemistry – A European Journal*, **2009**, 15, 8259–8268.

118 (a) Brückner, A.; Jabor, J. K.; McConnell, A. E. C.; Webb, P. B. Monitoring Structure and Valence State of Chromium Sites during Catalyst Formation and Ethylene Oligomerization by in Situ EPR Spectroscopy. *Organometallics*, **2008**, 27, 3849–3856. (b) Park, J.-E.; Kang, S. K.; Woo, J. O.; Son, K. Highly Active

Chromium(III) Complexes Based on Tridentate Pyrazolyl Pyridyl Ligands for Ethylene Polymerization and Oligomerization. *Dalton Transactions*, **2015**, *44*, 9964–9969. (c) Tomov, A. K.; Chirinos, J. J.; Long, R. J.; Gibson, V. C.; Elsegood, M. R. J. An Unprecedented α -Olefin Distribution Arising from a Homogeneous Ethylene Oligomerization Catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, **2006**, *128*, 7704–7705.

119 Pinheiro, A. C.; Roisnel, T.; Kirillov, E.; Carpentier, J.-F.; Casagrande, O. L. Ethylene Oligomerization Promoted by Chromium Complexes Bearing Pyrrolide–Imine–Amine/Ether Tridentate Ligands. *Dalton Transactions*, **2015**, *44*, 16073–16080.

120 Albahily, K.; Shaikh, Y.; Ahmed, Z.; Korobkov, I.; Gambarotta, S.; Duchateau, R. Isolation of a Self-Activating Ethylene Trimerization Catalyst of a Cr-SNS System. *Organometallics*, **2011**, *30*, 4159–4164.

121 Gong, M.; Liu, Z.; Li, Y.; Ma, Y.; Sun, Q.; Zhang, J.; Liu, B. Selective Co-Oligomerization of Ethylene and 1-Hexene by Chromium-PNP Catalysts: A DFT Study. *Organometallics*, **2016**, *35*, 972–981.

122 Canevarolo, S.V., Técnicas de caracterização de polímeros, *Artliber*, **2003**.

123 Canevarolo, S. V., Ciência dos Polímeros, *Artliber*, **2002**.

Anexo 1

Tabela 10. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o ligante L1.

| Dados de cristal e refinamento de estrutura do ligante L1 | | | | | | | |
|--|--|-------------|-------------------------------|-------------------|----------|-------------------|------------|
| Empirical formula | C ₂₄ H ₂₂ N ₄ O ₂ .CH ₂ Cl ₂ | | | | | | |
| Formula weight | 483.38 | | | | | | |
| Temperature | 293(2) K | | | | | | |
| Wavelength | 0.71073 Å | | | | | | |
| Crystal system | Monoclinic | | | | | | |
| Space group | P 21/n | | | | | | |
| Unit cell dimensions | a = 8.359(5) Å | | α = 90° | | | | |
| | b = 21.600(5) Å | | β = 98.823(5)° | | | | |
| | c = 13.210(5) Å | | γ = 90° | | | | |
| Comprimentos de ligação (Å) | | | Ângulos de ligação (°) | | | | |
| C(1)-N(1) | 1,358(3) | C(13)-C(18) | 1,403(4) | N(1)-C(1)-C(2) | 108,7(2) | C(13)-C(14)-C(15) | 120,5(2) |
| C(1)-C(2) | 1,365(4) | C(14)-C(15) | 1,387(4) | C(1)-C(2)-C(3) | 107,2(2) | C(16)-C(15)-C(14) | 121,7(2) |
| C(2)-C(3) | 1,398(4) | C(15)-C(16) | 1,375(4) | C(4)-C(3)-C(2) | 107,9(3) | C(15)-C(16)-C(17) | 118,4(2) |
| C(3)-C(4) | 1,378(4) | C(16)-C(17) | 1,407(3) | N(1)-C(4)-C(3) | 107,2(2) | C(15)-C(16)-N(3) | 122,9(2) |
| C(4)-N(1) | 1,373(3) | C(16)-N(3) | 1,424(3) | N(1)-C(4)-C(5) | 125,0(2) | C(17)-C(16)-N(3) | 118,5(2) |
| C(4)-C(5) | 1,429(4) | C(17)-O(2) | 1,367(3) | C(3)-C(4)-C(5) | 127,8(3) | O(2)-C(17)-C(18) | 124,4(2) |
| C(5)-N(2) | 1,284(3) | C(17)-C(18) | 1,385(3) | N(2)-C(5)-C(4) | 124,6(2) | O(2)-C(17)-C(16) | 115,6(2) |
| C(6)-C(7) | 1,384(4) | C(19)-O(2) | 1,425(3) | C(7)-C(6)-C(11) | 118,2(2) | C(18)-C(17)-C(16) | 120,0(2) |
| C(6)-C(11) | 1,401(4) | C(20)-N(3) | 1,277(3) | C(7)-C(6)-N(2) | 123,7(2) | C(17)-C(18)-C(13) | 121,0(2) |
| C(6)-N(2) | 1,426(3) | C(20)-C(21) | 1,433(4) | C(11)-C(6)-N(2) | 118,0(2) | N(3)-C(20)-C(21) | 124,3(3) |
| C(7)-C(8) | 1,390(4) | C(21)-N(4) | 1,367(3) | C(6)-C(7)-C(8) | 121,4(2) | N(4)-C(21)-C(22) | 107,5(2) |
| C(8)-C(9) | 1,384(4) | C(21)-C(22) | 1,377(4) | C(9)-C(8)-C(7) | 120,5(2) | N(4)-C(21)-C(20) | 124,1(2) |
| C(9)-C(10) | 1,400(4) | C(22)-C(23) | 1,405(4) | C(8)-C(9)-C(10) | 118,5(2) | C(22)-C(21)-C(20) | 128,3(3) |
| C(9)-C(13) | 1,491(3) | C(23)-C(24) | 1,360(4) | C(8)-C(9)-C(13) | 121,8(2) | C(21)-C(22)-C(23) | 107,5(3) |
| C(10)-C(11) | 1,384(4) | C(24)-N(4) | 1,356(3) | C(10)-C(9)-C(13) | 119,7(2) | C(24)-C(23)-C(22) | 107,0(3) |
| C(11)-O(1) | 1,365(3) | C(25)-Cl(2) | 1,725(4) | C(11)-C(10)-C(9) | 120,9(2) | N(4)-C(24)-C(23) | 109,0(3) |
| C(12)-O(1) | 1,431(3) | C(25)-Cl(1) | 1,769(4) | O(1)-C(11)-C(10) | 123,7(2) | Cl(2)-C(25)-Cl(1) | 109,7(2) |
| C(13)-C(14) | 1,385(4) | | | O(1)-C(11)-C(6) | 115,8(2) | C(1)-N(1)-C(4) | 109,0(2) |
| | | | | C(10)-C(11)-C(6) | 120,5(2) | C(5)-N(2)-C(6) | 117,7(2) |
| | | | | C(14)-C(13)-C(18) | 118,4(2) | C(20)-N(3)-C(16) | 117,1(2) |
| | | | | C(14)-C(13)-C(9) | 121,6(2) | C(24)-N(4)-C(21) | 109,0(2) |
| | | | | C(18)-C(13)-C(9) | 120,1(2) | C(11)-O(1)-C(12) | 116,9(2) |
| | | | | | | C(17)-O(2)-C(19) | 117,79(19) |

Tabela 11. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o ligante **L2**.

| Dados de cristal e refinamento de estrutura do ligante L2 | | | |
|--|--|-------------------------------|------------|
| Empirical formula | C ₂₄ H ₂₀ N ₂ O ₂ S ₂ | | |
| Formula weight | 432,54 | | |
| Temperature | 100(2) K | | |
| Wavelength | 0,71073 Å | | |
| Crystal system | Monoclinic | | |
| Space group | P 21/n | | |
| Unit cell dimensions | a = 9,2629(7) Å | α = 90° | |
| | b = 7,5519(6) Å | β = 97,433(3)° | |
| | c = 14,6989(12) Å | γ = 90° | |
| Comprimentos de ligação (Å) | | Ângulos de ligação (°) | |
| S-C(12) | 1,7147(13) | C(12)-S-C(9) | 91,69(6) |
| S-C(9) | 1,7313(12) | C(8)-N-C(7) | 120,24(10) |
| N-C(8) | 1,2783(16) | C(2)-O-C(1) | 117,86(9) |
| N-C(7) | 1,4117(15) | O-C(2)-C(3) | 123,88(10) |
| O-C(2) | 1,3655(14) | O-C(2)-C(7) | 115,55(10) |
| O-C(1) | 1,4313(14) | C(3)-C(2)-C(7) | 120,57(10) |
| C(2)-C(3) | 1,3902(16) | C(5)-C(4)-C(3) | 117,62(10) |
| C(2)-C(7) | 1,4108(16) | C(5)-C(4)-C(4)#1 | 121,53(13) |
| C(4)-C(5) | 1,3980(16) | C(3)-C(4)-C(4)#1 | 120,85(13) |
| C(4)-C(3) | 1,4076(16) | C(2)-C(3)-C(4) | 121,27(11) |
| C(4)-C(4)#1 | 1,490(2) | C(6)-C(7)-C(2) | 117,84(10) |
| C(7)-C(6) | 1,3930(16) | C(6)-C(7)-N | 124,57(11) |
| C(6)-C(5) | 1,3870(16) | C(2)-C(7)-N | 117,51(10) |
| C(10)-C(9) | 1,3722(17) | C(5)-C(6)-C(7) | 121,54(11) |
| C(10)-C(11) | 1,4141(18) | C(9)-C(10)-C(11) | 112,99(11) |
| C(9)-C(8) | 1,4461(16) | C(6)-C(5)-C(4) | 121,14(11) |
| C(11)-C(12) | 1,3642(19) | C(10)-C(9)-C(8) | 127,07(11) |
| | | C(10)-C(9)-S | 110,83(9) |
| | | C(8)-C(9)-S | 122,07(9) |
| | | N-C(8)-C(9) | 121,38(11) |
| | | C(12)-C(11)-C(10) | 112,50(11) |
| | | C(11)-C(12)-S | 111,99(10) |

Tabela 12. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o ligante **L3**.

| Dados de cristal e refinamento de estrutura do ligante L3 | | | |
|--|--|-------------------------------|------------|
| Empirical formula | C ₂₆ H ₂₄ N ₂ O ₂ S ₂ | | |
| Formula weight | 460,59 | | |
| Temperature | 100(2) K | | |
| Wavelength | 0,71073 Å | | |
| Crystal system | Monoclinic | | |
| Space group | C 2/c | | |
| Unit cell dimensions | a = 25,6718(14) Å | α = 90° | |
| | b = 7,2419(4) Å | β = 115,996(2)° | |
| | c = 13,4736(7) Å | γ = 90° | |
| Comprimentos de ligação (Å) | | Ângulos de ligação (°) | |
| C(1)-C(2) | 1,494(2) | C(3)-C(2)-C(1) | 128,40(16) |
| C(2)-C(3) | 1,368(2) | C(3)-C(2)-S | 110,73(13) |
| C(2)-S | 1,7262(17) | C(1)-C(2)-S | 120,86(13) |
| C(3)-C(4) | 1,415(2) | C(2)-C(3)-C(4) | 113,41(15) |
| C(4)-C(5) | 1,375(2) | C(5)-C(4)-C(3) | 112,80(15) |
| C(5)-C(6) | 1,446(2) | C(4)-C(5)-C(6) | 127,38(15) |
| C(5)-S | 1,7278(16) | C(4)-C(5)-S | 110,72(13) |
| C(6)-N | 1,284(2) | C(6)-C(5)-S | 121,89(12) |
| C(7)-C(8) | 1,394(2) | N-C(6)-C(5) | 122,06(15) |
| C(7)-C(12) | 1,412(2) | C(8)-C(7)-C(12) | 118,48(14) |
| C(7)-N | 1,413(2) | C(8)-C(7)-N | 121,63(14) |
| C(8)-C(9) | 1,391(2) | C(12)-C(7)-N | 119,63(14) |
| C(9)-C(10) | 1,397(2) | C(9)-C(8)-C(7) | 121,77(14) |
| C(10)-C(11) | 1,407(2) | C(8)-C(9)-C(10) | 119,78(14) |
| C(10)-C(10)#1 | 1,481(3) | C(9)-C(10)-C(11) | 119,04(14) |
| C(11)-C(12) | 1,390(2) | C(9)-C(10)-C(10)#1 | 120,54(16) |
| C(12)-O | 1,3677(18) | C(11)-C(10)-C(10)#1 | 120,38(16) |
| C(13)-O | 1,4309(19) | C(12)-C(11)-C(10) | 120,94(14) |
| | | O-C(12)-C(11) | 124,41(14) |
| | | O-C(12)-C(7) | 115,58(14) |
| | | C(11)-C(12)-C(7) | 119,99(14) |
| | | C(6)-N-C(7) | 117,24(14) |
| | | C(12)-O-C(13) | 117,54(12) |
| | | C(2)-S-C(5) | 92,33(8) |

Tabela 13: Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para **L6**.

| Dados de cristal e refinamento de estrutura do ligante L6 | | | |
|--|---|-------------------------------|------------|
| Empirical formula | C ₃₀ H ₂₈ N ₂ O ₄ | | |
| Formula weight | 480,54 | | |
| Temperature | 297(2) K | | |
| Wavelength | 0,71073 Å | | |
| Crystal system | Monoclinic | | |
| Space group | C 2/c | | |
| Unit cell dimensions | a = 14,555(9) Å | α = 90° | |
| | b = 18,988(11) Å | β = 107,80(2)° | |
| | c = 9,745(6) Å | γ = 90° | |
| Comprimentos de ligação (Å) | | Ângulos de ligação (°) | |
| C(1)-O(1) | 1,348(2) | O(1)-C(1)-C(2) | 119,53(15) |
| C(1)-C(2) | 1,407(3) | O(1)-C(1)-C(6) | 120,00(16) |
| C(1)-C(6) | 1,421(2) | C(2)-C(1)-C(6) | 120,45(16) |
| C(2)-C(3) | 1,391(3) | C(3)-C(2)-C(1) | 118,47(17) |
| C(2)-C(2)#1 | 1,501(4) | C(3)-C(2)-C(2)#1 | 120,75(19) |
| C(3)-C(4) | 1,401(3) | C(1)-C(2)-C(2)#1 | 120,77(17) |
| C(4)-C(5) | 1,375(3) | C(2)-C(3)-C(4) | 121,2(2) |
| C(5)-C(6) | 1,401(3) | C(5)-C(4)-C(3) | 120,40(18) |
| C(6)-C(7) | 1,455(3) | C(4)-C(5)-C(6) | 120,31(19) |
| C(7)-N | 1,272(2) | C(5)-C(6)-C(1) | 119,17(18) |
| C(8)-N | 1,459(3) | C(5)-C(6)-C(7) | 120,10(17) |
| C(8)-C(9) | 1,501(3) | C(1)-C(6)-C(7) | 120,69(16) |
| C(9)-O(2) | 1,423(3) | N-C(7)-C(6) | 122,20(15) |
| C(10)-O(2) | 1,373(3) | N-C(8)-C(9) | 112,61(18) |
| C(10)-C(11) | 1,389(3) | O(2)-C(9)-C(8) | 108,58(17) |
| C(10)-C(15) | 1,393(3) | O(2)-C(10)-C(11) | 116,20(18) |
| C(11)-C(12) | 1,379(3) | O(2)-C(10)-C(15) | 124,82(18) |
| C(12)-C(13) | 1,379(4) | C(11)-C(10)-C(15) | 119,0(2) |
| C(13)-C(14) | 1,364(4) | C(12)-C(11)-C(10) | 120,0(2) |
| C(14)-C(15) | 1,394(3) | C(11)-C(12)-C(13) | 121,1(2) |
| | | C(14)-C(13)-C(12) | 119,1(2) |
| | | C(13)-C(14)-C(15) | 121,1(2) |
| | | C(10)-C(15)-C(14) | 119,7(2) |
| | | C(7)-N-C(8) | 119,76(16) |
| | | C(10)-O(2)-C(9) | 117,69(15) |

Tabela 14. Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para L7.

| Dados de cristal e refinamento de estrutura do ligante L7 | | | |
|--|---|-------------------------------|------------|
| Empirical formula | C ₃₈ H ₂₈ N ₂ O ₄ | | |
| Formula weight | 576,62 | | |
| Temperature | 297(2) K | | |
| Wavelength | 0,71073 Å | | |
| Crystal system | Monoclinic | | |
| Space group | C 2/c | | |
| Unit cell dimensions | a = 26,0916(11) Å | α = 90° | |
| | b = 10,1017(4) Å | β = 108,4990(10)° | |
| | c = 11,8553(4) Å | γ = 90° | |
| Comprimentos de ligação (Å) | | Ângulos de ligação (°) | |
| C(1)-O(1) | 1,3509(15) | O(1)-C(1)-C(2) | 118,95(11) |
| C(1)-C(2) | 1,4001(18) | O(1)-C(1)-C(6) | 120,61(11) |
| C(1)-C(6) | 1,4102(17) | C(2)-C(1)-C(6) | 120,42(11) |
| C(2)-C(3) | 1,3904(18) | C(3)-C(2)-C(1) | 118,22(11) |
| C(2)-C(2)#1 | 1,493(2) | C(3)-C(2)-C(2)#1 | 121,22(13) |
| C(3)-C(4) | 1,390(2) | C(1)-C(2)-C(2)#1 | 120,56(13) |
| C(4)-C(5) | 1,369(2) | C(4)-C(3)-C(2) | 121,80(13) |
| C(5)-C(6) | 1,3975(18) | C(5)-C(4)-C(3) | 119,63(13) |
| C(6)-C(7) | 1,4464(18) | C(4)-C(5)-C(6) | 120,81(13) |
| C(7)-N | 1,2804(18) | C(5)-C(6)-C(1) | 119,13(12) |
| C(8)-C(13) | 1,389(2) | C(5)-C(6)-C(7) | 119,70(12) |
| C(8)-C(9) | 1,398(2) | C(1)-C(6)-C(7) | 121,14(11) |
| C(8)-N | 1,4086(17) | N-C(7)-C(6) | 121,68(11) |
| C(9)-C(10) | 1,379(2) | C(13)-C(8)-C(9) | 118,50(14) |
| C(10)-C(11) | 1,368(3) | C(13)-C(8)-N | 117,75(12) |
| C(11)-C(12) | 1,379(3) | C(9)-C(8)-N | 123,61(14) |
| C(12)-C(13) | 1,380(2) | C(10)-C(9)-C(8) | 120,14(18) |
| C(013)-C(18) | 1,375(2) | C(11)-C(10)-C(9) | 120,75(17) |
| C(013)-C(14) | 1,376(2) | C(10)-C(11)-C(12) | 119,87(16) |
| C(013)-O(2) | 1,3846(18) | C(11)-C(12)-C(13) | 120,10(19) |
| C(13)-O(2) | 1,3934(19) | C(18)-C(013)-C(14) | 120,14(15) |
| C(14)-C(15) | 1,378(2) | C(18)-C(013)-O(2) | 116,45(13) |
| C(15)-C(16) | 1,370(3) | C(14)-C(013)-O(2) | 123,39(14) |
| C(16)-C(17) | 1,371(3) | C(12)-C(13)-C(8) | 120,63(16) |
| C(17)-C(18) | 1,377(3) | C(12)-C(13)-O(2) | 120,39(16) |
| | | C(8)-C(13)-O(2) | 118,94(13) |
| | | C(013)-C(14)-C(15) | 119,11(16) |
| | | C(16)-C(15)-C(14) | 121,36(17) |
| | | C(15)-C(16)-C(17) | 118,83(17) |
| | | C(16)-C(17)-C(18) | 120,83(17) |
| | | C(013)-C(18)-C(17) | 119,72(16) |
| | | C(7)-N-C(8) | 121,43(11) |
| | | C(013)-O(2)-C(13) | 117,33(11) |

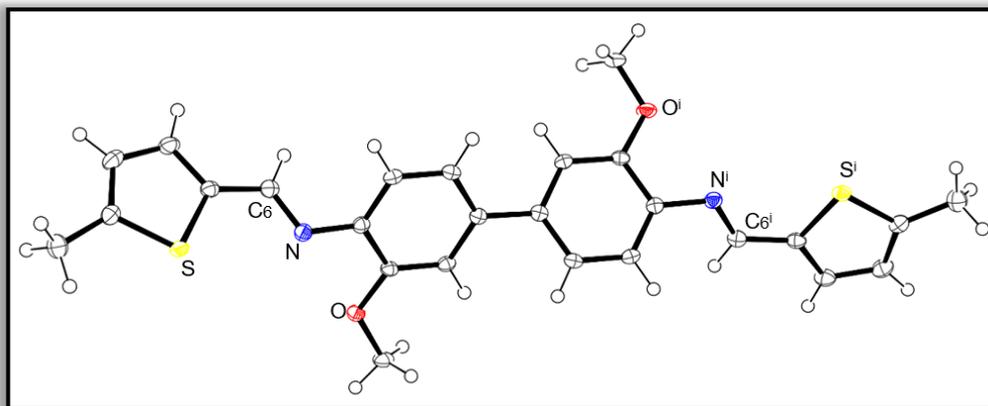


Figura 90. Estrutura cristalina e molecular do ligante **L3** (elipsóides térmicos são representadas em 50% de nível de probabilidade). Distâncias (Å) e ângulos de ligação (°) selecionados: C(6)-N=1,284(2) e C(6)-N-C(7)=117,24(14).

Transformações de simetria usadas para gerar átomos equivalentes: $i -x, y, -z+1/2$.

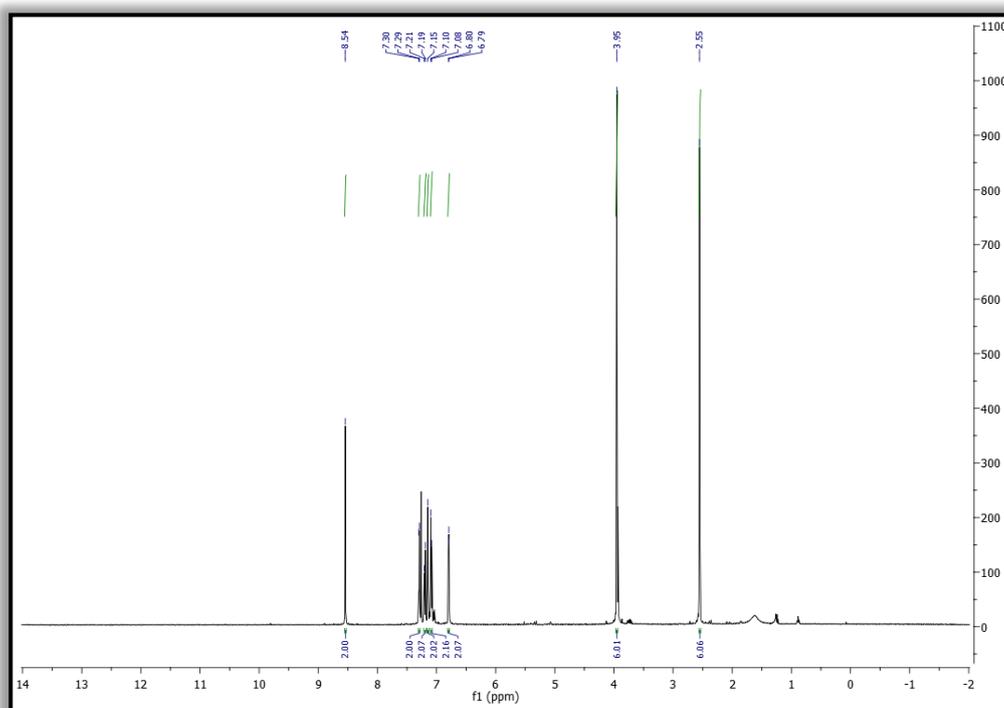


Figura 91. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , 25 °C) para **L3**.

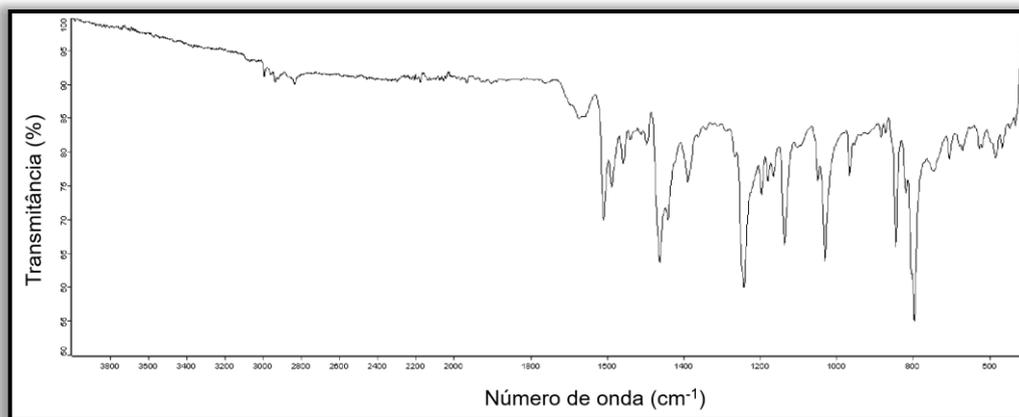


Figura 92. Espectros na região do infravermelho (ATR, 4000-500 cm^{-1}) para **L3**.

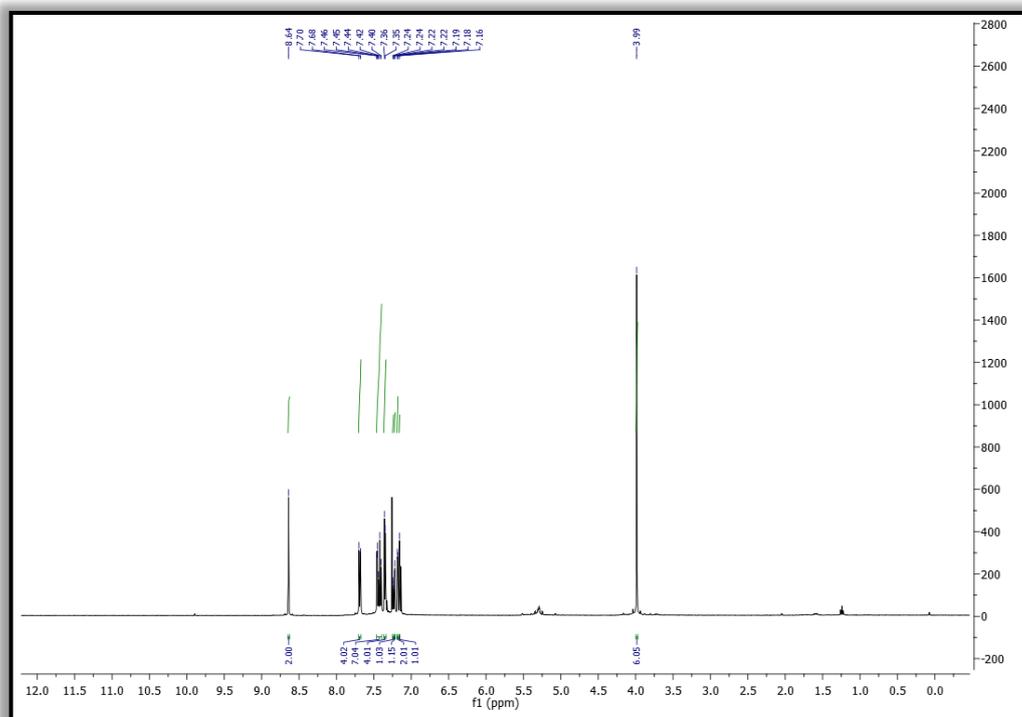


Figura 93. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , 25 $^\circ\text{C}$) para **L4**.

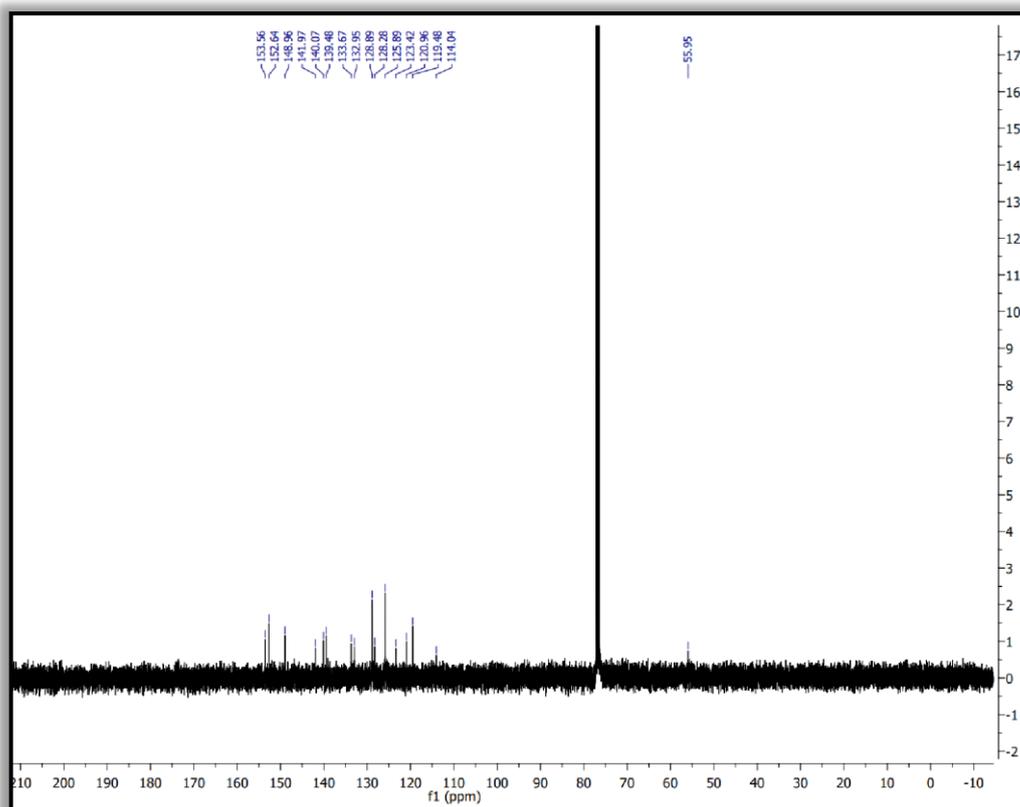


Figura 94. Espectro de RMN $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ (100 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) para **L4**.

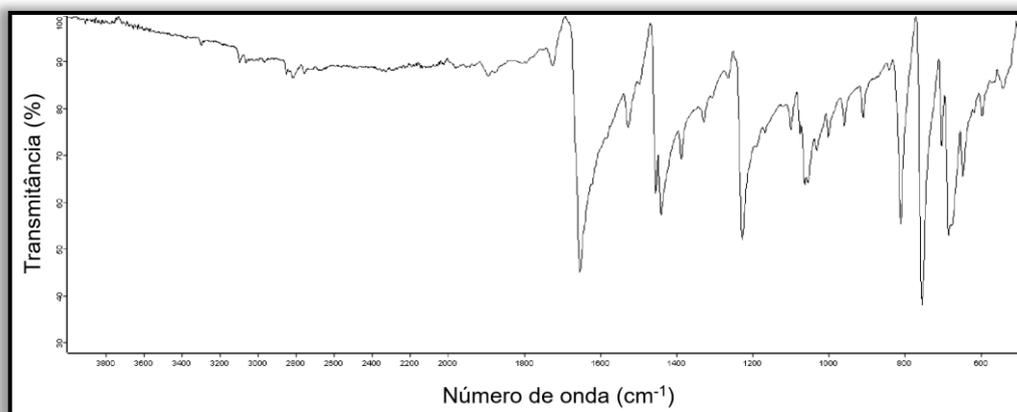


Figura 95. Espectros na região do infravermelho (ATR, 4000-500 cm^{-1}) para **L4**.

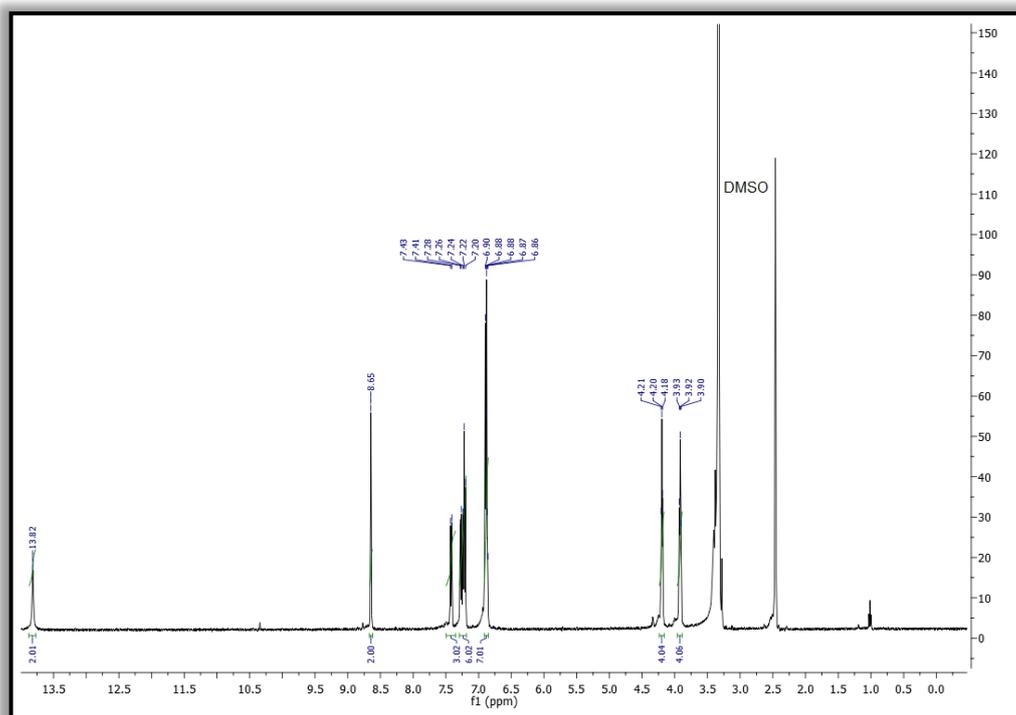


Figura 96. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) para L6.

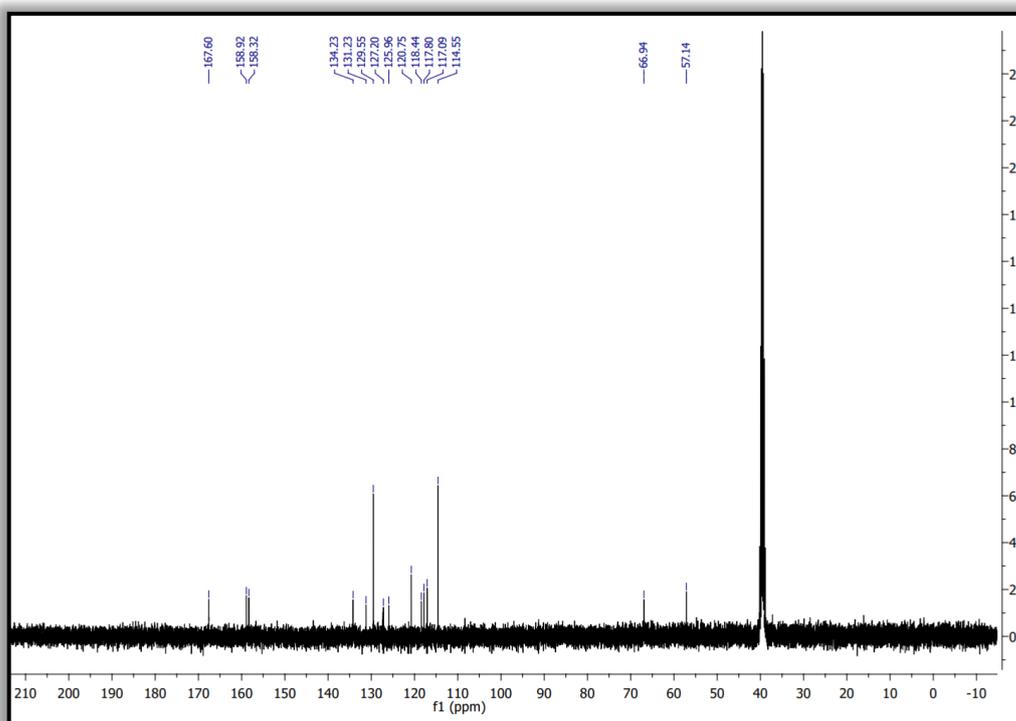


Figura 97. Espectro de RMN $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ (100 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) para L6.

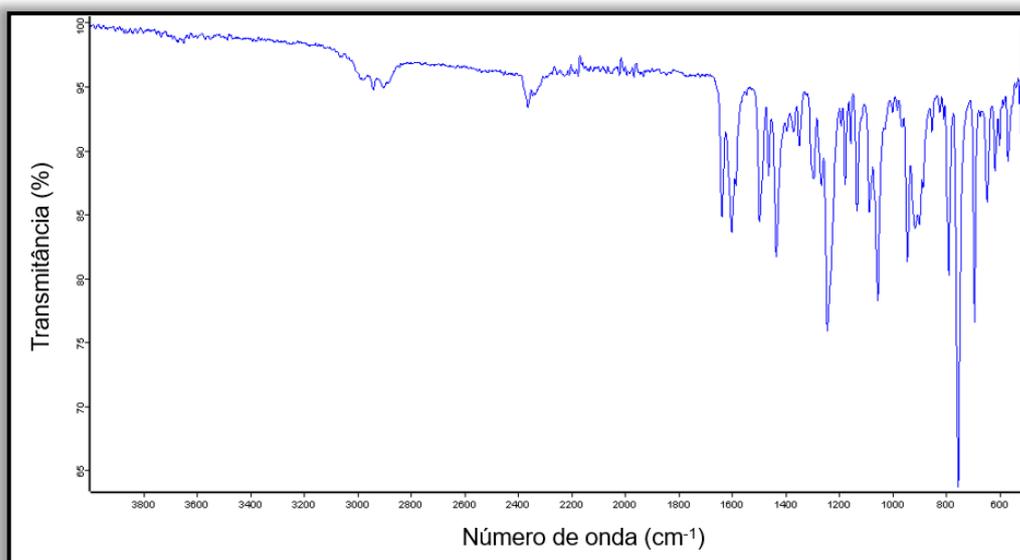


Figura 98. Espectros na região do infravermelho (ATR, 4000-500 cm^{-1}) para **L6**.

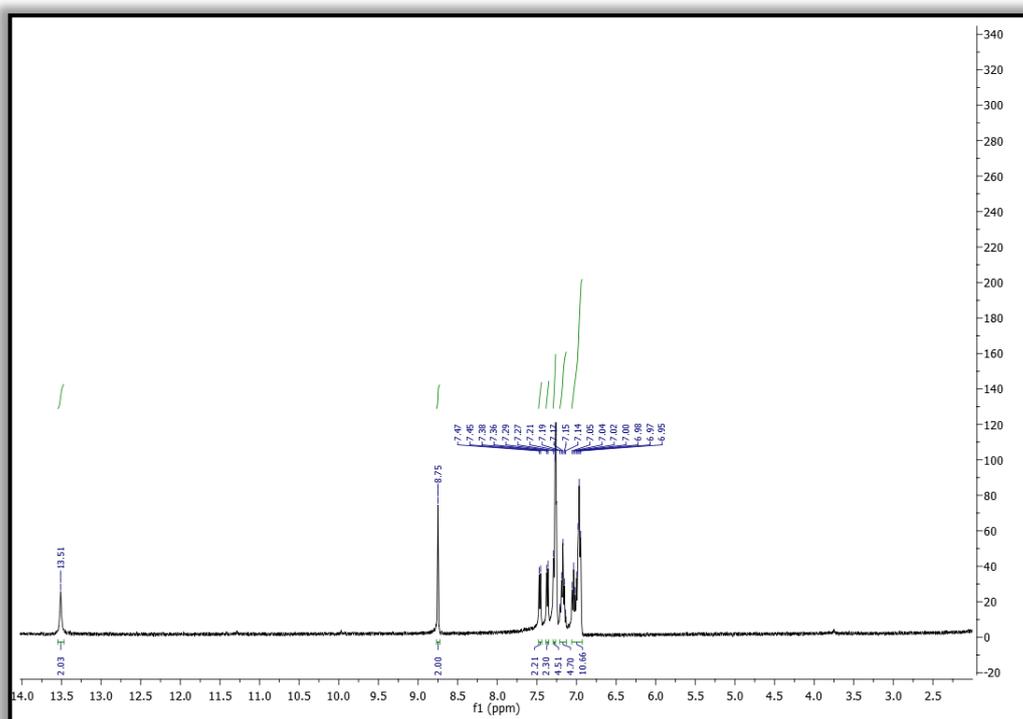


Figura 99. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , 25 $^\circ\text{C}$) para **L7**.

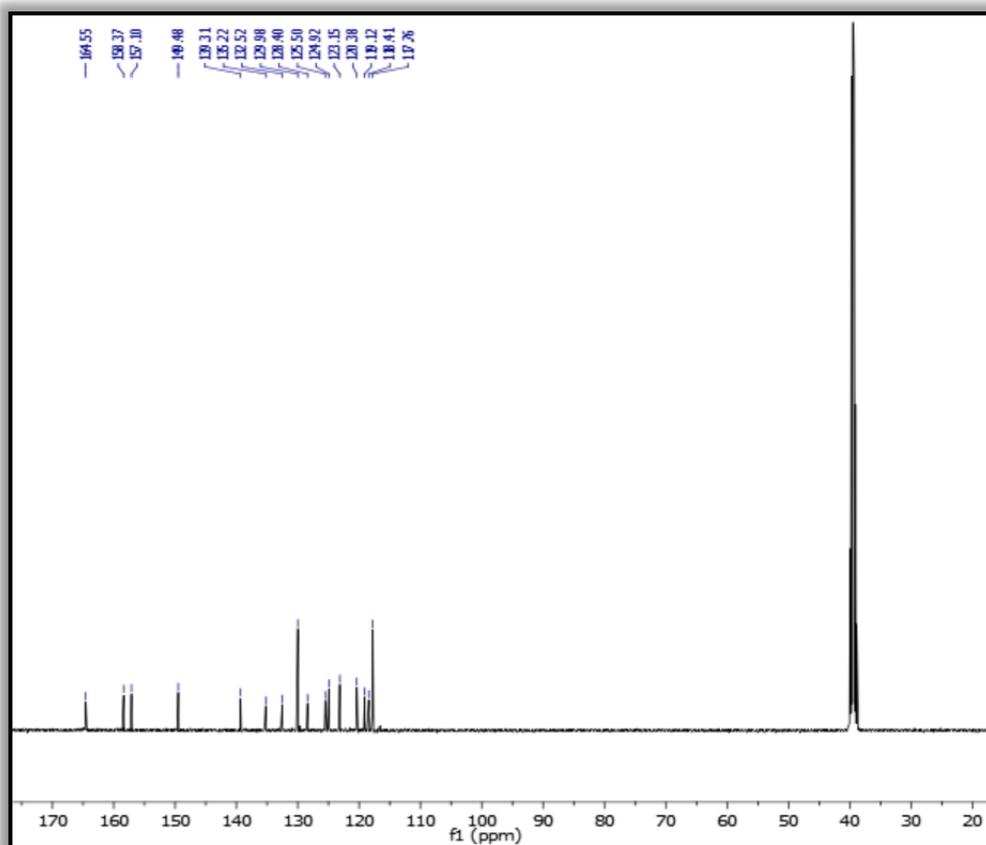


Figura 100. Espectro de RMN $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ (100 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) para L7.

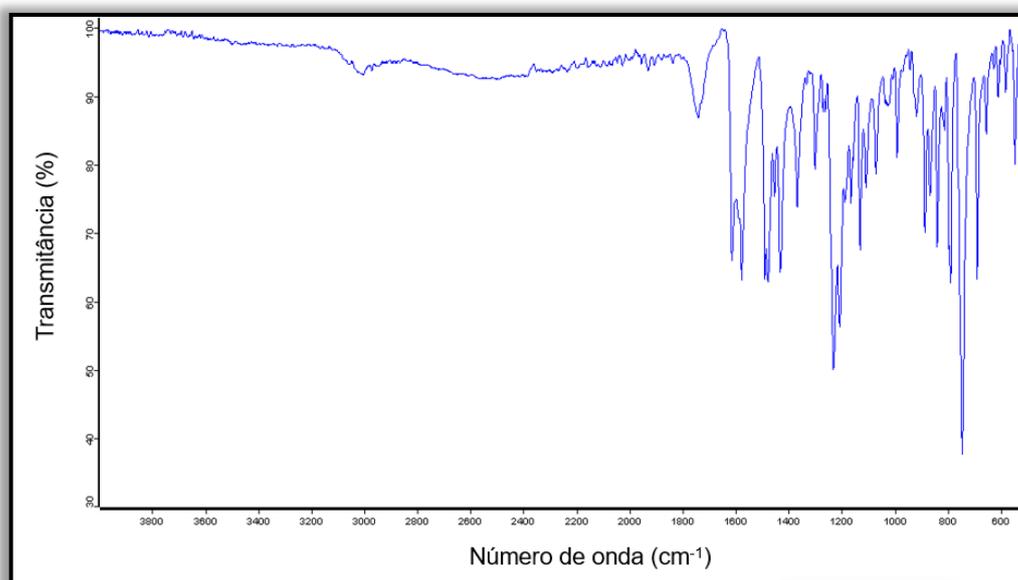


Figura 101. Espectros na região do infravermelho (ATR, 4000-500 cm^{-1}) para L7.

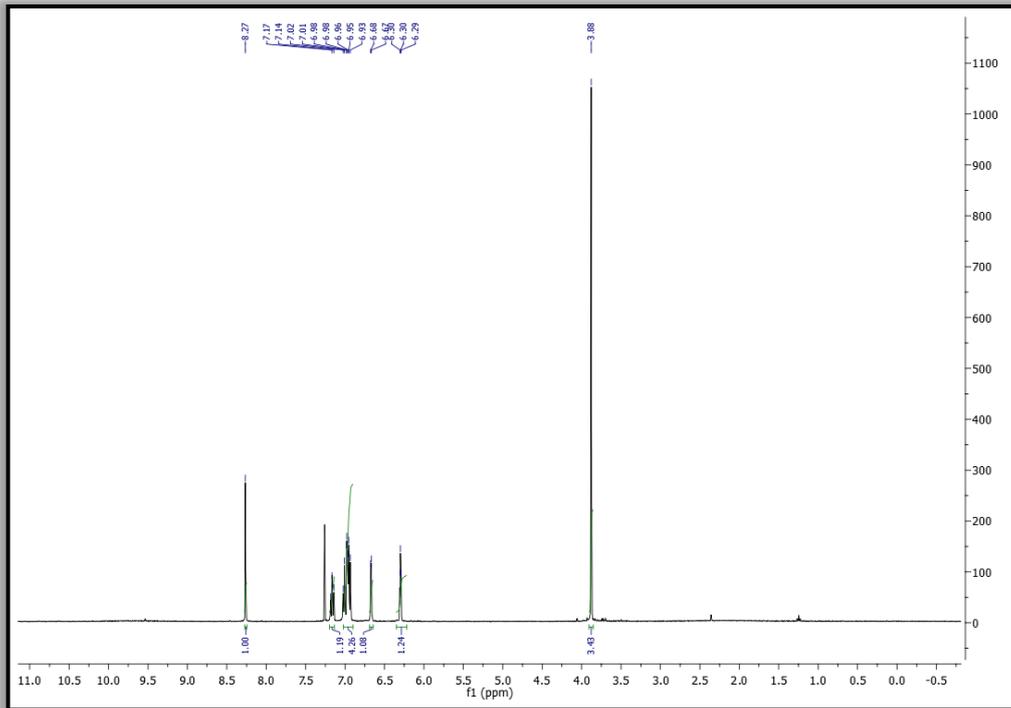


Figura 102. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , 25 $^\circ\text{C}$) para **L8**.

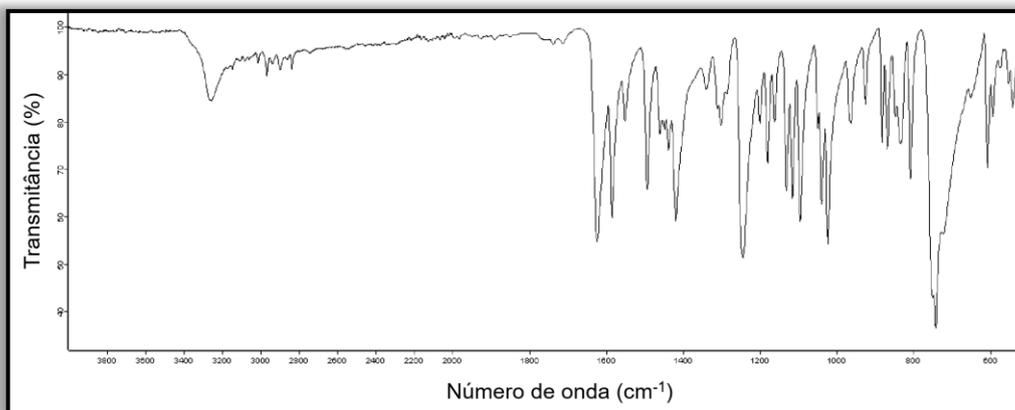


Figura 103. Espectros na região do infravermelho (ATR, 4000-500 cm^{-1}) para **L8**.

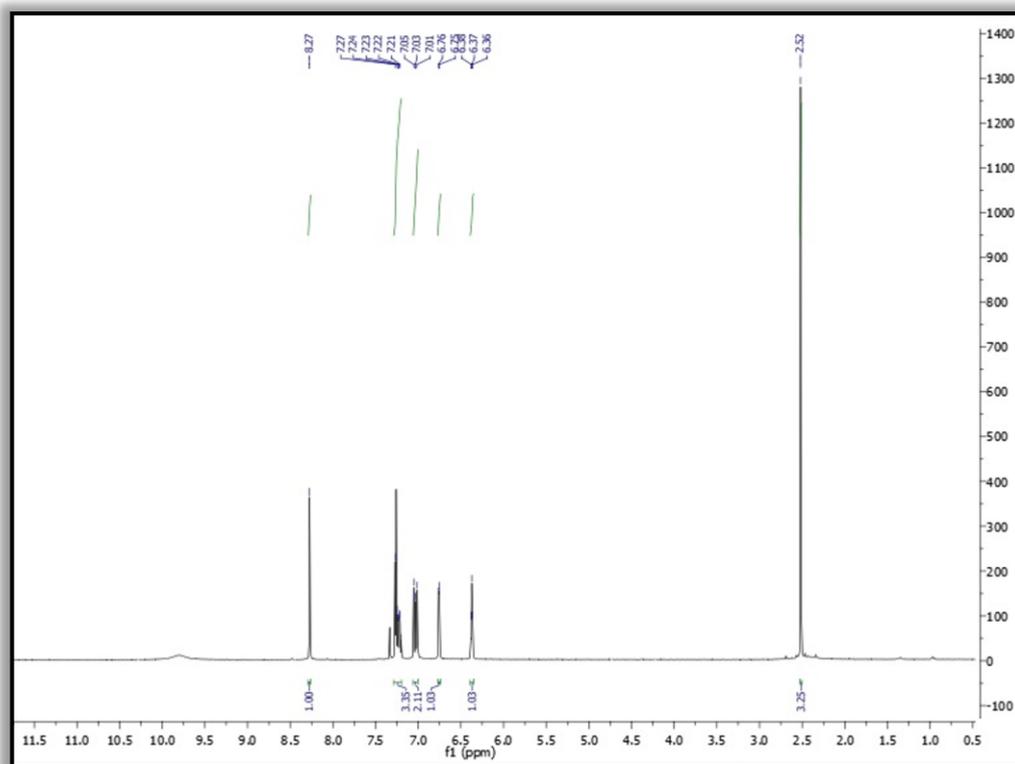


Figura 104. Espectro de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3 , 25 $^\circ\text{C}$) para L9.

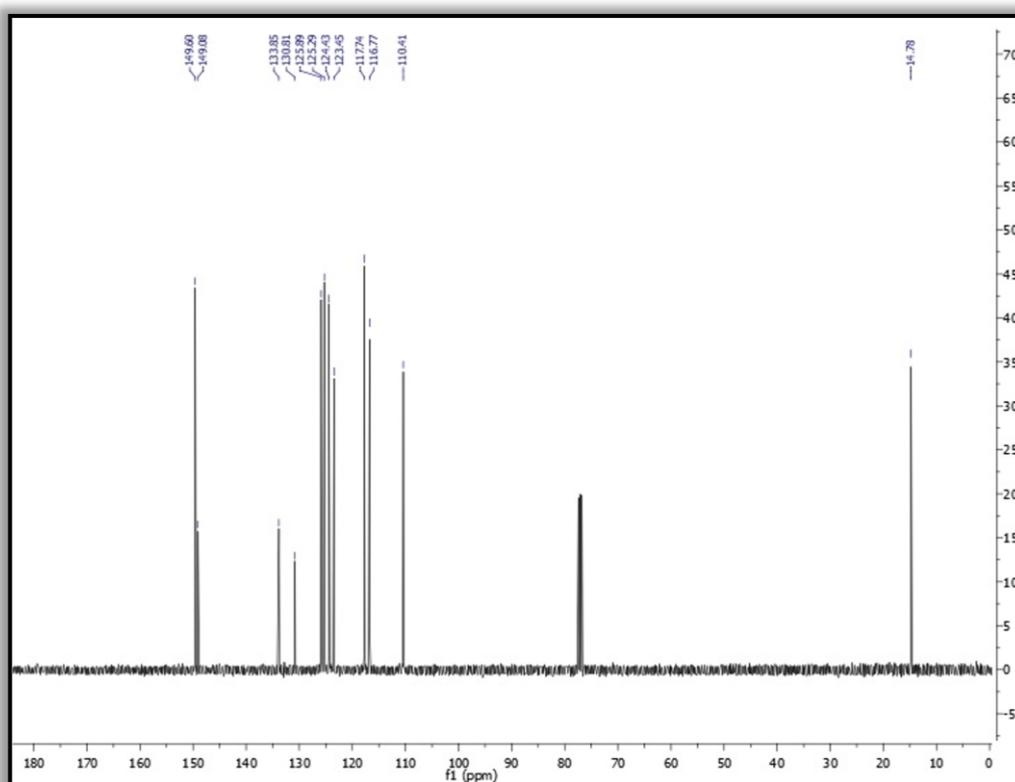


Figura 105. Espectro de RMN $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ (100 MHz, CDCl_3 , 25 $^\circ\text{C}$) para L9.

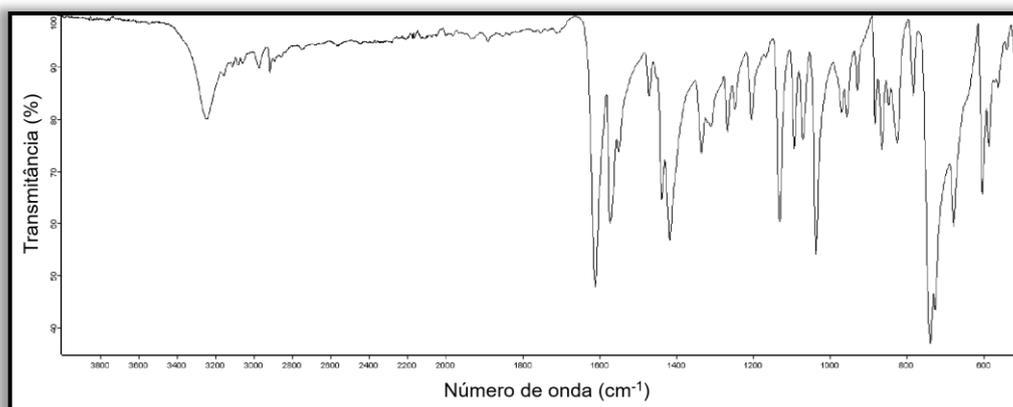


Figura 106. Espectros na região do infravermelho (ATR, 4000-500 cm^{-1}) **L9**.

Tabela 15. Parâmetros geométricos selecionados (estruturas OPT hepteto cis/trans).

| | <i>Anti</i> | <i>Syn</i> |
|------------------------|---------------|---------------|
| Cr1-Cl1 (Cr2) | 2.247 (2.245) | 2.247 (2.245) |
| Cr1-Cl2 | 2.312 (2.314) | 2.313 (2.314) |
| Cr1-Cl3 | 2.311 (2.313) | 2.309 (2.312) |
| Cr1-O | 2.168 (2.151) | 2.170 (2.156) |
| Cr1-O _{THF} | 2.104 (2.119) | 2.104 (2.123) |
| Cr1-N | 2.074 (2.071) | 2.073 (2.071) |
| Cl1-Cr1-O | 176.4 (176.3) | 176.5 (175.9) |
| Cl2-Cr1-Cl3 | 168.0 (170.1) | 167.9 (169.6) |
| N-Cr1-O _{THF} | 169.4 (166.3) | 169.4 (166.8) |
| N-Cr1-O | 76.23 (76.29) | 76.24 (76.20) |
| C-C-C-C | -37.79 | -144.0 |

Tabela 16. Equações das retas para cálculo do valor de *K* para os complexos **Cr1-Cr6**.

| Cr1 | Cr2 | Cr3 |
|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| $y = -0,189x + 1,72$ | $y = -0,173x + 1,685$ | $y = -0,147x + 1,625$ |
| $R^2 = 0,9963$ | $R^2 = 0,9998$ | $R^2 = 0,9979$ |
| Cr4 | Cr5 | Cr6 |
| $y = -0,16x + 1,67$ | $y = -0,177x + 1,705$ | $y = -0,194x + 1,745$ |
| $R^2 = 0,9969$ | $R^2 = 0,9985$ | $R^2 = 0,9915$ |

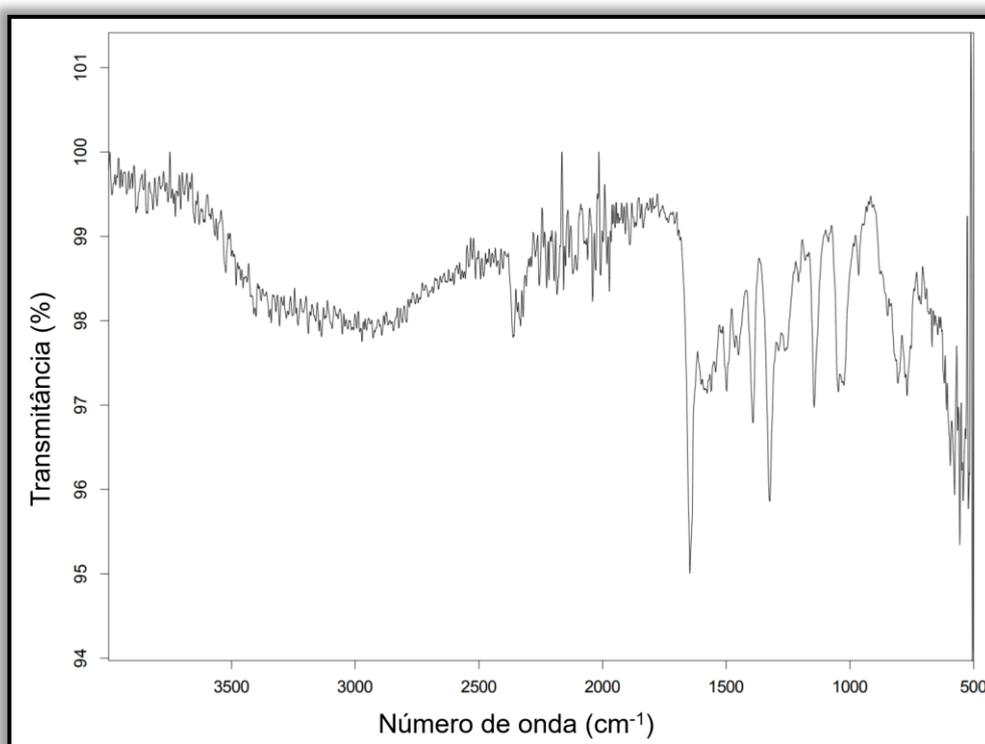


Figura 107. Espectros na região do infravermelho (ATR, 4000-500 cm^{-1}) para o complexo **Cr1**.

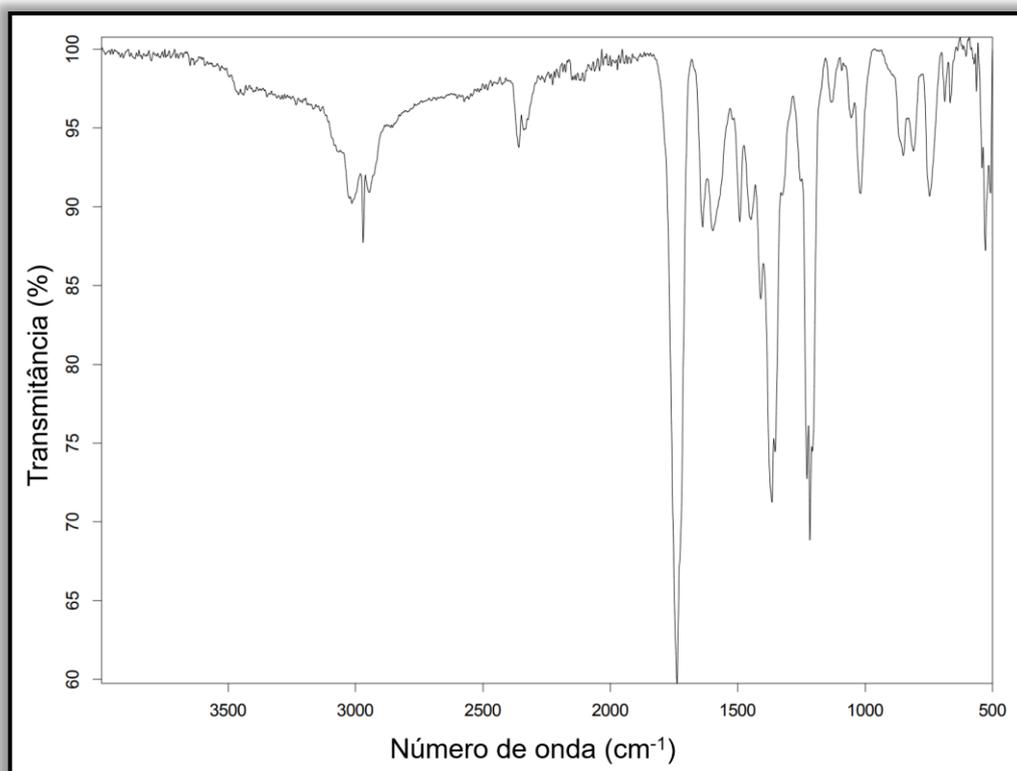


Figura 108. Espectros na região do infravermelho (ATR, 4000-500 cm^{-1}) para **Cr2.**

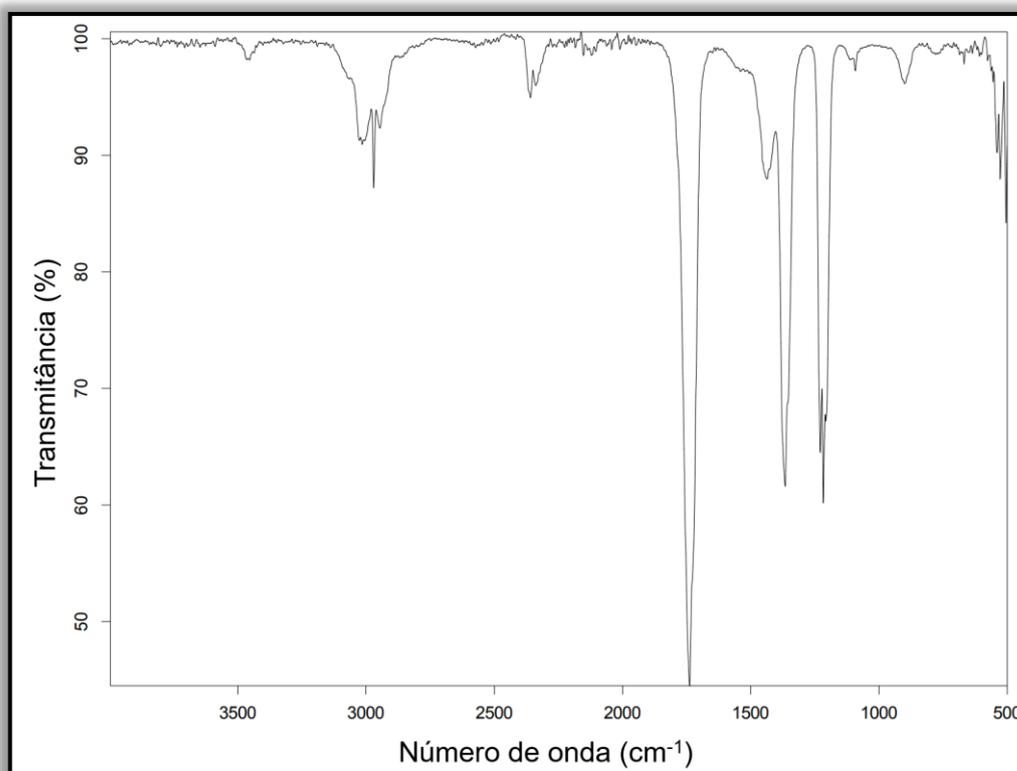


Figura 109. Espectros na região do infravermelho (ATR, 4000-500 cm^{-1}) para **Cr3.**

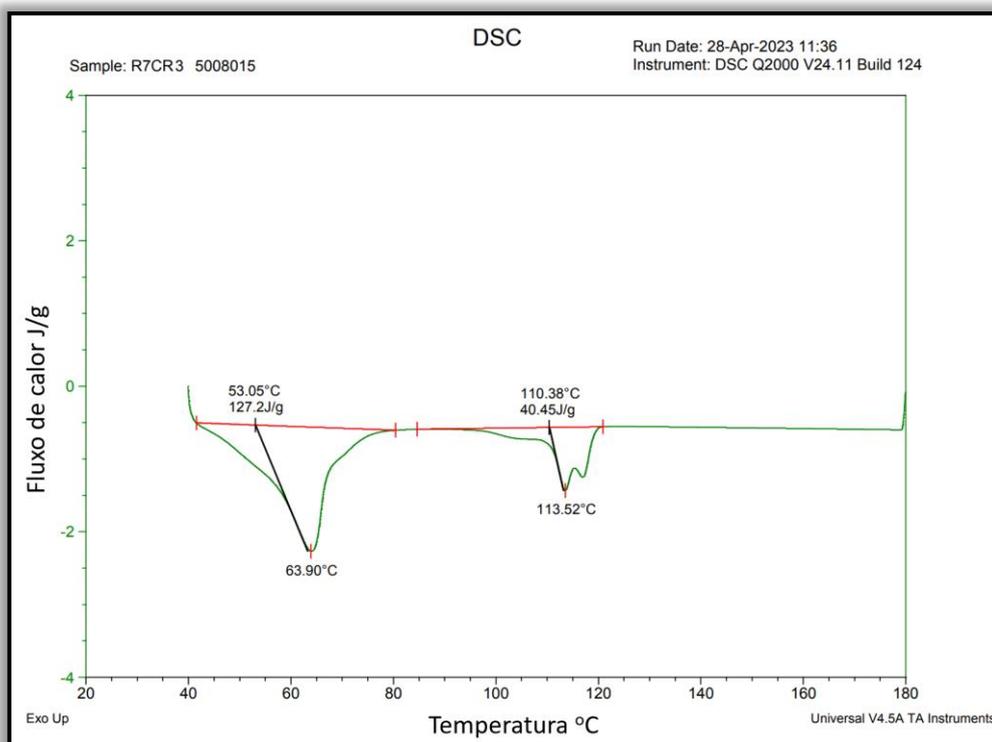


Figura 110. Curva de DSC correspondente ao PE produzido por **Cr3/MAO** nas condições $[Al]/[Cr] = 500$, 80 °C, 15 min.

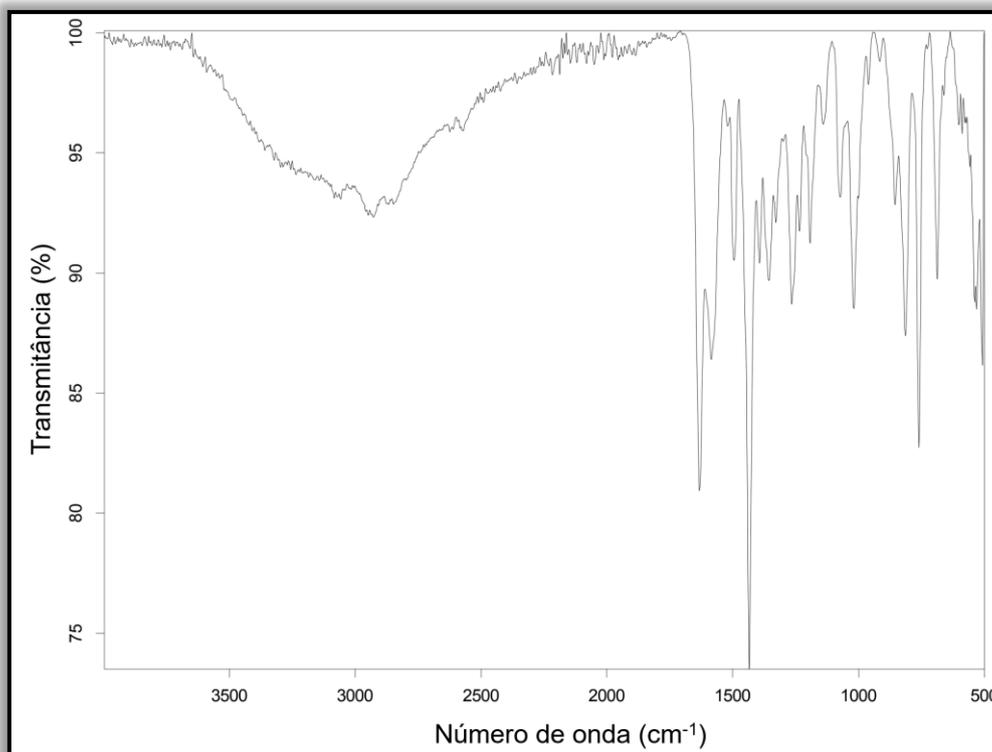


Figura 111. Espectros na região do infravermelho (ATR, 4000-500 cm⁻¹) para **Cr4**.

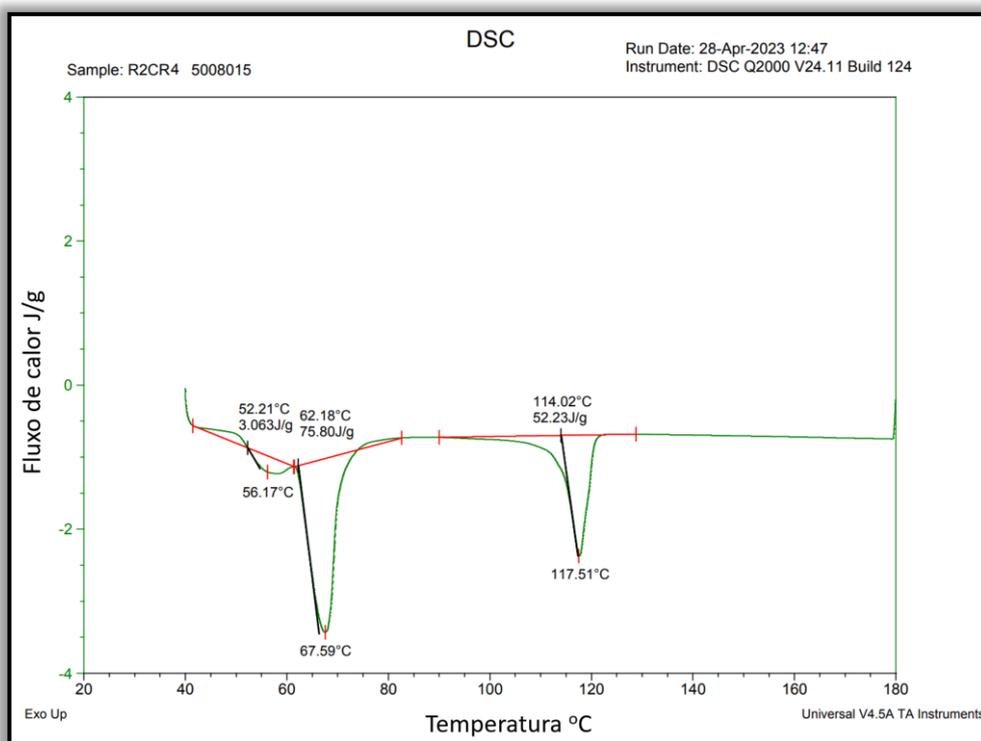


Figura 112. Curva de DSC correspondente ao PE produzido por **Cr4/MAO** nas condições $[Al]/[Cr] = 500$, 80 °C, 15 min.

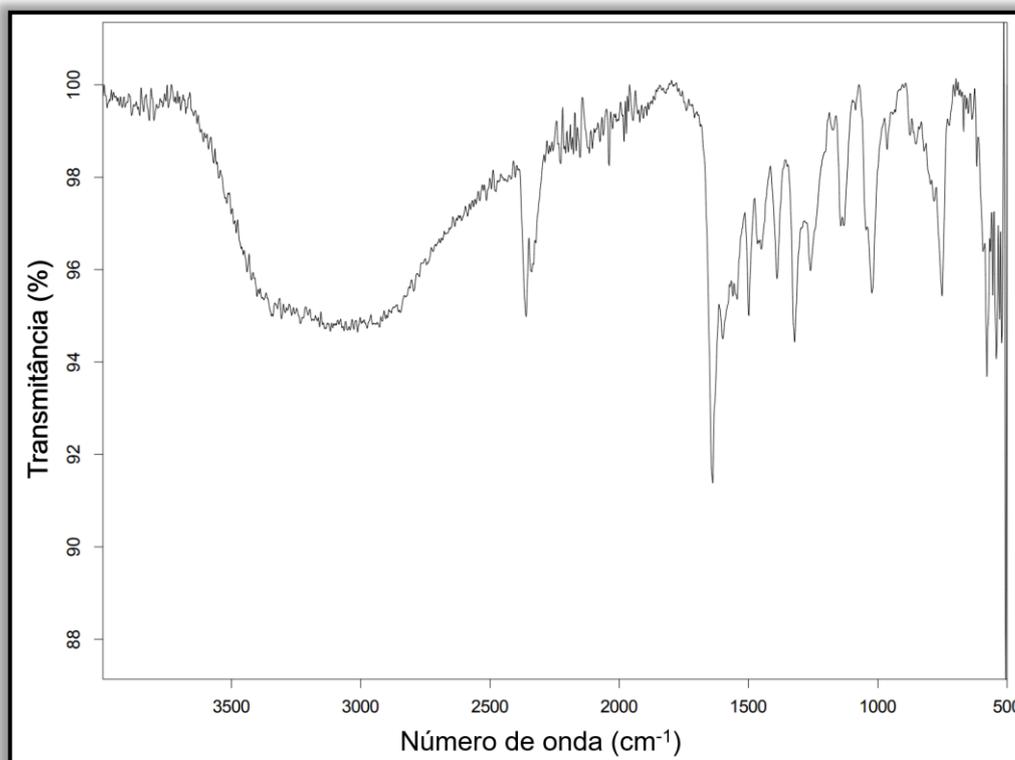


Figura 113. Espectros na região do infravermelho (ATR, 4000-500 cm^{-1}) para **Cr5**.

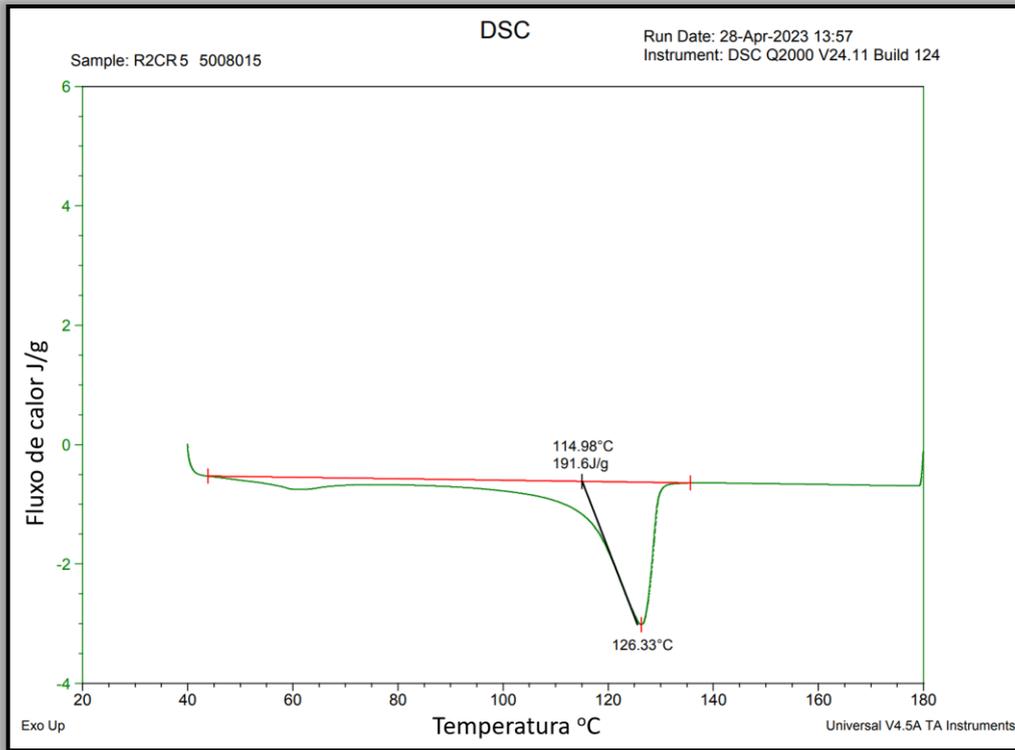


Figura 114. Curva de DSC correspondente ao PE produzido por **Cr5/MAO** nas condições $[Al]/[Cr] = 500$, 80 °C, 15 min.

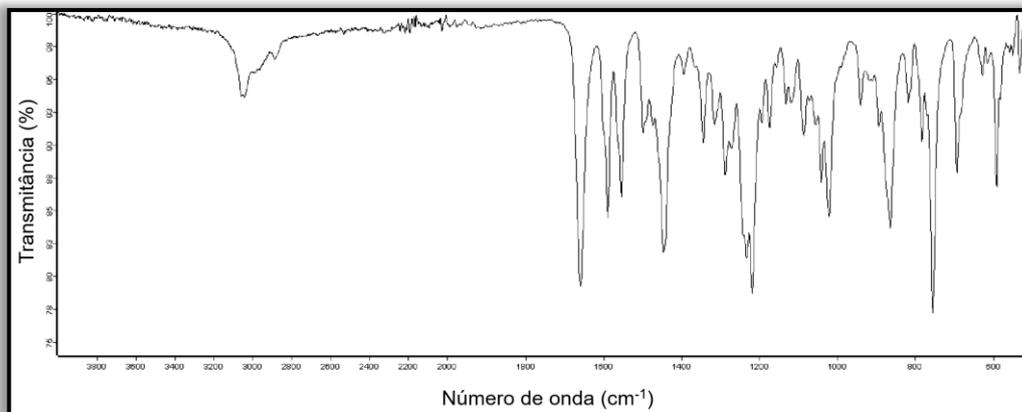


Figura 115. Espectros na região do infravermelho (ATR, 4000-500 cm⁻¹) para **Cr6**.

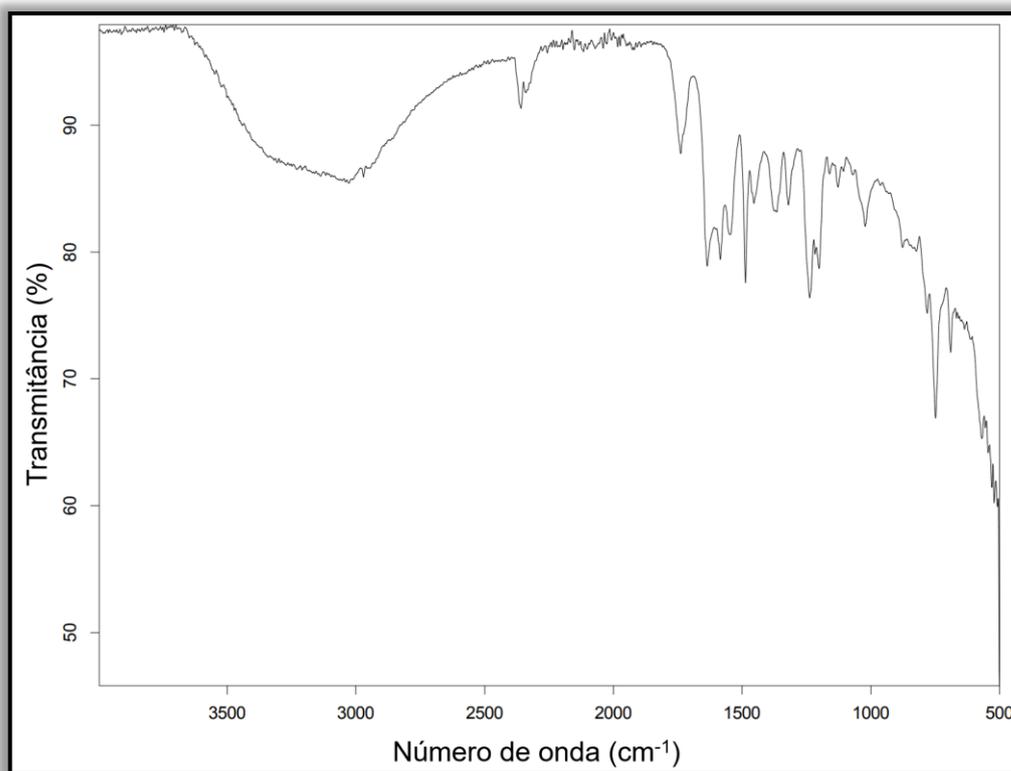


Figura 116. Espectros na região do infravermelho (ATR, 4000-500 cm^{-1}) para **Cr7**.

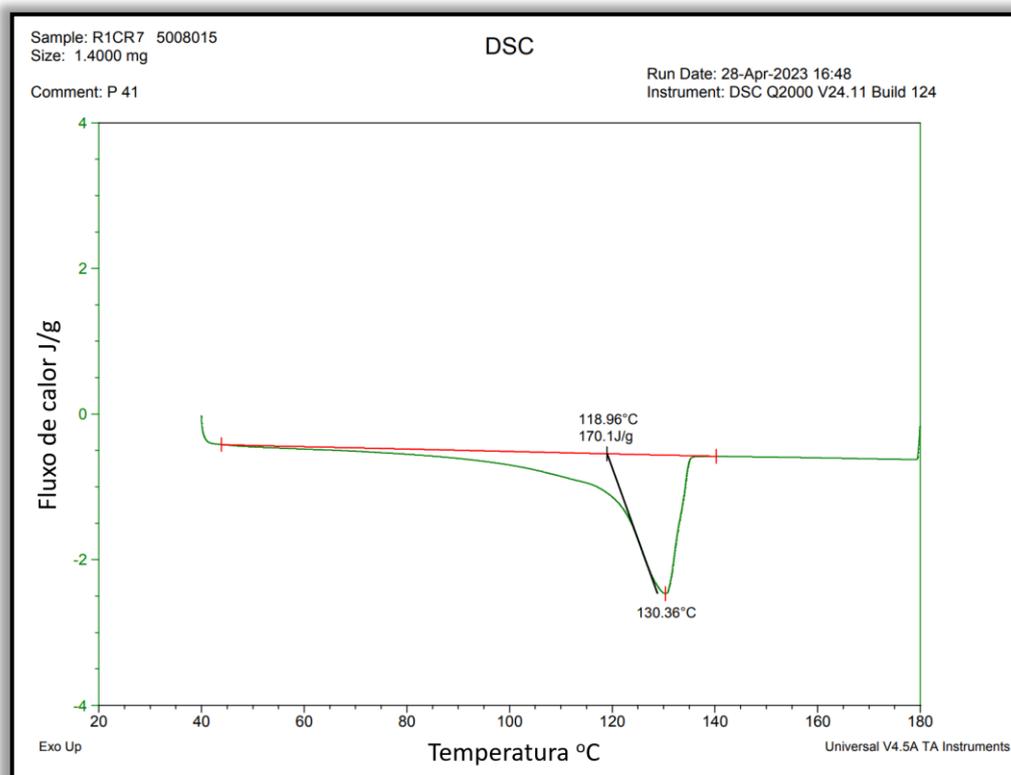


Figura 117. Curva de DSC correspondente ao PE produzido por **Cr7/MAO** nas condições $[\text{Al}]/[\text{Cr}] = 500$, 80 °C, 15 min.

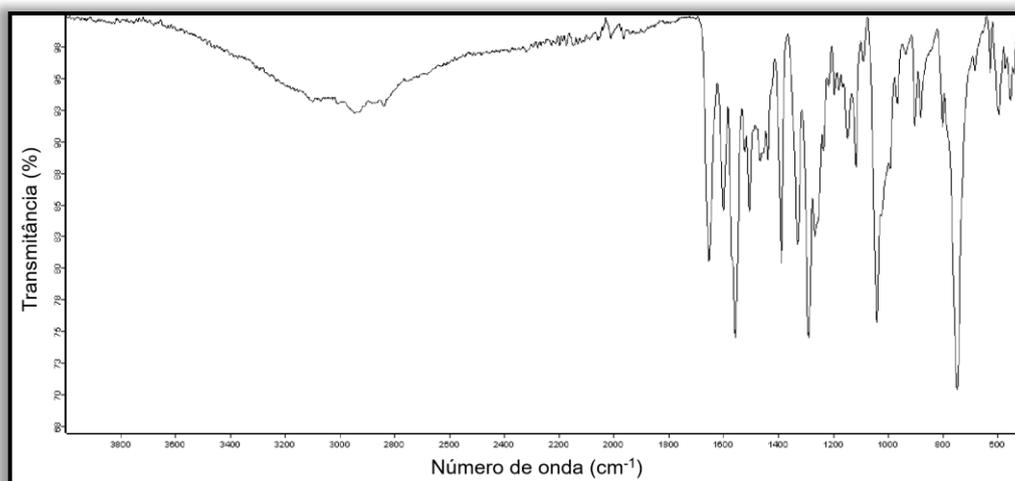


Figura 118. Espectros na região do infravermelho (ATR, 4000-500 cm^{-1}) para **Cr8**.

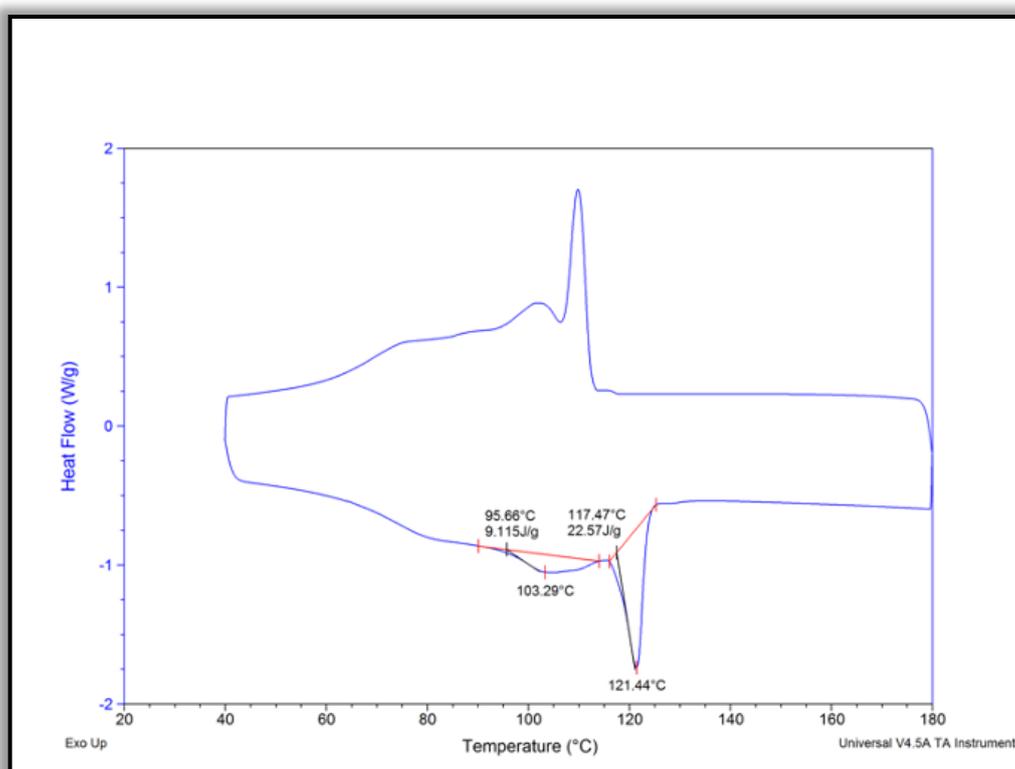


Figura 119. Curva de DSC correspondente ao PE produzido por **Cr8/MAO** nas condições $[\text{Al}]/[\text{Cr}] = 500$, 80 °C, 15 min.

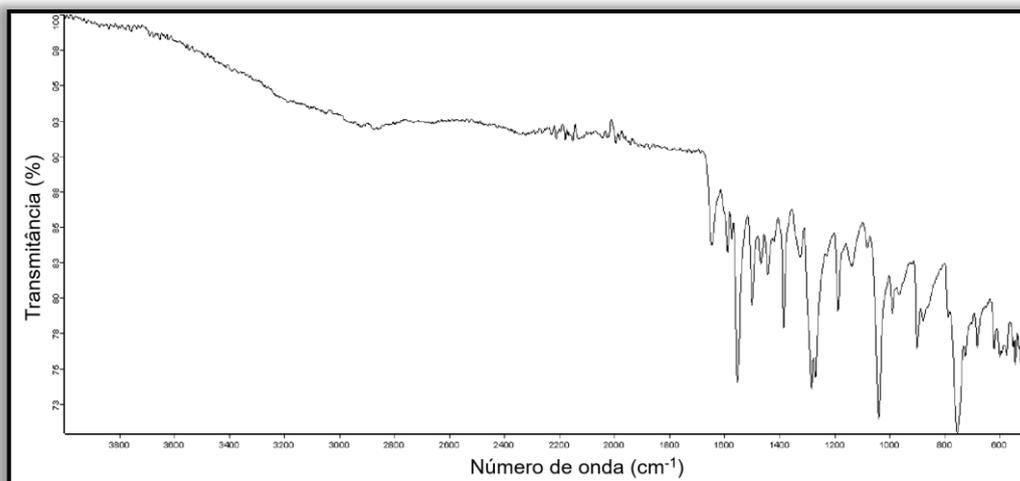


Figura 120. Espectros na região do infravermelho (ATR, 4000-500 cm^{-1}) para **Cr9**.

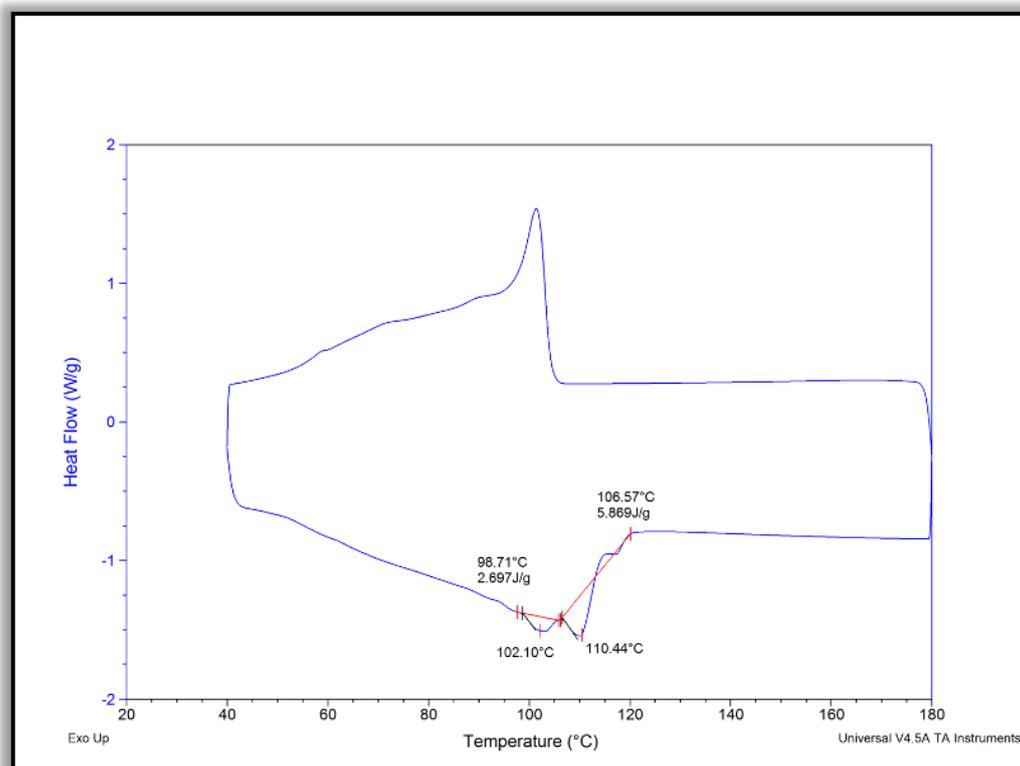


Figura 121. Curva de DSC correspondente ao PE produzido por **Cr9/MAO** nas condições $[\text{Al}]/[\text{Cr}] = 500$, 80 °C, 15 min.