

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

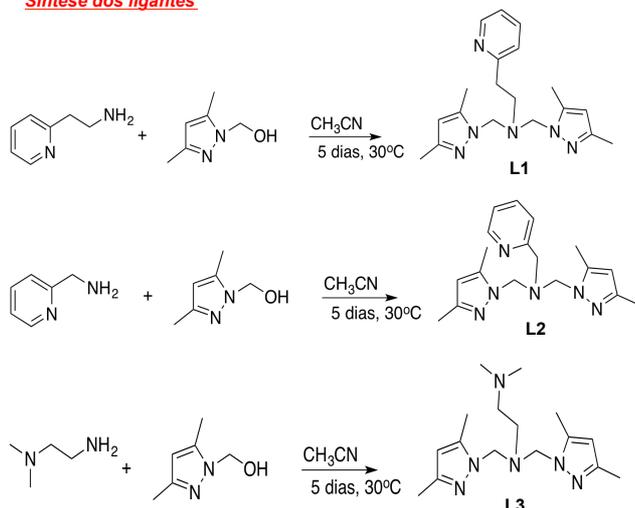
Autor: Fábio Quinto Marsiaj; Orientador: Adriana Curi Aiub Casagrande  
 Laboratório de Catálise Molecular - LAMOCA – Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
 Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, RS – CEP 90501-970  
 E-mail: adriana.casagrande@ufrgs.br

## INTRODUÇÃO

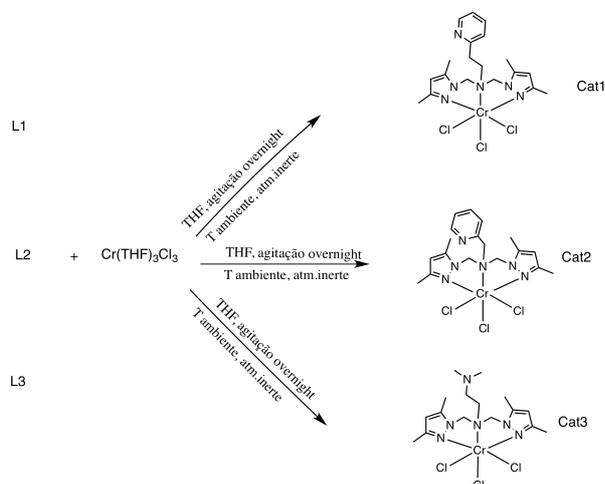
As alfa-olefinas lineares (LAOS) são fabricadas através da reação de oligomerização. O crescimento da demanda e rentabilidade da fração leve de LAOS (1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno) contra as frações mais pesadas tem estimulado significativamente as pesquisas acadêmicas e industriais para o desenvolvimento de catalisadores voltados para a tri/tetramerização seletiva do etileno. Entre os elementos que demonstram comportamento catalítico para a oligomerização do etileno/polimerização, o cromo tem uma posição única, uma vez que proporciona a formação de sistemas catalíticos para tri- e tetramerização seletiva do etileno comercialmente viáveis. Recentemente vários complexos de cromo baseados em ligantes não-Cp, como catalisadores homogêneos têm sido relatados na literatura. Entre estes, complexos neutros de cromo(III) do tipo  $LCrCl_3$ , os quais contêm ligantes nitrogenados tridentados (L) tendo diferentes combinações de átomos doadores, tais como: N,N,N; N,S,N; N,O,N; N,N,O e C,N,C com diferentes arranjos geométricos tem atraído atenção particular.

## EXPERIMENTAL

### Síntese dos ligantes



### Síntese dos complexos de Cr(III) contendo os ligantes sintetizados



### Caracterização

**Ressonância Magnética Nuclear (RMN):** Os espectros de RMN dos ligantes foram obtidos em um espectrômetro Varian Inova 300 MHz. As análises foram feitas à temperatura ambiente (25°C). Os deslocamentos químicos foram expressos em ppm, utilizando  $Me_4Si$  como referência interna.

**Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC):** As propriedades térmicas dos polímeros foram determinadas por Calorimetria Diferencial de Varredura, utilizando um aparelho Thermal Analysis Instruments DSC-Q-20. Os termogramas foram obtidos, sob fluxo de nitrogênio (vazão 50 mL/min), realizando dois ciclos de aquecimento de 40°C até 180°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. O valor da temperatura de fusão ( $T_m$ ) considerada, foi obtido após a segunda corrida de aquecimento.

**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  $C_4-C_{20}$ .

### Procedimento geral das reações dos catalisadores na presença do etileno



Figura 1: Reator Parr 4843 (100 mL)

- ➔ reator: aquecimento estufa à 120°C, 5h; resfriamento sob vácuo
- ➔ adição do cocatalisador: MAO
- ➔ adição do solvente: tolueno (40mL)
- ➔ adição do catalisador: 10µmol
- ➔ condições: P = 20 bar; razão Al/Cr = 300; T = 80°C; t = 15 min; 500 rpm
- ➔ resfriamento do reator (-70°C)
- ➔ adição de 1 mL etanol acidificado (HCl 1%)

## RESULTADOS

Tabela 1- Resultados preliminares obtidos utilizando os catalisadores Cat1, Cat2 e Cat3 na presença do etileno<sup>a</sup>

Cat.	FR <sup>b</sup> /Ativ. <sup>c</sup>	C <sub>4</sub> (α-C <sub>4</sub> )	C <sub>6</sub> (α-C <sub>6</sub> )	C <sub>8</sub> (α-C <sub>8</sub> )	C <sub>10</sub> (α-C <sub>10</sub> )	C <sub>12</sub> (α-C <sub>12</sub> )	Olig. (g)	PE (g)	Total prod. (g)
Cat1	47,0	-	-	-	-	-	-	0,117	
Cat2	39,9	-	-	-	-	-	-	0,0998	
Cat3	16,5	19,3 (84,1)	20,7 (93,5)	19,0 (93,0)	16,3 (84,6)	24,7 (74,1)	1,2 (98,4)	0,0255 (0,6)	1,22

<sup>a</sup> Condições reacionais: 50 mL; [Cr] = 10,0 ± 0,5 µmol; P(etileno) = 20 bar; MAO como cocatalisador; [Al]/[Cr] = 300; T = 80°C <sup>b</sup> Frequência de Rotação: mol de eteno convertido / mol de Cr.h, determinado quantitativamente por Cromatografia Gasosa; <sup>c</sup> Atividade: kg de PE/molCr.h

## CONCLUSÕES PARCIAIS

- ➔ As reações do (3,5-dimetilpirazol)metanol com as aminas, 2-(2-piridil)etilamina, (2-aminometil)piridina e dimetiletlenodiamina, levaram a formação dos ligantes L1, L2 e L3, respectivamente. Os mesmos foram caracterizados por RMN<sup>1</sup>H.
- ➔ As reações dos ligantes L1, L2 e L3 com o  $Cr(THF)_3Cl_3$  foram realizadas para a obtenção dos complexos Cat1, Cat2 e Cat3.
- ➔ As reações preliminares dos Cat1, Cat2 e Cat3 frente ao etileno mostraram que Cat1 e Cat2 são ativos na polimerização do etileno, enquanto o Cat3 mostrou-se ativo na oligomerização do etileno.

## AGRADECIMENTOS



Fábio Quinto Marsiaj agradece a UFRGS pela bolsa BIC concedida.