

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Instituto de Química

Júlia Lacerda Couto (IC), Carolina Zanchet Guerra (PPGQ), Adriano Lisboa Monteiro (orient.)

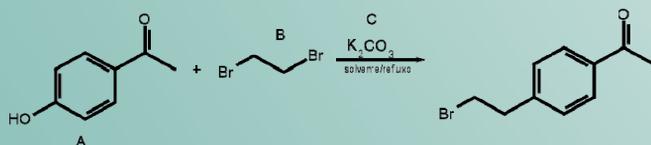
Introdução

Complexos de níquel são de grande interesse comercial devido à sua alta atividade catalítica na oligomerização do eteno para síntese de α -olefinas. Dependendo do tamanho da cadeia, os oligômeros obtidos podem ser usados como comonômeros para polimerização, plastificantes, lubrificantes e surfactantes. Complexos do tipo Ni-P⁺O atualmente são usados na indústria para o processo SHOP (*Shell Higher Olefin Process*), onde são eficientes como catalisadores de oligomerização de eteno a α -olefinas em seletividade elevada. Este processo é realizado em meio bifásico: o catalisador é dissolvido em 1,4-butanodiol e os produtos formam uma segunda camada e são facilmente removidos por simples separação de fase. Esta forma de reação contribui enormemente para reduzir o custo de produção e o impacto ambiental. Um dos problemas é manter o catalisador em uma das fases, geralmente a mais polar, e os reagentes e produtos na outra, geralmente a mais apolar. Um meio de contornar esse problema é associar ao ligante orgânico do complexo uma função iônica tornando o catalisador ionofílico. Neste contexto, o objetivo deste trabalho é, a partir da estrutura de um catalisador clássico usado no processo SHOP, sintetizar um catalisador ionofílico similar, com o intuito de aumentar sua solubilidade no solvente polar, permitindo sua reutilização. Os complexos do tipo Ni-P⁺O são sintetizados a partir de um composto de Ni(0), de uma fosfina e de um ligante chamado P⁺O. Este ligante possui uma função ílideo e uma carbonila, permitindo a formação de um complexo quelato com o níquel por meio dos átomos de P e O.

Resultados

A etapa inicial do projeto foi a síntese do ílideo a partir da *p*-hidroxiacetofenona em 4 etapas. Cada etapa foi otimizada, visando aumento do rendimento e da pureza, sendo que a rota sintética inicial teve de ser modificada, pois não obteve êxito.

Etapa 1: Otimização



Experimento	Equiv. B	Equiv. C	Solvente	Temp. (°C)	Tempo (h)	Rendimento (%)
I ¹	1,1	3	acetona	56	70	0
II ²	3	3	acetona	56	18	0
III ³	10	4	acetona	56	36	70 (coluna)
IV ⁴	5	5	acetonitrila	82	22	86 (bruto)

Etapa 2: Otimização

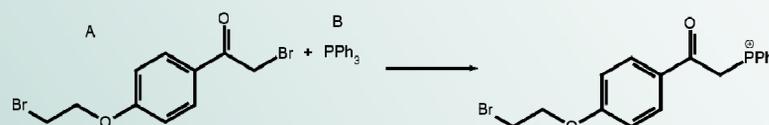


i⁵: 1,1 equiv. Br₂, 6% AlCl₃, éter etílico, 0 °C – 25 °C, 3h, 84% rendimento (bruto).

→ **Maior rendimento**

ii⁶: 2 equiv. CuBr₂, clorofórmio/acetato de etila, refluxo, 5h, 69% rendimento (bruto).

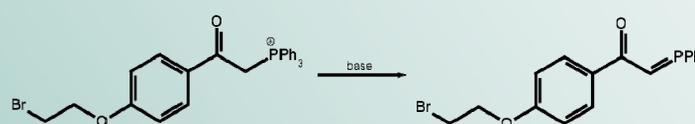
Etapa 3: Alteração de rota



→ Não ocorre a substituição nos dois sítios.

Experimento	Equiv. B	Solvente	Temp. (°C)	Tempo (h)	Rendimento (%)
I ⁷	2	clorofórmio	25	2	63
II ⁸	1,1	tolueno	25/60	1/3	64
III ⁹	1	tetraidrofurano	0/25	3/17	47 → Maior pureza

Etapa 4: Otimização



Experimento	Base	Equiv./Conc.	Solvente	Temp. (°C)	Tempo (h)	Rend. (%)
I ⁴	Na ₂ CO ₃	10%	água	25	16	74 (bruto)
II ⁵	Na ₂ CO ₃	30%	água	25	4	80 (bruto)
III	Na ₂ CO ₃	10%	acetona/água	25	16	subproduto
IV ⁷	NaOH-Bu	10 equiv.	tetraidrofurano	25	3	70 → Maior pureza

Tendo obtido com sucesso o ílideo, a sequência do trabalho será a substituição do bromo na cadeia lateral para geração do ligante ionofílico. A seguir, será sintetizado o complexo Ni-P⁺O e serão efetuados testes de oligomerização de eteno.

Referências Bibliográficas:

- 1.J. Malecha et al., WO Patent 063294-A2, 2006.
- 2.P. S. Bäuerlein, I. J. S. Fairlamb, A. G. Jarvis, A. F. Lee, C. Müllerb, J. M. Slatery, R. Thatcher, D. Vogtb, A. Whitwooda, *Chem. Commun.* 2009, 5734-5736.
- 3.K. Yeleswarapu et al., WO Patent 040163-A1, 2005.
- 4.C. B. Karine, D. J. Francois, FR 2 864 956 – A1, 2005.
5. Monteiro, A. L., Estudo das reações de Oligomerização de Eteno Catalisadas por Complexos de Níquel, 1991, 175 f., Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1991.
- 6.L. C. King, G. K. Ostrum, *J. Org. Chem.*, 1964, 29, 3459-3461.
7. L. Pandolfo et al., *Inorganica Chimica Acta*, 1995, 237, 27-35.
8. QUIMICA NOVA. São Paulo: Sociedade Brasileira de Química. n. 11, 1988. Trimestral. ISSN 0100-4042.

Agradeço a FAPERGS pela bolsa de Iniciação Científica concedida.