

# 11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

16 a 20 de Outubro de 2011  
Campos do Jordão - SP



## ESTUDO DA POLIMERIZAÇÃO DO ETILENO COM NOVOS CATALISADORES SINTETIZADOS A PARTIR DE LIGANTES BIDENTADOS DE ORIGEM NATURAL

Grasiela Gheno<sup>1</sup>, Griselda B. Galland<sup>1\*</sup>, Nara R. S. Basso<sup>2</sup>, Marco A. Ceschi<sup>1</sup>

1 - Instituto de Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul -, Porto Alegre – RS- [griselda.barrera@ufrgs.br](mailto:griselda.barrera@ufrgs.br)

2 – Faculdade de Química -Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul - – Porto Alegre - RS

**Resumo:** Dois novos catalisadores de titânio, diclorobis(3-hidroxi-2-etil-4-pirona)titânio(IV) (complexo 1), e diclorobis(3-hidroxi-2-etil-4-pirona)titânio(IV) (complexo 2), obtidos a partir do etil-maltol e da 3-hidroxi-2-etil-4-pirona produtos de fontes naturais, foram sintetizados e testados na polimerização do etileno. Foram estudadas diferentes condições experimentais na polimerização como tempo e pressão de etileno com o objetivo de melhorar a atividade catalítica. Os dois complexos contendo ligantes bidentados mostraram-se ativos na polimerização de etileno apresentando o complexo 1 melhor desempenho.

**Palavras-chave:** Síntese de complexos, polimerização, polietileno, maltol, flavona

### *Study of the ethylene polymerization with new catalysts synthesized from natural origin bidentate ligands*

**Abstract:** Two new titanium catalysts, dichlorobis(3-hydroxy-2-ethyl-4-pyrone)titanium(IV) (complex 1) and dichlorobis(3-hydroxyflavone)titanium(IV) (complex 2), obtained from the natural products ethyl malthol and 3-hydroxyflavone, were synthesized and tested in ethylene polymerization. Different experimental conditions, such as, time and pressure were studied with the goal to improve the catalytic activity. Both complexes containing bidentate ligands were active in the polymerization of ethylene, however, complex 1 showed a better performance.

**Keywords:** Complex synthesis, polymerization, polyethylene, malthol, flavone

### **Introdução**

O contínuo crescimento na produção de poliolefinas tem levado ao estudo de novos catalisadores e ao aprimoramento de novos métodos para a síntese desses polímeros. A modificação ou desenvolvimento de novos sistemas catalíticos têm mostrado grande interesse, pois possibilita a obtenção de polímeros com propriedades diferenciadas como, por exemplo, elevados pesos moleculares, diferentes estereoespecificidades, etc, sendo capazes de competir com os catalisadores Ziegler-Natta e metallocênicos.

Uma nova geração de catalisadores pós-metallocênicos foi proposta na literatura [1] e algumas moléculas baseadas em ligantes bidentados do tipo [O,O] se mostraram ativas na polimerização de olefinas. Sobota [2] mostrou que ligantes bidentados do tipo maltolato, como o maltol, podem ser complexados com titânio assim obteve o (diclorobis(3-hidroxi-2-etil-4-pirona)titânio(IV)) que mostrou atividade na polimerização de etileno. Recentemente nosso grupo de pesquisa sintetizou o

complexo análogo de zircônio (diclorobis(3-hidroxi-2-metil-4-pirona)zircônio(IV)) [3-5] e outro complexo análogo bidentado de zircônio contendo o ligante orgânico derivado da 3-hidroxi-2-etil-4-pirona (etimaltol), na polimerização de etileno [6]. Os polietilenos obtidos apresentaram, dependendo das condições de síntese, altíssimos pesos moleculares mostrando interesse como polietilenos de ultra-alto peso molecular. Os estudos realizados mostraram que a troca do substituinte metil por etil no ligante pirona exerce uma grande influência na atividade catalítica independentemente do metal utilizado, obtendo-se melhores atividades catalíticas com o substituinte etila.

Neste projeto avaliamos o comportamento na polimerização do etileno de um novo complexo o diclorobis(3-hidroxi-2-etil-4-pirona)titânio(IV)) variando parâmetros de polimerização como pressão de eteno e tempo de reação a fim de melhorar as condições de síntese. Além da síntese com o ligante etilmaltolato, também investigamos a complexação de titânio com ligantes quelantes bidentados do tipo flavona (3-hidroxiflavona), que tem demonstrado capacidade de complexação com íons de metais de transição para diversos tipos de aplicação. A grande vantagem do uso destes ligantes é que eles provêm de fontes naturais (plantas) e a sua complexação é muito fácil resultando em catalisadores muito econômicos.

As flavonas exercem diversos efeitos biológicos devido às propriedades antioxidantes fornecidas por meio da eliminação direta de radicais livres. Diversas complexações com diferentes centros metálicos têm sido investigada para fins biomédicos, como a complexação com vanádio [7], níquel (II) [8], ferro (III) [9], cobre [10], manganês, cobalto e ferro [11]. É importante salientar que complexos de titânio com o ligante 3-hidroxiflavona nunca foram antes sintetizados. Na continuidade do trabalho pretende-se sintetizar complexos de hidroxiflavona com zircônio nas mesmas condições.

## **Experimental**

### *Métodos Gerais*

Todas as manipulações foram feitas em atmosfera inerte de argônio, seguindo a técnica padrão de schlenk. Os solventes foram secos de acordo com os métodos descritos na literatura [12]. Os ligantes etilmaltol e hidroxiflavona comerciais foram utilizados sem prévia purificação.

A temperatura de fusão dos polímeros ( $T_m$ ) e a cristalinidade ( $X_c$ ) foram determinadas por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC - *Differential Scanning Calorimetry*) em um equipamento DSC Q20 com aquecimento de 20 a 160°C numa taxa de aquecimento de 10°C/min. O grau de cristalinidade dos polímeros foi calculado a partir da relação mostrada na Eq. 1.

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^o} \times 100 \quad (1)$$

Onde  $X_c$  representa o grau de cristalinidade,  $\Delta H_f$  o calor de fusão da amostra (área da curva endotérmica) e  $\Delta H_f^o$  o calor de fusão do polietileno completamente cristalino (290 J/g) [13-14].

*Síntese dos complexos diclorobis(3-hidroxi-2-etil-4-pirona)titânio(IV) (complexo 1) e diclorobis(3-hidroxi-flavona)titânio(IV) (complexo 2)*

Um típico procedimento para complexação é mostrado: a uma solução do respectivo ligante em THF foi adicionado gota-a-gota  $TiCl_4$  sob argônio em agitação e à temperatura ambiente. A mistura reacional foi agitada por 30 min e em seguida o solvente evaporado. O produto final obtido foi lavado com éter etílico e seco sob argônio e finalmente vácuo.

A caracterização dos complexos foi realizada por RMN de  $^1H$  em um equipamento Varian VNMRs 300 MHz e os complexos foram dissolvidos em DMSO- $d_6$ .

*Polimerização do etileno com os complexos 1 e 2*

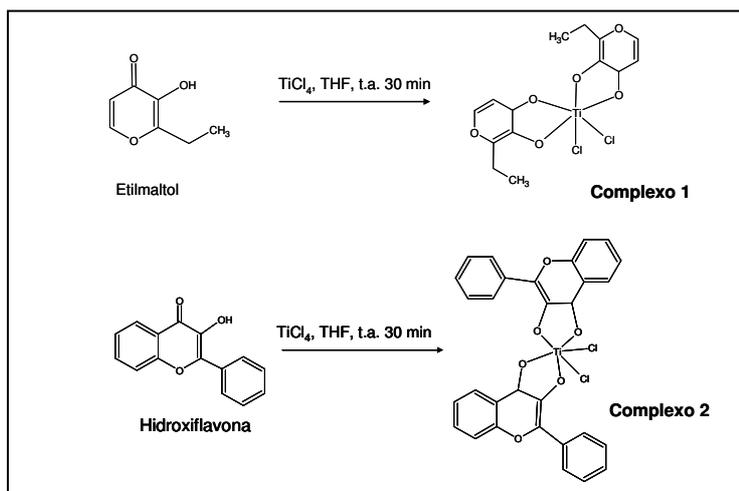
As polimerizações do etileno foram realizadas em um reator PARR 4843 com capacidade de 100 mL equipado com agitação mecânica e sistema de aquecimento. Ao reator foram adicionados o solvente (30 mL de tolueno), o cocatalisador (MAO - metilaluminoxano) e o catalisador ( $10^{-6}$  mols) em uma razão molar Al/Ti de 2500. As reações foram feitas sob argônio a 40°C, com velocidade de rotação de 200 rpm, com variação de pressão de eteno (1,6; 2,8 e 4 bar) e variação de tempo de reação (1h e 1h30min).

## Resultados e Discussão

Os complexos 1 e 2 foram sintetizados a partir dos ligantes etilmaltol e hidroxiflavona com o respectivo sal de metal titânio em THF, Fig. 1.

Os complexos investigados mostraram atividade em conjunto com o co-catalisador MAO utilizado. Os resultados de polimerização são mostrados na Tabela 1. Os polímeros sintetizados com os dois catalisadores apresentaram alta temperatura de fusão,  $T_m$ , de 135-139°C e cristalinidade,  $X_c$ , em torno de 43-55%, exceto aqueles que foram obtidos com menor rendimento que apresentaram cristalinidades na ordem de 25-30% provavelmente pela presença de alguma impureza do sistema catalítico. Foi observado que a atividade catalítica dos polímeros obtidos depende do catalisador utilizado. Os polímeros mostraram maior atividade catalítica quando complexados com diclorobis(3-hidroxi-2-etil-4-pirona)titânio(IV) (complexo 1) do que com diclorobis(3-

hidroxiflavona)titânio(IV) (complexo 2) numa mesma pressão de eteno.



**Figura 1** – Representação esquemática da síntese dos complexos diclorobis(3-hidroxi-2-etil-4-pirona)titânio(IV) (complexo 1), e diclorobis(3-hidroxiflavona)titânio(IV) (complexo 2).

O efeito do tempo de polimerização na atividade catalítica foi estudado para os dois complexos como pode ser observado na Tabela 1. As reações foram feitas num intervalo de tempo de 1 hora e 1h30min. O aumento do tempo de reação não apresentou melhora na atividade catalítica mostrando que o tempo de 1 hora seria um tempo suficiente para ocorrer a polimerização.

**Tabela 1.** Polimerização de etileno com complexos 1 e 2.

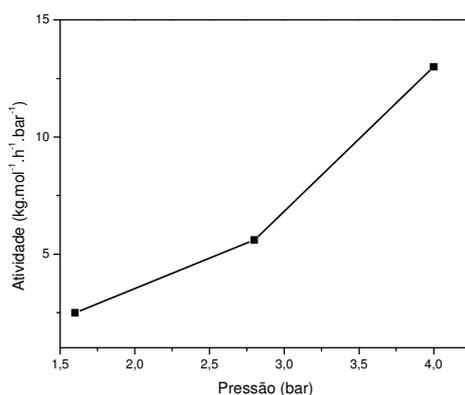
Amostra	Tempo de reação (h)	Pressão de eteno (bar)	Massa de PE obtido (mg)	Atividade catalítica (kg.mol <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> .bar <sup>-1</sup> )	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	X <sub>c</sub> (%)
1 <sup>a</sup>	1	1,6	4	2,5	135	117	26
2 <sup>a</sup>	1	2,8	16	5,6	137	116	55
3 <sup>a</sup>	1	4	52	13,0	137	117	45
4 <sup>a</sup>	1,5	2,8	21	4,9	138	115	46
5 <sup>a</sup>	1,5	4	52	8,7	139	115	43
6 <sup>b</sup>	1	2,8	8,1	2,9	136	118	30
7 <sup>b</sup>	1	4	12	3,1	135	118	25
8 <sup>b</sup>	1,5	4	19,3	3,2	135	119	43

Condições de polimerização: catalisador, 10<sup>-6</sup> mols; temperatura de polimerização, 40°C; solvente, 30 mL de tolueno.

<sup>a</sup> – sintetizado com catalisador diclorobis(3-hidroxi-2-etil-4-pirona)titânio(IV) (complexo 1)

<sup>b</sup> – sintetizado com catalisador diclorobis(3-hidroxiflavona)titânio(IV) (complexo 2)

O aumento na pressão de eteno durante a reação de polimerização aumenta a atividade dos polímeros sintetizados, Fig. 2. Pode ser observado que a amostra 3 sintetizada com 4 bar de pressão mostrou maior atividade que as amostras 1 e 2 sintetizadas com 1,6 e 2,8 bar, respectivamente.



**Figura 2**– Efeito da pressão na atividade catalítica do PE sintetizado com o complexo 1 em um tempo de 1 hora, amostras 1, 2 e 3.

### Conclusões

Foram sintetizados dois complexos novos de titânio derivados de produtos naturais. Os dois complexos apresentaram atividade na polimerização de etileno mostrando potencial para serem utilizados como catalisadores. O comportamento catalítico do complexo maltolato ou flavonóide na polimerização de etileno é dependente da natureza do ligante, mostrando uma atividade um pouco mais elevada o derivado de etilmaltol. Estudos preliminares da polimerização mostraram que a atividade catalítica do polietileno não melhora com o aumento do tempo de reação, porém aumenta com o aumento de pressão de eteno na reação como seria esperado.

### Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pelo financiamento através do Edital Universal 2009, Proc. No 470529/2009-1 e a CAPES pela bolsa de doutorado.

### Referências Bibliográficas

1. W. Kaminsky; I. J. N. Zorriquetta *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2007, 79, 368.
2. P. Sobota; K. Przybylak; J. Utko; L. B. Jerzykiewicz; A. J. L. Pombeiro; M. F. C. G. Silva; K. Szczegot *Chem. Eur. J.* 2001, 7, 951.
3. C. Carone; V. Lima; F. Albuquerque; P. Nunes; C. de Lemos; J. H. Z dos Santos; G. B. Galland; F. C. S tedile; S. Einloft; N. R. S Basso *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2004, 208, 285.
4. N. R. S. Basso; P. P. Greco; C. L. P. Carone; P. R. Livotto; L. M. T. Simplício; Z. N. da Rocha; G.B. Galland; J. H. Z. dos Santos *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2007, 267 129.

5. P.P. Greco; R. Brambilla; S. Einloft; F.C. Stedile; G. B. Galland; J. H. Z. dos Santos; N. R. S Basso *J. Mol Catal. A: Chem.* 2005, 240, 61.
6. F. C. Fim; T. Machado; D. de Sá; P.R. Livoto; Z. N. da Rocha; N. R. S Basso; G. B. Galland *J Pol Sci. Part A, Pol Chem.* 2008, 46, 3831.
7. V. Uivarosi; S. F. Barbuceanu; V. Aldea; C. C. Arama; M. Badea; R. Olar; D. Marinescu *Molecules* 2010, 15, 1578.
8. J. Tan; L. Zhua; B. Wang *Dalton Trans.* 2009, 4722.
9. G. Baráth; J. Kaizer; G. Speier; L. Párkányi; E. Kuzmann; A. Vértes *Chem. Commun.* 2009, 3630.
10. Q. K. Panhwar; S. Memon; M. I. Bhanger *J. Mol. Struc.* 2010, 967, 47.
11. K. Grubel; K. Rudzka; A. M. Arif; K. L. Klotz; J. A. Halfen; L. M. Berreau *Inorg. Chem.* 2010, 49, 82.
12. W. Amarego; D. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, 1997, 4<sup>a</sup> ed.
13. A. Krumme; A. Lehtinen; A. Viikna *Eur. Pol. J.* 2004, 40, 371.
14. D. L. Vien; N. B. Colthup; W. G. Fately; J. G. Grasselli in *The handbook of infrared and raman characteristic frequencies of organic molecules*; Academic Press, 1991, 1-508.