

Síntese de catalisadores de cromo(III) contendo ligantes bifuncionais aplicados à produção de alfa-olefinas



Autora: Priscila Müller

Orientadora: Adriana Curi Aiub Casagrande

Laboratório de Catálise Molecular - LAMOCA – Instituto de Química

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, RS – CEP 90501-970

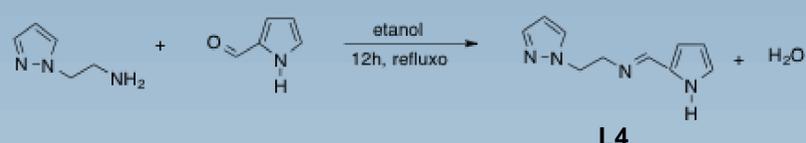
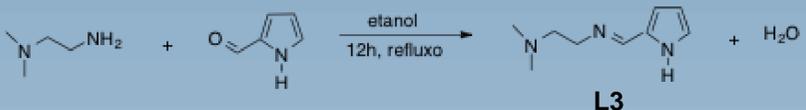
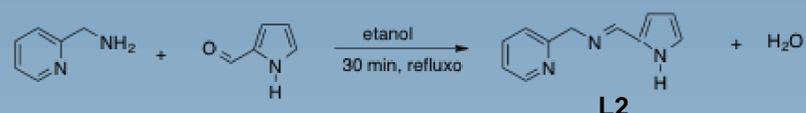
Introdução

As alfa-olefinas lineares (AOL) são uma família de compostos orgânicos com fórmula química C_xH_{2x} que distinguem-se por ter uma ligação dupla na posição primária (alfa). Estes compostos destacam-se como co-mônômeros nas reações de polimerização para formação de polietileno linear de baixa densidade e intermediários para os mais diversos produtos da indústria petroquímica. A oligomerização do etileno se destaca como processo de fabricação desses compostos, o que faz com que cada vez mais desenvolvam-se pesquisas acadêmicas e industriais para a obtenção de catalisadores voltados à este tipo de processo.

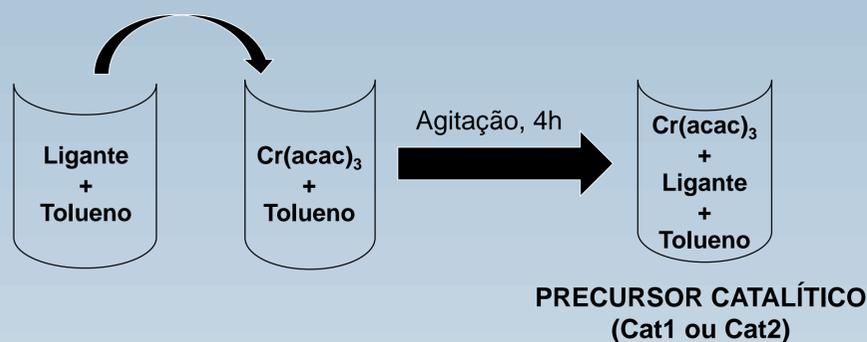
Este trabalho objetiva a produção de sistemas catalíticos de cromo (III), que proporcionam a formação de sistemas catalíticos para tri e tetramerização seletiva do etileno comercialmente viáveis, contendo ligantes nitrogenados bifuncionais para oligomerização do etileno.

Parte Experimental

1- Síntese dos Ligantes:

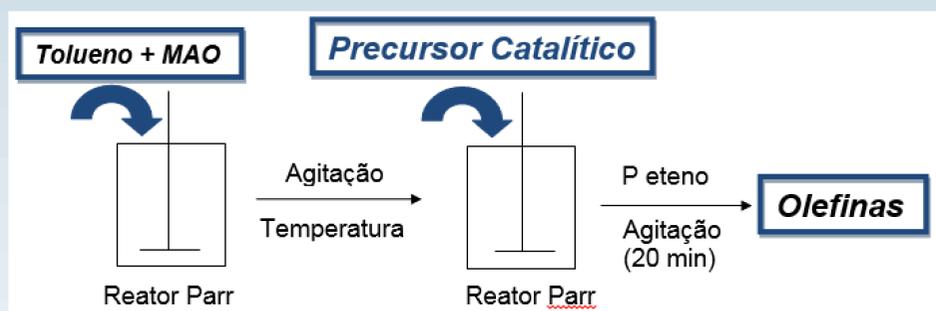


2- Preparação do precursor catalítico *in situ*:



Esquema 1: Preparação dos precursores catalíticos utilizando $Cr(acac)_3$ e os ligantes L1 e L2

3- Reações de Oligomerização:



Esquema 2: Reações de oligomerização utilizando os precursores catalíticos obtidos com L1 e L2

3.1- Condições Reacionais:

- Reator Parr 4843 (100 mL)
- 10 μ mol do precursor catalítico
- Solvente: tolueno
- Temperatura: 80°C
- Cocatalisador: MAO (metilaluminoxana)
- Razão Al/Cr: 300
- Pressão: 20 bar
- Tempo: 20 min

4- Caracterização:

4.1. Ressonância Magnética Nuclear (RMN): Os espectros de RMN dos ligantes foram obtidos em um espectrômetro Varian Inova 400 MHz. As análises foram feitas à temperatura ambiente (25°C). Os deslocamentos químicos foram expressos em ppm, utilizando Me_4Si como referência interna.

4.2. Cromatografia Gasosa (CG): Os oligômeros formados foram analisados quantitativamente por cromatografia gasosa, no instrumento Agilent 7890 A com coluna Petrocol HD, utilizando detector FID com EPC; ciclohexano foi usado como padrão interno. Nos testes analíticos foram identificados os produtos de oligomerização na faixa de C_4 - C_{20} .

Resultados Parciais

Tabela 1: Reações de oligomerização do etileno utilizando os precursores catalíticos obtidos a partir das reações *in situ* de L1 e L2 com $Cr(acac)_3$

Cat.	FR (10^3)	C_4 (α - C_4)	C_6 (α - C_6)	C_8 (α - C_8)	C_{10} (α - C_{10})	C_{12+}	Olig. (g)	PE (g)	Ativ. (g)	Total prod. (g)
Cat1	2,69	21,5 (71,4)	42,1 (48,2)	8,3 (27,9)	10,1 (47,4)	18,0	0,18	0,13	52,0	0,31
Cat2	2,05	24,6 (34,3)	10,7 (91,6)	15,7 (16,2)	10,1 (96,3)	38,9	0,14	0,94	376,0	1,08

Condições reacionais: 100 mL tolueno; $[Cr] = 10,0 \mu$ mol; P(etileno) = 20 bar; MAO como cocatalisador; $[Al/Cr] = 300$; $T = 80^\circ C$; $t = 15$ min; Frequência de Rotação: mol de etileno convertido / mol de Cr.h, determinado quantitativamente por Cromatografia Gasosa. Ativ: kg de PE / mol de Cr .h

Conclusões Parciais

→ Os ligantes L1, L2 e L3 foram obtidos com rendimentos que variaram entre 66 e 98%, sendo que L4 ainda está na fase de purificação;

→ As reações dos ligantes L1 e L2 com o $Cr(acac)_3$ foram realizadas *in situ* para a obtenção dos precursores catalíticos Cat1 e Cat2;

→ As reações preliminares dos precursores catalíticos Cat1 e Cat2 frente ao etileno mostraram que ambos são ativos na polimerização do etileno, no entanto produzem uma pequena quantidade de oligômeros .

Referências

- 1- Bas de Bruin; Reinout J. N. A. M. Kicken; Nicolaas F. A. Suos; Maurice P. J. Donners; Carolien J. den Reijer; Albertus J. Sandee; Rene´ de Gelder; Jan M. M. Smits; Anton W. Gal; Anton L. Spek; *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1581 – 1592;
- 2- Collins Obuah; Michael K. Ainooson; Sibulele Boltina; Ilia A. Guzei; Kyoko Nozaki; James Darkwa; *Organometallics*, **2013**, 32, 980–988;
- 3- A. C. Pinheiro; T. Roisnel; E. Kirillov; J.-F. Carpentier ; Osvaldo L. Casagrande Jr.; *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 16073-16080.

Agradecimentos

Priscila Müller agradece à UFRGS pela bolsa BIC concedida.

