



| | |
|-------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Evento | Salão UFRGS 2015: SIC - XXVII SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UFRGS |
| Ano | 2015 |
| Local | Porto Alegre - RS |
| Título | Síntese de precursores catalíticos de Cr(III) contendo ligantes tridentados fenolato-imina-pirazol aplicados a oligomerização seletiva do etileno |
| Autor | HALANA KRISTINE DA CAS |
| Orientador | OSVALDO DE LAZARO CASAGRANDE JUNIOR |

SÍNTESE DE PRECURSORES CATALÍTICOS DE CR(III) CONTENDO LIGANTES TRIDENTADOS FENOLATO-IMINA-PIRAZOL APLICADOS A OLIGOMERIZAÇÃO SELETIVA DO ETILENO

Autora: Halana Kristine da Cas

Orientador: Osvaldo de Lázaro Casagrande Júnior

Instituição de Origem: Universidade Federal do Rio Grande do Sul

As α -olefinas lineares são produtos de grande interesse para a indústria petroquímica, pois são utilizadas como intermediários de reação na obtenção de uma vasta gama de produtos, entre eles polietileno linear de baixa densidade (PELBD) (C_4 - C_{10}), plastificantes (C_6 - C_{10}), lubrificantes (C_8 - C_{10}), aditivos de óleo lubrificante (C_{12} - C_{18}) e surfactantes (C_{12} - C_{20}). Sendo assim, diferentes classes de pré-catalisadores aplicados a oligomerização seletiva do etileno têm sido reportados na literatura, entre eles, aqueles contendo cromo tem recebido especial atenção considerando principalmente sua habilidade em tri- e tetramerizar o etileno produzindo seletivamente 1-hexeno e 1-octeno.

Este trabalho reporta a síntese, caracterização de precursores catalíticos de Cr(III) contendo ligantes tridentados do tipo $[CrCl_2(THF)L]$ (L= fenolato-imina-pirazol) e seu comportamento catalítico na oligomerização do etileno. Os pré-ligantes **L1** e **L2**, foram obtidos como sólidos amarelos em bons rendimentos (66 – 68%) pela reação de condensação entre as aminas primárias ((2-(5-mesitila-1H-1-pirazolil)etanamina ou (2-(3-mesitila-1H-1-pirazolil)etanamina) e o 3,5-di-terc-butil-2-hidroxibenzaldeído, em etanol ou tolueno à temperatura de refluxo. Os complexos de Cr(III) foram sintetizados através de duas rotas distintas, a rota “A”, realizada em uma única etapa, e a rota “B”, realizada em duas etapas diferentes, sendo a primeira etapa a desprotonação do pré-ligante empregado. Independente da rota utilizada, as sínteses foram realizadas em THF, utilizando 10% de excesso de pré-ligante em relação ao $[CrCl_3(THF)_3]$ e obtendo-se sólidos amarelo mostarda em rendimentos satisfatórios (58 a 66%).

Os precursores catalíticos de Cr(III) sintetizados, quando associados com metilaluminoxano (MAO), se mostraram ativos na oligomerização do etileno, apresentando frequências de rotação (FR) entre 10.900 e 16.800 $(mol\ C_2H_4) \cdot (mol\ Cr^{-1}) \cdot h^{-1}$. Todos os complexos apresentaram seletividade superior a 80% para a porção α nas frações $C_4 - C_{10}$, mas sem apresentar alta seletividade para uma fração específica de carbonos. Estudos de otimização das condições reacionais (razão molar $[Al]/[Cr]$, temperatura, tempo de reação e co-catalisador) foram efetuados visando determinar as melhores condições de reação. Neste caso, as condições ótimas foram: razão molar $[Al]/[Cr]$ de 1000, temperatura de 80°C e tempo reacional de 15 minutos, utilizando MAO como co-catalisador. Nestas condições foi obtida uma frequência de rotação de 71.500 $(mol\ C_2H_4) \cdot (mol\ Cr^{-1}) \cdot h^{-1}$ e seletividade para a fração α superior a 95%.