



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0911473-4 A2



(22) Data do Depósito: 24/04/2009

(43) Data da Publicação Nacional: 18/08/2020

(54) Título: COMPLEXOS METÁLICOS DE NAFTÓXI-IMINA BIDENTADA E TRIDENTADA ESTERILMENTE DISTRIBUÍDOS

(51) Int. Cl.: C07F 11/00; B01J 31/16; C08F 4/69.

(30) Prioridade Unionista: 28/04/2008 EP 08290410.3.

(71) Depositante(es): TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY; CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

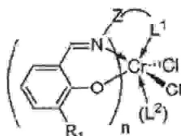
(72) Inventor(es): JEAN-FRANÇOIS CARPENTIER; EVGUENI KIRILLOV; ABBAS RAZAVI.

(86) Pedido PCT: PCT EP2009054947 de 24/04/2009

(87) Publicação PCT: WO 2009/133026 de 05/11/2009

(85) Data da Fase Nacional: 25/10/2010

(57) Resumo: COMPLEXOS METÁLICOS DE NAFTÓXI-IMINA TRIDENTADA E BIDENTADA ESTERILMENTE DISTRIBUÍDOS. A presente invenção divulga complexos à base de ligantes de naftóxi-imina bidentados e tridentados. Também descreve o uso dos referidos complexos pós-metalocênicos na oligomerização do etileno para preparar seletivamente alfaolefinas lineares com as extremidades cobertas com vinil.



n= 1 ou 2

R₁ = tBu, adamantil, antracenil, tripticenil

Z = grupo vinculador ou não-coordenado (alquil, aril)

L¹ = grupo doador pendente (amino, piridina, quinolina)

L² = molécula doadora (acetonitrila, THF, piridina)

Relatório Descritivo da Patente de Invenção
para "COMPLEXOS METÁLICOS DE NAFTÓXI-IMINA
BIDENTADA E TRIDENTADA ESTERILMENTE
DISTRIBUÍDOS"

5 A presente invenção se refere ao campo dos
complexos pós-metalocênicos à base de ligantes de naftóxi-imina
bidentados e tridentados esterilmente distribuídos. Está também
relacionada com a utilização dos referidos complexos pós-
metalocenicos na oligomerização de etileno para preparar
10 seletivamente alfaolefinas lineares cobertas com vinil.

Há uma necessidade de novos sistemas
catalisadores de polimerização de alcenos altamente ativos à base
de pós-metalocenos e muita pesquisa vem sendo realizada nesta
área, tais como revistas, por exemplo, em Gibson e Spitzmesser
15 (Gibson, V. C; Spitzmesser, S. K. in Chem. Rev. 2003, 103, 283)
ou em Ittel et al. (Ittel, S. D.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. in.
Chem. Rev. 2000, 100, 1169 ou em Britovsek et al. (Britovsek, G.
J. P.; Gibson, V. C; Wass, D. F. in Angew Chem., Int. ed..
1999, 38, 429).

20 Entre a grande quantidade de sistemas
catalíticos recém-divulgados, um discreto grupo de 3-6
complexos metálicos contendo vários ligantes de quelato à base
de arilóxidos demonstrou desempenhos impressionantes na
polimerização de etileno e alfaolefinas. Em particular, os sistemas
25 de fenóxi-imina à base de Cr(III) altamente eficazes relevantes
para a indústria foram analisados por Gibson et al., como

mostrado, por exemplo, em Jones et al. (Jones, D. J.; Gibson, V. C.; Green S. M., Maddox, P. J.; White A. J. P.; Williams, D. J. em J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 11037) ou em Meurs et al. (van Meurs, M.; Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Cohen, S. A., in J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 9913) ou em Gibson e O'Reilly (Gibson, V. C.; O'Reilly, R. K. US 20060258867A1) ou em Gibson et al. (Gibson, V. C.; Mastroianni, S.; Newton, C.; Redshaw, C.; Solan, G. A.; White A. J. P.; Williams, D. J. Dalton Trans. 2000, 1969.). Os complexos metálicos típicos desta família
10 estão representados na Figura 1.

Lista de Figuras.

A Figura 1 representa vários compostos de fenoxi-imino de Cr (III) divulgados na literatura, que são apropriados para a oligomerização ou polimerização de etileno.

15 A Figura 2 representa o esquema usado para a preparação de pró-ligantes {ONN}H e {ON}H.

A Figura 3 representa o espectro de ^1H RMN do pró-ligante **2a**.

20 A Figura 4 representa a estrutura molecular do pró-ligante **2a**.

A Figura 5 representa o espectro de ^1H RMN do pró-ligante **2b**.

A Figura 6 representa o espectro de ^1H RMN do pró-ligante **2c**.

25 A Figura 7 representa a estrutura molecular d **3a** complexo de cromo **3a**.

A Figura 8 representa a estrutura molecular do complexo de cromo **3b**.

A Figura 9 representa um espectro típico de ^1H RMN de oligo-etilenos cobertos com vinil produzidos com o sistema **3a**/MAO.

A Figura 10 representa um espectro típico de ^{13}C RMN (região de campo alto) de oligo-etilenos cobertos com vinil produzidos com o sistema **3a**/MAO.

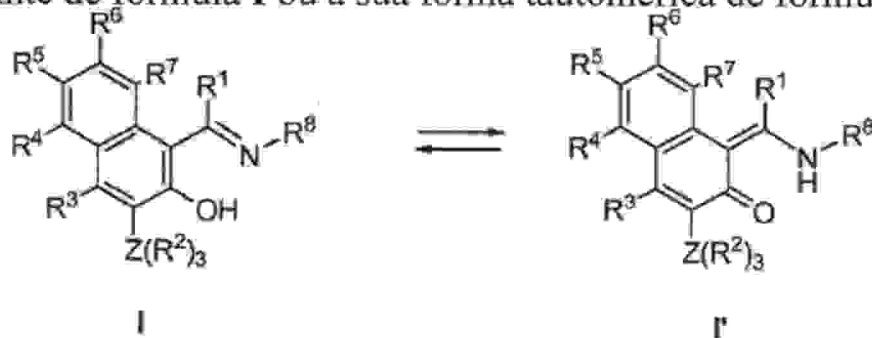
Há ainda, porém, a necessidade de desenvolver novos sistemas de catalítico muito ativos com funcionalidades específicas, a fim de adequar os polímeros com propriedades desejadas.

É um objetivo da presente invenção preparar ligantes esterilmente distribuídos à base de grupos naftóxi.

É também um objetivo da presente invenção preparar catalisadores muito ativos para a oligomerização e polimerização de etileno e alfaolefinas.

Qualquer um destes objetivos é, pelo menos parcialmente, cumprido pela presente invenção.

Assim, a presente invenção divulga um pró-ligante de fórmula **I** ou a sua forma tautomérica de fórmula **I'**



Onde R^1 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 e R^7 são independentemente selecionados do hidrogênio, hidrocarbila insubstituída ou substituída, ou grupo funcional inerte, onde dois ou mais desses grupos podem ser unidos para formar um ou mais anéis,

onde Z é um átomo selecionados do grupo 14 da Tabela Periódica,

onde cada R^2 é independentemente selecionado de um grupo de arila substituída ou insubstituída com no máximo 8 átomos de carbono, e/ou um grupo de alquila, com a restrição de que $Z(R^2)_3$ é um grupo volumoso, pelo menos, tão volumoso quanto tertio-butil,

onde R^8 é um grupo de alifáticos ou hidrocarbila aromática insubstituído ou substituído, possivelmente contendo átomos doadores, tais como halogênios, ou átomos selecionado dos grupos 15 e 16 da tabela periódica, tais como N, P, O, S.

Alternativamente, $Z(R^2)_3$ pode ser um grupo de arila substituído.

De preferência, R^1 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 e R^7 são independentemente selecionados de grupos de hidrogênio ou alquila tendo mais de 6 átomos de carbono, de preferência todos eles sendo de hidrogênio.

De preferência, R^8 é CH_2 -(2-piridil), alfa-quinolina ou C_6F_5 .

De preferência, Z é C ou Si, mais preferencialmente, é Si.

De preferência, todos os R^2 são os mesmos e são grupos de fenila substituídos ou não substituído ou grupos aromáticos superiores (naftil, por exemplo), ou alquila. Mais preferencialmente, cada R^2 é um grupo de fenila ou um grupo de tertio-butil insubstituído.

Por grupo funcional inerte, entende-se grupo, além de hidrocarbila ou hidrocarbila substituída, que seja inerte em condições de complexação às quais o composto que contenha o referido grupo está sujeito. Eles podem ser selecionados, por exemplo, de halogênio, éster, éter, amino, nitro, imino, ciano, carboxila, fosfato, fosfonito, fosfina, fosfinitos, tioéter e amida. De preferência, eles são selecionados a partir do halogênio, tais como cloro, bromo, flúor e iodo ou éter de fórmula - ou OR^* , onde R^* é hidrocarbila insubstituída ou substituída. Após a metalação do ligante, um grupo funcional inerte não deve coordenar para o centro de metal.

O presente ligante inclui um grupo naftóxi, enquanto a maioria dos ligantes divulgados no estado da arte anterior inclui um grupo fenóxi. Os sistemas catalíticos baseados no presente ligante que inclui um grupo naftóxi são mais tolerantes, graças a uma combinação de efeitos estéricos e/ou eletrônicos.

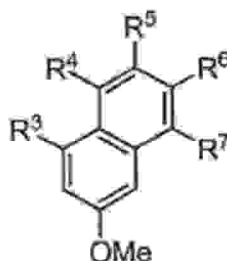
Além disso, nos ligantes preferenciais de acordo com a presente invenção, Z é Si. Substituindo C por Si resulta também na melhoria da tolerância do sistema catalítico. Por exemplo, um sistema catalítico em que Z é C vê a sua atividade

eliminada através da adição de acetonitrila, enquanto não houver mudança observada tanto na atividade quanto nas propriedades do oligômero/polímero para um sistema catalítico equivalente, onde Z seja Si.

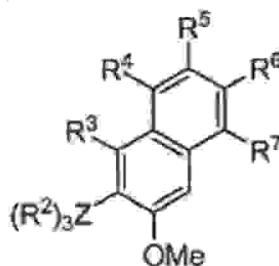
5 Vários procedimentos foram testados a fim de preparar os ligantes da presente invenção, a maioria deles sem sucesso.

Eles podem ser preparados em bons rendimentos de 2-metóxinaftaleno por um processo que
10 compreende as etapas de:

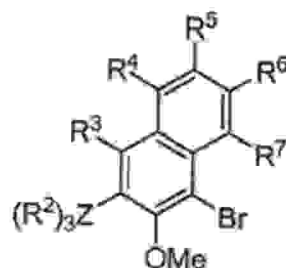
a) fornecimento de 2-metóxinaftaleno de fórmula



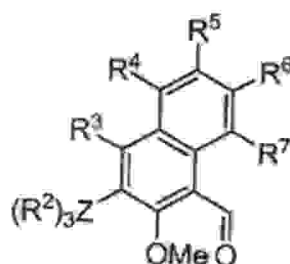
b) reagindo com (R²)₃ZX', onde X' é um halogênio, na presença de *sec*-BuLi em um solvente para obter
15 um composto de fórmula



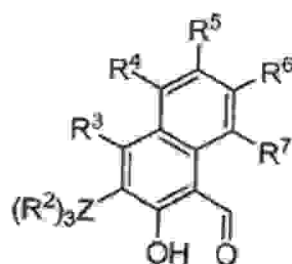
c) reagindo com *N*-bromosuccinimida para obter um composto de fórmula



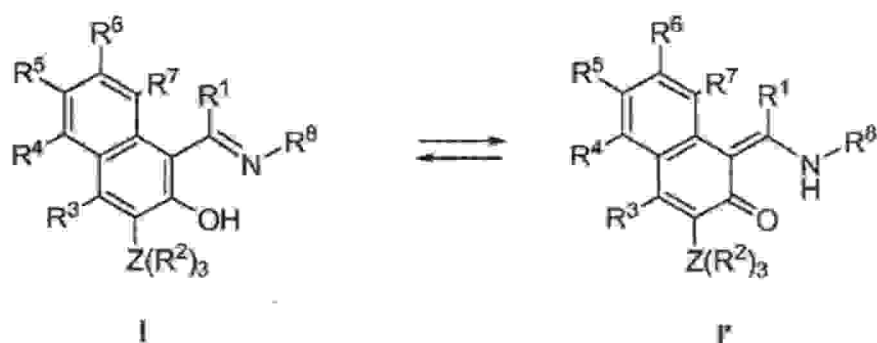
d) reagindo com DMF na presença de 2 equivalentes de *tert*-BuLi em um solvente para obter um composto de fórmula



e) desprotegendo o composto obtido na etapa d) a fim de obter um composto de fórmula



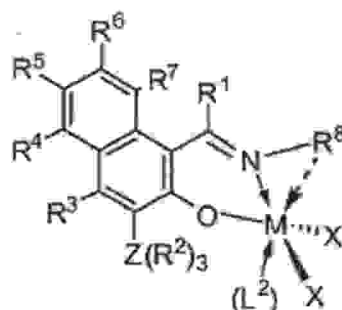
f) condensação do composto obtido na etapa e) com a amina R^8-NH_2 na presença de quantias catalíticas de aproximadamente 1 mol-% de ácido fórmico, para obter um composto de fórmula **I** e sua forma tautomérica **I'**.



O método de preparação pode ser resumido no esquema apresentado na Figura 2. A etapa de desproteção e) pode ser realizada, por exemplo, por tratamento com BBr_3 .

O ácido da etapa f) pode ser selecionado por exemplo de HCOOH ou PTSA .

A invenção também divulga complexos metálicos de fórmula geral **II**.



(II)

Complexos metálicos **II** resultam da complexação do pró-ligante **I** (**I'**) com sais metálicos MX_n em um solvente, onde **M** é um metal do Grupo 6 da tabela periódica, onde cada **X** é igual ou diferente e é uma alquila, benzila substituídas ou não, arila substituída ou não, amido, alcóxido, e/ou halogeneto, como Cl , Br ou I , e onde L^2 é um solvente como, por exemplo, acetonitrila, THF ou piridina, de preferência acetonitrila.

De preferência, X são todos iguais e são **Br**, ou um X é um *para*-tolil e o outro X é Br.

De preferência, M é cromo.

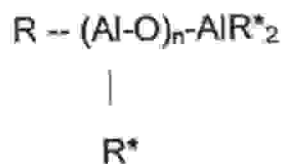
De preferência, um equivalente de sal metálico
5 é usado como complexo naftoxi-imina.

A reação de metalação é realizada a uma temperatura de -80 °C a uma temperatura de +25 °C e por um período de tempo de 1 a 18 horas.

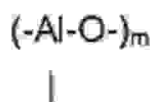
A presente invenção também divulga um
10 sistema de catalítico que compõe o componente catalítico metálico de um único local do Grupo 6 de fórmula **II** e um agente ativador com uma ação alquilante/ionizante.

Os de agentes de ativação adequados são bem conhecidas na arte. O agente de ativação pode ser um alquil-
15 alumínio representado pela fórmula $\text{AlR}^+_n\text{X}_{3-n}$, onde R^+ é uma alquila com 1-20 átomos de carbono e X é um halogênio, em combinação com $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$. As alquilas de alumínio preferidas são triisobutilalumínio (TIBAL) ou trietilalumínio (TEAL). As alquilas de alumínio são usadas em combinação com
20 tritil.

Alternativamente, pode ser aluminoxano e inclui aluminoxanos oligoméricos lineares e/ou aluminoxanes de alquila cíclicos representados pela fórmula



para aluminóxanos lineares oligoméricos e pela fórmula



R^*

para aluminóxanos cíclicos oligoméricos,

onde n é 1-40, de preferência 1-20, m é 3-40, de preferência 3-20 e R^* é um grupo de alquila C_1-C_8 e, de preferência, metil ou isobutil.

Preferencialmente, o agente de ativação é metilaluminóxano (MAO).

A quantidade de agente de ativação é selecionada para dar uma taxa Al/M de 500 a 10000, de preferência de 1000 a 5000. A quantidade do agente de ativação depende da sua natureza.

Agentes contendo boro adequados também podem ser usados para ativar o componente catalítico metálico de um único local do Grupo 6 de fórmula II onde R^S é um grupo alquila ou benzila. Estas incluem, por exemplo, um boronato de trifenil-carbênio como tetrakis (pentafluorofenil)-borato-trifenilcarbênio, conforme descrito em EP-A-0427696, ou os da fórmula geral $[L'-H]^+ [B \text{ Ar}_1 \text{ Ar}_2 \text{ X}_3 \text{ X}_4]$, conforme descrito em EP -A-0277004 (página 6, linha 30 para a página 7, linha 7).

A quantidade de agente de ativação contendo boro é selecionada para dar uma taxa B/M de 0,5 a 5, de preferência de cerca de 1.

Em outra modalidade, de acordo com a presente invenção, componente catalítico de um único local de fórmula II pode ser depositado em um suporte convencional. De preferência, o suporte convencional é a sílica impregnada com MAO.
5 Alternativamente, o suporte também pode ser um suporte de ativação, como a sílica-alumina fluoretada.

O sistema catalítico pode compreender um limpador opcional que podem ser selecionados entre trietilalumínio, triisobutilalumínio, tris-*n*-octilalumínio,
10 tetraisobutildialuminoxana ou dietilzinco.

A presente invenção divulga um método para a oligomerização ou o homopolimerização ou copolimerização de etileno e alfaolefinas, que compreende as etapas de:

a) injeção do sistema de catalítico ativo no
15 reator;

b) injeção do monômero e comonômero opcional antes ou depois ou simultaneamente com a etapa a);

c) manutenção em condições de polimerização;

d) recuperação dos oligômeros e/ou polímeros.

20 A pressão no reator pode variar de 0,5 a 50 bars, de preferência de 5 a 25 bars.

A temperatura de polimerização pode variar de 10 a 100 °C, de preferência de 25 a 5 °C.

O monômero preferencial e o comonômero
25 opcional podem ser selecionados entre etileno, propileno, 1-hexeno. O monômero preferido é o etileno.

Exemplos.

Todos os experimentos foram realizados sob atmosfera de argônio purificado usando técnicas padrão Schlenk ou em uma câmara de segurança com luvas (*glovebox*). Os solventes foram destilados sob atmosfera de nitrogênio, de Na/benzofenona para THF e Et₂O, de CaH₂ para acetonitrila e de liga de Na/K para tolueno e pentano. Eles foram completamente desgaseificados e armazenados sob atmosfera de nitrogênio antes da utilização. Os solventes deuterados (benzeno-*d*₆, tolueno-*d*₈, THF-*d*₈; >99,5% D, Eurisotop) foram transferidos a vácuo da liga de Na/K em tubos de armazenamento. As matérias-primas foram adquiridas da Acros, Strem e Aldrich. Os espectros da RMN dos complexos foram registrados em Bruker AC-200, AC-300 e AM-500 espectrômetros da RMN em tubos valvulados de teflon em 25 °C, salvo indicação em contrário. Os deslocamentos químicos ¹H e ¹³C são apresentados em ppm vs. SiMe₄ e foram determinados em função dos picos de solvente residual. A atribuição de ressonâncias para complexos organometálicos foi feita de experimentos ¹H-¹³C HMQC e HMBC RMN. As constantes de acoplamento são dadas em Hertz. As análises elementares foram realizadas pelo Laboratório de Microanálise do Instituto de Química de Rennes, e são a média das duas determinações independentes.

I. Preparo de ligas de {ONN}H e {ON}H.

A. Preparo de 3-metóxi-2-naftil-trifenilsilano.

Uma solução de 15,3 mL de *sec*-BuLi 1,3 M em hexano/ciclohexano (19,91 mmol) foi adicionada gota a gota a uma solução agitada de 3,0 g de 2 metóxinaftaleno (18,96 mmol) em 70 mL de tetrahidrofurano (THF) a uma temperatura de -30 °C e por um período de tempo de 15 minutos. Após a agitação durante a noite em temperatura ambiente, a solução resultante matizada foi adicionada uma solução de 5,87 g de Ph₃SiCl (19,91 mmol) e 3,46 mL de hexametilfosforamida (HMPA) (19,88 mmol) em 50 mL de THF. A mistura da reação foi aquecida a refluxo por um período de tempo de 20 horas, resfriada e diluída com 500 mL de água. A parte orgânica foi extraída com 3 vezes de 50 mL Et₂O. Os extratos orgânicos combinados foram secos sobre MgSO₄ e evaporaram. O resíduo bruto foi recristalizado de heptano e seco a vácuo para dar 7,11 g de (3-metóxi-2-naftil)(trifenil)silano (17.07 mmol) com um rendimento de 90%.

O espectro da RMN foi o seguinte:

¹H RMN (200 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 7,80 (m, 2H), 7,67 (m, 7H), 7,55-7,23 (m, 12 H), 3,69 (s, 3H, OCH₃).

Anal. calcd. para C₂₉H₂₄OSi: C, 83,61; H, 5,81.

Encontrado: C, 82,15; H, 5,23.

B. Preparação de (4-bromo-3-metóxi-2-naftil)-trifenilsilano.

Um balão de Schlenk de 150 mL foi carregado de 4,68 g de (3-metóxi-2-naftil)(trifenil)silano (11,23 mmol) e 2,20g de N-bromosuccinimida (NBS) (12,36 mmol), sob argônio seguido pela adição de 10 mL de dimetilformamida (DMF). A

mistura resultante foi agitada durante a noite em temperatura ambiente e, em seguida, diluída com 500 mL de água e extraído com três vezes 50 mL de CH_2Cl_2 . Os extratos orgânicos combinados foram lavados com 200 mL de água, salgados e secos sobre Na_2SO_4 . O produto foi purificado por passagem em coluna curta (sílica), utilizando uma mistura de heptano:EtOAc em uma proporção de 15:1 como eluente para proporcionar 5,28 g do produto sólido cor de creme (10,66 mmol) com um rendimento de 96%.

O espectro da RMN foi o seguinte:

^1H RMN (200 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 8,29 (d, J = 8,4 Hz, 1H), 7,80 (s, 1H), 7,66 (m, 8H), 7,52-7,27 (m, 10 H), 3,18 (s, 3H, OCH_3).

Anal. calcd. para $\text{C}_{29}\text{H}_{23}\text{BrOSi}$: C, 70,30; H, 4,68. Encontrado: C, 68,99; H, 4,56.

C. Preparo das 2hidróxi-3-(trifenilsilil)-1-naftaldeído(1).

Uma solução de 16,1 mL de *tert*-BuLi 1,5 M em pentano (24,10 mmol) foi adicionada gota a gota a uma solução agitada de 6,02 g de (4-bromo-3-metóxi-2naftil)-trifenilsilano (12,05 mmol) em 50 mL de Et_2O a -78 °C. A mistura da reação foi agitada durante 1,5 h, a uma dada temperatura e 30 min a 0 °C seguido pela adição de 0,94 mL de DMF. A mistura resultante foi agitada durante a noite em temperatura ambiente e diluída com 200 mL de água. A parte orgânica foi extraída com CH_2Cl_2 (3x50 mL). Os extratos orgânicos combinados foram secos sobre

MgSO₄. A solução resultante foi transferida para um balão de Schlenk sob argônio e uma solução de 24,1 mL de BBr₃ em CH₂Cl₂ (24,1 mmol) foi adicionada gota a gota a -78 °C. A mistura foi agitada durante a noite em temperatura ambiente, então, cuidadosamente hidrolisada com 500 mL de água. A parte orgânica foi extraída com CH₂Cl₂ (3x50 mL). Os extratos orgânicos combinados foram secos sobre MgSO₄, e evaporaram. O resíduo bruto foi recristalizado do metanol e seco a vácuo para dar 5,44 g de **1** (12,63 mmol) com um rendimento de 95%.

O espectro da RMN foi o seguinte:

¹H RMN (200 MHz, CDCl₃, 25 °C): δ 13,58 (s, 1H, OH), 10,88 (s, 1H, = CHO), 8,40 (d, *J* = 8,4 Hz, 1H), 8,03 (s, 1H), 7,67 (m, 6H), 7,43 (m, 12H).

Anal. calcd. para C₂₉H₂₂O₂Si: C, 80,90; H, 5,15.

Encontrado: C, 80,17; H, 4,67.

D. Preparo de um 1-[(hidróxi-8-ilamino)metileno]-3-(trifenilsilil)naftalen-2-ona (**2a**) como uma forma tautomérica estável de 1-[(hidroxi-8-ilimino)metil]-3-(trifenilsilil)-2-naftol.

Para uma mistura agitada de 1,09 g (2,53 mmol) de **1** e 0,37 g (2,53 mmol) de 8-aminoquinolina em 40 mL de metanol, foi adicionado ácido fórmico (ca. 10 mg) em temperatura ambiente. A mistura resultante foi agitada sob refluxo por 25 horas e o produto precipitado na forma de pó microcristalino. A mistura da reação foi transferida para um filtro Schott e filtrada. O sólido laranja obtido foi lavado com metanol

frío e seco a vácuo para dar 0,77 g (1,38 mmol) de **2a** com um rendimento de 55%.

Os espectros da RMN foram os seguintes:

^1H RMN (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ 15,31 (d, $J = 11,1$ Hz, 1H, = NH), 9,31 (d, $J = 11,1$ Hz, 1H, = CHN), 9,02 (dd, 1H), 8,26 (dd, 1H), 8,07 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H), 7,81 (m, 2H), 7,73 (m, 7H), 7,66 (m, 1H), 7,57-7,40 (m, 12H), 7,27 (m, 1H).

^{13}C RMN (125 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ 185,2, 151,7, 150,1, 146,4, 139,8, 137,4, 136,4, 136,1, 135,8, 135,0, 133,2, 130,0, 129,3, 129,2, 129,0, 127,7, 126,6, 126,5, 124,4, 123,5, 122,3, 118,3, 113,9, 108,2.

A ^1H RMN do pró-ligante é representada na Figura 3.

Anal. calcd. para $\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{OSi}$: C, 81,98; H, 5,07. Encontrado: C, 81,04; H, 4,98.

A estrutura molecular do presente ligante pode ser vista na Figura 4.

E. Preparo de 1-[(piridin-2-ilmetil)amino]metileno}-3-(trifenilsilil)naftalen-2-ona (**2b**) como uma forma tautomérica estável de 1-[(piridin-2-ilmetil)imino]metil}-3-trifenilsilil-2-naftol.

Usando o mesmo protocolo, conforme descrito acima, o pró-ligante **2b** foi preparado em rendimento de 0,78 g (1,50 mmol, 60%) de 1,08 g de **1** (2,51 mmol) e 0,29 g de 2-aminometilpiridina (1,50 mmol).

Os espectros da RMN foram os seguintes:

^1H RMN (500 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ 14,44 (br m, 1H, NH), 8,96 (d, $J = 8,8$ Hz, 1H), 8,63 (dd, 1H), 7,95 (d, $J = 8,8$ Hz, 1H), 7,79 (s, 1H), 7,70 (m, 1H), 7,67 (m, 6H), 7,60-7,35 (m, 11H), 7,32 (d, 1H), 7,25 (m, 1H), 7,23 (m, 1H), 4,88 (m, 2H, CH_2Py).

^{13}C RMN (125 MHz, CD_2Cl_2 , 25 °C): δ 180,6, 158,6, 156,4, 149,8, 149,3, 136,9, 136,3, 135,6, 135,1, 131,5, 129,8, 129,2, 128,9, 127,7, 126,1, 122,8, 122,6, 121,9, 117,8, 106,1, 57,7.

O ^1H RMN do pró-ligante é representado na

Figura 5.

Anal. calcd. para $\text{C}_{35}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{OSi}$: C, 80,73; H, 5,42. Encontrado: C, 79,94; H, 5,00.

F. Preparo de um 1-(pentafluorofenil) imino]metil}-3-trifenilmetil}-2-naftol (2c).

O pró-ligante **2c** foi sintetizado através da condensação de 1,04 g de **1** (2,42 mmol) e 0,44 g de pentafluoroanilina (2,42 mmol) em tolueno sob refluxo por 40 horas na presença de PTSA (cerca de 5% w), usando aparelho Dean-Stark. A mistura foi evaporada e o resíduo foi recristalizado do metanol para dar **2c** com rendimento de 0,93 g (1,57 mmol, 65%).

Os espectros da RMN foram os seguintes:

^1H RMN (500 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 14,49 (s, 1H, OH), 9,76 (s, 1H), 8,13 (d, $J = 8,5$ Hz, 1H), 7,96 (s, 1H), 7,71 (d, $J = 6,7$ Hz, 6H), 7,69 (d, $J = 10,2$ Hz, 1H), 7,62 (t, $J = 10,2$ Hz, 1H), 7,52-7,30 (m, 10H).

^{13}C RMN (125 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ 168,5, 165,9, 148,1, 136,4, 134,2, 134,0, 130,2, 129,6, 129,4, 127,9,

127,7, 126,3, 123,9, 118,9, 108,8 (sinais do grupo de pH foram observados com dificuldade).

^{19}F RMN (188 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ -152 0,4 (m, 2F), -159,1 (t, 1F), -162,8 (m, 2F).

O ^1H RMN do pró-ligante é representado na Figura 6.

Anal. calcd. para $\text{C}_{35}\text{H}_{22}\text{F}_5\text{NOSi}$: C, 70,58; H, 3,72. Encontrado: C, 69,89; H, 3,14.

II. Preparo dos complexos.

A. Síntese dos complexos (*p*-Tol) $\text{CrBr}_2(\text{THF})_3$.

A síntese do complexo (*p*-Tol) $\text{CrBr}_2(\text{THF})_3$ foi realizada utilizando o procedimento modificado publicado em (Daly, J. J.; Sneed, R.P.A.;... Zeiss, H.H.J. Am. Chem. Soc 1966, 88, 4287-4288) de CrCl_3 e (*p*-Tol) MgBr em THF.

Anal. calcd. para $\text{C}_{19}\text{H}_{31}\text{Br}_2\text{CrO}_3$: C, 43,95; H, 6,02. Encontrado: C, 43,81; H, 5,78.

B. Síntese de complexos (ONN^{Quin}) $\text{CrBr}_2(\text{MeCN})$ (**3a**).

Um tubo Schlenk foi carregado com 0,150 g de **2a** (0,269 mmol) e 0,140 g (*p*-Tol) $\text{CrBr}_2(\text{THF})_3$ (0,269 mmol), e 5 mL de tolueno foram transferidos a vácuo nele. A mistura foi agitada durante a noite em temperatura ambiente, evaporada e seca a vácuo. O resíduo rosa foi recristalizado de 20-25 mL da acetonitrila seca para dar 0,187 g (0,232 mmol) de **3a** com um rendimento de 86%.

UV-vis (CH_2Cl_2 , 298 K, $\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$): ϵ_{527} 5660, ϵ_{500} 5296, ϵ_{371} 6455.

FAB-MS (m/z): CHCl_3 : 1163,7 ($[\text{L}_2\text{Cr}]^+$).

μ (B.M.) = 3,87.

5 Anal. calcd. para $\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{Br}_2\text{CrN}_3\text{OSi}$: C, 59,42; H, 3,74. Encontrado: C, 58,65; H, 3,08. A estrutura molecular do complexo de cromo é representada na Figura 7.

C. Síntese do complexo $(\text{ONN}^{\text{Py}})\text{CrBr}_2(\text{MeCN})$ (3b).

10 Seguindo o mesmo procedimento que o utilizado para preparar o complexo **3a**, o complexo **3b** foi obtido a partir de 0,100 g de **2b** (0,192 mmol) e 0,100 g de (*p*-Tol) $\text{CrBr}_2(\text{THF})_3$ (0,192 mmol) e isolado em uma quantidade de 0,135 g (0,175 mmol) com um rendimento de 91%.

15 UV-vis (CH_2Cl_2 , 298 K, $\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$): ϵ_{456} 2865, ϵ_{319} 7384.

FAB-MS (m/z): CHCl_3 : 1090,7 ($[\text{ML}_2]^+$); acetonitrila: 1090,6 ($[\text{L}_2\text{Cr}]^+$).

20 Anal. calcd. para $\text{C}_{37}\text{H}_{30}\text{Br}_2\text{CrN}_3\text{OSi}$: C, 57,52; H, 3,91. Encontrado: C, 57,11; H, 3,13.

A estrutura molecular do complexo de cromo é representada na Figura 8.

D. Síntese do complexo $(\text{ON-Ph}^{\text{F}})\text{CrBr}_2(\text{MeCN})_2$ (3c).

25 Da mesma forma, o complexo **3c** foi preparado a partir de 0,100 g de **2c** (0,168 mmol) e 0,087 g de (*p*-Tol) CrBr_2

(THF)₃ (0,168 mmol) e isolado em um montante de 0,101 g (0,114 mmol) com um rendimento de 68%.

UV-vis (CH₂Cl₂, 298 K, mol⁻¹dm³cm⁻¹): ϵ_{438} 6500 ϵ_{337} 10035, ϵ_{303} 9626.

5 FAB-MS (m/z): C₂H₄Cl₂: 1.240,2 ([L₂Cr]⁺).
 μ (B.M.) = 3,87.

Anal. calcd. para C₃₉H₂₇Br₂CrF₅N₃OSi: C, 52,72; H, 3,06. Encontrado: C, 51,89; H, 2,78.

Homopolimerização de etileno.

10 A polimerização foi realizada da seguinte forma.

Um reator de vidro de alta pressão de 300 mL foi preenchido com 80 mL de tolueno recentemente destilado em flash de argônio. A agitação mecânica (turbina Pelton, 1000 rpm) foi iniciada, o reator foi então removido com etileno e carregado com uma solução de limpador selecionado a partir de MAO ou DEAC, à pressão atmosférica, e então mantido a uma temperatura desejada para circulação de água em uma parede dupla. Uma solução de pré-catalítico em 2 mL de tolueno foi injetada em uma
 15 seringa. A pressão do gás no reator foi mantida imediatamente e mantida constante com um regulador de retorno durante todo o experimento. O consumo de etileno foi monitorado através de um medidor de fluxo Aalborg. Após um determinado período de tempo, o reator foi despressurizado e a reação foi extinta pela
 20 adição de cerca de 5 mL de uma solução a 10% de HCl em metanol. O polímero foi precipitado pela adição de mais 500 mL de metanol, lavado e seco a vácuo durante a noite em temperatura

ambiente. As condições de polimerização são resumidas na Tabela I e os resultados de polimerização são apresentados na Tabela II.

Cat 1 foi gerado *in situ* a partir de **2a** e (*p*-Tol)

5 $\text{CrBr}_2(\text{THF})_3$

Cat 2 é gerado *in situ* a partir **2b** (*p*-Tol) $\text{CrBr}_2(\text{THF})_3$

Cat 3 é isolado do complexo de **3a**

Cat 4 é isolado do complexo **3b**

Cat 5 é isolado do complexo **3c**

10 O monômero foi etileno.

TABELA I.

Etapa	Cat	Quantia de cat (μmol)	Ativador	Ativador/M	$P_{\text{C}_2\text{H}_4}$ (bar)	T ($^{\circ}\text{C}$)	T (min)
1	cat 1	23	MAO	800	1	50	60
2	cat 2	23	MAO	800	1	50	60
3	Cat 1	5	MAO	500	6	50 (93) ^a	10
4 ^b	Cat 1	21	MAO	800	1	50 (93) ^a	60
5	Cat 3	5	DEAC	500	6	50	60
6	Cat 3	5	MAO	500	6	50 (90) ^a	10
7	Cat 3	5	MAO	500	1	50	20
8	Cat 3	5	MAO	500	6	25 (107) ^a	5
9 ^c	Cat 3	5	MAO	500	6	50 (94) ^a	10
10 ^d	Cat 3	5	MAO	500	6	50 (93) ^a	10
11	Cat 4	5	MAO	500	6	50 (83) ^a	10
12	Cat 5	5	MAO	500	6	50	60
13	Cat 5	5	DEAC	500	6	50	60

^a A reação de polimerização ocorreu exotermicamente; a temperatura máxima atingida foi dada entre parênteses.

^b MeCN (4 equiv. Vs Cr) foi adicionado.

15 ^c THF (4 equiv. Vs Cr) foi adicionado.

^d Piridina (4 equiv. Vs Cr) foi adicionada.

TABELA II.

Etapa	Massa PE (g)	Produtividade (g _{polym} /g _{cata})	Atividade (kgPE/mol/h)	M_n^e (Da)	M_n^f (Da)	M_w/M_n^f	Vinil ^e (mol%)	M_m^g (°C)
1	3.50	270	151	nd	630	1.99	< 40	114
2	0.62	52	27	1430	800	2.10	67	119
3	9.22	2305	11060	1070	nd	nd	85	118
4	1.15	58	55	1130	nd	nd	90	116
5	0.11	27	22	-	-	-	-	-
6	11.80	2950	14160	1140	800	2.23	90	118
7	4.29	1072	2574	1450	nd	nd	90	119
8	9.89	2470	23730	1100	nd	nd	87	119
9	8.75	2190	10500	1320	nd	nd	88	118
10	12.43	3110	14900	1210	nd	nd	88	118
11	10.50	2760	12600	1340	850	2.22	91	122
12	0.20	45	40	-	-	-	-	-
13	traços	-	-	-	-	-	-	-

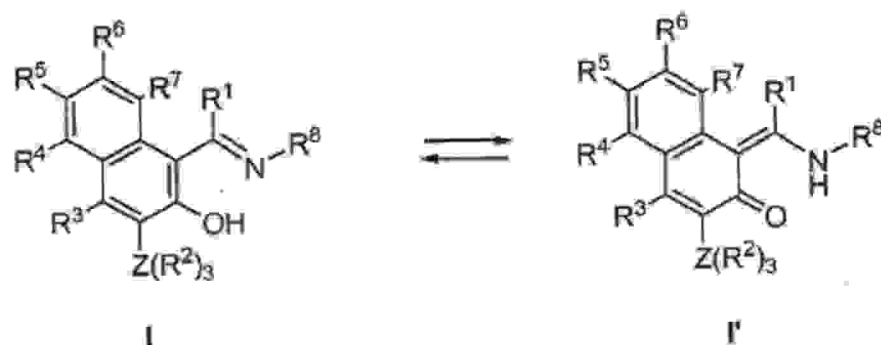
^e Determinado a partir do espectro da RMN de ^1H em $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ a 100 °C.

^f Determinado a partir de GPC a 150 °C em padrões de triclórobenzeno vs polistireno.

^g Determinado a partir de DSC.

REIVINDICAÇÕES

1. Pró-ligante de fórmula I ou sua forma tautomérica de fórmula I'.



caracterizado pelo fato de que R¹, R³, R⁴, R⁵, R⁶
5 e R⁷ são cada um independentemente selecionados entre
hidrogênio, da hidrocarbila insubstituída ou substituída, ou do
grupo funcional inerte, onde dois ou mais desses grupos podem
ser unidos para formar um ou mais anéis,

onde Z é um átomo selecionado do grupo 14 da
10 Tabela Periódica.

onde cada R² é independentemente selecionado
de um grupo de arila substituído ou insubstituído com no máximo
8 átomos de carbono, e/ou um grupo de alquila, com a restrição
de que Z(R²)₃ é um grupo volumoso, pelo menos, tão volumoso
15 quanto o *tertio*-butil,

onde R⁸ é um grupo de hidrocarbila aromática
ou alifática insubstituído ou substituído, possivelmente contendo
átomos doadores, tais como halogênios, ou átomos selecionados
dos grupos 15 e 16 da Tabela Periódica.

2. Pró-ligante de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que R^1 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 e R^7 são cada um independentemente selecionados do grupo do hidrogênio ou da alquila tendo no máximo 6 átomos de carbono e, de preferência, são os mesmos e são hidrogênio.

3. Pró-ligante de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que (Z) é C ou Si, de preferência, Si.

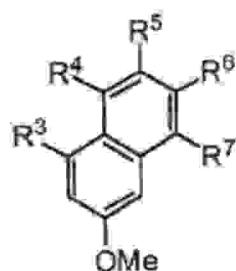
4. Pró-ligante de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que R^8 é CH_2 -(2-piridil), alfa-quinoleína ou C_6F_5 .

5. Pró-ligante de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de que todos os R^2 são do mesmo grupo de fenila substituído ou insubstituído, maior grupo aromático ou alquila com no máximo 10 átomos de carbono.

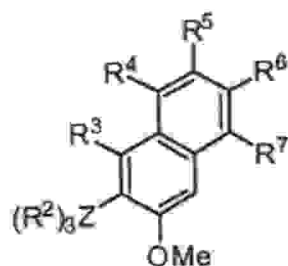
6. Pró-ligante de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que R^2 é de um grupo de fenila insubstituído ou grupo de *tertio*-butil.

7. Processo para o preparo do pró-ligante de qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado pelo fato de compreender as etapas de:

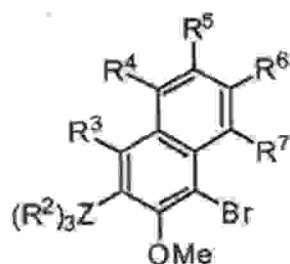
a) fornecer 2-metóxinaftaleno de fórmula



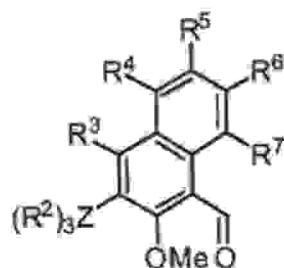
b) reagir com $(R^2)_3ZX'$, onde X' é um halogênio, na presença de *sec*-BuLi em um solvente para obter um composto de fórmula



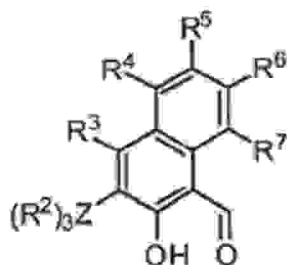
c) reagir com *N*-bromosuccinimida para obter
5 um composto de fórmula



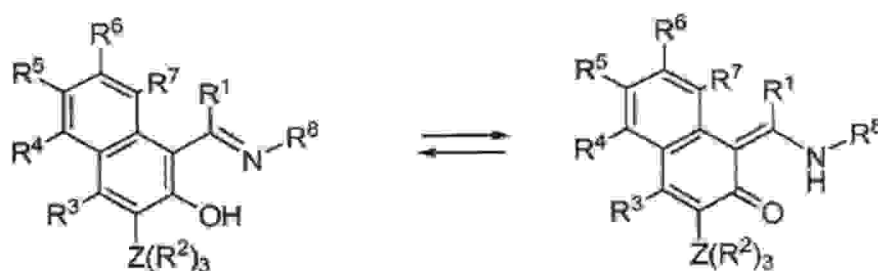
d) reagir com DMF na presença de *tert*-BuLi (dois equivalentes) em um solvente para obter um composto de fórmula



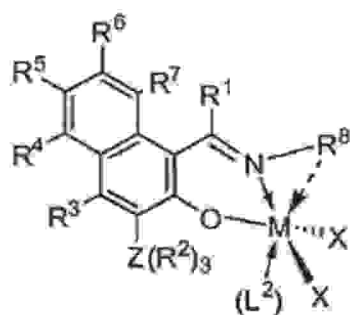
e) desproteger o composto obtido na etapa d), por exemplo, pelo tratamento com BBr_3 a fim de obter um composto de fórmula



f) condensação do composto obtido na etapa e) com a amina apropriada $\text{R}^8\text{-NH}_2$ na presença de quantias catalíticas de um ácido, como HCOOH ou PTSA, para obter composto de fórmula I e sua forma tautomérica I'.



8. Complexo metálico de fórmula II



(II)

caracterizado pelo fato de que M é um metal do Grupo 6 da Tabela Periódica, de preferência cromo, onde cada X

é igual ou diferente e é uma alquila, benzila substituída ou não, arila substituída ou não, amido, alcóxido, e/ou halogeneto, onde L^2 é um solvente e em que todos os outros parâmetros são os descritos anteriormente.

5 9. Complexos metálicos de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que tanto X são todos iguais e são Br, ou X é um para-tolil e os dois outros X são Br.

10 10. Processo para a preparação dos complexos metálicos da reivindicação 8 ou 9, caracterizado por uma reação de complexação do ligante de qualquer uma das reivindicações de 1 a 7 com sal metálico MX_n em um solvente.

15 11. Sistema catalisador caracterizado pelo fato de que compreender o complexo metálico da reivindicação 8 ou 9 e um agente ativador contendo uma ação ionizante selecionada a partir de alquila de alumínio, aluminóxano ou agentes contendo boro.

12. Processo de polimerização oligo-, homo- ou co- de etileno e alfa-olefinas, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de:

20 a) injeção do sistema catalisador da reivindicação 11 no reator;

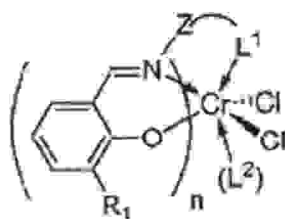
b) injeção do monômero e comonômero opcional antes ou depois ou simultaneamente com a etapa a);

c) manutenção sob condições de polimerização;

25 d) recuperação dos oligômeros e/ou polímero.

13. Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de que o monômero é etileno ou propileno, de preferência etileno, e o comonômero opcional é propileno ou 1-hexeno.

FIG. 1



$n = 1$ ou 2

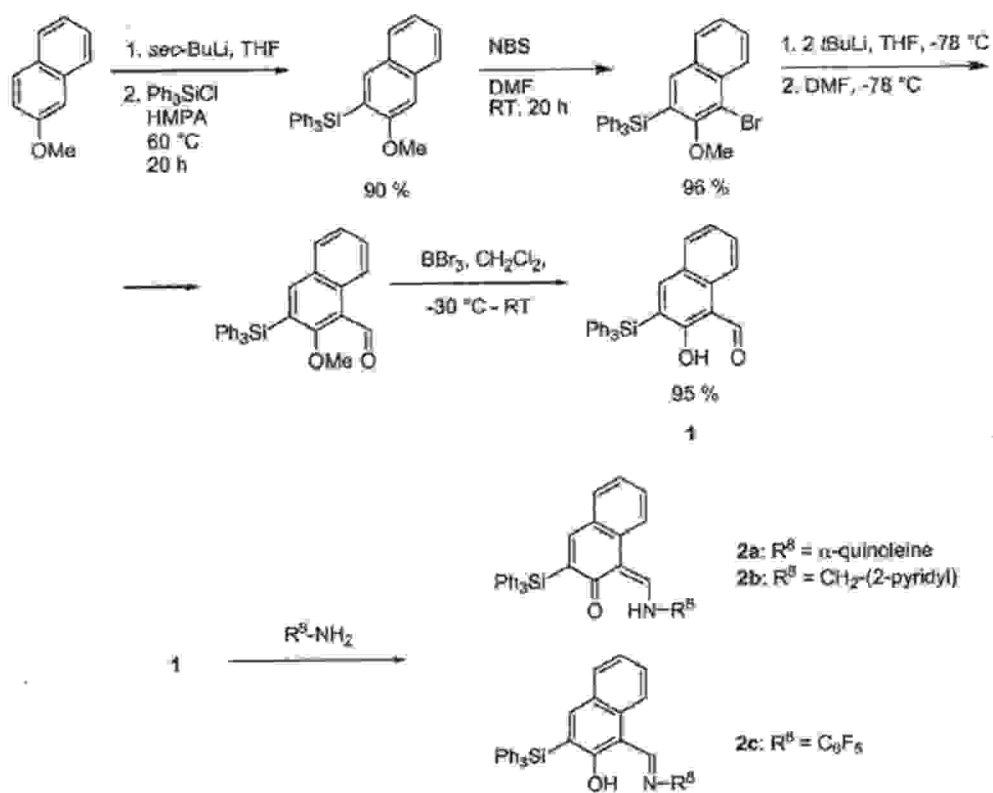
$R_1 = t\text{Bu}$, adamantil, antraceni, tripticeni

$Z =$ grupo vinculador ou não-coordenado (alquil, aril)

$L^1 =$ grupo doador pendente (amino, piridina, quinolina)

$L^2 =$ molécula doadora (acetonitrila, THF, piridina)

FIG. 2



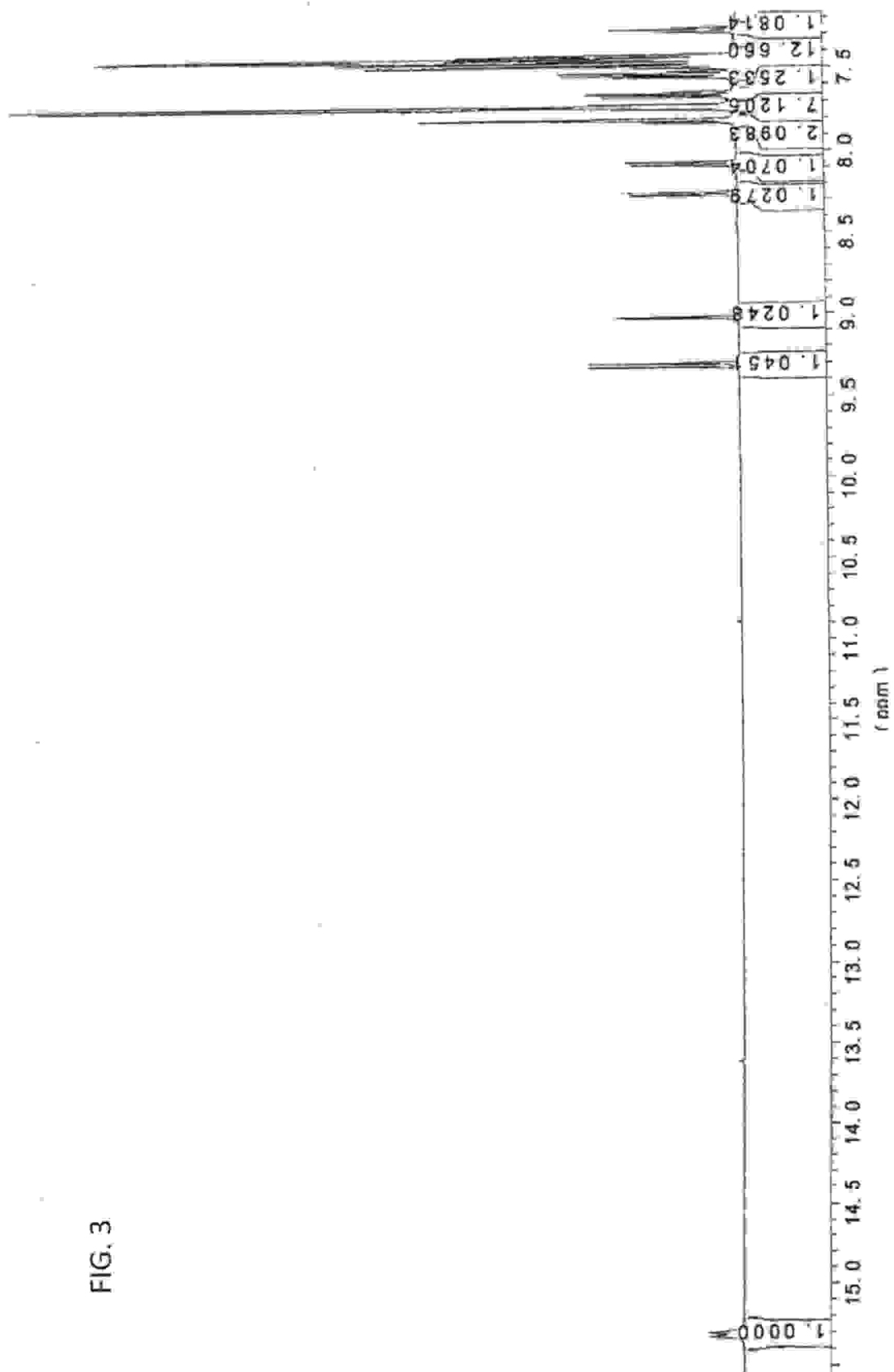
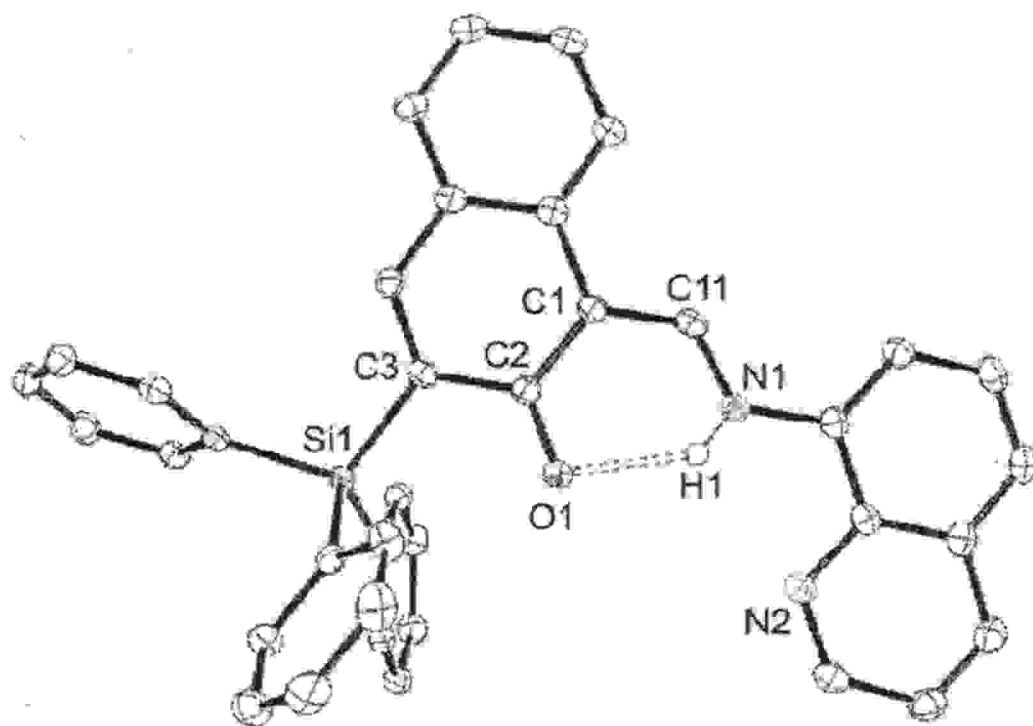


FIG. 4



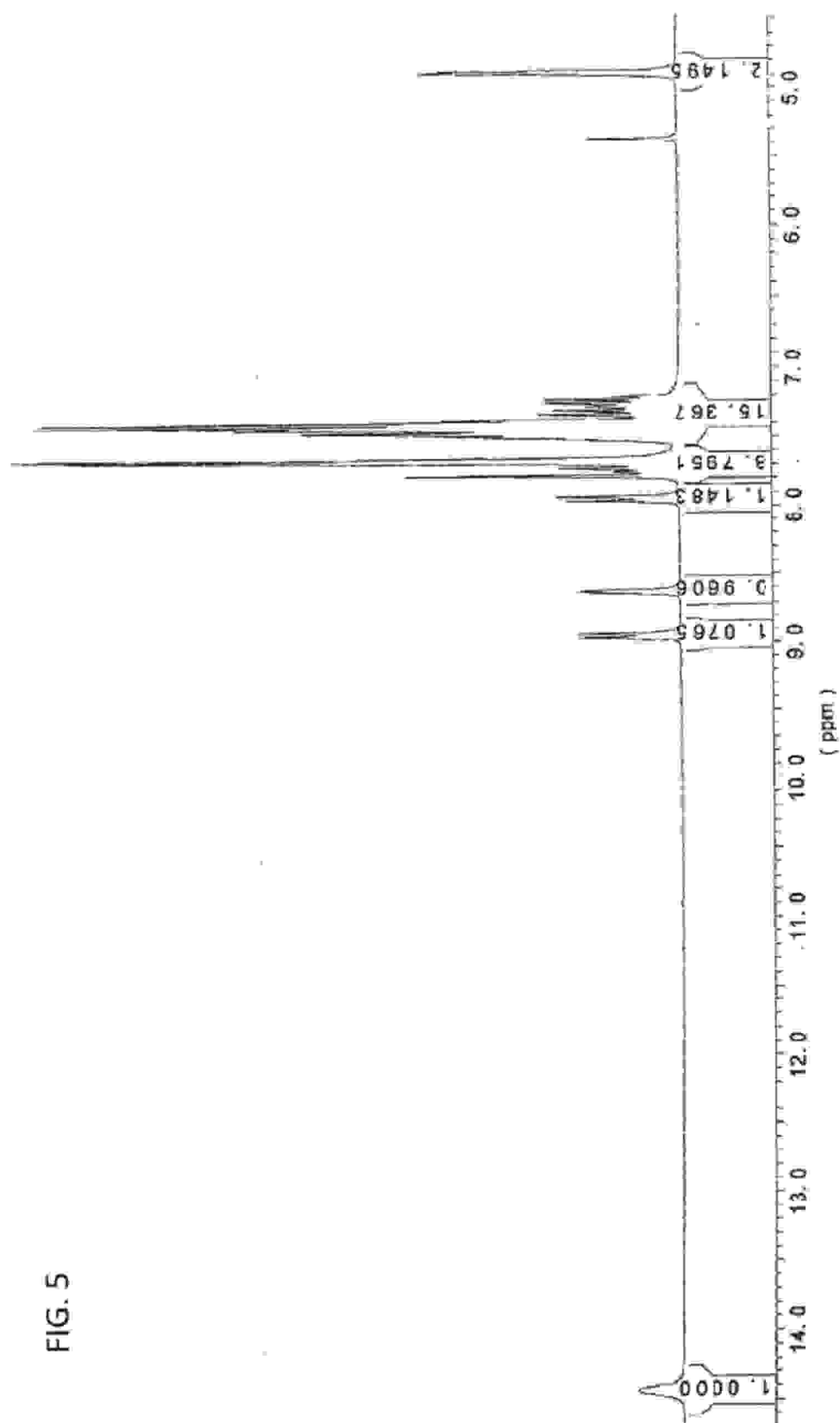


FIG. 6

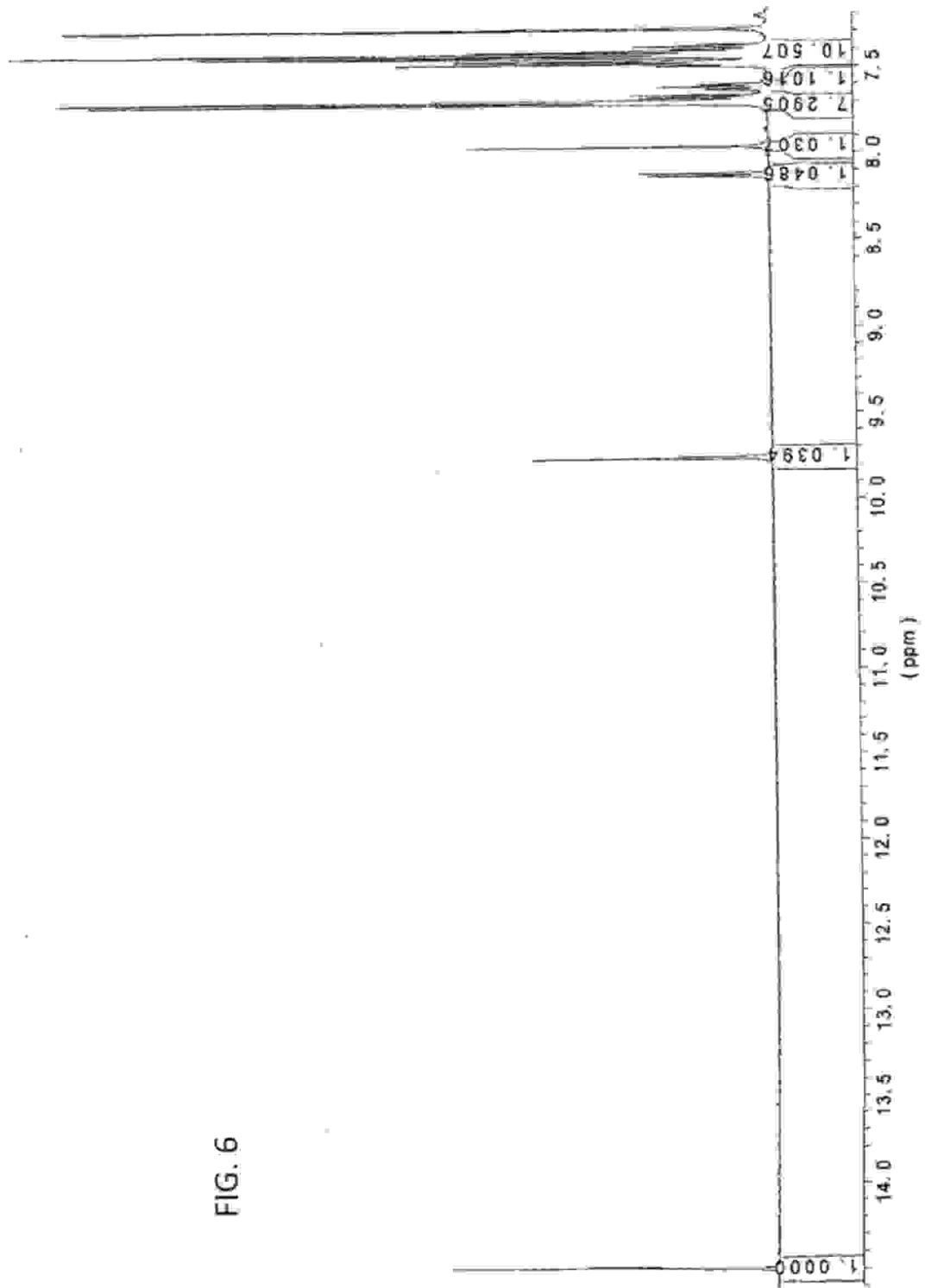


FIG. 7

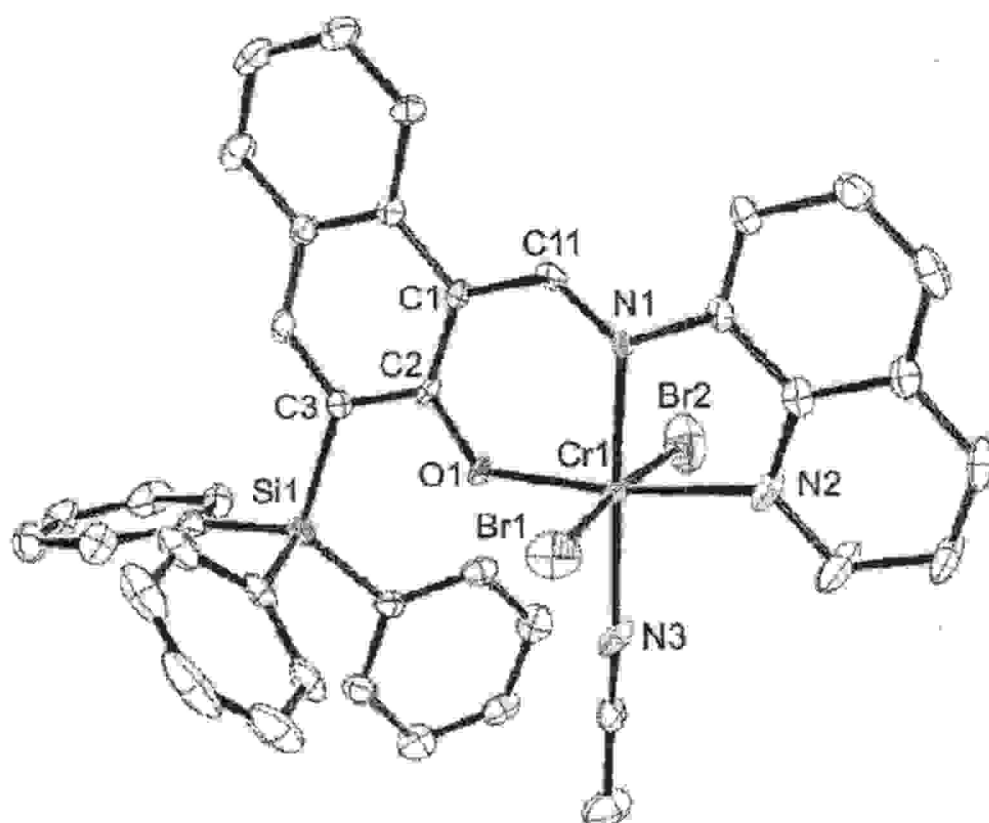
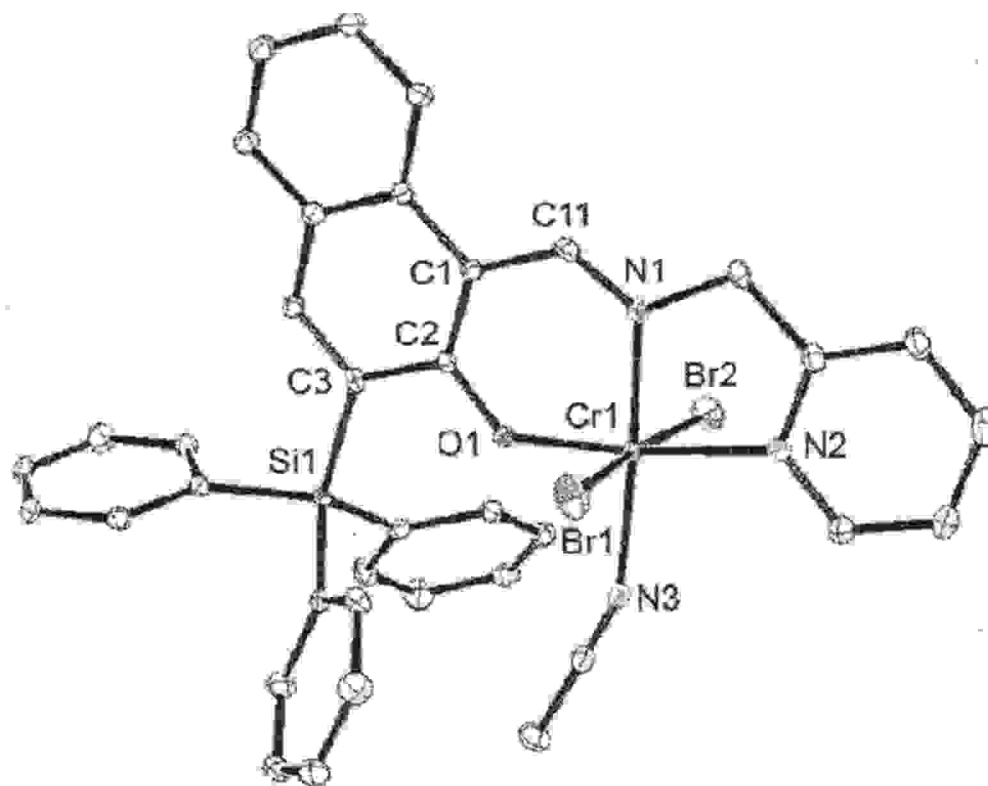
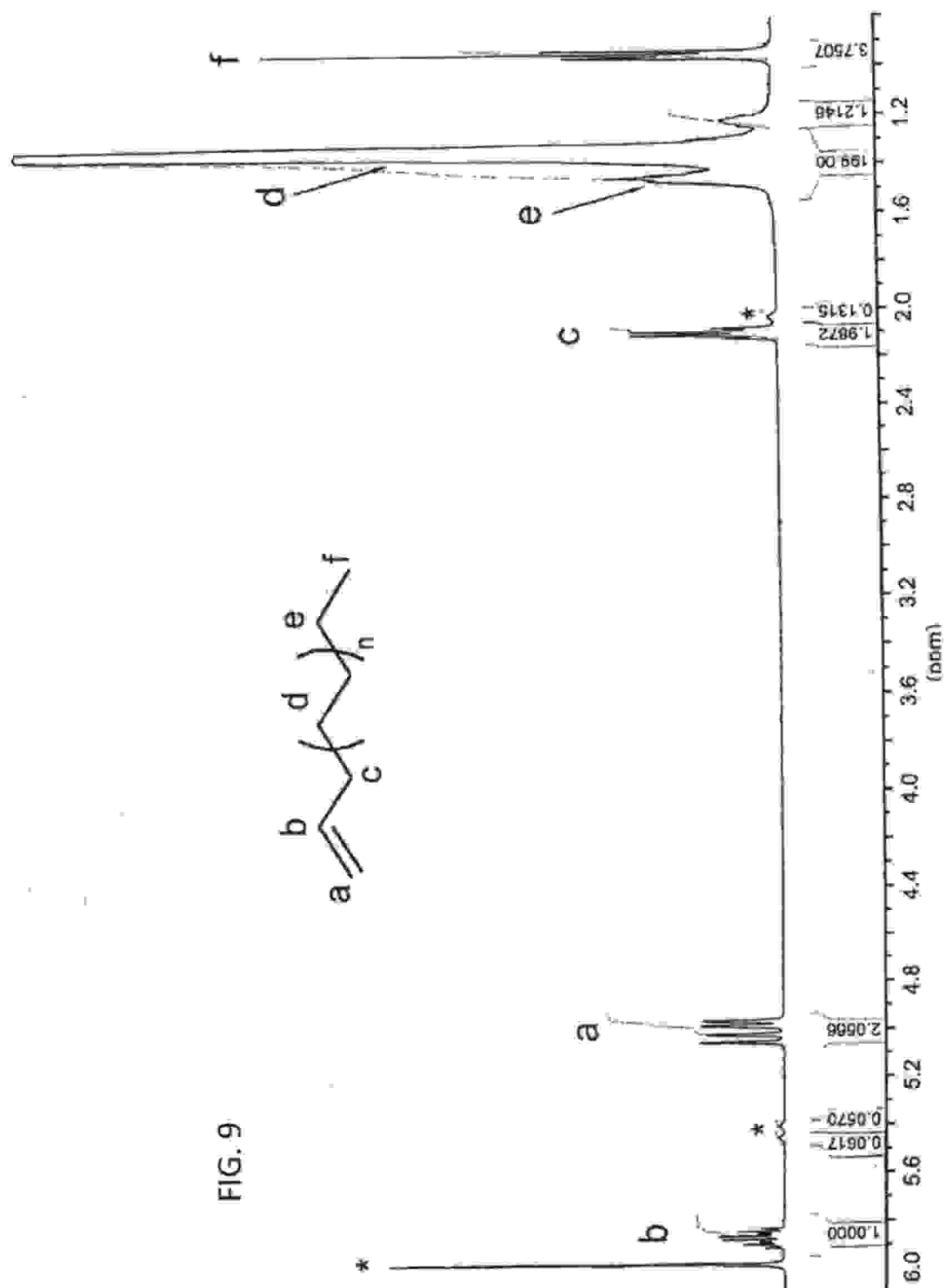
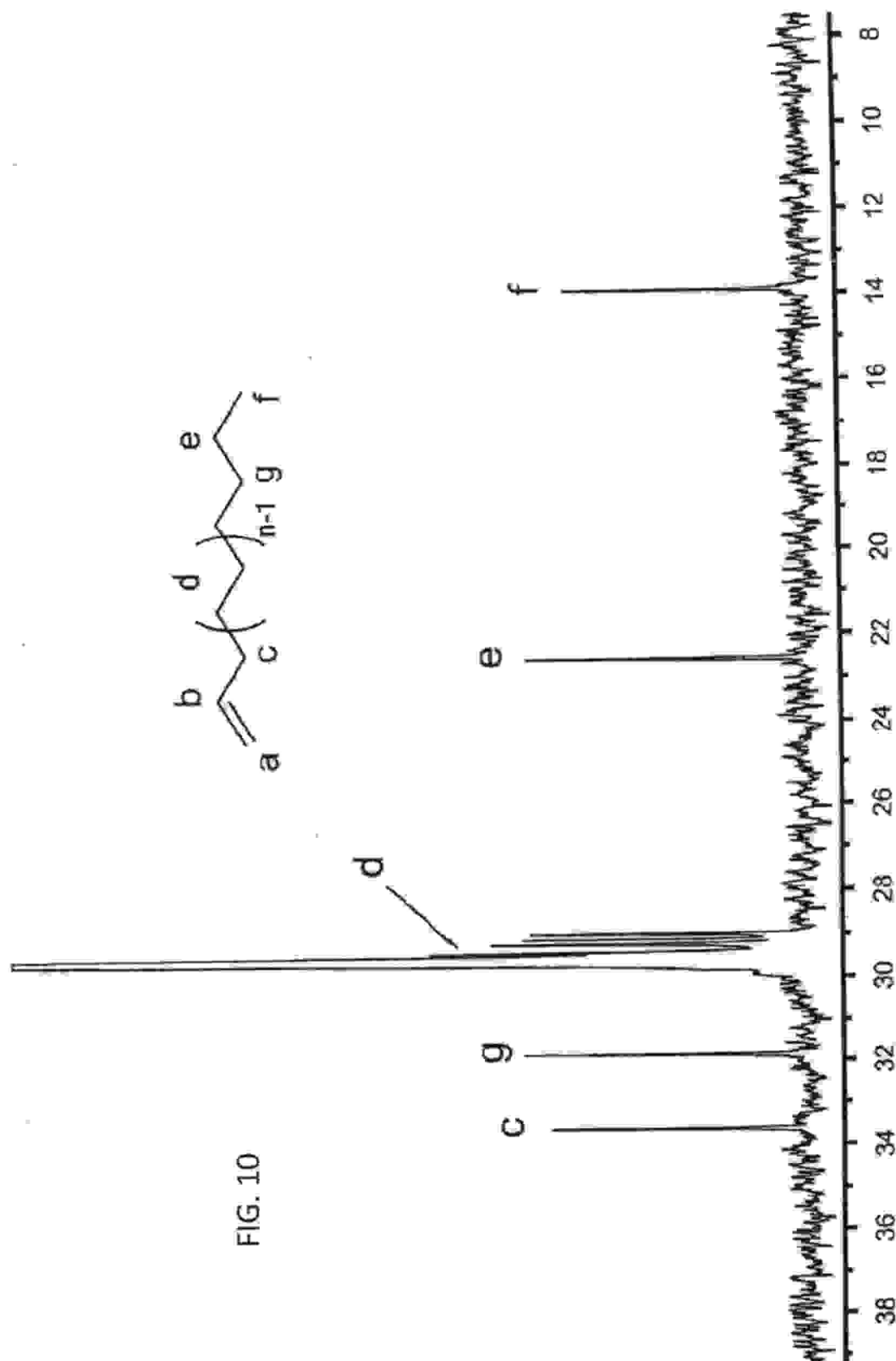


FIG. 8







RESUMO

“COMPLEXOS METÁLICOS DE NAFTÓXI-IMINA TRIDENTADA E BIDENTADA ESTERILMENTE DISTRIBUÍDOS”

5 A presente invenção divulga complexos à base de ligantes de naftóxi-imina bidentados e tridentados. Também descreve o uso dos referidos complexos pós-metalocênicos na oligomerização do etileno para preparar seletivamente alfaolefinas lineares com as extremidades cobertas com vinil.