



CATALISADORES DE CROMO(III) CONTENDO LIGANTES TRIDENTADOS BIS(ARILSELENIL)AMINA SELETIVOS PARA A POLIMERIZAÇÃO DO ETILENO

Gabriel Luiz Rasch, Prof. Dr. Rafael Stieler

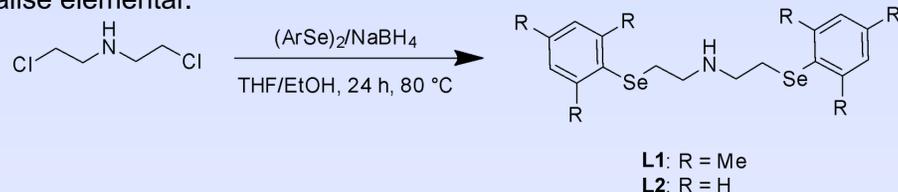
Introdução

Processos de polimerização e oligomerização de olefinas representam uma das principais atividades da indústria química. Além disso, a área de polímeros é o ramo da indústria química que mais ascende no mundo atualmente. Neste sentido, esses processos têm crescido ao longo dos últimos anos, buscando o preparo de novos sistemas catalíticos para a síntese controlada de diversos materiais poliolefinicos. Portanto, este trabalho visa a síntese, caracterização e aplicação de novos catalisadores de Cr(III) contendo ligantes *bis*(arilselenil)amina e feniltionil-pirazol em reações de oligo- e/ou polimerização de etileno.

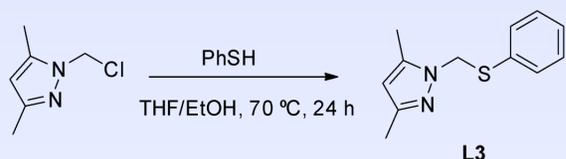
Parte Experimental

Síntese dos Pré-Ligantes

A síntese dos ligantes *bis*(2-mesitilseleniletil)amina (**L1**) e *bis*(2-fenilseleniletil)amina (**L2**) foi realizada a partir da redução do disseleneto de diarila com NaBH_4 , seguido da adição da espécie *bis*(2-cloroetil)amina. Após os procedimentos de extração e purificação em coluna cromatográfica de sílica gel, obteve-se os ligantes **L1** e **L2** como óleos amarelo-claro com ótimos rendimentos (76,5% e 82,3%, respectivamente). Já o ligante feniltionil-pirazol (**L3**) foi obtido através da reação do clorometil-pirazol com tiofenol em THF. Após extração e purificação em coluna cromatográfica de sílica gel, o ligante **L3** foi obtido como óleo incolor em ótimo rendimento (82,0%). Todos os ligantes foram caracterizados por RMN- ^1H e RMN- ^{13}C e análise elementar.



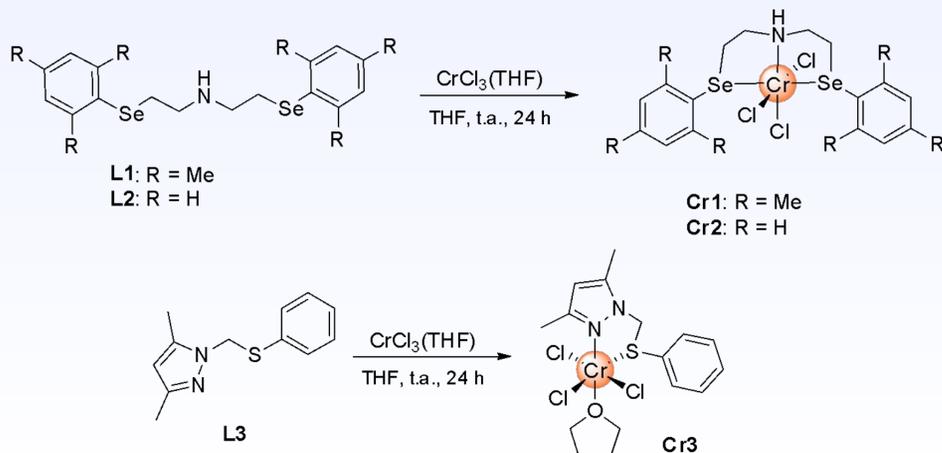
Esquema 1: Síntese dos ligantes L1-L2.



Esquema 2: Síntese do ligante L3.

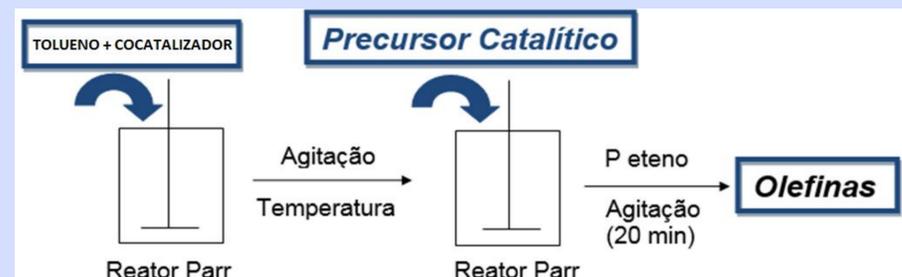
Síntese dos Precursores Catalíticos

Os complexos (**Cr1-Cr3**) foram obtidos através da reação de um equivalente do aduto $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ com um equivalente do respectivo ligante em THF. Tais complexos foram caracterizadas por I.V. e análise elementar, não podendo ser analisados por RMN- ^1H e RMN- ^{13}C devido às suas naturezas paramagnéticas.



Esquema 3: Síntese dos catalisadores Cr1-Cr3.

Reações de Oligomerização



Esquema 3: Processo de oligomerização do etileno.

Resultados e Discussão

Tabela 1: Reações oligomerização do etileno.^a

Cat	PE (g)	Atividade ^b
Cr1	0,1014	30,7
Cr2	0,0860	26,1
Cr3	0,0390	11,8

^a Condições reacionais: tolueno = 100 mL, tempo = 20 min, $[\text{Cr}] = 10,0 \pm 0,5 \mu\text{mol}$, P(etileno) = 20 bar, temperatura = 80 °C. Os resultados mostrados são representativos de duplicatas no mínimo.

^b Atividade: massa de polímero (Kg) por mol de Cr por hora.

As propriedades térmicas do produto obtido pelo sistema **Cr1**/MAO foram avaliadas através de calorimetria diferencial de varredura (DSC), obtendo-se uma temperatura de fusão de 131,3 °C. Esta temperatura de fusão evidencia a formação de um polímero de alta densidade.

Conclusão

Durante o desenvolvimento deste trabalho três novos ligantes, dois do tipo *bis*(arilselenil)amina e um do tipo feniltionil-pirazol foram sintetizados e caracterizados por ressonância magnética nuclear (RMN) e análise elementar. A partir destes ligantes, três novos complexos de cromo (III) foram sintetizados. Estudos preliminares mostram que os sistemas desenvolvidos em presença de MAO foram capazes de produzir somente polietileno de alta densidade. Embora tenham apresentado baixas atividades nas condições estudadas, estudos adicionais serão efetuados com o objetivo de aumentar a atividade destes sistemas catalíticos.

Referências

- [1] S. Wang, W.-H. Sun, C. Redshaw, J. Organomet. Chem., 2014, 751, 717.
- [2] A.M. Al-Jarallah, J.A. Anabtawi, M.A.B. Siddiqui, A.M. Aitani, A.W. Al-Sa'doun, Catal. Today, 1992, 14, 1.
- [3] P.W.N.N. van Leeuwen, Homogeneous Catalysis, Kluwer Academic, Inc., Dordrecht, 2004, 175.

Agradecimentos