

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

***NOVO CATALISADOR DE ZIRCÔNIO PARA A
POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS***

FABIANA DE CARVALHO FIM

Orientação: Prof^ª. Dr^ª. Griselda Barrera Galland

Co-orientação: Prof^ª. Dr^ª. Nara R. de S. Basso

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, novembro de 2007.

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

FABIANA DE CARVALHO FIM

**NOVO CATALISADOR DE ZIRCÔNIO PARA A POLIMERIZAÇÃO
DE OLEFINAS**

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

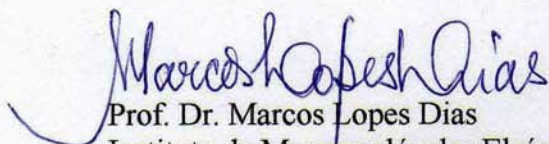
Prof^ª. Dr^ª. Griselda Barrera Galland
Orientadora

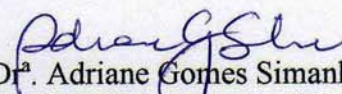
Prof^ª. Dr^ª. Nara R. de S. Basso
Co-orientadora

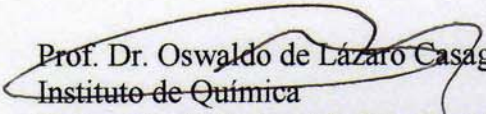
Porto Alegre, novembro de 2007.


A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre setembro de 2005 e novembro de 2007, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Griselda Ligia Barrera de Galland e Co-orientação da Professora Doutora Nara Regina de Souza Basso. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

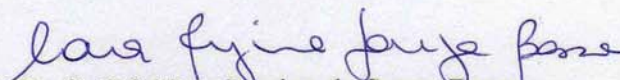
Comissão Examinadora:

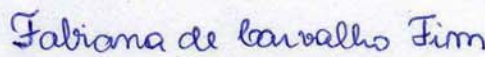

Prof. Dr. Marcos Lopes Dias
Instituto de Macromoléculas Eloísa Mano
Universidade Federal do Rio de Janeiro


Dr.^a Adriane Gomes Simanke
Braskem Petroquímica S.A.
Triunfo – Rio Grande do Sul


Prof. Dr. Oswaldo de Lázaro Casagrande Júnior
Instituto de Química
Universidade Federal do Rio Grande do Sul


Prof.^a Dr.^a Griselda Ligia Barrera de Galland
Orientadora


Prof.^a Dr.^a Nara Regina de Souza Basso
Co-orientadora


Fabiana de Carvalho Fim

*Dedico esta dissertação a minha mãe
Shirley de Carvalho Fim (in memoriam)
pelos ensinamentos e por ser meu anjo da guarda.*

AGRADECIMENTOS

Às professoras Dr^a. Griselda B. Galland e Dr^a. Nara R. de S. Basso pela orientação e co-orientação neste trabalho, pelos ensinamentos, mas principalmente pelo apoio e amizade nos momentos mais difíceis;

Ao meu pai Mário, minhas irmãs Adriana e Taís, meu cunhado Alexandre e meu amado sobrinho Raphael pelo carinho e incentivo;

Ao amor da minha vida Wilson por estar sempre ao meu lado com entusiasmo, alegria, dedicação e amor;

Ao professor Dr. João Henrique pelo apoio e ensinamentos no laboratório;

Ao professor Dr. Oswaldo Casagrande Júnior e à Dr^a. Márcia Lacerda Miranda pelas contribuições na banca do exame de qualificação;

Aos professores Dr. Oswaldo Casagrande Júnior e Dr. Marcos Lopes Dias e à Dr^a. Adriane Simanke pela participação na banca examinadora;

À professora Zênis N. da Rocha do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia por realizar as análises eletroquímicas;

Ao professor Raúl Quijada da Universidad de Chile pelas análises de GPC;

Ao professor Paolo R. Livotto pelo estudo teórico realizado com o catalisador;

As minhas eternas amigas Ana Lúcia, Karine e Luísa pelos momentos felizes e tristes que estivemos sempre juntas;

Ao amigo Carlos Carone por me ensinar a montar o reator e a polimerizar, mas muito mais pelo carinho e amizade;

À amiga Angélica por estar sempre disposta a ajudar, ouvir, rir e chorar, por todos os momentos que passamos juntas e que ainda passaremos como o nascimento do Emanuel;

Às amigas Paula, Carol, Adri, Patty, Simone e Juliana (PUC) pela ajuda durante o mestrado e amizade;

Aos colegas do K-106: Gilvan, Rodrigo, Adriano, Karla, Diego, Marlone, Kátia, Marco Antônio, Estevam, Fernando, Ariane, Tiago, Daniela, Larissa, Renata e também aqueles que não estão mais no laboratório: Rubens, Maiara e Muriel pela ajuda e amizade;

A todas as pessoas e amigos que de alguma forma estiveram comigo durante esta jornada, meu muito obrigado a todos vocês.

SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	VII
ÍNDICE DE FIGURAS	X
ÍNDICE DE TABELAS	XIII
RESUMO	XIV
ABSTRACT	XV
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1 CATALISADORES ZIEGLER-NATTA	2
2.2 CATALISADORES METALOCÊNICOS.....	3
2.3 CATALISADORES PÓS-METALOCÊNICOS.....	11
2.3.1 Ligantes baseados no nitrogênio	13
2.3.1.1 Ligantes diamida.....	13
2.3.1.2 Ligantes diamida com um doador adicional.....	15
2.3.1.3 Ligantes quelantes neutro N-N.....	16
2.3.1.4 Ligantes amidinato	18
2.3.2 Ligantes baseados no oxigênio	19
2.3.2.1 Ligantes alcóxidos	19
2.3.2.2 Ligantes alcóxidos com um doador adicional	25
2.3.2.3 Ligantes alcóxidos com dois doadores adicionais.....	26
3 OBJETIVOS	30
3.1 OBJETIVO GERAL	30
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	30
4 PARTE EXPERIMENTAL	31

4.1 MATERIAIS E REAGENTES.....	31
4.2 SÍNTESE DO ADUTO DE ZIRCÔNIO EM THF.....	32
4.3 SÍNTESE DO COMPLEXO DICLOROBIS(2-ETIL-3-HIDROXI-4-PIRONA)ZIRCÔNIO(IV)	33
4.3.1 Síntese 1.....	33
4.3.2 Síntese 2.....	33
4.3.3 Síntese 3.....	34
4.4 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR.....	35
4.4.1 Análise Elementar – CHN	35
4.4.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN de ¹ H), de Carbono 13 (RMN de ¹³ C) e a duas dimensões - HETCOR	35
4.4.3 Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....	35
4.4.4 Voltametria e Eletrólise	36
4.5 POLIMERIZAÇÃO	36
4.6 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS.....	38
4.6.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	38
4.6.2 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	39
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO DICLOROBIS(2-ETIL-3-HIDROXI-4-PIRONA)ZIRCÔNIO(IV)	40
5.1.1 Estudo por Ressonância Magnética Nuclear	41
5.1.2 Estudo por Ultravioleta-Visível.....	53
5.1.3 Estudo do comportamento eletroquímico.....	54
5.2 ESTUDO DA POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO EM MEIO HOMOGÊNEO UTILIZANDO O CATALISADOR DICLOROBIS(2-ETIL-3-HIDROXI-4-PIRONA)ZIRCÔNIO(IV)	58
5.2.1 Influência da temperatura de polimerização.....	59
5.2.2 Influência da razão Al/Zr.....	60
5.2.3 Reações de polimerização	61
5.2.4 Caracterização dos polímeros obtidos	65
5.2.5 Avaliação eletroquímica para o sistema [ZrCl ₂ (etilpirona) ₂] em presença de MAO.....	68

5.2.6 Correlação da atividade catalítica entre os complexos diclorobis(3-hidroxi-2-metil-4-pirona)zircônio(IV) (I) e diclorobis(2-etil-3-hidroxi-4-pirona)zircônio(IV) (II)	70
6 CONCLUSÕES.....	73
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	74

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura do ferroceno.....	4
Figura 2. Estrutura de um catalisador <i>ansa</i> -metaloceno	5
Figura 3. Estrutura de um complexo com geometria constrangida.....	6
Figura 4. Estrutura sugerida para o MAO	7
Figura 5. Formação do centro ativo.....	8
Figura 6. Mecanismo de polimerização de etileno.....	8
Figura 7. Reação de terminação por eliminação β	9
Figura 8. Reação de terminação por transferência de H^β para o monômero.....	9
Figura 9. Reação de terminação por transferência de cadeia para o MAO	10
Figura 10. Desativação bimolecular do catalisador metalocênico ativo	10
Figura 11. Complexos de titânio contendo ligante diamida com propileno em ponte como um espaçador	13
Figura 12. Complexos de zircônio contendo um ligante diamida com ponte de silício.....	14
Figura 13. Complexo de Zr contendo ligantes diamida quelantes com um doador adicional	15
Figura 14. Complexo de Zr com um doador piridil entre os grupos amida	16
Figura 15. Estrutura do catalisador de Brookhart.....	16
Figura 16. Complexos de Fe e Co contendo ligante tridentado bis(imino)piridina	17
Figura 17. Complexo com metal do grupo 4 contendo ligante bis(benzamidinato)	18
Figura 18. Estrutura dos ligantes: (a) tetrahidrofurfuro; (b) tetrahidrofurfuroxo; (c) éter dimetil de etileno glicol; (d) tetrahidrofurano	19
Figura 19. Complexo de Ti e Zr com ligantes quelantes fenóxidos.....	20
Figura 20. Complexo dimérico de Ti com grupos etóxido em ponte.....	21
Figura 21. Complexos de metais do grupo 4 contendo ligantes acetilacetonado.....	21
Figura 22. Ligantes maltolatos: (a) maltol; (b) etilmaltol	22

Figura 23. Complexos de titânio com os ligantes maltolato	23
Figura 24. Complexos de zircônio com ligantes maltol (a) e naftoquinona (b).....	24
Figura 25. Complexos de Ti e V com ligantes fenóxidos com um átomo doador de enxofre	26
Figura 26. Complexo de cromo contendo ligantes salicilaldiminato	26
Figura 27. Estrutura principal do catalisador de Fujita.	27
Figura 28. Energias relativas de formação das possíveis estruturas isoméricas baseadas na estrutura <i>cis</i> -I.....	28
Figura 29. Estrutura do complexo de zircônio pelo cálculo da DFT	28
Figura 30. Esquema do sistema de reação de polimerização	37
Figura 31. Síntese do complexo diclorobis(2-etil-3-hidroxi-4-pirona)zircônio(IV).....	41
Figura 32. Espectros de RMN de ¹ H: (a) do ligante 2-etil-3-hidroxi-4-pirona e (b) do complexo diclorobis(2-etil-3-hidroxi-4-pirona)zircônio(IV) – síntese 3.	42
Figura 33. Espectro de RMN de ¹³ C do complexo de zircônio.....	42
Figura 34. Espectro de RMN a duas dimensões – HETCOR do complexo de zircônio referente aos carbonos do anel pirona	43
Figura 35. Espectros de RMN de ¹ H com ênfase aos prótons Ha e Hb: a) síntese 1; b) síntese 2 e c) síntese 3	44
Figura 36. Possíveis estereoisômeros do complexo diclorobis(2-etil-3-hidroxi-4-pirona)zircônio(IV) com configuração <i>cis</i>	47
Figura 37. Possíveis estereoisômeros do complexo diclorobis(2-etil-3-hidroxi-4-pirona)zircônio(IV) com configuração <i>trans</i>	48
Figura 38. Possíveis isômeros do complexo diclorobis(3-hidroxi-2-metil-4-pirona)zircônio(IV).....	48
Figura 39. Região do espectro de RMN de ¹ H referente ao próton Ha: isômeros A, B, C e D do complexo resultante da síntese 2	50
Figura 40. Variação dos sinais observados em RMN com a variação de temperatura	52

Figura 41. Espectro de absorção UV-Vis em tolueno à temperatura ambiente usando uma concentração de ligante (a) e de complexo de zircônio (b) de $5,5 \times 10^{-4}$ M.....	53
Figura 42. Voltamograma de pulso do complexo $[\text{ZrCl}_2(\text{etilpirona})_2]$: a) varredura catódica do complexo e do ligante; b) varredura anódica; $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$	55
Figura 43. Voltamograma de pulso dos complexos $[\text{ZrCl}_2(\text{etilpirona})_2]$ e $[\text{ZrCl}_2(\text{metilpirona})_2]$: a) varredura catódica do complexo e do ligante; b) varredura anódica; $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$	56
Figura 44. Voltamograma cíclico do complexo $[\text{ZrCl}_2(\text{etilpirona})_2]$: a) inicial; b) eletrolisado (Eaplicado=-1,7V).....	57
Figura 45. Influência da temperatura de polimerização na atividade catalítica do complexo diclorobis(2-etil-3-hidroxi-4-pirona)zircônio(IV) (síntese 2).....	59
Figura 46. Influência da razão Al/Zr na atividade catalítica do complexo diclorobis(2-etil-3-hidroxi-4-pirona)zircônio(IV) (síntese 2).....	60
Figura 47. Comparação da atividade catalítica na polimerização de etileno das três rotas sintéticas estudadas.....	62
Figura 48. Termograma do polímero referente à entrada 8: (A) antes da purificação e (B) após a purificação.....	66
Figura 49. Voltamograma de pulso do complexo $[\text{ZrCl}_2(\text{etilpirona})_2]$ na presença de MAO (Al/Ti=5), em atmosfera de etileno.....	69
Figura 50. Voltamogramas cíclicos sucessivos do complexo $[\text{ZrCl}_2(\text{etilpirona})_2]$ com Al/Zr = 5 em atmosfera de etileno. $v = 200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	69
Figura 51. Comparação das atividades catalíticas dos complexos (I) e (II) nas seguintes condições reacionais: $[\text{Zr}] = 1 \text{ mmol}$, Al/Zr = 2500.....	71
Figura 52. Estrutura dos ligantes 3-hidroxi-2-metil-4-pirona (a) e 2-etil-3-hidroxi-4-pirona (b).....	71

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I – Combinações de catalisadores Ziegler-Natta e a estrutura prevalecente do polímero resultante.	2
Tabela II – Desempenho dos sistemas catalíticos de acordo com a atividade.....	12
Tabela III – Solventes e reagentes utilizados.....	31
Tabela IV – Variação da proporção dos isômeros dos complexos de zircônio com o tempo	45
Tabela V – Energia relativa dos isômeros/confômeros do complexo	49
Tabela VI – Relação entre os isômeros e suas possíveis estruturas	51
Tabela VII – Absortividade molar (ϵ) e comprimento de onda (λ) do ligante etil pirona e do complexo diclorobis(2-etil-3-hidroxi-4-pirona)zircônio(IV)	54
Tabela VIII – Atividade catalítica do complexo diclorobis(2-etil-3-hidroxi-4-pirona)zircônio(IV) na polimerização de etileno e propriedades térmicas dos polímeros resultantes	63
Tabela IX – Peso molecular e polidispersão dos polímeros obtidos com o complexo diclorobis(2-etil-3-hidroxi-4-pirona)zircônio(IV) em diferentes razões de Al/Zr	67
Tabela X – Dados de DSC e GPC dos polímeros obtidos pelos complexos diclorobis(3-hidroxi-2-metil-4-pirona)zircônio(IV) (I) e diclorobis(2-etil-3-hidroxi-4-pirona)zircônio(IV) (II).....	68

RESUMO

No presente trabalho o novo complexo diclorobis(2-etil-3-hidroxi-4-pirona)zircônio(IV) (**II**) foi sintetizado e o seu desempenho na polimerização de etileno foi comparado com o complexo diclorobis(3-hidroxi-2-metil-4-pirona)Zr(IV) (**I**). O complexo (**II**), que é um ligante alcóxido bidentado com dois átomos doadores de oxigênio, foi sintetizado através de três diferentes rotas sintéticas. Entretanto, a melhor atividade catalítica foi alcançada quando o complexo foi sintetizado utilizando o aduto de zircônio em THF. O complexo foi caracterizado por RMN de ^{13}C , de ^1H , HETCOR, análise elementar e UV-Vis. Os estudos de RMN mostraram a existência de quatro isômeros para o complexo.

Estudos eletroquímicos dos complexos $[\text{ZrCl}_2(\text{pirona})_2]$ (metil ou etil) foram realizados com o objetivo de entender se a natureza do grupo alquil poderia influenciar a densidade eletrônica do Zr(IV). Foi observado que não há influência, porque os valores de potenciais de redução que envolve o centro metálico são semelhantes para os dois complexos.

O complexo se mostrou ativo na polimerização de etileno usando MAO como cocatalisador, produzindo polietileno de alta densidade com alto peso molecular e estreita polidispersão. Comparando com o complexo (**I**), o complexo (**II**) foi mais ativo.

As análises eletroquímicas indicam que ambos os complexos de zircônio têm a necessidade da coordenação de etileno para estabilizar a espécie ativa de zircônio gerada pela adição de MAO.

ABSTRACT

In the present work the new complex dichlorobis(2-ethyl-3-hydroxy-4-pyrone)zirconium(IV) (**II**) was synthesized and its performance at ethylene polymerization was compared with the complex (3-hydroxy-2-methyl-4-pyrone)zirconium(IV) (**I**). Complex (**II**), that is a bidentate alkoxide ligand with two oxygen donor atoms, was synthesized by three different ways. However, the best catalytic activity was reached when the complex was synthesized using the zirconium adduct. The complex was characterized by ^{13}C NMR, ^1H NMR, HETCOR, elementary analysis and UV-Vis. The NMR studies showed the existence of four isomers.

With the objective to understand if the nature of the alkyl group could influence the electronic density of Zr(IV), electrochemical studies of complexes $[\text{ZrCl}_2(\text{pyrone})_2]$ (methyl or ethyl) were done. It was observed that there is no influence, because the values of reduction potentials attributed to the metallic center are similar for the two complexes.

The complex was catalytic active at ethylene polymerization using MAO as cocatalyst. It was produced high-density polyethylene with high molecular weight and narrow polydispersity. Comparing with the complex (**I**), the complex (**II**) was more active.

Electrochemical analyses indicated that both zirconium complexes need to coordinate with ethylene to stabilize the active species of zirconium generated by MAO addition.

1 INTRODUÇÃO

A produção de poliolefinas tem crescido continuamente nos últimos anos devido ao uso na substituição de outros materiais, como por exemplo, vidro e papel. Durante o ano de 2005 por volta de 100 milhões de toneladas de polietileno e polipropileno foram produzidos mundialmente. E, para o ano de 2010, estima-se que a produção alcançará 130 milhões de toneladas¹. Paralelo a isso, os sistemas catalíticos para a polimerização de olefinas vêm se aprimorando cada vez mais. E esse aprimoramento pode se dar através da modificação dos catalisadores atuais ou pelo desenvolvimento de novos sistemas.

O esforço crescente da pesquisa está focado em desenvolver e melhorar os novos sistemas catalíticos, de maneira que se tornem apropriados para aplicações industriais e que também sejam capazes de produzir novos materiais poliolefinicos. Nesse sentido, a partir dos anos 90 aumentou o interesse por complexos de metais de transição capazes de polimerizar α -olefinas, sendo esses denominados de catalisadores não-metalocênicos ou pós-metalocênicos.

O interesse na síntese desses catalisadores se deve à enorme diversificação de ligantes combinados com os diversos metais de transição existentes e que são eficientes na polimerização de α -olefinas. A adequada combinação ligante/metal é capaz de gerar um novo catalisador bem como um material poliolefinico com propriedades diferenciadas. Dentre os metais de transição mais estudados estão os do Grupo 4, principalmente titânio e zircônio. E os ligantes se apresentam em diversas classes, como: alcóxidos, diiminas, diamidas, amidinatos e etc.

No capítulo dois desta dissertação consta uma breve revisão a respeito dos catalisadores utilizados para a polimerização de olefinas com um enfoque maior para os catalisadores pós-metalocênicos. O capítulo três apresenta os objetivos gerais e específicos deste estudo e no capítulo quatro está descrito os materiais e métodos utilizados na síntese do catalisador e do polímero. Os resultados obtidos são discutidos no capítulo cinco e por fim a conclusão desta dissertação é apresentada no capítulo seis.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CATALISADORES ZIEGLER-NATTA

Os catalisadores Ziegler-Natta foram descobertos em 1953, quando Karl Ziegler investigava a oligomerização e polimerização de etileno em presença de compostos de metais de transição ativados por diversos alquil de alumínio. Ziegler mostrou que os compostos de metais de transição eram eficientes catalisadores, pois não requeriam altas condições de polimerização como pressão de etileno e temperatura de polimerização para se obter polietileno linear de alta densidade². Após um ano, Giulio Natta relatou a habilidade do mesmo tipo de catalisador em formar polímeros isotáticos de α -olefinas³.

Um catalisador Ziegler-Natta é um complexo formado pela reação de um sal de metal de transição dos grupos IV – VIII com um alquil de metal ou haleto de metal dos grupos I – III. O primeiro composto é chamado de catalisador e o segundo de cocatalisador. Os metais de transição mais utilizados nos catalisadores são titânio, vanádio, cromo e em casos especiais, molibdênio, cobalto, ródio e níquel. Em relação ao cocatalisador se utiliza mais os compostos alquil de alumínio como: AlEt_3 , $\text{Al-}i\text{-Bu}_3$, AlEt_2Cl , AlEtCl_2 e AlEt_2OR ⁴.

Existem muitas combinações de catalisador e cocatalisador para a polimerização de α -olefinas, sendo que algumas são ativas apenas para certos monômeros. Dependendo dessa combinação se obtém estruturas poliméricas com diferentes configurações estéricas, como mostra a Tabela I.

Tabela I – Combinações de catalisadores Ziegler-Natta e a estrutura prevalecente do polímero resultante.

Catalisador	Cocatalisador	Monômero	Estrutura prevalecente
TiCl_4	AlEt_3	Etileno	linear
VCl_4	AlEt_2Cl	Propileno	sindiotático
$\text{Cr}(\text{acac})_3$	AlEt_3	Butadieno	1,2-sindiotático
TiCl_4	AlEt_3	Isopreno	<i>cis</i> -1,4

Fonte: Boor (1979)³.

Os catalisadores Ziegler-Natta foram evoluindo após passarem por algumas gerações de catalisadores para a polimerização de propileno. Os chamados de primeira geração estavam baseados no $3\text{TiCl}_3 \cdot \text{AlCl}_3$ e $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ e se obtinha polipropileno com uma baixa produtividade, de apenas 5 kg PP/g Ti⁵. Além disso, havia contaminação por resíduos de catalisador, o que causava a corrosão dos equipamentos e cor no polímero resultante.

A segunda geração de catalisadores foi mais ativa e estereoespecífica e consistia na introdução de uma base de Lewis (aminas, silanos e ésteres)⁶ ao sistema catalítico. A base de Lewis é o componente responsável pelo aumento da estereoespecificidade do polipropileno obtido⁷, mas ainda assim era necessário remover os resíduos de catalisador.

O desenvolvimento da terceira geração de catalisadores ocorreu com a imobilização do catalisador em um suporte inorgânico. Essa geração de catalisador consiste basicamente em TiCl_4 suportado em MgCl_2 , trialkilalumínio como cocatalisador e uma ou duas bases de Lewis como doadores de elétrons. A principal característica desse sistema catalítico é a atividade extremamente alta (>2400 kg PP/g Ti) que elimina o processo de remoção de resíduos de catalisador⁵.

Na quarta geração de catalisadores Ziegler-Natta, o catalisador é suportado sobre partículas esféricas de MgCl_2 ou SiO_2 . A morfologia do polímero pode ser controlada pela forma do suporte, que é repassada para o catalisador através do fenômeno de réplica⁸.

Após o sucesso da descoberta dos catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos e de que a maioria das indústrias utiliza esses catalisadores em suas plantas industriais, os estudos e as pesquisas nessa área não pararam. Dessa maneira se chegou à obtenção dos sistemas catalíticos metalocênicos.

2.2 CATALISADORES METALOCÊNICOS

O termo metaloceno se refere a um composto organometálico^a formado por um metal de transição dos grupos IV a VII da tabela periódica, normalmente titânio, zircônio ou háfnio, ligados a pelo menos um anel aromático do tipo ciclopentadienila (Cp), indenila (Ind) ou fluorenila (Flu), substituídos ou não. Os ligantes Cp possuem um sistema π -

^a Compostos organometálicos são compostos orgânicos que contém ligações metal-carbono⁹.

elétrons e eles se coordenam ao centro metálico utilizando esses orbitais π de fronteira, através dos cinco átomos (η^5).

O composto chamado de sanduíche^b, ferroceno ou dicitlopentadienilferro (Cp_2Fe) foi o primeiro composto metalloceno descoberto em 1951¹¹ sendo que sua estrutura só foi elucidada após um ano¹² (Figura 1).

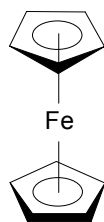


Figura 1. Estrutura do ferroceno.

O primeiro exemplo de um catalisador metalloceno para a polimerização de olefinas, o titanoceno diclorado (Cp_2TiCl_2), foi descoberto pelos grupos de pesquisa de Natta¹³ e Breslow^{14,15}. Eles relataram que esse metalloceno poderia ser ativado para a polimerização de olefinas utilizando Et_3Al ou Et_2AlCl como cocatalisador.

Embora esse sistema catalítico tenha polimerizado etileno, não atraiu muita atenção, pois apresentava uma atividade catalítica muito baixa, consideravelmente menor do que os catalisadores heterogêneos Ziegler-Natta.

No início dos anos 80, Sinn e Kaminsky descobriram a formação de MAO – metilaluminoxano pela hidrólise parcial do $AlMe_3$ e o utilizaram como cocatalisador com compostos metalocênicos para a polimerização de olefinas¹⁶. O sistema catalítico Cp_2ZrCl_2/MAO apresentou elevada atividade, produzindo 40×10^6 g de polietileno/g de zircônio e o polietileno mostrou uma estreita distribuição de peso molecular, aproximadamente dois¹⁷. Apesar da alta atividade catalítica na polimerização de etileno, esses sistemas não apresentaram boa estereoespecificidade devido à simetria dos centros ativos, produzindo apenas polipropileno atático.

^b Composto sanduíche se caracteriza pela ligação π do átomo metálico estar situada entre dois anéis aromáticos¹⁰.

Os metallocenos modificados contendo ligantes estereorrígidos foram particularmente ativos para a polimerização estereoespecífica de olefinas¹⁸. Entre os metallocenos modificados, os *ansa*^c-metallocenos em que o grupo Cp está ligado em ponte são os mais importantes. A Figura 2 mostra o esqueleto da estrutura de um *ansa*-metalloceno¹⁹.

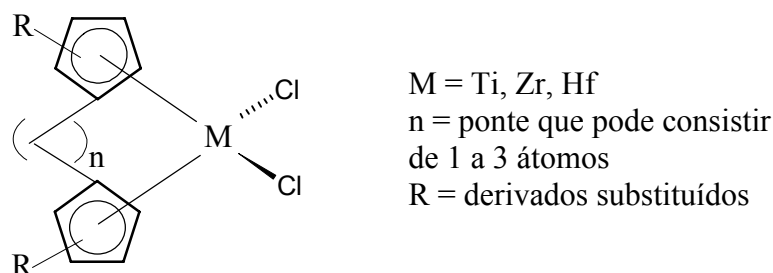


Figura 2. Estrutura de um catalisador *ansa*-metalloceno.

Dos complexos metallocênicos em ponte, os derivados do bis(indenil), devem ser considerados os compostos pioneiros na produção de polipropileno isotático²⁰. Complexos com esses ligantes foram sintetizados por Brintzinger²⁰ em 1982 ($\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$, $\text{Et}(\text{H}_4\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ e seus análogos de titânio) e foi a primeira vez que poliolefinas isotáticas foram obtidas com a polimerização de catalisadores homogêneos, demonstrando o controle estereoquímico dos ligantes *ansa*-indenil quirais⁴.

As diferentes propriedades geométricas e eletrônicas dos complexos *ansa*-metallocenos influenciam diretamente não apenas sua atividade catalítica na polimerização, mas também as propriedades físicas dos polímeros resultantes (distribuição e peso molecular, microestrutura e incorporação de co-mônômero)²².

Outro tipo de catalisadores metallocênicos são os chamados catalisadores com geometria restrita (CGC) ou *ansa*-monociclopentadienil-amido, cuja estrutura²² está mostrada na Figura 3.

^c *Ansa* – termo latim que significa punho curvado unido em ambas as extremidades.

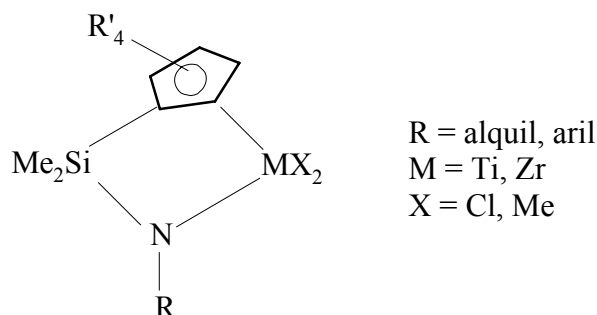


Figura 3. Estrutura de um complexo com geometria restrita.

Quando comparados aos metallocenos tradicionais estes catalisadores mostraram melhor estabilidade para altas temperaturas e aumentaram notavelmente as taxas da incorporação de olefinas com cadeias grandes e volumosas nas copolimerizações com etileno. Atraídos por estas características muitos grupos de pesquisa na indústria e na área acadêmica focalizaram suas investigações nessa nova classe de catalisadores. O impacto econômico pareceu bastante atrativo para a Dow e para a Exxon provocar uma controvérsia da patente do catalisador $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_4\text{Cp})(\text{N}-t\text{Bu})\text{TiCl}_2$ durável por anos²⁴.

A principal característica desses catalisadores é o ângulo de ligação entre o grupo Cp, o metal e o heteroátomo, que é menor do que 115° . Esse arranjo permite que o centro metálico tenha uma abertura maior para a incorporação de monômeros e comonômeros. Mas, por apresentar esse arranjo, estes sistemas não permitem um controle estérico, resultando poliolefinas atáticas para levemente sindiotáticas¹⁸.

Além disso, estes catalisadores – CGC têm alta produtividade e habilidade para produzir polímeros com arquitetura única. Eles podem produzir materiais que variam do polietileno de alta densidade, ao polietileno linear de baixa densidade, ao polietileno-estireno e aos elastômeros com alto peso molecular²³.

Embora os polímeros produzidos por catalisadores metallocênicos tenham excelentes propriedades mecânicas e ópticas, eles apresentam limitações em relação ao seu processamento²⁵. Isso se deve a estreita distribuição de peso molecular ($M_w/M_n \sim 2$), que aumenta a viscosidade dos polímeros, aumentando também o tempo e a energia de processamento, principalmente para injeção e sopro²⁶. Por outro lado, polímeros

produzidos por catalisadores heterogêneos Ziegler-Natta têm vantagens no processamento devido à larga distribuição de peso molecular ($M_w/M_n \sim 5$ à 10).

A estreita distribuição de peso molecular dos metallocenos é atribuída à natureza de seus sítios ativos. Por possuírem um único tipo de sítio ativo, os catalisadores metallocênicos são chamados de catalisadores de sítio único (*single-site*)²⁷.

Quando um catalisador possui um único tipo de espécie ativa com um tipo de coordenação bem definido, é possível ter um controle mais apurado das propriedades dos polímeros resultantes. Esses catalisadores podem controlar o peso molecular do polímero e a distribuição do peso molecular, incorporar uniformemente o comonômero e ter preciso controle da adequada estereoregularidade do polímero²⁸.

Polietileno, polipropileno e copolímeros já são produzidos industrialmente por catalisadores metallocênicos. Mas ainda existem algumas dificuldades em controlar a morfologia dos polímeros com a catálise em solução e algumas vezes com a grande quantidade de MAO necessária para alcançar a atividade catalítica máxima²⁹.

O sistema metallocênico se torna cataliticamente ativo apenas quando a concentração de MAO permite a obtenção de razão Al/metálico superiores a 500. Em geral, a atividade catalítica aumenta com o aumento da quantidade de MAO no meio reacional até razões Al/Zr de aproximadamente 2500²⁶. Além disso, existe o alto custo do processo decorrente do grande volume de MAO requerido, uma vez que esse cocatalisador é um reagente oneroso.

Desde a descoberta de Sinn e Kaminsky, intensas pesquisas experimentais sobre a estrutura e a função do MAO têm sido realizadas. No entanto, ainda não há um consenso definido em relação a isto³⁰. Uma proposta de estrutura para o MAO é mostrada na Figura 4²⁷.

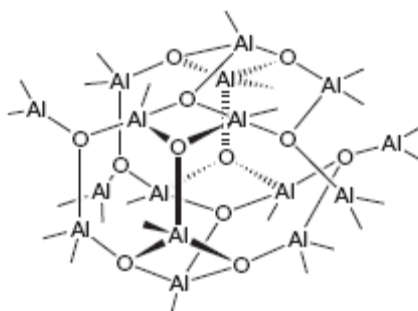


Figura 4. Estrutura sugerida para o MAO.

Muitos estudos foram feitos para compreender o papel do MAO no mecanismo de polimerização de olefinas utilizando catalisadores metallocênicos. O mecanismo apresentado na Figura 5 foi elaborado em concordância com muitos pesquisadores e mostra que a principal função do MAO é na formação do centro ativo³¹.

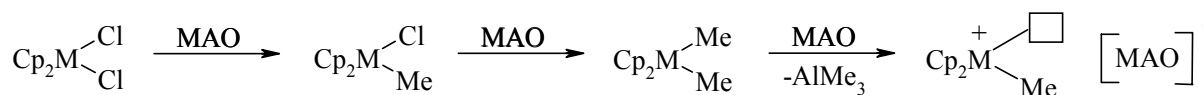


Figura 5. Formação do centro ativo.

Como está mostrando a Figura 5, no processo de formação do centro ativo do sistema $\text{Cp}_2\text{MCl}_2/\text{MAO}$, o MAO metila o catalisador para gerar a espécie dimetilada $\text{Cp}_2\text{M}(\text{CH}_3)_2$. Essa espécie reage com um excesso de MAO induzindo a abstração de um grupo metila para formar um complexo metálico catiônico insaturado ativo³²⁻³⁴.

O contra-íon MAO^- deve estar o mais afastado possível da espécie catiônica para facilitar a coordenação do monômero e aumentar a velocidade de polimerização. O primeiro passo do mecanismo de polimerização é a coordenação da olefina no orbital vazio do átomo do metal de transição. A inserção do monômero ocorre entre a ligação metal de transição-carbono da espécie deficiente de elétrons $[\text{Cp}_2\text{M}-(\text{CH}_3)]^+$. A nova inserção de monômero ocorrerá então no sítio de coordenação oposto ao sítio inicialmente vago³¹. E dessa maneira ocorre a reação de propagação, como pode ser visto na Figura 6.

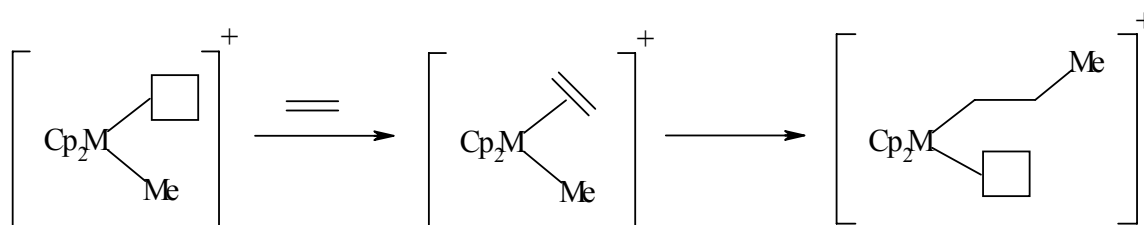


Figura 6. Mecanismo de polimerização de etileno.

A terminação da cadeia polimérica pode ocorrer por três tipos de reações de transferência de cadeia:

a) Transferência de cadeia por eliminação β ou transferência de cadeia para o metal

A terminação da cadeia ocorre por transferência de hidrogênio do carbono β para o metal de transição e a cadeia polimérica adquire uma insaturação terminal. O sítio catalítico pode iniciar uma nova cadeia de polímero pela inserção de monômero entre a ligação metal-hidrogênio³¹. A Figura 7 mostra a reação que ocorre no sítio catalítico³⁵.

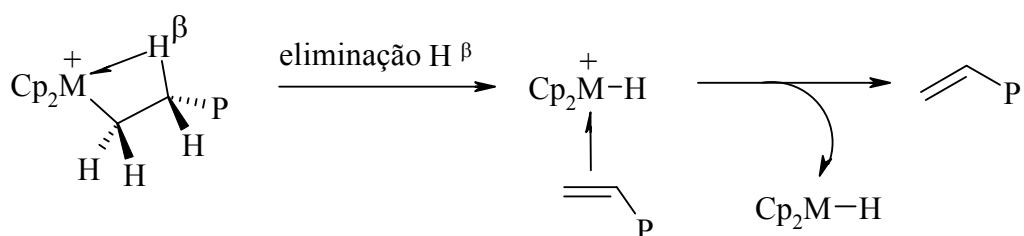


Figura 7. Reação de terminação por eliminação β .

b) Transferência de cadeia para o monômero

A transferência de cadeia para o monômero ocorre em duas ações simultâneas que são a eliminação β e a inserção da olefina no centro ativo, sem formar a ligação metal-hidrogênio. A Figura 8 mostra a reação de transferência de cadeia para o monômero^{26,35}.

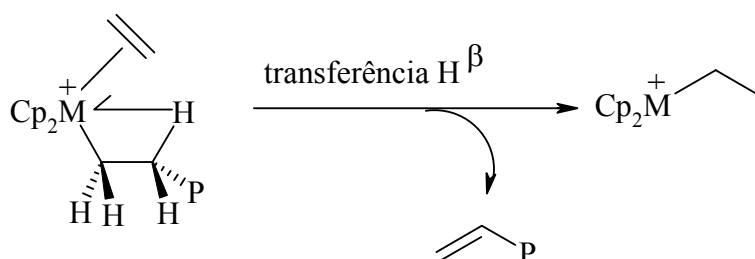


Figura 8. Reação de terminação por transferência de H^β para o monômero.

c) Transferência de cadeia para o MAO

A transferência de cadeia para o alumínio leva à formação de um composto Al-CH₂-R. A cadeia polimérica em crescimento ligada a um centro ativo recebe um grupo metila do MAO, formando uma ligação do tipo metal-metila no centro ativo e a cadeia polimérica terminada contém um alumínio. A Figura 9 apresenta a reação de transferência de cadeia para o MAO^{26,35}.

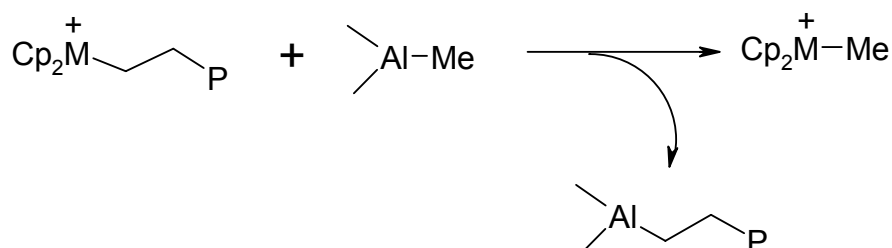


Figura 9. Reação de terminação por transferência de cadeia para o MAO.

Outra função do MAO no processo de polimerização é estabilizar o centro ativo metálico impedindo a desativação bimolecular (Figura 10). Esta é também uma das razões pela qual um grande excesso de MAO se faz necessário para alcançar a alta atividade do catalisador metalocênico homogêneo. Já que desse modo o excesso de MAO isola as moléculas do catalisador uma das outras, impedindo uma aproximação³⁶.

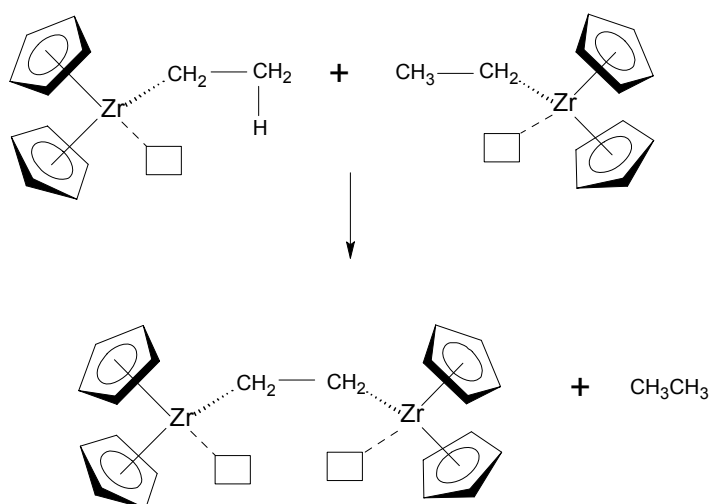


Figura 10. Desativação bimolecular do catalisador metalocênico ativo.

Utilizando catalisadores metalocênicos, foi possível produzir pela primeira vez³⁷:

- Polietileno, polipropileno e copolímeros com estreita distribuição de peso molecular;
- Polipropileno sindiotático (quantidades em escala técnica);
- Poliestireno sindiotático;
- Polipropileno elastomérico;
- Polietileno com longas cadeias ramificadas;
- Copolímeros de cicloolefina (COC) com alta atividade catalítica;
- Oligômeros opticamente ativos;
- Materiais compósitos de biomassa, óxidos sólidos, e poliolefinas com metais pesados.

A possibilidade de sintetizar novos materiais com propriedades ainda não alcançadas pelos sistemas catalíticos existentes, faz com que as pesquisas nesta área não parem. A partir disso, surgiu uma nova geração de catalisadores: os sistemas pós-metalocênicos ou não-metalocênicos.

2.3 CATALISADORES PÓS-METALOCÊNICOS

Ao longo da década passada, catalisadores pós-metalocênicos para a polimerização de olefinas foram desenvolvidos rapidamente devido à diversificação e desempenho de ligantes³⁸.

Normalmente, um catalisador para a polimerização de olefinas consiste de um metal de transição, um ligante, um grupo alquil e um cocatalisador. Entre estes quatro componentes do catalisador, os ligantes representam o papel mais importante para a polimerização e, subseqüentemente, a estrutura do ligante é crucial para o desenho do catalisador³⁹.

Para poder comparar o desempenho dos diferentes tipos de catalisadores foi estabelecida uma classificação referente atividade catalítica expressa em $\text{g.mmol}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$ ou $\text{kg.mol}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$, como mostra a Tabela II⁴⁰.

Tabela II – Desempenho dos sistemas catalíticos de acordo com a atividade.

Classificação	Atividade Catalítica (g.mmol⁻¹.h⁻¹.bar⁻¹)
muito alta	> 1000
alta	1000 – 100
moderada	100 – 10
baixa	10 – 1
muito baixa	< 1

Para que um complexo de metal de transição seja cataliticamente ativo, ele deve apresentar algumas características que são fundamentais na polimerização de olefinas.

Uma dessas características é a acidez de Lewis do metal de transição com alto estado de oxidação aliada à insaturação eletrônica⁴¹⁻⁴³. A alta acidez de Lewis aliada com a insaturação eletrônica frequentemente evita o processo de labilização do ligante, resultando em elevada atividade catalítica⁴². Quando o metal possui estado de oxidação elevado, ele se torna mais eletrofílico, e aliado a isso, se possui orbitais *d* vazios, a ligação metal-ligante se torna mais efetiva. Dessa maneira a labilização, que está relacionada com a velocidade com que o ligante se coordena/descoordena do centro metálico, é evitada.

Outra importante característica que o complexo deve apresentar é em relação aos sítios de coordenação insaturados, que podem ser dois ligantes redutíveis ou sítios de coordenação vacantes. Esses sítios de coordenação insaturados devem ser *cis* um em relação ao outro ao redor do íon metálico para que seja possível ocorrer o passo de inserção durante a reação de polimerização⁴⁴.

Os complexos ainda devem apresentar uma estrutura rígida ao redor do centro metálico. A quiralidade e a rigidez estrutural dos complexos podem afetar a seletividade dos catalisadores que são usados em processos de polimerização de olefinas⁴⁴. Ligantes estericamente impedidos e ligantes quelantes^d podem proporcionar essa rigidez estrutural ao centro metálico. Entretanto, eles devem permitir a estrutura necessária para as

^d Quelato – termo que é originário da palavra grega *chelos* – que quer dizer pinça, garra. Ligantes quelantes são os ligantes que se coordenam a um único centro metálico através de dois ou mais átomos doadores⁴⁵.

transformações estereoespecíficas, incluindo a polimerização estereorregular de α -olefinas⁴⁶. Ligantes quelantes bidentados compreendem uma importante classe de compostos para a síntese de catalisadores de metais de transição⁴⁷. Quando comparados com ligantes monodentados, os ligantes bidentados apresentam níveis maiores de regio e enancioseletividade, e isso geralmente se deve à formação de um micro-ambiente mais rígido ao redor do centro metálico cataliticamente ativo⁴⁸.

Também são propostos complexos mononucleares por serem espécies ativas em sistemas catalíticos homogêneos⁴⁴ e podem ser obtidos utilizando ligantes estericamente impedidos^{49,50}. No entanto, muitos ligantes volumosos podem diminuir a atividade do catalisador quando a complexação do substrato está estericamente impedida. Por outro lado, podem proteger o metal contra reações secundárias de desativação⁴⁴.

A seguir será visto alguns catalisadores pós-metalocênicos, e para enfatizar suas características estruturais, eles foram classificados de acordo com o tipo de ligante.

2.3.1 Ligantes baseados no nitrogênio

2.3.1.1 Ligantes diamida

Complexos com metais do grupo 4 contendo ligantes amida têm surgido como sistemas promissores para a polimerização de olefinas⁵¹.

Em 1996, McConville e seu grupo de pesquisa desenvolveu os primeiros sistemas diamida com um espaçador em ponte (Fig. 11).

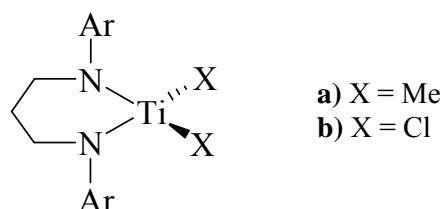


Figura 11. Complexos de titânio contendo ligante diamida com propileno em ponte como um espaçador.

Esses catalisadores com propileno em ponte mostraram excelentes resultados de atividade para a polimerização viva de olefinas maiores. O complexo **a** (Fig. 11), quando ativado por $B(C_6F_5)_3$, é capaz de polimerizar 1-hexeno à temperatura ambiente pelo mecanismo de polimerização viva^{52a}. Mas quando comparado com o complexo **b** (Fig. 11), nas mesmas condições de reação de polimerização e utilizando MAO como cocatalisador, mostrou-se menos ativo^{52b}.

Uozumi e colaboradores testaram o complexo **b** (Fig. 11) na polimerização de propileno utilizando como cocatalisadores MAO ou trialquilalumínio (AlR_3). Eles obtiveram polipropileno isotático quando utilizaram MAO e também quando o grupo R do trialquilalumínio foi mais volumoso que o grupo isobutil. O impedimento estérico ao redor do centro metálico causado pelos substituintes no ligante ou pelo grupo em ponte no catalisador teve um importante papel na estereoespecificidade do sistema catalítico⁵³.

Utilizando um ligante diamida com ponte de silício, Gibson desenvolveu um complexo de zircônio (Fig.12 **a**) altamente ativo para a polimerização de etileno ($990 \text{ g mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$)⁵⁴.

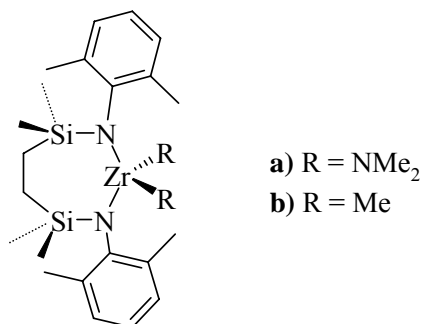


Figura 12. Complexos de zircônio contendo um ligante diamida com ponte de silício.

O estudo da influência da temperatura e da razão Al/Zr na atividade catalítica do complexo **a** (Fig. 12), mostrou que aumentando a temperatura de 25°C para 75°C assim como a razão Al/Zr de 100 para 2000, o complexo se tornou mais ativo. Quando os complexos **a** e **b** foram testados nas mesmas condições reacionais de polimerização, o complexo **a** apresentou a maior atividade catalítica. O peso molecular dos polietilenos

gerados utilizando esses catalisadores ficaram em torno de 10^5 (Mw) com distribuição de peso molecular relativamente larga (Mw/Mn de 5-9)⁵⁴.

2.3.1.2 Ligantes diamida com um doador adicional

Com o objetivo de formar estruturas mais estáveis, complexos contendo ligantes diamida quelantes com um doador adicional têm sido investigados pelo grupo de Schrock, como por exemplo, o complexo de Zr ilustrado na Figura 13.

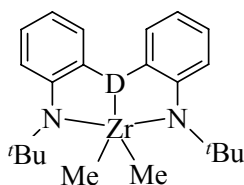


Figura 13. Complexo de Zr contendo ligantes diamida quelantes com um doador adicional.

Quando o doador central é o oxigênio (D = O), este complexo produz poli(1-hexeno) à 0°C com estreita polidispersão, consistente com um sítio único de polimerização e pouca ou sem terminação ou transferência de cadeia durante o curso da reação polimérica, um indicativo de um sistema de polimerização viva⁵⁵. Alterando o doador central de oxigênio para enxofre há uma redução na estabilidade térmica do complexo de zircônio⁵⁶.

McConville e colaboradores sintetizaram um complexo de Zr com um doador piridil entre os grupos amida, como mostra a Figura 14. Esse complexo apresentou uma elevada atividade catalítica na polimerização de etileno ($1.500 \text{ g.mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$).

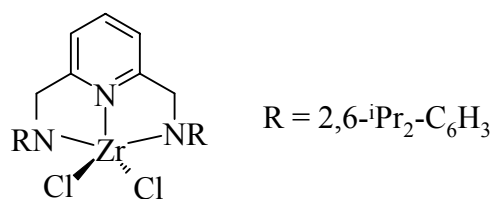


Figura 14. Complexo de Zr com um doador piridil entre os grupos amida.

2.3.1.3 Ligantes quelantes neutro N-N

Ligantes quelantes neutro N-N têm a tendência de formar complexos com metais de transição mais à esquerda da tabela periódica.

Os complexos diimina de níquel e paládio constituem uma grande parte desta classe de catalisadores pós-metalocênicos.

Em 1995, Brookhart e seu grupo de pesquisa descobriram que poderiam polimerizar etileno e α -olefinas utilizando ligantes diiminas volumosos coordenados aos metais de transição mais à esquerda de tabela periódica⁵⁷⁻⁵⁹. A estrutura do catalisador de Brookhart está ilustrada na Figura 15.

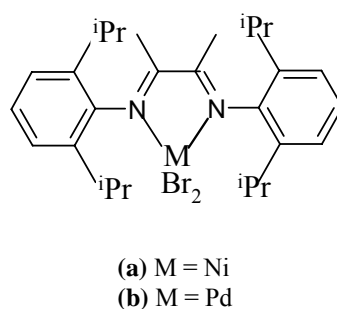


Figura 15. Estrutura do catalisador de Brookhart.

Em contraste aos sistemas com metais de transição mais à direita da tabela periódica, os catalisadores com metais mais à esquerda freqüentemente dimerizavam ou

oligomerizavam olefinas. Isso ocorria devido à eliminação de hidrogênio β , que leva à transferência de cadeia e dessa maneira compete com o crescimento da mesma⁶⁰.

O grande sucesso desses catalisadores se deve ao fato de que esses metais quando coordenados a ligantes volumosos, passaram a polimerizar α -olefinas, resultando em polímeros com alto peso molecular e grande quantidade de ramificações de comprimentos variados, sem o uso de comonômeros.

Os polietilenos produzidos por esses catalisadores de níquel abrangem desde polietileno altamente linear até moderadamente ramificados, com a predominância de ramificações metilas. A extensão da ramificação é uma função da temperatura de polimerização, da pressão de etileno e da estrutura do catalisador. De maneira geral, aumentando a temperatura de polimerização e a pressão de etileno, ocorre, respectivamente, um aumento e uma diminuição das ramificações. Em relação à estrutura do catalisador, quando ocorre a substituição de grupos *o*-metil por grupos *o*-isopropil (mais volumosos) no ligante diimina há uma diminuição das ramificações⁵⁷.

O comportamento desses sistemas pode ser interpretado como um mecanismo de migração e propagação⁶¹ ou um mecanismo *chain walking*⁶². A propagação é uma seqüência de inserção de olefinas, e a formação das ramificações é originada através de um processo de isomerização. Esta seqüência de passos na isomerização (eliminação de hidrogênio β /inserção) sem transferência de cadeia, é chamada de *chain walking*⁶³.

Um grande número de catalisadores não-metalocênicos baseados em ligantes tridentados bis(imino)piridina neutro tem sido descobertos desde que, em 1998, Gibson e Brookhart, independentemente, sintetizaram complexos de ferro e cobalto com esse tipo de ligante. O esqueleto da estrutura dos complexos está na Figura 16.

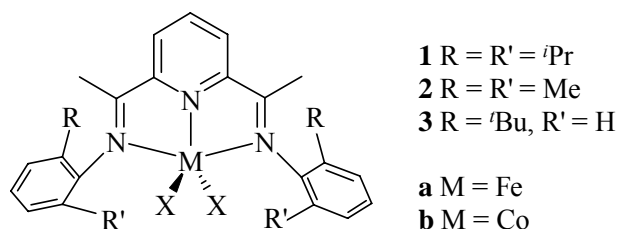


Figura 16. Complexos de Fe e Co contendo ligante tridentado bis(imino)piridina.

Todas as combinações de substituições R (Fig. 16) convertem etileno em polietileno altamente linear. No entanto, o peso molecular do polímero varia intensamente com as modificações realizadas no ligante, no metal e na concentração de cocatalisador. Aumentando o volume estérico dos substituintes aril nas posições *orto*, aumenta o peso molecular do polímero formado⁶⁴. Dessa maneira, pode-se dizer que a proteção estérica do sítio ativo é um fator crucial no controle do peso molecular⁶⁵.

A melhor atividade catalítica para esses complexos foi alcançada por Gibson (11.020 g.mmol⁻¹.h⁻¹.bar⁻¹) quando utilizou 0,6 μmol do complexo de Fe com metilas nas posições *orto* do grupo aril. E as condições reacionais foram isobutano como solvente, MAO como cocatalisador em uma razão 1000 e a temperatura e pressão de etileno foram 50°C e 10 bar, respectivamente⁶⁵. O complexo de Fe mostrou-se mais ativo para a polimerização de etileno que o complexo análogo de Co^{64,65}.

2.3.1.4 Ligantes amidinato

Ligantes amidinato são quelantes bidentados N-C-N monoaniônicos e tendem a formar complexos com número de coordenação seis com os metais do grupo 4⁶⁶.

Os complexos mostrados na Figura 17 foram sintetizados pelo grupo do Einsen e refere-se a complexos de metal do grupo 4 contendo o ligante bis(benzamidinato). Esses catalisadores foram testados na polimerização de etileno e propileno.

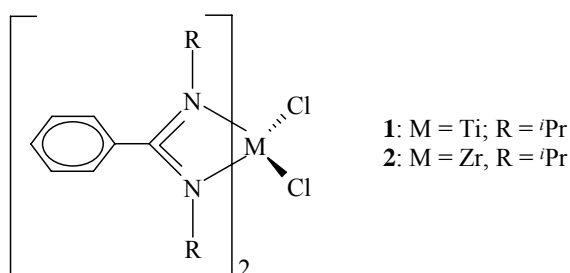


Figura 17. Complexo com metal do grupo 4 contendo ligante bis(benzamidinato).

Os complexos de zircônio e de titânio foram ativados por MAO e comparando-os na polimerização de etileno nas mesmas condições reacionais, o complexo de titânio se mostrou mais ativo. A atividade catalítica do complexo de Zr se mostrou fortemente dependente da temperatura de polimerização. O aumento da temperatura de 0 para 60°C induz um aumento na atividade catalítica por fator de 15 e abaixa o ponto de fusão (cadeias menores) do polietileno formado. Os dois complexos formaram polipropileno atático⁶⁷.

2.3.2 Ligantes baseados no oxigênio

2.3.2.1 Ligantes alcóxidos

Flisak estudou as ligações de coordenação em complexos de titânio com três diferentes ligantes bidentados do tipo [O,O]: tetrahidrofurfurool, tetrahidrofurfuroxo e éter dimetílico de etileno glicol, e um complexo com o ligante monodentado tetrahidrofurano. A estrutura dos ligantes está mostrada na Figura 18.

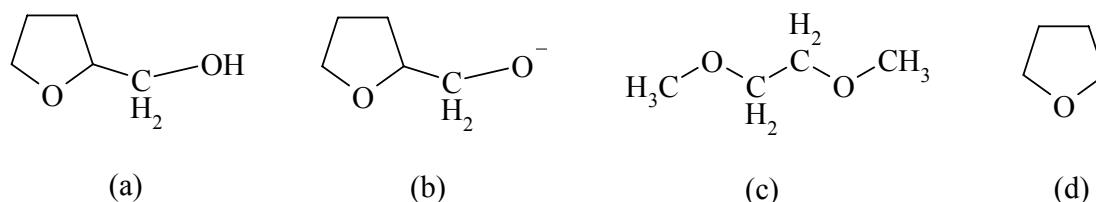


Figura 18. Estrutura dos ligantes: (a) tetrahidrofurfurool; (b) tetrahidrofurfuroxo; (c) éter dimetil de etileno glicol; (d) tetrahidrofurano.

Também foi estudada a interação mútua dos ligantes e as modificações da acidez do átomo central causada pela presença desses diferentes ligantes.

No caso dos complexos de ligantes multidentados contendo dois átomos de oxigênios quimicamente idênticos (tal como éter dimetil de etileno glicol) ou dois ligantes monodentados idênticos (como o tetrahidrofurano), a energia requerida para quebrar uma das ligações é aproximadamente igual à metade da energia de formação. Por outro lado a

energia não é igualmente distribuída entre as duas diferentes ligações coordenadas. No complexo contendo o ligante tetrahidrofurfurool (com dois átomos de oxigênios diferentes), a energia requerida para quebrar uma ligação é apenas uma pequena fração da energia total de complexação. Com isso pode-se concluir que o ânion alcóxido é como um forte doador de elétrons que satura coordenativamente o átomo de titânio e baixa a acidez de Lewis do metal. Apesar disso, esse complexo apresentou a maior atividade catalítica na polimerização de etileno. Contrariamente aos catalisadores obtidos com ligantes bidentados contendo doadores quimicamente idênticos, que mostraram atividade moderada⁶⁸.

Em 1995, Schaverien apresentou um estudo com vários complexos de titânio e zircônio com ligantes quelantes fenóxido estericamente impedidos como catalisadores para a polimerização de olefinas. Os testes de polimerização de etileno com os complexos **a** e **b** ilustrados na Figura 19, mostraram moderada atividade catalítica. Já o complexo **c** com uma ponte de metileno mostrou uma atividade maior ($390 \text{ g} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$)⁶⁹.

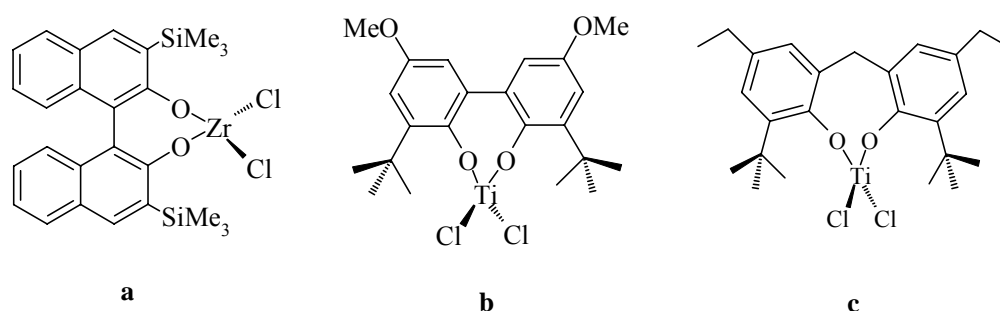


Figura 19. Complexo de Ti e Zr com ligantes quelantes fenóxidos.

Recentemente, Eisen e colaboradores⁷⁰ sintetizaram um complexo de titânio dimérico com pontes de grupos etóxido. A estrutura do complexo pode ser vista na Figura 20.

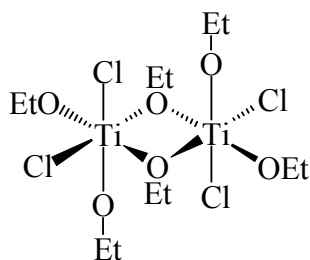


Figura 20. Complexo dimérico de Ti com grupos etóxido em ponte.

Esse complexo de titânio foi testado na polimerização de etileno e propileno na presença de MAO. As atividades catalíticas ficaram em torno de $25 \text{ g.mmol}^{-1}.\text{h}^{-1}.\text{bar}^{-1}$. O polipropileno obtido apresentou uma taticidade intermediária e alto peso molecular⁷⁰.

Eisen também sintetizou alguns complexos de metais do grupo 4 contendo o ligante acetilacetonato com diferentes grupos substituintes (Fig.21) e testou na polimerização de propileno em presença de MAO. Todos os complexos foram ativos na polimerização de propileno produzindo polipropileno elastomérico⁷¹.

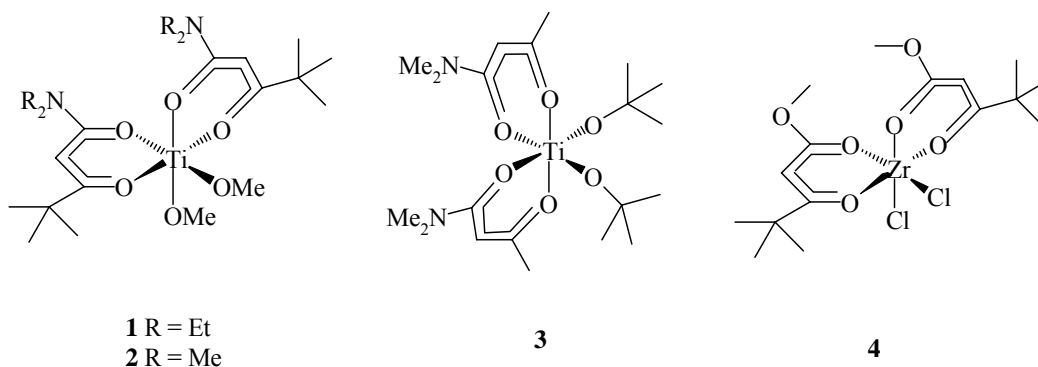


Figura 21. Complexos de metais do grupo 4 contendo ligantes acetilacetonado.

Outros ligantes alcóxidos bidentados são os ligantes derivados do maltolato, também conhecidos por maltol (3-hidroxi-2-metil-4-pirona) e etilmaltol (2-etil-3-hidroxi-4-pirona), mostrados na Figura 22.

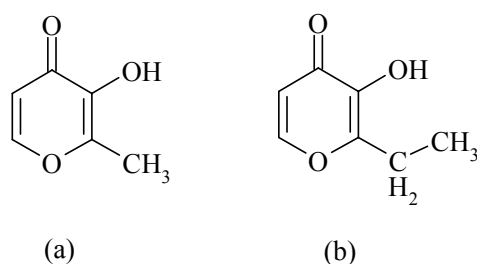


Figura 22. Ligantes maltolatos: (a) maltol; (b) etilmaltol.

Quando o maltolato é desprotonado ($pK_a = 8,38$), forma um sistema aniônico capaz de atuar como um quelante bidentado do tipo [O,O]. Além disso, como esse ligante possui dois diferentes oxigênios doadores, pode ser considerado como um ligante bidentado aniônico AB⁷³.

Maltol é um composto natural⁷⁴ e foi extraído pela primeira vez da casca de uma pinha e mais tarde de outras plantas⁷⁵. Tanto o maltol quanto o etilmaltol são aditivos alimentares usados para realçar o sabor dos alimentos. Eles são mundialmente utilizados para aumentar a fragrância de alimentos comerciais como balas, biscoitos, chocolates e bebidas não alcoólicas⁷⁶.

Estes ligantes também estão sendo utilizados em estudos biológicos devido à solubilidade em água que esses ligantes podem proporcionar ao complexo metálico formado⁷³. Por exemplo, complexos com ferro têm sido utilizados no tratamento de anemia por falta desse metal⁷⁷, complexos com vanádio estão sendo testados no tratamento de diabetes^{78,79}, complexos com platina estão sendo testados na especificidade da seqüência do DNA⁸⁰.

Por outro lado, o maltol se tornou importante também em catálise: complexos com estanho, chumbo, mercúrio e zinco têm sido testados como novos catalisadores para reações de transesterificação de óleo de soja com metanol⁸¹. O complexo bis(maltolato)-oxovanádio(IV) foi suportado em sílica-gel modificada e testado como catalisador em reações de oxidação de *n*-heptano, *n*-hexano, ciclohexano, ciclopentano e ciclooctano⁸². Enquanto que complexos de rutênio atuam como catalisadores de álcoois, alcanos e aminas aromáticas primárias⁸³. Além disso, complexos de titânio e zircônio têm sido testados na polimerização de olefinas⁸⁴⁻⁸⁶.

Complexos de titânio baseados nos ligantes maltolato (**a**, **c**, **d** e **e**) e guaiacolato (**b**) foram sintetizados por Sobota e colaboradores e testados na polimerização de etileno⁸⁶. A Figura 23 mostra as espécies sintetizadas.

Os complexos **a** e **b** foram obtidos por reação direta de TiCl_4 com maltol e guaiacol em tolueno. A adição de maltol ao $[\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4]$ em THF resulta na formação do complexo **c**. O complexo **d** foi obtido pela reação de transesterificação do complexo **c** com $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Et}$. Quando o complexo **d** é dissolvido em THF uma espécie dinuclear é formada, que é o complexo **e**.

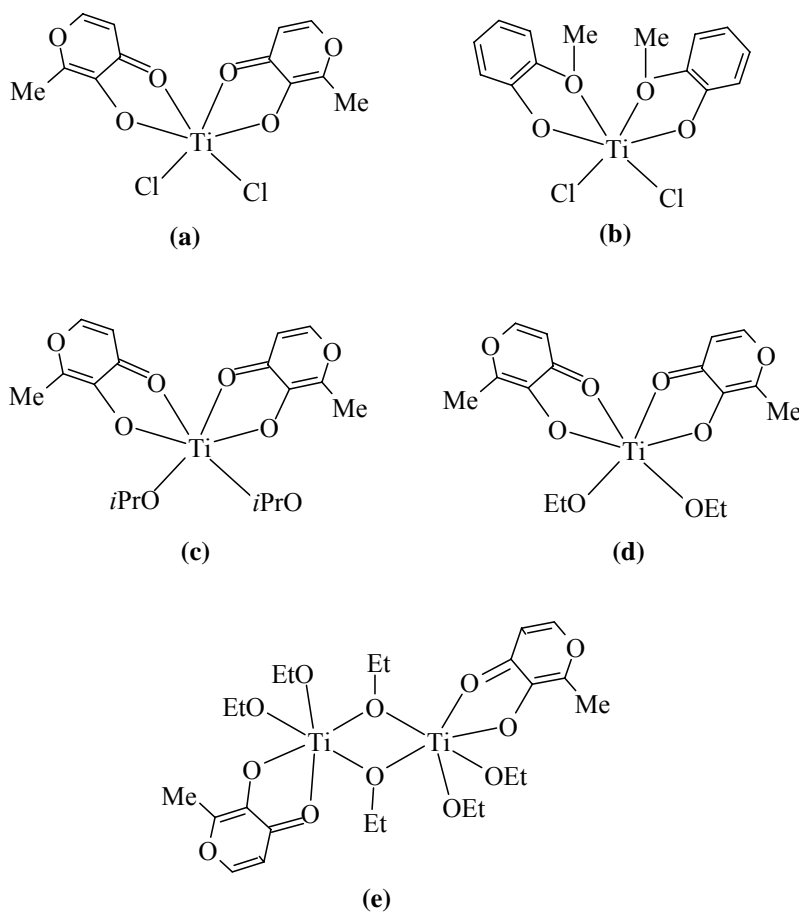


Figura 23. Complexos de titânio com os ligantes maltolato (**a**, **c**, **d** e **e**) e guaiacolato (**b**).

Os complexos de titânio mostraram coordenação octaédrica quando complexados com estes ligantes. O complexo (**c**) não foi obtido sob a forma cristalina e, portanto não foi realizado um estudo sobre sua estrutura. Mas nos outros complexos os átomos de titânio

estão rodeados por quatro átomos de oxigênio de dois ligantes quelantes maltolato e guaiacolato e por dois cloros ou grupos etóxidos (OEt) em posição *cis*.

Os estudos eletroquímicos indicam que o ligante maltolato se comporta como um doador de elétrons mais fraco que o ligante guaiacolato (potencial de redução catódica menor para os complexos com maltolato), e forma complexos mononuclear de Ti(IV) menos estáveis em solução eletrolítica (a dimerização ocorre com liberação de maltol). Mas, por outro lado, estabiliza melhor os complexos de Ti(III) derivados na redução (ondas catódicas reversíveis para o complexo com maltolato, mas irreversíveis para o guaiacolato).

Em relação aos ligantes etóxidos e cloros, os estudos eletroquímicos mostraram que eles apresentam idêntico caráter eletrodoador nos complexos mononucleares.

Os complexos também foram testados em reações de polimerização de etileno e o complexo (a) apresentou uma elevada atividade catalítica, superior aos demais complexos. A substituição do ligante maltolato pelo ligante guaiacolato em complexos mononucleares leva a uma significativa redução na atividade. O decréscimo da atividade catalítica também resulta da substituição dos ligantes cloros pelos etóxidos, apesar das habilidades eletrodoadoras desses ligantes serem idênticas.

A labilidade dos ligantes maltolato e guaiacolato com respeito à liberação dos centros de titânio, observado nos estudos eletroquímicos, justifica a substituição deles durante a preparação do catalisador.

Complexos de zircônio com os ligantes maltol (a) e naftoquinona (b) foram sintetizados pelo nosso grupo de pesquisa⁸⁵ e são apresentados na Figura 24.

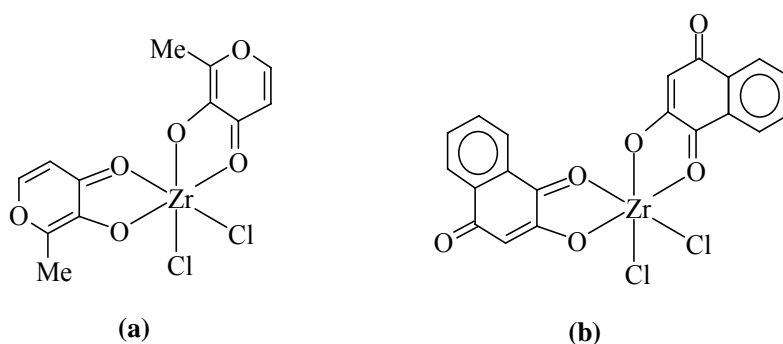


Figura 24. Complexos de zircônio com ligantes maltol (a) e naftoquinona (b).

O complexo **a** foi obtido por reação direta de $ZrCl_4$ com o maltol e as análises de UV-Vis, IV e RMN 1H e de ^{13}C indicaram que a coordenação ao metal ocorre por ambos os oxigênios, formando um anel quelato de cinco membros⁸⁵.

O complexo **b** foi obtido pela reação de $ZrCl_4$ com o ligante desprotonado em diclorometano. A desprotonação foi realizada em THF com metóxido de sódio. A similaridade da estrutura molecular dos complexos **a** e **b** sugere que o complexo **b** também possa estar coordenado por ambos os oxigênios.

Os dois complexos se mostraram ativos para a polimerização de etileno, produzindo polietileno de alto peso molecular, sendo que o complexo **a** apresentou alta atividade catalítica, superior ao complexo **b**.

2.3.2.2 Ligantes alcóxidos com um doador adicional

Embora pouca atenção tenha sido aplicada nos ligantes tridentados, os estudos com esses ligantes descrevem que as atividades dos catalisadores do grupo 4 com ligantes bis(alcóxidos) são aperfeiçoadas pela incorporação de um doador adicional no esqueleto do ligante⁵¹.

Complexos de titânio com o ligante quelante fenóxido contendo um átomo doador de enxofre (Fig. 25) em combinação com MAO, MMAO ou $(C_6H_5)_3CB(C_6F_5)_4$ como cocatalisadores foram altamente ativos para a polimerização de olefinas, gerando polímeros com alto peso molecular. Quando o grupo substituinte foi o mais volumoso $(Si(i-C_3H_7)_3)$ o complexo mostrou a maior atividade catalítica na polimerização de etileno. Para o complexo análogo de vanádio, onde o grupo substituinte foi o *t*-Bu, o complexo se mostrou altamente ativo para a polimerização de propileno, gerando polipropileno isotático com temperatura de fusão de $138^\circ C$ ⁸⁷.

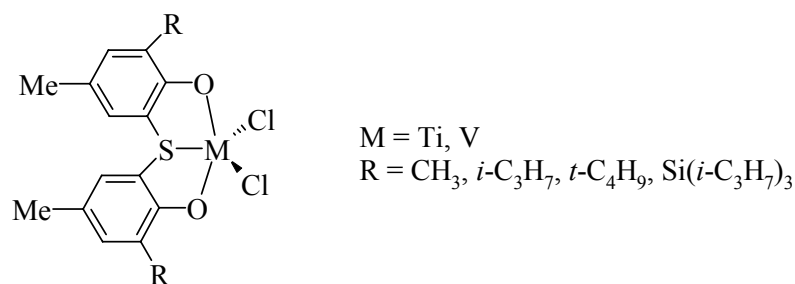


Figura 25. Complexos de Ti e V com ligantes fenóxidos com um átomo doador de enxofre.

2.3.2.3 Ligantes alcóxidos com dois doadores adicionais

Ligantes com dois átomos doadores diferentes estão atraindo o interesse na química de complexos de metais de transição. Sob condições apropriadas, o átomo doador pode ficar reversivelmente coordenado ao centro metálico e bloquear temporariamente um sítio de coordenação vacante. Como resultado disso, se torna possível estabilizar os intermediários nas reações catalíticas e aumentar o tempo de vida deles⁸⁸.

O complexo de cromo contendo o ligante salicilaldiminato, mostrado na Figura 26, foi sintetizado por Gibson e seu grupo de pesquisa.

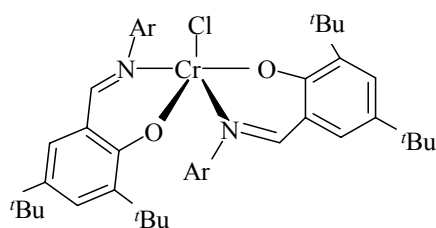


Figura 26. Complexo de cromo contendo ligantes salicilaldiminato.

A estrutura do complexo foi presumida como sendo piramidal de base quadrada como um átomo de cloro no pico. Esse complexo foi testado na polimerização de etileno resultando polímeros com alto peso molecular, moderada polidispersidade, e pelas análises

de RMN não apresentou ramificações. Em condições de reação semelhantes (10 bar etileno, 35°C), o complexo mostrou atividades catalíticas na faixa de 50 – 100 g.mmol⁻¹.h⁻¹.bar⁻¹. Quando a temperatura de polimerização foi aumentada para 75°C, o sistema catalítico tornou-se quase inativo. Também foi realizado um estudo a respeito dos cocatalisadores MAO, DEAC e DMAC e verificou-se que os cocatalisadores alquilalumínicos clorados são mais compatíveis com a espécie de cromo com baixa valência do que o MAO⁸⁹.

Utilizando também ligantes do tipo [N,O], Fujita e colaboradores⁷² sintetizaram um novo grupo de catalisadores, cuja estrutura principal está mostrada na Figura 27.

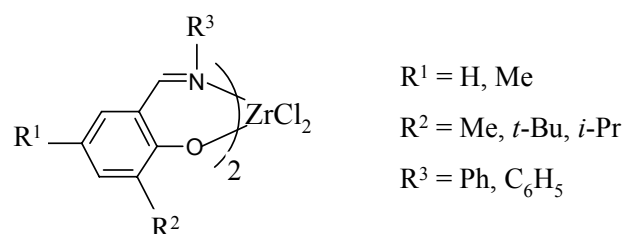


Figura 27. Estrutura principal do catalisador de Fujita.

Foi realizado um estudo sobre a estrutura estereoquímica do complexo possuindo os seguintes grupos substituintes: $R^1 = \text{H}$, $R^2 = t\text{-Bu}$ e $R^3 = \text{Ph}$. Esse complexo de zircônio poderia apresentar cinco possíveis estruturas isoméricas (*cis*-I, -II, -III, *trans*-I, -II), cujas energias relativas de formação foram calculadas pela Teoria dos Funcionais de Densidade (DFT) como mostra a Figura 28.

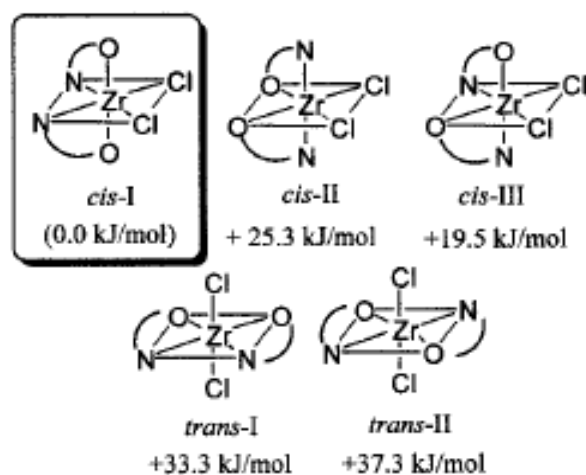


Figura 28. Energias relativas de formação das possíveis estruturas isoméricas baseadas na estrutura *cis-I*.

Dentre as possíveis estruturas, os autores colocam a estrutura *cis-I* como a de maior probabilidade de existir. As ligações curtas Zr-O são *trans* uma em relação à outra na estrutura *cis-I* (Fig. 29). Este arranjo estrutural reduz o congestionamento estérico dos ligantes e maximiza a oportunidade de ligação π do zircônio pelo oxigênio, através da utilização de diferentes orbitais *d* do zircônio.

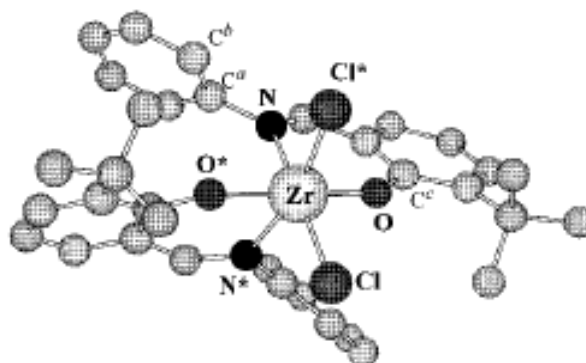


Figura 29. Estrutura do complexo de zircônio pelo cálculo da DFT.

Os cálculos realizados pela DFT também sugerem que os dois átomos de oxigênio ocupam posições *trans* (O-Zr-O*, ângulo 168,8°), enquanto que os dois átomos de nitrogênio e os dois átomos de cloro estão situados em posições *cis* (N-Zr-N*, ângulo 77,0°; Cl-Zr-Cl*, ângulo 103,2°), Figura 29.

Essas informações foram consistentes com o resultado da análise de difração de raios-X realizada em um mono cristal e sugeriram que a DFT é uma ferramenta eficaz para a análise estrutural deste complexo de zircônio.

Este complexo de zircônio sintetizado por Fujita foi testado na polimerização de etileno utilizando MAO como cocatalisador e apresentou uma alta atividade catalítica, produzindo polietileno linear com alto peso molecular e estreita distribuição de peso molecular.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar e caracterizar o complexo diclorobis(2-etil-3-hidroxi-4-pirona)Zr(IV) e investigar a atividade catalítica na polimerização de α -olefina em meio homogêneo.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a melhor rota sintética para o complexo de zircônio com ligante alcóxido bidentado;
- Comparar as atividades catalíticas dos complexos diclorobis(2-etil-3-hidroxi-4-pirona)Zr(IV) e diclorobis(3-hidroxi-2-metil-4-pirona)Zr(IV) na polimerização de etileno;
- Caracterizar os polímeros obtidos.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS E REAGENTES

Os solventes e as soluções foram manuseados sob atmosfera inerte de argônio, bem como as reações executadas, seguindo a técnica padrão Schlenk. Os solventes foram secos de acordo com os métodos descritos na literatura⁹⁰. A Tabela III relaciona os solventes e reagentes utilizados e suas características.

Tabela III – Solventes e reagentes utilizados.

Produto	Procedência	Grau de pureza	Método de purificação
Argônio	White Martins	Grau analítico	-
Etileno	White Martins	Grau polímero	-
Tolueno	Nuclear	P.A.	Destilação sob argônio com sódio e benzofenona
Hexano	Merck	P.A.	Destilação sob argônio com sódio e benzofenona
Tetrahidrofurano	Merck	P.A.	Destilação sob argônio com sódio e benzofenona
Éter etílico	Quimex	P.A.	Pré-tratamento com cloreto de cálcio anidro seguido de destilação sob argônio com sódio e benzofenona
1-hexeno	Merck	> 96%	Destilação sob argônio com sódio e benzofenona

Continuação da **Tabela III** – Solventes e reagentes utilizados.

Produto	Procedência	Grau de pureza	Método de purificação
Diclorometano	Merck	P.A.	Destilação sob argônio com pentóxido de fósforo
Metilaluminoxano (MAO)	Witco	Concentração 12,9% p/p Al em solução de tolueno	Usado como recebido
Etanol	Nuclear	P.A.	-
Ácido clorídrico	Merck	P.A.	-
Benzofenona	Aldrich	-	-
Sódio metálico	Merck	-	-
Tetracloreto de zircônio	Merck	98%	-
2-etil-3-hidroxi-4-pirona	Aldrich	99%	-

4.2 SÍNTESE DO ADUTO DE ZIRCÔNIO EM THF⁹¹

O aduto $ZrCl_4(THF)_2$ foi preparado em um balão Schlenk onde foram adicionados 8,8g (37,8 mmol) de $ZrCl_4$ e 100 mL de diclorometano. Sob agitação e em temperatura ambiente, 10 mL de THF foram adicionados gota-a-gota à suspensão. Após 2h a solução foi transferida através de seringa para um filtro de vidro Schlenk com placa sinterizada e recolhida em outro balão Schlenk. Sobre a solução filtrada foram adicionados 80 mL de hexano. O sólido branco resultante foi lavado com três alíquotas de 15 mL de hexano e seco sob vácuo.

4.3 SÍNTESE DO COMPLEXO DICLOROBIS(2-ETIL-3-HIDROXI-4-PIRONA)ZIRCÔNIO(IV)

4.3.1 Síntese 1

Em um tubo Schlenk foi solubilizado 1,00 g (7,14 mmol) de 2-etil-3-hidroxi-4-pirona em 30 mL de THF a temperatura ambiente. Essa solução foi transferida, gota-a-gota, para outro Schlenk contendo uma suspensão de 0,83 g (3,56 mmol) de $ZrCl_4$ em 30 mL de THF. Essa suspensão foi preparada pela adição, gota-a-gota do THF no $ZrCl_4$. Após 1h de reação, à temperatura ambiente e sob agitação, a solução foi filtrada e o sólido resultante foi lavado com éter dietílico (3 x 5 mL) e seco sob vácuo. O produto foi então dissolvido em diclorometano (10 mL) e recristalizado em hexano (40 mL), obtendo-se um pó fino de cor amarelo claro seco sob vácuo. O rendimento da reação foi de 82%. **RMN 1H** (300 MHz, DMSO- d_6): δ = 8,56 ppm (d, 2Ha, J_{HH} = 5Hz, Ha – isômero A), δ = 8,51 ppm (d, 2Ha, J_{HH} = 5Hz, Ha – isômero B), δ = 6,81 ppm (d, 2Hb, J_{HH} = 5,1Hz, Hb – isômero B); δ = 8,42 ppm (d, 2Ha, J_{HH} = 5Hz, Ha – isômero C), δ = 6,63 ppm (d, 2Hb, J_{HH} = 5,1Hz, Hb – isômero C); δ = 8,36 ppm (d, 2Ha, J_{HH} = 5Hz, Ha – isômero D), δ = 6,72 ppm (d, 2Hb, J_{HH} = 5,1Hz, Hb – isômero D); δ = 2,68 ppm (q, 4H, J_{HH} = 6Hz, CH_2), δ = 2,61 ppm (q, 4H, J_{HH} = 6Hz, CH_2); δ = 1,08 ppm (t, 6H, J_{HH} = 6Hz, CH_3), δ = 1,04 ppm (t, 6H, J_{HH} = 6Hz, CH_3). **RMN ^{13}C** (300 MHz, DMSO- d_6): δ = 180,97 ppm ($C_c - C=O$, isômero C), δ = 180,19 ppm ($C_c - C=O$, isômero B), δ = 179,91 ppm ($C_c - C=O$, isômero D); δ = 158,06 ppm (C_a), δ = 157,08 ppm (C_a); δ = 156,10 ppm (C_d), δ = 155,22 ppm (C_d); δ = 153,65 ppm (C_e), δ = 153,26 ppm (C_e), δ = 152,68 ppm (C_{eh}); δ = 110,16 ppm (C_b), δ = 109,88 ppm (C_b); δ = 21,77 ppm (CH_2), δ = 21,63 ppm (CH_2), δ = 21,49 ppm (CH_2); δ = 11,66 ppm (CH_3).

4.3.2 Síntese 2

Em um tubo Schlenk foi solubilizado 1,00 g (7,14 mmol) de 2-etil-3-hidroxi-4-pirona em 30 mL de THF a temperatura ambiente. Essa solução foi transferida, gota-a-gota, para outro Schlenk contendo uma suspensão de 0,83 g (3,56 mmol) de $ZrCl_4$ em 30

mL de THF. Essa suspensão foi preparada pela adição de pequenas porções de $ZrCl_4$ em THF. Após 1h de reação, à temperatura ambiente e sob agitação, a solução foi filtrada e o sólido resultante foi lavado com éter dietílico (3 x 5 mL) e seco sob vácuo. O produto foi então dissolvido em diclorometano (10 mL) e recristalizado em hexano (40 mL), obtendo-se um pó fino de cor amarelo muito claro seco sob vácuo. O rendimento da reação foi de 91%. **RMN 1H** (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 8,56$ ppm (d, 2Ha, $J_{HH} = 5$ Hz, Ha – isômero A), $\delta = 8,50$ ppm (d, 2Ha, $J_{HH} = 5$ Hz, Ha – isômero B), $\delta = 6,82$ ppm (d, 2Hb, $J_{HH} = 5,1$ Hz, Hb – isômero B); $\delta = 8,43$ ppm (d, 2Ha, $J_{HH} = 5$ Hz, Ha – isômero C), $\delta = 6,64$ ppm (d, 2Hb, $J_{HH} = 5,1$ Hz, Hb – isômero C); $\delta = 8,38$ ppm (d, 2Ha, $J_{HH} = 5$ Hz, Ha – isômero D), $\delta = 6,72$ ppm (d, 2Hb, $J_{HH} = 5,1$ Hz, Hb – isômero D); $\delta = 2,68$ ppm (q, 4H, $J_{HH} = 6$ Hz, CH_2), $\delta = 2,62$ ppm (q, 4H, $J_{HH} = 6$ Hz, CH_2); $\delta = 1,08$ ppm (t, 6H, $J_{HH} = 6$ Hz, CH_3), $\delta = 1,06$ ppm (t, 6H, $J_{HH} = 6$ Hz, CH_3).

4.3.3 Síntese 3

Em um tubo Schlenk foi solubilizado 1,00 g (7,14 mmol) de 2-etil-3-hidroxi-4-pirona em 30 mL de THF a temperatura ambiente. Essa solução foi transferida, gota-a-gota, para outro Schlenk contendo uma solução de 0,83 g (3,56 mmol) de $ZrCl_4(THF)_2$ em 30 mL de THF. Após 1h de reação, à temperatura ambiente e sob agitação, a solução foi filtrada e o sólido resultante foi lavado com éter dietílico (3 x 5 mL) e seco sob vácuo. O produto foi então dissolvido em diclorometano (10 mL) e recristalizado em hexano (40 mL), obtendo-se um pó fino de cor branca seco sob vácuo. **Análise elementar:** (%) para $C_{14}H_{14}O_6Cl_2Zr$ (440,40) – teórico: C 38,19 %, H 3,18 %, encontrado C 37,27 %, H 3,75 %. **RMN 1H** (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 8,57$ ppm (d, 2Ha, $J_{HH} = 5$ Hz, Ha – isômero A), $\delta = 8,50$ ppm (d, 2Ha, $J_{HH} = 5$ Hz, Ha – isômero B), $\delta = 6,83$ ppm (d, 2Hb, $J_{HH} = 5,1$ Hz, Hb – isômero B); $\delta = 8,37$ ppm (d, 2Ha, $J_{HH} = 5$ Hz, Ha – isômero D), $\delta = 6,73$ ppm (d, 2Hb, $J_{HH} = 5,1$ Hz, Hb – isômero D); $\delta = 2,69$ ppm (q, 4H, $J_{HH} = 6$ Hz, CH_2); $\delta = 1,09$ ppm (t, 6H, $J_{HH} = 6$ Hz, CH_3). **RMN ^{13}C** (300 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 180,21$ ppm ($C_c - C=O$), $\delta = 179,96$ ppm ($C_c - C=O$); $\delta = 158,11$ ppm (C_a), $\delta = 157,11$ ppm (C_a); $\delta = 156,13$ ppm (C_d), $\delta = 155,19$ ppm (C_d); $\delta = 153,29$ ppm (C_e), $\delta = 152,75$ ppm (C_e); $\delta = 110,19$ ppm (C_b); $\delta = 21,80$ ppm (CH_2); $\delta = 11,69$ ppm (CH_3).

4.4 CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

O teor de carbono e de hidrogênio do complexo foi determinado pela análise elementar (CHN).

A Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN de ^1H), de Carbono 13 (RMN de ^{13}C) e a duas dimensões - HETCOR foram realizadas para conferir a estrutura do novo complexo de zircônio, além de possíveis isômeros que o complexo poderia apresentar.

A inserção do metal ao ligante foi avaliada pela Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis).

O comportamento eletroquímico do complexo foi estudado por voltametria cíclica (VC), pulso diferencial (VPD) e eletrólise a potencial controlado.

4.4.1 Análise Elementar – CHN

A análise elementar foi realizada em um analisador da Perkin-Elmer M-CHNSO/2004.

4.4.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN de ^1H), de Carbono 13 (RMN de ^{13}C) e a duas dimensões - HETCOR

As análises de RMN de ^1H , RMN de ^{13}C e HETCOR foram realizadas em um Espectrômetro Varian Inova 300. O solvente utilizado na preparação das amostras foi DMSO- d_6 .

4.4.3 Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

As análises de UV-Vis foram realizadas em um Espectrômetro Varian Cary 100 UV-Vis utilizando como acessório uma sonda adaptada para que todos os procedimentos

referentes à análise fossem feitos sob atmosfera inerte. Foi empregado tolueno como solvente e os espectros foram obtidos à temperatura ambiente.

4.4.4 Voltametria e Eletrólise

As medidas de voltametria cíclica (VC), pulso diferencial (VPD) e eletrólise a potencial controlado foram realizadas com o uso de um potenciostato/galvanostato (PARC, modelo 273). A célula eletroquímica consistiu de três eletrodos. Carbono vítreo, usado como eletrodo de trabalho para a VC e rede de Pt para a eletrólise. Um eletrodo de Ag/AgCl foi usado como eletrodo de referência e fio de Pt como eletrodo auxiliar. Os dados eletroquímicos foram obtidos em solução de acetonitrila com $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de tetrafluoroborato de tetrabutilamônio como eletrólito de suporte. No voltamograma cíclico e de pulso nenhuma onda anódica ou catódica foi ilustrada na ausência dos complexos em cada faixa de potencial avaliada. Todas as soluções foram desaeradas através de borbulhamento contínuo de argônio. Para as medidas na presença de cocatalisador foram usadas diferentes razões molares de Al/Zr (0-10) e os voltamogramas registrados com velocidade de varredura (v) de 100 mV.s^{-1} ou 200 mV.s^{-1} . Ferroceno (+0.50 V versus Ag/AgCl), foi usado como padrão interno. Os espectros eletrônicos foram registrados em um espectrofotômetro da HP Modelo 8453.

4.5 POLIMERIZAÇÃO

As polimerizações foram realizadas em um reator de vidro encamisado com capacidade de 1L, conectado a um agitador mecânico e a um banho termostático, conforme a Figura 30.

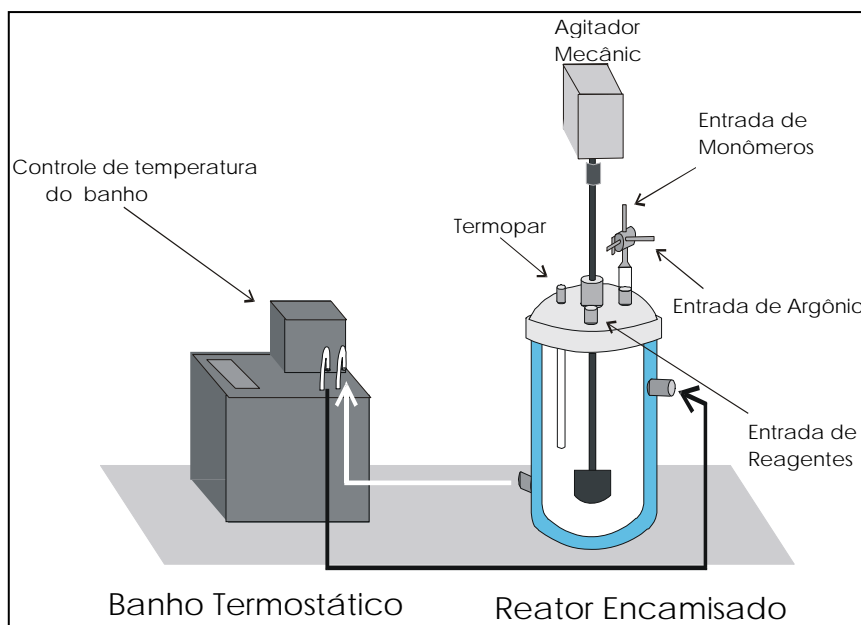


Figura 30. Esquema do sistema de reação de polimerização.

O reator e todo o material utilizado permaneceram por 3h na estufa em uma temperatura de 140°C. A montagem do reator é feita sob argônio e com as partes ainda quentes. Adiciona-se ao reator 0,3 L de tolueno com o auxílio de uma cânula de metal e o cocatalisador metilaluminoxano (MAO) em diferentes razões Al/Zr sob atmosfera de argônio, quando então, purga-se o reator com o gás etileno mantendo a pressão desejada (1,6 atm) e adiciona-se o catalisador em suspensão (10 ou 1 μmol de Zr). O tempo de reação começa a ser contado (1h) e a temperatura (30, 40 ou 60°C) é controlada pelo banho termostático. Ao final da reação, a polimerização é interrompida com a transferência da mistura reacional para uma solução de etanol acidificado - HCl 10% onde ocorre a desativação do sistema e a precipitação do polímero. O polímero então é filtrado e lavado abundantemente com água deionizada e seco até peso constante.

4.6 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS

Os polímeros foram caracterizados por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) onde se verificaram as temperaturas de fusão (T_m) e cristalização (T_c) e o percentual de cristalinidade (X_c).

Os pesos moleculares numérico (M_n) e ponderais médio (M_w) e a distribuição de pesos moleculares – polidispersidade (M_w/M_n) foram obtidas por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC). As análises foram realizadas no Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas da Universidad de Chile y CIMAT, em Santiago – Chile.

4.6.1 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As análises foram determinadas em um calorímetro da Perkin Elmer, modelo DSC-4 com aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ na faixa de temperatura de 30 à 160°C . O ciclo de aquecimento foi executado duas vezes, com a finalidade de eliminar a história térmica do polímero, sendo considerado, portanto, apenas o último resultado.

As cristalinidades dos polímeros foram calculadas a partir da seguinte relação:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^\circ} \times 100$$

Onde:

X_c representa o teor de cristalinidade, ΔH_f o calor de fusão da amostra (área da curva endotérmica) e ΔH_f° o calor de fusão do polietileno completamente cristalino ($64,5 \text{ cal/g}$ ou $269,9 \text{ J/g}$)⁹².

4.6.2 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

As análises foram realizadas em um cromatógrafo da Waters modelo Alliance GPC 2000, equipado com um refratômetro diferencial e três colunas Styragel HT (HT3, HT5, HT6E) que foram previamente calibradas com padrões de poliestireno. Como solvente foi utilizado 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) a 135°C.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO DICLOROBIS(2-ETIL-3-HIDROXI-4-PIRONA)ZIRCÔNIO(IV)

A reação de complexação entre o ligante 2-etil-3-hidroxi-4-pirona e o metal zircônio foi realizada de três maneiras:

A) Síntese 1

Na rota sintética 1 o complexo foi obtido pela adição da solução contendo o ligante sobre a suspensão de $ZrCl_4$ em THF. A preparação da suspensão do sal foi realizada pela adição do solvente sobre o $ZrCl_4$.

B) Síntese 2

A rota sintética 2, o complexo também foi obtido pela adição da solução contendo o ligante sobre a suspensão de $ZrCl_4$ em THF. A diferença foi na preparação da suspensão do sal. Nesta rota foi adicionada ao solvente pequenas porções de $ZrCl_4$ para a complexação com o ligante.

C) Síntese 3

Nesta rota sintética, o complexo foi preparado pela reação de complexação do ligante com o aduto de zircônio em THF ($ZrCl_4(THF)_2$).

As sínteses 1 e 2 levam em consideração os aspectos cinéticos na reação de complexação, já que se utilizou o $ZrCl_4$ que é um sal insolúvel em THF. Dessa maneira a velocidade com que ocorre a coordenação do ligante ao metal é o fator que exerce a maior influência durante a reação de complexação.

Na síntese 3, onde se utilizou o aduto ($ZrCl_4(THF)_2$), os aspectos termodinâmicos são os fatores que predominam na reação de complexação. Isso porque o aduto é solúvel

no solvente facilitando a coordenação do ligante ao metal e então ocorre a formação da estrutura mais estável.

Apesar da fácil preparação do complexo a etapa de recristalização é difícil e não foi obtido êxito na formação dos cristais.

O complexo foi caracterizado por RMN de ^1H , RMN de ^{13}C , HETCOR e CHN, como sendo, provavelmente, o complexo octaédrico de zircônio representado na Figura 31.

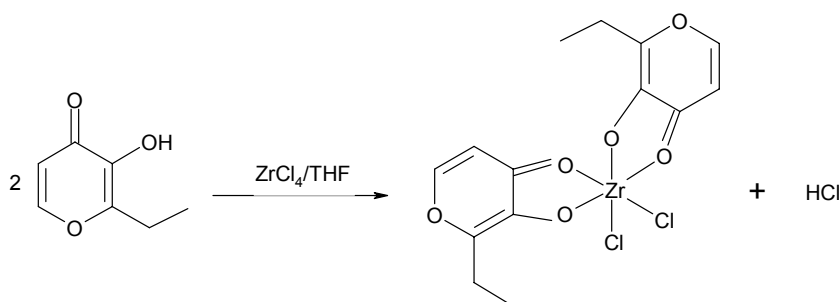


Figura 31. Síntese do complexo diclorobis(2-etil-3-hidroxi-4-pirona)zircônio(IV).

5.1.1 Estudo por Ressonância Magnética Nuclear

A Figura 32 mostra os espectros de RMN de ^1H do ligante 2-etil-3-hidroxi-4-pirona (a) e do complexo de zircônio (b). É possível observar que o sinal de ressonância do grupo hidroxil do ligante (8,83 ppm) desaparece no espectro do complexo (síntese 3), indicando a desprotonação do ligante e a inserção do metal. Além disso, também pode ser visualizado o deslocamento para frequências mais altas dos sinais de ressonância dos prótons Ha e Hb, em relação ao ligante livre. Esta desblindagem dos prótons aromáticos evidencia uma doação de densidade eletrônica para o metal.

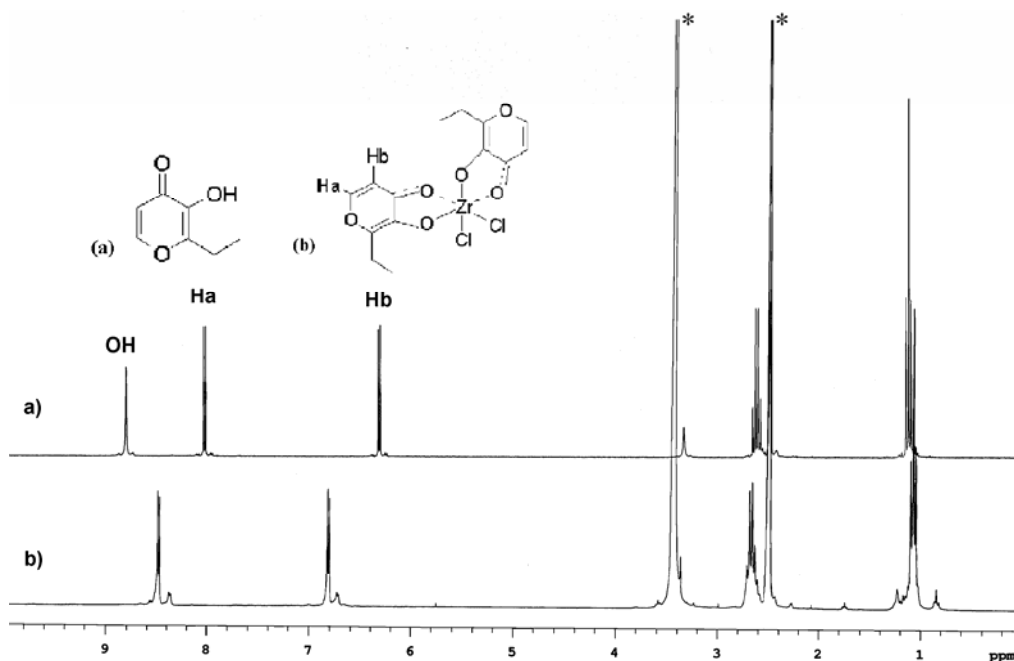


Figura 32. Espectros de RMN de ^1H : (a) do ligante 2-etil-3-hidroxi-4-pirona e (b) do complexo diclorobis(2-etil-3-hidroxi-4-pirona)zircônio(IV) - síntese 3 (*)DMSO.

O espectro de RMN de ^{13}C apresentado na Figura 33 foi realizado para tentar distinguir os carbonos do anel pirona. Foi possível ter certeza apenas do carbono da carbonila (Cc), cujo sinal aparece em frequências mais altas (180 ppm), pois saem muitos sinais juntos que são referentes, possivelmente, aos isômeros.

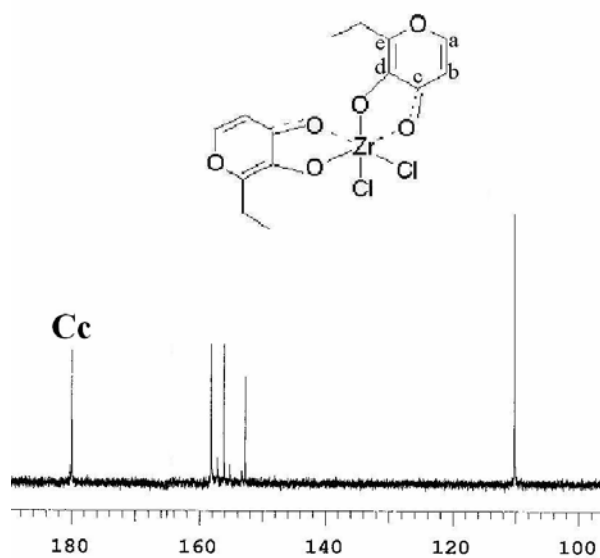


Figura 33. Espectro de RMN de ^{13}C do complexo de zircônio.

Para esclarecer os sinais dos carbonos do anel pirona, foi realizada a análise de RMN a duas dimensões, HETCOR. Com essa técnica é possível correlacionar os sinais de ^{13}C com os sinais de ^1H através de acoplamento direto (Fig. 34).

Analisando a Figura 34, podemos verificar que a mancha que aparece no espectro e que está assinalada pelo número 1 se refere ao acoplamento do carbono **a** com o hidrogênio Ha. Os dois sinais que estão aparecendo são de isômeros. Já a mancha assinalada pelo número 2 se refere ao acoplamento do carbono **b** com o hidrogênio Hb. Apesar de aparecer apenas um sinal para o carbono, ele está acoplando com três sinais de prótons. Provavelmente, os outros sinais desse carbono estão se sobrepondo e por isso aparece apenas um sinal.

Como os carbonos **d** e **e** são carbonos quaternários, eles não acoplam com nenhum átomo de hidrogênio. O sinal do carbono **d** aparece em frequências mais altas do que o sinal do carbono **e** porque o carbono **d** sofre influência da carbonila que está diretamente ligada a ele.

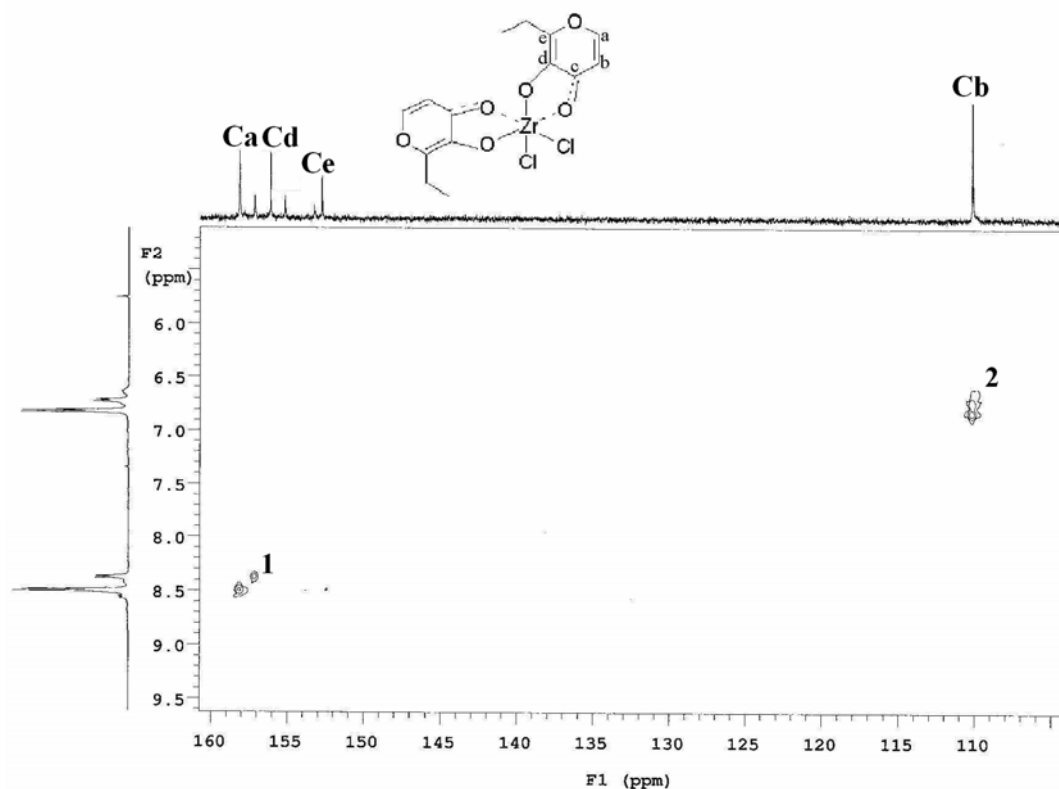


Figura 34. Espectro de RMN a duas dimensões – HETCOR do complexo de zircônio referente aos carbonos do anel pirona.

O estudo dos complexos (resultantes das três rotas sintéticas) realizado em solução de DMSO- d_6 indica a existência de quatro isômeros que puderam ser observados no RMN de 1H , conforme a Figura 35. Nesta figura estão sendo mostrados os sinais referentes aos prótons Ha e Hb. Em relação aos sinais do próton Ha é possível verificar quatro isômeros do complexo de zircônio. E a partir da análise desses sinais é que serão feitas algumas considerações a respeito dos isômeros encontrados.

No espectro do complexo resultante da síntese 1 (Fig. 35 **a**) pode-se visualizar claramente três isômeros sendo que o quarto isômero está se sobrepondo ao isômero majoritário. Também pode ser verificado que dois isômeros apresentam uma proporção semelhante.

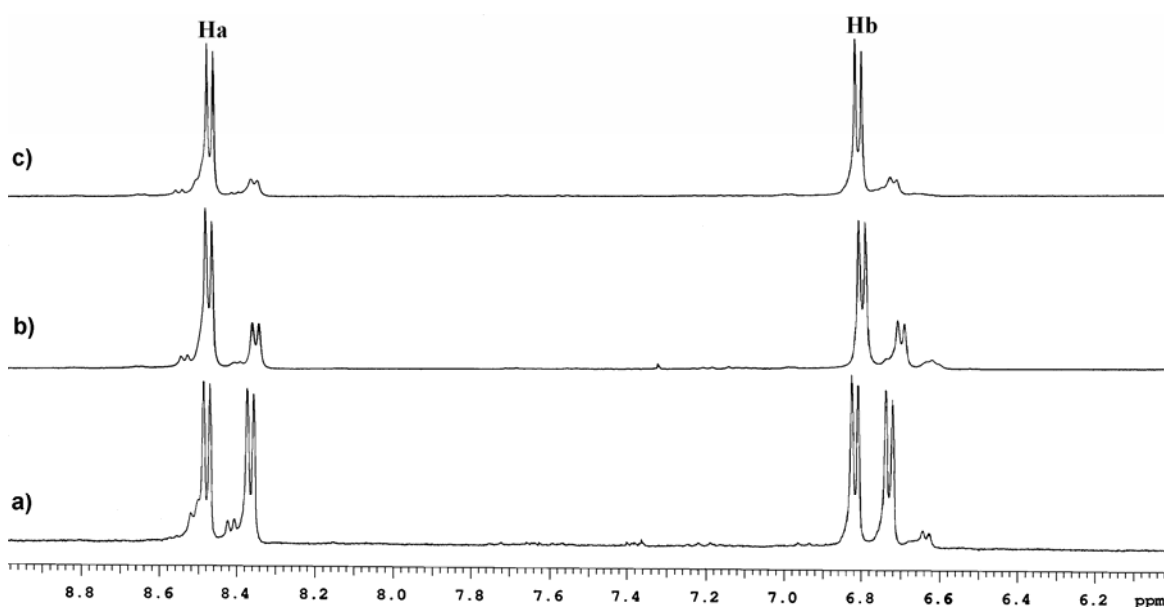


Figura 35. Espectros de RMN de 1H com ênfase aos prótons Ha e Hb: **a)** síntese 1; **b)** síntese 2 e **c)** síntese 3.

Em relação ao complexo da síntese 2 (Fig. 35 **b**) os quatro isômeros também são observados e até com mais distinção. Neste espectro, já há uma diminuição da igualdade de proporção entre os dois isômeros que havia no espectro **a**.

No espectro **c** (Fig. 35), que se refere ao complexo da síntese 3, pode ser visto que um dos isômeros é majoritário em relação aos outros dois e que um não é visualizado.

A ressonância do próton Ha, no espectro de RMN de ^1H (Fig. 35), foi quantificada para estudar a proporção dos quatro isômeros e a estabilidade deles em DMSO- d_6 .

Estudos de RMN de ^1H do complexo diclorobis(3-hidroxi-2-metil-4-pirona)zircônio(IV) mostram que quando se deixa o mesmo em DMSO- d_6 por várias horas, a proporção de isômeros se modifica. Esse complexo apresentou dois isômeros com proporções bem distintas e que após várias horas em DMSO- d_6 ocorreu uma inversão na proporção. Essa inversão na proporção indicou a interconversão em um isômero mais estável e majoritário⁹⁴.

Por isto foi realizada a análise de RMN em diferentes tempos, deixando o complexo no tubo de RMN e o resultado é mostrado na Tabela IV. Esta tabela evidencia a variação que ocorreu na proporção dos isômeros ao longo do tempo.

Tabela IV – Variação da proporção dos isômeros dos complexos de zircônio com o tempo.

	% Isômero A (8,565 ppm)	% Isômero B (8,507 ppm)	% Isômero C (8,418 ppm)	% Isômero D (8,359 ppm)
Síntese 1	$\cong 0$	47,7	6,8	45,5
Síntese 1 – após 16h em DMSO	$\cong 0$	46,9	9,6	43,5
Síntese 2	7,1	67,5	3,6	21,8
Síntese 2 – após 19h em DMSO	7,4	67,4	4,1	21,1
Síntese 3	5,4	81,6	0	13,0
Síntese 3 – após 18h em DMSO	6,1	80,3	0	13,6

Como pode ser visto na Tabela IV, a proporção entre os isômeros do complexo resultante da mesma síntese não se altera significativamente, sugerindo que eles são estáveis. O isômero A, resultante da síntese 1, está se sobrepondo ao isômero B (Fig. 35) e por isso a proporção não pode ser calculada mas é diferente de zero. Há uma mudança acentuada na proporção dos isômeros quando são comparados pelas diferentes sínteses.

Isso indica que mudando a rota sintética é possível alterar a proporção dos isômeros, o que pode estar diretamente relacionado com os aspectos cinéticos da síntese. Isso pode ser explicado por causa da reação entre o $ZrCl_4$ e o THF ser muito rápida, então a cinética da reação é que provavelmente define a formação dos isômeros, nas sínteses 1 e 2. Já na síntese 3 os aspectos termodinâmicos é que são levados em consideração, pois há a formação majoritária do isômero mais estável.

A fim de tentar elucidar as estruturas dos isômeros encontrados, foi realizado um estudo teórico da energia de formação dos estereoisômeros pelo método da Teoria dos Funcionais de Densidade (DFT).

Teoricamente podem existir dez possíveis estereoisômeros, sendo seis com a configuração *cis* (Fig. 36) e quatro com a configuração *trans* (Fig. 37).

As estruturas mostradas na Figura 36 possuem configuração *cis* porque os átomos de cloro, representados pelas bolas verdes, são *cis* um em relação ao outro. As estruturas *cis* 11, 12 e 13 são isômeros conformacionais, isto é, possuem um arranjo diferente como resultado de um movimento rotacional ao redor de ligações simples. O mesmo fato ocorre com as estruturas *cis* 21, 22 e 23 que são isômeros conformacionais.

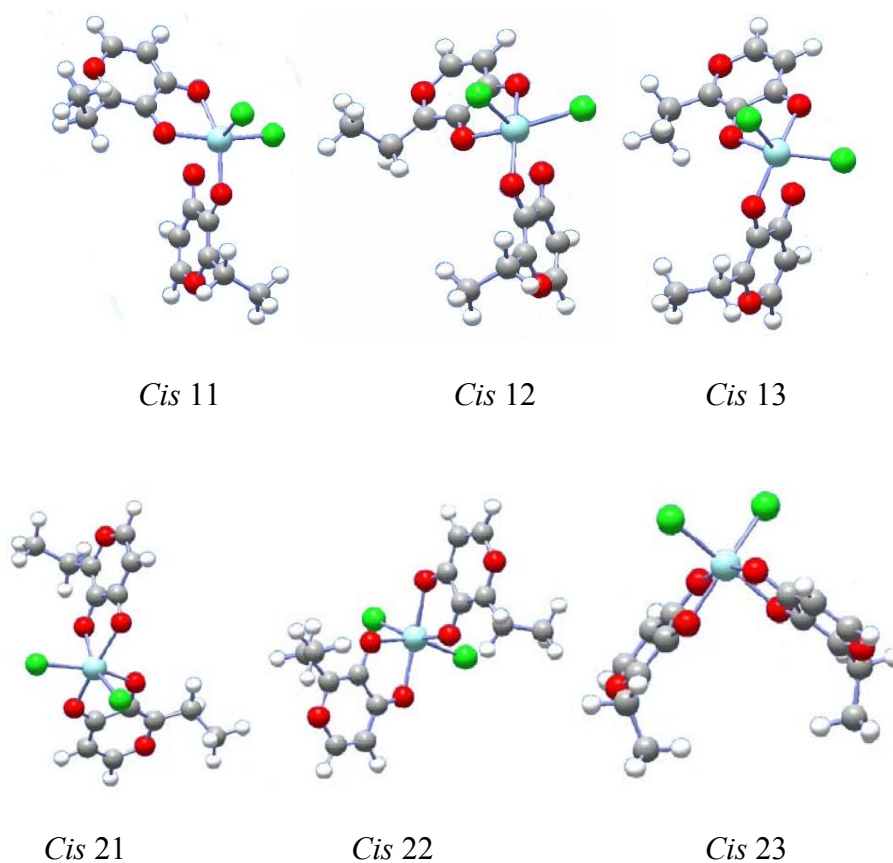


Figura 36. Possíveis estereoisômeros do complexo diclorobis(2-etil-3-hidroxi-4-pirona)zircônio(IV) com configuração *cis*.

A Figura 37 mostra as possíveis estruturas isoméricas que o complexo de zircônio pode apresentar com configuração *trans*. Estas estruturas possuem essa configuração porque os átomos de cloro (bolas verdes) estão em posição *trans* um ao outro. Como ocorre nas estruturas com configuração *cis*, nessas estruturas com configuração *trans*, as estruturas *trans* 11 e 12, são isômeros conformacionais, assim como as estruturas *trans* 21 e 22.

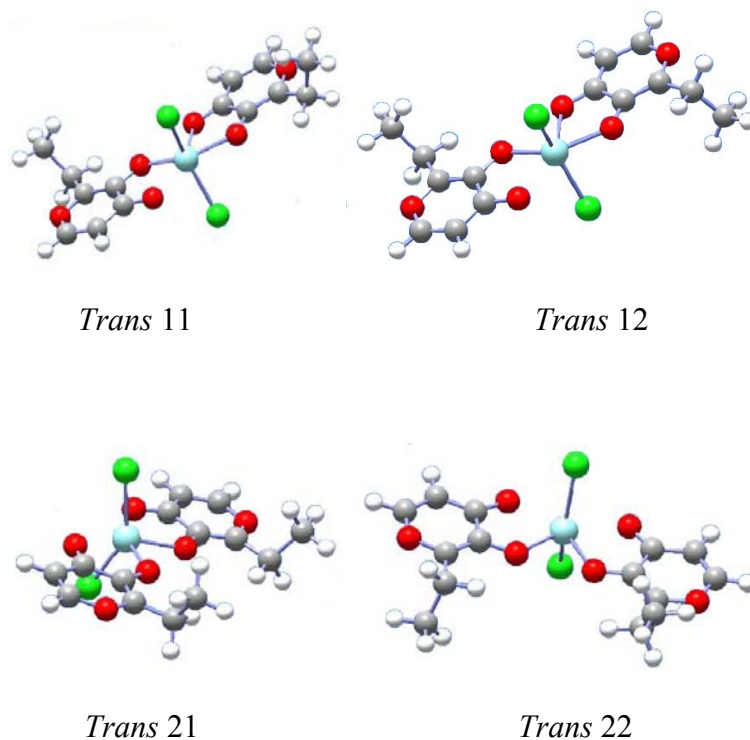


Figura 37. Possíveis estereoisômeros do complexo diclorobis(2-etil-3-hidroxi-4-pirona)zircônio(IV) com configuração trans.

Em relação ao complexo diclorobis(3-hidroxi-2-metil-4-pirona)zircônio(IV), Basso e colaboradores⁹⁴ encontraram quatro possíveis isômeros (Fig. 38) para esse complexo.

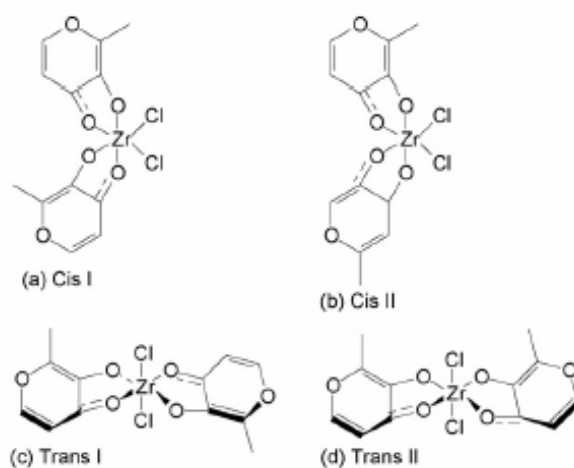


Figura 38. Possíveis isômeros do complexo diclorobis(3-hidroxi-2-metil-4-pirona)zircônio(IV).

Através do método DFT foi realizado um estudo comparativo da diferença de energia dos estereoisômeros que mostrou que a estrutura *Cis* I é 2,56 kcal/mol mais estável que a estrutura *Cis* II, que por sua vez é 0,86 kcal/mol mais estável que *Trans* II. E essa última estrutura é 6,50 kcal/mol mais estável que *Trans* I. Considerando a energia destes isômeros e também que os estudos de RMN de ^1H mostraram a existência de dois isômeros para esse complexo, os autores sugerem que um dos isômeros apresenta a estrutura *trans* e outro a estrutura *cis*. Sendo que o isômero que apresenta a estrutura *cis* é aquele mais estável, que se torna majoritário após várias horas em DMSO- d_6 ⁹⁴.

O complexo diclorobis(2-etil-3-hidroxi-4-pirona)zircônio(IV) apresenta mais isômeros em relação ao complexo diclorobis(3-hidroxi-2-metil-4-pirona)zircônio(IV) devido ao grupo substituinte etil na posição dois do anel pirona. Isso faz com que haja mais possibilidades de formação de possíveis estruturas isoméricas, pois o grupo substituinte etil possibilita a formação de estruturas conformacionais que não ocorrem com o grupo substituinte metil.

A Tabela V apresenta a energia relativa dos isômeros/confômeros do complexo diclorobis(2-etil-3-hidroxi-4-pirona)zircônio(IV) e o percentual de população relativa, calculado por DFT, considerando uma temperatura de 298K e uma distribuição no vácuo.

Tabela V – Energia relativa dos isômeros/confômeros do complexo diclorobis(2-etil-3-hidroxi-4-pirona)zircônio(IV) e o percentual de população relativa.

Isômero/Confômero	Energia Relativa (kcal/mol)	% População
<i>Cis</i> 11	0,000	27,62
<i>Cis</i> 12	0,072	48,94
<i>Cis</i> 13	0,150	21,43
<i>Cis</i> 21	2,324	0,55
<i>Cis</i> 22	2,454	0,88
<i>Cis</i> 23	2,659	0,30
<i>Trans</i> 11	5,669	<0,01
<i>Trans</i> 12	5,652	<0,01
<i>Trans</i> 21	3,552	0,11
<i>Trans</i> 22	3,501	0,17

Os dados de energia relativa nos indicam que a estrutura mais provável de se encontrar é a *cis* 11, porque possui a menor energia e um dos maiores percentuais de população. Mas, colocando esses dados em grupos de confôrmeros teremos:

- *Cis* 1: *cis* 11, 12 e 13;
- *Cis* 2: *cis* 21, 22 e 23;
- *Trans* 1: *trans* 11 e 12;
- *Trans* 2: *trans* 21 e 22.

Relacionando os dados teóricos encontrados pelo método de DFT com os dados resultantes do estudo de RMN, e considerando que à temperatura ambiente não se deve ver diferenças no RMN entre os confôrmeros, pode-se sugerir que os quatro isômeros que aparecem no espectro de RMN de ^1H do complexo resultante da síntese 2 (Fig. 39), são o *cis* 1, *cis* 2, *trans* 1 e *trans* 2.

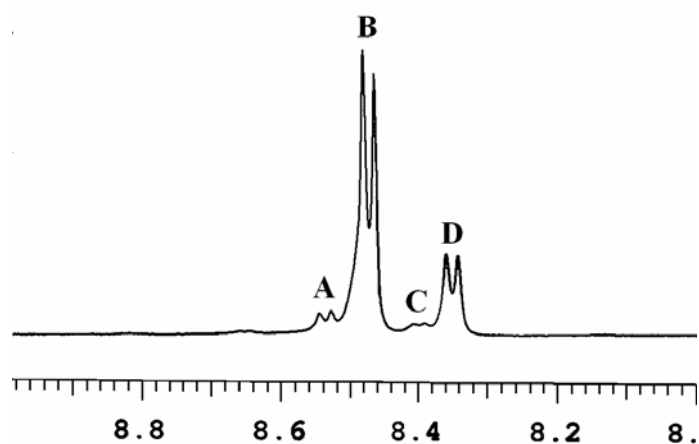


Figura 39. Região do espectro de RMN de ^1H referente ao próton H_a : isômeros A, B, C e D do complexo resultante da síntese 2.

A relação entre os isômeros que estão indicados na Figura 39 (A, B, C e D) e suas possíveis estruturas está apresentada na Tabela VI.

Tabela VI – Relação entre os isômeros e suas possíveis estruturas.

Isômero	Estrutura
A	<i>Trans</i> 2
B	<i>Cis</i> 1
C	<i>Trans</i> 1
D	<i>Cis</i> 2

As estruturas *cis* 1, que são as mais estáveis, podem ser atribuídas ao isômero B porque o sinal do próton Ha, além de ser o mais intenso, aparece como sendo majoritário nos três espectros referentes ao complexo oriundo das três rotas sintéticas.

Já o isômero D pode assumir as estruturas *cis* 2 porque essas estruturas são, após *cis* 1, as mais estáveis e o sinal referente a esse isômero aparece nos três espectros, apesar da diminuição que ocorre na sua proporção.

As estruturas relacionadas aos isômeros A e C foram *trans* 2 e *trans* 1, respectivamente, porque seus sinais foram os menos intensos.

Apesar das estruturas com conformação *trans* não serem capazes de polimerizar olefinas⁴⁴ elas foram relacionadas aos isômeros encontrados para o complexo diclorobis(2-etil-3-hidroxi-4-pirona)zircônio(IV), porque o estudo de RMN indica a presença de quatro isômeros. Além disso, o estudo teórico pelo método DFT, mostrou que podem existir quatro grupos de confôrmeros, sendo dois grupos com conformação *cis* e dois com conformação *trans*.

Não foi possível distinguir os confôrmeros, porque os compostos de metais de transição podem apresentar processos dinâmicos intramoleculares, isto é, vibrações ou rearranjos intramoleculares que modificam uma configuração em outra. Quando essas modificações ocorrem a uma velocidade (com uma frequência) relativamente baixa, de tal modo que as duas configurações podem ser detectadas por algum método físico ou químico, diz-se que a molécula é estereoquimicamente não-rígida ou fluxional⁴⁵.

A técnica mais empregada para o estudo em solução desses processos dinâmicos intramoleculares em complexos organometálicos é o RMN. Nos processos muito rápidos, detecta-se o isômero de energia mínima, ou seja, o espectro de ressonância observado é

aquele previsto para uma molécula de estrutura estática. Quando os processos ocorrem em uma velocidade comparável com a constante de tempo de RMN, eles podem ser investigados variando-se a temperatura⁴⁵.

Se a molécula apresenta dois isômeros 1 e 2, cujos núcleos ocupam sítios diferentes, e suas frequências de ressonância (ν_1 e ν_2) diferem por um $\Delta\nu$, mudanças de posição que ocorrem em uma frequência superior a essa diferença fazem com que seja observada uma única ressonância ($\nu_1 + \nu_2$). Então a frequência com que ocorre um processo fluxional pode ser diminuída pelo resfriamento da amostra até que apareça o espectro da molécula estática. Essa frequência é chamada limite de baixa temperatura (Fig. 40). Por outro lado, ao aquecer a amostra, a velocidade do processo aumenta até que apareça o espectro médio, e essa frequência é chamada limite de alta temperatura. Entre esses dois limites, geralmente são observados sinais de ressonância alargados. A Figura 42 mostra dois isômeros 1 e 2, cujos sinais vão alargando na medida que a temperatura aumenta. Esse alargamento ocorre até que os sinais coalescem^{45,95}.

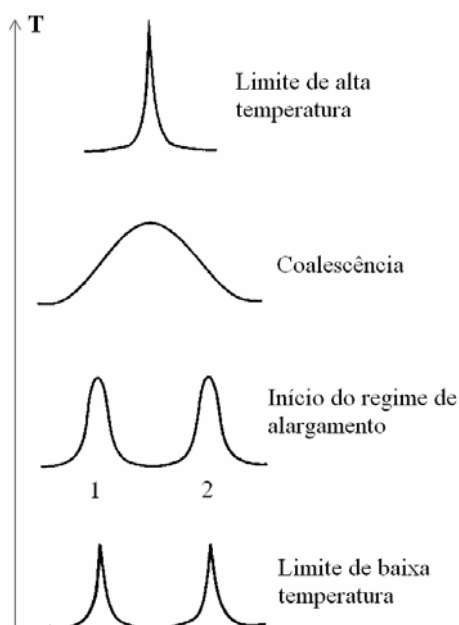


Figura 40. Variação dos sinais observados em RMN com a variação de temperatura⁴⁵.

Em função deste processo de fluxionalidade que os compostos de metais de transição podem apresentar, acredita-se que pode estar aparecendo só uma estrutura conformacional de cada grupo do complexo diclorobis(2-etil-3-hidroxi-4-pirona)zircônio(IV) nos estudos de RMN.

5.1.2 Estudo por Ultravioleta-Visível

O complexo diclorobis(2-etil-3-hidroxi-4-pirona)zircônio(IV) apresenta o zircônio com estado de oxidação +4 e conseqüentemente o orbital *d* vazio (d^0). Desse modo não há bandas de transição $d \rightarrow d$, mas podem ser observadas bandas de transição de transferência de carga. A transição é classificada como transição de transferência de carga do ligante para o metal (TCLM) se a migração do elétron é do ligante ao metal. Essas transições TCLM podem ocorrer se os ligantes têm pares de elétron livres ou se o metal possui orbitais semipreenchidos. Estados de oxidação elevados do metal correspondem a uma população baixa do orbital *d* e assim o nível receptor está disponível e baixo em energia, o que facilita a transferência de carga⁹⁶.

A Figura 41 mostra o espectro de UV-Vis do ligante (a) e do complexo diclorobis(2-etil-3-hidroxi-4-pirona)zircônio(IV) (b). Como pode ser visto, ocorre a formação de uma nova banda que se refere ao complexo ($\lambda=320$ nm), o que evidencia a reação de complexação.

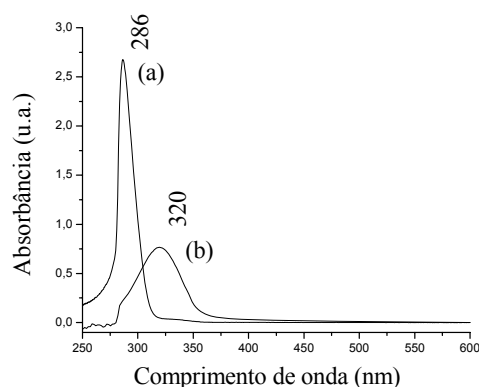


Figura 41. Espectro de absorção UV-Vis em tolueno à temperatura ambiente usando uma concentração de ligante (a) e de complexo de zircônio (b) de $5,5 \times 10^{-4}$ M.

A Tabela VII apresenta os valores experimentais de absorptividade molar (ϵ) e o comprimento de onda (λ) das bandas do ligante e do complexo, tanto teórico quanto experimental.

Tabela VII – Absortividade molar (ϵ) e comprimento de onda (λ) do ligante etil pirona e do complexo diclorobis(2-etil-3-hidroxi-4-pirona)zircônio(IV).

	Absortividade Molar ($M^{-1}.cm^{-1}$)		Comprimento de onda (nm)	
	Experimental	Teórico	Experimental	
Ligante	4900	292	286	
Complexo	1363	-	320	

De acordo com Solomon e Lever⁹⁷, as transições TCLM são transições permitidas eletronicamente com absorptividade molar na faixa de 1.10^2 a 4.10^4 (ou mais) $L.mol^{-1}.cm^{-1}$. O limite de baixa intensidade se refere a transições de transferência de carga com pouca sobreposição entre o orbital doador e o orbital aceptor, mas que são permitidas eletronicamente. Então, talvez seja por esse motivo que o complexo apresentou um valor de absorptividade molar relativamente baixo (Tab. VII), pois para a maioria dos livros que tratam do assunto^{96,98}, as transições de transferência de carga são bastante intensas, com $\epsilon_{m\acute{a}x}$ acima de $10.000 L.mol^{-1}.cm^{-1}$. A transição eletrônica que ocorre no ligante é do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ e quando a conjugação do complexo diminui, esta transição sofre um deslocamento hipsocrômico devido à reação de complexação, não aparecendo mais no UV-Vis.

5.1.3 Estudo do comportamento eletroquímico

O comportamento eletroquímico do complexo diclorobis(2-etil-3-hidroxi-4-pirona)zircônio(IV) foi investigado através de voltametria cíclica (VC) e pulso diferencial (VPD) e eletrólise a potencial controlado. Os voltamogramas cíclicos ou de pulso para o

complexo foi registrado na faixa de potencial de 0,2 V a -2,6 V com velocidade de varredura de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

A Figura 42 (a e b) ilustra voltamogramas de pulso com varredura catódica e anódica para o complexo com zircônio $[\text{ZrCl}_2(\text{etilpirona})_2]$ e do ligante pirona os quais revelam uma reversibilidade de cada processo de redução.

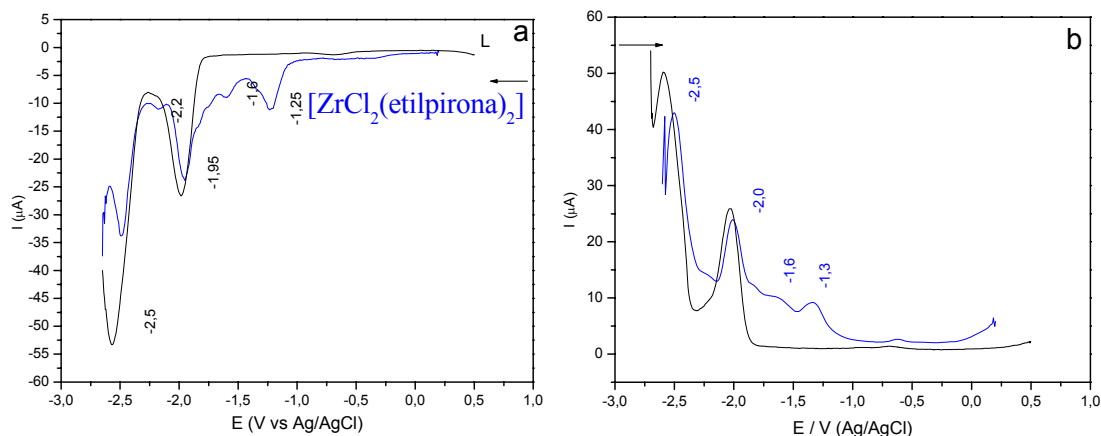


Figura 42. Voltamograma de pulso do complexo $[\text{ZrCl}_2(\text{etilpirona})_2]$: **a)** varredura catódica do complexo e do ligante; **b)** varredura anódica; $v= 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

As curvas ilustram para o ligante pirona processos catódicos e anódicos em -2,0 e -2,6 V vs Ag/AgCl, para o complexo verifica-se a existência de sinais ao redor de -1,3 (sinal não simétrico) e em -1,95, -2,6 e um ombro em -1,6. Através de uma comparação das curvas corrente versus potencial do ligante e do complexo $[\text{ZrCl}_2(\text{etilpirona})_2]$, pode-se inferir que os sinais em -1,95 e -2,6 V no complexo se referem aos processos redox centrados no ligante, L/L^- e L^-/L^{2-} . Os demais sinais envolvem o centro metálico, cujos processos redox se encontram ilustrados no esquema 1.

Os resultados apresentados para o complexo $[\text{ZrCl}_2(\text{etilpirona})_2]$ estão consistentes com o sistema análogo $[\text{ZrCl}_2(\text{metilpirona})_2]$ ⁹⁴. Neste caso tem-se ondas catódicas em -1,3, -1,8 e -2,1 V.

Diante dos dados apresentados para os complexos $[\text{ZrCl}_2(\text{pirona})_2]$ (metil ou etil), conclui-se que a natureza do grupo alquila não interfere na densidade eletrônica do Zr(IV),

visto que os valores de potenciais de redução que envolvem o centro metálico são semelhantes ao do complexo metil pirona (Fig. 43).

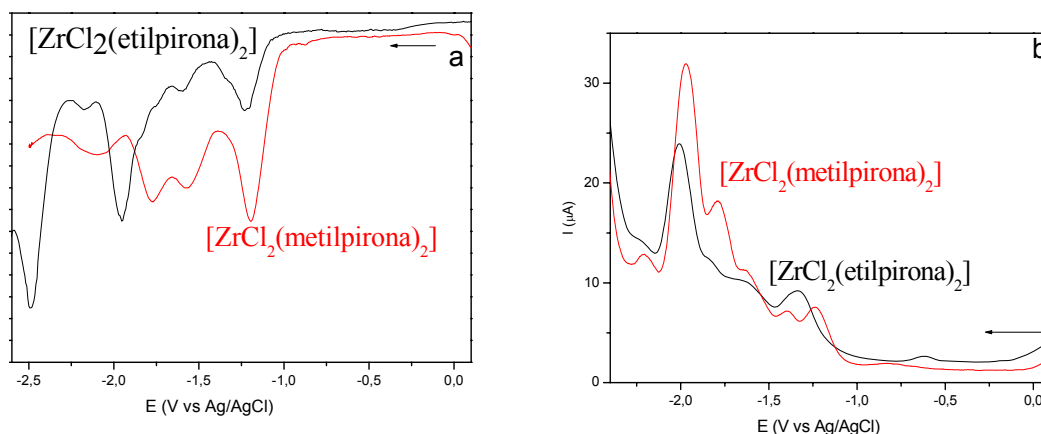


Figura 43. Voltamograma de pulso dos complexos [ZrCl₂(metilpirona)₂] e [ZrCl₂(etilpirona)₂] : **a)** varredura catódica do complexo e do ligante; **b)** varredura anódica; $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

É importante destacar que na região de -1,3 V para o complexo [ZrCl₂(etilpirona)₂] tem-se um sinal não simétrico, com aparência de duas ondas catódicas em -1,25 V e -1,35 V. Isso pode inferir a existência de um número maior de isômeros e/ou confôrmeros, como comprovado através dos espectros de ressonância, quando comparado com o complexo análogo com o ligante metil pirona⁹⁴.

Os resultados apresentados nos levam a propor que os processos de eletrodo do complexo [ZrCl₂(etilpirona)₂] são reversíveis com reação química acoplada, proposta esta também efetuada para o complexo [ZrCl₂(metilpirona)₂]. Os dados sinalizam que após redução do Zr(IV), tem-se uma labilização do ligante etilpirona, confirmado através dos estudos de eletrólise a potencial controlado que sustentam a referida proposta (Fig. 44).

Os resultados de eletrólise a potencial controlado em -1,7 V para o complexo [ZrCl₂(etilpirona)₂], com carga adequada para o envolvimento de dois elétrons foram fundamentais para uma atribuição adequada dos sinais catódicos e anódicos centrados no ligante e no zircônio, bem como na proposta do mecanismo de eletrodo. Porque quando se aplica esse potencial de -1,7 V, as reduções de Zr(IV)/(III) e de Zr(III)/(II), que são -1,3 e -

1,6 V, respectivamente, são promovidas e dessa maneira todo o Zr(IV) é convertido em Zr(II) e esse processo de redução envolve dois elétrons.

O perfil do voltamograma de pulso para o complexo eletrolisado ilustrou o desaparecimento dos processos redox centrado no metal, conforme indicado na Figura 44, como consequência de reação química subsequente à redução do Zr(IV) no complexo original. Verifica-se nesta curva a existência de sinais catódicos (-2,1 e -2,5 V) correspondentes à redução do ligante não coordenado (Fig. 44 – b).

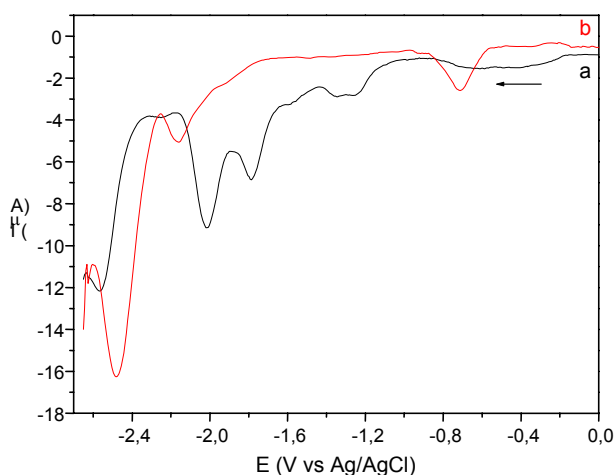
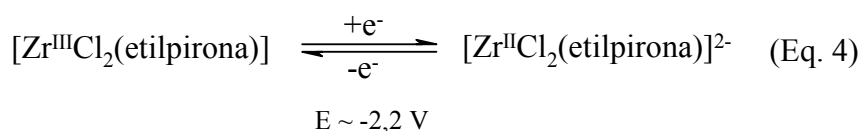
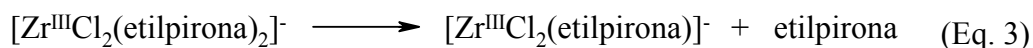
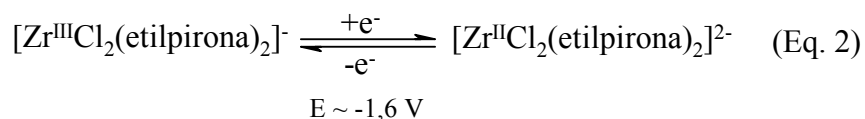
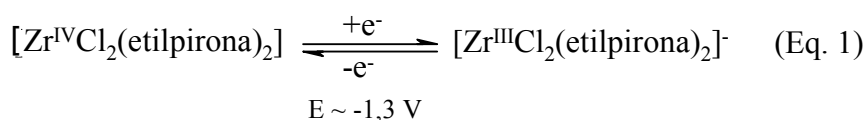


Figura 44. Voltamograma de pulso do complexo $[ZrCl_2(\text{etilpirona})_2]$: **a)** inicial; **b)** eletrolisado (Eaplicado=-1,7V).

O sinal que aparece em torno de -0,7 V (Fig. 44 – b) diz respeito a algum produto onde o Zr(II) se encontra coordenado a uma base de Lewis. Mas para saber a natureza desta espécie é necessário isolar esse produto da eletrólise para a devida caracterização.

O conjunto de dados para o complexo $[ZrCl_2(\text{etilpirona})_2]$ resulta na proposta de mecanismo de eletrodo indicada no Esquema 1.



Esquema 1

As equações 1, 2 e 4 referem-se aos processos redox que envolve o centro metálico e a equação 3 refere-se ao desprendimento de um ligante sem envolver reações redox..

5.2 ESTUDO DA POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO EM MEIO HOMOGÊNEO UTILIZANDO O CATALISADOR DICLOROBIS(2-ETIL-3-HIDROXI-4-PIRONA)ZIRCÔNIO(IV)

Em estudos anteriores, realizados com o complexo diclorobis(3-hidroxi-2-metil-4-pirona)zircônio(IV) na homopolimerização de etileno, foi verificada a influência de diferentes solventes, cocatalisadores, razão Al/Zr, temperatura e também quantidade de catalisador na atividade catalítica do complexo^{85,93}. Após selecionar as melhores atividades catalíticas, e, conseqüentemente, as melhores condições reacionais, decidimos fazer uma correlação entre os complexos diclorobis(3-hidroxi-2-metil-4-pirona)zircônio(IV) (**I**) e diclorobis(2-etil-3-hidroxi-4-pirona)zircônio(IV) (**II**).

As reações de homopolimerizações foram realizadas em duplicata e havendo discrepância foi realizada uma terceira reação. O solvente de reação foi tolueno, utilizando MAO como cocatalisador e variando-se a razão Al/Zr: 1000, 2500, 3500 e 4500. As

reações foram executadas variando a temperatura de 30 até 80°C e utilizando quantidades de catalisador de 10 e 1 μmol de zircônio.

5.2.1 Influência da temperatura de polimerização

O efeito da temperatura de polimerização na atividade catalítica do complexo diclorobis(2-etil-3-hidroxi-4-pirona)zircônio(IV) foi estudado e os resultados são apresentados na Figura 45.

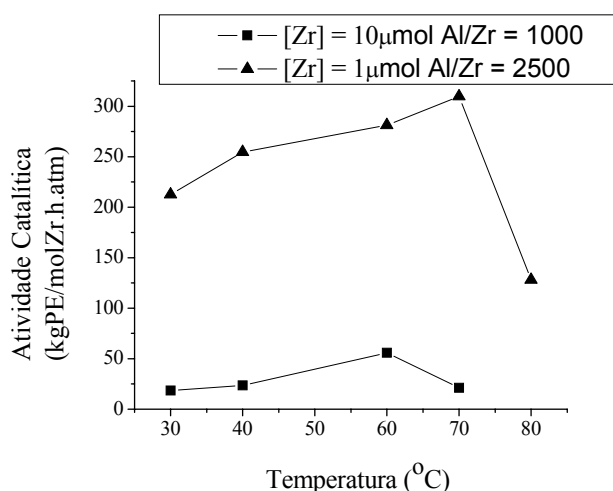


Figura 45. Influência da temperatura de polimerização na atividade catalítica do complexo diclorobis(2-etil-3-hidroxi-4-pirona)zircônio(IV) (síntese 2).

O complexo etil pirona de zircônio (resultante da síntese 2) mostrou que aumentando a temperatura de polimerização de 30 para 60°C, a atividade catalítica também aumenta, para ambas as condições reacionais apresentadas. Mas a atividade decai quando se aumenta a temperatura para 70°C utilizando 10 μmol de Zr e a razão Al/Zr de 1000. Já utilizando 1 μmol de Zr e uma razão Al/Zr de 2500, a atividade catalítica só decai quando a temperatura de polimerização aumenta para 80°C. Isso pode estar relacionado com a quantidade de MAO e de catalisador presentes no meio reacional. Uma das

atribuições do cocatalisador é gerar e estabilizar as espécies catalíticas ativas, e isso pode ser conseguido mais facilmente quando se tem maior quantidade de MAO e menor quantidade de catalisador. O excesso de MAO faz com que as espécies que sofrem reações de desativação sejam reativadas e estabilizadas. E a menor quantidade de catalisador diminui a ocorrência dessas reações de desativação porque diminui a probabilidade de haver choque entre as espécies. As temperaturas mais elevadas também contribuem para que ocorram as reações de desativação, e provavelmente seja por isso que a atividade catalítica diminui quando a temperatura é maior do que 70°C.

Catalisadores pós-metalocênicos, de maneira geral, são suscetíveis a perderem rapidamente suas atividades de polimerização em temperaturas elevadas³⁹. Apesar disso, o complexo diclorobis(2-etil-3-hidroxi-4-pirona)zircônio(IV) apresentou o melhor desempenho na temperatura de 70°C. Esse comportamento é similar ao comportamento de alguns complexos zirconocenos já descritos na literatura^{20,99}.

5.2.2 Influência da razão Al/Zr

Também foi estudado o efeito da razão Al/Zr na atividade catalítica do complexo diclorobis(2-etil-3-hidroxi-4-pirona)zircônio(IV), utilizando 1 μmol de zircônio na temperatura de polimerização de 60°C. Os resultados são mostrados na Figura 46 e se referem ao complexo obtido da síntese 2.

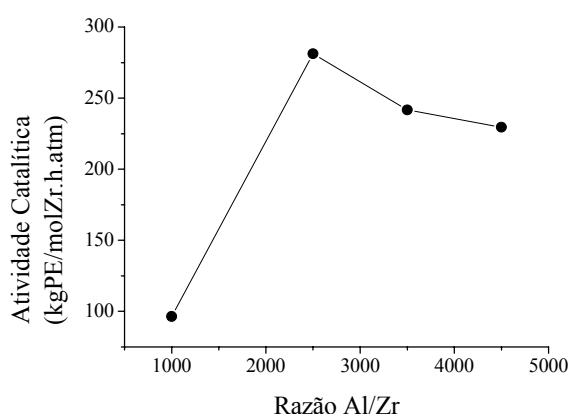


Figura 46. Influência da razão Al/Zr na atividade catalítica do complexo diclorobis(2-etil-3-hidroxi-4-pirona)zircônio(IV) (síntese 2).

O complexo apresentou a melhor atividade catalítica quando a razão Al/Zr foi 2500 na reação de polimerização de etileno. O aumento da razão Al/Zr (3500 e 4500) levou a um decréscimo na atividade do catalisador. Isso sugere que o MAO se comporta tanto como um ativador da espécie cataliticamente ativa, como um desativador dessa espécie formada. Esse fato pode ser explicado considerando que o MAO, quando em quantidades elevadas, compete com a olefina para a complexação no sítio ativo¹⁰⁰ e dessa forma diminui a atividade do catalisador.

Outro fato que também pode contribuir para o decréscimo da atividade catalítica utilizando altas razões de Al/Zr está relacionado com a quantidade de TMA (trimetilalumínio) presente no MAO comercial. Essa quantidade de TMA é resultado da hidrólise parcial realizada para gerar o MAO. O TMA que não reagiu não pode ser completamente removido e então sempre existe uma definida quantidade presente no MAO, normalmente em torno de 20%^{101,102}. O papel exato do TMA livre ou associado, que está em equilíbrio com o MAO, ainda não foi completamente elucidado, mas existem estudos com alguns tipos de catalisadores metallocênicos. Alguns autores sugerem que o MAO é o ativador em presença de TMA livre¹⁰³. Por outro lado o TMA livre também pode ser o responsável pela primeira metilação¹⁰⁴, que ocorre no mecanismo de ativação da espécie catalítica. Outros pesquisadores mostraram que o zirconoceno é monoalquilado primeiro pelo TMA livre em presença de MAO, e as espécies iônicas são formadas em um segundo passo na presença de um grande excesso de MAO¹⁰⁵. Assim, o TMA também pode ser responsável pelo decréscimo na atividade catalítica do complexo etil pirona de zircônio, pois pode gerar espécies catílicas pouco ativas¹⁰⁶.

5.2.3 Reações de polimerização

As três rotas sintéticas foram testadas na polimerização de etileno nas mesmas condições reacionais e a diferença na atividade catalítica está mostrada na Figura 47. A síntese 3, na qual o complexo é formado a partir do aduto de zircônio foi a rota sintética que apresentou a melhor atividade catalítica. Provavelmente porque nessa síntese foi obtida a maior quantidade de isômero *cis* e a menor quantidade de isômero *trans* (que não polimeriza) quando comparada com as outras sínteses. Isso vem ao encontro de que a determinação de isômeros, realizada no estudo de RMN, está correta. As condições

reacionais testadas na comparação das três rotas sintéticas foram: $[Zr] = 1 \mu\text{mol}$, $\text{Al/Zr} = 2500$, $T = 60^\circ\text{C}$, $P_{\text{etileno}} = 1,6 \text{ atm}$, solvente = tolueno e $t = 60 \text{ min}$.

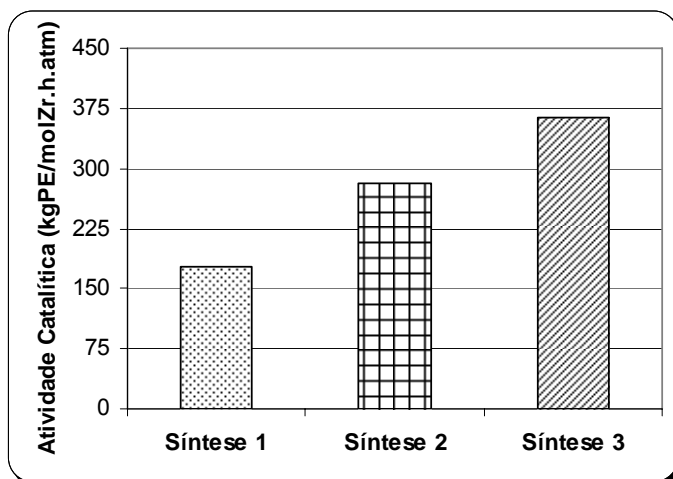


Figura 47. Comparação da atividade catalítica na polimerização de etileno das três rotas sintéticas estudadas.

Os resultados de polimerização, obtidos em diferentes condições reacionais (já citadas anteriormente), bem como as propriedades térmicas dos polímeros, são mostrados na Tabela VII. Esses dados se referem ao complexo obtido da síntese 2.

O sistema catalítico apresentou a melhor atividade (309,7 kgPE/molZr.h.atm) quando foram utilizadas a razão Al/Zr e temperatura alta, conforme a entrada 9. Isso sugere que a espécie catalítica ativa é estável em temperatura elevada, desde que inferior a 80°C .

Além disso, o complexo mostrou ser mais ativo quando se usou uma quantidade menor de catalisador, como pode ser visto comparando as entradas 5/8 e 3/11 (Tab. VII). Fato semelhante foi reportado na literatura para metallocenos por Kaminsky e Renner¹⁰⁷.

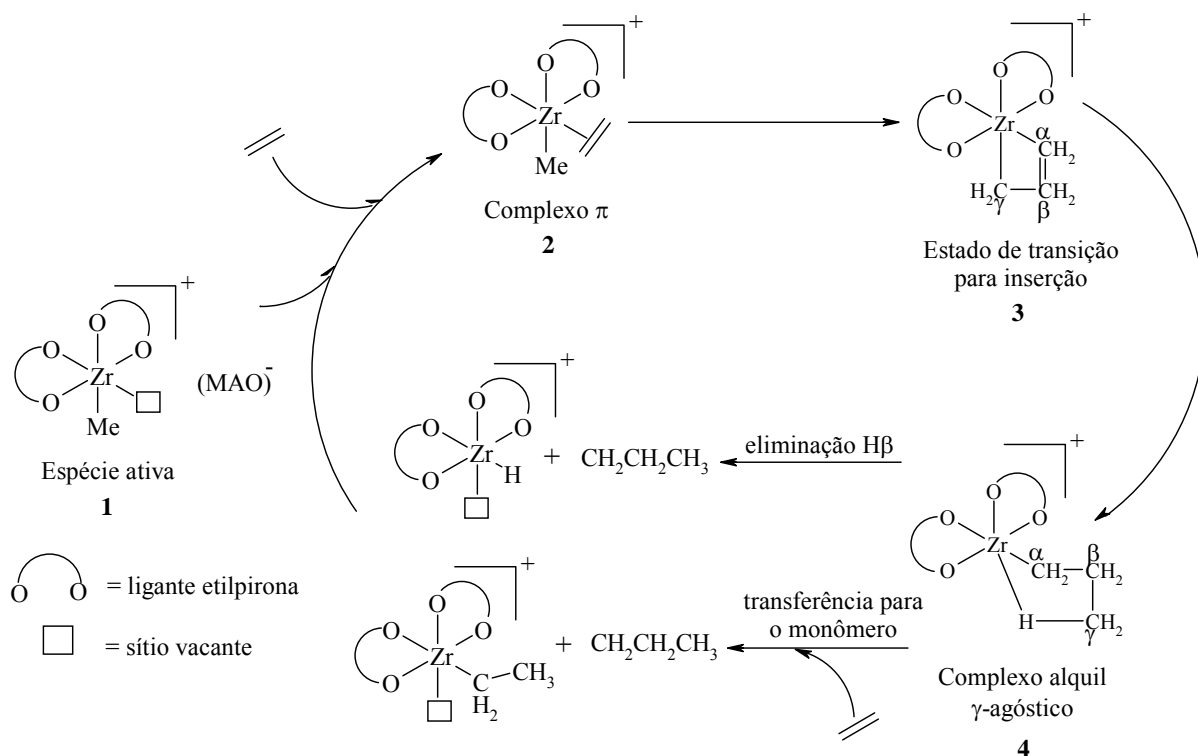
A razão Al/Zr ótima para o complexo diclorobis(2-etil-3-hidroxi-4-pirona)zircônio(IV) é de 2500 e quando se aumentou houve um decréscimo na atividade, que pode ser visualizado comparando as entradas 11 e 8 (Tab. VIII).

Tabela VIII – Atividade catalítica do complexo diclorobis(2-etil-3-hidroxi-4-pirona)zircônio(IV) (síntese 2) na polimerização de etileno e propriedades térmicas dos polímeros resultantes.

Reação	[Zr] (μmol)	Al/Zr	T ($^{\circ}\text{C}$)	Polímero (g)	Atividade (kgPE/molZr.h.atm)	Tm ($^{\circ}\text{C}$)	Xc (%)
1	10	1000	30	0,29	18,40	131	13
2	10	1000	40	0,38	23,50	134	21
3	10	1000	60	0,89	55,82	130	3
4	10	1000	70	0,34	21,13	134	15
5	10	2500	60	2,98	186,30	133	15
6	1	2500	30	0,34	212,50	132	3
7	1	2500	40	0,41	254,63	132	2
8	1	2500	60	0,45	281,25	132	8
9	1	2500	70	0,50	309,70	132	6
10	1	2500	80	0,20	128,12	134	6
11	1	1000	60	0,16	96,40	132	15
12	1	3500	60	0,39	241,63	133	6
13	1	4500	60	0,37	229,56	134	24

$P_{\text{etileno}} = 1,6 \text{ atm}$, solvente = tolueno, tempo = 1h.

O mecanismo de polimerização de etileno proposto para o complexo diclorobis(2-etil-3-hidroxi-4-pirona)zircônio(IV) foi baseado no mecanismo de Cossee e é semelhante aos mecanismos propostos para catalisadores de metais de transição contendo ligantes alcóxidos^{108,109} (Esquema 2).

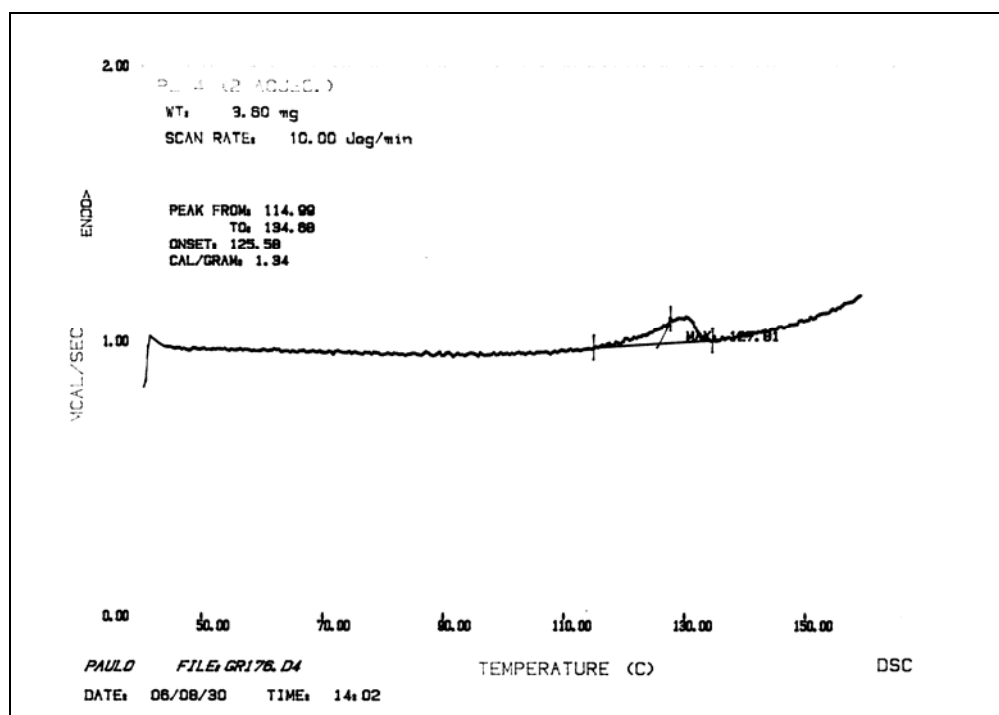


Esquema 2

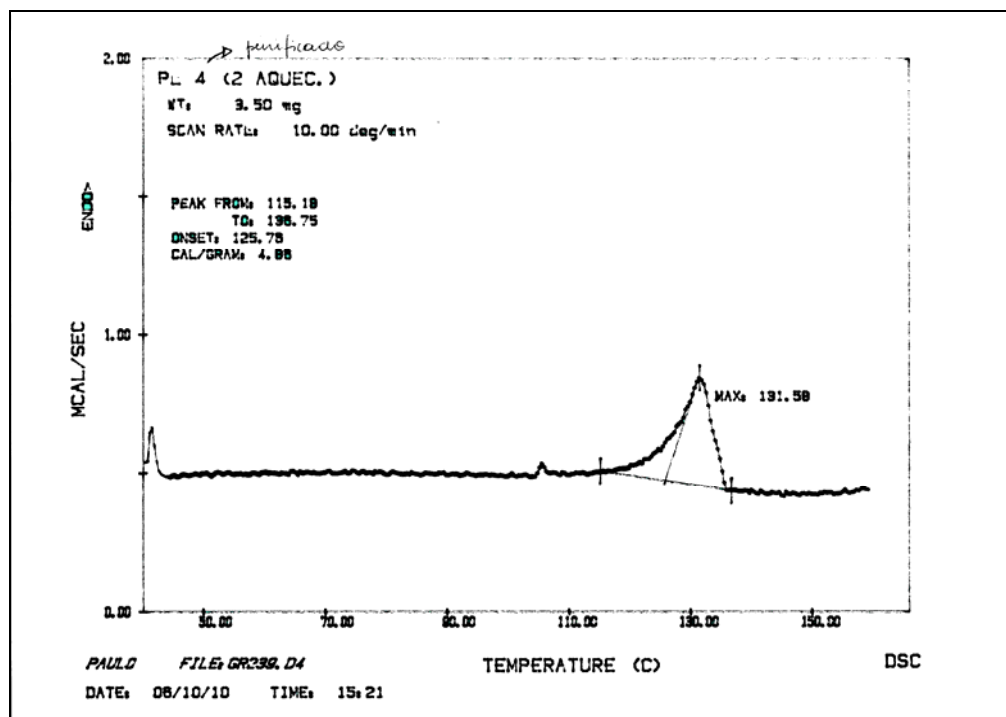
O mecanismo de inserção começa a partir de uma espécie ativa (**1**), a qual é gerada pela reação com o MAO, procedendo via um complexo π (**2**) e um estado de transição para inserção (**3**). Isso leva a um produto direto que é o complexo alquil γ -agóstico (**4**). A propagação da cadeia polimérica é então originada pela coordenação e inserção do etileno por um estado de transição. A rota exata para a inserção do monômero não é completamente entendida, mas interações agósticas mostram ter um importante papel no processo de crescimento da cadeia. Em relação à terminação de cadeia, as principais reações são as de eliminação do hidrogênio- β e transferência de cadeia para o monômero¹⁰⁹.

5.2.4 Caracterização dos polímeros obtidos

Os resultados de DSC mostraram que os polímeros obtidos apresentaram T_m entre 130 e 134°C, indicando a formação de polietileno linear de alta densidade. Os baixos percentuais de cristalinidade (X_c) poderiam ser atribuídos a possíveis contaminações das amostras e/ou resíduos de catalisador e óxido de alumínio. Por isso foi realizada a purificação de uma amostra (entrada 8). O polímero foi dissolvido em tolueno e precipitado em etanol acidificado, e, posteriormente, feita a análise de DSC para se fazer uma comparação nas temperaturas de fusão e na cristalinidade. O termograma obtido após a purificação não mostrou uma diferença significativa na cristalinidade (aumentou de 2 para 8%) e a temperatura de fusão também aumentou, de 128 para 132°C (Fig. 48). Esse aumento na temperatura mostra que havia alguma impureza no polímero, mas como a cristalinidade praticamente não sofreu alteração, não é possível atribuir a baixa cristalinidade do polímero às contaminações. Como a T_m do polímero purificado foi 132°C, podemos dizer que ele não é ramificado, pois se fosse a temperatura iria ser mais baixa. Por isso podemos dizer que se trata de polietileno linear.



(A)



(B)

Figura 48. Termograma do polímero referente à entrada 8: (A) antes da purificação e (B) após a purificação.

A Tabela IX mostra o peso molecular ponderal médio (M_w) e a distribuição do peso molecular (M_w/M_n) dos polímeros obtidos com o complexo diclorobis(2-etil-3-hidroxi-4-pirona)zircônio(IV) em diferentes razões de Al/Zr.

Tabela IX – Peso molecular e polispersão dos polímeros obtidos com o complexo diclorobis(2-etil-3-hidroxi-4-pirona)zircônio(IV) em diferentes razões de Al/Zr.

Reação	Al/Zr	T (°C)	Polímero (g)	Mw (x 10 ³ g/mol)	Mw/Mn
1	1000	30	0,29	400	1,9
2	1000	40	0,38	i	i
3	1000	60	0,89	150	4,2
4	1000	70	0,34	nd	nd
5	2500	60	2,98	503	1,4
6	2500	30	0,34	i	i
7	2500	40	0,41	428	2,0
8	2500	60	0,45	317	2,6
9	2500	70	0,50	nd	nd
10	2500	80	0,20	nd	nd
11	1000	60	0,16	i	i
12	3500	60	0,39	nd	nd
13	4500	60	0,37	nd	nd

i = insolúvel, nd = não determinado.

Os polímeros produzidos pelo complexo diclorobis(2-etil-3-hidroxi-4-pirona)zircônio(IV) apresentaram alto peso molecular e estreita distribuição do peso molecular (Tab. IX). Apenas a entrada 3 mostrou maior Mw/Mn e menor peso molecular em relação aos outros polímeros analisados. A estreita polispersão (Mw/Mn) sugere que o novo catalisador apresenta uma natureza de sítio único. Isso corresponde aos polímeros obtidos via catalisadores metallocenos que têm espécies ativas idênticas no processo de polimerização.

Estudos preliminares no Canadá – Universidade de Waterloo sugerem que o catalisador diclorobis(2-etil-3-hidroxi-4-pirona)zircônio(IV) produz polietileno de ultra alto peso molecular. Pode ser que as análises realizadas no Chile, com colunas não adequadas para esse tipo de polietileno que está sendo sugerido, tenham identificado apenas as cadeias menores, já que as maiores não passariam pelas colunas. Pois a presença de polímeros insolúveis em uma amostra determina perdas de massa no decurso da análise por cromatografia de permeação em gel (GPC) e os polímeros insolúveis são retidos de

forma irreversível na coluna ou filtro, enquanto que a porção solúvel da amostra prossegue o seu percurso.

Já o complexo diclorobis(3-hidroxi-2-metil-4-pirona)zircônio(IV) produziu polímeros que foram muito insolúveis e por isso não há muitos dados de análise de GPC. A Tabela X correlaciona os dados de DSC e GPC de polímeros obtidos pelos complexos diclorobis(3-hidroxi-2-metil-4-pirona)zircônio(IV) (**I**) e diclorobis(2-etil-3-hidroxi-4-pirona)zircônio(IV) (**II**) nas mesmas condições experimentais.

Tabela X – Dados de DSC e GPC dos polímeros obtidos pelos complexos diclorobis(3-hidroxi-2-metil-4-pirona)zircônio(IV) (**I**) e diclorobis(2-etil-3-hidroxi-4-pirona)zircônio(IV) (**II**).

Complexo	Polímero (g)	Tm (°C)	Xc (%)	Mw (x 10³ g/mol)	Mw/Mn
I	2,8	135	41	162	1,9
II	2,9	133	15	503	1,4

[Zr] = 10 μmol, Al/Zr = 2500, T = 60°C, t = 60 min, P = 1,6 atm.

Os polímeros resultantes dos dois complexos apresentaram estreita polidispersão, sendo que o peso molecular do polímero do complexo (**II**) foi três vezes maior que o do polímero do complexo (**I**).

5.2.5 Avaliação eletroquímica para o sistema [ZrCl₂(etilpirona)₂] em presença de MAO

O perfil dos voltamogramas de pulso e cíclico para o complexo [ZrCl₂(etilpirona)₂] na presença de MAO, ilustrou o desaparecimento das ondas anódicas e catódicas centradas no zircônio, porém nenhum outro sinal que possa ser atribuído, com segurança, à substituição de Cl⁻ por -CH₃ foi ilustrado. No entanto, na presença de etileno, verifica-se um sinal ao redor de -0,8 V, ausente na curva corrente x potencial do complexo original

(Fig. 49). Este resultado indica que a espécie ativa é estabilizada em atmosfera de etileno (Fig. 50).

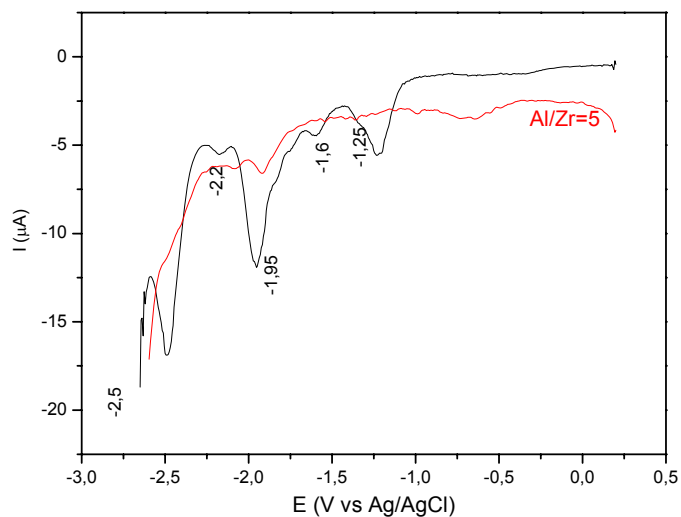


Figura 49. Voltamograma de pulso do complexo $[\text{ZrCl}_2(\text{etilpirona})_2]$ na presença de MAO (Al/Ti=5), em atmosfera de etileno.

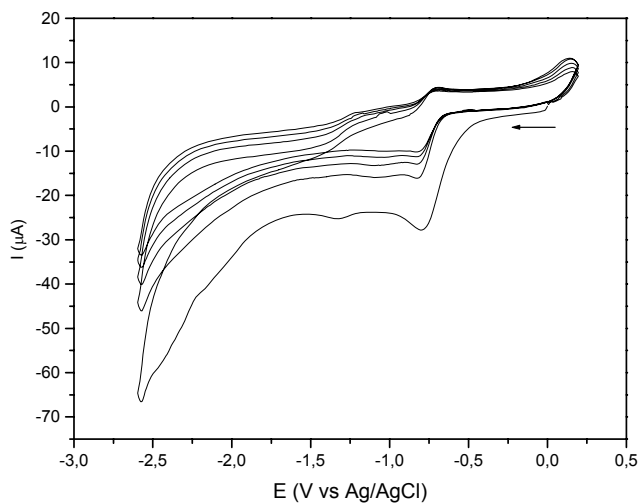


Figura 50. Voltamogramas cíclicos sucessivos do complexo $[\text{ZrCl}_2(\text{etilpirona})_2]$ com Al/Zr = 5 em atmosfera de etileno. $v = 200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Como em atmosfera sem etileno não há evidências se de fato ocorreu a metilação, pois não há nenhum sinal que caracterize isso, a espécie ativa (que é uma espécie metilada) é encontrada apenas em atmosfera de etileno, indicada pelo sinal em -0,8 V. Além disso, os voltamogramas cíclicos apontam que há consumo da espécie metilada em presença de etileno.

Os melhores resultados de voltametria cíclica em presença de MAO foram à razão Al/Zr de 5, pois em razão menores não houve destaque do sinal em -0,8 V e em razões superiores a alteração do sinal foi muito rápida.

O aumento da razão Al/Zr não reflete em uma alteração do potencial redox do $Zr^{IV/III}$ na espécie ativa, o qual ocorre em -0,8 V. Daí pode-se inferir que na esfera de coordenação do Zr(IV), tem-se a presença de metil e etileno. Este comportamento contribui para justificar a alteração da atividade catalítica com o aumento da razão Al/Zr na razão de 1000 para 2500.

5.2.6 Correlação da atividade catalítica entre os complexos diclorobis(3-hidroxi-2-metil-4-pirona)zircônio(IV) (I) e diclorobis(2-etil-3-hidroxi-4-pirona)zircônio(IV) (II)

Carone e Santos sintetizaram e avaliaram a atividade catalítica do complexo diclorobis(3-hidroxi-2-metil-4-pirona)zircônio(IV) na polimerização de etileno^{85,93}. Quando os complexos diclorobis(3-hidroxi-2-metil-4-pirona)zircônio(IV) (I) e diclorobis(2-etil-3-hidroxi-4-pirona)zircônio(IV) (II) têm suas atividades comparadas (Fig. 51), nas mesmas condições experimentais, é possível observar que o complexo (II) é muito mais ativo.

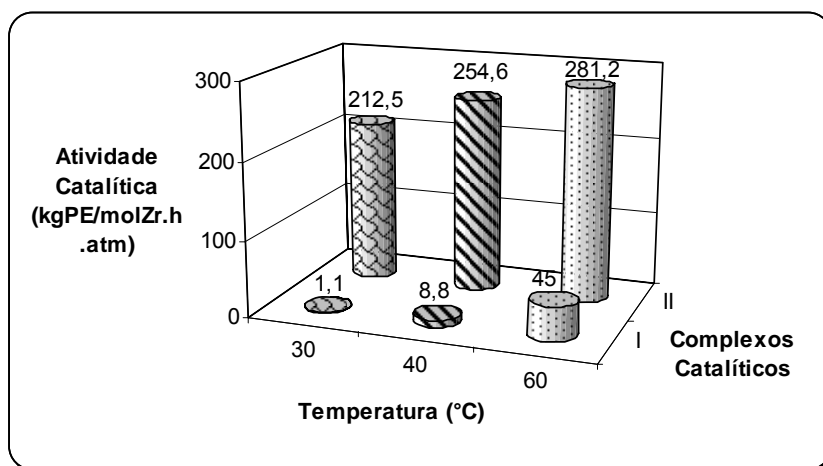


Figura 51. Comparação das atividades catalíticas dos complexos (I) e (II) nas seguintes condições reacionais: $[Zr] = 1 \mu\text{mol}$, $Al/Zr = 2500$.

O aumento da atividade catalítica pode ser atribuído ao ligante 2-etil-3-hidroxi-4-pirona possuir um grupo alquil maior (etila) do que o ligante 3-hidroxi-2-metil-4-pirona (metila), como mostra a Figura 52. Essa mudança do ligante no catalisador sugere a ocorrência de um efeito estérico ao redor do centro metálico causado pelo grupamento etila ser um pouco mais volumoso, o que pode ser responsável pelo aumento da atividade catalítica.

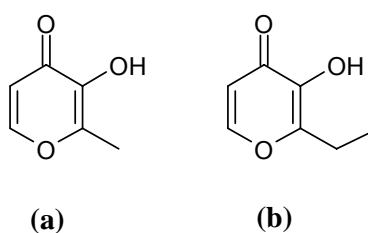


Figura 52. Estrutura dos ligantes 3-hidroxi-2-metil-4-pirona (a) e 2-etil-3-hidroxi-4-pirona (b).

Morokuma e colaboradores realizaram um estudo teórico sobre o efeito de substituintes volumosos em catalisadores de zircônio contendo ligantes alcóxidos bidentados. E concluíram que o efeito estérico causado pelos substituintes volumosos muda significativamente a geometria dos complexos- π (presentes nos mecanismos de

polimerização), enquanto conservam a estrutura do estado de transição. Assim, a presença de substituintes volumosos nos ligantes alcóxidos aumenta a atividade catalítica dos respectivos catalisadores. A influência dos substituintes é indireta, os efeitos estéricos distorcem fortemente a geometria do complexo- π do sistema real e induzem mudanças grandes nas energias eletrônicas. Para resumir, a interação estérica impõe uma mudança mais substancial da energia do complexo- π do que no estado de transição e resulta na diminuição da barreira de inserção de etileno e melhora a atividade catalítica do sistema¹¹⁰. Para os complexos **(I)** e **(II)** a substituição do grupo metila pelo grupo etila no anel pirona pode resultar um efeito estérico mais acentuado do que um efeito eletrônico, já que o estudo eletroquímico infere que não há diferenças de densidade eletrônica significativas ao redor do centro metálico entre os dois ligantes.

Outra hipótese que pode ser considerada para justificar o aumento da atividade catalítica do complexo **(II)** em relação ao complexo **(I)** é a solubilidade do ligante no meio reacional. O ligante etil pirona é mais solúvel em tolueno do que o ligante metil pirona o que pode facilitar a formação da espécie ativa pela adição de MAO.

6 CONCLUSÕES

A melhor rota sintética foi aquela em que se preparou o catalisador a partir do aduto de zircônio em THF (síntese 3), pois o complexo apresentou a maior atividade catalítica, provavelmente pela formação da estrutura mais estável durante a reação de complexação. Através das análises de RMN de ^1H , RMN de ^{13}C , HETCOR e CHN o catalisador foi caracterizado como sendo, provavelmente, um complexo octaédrico de zircônio.

O estudo de RMN do complexo indicou a presença de quatro isômeros, sendo um majoritário. Através dos cálculos teóricos foi possível presumir que os dois isômeros que aparecem em maior proporção estão relacionados com as estruturas *cis* e os dois isômeros em menor proporção com as estruturas *trans*.

A análise de UV-Vis mostrou uma banda de transição de transferência de carga do ligante para o metal e a baixa intensidade da transição é justificada pela pouca sobreposição entre o orbital doador e o orbital aceptor.

Os estudos eletroquímicos propõem que para os complexos $[\text{ZrCl}_2(\text{pirona})]$ (metil ou etil), a natureza do grupo alquila não interfere na densidade eletrônica do Zr(IV), visto que os valores de potenciais de redução que envolvem o centro metálico são semelhantes para os dois complexos. A existência de um número maior de isômeros e/ou confôrmeros para o complexo (II) em relação ao complexo (I), como comprovado através dos espectros de ressonância, pode também ser visualizada pelo aparecimento de um sinal não simétrico no voltamograma do complexo $[\text{ZrCl}_2(\text{etilpirona})]$. E o voltamograma cíclico ilustra a necessidade da coordenação de etileno para estabilizar a espécie ativa de zircônio gerada pela adição de MAO.

O novo complexo de zircônio (II) se mostrou ativo na homopolimerização de etileno, produzindo polietileno de alta densidade com alto peso molecular e estreita polidispersão. A atividade catalítica se mostrou dependente da temperatura de polimerização e da razão Al/Zr, sendo as melhores condições à 70°C e 2500, respectivamente.

O complexo (II) mostrou-se mais ativo na polimerização de etileno do que o complexo análogo (I), o qual apresenta um grupo metil em vez de um grupo etil ligado ao anel pirona.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Kaminsky, W.; Zorriquetta, I. J. N.; *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. **2007**, *79*, 368.
2. Fink, G.; Mülhaupt, R.; Brintzinger, H. H.; *Ziegler Catalysts*; Springer-Verlag: Nova Iorque, **1995**.
3. Boor, J. Jr.; *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*; Academic Press: Nova Iorque, **1979**.
4. Huang, J.; Rempel, G. L.; *Prog. Polym. Sci.* **1995**, *20*, 459.
5. Soga, K.; Shiono, T.; *Prog. Polym. Sci.* **1997**, *22*, 1503.
6. Oliveira, A. P.; Schuchardt, U.; Custodio, R.; *J. Mol. Cat. A: Chem.* **1999**, *146*, 191.
7. Potapov, A.G.; Bukatov, G.D.; Zakharov, V.A.; *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2006**, *246*, 248.
8. Miranda, M. S. L.; *Copolimerização de Etileno com α -olefinas: Correlações entre Tipo de Catalisador e Incorporação de Comonômero*. **1994**, Dissertação (Mestrado em Química) – UFRGS, Porto Alegre.
9. Yamamoto, A.; *Organotransition Metal Chemistry*; John Wiley & Sons: Nova Iorque, **1986**.
10. Kaminsky, W.; Laban, A.; *Applied Catalysis A: General*. **2001**, *222*, 47.
11. Kealy, T. J.; Pauson, P. L.; *Nature*. **1951**, *168*, 1039.
12. Wilkinson, G.; Rosenblum, M.; Whiting, M. C.; Woodward, R. B.; *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2125.
13. Natta, G.; Pino, P.; Mazzanti, G.; Giannini, U.; *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2975.
14. Breslow, D.; Newburg, N. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5072.
15. Breslow, D.; Newburg, N. R.; *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 81.
16. Sinn, H.; Kaminsky, W.; *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *169*, 163.
17. Kaminsky, W.; *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 3911.
18. Bajgur, C. S.; Sivaram, S.; *Current Science*. **2000**, *78*, 1325.
19. Alt, H. G.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1703.

20. Alt, H. G.; Köppl, A.; *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1205.
21. Bochmann, M.; *J Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 3982.
22. Prashar, S.; Antiñolo, A.; Otero, A.; *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 133.
23. Mcknight, A. L.; Waymouth, R. M.; *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2587.
24. Cano, J.; Kunz, K.; *J Organomet. Chem.* **2007**, in press.
25. Park, H. W.; La, K. W.; Chung, J. S.; Song, I. K.; *European Polymer J.* **2007**, *43*, 870.
26. Simanke, A. G.; *Influência do Tipo e Teor de Comonomero na Estrutura e Propriedades de Copolímeros de Etileno Sintetizados com Catalisador Metalocênico.* **2001**, Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – UFRGS, Porto Alegre.
27. Kaminsky, W.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 1413.
28. Furuyama, R.; Saito, J.; Ishii, S.; Mitani, M.; Matsui, S.; Tohi, Y.; Makio, H.; Matsukawa, N.; Tanaka, H.; Fujita, T.; *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2003**, *200*, 31.
29. Jezequel, M.; Dufaud, V.; Ruiz-Garcia, M. J.; Carrillo-Hermosilla, F.; Neugebauer, U.; Niccolai, G. P.; Lefebvre, F.; Bayard, F.; Corker, J.; Fiddy, S.; Evans, J.; Broyer, J. P.; Malinge, J.; Basset, J. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *132*, 3520.
30. Zurek, E.; Ziegler, T.; *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 107.
31. Marques, M. de F. V.; Junior, P. A. C.; Guimarães, M. J. C.; Coutinho, F. M. B.; *Polímeros: Ciência e Tecnologia.* **1998**, *Jul/Set*, 26.
32. Lisovskii, A.; Nelkenbaum, E.; Volkis, V.; Semiat, R.; Eisen, M.; *Inorg. Chimica Acta.* **2002**, *334*, 243.
33. Khrushch, N. E.; Bravaya, N. M.; *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2000**, *156*, 69.
34. Alonso-Moreno, C.; Antiñolo, A.; Carrillo-Hermosilla, F.; Carrión, P.; Rodríguez, A. M.; Otero, A.; Sancho, J.; *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2007**, *261*, 53.
35. Piel, C.; *Polymerization of Ethene and Ethene-co- α -Olefin: Investigations on Short- and Long-Chain Branching and Structure-Property Relationships.* **2005**, Dissertation submitted to Department of Chemistry University of Hamburg.
36. Cheng, X.; *The Use of Functionalized Zirconocenes as Precursors to Silica-Supported Zirconocene Olefin Polymerization Catalysts.* **2001**, Dissertation submitted to the Faculty of the Virginia Polytechnic Institute.

37. Kaminsky, W.; Sperber, O.; Werner, R.; *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 110.
38. Liu, D.; Wang, S.; Wang, H.; Chen, W.; *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2006**, *246*, 53.
39. Matsui, S.; Fujita, T.; *Catalysis Today.* **2001**, *66*, 63.
40. Gibson, V.; Spitzmesser, S. K.; *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283.
41. Lubben, T. V.; Wolczanski, P. T.; Van Duyne, G. D.; *Organometallics.* **1984**, *3*, 977.
42. Boyle, T. J.; Eilerts, N. W.; Heppert, J. A.; Takusagawa, F.; *Organometallics.* **1994**, *13*, 2218.
43. Pedersen, S. F.; Dewan, J. C.; Eckman, R. R.; Sharpless, K. B.; *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1279.
44. Matilainen, L.; Klinga, M.; Leskela, M.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 219.
45. Dupont, J.; *Química Organometálica: elementos do bloco d.* Bookman: Porto Alegre, **2005**.
46. Van der Linden, A.; Schaverien, C. J.; Meijboom, N.; Ganter, C. S.; Orpen, A. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3008.
47. Slagt, V. F.; Röder, M.; Kamer, P. C. J.; Leeuwen, P. W. N. M.; Reek, J. N. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4056.
48. Breit, B.; Seiche, W.; *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6608.
49. Robbins, J. L.; Edelstein, N.; Spencer, B.; Smart, J. C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1882.
50. Bradley, D. C.; *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1317.
51. Ho, T. K.; *Group 4 Complexes Bearing Tridentate Aryloxy-Based Ancillary Ligands: Synthesis, Characterization and Application as Olefin Polymerization Catalysts.* **2006**, Thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy at The University of Hong Kong.
52. a) Scollard, J. D.; McConville, D. H.; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10008. b) Scollard, J. D.; McConville, D. H.; Payne, N. C.; Vittal, J. J.; *Macromolecules.* **1996**, *29*, 5241.
53. Tsubaki, S.; Jin, J.; Ahn, C. H.; Sano, T.; Uozumi, T.; Soga, K.; *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 482.

54. Gibson, V. C.; Kimberley, B. S.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; Howard, P.; *Chem. Commun.* **1998**, 313.
55. Schrock, R. R.; Baumann, R.; Reid, S. M.; Goodman, J. T.; Stumpf, R.; Davis, W. M.; *Organometallics.* **1999**, *18*, 3649.
56. Graf, D. D.; Schrock, R. R.; Davis, W. M.; Stumpf, R.; *Organometallics.* **1999**, *18*, 843.
57. Johnson, L. K.; Killian, C. M.; Brookhart, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414.
58. Johnson, L. K.; Mecking, S.; Brookhart, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 267.
59. Killian, C. M.; Tempel, D. J.; Johnson, L. K.; Brookhart, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11664.
60. Schrekker, H. S.; Kotov, V.; Preishuber-Pflugl, P.; White, P.; Brookhart, M.; *Macromolecules.* **2006**, *39*, 6341.
61. Möhring, V. M.; Fink, G.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 1001.
62. McLain, S. J.; McCord, E. F.; Johnson, L. K.; Ittel, S. D.; Nelson, L. T. J.; Arthur, S. D.; Halfhill, M. J.; Teasley, M. F.; Tempel, D. J.; Killian, C. M.; Brookhart, M.; *Polymer Prep.* **1997**, *38*, 772.
63. Simon, L. C.; Mauler, R. S.; Souza, R. F.; *J. Polymer Sci.: Part A: Polymer Chem.* **1999**, *37*, 4656.
64. Smalll, B. L.; Brookhart, M.; Bennett, A. M. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049.
65. Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Kimberley, B. S.; Maddox, P. J.; McTavish, S. J.; Solan, G. A.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; *Chem. Commun.* **1998**, 849.
66. Park, S.; Han, Y.; Kim, S. K.; Lee, J.; Kim, H. K.; Do, Y.; *J. Organomet. Chem.* **2004**, *689*, 4263.
67. Richter, J.; Edelman, F. T.; Schmidt, M. N. H.; Shmulinson, M.; Eisen, M. S.; *J. Mol. Cat. A: Chem.* **1998**, *130*, 149.
68. Flisak, Z.; Szczegot, K.; *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2003**, *206*, 429.
69. Linden, A.; Schaverien, C. J.; Meijboom, N.; Ganter, C.; Orpen, A. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3008.

70. Neyroud, T. G.; Tumanskii, B.; Kapon, M.; Eisen, M. S.; *Macromolecules*. **2007**, *40*, 5261.
71. Gornshstein, F.; Kapon, M.; Botoshansky, M.; Eisen, M. S.; *Organometallics*. **2007**, *26*, 497.
72. Tsuru, K.; Nitabaru, M.; Nakano, T.; Tanaka, H.; Kashiwa, N.; Fujita, T.; *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6847.
73. Fryzuk, M. D.; Jonker, M. J.; Rettig, S. J.; *Chem. Commun.* **1997**, 377.
74. Zborowski, K.; Grybos, R.; Proniewicz, L. M.; *Vibrational Spectroscopy*. **2007**, *43*, 344.
75. Zborowski, K.; Grybos, R.; Proniewicz, L. M.; *J. Mol. Structure*. **2003**, *639*, 87.
76. Ni, Y.; Zhang, G.; Kokot, S.; *Food Chemistry*. **2005**, *89*, 465.
77. Ahmet, M. T.; Frampton, C. S.; Silver, J.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 1159.
78. Thompson, K. H.; Chiles, J.; Yuen, V. G.; Tse, J.; McNeill, J. H. Orvig, C.; *J. Inorg. Biochem.* **2004**, *98*, 683.
79. Song, B.; Saatchi, K.; Rawji, G. H.; Orvig, C.; *Inorg. Chimica Acta*. **2002**, *339*, 393.
80. Carlink, M.; Tan, K. J.; White, J. M.; Stephenson, J.; Murray, V.; Denny, W. A.; McFadyen, W. D.; *J. Inorg. Biochem.* **2005**, *99*, 1738.
81. Abreu, F. R.; Lima, D. G.; Hamu, E. H.; Einloft, S.; Rubim, J. C.; Suarez, P. A. Z.; *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **2003**, *80*, 601.
82. a) Mishra, G. S.; Pombeiro, A. J. L.; *Appl. Catal. A: Gen.* **2006**, *304*, 185. b) Mishra, G. S.; Pombeiro, A. J. L.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *239*, 96. c) Mishra, G. S.; Fraústo, J. J. R. S.; Pombeiro, A. J. L.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *265*, 59.
83. El-Hendawy, A. M.; Alqaradawi, S. Y.; Al-Madfa, H. A.; *Transition Met. Chem.* **2000**, *25*, 572.
84. Greco, P. P.; Brambilla, R.; Einloft, S.; Stledile, F. C.; Galland, G. B.; Santos, J. H. Z.; Basso, N. S.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, *240*, 61.
85. Carone, C.; Lima, V.; Albuquerque, F.; Nunes, P.; Lemos, C.; Santos, J. H. Z.; Galland, G. B.; Stedile, F. C.; Einloft, S.; Basso, N. R. S.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *208*, 285.

86. Sobota, P.; Przybylak, K.; Utko, J.; Jerzykiewicz, L. B.; Pombeiro, A. J. L.; Silva, M. F. C. G.; Szczegot, K.; *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 951.
87. Takaoki, K.; Miyatake, T.; *Macromol. Symp.* **2000**, *157*, 251.
88. Fandos, R.; Hernández, C.; Otero, A.; Rodríguez, A.; Ruiz, M. J.; Terreros, P.; *J. Organomet. Chem.* **2000**, *606*, 156.
89. Gibson, V. C.; Mastroianni, S.; Newton, C.; Redshaw, C.; Solan, G. A.; White, A. J. P.; Williams, D. J.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 1969.
90. Amarego, W.; Perrin, D.; *Purification of Laboratory Chemicals*, **1997**, 4° ed.
91. Carone, C. L. P.; *Síntese de complexos de metais de transição e avaliação de atividade catalítica na polimerização do etileno*. **2001**, Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – PUCRS, Porto Alegre.
92. Galland, G. L. B.; *Correlação da microestrutura com as propriedades dos copolímeros de etileno com α -olefinas*. **1996**, Tese (Doutorado em Química) – UFRGS, Porto Alegre.
93. Santos, C. S.; *Complexos bis(alcóxidos) de titânio e zircônio contendo átomos doadores adicionais. Avaliação da atividade catalítica na polimerização de olefinas*. **2004**, Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais) – PUCRS, Porto Alegre.
94. Basso, N. R. de S.; Greco, P. P.; Carone, C. L. P.; Livotto, P. R.; Simplicio, L. M. T.; Rocha, Z. N. da R.; Galland, G. B.; Santos, J. H. Z.; *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2007**, *267*, 129.
95. Crabtree, R. H.; *The organometallic chemistry of the transition metals*. John Wiley & Sons: New York, **1994**.
96. Shriver, D. F.; Atkins, P. W.; *Química Inorgânica*. Bookman: Porto Alegre, **2003**.
97. Solomon, E. I.; Lever, A. B. P.; *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy – Vol. I – Methodology*. John Wiley & Sons: New York, **1999**. Solomon, E. I.; Lever, A. B. P.; *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy – Vol. II – Applications and Case Studies*. John Wiley & Sons: New York, **1999**.

98. Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L.; *Inorganic Chemistry – Principles of Structure and Reactivity*. HarperCollins College Publishers: New York, **1993**. Skoog, D.
99. Ciardelli, F.; Altomare, A.; Michelotti, M.; *Catalysis Today*, **1998**, *41*, 149.
100. Coevoet, D.; Cramail, H.; Deffieux, A.; *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 1208.
101. Reddy, S. S.; Sivaram, S.; *Prog. Polym. Sci.* **1995**, *20*, 309.
102. Po, R.; Cardi, N.; Abis, L.; *Polymer*. **1998**, *39*, 959.
103. Tritto, I.; Li, S. X.; Sacchi, M. C.; Zannoni, G.; *Macromolecules*. **1993**, *26*, 7111. Tritto, I.; Sacchi, M. C.; Li, S. X.; *Macromol. Rapid Commun.* **1994**, *15*, 217. Tritto, I.; Sacchi, M. C.; Locatelli, P.; Li, S. X.; *Macromol. Symp.* **1995**, *97*, 101. Tritto, I.; Li, S. X.; Sacchi, M. C.; Locatelli, P.; Zannoni, G.; *Macromolecules*. **1995**, *28*, 5358.
104. Resconi, L.; Bossi, S.; Abis, L.; *Macromolecules*. **1990**, *23*, 4489.
105. Cam, D.; Giannini, U.; *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 1049.
106. Bochmann, M.; Lancaster, S. J.; *Organometallics*. **1993**, *12*, 633.
107. Kaminsky, W.; Renner, F.; *Makromol. Chem. Rapid. Commun.* **1993**, *14*, 239.
108. Froese, R. D. J.; Musaev, D. G.; Matsubara, T.; Morokuma, K.; *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7190.
109. Kawamura-Kuribayashi, H.; Miyatake, T.; *J. Organomet. Chem.* **2003**, *674*, 73.
110. Vyboishchikov, S. F.; Musaev, D. G.; Froese, R. D. J.; Morokuma, K.; *Organometallics*. **2001**, *20*, 309.