

## Introdução

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, detergentes, entre outros. As olefinas lineares terminais 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, 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 olefinas lineares terminais se torna um desafio maior.

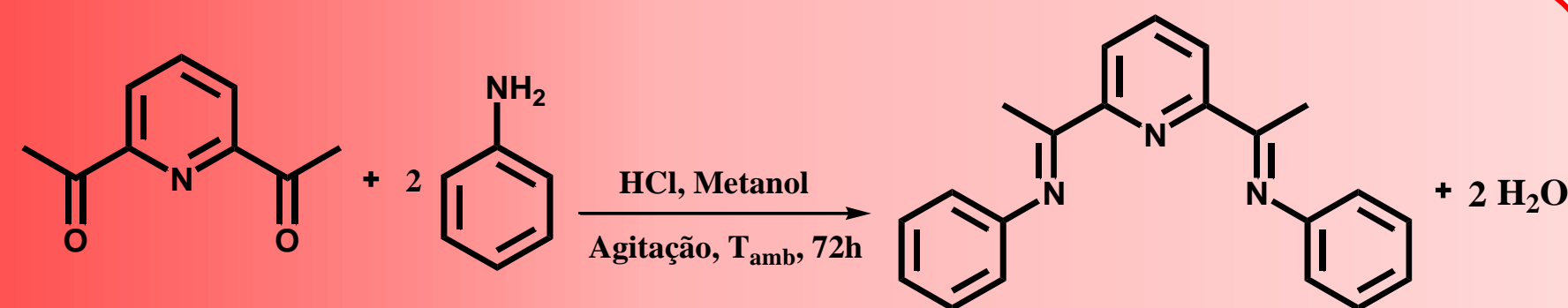
Tendo isso em vista, o objetivo deste trabalho é a síntese de sistemas catalíticos homogêneos à base de cobalto a partir de ligantes bis(imino)piridinas para a obtenção de olefinas lineares terminais, em especial o 1-hexeno (**H1**), por oligomerização do propeno.



## Metodologia

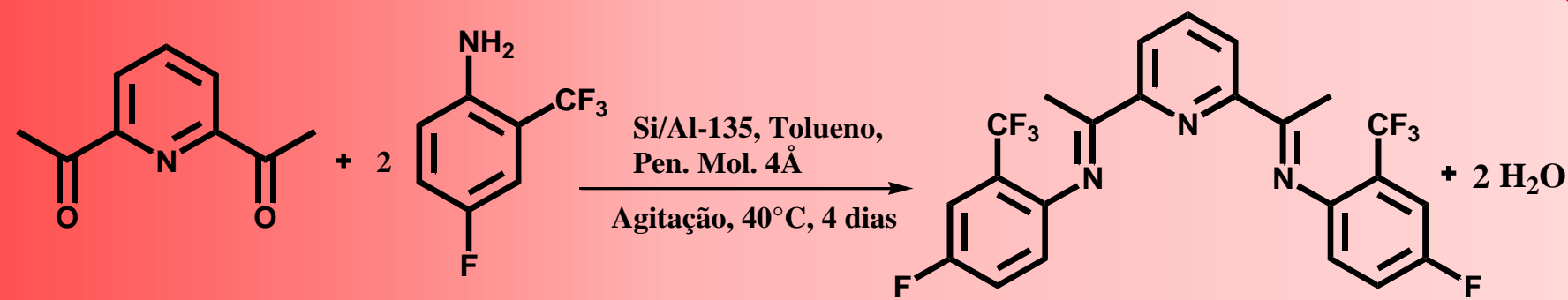
Neste trabalho foi empregado o seguinte procedimento:

### Síntese ligante L1



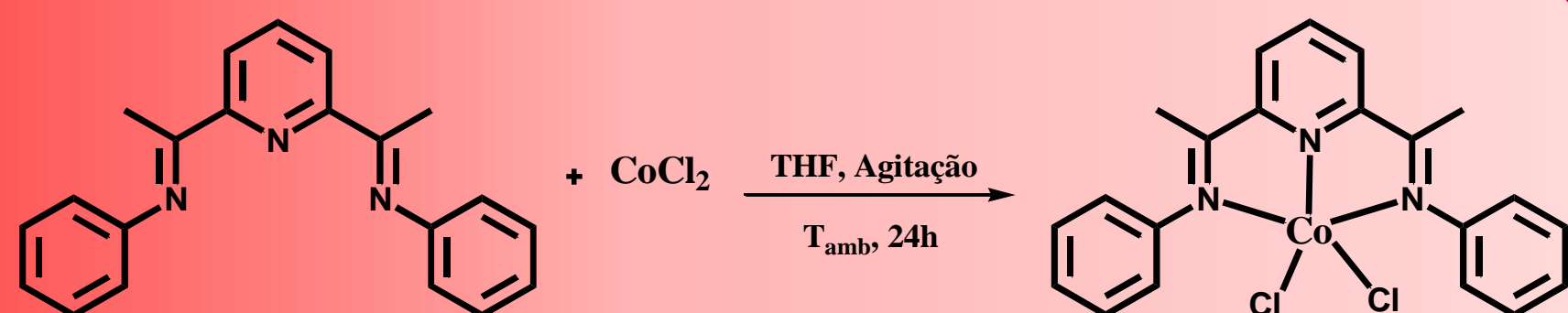
Caracterização ligante L1: <sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C-RMN e IV

### Síntese ligante L2



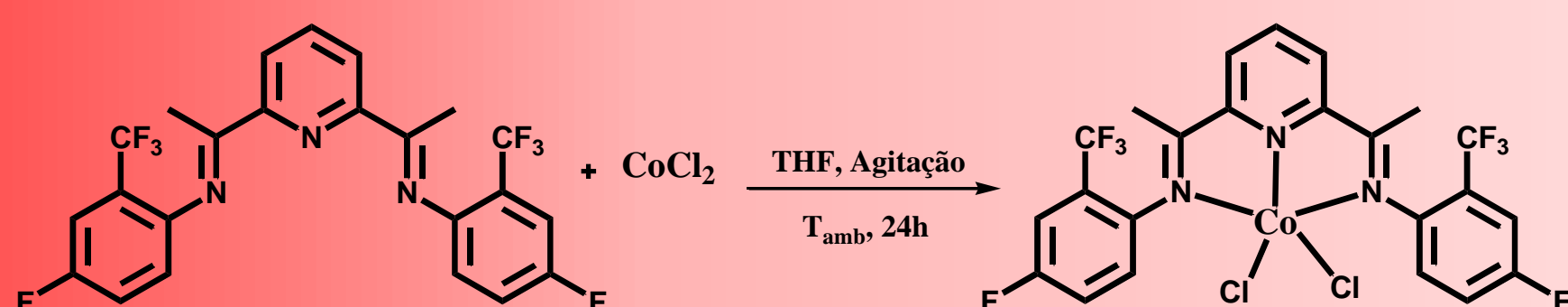
Caracterização ligante L2: <sup>1</sup>H-RMN, <sup>13</sup>C-RMN e IV

### Síntese complexo [Co]<sub>1</sub>



Caracterização ligante [Co]<sub>1</sub>: IV

### Síntese complexo [Co]<sub>2</sub>



Caracterização ligante [Co]<sub>2</sub>: IV

### Testes catalíticos

- Reator PARR de aço inoxidável 450 mL
- Duração de reação: 30 minutos
- Pressão de propeno: 6 atm
- Solvente: tolueno
- Catalisador: 20  $\mu$ mol
- Co-catalisador: MAO



## Resultados

Os produtos dos testes catalíticos foram caracterizados por cromatografia gasosa, como exemplificado pelo cromatograma do teste com o precursor catalítico [Co]<sub>2</sub> a 10 °C:

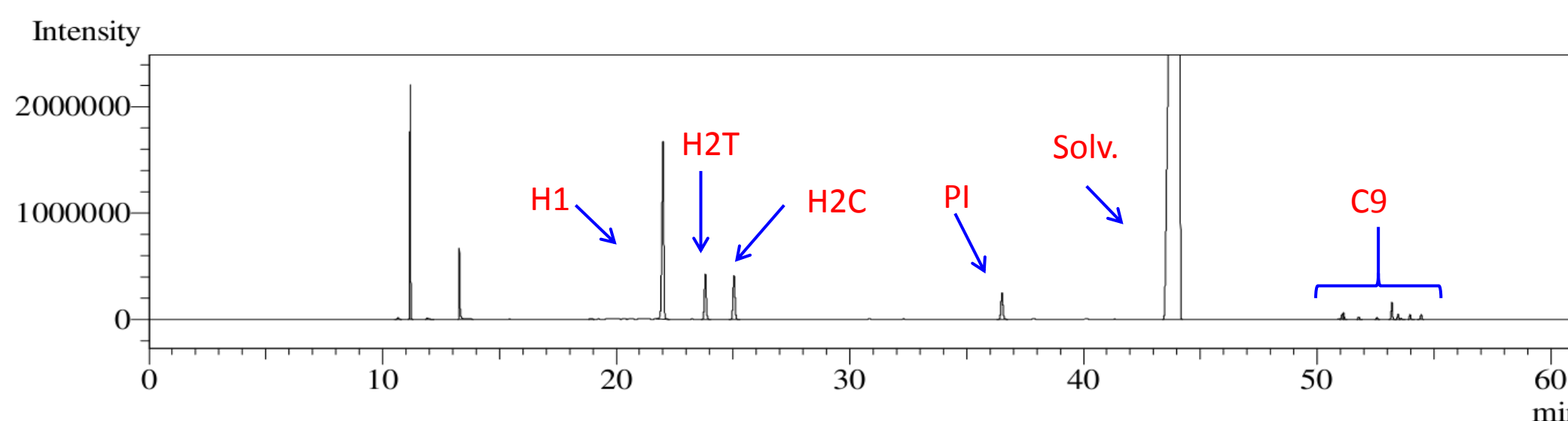


TABELA 1: Testes catalíticos realizados

Precursor catalítico	[Al/Co]	T (°C)	TOF (h <sup>-1</sup> )	C <sub>6</sub> (%)	C <sub>9</sub> (%)	p (C1/C2)	q (C1/C2)	n-H (%)	MP (%)	DMB (%)	H1 (%)
[Co] <sub>1</sub>	300	10	35	100	0	91/9	0/100	91	9	0	26
[Co] <sub>1</sub>	300	30	45	100	0	100/0	0/100	100	0	0	16
[Co] <sub>1</sub>	600	10	--	--	--	--	--	--	--	--	--
[Co] <sub>1</sub>	600	30	--	--	--	--	--	--	--	--	--
[Co] <sub>2</sub>	300	10	13.600	89	11	100/0	0/100	100	0	0	66
[Co] <sub>2</sub>	300	30	2.400	100	0	100/0	0/100	100	0	0	68

A atividade (TOF) do precursor catalítico [Co]<sub>1</sub>, com relação [Al]/[Co]=300, tanto a 10 °C quanto a 30 °C, foi baixa. Porém, a 30 °C obteve-se uma seletividade de 100 % em hexenos lineares. Com relação [Al]/[Co]=600 não foi obtido nenhum produto, constatando uma desativação total do sistema.

Com base nisso, foram feitos testes com o precursor catalítico [Co]<sub>2</sub> apenas com relação [Al]/[Co]=300. A 10 °C a atividade do precursor catalítico [Co]<sub>2</sub> mostrou-se muito superior a do [Co]<sub>1</sub>, sendo de 13.600 h<sup>-1</sup>. Além disso obteve 100 % de hexenos lineares, sendo 66 % de 1-hexeno. A obtenção de C<sub>9</sub> ocorreu pela trimerização do propeno em função da alta atividade do complexo. A 30 °C, foi obtida uma seletividade de 100 % em hexenos lineares, sendo 68 % de 1-hexeno e uma atividade de 2.400 h<sup>-1</sup>, constatando uma desativação parcial do sistema.

## Conclusão

Os resultados mostram que os sistemas catalíticos são sensíveis ao aumento da temperatura e ao aumento da relação [Al]/[Co], que ocasionam a desativação do sistema.

Foi observada a influência dos substituintes do precursor catalítico [Co]<sub>2</sub> em relação ao [Co]<sub>1</sub>. O precursor catalítico [Co]<sub>2</sub> manteve seletividade total a hexenos lineares, mas aumentou consideravelmente a atividade da reação e a seletividade para 1-hexeno.

O precursor catalítico *dicloreto de 2,6-bis[1-(2-trifluormetil-4-fluor fenilimina)etil]piridina de cobalto*, [Co]<sub>2</sub>, tem grande potencial para obtenção de olefinas lineares terminais, pois apresentou **alta atividade (13.600 h<sup>-1</sup>) e 100 % de seletividade em hexenos lineares e 66 % em 1-hexeno.**

## Agradecimentos

