



Evento	Salão UFRGS 2014: SIC - XXVI SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UFRGS
Ano	2014
Local	Porto Alegre
Título	Oligomerização de propeno catalisada por complexo tridentado de cobalto
Autor	EDUARDO MIRAGLIA CARVALHO
Orientador	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 α -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 α -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 α -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 ^1H -RMN, ^{13}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 ^1H -RMN, ^{13}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 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 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 h^{-1} e uma seletividade de 91 % em hexenos lineares e a 30 °C, foi obtido uma atividade de 45 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 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.