

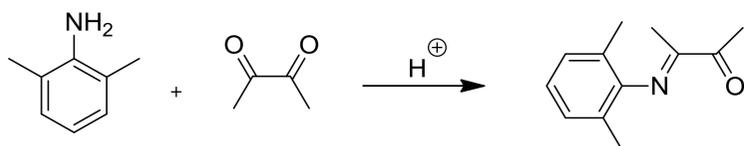
SÍNTESE E MODIFICAÇÕES DE PRECURSORES CATALÍTICOS DE NÍQUEL VISANDO A OBTENÇÃO DE POLÍMEROS BIMODAIS

Introdução

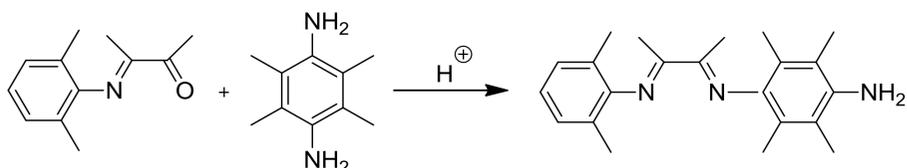
Investindo nas qualidades que os precursores catalíticos de níquel apresentam, como elevada atividade e seletividade, foi sintetizado um novo precursor do tipo α -diimina de níquel heterogeneizado em sílica para reação de polimerização de eteno. Dessa forma busca-se obter polímeros com características diferenciadas. Levando em conta os impactos ambientais que as reações poliméricas podem causar, devido ao uso de solventes orgânicos, a heterogeneização dos precursores catalíticos torna-se essencial para aplicações mais vantajosas, como reações com gases e menor quantidade de solventes.

Metodologia

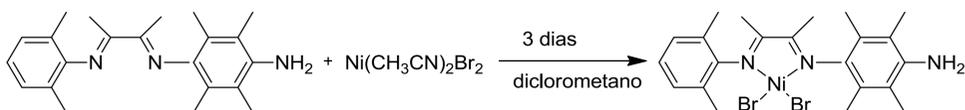
Síntese da Monoimina (2,6-dimetil-anilina)



Síntese do Ligante Assimétrico



Síntese do precursor catalítico assimétrico



Obtenção do precursor catalítico heterogeneizado

Obtido a partir de 2,2 g de sílica pré-tratada e 117 μmol de complexo. Preparou-se uma solução do complexo em diclorometano seco em um Schlenk sob atmosfera inerte de argônio (65 mg em 20 mL) e posteriormente misturou-se com a sílica. A reação permaneceu sob agitação magnética por 18 horas em temperatura ambiente. Após o término da reação o solvente foi removido por filtração e o sólido foi lavado com diclorometano seco.

Testes Catalíticos

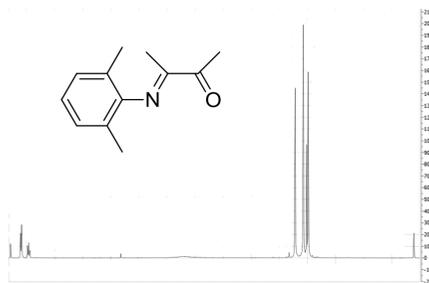
Testes catalíticos realizados em reator de vidro com agitação magnética e preparados em atmosfera inerte (argônio). Foram usados tolueno seco (destilado sob sódio metálico e benzofenona); EASC (Sesquicloreto de etilalumínio) ou MAO (Metilaluminoxano); eteno com uma pressão absoluta variando de 2 a 6 bar e 1,5 μmol de catalisador em solução de tolueno seco.



Caracterizações

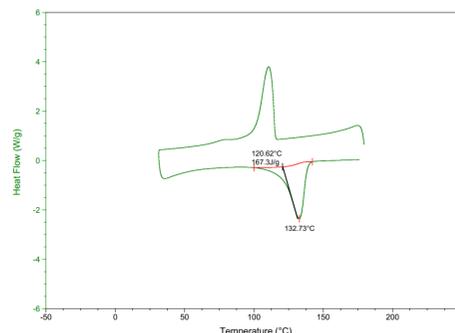


RMN ¹H Ligante Assimétrico



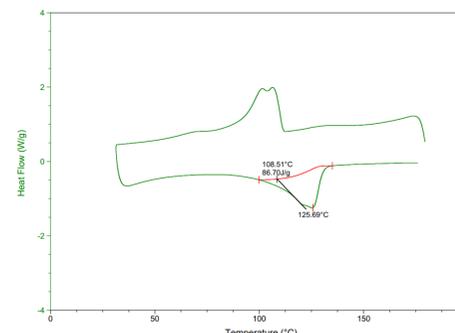
RMN ¹H Monoimina

Análise em DSC do teste catalítico 2 da Tabela 1.



Tm: 132,73 °C
Tc: 110,57 °C

Análise em DSC do teste catalítico 1 da Tabela 1.



Tm: 125,69 °C
Tc: 107,52 °C

Resultados

Tabela 1: Testes preliminares para definição de melhor condição de trabalho

Entrada	Alquil	m Produto (g)	TOF (h ⁻¹)
1	EASC	3,63	6722
2	MAO	3,74	6926
3	TMA	1,52	3064

Condições reacionais: Temperatura Reacional: 20 °C; Pressão de eteno: 4 bar; Al/Ni: 1000; Tempo de reação 20 min; Número de mols de catalisador: 1,5 μmol .

Tabela 2: Reações catalíticas empregando o co-catalisador EASC

Entrada	T(°C)	Pressão (bar)	Al/Ni	m Produto (g)	TOF (h ⁻¹)
1	10 °C	2	1400	1,632	3270
2	10 °C	2	840	1,334	2750
3	10 °C	6	600	3,297	6000
4	10 °C	6	360	4,153	7551
6	30 °C	2	600	2,349	4225
7	30 °C	6	1400	4,145	7482
8	30 °C	6	840	3,584	6625

Conclusão

Os testes realizados neste trabalho com um novo catalisador a base de níquel demonstraram que este foi muito ativo na polimerização. As variáveis mais notáveis com relação aos produtos formados foram a pressão, a temperatura e a proporção do co-catalisador com relação ao Ni. Com a utilização de MAO a reação mostrou-se eficaz para a produção de polímeros, assim como com a utilização de EASC. Por menores custos para o projeto, manteve-se o EASC como alquilalumínio de trabalho. Os melhores resultados foram obtidos nas entradas 4 e 7 em condições reacionais diferentes (apresentadas na Tabela 2). Os resultados preliminares apresentados nesse trabalho, apontaram o catalisador a base de níquel como promissor na polimerização de eteno já que mostra-se ativo e eficiente para essas reações.

Agradecimentos