

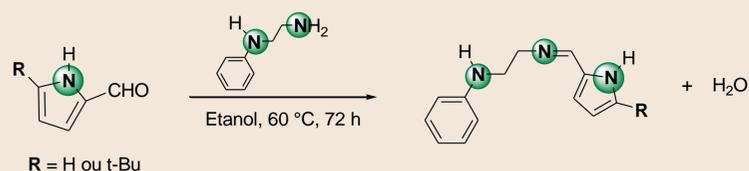
Introdução

Existe um grande interesse da indústria petroquímica na obtenção de produtos intermediários visando a produção de uma gama enorme de produtos de alto valor agregado. Entre estes, destaca-se a produção seletiva de hexeno-1 e octeno-1, que são caracterizados como os mais importantes comonômeros para a produção de polietileno linear de baixa densidade. Para isso, vários processos catalíticos tem sido descritos na literatura buscando a produção seletiva de α -olefinas. A maior parte deles está baseado em catalisadores de Cr(III) contendo ligantes tridentados do tipo N,N,N, P,N,P e S,N,S, suscetíveis a modificações estéricas e eletrônicas, permitindo um controle tanto da seletividade como da atividade catalítica.

Neste trabalho, nós descrevemos preliminarmente a síntese e caracterização de dois novos ligantes tridentados assimétricos pirrol-imina (N,N,N), o uso destes na síntese de complexos de Cr(III) e aplicação em processos de oligo/ polimerização do etileno.

Parte Experimental

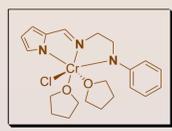
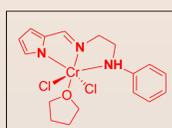
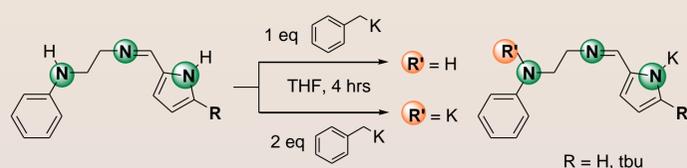
1. Síntese dos pré-ligantes



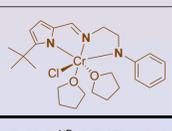
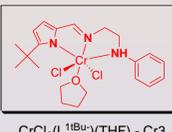
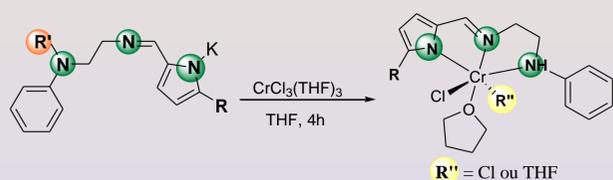
2. Síntese dos precursores catalíticos

2.1. Síntese em 2 etapas:

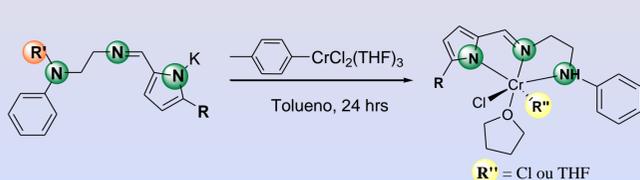
1ª etapa



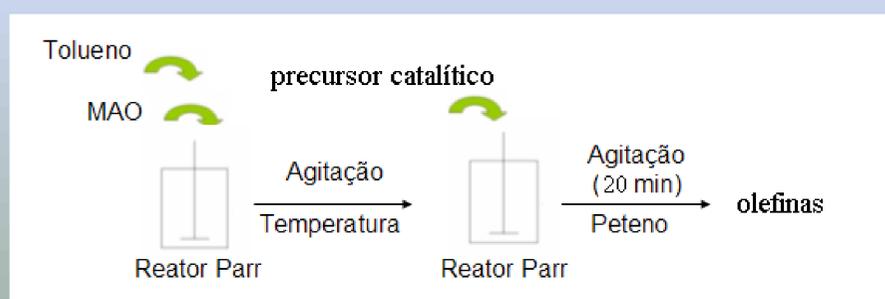
2ª etapa



2.2. Síntese em 1 etapa:



3. Procedimento Geral de Oligo/polimerização do Etileno



Resultados e Discussão

4.1. Caracterização dos Precursores Catalíticos

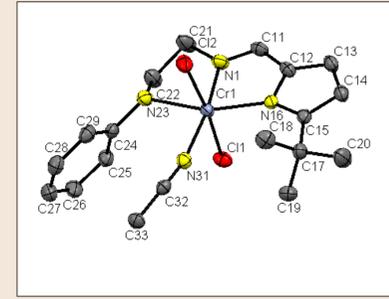
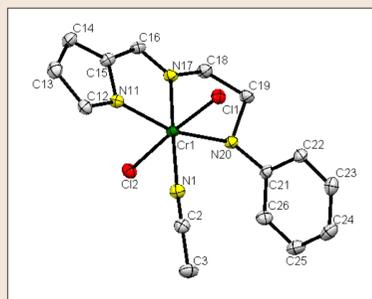


Figura 1. Estrutura molecular do CrCl₂(L¹)(MeCN) e CrCl₂(L^{1Bu})(MeCN).

4.2. Resultados das Reações de Oligo/polim. do Etileno

Ent.	Cat	Olig.	FR ^b	Distr. Olig.						PE	Ativ. ^c	T _m
				C ₄		C ₆		C ₈				
(μmol)	(g)	(10 ³ . h ⁻¹)	(α-C ₄)	(cis)	(α-C ₆)	(α-C ₈)	(α-C ₁₀)	(α-C ₁₂)	(α-C ₁₄)	(g)	(°C)	
1	Cr1	5,30	50,1	45,3	2,7	14,1	4,8	2,4	5,3	25,3	0,149	59,6
	(10)			(97,3)		(5,5)	(67,8)	(27,0)	(65,9)			122,8
2	Cr2	2,27	30,1	18,8	3,7	30,8	20,4	11,4	4,75	14,0	0,431	172,4
	(10)			(96,3)		(97,3)	(95,8)	(75,0)	(9,5)			106,9
												117,1
3	Cr3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,085	34,0
	(10)											133,9
4	Cr4	2,40	31,8	5,18	6,6	6,4	7,4	14,2	9,33	57,5	0,115	46,0
	(10)			(93,4)		(93,1)	(75,0)	(100)	(45,0)			125,8
5 ^o	Cr3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,040	15,6
	(10)											
6 ^o	Cr1	0,5	5,6	64,6	6,05	25,7	9,7	-	-	-	0,126	50,4
	(10)			(94,0)		(88,9)	(25,1)					

^a Condições reacionais: catalisador (μmol) = 10, co-catalisador = MAO, [Al]/[Cr] = 300, Toluene = 40 mL, Tempo = 15 min, P(etileno) = 20 bar, Temperatura = 80 °C. ^b Mol de etileno convertido por mol de Cr . h determinado por cromatografia gasosa. ^c C_n, percentagem de olefinas com n átomos de carbono e α-C_n, percentagem de alceno terminal na fração de C_n. ^d kg of PE.mol[Cr]⁻¹. h⁻¹. ^e Temperatura = 100 °C.

Conclusão

Foram sintetizados 4 novos precursores catalíticos. Destes 2 foram caracterizados por difração de raios X de monocristal, apresentando estrutura molecular octaédrica e comprovando a coordenação tridentada dos ligantes. Quando ativados com MAO os catalisadores foram ativos nas reações de oligo/polimerização do etileno apresentando altas FR. O catalisador Cr3 produziu apenas polietileno de alta densidade. Os outros 3 catalisadores foram capazes de produzir copolímeros com T_m na faixa de 65,2 – 125,8 °C. A caracterização dos complexos e investigações catalíticas nas reações de oligo/polimerização do etileno estão em andamento.

Referências

- Chen, F., Lu, X.-Y., Chen, X.-T., CLi, H.-Y., Hu, Y.-L. Inorg. Chem. Acta, 2012, 387, 407.
- McGuinness, D. S. Chem. Rev. 2011, 111, 2321.
- Jungues, F., Kuhn, M.C.A., Santos, A.H.D.P., Rabello, C.R.K., Thomas, C.M., Carpentier, J.-F., Casagrande, O.L.Jr. Organometallics, 2007, 26, 4010.

Agradecimentos