

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

**POLIMERIZAÇÃO ESTEREOESPECÍFICA DO PROPENO
UTILIZANDO CATALISADORES ZIEGLER-NATTA
HOMOGÊNEOS**

Mario Roberto Meneghetti

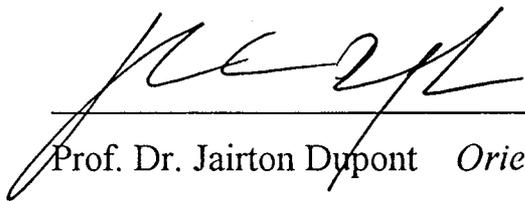
Dissertação Apresentada no Curso de Pós-Graduação em Química para a Obtenção
do Título de Mestre em Química

Porto Alegre

3 de Agosto de 1994

O presente trabalho de dissertação foi realizado entre março/90 e junho/94, no Instituto de Química da Universidade Federal de Rio Grande do Sul, sob orientação de Prof. Dr. Jairton Dupont.

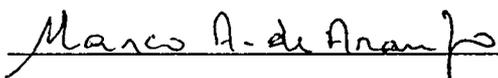
Como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química, esta Dissertação foi julgada pela comissão examinadora formada pelos doutores:



Prof. Dr. Jairton Dupont *Orientador*

Departamento de Química

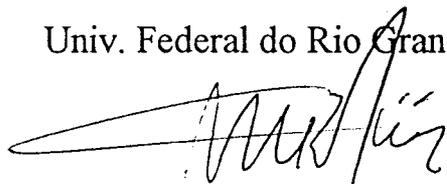
Univ. Federal do Rio Grande do Sul



Prof. Dr. Marco Aurelio de Araujo

Departamento de Química

Univ. Federal do Rio Grande do Sul



Prof. Dr. Manfredo Horner

Departamento de Química

Univ. Federal de Santa Maria



Prof. Dr. João Henrique dos Santos

Departamento de Química

Univ. Federal do Rio Grande do Sul

Aos meus pais,
pelo incentivo e apoio constantes.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Jairton Dupont, pela idealização e orientação deste trabalho.

Aos Profs. Drs. Marco Aurelio de Araujo, Manfredo Horner e João Henrique dos Santos pela aceitação e participação da banca examinadora.

A todos os amigos do Laboratório de Síntese Assimétrica, que durante o tempo que passamos juntos, não só aprendemos um pouco mais de química, mas, principalmente, companheirismo e amizade.

À PPH - Companhia Industrial de Polipropileno - por oportunizar um trabalho conjunto com a Universidade.

Ao pessoal do setor de pesquisa e desenvolvimento da PPH, que sempre estiveram dispostos a facilitar nossos trabalhos durante a etapa de polimerização realizada em seus laboratórios.

Um forte agradecimento à Química Madalena C. Forte, que oportunizou grande parte deste trabalho.

Ao pessoal do laboratório K-110.

À CAPES pela bolsa concedida

À *ARTPRESS* vídeo e artes gráficas por tornar possível a digitalização de espectros e figuras contidas neste trabalho.

Ao funcionário da UFRGS Sr. Manoel L. Silveira, que sempre mostrou-se solícito.

À minha família.

A todos aqueles que auxiliaram no desenvolvimento deste trabalho e na minha formação profissional.

RESUMO

Foram preparados três tipos de precursores catalíticos homogêneos a base de zirconocênos: os complexos estereorrígidos $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ **1** e iPrCpFluZrCl_2 **2** contendo simetria C_2 e C_s , respectivamente, e o complexo $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$ **3**.

Estes complexos, em presença de metilaluminoxanas (MAO), polimerizam propeno conduzindo a três diferentes tipos de polipropileno.

Os complexos estereorrígidos **1** e **2** conduzem a polímeros estereorregulares, iso e sindiotáticos, respectivamente, enquanto o complexo **3** produz polipropileno atático.

O grau de estereorregularidade do polímero é dependente da temperatura de polimerização, assim, a baixas temperaturas foram obtidos polímeros altamente estereorregulares, com maiores peso moleculares, T_m e T_c .

A microestrutura dos polímeros foi determinada por RMN de ^{13}C .

ABSTRACT

We have carried out three different kinds of homogeneous catalyst based on zirconocenes: stereorigid complexes $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ **1** and iPrCpFluZrCl_2 **2** with symmetry C_2 e C_s respectively and the complex $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$ **3**.

These complexes together with methylaluminoxane (MAO) can polymerise propene leading to three different kinds of polypropylene.

These stereorigid complexes (**1** and **2**) lead to stereoregular polymers iso and syndiotatic respectively while the complex **3** lead to atatic polypropylene.

The polymer stereorigid degree is related with the polymer temperature thus we have obtained high stereoregular polymers with high molecular weight, T_m and T_c .

The polymers microstructure were obtained by ^{13}C NMR.

ÍNDICE

1- Introdução	.1
1.1- Histórico	.1
1.2- O Catalisador em si é Catiônico?	.7
1.3- Origem da Estereorregularidade	.11
1.3.1- Analogia entre os Modelos de Sistemas Catalíticos Propostos pela Catálise Homogênea e Heterogênea na Polimerização do Propeno	.14
1.3.1.1- Modelos para Catalisadores Homogêneos a Base de Metalocenos	.17
1.3.1.1.1- Modelo Isoespecífico Baseado na Estrutura do Et(Ind) ₂ ZrCl ₂	.18
1.3.1.1.2- Modelo Sindioespecífico Baseado na Estrutura do iPrCpFluZrCl ₂	.24
1.3.1.1.3- Modelo Anespecífico a Alta Temperatura, mas Isoespecífico a Baixa Temperatura, Baseado na Estrutura do EtCp ₂ ZrCl ₂	.29
1.3.1.2- Modelo Isoespecífico Baseado nas Estruturas Cristalinas dos Catalisadores Heterogêneos TiCl ₃ e TiCl ₄ /MgCl ₂	.33
1.3.1.3- Modelo Sindioespecífico Baseado na Estrutura do Catalisador Homogêneo VCl ₄ /AlR ₂ Cl	.41
1.3.2- Contribuições Obtidas a partir das Análises dos Modelos	.48
1.4- O que é uma Aluminoxana?	.49
1.4.1- O MAO como Cocatalisador	.51
1.5- Estrutura Básica dos Bismetallocenos	.54

1.6- Correlação entre a Estrutura do Metaloceno & a Estrutura do Polipropileno62
2- Parte Experimental69
2.1- Generalidades69
2.1.1- Gases Utilizados70
2.1.2- Origem e Purificação dos Solventes e Reagentes70
2.1.2.1- Solventes71
2.1.2.2- Reagentes71
2.2- Técnicas Analíticas Empregadas72
2.2.1- Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)72
2.2.2- Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)73
2.2.3- Viscosidade Intrínseca (V.I.)73
2.3- Síntese de Ligantes, Catalisadores e Outros Compostos74
2.3.1- n-Butillítio74
2.3.2- 4-bisfenilmetanol75
2.3.3- Aduto de ZrCl ₄ .2THF77
2.3.4- 1,2-bis(3-indenil)etano77
2.3.5- Dicloreto de <i>rac</i> -etilenobis(η^5 -1-indenil)zircônio79
2.3.6- Dicloreto de bis(η^5 -indenil)zircônio80
2.3.7- 6,6-Dimetilfulveno82
2.3.8- 2-(3-ciclopentadienil)-2-(1-fluorenil)propano e 2-(2-ciclopentadienil)-2-(1-fluorenil)propano83
2.3.9- Dicloreto de isopropilideno (η^5 -ciclopentadienil) (η^5 -9-fluorenil)zircônio85
2.3.10- Dimetilbis(1-indenil)silano86

2.3.11- Bis(η^1 -ciclopentadienil)magnésio	.88
2.3.12- Etilenobis(ciclopentadienil)	.88
2.3.13- Etilenobis[3-(6,6-dimetilfulveno)]	.90
2.3.14- Etilenobis[3-(1-isopropilciclopentadieno)]	.91
2.4- Reações de Polimerização	.92
2.4.1- Generalidades	.93
3- Resultados e Discussão	.94
3.1- Ligantes e Catalisadores	.94
3.2- Polimerizações	.94
3.2.1- Estudo da Reação de Polimerização do Propeno Utilizando o Sistema Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ /MAO	.96
3.2.1.1- Em Função da Concentração do Catalisador.	.96
3.2.1.2- Em Função da Razão Molar Al/Zr	.101
3.2.1.3- Em Função da Temperatura de Polimerização	.102
3.2.1.4- Em função do Tempo de Polimerização	.104
3.2.2- Estudo da Reação de Polimerização do Propeno Utilizando o Sistema iPrCpFluZrCl ₂ /MAO	.106
3.2.3- Estudo da Reação de Polimerização do Propeno Utilizando o Sistema Ind ₂ ZrCl ₂ /MAO e Cp ₂ ZrCl ₂ /MAO	.108
3.3- Análises dos Resultados de Viscosidade Intrínseca para o Sistema Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ /MAO e iPrCpFluZrCl ₂ /MAO e Solúveis em Xileno para o Sistema Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ /MAO	.109
3.4- Análise de DSC dos Polímeros Obtidos pelo Sistema Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ /MAO	.112

3.5- Análises de RMN de ^{13}C dos Polímeros Obtidos com os Sistemas Et(Ind) $_2$ ZrCl $_2$ /MAO, iPrCpFluZrCl $_2$ /MAO, Ind $_2$ ZrCl $_2$ /MAO e Cp $_2$ ZrCl $_2$ /MAO114
4- Conclusão123
5-Bibliografia126
Apêndice A (Lista de Abreviaturas)133
Apêndice B (Curva de DSC para polipropileno sindiotático)134

APRESENTAÇÃO

Os catalisadores a base de metallocenos, desde a sua descoberta na década de 80, tornaram-se uma nova geração de catalisadores para a polimerização de olefinas, promovendo um grande impacto na produção industrial de poliolefinas. Devido a sua alta atividade e versatilidade frente a diferentes monômeros, é de consenso geral entre pesquisadores e profissionais que esta descoberta é da mesma grandeza que aquela vivenciada durante os anos 50, com a descoberta dos catalisadores Ziegler-Natta.

Observando o grande potencial destes catalisadores, tivemos como objetivo principal para este trabalho, compreender a química que envolve a síntese desses catalisadores, bem como sua utilização na polimerização de olefinas. Para tanto, foram sintetizados complexos metalocênicos com diferentes estereoquímicas, sendo que em seguida foram testados, frente ao propeno, em condições de polimerização, verificando-se seu desempenho e características diante dos produtos formados.

1- INTRODUÇÃO

1.1- HISTÓRICO^[1,2,3]

Uma nova e promissora era de catalisadores Ziegler-Natta a base de metallocenos veio a despontar a partir dos anos 80.

Desde o descobrimento dos catalisadores Ziegler-Natta, em meados da década de 50, não houve uma situação que causasse tamanho interesse dentro dessa área de estudo, do que as descobertas de Kaminsky e Sinn (1980) e de Ewen (1984), utilizando compostos metallocênicos, onde polimerizaram eteno e propeno, respectivamente, com uma elevada atividade e, para o caso do propeno, uma elevada estereosseletividade.

Até a metade do nosso século não havia meios de sintetizar polímeros vinílicos com alguma cristalinidade. A obtenção desse tipo de polímero só foi possível a partir dos trabalhos de Natta e seus colaboradores, em 1952, no *Istituto di Chimica Industriale del Politecnico de Milano*, baseando-se nos estudos realizados por Ziegler^[4], que sintetizou polietileno linear de baixo peso molecular a partir da reação de eteno com compostos de triálquilalumínio. Neste mesmo período, Natta acreditava que a "Aufbaureaktion" de Ziegler, promoveria um melhor controle do processo de polimerização, se a comparássemos com as usuais polimerizações iônica e radicalar da época, apenas pelo fato do monômero se inserir entre a cadeia em crescimento e o átomo metálico.

Ao final de 1953, Ziegler^[5] descobriu que polímeros de eteno com alto peso molecular, podiam ser obtidos com a adição de sais de metal de transição (p.ex., $TiCl_4$) ao catalisador de alquilalumínio. Com esse resultado, Natta acreditou que os haletos de metais de transição na "Aufbaureaktion" deveriam ativar as moléculas de eteno antes da inserção, tendo como consequência o aumento da taxa de propagação. Na mesma época, Natta pensou que todos os princípios, até o momento

aplicados somente para polimerização do eteno, poderiam também ser aplicados ao propeno. Então, em 1954, usando o sistema catalítico $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$, Natta e seus colaboradores[6] obtiveram um polímero com aspecto de borracha e não homogêneo. Inicialmente, acreditava-se que esta não homogeneidade estava relacionada com o peso molecular do polímero, mas, em seguida, observaram que este fenômeno estava realmente relacionado com as diferentes conformações do polímero em si. Em 1955, o grupo de Natta[7] comprovou experimentalmente pela primeira vez, a síntese do polipropileno isotático, usando CrO_3 suportado como catalisador, estendendo, de imediato, esse resultado ao polipropileno obtido a partir do catalisador de Ziegler.

Analisando estes resultados, Natta propôs o que seria uma das principais afirmações no campo da catálise Z-N: a estereoespecificidade do catalisador está intimamente relacionada com a regularidade da superfície do mesmo.

A figura 1.1 mostra as 3 configurações básicas, propostas por Natta, que o polipropileno pode apresentar.

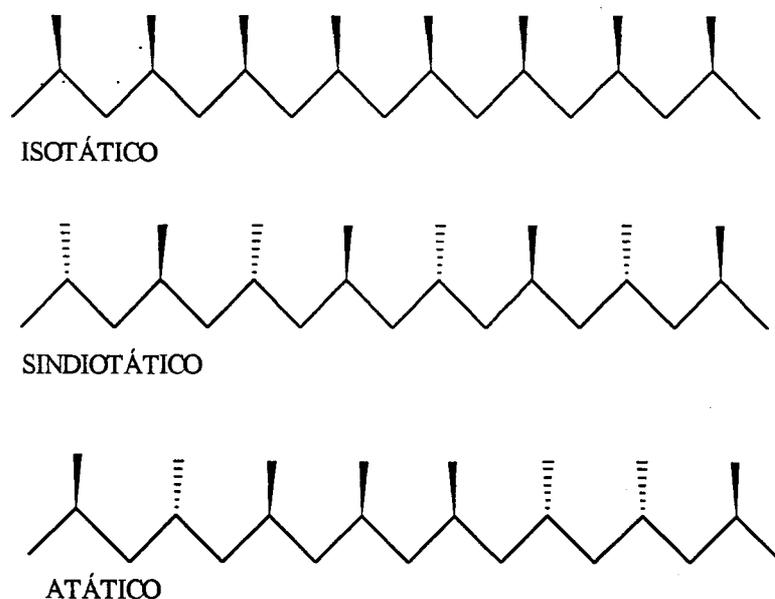
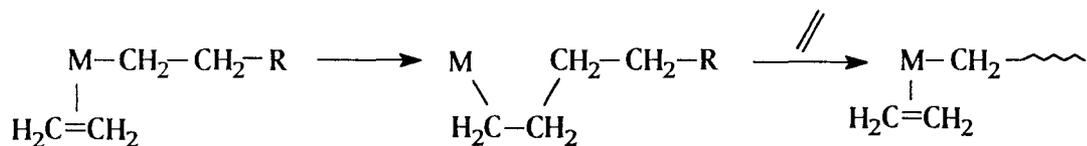


Fig. 1.1 Configurações do polipropileno.

O mecanismo de polimerização de olefinas com catalisadores Z-N foi bastante estudado nos anos 60. Muitas reações laterais ainda estão por serem melhor compreendidas, porém as reações das etapas principais estão bem determinadas. O esquema a seguir ilustra perfeitamente os principais mecanismos de polimerização de olefinas, por catálise Z-N homogênea ou heterogênea[1].

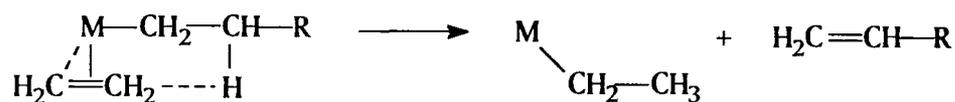
Para facilitar a visualização das reações, utilizamos o eteno como monômero.

Propagação:

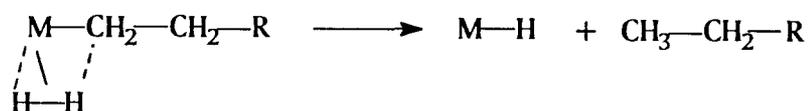


Terminação:

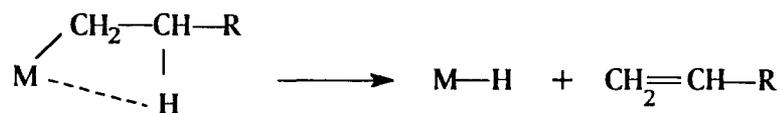
(a) β -elim. com transferência de H para o monômero;



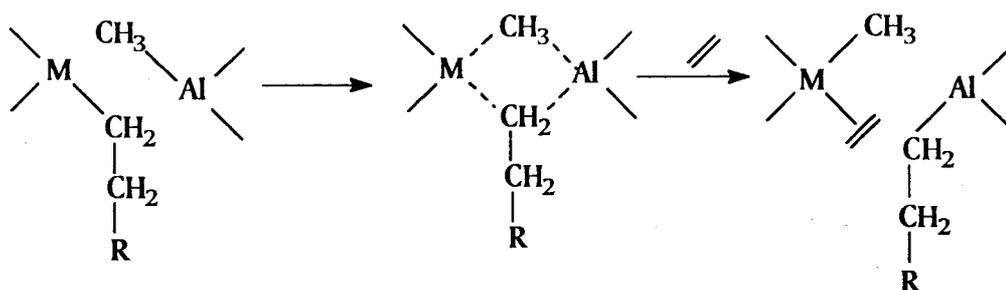
(b) por hidrogenação;



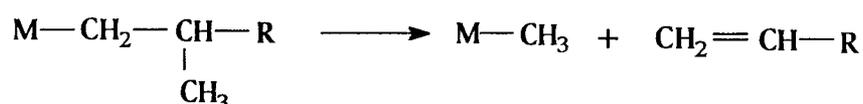
(c) β -elim. formando hidreto;



(d) transferência de cadeia ao cocatalisador;



(e) no caso específico do propeno, a β -elim. de CH_3 também foi detectada.



Onde M= metal de transição.

A partir daquela fase de descobertas e experimentações, outros importantes avanços na área dos catalisadores Z-N foram surgindo. Por exemplo, no início dos anos 60, a utilização de bases de Lewis aumentou a atividade e a estereoespecificidade dos catalisadores^[8,9]. Outro importante avanço, no começo dos anos 70, foram as tentativas de suportar TiCl_4 em diferentes materiais inorgânicos, tais como: SiO_2 , Al_2O_3 e MgCl_2 ^[6,10,11]. Estas pesquisas atingiram um resultado surpreendente, quando o sal de TiCl_4 foi suportado em MgCl_2 ativado^[12,13]. Este catalisador apresentou uma concentração 100x maior de sítios ativos por mol de Ti do que o clássico $\delta\text{-TiCl}_3 \cdot 0,33\text{AlCl}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$, sendo que cada um destes sítios suportados apresentavam uma constante de velocidade de propagação (k_p) 10x maior^[2].

Após estas descobertas, nenhuma outra teve tanto significado científico quando, em meados de 1980, sistemas catalíticos homogêneos a base de metalloceno/MAO foram descobertos, apresentando-se como grande potencial para polimerização de olefinas. Até então, estes catalisadores metallocênicos eram utilizados apenas como modelos para os catalisadores Z-N tradicionais.

Antes da descoberta da potencialidade do sistema metaloceno/MAO, um grande número de catalisadores Z-N homogêneos foram investigados, a fim de se compreender melhor os passos elementares da polimerização, pois estes são muito mais simples do que sistemas heterogêneos[1].

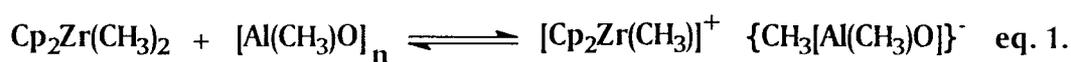
O primeiro sistema catalítico homogêneo estudado, descoberto por Breslow e Newburg[14], em 1957, foi o sistema Cp_2TiCl_2/AlR_2Cl . Este, polimerizava apenas eteno, com uma atividade muito baixa (cerca de $1,2 \cdot 10^4 gPE/molTi \cdot h \cdot atm$). Em seguida, Chien[15], em 1958, efetuou um estudo cinético deste mesmo catalisador, demonstrando que a espécie Ti(IV) sofria uma rápida redução, produzindo uma espécie inativa a base de Ti(III). Mais tarde, Reicher e Meyer[16], em 1973, mostraram que a adição de pequena quantidade de água neste catalisador causava um aumento significativo da atividade do sistema.

Em 1980, o grupo de Kaminsky e Sinn[17,18,19], utilizando oligômeros de metilaluminoxanas (MAO), obtidos através da reação do trimetilalumínio (TMA) com água, como cocatalisador e metalocenos do grupo IV, foi capaz de polimerizar eteno com altíssima atividade. Por exemplo, o sistema Cp_2TiCl_2/MAO apresentava, inicialmente, uma atividade obtendo-se polietileno de $9,3 \cdot 10^6 gPE/molTi \cdot h \cdot atm$ a $20^\circ C$ e $9 \cdot 10^7 gPE/molTi \cdot h \cdot atm$ a $70^\circ C$. Contudo, esse sistema produzia apenas polipropileno atático com baixa atividade.

Já em 1984 Ewen[20], fez uma importante descoberta, mostrando que os sistemas catalíticos Cp_2TiPh_2/MAO e o *rac*- $Et(Ind)_2TiCl_2/MAO$, podiam polimerizar propeno na forma isotática. O primeiro, onde o precursor catalítico é aquiral, produzia polipropileno isotático somente a baixíssimas temperaturas. O segundo, onde o precursor catalítico quiral havia sido sintetizado por Brintzinger, produzia polipropileno com boa atividade e isotaticidade, em condições ambientais.

O $iPrCpFluHfCl_2$ foi outro catalisador que atraiu grande interesse nessa área. Foi sintetizado por Ewen[21], em 1988, sendo capaz de produzir polipropileno sindiotático usando também MAO como cocatalisador.

Todos os sistemas catalíticos mencionados anteriormente e que utilizam MAO como cocatalisador, apresentam como espécie ativa mais provável um composto com a estrutura básica bastante semelhante a do precursor, só que em forma catiônica devido a perda de um ligante aniônico não ciclopentadienílico. A equação 1.1 abaixo mostra de uma forma simples como a espécie ativa é formada[3]:

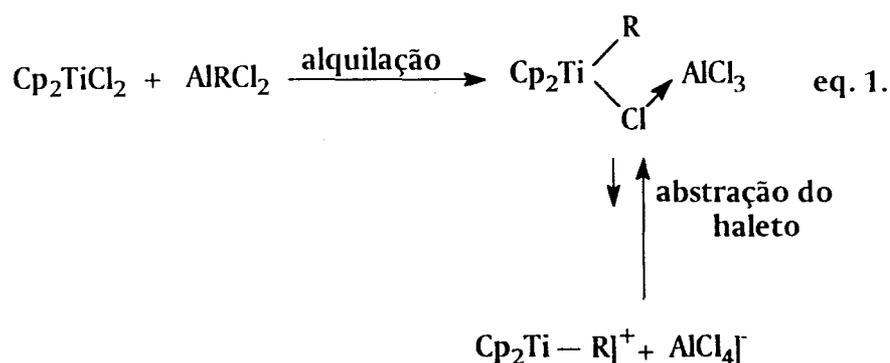


No tópico a seguir, será discutido de forma resumida, de que maneira os estudiosos, tanto da área de polímeros como de catálise e química orgânica, se envolveram na tentativa de comprovar que realmente a espécie ativa dos catalisadores metallocênicos homogêneos é catiônica.

1.2- O CATALISADOR EM SI É CATIÔNICO?[22]

Até agora, descrevemos de forma sucinta as descobertas dos catalisadores e sua utilização na polimerização de olefinas. Mas é muito importante salientar também as últimas proposições feitas, com a intenção de confirmar a natureza da espécie ativa dos sistemas homogêneos bismetallocênicos[23,24].

Historicamente, estruturas catiônicas do tipo $[\text{Cp}_2\text{TiR}]^+$, foram consideradas suspeitas de serem as espécies ativas, por quase três décadas, em vários sistemas catalíticos homogêneos. As primeiras propostas, no início dos anos 60, foram realizadas por Breslow, Long e Newburg[25,26], baseando-se na espectroscopia de UV-visível e estudos químicos. Eles acreditavam que a espécie ativa estaria baseada nas interações que poderiam ocorrer num sistema modelo do tipo $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{AlRCl}_2$ ou uma espécie derivada desta, possivelmente um complexo catiônico. O papel do cocatalisador de Al seria o de alquilar o complexo Cp_2TiCl_2 e ativar o complexo resultante, atuando como ácido de Lewis, conforme é mostrado, a seguir, na equação 1.2:



Além disso, Hoffman e Lauher[27], baseados em estudos relacionados com a teoria do orbital molecular, concluíram que, para esse tipo de catalisador, o melhor candidato a espécie ativa, seria um complexo catiônico d^0 coordenativamente insaturado.

Apesar de muitos esforços na elucidação da espécie ativa, poucos resultados permitiram a detecção de íons $[\text{Cp}_2\text{MR}]^+$ até meados dos anos 80. Isso se devia ao fato de que essas estruturas eram altamente reativas e instáveis; além disso, a grande quantidade necessária de cocatalisador (alquilalumínio ou MAO), inviabilizava estudos espectroscópicos[28].

Contudo, a partir de 1985, nomes como Jordan, Marks, Bochmann e Taube têm dado grandes contribuições ao estudo e aplicabilidade dos sistemas catiônicos, principalmente aqueles a base de Zr[29].

Nos últimos dois anos, os estudos pertinentes a comprovação de que realmente as estruturas catiônicas atuam como espécies ativas evoluíram a tal ponto, que foi possível isolar e identificar vários sistemas catiônicos sem a presença de MAO. Estes conseguiram reproduzir, em termos de polimerização, situações muito semelhantes àquelas com o já razoavelmente conhecido sistema metalloceno/MAO[30].

Em função disso, cada vez mais empreendimentos vêm sendo feitos a fim de obter sistemas catalíticos onde estruturas catiônicas possam ser sintetizadas *in situ*, sem a presença de MAO. É interessante ressaltar que a eliminação dos cocatalisadores de alumínio, representa uma grande evolução do sistema catalítico homogêneo a base de metalloceno, pois estes compostos de alumínio podem promover contaminações do produto da reação de polimerização, em várias situações.

Os sistemas catiônicos livres de compostos de Al se caracterizam por apresentar ânions não-coordenantes, isto é, estes ânions não apresentam uma interação muito forte com o seu cátion; assim sendo, este mesmo cátion está mais suscetível a coordenações de monômeros. O primeiro ânion a ser utilizado em estudos mais modernos foi o tetrafenilborato $[\text{BPh}_4]^-$, obtido conforme descrito na equação 1.3[23]:



A recristalização do produto da equação 1.3, leva a obtenção de um produto final com incorporação de THF, conforme mostrado na equação 1.4:

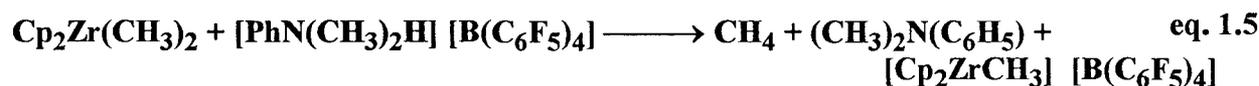


A estrutura do produto da equação 1.4 foi analisada por espectroscopia de RX e testada na polimerização de eteno e propeno. Em ambas as polimerizações as atividades foram muito baixas devido a presença de THF e um contra-íon $[\text{BPh}_4]^-$ que, apesar de ser considerado um dos melhores contra-íons na época, não era suficientemente não-coordenante. A partir daí, outros contra-íons foram idealizados e preparados, chegando-se ao tetrakis (pentafluorofenil)borato $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ considerado, presentemente, um dos melhores contra-íons devido a sua extrema ação não-coordenante.

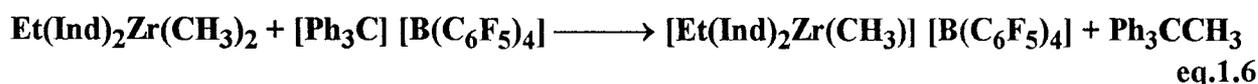
Atualmente, existem vários métodos de síntese para obtenção de sistemas catiônicos livres de compostos de Al^[31]:

(a) *Oxidação utilizando AgBPh₄ ou [Cp₂Fe] [B(C₆F₅)₄];*

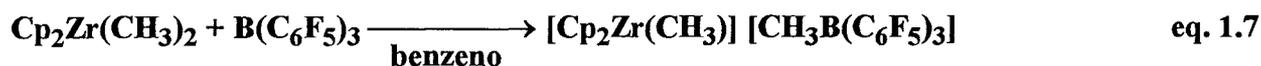
(b) *Protonólise com [HNR₃] [B(C₆X₅)₄] (X=H,F)^[32];*



(c) *Abstração de um ligante aniônico por sais carbocatiônicos^[33];*



(d) *Abstração de um ligante aniônico com um forte ácido de Lewis*^[34];



Cabe salientar também, como mais uma prova de que as espécies ativas são estruturas catiônicas, que complexos neutros $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{MR}$ ($\text{M} = \text{Lu}, \text{Sc}, \text{Yb}, \text{etc}$), isoeletrônicos aos catiônicos que estamos estudando (sem levar em conta os elétrons f), conseguem polimerizar eteno e propeno. No caso da polimerização de eteno, foi observada uma atividade catalítica bastante razoável^[24,35,36].

Com base nestes resultados, podemos afirmar até o momento, que as espécies ativas dos sistemas catalíticos utilizados nesta tese envolvem um complexo alquil catiônico d^0 14 elétrons do tipo $[\text{Cp}'_2\text{ZrCH}_3]^+$ ($\text{Cp}'_2 = \text{Cp}_2, \text{Et}(\text{Ind})_2, \text{Ind}_2, \text{iPrCpFlu}$). O íon $[\text{Cp}'_2\text{ZrCH}_3]^+$ é altamente insaturado, tanto coordenativamente como eletronicamente; podendo então, coordenar-se e, em seguida, inserir olefinas entre a ligação $\text{M}-\text{C}$.

1.3- ORIGEM DA ESTEREORREGULARIDADE^[1]

Desde os primeiros anúncios da descoberta de uma polimerização estereoespecífica do polipropileno, um grande número de pesquisas fundamentais iniciou-se em vários centros de estudo do mundo, com o objetivo de esclarecer o mecanismo da reação de polimerização e a estrutura do catalisador, para o sistema catalítico Z-N.

Para atingir esse objetivo, diferentes caminhos vêm sendo adotados na tentativa de:

i) elucidar o mecanismo de reação:

⇒ através da determinação da estrutura e estereoquímica de polímero sintetizado;

⇒ através da proposição de modelos de reação;

⇒ através da cinética de polimerização;

⇒ "Ab initio" ou cálculos semi-empíricos em modelos de centros catalíticos.

ii) elucidar a estrutura de centro catalítico:

⇒ através de reações conduzindo a espécies catalíticas;

⇒ através da determinação da estrutura de catalisadores heterogêneos por várias técnicas de espectroscopia;

⇒ síntese de complexos de coordenação solúveis, com propriedades catalíticas similares aos sistemas catalíticos propriamente ditos;

⇒ pela correlação entre estrutura do complexo catalítico e detalhes da estrutura do polímero obtido.

Esses estudos têm produzido uma grande quantidade de conhecimento, não somente no campo da química de polímeros, mas também em muitos outros campos da química, tal como organometálicos, coordenação, catálise homogênea e heterogênea, etc.. Contudo, apesar de vários aspectos estruturais dos centros catalíticos e mecanismo de polimerização terem sido elucidados, características importantes destes, ainda estão vagamente interpretadas. A regiosseletividade na polimerização de α -olefinas, por exemplo, ainda mantém vários aspectos a serem decifrados. Considerações estéricas e eletrônicas têm sido utilizadas no estudo da regiosseletividade dessas reações. De uma forma geral, uma inserção 2-1 parece prevalecer se levarmos em conta o fator eletrônico, onde o carbono mais substituído da ligação dupla está ligado ao metal. Mas, em termos estéricos, a preferência seria através de uma inserção 1-2, onde o carbono mais substituído se encontra mais afastado do centro catalítico, ficando, normalmente, mais afastado dos ligantes que rodeiam o metal. Desse modo, pode-se ver que nos deparamos em situações onde um balanço entre fatores estéricos e eletrônicos devem ser levados sempre em consideração. Um exemplo interessante a ser analisado é a questão da energia de ativação da etapa de inserção. Existem casos em que as duas possíveis coordenações capazes de efetuar uma inserção podem apresentar a mesma energia, coordenativamente falando (ver seção 1.3.1.1.3), contudo, há uma diferença de energia para essas duas situações durante a etapa de inserção, ou seja, há uma diferença de energia de ativação, fazendo com que uma das coordenações seja coordenativamente efetiva.

A estereosseletividade, como veremos a seguir, está intimamente relacionada com as possíveis interações entre o monômero coordenado e a cadeia em crescimento ou entre o monômero e o sítio catalítico, ou ainda, uma combinação de ambos.

Numa polimerização estereoespecífica, o sistema catalítico, como um todo, deve ser capaz de discriminar as duas faces pró-quirais da α -olefina utilizada como monômero. Para isso ocorrer, o sistema catalítico deve possuir um ou mais centros quirais. A figura 1.2 mostra uma representação esquemática de um centro catalítico monometálico, onde os asteriscos indicam os possíveis centros de quiralidade. A partir dessa figura, podemos notar que existe um átomo de carbono quiral na cadeia em crescimento, no caso, em uma posição β em relação ao átomo metálico; o átomo metálico, ou seus ligantes, podem fornecer o ambiente quiral necessário, além desses, o próprio carbono pró-quiral da olefina.

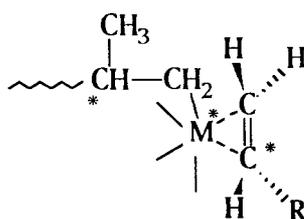


Fig. 1.2 Representação esquemática de um centro catalítico monometálico e seus possíveis centros de quiralidade.

Na seção 1.3.1, a seguir, apresentamos uma série de modelos catalíticos propostos nos últimos anos com o intuito de explicar a origem dessa estereorregularidade encontrada em polímeros obtidos por catalisadores Z-N.

1.3.1- ANALOGIA ENTRE OS MODELOS DE SISTEMAS CATALÍTICOS PROPOSTOS PELA CATÁLISE HOMOGÊNEA E HETEROGÊNEA NA POLIMERIZAÇÃO DO PROPENO^[37,38]

O mecanismo de polimerização para o sistema Z-N se caracteriza por apresentar uma elevada regio e estereoespecificidade, proporcionando, assim, um centro catalítico capaz de produzir polímeros altamente estereorregulares. Assim sendo, vários modelos foram propostos para explicar essas características.

Nesta seção, faremos uma análise bastante simplificada dos modelos propostos para explicar a estereoespecificidade da polimerização do propeno, em presença de catalisadores Z-N, tanto homogêneos como heterogêneos. Os resultados aqui apresentados são derivados de cálculos de mecânica molecular, baseados em modelos de sítios catalíticos^[39]. Os cálculos, parâmetros e metodologia não serão comentados e podem ser encontrados na literatura^[40].

Historicamente, podemos citar Cossee^[41-44], nos anos 60, e, a seguir, Allegra^[45], Corradini e Guerra^[38,46-48] e seus respectivos colaboradores, como os primeiros a desenvolver a metodologia das interações por não-ligação para modelos propostos na época. Estes eram baseados em sistemas catalíticos isoespecíficos heterogêneos. Atualmente, com a descoberta dos novos sistemas catalíticos homogêneos estereoespecíficos, estimulou-se e oportunizou-se ainda mais o emprego da análise por interações através de não-ligação, pois esses sistemas homogêneos apresentam um modelo de sítio catalítico bem mais definido.

Abaixo, é feita uma descrição do mecanismo de polimerização mais aceito e dos elementos de quiralidade em polimerização Z-N, devido à relevância que estes apresentam na análise dos modelos que serão relacionados a seguir.

a) O mecanismo de polimerização:

(i) é monometálico e o centro ativo possui uma ligação metal-carbono;

(ii) se desenvolve em dois estágios: coordenação da olefina seguida por uma inserção-migração *cis* à ligação metal-carbono;

(iii) se caracteriza por uma adequada orientação da dupla ligação da olefina, sendo essa paralela ou quase à ligação metal-carbono da cadeia polimérica;

(iv) apresenta uma etapa de inserção, que se desenvolve com "a menor movimentação nuclear"[44,49,50].

b) Os elementos de quiralidade:

(i) em termos de coordenação, uma olefina pró-quiral produz coordenações *re* e *si* não superponíveis;

(ii) a configuração do átomo de carbono terciário da cadeia em crescimento mais próximo à ligação metal-carbono;

(iii) a configuração do sítio catalítico.

Cabe salientar que a quiralidade do sítio catalítico pode originar-se de duas maneiras:

a) a partir dos ligantes coordenados, diferentes do alqueno e da cadeia em crescimento. Para metalocenos, no caso dos ligantes serem pró-quirais, é possível o uso das notações (R) ou (S)[51]. Como exemplo, podemos citar a quiralidade de coordenação (R,R) do ligante etileno bis(1-indenil), de acordo com a configuração absoluta dos átomos de carbono cabeça-de-ponte[52]. Para o caso dos ligantes bidentados, como os propostos para os sistemas catalíticos Z-N heterogêneos iso-específicos (ver seção 1.3.1.2), a orientação

relativa dos dois ligantes bidentados podem fornecer um ambiente quiral, que pode ser classificado com as notações Λ ou Δ [53].

b) a partir da quiralidade intrínseca do átomo metálico, pois, para estruturas tetraédricas ou similares, podemos classificar com as notações R ou S; como no caso de um metalloceno com o ligante isopropilideno (ciclopentadienil) (fluorenil)[54].

Em nossas análises, assumimos que a estereoespecificidade da polimerização Z-N está intimamente ligada às diferenças de energia entre as possibilidades diastereoisoméricas que se originam a partir de combinações de dois ou mais centros de quiralidade descritos acima. Os cálculos realizados, usando a metodologia da interação por não-ligação, foram feitos objetivando:

- (i) reconhecer as geometrias "estáveis" dos diastereoisômeros mais relevantes;
- (ii) escolher, entre essas, as geometrias mais próximas do estado de transição;
- (iii) fazer estimativas comparativas das correspondentes energias de ativação.

Nas seções a seguir, faremos um comentário geral das conclusões adquiridas a partir desse estudo comparativo.

1.3.1.1- MODELOS PARA CATALISADORES HOMOGÊNEOS A BASE DE METALOCENOS^[37]

Os principais tipos de sistemas catalíticos homogêneos, baseados em metallocenos do grupo 4, serão objetos de análise neste tópico, enfatizando estudos conformacionais, seriamente determinados em literatura^[38-40,55-60]. O método de cálculo não será comentado e pode ser verificado em literatura^[39].

Dependendo do tipo e disposição dos ligantes aromáticos de um determinado metalloceno, podemos obter sistemas completamente diferentes em termos de comportamento estereoespecífico. Sistemas catalíticos contendo metallocenos com ligantes estereorrígidos, tal como etileno bis(1-indenil), polimerizam propeno de uma forma isotática, com uma distribuição não Bernoulliana^[20] de defeitos estéricos; o que significa dizer que o controle estérico é através do sítio catalítico. Sistemas catalíticos compreendendo metallocenos com ligantes estereorrígidos do tipo isopropilideno (ciclopentadienil) (fluorenil) polimerizam o propeno de uma forma sindiotática, tendo-se novamente um controle estérico através do sítio. Sistemas catalíticos que compreendem metallocenos com dois ligantes ciclopentadienílicos não substituídos podem produzir, a baixas temperaturas, um polímero isotático com uma distribuição Bernoulliana de defeitos estéricos, consistindo, então, de um controle estérico através da cadeia^[20,61].

Cabe salientar também, que os cálculos efetuados pelos pesquisadores dessa área não podem ser considerados absolutos, mas sim, capazes de fornecer uma idéia básica do que realmente deve ocorrer nessas reações, fornecendo dados que, até o momento, concordam com todos os experimentos realizados e, com certeza, podem ser utilizados de uma forma preditiva.

1.3.1.1.1- MODELO ISOESPECÍFICO BASEADO NA ESTRUTURA DO Et(Ind)₂TiCl₂

Este modelo de centro ativo isoespecífico para polimerização de olefinas foi proposto recentemente por Corradini e colaboradores^[59,60]. O modelo do sítio ativo consiste de um complexo quirais com dois ligantes (olefina e cadeia em crescimento), além do ligante etileno bis(indenil). Este modelo, assim como os demais a seguir, baseia-se na hipótese de que a sua estereoespecificidade pode ser explicada a partir da minimização das energias conformacionais de vários complexos diastereoisoméricos do centro catalítico. Uma adequada seleção desses diastereoisômeros, mais próximos ao estado de transição hipotético, permitiriam encontrar as situações mais suscetíveis a atingir uma energia de ativação adequada para a propagação da cadeia.

Em seguida veremos que é importante uma orientação adequada da cadeia polimérica, uma vez que as inserções devem ocorrer através do "menor movimento nuclear"^[44,50], onde o segundo átomo de carbono da mesma deve manter-se o mais próximo da olefina, claro que compatível com as repulsões estéricas.

O modelo a ser considerado (ver figura 1.4), se caracteriza por apresentar um eixo de simetria C₂ entre as duas posições de coordenação disponíveis, para a olefina e para o grupo alquila. Por essa razão, resultados idênticos são obtidos quando as posições de coordenação da olefina e do grupo alquila são intercambiados ou não a cada etapa de inserção.

A quiralidade do complexo catalítico é definido com as notações (S,S) ou (R,R), de acordo com as regras de Cahn-Ingold-Prelog^[51], estendido a metallocenos quirais por Schlögl^[52]. Os símbolos R e S indicam a configuração absoluta dos átomos cabeça-de-ponte do ligante aromático.

Em termos de coordenação, uma olefina pró-quiral como o propeno, permite a formação de duas coordenações não superponíveis *re* e *si* (ver figura 1.3). Para a formação de um polímero isotático, de acordo com o mecanismo sugerido, devem ocorrer sucessivas inserções do monômero, correspondentes a coordenações de igual quiralidade, isto é, deve haver sucessivas coordenações *re* ou *si* do monômero considerado.

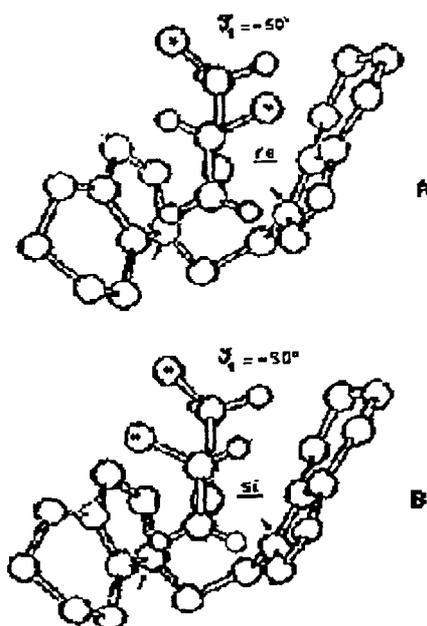


Fig. 1.3 Modelo de sítio catalítico para o (R, R) $(C_3H_6)(\text{etil})Et(\text{Ind})_2$, mostrando as duas possíveis coordenações do propeno *re* (A) ou *si* (B). As esferas marcadas representam os grupos CH_3 da etila e do propeno, sendo que o grupo etila representa a cadeia em crescimento. As pequenas setas indicam os átomos cabeça-de-ponte do anel ciclopentadienílico^[59].

Na figura 1.4 podemos observar as principais coordenadas internas variadas nos cálculos conformacionais. O ângulo α está definido entre o eixo C_2 e o eixo conectando o metal e o centro da ligação dupla; o ângulo β , entre o eixo C_2 e a ligação metal-carbono da cadeia. Os ângulos α e β estão confinados no plano definido pelas ligações $M-Cl$ da estrutura cristalina do precursor catalítico. O ângulo diedro θ_0 está associado à rotação da olefina, em torno do eixo formado pela conexão entre o metal e a ligação dupla. Os ângulos de rotação θ_1 e θ_2 estão

associados, respectivamente, às rotações em torno das ligações entre o metal e o primeiro átomo de carbono e entre o primeiro e o segundo átomos de carbono, ambos pertencentes à cadeia em crescimento. O ângulo ω é o ângulo de rotação interna em torno da ligação C–C da ponte que une os dois anéis ciclopentadienílicos. Segundo a literatura^[62], a conformação mais favorecida é a G^+ .

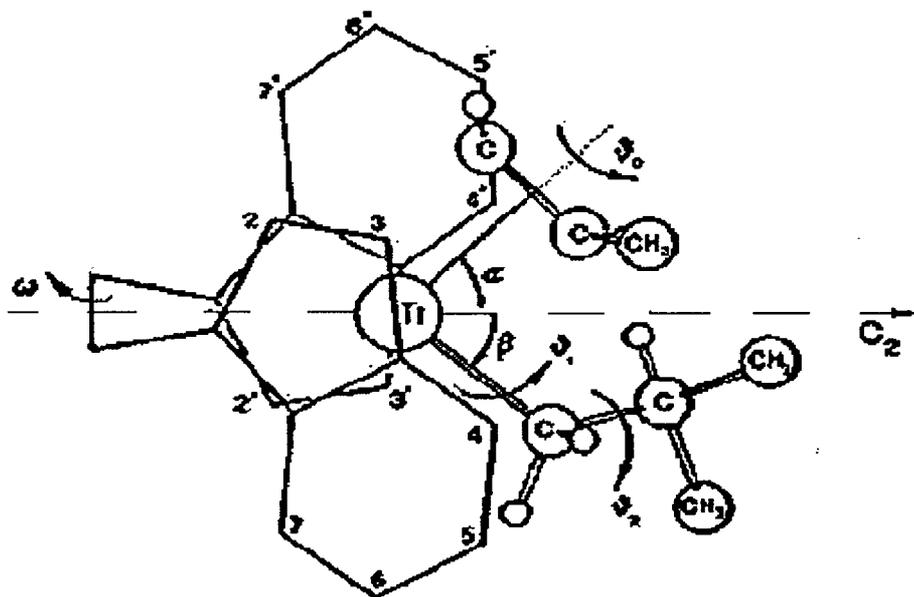


Fig. 1.4 Principais coordenadas internas para o modelo de sítio (R, R) (*re*-propeno)(isobutil)Et(Ind)₂. $\theta_0=0^\circ$, $\theta_1=-50^\circ$ e $\theta_2=-20^\circ$ ^[60].

Para $\theta_0=0^\circ$ a olefina está orientada de maneira a efetuar uma inserção primária, onde o carbono 1 da olefina se liga ao metal e o carbono 2 à cadeia em crescimento, ambos por uma ligação sigma após a inserção, enquanto para $\theta_0=180^\circ$, uma inserção secundária, temos a situação justamente inversa. $\theta_1=0^\circ$ corresponde a uma conformação onde a primeira ligação C–C da cadeia está eclipsada com o respectivo eixo conectando o metal e a ligação dupla. $\theta_2=0^\circ$ corresponde a uma conformação onde a ligação M–C está eclipsada com a ligação C–H do segundo átomo de carbono de cadeia em crescimento.

Na figura 1.5, é apresentado um gráfico de variação de energia conformacional, em função de θ_1 , de um modelo de sítio que apresenta os seguintes ligantes: (eteno)(isobutil)Et(Ind)₂, onde as variáveis α , β , θ_0 e θ_2 foram minimizadas. Pelo gráfico, é possível observar que a cadeia é forçada a assumir valores de θ_1 próximos a -50° , isto só é possível devido a estrutura quiral do ligante Et(Ind)₂.

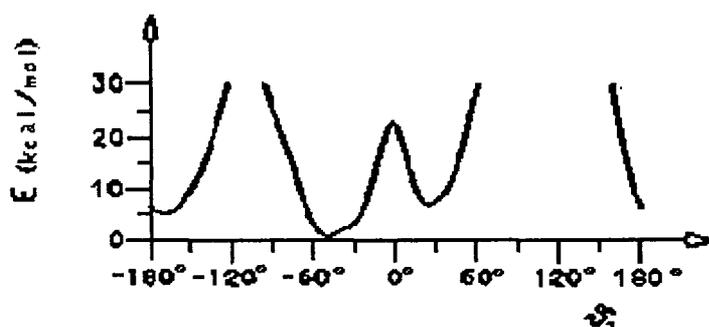


Fig. 1.5 Gráfico de variação de energia conformacional para o modelo de sítio (eteno)(isobutil)Et(Ind)₂, com quiralidade (R,R), em função de θ_1 , estando minimizado em relação a α , β , θ_0 e θ_2 [60].

A figura 1.6 mostra o gráfico de variação de energia conformacional, em função de θ_0 , para o modelo de sítio com ligantes (propeno)(metil)Et(Ind)₂, onde α e β foram minimizados. De acordo com o gráfico, as duas coordenações possíveis do propeno são, aproximadamente, isoenergéticas. Isto indica que a quiralidade do sítio, produzida pela disposição do ligante Et(Ind)₂, na ausência de grupos maiores que o metil, é incapaz de gerar enantiosseletividade na etapa de coordenação da olefina.

Na figura 1.7 temos o gráfico de variação de energia conformacional para o modelo de sítio com os ligantes (propeno)(isobutil)Et(Ind)₂, em função de θ_1 e todas as demais variáveis minimizadas. O gráfico é típico de um sítio isoespecífico, onde a coordenação *re* é favorecida em relação a *si*, para o complexo (R,R). O arranjo conformacional para os dois mínimos ($\theta_1 \approx +50^\circ$ e -50°) é tal, que o grupo metila do

propeno coordenado e o segundo carbono do grupo isobutila estão localizados em lados opostos em relação ao plano definido pelo átomo metálico, pelo centro da ligação dupla e pelo primeiro carbono do grupo isobutila (ver figura 1.4).

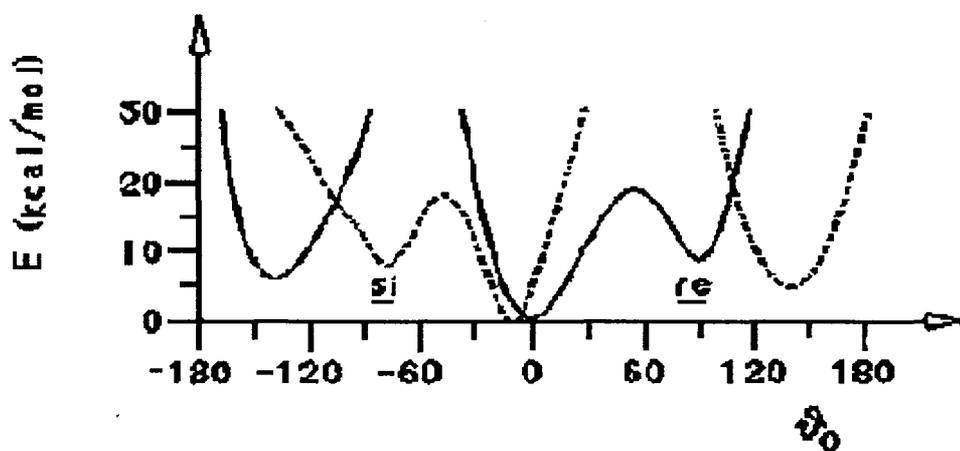


Fig.1.6 Gráfico de variação de energia conformacional para o modelo de sítio (propeno)(metil)Et(Ind)₂, com quiralidade (R,R), em função de θ_0 , estando minimizado em relação a α e β [60].

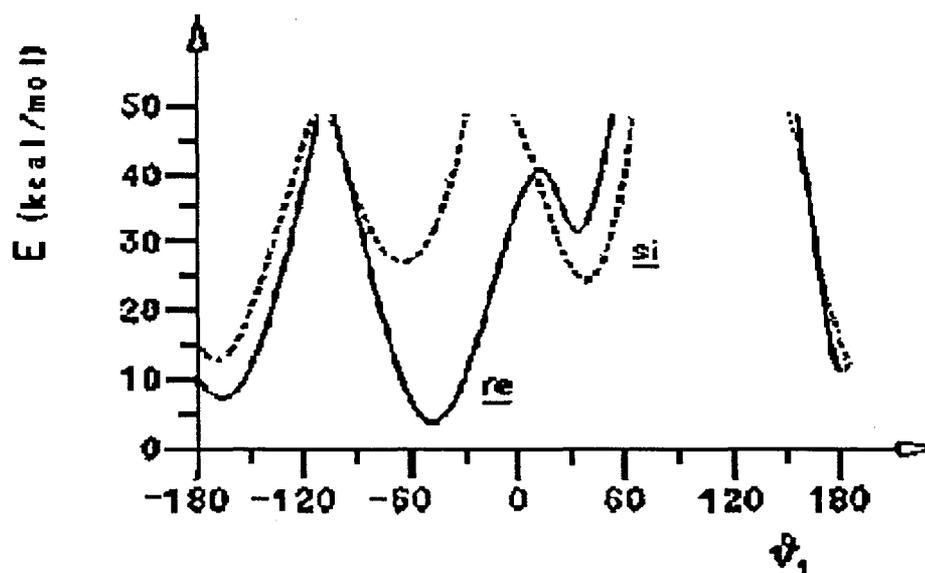


Fig.1.7 Gráfico de energia variação de energia conformacional para o modelo de sítio (propeno)(isobutil)Et(Ind)₂, com quiralidade (R,R), em função de θ_1 , estando minimizado em relação as outras variáveis[60].

Com a análise desses dados, pode-se concluir que o modelo de sítio contendo o ligante Et(Ind)_2 , se apresenta como um catalisador Z-N isoespecífico, com controle estereoquímico através do sítio catalítico. Esse modelo mostra uma forte similaridade com os modelos isoespecíficos tradicionais da catálise Z-N heterogênea. Em ambos os casos, o ambiente quiral sobre o átomo metálico força a cadeia em crescimento a escolher precisamente uma das duas orientações quirais possíveis para efetuar uma inserção ($\theta_1 \approx +50^\circ$ ou -50°). Assim, essa orientação permite a cadeia discriminar entre as inserções *re* ou *si* dos monômeros.

1.3.1.1.2- MODELO SINDIOESPECÍFICO BASEADO NA ESTRUTURA DO $iPrCpFluZrCl_2$

Uma avaliação simples de análise conformacional, como aplicado ao modelo anterior, também pode ser estendido a um modelo de sítio contendo o ligante isopropilideno (ciclopentadienil) (fluorenil)[57].

Este modelo apresenta um plano de simetria local que distingue, em função da disposição do ligante aromático, as duas posições de coordenação possíveis para o monômero (*re* ou *si*) e para a cadeia em crescimento. Isso implica que as duas situações de coordenação do monômero e da cadeia são enantioméricas.

De acordo com o mecanismo geralmente aceito para a polimerização Z-N, a ligação metal-carbono da cadeia em crescimento se desloca durante cada etapa de inserção, para a outra posição de coordenação disponível (previamente ocupada pelo monômero coordenado). Por essa razão, se nenhum rearranjo do catalisador ocorrer, antes da coordenação de uma nova molécula de monômero, a quiralidade do átomo metálico do sítio catalítico inverte a cada reação de inserção. Como consequência, se alguma enantiosseletividade existir, este modelo é sindioespecífico.

Na figura 1.8, temos a representação dos dois complexos enantioméricos com quiralidades R e S, respectivamente, e energia conformacional mínima. As notações R e S foram propostas por Stanley e Baird[54] por uma extensão às regras de Cahn-Ingold-Prelog[51].

O modelo aqui considerado baseia-se em um complexo catalítico contendo 3 ligantes, no caso, uma molécula de eteno ou propeno, π -coordenada, um grupo metil ou isobutil σ -coordenado e um ligante quelante $iPrCpFlu$. Também devemos considerar que esse modelo catalítico deve permitir uma orientação adequada da cadeia, como proposto para o modelo isoespecífico mencionado na seção 1.3.1.2 e,

além disso, essa orientação deve permanecer estável até a coordenação de uma nova molécula de monômero.

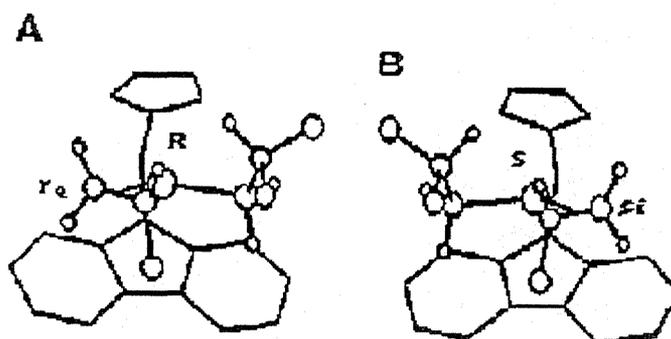


Fig. 1.8 Conformações de menor energia para os enantiômeros do modelo de sítio (propeno)(isobutil)iPrCpFlu com as quiralidades R e S sobre o átomo metálico e *re* e *si* para o propeno coordenado^[57].

Na figura 1.9 podemos observar as principais coordenadas internas relacionadas nos cálculos conformacionais do modelo de sítio sindioespecífico. Os ângulos α e β estão localizados no plano definido pelas duas ligações metal-cloro da estrutura cristalina do precursor catalítico. A intersecção desse plano, com o plano de simetria do ligante quelante, temos definido um eixo de simetria C_s . Este eixo e o eixo formado pela conexão do metal com a ligação dupla, define o ângulo α , enquanto β é definido pelo eixo de simetria e o eixo formado pela ligação metal-carbono da cadeia em crescimento. O ângulo diedro θ_0 e os ângulos rotacionais θ_1 e θ_2 são definidos e normalizados da mesma forma que na seção anterior.

Na figura 1.10 temos o gráfico de variação de energia conformacional em função de θ_1 , minimizado em relação a todas as variáveis assinaladas na figura 1.9, para um modelo de sítio que apresenta os seguintes ligantes (eteno) (isobutil)iPrCpFlu e quiralidade R sobre o átomo metálico. A cadeia em crescimento tende a valores de θ_1 próximos a -50° , enquanto, valores positivos de θ_1 , são

desfavorecidos. Este comportamento parece estar relacionado com as interações através de não-ligação que ocorrem entre a cadeia em crescimento e o anel de seis membros do ligante fluorenil (ver figura 1.8).

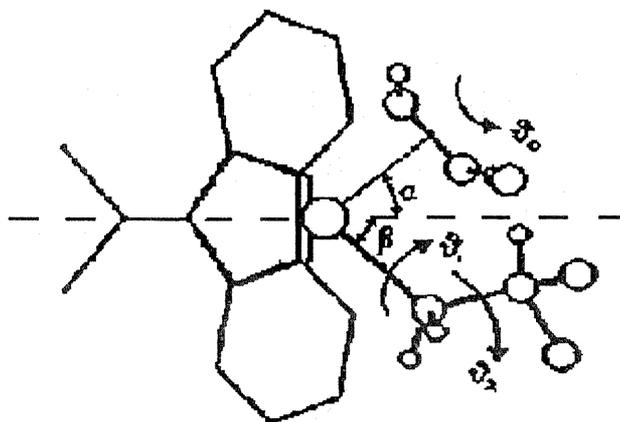


Fig. 1.9 Principais coordenadas do modelo de sítio (re-propeno)(isobutil)iPrCpFlu, com quiralidade R sobre o átomo metálico. $\theta_0 = 0^\circ$, $\theta_1 = -50^\circ$ e $\theta_2 = -20^\circ$ [57].

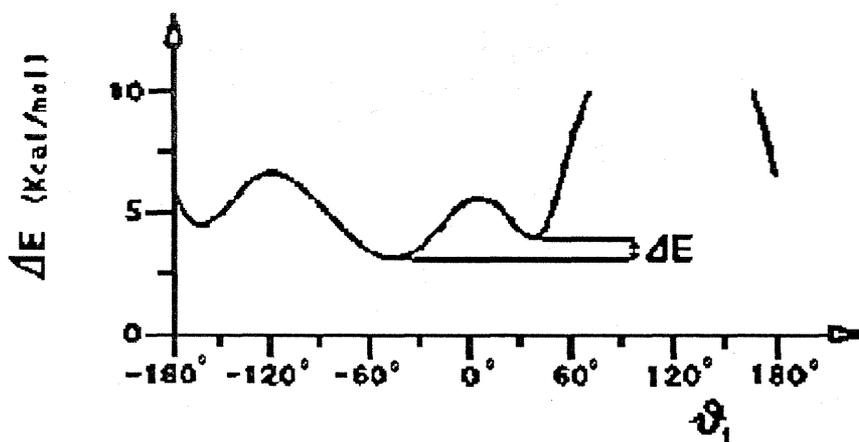


Fig. 1.10 Gráfico de variação de energia conformacional para o modelo de sítio (eteno)(isobutil)iPrCpFlu, com quiralidade R, em função de θ_1 , estando minimizado em relação a α , β , θ_0 e θ_2 [57].

Na figura 1.11 temos o gráfico de variação de energia conformacional em função de θ_0 , minimizado em relação a α e β , de um modelo de sítio que apresenta os seguintes ligantes (propeno)(metil)iPrCpFlu. As linhas cheia e pontilhadas referem-se às coordenações *re* e *si* do propeno, respectivamente. Como já

mencionado anteriormente na seção 1.3.1.1.1, na presença de um grupo metila, as duas coordenações quirais do propeno são aproximadamente isoenergéticas. Isso indica, que mesmo na presença de um modelo quiral, a ausência de grupos alquila maiores que uma metila impossibilita a geração de enantiosseletividade na etapa de coordenação da olefina. Em outras palavras, a diferença nas interações estéricas entre os ligantes ciclopentadienil e fluorenil é capaz de influenciar a conformação da cadeia em crescimento, mas não é capaz de influenciar diretamente a quiralidade resultante da coordenação do propeno.

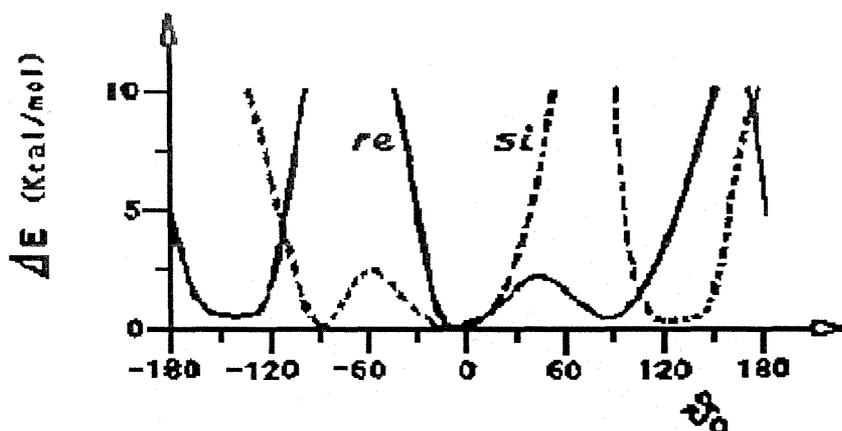


Fig.1.11 Gráfico de variação de energia conformacional para o modelo de sítio (propeno)(metil)iPrCpFlu, com quiralidade R, em função de θ_0 , estando minimizado em relação a α e β [57].

A figura 1.12 mostra um gráfico de variação de energia conformacional minimizada, em função de θ_1 , de um modelo de sítio que apresenta os seguintes ligantes (propeno)(isobutil)iPrCpFlu. As linhas cheia e pontilhadas referem-se as coordenações *re* e *si* do propeno, respectivamente. Analisando o gráfico, notamos que o modelo agora é enantiosseletivo, uma vez que se está na presença de um grupo alquila mais volumoso que uma metila. Essa enantiosseletividade não está diretamente relacionada com as interações entre o ligante iPrCpFlu e o monômero, mas sim, com as interações do ligante iPrCpFlu com a cadeia em crescimento, que

determinando sua conformação quiral, preferencialmente $\theta_1 \approx -50^\circ$ que $+50^\circ$, permite que o centro catalítico consiga discriminar as duas faces pró-quirais do monômero. Este complexo modelo (com quiralidade R), após sofrer a inserção do monômero e a coordenação de uma nova olefina torna-se um modelo, agora com quiralidade S. É óbvio que a condição de menor energia para esse complexo (de acordo com a figura 1.8b) corresponde a $\theta_1 \approx +50^\circ$ e uma coordenação *si* do monômero. Desse modo, uma alternância regular de etapas de inserção, como é mostrado na figura 1.8, nos assegura que temos em mãos um modelo com comportamento sindioespecífico.

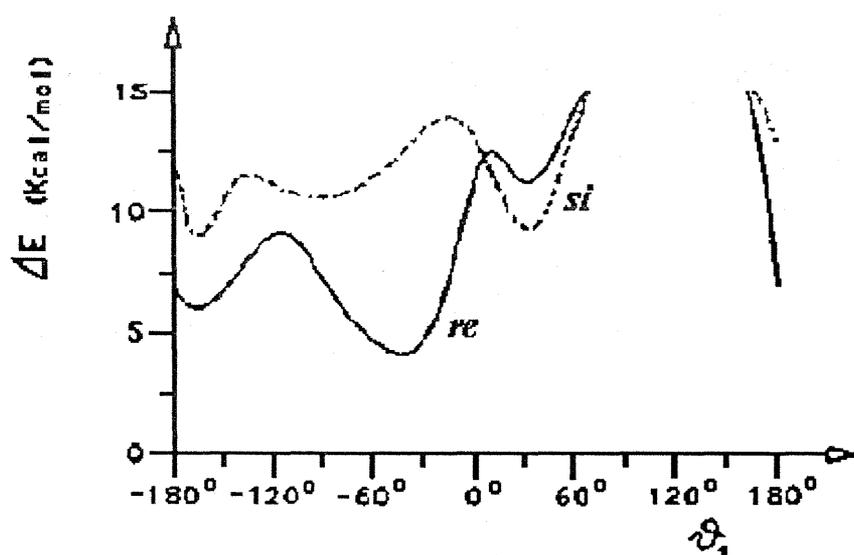


Fig.1.12 Gráfico de variação de energia conformacional para o modelo de sítio (propeno)(isopropil)iPrCpFlu, com quiralidade R, em função de θ_1 , estando minimizado em relação a α , β , θ_0 e θ_2 [57].

1.3.1.1.3- MODELO ANESPECÍFICO A ALTA TEMPERATURA, MAS ISOESPECÍFICO A BAIXA TEMPERATURA, BASEADO NA ESTRUTURA DO $\text{EtCp}_2\text{ZrCl}_2$

Outra análise conformacional é aplicada agora ao modelo, baseado na estrutura cristalina do $\text{EtCp}_2\text{ZrCl}_2$ [60]. O catalisador derivado desse precursor é tido normalmente como anespecífico. Isso parece lógico, após as conclusões tiradas no estudo dos modelos anteriores. Entretanto, a baixas temperaturas ele é tido como isoespecífico, por quê?

O modelo, agora considerado, representado pela figura 1.13, se caracteriza por apresentar um eixo de simetria C_2 entre as duas posições de coordenação disponíveis para a olefina e para o grupo alquila, como no modelo com o ligante quelante $\text{Et}(\text{Ind})_2$ analisado na seção 1.3.1.1.1 (ver figura 1.4). Por essa razão, resultados idênticos são obtidos quando as posições de coordenação da olefina e do grupo alquila são intercambiadas ou não a cada etapa de inserção.

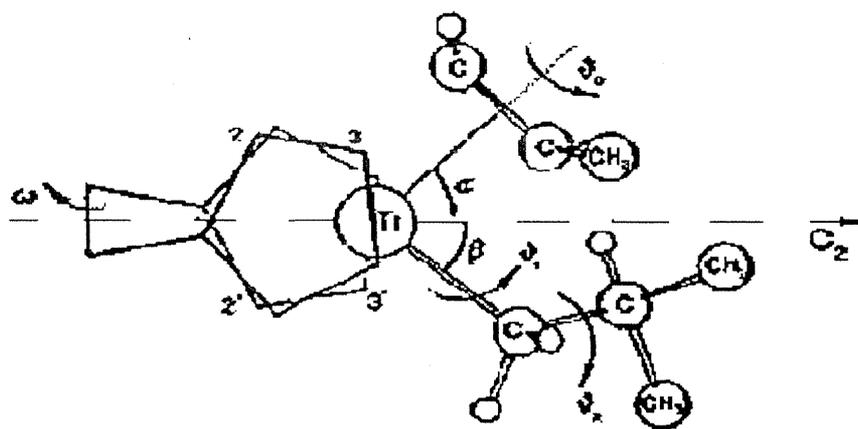


Fig. 1.13 Principais coordenadas internas para o modelo de sítio (*re*-propeno)(isobutil) EtCp_2 .
 $\theta_0=0^\circ$, $\theta_1=-40^\circ$ e $\theta_2=-20^\circ$ [60].

As variáveis α , β , θ_0 , θ_1 e θ_2 são definidas e normalizadas da mesma forma que na seção 1.3.1.1.1.

Na figura 1.14 apresentamos o gráfico de variação de energia conformacional, em função de θ_1 , para um modelo de sítio que apresenta os ligantes (eteno)(isobutil)Cp₂, e minimizado em relação a α , β , θ_0 e θ_2 . A partir desse gráfico, pode-se observar que os valores mais baixos em energia são semelhantes aos apresentados pelo modelo de sítio com ligantes Et(Ind)₂ ($\theta_1 \approx +50^\circ$ e -50°) como também para $\theta_1 \approx \pm 180^\circ$. Os valores idênticos de mínimo de energia para $\theta_1 \approx \pm 50^\circ$, é uma consequência óbvia da ausência de quiralidade sobre o sítio com ligante EtCp₂^[60].

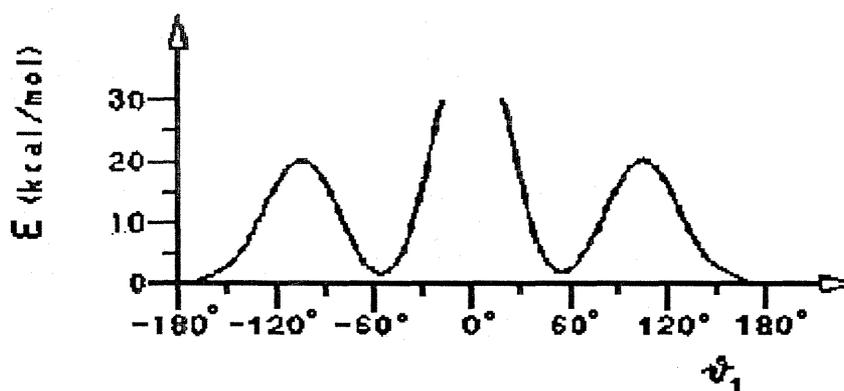


Fig. 1.14 Gráfico de variação de energia conformacional do modelo de sítio (eteno)(isobutil)EtCp₂, em função de θ_1 , estando as outras variáveis minimizadas^[60].

Na figura 1.15 temos o gráfico de variação de energia conformacional, em função de θ_0 , de um modelo de sítio que apresenta os ligantes (propeno)(metil)EtCp₂, minimizado em relação a α e β . Como nos gráficos anteriores, as linhas cheia e pontilhadas referem-se às coordenações *re* e *si* do propeno, respectivamente. Os mínimos de energia são encontrados a $\theta_0 \approx 0^\circ$ e $\theta_0 \approx \pm 150^\circ$. Os últimos valores ($\theta_0 \approx \pm 150^\circ$) correspondem a conformações geometricamente incapazes de efetuar uma etapa de inserção. Os idênticos mínimos

de energia, tanto para uma coordenação *re* como para uma *si*, é uma prova de que as duas situações são enantioméricas e não diastereoisoméricas.

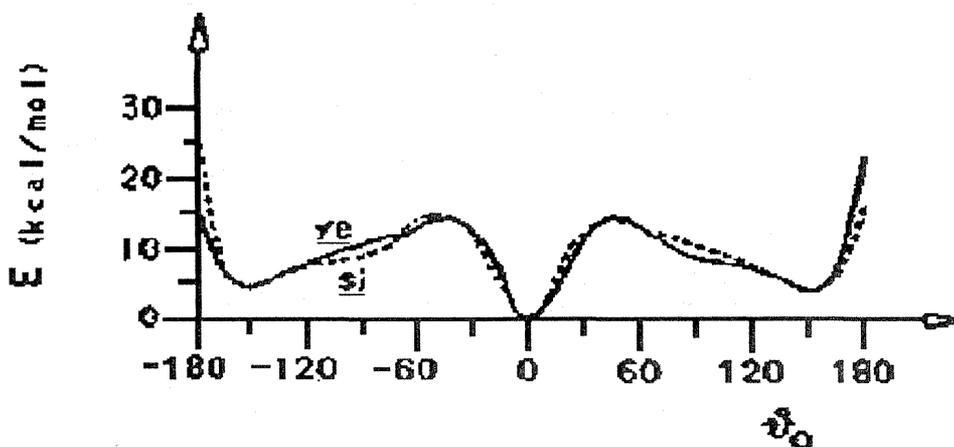


Fig.1.15 Gráfico de variação de energia conformacional do modelo de sítio (propeno)(metil)EtCp₂, em função de θ_0 , estando minimizado em relação a α e β [60].

Finalmente na figura 1.16 temos o representado o gráfico que nos mostra a variação de energia conformacional em função de θ_1 , de um modelo de sítio que apresenta os seguintes ligantes (propeno)(isobutil)EtCp₂, minimizado em relação às outras variáveis. Os efeitos do ambiente estereoquímico na orientação da cadeia em crescimento e na quiralidade da coordenação da olefina, considerados separadamente nos gráficos das figuras 1.14 e 1.15 são, então, combinados neste gráfico. O gráfico é extremamente simétrico, mostrando que este modelo também é incapaz de fornecer um comportamento estereoespecífico.

Nenhum dos parâmetros que relacionamos para esse modelo de sítio, demonstram que seja possível a obtenção de uma conformação tal que proporcione alguma estereosseletividade em relação à escolha de uma das faces pró-quirais da olefina. Entretanto, modelos mais recentes baseados em alguns dados de polimerização a baixas temperaturas (-45C°)[20], mostram que catalisadores desse tipo podem produzir polipropileno isotático. De acordo com algumas especulações,

foi observado que apesar dos possíveis intermediários diastereoisoméricos de propagação isotática ou sindiotática apresentarem energias similares (ver figura 1.16), existem vários mecanismos razoáveis de inserção, em condições de baixa energia, que poderiam favorecer uma propagação isotática. Os mecanismos propostos para propagação de uma cadeia sindiotática parecem requerer um deslocamento de um número maior de núcleos da cadeia em crescimento na etapa determinante da velocidade de reação. Isso favorece a ocorrência de diferenças de energias internas, bem como de entropia, entre os estados de transição. Essa situação é típica para o surgimento de um sistema com controle através da cadeia, no caso, com uma propagação isotática[20].

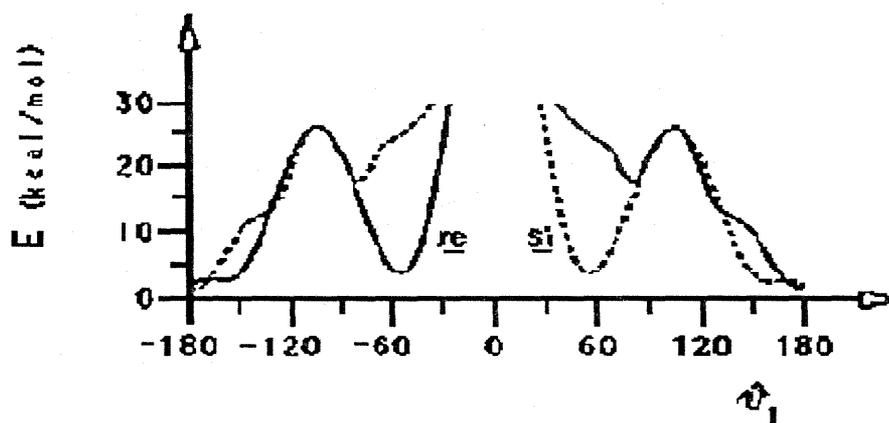
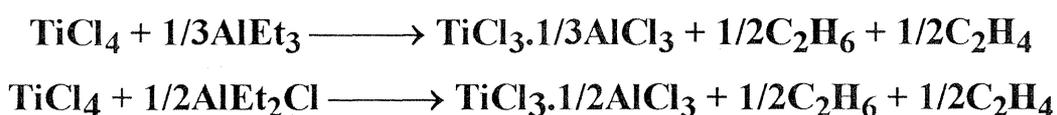


Fig.1.16 Gráfico de variação de energia conformacional do modelo de sítio (propeno)(isobutil)EtCp₂, em função de θ_1 , estando minimizado em relação as outras variáveis[60].

1.3.1.2- MODELO ISOESPECÍFICO BASEADO NAS ESTRUTURAS CRISTALINAS DOS CATALISADORES HETEROGÊNEOS TiCl₃ E TiCl₄/MgCl₂[37,38,58]

O TiCl₃ pode ser preparado a partir de TiCl₄ por diferentes maneiras, como por exemplo: redução com hidrogênio, irradiação e, mais comumente, por redução com alquilalumínios[53,63], como mostra as equações a seguir:



Natta observou que, dependendo de procedimento utilizado para a redução do TiCl₄, esses catalisadores poderiam apresentar quatro estruturas cristalinas diferentes para o TiCl₃, denominando-as como modificações α , β , γ e δ [53]. As formas α , γ e δ se caracterizam por apresentar uma coloração violeta e uma estrutura de rede disposta em camadas; ao passo que a forma β é marrom e apresenta uma estrutura de rede tipo cadeia. O mesmo grupo de Natta demonstrou que a estrutura de rede do TiCl₃ era quem determinava a estereosseletividade do catalisador, onde o β -TiCl₃ produzia um polímero com baixíssima isotaticidade, enquanto que as estruturas α , γ e δ , produziam polímeros com alta isotaticidade.

Na década de 70, sistemas catalíticos de grande atividade baseados em TiCl₄ suportado em MgCl₂ superaram o catalisador baseado em TiCl₃ na produção industrial de poli- α -olefinas isotáticas[64,65]. Contudo, o comportamento similar, que ocorre entre as duas classes de catalisadores, indicou que a natureza dos centros ativos era provavelmente a mesma. Apesar disso, os catalisadores suportados em MgCl₂ requerem o uso de "condicionadores" conhecidos como *doadores de elétrons*, que nada mais são do que bases de Lewis, que atuam como componentes

do catalisador sólido (base interna) e junto com o cocatalisador (base externa), ambas com o propósito de aumentar a estereoespecificidade^[64-67] do sistema catalítico.

Após várias considerações, sobre a estrutura do catalisador e mecanismo de polimerização, terem sido comprovadas, um grande número de modelos de sítio catalítico vêm sendo propostos nesses últimos anos. Uma grande parte deles sugere que a maior concentração de sítios ativos, que promovem um controle estereoespecífico, se encontram nas bordas, extremidades e/ou saliências das faces dos cristais do violeta-TiCl₃ (ver figura 1.17), onde podem estar expostas as camadas das estruturas α , γ e δ ^[43,44,63,68-70].

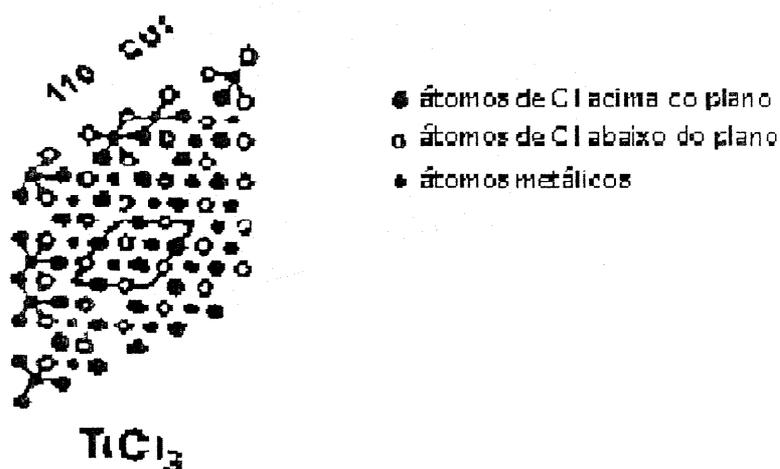


Fig.1.17 Desenho esquemático da rede cristalina do violeta-TiCl₃^[55].

A seguir, mostramos uma análise de um modelo de sítio catalítico, proposto por Corradini e colaboradores^[58], que como já mencionamos, pode servir para explicar vários comportamentos dos catalisadores TiCl₃ e TiCl₄/MgCl₂.

Para este modelo, as principais coordenadas internas são mostradas na figura 1.18. A cerca de $\theta_0=0^\circ$, o propeno está orientado de tal forma que é capaz de efetuar uma inserção primária, enquanto a $\theta_0=180^\circ$ uma secundária. $\theta_1=0^\circ$

corresponde à porção M–C–C *cis* à olefina, enquanto que para $\theta_1=180^\circ$ o segundo carbono da cadeia estaria do lado oposto, em relação à olefina. Os ângulos θ_2 e θ_3 são otimizados e não apresentam uma importância fundamental na sua variação. Podem ser normalizados segundo as regras da IUPAC[71].

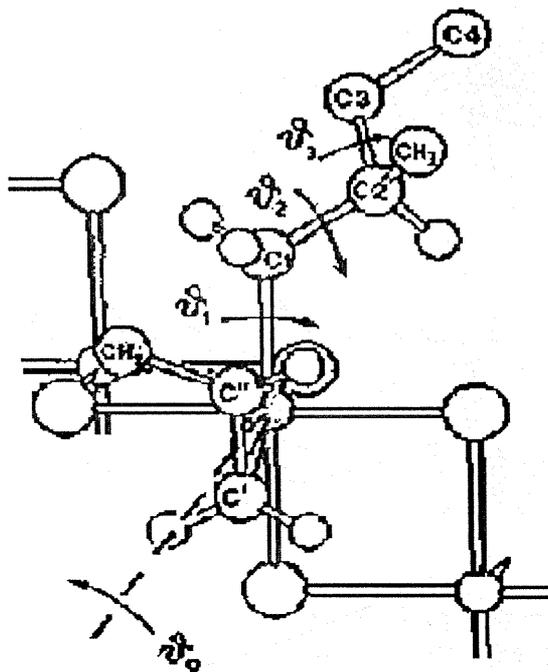


Fig.1.18 Modelo de sítio catalítico para o TiCl_3 (*si*-propeno) (*si*-cadeia)[58].

Na figura 1.19, podemos observar duas situações em que tanto o monômero como a cadeia em crescimento podem interagir. A posição *i* (interna) é a mais afetada estericamente, devido à presença de um átomo de cloro (marcado com *) que afeta consideravelmente o ambiente em torno do sítio ativo. Já a posição *e* (externa) não apresenta átomos de cloro que possam causar uma influência estérica tão forte quanto na situação *i*.

A partir dos modelos mostrados na figura 1.20, podemos dizer que estamos diante de duas situações diastereoisoméricas entre si, e por conseqüência, não são equivalentes energeticamente. Essa situação se mantém com a coordenação de uma olefina não pró-quiral (eteno) e uma cadeia aquiral (polietilênica).

Conforme a figura 1.20, as repulsões estéricas mais baixas ocorrem com a coordenação da cadeia na posição mais impedida (figura 1.20a). Além disso, o modelo mostrado pela figura 1.20a é enantiosseletivo, enquanto o modelo representado pela figura 1.20c não o é.

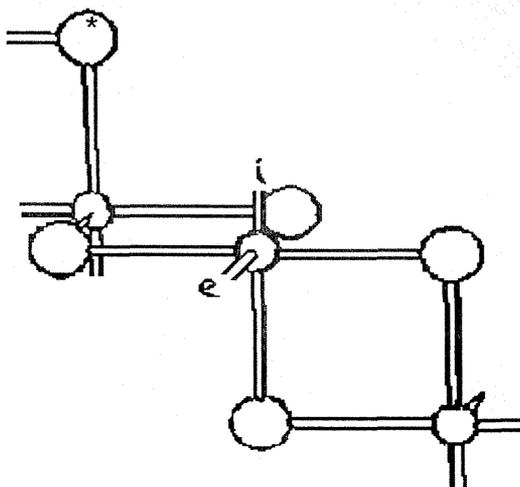


Fig. 1.19 Modelo de sítio catalítico onde somente a parte inorgânica é mostrada. Devido à presença do átomo de Cl* temos a formação de duas regiões distintas de coordenação sobre o átomo de Ti *e* (externa) e *i* interna^[38].

Por cálculos mecânico-quânticos em modelos similares, a melhor geometria de coordenação para a cadeia em crescimento, na ausência de uma molécula de alqueno, deveria ser um intermediário entre as posições octaédricas disponíveis (ver figura 1.20b). Então, como o modelo da figura 1.20a é dito ser o mais estável (com menores interações estéricas), a nova olefina irá se coordenar preferencialmente na posição *e*, atingindo novamente o modelo da figura 1.20a (isoespecífico)^[37].

A figura 1.20a mostra o grupo metila da molécula de propeno (*si* coordenada) e o segundo átomo de carbono da cadeia em posições opostas. Porém, para uma coordenação *re*, os mesmos elementos estariam do mesmo lado. Deste modo, podemos acreditar que, segundo o modelo, a coordenação *si* é sempre preferencial,

garantindo, assim, uma configuração idêntica aos carbonos terciários da cadeia polimérica, obtendo-se um polímero isotático.

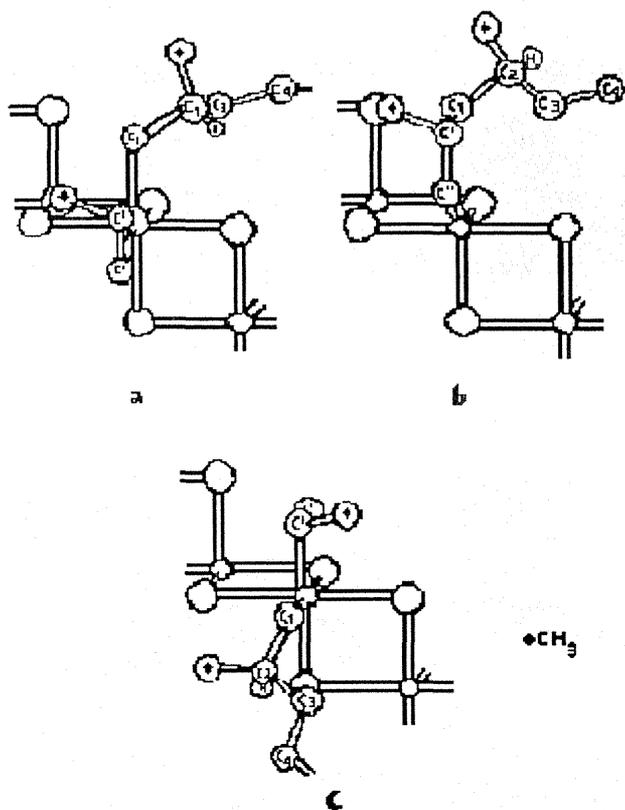


Fig. 1.20 Modelo de sítio catalítico Λ , onde estão coordenados a cadeia em crescimento e o monômero propeno. As duas posições possíveis de coordenação tanto da cadeia como do monômero (a e c) não são equivalentes. Na ausência de um monômero coordenado, a cadeia se encontra em uma posição intermediária a duas posições de coordenação de uma estrutura octaédrica (b)^[37].

Este modelo para polimerização heterogênea isoespecífica tenta explicar:

- os defeitos estéricos de um polímero isotático;
- a retenção da configuração mesmo após um erro da unidade monomérica inserida ou pela entrada de uma unidade de eteno na cadeia;
- a análise de RMN de ^{13}C em grupos terminais;
- o comportamento para sistemas catalíticos TiCl_3 tradicional e suportado.

Este último modelo está bastante de acordo com as estruturas ativas hipotéticas do $\alpha\text{-TiCl}_3$, bastante exploradas e determinadas por vários métodos de análise de cristais[55].

Um outro modelo isoespecífico, bastante interessante, mostrado na figura 1.21 e melhor definido na figura 1.22, foi proposto por Allegra[37,38,45]. Este modelo apresenta um eixo duplo de simetria (C_2) localizado entre as duas posições de coordenação possíveis para a cadeia e o monômero, então, por consequência, são equivalentes.

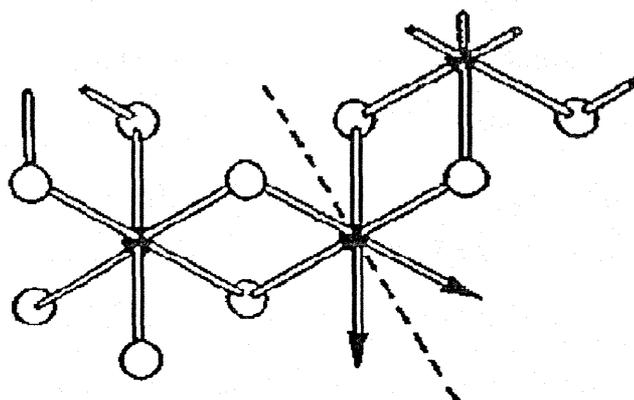


Fig. 1.21 Modelo de estrutura de centro ativo de uma determinada camada da superfície do TiCl_3 proposto por Allegra. As duas posições de coordenação, viáveis a reação de polimerização, são equivalentes devido à presença de um eixo duplo de simetria[37].

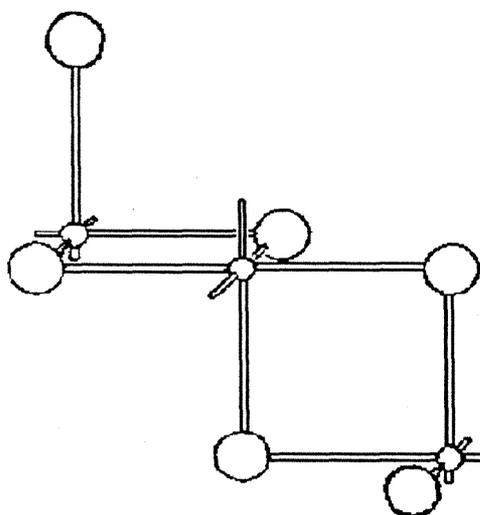


Fig. 1.22 Visão mais esquemática do modelo proposto por Allegra apresentado na figura 1.21.

O ambiente quiral proporcionado pela estrutura cristalina (ver figuras 1.21 e 1.22) sobre o átomo metálico causa uma inequívoca orientação quiral da primeira ligação C–C da cadeia em crescimento (para um sítio Λ , $\theta_1=90^\circ$ e para um sítio Δ , $\theta_1=-90^\circ$). Essa orientação é tida como essencial na determinação da isotaticidade.

Obs.: Por que de uma inserção 1–2 em sistemas catalíticos desse tipo?[38]

Em catalisadores isoespecíficos heterogêneos a quantidade de inserções do tipo 2–1 é muito pequena (da ordem de 0,1 a 1%). Quando falamos em termos de coordenação da olefina, tanto $\theta_0=0^\circ$ ou 180° apresentam mínimos de energia bastante próximos. Contudo, durante a etapa de inserção, há uma diferença de energia que favorece a inserção primária.

Levando-se em consideração o modelo mostrado na figura 1.23 e supondo que haja uma variação linear das coordenadas internas entre os estados inicial e final (coordenação e inserção) para uma inserção secundária, iríamos observar uma forte interação metil-Cl quando comparada a uma inserção primária. Em outras palavras, uma coordenação de $\theta_0=180^\circ$ não é proibida, mas a energia de ativação para efetuar a etapa de inserção é, nesse caso, maior que para uma inserção primária ($\theta_0=0^\circ$).

Contudo, apesar de muitas teorias e modelos terem sido propostos, a fim de explicar a regioseletividade tanto de catalisadores homogêneos como heterogêneos, ainda existe uma escassez de conhecimentos sobre os fatores que influenciam a regioseletividade. É bom enfatizar, que um conhecimento profundo da estrutura dos centros catalíticos, na catálise heterogênea, ainda é muito vaga (muito mais vaga que muitos centros catalíticos enzimáticos).

A idealização de modelos que permitam interpretar razoavelmente a estrutura dos centros catalíticos, conduzindo a um melhor entendimento dos resultados experimentais, ajuda a oferecer uma boa explanação do mecanismo de

polimerização. Contudo, esses modelos vêm sendo apresentados e escolhidos de uma forma um tanto que arbitrária, podendo dar a impressão de que tudo está completamente entendido. Isso pode estar intimamente relacionado com a dificuldade de se obter um sítio único em catalisadores heterogêneos. Além disso, tanto em catalisadores heterogêneos como homogêneos a contribuição de outros fatores, como cocatalisador (alquilalumínio ou aluminoxanas), solvente, etc., nunca foi mencionada.

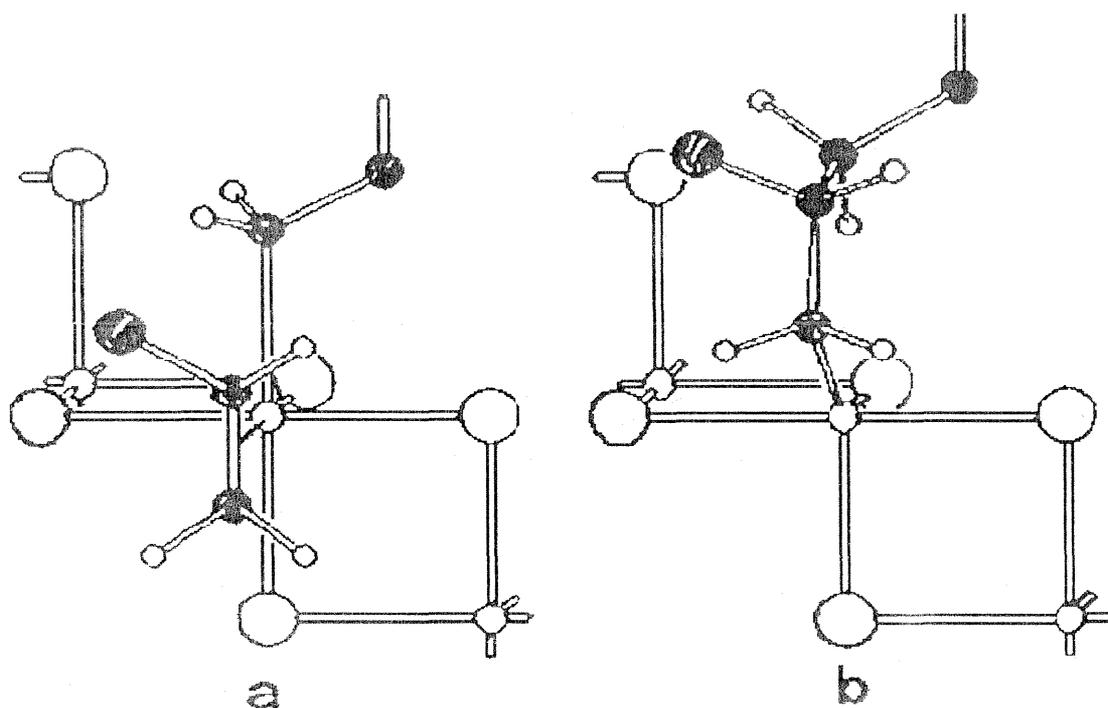


Fig. 1.23 Modelos mostrando as etapas de coordenação do monômero (a) e de inserção primária (b) entre a ligação metal-carbono, de acordo com o princípio da menor movimentação nuclear^[38].

1.3.1.3- MODELO SINDIOESPECÍFICO HOMOGÊNEO BASEADO NA ESTRUTURA DO VCl_4/AIR_2Cl

Neste modelo sindioespecífico proposto por Guerra^[56] a configuração do último monômero inserido, influencia diretamente a quiralidade (Λ ou Δ) do intermediário catalítico octaédrico. Tal quiralidade é que vai determinar a configuração da unidade monomérica a ser coordenada.

A origem da estereorregularidade de polímeros sindiotáticos, a base de propeno como monômero, na presença de sistemas catalíticos homogêneos a base de $VCl_4 - AIR_2Cl$ ou $AIRCl_2$ (R: grupo alquila), tem sido relativamente pouco investigada.

Todos os modelos propostos para a propagação sindiotática da cadeia, supõem que o centro ativo é a ligação metal-carbono, e que o monômero, primeiro se coordena ao átomo metálico. Além do mais, todos eles atribuem a estereoespecificidade a fatores estéricos, mas com diferentes forças diretoras.

O modelo proposto por Zambelli e Allegral^[72] para um sítio sindioespecífico, mostra que as repulsões estéricas entre o grupo metila do monômero e a última unidade da cadeia em crescimento, não geram uma energia suficiente para diferenciar as duas situações diastereoisoméricas no complexo catalítico hipotético.

Contudo, o modelo proposto por Guerra sugere que a quiralidade da cadeia promovida pela configuração da última unidade de monômero inserida, influencia a quiralidade do monômero coordenado, uma vez que influencia diretamente a quiralidade do átomo metálico. Este modelo consiste de um átomo metálico hexacoordenado (vanádio) rodeado por 4 átomos de cloro, um átomo de carbono secundário e uma molécula de propeno π -coordenada. Como em outros modelos propostos, o átomo de vanádio é considerado como possuidor de número de

oxidação +3 e os ligantes cloro estão ligados através de pontes com átomos de alumínio. As duas posições acessíveis para o monômero e a cadeia em crescimento, indicadas por setas, são equivalentes (ver figura 1.24). Tal como nos catalisadores heterogêneos isoespecíficos, o sítio catalítico é quiral e pode ser classificado com os símbolos Λ ou Δ .

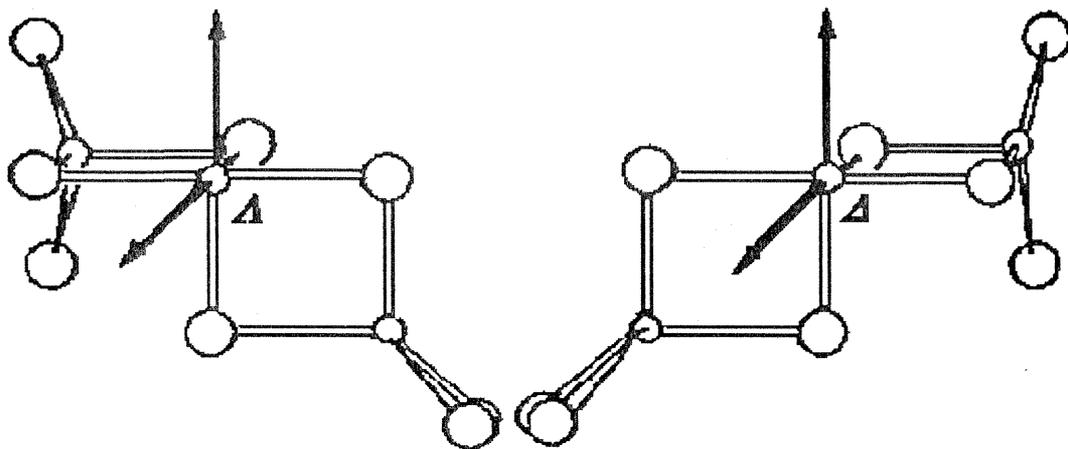


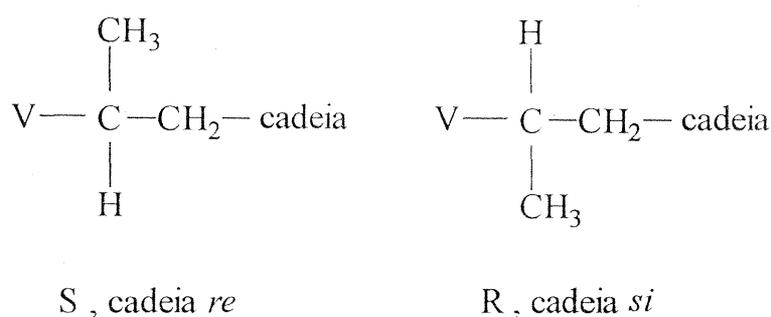
Fig.1.24 Modelo de sítio catalítico e sua quiralidade. As setas indicam as duas posições de coordenação equivalentes acessíveis ao monômero e a cadeia em crescimento^[56]. Os pequenos círculos representam átomos metálicos, onde o círculo com as setas é o de vanádio e os demais são de alumínio. Os círculos maiores representam os átomos de cloro.

Para modelos de sítio catalítico em catalisadores heterogêneos, é improvável a interconversão entre os complexos enantioméricos, mas isto se torna possível para modelos homogêneos sindioespecíficos a base de vanádio. A interconversão é permitida após cada etapa de inserção, quando o metal é pentacoordenado, e a velocidade desta deve ser maior que a velocidade de inserção do monômero.

A formação de um polímero sindiotático, de acordo com todos os mecanismos propostos no início da seção 1.3.1, implica sucessivas inserções de monômeros com coordenações de quiralidade opostas.

A quiralidade do primeiro átomo de carbono da cadeia pode ser R ou S. A quiralidade R é obtida por uma inserção secundária *cis* de um propeno *si-*

coordenado, originando, então, após a reação de inserção, uma cadeia *si*. Já a quiralidade *S* é obtida por uma inserção secundária *cis* de um propeno *re*-coordenado, originando, então, após a reação de inserção, uma cadeia *si*. O esquema a seguir nos mostra as duas possíveis configurações do primeiro átomo de carbono da cadeia que podem ser *S* ou *R* (originados por coordenações *re* e *si* da olefina, respectivamente), como também o tipo de cadeia que pode ser *re* ou *si* conforme a configuração de coordenação da última olefina inserida na cadeia.



Como visto anteriormente, o segundo átomo da cadeia polimérica deve estar o mais próximo possível da olefina, compatível com as repulsões estéricas, a fim de que a inserção ocorra através da "menor movimentação de núcleos".

As principais coordenadas internas analisadas, mostradas na figura 1.25, são o ângulo diedro θ_0 , associado à rotação da olefina em torno do eixo que conecta o metal e o centro da ligação dupla, e o ângulo de rotação interna θ_1 em torno da ligação V-C da cadeia em crescimento. Para $\theta_0=0^\circ$ a olefina está orientada de modo a efetuar uma inserção primária, enquanto $\theta_0=180^\circ$, uma inserção secundária. Para $\theta_1=0^\circ$ corresponde a porção V-C-H *cis* à olefina.

Como visto na seção 1.3.1, os possíveis intermediários catalíticos diastereoisoméricos são originados pela diferente combinação dos três elementos de quiralidade:

- (i) do sítio Λ ou Δ ;

- (ii) da olefina coordenada *re* ou *si*;
- (iii) do carbono terciário da cadeia polimérica R ou S, mais próximo do metal (cadeia *si* ou *re*).

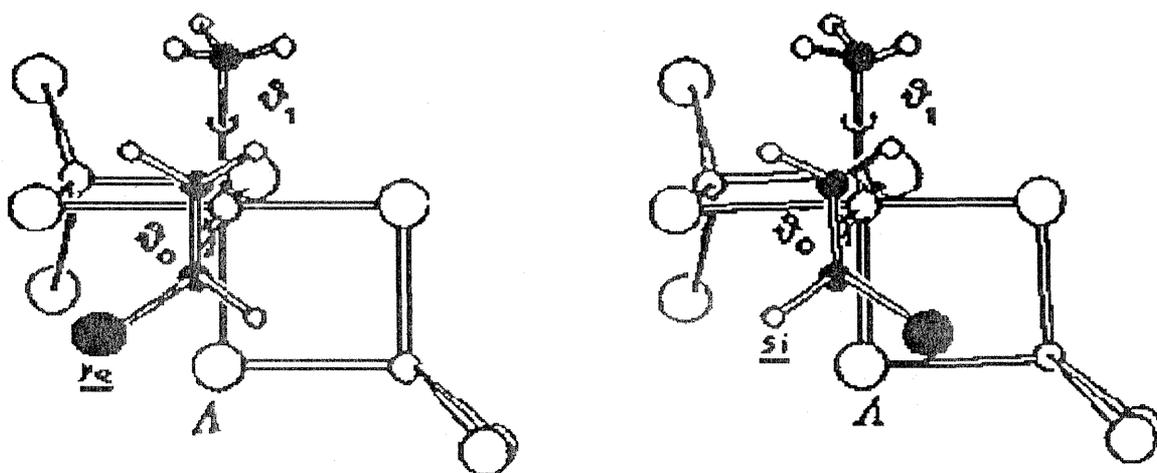


Fig.1.25 Coordenações *re* e *si* do propeno sobre o sítio catalítico sindioespecífico proposto; a cadeia em crescimento é representada por um grupo metila^[46].

As duas situações diastereoisoméricas possíveis para um sítio catalítico Λ , quando a cadeia em crescimento é substituída por um grupo metila, são representadas na figura 1.25. A adequada orientação do propeno, capaz de efetuar uma inserção secundária ($\theta_0=180^\circ$), com um mínimo de energia, é através de uma coordenação *re*. E, por consequência, somente a inserção de um propeno *re*-coordenado seria possível no caso de uma inserção secundária.

Cálculos de energia também foram feitos para um modelo catalítico contendo uma molécula de eteno (ver figura 1.26), como monômero coordenado, e um grupo isopropil, simulando uma cadeia em crescimento. Com a minimização de θ_0 e τ , os dois mínimos de energia se encontram na região de $\theta_1 \approx +30^\circ$ (cadeia *si*) e $\theta_1 \approx -30^\circ$ (cadeia *re*). A diferença de energia entre os dois mínimos (ΔE) favorece a coordenação $\theta_1 \approx +30^\circ$ em relação à $\theta_1 \approx -30^\circ$. Assim, somente a orientação de uma

cadeia *si* possibilita a inserção do monômero de acordo com a "menor movimentação nuclear". Como consequência, a inserção de uma olefina em uma cadeia *si* seria mais fácil em um sítio Λ .

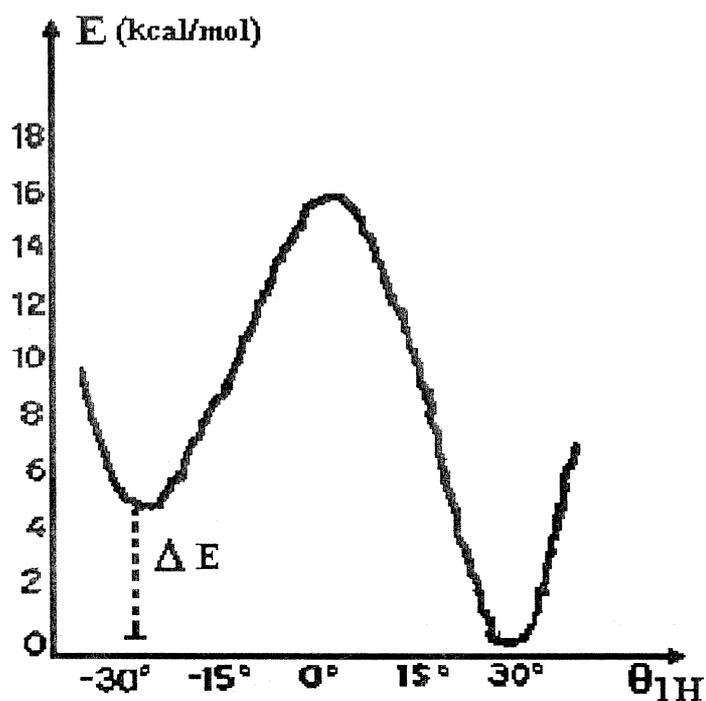


Fig. 1.26 Gráfico de energias potenciais (E) calculadas (minimizadas em relação às rotações dos grupos metila) em função de θ_1 do grupo isopropil para $\theta_0=180^\circ$ e $\tau=118^\circ$ para um sítio Λ e tendo como monômero coordenado o eteno^[56].

Os intermediários diastereoisoméricos possíveis, são representados na figura 1.27, os intermediários altamente energéticos foram excluídos (ex.: coordenação *si* da olefina em um sítio Λ). Os dois modelos diastereoisoméricos da figura 1.27a e 1.27c apresentam igual mínimo de energia (E); sendo esta menor que para os intermediários 1.27b e 1.27d ($E+\Delta E$). As situações que apresentam menor nível de energia, correspondem à coordenação de sítio com cadeia *si* e olefina *re* ou cadeia *re* e olefina *si* (ver figura 1.26a e 1.26c).

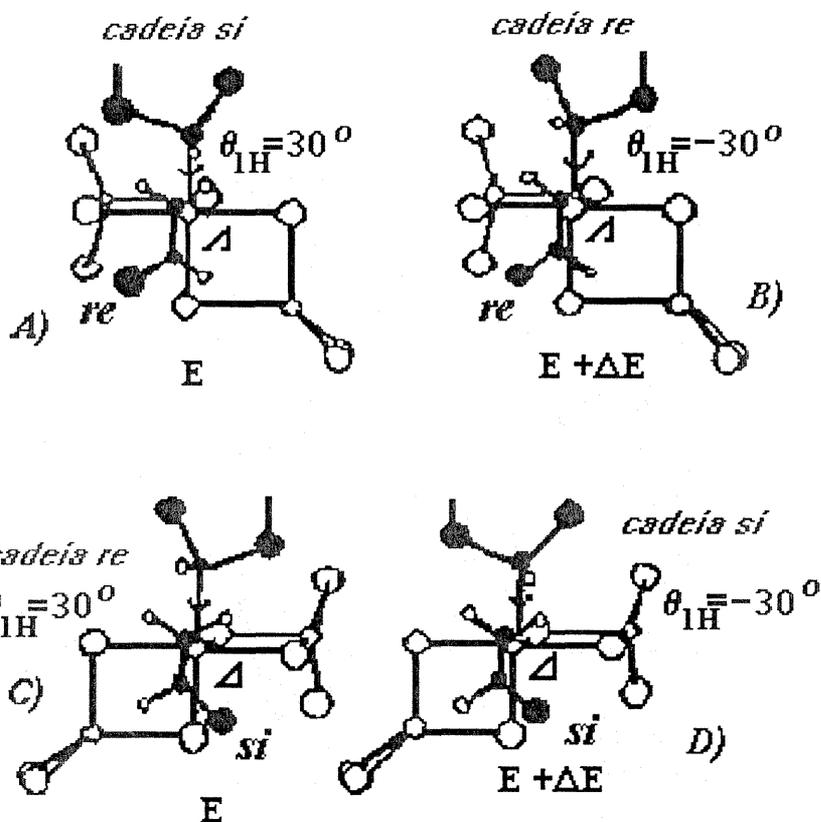


Fig. 1.27 Possíveis complexos catalíticos diastereoisoméricos apresentando uma orientação adequada da cadeia em crescimento ($\theta_1 \approx +30^\circ$ para a cadeia *si* e $\theta_1 \approx -30^\circ$ para cadeia *re*) e da olefina ($\theta_0 = 180^\circ$) [56].

A figura 1.28 nos mostra um perfil hipotético da reação de acordo com o modelo representado na figura 1.27. Para melhor entendermos este modelo devemos partir do pressuposto que um complexo catalítico pentacoordenado com uma coordenação de cadeia *si* (ver figura 1.28a) possa sofrer uma rápida interconversão entre os complexos de quiralidade Λ ou Δ em relação a velocidade de inserção. A partir daí, duas possíveis combinações, após a reação de coordenação da olefina, são permitidas, conduzindo aos dois intermediários hexacoordenados esquematizados na figura 1.27a e 1.27d. A inserção de um novo monômero capaz de efetuar uma inserção secundária é permitida somente se for através de uma coordenação *re* do monômero propeno. Sendo assim, esta diferença de energia (ΔE), encontrada em

determinados estados de transição, leva, certamente, a um modelo dito como sendo sindioespecífico.

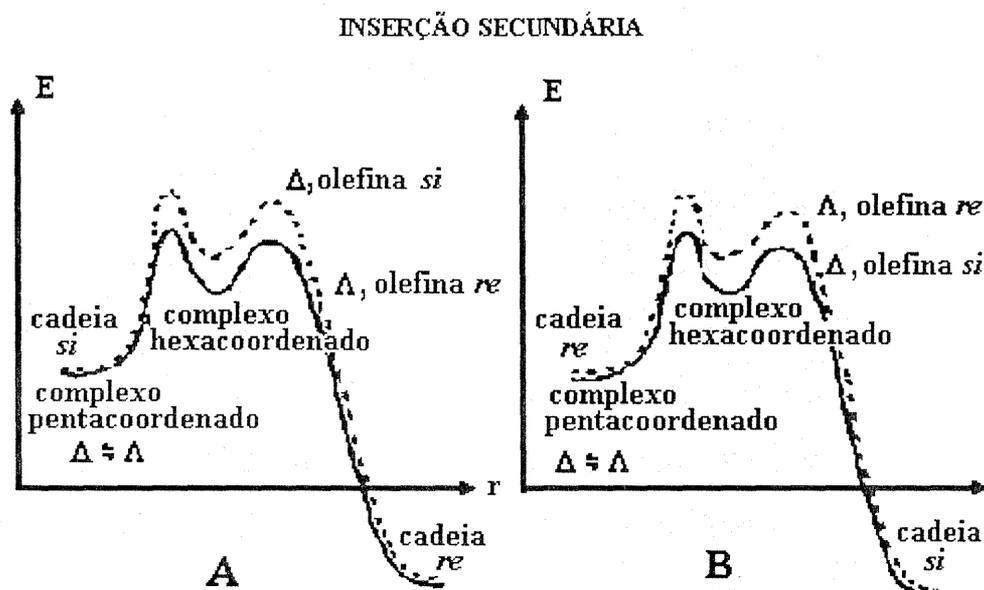


Fig.1.28 Possível gráfico de energia para a reação de polimerização sindiotática do propeno. A linha contínua corresponde a um encadeamento sindiotático e a linha pontilhada corresponde a um encadeamento isotático^[56].

1.3.2- CONTRIBUIÇÕES OBTIDAS A PARTIR DAS ANÁLISES DOS MODELOS

Através da análise dos modelos de catalisadores Z-N estereoespecíficos homogêneos e heterogêneos para a polimerização de α -olefinas, acreditamos que estamos diante de um consenso geral no que diz respeito ao mecanismo enantiosseletivo, indicado através de interações com não-ligação. Podemos notar que em todos os modelos apresentados, a orientação da ligação C–C da cadeia em crescimento parece ser crucial na determinação da enantiosseletividade. Esse mecanismo concorda com uma variedade de resultados obtidos experimentalmente, principalmente os baseados em RMN de ^{13}C dos polímeros obtidos e técnicas de difração e espectroscopia^[37].

1.4- O QUE É UMA ALUMINOXANA ?^[73]

Entende-se como aluminoxanas, espécies que apresentam uma ponte de oxigênio ligando dois átomos de alumínio, Al–O–Al.

As aluminoxanas são geralmente obtidas a partir de reações utilizando compostos organoalumínio e água, sendo consideradas como intermediários na hidrólise entre esses organoalumínios e hidróxidos de alumínio.

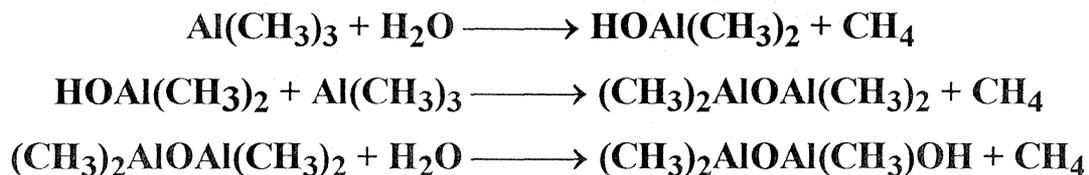
Estas aluminoxanas foram amplamente estudadas nos anos 60 como catalisadores ativos na polimerização do óxido de propeno^[74,75], epóxidos monosubstituídos^[76], acetaldeídos^[77,78], butadieno^[79], propileno e isobutileno^[80], etc. Porém, um renovado interesse nas aluminoxanas surgiu a partir dos anos 80, devido aos trabalhos de Kaminsky e colaboradores; utilizando metilaluminoxanas (MAO) como componente de um sistema catalítico homogêneo altamente ativo na polimerização de olefinas, principalmente eteno^[17-19,81,82].

As aluminoxanas interagem entre si mesmas sofrendo uma fácil associação, produzindo di-, tri-, tetra- e oligoaluminoxanas. Podem sofrer também fáceis reações de desproporcionamento a altas temperaturas ou quando um dos produtos de desproporção é removido do meio reacional. Essa "instabilidade" faz com que a preparação de uma amostra adequada para análise, seja prejudicada. Por isso, dados experimentais e estruturas propostas diferem consideravelmente entre si e dependem rigorosamente das condições de síntese, métodos de isolamento, solventes utilizados e outros fatores.

As aluminoxanas isoladas obtidas como resíduos da destilação do solvente são vistas como um pó amorfo branco solúvel em tolueno e insolúvel em hexano. O grau de oligomerização varia geralmente de 10 a 20.

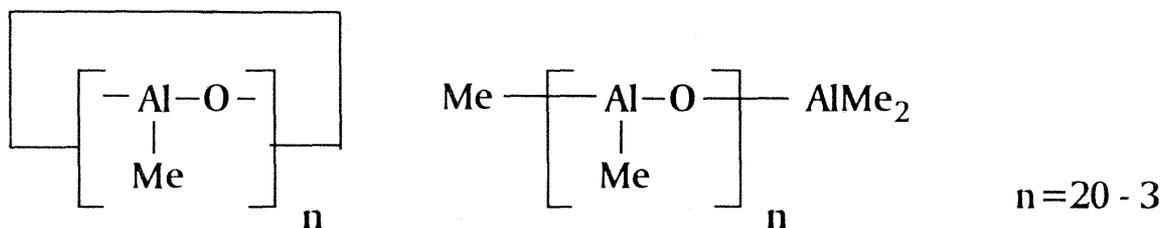
Até o momento, a aluminoxana mais importante para o sistema catalítico metalocênico é a metilaluminoxana (MeAlO)_x. Esta é produzida pela hidrólise controlada do trimetilalumínio [Al₂(CH₃)₆].

As equações abaixo nos fornecem uma idéia de como essa hidrólise se desenvolve:

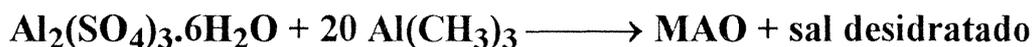


Como todas as aluminoxanas, o MAO é uma substância de difícil purificação e caracterização. Sua natureza mantém-se um enigma; não se sabe ao certo se é uma estrutura simples ou dinâmica^[83].

Acredita-se que as aluminoxanas apresentam-se na forma de oligômeros cíclicos ou lineares^[17,19,82-84], conforme as estruturas mostradas abaixo:



Atualmente o MAO vem sendo sintetizado através da reação do TMA com sais hidratados^[22], como na equação abaixo:



Esse reação com sais hidratados é um procedimento que permite maior controle da reação bem como de segurança.

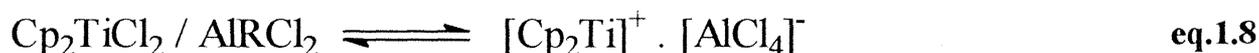
1.4.1- O MAO COMO COCATALISADOR^[3,18]

A água foi considerada como um veneno catalítico para muitos sistemas catalíticos Z-N, tal como TiCl_3 e AlEt_3 ^[84]. Por outro lado, em algumas patentes, pequenas quantidades de água foram utilizadas com a intenção de modificar a distribuição do peso molecular do polímero^[85,86].

Rechert e Meyer^[16] observaram um aumento notável da atividade, com a adição de água em razões de $\text{Al}:\text{H}_2\text{O}$ de 20:1 e 100:1, quando polimerizaram eteno com o sistema catalítico homogêneo $\text{Cp}_2\text{TiEtCl} / \text{AlEtCl}_2$. Já Long e Breslow^[87] adicionaram água numa razão de $\text{Al}:\text{H}_2\text{O}$ de 3:1, obtendo um aumento considerável da atividade de polimerização para o eteno, utilizando o sistema catalítico $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2 / \text{AlMe}_2\text{Cl}$.

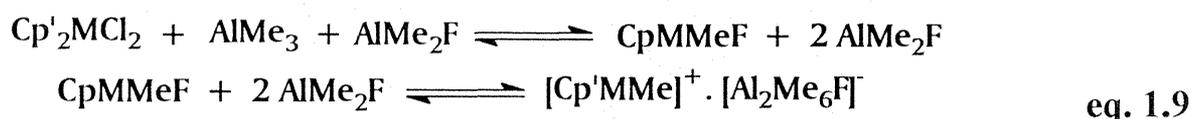
A partir desses resultados, uma gama de hipóteses começaram a surgir defendendo que esse aumento de atividade devia-se a um aumento da acidez de Lewis sobre o catalisador.

Como anteriormente mencionado, a partir dos resultados espectroscópicos de Long e Breslow^[26], catalisador e cocatalisador devem reagir a fim de formar a espécie catiônica ativa para a polimerização do eteno, conforme equação 1.8.



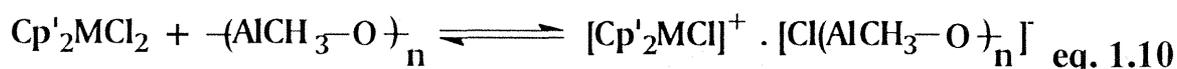
Há diferentes razões para que compostos de alquilalumínio sejam pobres ativadores de compostos metalocênicos. Trialquilaluminios, tal como TMA, apresentam acidez de Lewis insuficiente para produzir o cátion metalocênico. No caso dos cloretos de alquilalumínio, estes provavelmente produzam o cátion, mas o ânion resultante é instável, levando à reação inversa à equação 1.8, conduzindo a uma desativação do sistema. Substituindo os cloretos por fluoretos, o ânion resultante seria agora mais estável. Esta situação foi sugerida por Zambelli e

colaboradores^[88] com o intuito de obter um sistema catalítico livre de MAO. Sendo assim, eles reagiram metallocenos do grupo IV (Cp'_2MCl_2) com uma mistura de TMA e $AlMe_2F$, produzindo um catalisador homogêneo que polimerizava propeno com uma estereosseletividade comparável a sistemas catalíticos utilizando MAO. A equação a seguir as reações de equilíbrio propostas pelos autores:

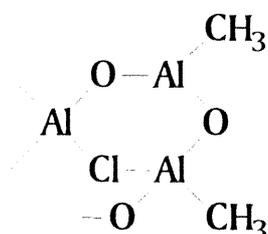


A formação de cátion metallocênico é atribuída ao alto poder ionizante da ligação M-F; e a atividade catalítica, devido à estabilidade do ânion $[Al_2Me_6F]^-$.

Como foi mostrado^[3], é razoável postular que a reação entre Cp'_2MCl_2 e MAO produza um par de íons do tipo mostrado na equação 1.10.



O ânion halogenado MAO é estabilizado por ligações elétron-deficientes, mostradas esquematicamente abaixo:



Assim o processo inverso da eq. 1.11 pode ser minimizado.

Etilaluminoxanas, utilizadas como cocatalisadores, não se mostraram tão eficientes como o MAO^[17,18] e aluminoxanas com grupos alquila mais elevados, mostraram-se piores ainda. Dois fatores devem estar relacionados a essa diferenciação: a diminuição da acidez de Lewis da aluminoxana, junto com um

enfraquecimento das ligações Al–Cl, levando a uma diminuição da constante de equilíbrio da reação mostrada na equação 1.11.

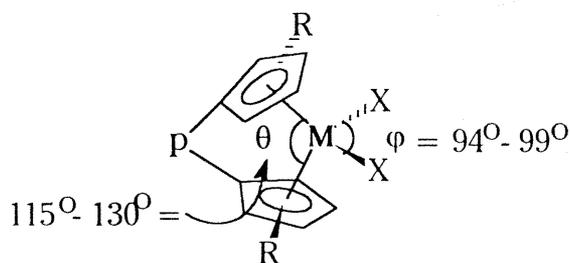
Como já foi observado, o MAO deve atuar nas reações de interação catalisador-cocatalisador como: (i) agente alquilante, quando necessário; (ii) ácido de Lewis, atraindo formas aniônicas; (iii) um ânion capaz de estabilizar complexos catiônicos do tipo $[\text{Cp}'_2\text{MR}]^+$.

1.5- ESTRUTURA BÁSICA DOS BISMETALOCENOS^[27,37]

Nessa seção faremos um breve comentário, baseado em estudos utilizando a teoria do orbital molecular, sobre a estrutura básica dos "bent" bismetallocenos. Desta forma iremos compreender um pouco mais a estrutura dos precursores catalíticos, das espécies ativas, como também, interações intermoleculares que são considerados muito importantes para uma melhor compreensão do mecanismo de polimerização.

Os comentários aqui efetuados são principalmente baseados nos estudos de Hoffmann e Lauher^[27] utilizando análises mecânico-quânticas para complexos bis(η^5 -ciclopentadienílicos).

Os precursores catalíticos bismetallocênicos, aqui considerados, são ditos como sendo pseudotetraédricos. O esquema abaixo mostra de uma maneira genérica, como os compostos em estudo são representados.



R = H, alquila ou arila conjugada

X = halogênio ou alquila

p = Me_2Si , CH_2CH_2 , Me_2C , etc.

M = Zr, Ti, etc.

Nos complexos de metal de transição "bent" bis(η^5 -ciclopentadienílicos), o ângulo entre as normais ao plano dos ligantes ciclopentadienílicos deve, logicamente, ser menor do que 180° , podendo apresentar de 1 a 3 outros ligantes sobre o metal.

A Estrutura CpM:

Estudos foram feitos com o objetivo de determinar a variação de energia dos orbitais Cp₂Ti em função de θ , ou seja, o ângulo entre as normais aos anéis Cp. Na figura 1.29 mostramos um gráfico de energia para os orbitais de fronteira em função de θ .

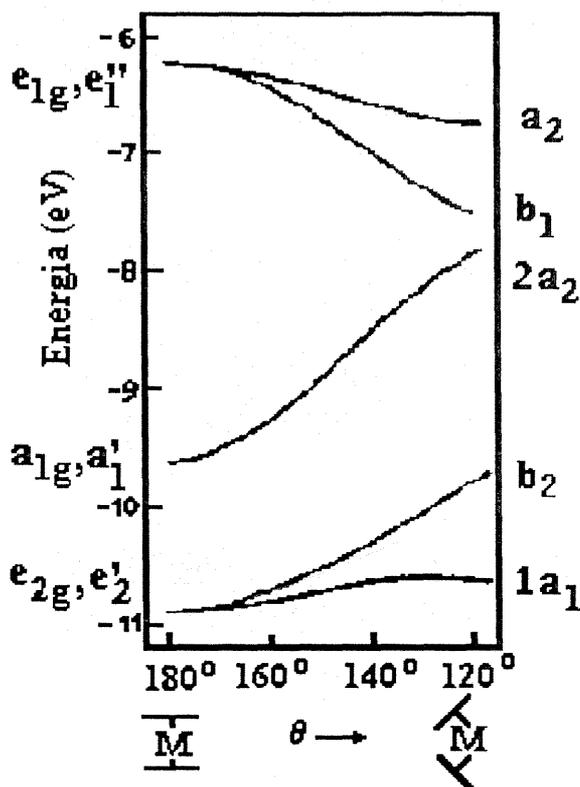


Fig. 1.29 Gráfico de variação de energia dos orbitais Cp₂M em função do ângulo θ [27].

A composição desses orbitais de fronteira apresenta certa importância no que tange às suas capacidades de ligação. De acordo com a tabela 1.1 temos a distribuição eletrônica dos 5 orbitais para uma situação onde $\theta = 136^\circ$; sendo que a figura 1.30 nos mostra o diagrama de contorno dos três orbitais de menor energia, $1a_1$, b_2 e $2a_1$, que possuem a capacidade de coordenar novos ligantes.

Tabela 1.1: distribuição eletrônica dos orbitais de fronteiras para um composto genérico Cp_2M , onde $\theta = 136^\circ$ [27].

ORBITAL	LIGANTE Cp_2	METAL
a_2	69	31 xy
b_1	57	43 xz
$2a_1$	21	33 z^2 , 27 $x^2 - y^2$, 11 s, 8 z
b_2	34	64 yz, 2 y
$1a_1$	18	51 $x^2 - y^2$, 30 z^2 , 1 s

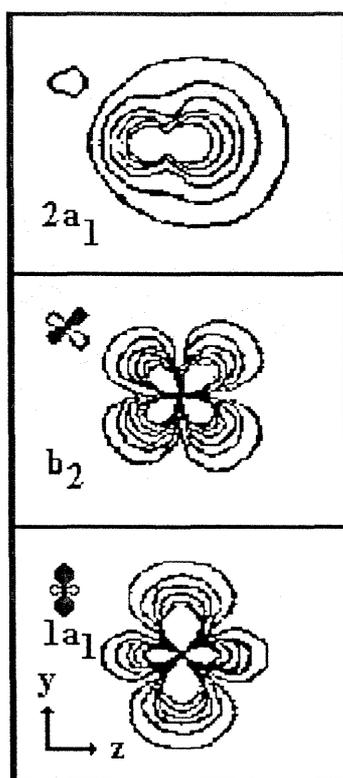


Fig.1.30 Diagrama de contorno, no plano yz, dos três orbitais mais importantes do Cp_2M , para um $\theta = 136^\circ$ [27].

A Presença de Ligantes σ :

Os complexos bismetalocênicos que apresentam dois ligantes σ , utilizam dois dos três orbitais de mais baixa energia para efetuar a ligação com estes mesmos ligantes. O ângulo ϕ entre os dois ligantes não-Cp, depende principalmente do número de elétrons "d" que o metal possui. Para o caso de complexos d^0 (como os metallocenos aqui estudados), o orbital a_1 permanece vazio. Por exemplo, o complexo Cp_2TiH_2 apresenta $\phi \approx 85^\circ$. O ângulo ϕ diminui à medida que acrescentamos elétrons "d". Na figura 1.31 podemos visualizar melhor essa situação.

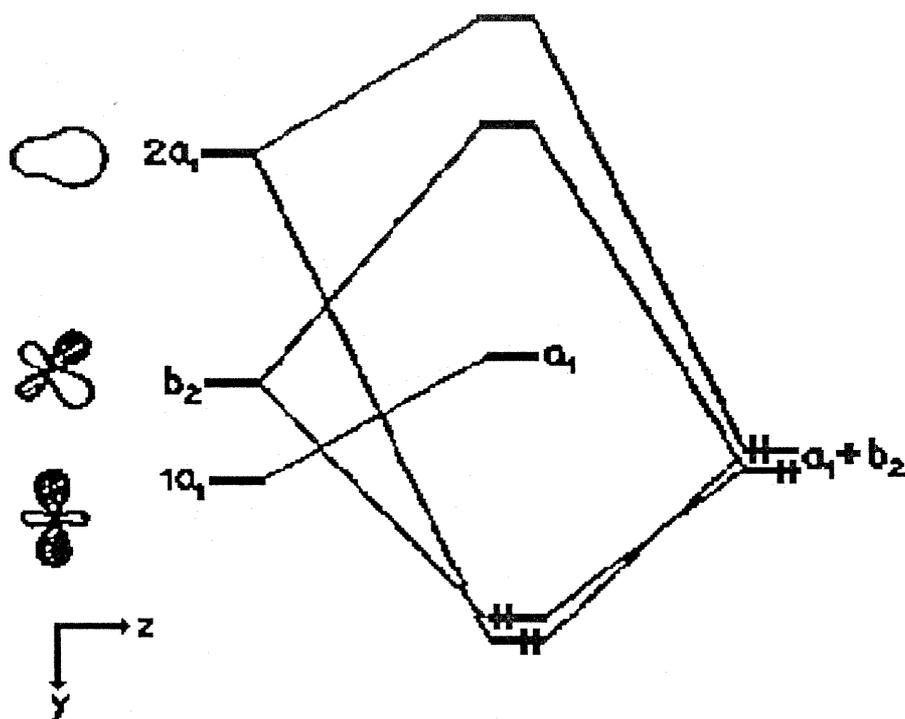


Fig.1.31 Diagrama de energia mostrando os principais orbitais envolvidos na ligação Cp_2M e X para uma estrutura Cp_2MX_2 ^[27].

É relevante salientar que o ângulo ϕ pode sofrer enormes variações em função do tamanho dos ligantes σ , por exemplo os complexos em estudo nessa tese apresentam ϕ entre 94° e 99° .

Complexos bismetalocênicos que apresentam apenas um ligante σ , foram também estudados, visto que se assemelham aos complexos catiônicos em termos de tipo e número de ligantes. Estericamente, a geometria mais favorável para um complexo do tipo Cp_2MH será aquela onde o ligante H^- está localizado no eixo z , conforme podemos observar na figura 1.32.

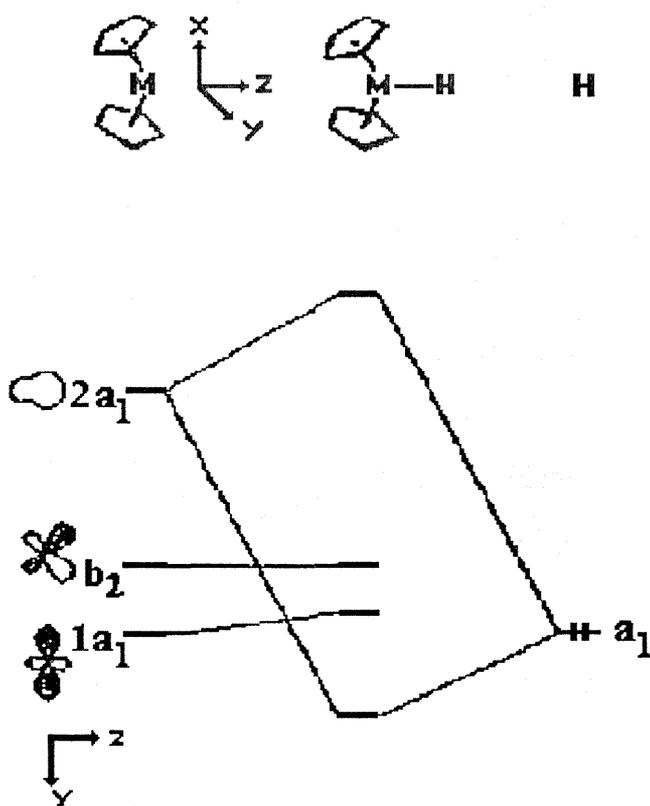


Fig. 1.32 Diagrama de energia mostrando os principais orbitais envolvidos na ligação Cp_2M e H para uma estrutura Cp_2MH [27].

Para o caso mostrado pela figura 1.32, o ligante H^- se sobrepõe muito bem com o orbital $2a_1$, de alguma forma com o $1a_1$ e nulamente com o b_2 . Mas apesar do excelente overlap com o orbital $2a_1$, esta situação leva a uma instabilização do composto, pois este orbital apresenta-se como o de mais alta energia dos três orbitais de valência disponíveis. Com isso, é de se esperar que o ligante H^- se

apresente fora do eixo de dupla simetria, mas permaneça no plano yz, como mostra a figura 1.33.

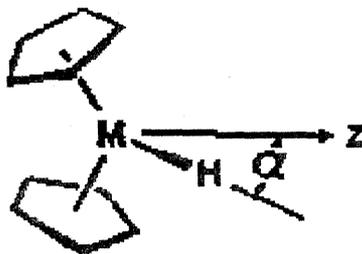


Fig.1.33 Geometria mais estável para um complexo do tipo Cp_2MH [27].

O complexo Cp_2TiH^+ apresenta-se com um mínimo de energia com um $\alpha \approx 65^\circ$. Esse ângulo permite um adequado balanceamento entre um razoável overlap com os três orbitais e um adequado nível de energia da ligação. Contudo, como já citamos, as energias envolvidas nessas interações mecânico-quânticas podem ser superadas por interações através de não-ligação, no caso de ligantes σ volumosos estarem presentes.

Existe uma outra condição que pode levar um composto bismetalo-cênico a ter uma geometria em que α seja diferente de 0° . Complexos com uma forte insaturação sobre os centros metálicos, geralmente apresentam algum tipo de interação agóstica (ver figura 1.34), como foi proposto por Brookhat e Green[89].

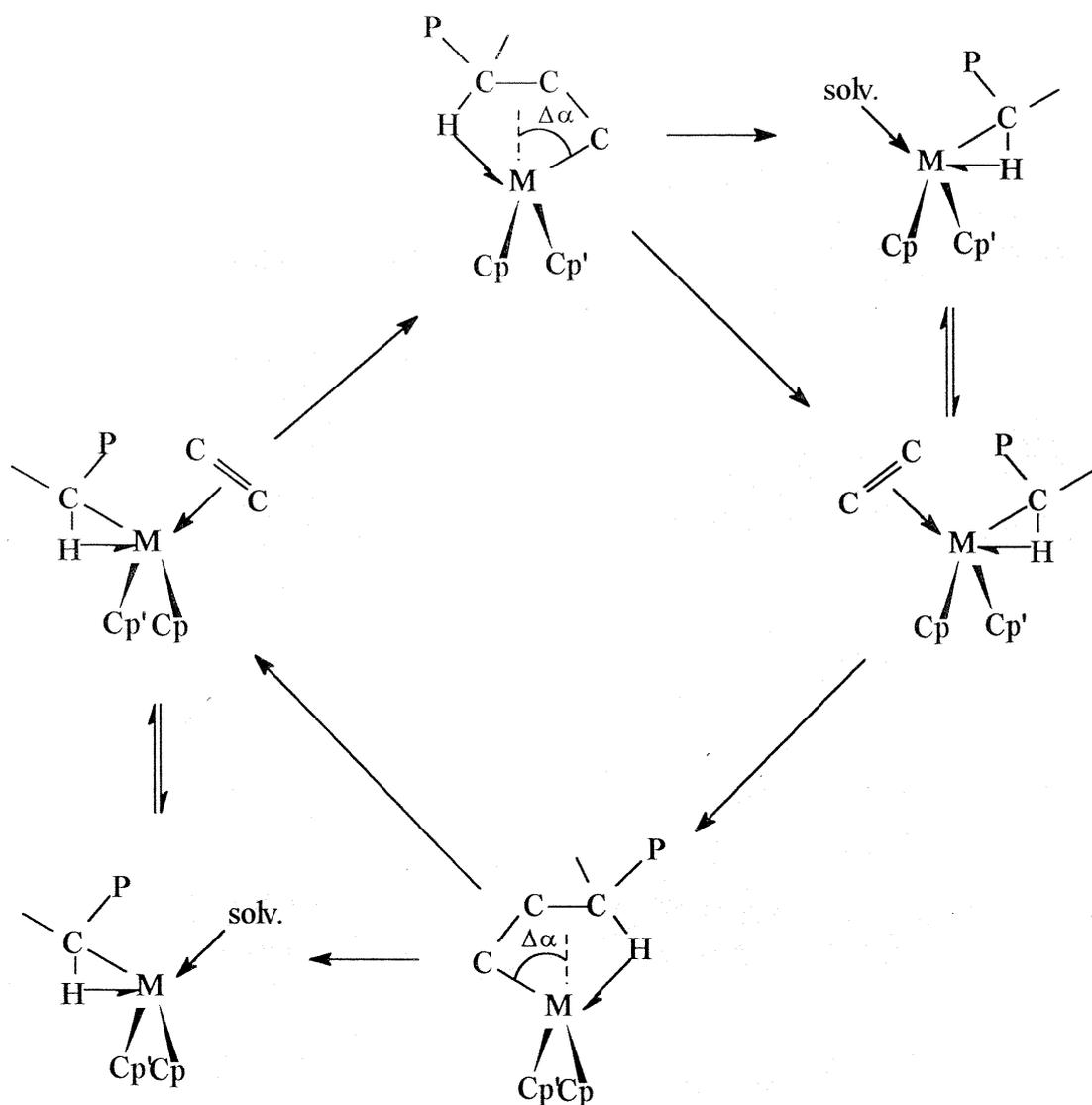


Fig. 1.34 Esquema mostrando as possíveis formações de ligações agósticas metal-hidrogênio (meia-setas), que podem ajudar a preservar a quiralidade do centro metálico^[37].

Inserção de Olefinas:

Um complexo d^0 , tal como $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{H}]^+$, apresenta os dois níveis mais baixos de energia ocupados. Este complexo envolve o overlap do orbital $1a_1$ (π) da olefina, com o orbital $2a_1$ do Cp_2Ti . Podendo também o orbital π^* interagir com o orbital $1a_1$ do Cp_2Ti , resultando numa estabilização desse complexo. Isso pode ser melhor compreendido através do diagrama mostrado na figura 1.35.

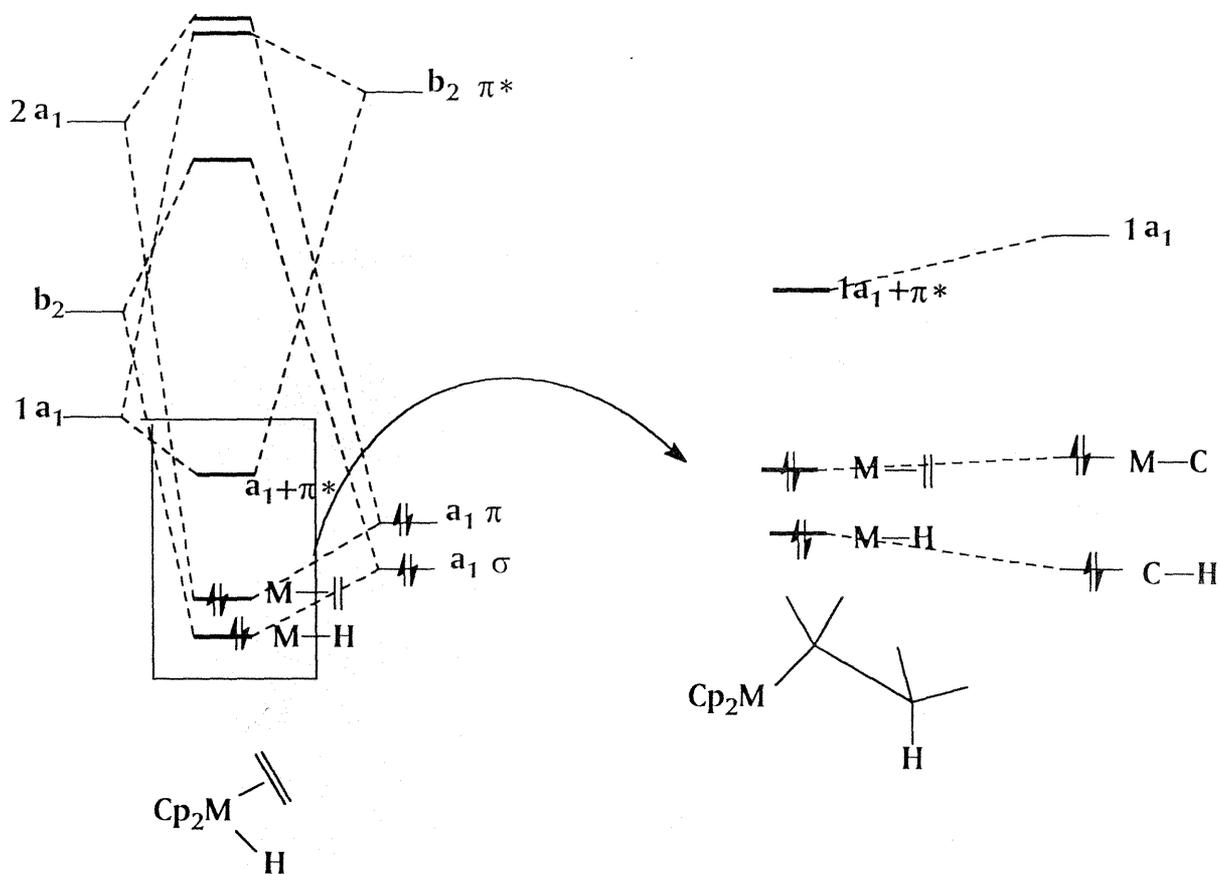


Fig. 1.35 Diagrama de energia mostrando a estabilização adquirida com a ocorrência de uma inserção de uma olefina num complexo $[\text{Cp}_2\text{MH}]^+$ [37].

O processo de inserção deve ocorrer rapidamente, pois com a transformação das ligações $\text{Ti}-\text{H}$ e $\text{Ti}-(\text{C}_2\text{H}_4)$ nas ligações $\text{Ti}-\text{C}_2\text{H}_5$ e $\text{C}-\text{H}$ ocorre uma estabilização do sistema. Assim sendo, uma olefina pode coordenar-se a um átomo de Ti , inserir-se na ligação $\text{M}-\text{C}$ e formar um novo complexo alquil d^0 , permitindo que uma outra olefina se insira e assim por diante, conduzindo, então, a um eventual polímero.

1.6- CORRELAÇÃO ENTRE A ESTRUTURA DO METALOCENO & A ESTRUTURA DO POLIPROPILENO^[90]

Como já tivemos a oportunidade de observar, em seções anteriores, existe uma relação bastante estreita entre a estrutura do metalloceno e a estereoquímica do polímero formado pelo mesmo. Desta forma, para facilitar nosso estudo, vamos considerar outros catalisadores metallocênicos capazes de polimerizar o propeno, além dos estudados em nosso laboratório. Assim, teremos uma idéia geral de como certas características estereoquímicas de um determinado catalisador podem explicar e prever a conformação básica do polímero obtido^[91]. Com esse estudo, iremos notar que existem 3 situações bastante relevantes que podem ser modificadas num catalisador bimetallocênico:

- a) o centro metálico;
- b) a ponte;
- c) os ligantes.

O metal a ser utilizado como centro catalítico é realmente importante, dependendo do tipo, várias características do sistema catalítico e do polímero são alteradas^[92].

Os zirconocenos vêm se mostrando os mais eficientes catalisadores metallocênicos. Em função disso, as principais modificações feitas pelos pesquisadores desta área foram em termos de ligantes em torno dos anéis Cp.

As variações de substituintes, geralmente aromáticos, sobre os anéis Cp, podem ser feitas com retenção ou perda da quiralidade do sistema.

Metallocenos aquirais com simetria C_s , têm sido descritos como catalisadores sindioespecíficos, como por exemplo, o já conhecido $iPrCpFluZrCl_2$. Estes

compostos podem se tornar quirais com uma adequada substituição sobre o ligante *iPrCpFlu*.

Um outro exemplo de metaloceno aquiral, que produz polipropileno atático, são os *meso* compostos como o *meso*-Et(Ind)₂ZrCl₂.

O primeiro metaloceno a polimerizar propeno a polipropileno altamente isotático foi o *rac*-Et(Ind)₂TiCl₂ sintetizado por Brintzinger^[93] e utilizado como catalisador por Ewen em 1985^[20]. Na figura 1.36 podemos ver a estrutura desse catalisador mostrando a perfeita simetria C₂.

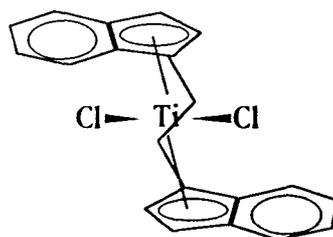


Fig. 1.36 Estrutura do dicloreto de *rac*-etileno bis(1-indenil) titânio.

Uma das primeiras tentativas de modificar a estrutura do metaloceno, a partir do publicado por Brintzinger em 1982, foi a de substituir a ponte de etileno pela ponte de Si (dimetilsilano)^[94], conduzindo a um metaloceno com a mesma simetria que o da figura 1.36 e um arranjo espacial bastante semelhante, conforme figura 1.37.

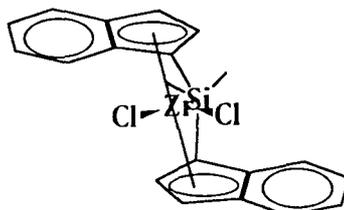


Fig. 1.37 Estrutura do dicloreto de dimetilsilil bis(1-indenil) zircônio.

Outra tentativa de modificar a ponte foi a de substituir o átomo de Si da estrutura do complexo da figura 1.37 por um átomo de carbono, conforme figura

1.38. A simetria C_2 mantém-se, mas a ponte é mais curta em relação ao composto de silício, pois as ligações C–C são mais curtas que as ligações Si–C.

Pela análise da tabela 1.2, a atividade desse último composto é bem mais baixa que seus análogos, bem como sua isotaticidade e peso molecular.

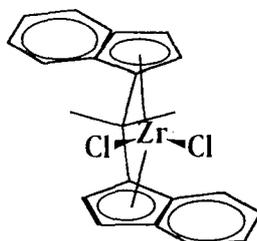


Fig. 1.38 Estrutura do dicloreto de isopropilideno bis(1-indenil) zircônio.

Tabela 1.2: Desempenho de vários catalisadores metallocênicos na polimerização do propeno utilizando MAO como cocatalisador^[90].

Cat.	Atív. (kgPP/molZr.h)	Mw	Mw/Mn	II (%)		
				[mm+mr/2]	2rr/mr	4mm.rr/mr ²
Et(Ind) ₂ ZrCl ₂	156 000	20 000	2	93,1		
Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂	112 000	55 000	2	92,7		
iPr(Ind) ₂ ZrCl ₂	27 000	15 000	2	80,0	0,96	10
iPrCpIndZrCl ₂	6 800	7 000	2	46,5	0,8	2,0
Me ₂ SiCpIndZrCl ₂	6 300	17 000	2	69,0	1,1	3,1
iPrCpFluZrCl ₂	56 000	84 000	2	94,6*		
iPr(3MeCp)FluZrCl ₂	4 800	5 000	2	49,5	2,4	5,5

obs.: 2rr/mr = 1 controle por sítio enantiomórfico; 4.mm.rr / (mr)² = 1 controle por final de cadeia^[95]. * índice de sindiotaticidade.

É interessante notar, por análise de RMN ¹³C dos polímeros obtidos com os catalisadores citados na tabela 1.2, que há um controle estereoespecífico através do sítio catalítico. Assim, ao longo da cadeia polimérica, dois blocos isotáticos são

separados somente por uma unidade de propeno com configuração oposta. Para diferenciar essa microestrutura se propôs a definição *isobloco*^[90].

Agora, se retirarmos um anel de seis membros do composto representado pela figura 1.38, o composto se manterá quiral, mas não mais com uma simetria C_2 (ver figura 1.39).

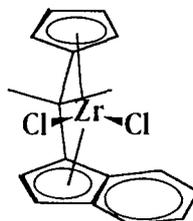


Fig. 1.39 Estrutura do dicloreto de isopropilideno (ciclopentadienil)(1-indenil) zircônio.

Conforme a tabela 1.2, podemos evidenciar que este último catalisador (ver figura 1.39) apresenta uma perda significativa de sua estereoespecificidade, obtendo-se então um polímero atático.

Para uma melhor comparação, um composto análogo ao da figura 1.39 foi preparado com uma ponte de dimetilsilano (ver figura 1.40).

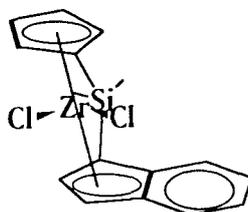


Fig. 1.40 Estrutura do dicloreto de dimetilsilil (ciclopentadienil)(1-indenil) zircônio.

Para este caso, a atividade e o peso molecular do polímero obtido por este último (ver figura 1.40) é comparável ao apresentado pelo composto da figura 1.39. Entretanto, as análises de RMN ^{13}C mostram que temos um polímero semelhante aos produzidos pelos compostos bismetallocênicos das figuras 1.36, 1.37 e 1.38, mas com um nível de estereorregularidade bem menor.

O primeiro metalloceno sindioespecífico foi publicado por Ewen[21], já mencionado anteriormente (ver figura 1.41).

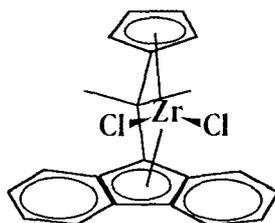


Fig.1.41 Estrutura do dicloreto de isopropilideno (ciclopentadienil)(9-fluorenil) zircônio.

Na presença de um metalloceno com uma simetria do tipo especular, polímeros altamente sindiotáticos são produzidos. A atividade catalítica destes é mais baixa que os isoespecíficos vistos aqui, mas o peso molecular do polímero formado é comparativamente mais alto.

A simetria C_s do sistema sindioespecífico pode ser facilmente perturbada pela adição de um grupo metila na posição 3 do anel ciclopentadienílico (ver figura 1.42). Assim o modelo se torna quiral, mas essa perturbação da simetria leva a uma drástica redução da atividade catalítica, da estereoespecificidade e peso molecular do polímero.

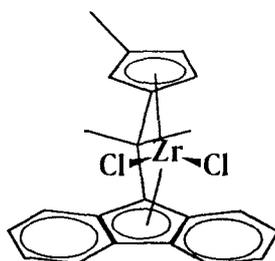


Fig.1.42 Estrutura do dicloreto de isopropilideno (3-metilciclopentadienil)(9-fluorenil) zircônio.

Esse catalisador é considerado como sendo hemi-isoespecífico[96]. Essa nomenclatura torna-se mais facilmente compreendida se considerarmos as conclusões retiradas a partir da seção 1.3.1 sobre modelos catalíticos. É possível

considerar o catalisador representado na figura 1.41 como se apresentasse uma parte iso-específica e uma parte an-específica. Um estudo detalhado dessa microestrutura dos polímeros mostra seqüências isotáticas, como também sindiotáticas. A partir disso, uma nova microestrutura polimérica é definida. O termo *sindio-isobloco*^[90] vem sendo proposto para definir a estereoquímica desse polímero.

A figura 1.43 mostra as microestruturas do polipropileno conhecidas até o presente momento.

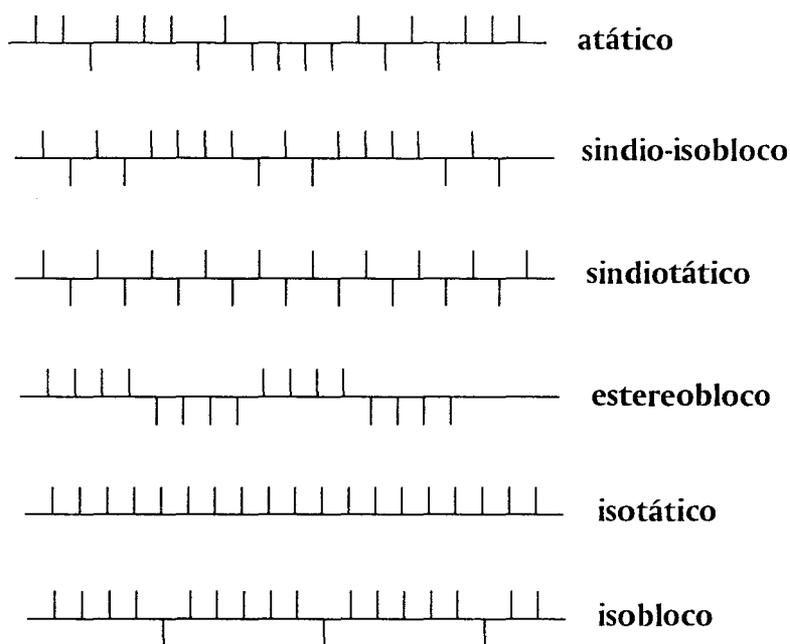


Fig. 1.43 Microestruturas do polipropileno.

Uma comparação entre os catalisadores, levando-se em consideração os efeitos estéricos e eletrônicos separadamente, são realmente muito difíceis. Ao modificarmos a ponte ou um ligante podemos estar modificando drasticamente o complexo estereo e eletronicamente.

Contudo, um trabalho bastante interessante foi realizado por Collins e colaboradores^[97]. Neste trabalho foram propostos compostos bismetallocênicos que apresentavam uma geometria muito semelhante em torno do sítio catalítico, porém se

diferenciavam na densidade eletrônica sobre o metal central. A partir das polymerizações feitas com esses catalisadores metalocênicos, Collins concluiu que o aumento da densidade eletrônica sobre o metal provoca uma diminuição do peso molecular do polímero, bem como da atividade e estereosseletividade do catalisador. Apesar disso, acredita-se que as maiores influências são causadas por fatores estéricos e não eletrônicos.

Então, com essa seção, é possível destacar as principais observações que têm sido feitas sobre os catalisadores metalocênicos:

- 1) qualquer modificação na estrutura do metaloceno se refletirá nas características básicas do polímero;
- 2) compostos com simetria C_2 levam geralmente a polímeros isotáticos (mas não é condição suficiente para uma alta isotaticidade);
- 3) compostos com simetria C_s podem levar a polímeros sindiotáticos;
- 4) *meso* compostos levam a polímeros com baixa isotaticidade.
- 5) estudos relacionando efeitos estéricos e eletrônicos devem ser realizados a fim de elucidar melhor suas influências sobre as condições de formação e tipo de polímero obtido.

2- PARTE EXPERIMENTAL

Esta seção tem como objetivo descrever:

- (i) a técnica utilizada para a síntese de alguns catalisadores metalocênicos e outros compostos envolvidos;
- (ii) a técnica utilizada para as reações de polimerização;
- (iii) as técnicas analíticas utilizadas para caracterizar os compostos sintetizados e polímeros obtidos.

Obs.: sempre que houver relevância um comentário adicional, antes da descrição dos experimentos, será realizado.

2.1- GENERALIDADES

Todos os experimentos foram realizados sob atmosfera inerte, utilizando técnicas de Schlenk. A vidraria foi seca em estufa e submetida a várias seqüências de vácuo/argônio para inertização antes de ser utilizada. As soluções e os solventes foram manuseados sob atmosfera de argônio e transferidas com seringas ou cânulas previamente purgadas com argônio. A agitação das soluções foi feita através de agitadores magnéticos.

2.1.1- GASES UTILIZADOS

O argônio foi utilizado como gás inerte nas sínteses de catalisadores e outros compostos e o nitrogênio na preparação e manuseio do reator de polimerização. O propeno foi utilizado como monômero nos testes catalíticos. A tabela a seguir nos mostra as características dos gases utilizados.

PRODUTO	FÓRMULA	ORIGEM	PUREZA
propeno	C ₃ H ₆	PPH*	grau polímero
argônio	Ar	AGA	
nitrogênio	N ₂	Copesul	H ₂ O < 1ppm

* Companhia Industrial de Polipropileno

2.1.2- ORIGEM E PURIFICAÇÃO DE SOLVENTES E REAGENTES

Foram utilizados produtos químicos comerciais com grau de pureza "para análise" (P.A.) ou "para síntese" das empresas Aldrich Chemical Company e Merck. O *n*-hexano (grau polímero) foi fornecido pela PPH. A metilaluminoxana e o *n*-butil *n*-octil magnésio foram adquiridos da Schering (5,5 % de Al, solução em tolueno; 20 % em heptano, respectivamente).

2.1.2.1- SOLVENTES^[98]

O tetrahidrofurano, o éter etílico e o *n*-hexano foram secos a temperatura de refluxo com sódio metálico, utilizando benzofenona como indicador e, então, destilados sob argônio.

O tolueno foi tratado segundo o mesmo procedimento de secagem que os demais solventes citados anteriormente, entretanto, foi primeiramente purificado com o objetivo de eliminar tiofenos, conforme literatura^[98], sendo estocado em peneira molecular 4Å.

O diclorometano foi seco com pentóxido de fósforo anidro e destilado sob argônio.

2.1.2.2- REAGENTES

O indeno foi destilado em presença de LiAlH_4 .

O 1,2-dibromoetano foi destilado em presença de CaH_2 .

O dicitopentadieno foi refluxado por duas horas a 180°C (a fim de obtermos a sua forma monomérica) e destilado sob argônio.

O diclorodimetilsilano foi apenas destilado sob argônio antes do uso.

O cloreto de *n*-butila foi destilado antes do uso.

Os demais reagentes foram utilizados como recebidos do fornecedor.

2.2- TÉCNICAS ANALÍTICAS EMPREGADAS

Nesse tópico, descrevemos as técnicas analíticas utilizadas tanto para os compostos sintetizados como para os polímeros obtidos.

2.2.1- ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

As análises por espectroscopia de ressonância magnética nuclear protônica (RMN ^1H) e de carbono-13 (RMN ^{13}C) foram realizadas em um espectrômetro VARIAN VXR 200, sendo os deslocamentos químicos (δ) expressos em partes por milhão (ppm) e calculados em relação ao pico do tetrametilsilano (TMS, $\delta=0$ ppm).

Para as análises de ^{13}C dos polímeros, o espectrômetro foi utilizado com os seguintes parâmetros: frequência de 50,309 MHz, tempo de aquisição de 1,4s, tempo de relaxação de 3,0s, ângulo de pulso de 68° e uma temperatura de 90°C . Os solventes utilizados para a preparação da amostra foram o 1,2,4-triclorobenzeno e 30 %, em volume, de benzeno deuterado.

2.2.2- CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

As análises térmicas dos polímeros obtidos foram realizadas em um aparelho Dupont 2910, com variação de temperatura de 10°C/min, na faixa de 40-240°C. Essa técnica foi utilizada exclusivamente na caracterização dos polímeros.

2.2.3- VISCOSIDADE INTRÍNSECA (V.I.)^[99]

Os índices de viscosidade intrínseca (η) dos polímeros foram medidos através de um viscosímetro do tipo Ubbelohd, empregando-se o decahidronaftaleno (decalina) como solvente a 135°C.

O peso molecular viscosimétrico médio (M_v) foi obtido através substituição dos parâmetros sugeridos por Kinsinger e Hughes na equação de Mark-Houwink^[100].

$$[\eta]_{135^\circ\text{C}}^{\text{Dec}} = 1,10 \cdot 10^{-4} M_w^{0,80}$$

2.3- SÍNTESE DE LIGANTES, CATALISADORES E OUTROS COMPOSTOS

Nessa seção são descritos os procedimentos de síntese e caracterização de todas as substâncias sintetizadas em nosso laboratório. Algumas substâncias, tal como o ligante $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{Ind})_2$, foram sintetizadas, mas o catalisador derivado deste ligante, não foi obtido. Apesar disso achamos válido mencionar sua síntese. Os ligantes sintetizados, mas que não foram capazes de serem coordenados ao Zr são descritos por último (da seção 2.3.10 até a 2.3.14).

2.3.1- *n*-Butillítio $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Li}$ ^[101,102]

Em um balão de três bocas de 500mL munido de funil de adição, condensador de bolas e entrada de argônio, foram adicionados 130mL de hexano seco. Sob fluxo de argônio e com o auxílio de um funil de adição de sólidos, foram transferidos 5,0g (714mmol) de Li cortado em pequenos pedaços para dentro do balão reacional. Com o funil de adição, 36,0mL (342mmol) de cloreto de *n*-butila foram adicionados à suspensão Li/hexano gota a gota (≈ 1 gota/s). A reação é exotérmica e refluxa espontaneamente. Após o sistema atingir a temperatura ambiente, a mistura de coloração roxa foi deixada sob agitação durante a noite (≈ 14 h). A suspensão foi, então, decantada e o sobrenadante foi filtrado em um funil de vidro sinterizado tipo Schlenk, com uma camada de 2-3cm de celite. A solução de *n*-BuLi preparada dessa maneira apresenta uma molaridade de 1,9M.

O BuLi foi basicamente utilizado como base para a retirada de prótons dos compostos ciclopentadienílicos. BuLi fornecido pela Aldrich também foi empregado, este último propiciou um aumento no rendimento dos compostos sintetizados.

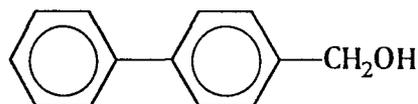
O BuLi foi titulado através de dois métodos: *oxidimetria*, utilizando pentóxido de vanádio^[103], e *reagente-indicador*, proposto por Juaristi^[104]. Este último método apresenta maior confiabilidade e mais fácil manuseio, sendo, então, utilizado em nossos estudos.

Método de Titulação do BuLi: 200mg (≈ 1 mmol) de 4-bisfenilmetanol foram adicionados em um Schlenk contendo 10mL de THF seco sob agitação. Com uma seringa graduada o BuLi foi adicionado gota a gota sobre a solução reagente-indicador. O ponto de virada foi determinado pelo aparecimento de uma coloração levemente avermelhada que perdurasse no mínimo 10s. A quantidade consumida contém um equivalente de BuLi para um equivalente de reagente-indicador. A equação abaixo nos fornece o título do BuLi.

$$M = \frac{m}{184 \cdot V} \cdot 1000 \quad \text{onde: } m = \text{massa do reagente-indicador (g)}$$

$V = \text{volume gasto de BuLi (mL)}$
 $M = \text{molaridade (mol/L)}$

2.3.2- 4-bisfenilmetanol^[104]



Este composto é obtido facilmente a partir da redução do ácido 4-bisfenilcarboxílico com LiAlH_4 .

Em um balão de três bocas de 500mL munido de funil de adição, condensador de bolas e entrada de argônio, foram adicionados 4,61g (121,3mmol) de LiAlH_4 . O

sistema foi resfriado a 0°C e 200mL de THF seco foram adicionados. Através do funil de adição, uma solução de 50mL de THF contendo 12g (60,0mmol) do ácido 4-bisfenilcarboxílico, foram adicionados lentamente à suspensão de LiAlH₄. Completada a adição, o sistema foi levado à temperatura ambiente, em seguida, refluxado por 16h e novamente levado à temperatura ambiente. O excesso de LiAlH₄ foi eliminado com a adição de 50mL de água, 50mL de NaOH 15% e mais 150mL de água. O THF foi evaporado em rota-vapor e ao resíduo foi adicionado uma mistura água/CH₂Cl₂ (100/50mL). A fase orgânica foi seca com MgSO₄ e filtrada. O CH₂Cl₂ foi evaporado em rota-vapor obtendo-se um sólido branco. Este foi purificado por cristalização com CHCl₃/hexano (1:5), formando cristais brancos do 4-bisfenilmetanol que foram secos a vácuo. O rendimento obtido foi de 90% (10g). Este composto foi identificado por RMN de ¹H conforme figura 2.1.

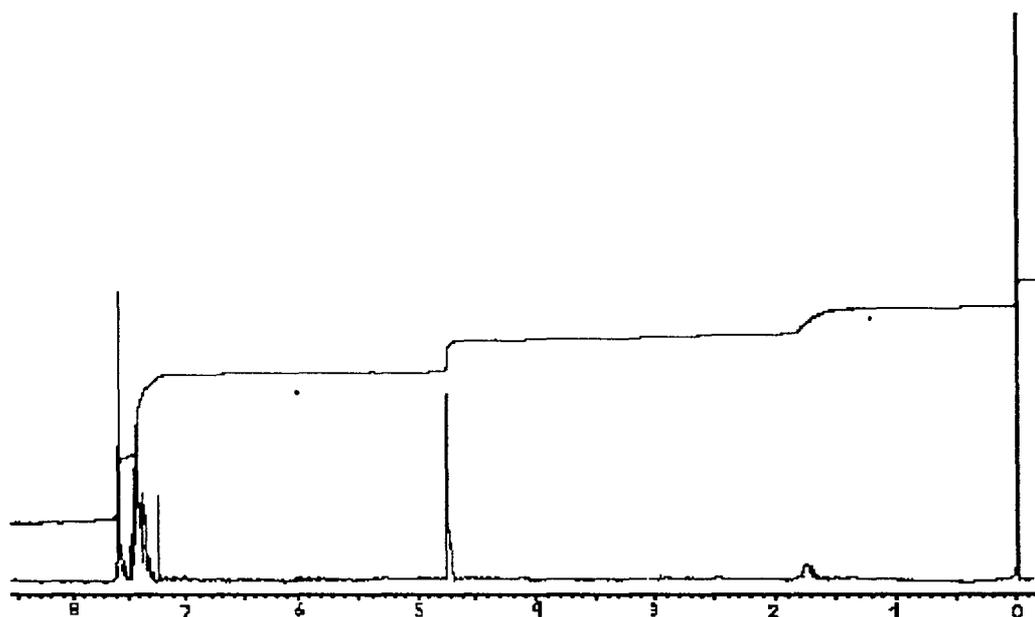


Fig.2.1 Espectro de RMN ¹H do 4-bisfenilmetanol

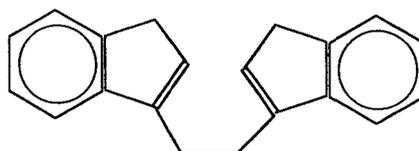
RMN ¹H (CDCl₃): 7,65-7,30 (m, 9H, arom.); 4,72 (s, 2H, CH₂); 1,73 (s, 1H, OH).

2.3.3- Aduto $ZrCl_4 \cdot 2THF$ ^[105]

O aduto foi geralmente utilizado como fonte de $ZrCl_4$ para a formação dos complexos metalocênicos. Nesta forma, o sal de zircônio apresentou-se mais estável durante as reações do que quando preparado somente em solução de THF logo antes da reação^[111].

Em um balão Schlenk de 250mL com entrada de argônio, foram adicionados 6,4g (27,3mmol) de $ZrCl_4$ e 100mL de CH_2Cl_2 seco. Sob agitação, 4,5mL (31,0mmol) de THF foram adicionados lentamente à suspensão. Após 10min, a solução foi transferida através de cânula, para um funil de vidro sinterizado tipo Schlenk e recolhida em balão Schlenk de 500mL. Sobre a solução filtrada, foram adicionados cuidadosamente 70mL de hexano e, em seguida, a solução foi deixada em repouso a $-25^\circ C$ por 3h. Houve a formação de cristais brancos que foram separados da solução com o auxílio de cânula e lavados 2x com 15mL de hexano. Os cristais foram secos a vácuo e estocados em tubos de Schlenk.

2.3.4- 1,2-bis(3-indenil)etano $Et(Ind)_2$ ^[106-108]



Em um balão de três bocas de 250mL foram adicionados 2,3mL de indeno (20mmol) em 50mL de THF. A uma temperatura de $0^\circ C$ foram adicionados gota a gota 8,8mL de butillítio 2,5M. Após 20min a temperatura ambiente, foram adicionados gota a gota, sobre a suspensão do ânion orgânico a $-70^\circ C$, uma solução de 0,95mL (11mmol) de 1,2-dibromoetano em 10mL de THF. Deixou-se a mistura

reacional sob agitação por toda a noite. À solução avermelhada foram adicionados 10mL de $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{aq})}$ e 10mL de éter de petróleo. A fase orgânica foi lavada 3x com 10mL de salmoura e seca em MgSO_4 . Em seguida, a solução foi levada ao vácuo, havendo a formação de um precipitado bege, que foi recristalizado em acetona/etanol a -5°C . O rendimento da reação foi de 65 % (1,65g). Este composto foi identificado por RMN de ^1H conforme figura 2.2.

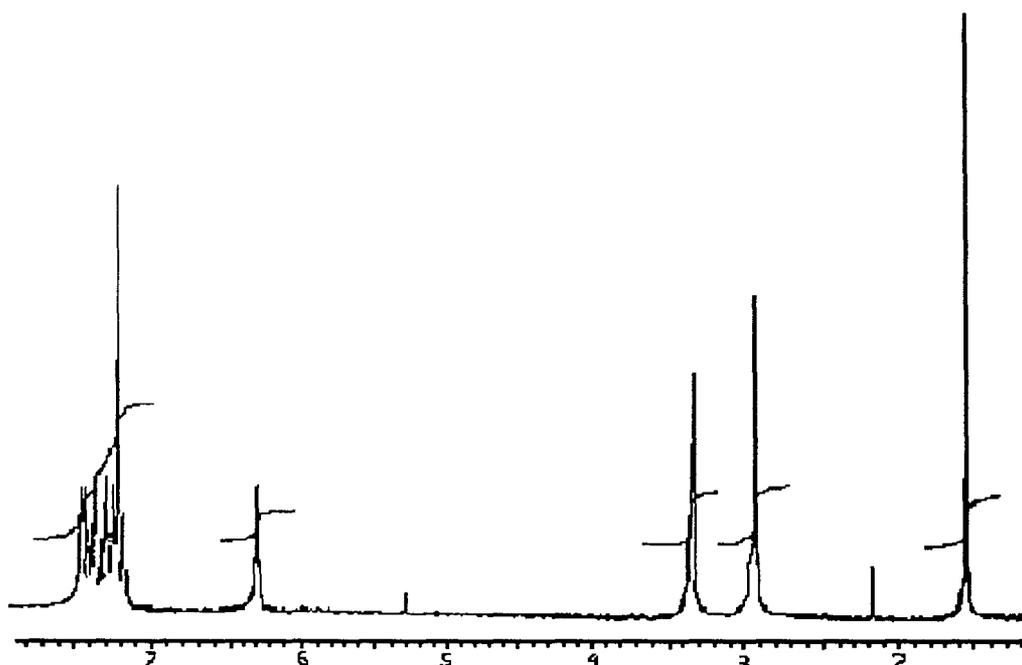
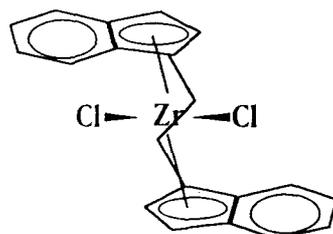


Fig.2.2 Espectro de RMN ^1H do 1,2-bis(3-indenil)etano

RMN ^1H (CDCl_3): 7,52-7,18 (m, 8H, arom.); 6,30 (s, 2H, olef.); 3,36 (s, 4H, CH_2 ciclo); 2,95 (s, 4H, CH_2 ponte).

2.3.5- Dicloreto de *rac*-etilenobis(η^5 -1-indenil)zircônio



A uma solução contendo 2,58g (10mmol) de 1,2-bis(indenil)etano em 40mL de THF, a -78°C , foram adicionados 8,7mL de butillítio 2,3M gota a gota. A mistura reacional foi levada à temperatura ambiente por uma hora, formando uma solução castanha. Separadamente, uma solução do aduto $ZrCl_4 \cdot 2\text{THF}$ foi preparada a partir de 3,77g (10mmol) de aduto e 50mL de THF. Estas duas soluções foram adicionadas gota a gota (1gota/seg), simultaneamente, sobre 25mL de THF a temperatura ambiente. Após uma noite de agitação, $\text{HCl}_{(g)}$ foi borbulhado por 3min dentro da solução e os voláteis foram retirados a vácuo. O precipitado amarelo foi retirado com o auxílio de éter etílico e filtrado em um funil de vidro sinterizado. Este foi lavado com 5mL de HCl 4N, 5mL de água e, finalmente, com 2x 5mL de etanol. O composto obtido é amarelo brilhante, identificado por RMN ^1H conforme figura 2.3. O rendimento foi de aproximadamente 20% (0,84g).

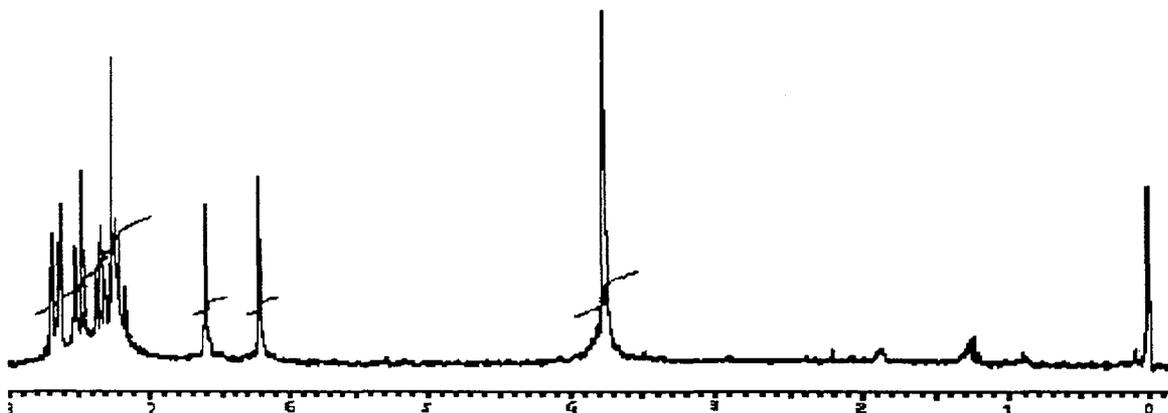
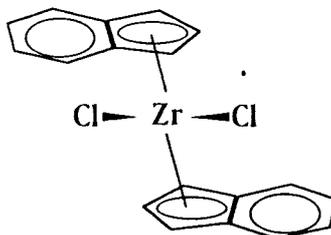


Fig.2.3 Espectro de RMN ^1H do dicloreto de *rac*-etilenobis(η^5 -1-indenil)zircônio
 RMN ^1H (CDCl_3): 7,70-7,18 (m, 8H, arom.); 6,61 e 6,23 (2d, 4H, Cp); 3,87 (s, 4H, ponte).

2.3.6- Dicloreto de bis(η^5 -indenil)zircônio $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$ ^[111-114]



A síntese e tratamento deste complexo são bastante semelhantes aos realizados para o $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$. Contudo, em comparação, a síntese do $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$ foi mais fácil, em termos de técnica e rendimento. Não houve a necessidade de se adicionar, ao mesmo tempo, a um terceiro frasco, as duas soluções reagentes (o sal orgânico de Li e o cloreto metálico). O cuidado de se adicionar ao mesmo tempo as duas soluções, foi importantíssimo para o caso do catalisador com ponte, pois o fato

do ligante com ponte, na forma de ânion, apresentar dois sítios de coordenação que devem reagir e coordenar-se a um mesmo metal de transição, faz com que a probabilidade de ocorrer a formação de subprodutos indesejáveis aumente.

A uma solução contendo 10,0mL (85,5mmol) de indeno em 25mL de THF, a 0°C, foram adicionados, gota a gota, 54mL de butillítio 1,6M. A mistura reacional foi levada à temperatura ambiente, por 20min. Separadamente, uma solução do aduto $ZrCl_4 \cdot 2THF$ foi preparada a partir de 16,0g (42,7mmol) de aduto em 25mL de THF. A solução do ânion orgânico foi adicionada gota a gota, a 0°C, sobre a solução do aduto. Após uma noite de agitação, $HCl_{(g)}$ foi borbulhado por 3min e os voláteis foram retirados a vácuo. O precipitado amarelo foi retirado com o auxílio de éter etílico e filtrado em um funil de vidro sinterizado. Este foi lavado com 25mL de HCl 4N, 25mL de água e, finalmente, com 2x 25mL de etanol. O composto é amarelo, identificado por RMN 1H conforme figura 2.4. O rendimento foi de aproximadamente 40% (7,0g).

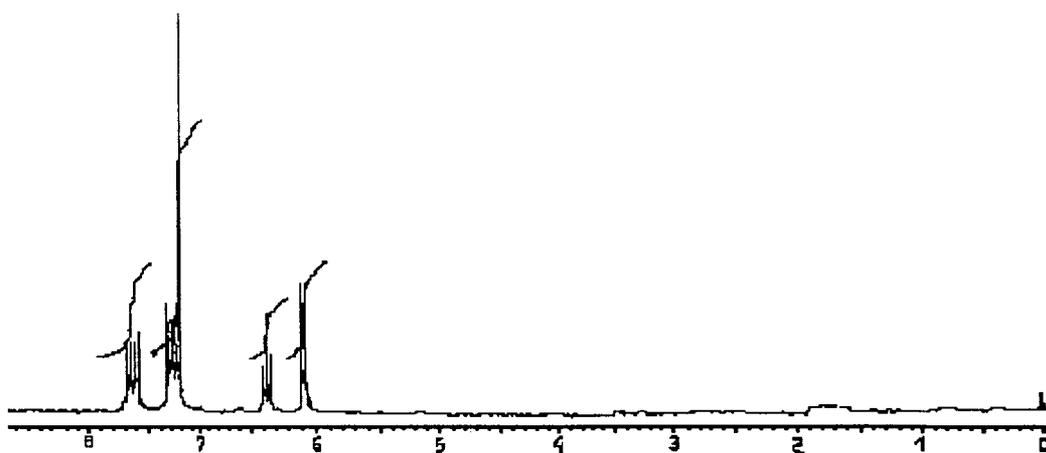
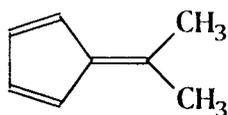


Fig.2.4 Espectro de RMN 1H do dicloreto de bis(η^5 -indenil)zircônio
RMN $^1H(CDCl_3)$: 7,60 e 7,25 (2m, 8H, arom.); 6,45 e 6,10 (t e d, 2H e 4H, Cp).

2.3.7- 6,6-Dimetilfulveno^[115]



21,0mL (254mmol) de ciclopentadieno, recém destilado, foram adicionados através de um condensador de bolas, em um balão de 125mL. Em seguida, da mesma maneira, uma quantidade equivalente de acetona (18,5mL; 254mmol). Sob agitação e banho de gelo, foram adicionados, lentamente, 20mL de KOH 5% em etanol. Com a adição da base, a mistura reacional tornou-se, imediatamente, castanha escura. Após 30min de agitação, o balão reacional foi vedado e mantido a 0°C toda noite. A mistura foi lavada 4x com 20mL de salmoura e a fase orgânica foi seca em MgSO₄ e os voláteis foram removidos em rota-vapor. O dimetilfulveno foi purificado por microdestilação (50mmHg, 60°C), com um rendimento de 60% (18,3mL). O produto foi estocado sob argônio e a 0°C. Este composto foi identificado por RMN de ¹H conforme figura 2.5.

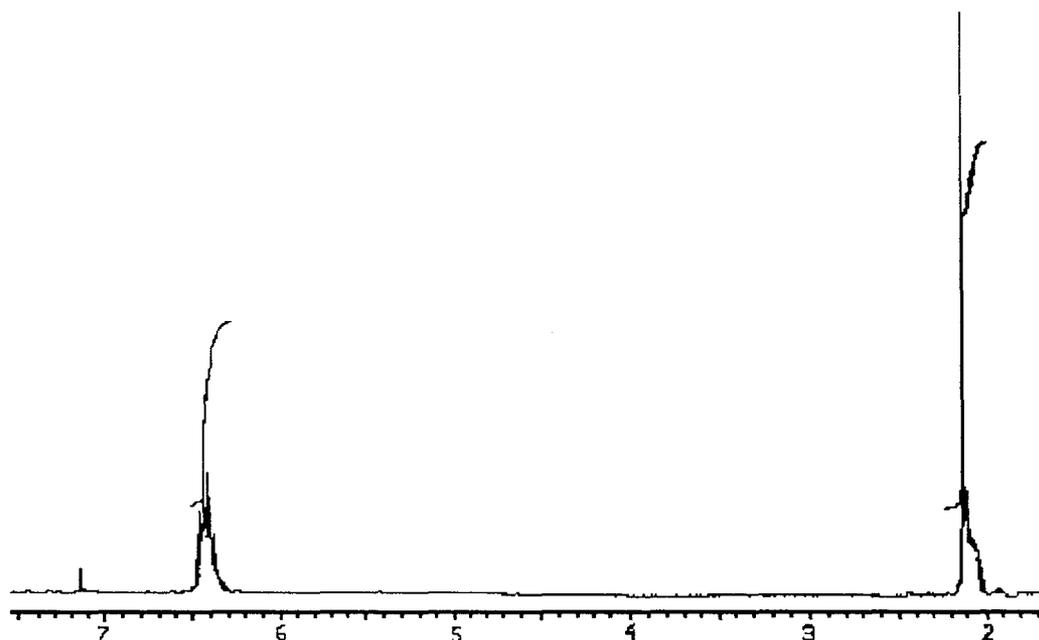
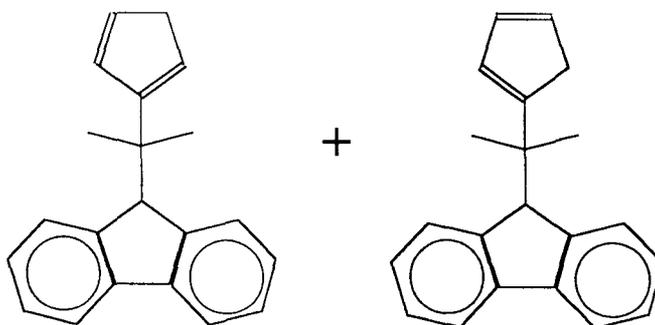


Fig.2.5 Espectro de RMN ^1H do 6,6-dimetilfulveno

RMN ^1H (CDCl_3): 6,43 (m, 4H, olef.); 2,11 (s, 6H, CH_3).

2.3.8- 2-(3-ciclopentadienil)-2-(9-fluorenil)propano e

2-(2-ciclopentadienil)-2-(9-fluorenil)propano *iPrCpFlu*^[21,99,116]



Em um balão Schlenk de 250mL foram colocados 7,8g (50mmol) de fluoreno e 80mL de THF seco. Sobre esta solução, foram adicionados 35,7mL de butillítio 1,4M, gota a gota, a 0°C. A mistura foi deixada em agitação por 30min a

temperatura ambiente. Em outro balão, foi preparada uma solução de 5mL de dimetilfulveno (50mmol) em 80mL de THF, que foi adicionada à solução anterior, gota a gota, com o auxílio de cânula e à temperatura ambiente. A mistura reacional foi deixada em agitação durante a noite. A hidrólise dessa solução foi feita com 50mL de $\text{NH}_4\text{Cl}_{(\text{aq})}$ e a fase orgânica foi lavada 3x com 20mL de água. Os voláteis foram retirados em rota vapor e o ligante foi cristalizado a -35°C em presença de éter etílico. O rendimento da reação foi de 60% (8,12g).

O espectro de RMN ^1H mostrado na figura 2.6, permite a observação de dois isômeros, acima intitulados, com uma razão de 1,7:1. Essa mistura não inviabiliza o processo, nem provoca a necessidade de purificação, pois ao reagirmos os dois isômeros com BuLi, aromatizando os anéis Cp, é produzido o mesmo composto, ou seja, o mesmo diânion orgânico.

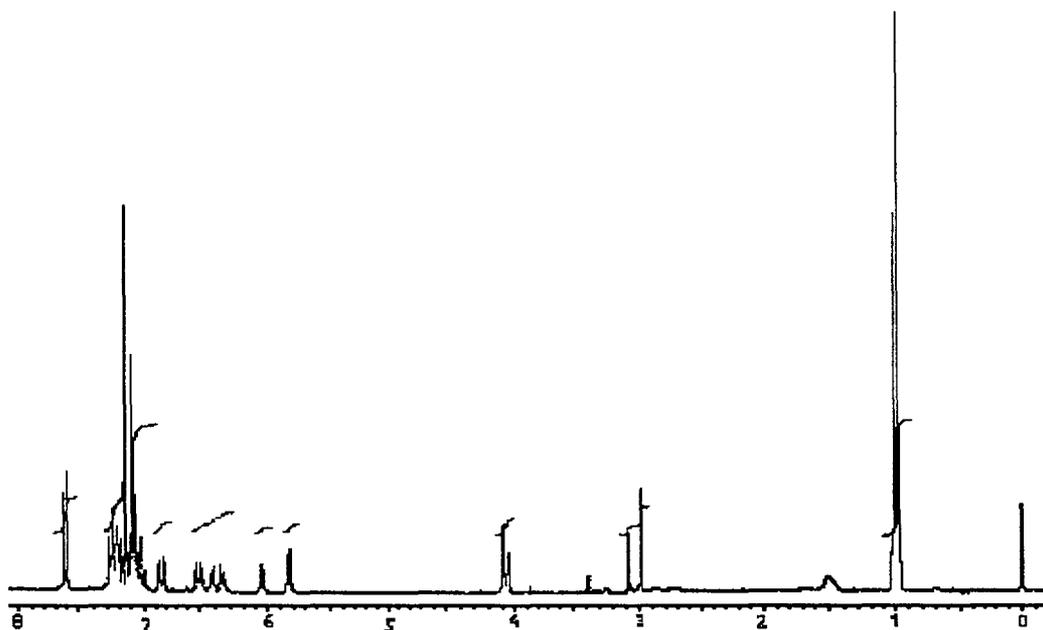
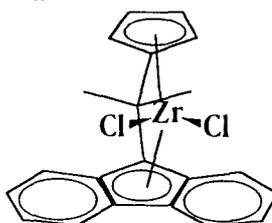


Fig.2.6 Espectro de RMN ^1H dos dois isômeros do iPrCpFlu

RMN ^1H (CDCl_3) do isômero A: 7,69-7,00 (1d-2m, 8H, arom); 6,87 , 6,57 e 5,83 (dd, dd e t, 3H, olef.); 4,11 (s, 1H, CH); 3,00 (d, 2H, CH_2); 0,99 (s, 6H, CH_3).

RMN ^1H (CDCl_3) do isômero **B**: 7,69-7,00 (1d-2m, 8H, arom); 6,45 , 6,37 e 6,05 (dd, dd e t, 3H, olef.); 4,05 (s, 1H, CH); 3,10 (d, 2H, CH_2); 1,02 (s, 6H, CH_3).

2.3.9- *Dicloreto de isopropilideno(η^5 -ciclopentadienil) (η^5 -9-fluorenil)zircônio* $i\text{PrCpFluZrCl}_2$ ^[21,99,116]



Em um balão Schlenk de 250mL foram adicionados 5,0g (18mmol) do ligante $i\text{PrCpFlu}$, junto com 100mL de THF seco. A esta solução foram adicionados, gota a gota, a 0°C , 30,0mL de BuLi 1,2M. Após a adição, a solução foi levada à temperatura ambiente e deixada sob agitação até que não houvesse mais evolução de gás. Os voláteis foram retirados, cuidadosamente, a vácuo com o auxílio de um banho-maria ($\approx 50^\circ\text{C}$), obtendo-se um precipitado vermelho sangue. Neste momento não temos mais a mistura de isômeros, mas sim um único produto, o diânion orgânico $i\text{PrCpFluLi}_2$. O precipitado foi lavado 2x com 40mL de hexano e novamente seco a vácuo. 100mL de CH_2Cl_2 foram adicionados sobre o sólido vermelho, com o auxílio de cânula a -78°C . Após a homogeneização da suspensão vermelha, foram adicionados 4,2g (18mmol) de ZrCl_4 , também a -78°C . A mistura reacional foi deixada nesta temperatura por 1h e levada, lentamente, à temperatura ambiente. Após 16h de reação, a suspensão foi filtrada, utilizando um funil de vidro sinterizado tipo Schlenk, provido de uma pequena camada de celite. O filtrado foi deixado a -20°C , onde no dia seguinte um precipitado na forma de cristais vermelhos foram obtidos. Este precipitado foi separado da solução com o auxílio de

cânula, seco a vácuo e identificado por RMN de ^1H conforme figura 2.7. O rendimento foi bastante baixo (1,2g, 15%).

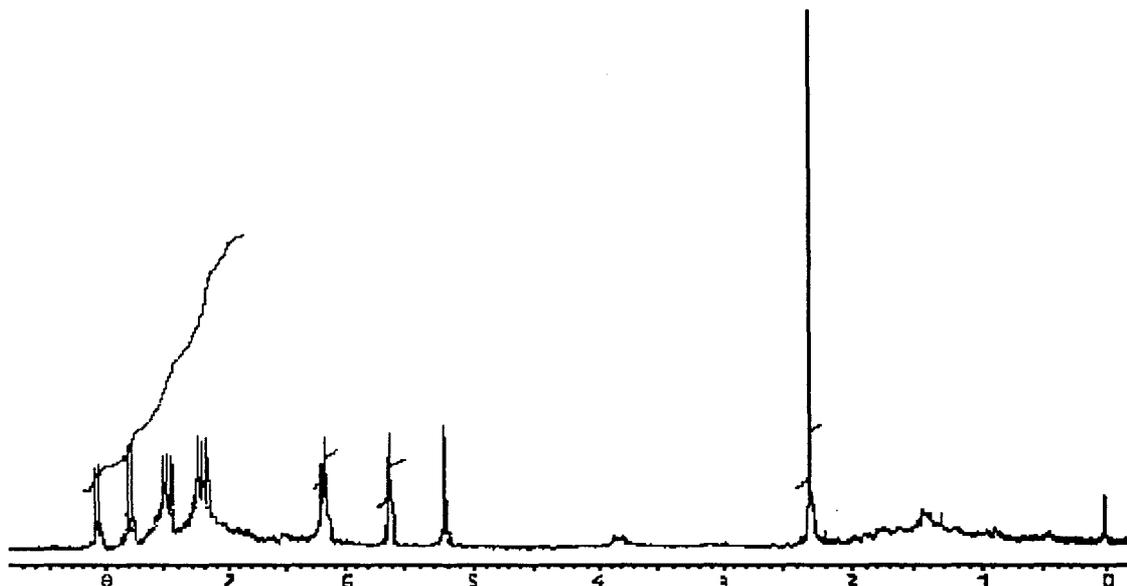
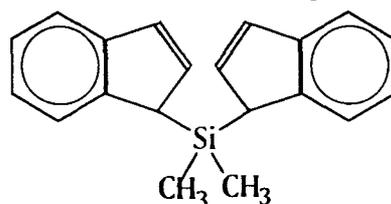


Fig.2.7 Espectro de RMN ^1H do iPrCpFluZrCl_2

RMN ^1H (CD_2Cl_2): 8,10-7,15 (2d, 2t, 8H, arom); 6,23 e 5,69 (2t, 4H, Cp); 2,30 (s, 6H, CH_3).

2.3.10- Dimetil bis(1-indenil)silano $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{Ind})_2$ ^[117-119]



Em um balão de três bocas de 250mL foi preparada uma solução de 9,2mL de indeno (80mmol) em 70mL de éter etílico seco. A -20°C , foram adicionados 40mL

de butillítio 2,0M gota a gota. A temperatura foi elevada a -10°C e então foi adicionado, à solução do ânion orgânico, uma solução de 5,2mL de diclorodimetilsilano em 30mL de éter etílico. Foi observado a formação progressiva de um precipitado branco e um avermelhamento da solução. Após 16h de reação, foi feita a hidrólise com água, a fase orgânica foi seca sobre MgSO_4 e os voláteis foram retirados a vácuo. O ligante cristaliza a -78°C em éter. O rendimento foi de 20% (2,27g). Este composto foi identificado por RMN de ^1H conforme figura 2.8.

A síntese deste ligante foi realizada com sucesso, mas a síntese do catalisador derivado desse ligante não foi bem sucedida. Comentários pessoais do Prof. Dr. R. Crabtree, enfatizaram a grande dificuldade da formação e estabilidade do diânion orgânico $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{Li}_2$ formado antes da reação com o ZrCl_4 para formar o complexo metalocênico $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$.

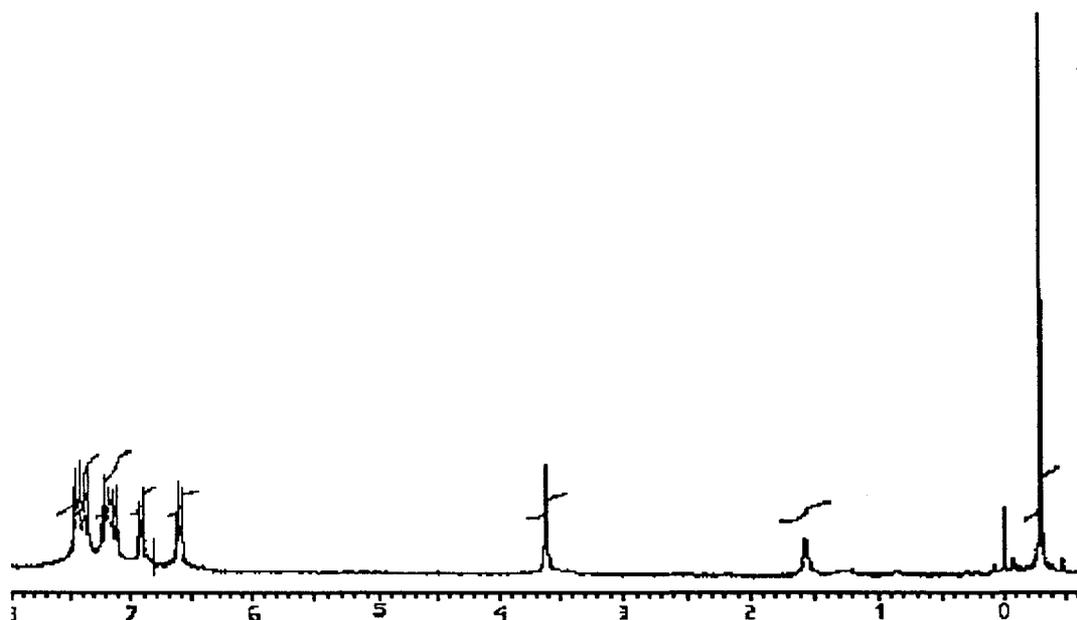
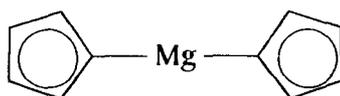


Fig.2.8 Espectro de RMN ^1H do Dimetilbis(1-indenil)silano

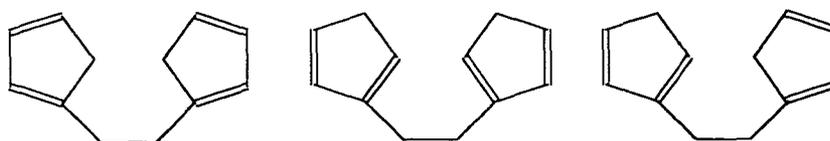
RMN ^1H (CDCl_3): 7,10-7,57 (m, 8H, arom.); 6,65 e 6,95 (2q, 4H, olef.); 3,63 (s, 2H, CH); -0,3 (s, 6H, CH_3).

2.3.11- Bis(η^1 -ciclopentadienil)magnésio Cp_2Mg ^[120]



3mL (36,4mmol) de ciclopentadieno, recém destilado, foram adicionados, a 0°C, gota a gota, em um tubo Schlenk contendo uma solução de 23mL (20mmol) de butiloctilmagnésio (20% em heptano). Um precipitado branco foi obtido. Atingindo a temperatura ambiente, a mistura reacional foi agitada por mais 2h. Os voláteis foram retirados a vácuo, obtendo-se um produto com um rendimento de 97% (3,0g).

2.3.12- -Etilenobis(ciclopentadieno) $EtCp_2$ ^[121]



Em um Schlenk, uma suspensão contendo 3,0g (19,5mmol) de bis(ciclopentadienil)magnésio em 30mL de THF a 0°C, foi tratada com 12,7mL (73mmol) de HMPA (hexametilfosforamina). A suspensão foi, então, resfriada a -78°C e 1,1mL (13mmol) de 1,2-dibromoetano foram adicionados sob forte agitação, gota a gota e com o auxílio de uma seringa. A suspensão foi aquecida lentamente até a temperatura de 0°C e agitada a essa temperatura por 1h. Em seguida, adicionou-se sobre a mistura 7,5mL de água e 75mL de éter de petróleo. A fase aquosa foi separada e lavada 2x com 4mL de éter de petróleo. As fases orgânicas combinadas foram lavadas com água até a neutralização e secas sobre $MgSO_4$. Filtração, seguida de remoção dos voláteis a vácuo, produziu o composto desejado, mas com certas impurezas. Este foi purificado com o auxílio de uma pequena camada de sílica gel utilizando éter de petróleo como eluente (50mL). A

evaporação do eluato a 0°C nos forneceu o produto desejado. O rendimento da reação foi de aproximadamente 80% (2,4g).

Pela análise de RMN ^1H , conforme figura 2.9, o produto deve ser uma mistura de isômeros, semelhante ao caso da seção 2.3.8, mas neste caso, não foi possível a determinação da razão entre os mesmos.

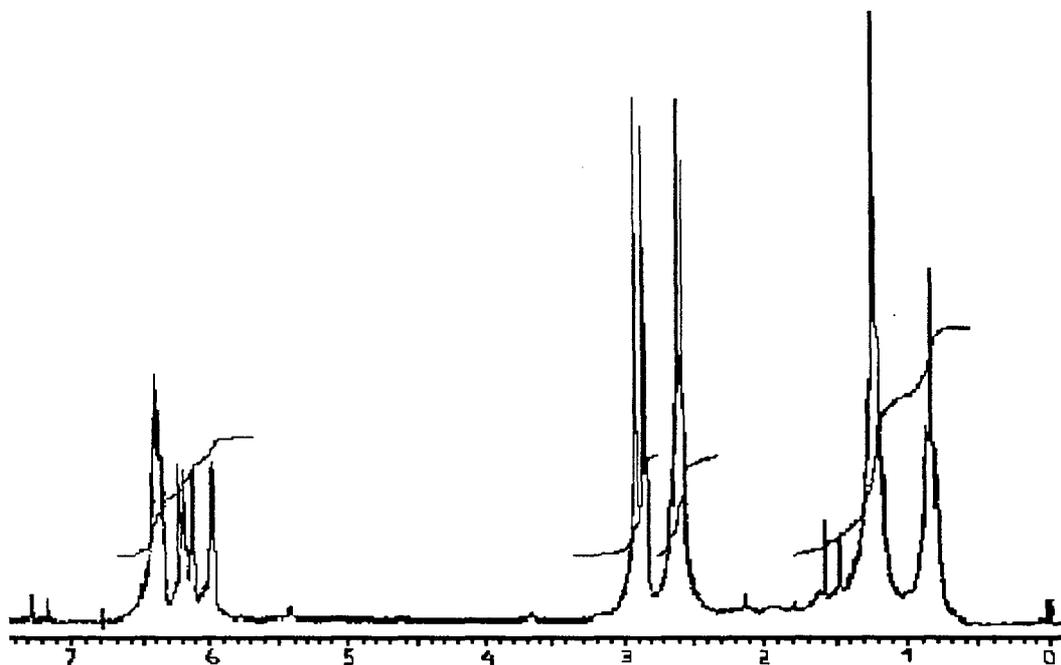
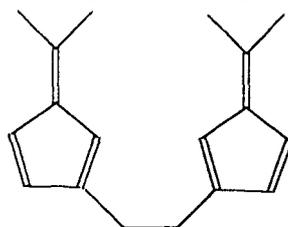


Fig.2.9 Espectro de RMN ^1H do EtCp₂

RMN ^1H (CDCl_3): 6,50-5,92 (m, 6H, olef.); 2,8 (s, 4H, CH_2 do anel); 2,5 (s, 4H, CH_2 da ponte)

2.3.13- Etilenobis[3-(6,6-dimetilfulveno)]^[121]



A uma suspensão de 1,51g (9,6mmol) do composto anterior em 35mL de CH₃OH, a temperatura ambiente, foram adicionados 3,5mL (48mmol) de acetona e 6mL (70mmol) de pirrolidina. Após 2h à temperatura ambiente, a mistura foi diluída com 40mL de éter e lavada com ácido acético 2N até a fase aquosa atingir pH 4. A fase orgânica foi tratada com NaHCO₃, até sua neutralização, e com salmoura (2x 10mL) e então seca sobre MgSO₄. O solvente foi removido a vácuo e o produto bruto foi purificado através da passagem em uma pequena camada de sílica gel, utilizando-se hexano como eluente (200mL). O eluato foi concentrado a vácuo produzindo o composto desejado como um sólido amarelado que foi recristalizado a partir da mistura metanol-diclorometano e identificado por RMN de ¹H conforme figura 2.10. O rendimento da reação foi de 55% (1,25g).

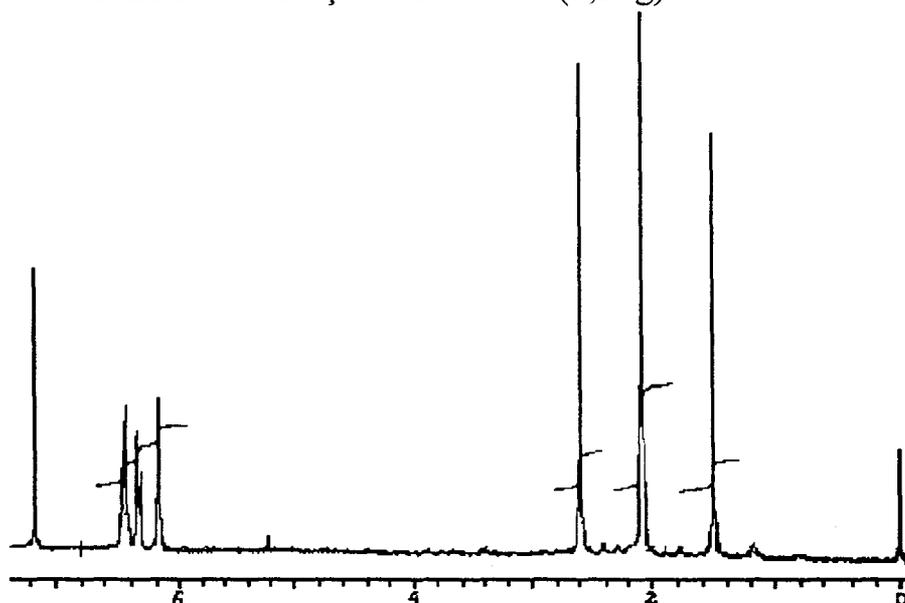
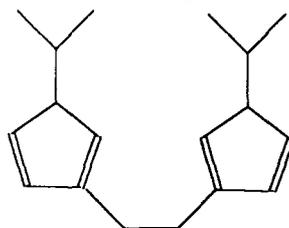


Fig.2.10 Espectro de RMN ¹H do Etilenobis[3-(6,6-dimetilfulveno)]

RMN ¹H: (olef. 6,5-6,1ppm; CH₂ 2,6ppm; CH₃ 2,1ppm).

2.3.14- Etilenobis[3-(1-isopropilciclopentadieno)] Et(iPrCp₂)^[121]



Uma solução com 1,63g (6,84mmol) do composto anterior foi preparada com 10mL de éter e adicionada gota a gota a uma suspensão com 1,3g (3,42mmol) de LiAlH₄ em 200mL de éter, a temperatura ambiente, por 30min. A suspensão foi deixada por 3h e, então, a 0°C, adicionou-se 1,3mL de água, 1,3mL de NaOH 15% e, finalmente, mais 3,9mL de água. A mistura foi filtrada através de celite, lavando-se várias vezes com éter. A fase orgânica foi separada e os voláteis foram retirados a vácuo, produzindo o composto desejado com um rendimento de aproximadamente 100% (1,63g).

2.4- REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

Todas as reações de polimerização foram realizadas no laboratório de catálise da PPH Cia Industrial de Polipropileno sediada no III Pólo Petroquímico / Triunfo - Rio Grande do Sul.

Foram utilizados reatores de vidro com agitação mecânica e temperatura controlada. A vidraria utilizada foi lavada com acetona comercial e seca em estufa a 50°C. O hexano (grau polímero) foi utilizado como recebido da planta industrial, não sofrendo nenhum tratamento ou destilação.

As soluções e solventes foram manuseados sob atmosfera de nitrogênio, utilizando seringas previamente purgadas. As seringas utilizadas nas adições das soluções de MAO/catalisador sofreram, além das purgas com nitrogênio, a formação de filmes nos êmbolos e preenchimento das agulhas, em ambos os casos, com tolueno.

Durante todos os experimentos de polimerização, o reator sempre foi mantido sob fluxo de nitrogênio ou propeno, evitando-se a entrada de ar. Todas as reações foram feitas utilizando-se tolueno como solvente e a pressão de 1 atm.

O cocatalisador, fornecido pela Schering, em solução de tolueno apresentava uma concentração de $1,796 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$ de Al.

Foram feitas no total 192 reações de polimerização, procurando atingir, pelo menos dois resultados de polimerização com dispersão de valores menores do que 10%.

2.4.1- GENERALIDADES

As soluções do catalisador foram preparadas em Schlenk, usando a própria solução de MAO como solvente, permitindo, assim, um pré-contato entre o catalisador e o cocatalisador antes da polimerização. Esta solução é deixada sob agitação por aproximadamente 15min. Esse tempo é necessário para a formação do catalisador propriamente dito, ou seja, a forma catiônica (ver seção 1.2).

Antes de começar qualquer reação de polimerização, o reator foi tratado com isoparafina, a vácuo e a 90°C, por 10min. O vácuo foi desfeito com N₂ e a isoparafina foi retirada a 60°C. Em seguida, o reator foi lavado com hexano e permitido purgar com N₂ por aproximadamente 10min. Após a adição da quantidade necessária de tolueno, o sistema foi totalmente fechado e o fluxo de N₂ foi substituído por fluxo de propeno, ficando ligado até o fim da polimerização.

Quando a temperatura de reação foi atingida, a quantidade necessária da solução de MAO/catalisador foi adicionada através de seringa no reator. Ao final da adição, foi iniciada a contagem do tempo de reação.

Ao final da reação, o fluxo de propeno foi desligado e o de N₂ acionado. A carga do reator foi retirada e recolhida em um béquer contendo 100mL de uma solução 1% de HCl em metanol. O reator foi rapidamente lavado com hexano, que é recolhido também ao mesmo béquer. O polímero obtido precipitou nessas condições e este foi deixado sob agitação por aproximadamente por 2h. Após no mínimo de 16h, a suspensão foi filtrada e o polímero foi seco em estufa a vácuo a 70°C por 1h, resfriado e, então, pesado.

3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1- LIGANTES E CATALISADORES

A síntese dos ligantes e catalisadores foi baseada em dados disponíveis da literatura. Contudo, a obtenção desses compostos foi relativamente difícil, pois a técnica envolvida exigia uma rigorosa ausência de ar e, além disso, muitos dos compostos intermediários apresentavam uma grande tendência à decomposição.

Foi necessário desenvolver metodologia própria para cada síntese, o que tomou grande parte do tempo de realização deste trabalho. Todos os compostos intermediários e finais foram analisados e confirmados através de RMN ^1H . Maiores detalhes ver seção 2.3.

3.2- POLIMERIZAÇÕES^[99,122,123]

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados experimentais relativo às reações de polimerização homogênea do propeno com os catalisadores preparados. Os sistemas catalíticos estudados nesta tese foram o dicloreto de *rac*-etileno bis(η^5 -1-indenil) zircônio, o dicloreto de isopropilideno (η^5 -ciclopentadienil) (η^5 -9-fluorenil) zircônio, o dicloreto de bis(η^5 -indenil) zircônio e o dicloreto de bis (η^5 -ciclopentadienil) zircônio. Todos os quatro catalisadores utilizaram a metilaluminoxana como cocatalisador. Estes sistemas são convencionalmente representados como a seguir:

(i) $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$; (ii) $\text{iPrCpFluZrCl}_2/\text{MAO}$;

(iii) $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$; (iv) $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$.

O trabalho, na fase de polimerização, pode ser dividido em duas grandes etapas.

Na primeira delas, fez-se um estudo mais amplo do sistema catalítico $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$. Com este sistema, foram feitos estudos de rendimento da reação de polimerização e de atividade do catalisador, bem como, viscosidade intrínseca e solúveis em xileno do polímero produzido em função:

a) da **concentração de zircônio**:

- mantendo-se a razão molar Al/Zr constante;

- mantendo-se a concentração de MAO constante;

b) da **temperatura**;

c) da **razão molar Al/Zr**;

d) do **tempo de polimerização**.

Na segunda etapa do trabalho, foi feito um estudo, onde os demais catalisadores foram avaliados unicamente em relação a temperatura de polimerização. Esta decisão foi tomada baseando-se em estudos preliminares do sistema $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ realizados na primeira etapa do trabalho; onde de todas as variáveis estudadas, a que provocou maiores alterações nas características do polímero obtido, foi aquela referente a *temperatura de polimerização*.

observação: entenda-se atividade como a quantidade de polímero obtido por mol de catalisador (kgPP/molZr) e rendimento como a quantidade de polímero obtido numa reação de polimerização (gPP).

3.2.1- ESTUDO DA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO DE PROPENO UTILIZANDO O SISTEMA $Et(Ind)_2ZrCl_2 / MAO$

Como já comentado, este foi o único sistema onde, além da variável temperatura, outras variáveis foram estudadas. Este sistema foi escolhido para tal estudo pelo fato de ter sido o primeiro a ser sintetizado em nosso laboratório, por apresentar a mais ampla bibliografia no que tange a seu estudo e por ser este o que despertava maior interesse da empresa que subsidiou nosso trabalho. A seguir, são apresentados os resultados obtidos para o sistema $Et(Ind)_2ZrCl_2/MAO$ na polimerização do propeno.

3.2.1.1- EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DO CATALISADOR

Nos experimentos feitos para a análise da reação de polimerização em função da concentração de catalisador, duas situações foram levadas em consideração:

- a) mantendo-se a razão molar Al/Zr constante;
- b) mantendo-se a concentração de MAO constante.

a) MANTENDO-SE A RAZÃO Al/Zr CONSTANTE:

A faixa em estudo estendeu-se de $1,0 \cdot 10^{-6}$ até $10 \cdot 10^{-6}$ mol de Zr, com concentrações, respectivamente, de $6,6 \cdot 10^{-6}$ à $66 \cdot 10^{-6}$ mol/L. Para todas as reações a razão molar Al/Zr foi de 720, o tempo de reação foi de 120min e a temperatura de polimerização foi de 20°C. Os resultados obtidos são mostrados na tabela 3.1.

Em todas as reações de polimerização deste sistema foram utilizados 250mL de tolueno como solvente.

Tabela 3.1: Variação de rendimento e atividade para o sistema isoespecífico em função da concentração do catalisador, mantendo-se a razão Al/Zr constante.

CAT	MAO	Al/Zr	T(°C)	t(min)	Rend.(g)	Ativ.
Zr(mol)	Al(mol)					(kgPP/molZr)
$1,0 \cdot 10^{-6}$	$0,72 \cdot 10^{-3}$	720	20	120	0,15	150
2,5	1,8				0,84	330
5,0	3,6				4,11	822
7,5	5,4				8,33	1110
10	7,2				15,28	1528

Fig. 3.1: Gráfico de variação do rendimento da reação de polimerização para o sistema isoespecífico em função da concentração do catalisador, mantendo-se a razão molar Al/Zr constante.

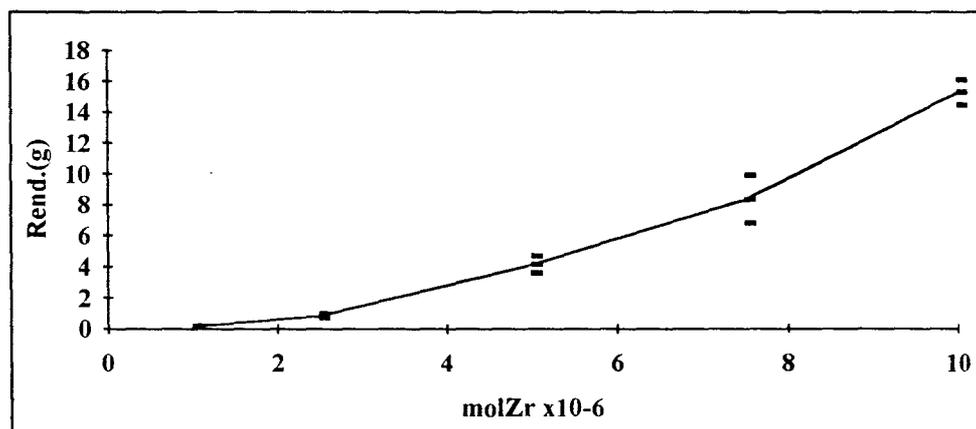
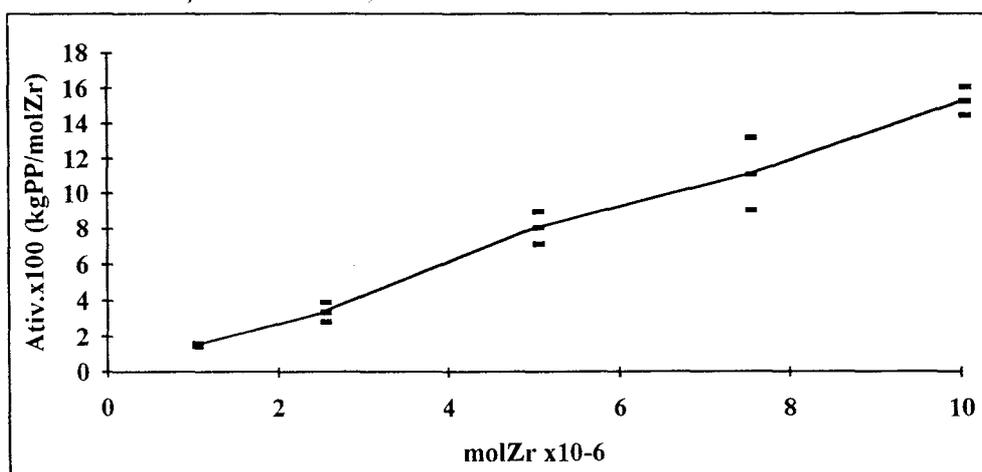


Fig. 3.2: Gráfico de variação de atividade catalítica para o sistema isoespecífico em função da concentração do mesmo, mantendo-se a razão molar Al/Zr constante.



Pela figura 3.1, podemos observar que, à medida que se aumenta a concentração do catalisador no meio reacional, ocorre um aumento significativo do rendimento da reação, como também, de atividade do catalisador (figura 3.2). Podemos concluir, pelo menos nesta faixa de estudo, que mantendo-se constante a razão molar Al/Zr (720) observa-se uma dependência linear da atividade em função da concentração do catalisador.

Se a razão entre o precursor catalítico e o catalisador propriamente dito fosse constante, a figura 3.2 que mostra o gráfico de atividade, deveria apresentar-se como uma reta paralela às abcissas, mas o que observamos, é uma reta ascendente. Isso leva a crer que deve haver uma quantidade mínima de catalisador na solução a fim de estabilizar o sistema.

Seria interessante tomar faixas de estudo mais amplas e observar a sua tendência, verificando qualquer mudança de inclinação da curva. Entretanto, tal estudo não foi aqui realizado devido ao alto consumo de cocatalisador necessário e não disponível.

b) MANTENDO-SE UMA CONCENTRAÇÃO CONSTANTE DE MAO:

A faixa em estudo estendeu-se de $1,7 \cdot 10^{-6}$ até $20 \cdot 10^{-6}$ mol de Zr, com concentrações de catalisador, respectivamente, de $11 \cdot 10^{-6}$ à $133 \cdot 10^{-6}$ mol/L. A temperatura e o tempo de reação foram de 30°C e 120min, respectivamente. A concentração de Al foi de $48 \cdot 10^{-6}$ mol/L ($7,2 \cdot 10^{-3}$ mol) em todas as reações. Os resultados obtidos são mostrados na tabela 3.2.

Tabela 3.2: Variação de rendimento e atividade para o sistema isoespecífico em função da concentração do catalisador no meio reacional, mantendo-se a concentração de MAO constante.

CAT	MAO	Al/Zr	T($^{\circ}\text{C}$)	t(min)	Rend.(g)	Ativ.
Zr(mol)	Al(mol)					(kgPP/molZr)
$1,7 \cdot 10^{-6}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$	4320	30	120	4,60	2744
2,5		2880			8,40	3360
5,0		1440			19,36	3872
10		720			51,73	5173
20		360			79,17	3958

Fig. 3.3: Gráfico de variação do rendimento da reação de polimerização para o sistema isoespecífico em função da concentração do catalisador, mantendo-se a concentração de MAO constante.

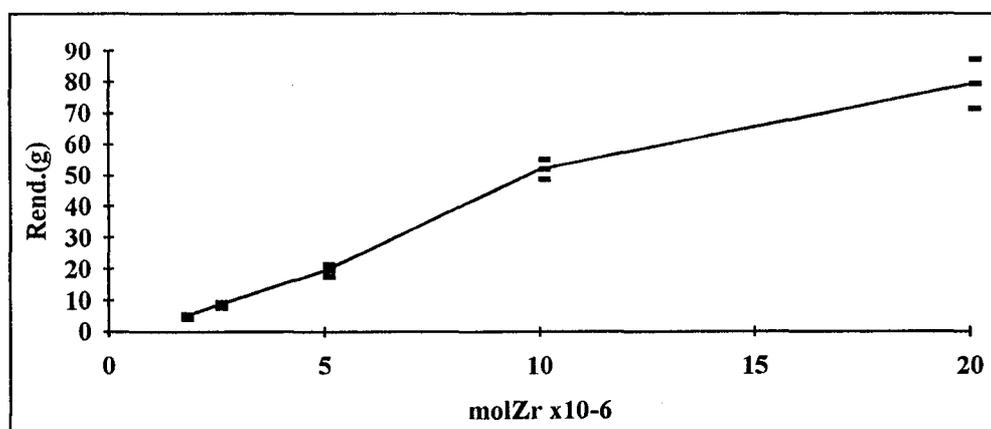
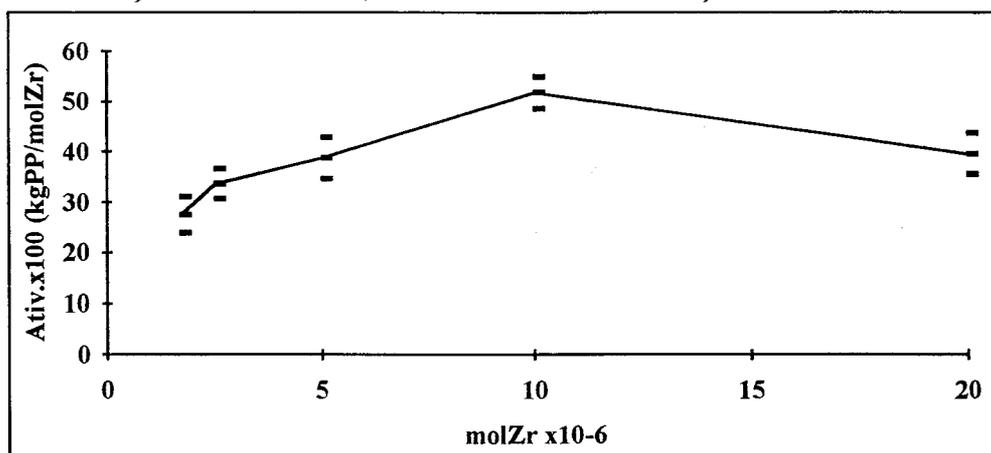


Fig. 3.4: Gráfico de variação de atividade catalítica para o sistema isoespecífico em função da concentração do catalisador, mantendo-se a concentração de MAO constante.



Podemos notar, pela figura 3.4, que para uma razão molar variável de Al/Zr a atividade máxima foi atingida com uma concentração de Zr de aproximadamente $10 \cdot 10^{-6}$ mol e a uma razão molar Al/Zr em torno de 720.

Se analisarmos os resultados das tabelas 3.1 e 3.2 e das figura 3.2 e 3.4, podemos observar que à medida que se aumenta a concentração de catalisador no meio reacional, mantendo-se uma razão molar Al/Zr constante, aumenta-se também a atividade catalítica; porém, se aumentarmos apenas a concentração do catalisador e não aumentarmos na mesma proporção a concentração de Al, haverá um ponto onde a atividade catalítica diminuirá. Nota-se isto, a partir da figura 3.4, onde ocorre um decréscimo da atividade após uma concentração de Zr de $66 \cdot 10^{-6}$ mol/L ($10 \cdot 10^{-6}$ mol). Então, a partir desses dados, podemos concluir que existe a necessidade de uma concentração mínima de cocatalisador e, por conseqüência, uma relação Al/Zr determinada, para que haja uma razoável atividade catalítica.

3.2.1.2- EM FUNÇÃO DA RAZÃO MOLAR Al/Zr

A faixa de razão molar Al/Zr em estudo, estendeu-se de 360 a 4320 através da variação da concentração de MAO no meio reacional. Para todas as reações a temperatura foi de 30°C, o tempo de reação foi de 120min e a concentração de zircônio foi de $33 \cdot 10^{-6} \text{ mol/L}$ ($5 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$). Os resultados obtidos são apresentados na tabela 3.3.

Tabela 3.3: Variação de rendimento e atividade para o sistema isoespecífico em função da razão molar Al/Zr.

CAT	MAO	Al/Zr	T(°C)	t(min)	Rend.(g)	Ativ.
Zr(mol)	Al(mol)					(kgPP/molZr)
$5 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$	360	30	120	2,30	460
	3,6	720			10,19	2038
	7,2	1440			19,36	3872
	14,4	2880			20,09	4017
	21,5	4320			23,41	4682

Fig. 3.5: Gráfico de variação do rendimento da reação de polimerização para o sistema isoespecífico em função da razão molar Al/Zr.

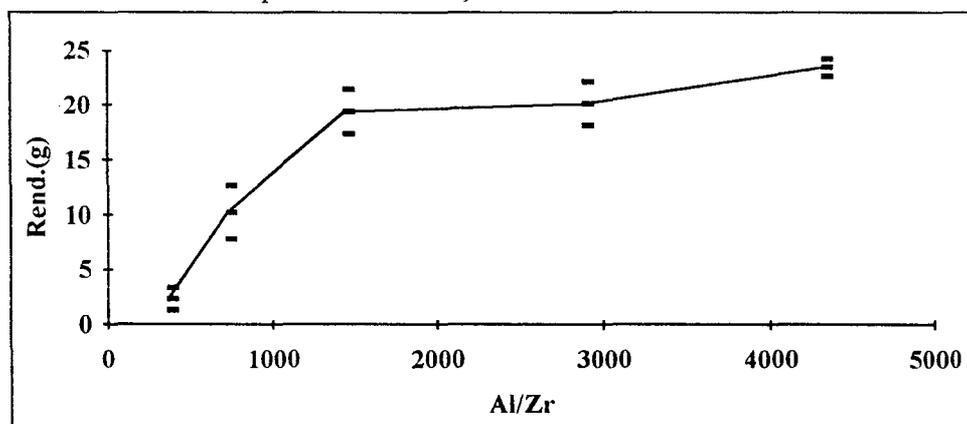
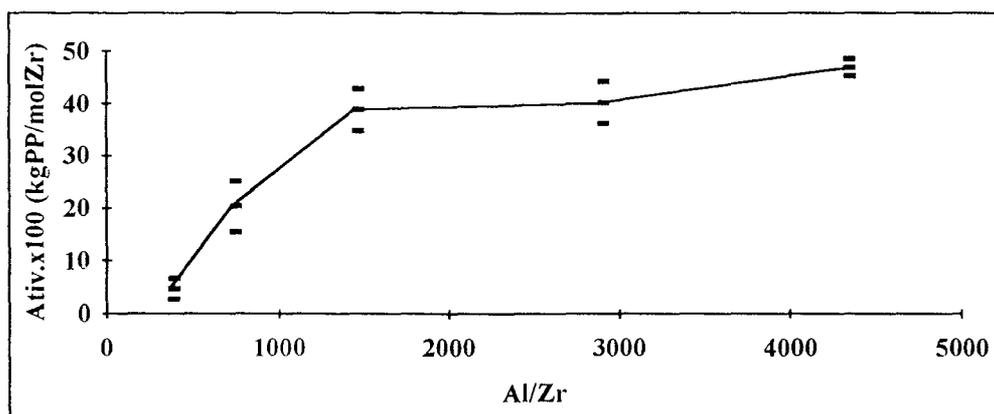


Fig. 3.6: Gráfico de variação de atividade catalítica para o sistema isoespecífico em função da razão molar Al/Zr.



Podemos observar, através das figura 3.5 e 3.6, que ocorre um aumento do rendimento da reação e da atividade do sistema catalítico, crescendo rapidamente entre 360 até 1440 de razão molar Al/Zr. A partir deste último valor, não ocorre variação significativa, pois se observa que de 1440 até 4320 há uma tendência à formação de um patamar. A partir daí, podemos concluir que, para este sistema catalítico e nessas condições de reação, não há a necessidade de se aumentar em demasia a razão molar Al/Zr, pois não há um aumento linear da atividade do catalisador com o aumento da razão molar Al/Zr.

3.2.1.3- EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE POLIMERIZAÇÃO

A faixa de temperatura em estudo estendeu-se de 10 à 60°C. Todas as reações foram feita a uma razão molar Al/Zr de 1440, o tempo de reação foi de 120min e a concentração de Zr foi de 33.10^{-6} mol/L (5.10^{-6} mol). Os resultados obtidos estão na tabela 3.4.

Tabela 3.4: Variação de rendimento e atividade para o sistema isoespecífico em função da temperatura de polimerização.

CAT	MAO	Al/Zr	T(°C)	t(min)	Rend.(g)	Ativ.
Zr(mol)	Al(mol)					(kgPP/molZr)
5.10^{-6}	$7.2.10^{-3}$	1440	10	120	0,17	33
			20		4,60	930
			30		19,36	3872
			40		35,99	7197
			50		29,78	5955
			60		28,17	5634

Fig. 3.7: Gráfico de variação do rendimento da reação de polimerização para o sistema isoespecífico em função da temperatura de polimerização.

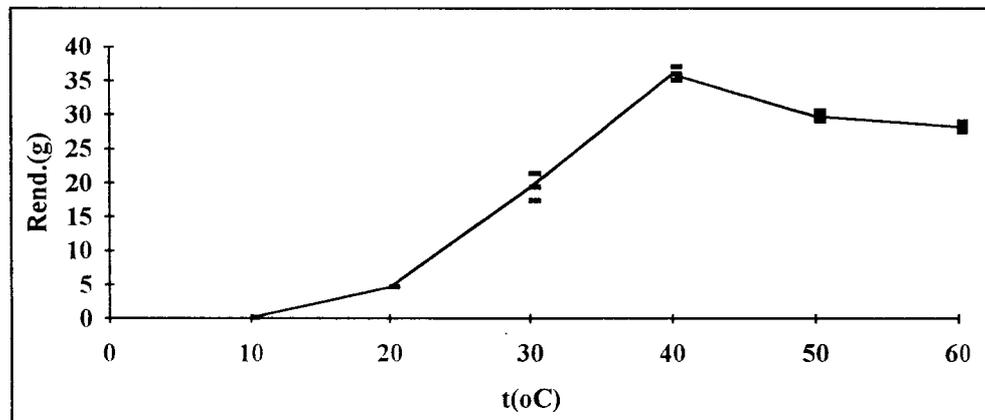
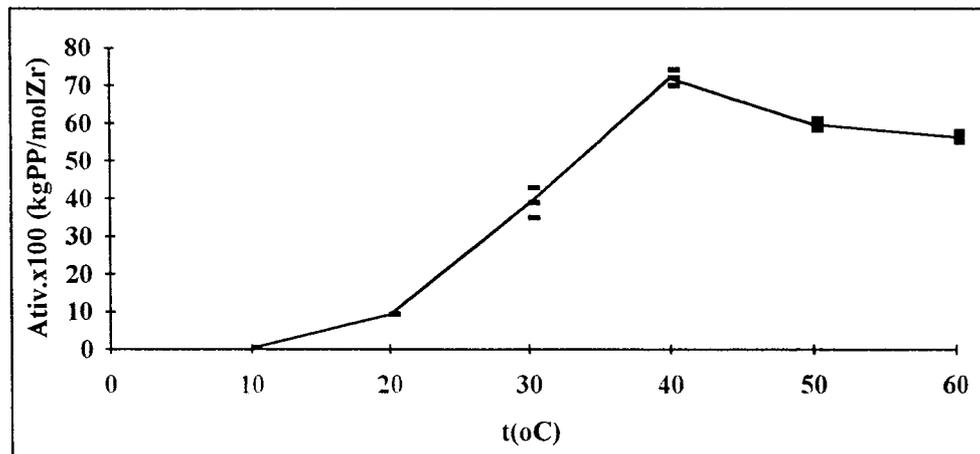


Fig. 3.8: Gráfico de variação de atividade catalítica para o sistema isoespecífico em função da temperatura de polimerização.



Podemos observar, nas figuras 3.7 e 3.8, que o rendimento da reação e a atividade catalítica aumentam acentuadamente, a partir dos 20°C, até atingir um ápice, em torno de 40°C. A partir dessa temperatura ocorre um decréscimo destas variáveis, provavelmente devido a decomposição ou desativação de centros catalíticos, ou ainda, pela diminuição da concentração de propeno dissolvido no meio reacional devido a alta temperatura.

A pequena produção de polímeros, a baixas temperaturas, pode estar relacionada com as baixas velocidades de reação, tanto de coordenação da olefina, como também, de inserção.

3.2.1.4- EM FUNÇÃO DO TEMPO DE POLIMERIZAÇÃO

A faixa de tempo de reação estudada estendeu-se de 15 até 180min. Para todas as reações a temperatura de reação foi de 30°C, a concentração de Zr foi de $33 \cdot 10^{-6}$ mol/L ($5,0 \cdot 10^{-6}$ mol) e a razão molar Al/Zr de 1440.

Tabela 3.5: Variação de rendimento e atividade para o sistema isoespecífico em função do tempo de polimerização.

CAT	MAO	Al/Zr	T(°C)	t(min)	Rend.(g)	Ativ.	Ativ.
Zr(mol)	Al(mol)					(kgPP/molZr)	(kgPP/molZr.min)
$5 \cdot 10^{-6}$	$7,2 \cdot 10^{-3}$	1440	30	15	2,55	510	2040
				30	5,79	1158	2314
				60	11,00	2200	2200
				120	19,36	3872	1936
				180	26,54	5307	1769

Fig. 3.9: Gráfico de variação do rendimento da reação de polimerização para o sistema isoespecífico em função do tempo de polimerização.

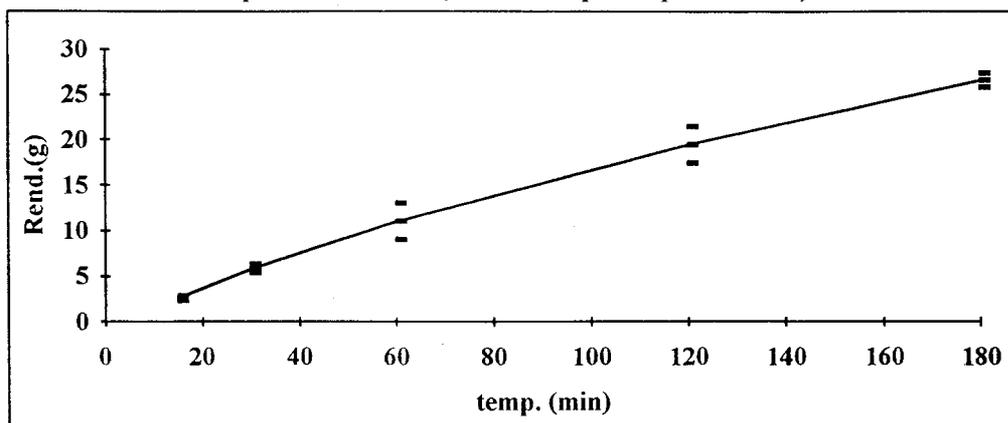


Fig. 3.10: Gráfico de variação de atividade catalítica para o sistema isoespecífico em função do tempo de polimerização.

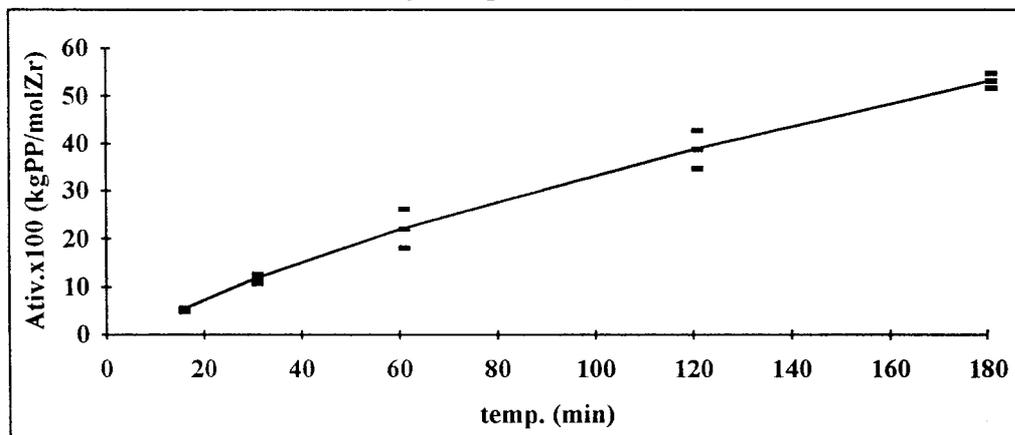
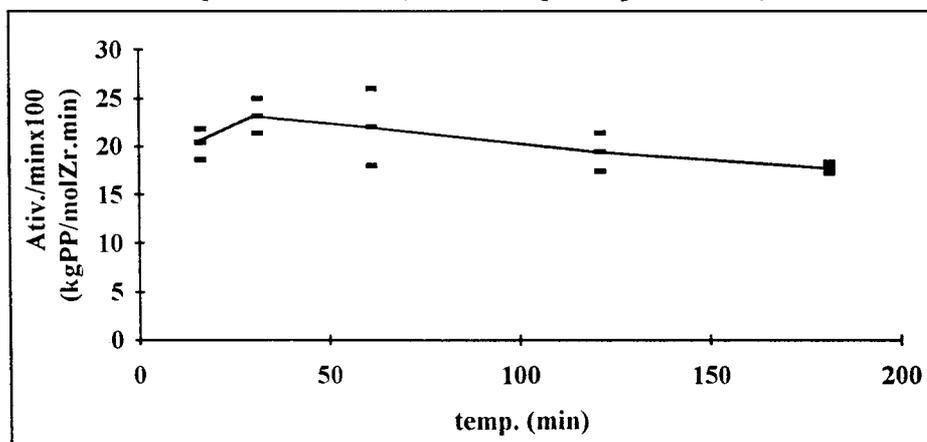


Fig. 3.11: Gráfico de variação de atividade catalítica por unidade de tempo para o sistema isoespecífico em função do tempo de polimerização.



Podemos notar, pelas figuras 3.9 e 3.10, que o rendimento da reação de polimerização e a atividade catalítica foram crescentes com o aumento do tempo de polimerização; mostrando um aumento linear de ambas variáveis. Entretanto, podemos notar, pela figura 3.11, que a atividade catalítica por unidade de tempo é maior nos primeiros momentos da reação. Porém seu decréscimo catalítico por unidade de tempo mostra-se bem menor se comparada as catalisadores Z-N convencionais^[124], observando-se assim, a maior estabilidade deste tipo de sistema catalítico.

3.2.2- ESTUDO DA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO DO PROPENO UTILIZANDO O SISTEMA $iPrCpFluZrCl_2/MAO$:

Para esse sistema, a única variável estudada foi a temperatura da reação de polimerização, por motivos que já comentamos na seção 3.1. A faixa de temperatura em estudo estendeu-se de 10 à 50°C. As condições de reação de polimerização utilizadas foram: 120min como tempo de reação; $50 \cdot 10^{-3} \text{mol/L}$ ($7,5 \cdot 10^{-3} \text{mol}$) como concentração de MAO; $66 \cdot 10^{-6} \text{mol/L}$ ($10 \cdot 10^{-6} \text{mol}$) de catalisador, fornecendo-nos, então, uma razão molar Al/Zr de 750 e 150mL de tolueno como solvente. Os resultados obtidos são mostrados na tabela 3.6.

Tabela 3.6: Variação de rendimento e atividade para o sistema sindioespecífico em função da temperatura de polimerização.

CAT	MAO	Al/Zr	T(°C)	t(min)	Rend.(g)	Ativ.
Zr(mol)	Al(mol)					(kgPP/molZr)
10.10 ⁻⁶	7,5.10 ⁻³	750	10	120	3,40	340
			20		5,71	571
			30		9,92	992
			40		7,23	723
			50		2,92	292

Fig. 3.12: Gráfico de variação de rendimento da reação de polimerização para o sistema sindioespecífico em função da temperatura de polimerização.

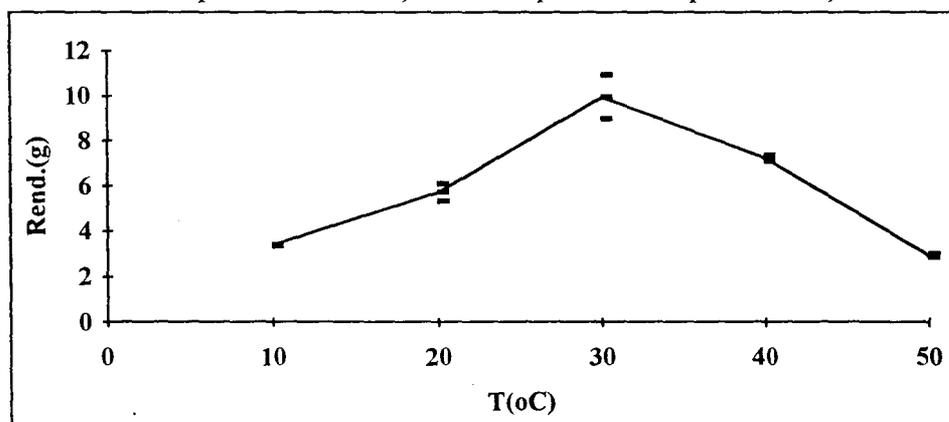
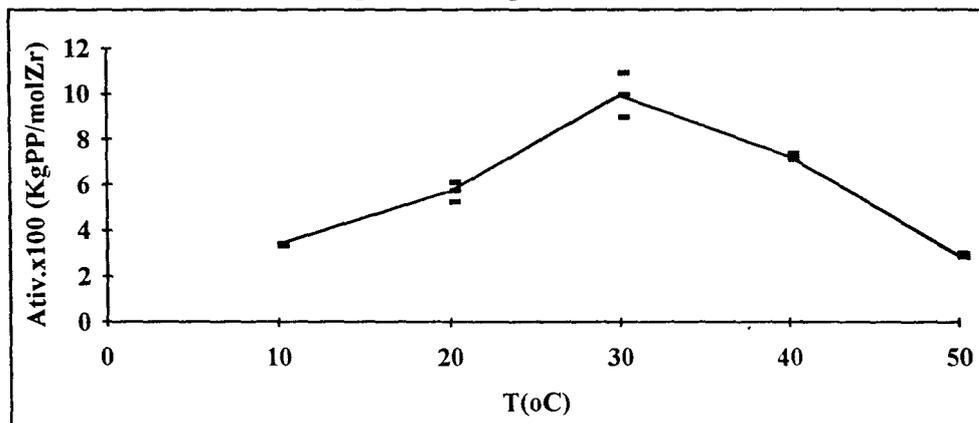


Fig. 3.13: Gráfico de variação de atividade catalítica para o sistema sindioespecífico em função da temperatura de polimerização.



Pelos gráficos mostrados pelas figuras 3.12 e 3.13, podemos notar que este sistema catalítico apresenta um melhor desempenho, em torno de 30°C, quando consideramos apenas a temperatura de reação. Se compararmos este sistema ao sistema isoespecífico estudado na seção 3.2.1.3, verificamos que o sindioespecífico apresenta uma queda de atividade a temperaturas mais baixas.

3.2.3- ESTUDO DA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO DO PROPENO UTILIZANDO OS SISTEMAS Ind_2ZrCl_2/MAO E Cp_2ZrCl_2/MAO :

Após várias tentativas de polimerização, em diferentes condições de polimerização, observou-se que estes sistemas são praticamente inviáveis à polimerização de propeno. O rendimento das reações de polimerização com estes sistemas foram sempre muito baixos, mesmo utilizando altas taxas de razão molar Al/Zr, de concentração de catalisador e longos tempos de polimerização. As temperaturas de polimerização variaram entre 10 e 60°C. A pouca quantidade de polímero obtido, deve ser de baixíssimo peso molecular, visto que estes polímeros apresentavam-se como uma substância líquida bastante viscosa e transparente. A única análise feita para os polímeros produzidos por estes catalisadores foi a de RMN ^{13}C , onde ambos produziram polipropileno atático. Na seção 3.5 a análise de RMN de polímero será melhor discutida.

3.3- ANÁLISES DOS RESULTADOS DE VISCOSIDADE INTRÍNSECA^[95] PARA O SISTEMA $Et(Ind)_2ZrCl_2/MAO$ E $iPrCpFluZrCl_2/MAO$ E SOLÚVEIS EM XILENO PARA O O SISTEMA $Et(Ind)_2ZrCl_2/MAO$

Dentre os parâmetros estudados, é de se destacar que as maiores variações, tanto de solúveis em xileno (sistema $Et(Ind)_2ZrCl_2$) como de viscosidade intrínseca (sistemas $Et(Ind)_2ZrCl_2$ e $iPrCpFluZrCl_2$), foram observáveis no estudo da reação de polimerização em função da temperatura.

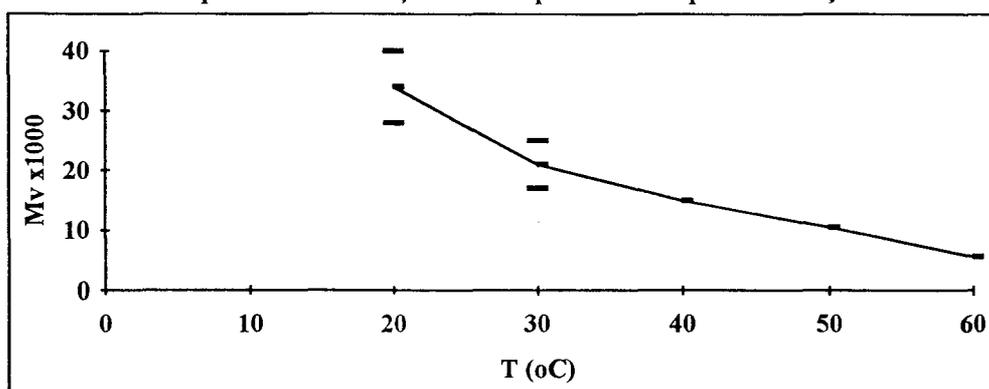
a) Sistema $Et(Ind)_2ZrCl_2/MAO$:

Tabela 3.7: Resultados de solúveis em xileno, viscosidade intrínseca e peso molecular viscosimétrico dos polímeros obtidos com o sistema isoespecífico em função da temperatura de polimerização.

Temp. (°C)	Solúv. em Xileno (%)	Viscos. Intrín. (dL/g)	M_v (ver seção 2.2.3)
20	0,4 a 1,9	0,40 a 0,52	28 000 a 40 000
30	1,0 a 3,3	0,27 a 0,37	17 000 a 25 000
40	8,8	0,24	15 000
50	42	0,18	10 500
60	93	0,11	5 600

obs.: solúveis em xileno é uma medida prática na determinação da cristalinidade do polipropileno isotático.

Fig. 3.14: Variação do peso molecular viscosimétrico dos polímeros obtidos com o sistema isoesspecífico em função da temperatura de polimerização.



Na tabela 3.7 podemos observar a variação das propriedades dos polímeros, obtidos com este sistema, em diferentes temperaturas de polimerização.

Os valores de solúveis em xileno, em todas as reações realizadas a 20°C, variaram de 0,4 à 1,9%. A 30°C, os valores ficaram na faixa de 1,0 à 3,3%. Nas polimerizações acima de 30°C, os valores de solúveis em xileno cresceram vertiginosamente, sendo que a 40°C, 50°C e 60°C a solubilidade dos polímeros foi, respectivamente, 8,8%, 42% e 93%.

Através da análise destes resultados, podemos considerar que, à medida que se aumentou a temperatura de polimerização, os valores de solúveis em xileno também aumentaram. A análise de solúveis está intimamente relacionada com a cristalinidade/isotaticidade do polímero e quanto maior for esta cristalinidade, menores serão os valores de solúveis, pois quanto mais cristalino for o polímero, menor será a sua solubilização.

Ao se analisar os valores de peso molecular intrínseco, apresentados na tabela 3.7 e figura 3.14, é notado que, a 20°C, estes ficaram na faixa de 28 000 a 40 000; a 30°C os valores variaram de 17 000 a 25 000 e para 40°C, 50°C e 60°C, foram obtidos valores, respectivamente, de 15 000, 10 500 e 5 600. Como é sabido, a viscosidade de um material polimérico está intimamente relacionada com o seu peso molecular. Assim, em geral, podemos dizer que quanto maior for a viscosidade de

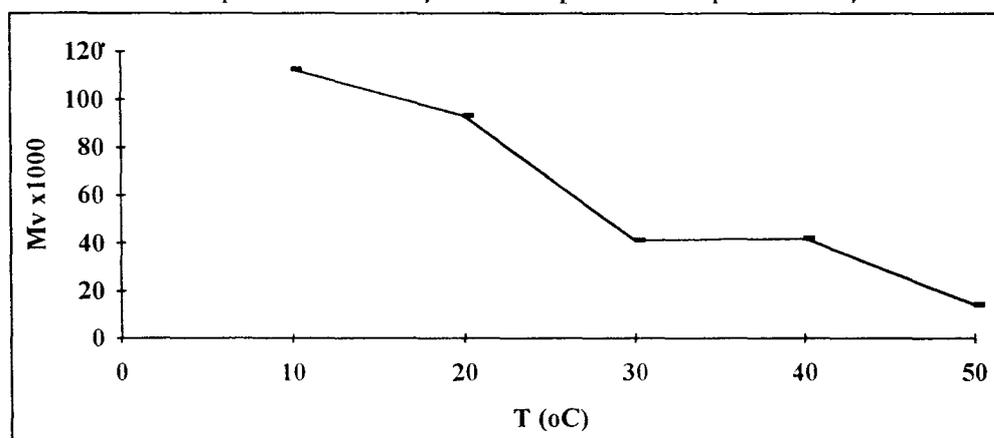
um certo polímero maior será o peso molecular do mesmo. Deste modo, para sistemas do tipo metallocênicos, à medida que se aumenta a temperatura de polimerização, o peso molecular do polímero formado diminui.

b) Sistema $iPrCpFluZrCl_2$:

Tabela 3.8: Variação de viscosidade intrínseca e peso molecular viscosimétrico dos polímeros obtidos com o sistema sindiospecífico em função da temperatura de polimerização.

Temp. (°C)	Viscos. Intrín. (dL/g)	M_v (ver seção 2.2.3)
10	1,21	112 600
20	1,04	93 300
30	0,54	41 100
40	0,55	42 000
50	0,23	14 100

Fig. 3.15: Variação do peso molecular viscosimétrico dos polímeros obtidos com o sistema sindiospecífico em função da temperatura de polimerização.



A tabela 3.8 e a figura 3.15 mostram os resultados obtidos para viscosidade intrínseca e peso molecular dos polímeros preparados com o sistema sindioespecífico a diferentes temperaturas.

As tendências, ou melhor, variações de viscosidade intrínseca e peso molecular para o sistema $iPrCpFluZrCl_2/MAO$ são as mesmas que para o sistema $Et(Ind)_2ZrCl_2/MAO$. A única diferença marcante entre ambos é a ordem das grandezas de viscosidade e M_V que são bem mais elevadas para o sistema $iPrCpFluZrCl_2/MAO$ para cada temperatura.

O fato de aumentar a temperatura de polimerização, diminuindo o peso molecular, está relacionado com o aumento das velocidades de terminação de cadeia, tal como β -eliminação. Nesta etapa de terminação, por exemplo, ocorre a formação de metais hidretos com liberação da cadeia em crescimento e, como consequência, há um aumento da atividade de polimerização, pois estes metais hidretos são fortes espécies ativas.

Contudo, a temperaturas muito altas, os sistemas estudados, começam a se desativar, provavelmente por duas razões: decomposição das espécies ativas ou diminuição da quantidade de monômero dissolvido no meio.

Cabe salientar que estas análises não nos fornecem valores concretos de isotaticidade ou de peso molecular. Além disso, com o aumento da temperatura de polimerização, ocorre uma redução do peso molecular do polímero formado (que já é de um valor reduzido para o caso de catalisadores do tipo metallocênicos). O aumento significativo do teor de solúveis em xileno a temperaturas mais altas, pode ter sido causado muito mais pela solubilização de moléculas de baixo peso molecular do que pela perda de isotaticidade do polímero. Por isso, análises de GPC e RMN de ^{13}C são de grande valia na elucidação da estereoquímica e peso molecular dos polímeros obtidos.

3.4- ANÁLISE TÉRMICA DOS POLÍMEROS OBTIDOS COM O SISTEMA $Et(Ind)_2ZrCl_2 / MAO$ ^[3,116]

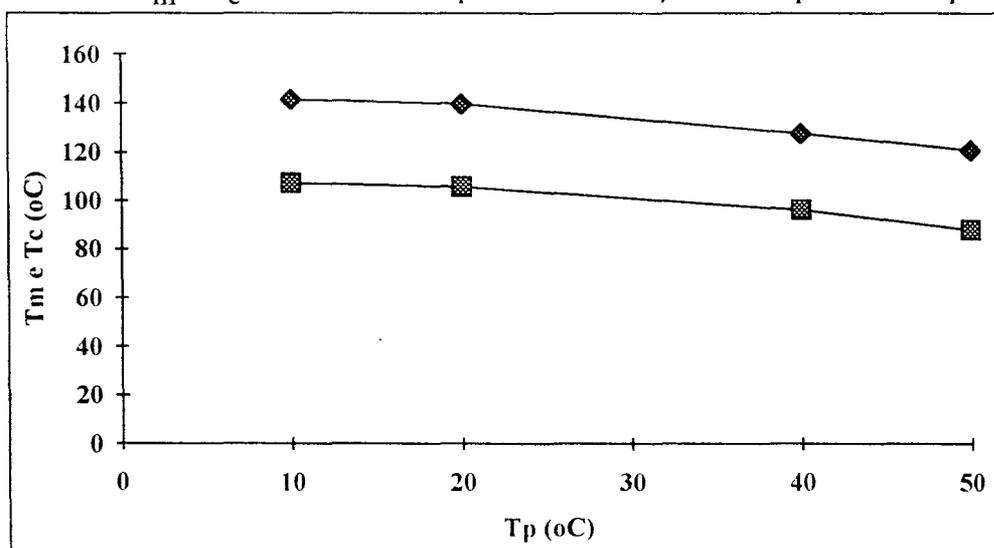
A tabela 3.9 e a figura 3.16 mostram os resultados a partir das análises de DSC dos polímeros preparados com os sistema isoespecífico a diferentes temperaturas.

Tabela 3.9: Resultados obtidos por DSC dos polímeros obtidos pelos catalisadores estereoespecíficos em função da temperatura de polimerização.

CAT.	Tp(°C)	T _{m1} (°C)	T _c (°C)	T _{m2} (°C)
$Et(Ind)_2ZrCl_2$	10	142,9	107,2	140,5
	20	138,9	105,7	139,1
	40	127,5	95,9	128,7
	50	122,1	87,8	119,6
$iPrCpFluZrCl_2$	30	118,5 - 127,9	80,6	117,6 - 129,6

T_{m1}: temperatura de fusão do polímero na primeira corrida; T_{m2}: temperatura de fusão do polímero na segunda corrida; T_c: temperatura de solidificação do polímero.

Fig. 3.16: dados de T_m e T_c do sistema isoespecífico em função da temperatura de polimerização.



onde: \blacklozenge T_m; \blacksquare T_c.

Considerando que todas as condições de polimerização foram mantidas idênticas, sendo que apenas a temperatura de polimerização foi variada, é possível observar, pela figura 3.16, que o sistema isoespecífico apresenta uma relação entre a temperatura de polimerização e as temperaturas de fusão e solidificação do polímero, ou seja, a medida que temperatura de polimerização aumenta, T_m e T_c dos polímeros obtidos diminuem. Essa relação já era esperada, uma vez que o peso molecular e a cristalinidade do polímero variam da mesma maneira com a temperatura de polimerização.

Existe uma relação óbvia entre a T_m e T_c de um certo polímero com seu peso molecular e cristalinidade, ou seja, à medida que aumentamos o peso molecular do polímero (principalmente numa região de baixos valores de peso molecular) as temperaturas de fusão e solidificação dos mesmos também aumentam.

3.5- ANÁLISES DE RMN ^{13}C DOS POLÍMEROS OBTIDOS COM OS SISTEMAS $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$; $i\text{PrCpFluZrCl}_2/\text{MAO}$; $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ E $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ [20,21,95,116,124-126]

A análise de RMN de ^{13}C de polímeros é tida como uma das ferramentas mais preciosas para o estudo das configurações estereoquímicas (microestrutura e taticidade). Além disso, podemos obter informações importantes na elucidação do mecanismo de crescimento das cadeias poliméricas e, até mesmo, peso molecular (M_n).

Para uma análise estereoquímica de um determinado polímero, é necessário que as diferentes seqüências de incorporação das olefinas estejam inequivocamente definidas no espectro de RMN de ^{13}C e quanto maior for o comprimento dessas seqüências, maiores serão as informações obtidas.

A mais simples das seqüências é a *diáde*, representando a macromolécula em termos de pares de monômeros adjacentes, que podem ser de simetria sindiotática (racêmica, r) ou isotática (meso, m). O esquema a seguir mostra as possíveis seqüências desde díades até pênades:

<u>díades:</u>	m	<u>pênades:</u>	mmmm
	r		mmmr
<u>triades:</u>	mm		rmmr
	mr		mmrr
	rr		mrrmm
<u>tétrades:</u>	mmm		rmrr
	mmr		mrrmr
	rmr		rrrr
	mrm		rrrm
	rrm		mrrm
	rrr		

As análises de RMN de ^{13}C dos polímeros obtidos tiveram como objetivo determinar a estereoquímica dos mesmos e o grau de taticidade em função dos diferentes tipos de sistemas catalíticos utilizados e em função da temperatura da reação de polimerização.

As figuras 3.17 , 3.18 e 3.19 nos mostram os espectros característicos RMN de ^{13}C dos três tipos básicos de estereorregularidade que o polipropileno pode apresentar (isotático, sindiotático e atático).

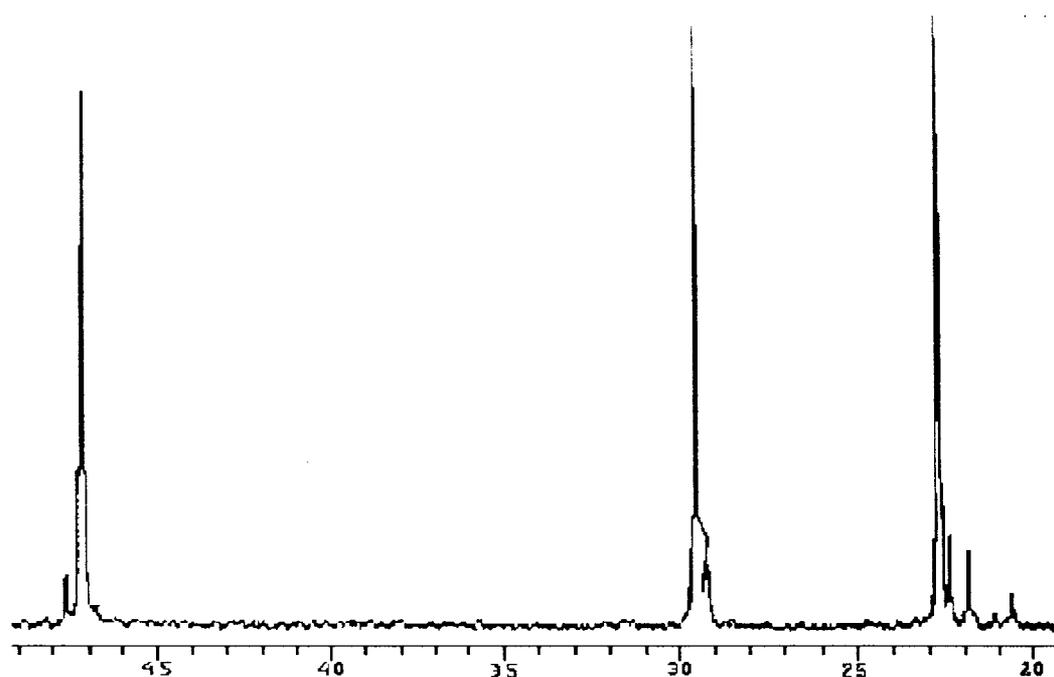


Fig.3.17 Espectro de RMN de ^{13}C de polipropileno isotático ($\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ a 30°C).

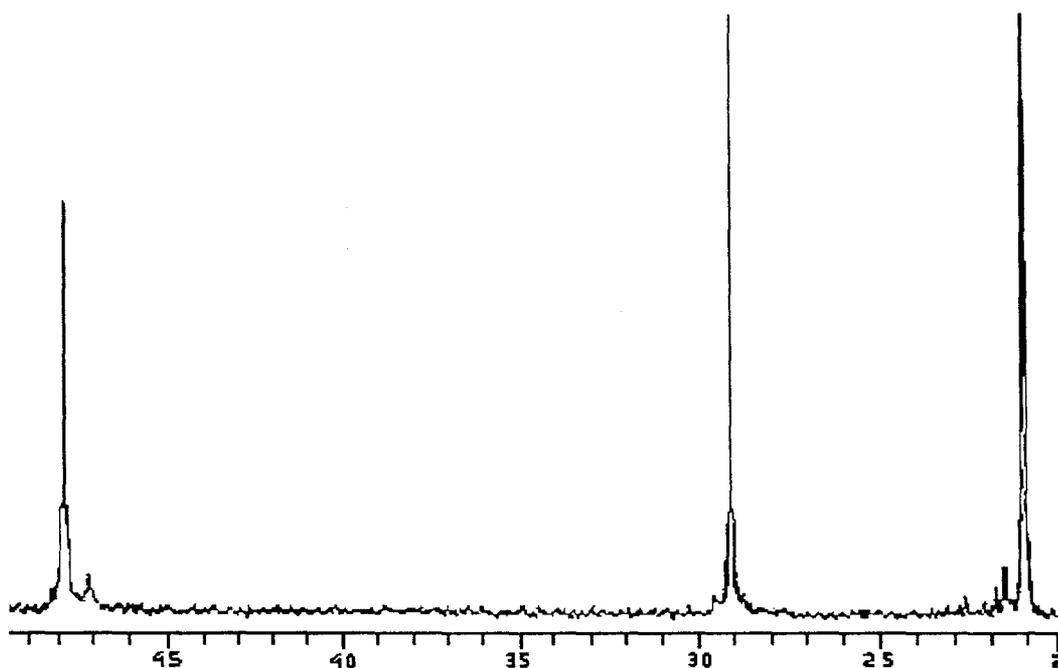


Fig.3.18 Espectro de RMN de ^{13}C de polipropileno sindiotático ($i\text{PrCpFluZrCl}_2$ a 30°C).

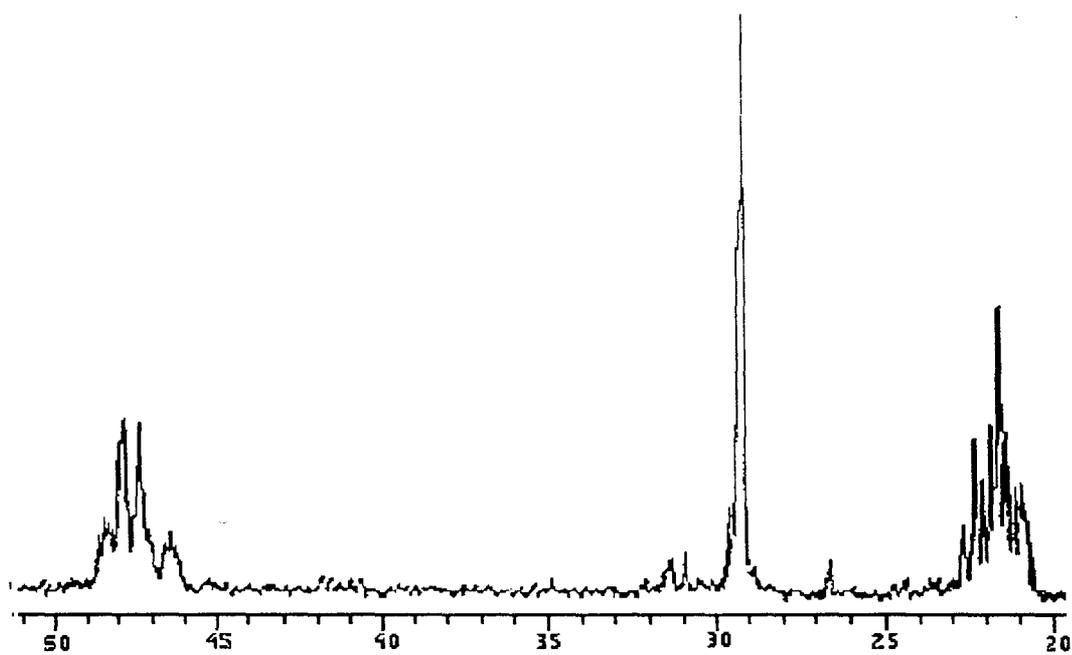


Fig.3.19 Espectro de RMN de ^{13}C de polipropileno atático ($\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$ a 20°C).

Os carbonos do tipo CH_3 , CH_2 e CH do polipropileno, em RMN de ^{13}C , se localizam entre os deslocamentos 20 - 23, 46 - 49 e 28 - 30ppm, respectivamente. Esse amplo deslocamento, em cada tipo de carbono, deve-se aos diferentes meios que os mesmos experimentam, ou seja, a estereoquímica do polímero afeta significativamente e visivelmente, os deslocamentos químicos dos carbonos que compõem a cadeia polimérica.

Os diferentes deslocamentos, proporcionados pelos carbonos do tipo CH_3 , são os que mais sofrem influência em relação ao tipo de estereoquímica que o polímero apresenta, pelo menos em se tratando em termos de deslocamento químico. Assim, os diferentes tipos de carbono podem ser determinados e classificados dependendo da sua vizinhança. Deste modo, deteremos nossas análises na região de deslocamento dos carbonos metílicos (CH_3).

A seguir apresentamos alguns espectros desta região de deslocamento químico, onde os diferentes tipos de carbono são relacionados com as seqüências probabilísticas de pântades.

Apresentamos o espectro mostrado na figura 3.20 em primeiro primeiro lugar, pois o mesmo é característico de um polímero atático, sendo assim, podemos visualizar, de antemão, todas as possíveis configurações seqüenciais das pântades e seus respectivos deslocamentos químicos.

As figuras 3.21e 3.22 mostram os espectros característicos de polímeros obtidos por um sistema tipicamente iso-específico, porém com diferentes graus de isotaticidade. Estes espectros de polipropileno foram adquiridos quando se utilizou o sistema catalítico $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$, mas obtidos a diferentes temperaturas de polimerização. Já as figuras 3.23 e 3.24 mostram espectros de polipropileno adquiridos com o sistema catalítico $i\text{PrCpFluZrCl}_2$, mas obtidos também a diferentes temperaturas de polimerização

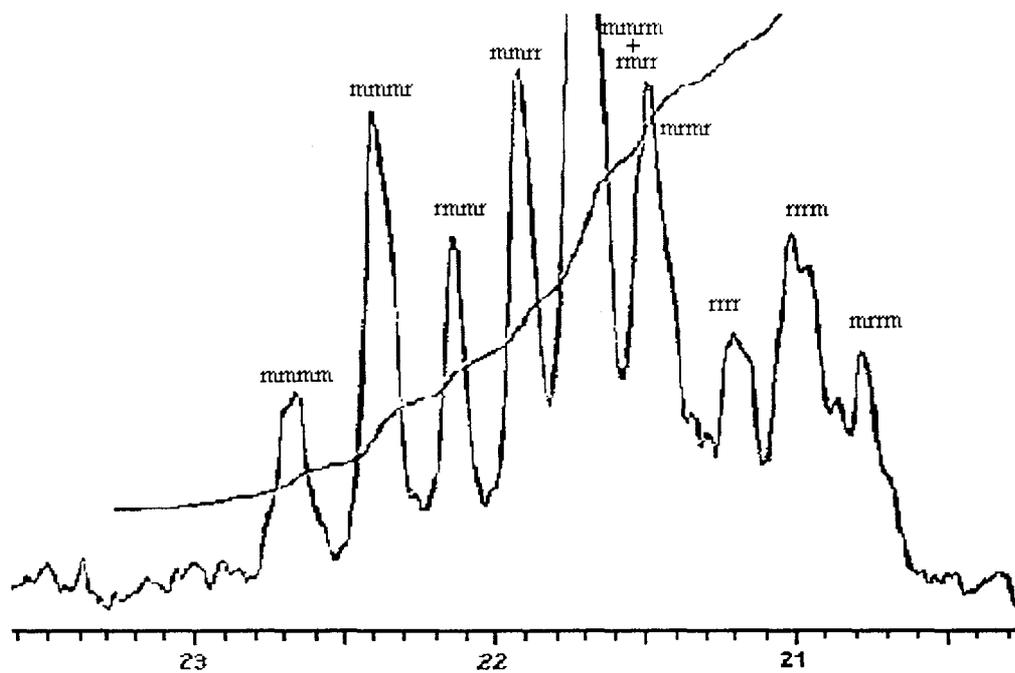


Fig.3.20 Espectro de RMN de ^{13}C de polipropileno atático ($\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$ a 20°C).

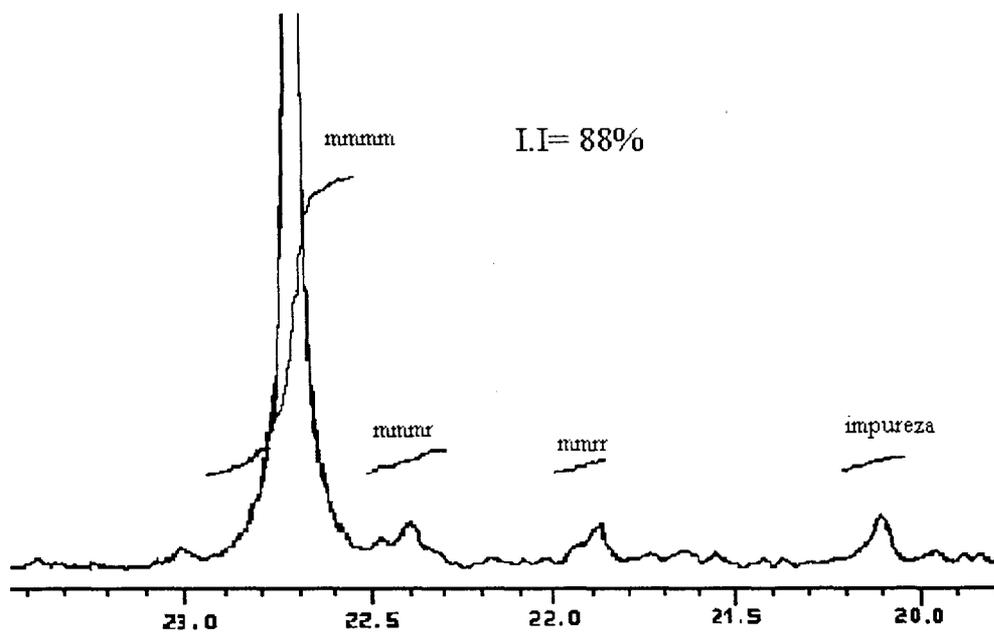


Fig.3.21 Espectro de RMN de ^{13}C de polipropileno isotático ($\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ a 20°C).

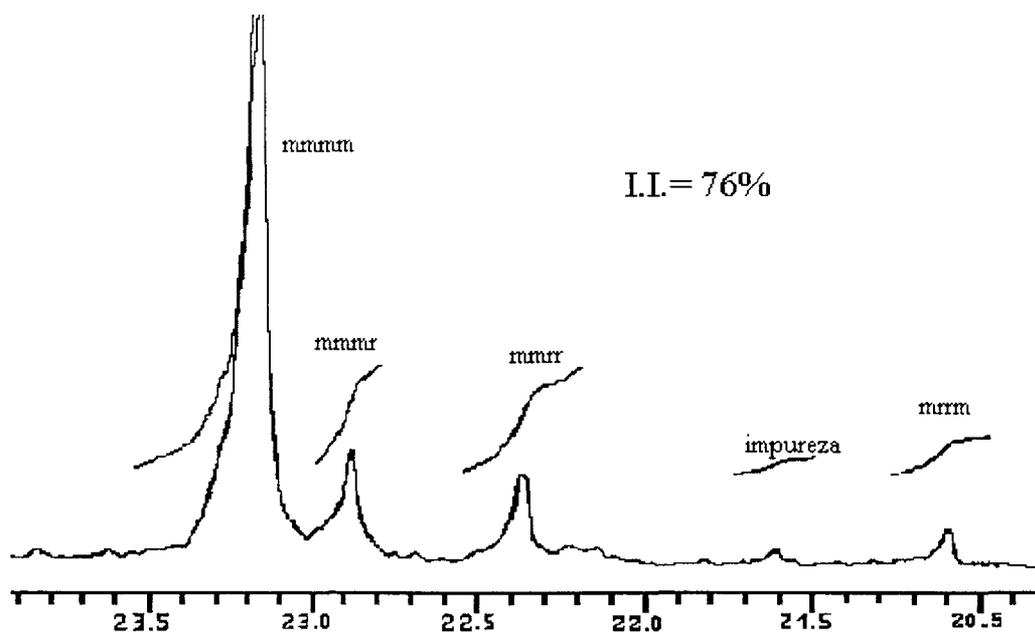


Fig.3.22 Espectro de RMN de ^{13}C de polipropileno isotático ($\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ a 50°C).

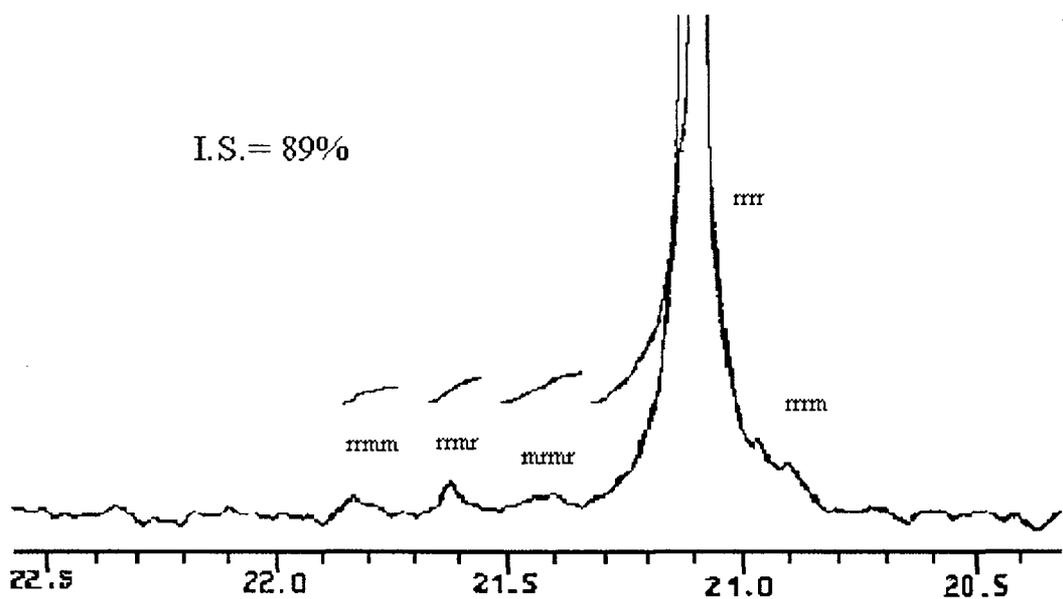


Fig.3.23 Espectro de RMN de ^{13}C de polipropileno sindiotático ($i\text{PrCpFluZrCl}_2$ a 10°C).

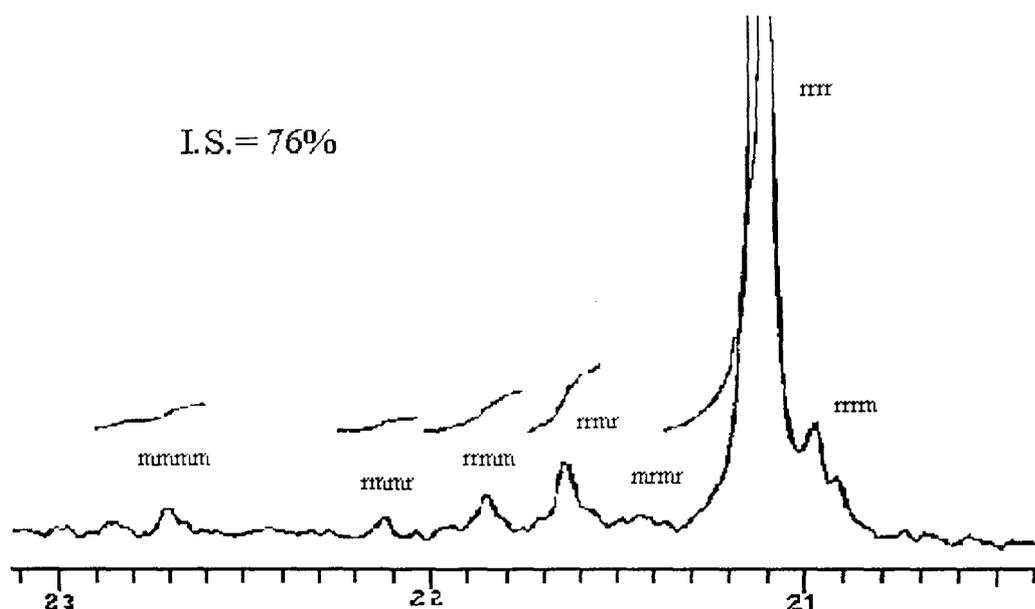


Fig.3.24 Espectro de RMN de ^{13}C de polipropileno sindiotático (iPrCpFluZrCl_2 a 30°C).

Não mostramos os espectros do sistema Cp_2ZrCl_2 e de outras temperaturas para o sistema $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$, porque os mesmos apresentam um espectro muito semelhante ao primeiro dessa série (ver figura 3.20).

O cálculo percentual das áreas de cada pico do espectro de RMN de ^{13}C da região dos carbonos tipo CH_3 para o polipropileno pode fornecer, facilmente, em sistemas estereoespecíficos, o grau de taticidade do polímero.

A tabela 3.10 nos fornece alguns dados dos graus de taticidade para alguns polímeros obtidos com os sistemas iso e sindioespecíficos, em função da variação da temperatura de polimerização.

Tabela 3.10: Variação do índice de taticidade dos polímeros obtidos com os sistemas catalíticos estereoespecíficos, em função da temperatura de polimerização.

CAT	Tp(°C)	I.I (mmmm%)
Et(Ind) ₂ ZrCl ₂ ^a	20	88
	40	79
	50	76
	60	74
		I.S.(rrrr%)
iPrCpFluZrCl ₂ ^b	10	89
	20	84
	30	76
	50	65

condições de polimerização: ver tabelas 3.4 e 3.6

Podemos notar pela tabela acima que os índices de taticidade dos polímeros estão intimamente ligados à variação da temperatura de polimerização, mostrando que à medida que a temperatura de polimerização aumenta os I.T. do polímero diminuem. Essa diminuição dos índices de taticidade pode ser explicada, devido a um aumento da fluxionalidade da estrutura do catalisador e de energia do sistema, que permitem dessa forma, coordenações e inserções dos monômeros, que a mais baixas temperaturas seriam dificilmente aceitas, conduzindo assim, a uma diminuição da estereorregularidade do polímero.

4- CONCLUSÃO

O objetivo principal de nosso trabalho era de conhecer e dominar a técnica de polimerização e de síntese desse novo grupo de catalisadores homogêneos - os *metallocenos* - , que, como comentamos anteriormente, vêm causando enorme impacto na indústria de polimerização de α -olefinas.

Apesar destes sistemas catalíticos já terem sido amplamente estudados, não foi verificado até o momento, um estudo sistemático dos mesmos.

Durante o nosso trabalho, foi possível sintetizar três tipos de catalisadores metalocênicos com diferentes propriedades catalíticas, principalmente em termos de atividade e estereoespecificidade.

Nesta tese de mestrado, além de dominarmos a técnica de polimerização homogênea com estes catalisadores, foi possível confirmar vários fenômenos, ou melhor, características deste sistema catalítico, bem como do polímero obtido pelos mesmos.

As principais observações e conclusões obtidas a partir deste estudo são mencionados de uma forma esquemática a seguir:

I) A química para a síntese destes complexos catalíticos é bastante sensível, principalmente em se tratando dos cuidados necessários durante as reações de obtenção destes mesmos complexos e, até mesmo, de intermediários.

Os complexos catalíticos que exigem mais cuidados durante sua síntese, são aqueles que apresentam ponte interanelar e/ou quando os anéis ciclopentadienílicos forem diferentes. Estas dificuldades se devem a reações secundárias que podem ocorrer nestes casos. Por exemplo, os anéis ciclopentadienílicos, de um mesmo ligante, podem estar ligados a dois centros metálicos e não a um único como é requerido.

II) Como verificado por outros pesquisadores, a disposição dos ligantes em torno do metal é de fundamental importância para a indução de uma dada estereoquímica do polímero. Um catalisador com simetria C_2 $[\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2]$, de preferência produz um polímero com uma estrutura isotática, já um catalisador com simetria C_s $[\text{iPrCpFluZrCl}_2]$, com um plano de simetria especular, forneceria um polímero sindiotático.

É claro que não basta apresentar estas condições de simetria para se obter um complexo catalítico estereoespecífico. Efeitos estéricos, eletrônicos e fluxionais devem ser altamente considerados, pois estes podem induzir a perda ou ainda a uma tendência completamente diferente daquela que o complexo catalítico mostra, se levarmos em conta apenas a sua simetria.

III) O peso molecular dos polímeros obtidos pelos sistemas estereoespecíficos apresentaram pesos moleculares (M_v) e temperatura de fusão (T_m) na faixa de 5 600 a 112 600 e 115 a 143, respectivamente. Estes valores de peso molecular e de temperatura de fusão são considerados baixos se comparados aos obtidos por catalisadores Z-N heterogêneos que ficam na faixa de 100 000 a 250 000 e 163°C, respectivamente.

IV) O sistema metalocênico sindioespecífico mostra-se extremamente promissor para a obtenção de polímeros sindiotáticos a base de α -olefinas, se comparado com o sistema sindioespecífico a base de vanádio $\text{VCl}_4/\text{AlEt}_2\text{Cl}$, pois este último, além de apresentar baixíssima atividade, apresenta condições de polimerização muito extremas, necessitando temperaturas muito baixas para promover uma adequada estereoespecificidade no sistema.

Agora, com este novo catalisador sindioespecífico, a base de metalloceno, muitos polímeros sindiotáticos estão sendo estudados e sintetizados a fim de se descobrir suas potencialidades aplicativas.

¶ Uma das principais conclusões da nosso trabalho foi determinar que a temperatura de polimerização em sistemas metallocênicos/MAO, por nós estudados, é a variável que mais afeta as características do polímero obtido. Variações de apenas 10°C na temperatura de polimerização, podem acarretar diferenças significativas nas características dos polímeros obtidos.

Podemos dizer que a medida que se aumenta a temperatura da reação de polimerização, algumas características do polímero obtido pelos sistemas catalíticos homogêneos a base de metalloceno aqui estudados são afetadas da seguinte maneira:

- diminuição do peso molecular;
- diminuição da estereorregularidade;
- diminuição da T_m e da T_c .

É interessante ressaltar que a temperatura de polimerização em sistemas catalíticos metallocênicos afeta muito as características do polímero obtido se comparada aos polímeros obtidos pelo sistema catalítico Z-N heterogêneo tradicional. Isso, provavelmente, se deve ao grande aumento de fluxionalidade do sistema metallocênico homogêneo em relação a menor fluxionalidade de um sistema heterogêneo; onde as conformações do sitio catalítico são menores, evitando outras tendências estereoespecíficas ao catalisador.

5- BIBLIOGRAFIA

- [1] P. Pino, R. Mülhaupt, *Angew. Chem.*, **19**, 857 (1980);
- [2] B. Rieger, X. Mu, D.T.Mallin, M.D.Rausch, J.C.W.Chien, *Macromolecules*, **23**, 3559 (1990);
- [3] J.C.W.Chien, B.Rieger, R. Sugimoto, D.T.Mallin, M.D.Rausch, *Catalytic Olefin Polymerization*, Ed.T.Keii, K.Soga, **56**, 535 (1990);
- [4] K. Ziegler, *Angew. Chem*, **64**, 323 (1952);
- [5] K. Ziegler, *Belg. Pat.* 533 362 (German priority, Nov. 16, 1953);
- [6] G.Natta,P.Pino,G.Mazzanti, *Gazz. Chim. Ital.*, **87**,528 (1957);
- [7] G. Natta, *Chim. Ind. (Milano)* **37**, 888 (1955);
- [8] G.A.Razuvaev, K.S.Minsker, G.T.Fedoseeva, V.K.Bykhovskii, *Polym. Sci. USSR*, **2**, 299 (1961);
- [9] R.L.McConnel, M.A.McCall, G.O.Cash,Jr., F.B.Joyner, H.W.Coover,Jr., *J. Polym. Sci. A*, **3**, 2135 (1965);
- [10] A.Orzechowski, J.C.MacKenzie, Fr. Pat. 1349 864 (1964) (US priority Jan. 18, 1960), Cabot Corp.;
- [11] N.W.Luft, C.Hulme, D.Y.Waddan, US Pat. 2 981 725 (1967) (filed October 15, 1956) Shell Oil Co.;
- [12] A.Mayr, P.Galli, E. Susa, G.DiDrusco, E.Giachetti, Brit. Pat. 1 286 867 (1969), Montedison;
- [13] U.Giannini, A.Cassata, P.Longi, R.Mazzochi, Belg. Pat. 785 334 (filed Dec. 27, 1972), Montedison S.p.A.;
- [14] D.S. Breslow, N.R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5072 (1957);
- [15] J.C.W.Chien, *J. Am. Chem. Soc.*,**81**, 86 (1959);
- [16] K.H.Reichert, K.R.Meyer, *Makromol. Chem.*, **169**, 163 (1973);

- [17] H.Sinn, W.Kaminsky, H.J.Vollmer, R.Woldt, *Angew. Chem.*, **92**, 396 (1980);
Angew. Chem. Ing. Ed. Engl., **19**, 390 (1980);
- [18] H.Sinn, W.Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.*, **18**, 99 (1980);
- [19] H.Sinn, W.Kaminsky, M.Miri, R.Woldt, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **4**, 417 (1983);
- [20] J.A. Ewen, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6355 (1984);
- [21] J.A. Ewen, R.L. Jones, A. Razavi, J.D. Ferrara, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 6255 (1988);
- [22] E.Giannetti, G.M.Nicoletti, R.Mazzocchi, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **23**, 2117 (1985);
- [23] R.F.Jordan, C.S.Bajgur, R. Willett, B.Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7410 (1986);
- [24] C.Sishta, R.M.Hathorn, T.J.Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1112 (1992);
- [25] D.S. Breslow, N.R. Newburg, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 81 (1959);
- [26] W.P.Long, D.S. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1953 (1960);
- [27] J.W.Lauher, R.Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 1729 (1976);
- [28] R.F.Jordan, *J. Chem. Educ.*, **65**, 285 (1988);
- [29] J.J.Eisch, K.R.Caldwell, S.Werner, C.Krüger, *Organometallics*, **10**, 3417 (1991);
- [30] M.Bochmann, S.J.Lancaster, *Organometallics*, **12**, 633 (1993);
- [31] C.Pellecchia, A.Immirzi, A.Grassi, A.Zambelli, *Organometallics*, **12**, 4473 (1993);
- [32] M.Bochmann, S.J.Lancaster, *J. Organomet. Chem.*, **434**, C1 (1992);
- [33] C.Pellecchia, A.Proto, P. Longo, A. Zambelli, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **12**, 663 (1991);
- [34] X.Yang, C.L.Stern, T.J.Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 3623 (1991);
- [35] P.L.Watson, G.W.Parshall, *Acc. Chem. Res.*, **18**, 51 (1985);

- [36] M.E.Thompson, J.E.Bercaw, *Pure Appl. Chem.*, **56**,1 (1984);
- [37] P.Corradini, G.Guerra, *Prog. Polym. Sci.*, **16**, 239 (1991);
- [38] P.Corradini, G.Guerra, V.Barone, R.Fusco, *J. Catal.*, **77**, 32 (1982);
- [39] P.Ammendola, G. Guerra, V. Villani, *Makromol. Chem.*, **185**, 2599 (1984);
- [40] P.Corradini V. Busico, L. Cavallo, G. Guerra, M. Vacatello, V. Venditto, *J. Molec. Catal.*, **74**, 433 (1992);
- [41] P.Cosse, *J.Catal.*, **3**, 80 (1964);
- [42] E.J.Arlman, *J.Catal.*, **3**, 89 (1964);
- [43] E.J.Arlman, P.Cosse, *J.Catal.*, **3**, 99 (1964);
- [44] P.Cosse, *The Stereochemistry of Macromolecules* (A.D.Ketley Ed.), Vol. 1, Chap. 3, Marcel Dekker, New York (1967);
- [45] G.Allegria, *Makromolk. Chem.*, **145**, 235 (1971);
- [46] P.Corradini, G.Guerra, V.Barone, R.Fusco, *Eur. Polym. J.*, **15**, 133 (1979);
- [47] P.Corradini, G.Guerra, V.Barone, *Eur. Polym. J.*, **20**, 1177 (1984);
- [48] P.Corradini, G.Guerra, *Macromolecules*, **18**, 1401 (1985);
- [49] J.Hine, *Org. Chem.*, **31**, 1236 (1966);
- [50] J.Hine, *Adv. Phys. Org. Chem.*, **15**, 1 (1977);
- [51] R.S.Cahn, C.Ingold, V.Prelog, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **5**, 394 (1966);
- [52] K.Schlögl, *Top.Stereochem.*, **1**, 39 (1966);
- [53] B.L.Goolall, *J. Chem. Educ.* **63**, 191 (1986);
- [54] K.Stanley, M.Baird, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 6598 (1975);
- [55] P.Corradini, G.Guerra, V.Busico, *Trans. Met. and Organimet. as Cat. for Olefin Polymerization*, Ed. W.Kaminsky and H.Sinn, 337 (1987);
- [56] P.Corradini, G.Guerra, R.Pucciariello, *Macromolecules*, **18**, 2030 (1985);
- [57] P.Corradini, G.Guerra, L.Cavallo, M.Vacatello, *Macromolecules*, **24**, 1784 (1991);
- [58] P.Corradini, G.Guerra, V.Venditto, R.Fusco, *Eur. Polym. J.*, **1**, 45 (1991);

- [59] P.Corradini, G.Guerra, V.Villani, M.Vacatello, *Gazz. Chim. Ital.*, **118**, 173 (1988);
- [60] P.Corradini, G.Guerra, L.Cavallo, M.Vacatello, *Polymer*, **32**, 1329 (1991);
- [61] A.Zambelli, P.Ammendola, A.Grassi, P.Longo, A.Proto, *Macromolecules*, **19** 2703 (1986);
- [62] A.Schafer, E.Zsolnai, G.Huttner, H.H.Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, **328**, 87 (1987);
- [63] J.Boor, "*Ziegler-Natta Catalysts and Polymerization*"; Academic: New York, 1979;
- [64] P.Galli, L.Luciani, G.Cecchin, *Angew. Makromol. Chem.* **94**, 63 (1981);
- [65] P.Galli, P.C.Barbè, L.Noristi, *Angew. Makromol. Chem.* **120**, 73 (1984);
- [66] V.Busico, P.Corradini, L. De Martino, A. Proto, V.Salvino, E.Albizzati, *Makromol. Chem.* **186**, 1279 (1985);
- [67] V.Busico, P.Corradini, L. De Martino, A. Proto, E.Albizzati, *Makromol. Chem.* **187**, 1115 (1985);
- [68] Y.V.Kissin, "*Isospecific Polymerization of Olefins*", Springer-Verlag (New York) 1985
- [69] L.A.M.Rodriguez, J.A.Gabant *J. Polym. Sci. Part C*, **4**, 125 (1963);
- [70] L.A.M.Rodriguez, J.A.Gabant *J. Polym. Sci. Part A1*, **4**, 1971 (1966);
- [71] IUPAC Commission of Macromolecules Nomenclature. *Pure Appl. Chem.* **51**, 1 (1979);
- [72] A.Zambelli, G.Allegra, *Macromolecules*, **13**, 42 (1980);
- [73] S.Pasynkiewicz, *Polyhedron*, **9**, 2/3, 429 (1990);
- [74] R.O.Colclough, *J. Polym. Sci.*, **34**, 178 (1959);
- [75] R.O.Colclough, *J. Polym. Sci.*, **48**, 273 (1960);
- [76] E.J.Vandenberg, *J. Polym. Sci.*, **47**, 486 (1960);
- [77] S.I.Ishida, *J. Polym. Sci.*, **62**, 1 (1962);

- [78] T.Saegusa, Y.Fuji, H. Fuji, J. Furukawa, *Makromolek. Chem.*, **55**, 232 (1962);
- [79] C.Longiave, R.Castelli, *J. Polym. Sci.*, **C-4**, 387 (1963);
- [80] G.B.Sakharovskaya, *Zh. Obshch. Khim.*, **39**, 788 (1969);
- [81] W.Kaminsky, K.Kulper, S.Niedoba, *Makromolek. Chem., Makromolek. Symp.*, **3**, 377 (1986);
- [82] W.Kaminsky, H.Luker, *Makromolek. Chem., Rapid Commun.* **5**, 225 (1984);
- [83] A.R.Siedle, R.A.Newmark, W.M.Lamanna, J.N.Schroepfer, *Polyhedron*, **9**, 2/3, 301 (1990);
- [84] A.Andersen, H.G.Corde, J.Herwig, W.Kaminsky, A.Merck, R.Mottweiler, J.Pein, H.Sinn, J.Vollmer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **15**, 630 (1976);
- [85] G.Seydel, C.Beermann, H.J.Bahr (o Farbwerke Hoechst) West German Patent 1 022 382 (1958);
- [86] E.H.Mottus, U.S.Patent 3 184 416 (1965); 3 440 237 (1969);
- [87] W.P.Long, D.S.Breslow, *Justus Liebigs Ann. Chem.*, **463** (1975);
- [88] A.Zambelli, P.Longo, A.Grassi, *Makromol. Chem.*, **190**, 1177 (1989);
- [89] M.Brookhart, M.L.H.Green, *J.Organomet. Chem.* **16**, 395 (1983);
- [90] M.Antberg, V.Dolle, R.Klein, J.Rohrmann, W.Spaleck, A.Winter, *Catalytic Olefins Polymerization*, Ed. T.Keii and K.Soga, **56**, 501 (1990);
- [91] P.Pino, P.Cioni, J.Wei, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6189 (1987);
- [92] A.R.Dias, J.Justino, P.Tait. *12º Simpósio Ibero-Americano de Catálise*, **2**, 648 (1990)
- [93] F.R.W.P.Wild, L.Zsolnai, G.Huttner, H.H.Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, **232**, 233 (1982);
- [94] W.A.Herrmann, J.Rohrmann, E.Herdtweck, W.Spaleck, A.Winter, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28**, 1511 (1989);
- [95] J.A.Ewen, M.J.Elder, R.L.Jones, S.Curtis, H.N.Cheng, *Catalytic Olefins Polymerization*, Ed. T.Keii and K.Soga, **56**, 439 (1990);

- [96] J.A.Ewen, M.J.Elder, C.J.Harlan, R.L.Jones, J.L.Atwood, S.G.Bott, K.Robinson, *Polymer Preprints*, **1**, 469 (1991);
- [97] I.Lee, W.J.Gauthler, J.M.Ball, B.Iyengar, S.Collins, *Organometallics*, **11**, 2115 (1992);
- [98] D.D.Perrin, W.L.F.Armarengo, *Purification of Laboratory Chemicals*, 3rd. ed., Pergamon Press, 1988, N.Y.;
- [99] J.A.Ewen, M.J.Elder, R.L.Jones, S.Curtis, H.N.Cheng, *Catalytic Olefins Polymerization*, Ed. T.Keii and K.Soga, **56**, 501 (1990);
- [100] J.B.Kinsiger, R.E.Hughes, *J. Phys. Chem.*, **63**, 2002 (1959);
- [101] H. Gilman, E.A. Zoellner, W.M. Selby, *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 1251 (1933);
- [102] H. Gilman, J.A. Beel, C.G. Brannen, M.W. Bullock, G.E. Dunn, L.S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*; **71**, 1499 (1949);
- [103] H. Gilman, Haubein, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1515 (1944);
- [104] E. Juaristi, A.M.Richa, A.G.Rivera, J.C.Sánchez *J. Org. Chem.*, **48**, 2603 (1983);
- [105] L.E.Manzer, *Inorg. Synth.*, **21**, 135 (1982);
- [106] E.Maréchal, A.Lepert, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **8**, 2954 (1967);
- [107] S.Collins, B.A.Kuntz, N.J. Taylor, D.G.Ward, *J. Organomet. Chem.*, **342**, 21 (1988);
- [108] R.B.Grossman, R.A.Doyle, S.L.Buchwald, *Organometallics*, **10**, 1501 (1991);
- [109] F.R.W.P.Wild, L.Zsolnai, G.Huttner, H.H.Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, **232**, 233 (1982);
- [110] F.R.W.P.Wild, M.Wasiucioneck, G.Huttner, H.H.Brintzinger, *J. Organomet. Chem.*, **288**, 63 (1985);
- [111] N. Piccolrovazzi, P. Pino, G. Consiglio, A. Sironi, M. Moret, *Organometallics*, **9**, 3098 (1990);
- [112] E.Samuel, M.D.Rausch. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 6263 (1973);

- [113] B.Khera, N.K.Kaushik, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **11-12**, 278 (1983);
- [114] E.Samuel, R.Setton, *J. Organomet. Chem.*, **4**, 156 (1965);
- [115] G.Crane, C.E.Boord, A.L.Henne, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1237 (1945);
- [116] A. Razavi, E.P. 0 426 643 A1 (1991);
- [117] L.H.Sommer, N.S.Marans, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 5135 (1951);
- [118] E.Maréchal, J.P.Tortai, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **267**, 467 (1968);
- [119] H.C.Welborn, A.D.Veldhuizen, E.P. 0 344 887 A2 (1989);
- [120] A.W.Duff, P.B.Hitchcock, M.F.Lappert, R.G.Taylor, *J. Organomet. Chem.*, **293**, 271 (1985);
- [121] S.Collins, Y.Hong, N.J.Taylor, *Organometallics*, **9**, 2695 (1990);
- [122] W.Kaminsky, R.Engehausen, K.Zoumis, *Makromol. Chem.*, **193**, 1643 (1992);
- [123] J.C.W. Chien, R. Sugimoto, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **29**, 459 (1991);
- [124] P.C.Barbé, G.Cecchin, L.Noristi, *Adv. Polym. Sci.*, **81**, 1 (1987);
- [125] T.Tsutsui, A.Mizuno, N.Kashiwa, *Polymer*, **30**, 428 (1989);
- [126] A.Grassi, A.Zambelli, L.Resconi, E.Albizzati, R.Mazzocchi, *Macromolecules*, **21**, 617 (1988);
- [127] T.Asakura, I.Ando, A.Nishioka, Y.Do, T.Keii, *Makromol. Chem.*, **178**, 791 (1977);
- [128] P.Corradini, *Atti Acc. Lincei Rend. fis.*, **80**, 261 (1986).

APÊNDICE A

LISTA DE ABREVIATURAS

R:	radical alquila ou arila
THF:	tetrahidrofurano
MAO:	metilaluminoxana
TEA:	trietilalumínio
TMA:	trimetilalumínio
PP:	polipropileno
PE:	polietileno
Me:	metila
Et:	etila
Pr:	propila
Bu:	butila
Cp:	forma iônica ou molecular do ciclopentadieno
Ind:	forma iônica ou molecular do indeno
Flu:	forma iônica ou molecular do fulveno
EtCp ₂ :	forma iônica ou molecular do etileno bis(ciclopentadieno)
Et(Ind) ₂ :	forma iônica ou molecular do etileno bis(indeno)
iPrCpFlu:	forma iônica ou molecular do (ciclopentadienil)(fluorenil)propano
T _p :	temperatura de polimerização
T _m :	temperatura de fusão
T _c :	temperatura de cristalização
I.I.:	índice de isotaticidade
I.S.:	índice de sindiotaticidade
I.T.:	índice de taticidade

APÊNDICE B

CURVA DE DSC PARA POLIPROPILENO SINDIOTÁTICO

Neste apêndice queremos apenas deixar registrado nossa tentativa de explicar uma peculiaridade mostrada nas curvas de DSC para o polipropileno sindiotático.

As curvas de DSC analisadas para polímeros sindiotáticos mostraram-se bastante peculiares. Conforme o exemplo mostrado na figura a seguir podemos notar que durante a fase de aquecimento da amostra, tanto para determinar T_{m1} como T_{m2} , é possível observar a ocorrência de dois estágios para a fusão do material polimérico (o polímero analisado foi obtido nas seguintes condições: $[Zr]= 10 \cdot 10^{-6}$ mol; $[Al]= 7,5 \cdot 10^{-3}$ mol; $Al/Zr= 750$; $T_p(^{\circ}C)= 30$; $t(\text{min})= 120$).

Este fenômeno foi encontrado por outros pesquisadores^[116], porém, dentro da bibliografia pesquisada, não foi encontrada nenhuma explicação para este fenômeno. Sendo, assim decidimos “arriscar” uma explicação para este fenômeno, onde nos baseamos em características já conhecidas do sistema catalítico metalocênico e dos polímeros a base de polipropileno sindiotático.

Nossa primeira explicação propõe a possibilidade de ocorrer a formação de duas espécies ativas que proporcionassem dois tipos distintos de polímero. Uma segunda hipótese seria a de formação de dois tipos diferentes de cadeia em termos de conformação tridimensional, podendo ser esta helipsóide ou em zig-zag^[128].

