



<b>Evento</b>	Salão UFRGS 2014: SIC - XXVI SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UFRGS
<b>Ano</b>	2014
<b>Local</b>	Porto Alegre
<b>Título</b>	Oligomerização de propeno catalisada por complexo tridentado de cobalto
<b>Autor</b>	EDUARDO MIRAGLIA CARVALHO
<b>Orientador</b>	MICHELE OBERSON DE SOUZA

As oligomerizações de propeno e eteno são reações de interesse industrial já que as olefinas obtidas são intermediários empregados na síntese de aditivos para gasolina, polímeros e detergentes, entre outros. As  $\alpha$ -olefinas lineares são de especial interesse devido à sua maior reatividade e por serem co-mônômeros em processos de produção de polímeros especiais.

Uma grande quantidade de dados da literatura aborda a reação de oligomerização de eteno catalisada por sistemas com complexos de níquel com diferentes ligantes como  $\alpha$ -diiminas ou bis(imino)piridinas. Exemplos de sistemas catalíticos de tungstênio e de sistemas de ferro e cobalto também têm sido reportados.

O caso do propeno tem sido bem menos estudado, já que, sendo uma molécula não simétrica, as possibilidades de produção de uma grande quantidade de produtos ramificados por oligomerização são grandes, e assim, encontrar um sistema catalítico seletivo para a obtenção de  $\alpha$ -olefinas lineares se torna um desafio maior.

Tendo como objetivo a síntese de sistemas catalíticos homogêneos à base de cobalto e o estudo das suas aplicações em reações de oligomerização de propeno, foi empregada a seguinte metodologia:

- a) Síntese e caracterização do ligante 2,6-bis[1-(fenilimina)etil]piridina (**L1**): reação de condensação de 2,6-diacetilpiridina com anilina catalisada por ácido fórmico, empregando metanol como solvente. A caracterização do ligante **L1** foi feita por  $^1\text{H}$ -RMN,  $^{13}\text{C}$ -RMN e IV.
- b) Síntese e caracterização do ligante 2,6-bis[1-(2-trifluormetil-4-fluorfenilimina)etil]piridina (**L2**): reação de condensação de 2,6-diacetilpiridina com 2-trifluormetil-4-fluoranilina em tolueno anidro catalisada por ácido Si/Al-135, na presença de uma peneira molecular 4 Å. A caracterização do ligante **L2** foi feita por  $^1\text{H}$ -RMN,  $^{13}\text{C}$ -RMN e IV.
- c) Síntese e caracterização do complexo dicloreto de 2,6-bis[1-(fenilimina)etil]piridina de cobalto (**C1**): reação direta do ligante 2,6-bis[1-(fenilimina)etil]piridina com  $\text{CoCl}_2$  utilizando THF como solvente. A caracterização do complexo **C1** foi feita por IV.
- d) Síntese e caracterização do complexo dicloreto de 2,6-bis[1-(2-trifluormetil-4-fluorfenilimina)etil]piridina de cobalto (**C2**): reação direta do ligante 2,6-bis[1-(2-trifluormetil-4-fluorfenilimina)etil]piridina com  $\text{CoCl}_2$  utilizando THF como solvente. A caracterização do complexo **C2** foi feita por IV.

As reações catalíticas foram executadas em reator PARR de aço inoxidável de 450 mL, utilizando MAO como co-catalisador, nas temperaturas de 10 °C e 30 °C e com relações  $[\text{Al}]/[\text{Co}] = 600$  e  $[\text{Al}]/[\text{Co}] = 300$ . Os produtos de oligomerização foram caracterizados por cromatografia gasosa empregando isooctano como padrão interno e o método de co-injeção.

Com o precursor catalítico **C1**, com  $[\text{Al}]/[\text{Co}] = 300$ , a 10 °C, foi obtido uma atividade de 35  $\text{h}^{-1}$  e uma seletividade de 91 % em hexenos lineares e a 30 °C, foi obtido uma atividade de 45  $\text{h}^{-1}$  e uma seletividade de 100 % em hexenos lineares. Com o aumento de  $[\text{Al}]/[\text{Co}]$  para 600 foi observada a desativação total do sistema. Esses resultados mostram que as espécies ativas são sensíveis ao aumento da temperatura e à relação  $[\text{Al}]/[\text{Co}]$ .

Com o precursor catalítico **C2**, com  $[\text{Al}]/[\text{Co}] = 300$ , a 30 °C, foi obtido uma atividade de 2.388  $\text{h}^{-1}$  e uma seletividade de 100 % em hexenos lineares, sendo 68 % de hexeno-1.

Mostramos, assim, que o precursor catalítico contendo ligantes de tipo bis(imino)piridinas tem grande potencial para a obtenção de olefinas lineares terminais, pois apresenta alta atividade e alta seletividade em hexenos lineares e em hexeno-1.