

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**HOMO E COPOLIMERIZAÇÃO DO ETILENO
UTILIZANDO COMPOSTOS DE Ti(IV) CONTENDO
LIGANTES TRISPIRAZOLILBORATO**

Marcelo Priebe Gil

Bacharel em Química

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal do Rio Grande do Sul para a obtenção do título de
Mestre em Química

Porto Alegre, 09 de Junho de 1999

INSTITUTO DE QUÍMICA UFRGS
BIBLIOTECA

O presente trabalho foi realizado no período de 06/97 a 05/99 no Instituto de Química da UFRGS, sob orientação do Professor Doutor Osvaldo de Lázaro Casagrande Júnior, inteiramente pelo autor, salvo eventuais agradecimentos que apareçam no texto.

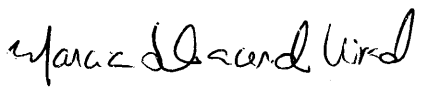

Marcelo Priebe Gil

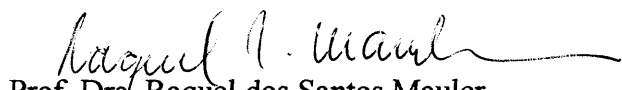
Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de **MESTRE EM QUÍMICA**, e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Comissão Examinadora, no Programa de Pós-Graduação em Química.

Orientador:

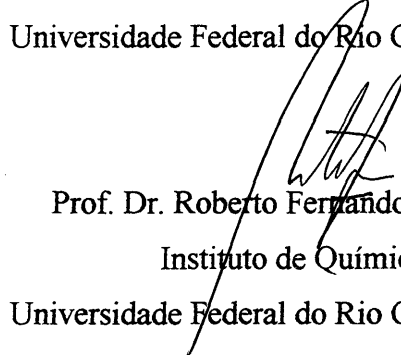

Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr.

Comissão Examinadora:


Dra. Márcia Silva Lacerda Miranda
Centro de Tecnologia
OPP Petroquímica – Triunfo/RS


Prof. Dra. Raquel dos Santos Mauler

Instituto de Química
Universidade Federal do Rio Grande do Sul


Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza
Instituto de Química
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Coordenador do Curso: Prof. Dr. Valentim Emilio Uberti Costa.

*À minha esposa Rosângela, pelo amor,
pelo carinho, pela dedicação e pela
compreensão em todos os momentos.*

*Aos meus pais e familiares, pelas bases
familiar e educacional consolidadas.*

*Feliz é o homem que acha a sabedoria, e o
homem que adquire o conhecimento; porque
melhor é o lucro que ela dá do que o da prata, e
melhor a sua renda do que o ouro mais fino.*

Pv 3.13,14

AGRADECIMENTOS

- À Deus, pois sem Ele nada, muito menos este trabalho, seria possível.
- Ao Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr., pela idealização e orientação deste trabalho e pela oportunidade concedida, e mais que isto, pela amizade, confiança, compreensão e dedicação demonstradas.
- Ao Dr. Jairton Dupont e ao Dr. João Henrique dos Santos, pelo incentivo, pela dedicação e pela disposição ao esclarecimento de dúvidas em qualquer momento.
- À Dra. Márcia Silva Lacerda Miranda, à Prof. Dra. Raquel dos Santos Mauler e ao Prof Dr. Roberto Fernando de Souza, pela participação na comissão examinadora.
- À CAPES pela bolsa concedida.
- À OPP – Petroquímica, por ceder o Laboratório de Catálise para as reações de homopolimerização e pelas análises realizadas.
- Ao Dr. Jorge Zacca pela participação na avaliação do exame de qualificação, e por disponibilizar os laboratórios da OPP – Petroquímica.
- À amiga Márcia por intermediar minhas estadas na OPP – Petroquímica, pelas inúmeras dicas concedidas, pelo apoio e pelo estímulo durante a realização deste trabalho.
- À amiga Adriana Casagrande pelo inúmeros “favorzinhos” prestados durante a realização deste trabalho.
- Aos padrinhos Berger, Fabiano, Marcus e Vivi, pela amizade, força, estímulo e apoio demonstrados.

- Aos colegas Elton, Fábio, Luciano, Jesus, Adriane, Crestina e demais colegas do Laboratório de Catálise Molecular, pela amizade, pelo companheirismo e por tornarem o ambiente de trabalho mais agradável e divertido.
- Aos colegas dos Laboratórios K-106 e K-110.
- Aos amigos na OPP – Petroquímica, em especial ao Fábio, à Paula, à Fernanda, ao Leandro, ao Claudius, ao Olavo, ao Marcelo, ao Adilson, ao Sartori, à Lilian e à Ana Paula, pelo incentivo e apoio técnico que jamais me faltaram.
- À galera do futebol, pois nem tudo na vida é trabalho e estudo, lazer também é necessário.
- Aos funcionários de Instituto de Química, em especial a Elga, por “quebrar” todos os galhos dos alunos na secretaria de pós-graduação, e ao Seu Manoel por estar sempre disposto a realizar qualquer tarefa.

ÍNDICE GERAL

RESUMO	1
ABSTRACT	2
I. INTRODUÇÃO	
I.1. Aspectos Gerais	3
I.2. Evolução Histórica dos Catalisadores Metalocênicos	5
I.3. Catalisadores Não Metalocênicos	15
I.4. O Ligante Trispirazoliborato	18
I.4.1. Efeitos Estéricos	21
I.4.2. Efeitos Eletrônicos	25
I.4.3. Complexos do Grupo IV contendo ligantes Tp e sua aplicação em Polimerização de Olefinas	28
I.5 Referências	31
II. OBJETIVOS	35
III. RESULTADOS E DISCUSSÃO	
III.1. Síntese e Caracterização dos Compostos Trispirazoliborato de Titânio (IV)	36
III.2. Estudo da Homopolimerização do Etileno	45
III.2.1. Caracterização dos Polietilenos Produzidos	52
III.3. Estudo da Variação da Razão Al/Ti na Homopolimerização do Etileno	58
III.4. Estudo da Copolimerização do Etileno com 1-Hexeno	60
III.5. Levantamento de Custos para a Síntese dos Precursores Catalíticos	66

III.6. Referências	69
IV. CONCLUSÕES	71
V. PARTE EXPERIMENTAL	
V.1. Síntese dos Precursores Catalíticos	74
V.2. Reações de Homopolimerização do Etileno	76
V.3. Reações de Copolimerização do Etileno/1-Hexeno	77
V.4. Caracterização dos Polímeros	78
V.4.1. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	78
V.4.2. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)	79
V.4.3. Viscosidade Intrínseca	80
V.4.4. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	81
V.5 Referências	84
VI. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	86
APÊNDICE	87

ÍNDICE DE FIGURAS

I.1. Catalisador Ziegler-Natta heterogêneo (Multi-sítios) e Complexo Metalocênico (sítio único) aplicados na polimerização de olefinas	4
I.2. Primeiros compostos metalocênicos utilizados na polimerização de olefinas	6
I.3. Estrutura do MAO	7
I.4. Estrutura do composto (Me-Cp) ⁿ Pr-Cp)TiCl ₂	8
I.5. Estrutura do composto Cp ₂ TiPh ₂ e do polipropileno isotático do tipo estereobloco	9
I.6. Estrutura dos compostos <i>rac</i> -[et(η ⁵ Ind) ₂ TiCl ₂] e <i>rac</i> -[et(η ⁵ H ₄ Ind) ₂ ZrCl ₂]	10
I.7. Estrutura dos compostos (η ⁵ -C ₅ H ₅)TiCl ₃ e (η ⁵ -C ₅ Me ₅)TiCl ₃	11
I.8. Estrutura dos compostos ¹ Pr[Cp(1-Flu)]ZrCl ₂ e ¹ Pr[(3-MeCp)(1-Flu)]ZrCl ₂ e dos polipropilenos sindiotático e hemi-isotático	12
I.9. Estrutura dos complexos com geometria tencionada	13
I.10. Estrutura dos complexos <i>ansa</i> -metallocenos modificados	14
I.11. Estrutura do precursor catalítico de Brookhart	15
I.12. Estrutura do precursor catalítico de McConville	17
I.13. Ligantes bis-, tris- e tetrakis(pirazolil)borato	18
I.14. Modo de coordenação do ligante polipirazolilborato	19
I.15. Exemplos de ligantes trispirazolilborato	20
I.16. Ângulo de cone e de cunha dos ligantes trispirazolilborato	21
I.17. Estrutura dos derivados de {[Tp ^{RR'}]Cu} ₂	24
III.1. Espectro de RMN de ¹ H do complexo {Tp ^{Ms*} }TiCl ₃ (3)	39
III.2. Espectro de RMN de ¹ H do complexo {Tp ^{Ms} }TiCl ₃ (4)	40

III.3. Estrutura cristalina e molecular do $\{Tp^{Ms*}\}TiCl_3$ (3)	43
III.4. Estrutura cristalina e molecular do $\{Tp^{Ms}\}TiCl_3$ (4)	44
III.5. Influência da temperatura na produtividade para o complexo (3) em cada sistema solvente/cocatalisador	48
III.6. Influência da temperatura na produtividade para o complexo (4) em cada sistema solvente/cocatalisador	49
III.7. Influência da temperatura na produtividade no sistema Tolueno/MAO para os complexos 3 e 4	50
III.8. Influência da temperatura na produtividade no sistema Hexano/MAO para os complexos 3 e 4	50
III.9. Influência da temperatura na produtividade no sistema TiBA/MAO em hexano para os complexos 3 e 4	51
III.10. Resultado comparativo por GPC para o sistema 3/MAO em tolueno	54
III.11. Resultado comparativo por GPC para o sistema 3/MAO em hexano	54
III.12. Resultado comparativo por GPC para o sistema 3/TiBA/MAO	56
III.13. Cromatograma para a amostra obtida a partir do sistema 4/MAO em tolueno a 75 °C	57
III.14. Cromatograma para a amostra obtida a partir do sistema 4/MAO em hexano a 90 °C	57
III.15. Influência da razão Al/Ti na produtividade do sistema 3/TiBA/MAO a 60 °C	60
III.16. Influência da concentração de comonômero na produtividade	63

III.17. Influência da concentração de 1-hexeno sobre a T_m e % C_6 incorporado nos copolímeros produzidos a partir do sistema 3/MAO	65
III.18. Influência da concentração de 1-hexeno sobre a T_m e % C_6 incorporado nos copolímeros produzidos a partir do sistema 4/MAO	65

ÍNDICE DE TABELAS

I.1. Comparação entre os ligantes C_5R_5 (= Cp^R) e $HB(3R,4R,5R-Pz)_3$ (= Tp^R)	20
I.2. Ângulo de cone(θ) e de cunha(ω) de alguns ligantes Tp e Cp	22
I.3. Frequências de estiramento ν_{CO} na região do infravermelho (cm^{-1}) e potenciais de oxidação (V) para $LM(CO)_3^-$ ($L = Tp, Tp^{Me_2}, Cp$ ou Cp^* ; $M = Cr, Mo$ ou W)	26
I.4. Dados de IV para complexos metal-carbonila contendo o ligante Tp	27
I.5. Produtividade de alguns complexos contendo o ligante trispirazoliborato em polimerização de olefinas	30
III.1. Resumo dos dados cristalográficos para 3 e 4 · 1,5THF	41
III.2. Distâncias (Å) e ângulos ($^\circ$) para de ligações $\{Tp^{Ms^*}\}TiCl_3$ (3) e $\{Tp^{Ms}\}TiCl_3$ (4)	42
III.3. Resultados referentes a homopolimerização do etileno utilizando os precursores catalíticos 3 e 4	46
III.4. Resultados referentes a variação da razão Al/Ti na homopolimerização do etileno para o precursor catalítico 3	59
III.5. Resultados referentes a copolimerização etileno/1-hexeno utilizando os precursores catalíticos 3 e 4	61
III.6. Custos necessários para a síntese do 3-mesitilpirazol	66
III.7. Custos necessários para a síntese do $\{Tp^{Ms}\}Ti$ (2)	67
III.8. Custos necessários para a síntese do $\{Tp^{Ms^*}\}Ti$ (1)	67
III.9. Custos necessários para a síntese do $\{Tp^{Ms^*}\}Cl_3$ (3)	68
III.10. Custos necessários para a síntese do $\{Tp^{Ms}\}Cl_3$ (4)	68

LISTA DE ABREVIATURAS

ν	- frequência de estiramento
χ_c	- percentual de cristalinidade de um polímero
Ant	- antrila
BHT	- 2,6-di- <i>t</i> -Butil-4metilfenol
$Cp = \eta^5Cp$	- ciclopentadienila
DSC	- Calorimetria Diferencial de Varredura
e^-	- elétron
et	- etenila, etenil
Flu	- fluorenila, fluorenil
FTIR	- Infravermelho com Transformada de Fourier
GPC	- Cromatografia de Permeação em Gel
H ₄ Ind	- tetraidroindenila, tetraidroindenil
Hex	- 1-hexeno
Ind	- indenila, indenil
ⁱ Pr	- iso-propila
IV	- infravermelho
L	- ligante
M	- metal
MAO	- metilaluminoxano
Me	- metila
Mn	- peso molecular médio numérico

Ms	- mesitila
Mv	- peso molecular médio viscosimétrico
Mw	- peso molecular médio ponderal
nf	- naftil
Np	- neo-pentila
ⁿ Pr	- n-propila
PE	- polietileno
PELBD	- polietileno linear de baixa densidade
Ph	- fenila
Pz	- pirazol, pirazolil
R	- substituinte alquila
<i>rac</i>	- isômero racêmico
RMN	- Ressonância magnética nuclear
<i>R_p</i>	- Velocidade de propagação de crescimento da cadeia.
^t Bu	- terc-butila
TCB	- triclorobenzeno
THF	- tetraidrofurano
TiBA	- triisobutilalumínio
TMA	- Analisador Termomecânico
Tn	- tionila
Tp	- trispirazolilborato
Tp [*]	- Tp ^{Me2}
X	- halogeneto

Os compostos não metallocênicos do tipo $\{\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\}\text{TiCl}_3$ (**3**) e $\{\text{Tp}^{\text{Ms}}\}\text{TiCl}_3$ (**4**) foram utilizados em reações de polimerização de etileno na presença de MAO ou TIBA/MAO, objetivando verificar a influência do cocatalisador, da temperatura e do solvente sobre a produtividade e as propriedades dos polímeros, bem como a influência da variação da razão Al/Ti sobre a produtividade. Levando em consideração a produtividade, o melhor sistema de polimerização encontrado envolve uso do TIBA/MAO em reação feita em hexano a 60°C. As curvas de DSC indicam a formação de polímeros altamente cristalinos e T_m na faixa de 128 a 138 °C. As análises de GPC indicam que o peso molecular dos polímeros decrescem com o aumento da temperatura de polimerização. O precursor catalítico $\{\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\}\text{TiCl}_3$ (**3**) polimeriza etileno a uma razão Al/Ti igual a 100 com excelente produtividade. Os precursores catalíticos **3** e **4** também foram utilizado nas reações de copolimerização de etileno/1-hexeno usando MAO como cocatalisador. Considerando os resultados de produtividade, os sistemas **3**/MAO e **4**/MAO mostraram uma diminuição da produtividade a medida que a concentração de 1-hexeno foi aumentada, determinando um efeito negativo do comonômero. Os dados de infravermelho bem como aqueles provenientes das curvas de DSC indicam que a porcentagem de 1-hexeno incorporado no copolímero e a T_m dependem das propriedades eletrônicas e estéricas do ligante Tp e da concentração de 1-hexeno utilizada. O aumento da concentração de 1-hexeno proporcionou um aumento de incorporação do comonômero no copolímero. A maior incorporação de 1-hexeno no copolímero foi encontrada para o sistema **3**/MAO.

ABSTRACT

The non-metallocene compounds such as $\{\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\}\text{TiCl}_3$ (**3**) and $\{\text{Tp}^{\text{Ms}}\}\text{TiCl}_3$ (**4**) have been used in the ethylene polymerization in the presence of MAO or TIBA/MAO, in order to verify the influence of the cocatalyst, Al/Ti ratio, temperature, and solvent on the productivity and on polymers properties. Taking account the productivity, the best polymerization system has been found using TIBA/MAO as cocatalyst in hexane at 60°C. The DSC curves have shown the formation of highly crystalline polymers and T_m ranging from 128 to 138 °C. The GPC results have shown that the molecular weight of the polymers decreased when the polymerization temperature was increased. The catalyst precursor $\{\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\}\text{TiCl}_3$ (**3**) has shown excellent productivity using a lower Al/Ti ratio (Al/Ti = 100). The catalyst precursors **3** and **4** have also been used in the ethylene/1-hexene copolymerization using MAO as cocatalyst. Taking into account the productivity results, the **1**/MAO and **2**/MAO systems have shown a decrease in the productivity when the 1-hexene concentration in the feed was increased, determining a negative comonomer effect. The IR data as well as DSC results indicated that the 1-hexene content in the copolymers and the melting point of these ones (T_m) depend on the electronic and steric properties of the Tp ligand and of the concentration of the comonomer in the feed. As the 1-hexene concentration in the feed was increased, the incorporation of the comonomer increased as well. The higher 1-hexene incorporation in the copolymer was found for **3**/MAO.

CAPÍTULO I
INTRODUÇÃO

I.1. Aspectos Gerais

As poliolefinas possuem um papel importante para a indústria petroquímica, neste sentido a busca por novas tecnologias visando sua produção tem sido intensa nas últimas décadas. Em 1995 cerca de 53,6 milhões de toneladas de polietileno, polipropileno e copolímeros, foram produzidas no mundo inteiro, a maioria em plantas industriais dotadas de catalisadores Ziegler-Natta. Esta quantidade representa 47 % da matéria-prima para a produção de plásticos. Além disso, a produção de polímeros específicos, tais como polietileno linear de baixa densidade e polipropileno, praticamente duplicou em um período de 5 a 7 anos. Projeta-se para o ano 2005 uma produção de 65 milhões de toneladas, o que representará 55 % da matéria-prima dos plásticos, determinando que alguns dos plásticos comerciais utilizados atualmente serão substituídos por poliolefinas, as quais são mais fáceis de serem manufaturadas e podem ser recicladas ou queimadas com um ganho em energia, produzindo basicamente dióxido de carbono e água. As poliolefinas são termoplásticos constituídos unicamente de carbono e hidrogênio, com a unidade básica, eteno e propeno, podendo ser facilmente obtida a partir do craqueamento de óleo mineral, são facilmente processadas, gerando materiais cujas utilidades variam de simples sacos plásticos feitos de polietileno até sofisticados filmes capacitores feitos de polipropileno.^{1,2}

A partir da década de 50, com a descoberta dos catalisadores Ziegler-Natta, as poliolefinas começaram a ser produzidas a baixas pressões e temperaturas (50 a 100 °C). Entretanto, nos catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos, o centro metálico ativo pode ocupar um grande número de cavidades diferentes ocasionando a produção de poliolefinas

com uma larga distribuição de peso molecular e larga distribuição na incorporação de comonômero, desvantagens que foram solucionadas com a aplicação dos metallocenos na polimerização de olefinas.³ A polimerização em um sítio individual é influenciada pelo ambiente eletrônico e estérico ao redor da cavidade do metal (Figura I.1).

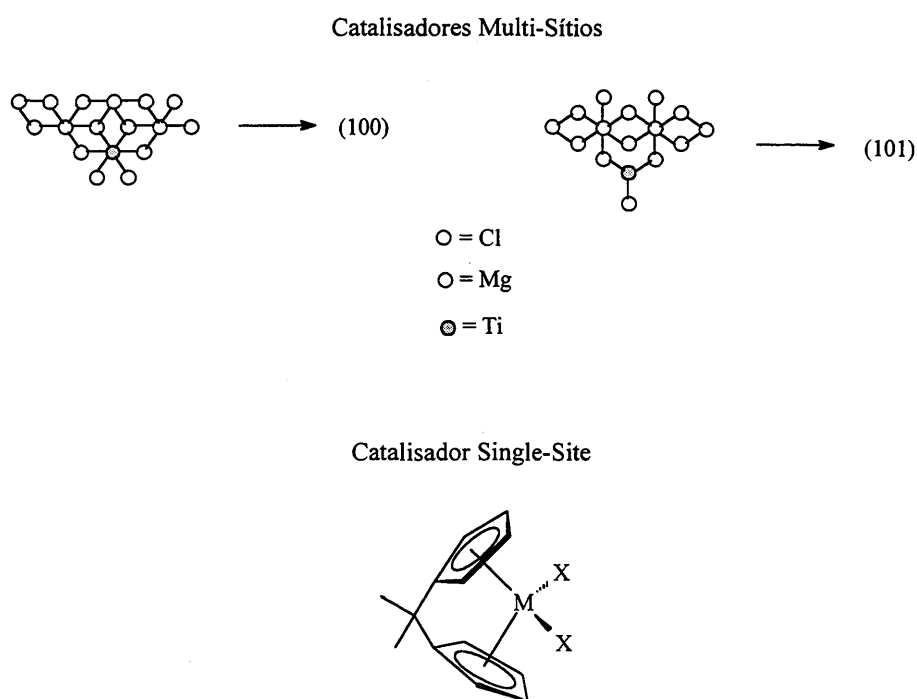


Figura I.1 Catalisador Ziegler-Natta heterogêneo (Multi-sítios) e Complexo Metalocênico (sítio único) aplicados na polimerização de olefinas.

Catalisadores metalocênicos possuem, em geral, um único tipo de sítio ativo e por isso, produzem polímeros com mais de 99,5 % de estereorregularidade, com distribuições de pesos moleculares estreitas e com estruturas diferentes como por exemplo, o propileno isotático, atático e sindiôtatico.⁴

I.2. Evolução Histórica dos Catalisadores Metalocênicos

A estrutura dos metalocenos, também chamados de compostos “*sandwich*”, nos quais um átomo de metal está situado entre dois anéis aromáticos, foi determinada a partir do ferroceno, por Ernest O. Fischer e Geoffrey Wilkinson em 1952. Esta nova classe de compostos proporcionou à química de compostos organometálicos uma maior versatilidade, porém faltava um impacto maior no que tange à aplicação industrial. Logo após a importante descoberta feita por Ziegler e Natta, o metaloceno Cp_2TiCl_2 foi empregado na polimerização de olefinas utilizando compostos alquilalumínio, tais como trietilalumínio e cloreto de dietilalumínio como cocatalisadores. (Ziegler em 1955 e Breslow em 1957) (Figura I.2(a)).⁵ Este sistema catalítico mostrou-se pouco ativo para a produção de polietileno e inativo para polipropileno em consequência da formação de uma espécie inativa de titânio (III). Desta forma, os metalocenos foram utilizados apenas para estudos acadêmico-científicos, relacionados principalmente a estudos mecanísticos, uma vez que estes sistemas são solúveis. Neste sentido, a formação dos complexos alquiltitanoceno Cp_2TiRCl ($R = Me$ ou Et) foram deduzidas no final da década de 50 por Breslow, Newburg e Long,⁶ e por Chien.⁷ Tais complexos são obtidos pela troca do ligante Cl por um grupo alquil proveniente do cocatalisador alquilalumínio, seguido da polarização da ligação Cp_2Ti-Cl determinada pelo caráter ácido do alumínio no aduto do tipo $Cp_2Ti(R)-ClAlRCl_2$ e a subsequente inserção da olefina na ligação Cp_2Ti-R do complexo, o qual é eletrodeficiente. Estes estudos iniciais utilizando compostos metalocênicos contribuíram para propor aspectos mecanísticos aplicados aos catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos, os quais foram realizados por Cossee.⁸

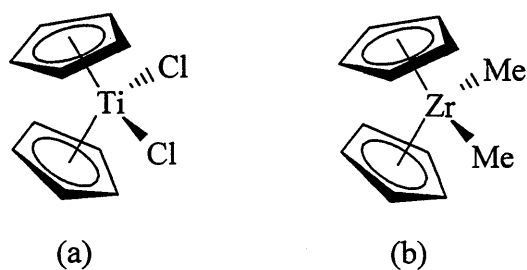


Figura I.2 Primeiros compostos metalocênicos utilizados em polimerização de olefinas.

Em 1973 Reichert e Meyer descobriram que a presença de pequenas quantidades de água, que até então era conhecida como um “veneno” para os catalisadores, proporcionava um aumento de produtividade ao sistema $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{AlEtCl}_2$ na polimerização do etileno.⁹ Este mesmo processo ocorreu com Long e Breslow em 1975 quando estudavam os efeitos da adição de água ao sistema $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{AlMe}_2\text{Cl}$. Nesta ocasião, observou-se que a formação de um aluminóxano dimérico, ClMeAl-O-AlClMe , obtido através da hidrólise parcial do AlMe_2Cl deveria gerar um ácido de Lewis excepcionalmente forte, portanto, um potente ativador para o precursor catalítico Cp_2TiCl_2 .¹⁰

Ainda em 1975, Sinn e Kaminsky, estudando o sistema $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2/\text{AlMe}_3$, noticiaram que a adição de água a este sistema proporcionava um aumento significativo de produtividade na polimerização de etileno. Eles observaram que a interação entre Cp_2ZrMe_2 (Figura I.2(b)) e AlMe_3 ocorria somente na presença de água, suspeitando-se da formação do metilaluminóxano (MAO). Isto foi confirmado através da sua síntese direta, isto é, pela hidrólise controlada do trimetilalumínio, utilizando-se como fonte água, compostos inorgânicos hidratados como o $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.^{4,14a} O metilaluminóxano foi caracterizado como sendo uma mistura de oligômeros de peso molecular entre 900 e 1500 g/mol e uma composição aproximada $[\{\text{MeAlO}\}_n]$, onde os

átomos de alumínio se apresentam, predominantemente, tetracoordenados e com grupos terminais $[OAlMe_2]$.¹¹(Figura I.3). Quando metalocenos, especialmente zirconocenos são combinados com MAO, o catalisador resultante polimeriza olefinas de 10 a 100 vezes mais rápido do que aqueles sistemas Ziegler-Natta mais ativos.⁴

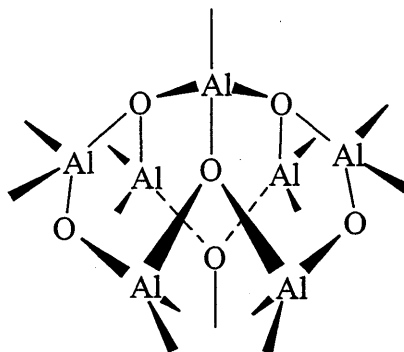


Figura I.3 Estrutura do MAO

Uma das funções do MAO é a alquilação do complexo metalocênico halogenado, sendo que numa primeira etapa um composto monometílico é formado e, a presença de um excesso de MAO proporciona a formação de espécies dialquiladas, como mostram medidas de RMN. Entre outras funções, o MAO é utilizado na eliminação de impurezas do meio reacional e a reativação de sítios inativos ou dormentes no catalisador.¹

Com o uso dos metalocenos na polimerização de olefinas, os plásticos puderam ser produzidos, pela primeira vez, com um maior controle de certas propriedades, tais como resistência a temperatura e impacto, dureza e transparência, o que até então não era possível, considerando que os catalisadores Ziegler-Natta tradicionais são sólidos com superfície catalítica não uniforme, resultando em um polímero também não uniforme, como mencionado anteriormente.

A década de 80 foi muito importante para a evolução dos catalisadores metalocênicos, a busca por produtos com características especiais e sintetizados a partir de catalisadores específicos levou à descoberta de uma grande variedade de compostos metalocênicos capazes de polimerizar olefinas. Uma descoberta de Welborn e Ewen¹², em 1981, abriu as portas para o sucesso comercial dos catalisadores metalocênicos, onde neste caso, observou-se que a produtividade e o peso molecular dos polímeros eram maiores quando produzidos a partir de catalisadores contendo anéis ciclopentadienila (Cp) substituídos, como por exemplo o (Me-Cp)(ⁿPr-Cp)TiCl₂ (Figura I.4). Apesar desta evolução, aspectos relacionados principalmente à estereoespecificidade dos polímeros permaneciam sem solução .

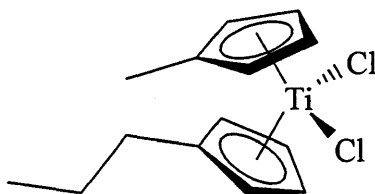


Figura I.4 Estrutura do composto (Me-Cp)(ⁿPr-Cp)TiCl₂.

O primeiro exemplo de polipropileno isotático utilizando catalisadores metalocênicos foi relatado por Ewen em 1984,¹³ utilizando o complexo Cp₂TiPh₂ (Figura I.5) na presença de MAO. Este sistema não apresentava estereoespecificidade a temperatura ambiente, porém produzia polipropileno isotático do tipo estereobloco a -30 °C. A presença inversão estérica perpetuada indica que a quiralidade da última unidade monomérica é responsável pelo controle estereoquímico.



Figura I.5 Estrutura do composto Cp_2TiPh_2 e do polipropileno isotático do tipo estereobloco.

A descoberta de que os catalisadores homogêneos eram capazes de polimerizar propeno e α -olefinas superiores, trouxe de volta uma antiga questão: seria possível induzir estas polimerizações homogêneas de um modo estereorregular, de forma a produzir polímeros isotáticos, utilizando-se metallocenos quirais como precursores catalíticos? Os complexos metallocênicos quirais com este propósito surgiram quase ao mesmo tempo, porém, não por acaso, pois a comunidade alemã de pesquisa através de um programa especial de pesquisa em catálise homogênea, entre 1973 e 1978, financiou paralelamente duas linhas de pesquisa. Enquanto o grupo de Kaminsky estudava a aplicação de metallocenos na polimerização de olefinas, o grupo de Brintzinger desenvolvia a síntese de metallocenos quirais. Utilizando ligantes com ponte etilidênica, Wild e Brintzinger, em 1982, obtiveram os complexos *rac*-[etenil{1,2-bis(η^5 indenil)}diclorotitânio(IV)] e *rac*-[etenil{1,2-bis(η^5 tetraidroindenil)}dicloro titânio(IV)] e seus análogos de zircônio (Figura I.6).¹⁴

O prefixo *ansa*, o qual foi pela primeira vez usado em 1942 por Lüttringhaus e Gralheer para compostos com uma ponte de alcano através de um anel areno foi adotado por Brintzinger como uma pequena notação para os metallocenos com uma ponte interanular. A conformação tencionada dos ligantes indenila e tetraidroindenila conferem aos complexos *ansa*-metallocenos uma estrutura quiral com simetria C_{2v} , a qual esperava-se

que se mantivesse após a formação da espécie catalítica. Em estudos independentes, Ewen e o grupo de Kaminsky utilizaram os *ansa*-metallocenos racêmicos na polimerização do propeno e outras α -olefinas produzindo polímeros altamente isotáticos. Ewen em 1984 utilizou o rac -[$et(\eta^5Ind)_2TiCl_2$]¹³ obtendo uma mistura de polipropileno 63% isotático e 37% atático, e Kaminsky e colaboradores¹⁵ em 1985 utilizou o rac -[$et(\eta^5H_4Ind)_2ZrCl_2$] obtendo 91 % de isotaticidade.

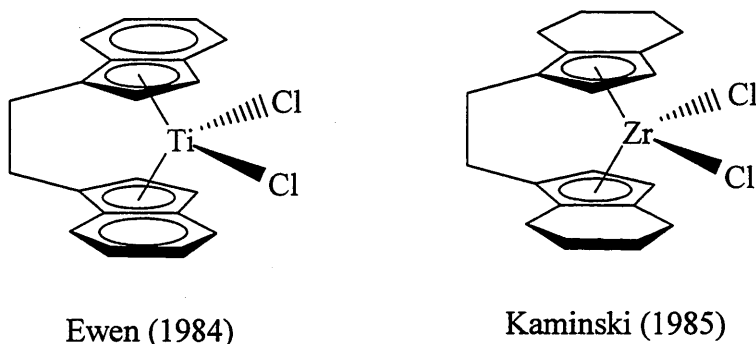


Figura I.6 Estrutura dos compostos rac -[$et(\eta^5Ind)_2TiCl_2$] e rac -[$et(\eta^5H_4Ind)_2ZrCl_2$].

Em 1986, Ishihara e colaboradores¹⁶ relatam a obtenção do primeiro exemplar de poliestireno com estrutura sindiotática, utilizando um composto de titânio na presença de alquilalumínio a 50 °C. Foi obtido um polímero com alto grau de cristalinidade, peso molecular médio de 82000 g/mol e sindiotaticidade de 98 %. Em 1988 Ishihara e colaboradores¹⁷ revelaram um estudo mais detalhado sobre a obtenção do poliestireno sindiotático, no qual foi utilizado uma enorme variedade de complexos metálicos como catalisadores. Eles observaram que os únicos complexos capazes de fornecer a estrutura sindiotática eram aqueles a base de titânio, enquanto que os complexos a base de outros metais, como zircônio, háfnio, vanádio, nióbio, tântalo, cromo, cobalto e níquel produziram apenas poliestireno atático. Dentre os complexos de titânio, os que apresentaram melhores

resultados na produção de polímeros com estrutura sindiotática foram os derivados de mono(ciclopentadienila)titânio, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_3$ e $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{TiCl}_3$, quando ativados com metilaluminoxano (Figura I.7).



Figura I.7 Estrutura dos compostos $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{TiCl}_3$ e $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{TiCl}_3$.

Em 1988, Ewen e colaboradores¹⁸ sintetizaram metallocenos com simetria C_s , baseado nos ligantes ciclopentadienila e fluorenila (Figura I.8). Estes catalisadores foram os primeiros exemplos relacionados à produção de polipropileno sindiotático, em escala industrial, apresentando alta produtividade, diferentemente dos catalisadores sindioespecíficos convencionais utilizados até então, que eram baseados em compostos de vanádio, como $\text{VCl}_4/\text{AlEt}_2\text{Cl}$, os quais requerem temperatura de $-78\text{ }^\circ\text{C}$ e mostram baixíssima produtividade.

No caso destes metallocenos com simetria C_s , como o ${}^i\text{Pr}[\text{Cp}(1\text{-Flu})]\text{ZrCl}_2$, a posição da cadeia polimérica determina a quiralidade do centro metálico, assim sendo após cada etapa de inserção a configuração absoluta do centro metálico é alternada, produzindo deste modo polipropileno sindiotático com configuração absoluta alternante do carbono estereogênico na unidade monomérica a ser reproduzida. Os índices de sindiotaticidade alcançados empregando compostos quirais (Figura I.8(a)), foram de 86 % para o complexo zirconoceno e 76 % para o complexo hafnoceno, sendo que se mantém a característica sindioespecífica por uma ampla faixa de temperatura. Estudos posteriores e coordenados

independentemente por Ewen, Farina e Fink relataram a produção de polipropileno hemi-isotático¹⁹ a partir de um derivado do catalisador sindioespecífico desenvolvido anteriormente por Ewen, ${}^i\text{Pr}[(3\text{-Me-Cp})(1\text{-Flu})]\text{ZrCl}_2$, ativado com MAO (Figura I.8 (b)).

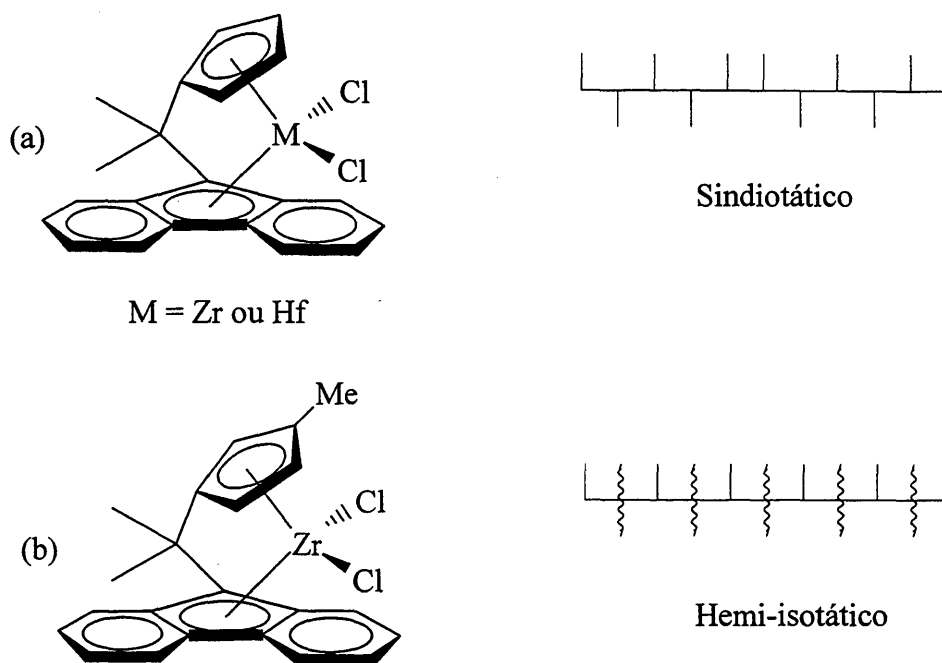


Figura I.8 Estrutura dos compostos ${}^i\text{Pr}[\text{Cp}(1\text{-Flu})]\text{ZrCl}_2$ e ${}^i\text{Pr}[(3\text{-MeCp})(1\text{-Flu})]\text{ZrCl}_2$ e dos polipropilenos sindiotático e hemi-isotático.

A partir de 1989, foi desenvolvida uma nova classe de catalisadores com estrutura mono-Cp, os quais apresentavam uma geometria tencionada, denominada “*constrained-geometry*”, produzindo polímeros altamente ramificados, em consequência da incorporação de olefinas de cadeias longas durante o processo de crescimento do polímero.²⁰ Complexos metallocênicos similares, à base de titânio, foram desenvolvidos por Stevens,²¹ onde um dos átomos de carbono do anel Cp e o átomo metálico no complexo são unidos por uma ponte, tal como, $-\text{SiMe}_2\text{-N}(\text{tBu})-$, $-\text{CH}_2\text{-N}(\text{tBu})-$, ou $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-N}(\text{tBu})-$ com

o átomo de nitrogênio coordenado ao metal (Figura I.9). Tais complexos foram convertidos em catalisadores para polimerização por reação com MAO ou por formação de complexos iônicos com ânions não-coordenantes tais como $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ e $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3\text{CH}_3]^-$.²⁰

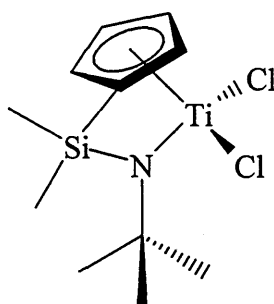


Figura I.9 Estrutura dos complexos com geometria tencionada.

Estes catalisadores são especialmente apropriados para reações de polimerização sob altas temperaturas, a 160 °C produzem copolímeros de etileno/1-octeno com elevado peso molecular. Tais catalisadores possuem um único tipo de sítio ativo produzindo copolímeros de composição uniforme com estreita distribuição de peso molecular. Estes complexos possuem uma grande habilidade de copolimerizar etileno com α -olefinas, tanto que, quando em reações de polimerização homogêneas são capazes de copolimerizar etileno com moléculas de polímeros que contenham terminações vinílicas. Esta auto-copolimerização produz terpolímeros que contêm tanto ramificações curtas, provenientes da α -olefina, como ramificações longas, as quais afetam as propriedades reológicas dos copolímeros, melhorando o processamento na fabricação de filmes, fibras e artigos modelados.²⁰

Em 1992 Spaleck e colaboradores desenvolveram catalisadores capazes de produzir polipropileno isotático com elevado peso molecular, a partir de algumas modificações estruturais em relação aos primeiros complexos *ansa*-metallocenos (Figura I.10). Estes

catalisadores produzem polímeros com peso molecular cerca de dez vezes superiores, estando desta forma dentro da faixa de produtos comerciais. Sob condições técnicas de polimerização, o ponto de fusão é elevado cerca de 20 °C chegando a 145 °C. Da mesma forma que os catalisadores convencionais, o peso molecular dos polímeros produzidos é tão alto que todos os polipropilenos isotáticos comerciais são produzidos com aplicação de hidrogênio como regulador do peso molecular, por outro lado estes novos metallocenos são cerca de 40 vezes mais ativos que os catalisadores convencionais. O catalisador *rac*-[Me₂Si{η⁵(2-Me-Ind)}₂ZrCl₂] (Figura I.10 (a)) produz polipropileno com 88,5 % de isotaticidade, peso molecular de 195.000 g/mol, ponto de fusão de 145 °C e com uma produtividade de 99 kg de PP/mmolZr. Já o catalisador *rac*-[Me₂Si{η⁵(2-Me-4-nf-Ind)}₂ZrCl₂] (Figura I.10 (b)) produz polipropileno com 99,1 % de isotaticidade, peso molecular de 920.000 g/mol, ponto de fusão de 161 °C e com uma produtividade de 880 kg(PP)/mmol(Zr).²²

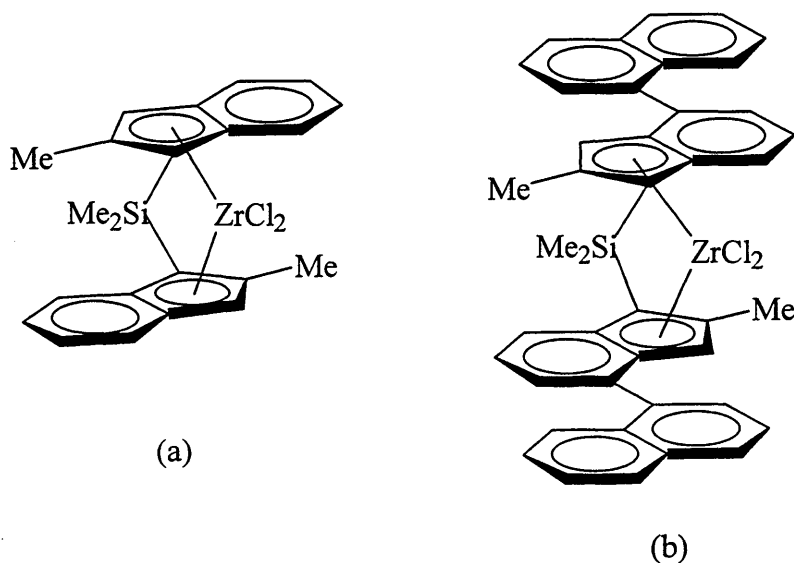
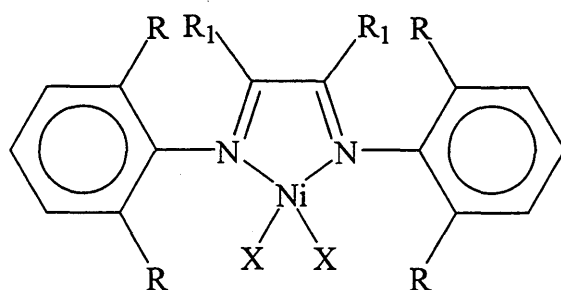


Figura I.10 Estrutura dos complexos *ansa*-metallocenos modificados.

I.3. Catalisadores Não Metalocênicos

Acompanhando a evolução dos catalisadores metalocênicos, a partir do início da década de 90 surgiram novos catalisadores para polimerização de olefinas, que, por não apresentarem o ligante ciclopentadienila, não são incluídos na família dos metalocenos. Dentre estes, o mais conhecido é o catalisador de Brookhart (Figura I.11) o qual foi desenvolvido pela DuPont em colaboração com a Universidade da Carolina do Norte (EUA).²³



R = *i*Pr, Me

R₁ = H, Me

X = Cl, Br

Figura I.11 Estrutura do precursor catalítico de Brookhart.

O catalisador de Brookhart é um aduto de níquel/dietil éter que pode ser isolado, porém é mais convenientemente gerado *in situ* pela reação do complexo dibrometo de níquel com ligante diimino com metilaluminoxano. Os polietilenos produzidos por este catalisador variam desde altamente linear a moderadamente ramificado, com predominância de metilas como ramificações. A natureza das ramificações é uma função da temperatura, da pressão de etileno e da estrutura do catalisador. Com o aumento da temperatura de polimerização, ocorre um aumento do número de ramificações, resultando

na formação de polímeros com menor T_m . Por outro lado, pressões de etileno maiores diminuem o número de ramificações, porém esta não interfere na produtividade da reação nem no peso molecular médio dos polímeros. A redução dos efeitos estéricos dos ligantes diimino, resulta em polímeros menos ramificados e também determina diminuição do peso molecular, em consequência do aumento da taxa de β -eliminação que pode ser comparada àquela apresentada pelos catalisadores metalocênicos.

O catalisador de Brookhart quando ativado com MAO em reação a 25 °C, em tolueno, mostra produtividade de 11000 kg de PE/molNi·h. Além da polimerização de etileno este tipo de catalisador é capaz de polimerizar α -olefinas produzindo polímeros de alto peso molecular. Por exemplo, na polimerização de propileno quando ativado com MAO a 0 °C em tolueno, produz polipropileno amorfo com produtividade de 126 kg de PP/molNi·h e na de 1-hexeno nas mesmas condições produz poli-1-hexeno amorfo com produtividade de 176 kg de PHex/molNi·h. O catalisador de Brookhart é mais tolerante a contaminantes quando comparado aos catalisadores Ziegler-Natta e aos metalocênicos. Foi o primeiro catalisador capaz de produzir polímeros com uma enorme variedade de estruturas, desde materiais amorfos altamente ramificados até materiais lineares semicristalinos de alta densidade, pela simples variação da pressão e da temperatura de reação ou pela modificação dos grupos R presentes nos ligantes.

Outro catalisador não-metalocênico é o de McConville (Figura I.12), o qual é um complexo de zircônio estabilizado por ligantes bidentados diamido, que é obtido a partir da reação entre o ligante BDAPH₂ (BDAP = ArNCH₂CH₂NAr; Ar = 2,6-ⁱPr₂C₆H₃) e Zr(NMe₂)₄ com a eliminação de 2 equivalentes de HNMe₂ seguida de reação com

[Me₂NH₂]Cl em piridina formando um aduto que é alquilado mediante reação com MeMgBr.

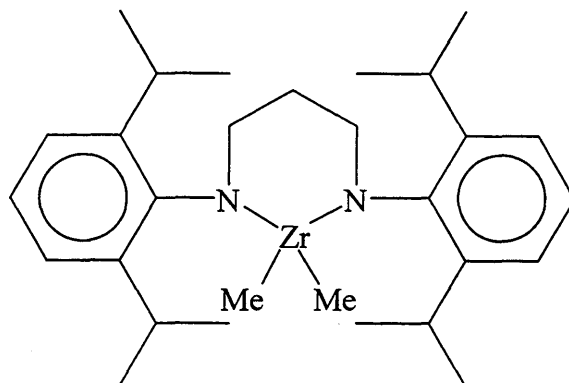


Figura I.12 Estrutura do precursor catalítico de McConville.

Os efeitos estéricos e eletrônicos dos substituintes volumosos, como grupos isopropila ou anéis arila, são de especial interesse e conferem a este catalisador uma química rica que inclui ativação C-H.²⁴ Este complexo é convertido em catalisador por ativação com MAO em uma razão molar Al/Zr de 250 ou com B(C₆F₅)₃ em uma razão molar B/Zr de 1. A reação de polimerização de 1-hexeno com o complexo ativado por MAO em solventes alifáticos a 70 °C produz poli-1-hexeno atático com elevado peso molecular e com distribuição de peso molecular entre 1,6 e 1,8. Apresenta alta produtividade, superior a 350 kg/mmol(Zr)h e quando a reação é conduzida em tolueno a produtividade diminui devido, possivelmente, a coordenação competitiva da molécula de tolueno com o centro metálico.

Uma tendência que se tem observado para estes novos catalisadores não-metalocênicos é o uso de ligantes nitrogenados. Dentre a classe de ligantes nitrogenados, o trispirazoliborato (Tp) tem merecido bastante destaque nos últimos anos.

I.4. O Ligante Trispirazolilborato

Desde sua descoberta em 1966, por Trofimenko, a classe de ligantes denominada de poli(pirazolil)borato tem constituído uma das mais importantes dentro da química de coordenação e de organometálicos.²⁵ Este fato deve-se, principalmente, à versatilidade destes ligantes, os quais podem apresentar diferentes propriedades eletrônicas e estéricas e transpor estas propriedades para o centro metálico pela simples modificação dos grupos presentes nas posições 3-5 do anel pirazol. Os ligantes poli(pirazolil)borato são classificados de acordo com o número de anéis pirazol ligados ao átomo de boro. Desta maneira, três diferentes tipos de ligantes são conhecidos e denominados de bis- tris- e tetrakis- pirazolil, $[X_{4-n}B(RR'Pz)_n]^-$ ($X = H, \text{alquil}, \text{aril}, NR_2, SAR; RR' = \text{grupos pirazolil substituídos}; n = 2,3,4$), como mostra a Figura I.13.

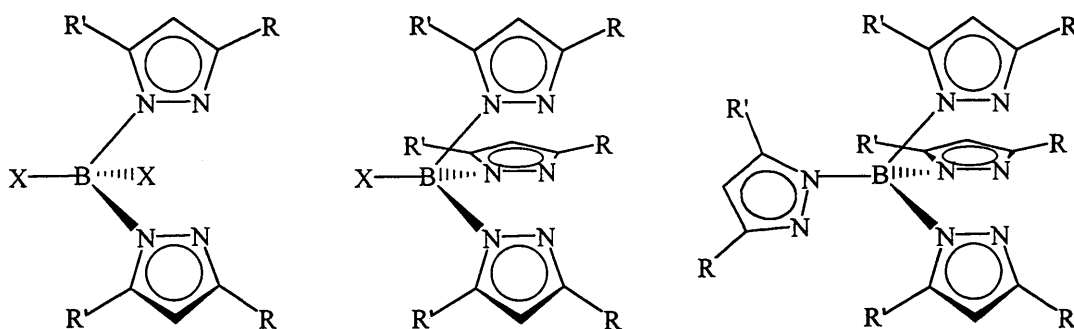


Figura I.13 Ligantes bis-, tris- e tetrakis(pirazolil)borato.

Um importante fator em todos os compostos poli(pirazolil)boratos é a presença de um anel de seis membros denominados genericamente por $RR'B(\mu\text{-pz})_2M$. Devido aos ângulos e distâncias de ligação, os anéis apresentam quase sempre uma estrutura de bote, onde o

grupo R' está sempre posicionado em direção ao centro metálico, podendo ou não configurar uma ligação R'-M.

O modo de coordenação do ligante poli(pirazolil)borato (Figura I.14), permite uma analogia com o escorpião, considerando o modo como o qual ataca sua presa. As suas duas garras idênticas [= (pz)₂] com as quais segura a presa e finaliza curvando a cauda (= grupo R' pseudoaxial) para picar sua vítima. Esta analogia permitiu nomear esta classe de compostos como “*Ligantes Escorpionatos*”.^{25a}

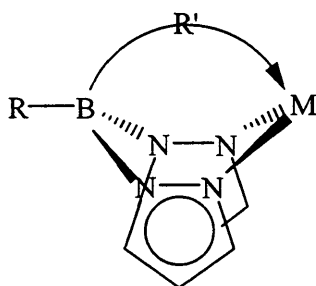


Figura I.14 Modo de coordenação do ligante polipirazolilborato.

Dentre a classe dos compostos nitrogenados poli(pirazolil)boratos, os ligantes trispirazolilborato têm sido utilizados extensivamente na química dos compostos de coordenação e de organometálicos e devido à enorme variedade de ligantes trispirazolilborato existentes, tornou-se necessário a criação de um sistema de nomenclatura. Desta forma o ligante trispirazolilborato é representado pela abreviação [Tp], com os substituintes alquila nas posições 3 e 5 (veja Figura I.15 para identificar as posições 3 e 5) listados, respectivamente, como sobrescrito, por exemplo, [Tp^{tBu}], [Tp^{tBu,Me}] e [Tp^{Me2}]. Se um substituinte diferente de hidrogênio estiver ligado ao boro, este é listado como prefixo, por exemplo, [pzTp] e [RTp].^{25b}

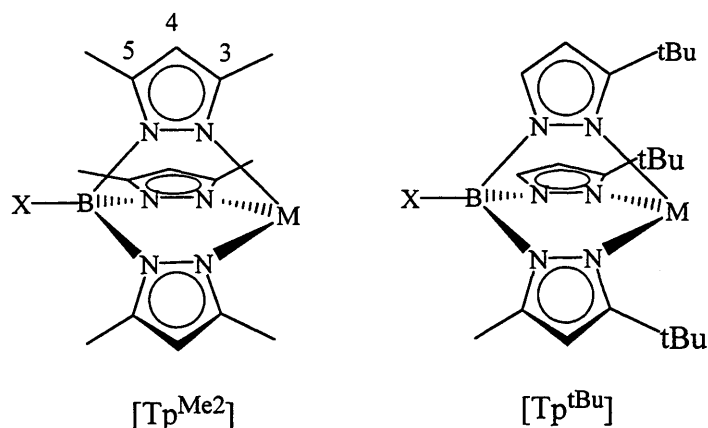


Figura I.15 Exemplos de ligantes trispirazolilborato.

Os complexos contendo o ligante Tp são conhecidos por apresentarem propriedades químicas similares àqueles contendo ligante Cp. Ambos os ligantes possuem carga -1 , apresentam capacidade de doação de seis elétrons e ocupam três sítios de coordenação frente ao centro metálico. Entretanto existem outras características que diferem os ligantes trispirazolilborato dos ligantes ciclopentadienila (Ver Tabela I.1).^{25a}

Tabela I.1 Comparação entre os ligantes C_5R_5 ($= Cp^R$) e $HB(3R,4R,5R-Pz)_3$ ($= Tp^R$).

	Cp^R	Tp^R
<i>Características Comuns</i>		
Elétrons Disponíveis	6	6
Sítios de Coordenação Ocupados	3	3
Carga	-1	-1
<i>Características Diferentes</i>		
Simetria do Fragmento LM	C_{5v}	C_{3v}
Substituintes R Possíveis, mantendo a simetria original	1	4
Número de Posições Substituíveis	5	10

Estão presentes ainda, entre estes ligantes algumas diferenças estéricas como o ângulo de cone, inferior a 180° em todos ligantes Tp, com o menor ligante Tp sendo similar ao maior ligante Cp (seção I.4.1) e também algumas diferenças eletrônicas como a doação σ , melhor efetuada pelos ligantes Tp (seção I.4.2).

I.4.1. Efeitos Estéricos

Estudos têm demonstrado que uma substituição apropriada na posição três do pirazol cria um efeito estérico sobre o centro metálico, o qual pode ser definido por um ângulo de cone (θ) e por um ângulo de cunha (ω) (Figura I.16).^{25b}

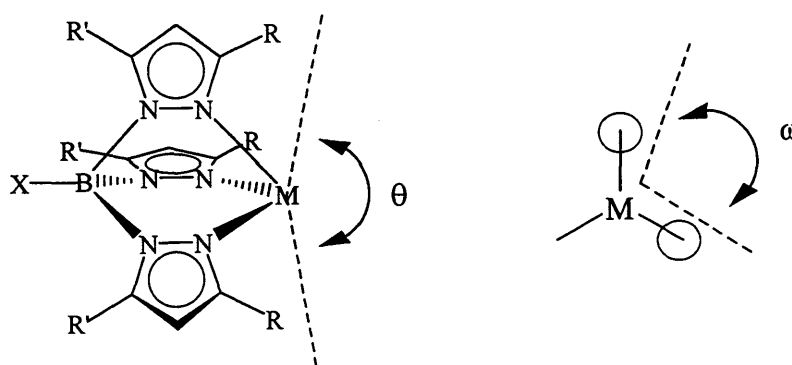


Figura I.16 Ângulo de cone e de cunha dos ligantes trispirazolilborato.

O ângulo de cone proporciona uma medida da cobertura protetora que envolve o centro metálico enquanto o ângulo de cunha indica o espaço disponível entre os planos dos grupos pirazol substituídos.

Os valores de ambos os ângulos para alguns ligantes são listados na Tabela I.2 e demonstram que os ângulos de cunha e de cone diminuem substancialmente através da série $\{Tp\}$ (91 e 161°) $>$ $\{Tp^{Me_2}\}$ (75 e 124°) $>$ $\{Tp^{iPr,4Br}\}$ (36 e 98°) $>$ $\{Tp^{tBu}\}$ (35 e 95°).^{25b}

Embora o ligante {Tp^{Ms}} (Ms = mesitila) com um ângulo de cone de 79° e um ângulo de cunha de 7°, represente um dos derivados dos trispirazoliborato mais impedido estéricamente, o ligante {Tp^{tBu}} é o que tem sido mais utilizado dentre aqueles ligantes que proporcionam um maior efeito estérico. O efeito estérico proporcionado pelos substituintes *t*-butila na posição três do anel pirazol faz com que o ligante {Tp^{tBu}} crie um ambiente que estabiliza fortemente a formação de complexos tetracoordenados em detrimento de complexos com número de coordenação superiores. Além disso a presença de substituintes alquilas, tais como *t*-butila, proporciona uma ferramenta espectroscópica inestimável para o monitoramento da reatividade dos complexos.^{25b}

Tabela I.2 Ângulo de cone(θ) e de cunha(ω) de alguns ligantes Tp e Cp.²⁵

Ligante	θ (°)	ω (°)
Tp ^{Ms}	79	7
Tp ^{tBu}	95	35
Tp ^{iPr,4Br}	98	36
Tp ^{Ph,Me}	110	32
Tp ^{Tn}	114	
Tp ^{Me2}	124	75
Tp ^{Ph}	125	
Tp	161	91
Cp*	178	-
Cp	210	-

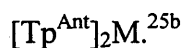
Os ligantes contendo substituintes isopropila como, [Tp^{iPr}] e [Tp^{iPr2}] são sabidamente menos impedidos estéricamente que os similares com substituintes *t*-butila, assim nenhum destes ligantes previnem a formação de complexos pentacoordenados do tipo [Tp^{iPr}]M(X)L ou [Tp^{iPr2}]M(X)L com certos metais. Uma complicação maior

envolvendo estes ligantes contendo substituintes isopropila é a formação de complexos octaédricos como, $[\eta^3\text{-HB}(3\text{-}^i\text{Prpz})_2(5\text{-}^i\text{Prpz})]_2\text{Co}$ como consequência de um rearranjo do ligante, chamado de deslocamento borotrópico 1,2.^{25b}

A formação do complexo hexacoordenado do tipo “*sandwich*” é geralmente mais favorecido a partir da utilização de ligantes que proporcionam menores efeitos estéricos tais como, $[\text{Tp}^{\text{Me}_2}]$, $[\text{Tp}^{\text{Ph}}]$, e $[\text{Tp}^{\text{Ph}_2}]$. De modo semelhante, o ligante contendo o substituinte neopentila, $[\text{Tp}^{\text{Np}}]$ forma um complexo hexacoordenado tipo “*sandwich*” de níquel, $[\text{Tp}^{\text{Np}}]_2\text{Ni}$, e além disso este ligante é conhecido por sofrer rearranjo análogo àquele do ligante $[\text{Tp}^{\text{iPr}}]$, como por exemplo no complexo $[\eta^3\text{-HB}(3\text{-Nppz})_2(5\text{-Nppz})]_2\text{M}$ (M = Co, Fe).^{25b}

Uma vez que a variação do ângulo interplanar entre o pirazol e os grupos arila na posição 3 influencia o ambiente estérico ao redor do centro metálico, uma variedade de ligantes trispirazolilborato foram preparados com modificações em relação ao substituinte arila na posição 3 do anel pirazol. Por exemplo, a interação entre o grupo metila na posição *orto* do substituinte mesitila e o fragmento MX, em complexos do tipo $[\text{Tp}^{\text{Ms}}]\text{MX}$, promove a não coplanaridade dos grupos pirazol e arila.²⁶ De modo semelhante, um substituinte 9-antrila na posição 3 foi usado para gerar o ligante $[\text{Tp}^{\text{Ant}}]$ no qual os plano arila e pirazol são fortemente inibidos impossibilitando a adoção da orientação coplanar.²⁷ Tal ligante se caracteriza por proporcionar um efeito estérico menor do que aquele criado pelo ligante $[\text{Tp}^{\text{tBu}}]$, mas é suficiente para inibir a formação do complexo hexacoordenado do tipo “*sandwich*”, $[\text{Tp}^{\text{Ant}}]_2\text{M}$. Com base em estratégia similar, o ligante *para-t*-butilfenila $[\text{Tp}^{\text{Ar}_2}]$ (Ar = *p*-C₆H₄Bu^t) foi preparado com o intuito de que o substituinte

t-butila fosse capaz de inibir a formação do complexo hexacoordenado tipo “sanduíche”



Uma outra ilustração relacionada à mudanças estruturais, causadas pela substituição dos grupos alquila na posição 3 do anel pirazol, é revelada pelas estruturas de complexos diméricos de cobre (I), tais como $\{[\text{Tp}]\text{Cu}\}_2$, $\{[\text{Tp}^{\text{Me}2}]\text{Cu}\}_2$, $\{[\text{Tp}^{\text{Ph}2}]\text{Cu}\}_2$, $\{[\text{Tp}^{\text{tBu}}]\text{Cu}\}_2$, os quais diferem na maneira como os ligantes trispirazoliborato unem os dois centros metálicos através de pontes (Figura I.17).²⁸ Assim o grau de ligação em ponte do ligante trispirazoliborato é reduzido consideravelmente a partir do complexo $\{[\text{Tp}]\text{Cu}\}_2$, no qual o ligante une os dois centros metálicos de maneira aproximadamente simétrica, até o complexo $\{[\text{Tp}^{\text{tBu}}]\text{Cu}\}_2$, no qual um dos grupos pirazol de cada ligante está descoordenado. Consequentemente, o número de coordenação do átomo de cobre é reduzido de quatro no complexo $\{[\text{Tp}]\text{Cu}\}_2$, para três nos complexos $\{[\text{Tp}^{\text{Me}2}]\text{Cu}\}_2$ e $\{[\text{Tp}^{\text{Ph}2}]\text{Cu}\}_2$, e para dois no complexo $\{[\text{Tp}^{\text{tBu}}]\text{Cu}\}_2$.^{25\text{b}}}

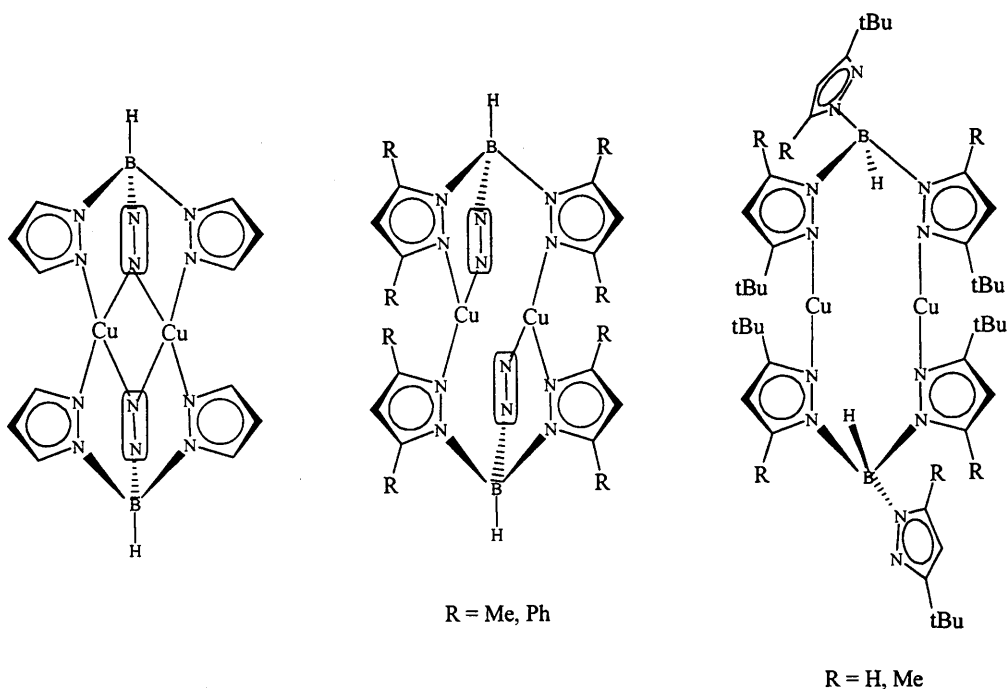


Figura I.17 Estrutura dos derivados de $\{[\text{Tp}^{\text{RR}'}]\text{Cu}\}_2$.

Do mesmo modo que a substituição na posição 3 afeta o ambiente em torno do metal, a substituição na posição 5 protege a ligação B-H, inibindo a degradação do ligante. A proteção estérica proporcionada por grupos metilas do ligante [Tp^{tBu,Me}] tem permitido a síntese de complexos que não eram obtidos a partir de sistemas [Tp^{tBu}]. Quando comparada à substituição na posição 3, a substituição de grupos alquila na posição 5 não exerce forte influência sobre o centro metálico, entretanto o aumento das interações estéricas entre os substituintes na posição 5, proporciona uma maior força de ligação entre os grupos pirazol e o centro metálico.^{25b}

1.4.2 Efeitos Eletrônicos

Dados experimentais, com o intuito avaliar a capacidade de eletrodoação dos ligantes Tp com outros substituintes que não o H e Me, são escassos. Entretanto, é possível estimar os efeitos estereoeletrônicos para ligantes com substituintes mais volumosos com base em dados adquiridos para Tp e Tp^{Me2}. Muitos destes efeitos foram obtidos durante estudos com o objetivo de comparar estes ligantes com seus análogos isoeletrônicos Cp e Cp*, utilizando ânions ou radicais LM(CO)₃ (L = Tp, Tp^{Me2}, Cp ou Cp*; M = Cr, Mo ou W).^{25c}

As diferenças entre os ligantes Tp e Cp, em se tratando de efeitos eletrônicos, podem ser avaliadas a partir dos valores de frequência de estiramento ν_{CO} na região do infravermelho e dos potenciais de oxidação dos ânions metal carbonilas (Tabela I.3).²⁹ Os menores potenciais de oxidação e as menores energias da frequência de estiramento ν_{CO} para os complexos contendo ligante Tp em relação àqueles contendo ligante Cp sugerem

que o ligante Tp é melhor eletrodoador. A substituição de H por Me nas posições 3 e 5 do anel pirazol, resulta em um deslocamento dos potenciais de oxidação e das frequências de estiramento ν_{CO} dos ânions para valores menores, esta observação juntamente com medidas de potencial de oxidação e redução para outros complexos, incluindo $\text{CpRuTp}^{\text{RR}'}$ ($\text{Tp}^{\text{RR}'} = \text{Tp}$ e Tp^{Me_2}) e o conjunto Cp_2Fe , Cp^*Fe e Tp_2Fe corroboram a seguinte série de capacidade de eletrodoação dos ligantes: $\text{Tp}^{\text{Me}_2} > \text{Tp} \sim \text{Cp}^* > \text{Cp}$.^{25c}

Tabela I.3 Frequências de estiramento ν_{CO} na região do infravermelho (cm^{-1}) e potenciais de oxidação (V) para $\text{LM}(\text{CO})_3^-$ ($\text{L} = \text{Tp}$, Tp^{Me_2} , Cp ou Cp^* ; $\text{M} = \text{Cr}$, Mo ou W).

M =	Cr	Mo	W
$\nu_{\text{CO}} (\text{Tp}^{\text{Me}_2})$	1811	1813	1802
$\nu_{\text{CO}} (\text{Tp})$	1820	1820	1811
$\nu_{\text{CO}} (\text{Cp})$	1828	1830	1825
$E_{\text{ox}} (\text{Tp}^{\text{Me}_2})$	-0,857	-0,583	-0,652
$E_{\text{ox}} (\text{Tp})$	-0,821	-0,521	-0,582
$E_{\text{ox}} (\text{Cp})$	-0,688	-0,403	-0,397

As propriedades eletrônicas dos ligantes Tp mais impedidos estéricamente, podem ser obtidas mediante comparação dos dados de frequências de estiramento ν_{CO} , listados na Tabela I.4 para uma variedade de compostos que diferem apenas nos substituintes do anel pirazol. Valores maiores de frequências de estiramento ν_{CO} refletem uma menor densidade eletrônica no centro metálico diminuindo a eletrodoação para os ligantes $\text{Tp}^{\text{RR}'}$ nos compostos listados. Apesar de ser perigoso exercer uma comparação com base em dados tão limitados sem informações experimentais e/ou teóricas que os confirmem, pode se

distinguir uma série que ordene os ligantes $\text{Tp}^{\text{RR}'}$ de acordo com a capacidade de eletrodoação:^{25c}

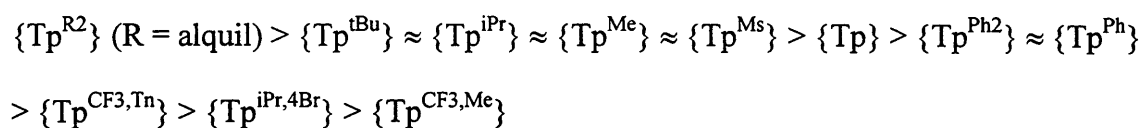


Tabela I.4 Dados de IV para complexos metal-carbonila contendo o ligante Tp .^{25c}

Composto	$\nu_{\text{CO}} (\text{cm}^{-1})$	Composto	$\nu_{\text{CO}} (\text{cm}^{-1})$
1 $\{\text{Tp}^{\text{tBu,iPr}}\}\text{CuCO}$	2050	12 $\eta_2\text{-}\{\text{Tp}^{\text{CF}3,\text{Tn}}\}\text{Rh}(\text{CO})_2$	2080, 2005
2 $\{\text{Tp}^{\text{iPr}2}\}\text{CuCO}$	2056	13 $\eta_2\text{-}\{\text{Tp}^{\text{iPr},4\text{Br}}\}\text{Rh}(\text{CO})_2$	2089, 2026
3 $\{\text{Tp}^{\text{tBu,Me}}\}\text{CuCO}$	2059	14 $\eta_2\text{-}\{\text{Tp}^{\text{CF}3,\text{Me}}\}\text{Rh}(\text{CO})_2$	2103, 2040
4 $\{\text{Tp}^{\text{Me}2}\}\text{CuCO}$	2066	15 $\eta_3\text{-}\{\text{Tp}^{\text{Me}2}\}\text{Rh}(\text{CO})_2$	2054, 1981
5 $\{\text{Tp}^{\text{tBu}}\}\text{CuCO}$	2069	16 $\eta_3\text{-}\{\text{Tp}^{\text{iPr}}\}\text{Rh}(\text{CO})_2$	2058, 1987
6 $\{\text{Tp}\}\text{CuCO}$	2083	17 $\eta_3\text{-}\{\text{Tp}^{\text{Me}}\}\text{Rh}(\text{CO})_2$	2060, 1988
7 $\{\text{Tp}^{\text{Ph}2}\}\text{CuCO}$	2086	18 $\eta_3\text{-}\{\text{Tp}^{\text{Ms}}\}\text{Rh}(\text{CO})_2$	2062, 1986
8 $\eta_2\text{-}\{\text{Tp}^{\text{tBu}}\}\text{Rh}(\text{CO})_2$	2083, 2017	19 $\eta_3\text{-}\{\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\}\text{Rh}(\text{CO})_2$	2062, 1965
9 $\eta_2\text{-}\{\text{Tp}^{\text{iPr}}\}\text{Rh}(\text{CO})_2$	2082, 2017	20 $\eta_3\text{-}\{\text{Tp}^{\text{iPr},4\text{Br}}\}\text{Rh}(\text{CO})_2$	2077, 2026
10 $\eta_2\text{-}\{\text{Tp}^{\text{Me}}\}\text{Rh}(\text{CO})_2$	2087, 2019	21 $\eta_3\text{-}\{\text{Tp}^{\text{Ph}}\}\text{Rh}(\text{CO})_2$	2079, 2015
11 $\eta_2\text{-}\{\text{Tp}^{\text{Ph}}\}\text{Rh}(\text{CO})_2$	2088, 2026	22 $\eta_3\text{-}\{\text{Tp}^{\text{CF}3,\text{Me}}\}\text{Rh}(\text{CO})_2$	2091, 2026

Observa-se que a habilidade de eletrodoação aumenta com o número de substituintes alquila no anel pirazol (Tabela I.4, entradas 1-6 e 15 e 16) e que o efeito de

um grupo brometo na posição 4 é considerável, fazendo com que o ligante $\{Tp^{iPr,4Br}\}$ tenha uma habilidade de eletrodoação similar ao $\{Tp^{Ph}\}$ (entradas 11,13,20 e 21). Os complexos de ródio listados (entradas 8-22) aparecem como dois isômeros conforme a hapticidade do ligante $Tp^{RR'}$. As frequências de estiramento ν_{CO} nos isômeros com hapticidade 2 são maiores do que nos isômeros com hapticidade 3, refletindo em uma menor densidade eletrônica em torno do centro metálico nos complexos tetracoordenados (16 e⁻) em relação aos complexos pentacoordenados (18 e⁻).^{25c}

1.4.3 Complexos do Grupo IV contendo ligantes Tp e sua aplicação em Polimerização de Olefinas

Várias famílias de complexos do grupo 4 contendo ligantes trispirazoliborato tem sido descritas, incluindo espécies de titânio (IV) tais como $\{RB(pz)_3\}MCl_{3-n}(OR)_n$, ($n = 0-3$; $R = H, ^iPr, n-Bu$; $pz =$ pirazol, 3,5-dimetilpirazol, mentilpirazol; $M = Ti, Zr$; $R_1 = Me, ^iPr, ^tBu, Ph$),³⁰ $\{HB(pz)_3\}TiMe_{3-n}(OR)_n$,³¹ ($n = 1-2$; $pz =$ pirazol, 3,5-dimetilpirazol; $R = Me, ^iPr, ^tBu$), os análogos metallocenos $Cp\{HB(pz)_3\}MX_2$ ($M = Ti, Zr, Hf$; $X = Cl$, fenol substituído)³² e espécies de Ti (III) tais como $\{HB(pz)_3\}TiCl_{3-n}X_n$, ($n = 0-1$; $pz =$ pirazol, 3,5-dimetilpirazol; $X =$ trimetilidrazido, N-fenilidrazido),³³ e $\{HB(pz)_3\}TiCl_2L$, ($pz = L = 3,5-dimetilpirazol, pirazol$).³⁴

Alguns complexos do grupo 4 contendo ligantes Tp tem sido usados com sucesso na polimerização de etileno, propileno, 1-hexeno e estireno na presença de diferentes ativadores como MAO, ácidos de Lewis $[B(C_6F_5)_3, Al(C_6F_5)_3]$ ou compostos iônicos $[M^+B(C_6F_5)_4^-, M^+Al(C_6F_5)_4^-, M^+ = Ph_3C^+, NR_3H^+, \text{metal alcalino}]$.³⁵ No caso específico da

polimerização do etileno os complexos mistos, contendo ambos ligantes Cp e Tp, a base de zircônio, tais como $\{Tp\}CpZrCl_3$, apresentam produtividades superiores aos complexos análogos de titânio.³⁶ Além disso os complexos não metalocênicos contendo o ligante trispirazoliborato, tal como o $\{Tp\}ZrCl_3$, têm apresentado discreta produtividade, enquanto que os complexos a base de titânio (IV) contendo ligantes alcóxido e trispirazoliborato, tais como $\{L\}Ti(O^iPr)_3$ ($L = Tp, Tp^{Me_2}$), têm apresentado alta estereoseletividade para a polimerização do estireno (tolueno, 70°C, MAO/TIBA) produzindo poliestireno altamente cristalino com um grau de sindiotaticidade de 90% (Tabela I.5).³⁷

Em 1998, Nakazawa e colaboradores relataram a aplicação de complexos de titânio e de zircônio contendo ligantes trispirazoliborato tais como, $TpMCl_3$, Tp^*MCl_3 ($M = Ti, Zr$), $TpCpZrCl_2$, $Tp^*Zr(O^iBu)$, $Tp^*Zr(p-OC_6H_4Me)$ e $Tp^*Ti(p-OC_6H_4X)$ ($X = H, Me, CN$) na polimerização de olefinas cocatalisada por MAO modificado. A produtividade dos complexos $TpMCl_3$ ($M = Ti, Zr$) mostra-se superior a dos complexos análogos $CpMCl_3$. A utilização do ligante Tp^* , em substituição ao Tp no complexo $TpZrCl_3$, causa um aumento de produtividade devido a melhor habilidade de eletrodoação do ligante Tp em relação ao Cp e do Tp^* em relação ao Tp . O composto misto $TpCpZrCl_2$ apresenta produtividade inferior ao metaloceno Cp_2ZrCl_2 , devido ao ligante Tp ser mais volumoso que o Cp . Os complexos $TpMCl_3$ ($M = Ti, Zr$) utilizados na polimerização do estireno produzem apenas poliestireno atático ao contrário do análogo $CpTiCl_3$ que produz poliestireno sindiotático. O composto $TpTiCl_3$ apresenta uma produtividade similar a do composto Tp^*TiCl_3 , contrastando com o comportamento apresentado pelos análogos de zircônio, devido à predominância dos efeitos estéricos, nestes complexos de titânio, relativamente pequenos,

sobre os efeitos eletrônicos. A utilização de ligantes Tp ou Tp* torna a espécie catalítica mais produtiva devido à melhor habilidade de eletrodoação, por outro lado torna a espécie menos produtiva devido ao maior volume estérico. A produtividade é resultado de um balanço entre estes dois efeitos opostos.³⁸

Apesar da baixa produtividade dos complexo de titânio contendo o ligante trispirazolilborato, observa-se que qualquer resultado conclusivo em relação ao comportamento destes compostos frente a polimerização de olefinas é prematuro, considerando principalmente que, dentre a extensa classe de ligantes trispirazolilborato descrita na literatura apenas dois ligantes diferentes, Tp e Tp^{Me2} foram utilizados na síntese de precursores catalíticos para a polimerização de olefinas (Tabela I.5).

Tabela I.5 Produtividade de alguns complexos contendo o ligante trispirazolilborato em polimerização de olefinas.

Catalisador	Monômero	Prod. (kgP/gM.h)	Razão Al/M
TpCpZrCl ₂	etileno	461	2000
Tp ^{Me2} CpZrCl ₂	etileno	1890	1000
TpZrCl ₃	etileno	29	2000
Tp ^{Me2} ZrCl ₃	etileno	20,1	2000
Tp ^{Me2} IndZrCl ₂	etileno	192	2000
Tp ^{Me2} Cp*ZrCl ₂	etileno	593	2000
Tp ^{Me2} CpZr(OMe) ₂	etileno	1760	1000
n-BuTp ^{Me2} CpZrCl ₂	etileno	2420	1000
TpCpTiCl ₂	etileno	121	1000
TpCpHfCl ₂	etileno	101	1000
TpCpZrCl ₂	propileno	198	4000
TpCpTiCl ₂	estireno	108,6	400
TpCpTi(OMe) ₂	estireno	180,5	400

I.5 Referências

1. W. Kaminsky, *Macromol. Chem. Phys.*, 1996, **197**, 3907.
2. W. Kaminsky, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1998, 1413.
3. M. Bochmann, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1996, 255.
4. W. Kaminsky, M. Miri, H. Sinn, R. Woldt, *Makromol. Chem., Rapid. Commun.*, 1983, **4**, 417.
5. (a) G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzani, G. Moraglio, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 1708. (b) D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, **79**, 5072.
6. D. S. Breslow, N. R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 81; W. P. Long, *ibid.* 1959, **81**, 5312; W. P. Long, D. S. Breslow, *ibid.* 1960, **82**, 1953.
7. J. C. W. Chien, *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 86.
8. P. Cossee, *Tetrahedron Lett.*, 1960, **12**, 17.
9. K. H. Reichert, K. R. Meyer, *Makromol. Chem.*, 1973, **169**, 163.
10. W. P. Long, D. S. Breslow. *Leibigs Ann. Chem.*, 1975, 463.
11. (a) A. Andresen, H. G. Cordes, J. Herwing, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H. J. Vollmer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1976, **15**, 630. (b) H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer, R. Woldt, *ibid.*, 1980, **19**, 390. (c) H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.*, 1980, **18**, 99.
12. H. C. Welborn, J. A. Ewen, *U.S. Patent 5 324 800*, 28 de junho de 1994.
13. J. A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 6355.

14. (a) F. R. W. P. Wild, L. Zsolnai, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, 1982, **232**, 233. (b) F. R. W. P. Wild, M. Wasiucionek, G. Huttner, H. H. Brintzinger, *ibid.*, 1985, **288**, 63.
15. W. Kaminsky, K. Külper, H. H. Brintzinger, F. R. W. P. Wild, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1985, **24**, 507.
16. N. Ishihara, T. Seimiya, M. Kuramoto, M. Uoi, *Macromolecules*, 1986, **19**, 2464.
17. N. Ishihara, M. Kuramoto, M. Uoi, *Macromolecules*, 1988, **21**, 3356.
18. J. A. Ewen, R. L. Jones, A. Ravazi, J. P. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 6255.
19. (a) J. A. Ewen, M. J. Elder, R. L. Jones, L. Haspelslagh, J. L. Atwood, S. G. Bott, K. Robinson, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 48/49: 1991, 253. (b) M. Farina, G. Di Silvestro, P. Sozzani, *Macromolecules*, 1993, **26**, 946. (c) N. Herfert, G. Fink, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 66: 1993, 157.
20. B.A. Krentsel, Y.V. Kissin, V.I Kleiner, L.L. Stotskaya, "Polymers and Copolymers of Higher α -Olefins", Hanser Publishers, Munique, 1997.
21. (a) S. Y. Lai, J. R. Wilson, G. W. Knight, J. C. Stevens, P. S. Chum, 1993, U. S. Patent 5,272,236. (b) J. C. Stevens, D. R. Meithamer, 1991, U. S. Patent 5,064,802. (c) J. C. Stevens, *MetCon*, Houston, Proceedings, p. 157, 26-28 de maio de 1993. (d) J. C. Stevens In *Catalyst Design for Tailor-Made Polyolefins*, K. Soga, M. Terano, eds, Kodansha, Tokyo, 1994, 277-298.
22. (a) W. Spaleck, A. Antberg, J. Rohrman, A. Winter, B. Bachmann P. Kiprof, J. Behm, W. A. Herrmann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 1992, **31**, 1347. (b) W. Spaleck, F. Küber,

- A. Winter, J. Rohrmann, B. Bachmann, A. Antberg, V. Dolle, E. F. Paulus, *Organometallics*, 1994, **13**, 954.
23. L. K. Jonhson, C. M. Killian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 6414.
24. J. D. Scollard, D. H. McConville, J. J. Vital, *Organometallics*, 1995, **14**, 5478.
25. (a) S. Trofimenko, *Chem. Rev.*, 1993, **93**, 943. (b) G. Parkin, *Adv. Inorg. Chem.* 1995, **42**, 291. (c) N. Katajima,; W. B. Tolman, In *Prog. Inorg. Chem.* K. D. Karlin, Ed., Willey: New York, 1995, **43**, 419.
26. A. L. Rheingold, C. B. White, S. Trofimenko, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 3471.
27. R. Han, G. Parkin, S. Trofimenko. *Polyhedron*, 1995, **14**, 387.
28. (a) C. Mealli, C. S. Arcus, J. L. Wilkinson T. J. Marks, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 711. (b) S. M. Carrier, C. E. Ruggiero, R. P. Houser, W. B. Tolman, *Inorg. Chem.*, 1993, **32**, 4889. (c) S. M. Carrier, C. E. Ruggiero, W. B. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, **114**, 579.
29. (a) V. Skagestad, M. Tilset, *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**, 5077. (b) S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.*, 1969, **91**, 588.
30. (a) S. C. Dunn, P. Mountford, O. V. Shishkin, *Inorg. Chem.* 1996, **35**, 1006. (b) D. D. LeCloux, M. C. Keyes, M. Osawa, V. Reynolds, W. B. Tolman, *Inorg. Chem.* 1994, **33**, 6361. (c) R. A. Kresinski, L. Isam, T. A. Hamor, C. J. Jones, J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1991, 1835. (d) R. A. Kresinski, L. Isam, T. A. Hamor, C. J. Jones, J. A. McCleverty, *Polyhedron*, 1989, **8**, 845 (e) D. L. Reger, M. E. Tarquini, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 1064. (f) D. L. Reger, M. E. Tarquini, *Inorg. Chem.*, 1982, **21**, 840. (g) J. K. Kouba, S. S. Wreford, *Inorg. Chem.* 1976, **9**, 2313. (h) P. Burchill, M. G. H. Wallbridge, *Inorg. Nucl. Chem. Letters.* 1976, **12**, 93.

31. J. Ipaktschi, W. Sulzbach, *J. Organomet. Chem.* 1992, **426**, 59.
32. (a) R. A. Kresinski, T. A. Hamor, C. J. Jones, J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1991, 603. (b) R. A. Kresinski, C. J. Jones, J. A. McCleverty, *Polyhedron*. 1990, **9**, 2185. (c) L. E. Manzer, *J. Organomet. Chem.* 1975, **102**, 167.
33. D. L. Hughes, G. J. Leigh, D. G. Walker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 1413
34. D. L. Hughes, G. J. Leigh, D. G. Walker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 1153.
35. H. Nakazawa, S. Igai, K. Imoaka, E. Ogawa, *Jap. Patent 08127610*, 1996. (b) H. Nakazawa, S. Igai, K. Imaoka, Y. Kai, N. Mitani, *Jap. Patent 08253524*, 1996. (c) T. Yorisue, I. Kaneshima, *Jap. Patent 0827210*, 1996. (d) T. Obara, S. Ueki, *Jap. Patent 01095110*, 1989.
36. T Aoki, T. Kaneshima, *Eur. Pat. Appl. 617.052*, 1994.
37. T. H. Newman, *Eur. Pat. Appl. 482.934*, 1991.
38. H. Nakazawa, S. Ikai, K. Imaoka, Y. Kai, T. Yano, *J. Mol. Catal. A: Chem* 1998, **132**, 33.

CAPÍTULO II

OBJETIVOS

Até o presente momento a aplicação de complexos de titânio contendo ligantes trispirazolilborato na polimerização de olefinas, se restringe a utilização de compostos contendo apenas dois diferentes ligantes trispirazolilborato, {Tp} e {Tp^{Me2}}. Considerando este aspecto, esta dissertação visa:

- Estender a família de complexos trispirazolilborato de titânio (IV), através da síntese, caracterização e determinação de estruturas cristalina e moleculares de compostos de Ti(IV), utilizando ligantes contendo grupos mais volumosos nas posições 3 e 5 do anel pirazol, como por exemplo $Ti\{Tp^{Ms*}\}$ e $Ti\{Tp^{Ms}\}$;
- Investigar o potencial catalítico destes complexos frente a homopolimerização do etileno, verificando a influência de diferentes solventes, cocatalisadores e temperaturas sobre a produtividade e as propriedades dos polímeros;
- Verificar a influência da razão Al/Ti sobre a produtividade na polimerização do etileno;
- Investigar o potencial catalítico frente a copolimerização de etileno/1-hexeno, variando-se a concentração de comonômero no meio reacional.

CAPÍTULO III

RESULTADOS E DISCUSSÃO

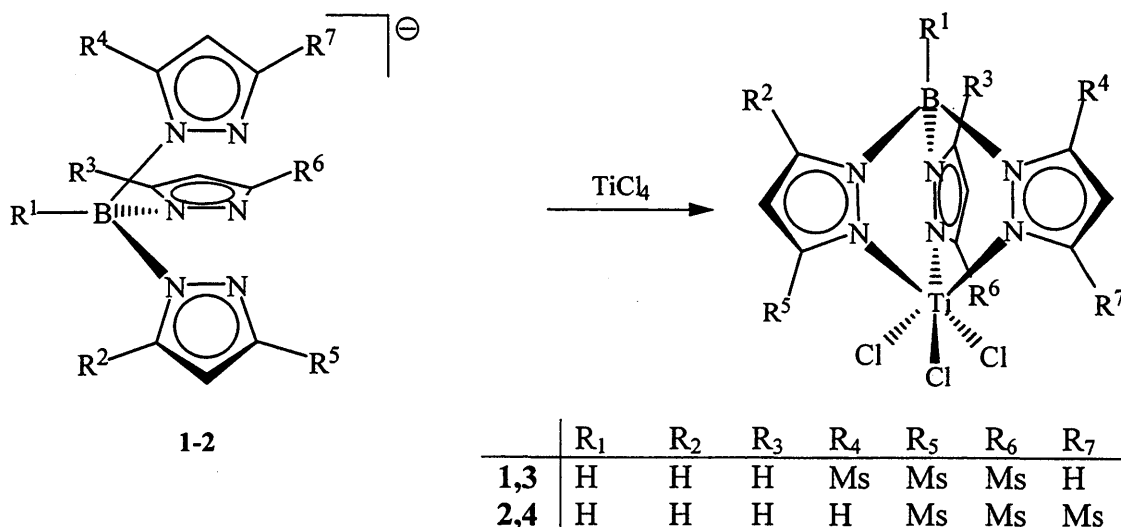
III.1. Síntese e Caracterização dos compostos Trispirazolilborato de Titânio (IV)

Considerando o efeito estérico em torno do centro metálico causado por substituintes na posição 3 do anel pirazol, decidiu-se investigar a reação entre tetracloreto de titânio e ligantes trispirazolilborato contendo substituintes volumosos. Para tal foram escolhidos os ligantes $Tl\{Tp^{Ms*}\}$ (1) e $Tl\{Tp^{Ms}\}$ (2) [$Tp^{Ms*} = HB(3\text{-mes-pz})_2(5\text{-mes-pz})$ e $Tp^{Ms} = HB(3\text{-mes-pz})_3$]. A escolha destes ligantes foi motivada principalmente pelos pequenos ângulo de cone (79°) e ângulo de cunha (7°) presentes no ligante 2.¹

O procedimento geral para a síntese dos complexos trispirazolilborato de titânio (3 e 4), por deslocamento de um ligante cloreto, envolve a simples reação entre os ligantes trispirazolilborato, $Tl\{Tp^{Ms*}\}$ (1) e $Tl\{Tp^{Ms}\}$ (2) e $TiCl_4$ usando Tolueno ou THF como solvente (Esquema III.1).² Os composto trispirazolilborato de titânio (IV) são estáveis ao ar e se apresentam como sólidos amarelo (3) e laranja (4). Os compostos foram caracterizados por espectrometria de massa, análise elementar, espectroscopia de RMN e IV e análise de difração de raios-X.

Na reação do $TiCl_4$ com 1 equiv. de 2, à temperatura ambiente, dois compostos isoméricos podem ser produzidos, dependendo do solvente utilizado. Quando a reação é conduzida em THF existe a formação exclusiva de $\{Tp^{Ms*}\}TiCl_3$ (3) como um sólido amarelo com 65 % de rendimento. Entretanto quando tolueno é usado existe a formação de $\{Tp^{Ms}\}TiCl_3$ (4) como um sólido laranja com 64 % de rendimento. O composto 3 também

pode ser obtido a partir da reação entre TiCl_4 e 1 equiv. de **1** em tolueno com 70 % de rendimento.



Esquema III.1 Procedimento geral para a síntese dos complexos trispirazolilborato de titânio **3** e **4**.

A isomerização de **2** para **1** é um processo denominado de deslocamento borotrópico-1,2 que ocorre quando existem substituintes volumosos na posição 3. Entretanto, a migração de um grupo volumoso da posição 3 para a posição 5 do anel pirazol geralmente ocorre sob altas temperaturas.³ No caso específico dos ligantes trispirazolilborato contendo grupos mesitila, o $\text{Ti}\{\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\}$ pode sofrer isomerização térmica para $\text{Ti}\{\text{Tp}^{\text{Ms}}\}$ a 236 °C após uma hora de aquecimento, indicando que os aspectos cinéticos predominam sobre os aspectos termodinâmicos na produção de **2**.⁴ Entretanto o processo inverso, isto é, a isomerização de **2** para **1**, não foi relatado.

O deslocamento borotrópico-1,2 de um grupo mesitila para a posição 5 parece ser dependente somente do solvente (THF) levando-se em consideração que a reação é conduzida à temperatura ambiente e sua influência ocorre única e exclusivamente durante a

formação de **3**, considerando que a tentativa de isomerização de **4** para **3**, em escala de RMN utilizando THF deuterado a 50 °C por dois dias não foi bem sucedida, mantendo-se o espectro de RMN de ^1H do complexo **4** inalterado. Além disso, a tentativa de isomerizar **2** para **1**, usando o mesmo procedimento descrito acima, também falhou. De modo a verificar a possível influência de THF neste processo de isomerização, foi realizada a reação entre $\text{TiCl}_4 \cdot (\text{THF})_2$ e **2** utilizando CD_2Cl_2 em escala de NMR e o espectro de RMN de ^1H indica a formação do complexo **3** com rendimento superior a 80%. A influência do THF na isomerização borotrópica também foi observada na reação entre TiCl_4 e o ligante hidrotris(7(R)-isopropil-4(R)-mentil-4,5,6,7,-tetraidroindazolil)borato (Tp^{Menth}).⁵

Inicialmente, estes resultados sugerem que a influência de THF durante a reação de metátese entre TiCl_4 e **2** para a formação de **3** poderia estar diretamente relacionada aos efeitos estéricos e eletrônicos do THF coordenado ao átomo de titânio. Entretanto os efeitos estéricos do THF coordenado ao átomo de titânio foram descartados, considerando que reação análoga entre o complexo de vanádio $\text{V}(\text{N-}^t\text{Bu})\text{Cl}_3$ contendo grupos imido volumosos e **2** proporciona a formação exclusiva do complexo simétrico $\{\text{Tp}^{\text{Ms}}\}\text{V}(\text{N-}^t\text{Bu})\text{Cl}_2$.⁶

O espectro de RMN de ^1H do $\{\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\}\text{TiCl}_3$ (**3**) (Figura III.1) apresenta, como o esperado, uma relação 1:1:1 referente as metilas 2' e 6' e aos prótons 3' e 5' em consequência da rotação restrita do grupo mesitila em torno da ligação pz-mesitila ocasionando a separação das metilas 2' e 6' do grupo 3-mesitila pirazolil em conjuntos internos (Me_d , H_d) e externos (Me_c , H_c) com relação a plano de simetria através do grupo 5-mesitila pirazolil. A metila 4' e os prótons 4 e 3(5) do anel pirazolil aparecem em uma relação 1:2 indicando que dois anéis pirazolil são equivalentes. O espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de **3** reflete a assimetria do complexo com a presença de vários picos na região

130-140 ppm correspondendo aos carbonos aromáticos dos grupos mesitila e ao carbono 5 do anel pirazol. Como esperado, os carbonos 4 e 5 do anel pirazol se apresentam com uma razão 1:2, sendo facilmente assinalados, uma vez que aparecem numa região clara do espectro de RMN de ^{13}C .

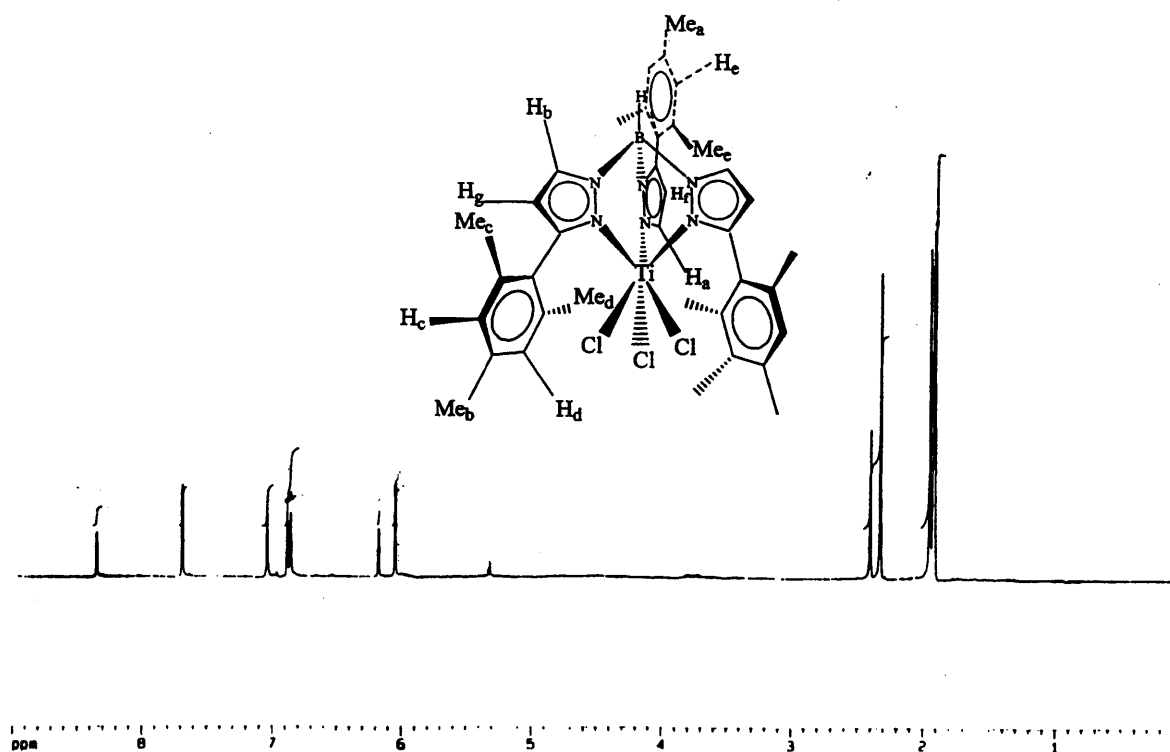


Figura III.1 Espectro de RMN de ^1H do complexo $\{\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\}\text{TiCl}_3$ (3).

O espectro de RMN de ^1H do $\{\text{Tp}^{\text{Ms}}\}\text{TiCl}_3$ (4) (Figura III.2) indica simetria C_{3v} para a molécula, mostrando que todos os grupos 3-mesitil-pirazolil são equivalentes. O espectro de RMN de ^1H apresenta dois dubletos em 7,92 ppm e 6,19 ppm correspondente aos prótons 5 e 4 do anel pirazol respectivamente e um singlete em 6,83 ppm relacionado aos prótons 3' e 5'. As metilas 2' 4' e 6' do grupo mesitila aparecem como dois singletos, em 2,29 e 1,97 ppm. O espectro de RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de 4 apresenta um singlete em 156,9 ppm referente ao carbono 3 do anel pirazol e outros dois em 135,6 e 137,3 relativos aos

carbonos 4 e 5. O espectro de IV dos compostos 3 e 4 apresentam a banda ν_{B-H} em 2530 cm^{-1} e 2500 cm^{-1} , respectivamente. A maior frequência de estiramento B-H para 3 quando comparado com 4 está de acordo com dados de espectro de IV para complexos análogos.⁴ A análise de espectrometria de massa apresentou, para o complexo 3, $[m/z] = 722,194$ que foi atribuído ao íon molecular de carga +1 e, para o complexo 4, $[m/z] = 686$ que foi atribuído ao íon molecular suprimido de um átomo de cloro.

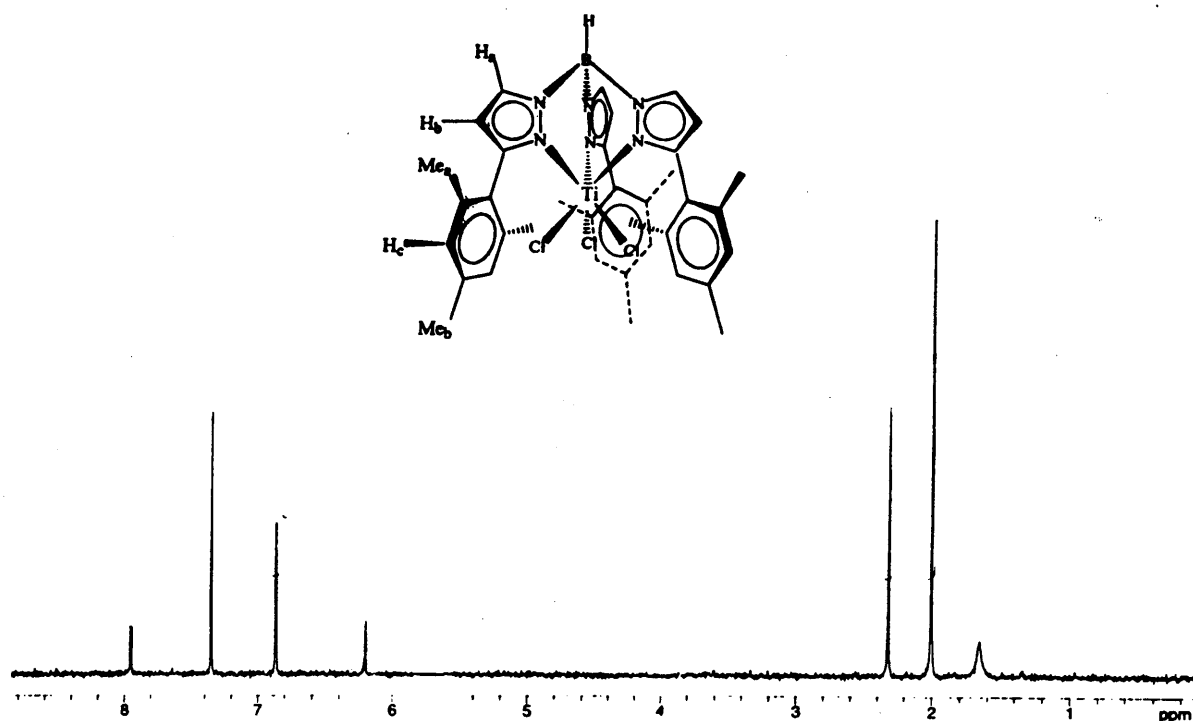


Figura III.2 Espectro de RMN de 1H do complexo $\{Tp^{Ms}\}TiCl_3$ (4).

Com a finalidade de verificar os efeitos estéricos e/ou eletrônicos dos ligantes Tp nos complexos 3 e 4, as estruturas cristalina e molecular destes foram determinadas por difração de raios-X, cujos dados cristalográficos e os ângulos e distâncias de ligação são apresentados nas Tabelas III.1 e III.2. As estruturas cristalina e moleculares dos compostos 3 e 4 são mostradas nas Figuras III.3 e III.4.

Tabela III.1 Resumo dos Dados Cristalográficos para **3** e **4·1,5THF**

Complexo	3	4·1,5THF
Fórmula empírica	C ₃₆ H ₄₀ BCl ₃ N ₆ Ti	C ₄₂ H ₅₂ BCl ₃ N ₆ O _{1,5} Ti
MM	721,80	829,96
T	173(2)K	173(2)K
Sistema cristalino	monoclínico	monoclínico
Grupo espacial	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
a (Å)	13,1832 (5)	11,7638 (2)
b (Å)	19,5738 (7)	46,516 (2)
c (Å)	14,6639 (5)	7,9072 (3)
α (°)	90	90
β (°)	97,245 (1)	95,966 (1)
γ (°)	90	90
V, Å ³	3753,7 (2)	4303,4 (2)
Z	4	4
D(calc.), g cm ⁻³	1,277	1,281
coef. abs., mm ⁻¹	0,475	0,426
F(000)	1504	1744
tamanho do cristal, mm	0,45 x 0,10 x 0,04	0,45 x 0,10 x 0,02
θ (região de coleta de dados)	1,56 to 25,43°	0,88 to 25,01°
reflexões coletadas	16391	19683
reflexões independentes	6503 (R _{int} = 0,1050)	7509 (R _{int} = 0,0562)
dados/limitações/parâmetros	6503/0/427	7509/26/464
precisão na medida	0,932	0,924
índice final R [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	0,0860/ 0,1850	0,0865/ 0,2125
R1/wR2		
índice R (todos os dados)	0,1661/ 0,2170	0,1892/ 0,2706
R1/wR2		
máxima densidade residual, eÅ ⁻³	0,840	1,168

Tabela III.2 Distâncias (Å) e ângulos de ligações (°) para $\{\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\}\text{TiCl}_3$ (3) e $\{\text{Tp}^{\text{Ms}}\}\text{TiCl}_3$ (4)

Complexo	3	4
Comprimento de ligação		
Ti-N(2)	2,149 (6)	2,236 (6)
Ti-N(4)	2,214 (6)	2,215 (5)
Ti-N(6)	2,209 (6)	2,205 (5)
Ti-Cl(1)	2,238 (3)	2,237 (2)
Ti-Cl(2)	2,245 (2)	2,244 (2)
Ti-Cl(3)	2,213 (2)	2,226(2)
Ângulo de ligação		
N(2)-Ti-Cl(1)	88,0 (2)	89,84 (14)
N(2)-Ti-Cl(2)	87,5 (2)	89,31 (14)
N(2)-Ti-Cl(3)	172,3 (2)	173,04 (14)
N(2)-Ti-N(4)	83,4 (2)	83,8 (2)
N(4)-Ti-Cl(1)	169,1 (2)	171,8 (2)
N(4)-Ti-Cl(2)	91,4 (2)	89,74 (14)
N(4)-Ti-Cl(3)	90,8 (2)	91,1 (2)
N(6)-Ti-N(2)	81,8 (2)	83,5 (2)
N(6)-Ti-N(4)	81,4 (2)	83,2 (2)
N(6)-Ti-Cl(1)	90,7(2)	90,9 (2)
N(6)-Ti-Cl(2)	167,8 (2)	170,4 (2)
N(6)-Ti-Cl(3)	92,3 (2)	91,19 (14)
Cl(1)-Ti-Cl(2)	94,91 (9)	95,39 (8)
Cl(1)-Ti-Cl(3)	97,07 (9)	94,78 (8)
Cl(2)-Ti-Cl(3)	97,75 (8)	95,42 (8)

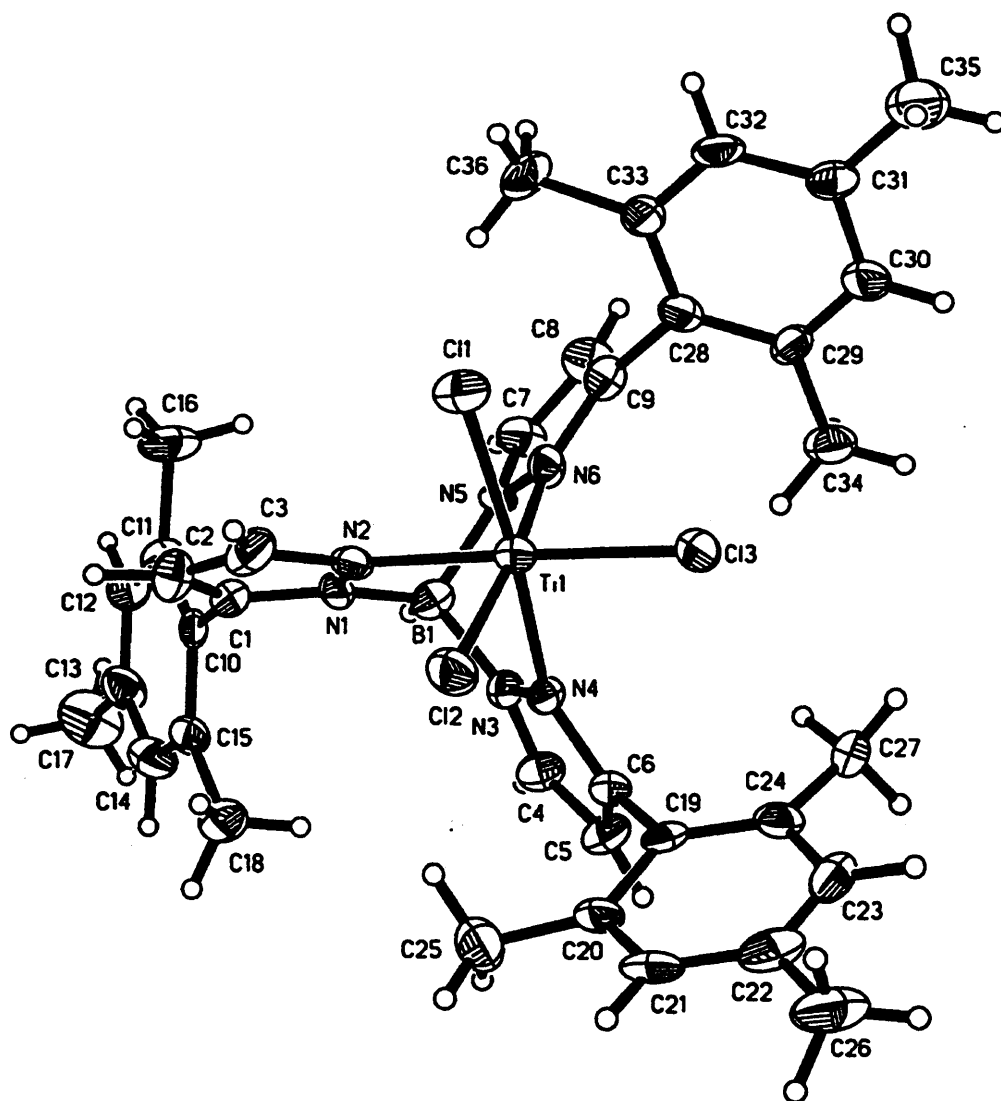


Figura III.3 Estrutura cristalina e molecular do $\{\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\}\text{TiCl}_3$ (3).

Os complexos trispirazoliborato de titânio (IV) 3 e 4 (Figuras III.3 e III.4) adotam uma estrutura octaédrica, onde o titânio está hexacoordenado, com as três faces sendo ocupadas pelo ligante Tp e o restante da esfera de coordenação sendo preenchida pelos átomos de cloro. Esta configuração é consistente com os dados dos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C , indicando que as moléculas são estereoquimicamente rígidas a temperatura ambiente. A estrutura molecular de 3 confirma, como foi observado por RMN de ^1H e ^{13}C ,

a presença de um grupo mesitila na posição 5 do anel pirazol como resultado do processo de isomerização. Os três ângulos N-Ti-N no fragmento TpTi são usualmente menores que 90°, em consequência da natureza quelante do ligante trispirazolilborato.

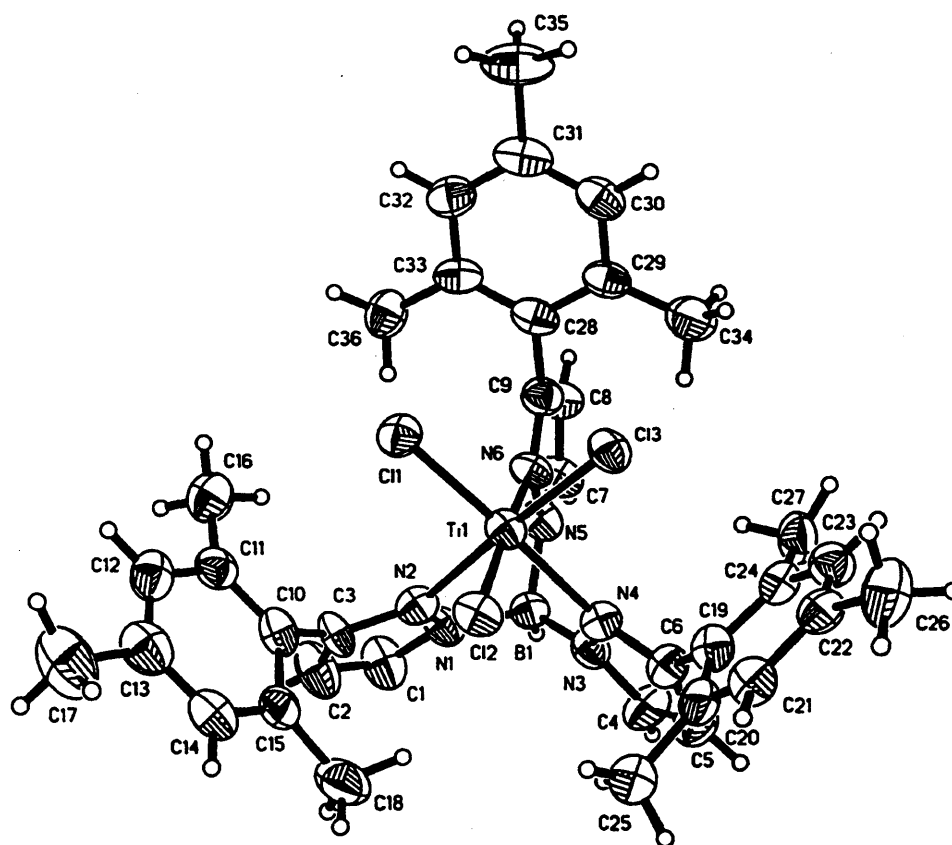


Figura III.4 Estrutura cristalina e molecular do $\{Tp^{Ms}\}TiCl_3$ (4).

Foi observado que efeitos estéricos relacionados com a presença de substituintes nas posições 3 e 5 do anel pirazol causam variação no comprimento das ligações Ti-E e nos ângulos E-Ti-E (E = Cl, N). O maior comprimento da ligação Ti-Cl observado para o composto $\{Tp^{Me_2}\}TiCl_3$ (em média $2,25 \text{ \AA}$)² em relação àqueles observados para os compostos trispirazolilborato de titânio 3 e 4 (em média $2,23 \text{ \AA}$) e para o composto ciclopentadienil análogo $CpTiCl_3$ ($2,22 \text{ \AA}$),⁷ estabelece que o ligante Tp^{Me_2} é melhor

eletrodoador que os ligantes Tp^{Ms^*} , Tp^{Ms} e Cp. Considerando estes resultados, é possível estabelecer uma ordem para a capacidade de eletrodoação dos ligantes: $\text{Tp}^{\text{Me}_2} > \text{Tp}^{\text{Ms}^*} \approx \text{Tp}^{\text{Ms}} > \text{Cp}$.

O maior efeito estérico do ligante Tp^{Ms} em **4** resulta em um maior comprimento da ligação Ti-N (2,22 Å em média) comparada ao do análogo **3** (2,19 Å em média). Esta comparação indica que, a presença de um grupo mesitila na posição 5 em **4** alivia o efeito estérico dos grupos mesitila e como consequência, o comprimento da ligação Ti-N é menor em **3** do que em **4**. Os ângulos N-Ti-N em **4** são similares aos observados para o composto $\{\text{Tp}^{\text{Me}_2}\}\text{TiCl}_3$ (83,50° em média),² o que nos permite afirmar que o tamanho dos grupos substituintes (metila e mesitila) não impõem uma influência significativa sobre os valores destes ângulos.

III.2. Estudo da Homopolimerização do Etileno

As reações de polimerização do etileno foram efetuadas utilizando os precursores catalíticos $\{\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\}\text{TiCl}_3$ (**3**) e $\{\text{Tp}^{\text{Ms}}\}\text{TiCl}_3$ (**4**), sendo os resultados apresentados na Tabela III.3. Objetivando verificar a influência de solventes, cocatalisadores e temperaturas de reação diferentes sobre as propriedades dos polímeros e sobre a produtividade na polimerização do etileno, realizou-se reações de polimerização utilizando três sistemas solvente/cocatalisador (tolueno/MAO, hexano/MAO e hexano/TiBA/MAO) e três temperaturas diferentes (60 °C, 75 °C e 90 °C). O comportamento da produtividade em função de cada um dos três sistemas solvente/cocatalisador para os complexos **3** e **4** pode ser ilustrado pelas Figuras III.5 e III.6 respectivamente.

Tabela III.3. Resultados Referentes a Homopolimerização do Etileno Utilizando os Precursores Catalíticos 3 e 4^a

Entrada	cat.	$\mu\text{mol cat.}$	cocat.	solvente (1L)	Tp (°C)	Produtividade ^b	Tm (°C)	χ (%)	η (dL/g)	Mw (g/mol)	Mw/Mn
1	3	14,41	MAO	tolueno	60	11908	137	81	1,50	96300	10,6
2	3	14,27	MAO	tolueno	75	16987	131	98	0,30	10000	1,6
3	3	13,85	MAO	tolueno	90	13256	129	92	0,25	6190	1,2
4	3	15,79	MAO	hexano	60	13775	139	68	1,80	164.500	7,7
5	3	13,99	MAO	hexano	75	13896	134	76	1,75	90.600	7,6
6	3	15,24	MAO	hexano	90	12047	132	81	0,38	18.900	2,7
7 ^c	3	13,85	TiBA/MAO ^d	hexano	60	16606	134	84	2,18	nd ^e	nd
8	3	14,27	TiBA/MAO	hexano	75	14800	132	86	1,52	88000	11,4
9	3	14,27	TiBA/MAO	hexano	90	11941	128	88	0,22	4490	1,2
10	4	13,44	MAO	tolueno	60	5357	137	79	3,55	nd	nd
11	4	13,44	MAO	tolueno	75	9911	133	91	0,71	14800	3,3
12	4	13,58	MAO	tolueno	90	8837	130	86	-	-	-
13	4	14,27	MAO	hexano	60	10091	136	59	5,60	nd	nd
14	4	13,85	MAO	hexano	75	10657	138	79	2,81	nd	nd
15	4	14,96	MAO	hexano	90	8984	133	99	0,61	18000	2,7
16	4	13,44	TiBA/MAO	hexano	60	16071	136	65	6,18	nd	nd
17	4	14,13	TiBA/MAO	hexano	75	12314	137	89	4,78	nd	nd
18	4	13,71	TiBA/MAO	hexano	90	8665	134	73	3,47	nd	nd

^a Reator Büchi (2L); $P_{\text{etileno}} = 4,2 \text{ atm}$; $\text{Al/Ti} = 1000$; tempo de polimerização = 5 min. ^b kg de PE/(mol Ti.h). ^c tempo de polimerização = 3 min. ^d proporção TiBA:MAO = 1:1. ^e amostra não dissolveu em triclorobenzeno. Margem de erro admitida para a produtividade de $\pm 10 \%$.

Quando a reação de polimerização é conduzida pelo sistema 3/MAO em tolueno (entradas 1-3), observa-se uma maior produtividade a 75 °C. Este fato pode ser atribuído ao aumento da solubilidade do cocatalisador com o aumento da temperatura, facilitando a formação da espécie cataliticamente ativa. Quando a temperatura é elevada para 90 °C observa-se que a produtividade diminui, sendo possível sugerir que a espécie cataliticamente ativa é menos estável nesta temperatura, o que é parcialmente compensado pela maior solubilidade do MAO, em relação a 60 °C, fazendo com que as produtividades sejam similares.

Por outro lado, quando a reação de polimerização é conduzida pelo sistema 3/MAO em hexano (entradas 4-6), a produtividade se mantém praticamente inalterada ao elevar-se a temperatura de 60 °C a 75 °C, indicando que a solubilidade de MAO em hexano alcançou o máximo, não podendo ser aumentada pelo aumento da temperatura. Analogamente ao sistema 3/MAO/tolueno, observa-se que a 90 °C a produtividade diminui.

Nas reações de polimerização conduzida pelo sistema 3/TiBA/MAO (entradas 7-9) observa-se uma maior produtividade a 60 °C, sendo esta superior àquela encontrada para o sistema 3/MAO (entradas 1 e 4). Este fato pode ser atribuído ao TiBA que proporciona um aumento na solubilidade do MAO em hexano. Observa-se que o aumento da temperatura diminui a produtividade, apesar desta ainda manter-se superior em relação ao sistema 3/MAO em hexano (entradas 4-6), sendo possível sugerir que a presença de TiBA torna espécie catalítica mais sensível ao aumento da temperatura. (Figura III.5).

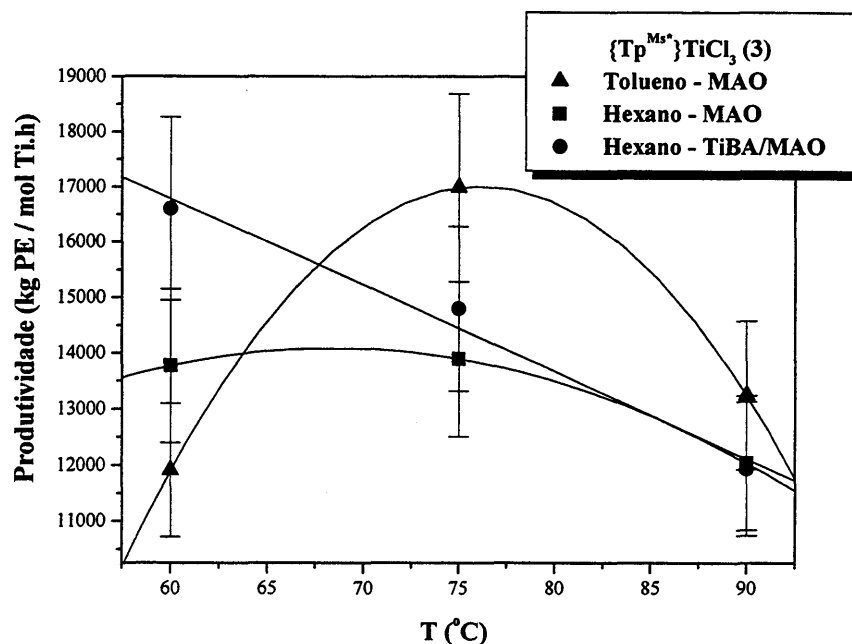


Figura III.5 Influência da temperatura na produtividade para o complexo (3) em cada sistema solvente/cocatalisador.

As reações de polimerização envolvendo o precursor catalítico 4 apresentaram comportamento análogo ao que foi discutido para o precursor catalítico 3, entretanto o uso do sistema 4/MAO na polimerização do etileno (entradas 10-15), proporcionou produtividades inferiores àquelas utilizando o precursor 3 nas mesmas condições (entradas 1-6). Ao avaliar-se a influência da troca de solvente nestas reações utilizando o sistema 4/MAO, pode-se observar que em todas as temperaturas de trabalho as produtividades foram superiores quando a reação foi conduzida em hexano (entradas 13-15), o que nos permite sugerir que a interação entre o complexo (4) e MAO para a formação da espécie ativa é mais eficiente quando ocorre em hexano. (Figura III.6).

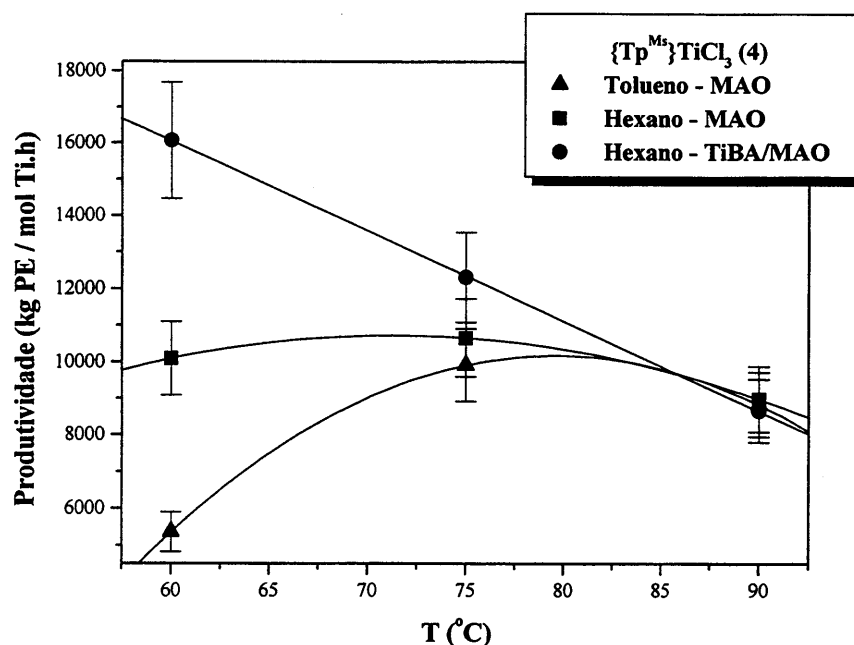


Figura III.6 Influência da temperatura na produtividade para o complexo (4) em cada sistema solvente/cocatalisador.

De acordo com a Tabela 3 e Figuras III.7 e III.8, observa-se que o complexo 4 apresenta menores produtividades, se comparado com o complexo 3, quando ativados com MAO ou TiBA/MAO, indicando dessa forma uma dependência da produtividade com relação às propriedades estéricas do ligante, onde a presença dos grupos mesitila na posição 3 do anel pirazol dificulta a aproximação e coordenação do substrato ao centro metálico. Comportamento análogo também tem sido observado em reações de polimerização envolvendo o complexo $\{Tp^{Ms}\}V(N^tBu)Cl_2$.⁴

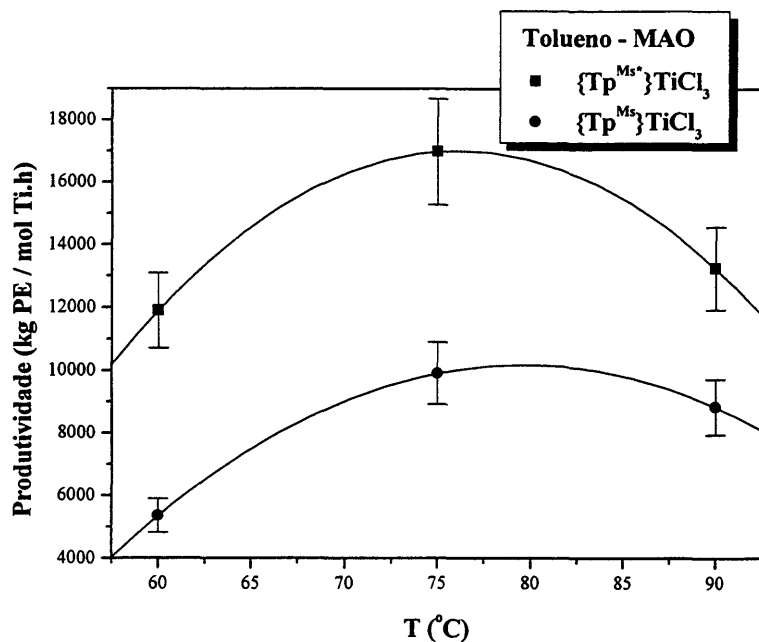


Figura III.7 Influência da temperatura na produtividade no sistema Tolueno/MAO para os complexos 3 e 4.

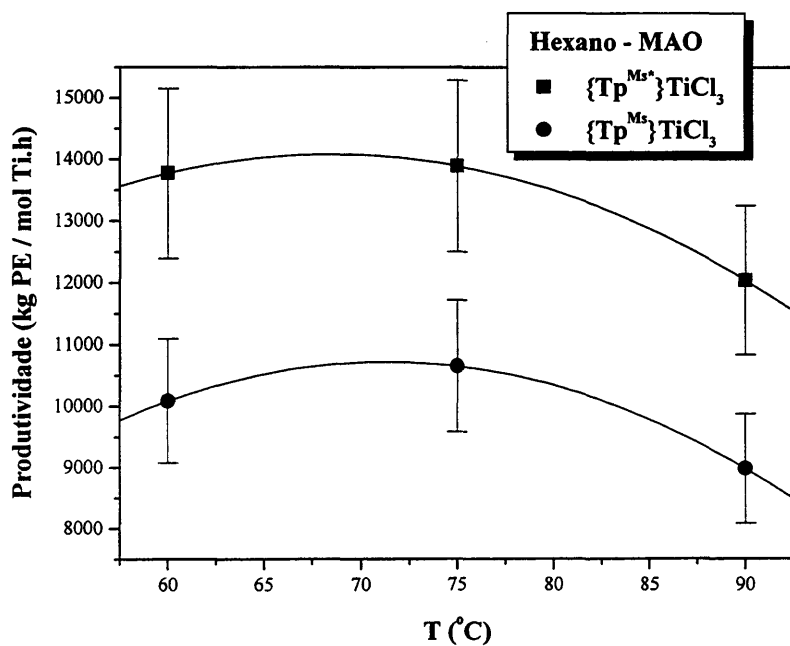


Figura III.8 Influência da temperatura na produtividade no sistema Hexano/MAO para os complexos 3 e 4.

O sistema 4/TiBA/MAO para a reação realizada a 60 °C (entrada 16) apresenta produtividade muito próxima daquela apresentada pelo sistema 3/TiBA/MAO (entrada 7), sendo este resultado completamente inesperado, uma vez que nas demais temperaturas para este sistema e em todas as reações para os outros sistemas a produtividade do complexo 4 é sempre inferior a do complexo 3. Neste contexto, sugere-se que neste caso específico, ocorra a isomerização de 4 para 3, por influência do triisobutilalumínio, durante a formação da espécie ativa, visto que isomerização semelhante ocorre na síntese do complexo 3, como mencionado anteriormente.

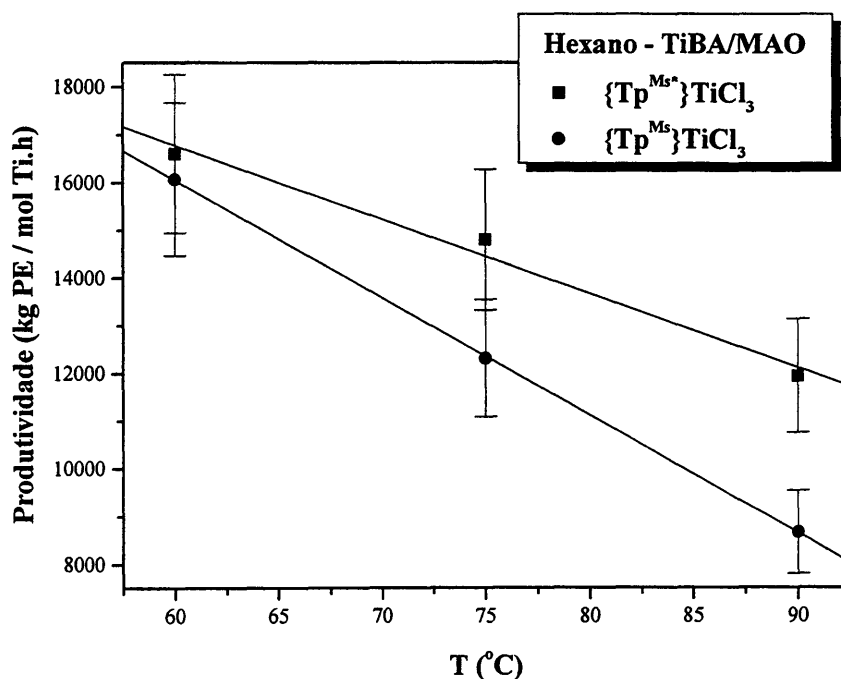


Figura III.9 Influência da temperatura na produtividade no sistema TiBA/MAO em hexano para os complexos 3 e 4.

Para as reações de polimerização realizadas a 60 °C e 75 °C a produtividade do sistema 4/TiBA/MAO (entradas 16 e 17) é superior em relação ao sistema 4/MAO

(entradas 10,11,13 e 14), entretanto esta superioridade não é tão acentuada quando compara-se as variações entre os sistemas 3/TiBA/MAO e 3/MAO. Este fato estabelece mais um indício de que pode ter ocorrido isomerização no sistema 4/TiBA/MAO. Observa-se ainda que todos os sistemas apresentam produtividades similares a 90 °C.

Levando-se em consideração apenas os valores de produtividade, pode-se afirmar que, a 60 °C, quando os complexos de Ti (IV) são ativados pela mistura de cocatalisadores TiBA/MAO, alcança-se as melhores condições de polimerização, uma vez que a produtividade está muito próxima da máxima alcançada (75 °C em tolueno, entrada 2), utilizando uma temperatura inferior e hexano, um solvente mais barato e já adequado à maioria das plantas utilizadas industrialmente.

III.2.1. Caracterização dos Polietilenos Produzidos

Com o objetivo de avaliar o peso molecular e a distribuição de peso molecular dos polímeros produzidos, foram realizadas análises de Viscosidade Intrínseca (η) e de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), sendo os resultados apresentados na Tabela III.3.

Os resultados de viscosidade intrínseca mostram uma dependência com a temperatura de polimerização. Para ambos os precursores catalíticos em todos os sistemas solvente/cocatalisador, a viscosidade intrínseca dos polímeros produzidos decresce com o aumento da temperatura de polimerização, sendo um indicativo da diminuição do peso molecular. Além disso, pode-se observar que os valores de viscosidade intrínseca obtidos para os polímeros produzidos a partir do precursor catalítico 4 são superiores aos valores

obtidos para os polímeros produzidos a partir do precursor catalítico 3, indicando um maior peso molecular.

As análises de GPC confirmam os resultados propostos a partir da análise de viscosidade intrínseca, tanto para a diminuição do peso molecular com o aumento da temperatura de reação como para o maior peso molecular dos polímeros produzidos a partir do precursor catalítico 4. O maior peso molecular destes polímeros é refletido principalmente na insolubilidade da maioria das amostras em condições padrões de análises, sendo possível analisar somente os polímeros produzidos em duas condições de reação, hexano/MAO a 90 °C e tolueno/MAO a 75 °C.

A Figura III.10 ilustra o resultado comparativo das curvas de GPC dos polímeros com a variação da temperatura de reação para o sistema 3/MAO em tolueno. Pode-se observar a atuação de espécies catalíticas distintas na formação da cadeia polimérica, o que é evidenciado pela alta polidispersão do polímero produzido a 60 °C, tendo a curva um caráter bimodal. Observa-se, ainda, que em reações conduzidas em temperaturas superiores uma das espécies cataliticamente ativas tende a diminuir, resultando em polímeros com maior uma fração de baixo peso molecular com estreita polidispersão. A Figura III.11 ilustra o resultado comparativo da variação de temperatura de reação para o sistema 3/MAO em hexano. Para este sistema fica ainda mais evidente a atuação de espécies catalíticas distintas e a desestabilização de uma destas com o aumento da temperatura, resultando em polímeros com menores pesos moleculares, podendo-se sugerir que, uma das espécies está relacionada com a formação de polímeros com alto peso molecular (I) e a outra com a formação de polímeros com baixo peso molecular (II).

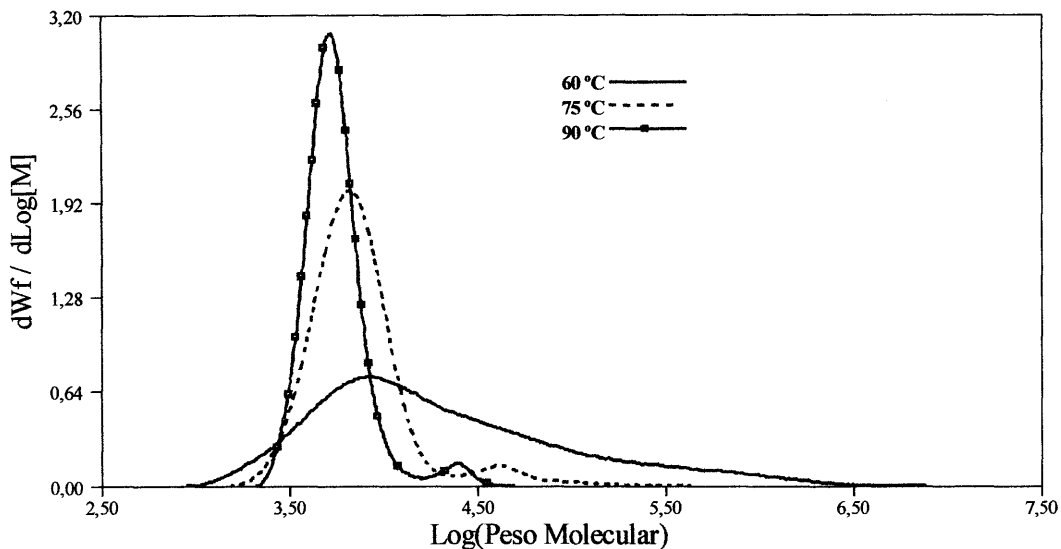


Figura III.10 Resultado comparativo por GPC para o sistema 3/MAO em tolueno.

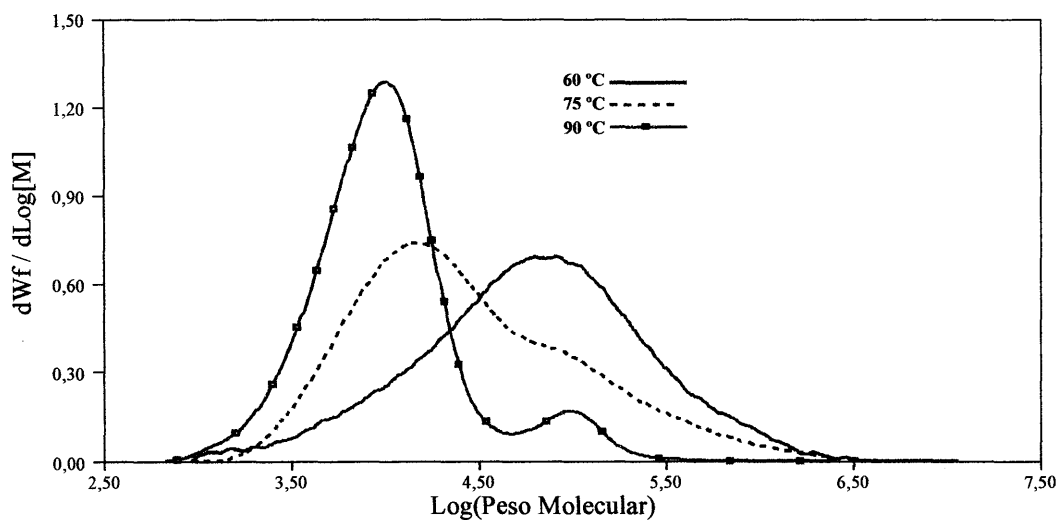


Figura III.11 Resultado comparativo por GPC para o sistema 3/MAO em hexano.

Uma comparação direta entre as Figuras III.10 e III.11, indica algumas evidências que sugerem uma relação entre a quantidade de MAO solúvel no meio reacional e a

formação das espécies catalíticas. Observa-se na Fig. III.10 que a medida que aumenta a temperatura de reação, o que proporciona um aumento da solubilidade do MAO, o número de espécies catalíticas (I) tende a diminuir. Além disso, mesmo a 60 °C a formação da espécie catalítica (II) ocorre em maior quantidade, quando comparado a reação conduzida em hexano, visto que o MAO é menos solúvel neste solvente. Desta forma, as reações de polimerização feitas a 60 °C com menor quantidade de MAO solúvel no meio reacional induz uma maior formação da espécie catalítica (I), e a medida que aumenta-se a temperatura de polimerização, aumentando a quantidade de MAO solúvel no meio reacional, a formação da espécie catalítica (II) é predominante.

A Figura III.12 ilustra o resultado comparativo das curvas de GPC dos polímeros com a variação da temperatura de reação para o sistema 3/TiBA/MAO. Os polímeros produzidos em reações conduzidas a 60 °C não solubilizaram em triclorobenzeno sob condições padrões de análises para GPC, o que, juntamente com os resultados de viscosidade intrínseca, indica um elevado peso molecular.

A comparação entre os sistemas 3/TiBA/MAO e 3/MAO em hexano, a partir dos resultados das análises de GPC, sugere que o TiBA atua na formação das espécies ativas tornando-as diferentes daquelas no sistema 3/MAO. Observa-se que, mesmo com o aumento da solubilidade do MAO em hexano, a 75 °C as duas espécies aparecem na mesma proporção, o que não acontecia para o sistema 3/MAO. A formação de espécies catalíticas diferentes em presença de TiBA, bem como de outros compostos alquilalumínio livres no meio reacional, já foi relatada anteriormente na literatura.⁸

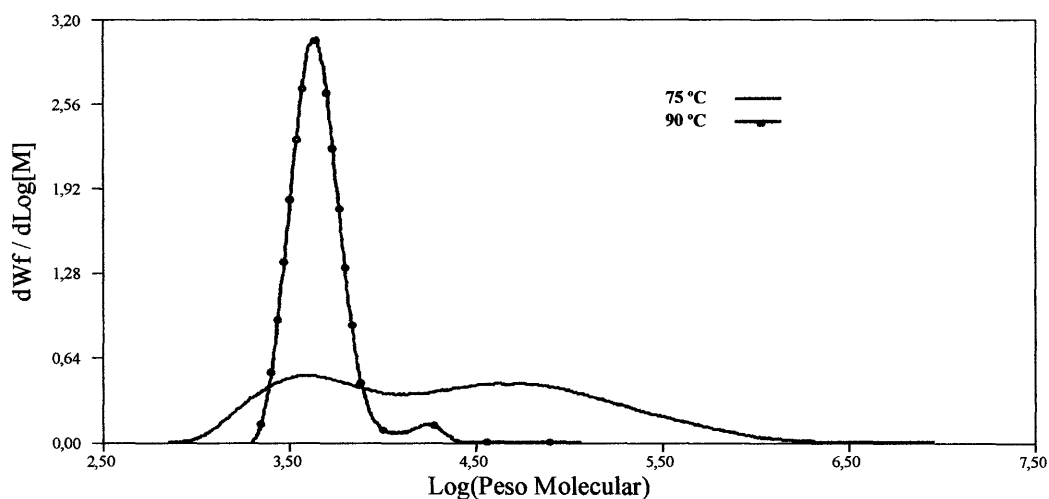


Figura III.12 Resultado comparativo por GPC para o sistema 3/TiBA/MAO.

Para sistemas metallocênicos, em geral, o aumento da temperatura de polimerização, proporciona uma diminuição do peso molecular dos polímeros, devido ao aumento das reações de transferência de cadeia, com a eliminação β de hidrogênio, resultando em um aumento da distribuição de peso molecular. O sistema estudado está em concordância com os sistemas metallocênicos em se tratando da diminuição do peso molecular dos polímeros com o aumento da temperatura, entretanto ocorre uma diminuição significativa da distribuição do peso molecular, devido principalmente a perda do caráter de bimodalidade pela desestabilização de uma das espécies catalíticas.

As Figuras III.13 e III.14 ilustram os resultados de GPC alcançados para os polímeros produzidos a partir do precursor catalítico $\{Tp^{Ms}\}TiCl_3$ (4).

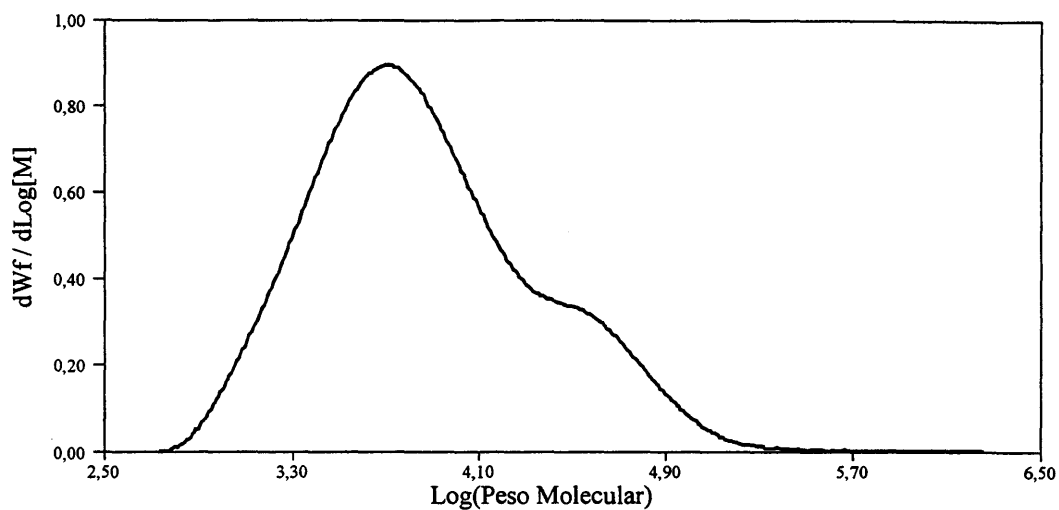


Figura III.13 Cromatograma para a amostra de polietileno obtida a partir do sistema 4/MAO em tolueno a 75 °C

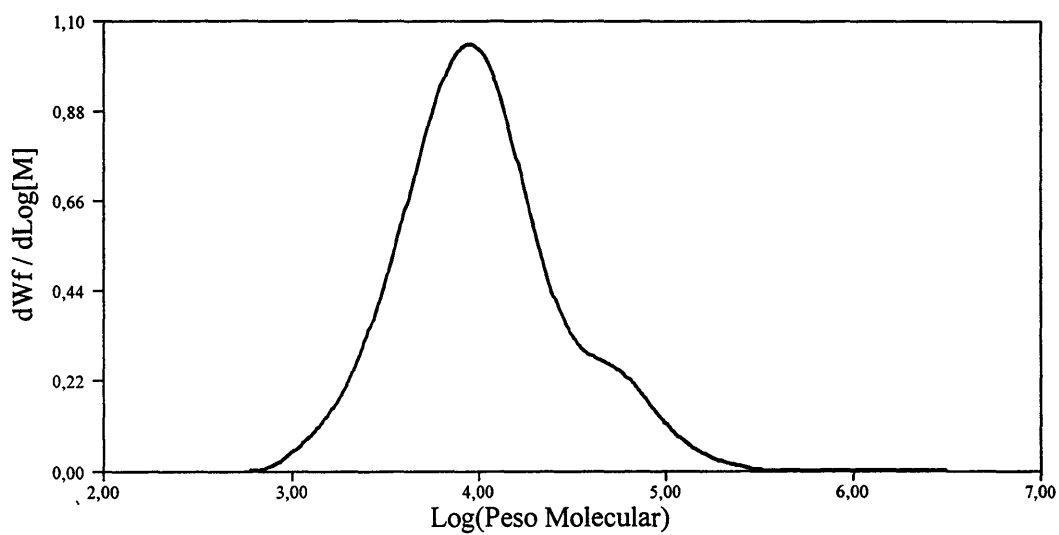


Figura III.14 Cromatograma para a amostra de polietileno obtida a partir do sistema 4/MAO em hexano a 90 °C

Observa-se que a tendência de bimodalidade das curvas é mantida para este precursor catalítico, bem como a predominância de uma das espécies catalíticas para temperaturas superiores, resultando em uma distribuição de peso molecular em torno de 3.

As propriedades térmicas dos polímeros foram avaliadas mediante a análise de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e os resultados de T_m e de cristalinidade são apresentados na Tabela III.3. De acordo com os resultados apresentados, observa-se uma tendência de diminuição da T_m , bem como um aumento da cristalinidade com o aumento da temperatura. O aumento da cristalinidade pode estar relacionado com a perda do caráter de bimodalidade, observada nas análises de GPC. Com o estreitamento da distribuição de peso molecular, os polímeros produzidos apresentam uma estrutura mais uniforme, com menos defeitos nos cristais, diminuindo a fase amorfa dos materiais. Enquanto na fase amorfa existem espaços vazios cujo aparecimento ocorre devido a uma desorganização estrutural, a fase cristalina, é mais compacta devido a ordenação das macromoléculas. Quando um polímero tem alto índice de cristalinidade, uma maior quantidade de energia é necessária para romper as forças intermoleculares da rede cristalina e promover a fusão.

III.3. Estudo da Variação da Razão Al/Ti na Homopolimerização do Etileno

Com o objetivo de avaliar a influência da variação da razão Al/Ti na produtividade do sistema catalítico, utilizaram-se neste estudo as condições apontadas pelo estudo anterior como as melhores em relação a produtividade: $\{Tp^{Ms*}\}TiCl_3$ (3) como precursor catalítico, uma mistura de TiBA e MAO na proporção 1:1 como cocatalisador e hexano

como solvente a uma temperatura de 60 °C. Análises preliminares das amostras indicam que as propriedades térmicas dos polímeros não são influenciadas pela variação da razão Al/Ti. Os resultados são apresentados na Tabela III.4.

Tabela III.4 Resultados Referentes a Variação da Razão Al/Ti na Homopolimerização do Etileno para o Precursor Catalítico 3.^a

Entrada	μmol cat.	Razão Al/Ti	Produtividade^b	Tm (°C)	χ (%)
19	14,27	100	13595	134	83
20	13,99	500	14153	132	85
21	13,85	1000	16606	134	84
22	14,55	2000	21443	134/129	63

^a Reator Büchi (2L); P_{etileno} = 4,2 atm; tempo de polimerização = 3 min; temperatura de polimerização = 60 °C; hexano; TiBA:MAO = 1:1. ^b kg de PE/(mol Ti.h). Margem de erro admitida para a produtividade de ±10 %

O estudo da influência da variação Al/Ti sobre a produtividade, indica que ocorre um aumento de produtividade com o aumento da razão, entretanto este aumento não é diretamente proporcional à razão Al/Ti. O estudo inicial da homopolimerização do etileno foi desenvolvido utilizando uma razão Al/Ti igual a 1000, o estudo da variação da razão Al/Ti mostra que uma redução significativa da razão Al/Ti, passando para 100 (entrada 21 vs. 19), resulta em uma queda de apenas 18 % na produtividade, ficando inclusive dentro da margem de erro admitida (± 10%), além disso o aumento da razão Al/Ti de 1000 para 2000 (entrada 21 vs. 22) reflete em um aumento de 29 % na produtividade. Levando-se em consideração diversos fatores, como produtividade, custo, resíduos no produto, pode-se sugerir que a melhor condição de reação é a que utiliza uma razão Al/Ti igual a 100, pois utiliza uma concentração de alumínio no meio reacional muito aquém do que se tem

descrito na literatura, principalmente para sistemas metallocênicos que trabalham com uma razão Al/Ti entre 2000 e 5000, o que significa um menor custo na produção, bem como a obtenção de polímeros com menor quantidade de alumínio presente, não refletindo em uma perda considerável de produtividade. A Figura III.15 ilustra a influência da variação da razão Al/Ti sobre a produtividade do sistema estudado.

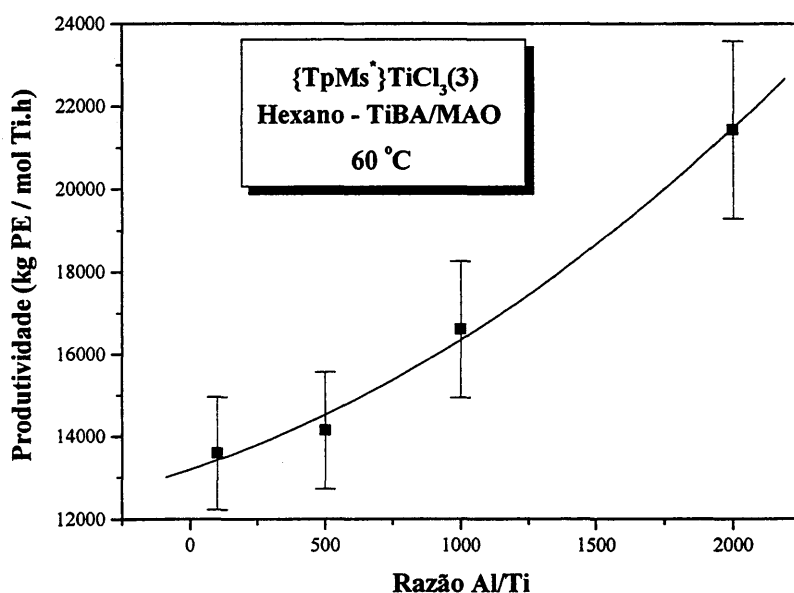


Figura III.15 Influência da razão Al/Ti na produtividade do sistema 3/TiBA/MAO a 60 °C.

III.4. Estudo da Copolimerização do Etileno com 1-Hexeno

As reações de copolimerização do etileno/1-hexeno usando os complexos 3 e 4 foram investigadas usando MAO como cocatalisador, tolueno como solvente a 65°C, sendo os resultados apresentados na Tabela III.5. As Figuras III.16, III.17 e III.18 mostram

os efeitos da concentração de 1-hexeno sobre a produtividade, T_m e % molar de C_6 presente nos copolímeros.

Tabela III.5 Resultados Referentes a Copolimerização Etileno/1-Hexeno^a

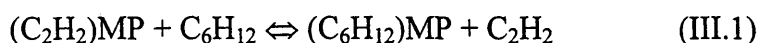
entrada	Catalisador	[1-hexeno] (M)	produtividade ^b	T_m (°C)	χ^c (%)	C_6^d (mol %)
23	3	0,00	6860	134	79	0
24	3	0,19	4065	127	76	1,7
25	3	0,29	2267	124	75	2,7
26	3	0,38	2096	114/123	60	3,0
27	3	0,48	2789	124	55	3,3
28	3	0,8	3507	106/116	46	4,7
29	4	0,00	1800	137	79	0,0
30	4	0,19	1514	134	76	0,2
31	4	0,29	1331	133	74	0,3
32	4	0,38	1375	131	83	0,5
33	4	0,48	1292	127	79	1,2

^a [Ti] = 10 μ mol, Al/Ti = 500, T_p = 65 °C, t_p = 30 min, $P_{C_2H_4} \cong 1,0$ atm. ^b kg de PE/(molTi·h). ^c cristalinidade determinada por DSC, ^d determinado por espectroscopia na região do infravermelho. Margem de erro admitida para a produtividade de ± 10 %.

De acordo com a Tabela III.5 e Figura III.16, observamos que o sistema 4/MAO apresenta menor produtividade, se comparado com 3/MAO, indicando dessa forma uma dependência da produtividade com relação ao tipo de ligante T_p utilizado. A menor produtividade do sistema 4/MAO com relação ao 3/MAO pode ser racionalizada em termos dos efeitos eletrônicos e estéricos provenientes da presença de todos os grupos metila na posição 3 do anel pirazol. A resolução das estruturas cristalinas e moleculares dos compostos 3 e 4 determinam um menor ângulo de cone para o composto 4 o que

dificulta a aproximação e coordenação do monômero ao átomo de titânio. Esta dependência tem sido também observada nas reações de polimerização do etileno, e também naquelas envolvendo o precursor catalítico $\{Tp^{Ms}\}V(N^tBu)Cl_2$.⁶

Em ambos os sistemas 3/MAO e 4/MAO, observou-se uma diminuição da produtividade com relação às reações de homopolimerização de etileno (entrada 23 vs 24-28 e 29 vs 30-33) indicando que, nas condições reacionais utilizadas ($P_{C_2H_4} \cong 1,0$ atm, 65 °C, tolueno), a presença do 1-hexeno proporciona um comportamento denominado "*efeito negativo do comonômero*", indicando um efeito contrário àquele usualmente observado para compostos metalocênicos típicos.⁹ Por questões eletrônicas e estéricas dos ligantes Tp, já discutidas anteriormente, observa-se que este efeito é muito mais pronunciado para o sistema 3/MAO (Figura III.16). Esse fenômeno pode ser atribuído a uma maior incorporação de comonômero, que acarreta uma redução na velocidade de propagação de crescimento da cadeia (R_p), uma vez que a inserção de 1-hexeno na cadeia em crescimento apresenta uma cinética sensivelmente menor, se comparada à inserção de etileno. Chien e Nozaki, em seu estudo sobre a copolimerização de etileno com 1-hexeno catalisada por sistema metalocênico homogêneo, observaram que no caso do sistema catalítico Cp_2ZrCl_2/MAO , R_p para a copolimerização é menor do que para a homopolimerização de etileno, sendo atribuído para este caso à competição entre etileno e 1-hexeno na complexação π com o metaloceno.



onde P é a cadeia polimérica em formação. Se a velocidade de inserção de 1-hexeno na ligação M-P for menor do que a do etileno, R_p pode decrescer em presença de 1-hexeno.¹⁰

Considerando o sistema 3/MAO, observa-se que concentrações superiores a 0,38 M ocasiona um aumento de produtividade, sugerindo para estes casos que o 1-hexeno atua sobre os sítios dormentes, proporcionando, conseqüentemente um aumento da produtividade (Tabela III.5, Figura III.16).

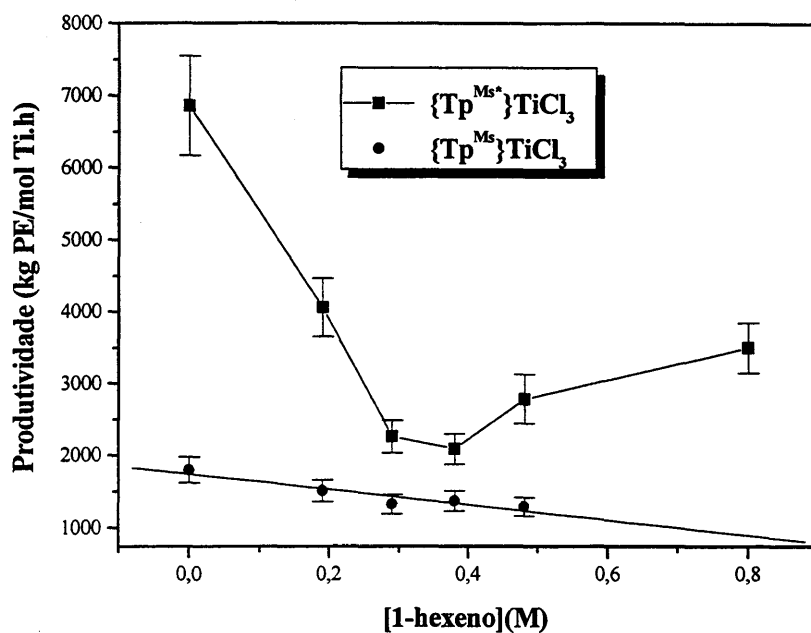


Figura III.16 Influência da concentração de comonômero na produtividade.

Visando obter informações relacionadas a porcentagem de 1-hexeno incorporado no copolímero (%C₆), cristalinidade e T_m e utilizou-se a calorimetria diferencial de varredura (DSC) e espectroscopia na região do infravermelho, para a qual aplicou-se a equação de calibração (III.2) obtida especificamente para este comonômero.

$$\% \text{molar de hexeno} = -0,229 + 0,836 \times (\text{Abs}/\text{Ae}), \quad (\text{III.2})$$

onde Abs é a absorvância do grupo metila na posição a 1378 cm^{-1} e Ae e a absorvância integrada relativa a região espectral associada a espessura, os valores numéricos correspondem aos parâmetros da reta de calibração. (ver mais detalhes no Capítulo V).

As Figura III.17 e III.18 mostram como a porcentagem de 1-hexeno incorporado no copolímero varia em função da concentração de 1-hexeno. Neste sentido, observa-se que a taxa de incorporação de comonômero no copolímero cresce com o aumento da concentração de 1-hexeno no meio reacional. Os resultados provenientes dos espectros de absorção na região do infravermelho mostram que a maior incorporação de 1-hexeno no copolímero foi obtida pelo uso do sistema 3/MAO ([1-hexeno] = 0,80 M, entrada 28).

Para ambos os sistemas, a taxa de incorporação de 1-hexeno no copolímero promove uma diminuição da T_m , sendo esta mais pronunciada para o sistema 3/MAO (Figura III.17, entradas 23-28). Menores porcentagens de 1-hexeno incorporado e conseqüentemente uma menor variação da T_m foi encontrada pelo uso do sistema 4/MAO (Figura III.18, entradas 28-33).

A maior incorporação de 1-hexeno durante a reação de copolimerização pelo uso do sistema 3/MAO está ligado intimamente aos aspectos estéricos e eletrônicos do ligante $\text{Tp}^{\text{Ms*}}$, como já discutido anteriormente.

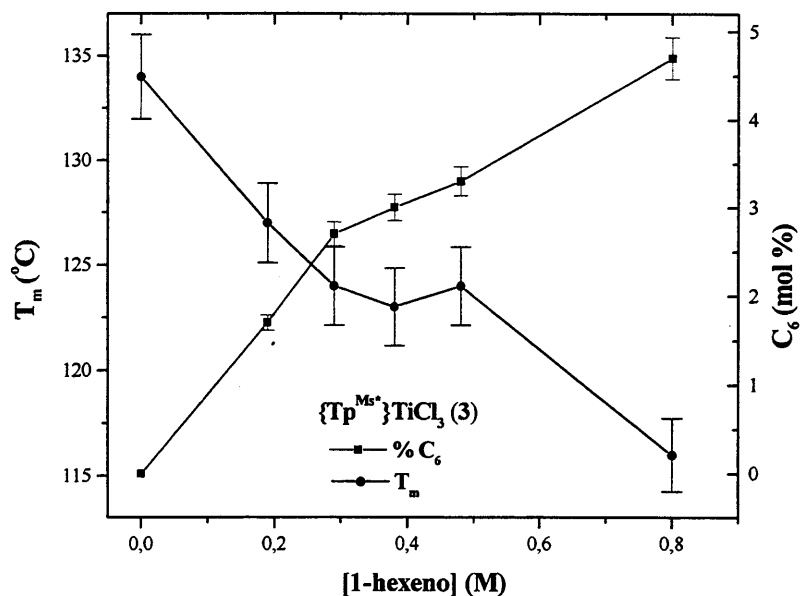


Figura III.17 Influência da concentração de 1-hexeno sobre a T_m e % C_6 incorporado nos copolímeros produzidos a partir do sistema 3/MAO

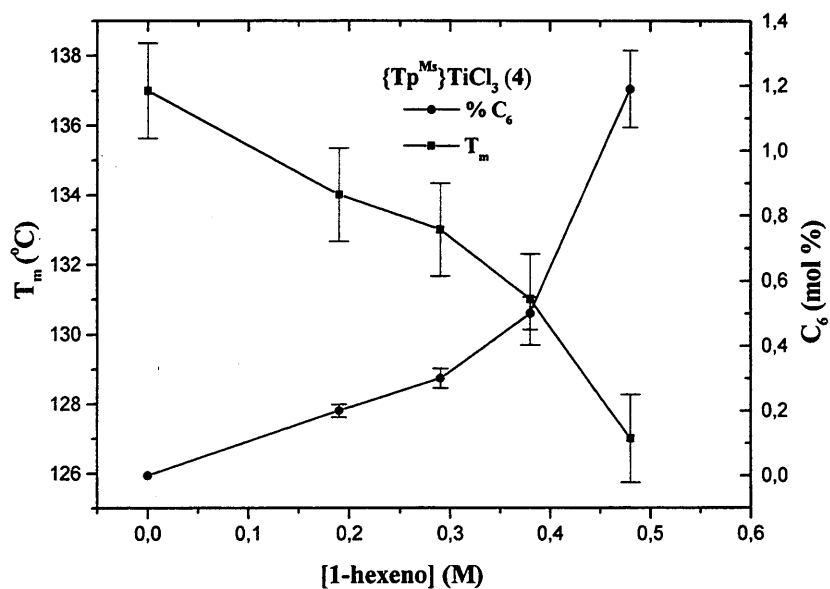


Figura III.18 Influência da concentração de 1-hexeno sobre a T_m e % C_6 incorporado nos copolímeros produzidos a partir do sistema 4/MAO

III.5 Levantamento de Custos para a Síntese dos Precursores Catalíticos

Com o objetivo de se estimar os custos necessários para a síntese dos complexos $\{Tp^{Ms^*}\}TiCl_3$ (3) e $\{Tp^{Ms}\}TiCl_3$ (4), fez-se um levantamento, com base no catálogo da “Aldrich Chemical Company” de 1998, que engloba desde a obtenção do reagente utilizado na síntese dos ligantes trispirazolilborato. As Tabelas III.6, III.7, III.8, III.9 e III.10 apresentam estes levantamentos de custo.

Tabela III.6 Custos Necessários para a Síntese do 3-Mesitilpirazol

Quantidade	Reagente	Aldrich		US\$
		Quant.	US\$	
50 g	2,4,6-Trimetilacetofenona	25 g	50,40	100,80
16,86 g	Metóxido de Sódio Anidro	100 g	11,45	1,93
394 mL	Tolueno	1 L	20,25	7,98
85 mL	Formato de Etila	500 mL	20,30	3,45
460 mL	Hexano	2 L	32,85	7,55
420 mL	Metanol	4 L	34,95	3,67
21,34 g	Monoidrocloridrato de Hidrazina	2,5 kg	151,85	1,30
420 mL	Diclorometano	2 L	28,65	6,02
113 mL	Álcool Isopropílico	1 L	14,25	1,61
7 g	Hidrato de Hidrazina	1 kg	54,45	0,38
5 g	Benzofenona	500 g	19,25	0,19
1 g	Sódio Metálico	450 g	74,20	0,16
TOTAL				135,04

Rendimento: 25,75 g (45%).

Tempo: 2 dias

1 g do 3-Mesitilpirazol = US\$ 5,24.

Tabela III.7 Custos necessários para a síntese do {Tp^{Ms}}Tl (2)

Quantidade	Reagente	Aldrich		US\$
		Quant.	US\$	
25,75 g	3-Mesitilpirazol			135,04
1,87 g	KBH ₄	100 g	43,10	0,81
55 mL	Anisol	1 L	42,90	2,36
88 mL	THF	4 L	58,60	1,29
15 g	Celite	500 g	9,65	0,29
11 g	Nitrato de Tálcio	100 g	110,70	12,18
676 mL	Diclorometano	2 L	28,65	9,68
TOTAL				161,65

Rendimento: 11 g (20%).

Tempo 7 dias.

1 g do {Tp^{Ms}}Tl: US\$ 14,70.

Tabela III.8 Custos necessários para a síntese do {Tp^{Ms*}}Tl (1)

Quantidade	Reagente	Aldrich		US\$
		Quant.	US\$	
200 mL	Tolueno	1 L	20,25	4,06
350 mL	Metanol	4 L	34,95	3,05
Síntese do {Tp ^{Ms*} }Tl				161,65
TOTAL				168,76

Rendimento: 14,9 g (27%).

Tempo 7 dias.

1 g do {Tp^{Ms*}}Tl: US\$ 11,33.

Tabela III.9 Custos Necessários para a Síntese do $\{\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\}\text{TiCl}_3$ (3)

Quantidade	Reagente	US
1,3 mL	TiCl ₄ (1M, CH ₂ Cl ₂)	0,06
1,0 g	$\{\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\}\text{Ti}$	11,33
50 mL	Diclorometano	0,71
TOTAL		12,11

Rendimento: 0,63 g (70%).

Tempo: 2 dias

1 g do $\{\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\}\text{Cl}_3$ (1): US\$ 19,22

Tabela III.10 Custos Necessários para a Síntese do $\{\text{Tp}^{\text{Ms}}\}\text{TiCl}_3$ (4)

Quantidade	Reagente	US
1,3 mL	TiCl ₄ (1M, CH ₂ Cl ₂)	0,06
1,0 g	$\{\text{Tp}^{\text{Ms}}\}\text{Ti}$	14,70
50 mL	Diclorometano	0,71
TOTAL		15,47

Rendimento: 0,60 g (64%).

Tempo: 2 dias

1 g do $\{\text{Tp}^{\text{Ms}}\}\text{Cl}_3$ (1): US\$ 25,78

Com base no levantamento de custos necessários para a síntese dos precursores catalíticos 3 e 4, observa-se que ambos os precursores são obtidos com custos extremamente baixos, além de serem sintetizados em um curto período de tempo, não sendo necessário a utilização de técnicas de purificação, dispendiosas e trabalhosas.

O fato dos precursores catalíticos 3 e 4 serem extremamente baratos, fáceis de sintetizar e manusear, juntamente com a alta produtividade apresentada e com a capacidade de polimerizar com uma baixa razão Al/Ti, confere a estes complexos enormes perspectivas de utilização pela indústria petroquímica.

III.6. Referências

1. (a) S. Trofimenko, *Chem. Rev.*, 1993, **93**, 943. (b) G. Parkin, *Adv. in Inorg. Chem.* 1995, **42**, 291. (c) N. Katajima,; W. B. Tolman, In *Prog. in Inorg. Chem.* K. D. Karlin, Ed., Willey: New York, 1995, **43**, 419.
2. M. P. Gil, V. Young, J. J. Zacca, O. L. Jr. Casagrande, R. F. Jordan, *Organometallics* (submetido para publicação).
3. (a) O. M. Reinaud, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Inorg. Chem.* 1994, **33**, 2306. (b) J. C. Calabrese, S. Trofimenko, *Inorg. Chem.* 1992, **31**, 4810. (c) A. Looney, G. Parkin, *Polyhedron*, 1990, **9**, 265. (d) S. Trofimenko, J. C. Calabrese, P. J. Domaille, J. S. Thompson, *Inorg. Chem.* 1989, **28**, 1091.
4. A. L. Rheingold, C. B. White, S. Trofimenko, *Inorg. Chem.* 1993, **32**, 3471.
5. (a) S. C. Dunn, P. Mountford, O. V. Shishkin, *Inorg. Chem.* 1996, **35**, 1006. (b) D. D. LeCloux, M. C. Keyes, M. Osawa, V. Reynolds, W. B. Tolman, *Inorg. Chem.* 1994, **33**, 6361. (c) R. A. Kresinski, L. Isam, T. A. Hamor, C. J. Jones, J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1991, 1835. (d) R. A. Kresinski, L. Isam, T. A. Hamor, C. J. Jones, J.

A. McCleverty, *Polyhedron*, 1989, **8**, 845 (e) D. L. Reger, M. E. Tarquini, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 1064. (f) D. L. Reger, M. E. Tarquini, *Inorg. Chem.*, 1982, **21**, 840. (g) J. K. Kouba, S. S. Wreford, *Inorg. Chem.* 1976, **9**, 2313. (h) P. Burchill, M. G. H. Wallbridge, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*. 1976, **12**, 93.

6. A. C. A. Casagrande, O. L. Casagrande Jr, V. Young e R. F. Jordan, *Organometallics* **1999** (submetido para publicação).

7. L. M. Engelhardt, R.I. Papasergio, C. L. Raston, A. H. White, *Organometallics*, 1984, **3**, 18.

8. Q. Wu, Z. Ye, Q. Gao, S. Lin, *Macromol. Chem. Phys.* 1998, **199**, 1715.

9. (a) A. E. Hamielec e J. B. P. Soares, *Prog. Polym. Sci.*, 1996, **21**, 651. (b) O. Olabisi, M. Atiqullah e W. Kaminsky, *Rev. Macromol. Chem. Phys.*, 1997, **C37(7)**, 519. (c) R. Quijada, G. B. Galland e R. S. Mauler, *Macromol. Chem. Phys.*, 1996, **197**, 3091. (d) R. Quijada, G. B. Galland, R. B. Scipioni e R. S. Mauler, *Polymer Bulletin*, 1996, **37**, 469. (e) R. Quijada, G. B. Galland, R. B. Scipioni, M. S. L. Miranda e R. S. Mauler, *Polymer Bull.*, 1995, **35**, 299.

10. J. C. W. Chien, T. Nozaki, *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.*, 1993, **31**, 227.

CAPÍTULO IV

CONCLUSÕES

A

s principais observações e conclusões a partir do estudo desenvolvido são mencionadas a seguir, de uma forma esquemática:

1. O precursor catalítico $\{\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\}\text{TiCl}_3$ (3) apresentou as melhores produtividades, tanto para a homopolimerização do etileno com para a copolimerização do etileno com 1-hexeno devido as suas propriedades estéricas, onde a presença de um dos grupos mesitila na posição 5 do anel pirazol confere ao complexo um maior ângulo de cone, possibilitando uma maior cavidade para a coordenação da olefina.
2. Dentre os sistemas utilizados, a melhor condição de polimerização do etileno, visando uma melhor produtividade, é utilizando o sistema hexano/TiBA/MAO a 60 °C. Neste caso a produtividade está muito próxima da máxima alcançada (75 °C em tolueno), a temperatura de polimerização é mais baixa e se utiliza hexano, um solvente mais barato e já adequado a maioria das plantas utilizadas industrialmente.
3. As análises de GPC indicam a atuação de espécies catalíticas distintas na formação da cadeia polimérica, além disso sugerem que uma das espécies catalíticas pode estar relacionada com a formação de polietileno de alto peso molecular enquanto a outra pode estar relacionada com a formação de polietileno de baixo peso molecular, ficando evidente o caráter de bimodalidade das curvas.
4. As análises de GPC e de viscosidade intrínseca indicam um abaixamento do peso molecular com a elevação da temperatura de polimerização. As análises de viscosidade intrínseca e a insolubilidade, em condições padrões de análise por GPC, da maioria dos polímeros produzidos pelo precursor catalítico $\{\text{Tp}^{\text{Ms}}\}\text{TiCl}_3$ (4), indicam que este produz polietileno de mais alto peso molecular.

5. As análises de GPC indicam, ainda que a formação de espécies catalíticas distintas está relacionada com a quantidade de MAO solúvel no meio reacional, e que o TiBA interfere na formação da espécie catalítica, tornando-a diferente daquela formada em sua ausência.
6. As análises de DSC, indicam que, em geral, ocorre um abaixamento da T_m com o aumento da temperatura de polimerização, bem como um aumento no índice de cristalinidade que pode estar relacionado com a perda do caráter de bimodalidade, observada nas análises de GPC, estreitando a distribuição de peso molecular, produzindo desta forma, polímeros com uma estrutura mais uniforme.
7. A variação da razão Al/Ti não ocasiona uma mudança significativa na produtividade do sistema estudado. O precursor catalítico $\{Tp^{Ms*}\}TiCl_3$ (3) polimeriza etileno a uma razão Al/Ti igual a 100 com excelente produtividade.
8. Os compostos $\{Tp^{Ms*}\}TiCl_3$ (3) e $\{Tp^{Ms}\}TiCl_3$ (4) são capazes de copolimerizar etileno/1-hexeno na presença de MAO, e os resultados de produtividade determinam um efeito negativo do comonômero, sendo este mais pronunciado para o sistema $\{Tp^{Ms*}\}TiCl_3/MAO$.
9. Os dados provenientes das curvas DSC bem como aqueles obtidos pelos espectros de absorção na região do infravermelho mostram que os valores de T_m e a porcentagem de incorporação de 1-hexeno no copolímero estão intimamente ligadas à concentração de 1-hexeno no meio reacional e as propriedades estéricas e eletrônicas dos precursores catalíticos. Assim sendo, as maiores taxas de incorporação de 1-hexeno e concomitantemente as maiores variações nos valores de T_m são obtidas pelo uso do sistema $\{Tp^{Ms*}\}TiCl_3 /MAO$.

10. Ambos os precursores catalíticos apresentam um baixo custo de síntese, o que juntamente com a alta produtividade e com a capacidade de polimerizar com baixa razão Al/Ti pode trazer excelentes perspectivas para a indústria petroquímica.

CAPÍTULO V

PARTE EXPERIMENTAL

V.1. Síntese dos Precursores Catalíticos¹

Procedimentos gerais:

Todas as manipulações foram efetuadas usando linha de vácuo ou técnicas de Schlenk, sob atmosfera de argônio. Os solventes foram armazenados sob argônio ou vácuo antes do uso. Tolueno e benzeno foram destilados em presença de sódio e benzofenona e CH₂Cl₂ foi destilado em presença de P₂O₅. O TiCl₄ foi adquirido da Aldrich e usado como recebido. Os ligantes Ti[TP^{Ms*}] e Ti[TP^{Ms}] foram preparados conforme descrito na literatura.² Os espectros de RMN foram adquiridos em um equipamento *Varian VXR-200* ou em um *Varian UI-300*. Os deslocamentos químicos foram expressos em ppm utilizando Me₄Si como referência interna. As constantes de acoplamento são dadas em hertz. Os espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro *Bomem Michelson MB-102 FTIR* (KBr). Os espectros de massas foram obtidos usando o método de inserção direta em um *VG Analytical Trio I* operando a 70 eV. As análises elementares foram realizadas pelo *Desert Analytics Laboratory*. As análises de difração de raios-X foram realizadas na Universidade de Minnesota (USA) por Dr. V. G. Young Jr.

{TP^{Ms*}}TiCl₃ (3). **Método A.** Uma suspensão de Ti[TP^{Ms}] (2,00 g, 2,59 mmol) em THF (100 mL) foi resfriada a 0°C. Uma solução de TiCl₄ em CH₂Cl₂ (2,59 mL, 1M, 2,59 mmol) foi adicionada gota a gota e a suspensão laranja resultante foi agitada por 20 h a temperatura ambiente. A coloração mudou para amarelo e um precipitado (TiCl) foi formado. O solvente foi removido sob vácuo, formando um sólido amarelo. O sólido bruto

foi dissolvido em benzeno quente, filtrado e o solvente foi removido sob vácuo para dar um sólido amarelo (rend. 1,21g, 65% baseado no ligante). Calc Anal. para $C_{27}H_{39}BCl_3N_6Ti$: Teórico: C, 59,87; H, 5,54; N, 11,64. Experimental: C, 59,61; H, 5,39; N, 11,45. RMN 1H ($CDCl_3$): δ 8,35; 7,63 (d, d; 1H, 2H; $^3J_{HH} = 2,1$; H-3 e H-5 do pirazol); 7,01; 6,90; 6,88 (s, s, s; 2H, 2H, 2H; H-5 e H-3 da mesitila); 6,12; 6,04 (d, d; 1H, 2H; $^3J_{HH} = 2,1$; pz 4-H); 2,41; 2,28 (s, s; 3H, 6H; Me-4 da mesitila); 1,94; 1,92; 1,90 (s, s, s; 6H, 6H, 6H; Me-2 e Me-6 da mesitila). RMN $^{13}C\{^1H\}$ ($CDCl_3$): δ 157,7; 146,4 (1:2, 3-C do pirazol), 139,8; 139,2; 138,9; 138,6; 138,4; 136,9; 131,09; 128,7; 128,5; 128,3; (C-1, C-2, C-3, C-4, C-5 e C-6 da mesitila e C-5 do pirazol), 107,9; 106,7 (1:2, C-4 do pirazol) 21,8; 21,9; 20,3 (Me-2, Me-4 e Me-6 da mesitila). IV (KBr): $\nu_{B-H} 2530\text{ cm}^{-1}$. EI-MS [m/z]: 722,194 [M^+]. **Método B:** Uma solução de $TiCl_4$ em CH_2Cl_2 (1,30 mL, 1 M, 1,30 mmol) foi adicionada gota a gota com auxílio de seringa a uma solução de $Ti[TP^{Ms*}]$ (1,00 g, 1,30 mmol) em tolueno (40 mL) a temperatura ambiente, formando uma solução turva de cor laranja que foi agitada por 20 h, o solvente foi removido sob vácuo dando um sólido amarelo O sólido bruto foi dissolvido em benzeno quente, filtrado e o solvente foi removido sob vácuo para dar um sólido amarelo (rend. 0,63 g, 70% baseado no ligante).

$\{TP^{Ms}\}TiCl_3$ (4). Uma solução de $TiCl_4$ em CH_2Cl_2 (1,30 mL, 1 M, 1,30 mmol) foi adicionada gota a gota com auxílio de seringa a uma solução de $Ti[TP^{Ms}]$ (1,00 g, 1,30 mmol) em tolueno (40 mL) a temperatura ambiente, formando uma solução turva de cor amarela que foi agitada por 20 h. A mistura reacional foi filtrada por cânula e o solvente foi removido sob vácuo dando um sólido laranja que foi recristalizado com THF quente. (rend. 0,60 g, 64 % baseado no $Ti[TP^{Ms}]$). Calc. Anal. para $C_{27}H_{39}BCl_3N_6Ti$: teórico: C,

59,87; H, 5,54; N, 11,64. Experimental: C, 59,66; H, 5,46; N, 11,52. RMN ^1H (CDCl_3): δ 7,84 (d; 3H; $^3J_{\text{HH}} = 2,1$; H-5 do pirazol); 6,76 (s; 6H; H-3 e H-5 da mesitila); 6,09 (d; 3H; $^3J_{\text{HH}} = 2,1$; H-4 do pirazol); 2,21 (s; 9H; Me-4 da mesitila); 1,90 (s; 18H; Me-2 e Me-6 da mesitila). RMN $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ 156,9 (C-3 do pirazol), 138,0 (C-4 da mesitila), 137,9 (C-2 e C-6 da mesitila), 135,6 (C-5 do pirazol), 130,1 (C-1 da mesitila), 127,5 (C-3 e C-5 da mesitila), 107,3 (C-4 do pirazol) 21,4 (Me-4 da mesitila), 20,80 (Me-2 e Me-6 da mesitila). IV (KBr): $\nu_{\text{B-H}}$ 2500 cm^{-1} . EI-MS [m/z]:686 [M-Cl].

V.2. Reações de Homopolimerização do Etileno

Considerações gerais

As reações de homopolimerização do etileno foram efetuadas no Laboratório de Catálise da OPP Petroquímica (Triunfo, RS). Etileno grau polimerização foi utilizado mediante purificação em colunas contendo peneira molecular. O tolueno utilizado nas reações de polimerização foi destilado na presença de sódio/benzofenona, o hexano utilizado nas reações de polimerização foi purificado em colunas contendo peneira molecular. O metilaluminoxano (Witco, solução em tolueno 10 %; 5,08 % em peso total de alumínio) foi utilizado como recebido. O triisobutilalumínio (Akzo, 100 %) foi utilizado como solução em hexano em torno de 12 % em peso.

Procedimento gerais envolvendo as reações de homopolimerização do etileno

As reações polimerização foram efetuadas em reator de vidro Büchi (2L) equipado com um agitador mecânico (400 rpm) e banho termostatizado. Após o reator ser lavado

com alquilalumínio e purgado com eteno, foi introduzido o solvente (hexano ou tolueno) e posteriormente adicionado, sob atmosfera de eteno, o cocatalisador (MAO ou TiBA/MAO) seguido pela adição do precursor catalítico no estado sólido (em torno de 0,0100 g, 14 μmol). Após 5 minutos, a reação foi interrompida através da adição de solução de metanol/HCl (5 %). Os polímeros foram lavados várias vezes com etanol (6 x 100 mL) e hexano (4 x 100 mL), seco sob vácuo a 70 °C por 24 h e pesado. Todas as reações foram realizadas em triplicata, de modo a minimizar as possibilidades de erro na avaliação das produtividades, podendo ser este estabelecido em 10%.

V.3. Reações de Copolimerização do Etileno/1-Hexeno

Considerações gerais

As reações foram efetuadas no Laboratório de Catálise Molecular, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Etileno grau polimerização foi doado pela Copesul (Triunfo, RS) e usado mediante purificação em colunas contendo peneira molecular. O comonômero 1-hexeno foi adquirido da Aldrich e purificado através da destilação em presença de sódio metálico/benzofenona. O tolueno utilizado nas reações de copolimerização foi pré-tratado em cloreto de cálcio e posteriormente destilado em presença de sódio/benzofenona. O metilaluminoxano (Witco, solução em tolueno 10 %; 5,21 % em peso total de Al) foi utilizado como recebido.

Procedimento geral envolvendo as reações de copolimerizações etileno/1-hexeno

Um reator de vidro (1L) contendo tolueno (250 mL), termostaticado a 65 °C e sob atmosfera de etileno, foi carregado com MAO (Al/Ti = 500), 1-hexeno e o complexo (solução em tolueno, 40 µM) nesta seqüência. Os teores de comonômero foram variados entre 0,00 M e 0,80 M para o precursor catalítico 3 e entre 0,00 e 0,48 M para o precursor catalítico 4. As reações de copolimerização foram interrompidas após 30 minutos através da adição de uma solução de etanol acidificado. Os copolímeros foram filtrados e lavados várias vezes com água deionizada (5 x 100 mL) e etanol (5 x 50 mL), secos a 60 °C sob vácuo por 24 h e pesados. Todas as reações foram realizadas em triplicata, de modo a minimizar as possibilidades de erro na avaliação das produtividades, podendo ser este estabelecido em 10%.

V.4. Caracterização dos Polímeros

V.4.1. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)³

Na análise de DSC, o objeto de medida é a energia necessária para manter a temperatura da amostra igual a de um material inerte de referência. O fluxo de calor fornecido ou retirado da amostra durante as transições cristalinas, é medido diretamente. Foi utilizado um calorímetro diferencial modelo *DSC 2910*, da *TA Instruments*, para as medidas das amostras de homopolimerização de etileno, enquanto para as amostras de copolimerização de etileno/1-hexeno foi utilizado um calorímetro diferencial *DSC 2010*, também da *TA Instruments*. Os termogramas foram obtidos, sob fluxo de nitrogênio de 50 ± 5 mL/min, submetendo-se as amostras, as quais pesavam entre 6 a 10 mg, a um aquecimento inicial até 40 °C, seguido de uma isoterma de 5 minutos para equilibrar o

sistema. A seguir procedeu-se a varredura inicial, com aquecimento até 200 °C a uma taxa de 10 °C/min seguida de uma isoterma de 5 minutos para eliminação de resíduos cristalinos, bem como toda a história térmica anterior. Após, seguiu-se o resfriamento controlado, a uma taxa de 10 °C/min até 40 °C, seguido de nova isoterma por 5 minutos e nova varredura a 10 °C/min até 200 °C. Os principais dados fornecidos pela análise de DSC neste trabalho foram a T_m e o calor de fusão, o qual foi relacionado com a cristalinidade do polímero, estes dados foram tomados levando-se em consideração a segunda varredura. O valor de T_m foi tomado como sendo a temperatura correspondente ao ponto mínimo do termograma. Os pontos da linha de base que delimitaram as áreas integradas foram arbitradas em cada caso. Os índices de cristalinidade (χ) das amostras foram calculados, relacionando-se as entalpias por unidade de massa da amostra e de um padrão de polietileno 100 % cristalino, referido na literatura, de acordo com a equação:

$$\chi = (\Delta H_f / \Delta H_f^\circ) \times 100 \quad (V.1)$$

onde χ é o índice de cristalinidade, ΔH_f é o calor de fusão e ΔH_f° é o calor de fusão de um padrão de polietileno 100 % cristalino: 286,6 J/g.⁴

V.4.2. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)³

A análise de GPC é uma técnica bastante difundida, utilizada para medir pesos moleculares médios e sua distribuição em materiais poliméricos. A técnica constitui-se basicamente pela passagem da amostra em solução diluída, através de uma coluna cromatográfica empacotada com partículas de géis porosos. Estes poros possuem tamanhos variados, da mesma ordem de grandeza das dimensões das cadeias poliméricas em solução. As moléculas, eluídas por uma corrente de solvente, 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) aditivado

com 0,05 % de 2,6-di-t-butil-4-metilfenol (antioxidante BHT), fluem através dos poros, ou são excluídas de acordo com suas dimensões. Este processo faz com as moléculas menores, as quais têm maior facilidade de fluir através dos poros, sejam retardadas em relação as maiores, chegando por último no detector. Foram determinados a partir das análises de GPC, os pesos moleculares ponderais médios (M_w), os pesos moleculares numéricos médios (M_n) e as distribuições de pesos moleculares ou polidispersão (M_w/M_n).

Foi utilizado um cromatógrafo de permeação em gel *Waters 150C*, dotado de um detector viscosimétrico (*Viscotek 100*), o qual determina a viscosidade intrínseca das amostras, não sendo necessário informar os valores das constantes de Mark-Houwink, para a determinação dos pesos moleculares. As amostras foram dissolvidas em TCB, por uma hora, em estufa a 170 °C, sob inertização com nitrogênio. Foram injetados 250 μ L das soluções a 0,1 % (massa/volume), através de um conjunto de colunas *GM-HXL-HT, mixer 13 μ , TSK gel, Toso Haas*, a uma temperatura de 140 °C.

V.4.3. Viscosidade Intrínseca^{3b}

A análise de viscosidade intrínseca é uma técnica utilizada para a determinação do número limite de viscosidade das soluções das amostras de polímero. Foram utilizados viscosímetros de vidro de *Ubelohde* modificados, tipo *Sofica* calibrados com água destilada. Os viscosímetros são dotados de camisa para aquecimento com óleo de silicone em um banho termostaticado, de um detector fotoelétrico com uma fibra óptica e um cronômetro onde são registrados pelo aparelho os tempos de escoamento do solvente e das soluções. O solvente utilizado nas análises foi o decahidronaftaleno (decalina) aditivado

com BHT e filtrada em membrana de teflon, a temperatura de medida foi de 135 °C. As amostras foram dissolvidas em concentrações de aproximadamente 0,1% m/v e filtradas no próprio viscosímetro. As leituras dos tempos de escoamento do solvente e das soluções foram repetidas até a obtenção de 5 valores constantes ($\pm 0,1$ s), enquanto as análises foram realizadas em duplicata. A viscosidade específica (η_{sp}) foi calculada a partir da equação:

$$\eta_{sp} = (\eta/\eta_1) - 1 = [(t - K/t) / (t_1 - K/t_1)] - 1 \quad (V.2)$$

onde η é a viscosidade da solução, η_1 é a viscosidade do solvente, t é o tempo de escoamento da solução, t_1 é o tempo de escoamento do solvente e K é a constante do viscosímetro, empregada para a correção da energia cinética e efeito de extremidades do capilar ($K = 72,355 \text{ s}^2$).

Obtida a viscosidade específica, a viscosidade intrínseca $[\eta]$ é então calculada a partir da equação de Martin, (eq V.3).

$$[\eta] = (\eta_{sp}/C) / \exp(k_M[\eta]C) \quad (V.3)$$

onde C = concentração, k_M = constante da equação de Martin em decalina a 135 °C ($k_M = 0,32$). O peso molecular viscosimétrico médio (M_v) pode ser obtido a partir da viscosidade intrínseca $[\eta]$, pela equação de Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada (eq V.4)

$$[\eta] = KM_v^\alpha \quad (V.4)$$

onde $K = 6,7 \times 10^{-4} \text{ dL/g}$ e $\alpha = 0,67$.⁵

V.4.4. Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)^{3a}

O uso da espectroscopia na região do infravermelho tem sido largamente utilizada para a determinação da composição de copolímeros de etileno com α -olefinas, sendo o seu

emprego relatado tanto para amostras com baixo teores de incorporação de comonômero, quanto para amostras altamente modificadas.⁶

Uma das técnicas mais indicadas para a quantificação dos teores de incorporação de comonômero é a espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), por ser uma técnica absoluta, entretanto o uso do FTIR constitui-se em uma alternativa aceitável, pela rapidez e reprodutibilidade na geração dos resultados, principalmente em função das dificuldades técnicas, decorrentes da necessidade de dissolução das amostras a alta temperatura e de longos tempos de aquisição de espectro de RMN.

O uso da espectroscopia no infravermelho na determinação de ramificações presentes em polietilenos não é uma prática recente, entretanto desde o método originalmente proposto por Willborn,⁷ diversos métodos têm sido propostos, enquanto alguns sugerem o uso de cálculos matemáticos, outros propõem a utilização de recursos computacionais para efetuar a subtração espectral.⁸ A vibração do tipo deformação simétrica dos grupos metila causa uma absorção, a aproximadamente 1378 cm^{-1} . Esta banda sofre sobreposição de um conjunto de bandas originadas por vários tipos de deformação dos grupos CH_2 , a 1364 , 1352 , 1340 cm^{-1} , de tal forma que aparece no espectro de infravermelho apenas como um ombro da banda de maior intensidade. Esta sobreposição deve ser removida para que a banda característica dos grupos metila possa ser avaliada isoladamente. Para tanto Willborn utilizou uma cunha de polietileno isento de ramificações, colocada no feixe de referência do espectrofotômetro para o desconto da contribuição das seqüências de metilenos.

As amostras foram prensadas entre lâminas de mylar (poliéster) a uma temperatura de $150\text{ }^\circ\text{C}$, sobre carga de 2 a 4 toneladas-força, por cerca de 30 segundos, as espessuras dos filmes variaram entre 20 e 25 μm . Os filmes foram analisados em um

espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) *Nicolet 710*, com resolução nominal de 2 cm^{-1} , os espectros de infravermelho gerados abrangem a região de 4800 a 400 cm^{-1} . O recurso da subtração espectral utilizado para a determinação de metilas nas amostras de copolímero, baseou-se na subtração interativa, empregando-se função específica do programa *Omnice* do espectrofotômetro utilizado.

Os espectros dos filmes foram subtraídos na região de absorção das metilas totais, entre 1401 e 1364 cm^{-1} . Na subtração é usado como padrão de desconto, o espectro de um filme de polietileno de ultra alto peso molecular, o qual tem portanto um mínimo de metilas terminais e é virtualmente isento de ramificações. A banda resultante é atribuída à presença de metilas totais, ou seja metilas terminais e de ramificações. A banda resultante da subtração espectral tem sua absorbância máxima medida e utilizada nos cálculos quantitativos.

Devido as dificuldades inerentes à determinação precisa das espessuras de filmes poliméricos, é relacionada uma região do espectro no infravermelho próximo (área das bandas compreendidas entre 4482 e 3950 cm^{-1}) com a espessura do filme. Estudos revelaram que bandas presentes nesta região do infravermelho próximo resultam da combinação de modos vibracionais fundamentais, especialmente de estiramentos e deformações de ligações C-H, sendo portanto relacionáveis com as seqüências metilênicas.⁹ Para validação deste procedimento é verificada a linearidade da variação da área da região espectral com a espessura, analisando uma série de filmes de PELBD, medidos com grande precisão por meio de um TMA (analisador termomecânico).

As análises de infravermelho foram realizadas no Centro de Tecnologia da OPP Petroquímica (Triunfo – RS), qual possui uma curva de calibração específica para copolímero etileno/1-hexeno, elaborada a partir de padrões gerados pelo Centro de

Pesquisas Giulio Natta, na *Montell Polyolefins*, Ferrara, Itália. Estes padrões possuem concentrações de comonômero conhecidas, determinadas por RMN de ^{13}C .

A curva de calibração foi obtida relacionando-se as concentrações conhecidas dos padrões com as correspondentes absorvâncias medidas no FTIR, divididas pelas respectivas bandas relacionadas com a espessura. Desta forma, a inclinação da curva resultante representa a absorvância do grupo metila da ramificação para o número de onda medido. A equação obtida tem origem na seguinte equação genérica:

$$\% \text{ molar de comonômero} = b + k(\text{Abs}/\text{Ae}) \quad (\text{V.5})$$

onde b é o parâmetro linear, Abs é a absorvância do grupo metila 1378 cm^{-1} , Ae é a absorvância integrada relativa à região espectral associada com a espessura e k é a absorvância do grupo metila a 1378 cm^{-1} . Para o caso específico do 1-hexeno como comonômero os valores de b e k são respectivamente, $-0,229$ e $0,836$.

V.5. Referências

1. M. P. Gil, V. Young, J. J. Zacca, O. L. Jr. Casagrande, R. F. Jordan, *Organometallics* (submetido para publicação).
2. A. L. Rheingold, C. B. White, S. Trofimenko, *Inorg. Chem.* 1993, **32**, 3471.
3. (a) M. F. Dal Pizzol, *Dissertação de Mestrado*, Curso de Pós-Graduação em Química, UFRGS, Porto Alegre, 1997. (b) M. S. L. Miranda, *Tese de Doutorado*, Programa de Pós-Graduação em Química, UNESP, Araraquara, 1999.

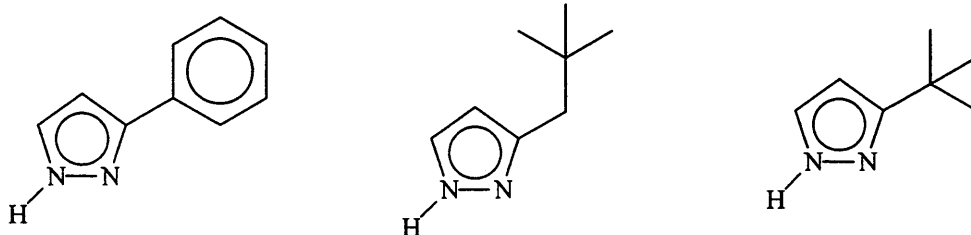
4. (a) W. W. Wendlandt, *Thermal Analysis*, 3^a ed., J. Willey, New York, 1986. (b) G. Kämpf, *Characterization of Plastics by Physical Methods*, cap. 4, Hanser Publishers, Munique, 1986.
5. (a) S. Mecking, *Macromol. Rapid Commun.* **20**, 139 (1999) (b) K. K. Chee, *J. Appl. Polym. Sci.* 1985, **30**, 1359.
6. (a) C. Baker, W. F. Maddams, *Makromol. Chem.* 1976, **177**, 437. (b) W. F. Maddams, J. Woolmington, *Makromol. Chem.* 1985, **186**, 1665. (c) D. R. Rueda, F. J. B. Calleda, A. Hidalgo, *Spectrochimica Acta*, 1979, **35**, 847. (d) M. McRae, W. F. Maddams, *Makromol. Chem.* 1976, **177**, 449.
7. A. H. Willbourn, *J. Polym. Sci.* 1959, **34**, 569.
8. A. Dankovics, L. Fűzes, *J. Appl. Polym. Sci.* 1983, **28**, 3707.
9. (a) H. Drushel, F. A. Iddings, *Anal. Chem.* 1963, **35**, 28. (b) T. Takeuchi, S. Tsuge, Y. Sugimura, *Anal. Chem.* 1963, **41**, 184.

CAPÍTULO VI

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

No sentido de dar continuidade ao trabalho realizado até então, e com o objetivo da realização de um curso de doutorado, algumas sugestões para a trabalhos futuros podem ser aqui deixadas:

- Realizar reações de homopolimerização de etileno, variando a proporção TiBA:MAO, bem como efetuar reações ativadas por alquilalumínio sem a presença de MAO.
- Realizar reações de homopolimerização de etileno, tomando outros pontos de razão Al/Ti.
- Realizar reações de copolimerização de etileno com 1-hexeno, tomando outros pontos de concentração de comonômero.
- Efetuar reações de copolimerização de etileno com outras α -olefinas (estireno, 1-octeno, etc).
- Realizar reações de polimerização utilizando outros monômeros, especialmente propeno.
- Sintetizar outros ligantes trispirazolilborato, a partir de compostos contendo pirazol substituídos, como por exemplo:



- Sintetizar novos complexos de Ti (IV), Zr (IV) e Hf (IV) a partir destes ligantes trispirazolilborato, bem como complexos de Zr (IV) e Hf (IV), contendo os ligantes $\{Tp^{Ms*}\}$ e $\{Tp^{Ms}\}$.

APÊNDICE

A. Distâncias e Ângulos de Ligação dos Precursores Catalíticos

1. Distância de Ligações (Å) e Ângulos (°) para o Complexo {Tp^{Ms*}}Cl₃ (3)

Ti(1)-N(2)	2.149(6)	Ti(1)-N(6)	2.209(6)
Ti(1)-Cl(3)	2.213(2)	Ti(1)-N(4)	2.214(6)
Ti(1)-Cl(1)	2.238(3)	Ti(1)-Cl(2)	2.245(2)
B(1)-N(3)	1.531(10)	B(1)-N(1)	1.533(9)
B(1)-N(5)	1.545(11)	N(1)-C(1)	1.359(9)
N(1)-N(2)	1.371(7)	N(2)-C(3)	1.327(9)
C(1)-C(2)	1.351(10)	C(1)-C(10)	1.492(10)
C(2)-C(3)	1.392(10)	N(3)-C(4)	1.342(9)
N(3)-N(4)	1.364(7)	N(4)-C(6)	1.397(9)
C(4)-C(5)	1.359(10)	C(5)-C(6)	1.374(10)
C(6)-C(19)	1.469(10)	N(5)-C(7)	1.334(9)
N(5)-N(6)	1.359(7)	N(6)-C(9)	1.368(10)
C(7)-C(8)	1.371(11)	C(8)-C(9)	1.382(10)
C(9)-C(28)	1.509(10)	C(10)-C(11)	1.390(11)
C(10)-C(15)	1.422(11)	C(11)-C(12)	1.387(10)
C(11)-C(16)	1.492(12)	C(12)-C(13)	1.393(12)
C(13)-C(14)	1.370(11)	C(13)-C(17)	1.500(11)
C(14)-C(15)	1.381(10)	C(15)-C(18)	1.516(11)
C(19)-C(24)	1.390(10)	C(19)-C(20)	1.441(11)
C(20)-C(21)	1.369(10)	C(20)-C(25)	1.495(10)
C(21)-C(22)	1.397(11)	C(22)-C(23)	1.370(12)
C(22)-C(26)	1.505(11)	C(23)-C(24)	1.418(10)
C(24)-C(27)	1.515(11)	C(28)-C(33)	1.390(11)
C(28)-C(29)	1.407(10)	C(29)-C(30)	1.368(10)
C(29)-C(34)	1.509(11)	C(30)-C(31)	1.395(11)
C(31)-C(32)	1.387(11)	C(31)-C(35)	1.509(11)
C(32)-C(33)	1.377(11)	C(33)-C(36)	1.513(11)
N(2)-Ti(1)-N(6)	81.8(2)	N(2)-Ti(1)-Cl(3)	172.3(2)
N(6)-Ti(1)-Cl(3)	92.3(2)	N(2)-Ti(1)-N(4)	83.4(2)
N(6)-Ti(1)-N(4)	81.4(2)	Cl(3)-Ti(1)-N(4)	90.8(2)
N(2)-Ti(1)-Cl(1)	88.0(2)	N(6)-Ti(1)-Cl(1)	90.7(2)
Cl(3)-Ti(1)-Cl(1)	97.07(9)	N(4)-Ti(1)-Cl(1)	169.1(2)
N(2)-Ti(1)-Cl(2)	87.5(2)	N(6)-Ti(1)-Cl(2)	167.8(2)
Cl(3)-Ti(1)-Cl(2)	97.75(8)	N(4)-Ti(1)-Cl(2)	91.4(2)
Cl(1)-Ti(1)-Cl(2)	94.91(9)	N(3)-B(1)-N(1)	108.7(6)
N(3)-B(1)-N(5)	106.9(6)	N(1)-B(1)-N(5)	108.4(6)
C(1)-N(1)-N(2)	109.2(6)	C(1)-N(1)-B(1)	132.2(6)
N(2)-N(1)-B(1)	118.5(6)	C(3)-N(2)-N(1)	106.9(6)
C(3)-N(2)-Ti(1)	129.8(5)	N(1)-N(2)-Ti(1)	123.0(4)
C(2)-C(1)-N(1)	107.6(7)	C(2)-C(1)-C(10)	130.9(7)
N(1)-C(1)-C(10)	121.5(6)	C(1)-C(2)-C(3)	106.9(7)
N(2)-C(3)-C(2)	109.4(6)	C(4)-N(3)-N(4)	109.9(6)
C(4)-N(3)-B(1)	128.3(6)	N(4)-N(3)-B(1)	121.9(6)
N(3)-N(4)-C(6)	106.0(6)	N(3)-N(4)-Ti(1)	119.1(5)
C(6)-N(4)-Ti(1)	134.6(5)	N(3)-C(4)-C(5)	108.6(6)
C(4)-C(5)-C(6)	107.8(7)	C(5)-C(6)-N(4)	107.7(6)
C(5)-C(6)-C(19)	128.8(7)	N(4)-C(6)-C(19)	123.6(7)
C(7)-N(5)-N(6)	111.5(6)	C(7)-N(5)-B(1)	127.6(6)
N(6)-N(5)-B(1)	120.6(5)	N(5)-N(6)-C(9)	105.0(6)
N(5)-N(6)-Ti(1)	120.2(5)	C(9)-N(6)-Ti(1)	134.8(5)
N(5)-C(7)-C(8)	107.6(7)	C(7)-C(8)-C(9)	106.4(7)
N(6)-C(9)-C(8)	109.5(7)	N(6)-C(9)-C(28)	125.4(7)
C(8)-C(9)-C(28)	125.1(7)	C(11)-C(10)-C(15)	100.0(7)
C(11)-C(10)-C(1)	121.2(7)	C(15)-C(10)-C(1)	118.8(7)
C(12)-C(11)-C(10)	119.1(8)	C(12)-C(11)-C(16)	121.2(8)
C(10)-C(11)-C(16)	119.7(7)	C(11)-C(12)-C(13)	122.0(8)
C(14)-C(13)-C(12)	117.8(7)	C(14)-C(13)-C(17)	120.9(9)
C(12)-C(13)-C(17)	121.3(8)	C(13)-C(14)-C(15)	123.1(8)

C(14)-C(15)-C(10)	118.1(7)	C(14)-C(15)-C(18)	121.7(8)
C(10)-C(15)-C(18)	120.2(7)	C(24)-C(19)-C(20)	120.5(7)
C(24)-C(19)-C(5)	121.8(7)	C(20)-C(19)-C(5)	117.3(7)
C(21)-C(20)-C(19)	117.3(7)	C(21)-C(20)-C(25)	121.8(7)
C(19)-C(20)-C(25)	120.8(7)	C(20)-C(21)-C(22)	123.6(8)
C(23)-C(22)-C(21)	117.9(7)	C(23)-C(22)-C(26)	122.2(8)
C(21)-C(22)-C(26)	119.8(8)	C(22)-C(23)-C(24)	122.0(8)
C(19)-C(24)-C(23)	118.4(7)	C(19)-C(24)-C(27)	122.5(7)
C(23)-C(24)-C(27)	118.9(7)	C(33)-C(28)-C(29)	120.9(8)
C(33)-C(28)-C(9)	119.5(7)	C(29)-C(28)-C(9)	119.3(7)
C(30)-C(29)-C(28)	118.9(7)	C(30)-C(29)-C(34)	120.3(7)
C(28)-C(29)-C(34)	120.8(7)	C(29)-C(30)-C(31)	121.5(8)
C(32)-C(31)-C(30)	118.0(8)	C(32)-C(31)-C(35)	120.8(8)
C(30)-C(31)-C(35)	121.2(8)	C(33)-C(32)-C(31)	122.5(8)
C(32)-C(33)-C(28)	118.2(7)	C(32)-C(33)-C(36)	119.8(8)
C(28)-C(33)-C(36)	121.9(8)		

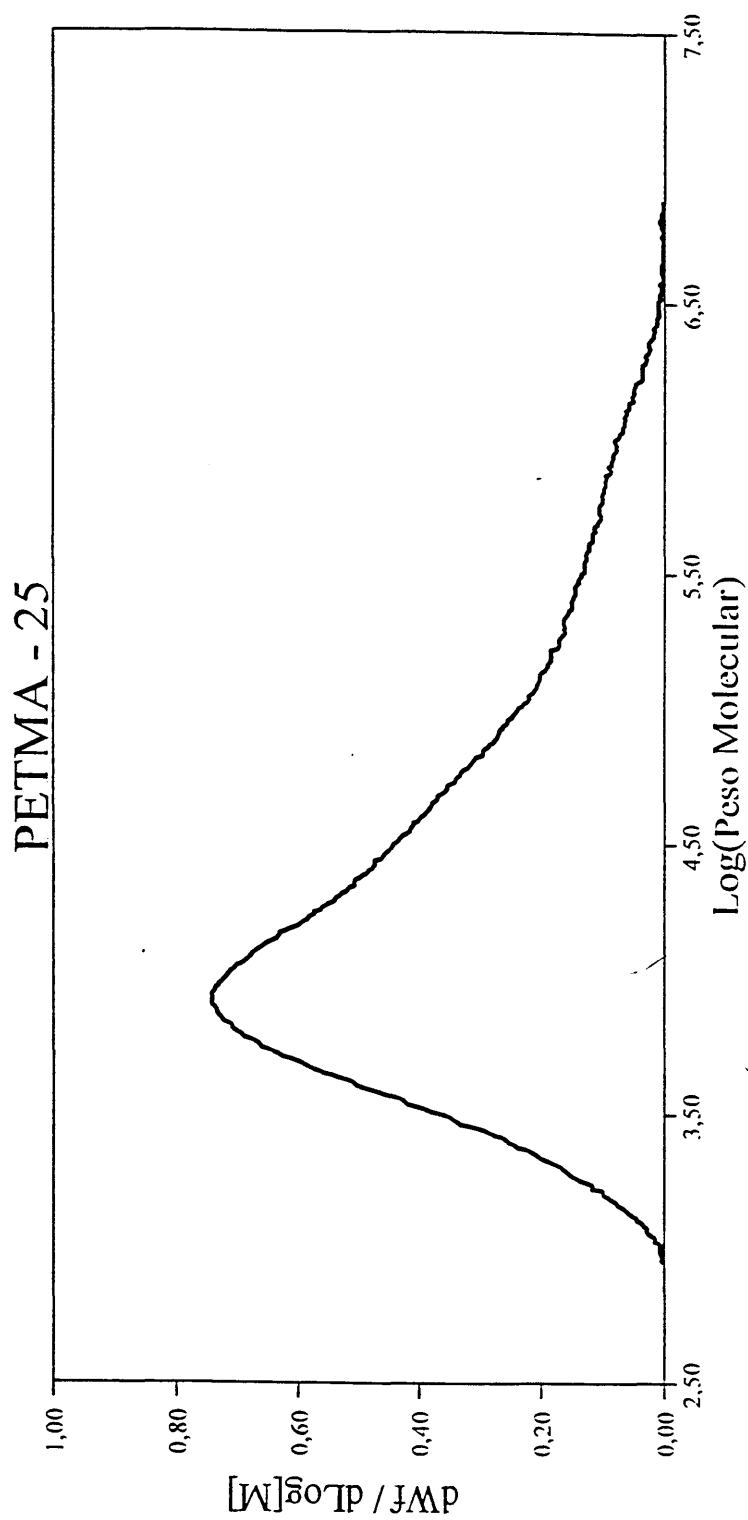
2. Distância de Ligações (Å) e Ângulos (°) para o Complexo {Tp^{Ms}}Cl₃ (4)

Ti(1)-N(6)	2.205(5)	Ti(1)-N(4)	2.215(5)
Ti(1)-Cl(3)	2.226(2)	Ti(1)-N(2)	2.236(6)
Ti(1)-Cl(1)	2.237(2)	Ti(1)-Cl(2)	2.244(2)
B(1)-N(3)	1.509(9)	B(1)-N(1)	1.519(9)
B(1)-N(5)	1.538(9)	C(1)-N(1)	1.330(9)
C(1)-C(2)	1.360(9)	C(2)-C(3)	1.358(10)
C(3)-N(2)	1.364(8)	C(3)-C(10)	1.496(9)
N(1)-N(2)	1.378(7)	C(4)-N(3)	1.341(8)
C(4)-C(5)	1.350(10)	C(5)-C(5)	1.395(9)
C(6)-N(4)	1.345(8)	C(6)-C(19)	1.481(9)
N(3)-N(4)	1.388(7)	C(7)-N(5)	1.322(8)
C(7)-C(8)	1.377(9)	C(8)-C(9)	1.403(9)
C(9)-N(6)	1.340(8)	C(9)-C(28)	1.504(9)
N(5)-N(6)	1.382(7)	C(10)-C(11)	1.393(9)
C(10)-C(15)	1.422(10)	C(11)-C(12)	1.382(9)
C(11)-C(16)	1.524(10)	C(12)-C(13)	1.372(10)
C(13)-C(14)	1.386(10)	C(13)-C(17)	1.514(10)
C(14)-C(15)	1.392(9)	C(15)-C(18)	1.496(10)
C(19)-C(24)	1.420(9)	C(19)-C(20)	1.422(9)
C(20)-C(21)	1.393(10)	C(20)-C(25)	1.495(9)
C(21)-C(22)	1.391(9)	C(22)-C(23)	1.382(9)
C(22)-C(26)	1.510(10)	C(23)-C(24)	1.374(9)
C(24)-C(27)	1.501(9)	C(28)-C(33)	1.396(9)
C(28)-C(29)	1.405(9)	C(29)-C(30)	1.396(9)
C(29)-C(34)	1.493(10)	C(30)-C(31)	1.389(10)
C(31)-C(32)	1.418(10)	C(31)-C(35)	1.525(10)
C(32)-C(33)	1.387(9)	C(33)-C(36)	1.502(9)
O(101)-C(101)	1.467(14)	O(101)-C(104)	1.469(13)
C(101)-C(102)	1.411(13)	C(102)-C(103)	1.45(2)
C(103)-C(104)	1.458(13)	O(201)-C(204)	1.41(2)
O(201)-C(201)	1.49(2)	C(201)-C(202)	1.44(2)
C(202)-C(203)	1.47(3)	C(203)-C(204)	1.49(2)
N(6)-Ti(1)-N(4)	83.2(2)	N(6)-Ti(1)-Cl(3)	91.19(14)
N(4)-Ti(1)-Cl(3)	91.1(2)	N(6)-Ti(1)-N(2)	83.5(2)
N(4)-Ti(1)-N(2)	83.8(2)	Cl(3)-Ti(1)-N(2)	173.04(14)
N(6)-Ti(1)-Cl(1)	90.9(2)	N(4)-Ti(1)-Cl(1)	171.8(2)
Cl(3)-Ti(1)-Cl(1)	94.78(8)	N(2)-Ti(1)-Cl(1)	89.84(14)
N(6)-Ti(1)-Cl(2)	170.4(2)	N(4)-Ti(1)-Cl(2)	89.74(14)
Cl(3)-Ti(1)-Cl(2)	95.42(8)	N(2)-Ti(1)-Cl(2)	89.31(14)
Cl(1)-Ti(1)-Cl(2)	95.39(8)	N(3)-B(1)-N(1)	109.2(6)
N(3)-B(1)-N(5)	108.7(6)	N(1)-B(1)-N(5)	107.7(5)
N(1)-C(1)-C(2)	108.2(7)	C(3)-C(2)-C(1)	108.0(7)
C(2)-C(3)-N(2)	108.3(6)	C(2)-C(3)-C(10)	125.6(6)
N(2)-C(3)-C(10)	126.0(6)	C(1)-N(1)-N(2)	109.1(5)
C(1)-N(1)-B(1)	128.6(6)	N(2)-N(1)-B(1)	122.2(5)
C(3)-N(2)-N(1)	106.4(5)	C(3)-N(2)-Ti(1)	136.1(4)
N(1)-N(2)-Ti(1)	117.4(4)	N(3)-C(4)-C(5)	109.3(6)
C(4)-C(5)-C(6)	106.3(7)	N(4)-C(5)-C(5)	109.3(6)
N(4)-C(6)-C(19)	124.7(6)	C(5)-C(5)-C(19)	125.5(6)
C(4)-N(3)-N(4)	108.7(5)	C(4)-N(3)-B(1)	129.1(6)
N(4)-N(3)-B(1)	122.1(5)	C(6)-N(4)-N(3)	106.3(5)
C(6)-N(4)-Ti(1)	135.8(4)	N(3)-N(4)-Ti(1)	117.7(4)
N(5)-C(7)-C(8)	109.2(6)	C(7)-C(8)-C(9)	105.3(6)
N(6)-C(9)-C(8)	109.3(6)	N(6)-C(9)-C(28)	127.0(6)
C(8)-C(9)-C(28)	123.7(6)	C(7)-N(5)-N(6)	109.6(5)
C(7)-N(5)-B(1)	129.1(6)	N(6)-N(5)-B(1)	121.2(5)
C(9)-N(6)-N(5)	106.7(5)	C(9)-N(6)-Ti(1)	134.6(5)
C(5)-N(6)-Ti(1)	118.7(4)	C(11)-C(10)-C(15)	120.7(6)

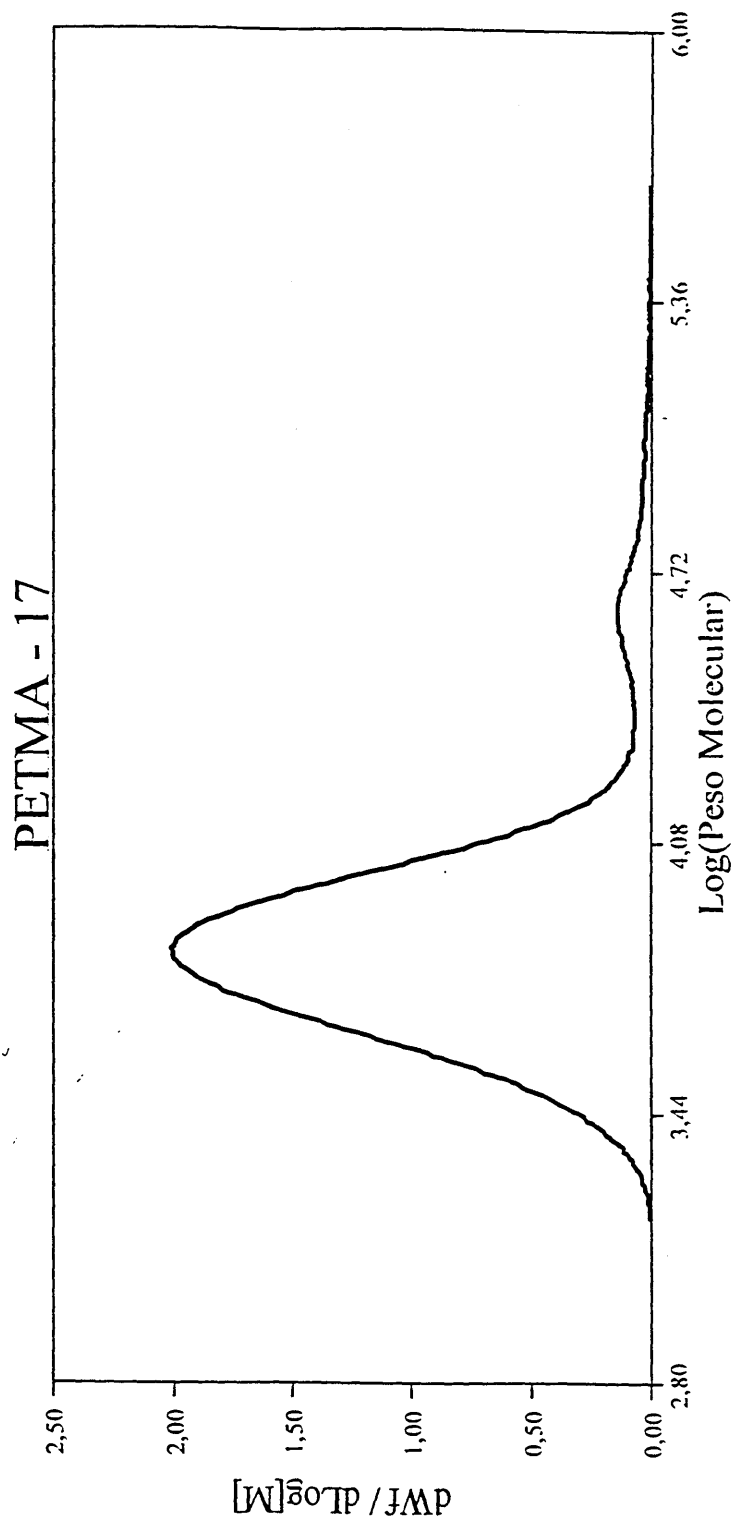
C(11)-C(10)-C(3)	122.0(5)	C(15)-C(10)-C(3)	116.7(5)
C(12)-C(11)-C(10)	118.5(7)	C(12)-C(11)-C(16)	119.6(7)
C(10)-C(11)-C(16)	121.6(6)	C(13)-C(12)-C(11)	122.6(7)
C(12)-C(13)-C(14)	118.5(7)	C(12)-C(13)-C(17)	122.8(8)
C(14)-C(13)-C(17)	118.7(8)	C(13)-C(14)-C(15)	122.0(7)
C(14)-C(15)-C(10)	117.6(7)	C(14)-C(15)-C(18)	120.4(7)
C(10)-C(15)-C(18)	121.8(7)	C(24)-C(19)-C(20)	118.9(7)
C(24)-C(19)-C(6)	118.0(6)	C(20)-C(19)-C(6)	122.8(6)
C(21)-C(20)-C(19)	117.9(7)	C(21)-C(20)-C(25)	119.7(7)
C(19)-C(20)-C(25)	122.4(7)	C(22)-C(21)-C(20)	122.8(7)
C(23)-C(22)-C(21)	118.5(7)	C(23)-C(22)-C(26)	120.5(7)
C(21)-C(22)-C(26)	120.9(7)	C(24)-C(23)-C(22)	121.3(7)
C(23)-C(24)-C(19)	120.5(6)	C(23)-C(24)-C(27)	119.6(7)
C(19)-C(24)-C(27)	119.9(6)	C(33)-C(28)-C(29)	121.6(7)
C(33)-C(28)-C(9)	118.6(6)	C(29)-C(28)-C(9)	119.3(6)
C(30)-C(29)-C(28)	118.1(7)	C(30)-C(29)-C(34)	119.2(7)
C(28)-C(29)-C(34)	122.4(7)	C(31)-C(30)-C(29)	121.3(7)
C(30)-C(31)-C(32)	119.5(7)	C(30)-C(31)-C(35)	120.4(7)
C(32)-C(31)-C(35)	120.1(8)	C(33)-C(32)-C(31)	120.0(7)
C(32)-C(33)-C(28)	119.4(7)	C(32)-C(33)-C(36)	119.4(7)
C(28)-C(33)-C(36)	121.1(6)	C(101)-O(101)-C(104)	105.8(11)
C(102)-C(101)-O(101)	107.0(11)	C(101)-C(102)-C(103)	107.6(9)
C(102)-C(103)-C(104)	107.8(9)	C(103)-C(104)-O(101)	106.3(10)
C(204)-O(201)-C(201)	111.4(14)	C(202)-C(201)-O(201)	103.0(13)
C(201)-C(202)-C(203)	106(2)	C(202)-C(203)-C(204)	105(2)
O(201)-C(204)-C(203)	104(2)		

B. Cromatogramas de GPC para as Amostras de Polietileno

1. Cromatograma para a amostra obtida a partir do sistema 3/MAO em tolueno a 60 °C

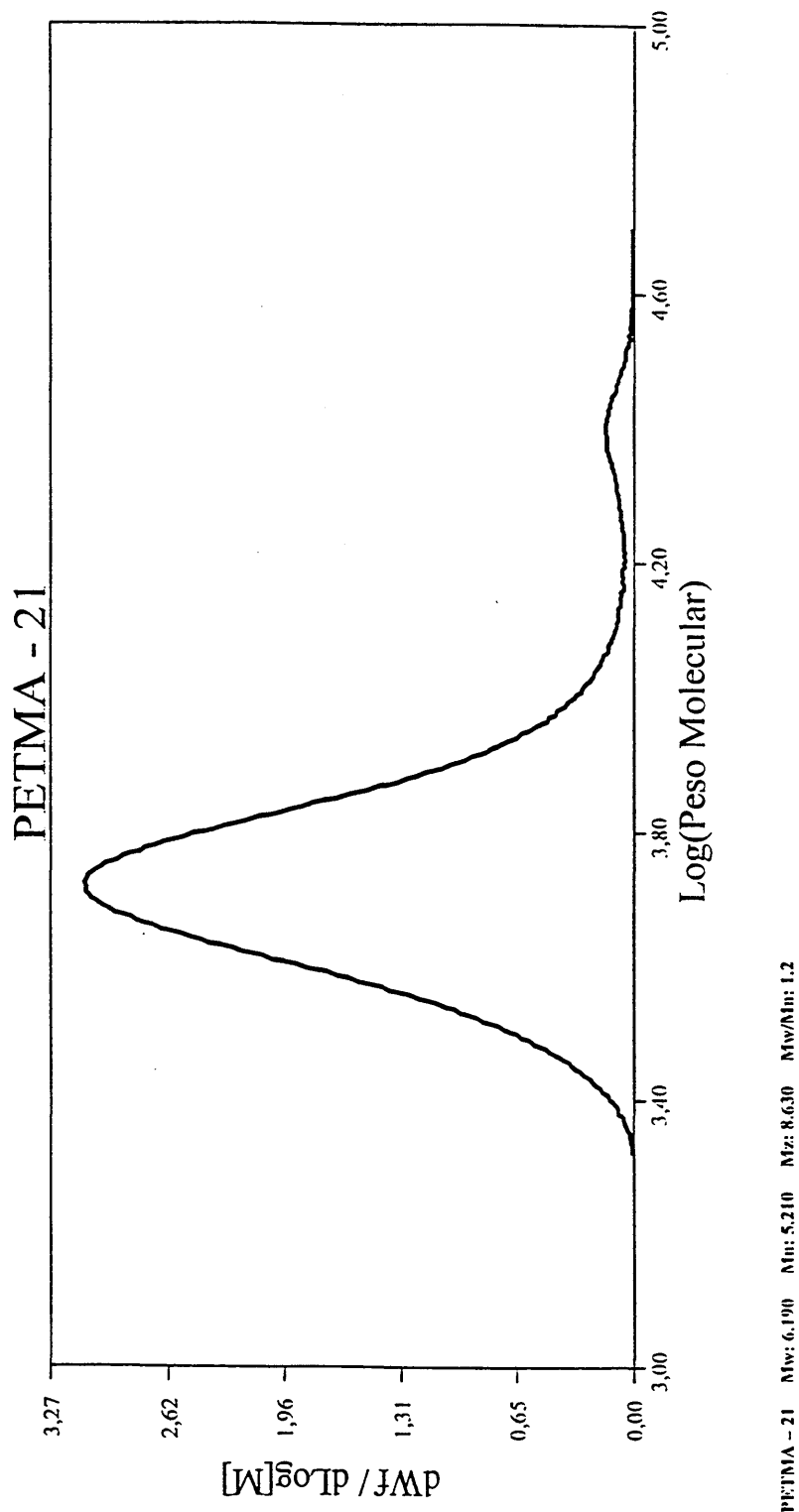


2. Cromatograma para a amostra obtida a partir do sistema 3/MAO em tolueno a 75 °C

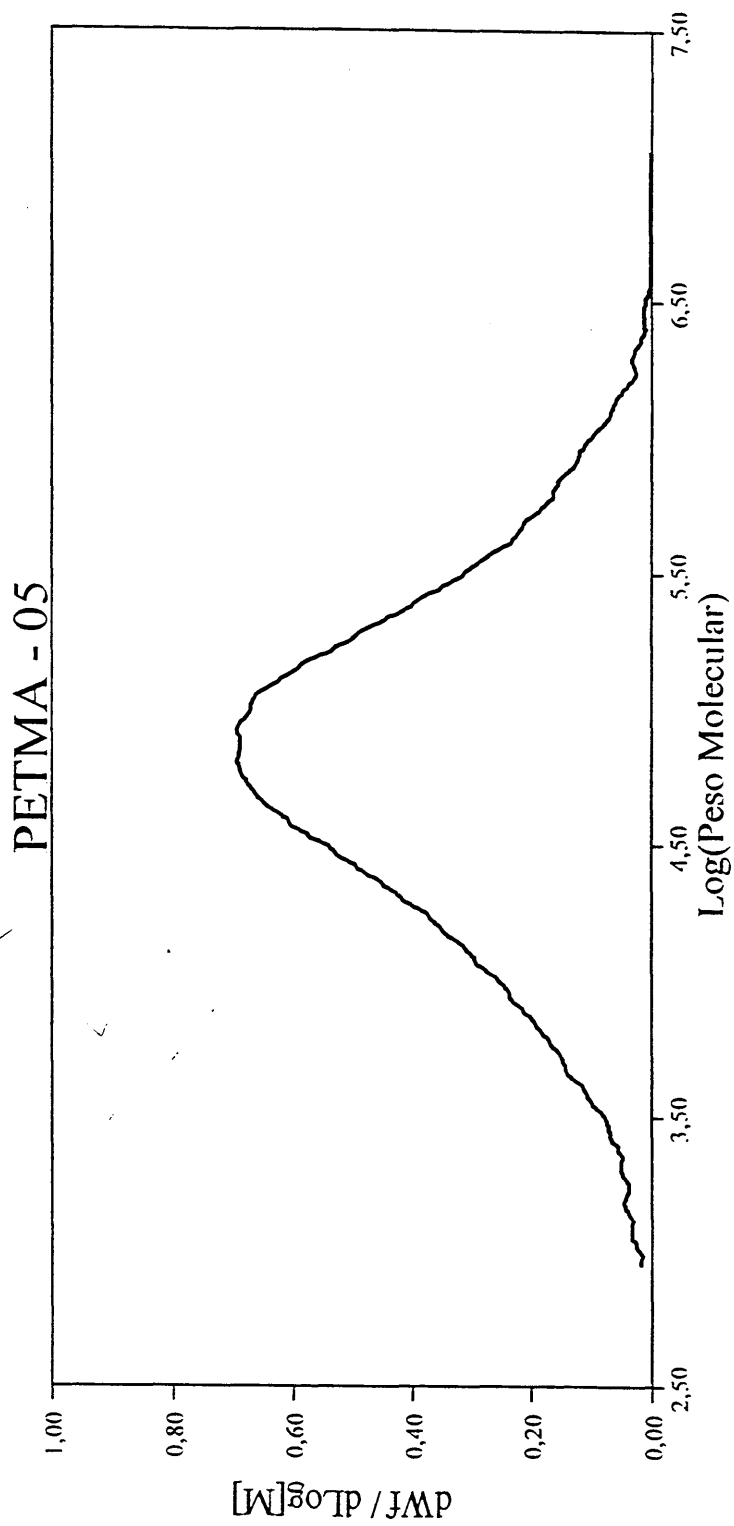


PETMA - 17 Mw: 10.000 Mn: 6.250 Mz: 34.000 Mw/Mn: 1.6

3. Cromatograma para a amostra obtida a partir do sistema 3/MAO em tolueno a 90 °C

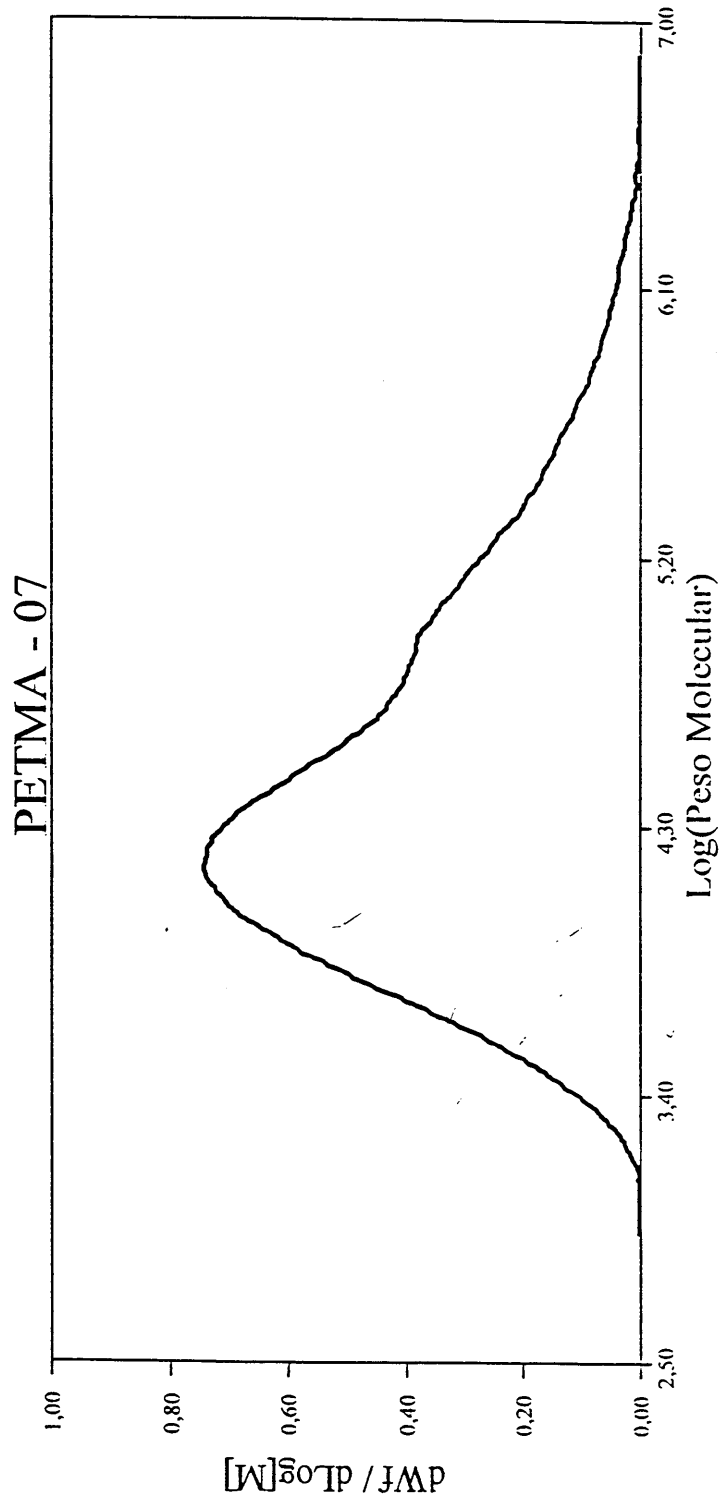


4. Cromatograma para a amostra obtida a partir do sistema 3/MAO em hexano a 60 °C



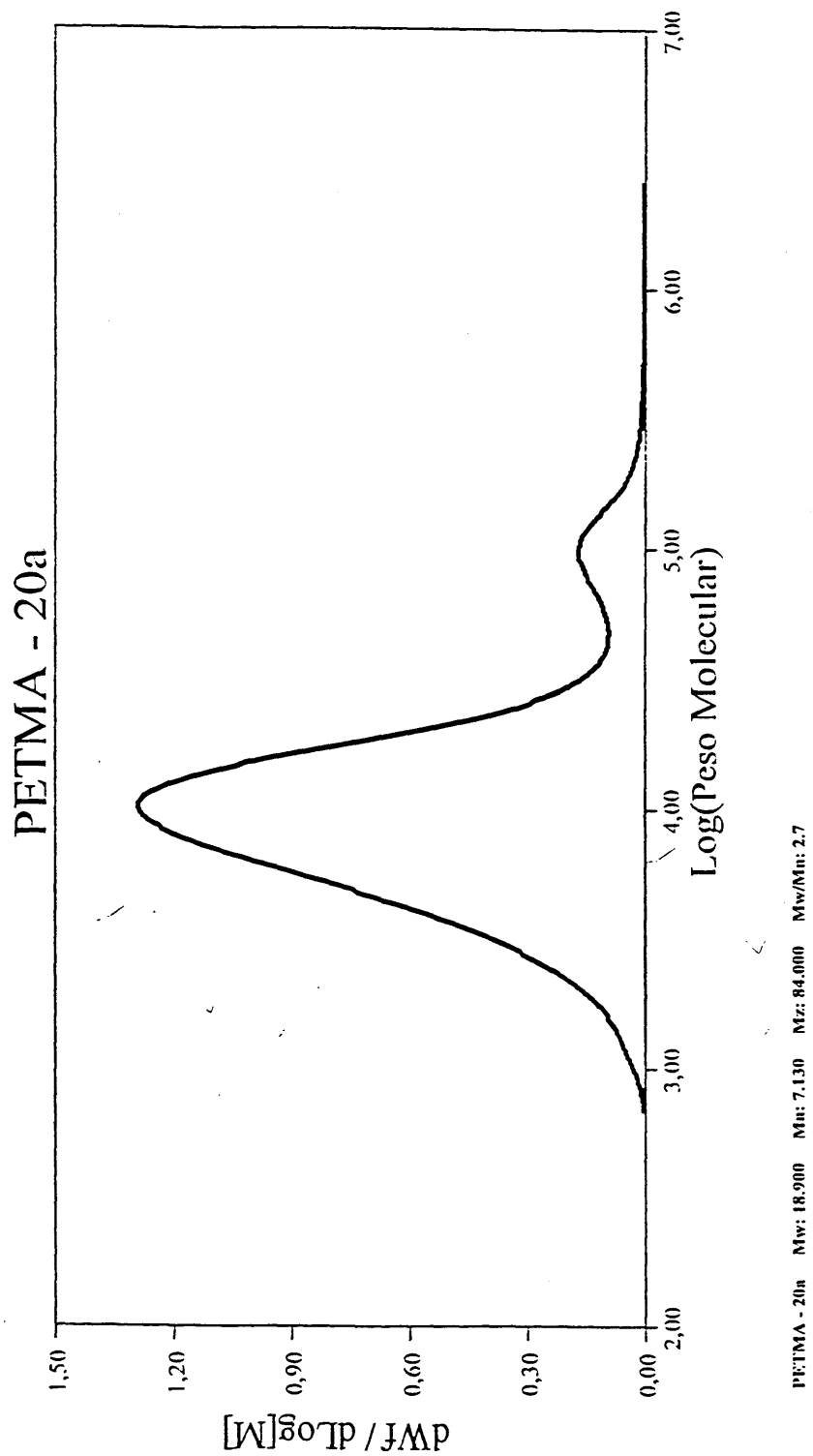
PETMA - 05 Mw: 164.500 Mn: 21.300 Mz: 1.029.000 Mw/Mn: 7.7

5. Cromatograma para a amostra obtida a partir do sistema 3/MAO em hexano a 75 °C

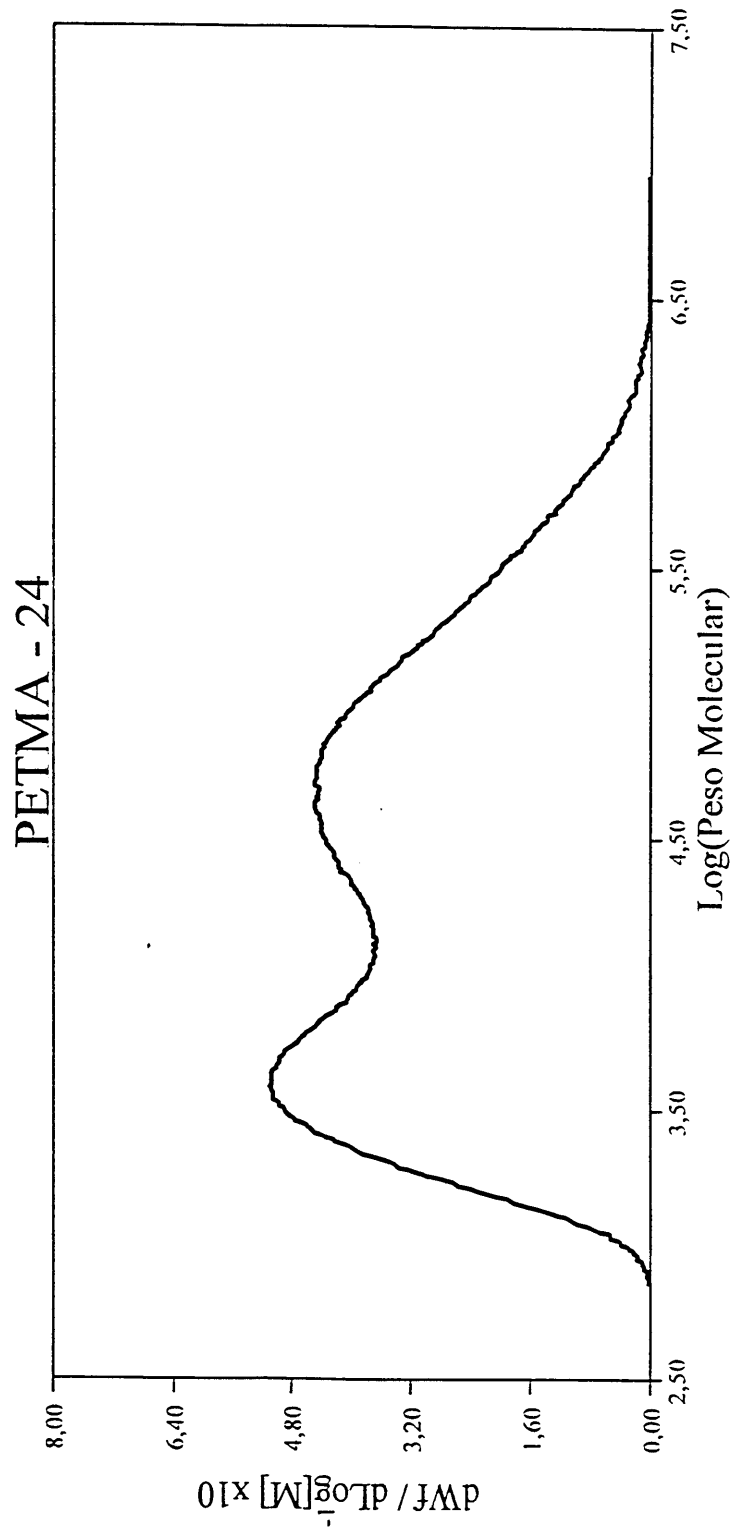


PETMA - 07 : Mw: 90.600 Mu: 11.900 Mz: 720.200 Mw/Mu: 7.6

6. Cromatograma para a amostra obtida a partir do sistema 3/MAO em hexano a 90 °C

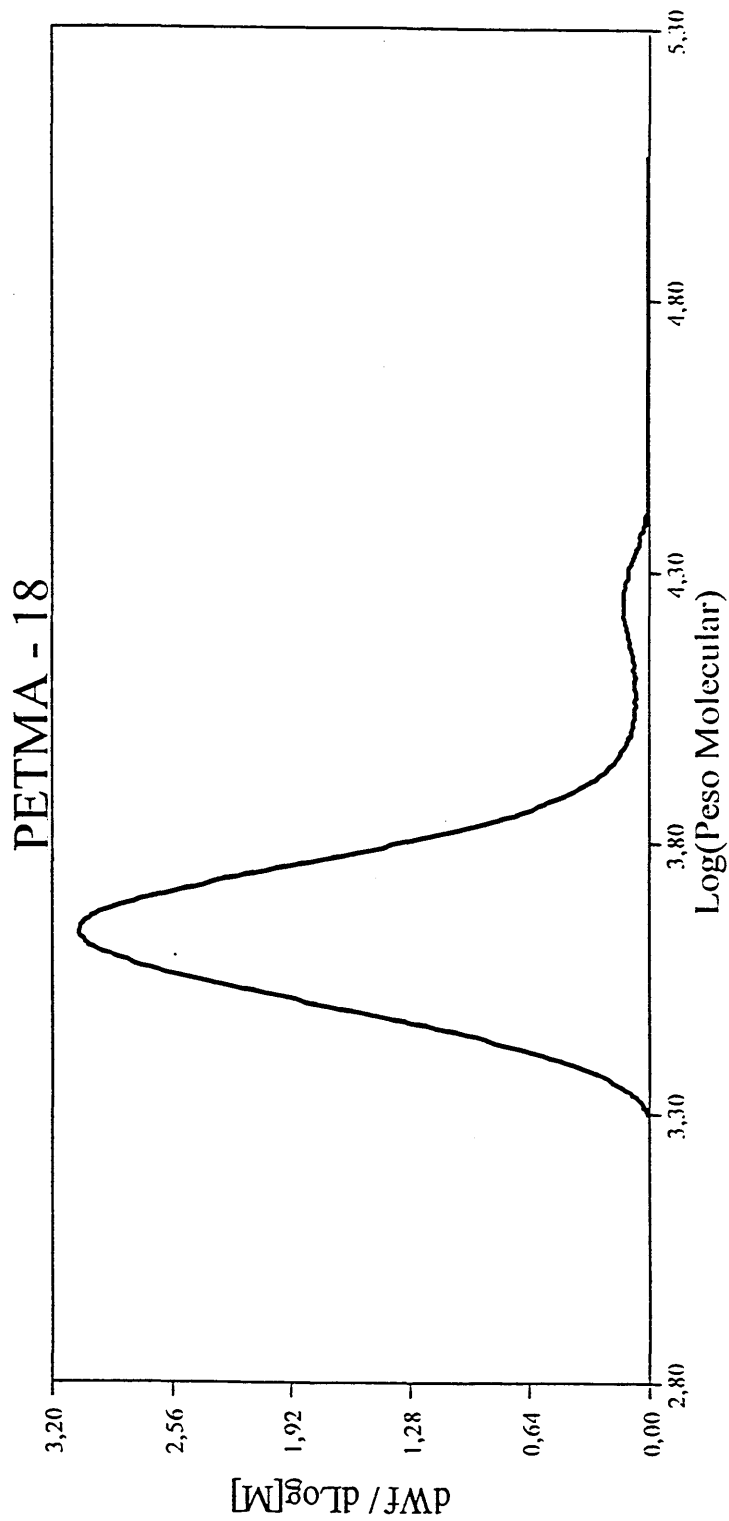


7. Cromatograma para a amostra obtida a partir do sistema 3/TiBA/MAO a 75 °C



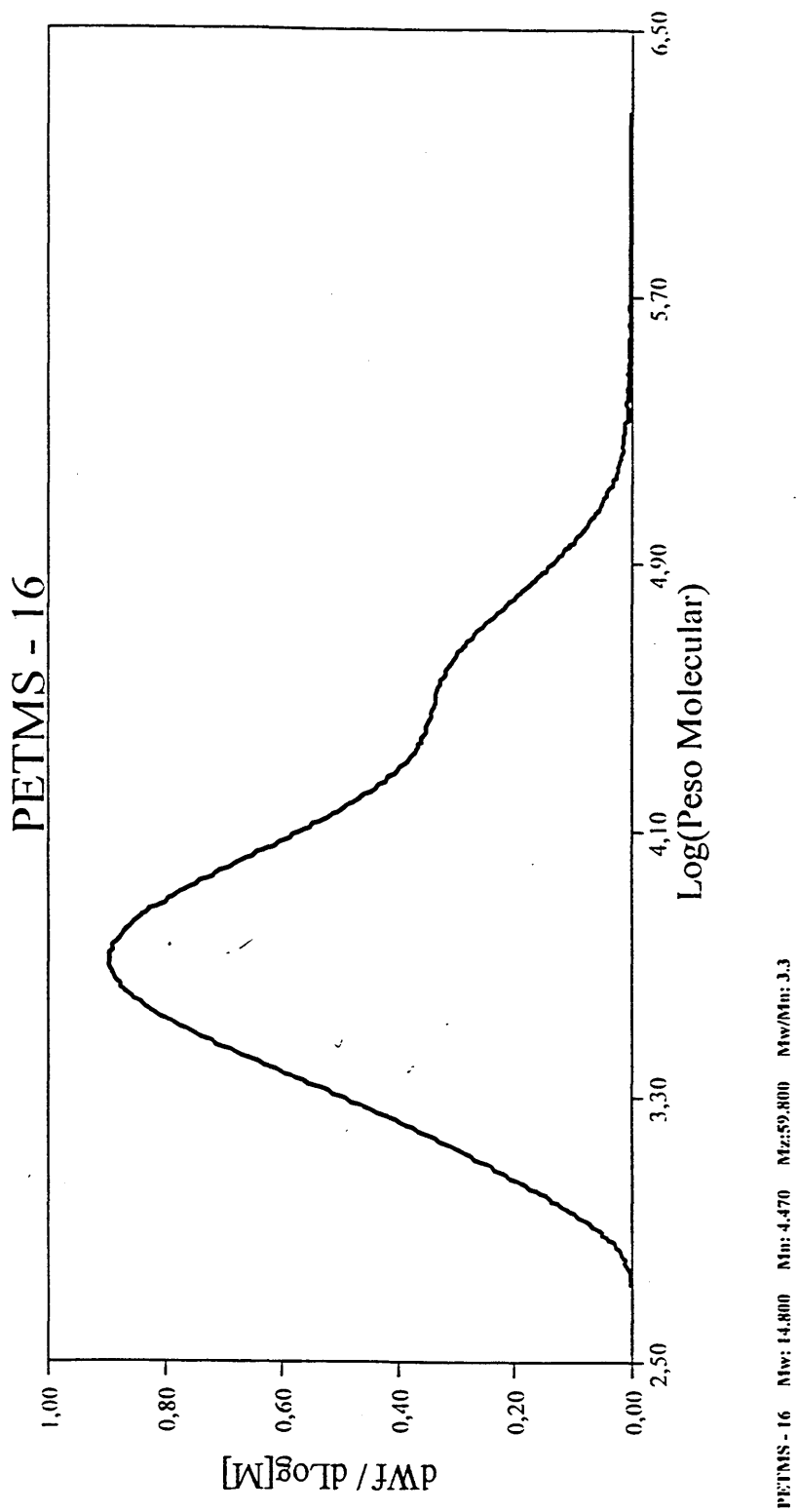
PETMA - 24 Mw: 88.000 Mn: 7.690 Mz: 486.200 Mw/Mn: 11.4

8. Cromatograma para a amostra obtida a partir do sistema 3/TiBA/MAO a 90 °C

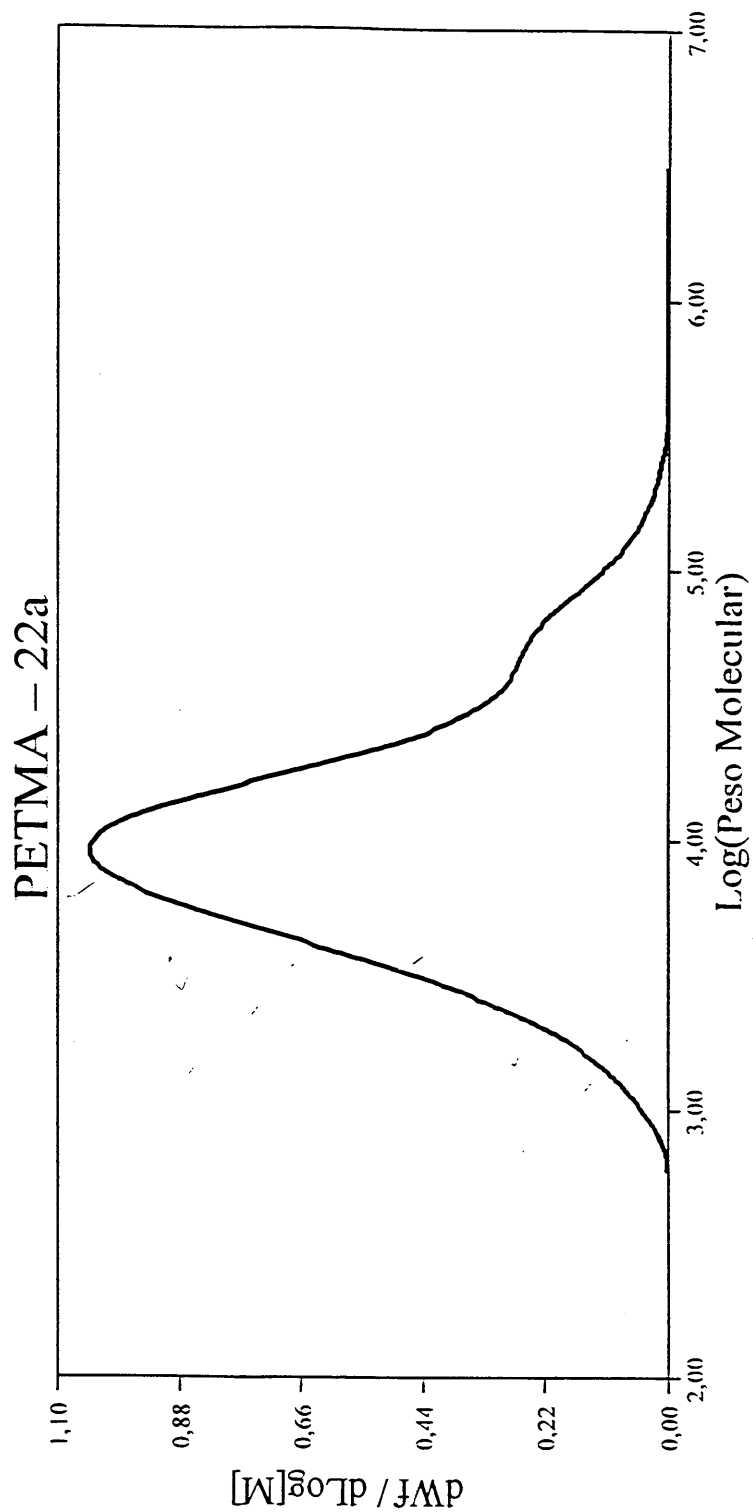


PETMA - 18 Mw: 4.900 Mn: 4.320 Mz: 6.440 Mw/Mn: 1.2

9. Cromatograma para a amostra obtida a partir do sistema 4/MAO em tolueno a 75 °C



10. Cromatograma para a amostra obtida a partir do sistema 4/MAO em hexano a 90 °C



PETMA-22a Mw: 18.000 Mn: 6.650 Mz: 74.200 Mw/Mn: 2.7