

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

*Catalisadores do Grupo 4 Contendo Ligantes
Tridentados Imina-Fenolato Aplicados a Homo e
Copolimerização do Etileno*

FERNANDO DA SILVA GOMES

TESE DE DOUTORADO

Porto Alegre, maio/2014

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

FERNANDO DA SILVA GOMES

**CATALISADORES DO GRUPO 4 CONTENDO LIGANTES
TRIDENTADOS IMINA-FENOLATO APLICADOS A
HOMO E COPOLIMERIZAÇÃO DO ETILENO**

Tese apresentada como requisito parcial para a
obtenção do grau de Doutor em Química

Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr.
Orientador

Porto Alegre, maio/2014.

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre março de 2009 e maio de 2014, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação do Professor Doutor Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Dr. César Augusto Sales Barbosa – Braskem

Dr. Fábio André Kunrath – Braskem

Profa. Dra. Adriana Curi Aiub Casagrande – PPGQ/UFRGS

Prof. Dr. Marcelo Priebe Gil – PPGQ/UFRGS

Dedico esta tese de doutorado aos meus pais, João e Maria Helena, que com muita perseverança impulsionaram as conquistas de cada um da nossa família. Todos os aplausos são para vocês.

AGRADECIMENTOS

À toda minha família e amigos pelo apoio, amizade e parceria.

À Danielle Cenci que com todo seu carinho e compreensão encheu este último ano de surpresas e alegrias, tornando-o muito mais fácil de percorrer.

Ao professor Dr. Osvaldo Casagrande pela paciência, confiança e disponibilidade para me orientar.

Aos doutores Fábio Kunrath e César Barbosa e aos professores doutores Adriana Casagrande, Kátia Gusmão e Marcelo Gil pelas contribuições durante o exame de qualificação e a defesa da tese.

Às minhas lideranças na Braskem, especialmente a Fernanda Cunha que contribuiu muito nesta jornada dupla.

Aos amigos, colegas e professores do laboratório de pesquisa da UFRGS, especialmente Adão Bergamo que, durante a iniciação científica, me ajudou muito nos primeiros passos.

Aos amigos e colegas pesquisadores da Braskem que contribuíram com seus conhecimentos e experiências, ajudando a encontrar soluções e interpretar resultados. Um obrigado especial a Cybele Lotti pelas lições sobre reologia.

Às equipes do laboratório de catálise e do Centro de Inovação e Tecnologia da Braskem que, com muita criatividade e persistência, viabilizaram as reações de polimerização e as caracterizações dos polímeros e catalisadores.

Não foi fácil chegar até aqui e não cheguei sozinho, o meu muito obrigado a todos que me apoiaram.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Artigo aprovado por *Macromolecular Chemistry and Physics*,

Publicação prévia DOI: 10.1002/macp.201400167

Título: *Synthesis and Characterization of Imino-phenolate Titanium Complexes and their use in Homo- and Copolymerization of Ethylene*

Autores: Fernando da S. Gomes, Adão L. Bergamo e Osvaldo de L. Casagrande Jr.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	v
PRODUÇÃO CIENTÍFICA	vi
LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xii
ABREVIATURAS	xiii
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvi
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
3. OBJETIVOS	32
4. EXPERIMENTAL	33
4.1 PROCEDIMENTOS GERAIS	33
4.2 SÍNTESES DOS LIGANTES IMINA-FENOLATOS	34
4.3 SÍNTESES DOS CATALISADORES DE Ti(IV), Zr(IV) e Hf(IV)	37
4.4 PROCEDIMENTO DE IMOBILIZAÇÃO DO Ti1 EM SÍLICA MODIFICADA COM MAO	41
4.5 PROCEDIMENTO GERAL DE HOMO E COPOLIMERIZAÇÃO DE ETILENO COM 1-HEXENO	42
4.6 EXPERIMENTOS HETERONUCLEARES DE RMN	43
4.7 DETERMINAÇÃO DE RAMIFICAÇÕES NO POLIETILENO VIA RMN DE ¹³ C	45
4.8 DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE COPOLÍMEROS	47
4.9 DETERMINAÇÃO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DO POLIETILENO	48
5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	53
5.1 PRÉ-LIGANTES TRIDENTADOS IMINA-FENOLATOS	53

5.2 PRÉ-CATALISADORES DE TITÂNIO(IV) CONTENDO LIGANTES IMINA-FENOLATO TRIDENTADOS.....	54
5.3 PRÉ-CATALISADORES DE ZIRCÔNIO(IV) CONTENDO LIGANTES IMINA-FENOLATO TRIDENTADOS	57
5.4 PRÉ-CATALISADORES DE HÁFNIO(IV) CONTENDO LIGANTES IMINA-FENOLATO TRIDENTADOS.....	58
5.5 POLIMERIZAÇÕES COM ETILENO	59
5.6 EFEITOS DA QUANTIDADE DE ALQUIL E DA TEMPERATURA NA POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO UTILIZANDO O PRÉ-CATALISADOR DE TITÂNIO(IV) Ti1	68
5.7 EFEITOS DO TIPO DE ALQUIL E DO SUPORTE DE SÍLICA EM POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO UTILIZANDO O PRÉ-CATALISADOR DE TITÂNIO(IV) Ti1.....	70
5.8 REAÇÕES DE COPOLIMERIZAÇÕES DE ETILENO E 1-HEXENO UTILIZANDO OS PRÉ-CATALISADORES DE TITÂNIO(IV).	72
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	80
7. REFERÊNCIAS	82

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Classes de pré-catalisadores do grupo 4. M = Ti, Zr ou Hf.....	2
Figura 2. Exemplos de complexos de Ti(IV) ativos para reações de oligomerização, polimerização de olefinas funcionalizadas, polimerização por abertura de anel e reação de Diels-Alder	3
Figura 3. Complexos de Ti(IV), Zr(IV) e Hf(IV) com ligante [NNO] quinolina-imina-fenolato	6
Figura 4. Complexo de Ti(IV) com ligante [ONN] ariliminoquinolinato.....	7
Figura 5. Complexos de Ti(IV), Zr(IV) e Hf(IV) com ligante [NNO] imina fenolato	7
Figura 6. Complexos de Ti(IV) com ligante [NNO] piridilimina	8
Figura 7. Complexos de Ti(IV) com ligantes [XNO] β-enaminoacetato	9
Figura 8. Complexos de Ti(IV) com ligantes [NNO] imina-anilina fenolato	10
Figura 9. Complexos de Ti(IV) e Zr(IV) com ligantes [ONO] imina fenolatos	11
Figura 10. Complexos de Ti(IV) com ligante [ONO] imina-fenoxi-fenolato	12
Figura 11. Estrutura molecular do complexo 15a.....	13
Figura 12. Complexos de Ti(IV) com ligantes [ONN] quinolato e aminas doadoras	14
Figura 13. Complexos de Ti(IV) com ligantes [NNO] isoindolina-fenolato	15
Figura 14. Complexo de Ti(IV) e Zr(IV) com ligante [ONO] piridina-fenolato	16
Figura 15. Complexos de Zr(IV) e Hf(IV) com ligantes [NNO] quinolina-amina-fenolato	17
Figura 16. Geometria otimizada por DFT dos complexos 22a e 23.....	18
Figura 17. Complexos de Ti(IV) com ligantes mono, bi e tridentado.....	19
Figura 18. Complexos de Ti(IV) com ligante [ONO] alcoxi-piridina.....	19
Figura 19. Complexos de Ti(IV) e Zr(IV) com ligantes 2-[benzil-(2-hidroxi-2-feniletil)-amino]-1-feniletanol	20
Figura 20. Complexos de Ti(IV) com ligantes [NNS] tiofenol amina	21
Figura 21. Complexos de Ti(IV), Zr(IV) e Hf(IV) com ligantes [NNN] imina piridina	21
Figura 22. Complexos de Ti(IV) com ligantes [ONS] fenoxi imina.....	23
Figura 23. Complexos de Ti(IV) com ligantes [ONS] alcoxi-imina.....	23
Figura 24. Aduto de Ti(IV) e pré-ligantes estudados na varredura de pote único	24
Figura 25. Complexos de Ti(IV) com ligantes [ONP] imina fenolato	25
Figura 26. Complexos de Ti(IV) com ligante [NOS] imina fenolato.....	26

Figura 27. Complexos de Ti(IV) com ligantes [ONX] arilamina-fenolato	28
Figura 28. Complexos de Ti(IV) com ligantes [OPO] fenilfosfina-fenoxi	29
Figura 29. Complexos de Ti(IV) com ligantes [OPO] fósforo-bisfenoxi.....	30
Figura 30. Complexos de Ti(IV) e Zr(IV) com ligantes [OCO] carbeno bisfenoxi.....	31
Figura 31. Rota de síntese do pré-ligante L1	34
Figura 32. Rota de síntese do pré-ligante L2	35
Figura 33. Rota de síntese do pré-ligante L3	35
Figura 34. Rota de síntese do pré-ligante L4	36
Figura 35. Rota de síntese do pré-catalisador Ti1	37
Figura 36. Rota de síntese do pré-catalisador Ti2	38
Figura 37. Rota de síntese do pré-catalisador Ti3	39
Figura 38. Rota de síntese do pré-catalisador Ti4	39
Figura 39. Rota de síntese do pré-catalisador Zr1	40
Figura 40. Rota de síntese do pré-catalisador Hf1	41
Figura 41. Mapa de contorno do espectro HSQC do pré-ligante L1 em CDCl ₃ (400 MHz).....	44
Figura 42. Mapa de contorno do espectro HMBC do pré-ligante L1 em CDCl ₃ (400 MHz).....	44
Figura 43. (a) Estrutura de uma molécula de polietileno com ramificações curtas (SCB) e longas (LCB). (b) Deslocamentos químicos de ¹³ C RMN	46
Figura 44. Desenho esquemático do sistema Crystaf.....	47
Figura 45. Curva de concentração da solução de polímero durante análise CRYSTAF e sua derivada relativa à distribuição de composição química.....	48
Figura 46. Geometria do reômetro de placas paralelas	49
Figura 47. Curva típica de viscosidade <i>versus</i> taxa de cisalhamento para um polímero fundido a uma dada temperatura	50
Figura 48. Viscosidade <i>versus</i> taxa de cisalhamento para um polímero de mesmo peso molecular M _w , mostrando a influência da distribuição de peso molecular	51
Figura 49. Gráfico de viscosidade complexa $\eta^*(\omega)$ em função da frequência a diferentes temperaturas.....	51
Figura 50. Curvas de G'(ω) e G''(ω) para um dado polímero, indicando como G _c (ω _c) se desloca com a variação do peso molecular e da distribuição de peso molecular	52
Figura 51. Rota de síntese dos pré-ligantes L1 - L4	53
Figura 52. Rotas experimentadas para síntese dos pré-catalisadores Ti1 – Ti4	54

Figura 53. Rota de síntese dos pré-catalisadores Ti1 - Ti4	55
Figura 54. FTIR do pré-ligante L1 e pré-catalisador Ti1	55
Figura 55. RMN de ¹ H do pré-catalisador Ti1	56
Figura 56. Rotas experimentadas para síntese dos pré-catalisadores de zircônio	58
Figura 57. RMN de ¹ H a 300 MHz em CD ₂ Cl ₂ do pré-catalisador Zr1	58
Figura 58. Síntese do pré-catalisador Hf1	59
Figura 59. RMN de ¹ H em CD ₂ Cl ₂ a 300 MHz do pré-catalisador Hf1	59
Figura 60. Sequencia de atividade dos complexos catalíticos de titânio.....	60
Figura 61. Estrutura dos pré-catalisadores Ti2 e Ti4	61
Figura 62. Ordem de atividade catalítica dos pré-catalisadores formados com o pré-ligante L1	62
Figura 63. RMN de ¹³ C de homopolímero produzido com o pré-catalisador Ti1	62
Figura 64. Curva de reologia dinâmica dos polímeros produzidos com os complexos Ti1 - Ti4 (240 °C) e da amostra comercial referência GF4950HS (240 °C).....	64
Figura 65. Curva de GPC da amostra comercial de PEAD bimodal GF4950HS.....	65
Figura 66. Determinação do módulo de cruzamento $G_c(\omega_c)$ das amostras dos polímeros produzidos com os complexos Ti1 - Ti4	66
Figura 67. Efeito da quantidade de PMAO-IP na atividade e no peso molecular do pré-catalisador Ti1	69
Figura 68. Efeito da temperatura na atividade catalítica e no peso molecular do pré-catalisador Ti1	70
Figura 69. Temperatura de fusão dos (co)polímeros produzidos com os complexos Ti1 - Ti4	75
Figura 70. RMN de ¹³ C de copolímero 1-hexeno produzido com o pré-catalisador Ti1 (0,33 M de 1-hexeno)	76
Figura 71. Fracionamento por cristalização (<i>Crystaf</i>) das resinas produzidas com os pré-catalisadores Ti1, Ti2 e Ti3 (Entradas 19, 21 e 22).....	78

LISTA DE TABELAS

Tabela I. Classificação da eficiência do catalisador com base em sua atividade em (co)polimerização de α -olefinas.	5
Tabela II. Frequência das bandas de estiramento $\nu_{(C=N)}$ determinada nos pré-ligantes L1 – L4 e complexos Ti1 – Ti4	56
Tabela III. Resultados da polimerização dos pré-catalisadores Ti1 – Ti4 , Zr1 e Hf1 . .	60
Tabela IV. Resultados de reometria e viscosidade intrínseca dos polímeros gerados pelo complexo Ti1	67
Tabela V. Resultados da polimerização de etileno usando Ti1 - Ti4 em diferentes condições reacionais. ^a	68
Tabela VI. Resultados da polimerização do pré-catalisador Ti1 com diferentes cocatalisadores e imobilizado em sílica.	71
Tabela VII. Resultados da copolimerização dos pré-catalisadores Ti1 – Ti4	73
Tabela VIII. Teor e distribuição de 1-hexeno nos polímeros gerados por Ti1 – Ti4	76

ABREVIATURAS

Ad	– adamantil
[Al]/[M]	– Razão molar do alumínio contido no MAO e do complexo metálico
Bu	– grupo butil
Cat.	– pré-catalisador
CGC	– catalisador de geometria restrita
CRYSTAF	– fracionamento por cristalização em solução
DEAC	– cloreto de dietilaluminio
DFT	– teoria da densidade do funcional
DMF	– dimetilformamida
DPM	– distribuição de peso molecular
DSC	– calorimetria diferencial de varredura
EASC	– sesquicloreto de etilalumínio
Ent.	– entrada
Eq.	– equivalentes
Et	– etila
FI	– fenóxi-imina
FTIR	– infravermelho por transformada de Fourier
GPC	– cromatografia por permeação em gel
HMBC	– coerência heteronuclear através de múltiplas ligações
HSQC	– coerência heteronuclear através de quantum simples
ICP-OES	– Espectrometria de emissão óptica por plasma acoplado indutivamente
INEPT	– intensidade de núcleo ampliado por transferência de polarização
<i>i</i> Pr	– grupo isopropil
L	– ligante ou pré-ligante
LCB	– ramificação de cadeia longa
M	– metal
MAO	– metilaluminoxano
MD	– dispersão do monômero
Me	– metila
<i>Mer</i>	– geometria meridional
MMAO	– metilaluminoxano modificado
M_n	– peso molecular numérico médio

M_w	– peso molecular ponderal médio
[NNO], [ONO], [NNX], etc	– tipo de ligante tridentado que se coordena ao metal através dos átomos indicados entre os colchetes. Sendo X qualquer outro átomo quelante por exemplo P, S, C.
<i>n</i> Bu	– n-butila
nE, nH	– comprimento médio dos blocos de etileno (nE) ou 1-hexeno (nH)
ODCB	– ortodichlorobenzeno
PDI	– índice de polidispersão de peso molecular dado por GPC, M_w/M_n
PDI _r	– índice de polidispersão de peso molecular calculado a partir dos dados reológicos
PE	– polietileno
PEAD	– Polietileno de alta densidade
Ph	– fenila
PMAO-IP	– polimetilaluminoxano – performance aumentada, tipo de metilaluminoxano modificado (MMAO)
PM _v	– peso molecular viscosimétrico
PP	– polipropileno
Pr	–propila
PS	– poliestireno
Pz	– pirazolil
R	– substituinte alquila ou arila
RMN	– ressonância magnética nuclear
SCB	– ramificação de cadeia curta
SMAO-4	– sílica tratada com 4% de Alumínio do MAO
<i>t</i> Bu	– tercbutila
THF	– tetrahydrofurano
TiBA	– triisobutilalumínio
t.a.	– temperatura ambiente
T _m	– temperatura de fusão
TMA	– trimetilalumínio
Ts	– tosil
UFRGS	– Universidade Federal do Rio Grande do Sul
X	– átomo ou grupo quelante do ligante
χ_c	– percentual de cristalinidade de um polímero

RESUMO

Uma série de complexos de tricloreto do grupo 4, coordenados com ligantes tridentados, foram estudados na homopolimerização de etileno e copolimerização etileno/hexeno. Os complexos $(L_n)TiCl_3$, $n = 1 - 4$ (**L1** = 3,5-*t*Bu-2-(OH) $C_6H_2CH-N-8-C_9H_6N$, **L2** = 3,5-*t*Bu-2-(OH) $C_6H_2CH-N-C_2H_4-O-C_6H_5$, **L3** = 3,5-*t*Bu-2-(OH) $C_6H_2CH-N-CH_2-C_6H_4OMe$ e **L4** = 3,5-*t*Bu-2-(OH) $C_6H_2CH-N-C_6H_4-O-C_6H_5$), foram sintetizados pela reação do respectivo pré-ligante, com 1 eq de $TiCl_4$ a $-94\text{ }^\circ\text{C}$, formando os complexos **Ti1** – **Ti4**. Os complexos (**L1**) $ZrCl_3$ (**Zr1**) e (**L1**) $HfCl_3$ (**Hf1**) foram sintetizados pela reação do sal de lítio do ligante $Li(L1)$ a $-94\text{ }^\circ\text{C}$, com $ZrCl_4(THF)_2$ e $HfCl_4(THF)_2$, respectivamente.

Quando ativados com PMAO-IP a 60°C , os complexos de titânio **Ti1** – **Ti4** apresentaram atividades altas (200 – 660 kg de PE/mol[M]·h·bar) e geraram polímeros com pesos moleculares viscosimétricos (PM_v) entre 184 – 355 kg/mol. Os pré-catalisadores **Zr1** e **Hf1** tiveram atividade moderada (40 – 50 kg de PE/mol[M]·h·bar) e PM_v entre 700 e 620 kg/mol respectivamente. A distribuição do peso molecular dos polímeros produzidos com **Ti1** – **Ti4** foi investigada por reologia dinâmica, gerando um índice de polidispersão calculado superior a 25. **Ti1** e **Ti4** produziram copolímeros etileno/1-hexeno com alto rendimento e alto teor de comonômero incorporado (2,4 %mol, 0,33 M de 1-hexeno, 60°C). **Ti1** foi termicamente estável de 30 - 80°C , com máximo de atividade em $60\text{ }^\circ\text{C}$. Variando a quantidade de cocatalisador, a maior atividade catalítica para polimerização de eteno foi obtida na razão $[PMAO]/[Ti1] = 2200$. Imobilizado em sílica/PMAO o complexo **Ti1** apresentou atividade 160 kg de PE/mol[M]·h·bar e $PM_v = 720\text{ kg/mol}$.

ABSTRACT

A series of Group 4 trichlorides complexes bearing tridentate ligands, were studied and employed as catalysts in ethylene polymerization and ethylene/1-hexene copolymerization. Complexes $(L_n)TiCl_3$, $n = 1 - 4$ (**L1** = 3,5-*t*Bu-2-(OH)C₆H₂CH-N-8-C₉H₆N, **L2** = 3,5-*t*Bu-2-(OH)C₆H₂CH-N-C₂H₄-O-C₆H₅, **L3** = 3,5-*t*Bu-2-(OH)C₆H₂CH-N-CH₂-C₆H₄OMe e **L4** = 3,5-*t*Bu-2-(OH)C₆H₂CH-N-C₆H₄-O-C₆H₅), were synthesized by reaction of corresponding pre ligand with 1 eq TiCl₄ at -94 °C, producing complexes **Ti1** – **Ti4**. Complexes (**L1**)ZrCl₃ (**Zr1**) e (**L1**)HfCl₃ (**Hf1**) were synthesized by treatment of lithium ligand salt Li(**L1**) at -94 °C, with ZrCl₄(THF)₂ and HfCl₄(THF)₂, respectively.

Activated by PMAO at 60 °C, titanium complexes **Ti1** – **Ti4** reached high polymerization activity (200 – 660 kg of PE/mol[M]·h·bar) and produced polymers with viscosimetric molecular weight (M_v) between 184 – 355 kg/mol. Pre catalysts **Zr1** and **Hf1** showed moderate activity (40 – 50 kg de PE/mol[M]·h·bar) and M_v from 700 to 620 kg/mol respectively. Polymer molecular weight distribution obtained with **Ti1** – **Ti4** was investigated by dynamic reology, producing polydispersity index calculated higher than 25. **Ti1** and **Ti4** generated copolymer ethylene/1-hexene with high yield and high comonomero content (2,4 %mol, 0,33 M of 1-hexene, 60°C). **Ti1** was thermally stable from 30 to 80°C, with maximum activity at 60 °C. Varing the amount of cocatalyst, the highest activity for ethylene polymerization was achieved using ratio [PMAO]/[**Ti1**] = 2200. Immobilized over silica/PMAO, complex **Ti1** achieved activity of 160 kg de PE/mol[M]·h·bar and $M_v = 720$ kg/mol.

1. INTRODUÇÃO

A utilização em larga escala de polímeros vem crescendo desde a segunda metade do século passado. A produção mundial em 2012 foi de 288 milhões de toneladas.¹ No Brasil o consumo de polímeros chegou a 6,7 milhões de toneladas em 2011.² Sendo que polímeros tais como polietileno e polipropileno correspondem a cerca de 50 % deste volume. Estas resinas têm sido utilizadas nos mais variados propósitos, com isto aparecem necessidades de materiais com melhor desempenho para cumprir os requisitos exigidos para esta nova aplicação. Nesta disputa por aplicações onde antes eram supridas por ligas metálicas, vidro e plásticos de engenharia, surgem novas resinas termoplásticas desenhadas e desenvolvidas com tecnologia que focam no controle da microestrutura da resina, aliada à estrutura do catalisador.

A produção de poliolefinas é baseada, em sua maioria, em catalisador do tipo Ziegler-Natta. Sua enorme permeação no mercado e sua viabilidade econômica o colocam numa posição muito favorável, entretanto, sua constituição heterogênea (sítios múltiplos) não proporciona o nível de controle e manipulação da microestrutura que um catalisador molecular de sítio único pode exibir. Nesta direção, os catalisadores moleculares, representados pelos metallocenos do grupo 4 e os catalisadores semi-metallocenos de geometria restrita (CGC - *Constrained Geometry Catalyst*), conseguiram avançar na indústria petroquímica. Já os catalisadores moleculares não metallocenos têm se desenvolvido consideravelmente nas últimas duas décadas devido principalmente ao surgimento de novos ligantes alternativos, em substituição ao grupo ciclopentadienila, e pela sua alta atividade na polimerização e oligomerização do etileno e α -olefinas³.

Dentre as diversas classes de ligantes não metallocenos publicados na literatura, os ligantes fenoxiimina se destacam devido à flexibilidade de funcionalização através de métodos de síntese relativamente simples. O emprego destes ligantes em polimerização de etileno tem sido estudado em sistemas catalíticos com uma grande variedade de metais. Um exemplo particularmente eficiente deste tipo de catalisador são os complexos bidentados bisfenoxiimina de titânio e zircônio. Inicialmente desenvolvido de forma independente pelos grupos de Fujita,⁴ e Coates.⁵

Nos últimos anos, nosso grupo⁶ tem realizado atividades de pesquisa relacionada à síntese e caracterização de catalisadores e aplicação destes na oligo e polimerização de

etileno. Nestes estudos foram demonstrados efeitos estéricos/eletrônicos dos ligantes tridentados coordenados ao centro metálico. Isto permite modificações tanto na seletividade como na atividade catalítica, determinando assim a produção de diferentes produtos.

Dentro deste contexto, a presente tese de doutorado apresenta o desenvolvimento de complexos de coordenação com metais do grupo 4 (Ti, Zr e Hf) contendo ligantes tridentados assimétricos, Figura 1. O comportamento destes sistemas catalíticos foi avaliado na polimerização de etileno e nas reações de copolimerização com 1-hexeno.

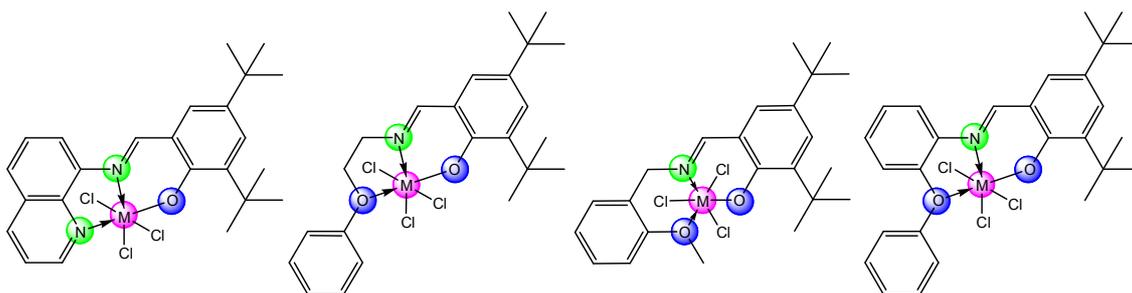


Figura 1. Classes de pré-catalisadores do grupo 4. M = Ti, Zr ou Hf

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Há uma ampla gama de ligantes e centros metálicos capazes de formarem complexos moleculares ativos para polimerização de olefinas. Os complexos organometálicos do tipo metalloceno, por exemplo, simplificada e são caracterizados por conterem um ou dois anéis ciclopentadienila (substituídos ou não) ligados em η^5 ao centro metálico (em sua maioria metais dos grupos 4 - 8).⁷ Já os complexos pós metallocenos, também possuem ligações de carbono com um metal de transição, porém não possuem ligantes ciclopentadienila compartilhando elétrons π em sua esfera de coordenação.

Nos últimos anos o desenvolvimento de catalisadores de polimerização pós metallocenos tem atraído considerável atenção em busca de sistemas catalíticos altamente eficientes, com alta produtividade e capazes de produzir materiais com características diferenciadas.⁸ A diversidade de estruturas orgânicas disponíveis para substituir o ligante ciclopentadienila com potencial de produzirem sistemas catalíticos eficientes é enorme.

No fim do século passado, complexos não metallocênicos de níquel, ferro, cobalto e titânio contendo ligantes diimina, diamida, diimina-piridina e fenoxi-imina por exemplo, foram descobertos, apresentando atividades catalíticas e polímeros com pesos moleculares comparáveis aos metallocenos.⁹ Com base no sucesso destes ligantes bidentados, resolveu-se explorar a adição de um terceiro grupo doador no ligante. A inclusão de mais um grupo funcional ao ligante aumenta a possibilidade de controle do teor de comonômero incorporado, diminuição da dosagem de cocatalisadores sem diminuir o nível de atividade bem como controle da estrutura do polímero formado.¹⁰

Diversos complexos tridentados foram sintetizados e estudados em diferentes ambientes reacionais nas duas últimas décadas. Alguns exemplos são exibidos na Figura 2. Estes pré-catalisadores são muito versáteis podendo acelerar reações de oligomerização (**1**, Figura 2),¹¹ (co)polimerização de α -olefinas curtas ou longas, cicloolefinas ou mesmo olefinas funcionalizadas (**2**).¹² Existem também na literatura diversos exemplos de aplicação destes complexos em reações tipo Diels-Alder¹³ (**3**) e polimerização por abertura de anel (**4 - 5**).¹⁴

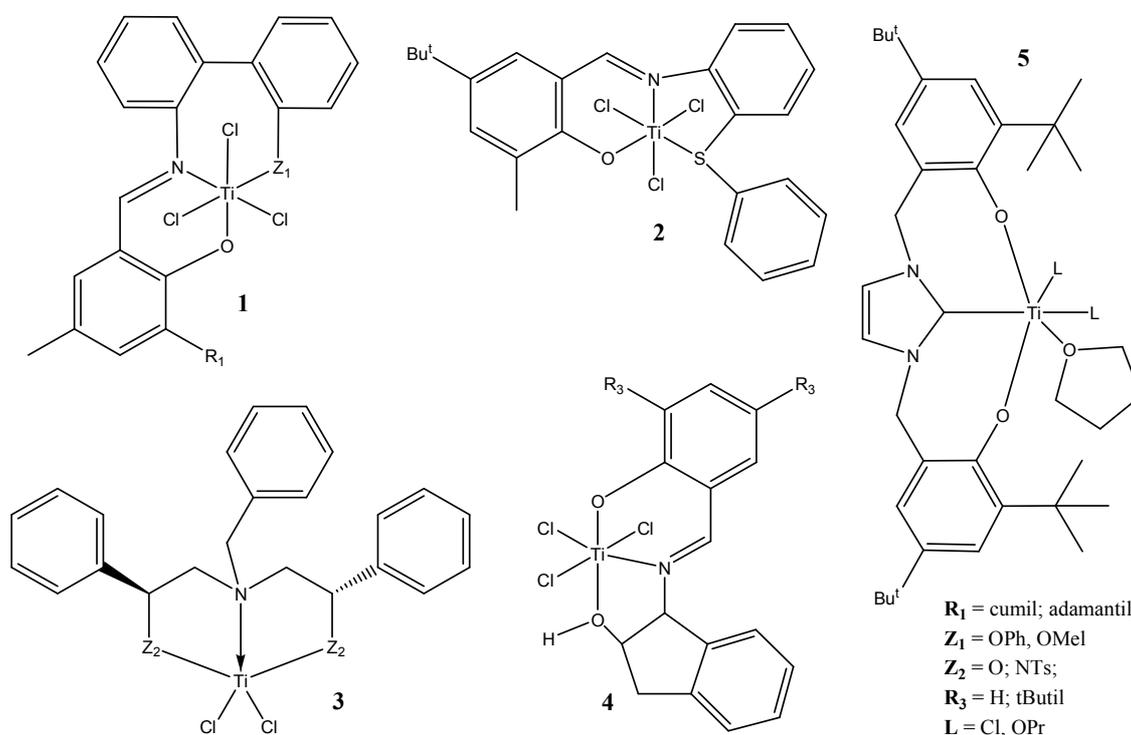


Figura 2. Exemplos de complexos de Ti(IV) ativos para reações de oligomerização, polimerização de olefinas funcionalizadas, polimerização por abertura de anel e reação de Diels-Alder

Esta revisão bibliográfica pretende abranger os estudos que descrevem a rota de síntese, a caracterização e o comportamento de ligantes tridentados em complexos organometálicos do grupo 4 em reações catalíticas, prioritariamente as reações de homo e copolimerização de etileno/ α -olefinas. Séries de complexos formadas com alterações em parte da estrutura do ligante são frequentemente estudadas. Vê-se em alguns casos que a alteração da densidade eletrônica ou impedimento estérico próximos ao centro metálico podem influenciar fortemente o comportamento do catalisador.

Com base nisso, as citações a seguir serão agrupadas pelos três átomos quelantes dos ligantes tridentados. Os ligantes tridentados que contenham um grupo funcional imina serão discriminados de seus grupos originais devido à maior semelhança com os ligantes estudados nesta tese. Desta forma temos:

- [NNO] IMINA
- [ONO] IMINA
- [NNX]
- [NNO]
- [ONO]
- [ONX]
- [OXO]

Na esfera de coordenação do centro metálico, além dos ligantes tridentados, os ligantes haletos completam os requisitos necessários para a seleção na literatura dos complexos semelhantes aos objetos deste estudo. Isto exclui os ligantes tridentados dianiônicos que formam complexos bis-ligante ou diméricos. Estes possuem várias semelhanças com a síntese e com o desempenho catalítico dos complexos monoméricos.¹⁵

Além de citar os exemplos a partir do ligantes tridentado, também serão observadas as designações de atividades catalíticas - baixas ou altas - normalmente descritas na literatura. Na maioria das vezes esta designação está correlacionada com a viabilidade econômica da descoberta para aplicação na indústria petroquímica. Para homogeneizar este conceito será utilizada a mesma escala logarítmica descrita por Britovsek¹⁶ para classificar os resultados de atividades catalíticas para (co)polimerização de etileno e α -olefinas. Desta maneira dois metalocenos bastante estudados, Cp_2TiCl_2 e Cp_2ZrCl_2 , com atividades catalíticas 16700, 27900 kg de PE/mol[M]·h·bar respectivamente,^{4b} são estabelecidos como catalisadores muito ativos.

Tabela I. Classificação da eficiência do catalisador com base em sua atividade em (co)polimerização de α -olefinas.

Classificação	Atividade (kg de polímero/mol[M]·h·bar)
Muito baixa	<1
Baixa	1 – 10
Moderada	10 – 100
Alta	100 – 1000
Muito alta	> 1000

A maioria dos resultados de polimerização na literatura é produzida com experimentos de polimerização com tempos de residência entre 10 – 30 minutos e pressão do comonômero entre 1 – 5 bar. Com o intuito de facilitar a comparação dos resultados entre diferentes literaturas, todos os resultados catalíticos serão expressos como kg de polímero/mol[M]·h·bar. Entretanto deve-se manter em mente que a atividade catalítica é influenciada fortemente por diversas variáveis interdependentes que incluem: tamanho do reator, qualidade da agitação, tipo de solvente, natureza do catalisador e do cocatalisador, ordem de adição dos reagentes além dos parâmetros de reação como temperatura, pressão e tempo. Além disso, alguns catalisadores organometálicos apresentam altíssima atividade nos primeiros minutos de reação, no entanto se degradam rapidamente durante o processo. A extrapolação dos resultados para 1h pode levar a valores artificialmente altos.¹⁷

2. 1 COMPLEXOS COM LIGANTES [NNO]-IMINA

Os ligantes tridentados identificados por [NNO]-imina se coordenam ao metal central através dos quelantes nitrogênio-imina-oxigênio. Eles são, em sua maioria, potenciais monoânions formando complexos organometálicos tricloreto, $[MCl_3(NNO)]$, quando reagem com MCl_4 , por exemplo.

Complexos dos metais do grupo 4 com ligantes tridentados do tipo base de Schiff foram estudados por Paolucci et al.¹⁸ em polimerização de etileno e propeno, como mostrado na Figura 3. Durante a síntese dos complexos, o pré-ligante reagiu previamente com $TiOC_2H_5$. Posteriormente, o sal de tálio do pré-ligante **i** reagiu com MCl_4 (M = Ti, Zr, Hf) em THF obtendo rendimentos entre 78 – 95 %.

Os resultados de polimerização de etileno foram moderados, sendo o complexo de zircônio (**6b**) responsável pela maior atividade (11 kg de PE/mol[Zr]·h·bar), 50 °C, [MAO]/[Ti] = 100) da série. O polímero gerado com este pré-catalisador apresentou peso molecular, M_w , de 194 kg/mol e distribuição de peso molecular de 3,3.

Os complexos **6a** e **6c** apresentaram atividades baixas (< 5 kg de PE/mol[M]·h·bar), com peso molecular, M_w , 1077 e 274 kg/mol, respectivamente. A distribuição do peso molecular (DPM ou PDI = M_w/M_n) destes dois complexos ficou em torno de 23, indicando a formação de diferentes sítios catalíticos durante o processo de polimerização.

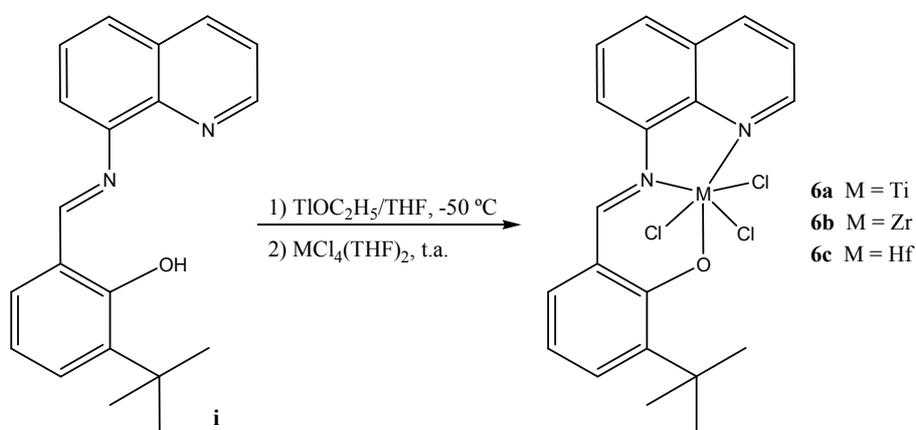


Figura 3. Complexos de Ti(IV), Zr(IV) e Hf(IV) com ligante [NNO] quinolina-imina-fenolato

Ainda com um ligante composto por funções quinolina e imina, Huang et al.¹⁹ estudaram complexos triclorotitânio **7a** – **7f**, Figura 4. A síntese foi feita através da reação estequiométrica do sal de potássio do pré-ligante **ii** com o aduto de titânio $TiCl_4(THF)_2$. Todos os complexos, quando ativados com MAO, exibiram atividades catalíticas entre 22 - 115 kg de PE/mol[M]·h·bar), (60 °C, [Al]/[Ti] = 5000) tanto na polimerização de etileno quanto nas copolimerizações com 1-hexeno ou 1-octeno. Os polímeros produzidos com os pré-catalisadores **7a** – **7f** apresentaram pesos moleculares M_w de 180 – 340 kg/mol com distribuição de peso molecular larga entre 10 – 17.

O teor de incorporação de comonômero nos polímeros gerados com o complexo **7d** foram avaliados. Com a concentração de comonômero no meio reacional em 0,1 M, a incorporação de 1-hexeno no polímero foi de 2,82 %mol e 1-octeno foi de 1,94 %mol (60 °C, [Al]/[Ti] = 5000)

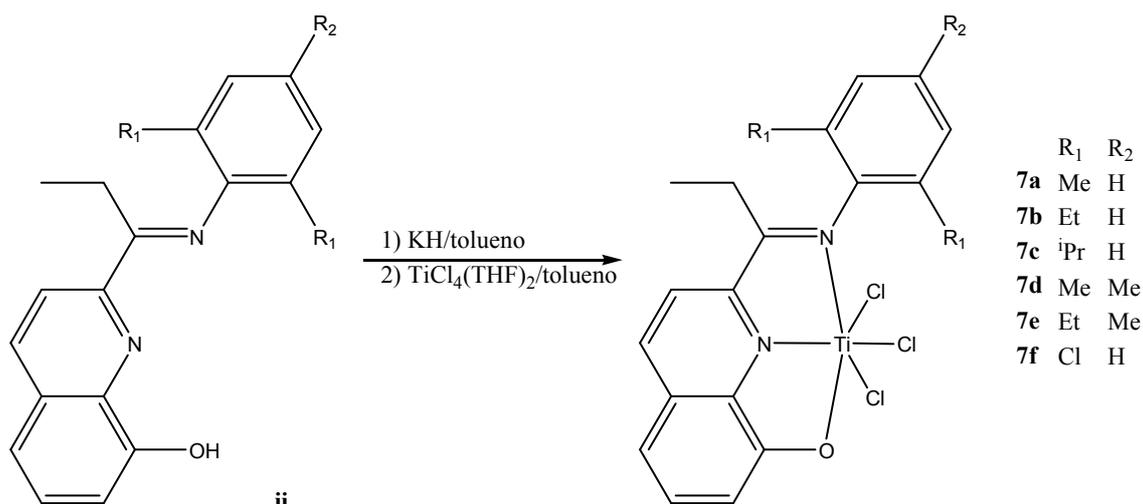


Figura 4. Complexo de Ti(IV) com ligante [ONN] ariliminoquinolinato

Outra série de complexos tridentados de titânio(IV), háfnio(IV) e zircônio(IV) foi estudada por Cariou e colaboradores²⁰. Os complexos **8a** – **8c** foram sintetizados através da desprotonação do pré-ligante **iii** com NaH e posterior reação com MCl_4 em THF (M = Ti, Zr, Hf), Figura 5.

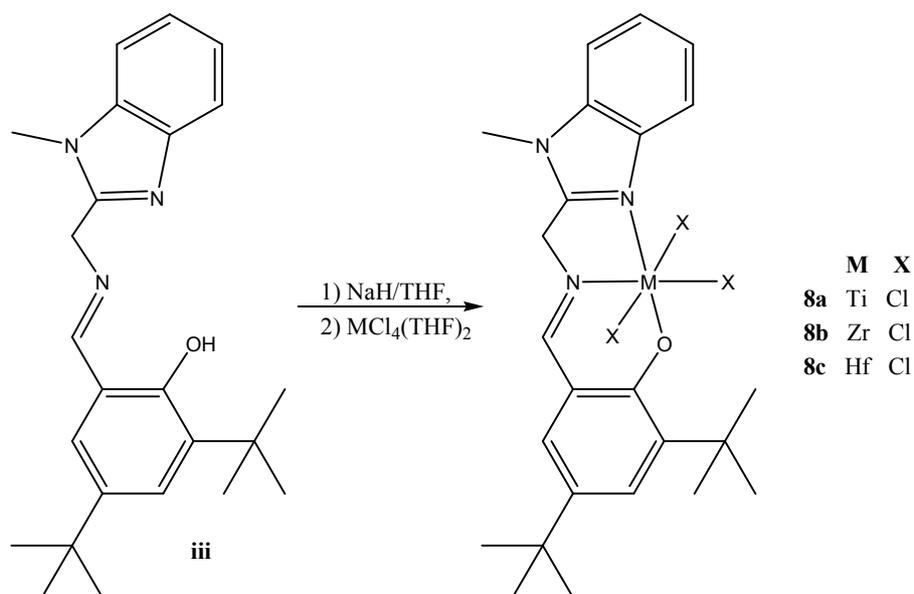


Figura 5. Complexos de Ti(IV), Zr(IV) e Hf(IV) com ligante [NNO] imina fenolato

Os complexos **8a** – **8c** foram submetidos à polimerização de etileno. Quando ativados com MAO, houve apenas formação de traços de polietileno. Quando o complexo **8a** foi ativado com a mistura TiBA/MAO, a atividade foi de 150 kg de PE/mol[M]·h·bar (25 °C, TiBA/Ti = 100, [Al]/[Ti] = 200), produzindo um polímero com peso molecular M_w de 490 kg/mol e distribuição de peso molecular alta, 47,9.

Estudando ligantes volumosos, Y. Wang et al.²¹ sintetizaram complexos triclorotitânio 2-(2-piridiniliminometil) fenolatos, **9a** – **9e**, através da extração dos hidrogênios do pré-ligante **iv** com KH e posterior reação com $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ em tolueno. Após filtração e lavagem, foram obtidos rendimentos entre 50 – 80 % em peso. Os complexos **9b** e **9d** tiveram suas estruturas determinadas por difração de raios X, mostrando configuração octaédrica distorcida em torno do centro metálico. O titânio é coplanar com os dois átomos de coordenação de nitrogênio e o oxigênio. Os cloretos completam o octaedro em posição meridional (*mer*).

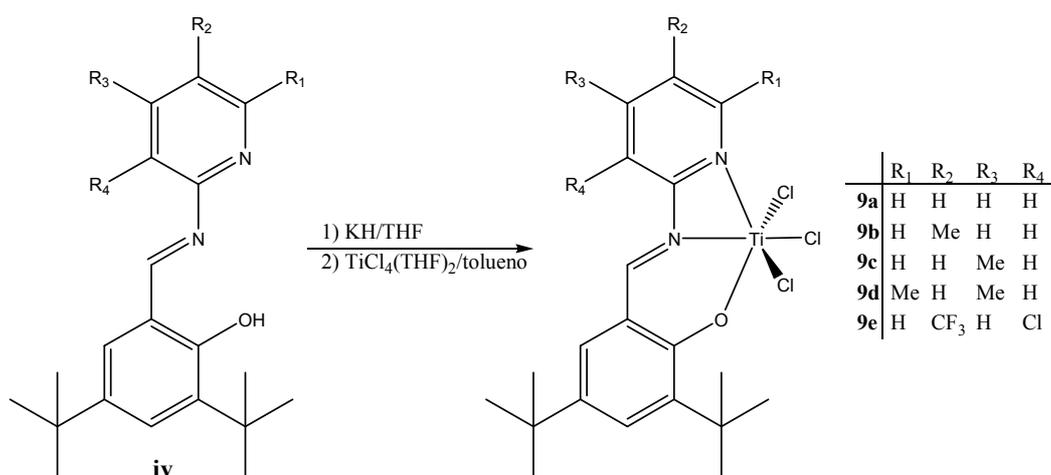


Figura 6. Complexos de Ti(IV) com ligante [NNO] piridilimina

A definição do melhor ativador deste complexo foi realizada testando-se diferentes cocatalisadores. Na presença de AlEt_3 ou AlMe_3 para polimerização de etileno, o pré-catalisador **9d** apresentou traços ou nenhuma atividade. Quando ativado com MAO e com MAO modificado (MMAO) houve atividade catalítica de 0,6 e 2,3 kg de PE/mol[M]·h·bar, respectivamente ($[\text{Al}]/[\text{Ti}] = 1000$, 20 °C).

Desta forma os testes seguintes foram conduzidos na presença de MAO ($[\text{Al}]/[\text{Ti}] = 5000$) a 50 °C. Todos os complexos de titânio mostraram atividade moderadas para polimerização de etileno, 20 – 53 kg de PE/mol[M]·h·bar. O polímero produzido possui peso molecular M_w elevado, 120 – 620 kg/mol com distribuição de peso molecular entre 3,3 – 8,1. Em diferentes condições de temperatura, o pré-catalisador **9d** foi estável termicamente. Nas temperaturas entre 20 – 80 °C, o máximo de atividade foi alcançado a 50 °C (20 kg de PE/mol[M]·h·bar, $[\text{Al}]/[\text{Ti}] = 5000$).

Quando submetidos à copolimerização com 1-octeno a atividade aumentou de 20 – 40 % em relação à homopolimerização. Este resultado foi atribuído ao efeito comonômero positivo. No entanto este comportamento não se manteve na

copolimerização com 1-hexeno. Neste caso a atividade catalítica reduziu para valores menores do que 50 % do obtido em homopolimerização. O teor de 1-hexeno e 1-octeno incorporados ao polímero pelo complexo catalítico **9e** foi de 3,3 %mol (1,0 M de 1-hexeno) e 3,8 %mol (0,3 M de 1-octeno) respectivamente.

Através de GPC verificou-se que as distribuições de peso molecular nos homopolímeros ou nos copolímeros são largas. A instabilidade associada ao grupo imino (C=N) nos complexos **9a** – **9e** ou a baixa estabilidade, em solução, dos metalociclos de quatro membros, na estrutura dos complexos podem ter gerado diferentes sítios ativos, alargando a distribuição do peso molecular.

Ainda dentro do grupo de ligantes [NNO]-imina, uma série de complexos de titânio com ligantes tridentados do tipo β -enaminoacetato, **10** e **11** da Figura 7, foram preparados por Tao et al.²² A rota de síntese estabelece a reação do TiCl_4 com o sal do pré-ligante após sua desprotonação com KH em tolueno. As análises de difração de raios X dos complexos tricloreto revelaram coordenação octaédrica distorcida do centro metálico, sendo os três átomos de cloro dispostos em posição *mer*.

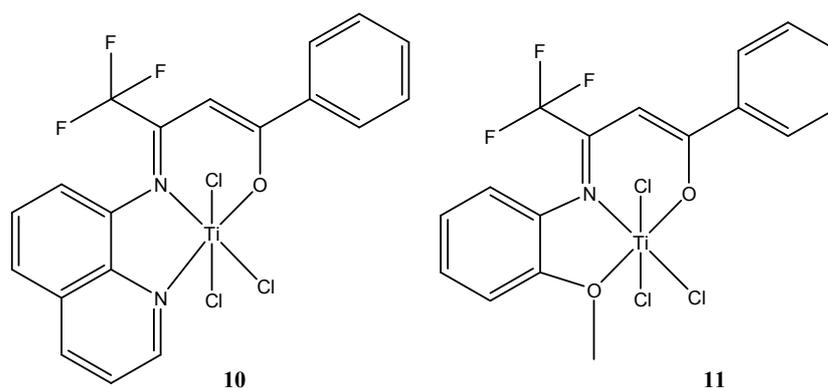


Figura 7. Complexos de Ti(IV) com ligantes [XNO] β -enaminoacetato

Dois complexos formados por rotas alternativas também foram identificados. Quando o pré-ligante do complexo **11** foi tratado previamente com BuLi ao invés de KH houve formação de um complexo bidentado $[\text{NO}]_2\text{TiCl}_2$. Quando o tratamento prévio foi realizado com KH em THF houve formação de um complexo bidentado $[\text{NO}]\text{Ti}(\text{THF})\text{Cl}_3$. Portanto, a participação tanto do solvente, quanto da base de Lewis na síntese precisam ser avaliadas, pois elas influenciam na estrutura final do complexo.

Quando ativados com MAO modificado (MMAO) para polimerização de etileno, os complexos **10** e **11** exibiram atividades catalíticas entre 840 e 1440 kg de PE/mol[M]·h·bar (25 °C, $[\text{Al}]/[\text{Ti}] = 1000$) respectivamente. Os polímeros gerados com

estes pré-catalisadores apresentaram peso molecular M_w entre 150 – 200 kg/mol e $PDI = 2,2$.

O efeito comonômero nas copolimerizações com 1-hexeno aumentou a eficiência do complexo **11** em 270% gerando atividade igual a 3860 kg de PE/mol[M]·h·bar (25 °C, [Al]/[Ti] = 1000). O complexo **10** não sofreu o mesmo efeito, apresentando atividade igual a 460 kg de PE/mol[M]·h·bar a qual equivale a 50 % da atividade em homopolimerização. O teor de 1-hexeno incorporado foi bastante elevado. Os complexos **10** e **11** incorporaram 7,7 e 9,7 %mol de 1-hexeno respectivamente (1,0 M, 25 °C, [Al]/[Ti] = 1000).

Completando este grupo de complexos [NNO]-imina, Zhang et al.²³ sintetizaram pré-catalisadores dianionicos através de reação direta do ligante **v** com $TiCl_4$ em tolueno e posterior aquecimento a 140°C sob vácuo. A extração de uma molécula de HCl proporcionou a formação da espécie neutra com dois cloros ligadas ao titânio.

Os complexos pentacoordenados de titânio **12b**, **12d** e **12e** foram estudados em difração de raios X de monocristal apresentando geometria intermediária entre trigonal bipiramidal e piramidal quadrada. Esta rota de síntese também produziu espécies bimetalicas ou bidentadas que foram caracterizadas e discutidas pelos autores.

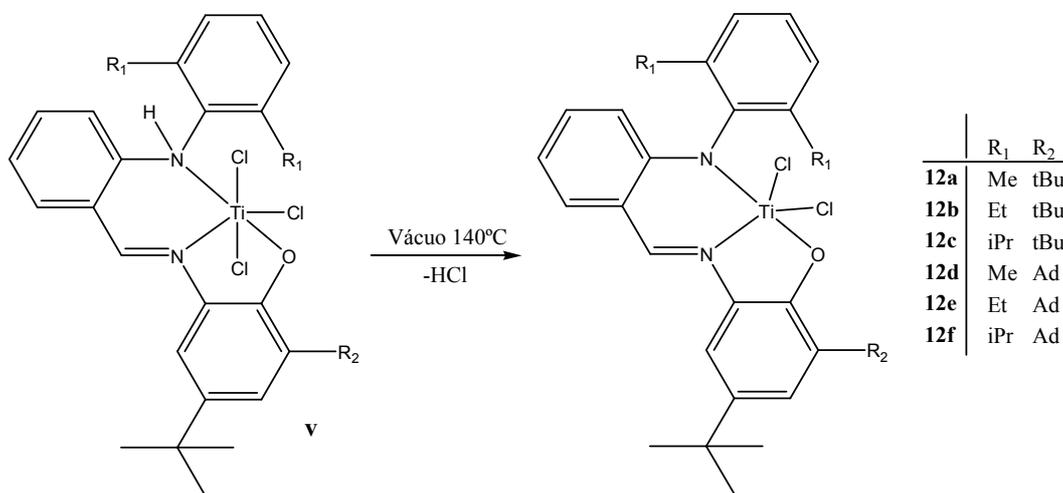


Figura 8. Complexos de Ti(IV) com ligantes [NNO] imina-anilina fenolato

Ativado com diversos cocatalisadores, os complexos **12a** – **12f** apresentaram atividades moderadas entre 32 – 99 kg de PE/mol[M]·h·bar. Os polímeros apresentaram pesos moleculares M_n entre 19 – 62 kg/mol com PDI variando entre 2,4 – 3,7.

2.2 COMPLEXOS COM LIGANTES [ONO]-IMINA

Poucos exemplos deste tipo de complexo foram encontrados na literatura. Um segundo átomo de oxigênio atuando como quelante no pré-ligante tridentado, aumenta a possibilidade de formação de pré-ligantes dianiônicos e consequentemente de complexos dicloreto.

Xu et al.²⁴ sintetizaram uma série de complexos de titânio e zircônio, Figura 9. Os complexos foram sintetizados reagindo o sal de lítio do pré-ligante com um equivalente do respectivo cloreto metálico, MCl_4 . As sínteses dos complexos pentacoordenados **13a** – **13e** foram realizadas em tolueno. Já os complexos **14a** – **14d** tiveram suas sínteses solvatadas por THF culminando na coordenação de uma molécula do solvente na esfera do metal. Devido às semelhanças, mesmo ligante e centro metálico, o complexo **13e** pode ser facilmente convertido em complexo **14a** através da adição de THF em sua solução.

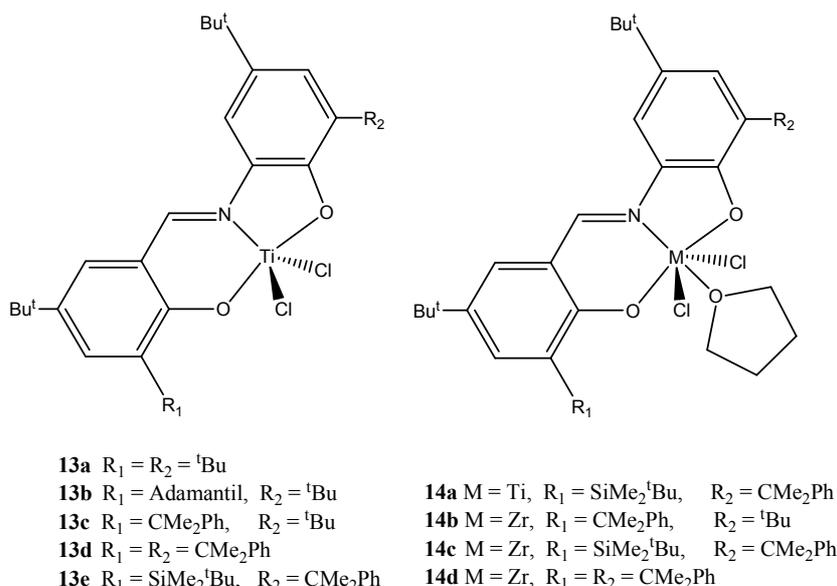


Figura 9. Complexos de Ti(IV) e Zr(IV) com ligantes [ONO] imina fenolatos

Ativados com MAO, os complexos de titânio **13a** – **13c** apresentaram baixa atividade (< 10 kg de PE/mol[M]·h·bar), enquanto os complexos **13d**, **13e** e **14a** apresentaram atividades moderadas, entre 28 – 32 kg de PE/mol[M]·h·bar (20 °C, $[\text{Al}]/[\text{Ti}] = 1000$). A distribuição do peso molecular dos polímeros gerados pelo último grupo citado foi estreita (1,8 – 2,1) e o peso molecular M_n ficou próximo de 200 kg/mol.

Os complexos de zircônio tiveram maior rendimento, apresentando atividades catalíticas próximas de 1400 kg de PE/mol[M]·h·bar para os complexos **14c** e **14d**. Com

distribuição estreita (1,8 – 1,9) o peso molecular M_n do polímero gerado com estes complexos foi próximo de 120 kg/mol. O complexo **14b** se diferenciou da série apresentando atividade catalítica em 319 kg de PE/mol[M]·h-bar produzindo polímero com distribuição de peso molecular em 2,8. O tempo de vida dos complexos de zircônio foi bastante expressivo, tendo sido medido a tempos de residências maiores do que 6h. Não é comum encontrar catalisadores moleculares estáveis durante tanto tempo no meio reacional.

No segundo exemplo desta seção, Wang et al.²⁵ prepararam complexos [ONO] e também complexos com átomos de enxofre e selênio substituindo um oxigênio quelante. O comportamento destes complexos [ONX] será discutido posteriormente na página 12. Desta forma, os complexos **15a – 15d**, Figura 10, foram formados a partir da desprotonação do pré-ligante **vi** com KH em THF e posterior reação com 1,0 equivalente de $TiCl_4$ em tolueno, Figura 10.

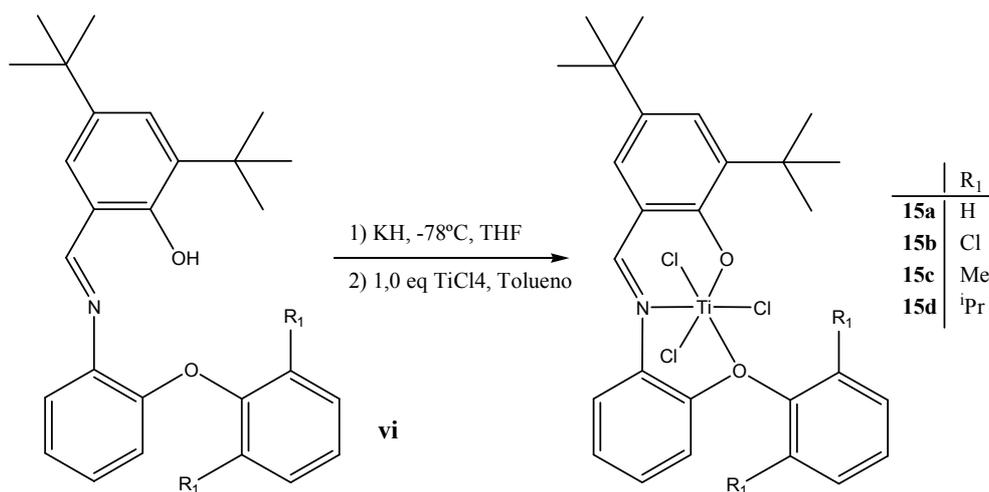


Figura 10. Complexos de Ti(IV) com ligante [ONO] imina-fenoxi-fenolato

A determinação da estrutura cristalina do complexo **15a**, através de difração de raios X, revelou coordenação octaédrica distorcida do centro metálico, Figura 11, com os três ligantes cloreto em uma disposição *mer*. Este pré-catalisador é idêntico ao complexo **Ti4** estudado nesta tese, porém sintetizado através de outra rota. Os resultados de (co)polimerização serão comparados na seção 5.5 desta tese.

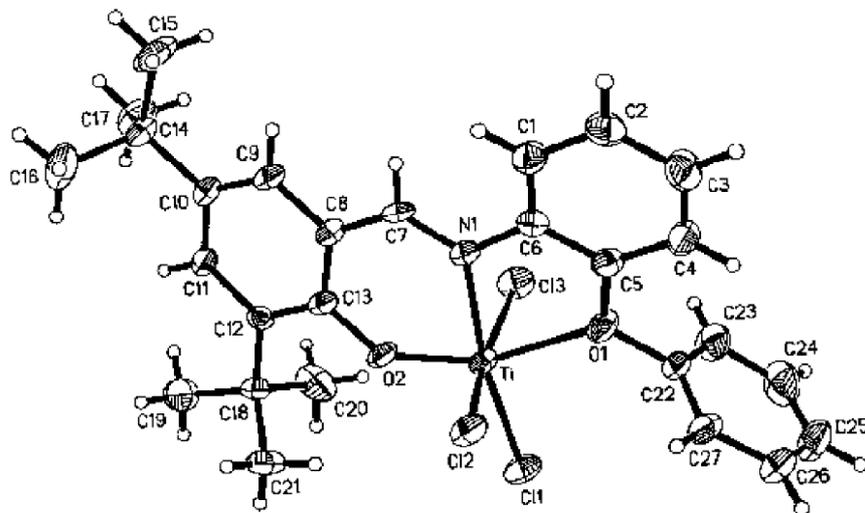


Figura 11. Estrutura molecular do complexo 15a

Os complexos de **15a** – **15b** mostraram atividades moderadas (20 - 23kg de PE/mol[M]·h·bar, 50 °C, [Al]/[Ti] = 500) para polimerização de etileno na presença de MMAO. Os complexos **15c** – **15d**, com substituintes alquilas em R₁ por sua vez, apresentaram atividades baixas (2 - 3 kg de PE/mol[M]·h·bar) nas mesmas condições reacionais. O peso molecular M_w dos polímeros produzidos com estes complexos aumentou juntamente com o impedimento estérico criado com os substituintes H, Cl, Me e ⁱPr, sendo 25, 39, 49 e 115 kg/mol respectivamente. Aparentemente o aumento no impedimento estérico reduziu a atividade catalítica beneficiando o crescimento da cadeia polimérica. A distribuição de peso molecular ficou entre 3,3 – 4,1 para os complexos **15a** – **15c** e 14,9 para o complexo **15d**. O autor não discutiu o motivo desta diferença na distribuição de peso molecular dos complexos.

O complexo **15a** foi investigado em reações de copolimerização com 1-hexeno. A atividade catalítica se manteve no mesmo patamar das homopolimerizações, sendo o valor de 23 kg de PE/mol[M]·h·bar. O teor de incorporação no copolímero foi alto, chegando a 14,1 %mol de 1-hexeno (0,8 M, 25 °C, [Al]/[Ti] = 500). O peso molecular M_w deste polímero foi de 229 kg/mol e PDI = 2,5.

2.3 COMPLEXOS COM LIGANTES [NNO]

P. Hu e colaboradores²⁶ sintetizaram sete pré-catalisadores de titânio que a partir de pré-ligantes monoaniônicos ou dianiônicos de acordo com a base de Lewis utilizada para desprotonação, Figura 12. Quando o pré-ligante **viii** é desprotonado pelo NaH, o

complexo **17** triclortitânio monoaniônico é formado. Quando o pré-ligante **viii** é desprotonado pelo n-BuLi, os complexos diclortitânio dianiônicos **18a** – **18e** são formados.

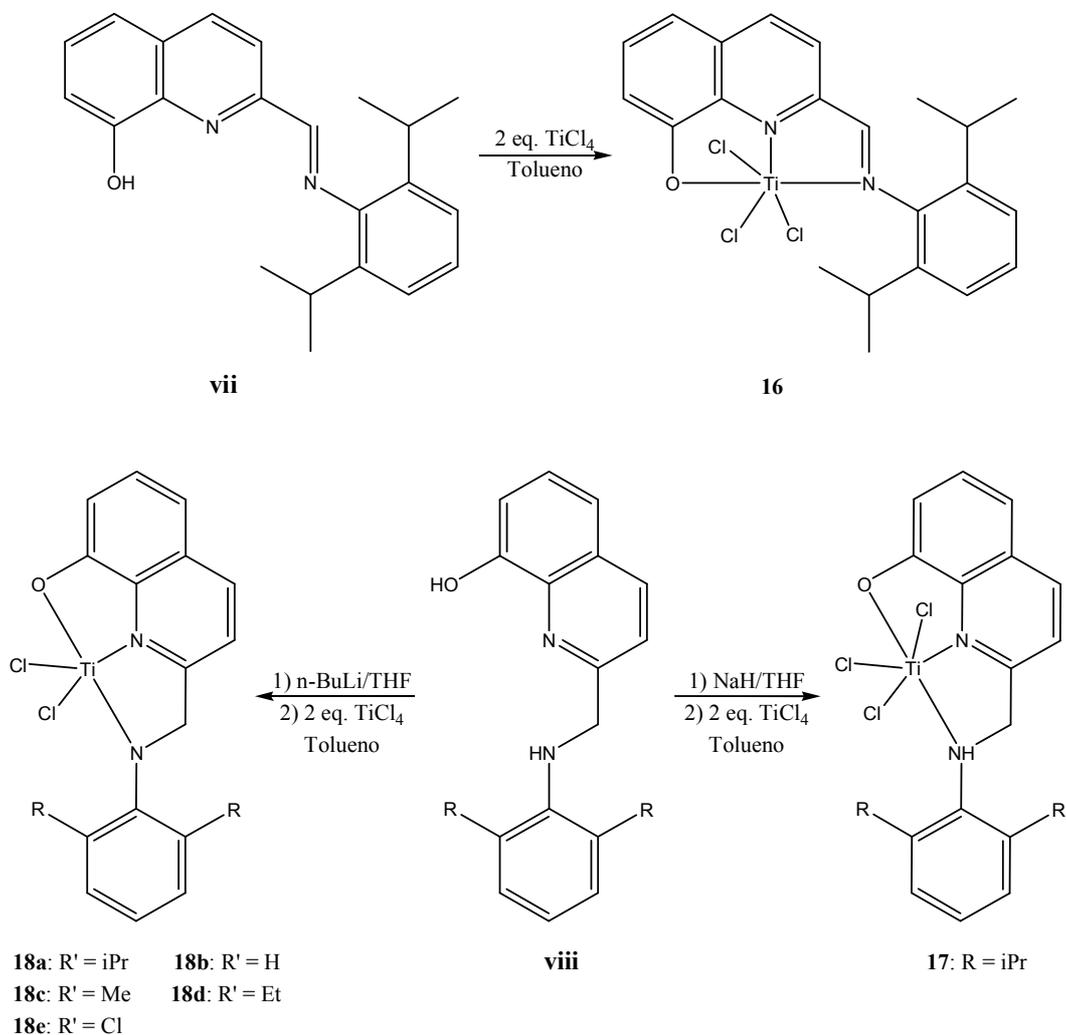


Figura 12. Complexos de Ti(IV) com ligantes [ONN] quinolato e aminas doadoras

Ao comparar a atividade catalítica dos complexos **16**, **17** e **18a**, que possuem substituintes R semelhantes, podemos avaliar a influência das aminas e da imina na formação da espécie ativa. Em polimerização de etileno (50 °C, [Al]/[Ti] = 2000) percebe-se que **17** e **18a**, com aminas secundárias, foram bem mais ativos (350 e 950 kg de PE/mol[M]·h·bar, respectivamente) do que o complexo **16** com a imina (29 kg de PE/mol[M]·h·bar). O peso molecular viscosimétrico (PM_v) dos complexos **16**, **17** e **18a** foram respectivamente 280, 400 e 520 kg/mol.

Os complexos **18a** – **18e** têm a mesma estrutura básica, possibilitando investigar a influência dos grupos *orto*-substituintes no comportamento das espécies ativas. Em

média estes complexos apresentaram atividades altas, entre 324 – 953 kg de PE/mol[M]·h·bar (50 °C, [Al]/[Ti] = 2000). Somente o complexo **18e** apresentou atividade abaixo de 90 kg de PE/mol[M]·h·bar. Portanto, os grupos substituintes influenciaram a atividade dos pré-catalisadores. Ou seja, substituintes volumosos e doadores de elétrons nas estruturas com amina secundária favoreceram o aumento de atividade catalítica nos seus complexos.

Ainda em relação aos complexos da Figura 12, o peso molecular viscosimétrico dos polímeros produzidos com estes complexos variou indiscriminadamente entre 210 – 520 kg/mol. Ao estudar o efeito do teor de MAO na polimerização de etileno, foi possível identificar aumento na atividade catalítica e redução no peso molecular do polímero formado. A atividade subiu até um ponto ótimo (**16 e 18a**, [Al]/[Ti] = 2000; **17**, [Al]/[Ti] = 1000), sendo prejudicada na sequência com o excesso de MAO. O aumento da disponibilidade de MAO neutraliza os venenos do meio reacional, aumenta a probabilidade de ativação dos sítios ativos disponíveis, mas também favorece o aumento das reações de transferência de cadeia para o alumínio.

Ao estudar o efeito da temperatura de polimerização na atividade dos catalisadores, o complexo **16** exibiu sua maior atividade a 80 °C. O complexo **17** teve sua maior atividade a temperatura ambiente e o complexo **18a** a 50 °C, sendo este ponto máximo de atividade semelhante à dos catalisadores clássicos bisfenoxiimina (FI).²⁶

L. Wan et al.²⁷ sintetizaram oito complexos de titânio(IV) através da desprotonação do pré-ligante com NaH em THF e posterior coordenação com 1,2 equivalentes de TiCl₄ em tolueno. A estrutura tridentada com a coordenação octaédrica distorcida do metal foram confirmados por difração de raios X em monocristal.

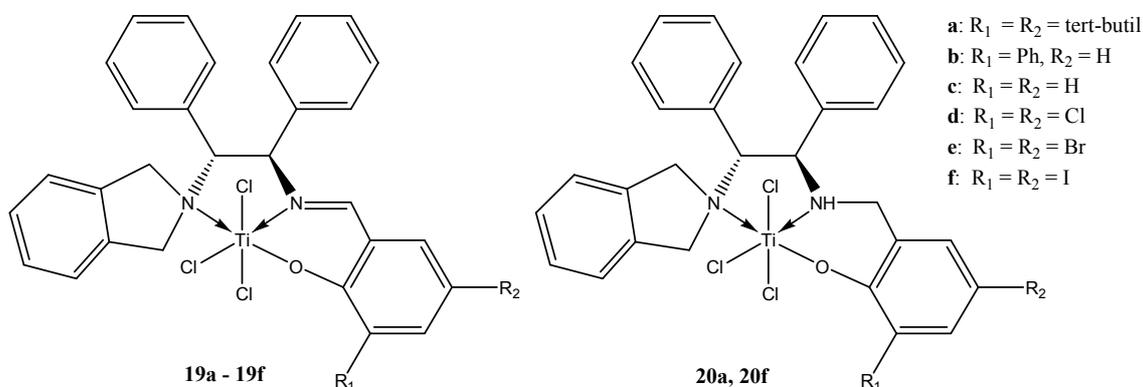


Figura 13. Complexos de Ti(IV) com ligantes [NNO] isoindolina-fenolato

Quando ativados com MAO em polimerização de etileno, a maioria dos complexos apresentou atividade baixa, com valores entre 4 – 12 kg de PE/mol[M]·h·bar

(30 °C, [Al]/[Ti] = 500). A única exceção foi identificada com o complexo **20a** que apresentou atividade catalítica de 46 kg de PE/mol[M]·h·bar (30 °C, [Al]/[Ti] = 500). O peso molecular M_w e a DPM dos polímeros produzidos com o complexo **19a** foi de 741 kg/mol e DPI = 2,2. Para o pré-catalisador **20a**, o peso molecular M_w foi de 411 kg/mol e DPI = 5,0.

O impedimento estérico dos diferentes grupos substituintes não influenciou a atividade de polimerização. Nenhuma relação significativa foi encontrada também em relação ao efeito eletrônico dos substituintes na atividade catalítica.

Estes pré-catalisadores foram pouco eficientes na incorporação de 1-hexeno na cadeia polimérica conforme determinado por de RMN de ^{13}C e temperatura de fusão do polímero. A atividade catalítica na copolimerização com 1-hexeno foi aproximadamente 40 % menor do que na homopolimerização.

2.4 COMPLEXOS COM LIGANTES [ONO]

Chan et al.²⁸ estudaram o comportamento de complexos catalíticos com ligantes rígidos tridentados de piridina-2,6-bis(fenolato) em polimerização de etileno. Três rotas de síntese foram utilizadas conforme descrito na Figura 14. Além do aduto metálico e o pré-ligante **ix**, um solvente doador como acetofenona ou benzofenona foi adicionado ao meio.

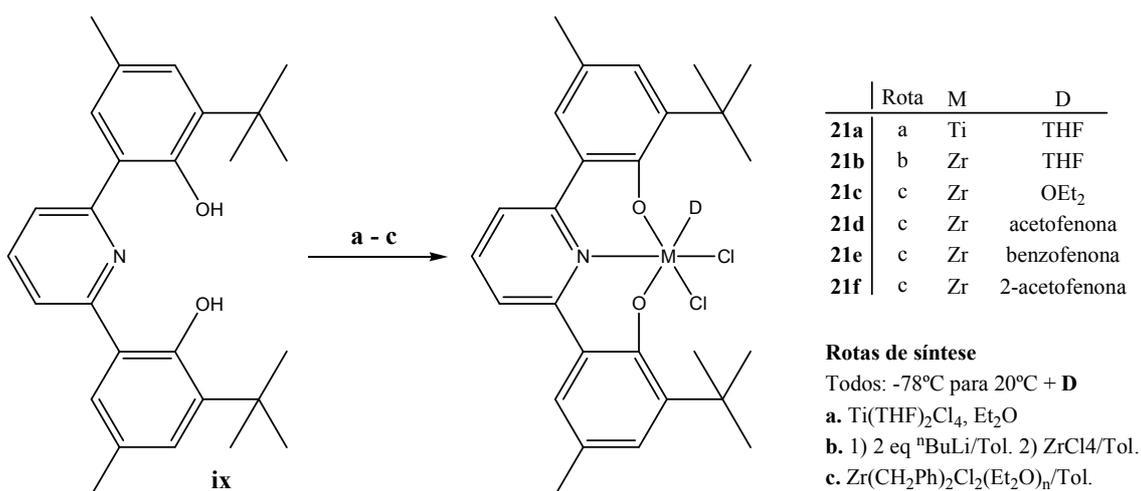


Figura 14. Complexo de Ti(IV) e Zr(IV) com ligante [ONO] piridina-fenolato

Em experimentos de três minutos, estes complexos quando ativados com MAO polimerizaram etileno com atividade muito alta 2000 – 7000 kg de PE/mol[M]·h·bar (20 °C, [Al]/[Ti] = 1000). A distribuição de peso molecular ficou em torno de 4 e o peso

molecular M_w não passou de 10 kg/mol. Os pré-catalisadores também foram bastante eficientes quando ativados com $\text{TiBA}/\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ para polimerização de etileno (36500 kg de PE/mol[M]·h·bar, **21a**, 20°, $[\text{Al}]/[\text{Ti}] = 1000$, 5 min) e copolimerização com propeno (15700 kg de PE/mol[M]·h·bar, **21a**, 20 °C, $[\text{Al}]/[\text{Ti}] = 1000$, 5 min).

Segundo os autores, o estudo do impacto do grupo doador **D** durante o processo catalítico sugere que a mesma espécie ativa é formada pelos complexos **21a** – **21f** com MAO e o grupo doador **D** não tem papel ativo neste processo.

A análise dos grupos terminais através de RMN de ^1H e ^{13}C revelou somente ressonâncias para grupos terminais saturados metil. Os grupos terminais vinil insaturados são negligenciáveis ou não foram detectados. Isto indica que o mecanismo convencional de transferência $\beta\text{-H}$ de terminação de cadeia entre o metal/monômero é insignificante e a transferência de cadeia para o alumínio é o caminho dominante.

Adicionalmente, os complexos com ligantes (quinolina-8-ilamina)fenolato e (quinolina-8-ilamida)fenolato de zircônio e háfnio foram apresentados por Lamberti et al.,²⁹ Figura 15. Estes complexos foram sintetizados através da extração de um hidrogênio do pré-ligante **x** com a base KO^tBu (**22a** e **22b**) ou pela extração de dois hidrogênios com BuLi (**23**) seguidos da reação com o aduto $\text{MCl}_4(\text{THF})_2$ correspondente.

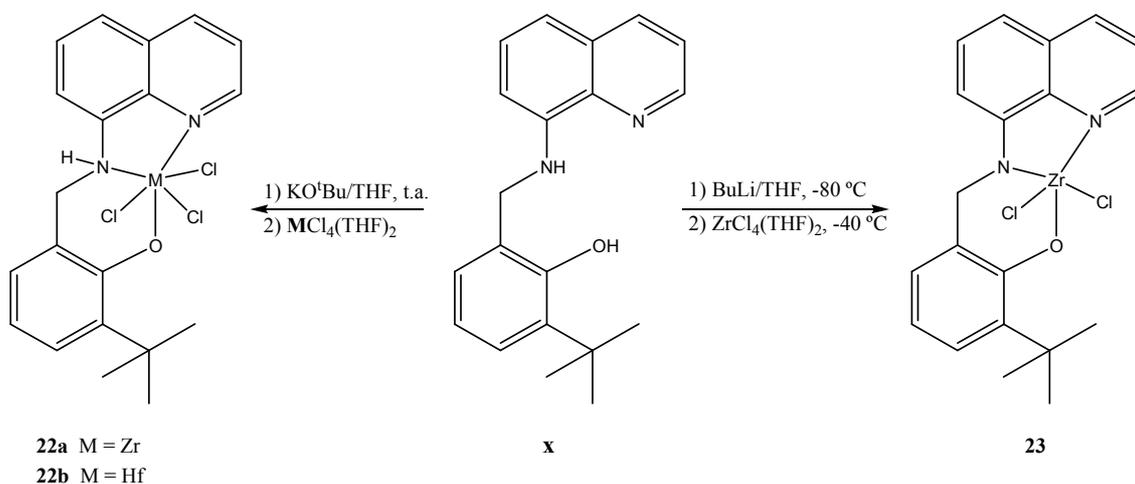


Figura 15. Complexos de Zr(IV) e Hf(IV) com ligantes [NNO] quinolina-amina-fenolato

Nas pesquisas realizadas pelos autores, os complexos foram caracterizados por RMN e análise elementar. Todas as tentativas de obter cristal para determinação da estrutura por raios X falharam, mesmo usando um criostato programável. Uma geometria computacional otimizada foi gerada em vácuo utilizando de um método

hibrido DFT EDF2 sem restrições de simetria, Figura 16. O complexo **22a** exibe geometria octaédrica distorcida, onde o ligante tridentado é essencialmente planar. O complexo **23** tem geometria bipiramidal trigonal e o ligante é significativamente menos planar do que em **22a**.

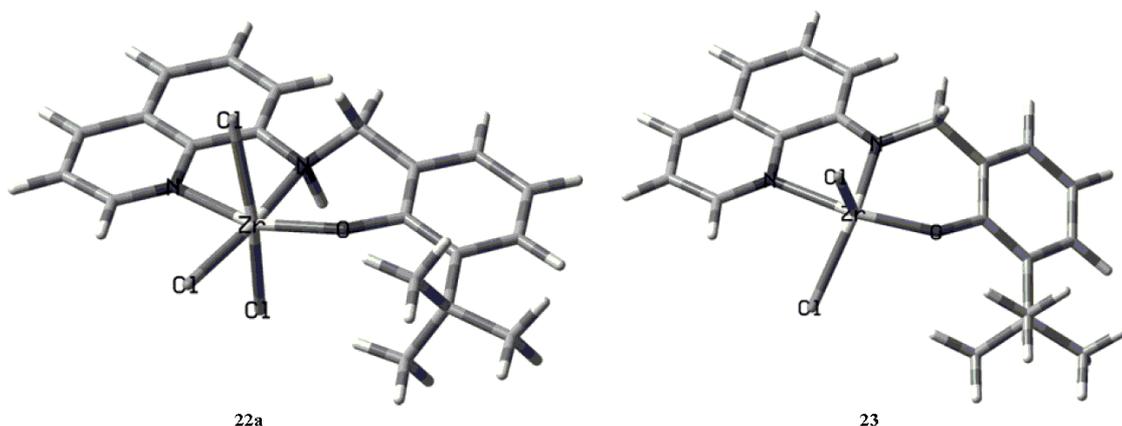


Figura 16. Geometria otimizada por DFT dos complexos 22a e 23

Para a polimerização com etileno, os complexos **22a** - **23** foram ativados com MAO_(s) previamente seco sob vácuo para retirada de solvente e de TMA residual. As atividades catalíticas foram baixas (< 10 kg de PE/mol[M]·h·bar, 18 – 75 °C, [Al]/[Ti] = 500) e os pesos moleculares M_n foram altos, entre 300 – 600 kg/mol. Mesmo com baixo rendimento, o pré-catalisador **22a** polimerizou α -olefinas, de propeno a 1-hexeno, com isomeria predominantemente isotática.

Suttill et al.³⁰ reagiram ligantes tridentados com TiCl₄, formando os complexos **24** e **25**. A reação dos pré-ligantes com TiCl₄(THF)₂ formou o complexo **26**. Foi observada a formação de diferentes configurações de complexo guiadas pela estrutura dos pré-ligantes. As estruturas cristalinas determinadas por raios X corroboraram a coordenação de um, dois ou três átomos doadores ao metal. Estes complexos foram testados para oligomerização/polimerização de etileno. Os complexos **24** e **25** apresentaram atividades baixas, 3 e 5 kg de PE/mol[M]·h·bar, na produção de polietileno ativados por MAO (30 °C, [Al]/[Ti] = 300).

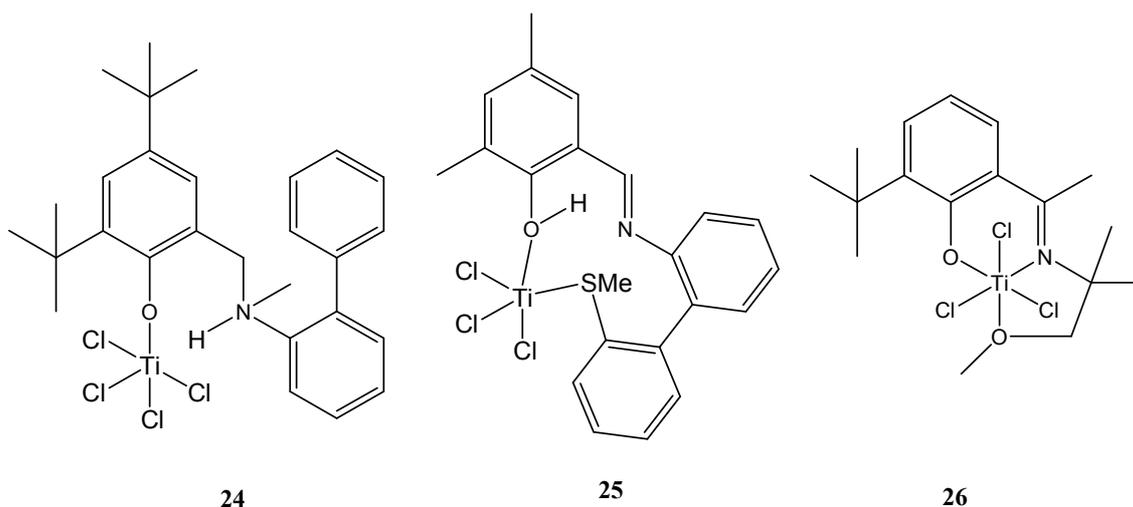


Figura 17. Complexos de Ti(IV) com ligantes mono, bi e tridentado

Complexos dicloreto de titânio com estrutura baseada em piridina 2,6-substituída foram sintetizados e estudados por Suzuki et al.³¹ Como mostrado na Figura 18, os pré-ligantes **xi** foram tratados primeiro por dois equivalentes de cloreto de etilmagnésio e posteriormente com cloreto de titânio(IV) em tolueno. Os compostos pentacoordenados tem estrutura bipiramidal trigonal.

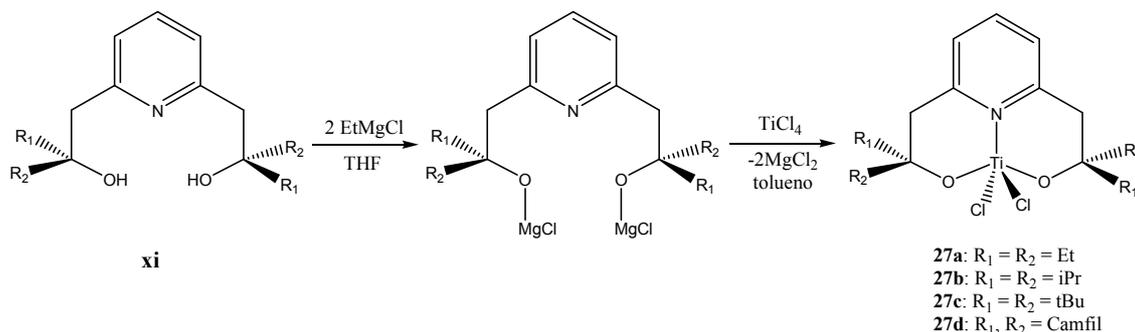


Figura 18. Complexos de Ti(IV) com ligante [ONO] alcoxi-piridina

Os complexos foram ativados com MAO e testados em polimerização de etileno. Os valores de atividade catalítica descritos no artigo, 0,4 – 1,5 kg de PE/mol[M]·h·bar são baixos. No entanto, o pré-catalisador metalloceno Cp₂TiCl₂ foi utilizado como referência, obtendo atividade catalítica 4,6 kg de PE/mol[M]·h·bar. Este é um resultado atípico. Na literatura,^{4b} os valores normalmente encontrados correspondem a cerca de 3600 vezes este resultado. Se levarmos esta extrapolação em conta, estes pré-catalisadores poderiam facilmente serem considerados muito ativos.

Diferente dos estudos apresentados até agora, Keren e colaboradores investigaram a influência da estereoquímica em polimerização de α -olefina.³² As formas meso e racêmica dos pré-ligantes **xii** e **xiii** e uma mistura destas duas formas foram

estudadas. A síntese dos complexos foi realizada a partir da reação de $ZrCl_4$ e $TiCl_4$ com o sal dos pré-ligantes em éter.

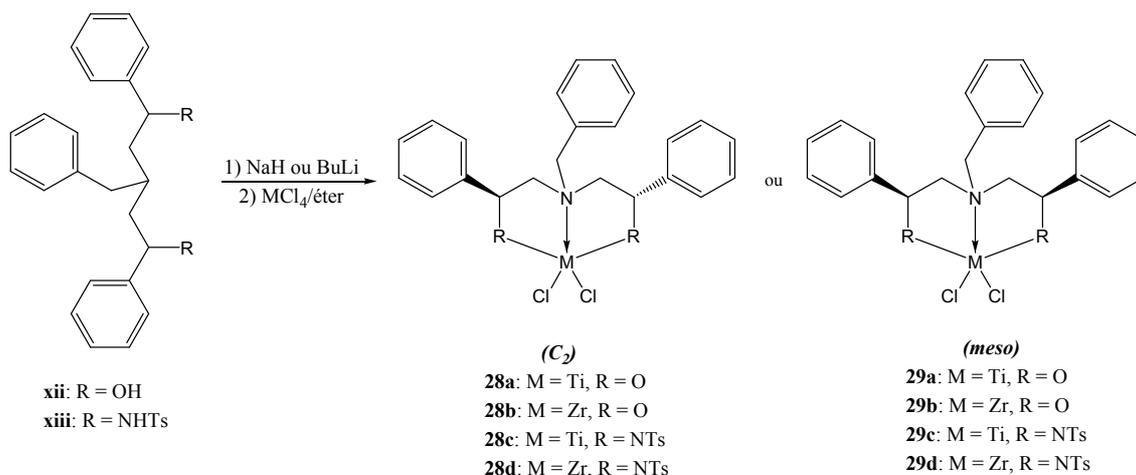


Figura 19. Complexos de Ti(IV) e Zr(IV) com ligantes 2-[benzil-(2-hidroxi-2-feniletil)-amino]-1-feniletanol

Submetidos à polimerização com α -olefinas C6 – C8, os complexos de zircônio **28b**, **29b** e (**28b+29b**) apresentaram rendimentos de 12 - 15 kg de poli-1-hexeno/mol[M]·h (MAO/M = 200, 28 °C) e 22 – 32 kg de poli-1-octeno/mol[M]·h ([Al]/[M] = 200, 50 °C). O peso molecular M_n para os dois polímeros ficou entre 500 – 600 kg/mol. Já os complexos de titânio **28a**, **29a** e (**28a+29a**) apresentaram atividade muito baixa (< 1 kg de Polímero/mol[M]·h) quando submetidos à polimerização de 1-hexeno.^{32c}

A atividade catalítica apresentada pelos complexos **28c** e **28d** homo quirais (S,S e R,R) foi de aproximadamente 20 kg de poli-1-hexeno/mol[M]·h ([Al]/[M] = 700, 30 °C), peso molecular em torno de 200 kg/mol e distribuição estreita, PDI = 1,2. Já a mistura racêmica de (**28c + 28d**) apresentou baixa atividade catalítica e baixo peso molecular.^{32b}

A influência da estereoquímica é percebida na isomeria do polímero e também discutida através da equação modificada de Arrhenius, $\ln(\text{PM}) \times 1/T$, determinando a quantidade de espécies ativas formadas durante a reação.

2.5 COMPLEXOS COM LIGANTES [NNX]

Jia et al.³³ utilizou pré-ligantes arilsulfetos dianiônicos para formar três complexos catalíticos através do contato direto de $TiCl_4$ em tolueno, Figura 20. O

impedimento estérico do substituinte isopropila em R_1 provocou a formação do complexo bidentado **31**.

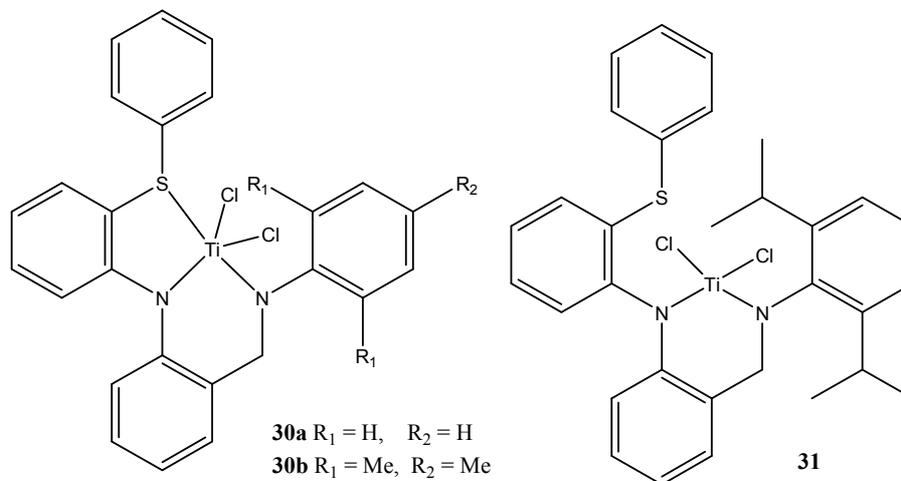


Figura 20. Complexos de Ti(IV) com ligantes [NNS] tiofenol amina

Os precursores **30** – **31** foram ativos para polimerização de etileno apresentando atividades entre 250 – 1250 kg de PE/mol[M]·h·bar quando ativados com MAO (20 °C, [Al]/[Ti] = 1000). O peso molecular viscosimétrico M_v dos polímeros gerados ficou entre 190 – 260 kg/mol.

Calderazzo et al.³⁴ sintetizaram, entre outros, os complexos 2,6-bis[(1-fenilimina)etil]piridina da Figura 21. Diversas reações paralelas e de desproporcionamento foram estudadas e os complexos caracterizados. Os complexos **32a**, **33a** e **33b** ($R = H$) têm baixa solubilidade em solventes orgânicos, mas são estáveis em solventes básicos como THF. Já os compostos **32b**, **33c** e **33d** ($R = iPr$) rapidamente perdem o ligante em solventes doadores como o THF ou Et_2O , mostrando que o impedimento estérico do grupo isopropil tem um importante papel na estabilidade do complexo.

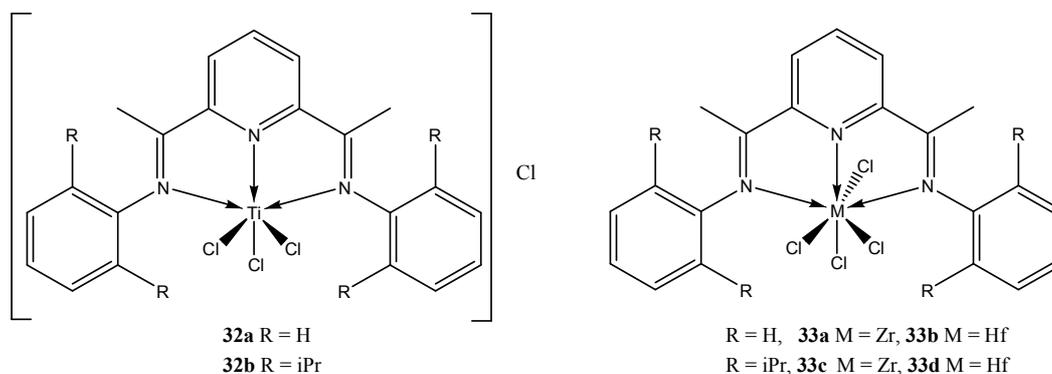


Figura 21. Complexos de Ti(IV), Zr(IV) e Hf(IV) com ligantes [NNN] imina piridina

A substituição de R na fenila afetou fortemente a atividade catalítica para polimerização de etileno. O pré-catalisador **32a** apresentou atividade de 792 kg de PE/mol[M]·h·bar enquanto **32b** teve atividade em 38 kg de PE/mol[M]·h·bar. A mesma tendência é descrita para os complexos de Zr e Hf. O peso molecular M_w do polímero produzido com os complexos **32a** e **32b** foi de 5 kg/mol e 97 kg/mol respectivamente. A distribuição de peso molecular para os mesmos complexos foi de 2,3 e 7,7.

Observando a atividade catalítica alcançada pelos complexos formados por diferentes centros metálicos (**32a**, **33a** e **33b**), porém com o mesmo ligante, verificou-se a atividade decresce na ordem $Ti \gg Zr > Hf$ (792, 112 e 12 kg de PE/mol[M]·h·bar). O autor salienta que estes resultados diferem do encontrado por Fujita e colaboradores³⁵ ($Zr \gg Ti$) no desenvolvimento de complexos derivados de $M(\text{fenoxiamina})_2Cl_2$.

Na mesma linha de raciocínio, a comparação do peso molecular dos polímeros gerados com complexos discriminados apenas pelo átomo central, **32a**, **33a** e **33b**, se elevou na ordem $Ti \ll Hf < Zr$ (5 kg/mol, 410 kg/mol e não determinado). Para os complexos **32b**, **33c** e **33d**, o peso molecular M_w dos polímeros cresceu seguindo a sequência $Ti \ll Zr < Hf$ (96 kg/mol, 492 kg/mol e não determinado).

2.6 COMPLEXOS COM LIGANTES [ONX]

Gao et al.³⁶ demonstraram através de polimerizações de etileno com cicloolefinas que complexos de titânio tridentados do tipo [ONS] têm grande potencial de produzir, com bastante eficiência, materiais diferenciados. Os complexos foram sintetizados através da reação de $TiCl_4$ com o sal do pré-ligante **xiv** correspondente, Figura 22.

Os complexos **34a**, **34d** – **34f** foram muito eficientes quando ativados com MMAO. Estes apresentaram atividades catalíticas entre 1300 – 2000 kg de PE/mol[M]·h·bar (50 °C, $[Al]/[Ti] = 500$) em copolimerização de etileno com norborneno. Os pesos moleculares M_w dos copolímeros produzidos com estes complexos ficaram entre 250 – 340 kg/mol. Os complexos **34b** e **34g** apresentaram atividades catalíticas próximas de 230 kg de PE/mol[M]·h·bar sendo que o complexo **34c** foi o único que apresentou atividade muito baixa. O autor também investigou o comportamento destes complexos em copolimerizações de etileno com ciclopenteno ou dicitclopentadieno na presença de MMAO.

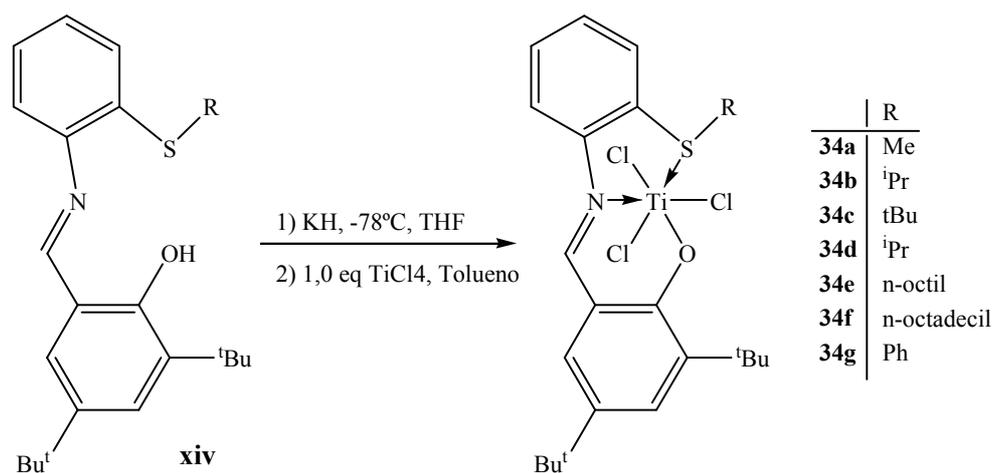


Figura 22. Complexos de Ti(IV) com ligantes [ONS] fenoxi imina

As condições de reação e o impedimento estérico dos substituintes do átomo de enxofre influenciaram fortemente a atividade e a estrutura dos copolímeros formados. Como exemplo, podemos citar os complexos com R substituídos por Me, *i*Pr e *t*Bu. As atividades catalíticas para copolimerização de etileno-norboneno foram 2000, 230 e 2 kg de PE/mol[M]·h·bar (50 °C, [Al]/[Ti] = 500) respectivamente.

O estudo dos complexos da Figura 22 foi complementado pela avaliação de seus desempenhos em copolimerização com α -olefinas lineares (C6 – C18).³⁷ Estes complexos exibiram atividades muito altas (cerca de 1400 kg de PE/mol[M]·h·bar) na presença de MMAO, sendo estes valores influenciados fortemente pelo impedimento estérico do grupo **R**. Um aumento no impedimento estérico do grupo alquil substituinte leva à redução da atividade catalítica bem como do teor de comonômero incorporado.

Em um estudo realizado por Yang e colaboradores,³⁸ doze complexos catalíticos com ligantes derivados da β -carbonilamina foram sintetizados, Figura 23. As reações foram conduzidas pela rota (a), contato direto com TiCl₄, para a maioria dos complexos. Os complexos **35j** – **35l** foram sintetizados através da rota (b).

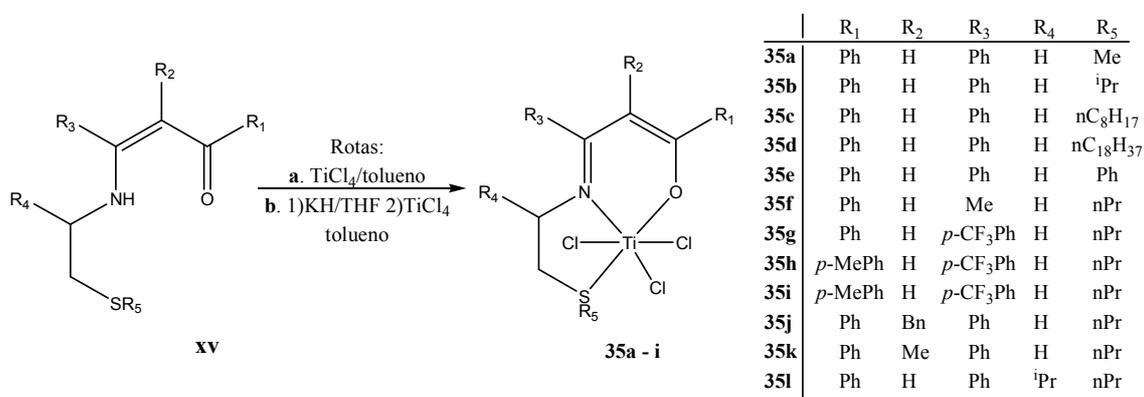


Figura 23. Complexos de Ti(IV) com ligantes [ONS] alcoxi-imina

A maior parte dos complexos apresentou atividades entre 1000 – 2000 kg de PE/mol[M]·h·bar (30 °C, [Al]/[Ti] = 1000) na polimerização de etileno quando ativados com MMAO. O peso molecular M_w dos polímeros foi determinado entre 100 – 300 kg/mol e a distribuição de peso molecular ficou próxima de 2. Somente os complexos **35j** e **35k** produziram traços na polimerização de etileno.

Na copolimerização com α -olefinas (C6 – C12), a atividade catalítica foi ainda maior, 3000 – 5000 kg de PE/mol[M]·h·bar. O peso molecular M_w dos copolímeros foi determinado entre 100 – 200 kg/mol e a distribuição de peso molecular ficou próxima de 2. O teor de comonômero incorporado variou bastante, atingindo 29 %mol em meio reacional alimentado com 0,7 M de 1-hexeno (30 °C, [Al]/[Ti] = 1000). Alguns destes complexos também foram testados para copolimerização de etileno com olefinas funcionalizadas.³⁹ O complexo **35a**, por exemplo, copolimerizou 3000 kg de PE/mol[M]·h·bar (40 °C, [Al]/[Ti] = 1000), quando pré-tratado com TiBA/Ti = 1700, incorporando 6,4 %mol de 9-decen-1-ol (0,1M).

O mesmo grupo acima⁴⁰ utilizou um método para avaliar 12 ligantes diferentes através de síntese e polimerização diretamente em uma única etapa, Figura 24. Esta metodologia se baseia na capacidade de pré-ligantes multi dentados assimétricos, compostos por um ou mais substituintes com funcionalidade adicional, se ligarem fracamente ao metal. Isto permite estudar os complexos imediatamente após a mistura dos reagentes (*screening in situ*), ou seja sem a necessidade de isolar o pré-catalisador.⁴¹

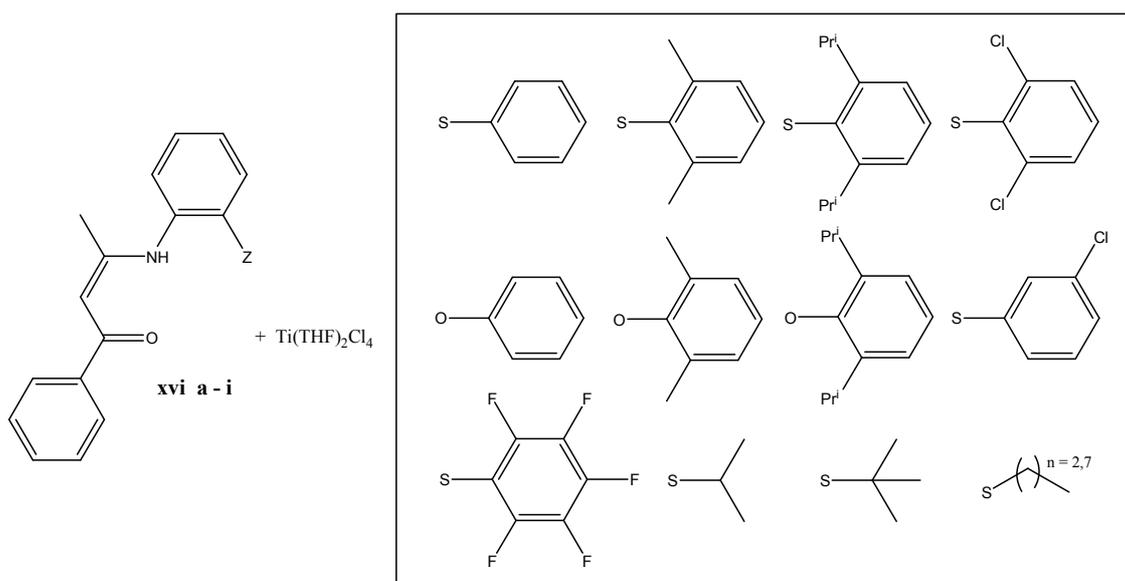


Figura 24. Aduto de Ti(IV) e pré-ligantes estudados na varredura de pote único

Os pré-ligantes **xvi**, enaminas e iminas derivadas do salicilaldeído, foram misturados com $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$ *in situ* para avaliação direta da atividade catalítica em polimerização. Esta estratégia indicou a formação de sete pré-catalisadores capazes de polimerizar etileno com atividades acima de 1000 kg de PE/mol[M]·h·bar (30 °C, $[\text{Al}]/[\text{Ti}] = 1000$) e pesos moleculares de 180 – 397 kg/mol e PDI ~ 2.

Os complexos $[\text{ONP}]\text{TiCl}_3$ e $[\text{ONP}]_2\text{TiCl}_2$ foram sintetizados por WQ. Hu et al.,⁴² Figura 25. Ligado ao átomo de fósforo, as fenilas produziram complexos com elevado impedimento estérico.

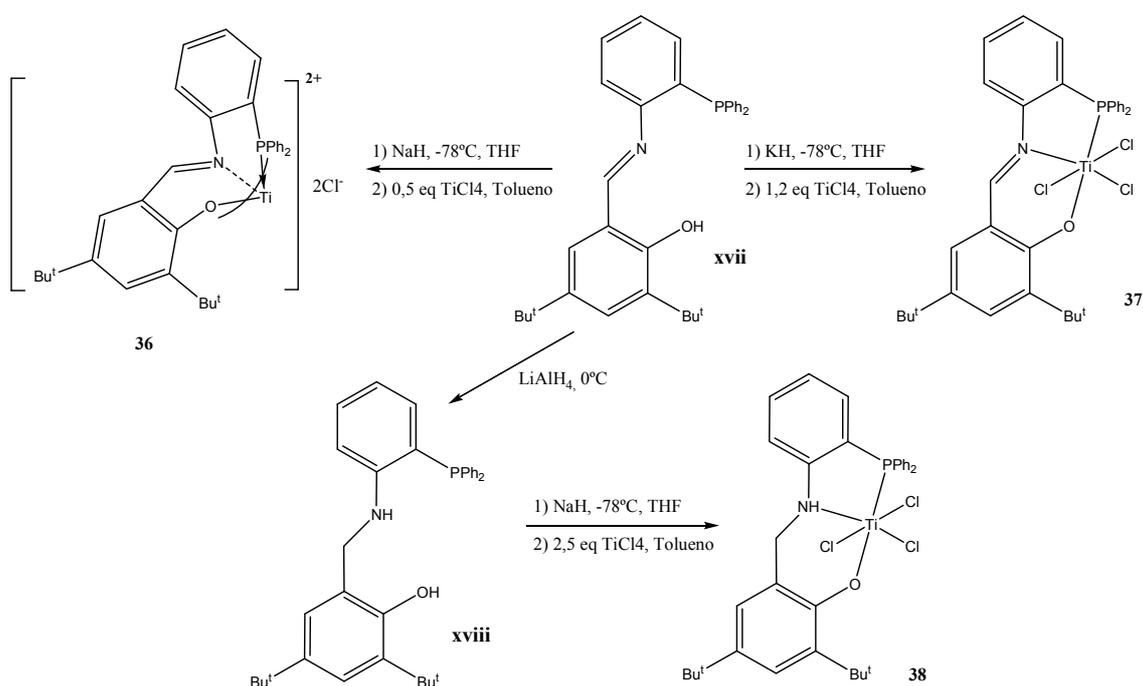


Figura 25. Complexos de Ti(IV) com ligantes [ONP] inima fenolato

Ativado com MMAO em polimerização de etileno, o complexo **36** com ligantes bis(fenoxiimina) somente produziu traços de polímero. Os outros dois complexos com um ligante tridentado fósforo-fenoxiimina apresentaram atividades catalíticas muito altas. O complexo **37** converteu 1230 kg de PE/mol[M]·h·bar (50 °C, $[\text{Al}]/[\text{Ti}] = 500$, 30 min) e o complexo **38** produziu 10800 kg de PE/mol[M]·h·bar (50 °C, $[\text{Al}]/[\text{Ti}] = 1000$, 5 min). Estes valores são comparáveis a catalisadores metallocenos de metais das primeiras séries de transição. O peso molecular M_w dos polímeros ficou entre 230 – 260 kg/mol com distribuição estreita próxima de 2.

Os complexos catalíticos **37** e **38** também se mostraram altamente eficientes na incorporação de 1-hexeno e norborneno. Com a concentração de 1-hexeno no meio reacional próxima de 2 M, os complexos **37** e **38** incorporaram cerca de 21 %mol e

16 %mol (50 °C, [Al]/[Ti] = 250 – 260) respectivamente na cadeia polimérica. Este desempenho na incorporação dos complexos tridentados foi melhor do que complexos bis-ligantes, [(NO)₂TiCl₃] por exemplo. Esta melhora foi atribuída ao menor impedimento estérico em torno do sítio ativo produzido com um único ligante tridentado.

O mesmo grupo de pesquisa acima^{25,43} também estudou o comportamento dos complexos da Figura 26 em homopolimerização de etileno, copolimerização de etileno/hexeno e copolimerização de etileno/norborneno. Dez pré-ligantes **xix** foram formados com diferentes substituintes no anel aromático ligado ao átomo doador X. O sal de potássio do pré-ligante **xix** foi reagido com 1,5 equivalentes de TiCl₄ em tolueno para formar os complexos **39a – 39j**.

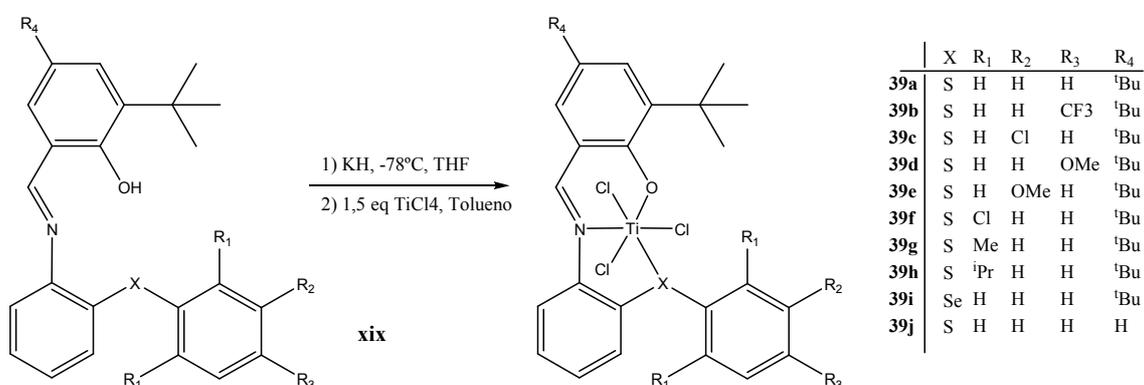


Figura 26. Complexos de Ti(IV) com ligante [NOS] iníma fenolato

Todos os pré-catalisadores **39a – 39j** foram ativos para polimerização de etileno ativados com MMAO. A menor atividade foi apresentada pelo complexo **39h** (60 kg de PE/mol[M]·h·bar, 50 °C, [Al]/[Ti] = 500) e a maior atividade foi conseguida com o complexo **39a** (1950 kg de PE/mol[M]·h·bar, 50 °C, [Al]/[Ti] = 500). Estes dados são muito superiores aos registrados pelo mesmo autor nos complexos contendo oxigênio na posição X, **15a – 15d** da Figura 10 (página 12). Os pesos moleculares M_w variaram de 44 – 250 kg/mol e a distribuição de peso molecular ficou próxima de 2, à exceção do complexo **39c** que resultou em PDI = 3,1.

Os resultados do efeito da quantidade de MMAO na atividade do pré-catalisador **39a** mostrou que pequenas quantidades do cocatalisador são necessárias para ativá-lo a um bom nível na polimerização de etileno. No entanto, o peso molecular reduziu com o aumento da razão molar [Al]/[Ti]. Esta tendência é consistente com o mecanismo de transferência de cadeia para compostos de alumínio num processo de polimerização de olefinas.

Outra observação relatada em relação ao polímero gerado pelos complexos acima foi o efeito do átomo doador no peso molecular. Comparando os complexos **39a**, **39i** e **39j** com diferentes átomos quelantes **X**, o peso molecular dos polímeros aumentou na seguinte ordem: O < S < Se.

Os complexos **39a**, **39f** – **39h** apresentaram a mesma sequência de atividades catalíticas que foram encontradas com os complexos **15a** – **15d**, página 12. À medida que o impedimento estérico aumenta, R₁ = H, Cl, Me, ⁱPr, a atividade diminui respectivamente: 1730, 1220, 200 e 60 kg de PE/mol[M]·h·bar (50 °C, [Al]/[Ti] = 500). Estes resultados sugerem que tanto os efeitos estéricos quanto os eletrônicos influenciam o comportamento dos complexos em polimerização de etileno. Adicionalmente, a distribuição de peso molecular do polietileno obtido a partir dos complexos **39a** – **39h** variaram de 1,7 a 3,1, indicando a geração de espécies ativas com sítio único.

Avaliando as alterações do grupo substituinte R₄, este provocou uma grande diferença na atividade catalítica entre os complexos **39a** e **39j**. O primeiro apresentou atividade de 1700 kg de PE/mol[M]·h·bar e o segundo 130 kg de PE/mol[M]·h·bar (50 °C, [Al]/[Ti] = 500). Esta diferença foi justificada pelo autor como sendo devido à baixa solubilidade do complexo **39j** em tolueno.

Os complexos **39a**, **39b** e **39d** também demonstraram elevada capacidade para copolimerizar etileno com 1-hexeno ou mesmo com o volumoso norborneno. Com uma concentração de aproximadamente 0,8 M de 1-hexeno, estes complexos incorporaram de 26 – 30 %mol no copolímero (25 °C, [Al]/[Ti] = 500) e o peso molecular M_w do polímero gerado foi de 146 – 196 kg/mol. A temperatura de fusão dos polímeros ficou entre 97 – 115 °C confirmando o elevado grau de ramificação da cadeia. O norborneno foi incorporado até 27 %mol quando dosado em 0,5 M no meio reacional.

O desempenho complexo **39a** em copolimerização foi avaliado em diferentes concentrações de comonômero. Adicionando-se até 0,2 e 0,8 M de 1-hexeno no meio reacional, conseguiu incorporar 14,5 e 30 %mol, respectivamente na cadeia polimérica (25°C, [Al]/[Ti] = 500). A dosagem de 1,6 M de 1-hexeno no meio reacional não proporcionou aumento na incorporação.

Uma série de complexos [O-N(H)X]TiCl₃, conforme mostrado na Figura 27, foi sintetizada através da reação do respectivo pré-ligante **xv** com o TiCl₄ em tolueno e testado para (co)polimerização de etileno com norborneno e outras α-olefinas.⁴⁴

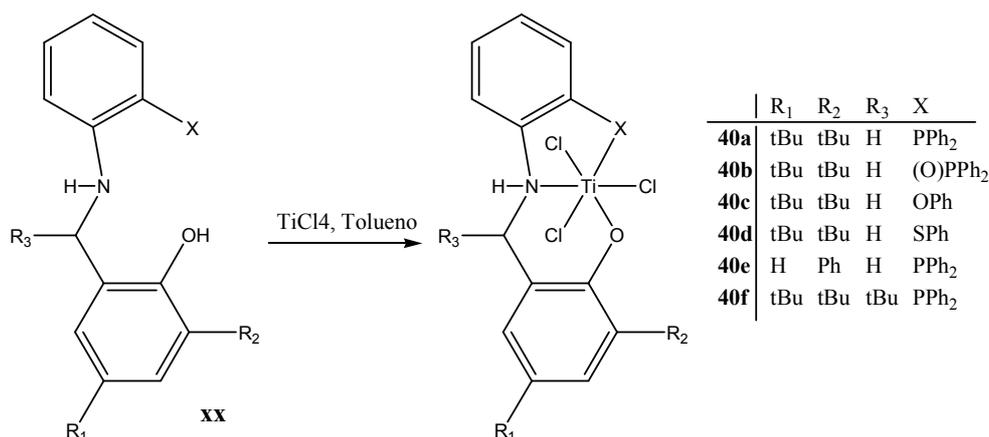


Figura 27. Complexos de Ti(IV) com ligantes [ONX] arilamina-fenolato

Ativados com MMAO, o comportamento dos complexos em polimerização de etileno foi observada em altas temperaturas, 110 – 150 °C durante dois minutos de reação. À exceção do complexo **40c**, os pré-catalisadores foram estáveis a esta temperatura neste tempo de residência. As maiores atividades foram produzidas pelos complexos **40a** e **40f**, 5400 e 4300 kg de PE/mol[M]·h·bar (110 °C, [Al]/[Ti] = 500, 2 min) respectivamente.

As reações de copolimerização de 1-hexeno, 1-octeno, 1-dodeceno e norboneno foram estudadas. O complexo **40a**, por exemplo, incorporou 1,8 %mol de 1-hexeno (0,8 M) e apresentou uma atividade igual a 520 kg de PE/mol[M]·h·bar (50 °C, [Al]/[Ti] = 500).

O último exemplo desta seção trata dos complexos **41** – **42** com ligantes fosfina-bisfenolatos, mostrados na Figura 28. Estes foram sintetizados através da reação direta do respectivo pré-ligante com TiCl₄ em THF por He et al.⁴⁵ A determinação da estrutura por raios X mostrou que o centro metálico se coordena em geometria octaédrica distorcida com os dois átomos de cloro em posição *cis*.

Quando ativado com MMAO, o precursor catalítico **42a** apresentou atividade muito alta (1100 kg de PE/mol[M]·h·bar, 55 °C, [Al]/[Ti] = 3000, 5 min) para polimerização de etileno. Os pré-catalisadores **42b** e **42c** apresentaram metade da atividade de **42a** e os outros pré-catalisadores apresentaram atividade baixa ou muito baixa.

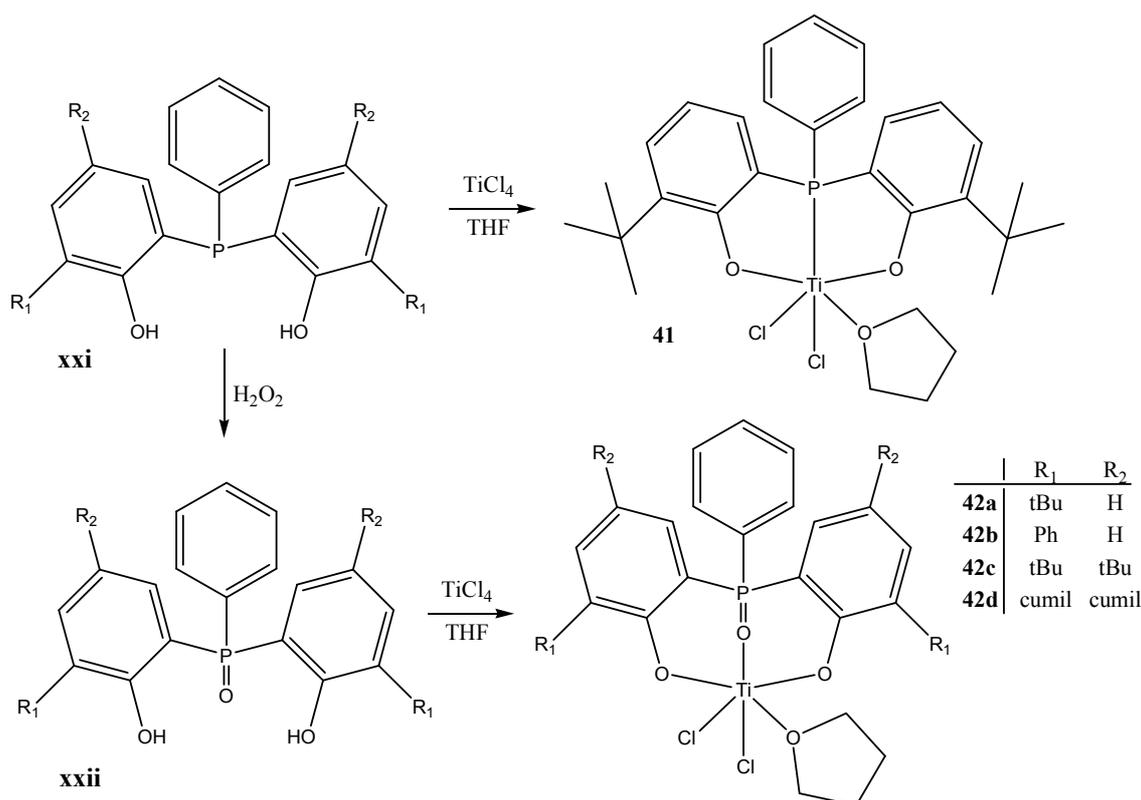


Figura 28. Complexos de Ti(IV) com ligantes [OPO] fenilfosfina-fenoxi

Os resultados dos pesos moleculares M_w dos polímeros resultantes variaram bastante (160 – 810 kg/mol), dependendo do ligante utilizado. Alguns polímeros produzidos à temperatura inferior a 40 °C não conseguiram ser analisados em GPC, provavelmente devido ao ultra alto peso molecular. Já a distribuição de peso molecular foi estreita, PDI = 2, e constante para os pré-catalisadores derivados do pré-ligante **xxii**. O pré-catalisador **41** gerou diversos sítios catalíticos produzindo M_w/M_n entre 22,7 – 52,6 (25 – 40 °C, $[Al]/[Ti] = 3000$, 15 min).

2.7 COMPLEXOS COM LIGANTES [OXO]

Hanaoka et al⁴⁶ sintetizaram complexos bisfenoxi de titânio com um grupo pendente contendo fósforo, Figura 29. A síntese do complexo **43** foi realizada com a extração dos hidrogênios dos fenóis dos pré-ligantes **xxiii** e **xxiv** com BuLi, seguido da reação com o aduto $TiCl_4(THF)_2$. Este complexo apresenta geometria octaédrica com uma molécula de THF coordenada ao titânio e os átomos de cloro em geometria *cis*. Já os complexos **44a** – **44c** foram reagidos diretamente com o $TiCl_4$ sendo que a hidroxila do fenol foi protegida por um éter.

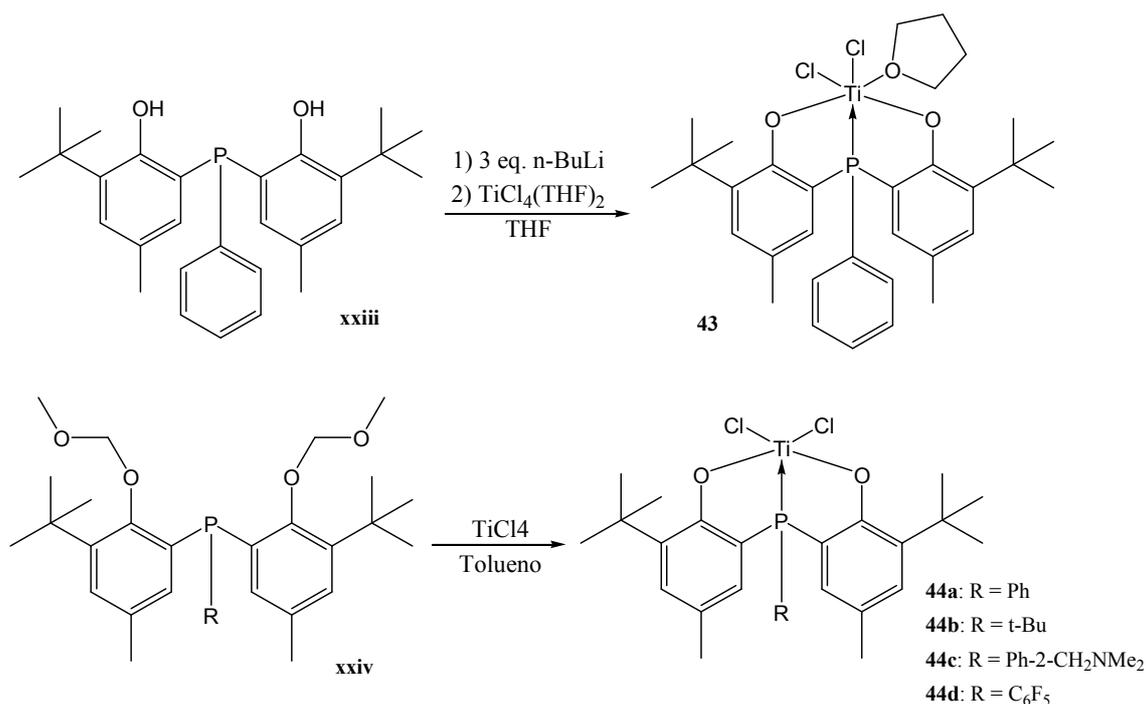


Figura 29. Complexos de Ti(IV) com ligantes [OPO] fósforo-bisfenoxi

Em polimerização de etileno ativado por MMAO, a atividade dos complexos **43**, **44a** e **44b** foram muito baixas (< 1 kg de PE/mol[M]·h·bar, 40 °C, [Al]/[Ti] = 1000). O complexo **44c** apresentou atividade baixa (6 kg de PE/mol[M]·h·bar, 40 °C, [Al]/[Ti] = 1000) e peso molecular ultra alto (1700 kg/mol). É importante notar que o complexo **44c** pode fazer uma quarta ligação dativa através do nitrogênio do ligante R. O complexo **44d** apresentou atividade moderada (10 kg de PE/mol[M]·h·bar, 40 °C, [Al]/[Ti] = 1000), peso molecular M_w elevado (166 kg/mol) e distribuição de peso molecular igual a 7.

Complexos de titânio⁴⁷ e zircônio⁴⁸ formados por ligantes bisariloxi-carbeno mostrados na Figura 30, foram sintetizados por Kawaguchi e colaboradores e testados em polimerização de etileno por Zhang e Liu.⁴⁹ A síntese dos complexos envolve a desprotonação do pré-ligante **xxv** com Na[N(SiMe₃)₂] a -78 °C em THF e posterior reação com o respectivo aduto do metal MCl₄(THF)₂. O pré-ligante tridentado coordena meridionalmente ao centro metálico.

Os testes de polimerização com os complexos **45a** – **45d** apresentaram atividades moderadas, 80 – 90 kg de PE/mol[M]·h·bar, quando ativado com MAO ([Al]/[Ti] = 1000) a 50 °C. O peso molecular M_n dos polímeros ficou em torno de 3 kg/mol.

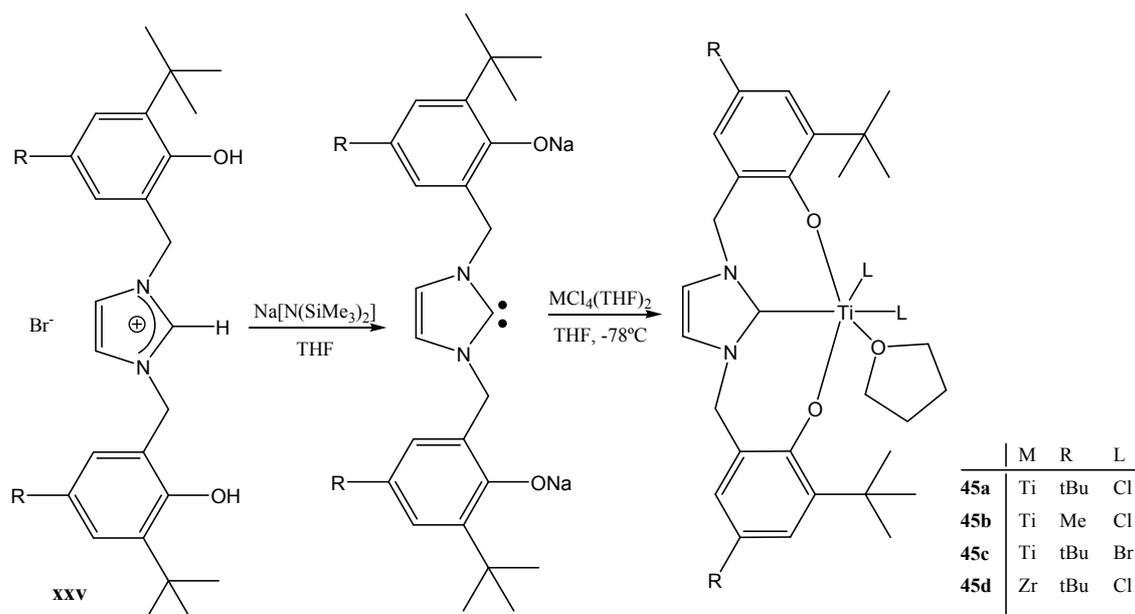


Figura 30. Complexos de Ti(IV) e Zr(IV) com ligantes [OCO] carbeno bisfenoxi

De posse de todos os dados citados nesta revisão, é possível concluir que os complexos catalíticos de metais do grupo 4 com ligantes tridentados exibem ampla gama de funcionalidades e desempenho em homo e copolimerização de α -olefinas. Pequenas mudanças na estrutura do ligante, principalmente próximo da esfera do metal coordenante, podem alterar significativamente o comportamento do catalisador.

Estes pré-catalisadores, especialmente os objetos desta tese, [NNO] e [ONO] podem contribuir para o entendimento da formação das espécies ativas e potencialmente possibilitar a criação de um catalisador projetado para uma aplicação específica.

3. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é desenvolver novos sistemas catalíticos baseado em complexos do grupo 4 contendo ligantes tridentados do tipo imina-fenolato aplicados a homo- e copolimerização do etileno. Este objetivo será alcançado através de alguns objetivos específicos:

- Síntesar e caracterizar pré-ligantes tridentados imina-fenolatos.
- Síntesar e caracterizar pré-catalisadores do grupo 4 contendo tais ligantes
- Estudar os pré-catalisadores em polimerização de eteno e copolimerização etileno/1-hexeno.
- Estudar os efeitos de alguns parâmetros reacionais sobre a atividade catalítica e as propriedades dos polímeros formados
- Correlacionar as diferentes estruturas dos pré-catalisadores com suas atividades catalíticas e as propriedades dos polímeros formados.
- Imobilizar os pré-catalisadores em sílica-MAO e estudar sua aplicação em reações de polimerização de etileno.

4. EXPERIMENTAL

4.1 PROCEDIMENTOS GERAIS

Todas as manipulações foram efetuadas em linha de vácuo/argônio utilizando técnicas de Schlenk e em câmara seca MBraun. Tolueno, tetrahidrofurano (THF) e hexano foram destilados em presença de Na/benzofenona e armazenados em ampolas sob atmosfera de argônio. A vidraria utilizada foi deixada em uma estufa a 120 °C por 12 h e resfriadas sob vácuo. Os reagentes utilizados para a síntese dos pré-ligantes e pré-catalisadores foram adquiridos da Aldrich e Acros e utilizados como recebidos. O TiCl_4 foi adquirido da Grace e diluído em tolueno (1M). Poly(metilaluminoxano) (PMAO-IP) (Akzo 13 %) foi utilizado como recebido. Os gases etileno e argônio foram adquiridos da White Martins. A sílica Grace XPO-2402 é comercializada calcinada a 600 °C em embalagem hermética. A sílica foi utilizada como recebida sendo manipulada em atmosfera inerte. Os espectros de ressonância magnética nuclear ^1H and $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ dos ligantes (25 °C), pré-catalisadores (25 °C) e dos polímeros (120 °C) foram obtidos em espectrômetros Varian Inova 300 e 400 MHz a 25°C na Central Analítica da UFRGS e no Centro de Inovação e Tecnologia da Braskem. As análises de infravermelho foram realizadas no equipamento Espectrômetro Bruker Alpha-P. As propriedades térmicas dos polímeros foram determinadas por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), utilizando um aparelho Thermal Analysis Instruments DSC-Q20 (nitrogênio ultra puro como gás de purga do forno com vazão 50 mL/min.), realizando dois ciclos de aquecimento de 40°C até 180°C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min., sendo a análise da temperatura de fusão do polímero (T_m) feita no segundo ciclo com a finalidade de eliminar a história térmica do polímero. As determinações de peso molecular viscosimétrico (PM_v) foram calculadas a partir da viscosidade intrínseca experimental ($[\eta]$, decalina a 135 °C) de acordo com a equação Mark-Houwink-Sakurada $\eta = k \cdot M_v^\alpha$ sendo $k = 6,77 \times 10^{-4}$ dl/g e $\alpha = 0,67$.⁵⁰ A viscosidade intrínseca foi medida em viscosímetro Ubbelohde No. 1, ref 530 10/I de acordo com as normas ASTM D4020-11. As análises elementares foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química – UFRGS e na Central Analítica da Universidade de São Paulo.

4.2 SÍNTESES DOS LIGANTES IMINA-FENOLATOS

4.2.1 3,5-*t*Bu-2-(OH)C₆H₂CH=N-8-C₉H₆N (L1)⁵¹

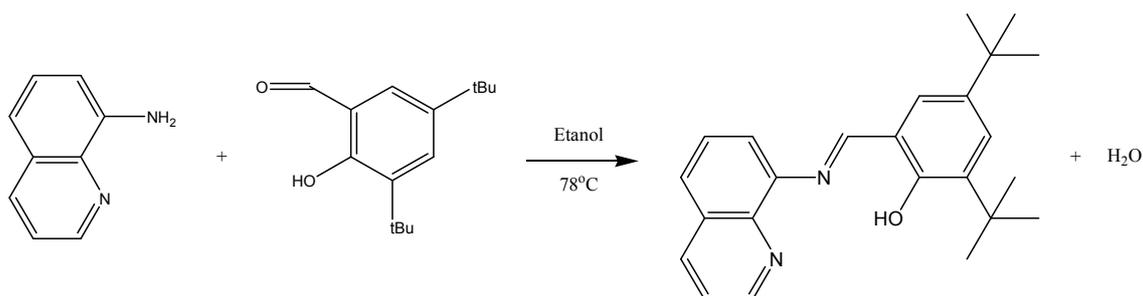


Figura 31. Rota de síntese do pré-ligante L1

Para uma solução de 8-amino-quinolina (2,16 g, 15 mmol) em etanol (30 mL), foi adicionada gota a gota uma solução de 3,5-di-*t*-butil-2-hidroxibenzaldeído (3,52 g, 15 mmol) em metanol (30 mL). A solução foi refluxada por 36 h e posteriormente resfriada a temperatura ambiente. A completa precipitação do pré-ligante ocorreu à -18 °C após um período de 24 h, havendo neste caso a formação de sólido laranja, o qual foi filtrado e seco sob vácuo. Rendimento 77 % (4,16g). RMN de ¹H em CDCl₃ a 300 MHz, δ em ppm: 14,04 (s, 1H, OH), 8,98 - 9,00 (br, 1H, aromático), 8,91 (s, 1H, CHN), 8,17 (d, 1H, aromático), 7,44-7,72 (m, 6H, aromático), 1,51 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1,34 (s, 9H, C(CH₃)₃). RMN de ¹³C em CDCl₃ a 101 MHz, δ em ppm: 166,49 (CHN), 158,93 (C aromático); 150,33 (CH aromático); 146,15 (C aromático); 142,24 (C aromático); 140,21 (C aromático); 137,00 (C aromático); 135,98 (CH aromático); 129,14 (C aromático); 128,10 (CH aromático); 126,93 (CH aromático); 126,57 (CH aromático); 125,67 (CH aromático); 121,55 (CH aromático); 119,41 (CH aromático); 118,57 (C aromático); 35,12 (C(CH₃)₃); 34,16 (C(CH₃)₃); 31,48 (C(CH₃)₃); 29,48 (C(CH₃)₃). Infravermelho (FTIR, pastilha de KBr, cm⁻¹): 3430 (f), 2950 (F), 1610 (F), 1470 (F), 1250 (F), 1050 (m), 883 (m), 791 (F), 652 (f). Análise elementar calculada para C₂₄H₂₈N₂O; C: 79,96 %; H: 7,83 %; N: 7,77 %. Encontrado: C: 79,41 %; H: 7,61 %; N: 7,68 %.

4.2.2 3,5-*t*Bu-2-(OH) $C_6H_2CH-N-C_2H_4-O-C_6H_5$ (L2)⁵²

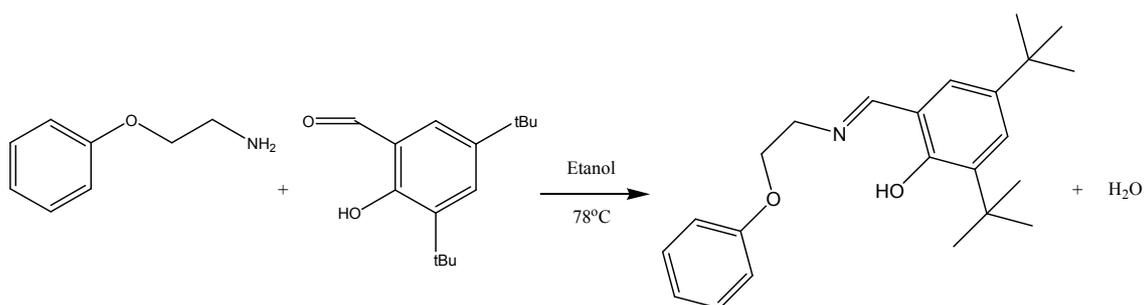


Figura 32. Rota de síntese do pré-ligante L2

Este produto foi preparado seguindo um procedimento similar ao descrito para L1, iniciando com 2-fenoxietanamina (2,05 g, 15 mmol) resultando em um sólido amarelo. Rendimento 96 % (5,09 g). RMN de ¹H em CDCl₃ a 400 MHz, δ em ppm; 13,53 (s, 1H, OH), 8,37 (s, 1H, CHN), 7,31 (d, *J* = 2,4 Hz, 1H, aromático), 7,16 – 7,22 (m, 2H, aromático), 7,03 (d, *J* = 2,4 Hz, 1H, aromático), 6,82 – 6,88 (m, 3H, aromático), 4,17 (t, *J* = 5,6 Hz, 2H, CH₂), 3,88 (t, *J* = 5,6 Hz, 2H, CH₂), 1,36 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1,24 (s, 9H, C(CH₃)₃). RMN de ¹³C em CDCl₃ a 101 MHz δ em ppm; 168,08 (CHN), 158,77 (C aromático), 158,18 (C aromático), 140,23 (C aromático), 136,84 (C aromático), 129,62 (2CH aromático), 127,22 (CH aromático), 126,18 (CH aromático), 121,10 (CH aromático), 118,00 (C aromático), 114,84 (2CH aromático), 67,27 (CH₂), 58,66 (CH₂), 35,18 (C(CH₃)₃), 34,30 (C(CH₃)₃), 31,66 (C(CH₃)₃), 29,58 (C(CH₃)₃). Infravermelho (FTIR, pastilha de KBr, cm⁻¹): 3420 (f), 2960 (F), 1630 (F), 1440 (F), 1240 (F), 1060 (m), 937 (m), 752 (F). Análise elementar calculada para C₂₃H₃₁N₁O₂; C: 78,2 %; H: 8,84 %; N: 3,96 %. Encontrado: C: 78,3 %; H: 9,21 %; N: 3,94 %.

4.2.3 3,5-*t*Bu-2-(OH) $C_6H_2CH-N-CH_2-C_6H_4OMe$ (L3)

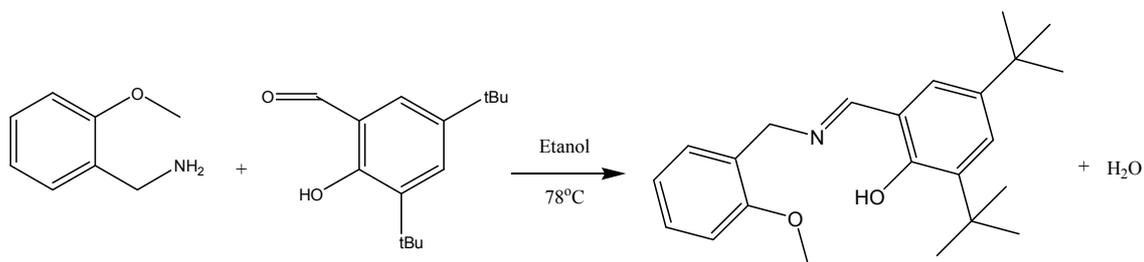


Figura 33. Rota de síntese do pré-ligante L3

Este produto foi preparado seguindo um procedimento similar ao descrito para L1, iniciando com (2-metoxifenil)metanamina (2,05 g, 15 mmol) resultando em um sólido amarelo. Rendimento 91 % (4,82 g). RMN de ¹H em CDCl₃ a 400 MHz, δ em

ppm; 13,97 (s, 1H, OH), 8,41 (s, 1H, CHN), 7,39 (d, $J = 2,5$ Hz, 1H, aromático), 7,30 – 7,24 (m, 2H, aromático), 7,10 (d, $J = 2,5$ Hz, 1H, aromático), 6,98 – 6,89 (m, 2H, aromático), 4,80 (s, 2H, CH₂), 3,85 (s, $J = 8,1$ Hz, 3H, OCH₃), 1,45 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1,32 (s, 9H, C(CH₃)₃). RMN de ¹³C em CDCl₃ a 101 MHz, δ em ppm; 166,64 (CHN), 158,23 (C aromático), 157,15 (C aromático), 139,81 (C aromático), 136,66 (C aromático), 129,28 (CH aromático), 128,48 (CH aromático), 126,78 (CH aromático), 126,60 (C aromático), 125,87 (CH aromático), 120,57 (CH aromático), 118,03 (C aromático), 110,25 (CH aromático), 57,49 (CH₂), 55,34 (OCH₃), 35,02 (C(CH₃)₃), 34,11 (C(CH₃)₃), 31,50 (C(CH₃)₃), 29,42 (C(CH₃)₃). Infravermelho (FTIR, pastilha de KBr, cm⁻¹): 3420 (f), 2960 (F), 1630 (F), 1470 (F), 1250 (F), 1040 (m), 850 (m), 644 (f), 752 (F). Análise elementar calculada para C₂₃H₃₁N₁O₂; C: 78,2 %; H: 8,84 %; N: 3,96 %. Encontrado: C: 78,0 %; H: 8,81 %; N: 3,87 %.

4.2.4 3,5-*t*Bu-2-(OH)C₆H₂CH=N-C₆H₄-O-C₆H₅ (L4)^{51a,25}

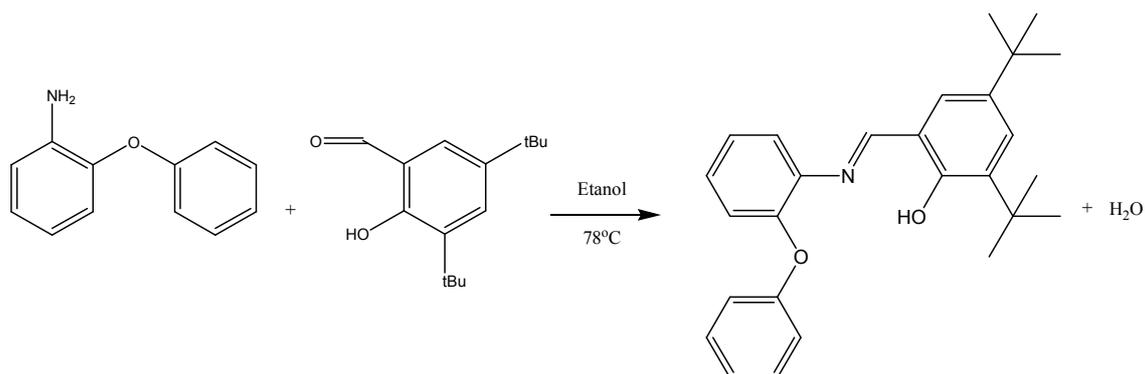


Figura 34. Rota de síntese do pré-ligante L4

Este produto foi preparado seguindo um procedimento similar ao descrito para L1, iniciando com 2-fenoxibenzenammina (2,78 g, 15 mmol) resultando em um sólido amarelo pálido. Rendimento 92 % (5,54 g). RMN de ¹H a 300 MHz em CDCl₃, δ em ppm; 13,27 (s, 1H, OH), 8,58 (s, 1H, CHN), 7,33 (d, $J = 2,4$ Hz, 1H, aromático), 7,18 – 7,23 (m, 3H, aromático), 7,07 – 7,15 (m, 3H, aromático), 6,89 – 6,99 (m, 2H, aromático), 6,90 (dd, $J = 8,7, 1,1$ Hz, 2H, aromático), 1,33 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1,22 (s, 9H, C(CH₃)₃). RMN de ¹³C em CDCl₃ a 101 MHz, δ em ppm; 164,55 (CHN), 158,44 (C aromático), 157,71 (C aromático), 149,41 (C aromático), 140,69 (C aromático), 140,21 (C aromático), 136,97 (C aromático), 129,60 (2CH aromático), 128,03 (CH aromático), 127,33 (CH aromático), 126,72 (CH aromático), 124,63 (CH aromático), 122,76 (CH aromático), 121,06 (CH aromático), 120,79 (CH aromático), 118,25 (C

aromático), 117,76 (2CH aromático), 35,05 ($C(CH_3)_3$), 34,13 ($C(CH_3)_3$), 31,45 ($C(CH_3)_3$), 29,34 ($C(CH_3)_3$). Infravermelho (FTIR, pastilha de KBr, cm^{-1}): 3430 (f), 2960 (F), 1620 (F), 1480 (F), 1240 (F), 852 (m), 750 (F). Análise elementar calculada para $C_{27}H_{31}N_1O_2$; C: 80,8 %; H: 7,78 %; N: 3,49 %. Encontrado: C: 80,4 %; H: 7,52 %; N: 3,51 %.

4.3 SÍNTESES DOS CATALISADORES DE Ti(IV), Zr(IV) e Hf(IV)

4.3.1 (L1)TiCl₃ (Ti1)

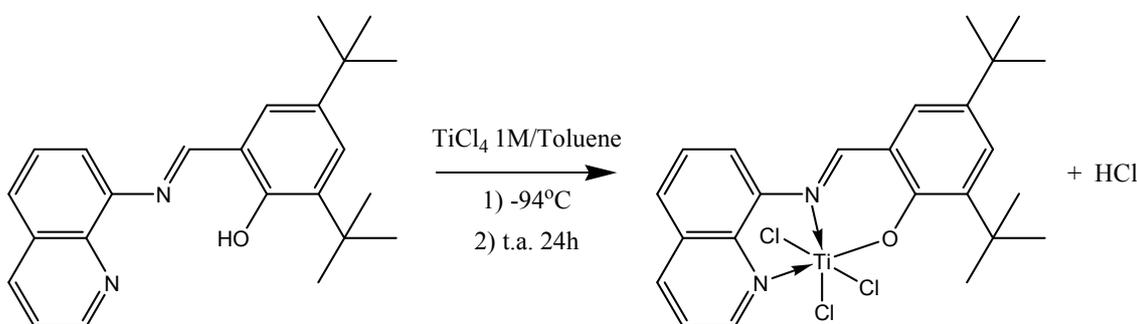


Figura 35. Rota de síntese do pré-catalisador **Ti1**

Para uma solução do pré-ligante **L1** (0,216 g, 0,600 mmol) em tolueno à $-94^{\circ}C$, foi adicionada lentamente e sob agitação 1,2 mL (1,2 mmol) de uma solução de $TiCl_4$ (1 M em tolueno). Após a adição, a solução atingiu a temperatura ambiente e permaneceu sob agitação por 24 h, onde neste período observou-se a formação de sólido marrom. O sólido foi isolado por decantação, lavado com tolueno (1 x 10 mL), hexano (2 x 10 mL) e seco sob vácuo resultando em sólido marrom escuro. Rendimento 60 % (0,184 g). RMN de 1H em $CDCl_3$ a 300 MHz, δ em ppm; 9.80 (d, $J = 4.9$ Hz, 1H, aromático), 9.00 (s, 1H, CHN), 8.50 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H, aromático), 8.10 – 7.90 (m, 2H, aromático), 7.90 – 7.70 (m, 3H, aromático), 7.50 (s, 1H, aromático), 1.60 (s, 9H, $C(CH_3)_3$), 1.40 (s, 9H, $C(CH_3)_3$). RMN de ^{13}C em CD_2Cl_2 a 75 MHz, δ em ppm; 159.63 (CHN), 152.06 (CH aromático), 140.30 (CH aromático), 133.67 (CH aromático), 131.28 (CH aromático), 129.02 (CH aromático), 128.76 (CH aromático), 123.73 (CH aromático), 117.24 (CH aromático), 31.19 ($C(CH_3)_3$), 29.79 ($C(CH_3)_3$). Infravermelho (FTIR, pastilha de KBr, cm^{-1}): 2958 (F), 2867 (f), 1600 (F), 1546 (F), 1396 (f), 1315 (F), 1243 (F), 1174 (m), 1089 (m), 973 (f), 921 (m), 869 (F), 761 (F), 692 (f), 603 (F), 518 (f). Análise elementar

calculada para $C_{24}H_{27}N_2OCl_3Ti$; C: 56,10 %; H: 5,30 %; N: 5,45 %. Encontrado: C: 55,1 %; H: 5,31 %; N: 5,20 %.

4.3.2 (L2)TiCl₃ (Ti2)

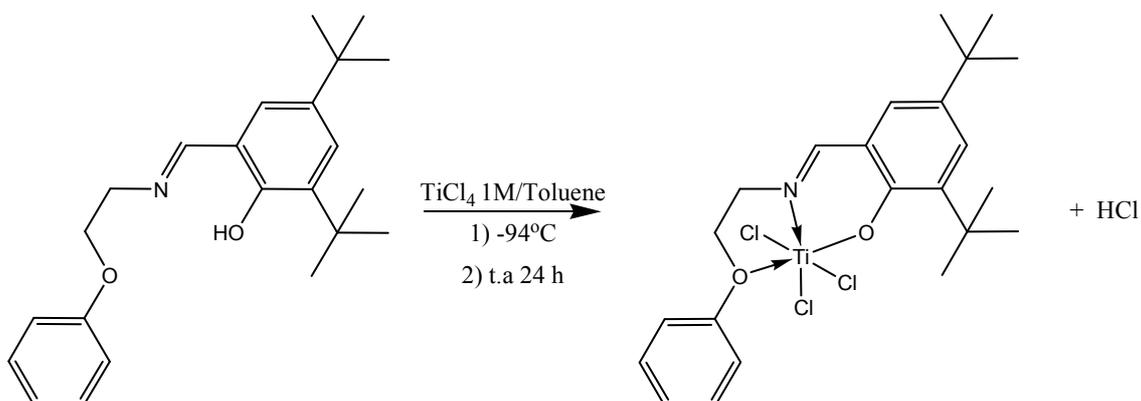


Figura 36. Rota de síntese do pré-catalisador **Ti2**

Este composto foi preparado de acordo com o método descrito na síntese do pré-catalisador **Ti1** utilizando $TiCl_4$ (1,2 mL, 1,2 mmol) e **L2** (0,212 g, 0,600 mmol). O complexo **Ti2** foi obtido como um sólido marrom. Rendimento: 92 % (0,280 g). RMN de 1H em $CDCl_3$ a 300 MHz, δ em ppm; 8.42 (s, 1H, CHN), 7.82 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.70 (d, $J = 2.0$ Hz, 1H), 7.44 (t, $J = 7.8$ Hz, 2H), 7.41 (d, $J = 1.9$ Hz, 1H), 7.32 – 7.00 (m, 1H), 4.80 (t, $J = 5.5$ Hz, 2H), 4.3 (t, $J = 5.4$ Hz, 2H), 1.50 (s, 9H), 1.30 (s, 9H). RMN de ^{13}C em $CDCl_3$ a 101 MHz, δ em ppm; 165.21 (CHN), 136.65 (CH aromático), 131.72 (CH aromático), 131.06 (CH aromático), 129.94 (2CH aromático), 129.71 (CH aromático), 127.64 (CH aromático), 69.05 (CH_2), 63.94 (CH_2), 35.77 ($C(CH_3)_3$), 35.14 ($C(CH_3)_3$), 31.34 ($C(CH_3)_3$), 29.95 ($C(CH_3)_3$). Infravermelho (FTIR, pastilha de KBr, cm^{-1}): 2960 (F), 1619 (F), 1484 (F), 1363 (m), 1245 (F), 1182 (F), 1081 (m), 1030 (m), 939 (m), 1182 (F), 892 (F), 761 (F), 692 (F), 586 (F), 489 (f). Análise elementar calculada para $C_{23}H_{30}NO_2Cl_3Ti$; C: 54,5 %; H: 5,97 %; N: 2,76 %. Encontrado: C: 54,8 %; H: 6,17 %; N: 2,09 %.

4.3.3 (L3)TiCl₃ (Ti3)

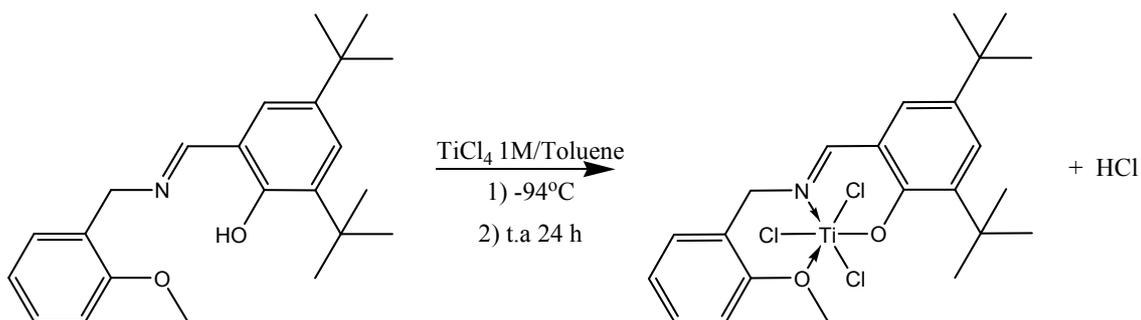


Figura 37. Rota de síntese do pré-catalisador **Ti3**

Este composto foi preparado de acordo com o método descrito na síntese do pré-catalisador **Ti1** utilizando TiCl_4 (1,2 mL, 1,2 mmol) e **L3** (0,212 g, 0,600 mmol). O complexo **Ti3** foi obtido como um sólido marrom. Rendimento: 75% (0,228 g). RMN de ^1H em CDCl_3 a 300 MHz, δ em ppm; 8,29 (s, 1H, CHN), 7,62 (d, $J = 2,4$ Hz, 1H), 7,57 – 7,46 (m, 1H), 7,40 (dd, $J = 8,3, 1,0$ Hz, 1H), 7,33 (d, $J = 2,4$ Hz, 1H), 7,22 (m, 2H), 4,97 (s, 2H), 4,86 (s, 3H), 1,53 (s, 9H), 1,32 (s, 9H). RMN de ^{13}C em CDCl_3 a 101 MHz, δ em ppm; 164.70 (CHN), 138.02 (CH aromático), 131.28 (CH aromático), 130.88 (CH aromático), 129.43 (2CH aromático), 129.33 (CH aromático), 63.83 (CH_2), 47.44 (OCH_3), 35.58 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.91 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.36 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29.96 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$). Infravermelho (FTIR, pastilha de KBr, cm^{-1}): 2958 (F), 1618 (F), 1492 (F), 1363 (f), 1247 (F), 1182 (f), 1108 (f), 1031 (f), 973 (m), 867 (F), 734 (F), 590 (m), 466 (f). Análise elementar calculada para $\text{C}_{23}\text{H}_{30}\text{N}_1\text{O}_2\text{Cl}_3\text{Ti}\cdot\text{C}_7\text{H}_8$; C: 60,16 %; H: 6,40 %; N: 2,34 %. Encontrado: C: 59,1 %; H: 6,56 %; N: 2,19 %.

4.3.4 (L4)TiCl₃ (Ti4)²⁵

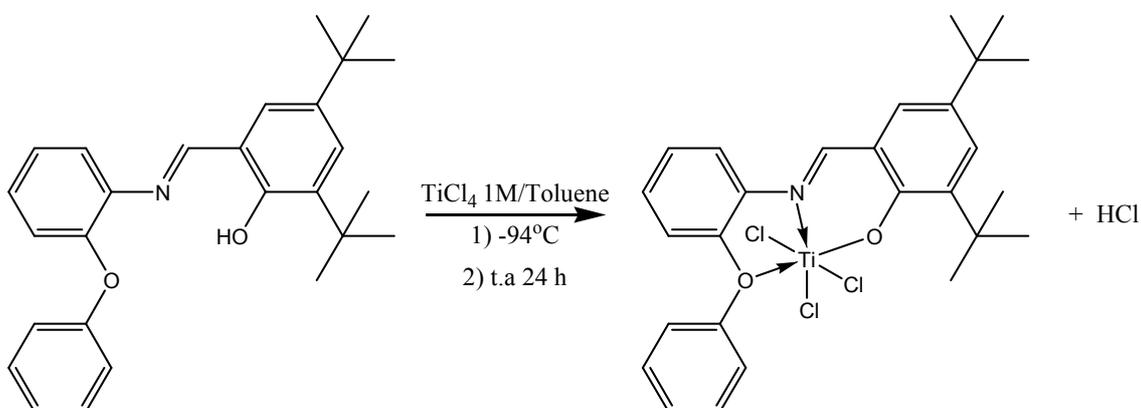


Figura 38. Rota de síntese do pré-catalisador **Ti4**

Este composto foi preparado de acordo com o método descrito na síntese do pré-catalisador **Ti1** utilizando TiCl_4 (1,2 mL, 1,2 mmol) e **L4** (0,241 g, 0,600 mmol). O complexo **Ti4** foi obtido como um sólido marrom. Rendimento: 76 % (0,253 g). RMN de ^1H em CDCl_3 a 300 MHz, δ em ppm; 8.79 (s, 1H, CHN), 7.77 (dd, $J = 8.5, 1.2$ Hz, 2H, aromático), 7.68 (d, $J = 2,3$ Hz, 1H, aromático), 7.52 – 7.65 (m, 3H, aromático), 7.41 – 7.51 (m, 2H, aromático), 7.22 (dt, $J = 7.4, 4.1$ Hz, 2H, aromático) 6.73 – 6.58 (m, 1H, aromático), 1.53 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.35 (s, 9H $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). RMN de ^{13}C em CDCl_3 a 75 MHz, δ em ppm; 158.09 (CHN), 154.31 (C aromático), 153.46 (C aromático), 148.40 (C aromático), 136.56 (C aromático), 133.49 (C aromático), 132.77 (CH aromático), 130.85 (CH aromático), 130.69 (CH aromático), 130.47 (2CH aromático), 128.48, (CH aromático), 127.31 (C aromático), 125.01, (CH aromático) 124.15 (C aromático), 123.87 (2CH aromático), 116.66 (CH aromático), 115.33 (CH aromático), 35.48 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 34.83 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 31.19 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 29.79 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$). Infravermelho (FTIR, pastilha de KBr, cm^{-1}): 2964 (F), 2869 (f), 1592 (F), 1546 (F), 1486 (F), 1386 (F), 1246 (F), 1176 (F), 1024 (f), 854 (F), 806 (m), 750 (F), 688 (f), 599 (F), 491 (f). Análise elementar calculada para $\text{C}_{27}\text{H}_{30}\text{NO}_2\text{Cl}_3\text{Ti}$; C: 58,46 %; H: 5,45 %; N: 2,52 %. Encontrado: C: 58,1 %; H: 5,46 %; N: 2,43 %.

4.3.5 (L1)ZrCl₃ (Zr1)

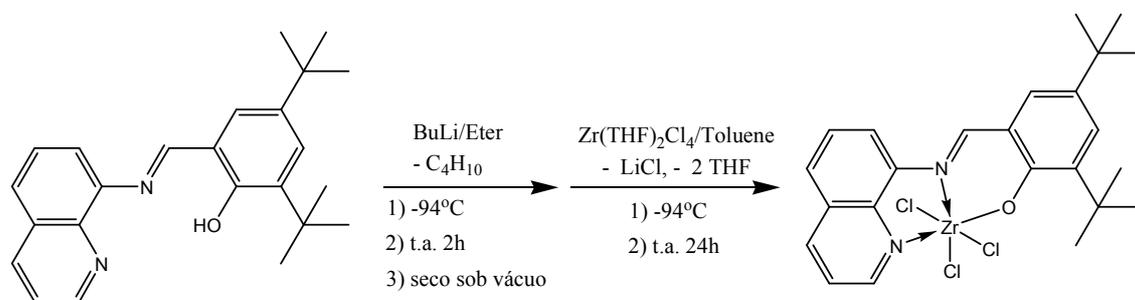


Figura 39. Rota de síntese do pré-catalisador **Zr1**

Para uma solução de **L1** (0,216 g, 0,600 mmol) em éter (15 mL), foi adicionado lentamente uma solução de $n\text{BuLi}$ (0,60 mmol, 0,25 mL, 2,4 M) em hexano a -94 °C. Após a adição, deixou-se a solução atingir a temperatura ambiente e a mesma permaneceu sob agitação por 2 h. Posteriormente, o solvente foi evaporado sob vácuo e o sal do pré-ligante **L1** dissolvido parcialmente em tolueno (15 mL). Em seguida, esta suspensão, foi adicionada lentamente e sob agitação, a uma solução do $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$ (0,226 g, 0,600 mmol) em THF (30 mL) à -94 °C. Após atingir a temperatura ambiente,

a mistura reacional permaneceu sob agitação por 24 h, ocorrendo neste período a formação de uma suspensão amarela. O sobrenadante foi filtrado para outro schlenk. O sólido amarelo restante foi extraído com tolueno a 45 °C por 6 vezes, sendo cada lavagem agregada ao sobrenadante inicial. O tolueno foi removido sob vácuo. Rendimento 53 % (0,177 g). RMN de ^1H em CDCl_3 a 300 MHz, δ em ppm; 9,6 (dd, $J = 4,9, 1,5$ Hz, 1H, aromático), 9,1 (s, 1H, *CHN*), 8,6 (dd, $J = 8,4, 1,4$ Hz, 1H, aromático), 8,1 (d, $J = 7,6$ Hz, 1H, aromático), 8,0 (d, $J = 7,9$ Hz, 1H, aromático), 7,9 – 7,80 (m, 2H, aromático), 7,8 (d, $J = 2,4$ Hz, 1H, aromático), 7,5 (d, $J = 2,5$ Hz, 1H, aromático), 1,6 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,4 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$). Infravermelho (FTIR, pastilha de KBr, cm^{-1}): 2960 (F), 1548 (F), 1544 (F), 1461 (F), 1249 (F), 1089 (f), 985 (f), 860 (F), 765 (F), 694 (f), 642 (f), 561 (m). Análise elementar calculada para $\text{C}_{24}\text{H}_{27}\text{N}_2\text{O}_1\text{Cl}_3\text{Zr}$; C: 51,7 %; H: 4,89 %; N: 5,03 %. Encontrado: C: 51,8 %; H: 5,16 %; N: 5,16 %.

4.3.6 (L1)HfCl₃ (Hf1)

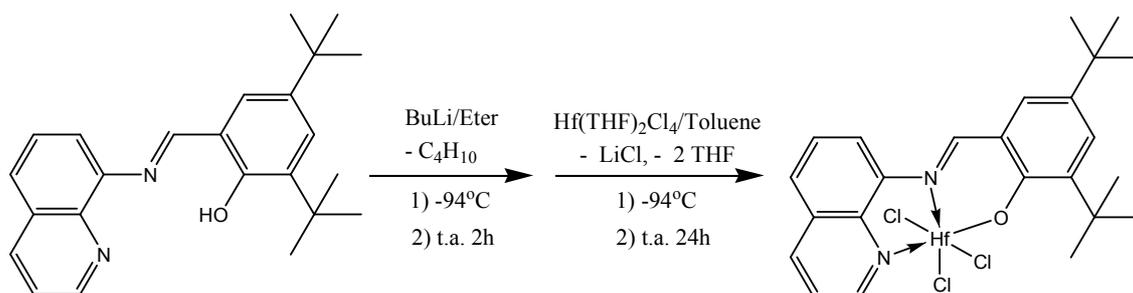


Figura 40. Rota de síntese do pré-catalisador **Hf1**

Este composto foi preparado de acordo com o método descrito na síntese do pré-catalisador **Zr1** utilizando $\text{HfCl}_4(\text{THF})_2$ (0,278 g, 0,600 mmol) e **L1** (0,216 g, 0,600 mmol). O complexo **Hf1** foi obtido como um sólido amarelo. Rendimento: 70% (0,272 g). RMN de ^1H em CD_2Cl_2 a 300 MHz, δ em ppm; 9,5 (dd, $J = 5,0, 1,5$ Hz, 1H, aromático), 9,2 (s, 1H, *CHN*), 8,7 (dd, $J = 8,4, 1,5$ Hz, 1H, aromático), 8,1 (d, $J = 7,9$ Hz, 1H, aromático), 8,0 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H, aromático), 8,0 – 7,8 (m, 3H, aromático), 7,6 (d, $J = 2,4$ Hz, 1H, aromático), 1,5 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1,4 (s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$).

4.4 PROCEDIMENTO DE IMOBILIZAÇÃO DO Ti1 EM SÍLICA MODIFICADA COM MAO

Para uma suspensão da sílica XPO-2402 (1,00 g) em tolueno (8 mL) foi adicionada, sob agitação, 2,7 mL de uma solução de PMAO-IP (13 % em peso em Al),

sendo esta solução mantida em agitação por 1 h à temperatura ambiente. Após este período, a solução foi filtrada em filtro-schlenk, e o sólido lavado com tolueno (10 x 15 mL) e seco sob vácuo por 2 h, resultado na formação de SMAO-4 (4,0 % em peso Al/SiO₂). Uma solução de **Ti1** (0,043 g, 0,083 mmol) em tolueno (4 mL), correspondendo a 0,5 % de Ti/SiO₂, foi adicionada a uma suspensão de SMAO-4 (0,800g) em tolueno (4,0 mL) e a mistura reacional deixada sob agitação por 1 h a temperatura ambiente. Posteriormente foi feita a filtração utilizando filtro-schlenk, e o sólido resultante foi lavado várias vezes com tolueno (10 x 15 mL) e seco sob vácuo por 2 h a temperatura ambiente. Teor de Ti por ICP-OES: 0,48 % em peso de Ti/SiO₂.

4.5 PROCEDIMENTO GERAL DE HOMO E COPOLIMERIZAÇÃO DE ETILENO COM 1-HEXENO.

Em um reator Büchi de 300 mL, foi adicionado tolueno (120 mL). A quantidade de cocatalisador (PMAO-IP e/ou TiBA, relação [Al]/[Ti] de 250 a 3000 molar) calculada para a reação de polimerização foi adicionada. Para as reações de copolimerização, as quantidades desejadas de 1-hexeno (1 - 10 mL) foram adicionadas nesta etapa. O reator foi aquecido a temperatura desejada (30 - 80 °C) e purgado com 5 bar de etileno por 3 vezes sendo a última mantida sob pressão por 3 minutos. Posteriormente 10 µmols do pré-catalisador foram pesados em um vial com septo de borracha. Com agitação em 1000 rpm e purga contínua de etileno, o pré-catalisador foi transferido para o reator via cânula sendo carregado por cerca de 10 mL de tolueno. Em seguida o reator foi pressurizado com 5 bar de etileno, sendo o mesmo constantemente realimentado com etileno durante 15 minutos.

Ao fim da reação, foi interrompida a alimentação de etileno, o reator foi despressurizado e 20 mL de etanol acidificado 1 % foram adicionados. Na maioria das vezes o polímero se encontrava preso às partes internas do reator e necessitava ser fragmentado para auxiliar na lavagem. O polímero foi filtrado em papel filtro e lavado com etanol (3 x 100 mL), água (3 x 100 mL), e finalmente com acetona (3 x 10 mL). Os polímeros foram secos à 60 °C por 15 h e posteriormente sob vácuo por 4 h na mesma temperatura. A maioria das reações de polimerização foi realizada no mínimo em duplicata com tolerância entre os resultados de atividade catalítica de até 15%. Somente um polímero destas duplicatas foi submetido às caracterizações. As massas de polímero tabeladas estão normalizadas para 10 µmol de pré-catalisador.

4.6 EXPERIMENTOS HETERONUCLEARES DE RMN.

Alguns experimentos utilizados nesta tese demandam um conjunto de informações complementares que podem auxiliar na interpretação dos resultados. Um resumo de seus princípios, funcionamento e aplicação estão descritos a seguir.

Os experimentos de detecção inversa aumentam a sensibilidade dos experimentos de RMN com núcleos de baixa abundância ou baixa razão magnetogírica. Primeiro a magnetização é, através de um INEPT (*Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer*), transferida de um dos prótons ao heteronúcleo via ${}^nJ_{CH}$, este é codificado através de seu deslocamento químico δ e depois a magnetização retorna ao próton via ${}^nJ_{CH}$ para poder ser detectada.⁵³

Neste trabalho utilizamos dois experimentos heteronucleares de detecção inversa para ajudar na elucidação das estruturas das moléculas dos pré-ligantes e dos pré-catalisadores:

- 1 - HSQC (*Heteronuclear Single Quantum Coherence*), que possibilita a observação das correlações a uma ligação entre o núcleo de ${}^1\text{H}$ e um heteronúcleo X, no caso ${}^{13}\text{C}$, via ${}^1J_{CH}$;
- 2 - HMBC (*Heteronuclear Multiple Bond Coherence*), que estabelece correlação a longa distância entre um próton e um heteronúcleo, neste caso ${}^{13}\text{C}$, via ${}^nJ_{CH}$ ($n = 2,3$).

O experimento HSQC está exemplificado com o pré-ligante **L1** na Figura 41. Os ápices das curvas de contorno indicam os átomos de hidrogênio (eixo x, f2) que estão correlacionados em ${}^1J_{CH}$ com os átomos de carbono (eixo y, f1) diretamente ligados a eles.

O experimento HMBC, Figura 42, estabelece a correlação a longa distância entre átomos de hidrogênio e carbono. Esta correlação depende da constante de acoplamento ${}^nJ_{CH}$. Se esta for menor que 1,0 Hz a eficiência da transferência de magnetização é mínima e o sinal de correlação fica muito difícil de ser observado. Normalmente podem-se estabelecer conexões entre hidrogênio e heteronúcleos conectados a duas ou três ligações.

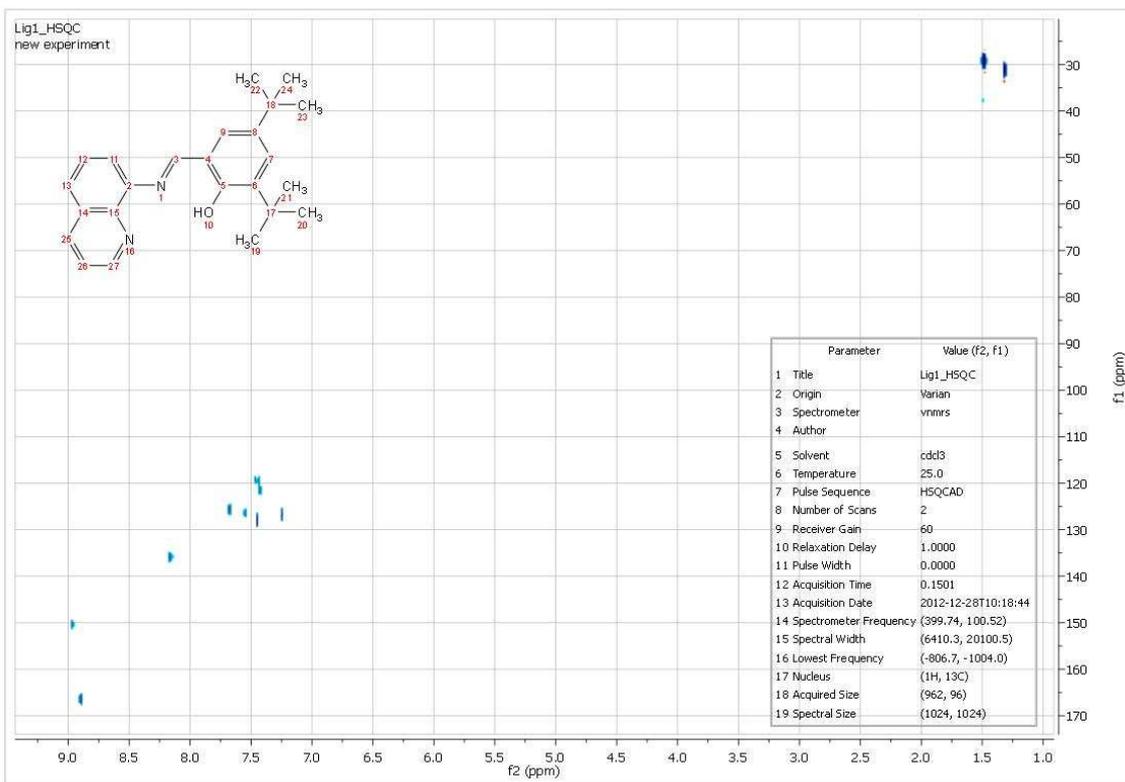


Figura 41. Mapa de contorno do espectro HSQC do pré-ligante L1 em CDCl_3 (400 MHz)

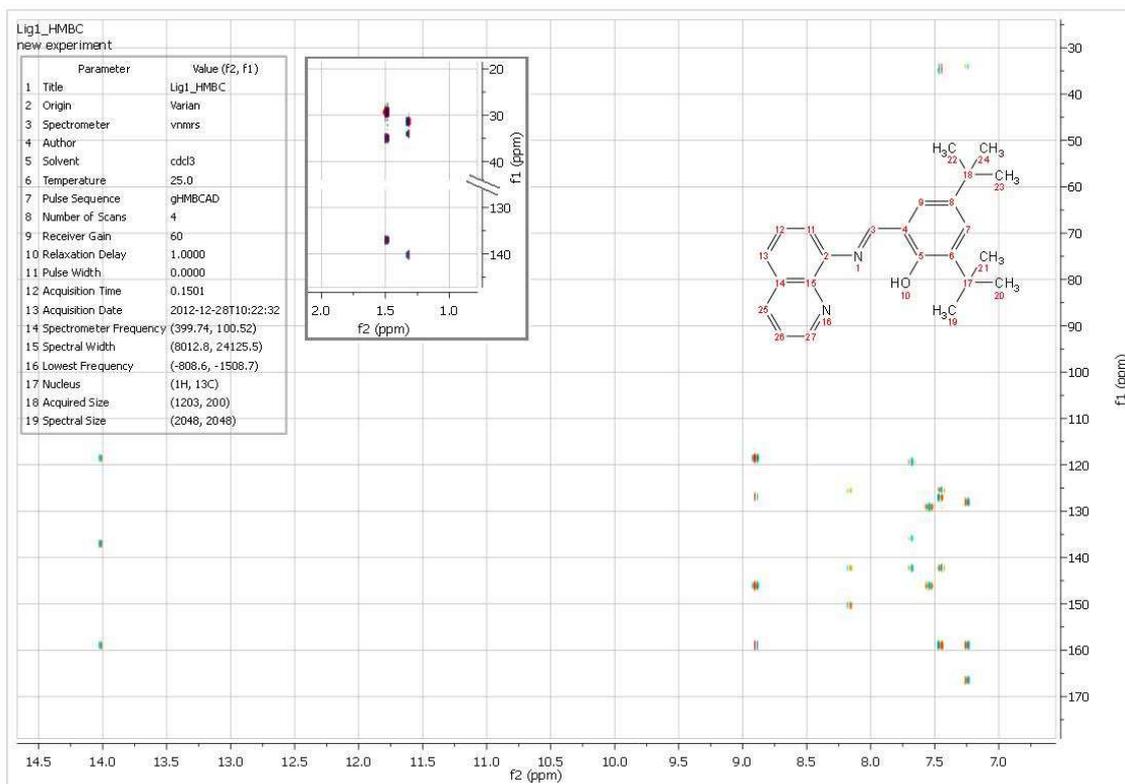


Figura 42. Mapa de contorno do espectro HMBC do pré-ligante L1 em CDCl_3 (400 MHz)

Portanto, utilizando as informações dos deslocamentos químicos e integrais dos espectros de ^1H e ^{13}C , as correlações próximas (HSQC) e as correlações a longa distância dos átomos (HMBC), é possível elucidar a estrutura de diversas moléculas orgânicas pequenas.

4.7 DETERMINAÇÃO DE RAMIFICAÇÕES NO POLIETILENO VIA RMN DE ^{13}C

Os experimentos de ^{13}C de RMN de polímero foram executados no espectrômetro Varian Inova 101 MHz a 125 °C com a mistura de solventes $\text{C}_2\text{D}_4\text{Cl}_2/\text{o-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ na razão de aproximadamente 1:3. Um filme prensado da amostra é cortado em tiras, pesado e colocado em contato com a mistura de solventes no tubo de RMN. Utilizando uma pistola de aquecimento, o polímero é dissolvido próximo da temperatura de ebulição da mistura de solventes.

Através de um experimento de RMN de ^{13}C do polímero, consegue-se estimar características da microestrutura da molécula. A inserção de um comonômero na cadeia altera os deslocamentos químicos dos carbonos próximos a ela. Na Figura 43 temos um exemplo com o comonômero 1-buteno. Sua parte alquílica, que não é conectada em série na cadeia linear principal, é chamada de ramificação de cadeia curta (SCB – *short chain branch*). Ou seja, uma ramificação de dois carbonos ligada à cadeia linear principal. Durante a reação de polimerização, alguns sistemas catalíticos produzem *in situ* ramificações de cadeia longa (LCB – *long chain branch*), também exemplificadas na Figura 43.

Randall⁵⁴ desenvolveu um método para determinação quantitativa da distribuição de comonômero, distribuição das tríades, comprimento médio da cadeia linear e fatores numéricos comparativos para copolímeros. Através de equações matemáticas, a integral dos picos é ponderada possibilitando estimar quantitativamente a distribuição dos comonômeros na cadeia polimérica.

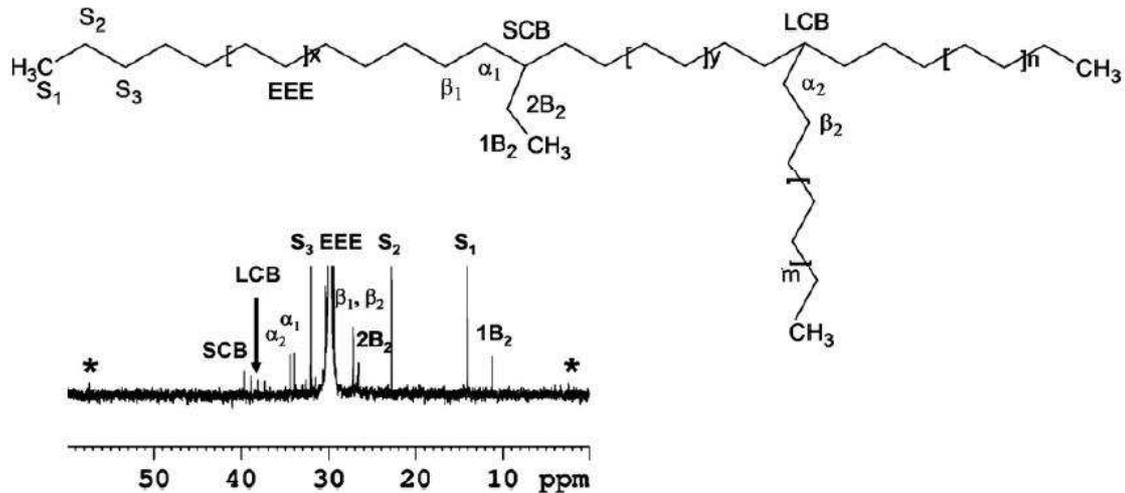


Figura 43. (a) Estrutura de uma molécula de polietileno com ramificações curtas (SCB) e longas (LCB). (b) Deslocamentos químicos de ^{13}C RMN⁵⁵

Sendo uma unidade de etileno representada por (E) e uma unidade de 1-hexeno representada por (H), o experimento de RMN de ^{13}C do polímero permite determinar se a ramificação está isolada (EEH, HEE ou EHE), próxima de outra ramificação (HEH) ou em blocos (EHH, HHE ou HHH).

O teor de comonômero incorporado na cadeia polimérica é dado por:

$$\%H = [H] \times 100 / [E] + [H]$$

Quatro índices foram criados para descrever a distribuição de comonômero na cadeia polimérica:

- SCB/1000C: quantidade de moléculas do comonômero (SCB – *short chain branch*) inserida a cada 1000 unidades de carbono,
- nE e nH: indicam os comprimentos médios dos blocos formados pelo etileno (nE) ou 1-hexeno (nH). O nE acompanha muito bem o inverso da distribuição de cadeias curtas SCB/1000C,
- MD (*Monomer dispersity*): assinala a tendência das unidades de 1-hexeno formarem séries contínuas ou clusters. Ele é praticamente o inverso do comprimento do bloco de 1-hexeno, $MD = 100 * [1/2 \text{ HE}] / [1\text{-hexeno}]$. Um valor de MD = 100 indica que as unidades de 1-hexeno estão todas “isoladas” como etileno-1-hexeno-etileno. Qualquer valor abaixo de 100 indica uma tendência de formar “cluster” ou seqüência contínuas de 1-hexeno-1-hexeno.

4.8 DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE COPOLÍMEROS.

A análise de fracionamento por cristalização em solução (CRYSTAF) é realizada monitorando a concentração do polímero em solução durante a cristalização pela redução da temperatura. Esta técnica permite estudar a distribuição de composição química (distribuição de comonômero) em polímeros semicristalinos e taticidade no polipropileno.⁵⁶

A análise de CRYSTAF foi realizada num aparelho da Polymer Char, modelo CRYSTAF 200, com solvente ODCB. A Figura 44 mostra o desenho esquemático do sistema CRYSTAF.⁵⁷

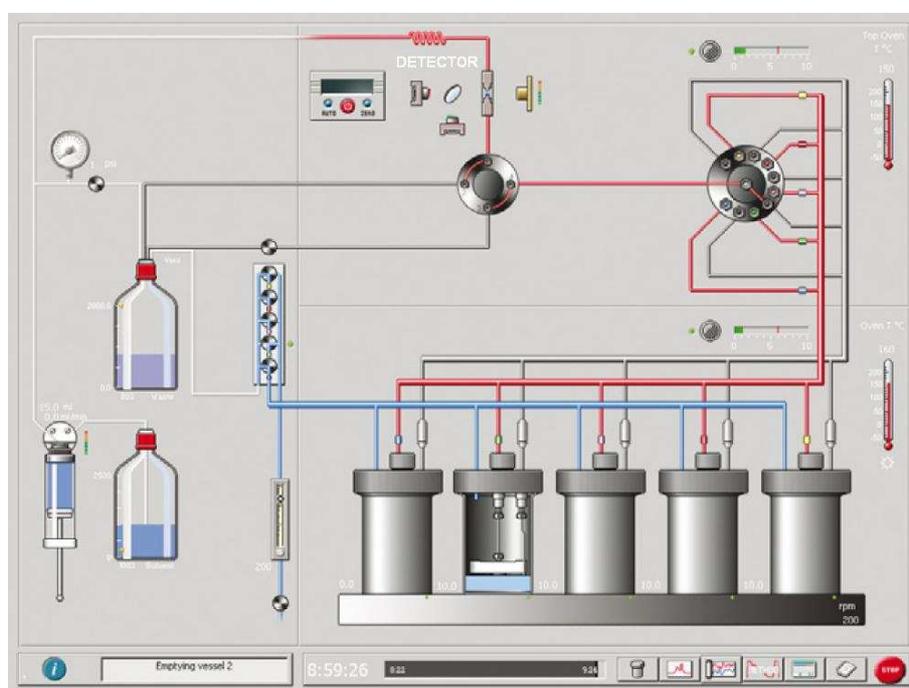


Figura 44. Desenho esquemático do sistema Crystaf

Amostras secas (270 mg) são colocadas nos potes de cristalização e o instrumento enche com solvente (30 ml de ODCB), executa a dissolução (160 °C, 1 h), cristalização e amostragem automaticamente. Após a dissolução, a temperatura é reduzida para 100 °C e estabilizada por 1h. Em seguida reduz-se de 100° a 30 °C em um tempo de 350 min. com uma rampa de temperatura de 0,2 °C/min (etapa de cristalização). Com a temperatura de 100 °C, toda a amostra está solúvel na solução. Conforme a temperatura diminui, as frações mais cristalinas tendem a precipitar, com isso a concentração do material mais ramificado aumenta na solução. Durante o

resfriamento o equipamento coleta, filtra e analisa 36 alíquotas da solução com um detector de infravermelho com comprimento de onda fixado em 3,4 μ m.⁵⁸

A Figura 45 mostra a curva de concentração da solução e a distribuição da composição química de um polímero em função da temperatura de cristalização. Este exemplo é fornecido pelo fabricante do equipamento para demonstrar seu potencial na análise de um polímero com distribuição homogênea do comonômero na cadeia polimérica.

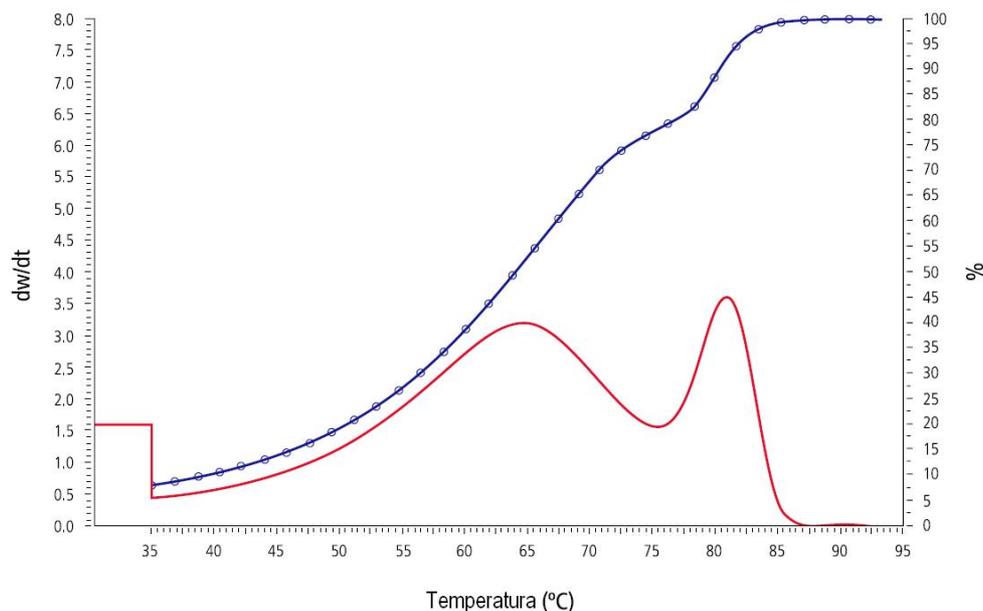


Figura 45. Curva de concentração da solução de polímero durante análise CRYSTAF e sua derivada relativa à distribuição de composição química

4.9 DETERMINAÇÃO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DO POLIETILENO

A análise reológica dos polímeros possibilita estudar o fluxo e a deformação da matéria quando aplicado uma tensão ou deformação. Os materiais poliméricos são classificados como viscoelásticos, pois apresentam ao mesmo tempo respostas características de sólidos elásticos (os quais armazenam todo o trabalho externo aplicado) e de líquidos viscosos (os quais durante a deformação dissipam todo o trabalho externo aplicado).⁵⁹

A reometria dos polímeros foi determinada num aparelho da marca Anton Paar, modelo MCR101 a 240 °C e tensão constante 1000 Pa. O experimento de reologia

dinâmico pode ser feito em um reômetro oscilatório. A amostra é colocada entre duas superfícies de geometria definida.

Neste trabalho, foi utilizada a geometria de placas paralelas, Figura 46. A uma temperatura acima da temperatura de fusão, o polímero é fundido e as placas se aproximam até ficarem a uma distância $h = 1$ mm. As medições das propriedades reológicas, viscosidade complexa η^* e módulo complexo G^* por exemplo, são feitas a partir da imposição de um fluxo de arraste oscilatório de uma das placas. A faixa de frequência de oscilação utilizada, $\omega = \gamma/\text{tempo}$, foi de 0,1 a 500 rad/s.

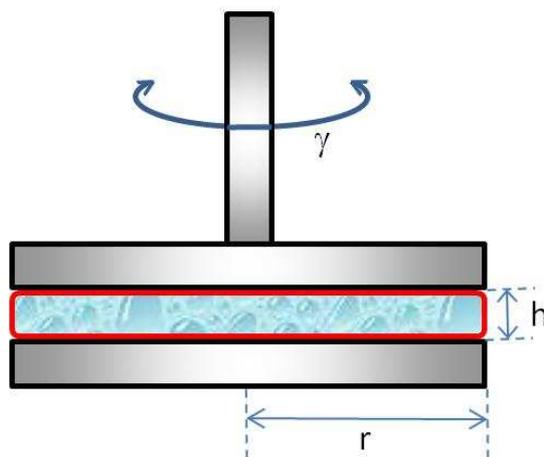


Figura 46. Geometria do reômetro de placas paralelas

Experimentalmente é observado que a maioria dos polímeros fundidos apresenta comportamento Newtoniano quando as taxas de cisalhamento são muito baixas, Figura 47. Neste momento o gradiente de velocidades não é forte o suficiente para desenovelar as macromoléculas e a viscosidade é elevada e constante. Quanto maior a viscosidade de um material, maior será a sua resistência ao escoamento. Quando a taxa de cisalhamento tende a zero, a viscosidade é chamada de viscosidade a taxa de cisalhamento zero, η_0 .

Em taxas de cisalhamento menores do que 100 s^{-1} esta análise permite realizar uma caracterização reológica completa do polímero sob deformação de cisalhamento, sendo possível correlacionar os resultados com a estrutura molecular deste polímero e sobre sua viscoelasticidade.

Quase todos os polímeros lineares, como o PEAD, o PP e o PS, podem ter η_0 relacionada ao peso molecular M_w . Esta relação é conhecida como relação de Mark-Houwink: $\eta_0 = KM_w^\alpha$, onde K e α são constantes para um dado polímero numa dada

temperatura. Desta forma a viscosidade zero da amostra depende do PM, DPM, linearidade da cadeia, composição química, temperatura da análise, etc.

Quando as taxas de cisalhamento aumentam, os polímeros fundidos apresentam comportamento pseudoplástico. As macromoléculas começam a desfazer os nós entre elas e a viscosidade η começa a diminuir. Nesta região a viscosidade pode ser representada pela chamada Lei das Potências, expressa pela seguinte relação: $\eta = m\dot{\gamma}^{n-1}$ onde m e n são conhecidos, respectivamente, como consistência e índice da Lei das Potências.

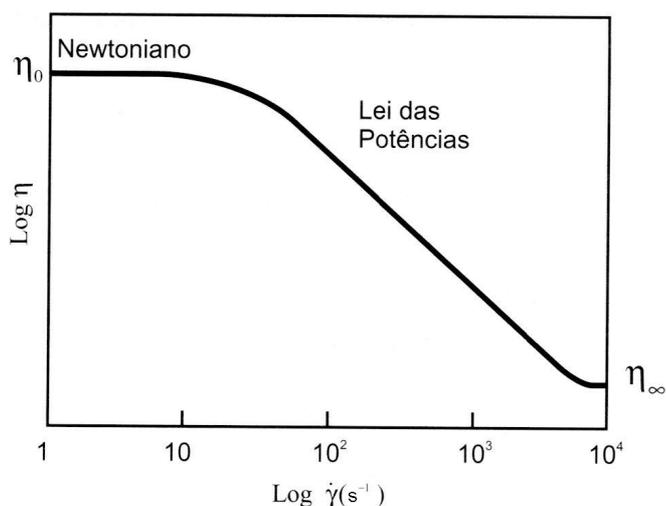


Figura 47. Curva típica de viscosidade *versus* taxa de cisalhamento para um polímero fundido a uma dada temperatura

Geralmente, se a distribuição de peso molecular aumenta, a taxa de cisalhamento em que ocorre a transição entre o platô Newtoniano e a região da Lei das Potências diminui, Figura 48. Observa-se também que, para DPM largas a viscosidade decresce mais rapidamente do que para DPM mais estreitas, ou seja, a pseudoplasticidade do material aumenta e a inclinação da curva $\eta \times \dot{\gamma}$ aumenta.

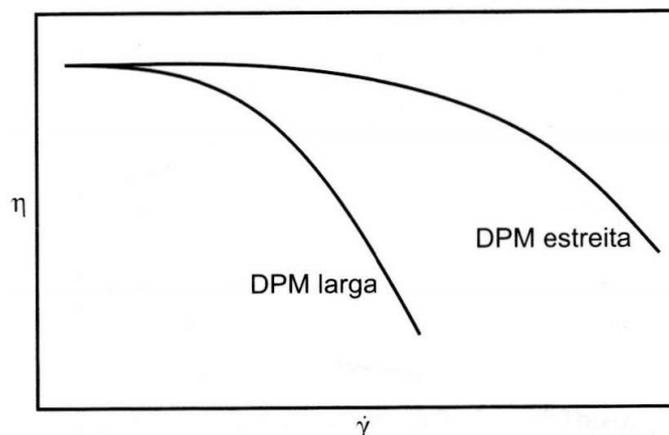


Figura 48. Viscosidade *versus* taxa de cisalhamento para um polímero de mesmo peso molecular M_w , mostrando a influência da distribuição de peso molecular

Ao final do experimento as taxas são altas e as macromoléculas já desfizeram quase todos os nós entre elas e se orientarão na direção do fluxo, diminuindo a viscosidade.

No caso de polímeros fundidos, normalmente a dependência da viscosidade em relação à temperatura pode ser expressa por uma relação tipo Arrhenius $\eta = ae^{-E_a/RT}$, onde a , E_a (energia de ativação do fluxo) e R são constantes. No entanto a temperatura influencia muito mais fortemente a região do platô Newtoniano do que a região da Lei das Potências, Figura 49. Uma elevação na temperatura provoca um aumento nos movimentos intermoleculares e no volume livre entre as moléculas. Esse aumento de volume livre diminui o atrito entre as moléculas e, conseqüentemente, diminui a viscosidade. Já a inclinação da curva praticamente não se altera com a temperatura, como pode ser visto na Figura 49.

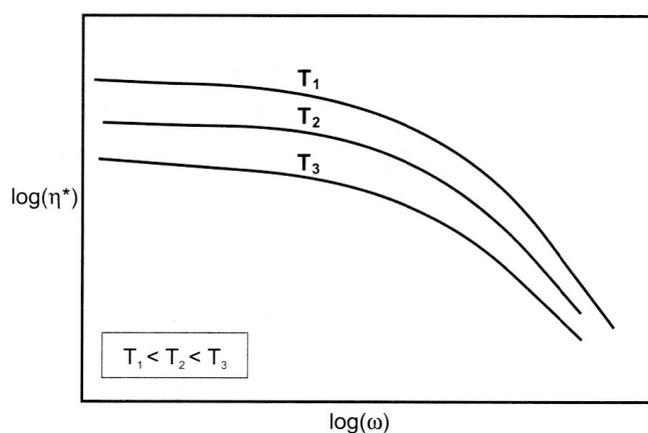


Figura 49. Gráfico de viscosidade complexa $\eta^*(\omega)$ em função da frequência a diferentes temperaturas

A equação da viscosidade complexa $\eta^* = ((G'/\omega)^2 + (G''/\omega)^2)^{1/2}$ é composta pelo módulo de armazenamento em cisalhamento G' (contribuição elástica ou armazenamento de energia em cada ciclo) e o módulo de perda em cisalhamento G'' (contribuição viscosa ou dissipação de energia em cada ciclo). Os módulos elástico G' e viscoso G'' também são funções da tensão e da deformação aplicada ao material.

No caso das propriedades viscoelásticas no estado fundido, $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ também variam com o peso molecular e com a DPM. Num gráfico de G' e G'' em função da frequência de oscilação ω , Figura 50, o ponto em que as curvas dos módulos se cruzam é definido como módulo de cruzamento ou interseção dinâmico, $G_c(\omega_c)$.

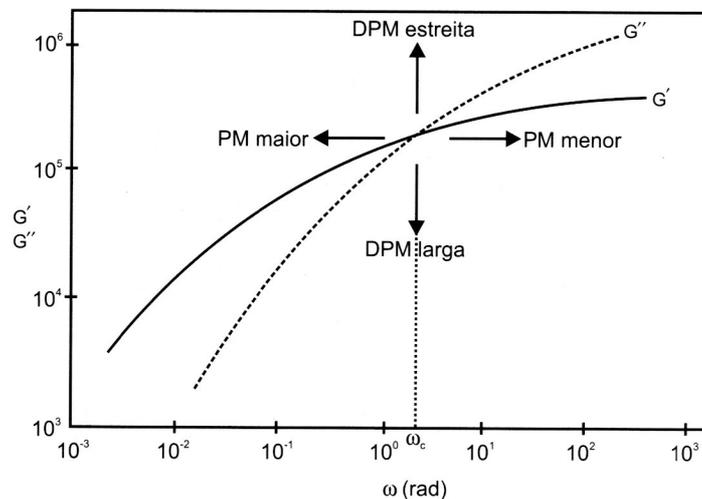


Figura 50. Curvas de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ para um dado polímero, indicando como $G_c(\omega_c)$ se desloca com a variação do peso molecular e da distribuição de peso molecular

O ponto $G_c(\omega_c) = G'(\omega) = G''(\omega)$ se desloca horizontalmente, paralelo ao eixo x, se o peso molecular é alterado. Quanto maior peso molecular, menor o valor de ω_c . Quanto menor o peso molecular, maior o valor de ω_c . Se a distribuição do peso molecular é alterada, o ponto $G_c(\omega_c) = G'(\omega) = G''(\omega)$ se desloca verticalmente, paralelo ao eixo y. Quanto mais larga a DPM, menor o valor de G_c . Quanto mais estreita a DPM, maior o valor de G_c .

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Durante o desenvolvimento deste trabalho, foram sintetizados quatro pré-ligantes tridentados iminofenolatos **L1** - **L4** dos tipos [NNO] e [ONO]. A partir destes pré-ligantes, quatro pré-catalisadores de titânio(IV) **Ti1** - **Ti4**, um pré-catalisador de zircônio(IV) **Zr1** e um pré-catalisador de háfnio(IV) **Hf1** foram sintetizados, caracterizados e testados em polimerização de etileno e copolimerização com 1-hexeno.

5.1 PRÉ-LIGANTES TRIDENTADOS IMINA-FENOLATOS

Os pré-ligantes **L1** - **L4** do tipo imina-fenolatos foram sintetizados via reação de condensação de base de Schiff entre a amina primária correspondente e 3,5-ditertbutil-2-hidroxibenzaldeído em refluxo de etanol, Figura 51. Estes pré-ligantes foram obtidos com bons rendimentos (77 – 96 %) e caracterizados por espectroscopia de RMN de ^1H , ^{13}C , DEPT, HSQC e HMBC, análise elementar e espectroscopia na região do infravermelho.

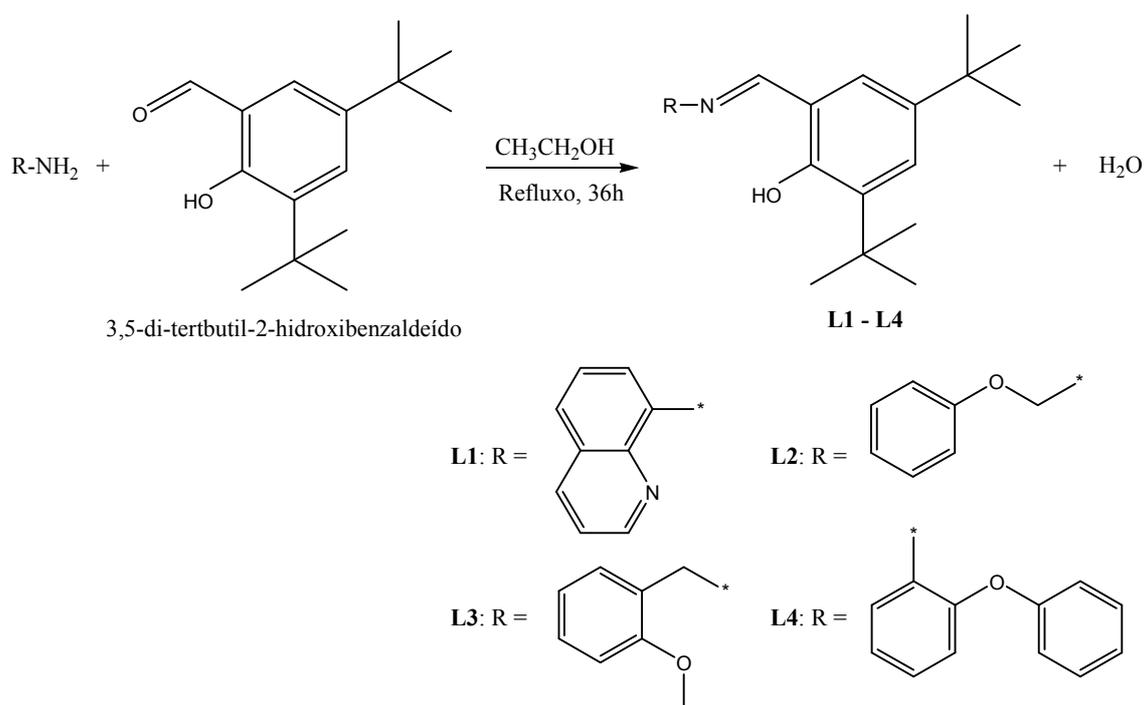


Figura 51. Rota de síntese dos pré-ligantes **L1** - **L4**

A caracterização por RMN de ^1H dos pré-ligantes **L1** - **L4**, corroborou as estruturas propostas. O hidrogênio da hidroxila do fenol é bastante desblindado nestas estruturas, apresentando deslocamentos químicos entre 13,3 a 14,0 ppm. No precursor

dos quatro pré-ligantes, 3,5-di-tertbutil-2-hidroxibenzaldeído, o deslocamento químico do hidrogênio da hidroxila é de 11,6 ppm.

O hidrogênio do grupo *CHN* nos pré-ligantes **L1** – **L4** tem deslocamento químico entre 8,3 – 8,9 ppm. Todos os outros hidrogênios aparecem em campo mais alto do que o hidrogênio do *CHN* à exceção do pré-ligante **L1**. Neste, o hidrogênio aromático vizinho ao nitrogênio na quinolina tem deslocamento químico em 9,0 ppm.

A presença do grupo funcional imina também pode ser confirmada nos espectros de RMN de ^{13}C através do sinal observado na faixa de 165 – 168 ppm e através das bandas de estiramentos $\nu_{\text{C=N}}$ na região do infravermelho características das iminas entre 1590 – 1620 cm^{-1} nos pré-ligantes **L1** - **L4**.

Os resultados da análise elementar foram precisos nos pré-ligantes, ratificando a eficiência da reação e a pureza dos produtos.

5.2 PRÉ-CATALISADORES DE TITÂNIO(IV) CONTENDO LIGANTES IMINA-FENOLATO TRIDENTADOS

Visando estabelecer uma rota geral de síntese viável para a preparação dos pré-catalisadores de titânio(IV) contendo os ligantes imina-fenolato tridentados, estudos iniciais foram realizados, Figura 52. As rotas em que o aduto de titânio, $\text{TiCl}_4(\text{THF})_2$, foi utilizado obteve-se misturas de produtos de difícil separação.

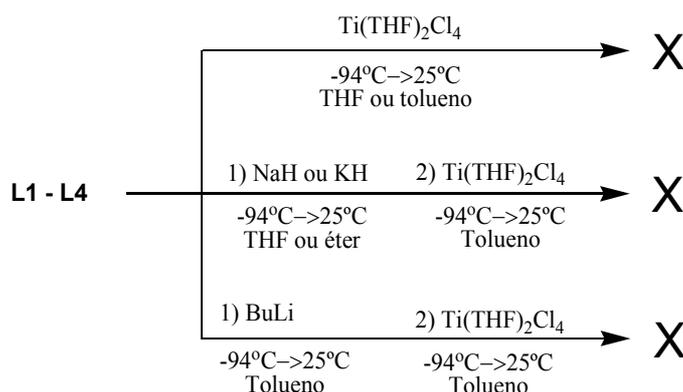


Figura 52. Rotas experimentadas para síntese dos pré-catalisadores **Ti1** – **Ti4**

Na sequência do estudo de rotas, a reação de dois equivalentes do TiCl_4 com os pré-ligantes **L1** - **L4** em tolueno, resultou na formação dos complexos **Ti1** - **Ti4** como sólidos marrons em rendimentos variando de 75 - 92 %, como apresentado na Figura

53. Os compostos foram caracterizados por análise elementar e espectroscopia de RMN e infravermelho.

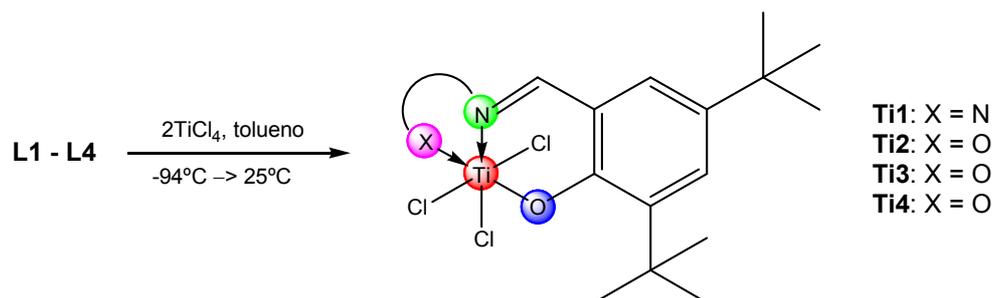


Figura 53. Rota de síntese dos pré-catalisadores **Ti1** - **Ti4**

No espectro na região do infravermelho dos pré-catalisadores **Ti1** - **Ti4** observa-se o desaparecimento da banda em 3450 cm^{-1} referente ao estiramento OH, caracterizando a desprotonação dos ligantes. A Figura 54 mostra como exemplo o espectro do complexo **Ti1**.

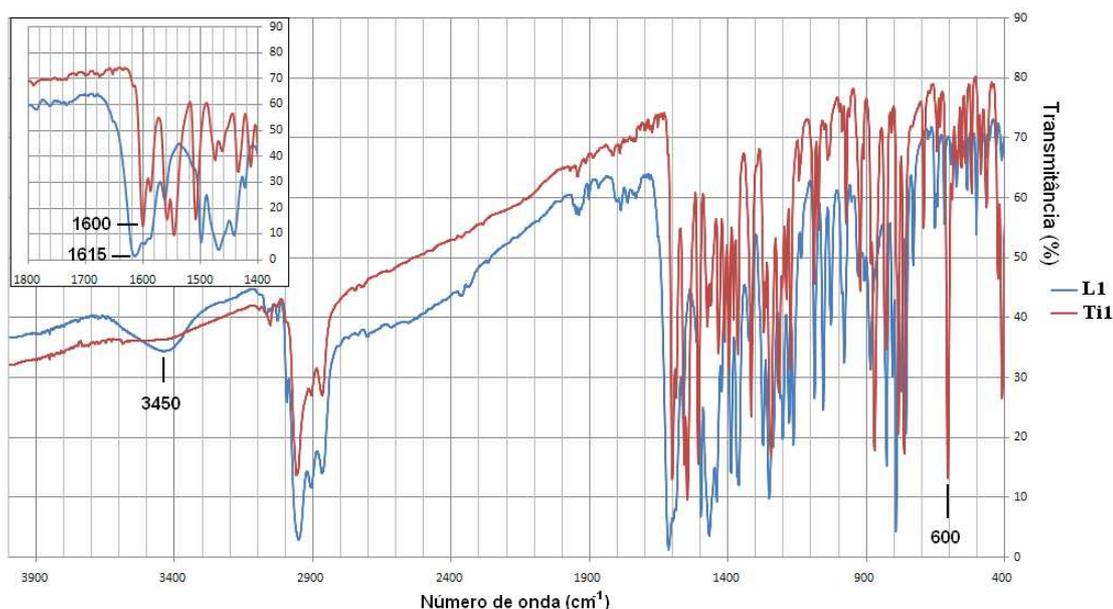


Figura 54. FTIR do pré-ligante **L1** e pré-catalisador **Ti1**

Ainda sobre o espectro de infravermelho, os complexos **Ti1**, **Ti2** e **Ti4** apresentaram uma mudança significativa na região próxima a 600 cm^{-1} . A coordenação do pré-ligante com o titânio provocou o aparecimento ou aumento de intensidade da deformação fora do plano $\text{C}=\text{C}$ de aromáticos substituídos.

As bandas de absorção do estiramento da imina $\text{C}=\text{N}$, entre $1615 - 1634\text{ cm}^{-1}$, dos pré-ligantes **L1** - **L4** foram reduzidas entre $8 - 15\text{ cm}^{-1}$ no número de onda quando seus respectivos complexos catalíticos **Ti1** - **Ti4** foram formados, Tabela II. Isto indica que a

ligação dativa que o átomo de nitrogênio faz com o metal, diminui a força da ligação C=N, reduzindo o seu número de onda. O mesmo efeito é encontrado na literatura, por exemplo o complexo **16** da Figura 12, onde o estiramento $\nu_{(C=N)}$ passa de 1637 cm^{-1} no pré-ligante para 1610 cm^{-1} no complexo de titânio.^{26,34,60}

Tabela II. Frequência das bandas de estiramento $\nu_{(C=N)}$ determinada nos pré-ligantes **L1 – L4** e complexos **Ti1 – Ti4**.

Estruturas	Pré-ligante (cm^{-1})	Pré-catalisador (cm^{-1})
L1, Ti1	1615	1600
L2, Ti2	1634	1620
L3, Ti3	1628	1618
L4, Ti4	1618	1610

Os espectros de RMN ^1H dos pré-catalisadores **Ti1 - Ti4** mostraram também o desaparecimento do pico referente ao hidrogênio da hidroxila (13 – 14 ppm). Na Figura 55 é apresentado o espectro de RMN de ^1H do pré-catalisador **Ti1**.

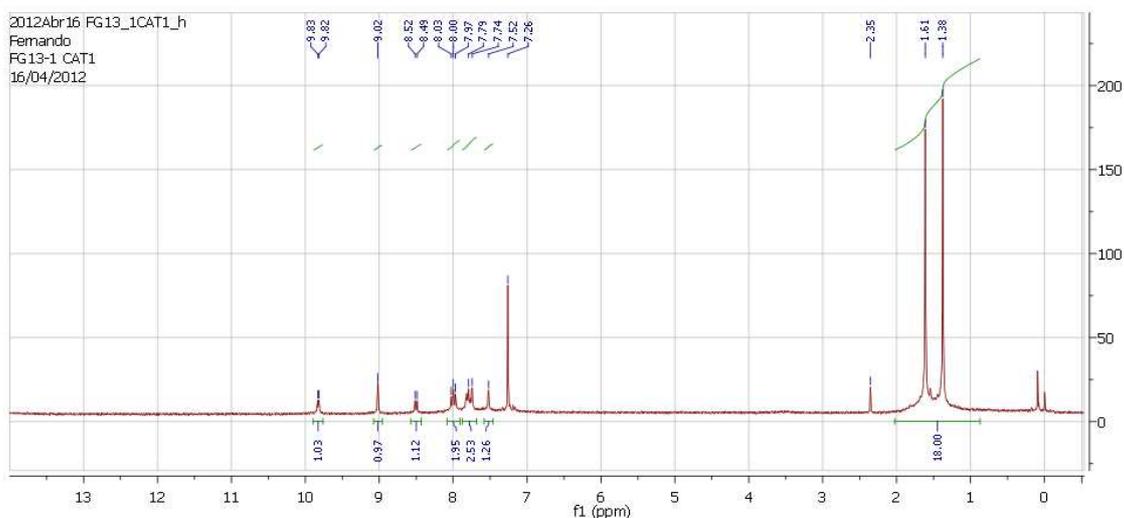


Figura 55. RMN de ^1H do pré-catalisador **Ti1**

Para se determinar a estrutura molecular dos complexos de titânio, ou mesmo com os complexos de zircônio e háfnio, foram tentadas diversas técnicas de recristalização. A obtenção de cristais adequados para a análise por difração de raios X foi tentada em sistemas do tipo solvente/contra-solvente, resfriamento até $-20\text{ }^\circ\text{C}$ em tolueno e por evaporação de solvente. No entanto, não obteve-se sucesso com nenhuma das técnicas utilizadas. Na maioria das vezes havia a formação de precipitado pulverizado ou cristais que não difratavam o suficiente para uma coleta de dados

consistente. Na tentativa de cristalizar complexos semelhantes ao **Ti1** (complexo 6 da Figura 3 na página 6), Lamberti et al.²⁹ relataram que todas as tentativas de obter cristal para determinação da estrutura por raios X falharam, mesmo usando um criostato programável.

5.3 PRÉ-CATALISADORES DE ZIRCÔNIO(IV) CONTENDO LIGANTES IMINA-FENOLATO TRIDENTADOS

A síntese de uma nova série de pré-catalisadores de zircônio foi estudada com os pré-ligantes **L1** – **L4**. Somente houve êxito na síntese de um complexo com zircônio quando se utilizou o pré-ligante **L1**. É interessante notar que este pré-ligante tem uma propensão maior de se complexar eficientemente aos complexos do grupo 4. Por exemplo, enquanto Bergamo e colaboradores⁶¹ estudavam a síntese de complexos semi metalocenos com os pré-ligantes **L1** - **L4**, somente o complexo $[(\mathbf{L1})\text{ZrCpCl}_2]$ foi isolado.

Analisando este conjunto de pré-ligantes, uma característica que se destaca no pré-ligante **L1** é a rigidez em sua estrutura. Vale lembrar que durante as sínteses de complexos, aparentemente são formadas misturas de produtos. Portanto, esta redução nos graus de liberdade da conformação da molécula pode reduzir ao mínimo as opções de coordenação, o que acaba possibilitando o isolamento dos complexos. Além disso, este pré-ligante **L1** é o único nesta série com dois átomos de nitrogênio que se ligam ao metal central, sendo que o segundo nitrogênio participa de um sistema aromático. Estas características fazem com que os orbitais do átomo doador do pré-ligante **L1** seja substancialmente diferente dos outros pré-ligantes que tem o oxigênio como átomo doador.

Duas rotas de síntese lograram êxito na síntese do complexo **Zr1**, Figura 56. Estas consistiam da remoção do hidrogênio da hidroxila através de uma base de Lewis, seguido da reação com o aduto de zircônio $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$. Após 24 h a temperatura ambiente, o complexo catalítico era separado dos sais NaCl ou LiCl através de extração a quente em tolueno.

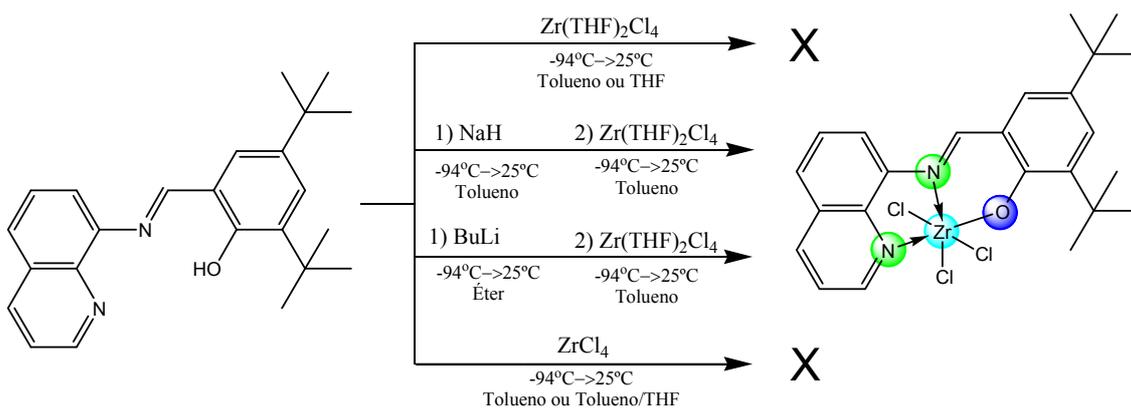


Figura 56. Rotas experimentadas para síntese dos pré-catalisadores de zircônio

Nas caracterizações por RMN de ^1H do complexo **Zr1**, Figura 57, a desprotonação do pré-ligante pode ser identificada pelo desaparecimento do pico referente ao hidrogênio da hidroxila (13 – 14 ppm). Todos os outros picos estão coerentes com suas integrais e com o RMN de ^1H do pré-ligante **L1**.

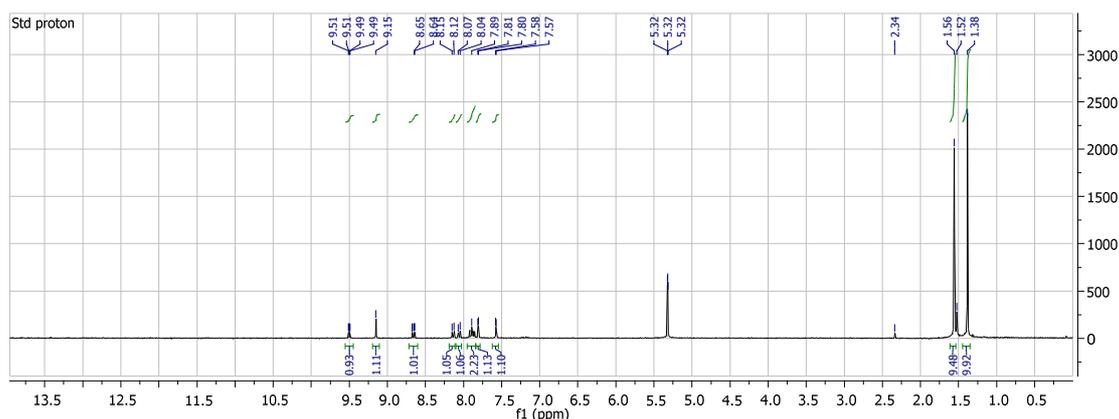


Figura 57. RMN de ^1H a 300 MHz em CD_2Cl_2 do pré-catalisador **Zr1**

A análise elemental do pré-catalisador **Zr1** demonstra a eficiência na síntese e corrobora a estrutura proposta.

5.4 PRÉ-CATALISADORES DE HÁFNIO(IV) CONTENDO LIGANTES IMINA-FENOLATO TRIDENTADOS

A síntese dos complexos de Háfnió foi experimentada com o aduto $\text{HfCl}_4(\text{THF})_2$ e os pré-ligantes **L1**, **L2** e **L4**. O pré-ligante **L1** foi o único que proporcionou a formação de um complexo catalítico que foi isolado e caracterizado por RMN, Figura 58.

Após

24 h em temperatura ambiente o pré-catalisador **Hf1** foi extraído a quente com tolueno para separá-lo dos outros produtos.

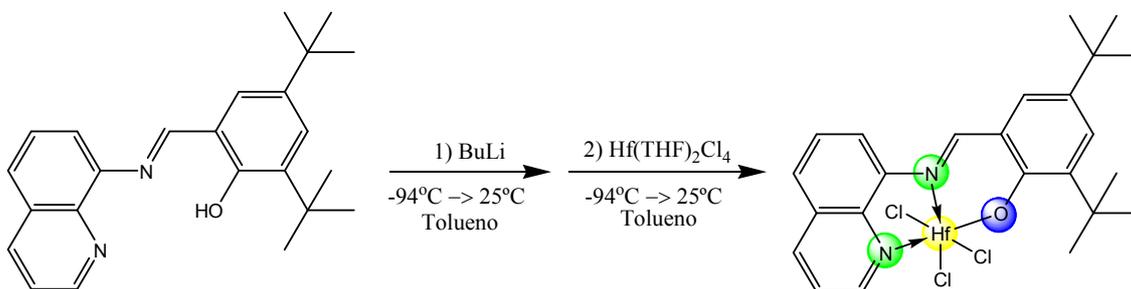


Figura 58. Síntese do pré-catalisador **Hf1**

Nas caracterizações por RMN de ^1H do complexo **Hf1**, Figura 59, a desprotonação do pré-ligante foi evidenciada pelo desaparecimento do pico referente ao hidrogênio da hidroxila (13 – 14 ppm). Todos os outros picos estão coerentes com suas integrais e com o RMN de ^1H do pré-ligante **L1** além do espectro ser bastante similar aos espectros dos precursores **Ti1** e **Zr1**.

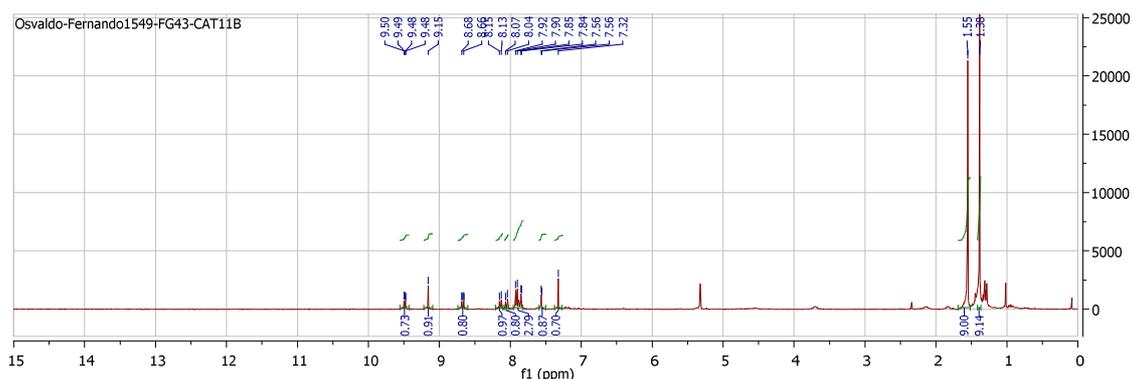


Figura 59. RMN de ^1H em CD_2Cl_2 a 300 MHz do pré-catalisador **Hf1**

5.5 POLIMERIZAÇÕES COM ETILENO

O desempenho do catalisador é determinado tanto por efeitos estéricos quanto eletrônicos. Os ligantes influenciam significativamente em ambos os aspectos. Esta interação do ligante com o centro metálico modula, por exemplo, a relação entre as reações de propagação e terminação da cadeia, determinando o peso molecular da resina.

Um catalisador de alta produtividade que gera um polietileno de elevado peso molecular precisa ter um balanço ótimo entre os efeitos estéricos e eletrônicos para que

a olefina consiga, alternadamente se aproximar facilmente do metal e se afastar rapidamente para a propagação da cadeia. Este efeito foi evidenciado por cálculos de DFT realizados para um catalisador zirconoceno mostrando que os elétrons num ligante ciclopentadienil migram entre o metal e o ligante durante a inserção do etileno na ligação Zr-C.⁹

Tabela III. Resultados da polimerização dos pré-catalisadores **Ti1** – **Ti4**, **Zr1** e **Hf1**.

Ent.	Cat.	Metal	Rendimento (g)	^a Atividade	^b T _m (°C)	^c χ _c (%)	^d PM _v (kg/mol)
1	Ti1	Ti	1,07	430	135	65	282
2	Ti2	Ti	0,82	330	134	53	184
3	Ti3	Ti	0,50	200	134	67	355
4	Ti4	Ti	1,65	660	132	68	343
5	Zr1	Zr	0,12	50	134	25	700
6	Hf1	Hf	0,10	40	133	21	620

Condições de polimerização: 10μmol de pré-catalisador, 120 mL de tolueno, 60 °C, PMAO-IP, [Al]/[M] = 500, 5 bar de eteno, 15 minutos de reação. ^aAtividade catalítica em kg de PE/mol[M]·h·bar. ^b Temperatura da segunda fusão. ^c Teor de cristalinidade. ^d Peso molecular viscosimétrico.

Os complexos de titânio **Ti1** – **Ti4** apresentaram atividades altas (200 – 660 kg de PE/mol[Ti]·h·bar) e pesos moleculares dos polímeros elevados (184 – 355 kg/mol). A estrutura dos ligantes influenciou significativamente no comportamento dos catalisadores gerando atividades catalíticas ordenadas conforme a Figura 60.

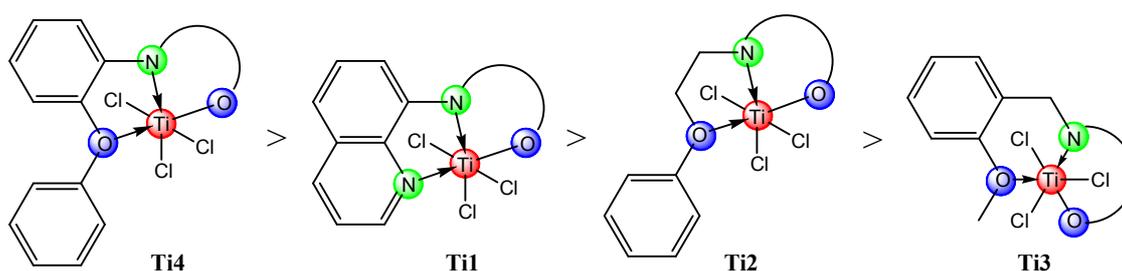


Figura 60. Sequencia de atividade dos complexos catalíticos de titânio

Os complexos **Ti4** e **Ti1** apresentaram as maiores produtividades da série. Estes dois complexos também apresentaram os menores números de onda $\nu_{(C=N)}$ da Tabela II, 1610 e 1600 cm^{-1} respectivamente. Analisando a densidade eletrônica do sistema $C=N \rightarrow Ti$ para os complexos **Ti4** e **Ti1**, os valores mais baixos do estiramento $\nu_{(C=N)}$ indicam que as ligações $C=N$ terem menor caráter de dupla ligação e portanto, maior doação para o

átomo de titânio. Esta doação provavelmente estabiliza a espécie ativa, favorecendo a atividade catalítica.

O complexo **Ti3** é o único nesta série que contém um metalacido de seis membros na parte da estrutura mostrada na Figura 60. O ângulo de quelação formado pelos átomos O-Ti-N precisa ser maior do que a geometria natural de complexos do bloco *d* devido à necessidade de suportar um anel de seis membros. Isto gera uma tensão adicional na estrutura e pode provocar a mudança na isomeria (equatorial-equatorial, equatorial-axial) ou desestabilização do isômero ativo.⁶² Neste caso o resultado foi a diminuição da atividade catalítica.

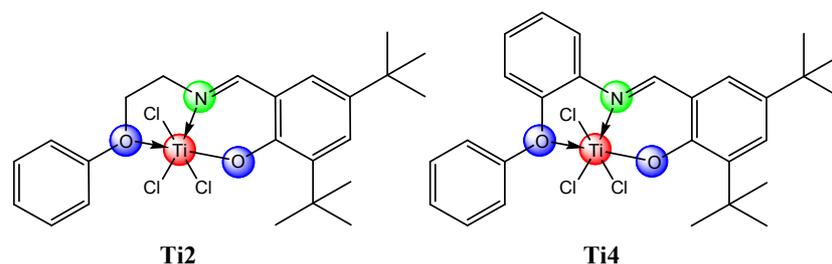


Figura 61. Estrutura dos pré-catalisadores **Ti2** e **Ti4**

Os complexos **Ti2** e **Ti4** são estruturalmente muito semelhantes. No entanto, o segundo tem um anel aromático ligando dois átomos doadores ao invés de $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$. A resultante eletrônica descrita acima também pode ter sido influenciada pela rigidez do anel aromático ou sua nuvem eletrônica que favoreceram a atividade do complexo **Ti4** em relação ao **Ti2**.

Na Tabela III também estão reportados os resultados de três complexos catalíticos: titânio (**Ti1**), zircônio (**Zr1**) e háfnio (**Hf1**) formados por diferentes centros metálicos, porém com o mesmo pré-ligante **L1** (Entradas 1, 5 e 6). Comparando a atividade catalítica destes três complexos percebe-se a influência determinante do centro metálico no comportamento dos pré-catalisadores. Ao contrário do precursor de titânio **Ti1** (Atividade = 430 kg de PE/mol[M]·h·bar, $\text{PM}_v = 282$ kg/mol), os complexos de zircônio **Zr1** e háfnio **Hf1** apresentaram atividades moderadas, 50 e 40 kg de PE/mol[M]·h·bar e elevados pesos moleculares, 700 e 620 kg/mol, respectivamente. A sequencia de atividades catalíticas para polimerização está mostrada na Figura 62. Esta mesma sequencia de atividades catalíticas e pesos moleculares entre complexos com a mesma estrutura exceto o átomo central foi observada por Calderazzo e colaboradores³⁴ conforme citada na página 21 da revisão bibliográfica.

Outro resultado causado pela substituição do centro metálico nestes complexos é o impacto do peso molecular na cristalinidade χ_c do polímero (Entradas 1, 5 e 6 da Tabela III). Quando o peso molecular do polímero é elevado, há uma redução da mobilidade das cadeias que prejudica a formação das lamelas no polímero. A consequência disto pode ser vista no baixo grau de cristalinidade exibido pelos complexos **Zr1** e **Hf1** (25 % e 21 %) em relação ao **Ti1** (65 %).

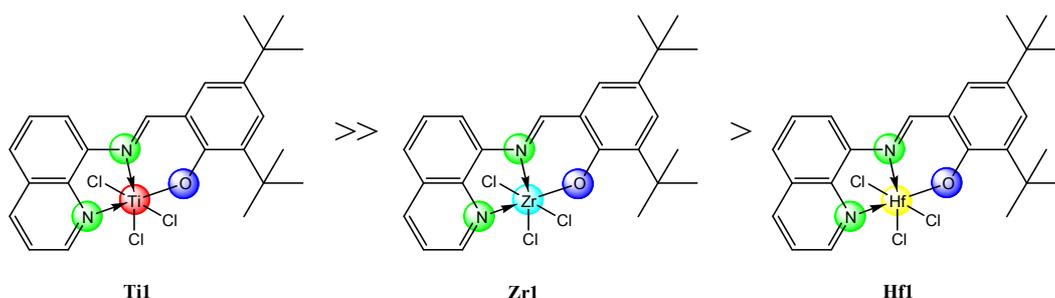


Figura 62. Ordem de atividade catalítica dos pré-catalisadores formados com o pré-ligante **L1**

A temperatura de fusão, T_m , acima de 133 °C e o teor de cristalinidade entre 53 – 68 % em todas as amostras, são características de polietileno de alta densidade (PEAD). Isto também está de acordo com a investigação feita por RMN de ^{13}C , Figura 63, que não identificou ramificações na amostra do homopolímero produzido com o pré-catalisador **Ti1**. Estas caracterizações também indicam que estes pré-catalisadores não geram comonômeros *in situ* e o inserem na cadeia.

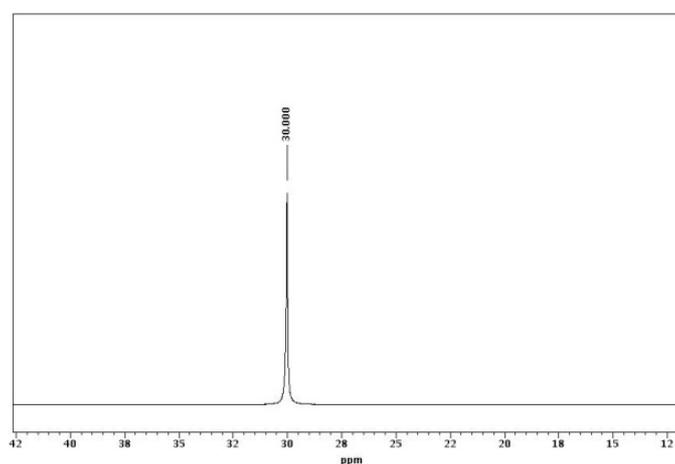


Figura 63. RMN de ^{13}C de homopolímero produzido com o pré-catalisador **Ti1**

O peso molecular das amostras está dentro da faixa de viscosidade das resinas de PEAD usualmente encontradas no mercado para diferentes aplicações⁶³. Uma parcela

não mensurada deste elevado peso molecular pode ser fruto do uso do cocatalisador PMAO-IP (*polymetilaluminoxane - improved performance*). Esta modificação no MAO é produzida através de rota não hidrolítica, a qual gera um produto com menos trimetilaluminio (TMA) livre.⁶⁴ O TMA livre favorece as reações de terminação de cadeia.

Quando dissolvidos e submetidos à análise de GPC para determinação do peso molecular, os polímeros produzidos com os catalisadores descritos na Tabela III não passaram pelos filtros do GPC. Isto pode ser resultado da presença de porções de ultra alto peso molecular nas amostras.⁶⁵ Durante este trabalho, várias alternativas de solubilização e de injeção no GPC foram tentadas, mas as leituras foram inconsistentes. Portanto, o peso molecular dos polímeros foi calculado a partir da viscosidade intrínseca experimental, utilizando os procedimentos estabelecidos para análise polietileno de ultra alto peso molecular.⁶⁶

Um complexo idêntico ao **Ti4** foi sintetizado por Wang et al através de outra rota de síntese (complexo **15a** da Figura 10).²⁵ Nas condições utilizadas nesta tese, este precursor apresentou atividade catalítica trinta vezes maior. O peso molecular M_w na literatura foi medido por GPC apresentando resultado 20 kg/mol. Nesta tese o peso molecular viscosimétrico foi de 343 kg/mol. Apesar de M_w não ser diretamente comparável à M_v , esta é uma diferença significativa e que pode estar ligada à dificuldade deste material em passar pelos filtros do GPC descrita acima.

Como mencionado anteriormente, devido à impossibilidade de avaliar o polímero via GPC, uma determinação indireta da distribuição do peso molecular foi realizada através de análise reológica em regime dinâmico. Durante este experimento a amostra fundida é submetida a uma varredura de frequência angular ω ($\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$) enquanto a viscosidade complexa η^* (Pa) quantifica a resistência do material ao escoamento, Figura 64.

A Figura 64 traz as curvas reológicas dos polímeros gerados com os pré-catalisadores **Ti1** – **Ti4**, analisadas a 240 °C, e uma amostra referência conhecida de PEAD, analisada a 200°C. É importante ressaltar a diferença na temperatura de análise, porque ela modifica o valor absoluto das viscosidades. Portanto, uma comparação direta da viscosidade entre as amostras pesquisadas e a amostra comercial não pode ser feita. Seria esperado um deslocamento para baixo na curva da amostra referência, caso o experimento com a amostra referência também tivesse sido feito a 240 °C.⁵⁹

A elevação na temperatura de análise dos polímeros produzidos com os complexos **Ti1** - **Ti4** foi necessária para fundir as frações de alto peso que estas amostras estavam apresentando. Já a amostra referência foi obtida da biblioteca do aparelho, tendo sido analisada a 200 °C sem nenhuma dificuldade de fusão. Não é esperada uma alteração significativa na inclinação da curva (pseudoplasticidade do material) com este delta na temperatura, possibilitando uma avaliação comparativa empírica sobre a inclinação da curva.

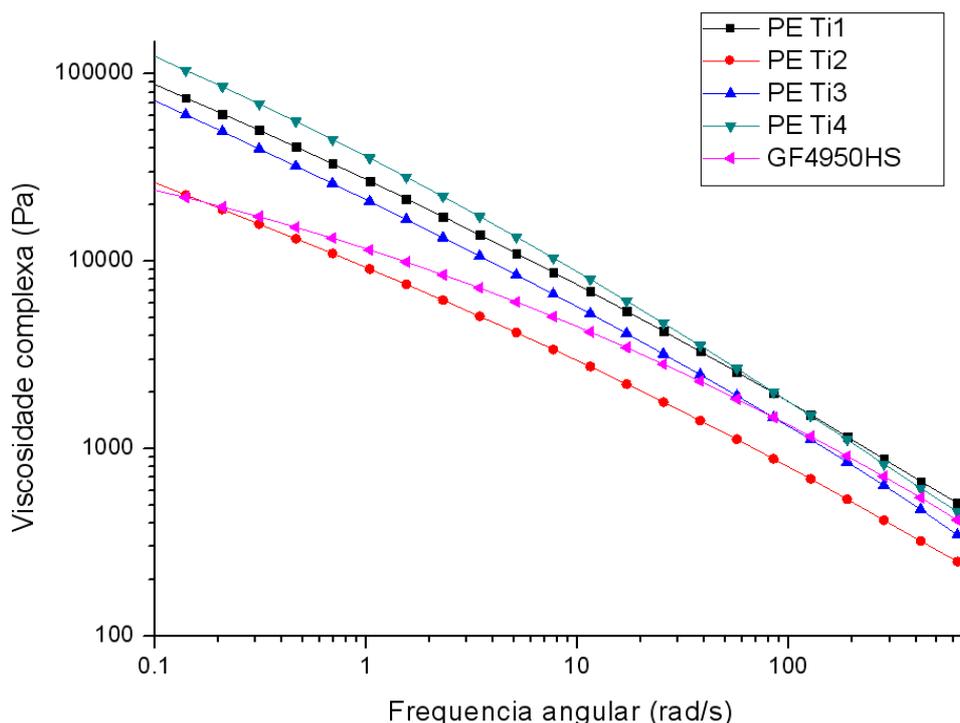


Figura 64. Curva de reologia dinâmica dos polímeros produzidos com os complexos **Ti1** - **Ti4** (240 °C) e da amostra comercial referência GF4950HS (240 °C)

A amostra referência é um produto comercial (GF4950HS – produzido pela Braskem) utilizado para fabricação de bombonas para agroquímicos e detergentes concentrados. Esta é uma resina bimodal, de distribuição larga, com poucas ramificações curtas, produzida com catalisador Ziegler-Natta num processo de polimerização em lama (*slurry* ou suspensão). A amostra foi analisada via GPC, Figura 65, apresentando peso molecular $M_w = 200$ kg/mol e polidispersão $PDI = 15,2$.

Voltando à interpretação das curvas reológicas da Figura 64, o ponto inicial da curva e sua inclinação ao longo do experimento podem trazer informações sobre a distribuição do peso molecular. Quando a taxa de deformação é baixa (frequência angular < 1 rad·s⁻¹), o polímero tem uma resposta puramente viscosa (fluido Newtoniano) e a viscosidade é inalterada formando o chamado platô Newtoniano.

Quanto maior a distribuição do peso molecular, mais cedo termina o platô Newtoniano, pois amostras de maior DPM possuem menor grau de emaranhamento.⁵⁹ Os platôs das amostras **Ti1** - **Ti4** não pôde ser visto neste experimento. Eles ocorreram em frequências menores do que as utilizadas no início desta análise ($< 0,1 \text{ rad.s}^{-1}$). Portanto, este é um indício de que as amostras produzidas com os pré-catalisadores **Ti1** - **Ti4** possuem DPM larga.

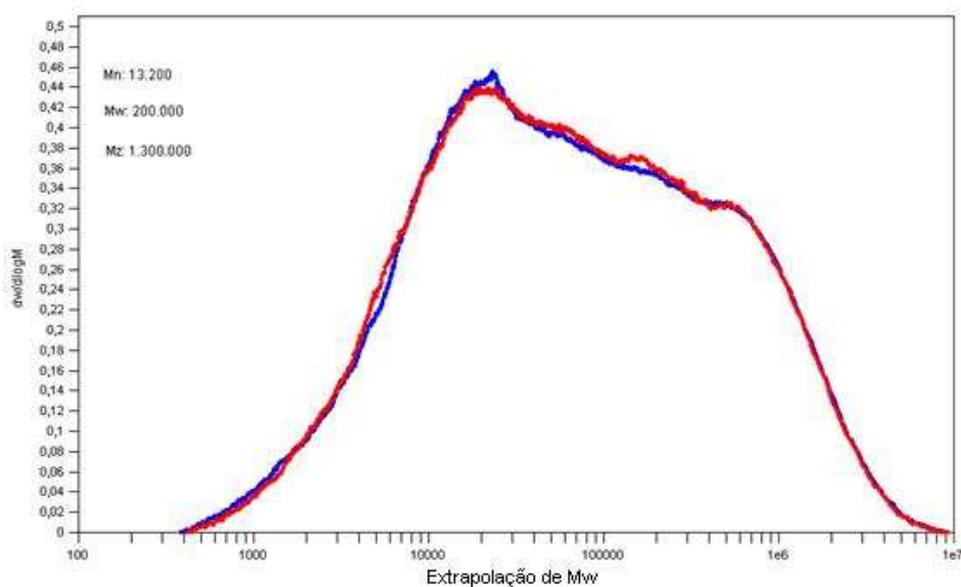


Figura 65. Curva de GPC da amostra comercial de PEAD bimodal GF4950HS

Quando taxas de cisalhamento aumentam, as macromoléculas começam a desfazer os nós entre elas e a viscosidade começa a diminuir. Este comportamento pseudoplástico é o mais comum em polímeros fundidos. Para distribuições de pesos moleculares largas, a viscosidade decresce mais rapidamente do que para distribuições de pesos moleculares mais estreitas.⁵⁹ Na Figura 64 é possível perceber que a inclinação das curvas de viscosidade das amostras **Ti1** - **Ti4** é maior do que a amostra referência, demonstrando que estas amostras tem distribuição de peso molecular mais ampla do que 15,2, caso tivessem sido analisadas por GPC.

A equação da viscosidade complexa $\eta^* = ((G'/\omega)^2 + (G''/\omega)^2)^{1/2}$ é composta pelo módulo de armazenamento em cisalhamento G' (contribuição elástica ou armazenamento de energia em cada ciclo) e o módulo de perda em cisalhamento G'' (contribuição viscosa ou dissipação de energia em cada ciclo).⁵⁹ Na Figura 66 estão mostradas as correlações dos módulos G' e G'' com a taxa de cisalhamento. Os pontos onde as duas curvas se cruzam foram destacados na figura.

As propriedades viscoelásticas lineares no estado fundido, $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$, também variam com o peso molecular e com a DPM. O ponto onde $G'(\omega) = G''(\omega)$ é definido como o módulo de cruzamento ou interseção dinâmico, $G_c(\omega_c)$. Este parâmetro marca a mudança entre os comportamentos viscoso e elástico do material. Os valores de $G_c(\omega_c)$ das amostras produzidas com os complexos **Ti1**, **Ti2** e **Ti4** estão disponíveis na Tabela IV. A interseção $G_c(\omega_c)$ do polímero produzido com precursor **Ti3** ocorre em frequências menores do que $0,1 \text{ rad.s}^{-1}$ e não foram determinadas nesta análise. Serão considerados valores limite ($G_c < 5000 \text{ Pa}$ e $\omega_c < 0,09 \text{ s}^{-1}$) para as comparações que se seguem.

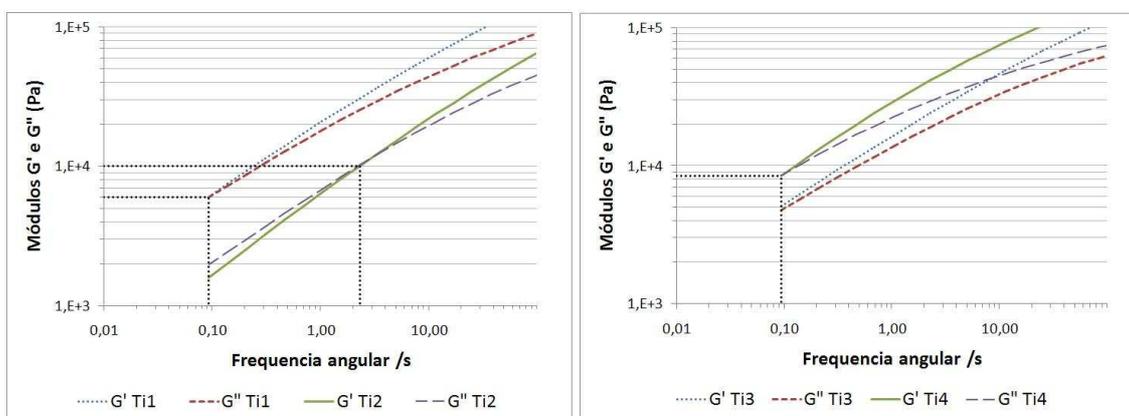


Figura 66. Determinação do módulo de cruzamento $G_c(\omega_c)$ das amostras dos polímeros produzidos com os complexos **Ti1** - **Ti4**

Para cada amostra da Tabela IV, o ponto $G_c(\omega_c)$ foi utilizado para calcular um valor aproximado do índice de polidispersão, $PDI = M_w/M_n$. A equação $G_c(\omega_c) \text{ (Pa)} = 8,4 \times 10^5 (PDI_r)^{-1,385}$ tem sido utilizada⁶⁷ para obter os valores do índice empírico de polidispersão, PDI_r a partir de dados reológicos. Esta equação foi obtida experimentalmente, correlacionando os resultados de polímeros gerados por GPC e por reologia.

Quanto mais larga a DPM, menor o valor de G_c e maior o PDI_r .⁵⁹ Portanto nesta série, a polidispersão gerada pelos pré-catalisadores aumenta na seguinte ordem: **Ti2** < **Ti4** < **Ti1** < **Ti3**. Os valores calculados para PDI_r são bastante altos ($PDI_r > 24$) e indicam distribuição de peso molecular muito larga. Estes valores estão coerentes com as inclinações das curvas na Figura 64. As amostras **Ti1** – **Ti4** apresentam distribuição de peso molecular mais larga do que a amostra referência ($PDI = 15,2$)

Tabela IV. Resultados de reometria e viscosidade intrínseca dos polímeros gerados pelo complexo **Ti1**.

Catalisador	G_c (Pa)	^a PDI _r	ω_c (rad/s)	^b PM _v (kg/mol)
Ti1	6040	35	0,09	282
Ti2	10100	24	2,31	184
Ti3	< 5000	> 40	< 0,09	355
Ti4	8480	28	0,09	343
Ref	41700	9	17,10	^c 200

^a Índice de polidispersão calculado a partir de reometria. ^b Peso molecular viscosimétrico. ^c Peso molecular M_w determinado por GPC.

Os valores muito altos de PDI sugerem que há geração de espécies catalíticas com diversos sítios ativos e não sítio único, como alguns catalisadores moleculares. Este comportamento é frequentemente observado em catalisadores não metallocenos e, em particular, em catalisadores com ligantes do tipo base de Schiff, onde a reatividade do grupo imina na estrutura do complexo pode ser responsável pela formação de diferentes espécies catalíticas nas reações de polimerização.^{18-20,68}

Outra característica dos complexos **Ti1** - **Ti4** a qual pode justificar a geração de múltiplas espécies ativas é a posição dos ligantes cloro nos complexos. Com base na estrutura cristalina do complexo **Ti4**, apresentada por Wang,²⁵ os átomos de cloro adotam conformação meridional, ou seja, um dos ligantes de cloro se posiciona a 180° do outro na coordenação octaédrica ao redor do titânio. Isto permite a formação de mais de uma espécie ativa causada pela abstração de uma variedade numérica de ligantes de cloro e sua substituição por espécies de MAO.⁶⁹ Esta conformação também é encontrada em diversos artigos citados na literatura^{18,70} em pré-catalisadores desta mesma natureza.

Os valores das frequências angulares de cruzamento ω_c da Tabela IV podem ser comparados empiricamente ao peso molecular das amostras. Quanto maior a frequência angular de cruzamento ω_c , menor o peso molecular da amostra.⁵⁹ A sequência crescente de peso molecular **Ti2** < **Ti1** ~ **Ti4** < **Ti3** com base em ω_c está coerente com os resultados de peso molecular viscosimétrico mostrados na Tabela III.

5.6 EFEITOS DA QUANTIDADE DE ALQUIL E DA TEMPERATURA NA POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO UTILIZANDO O PRÉ-CATALISADOR DE TITÂNIO(IV) Ti1

O pré-catalisador **Ti1** foi submetido a testes de polimerização com etileno e ativado por MMAO em diferentes condições reacionais. A primeira variável estudada foi a quantidade de cocatalisador MMAO. Pode-se ver na Tabela V que a média da atividade catalítica e o peso molecular são influenciados fortemente pelo teor de cocatalisador adicionado na reação.

Tabela V. Resultados da polimerização de etileno usando **Ti1** - **Ti4** em diferentes condições reacionais.^a

Ent.	Cat.	T (°C)	[Al]/[Ti]	Rendimento (g)	^b Atividade	^c T _m (°C)	^d χ _c (%)	^e PM _v (kg/mol)
7	Ti1	60	250	0,43	172	134	56	751
1	Ti1	60	500	1,07	430	135	65	282
8	Ti1	60	1000	1,48	590	133	71	150
9	Ti1	60	1500	2,15	860	132	77	57
10	Ti1	60	2200	2,64	1050	134	74	63
11	Ti1	60	3000	2,38	950	134	79	99
12	Ti1	30	500	0,39	160	134	41	658
13	Ti1	80	500	0,69	314	133	79	101

^a Condições de polimerização: 10 μmol de catalisador, 120 mL de tolueno, 60 °C, PMAO-IP, 5 bar de eteno, 15 minutos de reação. ^b média de atividade catalítica em kg de PE/mol[M]·h·bar. ^c Temperatura da segunda fusão. ^d Teor de cristalinidade. ^e Peso molecular viscosimétrico.

Na Figura 67, com os resultados de todos os experimentos, pode-se visualizar as tendências e a precisão dos testes de polimerização através das duplicatas. A atividade catalítica se eleva gradativamente até uma relação molar [Al]/[Ti] = 2200. Em dosagens superiores a [Al]/[Ti] = 2200, o excesso do contra-íon (MAO⁽⁻⁾) pode estar competindo com a olefina pelo centro catiônico ou mesmo reduzindo o número de oxidação do centro metálico desativando o complexo catalítico e tendendo a reduzir a atividade.

O peso molecular do polímero é bastante elevado em pequenas dosagens de MMAO e apresenta uma tendência exponencial de queda ao se elevar a quantidade

deste cocatalisador. Isto indica a participação do MMAO nas reações de terminação de cadeia, sendo consistente com o mecanismo de transferência de cadeia para compostos de alumínio.⁴³ Comportamentos semelhantes da atividade catalítica e do peso molecular com a variação da quantidade de cocatalisador foram descritos, dentre outros, por Wang et al.^{25,43}

Na dosagem mínima de MMAO, razão molar $[Al]/[Ti]$ igual a 250, obteve-se um valor baixo para a média de atividade do pré-catalisador **Ti1**. Alguns experimentos não produziram polímero. Isto indica que a dosagem de $MMAO/Ti = 250$ está muito próxima da quantidade mínima necessária para eliminar os venenos intrínsecos do experimento e ativar o pré-catalisador. Estes resultados serão novamente abordados na próxima seção, juntamente com os experimentos de misturas de cocatalisadores.

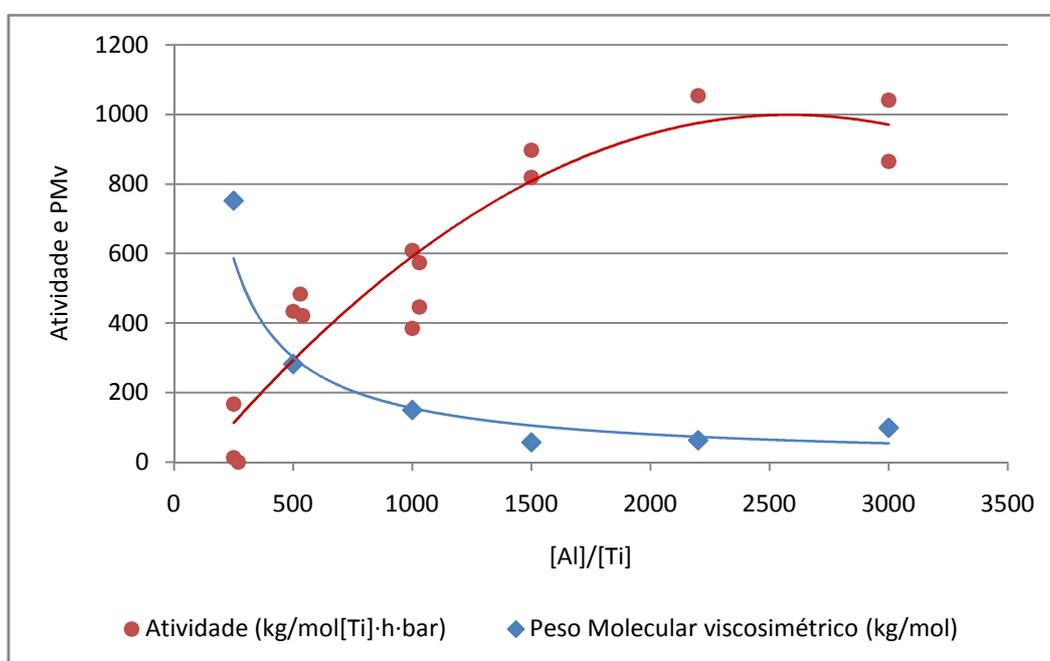


Figura 67. Efeito da quantidade de PMAO-IP na atividade e no peso molecular do pré-catalisador **Ti1**

Condições de polimerização: 10 μ mol de catalisador, 120 mL de tolueno, 60 °C, PMAO-IP, 5 bar de eteno, 15 minutos de reação.

O efeito da temperatura de polimerização no comportamento do pré-catalisador **Ti1** foi estudado entre 30 – 80 °C, Figura 68. O complexo se mostrou estável até a temperatura de polimerização de 60 °C, quando atingiu o máximo de atividade de 430 kg de PE/mol[M]·h·bar. A 80 °C a atividade reduziu para 314 kg de PE/mol[M]·h·bar provavelmente devido à desativação parcial do catalisador acelerada pela temperatura.

O peso molecular do polietileno produzido em diferentes temperaturas reduziu quase linearmente com o aumento da temperatura. Isto indica que temperaturas elevadas

de polimerização potencializam as reações de transferência de cadeia e terminação.⁵⁴ Comportamentos semelhantes da atividade catalítica e o peso molecular com a variação de temperatura foram descritos por Wang et al.²⁵ **Erro! Indicador não definido.**

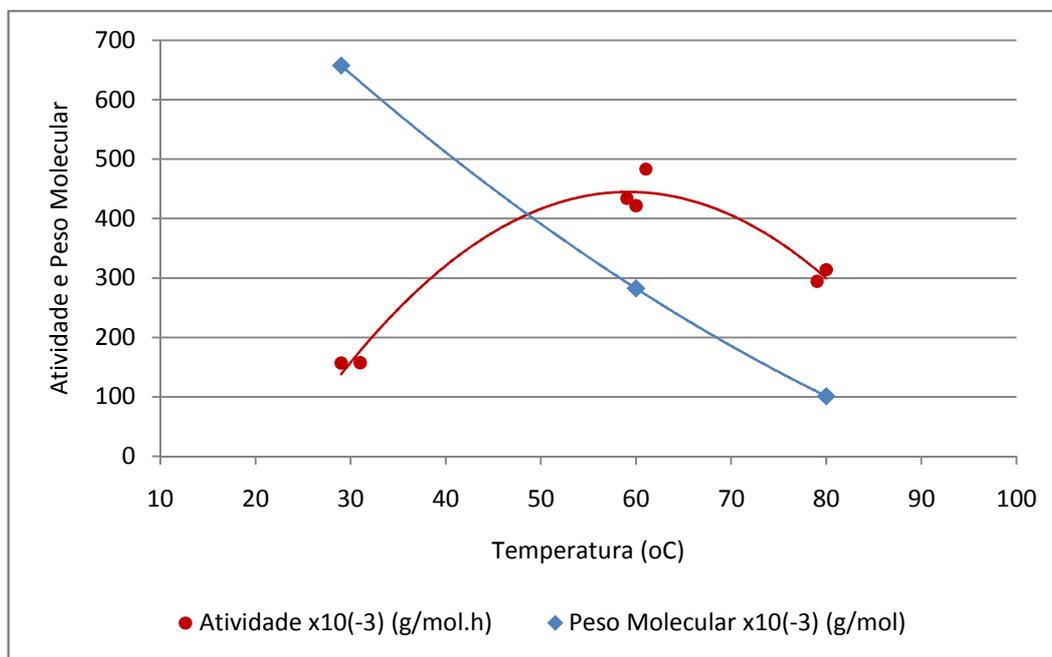


Figura 68. Efeito da temperatura na atividade catalítica e no peso molecular do pré-catalisador **Ti1**
Condições de polimerização: 10 μ mol de catalisador, 120 mL de tolueno, 5 bar de eteno, [Al]/[Ti] = 500, PMAO-IP, 15 minutos de reação.

5.7 EFEITOS DO TIPO DE ALQUIL E DO SUPORTE DE SÍLICA EM POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO UTILIZANDO O PRÉ-CATALISADOR DE TITÂNIO(IV) **Ti1**.

O pré-catalisador **Ti1** foi estudado com o ativador TiBA (triisobutilalumínio), com misturas equimolares de TiBA/MMAO e em sistema heterogêneo. Os resultados das polimerizações com etileno estão na Tabela VI. A Entrada 14 representa o experimento controle. Nele foi verificado que o cocatalisador TiBA (triisobutilalumínio) sozinho não é capaz de ativar o pré-catalisador **Ti1**.

Na Entrada 15, adicionou-se primeiro, metade do alquil-alumínio ([Al]/[Ti] = 250) através do MMAO e em seguida a outra metade através do TiBA. Esta ação não

ajudou a ativar o catalisador e indica que a pequena quantidade de MMAO já tinha sido consumida totalmente pelos venenos.

Já na Entrada 16, o meio reacional foi previamente tratado com TiBA/Ti = 250 e antes da adição do pré-catalisador, adicionou-se mais MMAO/Ti = 250. Além do TiBA ser mais eficiente na neutralização de contaminantes, este procedimento permitiu ao MMAO cumprir somente a função de ativador do pré-catalisador. Com isso, a atividade do pré-catalisador **Ti1** aumentou em 115% quando comparada com a Entrada 1. Também foi possível manter o peso molecular do polímero na mesma ordem (250 – 282 kg/mol). Este comportamento indica que o TiBA atuou como *scavenger* de venenos do meio ou auxiliou a ativação da espécie ativa elevando a atividade. Além disso, não deve ter havido dosagem excessiva pois o peso molecular do produto não foi alterado significativamente.

Tabela VI. Resultados da polimerização do pré-catalisador **Ti1** com diferentes cocatalisadores e imobilizado em sílica.

Ent.	Catalisador	Cocatalisador	[Al]/[Ti]	Rendimento. (g)	^a Ativ.	^b T _m (°C)	^c χ _c (%)	^d PM _v (kg/mol)
7	Ti1	MMAO	250	0,43	172	134	56	751
1	Ti1	MMAO	500	1,07	430	135	65	282
9	Ti1	MMAO	1500	2,15	860	132	77	57
14	Ti1	TiBA	250	-	0	-	-	-
15	Ti1	^e MMAO/TiBA	500	-	0	-	-	-
16	Ti1	^e TiBA/MMAO	500	2,33	930	134	78	250
17	Ti1/SMAO-4	MMAO	500	0,40	160	-	-	720

Condições de polimerização: 10 μmol de catalisador, 120 mL Tolueno, 60°C, PMAO-IP [Al]/[Ti] = 500, Pressão = 5 bar, 15 minutos. ^a Atividade catalítica, kg de PE/mol[Ti]·h·bar, ^b Temperatura da segunda fusão. ^c Teor de cristalinidade, ^d Peso molecular viscosimétrico. ^e Descrito de acordo com a ordem de adição do alquil no solvente.

Com o intuito de investigar o potencial de aplicação do complexo catalítico **Ti1** em polimerização heterogênea, foram feitos experimentos com o complexo imobilizado a um suporte inorgânico. Na entrada 17 o catalisador **Ti1** foi imobilizado em uma sílica comercial. Esta sílica é fornecida previamente calcinada a aproximadamente 600 °C, apresentando uma quantidade de grupos silanois próximo de 0,7 % em peso (~ 1 OH/nm²).

Esta sílica foi tratada com MMAO em uma relação de 4% em peso de Alumínio/sílica resultando no suporte ativado, o qual foi identificado como **SMAO-4**. Durante a fase de pré-contato do MMAO com a sílica uma metila do MMAO é eliminada junto com o hidrogênio do silanol.⁷¹ Após o tempo de reação e as lavagens, **SMAO-4** foi impregnado com 0,5 % em peso de titânio do catalisador **Ti1**. As espécies catiônicas do complexo **Ti1** ficam dispersas na camada protetora de MMAO.⁷³

A polimerização de etileno com o catalisador **Ti1** imobilizado em **SMAO-4** apresentou atividade alta, equivalente a 160 kg de PE/mol[M]·h·bar. Este resultado é cerca de 40 % daquela obtida em fase homogênea. Estequiometricamente, a quantidade de MMAO colocada em contato prévio com a sílica foi quatro vezes maior do que a quantidade de grupos silanóis disponíveis. Com isso, parte das moléculas de catalisador se fixam na superfície da sílica através do MMAO e outra parte forma espécies fracamente incorporadas na camada superficial do MMAO.⁷² Durante a polimerização ocorre lixiviação de parte das espécies e a polimerização ocorre parcialmente em solução e parcialmente no suporte.⁷³ A superfície da sílica também dificulta o acesso do monômero ao sítio ativo, reduzindo a rapidez da reação. No complexo **Ti1** imobilizado, a superfície da sílica atua como um ligante extremamente volumoso, aumentando o impedimento estérico. Além disso, nem todo complexo metálico imobilizado corresponde a espécies ativas.⁷³

O peso molecular do polietileno produzido com este catalisador também foi bastante alto, 720 kg/mol. Este resultado é 2,5 vezes maior do que o produzido com o pré-catalisador **Ti1** em fase homogênea. Este comportamento tem sido atribuído ao bloqueio do suporte de um dos lados dos sítios ativos para polimerização. Ou seja, a transferência de cadeia entre dois centros metalocenos é impedida estericamente, resultando em um maior crescimento da cadeia polimérica.^{73,74}

5.8 REAÇÕES DE COPOLIMERIZAÇÕES DE ETILENO E 1-HEXENO UTILIZANDO OS PRÉ-CATALISADORES DE TITÂNIO(IV).

O comportamento dos pré-catalisadores **Ti1** – **Ti4** em copolimerização etileno com 1-hexeno foi investigado. Na Tabela VII estão apresentados os resultados das copolimerizações realizadas com diferentes concentrações de 1-hexeno no meio

reacional. Os ligantes proporcionaram comportamentos diferenciados, tanto na atividade catalítica quanto no teor de 1-hexeno incorporado à cadeia.

O efeito do comonômero na atividade catalítica e no peso molecular depende do tipo de catalisador, tipo de comonômero e de outros processos complexos como: interação do MAO com o pré-catalisador; alquilação e formação do centro ativo e do par iônico; estabilização do centro ativo pelo excesso de MAO; difusão dos monômeros ao centro ativo; interação competitiva dos monômeros com o centro ativo; formação e precipitação do polímero recém formado.⁷⁵

Observando a atividade catalítica apresentada pelo pré-catalisador **Ti1**, nota-se que praticamente não houve variação quando submetido a quantidades de 1-hexeno variando de 0 a 0,67 mol/L no meio reacional (Entradas 1, 18 - 20). Já o pré-catalisador **Ti2** sofreu uma queda de aproximadamente 40 % na atividade catalítica quando foram adicionados 0,33 M de 1-hexeno na polimerização (Entradas 2 e 21). O pré-catalisador **Ti3** reduziu em cerca de 20 % de sua atividade nas mesmas situações (Entradas 3 e 22).

Tabela VII. Resultados da copolimerização dos pré-catalisadores **Ti1** – **Ti4**.

Ent.	Cat.	[1-hexeno] (mol/L)	Rendimento (g)	^a Atividade	^b PM _v (kg/mol)	^c T _m (°C)	^d χ _c (%)	^e Incorp. (%mol)	^f Solúveis (%)
1	Ti1	0	1,07	430	282	135	65	0,0	-
18	Ti1	0,07	1,11	445	157	129	62	1,4	-
19	Ti1	0,33	1,11	445	274	125	50	2,4	3,7
20	Ti1	0,67	1,10	440	127	124	45	4,1	-
2	Ti2	0	0,82	330	184	134	53	-	-
21	Ti2	0,33	0,55	220	139	127	64	1,0	7,1
3	Ti3	0	0,50	200	355	134	67	-	-
22	Ti3	0,33	0,40	160	128	126	44	1,3	8,4
4	Ti4	0	1,65	660	343	133	62	-	-
23	Ti4	0,33	1,25	500	250	124	35	1,4	-

Condições de copolimerização: 10μmol de catalisador, 120 mL Tolueno, 60°C, Tempo 15 minutos Pressão = 5 bar, PMAO-IP [Al]/[Ti]=500,. ^a Atividade catalítica, kg de PE/mol[Ti]·h·bar. ^b Peso molecular viscosimétrico. ^c Temperatura da segunda fusão. ^d Teor de cristalinidade. ^e Teor de 1-hexeno incorporado. ^f Teor de solúveis em xileno a 30 °C.

Ainda sobre a diferença de atividade catalítica em homo ou copolimerização, as α -olefinas também tem a capacidade de atuarem como ligantes do complexo organometálico. O comonômero, portanto, pode competir pela esfera de coordenação do átomo central durante a copolimerização e resultar na desativação de alguns centros ativos. Portanto, os catalisadores **Ti2** – **Ti4** podem ter sofrido a influência negativa da presença do 1-hexeno no meio reduzindo sua capacidade de polimerização. A notoriedade do complexo catalítico **Ti1**, com sua estrutura menos flexível e/ou os átomos quelantes [NNO], pode ter neutralizado a influência do comonômero mesmo em concentrações mais elevadas no meio reacional.

De maneira geral, o peso molecular dos copolímeros produzidos pelos complexos **Ti1** – **Ti4** foram menores do que os homopolímeros. Conforme discutido anteriormente, a terminação de cadeia destes complexos é essencialmente conduzida pela transferência para o alumínio do MMAO. Com a adição do 1-hexeno no meio reacional, gera-se uma alternativa mais favorável à β -eliminação, reduzindo o peso molecular dos copolímeros.⁷⁶

A quantidade e a distribuição do comonômero incorporado no polímero refletem na temperatura de fusão do copolímero (T_m). A ramificação na cadeia causada pelo comonômero prejudica o empacotamento das cadeias durante a cristalização do polímero, reduzindo a interação entre as moléculas e conseqüentemente reduzindo a T_m . Observando os valores de T_m dos copolímeros no gráfico da Figura 69, percebe-se que todos os copolímeros produzidos na presença de 0,33 M de 1-hexeno, apresentaram temperatura de fusão diminuída em cerca de oito graus. O polímero produzido com o complexo **Ti1** teve sua temperatura de fusão reduzida gradativamente com o aumento na dosagem de 1-hexeno no meio reacional.

Observando o teor de comonômero incorporado no polímero determinado por RMN de ^{13}C nas Entradas 19, 21 - 23, o pré-catalisador **Ti1** exibiu melhor eficiência do que os complexos **Ti2** – **Ti4**. A quantidade de comonômero incorporada de 2,4 %mol com 0,33 mol/L de 1-hexeno é um valor bastante interessante e representa entre 1,7 – 2,4 vezes mais ramificações do que os outros pré-catalisadores. Em uma temperatura mais baixa, 25 °C, Wang et al²⁵ determinaram que um complexo tal qual **Ti4** conseguiu promover a incorporação de 14,1 %mol de 1-hexeno com 0,8 M do comonômero no meio reacional.

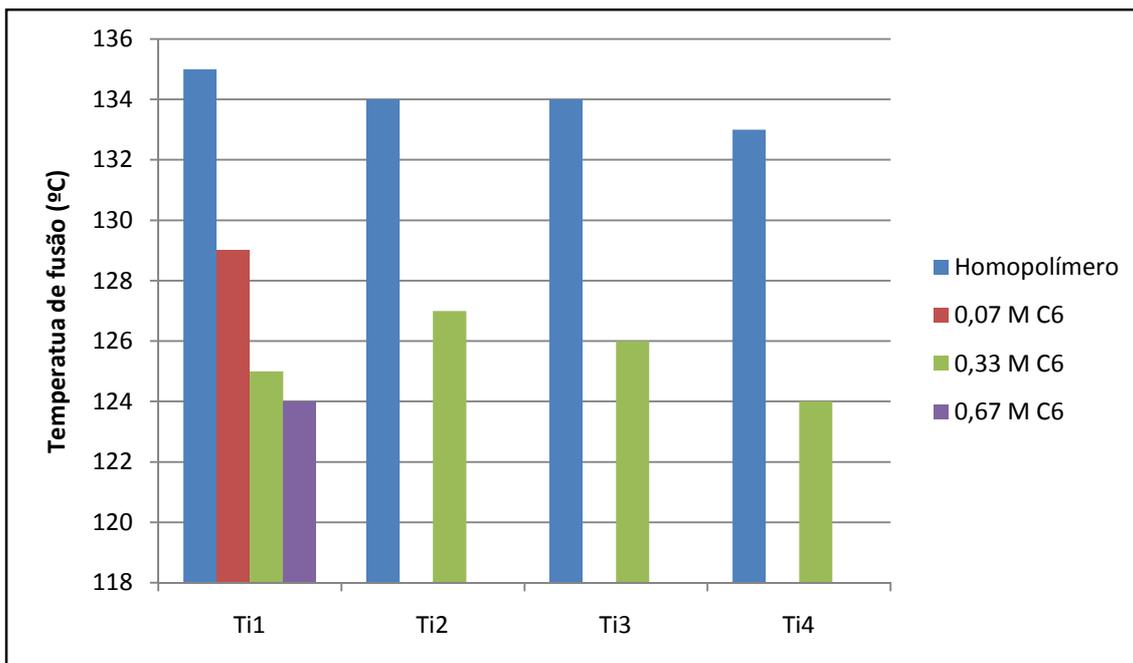


Figura 69. Temperatura de fusão dos (co)polímeros produzidos com os complexos **Ti1** – **Ti4**

Com o aumento da dosagem de 1-hexeno de 0,07 M para 0,67 M o pré-catalisador **Ti1** elevou proporcionalmente o teor de comonômero de 1,4 %mol para 4,1 %mol. Este resultado também está coerente com a diminuição das temperaturas de fusão à medida que o polímero foi ficando mais ramificado.

A determinação da distribuição do comonômero na cadeia polimérica através do método de Randall⁷⁷ pode ser vista na Tabela VIII. Neste método, através de um experimento de RMN de ¹³C do polímero, consegue-se estimar características da microestrutura da molécula, Figura 70. Utilizando as integrais dos deslocamentos químicos dos carbonos, calculam-se as informações que traduzem a distribuição do comonômero em diversos parâmetros.

Na segunda linha da Tabela VIII temos a distribuição de 1-hexeno na cadeia expressa através da quantidade de moléculas do comonômero (cadeias curtas) que é inserida a cada 1000 unidades de carbono, ou seja, SCB/1000C. Vê-se nas Entradas 18 - 20 que o pré-catalisador **Ti1** teve uma maior frequência de ramificações de cadeia curtas à medida que o teor de comonômero foi sendo aumentado.

Este experimento de RMN também fornece informações sobre a formação de blocos de comonômero na cadeia. Neste caso observam-se através das tríades o potencial do catalisador em incorporar duas ou mais moléculas de 1-hexeno (H) antes de inserir outra molécula de etileno (E). Com isso, apesar dos polímeros das Entradas

18 e 23 (complexos **Ti1** e **Ti4**) incorporarem o mesmo teor de 1-hexeno, com base nas tríades, o pré-catalisador **Ti4** distribuiu melhor estas cadeias curtas.

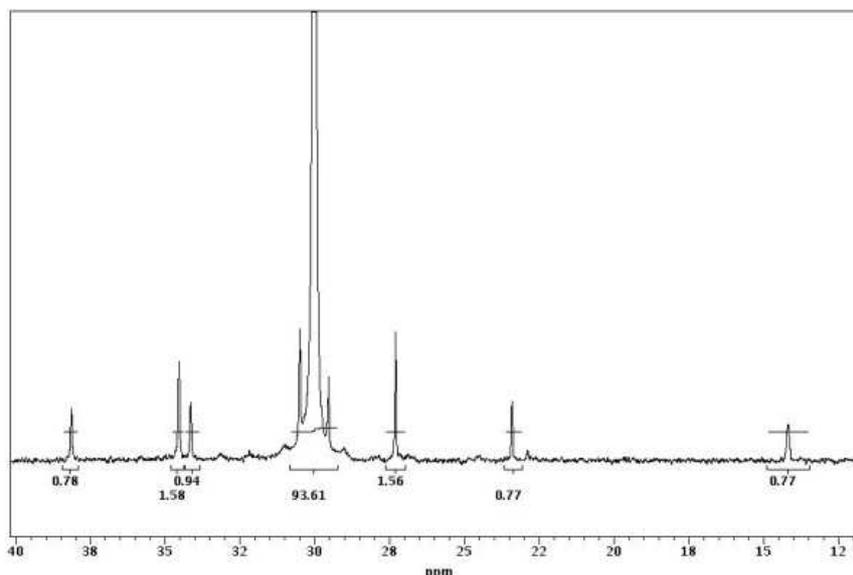


Figura 70. RMN de ^{13}C de copolímero 1-hexeno produzido com o pré-catalisador **Ti1** (0,33 M de 1-hexeno)

Tabela VIII. Teor e distribuição de 1-hexeno nos polímeros gerados por **Ti1** – **Ti4**

Entrada	18	19	20	21	22	23
Catalisador	Ti1	Ti1	Ti1	Ti2	Ti3	Ti4
[1-hexeno] no reator (mol/L)	0,07	0,33	0,67	0,33	0,33	0,33
Comonômero incorporado (%mol)	1,4	2,4	4,1	1,0	1,3	1,4
SCB/1000C	1,6	3,6	6,1	1,7	1,8	2,3
EEE (%mol)	97,4	94,4	90,2	97,3	97,1	96,5
HEE+EEH (%mol)	1,2	3,2	5,4	1,8	1,6	2,2
HEH (%mol)	0,0	0,0	0,2	0,0	0,0	0,0
HHH (%mol)	0,0	0,0	0,0	0,3	0,6	0,3
EHH+HHE (%mol)	0,8	0,8	1,4	0,0	0,0	0,0
EHE (%mol)	0,6	1,6	2,7	0,7	0,8	1,1
nE	123	54	30,1	124	126	92
nH	1,7	1,3	1,3	1,2	1,7	1,3
MD	58	75	77	82	60	78

Determinado por RMN de ^{13}C , 101 MHz a 125°C. Solvente $\text{C}_2\text{D}_4\text{Cl}_2/\text{o-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$.

Nas Entradas 18 – 20 vemos que o pré-catalisador **Ti1** produz blocos de duas moléculas seguidas de 1-hexeno (EHH + HHE). As equações do método de Randall não indicaram inserções de três moléculas seguidas de comonômero (HHH) nestes polímeros. Vê-se também que à medida que o teor de comonômero aumentou a tendência de formação de blocos também cresceu. A Entrada 20 produziu mais inserções com o 1-hexeno isolado (EHE), em duplas (EHH + HHE) e até inserções intercaladas (HEH).

Através dos tipos de tríades, percebe-se que os complexos **Ti2** – **Ti4** tem comportamento distinto do complexo **Ti1**. Estes complexos priorizam as inserções em blocos de três comonômeros ou mais (HHH) ao invés das inserções duplas ou isoladas.

Os índices nE e nH da Tabela VIII indicam os comprimentos médios dos blocos formados pelo etileno (nE) ou 1-hexeno (nH). O nE acompanha muito bem o inverso da distribuição de cadeias curtas SCB/1000C e confirma que a sequência de moléculas de etileno no pré-catalisador **Ti1** foi diminuindo à medida que foi fornecido mais 1-hexeno (nE: 123 > 54 > 30). Percebe-se também que o comprimento médio do bloco de etileno dos pré-catalisadores **Ti2** e **Ti3**, 124 e 126 respectivamente, alimentados com 0,33 M de 1-hexeno são semelhantes ao comprimento médio do pré-catalisador **Ti1** com apenas 0,07 M de comonômero (nE: 123). Já o comprimento médio nE do polímero gerado com o complexo **Ti4** é um pouco menor, chegando à média de 92 unidades de eteno a cada inserção de 1-hexeno. Já o índice nH indica que as inserções de 1-hexeno são formadas de, em média, 1,3 a 1,7 moléculas de comonômero.

Por fim, o índice MD (*Monomer dispersity*) assinala a tendência das unidades de 1-hexeno formarem séries contínuas ou clusters. Um valor de MD = 100 indica que as unidades de 1-hexeno estão todas “isoladas” como etileno-1-hexeno-etileno. Portanto, observando as Entradas 19, 21 - 23 pode-se concluir que os pré-catalisadores **Ti1**, **Ti2** e **Ti4** (MD = 75 - 82) tem maior probabilidade de inserir ramificações isoladas do que o complexo **Ti3** (MD = 60).

Outra forma de determinar a distribuição de composição química de copolímeros é pelo fracionamento por cristalização (*Crystaf* – *Crystallization Analysis Fractionation*). O polímero é dissolvido a quente e durante um resfriamento controlado, a medida que as frações precipitam, a concentração da solução remanescente é determinada.

Na Figura 71 é apresentada a distribuição da composição química dos polímeros produzidos com os pré-catalisadores **Ti1** - **Ti3** (Entradas 19, 21 e 22). A solução da

amostra do polímero gerado com o complexo **Ti4** não pôde ser analisada, pois causava obstrução no filtro do equipamento. Provavelmente sua fração de ultra alto peso molecular, consequência da distribuição larga de peso molecular, esteja acima do limite de operação desta técnica.

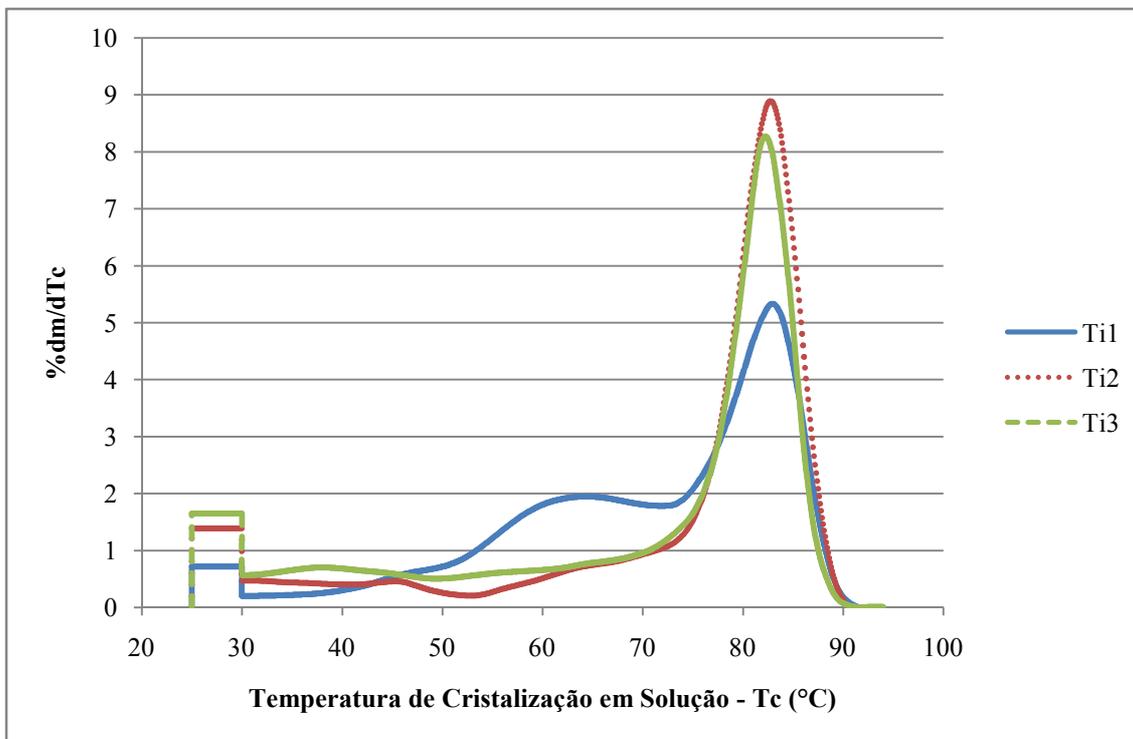


Figura 71. Fracionamento por cristalização (*Crystaf*) das resinas produzidas com os pré-catalisadores **Ti1**, **Ti2** e **Ti3** (Entradas 19, 21 e 22).

O gráfico acima é composto basicamente de três partes. O primeiro pico estreito e alto em temperaturas próximas de 80 °C corresponde às cadeias majoritariamente lineares de polietileno, ou seja, tem baixo teor de ramificação ou comonômero. Estas cadeias precipitam primeiro durante o resfriamento. Percebe-se que o pré-catalisador **Ti1** tem muito menos cadeias nesta região do gráfico, com menos blocos de comonômero do que os pré-catalisadores **Ti2** e **Ti3**.

Em seguida temos uma região onde pode aparecer um pico largo em temperaturas próximas a 60 °C. Este pico corresponde às frações com cadeias ramificadas com diferentes quantidades e distribuições de comonômero. Pode-se inferir que o pré-catalisador **Ti1** tem uma grande quantidade de cadeias ramificadas e com uma boa distribuição do 1-hexeno evidenciada pela largura do pico.

Por fim há a quantificação da massa que permaneceu solúvel mesmo à temperatura ambiente. Esta fração é composta por cadeias menores e/ou muito ricas em

comonômero e é chamada de solúveis em xileno. O pré-catalisador **Ti1** produziu cerca da metade da fração de solúveis (3,7 %) que os pré-catalisadores **Ti2** e **Ti3** (7,1 % e 8,4 % respectivamente) produziram. Dependendo da aplicação da resina, níveis de solúveis mais baixos geralmente produzem filmes mais transparentes e com menos “bloqueio”, por exemplo. O excesso de bloqueio provoca uma adesão indesejada entre as superfícies dos filmes que dificulta a abertura e ou separação de sacos e sacolas por exemplo.

Portanto, pode-se perceber através da curva de composição química, Figura 71, que o pré-catalisador **Ti1** distribuiu a inserção do comonômero na cadeia de forma mais homogênea do que os pré-catalisadores **Ti2** e **Ti3**.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O desenvolvimento de novos catalisadores do grupo 4 contendo ligantes tridentados assimétricos abriu mais uma possibilidade para produção de polietileno de alta densidade e em especial polietileno linear de baixa densidade. Três novos pré-catalisadores tridentados de titânio, um de zircônio e um de háfnio foram sintetizados e caracterizados. Diferentes rotas de síntese foram experimentadas até que fosse possível obter o complexo organometálico em rendimento e pureza aceitáveis.

As estruturas dos complexos influenciaram o comportamento do catalisador, já que estes são dependentes dos efeitos estéricos/eletrônicos dos ligantes tridentados. Os complexos de titânio **Ti1** – **Ti4** apresentaram atividades catalíticas (200 – 660 kg de PE/mol[M]·h·bar) e pesos moleculares elevados ($PM_v = 282 - 355$ kg/mol). A distribuição de pesos moleculares destes polímeros foi investigada por reologia dinâmica e indicou uma polidispersão muito alta, indicando a formação de diversas espécies ativas no meio reacional.

Os pré-catalisadores de zircônio e háfnio foram isolados somente com o pré-ligante **L1**, o qual tem na estrutura uma quinolina como quelante. Estes complexos, **Zr1** e **Hf1**, promoveram polimerização de forma consistente, porém com baixa atividade (40 – 50 kg de PE/mol[M]·h·bar), confirmando que o centro metálico tem influência crucial no balanço eletrônico do catalisador. O peso molecular do polímero produzido com estes pré-catalisadores é mais alto do que nos complexos de titânio ($PM_v = 620 - 700$ kg/mol).

Estudos relacionados ao efeito da temperatura e do cocatalisador sobre a atividade catalítica e propriedade dos polímeros formados foram realizados. O pré-catalisador **Ti1** teve sua atividade catalítica aumentada (1050 kg de PE/mol[M]·h·bar) através da elevação na quantidade de MMAO até um nível de aproximadamente $[Al]/[Ti] = 2000$. Aparentemente grande parte deste MMAO é consumida pelos venenos do sistema catalítico, pois quando se adicionou uma pequena parte de cocatalisador triisobutil-alumínio ($[Al]/[Ti] = 250$) ao solvente seguida da mesma quantidade de MMAO ($[Al]/[Ti] = 250$), a atividade atingiu o mesmo nível daquela conseguida com $[Al]/[Ti] = 2000$. Foi detectada ainda a vantagem desta mistura de cocatalisadores não favorecer a terminação de cadeia, o que reduziria o peso molecular do polímero ($PM_v = 250$ kg/mol).

A atividade catalítica do pré-catalisador **Ti1** também foi testada em diferentes temperaturas. Este complexo se mostrou estável até a 80 °C, sendo que a atividade máxima foi obtida a 60 °C (430 kg de PE/mol[M]·h·bar). Mantendo-se a relação [Al]/[Ti] estável, o aumento da temperatura também favorece as reações de terminação de cadeia reduzindo o peso molecular do polímero formado.

Quando o pré-catalisador **Ti1** foi imobilizado sobre sílica previamente tratada com MMAO, a atividade catalítica atingiu cerca de 40 % daquela alcançada em fase homogênea e o peso molecular viscosimétrico chegou a 720 kg/mol. Dentro outros fatores, o suporte de sílica pode ter atuado como um ligante volumoso, reduzindo a atividade catalítica e elevando o peso molecular do polímero formado.

Foi analisado, a partir da diferença de quantidade de 1-hexeno adicionado ao meio reacional, o desempenho do catalisador na inserção de comonômero na cadeia. O pré-catalisador **Ti1** se mostrou altamente eficiente na copolimerização. Mesmo a baixas concentrações do comonômero (0,33 M), o teor incorporado ao polímero chegou a 2,4 %mol. Além do alto teor de comonômero no copolímero produzido com este catalisador, houve também uma boa eficiência na distribuição. Foi demonstrado através de RMN de ¹³C do polímero e por fracionamento por cristalização (*Crystaf*) que há inserções periódicas de moléculas de 1-hexeno entre os pequenos blocos de etileno.

7. REFERÊNCIAS

¹ Plastics Europe, *Plastics the facts 2013*, Out/2013, The Plastics Portal Web site. <http://www.plasticseurope.org/> (accessado Abr 06, 2014).

² Associação Brasileira de Transformação de Material Plástico - Abiplast, *Perfil 2012*, 2013. Abiplast web site: <http://www.abiplast.org.br/> (accessado Abr 06, 2014).

³ (a) Gibson, V. C.; Spitzmesser, S. K.; *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283. (b) Ittel, S. D.; Johnson, L. K.; Brookhart, M.; *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169. (c) Sun, W. H.; Yang, H.; Li, Z.; Li, Y. *Organometallics* **2003**, *22*, 3678. (d) Mason, A. F.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16326. (e) Busico, V.; Cipullo, R.; Friederichs, N.; Ronca, S.; Togrou, M. *Macromolecules* **2003**, *36*, 3806. (f) Mitani, M.; Furuyama, R.; Mohri, J.; Saito, J.; Ishii, S.; Terao, H.; Kashiwa, N.; Fujita, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 7888. (g) Capacchione, C.; Proto, A.; Ebeling, H.; Mülhaupt, R.; Spaniol, T. P.; Möller, K.; Okuda, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4964.

⁴ (a) M. Mitani, J. Saito, S. Ishii, Y. Nakayama, H. Makio, N. Matsukawa, S. Matsui, J. Mohri, R. Furuyama, H. Terao, H. Bando, H. Tanaka and T. Fujita, *Chem. Rev.*, **2004**, *4*, 137; (b) H. Makio, H. Terao, A. Iwashita and T. Fujita, *Chem. Rev.*, **2011**, *111*, 2363.

⁵ J. Tian, P. D. Hustad and G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 5134.

⁶ (a) Ulbrich, A. H. D. P. S.; Bergamo, A. L.; Casagrande, O. de L., Jr. *Catalysis Communications* **2011**, *16*(1), 245-249. (b) Oliveira, L. L.; Campedelli, R. R.; Bergamo, A. L.; dos Santos, A. H. D. P.; Casagrande, O. de L., Jr. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2010**, *21*(7), 1318-1328. (c) Oliveira, L. L.; Campedelli, R. R.; Kuhn, M. C. A.; Carpentier, JF.; Casagrande, O. de L., Jr. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2008**, *288*(1-2), 58-62.

⁷ (a) Resconi, L.; Cavallo, L.; Fait, A.; Piemontesi, F. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1253-1345 (b) Kunrath, F. A. *Synthesis and Characterization of Novel Late and Post Transition Metal Complexes Containing Tris(pyrazolyl)borate Ligands and Their Use as a Single or Combined Components in the Ethylene Polymerization*. Tese de doutorado, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2003.

⁸ GAO, ML.; Sun, XL.; Gu, YF.; Yao, XL.; Li, CF.; Bai, JY, Wang, C.; Ma, Z.; Tang, Y.; Xie, Z.; Bu, SZ.; Qian, C. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 2807-2819 e referências citadas neste.

⁹ Makio, H.; Kashiwa, N.; Fujita, T. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, *344*, 477-493

-
- ¹⁰ Redshaw, C.; Tang, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 4484-4510.
- ¹¹ (a) Suzuki, Y.; Kinoshita, S.; Shibahara, A.; Ishii, S.; Kawamura, K.; Inoue, Y.; Fujita, T. *Organometallics*, **2010**, *29*, 2394-2396. (b) DAgorne, S.; Bellemin-Laponnaz, S.; Romain, C. *Organometallics* **2013**, *32*, 2736-2743.
- ¹² (a) Sudhakar, P.; Vijayakrishna, K. *Polym. Int.* **2009**, *58*, 1362-1365. (b) Yang, XH.; Liu, CR.; Wang, C.; Sun, XL.; Guo, YH.; Wang, XK.; Wang, Z.; Xie, Z.; Tang, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 8099-8102.
- ¹³ (a) Manickam, G.; Sundararajan, G. *Tetrahedron* **1999**, *10*, 2913-2925. (b) Yuan, Y.; Long, J.; Sun, J.; Ding, K. *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 5033-5042. (c) Su, Z.; Qin, S.; Hu, C.; Feng, X. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 4359-4367.
- ¹⁴ (a) Lee, J.; Kim, Y.; Do, Y. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 7701-7703. (b) Romain, C.; BreLOT, L.; Bellemin-Laponnaz, S.; Danorne, S. *Organometallics* **2010**, *29*, 1191-1198. (c) Chen, HY.; Lu, WY.; Chen, YJ.; Hsu, S. C. N.; Ou, SW.; Peng, WT.; Jheng, NY.; Lai, YC.; Wu, BS.; Chung, H.; Chen, Y.; Huang, TC. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, *51*, 327-333. (d) Liang, LC.; Lin, ST.; Chien, CC.; Chen, MT. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 9286-9293. (e) Liang, LC.; Lin, ST.; Chien, CC. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 1780-1786. (f) Bouyhayi, M.; Sarazin, Y.; Casagrande, O. de L., Jr.; Carpentier, JF. *Appl. Organometal. Chem.* **2012**, *26*, 681-688. (g) Romain, C.; BreLOT, L.; Bellemin-Laponnaz, S.; Dagorne, S. *Organometallics* **2010**, *29*, 1191-1198.
- ¹⁵ Liu, S.; Zuo, W.; Zhang, S.; Hao, P.; Wang, D.; Sun, WH. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 3411-3423.
- ¹⁶ Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Wass, D. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 428-447.
- ¹⁷ Gibson, V. C.; Spitzmesser, S. K. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283-315
- ¹⁸ Paolucci, G.; Zanella, A.; Sporni, L.; Bertolasi, V.; Mazzeo, M.; Pellecchia, C. *J. Mol. Cat. A: Chem* **2006**, *258*, 275-283.
- ¹⁹ Huang, W.; Zhang, W.; Liu, S.; Liang, T.; Sun, WH. *J. Polym. Sci Part A: Pol. Chem.* **2011**, *49*, 1887-1894.
- ²⁰ Cariou R.; Gibson, V. C.; Tomov, A. K.; White, A. J. P. *J. Org. Chem.* **2009**, *694*, 703-716.
- ²¹ Wang, Y.; Zhang, W.; Huang, W.; Wang, L.; Redshaw, C.; Sun, WH. *Polymer* **2011**, *52*, 3732-3737.
- ²² Tao, P.; Tang, XY.; Li, BX.; Liu, JY.; Li, SY. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 7390-7398.

-
- ²³ Zhang, L.; Luo, X.; Gao, W.; Zhang, J.; Mu, Y. *Organometallics* **2013**, *32*, 6277-6285.
- ²⁴ Xu, T.; Liu, J.; Wu, GP.; Lu, XB. *Inorganic Chem.* **2011**, *50*, 10884-10892.
- ²⁵ Wang, C.; Ma, Z.; Sun, XL.; Gao, Y.; Gou, YH, Tang, Y.; Shi, LP. *Organometallics*, **2006**, *25*, 3259-3266.
- ²⁶ Hu, P.; Qiao, YL.; Wang, JQ.; Jin, GX. *Organometallics*, **2012**, *31*, 3241-3247.
- ²⁷ Wan, L.; Zhang, D.; Wang, Q.; Chen, Z.; Weng, L. *J. Organometallic Chem.* **2013**, *724*, 155-162.
- ²⁸ (a) Chan, M. C. W.; Tam, KH.; Pui, YL.; Zhu, N. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 3085-3087. (b) Chan, M. C. W.; Tam, KH.; Zhu, N.; Chiu, P.; Matsui, S. *Organometallics* **2006**, *25*, 785-792.
- ²⁹ Lamberti, M.; Bortoluzzi, M.; Paolucci, G.; Pellecchia, C. *J. Mol. Catal A: Chem.* **2011**, *351*, 112-119.
- ³⁰ Suttill, J. A.; Shaw, M. F.; McGuinness, D. S.; Gardiner, M. G.; Evans, S. J. *Dalton Trans.* **2013**, *42*, 9129-9138.
- ³¹ Suzuki, N.; Kobayashi, G.; Hasegawa, T.; Masuyama, Y. *J. Organomet. Chem.* **2012**, *717*, 23-28.
- ³² (a) Manivannan, R.; Sundararajan, G. *Macromolecules* **2002**, *35*, 7883. (b) Sudhakar, P.; Sundararajan, G. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 4006-4014. (c) Keren, E.; Sundararajan, G. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 3599-3610
- ³³ Jia, AQ.; Wang, JQ.; Hu, P.; Jin, GX. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 7730-7736.
- ³⁴ Calderazzo, F.; Englert, U.; Pampaloni, G.; Santi, R.; Sommazzi, A.; Zinna, M. *Dalton Trans.* **2005**, 914-922.
- ³⁵ (a) Matsukawa, N.; Matsui, S.; Mitani, M.; Saito, J.; Tsuru, K.; Kashiwa, N.; Fujita, T. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *169*, 99-104. (b) Ishii, Si.; Saito, J.; Mitani, M.; Mohri, Ji.; Matsukawa, N.; Tohi, Y.; Matsui, S.; Kashiwa, N.; Fujita, T. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *179*, 11-16.
- ³⁶ (a) Gao, ML.; Sun, XL.; Gu, YF.; Yao, XL.; Li, CF.; Bai, JY.; Wang, C.; Ma, Z.; Tang, Y.; Xie, Z.; Bu, SZ.; Qian, C. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 2807-2819. (b) Gao, M.; Wang, C.; Sun, X.; Qian, C.; Ma, Z.; Bu, S.; Tang, Y.; Xie, Z. *Macromol. Rapid. Commun.* **2007**, *28*, 1511-1516.
- ³⁷ Gao, ML.; Gu, YF.; Wang, C.; Yao, XL.; Sun, XL.; Li, CF.; Qian, CT.; Liu, B.; Ma, Z.; Tang, Y.; Xie, Z.; Bu, SZ.; Gao, Y. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, *292*, 62-66.

-
- ³⁸ Yang, XH.; Wang, Z.; Sun, XL, Tang, Y. *Dalton Trans.* **2009**, 8945-8954.
- ³⁹ Chen, Z.; Li, JF.; Tao, WJ, Sun, XL.; Yang, XH.; Tang, Y. *Macromolecules* **2013**, *46*, 2870-2875.
- ⁴⁰ Yang, XH.; Wang, Z.; Sun, XL, Han, FB.; Liu, B.; Tang, Y.; Wang, Z.; Gao, ML.; Xie, Z.; Bu, SZ. *Organometallics* **2008**, *27*, 4618-4624.
- ⁴¹ Boussie, T. R.; Diamond, G. M.; Goh, C.; Hall, K. A.; LaPointe, A. M.; Leclerc, M.; Lund, C.; Murphy, V.; Shoemaker, J. A. W.; Tracht, U.; Turner, H.; Zhang, J.; Uno, T.; Rosen, R. K.; Stevens, J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4306-4317.
- ⁴² Hu, WQ.; Sun, XL.; Wang, C.; Gao, Y.; Tang, Y.; Shi, LP.; Xia, W.; Sun, J.; Dai, HL.; Li, XQ.; Yao, XL.; Wang, XR. *Organometallics* **2004**, *23*, 1684-1688.
- ⁴³ Wang, C.; Sun, XS.; Guo, YH, Gao, Y.; Liu, B.; Ma, Z.; Xia, W.; Shi, LP.; Tang, Y. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 1609-1614.
- ⁴⁴ Wan, DW.; Chen, Z.; Gao, YS.; Shen, Q.; Sun, XL.; Tang, Y. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 2495-2503.
- ⁴⁵ He, LP.; Liu, JY.; Pan, L.; Li, YS. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 7062-7073.
- ⁴⁶ Hanaoka, H.; Imamoto, Y.; Hino, T.; Oda, Y. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4968-4974.
- ⁴⁷ Aihara, H.; Matsuo, T.; Kawaguchi, H. *Chem Comm* **2003**, 2204-2205.
- ⁴⁸ Zhang, D.; Aihara, H.; Watanabe, T.; Matsuo, T.; Kawaguchi, H. *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 234-242.
- ⁴⁹ Zhang, D. e Liu, N. *Organometallics* **2009**, *28*, 499-505.
- ⁵⁰ Chiang, R. *J. Polym. Sci.* **1959**, *36*, 91.
- ⁵¹ (a) Cameron, P.A.; Gibson, V.C.; Redshaw, C.; Segal, J.A.; White, A.J.P.; Williams, D.J. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 415-422. (b) Li, A.; Chen, J.; Ahang, L.; Li, Z.; Zhu, M.; Zhang, W.; Lin, X.; Zhang, Z. *J. Applied Pol. Sci.* **2008**, *113*, 1642-1650. (c) Patil, S, A.; Weng, CM.; Huang, PC.; Hong, FE. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 2889-2897.
- ⁵² Bouyhayi, M.; Sarazin, Y.; Casagrande, O. de L., Jr; Carpentier, JF. *Appl. Organometal. Chem.* **2012**, *26*, 681-688.
- ⁵³ dos Santos, F. P. Determinação e análise das constantes de acoplamento ${}^nJ_{CH}$ (n = 2, 3, 4) em derivados do norbornano. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.
- ⁵⁴ Randall, J.C. *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys. C* **1989**, *29*, 201.

-
- ⁵⁵ Zhou, Z.; Kümmerle, R.; Qiu, X.; Redwine, D.; Cong, R.; Taha, A.; Baugh, D.; Winniford, B. *J. Magnetic Resonance* **2007**, *187*, 225-233.
- ⁵⁶ Soares, J. B. P., Anantawaraskul, S. *J. polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2005**, *43*, 1557 – 1570.
- ⁵⁷ Crystaf: Manual do equipamento. 1998, Polymer Char Company.
- ⁵⁸ da Silva, M. A. Funcionalização de polietileno e polipropileno por enxertia com ácido itacônico. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.
- ⁵⁹ Bretas, R. E. S. e d'Avila, M. A. *Reologia de polímeros fundidos*, 2ed, EdUFSCar, São Carlos, 2005
- ⁶⁰ Wansapura, C. M.; Juyoung, C.; Simpson, J. L.; Szymanski, D.; Eaton, G. T.; Eaton, S. S.; Fox, S. *J. Coord. Chem.* **2003**, *56*, 975-993.
- ⁶¹ Bergamo, A. L.; das Chagas, R. P.; Casagrande, O. de L., Jr. *Catal. Commun* **2013**, *42*, 113-115.
- ⁶² Dupont, J. Química organometálica: elementos do bloco d. Porto Alegre: Bookman, **2005**. 83-106.
- ⁶³ (a) Chen, X. *J. Rheol.* **2010**, *54*, 1185-1205; (b) Brooks, N. W. J.; Duchett, R. A.; Ward, I. M. *Polymer* **1999**, *40*, 7367-7372; (c) Capaccio, G.; Ward, I. M. *Polymer* **1975**, 239-243. (d) Galli, P.; Vecellio, G. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 396–415
- © 2003 Wiley Periodicals, Inc.
- ⁶⁴ Haag, M. C.; Dupont, J.; Stedile, F. C.; dos Santos, J. H. Z. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *197*, 223-232.
- ⁶⁵ Zhang, W.; Wang, Y.; Redshaw, C.; Hao, X.; Sun, WH. *J. Org. Chem.* **2012**, *715*, 119-128
- ⁶⁶ ASTM D4020 - 11 *Standard Specification for Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene Molding and Extrusion Materials*.
- ⁶⁷ (a) Utracki, L. A, e Schlund, B. *Polym Eng Sci*, **1987**, *27*, 367–379. (b) Veja, J. F.; Muñoz-Escalona, A.; Santamaría, A.; Muñoz, M. E.; Lafuente, P. *Macromolecules*, **1996**, *29*, 960–965. (c) Raju, V. R.; Smith, G. G.; Marin, G.; Knox, J. R.; Graessley, W. W. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1979**, *17*, 1183–1195. (d) Ansari, M e Hatzikiriakos, S. G. *Rheol. Acta* **2011**, *50*, 17-27
- ⁶⁸ Paolucci, G.; Zanella, A.; Sperti, L.; Bertolasi, V.; Mazzeo, M.; Pellicchia, C. *J. Mol. Cat. A: Chem* **2006**, *258*, 275-283 e artigos citados por ele: (a) Matsui, S.; Mitani, M.;

Saito, J.; Tohi, Y.; Makio, H.; Matsukawa, N.; Takagi, Y.; Tsuru, K.; Nitabaru, M.; Nakano, T.; Tanaka, H.; Kashiwa, N.; Fujita, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6847-6856. (b) Tohi, Y.; Makio, H.; Matsui, S.; Onda, M.; Fujita, T. *Macromolecules* **2003**, *11*, 523-525. (c) Liu, D.; Wang, S.; Wang, H.; Chen, W. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, *246*, 53-58.

⁶⁹ Huang, W.; Zhang, W.; Liu, S.; Liang, T.; Sun, WH. *J. Poly. Sci Part A: Pol. Chem.* **2011**, *49*, 1887-1894.

⁷⁰ (a) Hu, P.; Qiao, YL.; Wang, JQ.; Jin, GX. *Organometallics*, **2012**, *31*, 3241-3247. (b) Lamberti, M.; Bortoluzzi, M.; Paolucci, G.; Pellicchia, C. *J. Mol. Catal A: Chem.* **2011**, *351*, 112-119. (c) Wang, C.; Sun, XS.; Guo, YH, Gao, Y.; Liu, B.; Ma, Z.; Xia, W.; Shi, LP.; Tang, Y. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 1609-1614. (d) Wan, DW.; Chen, Z.; Gao, YS.; Shen, Q.; Sun, XL.; Tang, Y. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 2495-2503.

⁷¹ Casagrande, A. C. A.; Tavares, T. T. da R.; Kuhn, M. C. A.; Casagrande, O. de L., Jr.; dos Santos, J. H. Z.; Teranishi, T. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *212*, 267-275.

⁷² (a) Guimarães, R.; Stedile, F.C.; dos Santos, J. H. Z. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *206*, 353-362. (b) Cit. por Guimarães et al. [39]: Tait, P. J.; Ediati, R.; *Proc. MetCon '97*, Houston, USA, 4-5 Junho **1997**.

⁷³ (a) Muñoz-Escalona, A.; Hidalgo, G.; Lafuente, P.; Martinez-Nuñez, M. F.; Méndez, L.; Michiels, W.; Peña, B.; Sancho, J. in: Proceeding of the Fifth International Congresso n Metallocene Polymers, *Metallocene Europe 98*, March, Düsseldorf, Alemanha, **1998**, p. 73. (a) Hlatky, G. G. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1347-1376; (b) Tait, P. J. T.; Monteiro, M. G. K.; Yang, M.; Richardson, J. L. *Proceedings of MetCon 1996*, Houston, TX, 12-13 June **1996**.

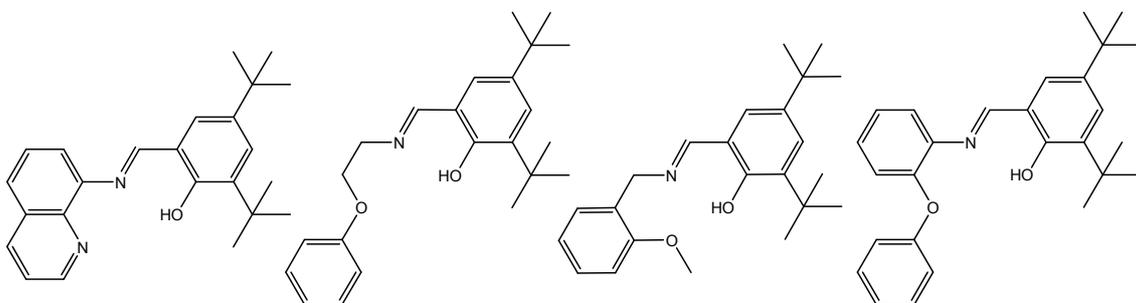
⁷⁴ Cit. por Haag, M. C. et al. [33]: Kaminsky, W.; Renner, F. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1993**, *14*, 230.

⁷⁵ (a) Awudza, J. A. M.; Tait, P. J. T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, *46*, 267-277. (b) Kaivalchatchawal, P.; Suttipitakwong, P.; Samingprai, S.; Praserttham, P.; Jongsomjit, B. *Molecules* **2011**, *16*, 1655-1666.

⁷⁶ Cruz, V. L.; Muñoz-Escalona, A.; Martinez-Salazar, J. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1998**, *36*, 1157-1167.

⁷⁷ Randall, J.C. *J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys. C* **1989**, *29*, 201.

ANEXO A
ESTRUTURA DOS PRÉ-LIGANTES E PRÉ-CATALISADORES

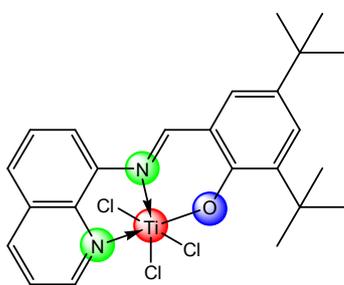


L1

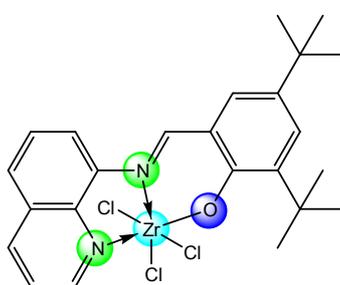
L2

L3

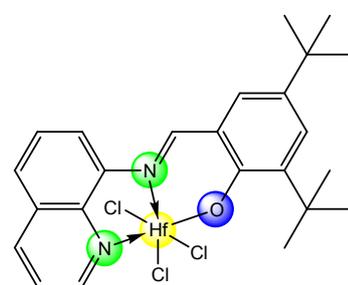
L4



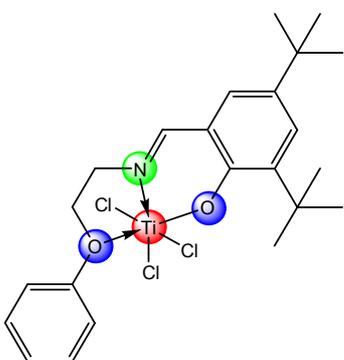
Ti1



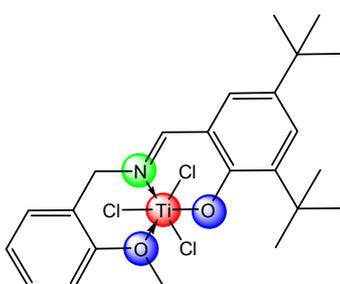
Zr1



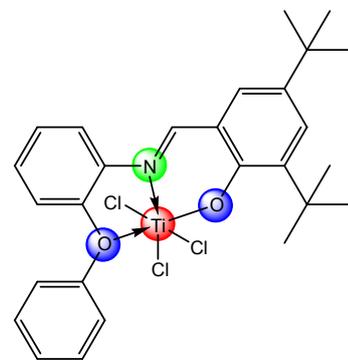
Hf1



Ti2



Ti3



Ti4