

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**CATALISADORES DE VANÁDIO(III) CONTENDO LIGANTES DO
TIPO TIO-IMINA-FENOL APLICADOS A HOMO E
COPOLIMERIZAÇÃO DO ETILENO**

NAYARA TEODORO DO PRADO MARTINS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

PORTO ALEGRE, 2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

NAYARA TEODORO DO PRADO MARTINS

**CATALISADORES DE VANÁDIO(III) CONTENDO LIGANTES DO
TIPO TIO-IMINA-FENOL APLICADOS A HOMO E
COPOLIMERIZAÇÃO DO ETILENO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Mestre em Química

Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr
Orientador

Porto Alegre, Fevereiro/2014.

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre março/2012 e fevereiro/2014, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof. Dra. Griselda Ligia Barrera de Galland

Prof. Dra. Jaísa Fernandes Soares

Prof. Dra. Adriana Curi Aiub Casagrande

Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr

Nayara Teodoro do Prado Martins

AGRADECIMENTOS

É com muita alegria que ao final dessa etapa agradeço:

À Deus, pela minha vida, proteção e pelas pessoas maravilhosas que Ele colocou em meu caminho.

Ao meu marido Renan pelo amor, companheirismo, paciência, pelo grande incentivo e por me permitir viver experiências maravilhosas nesse mundo afora.

Aos meus pais, Wilmar e Alessandra, pelo exemplo, amor, compreensão e auxílio em todos os momentos.

Aos meus irmãos, Pablo e Patrick, pelo carinho, amizade e pelos momentos alegres e divertidos todas as vezes que nos reunimos.

A todos os meus familiares. De um modo especial, agradeço aos meus avós Duca e Fiinha, minha tia Andréia e meu padrinho Ademilson por todo carinho e amor que me deram desde pequena.

Ao professor Osvaldo pelos ensinamentos, amizade, confiança, profissionalismo e por todas as oportunidades.

Aos amigos do Laboratório K208-B pelo companheirismo, alegrias e troca de experiências e conhecimento: Adriana Pinheiro, Adão, Kácris, Jorge Milani, Joice, Fernando, Alessandra, Jorge Ferreira, Anike, Júlia, Adriana Steinmetz, Evandro, Halana.

Ao professor Rafael Pavão das Chagas (UFG) pelos valiosos ensinamentos iniciais, amizade e pelas análises de DRX dos ligantes.

A banca de qualificação, professora Griselda Ligia Barrera de Galland (UFRGS) e professora Adriana Curi Aiub Casagrande (UFRGS) pelas valiosas discussões e sugestões que contribuíram para este trabalho. Agradeço à professora Griselda também pelas análises de RMN ^{13}C dos copolímeros.

Ao professor Marcelo Priebe Gil (UFRGS) pela amizade, profissionalismo e contribuições nos seminários de grupo.

A professora Jaísa Fernandes Soares (UFPR) pelas análises de EPR e importantes ensinamentos através dos e-mails que trocamos.

Ao professor Ronny Rocha Ribeiro (UFPR) pelas análises de EPR e importante colaboração na interpretação dos resultados.

Ao professor Raúl Quijada Abarca, da Universidad de Chile, pela disponibilidade em realizar as análises de GPC.

Ao Instituto de Química da UFRGS.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa de estudos.

Enfim, agradeço a todos que contribuíram para a minha formação e para o desenvolvimento desse trabalho.

MUITO OBRIGADA!

ÍNDICE GERAL

AGRADECIMENTOS	ii
ÍNDICE GERAL	iv
ÍNDICE DE FIGURAS	vi
ÍNDICE DE ESQUEMAS	viii
ÍNDICE DE TABELAS	ix
ABREVIATURAS	x
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Reativadores	4
2.2 Complexos de Vanádio.....	5
2.2.1 Complexos de vanádio(III)	5
2.2.2 Complexos de vanádio(IV)	14
2.2.3 Complexos de vanádio(V)	20
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	23
3.1 Procedimentos Gerais	23
3.2 Síntese dos ligantes.....	24
3.3 Síntese dos catalisadores de vanádio(III)	27
3.4 Ressonância Paramagnética Eletrônica - EPR.....	30
3.5 Procedimento geral da polimerização de etileno	30
3.6 Caracterização dos Polímeros/Copolímeros.....	31
3.6.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	31
3.6.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono 13, RMN ¹³ C.....	32
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1 Síntese e caracterização dos ligantes tio-imina-fenol.....	32
4.2 Síntese e caracterização de catalisadores de vanádio(III) contendo ligantes tio-imina-fenol	36
4.3 Reações de homopolimerização do etileno empregando complexos de vanádio (V1-V7)	41

4.4 Reações de copolimerização do etileno com 1-hexeno empregando V5	47
5. CONCLUSÕES.....	52
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53
7. ANEXOS.....	58

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema simplificado para a reação de polimerização de etileno utilizando catalisadores de vanádio e hidrocarbonetos halogenados.	5
Figura 2. Complexos de vanádio(III) contendo ligantes do tipo iminopirrolil com diferentes substituintes.	6
Figura 3. Complexo de vanádio(III) contendo ligante do tipo tio-bis(fenóxi).	7
Figura 4. Complexo de vanádio(III) contendo ligante bis(fenóxi) piridina reportado por Golisz e Bercaw.	8
Figura 5. Complexos de vanádio(III) contendo ligantes mono(β -enaminocetonato) com diferentes substituintes.	8
Figura 6. Complexos de vanádio(III) contendo ligantes fenóxi-iminas bidentados.	10
Figura 7. Complexos de vanádio(III) reportados por Wu e colaboradores.	11
Figura 8. Complexos de vanádio(III) contendo ligantes fenóxi-iminas tridentados.	12
Figura 9. Estrutura molecular dos complexos 8e, 8f e 10.	13
Figura 10. Complexos de vanádio(IV) contendo ligantes arilimido reportados por Lorber. ...	14
Figura 11. Estrutura cristalina e molecular do complexo 12.	15
Figura 12. Rota sintética empregada para a obtenção dos catalisadores de vanádio(IV) contendo ligante bis-amideto.	16
Figura 13. Complexos de vanádio(IV) contendo ligantes do tipo bis(β -enaminocetonato).	17
Figura 14. Estrutura molecular do complexo 15.	17
Figura 15. Ligantes fenóxi-iminas tetradentados.	18
Figura 16. Complexos de vanádio(IV) contendo ligantes fenóxi-iminas tetradentados.	18
Figura 17. Mecanismo proposto da geração de espécies cataliticamente ativas na polimerização de olefinas utilizando, respectivamente, Et_2AlCl e MAO como alquil alumínio.	20
Figura 18. Complexos de vanádio(V) relatados por Nomura e colaboradores.	21
Figura 19. Complexos de vanádio(V) avaliados em reações de polimerização do etileno.	22
Figura 20. Estrutura molecular no estado sólido de L1.	33
Figura 21. Estrutura molecular no estado sólido de L4.	34
Figura 22. Estrutura molecular no estado sólido de L7.	34
Figura 23. Espectro na região do infravermelho de L5 e V5.	37
Figura 24: Espectros de EPR antes e após a exposição ao ar para o composto V1 (a) no estado sólido e em (b) solução de THF na temperatura de 77K.	39

Figura 25: Espectros de EPR antes e após a exposição ao ar para o composto V3 (a) no estado sólido e em (b) solução de THF na temperatura de 77K.....	39
Figura 26: Espectros de EPR antes e após a exposição ao ar para o composto V4 (a) no estado sólido e em (b) solução de THF na temperatura de 77K.....	40
Figura 27: Espectros de EPR antes e após a exposição ao ar para o composto V5 (a) no estado sólido e em (b) solução de THF na temperatura de 77K.....	40
Figura 28: Espectros de EPR antes e após a exposição ao ar para o composto V7 (a) no estado sólido e em (b) solução de THF na temperatura de 77K.....	41
Figura 29. Atividade catalítica dos complexos V1-V7. (30°C, 5 µmol de catalisador, pressão de C ₂ H ₄ = 5 bar e razão molar [Al]/[V] = 500).....	43
Figura 30. Estrutura geral para os complexos de vanádio.....	43
Figura 31. Influência do tempo de polimerização na atividade catalítica utilizando os complexos V5 e V7 ([Al]/[V] = 500, 30°C, 5 µmol de catalisador, pressão de C ₂ H ₄ = 5 bar).	44
Figura 32. Influência da razão molar [Al]/[V] sobre a atividade catalítica utilizando o complexo V5 (30°C, 5 µmol de catalisador, pressão de C ₂ H ₄ = 5 bar).	45
Figura 33. Influência da temperatura sobre a atividade catalítica utilizando o complexo V5. (5 µmol de catalisador, pressão de C ₂ H ₄ = 5 bar e razão molar [Al]/[V] = 500).	46
Figura 34. Influência da temperatura nas atividades dos complexos V4 e V5 (5 µmol de catalisador, pressão de C ₂ H ₄ = 5 bar e razão molar [Al]/[V] = 500).....	47
Figura 35. Curvas de DSC do polietileno e dos copolímeros obtidos utilizando diferentes concentrações de 1-hexeno.....	49
Figura 36. Espectro de RMN ¹³ C do copolímero etileno/1-hexeno obtido na reação cuja concentração de comonômero foi de 1,29 mol.L ⁻¹	50
Figura 37. Espectro de RMN ¹³ C do copolímero etileno/1-hexeno obtido na reação cuja concentração de comonômero foi de 1,61 mol.L ⁻¹	51

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Rota de síntese dos ligantes tio-imina-fenol (L1-L7).....	32
Esquema 2. Rota sintética adotada para a síntese dos catalisadores de Vanádio contendo ligantes tio-imina-fenol (V1-V7).....	36

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Principais distâncias de ligação (Å)	34
Tabela 2. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento da estrutura cristalina calculada dos ligantes L1, L4 e L7.....	35
Tabela 3. Bandas de estiramento $\nu_{(C=N)}$ presente nos ligantes e nos complexos de vanádio. .	37
Tabela 4. Reações de homopolimerização do etileno utilizando os complexos V1-V7 ^a	42
Tabela 5. Reações de copolimerização etileno/1-hexeno utilizando o complexo V5 ^a	48
Tabela 6. Sequência de distribuição de comonômero para poli(etileno-co-1-hexeno)s obtido com V5/MAO (entrada 5).	50
Tabela 7. Sequência de distribuição de comonômero para poli(etileno-co-1-hexeno)s obtido com V5/MAO (entrada 6).	51

ABREVIATURAS

χ	- cristalinidade de um polímero
[Al]/[V]	- relação molar entre o composto alquil alumínio e o precursor catalítico de vanádio
AlEtCl ₂	- dicloreto de etilalumínio
AlEt ₂ Cl	- cloreto de dietilalumínio
DRX	- Difractometria de raios-X
DSC	- Calorimetria Diferencial de Varredura
EPDM	- Elastômeros de etileno-propileno-dieno
EPR	- Ressonância Paramagnética Eletrônica
ETA	- Tricloroacetato de etila
Et ₃ Al	- trietilalumínio
FI	- fenóxi-imina
GPC	- Cromatografia de permeação em gel
<i>i</i> Bu ₃ Al	- triisobutilalumínio
MAO	- metilaluminoxano
Me ₃ Al	- trimetilalumínio
Mn	- Peso molecular médio numérico
MTCA	- Tricloroacetato de metila
Mw	- Peso molecular médio ponderal
Mw/Mn	- Distribuição de pesos moleculares
NaH	- Hidreto de sódio
NBE	- norborneno
R	- substituinte alquil, aril ou halogênio
RMN	- Ressonância Magnética Nuclear
THF	- tetraidrofurano
T _m	- Temperatura de fusão

RESUMO

Uma nova classe de complexos de vanádio(III) contendo ligantes do tipo tio-imina-fenol foi sintetizada e seu desempenho catalítico foi avaliado na reação de polimerização do etileno. Sob ativação com metilaluminoxano (MAO), os catalisadores apresentaram atividades que variaram de acordo com a estrutura do ligante (213,6 – 887,2 kg de PE/mol(V)·h).

A influência de alguns fatores sobre o desempenho catalítico dos complexos foi avaliada. O aumento da temperatura de polimerização provocou a diminuição da atividade catalítica, comportamento que é usualmente observado para os catalisadores de vanádio. A variação da razão molar [Al]/[V] também foi estudada e observou-se que a mesma não exerceu grande influência sobre a atividade. O efeito mais pronunciado sobre a atividade catalítica foi observado para os grupos localizados na posição *para* ao oxigênio fenólico, demonstrando a significativa influência eletrônica que eles exercem sobre o centro metálico.

Além disso, o catalisador **V5** se mostrou ativo na reação de copolimerização de etileno/1-hexeno. O maior teor de incorporação de comonômero correspondeu a um valor de 4,0% ao se utilizar 1,61 mol L⁻¹ de 1-hexeno. A microestrutura do copolímero foi estabelecida por RMN ¹³C e os resultados indicaram que as unidades de 1-hexeno são essencialmente isoladas por unidades etilênicas ao longo da cadeia polimérica.

ABSTRACT

A new class of vanadium(III) complexes containing imine-thio-phenol type ligands was synthesized and its catalytic performance was evaluated in ethylene polymerization reaction. Upon activation with methylaluminoxane (MAO), catalysts showed activities that varied according to the structure of the ligand (213.6 to 887.2 kg de PE/mol(V)·h).

The influence of some factors on the catalytic performance of the complexes was evaluated. The polymerization temperature increase caused a decrease in catalytic activity, behavior which is usually observed for the vanadium catalysts. The variation of the molar ratio [Al]/[V] was also studied and it was found that it did not exert great influence on the activity. The most pronounced effect on catalytic activity was observed for the group located in the *para* position to the phenolic oxygen, demonstrating the significant electronic influence they exert on the metal center.

Furthermore, the **V5** catalyst was active in the copolymerization reaction of ethylene/1-hexene. The highest level of comonomer incorporation corresponded to a value of 4.0% when using 1.61 mol L⁻¹ of 1-hexene . The microstructure of the copolymer was established by ¹³C NMR and the results indicated that units of 1-hexene are essentially isolated by ethylenic units along the polymer chain.

1. INTRODUÇÃO

A versatilidade das poliolefinas é uma característica resultante de suas distintas propriedades físicas e mecânicas, bem como excelente inércia química, boa processabilidade e fácil reciclagem. Como resultado, os materiais poliolefínicos se tornaram indispensáveis na vida cotidiana, de modo que a produção mundial de polímeros no ano de 2012 foi de aproximadamente 288 milhões de toneladas.¹

Diante disso, a busca por processos inovadores que permitam o desenvolvimento de novos produtos com alta performance faz do campo das poliolefinas uma das áreas com maior número de grupos de pesquisa, sejam eles tecnológicos ou acadêmicos.²

A inovação tecnológica na área seguiu uma trajetória de ênfase no aumento de produtividade, sendo o pioneirismo exercido por Karl Ziegler e Giulio Natta no começo dos anos 50, através da descoberta de um processo de polimerização utilizando condições mais amenas de temperatura e pressão que culminaram na produção industrial de poliolefinas em grandes volumes e com baixo custo.³

Ainda hoje, grande parte das poliolefinas comercialmente disponíveis são produzidas utilizando catalisadores heterogêneos *multi-site* Ziegler-Natta. Entretanto, catalisadores metalocênicos *single-site* têm ganhando destaque na indústria de poliolefinas. Originalmente descobertos por Kaminsky e colaboradores, os metallocenos proporcionaram um melhor entendimento sobre mecanismos de reação, possibilitaram um maior controle sobre as propriedades dos polímeros e se destacaram pela elevada eficiência e versatilidade através da produção de polímeros com propriedades não antes obtidas, tais como estreita distribuição de peso molecular, elevada estereoregularidade e alto teor de incorporação de comonômero com distribuição homogênea.⁴

Um número significativo de avanços na área tem sido relatado desde então e, a partir dos anos 90, os catalisadores não-metalocênicos têm se desenvolvido consideravelmente, devido principalmente ao surgimento de novos ligantes em substituição ao grupo ciclopentadienila, o que tem possibilitado obter sistemas catalíticos bastante ativos e polímeros com propriedades diferenciadas.

Um dos mais recentes exemplos são os complexos metálicos do grupo 4 contendo ligantes bis(fenóxi-imina), conhecidos como catalisadores FI, desenvolvidos por Fujita e colaboradores. Baseados em ligantes bi ou tridentados que possuem propriedades

eletronicamente flexíveis, esses complexos exibiram elevadas atividades para a produção de novos polímeros.⁵

Apesar de grande parte desses estudos estar focada nos metais do grupo 4, avanços significativos têm sido realizados na síntese de precursores catalíticos contendo metais do Grupo 5, tais como vanádio.

Os catalisadores de vanádio exibem características promissoras, tais como: a) a obtenção de polímeros de alto peso molecular com estreita distribuição de massa molar, b) síntese de copolímeros etileno/ α -olefina com elevada incorporação do comonômero e c) síntese de polipropileno sindiotático.⁶

Entretanto, a desativação do catalisador nas reações de polimerização é uma característica dos complexos de vanádio em geral, especialmente em temperaturas mais elevadas, devido à redução da espécie cataliticamente ativa de vanádio para espécies de valências menores, pouco ativas ou até mesmo inativas.⁷ Dessa forma, várias pesquisas estão sendo conduzidas para se alcançar a estabilização da espécie ativa de vanádio e, conseqüentemente, obter uma maior atividade catalítica e estabilidade térmica.⁸

Diante disso, reportamos neste trabalho a síntese de uma nova classe de complexos de vanádio(III) avaliando-se a influência de alguns fatores sobre o seu desempenho catalítico nas reações de polimerização de etileno.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A polimerização de olefinas utilizando catalisadores homogêneos de metais de transição é um tópico de considerável interesse não somente na área da química organometálica e catálise, mas também no campo da química de polímeros.⁹ Tal afirmação reside no fato de que a modelagem e a síntese de catalisadores eficientes de metais de transição permitem a polimerização controlada de olefinas, resultando em novos polímeros com propriedades únicas.

Portanto, significativos avanços têm sido relatados no desenvolvimento de novos catalisadores pós-metalocênicos do tipo “*single-site*”, os quais têm apresentado elevada atividade catalítica e possibilitado um maior controle sobre a microestrutura do polímero, resultando, dessa forma, em novos materiais de elevado valor agregado.¹⁰

A grande maioria dos catalisadores pós-metalocênicos para polimerização de olefinas são compostos de coordenação de titânio, zircônio, ferro, cobalto ou níquel.¹¹⁻¹⁴

Em menor extensão, mas de maneira significativa, complexos de vanádio vêm sendo aplicados à polimerização de α -olefinas (especialmente etileno) e os resultados obtidos tem sido bastante promissores, sugerindo que os mesmos possuem potencial para competir com aqueles de metais mais bem estabelecidos.¹⁵

O interesse em se estudar complexos contendo vanádio decorre das propriedades únicas apresentadas pelos sistemas clássicos Ziegler-Natta desse metal (VOCl_3 , VCl_4 , VCl_3 , $\text{V}(\text{acac})_3$ - AlBr_3 , AlCl_3 - AlPh_3 , $\text{Al}i\text{Bu}_3$, SnPh_4). Por exemplo, Carrick reportou, em 1958, que o sistema catalítico VCl_4 - AlBr_3 - AlPh_3 era capaz de produzir polietileno linear com elevada atividade catalítica (1000 kg de PE/mol(V)·h).¹⁶ Entretanto, a relevância desse sistema foi evidenciada em publicações futuras,¹⁷ onde os autores relataram que a característica única do mesmo estava relacionada à sua capacidade de produzir polímeros de alto peso molecular com distribuição uniforme quando comparado aos sistemas Ziegler-Natta de titânio (mais comumente utilizados).

Além disso, esses sistemas Ziegler-Natta de vanádio também propiciaram a obtenção de polipropileno sindiotático utilizando VCl_4 - Et_2AlCl ¹⁸ e polímeros amorfos de alto peso molecular através da reação de copolimerização de etileno/propileno.¹⁹

Outra característica reconhecidamente importante desses sistemas de vanádio é sua atividade na terpolimerização de etileno, propileno e dienos, dando origem a borrachas sintéticas denominadas EPDM.²⁰ A habilidade dos catalisadores de vanádio de realizar

copolimerizações de modo randômico faz essas espécies serem adequadas para a fabricação de borrachas sintéticas.²¹

Esses sistemas também são ativos na copolimerização de etileno/ciclo-olefinas, sendo que um exemplo de copolímero obtido é comercializado como ‘APEL™’ pela Mitsui Chemicals e utilizado na fabricação de materiais eletrônicos.²²

Os catalisadores de vanádio são, usualmente, menos ativos em relação a outros sistemas, especialmente em temperaturas mais elevadas, devido à redução da espécie ativa de vanádio para valências menores.^{7,23} Diante disso, o foco de muitas pesquisas consiste no melhor entendimento da espécie ativa de vanádio para que se possa alcançar uma maior atividade catalítica através do desenvolvimento de novos catalisadores mais estáveis termicamente.^{8,24}

2.1 REATIVADORES

A utilização de compostos reoxidantes, então denominados como “promotores” ou “reativadores”, é uma das alternativas que vem sendo bastante empregada para superar a indesejada redução dos centros ativos de vanádio(III) a vanádio(II). Vários compostos que atuam como re-ativadores são conhecidos na literatura, entretanto, os hidrocarbonetos halogenados são os que têm sido mais extensivamente utilizados.²⁵

Hidrocarbonetos halogenados têm sido utilizados desde a década de 60 para aumentar a atividade de catalisadores de vanádio. Gumboldt *et al.* relatou que espécies de vanádio(II) obtidas através da redução com alquilalumínio eram inativas na polimerização do etileno, mas se tornavam ativas após o tratamento com o hidrocarboneto halogenado hexaclorociclopentadieno (HCP).²⁶

Em 1972, Christman investigou esses efeitos na reação de polimerização de etileno. O sistema foi mantido a uma temperatura de aproximadamente 105°C, na qual a desativação das espécies de vanádio ocorre rapidamente. Entretanto, a adição contínua do cocatalisador de alquil alumínio bem como do hidrocarboneto poli-halogenado (re-ativador) assegurou o bom desempenho catalítico.²⁷

A eficiência dos diferentes re-ativadores varia, mas ésteres de ácido tricloroacético são geralmente os mais utilizados. A eficácia do tricloroacetato de metila (MTCA) sobre o estado de oxidação do vanádio foi estudada. Primeiramente, o catalisador VO(O-*t*Bu)₃ foi reduzido pelo Et₂AlCl a uma mistura de V⁴⁺ e V³⁺ ou de V³⁺ e V²⁺, dependendo da razão molar [Al]/[V]. A adição de MTCA causou o aumento do estado de oxidação, indicando que tal re-

ativador é capaz de oxidar ambos, V^{2+} e V^{3+} . Com base nesses resultados, os autores propuseram o seguinte esquema de reação apresentado na Figura 1.²⁵

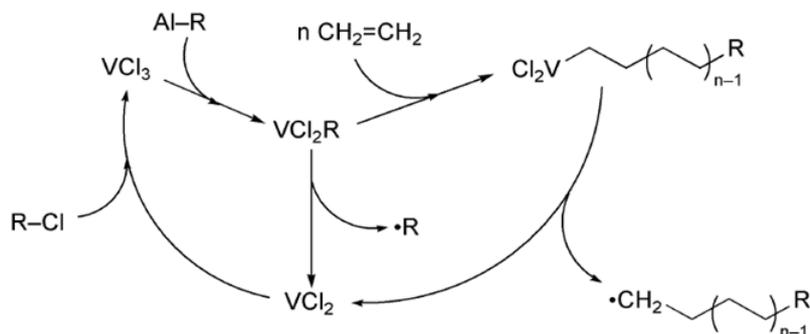


Figura 1. Esquema simplificado para a reação de polimerização de etileno utilizando catalisadores de vanádio e hidrocarbonetos halogenados.

É necessário mencionar que todas as espécies de vanádio do esquema acima são, sem dúvida, mais complexas, com várias espécies de alumínio presentes.

Redshaw *et al.* têm obtido atividades extremamente elevadas com a utilização do reativador tricloroacetato de etila (ETA).²⁸ Entretanto, é válido ressaltar que Gambarotta *et al.* têm relatado o efeito prejudicial de diminuição da atividade catalítica com a utilização de ETA em alguns sistemas.²⁹

2.2 COMPLEXOS DE VANÁDIO

O desempenho catalítico de uma série de complexos de vanádio na reação de (co)polimerização de etileno/ α -olefinas será descrito a seguir. Tais exemplos estão estruturados, neste trabalho, de acordo com o estado de oxidação do metal e com o tipo de ligante empregado.

2.2.1 Complexos de vanádio(III)

2.2.1.1 Ligantes Imino-pirrolil

Uma característica interessante associada aos ligantes imino-pirrolil refere-se à sua capacidade de formar um anel quelato de cinco membros com o centro metálico, sendo que o

átomo de nitrogênio possui maior capacidade de estabilizar o estado de oxidação intermediário do vanádio do que um átomo de oxigênio.³⁰

Os complexos de vanádio(III) **1a – e** (Figura 2) foram sintetizados através da reação de $[VCl_3(thf)_3]$ com 1 equivalente do sal de lítio do ligante correspondente iminopirrolil, em THF, obtendo-se bons rendimentos (45-75%). Os sólidos obtidos de coloração vermelha ou marrom, de natureza paramagnética, foram avaliados na reação de polimerização do etileno utilizando uma ampla variedade de cocatalisadores, tais como MAO, Me_3Al , Et_3Al , iBu_3Al e Et_2AlCl juntamente com o reativador ETA.³¹ Esses complexos foram bastante ativos na presença de Et_2AlCl/ETA em temperaturas elevadas, produzindo polietileno de alto peso molecular com distribuição unimodal. A melhor atividade ($48,6 \times 10^3$ kg de PE/ mol(V)·h) foi obtida na temperatura de 50°C. O aumento na razão molar $[Al]/[V]$ (de até 2000/1) proporcionou um aumento da atividade, mas diminuiu o peso molecular do polímero. Em temperaturas elevadas, o aumento da razão molar $[Al]/[V]$ (de até 4000/1) reduziu ainda mais o peso molecular do polímero, enquanto que os índices de polidispersão associados se tornaram ainda mais estreitos.

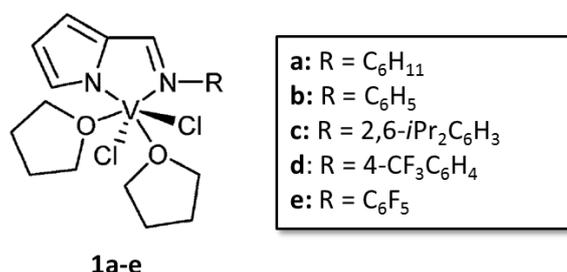


Figura 2. Complexos de vanádio(III) contendo ligantes do tipo iminopirrolil com diferentes substituintes.

Comparado a **1b**, o complexo **1c** contendo o grupo substituinte volumoso 2,6-*i*Pr₂-C₆H₃ apresentou maior atividade catalítica, demonstrando que o impedimento estérico pode melhorar a performance catalítica desses compostos de vanádio evitando a sua desativação bimolecular. Quando o grupo fenila (**1b**) foi substituído pelo grupo ciclohexila não conjugado (**1a**), observou-se uma diminuição da atividade catalítica, a qual está possivelmente relacionada à ausência da estabilização fornecida pela fenila ao centro metálico.

Além disso, esses catalisadores de vanádio mostraram-se ativos na reação de copolimerização de etileno com 10-undecen-1-ol. Os melhores resultados foram obtidos utilizando o sistema catalítico **1b**/ Et_2AlCl , cuja atividade máxima foi de $8,5 \times 10^3$ kg de Pol/mol(V)·h com um teor de incorporação de comonômero de 3,5 mol%. A mais alta

incorporação de 10-undecen-1-ol correspondeu a um valor de 15,8 mol%, sendo obtida através do mesmo sistema **1b**/Et₂AlCl.

2.2.1.2 Ligante tio-bis(fenóxi)

A reação direta entre [VCl₃(thf)₃] e 2,2-tiobis{4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol} (tbopH₂), em tolueno, levou à formação do complexo **2** com elevado rendimento (91%).³² Esse complexo foi imobilizado em MgCl₂ e a atividade perante a reação de polimerização de etileno foi dependente do tipo de cocatalisador empregado, sendo que a utilização de *i*Bu₃Al foi mais eficaz do que Et₂AlCl ou MAO [atividade = 11708 kg de PE/mol(V)·h para *i*Bu₃Al, 8184 para Et₂AlCl e 4736 para MAO; 5 atm de etileno, [Al]/[MgCl₂]/[V] = 100/10/1 (*i*Bu₃Al, Et₂AlCl) ou 3000/10/1 (MAO)]. Os polímeros obtidos apresentaram estreita distribuição de peso molecular ($M_w/M_n = 2,28 - 3,12$), sugerindo um comportamento single-site desse catalisador heterogêneo.

Adicionalmente, estudos do tempo de vida catalítico mostraram que esses sistemas são ainda altamente ativos após 30 min de reação e que apenas uma ligeira perda de atividade é observada após um tempo de 3 horas. Além disso, testes utilizando ETA como reativador demonstraram que o mesmo não exerceu influência sobre a atividade catalítica.

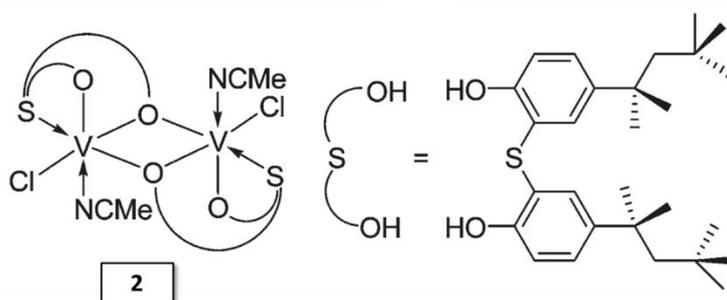


Figura 3. Complexo de vanádio(III) contendo ligante do tipo tio-bis(fenóxi).

2.2.1.3 Ligante bis(fenóxi)-piridina

Em 2009, Golisz e Bercaw³³ relataram a elevada atividade de um complexo de vanádio(III) contendo ligante do tipo bis(fenóxi)piridina (**3**) na polimerização do propileno utilizando MAO como cocatalisador [atividade = 803 kg de PP/mol(V)·h; 5 atm de propileno em tolueno a 0°C durante 30 min, [Al]/[V] = 3000]. Obteve-se polipropileno de alto peso molecular com distribuição uniforme ($M_w = 1,17 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 2,03$). A análise da

microestrutura do polímero obtido através de RMN ^{13}C indicou que o mesmo possui uma parte ligeiramente sindiotática, mas também apresentava uma grande extensão de regioirregularidade, comportamento que é observado para muitos catalisadores de vanádio.³⁴

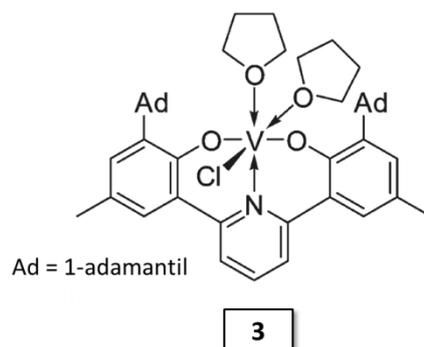


Figura 4. Complexo de vanádio(III) contendo ligante bis(fenóxi) piridina reportado por Golisz e Bercaw.

2.2.1.4 Ligantes mono (β -enaminocetonato)

O ligante β -enaminocetonato pode ser facilmente sintetizado e modificado fazendo, portanto, com que o mesmo seja versátil para o design de diversas estruturas catalíticas. Complexos mono(β -enaminocetonato) de vanádio(III) podem ser sintetizados em bons rendimentos através da reação de $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ com 1 equivalente do sal de lítio do respectivo ligante, utilizando THF como solvente (Figura 5).

Tang *et al.*³⁵ avaliaram o desempenho catalítico dos complexos **4a-e** na reação de polimerização do etileno, utilizando Et_2AlCl como cocatalisador, ETA como re-ativador, pressão de etileno de 1 atm, a 25°C , em tolueno por 5 minutos.

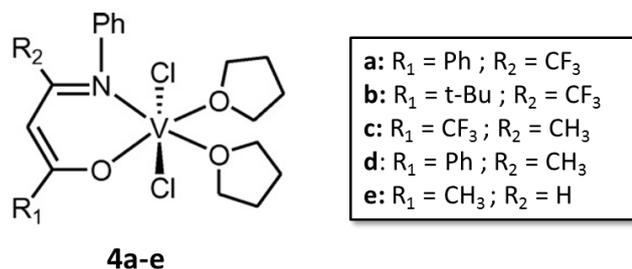


Figura 5. Complexos de vanádio(III) contendo ligantes mono(β -enaminocetonato) com diferentes substituintes.

Dentre os cinco sistemas catalíticos, o catalisador **4b** exibiu a maior atividade ($27,8 \times 10^3$ kg de PE/mol(V)·h), seguidos pelos catalisadores **4d** ($22,8 \times 10^3$ kg de PE/mol(V)·h), **4a**

($21,8 \times 10^3$ kg de PE/mol(V)·h), **4c** ($17,5 \times 10^3$ kg de PE/mol(V)·h) e **4e** ($16,8 \times 10^3$ kg de PE/mol(V)·h). Nota-se que apesar das características eletrônicas de **4a** e **4d** serem consideravelmente diferentes, atividades similares foram observadas.

Adicionalmente, esses complexos foram avaliados nas reações de copolimerização de etileno/norborneno e etileno/1-hexeno. O catalisador **4e**, contendo o menor grupo substituinte, exibiu a maior atividade ($6,84 \times 10^3$ kg de pol/mol(V)·h) na reação de copolimerização de etileno/norborneno realizada sobre pressão atmosférica e utilizando uma concentração de comonômero de 0,5 mol/L. Em condições otimizadas, obteve-se um teor de incorporação de comonômero de até 42,8 mol%. Análises de GPC revelaram que tais copolímeros possuíam alto peso molecular com distribuição unimodal. Esses resultados indicam, portanto, o grande potencial desses catalisadores de vanádio na obtenção de copolímeros de etileno/norborneno.

Sob as mesmas condições (1 μ mol de catalisador, pressão de etileno de 1 atm, Et₂AlCl, razão molar [Al]/[V] = 3000, razão molar [ETA]/[V] = 300, V_{total} = 30 mL, 1,0 mol/L de 1-hexeno, 25 °C em tolueno por 10 min), o catalisador **4a** foi o mais ativo na reação de copolimerização de etileno/1-hexeno ($5,82 \times 10^3$ kg de pol/mol(V)·h), proporcionando um teor de incorporação de comonômero de 5,03 mol%.³⁵

2.2.1.5 Ligantes fenóxi-iminas bidentados

Fujita *et al.* têm relatado que sistemas catalíticos contendo ligantes fenóxi-iminas (FI) em combinação com diferentes metais (tais como titânio, zircônio, háfnio e níquel) têm se mostrado altamente ativos perante diversas α -olefinas, o que tem sido discutido em vários artigos de revisão.³⁶

Resultados iniciais demonstraram que complexos metálicos do grupo IV contendo tais ligantes foram altamente ativos na polimerização do etileno, utilizando MAO como cocatalisador, temperatura ambiente e pressão atmosférica de etileno. Alguns catalisadores FI de zircônio(IV) apresentaram atividades aproximadamente 20 vezes maiores em relação ao sistema metalocênio Cp₂ZrCl₂/MAO, sob condições reacionais similares.

Diante desses resultados bastante expressivos, diversas pesquisas vêm sendo conduzidas utilizando outros metais de transição tais como titânio,^{37a-b, 36, 38b, 39} háfnio,^{36a,b,c, 38a, 40} níquel⁴¹ e vanádio.^{37, 36a,c, 42,43} Grande parte desses estudos visa obter um melhor entendimento do efeito de grupos substituintes presentes na estrutura dos ligantes^{36,38} bem como avaliar o comportamento desses sistemas quando immobilizados em MgCl₂.^{37a, 36, 38b}

Complexos do tipo **5**, contendo ligantes fenóxi-imina bidentados, têm sido obtidos via reação do aduto $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ com 1 equivalente do correspondente ligante fenóxi-imina em THF e na presença de trietilamina⁴³ (Figura 6). A utilização de dois equivalentes do ligante dá origem a complexos de vanádio(III) do tipo **6**. As maiores atividades para as reações de polimerização de etileno utilizando Et_2AlCl como cocatalisador foram obtidas utilizando 3000 e 4000 equivalentes de cocatalisador. Entretanto, maiores razões molares culminaram na diminuição do peso molecular do polímero.

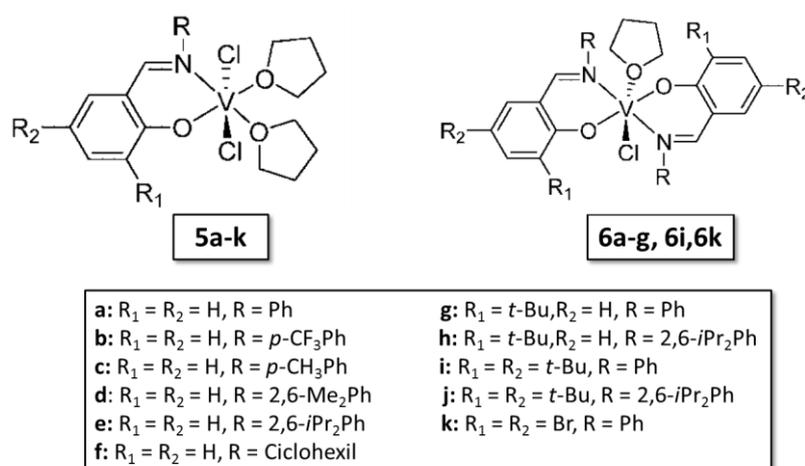


Figura 6. Complexos de vanádio(III) contendo ligantes fenóxi-iminas bidentados.

Estudos visando estabelecer uma relação entre grupos substituintes e atividade catalítica revelaram que o catalisador contendo o substituinte ciclohexila apresentou menor atividade em 25°C e maior atividade em 70°C . Para os sistemas em que a parte fenólica do ligante continha um substituinte *t*-butila, as atividades foram ainda menores. Comportamento similar foi observado para os sistemas contendo átomos de bromo como grupos substituintes. Por outro lado, a presença de grupos retiradores de densidade eletrônica proporcionaram maiores atividades.

Complexos contendo apenas um ligante fenóxi-imina exibiram, em temperatura ambiente, as maiores atividades catalíticas (de até $22,3 \times 10^3$ kg de PE/mol(V)·h) e proporcionaram a obtenção de polímeros de alto peso molecular ($M_w > 100$ kg/mol) com distribuição de peso molecular unimodal. Entretanto, na temperatura de 70°C , esses mesmos compostos apresentaram baixas atividades catalíticas e produziram polímeros de baixo peso molecular ($M_w < 30$ kg mol⁻¹) com elevado índice de polidispersão. Os precursores catalíticos do tipo bis(fenóxi-imina) também foram efetivos na reação de polimerização do etileno. Mesmo na temperatura de 70°C , esses complexos produziram polietileno com estreita

distribuição de peso molecular, demonstrando a boa estabilidade térmica apresentada por esses catalisadores. Esses resultados indicam que o modelo estrutural desses compostos de vanádio(III) afeta significativamente o comportamento desses complexos perante a reação de polimerização do etileno.

Utilizando um procedimento de síntese similar, Wu et. al.⁴⁴ avaliaram o desempenho de uma nova classe de catalisadores de vanádio(III) (**7a-d**) na reação de (co)polimerização de etileno/1-hexeno na presença de Et₂AlCl e ETA (Figura 7). Tais catalisadores, contendo heteroátomos nos grupos substituintes, foram obtidos em bons rendimentos (45-65%) e apresentaram atividades elevadas (de até 22,8 x 10³ kg de PE/mol(V)·h), fornecendo polímeros com distribuição de peso molecular unimodal a 25 e 70°C nos 5 primeiros minutos de polimerização, enquanto que polímeros bimodais foram obtidos quando prolongou-se o tempo da reação para 30min a 70°C.

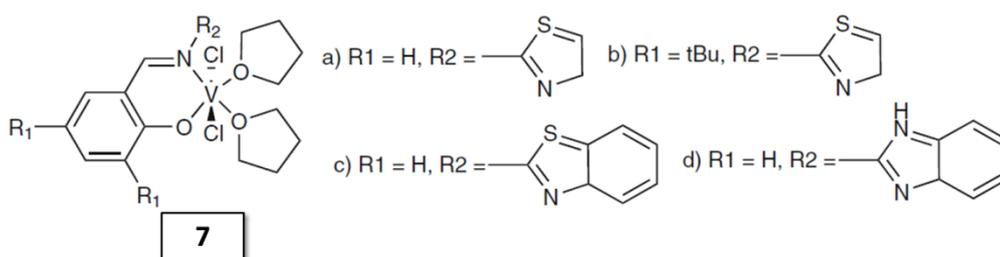


Figura 7. Complexos de vanádio(III) reportados por Wu e colaboradores.

As maiores atividades foram obtidas com o complexo **7c** utilizando a razão molar [Al]/[V] de 4000, sendo que a utilização de outros cocatalisadores tais como MAO, Me₃Al ou Et₃Al proporcionaram apenas a formação de traços de polímeros ou então não foram ativos. A utilização de Et₂AlCl na ausência de ETA levou a baixos rendimentos de polímero. Estudos relacionados ao tempo de vida do catalisador revelaram que **7a** e **7c** mantêm alguma produtividade acima de 30 min de reação, enquanto **7b** e **7d** se mostraram praticamente inativos após 10 minutos.

Em relação às reações de copolimerização etileno/1-hexeno, observou-se que as atividades catalíticas seguiram a seguinte tendência: **7c** > **7a** > **7b** >> **7d**, sendo que tais sistemas catalíticos deram origem a polímeros de alto peso molecular com distribuição unimodal. O teor de incorporação de comonômero variou de 2,69 a 3,71 mol%. Para o complexo **7c**, observou-se que o aumento do teor de 1-hexeno no meio reacional culminou na diminuição tanto da atividade catalítica como também do peso molecular do polímero, mas houve um aumento do teor de incorporação de comonômero, sendo que a utilização de 2,70

mol. L⁻¹ de 1-hexeno proporcionou uma incorporação de 26,7 mol%. A análise da microestrutura dos polímeros utilizando RMN ¹³C indicou a presença das tríades HEH e EHH para o copolímero que obteve um teor de incorporação de 10,7 mol% de 1-hexeno e tríades HHH no copolímero contendo 26,7 mol% de 1-hexeno incorporado.

2.2.1.6 Ligantes fenóxi-iminas tridentados

Uma série de ligantes do tipo base de Schiff foram deprotonados utilizando NaH e em seguida, tratada com [VCl₃(thf)₃] em temperatura ambiente, fornecendo os complexos de vanádio os quais são apresentados na Figura 8.⁴⁵

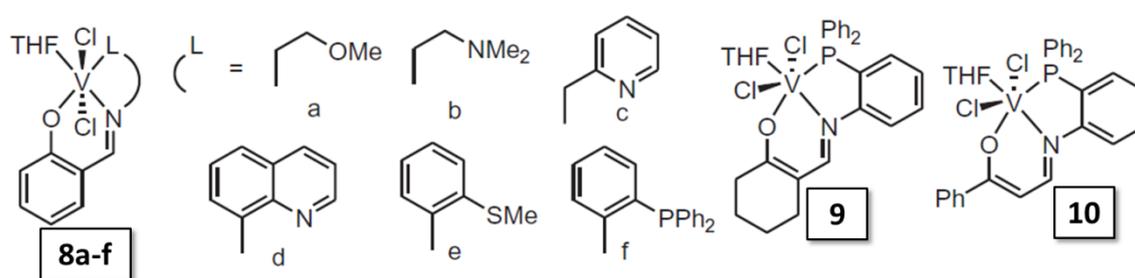


Figura 8. Complexos de vanádio(III) contendo ligantes fenóxi-iminas tridentados.

Cristais adequados dos compostos **8e**, **8f** e **10** para a análise cristalográfica foram obtidos em uma mistura de THF-hexano. Conforme pode ser observado na Figura 9, os ligantes tridentados assumem uma disposição que faz com que os dois átomos de cloro adotem uma posição *trans* um em relação ao outro.

Na presença de Et₂AlCl e ETA, os catalisadores se mostraram termicamente estáveis e altamente ativos na reação de polimerização do etileno. Tanto a natureza do grupo substituinte L como a temperatura de reação exerceram considerável influência sobre a atividade catalítica.

A maior atividade (20,6 x 10³ kg de PE/mol(V)·h) foi obtida utilizando o catalisador **10** a 50°C. Os catalisadores **8b-f** contendo átomos de nitrogênio, enxofre ou fósforo apresentaram melhor desempenho catalítico do que o catalisador **8a** contendo o átomo de oxigênio. Dentre os três complexos contendo o nitrogênio como átomo doador (**8b-d**), **8c** exibiu a maior atividade catalítica (15,6 x 10³ kg de PE/mol(V)·h).

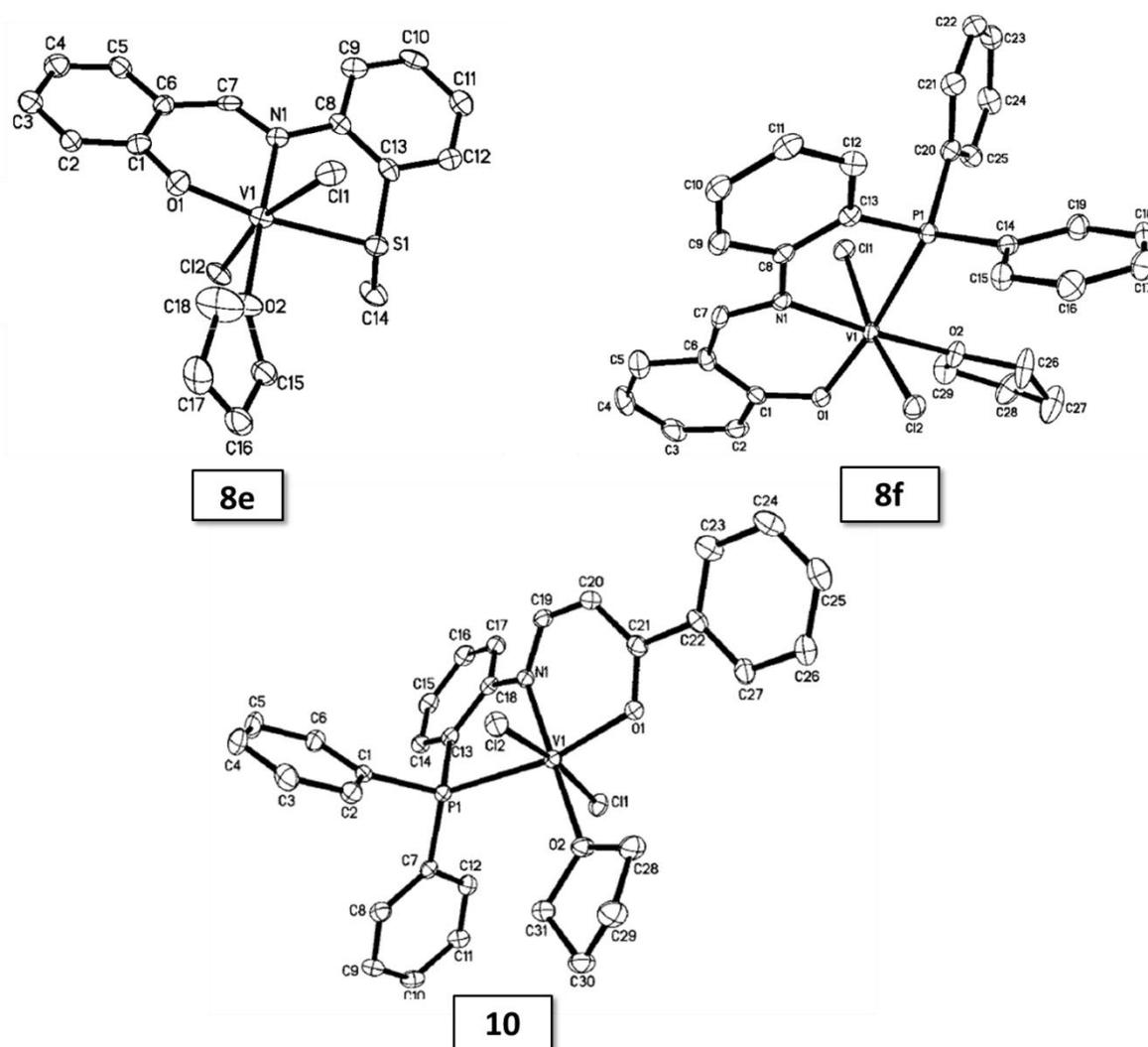


Figura 9. Estrutura molecular dos complexos **8e**, **8f** e **10**.

Embora o peso molecular dos polímeros produzidos pelos catalisadores **8a-f**, **9** e **10** tenha diminuído consideravelmente com o aumento da temperatura de reação, o índice de polidispersão pouco foi afetado, permanecendo na faixa de 1,9 – 3,0, sugerindo que tais complexos possuem um comportamento “*single-site*” mesmo em altas temperaturas de polimerização.⁴⁶

Conforme apresentado anteriormente, a utilização de catalisadores de vanádio(III) contendo ligantes do tipo fenóxi-iminas bidentados apresentaram larga distribuição de peso molecular sob condições similares de reação⁴³, indicando que a presença desse terceiro grupo doador (formação de um sistema tridentado) promove uma melhor estabilização da espécie cataliticamente ativa.

O desempenho dos catalisadores **8a-f**, **9** e **10** perante reações de copolimerização foi avaliado na presença de Et_2AlCl e ETA.

No caso da copolimerização de etileno/1-hexeno, as atividades catalíticas dependeram tanto do grupo substituinte como de efeitos eletrônicos decorrentes da estrutura dos ligantes. O catalisador **8a**, contendo um átomo doador de oxigênio, bem como o catalisador **9**, contendo uma estrutura conjugada em menor extensão, exibiram baixas atividades. Copolímeros de alto peso molecular foram obtidos através dos catalisadores contendo o átomo doador de nitrogênio. O catalisador **8f** contendo o átomo doador de fósforo exibiu a mais elevada atividade catalítica ($17,3 \times 10^3$ kg de pol/mol(V)·h) na copolimerização de etileno/norborneno (condições reacionais: 1 bar de etileno, 0,5 μ mol de catalisador, Et₂AlCl como cocatalisador, 0,5 mol/L de norborneno, razão molar [Al]/[V] = 4000, razão molar ETA/V = 300, 5 minutos de copolimerização). Todos os copolímeros de etileno/norboneno apresentaram alto peso molecular (M_w de até 164000 g mol⁻¹).

2.2.2 Complexos de vanádio(IV)

2.2.2.1 Ligantes arilimido

Complexos de vanádio(IV) contendo ligantes arilimido (**11 e 12**) foram reportados em 2000 por Lorber et. al.⁴⁷ e seu desempenho catalítico foi avaliado na reação de polimerização do etileno. Tais complexos apresentaram boas atividades, correspondentes a 220,0 e 1200,0 kg de PE/mol(V)·h, respectivamente, utilizando EtAlCl₂ como cocatalisador.

O complexo **12** também foi avaliado na presença de MAO, mas apresentou uma menor atividade catalítica (59,0 kg de PE/mol(V)·h).

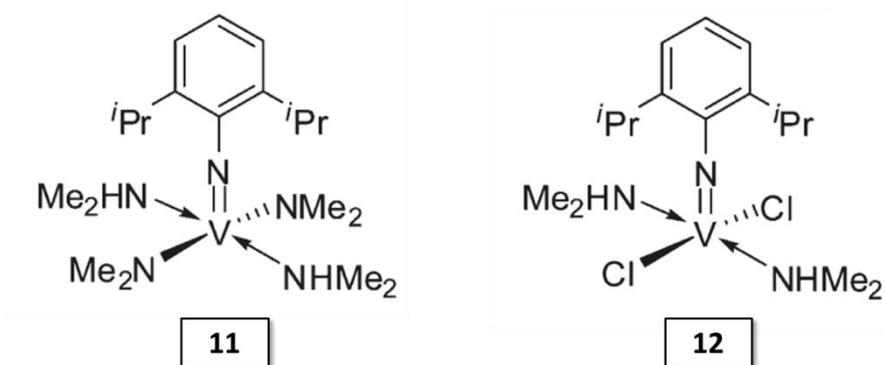


Figura 10. Complexos de vanádio(IV) contendo ligantes arilimido reportados por Lorber.

A estrutura cristalina e molecular do complexo **12** é apresentada na Figura 11, através da qual os autores puderam constatar que o complexo adota uma geometria de pirâmide de

base quadrada, sendo que a base da mesma é constituída pelos dois átomos de cloro em posição *trans* e também pelos dois ligantes dimetilamino.

Esse composto foi o primeiro exemplo estruturalmente caracterizado de um complexo monomérico do tipo imido vanádio(IV) sem a presença de um ligante Cp.

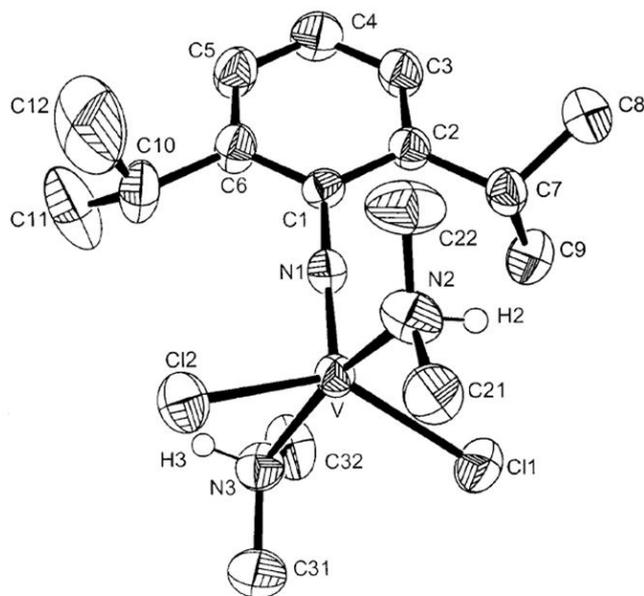


Figura 11. Estrutura cristalina e molecular do complexo 12.

2.2.2.2 Ligante bis-amideto

A reação de $[\text{VCl}_3(\text{thf})_3]$ com 1 equivalente do sal de lítio dos ligantes bis-amideto forneceram os correspondentes complexos de vanádio(IV) contendo ligantes do tipo bis-amideto (**13 e 14**) conforme apresentado na Figura 12.⁴⁸

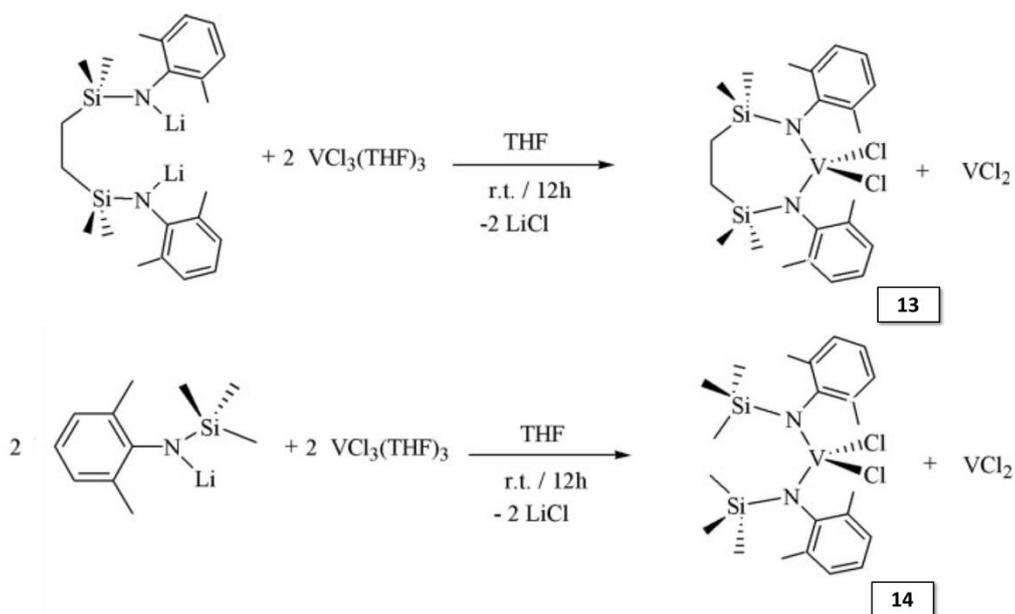


Figura 12. Rota sintética empregada para a obtenção dos catalisadores de vanádio(IV) contendo ligante bis-amideto.

A ativação de **13** e **14** com compostos de alquil alumínio tais como $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ ou AlEt_2Cl demonstrou que os mesmos são ativos na reação de polimerização do etileno, sendo que os valores de atividades catalítica obtidos correspondem a um dos mais elevados já relatados na literatura envolvendo catalisadores de vanádio contendo esse tipo de ligante (atividade de 213 kg de PE/mol(V) h utilizando o complexo **14** nas seguintes condições reacionais: 1 atm de etileno, 17 μmol de catalisador, $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ como cocatalisador, razão molar $[\text{Al}]/[\text{V}] = 50$, 5 minutos de polimerização a 30°C).

Além disso, os sistemas **13**/ $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ e **14**/ $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3$ proporcionaram a obtenção de polipropileno sindiotático.

Os complexos **13** e **14** também foram avaliados em reações de copolimerização de etileno/propileno e proporcionaram a obtenção de copolímero contendo até 45 mol% de incorporação de propileno. As propriedades e estruturas desses copolímeros foram avaliadas por análises térmicas e RMN ^{13}C , e se mostraram similares àquelas dos copolímeros produzidos com catalisadores de vanádio utilizados industrialmente, sugerindo, portanto, a presença das mesmas espécies ativas.

2.2.2.3 Ligantes bis(β -enaminocetonato)

Os complexos de vanádio(IV) **15**, **16a-b** foram sintetizados em bons rendimentos (49-65%) através da reação de $[\text{VOCl}_2(\text{thf})_2]$ com 2 equivalentes dos respectivos ligantes β -enaminocetonato em THF (Figura 13).⁴⁹

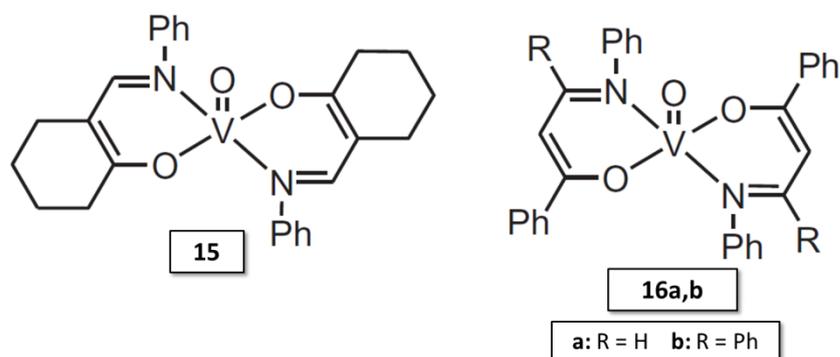


Figura 13. Complexos de vanádio(IV) contendo ligantes do tipo bis(β -enaminocetonato).

Cristais adequados para análise cristalográfica foram obtidos em uma mistura de THF-hexano, sendo que as estruturas moleculares obtidas demonstram que os complexos **15**, **16a-b** apresentam uma geometria de pirâmide de base quadrada, em que a base da mesma é constituída pelos dois ligantes em posição *trans* um em relação ao outro. A estrutura molecular do complexo **15** é apresentada na Figura 14 como exemplo.

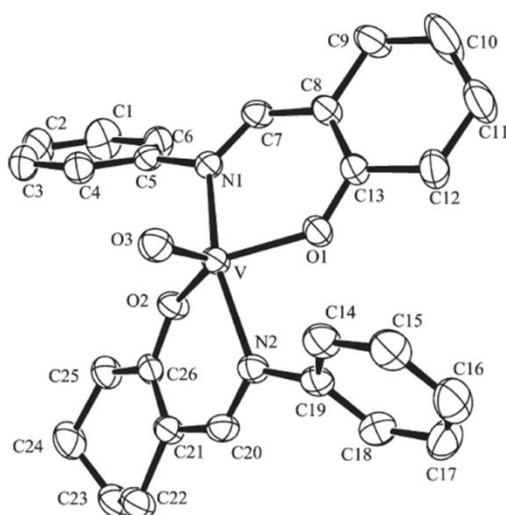


Figura 14. Estrutura molecular do complexo **15**.

Os complexos apresentaram bom desempenho catalítico na reação de polimerização do etileno em presença de $\text{Et}_2\text{AlCl}/\text{ETA}$. Comparado aos complexos mono(β -enaminocetonato) de vanádio(III), apresentados na sessão 2.2.1.4, os complexos **15**, **16a-b** também exibiram elevadas atividades catalíticas, sendo o maior valor ($23,8 \times 10^3$ kg de PE/mol(V)·h) obtido com a utilização de **16b** a 70°C , o que sugere a promissora estabilidade térmica desses catalisadores.

Sob condições similares àsquelas utilizadas para os catalisadores **4a-c**, reações de copolimerização de etileno-1-hexeno foram realizadas. Os resultados demonstraram que os complexos de vanádio(IV) (**15**, **16a-b**) foram menos ativos (**15**: $1,68 \times 10^3$ kg de pol/mol(V)·h; **16a**: $1,80 \times 10^3$ kg de pol/mol(V)·h; **16b**: $2,16 \times 10^3$ kg de pol/mol(V)·h) e incorporaram um menor teor de comonômero (**15**: 3,30 mol%; **16a**: 3,50 mol%; **16b**: 3,83 mol%), indicando que o comportamento catalítico é influenciado não somente pelo estado de oxidação do metal mas também pela estrutura dos ligantes.

2.2.2.4 Ligantes fenóxi-iminas tetradentados (salen)

Ligantes tetradentados do tipo salen [O,N,N,O] (Figura 15) suspensos em diclorometano foram tratados com 1 equivalente de VCl_4 e forneceram complexos de vanádio(IV), de coloração verde escuro como apresentados na Figura 16.⁵⁰

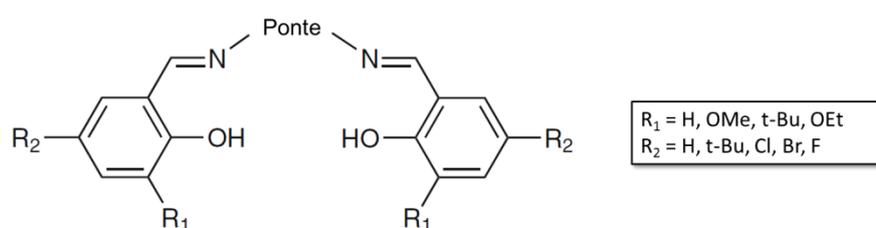


Figura 15. Ligantes fenóxi-iminas tetradentados.

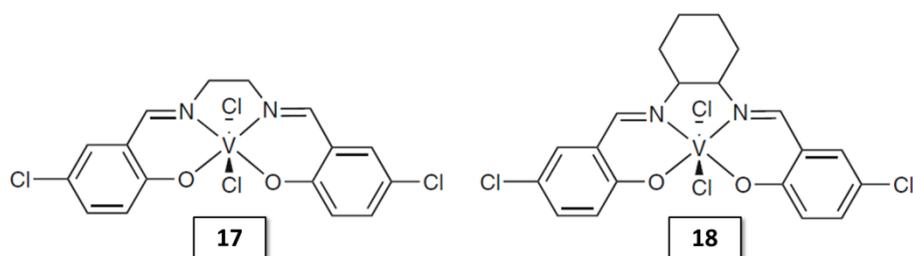


Figura 16. Complexos de vanádio(IV) contendo ligantes fenóxi-iminas tetradentados.

Testes subsequentes na reação de polimerização do etileno foram realizados utilizando esses catalisadores em combinação com os mais variados tipos de cocatalisadores, tais como EtAlCl_2 , Et_2AlCl , Et_3Al , MAO, os quais revelaram que os mais eficientes sistemas foram obtidos quando EtAlCl_2 foi empregado.

Os complexos contendo ciclohexileno ($-\text{C}_6\text{H}_{10}-$) como ponte foram mais ativos que aqueles contendo etileno ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$). Além disso, a presença de grupos retiradores de densidade eletrônica na posição R_2 (*para* ao oxigênio do fenol) e substituintes doadores de densidade eletrônica na posição R_1 (*orto* ao oxigênio do fenol) resultou em atividades mais elevadas do que em relação aos sistemas sem substituintes.

O efeito dos grupos substituintes sobre a atividade catalítica é usualmente explicado levando em consideração os efeitos estéricos e eletrônicos. Dessa forma, os autores mencionam que a presença de um grupo retirador de densidade eletrônica na posição *para* aumenta a natureza eletrofílica da espécie ativa e, desta forma, contribui para o aumento da velocidade de propagação da cadeia polimérica e, conseqüentemente, da atividade catalítica. Já para os complexos que têm o substituinte na posição *orto*, os autores ressaltam a importância de se levar em consideração não somente o efeito eletrônico, mas também o volume dos grupos substituintes.

As reações de homopolimerização do etileno empregando estes complexos de vanádio deram origem a polietilenos lineares de alto peso molecular com T_m entre 135 e 138 °C, além de uma larga distribuição de peso molecular (≤ 29), a qual é um indicativo de múltiplas espécies ativas.

A comparação desses resultados com aqueles relatados para os catalisadores fenóxi-iminas reportados por Fujita revela atividades similares, o que sugere que os sistemas contendo os ligantes tetradentados devem sofrer um rearranjo dos átomos de cloro dispostos em posição *trans* para fornecer um sistema cataliticamente mais favorável.⁵¹

Conforme pode ser observado, a maioria dos catalisadores de vanádio relatados até aqui apresentaram atividades mais elevadas utilizando alquil alumínio parcialmente clorados como cocatalisadores. Tal comportamento foi investigado por Wang e Nomura em 2006 utilizando sistemas de vanádio contendo ligantes do tipo arilimido-ariloxo.⁵²

Eles assumiram que as diferenças nas atividades catalíticas observadas após a ativação com MAO e Et_2AlCl poderiam ser um resultado proveniente das diferentes espécies ativas (natureza do par iônico) geradas nos dois sistemas.

Espécies catiônicas alquil-vanádio geradas a partir do complexo precursor e Et_2AlCl estariam em equilíbrio com espécies dormentes do tipo **A** (Figura 17), cuja formação seria

favorecida devido ao pequeno impedimento estérico e à forte natureza nucleofílica apresentados por esse tipo de cocatalisador.

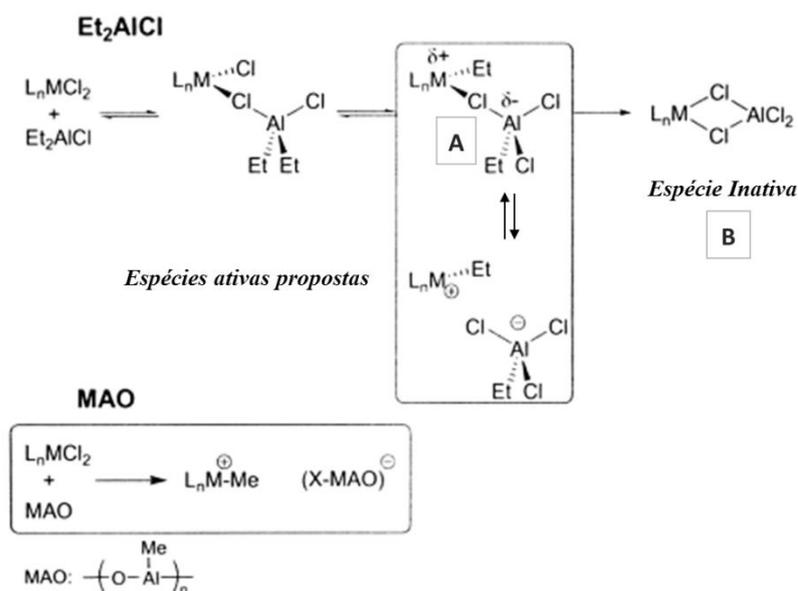


Figura 17. Mecanismo proposto da geração de espécies cataliticamente ativas na polimerização de olefinas utilizando, respectivamente, Et₂AlCl e MAO como alquil alumínio.

Tais espécies dormentes seriam relativamente estáveis para evitar a formação de espécies cataliticamente inativas do tipo **B**. Dessa forma, o equilíbrio proporcionaria um maior número de espécies ativas no meio reacional, explicando as maiores atividades catalíticas observadas. Por outro lado, espécies catiônicas isoladas seriam formadas através da utilização de MAO.

2.2.3 Complexos de vanádio(V)

2.2.3.1 Ligantes arilimido

Como descrito na introdução, VOCl₃ apresenta moderadas atividades catalíticas para (co)polimerização de etileno/propileno na presença de alquil alumínio. Entretanto, um dos problemas associados com complexos de vanádio(V) em reações de polimerização do tipo Ziegler-Natta é que esses compostos são facilmente reduzidos para espécies de menor valência.

Complexos de vanádio(V) contendo ligantes do tipo arilimido se mostraram promissores em relação ao VOCl_3 , pois uma série de compostos análogos do tipo $\text{V}(\text{NAr})\text{Cl}_3$ foram preparados em altos rendimentos através da reação de VOCl_3 com vários arilisocianatos (ArNCO) em octano sob refluxo, sendo que tais complexos apresentaram moderadas estabilidades térmicas.⁵³

Nomura *et al.* relataram uma série de complexos (**19-22**) (arilimido)vanádio(V) contendo ligantes ariloxo, apresentados na Figura 18.^{54,55}

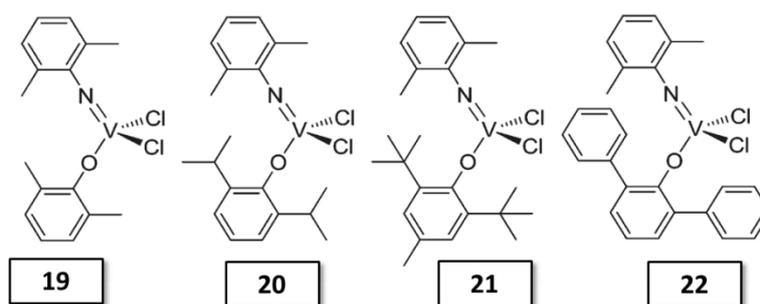


Figura 18. Complexos de vanádio(V) relatados por Nomura e colaboradores.

Esses compostos exibiram significativas atividades (de até 2930 kg de PE/mol(V)·h para o composto **19**) na polimerização de etileno em presença de MAO, dando origem a polietileno linear de ultra-alto peso molecular, com distribuição de peso molecular uniforme. Os substituintes presentes no ligante ariloxo bem como a temperatura e razão molar $[\text{Al}]/[\text{V}]$ exerceram influência sobre a atividade catalítica.

A utilização de análogos do tipo cetimina (**23a-b**) em condições reacionais similares proporcionou a obtenção de menores atividades catalíticas quando comparadas ao do composto **19** (**23a**: 666 kg de PE/mol(V)·h; **23b**: 985 kg de PE/mol(V)·h).⁵⁶

Complexos do tipo (adamantilimido)vanádio(V) contendo ligantes ariloxo (**24**) e cetimina (**25**) também foram empregados como precursores catalíticos na reação de homopolimerização do etileno em presença de MAO. Entretanto, tais complexos apresentaram baixas atividades e os polímeros resultantes apresentaram distribuição de peso molecular bimodal ou multimodal, o que sugere a presença de várias espécies cataliticamente ativas.⁵⁷

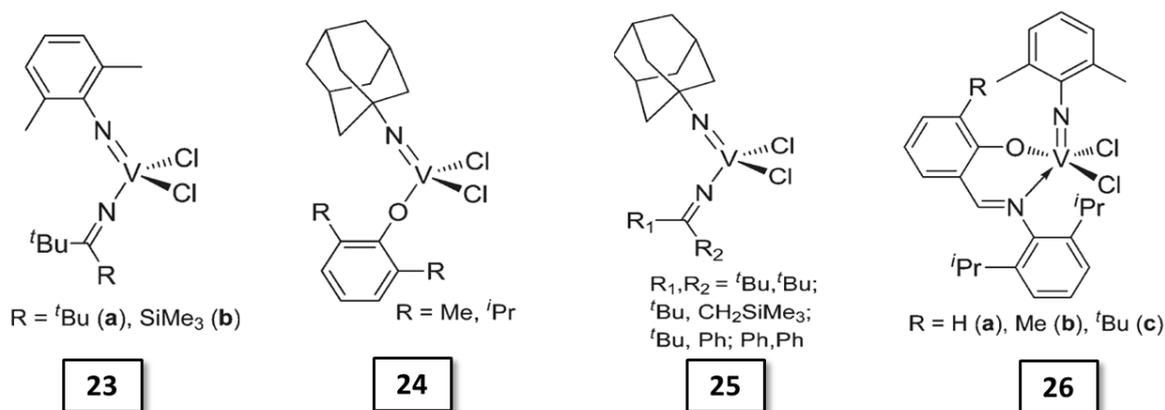


Figura 19. Complexos de vanádio(V) avaliados em reações de polimerização do etileno.

As atividades catalíticas de análogos fenóxi-imina (**26a-c**) utilizando MAO como cocatalisador foram fortemente influenciadas pelo substituinte *orto* do ligante fenóxi, sendo que os valores aumentaram de acordo com o volume do grupo substituinte: 380 (**26a**) < 680 (**26b**) << 2150 kg de PE/mol(V)·h (**26c**). Essa última foi ainda maior do que para o composto **19** (880 kg de PE/mol(V)·h) utilizando condições reacionais similares. Os polímeros resultantes apresentaram alto peso molecular ($1,2\text{-}1,7 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$) com distribuição unimodal ($M_w/M_n = 2,8\text{-}3,1$)⁵⁸

No que se refere a reações de copolimerização de etileno/norborneno, o complexo **19** exibiu tanto uma elevada atividade catalítica como também uma eficiente incorporação de norborneno.⁵⁵

Observou-se ainda que as atividades, o teor de incorporação de norborneno (NBE) e o peso molecular do copolímero resultante foram altamente dependentes do tipo de cocatalisador utilizado (MAO ou Et_2AlCl). O sistema **19**/ Et_2AlCl apresentou elevado desempenho catalítico, fornecendo poli(etileno-co-NBE) de ultra-alto peso molecular ($M_n = 2,12\text{-}2,70 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$) com distribuição uniforme ($M_w/M_n = 1,29\text{-}1,53$), sendo os valores de M_n independentes do teor de NBE incorporado mas dependentes da razão molar $[\text{Al}]/[\text{V}]$. Comportamento contrário foi observado para o sistema **19**/MAO no que diz respeito ao valor de M_n . Entretanto, tal sistema catalítico exibiu maior incorporação de NBE do que **19**/ Et_2AlCl .

Diante das considerações realizadas, este trabalho teve como objetivos:

- Sintetizar e caracterizar novos catalisadores de vanádio(III) a partir de ligantes tridentados do tipo tio-imina-fenol;

- Avaliar a potencialidade desses catalisadores em reações de polimerização de etileno;
- Investigar a influência que a razão molar [Al]/[V], temperatura e grupos substituintes exercem sobre a atividade catalítica e propriedade dos polímeros;
- Avaliar o potencial dos complexos em reações de copolimerização com 1-hexeno variando a concentração do comonômero, visto que copolímeros de etileno com α -olefinas são produtos com elevado interesse comercial.

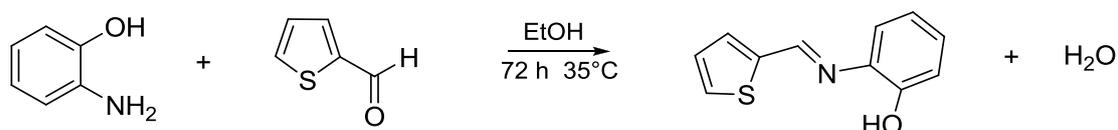
3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 PROCEDIMENTOS GERAIS

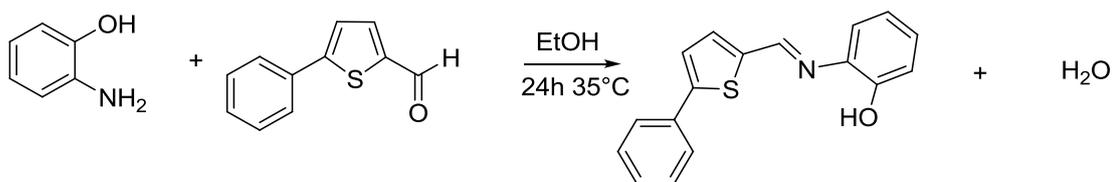
Todas as manipulações dos compostos sensíveis ao ar e/ou água foram conduzidas em câmara de luvas LabMaster MBraun ou em linha de vácuo utilizando técnicas de Schlenk sob atmosfera de argônio. Tolueno, THF, pentano, hexano e 1-hexeno foram destilados em presença de Na/benzofenona. Os reagentes utilizados para a síntese dos ligantes bem como o aduto $[V(\text{thf})_3\text{Cl}_3]$ foram adquiridos da Sigma Aldrich e utilizados como recebidos. Metilaluminoxano (MAO) (Witco, 5,21 % em peso total de Al em tolueno, com aproximadamente 20% de Trimetilalumínio – TMA) foi utilizado como recebido. Etileno (White Martins Co.) e argônio (Air Liquide) foram desoxigenados e secos através de coluna BTS (BASF) e peneira molecular ativa (3 Å) antes do uso. As análises elementares foram realizadas na Central Analítica do IQ-UFRGS e do IQ-USP, sendo apresentada a média de duas determinações independentes. As análises de ponto de fusão dos ligantes foram realizadas no equipamento Melting Point M-565, Buchi, com taxa de aquecimento de 0,5°C/min. Espectros de RMN ^1H e ^{13}C foram obtidos em um espectrômetro Varian Inova 300 operando a 25°C. A análise de RMN ^{13}C dos copolímeros foi realizada em um espectrômetro Varian Inova 300 operando a 125°C e utilizando $\text{C}_6\text{D}_6/o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ como solvente. As análises de infravermelho foram realizadas no Espectrômetro Bruker Alpha-P, cuja intensidade dos picos foi classificada como: F – forte; m – média; f – fraca. As análises por difratometria de raios X de monocristal foram realizadas no Laboratório *Catalyse et Organométalliques* (Universidade de Rennes – França) e também na Universidade Federal de Goiás (UFG). As análises de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) foram realizadas na Universidade Federal do Paraná (UFPR) utilizando um espectrômetro Bruker EMX micro-X, operando em banda X.

3.2 SÍNTESE DOS LIGANTES

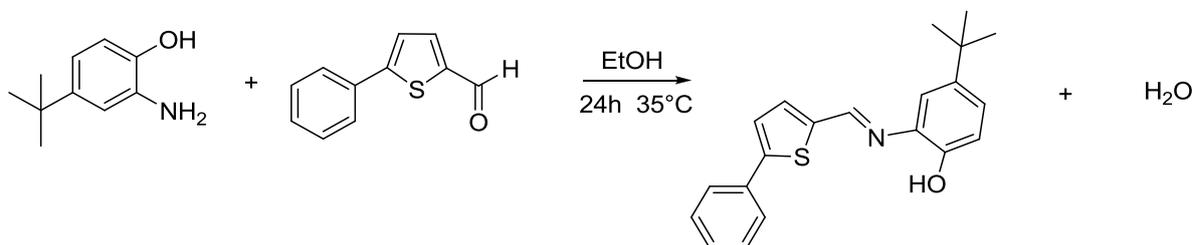
2-(tiofeno-2-il-metilenoamino)fenol (L1). À uma solução de tiofeno-2-carboxaldeído (0,4486g, 4mmol) em etanol (30mL) adicionou-se 2-aminofenol (0,4365g, 4mmol) juntamente com ácido fórmico (3 gotas). A mistura reacional foi agitada por 72h à 35°C. Posteriormente, o solvente foi evaporado e o composto resultante foi redissolvido em THF (2mL) e, em seguida, precipitado pela adição de hexano (15mL) na forma de um sólido de coloração amarela. Rendimento: 0,5500g (68%) RMN ¹H (CDCl₃, 298 K, 300 MHz): 6,89 (1H, td); 7,00 (1H, dd); 7,16 (3H, m); 7,28 (1H, m); 7,52 (2H, m); 8,79 (1H, s). RMN ¹³C (APT- CDCl₃): 115,01; 115,70; 120,04; 127,93; 128,78; 130,68; 132,44; 135,02; 142,86; 149,66; 152,19. IV (ATR, cm⁻¹): 3337 (f), 1608 (F), 1591 (F), 1577 (F), 1480 (F), 1417 (m), 1376 (m), 1354(m), 1295 (m), 1255 (F), 1218 (F), 1176 (F), 1149 (m), 1101 (m), 1048 (m), 1036 (m), 969 (m), 925 (f), 880 (f), 864 (f), 813 (F), 743 (F), 734 (F), 717 (F), 578 (m), 499 (m). Análise elementar: CHN esperado – C = 65,00%, H = 4,46%, N = 6,89%; CHN obtido – C = 65,12%, H = 4,53%, N = 7,16%. Ponto de Fusão: 79,0°C.



2-((5-feniltiofeno-2-il)metilenoamino)fenol (L2). Esse composto foi preparado de acordo com o método descrito na síntese do ligante L1 utilizando 5-feniltiofeno-2-carboxaldeído (0,1883g, 1mmol) e 2-aminofenol (0,1091g, 1mmol). A mistura reacional foi agitada por 24h a 35°C. Após a evaporação do solvente obteve-se um sólido de coloração amarela. Rendimento: 0,2400g (87%). RMN ¹H (CDCl₃, 298 K, 300 MHz): 6,90 (1H,td); 7,01 (1H,dd); 7,19 (2H, m); 7,36 (5H,m); 7,69 (2H,m); 8,75 (1H,s). RMN ¹³C (APT- CDCl₃): 115,17; 115,81; 120,22; 123,98; 126,26; 128,82; 128,91; 129,24; 133,70; 133,79; 135,24; 141,99; 149,59; 149,70; 152,42. IV (ATR, cm⁻¹): 3410 (f), 1605 (f), 1583 (m), 1571 (m), 1495 (f), 1482 (m), 1453 (m), 1438 (m), 1361 (f), 1349 (f), 1319 (f), 1292 (f), 1250 (m), 1203 (m), 1172 (m), 1146 (m), 1057 (m), 1033 (m), 958 (m), 907 (f), 812 (F), 750 (F), 686 (F), 579 (F), 539 (m), 483 (F), 437 (m). Análise elementar: CHN esperado – C = 73,09%, H = 4,69%, N = 5,01%; CHN obtido – C = 72,09%, H = 4,50%, N = 4,60%. Ponto de Fusão: 133,9°C.

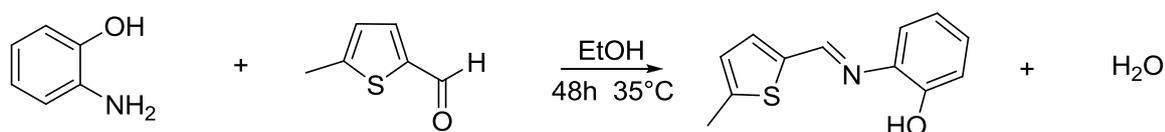


4-terc-butil-2-((5-feniltiofen-2-il)metilenoamino)fenol (L3). Este ligante foi preparado através de um procedimento similar àquele descrito para a síntese de **L1**, utilizando 2-amino-4-terc-butilfenol (0,1652g, 1 mmol) e 5-feniltiofeno-2-carboxaldeído (0,1883g, 1 mmol). Após a evaporação do solvente obteve-se um sólido de coloração amarela. Rendimento: 0,2600g (78%). RMN ¹H (CDCl₃, 298 K, 300 MHz): 1,34 (9H,s); 6,94 (1H,d); 7,04 (1H,s); 7,23 (1H, dd); 7,29 (1H,d); 7,36 (2H,m); 7,43 (2H,m); 7,48 (1H,d); 7,69 (2H,m); 8,76 (1H, s). RMN ¹³C (APT- CDCl₃): 31,58; 34,41; 112,42; 114,39; 123,81; 125,88; 126,11; 128,62; 129,10; 133,30; 133,71; 134,33; 142,07; 143,00; 148,99; 149,30; 149,91. IV (ATR, cm⁻¹): 3453 (f), 2955 (m), 2861 (f), 1610 (m), 1584 (F), 1501 (m), 1455 (F), 1440 (m), 1362 (m), 1342 (f), 1280 (m), 1245 (m), 1214 (F), 1168 (m), 1095 (f), 1060 (m), 1025 (f), 958 (m), 927 (m), 877 (m), 821 (F), 807 (m), 754 (F), 687 (F), 634 (m), 588 (m), 529 (F), 479 (F), 427 (m). Análise elementar: CHN esperado – C = 75,19%, H = 6,31%, N = 4,18%; CHN obtido – C = 74,82%, H = 6,42%, N = 4,04%. Ponto de Fusão: 120,9 °C.

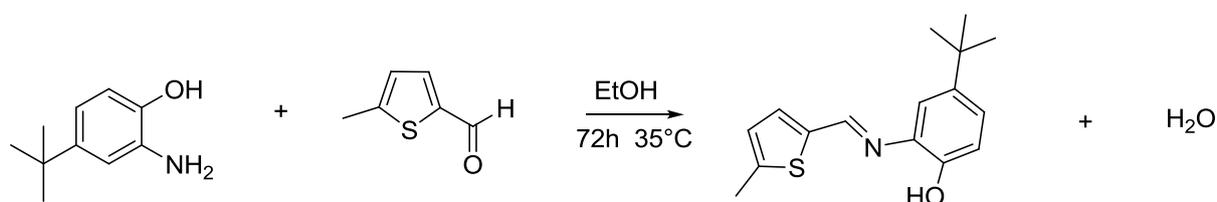


2-((5-metiltiofen-2-il)metilenoamino)fenol (L4). Esse composto foi preparado de acordo com o método descrito na síntese do ligante **L1** utilizando 5-metiltiofeno-2-carboxaldeído (0,5047g, 4mmol) e 2-aminofenol (0,4365g, 4mmol). A mistura reacional foi agitada por 48h a 35°C. Após a evaporação do solvente obteve-se um sólido de coloração amarela pálida. Rendimento: 0,6400g (74%). RMN ¹H (CDCl₃, 298 K, 300 MHz): 2,56 (3H,s); 6,82 (1H, d); 6,88 (1H, td); 6,99 (1H, dd); 7,16 (1H,td); 7,24 (1H,d); 7,35 (1H,m); 8,67 (1H,s). RMN ¹³C (APT- CDCl₃): 16,21; 115,0; 115,76; 120,15; 126,63; 128,56; 133,32; 135,40; 140,87; 146,69; 149,94; 152,22. IV (ATR, cm⁻¹): 3341 (f), 3064 (f), 3039 (f), 2910 (f), 1615 (F), 1586 (F), 1490 (f), 1461 (F), 1366 (F), 1286 (f), 1250 (F), 1230 (F), 1145 (m), 1046 (m), 1025 (m), 953 (m), 927 (m), 810 (m), 790 (F), 739 (F), 606 (F), 575 (m), 507 (F), 478 (m),

424 (m). Análise elementar: CHN esperado – C = 66,33%, H = 5,10%, N = 6,45%; CHN obtido – C = 65,89%, H = 5,07%, N = 6,52%. Ponto de Fusão: 70,5 °C.

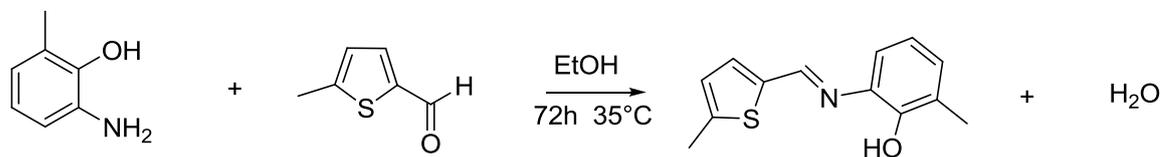


4-terc-butil-2-((5-metiltiofen-2-il)metilenoamino)fenol (L5). Este ligante foi preparado através de um procedimento similar àquele descrito para a síntese de **L1**, utilizando 2-amino-4-terc-butilfenol (0,6609g, 4 mmmol) e 5-metiltiofeno-2-carboxaldeído (0,5047g, 4 mmol). A mistura reacional foi agitada por 72h a 35°C e após a evaporação do solvente obteve-se um sólido de coloração amarela pálida. Rendimento: 0,7500g (69%). RMN ¹H (CDCl₃, 298 K, 300 MHz): 1,23 (9H,s); 2,46 (3H,s); 6,72 (1H,d); 6,83 (1H,d); 7,10 (1H,m); 7,15 (2H, m); 8,58 (1H, s). RMN ¹³C (APT- CDCl₃): 16,20; 31,72; 34,53; 112,61; 114,42; 125,64; 126,61; 133,09; 134,60; 143,07; 149,54; 149,83. IV (ATR, cm⁻¹): 3419 (m), 2953 (m), 2862 (f), 1611 (m), 1588 (F), 1499 (m), 1466 (F), 1440 (m), 1363 (m), 1276 (m), 1219 (F), 1167 (m), 1053 (m), 966 (m), 929 (m), 876 (m), 813 (F), 749 (f), 705 (f), 638 (m), 584 (F), 570 (F), 559 (F), 509 (F), 420 (m). Análise elementar: CHN esperado – C = 70,29%, H = 7,00%, N = 5,12%; CHN obtido – C = 69,64%, H = 6,57%, N = 5,06%. Ponto de Fusão: 99,3°C.

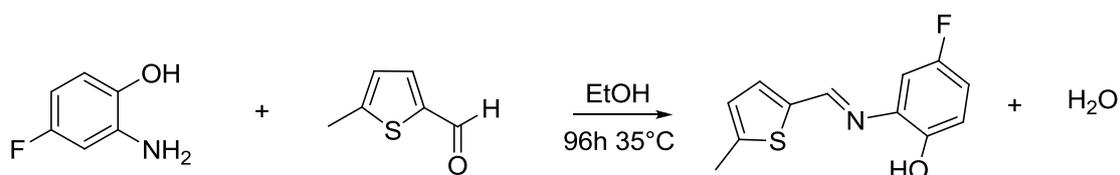


2-metil-6-((5-metiltiofen-2-il)metilenoamino)fenol (L6). Este ligante foi preparado através de um procedimento similar àquele descrito para a síntese de **L1** utilizando 5-metiltiofeno-2-carboxaldeído (0,5047g, 4mmol) e 2-amino-6-metilfenol (0,4926g, 4mmol). Após a evaporação do solvente obteve-se um sólido de coloração laranja. Rendimento: 0,6800g, (73%). RMN ¹H (CDCl₃, 298 K, 300 MHz): 2,29 (3H,s); 2,55 (3H,s); 6,79 (2H, m); 7,01 (1H, d); 7,09 (1H,d); 7,29 (1H, d); 8,66 (1H, s). RMN ¹³C (APT- CDCl₃): 15,69; 16,05; 112,99; 119,22; 124,28; 126,45; 129,59; 132,90; 134,66; 140,92; 146,30; 149,52; 150,45. IV (ATR, cm⁻¹): 3332 (m), 2908 (f), 2844 (f) 1620 (m), 1595 (F), 1456 (F), 1360 (m), 1314 (m), 1281 (f), 1248 (F), 1210 (F), 1158 (F), 1083 (m), 1043 (m), 1010 (m) 965 (m), 940 (f), 830 (m),

802 (F), 788 (F), 711 (F), 734 (F), 695 (f), 634 (F), 559 (m), 506 (m), 490 (F), 435 (m).
 Análise elementar: CHN esperado – C = 67,50%, H = 5,66%, N = 6,06%; CHN obtido – C = 67,22%, H = 5,66%, N = 6,02%. Ponto de Fusão: 82,0°C.



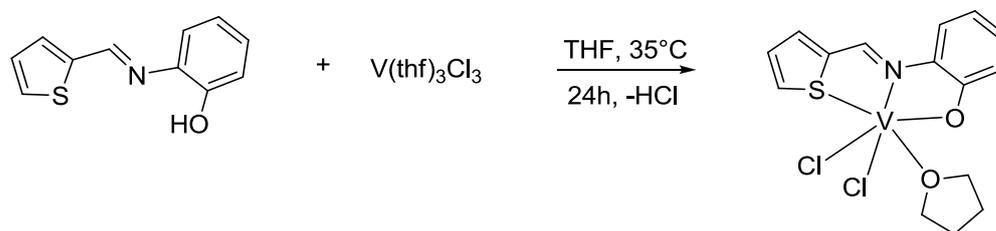
4-fluoro-2-((5-metilthiofen-2-il)metilenoamino)fenol (L7). Este ligante foi preparado através de um procedimento similar àquele descrito para a síntese de **L1** utilizando 5-metilthiofeno-2-carboxaldeído (0,5047g, 4mmol) e 2-amino-4-fluorofenol (0,5085g, 4mmol). A mistura reacional foi agitada por 96h a 35°C e após a evaporação do solvente obteve-se um sólido de coloração amarela dourada. Rendimento: 0,6800g, (72%). RMN ¹H (CDCl₃, 298 K, 300 MHz): 2,56 (3H,s); 6,82 (1H,m); 6,89 (2H,m); 6,98 (1H,dd); 7,35 (1H,d); 8,61 (1H,s). IV (ATR, cm⁻¹): 3347 (m), 3066 (f), 2969 (f), 2919 (f), 2857 (f), 1625 (m), 1595 (F), 1535 (m), 1494 (F), 1464 (F), 1371 (m), 1250 (F), 1226 (F), 1132 (F), 1093 (m), 1051 (m), 970 (m), 957 (m), 856 (F), 817 (m), 793 (F), 764 (m), 732 (m), 705 (f), 626 (f), 596 (f), 567 (m), 529 (m), 502 (F), 453 (m), 425 (m). Análise elementar: CHN esperado – C = 61,26%, H = 4,28%, N = 5,95%; CHN obtido – C = 61,31%, H = 4,46%, N = 6,29%. Ponto de Fusão: 72,7°C.



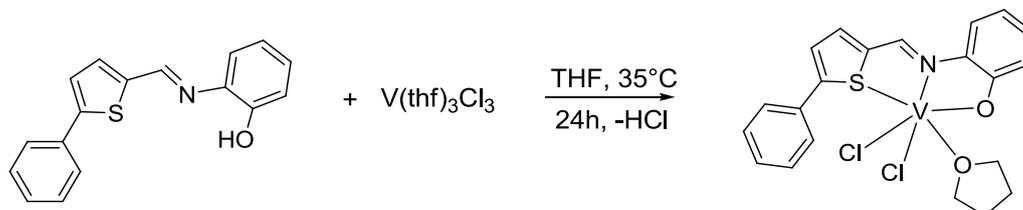
3.3 SÍNTESE DOS CATALISADORES DE VANÁDIO(III)

[VCl₂(thf)(L1)] (**V1**). Uma solução do ligante **L1** (0,0381g, 0,187 mmol) em THF seco (10 mL) foi adicionada, gota a gota e sob agitação, a uma solução de [V(thf)₃Cl₃] (0,070g; 0,187 mmol) em THF seco (15 mL). A solução resultante foi agitada por 24 h a 35°C. Decorrido este tempo, o solvente foi concentrado (10mL) e a adição de pentano (30 mL) ocasionou a precipitação de um sólido, o qual foi lavado com pentano (3 x 10 mL), filtrado e seco sob vácuo por 12 h. O complexo **V1** foi obtido como um sólido alaranjado. Rendimento: 0,0500g (73%). IV (ATR, cm⁻¹): 1638 (F), 1589 (m), 1480 (F), 1409 (F), 1350 (m), 1318 (m), 1253

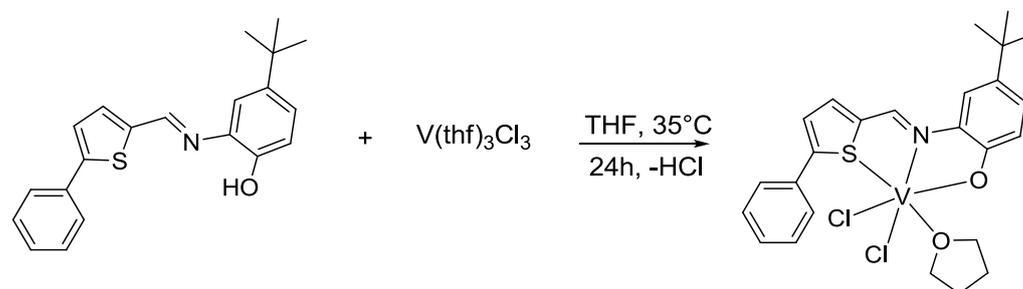
(F), 1184 (f), 1155 (f), 1103 (f), 1058 (m), 1040 (m), 997 (F), 861 (F), 823 (m), 749 (F), 564 (m), 516 (f), 469 (f).



[VCl₂(thf)(L2)] (V2). Este composto foi preparado de acordo com o método descrito na síntese do catalisador **V1** utilizando [V(thf)₃Cl₃] (0,070g, 0,187 mmol) e **L2** (0,0523g, 0,187 mmol). O complexo **V2** foi obtido como um sólido avermelhado. Rendimento: 0,0600g (71%). IV (ATR, cm⁻¹): 1635 (F), 1588 (m), 1491 (m), 1480 (m), 1434 (F), 1359 (m), 1325 (f), 1256 (F), 1187 (m), 1156 (f), 1106 (f), 1073 (m), 1000 (m), 869 (m), 809 (m), 755 (F), 687 (m), 599 (f), 572 (f), 463 (m), 441 (m).

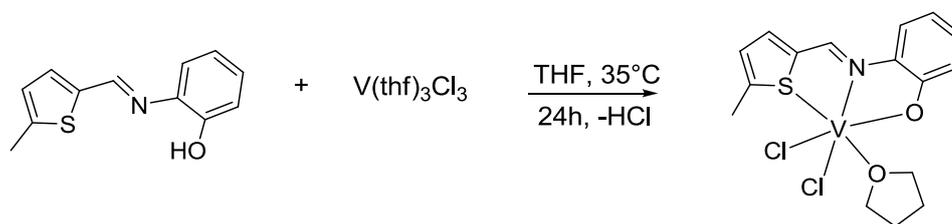


[VCl₂(thf)(L3)] (V3). Este composto foi preparado de acordo com o método descrito na síntese do catalisador **V1** utilizando [V(thf)₃Cl₃] (0,070g, 0,187 mmol) e **L3** (0,0627g; 0,187 mmol). O complexo **V3** foi obtido como um sólido avermelhado. Rendimento: 0,0800g (79%). IV (ATR, cm⁻¹): 2956 (f), 2868 (f), 1637 (F), 1596 (m), 1499 (m), 1434 (F), 1362 (m), 1322 (f), 1265 (F), 1189 (m), 1126 (m), 1072 (m), 999 (m), 828 (F), 757 (F), 684 (F), 525 (m), 474 (m).

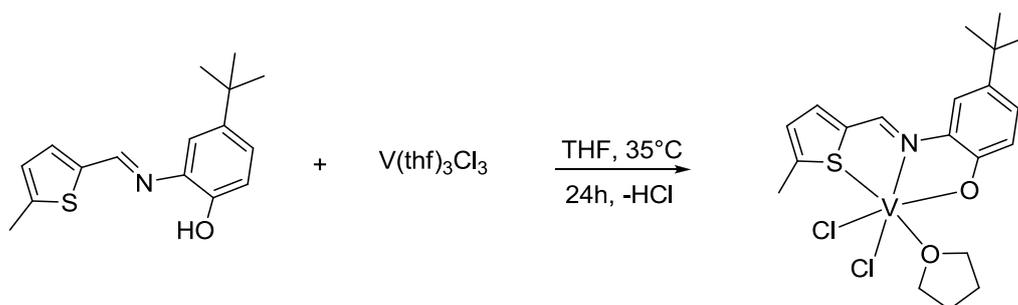


[VCl₂(thf)(L4)] (V4). Este composto foi preparado de acordo com o método descrito na síntese do catalisador **V1** utilizando [V(thf)₃Cl₃] (0,070g, 0,187 mmol) e **L4** (0,0406g, 0,187 mmol). O complexo **V4** foi obtido como um sólido de cor laranja. Rendimento: 0,0700g (86%). IV (ATR, cm⁻¹): 1638 (F), 1590 (m), 1485 (m), 1445 (F), 1357 (m), 1317 (m), 1225

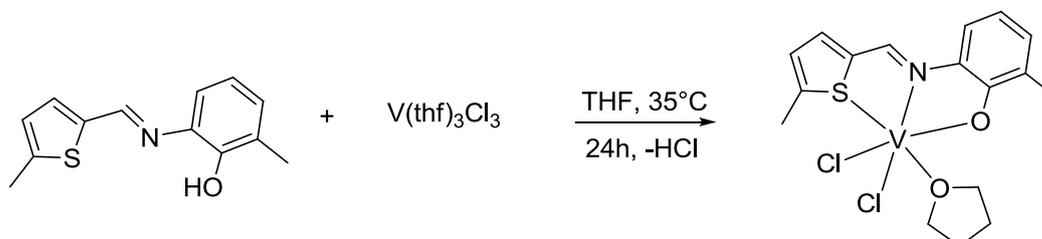
(F), 1163 (m), 1105 (f), 1062 (m), 998 (m), 867 (m), 807 (m), 758 (F), 578 (m), 502 (m), 481 (m), 434 (m).



[VCl₂(thf)(L5)] (V5). Este composto foi preparado de acordo com o método descrito na síntese do catalisador **V1** utilizando [V(thf)₃Cl₃] (0,070g, 0,187 mmol) e **L5** (0,0511g, 0,187 mmol). O complexo **V5** foi obtido como um sólido de cor laranja. Rendimento: 0,0700g (82%). IV (ATR, cm⁻¹): 2959 (m), 2869 (f), 1640 (F), 1599 (m), 1496 (m), 1445 (F), 1362 (m), 1266 (F), 1163 (f), 1129 (m), 1063 (f), 1005 (f), 830 (F), 735 (f), 684 (f), 626 (f), 499 (F).

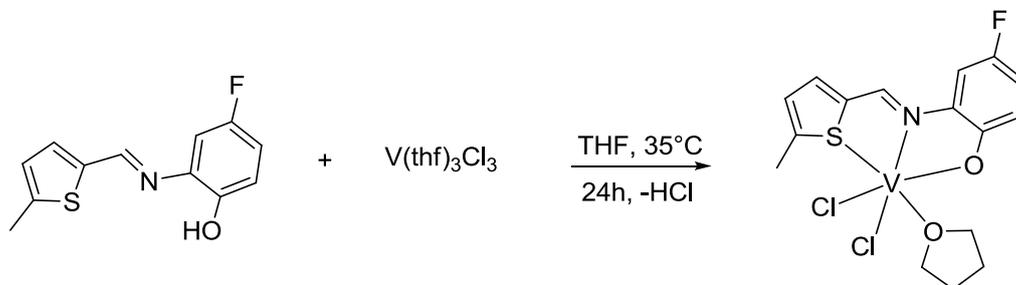


[VCl₂(thf)(L6)] (V6). Este composto foi preparado de acordo com o método descrito na síntese do catalisador **V1** utilizando [V(thf)₃Cl₃] (0,070g, 0,187 mmol) e **L6** (0,0433g, 0,187 mmol). O complexo **V6** foi obtido como um sólido de cor laranja. Rendimento: 0,0600g (76%). IV (ATR, cm⁻¹): 1636 (F), 1593 (m), 1476 (m), 1441 (F), 1357 (m), 1312 (m), 1274 (m), 1209 (m), 1161 (m), 1099 (f), 1060 (f), 999 (m), 923 (f), 850 (F), 805 (m), 743 (F), 487 (F), 432 (m).



[VCl₂(thf)(L7)] (V7). Este composto foi preparado de acordo com o método descrito na síntese do catalisador **V1** utilizando [V(thf)₃Cl₃] (0,070g, 0,187 mmol) e **L7** (0,0440g, 0,187

mmol). O complexo **V7** foi obtido como um sólido alaranjado. Rendimento: 0,0640g (80%). IV (ATR, cm^{-1}): 1640 (F), 1598 (F), 1491 (F), 1445 (F), 1358 (m), 1310 (m), 1259 (F), 1199 (F), 1167 (m), 1144 (m), 1097 (f), 1065 (m), 1004 (m), 972 (m), 852 (F), 815 (F), 724 (m), 494 (F), 447 (m), 429 (m).



3.4 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA - EPR

Os experimentos de EPR foram realizados em amostras sólidas pulverizadas e em soluções congeladas dos complexos **V1**, **V3**, **V4**, **V5** e **V7** em THF. Os sólidos pulverizados foram analisados à temperatura ambiente e na temperatura de nitrogênio líquido. Os espectros de EPR foram adquiridos através de um espectrômetro Bruker EMX micro-X, operando em banda X. A potência da radiação de microondas de excitação foi ajustada para 1 mW, fora do intervalo de saturação. A amplitude de modulação e o tempo de conversão foram ajustados para maximizar a relação sinal/ruído e minimizar distorções e artefatos.

Duas varreduras de campo distintas foram empregadas, sendo a primeira uma varredura ampla, indo de 50 G a 5050 G, cobrindo a faixa de fator-g de 1,30 a 1,33; a segunda varredura corresponde à cobertura dos espectros de vanádio(IV) observados, indo de 2375 G a 4750 G, cobrindo a faixa de fator-g de 1,4 a 2,8.

Os experimentos foram divididos em duas etapas. Na primeira etapa, as amostras sólidas foram analisadas à temperatura ambiente e, em seguida, sólidos e soluções foram analisados na temperatura de nitrogênio líquido. Na segunda etapa, as amostras de sólidos e soluções foram expostas ao ar durante aproximadamente 20 horas e em seguida analisadas como na primeira etapa.

3.5 PROCEDIMENTO GERAL DA POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO

As reações de polimerização e copolimerização de etileno foram realizadas no reator Parr 4843 de aço com paredes duplas dotado de agitação mecânica, controlador interno de temperatura e utilizado em fluxo contínuo de etileno.

O reator Parr foi seco em estufa a 120 °C por no mínimo 5 h antes de cada reação de polimerização e colocado sob vácuo por 45 minutos para o seu resfriamento. Inicialmente, sob atmosfera de argônio, quantidades adequadas de tolueno e MAO foram introduzidas consecutivamente no reator, e então o sistema foi saturado com etileno. Após atingir o equilíbrio térmico, o complexo catalítico pesado em atmosfera inerte foi adicionado ao reator solubilizado/suspensão em 10 mL de tolueno. A pressão total de 5 bar foi mantida constante bem como a agitação de 500 rpm. As polimerizações foram interrompidas pela adição de etanol acidificado (HCl 1%), sendo os polímeros lavados com etanol acidificado (HCl 1%) água, etanol e secos em estufa a vácuo a 60 °C por 12 h.

Nas reações de copolimerização, quantidades adequadas de 1-hexeno foram adicionadas ao reator sob argônio após a adição do solvente (tolueno).

É válido ressaltar que todas as reações foram realizadas em duplicata ou triplicata, de modo a minimizar as possibilidades de erro na avaliação das produtividades, podendo ser este estabelecido em 15%.

3.6 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS/COPOLÍMEROS

3.6.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As temperaturas de fusão (T_m) e o grau de cristalinidade dos polímeros foram determinados por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) utilizando um calorímetro diferencial modelo DSC 2010 da TA Instruments. Os termogramas foram obtidos sob fluxo de nitrogênio de 70 ± 5 mL/min empregando uma taxa de aquecimento de 10°C/min, realizando-se dois ciclos de 40 até 180°C. Os valores de temperatura de fusão foram obtidos através do segundo ciclo, pois a análise dos resultados do primeiro ciclo traduz a história térmica do polímero. A porcentagem de cristalinidade dos polímeros foi calculada através da seguinte equação:

$$\chi(\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f0}} \times 100$$

onde χ representa o teor de cristalinidade, ΔH_f o calor de fusão da amostra e ΔH_{f0} o calor de fusão de um polietileno 100% cristalino (293 J g⁻¹).^{59,60}

3.6.2 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono 13, RMN ¹³C

As amostras de copolímero para análise de RMN ¹³C foram preparadas dissolvendo 0,05 g de polímero em aproximadamente 0,4 mL de 1,2-diclorobenzeno, a 125°C. Em seguida, foi adicionado 0,1 mL de benzeno deuterado. O percentual de comonômero incorporado (em mol) foi determinado da seguinte maneira: ⁶¹

$$\% C = \frac{([C] \times 100)}{([E] + [C])}$$

onde as frações molares de etileno e do comonômero podem ser calculadas a partir das seguintes sequências de tríades:

$$[C] = [CCC] + [ECC] + [ECE];$$

$$[E] = [EEE] + [CEC] + [CEE];$$

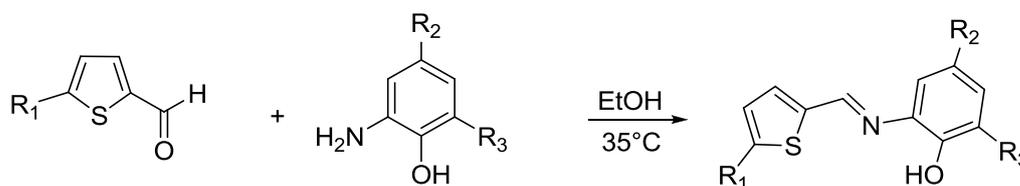
$$[E] = \text{fração molar de etileno}$$

$$[C] = \text{fração molar de comonômero};$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS LIGANTES TIO-IMINA-FENOL

Os ligantes do tipo tio-imina-fenol foram sintetizados via reação de condensação entre uma amina primária e um aldeído, utilizando etanol como solvente (Esquema 1). Estes ligantes foram obtidos como sólidos amarelos ou laranja, com bons rendimentos (68 – 87%) e caracterizados por espectroscopia de RMN de ¹H e ¹³C, análise elementar, ponto de fusão, espectroscopia na região do infravermelho e por difratometria de raios X de monocristais.



L1:	R ₁ = H	R ₂ = H	R ₃ = H
L2:	R ₁ = Ph	R ₂ = H	R ₃ = H
L3:	R ₁ = Ph	R ₂ = t-But	R ₃ = H
L4:	R ₁ = Me	R ₂ = H	R ₃ = H
L5:	R ₁ = Me	R ₂ = t-But	R ₃ = H
L6:	R ₁ = Me	R ₂ = H	R ₃ = Me
L7:	R ₁ = Me	R ₂ = F	R ₃ = H

Esquema 1. Rota de síntese dos ligantes tio-imina-fenol (L1-L7)

Os espectros de RMN ^1H demonstram que a formação dos ligantes ocorreu considerando principalmente a presença de um singlete na região de 8,58 - 8,79 ppm referente ao H pertencente ao carbono da imina em detrimento do sinal característico do aldeído que é observado em aproximadamente 9,5 ppm.

A presença do grupo funcional imina também pode ser confirmada nos espectros de RMN ^{13}C (APT) através de um sinal observado na faixa de 148,99 – 149,94 ppm.

Os cristais dos ligantes **L1**, **L4** e **L7**, adequados para análise de raios X, foram obtidos a partir de uma solução em pentano mediante a evaporação lenta do referido solvente. As estruturas cristalinas e moleculares destes compostos são mostradas nas Figuras 20-22. Os dados cristalográficos e de refinamentos estruturais são apresentados na Tabela 2.

As estruturas cristalina e molecular dos ligantes **L1**, **L4** e **L7** comprovam a formação dos compostos desejados e estão de acordo com os dados espectroscópicos, onde se observa a formação das unidades imínicas as quais estão ligadas aos grupos tiofeno e fenolato. As principais distâncias de ligação são apresentadas na Tabela 1. Comparando a distância de ligação C(1)-O(1), observa-se que a mesma aumenta de **L1** para **L7**, sendo este aumento ocasionado pela presença do átomo de F no anel aromático o qual determina uma diminuição da densidade eletrônica ao redor do átomo de carbono (C1).

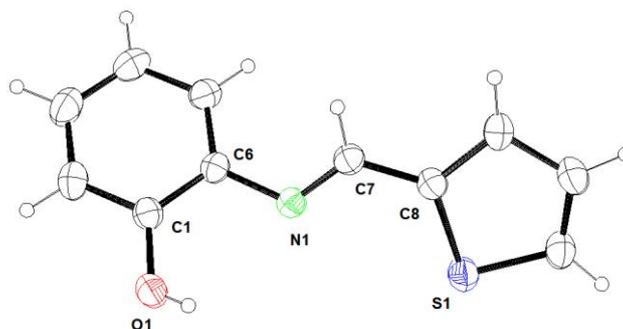


Figura 20. Estrutura molecular no estado sólido de **L1**.

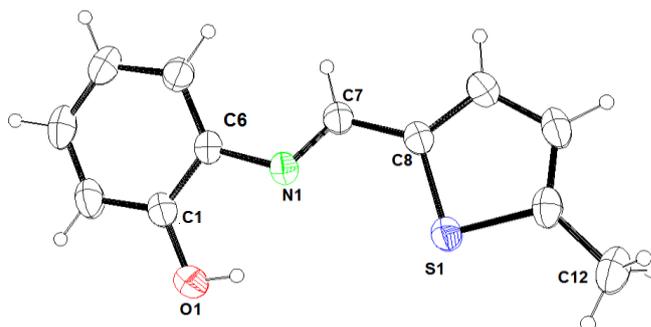


Figura 21. Estrutura molecular no estado sólido de **L4**.

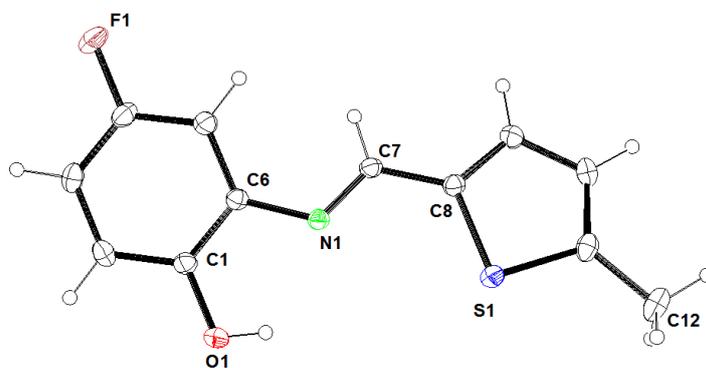


Figura 22. Estrutura molecular no estado sólido de **L7**.

Tabela 1. Principais distâncias de ligação (Å)

	L1	L4	L7
C(6)-N(1)	1,413(3)	1,4171(19)	1,408(2)
C(1)-O(1)	1,352(3)	1,361(2)	1,369(2)
C(7)-N(1)	1,276(3)	1,268(2)	1,279(2)
C(7)-(C8)	1,442(3)	1,440(2)	1,440(2)
C-F(1)	-	-	1,368(2)

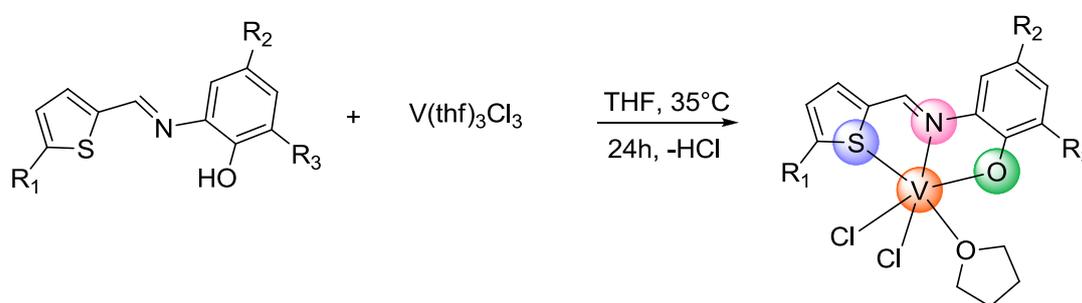
Tabela 2. Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento da estrutura cristalina calculada dos ligantes **L1**, **L4** e **L7**.

<i>Ligante</i>	<i>L1</i>	<i>L4</i>	<i>L7</i>
Fórmula Empírica	C ₂₂ H ₁₈ N ₂ O ₂ S ₂	C ₁₂ H ₁₁ NOS	C ₁₂ H ₁₀ FNOS
Massa molar (g)	406,50	217,28	235,27
Temperatura (K)	296(2) K	296(2) K	150(2)K
Comprimento de onda (Å)	0,71073	0,71073	0,71073
Sistema cristalino; grupo espacial	Ortorrômico ; P b c a (61)	Monoclínico; C 2/c (15)	Monoclínico; C 2/c
Dimensões da cela unitária			
<i>a</i> (Å)	16,9518(18)	25,695(4)	24,1126(13)
<i>b</i> (Å)	13,4490(14)	6,3640(10)	6,5721(3)
<i>c</i> (Å)	17,5790(18)	18,406(3)	14,5325(10)
α (°)	90	90	90
β (°)	90	132,060(2)	104,921(2)
γ (°)	90	90	90
Volume (Å ³)	4007.7(7)	2234.6(6)	2225.3(2)
Z; densidade calculada (g. cm ⁻³)	8; 1,347	8; 1,292	8; 1,404
Coeficiente de absorção linear (mm ⁻¹)	0,286	0,261	0,280
<i>F</i> (000)	1696	896	976
Tamanho do cristal (mm)	-	-	0,49 x 0,33 x 0,10
Região de varredura angular θ (°)	2,25 a 26,36	2,14 a 26,35	2,98 a 27,48
Região de varredura dos índices	-21 ≤ <i>h</i> ≤ 17, -16 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -21 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-32 ≤ <i>h</i> ≤ 32, -7 ≤ <i>k</i> ≤ 7, -22 ≤ <i>l</i> ≤ 21	-31 ≤ <i>h</i> ≤ 29, -8 ≤ <i>k</i> ≤ 6, -18 ≤ <i>l</i> ≤ 18
Número de reflexões coletadas	17592	6552	9332
Número de reflexões independentes	4071 [R(int) = 0.0419]	2271 [R(int) = 0.0199]	2552 [R(int) = 0.0408]
Integralidade da medida	99,5 %	99,9 %	99,4 %
Correção de absorção	-	-	multi-scan
Transmissão mínima e máxima	-	-	0,860 e 0,972
Dados/restrições/parâmetros	4071 / 0 / 259	2271 / 0 / 140	2552 / 0 / 149
Goodness-of-fit em <i>F</i> ²	1,060	1,061	1,02
Índices <i>R</i> finais [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0,0502 <i>wR</i> ₂ = 0,1523	<i>R</i> ₁ = 0,0374 <i>wR</i> ₂ = 0,1118	<i>R</i> ₁ = 0,044 <i>wR</i> ₂ = 0,0953
Índices <i>R</i> (todos os dados)*	<i>R</i> ₁ = 0,0631 <i>wR</i> ₂ = 0,1727	<i>R</i> ₁ = 0,0429 <i>wR</i> ₂ = 0,1181	<i>R</i> ₁ = 0,0633 <i>wR</i> ₂ = 0,1035
Densidade eletrônica residual (e Å ⁻³)	0,334 e -0,505	0,277 e -0,171	0,305 e -0,237

$$*R_1 = |F_o - F_c| / |F_o|; wR_2 = [w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (wF_o^2)]^{-1/2}$$

4.2 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES DE VANÁDIO(III) CONTENDO LIGANTES TIO-IMINA-FENOL

A reação do $[V(thf)_3Cl_3]$ com 1 equivalente dos ligantes (**L1-L7**) em THF a $35^\circ C$ resultou na formação dos complexos **V1-V7** como sólidos alaranjados e avermelhados em bons rendimentos (71-86%) (Esquema 2), sendo os mesmos caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho. Estes complexos apresentam baixa estabilidade, decompondo-se rapidamente quando expostos ao O_2 e H_2O . Como esperado, esses compostos apresentaram natureza paramagnética (Figura A1 - em anexo).



V1:	$R_1 = H$	$R_2 = H$	$R_3 = H$
V2:	$R_1 = Ph$	$R_2 = H$	$R_3 = H$
V3:	$R_1 = Ph$	$R_2 = t\text{-But}$	$R_3 = H$
V4:	$R_1 = Me$	$R_2 = H$	$R_3 = H$
V5:	$R_1 = Me$	$R_2 = t\text{-But}$	$R_3 = H$
V6:	$R_1 = Me$	$R_2 = H$	$R_3 = Me$
V7:	$R_1 = Me$	$R_2 = F$	$R_3 = H$

Esquema 2. Rota sintética adotada para a síntese dos catalisadores de vanádio contendo ligantes tio-imina-fenol(**V1-V7**).

Os espectros na região do infravermelho dos complexos **V1-V7** apresentam bandas características dos ligantes tio-imina-fenol sugerindo coordenação destes frente ao centro metálico de vanádio(III). Tomando-se como exemplo os espectros na região do infravermelho de **L5** e **V5** (Figura 23), observa-se o desaparecimento da banda fina e de forte intensidade em 3419 cm^{-1} atribuída ao estiramento $\nu_{(O-H)}$ do grupo fenol no ligante livre, sugerindo fortemente a coordenação do grupo fenolato ao centro metálico de vanádio. Observa-se ainda, vibrações de deformação axial assimétrica e simétrica de ligações C-H dos grupamentos alifáticos em 2953 e 2862 cm^{-1} para o ligante e 2959 e 2869 cm^{-1} no complexo.

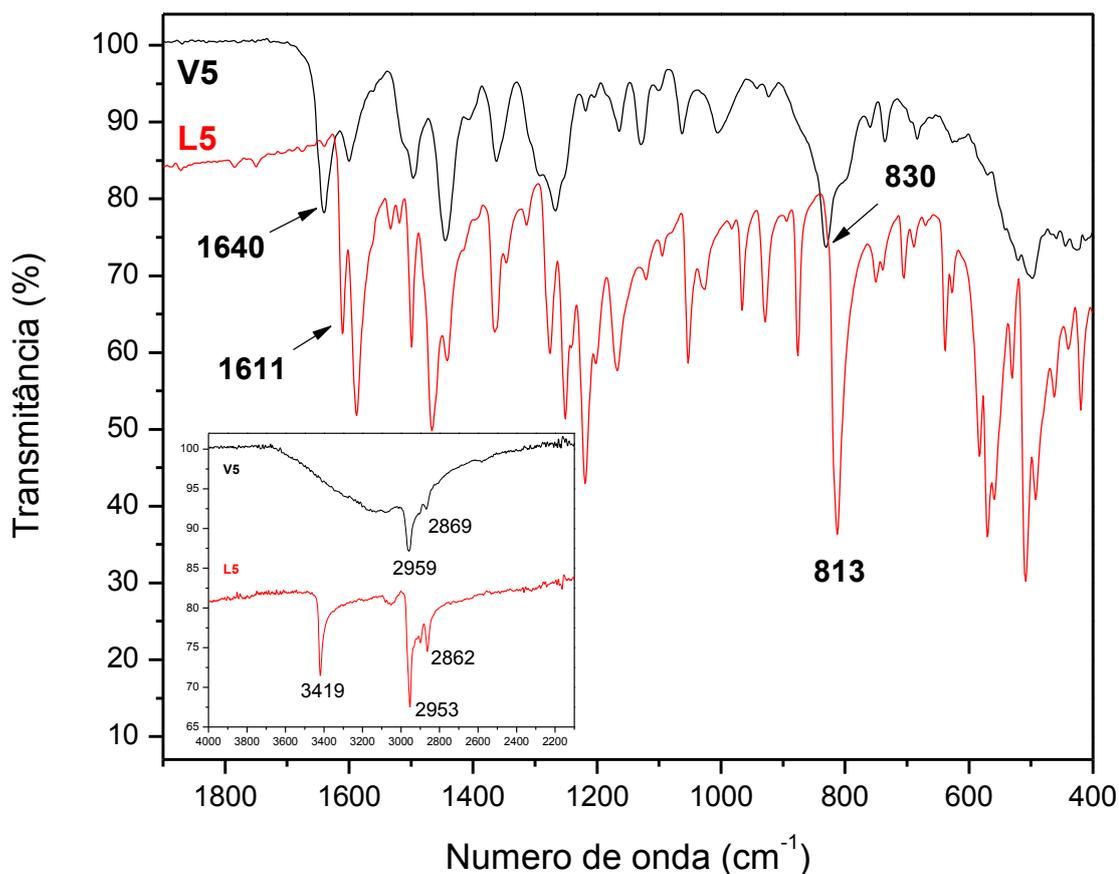


Figura 23. Espectro na região do infravermelho de **L5** e **V5**.

Entre as bandas de estiramentos ativas na região do infravermelho e presentes nos ligantes e nos complexos de vanádio, as frequências vibracionais do grupamento C=N são caracterizadas como uma das mais importantes e informativas e desta forma são listadas na Tabela 3.

Tabela 3. Bandas de estiramento $\nu_{(C=N)}$ presente nos ligantes e nos complexos de vanádio.

Ligante $\nu_{(C=N)}$ (cm^{-1})	Complexo $\nu_{(C=N)}$ (cm^{-1})	$\Delta\nu$ (cm^{-1})
L1 (1608)	V1 (1638)	30
L2 (1605)	V2 (1635)	30
L3 (1610)	V3 (1637)	27
L4 (1615)	V4 (1638)	23
L5 (1611)	V5 (1640)	29
L6 (1620)	V6 (1636)	16
L7 (1625)	V7 (1640)	15

A frequência de estiramento $\nu_{(C=N)}$ referente ao grupo imina em **L5** é visualizada em 1611 cm^{-1} , a qual sofre um deslocamento significativo para 1640 cm^{-1} no complexo. Este deslocamento ($\Delta\nu = 29\text{ cm}^{-1}$) sugere fortemente que o ambiente eletrônico/químico foi modificado devido à coordenação do grupo imina ao centro metálico. Resultados similares são descritos na literatura para outros complexos de vanádio contendo ligantes bis(fenóxi-imina).⁶²

A região onde o estiramento $\nu_{(C=N)}$ absorve depende de uma série de fatores, e entre estes, a natureza do grupo substituinte. Em um sistema conjugado com os átomos de carbono e nitrogênio do tipo $R_2C=NR$ a ligação $C=N$ absorve em menor número de onda (usualmente $1631\text{-}1613\text{ cm}^{-1}$), enquanto que a absorção de um sistema não conjugado se dá em maiores números de onda ($1657\text{-}1631\text{ cm}^{-1}$). A presença de um substituinte em um anel fenila tal como um halogênio diminui a conjugação, o que aumenta a frequência de estiramento da ligação $C=N$.⁶³

Diante disso, depreende-se que o deslocamento para maior número de onda observado para **V5** e para os demais complexos de vanádio (Tabela 3) reflete uma possível perda da conjugação do sistema que pode ser atribuída ao fato do ligante perder a planaridade ao se ligar ao centro metálico.

Observa-se ainda, que dentre todos os ligantes, **L2** é o que apresenta o menor número de onda para a ligação $C=N$ (1605 cm^{-1}), o que demonstra a maior conjugação desse sistema devido à presença de três anéis aromáticos. Em contrapartida, **L7** é o que apresenta maior frequência de estiramento para a ligação $C=N$ (1625 cm^{-1}), comprovando a influência que o átomo de flúor exerce sobre a conjugação do sistema.

Por fim, observa-se ainda uma banda intensa em aproximadamente 813 cm^{-1} no ligante **L5**, referente ao grupamento C-S-C do tiofeno, a qual sofre um deslocamento para 830 cm^{-1} no complexo **V5**, sendo tal comportamento também observado para os demais complexos.

As Figuras 24-28 apresentam os espectros de EPR antes e depois da exposição ao ar para os complexos **V1**, **V3**, **V4**, **V5** e **V7**. De maneira geral, tais compostos apresentaram comportamentos semelhantes nas análises de EPR.

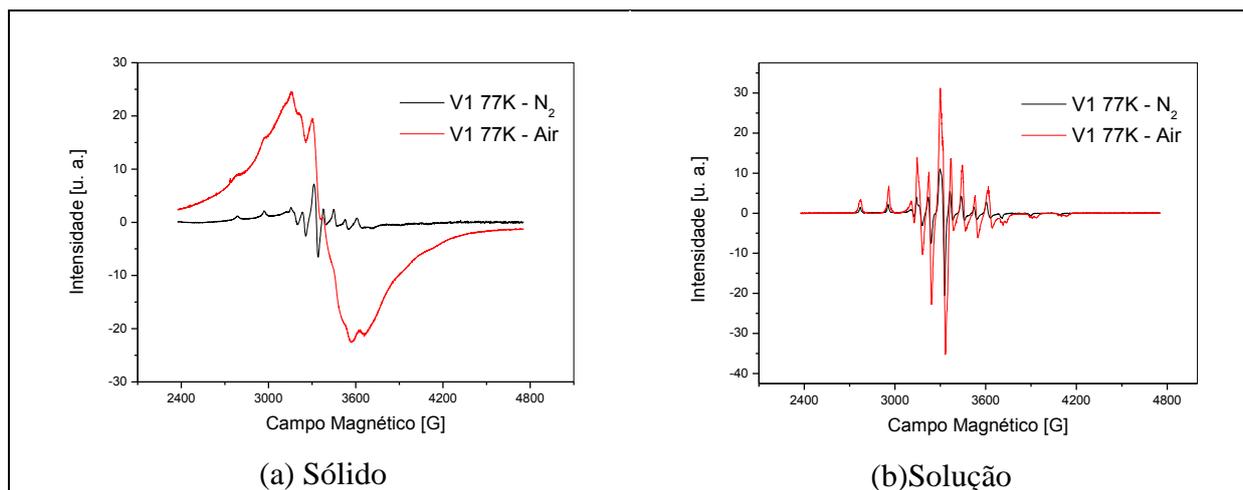


Figura 24: Espectros de EPR antes e após a exposição ao ar para o composto **V1** (a) no estado sólido e em (b) solução de THF na temperatura de 77K.

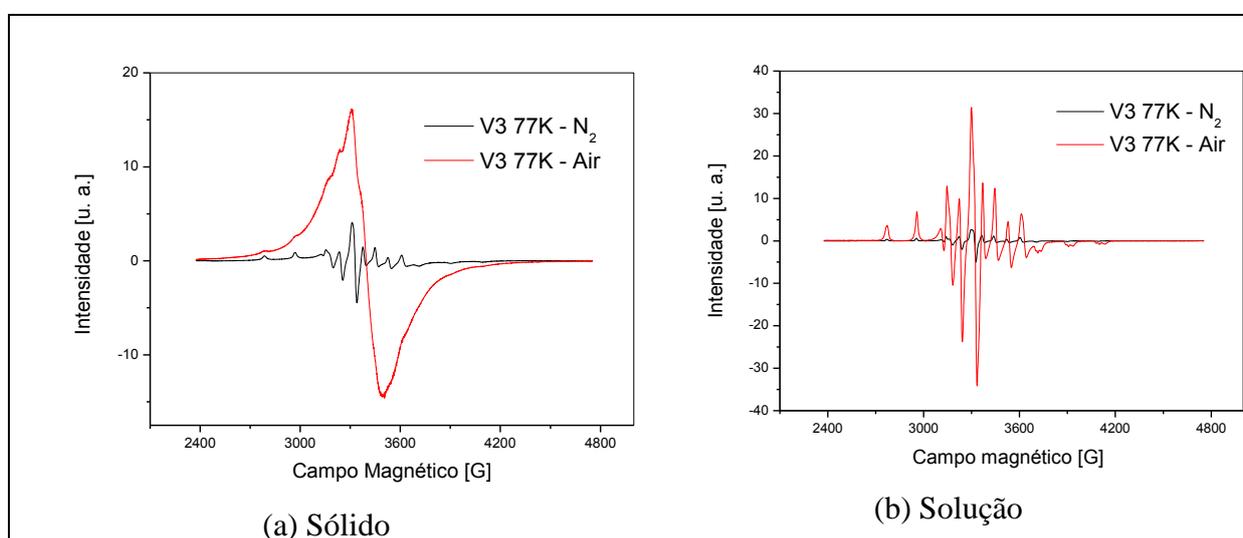


Figura 25: Espectros de EPR antes e após a exposição ao ar para o composto **V3** (a) no estado sólido e em (b) solução de THF na temperatura de 77K.

Os resultados são compatíveis com a presença de vanádio(III), pois o mesmo em ambiente hexacoordenado distorcido (de acordo com as propostas estruturais apresentadas) geralmente não produz sinal de EPR em banda X.⁶⁴

Antes da exposição ao ar (espectros em preto), os espectros exibidos pelas amostras são consistentes com espécies de vanádio(IV) ($S = 1/2$) mononucleares, o que pode ser causado por oxidação durante a preparação e/ou manipulação dos sólidos. Este tipo de observação é bastante comum quando se analisa complexos de vanádio(III), pela sensibilidade ao ar dos sólidos e, mais ainda, das suas soluções.

Nas amostras sólidas, os espectros apresentam alargamento característico de ambientes de alta concentração de espécies paramagnéticas, oriundo de interações magnéticas entre as

espécies, como esperado. Já os espectros em solução são bastante representativos de espécies paramagnéticas diluídas, com clara resolução da interação hiperfina entre os momentos magnéticos eletrônico e nuclear do átomo de vanádio.

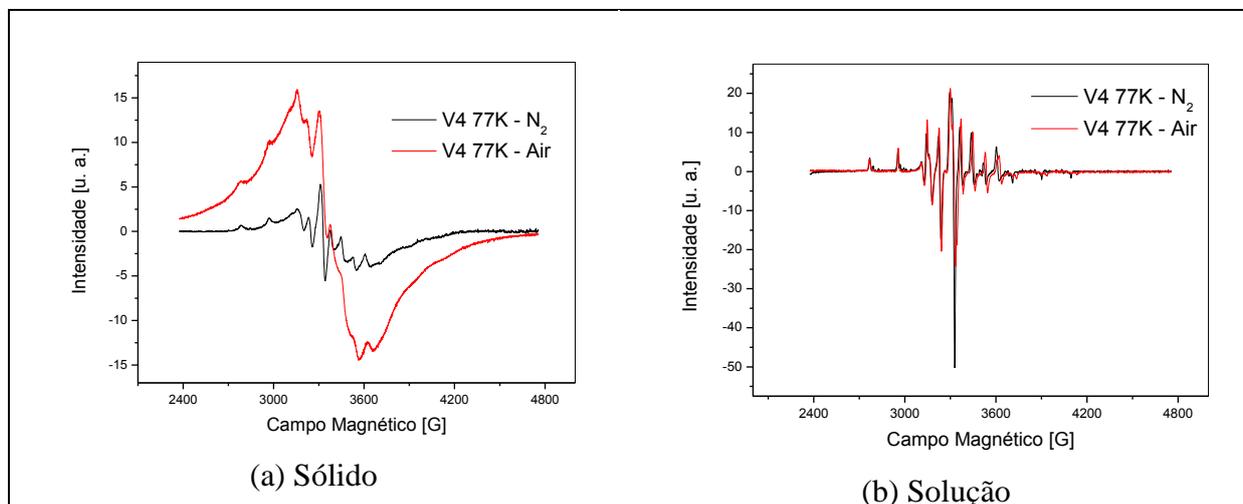


Figura 26: Espectros de EPR antes e após a exposição ao ar para o composto **V4** (a) no estado sólido e em (b) solução de THF na temperatura de 77K.

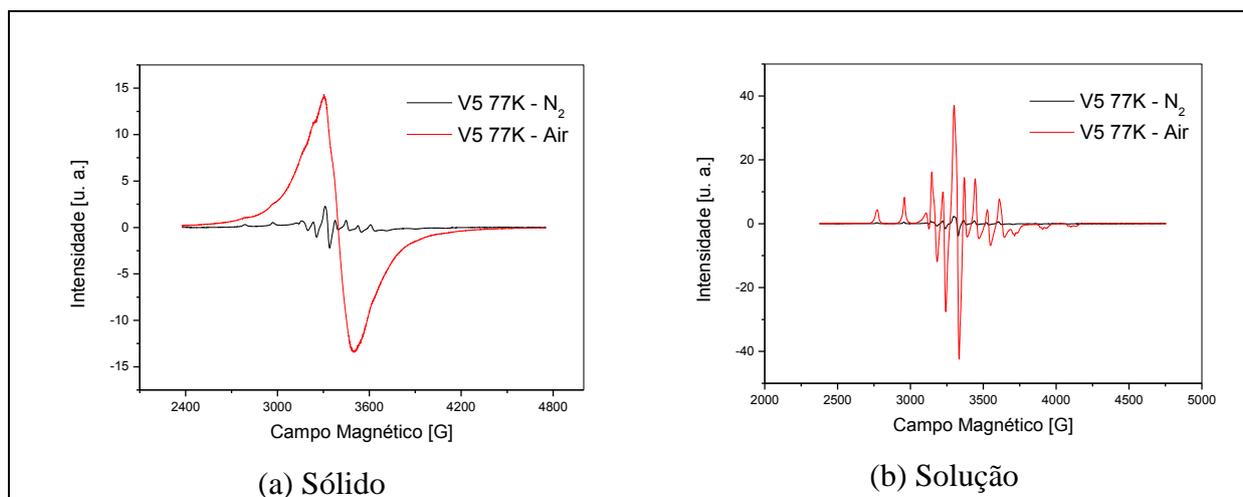


Figura 27: Espectros de EPR antes e após a exposição ao ar para o composto **V5** (a) no estado sólido e em (b) solução de THF na temperatura de 77K.

Após a exposição ao ar (espectros em vermelho), a alteração mais evidente observada nos espectros de EPR consiste no aumento de suas intensidades. A intensidade dos espectros de EPR é proporcional ao número de espécies paramagnéticas presentes na amostra. Esse aumento nas intensidades dos espectros de EPR é uma indicação indireta da presença de espécies de vanádio(III) nas amostras. Com a exposição ao ar, as espécies de vanádio(III) presentes são oxidadas a vanádio(IV).

Em resumo, os resultados são compatíveis com a presença de vanádio(III) contendo uma pequena contaminação com vanádio(IV) mononuclear, sendo que a mesma pode ser expressiva em alguns casos, mas não corresponde ao componente principal das amostras.

É válido mencionar ainda que os espectros das amostras sólidas em temperatura ambiente são muito similares àqueles obtidos em 77 K e, por essa razão, foram omitidos.

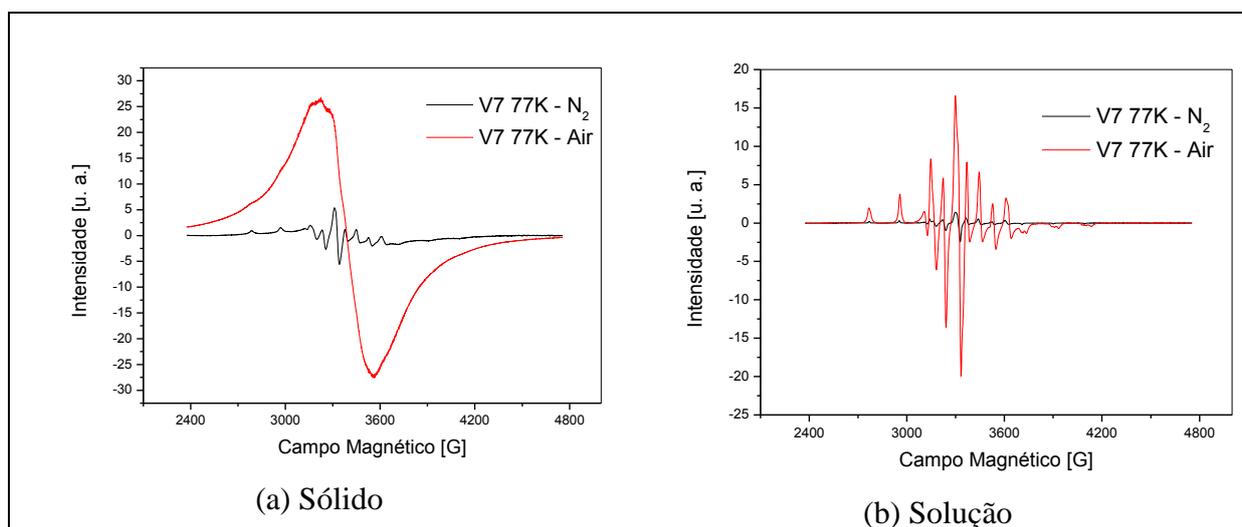


Figura 28: Espectros de EPR antes e após a exposição ao ar para o composto **V7** (a) no estado sólido e em (b) solução de THF na temperatura de 77K.

4.3 REAÇÕES DE HOMOPOLIMERIZAÇÃO DO ETILENO EMPREGANDO COMPLEXOS DE VANÁDIO (V1-V7)

A homopolimerização do etileno utilizando os catalisadores **V1-V7** foi investigada em tolueno e na presença de metilaluminoxano (MAO) como cocatalisador. Os resultados são apresentados na Tabela 4.

Estudos iniciais realizados a 30°C, 5 bar de etileno e com razão molar $[Al]/[V] = 500$ mostraram que estes sistemas catalíticos são ativos na homopolimerização de etileno com atividades entre 213,6 a 887,2 kg de PE/mol(V)·h. Tais condições foram estabelecidas tendo em vista outros trabalhos já desenvolvidos pelo nosso grupo de pesquisa onde as mesmas se mostraram satisfatórias para reações de polimerização.⁶⁵

Os resultados de polimerização evidenciam que o desempenho catalítico dos complexos **V1-V7** é fortemente influenciado pela estrutura do ligante tio-imina-fenol coordenado ao centro metálico como mostrado na Figura 29.

Tabela 4. Reações de homopolimerização do etileno utilizando os complexos **V1-V7**^a.

Entr.	Cat.	Cocat.	[Al]/[V]	T (°C)	Tempo (min)	m _{pol} (g)	Atividade (kg de PE/mol(V)·h)	T _m (°C)	χ (crist. %) ^b
1	V1	MAO	500	30	15	0,267	213,6	135	34
2	V2	MAO	500	30	15	0,320	256,0	134	30
3	V3	MAO	500	30	15	0,678	542,4	133	31
4	V4	MAO	500	30	15	0,450	360,0	134	30
5	V5	MAO	500	30	15	0,831	664,8	136	41
6	V6	MAO	500	30	15	0,508	406,4	135	28
7	V7	MAO	500	30	15	1,109	887,2	134	40
8	V5	MAO	500	30	5	0,825	1988,0	133	43
9	V5	MAO	500	30	30	1,728	691,2	134	44
10	V5	MAO	500	50	15	0,733	586,4	137	50
11	V5	MAO	500	80	15	0,330	264,0	137	43
12	V5	MAO	100	30	15	0,314	251,2	136	31
13	V5	MAO	250	30	15	0,829	663,2	135	35
14	V5	MAO	1000	30	15	0,776	620,8	136	37
15	V5	MAO	2000	30	15	0,931	744,8	135	33
16	V5	MAO	4000	30	15	0,941	752,8	135	34
17	V4	MAO	500	50	15	0,543	434,4	133	21
18	V4	MAO	500	80	15	0,274	219,2	134	33
19	V7	MAO	500	30	5	0,617	1486,7	133	46
20	V7	MAO	500	30	30	1,219	487,6	131	42

^aCondições reacionais: reator Parr, 100 mL tolueno, (V) = 5 μmol, 500rpm, pressão de C₂H₄ = 5 bar. Os resultados são representativos de experimentos em duplicata, assumindo um erro máximo de 15%.

^bCristalinidade calculada como $(\Delta H_f/\Delta H_{fu}) \times 100$, $\Delta H_{fu} = 293 \text{ J g}^{-1}$.

Dessa forma, quando se compara as atividades catalíticas de **V1** e **V2** (entradas 1 e 2) observa-se que a presença de um grupo fenila na posição R₁ (Figura 30) promove um leve aumento na atividade catalítica. Tal comportamento pode estar relacionado tanto à proteção estérica do sítio ativo exercida pela fenila, como também pela sua capacidade retiradora de densidade eletrônica, deixando o metal ligeiramente mais eletrofílico, facilitando, portanto a coordenação do etileno.

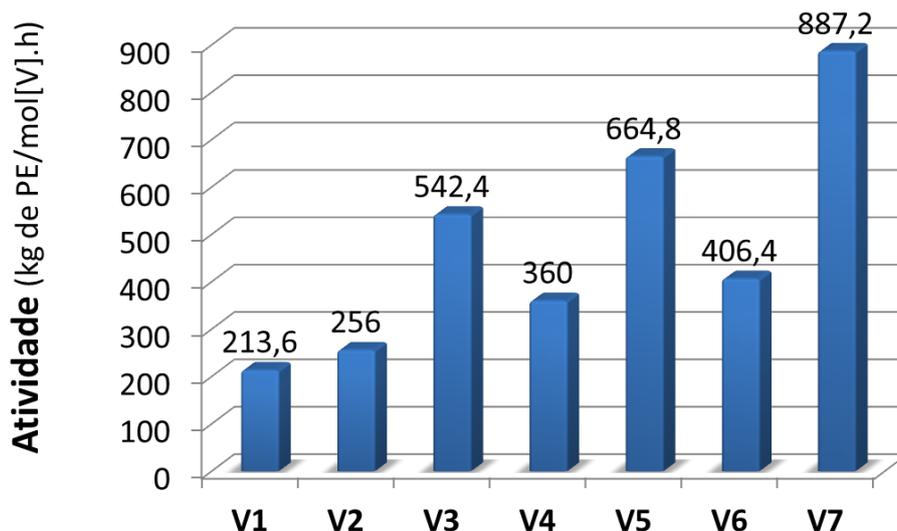


Figura 29. Atividade catalítica dos complexos **V1-V7**. (30°C, 5 μmol de catalisador, pressão de $\text{C}_2\text{H}_4 = 5$ bar e razão molar $[\text{Al}]/[\text{V}] = 500$).

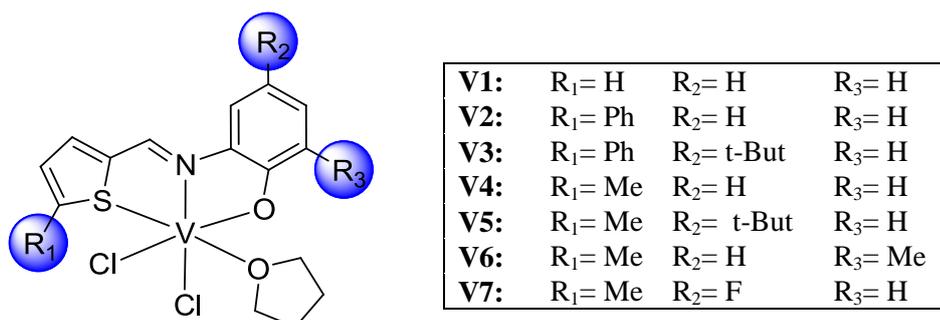


Figura 30. Estrutura geral para os complexos de vanádio.

Entretanto, um efeito mais pronunciado é exercido pelos grupos localizados na posição R_2 . A comparação dos resultados obtidos para **V2** e **V3** (entradas 2 e 3) evidencia que a atividade de **V3** ($\text{R}_2 = t\text{Bu}$; 542,4 kg de PE/mol(V)·h) é aproximadamente duas vezes maior em relação aquela apresentada por **V2** ($\text{R}_2 = \text{H}$; 256,0 kg de PE/mol(V)·h). Comportamento similar é observado para **V4** e **V5** (entradas 4 e 5). Para estes dois casos, a presença do grupo *tert*-butila na posição *para* ao oxigênio do fenol induz um aumento na densidade eletrônica sobre o metal, o que contribui para a maior estabilização da espécie catalítica. Resultados similares tem sido reportados com complexos de zircônio(IV) contendo ligantes fenóxi-iminas.⁶⁶

Avaliando-se os resultados obtidos para **V4** e **V6** (entradas 4 e 6) observa-se que a presença do grupo metila na posição R_3 promove um pequeno aumento na atividade catalítica. Segundo relatos apresentados na literatura, a presença de um grupo substituinte na posição *orto* ao oxigênio do fenol está diretamente relacionada ao desempenho catalítico, de modo que, quanto maior o impedimento estérico desse grupo maior será a atividade. A compreensão desse efeito pode ser obtida considerando-se dois aspectos principais: a) A proteção espacial do átomo de oxigênio dificulta a coordenação de ácidos de Lewis como o MAO ou outra molécula no complexo catiônico cataliticamente ativo (quando essa coordenação ocorre, há um aumento no impedimento estérico próximo ao centro de reação, o que dificulta a coordenação do etileno ao metal); b) Separação eficiente da espécie ativa do contra-íon, o que facilita a coordenação da molécula de etileno ao metal.⁶⁷

A maior atividade (887,2 kg de PE/mol(V)·h) é obtida com o catalisador **V7**, o qual possui um átomo de flúor na posição R_2 . Tal comportamento pode ser justificado pelo efeito indutivo retirador de elétrons desse átomo, o que contribui para uma espécie ativa mais eletrofílica, facilitando, portanto, a coordenação da molécula de etileno ao centro metálico.⁶⁸

A significativa influência exercida pelos grupos localizados na posição R_2 pode ser melhor visualizada quando se compara o perfil do tempo de vida catalítico dos complexos **V5** e **V7**, os quais apresentaram as maiores atividades nas condições estabelecidas como padrão. Foram realizadas reações de polimerização em 5, 15 e 30 minutos a 30 °C (Figura 31).

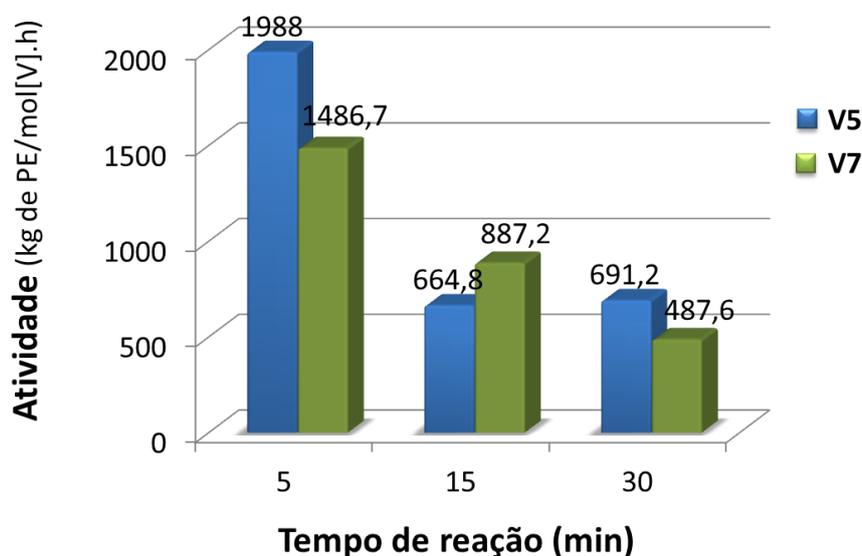


Figura 31. Influência do tempo de polimerização na atividade catalítica utilizando os complexos **V5** e **V7** ($[Al]/[V] = 500$, 30°C, 5 μ mol de catalisador, pressão de $C_2H_4 = 5$ bar).

Observa-se que a atividade diminui ao longo do tempo de polimerização devido à desativação parcial das espécies ativas. Entretanto, esse efeito é mais pronunciado para **V7**, pois, conforme dito anteriormente, o caráter retirador de densidade eletrônica do átomo de flúor proporciona maior eletrofilicidade ao metal, culminando em um valor elevado de atividade, mas ao mesmo tempo, confere pouca estabilização à espécie catalítica, visto que a atividade da reação a 30 minutos é praticamente reduzida à metade daquela observada em 15 minutos. Por outro lado, a presença de um grupo t-butila na posição R₂ em **V5** proporciona uma melhor estabilização da espécie ativa já que a atividade se mantém praticamente constante entre os tempos de 15 e 30 minutos, comportamento esse que pode ser atribuído a efeitos eletrônicos.

Os polietilenos obtidos nas reações de polimerização foram caracterizados preliminarmente por análise térmica diferencial por varredura (DSC). Os resultados de DSC mostram, a formação de polietileno com temperatura de fusão (T_m) entre 131 e 137 °C e cristalinidades variando de 21 a 50%. A tentativa de realização de análises de cromatografia de permeação em gel (GPC) resultou em soluções muito viscosas, inviabilizando o processo de análise. Tal comportamento é um indício de que os polietilenos produzidos pelos complexos de vanádio (**V1-V7**) em estudo apresentam ultra alto peso molecular.⁶⁹

Dentre os catalisadores de vanádio testados, **V5** foi selecionado para se avaliar o efeito que a razão molar [Al]/[V] e temperatura exercem sobre a atividade catalítica e propriedades dos polímeros. As reações de polimerização foram conduzidas variando a razão molar [Al]/[V] de 100 a 4000 como mostrado na Figura 32.

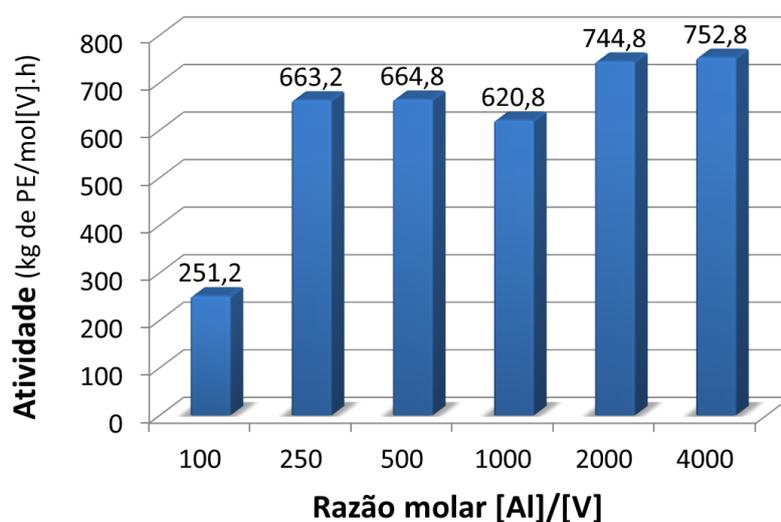


Figura 32. Influência da razão molar [Al]/[V] sobre a atividade catalítica utilizando o complexo **V5** (30°C, 5 µmol de catalisador, pressão de C₂H₄ = 5 bar).

Através dos resultados observa-se que a mesma não exerce grande influência sobre a atividade, com exceção da razão molar $[Al]/[V] = 100$, a qual apresenta uma atividade (251,2 kg de PE/mol(V)·h) aproximadamente 3 vezes menor em relação às demais. Isso está relacionado ao fato de que concentrações mais elevadas de MAO no meio reacional são capazes de ativar um maior número de espécies catalíticas culminando, portanto, no aumento da atividade.

Entretanto, há um valor limite para a afirmação anterior, visto que a utilização de uma grande quantidade de MAO pode resultar no decréscimo de atividade. Tal comportamento pode estar associado à diminuição da distância do par iônico $[LM^+---MAOCl^-]$ o que desloca o equilíbrio da reação para espécies coordenadas do tipo $[LM-MAOCl]$, inativando o sistema.⁷⁰

Variando a temperatura de polimerização observa-se que a atividade catalítica diminui à medida que a temperatura aumenta de 30°C para 80°C (Figura 33). Este efeito deve estar associado à decomposição parcial das espécies catalíticas e/ou à redução do vanádio gerando espécies de vanádio(II).⁷¹

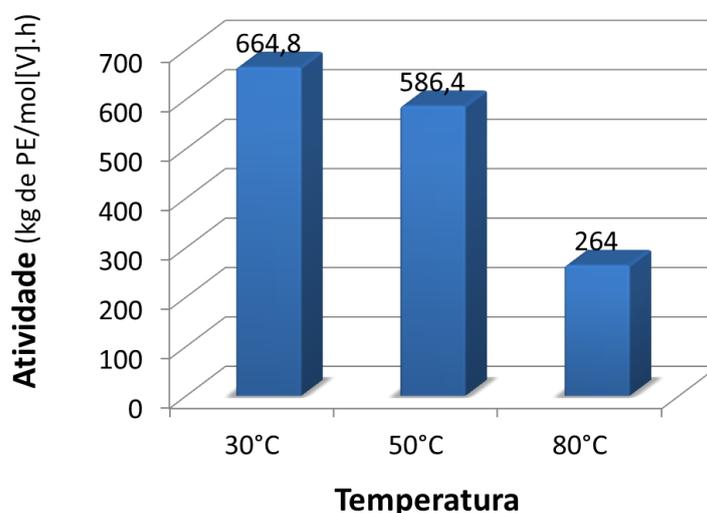


Figura 33. Influência da temperatura sobre a atividade catalítica utilizando o complexo **V5**. (5 μ mol de catalisador, pressão de $C_2H_4 = 5$ bar e razão molar $[Al]/[V] = 500$).

Em paralelo, foram conduzidas algumas reações de polimerização utilizando **V4** a 50°C e 80°C. A comparação dos resultados obtidos para **V4** e **V5** (Figura 34) evidencia que este último apresenta maiores atividades mesmo a altas temperaturas sugerindo fortemente que a presença do grupo *terc*-butila induz maior estabilidade térmica às espécies

cataliticamente ativas. É importante salientar que, neste caso, o grupamento *terc*-butila deve, como já dito anteriormente, aumentar a densidade eletrônica sobre o vanádio e por consequência aumentar a força de ligação metal-ligante.

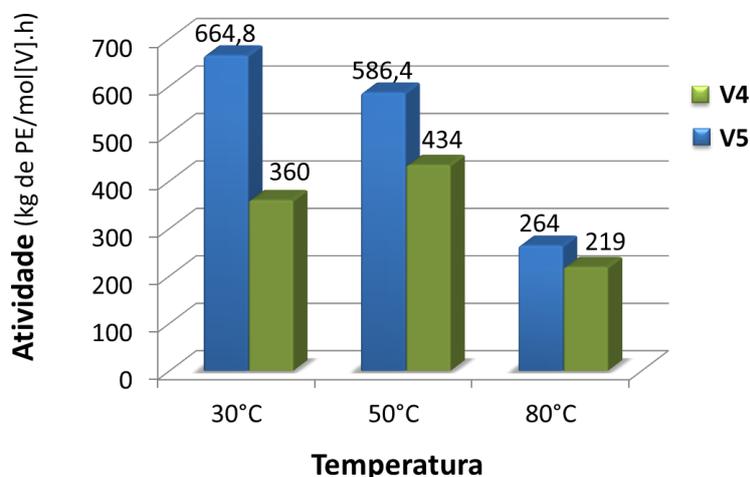


Figura 34. Influência da temperatura nas atividades dos complexos **V4** e **V5** (5 μmol de catalisador, pressão de $\text{C}_2\text{H}_4 = 5$ bar e razão molar $[\text{Al}]/[\text{V}] = 500$).

4.4 REAÇÕES DE COPOLIMERIZAÇÃO DO ETILENO COM 1-HEXENO EMPREGANDO V5

Polietilenos lineares de baixa densidade (PELBD) sintetizados através da copolimerização de etileno/ α -olefinas são importantes produtos comerciais devido às suas propriedades mecânicas e reológicas, as quais proporcionam uma melhor processabilidade do polímero. Tais propriedades são oriundas da presença de quantidades controladas de ramificações inseridas na cadeia polimérica.^{72a}

Diante disso, o desempenho catalítico do complexo **V5** foi avaliado em reações de copolimerização de etileno/1-hexeno utilizando MAO como cocatalisador e tolueno como solvente a 30°C. Os resultados são apresentados na Tabela 5.

Através dos resultados obtidos constata-se que a atividade catalítica depende do teor de 1-hexeno no meio reacional. Esse comportamento é conhecido como “efeito do comonômero”, o qual afeta a reação de diferentes maneiras dependendo das condições de polimerização e do tipo de catalisador.⁷²

O efeito do comonômero pode ser compreendido mediante dois fatores: a) A introdução do comonômero no sistema de polimerização pode influenciar as espécies cataliticamente ativas através do fornecimento de maior estabilidade às mesmas já que o comonômero possui

maior capacidade doadora de densidade eletrônica do que o etileno. b) Em contrapartida, a velocidade de inserção do comonômero na cadeia em propagação é sempre menor que a do etileno devido ao maior impedimento estérico do primeiro.

Tabela 5. Reações de copolimerização etileno/1-hexeno utilizando o complexo **V5**^a.

Entr.	[C ₆ H ₁₂] (mol.L ⁻¹)	[Al]/[V]	T (°C)	Tempo (min)	m _{pol} (g)	Ativ. ^b	T _m (°C)	χ (crist. %) ^c	Teor de 1-hexeno (mol%) ^d
1	0	500	30	15	0,831	664,8	136	41	-
2	0,32	500	30	15	0,574	459,0	123	19	-
3	0,64	500	30	15	0,496	397,0	117	12	-
4	0,97	500	30	15	0,664	531,2	115	24	-
5	1,29	500	30	15	0,772	617,6	113	18	3,60
6	1,61	500	30	15	0,953	762,4	102	18	4,00
7	0,32	500	30	30	0,768	307,0	126	25	-

^aCondições reacionais: reator Parr, V_{total} = 100 mL, 5 μmol de catalisador, 500rpm, Cocatalisador: MAO, pressão de C₂H₄ = 5 bar. Os resultados são representativos de experimentos em duplicata, assumindo um erro máximo de 15%. ^b Atividade: kg de PE/mol(V)·h. ^c Cristalinidade calculada como $(\Delta H_f/\Delta H_{fu}) \times 100$, $\Delta H_{fu} = 293 \text{ J g}^{-1}$. ^d Teor de 1-hexeno em mol% estimado de acordo com dados obtidos através dos espectros de RMN ¹³C.

Dessa forma, o comonômero presente na cadeia em propagação, especialmente aquele na posição adjacente à espécie ativa, irá exercer tanto uma influência positiva através do efeito doador como também uma influência negativa devido ao impedimento estérico. O perfil da atividade que se observa em reações de copolimerização será, portanto, uma combinação desses efeitos, além da natureza do catalisador e das condições de polimerização.

Nesse trabalho, observou-se inicialmente a diminuição da atividade para baixas concentrações de 1-hexeno (entradas 2 e 3) em relação à homopolimerização de etileno. Tal comportamento também é observado para outros catalisadores de vanádio contendo ligantes base de Schiff tetradentados do tipo O,N,N,O.⁷³ Conforme o que foi mencionado anteriormente, a incorporação do comonômero acarreta uma redução na velocidade de propagação de crescimento da cadeia uma vez que a inserção de 1-hexeno possui uma cinética sensivelmente menor quando comparada à inserção de etileno, a qual se atribui a questões estéricas e também ao tipo de inserção predominante. Para Koppl, esse efeito negativo do comonômero está atrelado à predominância da inserção 2,1 (mais lenta) em relação à 1,2.⁷⁴

Posteriormente, observou-se um aumento da atividade com o aumento da concentração de 1-hexeno (entradas 4, 5 e 6). Esses resultados exibem, portanto, a complexidade do efeito

do comonômero sendo que comportamento semelhante também foi observado em outros trabalhos presentes na literatura.^{72,75}

Observa-se ainda, uma diminuição gradual da T_m (Figura 35) bem como da cristalinidade dos copolímeros com o aumento do teor de 1-hexeno (entradas 2 a 6), fato que pode ser atribuído à presença de ramificações na cadeia polimérica, indicando que a incorporação de comonômero é proporcional à sua concentração no meio reacional.

Com relação à temperatura de fusão, o homopolímero de etileno apresenta uma curva de fusão estreita, com pico bem definido. Entretanto, nos copolímeros, à medida que aumenta o teor de comonômero, é observado um alargamento das curvas de fusão, o que dificulta a determinação adequada da linha de base e conseqüentemente interfere na precisão dos valores de cristalinidade. Esse fato explica a ausência de uma sequência definida para os valores de cristalinidade apresentados na Tabela 5.

A comparação das entradas 2 e 7 evidencia que o rendimento do copolímero aumenta com o tempo de reação mas a atividade catalítica diminui. Tal fato pode estar relacionado ao crescimento da cadeia polimérica com conseqüente inibição da difusão do comonômero ao centro catalítico ativo.⁷⁴ Além disso, a perda da atividade com o tempo é uma tendência comum para catalisadores de vanádio, devido a formação de espécies inativas de vanádio(II).^{30,73}

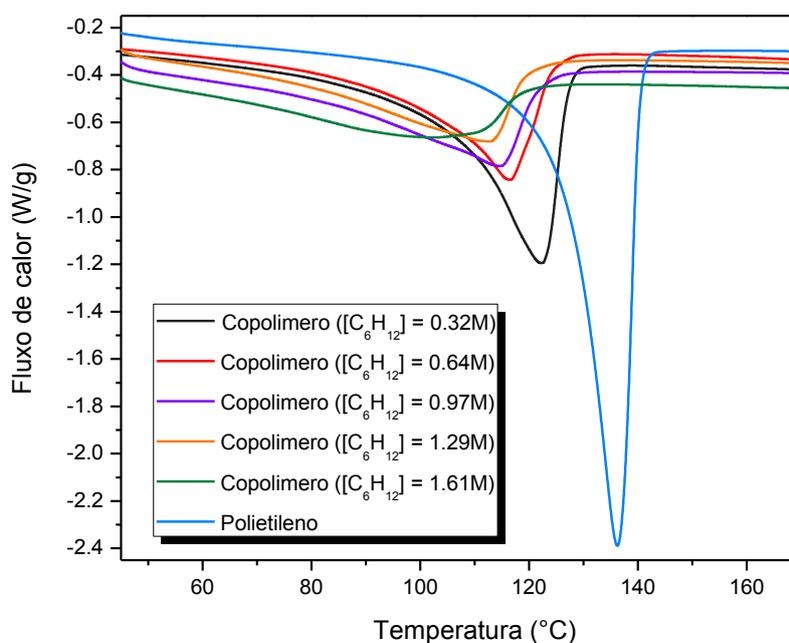


Figura 35. Curvas de DSC do polietileno e dos copolímeros obtidos utilizando diferentes concentrações de 1-hexeno.

A microestrutura do copolímero etileno/1-hexeno foi estabelecida por RMN ^{13}C em $\text{o-C}_6\text{D}_4\text{Cl}_2$ a 125°C , com as atribuições da microestrutura seguindo trabalho publicado por Hsieh e Randall.⁷⁶ Os espectros de RMN ^{13}C dos copolímeros encontram-se nas Figuras 36 e 37. Os teores de comonômero dos copolímeros etileno/1-hexeno são apresentados na Tabela 5. Para os espectros de RMN ^{13}C , não se observou ressonâncias no intervalo de 40–42 ppm atribuídas aos carbonos- α,α da sequência hexeno-hexeno-hexeno [HHH], indicando que as unidades 1-hexeno são essencialmente isoladas por unidades etilênicas ao longo da cadeia polimérica como demonstrado nas Tabelas 6 e 7.⁷⁷

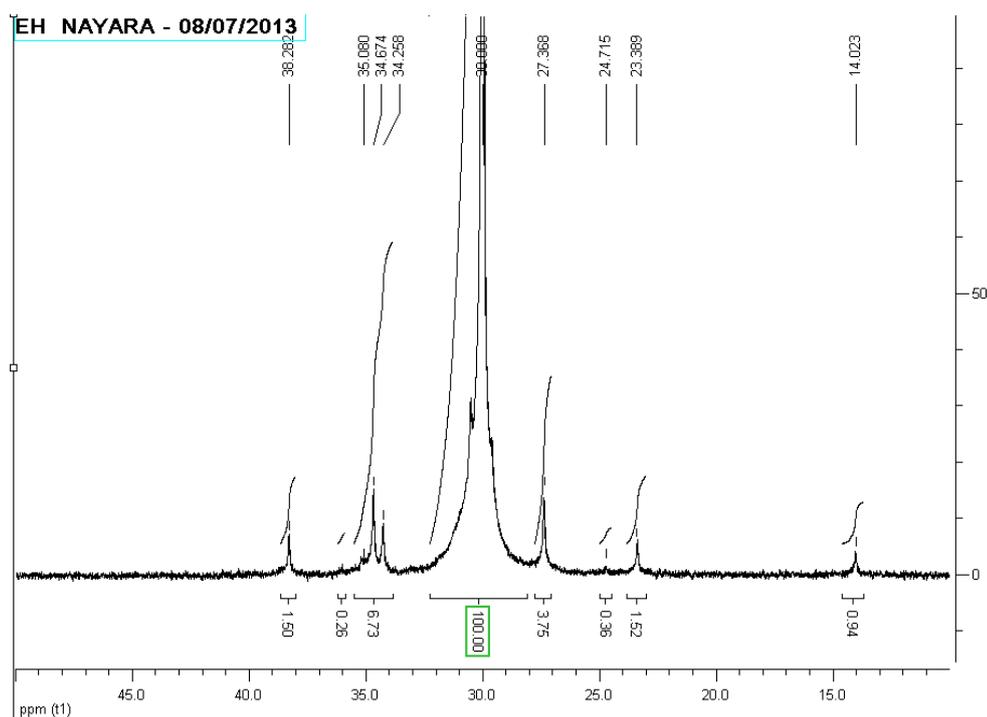


Figura 36. Espectro de RMN ^{13}C do copolímero etileno/1-hexeno obtido na reação cuja concentração de comonômero foi de $1,29 \text{ mol.L}^{-1}$.

Tabela 6. Sequência de distribuição de comonômero para poli(etileno-co-1-hexeno)s obtido com V5/MAO (entrada 5).

Sequências	Fração molar	Percentual
[HHH]	-	0,0%
[EHH]	0,26	0,5%
[EHE]	1,69	3,1%
[EEE]	48,31	89,5%
[HEH]	0,36	0,7%
[HEE]	3,38	6,3%
[H]	1,95	3,6%
[E]	52,05	96,4%
n_E^*	26,9	
n_H^*	1,0	

* n_x : número médio de sequências consecutivas da unidade monomérica x

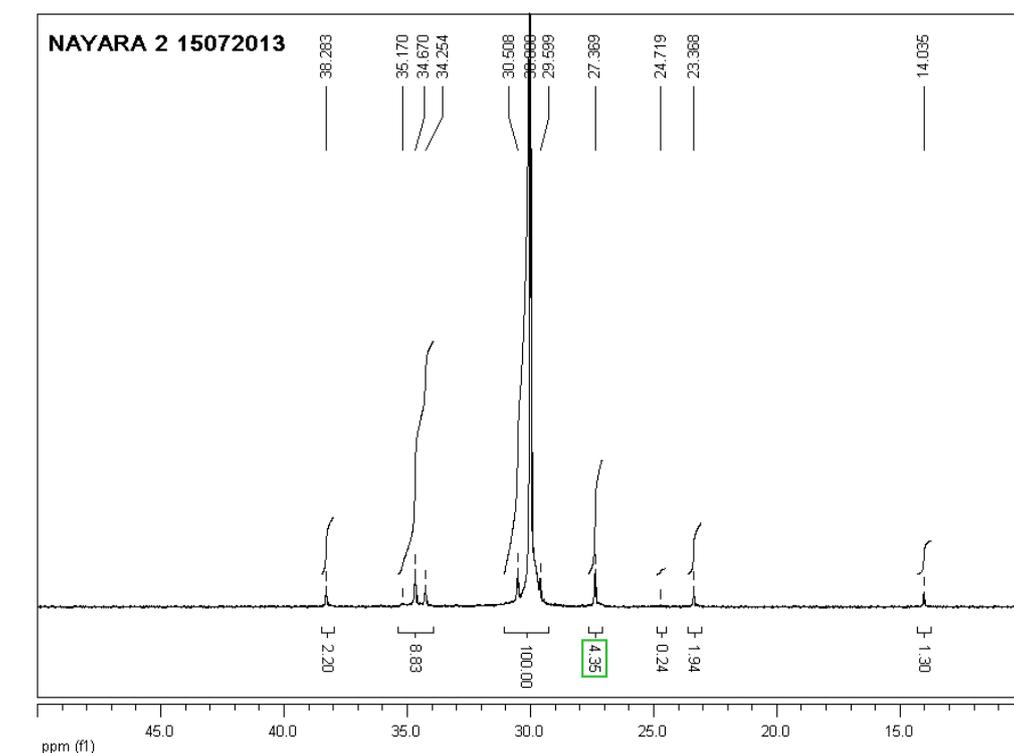


Figura 37. Espectro de RMN ^{13}C do copolímero etileno/1-hexeno obtido na reação cuja concentração de comonômero foi de $1,61 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

Tabela 7. Sequência de distribuição de comonômero para poli(etileno-co-1-hexeno)s obtido com **V5**/MAO (entrada 6).

Sequências	Fração molar	Percentual
[HHH]	-	0,0%
[EHH]	-	0,0%
[EHE]	2,19	4,0%
[EEE]	47,81	87,5%
[HEH]	0,24	0,4%
[HEE]	4,38	8,0%
[H]	2,19	4,0%
[E]	52,43	96,0%
n_E^*	22,7	
n_H^*	0,9	

* n_x : número médio de sequências consecutivas da unidade monomérica x

Os copolímeros resultantes mostraram unidades 1-hexeno inseridas isoladamente [EHE]. A maior incorporação de 1-hexeno (4,0%) foi encontrada para a reação de copolimerização utilizando $1,61 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (Tabela 5, entrada 6). A baixa habilidade de incorporação de comonômero utilizando **V5** é devido provavelmente a efeitos espaciais do ligante tridentado o qual bloqueia a coordenação do comonômero junto à esfera de

coordenação do vanádio. Esse comportamento também é observado em outros trabalhos presentes na literatura para complexos contendo ligantes tridentados.⁷⁸

5. CONCLUSÕES

Uma nova classe de complexos de vanádio(III) contendo ligantes do tipo tio-imina-fenol foi sintetizada e caracterizada. Os resultados obtidos através da análise de EPR são compatíveis com a presença de vanádio(III) contendo uma pequena contaminação com vanádio(IV) mononuclear, provavelmente devido a alta instabilidade desta classe de compostos frente ao oxigênio e água. Além disso, os espectros na região do infravermelho dos complexos em comparação aos dos ligantes apresentaram deslocamentos significativos para a frequência de estiramento $\nu_{(C=N)}$ referente ao grupo imina, sugerindo fortemente a coordenação destes frente ao centro metálico de vanádio.

Na presença de MAO, os catalisadores **V1-V7** foram ativos na polimerização de etileno. A inviabilidade das análises de GPC devido à elevada viscosidade apresentada pelas amostras permite concluir que os polietilenos produzidos por esta classe de complexos são de ultra alto peso molecular.

As diversas condições reacionais avaliadas demonstraram que o efeito mais pronunciado foi exercido pelos grupos R localizados na posição *para* ao oxigênio do fenol. Tal fato relaciona-se à significativa influência eletrônica que eles exercem sobre o centro metálico, impactando diretamente na estabilidade térmica e atividade catalítica. Neste sentido, por exemplo, a presença de átomo de flúor na posição R₂ (catalisador **V7**) provoca um efeito indutivo retirador de elétrons desse átomo, o que contribui para uma espécie ativa mais eletrofílica, facilitando, portanto, a coordenação da molécula de etileno ao centro metálico. Particularmente para este caso a atividade obtida foi de 887,2 kg de PE/mol(V)·h.

O estudo relacionado à variação da razão molar [Al]/[V] demonstrou que a mesma não exerce grande influência sobre a atividade catalítica. Por outro lado, observou-se a diminuição da atividade catalítica com o aumento da temperatura como consequência provável da decomposição parcial das espécies catalíticas a altas temperaturas.

O catalisador **V5** se mostrou ativo nas reações de copolimerização etileno/1-hexeno, produzindo copolímeros (etileno-co-1-hexeno) com baixos teores de incorporação de comonômeros. Particularmente, o uso de 1,61 mol.L⁻¹ de 1-hexeno promoveu a formação de um copolímero com teor de incorporação de 4,0%.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ Plastics Europe; *Plastics – the facts 2013*, Belgium, **2013**.
- ² (a) Kaminski, W.; *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerization*, Springer-Verlag, Berlin, **1999**. (b) Fink, G.; Mülhaupt, R.; Brintzinger, H. H., *Ziegler Catalysts*; Springer-Verlag, Berlin, **1995**.
- ³ a) Ziegler, K.; Gellert, H. G.; Zoel, K.; Pfohl, W.; *Angew. Chem.* **1955**, 67, 424; b) Ziegler, K.; Holzkamp, E.; Breil, H.; Martin, H.; *Angew. Chem.* **1955**, 67, 541. c) Natta, G.; *J. Polym. Sci.* **1955**, 16, 143; d) Natta, G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 1708.
- ⁴ Sinn, H.; Kaminsky, W.; Vollmer, H.J. ; Woldt, R.; *Angew Chem Int Ed Engl*, **1980**, 19, 390.
- ⁵ a) Saitoh, J.; Mitani, M.; Matsui, S.; Sugi, M.; Tohi, Y.; Tsutsui, T.; Fujita, T.; Nitabaru, M.; Makio, H.; **1998**, EP-0874005 b) Makio, H.; Kashiwa, N.; Fujita, T. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 477 c) Makio, H.; Ochiai,T.; Tanaka, H.; *Adv. Synth. Catal*, **2010**, 352, 1635.
- ⁶ Hagen, H.; Boersma, J.; Lutz, M.; Spek, A. L.; van Koten, G., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2001**, 1, 117.
- ⁷ a) Jia, A-Q.; Jin, G.-X., *Organometallics*, **2009**, 28, 1872. b) Chan, M. C. W.; Gibson, V. C.; Cole, J. M.; Howard, J. A. K. *Chem. Commun.*, **1997**, 24, 2345.
- ⁸ (a) Mu, J-S; Wang, Y-X; Li, B-X; Li, Y-S, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 3490 (b) Ma, Y. L.; Reardon, D.; Gambarotta, S.; Yap, G.; *Organometallics*, **1999**, 18, 2773
- ⁹ Nomura, K.; Igarashi, A.; Katao, S.; Zhang, W.; Sun, W.-H.; *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 2607.
- ¹⁰ a) Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Wass, D. F.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, 38, 428. b) Ittel, S. D.; Johnson, L. K.; Brookhart, M.; *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1169. c) Gibson, V. C.; Spitzmesser, S. K.; *Chem. Rev.* **2003**, 103, 283. d) Suzuki, Y.; Terao, H.; Fujita, T.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2003**, 76,1493.
- ¹¹ Budagumpi, S.; Kim, K.-H.; Kim, I.; *Coord. Chem. Rev.* **2011**,255, 2785.
- ¹² Redshaw, C.; Tang, Y.; *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 4484.
- ¹³ Gibson, V.C.; Redshaw, C.; Solan, G.A.; *Chem. Rev* **2007**, 107, 1745.
- ¹⁴ Takeuchi, D.; *Dalton Trans.* **2010**, 39, 311.
- ¹⁵ Nomura, K.; *Design of new generation vanadium complex catalysts offering new possibilities for controlled olefin polymerization.* Bevy, L.P. (Edt.) *New developments in catalysis research.* Nova Science Publishers, 2005, p. 199.

-
- ¹⁶ Carrick, W. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 6455.
- ¹⁷ a) Carrick, W. L.; Kluiber, R. W.; Bonner, E. F.; Wartman, L. H.; Rugg, F. M.; Smyth, J. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3883. b) Phillips, G. W.; Carrick, W. L.; *J. Polym. Sci.* **1962**, *59*, 401.
- ¹⁸ a) Natta, G.; Zambelli, A.; Lanzi, G.; Pasquon, I.; Mognaschi, E. R.; Segre, A. L.; Centola, P.; *Makromol. Chem.* **1965**, *81*, 161. b) Zambelli, A.; Pasquon, I.; Signorini, R.; Natta, G.; *Makromol. Chem.* **1968**, *112*, 160.
- ¹⁹ a) Junghanns, E.; Gumboldt, O.; Bier, G.; *Makromol. Chem.* **1962**, *58*, 18. b) Natta, G.; Mazzanti, G.; Valvassori, A.; Sartori, G.; Fiumani, D.; *J. Polym. Sci.* **1961**, *51*, 411.
- ²⁰ Christman, D. L.; Keim, G. I.; *Macromolecules* **1968**, *1*, 358.
- ²¹ a) Elston, C. T.; **1972**, US 3645992. b) Hogan, J. P.; Hsieh, E. T.; Randall, J. C.; **1985**, US 4522987.
- ²² a) Nomura, K.; Zhang, W. *Chem. Sci.*, **2010**, *1*, 161. b) <http://www.mitsuichemicals.com/apel.htm>; data de acesso: 27/02/2014.
- ²³ a) Nienkemper, K.; Lee, H.; Jordan, R. F.; Ariaifard, A.; Dang, L.; Lin, Z.; *Organometallics*, **2008**, *27*, 5867. b) Ye, W.-P.; Zhan, J.; Pan, L.; Hu, N.-H.; Li, Y.-S.; *Organometallics*, **2008**, *27*, 3642.
- ²⁴ Bialek, M.; Liboska, O.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2010**, *48*, 471.
- ²⁵ a) Hagen, H.; Boersma, J.; Koten, G. van; *Chem. Soc. Rev.*, **2002**, *31*, 357. b) Wua, J.-Q.; Li, Y.-S. *Coord. Chem. Rev.*, **2011**, *255*, 2303.
- ²⁶ Gumboldt, A.; Helberg, J.; Schleitzer, G.; *Makromol. Chem.*, **1967**, *101*, 229.
- ²⁷ D. L. Christman, *J. Polymer Sci.: Part A-1*, **1972**, *10*, 471.
- ²⁸ a) Redshaw, C.; Rowan, M. A.; Homden, D. M.; Dale, S. H.; Elsegood, M. R. J.; Matsui, S.; Matsuura, S.; *Chem. Commun.*, **2006**, *31*, 3329 b) Redshaw, C.; Rowan, M. A.; Warford, L.; Homden, D. M.; Arbaoui, A.; Elsegood, M. R. J.; Dale, S. H.; Yamato, T.; Pérez-Casas, C.; Matsui, S.; Matsuura, S.; *Chem. Eur. J.*, **2007**, *13*, 1090 c) Redshaw, C.; Warford, L.; Dale, S. H.; Elsegood, M. R. J.; *Chem. Commun.*, **2004**, *17*, 1954.
- ²⁹ a) Reardon, D.; Guan, J.; Gambarotta, S.; Yap, G. P. A.; *Organometallics*, **2002**, *21*, 4390. b) Jabri, A.; Korobkov, I.; Gambarotta, S.; Duchateau, R.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 6119.
- ³⁰ Gambarotta, S.; *Coord. Chem. Rev.*, **2003**, *237*, 229.
- ³¹ Xu, B.-C.; Hu, T.; Wu, J.-Q.; Hu, N.-H.; Li, Y.-S.; *Dalton Trans.*, **2009**, *41*, 8854.

-
- ³² Janas, Z.; Wisniewska, D.; Jerzykiewicz, L. B.; Sobota, P.; Drabenta, K.; Szczegot, K., *Dalton Trans.* **2007**, 20, 2065.
- ³³ Golisz, S. R.; Bercaw, J. E.; *Macromolecules*, **2009**, 42, 8751.
- ³⁴ Zambelli, A.; Sessa, I.; Grisi, F.; Fusco, R.; Accomazzi, P.; *Macromol. Rapid Commun.*, **2001**, 22, 297.
- ³⁵ Tang, L.M.; Wu, J.Q.; Duan, Y.Q.; Pan, L.; Li, Y.G., Li, Y.S.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2008**, 46, 2038.
- ³⁶ a) Makio, H.; Terao, H.; Iwashita, A.; Fujita, T.; *Chem. Rev.*, **2011**, 111, 2363. b) Mitani, M.; Nakano, T.; Fujita, T.; *Chem. Eur. J.*, **2003**, 9, 2396. c) Matsui, S.; Fujita, T.; *Catal. Today*, **2001**, 66, 63. d) Matsugi, T.; Fujita, T.; *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 1264.
- ³⁷ a) Nakayama, Y.; Bando, H.; Sonobe, Y.; Fujita, T.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **2004**, 213, 141. b) Nakayama, Y.; Bando, H.; Sonobe, Y.; Suzuki, Y.; Fujita, T.; *Chem. Lett.*, **2003**, 32, 766 c) Nakayama, Y.; Saito, J.; Bando, H.; Fujita, T.; *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 7546.
- ³⁸ a) Ishii, S.-I.; Furuyama, R.; Matsukawa, N.; Saito, J.; Mitani, M.; Tanaka, H.; Fujita, T.; *Macromol. Rapid Commun.*, **2003**, 24, 452 b) Furuyama, R.; Saito, J.; Ishii, S.; Maiko, H.; Mitani, M.; Tanaka, H.; Fujita, T.; *J. Organomet. Chem.*, **2005**, 690, 4398. c) Terao, H.; Ishii, S.; Mitani, M.; Tanaka, H.; Fujita, T.; *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 17636.
- ³⁹ a) Suzuki, Y.; Kinoshita, S.; Shibahara, A.; Ishii, S.; Kawamura, K.; Inoue, Y.; Fujita, T.; *Organometallics*, **2010**, 29, 2394 b) Ivancheva, N. I.; Malinskaya, M. Y.; Ivanchev, S. S.; Oleinik, I. I.; Kochnev, A. I.; Tolstikov, G. A.; *Kinet. Catal.*, **2007**, 48, 829.
- ⁴⁰ a) Axenov, K. V.; Klinga, M.; Lehtonen, O.; Koskela, H. T.; Leskelä, M.; Repo, T.; *Organometallics*, **2007**, 26, 1444 b) Makio, H.; Tohi, Y.; Saito, J.; Onda, M.; Fujita, T.; *Macromol. Rapid Commun.*, **2003**, 24, 894.
- ⁴¹ Rodriguez, B. A.; Delferro, M.; Marks, T. J.; *Organometallics*, **2008**, 27, 2166.
- ⁴² Zahalka, H. S.; Patente EP 1 203 778 A1, **2001**.
- ⁴³ Wu, J-Q; Pan, L; Hu, N-H; Li, Y-S; *Organometallics*, **2008**, 27, 3840.
- ⁴⁴ Wu, J-Q; Pan, L; Liu, S-R; He, L-P; Li, Y-S; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2009**, 47, 3573.
- ⁴⁵ Wu, J-G; Pan, L; Li, Y-G; Liu, S-R; Li, Y-S; *Organometallics*, **2009**, 28, 1817.
- ⁴⁶ Homden, D.M.; Redshaw, C.; Hughes, D.L.; *Inorg. Chem.*, **2008**, 47, 5799.
- ⁴⁷ Lorber, C.; Donnadiou, B.; Choukroun, R.; *Dalton* **2000**, 24, 4497.

-
- ⁴⁸ Cuomo, C.; Milione, A.; Grassi, A.; *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 3279.
- ⁴⁹ Wu, J.Q.; Li, B.X.; Zhang, S.W.; Li, Y.S.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 3062.
- ⁵⁰ Bialek, M.; Czaja, K.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 6940.
- ⁵¹ a) Bialek, M.; Czaja, K.; Szydło, E.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 565.
b) Bialek, M.; Pietuszką, A.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 3480.
- ⁵² Wang, W.; Nomura, K.; *Adv Synth Catal.* **2006**, *348*, 743.
- ⁵³ a) Devore, D. D.; Lichtenhan, J. D.; Takusagawa, F.; Maatta, E.; *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7408. b) Buijink, J.-K. F.; Teubin, J. H.; Kooijman, H.; Spek, A. L.; *Organometallics*, **1994**, *13*, 2922. (c) Nomura, K.; Davis, W. M.; Schrock, R. R.; *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 3695.
- ⁵⁴ a) Nomura, K.; Sagara, A.; Imanishi, Y.; *Chem. Lett.*, **2001**, *1*, 36. b) Wang, W.; Yamada, J.; Fujiki, M.; Nomura, K.; *Catal. Commun.*, **2003**, *4*, 159. c) Nomura, K.; Sagara, A.; Imanishi, Y., *Macromolecules*, **2002**, *35*, 1583.
- ⁵⁵ Wang, W.; Nomura, K., *Macromolecules*, **2005**, *38*, 5905.
- ⁵⁶ Nomura, K.; Wang, W.; Yamada, J.; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2006**, *161*, 123.
- ⁵⁷ Zhang, W.; Nomura, K.; *Inorg. Chem.*, **2008**, *47*, 6482.
- ⁵⁸ Onishi, Y.; Katao, S.; Fujiki, M.; Nomura, K.; *Organometallics*, **2008**, *27*, 2590.
- ⁵⁹ Wilfong, D.L.; Knight, G.W. *Journal Polymer Sci. Part B: Polymer Phys.*, **1990**, *28*, 861.
- ⁶⁰ Canevarolo, S.V., *Técnicas de caracterização de polímeros*, 1ª edição, São Paulo, **2004**.
- ⁶¹ Escher, F. F. N.; Silva, L. P.; Galland, G. B.; Benetti, A. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **2000**, *10*, 202.
- ⁶² Bialek, M.; Bisz, E.; *Journal of Polymer Research*, **2013**, *20*, 164.
- ⁶³ Curran, D. J.; Siggia S.; *Analysis of azomethines. The Chemistry of the carbon-nitrogen double bond*, S. Patai (Ed.), Wiley-Interscience, New York, **1970**, 149.
- ⁶⁴ Alonso, P. J.; Forniés, J.; Monforte, M. A. G.; Martín, A.; Menjón, B. *Chem. Eur. J.*, **2005**, *11*, 4713.
- ⁶⁵ Casagrande, A. C. A.; *Compostos de vanádio(V) contendo ligantes imido e tris(pirazolil)borato aplicados à polimerização do etileno*, Dissertação (Mestrado em Química), **2000**.

-
- ⁶⁶ Matsukawa, N.; Matsui, S.; Mitani, M.; Saito, J.; Tsuru, K.; Kashiwa, N.; Fujita, T., *J. Mol. Catal. A*, **2001**, *169*, 99.
- ⁶⁷ Makio, H.; Kashiwa, N.; Fujita, T., *Adv. Synth. Catal.*, **2002**, *344*, 477.
- ⁶⁸ Ishii, S.; Saito, J.; Mitani, M.; Mohri, J.; Matsukawa, N.; Tohi, Y., Matsui, S.; Kashiwa, N.; Fujita, T.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2002**, *179*, 11.
- ⁶⁹ Smith, P.; Chanzy, H. D.; Rotzinger, B. P.; *Polymer*, **1989**, *30*, 1814.
- ⁷⁰ Chen, E. Y-X.; Marks, T. J.; *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 1391.
- ⁷¹ Nomura, K.; Zhang, S.; *Chem.Rev.*, **2011**, *111*, 2342.
- ⁷² a) Böhm, L.L.; *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, *42*, 5010. b) Wang, W.; Fan, Z.; Feng, L.; Li, *European Polymer Journal*, **2005**, *41*, 83.
- ⁷³ Bialek, M.; Czaja, K.; Pietruska, *Polymer Bulletin*, **2013**, *70*, 1499.
- ⁷⁴ Koppl, A.; Babel, A. I.; Alt, H. G. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2000**, *153*, 109.
- ⁷⁵ Yoon, J.S.; Lee, D.H.; Park, E.S.; Lee, I.M.;, Park, D.K.; Jung, S.O.; *J Appl Polym Sci*, **2000**, *75*, 928.
- ⁷⁶ Hsieh, E.T.; Randall, J.C.; *Macromolecules*, **1982**, *15*,1402.
- ⁷⁷ Randall, J.C.; *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys. C*,**1989**, *29*, 201.
- ⁷⁸ Bergamo, A. L. ; Chagas, R. P. ; Casagrande Jr, O. L. . *Catal. Commun.*, **2013**, *42*, 113.

7. ANEXOS

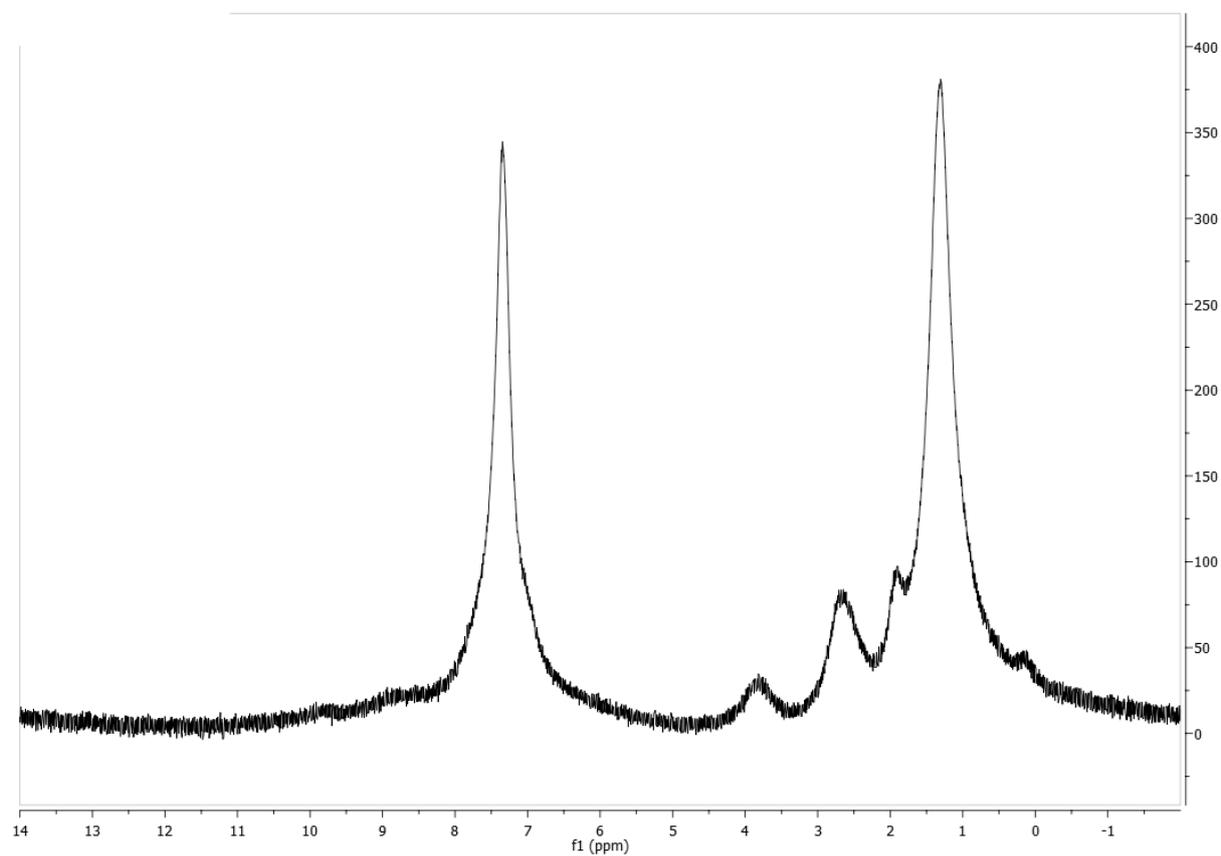


Figura A1: Espectro de RMN ^1H de **V5**. (25°C , CDCl_3)