



Evento	Salão UFRGS 2018: SIC - XXX SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UFRGS
Ano	2018
Local	Campus do Vale - UFRGS
Título	CATALISADORES DE CROMO(III) HOMO- E BIMETÁLICOS CONTENDO LIGANTES DO TIPO FENOXI-IMINA SELETIVOS PARA A PRODUÇÃO DE ALFA-OLEFINAS
Autor	IGOR SUEDECKUM BOEIRA
Orientador	OSVALDO DE LAZARO CASAGRANDE JUNIOR

CATALISADORES DE CROMO (III) HOMO- E BIMETÁLICOS CONTENDO LIGANTES DO TIPO FENOXI-IMINA SELETIVOS PARA A PRODUÇÃO DE α -OLEFINAS

Autor: Igor Suedeckum Boeira

Orientador: Osvaldo de Lázaro Casagrande Júnior

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

A oligomerização do etileno, visando a produção seletiva de α -olefinas (AOs), tais como buteno-1 (α -C₄), hexeno-1 (α -C₆) e octeno-1 (α -C₈), representa uma das mais importantes aplicações industriais da catálise homogênea em todo o mundo. As AOs são matérias primas de alto valor agregado para a indústria química e com grande demanda mundial. Nesse contexto, este trabalho visou a síntese e caracterização de novos complexos de Cr(III) contendo ligantes fenoxi-imina e aplicação destes em processos de oligomerização do etileno. Os ligantes fenoxi-imina (**1a-1c**) foram sintetizados através da reação entre um aldeído de interesse com diferentes aminas em refluxo de etanol por 18 horas. Após isolamento e purificação, **1a-1c** foram obtidos como sólidos laranja e amarelo com rendimentos de 72% e 94%, respectivamente, os quais foram caracterizados por RMN de ¹H e ¹³C, espectroscopia na região do infravermelho (IV) e difração de raios-x no caso do ligante **1a**. A reação de **1a-1c** com 2,0 equiv. no caso do **1a** e 1,0 equiv. no caso do **1c** com CrCl₃(THF)₃ em THF por 24 horas à temperatura de 25°C resultou na formação de dois novos complexos de Cr(III) (**Cr1a-Cr1c**), os quais foram isolados como sólidos alaranjado e amarelo com rendimento variando entre 71% e 86%. Estes complexos foram caracterizados por IV. As análises de RMN de ¹H não foram possíveis devido a natureza paramagnética destes complexos. Em condições reacionais padrões (tolueno, [Cr]=10,0 ± 0,5 µmol, P etileno = 20 bar, t = 20 min, T = 80 °C e MAO como cocatalisador [Al]/[Cr]= 300) **Cr1a** foi ativo na oligomerização do etileno com frequência de rotação de 3,9.10³ (mol de etileno)/(mol Cr).h produzindo oligômeros na faixa de C₄ a C₁₈ com boa seletividade para produção de α -olefinas e adicionalmente observou-se que este precatalisador não é seletivo para produção exclusiva de oligômeros, pois houve também a produção de polímero (52,6%). O catalisador **Cr1c** mostrou atividade 5,5 vezes superior àquela apresentada pelo **Cr1a**. É interessante ressaltar que diferentemente de **Cr1a**, o complexo **Cr1c** é altamente seletivo para produção de oligômeros, havendo neste caso uma baixíssima produção de polímero (5,5 %). Estudo adicional relacionado à influência da razão molar [Al]/[Cr] na atividade catalítica empregando os sistemas catalíticos **Cr1a/MAO**, mostram que as frequências de rotação (FRs) diminuem com o aumento da quantidade de MAO no meio reacional (de 300 para 600 equiv.). Por outro lado, observa-se que este aumento da razão molar [Al]/[Cr] proporciona a formação de um sistema catalítico mais seletivo para a produção de α -olefinas. Em paralelo, observa-se um aumento substancial na produção de buteno-1 (de 23,4 % para 40,0 %) e uma diminuição da quantidade de polímero (32,7 %). Estudos preliminares mostraram que a estrutura do ligante exerce forte influência sobre a seletividade e distribuição de produtos. Assim, enquanto que o precatalisador bimetálico **Cr1a** apresentou uma distribuição quase equivalente entre a massa de oligômero e PEAD, o precatalisador **Cr1c** é altamente seletivo para a produção de oligômero com alta seletividade para a produção de α -olefinas. Estudos adicionais serão direcionados para total caracterização destes precatalisadores e para otimização das reações de oligomerização visando avaliar o efeito de parâmetros reacionais sobre a seletividade, distribuição de produtos e atividade catalítica.