



<b>Evento</b>	Salão UFRGS 2015: SIC - XXVII SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DA UFRGS
<b>Ano</b>	2015
<b>Local</b>	Porto Alegre - RS
<b>Título</b>	COPOLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS LEVES CATALISADAS POR COMPLEXOS DE NÍQUEL-BETA-DIIMINA HETEROGENEIZADOS EM SÍLICA
<b>Autor</b>	ARIADNE KOCHÉ
<b>Orientador</b>	KATIA BERNARDO GUSMAO

## COPOLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS LEVES CATALISADAS POR COMPLEXOS DE NÍQUEL- $\beta$ -DIIMINA HETEROGENEIZADOS EM SÍLICA

**Autor:** Ariadne Köche **Orientadora:** Katia Bernardo Gusmão

Laboratório de Reatividade e Catálise/IQ-UFRGS

Os sistemas catalíticos utilizando complexos de Ni-diimina introduzidos por Brookhart são muito utilizados na conversão de eteno em oligômeros e polímeros. Grande parte dos sistemas é constituído de Ni- $\alpha$ -diiminas, devido à sua elevada atividade. O uso de precursores catalíticos Ni- $\beta$ -diimina ainda não tem grande presença em publicações. Entre algumas das publicações que fazem uso destes precursores, destacamos o processo de polimerização de eteno empregando um complexo Ni- $\beta$ -diimina usando MAO (metilaluminoxano) como cocatalisador, descrito por Feldman. A partir destes sistemas, podem ser feitas variações visando objetivos específicos; dentre elas, a utilização de diferentes alquilaluminídeos, diferentes complexos e o processo de co-polimerização *in situ*. Neste projeto, a estratégia empregada é a utilização de dois complexos Ni- $\beta$ -diimina diferentes, simultaneamente, um ativo para oligomerização e um para polimerização, com o objetivo de desenvolver um sistema catalítico para reações de co-polimerização *in situ*. A utilização destes sistemas catalíticos em escala industrial é geralmente em um reator de fase gasosa. Desta forma, é de grande interesse heterogeneizar estes precursores, visando viabilizar o processo e a recuperação do catalisador industrialmente.

Para o desenvolvimento desse trabalho foram escolhidos os complexos dibromo(N,N-bis(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II) (**C1**) – precursor catalítico em reações de polimerização, e dibromo(N,N-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2,4-pentanodiimina)níquel(II) (**C2**) – precursor catalítico em reações de oligomerização. Os complexos são sintetizados a partir dos ligantes (N,N-bis(2,6-diisopropilfenil)-2,4-pentanodiimina) (**L1**) e (N,N-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2,4-pentanodiimina) (**L2**). Estes complexos serão heterogeneizados a partir do método sol-gel. Reações de co-polimerização de eteno com seus oligômeros *in situ* serão testadas em meio homogêneo e com os precursores heterogeneizados. Os ligantes foram sintetizados através da condensação da 2,4-pentanodiona com a diamina convenientemente substituída (2,6-diisopropililina ou 2,4,6-trimetililina) empregando ácido (HCl ou ácido *para*-toluenosulfônico) como catalisador. Os ligantes foram caracterizados por RMN <sup>1</sup>H e análise elementar. Pode-se concluir a partir destes que os ligantes foram sintetizados com sucesso. O aduto *bis*(acetonitrila)dibromoníquel(II) foi sintetizado a partir de brometo de níquel e acetonitrila (anidra e destilada). Os complexos **C1** e **C2** foram sintetizados utilizando este aduto e os ligantes **L1** e **L2**, empregando como solvente diclorometano. Até o momento, somente o complexo **C1** foi utilizado em testes catalíticos. Para a reação de polimerização empregou-se as seguintes condições reacionais: 5 atm de eteno, 30 min de reação, 15°C, 20  $\mu$ mol de catalisador e TMA como co-catalisador (Al/Ni = 100). O método empregado para a síntese da sílica híbrida foi o Sol-Gel. A síntese foi feita a partir do ligante **L1**. O mesmo foi ativado com hidreto de sódio (NaH) em excesso, obtendo o sal sódico correspondente. Adiciona-se, então, CPTMS (cloropropiltrimetoxisilano) a esse sal sódico solubilizado em THF (tetrahidrofurano) e tolueno (proporção 1:1), com agitação e sob refluxo. Obtém-se uma solução que contém o precursor orgânico, que é centrifugada a fim de retirar o excesso de NaH e o cloreto de sódio formado. Ao precursor orgânico, é adicionado etanol, tetraetil-ortossilicato (TEOS), ácido fluorídrico concentrado como catalisador e água. A solução foi agitada de forma branda até a formação do gel, e o sólido foi mantido no balão tampado com borbulhador para evaporação do solvente por 1 semana. O sólido foi lavado com vários solventes e seco. O material foi enviado para análise elementar.

Podemos concluir que os ligantes **L1** e **L2**, os complexos **C1** e **C2** e a sílica híbrida **SG1** foram sintetizados com sucesso. Além disso, o complexo **C1** foi ativo na polimerização do eteno empregando-se TMA como co-catalisador.