

Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais – PGCIMAT

Novos Materiais Poliméricos a partir de Catalisadores Não
Metalocênicos

Carlos Leonardo P. Carone

Orientador: Prof^a Dr^a Griselda B. Galland

Março/2007

Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais – PGCIMAT

Novos Materiais Poliméricos a partir de Catalisadores Não
Metalocênicos

CARLOS LEONARDO PANDOLFO CARONE

Orientador: Profa. Dra. Griselda Barrera de Galland

Trabalho realizado no Laboratório de Catálise Ziegler-Natta do Instituto de Química da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais – PGCIMAT, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais, área de concentração: Polímeros.

HOMENAGEM

Minha homenagem e gratidão a todos que, de uma certa forma, contribuíram para a elaboração deste trabalho.

Meu muito obrigado:

- a minha família, Max, Tia Marieta, Ana, Carmen Lúcia, Antonio, Luciano, Mirian e Matheus, pelos momentos que deixamos de estar juntos.
- à Prof^a. Dr^a. Griselda B. Galland pela orientação desta tese e por todo esforço, dedicação e amizade sempre demonstrados.
- ao Prof. Dr. João Henrique Z. dos Santos por toda ajuda, disponibilidade e atenção.
- à Prof^a. Dr^a. Nara Basso por toda ajuda, disponibilidade e atenção.
- ao Prof. Dr. Geraldo Crossetti por toda ajuda, disponibilidade e atenção.
- à Prof^a. Dr^a. Raquel Mauler pela ajuda e disponibilidade nas análises por DMA.
- ao Prof. Dr. Guillermo Bazan pela orientação durante o estágio realizado na Universidade da Califórnia - UCSB.
- ao Dr. Rene Rojas pela ajuda durante o estágio na Universidade da Califórnia.
- ao Prof. Dr. Raul Quijada pela atenção e dedicação durante minha estada na Universidad de Chile.
- à Dr^a Adriane Simanke (Braskem) pelas medidas por viscosidade intrínseca.
- à mestranda Fabiana Fim pela ajuda e amizade.
- ao aluno de iniciação científica Rubens Bisatto por toda ajuda, dedicação e amizade.
- Prof. de Inglês Felipe Zunino pela amizade e por me preparar para o TOEFL.
- ao pessoal do K-106.

AGRADECIMENTOS

- à CAPES pela concessão da bolsa, bem como, da bolsa “sanduíche” para a Universidade da Califórnia.

- ao programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, pelo ensino e oportunidade;

Congressos

Partes desta tese foram apresentadas nos seguintes eventos:

“Polimerização do Eteno Catalalisada por Complexos Diamidas de Zr (IV) e Ti(IV).”

7° Congresso Brasileiro de Polímeros, 2003, Belo Horizonte. Cd –Rom 2003, p. 255-256.

“Polimerização do Eteno Catalalisada por Complexos Diamidas de Zr (IV) e Ti(IV).”

Simposio Latinoamericana de Polímeros, SLAP’2004, Valencia, 2004.

“Polymerization with Catalyst System DADNi(NCS)₂ / MAO.”

X International Macromolecular Colloquium. Abril/2005, Gramado – RS – Brasil.

“Copolimerização de Eteno e 10-undecen-1-ol com o Sistema Catalítico DADNi(NCS)₂ /MAO.” **8° Congresso Brasileiro de Polímeros, 2005, São Paulo- Brasil**

“Ethylene and 10-undecen-1-ol Copolymerization with the Catalyst System DADNi(NCS)₂ /MAO”. **Proceedings of the World Polymer Congress – Macro 2006, 41st International Symposium on Macromolecules. Rio de Janeiro – Brasil.**

“Ethylene and 10-undecen-1-ol Copolymerization with the Catalyst System DADNi(NCS)_2 /MAO at High Pressure”. **XI International Macromolecular Colloquium. Gramado / 2007 – Submetido.**

Publicações

Até o presente momento, esta Tese gerou os seguintes artigos a serem submetidos:

Carlos L. P. Carone, Griselda Barrera Galland, Rene Rojas, Guillermo Bazan. “Study of Ethylene Polymerization and Copolymerization with Polar Monomer using α -iminocarboxamides Bidentate Ligands with Zirconium”.

Carlos L. P. Carone, Griselda Barrera Galland, Rene Rojas, Guillermo Bazan. “Ethylene Polymerization and Copolymerization with Polar Monomer using α -Iminocarboxamide Nickel Complex Activated by TMA”.

Carlos L.P.Carone, Geraldo L. Crossetti, Nara R.S.Basso, Álvaro G. O. Moraes, João Henrique Z. dos Santos, Rubens Bisatto, Griselda B.Galland. “Ethylene Polymerization and Copolymerization with 10-undecen-1-ol using the Catalyst System $\text{DADNi(NCS)}_2/\text{MAO}$ ”.

Carlos L.P.Carone, Fabiana C. Fim, Rubens Bisatto, Nara R.S.Basso, Sandra Einloft, Griselda B.Galland. “Ethylene Polymerization Catalysed by Diamide Complexes of Ti(IV) and Zr(IV)”.

Índice:

Índice de Esquemas e Figuras.....	v
Índice de Tabelas.....	vii
Lista de Abreviações.....	ix
Resumo.....	x
Abstract.....	xii
1-Introdução.....	1
2-Objetivos.....	3
3- Revisão Bibliográfica.....	5
3.1- Polietileno.....	5
3.2- Catalisadores.....	6
3.3- Monômeros Polares.....	25
3.3.1-Copolimerização de olefinas com monômeros polares.....	25
3.3.2-Monômeros halogenados.....	29
3.3.3-Monômeros com funcionalidades oxigenadas.....	33
3.3.4-Monômeros com funcionalidades nitrogenadas.....	47
3.3.5- Funcionalização alternativa.....	52
4- Experimental.....	53
4.1-Generalidades.....	53
4.1.1-Gases Utilizados.....	53
4.1.2-Solventes.....	54

4.1.3-Reagentes.....	55
4.2-Síntese dos Catalisadores Bidentados α-Iminocarboxamida de Zircônio.....	56
4.2.1- Síntese do Ligante N-(2,6-diisopropilfenilimino)	
-2-(2,6-diisopropilfenil) propanamida (i).....	56
4.2.2- Síntese do Sal do Ligante N-(2,6-diisopropilfenilimino)	
-2- (2,6-diisopropilfenil) propanamida (ii).....	57
4.2.3- Síntese do Catalisador Bis-N-(2,6-diisopropilfenilimino)	
-2-(2,6-diisopropilfenil) propanamidil de Zircônio IV dicloro (1).....	58
4.2.4- Síntese do Catalisador Bis-N-(2,6-dimetilfenilimino)	
-2-(2,6-dimetil)propanamida de Zirconio IV (2).....	59
4.2.5- Reações de Polimerização.....	61
4.2.6- Reações de copolimerização.....	62
4.2.7- Caracterização dos polímeros.....	62
4.3- Catalisador α- Iminocarboxamida de Níquel (3).....	63
4.3.1- Síntese do catalisador [N-(2,6-diisopropilfenil)	
-2- (2,6- diisopropil fenilimino) propanoamidato- $k^2N,N]$	
$-(\eta^3\text{-CH}_2\text{Ph})$ Níquel.....	63
4.3.2- Reações de Polimerização.....	64
4.3.3- Caracterização dos polímeros.....	64

4.4-Complexos Diamina de Titânio(IV) e Zircônio(IV)	
(4, 5, 6, 7).....	65
4.4.1- Síntese dos Catalisadores.....	65
4.4.2- Polimerizações.....	67
4.4.3- Caracterização dos polímeros.....	68
4.5- Sistema Catalítico DADNi(NCS)₂/MAO (8).....	68
4.5.1- Síntese do Diisotiocianato de Níquel(II).....	69
4.5.2- Síntese do [2,6-iPr-C ₆ H ₃ -N=C(Me)-C(Me)=N-2,6-iPr-C ₆ H ₃]	
Ni(NCS) ₂ (8).....	70
4.5.3- Preparação do catalisador suportado.....	70
4.5.3.1- Ativação da Sílica.....	70
4.5.3.2- Catalisador DADNi(NCS) ₂ imobilizado em SiO ₂	71
4.5.4- Polimerizações.....	71
4.5.5- Caracterização dos Polímeros.....	73
5- Discussão dos Resultados.....	74
5.1-Catalisadores Bidentados α-Iminocarboxamida de	
Zircônio (1, 2).....	74
5.2- Catalisador α- Iminocarboxamida de Níquel (3).....	78
5.3- Catalisadores diamida de Zircônio e Titânio (4,5,6,7).....	85
5.4- Sistema Catalítico DADNi(NCS)₂/MAO (8).....	93
5.4.1- Determinação das ramificações nos polímeros formados.....	95

5.4.2-Copolimerização com o Limoneno.....	109
6- Conclusões.....	113
6.1- Catalisadores Bidentados α-Iminocarboxamida de	
Zircônio (1,2).....	113
6.2- Catalisador α- Iminocarboxamida de Níquel (3).....	113
6.3- Complexos Diamina de Titânio(IV) e Zircônio(IV) (4,5,6,7).....	114
6.4-Sistema Catalítico DADNi(NCS)₂ /MAO (8).....	114
6.5- Conclusão Final.....	116
7-Bibliografia.....	117
8- Anexos.....	130

Índice de Esquemas e Figuras

Esquema 1: Reação de inserção da olefina.....	13
Esquema 2: Síntese dos complexos de titânio com ligantes assimétricos indol-imina.....	16
Esquema 3: Possíveis estruturas isométricas.....	17
Esquema 4: Síntese dos ligantes PHI – R e dos complexos.....	19
Esquema 5: Reação de formação do complexo η^3 neutro.....	24
Esquema 6: Complexação de monômeros polares com TMA.....	28
Esquema 7: Formação de um anel estável por complexação do 5-cloro-1-penteno com um metalloceno.....	31
Esquema 8: Representação da copolimerização de acrilatos.....	36
Esquema 9: Representação da reação de polimerização de fenol impedido.....	40
Esquema 10: Representação da reação de copolimerização de etileno com 5-norborneno-2-metanol.....	43
Esquema 11: Representação da reação de proteção com TRI-FABA.....	50
Esquema 12: Síntese do polietileno linear de baixa densidade aminofuncional.....	51
Esquema 13: Síntese dos ligantes α -iminocarboxamida e de seus sais.....	60
Esquema 14: Síntese dos catalisadores bidentados α -iminocarboxamida de Zr.....	61
Esquema 15: Complexo [N-(2,6-diisopropilfenil)-2-(2,6-diisopropilfenilimino) propanoamidato- k^2N,N]-(η^3 -CH ₂ Ph) Níquel.....	63
Esquema 16: Síntese dos complexos diamina de titânio(IV) e zircônio(IV) (4, 5, 6, 7).....	66
Esquema 17: Síntese do catalisador DADNi(NCS) ₂	69

Figura 1: Estruturas de ressonância do aducto do complexo α -iminocarboxamida de Ni com o borano.....	23
Figura 2: Catalisador de Fe com ligante tridentado.....	32
Figura 3: Catalisador metallocênico empregado na polimerização do álcool alílico.....	45
Figura 4: Estrutura da Pip I.....	49
Figura 5: Estrutura do limoneno.....	73
Figura 6: Ativação do sistema catalítico α -iminocarboxamida de Ni por TMA e TIBA.....	80
Figura 7: Espectro FT-IR das amostras CrP15, CrC28 e CrC31.....	83
Figura 8: Gráfico Tensão vs Deformação dos polímeros obtidos com o sistema catalítico 3.....	84
Figura 9: Estrutura dos catalisadores diamida 4, 5, 6 e 7.....	86
Figura 10: Gráfico da razão Al/M pela atividade dos complexos 4, 5, 6 nas reações a 60°C.....	89
Figura 11: Espectro de RMN de ^{13}C de um copolímero de etileno e 10-undecen-1-ol sintetizado com o sistema catalítico $\text{DADNi}(\text{NCS})_2 / \text{MAO}$, a 50 °C, 1,6 atm de etileno, 3mL de 10-undecen-1-ol, 1×10^{-5} mol de Ni, Al/Ni= 200, solvente = tolueno.....	100
Figura 12: Reações de copolimerização feitas com uma pressão de etileno de 3 atm: atividade catalítica vs. adição de monômero polar.....	105
Figura 13: Incorporação de monômero polar vs. adição de monômero polar a 3 atm de pressão de etileno.....	106
Figura 14: Ramificações totais vs. adição de monômero polar.....	107
Figura 15: Copolimerizações do eteno e do 10-undecen-1-ol com 10 atm de pressão de etileno.....	108
Figura 16: Gráfico da adição de limoneno vs. peso molecular.....	111
Figura 17: Gráfico da adição de limoneno vs. % de ramificações.....	112

Índice de Tabelas

Tabela 1: Desempenho dos catalisadores segundo a atividade catalítica.....	7
Tabela 2: Distâncias de ligação (A) dos metais zircônio e titânio nos catalisadores FI.....	14
Tabela 3: Ângulos de ligação (°) dos metais zircônio e titânio nos catalisadores FI.....	14
Tabela 4: Polimerização do etileno com (PHI-R) ₂ (2a-d,3).....	20
Tabela 5: Características dos principais solventes.....	54
Tabela 6: Características dos principais reagentes.....	55
Tabela 7: Reações de homopolimerização do eteno usando os catalisadores 1 e 2.....	75
Tabela 8: Reações de copolimerização do eteno com o 10-undecen-1-ol com o catalisador 1.....	77
Tabela 9: Reações de polimerização e copolimerização utilizando o catalisador α - iminocarboxamida de níquel(3).....	79
Tabela 10: RMN ¹³ C: Determinação quantitativa das ramificações do polietileno obtido com o catalisador α - iminocarboxamida de níquel(3).....	82
Tabela 11: Polimerizações do eteno com os catalisadores diamida de Zr e Ti à temperatura 60 °C.....	87
Tabela 12: Polimerizações do eteno com os catalisadores diamida de Zr e Ti à temperatura 40 °C.....	88
Tabela 13: Copolimerizações do eteno com o 1-hexeno utilizando os catalisadores 4 e 7 - Temperatura 60 °C.....	91
Tabela 14: Copolimerização do etileno com 10-undecen-1-ol usando o catalisador 4.....	92
Tabela 15: Polimerizações com o catalisador DADNi(NCS) ₂	94

Tabela 16: Deslocamento químico (experimental e calculado) dos átomos de carbono presentes nas amostras de polietileno sintetizadas com o catalisador DADNi(NCS) ₂	97
Tabela 17 : RMN ¹³ C: Determinação quantitativa das ramificações no polietileno obtidas com o catalisador DADNi(NCS) ₂	101
Tabela 18: Copolimerizações do etileno com 10-undecen-1-ol a 1,6 atm, usando o catalisador DADNi(NCS) ₂	103
Tabela 19: Determinação quantitativa por RMN de ¹³ C das ramificações dos copolímeros de etileno – 10-undecen-1-ol obtidos com o catalisador DADNi(NCS) ₂	104
Tabela 20: Peso molecular e polidispersão dos polímeros e copolímeros feitos com o catalisador DADNi(NCS) ₂ nas pressões de etileno de 3 e 10 atm.....	109
Tabela 21: Atividade em relação a adição de limoneno.....	110
Tabela 22: Pesos moleculares e polidispersão dos copolímeros de etileno com limoneno obtidos com o catalisador DADNi(NCS) ₂	110
Tabela 23: Determinação quantitativa das ramificações do polietileno por RMN de ¹³ C.....	111

Lista de Abreviações

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura

GPC – Cromatografia de Permeação em Gel

RBS – Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford

IV – Espectroscopia no Infravermelho

DMA- Análises dinâmico- mecânicas

T_m – Temperatura de Fusão

T_g – Temperatura de Transição Vítrea

TMA- Trimetilalumínio

MAO – Metilaluminoxana

IPRA- Isopropilalumínio

TIBA- Triisobutilalumínio

MMAO- Metilaluminoxano modificado

SiO₂ – Sílica

THF – Tetrahidrofurano

DMSO – Sulfóxido de dimetila

Resumo

O principal objetivo deste trabalho foi produzir materiais poliméricos com catalisadores não metalocênicos, baseados em ligantes α -iminocarboxamidas e diiminas em complexos de Zr, Ti e Ni.

Os ligantes α -iminocarboxamidas foram usados para formar os complexos bidentados (Ligante-*iPr*)₂ZrCl₂(**1**) e (Ligante-Me)₂ZrCl₂(**2**). Os complexos foram usados na polimerização do etileno e na copolimerização do etileno com 10-undecen-1-ol. A melhor temperatura de reação foi 60 °C e a melhor razão alumínio/zircônio foi 1000, resultando em homopolímeros lineares. Não se conseguiu incorporação de monômero polar.

O complexo α -iminocarboxamida de Niquel (**3**) foi ativado por TMA e utilizado na polimerização do etileno e na copolimerização do etileno com 10-undecen-1-ol. A melhor atividade catalítica foi alcançada quando o sistema foi ativado com 9 equivalentes de TMA e temperatura de 26°C. Estudos por RMN não mostraram incorporação de monômero polar, porém análises por FT-IR sugerem a incorporação de uma quantidade muito pequena de comonômero. Esta pequena quantidade de monômero polar afeta a temperatura de transição vítrea, a quantidade de ramificações e as propriedades mecânicas dos materiais.

Os complexos $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NSiMe}_3)_2\text{ZrCl}_2$ (**4**), $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NSiMe}_3)_2\text{TiBr}_2$ (**5**), $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NSiMe}_3)_2\text{TiCl}_2$ (**6**), $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NSiMe}_3)_2\text{ZrCl}_2$ (**7**) foram sintetizados e testados na polimerização do etileno com diferentes razões Al/Metal. Estes complexos apresentaram atividades catalíticas significantes na presença de metilaluminoxano (MAO) como cocatalisador e tolueno como solvente. O complexo de Zircônio (**4**) apresentou a melhor atividade catalítica (347 Kg PE/mol Zr.h.atm) para uma razão Al/Zr de 340 e 60 °C de temperatura. Na copolimerização do etileno com o 1-hexeno, o melhor resultado foi alcançado com o catalisador **4**, nas mesmas condições.

O catalisador $\text{DADNi}(\text{NCS})_2$ ($\text{DAD} = (\text{ArN}=\text{C}(\text{Me})-\text{C}(\text{Me})=\text{ArN})$; Ar = 2,6- C_6H_3) (**8**), ativado por metilaluminoxano (MAO) foi testado na polimerização do etileno em temperaturas acima de 50°C e diferentes razões Al/Ni. O sistema foi também ativo quando suportado em sílica. O sistema catalítico foi testado na copolimerização do etileno com 10-undecen-1-ol. As melhores atividades catalíticas foram obtidas a baixas concentrações de monômero polar e quando se usou IPRA(isopropilalumínio) para proteger a funcionalidade. A incorporação de comonômero aumentou com o aumento da concentração de monômero polar. A quantificação das ramificações por RMN de ^{13}C mostrou que todos os polietilenos são altamente ramificados. Altas pressões de etileno diminuem a incorporação de monômero polar.

Abstract

The main objective of this work was to produce polymeric materials with non-metallocene catalysts, based on α -iminocarboxamides and diimine ligands in Zr, Ti and Ni complexes.

α -Iminocarboxamides ligands were used to form the bidentate complexes (Ligand-*i*Pr)₂ZrCl₂(**1**) and (Ligand-Me)₂ZrCl₂(**2**). The complexes were used in ethylene polymerization and copolymerization with 10-undecen-1-ol. The best work temperature was 60 °C and the best aluminum/zirconium ratio was 1000, resulting linear homopolymers. No polar monomer incorporation was observed.

α -Iminocarboxamide Nickel Complex(**3**) was activated by TMA and used in ethylene polymerization and copolymerization with 10-undecen-1-ol. The best activity was reached when the system was activated with 9 equivalents of TMA and temperature of 26°C. NMR studies do not show any polar monomer incorporation but FT-IR analyses suggested the incorporation of a very low amount of comonomer. This low amount of polar monomer affects the glass transition temperatures, the amount of branching and the mechanical properties of the materials.

The complexes $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NSiMe}_3)_2\text{ZrCl}_2$ (**4**), $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NSiMe}_3)_2\text{TiBr}_2$ (**5**), $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NSiMe}_3)_2\text{TiCl}_2$ (**6**), $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NSiMe}_3)_2\text{ZrCl}_2$ (**7**) were synthesized and tested at ethylene polymerization with different Al/M ratios. These complexes showed significant catalytic activities in the presence of methylaluminoxane (MAO) as cocatalyst and toluene as solvent. Zirconium complex (**4**) showed the best values of activity (347 Kg PE/mol Zr.h.atm) for Al/Zr ratio of 340 and 60 °C of temperature. In ethylene -1-hexene copolymerization, the best result was reached with catalyst **4**, at the same conditions.

The catalyst $\text{DADNi}(\text{NCS})_2$ ($\text{DAD} = (\text{ArN}=\text{C}(\text{Me})-\text{C}(\text{Me})=\text{ArN})$; $\text{Ar} = 2,6\text{-C}_6\text{H}_3$) (**8**), activated by methylaluminoxane (MAO) was tested in ethylene polymerization at temperatures above 50°C and variable Al/Ni ratio. The system was also active when supported on silica. The catalyst system was tested in ethylene and 10-undecen-1-ol copolymerization. The best activities were obtained at low polar monomer concentrations when IPRA was used to protect de polar monomer. The incorporation of the comonomer increased with the increase of the polar monomer concentration. The quantification of branches by ^{13}C -NMR showed that all the polyethylenes were highly branched. High ethylene pressure decreased the polar monomer incorporation.

1-Introdução

A necessidade da produção de polímeros para serem utilizados pelos seres humanos deverá crescer durante o século XXI [1]. Estas necessidades deverão variar desde os polímeros utilizados em grande escala, até aqueles para aplicações específicas. A necessidade de materiais para atender as demandas diferenciadas nos obriga a buscar novos processos de fabricação para preparar polímeros com estruturas distintas. Sabe-se que as propriedades dos polímeros obtidos a partir de olefinas e dienos são função do tipo e quantidade de ramificações existentes nas cadeias poliméricas, da massa molecular, arranjo estereoquímico, entre outras[2]. Uma das maneiras de se obter novos materiais poliméricos é a partir do controle da criação de ramificações nas cadeias poliméricas e no controle da massa molecular.

Uma das chaves para o desenvolvimento de materiais poliméricos está na estrutura, na síntese e na caracterização de ligantes e precursores catalíticos. Existe um grande interesse na descoberta e desenvolvimento de novas famílias de catalisadores para a polimerização de α - olefinas visando obter um controle cada vez maior sobre as propriedades dos polímeros resultantes [3].

Na mesma linha de pensamento, ou seja, na busca de novos materiais poliméricos, a introdução de grupos polares na cadeia principal das poliolefinas, leva a um controle de importantes propriedades, como adesão, resistência aos solventes,

miscibilidade com outros polímeros, entre outras. Estas propriedades permitem melhorar algumas deficiências das poliolefinas, aumentando, assim, o campo de aplicação das mesmas[4].

Nesse trabalho de pesquisa, estamos interessados na síntese sistemas catalíticos e avaliação destes nas reações de polimerização de α - olefinas e na copolimerização com monômeros polares.

Assim, no capítulo seguinte a este, são apresentados os objetivos desta pesquisa, na seqüência, uma revisão bibliográfica sobre os sistemas catalíticos e monômeros polares, bem como, a descrição da parte experimental e a discussão dos resultados. Finalmente, o último capítulo apresenta as conclusões desta pesquisa.

2-Objetivos

2.1- Objetivo Geral

Obtenção de novos materiais poliolefinicos funcionalizados, utilizando diferentes sistemas catalíticos de Zr, Ti e Ni, na reação entre o eteno e o 10-undecen-1-ol .

2.2- Objetivos Específicos

- Sintetizar complexos Diamina de Titânio(IV) e Zircônio(IV), a partir do 1,2-fenilenodiamina e do 1,2-etilenodiamina. Utilização dos mesmos na polimerização do eteno e na copolimerização do eteno com o 10-undecen-1-ol.
- Sintetizar complexos Bis- α -Iminocarboxamida de Zr(IV) e testá-los na polimerização do eteno e na copolimerização com o 10-undecen-1-ol.

- Avaliar a atividade catalítica do sistema [N-(2,6-diisopropilfenil)-2-(2,6-diisopropilfenilimino) propanoamidato- k^2 N,N] – (η^3 -CH₂Ph) Níquel / TMA na polimerização do eteno e na copolimerização do eteno com o 10-undecen-1-ol.

- Utilizar o sistema catalítico DADNi(NCS)₂ /MAO na polimerização do eteno em diversas temperaturas e razões Al/Ni, bem como, na copolimerização do eteno com o 10-undecen-1-ol.

3- Revisão Bibliográfica

O polietileno é um dos materiais plásticos mais utilizados na indústria. As melhorias nas propriedades e na processabilidade destes materiais estão associadas ao desenvolvimento dos sistemas catalíticos [5].

3.1-Polietileno

A fácil processabilidade deste material conjugada ao seu custo reduzido de produção, baixa densidade e excelente equilíbrio de suas propriedades físicas, fazem que este material possa ser utilizado em numerosas aplicações como filmes (embalagens), envases moldados mediante sopro (garrafas), artigos moldados por injeção (peças de automóveis, acessórios), artigos extrusados (tubos, cabos), etc. Dos polietilenos utilizados comercialmente se conhece o de alta densidade (PEAD), de baixa densidade (PEBD) e de baixa densidade linear (PELBD). Estes materiais podem ser obtidos através de catálise Ziegler-Natta, metalocênica ou pós-metalocênica e suas propriedades estão ligadas a estrutura do catalisador[6]. O método mais usual para se obter o polietileno de baixa densidade (PEBD) é por via radicalar.

O PEAD é altamente regular e como consequência disto, é um material que cristaliza normalmente na forma ortorrômbica. A cristalinidade total do polímero pode variar como consequência de efeitos estruturais, como a presença de ramificações curtas, o peso molecular, a história térmica (condições de cristalização) ou sua orientação.

O PEBD se caracteriza por possuir uma estrutura molecular ramificada, com muitas cadeias laterais de grande extensão, resultando em um produto flexível. Os PEBD formam filmes mais elásticos que os PEAD, por isso são utilizados para empacotar frutas e vegetais[7].

O PELBD apresenta ramificações laterais que se formam pela inserção de uma olefina na cadeia do polímero. Estas podem ser uniformes ou não, dependendo do sistema catalítico empregado. Elas provocam o crescimento da zona amorfa em detrimento ao da cristalina. A maior diferença entre o PEBD e o PELBD está no tamanho das ramificações da cadeia principal. No primeiro, as ramificações longas são muito abundantes, enquanto no segundo, são praticamente inexistentes. Assim, gerou-se um campo de investigação com a finalidade de melhorar as propriedades dos materiais, principalmente, através do estudo da copolimerização de etileno com diferentes alfa olefinas e com olefinas funcionalizadas[8].

3.2- Catalisadores

A descoberta de catalisadores altamente ativos para a polimerização de olefinas tem sido crucial para a criação de novos polímeros, os quais trazem benefícios ao nosso cotidiano.

Com o objetivo de comparar o desempenho de cada catalisador com outros sistemas catalíticos, foi criada uma escala referente à atividade, que está demonstrado na Tabela 1. A atividade é expressa em $\text{g mmol}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$ ou $\text{kg mol}^{-1} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$ [9].

Tabela 1: Desempenho dos catalisadores segundo a atividade catalítica.

Classificação	Atividade Catalítica [g mmol⁻¹h⁻¹bar⁻¹]
Muito baixa	< 1
Baixa	1 - 10
Moderada	10 - 100
Alta	100 - 1000
Muito alta	> 1000

A primeira descoberta chave no campo da catálise foi feita por Ziegler. Ele utilizou uma mistura de TiCl_4 e um alquilalumínio a qual apresentou alta atividade na polimerização do etileno em condições mais amenas de pressão e temperatura. Natta mostrou que este mesmo catalisador, e mais especificamente, catalisadores contendo cloretos de metais de transição de mais baixo número de oxidação, como o TiCl_3 , polimerizam α -olefinas formando polímeros estereorregulares. Dessa forma, o propileno poderia ser polimerizado podendo originar três tipos diferentes de microestruturas (propileno atático, isotático e sindiotático). Os catalisadores Ziegler – Natta proporcionaram a criação de novos polímeros, como polietileno de alta densidade e polipropileno isotático[10].

A segunda importante descoberta para catalisadores aplicado à polimerização de olefinas foi a introdução de MgCl_2 (cloreto de magnésio) como suporte para os sistemas catalíticos baseados no TiCl_4 . Estes sistemas suportados exibiram atividades duas vezes

maiores que os catalisadores originais de Ziegler, gerando polietileno de alta densidade, polietileno linear de baixa densidade, polipropileno isotático. Adicionalmente, estes catalisadores implementaram importantes inovações em processos de produção, que até hoje, ainda predominam na indústria. Entretanto, com este sistema, é difícil controlar a microestrutura do polímero, por causa dos múltiplos sítios heterogêneos gerados [11].

A descoberta da combinação de metallocenos do grupo 4 e metilaluminoxano (MAO), por Kaminsky e Sinn [12], em 1980, foi um importante avanço na pesquisa de novos catalisadores para a polimerização de olefinas. Por exemplo, o metalloceno Cp_2ZrCl_2 combinado com MAO apresentou uma alta atividade catalítica, quando comparado ao seu sistema rival TiCl_4 suportado em MgCl_2 mais cocatalisador. Além do mais, a natureza homogênea e bem definida dos metallocenos ajudou a elucidar a relação entre a estrutura do catalisador e a microestrutura do polímero resultante. Assim, estes catalisadores altamente ativos têm sido usados para produzir novos ou diferenciados polímeros, como polietileno linear de baixa densidade, polipropileno isotático, polipropileno sindiotático e poliestireno sindiotático[13].

Esta classe de compostos, metallocenos catiônicos do tipo $[\text{Cp}_2\text{ZrR}]^+$, que apresentam alta atividade para a polimerização do etileno e α -olefinas, possuem um único sítio ativo. A estrutura do Cp_2Zr restringe a coordenação de olefinas a sítios cis em relação a ligação Zr-R. Por serem compostos organometálicos com 14 elétrons, envolvidos na ligação metal-ligantes, possuem um centro metálico altamente eletrofílico. Estudos nesta área preocupam-se em elucidar a maneira pela qual a estereorregularidade,

a atividade catalítica e a incorporação de comonômeros podem ser alterados quando se fazem mudanças nos ligantes Cp[14].

A maior parte das pesquisas no campo da catálise metalocênica têm sido focada, então, em mudanças nos anéis aromáticos η^5 e no papel de diferentes cocatalisadores, enquanto a parte do complexo metalocênico com ligações σ (não quelantes) tem recebido pequena atenção. Contudo, é possível encontrar alguns exemplos da influência dos ligantes σ na performance do catalisador metalocênico. Primeiro, diferenças no grau de polimerização pela comparação do comportamento do dimetilzirconoceno e do diclorozirconoceno. A substituição dos ligantes cloro por alcólatos também teve uma importante influência na polimerização do estireno com metalocenos ativados por MAO. Por exemplo, quando $\text{CpTiCl}_2(\text{OR})/ \text{MAO}$ ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, \text{Pr}^i$) foi usado, como sistema catalítico, foi observado um aumento tanto na atividade, como na sindioespecificidade, quando comparado ao análogo tricloro. Um outro exemplo, é o zirconoceno binaftalato que produz uma fração significativa de unidades não cíclicas na ciclopolimerização do 1,5-hexadieno. Também, os complexos “half-sandwich” (mono Cp) fluoretados foram mais ativos que os complexos de cloro análogos[15,16].

Entretanto, têm-se tentado alcançar transformações catalíticas criando-se centros metálicos elétron deficientes do grupo 4 com ligantes diamidas, sendo tais complexos considerados por muitos pesquisadores como uma alternativa aos catalisadores metalocênicos. Uma variedade de ligantes diamidas baseados no naftaleno, no propileno diaminas substituídos têm sido estudados. O sucesso destes ligantes pode ser atribuído a

forte natureza eletrônica-doadora dos átomos de N e O, a diversidade e a fácil manipulação da topologia do ligante, quiralidade e do número de coordenação [17,18].

Park[19] apresentou complexos de titânio(IV) e zircônio(IV) contendo ligantes diamida rígidos derivados do *N,N*-disilil 1,8-diaminonaftaleno. Quando o lítio diamida foi adicionado ao tetracloreto de zircônio, os complexos bis(diamida) de zircônio(IV), $[1,8\text{-C}_{10}\text{H}_6(\text{NSiMe}_3)_2]_2\text{Zr}$, e dicloreto de mono(diamida) de zircônio(IV), $[1,8\text{-C}_{10}\text{H}_6(\text{NSi}(i\text{-Pr})_3)_2]\text{ZrCl}_2$ foram obtidos. O último complexo apresentou uma atividade catalítica baixa na polimerização do etileno. O mesmo grupo reportou depois, uma reação de eliminação de amina, conduzindo ao complexo mono(diamida) $[1,8\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NSiMe}_3)_2]\text{ZrCl}_2$ menos volumoso, a estrutura deste complexo, como também, sua atividade catalítica foram estudadas. Eles, também, prepararam complexos de zircônio(IV) com o ligante flexível propileno diamida ($[\text{RN}(\text{CH}_2)_3\text{NR}]_2^-$; R = SiMe₃, Si(*i*-Pr)₃) para elucidar a influência dos ligantes na estrutura dos polímeros e na atividade nas reações de polimerização[20].

McConville[21,22] demonstrou que o complexo diamida $[\text{ArN}(\text{CH}_2)_3\text{NAr}] \text{TiMe}_2$ (Ar = 2,6-^{*i*}Pr₂C₆H₃) serve como precursor para a polimerização viva de α -olefinas e é altamente ativo. Em contraste, o composto análogo de zircônio ($[\text{ArN}(\text{CH}_2)_3\text{NAr}] \text{ZrX}_2$, X = Me, Cl) apresentou pequena ou nenhuma atividade na polimerização de α -olefinas sob as mesmas condições. A forte ligação do cocatalisador com o centro metálico eletrofílico pode promover a formação de um complexo alquil catiônico, como tem sido observado para outros ligantes quelantes diamidas de Ti e Zr [23].

Kimoon Kim[24] apresentou complexos de Titânio e Zircônio com um novo ligante, N,N-bis(trimetilsilil)amidobenzilamido (MABA)²⁻ e suas atividades catalíticas. Os complexos foram ativados por metilaluminoxano modificado (MMAO) e por B(C₆F₅)₃, apresentando atividades catalíticas moderadas na polimerização de olefinas. O complexo (MABA)TiCl₂ mostrou uma atividade catalítica de 124 kg/molcat.h na polimerização do etileno com uma razão Al/M igual a 1000 e 28°C de temperatura. O complexo (MABA)ZrCl₂ mostrou uma atividade catalítica de 71 kg/molcat.h nas mesmas condições reacionais.

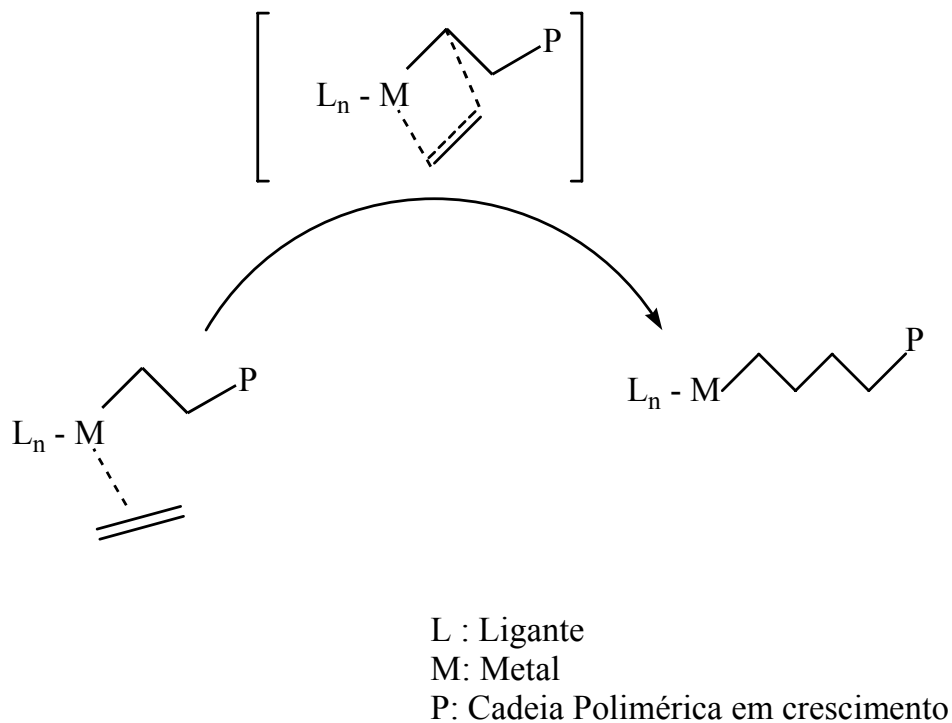
Nomura e colaboradores[25] relataram que o complexo [1,8-C₁₀H₆(NR)₂]TiCl₂ (R= Si^tPr₃, Si^tBuMe₂, SiMe₃) mostrou uma atividade catalítica notável para a polimerização do etileno e para a copolimerização do etileno e do 1-hexeno na presença de cocatalisadores tais como metilaluminoxano (MAO), metilisobutilaluminoxano (MMAO) e Al^tBu₃- ou AlEt₃- ou Ph₃CB(C₆F₅)₄. Eles observaram que tanto o solvente, como o cocatalisador exercem um importante papel na alta atividade destes sistemas catalíticos. As atividades catalíticas foram bem maiores, quando se usou heptano (cocatalisador MMAO), do que aquelas apresentadas em tolueno (cocatalisador MAO). A atividade catalítica foi maior quando o R foi o Si^tBuMe₂, seguido pelo SiMe₃ e por último o Si^tPr₃. Eles também testaram o sistema catalítico (R= Si^tBuMe₂) e cocatalisador MMAO em reações de copolimerização do etileno com 1-hexeno, 1-octeno e 1-deceno. Os copolímeros resultantes apresentaram uma distribuição de peso molecular relativamente larga, possuindo baixos e altos pesos moleculares.

Danièle e colaboradores[26] polimerizaram etileno usando o complexo $\text{o-}C_6H_4(NSiMe_2CH=CH_2)_2ZrCl_2$, que possui o grupo dimetilvinilsilil ao invés do grupo trimetilsilil. Para as reações de polimerização, eles usaram $6,4 \times 10^{-4}$ mol de catalisador, MAO como cocatalisador, razão Al/Zr de 500 e uma pressão de etileno de 2,4bar por 15 minutos de reação. Eles obtiveram uma atividade catalítica moderada (14,2 kg/mol.h.bar).

É interessante ressaltar que, por muitos anos, os metais de transição mais a esquerda na Tabela Periódica, como Titânio e Zircônio, têm sido a chave para a polimerização de α -olefinas. A função dos ligantes é envolver o centro metálico, mantendo a eletrofilicidade do metal, bem como, o seu alto estado de oxidação. Adicionalmente, os ligantes também definem a geometria e a simetria do complexo [10a,27].

Estudos recentes, feitos por Fujita e grupo [28,29] e Coates e grupo [30] relataram, independentemente, uma família de catalisadores baseados no ligante bis(salicilaldiminato) que se mostrou excelente para a polimerização de olefinas, incluindo a polimerização viva de olefinas e polimerização de propileno sindioespecífico.

Em geral, segundo Fujita [10a] , para se desenhar um catalisador deve-se levar em conta o centro metálico, os ligantes, o sítio de coordenação do monômero e a cadeia polimérica crescente (esquema 1).



Esquema 1: Reação de inserção da olefina.

É importante, também, o número de elétrons do complexo envolvidos na ligação totalizando 16 ou menos, pois trabalhos com catalisadores metalocênicos demonstraram que os mesmos são complexos de 14 elétrons, onde a espécie ativa é catiônica, sendo esta, provavelmente, a razão de suas altas atividades [31].

A simetria do complexo determina a estereorregularidade do polímero resultante, e um substituinte em uma posição estratégica pode desfavorecer a eliminação de hidrogênio beta, resultando em polímeros com alto peso molecular. Além disso, sutis

mudanças no ângulo de ligação afetam a atividade e a admissão de comonômero numa copolimerização[13].

Os catalisadores FI (Fugita group Invented catalysts)[10a], contendo ligantes fenoxi-iminas, apresentam estrutura octaédrica distorcida, tendo dois átomos de hidrogênio em posição trans e dois átomos de nitrogênio e dois de cloro em posição cis. Fugita concluiu que o Zr^{4+} é mais ativo que o Ti^{4+} , porque raio iônico do zircônio (0,86 °A) é maior que o do titânio (0,68 °A). Dessa forma, o metal zircônio, fica mais exposto, além da rede octaédrica. Nas Tabelas 2 e 3 estão mostrados, respectivamente, as distâncias de ligação (°A) e os ângulos de ligação (°), onde se comprova as diferenças de ângulo e distância de ligação do Ti e do Zr.

Tabela 2: Distâncias de ligação (°A) dos metais zircônio e titânio nos catalisadores FI.

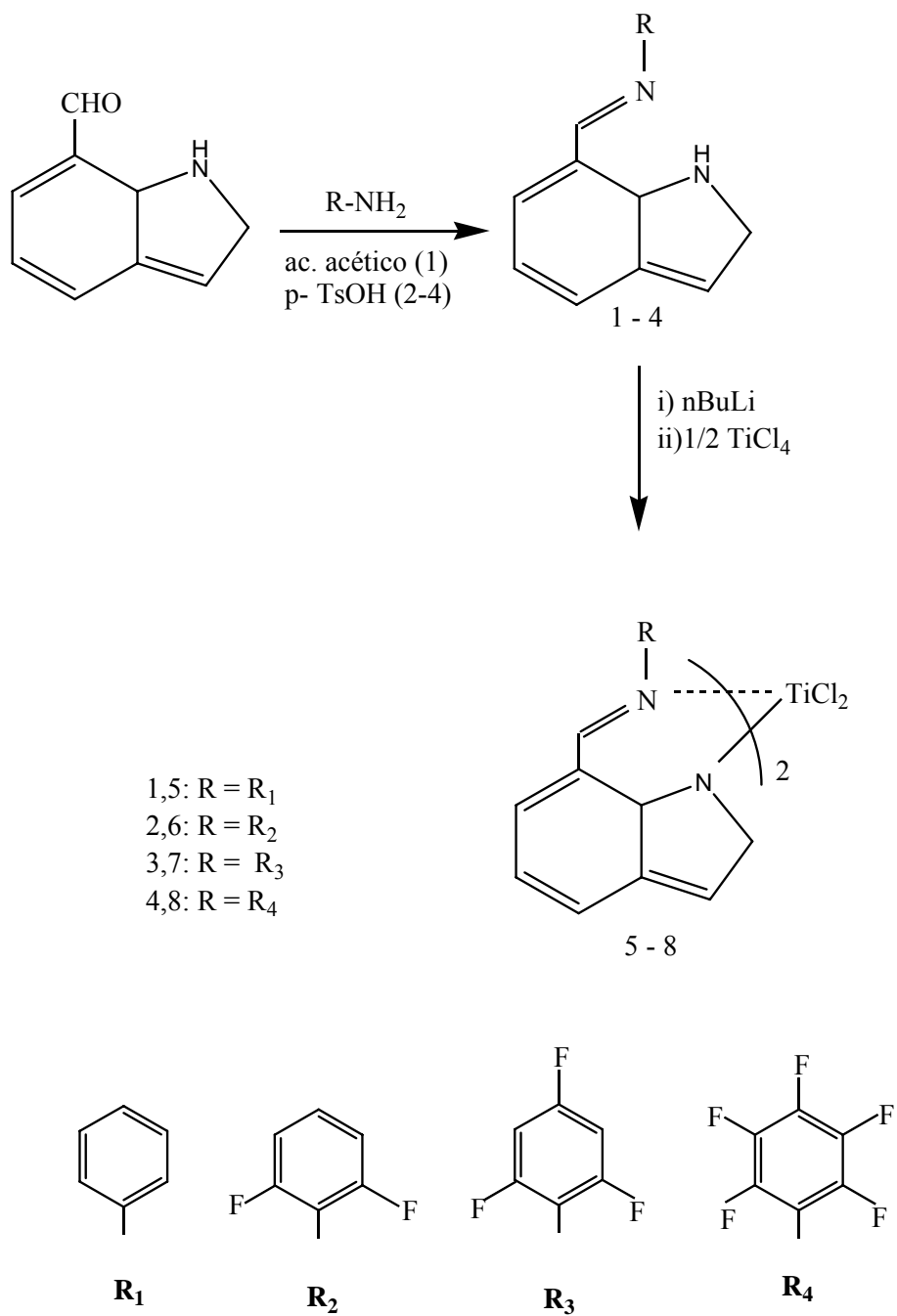
Distância (°A)	
Zr – O : 1,985	Ti – O : 1,852
Zr – N : 2,355	Ti – N : 2,236
Zr – Cl : 2,423	Ti – Cl : 2,305

Tabela 3: Ângulos de ligação (°) dos metais zircônio e titânio nos catalisadores FI.

Ângulos de ligação (°)			
O – Zr – O	165,1	O – Ti – O	171,6
N – Zr – N	74,0	N – Ti – N	76,4
Cl – Zr – Cl	100,38	Cl – Ti – Cl	103,1

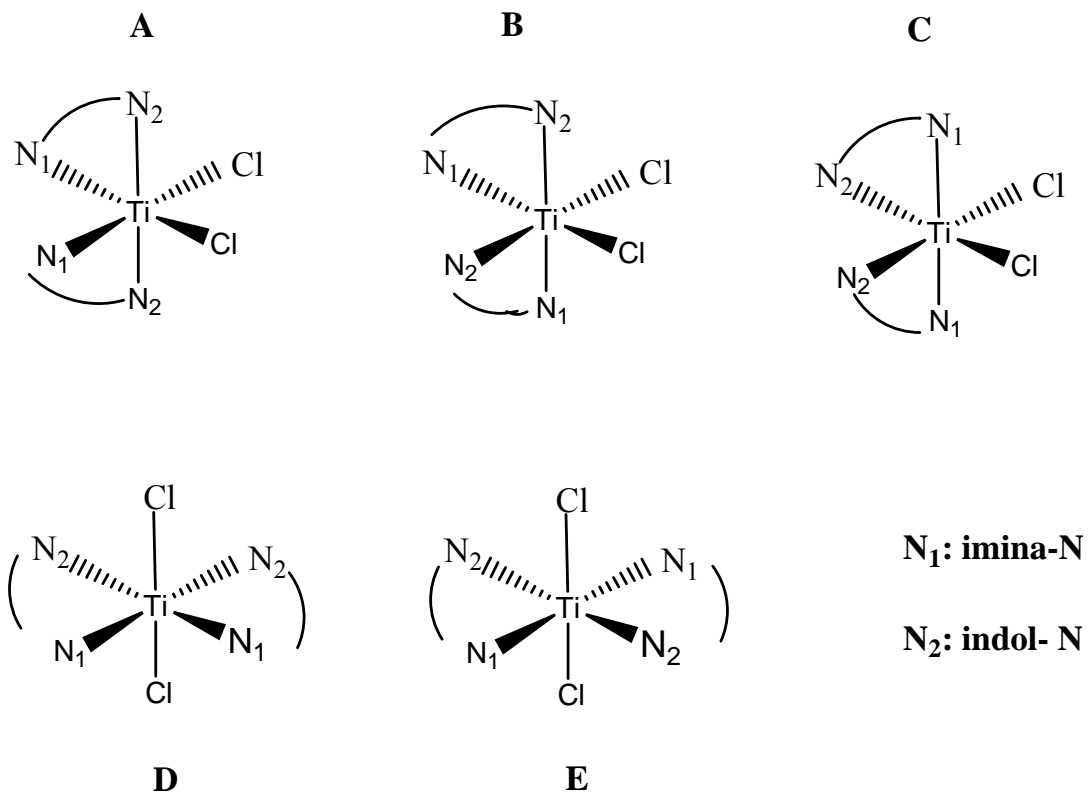
Ligantes quelantes bidentados são uma importante classe de compostos para síntese de catalisadores com metais de transição em fase homogênea. Comparando-se com os ligantes monodentados, eles, freqüentemente, conduzem a mais altos níveis de regio e enantioseletividade, geralmente, pela formação de um micro – ambiente mais rígido em torno do centro metálico cataliticamente ativo. Tradicionalmente, ligantes bidentados são preparados adicionando-se átomos doadores à cadeia principal do ligante [32-33-34]

Fujita e grupo[35] desenvolveram complexos com metais de transição, utilizando ligantes bidentados assimétricos, como fenoxi-imina, pirrol-imina, fenoxi-piridina, os quais exibiram alta performance catalítica para a polimerização de olefinas, incluindo polimerização viva. Na mesma linha de pesquisa, foram desenvolvidos complexos de titânio com ligantes assimétricos indol-imina, que foram preparados a partir da reação de condensação da apropriada anilina com 7-formilindol em tolueno, usando ácido acético ou ácido p-toluenosulfônico como catalisador. O complexo bis[7-(N-ariliminometil)indol]dicloro titânio(IV) foi sintetizado a partir do tratamento do tetracloreto de Titânio ($TiCl_4$) com 2 equivalentes do sal de lítio do ligante indol-imina, usando-se éter dietílico ou tolueno como solvente. Formaram-se complexos hexacoordenados, com estrutura octaédrica. A síntese esta mostrada no esquema 2.



Esquema 2: Síntese dos complexos de titânio com ligantes assimétricos indol-imina.

Os complexos de titânio exibem cinco estruturas isométricas idealizadas, pois possuem dois ligantes bidentados assimétricos. Assim, estes complexos, potencialmente, podem ter mais de uma espécie ativa para a polimerização de olefinas. As estruturas estão mostradas no esquema 3.



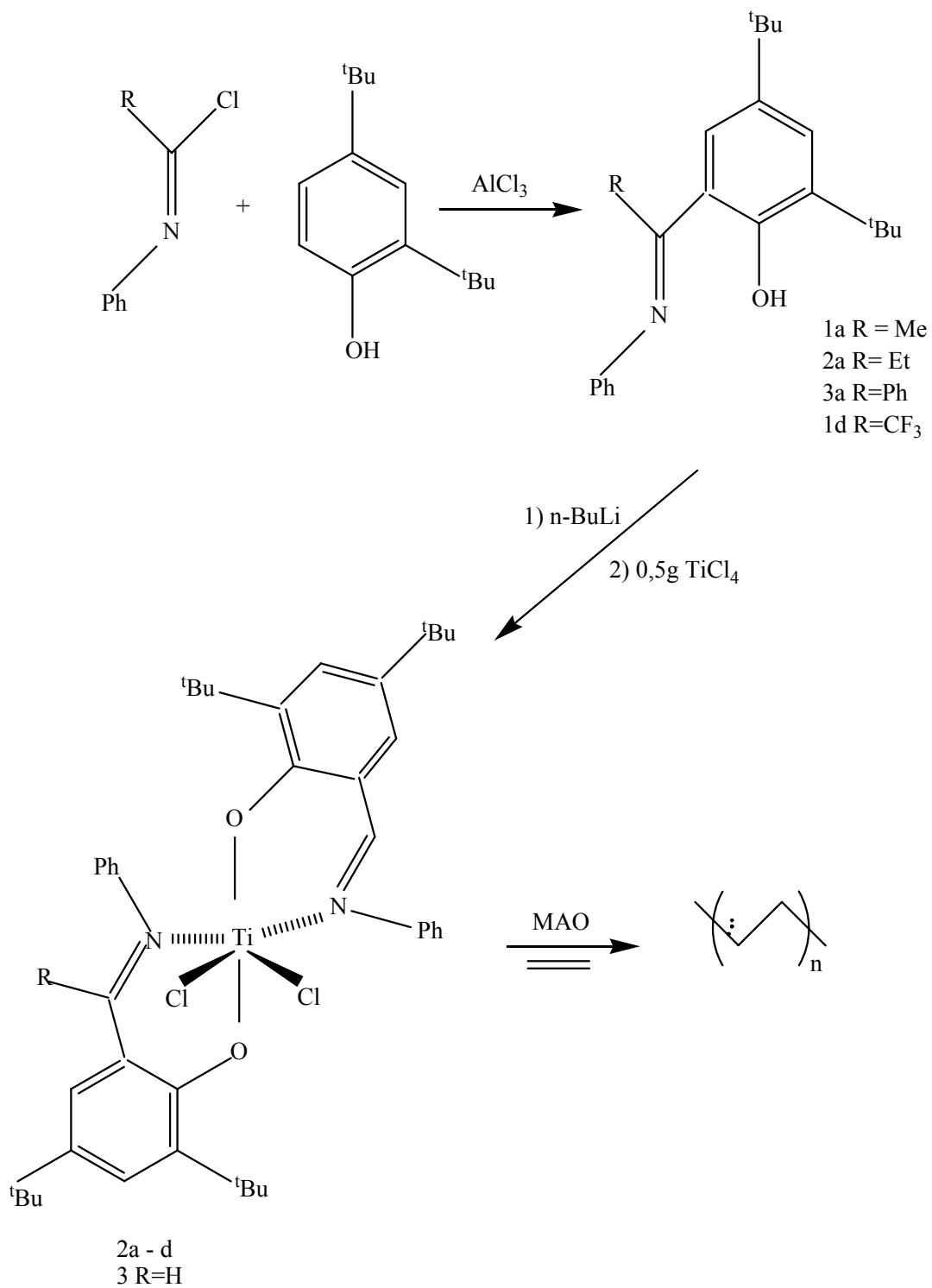
Esquema 3: Possíveis estruturas isométricas.

As polimerizações do eteno foram realizadas a 25 °C, por um tempo de 10 minutos, a pressão atmosférica, com um fluxo de etileno de 100 L/h, com 5,0 μmol de catalisador e cocatalisador MAO (Al): 1,25mmol. Observou-se que aumentando o número de átomos de flúor no ligante ocorre um aumento na atividade catalítica. Por

exemplo, o complexo 8 é vinte vezes mais ativo que o complexo 5, o correspondente sem flúor. Este efeito resulta da introdução de átomos eletrôn-retiradores (flúor) nos ligantes, gerando, assim, uma maior eletrofilicidade no centro de titânio, o que aumenta a reatividade metal – carbono, levando a uma redução na energia de ativação para a inserção do etileno.

Os complexos 5 – 8 produziram polietilenos com uma variação de peso molecular de baixo a moderado (Mw: 13800 – 323000), e com temperaturas de fusão entre 132,3 – 134,2 °C. As análises de RMN ¹³C provaram que os polímeros possuem estrutura linear, sem ramificações. Análises por RMN ¹³C e IV (infra-vermelho) mostraram que os grupos terminais dos polietilenos formados são, essencialmente, saturados, indicando que o processo de terminação de cadeia não foi por eliminação de hidrogênio beta.

Coates e grupo [36] apresentaram novos catalisadores de Ti, utilizando ligantes fenox-iminas (PHI) não contendo átomos de fluor para a polimerização viva do etileno, ativados com MAO. Apesar de já ter sido proposto em trabalhos anteriores que substituintes contendo átomos de fluor em posição orto previnem a eliminação do hidrogênio beta, especialmente em temperaturas elevadas, Coates e grupo resolveram estudar a influência dos substituintes do carbono da imina na performance do catalisador. A síntese dos ligantes é mostrada no esquema 4.



Esquema 4: Síntese dos ligantes PHI – R e dos complexos.

Os ligantes foram sintetizados via reação de Friedel – Crafts do 2,4 – di – terci – butilfenol com o correspondente cloreto de imidol, os quais foram formados ‘in situ’ a partir das amidas correspondentes e PCl_5 (pentacloreto de fósforo). Os complexos foram formados a partir do ligante desprotonado, sendo os mesmos octaédricos e na sua maioria com simetria C_2 .

Os complexos foram testados na polimerização do etileno, na seguintes condições 0,01 mmol de catalisador, razão alumínio/titânio igual a 150, 120mL de tolueno, como solvente e uma pressão de eteno de 10psi. Os resultados estão mostrados na tabela 4.

Tabela 4: Polimerização do etileno com $(\text{PHI-R})_2$ (2a-d,3) [36]

Compl.	R	T (°C)	t (min)	Rend. (mg)	Ativ.	Mn(g/mol)	Mn calc. (g/mol)	Mw/ Mn
3	H	0	3	730	52100	78400	73000	1,16
3	H	20	1	420	90000	48500	42000	1,07
3	H	50	1	370	79300	44500	37000	1,10
2 ^a	Me	0	10	370	7900	38500	37000	1,07
2 ^a	Me	20	3	200	14300	24000	20000	1,06
2b	Et	0	10	360	7700	43000	36000	1,07
2b	Et	20	3	150	10700	21300	15000	1,04
2c	Ph	0	10	470	10100	59600	47000	1,08
2c	Ph	20	3	390	27900	44500	39000	1,08
2c	Ph	50	1	170	36400	24000	17000	1,14
2d	CF_3	0	10	410	8800	57600	41000	1,25
2d	CF_3	20	3	180	12900	28000	18000	1,41

Atividade: mol Etileno / (mol Ti.h)

Todos os complexos se mostraram ativos a 0°C, embora as atividades sejam mais baixas que os análogos fenoxi-iminas (complexo 3). As polidispersidades dos polímeros produzidos com os complexos 2a – c são estreitas e os pesos moleculares são coerentes aos valores esperados para uma polimerização viva. O polímero produzido pelo catalisador 2d tem uma distribuição de peso molecular um pouco mais larga e o peso molecular desvia, substancialmente, do valor teórico. Assim, tendo mostrado que os catalisadores 2a – c, produzem polímeros com peso molecular previsível e estreita distribuição de peso molecular, tanto a 0°C, como a temperatura ambiente, os autores quiseram mostrar uma evidência para a natureza viva destas polimerizações. Dessa forma, medindo o peso molecular em relação ao rendimento, é uma maneira de determinar o comportamento polimerização viva, desde que o peso molecular cresça linearmente com a conversão.

Os autores, concluem que os resultados apresentados não fogem da relação β -H / o-F, discutida por Fugita [35] anteriormente, porém sugerem que outros fatores podem estar envolvidos na razão de propagação e na transferência de cadeia.

Então desde a descoberta do grande potencial dos metallocenos para a polimerização de olefinas, muitos pesquisadores direcionaram suas investigações para os chamados catalisadores pós – metallocenos. Dentre eles, os catalisadores com metais mais a esquerda da Tabela Periódica, principalmente, níquel e paládio têm despertado grande interesse pela reduzida oxofilicidade destes metais, o que os torna mais tolerantes à

grupos funcionais, permitindo, assim, a incorporação de monômeros polares na cadeia principal da poliolefina, criando-se materiais com diferentes estruturas[37].

O primeiro catalisador pós – metalloceno, o qual é verdadeiramente comparável com os metallocenos, em termos de atividade catalítica, peso molecular do polímero, são os complexos de níquel com ligantes diiminas descobertos por Brookhart e seu grupo em 1995[38]. Este grupo relatou a descoberta de catalisadores de níquel(II) e paládio(II) utilizando ligantes diiminas com arilas orto-substituídas. Estes complexos foram capazes de sintetizar polietileno ramificado de alto peso molecular. Nestes sistemas, os grupos arilas são orientados perpendicularmente ao plano de coordenação do ligante e a introdução de substituintes nas posições orto-arila promovem impedimento estérico acima e abaixo do centro metálico quadrado-planar, o que retarda as reações de transferência de cadeia. Dessa forma, o crescimento da cadeia polimérica fica favorecido formando polietileno com alto peso molecular [39].

Em 1998, Brookhart e Gibson [40,41] apresentaram complexos de ferro e cobalto com ligantes diimidazolidinas, os quais foram altamente ativos na polimerização do etileno. No mesmo ano, complexos de níquel com ligantes fenoxi – iminas foram apresentados por Grubbs e grupo [42]

Bazan e seu grupo[43,44] descobriram que catalisadores como, $[(C_6H_5)_2PC_6H_4C(O)O-k^2P,O]-Ni(\eta^3-CH_2CMeCH_2)$, quando empregados na polimerização do eteno, aumentam, substancialmente, sua reatividade com a adição de

$B(C_6F_5)_3$. A coordenação da carbonila com o borano forma o complexo $[(C_6H_5)_2PC_6H_4C(O B(C_6F_5)_3)O-k^2P,O]-Ni(\eta^3-CH_2CMeCH_2)$. O aducto formado remove a densidade eletrônica do átomo de níquel. As duas estruturas ressonantes mostradas, na figura 1, ilustram a remoção da densidade eletrônica do centro metálico pela adição de um ácido de Lewis. Substituindo-se por grupos isopropilas nas posições 2 e 6 do anel, aumenta-se a razão de propagação em relação a razão de transferência de cadeia. Assim, nas mesmas condições de reação, o complexo 1 formou oligômeros e o complexo 2, polímeros ramificados. O η^3 -benzil foi utilizado ao invés do metalil, mais frequentemente usado, pois ele conduz a mais rápidas razões de iniciação do processo.

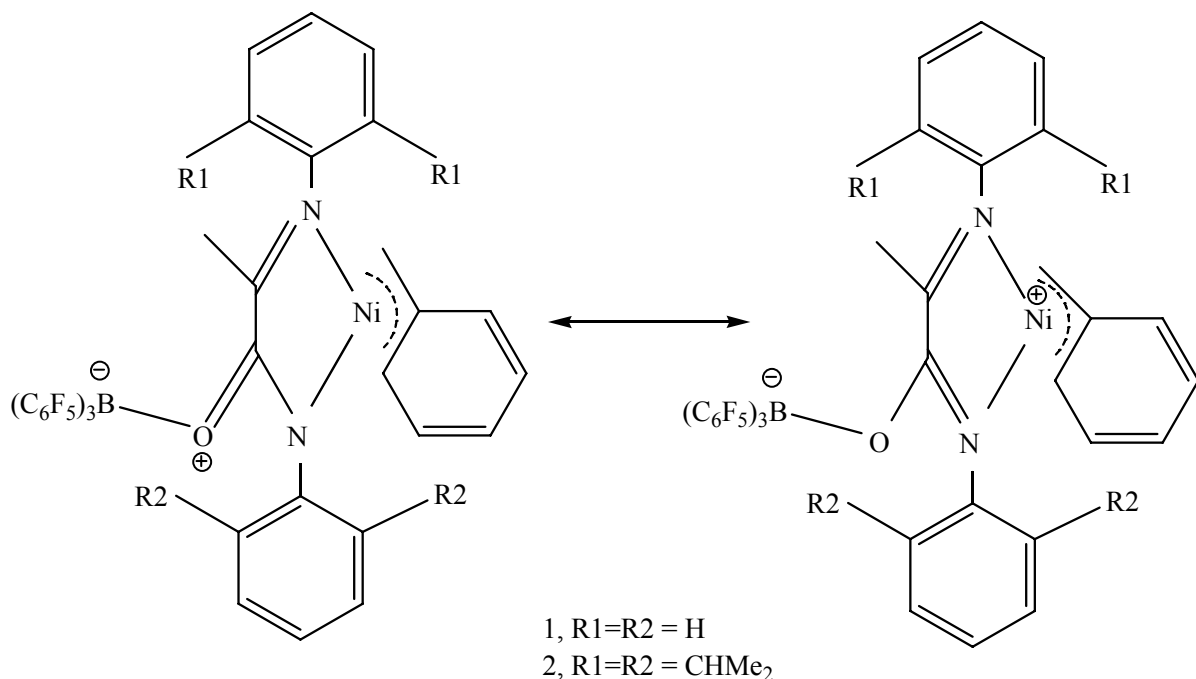
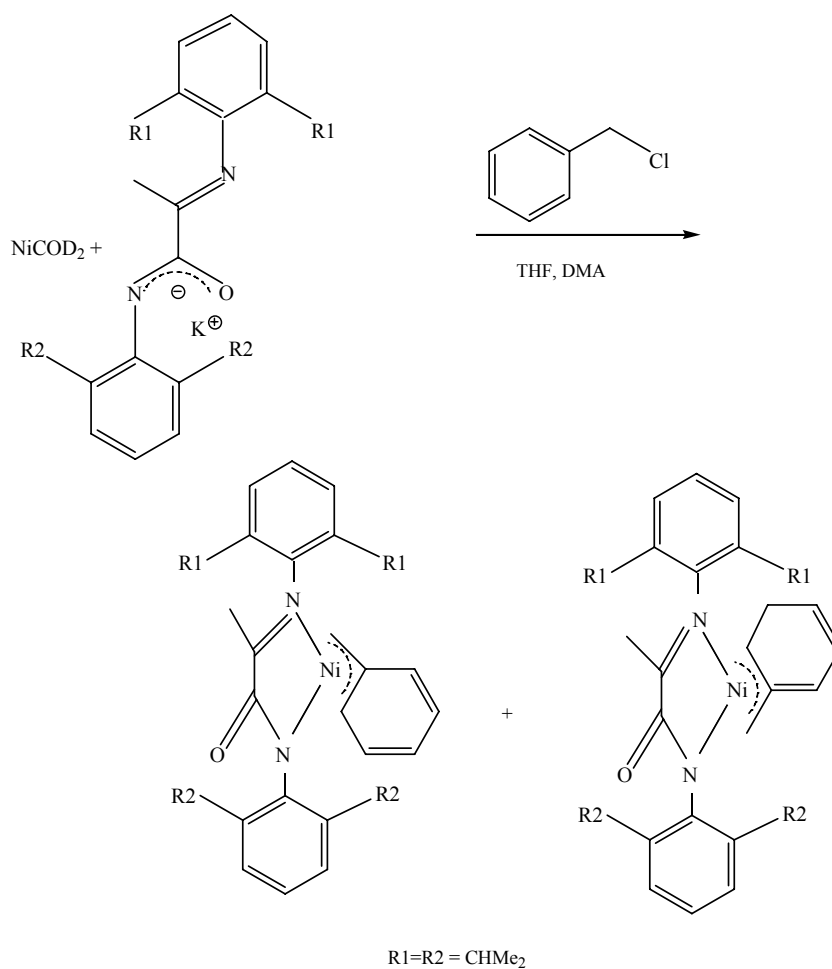


Figura 1: Estruturas de ressonância do aducto do complexo α -iminocarboxamida de Ni com o borano.

O complexo neutro η^3 -benzil, [N-(2,6-diisopropilfenil)-2-(2,6-diisopropilfenilimino) propanoamidato- k^2N,N] - (η^3 -CH₂Ph) Níquel, foi sintetizado a partir da reação do sal [N-(2,6-diisopropilfenil)-2-(2,6-diisopropilfenilimino) propanoamidato de potássio com Ni(COD)₂ e cloreto de benzila em THF, conforme está demonstrado no esquema 5. Melhores resultados foram obtidos quando a exposição a luz foi minimizada e com a adição de dimetilaminila. Até este momento, o papel da anilina não está bem claro. Provavelmente, ela melhora o rendimento da reação estabilizando reações intermediárias. Foram cristalizados com pentano cristais laranja escuro, sensíveis ao ar e a variações térmicas, com um rendimento de 70%[45].



Esquema 5: Reação de formação do complexo η^3 neutro.

Estudos cristalográficos, com cristais obtidos a partir da lenta evaporação do penteno a -35°C , demonstraram que o complexo possui uma estrutura quadrado planar ao redor do centro metálico. Os dois anéis são perpendiculares ao quadrado plano e são levemente empurrados para o metal. O tipo de coordenação do grupo benzil é η^3 , com o grupo metileno em orientação trans relativo ao átomo de nitrogênio imino.

Pensando em novos materiais, a copolimerização de olefinas com monômeros polares é um método para se obter isto, porém está sujeito há algumas limitações como está descrito a seguir.

3.3- Monômeros Polares

3.3.1-Copolimerização de olefinas com monômeros polares

Poliiolefinas são uma classe de materiais com enorme impacto econômico. Nos últimos 50 anos, o consumo de poliolefinas tem crescido por volta de 10% ao ano.

A maior parte da produção de poliolefinas é feita através de sistemas catalíticos suportados com metais de transição, baseados no cloreto de titânio com cloretos de alquilalumínio (catalisadores Ziegler-Natta). Por vários anos, foram desenvolvidas diversas gerações de catalisadores Ziegler-Natta para melhorar o processo de produção. Contudo, a falta de grupos reativos em suas cadeias ainda limita o escopo de usos e aplicações destes materiais[46,47,48]. Assim, através da introdução de grupos funcionais

nas cadeias poliméricas se pode melhorar o comportamento físico, mecânico e reológico, bem como, as propriedades de adesão, dureza, tingimento, permeabilidade e compatibilidade com outros materiais[4].

Em geral, existem diversas rotas para funcionalizar poliolefinas, tais como, a copolimerização direta com comonômeros funcionais, a modificação química pós-polimerização por extrusão reativa e formação de precursores, os quais são rapidamente convertidos em vários grupos funcionais por tratamentos pós-polimerização. Contudo, todos estes métodos sofrem limitações, tais como, desativação do catalisador, degradação do polímero e homopolimerização do comonômero[4].

Assim, tentando-se diminuir a inibição ou desativação da espécie catalítica se deve levar em conta [49]:

(a) A utilização de comonômeros com grupos espaçadores alifáticos entre a dupla ligação e o heteroátomo.

(b) A proteção do grupo funcional por complexação com um ácido de Lewis.

(c) O aumento do impedimento estérico ao redor do grupo funcional e a diminuição de seu caráter eletrodoador ao ligá-lo a átomos eletroaceptores.

(d) Escolher estruturas de catalisadores que limitem a interação dos grupos funcionais dos monômeros com os centros ativos.

Sistemas catalíticos envolvendo metais mais a esquerda da Tabela Periódica (Ti, Zr), como catalisadores heterogêneos do tipo Ziegler-Natta ou catalisadores homogêneos do tipo metallocênicos têm habilidade muito limitada em formar copolímeros a partir de monômeros polares[50]. Estes tipos de complexos são incompatíveis com monômeros polares pela sua alta oxofilicidade e pela tendência das funcionalidades em se coordenar com os centros ativos[51]. Os principais resultados foram obtidos com grupos polares distantes de parte vinílica da cadeia[50]. Assim, grupos polares com longos espaçadores metilênicos, como 5-hexen-1-ol e 10-undecen-1-ol podem ser aplicados na copolimerização de olefinas com estes sistemas catalíticos, porém uma quantidade adicional de alquilalumínio se fará necessária para proteger o grupo polar. Existem, também, alguns estudos sobre a copolimerização com monômeros polares com apenas um grupo espaçador metilênico (monômero alílico), tais como, álcool alílico e alilamina, os quais são mais economicamente viáveis[52].

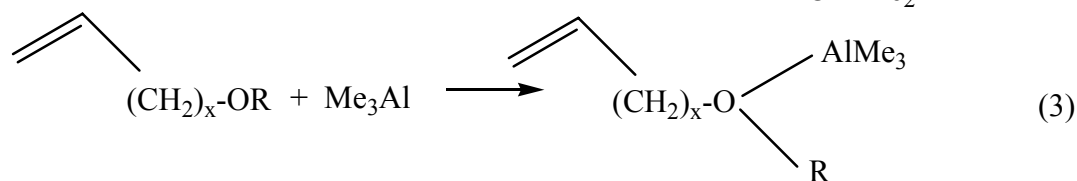
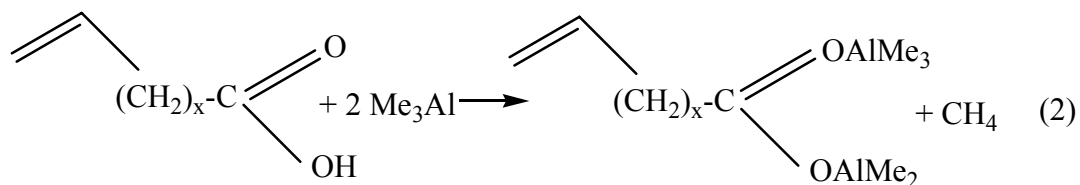
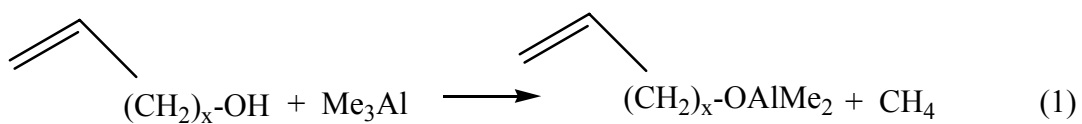
Em 1983, Arit e col.[53] reportaram a copolimerização do propileno com álcool alílico, utilizando o sistema catalítico $TiCl_3/AlEt_2Cl$. Embora a atividade tenha sido baixa, foi obtido propileno isotático contendo 4%wt de unidades de álcool alílico.

Recentemente, Imuta e colaboradores[54] copolimerizaram o etileno com álcool alílico utilizando o sistema catalítico metalloceno / metilaluminoxano / trialquilalumínio. Neste caso, o tipo de alquilalumínio influenciou fortemente a estrutura do copolímero formado. Na presença de trimetilalumínio, por exemplo, foi obtido polietileno com terminação hidroxilada, através da formação de espécies dormentes pela inserção do

álcool alílico tratado com trimetilalumínio, seguido de transferência de cadeia para trimetilalumínio livre.

A produção corrente de polímeros envolvendo monômeros polares com a funcionalidade distante da cadeia é um processo muito caro. Por isso, é importante o desenvolvimento de novos catalisadores que formem copolímeros provenientes de monômeros polares fundamentais, como cloreto vinílico, acrilonitrila, acetato vinílico e acrilato de metila[50].

Complexos com metais de transição mais a direita na Tabela Periódica (Ni, Pd) não são tão oxofílicos e, potencialmente, não sofrem envenenamento. Tais complexos têm despertado interesse nos últimos anos[51]. Já que, catalisadores Ziegler-Natta são, geralmente, envenenados por moléculas contendo oxigênio e, também, pela complexação ácido-base de Lewis. Assim, torna-se necessária a proteção dos grupos polares que pode ser feita reagindo-se os mesmos com alquilalumínios. O esquema 6 demonstra as reações de complexação de álcoois(1), ácido carboxílicos(2) e éteres(3) com trimetilalumínio (TMA)[55].



Esquema 6: Complexação de monômeros polares com TMA.

Os monômeros polares protegidos são moléculas volumosas e a taxa de incorporação pode ser afetada pelo impedimento estérico. Após a reação de polimerização os copolímeros formados sofrem hidrólise simples para regenerar a funcionalidade.

Os seguintes métodos de proteção têm sido utilizados[55]:

I- O monômero polar é tratado com MAO, em tubo Schlenk, em quantidades equimolares por toda uma noite.

II- Similar ao método I, apenas substituindo o MAO por TMA.

III- O TMA(razão 1 : 1) é adicionado ao reator, contendo o solvente e o monômero polar , e após 5 min. de reação o MAO é adicionado seguido da solução catalítica.

Adiante são descritos alguns estudos desenvolvidos na copolimerização de olefinas com diversos monômeros funcionais.

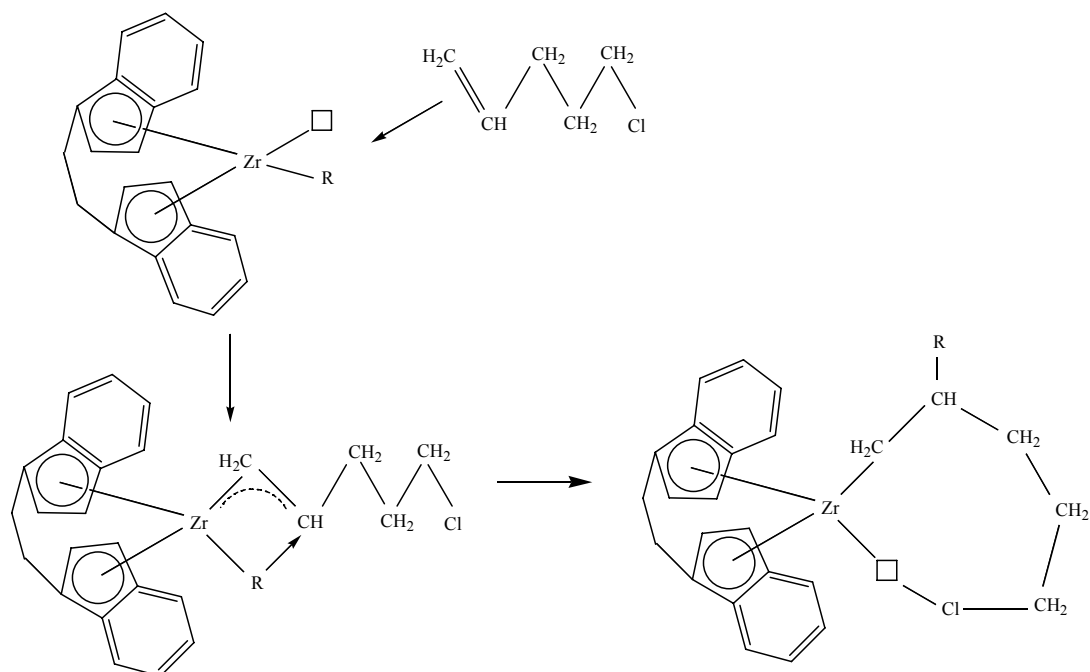
3.3.2-Monômeros halogenados.

Existem muito poucos trabalhos referentes a este tipo de monômeros. Os catalisadores Ziegler-Natta como o $TiCl_3$ ativados com cloretos de alquilalumínio, foram utilizados na polimerização de monômeros halogenados com cadeias lineares de α -olefinas ω -substituídas. Nestas pesquisas, se constatou que a estabilidade das haloolefinas, quanto às reações colaterais, aumenta com o tamanho do átomo de halogênio - $Cl < Br < I$, com a força da ligação carbono-halogênio - Terciário < Secundário < Primário e com a distância entre o halogênio e a dupla ligação. Utilizou-se o sistema catalítico $TiCl_3/AlEt_2Cl$, na reações de diversos homopolímeros de ω -halo- α -olefinas, tais como: 4-iodo-1-buteno, 5-iodo-1-penteno e 11-cloro-, 11-bromo- e 11-iodo-1-undeceno, utilizando como solvente hidrocarbonetos e temperaturas entre $20^\circ C$ - $40^\circ C$. Os resultados demonstram que os undecenos contendo os halogênios Br e I produziram os melhores rendimentos. Não houve formação de polímeros quando se utilizou o 4-bromo-1-buteno e o 5-bromo-1-penteno. Os monômeros de cadeias mais longas também produziram os maiores rendimentos nas copolimerizações de 4-metil-1-penteno com 4-iodo-1-buteno; 5-cloro- e 5-bromo-1-penteno e 11-cloro-, 11-bromo- e 11-iodo-1-undeceno conseguindo-se incorporações da halo-olefina de 13-33% em peso e sem diferenças apreciáveis entre os substituintes halogenados. Investigou-se também, a

copolimerização de propeno e de 4-metil-1-penteno com ω -halo-1-buteno (X=Br) , -1-penteno(X=Cl,Br), -1-octeno (X=Cl,Br) e -1-undeceno(X=Cl) com o emprego dos mesmos sistemas catalíticos, heptano como solvente e de temperaturas entre 50°C - 70°C, alcançando-se 7% de incorporação do halo-monômero. O rendimento do copolímero foi menor que para o polipropileno, contudo eles podem ser igualados e a incorporação do comonômero aumentada com a adição de 1-2 equivalentes de piridina ou de uma base de Lewis similar[49].

Recentemente, catalisadores metalocênicos têm sido usados para preparar polímeros contendo ω -cloroolefinas. Deffieux e col. usaram o sistema $rac\text{-Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ /MAO, com a temperatura de 20°C e os solventes heptano e diclorometano na proporção de 95:5, para sintetizar poli(11-cloro-1-undeceno) e copolímero do 11-cloro-1-undeceno com 1-hexeno. As reações foram bem sucedidas, porém, com baixas atividades. Empregando-se tolueno como solvente, a reação foi lenta, porém houve uma boa taxa de conversão do monômero e pesos moleculares entre 1×10^4 e 2×10^4 g/mol, embora tenham ocorrido reações de Friedel-Crafts, convertendo alguns grupos ω -cloretos em grupos ω -toluil. Com um solvente mais polar, como o CH_2Cl_2 , talvez por reações colaterais com o ativador, não se obteve copolímeros[56].

Quando se usou como monômero polar o 5-cloro-1-penteno, não houve formação de polímero possivelmente devido à formação de um anel estável de sete membros pela complexação do átomo de cloro, da unidade de monômero inserida, com o zircônio, conforme está representado no esquema 7.



Esquema 7: Formação de um anel estável por complexação do 5-cloro-1-penteno com um metaceno.

Boone e col.[57] apresentaram a coordenação e a inserção migratória do cloreto vinílico e acetato vinílico na cadeia crescente de polietileno, usando um catalisador tridentado de Fe(II), figura 2, tolueno como solvente, temperatura de 50°C, metilaluminoxano (MAO) como cocatalisador, uma pressão de etileno de 150 psi (± 10 atm), num reator autoclave de 45mL e uma razão molar entre o eteno e o monômero polar de 9:1. Este sistema rapidamente formou polietileno de baixo peso molecular e está estericamente aberto para a inserção do monômero funcional na cadeia polimérica crescente. O estudo demonstrou que foi inserido um monômero polar a cada 180 monômeros de etileno, porém a inserção conduz a terminação da cadeia em crescimento via processos de β -eliminação.

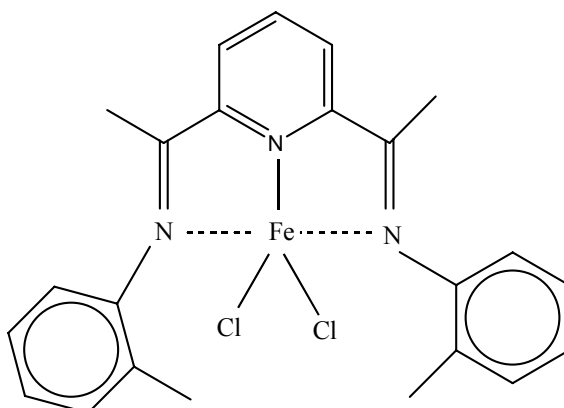


Figura 2: Catalisador de Fe com ligante tridentado.

Jordan[58] e Wolczanski[59] demonstraram que seguindo a inserção 1,2 do alceno ocorre eliminação β de halogênio, gerando uma ligação metal-halogênio. Uma vez que, a halofilicidade dos íons de metais de transição tende a decrescer da esquerda para a direita na Tabela Periódica, Kang e colab.[60], empregaram um catalisador de Pd (II)-diimina tipo Brookhart em presença de AlCl_3 , na copolimerização de propeno com brometo de vinila. Este estudo demonstrou que a extensão e a incorporação do monômero polar depende da coordenação do alceno e da inserção migratória.

3.3.3-Monômeros com funcionalidades oxigenadas.

A maioria dos monômeros que possuem funcionalidades com oxigênio são copolimerizados utilizando-se estratégias de proteção-desproteção, já que o caráter eletrodoador do oxigênio, devido a presença de pares eletrônicos livres, aumenta a possibilidade de interação com o centro metálico do catalisador. Descobriu-se que a

menor desativação dos catalisadores ocorre com monômeros que possuem grupos hidroxilas, enquanto que ácidos e ésteres são menos eficientes[49].

- Ésteres.

Os acrilatos e metacrilatos têm sido muito estudados tanto por catálise metalocênica como com catalisadores do tipo Brookhart.

Collins e col.[61], relataram que o metacrilato de metila (MMA) pode ser eficientemente polimerizado, obtendo-se o polimetilmetacrilato de metila (PMMA), usando-se um sistema catalítico com dois componentes, o Cp_2ZrMe_2 e o $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}(\text{thf})][\text{BPh}_4]$, na temperatura ambiente ou abaixo da mesma, formando um polímero parcialmente sindiotático, com um alto peso molecular e com uma estreita distribuição de peso molecular ($M_w/M_n < 1,4$). Segundo os autores, a reação de polimerização acontece por meio da formação de complexos enolatos neutros.

Shiono e col.[62], investigaram a influência da estrutura do catalisador na atividade catalítica na polimerização do metacrilato de metila (MMA), encontrando que esta diminuía na seguinte ordem: $\text{CpFluZrMe}_2 > \text{Cp}_2\text{ZrMe}_2 >> \text{Ind}_2\text{ZrMe}_2 >> \text{CpCp}^*\text{ZrMe}_2$ ($\text{Cp}^* = \text{Me}_5\text{-Cp}$). Isto se deve, provavelmente, a fatores tanto eletrônicos, como estéricos.

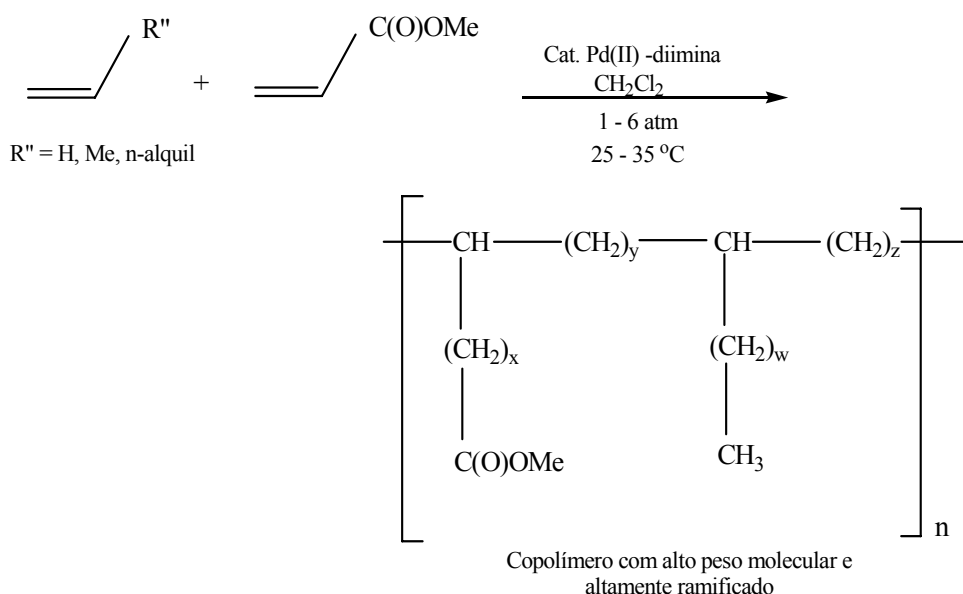
Gibson e col.[63] demonstraram que o dimetilzirconoceno em presença de ácido de Lewis, como o $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ [64], polimeriza o MMA de maneira rápida e controlada.

Com o emprego de catalisadores metallocênicos, com ponte, do grupo IV, como $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Ind})\text{ZrMe}(\text{thf})]^+\text{BPh}_4^-$ e $[\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})_2\text{ZrMe}(\text{thf})]^+\text{BPh}_4^-$, se consegue controlar a estereoregularidade do polímero, obtendo-se PMMA altamente isotático e sindiotático, respectivamente[65]. Desenvolveu-se, também, sistemas de polimerização de metacrilatos utilizando-se lantanocenos neutros, particularmente, o complexo $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{SmR}$; com R= alquil ou hidreto, sendo eficientes na polimerização estereoregular do metacrilato de metila. Escolhendo-se a estrutura do precursor catalítico e as condições de polimerização se pode controlar a estereoregularidade, o peso molecular e a polidispersidade do polímero formado[66,67]. O complexo com ponte $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{R}_4)_2\text{LnR}$, onde $\text{Ln}=\text{Y}, \text{Sm}$, apresentaram-se como sistemas altamente ativos na copolimerização em bloco do 1-penteno e do 1-hexeno com o metil metacrilato (MMA), sem haver necessidade do uso de ativadores. Os autores consideram que a polimerização ocorre por ruptura do precursor catalítico dimérico[68].

Em 1995, Brookhart e col.[69] apresentaram sistemas catalíticos com metais de transição mais a direita na Tabela Periódica para a polimerização de α -olefinas e copolimerização com monômeros funcionais, uma vez que estes metais apresentam baixa oxofilicidade e uma potencial compatibilidade com os grupos funcionais e estejam distantes da dupla ligação[70]. O desenvolvimento de catalisadores catiônicos altamente ativos do tipo geral: $[(\text{N}\wedge\text{N})\text{M}(\text{Me})(\text{L})]^+$ utilizando os metais de transição Ni(II) e Pd(II), permitem copolimerizar etileno e α -olefinas com olefinas funcionalizadas, como acrilatos e cetonas metilvinílicas. A característica destes catalisadores é a incorporação

de substituintes volumosos nos anéis aromáticos dos α -diiminas (R'), o que bloqueia o intercâmbio associativo da olefina, retardando a transferência de cadeia [71].

Estes catalisadores de Pd, copolimerizam etileno ou α -olefinas com MMA produzindo copolímeros com alto peso molecular, altamente ramificados e contendo cadeias laterais terminadas em grupos alquil e éster, localizados, predominantemente, no final da ramificação [72], como demonstra o esquema 8:



Esquema 8: Representação da copolimerização de acrilatos.

A redução do impedimento estérico dos substituintes R no anel do catalisador resulta em um incremento da incorporação relativa do acrilato, devido a maior acessabilidade ao centro metálico para a olefina mais estericamente ligada. Por outro lado, a presença de ligantes eletrodoadores na posição para no anel arílico favorece uma maior incorporação de acrilato, provavelmente devido ao decréscimo da eletrofilicidade

do centro metálico. A fração de acrilato incorporada é diretamente proporcional a concentração do mesmo na alimentação e o rendimento do copolímero obtido decresce, a medida que aumenta a incorporação do mesmo. O aumento na concentração de acrilato não produziu aumento significativo no número total de ramificações metilas e ésteres terminais das cadeias. O emprego de α -olefinas resulta em copolímeros com menor quantidade de ramificações que no caso dos copolímeros etileno-acrilatos[71,73].

Utilizando um catalisador Pd-diimina em presença de borato como ativador, verificou-se que para os copolímeros de etileno-acrilato de metila(AM), o número de ramificações ésteres aumenta levemente com o incremento de AM. Verificou-se, também, a produção de uma considerável quantidade de poliacrilato de metila(PAM) via polimerização por radicais livres, especialmente para altas alimentações de AM. Esta última reação pode ser evitada com a adição de um inibidor, como por exemplo, o 2,6-di-ter-butil-4-metilfenol (BHT), antes de começar a polimerização, incrementando, dessa forma, a porcentagem de incorporação do monômero polar. A copolimerização de etileno com etil-10-undecenoato produziu um polímero altamente ramificado. A quantidade de unidades polares inseridas nas cadeias foram proporcionais a quantidade de AM na alimentação e inversamente proporcionais a quantidade de ramificações alquilas e ao peso molecular do copolímero resultante[74].

Copolimerizou-se, satisfatoriamente, o éster metil-5-norbornen-2-il com etileno, propileno, 1-buteno e dicitlopentadieno usando catalisadores Ziegler-Natta a base de vanádio, e obteve-se baixa incorporação do monômero funcional (1-3mol%) [49].

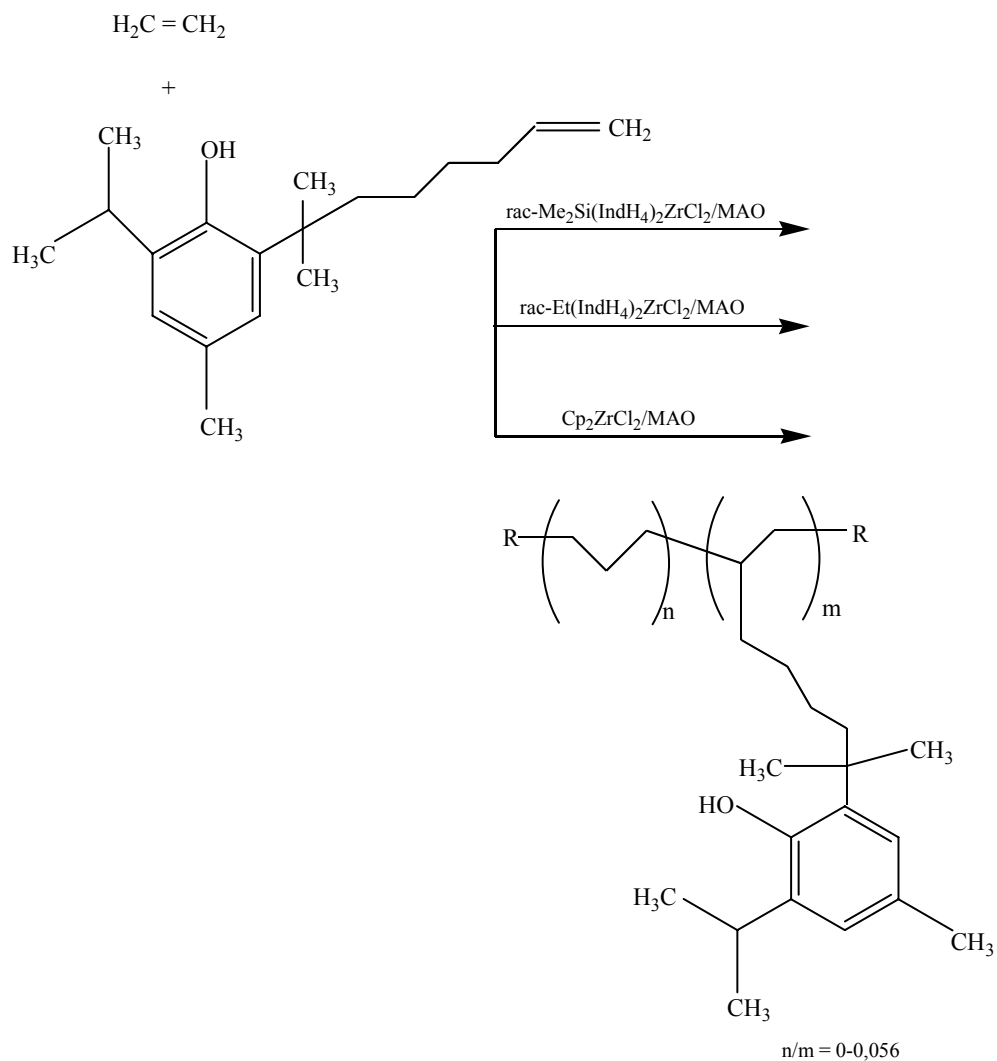
Estudos da homopolimerização de ésteres com catalisadores baseados em metais de transição, como o TiCl_3 , mostraram que os ésteres impedidos, como o 2,6-dimetilfenil- e o 2,6-difenilfenil-10-undecenoato alcançaram altas conversões. O fenil-10-undecenoato produz conversões moderadas e os ésteres análogos metil, t-butil, 2-etil-1-hexil e trifluoruroetil polimerizam com baixa conversão. Por outro lado, da mesma forma que, para os monômeros, se faz necessária uma distância mínima entre as funcionalidades de pelo menos 3 a 6 unidades de metilenos. Têm sido polimerizados o 2,6-dimetilfenil-8-nonenoato, o 10-undecenoato e o éster do ácido 7-octenóico, enquanto que o 2,6-dimetilfenil-5-hexenoato e o 2,6-dimetilfenil-3-butenato não polimerizam. Além do que, se observou que a pré-complexação do monômero éster com 1 ou 2 equivalentes de um cloreto de dialquilalumínio aumenta a produção de polímero[75]. Em outros estudos, se prepararam copolímeros com alto rendimento entre o 2,6-dimetilfenil-10-undecenoato com 1-dodeceno, 1-octeno, 1-hexeno, propileno e eteno usando o sistema catalítico TiCl_3 ativado com cloretos de dialquilalumínio. Os copolímeros incorporaram 18% mol de éster, enquanto para o propileno e etileno a incorporação ficou entre 3-5% mol, as maiores diferenças acontecem pela reatividade relativa do monômero[49,76].

Empregando catalisadores metallocênicos, o metil-9-decenoato e o ter-butil-10-decenoato foram copolimerizados com propileno, usando $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$, e com etileno, usando $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2$ com pré-adição de um excesso de MAO, ao monômero. Em todos os casos, houve perda de atividade, ainda que o éster ter-butil causou menor desativação do que o éster metílico. O copolímero resultante com propileno teve uma distribuição de pesos moleculares mais estreita (1,8-1,9) que a do etileno (3,8), porém

com menor peso molecular. Esta diferença se atribui aos comportamentos distintos entre os catalisadores metallocênicos com ponte e sem ponte[49].

- Álcoois

As técnicas de proteção-desproteção para este tipo de monômero polar são efetivas. Um estudo foi realizado sobre a copolimerização de uma variedade de olefinas com grupos funcionais álcoois com etileno e propileno, utilizando catalisadores metallocênicos assumindo que os monômeros estão presentes na forma de aluminatos. Dos estudos realizados sobre a polimerização de monômeros fenólicos se observou que em presença de catalisadores metallocênicos não é necessária a pré-complexação, com quantidades estequiométricas de trietilaluminio (TEA), antes da copolimerização, como foi visto no caso dos catalisadores Ziegler-Natta[49]. Wilén e col.[77] investigaram a copolimerização com catalisadores metallocênicos de etileno e propileno com o comonômero polar 6-ter-butil-2-(1,1-dimetil-hept-6-enil)-4-metil fenol. A copolimerização com etileno deste fenol impedido utilizando diferentes sistemas metalloceno/MAO demonstra que o emprego de catalisadores sem ponte reduz o peso molecular e aumenta sua polidispersidade, comparando com a homopolimerização da olefina, conforme está demonstrado no esquema 9. Presume-se que nestes sistemas haja a formação de sítios ativos adicionais, formados pela reação do comonômero com o metalloceno. Os indenil zirconocenos com ponte, estereorígidos, apresentam uma maior tolerância e produzem polímeros com distribuições de pesos moleculares mais estreitas, com uma alta conversão e incorporação de comonômero.



Esquema 9: Representação da reação de polimerização de fenol impedido.

Os copolímeros de propeno e este fenol, obtidos com o catalisador $\text{rac-Me}_2\text{Si(IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2$, apresentam uma estreita distribuição de peso molecular entre 1,9 e 2,0, característico dos sistemas “single-site”. Estes polímeros são isotáticos com alta estabilidade oxidativa e foram produzidos com altos rendimentos. Nesse sistema se

observou ainda um aumento na atividade do sistema catalítico, o que se atribui à habilidade do monômero fenólico para estabilizar o centro de polimerização catiônica. Apesar do mecanismo pelo qual ocorre a dita estabilização não tenha sido esclarecido, presume-se que haja a formação de arilóxidos impedidos na presença de TMA (trimetilaluminio) que podem funcionar como cocatalisadores em sistemas metalocênicos/MAO[78].

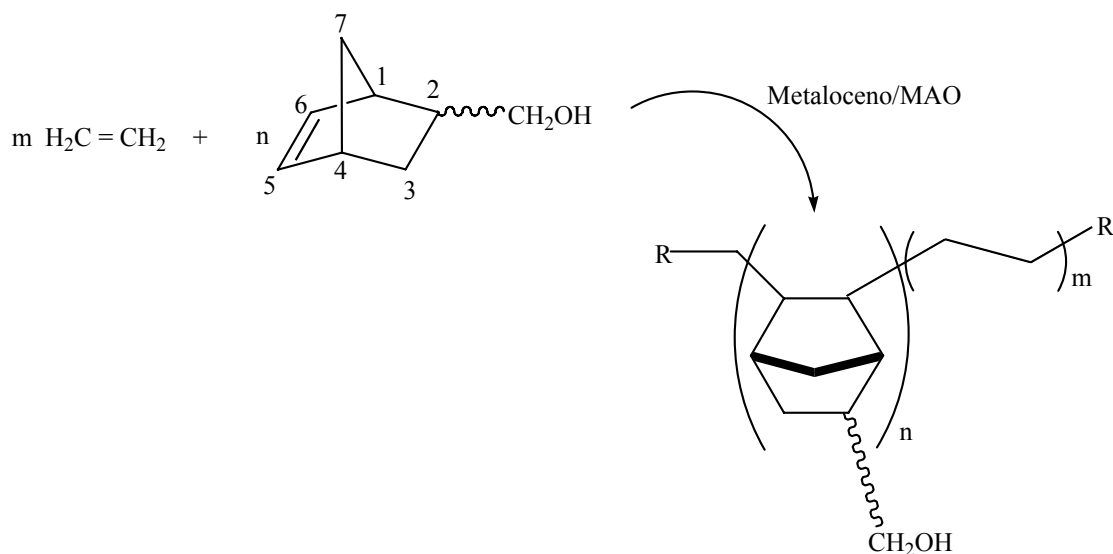
Sistemas metalocênicos/MAO, são capazes de polimerizar monômeros que contenham grupos polares, α -alquenóis lineares (10-undecen-1-ol, 5-hexen-1-ol) e álcoois ramificados (1,1-dimetil-2-propen-1-ol; 2,2-dimetil-3-(1,1-dimetil etil)-11-dodecen-3-ol; 2-metil-3-butenol y 12-tridecen-2-ol), e sua atividade depende das características estruturais do comonômero. Verificou-se que na copolimerização com propileno, os monômeros de cadeia linear apresentam um decrescimento na atividade do catalisador e no peso molecular, diferente dos monômeros derivados de álcoois ramificados[49]. Os alquenóis terciários não se incorporaram ao copolímero como é o caso do 1,1-dimetil-2-propen-1-ol, enquanto os alquenóis secundários como o 12-tridecen-2-ol apresentaram uma melhor incorporação do que os alquenóis. O aumento do tamanho do espaçador entre a dupla ligação e os grupos hidroxilas melhora a copolimerização com etileno, uma vez que a porcentagem incorporação do 10-undecen-1-ol é três vezes maior que a do 5-hexen-1-ol[79,80].

Aaltonen e col.[81], informaram que a estrutura do catalisador exerce um importante papel na incorporação do grupo polar na poliolefina. Também, um aumento

na temperatura incrementa a atividade do catalisador e, quando o composto polar é pré-tratado com MAO, melhora-se a sua tolerância às funcionalidades.

Na copolimerização de etileno com 10-undecen-1-ol usando o sistema catalítico $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, na presença de triisobutilaluminio (TIBA), a taxa de incorporação do monômero no copolímero foi de 7,1% em peso, mesmo decrescendo a atividade catalítica com o aumento da quantidade de comonômero. Em baixas concentrações do comonômero, com o mesmo catalisador suportado em SiO_2 , não houve decréscimo na atividade. No entanto, sabe-se que a atividade só decresce se a concentração do comonômero exceder a concentração de TIBA presente, uma vez que, a velocidade de polimerização dependerá do tempo de pré-reação do comonômero com o TIBA e a incorporação do primeiro. Neste sistema heterogêneo, se forma uma capa de polietileno ao redor da partícula de catalisador, o que retarda a difusão do monômero álcool no centro catalítico. A formação do copolímero é favorecida quando se reduz a pressão de etileno[82].

Na presença do sistema catalítico $\text{iPr}(\text{CpInd})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, esquema 10, a atividade do catalisador é muito alta na homopolimerização do 5-norborneno-2-metanol e sua copolimerização com etileno. No entanto, os copolímeros obtidos a partir dele apresentam duas temperaturas de fusão.



Esquema 10: Representação da reação de copolimerização de etileno com 5-norborneno-2-metanol.

Sem pré-reação com TIBA, a velocidade de polimerização decresce rapidamente. Através da adição de MAO, logo após a pré-reação com o TIBA e com o incremento da concentração do 5-norborneno-2-metanol, a incorporação é de 3,6% mol. Com a redução da concentração de etileno, se pode aumentar a incorporação do monômero polar. Usando o sistema $i\text{Pr}(3\text{-Me-CpFlu})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ na copolimerização anterior, se obtiveram valores maiores de massas molares e uma distribuição estreita de pesos moleculares[82].

Uma estratégia alternativa à apresentada, é a proteção do álcool com sililéter, onde se observou diferenças significativas quanto à tolerância e a funcionalidade do silil, com a variação da estrutura do zirconoceno. Por exemplo, a espécie ativa do catalisador $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{ZrMe}^+$ é desativada em menor grau do que as quirais. As espécies com ponte, como o $\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrMe}^+$, toleram o 4-ter-butildimetilsiloxi-1,6-heptadieno, mas são envenenados pelos menos impedidos como 4-trimetilsiloxi-1,6-heptadieno e 5-ter-

butildimetilsiloxi-1-penteno. Em estudos de copolimerização de etileno e álcoois protegidos com trimetilsilil e triisopropilsilil com catalisadores metalocênicos se observou que, estericamente, o grupo trimetilsilil não era suficientemente grande para proteger a espécie ativa do catalisador contra a coordenação do monômero polar[83]. Na copolimerização de etileno com 10-undecen-1-oxitriisopropilsilano, manteve-se a atividade catalítica do $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ pelo volumoso grupo protetor triisopropilsilil. Esta atividade segue sendo importante, principalmente, quando se aumenta a concentração do comonômero. Neste último caso, a massa molar e a temperatura de fusão diminuem com a incorporação do silano. Na catálise heterogênea $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}/\text{SiO}_2]$, a formação do copolímero é favorecida com a diminuição da pressão de etileno[83].

Foi estudado a polimerização de 1-octenol e 1-hexenol na forma de boranos como o B-7-octenil-9-BBN (BBN= borobiciclo[3,3,1]nonano), empregando catalisadores Ziegler-Natta ($\text{TiCl}_3/\text{Et}_2\text{AlCl}$). Estes homopolímeros são facilmente oxidados em seus correspondentes poliálcoois[84]. Na copolimerização de 1-octeno com o organoborano B-5-hexenil-9-BBN, para se obter o copolímero poli(octeno-co-hexenol), verificou-se que a reatividade do monômero borano foi similar a do octeno e foram obtidos copolímeros com uma ampla faixa de composições. Com o aumento do comonômero borano na alimentação se produziu uma diminuição do peso molecular [85].

Imuta e col. [54] descreveram a introdução regioseletiva de álcool alílico na cadeia polimérica mediante um novo catalisador metalocênico em presença de MAO. A

estrutura do catalisador é mostrada na Figura 3. O processo se dá através da formação de um diol intermediário, que se espera ser muito útil como material de partida para a síntese de polímeros e copolímeros.

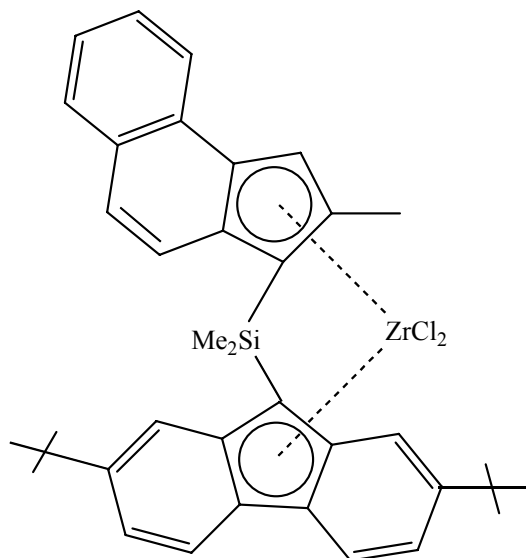


Figura 3: Catalisador metalocênico empregado na polimerização do álcool alílico.

- Éteres

Estes monômeros têm uma fraca complexação com cocatalisadores de alumínio, utilizados para proteção e não tem sido muito explorados, a pesar de se saber que o grupo fenóxido é tolerado por catalisadores Ziegler-Natta. Sintetizou-se copolímeros de 7-fenoxi-1-hepteno e 4-alilanisole com 4-metil-1-penteno. A copolimerização de propileno com 7-fenoxi-1-hepteno requer uma mínima quantidade de proteção com alquilalumínio[51]. Empregou-se, também, catalisadores metalocênicos de titânio em presença de B(C₆F₅)₃ como iniciador da polimerização de éteres vinílicos, como o éter

metílico-, etílico-, etilpropenílico e isobutilvinílico obtendo-se polímeros com alto peso molecular e distribuições estreitas[86].

Hakala e col.[87] estudaram a copolimerização do etileno com o éter 10-undecenil-metílico utilizando sistemas metalocênico/MAO, obtendo-se atividades moderadas e a incorporação deste comonômero, mesmo sem estar protegido.

- Cetonas.

Esta família de compostos têm uma interação muito débil com os agentes protetores baseados no alumínio. As estratégias descritas para os álcoois não foram satisfatoriamente estudadas. No entanto, encontra-se descrito a reação de copolimerização do 2,2-dimetil-11-dodecen-3-ona com propileno usando um sistema catalítico zirconoceno/MAO, porém não houve formação de polímero[49].

- Ácidos carboxílicos e carboxilatos.

Os monômeros que apresentam grupos carbonilas, igual às cetonas, têm sido pouco estudados. Eles possuem uma tendência a desativar muito mais o catalisador e se obtém incorporações mais baixas que com os comonômeros que contêm grupos hidroxilas. No entanto, se pode polimerizar utilizando técnicas de pré-complexação. Foram preparados copolímeros do ácido 10-undecenóico com 1-hexeno e 4-metil-1-penteno com $TiCl_3/Et_2AlCl$, usando a forma protegida do ácido: aluminiotris(10-undecenoato). Os polímeros continham quantidades apreciáveis de grupos anidrido e carboxilatos, seguindo reações de hidrólise para liberar a funcionalidade ácida. Também,

se estudou a copolimerização de propileno com ω -ácidos, protegidos na forma de derivados etilcloroalumínio 10-undecenoato com um sistema similar[49]. A copolimerização com o sistema catalítico $(n\text{-BuCp})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ do ácido 10-undecenóico com etileno resultou em incorporações de 2.1%wt e a desativação do metalloceno com o ácido foi duas vezes mais intensa, do que, quando se usa o comonômero 10-undecen-1-ol, produzindo-se um decréscimo nas massas molares proporcional à quantidade de comonômero alimentado[79].

A introdução 5-norborneno-2-ácido carboxílico, protegido com TIBA, nas cadeias de polietileno mostrou-se mais difícil e com maior desativação do $i\text{Pr}(\text{Cp})(\text{Flu})\text{ZrCl}_2$ que quando se utilizou o monômero 5-norborneno-2-metanol[88].

3.3.4-Monômeros com funcionalidades nitrogenadas.

- Aminas.

Os compostos polares tipo bases de Lewis, como as aminas, geralmente, desativam os catalisadores Ziegler-Natta convencionais, assim como, os sistemas metallocênicos /MAO, devido a sua alta natureza eletrofílica, dependendo é claro da sua estrutura, da base de Lewis e da estrutura do catalisador. A polimerização direta de aminas primárias e secundárias não obteve sucesso. Na copolimerização de N-fenil-10-undecenamina com 1-hexeno, usando-se TiCl_3 , em presença de um excesso de Et_2AlCl , conseguiu-se de 9 a 13% em peso de incorporação da amina[49]. Aminas terciárias funcionalizadas não são difíceis de polimerizar e copolimerizar com catalisadores do

grupo IV, pois possuem suficiente volume estérico ao redor de átomo de nitrogênio. Aminas com impedimento estérico, como diisopropilas e difenilas, podem ser polimerizados sem necessidade de proteção, por complexação com um ácido de Lewis. Os monômeros menores, como dimetil e dietilaminas, também podem ser polimerizados sem se usar um equivalente de alquilalumínio como grupo protetor. No entanto, se a funcionalidade amina está muito próxima à dupla ligação, o impedimento estérico adicional da espécie alumínio pode inibir, verdadeiramente, a coordenação do monômero na polimerização. As N,N-diisopropil-7-octenilamina e N,N-diisopropil-5-hexilamina foram copolimerizadas com propileno e 1-buteno, usando-se $TiCl_3/Et_3Al$. No estudo, não se observou uma perda relativa da atividade do catalisador pelo excesso de alquilalumínio presente para complexar a amina. Com o composto N,N-dietil-4-pentenilamina se tem uma alta desativação do catalisador na ausência de um excesso de Et_3Al na polimerização. Também se copolimerizou o 2-(5-norborneno-2-enil)piridina com etileno, usando-se $VOCl_3/Et_2AlCl$ e pré-complexando o monômero com $EtAlCl_2$. O polímero produzido apresentou 2,4% de amina incorporada e se mostrou cristalino[49].

O copolímero de etileno com 5-(N,N-diisopropilamino)-1-penteno obtido a partir do sistema $Me_2Si(Ind)_2ZrCl_2/MAO$ apresentou uma distribuição de peso molecular estreita e uma taxa de 2,7% mol de amina. A atividade do catalisador decresceu com a concentração de comonômero no reator, da mesma forma, o peso molecular e a temperatura de fusão[82]. Foram preparados copolímeros atáticos e isotáticos de 5-(N,N-diisopropilamino)-1-penteno com 1-hexeno e 4-metil-1-penteno, usando-se o catalisador metalocênico $Et(tetrahydroindenil)_2ZrMe^+$. A copolimerização do monômero amina foi quase ideal $r_1r_2=0,99$, permitindo-se preparar polímeros com uma ampla faixa de

composições. Os copolímeros de α -olefinas/aminoolefinas possuem uma temperatura de fusão menor, se comparada à dos homopolímeros olefínicos, porém apresentam um grande incremento na sua estabilidade térmica[49,89].

Os monômeros preferidos, para cumprir o propósito anterior, são aqueles denominados amins impedidas estabilizadas por luz (HALS). Estas possuem na sua estrutura grupos com demandas estéricas na posição 1 do anel de piperidina e sem heteroátomos adicionais na posição 4, isto com a finalidade de manter a atividade do catalisador. A incorporação de HALS aumenta com o incremento de sua concentração na alimentação. A copolimerização de α -olefinas com derivados piperidina polimerizáveis tem aumentado pelo fato de que as poliolefinas são estabilizadas por estes derivados piperidinas. Entre as vinilpiperidinas impedidas se encontra, a Pip-I, mostrada na figura 4.

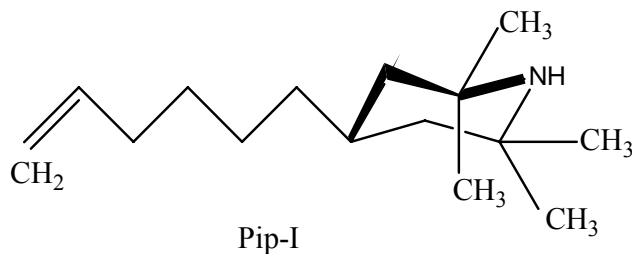
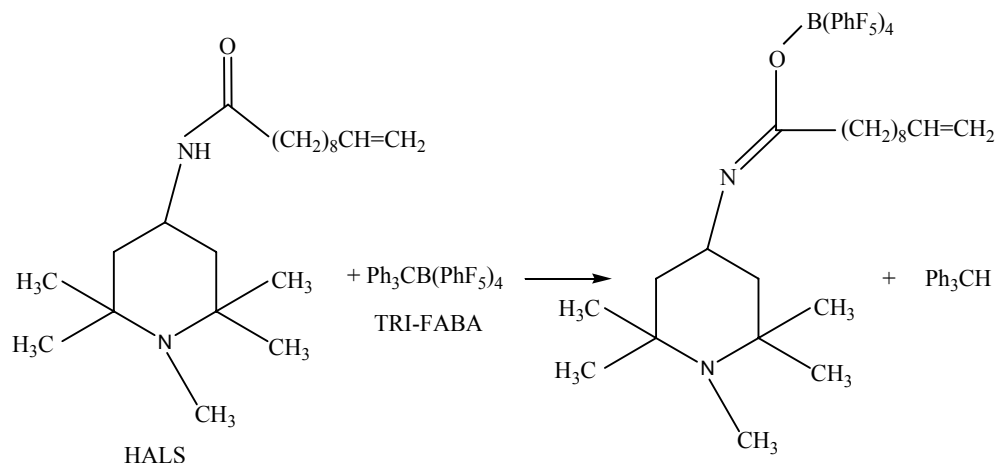


Figura 4: Estrutura da Pip I.

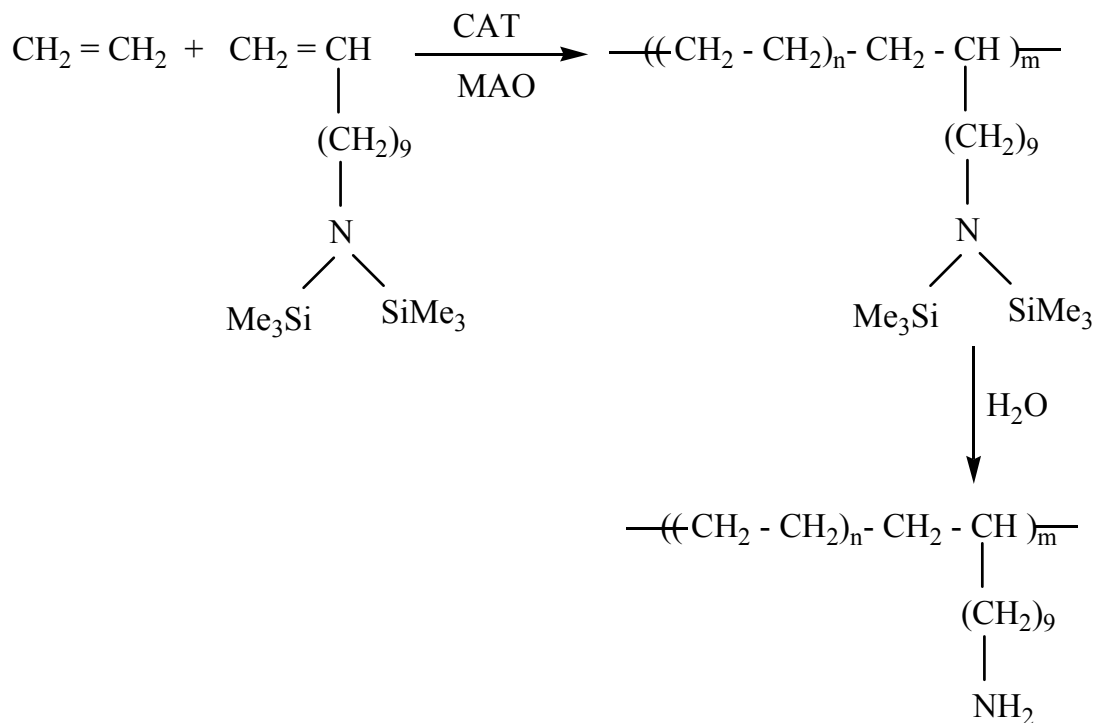
Ela pode complexar-se com compostos de alumínio e incorporar-se dentro do copolímero com propileno usando um catalisador Ziegler-Natta [TiCl₄/MgCl₂]. Provou-se que a pré-complexação da Pip-I com Et₃Al é efetiva e a atividade do catalisador diminui quando não se efetua a proteção[90].

Na polimerização da 1,2,2,6,6-pentametilpiperidina, as metilas substituintes no átomo de nitrogênio dão, somente, moderado impedimento estérico, permitindo que os elétrons livres do nitrogênio tendem a complexar-se com o sítio catalítico, inibindo a atividade do catalisador. A temperatura de fusão e a cristalinidade diminuem com o aumento nas ramificações de cadeias curtas e com o conteúdo de HALS, porém se mantém uma estreita distribuição de pesos moleculares. Por outro lado, o catalisador metalocênico suportado é muito mais sensível às bases de Lewis que o homogêneo, uma vez que o primeiro tem uma baixa relação MAO/Zr. Esta carência de MAO os deixa facilmente desativáveis por monômeros que contém heteroátomos. Neste sentido, se reconhece que o MAO previne a interação destrutiva entre heteroátomos e o sítio ativo do catalisador. Para a copolimerização com propeno, as maiores atividades foram obtidas com catalisadores metalocênicos com indenil substituídos em comparação com ligantes não substituídos. Um ácido de Lewis como o dimetilaniliniumtetra (perfluorfenil) borato (DAN-FABA) não induz a copolimerização, ao contrário o trietiltetra(perfluorfenil)borato (TRI-FABA), que é um ácido de Lewis forte que atua como cocatalisador e impede a atividade básica de outros monômeros funcionais, complexando-se com resíduos N-alquil e carbonil dos monômeros HALS, conforme está demonstrado no esquema 11[91].



Esquema 11: Representação da reação de proteção com TRI-FABA.

Schneider e col.[92] empregaram $\text{rac-Me}_2\text{Si}(\text{BenzInd})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, como sistema catalítico, na copolimerização de etileno, com o monômero protegido da amina primária N,N-bis-(trimetilsilil)-1-amino-10-undeceno e obtiveram incorporações do comonômero entre 6 mol% a 19 mol%. O polímero formado se mostrou insolúvel nos solventes usados normalmente para dissolver polietileno de baixa densidade (PEBD) e apresentou um decréscimo na temperatura de fusão e na cristalinidade. A síntese do polietileno linear de baixa densidade aminofuncional está demonstrado no esquema 12.



Esquema 12: Síntese do polietileno linear de baixa densidade aminofuncional.

- Amidas e Iminas.

Patenteou-se a homopolimerização e copolimerização de amidas impedidas em presença do catalisador $\text{TiCl}_3/\text{Et}_2\text{AlCl}$, onde, se fez necessária, a pré-complexação dos comonômeros com mais de 1 equivalente de um reativo de alumínio para haver a polimerização. Na copolimerização de N,N-di-n-butil-10-undecenamida e N,N-difenil-10-undecenamida com 1-hexeno, 4-metil-1-penteno e 1-dodeceno, a incorporação do comonômero foi de 6 mol% a 10 mol% e as propriedades físicas destes copolímeros foram similares aos homopolímeros[49].

3.3.5- Funcionalização alternativa

Um método alternativo de funcionalização de poliolefinas é dado pela copolimerização de uma olefina com um composto pró-funcional, ou seja, um monômero que possua um grupo estrutural de fácil conversão em outras funcionalidades, evitando assim a desativação do centro ativo. Nestes comonômeros se encontram as olefinas com grupos borano e os dienos não conjugados cíclicos e lineares. Deve-se levar em conta que, alguns dienos lineares não conjugados tendem a formar um ciclo devido ao tamanho de suas cadeias e a possibilidade de reação de ambas as duplas ligações [93(a)]. A copolimerização de olefinas como etileno e propileno com dienos foi estudada por Lee e colaboradores[93(b)], empregando o metalloceno Et(Ind)ZrCl_2 na presença de MMAO e o sistema heterogêneo Solvay TiCl_3 -cloreto de dietilaluminio (DEAC), os quais promovem a polimerização isoespecífica do propileno. Realizaram-se copolimerizações com os dienos lineares 2-metil-1,5-hexadieno, 7-metil-1,6-octadieno, 1,7-octadieno e 1,9-decadieno encontrando que a atividade do catalisador homogêneo diminui com a adição do comonômero. Os monômeros lineares não ramificados foram melhor copolimerizados. A incorporação do dieno na cadeia de polipropileno foi ligeiramente maior que o sistema etileno/dieno. Tanto para o etileno como para o propileno, o catalisador heterogêneo também apresenta um decaimento na atividade catalítica, porém numa escala menor que o sistema homogêneo e a incorporação dos dienos lineares não ramificados, como o 1,7-octadieno e o 1,9-decadieno, continuou sendo maior. Assim, o sistema heterogêneo foi mais ativo que o homogêneo, pois proporcionou uma maior incorporação dos dienos.

Entretanto, ambos os sistemas na copolimerização com o propileno, diminuíram a sua isoespecificidade pela incorporação dos dienos.

4- Experimental

4.1-Generalidades

Todos os experimentos foram realizados sob atmosfera inerte, utilizando gás argônio e vidraria do tipo Schlenk. A vidraria foi lavada com acetona, seca em estufa e submetida a várias seqüências de vácuo/argônio para inertização das mesmas. As soluções e os solventes foram manuseados sob atmosfera de argônio e transferidas com seringas e cânulas previamente purgadas com o mesmo gás.

Todas as reações de polimerização e copolimerização foram feitas em duplicata.

4.1.1 Gases Utilizados

O argônio, com grau de pureza 5.0, foi fornecido pela White Martins.

O eteno utilizado como monômero para polimerização foi fornecido pela White Martins, com grau de pureza de 99,5% (grau polímero).

4.1.2 Solventes

As características dos solventes podem ser vistas na tabela abaixo

Tabela 5: Características dos solventes.

Solvente	Fórmula	Origem	Especificações
Tetrahidrofurano (THF)	$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{O}$	Nuclear	P.A. – Para Análise
Hexano	C_6H_{14}	Synthy	P.A. – Para Análise
Benzeno	C_6H_6	Merck	P.A. – Para Análise
Tolueno	C_7H_9	Nuclear	P.A. – Para Análise
Metanol	CH_3OH	Merck	P.A. – Para Análise
Diclorometano	CH_2Cl_2	Merck	P.A. – Para Análise

O tetrahidrofurano (THF), o hexano, o benzeno e o tolueno foram secos sob refluxo com sódio metálico, utilizando benzofenona como indicador e, então destilados sob argônio ou nitrogênio. Nas reações feitas na Universidade da Califórnia, o tolueno foi purificado com a liga sódio/potássio.

O diclorometano foi refluxado com pentóxido de fósforo anidro e destilado sob argônio ou nitrogênio.

O solvente n-Hexano foi acondicionado sob atmosfera de argônio e peneiras moleculares. Antes de ser utilizado para a lavagem do reator de polimerização borbulhou-se argônio por 10 minutos.

4.1.3- Reagentes

Os reagentes e suas características podem ser vistos na tabela abaixo:

Tabela 6: Características dos principais reagentes.

Reagente	Fórmula	Origem	Especificações
Ácido pirúvico	$C_3H_4O_3$	Aldrich	P.A. - Para Análise
Cloreto oxálico	$C_2O_2Cl_2$	Aldrich	P.A. - Para Análise
Trietilamina	$(CH_3CH_2)_3N$	Aldrich	P.A. - Para Análise
2,6-Dimetilanilina	$(CH_3)_2C_6H_3NH_2$	Aldrich	P.A. - Para Análise
2,6-Diisopropilanilina	$[(CH_3)_2CH]_2C_6H_3NH_2$	Aldrich	P.A. - Para Análise
Hidreto de potássio	KH	Merck	P.A. – Para Análise
10-undecen-1-ol	$C_{11}H_{21}OH$	Aldrich	P.A. – Para Análise
Tetracloro de zircônio	$ZrCl_4$	Aldrich	P.A. – Para Análise
Tetracloro de titânio	$TiCl_4$	Aldrich	P.A. – Para Análise
Butil lítio	C_4H_9Li	Aldrich	P.A. – Para Análise
Metilaluminoxano (MAO)		Witco	8,50 % em solução de Tolueno. d = 0,9.
Trisobutilalumínio (TIBA)	$C_{12}H_{27}Al$	Witco	23,20 Wt%
Isopropilalumínio (IPRA)	$C_9H_{21}Al$	Witco	20,85 Wt%
Trimetilalumínio (TMA)	C_3H_9Al	Witco	1,70 Al Wt%
Etilenodiamina	$C_{16}H_{16}O_2N_2$	Aldrich	P.A. – Para Análise
1,2-Fenilenodiamina	$C_{20}H_{16}O_2N_2$	Sigma	P.A. – Para Análise

Os complexos descritos nos itens 4.2 e 4.3 foram desenvolvidos durante estágio realizado nos Estados Unidos, na Universidade de California em Santa Barbara (UCSB), sob a supervisão do Prof. Dr. Guillermo Bazan.

A caracterização dos complexos foi realizada por RMN de ^1H e de ^{13}C (VARIAN INOVA 200MHz) em Benzeno- d_6 .

4.2-Síntese dos Catalisadores Bidentados α -Iminocarboxamida de Zircônio

4.2.1- Síntese do Ligante N-(2,6-diisopropilfenilimino)-2-(2,6-diisopropilfenil)propanamida (i).

O ligante foi sintetizado seguindo os procedimentos descritos na literatura[35,36].

Na primeira etapa da síntese, empregou-se ácido pirúvico (1,4g; 17mmol) e cloreto oxálico (2,1g; 17mmols) em benzeno e em presença de trietilamina (1,7g; 17mmols). A mistura foi agitada a temperatura ambiente por duas horas, gerando cloreto de ácido pirúvico. Após, adicionou-se 2,6-diisopropilanilina (5,36g; 34mmol) e mais trietilamina(1,7g; 17mmol), deixou-se agitando, a temperatura ambiente, por mais três horas. Tirou-se, então, uma amostra para cromatógrafo gasoso acoplado ao espectrômetro de massas(GCMS). Colocou-se, então sob refluxo, por uma noite para completar a reação de condensação. A solução foi, então filtrada e o solvente retirado no rota-vapor. Procedeu-se a purificação do ligante em coluna cromatografica, usando-se uma solução de acetato de etila e hexano, numa razão de 1:6. Isolou-se, dessa forma o

produto, que após a retirada do solvente, permaneceu por toda a noite secando em alto vácuo. A reação teve um rendimento de 51,5%(3,5g) e o produto apresentou-se na forma de um pó branco. Seguiu-se análise feita por RMN ^1H (200MHz, benzeno-[d₆], 298K) : δ (ppm) 9,11 (s,1H, HN); 7,19 (t, 1H, $J_{\text{HH}}=9,0\text{Hz}$, H-Ph); 7,16 (d, 2H, $J_{\text{HH}}=9,4\text{Hz}$, H-Ph); 3,38 (m, 1H, $J_{\text{HH}}=6,8\text{Hz}$, CH-iPr); 2,80 (m, 1H, $J_{\text{HH}}=6,8\text{Hz}$, CH-iPr); 1,94 (s, 3H, CH₃-C); 1,26 (d, 3H, $J_{\text{HH}}=6,8\text{Hz}$, CH₃-iPr); 1,18 (d, 6H, $J_{\text{HH}}=7,0\text{Hz}$, CH₃-iPr); 1,09 (d, 3H, $J_{\text{HH}}=5,0\text{Hz}$, CH₃-iPr).

4.2.2- Síntese do Sal do Ligante N-(2,6-diisopropilfenilimino) -2- (2,6-diisopropilfenil) propanamida (ii).

Na etapa seguinte, procedeu-se a desprotonação do ligante(1g; 2,5mmol) usando-se hidreto de potássio (KH) (0,13g; 3,2mmol) em THF. Agitou-se por 4 horas, a temperatura ambiente. Após, a solução foi filtrada com celite e solvente retirado no rotavapor. O sal foi lavado com pentano e seco a vácuo, apresentando-se na forma de um pó branco com um rendimento de 83% (0,92g). Seguindo-se a análise feita por RMN ^1H (200MHz, benzeno-[d₆], 298K) : δ (ppm) 7,18 (t, 1H, $J_{\text{HH}}=4,4\text{Hz}$, H-Ph); 7,05 (d, 4H, $J_{\text{HH}}=3,8\text{Hz}$, H-Ph); 6,79 (t, 1H, $J_{\text{HH}}=7,2\text{Hz}$, H-Ph); 3,62 (m, 2H, $J_{\text{HH}}=1,4\text{Hz}$, CH-iPr); 2,95 (m, 2H, $J_{\text{HH}}=7,0\text{Hz}$ CH-iPr); 2,43 (s, 3H, CH₃-C); 1,37 (d, 12H, $J_{\text{HH}}=6,8\text{Hz}$, CH₃-iPr); 1,13 (d, 12H, $J_{\text{HH}}=6,4\text{Hz}$, CH₃-iPr).

4.2.3- Síntese do Catalisador Dicloreto de bis-N-(2,6-diisopropilfenilimino)-2-(2,6-diisopropilfenil) propanamidil de Zircônio IV (1).

Dentro da câmara de luvas, reagiu-se de 2 eq do sal do ligante (0,3g; 0,7mmol) com 1 eq de $ZrCl_2(THF)_3$ (0,16g; 0,35mmol) em tolueno, sob atmosfera de nitrogênio. Iniciou-se a reação a $-35^{\circ}C$ e deixou-se agitando, por 24 horas, a temperatura ambiente. A solução foi filtrada com celite e o volume reduzido no rota-vapor. Após colocou-se no freezer para a cristalização. O produto foi lavado com penteno e seco a vácuo, apresentando-se na forma de um pó amarelo, com um rendimento de 59%(0,2g). Seguiram-se as análises de RMN 1H (200MHz, benzeno-[d₆], 298K): δ (ppm) 7,22 (t, 2H, $J_{HH}=3,4Hz$, H-Ph); 7,20 (t, 2H, $J_{HH}=1,8Hz$, H-Ph); 7,02 (d, 4H, $J_{HH}=0,6Hz$, H-Ph); 6,98 (d, 2H, $J_{HH}=1,2Hz$, H-Ph); 6,96 (d, 2H, $J_{HH}=1,4Hz$, H-Ph); 3,2 (p, 4H, $J_{HH}=3,6Hz$, CH-iPr); 3,07 (p, 2H, $J_{HH}=3,4Hz$, CH-iPr); 2,73 (p, 2H, $J_{HH}=3,2Hz$, CH-iPr); 2,06 (s, 6H, CH₃-C); 1,49 (d, 6H, $J_{HH}=3,4Hz$, CH₃-iPr); 1,38 (d, 6H, $J_{HH}=3,2Hz$, CH₃-iPr); 1,36 (d, 6H, $J_{HH}=1,8Hz$, CH₃-iPr); 1,33 (d, 6H, $J_{HH}=2,0Hz$, CH₃-iPr); 1,26 (d, 6H, $J_{HH}=1,4Hz$, CH₃-iPr); 1,06 (d, 6H, $J_{HH}=3,4Hz$, CH₃-iPr); 1,03 (d, 3H, $J_{HH}=9,4Hz$, CH₃-iPr); 0,71 (d, 3H, $J_{HH}=3,2Hz$, CH₃-iPr). ^{13}C NMR (200MHz, Benzene-[d₆], 298K): δ (ppm) 187,33 (OCN); 157,72 (C=N); 144,95; 144,30; 144,68; 139,84; 139,24; 137,75 (C-Ph); 30,57; 30,07; 29,89 (CH-iPr); 25,45; 25,23; 24,84; 24,57; 24,18; 23,42 (CH₃-iPr, CH₃).

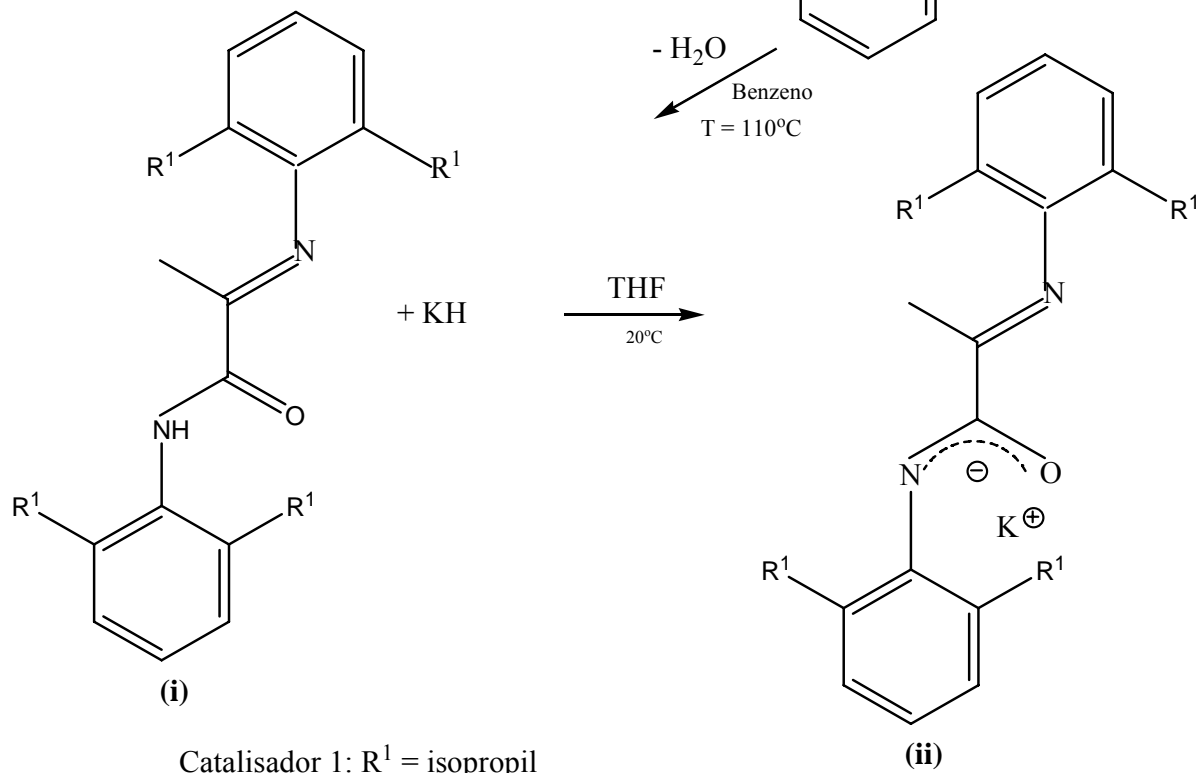
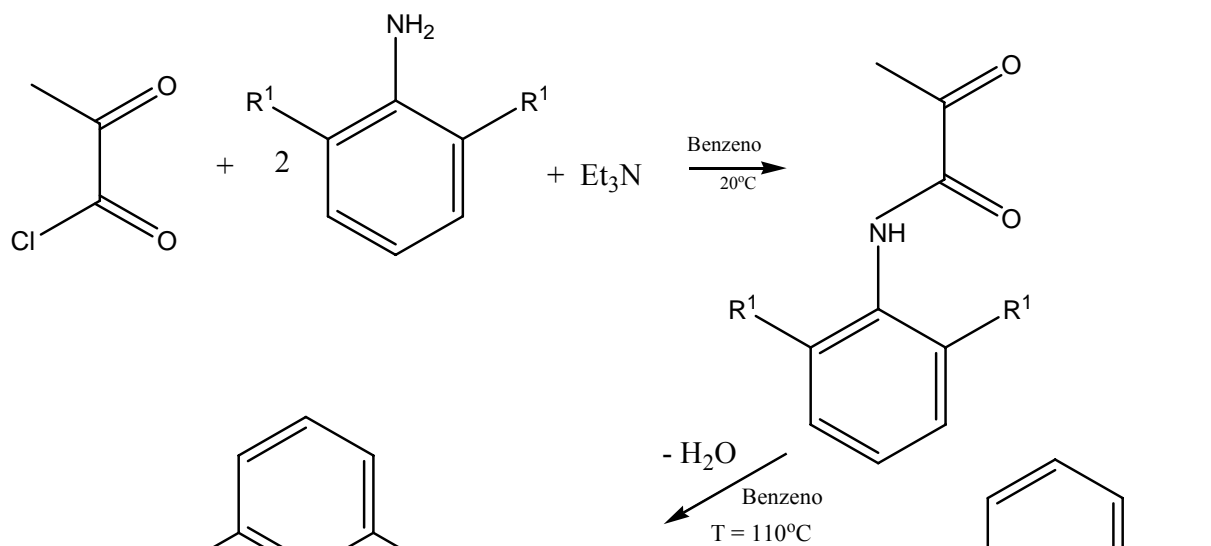
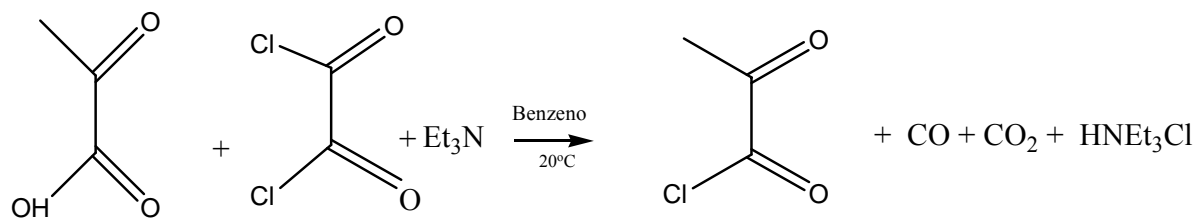
4.2.4- Síntese do Catalisador Bis-N-(2,6-dimetilfenilimino)-2-(2,6-dimetil)propanamida de Zirconio IV (2).

O catalisador foi sintetizado a partir do sal do ligante.

Sal do Ligante: RMN ^1H (200MHz, benzeno-[d₆], 298K) : δ (ppm) 7,14 (t, 2H, $J_{\text{HH}}=7,6\text{Hz}$, H-Ph); 7,04 (d, 2H, $J_{\text{HH}}=7,2\text{Hz}$, H-Ph); 6,79 (t, 2H, $J_{\text{HH}}=7,6\text{Hz}$, H-Ph); 2,45 (s, 3H, CH₃-C); 2,43 (s,3H, CH₃-Ph); 2,33 (s,3H, CH₃-Ph); 2,19 (s,3H, CH₃-Ph); 2,08 (s, 3H, CH₃-Ph).

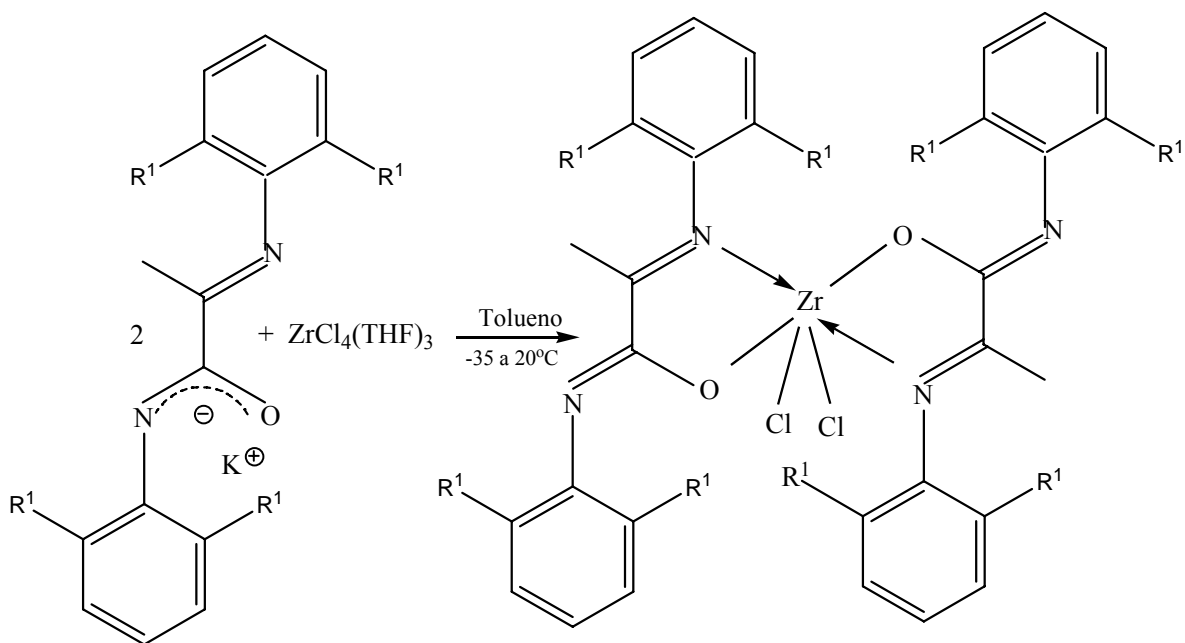
Dentro da câmara de luvas, reagiu-se de 2 eq do sal do ligante (0,3g; 0,7mmol) com 1 eq de ZrCl₄(THF)₃ (0,16g; 0,35mmol) em tolueno, sob atmosfera de nitrogênio. Iniciou-se a reação a -35⁰C e deixou-se agitando, por 24 horas, a temperatura ambiente. A solução foi filtrada com celite e o volume reduzido no rota-vapor. Após colocou-se no freezer para a cristalização. O produto foi lavado com penteno e seco a vácuo, apresentando-se na forma de um pó amarelo, com um rendimento de 57%(0,21g). Seguiu-se a análise de RMN ^1H (200MHz, benzeno-[d₆], 298K) : δ (ppm) 7,16 (m, 12H, $J_{\text{HH}}=10\text{Hz}$, H-Ph); 2,17 (s, 6H, CH₃-C); 1,74 (s, 12H, CH₃-Ph); 1,51 (s, 12H, CH₃-Ph).

Os Esquemas 13 e 14 mostram as sínteses.



Catalisador 1: $\text{R}^1 = \text{isopropil}$
 Catalisador 2: $\text{R}^1 = \text{metil}$

Esquema 13: Síntese dos ligantes α -iminocarboxamida e de seus sais.



Catalisador 1: $R^1 =$ isopropil

Catalisador 2: $R^1 =$ metil

Esquema 14: Síntese dos catalisadores bidentados α -iminocarboxamida de Zr.

4.2.5- Reações de Polimerização:

As reações foram executadas em reator autoclave do 100mL, usando-se 30mL de tolueno como solvente, 10 μ mol de catalisador e MAO como cocatalisador, em diferentes razões de Al/Zr, um tempo de 30min, uma pressão de eteno de 7atm (100psi), empregando-se diferentes temperaturas de reação. Os componentes foram adicionados ao reator e o mesmo foi fechado dentro da câmara de luvas, sob atmosfera de nitrogênio.

4.2.6- Reações de copolimerização

As reações de copolimerização foram realizadas utilizando-se o monômero polar 10-undecen-1-ol. As reações foram feitas nas melhores condições encontradas nas reações de homopolimerização, com as seguintes quantidades de álcool: 0,1g(0,6mmol) e 0,25g(1,5mmol). As reações foram feitas em triplicata utilizando-se os melhores e mais coerentes resultados.

4.2.7- Caracterização dos polímeros

Os pontos de fusão dos polímeros (T_m) foram determinados em um calorímetro diferencial de varredura da TA Instruments, usando-se uma taxa de aquecimento e resfriamento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em uma faixa de temperatura de 0 a $180\text{ }^{\circ}\text{C}$. O ciclo de aquecimento foi executado duas vezes, porém somente o segundo resultado foi considerado.

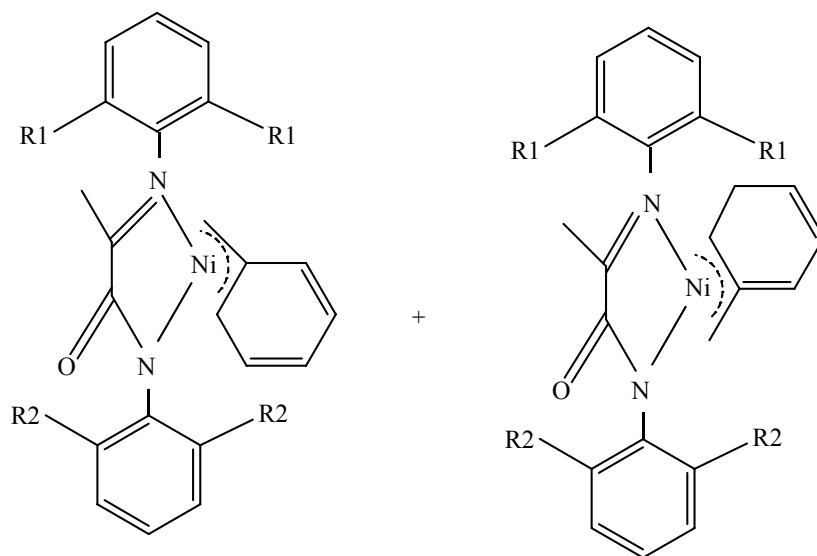
O peso molecular dos polímeros foi determinado por viscosidade intrínseca usando um aparelho Schott AVS – 361, acoplado com computador (software: winvisco) e um Viscosímetro Ubbelohde (DIN) (capacidade 15-20 mL). Este método se baseia na determinação do tempo de escoamento do solvente puro e de uma solução diluída de polímero em um viscosímetro capilar do tipo Ubbelohde. A viscosidade intrínseca pode ser calculada com estes resultados, a concentração das soluções e as constantes do viscosímetro. A temperatura de análise foi $135\text{ }^{\circ}\text{C}$. Reagentes: Decalina

P.A.(Decahidronaftaleno isento de tetrahidronaftaleno, naftaleno e peróxidos) e BHT (4-Metil-2,6-tercButillfenol). Concentração da solução de polímero: (0,0090 à 0,0110) g de polímero em 25 mL de decalina As análises foram feitas em duplicata. O cálculo do peso molecular viscosimétrico a partir da viscosidade intrínseca foi feito segundo a norma ASTM D4020.

4.3- Catalisador α - Iminocarboxamida de Níquel (3)

4.3.1- Síntese do catalisador [N-(2,6-diisopropilfenil) -2- (2,6- diisopropil fenilimino) propanoamidato- k^2N,N]-(η^3 -CH₂Ph) Níquel (3)

O complexo foi sintetizado conforme procedimentos descritos na referência [45]. A estrutura do complexo é mostrada no Esquema 15. A caracterização do mesmo foi feita por RMN ¹H (VARIAN INOVA 200MHz), usando Benzeno-d₆ como solvente.



Catalisador 3: R1=R2 = CHMe₂

Esquema 15: Complexo [N-(2,6-diisopropilfenil) – 2-(2,6-diisopropilfenilimino) propanoamidato- k^2N,N](η^3 -CH₂Ph) Níquel.

4.3.2- Reações de Polimerização

Todas as manipulações foram feitas sob atmosfera inerte, usando a câmara de luvas. Todas as reações de polimerização foram feitas em um reator autoclave Parr 100mL, com uma pressão de eteno de 7atm (100 psi), 30 mL de tolueno, o qual foi purificado com sódio/potássio. Utilizou-se 9×10^{-6} mol (5mg) de catalisador, o mesmo foi ativado com 2 equivalentes (18×10^{-6} mol) e 9 equivalentes (81×10^{-6} mol) de alquil alumínio. Para as reações de copolimerização foram utilizados 1,5mmol (0,25g) e 3,0mmol (0,5g) do monômero polar 10-undecen-1-ol. O álcool foi pré-tratado com 2 equivalentes de trimetilalumínio(TMA), antes de iniciar-se as reações de polimerização. Os polímeros e copolímeros foram precipitados em acetona, lavados com metanol acidificado e água e foram secos sob vácuo.

4.3.3- Caracterização dos polímeros

Os polímeros e os copolímeros foram quantificados por RMN de ¹³C, a 80°C, usando um espectrômetro Varian Inova 300, operando a 75 MHz. As amostras foram preparadas em *o*-diclorobenzeno e benzeno-d₆ (20 v/v). Os espectros foram feitos a 74° flip angle, tempo de aquisição 1.5 s, e delay de 4.0 s.

Os polímeros e os copolímeros foram também analisados por infra-vermelho, usando um aparelho FT-IR Spectrometer da Perkin Elmer Instruments, operando em transmitância e comprimento de onda de 4500 cm⁻¹ a 450 cm⁻¹.

As análises dinâmico-mecânicas (DMA) foram feitas em um equipamento T.A. Instruments, modelo Q800 V7.0 Build 113. As amostras foram cortadas com geometria retangular (comprimento, largura, espessura) e Clamp Tension: Filme. Para a Tg dos materiais, a máquina foi operada em Modo DMA Multi-Frequência – Tensão. As amostras foram analisadas em uma variação de temperatura -100°C a 50°C, aquecendo 3°C/min. Para os testes de tensão/deformação, a máquina foi operada em Modo DMA Força Controlada, usando-se o método Tensão/Deformação.

4.4-Complexos Diamina de Titânio (IV) e Zircônio (IV) (4, 5, 6, 7).

4.4.1- Síntese dos Catalisadores

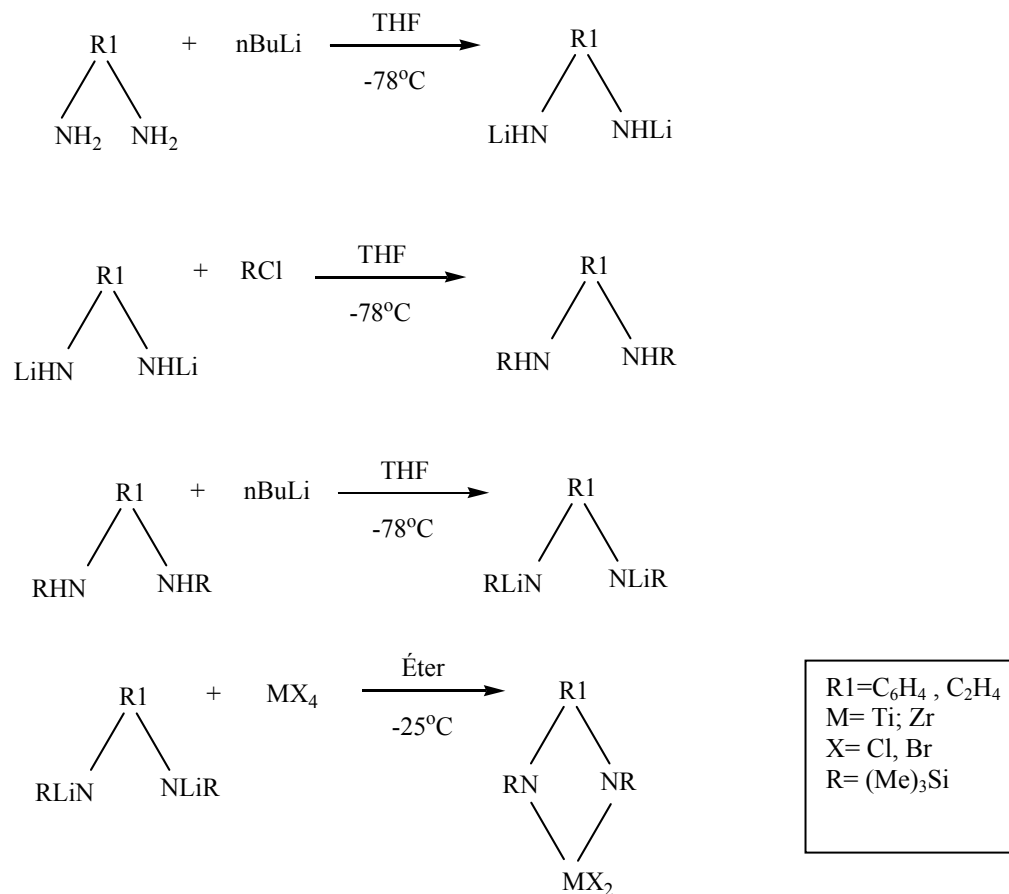
Todas as reações foram realizadas, basicamente, como está descrito na referência 25(a).

Os ligantes 1,2-fenilenodiamina (31,75mmol) e etilenodiamina (31,75mmol) foram reagidos, a -78°C, com nBuLi (63,5mmol), o qual foi adicionado, lentamente, por meio de um funil de adição. Deixou-se, aquecer até a temperatura ambiente e agitou-se por 6 horas.

Na segunda etapa, resfriou-se, novamente, a -78°C, e adicionou-se clorotrimetilsilano (64,8mmol). A solução foi levada a temperatura ambiente e agitou-se por 12 horas.

Na terceira etapa, adicionou-se mais uma quantidade de nBuli (63,5mmol) com o intuito de remover os dois hidrogênios remanescentes nos ligantes. Agitou-se por mais 10 horas, após o retorno da solução à temperatura ambiente. Procedeu-se, então, a purificação dos ligantes, onde a solução, contendo os mesmos foi concentrada até 50mL e resfriada a -25°C. Os cristais formados foram lavados com hexano e secos sob vácuo.

A etapa seguinte foi a metalação dos ligantes, onde o halogeneto de Zircônio ou Titânio (10,54mmol) foi adicionado a um Schlenk contendo éter etílico resfriado a -25°C e deixou-se agitar por 30 minutos. Após esse tempo, gotejou-se uma solução do ligante e agitou-se por 6 horas. As reações descritas, anteriormente, estão demonstradas no esquema 16.



Esquema 16: Síntese dos complexos diamina de titânio (IV) e zircônio (IV) (4, 5, 6, 7).

A caracterização dos complexos foi realizada por RMN de ^1H (VARIAN INOVA 300MHz) em DMSO-d_6 . Para o complexo com o ligante fenileno obtiveram-se os seguintes deslocamentos: $\delta(\text{ppm})$ 6,45 – 6,66 (m, 4H,aromático) e 0,064 – 0,210 (m, 18H, metilas).

4.4.2- Polimerizações

As polimerizações foram realizadas em reator de vidro, encamisado, com 1 litro de capacidade. Após a montagem do equipamento, foram adicionados o solvente seco

(tolueno), metilaluminoxano e procedeu-se a purga do reator com argônio seguido pela adição do eteno. Por fim adicionou-se o catalisador em solução e procedeu-se a reação.

As reações de copolimerização foram feitas da mesma maneira, porém antes do etileno, foram adicionados 170mmol(15mL) de 1-hexeno. Para as reações feitas com monômero polar, o álcool foi pré-tratado com uma quantidade equimolar de isopropilalumínio (IPRA) para proteger a funcionalidade. As copolimerizações foram feitas com 1mL(5mmol), 3mL(15mmol) e 5mL(25mmol) de 10-undecen-1-ol.

Algumas reações foram feitas em reator de aço (Buchi) com pressões de etileno de 3 e 10 atm . Seguindo-se a mesma metodologia descrita para as reações de copolimerização com o 10-undecen-1-ol.

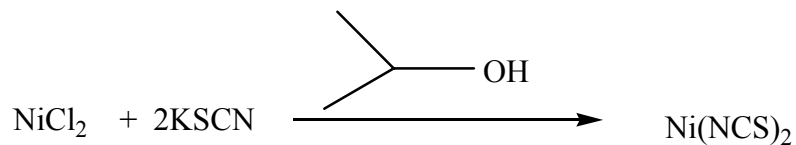
4.4.3- Caracterização dos polímeros

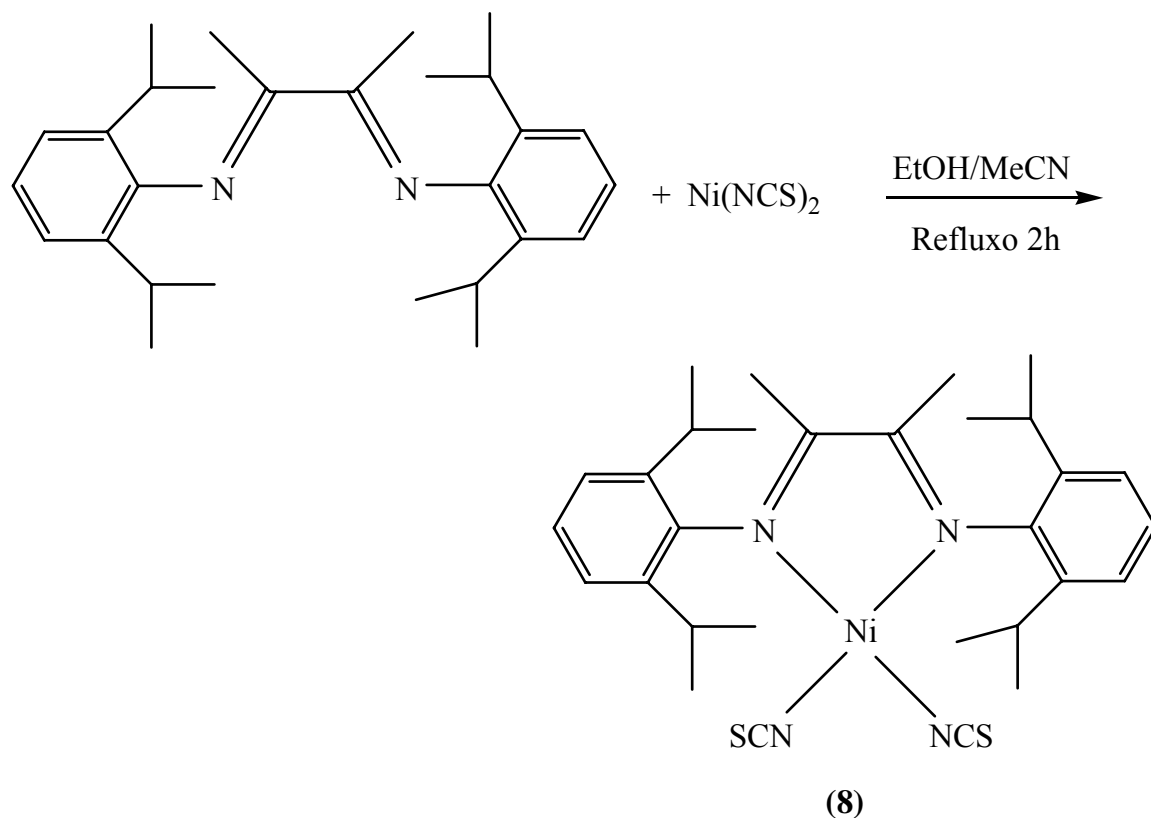
Os pontos de fusão dos polímeros (T_m) e a cristalinidade (X_c) foram determinados em um calorímetro diferencial de varredura da Perkin Elmer, modelo DSC-4, usando-se um aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, em uma faixa de temperatura de 30 a $160\text{ }^{\circ}\text{C}$. O ciclo de aquecimento foi executado duas vezes, porém somente o segundo resultado foi considerado. As massas molares e a distribuição peso molecular foi investigada com um aparelho de GPC de alta temperatura da Waters, CV plus system, Modelo 150C. 1,2,4 -Triclorobenzeno foi usado como solvente, em um fluxo $1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, a uma temperatura de 140°C .

Os copolímeros foram quantificados por RMN de ^{13}C , a 120°C , usando um espectrômetro Varian 300, operando a 75 MHz. As amostras foram preparadas em *o*-diclorobenzeno e benzeno- d_6 (20 v/v). Os espectros foram feitos a 74° flip angle, tempo de aquisição 1,5 s, e delay de 4,0 s.

4.5- Sistema Catalítico $\text{DADNi}(\text{NCS})_2/\text{MAO}(8)$

O complexo $\text{DADNi}(\text{NCS})_2$ foi preparado conforme está descrito na literatura [94] e é mostrado no Esquema 17.





Esquema 17: Síntese do catalisador DADNi(NCS)₂.

4.5.1- Síntese do Diisotiocianato de Níquel(II)

Em schlenk sob agitação e atmosfera de argônio foi dissolvido, à quente, NiCl₂ (151 mg, 1,14 mmols, seco em estufa a 150 °C por 1 h) em álcool isopropílico. Em outro schlenk foi dissolvido, à quente, KSCN (247 mg, 2,52 mmols, seco sob vácuo) em álcool isopropílico. Essa solução foi adicionada, gota-a-gota, na solução de NiCl₂ e a mistura foi deixada em refluxo a 82 °C por 1 h. Após equilíbrio térmico, a mistura foi filtrada e o solvente extraído a vácuo. O sólido verde-escuro obtido foi seco, em estufa a 150 °C por 1 h, tornando-se marrom.

4.5.2- Síntese do [2,6-iPr-C₆H₃-N=C(Me)-C(Me)=N-2,6-iPr-C₆H₃] Ni(NCS)₂ (8)

Em schlenk sob agitação e atmosfera de argônio foi dissolvido Ni(NCS)₂ (78 mg, 0,44 mmol, seco em estufa a 150 °C por 1 h) em 7 mL de MeCN sob refluxo e foi adicionada gota-a-gota uma solução do ligante (199 mg, 0,49 mmol, seco sob vácuo) em etanol. A mistura foi deixada em refluxo a 82 °C por 2 h. Retirou-se o sobrenadante e o sólido obtido foi dissolvido em hexano e precipitado com etanol. O sólido foi lavado com álcool isopropílico e seco sob vácuo. Seguiu-se a análise do complexo por ressonância magnética nuclear. RMN-¹H (VARIAN INOVA 300MHz, CDCl₃, 298K): δ(ppm) 7,01-7,11 (m, 6H, H-Ph); 2,62 (m, 4H, J_{HH}=6,6Hz, CH); 2,00 (s, 3H, CH₃-C=), 1,97 (s, 3H, CH₃-C=); 1,06-1,14 (m, 24H, J_{HH}=6,6Hz, CH₃-iPr).

RMN-¹³C (VARIAN INOVA 75MHz, CDCl₃, 298K): δ(ppm) 167,16 (C=N); 145,15 (C-Ph-N); 134,03 (C-Ph-iPr), 122,71 (C-Ph); 121,98 (C-Ph), 27,48 (CH-iPr), 21,97 (CH₃-C=), 21,67 (CH₃-C=), 15,56 (CH₃-iPr).

O catalisador (1% Ni) foi permeado em sílica (grace 948), usando tolueno como solvente.

4.5.3- Preparação do catalisador suportado:

4.5.3.1- Ativação da Sílica [95]:

Colocou-se uma quantidade suficiente de sílica numa ampola do tipo schlenk, com a medida adequada para caber no compartimento cilíndrico do forno. A esta ampola foi adaptada uma conexão que permitiu a ligação com a linha de vácuo-argônio. Programou-se o forno para 450 °C, com um aquecimento de 10 °C por minuto. A ampola permaneceu com a torneira aberta até se atingir a temperatura desejada para a expulsão de vapores d'água. Feito isto, fechou-se a torneira. A sílica permaneceu, então, a 450 °C sob vácuo por doze horas consecutivas. Passado este tempo, desligou-se o forno e manteve-se o vácuo acionado até o retorno a temperatura ambiente e, aí, injetou-se argônio para dentro da ampola. A sílica estava, assim, ativada e pronta para o uso.

4.5.3.2- Catalisador DADNi(NCS)₂ imobilizado em SiO₂ [95,96]:

Em um schlenk foi colocado 0,8938g (14,87 mmol) de sílica e um pouco de tolueno (2mL) para facilitar a agitação. Em outro schlenk foi diluído 0,064g (0,083 mmol) de catalisador em 10 mL de tolueno. Esta solução foi, então transferida, com o auxílio de uma seringa, para o schlenk que continha a sílica. Deixou-se em agitação por 1 hora sob atmosfera de argônio e a temperatura ambiente. Após esse tempo, procedeu-se o “grafting” e o catalisador foi seco a pressão reduzida e foi mantido em atmosfera inerte. O teor de metal fixado sobre a sílica (SiO₂) foi determinado por espectroscopia de retroespalhamento Rutherford. A análise acusou uma impregnação de 0,67%. Observou-se, também, através da análise por BET uma diminuição da área superficial da sílica após

o “grafting”. A sílica Grace 948 possui uma área superficial de 263 m²/g e após a impregnação diminuiu para 188 m²/g.

4.5.4- Polimerizações

As polimerizações do etileno foram realizadas com 0,3L de tolueno em um reator de vidro pirex com capacidade de 1L, conectado a um banho termostático, equipado com um agitador mecânico e válvulas para a entrada de argônio e do monômero. MAO foi usado como cocatalisador em diferentes razões Al/Ni. Para cada experimento, 1×10^{-5} mol de catalisador foi suspenso em tolueno e transferido para o reator sob argônio. As polimerizações foram realizadas com uma pressão de eteno de 1,6 atm, a 60°C, 70°C e 80°C por 60 min. Acetona e etanol acidificado (HCl) foram usados para cessar o processo, e os produtos da reação foram separados por filtração, lavados com água destilada e secos a pressão reduzida na temperatura ambiente.

Foram realizados, também, testes em reator de aço com pressões variadas, nas condições acima descritas, porém a 50°C e razão Al/Ni igual a 200. Realizou-se, ainda, um estudo comparativo entre o sistema homogêneo e o suportado, para avaliar se o suporte poderia afetar o tipo e a porcentagem total de ramificações. Para o mesmo, utilizou-se o reator de vidro, uma temperatura de 50°C e uma razão Al/Ni igual a 200.

O sistema foi testado, também, na copolimerização com o monômero polar 10-undecen-1-ol. O álcool foi pré-tratado, em tubo de Schlenk, com IPRA e TIBA, em quantidades equimolares e à -20°C. Agitou-se por 2 horas.

As copolimerizações foram feitas na razão Al/Ni igual a 200. Para cada experimento, 1×10^{-5} mol de catalisador foi suspenso em tolueno e transferido para o reator sob argônio. Foi utilizada uma pressão de 1,6 atm de eteno e 1mL(5mmol), 3mL(15mmol) e 5mL(25mmol) de 10-undecen-1-ol, a uma temperatura de 50°C, por 1 hora. Foram feitos testes, também, utilizando-se reator de aço com 3 atm e 10 atm de pressão. Os copolímeros formados foram precipitados em etanol acidificado e acetona e secos em estufa à vácuo.

O sistema foi também testado na copolimerização com quantidades variadas de limoneno. A estrutura do limoneno está demonstrada na Figura 5.

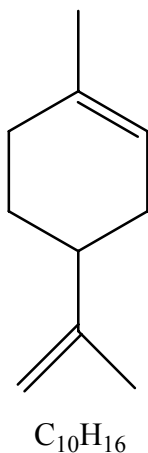


Figura 5: Estrutura do limoneno.

4.5.5- Caracterização dos polímeros

As massas molares e a distribuição peso molecular foi determinada com um aparelho de GPC de alta temperatura da Waters, CV plus system, Modelo 150C,

equipado com um detector de índice de refração diferencial tipo deflexão ótica, utilizando fibras óticas. Foram utilizadas três colunas com partículas de 10μ , com poros de 10^6 , 10^4 e 500 \AA respectivamente. O 1,2,4 -Triclorobenzeno foi usado como solvente, em um fluxo $1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, a uma temperatura de 140°C . A curva de calibração universal utilizada foi obtida com 21 padrões de polímeros monodispersos, sendo 18 padrões de poliestireno e 3 de polietileno.

Os polímeros foram quantificados por RMN de ^{13}C , a 80°C , usando um espectrômetro Varian 300, operando a 75 MHz. As amostras foram preparadas em *o*-diclorobenzeno e benzeno- d_6 (20 v/v). Os espectros foram feitos a 74° flip angle, tempo de aquisição 1,5 s, e delay de 4,0 s.

5- Discussão dos Resultados

5.1-Catalisadores Bidentados α -Iminocarboxamida de Zircônio (1, 2)

O catalisador 1 já havia sido testado na polimerização do etileno pelo grupo do Prof. Dr. Guillermo Bazan na Universidade da Califórnia. As reações foram feitas com uma pressão de 7atm (100 psi), usando-se 5×10^{-6} mol do complexo, MAO como cocatalisador, uma razão Al/Zr igual a 1000, em um tempo de 30 minutos. As reações tinham sido feitas a temperatura ambiente e a 60°C . Contudo, as atividades foram baixas, $2,6 \text{ KgPE} (\text{mol Zr}\cdot\text{h}\cdot\text{bar})^{-1}$ para a reação feita a temperatura ambiente e, $3,6 \text{ KgPE} (\text{mol Zr}\cdot\text{h}\cdot\text{bar})^{-1}$ para a reação feita a 60°C . Por isto, estes resultados não foram publicados. Dessa forma, resolveu-se testar o catalisador 1, usando-se uma massa maior, 1×10^{-5} mol de Zr, variando-se a temperatura e a razão Al/Zr. O catalisador 2 foi testado nas melhores

condições encontradas para o catalisador 1. Este complexo também havia sido sintetizado anteriormente a este trabalho, porém os testes preliminares na polimerização do eteno tinham dado resultados irrelevantes.

Os resultados das reações de polimerização e copolimerização são apresentados nas Tabelas 7 e 8.

Tabela 7: Reações de homopolimerização do eteno usando os catalisadores 1 e 2.

Reação	Cat	T(°C)	Al/Zr	Ativid. ^(a)	Tm(°C)	Mv (g/mol)
crP1	1	40	1000	16	139	740600
crP2	1	60	1000	18	138	790000
crP3	1	80	1000	5,4	134	-
crP4	1	60	500	13	139	-
crP26	1	60	4000	28	138	-
crP8	2	60	1000	11	138	715000

(a) kg polímero/(mol Zr)(h)(bar). Catalisador: 1×10^{-5} mol de Zr, 30mL de tolueno, tempo: 30 min.

Observando-se a Tabela 7 de homopolimerizações do eteno, pode-se concluir que a melhor temperatura de trabalho, nas condições empregadas para o sistema 1 é 60 °C. A melhor razão alumínio/zircônio é 1000, apesar da atividade ter sido maior quando se empregou uma razão de 4000, porém a grande quantidade de MAO empregada torna a reação muito dispendiosa. As temperaturas de fusão (Tm) foram elevadas, indicando que os polímeros são lineares. O estudo dos homopolímeros por GPC não foi possível, pois os mesmos não foram solúveis a 140 °C em *o*-diclorobenzeno. Contudo, conseguiu-se realizar análise viscosimétrica, confirmando o alto peso molecular dos mesmos ($M_v > 700000$). Comparando-se com os resultados anteriores, pode-se notar que o

aumento da concentração do catalisador, em duas vezes, aumentou em cinco vezes a atividade catalítica, de 3,6 para 18 KgPE (mol Zr.h.bar)⁻¹.

Como a atividade do sistema 2 foi mais baixa, o mesmo não foi testado em reações de copolimerização, as quais foram feitas nas melhores condições encontradas para o catalisador 1. Provavelmente, a baixa atividade do catalisador 2 está relacionada ao tamanho dos substituintes em posição orto do anel da anilina. O catalisador 2 possui grupos metila como substituintes, que proporcionam um menor impedimento estérico que os grupos isopropila do catalisador 1. Estudos teóricos e experimentais indicam que a substituição de grupos alquilas no anel do ligante orgânico influencia a atividade catalítica de diferentes tipos de catalisadores [97, 98, 99]. O mecanismo usualmente aceito para a polimerização, mecanismo do tipo Cossee, envolve a aproximação de uma olefina a uma espécie ativa para formar o complexo- π e a inserção da olefina na ligação metal-alkil por meio de um estado de transição de quatro-centros [100]. Estudos teóricos considerando esse mecanismo, feitos por Morokuma para complexos de zircônio e titânico contendo ligantes alcóxidos, sugerem que a natureza dos substituintes em ligantes orgânicos pode desestabilizar o complexo- π e não afetar significativamente a estabilidade do estado de transição, resultando numa diminuição da barreira para a inserção do etileno e conseqüentemente aumentando a atividade catalítica do sistema [101]. Da mesma forma, Miyatake estudou a influência do tamanho dos grupos substituintes em complexos de titânio contendo ligantes tiobisfenóxidos e concluiu que o tamanho não influencia os parâmetros geométricos seriamente, porém induz uma

diminuição da energia de ativação na reação de inserção da olefina[102]. Dessa forma, o catalisador 1 foi testado na copolimerização do eteno com o 10-undecen-1-ol.

Com o intuito de proteger a funcionalidade do monômero polar, 10-undecen-1-ol, o mesmo foi pré-tratado com 1 equivalente de MAO, a mistura foi adicionada ao reator, imediatamente após a adição do MAO. Porém, com a finalidade de verificar se o tempo de pré-tratamento para a proteção da parte polar do comonômero influenciaria a atividade, deixou-se, também, agitando a solução por 20 horas, como está descrito na literatura [79,103], o que pode ser verificado na reação crC25 (Tabela 8). Comprovou-se que a taxa de conversão do etileno, ou seja, a atividade está ligada ao tempo de pré-tratamento, pois a mesma dobrou em comparação a reação que foi feita nas mesmas condições, porém utilizando-se o comonômero logo após a adição de MAO (crC5). Os resultados são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8: Reações de copolimerização do eteno com o 10-undecen-1-ol e com o 1-hexeno utilizando o catalisador 1.

Reação	Cat	Al/Zr	M. Polar (mmol)	Ativid. ^(a)	Tm(°C)	Mv (g/mol)
crC5	1	1000	0,6	8,6	135	768000
crC25	1	1000	0,6 *	17	137	-
crC10	1	2000	0,6	13	139	-
crC11	1	4000	0,6	25	137	-
crC22	1	1000	1,5	7,4	136	-
crC9	1	1000	6 (Hexeno)	17	137	-

(a) kg polímero/(mol Zr)(h)(bar). * Pré-tratamento por 20 horas. Catalisador: 1×10^{-5} mol, 30mL de tolueno, tempo: 30 min.

Nas reações de copolimerização, observou-se um aumento da atividade catalítica com o aumento da razão alumínio/zircônio (ver crC5, crC10 e crC11), quando utilizou-se

0,6 mmol de monômero polar. Entretanto, quando aumentou-se a concentração do mesmo na alimentação, houve um pequeno decréscimo na atividade (ver crC5 e crC22). A reatividade do comômero é afetada pelo tempo de pré-contato com o MAO (ver crC5 e crC25) e também pela quantidade do mesmo no meio reacional. A reação do MAO com o grupo hidroxila, com liberação de gás metano, causa a diminuição da razão Al/Metal, que é um fator decisivo na polimerização. Por isto, torna-se necessária a adição de uma quantidade extra de alquilalumínio no meio reacional [48].

Pela análise das temperaturas de fusão pode-se dizer que o monômero polar não incorporou na cadeia polimérica. Ainda, testou-se o catalisador 1 na copolimerização com o hexeno. Da mesma forma, não se constatou um abaixamento na temperatura de fusão, indicando que este sistema catalítico não é ativo em reações de copolimerização. Assim, conclui-se que o monômero polar só inibiu a reação de polimerização do eteno, obtendo-se atividades catalíticas menores que na homopolimerização, quando o comonômero polar foi protegido com MAO e imediatamente reagido ou seja, sem tempo de pré-contato. O peso molecular viscosimétrico não foi, significativamente, afetado.

5.2- Catalisador α - Iminocarboxamida de Níquel (3)

Este complexo foi testado anteriormente por Bazan e grupo [45,104] na polimerização do etileno, sendo que o complexo foi ativado com $M(C_6F_5)_3$ ($M=Al,B$). Assim, resolveu-se verificar a ativação do complexo com outros ácidos de Lewis como, o trimetilalumínio (TMA) e o triisobutilalumínio (TIBA). O sistema foi testado na homopolimerização do etileno e na copolimerização do etileno com o monômero polar

10-undecen-1-ol, variando-se o número de equivalentes de alquilalumínio adicionados e a temperatura de reação. O resultado das reações é mostrado na Tabela 9.

Tabela 9: Reações de polimerização e copolimerização utilizando o catalisador α -iminocarboxamida de níquel(3).

Reação	Alquil alumínio	Mon. Polar	Rend. (g)	Ativ.	Temp. (°C)	Mw	Mw/Mn	Tg (°C)
crP15	9E TIBA	-	0,47	22,3	23	385800	3,2	-41,66
crP30	9E TMA	-	1,41	67	26	333350	2,9	-43,97
crC13	9E TMA	0,25g (1,5mmol)	1,02	49	28	224709	2,7	-
crC28	2E TMA	0,25g (1,5mmol)	0,78	37	26	373260	2,6	-46,08
crC29	2E TMA	0,25g (1,5mmol)	1,11	52,6	43	402090	3,3	-46,80
crC31	9ETMA	0,5g(3,0mmol)	0,63	30	25	366860	2,5	-
crC32	2ETMA	0,5g(3,0mmol)	0,62	29,6	25	338210	2,3	-45,37

Atividade: kg de pol./ (mol de Cat.).h.atm; Massa de cat.: 5mg (9×10^{-6} mol) (1E); Monômero Polar: 10-undecen-1-ol + 2E TMA; Tempo de reação: 20 minutos.

O catalisador se mostrou ativo em todas as condições testadas, porém as atividades foram inferiores às obtidas anteriormente usando $M(C_6F_5)_3$ ($M=Al,B$) como cocatalisador[43]. Mesmo assim, o fato deste catalisador ser ativo com alquil alumínio possibilita a sua utilização industrial. O sistema catalítico foi mais ativo quando o catalisador foi tratado com trimetilalumínio (TMA), do que quando foi tratado com triisobutilalumínio (TIBA) (comparar crP15 com crP30). Provavelmente, porque o TMA é um ácido de Lewis mais forte do que o TIBA, conseqüentemente desloca mais a densidade eletrônica do centro metálico, tornando-o mais catiônico. Acredita-se que a forma de ligação do alquilalumínio ao catalisador se dê através do átomo de oxigênio, conforme está demonstrado na Figura 6.

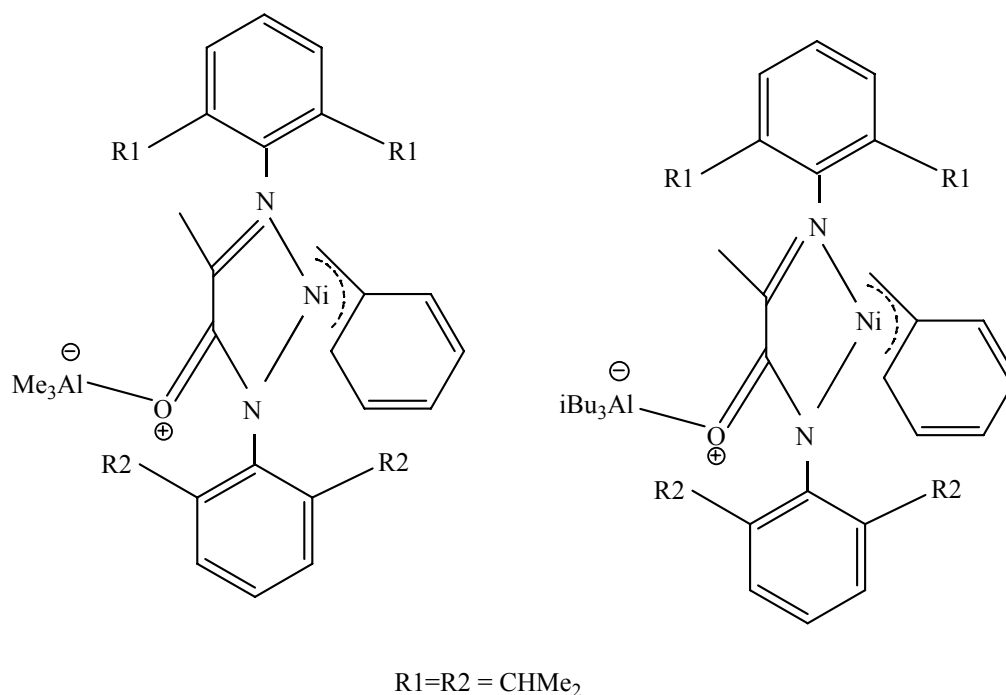


Figura 6: Ativação do sistema catalítico α -iminocarboxamida de Ni por TMA e TIBA.

O uso de uma quantidade maior de TMA (9 equivalentes, ao invés de 2) proporcionou uma atividade catalítica levemente maior na copolimerização do etileno com 1,5mmol de monômero polar, mas não mostrou diferença na copolimerização com uma quantidade maior de comonômero (3,0mmol) (ver reações crC13 e 28 e crC31 e 32). O alquil alumínio foi usado não só para ativar o catalisador, como também, para proteger o monômero polar, pois o par eletrônico disponível do átomo de oxigênio pode afetar a reação de polimerização. Com o objetivo de saber a quantidade de TMA que deveria ser usada para proteger o monômero polar, foi feito um estudo por RMN de ¹H. Undecen-1-ol foi tratado com diferentes quantidades de TMA em um tubo de RMN de 5mm usando benzeno-d₆ como solvente. No undecen-1-ol puro (Anexo 1), a ressonância do CH₂O é 3,37-3,38 ppm e existe um pico a 0,81ppm atribuído ao OH. Quando 1 equivalente de TMA foi adicionado, o pico do CH₂O foi deslocado para 3,42-3,53 ppm e

apareceu uma ressonância a 4,02-4,07 ppm atribuído ao **OH**, uma vez que o pico a 0,81 ppm desapareceu. Quando 2 equivalentes de TMA foram adicionados, diminuiu a intensidade do pico de **OH**. Quando 4 equivalentes de TMA foram adicionados o pico de **OH** desapareceu completamente, mostrando a total complexação do undecen-1-ol. ($\text{RCH}_2\text{OH} + \text{Al}(\text{CH}_3)_3 = \text{RCH}_2\text{OAl}(\text{CH}_3)_2 + \text{CH}_4$). O poder eletrôn-doador do oxigênio foi reduzido pela ligação de coordenação entre o oxigênio e o alumínio ($p\pi-d\pi$)[105].

Como foi usado 2 equivalentes de trimetilalumínio para proteger o monômero polar e, depois, mais 2 ou 9 para ativar o catalisador, pode-se presumir que ambas quantidades de TMA usadas na polimerização foram suficientes para proteger a funcionalidade.

A Tabela 9 mostra também nas reações de copolimerização que a atividade catalítica aumenta com a temperatura (reações crC28 e crC29) e diminui quando a concentração do álcool aumenta (comparar crC13 com crC31 e crC28 com crC32). Os pesos moleculares, calculados por um detector por índice de refração, são estimados devido as ramificações dos polímeros obtidos, mas pode-se dizer que eles são altos e não parecem ser fortemente afetados pela presença do monômero polar ou por diferentes condições experimentais, tais como, temperatura ou quantidade de alquil-alumínio usada. A distribuição de peso molecular variou entre 2,3 e 3,3 sugerindo um único sítio ativo.

Todos os polímeros obtidos são amorfos e a temperatura de transição vítrea (T_g) foi obtida por Análises Mecânico-Dinâmicas (Anexo 2). Assumiu-se como T_g o máximo

da transição Tan Delta vs temperatura. Os resultados são mostrados na Tabela 9. As Tg dos homopolímeros CrP15 e CrP30 foram $-41,66$ e $-43,97$ °C, respectivamente, sendo um pouco maiores daquelas apresentadas pelos produtos da copolimerização que ficaram entre $-45,37$ e $-46,80$ °C, o que indica maior porcentagem de ramificações.

Com o objetivo de analisar a influência do monômero polar nas ramificações do polímero e avaliar a incorporação do álcool na cadeia polimérica, foi feito um estudo por RMN de ^{13}C [106(a)]. Os resultados foram demonstrados na Tabela 10.

Tabela 10: Determinação quantitativa por RMN ^{13}C das ramificações do polietileno obtido com o catalisador α -iminocarboxamida de níquel(3).

Reação	Ramificação (mol%)						
	Metila	Étila	Propila	Butila	Amila	Longas	Total
*crP15	21,9	1,5	1,4	0,6	0,8	4,2	30,4
*crP30	22,0	2,2	1,2	0,7	1,0	4,8	32,5
crC13	24,5	2,1	2,6	0,9	1,6	5,8	37,7
crC28	22,5	2,1	2,5	1,7	1,6	4,9	35,3
crC29	21,2	3,6	2,4	0,9	1,3	7,1	36,5
crC31	23,6	2,9	1,9	1,1	1,3	8,1	38,9
crC32	22,2	2,8	3,2	0,9	1,8	6,3	37,1

*crP15 e *crP30: Homopolímeros.

Mesmo não sendo possível detectar a incorporação do álcool por RMN de ^1H ou de ^{13}C , alguns dados interessantes podem ser observados através dos espectros de RMN de ^{13}C . O homopolímero apresenta a menor quantidade de ramificações longas e totais. Pode ser visto que, quando a concentração de monômero polar aumenta, a porcentagem

de ramificações longas e totais também aumenta (crC28 e crC32). O aumento na quantidade de TMA, não afeta significativamente a percentagem total de ramificações (crC31 e crC32). Quando aumentou-se a temperatura de reação (crC28 e crC29), a quantidade de ramificações longas e totais aumentaram também.

Como os estudos por RMN e DMA sugerem uma possível incorporação baixa de monômero polar, foi usada a espectroscopia por infravermelho, cuja técnica é mais sensível às funcionalidades. A Figura 7 mostra o espectro FT-IR de um homopolímero (crP15) e duas amostras com 1,5 mmol (crC28) e 3,0 mmol de álcool (crC31), respectivamente. Pode ser visto claramente o aumento da frequência do ν_{OH} (3380 cm^{-1}) com o aumento do álcool na alimentação.

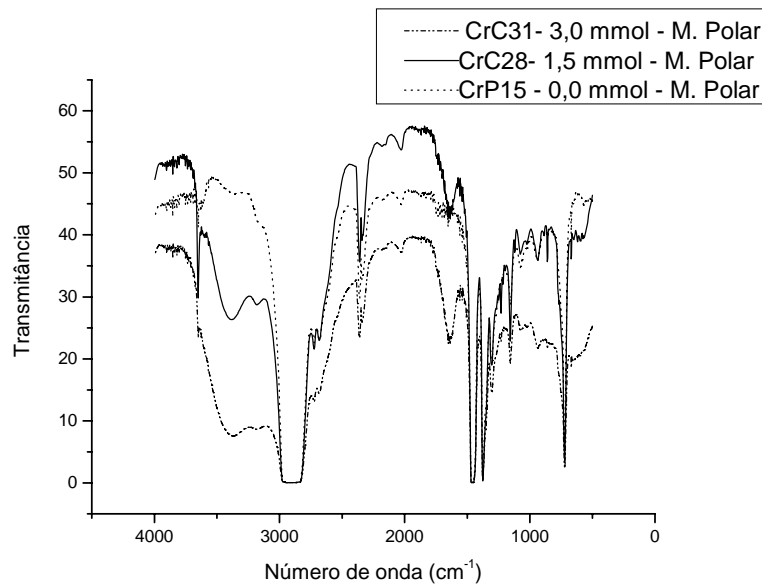


Figura 7: Espectro FT-IR das amostras CrP15, CrC28 e CrC31.

Os testes de tensão-deformação foram feitos para estudar o comportamento mecânico dos polímeros quando o monômero polar foi adicionado.

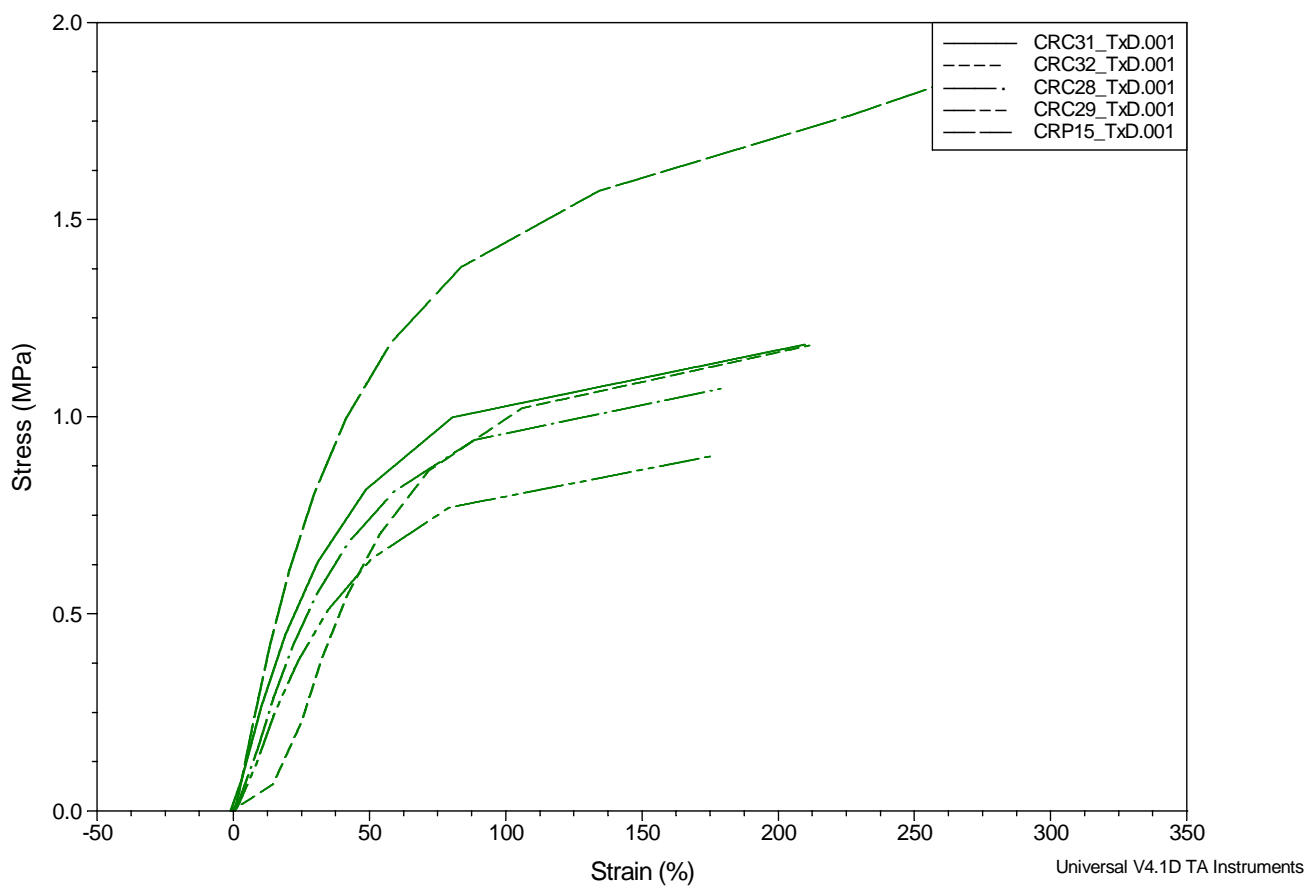


Figura 8: Gráfico Tensão vs. Deformação dos polímeros e copolímeros obtidos com o sistema catalítico 3.

Observando o gráfico de Tensão-Deformação (Figura 8), pode ser visto que a 40% de deformação a tensão está próxima a 1MPa para o homopolímero (CrP15), a 0,75 MPa para a amostra crC31, com 3,0mmol de monômero polar e amostras com 1,5mmol de álcool necessitaram de 0,67 e 0,61 Mpa. A amostra produzida com temperatura mais elevada utilizou uma força menor que as demais e a amostra crC32 com 3,0 mmol de

monômero polar por volta de 0,5 MPa. Isto significa que mesmo o monômero polar estando presente nas amostras em quantidades muito pequenas, ele diminui a tensão necessária para se obter a mesma deformação, ou seja, ele aumentou o comportamento elastomérico destes polímeros. As amostras crC31 e crC32, com as mais altas quantidades de monômero polar, apresentaram um comportamento especial, uma vez que, com baixa deformação, a amostra 32 apresentou menor módulo que a amostra 31, porém a maior deformação (superior a 100%). O comportamento destes materiais foi similar e mais alto em tensão que o das amostras contendo menos monômero polar, como crC28 e crC29. Este comportamento pode estar relacionado a formação de ligações de hidrogênio, o que aumenta a força.

5.3- Catalisadores diamida de Zircônio e Titânio (4, 5, 6, 7)

Com o objetivo de testar a influência do metal, do ligante e do halogênio na polimerização do etileno, os complexos 4, 5, 6, 7 foram sintetizados e testados na polimerização do etileno e na copolimerização com 1-hexeno, em diferentes razões Al/M e duas temperaturas de reação (40 e 60°C). As estruturas dos complexos estão mostradas na Figura 9. Os complexos 4[107], 6[110] e 7[108, 109] já haviam sido descritos na literatura, mas o único testado na polimerização do etileno foi o catalisador 7[109]. Os resultados das reações de polimerização a 60°C e 40°C são mostrados nas Tabelas 11 e 12, respectivamente.

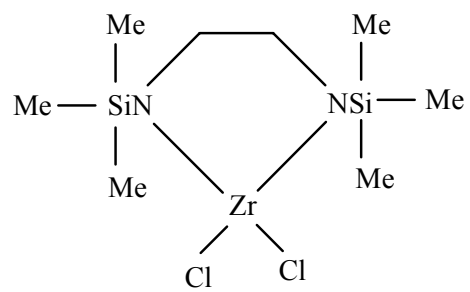
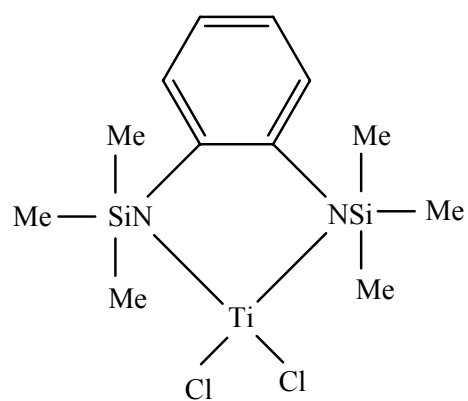
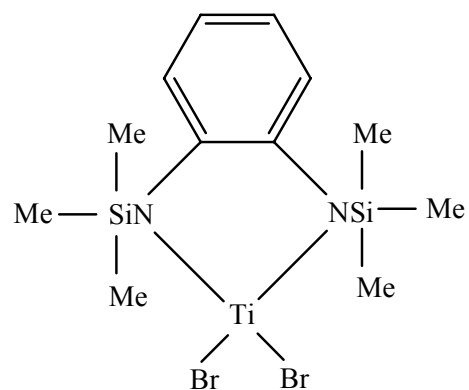
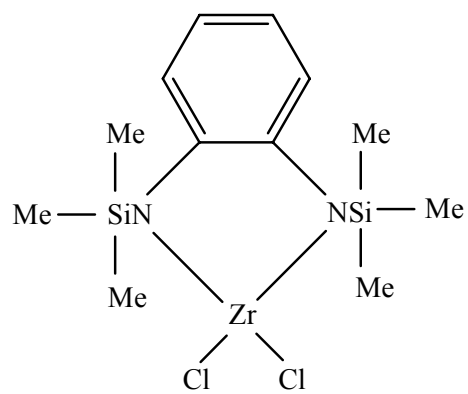


Figura 9: Estrutura dos catalisadores diamida 4, 5, 6 e 7.

Tabela 11: Polimerizações do eteno com os catalisadores diamida de Zr e Ti à temperatura 60 °C.

Reação	Cat.	Al/M	Rend. (g)	Ativ. (Kg/nM.h. atm)	Tm (°C)	Xc (%)	Mw (g/mol)	Mw/Mn
1	4	80	0,31	38,5	133,3	77	863000	6,3
2	4	170	2,10	263,0	133,9	49	973000	4,0
3	4	340	2,78	347,0	133,6	46	1038000	3,7
4	4	670	2,46	307,2	133,3	41	935000	5,6
5	4	1340	2,05	255,8	128,8	10	1264000	3,0
6	5	80	0,07	8,4	130,9	35	-	-
7	5	170	0,06	7,4	132,5	70	-	-
8	5	340	0,05	6,5	132,4	50	-	-
9	5	500	0,06	8,0	132,5	50	-	-
10	5	670	0,04	5,3	131,4	33	-	-
11	5	1340	1,58	197,3	133,2	19	-	-
12	6	80	0,02	2,6	132,3	44	-	-
13	6	170	0,03	4,3	133,4	62	-	-
14	6	340	0,02	3,2	133,3	54	-	-
15	6	500	0,03	3,8	132,7	43	-	-
16	6	670	0,02	2,4	133,6	66	-	-
17	6	1340	0,06	7,8	131,8	20	-	-
18	7	2000	0,78	324,4	134,2	43	320300	1,9
20	7	3000	0,45	187,2	131,1	36	375800	2,1
21	7	4000	4,05	1685,8	134,1	47	340400	1,8

Tm: Temperatura de Fusão; Xc: Cristalinidade; Atividade (kg polímero/ mols cat.h.atm).
 Tempo (0.5h). Pressão de eteno (1.6 atm); Al/M: Razão alumínio/metálico; cat.4,5,6 1×10^{-5} mol;
 cat. 7: $3,6 \times 10^{-6}$ mol; Solvente Tolueno (300mL); reator de vidro pirex (1L).

Tabela 12: Polimerizações do eteno com os catalisadores diamida de Zr e Ti à temperatura 40 °C.

Reação	Cat.	Al/M	Rend. (g)	Ativ. (kg/nM.h.atm)	Tm (°C)	Xc (%)
1	4	80	0,08	10,0	134,7	51
2	4	170	0,10	12,5	133,1	30
3	4	340	0,18	22,5	134,0	46
4	4	500	0,26	32,5	132,7	25
5	4	670	0,75	93,6	134,2	29
6	4	1340	1,28	160,4	122,8	26
7	5	80	0,08	10,0	118,1	1
8	5	170	0,07	8,8	116,2	0,4
9	5	340	0,17	21,3	117,4	4
10	5	500	0,13	16,3	121,5	3
11	5	670	0,28	35,0	132,5	29
12	5	1340	0,12	15,0	131,5	23
13	6	80	0,18	22,5	130,7	25
14	6	170	0,16	20,0	130,3	20
15	6	340	0,24	30,0	130,8	15
16	6	500	0,09	11,3	130,9	1
17	6	670	0,16	20,0	132,5	23
18	6	1340	0,28	35,0	130,5	9

Tm: Temperatura de Fusão; Xc: Cristalinidade; Atividade (kg polímero/ mols cat.h.atm); Tempo (0.5h). Pressão de eteno (1.6 atm); Al/M: Razão alumínio/metá; cat.1x10⁻⁵ mol ; Solvente Tolueno (300mL); reator de vidro pirex (1L).

É importante destacar que todos os catalisadores apresentaram atividade catalítica na polimerização do etileno de baixas e moderadas (complexos **5** e **6**) a altas (complexos **4** e **7**). A mais alta atividade catalítica foi apresentada pelo catalisador **4**, 347 kg PE/ (mol de Zr.h.atm), quando a razão Al/Zr foi igual a 340 e a temperatura 60°C. Complexos similares ao **4**, como o-C₆H₄ (NSiMe₂CH=CH₂)₂ZrCl₂[26] and [1,8C₁₀H₆(NSiMe₃)₂]ZrCl₂[20] apresentaram atividades catalíticas muito menores (14,2 e 90 kg PE/ (mol de Zr.h.atm) respectivamente). Entretanto, a 40°C as atividades catalíticas baixaram, obtendo-se para este complexo somente atividades moderadas (de 10 a 160 kg

PE/ (mol de Zr.h.atm)). Os pesos moleculares dos polímeros obtidos com o complexo **4**, para as reações feitas a 60°C (em geral em temperaturas mais baixas, Mw tende a aumentar) foram muito altos (de 863000 a 1264000 g/mol) e as polidispersões largas (de 3,0 a 6,3), sugerindo a possibilidade de haver mais de um tipo de sítio catalítico. Concentrações mais elevadas de MAO (razão Al/Zr = 1340) não aumentaram a atividade deste catalisador como pode ser visto na Figura 10. A atividade catalítica do complexo **4** segue uma tendência até um ponto máximo (razão Al/Zr = 340) e depois disso, ela decresce. Este mesmo comportamento já foi observado em outros sistemas como, complexos benzamidato de zircônio, complexos heterobimetálicos com fosfinas e metais a esquerda e a direita da Tabela Periódica. Acredita-se que o comportamento relacionado a atividade/MAO é resultado da grande eletrofilicidade do centro metálico d⁰, a qual conduz o complexo catiônico a se coordenar com o solvente ou com o MAO[109].

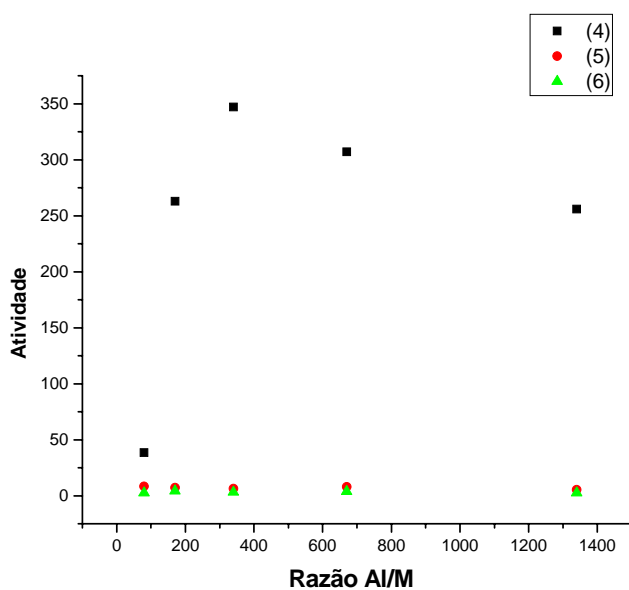


Figura 10: Gráfico da razão Al/M pela atividade dos complexos 4, 5, 6 nas reações a 60°C.

Os complexos de titânio **5** e **6** apresentaram baixas atividades a 60°C. Complexo **5** apresentou atividades catalíticas entre 5 e 8 kgPE/(mol of Zr.h.atm), exceção para altas quantidades de MAO (razão Al/Ti=1340) e o complexo **6** entre 2 e 7 kgPE/(mol de Zr.h.atm).A troca de halogênio (**5** – Br e **6** – Cl) não resultou em mudanças significativas na atividade.Na temperatura de 60 °C, ambos apresentaram a melhor atividade quando a razão Al/M foi 1340. Nesta mesma razão, o complexo **5** apresentou uma atividade catalítica aproximadamente 25 vezes maior que o complexo **6**. Já a 40 °C, as atividades foram moderadas (de 9 a 35 para o complexo **5** e de 11 a 35 kgPE/(mol de Zr.h.atm) para o complexo **6**). Em geral, complexos de titânio são mais ativos em temperaturas mais baixas que os complexos de zircônio [110]. As temperaturas de fusão foram, praticamente constantes, exceção para o complexo **5** nas razões Al/M 80 a 500, onde ocorreu uma significativa diminuição da temperatura de fusão e também da cristalinidade. Provavelmente, estes polímeros que mostraram baixa atividade foram contaminados por pequenas quantidades de cocatalisador e produtos secundários que não devem ter sido completamente eliminados durante a etapa de purificação, o que pode diminuir o ponto de fusão e a cristalinidade (Anexo 3).

O complexo **7**, na razão Al/Zr = 4000, apresentou uma atividade catalítica muito alta (1686 kgPE/(mol de Zr.h.atm)). A atividade foi bem mais alta do que com o complexo **4**, porém usou-se uma grande quantidade de cocatalisador o que não é muito bom, porque a purificação do polímero torna-se muito difícil. Este complexo já tinha sido testado na polimerização de etileno a 25°C, mas as atividades obtidas foram baixas (1-9 kgPE/(mol de Zr.h.atm))[109]. Os pesos moleculares foram muito mais baixos do que os

obtidos com o complexo **4**, por outro lado, a distribuição de peso molecular foi próxima a 2, sugerindo um catalisador de sítio único. Os pontos de fusão e as cristalinidades de todos os polímeros obtidos são típicos de polietileno de alta densidade.

Como os catalisadores **4** e **7** foram mais ativos, eles foram testados na copolimerização do etileno com 1-hexeno (170mmol/15mL) a 60 °C. Os resultados estão mostrados na Tabela 13.

Tabela 13: Copolimerizações do eteno com o 1-hexeno utilizando os catalisadores **4** e **7**
-
Temperatura 60 °C.

Reação	Cat.	Al/M	Rend. (g)	Ativ. (kg/nM.h. atm)	Tm (°C)	Xc (%)
1	4	340	2,20	275,0	111,6	22
2	4	670	1,82	227,5	110,1	26
3	7	4000	0,08	31,7	a: 112,6 b: 126,8	5 1
4	7	5000	0,09	38,1	127,5	7

Tm: Temperatura de Fusão; Xc: Cristalinidade; Atividade (kg polímero/ mols metal .h.atm); Tempo (0.5h). Pressão de eteno (1.6 atm); Al/M: Razão alumínio/metálico; cat.4: 1×10^{-5} mol e cat. 7: 3.6×10^{-6} mol; Solvente Tolueno (300mL); reator de vidro pirex (1L).

Observando-se a Tabela 13, nota-se que os polímeros apresentaram um decréscimo significativo nas temperaturas de fusão, indicando a incorporação do 1-hexeno. O complexo **4** manteve as altas atividades catalíticas nas reações de copolimerização, mas com o complexo **7** elas foram reduzidas a moderadas (32 e 38 kgPE/(mol de Zr.h.atm)). Por RMN de ^{13}C , é possível ver que o polímero obtido na reação 1 (Tabela 13) possui 2,1 mol% de 1-hexeno na sua cadeia. Comparando-se a reação de homopolimerização, catalisador **4**, razão Al/Zr = 340, o peso molecular do

copolímero foi mais baixo (773910 g/mol) em relação ao homopolímero (1038000 g/mol) obtido nas mesmas condições, e a polidispersidade não mudou. Provavelmente, o comonômero age como um agente de transferência reduzindo o peso molecular. Na reação 3, o catalisador **7** formou um copolímero com duas temperaturas de fusão, provavelmente pela alta razão Al/Zr usada, o que pode ter propiciado a formação de um outro sítio ativo.

O catalisador **4** foi também testado na copolimerização do etileno com 10-undecen-1-ol a 1,6 e 3,0 atm. O monômero polar foi pré-tratado por 2 horas com IPRA. Os resultados são mostrados na Tabela 14.

Tabela 14: Copolimerização do etileno com 10-undecen-1-ol usando o catalisador 4.

Reação	Cat.	Pressão de Etileno (atm)	Monômero Polar (mL)	Atividade (kg/mol.h.atm)	Tm (°C)	Xc (%)
1	4	1,6	-	137,5	132,4	21
2	4	1,6	3	64	111,6	13
3	4	3	1	56	-	-
4	4	3	3	0.5	110	42
5	4	3	5	1.3	110	8

Cat = 1×10^{-5} mol; Tempo: 1 h; Temperatura: 60 °C; Razão Al/Zr = 1500.

Observa-se que, em geral a atividade catalítica diminui com a adição de monômero polar, do mesmo modo, os polímeros apresentaram uma significativa diminuição na temperatura de fusão, o que poderia indicar a incorporação do comonômero polar. A utilização de uma pressão de eteno mais elevada também não favoreceu o aumento da atividade.

Para este grupo de catalisadores observou-se que o ligante mais volumoso, no caso o 1,2-fenilenodiamina, com o metal zircônio foi o mais cataliticamente ativo. A troca de halogênios não afetou significativamente a atividade e o abaixamento da temperatura de reação para 40 °C decresceu a atividade dos complexos de zircônio e aumentou levemente a atividade dos complexos de titânio.

5.4- Sistema Catalítico DADNi(NCS)₂/MAO (8)

Resultados prévios[94] mostraram que, quando, no sistema do tipo Brookhart DADNi(Br)₂, troca-se o Br por NCS, algumas características como atividade catalítica e quantidade de ramificações no polímero formado mudam, demonstrando que as espécies ativas não são as mesmas. Além disso, foi observado que, depois de algum tempo os dois sistemas tinham o mesmo consumo de etileno, entretanto nos primeiros 10 min, o consumo foi diferente[111].

A diferença na espécie catalítica pode ser no contra-íon. O contra-íon é MAO modificado pelo ligante não quelante. Usando-se um solvente como o tolueno, o contra-íon se mantém próximo ao centro metálico, o que determina a diferença de comportamento.

Em trabalhos prévios foi demonstrado que a 50°C, o sistema catalítico DADNi(NCS)₂ apresentou altas atividades catalíticas [94].

Nesta parte do trabalho estudou-se, o comportamento deste sistema na reação de polimerização do etileno em temperaturas acima de 50 °C, ou seja, 60 °C, 70 °C e 80 °C, com razões Al/Ni de 100, 200, 300. O catalisador foi, também, suportado em sílica com o objetivo de se verificar possíveis variações na atividade e no tipo e quantidade de ramificações no polímero formado. A análise por RBS mostrou que Ni/SiO₂ foi 0,67%. Com o intuito de verificar a ocorrência da diminuição de ramificações com o abaixamento da temperatura, foram feitas reações a 30 °C e a 14 °C, com uma razão Al/Ni de 200. A Tabela 15 apresenta os resultados das reações de polimerização do eteno.

Tabela 15: Polimerizações com o catalisador DADNi(NCS)₂.

Reação	Al/Ni	T(°C)	Ativ. ^a	Mw ^b	Mw/Mn
1	200	14	83	434600	1,8
2	200	30	387	398100	1,8
3	200	50	339,0	220000	2,1
4	100	60	100,7	210800	1,6
5	300	60	183,5	204800	1,8
6	200	70	112,7	78300	2,0
7	100	80	22,8	51600	1,6
8	300	80	59,5	111300	1,6
*9	100	60	48,1	180000	1,8
*10	300	60	65,2	180200	1,9
*11	200	70	110,9	137300	1,6

*Reações 9, 10, 11: catalisador suportado em SiO₂.

^aAtividade: kg Pol /nM.h..atm . ^bMw : g/mol

Os resultados mostraram que a atividade catalítica aumenta com o aumento da razão Al/Ni, na mesma temperatura e diminui quando a temperatura varia de 60 a 80°C. O sistema suportado (reações 9 a 11) apresentou um comportamento diferente. Atividade catalítica foi maior a 70 que a 60°C, sugerindo que o catalisador é estabilizado pelo suporte. Os pesos moleculares do sistema homogêneo diminuíram com o aumento da temperatura, mostrando que as reações de β -eliminação são favorecidas pela temperatura. Os pesos moleculares do sistema suportado apresentaram uma pequena diminuição a 60°C, quando comparados aos pesos moleculares do sistema homogêneo na mesma razão Al/Ni. Contudo, a 70 °C, o sistema suportado apresentou um peso molecular maior que o sistema homogêneo nas mesmas condições reacionais, sendo este o comportamento esperado para um sistema suportado. As polidispersidades ficaram próximas a 2, como é esperado para um sistema catalítico de sítio único.

A quantificação e a determinação da natureza das ramificações foram feitas por RMN de ^{13}C [106a].

5.4.1- Determinação das ramificações nos polímeros formados

O objetivo principal da análise dos espectros de polietileno foi o de verificar a existência de ramificações, assim como, quantificá-las através do teor das mesmas. Assim, seguiu-se a metodologia de determinação da composição dos polietilenos desenvolvida por Galland e colaboradores [106a] acrescido dos deslocamentos calculados para as ramificações com terminação de hidroxilas.

Através da área e da intensidade dos picos espectrais foi possível determinar percentualmente os tipos de estruturas possíveis de serem formadas e a verificação da existência de ramificações.

A nomenclatura para os carbonos das estruturas analisadas neste trabalho é a utilizada por Usami e Takayama [106b]. A seguir, apresenta-se a definição dos termos utilizados para a nomenclatura das estruturas analisadas.

Definição dos termos:

a. Carbonos da cadeia lateral: xB_n

n é o comprimento da ramificação

$n = 1$ ramificação metila

$n = 2$ ramificação etila

$n = 3$ ramificação propila

•

•

•

$n \geq 6$ ramificações longas

2MH ramificação do tipo 2-metil hexila

iBu ramificação do tipo iso-butila

x é a posição do carbono na cadeia lateral.

Por exemplo, para $n = 3$, tem-se:

$x = 1$ metila terminal

x = 2 metileno interno

x = 3 metileno próximo da cadeia

b. Pares ramificados: 1,m xB_n

m é o número de carbonos separando as ramificações

c. Carbonos da cadeia: xB_n

x é a posição do carbono na cadeia em relação ao carbono terciário.

α é relativa ao carbono primário ligado ao carbono terciário.

β é relativa ao carbono secundário ligado ao carbono terciário.

γ é relativa ao carbono secundário ligado ao carbono secundário.

δ é relativa ao carbono secundário ligado ao carbono primário.

As letras gregas com aspas representam a mesma denominação que α, β, γ e δ, entretanto é utilizado para carbonos entre as ramificações.

A Tabela 16 apresenta os deslocamentos químicos (experimental e o calculado) e a determinação de cada carbono presente.

Tabela 16: Deslocamento químico (experimental e calculado) dos átomos de carbono presentes nas amostras de polietileno sintetizadas com o catalisador DADNi (NCS)₂.

Pico N°	Desloc. Quím. Calc. (ppm)	Desloc. Quím. Exp. (ppm)	Carbono
1	11.36	11.10	1B ₂
2	11.85	11.50	1,2-1B ₂
3	13.86	14.12	1B ₄ , 1B ₅ , 1B _n

			1,4-1B _n
4	14.35	14.65	1B ₃
5	19.63	19.90	1B ₁ , 1,5-B ₁ , 1,6-B ₁
6	19.63	19.99	1,4-1B ₁
7	20.21	20.30	2B ₃
8	22.65	22.88	2B ₅
			2B _n
			1,4-2B _n
	22.13		1B _{2MH}
9	22.62	23.24	1B _{iBu}
10	22.90	23.37	2B ₄
11	24.72	24.30	1,2-2B ₂
12	24.58	24.61	1,5-β'B ₁
13	25.92	25.20	2B _{iBu}
13'	26.50	26.16	3B _{9OH}
14	27.16	26.51	2B ₂
15	27.77	26.87	1,2-βB ₂
16	27.52	27.20	βB ₂
	27.52	27.27	βB _{9OH}
			βB ₃ , βB ₄ , βB ₅ , βB _n , (n-1)B _n , 1,4-βB _n , 1,4-(n-1)B _n , βB _{iBu}
17	27.27	27.42	βB ₁
			1,4-βB ₁ , 1,5-βB ₁ , 1,6-βB ₁ ,
			4B ₅
18	27.77	27.60	4B _{2MH} , 5B _{2MH}
19	27.52	27.79	1,6-β'B ₁
20	27.99	27.86	2B _{2MH}
21	29.96	29.38	3B ₄
22	29.71	29.59	4B _n
			1,4-4B _n
23	29.96	30.00	δB _{1-n}
	29.96	30.00	3x δB _{9OH}
24	30.21	30.36	γB ₁
			1,4-γB ₁ , 1,5-γB ₁ , 1,6-γB ₁
25	30.21	30.48	γB ₂ , γB ₄
			γB ₃ , γB ₅ , 1,4-γB _n , 1,4-(n-2)B _n , 1,2-γB ₂ , γB _{iBu}
	30.21	30.51	γB _n
			γB _{9OH}
26	30.46	30.79	1,7-γB _{1-n}
27	31.78	30.90	1,2-αB ₂
28	32.03	31.50	1,4-α'B _n
29	32.40	32.16	3B _n
			1,4-3B _n
30	32.65	32.65	3B ₅
31	32.52	33.14	brB ₁
			1,5-brB ₁ , 1,6-brB ₁
32	32.52	33.409, 33.476, 33.543	1,4-brB ₁
	33.20	33.33	2B _{9OH}
33	34.22	33.83	αB ₂

34	34.22	33.94	4B ₄
35	34.47	34.39	α B ₃
			α B ₄
			5B ₅
			α B ₅ , α B _n , nB _n
			1,4- α B _n , 1,4-nB _n
			6B _{2MH}
	34.72 34.47	34.46	α B _{iBu} 9B _{9OH} α B _{9OH}
36	34.22	34.731, 34.785	1,4- α' B ₁
37	34.98	35.10	brB _{iBu}
38	36.91	36,72	3B ₃
39	36.91	37.47	α B ₁
			1,4- α B ₁ , 1,5- α B ₁ , 1,6- α B ₁ , 1,6- α' B ₁
			brB ₃
40	37.05	37.8	1,5- α' B ₁
	37.16		
41	37.05	37.99	brB ₄
			brB ₅
			brB _n
			brB _{2MH}
42	37.05	38.24	1,4-brB _n
	37.05		38.11
43	39.12	39.44	brB ₂
44	39.35	39.51	3B _{2MH}
45	41.59	~42.0	1,2-brB ₂
46	43.86	~42.6	3B _{iBu}
47	63.00	62.90	1B _{9OH}

A figura 11 representa um espectro de RMN de ¹³C de uma amostra de copolímero de etileno e 10-undecen-1-ol sintetizada com o sistema catalítico DADNi(NCS)₂ / MAO, onde verifica-se o assinalamento de 47 picos.

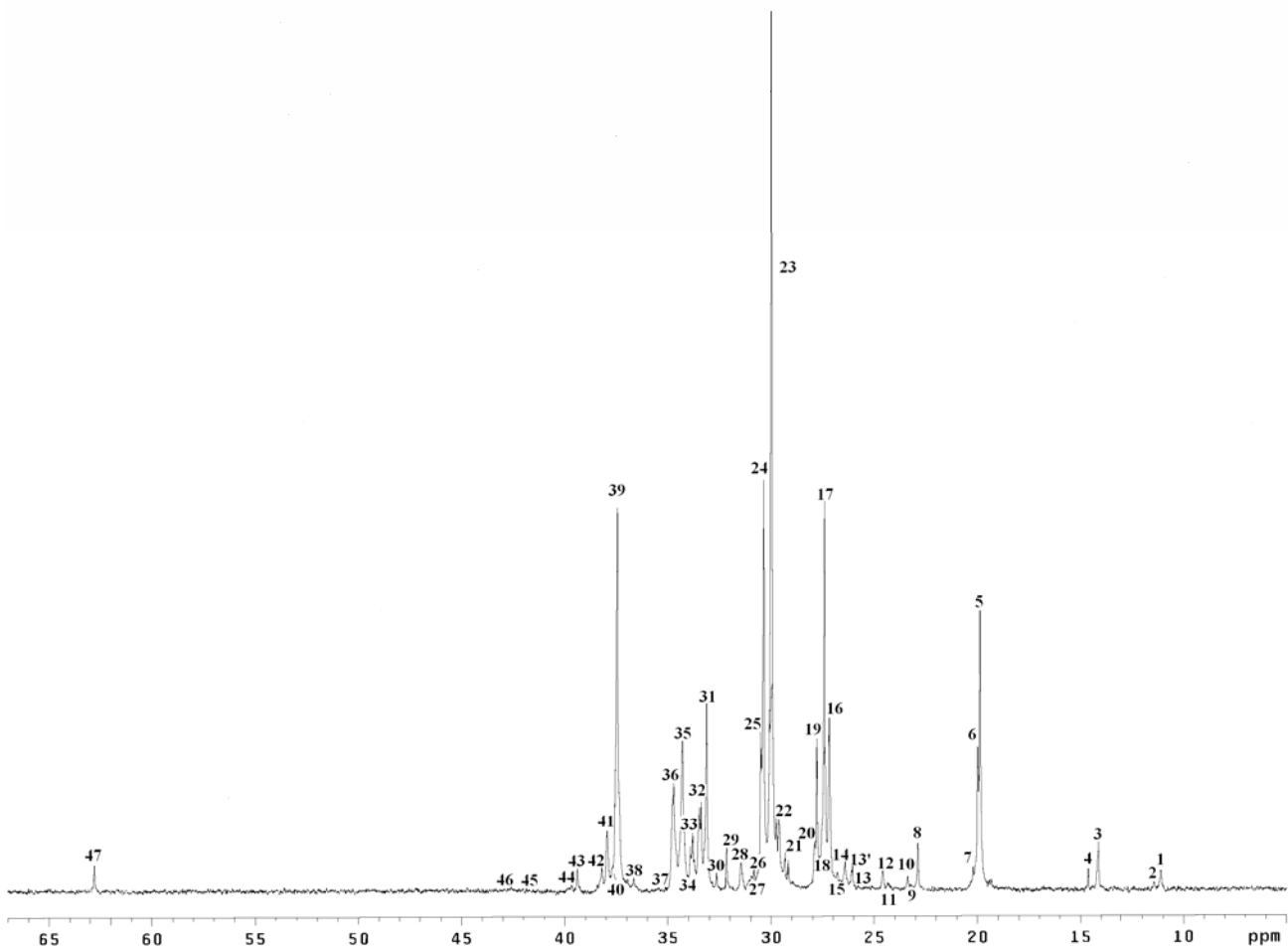


Figura 11: Espectro de RMN de ^{13}C de um copolímero de etileno e 10-undecen-1-ol sintetizado com o sistema catalítico $\text{DADNi}(\text{NCS})_2 / \text{MAO}$, a $50\text{ }^\circ\text{C}$, $1,6\text{ atm}$ de etileno, 3 mL de 10-undecen-1-ol, $1 \times 10^{-5}\text{ mol}$ de Ni, $\text{Al/Ni} = 200$, solvente = tolueno.

Análise quantitativa do polietileno multiramificado com monômero polar:

Para efetuar a análise quantitativa das amostras de polietileno sintetizadas foram utilizadas as equações apresentadas a seguir. As integrais de ressonância são representadas por I_x , onde x é o número do pico relacionado às diferentes estruturas encontradas.

$$N_M = (I_{39} - (I_{32}/2 + I_{36}/2 + 2I_{19} + 2I_{12}))/2$$

$$N_{M(1,4)} = (I_{32}/2 + I_{36}/2)/2$$

$$N_{M(1,5)} = I_{12}$$

$$N_{M(1,6)} = I_{19}/2$$

$$N_E = (I_{14} + I_{33}/2 + I_{43})/3$$

$$N_{E(1,2)} = I_{11}/2$$

$$N_P = I_{38}$$

$$N_B = I_{10}$$

$$N_A = I_{30}$$

$$N_L = I_{22} - (I_{28}/2)$$

$$N_{L(1,4)} = I_{28}/2$$

$$N_{iBu} = I_{13}$$

$$N_{2MH} = I_{44}$$

$$N_{1-L(\square)} = I_{26}$$

$$N_{OH} = (I_{13} + I_{47})/2$$

Alguns resultados da determinação quantitativa das ramificações do polietileno obtido são mostrados na Tabela 17.

Todos os polímeros são formados por ramificações com diferentes comprimentos, indo de metilas até ramificações longas. Estes resultados mostraram que ocorre uma pequena diminuição das ramificações de metila para as reações feitas a 80°C, favorecendo as ramificações mais longas (reações 7 e 8). Isto sugere um pequeno aumento de velocidade no mecanismo de “chain-walking” do qual resultam as ramificações. A influência da razão Al/Ni sobre o tipo de ramificações e sua porcentagem não foi significativa. A heterogeneização do catalisador em sílica (reações 9-11) não alterou nem a natureza e nem a quantidade de ramificações.

Tabela 17: Determinação quantitativa das ramificações por RMN ^{13}C no polietileno obtido com o catalisador $\text{DADNi}(\text{NCS})_2$.

Reação	Metila (mol%)	Etila (mol%)	Propila (mol%)	Butila (mol%)	Amila (mol%)	Longas (mol%)	Total (mol%)
1	12,4	0,5	0,03	0,4	0,1	3,7	17,1
2	20,2	1,0	1,1	0,2	0,0	4,1	30,0
3	20,5	3,1	3,5	6,0	0,0	11,0	48,3
4	25,6	5,5	1,8	1,3	1,9	11,2	49,9
5	25,8	5,6	1,6	3,1	2,1	7,9	48,4
6	23,5	8,7	1,4	3,2	1,7	8,9	49,8
7	19,5	8,6	2,6	2,4	1,7	12,6	48,6
8	18,3	7,1	1,5	2,2	1,6	11,8	48,4
*9	22,6	5,6	0,0	1,7	1,4	8,5	49,0
*10	25,2	3,9	1,4	1,9	1,0	5,2	48,7
*11	25,9	5,1	2,6	1,7	1,8	8,3	48,4

* Reações 9, 10, 11: catalisador suportado em SiO_2 .

Todos os polietilenos apresentaram um conteúdo total de ramificações próximo a 48 mol%. Contudo, quando a temperatura foi baixada a 30 °C, a porcentagem total de ramificações baixou para 30mol% (reação 2) e quando foi utilizada uma temperatura de 14 °C, a porcentagem total de ramificações baixou para 17,1mol% (reação 1). Este abaixamento na porcentagem de ramificações com o abaixamento da temperatura é conhecido nos catalisadores do tipo Brookhart [71, 72].

O sistema catalítico DADNi(NCS)₂ foi também estudado na copolimerização do etileno com 1mL (5mmol), 3mL (15mmol) e 5mL (25mmol) de 10-undecen-1-ol, protegido com IPRA ou TIBA.

Os resultados de atividade, peso molecular e polidispersão dos polietilenos obtidos nas reações de copolimerização feitas a 1,6 atm são mostrados na Tabela 18.

Tabela 18: Copolimerizações do etileno com 10-undecen-1-ol a 1,6 atm, usando o catalisador DADNi(NCS)₂.

Reação	Mon. Polar	Pre-Trat.	Atividade	Mw (g/mol)	Mw/Mn
1	Homop.	0	325,2	nd	nd
2	5mmol	0	9,3	nd	nd
3	5mmol	TIBA	143,2	223000	1,8
4	5mmol	IPRA	390,6	200600	1,6
*5	5mmol	IPRA	223,6	153600	1,7
6	15mmol	IPRA	230,6	149150	1,6
7	25mmol	IPRA	0	-	-

Condições reacionais: Al/Ni:200; cat.: 1×10^{-5} mol Temp. 50°C; P_E: 1.6 atm

* Reação5: catalisador suportado em SiO₂.

Atividade: kg Pol /nNi.h.atm. nd: não determinado.

As atividades catalíticas obtidas usando-se IPRA para proteger o monômero polar foram todas maiores do que quando se usou TIBA.

A melhor atividade catalítica nas reações de copolimerização foi obtida com 1mL (5mmol) de monômero polar protegido com IPRA, entretanto o maior peso molecular foi obtido quando o comonômero foi pré-tratado com TIBA. A atividade catalítica e o peso molecular decresceram com o aumento da concentração do comonômero, mostrando que o monômero polar desativa o catalisador e, também, atua como agente de transferência. Quando se usou 5mL (25mmol) de monômero polar, o catalisador foi completamente desativado não produzindo polímeros. A distribuição de peso molecular foi, praticamente, constante e estreita, mostrando a presença de um único sítio ativo. Quando o comonômero não foi protegido (reação 2), a atividade catalítica decresceu drasticamente, confirmando o poder de desativação do álcool. Usando-se o catalisador suportado (reação 5), a atividade catalítica decresceu. Este comportamento é esperado, porque sobre o suporte nem todos os sítios catalíticos são ativos.

A quantificação e a determinação da natureza das ramificações foram feitas por RMN de ^{13}C [100a]. Alguns resultados são mostrados na Tabela 19.

Tabela 19: Determinação quantitativa por RMN de ^{13}C das ramificações dos copolímeros de etileno – 10-undecen-1-ol obtidos com o catalisador $\text{DADNi}(\text{NCS})_2$.

Reação	Metila (mol%)	Etila (mol%)	Propila (mol%)	Butila (mol%)	Amila (mol%)	Longas (mol%)	Mon. Polar (mol%)	Total (mol%)
4	23,4	4,0	2,7	1,5	1,9	6,9	1,1	41,5
*5	20,9	3,0	1,3	1,4	0,8	7,5	0,7	35,6
6	23,4	4,0	1,3	1,6	0,02	7,8	3,1	41,2

*Reação 5: catalisador suportado em SiO_2 .

Os polietilenos apresentaram um total de ramificações entre 35 and 41mol%, que é inferior àqueles obtidos sem monômero polar (ver Tabela 17). O monômero polar foi incorporado entre 0,7 e 3,1 mol% e a incorporação aumentou quando mais undecenol foi adicionado ao reator e diminuiu quando o catalisador foi suportado em sílica .

O sistema catalítico $\text{DADNi}(\text{NCS})_2$ foi, também, estudado na copolimerização com 10-undecen-1-ol a 3 e 10 atm, usando-se IPRA para proteger o monômero polar.

A atividade catalítica das reações feitas a 3 atm decresceu com o aumento da concentração de monômero polar no meio reacional, mas o sistema ainda foi ativo quando 5 mL de monômero polar foi usado (Figura 12). As atividades catalíticas foram inferiores àquelas obtidas com uma menor pressão de etileno (ver Tabela 18).

O sistema suportado apresentou, em geral, atividades catalíticas inferiores ao sistema homogêneo.

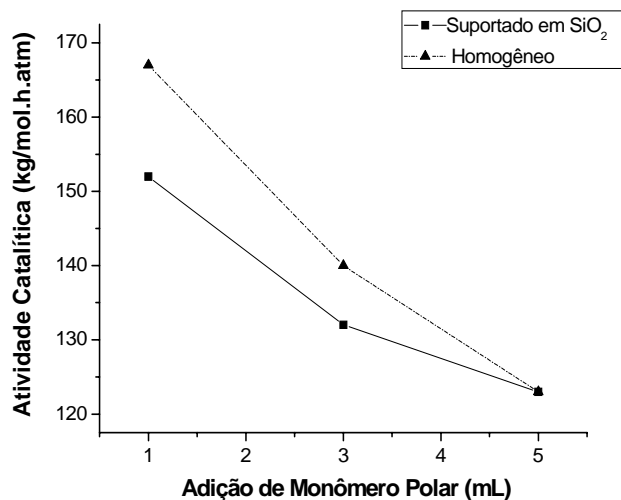


Figura 12: Reações de copolimerização feitas com uma pressão de etileno de 3 atm: atividade catalítica vs. adição de monômero polar.

Na Figura 13 está demonstrada a incorporação de monômero polar a 3 atm para os sistemas homogêneo e suportado. Em todas as concentrações de monômero polar, a incorporação foi inferior à das reações realizadas com uma menor pressão de etileno (1,6 atm). A quantidade de monômero polar no copolímero aumentou quando a quantidade de 10-undecen-1-ol no reator foi aumentada de 1 ml (5mmol) a 3 ml (15mmol), mas decresceu a 5 ml (25mmol) para o sistema homogêneo e para o sistema suportado permaneceu constante. Este comportamento pode estar relacionado a desativação do catalisador pelas altas quantidades de monômero polar decrescendo, assim, a sua incorporação. Por outro lado, o suporte estabiliza o catalisador mantendo a incorporação de monômero polar. A percentagem total de ramificações decresceu, quando a adição de monômero polar foi aumentada para ambos os sistemas, homogêneo e suportado, a 3 atm (Figura 14).

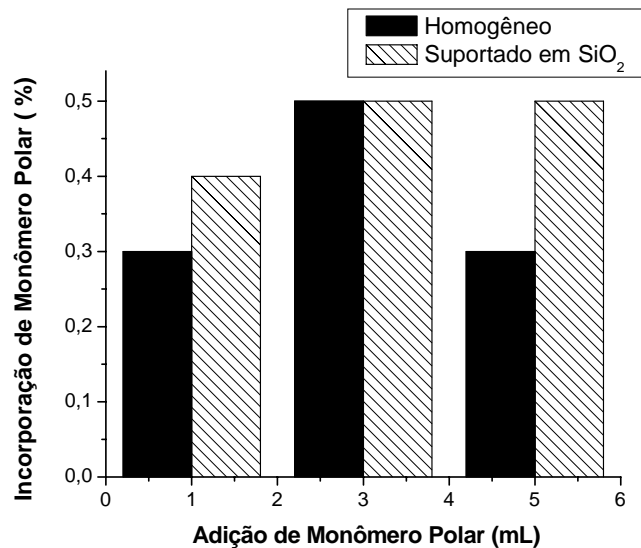


Figura 13: Incorporação de monômero polar vs. adição de monômero polar a 3 atm de pressão de etileno.

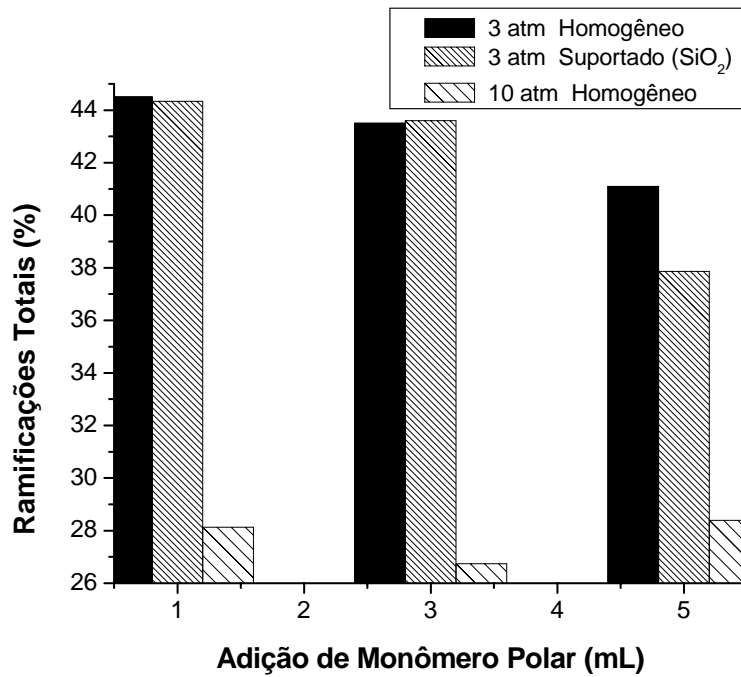


Figura 14: Ramificações totais vs. adição de monômero polar nas copolimerizações com o catalisador $\text{DADNi}(\text{NCS})_2$.

As reações feitas a alta pressão (10 atm), com o sistema homogêneo, não aumentaram a atividade catalítica na homopolimerização e a mesma decresceu, drasticamente na copolimerização com o monômero polar (Figura 15).

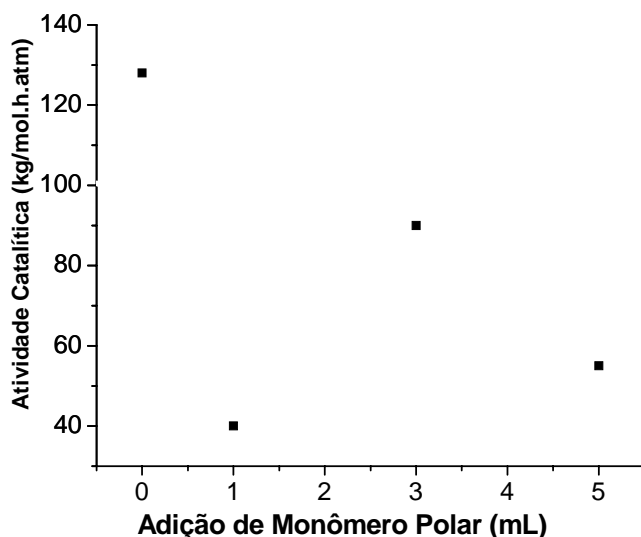


Figura 15: Copolimerizações do eteno e do 10-undecen-1-ol com 10 atm de pressão de etileno.

Além disso, a incorporação de monômero polar decresceu significativamente ficando por volta de 0,15 mol% (determinado por RMN de ^1H). A 10 atm, a percentagem total de ramificações decresceu drasticamente, mostrando a diminuição das reações “chain walking” nas altas pressões, o que é típico dos catalisadores de Brookhart [71, 72] (Figura 15).

A Tabela 20 mostra os pesos moleculares ponderais médios dos polímeros e copolímeros feitos com uma pressão de etileno de 3 e 10 atm. Os pesos moleculares dos polímeros obtidos a 3 atm não mostraram uma significativa variação com o aumento da concentração de monômero polar no meio reacional, tanto para o sistema homogêneo, quanto para o suportado. Por outro lado, com uma pressão de etileno de 10 atm, o peso molecular decresceu significativamente quando 5ml (25mmol) de monômero polar foi adicionado, cabe ressaltar, que este polímero também apresentou a mais baixa atividade catalítica. A distribuição de peso molecular foi estreita em todos os casos.

Tabela 20: Peso molecular e polidispersão dos polímeros e copolímeros feitos com o catalisador DADNi(NCS)₂ nas pressões de etileno de 3 e 10 atm.

Reação	Pressão de Etileno (atm)	Monômero Polar (mL)	Mw (g/mol)	Mw/Mn
1	3	0	257760	1,7
2	3	1	238170	1,6
3	3	3	274220	1,7
4	3	5	263750	1,7
5	3	1	227820	1,9
6	3	3	267900	1,8
7	3	5	217620	2,2
8	10	0	271790	1,6
9	10	1	247620	1,6
10	10	3	254940	1,7
11	10	5	111030	2,5

Condições reacionais: Al/Ni:200; cat.: 1×10^{-5} mol; Temp. 50°C.
Monômero Polar: 10-Undecen-1-ol protegido com IPRA.
Reações 5,6,7: Catalisador suportado em sílica.

5.4.2- Copolimerização com o Limoneno

O catalisador DADNi(NCS)₂ também foi estudado na copolimerização do eteno com o limoneno, com o intuito de estudar a influência da adição deste comonômero na atividade catalítica, no peso molecular e na quantidade de ramificações. As reações foram feitas utilizando-se 1×10^{-5} mol de catalisador, tolueno como solvente, 1,6 atm de pressão de eteno, um tempo de 1 hora, uma razão Al/Ni de 200 e uma temperatura de 50°C. Foram adicionadas quantidades variadas de limoneno na alimentação. Os resultados em relação a atividade são apresentadas na Tabela 21.

Tabela 21: Atividade em relação a adição de limoneno .

Limoneno (mL)	Atividade (kg/mol.h.bar)
0,5	373,5
1,0	329,4
2,0	133,0
3,0	56,9
4,0	202,0
5,0	43,53

Em geral, a atividade diminui, quando a quantidade de limoneno aumenta. Provavelmente, porque os elétrons da ligação dupla do limoneno, coordenem com o sítio vacante do metal, interrompendo o processo de polimerização.

O peso molecular é, também, afetado, pois a adição de limoneno aumenta as reações de transferência de cadeia. Os polímeros apresentaram uma distribuição de peso molecular estreita. Os resultados das análises de GPC são mostrados na Tabela 22 e na Figura 16.

Tabela 22: Pesos moleculares e polidispersão dos copolímeros de etileno com limoneno obtidos com o catalisador DADNi(NCS)₂.

Limoneno (mL)	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Mw/Mn
0,20	303200	538700	1,8
0,50	188400	341000	1,8
1,0	138660	292400	2,1
3,0	92400	187500	2,0

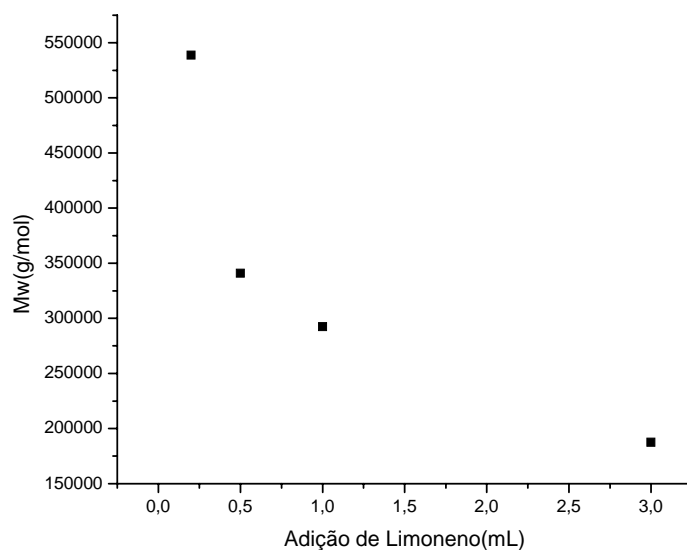


Figura 16: Efeito da adição de limoneno vs. peso molecular para os copolímeros de etileno e limoneno obtidos com o catalisador DADNi(NCS)₂.

Observando os espectros de RMN de ¹³C, pode-se ver que a adição de limoneno diminui a quantidade de ramificações metilas, bem como, a percentagem total de ramificações, como está demonstrado na Tabela 23 e na Figura 17.

Tabela 23: Determinação quantitativa das ramificações do polietileno por RMN de ¹³C .

Limoneno	Ramificações (mol%)						
	Metila	Etila	Propila	Butila	Amila	Longas	Total
0,2 mL	22,04	2,21	2,69	1,08	0,85	7,00	35,87
0,5 mL	22,10	2,65	2,45	0,92	1,05	6,51	35,68
1 mL	19,73	1,99	2,00	1,25	0,84	5,30	32,13
3 mL	16,20	1,53	1,51	0,68	1,36	5,79	27,08
4 mL	6,16	2,02	1,55	1,02	0,92	7,45	19,11

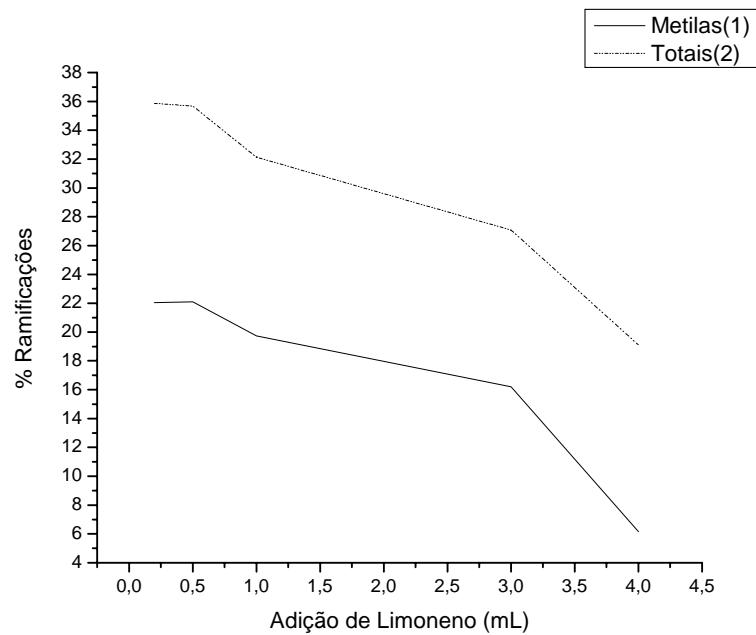


Figura 17: Efeito da adição de limoneno sobre o teor de ramificações.

Portanto, o limoneno se mostrou um bom agente de transferência. Ele pode atuar, também, como um agente para diminuir o número de ramificações do polímero.

6- Conclusões

6.1- Catalisadores Bidentados α -Iminocarboxamida de Zircônio (1, 2)

Os dois sistemas se mostraram ativos na polimerização do etileno, nas condições testadas, obtendo-se polímeros lineares de alto peso molecular. O aumento da concentração de catalisador favoreceu o aumento da atividade catalítica, sendo que os melhores resultados foram obtidos quando utilizou-se uma temperatura de 60°C e uma razão alumínio/ zircônio igual a 1000. O catalisador 1 não copolimerizou o eteno com o 10-undecen-1-ol. Também não copolimerizou o eteno com o 1-hexeno, provando que este complexo não é ativo para a copolimerização com monômeros de maior tamanho de moléculas.

6.2- Catalisador α - Iminocarboxamida de Níquel (3)

O catalisador se mostrou ativo em todas as condições testadas, obtendo-se polímeros ramificados. Sendo assim, é possível ativar o sistema catalítico não só com $B(C_6F_5)_3$, como está descrito na literatura[44], como também, com trimetilalumínio. A melhor atividade foi alcançada quando o sistema foi ativado com 9 equivalentes de TMA e temperatura em torno de 26°C. Os polímeros obtidos pela copolimerização do etileno com 10-undecen-1-ol são levemente mais ramificados e mais elastoméricos que os

homopolímeros. Estudos por FT-IR mostram a presença de uma quantidade muito pequena de monômero polar nos polímeros.

6.3- Complexos Diamina de Titânio(IV) e Zircônio(IV) (4, 5, 6, 7)

Todos os complexos apresentaram atividade catalítica de moderada a alta na polimerização do eteno. Os complexos **4** e **7** (Zr) foram melhores que os complexos **5** e **6** (Ti). O complexo **4** apresentou um desempenho melhor que o complexo **7**, levando-se em conta, também, a quantidade de cocatalisador empregado. Para os complexos de Zircônio **4** e **7** a melhor temperatura de reação foi 60°C e para os complexos de Titânio **5** e **6** foi 40°C. Também, para todos os complexos, observou-se modificações na atividade catalítica quando se variou a razão Al/M. Nas reações de copolimerização do etileno com o 1-hexeno, o melhor resultado foi alcançado com o catalisador **4**, razão Al/Zr 340 e 60°C. Nas reações de copolimerização do eteno com o 10-undecen-1-ol, observou-se uma diminuição nas T_m dos polímeros, o que pode indicar a incorporação do monômero polar.

6.4- Sistema Catalítico DADNi(NCS)₂/MAO (8)

O sistema catalítico DADNi(NCS)₂ mostrou-se ativo na polimerização etileno, mesmo em altas temperaturas como 80°C. A variação da temperatura e/ou da razão Al/Ni influencia a atividade catalítica, o peso molecular, e não atinge significativamente as ramificações acima de 50°C.

O sistema também se mostrou ativo na copolimerização do eteno com o 10-undecen-1-ol. A atividade catalítica decresceu com o aumento da concentração de monômero polar para todas as condições estudadas. Contudo, o peso molecular diminuiu com o aumento da concentração de monômero polar para as reações feitas a baixa pressão de etileno (1,6 atm) e permaneceu constante e alto para as reações a pressões mais altas (3 e 10 atm). O sistema de proteção (TIBA ou IPRA) e desproteção do comonômero foram eficientes, uma vez que, quando se usou o monômero polar sem proteção, a atividade foi muito inferior, provavelmente pela interação da funcionalidade do undecenol com o centro ativo da catalisador.

O copolímero obtido com o catalisador suportado em sílica, a 1,6 atm de pressão de etileno, incorporou menos monômero polar do que o obtido, nas mesmas condições, com o catalisador homogêneo. Entretanto, a 3 atm, mudanças na incorporação do comonômero, para ambos os sistemas, não são significativas. Ambos os sistemas incorporaram menos que 0,5 mol%. O aumento na pressão de etileno (10 atm) não aumentou a atividade catalítica das reações de copolimerização e decresceu a incorporação de monômero polar para menos que 0,15 mol%.

Quanto ao estudo com o limoneno, pode-se concluir que a adição do mesmo diminui a atividade catalítica, o peso molecular, as ramificações de metilas, bem como, a percentagem total de ramificações. A ligação dupla do limoneno pode ocupar o sítio vacante do metal, bloqueando, assim, o processo de polimerização.

6.5- Conclusão Final

Pode-se concluir que, nas condições testadas, objetivo deste trabalho de pesquisa, ou seja a incorporação de 10-undecen-1-ol na cadeia crescente de polietileno, foi alcançado com o catalisador DADNi(NCS)_2 (**8**). Provavelmente porque este sistema catalítico utilizou o metal Ni (níquel) e ligantes em η^1 .

Os catalisadores com os ligantes Bis- α -iminocarboxamida (**1**, **2**), 1,2-fenilenodiamina (**4**, **5**, **6**) e 1,2-etilenodiamina (**7**) provavelmente não copolimerizaram eteno com o 10 undecen-1-ol, pois foram formados com metais do Grupo 4 (Ti e Zr) os quais possuem uma natureza mais oxofílica. Esta característica facilita a interação do centro metálico com a funcionalidade, o que interrompe as reações de polimerização.

Quanto ao sistema com o ligante α -iminocarboxamida (**3**), provavelmente a estrutura octaédrica e a natureza do ligante η^3 , tenham dificultado a inserção do monômero polar na cadeia polimérica.

Todos os sistemas foram ativos na homopolimerização do etileno, sendo que os melhores resultados foram alcançados com os catalisadores **4** (Zr) e **8** (Ni).

7-Bibliografia

1. Vogl, O., *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **1996**, A33(7), 963.
2. Krentsel, B. A.; Kleiner, V. I.; Stoskaya, L. L., *Polymers and Copolymers of Higher Olefins*. New York, **1997**.
3. Scollard, J. D.; McConville; Retting, S., *Organometallics*. **1997**, 16, 1810.
4. P. Aaltonen, B. Löfgren. *Eur. Polym. J.* **1997**, 33, 1187-1190.
5. J.F. Vega, A. Muñoz-Escalona, A. Santamaria*, M.E. Muñoz, P. Lafuente. *Macromolecules*. **1996**, 29, 9731-9735.
6. R. Quijada, J. Dupont, M. Larceda, R. Scippioni, G. Barrera Galland, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, 196, 3991.
7. Designer plastics. *The economist technology quarterly* (december 8th **2001**).
8. E. Kontou, M. Niaounakis, G. Spathis. *Europ. Polym. J.* **2002**, 38, 2477-2480.
9. M. Shigekasu, T. Fujita, *Cat. Tod.* **2001**, 66, 63-73.

10. (a) H. Makaio, N. Kashiwa, T. Fujita*. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344. (b) J. Boor Jr. *Ziegler-Natta Catalysis and Polymerizations*. Academic Press. **1979**, Cap. 1, 45-57.
11. G. Natta, P. Pino, G. Manzanti, U. Giannini, E. Montica, M. Peralto. *J. Polym. Sci.* **1957**, 26, 120.
12. H. Sinn, W. Kaminski, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, 18, 99.
13. R. E. Jordan. *Adv. Organomet. Chem.* **1991**, 32, 325.
14. F. Guérin, D. H. McConville*, J. J. Vittal, G. A. P. Yap. *Organometallics*. **1998**, 17, 5172-5177.
15. M.L. Dias*, D.E.B. Lopes, A.V. Grafov. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **2002**, 185, 57-64.
16. A.V. Grafov*, C.L. Firme, I.A. Grafova, F. Benetollo, M.L. Dias, M.J.M. Abadie. *Polymer*. **2005**, 46, 9626-9631.
17. M. E. G. Skinner, T. Toupance, D. A. Cowhig, B. R. Tyrrell, P. Mountford*. *Organometallics*. **2005**, 24, 5586-5603.

18. A. Shafir, M. P. Power, G. D. Whitener, J. Arnold*. *Organometallics* **2001**, *20*, 1365-1369.
19. C. H. Lee, Y-H La, S. J. Park, J. W. Park*. *Organometallics*. **1998**, *17*, 3648-3655.
20. C. H. Lee, Y-H La, J. W. Park*. *Organometallics*. **2000**, *19*, 344-351.
21. J. D. Scollard, D. H. MacConville*, J. J. Vittal. *Organometallics*. **1997**, *16*, 4415-4420.
22. J. D. Scollard, D. H. MacConville*, J. J. Vittal, N. C. Payne. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **1998**, *128*, 201-214.
23. T. H. Warren, R. R. Schrock, W. M. Davis. *Organometallics*. **1996**, *15*, 562.
24. Y-M. Jeon, J. Heo, W. M. Lee, T. Chang, K. Kim*. *Organometallics*. **1999**, *18*, 4107-4113.
- 25.** (a) K. Nomura, N. Naga, K. Takaoki, A. Imai. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **1998**, L209-L213. (b) K. Nomura*, N. Naga, K. Takaoki. *Macromolecules*. **1998**, *31*, 8009-8015. (c) K. Nomura*, K. Oya, Y. Imanishi. *Polymer*. **2000**, *41*, 2755-2764.

26. S. Danièle, P.B. Hitchcock, M.F. Lappert*, P.G. Merle. *J.Chem.Soc.. Dalton Trans.*, **2001**, 13-19.
27. S. Reinartz, A. Manson, E. Lobkovsky, G. W. Coates*. *Organometallics*. **2003**, 22, 2542-2544.
28. S. Matsui, M. Mitani, J. Saito, Y. Tohi, H. Makio, N. Matsukawa, Y. Takagi, K. Tsuru, M. Nitabaru, T. Nakano, H. Tanaka, N. Kashiwa, T. Fujita. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6847.
29. S. Matsui, Y. Tohi, M. Mitani, J. Saito, H. Makio, H. Tanaka, M. Nitabaru, T. Nakano, T. Fujita. *Chem. Lett.* **1999**, 1065.
30. J. Tian, P. D. Hustad, G. W. Coates. . *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5134.
31. M. W. Day. *Organometallics*. **1998**, 17, 3149.
32. R.F. Jordan, C.S. Bagjur, R. Willett, B. Scott. *J. Am. Chem. Soc.***1986**, 108, 740.

33. V.F. Slaght, M. Roder, P. C.J. Kamer, P. Van Leeuwen, J.N.Reek*. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4056-4057.
34. B. Breit*, W. Seiche. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 6608, 6609.
35. T. Matsugi , S. Matsui, S. Kojoh, Y. Takagi, Y. Inoue, T. Nakano, T. Fugita*, N. Kashiwa. *Macromolecules.* **2002**, 35, 4480-4487.
36. S. Reinartz, A. Manson, E. Lobkovsky, G. W. Coates*. *Organometallics.* **2003**, 22, 2542-2544.
37. E. Nelkenbaum, M. Kapon, M.S. Eisen*. *Organometallics.* **2005**, 24, 2645-2659.
38. L. K. Johnson, C. M. Killian, M. S. Brookhart. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 614.
39. H.S. Schrekker, V. Kotov, P. Preishuber-Pflugl, P. White, M. Brookhart*. *Macromolecules.* **2006**, 39, 6341-6354.
40. B. L. Small, M. S. Brookhart, A. M. Bennet. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 4049.

41. G.J.P. Britovsek, V.C. Gibson, B.S. Kimberley, J. Maddox, S.J. McTavish, G.A. Solon, A.P. White, D. Willians. *Chem. Commun.* **1998**, 849.
42. C. Wang, T. R. Younkin, S. K. Friedrich, R.T. Li, r.H. Grubbs, D.A. Bansleben, M. W. Day. *Organometallics*. **1998**, 17, 3149.
43. B.Y. Lee, G. C. Bazan, J. Vela, Z.J.A. Komon, X. Bu. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 5352.
44. B.Y. Lee, X. Bu, G. C. Bazan*. *Organometallics*. **2001**, 20, 5425-5431.
45. R. Rojas, J. Wasilke, G. Wu, J. W. Ziller, G. C. Bazan*. *Organometallics*. **2005**, 24, 5644-5653.
46. S.J. Diamanti, P. Ghosh, F. Shimizu, G.C. Bazan. *Macromolecules*, **2003**, 36, 9731-9735.
47. J.M. Santos, M.R. Ribeiro, M.F. Portela, J.M. Bordado. *Chemical Engineering Science*, **2001**, 56, 4191-4196.
48. M.J. Yanjarappa, S. Sivaram. *Prog. Polym. Science*, **2002**, 27, 1347-1398.
49. L.S. Boffa, B.M. Novak, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1479-1493.

50. D.M. Philip, R.P. Muller, W.A. Goddard, J. Storer, M. McAdon, M. Mullins.
J. Am. Chem. Soc. **2002**, 124, 10198-10210.
51. X. He, Y. Yao, X. Luo, J. Zhang, Y. Liu, L. Zhang, Q. Wu .
Organometallics, **2003**, 22, 4952-4957.
52. H. Hagihara, K. Tsuchihara, J. Sugiyama, K. Takeuchi, T. Shiono.
Macromolecules, **2004**, 37, 5145-5148.
53. K.P. Arit, R. Binsack, U. Grogo, D. Neuray. *Chem. Abstr.* **1984**, 100,
139804.
54. J. Imuta, N. Kashiwa, Y. Toda. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1176-1177.
55. M.M. Marques, S. Correia, J. Ascenso, A.F.G. Ribeiro, P.T. Gomes, A.R.
Dias, P. Foster, M.D. Rausch, J.C.W. Chien, *J. of Polymer Science: Part A:
Polymer Chemistry*, **1999**, 37, 2457-2469.
56. S. Bruzaud, H. Cramail, L. Duvignac, A. Deffieux,. *Macromol. Chem. Phys.*,
1997, 198, 291-303 .

57. H.W. Boone, P.S. Athey, M.J. Mullins, D. Philipp, R. Muller, W.A. Goddard. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 8790-8791 .
58. R.A. Stockland Jr., R.F. Jordan. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6315-6316.
59. S.A. Strazisar, P.T. Wolczanski. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4728-4770.
60. M. Kang, A. Sen, L. Zakharov, A.L. Rheingold. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 12080-12081.
61. Y. Li, D.G. Ward, S.S. Reddy, S. Collins. *Macromolecules*, **1997**, 30, 1875-1883.
62. T. Shiono, T. Saito, N. Saegusa, H. Hagihara, T. Ikeda, H. Deng, K. Soga. *Macromol. Chem. Phys.*, **1998**, 199, 1573-1579 .
63. P.A. Cameron, V.C. Gibson, A.J. Graham. *Macromolecules*, **2000**, 33, 4329-4335.
64. P. Yang, B.C.K. Chan, M.C. Bird. *Organometallics*, **2004**, 23, 2752-2761.
65. H. Frauenrath, H. Keul, H. Höcker. *Macromolecules*, **2001**, 34, 14-19 .

66. S. Junquan, P. Zhida, H. Weiqiu, Y. Shilin. *Eur. Polymer J.*, **2002**, 38, 545-549.
67. M.A. Giardello, Y. Yamamoto, L. Brard, T.J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 3276-3277.
68. G. Desurmont, T. Tokimitsu, J. Yasuda, *Macromolecules*, **2000** 33, 7679-7681.
69. W. Liu, J.M. Malinoski, M. Brookhart. *Organometallics*, **2002**, 21, 2836-2838.
70. T.R. Younkin, E.F. Connor, J.I. Henderson, S.K. Friedrich, R.H. Grubbs, D.A. Bansleben, *Science*, **2000**, 287, 460-462.
71. S. Mecking, L.K. Johnson, L. Wang, M. Brookhart. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 888-999.
72. L.K. Johnson, Stefan Mecking, Maurice Brookhart. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 267-268.
73. A. Michalak, T. Ziegler. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 12266-12278.

74. J. Heinemann, R. Mülhaupt, M. Brinkmann, G. Luinstra. *Macromol. Chem. Phys.*, **1999**, 200, 384-389.
75. M.D. Purgett, O. Vogl. *J. of Polymer Sci.*, **1988**, 26, 677-700.
76. M.D. Purgett, O. Vogl. *J. of Polymer Sci.*, **1989**, 27, 2051-2063.
77. C.E. Wilén, H. Luttikhedde, T. Hjertberg, J.H. Näsman. *Macromolecules*, **1996**, 29, 8569-8575 .
78. C.E. Wilén, J.H. Näsman, *Macromolecules*, **1994**, 27, 4051-4057 (1994).
79. P. Aaltonen, G. Fink*, B. Lofgren, J. Seppala. *Macromolecules*. **1996**, 29, 5255-5260.
80. L. Ahjopalo, B. Löfgren, K. Hakala, L.O. Pietilä. *Eur. Polym. J.*, **1999**, 35, 1519-1528.
81. P. Aaltonen, G. Fink, B. Löfgren, J. Sépala. *Macromolecules*, **1996**, 29, 5255-5260.
82. R. Goretzki, G. Fink. *Macromol. Chem. Phys.*, **1999**, 200, 881-886.

83. R. Goretzki, G. Fink. *Macromol. Rapid Commun.*, **1998**, 19, 511-515.
84. T.C. Cheng. *Macromolecules*, **1988**, 21, 865-869.
85. S. Ramakrishnan, E. Berluche, T.C. Cheng. *Macromolecules*, **1990**, 23, 378-382.
86. Q. Wang, M.C. Baird. *Macromolecules*, **1995**, 28, 8021-8027.
87. K. Hakala, T. Helaja, B. Löfgren. *J. of Polym. Sci.*, **2000**, 38, 1966-1971.
88. R.A. Wendt, G. Fink. *Macromol. Chem. Phys.*, **2000**, 201, 1365-1373.
89. U.M. Stehling, K.M. Stein, M.R. Kesti, R.M. Waymouth. *Macromolecules*, **1998**, 31, 2019-2027.
90. C.E. Wilén, M. Auer, J.H. Näsman. *J. of Polym. Sci.*, **1992**, 30, 1163-1170.
91. C.E. Wilén, M. Auer, J. Strandén, J. Näsman, B. Rotzinger, A. Steinmann, R.E. King, H. Zweifel, R. Drewes. *Macromolecules*, **2000**, 33, 5011-5026.
92. M.J. Schneider, R. Schaäfer, R. Mülhaupt. *Polymer*, **1997**, 38, 2455-2459.

93. (a) R. Mülhaupt. *Macromol. Chem. Phys.*, **2003**, 204, 289-327. (b) D.H. Lee, K.B. Yoon, J.R. Park, B.H. Lee, *Eur. Polym. J.*, **1997**, 33, 447-451.
94. G. L. Crossetti*, M. L. Dias, B. T. Queiroz, L. P. Silva, C. M. Ziglio, J. A. S. Bomfim, C. A. L. Filgueiras. *Appl. Organometal. Chem.* **2004**, 18, 331-336.
95. P. Tait; M. Monteiro. Ediat, R., *Polymer*. **2000**, 45, 314-322.
96. D. Bianchini, F. C. Stedile; J. H. Z. dos Santos. *Applied Catalysis A*. **2004**, 261, 57-67.
97. R. D. J. Froese; D. G. Musaev; T. Matsubara; K. Morokuma *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119, 7190.
98. S. Murtuza; O. L. Casagrande, Jr.; R. F. Jordan *Organometallics*, 2002, 21, 1882.
99. K. Nomura, J. Liu, S. Padmanabhan, B. Kitiyanan. *J. Mol. Cat. A: Chemical*, 2007, 267, 1.
100. R. D. J. Froese, D. G. Musaev, K. Morokuma, *Organometallics*, 1999, 18, 373.

101. S. F. Vyboishchikov; D. G. Musaev; R. D. J. Froese; K. Morokuma.
Organometallics, 2001, 20, 309.
102. H. Kawamura-Kuribayashi; T. Miyatake. *J. Organomet. Chem.* 2003, 674,
73.
103. P. Aaltonen*, B. Lofgren. *Macromolecules*. **1995**, 28, 5353-5357.
104. Y.H. Kim, T. H. Kim, B.Y. Lee, D. Woodmansee, X. Bu, G.C. Bazan.
Organometallics. **2002**, 21, 3082-3084.
105. K. Radhakrishnan, S. Sivaram*. *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, 19,
581-584.
106. (a)G. B. Galland; R. F. de Souza; R. S. Mauler; F. F. Nunes.
Macromolecules, **1999**,32(5),1620-1625. (b) T. Usami, S. Takayama.
Macromolecules, **1984**, 17, 1756.
107. V. C. Gibson*, S.K. Spitzmesser. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 283-315.
108. S. Tinkler*, R.J. Deeth, D. J. Duncalf, A. McCamley. *Chem. Commun.*
1996, 2623-2624.

109. H. Mack, M. S. Eisen. *J. Organometallic Chem.* **1996**, 525, 81-87.
110. R. Fusco, L. Longo, A. Proto, F. Masi, G. Garbassi. *Macromol. Rapid. Commun.*
1998, 19, 257.
111. M.L. Dias^{*}, L.P. da Silva, G. L. Crossetti, G.B. Galland, C.A.L. Figueiras, C.M. Ziglio. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry.* **2006**, 44, 458-466.

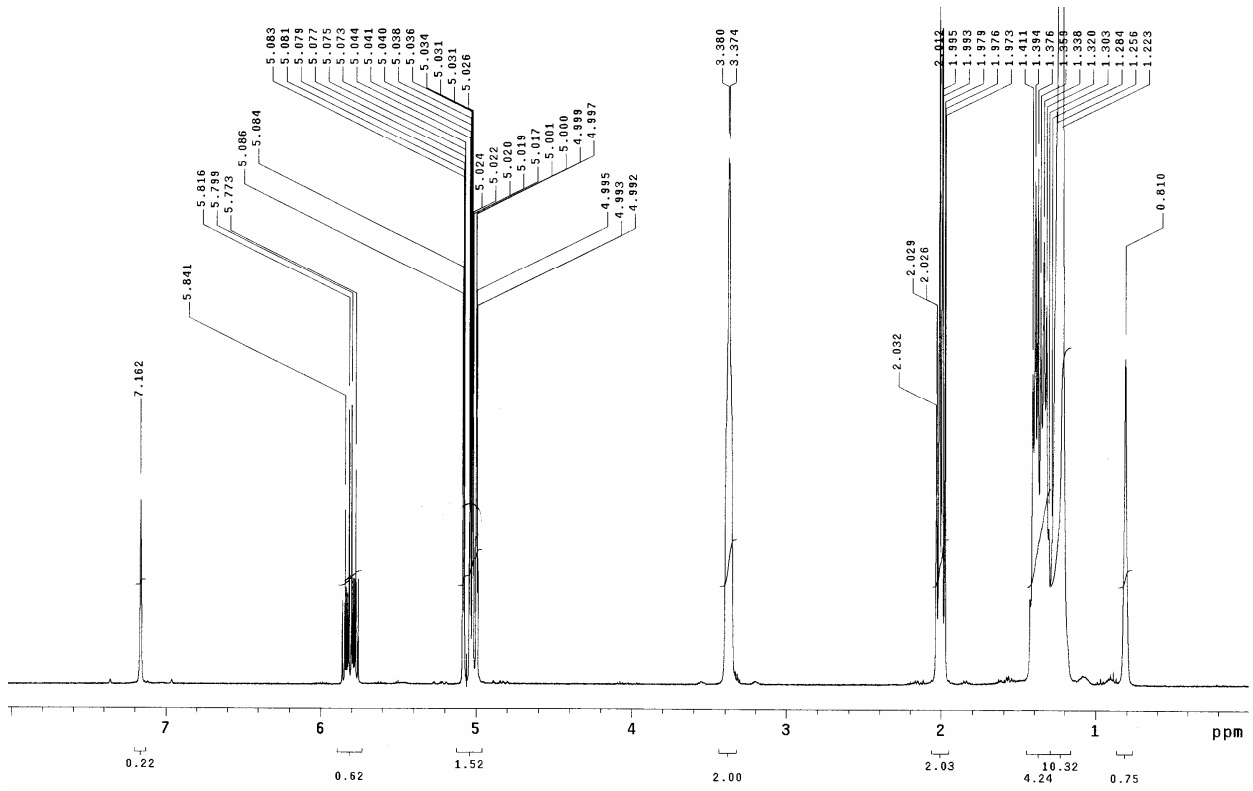
8-Anexos

8.1 – Anexo 1: Espectros de RMN de ^1H do 10-undecen-1-ol puro e com 1E, 2E, 4E de TMA.

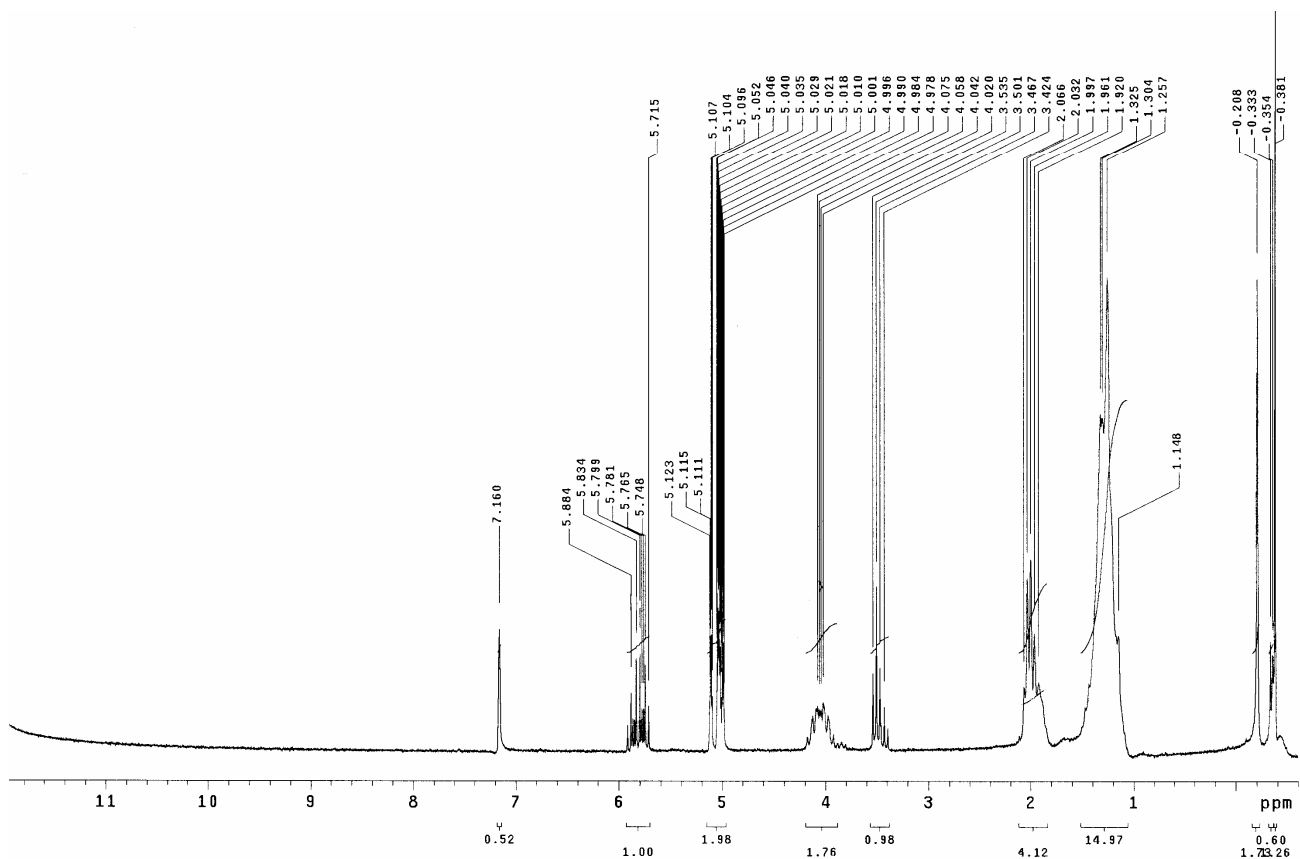
8.2- Anexo 2: Espectros de DMA.

8.3- Anexo 3: Gráficos de DSC dos polímeros obtidos com o catalisador 5, temperatura de 40°C, nas razões Al/M : 80, 170, 340 e 500.

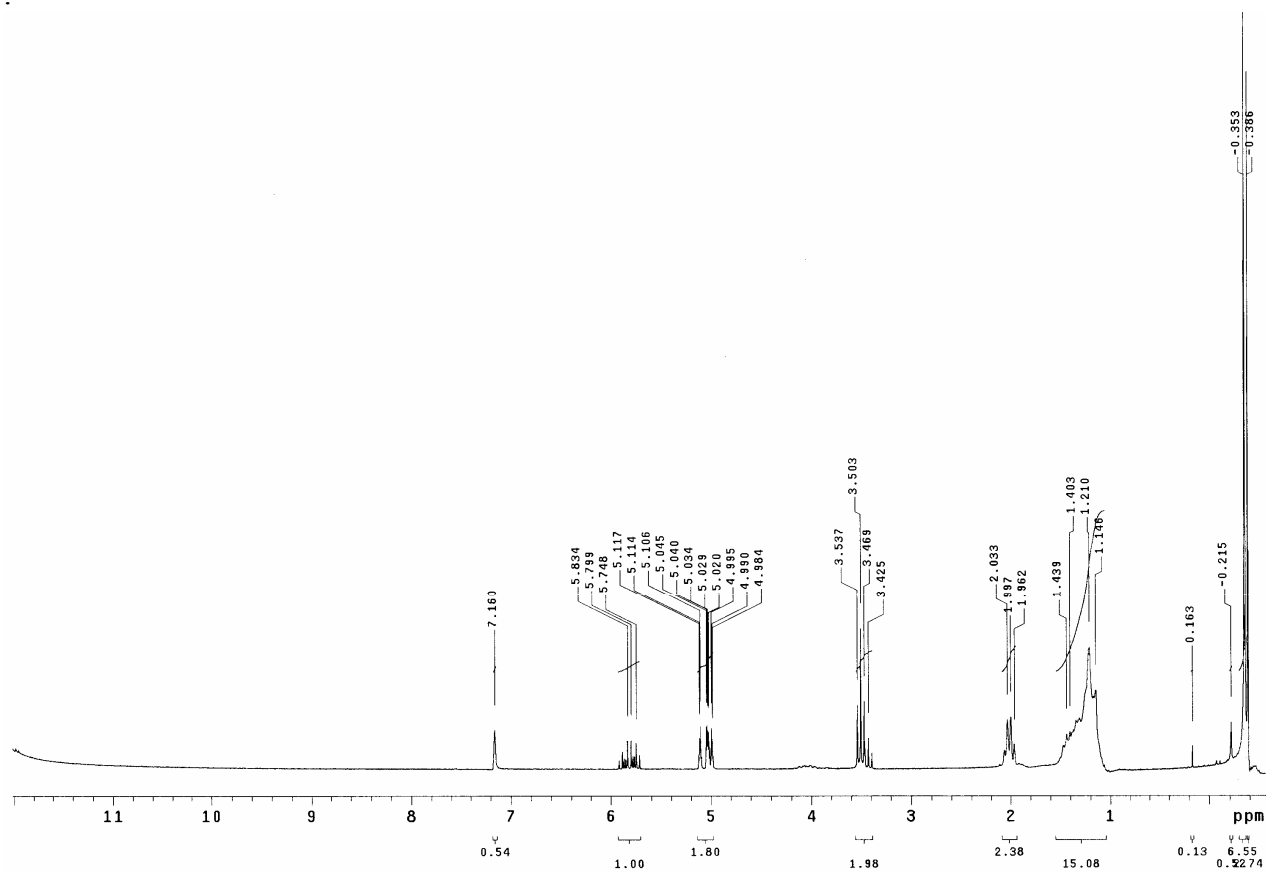
Anexo 1



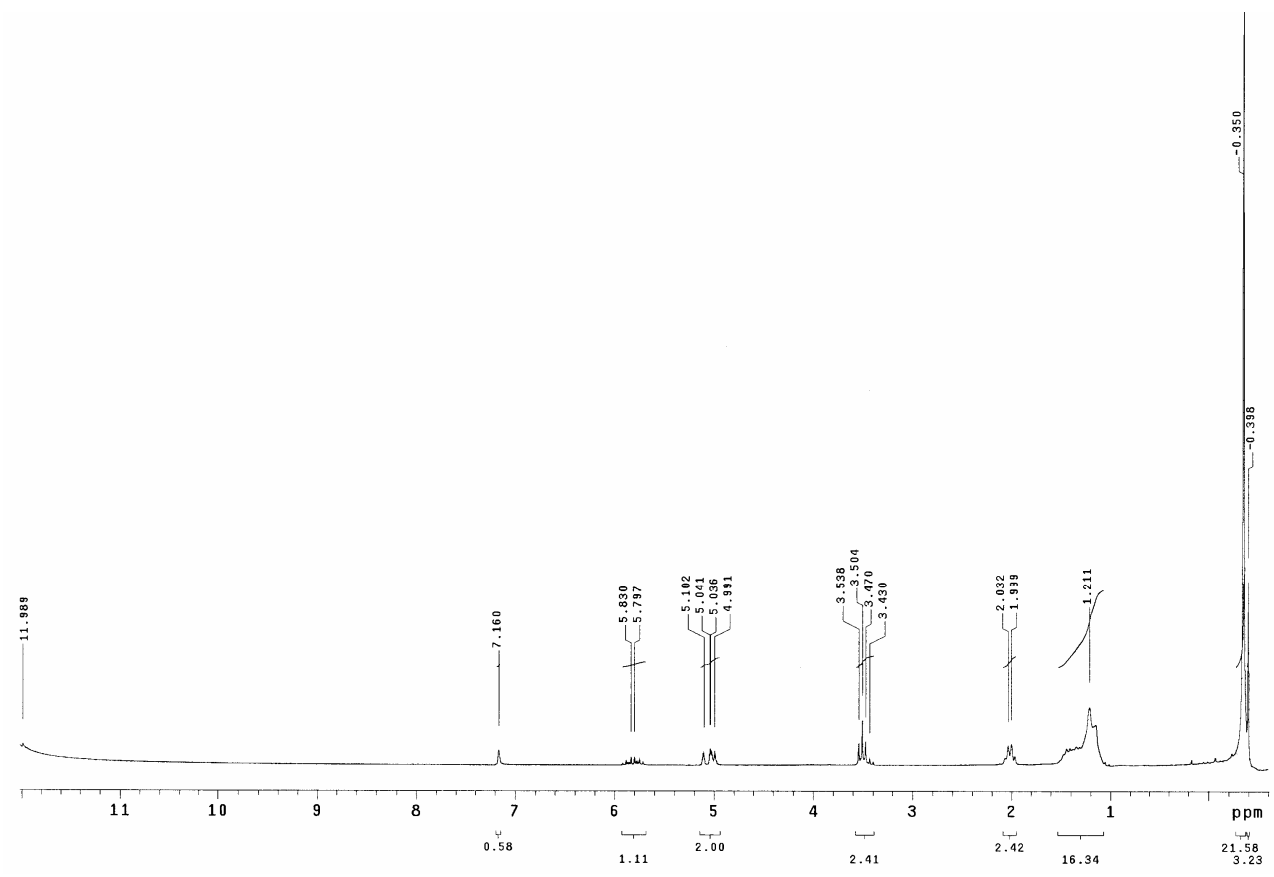
RMN ^1H : 10-Undecen-1-ol.



RMN ^1H : 10-Undecen-1-ol + 1E TMA

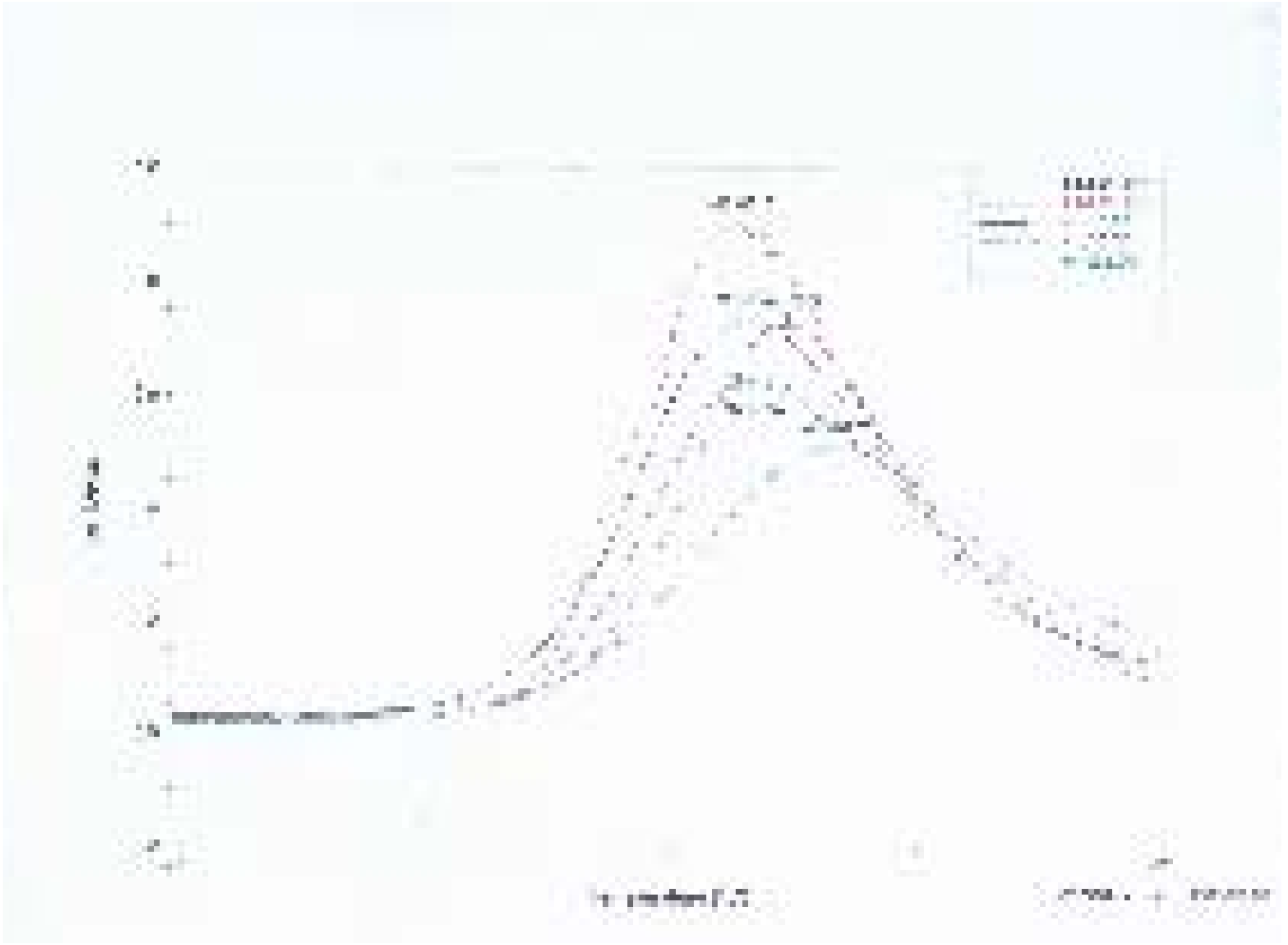


RMN ¹H: 10-Undecen-1-ol + 2E TMA

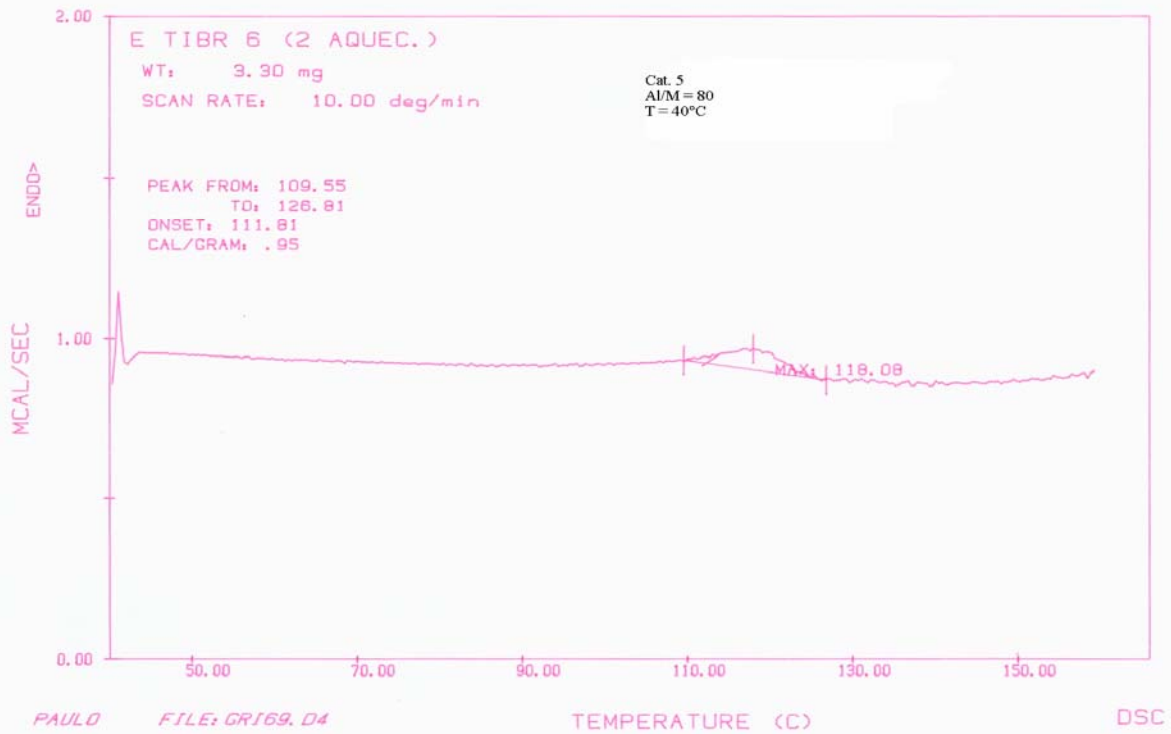


RMN ¹H : 10-Undecen-1-ol + 4E TMA

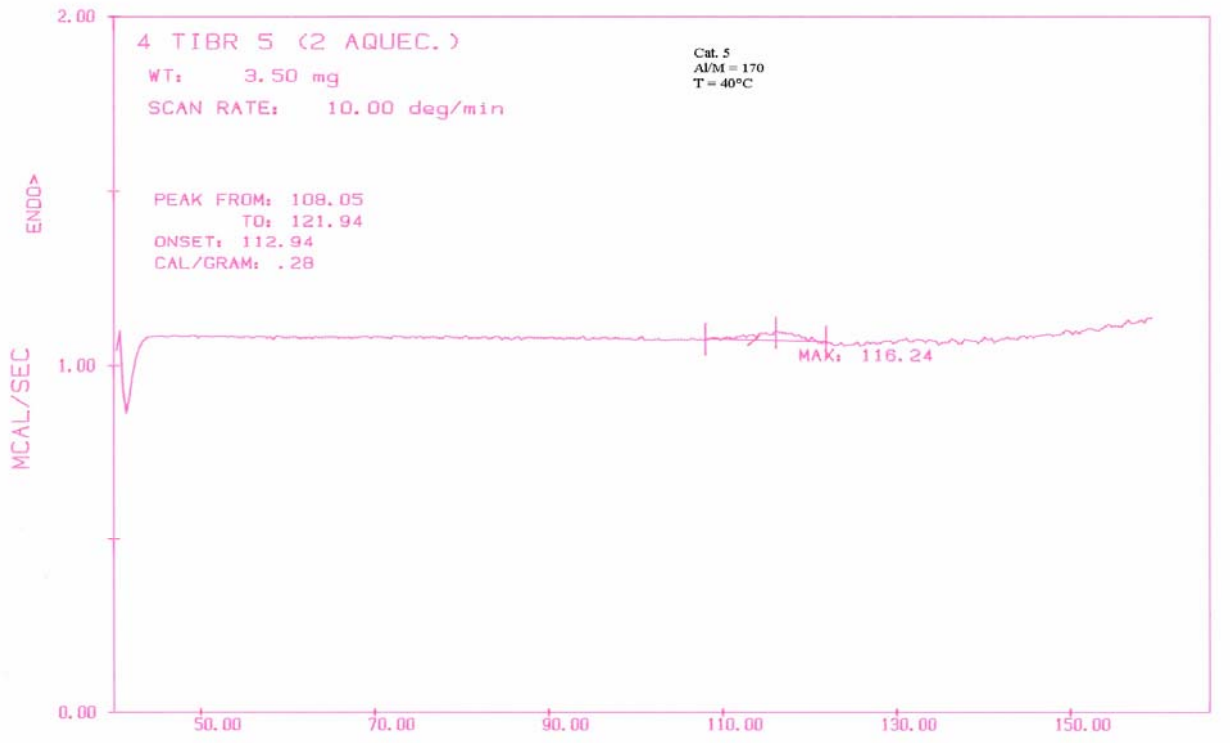
Anexo 2



Anexo 3



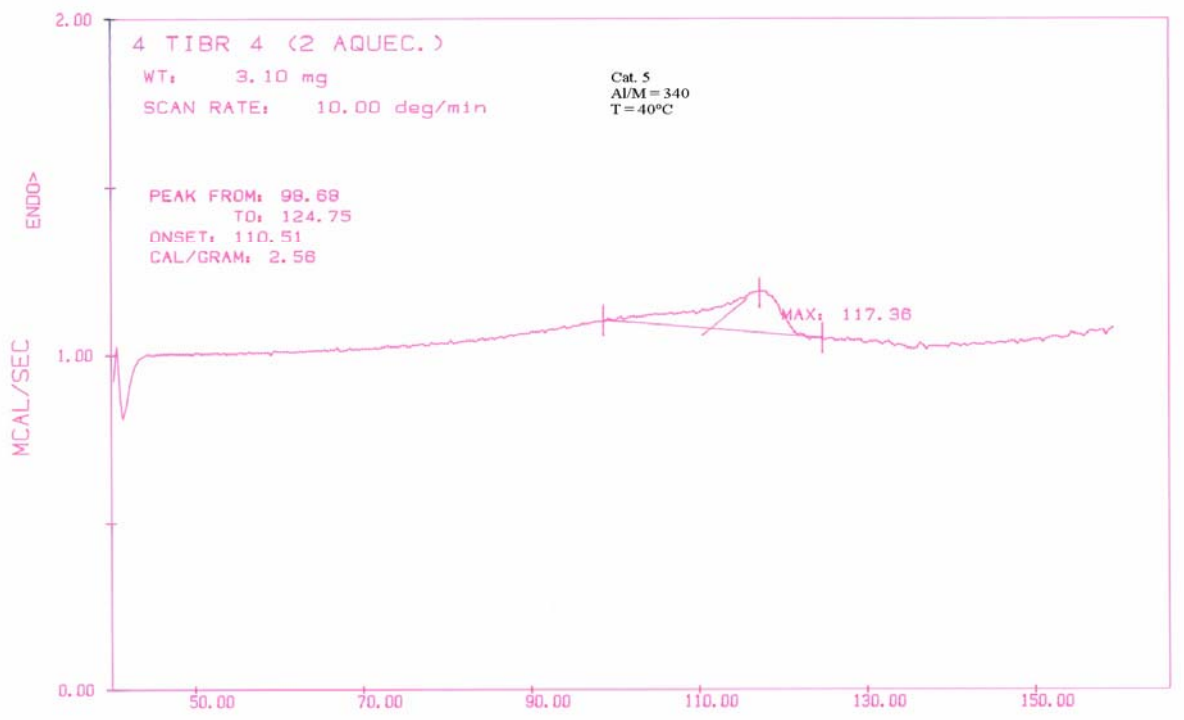
PAULO FILE: GRI69.D4
DATE: 03/04/28 TIME: 14:32



PAULO FILE: GR166.D4
DATE: 03/04/28 TIME: 13:39

TEMPERATURE (C)

DSC



PAULO FILE: GRI63.D4
DATE: 03/04/28 TIME: 12:48

