

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**NOVOS CATALISADORES PÓS-METALOCÊNICOS DE Ti E Zr A PARTIR
DE LIGANTES QUELANTES BIDENTADOS: ESTUDO EM REAÇÕES DE
POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO EM SISTEMAS HOMOGÊNEO E
HETEROGÊNEO**

GRASIELA GHENO

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

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

Tese de Doutorado

Porto Alegre, julho de 2014.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

**NOVOS CATALISADORES PÓS-METALOCÊNICOS DE Ti E Zr A PARTIR
DE LIGANTES QUELANTES BIDENTADOS: ESTUDO EM REAÇÕES DE
POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO EM SISTEMAS HOMOGÊNEO E
HETEROGÊNEO**

Grasiela Gheno

Tese realizada sob a orientação da Prof^a. Dr^a. Griselda Barrera Galland e co-orientação da Prof^a. Dr^a. Nara Regina de Souza Basso, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, julho de 2014.

AGRADECIMENTOS

Ao meu querido marido Luis Augusto que sempre esteve do meu lado me apoiando nos momentos bons e também nas situações mais difíceis;

A toda minha família, em especial meu pai Luiz Carlos e minha mãe Dionila pelos ensinamentos da vida e por sempre estarem presentes;

À minha orientadora Griselda Galland e à co-orientadora Nara Basso (PUCRS) que dedicaram algum tempo das suas vidas em discussões, conversas e também em atividade experimental no laboratório para que pudéssemos melhorar e desenvolver nosso trabalho;

Ao professor Marco Antônio Ceschi pela colaboração no trabalho, dedicando muito do seu tempo para me ajudar, pelos ensinamentos em síntese orgânica e por colocar a “mão na massa” no laboratório durante as tentativas em sintetizar um composto orgânico muito difícil, sempre com muita paciência e persistência;

Ao professor Paolo Livotto pelo estudo teórico dos catalisadores sintetizados;

À professora Zênis da Rocha da Universidade Federal da Bahia pelas análises de voltametria;

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

À professora Rosário Ribeiro de Portugal por me aceitar em seu laboratório no Instituto Superior Técnico de Lisboa (IST) me dando a oportunidade de conhecer outro centro de pesquisa e se esforçando para que minhas reações dessem certo e que eu voltasse para o Brasil com algum resultado;

A todos professores que participaram da banca pelas suas contribuições neste trabalho;

A todos os amigos que fiz no laboratório em Lisboa que de certa forma me ajudaram tanto nas atividades experimentais como também no convívio social;

A todos os meus colegas de trabalho do k106: Marcéo, Willian Feltrin, Willian Leonardo, Arthur, Yolice, Cícero, Cristiane, Giovani, Ariane, César, Alexandra, Larissa, Gislaine, Letícia, Felipe, Ana Paula e também aos que já não estão mais no laboratório;

Às minhas queridas amigas Eliana, Fabiana e Larissa (LAPOL) por me ajudarem, compreenderem e me apoiarem nos momentos mais difíceis;

Ao amigo Jessé (k215) que também me ajudou muito no laboratório e que muitas vezes fez análises de RMN para mim;

A todos os amigos e conhecidos que de alguma forma contribuíram para esse trabalho, meu muito obrigado!

SUMÁRIO

SUMÁRIO	V
LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE ESQUEMAS	XI
LISTA DE TABELAS	XII
LISTA DE ABREVIATURAS	XIII
RESUMO	XV
ABSTRACT	XVI
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1. CATALISADORES ZIEGLER-NATTA	6
2.2. CATALISADORES METALOCÊNICOS	6
2.3. CATALISADORES PÓS-METALOCÊNICOS	9
2.3.1. Ligantes Maltolatos ou derivados do Maltol	12
2.3.2. Ligantes Flavonóides.....	14
2.4. CATÁLISE HETEROGÊNEA	17
3. OBJETIVOS	20
3.1. OBJETIVOS GERAIS	20
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
4. PARTE EXPERIMENTAL	21
4.1. SÍNTESE DO LIGANTE ISOPROPILMALTOL	23
4.1.1. Rota 1 - Protocolo de Thompsin.....	23
4.1.1.1. Preparação do cloreto de isopropilmagnésio - Reagente de Grignard (Etapa 1) ⁶³	23
4.1.1.2. Síntese do 1-(2-furil)-2-metil-1-propanol (Etapa 2) ⁴⁰	23
4.1.1.3. Síntese do 3-hidroxi-2-isopropil-4-pirona (Etapa 3) ⁴⁰	24
4.1.2. Rota 2	24
4.1.2.1. Síntese do 1-(2-furil)-2-metil-1-propanol (Etapa 1) ⁴⁰	24
4.1.2.2. Síntese do 6-hidroxi-2-isopropil-3-pirona (Etapa 2) ⁶⁴⁻⁶⁵	25
4.1.2.3. Síntese do 2-isopropil-6-metoxi-2-pirona (Etapa 3) ⁶⁴	25
4.1.2.4. Reação de epoxidação do intermediário 2-isopropil-6-metoxi-2-pirona (etapa 4) ⁶⁶	26

4.1.2.5. Síntese do 3-hidroxi-2-isopropil-4-pirona (Etapa 5) ⁶⁶	26
4.2. SÍNTESE DOS COMPLEXOS^{3,67}	27
4.2.1. Síntese do aduto ZrCl ₄ .2THF ⁶⁹	27
4.2.2. Síntese do complexo com o ligante sintetizado isopropilmaltol (Complexo 1).....	27
4.2.3. Síntese do complexo com o ligante comercial etilmaltol (Complexo 2)...	28
4.2.4. Síntese dos complexos com o ligante comercial 3-hidroxiflavona (Complexos 3 e 4)	28
4.3. PREPARAÇÃO DOS COMPLEXOS SUPORTADOS.....	29
4.3.1. Preparação do complexo 2 em suportes mesoporosos	29
4.3.1.1. Método A (impregnação direta) ⁶⁰	30
4.3.1.2. Método B (pré-tratamento do suporte com MAO) ⁶⁰	30
4.3.1.3. Método C (pré-tratamento do catalisador com MAO)	30
4.3.1.4. Teste de clarificação ⁶⁰	31
4.3.2. Preparação do complexo 3 em sílica SiO ₂ 948 ⁴	31
4.4. REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO	31
4.5. caracterização do ligante isopropilmaltol e dos complexos sintetizados	32
4.5.1. Cromatografia em Coluna e em Camada Delgada (CCD)	32
4.5.2. Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN de ¹ H), de Carbono 13 (RMN de ¹³ C) e de Carbono APT (<i>Attached Proton Test</i>).....	33
4.5.3. Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)	33
4.5.4. Análise Elementar (CHN)	33
4.5.5. Teoria do Funcional de Densidade (DFT).....	33
4.5.6. Voltametria Cíclica (VC)	34
4.6. CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES	35
4.6.1. Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)	35
4.6.2. Difração de raios X (DRX)	35
4.6.3. Isotermas de Absorção de Nitrogênio	35
4.6.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).....	36
4.6.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).....	36
4.7. CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS OBTIDOS.....	36
4.7.1. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	36
4.7.2. Análise Termogravimétrica (TGA)	37
4.7.3. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	37

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
5.1. síntese e caracterização do ligante isopropilmaltol	39
5.1.1. Rota 1	39
5.1.2. Rota 2	41
5.2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS	47
5.2.1. Complexo diclorobis(3-hidroxi-2-isopropil-4-pirona)titânio(IV) (complexo 1).....	47
5.2.2. Complexo diclorobis(2-etil-3-hidroxi-4-pirona)titânio(IV) (complexo 2)	51
5.2.3. Complexos diclorobis(3-hidroxiflavona)titânio(IV) (complexo 3) e diclorobis(3-hidroxiflavona)zircônio(IV) (complexo 4)	55
5.2.4. Comportamento eletroquímico dos complexos 3 e 4	62
5.3. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS SUPORTADOS.....	67
5.3.1. Complexo 2 suportado em sílicas mesoporosas	68
5.4. Estudo da polimerização de etileno com os complexos sintetizados	71
5.4.1. Complexos 1, 3 e 4 em sistema homogêneo	72
5.4.2. Avaliação eletroquímica para os complexos 3 e 4 em presença de MAO	74
5.4.3. Complexo 2 em sistema homogêneo e heterogêneo	75
6. CONCLUSÕES.....	83
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema representativo do processo petroquímico e algumas utilizações do material plástico na fase final. Adaptado da Abiplast ¹	5
Figura 2. Estrutura básica dos complexos metalocênicos ²²	7
Figura 3. Estrutura proposta para o MAO ²¹	9
Figura 4. Ligantes estudados por Flisak: (a) tetrahidrofurfurool, (b) tetrahidrofurfuroxo e (c) éter dimetílico de etileno glicol.....	11
Figura 5. Estrutura básica de um composto orgânico maltolato.....	12
Figura 6. Estrutura básica dos compostos flavonóides.....	15
Figura 7. Suportes MCM em suas principais estruturas.....	18
Figura 8. Fluxograma simplificado das etapas experimentais.....	38
Figura 9. Espectro de RMN de ¹ H do ligante isopropilmaltol sintetizado através da Rota 1, em CDCl ₃	41
Figura 10. Espectros de RMN do ligante isopropilmaltol obtido a partir da Rota 2: (a) RMN de ¹ H e (b) carbono APT, em CDCl ₃	46
Figura 11. Espectro de RMN de ¹ H do complexo 1, em CDCl ₃	48
Figura 12. Estruturas dos isômeros <i>Cis</i> do complexo 1 com % de população acima de zero, segundo modelo DFT.....	50
Figura 13. Espectro de absorção UV-Vis do (a) ligante isopropilmaltol e do (b) complexo 1 (M = 6,6x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹ em tolueno).....	50
Figura 14. Espectros de RMN de ¹ H do ligante etilmaltol e do complexo 2, em CDCl ₃	52
Figura 15. Espectros de RMN de ¹ H expandidos do complexo 2, em CDCl ₃	52
Figura 16. Estruturas dos possíveis isômeros para o complexo 2.....	54
Figura 17. Espectro de absorção UV-Vis do (a) ligante etilmaltol e (b) complexo 2 em tolueno à temperatura ambiente com concentração de 5x10 ⁻⁴ mol L ⁻¹	55
Figura 18. Espectros de RMN de ¹ H expandidos do ligante comercial 3-hidroxiavona e do complexo 3, em CDCl ₃	56
Figura 19. Espectros de RMN de ¹³ C do ligante comercial 3-hidroxiavona e do complexo 3, em CDCl ₃	57

Figura 20. Espectros de RMN de ^1H expandidos do ligante comercial 3-hidroxi-flavona e do complexo 4, em DMSO-d_6	58
Figura 21. Espectros de RMN de ^{13}C do ligante comercial 3-hidroxi-flavona e do complexo 4, em DMSO-d_6	59
Figura 22. Estruturas dos possíveis isômeros do (a) complexo 3 de Ti e (b) complexo 4 de Zr	60
Figura 23. Espectro de absorção UV-Vis do (a) ligante 3-hidroxi-flavona, (b) complexo 3 e (c) complexo 4 com concentração de $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em tolueno à temperatura ambiente	62
Figura 24. Voltamograma de pulso do ligante 3HF (curva a) e do complexo 3 (curva b): (a) varredura catódica; (b) varredura anódica; $v= 100 \text{ mV.s}^{-1}$	63
Figura 25. Voltamograma cíclico do ligante 3HF: (a) varredura catódica, (b) varredura anódica. $V=100 \text{ mV s}^{-1}$	64
Figura 26. Voltamograma de pulso do ligante 3HF (curva a) e do complexo 4 (curva b): a) varredura catódica; b) varredura anódica; $v= 100 \text{ mV.s}^{-1}$	65
Figura 27. Voltamogramas cíclicos dos complexos (a) 3 de titânio e (b) 4 de zircônio: a) inicial; b) eletrolisado (1 elétron); c) eletrolisado (2 elétrons); d) eletrolisado (3 elétrons). E aplicado _{complexo3} = -1,3 V vs Ag/AgCl e E aplicado _{complexo4} = -1,4 V vs Ag/AgCl.....	67
Figura 28. Micrografias de SEM (acima) e TEM (abaixo) dos sólidos mesoporosos MCM: (a) MCM-41 nano com ampliação de 45.000 vezes para SEM; (b) MCM-41 micro com ampliação de 10.000 vezes para SEM; (c) Al-MCM-41/35 com ampliação de 5.000 vezes para SEM.....	69
Figura 29. Micrografias do suporte SBA: (a) SEM do SBA-15 puro com ampliação de 10.000 vezes, (b) SEM do Al-SBA-15/33 e (c) TEM do SBA-15 puro.....	70
Figura 30. Padrões de raio X dos suportes: (a) SBA-15 puro e Al-SBA-15/33; (b) MCM-41 nano, MCM-41 micro e Al-MCM-41/35.....	70
Figura 31. Esquema simplificado das reações de polimerização em sistema homogêneo e heterogêneo com os diferentes complexos e suportes. ...	71
Figura 32. Voltamograma cíclico (a) complexo 3 e (b) complexo 4: a) inicial; b) em atmosfera de etileno; c) em atmosfera de etileno e mistura com MAO, razão Al/Ti=5 e Al/Zr=2.	75

Figura 33. Atividade catalítica das polimerizações de etileno com o complexo 2 nas razões Al/Ti de 500 e 1500; dados obtidos por meio dos perfis cinéticos e calculados pela massa de PE descontando resíduo de TGA: (a) método A, (b) método B e (c) método C	77
Figura 34. Micrografias de SEM de polietileno preparados a partir dos suportes (a) MCM-41 nano e (b) Al-MCM-41/35, ambos com Al/Ti=500.....	78
Figura 35. Conjunto de perfis cinéticos obtidos a partir das reações de polimerização com sistema catalítico preparado a partir do complexo 2 com diferentes suportes utilizando método B, Al/Ti=500.....	81

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Mecanismo de geração de espécie ativa e início da polimerização de olefinas ²¹	9
Esquema 2. Síntese do complexo Quercetina-Cu(II): (a) ligante quercetina e estruturas moleculares dos complexos formados a pH 10 e razão M/L de (b) 0,5 e (c) 2 ⁴³	16
Esquema 3. Síntese do complexo flavonol-Zn: (a) ligante 3-hidroxiavona e (b) complexo flavona-Zn ⁴⁷	16
Esquema 4. Esquema da síntese do ligante isopropilmaltol proposto por Thompnon.....	39
Esquema 5. Esquema da preparação do reagente de Grignard.....	39
Esquema 6. Análise retrossintética para a síntese do isopropilmaltol.....	42
Esquema 7. Representação da síntese adaptada do isopropilmaltol com reagentes e condições experimentais respectivos de cada etapa.....	42
Esquema 8. Formação do intermediário da Etapa 1.....	43
Esquema 9. Formação do intermediário da Etapa 2.....	44
Esquema 10. Formação do intermediário da Etapa 3.....	44
Esquema 11. Formação do intermediário da Etapa 4.....	45
Esquema 12. Formação do intermediário da Etapa 5.....	45
Esquema 13. Síntese do complexo 1.....	47
Esquema 14. Síntese do complexo 2 a partir do ligante comercial etilmaltol.....	51
Esquema 15. Síntese dos complexos 3 e 4 a partir do ligante comercial 3-hidroxiavona.....	55
Esquema 16. Processo de eletrodo para os complexos 3 e 4 [MCl ₂ (3HF)] em solução de acetonitrila.....	66

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comparação entre os catalisadores Ziegler-Natta convencionais e os catalisadores metallocênicos ^{15,25-26}	8
Tabela 2. Solventes e reagentes utilizados na etapa experimental.	21
Tabela 3. Energias molecular e relativa e % de população para as configurações mais estáveis do complexo 1	49
Tabela 4. Energias molecular e relativa relacionadas às configurações mais estáveis do complexo 2	53
Tabela 5. Energias moleculares totais e relativas às configurações mais estáveis dos complexos 3 e 4.....	61
Tabela 6. Propriedades texturais dos materiais mesoporosos usados como suporte.	69
Tabela 7. Atividade catalítica e propriedades dos polímeros homogêneos com o complexo 1 em diferentes condições.....	72
Tabela 8. Resultados das reações de polimerização homogênea de etileno com os catalisadores 3 e 4 e propriedades térmicas dos polímeros.....	73
Tabela 9. Resultados de polimerização heterogênea de etileno em diferentes condições de reação com o complexo 2 suportado em diferentes matrizes.....	76

ABREVIATURAS

- CCD: Cromatografia em Camada Delgada
- CHN: Análise Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio
- m*-CPBA: *m-Chloroperoxybenzoic Acid* – Ácido *meta*-Cloroperoxibenzóico
- DFT: *Density Functional Theory* – Teoria do Funcional de Densidade
- DRX: Difração de raios X
- DSC: *Differential Scanning Calorimetry* – Calorimetria Diferencial de Varredura
- EPC: Eletrólise a Potencial Controlado
- GPC: *Gel Permeation Chromatography* – Cromatografia de Permeação em Gel
- 3HF: 3-hidroxiflavona
- MCM: *Mobil Composition of Matter*
- MAO: Metilaluminoxano
- Mn: *Number Average Molecular Weight* – Massa Molecular Numérica Média
- Mw: *Mass Average Molecular Weight* – Massa Molecular Ponderal Média
- Nd: Não Determinado
- PE: Polietileno
- PEAD: Polietileno de Alta Densidade
- PEBD: Polietileno de Baixa Densidade
- PELBD: Polietileno Linear de Baixa Densidade
- PP: Polipropileno
- RBS: *Rutherford Backscattering Spectrometry* – Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford
- RMN: Ressonância Magnética Nuclear
- SBA: *Santa Barbara Amorphous*
- SEM: *Scanning Electron Microscopy* – Microscopia Eletrônica de Varredura
- SLPM: *Standard Liter Per Minute* – Padrão de Litros Por Minuto
- T.a.: Temperatura Ambiente
- TEM: *Transmission Electron Microscopy* – Microscopia Eletrônica de Transmissão
- TGA: *Thermal Gravimetric Analysis* – Análise Termogravimétrica
- Tc: Temperatura de Cristalização
- Tm: Temperatura de Fusão
- TMA: Trimetilalumínio

UV-Vis: Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível

VC: Voltametria Cíclica

VPD: Voltametria de Pulso Diferencial

Xc: Cristalinidade

RESUMO

Neste trabalho foram sintetizados quatro novos catalisadores, a partir de ligantes quelantes bidentados, com o intuito de utilizá-los na polimerização de etileno. Destes, dois são de Ti a partir dos ligantes maltolatos: etilmaltol e isopropilmaltol. Os outros complexos são de Ti e Zr, preparados com o ligante 3-hidroxi-flavona, 3HF. Os complexos foram caracterizados por RMN, UV-Vís, Análise Elementar e DFT. Os complexos provenientes do ligante 3HF foram estudados por Voltametria Cíclica. Comparando os espectros de RMN de todos os complexos com os dos respectivos ligantes, observou-se o deslocamento de alguns sinais de ^1H e ^{13}C devido à inserção do metal à estrutura, o que pode evidenciar a formação dos complexos. Estudo teórico por DFT mostrou que os complexos apresentam estrutura *cis*, o que é importante para que ocorra a polimerização em olefinas. O estudo eletroquímico para os complexos com ligante 3HF mostrou que a ligação Ti(III)-3HF é mais forte que a Zr(III)-3HF e que ambas espécies são estabilizadas na presença de MAO e em atmosfera de etileno. Todos os complexos sintetizados mostraram-se ativos na polimerização homogênea de etileno. Entretanto, o complexo com etilmaltol foi também testado em sistema heterogêneo, mostrando-se mais ativo quando suportado em diferentes matrizes.

ABSTRACT

In this study, were synthesized four new catalysts from bidentate chelating ligands to be used in ethylene polymerization. Among them, two Ti complexes were obtained from maltolato ligands: ethylmaltol and isopropylmaltol. The other Ti and Zr complexes were prepared using the 3-hydroxyflavone ligand, 3HF. All the complexes were characterized by NMR, UV-Vis, DFT and Elemental Analysis. The 3HF complexes were also studied by Cyclic Voltammetry. Comparing NMR spectra of all complexes with their respective ligands, were verified some displacement of ^1H and ^{13}C NMR signals due to the metal insertion, which evidenced the formation of the complexes. Theoretical study by DFT showed that the complexes chlorines exhibit *cis* configuration, which is important for the olefin polymerization. By electrochemical study for 3HF complexes it was observed that the Ti(III)-3HF bond is stronger than the Zr(III)-3HF and that both species are stabilized in the MAO presence and in ethylene atmosphere. All complexes synthesized were shown to be active in homogeneous ethylene polymerization. Ethylmaltol complex was also tested in the heterogeneous polymerization, being more active when immobilized on different supports.

1. INTRODUÇÃO

Os polímeros vêm sendo utilizados há muitos anos na nossa rotina diária nos mais variados setores e com as mais diversas aplicações. A diversidade no uso do polímero está relacionada com características como a de baixa densidade, baixo custo, elevadas resistências mecânica e química e com a possibilidade de aperfeiçoar ou substituir os materiais existentes, como alternativa para solucionar problemas decorrentes do avanço da tecnologia e também do desenvolvimento sustentável, já que este material pode ser 100% reciclado.

Em 2012 foram produzidos cerca de 288 milhões de toneladas de polímeros no mundo inteiro, com um crescimento de 2,8% em relação ao ano anterior e estimativa de aumento na produção e consumo para os próximos anos. Deste total, cerca da metade foi destinada à produção de poliolefinas como polietileno (PE) e polipropileno (PP). No Brasil a maior parte da produção de polímeros é destinada à construção civil e ao setor de alimentos e bebidas, seguido pela indústria de peças para automóveis¹.

A vasta utilização de polímeros para diversos fins tem incentivado o desenvolvimento de pesquisas envolvendo a síntese de novos sistemas catalíticos para a polimerização de olefinas, aprimorando os métodos existentes para a síntese desses polímeros. A modificação ou desenvolvimento de novos sistemas catalíticos têm gerado grande interesse, pois possibilita a obtenção de polímeros com propriedades diferenciadas como, por exemplo, elevadas massas molares e diferentes estereoespecificidades, sendo capazes de competir com os catalisadores Ziegler-Natta e metalocênicos usualmente utilizados.

Existem na literatura muitos estudos voltados à síntese de catalisadores pós-metalocênicos à base de ligantes quelantes bidentados coordenados a metais de transição. Quando comparados com ligantes monodentados, os ligantes bidentados apresentam níveis maiores de regio e enantiosseletividade, e isso geralmente se deve à formação de um micro-ambiente mais rígido ao redor do centro metálico cataliticamente ativo² o que favorece a polimerização.

Uma nova geração de catalisadores pós-metalocênicos foi proposta na literatura, e algumas moléculas baseadas em ligantes bidentados se mostraram ativas na polimerização de etileno tanto em sistema homogêneo como heterogêneo. Nosso

grupo de pesquisa já publicou a síntese de diferentes complexos organometálicos de Ti e Zr à base de ligantes quelantes do tipo pirona, como o etilmaltol³⁻⁵ e etilmaltol⁶. Os polietilenos obtidos com estes complexos apresentaram, dependendo das condições de síntese, altíssimos pesos moleculares mostrando interesse como polietilenos de ultra-alto peso molecular. Os estudos realizados mostraram que a troca do substituinte metil (R= -CH₃) por etil (R= -CH₂CH₃) no ligante pirona exerce uma grande influência na atividade catalítica independente do metal utilizado, obtendo melhor atividade catalítica com o substituinte etila mais volumoso.

Devido a esses resultados encontrados é que se teve o interesse em continuar as pesquisas com ligantes do tipo maltolato com substituintes ainda maiores, como o isopropilmaltol.

Além de complexações com ligantes maltolatos, a coordenação do ligante quelante bidentado do tipo flavonóide (3-hidroxi-flavona) com íons de metais de transição tem sido investigada para fins biomédicos. Estudos mostram que ligantes flavonóides formam complexos estáveis com metais como vanádio⁷, níquel (II)⁸, ferro (III)⁹, cobre¹⁰, manganês e cobalto¹¹, entre outros.

Nesta pesquisa avaliamos o comportamento na polimerização homogênea do etileno de quatro novos complexos sintetizados: dois complexos de Ti derivados de ligantes maltolatos como o etilmaltol e isopropilmaltol e dois complexos de Ti e Zr derivados do ligante flavonóide 3-hidroxi-flavona. O complexo de Ti obtido a partir do ligante etilmaltol também foi estudado em sistema heterogêneo, sendo imobilizado em diferentes suportes mesoporosos. A transformação dos catalisadores homogêneos em heterogêneos conservando as vantagens dos catalisadores homogêneos é de enorme importância industrial, pois permite utilizar as plantas existentes que foram projetadas para a utilização com catalisadores heterogêneos¹²⁻¹³.

Na catálise homogênea foram variados os parâmetros de polimerização como pressão de etileno, razão catalisador/cocatalisador, tipo de cocatalisador, tempo e temperatura de reação a fim de melhorar a atividade catalítica.

É importante salientar que complexos de titânio e zircônio com os ligantes 3-hidroxi-flavona (3HF), etilmaltol e isopropilmaltol estudados neste trabalho, são produtos novos sem referência na literatura científica. Os ligantes etilmaltol e 3HF existem comercialmente. Entretanto, o ligante isopropilmaltol não existe naturalmente e nem comercialmente, sendo necessária a sua síntese em laboratório. O único procedimento existente na literatura envolve apenas duas etapas

simplificadas e de difícil compreensão, o que nos levou ao desafio da síntese deste ligante. Assim, esse estudo também está relacionado com o desenvolvimento de uma metodologia para a síntese do composto orgânico isopropilmaltol.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A produção de polímeros tem crescido continuamente nos últimos anos devido ao seu uso na substituição de outros materiais, como por exemplo, aço, madeira, vidro e papel. A cada ano novos materiais são elaborados e aprimorados, garantindo sua utilização para diversos fins e promovendo o desenvolvimento sustentável no mundo. A indústria tem investido na pesquisa e produção de polímeros desenvolvendo materiais com propriedades inovadoras, garantindo produtos muito mais leves, resistentes e duráveis. Esses novos materiais garantem qualidade e satisfação em diversas áreas como no emprego em filmes, peças, embalagens, revestimentos entre outras inúmeras aplicações. A indústria de polímeros tem crescido enormemente desde a década de 50, aumentando a produção mundial de 1,7 milhões de toneladas em 1950 para 288 milhões de toneladas em 2012. Dessa quantidade total, 57 milhões de toneladas de polímero foram produzidas na Europa, sendo que praticamente a metade, 48,3%, foi destinada à preparação de PE, polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno linear de baixa densidade (PELBD) e PP¹⁴.

Neste mesmo ano no Brasil foram consumidas cerca de 6 milhões de toneladas de polímeros que foram utilizados pela indústria em diferentes segmentos. Dentre as resinas termoplásticas mais consumidas no país pelas indústrias em torno de 66% eram à base de PP (27%), PEAD (16%), PEBD (13%) e PELBD (10%)¹. A Figura 1 representa o aproveitamento energético do petróleo subdividido em três gerações que compõem o craqueamento do petróleo, o processo de polimerização de alguns monômeros e a transformação desses monômeros em materiais úteis para o dia-a-dia como, por exemplo, embalagens para alimentos, produtos agrícolas, de limpeza, higiene pessoal e cosmética, materiais para construção, utensílios domésticos, componentes automotivos, dispositivos eletrônicos, entre outros. Os setores que mais consomem produtos plásticos são a construção civil (16%), setor de alimentos e bebidas (16%) e setor de automóveis e autopeças (15%).

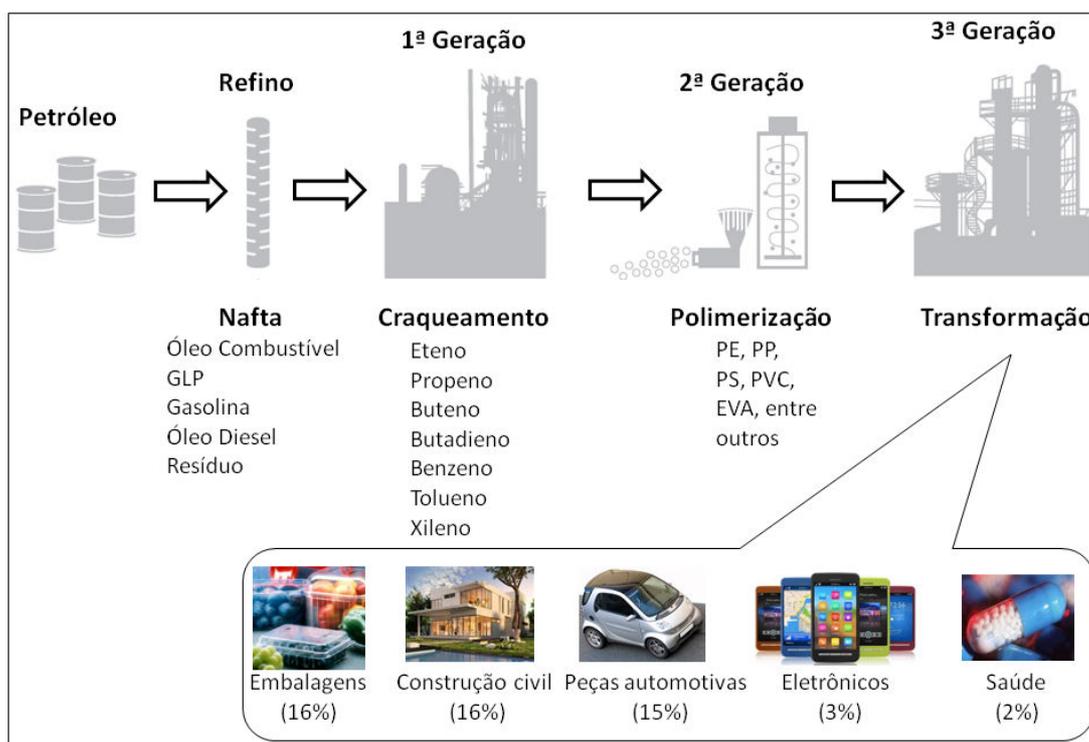


Figura 1. Esquema representativo do processo petroquímico e algumas utilizações do material plástico na fase final. Adaptado da Abiplast¹.

Segundo dados da Abiplast (2012) há um aumento anual no número de empresas/indústrias que processam resinas termoplásticas no Brasil. Em 2011 o Rio Grande do Sul foi o segundo estado brasileiro com maior concentração de indústrias de 3ª Geração, o que é de grande relevância, pois incentivam pesquisas envolvendo a produção e o fabrico de materiais à base de poliolefinas.

As poliolefinas são compostas basicamente por carbono e hidrogênio, portanto são “amigáveis ao meio ambiente” e por serem termoplásticas, são facilmente processadas o que permite o reciclado. Os monômeros etileno e propileno podem ser obtidos a partir do craqueamento de óleo mineral através de fontes fósseis¹⁵ e também a partir de fontes renováveis como a cana de açúcar¹⁶ e os polímeros podem ser sintetizados a baixas pressões através do uso de catalisadores¹⁷.

Dentre os catalisadores utilizados na polimerização de olefinas estão os conhecidos Ziegler-Natta e uma vasta quantidade de metalocênicos. Estes catalisadores diferem em termos de estrutura e disposição dos átomos, tipo de metal de transição e, o mais importante, na quantidade de sítios ativos que são formados no ato da polimerização. Enquanto os catalisadores Ziegler-Natta tem a capacidade de formar mais de um sítio ativo, os metalocênicos são conhecidos por apresentarem um

único sítio ativo, *single-site*. Essa diferença é responsável por alterações nas propriedades finais dos polímeros.

2.1. CATALISADORES ZIEGLER-NATTA

Os primeiros catalisadores descobertos e utilizados na polimerização de olefinas surgiram nos anos 1953 e 1954 e receberam, mais tarde, o nome de catalisadores Ziegler-Natta. Na época Karl Ziegler conseguiu produzir polietileno de alta densidade utilizando este tipo de catalisador associado a uma baixa pressão de monômero. Os complexos Ziegler-Natta são formados pela reação entre um sal de metal de transição dos grupos IV-VIII com um alquil de metal ou alquil haleto dos grupos I-III. Inicialmente os compostos de metal de transição utilizados como catalisadores eram à base de titânio, vanádio, cobalto, cromo, molibdênio, ródio e níquel. Os estudos com catalisadores à base de sais de metal de transição com grupos alquil alumínio feitos por Ziegler foram, um ano após, utilizados por Giulio Natta que produziu polímeros isotáticos a partir do propileno. As pesquisas em catalisadores para polimerização de olefinas realizadas por ambos os pesquisadores concedeu a eles o prêmio Nobel em Química em 1963¹⁸.

Os complexos Ziegler-Natta são de natureza heterogênea e, para iniciar a polimerização, necessitam da presença de um cocatalisador no sistema reacional, geralmente um alquil alumínio para ativar o íon metálico e então obter a espécie ativa. Se o complexo for à base de titânio, por exemplo, existirão diferentes possíveis espécies ativas (Ti(II), Ti(III) e Ti(IV)) para a polimerização de olefinas¹⁹. A presença de mais de uma espécie ativa gera a existência de diferentes tipos de sítios ativos com diferentes estruturas e reatividades que dão início ao crescimento das cadeias, podendo, o material final, apresentar uma ampla distribuição de peso molecular²⁰ ou dificultando a obtenção de cadeias com a mesma taticidade, o que nem sempre é desejável. Para reverter essa situação, a síntese de novos catalisadores *single-site* foram estudados para a polimerização de olefinas.

2.2. CATALISADORES METALOCÊNICOS

A possibilidade de alterar as propriedades estruturais dos polímeros e o fato de alguns catalisadores serem patenteados fez com que as empresas desenvolvessem

pesquisas a fim de descobrir novos sistemas que proporcionassem boa atividade catalítica e melhora nas propriedades dos polímeros. Assim se iniciaram os estudos baseados em catalisadores metallocênicos para a polimerização de olefinas.

A estrutura básica dos catalisadores metallocênicos está representada na Figura 2, e são formados essencialmente pela ligação entre um metal de transição do grupo 4 da tabela periódica (Ti, Zr, Hf) e dois ligantes orgânicos do tipo ciclopentadienila, fluorenila ou indenila. Esses complexos metallocênicos também são chamados “compostos sanduíche” devido a ligação π com o metal de transição estar entre os dois anéis aromáticos dos ligantes orgânicos²¹.

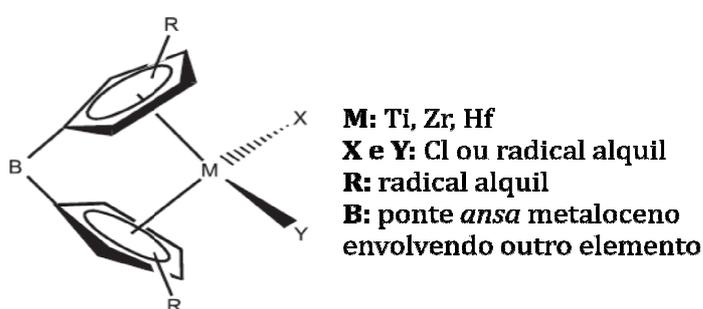


Figura 2. Estrutura básica dos complexos metallocênicos²².

Neste tipo de complexo o metal de transição pode estar ligado a dois ligantes idênticos ou também a dois ligantes diferentes. Como cada ligante orgânico utilizado na síntese do complexo dispõe de características diferentes, as propriedades dos polímeros resultantes podem ser influenciadas²². A vantagem no uso de catalisadores do tipo metalloceno é que se obtêm polímeros com propriedades diferenciadas, pois são catalisadores que geram apenas um único sítio ativo, permitindo um controle mais eficiente nas características dos polímeros resultantes, como maior estabilidade dimensional, resistência térmica e transparência. Assim, a partir desses catalisadores é possível ter maior controle sobre a taticidade, a massa molar e a distribuição de massa molar, além do controle sobre as propriedades físicas (mecânicas, térmicas, elétricas, óticas e reológicas) dos polímeros obtidos²³⁻²⁴.

A Tabela 1 mostra a comparação dos catalisadores metallocênicos com relação aos catalisadores Ziegler-Natta na polimerização de olefinas.

Tabela 1. Comparação entre os catalisadores Ziegler-Natta convencionais e os catalisadores metallocênicos^{15,25-26}.

Características	Ziegler-Natta	Metallocênicos
Sítios ativos	Diferentes	Idênticos
Sistema catalítico	Heterogêneo	Homogêneo
Metal de transição	Ti, V e Cr	Zr, Ti e Hf
Atividade catalítica	Alta	Superior aos sistemas Ziegler-Natta dependendo do cocatalisador utilizado
Cocatalisador	Alquilalumínio	Metilaluminoxano (MAO) ou ânions não-coordenantes
Distribuição de massa molar	Larga	Estreita
Distribuição de comonomero	Não uniforme	Uniforme

Diversos materiais podem ser obtidos com controle de propriedades utilizando catalisadores metallocênicos. Kaminsky²⁰ mostrou uma relação de materiais poliméricos que podem ser obtidos com alta atividade catalítica utilizando este tipo de catalisador como, por exemplo, PE com longa cadeia ramificada, PP com tacticidades diferentes e pouca quantidade de oligômeros, polimerização de cicloolefinas, entre outros. O uso de catalisadores metallocênicos na polimerização de olefinas gera polímeros que podem apresentar atividade catalítica em torno de 10-100 vezes maior que os sistemas Ziegler-Natta convencionais dependendo do tipo de cocatalisador utilizado na polimerização. Esse aumento significativo na atividade catalítica dos polímeros só é observado quando se utiliza metilaluminoxano (MAO) como cocatalisador que é considerado um composto de fundamental importância em sistemas catalíticos metallocênicos. O MAO é um composto no qual os átomos de alumínio e oxigênio encontram-se dispostos alternadamente e as valências livres no Al são saturadas por substituintes metila¹⁷.

Apesar de o MAO ser utilizado há anos como cocatalisador nas polimerizações que envolvem metallocenos, a sua estrutura ainda não foi bem definida. Diversos pesquisadores já apresentaram propostas a respeito da disposição dos átomos na molécula do MAO. Sinn descreveu a molécula do MAO como sendo formada por quatro átomos de alumínio, três átomos de oxigênio e seis grupos metila ($\text{Al}_4\text{O}_3(\text{CH}_3)_6$); essas unidades básicas se unem formando aglomerados e gaiolas²⁷ como mostra a Figura 3.

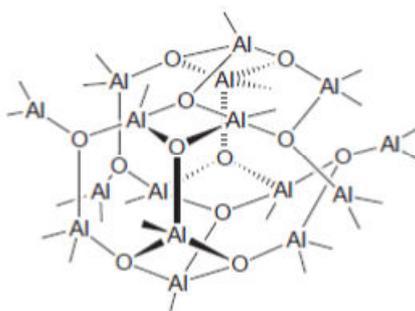
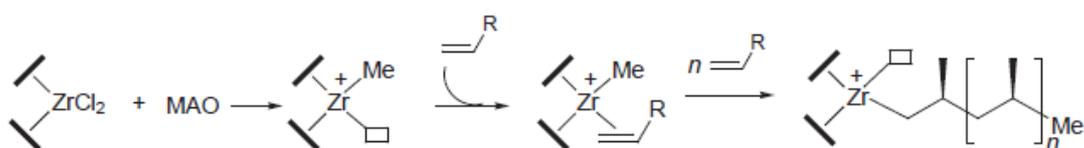


Figura 3. Estrutura proposta para o MAO²¹.

Muitos pesquisadores estudaram a interação do MAO com catalisadores metallocênicos e sugeriram que esse composto é responsável por gerar a espécie ativa para a polimerização de olefinas. O esquema 1 representa o surgimento do sítio ativo nos catalisadores metallocênicos através do MAO e o início do mecanismo de polimerização. Inicialmente ocorre uma reação rápida entre o MAO e o cloro do catalisador, gerando a espécie metilada e em seguida outro Cl⁻ é abstraído do metalloceno formando o cátion metallocênico (espécie ativa) e o ânion MAO. Com a espécie ativa formada, o monômero se coordena ao orbital vazio do átomo do metal de transição que está deficiente de elétrons. Na próxima etapa, o monômero subsequente se coordena ao sítio de coordenação livre vicinal ao sítio inicial, dando início à reação de propagação e crescimento da cadeia polimérica.



Esquema 1. Mecanismo de geração de espécie ativa e início da polimerização de olefinas²¹.

2.3. CATALISADORES PÓS-METALOCÊNICOS

A partir da descoberta dos catalisadores metallocênicos *single-site* e a obtenção de poliolefinas com propriedades controladas e diversificadas, a pesquisa na síntese de complexos para polimerização de olefinas não pararam. Para evitar a dificuldade no acesso a patentes envolvendo sistemas ciclopentadienila e metal de transição do Grupo 4 nos metallocênicos, surgiu uma nova geração de catalisadores

pós-metalocênicos ou não-metalocênicos que diferem destes em termos do ligante orgânico empregado, além de também possibilitar a utilização de outros metais além do Ti, Zr e Hf. Ao longo do tempo uma enorme variedade de complexos organometálicos despertou interesse como alternativa para alterar o *design* de coordenação, a síntese controlada de poliolefinas e as propriedades dos materiais finais. Diversos tipos de ligantes orgânicos podem ser utilizados na síntese de catalisadores pós-metalocênicos.

Para que um complexo de metal de transição seja cataliticamente ativo, ele deve apresentar algumas características que são fundamentais na polimerização de olefinas. Uma dessas características é a acidez de Lewis do metal de transição com alto estado de oxidação aliada à insaturação eletrônica. A alta acidez de Lewis aliada com a insaturação eletrônica frequentemente evita o processo de labilização do ligante, resultando em elevada atividade catalítica²⁸. Quando o metal possui estado de oxidação elevado, ele se torna mais eletrofílico, e aliado a isso, se possui orbitais *d* vazios, a ligação metal-ligante se torna mais efetiva. Dessa maneira a labilização, que está relacionada com a velocidade com que o ligante se coordena/descoordena do centro metálico, é evitada. Outra importante característica que o complexo organometálico deve apresentar é em relação aos sítios de coordenação insaturados (dois ligantes redutíveis ou sítios de coordenação vacantes) que devem ser *cis* ao redor do íon metálico para proporcionar a etapa de inserção que é requerida nas reações de polimerização. Os complexos ainda devem apresentar ligantes com estrutura rígida ao redor do centro metálico. Ligantes muito volumosos podem gerar um impedimento estérico dificultando a entrada do monômero e conseqüentemente diminuindo a atividade do catalisador, mas, por outro lado, podem proteger o metal contra reações de desativação²⁹. Ligantes estericamente impedidos e ligantes quelantes podem proporcionar essa rigidez estrutural ao centro metálico. Além disso, podem proteger o metal contra reações secundárias de desativação. Entretanto, eles devem permitir a estrutura necessária para as transformações estereoespecíficas, incluindo a polimerização estereorregular de α -olefinas³⁰.

Ligantes quelantes bidentados com oxigênios doadores oriundos de diéteres, ésteres de ácidos carboxílicos e alguns derivados de tetrahydrofurano provaram ser eficientes nas reações orgânicas com metais de transição. Uma nova geração de catalisadores pós-metalocênicos foi proposta na literatura e algumas moléculas baseadas em ligantes bidentados do tipo [O,O] se mostraram ativas na polimerização

de etileno. Ligantes bidentados contendo diferentes grupos funcionais e consequentemente diferentes átomos doadores podem proporcionar um controle sobre as propriedades do catalisador quando se tem conhecimento da energia de ligação entre eles. Flisak³¹ estudou a energia de ligação entre os ligantes bidentados tetrahydrofurfurol, tetrahydrofurfuroxo e éter dimetílico de etileno glicol, Figura 4.

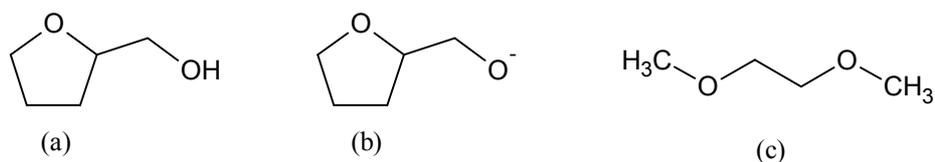


Figura 4. Ligantes estudados por Flisak: (a) tetrahydrofurfurol, (b) tetrahydrofurfuroxo e (c) éter dimetílico de etileno glicol.

Também foi estudada a interação mútua dos ligantes e as modificações da acidez do átomo central causada pela presença desses diferentes ligantes. No caso dos complexos de ligantes multidentados contendo dois átomos de oxigênios quimicamente idênticos (tal como éter dimetil de etileno glicol) ou dois ligantes monodentados idênticos (como o tetrahydrofurano), a energia requerida para quebrar uma das ligações é aproximadamente igual à metade da energia de formação. Por outro lado a energia não é igualmente distribuída entre as duas diferentes ligações coordenadas. No complexo contendo o ligante tetrahydrofurfurol (com dois átomos de oxigênios diferentes), a energia requerida para quebrar uma ligação é apenas uma pequena fração da energia total de complexação. Com isso pode-se concluir que o ânion alcóxido se comporta como um forte doador de elétrons que satura coordenativamente o átomo de titânio e diminui a acidez de Lewis do metal. Apesar disso, esse complexo apresentou a maior atividade catalítica na polimerização de etileno. Contrariamente aos catalisadores obtidos com ligantes bidentados contendo doadores quimicamente idênticos, que mostraram atividade moderada.

Em 1995, Schaverien³⁰ apresentou um estudo com vários complexos de titânio e zircônio com ligantes quelantes fenóxido estericamente impedidos como catalisadores para a polimerização de olefinas. Os testes de polimerização de etileno mostraram de moderada a alta atividade catalítica.

Em 2007, Eisen³² sintetizou um complexo de titânio dimérico com pontes de grupos etóxido. Esse complexo de titânio foi ativo na polimerização de etileno e

propileno na presença de metilaluminoxano (MAO) em diferentes condições experimentais. Mais tarde Eisen também sintetizou alguns complexos de metais do grupo 4 contendo o ligante acetilacetato com diferentes grupos substituintes e testou na polimerização de propileno em presença de MAO. Todos os complexos foram ativos nas reações de polimerização produzindo polipropileno elastomérico³³.

2.3.1. Ligantes Maltolatos ou derivados do Maltol

Os compostos orgânicos maltolatos são constituídos de um anel pirona heterocíclico insaturado de seis átomos, um átomo de oxigênio e cinco átomos de carbono, com um grupamento metila ou etila ligado ao anel, além da ligação com uma carbonila e uma hidroxila. A estrutura básica dos compostos maltolatos está representada na Figura 5, onde substituindo o radical R por uma metila tem-se o metilmaltol, ou somente maltol, e por uma etila tem-se o etilmaltol.

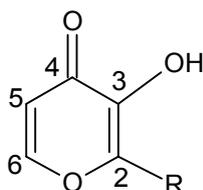


Figura 5. Estrutura básica de um composto orgânico maltolato.

O maltol (3-hidroxi-2-metil-4-pirona) é um composto natural de origem vegetal extraído da casca de pinha e de outras plantas³⁴. Este composto e o sintético análogo etilmaltol (2-etil-3-hidroxi-4-pirona) são caracterizados por serem pós cristalinos, brancos e não tóxicos³⁵ muito utilizados como intensificadores de sabor devido ao seu aroma adocicado. Ambos são utilizados como aromatizante na fabricação de alimentos e bebidas³⁶ e como essência em formulações farmacêuticas, cosméticos e em cigarros³⁴.

Quando o maltolato é desprotonado ($pK_a = 8,38$), forma um sistema aniônico capaz de atuar como um quelante bidentado do tipo [O,O]. Além disso, como esse ligante possui dois diferentes oxigênios doadores, pode ser considerado como um ligante bidentado aniônico AB³⁷.

A elevada afinidade das hidroxipironas em se ligar com íons metálicos formando complexos neutros torna esses compostos importantes na síntese de

complexos para diversas aplicações³⁸⁻³⁹. Estes ligantes se coordenam facilmente com centros metálicos de metais do grupo IV da tabela periódica formando complexos do tipo $M(L)_2X_2$, onde X pode ser um elemento da família dos halogênios. Rettig³⁷ sintetizou uma série de complexos octaédricos de Ru com metilmaltol. Em todos os complexos, os átomos de metal estão rodeados por quatro átomos de oxigênio de dois ligantes quelantes maltolato e por dois cloros em posição *cis*.

Devido aos compostos maltolatos serem ligantes quelantes bidentados eles vem sendo estudados na síntese de complexos com diferentes metais para fins biomédicos. Yuen estudou a redução da glicemia através de complexos sintetizados com vanádio e ligantes de origem natural como o maltol e o ácido kójico. Estudos indicam que complexos de vanádio têm mostrado interesse como possível agente terapêutico administrado oralmente em diabéticos. Em seus estudos anteriores, Yuen observou que o complexo bis(maltolato)oxovanadium(IV) ($VO(ma)_2$) foi efetivo e não tóxico durante seis meses de administração em ratos diabéticos, mostrando-se altamente significativo, pois atua na prevenção a longo prazo de patologias que causam a diabetes além de excederem o usual sulfato de vanádio na habilidade de diminuir a glicose do organismo³⁹. Devido a resultados satisfatórios do estudo de complexos de vanádio com ligantes bidentados do tipo maltol para fins biomédicos, as pesquisas nesta área continuaram. Mais tarde, Thompson sintetizou e caracterizou complexos de vanádio com os ligantes maltolatos maltol, etilmaltol, isopropilmaltol e *n*-butilmaltol e comparou a ação destes novos complexos como potenciais terapêuticos também em diabéticos⁴⁰. Além das pesquisas com ligantes maltolatos para fins biomédicos, complexos maltolatos com metais de transição são também utilizados para uma variedade de reações envolvendo catálise.

Sobota sintetizou e caracterizou a estrutura cristalina de complexos de titânio com os ligantes maltol e guaiacol e verificou a atividade catalítica destes novos complexos na polimerização de olefinas como o etileno e o propileno⁴¹. Posteriormente, nosso grupo de pesquisa sintetizou o complexo análogo de zircônio (diclorobis(3-hidroxi-2-metil-4-pirona)zircônio(IV)) e também o complexo diclorobis(2-hidroxi-1,4-naftoquinona)zircônio(IV) e comparou a atividade catalítica na polimerização homogênea e heterogênea de etileno. O complexo obtido a partir do ligante maltolato mostrou-se mais ativo que o complexo com o ligante naftoquinona tanto em condições homogêneas como em heterogêneas quando suportado em sílica SiO_2 e SiO_2 modificada com MAO³. Posteriormente foi estudada a atividade

catalítica do complexo diclorobis(3-hidroxi-2-metil-4-pirona)titânio(IV) em diferentes suportes, tais como SiO₂, SiO₂ modificada com MAO, MCM-41, Al₂O₃, ZrO₂ e MgO. Resultados de reações de polimerização com etileno mostraram que a maioria destes sistemas heterogêneos foi mais ativa que o complexo homogêneo e que os complexos suportados em SiO₂ 948, MCM-41 e alumina apresentaram maior atividade catalítica⁴. Foi observado que a atividade dos complexos de titânio e zircônio a partir do ligante metilmaltol depende do metal e da razão Al/M. Neste estudo, o complexo de Zr foi mais ativo que o complexo análogo de Ti na polimerização de etileno em uma razão Al/M=2500, enquanto que o complexo de Ti foi mais ativo a menores razões Al/M⁵. Outro complexo análogo bidentado de zircônio, agora derivado da 3-hidroxi-2-etil-4-pirona (etilmaltol) foi proposto para polimerização de etileno. Os polietilenos obtidos apresentaram, dependendo das condições de síntese, altíssimas massas molares similares ao polietileno de ultra-alto peso molecular. Os estudos realizados mostraram que a troca do substituinte metil por etil no ligante pirona exerce uma grande influência na atividade catalítica, independentemente do metal utilizado, resultando em atividades catalíticas superiores⁶.

O aumento da atividade catalítica com o aumento da cadeia na estrutura do ligante nos levou a estudar a síntese de novos complexos maltolatos com estrutura mais volumosa como o 3-hidroxi-2-isopropil-4-pirona, isopropilmaltol.

2.3.2. Ligantes Flavonóides

Os flavonóides geralmente são polifenóis de baixa massa molecular com um ou mais núcleos aromáticos, onde a estrutura básica desses compostos é constituída de 15 átomos de carbono arranjados em três anéis (C6-C3-C6), sendo dois anéis fenólicos substituídos (A e B) e um pirano (cadeia heterocíclica C) acoplado ao anel A⁴², como mostra a Figura 6. Os átomos de carbono são numerados de 2 a 10 nos anéis A e C e de 1' a 6' no anel B.

O termo “flavonóide” deriva do latim *flavus* que significa amarelo¹⁰, porém estes compostos podem apresentar colorações diferenciadas, dependendo dos grupamentos substituintes em cada anel. São substâncias de origem vegetal encontradas em frutas cítricas, flores, sementes, cereais, cascas de árvores, raízes,

talos, água de coco, legumes e em seus produtos de preparação, tais como chás, vinhos e mel de abelhas^{10,42-44}.

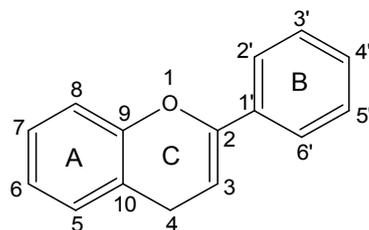


Figura 6. Estrutura básica dos compostos flavonóides.

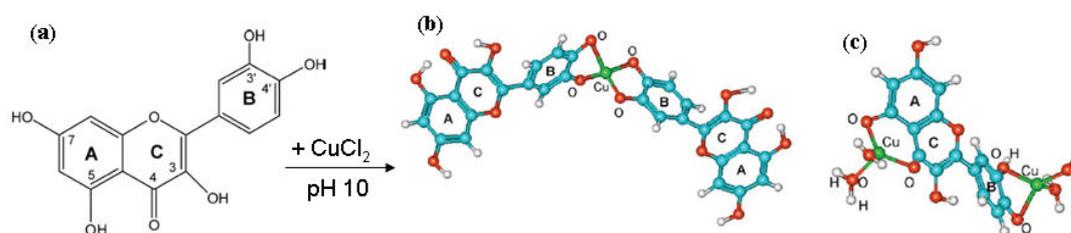
Os flavonóides são compostos amplamente utilizados na medicina e na farmacologia devido à ampla gama de efeitos benéficos que podem apresentar para a saúde humana, sendo a principal como agente antioxidante. A atividade antioxidante destes compostos depende dos grupos substituintes em cada anel e da estrutura do flavonóide. Outras funções como efeito anti-inflamatório, anticancerígeno, analgésico e antialérgico, também podem ser atribuídas a estes compostos^{43,45-46}.

Estudos têm mostrado que as propriedades antioxidantes dos compostos flavonóides podem aumentar e/ou melhorar quando estes formam complexos organometálicos⁴³. Muitos trabalhos indicam que as estruturas dos complexos formados são influenciadas por inúmeros fatores relacionados com a estrutura dos compostos flavonóides que, combinados com alguns íons metálicos (metal-drogas), têm mostrado grande interesse por apresentarem melhoras nos sintomas e patologias causadas por muitas doenças.

Muitos dos trabalhos encontrados na literatura que envolvem a síntese de complexos organometálicos com ligantes flavonóides estão relacionados de alguma forma com o organismo, seja para diminuir ou contornar problemas de saúde ou para aumentar/melhorar a presença de nutrientes.

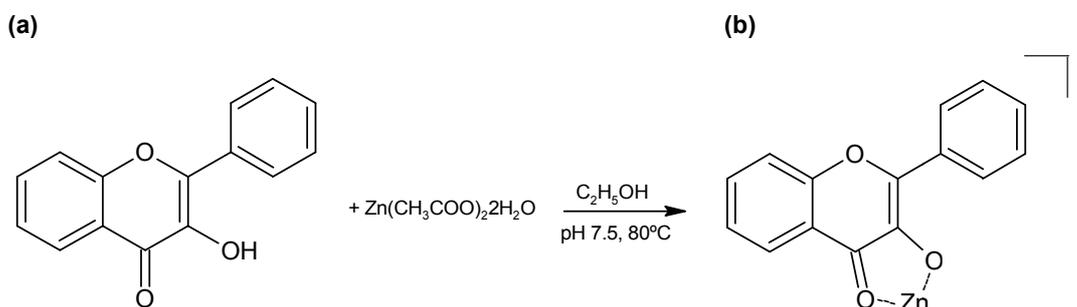
A quercitina, um dos compostos da família dos flavonóides, foi estudada quanto à possível coordenação com íons metálicos. Neste caso, o objetivo não era sintetizar o complexo, mas sim investigar o efeito benéfico da quercitina na presença de radicais metálicos, prevenindo a formação de radicais oxidantes. Com base nisso, estudos mostraram que a presença de metais de transição no organismo, como o ferro e o cobre, pode ser prejudicial devido à interação desses metais com $O_2^{\cdot-}$ e H_2O_2 , sendo capaz de convertê-los em radicais $\cdot OH$ altamente reativos. Em seu trabalho,

Torreggiani estudou o mecanismo de ação do complexo quercetina-Cu(II), formado entre o ligante quercetina e o CuCl_2 , Esquema 2. Resultados de UV-vis, Raman e IR sugeriram a formação de duas espécies diferentes formadas entre o ligante e o metal. Quando o ligante está presente em excesso a maior preferência para coordenação do metal ao anel está no grupo *o*-dihidroxifenil (posição 3' e 4') do anel B. Entretanto, quando a concentração de metal é maior, prevalece a coordenação no grupo benzoil (posição 4 e 5) dos anéis C e A⁴³.



Esquema 2. Síntese do complexo Quercetina-Cu(II): (a) ligante quercetina e estruturas moleculares dos complexos formados a pH 10 e razão M/L de (b) 0,5 e (c) 2⁴³.

Mais recentemente, novos complexos de flavonóides com íons metálicos estão sendo estudados. Subramanian⁴⁷ sintetizou um complexo de zinco com o flavonóide 3-hidroxiavona (3HF), Esquema 3, e investigou a coordenação do metal ao composto orgânico e a eficiência deste novo complexo associada à diminuição de glicose e outros compostos em ratos diabéticos.



Esquema 3. Síntese do complexo flavonol-Zn: (a) ligante 3-hidroxiavona e (b) complexo flavonol-Zn⁴⁷.

Neste estudo, diversas técnicas de caracterização mostraram a coordenação do zinco aos grupos cetona e hidroxila do ligante, $-\text{C}=\text{O}$ e $-\text{C}-\text{OH}$, respectivamente, que

foi considerado como o sítio preferencial para a coordenação do metal. Este complexo foi obtido com um altíssimo rendimento, 98%, numa fração molar metal/ligante de 1:1.

Alguns autores também relatam a síntese de complexos flavonóides sem o interesse em fins biomédicos. Por exemplo, Cornard⁴⁸⁻⁵⁰ investigou e caracterizou a formação de diferentes complexos entre o Al(III) e ligantes flavonóides. O objetivo dos estudos era somente determinar a composição estequiométrica dos complexos, a estabilidade em diferentes meios e o mecanismo de formação dos mesmos. Também já foram estudados complexos de Fe(III) com quercitina e morina⁵¹; complexo de 5,7 dihidroxiflavona com Al(III)⁵²; complexos de Al(III) e Zn(II) com flavonóides quercitina, rutina e galangina⁴⁶, entre outros.

Apesar da quantidade de complexos organometálicos sintetizados com os diferentes tipos de compostos flavonóides, não foi visto na literatura a síntese de complexos entre o ligante 3HF e os metais titânio e zircônio. Além disso, também não foi encontrado estudo envolvendo a síntese de complexos à base de ligantes flavonóides com o intuito de utilizar em polimerização de olefinas. O único trabalho existente na literatura é o realizado nesta tese⁵³ que foi recentemente publicado. O estudo envolveu a síntese de complexos de Ti e Zr com o ligante comercial 3HF e a sua aplicação em reações de polimerização homogênea de etileno.

2.4. CATÁLISE HETEROGÊNEA

Para que catalisadores do tipo *single-site* sejam empregados com sucesso nos processos industriais existentes, eles precisam ser imobilizados em um suporte. Muitos tipos de suportes vêm sendo estudados e usados em sistemas catalíticos para polimerização de olefinas como, por exemplo, SiO₂, SiO₂-Al₂O₃, MgCl₂, MgO, MCM, SBA entre outros⁵⁴. O tipo de suporte é fundamental nas reações heterogêneas porque pode influenciar no comportamento catalítico, aumentando a estabilidade da espécie ativa. Alta porosidade e presença de poros largos no suporte facilita a difusão do monômero durante a polimerização levando ao crescimento regular da cadeia polimérica⁵⁵. Nos últimos anos as pesquisas em polimerização heterogênea envolvendo suportes mesoporosos que são materiais com diâmetro de poro entre 2-50 nm⁵⁶ têm sido intensificadas. Diferentes tipos de silicatos mesoporosos estão disponíveis comercialmente, entre eles os silicatos conhecidos como MCM (*Mobil*

Composition of Matter) e o SBA (*Santa Barbara Amorphous*) ambas marcas registradas. Os três silicatos MCM mais importantes são MCM-41 (hexagonal), MCM-48 (cúbico) e MCM-50 (lamelar), Figura 7. Entretanto, o mais utilizado é o MCM-41, já que as outras duas formas são termicamente instáveis e de difícil preparação. Já o SBA pode ser subdividido em SBA-1 e SBA-11 (cúbico), SBA-12 (hexagonal 3D), SBA-14 (lamelar), SBA-15 (hexagonal 2D) e SBA-16 (cúbica, estrutura de gaiola)⁵⁶.

O MCM-41 é um silicato com poros unidimensionais com cerca de 30 Å dispostos em um arranjo hexagonal que foi descoberto em 1990 por pesquisadores japoneses e mais tarde produzido pela *Mobil Corporation Laboratories*. Alguns anos mais tarde foi sintetizado o SBA-15 com poros maiores em torno de 60-70 Å, garantindo maior estabilidade à sílica. Este material foi de grande interesse não apenas por causa do tamanho dos poros, mas também devido às propriedades de resistência térmica, mecânica e química que o tornou uma opção preferível para aplicação em catálise e processos industriais⁵⁷⁻⁵⁸. Estes suportes diferenciados apresentam mesoporos altamente ordenados, grande superfície específica, matriz hexagonal e enorme volume de poro⁵⁷, o que os torna promissor para grandes aplicações.

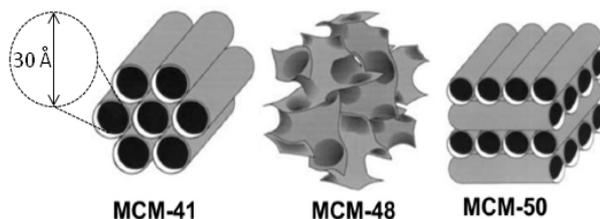


Figura 7. Suportes MCM em suas principais estruturas.

Entretanto os materiais mesoporosos puros apresentam baixa acidez atribuída aos grupos silanóis da superfície, dificultando a capacidade catalítica do catalisador quando este é imobilizado ao suporte. Neste caso se faz necessária a modificação da estrutura com elementos alternativos para tentar promover um ganho de acidez no suporte. Sítios ácidos de Brønsted são criados a partir da substituição de átomos de silício por átomos de alumínio na superfície do suporte⁵⁹.

Muitos trabalhos descritos na literatura informam aumento considerável na atividade catalítica quando o MCM-41 é modificado com Al. Além disso, a

quantidade de Al presente na matriz do suporte e o método de imobilização do catalisador no suporte também devem ser considerados. Entretanto, a comparação de diferentes estudos é sempre difícil, uma vez que cada grupo de pesquisa utiliza diferentes condições experimentais na catálise e na polimerização, o que acaba gerando conflitos de resultados. Campos e colaboradores⁶⁰ estudaram alterações no comportamento catalítico do catalisador metalocênico comercial Cp_2ZrCl_2 suportado em MCM-41 puro e modificado com Al em diferentes razões de silício sobre alumínio (Si/Al=16, 30 e 47) utilizando dois métodos de imobilização: impregnação direta do catalisador no suporte e pré-tratamento do suporte com MAO. No método de impregnação direta foi observado que a presença de Al no MCM-41 provocou um aumento significativo na atividade catalítica com relação ao suporte puro. A maior atividade foi observada com a razão Si/Al=30. Com o aumento excessivo de Al na superfície do suporte há um decréscimo na atividade, mas ainda assim continuou sendo maior que para o MCM-41 puro. Quando foi realizado o pré-tratamento do suporte com MAO houve um decréscimo na atividade catalítica com os suportes modificados com Al nas três razões estudadas. Este fato pode ter acontecido devido ao pré-tratamento com MAO fornecer ao suporte mais centros ácidos de Al devido à presença de trimetilalumínio, TMA.

Mais tarde esse mesmo grupo de pesquisa sintetizou suportes à base de Cp_2ZrCl_2 e MCM-41 modificado com Ga em três razões relativamente baixas de Si/Ga de 47, 116 e 139. Como no estudo anterior, eles verificaram que o aumento de acidez no suporte, agora promovido pelo gálio, aumenta a atividade catalítica quando comparado com o suporte puro. Mesmo pouca quantidade de gálio, Si/Ga=139, foi capaz de imobilizar quatro vezes mais o metaloceno que o suporte puro. Além disso, a adição de Ga também favoreceu a estabilização do sítio ativo como comprovado através dos perfis cinéticos⁶¹⁻⁶².

Para se adequar aos processos industriais resolvemos imobilizar os catalisadores sintetizados em diferentes suportes, SiO_2 , MCM-41 e SBA-15 puros e modificados com elemento alternativo que gere acidez na superfície do material. Assim, poderia ser verificada a influência do suporte na atividade catalítica dos complexos quando utilizados nas reações de polimerização de etileno. Além disso, as controvérsias de resultados existentes na literatura nos levaram a estudar também os diferentes métodos de impregnação do catalisador no suporte com e sem pré-tratamento com um alquilalumínio.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVOS GERAIS

Obtenção de novos catalisadores pós metalocênicos ativos na polimerização de olefinas.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar e caracterizar o ligante isopropilmaltol;
- Sintetizar e caracterizar novos catalisadores pós metalocênicos de Ti à base dos ligantes etilmaltol e isopropilmaltol e de Ti e Zr com o ligante flavonóide 3-hidroxiavona;
- Avaliar a atividade catalítica dos complexos sintetizados na polimerização de etileno;
- Investigar a imobilização dos catalisadores em diferentes suportes, tais como SiO₂, MCM, SBA, etc;
- Estudar os parâmetros reacionais das polimerizações realizadas com estes novos sistemas catalíticos visando aperfeiçoar os processos de síntese;
- Caracterizar os polímeros obtidos.

4. PARTE EXPERIMENTAL

A Tabela 2 relaciona os solventes e reagentes utilizados em todas as etapas. Algumas reações foram realizadas sob atmosfera inerte de argônio/nitrogênio enquanto outras foram manuseadas sem atmosfera inerte.

Tabela 2. Solventes e reagentes utilizados na etapa experimental.

Produto	Procedência	Grau de pureza	Método de purificação
Síntese do Ligante Isopropilmaltol			
Ácido <i>meta</i> -cloroperoxibenzóico	Acros-Organics	70-75 %	-
2-cloropropano	Acros Organics	-	-
Ácido bromídrico 48%	Aldrich	>99,99%	-
Cloreto de isopropilmagnésio	Aldrich	2 mol L ⁻¹ em éter etílico	-
Furfural	Aldrich	99%	-
Iodeto de metila	Aldrich	99%	-
Iodo	Aldrich	>99,8	-
Óxido de prata	Aldrich	-	-
Ácido sulfúrico	Carlo Erba	P.A.	-
Acetona	F. Maia	P.A.	Destilação sob argônio com KMnO ₄ e MgSO ₄
1,4-dioxano	Grupo Química	P.A.	-
Acetato de sódio	Merck	-	-
Sílica gel 70-230 mesch	Merck	-	-
Sílica gel 230-400 mesch	Merck	-	-
Acetato de etila	Nuclear	P.A.	-
Bissulfito de sódio	Nuclear	Solução 30%	-
Cloreto de sódio	Nuclear	Solução saturada	-
Diclorometano	Nuclear	P.A.	-
Éter etílico	Nuclear	P.A.	-
Hexano	Nuclear	P.A.	-
Metanol	Nuclear	P.A.	Destilação sob argônio com magnésio e iodo
Peróxido de hidrogênio	Nuclear	30 %	-
Tetrahidrofurano	Nuclear	P.A.	Destilação sob argônio com sódio e benzofenona
Carbonato de sódio	Synth	Solução 30%	-
Bicarbonato de sódio	Reagen	Solução saturada	-

Continuação da **Tabela 2**. Solventes e reagentes utilizados na etapa experimental.

Produto	Procedência	Grau de pureza	Método de purificação
Síntese do Ligante Isopropilmaltol			
Bromo	Reagen	P.A.	-
Iodeto de potássio	Reagen	Solução 20%	-
Sulfato de magnésio	Vetec	P.A. Anidro	-
Sulfato de sódio	Vetec	P.A. Anidro	-
Cloreto de amônio	-	Solução saturada	-
Magnésio	-	-	-
Síntese dos Complexos			
Etilmaltol	Aldrich	-	-
3-hidroxifavona	Aldrich	-	-
Sílica 948	Grace	-	-
Tetracloro de titânio	Merck	99%	-
Tetracloro de zircônio	Merck	98%	-
Diclorometano	Nuclear	P.A.	Destilação sob argônio com pentóxido de fósforo
Éter etílico	Nuclear	P.A.	Destilação sob argônio com sódio e benzofenona
Hexano	Nuclear	P.A.	Destilação sob argônio com sódio e benzofenona
Tolueno	Nuclear	P.A.	Destilação sob argônio com sódio e benzofenona
SBA-15, Al-SBA-15/33, MCM-41 nano, MCM-41 micro, Al-MCM-41/35	Universidade do Algarve, Portugal	-	-
Reações de Polimerização			
Metilaluminoxano	Aldrich	7% e 10% de Al em tolueno	-
Trimetilalumínio	Aldrich	2 mol L ⁻¹ em tolueno	-
Tolueno	Nuclear	P.A.	Destilação sob argônio com sódio e benzofenona
Etileno	White Martins	Grau polímero	-
Etanol acidificado	-	Solução 10% com HCl	-
Metanol acidificado	-	Solução 10% com HCl	-

4.1. SÍNTESE DO LIGANTE ISOPROPILMALTOL

4.1.1. Rota 1 - Protocolo de Thompson

4.1.1.1. Preparação do cloreto de isopropilmagnésio - Reagente de Grignard (Etapa 1)⁶³

Magnésio em tiras (2,04 g), cortado e lixado, foi colocado em um balão de fundo redondo de 250 mL e montado sistema para refluxo. A este balão foi adicionado THF seco até cobrir todo o magnésio, iniciando agitação à temperatura ambiente sob argônio. Em outro balão de 150 mL foi preparada uma solução contendo 2-cloropropano (5,0 mL) em THF seco (45 mL). Esta solução preparada foi transferida lentamente para o balão de 250 mL contendo o magnésio em THF. Uma quantidade pequena de iodo sólido foi adicionada para ativar a reação. A reação foi mantida em agitação à temperatura ambiente durante 17 horas. Após, o sistema foi aquecido à temperatura de 95°C por 3 horas. Ao final deste período, observou-se que o magnésio metálico não foi totalmente consumido.

4.1.1.2 Síntese do 1-(2-furil)-2-metil-1-propanol (Etapa 2)⁴⁰

Furfural (3 mL) foi adicionado a um balão de 250 mL e submetido à agitação e atmosfera inerte de argônio. A este balão foi adicionado THF seco (30 mL) e o sistema foi resfriado a -78°C com banho de gelo seco/acetona. Lentamente toda mistura obtida na etapa anterior foi adicionada ao balão e o sistema mantido em agitação nesta temperatura por 1,5 horas. Após este período, a temperatura foi elevada para 0°C com banho de gelo por 1 hora. O sistema foi resfriado a -78°C e adicionado NH₄Cl saturado. As fases foram separadas e a fase aquosa extraída com éter etílico (3x30 mL). Os extratos orgânicos foram unidos, e a solução resultante foi seca com sulfato de sódio anidro. Após, o solvente foi removido em evaporador rotatório. O produto bruto foi purificado por cromatografia em coluna (1 g de composto/40 g de sílica) usando-se como eluente hexano:acetato de etila (gradiente). **RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃/TMS), δ (ppm):** 7,28 (d, *J*=1,8 Hz, 1H, CH); 6,24 (dd, *J*=1,8, 3,3 Hz, 1H, CH); 6,15 (d *J*=3,3 Hz, 1H, CH); 4,23 (d, *J*=7,2 Hz, 1H, CHOH); 2,20 (m, 1H, OH); 2,1 (m, 1H, CH); 1,01 (d, *J*=6,7 Hz, 3H, CH₃); 0,82 (d,

$J=6,7$ Hz, 3H, CH₃). RMN de ¹³C (APT) (75 MHz, CDCl₃/TMS), δ (ppm): 156,4; 141,8; 110,2; 106,6; 73,6; 33,4; 18,8; 18,4.

4.1.1.3. Síntese do 3-hidroxi-2-isopropil-4-pirona (Etapa 3)⁴⁰

A um balão de duas bocas adaptado a um condensador de refluxo e sob atmosfera de argônio, adicionou-se isopropilfurol (1,1 g) e metanol seco (17 mL). A esta mistura, resfriada a 0°C e em agitação, foi adicionada uma solução de acetato de sódio (2,2 g) em metanol seco (4,4 mL) e bromo (0,9 mL). Manteve-se a reação por 1,5 horas sob agitação a 0°C. Em seguida foi adicionado novamente bromo (0,9 mL) e removido o banho de gelo. Adicionou-se água destilada (35 mL) e manteve-se a mistura reacional em agitação à temperatura ambiente por 2 horas. Após este tempo a reação foi transferida para um balão de uma boca e colocada no evaporador rotatório para remover o metanol. Adicionou-se ao produto bruto resultante HBr 48% (14 mL) e refluxou-se a 90°C esta mistura, sob agitação por 2 horas. Passado este tempo a mistura foi resfriada à temperatura ambiente e transferida para um funil de separação. Adicionou-se diclorometano e as fases foram separadas. A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e o solvente removido no evaporador rotatório. O produto bruto foi fracionado por cromatografia em coluna (1 g de composto/30 g de sílica) usando-se hexano:acetato de etila como eluente (gradiente). Observou-se por RMN de hidrogênio sinais correspondentes à presença do produto de interesse nas frações obtidas.

4.1.2. Rota 2

4.1.2.1. Síntese do 1-(2-furil)-2-metil-1-propanol (Etapa 1)⁴⁰

A um balão de 500 mL sob atmosfera de argônio e agitação adicionou-se furfural (5,5 g; 57 mmol) e éter etílico seco (60 mL). Esta solução foi resfriada a -78°C e a seguir, adicionou-se cloreto de isopropilmagnésio comercial (35 mL, 71 mmol). A reação foi mantida nesta temperatura por 45 minutos e após a 0°C por 2 horas. Após verificar o consumo do material de partida por CCD, a reação foi resfriada a -78°C e a seguir, adicionou-se uma solução de NH₄Cl saturada. A fase orgânica foi separada e a fase aquosa foi extraída com éter etílico (3x100 mL) e seca

com sulfato de sódio anidro. O solvente foi removido no evaporador rotatório. O composto bruto foi purificado por cromatografia em coluna usando sílica gel (1 g de composto:30 g de sílica) e hexano/acetato de etila como eluente. O isopropilfurol foi obtido com rendimento de 77% e os dados espectroscópicos correspondem àqueles apresentados no item 4.1.1.2.

4.1.2.2. Síntese do 6-hidroxi-2-isopropil-3-pirona (Etapa 2)⁶⁴⁻⁶⁵

A um balão de 100 mL foi adicionado o isopropilfurol (700,9 mg, 5,0 mmol) e diclorometano (24 mL) em agitação a 0°C. A este balão foi adicionado lentamente *m*CPBA - ácido meta-cloroperoxibenzóico (1,72 g, 10,0 mmol) permanecendo em agitação nesta temperatura por 1 hora. Após este tempo a mistura foi resfriada a -75°C e em seguida filtrada em funil de Büchner. O solvente foi removido por pressão reduzida e o produto bruto purificado por cromatografia em coluna em sílica gel (1 g de composto:30 g de sílica) usando como eluente hexano:acetato de etila:ácido acético 90:9:1. Após purificação obteve-se o produto de interesse, óleo amarelo, em 60% de rendimento como uma mistura de diastereoisômeros na proporção de 7:3. **RMN de ¹H (300 MHz, CDCl₃/TMS), δ (ppm):** 6,97-6,88 (m, =CH), 6,17-6,08 (m, =CH), 5,70-5,62 (m, =CH), 4,42 (d, *J* = 2,4 Hz, isômero majoritário, CHCO), 3,92 (dd, *J* = 2,5, 1,0 Hz, isômero minoritário, CHCO), 4,00 (br, OH), 2,50-2,38 (m, CH(CH₃)₂), 1,03 e 0,88 (2d, *J* = 5,1 Hz, isômero majoritário, 2CH₃), 1,05 e 0,94 (2d, *J* = 5,1 Hz, isômero minoritário, 2CH₃); **RMN de ¹³C (75 MHz, CDCl₃/TMS), δ (ppm):** isômero majoritário: 197,7; 145,4; 127,8; 87,5; 78,4; 28,7; 19,0; 16,3; isômero minoritário: 197,1; 149,1; 129,3; 91,2; 83,1; 28,9; 19,1; 16,5.

Após várias tentativas de realizar esta reação utilizando-se diferentes condições experimentais e variações estequiométricas foi possível otimizar o rendimento da reação para 60%.

4.1.2.3. Síntese do 2-isopropil-6-metoxi-3-pirona (Etapa 3)⁶⁴

A um balão de 25 mL sob atmosfera de argônio, adicionou-se o produto da etapa anterior 6-hidroxi-2-isopropil-3-pirona (312,4 mg; 2,0 mmol), acetona seca (10 mL), MeI (1,0 mL; 16 mmol) e Ag₂O (231,7 mg; 1,0 mmol). A reação permaneceu em agitação à temperatura ambiente com exclusão de luz por 18 horas. O produto

bruto foi purificado por coluna cromatográfica em sílica gel com hexano:acetato de etila 97:3 como eluente. Não houve a necessidade de purificação nesta etapa, obtendo-se o produto de interesse como um óleo amarelo com 75% de rendimento. **RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3/TMS), δ (ppm):** 6,86 e 6,84 (2dd, $J=10,2$, 1,5 Hz e $J=10,2$, 3,6 Hz, =CH); 6,12 e 6,07 (2dd, $J=10,2$, 1,5 Hz e $J=10,2$, 0,6 Hz, =CH); 5,24 (dd, $J=3$, 1,5 Hz, CHOCH_3); 5,13 (d, $J=3,6$ Hz, CHOCH_3); 4,25 (d, $J=2,7$ Hz, 1H, CH); 3,86 (dd, $J=3,7$, 1,3 Hz, 1H, CH); 3,57 e 3,50 (2s, 2 OCH_3); 2,42 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,08 e 1,05 (2d, $J=5,7$ Hz, 2 CH_3); 0,95 e 0,89 (2d, $J=6,7$ Hz, 2 CH_3). **RMN de ^{13}C (APT) (75 MHz, CDCl_3/TMS), δ (ppm):** 196,7; 196,3; 147,1; 143,3; 129,6; 128,2; 97,2; 94,1; 83,0; 78,0; 56,3; 56,1; 29,2; 28,3; 19,2; 19,1; 16,7; 16,0.

4.1.2.4. Reação de epoxidação do intermediário 2-isopropil-6-metoxi-3-pirona (etapa 4)⁶⁶

Adicionou-se a um balão de 25 mL 340,4 mg (2,0 mmol) da 2-isopropil-6-metoxi-3-pirona obtida na etapa anterior, 4 mL de éter etílico e resfriou-se a 0°C em agitação. A esta mistura adicionou-se 1 mL de solução aquosa de Na_2CO_3 5% e 0,9 mL de uma solução de H_2O_2 15%. A mistura reacional foi mantida a 0°C por 2,5 horas. Após, mais 0,9 mL de solução H_2O_2 30% foi adicionado em duas etapas e a reação permaneceu em agitação a temperatura ambiente por 4 horas. Ao final, foi adicionado 4 mL de solução saturada de NaCl e a fase aquosa foi extraída com éter etílico (4x5 mL). Juntaram-se as fases orgânicas e secou-se com sulfato de sódio anidro. O solvente foi removido em evaporador rotatório e o produto bruto foi diretamente utilizado na próxima etapa sem purificação. No espectro de RMN de hidrogênio, observou-se os sinais em 3,42 e 3,46 ppm referentes aos hidrogênios do grupo $-\text{OCH}_3$ e os hidrogênios característicos de epóxidos na região de 2,2 a 2,4 ppm.

4.1.2.5. Síntese do 3-hidroxi-2-isopropil-4-pirona (Etapa 5)⁶⁶

Em um balão de 10 mL foi adicionado o produto bruto da etapa anterior, 1,8 mL de 1,4-dioxano, 0,9 mL de H_2O e 0,35 mL de H_2SO_4 concentrado. A mistura reacional foi refluxada a 100°C por 5 horas. Após, foi diluída com 5 mL de H_2O e a fase orgânica extraída com diclorometano (4x5 mL). Juntaram-se as fases orgânicas

e secou-se com sulfato de sódio anidro. O solvente foi removido em evaporador rotatório. O produto bruto foi purificado por cromatografia em coluna (1 g de composto:15 g de sílica) usando como eluente hexano:acetato de etila 80:20. Obteve-se o produto bruto como um óleo amarelo com rendimento de 55%. **RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3/TMS), δ (ppm):** 7,77 (d, $J=5,5$ Hz, =CH, H_6); 7,00 (m, 1H, -COH, H_3); 6,45 (d, $J=5,5$ Hz, =CH, H_5); 3,38 (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, H_7); 1,26 (d, $J=6,9$ Hz 2 CH_3 , $\text{H}_{8,9}$). **RMN de ^{13}C (APT) (75 MHz, CDCl_3/TMS), δ (ppm):** 173,6; 157,1; 154,4; 141,7; 113,1; 67,1; 27,5; 19,3.

4.2. SÍNTESE DOS COMPLEXOS^{3,67}

Todas as manipulações foram realizadas em atmosfera inerte de argônio, seguindo a técnica padrão de Schlenk. Os solventes foram secos de acordo com os métodos descritos na literatura⁶⁸. Os ligantes comerciais etilmaltol e 3-hidroxiflavona foram utilizados sem prévia purificação. Para a síntese dos complexos com Zr foi inicialmente preparado o aduto correspondente, $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$.

4.2.1. Síntese do aduto $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ ⁶⁹

Em um balão schlenk de 250 mL foi adicionado 6,4 g de ZrCl_4 (27 mmol) e dissolvido em 100 mL de diclorometano. Foi adicionado 5,10 mL de THF (63 mmol) lentamente a esta solução e o sistema foi submetido à agitação a temperatura ambiente por 2 horas. Após, o sobrenadante (de coloração rosa) foi filtrado em funil schlenk com vidro sinterizado e ao filtrado foi adicionado 55 mL hexano e deixado em repouso no freezer durante a noite. O sobrenadante do filtrado foi removido por seringa e o sólido remanescente, $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$ de coloração rosa, foi seco no vácuo.

4.2.2. Síntese do complexo com o ligante sintetizado isopropilmaltol (Complexo 1)

O ligante isopropilmaltol (102 mg, 0,66 mmol) foi dissolvido em CH_2Cl_2 (2 mL) e em seguida adicionado lentamente o TiCl_4 (0,04 mL, 0,33 mmol). A reação permaneceu em agitação à temperatura ambiente por 2 horas. Após, o solvente foi removido e o complexo lavado 3 vezes com 4 mL de éter etílico, purificado com uma

mistura de diclorometano/hexano e seco sob vácuo. O **complexo 1** diclorobis(3-hidroxi-2-isopropil-4-pirona)titânio(IV) foi obtido como um sólido marrom escuro com 85% de rendimento. **Análise elementar:** (%) para $C_{16}H_{18}O_6TiCl_2$ ($M = 424,77$ g/mol) - teórico: C 45,20 %, H 4,24 %, encontrado C 43,92 %, H 4,07 %. **RMN de 1H (300 MHz, $CDCl_3$), δ (ppm):** 8,07 (d, $J=5,1$ Hz, 1H, H_6 , isômero A); 7,35 (d, $J=6,2$ Hz, 1H, H_6 , isômero B); 6,64 (d, $J=5,1$ Hz, 1H, H_5 , isômero A); 6,06 (d, $J=6,2$ Hz, 1H, H_5 , isômero B); 3,48 (m(7), $J=6,9$ Hz, 1H, H_7 , isômero A); 2,78 (m(7), $J=6,8$ Hz, 1H, H_7 , isômero B); 1,31 (d, $J=6,9$ Hz, 6H, $H_{8,9}$, isômero A); 1,10 (d, $J=6,8$ Hz, 6H, $H_{8,9}$, isômero B).

4.2.3. Síntese do complexo com o ligante comercial etilmaltol (Complexo 2)

O complexo com o ligante comercial etilmaltol foi sintetizado utilizando o mesmo método descrito acima. O **complexo 2** diclorobis(3-hidroxi-2-etil-4-pirona)titânio(IV) foi obtido como um sólido laranja com 89% de rendimento. **Análise elementar:** (%) para $C_{14}H_{14}O_6TiCl_2$ ($M = 396,94$ g/mol) - teórico: C 42,32 %, H 3,53 %, encontrado C 43,00 %, H 3,75 %. **RMN de 1H (300 MHz, $CDCl_3$), δ (ppm):** 8,06 (d, $J=5,1$ Hz, 1H, H_6 , isômero A); 7,32 (d, $J=6,2$ Hz, 1H, H_6 , isômero B); 7,19 (d, $J=6,1$ Hz, 1H, H_6 , isômero C); 6,65 (d, $J=5,1$ Hz, 1H, H_5 , isômero A); 6,07 (d, $J=6,2$ Hz, 1H, H_5 , isômero B); 5,76 (d, $J=6,1$ Hz, 1H, H_5 , isômero C); 3,49 (q, $J=7,0$ Hz, 2H, H_7 , isômero A); 2,91 (q, $J=7,6$ Hz, 2H, H_7 , isômero B); 2,46 (q, $J=7,3$ Hz, 2H, H_7 , isômero C); 1,21 (t, $J=7,0$ Hz, 3H, H_8 , isômero A); 1,31 (t, $J=7,6$ Hz, 3H, H_8 , isômero B).

4.2.4. Síntese dos complexos com o ligante comercial 3-hidroxiavona (Complexos 3 e 4)

Foram sintetizados dois diferentes complexos com a fórmula geral 3-hidroxiavona-M, onde $M = Ti$ ou Zr . Inicialmente o ligante 3-hidroxiavona (100 mg, 0,42 mmol) foi dissolvido em diclorometano. Uma solução do mesmo solvente contendo 0,21 mmol (0,05g de $ZrCl_4 \cdot 2THF$ ou 0,023 mL de $TiCl_4$) do respectivo metal foi adicionado lentamente ao schlenk contendo o ligante dissolvido em diclorometano. A reação permaneceu em agitação à temperatura ambiente por 1,5 horas. Após, o complexo foi lavado com éter etílico (2x), dissolvido em

diclorometano, recristalizado em hexano e seco sob vácuo. O **complexo 3** diclorobis(3-hidroxi-flavona)tânio(IV), sólido marrom escuro, apresentou rendimento de 70%. **Análise elementar:** (%) para $C_{30}H_{18}O_6TiCl_2$ (M = 592,77 g/mol) - teórico: C 60,73 %, H 3,04 %, encontrado C 60,44 %, H 3,08 %. **RMN de 1H (300 MHz, $CDCl_3$), δ (ppm), complexo 3:** 8,52 (d, $J=7,4$ Hz, 2H, $H_{6',2'}$); 8,08 (d, $J=7,8$ Hz, 1H, H_5); 7,81 (dd, $J=1,4$ e 8,6 Hz, 1H, H_8); 7,77 (t, $J=8,7$ Hz, 1H, H_7); 7,6-7,4 (m, 3H, $H_{3',4',5'}$); 7,42 (t, $J=6,5$ Hz, 1H, H_6). **RMN de ^{13}C (75 MHz, $CDCl_3$), δ (ppm), complexo 3:** 171,4 (C_4); 164,9 (C_9); 155,6 (C_2); 147,1 (C_3); 134,9 (C_7); 131,9 (C_4'); 129,7 ($C_{1'}$); 129,3 ($C_{3',5'}$); 129,0 ($C_{2',6'}$); 125,90 (C_5); 125,6 (C_6); 118,3 (C_8); 117,5 (C_{10}). O **complexo 4** diclorobis(3-hidroxi-flavona)zircônio(IV), sólido amarelo, teve um rendimento de 77%. **Análise elementar:** (%) para $C_{30}H_{18}O_6ZrCl_2$ (M = 636,12 g/mol) - teórico: C 56,59 %, H 2,83 %, encontrado C 53,03 %, H 3,09 %. **RMN de 1H (300 MHz, $DMSO-d_6$), δ (ppm), complexo 4:** 8,25 (d, $J=8,3$ Hz, 2H, $H_{6',2'}$); 8,16 (d, $J=8,1$ Hz, 1H, H_5); 7,95 (m, 2H, $H_{7,8}$); 7,65 (td, $J=1,7$ e 6,2 Hz, 1H, H_6); 7,39 (t, $J=8,4$ Hz, 1H, H_4'); 7,30 (t, $J=6,8$ Hz, 2H, $H_{5',3'}$). **RMN de ^{13}C (75 MHz, $DMSO-d_6$), δ (ppm), complexo 4:** 179,3 (C_4); 154,6 (C_9); 148,6 (C_2); 146,2 (C_3); 134,9 (C_7); 130,5 ($C_{1'}$); 130,3 (C_4'); 128,3 ($C_{3',5'}$); 127,2 ($C_{2',6'}$); 125,9 (C_5); 123,7 (C_6); 118,8 (C_{10}); 117,7 (C_8)

4.3. PREPARAÇÃO DOS COMPLEXOS SUPORTADOS

4.3.1. Preparação do complexo 2 em suportes mesoporosos

O complexo 2 foi imobilizado nos suportes mesoporosos SBA-15, Al-SBA-15/33, MCM-41 nano, MCM-41 micro e Al-MCM-41/35, utilizando diferentes métodos de impregnação e sendo preparados no momento das reações de polimerização. As reações foram realizadas no laboratório do Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa, Portugal.

Anteriormente à utilização, os suportes foram secos em um forno com aquecimento de 5°C/min até 400°C com fluxo de 4 L/g.h de ar reconstituído (ALPHAGAZ™ 1 com 20 ± 1 % de O_2 , Air Liquide) durante 1 hora. Após os suportes foram mantidos na mesma temperatura por mais 1 hora com fluxo de nitrogênio (4 L/g.h) e resfriados com o mesmo caudal e com o fluxo de gás inerte. Os

sólidos foram transferidos e estocados em schlenks e usados na catálise heterogênea de acordo com os métodos apresentados abaixo:

4.3.1.1 Método A (impregnação direta)⁶⁰

Uma solução contendo 2,8 μmol do complexo 2 em tolueno foi adicionada a um schlenk contendo uma suspensão de 200 mg de suporte em tolueno. Essa mistura foi agitada durante 10 minutos à temperatura ambiente e em seguida utilizada nas reações de polimerização.

4.3.1.2 Método B (pré-tratamento do suporte com MAO)⁶⁰

Este método foi testado somente com o suporte SBA-15. Em um schlenk foi pesado 787 mg do suporte SBA-15, adicionado 20 mL de tolueno e 1 mL de MAO (3 mmol MAO/1000 mg suporte). A mistura foi mantida em agitação à temperatura ambiente por 16 horas. Após, a agitação foi interrompida por cerca de 2 horas para o sólido decantar e para remover o solvente sobrenadante por seringa. O sólido foi lavado 3 vezes com 20 mL de tolueno. No final foi seco sob vácuo durante a noite e armazenado em frasco schlenk.

Para as reações de polimerização uma solução contendo 3,8 μmol do complexo 2 em tolueno foi adicionada a um schlenk contendo uma suspensão de 200 mg de suporte em tolueno. Essa mistura foi agitada durante 10 minutos à temperatura ambiente e posteriormente adicionada ao reator.

4.3.1.3 Método C (pré-tratamento do catalisador com MAO)

Este método foi desenvolvido somente para este trabalho, não estando descrito na literatura. A uma solução de catalisador em tolueno foi adicionado metilaluminoxano (Al/Ti=150) e a mistura foi agitada por 15 min à temperatura ambiente. Após, 2,8 μmol do complexo 2 pré-ativado com MAO foi adicionado a uma suspensão contendo 200 mg de suporte em tolueno e o sistema agitado por 10 minutos, sendo em seguida utilizado nas reações de polimerização.

4.3.1.4 Teste de clarificação⁶⁰

A mistura contendo o complexo 2, o suporte e o solvente apresenta uma coloração amarela. Para confirmar a imobilização total do complexo no suporte foi realizado o teste de clarificação em todos os métodos que consiste em interromper a agitação do sistema ao fim de 10 min, para que o suporte se deposite ao fundo do schlenk. Se a suspensão apresentar coloração incolor, todo o catalisador foi fixado ao suporte. Caso contrário, mais tempo de reação é necessário até que todo o complexo esteja imobilizado ao suporte. Todos os suportes passaram pelo teste de clarificação com apenas 10 min de reação, independente do método de impregnação utilizado.

4.3.2. Preparação do complexo 3 em sílica SiO₂ 948⁴

O complexo 3 suportado em sílica foi preparado pelo método *grafting*. A sílica foi colocada na estufa a 130°C durante a noite antes de iniciar o processo de ativação do suporte. Após a sílica foi seca em forno tubular (Thermolyne 21100) a duas temperaturas distintas, 450°C chamada de SiO₂(450) e 100°C, SiO₂(100). O forno foi conectado a uma bomba turbomolecular (<10⁻⁴ mbar) (Edward) com vácuo durante 24 horas. Passado este tempo, o suporte (1 g) foi transferido para um schlenk e adicionado 20 mL de tolueno. Uma solução do complexo 3 em tolueno correspondendo a 1% em massa de Ti/suporte (0,151 g do complexo 3) foi transferido à solução contendo o suporte. O sistema permaneceu em agitação em banho de água a 80°C por 1 hora. Após, a solução foi filtrada em funil schlenk e lavada 10 vezes com alíquotas de 2 mL de tolueno. Posteriormente os complexos suportados foram secos sob vácuo durante 8 horas resultando em um pó fino de coloração laranja. Especificações da sílica Grace 948: área específica = 263 m²/g e diâmetro de poro = 270 Å.

4.4. REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

As reações de polimerização de etileno com os complexos 1, 3 e 4 foram realizadas em um reator PARR 4843 de aço com capacidade de 100 mL equipado com agitação mecânica e sistema de aquecimento. Ao reator foram adicionados o solvente seco (30 mL de tolueno), o cocatalisador em diferentes razões molares de

Al/M (Al: MAO e TMA) e o catalisador (1 μmol). As reações foram realizadas a 40°C e 60°C com velocidade de rotação de 200 rpm e variação de pressão de etileno de 1,6; 2,8; 4 e 6 bar. Em algumas polimerizações foi variado o tempo de reação de 30 min, 1 hora e 1,5 horas.

Já as reações de polimerização com o complexo 2 foram realizadas em condições experimentais diferentes no laboratório do Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa, Portugal. As reações foram realizadas em um reator de vidro (Wilmad LabGlass LG-921) com capacidade de 250 mL, agitação magnética e controle de temperatura (reação a 40°C). Foi inserido ao reator, respectivamente, o solvente (tolueno, 50 mL), atmosfera de etileno ($\sim 1,1$ atm), o cocatalisador (MAO, 7% Al em tolueno, Al/Ti=500 e 1500) e o catalisador. No sistema homogêneo foi utilizado 3 μmol de catalisador enquanto que na catálise heterogênea foi utilizado o equivalente a 2,8 e 3,8 μmol de catalisador, dependendo do método de impregnação. Durante a reação os dados de pressão e fluxo de etileno foram monitorados e armazenados. O fluxo de etileno tem uma unidade de SLPM (*standard liter per minute*) e é convertido em consumo de etileno com as unidades kgPE/molTi.h. Os perfis cinéticos correspondem ao consumo de etileno versus o tempo. A integral da curva obtida em função do tempo corresponde a um valor médio de atividade e está de acordo com a massa de polímero recuperado. Ao final de 30 minutos de reação a polimerização é interrompida pela adição de 50 mL de metanol acidificado com HCl (solução 10%). O polímero é lavado 3 vezes com metanol puro em agitação durante três dias consecutivos, filtrado e seco.

4.5. CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTE ISOPROPILMALTOL E DOS COMPLEXOS SINTETIZADOS

4.5.1. Cromatografia em Coluna e em Camada Delgada (CCD)

As purificações dos compostos da síntese do ligante isopropilmaltol por cromatografia em coluna foram realizadas empregando sílica gel 60 (70 – 230 mesh). Cromatografia em Camada Delgada foi utilizada na identificação qualitativa de consumo de material de partida e obtenção de intermediários. As análises foram realizadas em placas de alumínio de 2,5 cm x 5,0 cm com camada de 0,2 mm de

sílica gel 60F-254 (Macherey-Nagel). Os componentes presentes na amostra foram revelados com auxílio de câmara com lâmpada de UV, vanilina e câmara de iodo.

4.5.2. Ressonância Magnética Nuclear de Próton (RMN de ^1H), de Carbono 13 (RMN de ^{13}C) e de Carbono APT (*Attached Proton Test*)

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C foi utilizada para caracterizar os intermediários de cada etapa da síntese do ligante isopropilmaltol e os complexos sintetizados. As análises foram realizadas em um equipamento Varian Inova 300. Os compostos orgânicos sintetizados e os complexos à base de Ti foram dissolvidos em CDCl_3 enquanto que o complexo de Zr foi dissolvido em DMSO-d_6 .

4.5.3. Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

A técnica de UV-Vis foi utilizada para verificar a formação dos complexos através da inserção do metal ao ligante. As análises de absorbância foram realizadas em um Espectrômetro Varian Cary 100 à temperatura ambiente com varredura de 200 a 600 nm. As amostras foram dissolvidas em tolueno seco e analisadas em cubetas de quartzo com caminho óptico de 10 mm.

4.5.4. Análise Elementar (CHN)

O teor de carbono e hidrogênio dos complexos sintetizados foi determinado através de análise elementar de CHN em equipamento PERKIN-ELMER modelo 240. Os valores experimentais encontrados para cada complexo foram comparados com os valores teóricos considerando a massa molar de cada complexo.

4.5.5. Teoria do Funcional de Densidade (DFT)

A energia de todas as espécies calculadas e o percentual de população para os diferentes complexos sintetizados foi obtida por meio de otimização de geometria sem nenhuma restrição através da Teoria do Funcional da Densidade na abordagem de Khon-Shan⁷⁰. Os cálculos foram realizados com um funcional de troca-correlação

híbrido obtido por um ajuste de três parâmetros do potencial de troca–correlação sugerido por Becke⁷¹ com o funcional de correlação com correção pelo gradiente da densidade de Lee, Yang e Parr⁷². Um conjunto de base do tipo Dunning-Huzinaga polarizado⁷³⁻⁷⁴ foi utilizado para os átomos de carbono, hidrogênio, oxigênio e cloro. Para os átomos de titânio e zircônio os elétrons internos foram representados por um potencial efetivo tipo Los Alamos (LANL2) desenvolvido por Hay e Wadt⁷⁵⁻⁷⁶ com os elétrons da valência representados pelo conjunto de base associado de qualidade DZ. Todos os cálculos foram realizados utilizando o Programa Gaussian 03⁷⁷. Nas estruturas, as esferas verdes representam os átomos de cloro; as esferas vermelhas, os átomos de oxigênio; as esferas brancas, os átomos de hidrogênio; as esferas cinzas, os átomos de carbono e as esferas em tamanho maior, o metal Ti ou Zr. As estruturas *cis* de todos os complexos possuem essa configuração porque os átomos de cloro estão dispostos do mesmo lado na molécula. Já nas estruturas *trans* os átomos de cloro estão situados em lados opostos.

4.5.6. Voltametria Cíclica (VC)

As medidas eletroquímicas para os complexos 3 e 4, voltametria cíclica e de pulso diferencial e eletrólise foram realizadas utilizando-se um potenciostato EG&G, modelo 273A da Princeton Applied Research acoplado a um microcomputador compatível. Os espectros eletrônicos foram registrados com uso de um espectrofotômetro da Hewlett – Packard modelo 8453. Para a realização dessas medidas fez-se uso de uma célula eletroquímica provida de uma tampa de teflon com quatro orifícios para adaptar a entrada de gás e os três eletrodos: um de carbono vítreo como eletrodo de trabalho, um de prata/cloreto de prata como referência e um de fio de platina como eletrodo auxiliar. No caso da eletrólise em potencial controlado foi utilizado como eletrodo de trabalho uma rede de platina. As medidas foram realizadas à velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹, na faixa de -2,2 a 1,8 V, sob atmosfera de argônio, em soluções de acetonitrila previamente tratada e usando como eletrólito suporte tetrafluorborato de tetrabutylamônio, cuja concentração na referida solução foi 0,1 mol L⁻¹. O potencial de meia-onda do ferroceno versus prata/cloreto de prata foi determinado e equivale a 0,45 V vs Ag/AgCl. Sucessivos espectros foram obtidos durante o processo redox dos complexos. O eletrólito de

suporte não apresenta nenhum processo redox na faixa de potencial avaliada. As medidas de voltametria foram realizadas na Universidade Federal da Bahia.

4.6. CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES

4.6.1. Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)

O percentual em massa de metal Ti do complexo 3 fixado no suporte SiO₂ 948 foi verificado por RBS. A análise foi realizada no laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS utilizando-se o acelerador TANDETRON de 3 MV (High Voltage Engineering Europe). O feixe utilizado foi de Hélio (He), com energia de 2 MeV com corrente na ordem de 40 nA.

4.6.2. Difração de raios X (DRX)

Os suportes mesoporosos SBA-15, Al-SBA-15/33, MCM-41 nano, MCM-41 micro e Al-MCM-41/35 na forma de pó foram analisados por Difração de raios X para identificação das fases. As amostras foram analisadas em PANalytical X'Pert Pro, usando radiação K alfa do cobre filtrada por Ni e um detector X'Celerator. As análises foram realizadas no Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa, Portugal.

4.6.3. Isotermas de Absorção de Nitrogênio

Isotermas de Adsorção de Nitrogênio dos suportes mesoporosos SBA-15, Al-SBA-15/33, MCM-41 nano, MCM-41 micro e Al-MCM-41/35 foram medidas a -196°C em um equipamento ASAP Micromeritics 2010. Antes das análises as amostras foram submetidas a tratamento a 300°C durante 3 h. As análises foram realizadas no Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa, Portugal.

4.6.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As micrografias dos suportes mesoporosos SBA-15, Al-SBA-15/33, MCM-41 nano, MCM-41 micro e Al-MCM-41/35 foram obtidas em um aparelho JEOL JSM-7001F com diferentes ampliações. As amostras sólidas foram fixadas sobre uma fita de carbono e posteriormente recobertas com ouro. As análises foram realizadas no Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa, Portugal.

4.6.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

As medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão dos suportes mesoporosos SBA-15, MCM-41 nano, MCM-41 micro e Al-MCM-41/35 foram realizadas em um equipamento Hitachi H8100. As amostras foram depositadas em um suporte, *grid*, de Cu/polímero. As análises foram realizadas no Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa, Portugal.

4.7. CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS OBTIDOS

4.7.1. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A temperatura de fusão (T_m) e a cristalinidade (X_c) dos polímeros foram determinadas por Calorimetria Diferencial de Varredura em um equipamento DSC Q20 TA Instruments com aquecimento de 20 a 160°C numa taxa de aquecimento de 10°C/min e com vazão de N₂ de 50 mL/min. As temperaturas de fusão e as cristalinidades dos polímeros foram medidas utilizando a segunda rampa de aquecimento. O grau de cristalinidade dos polímeros foi calculado a partir da relação mostrada na Equação 1.

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

Onde X_c representa o grau de cristalinidade, ΔH_f o calor de fusão da amostra (área da curva endotérmica) e ΔH_f^o o calor de fusão do polietileno completamente cristalino, 269 J/g⁷⁸.

4.7.2. Análise Termogravimétrica (TGA)

O percentual de degradação e de resíduo dos polímeros obtidos a partir dos complexos 1, 3 e 4 foi determinado por Análise Termogravimétrica utilizando o aparelho TGA Q50. As amostras foram colocadas em panelinha de platina, com vazão de nitrogênio de 25 mL/min com rampa de aquecimento de 20°C/min de 30 a 700°C. As análises termogravimétricas dos polímeros preparados com o complexo 2 foram realizadas no equipamento Setaram Setsys Evolution 16 com atmosfera de ar e taxa de aquecimento de 10°C/min até 700°C. As análises dos polímeros com o complexo 2 foram realizadas no Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa, Portugal.

4.7.3. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A massa molar e a polidispersão de alguns polímeros foram determinadas por meio de Cromatografia de Permeação em Gel. As análises foram realizadas em um cromatógrafo GPC PL 220 Polymer com detector RI e VI, equipado com colunas Waters HT6, HT5, HT4 e HT3 no fluxo de 1 mL/min. A calibração foi feita com 16 padrões de poliestireno. Como fase móvel foi utilizado triclorobenzeno (TCB) com 0,1% de BHT a 150°C. As análises dos polímeros foram realizadas na Universidade de Chile.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A etapa inicial (Rota 1 e 2) desse estudo baseou-se no desenvolvimento da síntese do ligante isopropilmaltol, uma vez que não há a comercialização do mesmo.

A etapa seguinte do estudo visou a síntese do complexo de Ti com o ligante isopropilmaltol sintetizado. A síntese do complexo de Ti com o ligante comercial etilmaltol foi realizada para servir como comparativo ao complexo de Ti com o ligante isopropilmaltol. Também foram sintetizados complexos de Ti e Zr com o ligante natural 3-hidroxi flavona que já é comercializado.

Todos os complexos foram sintetizados com o objetivo de atuarem como catalisadores para a polimerização de olefinas. Somente os complexos 2 e 3 foram testados na catálise heterogênea utilizando diferentes matrizes.

A Figura 8 apresenta um esquema ilustrativo mostrando as etapas experimentais descritas acima.

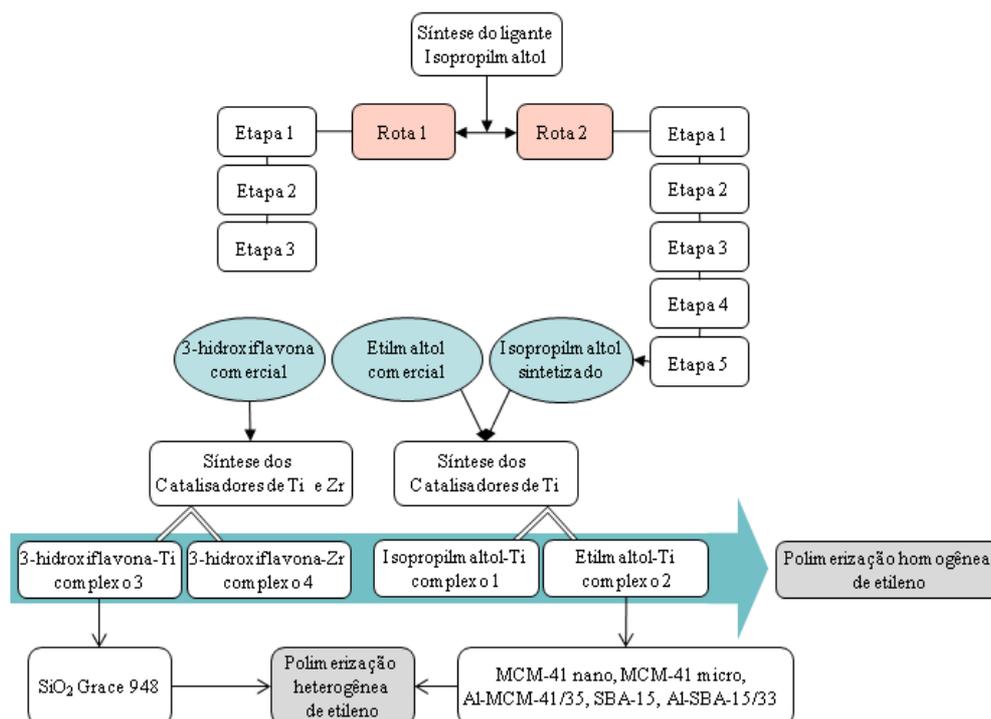
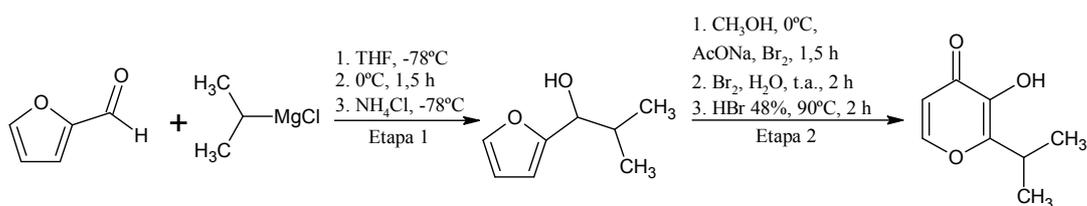


Figura 8. Fluxograma simplificado das etapas experimentais.

5.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTE ISOPROPILMALTOL

5.1.1. Rota 1

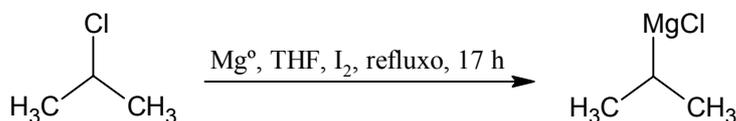
A síntese do isopropilmaltol foi previamente reportada por Thompson⁴⁰ e colaboradores numa reação com rendimento de 15% a partir do furaldeído, Esquema 4. Para esta rota sintética, bromo molecular foi usado na etapa de conversão do 1-(2-fúril)-2-metil-1-propanol em isopropilmaltol, reação também conhecida como Rearranjo de Achmatowicz que pode alternativamente empregar diferentes oxidantes e condições reacionais. Entretanto este protocolo não se mostrou reprodutível em nosso grupo de pesquisa incluindo tentativas no laboratório LOR-PUCRS e Laboratório K215 IQ-UFRGS.



Esquema 4. Esquema da síntese do ligante isopropilmaltol proposto por Thompson.

Descreve-se a seguir, nosso estudo para a reprodução da síntese do isopropilmaltol conforme o protocolo de Thompson.

Inicialmente, optou-se pela preparação do reagente de Grignard a partir do cloreto de isopropilmagnésio, (CH₃)₂CHMgCl, na presença de magnésio metálico, conforme mostrado no Esquema 5.



Esquema 5. Esquema da preparação do reagente de Grignard.

Entretanto, a preparação deste reagente apresentou algumas limitações tais como: após 17h de reação, sob refluxo em THF, observou-se que o metal magnésio não era completamente consumido, dificultando assim a determinação da concentração do cloreto de isopropilmagnésio gerado em solução. Isso pode ser

explicado porque a preparação de reagentes de Grignard secundários a partir dos correspondentes haletos de alquila e magnésio metálico apresenta maior dificuldade comparativamente a sistemas primários alílicos e benzílicos. É importante salientar que em nosso procedimento para a preparação do reagente de Grignard, toda a superfície do magnésio em tiras foi lixada para ativar o metal, removendo a superfície metálica oxidada. O metal foi cortado em pequenos pedaços para assim aumentar a sua área superficial. Na tentativa de determinar a concentração da solução contendo o reagente de Grignard, pesou-se o magnésio residual isolado e observou-se o consumo de apenas 50% do metal introduzido na reação. Após a obtenção da solução contendo o reagente de Grignard, prosseguiu-se a síntese pela adição do organometálico sobre o furfural. A análise do produto bruto da reação por RMN de hidrogênio e carbono evidenciou uma mistura contendo o isopropilfurol contaminado com o material de partida. Assim, foi necessário purificar o produto de reação por cromatografia em coluna.

Após a obtenção do isopropilfurol, prosseguiu-se com a Etapa 2 do protocolo de Thompson que envolve a conversão do isopropilfurol no produto isopropilmaltol utilizando uma estratégia do tipo “*one pot reaction*”, ou seja, uma reação na qual várias etapas reacionais são realizadas em um mesmo reator. Uma vantagem desta estratégia é otimizar a síntese dispensando várias etapas operacionais tais como isolamento e purificação de intermediários. Entretanto esta estratégia de síntese não se mostrou viável em nossas tentativas para a obtenção do produto isopropilmaltol. Após o isolamento do produto bruto de reação verificou-se por RMN de hidrogênio e também por CCD a formação de uma mistura complexa de difícil identificação. O fracionamento do produto bruto por cromatografia em coluna levou a várias alíquotas que foram examinadas por RMN de hidrogênio, entretanto observou-se uma composição complexa de produtos e apenas traços do material de interesse.

A problemática em reproduzir esta síntese envolvendo múltiplas etapas reacionais, deve-se à dificuldade em fazer um acompanhamento analítico das etapas intermediárias, dificultando o controle deste processo. Também deve ser considerado que algumas etapas reacionais não apresentam mecanismos bem determinados, conforme observado em nossa pesquisa bibliográfica.

A Figura 9 mostra o espectro de RMN de ^1H obtido a partir de uma das frações obtidas por cromatografia em coluna onde foi possível observar traços do produto de interesse. Os sinais correspondentes aos hidrogênios H6 e H5 em 7,8 e

6,4 ppm, respectivamente, evidenciam a presença do produto de interesse em baixa concentração.

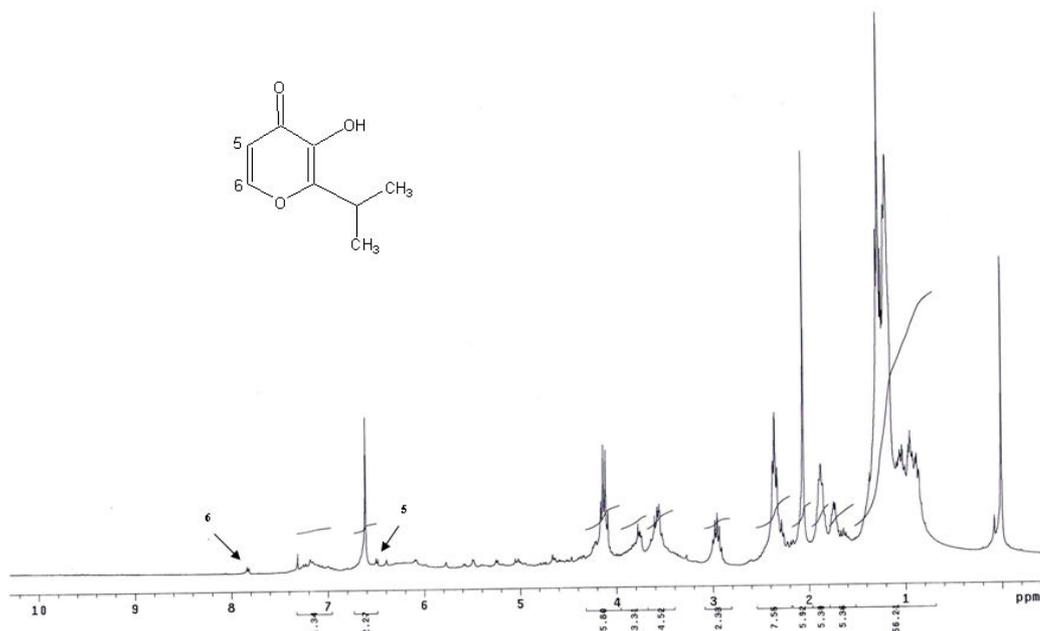


Figura 9. Espectro de RMN de ¹H do ligante isopropilmaltol sintetizado através da Rota 1, em CDCl₃.

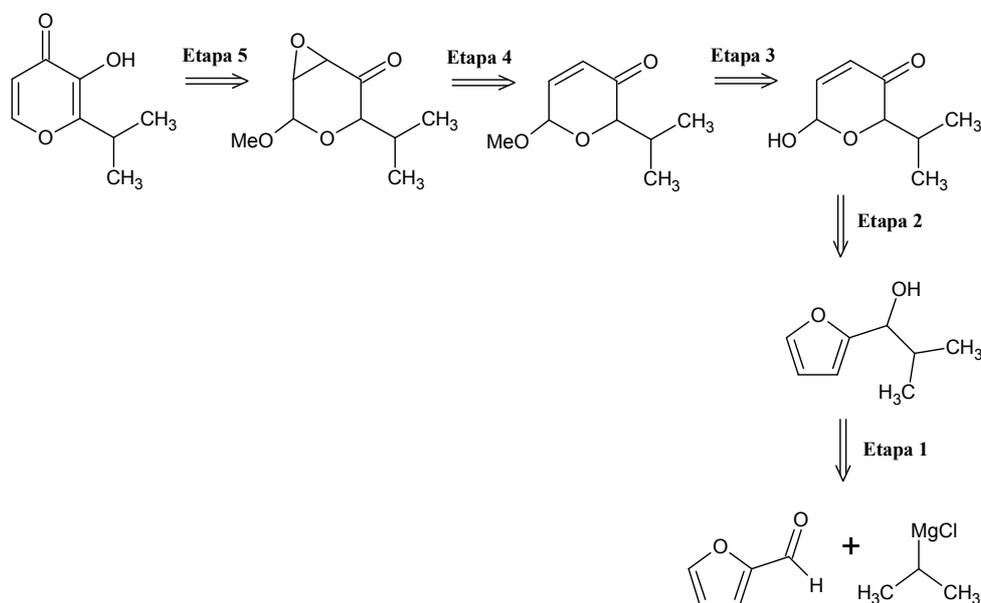
Como não foi possível isolar o composto de interesse por este método optou-se por estudar e desenvolver uma proposta sintética alternativa para obtenção do isopropilmaltol.

5.1.2. Rota 2

Considerando as dificuldades observadas na tentativa de reproduzir o protocolo de Thompson para a obtenção do isopropilmaltol, foi proposto um novo método para a obtenção do ligante de interesse, conforme mostrado na análise retrossintética representada no Esquema 6. Esta proposta está baseada em uma sequência de reações utilizadas na preparação de outros derivados maltolatos disponíveis na literatura.

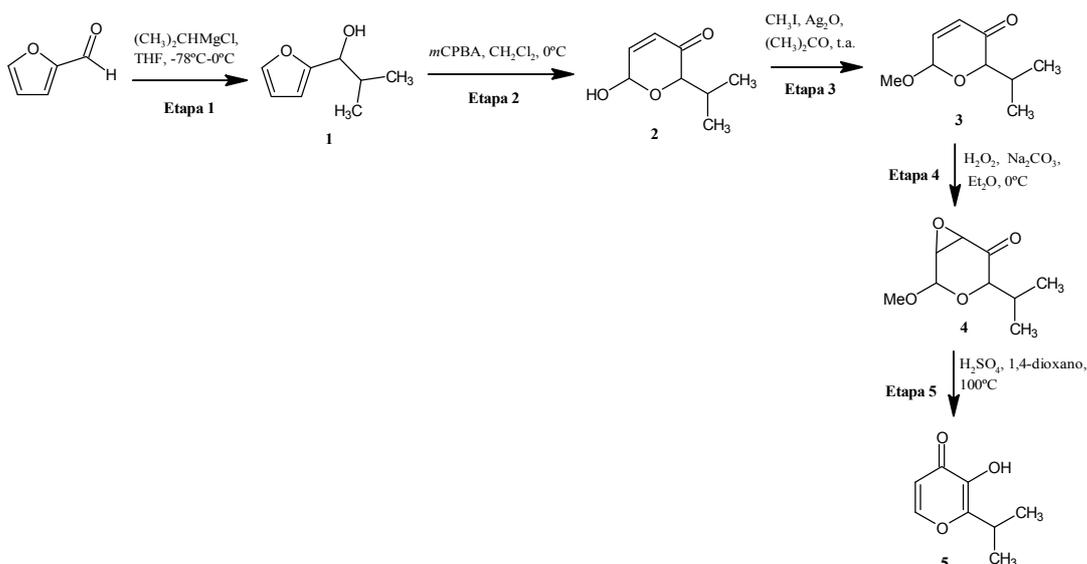
A nova proposta de síntese apresenta a vantagem de permitir o isolamento e caracterização de cada intermediário sintético e controle de grau de pureza tanto dos intermediários quanto do produto final. É importante observar que vários protocolos disponíveis na literatura, para a obtenção de compostos análogos, não apresentavam

informações experimentais precisas para a execução dos experimentos, o que levou à necessidade de fazer uma ampla investigação experimental para a otimização de cada etapa reacional, incluindo variações de estequiometria, tempo reacional, solvente e método de purificação.



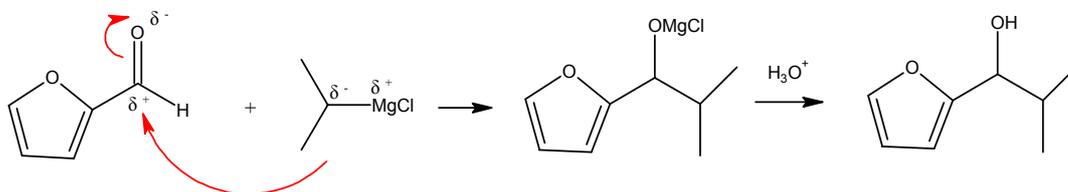
Esquema 6. Análise retró sintética para a síntese do isopropilmaltol.

O Esquema 7 mostra a síntese do isopropilmaltol com as respectivas condições experimentais que foram adaptadas para a obtenção do isopropilmaltol.



Esquema 7. Representação da síntese adaptada do isopropilmaltol com reagentes e condições experimentais respectivos de cada etapa.

O cloreto de isopropilmagnésio (reagente de Grignard) de origem comercial foi adicionado ao furfural, levando ao intermediário hidroxilado, como mostrado no Esquema 8.



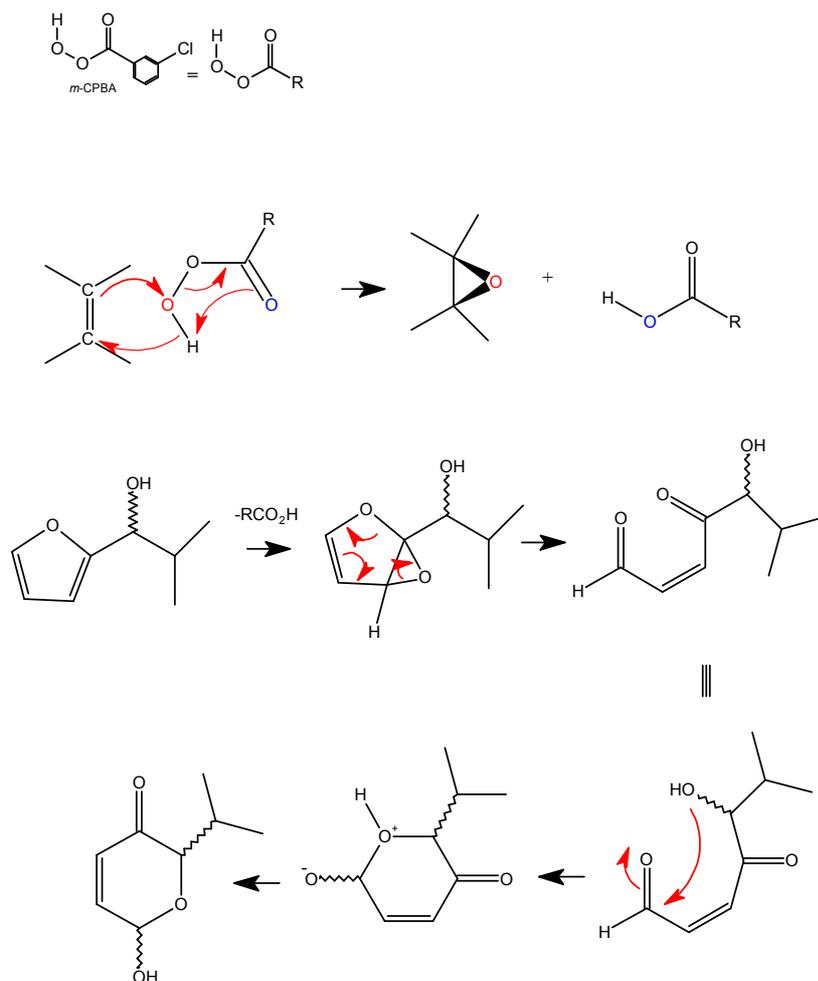
Esquema 8. Formação do intermediário da Etapa 1.

As etapas subsequentes da síntese foram realizadas inicialmente em pequena escala com o objetivo de estudar as melhores condições reacionais, otimização e caracterização dos compostos.

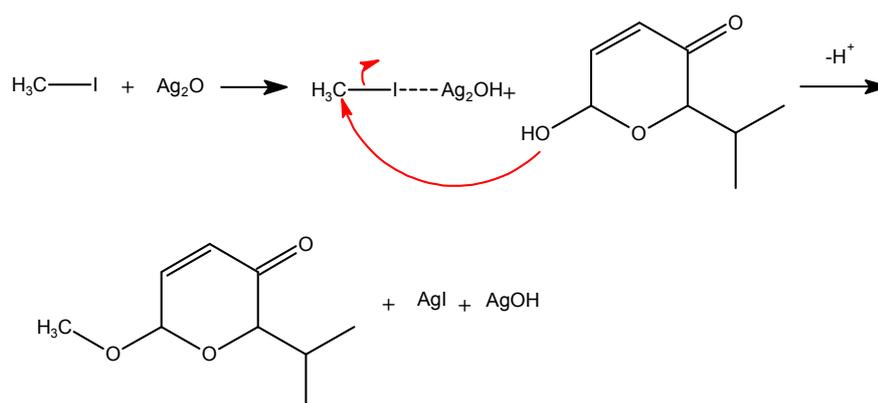
A Etapa 2 consistiu na obtenção do intermediário 6-hidroxi-2-isopropil-3-pirona através de um processo de rearranjo molecular oxidativo. No Esquema 9 mostra-se uma proposta mecanística para a reação de conversão do isopropilfurool na 6-hidroxi-2-isopropil-3-pirona. Inicialmente, tem-se a adição eletrofílica quimiosseletiva do peróxido sobre a ligação dupla com a hidroxila alílica. A etapa seguinte consiste em um rearranjo molecular concertado proveniente da abertura da função epóxido levando a um intermediário acíclico não isolado, o qual leva a uma ciclização intramolecular.

Observou-se que a purificação do produto desta reação é importante para a etapa seguinte, considerando que traços do subproduto ácido *m*-clorobenzóico inviabiliza a etapa seguinte. Para isolar este subproduto, foi necessário estudar vários processos de purificação, incluindo extrações, cromatografia e precipitação a baixa temperatura. Após obter o intermediário purificado, partiu-se para a próxima etapa.

A Etapa 3 envolveu uma reação de metilação via mecanismo $\text{S}_{\text{N}}2$ do grupo hidroxila com iodeto de metila e óxido de prata (Reação de Purdie) levando ao intermediário 2-isopropil-6-metoxi-3-pirona, representado no Esquema 10.

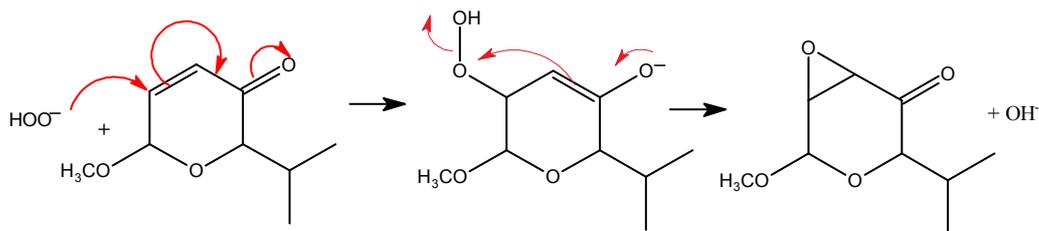


Esquema 9. Formação do intermediário da Etapa 2.



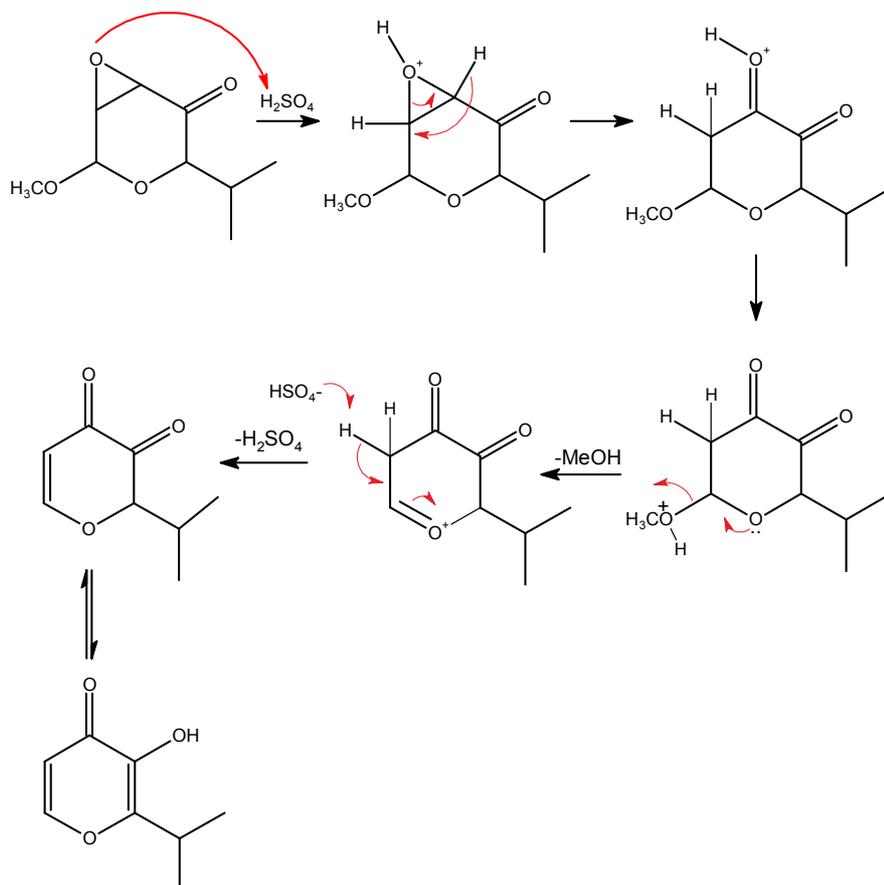
Esquema 10. Formação do intermediário da Etapa 3.

As duas últimas etapas foram baseadas nos estudos de Torii⁶⁶. A 2-isopropil-6-metoxi-3-pirona foi convertida no respectivo epóxido com peróxido de hidrogênio, via mecanismo de adição nucleofílica 1,4 do íon HO_2^- na dupla ligação conjugada, Esquema 11.



Esquema 11. Formação do intermediário da Etapa 4.

Na etapa seguinte, ocorre outro rearranjo molecular, promovido por catálise ácida, que leva ao produto de interesse, 3-hidroxi-2-isopropil-4-pirona. Na literatura, foram encontradas poucas informações mecanísticas referentes a este tipo de rearranjo molecular. No Esquema 12 mostra-se uma proposta mecanística racionalizada por nosso grupo de pesquisa.



Esquema 12. Formação do intermediário da Etapa 5.

A reação de conversão para o produto isopropilmaltol foi monitorada por RMN de ^1H e carbono APT, Figura 10. A remoção do solvente, 1,4-dioxano, que no espectro (a) aparece com um intenso sinal em aproximadamente 3,7 ppm, deve ser

realizada com bastante cuidado, considerando que o isopropilmaltol é volátil. Observou-se que uso de bomba de alto vácuo para remoção do solvente acaba diminuindo drasticamente a massa do produto, pois este é arrastado quando se faz uso de vácuo, o que acaba interferindo no rendimento levando à perda do produto. Portanto, optou-se por remover o 1,4-dioxano por extração com água e subsequente purificação por coluna cromatográfica. O RMN de ^1H mostra o sinal do hidrogênio da hidroxila em 7,00 ppm, assim como os demais sinais de hidrogênio do respectivo composto conforme ilustra a Figura. RMN de carbono APT também ilustra os sinais do composto que são relativos a todos os carbonos. Além disso, também é observado no espectro de RMN de carbono APT sinal do solvente deuterado CDCl_3 em 77 ppm.

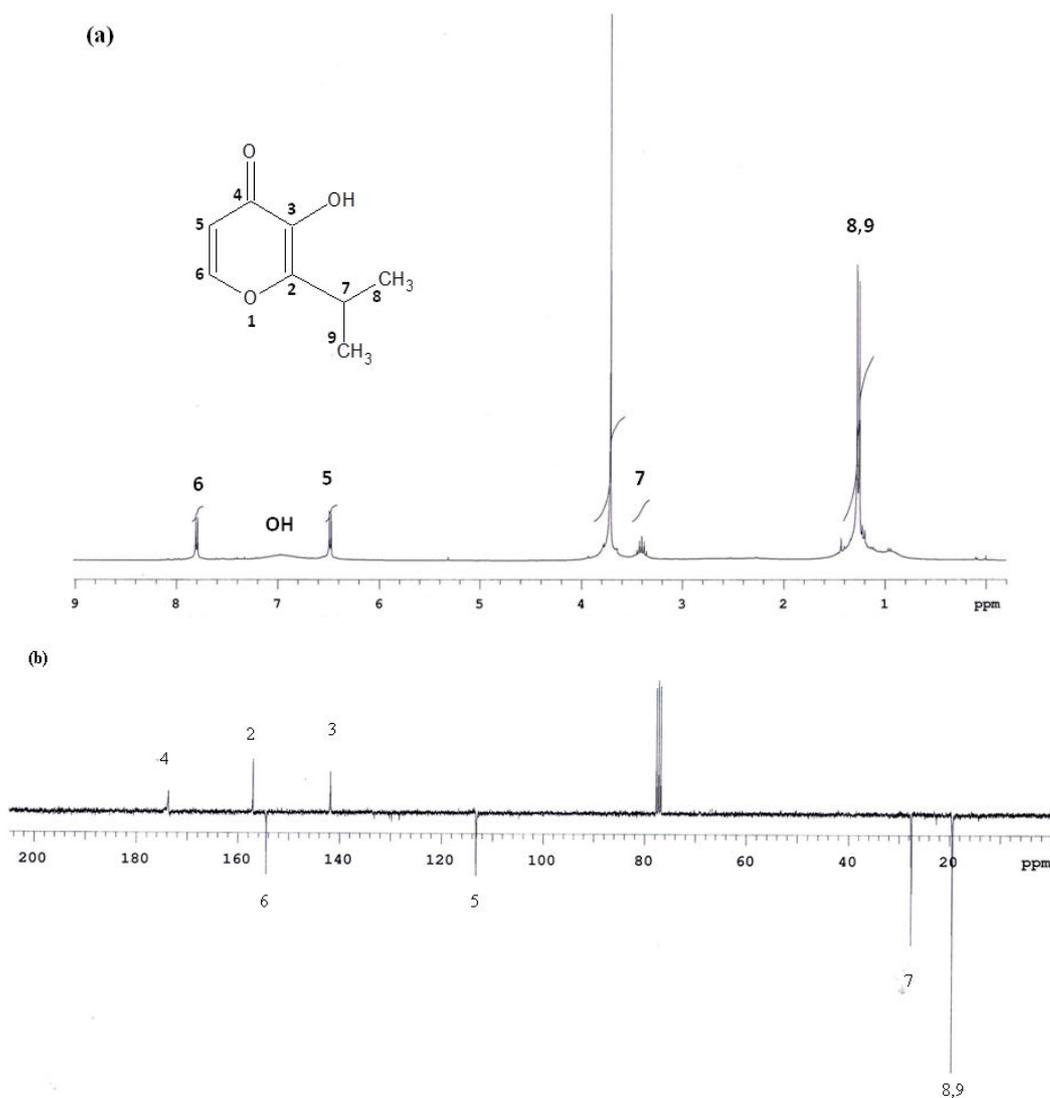
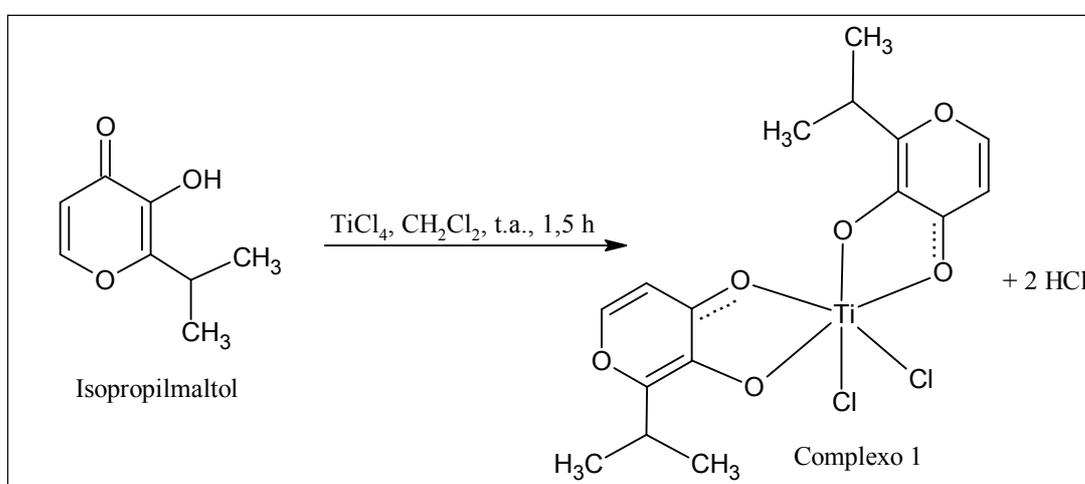


Figura 10. Espectros de RMN do ligante isopropilmaltol obtido a partir da Rota 2:
(a) RMN de ^1H e (b) carbono APT, em CDCl_3 .

5.2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS

5.2.1. Complexo diclorobis(3-hidroxi-2-isopropil-4-pirona) (complexo 1)

A síntese do ligante isopropilmaltol com TiCl_4 em CH_2Cl_2 resultou no complexo 1, envolvendo uma reação bem menos complexa que a síntese do ligante. Entretanto, este complexo teve que ser purificado diversas vezes, pois apresentou picos de impurezas quando analisado por RMN de ^1H . O Esquema 13 mostra a síntese do complexo 1.



Esquema 13. Síntese do complexo 1.

A Figura 11 mostra o espectro de RMN de ^1H do complexo 1 purificado. Comparando este espectro com o espectro de RMN de ^1H do ligante isopropilmaltol, Figura 10(a), observa-se que o sinal de ressonância do grupo hidroxila do ligante em 7,00 ppm desaparece no espectro do complexo, indicando a desprotonação do ligante e a inserção do metal titânio. Além disso, foi visualizada a formação de dois isômeros denominados A e B para o complexo 1, na qual, a partir das integrais dos picos, o isômero A encontra-se em maior proporção (90%) em relação ao isômero B (10%). A coordenação dos átomos de oxigênio do ligante ao metal acarretou numa desblindagem dos prótons H_5 e H_6 para o isômero A dominante, evidenciando uma doação de densidade eletrônica para o metal. Essa desblindagem provocou o deslocamento dos sinais de ressonância de H_5 e H_6 para frequências mais altas no espectro do complexo 1 – isômero A.

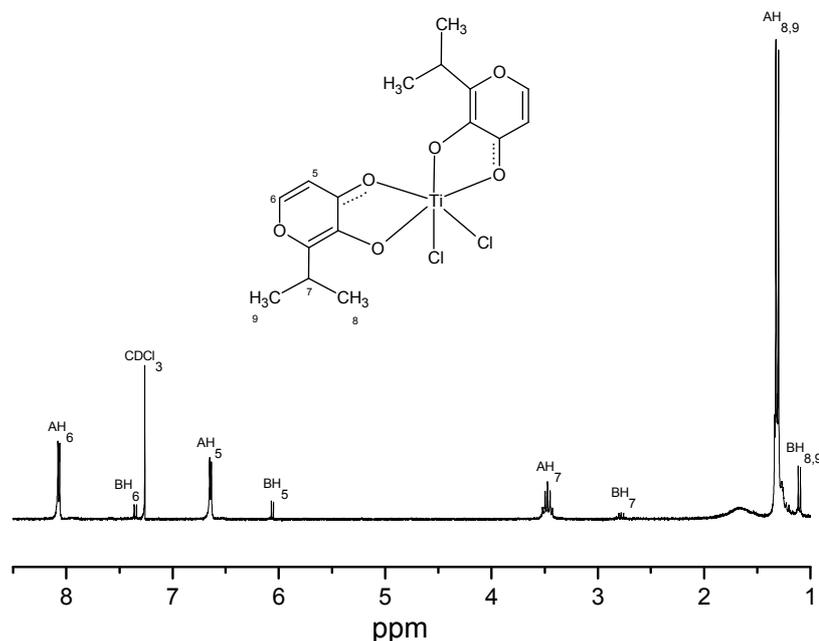


Figura 11. Espectro de RMN de ¹H do complexo 1, em CDCl₃.

A formação de isômeros para o complexo também foi estudada através de cálculos teóricos pela Teoria do Funcional de Densidade (DFT). Os cálculos indicam a existência de cinco diferentes isômeros geométricos estáveis resultantes das diferentes disposições dos átomos de cloro com relação ao titânio no complexo. Destes isômeros dois apresentam configuração *trans* (*Trans1* e *Trans2*) e 3 possuem configuração *cis* (*Cis1*, *Cis2* e *Cis3*). Cada isômero ainda apresenta 3 ou mais confôrmeros sendo que, nos isômeros de mais alta simetria, ocorrem confôrmeros equivalentes. Na Tabela 3 são apresentadas as energias moleculares e energias relativas à configuração de mais baixa energia do sistema, assim como uma estimativa para a percentagem de população de cada espécie isomérica discriminada em suas possíveis conformações considerando-se uma temperatura de 25°C. De todas as estruturas isoméricas calculadas, somente dois isômeros com configuração *cis* possuem energia relativa à configuração de menor energia inferior a 4 kcal/mol e percentual na população superior 0,01 %. A Figura 12 mostra as estruturas calculadas para os isômeros *cis* que apresentam percentual de população acima de zero. Destes, o *Cis3* é responsável pela maior fração percentual de população com 96,72%, sendo seguido pelo *Cis2* com participação percentual de 3,28 %. Os demais

isômeros possuem percentuais insignificantes não podendo ser observados no espectro de RMN.

De fato a Figura 11 mostra a presença de somente dois isômeros A e B em diferentes proporções. Provavelmente o isômero principal denominado como A seja o *Cis3* e o de menor abundância, chamado de B, seja o *Cis2*. A obtenção de complexos com estruturas organizadas com os cloros em posição *cis* é desejável, pois somente as estruturas *cis* são ativas na polimerização de olefinas⁵. Portanto os dois isômeros obtidos na síntese do complexo podem ser considerados ativos nas reações de polimerização de etileno.

Tabela 3. Energias molecular e relativa e % de população para as configurações mais estáveis do complexo 1.

Isômero	Energia (hartree)	Energia Relativa (kcal/mol)	População (%) [*]
<i>Trans1aa</i>	-1160,2388974	8,735	-
<i>Trans1ab</i>	-1160,2377985	9,424	-
<i>Trans1ba</i>	-1160,2380957	9,238	-
<i>Trans1bb</i>	-1160,2370044	9,923	-
<i>Trans2aa</i>	-1160,2431210	6,084	-
<i>Trans2ab</i>	-1160,2419126	6,843	-
<i>Trans2bb</i>	-1160,2405752	7,682	-
<i>Cis1aa</i>	-1160,2433504	5,940	-
<i>Cis1ab</i>	-1160,2424144	6,528	-
<i>Cis1bb</i>	-1160,2414471	7,135	-
<i>Cis2aa</i>	-1160,2496661	1,977	1,89
<i>Cis2ab</i>	-1160,2485844	2,656	0,61
<i>Cis2ba</i>	-1160,2485542	2,675	0,59
<i>Cis2bb</i>	-1160,2474714	3,354	0,19
<i>Cis3aa</i>	-1160,2528171	0,000	54,05
<i>Cis3ab</i>	-1160,2517721	0,656	35,72
<i>Cis3bb</i>	-1160,2508806	1,215	6,95

* Percentual de população das espécies calculado na temperatura ambiente, 25°C.

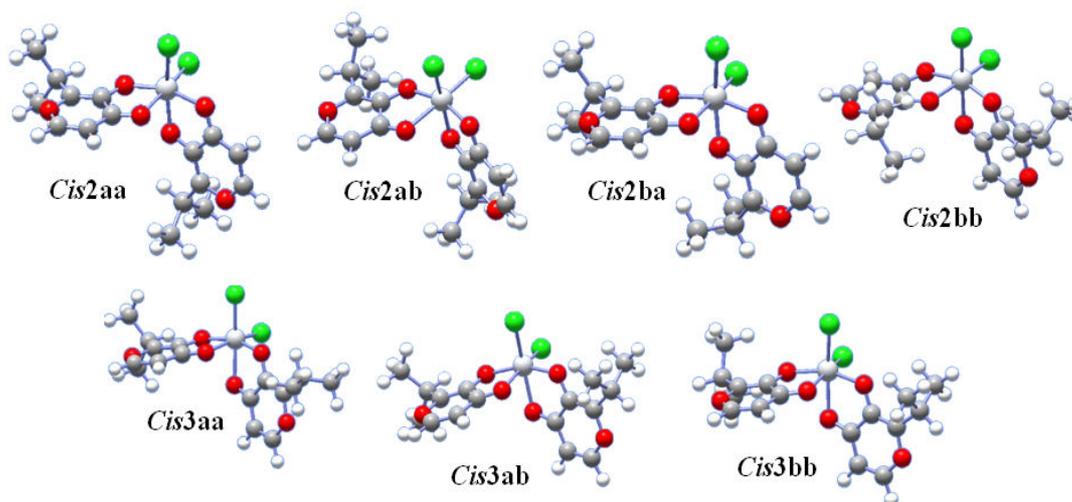


Figura 12. Estruturas dos isômeros *Cis* do complexo 1 com % de população acima de zero, segundo modelo DFT.

O complexo 1 também foi caracterizado por Espectroscopia de UV-Vis. A Figura 13 mostra os espectros do ligante isopropilmaltol e do complexo 1.

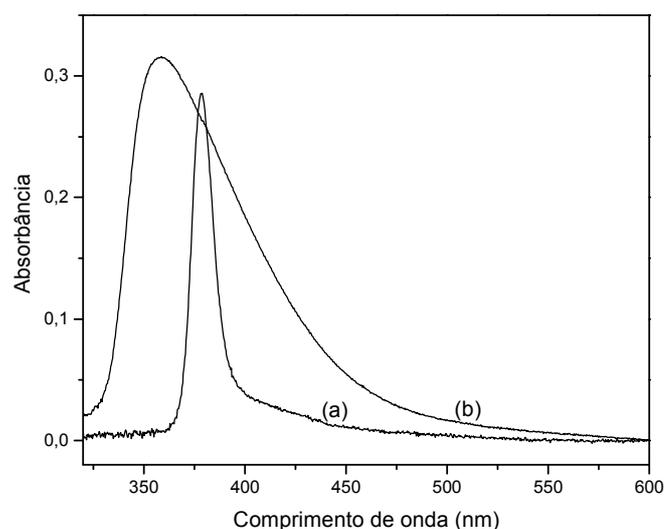


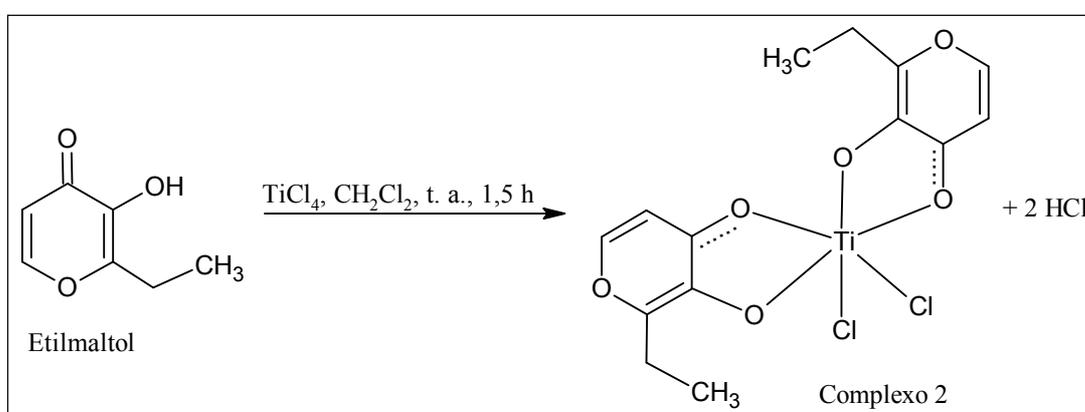
Figura 13. Espectro de absorção UV-Vis do (a) ligante isopropilmaltol e do (b) complexo 1 ($M = 6,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em tolueno).

O ligante isopropilmaltol apresenta uma banda intensa e estreita com $\lambda_{\text{max}} = 378 \text{ nm}$, devido às transições eletrônicas ($\pi \rightarrow \pi^*$) do grupo maltolato. A inserção de metal ao ligante provoca um deslocamento hipsocrômico da absorção, $\lambda_{\text{max}} = 355 \text{ nm}$, para menores comprimentos de onda, devido a diminuição da conjugação e o

surgimento de uma banda larga entre 390 e 525 nm atribuída à transferência de carga metal-ligante, sugerindo a coordenação do ligante maltolato ao titânio.

5.2.2. Complexo diclorobis(2-etil-3-hidroxi-4-pirona)titânio(IV) (complexo 2)

O complexo etilmaltol-Ti, complexo 2, foi sintetizado para servir como comparativo ao complexo 1 obtido a partir do ligante isopropilmaltol e também do complexo análogo de Zr, etilmaltol-Zr, já sintetizado e publicado em outro estudo por nosso grupo de pesquisa. O Esquema 14 mostra a síntese deste complexo.



Esquema 14. Síntese do complexo 2 a partir do ligante comercial etilmaltol.

A formação do complexo 2 foi evidenciada através da comparação entre espectros de RMN de ^1H do ligante e do complexo, Figura 14. Assim como ocorreu para o complexo 1, no complexo 2 também foi observado o desaparecimento do sinal do hidrogênio da hidroxila que no espectro do ligante aparece em 6,66 ppm, indicando a desprotonação por meio da inserção do metal. A inserção do metal para formar o complexo provoca o deslocamento das ressonâncias dos prótons H5 e H6 para frequências mais altas em relação ao espectro do ligante indicando a desblindagem dos hidrogênios aromáticos devido à doação de densidade eletrônica do metal. Da mesma forma que a complexação anterior, esta reação também mostrou a formação de isômeros. A Figura 15 mostra o espectro de RMN de ^1H expandido do complexo 2 e a posição de três isômeros encontrados. Através das integrais de RMN foi possível calcular a proporção de cada isômero: isômero A (74,7 %), isômero B (16,8 %) e isômero C (8,5 %).

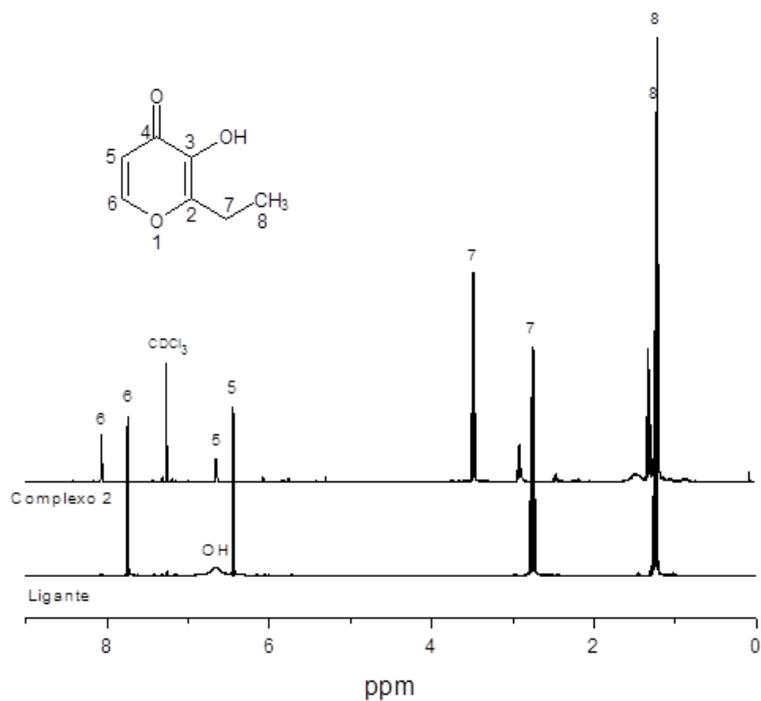


Figura 14. Espectros de RMN de ^1H do ligante etilmaltol e do complexo 2, em CDCl_3 .

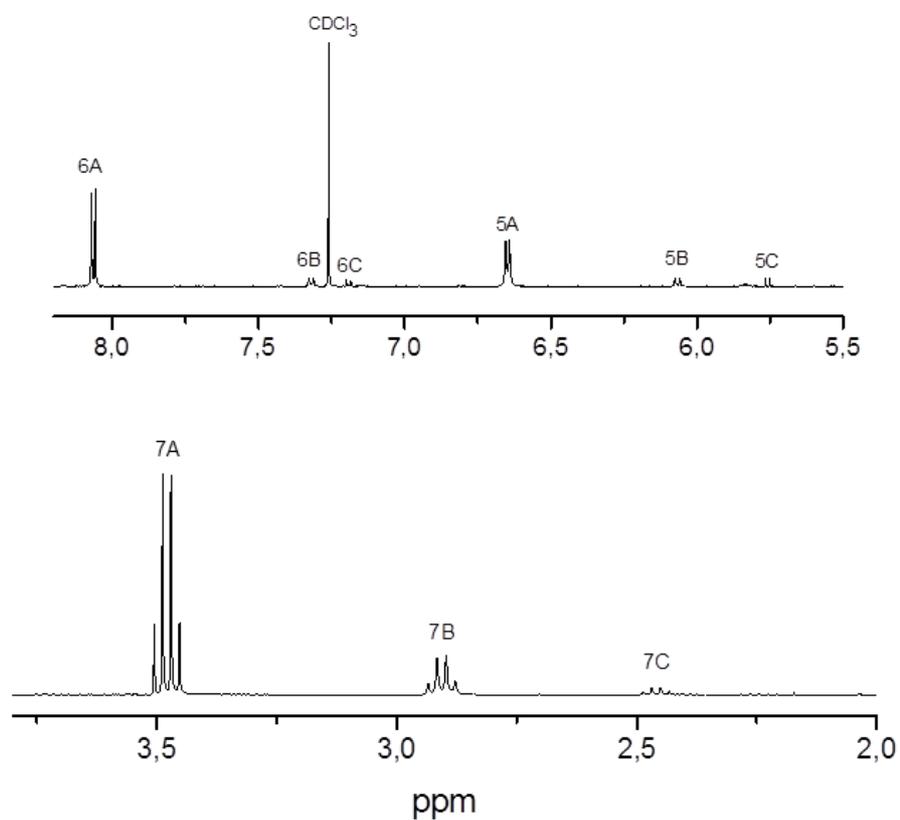


Figura 15. Espectros de RMN de ^1H expandidos do complexo 2, em CDCl_3 .

A existência de isômeros também é prevista por cálculos teóricos usando a Teoria do Funcional de Densidade. As energias relativas relacionadas à configuração de mais baixa energia e a estimativa de percentual de população de cada espécie dos isômeros, considerando temperatura de 25°C, são mostradas na Tabela 4.

Tabela 4. Energias molecular e relativa relacionadas às configurações mais estáveis do complexo 2.

Isômero	Energia (hartree)	Energia Relativa (kcal/mol)	População (%)*
<i>Trans</i> 1a	-1081,5994957	8,855	-
<i>Trans</i> 1b	-1081,5995468	8,823	-
<i>Trans</i> 2a	-1081,6037379	6,193	-
<i>Trans</i> 2b	-1081,6037952	6,157	-
<i>Cis</i> 1a	-1081,6105518	1,917	1,05
<i>Cis</i> 1b	-1081,6104023	2,011	1,08
<i>Cis</i> 1c	-1081,6102113	2,031	0,86
<i>Cis</i> 2a	-1081,6043094	5,834	-
<i>Cis</i> 2b	-1081,6040934	5,970	-
<i>Cis</i> 2c	-1081,6038470	6,124	-
<i>Cis</i> 3a	-1081,6136069	0,000	26,90
<i>Cis</i> 3b	-1081,6134806	0,079	47,08
<i>Cis</i> 3c	-1081,6134292	0,111	22,30

* Percentual de população das espécies calculado na temperatura ambiente, 25°C.

Os cálculos indicam a existência de cinco diferentes isômeros geométricos estáveis resultantes das diferentes disposições dos átomos de cloro com relação ao metal titânio no complexo, que são mostrados na Figura 16. Destes isômeros, dois apresentam configuração *trans* (*Trans*1 e *Trans*2) e três apresentam configuração *cis* (*Cis*1, *Cis*2 e *Cis*3), sendo que cada isômero ainda apresenta dois ou mais confôrmeros equivalentes.

De todas as estruturas isoméricas calculadas, somente dois isômeros com configuração *cis*, *Cis*1 e *Cis*3, possuem energia relativa à configuração de menor energia e percentual na população superior 0,01 %. A partir deste estudo pode-se dizer que o isômero *Cis*3 majoritário, com percentual de população acima de 96 %, corresponde ao isômero A e o isômero *Cis*1 minoritário corresponde ao isômero B, ambos observados por RMN de ¹H.

De fato, o espectro de RMN de ^1H mostra a presença de três isômeros. Provavelmente o principal isômero, A, corresponde à estrutura *Cis3* enquanto os isômeros B e C, em menor proporção, correspondem ao *Cis1* e *Cis2*, respectivamente. Estes complexos com os cloros na posição *cis* são desejáveis porque apenas as estruturas *cis* são ativas na polimerização de olefinas⁵. Portanto, todos os isômeros obtidos na síntese deste complexo podem ser considerados ativos nas reações de polimerização de etileno.

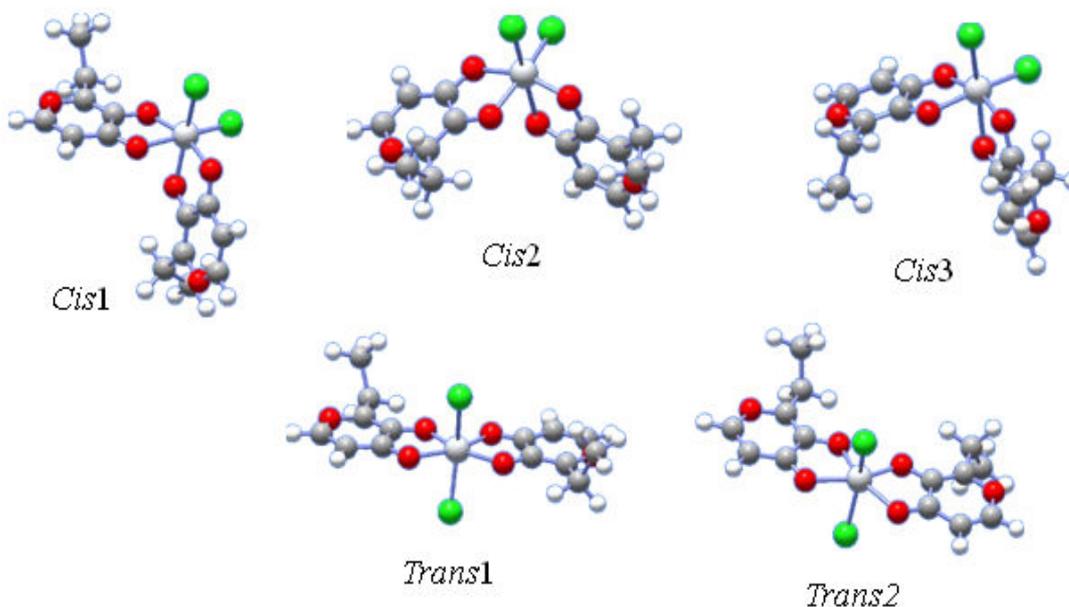


Figura 16. Estruturas dos possíveis isômeros para o complexo 2.

A Figura 17 mostra os espectros de absorção UV-Vis para o ligante etilmaltol e o complexo 2 com bandas características na região do ultravioleta.

O ligante apresenta uma banda estreita e intensa com absorção máxima em $\lambda_{\text{máx}} = 286 \text{ nm}$ ($\pi \rightarrow \pi^*$) e uma banda larga menos intensa em $\lambda_{\text{máx}} = 335 \text{ nm}$ ($n \rightarrow \pi^*$). Já o espectro do complexo mostra duas bandas relativamente mais largas que as do ligante deslocadas para maiores comprimento de onda. A primeira banda do complexo mostra absorção máxima em $\lambda_{\text{máx}} = 293 \text{ nm}$ enquanto que a segunda banda é observada em $\lambda_{\text{máx}} = 357 \text{ nm}$. O aparecimento dessas faixas mais largas pode surgir a partir da transferência de carga do orbital do ligante para o orbital do metal, evidenciando a formação do complexo.

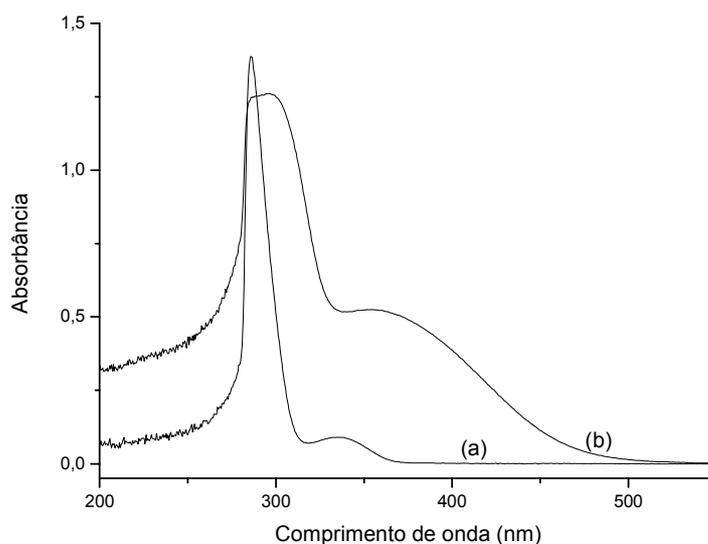
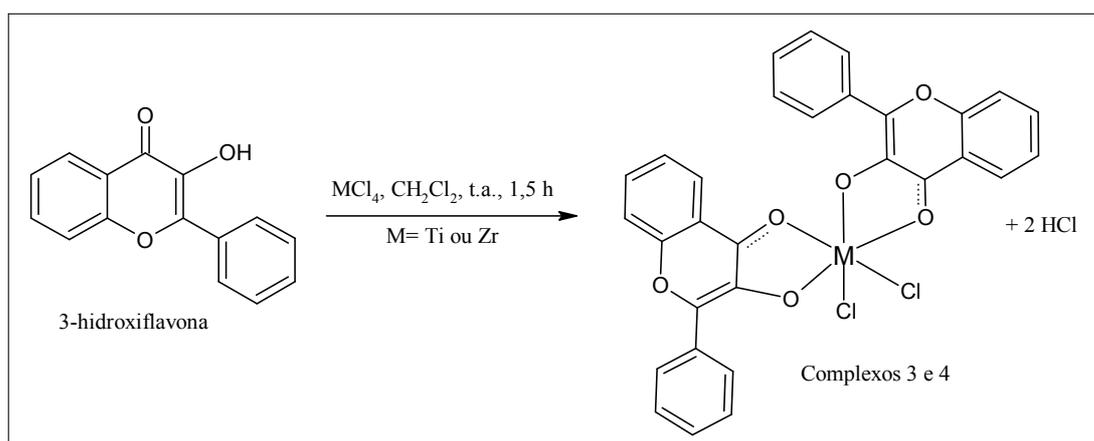


Figura 17. Espectro de absorção UV-Vis do (a) ligante etilmaltol e (b) complexo 2 em tolueno à temperatura ambiente com concentração de $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

5.2.3. Complexos diclorobis(3-hidroxi-flavona)titânio(IV) (complexo 3) e diclorobis(3-hidroxi-flavona)zircônio(IV) (complexo 4)

Os complexos 3 e 4 foram sintetizados a partir do ligante comercial 3-hidroxi-flavona com TiCl_4 e $\text{ZrCl}_4 \cdot 2\text{THF}$. O Esquema 15 mostra a síntese desses complexos.



Esquema 15. Síntese dos complexos 3 e 4 a partir do ligante comercial 3-hidroxi-flavona.

A Figura 18 faz uma comparação entre os espectros de RMN de ^1H do complexo 3 com o ligante 3-hidroxi-flavona. Analisando a figura pode-se observar a

presença do pico em 7,07 ppm relativo ao hidrogênio do grupo hidroxila no espectro do ligante e o desaparecimento deste mesmo pico no espectro do complexo 3, indicando a desprotonação do ligante devido à inserção do metal. Também foi possível observar o deslocamento de todos os sinais relativos aos hidrogênios do ligante para maiores frequências no espectro do complexo, indicando a formação do mesmo. Foi observada a formação de isômeros em pequena quantidade na região entre 8,03 – 7,94 ppm e 7,73 – 7,65 ppm, porém não foi possível identificar e quantificar os possíveis isômeros.

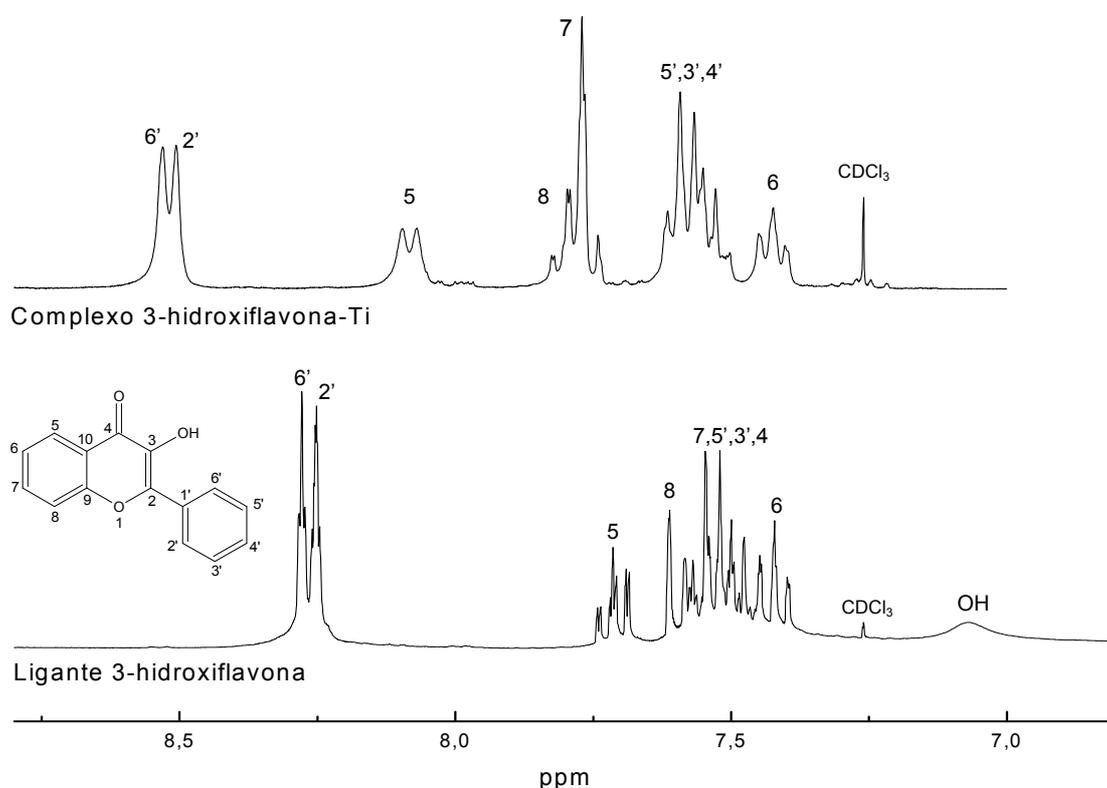


Figura 18. Espectros de RMN de ^1H expandidos do ligante comercial 3-hidroxi flavona e do complexo 3, em CDCl_3 .

Os espectros de RMN de ^{13}C do ligante 3-hidroxi flavona e do complexo 3 são mostrados na Figura 19 na região de 180 - 110 ppm. Examinando os dois espectros pode-se observar a formação do complexo 3 devido ao deslocamento dos sinais de carbono no espectro do complexo, provocados pela coordenação do metal ao ligante. Os picos relativos aos carbonos 2 e 3 sofrem maior deslocamento em comparação aos demais carbonos da estrutura por estarem mais próximos à ligação com o metal.

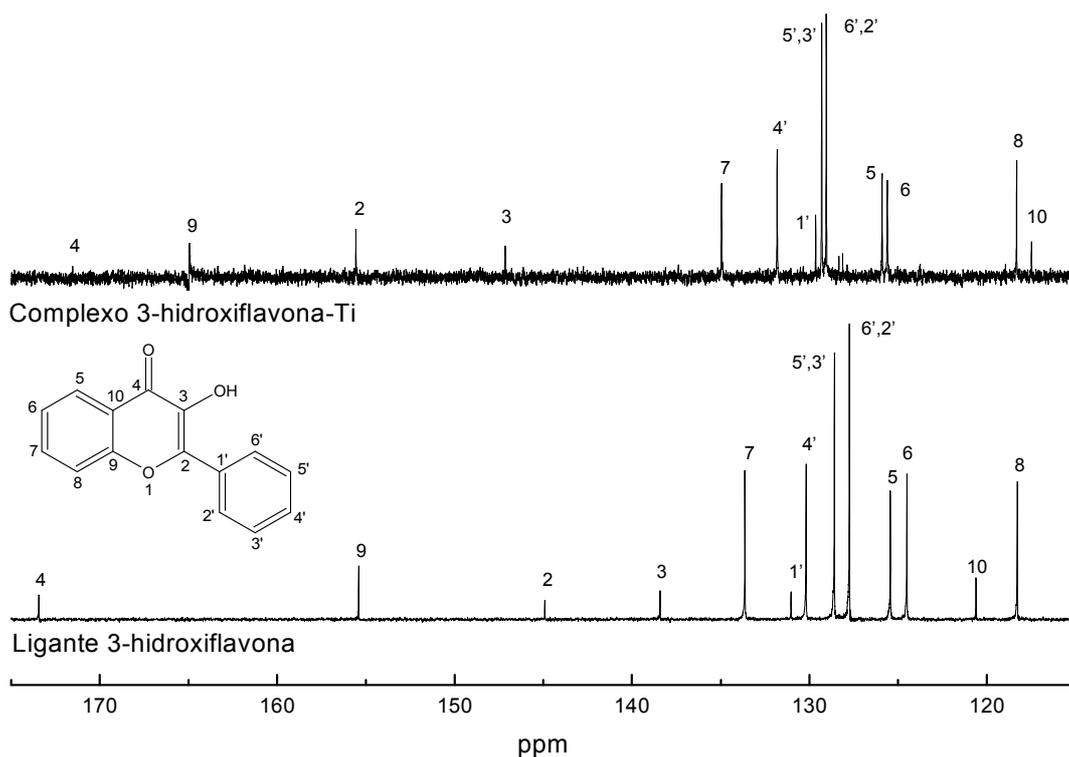


Figura 19. Espectros de RMN de ^{13}C do ligante comercial 3-hidroxiflavona e do complexo 3, em CDCl_3 .

A Figura 20 mostra os espectros de RMN de ^1H do ligante 3-hidroxiflavona e do complexo 4. No espectro do ligante aparece o pico em 9,64 ppm relativo ao hidrogênio da hidroxila. Este sinal não é observado no espectro do complexo 4 devido à inserção do metal para formação do mesmo. Além disso, também é observado um pequeno deslocamento dos sinais dos demais hidrogênios do complexo com relação ao ligante. Neste espectro também foi observada a formação de isômeros entre 8,59 – 8,44 ppm e entre 7,61 – 7,49 ppm, porém como estão em pequena quantidade não foi possível identificar e quantificar.

A Figura 21 mostra os espectros de RMN de ^{13}C expandidos do ligante 3-hidroxiflavona e do complexo 4. Os deslocamentos químicos de ^{13}C do ligante são relatados na literatura^{48,79} e os valores que encontramos estão de acordo com os dados fornecidos. Analisando os espectros de ambas as amostras observa-se que ocorreu um pequeno deslocamento de todos os sinais dos carbonos do complexo 4 devido à inserção do metal e a formação do complexo.

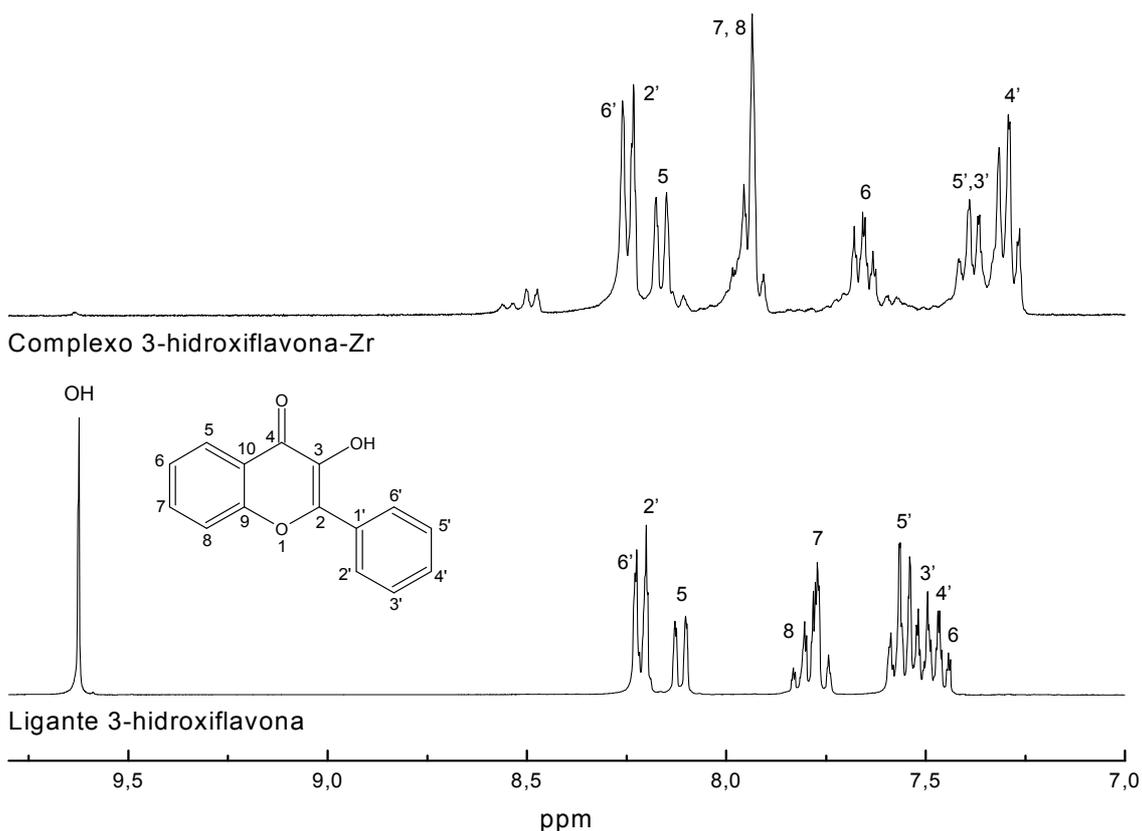


Figura 20. Espectros de RMN de ^1H expandidos do ligante comercial 3-hidroxi-flavona e do complexo 4, em DMSO-d_6 .

Como não foi possível quantificar o número de isômeros e nem o respectivo percentual de população para os complexos 3 e 4 pela técnica de RMN, foi utilizado o método teórico de DFT. Este estudo mostra que, teoricamente o complexo 3 de Ti pode apresentar cinco isômeros: três com configuração *cis* e dois com configuração *trans*. Já o complexo 4 de Zr apresenta um isômero a mais que o seu complexo análogo, sendo três com configuração *cis* e três com configuração *trans*. As estruturas desses isômeros são apresentadas na Figura 22.

A Tabela 5 exibe as energias dos complexos 3 e 4 relativas às configurações apresentadas na Figura 22, assim como o percentual de população de cada espécie. O estudo comparativo da diferença de energia dos estereoisômeros pelo método de DFT mostra que as estruturas *cis* de ambos os complexos possuem menor energia relativa que as estruturas *trans*, o que torna os isômeros *cis* mais prováveis de existirem. Dentre as configurações *cis*, o *Cis2* de ambos complexos 3 e 4 é a estrutura de menor energia e com maior percentual de população, acima de 92%, portanto a mais estável e mais provável de existir. Em seguida aparece o isômero

Cis1 para ambos complexos e, por fim, o *Cis3* com percentual de população de 0,09% para o complexo 4. O isômero majoritário observado nos espectros de RMN de ^1H dos dois complexos são relativos às estruturas *Cis2*, enquanto que os isômeros minoritários podem provavelmente ser relativos às estruturas *Cis1* e *Cis3*. Este resultado é muito favorável, pois somente as estruturas *cis* de complexos são ativas na polimerização de etileno⁵.

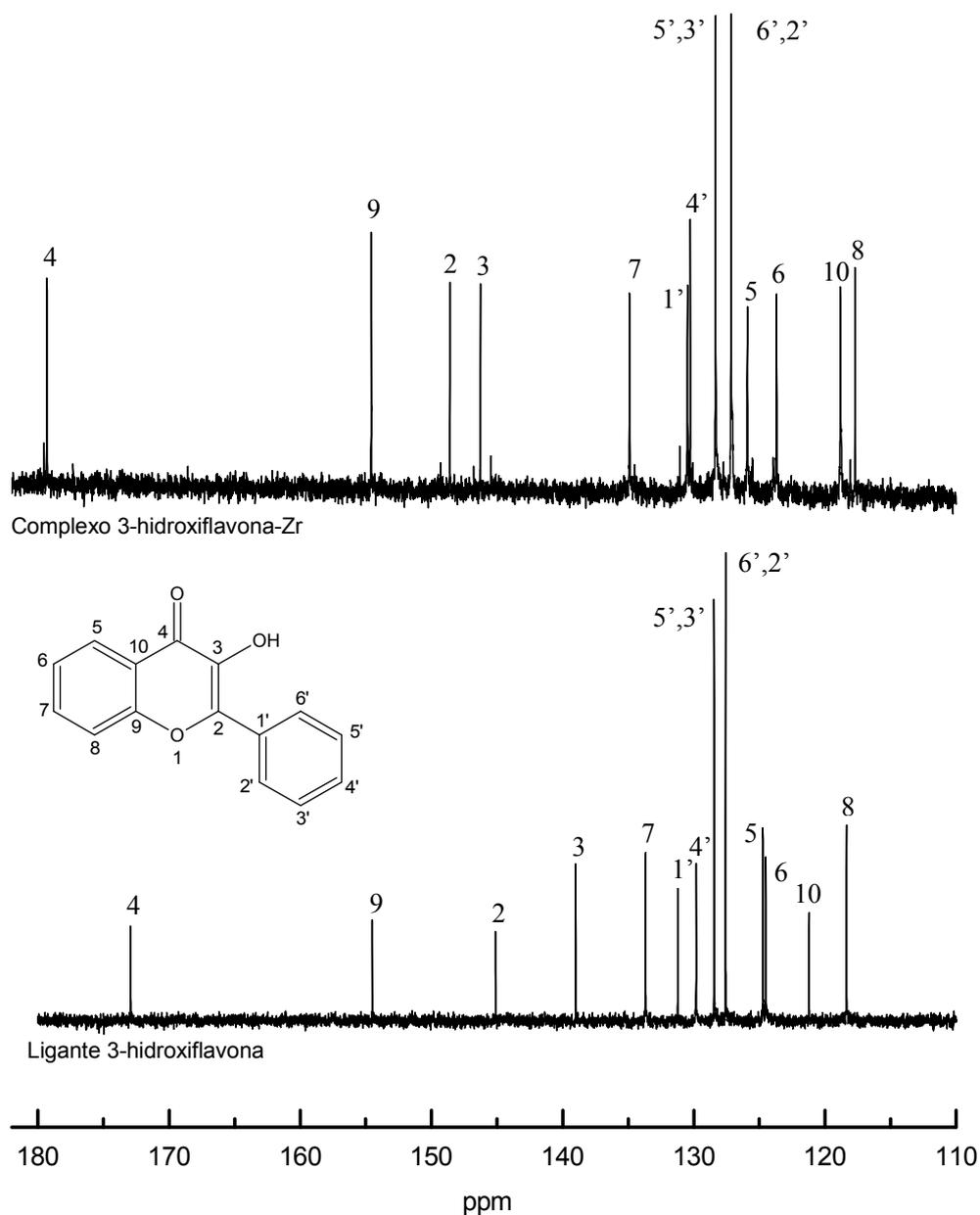


Figura 21. Espectros de RMN de ^{13}C do ligante comercial 3-hidroxi flavona e do complexo 4, em DMSO-d_6 .

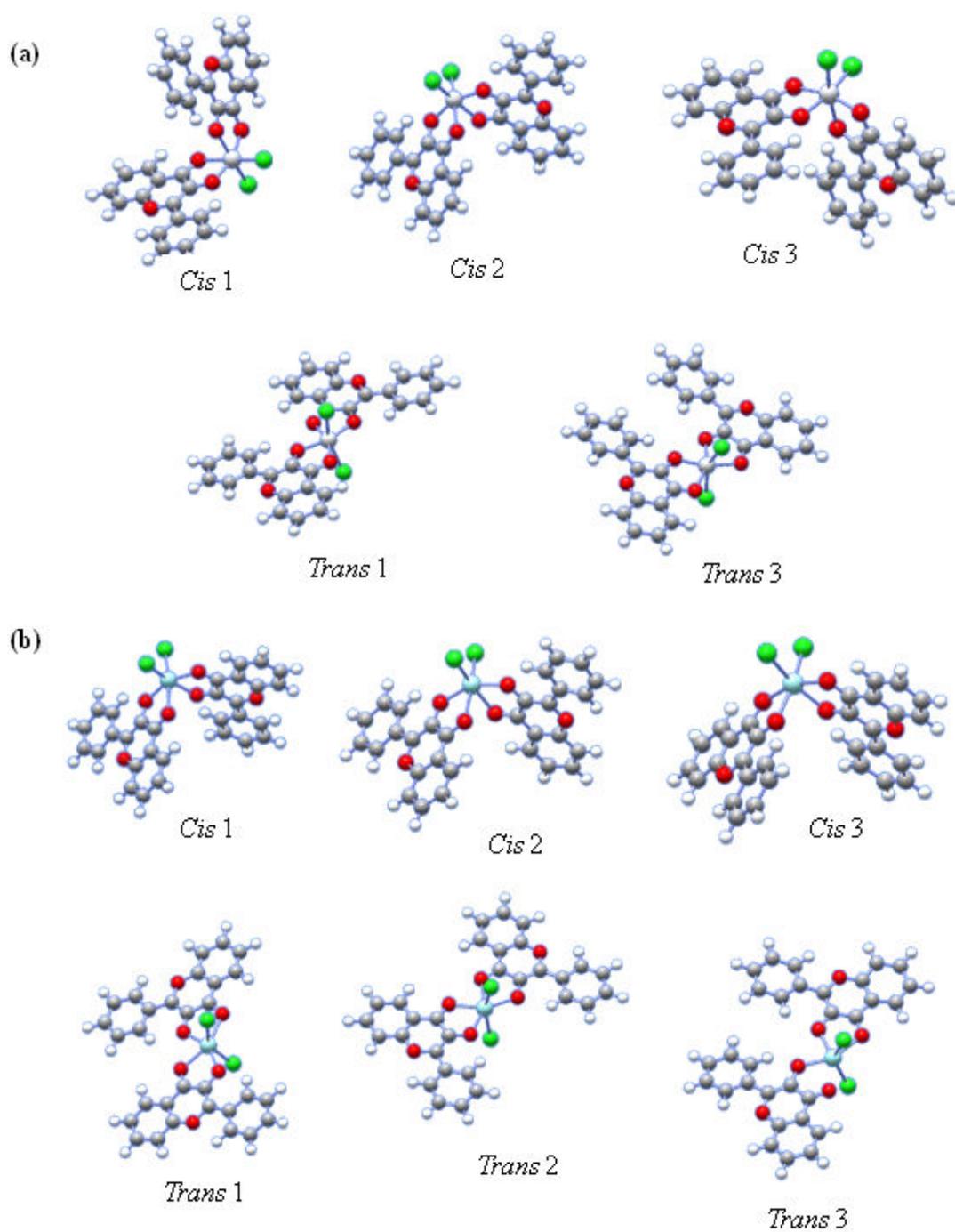


Figura 22. Estruturas dos possíveis isômeros do (a) complexo 3 de Ti e (b) complexo 4 de Zr.

Tabela 5. Energias moleculares totais e relativas às configurações mais estáveis dos complexos 3 e 4.

Espécie	Complexo 3			Complexo 4		
	Energia Total (Hartree)	Energia Relativa (kcal/mol)	População (%)*	Energia Total (Hartree)	Energia Relativa (kcal/mol)	População (%)*
<i>Trans1</i>	-1693,8065209	9,794	0,00	-1682,3552703	8,072	0,00
<i>Trans2</i>	-	-	-	-1682,3507412	10,914	0,00
<i>Trans3</i>	-1693,8113058	6,791	0,00	-1682,3594538	5,447	0,01
<i>Cis1</i>	-1693,8190431	1,936	3,67	-1682,3656809	1,539	6,92
<i>Cis2</i>	-1693,8221281	0,000	96,33	-1682,3681339	0,000	92,98
<i>Cis3</i>	-1693,8124134	6,096	0,00	-1682,3616324	4,079	0,09

* Percentual de população das espécies calculado na temperatura ambiente, 25°C.

A Figura 23 mostra a formação dos complexos 3 e 4 através dos espectros de absorção de UV-Vis. A evidência para a formação dos complexos é analisada através de espectros de absorbância que são apresentados em função da absorbância *versus* o comprimento de onda do ligante e dos complexos numa varredura de 200-600 nm. Geralmente os compostos flavonóides apresentam duas bandas de absorção mais importantes na região do ultravioleta/visível: Banda I, caracterizada por ser uma banda mais larga e que abrange uma faixa em torno de 350 nm, representando a absorção do anel B (sistema cinamoil); e Banda II, mais estreita, que aparece em torno de 280 nm, devido ao anel A (sistema benzoil)^{7,43}. O espectro de absorção do ligante 3-hidroxiavona é caracterizado pelo aparecimento de somente uma banda estreita com absorção máxima na região do ultravioleta em $\lambda_{\text{máx}} = 360$ nm devido à transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ de um elétron do orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) para o orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO), como consequência da conjugação das ligações duplas. No espectro de ambos complexos continua aparecendo esta banda que é característica da estrutura do ligante. Entretanto os complexos 3 e 4 mostram no espectro de UV-Vis o surgimento de uma nova banda mais larga de absorção deslocada para maiores comprimentos de onda na região do visível devido à coordenação do oxigênio da carbonila ao metal. O complexo 3 mostra absorção máxima para essa segunda banda em $\lambda_{\text{máx}} = 395$ nm e o complexo 4 apresenta absorção máxima em $\lambda_{\text{máx}} = 405$ nm, o que evidencia a formação dos complexos.

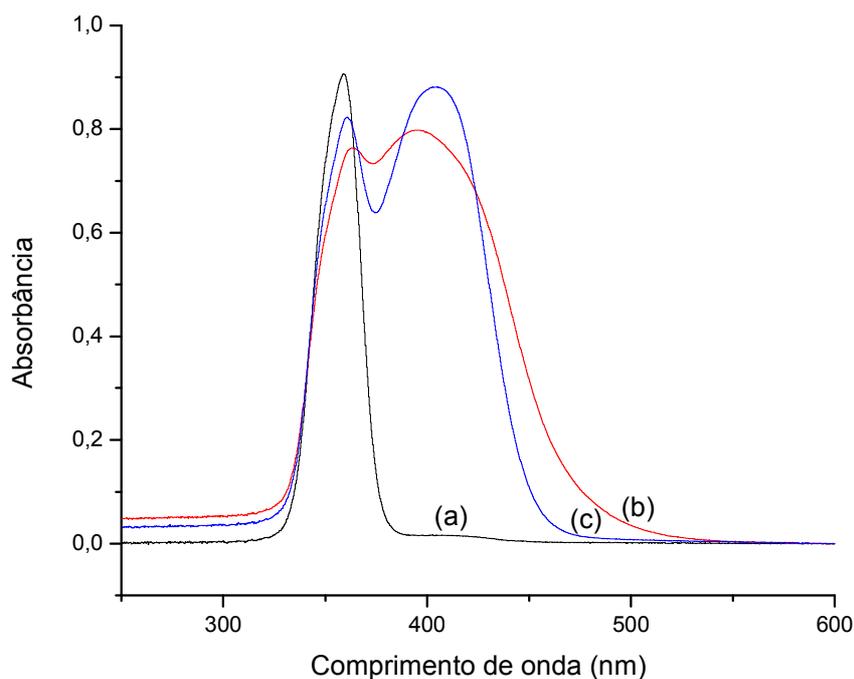


Figura 23. Espectro de absorção UV-Vis do (a) ligante 3-hidroxi-flavona, (b) complexo 3 e (c) complexo 4 com concentração de $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em tolueno à temperatura ambiente.

5.2.4. Comportamento eletroquímico dos complexos 3 e 4

A técnica do comportamento eletroquímico é importante para o estudo de complexos organometálicos, pois fornece informações sobre a cinética das reações redox que podem ocorrer entre o ligante e o sal de metal. O conhecimento das propriedades eletroquímicas e do mecanismo de oxidação dos complexos é de grande importância para verificar a existência de reação química acoplada ao ligante, labilização do ligante, força de ligação entre o metal e o ligante, assim como investigar a coordenação do monômero ao complexo. O comportamento eletroquímico dos complexos 3 e 4 foi investigado através de voltametria cíclica (VC), voltametria de pulso diferencial (VPD) e eletrólise a potencial controlado (EPC). Os voltamogramas cíclicos e de pulso para os complexos 3 e 4 e o ligante 3HF não coordenado foram registrados na faixa de potencial de 1,8 V a -2,2 V com velocidade de varredura de $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ para VPD e diferentes velocidades para VC, este último efetuado para o ligante não coordenado.

A Figura 24 ilustra os VPD com varredura catódica e anódica para o ligante 3HF e o complexo 3, os quais revelam uma reversibilidade de cada processo de redução.

O ligante 3HF mostrou ser eletroativo com sinais catódicos em +1,1 V, -1,43 e -1,85 V, além de ombro em -1,56 V versus Ag/AgCl (curva a, Figura 24(a)). Na varredura anódica (curva a, Figura 24(b)) verifica-se alguns sinais correspondentes aos catódicos citados com pequeno deslocamento em função da existência de reação química acoplada a processo redox.

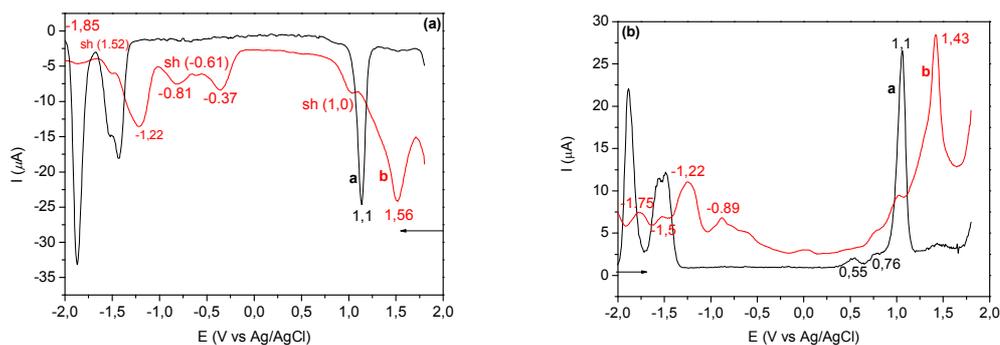


Figura 24. Voltamograma de pulso do ligante 3HF (curva a) e do complexo 3 (curva b): (a) varredura catódica; (b) varredura anódica; $v= 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

A existência de reação química acoplada ao ligante 3HF pode ser comprovada através do registro dos voltamogramas cíclicos, no quais ilustram que com o início da varredura em +0,5 V seguido a potencial negativo mostra sinais catódicos em -1,50 V e -1,90 V e que a inversão de varredura ilustra sinais anódicos em -1,0 V e -0,6 V (curva a, Figura 25). Por outro lado, na curva anódica (curva b, Figura 25), há uma menor intensidade de corrente dos sinais catódicos indicados (-1,50 e -1,90 V) e a existência de sinal catódico ao redor de -0,1 V e -1,0 V. Ainda na curva b, pode também ser verificado uma alteração significativa das intensidades de corrente dos sinais anódicos -1 V e -0,6 V e o aparecimento de um sinal anódico em 0,1 V versus Ag/AgCl. Portanto, a modificação do perfil das curvas corrente versus potencial é indicativo que a oxidação e a redução do ligante 3HF são seguidas de reação química acoplada.

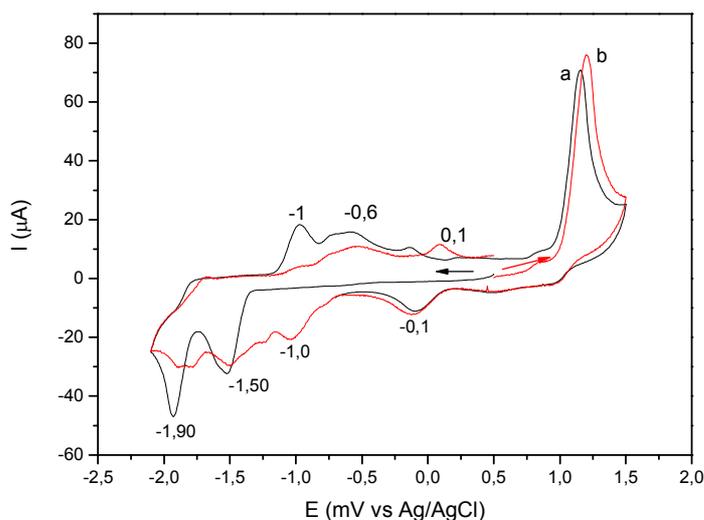


Figura 25. Voltamograma cíclico do ligante 3HF: (a) varredura catódica, (b) varredura anódica. $V=100 \text{ mV s}^{-1}$.

Analisando a Figura 24 observa-se que as curvas de corrente versus potencial do ligante 3HF apresentam processos redox posicionados em potencial positivo em +1,1 V (varredura anódica e catódica) e ombro ao redor de +0,55 V e +0,76 V (varredura anódica) versus Ag/AgCl. Já o complexo 3, apresenta as curvas do processo redox deslocadas para valores mais positivos em 1,43 V e ombros em torno de 0,76 V e 1,0 V (varredura anódica), o que é indicativo da alteração da densidade eletrônica no ligante 3HF quando se coordena ao fragmento $[\text{TiCl}_2]^{2+}$. A deslocalização dos valores relativos de potenciais para valores mais positivos indica a maior resistência do ligante a ser oxidado. A comparação das curvas corrente versus potencial na faixa de 0,0 a -2,0 do ligante 3HF e do complexo 3, leva ainda a inferir que os sinais catódicos correspondentes em -0,37, -0,81 e -1,22 V versus Ag/AgCl (curva b, Figura 24(a)), se tratam de processos redox centrados no centro metálico, conforme ilustrado no Esquema 16. A proposta do processo de eletrodo foi fundamentada em complexos análogos com ligantes pironas⁵⁻⁶. Cabe destacar que esses sinais não estão presentes no perfil de VPD do ligante 3HF. Verifica-se ainda que há ombros em -1,52 e -1,85 V, os quais em função da proximidade aos sinais do ligante não coordenado (curvas a, varredura catódica e anódica) podem ser atribuídos aos processos redox centrados no ligante, L/L^- e L^-/L^{2-} , coordenado.

Os perfis de voltamograma de pulso para o complexo 4, quando comparado com o ligante livre, como ocorre para o complexo 3, ilustram processo redox centrado no ligante e no centro metálico. A comparação das curvas corrente versus potencial da base de Lewis, ligante 3HF não coordenada e coordenada ao fragmento $[ZrCl_2]$, leva ainda a inferir que o sinal catódico do complexo 4 em $-0,85$ (curva b, Figura 26(a)) se trata de um processo $Zr(IV)/III$. Além disto, há os sinais em $-1,28$ e $-1,56$ na mesma curva, os quais em função da proximidade aos sinais do ligante não coordenado podem ser atribuídos aos processos redox centrados no ligante, L/L^- e L^-/L^{2-} , além de uma contribuição de reduções centradas no centro metálico, ilustrados no Esquema 16.

Comparando o complexo 4 com o complexo 3, verifica-se que os processos redox centrados no ligante em potencial positivo, ao redor de $1,2$ V e ombro em $1,6$ (catódico), não apresentam alteração significativa de deslocamento com o complexo 4, o mesmo ocorre para os sinais redox posicionados em potenciais negativos. Estes resultados podem ser indicativo de uma maior força de ligação entre $Ti(IV)$ -3HF se comparado ao $Zr(IV)$ -3HF, levando assim a maior alteração da densidade eletrônica sobre os átomos doadores do ligante coordenado ao $Ti(IV)$. Essa alteração, conforme afirmado, leva a uma menor tendência para o ligante 3HF ser oxidado.

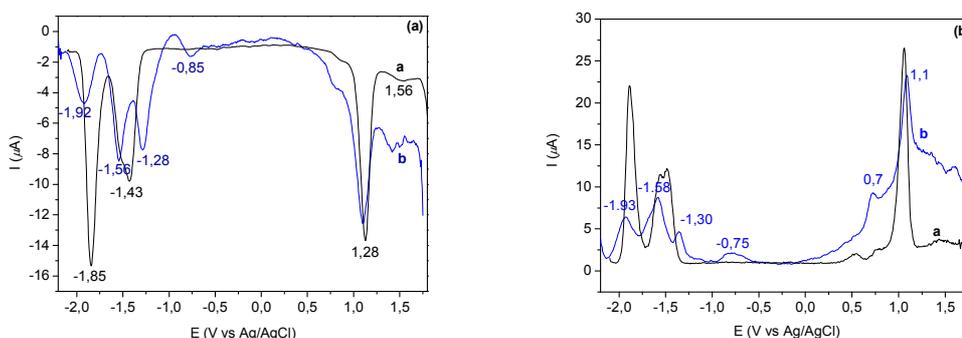
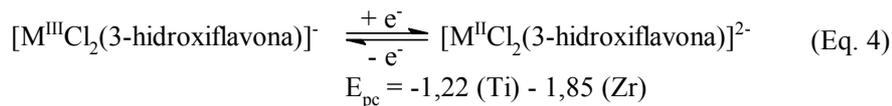
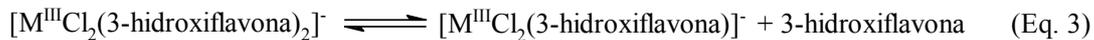
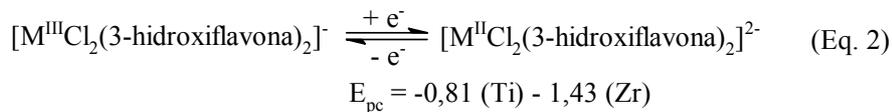
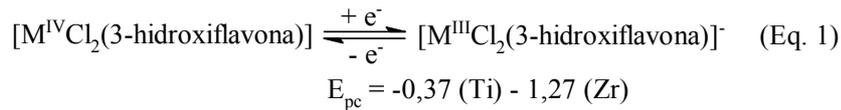


Figura 26. Voltamograma de pulso do ligante 3HF (curva a) e do complexo 4 (curva b): a) varredura catódica; b) varredura anódica; $v = 100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.



Esquema 16. Processo de eletrodo para os complexos 3 e 4 $[MCl_2(3HF)]$ em solução de acetonitrila.

Os resultados apresentados para o ligante 3HF nos leva a propor que o processo de eletrodo tem reação química acoplada, assim, para os complexos $[MCl_2(3HF)]$ pode-se afirmar que os mesmos são reversíveis com reação química acoplada. Os dados sinalizam que após redução do Ti(IV) e Zr(IV), tem-se uma labilização do ligante 3HF, confirmado através dos estudos de eletrólise a potencial controlado que sustentam a referida proposta do processo de eletrodo representado no Esquema 16. Os perfis dos espectros eletrônicos do complexo original e eletrolisado também auxiliam no sentido de fundamentar a afirmação quanto à labilização do ligante.

A Figura 27 mostra os resultados de eletrólise a potencial controlado (EPC) em -1,3 V para o complexo 3 e -1,4 V vs Ag/AgCl para o complexo 4, com carga adequada para o envolvimento de 1, 2 e 3 elétrons, que foram fundamentais para uma atribuição adequada dos sinais catódicos e anódicos centrados no ligante e no centro metálico bem como na proposta do mecanismo de eletrodo. O perfil do voltamograma de pulso para o complexo de titânio(IV) eletrolisado, com carga suficiente para o envolvimento de 1 elétron, ilustrou o desaparecimento do processo redox centrado no metal em -0,37 V, conforme indicado na Figura 27(a), como consequência de reação química subsequente à redução do Ti(IV) no complexo original. Com a passagem de carga adequada para o envolvimento de 3 elétrons o perfil da curva corrente versus potencial ilustra a existência de sinais catódicos correspondentes à redução do ligante não coordenado e eletrolisado após passagem

de carga correspondente a 3 elétrons. Para o complexo 4 de modo análogo ao complexo de Ti(IV), tem-se o desaparecimento do sinal catódico posicionado em -1,27 V atribuído ao processo Zr(IV)/III, Figura 27(b). As alterações no perfil da curva com a passagem de carga suficiente para o envolvimento de até 3 elétrons levam a propor a existência de reação química acoplada.

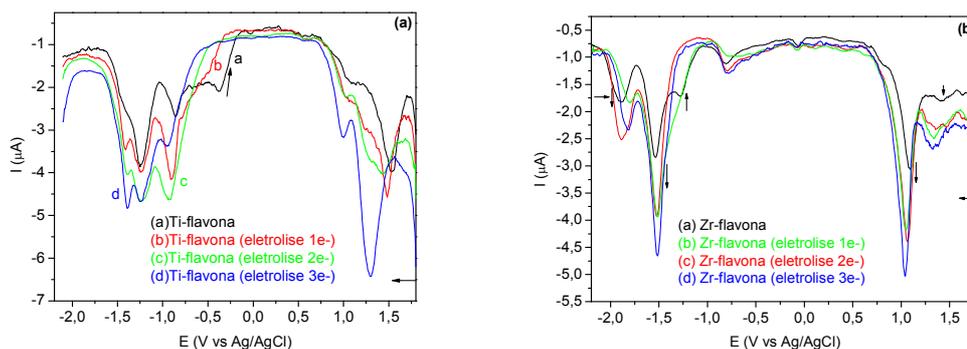


Figura 27. Voltamogramas cíclicos dos complexos (a) 3 de titânio e (b) 4 de zircônio: a) inicial; b) eletrolisado (1 elétron); c) eletrolisado (2 elétrons); d) eletrolisado (3 elétrons). $E_{\text{aplicado}_{\text{complexo}3}} = -1,3 \text{ V vs Ag/AgCl}$ e $E_{\text{aplicado}_{\text{complexo}4}} = -1,4 \text{ V vs Ag/AgCl}$.

5.3. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS SUPORTADOS

Dentre os quatro complexos sintetizados, somente os complexos 2 e 3 foram estudados nas reações de polimerização heterogênea.

O complexo 3 foi suportado em sílica comercial SiO_2 948 segundo procedimento adaptado para complexos quelantes bidentados. Inicialmente a sílica foi seca à vácuo em forno com temperatura de 450°C durante 24 h para remoção de água e de grupos hidroxilas superficiais (silanóis: Si-OH) que, em excesso, podem prejudicar/dificultar a imobilização do metal. Ao fim do tratamento de desidroxilação foi realizada a reação de imobilização do complexo 3 neste suporte em uma proporção de 1% Ti/suporte, com o intuito de que, no mínimo, a metade da quantidade de metal fosse fixada ao suporte. Em trabalhos anteriores com o complexo metilmaltol-Ti em SiO_2 948⁴ ativada a 450°C , o conteúdo de Ti imobilizado sobre o suporte foi de 80%. Entretanto complexos de Zr com os ligantes metilmaltol e naftoquinona em SiO_2 948, também ativada a 450°C , apresentaram um

decréscimo significativo no conteúdo de metal/suporte, com imobilização de somente 27%³.

O percentual de Ti do complexo 3 sobre o suporte foi verificado por RBS. A análise mostrou que somente 0,02% de metal estava fixado na sílica. O baixo percentual de metal incorporado à sílica pode ter sido causado pelo forte tratamento térmico a que foi submetido o suporte, 450°C, o qual foi escolhido devido a resultados encontrados na literatura⁴. O aquecimento do suporte até aproximadamente 130°C é responsável pela remoção de água adsorvida na sílica. Por outro lado, aumentando bruscamente essa temperatura, inicia o processo de remoção de grupos OH⁸⁰. A temperatura elevada de 450°C aliada ao uso de alto vácuo pode ter causado o desprendimento de grande parte das hidroxilas presentes na superfície da sílica. Com a diminuição dos grupos OH, reduz-se a probabilidade de inserção de metal à sílica, já que a ligação é feita através de pontes de Ti-O-Si. Após estes resultados foi testada a preparação do complexo 3 em SiO₂ ativada à temperatura mais baixa, 100°C, para evitar a redução excessiva dos grupos OH. Entretanto, análise de RBS com a nova preparação continuou mostrando imobilização de somente 0,02% de Ti/suporte. Algumas reações de polimerização de etileno foram realizadas com estes dois sistemas heterogêneos antes da obtenção dos resultados de RBS considerando imobilização de 0,5% de Ti/SiO₂. As reações foram realizadas nas razões de 1000, 1500 e 2500 utilizando MAO como cocatalisador. Os sistemas mostraram-se ativos na polimerização de etileno. Contudo não puderam ser comparados com as reações homogêneas porque o catalisador não estava fixado ao suporte.

Mais tarde houve a possibilidade de investigar a imobilização dos complexos em sílicas mesoporosas através de doutorado sanduíche em Portugal. A partir disso decidimos por não dedicar-nos mais na catálise heterogênea com o suporte SiO₂ 948.

5.3.1. Complexo 2 suportado em sílicas mesoporosas

Cinco suportes mesoporosos de diferentes tamanhos de poros foram estudados neste trabalho com o complexo 2. Abaixo, estão as caracterizações dos suportes mesoporosos puros utilizados com o complexo 2. As isotermas de adsorção obtidas para os suportes são mostradas na Tabela 6.

Tabela 6. Propriedades texturais dos materiais mesoporosos usados como suporte.

Suporte	S_{BET} (m^2g^{-1})	V_p (cm^3g^{-1})	A_{ext} (m^2g^{-1})	D_p (\AA)
MCM-41 nano ⁸¹	726	0,35	175	26
MCM-41 micro ⁸¹	873	0,68	44	28
Al-MCM-41/35	927	0,70	58	27
SBA-15	743	1,12	87	70
Al-SBA-15/33	774	0,91	53	65

S_{BET} : área superficial específica; V_p : volume específico de poro (calculado usando método t-plot); A_{ext} : área externa (calculado usando método t-plot); D_p : diâmetro médio do poro (calculado usando método Barrett–Joyner–Halenda (BJH)).

A Figura 28 mostra a comparação entre as micrografias de TEM e SEM dos suportes baseados em MCM-41.

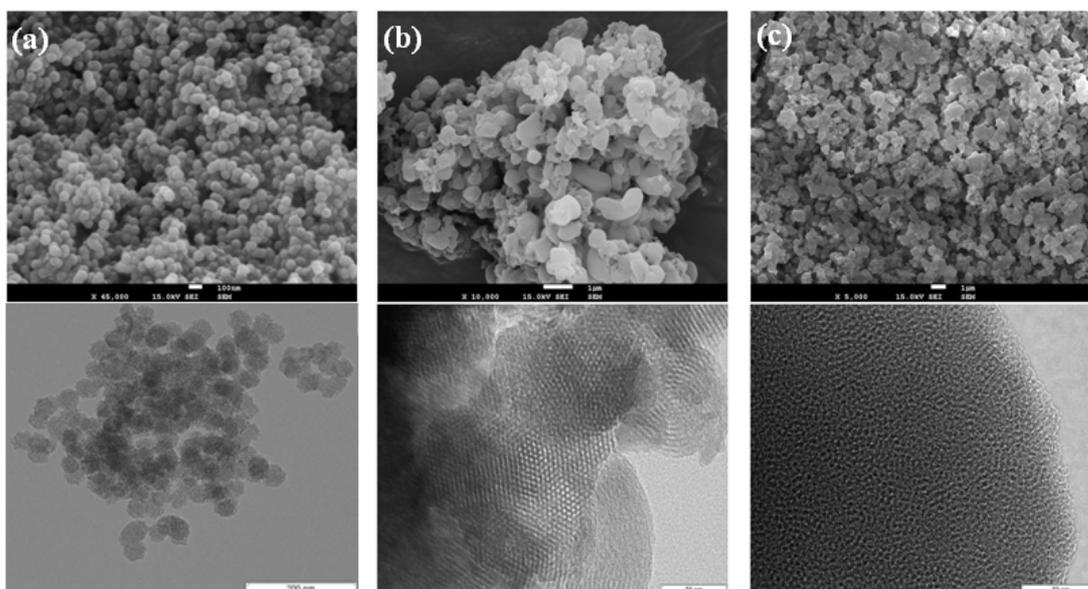


Figura 28. Micrografias de SEM (acima) e TEM (abaixo) dos sólidos mesoporosos MCM: (a) MCM-41 nano com ampliação de 45.000 vezes para SEM; (b) MCM-41 micro com ampliação de 10.000 vezes para SEM; (c) Al-MCM-41/35 com ampliação de 5.000 vezes para SEM.

O suporte MCM-41 nano mostra uma constante regularidade nas partículas esféricas com diâmetros abaixo de 100 nm, enquanto o suporte MCM-41 micro apresenta uma morfologia irregular com partículas em diferentes tamanhos. A adição de Al no MCM-41 micro parece provocar uma distorção na estrutura do suporte diminuindo o tamanho das partículas e alterando o formato dos poros como mostram

as micrografias de SEM e TEM. Este fato também é observado quando se adiciona Al ao SBA-15. Este suporte puro mostra a predominância de partículas uniformes em formato de meia lua. A adição de Al provoca uma distorção das partículas, apresentando regiões semelhantes ao suporte puro e regiões com grãos irregulares, Figura 29. A uniformidade da estrutura e dos poros do SBA-15 e MCM-41 nano pode proporcionar uma maior estabilidade ao suporte, facilitando a fixação do catalisador e conseqüentemente resultando em melhores atividades catalíticas.



Figura 29. Micrografias do suporte SBA: (a) SEM do SBA-15 puro com ampliação de 10.000 vezes, (b) SEM do Al-SBA-15/33 e (c) TEM do SBA-15 puro.

Os difratogramas de raio X dos diferentes suportes são mostrados na Figura 30 e apresentam um conjunto de picos em baixos ângulos característicos de suportes mesoporosos com estrutura hexagonal.

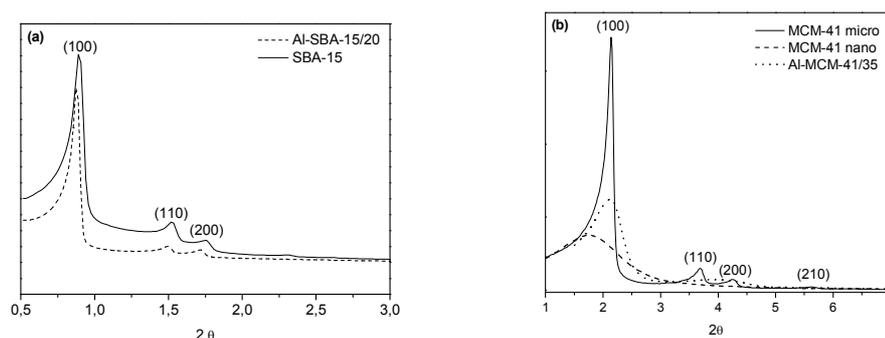


Figura 30. Padrões de raio X dos suportes: (a) SBA-15 puro e Al-SBA-15/33; (b) MCM-41 nano, MCM-41 micro e Al-MCM-41/35.

O pico mais estreito e de maior intensidade corresponde ao plano (100) enquanto os demais picos de menor intensidade correspondem aos planos (110) e (200), respectivamente, que indicam uma estrutura bidimensional (2D) ordenada, conforme visto na literatura⁸²⁻⁸⁴. O MCM-41 micro, Figura 30(b), mostra uma

estrutura hexagonal altamente ordenada, enquanto o MCM-41 nano exibe um pico mais largo de menor intensidade devido à redução no tamanho das partículas⁸¹. A inserção de alumínio no SBA-15 e no MCM-41 não parece ter alterado a estrutura cristalina original do suporte.

5.4. ESTUDO DA POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO COM OS COMPLEXOS SINTETIZADOS

O esquema apresentado na Figura 31 mostra a relação dos complexos que foram utilizados em sistemas homogêneos e/ou heterogêneos.

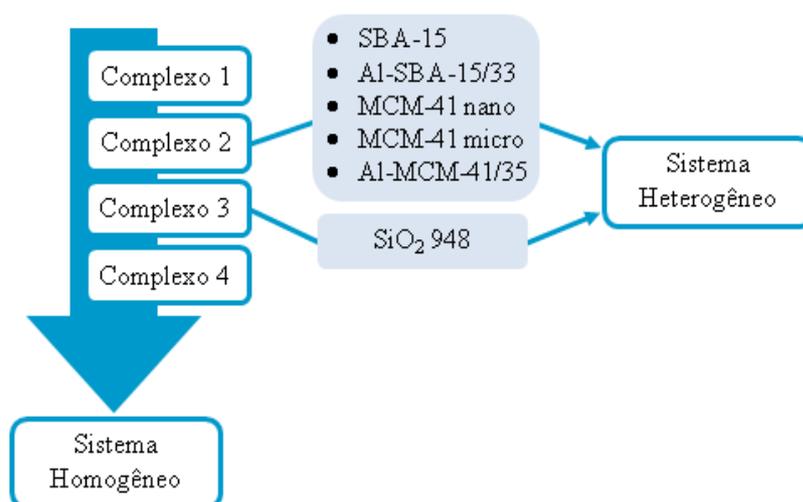


Figura 31. Esquema simplificado das reações de polimerização em sistema homogêneo e heterogêneo com os diferentes complexos e suportes.

Os quatro complexos sintetizados foram utilizados em reações de polimerização homogênea. Apenas os complexos 2 e 3 foram estudados na catálise heterogênea. O complexo 2 foi imobilizado em suportes mesoporosos tais como SBA-15 e MCM-41 puros e modificados com alumínio, provenientes do Centro de Investigação em Química do Algarve (CIQA), Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade do Algarve, Portugal. Já o complexo 3 foi suportado em sílica comercial Grace SiO₂ 948. Ambos os complexos foram imobilizados nos suportes utilizando metodologias de imobilização e condições experimentais totalmente diferentes.

5.4.1. Complexos 1, 3 e 4 em sistema homogêneo

Devido a pouca quantidade de complexo 1 sintetizado, só foi possível estudar a sua atividade catalítica em poucas reações de polimerização. As reações foram realizadas a 2,8; 4 e 6 bar de pressão de etileno e razão Al/Ti de 1500 e 2500. Os resultados de atividade não mostram uma tendência em relação à variação de pressão do monômero ou quantidade de metilaluminoxano. Entretanto este complexo mostrou-se ativo na polimerização de etileno como apresentado na Tabela 7. Os polímeros obtidos apresentaram, em média, temperatura de fusão de 136°C e 41% de cristalinidade. Os pesos moleculares são característicos de polietileno de alto peso molecular.

Tabela 7. Atividade catalítica e propriedades dos polímeros homogêneos com o complexo 1 em diferentes condições.

Reação	Al/M	Pressão Etileno ^a	Atividade ^b	T _m (°C)	T _c (°C)	X _c (%)	Mw ^c x10 ³	Mw/Mn
1	1500	2,8	19	134	118	45	nd	nd
2	1500	6	25	135	118	32	870	5,3
3	2500	4	45	138	116	43	690	3,8
4	2500	6	32	136	117	45	870	5,1

Condições: solvente tolueno; 30 min; cocatalisador: MAO; 1 μmol de catalisador; 40°C.

^a: bar; ^b: kgPE/molTi.h.bar; ^c: g/mol; nd: não determinado; X_c: cristalinidade.

Já os resultados de polimerização homogênea dos complexos 3 e 4 são apresentados na Tabela 8. O efeito da razão alumínio/metálico e a pressão de monômero foram investigados. Todas as reações foram realizadas em triplicatas e, para caracterização e cálculo de atividade catalítica, foi escolhido o maior valor para cada parâmetro analisado. As reações de polimerização foram realizadas a uma razão Al/M de 1000, 1500 e 2500 em diferentes pressões de etileno (2,8; 4 e 6 bar). Também foram utilizadas duas temperaturas diferentes, dependendo do complexo utilizado. Em altas temperaturas os complexos de Zr são mais estáveis e ativos que os complexos à base de Ti^{5,23}. Este fato pode ser observado nas reações 14 e 15. Na temperatura de 40°C para o complexo 3, a reação 14, produz maior quantidade em massa de polímero e maior atividade catalítica quando comparado com a reação 15 realizada na temperatura de 60°C. Complexos metalocênicos de titânio desativam

facilmente nas temperaturas acima dos 50°C devido, provavelmente, à redução de Ti^{IV} pra Ti^{III}, o que acaba diminuindo a sua atividade⁸⁵.

Tabela 8. Resultados das reações de polimerização homogênea de etileno com os catalisadores 3 e 4 e propriedades térmicas dos polímeros.

Reação	Complexo	Al/M	Pressão de etileno ^a	Atividade catalítica ^b	T _m (°C)	T _c (°C)	X _c (%)	Mw ^c x10 ³	Mw/Mn
1	3	1000	2,8	18	136	116	47	1.358	3,2
2	3	1000	4	10	135	119	55	nd	nd
3	3	1000	6	16	136	117	53	nd	nd
4	4	1000	2,8	36	135	117	45	nd	nd
5	4	1000	4	37	135	118	50	nd	nd
6	4	1000	6	49	136	116	56	636	2,3
7	3	1500	2,8	46	137	116	43	394	2,4
8	3	1500	4	25	135	118	56	> 3.000	12,8
9	3	1500	6	31	136	118	48	nd	nd
10	4	1500	2,8	31	135	117	42	nd	nd
11	4	1500	4	29	137	117	49	nd	nd
12	4	1500	6	24	135	118	42	604	2,2
13	3	2500	2,8	4	134	119	51	nd	nd
14	3	2500	4	25	133	119	18	nd	nd
15*	3	2500	4	17	136	118	47	nd	nd
16	3	2500	6	5	133	119	32	nd	nd
17	4	2500	2,8	48	136	116	53	nd	nd
18	4	2500	4	36	136	118	48	nd	nd
19	4	2500	6	94	136	118	44	692	2,6

Condições: solvente tolueno; 30 min; cocatalisador: MAO; 1 μmol de catalisador; complexo 3 a 40°C e complexo 4 a 60°C; *60°C

^a: bar; ^b:kgPE/molM.h.bar; ^c:g/mol; nd: não determinado; X_c: cristalinidade.

Analisando a tabela observa-se que ambos os complexos 3 e 4 foram ativos na polimerização de etileno e que, de uma forma geral, o complexo 4 de Zr mostrou melhores resultados de atividade catalítica nas razões Al/M estudadas. No geral, complexos metallocênicos de Zr também são mais ativos que os análogos de Ti⁸⁴. Entretanto não foi verificada uma tendência no aumento da atividade catalítica de ambos os complexos com relação ao aumento da razão Al/M ou pressão de etileno do sistema. Os polímeros obtidos apresentaram temperatura de fusão entre 133 e 137°C; cristalinidade média de 46% e elevadas massas molares características de

polietileno de alto e ultra-alto peso molecular. A polidispersão dos polímeros variou entre 2,2 e 3,2, não havendo grande alteração de distribuição de tamanho de cadeias. O polímero obtido na reação 8 apresentou o maior peso molecular, > 3.000.000, e a maior polidispersão, 12,8.

Além das reações de polimerizações de etileno serem realizadas na presença de MAO também foi avaliada a ativação do complexo 3 utilizando outro alquil alumínio, TMA (trimetilalumínio). O tipo de ativador pode afetar na atividade catalítica de complexos não-metalocênicos e também nas propriedades dos polímeros. Entretanto os resultados de atividade obtidos para o complexo 3 utilizando TMA não foram satisfatórios, ou seja, obteve-se traços de produto não levando a maiores investigações com este cocatalisador.

5.4.2. Avaliação eletroquímica para os complexos 3 e 4 em presença de MAO

O estudo eletroquímico possibilitou também investigar a coordenação do monômero aos complexos 3 e 4 sintetizados. Os perfis dos voltamogramas de pulso para os complexos 3 e 4 na presença de etileno e de MAO foram avaliados e se encontram ilustrados na Figura 32. A avaliação dos VPD para o complexo original e na atmosfera de etileno ilustra uma pequena alteração na faixa de -0,8 V a -2,0, o que pode ser resultante da coordenação do etileno. A pequena modificação ilustra pouco reflexo da coordenação do etileno ao Ti(IV) e Zr(IV) na densidade eletrônica dos referidos centros metálicos. Os perfis das curvas registrados após a adição de MAO (curva c, Figura 32) na solução ilustram o desaparecimento das ondas anódicas e catódicas centradas no centro metálico e atribuídas ao processo M(IV/III). Pode ser certificado no sistema contendo o complexo 3 sinais catódicos em -1,45, ombro em -1,75 e -1,9 V. Para o complexo 4 análogo, verifica-se ondas catódicas em -1,54 e -1,98 V. Os valores de potenciais nos dois casos são próximos aos relatados para o ligante 3HF, no entanto em analogia aos complexos metalocênicos de Zr(IV), pode-se propor a abstração do cloreto pelo MAO levando a formação da espécie monometilada $[(3HF)_2MCl(Me)]^+$ ativa na polimerização do etileno¹⁴. A formação da espécie ativa também pode ser comprovada pela existência de atividade de ambos complexos na polimerização de etileno como mostra a Tabela 8. Cabe destacar que em função da similaridade da alteração do VPD quando se aplica potencial adequado para redução M(IV/III) (Figura 27) e da adição do MAO não se deve descartar a

possibilidade de redução química do centro metálico. No entanto, em função dos sistemas catalíticos terem se mostrado ativos na polimerização de etileno pode-se afirmar a formação da espécie metilada.

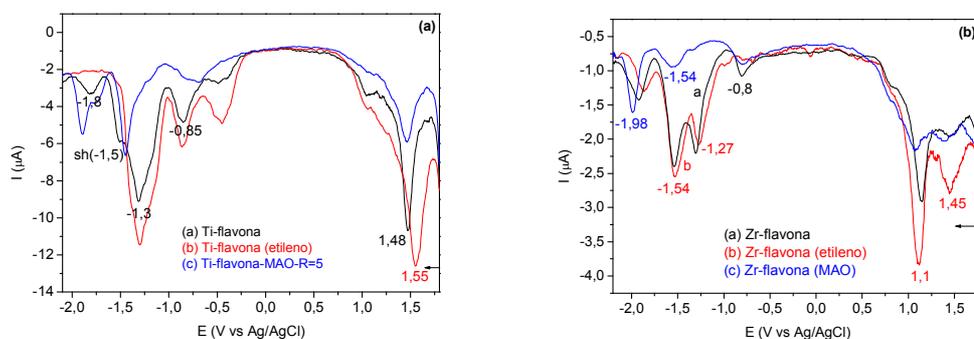


Figura 32. Voltamograma cíclico (a) complexo 3 e (b) complexo 4: a) inicial; b) em atmosfera de etileno; c) em atmosfera de etileno e mistura com MAO, razão Al/Ti=5 e Al/Zr=2.

5.4.3. Complexo 2 em sistema homogêneo e heterogêneo

O complexo 2 foi testado na polimerização de etileno tanto em sistema homogêneo como em heterogêneo, mostrando-se mais ativo quando suportado em diferentes matrizes. Geralmente complexos à base de titânio apresentam maior estabilidade na atividade catalítica quando suportados em materiais inorgânicos⁸². Foram utilizados três diferentes métodos para impregnação do catalisador no suporte: impregnação direta do catalisador no suporte, método A, pré-ativação do suporte com MAO e posterior impregnação do catalisador, método B, e pré-ativação do catalisador com MAO anterior à impregnação ao suporte, método C. As polimerizações homogêneas foram realizadas utilizando 3 μmol de catalisador, enquanto que nas reações heterogêneas foram usados 2,8 e 3,8 μmol de catalisador dependendo do método de impregnação aplicado. As reações foram realizadas na presença de MAO com razão Al/Ti de 500 e 1500 e 1,1 atm de etileno na temperatura de 40°C, em duplicatas. Os resultados obtidos para os cinco sistemas catalíticos suporte+catalisador são mostrados na Tabela 9 e comparados na Figura 33.

Tabela 9. Resultados de polimerização heterogênea de etileno em diferentes condições de reação com o complexo 2 suportado em diferentes matrizes.

Suporte	Al/Ti	Atividade ^a	Atividade ^b	T _m (°C)	T _c (°C)	X _c (%)	PE ^c %
MÉTODO A							
SBA-15	500/1500	0	-	-	-	-	-
Al-SBA-15/33	500	20	Nd	nd	nd	nd	nd
MCM-41 nano	500	30	Nd	nd	nd	nd	nd
MCM-41 micro	500	0	-	-	-	-	-
Al-MCM-41/35	500	15	Nd	nd	nd	Nd	nd
MÉTODO B							
SBA-15-MAO	500/1500	0	-	-	-	-	-
MÉTODO C							
SBA-15	500	70	90	133	121	32	39
Al-SBA-15/33	500	100	140	133	121	42	42
MCM-41 nano	500	65	95	128	118	36	38
	1500	40	64	131	119	31	32
MCM-41 micro	500	35	70	131	119	32	32
Al-MCM-41/35	500	180	180	132	118	18	54
	1500	170	175	132	120	39	52
HOMOGENEO	500	0	15	136	116	52	-

Condições: Ativado por MAO, solvente tolueno (50 mL), 40°C, 30 min, 1,1 atm de etileno.

^aAtividade catalítica média em kgPE/molTi.h a partir dos perfis cinéticos que correspondem ao consumo de etileno versus o tempo;

^bAtividade catalítica em kgPE/molTi.h.atm a partir do peso em massa do polímero recuperado, descontando resíduo por TGA;

^cPercentual de polímero obtido por TGA.

Há uma diferença nos valores de atividade nas duas colunas apresentadas na Tabela 9. A primeira coluna de atividade mostra a média obtida através do consumo de etileno no reator durante a reação de polimerização que é monitorado e armazenado em um computador com o auxílio de um *software*. A segunda coluna de atividade calculada, somente para o método C, mostra os valores obtidos no final da polimerização quando se tem o polímero seco e pesado. Para o cálculo deste último, foi descontado o resíduo de suporte mediante análise individual de cada amostra por Análise Termogravimétrica. De fato, os valores obtidos para o polímero pesado apresentam uma certa variação nos resultados de atividade catalítica quando a atividade é considerada baixa para todos os sistemas catalíticos estudados. Entretanto, quando o complexo 2 foi suportado em Al-MCM-41/35, tanto na razão Al/Ti de 500 como de 1500, os valores de atividade obtidos pelos

dois métodos mostraram-se muito próximos. Provavelmente quanto maior a atividade do sistema catalítico, menor é o erro nos dois métodos. Quando a atividade é muito baixa qualquer erro de manipulação da amostra pode interferir nos resultados. Além disso, as amostras apresentaram, na maior parte, percentual de polietileno abaixo de 50%, ou seja, há mais suporte do que polímero propriamente dito. Somente as amostras obtidas com maior atividade e sistema catalítico Al-MCM-41/35 apresentaram teores de polímero acima dos 50%, mas ainda assim este valor é um pouco baixo, o que poderia ser considerado a obtenção de compósitos. Entretanto, as amostras desses polímeros podem não ser homogêneas, ou seja, o suporte pode estar mais concentrado em determinada área do polímero, o que leva a alterações na quantidade de resíduo quando se faz análise de TGA. Para contornar essa situação, o ideal seria repetir, pelo menos mais duas vezes, as análises de termogravimetria com o restante das amostras de polietileno.

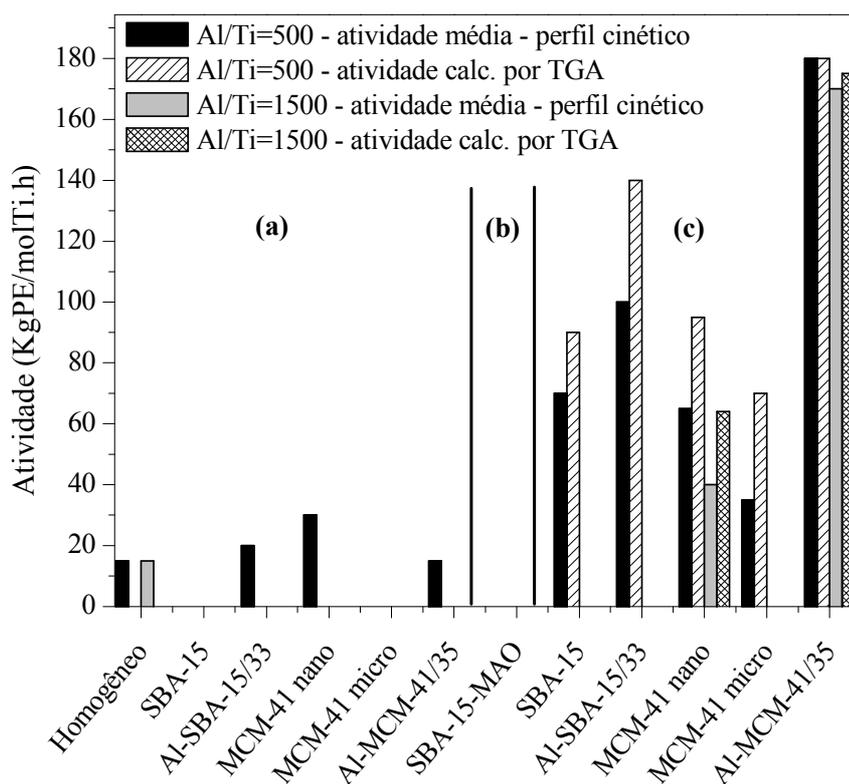


Figura 33. Atividade catalítica das polimerizações de etileno com o complexo 2 nas razões Al/Ti de 500 e 1500; dados obtidos por meio dos perfis cinéticos e calculados pela massa de PE descontando resíduo de TGA: (a) método A, (b) método B e (c) método C.

A Figura 34 mostra as micrografias de SEM dos polímeros obtidos com os suportes MCM-41 nano e Al-MCM-41/35 pelo método C. A primeira imagem, Figura 34(a), mostra uma pequena quantidade de fibras de polietileno crescendo junto à matriz de suporte. Já a segunda imagem, Figura 34(b), mostra uma proporção maior de polímero, podendo indicar que há a obtenção de maior quantidade de polietileno quando se utiliza o suporte Al-MCM-41/35, assim como verificado com os valores de % de PE obtidos através de TGA. O elevado teor de suporte nas amostras levou a obtenção de polímeros com baixa cristalinidade entre 18-42%. Cabe salientar que algumas amostras de polímeros preparados com os suportes SBA-15, MCM-41 micro e Al-MCM-41/35 mostraram o surgimento de um segundo pico de fusão pouco intenso, mas bastante alargado entre 40-110°C nos termogramas de DSC, que corresponde à fusão das cadeias de PE que estão dentro dos canais do suporte e que por isso têm menores tamanho de cristal e fundem à menor temperatura. O surgimento desse segundo pico pode ser atribuído à quantidade excessiva de suporte na amostra analisada, pois é pouco perceptível se o % de suporte no material é baixo, mas se torna bastante distinto a partir do momento que a quantidade de suporte vai aumentando. Assim, o valor da cristalinidade obtida é extremamente dependente dos limites de integração usados para o cálculo da área. Neste caso, para contabilizar também os cristais de pequeno tamanho, foi utilizada a integração num intervalo de temperaturas bem alargado entre 40 e 140°C. Apesar disso, todas as amostras de polímero apresentaram temperatura de fusão em torno de 132°C, o que é característico de polietileno de alta densidade.

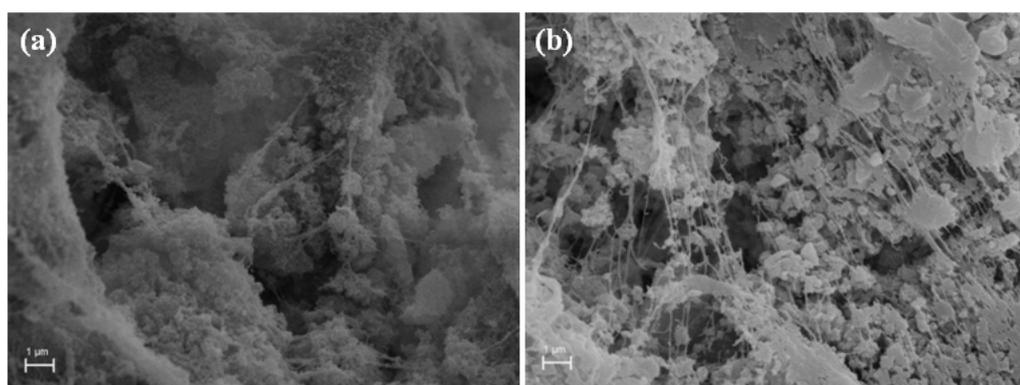


Figura 34. Micrografias de SEM de polietileno preparados a partir dos suportes (a) MCM-41 nano e (b) Al-MCM-41/35, ambos com Al/Ti=500.

Comparando os resultados de atividade catalítica média obtidos por meio dos perfis cinéticos observa-se um aumento significativo da atividade nas reações heterogêneas com relação à homogênea. Algumas reações obtidas, por exemplo, com sistema Al-MCM-41/35 apresentaram atividade muito mais elevada que aquelas obtidas nas condições homogêneas. Isto se justifica por uma maior estabilidade do complexo imobilizado com respeito ao mesmo em solução. Dentre os métodos de impregnação utilizados, o método C foi o que apresentou melhores resultados de atividade enquanto que os resultados obtidos com o método A são muito parecidos com os obtidos nas reações homogêneas. Já a impregnação do catalisador no suporte SBA-15 previamente tratado com MAO (3 mmol MAO/1000 mg) utilizando o método B não se mostrou eficiente, não sendo testado com os demais suportes. O aumento da atividade verificado com o uso do método C pode ser justificado pelo fato de que a pré-ativação do catalisador com metilaluminoxano pode facilitar a formação do centro ativo antes mesmo da imobilização do catalisador no suporte. Assim, quando o catalisador é fixado ao suporte ele já apresenta a espécie ativa formada, o que pode facilitar a etapa inicial de polimerização seguida pela inserção do monômero e o crescimento da cadeia polimérica. Dentre os suportes MCM-41 nano e MCM-41 micro, o suporte em tamanho nanométrico apresentou maior atividade catalítica tanto no método A como no método C. Recentemente Liu encontrou que sílicas nanométricas apresentam atividade duas vezes maior que suportes em tamanho micro quando estes são pré-tratados com MAO⁸⁶. Já entre os suportes mesoporosos SBA-15 e MCM-41 micro puros, o SBA-15 apresentou melhores resultados, exibindo o dobro da atividade catalítica. Isso acontece porque o SBA-15 possui poros em torno de 2x maiores que o MCM-41 micro, o que garante maior estabilidade à sílica e conseqüentemente ao catalisador quando este é imobilizado no suporte. A ordem decrescente de atividade encontrada para os diferentes sistemas catalíticos com o complexo 2 nas mesmas condições foi: SBA-15 > MCM-41 nano > MCM-41 micro > homogêneo.

Outra variável importante, além do tipo de suporte, é a adição de Al à rede que pode proporcionar ao suporte centros mais ácidos e facilitar a imobilização do complexo. Deste modo, eficientes sistemas catalíticos a partir da impregnação direta do catalisador no suporte podem ser obtidos sem a necessidade de um tratamento prévio de ambos com um agente de ativação como, por exemplo, MAO. No entanto, para o método de impregnação direta, método A, a inserção de Al tanto no suporte

SBA-15 como no MCM-41 micro foi eficiente somente para ativar o sistema catalítico e formar polímero, já que as reações com os suportes sem Al não propiciaram a formação de polietileno. Neste caso, é preferível o pré-tratamento do suporte ou catalisador com alquilalumínio. Como o método B, impregnação do catalisador no suporte pré-tratado com MAO, não foi ativo nas condições estudadas, investigamos a adição de Al utilizando o método C, pré-tratamento do catalisador com MAO. A adição de alumínio na rede do SBA-15 e MCM-41 micro utilizando o método C parece favorecer a fixação do metal no suporte, facilitando a formação do centro ativo e consequentemente levando a um aumento da atividade. O aumento da atividade com o suporte SBA-15 e Al-SBA-15/33 na razão Al/Ti de 500 não foi tão significativo aumentando apenas de 70 para 100 kgPE/molTi.h. Entretanto, quando se observa os resultados obtidos com o MCM-41 micro e Al-MCM-41/35 é possível notar um aumento expressivo na atividade em torno de 5x com a adição de Al à rede, considerando atividades catalíticas obtidas através dos perfis cinéticos. Independente do suporte, a presença de alumínio favorece a fixação do titânio facilitando a formação da espécie ativa, como já havia sido observado em resultados anteriores com catalisador metalocênico⁶⁰.

Além disso, a razão Al/Ti também parece interferir na atividade do catalisador. Em geral, o aumento da razão Al/Ti de 500 para 1500 faz com que a atividade apresente um pequeno decréscimo. Isso pode estar associado ao aumento excessivo da quantidade de MAO no meio reacional, que pode acabar provocando um impedimento estérico e impedindo a inserção do monômero no centro ativo.

A Figura 35 mostra os perfis cinéticos obtidos através do método C com os diferentes suportes nas mesmas condições experimentais com razão Al/Ti=500. A integração de cada perfil cinético sobre a duração da reação de polimerização dá a média de atividade de cada polimerização. A maioria dos suportes apresenta perfis cinéticos parecidos, sendo mais ativos no início da polimerização e diminuído a atividade com o passar do tempo, devido à diminuição de centros ativos disponíveis para formação e crescimento das cadeias poliméricas. A curva de cinética de reação com o suporte Al-MCM-41/35 mostrou maior pico inicial de atividade. Já o Al-SBA-15/33 apresentou um leve aumento entre o intervalo de 7 a 20 min, tornando a diminuir como os demais suportes.

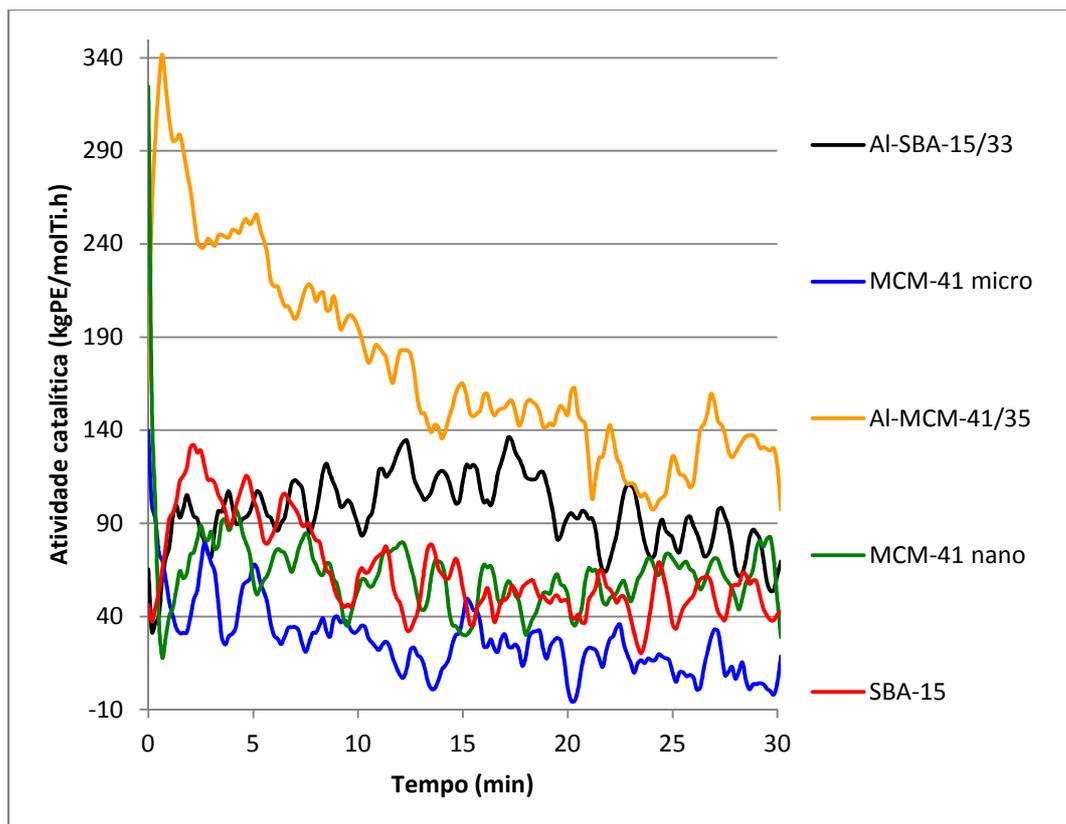


Figura 35. Conjunto de perfis cinéticos obtidos a partir das reações de polimerização com sistema catalítico preparado a partir do complexo 2 com diferentes suportes utilizando método C, Al/Ti=500.

Comparando os resultados de polimerização de etileno com os ligantes maltolatos, complexos 1 e 2, observou-se um ligeiro aumento na atividade catalítica do complexo 1 para as reações realizadas em sistema homogêneo. Apesar das diferentes condições de polimerização em que estes dois complexos foram submetidos, observou-se que o aumento da cadeia do radical de etil ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$) para isopropil ($-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) no ligante pirona exerceu uma influência positiva na atividade do complexo. O aumento na rigidez do ligante provocado pelo aumento no tamanho do radical já havia sido estudado em complexos com ligantes maltolatos com radicais metil e etil, sendo que a troca do substituinte metil ($-\text{CH}_3$) por etil ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$) provocou um aumento na atividade do complexo. Entretanto, esse pequeno aumento observado na atividade do complexo 1 em relação ao complexo 2 não chega a ser significativo e todo o investimento econômico, manual e sintético envolvido na síntese do ligante isoprilmaltol não incentiva a síntese de complexos com este ligante.

Apesar dos quatro complexos sintetizados neste trabalho serem ativos na polimerização de etileno, essa atividade é um pouco baixa quando comparada com os sistemas catalíticos disponíveis comercialmente e utilizados pelas indústrias atualmente. Porém, a síntese dos complexos 2, 3 e 4 é muito simples e econômica, com ligantes provenientes de fontes renováveis e poderiam ser uma alternativa viável no futuro comparada a sistemas como os catalisadores metallocênicos cuja síntese é muito complexa e cara.

Este trabalho propiciou a síntese de um ligante orgânico por uma nova rota, a síntese de quatro novos complexos e a utilização destes nas reações de polimerização de etileno em diferentes condições reacionais.

6. CONCLUSÕES

- Com a nova proposta de síntese do grupo para o ligante maltolato, agora subdividida em cinco etapas distintas, foi possível sintetizar e isolar o isopropilmaltol;
- Foram sintetizados dois novos complexos de titânio com ligantes maltolatos como o isopropilmaltol sintético e o etilmaltol comercial, além de outros dois complexos de titânio e zircônio derivados de um produto natural comercial, a 3-hidroxiavona;
- Todos os complexos sintetizados apresentaram atividade na polimerização de etileno mostrando potencial para serem utilizados como catalisadores. O comportamento catalítico dos complexos maltolatos e flavonóides na polimerização de etileno é dependente da natureza do ligante, mostrando atividade catalítica mais elevada o derivado da flavona quando em sistema homogêneo;
- O complexo 2 suportado em diferentes sílicas mesoporosas apresentou maior atividade catalítica que o complexo homogêneo nas mesmas condições reacionais;
- A modificação da superfície dos suportes SBA-15 e MCM-41 micro com alumínio favoreceu a imobilização do complexo. O complexo 2 em Al-MCM-41/30 apresentou a maior atividade catalítica.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Abiplast; Perfil 2012 – Indústria brasileira de transformação de material plástico, disponível em <http://www.abiplast.org.br/site/estatisticas> (acesso em 11/12/2013).
2. Slagt, V.F., Röder, M., Kamer, P.C.J., Leeuwen, P.W.N.M. van, Reek, J.N.H.; Supraphos: A Supramolecular Strategy To Prepare Bidentate Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126(13)*, 4056.
3. Carone, C., Lima, V., Albuquerque, F., Nunes, P., Lemos, C., Santos, J. H. Z., Galland, G. B., Stedile, F. C., Einloft, S., Basso, N. R. S.; Zirconium alkoxide complexes as catalysts for ethylene polymerization. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2004**, *208*, 285.
4. Greco, P.P., Brambilla, R., Einloft, S., Stedile, F.C., Galland, G.B., Santos, J.H.Z., Basso, N.R.S.; Supported dichlorobis(3-hydroxi-2-methyl-4-pyrone)Ti(IV) catalysts: Evaluation on ethylene polymerization. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2005**, *240*, 61.
5. Basso, N.R.S., Greco, P.P., Carone, C.L.P., Livotto, P.R., Simplicio, L.M.T., Rocha, Z.N., Galland, G.B., Santos, J.H.Z.; Reactivity of zirconium and titanium alkoxides bidentate complexes on ethylene polymerization. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *267* 129.
6. Fim, F.C., Machado, T., Sá, D., Livoto, P.R., Rocha, Z.N., Basso, N.R.S, Galland, G.B.; Synthesis of a New Zirconium Catalyst for Ethylene Polymerization. *J. Pol. Sci. Part A, Pol. Chem.* **2008**, *46*, 3830.
7. Uivarosi, V., Barbuceanu, S.F., Aldea, V., Arama, C.C., Badea, M., Olar, R., Marinescu, D.; Synthesis, Spectral and Thermal Studies of New Rutin Vanadyl Complexes. *Molecules* **2010**, *15*, 1578.
8. Tan, J., Zhu, L., Wang, B.; DNA binding and cleavage activity of quercetin nickel(II) complex. *Dalton Trans.* **2009**, 4722.
9. Baráth, G., Kaizer, J., Speier, G., Párkányi, L., Kuzmann, E., Vértes, A.; One metal-two pathways to the carboxylate-enhanced, iron-containing quercetinase mimics. *Chem. Comm.* **2009**, 3630.
10. Panhwar, Q.K., Memon, S., Bhangar, M.I.; Synthesis, characterization, spectroscopic and antioxidation studies of Cu(II)–morin complex. *J. Mol. Struc.* **2010**, *967*, 47.

11. Grubel, K., Rudzka, K., Arif, A.M., Klotz, K.L., Halfen, J.A., Berreau, L.M.; Synthesis, Characterization, and Ligand Exchange Reactivity of a Series of First Row Divalent Metal 3-Hydroxyflavonolate Complexes. *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 82.
12. Kaminsky, W., Renner, F.; High melting polypropenes by silica-supported zirconocene catalysts. *Macromol. Rapid Commun.* **1993**, *14(4)*, 239.
13. Galland, G.B., Seferin, M., Guimarães, R., Rohrmann, J.A., Stedile, F.C., dos Santos, J.H.Z.; Evaluation of silica-supported zirconocenes in ethylene/1-hexene copolymerization. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *189(2)*, 233.
14. Plastics – the Facts 2013. An analysis of European latest plastics production, demand and wast data, disponível em http://www.plasticeurope.org/documents/2013_1014095824-final_plastics_the_facts_2013_published_october2013.pdf (Acesso em 11/12/2013).
15. Kaminsky, W.; Laban, A.; Metallocene catalysis. *Appl. Catal. A: General.* **2001**, *222*, 47.
16. Braskem - Produtos Verdes. <http://www.braskem.com.br/site.aspx/produtos-verdes>. (Acesso em 14/10/2012).
17. Kaminsky, W.; Polymerization catalysis. *Catal. Today* **2000**, *62(1)*, 23.
18. Huang, J.; Rempel, G.L.; Ziegler-Natta catalysts for olefin polymerization: Mechanistic insights from metallocene systems. *Prog. Polym. Sci.* **1995**, *20(3)*, 459.
19. Razavi, Abbas.; Metallocene catalysts technology and environment. *C. R. Acad. Sci. Paris, Series IIc – Chem.* **2000**, *3(7)*, 615.
20. Kaminsky, W.; Environmentally compatible polymerization of olefins by the use of metallocene catalysts *Chemosphere* **2001**, *43(1)*, 33.
21. Kaminsky, W.; Highly active metallocene catalysts for olefin polymerization. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, *9*, 1413.
22. Santos, J.H.Z., Fisch, A.G., Cardozo, N.S.M., Secchi, A.R.; Alargamento da distribuição de massa molar de polímeros sintetizados com catalisadores metalocênicos dual-site. *Quim. Nova.* **2008**, *31(5)*, 1199.
23. Kaminsky, W., Duch, A.; New developments in olefin polymerization with metallocene catalysts. *Catal. Petrol. Ref. Petroch. Ind.* **1995**, 91.
24. Silva, A.L.N., Rocha, M.C.G., Guimarães, M.J.O.C., Lovisi, H., Coutinho, F.M.B., Maria, L.C.Santa.; Desenvolvimento de Materiais à Base de Poliolefinas e Elastômeros Metalocênicos. *Polím. Ciên. Tecnol.* **2001**, *11(3)*, 135.

25. Coutinho, F.M.B.; Mello, I.L.; Maria, L.C.S.; Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. *Polím. Ciên. Tecnol.* **2003**, *13(1)*, 1.
26. Marques, M.F.V.; Junior, P.A.C., Guimarães, M.J.C., Coutinho, F.M.B.; Catalisadores Metalocênicos: Aspectos Gerais e Heterogeneização. *Poli.Ciên. Tecnol.* **1998**, 26.
27. Sinn, H.; Proposals for structure and effect of methylalumoxane based on mass balances and phase separation experiments. *Macromol. Symp.* **1995**, *97(1)*, 27.
28. Boyle, T.J., Eilerts, N.W., Heppert, J.A., Takusagawa, F.; Structurally well characterized binaphtholate titanium chloride lewis acids: evidence for active dinuclear catalysts in a diels-alder process. *Organometal.* **1994**, *13(6)*, 2218.
29. Matilainen, L., Klinga, M., Leskelä, M.; Group 4 metal alkoxide complexes as catalysts for olefin polymerization. *J. Chem. SOC. Dalton Trans.* **1996**, 219.
30. Linden, A. van der, Schaverien, C.J., Meijboom, N., Ganter, C., Orpen, A.G.; Polymerization of α -Olefins and Butadiene and Catalytic Cyclotrimerization of 1-Alkynes by a New Class of Group IV Catalysts. Control of Molecular Weight and Polymer Microstructure via Ligand Tuning in Sterically Hindered Chelating Phenoxide Titanium and Zirconium Species. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117(11)*, 3008.
31. Flisak, Z., Szczegot, K.; DFT analysis of titanium complexes with oxygen-containing bidentate ligands. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2003**, *206*, 429.
32. Neyroud, T.G., Tumanskii, B., Kapon, M., Eisen, M.S.; Synthesis and Characterization of Dichlorotitanium Alkoxide Complex and Its Activity in the Polymerization of α -Olefins. *Macromol.* **2007**, *40(15)*, 5261.
33. Gornshtein, F., Kapon, M., Botoshansky, M., Eisen, M.S.; Titanium and Zirconium Complexes for Polymerization of Propylene and Cyclic Esters. *Organometal.* **2007**, *26(3)*, 497.
34. Arnarp, J., Bielawski, J., Dahlin, B.M.; Dahlman, O., Enzell, C.R., Pettersson, T.; Tobacco Smoke Chemistry. 4. A Mass Spectral Study of Alkyl 3-Hydroxy-4-pyrones. *Acta Chem. Scand.* **1990**, *44*, 916.
35. Lamboy, J.L., Pasquale, A., Rheingold, A. L., Meléndez, E.; Synthesis, solution and solid state structure of titanium–maltol complex. *Inorg. Chim. Acta* **2007**, *360(6)*, 2115.
36. Bjeldanes, L.F, Chew, H.; Mutagenicity of 1,2-dicarbonyl compounds: maltol, kojic acid, diacetyl and related substances. *Mutat. Res.* **1979**, *67(4)*, 367.

37. Fryzuk, M.D., Jonker, M.J., Rettig, S.J.; Ruthenium maltolato complexes. *Chem. Commun.* **1997**, 4, 377.
38. Thompson, K.H., Barta, C.A., Orvig, C.; Metal complexes of maltol and close analogues in medicinal inorganic chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 545.
39. Yuen, V.G., Caravan, P., Gelmini, L., Glover, N., McNeill, J.H. Setyawati, I.A., Zhou, Y., Orvig, C.; Glucose-lowering properties of vanadium compounds: Comparison of coordination complexes with maltol or kojic acid as ligands. *J. Inorg. Biochem.* **1997**, 68(2), 109.
40. Thompson, K.H., Liboiron, B.D., Sun, Y., Bellman, K.D.D., Setyawati, I.A., Patrick, B.O., Karunaratne, V., Rawji, G., Wheller, J., Sutton, K., Bhanot, S., Cassidy, C., McNeill, J.H., Yuen, V.G., Orvig, C.; Preparation and characterization of vanadyl complexes with bidentate maltol-type ligands; in vivo comparisons of anti-diabetic therapeutic potential *J. Biol. Inorg. Chem.* **2003**, 8, 66.
41. Sobota, P., Przybylak, K., Utko, J., Jerzykiewicz, L.B., Pombeiro, A.J.L., Silva, M.F.C.G., Szczegot, K.; Syntheses, Structure, and Reactivity of Chiral Titanium Compounds: Procatalysts for Olefin Polymerization *Chem. Eur. J.* **2001**, 7(5), 951.
42. Dornas, W.C., Oliveira, T.T., Dores, R.G.R., Santos, A.F., Nagem, T.J.; Flavonóides: potencial terapêutico no estresse oxidativo. *Rev. Ciênc. Farm. Básica. Apl.* **2007**, 28, 241.
43. Torreggiani, A., Tamba, M., Trincherò, A., Bonora, S.; Copper(II)–Quercetin complexes in aqueous solutions: spectroscopic and kinetic properties. *J. Mol. Struct.* **2005**, 744, 759.
44. Lianda, R.L.P., Castro, R.N.; Isolamento e identificação da moria em mel brasileiro de *Apis mellifera*. *Quim. Nova*, **2008**, 31(6), 1472.
45. Ryan, P., Hynes, M.J.; The kinetics and mechanisms of the reactions of iron(III) with quercetin and morin. *J. Inorg. Biochem.* **2008**, 102, 127.
46. Souza, R.F.V., Giovani, W.F.; Synthesis, spectral and electrochemical properties of Al(III) and Zn(II) complexes with flavonoids. *Spectrochim. Acta Part A.* **2005**, 61, 1985.
47. Vijayaraghavan, K., Pillai, S.I., Subramanian, S. P.; Design, synthesis and characterization of zinc-3 hydroxy flavone, a novel zinc metallo complex for the treatment of experimental diabetes in rats. *Europ. J. Pharmac.* **2012**, 680, 122.

48. Boudet, A.C., Cornard, J.P., Merlin, J.C.; Conformational and spectroscopic investigation of 3-hydroxyflavone–aluminium chelates. *Spectroc. Acta Part A*. **2000**, *56*, 829.
49. Cornard, J.P., Boudet, A.C., Merlin, J.C.; Complexes of Al(III) with 3'4'-dihydroxy-flavone: characterization, theoretical and spectroscopic study. *Spectroc. Acta Part A*. **2001**, *57*, 591.
50. Cornard, J.P., Merlin, J.C.; Structural and spectroscopic investigation of 5-hydroxyflavone and its complex with aluminium. *J. Mol. Struct.* **2001**, *569*, 129.
51. Ryan, P.; Hynes, M.J.; The kinetics and mechanisms of the reactions of iron(III) with quercetin and morin. *J. Inorg. Biochem.* **2008**, *102*, 127.
52. Castro, G.T., Blanco, S.E.; Structural and spectroscopic study of 5,7-dihydroxyflavone and its complex with aluminum. *Spectroc. Acta Part A*. **2004**, *60*, 2235.
53. Gheno, G., Basso, N.R.S., Ceschi, M.A., Livotto, P.R., Nascimento, A.A., Rocha, Z.N., Galland, G.B.; Flavone complexes of Ti and Zr active in ethylene polymerization. *Appl. Catal. A General* **2013**, *467*, 439.
54. Casagrande, A.C.A., Tavares, T.T.R., Kuhn, M.C.A., Casagrande Jr., O.L., Santos, J.H.Z., Teranishi, T.; Tris(pyrazolyl)borate imido vanadium (V) compound immobilized on inorganic supports and its use in ethylene polymerization. *J. Mol. Catal. A Chemical* **2004**, *212*, 267.
55. Severn, J.R., Chadwick, J.C.; Immobilisation of homogeneous olefin polymerisation catalysts. Factors influencing activity and stability. *Dalton Trans.* **2013**, *42(25)*, 8979.
56. Ukmar, T., Planinšek, O.; Ordered mesoporous silicates as matrices for controlled release of drugs. *Acta Pharm.* **2010**, *60(4)*, 373.
57. Rahmat, N., Abdullah, A.Z., Mohamed, A.R.; A Review: Mesoporous Santa Barbara Amorphous-15, Types, Synthesis and Its Applications towards Biorefinery Production. *Am. J. Appl. Sciences* **2010**, *7(12)*, 1579.
58. Campos, J.M., Lourenço, J.P., Cramail, H., Ribeiro, M.R.; Nanostructured silica materials in olefin polymerisation: From catalytic behaviour to polymer characteristics. *Prog. Polym. Science* **2012**, *37(12)*, 1764.
59. Grecco, S.T.F., Rangel, M.C., González, E.A.U; Zeólitas hierarquicamente estruturadas. *Quim. Nova* **2013**, *36(1)*, 131.

60. Campos, J.M., Ribeiro, M.R., Lourenço, J.P., Fernandes, A.; Ethylene polymerisation with zirconocene supported in Al-modified MCM-41: Catalytic behaviour and polymer properties. *J. Mol. Catal. A Chemical* **2007**, *277*, 93.
61. Campos, J.M., Lourenço, J.P., Fernandes, A., Ribeiro, M.R.; Mesoporous Ga-MCM-41: A very efficient support for the heterogenisation of metallocene catalysts. *Catal. Commun.* **2008**, *10*, 71.
62. Campos, J.M., Lourenço, J.P., Fernandes, A., Rego, A.M, Ribeiro, M.R.; Mesoporous Ga-MCM-41 as support for metallocene catalysts: Acidity–activity Relationship. *J. Mol. Catal. A Chemical* **2009**, *310*, 1.
63. Lin, W., Chen, L., Knochel, P.; Preparation of functionalized 3,4-pyridynes via 2-magnesiated diaryl sulfonates. *Tetrah.* **2007**, *63*, 2787.
64. Raju, S.V.N., Pandey, B.; Synthesis of sex pheromone 3,5-cis-dimethyl-6-trans-isopropyl-3,4,5,6-tetrahydropyran-2-one. *Tetrah. Letters* **1994**, *35(9)*, 1439.
65. Marshall, K.A., Mapp, A.K., Heathcock, C.H.; Synthesis of a 2,7-Dioxatricyclo[4.2.1.0^{3,8}]nonane: A Model Study for Possible Application in a Synthesis of Dictyoxetane. *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 9135.
66. Torii, S., Tanaka, H., Anoda, T., Simizu, Y.; A convenient preparation of maltol, ethylmaltol, and pyromeconic acid from 2-alkyl-6-methoxy-2H-pyran-3(6H)-ones. *Chem. Letters* **1976**, 495.
67. Alshehri, S., Burgess, J., Fawcett, J., Parsons, S.A., Russell, D.R.; Structures of bis-ethylmaltolatodichloro-tin(IV) and -titanium(IV) and of trichloro(1-methyl-2-ethyl-3-hydroxy-4H-pyridin-4-onato)aquatin(IV). *Polyhed.* **2000**, *19(4)*, 399.
68. Amarego, W.L.F.; Perrin, D.D.; *Purification of Laboratory Chemicals*; Oxford; Boston: Butterworth Heinemann, **1997**, 4th ed.
69. Fim, F.C.; Dissertação de mestrado: *Novo catalisador de zircônio para a polimerização de olefinas*. UFRGS-Porto Alegre **2007**, página 32.
70. Duarte, H.A.; Rocha, W.R.; *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*; Morgon, N.H.; Coutinho, K. eds.owers, M.T. ed.; Editora Livraria da Física: São Paulo, 207, cap. 3.
71. Becke, A.D.; Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
72. Lee, C., Yang, W., Parr, R.G.; Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* **1988**, *37(2)*, 785.

73. Dunning, T.H.; Hay, P.J. *In Modern Theoretical Chemistry 3*; Schaefer, H.F., III, Ed.; Plenum: New York, **1976**; p 1.
74. Frisch, M.J.; Pople, J.A.; Binkley, J.S.; Self-consistent molecular orbital methods
25. Supplementary functions for Gaussian basis sets, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*(7), 3265.
75. Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270
76. Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284
77. Gaussian 03, Revision D.1, Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B.; Scuseria, G.E.; Robb, M.A.; Cheeseman, J.R.; Montgomery, Jr., J.A.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J.C.; Millam, J.M.; Iyengar, S.S.; Tomasi, J.; Barone, V.; Mennucci, B.; Cossi, M.; Scalmani, G.; Rega, N.; Petersson, G.A.; Nakatsuji, H.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Klene, M.; Li, X.; Knox, J.E.; Hratchian, H.P.; Cross, J.B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R.E.; Yazyev, O.; Austin, A.J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J.W.; Ayala, P.Y.; Morokuma, K.; Voth, G.A.; Salvador, P.; Dannenberg, J.J.; Zakrzewski, V.G.; Dapprich, S.; Daniels, A.D.; Strain, M.C.; Farkas, O.; Malick, D.K.; Rabuck, A.D.; Raghavachari, K.; Foresman, J.B.; Ortiz, J.V.; Cui, Q.; Baboul, A.G.; Clifford, S.; Cioslowski, J.; Stefanov, B.B.; Liu, G.; Liashenko, A.; Piskorz, P.; Komaromi, I.; Martin, R.L.; Fox, D.J.; Keith, T.; Al-Laham, M.A.; Peng, C.Y.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Gill, P.M.W.; Johnson, B.; Chen, W.; Wong, M.W.; Gonzalez, C.; and Pople, J.A.; Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.
78. Glotin, M., Mandelkern, L.; A Raman spectroscopic study of the morphological structure of the polyethylenes. *Colloid Polym. Sci.* **1982**, *260*(2), 182.
79. Moon, B.H., Lee, Y., Ahn, J.H., Lim, Y.; Complete assignment of ^1H and ^{13}C NMR data of some flavonol derivatives. *Magn. Reson. Chem.* **2005**, *43*, 858.
80. Farias, R.F., Airoidi, C.; Síntese e reatividade de sílica lamelar. *Quím. Nova* **2000**, *23*(1), 88.
81. Bento, A., Lourenço, J.P., Fernandes, A., Cerrada, M.L., Ribeiro, M.R.; Functionalization of Mesoporous MCM-41 (Nano)particles: Preparation Methodologies, Role on Catalytic Features, and Dispersion Within Polyethylene Nanocomposites. *Chem. Cat. Chem.* **2013**, *5*, 966.
82. Zhao, D., Sun, J., Li, Q., Stucky, G.D.; Morphological Control of Highly Ordered Mesoporous Silica SBA-15. *Chem. Mater.* **2000**, *12*(2), 275.

83. Kruk, M., Jaroniec, M., Ko, C.H., Ryoo, R.; Characterization of the Porous Structure of SBA-15. *Chem. Mater.* **2000**, *12*(7), 1961.
84. Han, Y.J., Kim, J.M., Stucky, G.D.; Preparation of Noble Metal Nanowires Using Hexagonal Mesoporous Silica SBA-15. *Chem. Mater.* **2000**, *12*(8), 2068.
85. Severn, J.R., Chadwick, J.C.; Immobilisation of homogeneous olefin polymerization catalysts. Factors influencing activity and stability. *Dalton Trans.* **2013**, *42*(25), 8979.
86. Li, K.T., Li, C.Y.; Nano-sized silica supported $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ catalyst for ethylene polymerization. *J. Ap. Pol. Sci.* **2012**, *123*(2), 1169.