

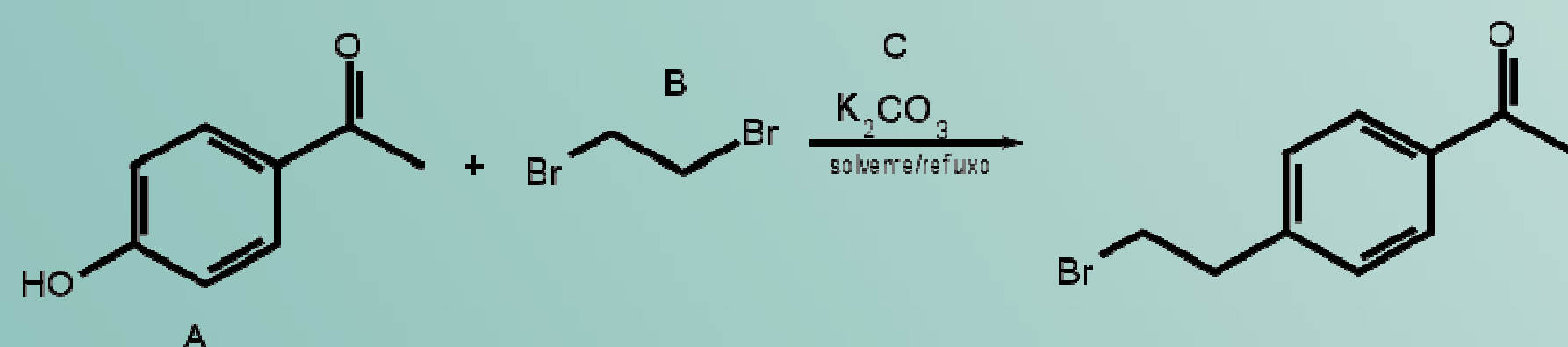
Introdução

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

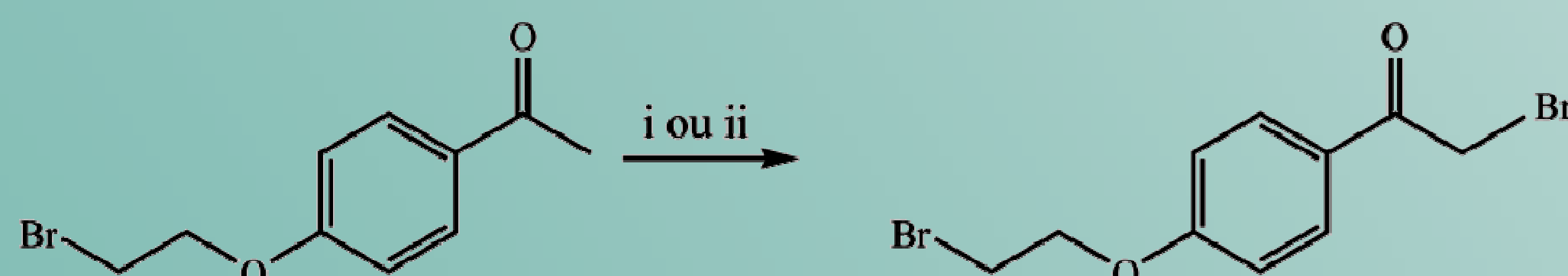
A etapa inicial do projeto foi a síntese do ílideo a partir da *p*-hidroxiacetofenona em 4 etapas. Cada etapa foi otimizada, visando aumento do rendimento e da pureza, sendo que a rota sintética inicial teve de ser modificada, pois não obteve êxito.

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

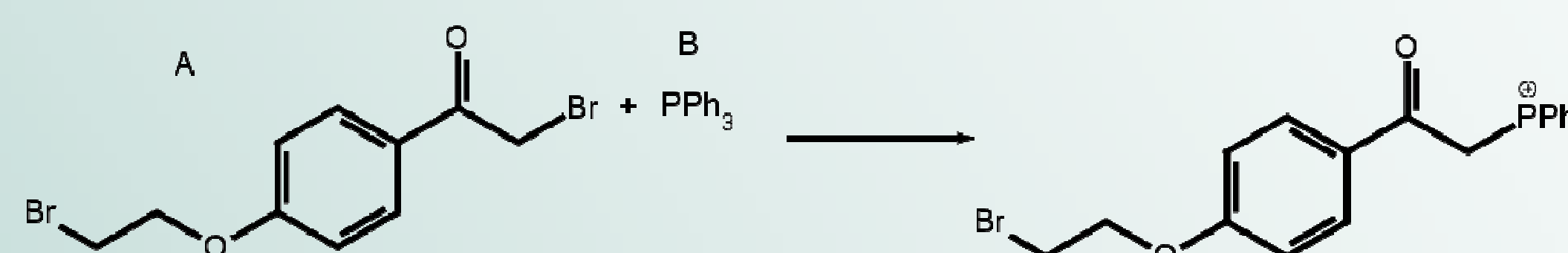


i⁵: 1,1 equiv. Br₂, 6% AlCl₃, éter etílico, 0 °C – 25 °C, 3h, 84% rendimento (bruto).

→ **Maior rendimento**

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

Etapa 3: Alteração de rota

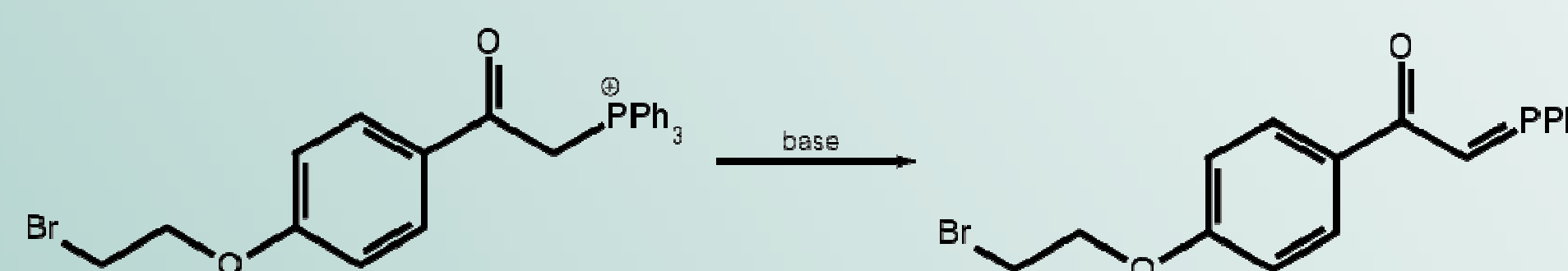


→ Não ocorre a substituição nos dois sítios.

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.