

SÍNTESE DE POLÍMEROS NOVOS E LIGANTES PARA USO EM CATÁLISE

Marcos Vicente Bergamin (IC), Henri S. Schrekker (PQ)
Laboratório de Processos Tecnológicos e Catálise, IQ, UFRGS, Porto Alegre, RS
marcosvicentebergamin@yahoo.com.br, www.iq.ufrgs.br/tecnocat

INTRODUÇÃO

A polimerização e a copolimerização de α,ω - olefinas usando catalisadores Ni- α -diimina (catalisador de Brookhart) produzem polímeros altamente ramificados e com novas propriedades elásticas e plásticas.

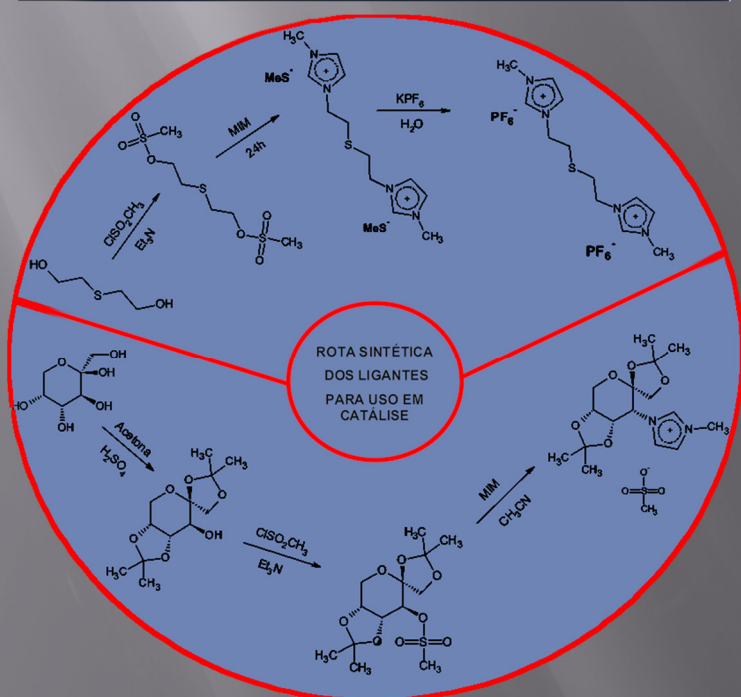
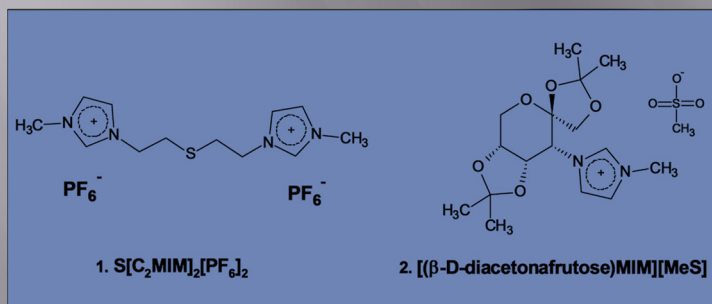
O também uso de novos ligantes em catálise vem ganhando cada vez mais espaço principalmente na catálise assimétrica e na catálise verde

OBJETIVOS

- ✓ Polimerização do monômero 1,9-decadieno utilizando o sistema catalítico Ni- α -diimina/TMA.
- ✓ Copolimerização do etileno e 1,9-decadieno usando o sistema catalítico Ni- α -diimina/TMA.
- ✓ Preparação de líquidos iônicos para o uso em catálise, e síntese do catalisador de Brookhart.
- ✓ Investigação do comportamento do catalisador de Grubbs 1ª Geração em presença de TMA

EXPERIMENTAL

Preparou-se os líquidos iônicos **1** e **2**, figura abaixo, a partir do tioldiglicol e da β -D-frutopiranoose, respectivamente. A rota sintética de ambos é apresentada abaixo no Esquema 1.



Esquema 1. Rota sintética dos líquidos iônicos **1** e **2**.

O catalisador Ni- α -diimina foi sintetizado segundo a literatura^[1] reagindo o ligante α -diimina, já sintetizado anteriormente, com Brometo de níquel (II)-dimetoxietano em CH_2Cl_2 por 18h. Depois purificado com éter etílico e seco a vácuo.

As reações de polimerização e copolimerização do 1,9-decadieno usando o catalisador de Brookhart, e a investigação do comportamento do catalisador de Grubbs em TMA, foram feitas nas mesmas condições de temperatura, tempo e proporção monômero/catalisador/cocatalisador, a saber, respectivamente: 50°C, 2h, 1000/1/1000. O polímeros obtidos foram purificados por precipitação em tolueno/ metanol acidificado e tolueno/acetona.

Na reação de copolimerização usou-se ainda uma pressão inicial de eteno de 150 psi, em um reator parr no modo batelada.

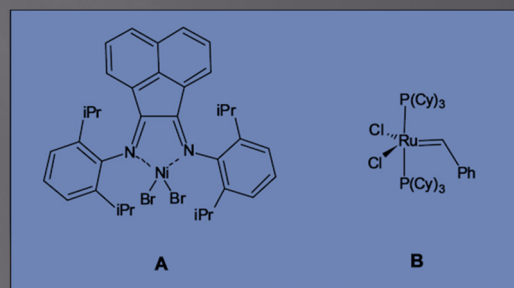


Fig. 1. A, catalisador de Brookhart (Ni- α -diimina). B, catalisador de Grubbs 1ª geração. Em todas as reações de polimerização usou-se o ácido de Lewis, trimetilalumínio (TMA) em presença de algum dos catalisadores acima.

RESULTADOS OBTIDOS

Os líquidos iônicos sintetizados foram analisados por ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C , e espectrometria de alta resolução os quais confirmaram a síntese e apresentou uma alta pureza.

Todos os polímeros obtidos não apresentaram uma solubilidade considerável em nenhum solvente alifático ou benzênico, possivelmente pela sua cadeia ter muitas ramificações e estas serem muito grandes.

O catalisador Ni- α -diimina fora feita uma análise de espectrometria de massas de alta resolução que comprovaram sua síntese e estrutura.

CONCLUSÕES

Os ligantes para uso em catálise e o catalisador de Brookhart foram obtidos com sucesso. Todas as reações de polimerização produziram polímeros, mas nenhum deles conseguiu-se analisar efetivamente, pois eram insolúveis.

A investigação do comportamento do catalisador de Grubbs em presença do trimetilalumínio, mostrou que esse não desativava o catalisador, mas sim modificava-o, produzindo um polímero visivelmente diferente do que seria esperado pela metátese do 1,9-decadieno.

REFERÊNCIAS

[1] *Macromolecules* **2006**, *39*, 6341-6354