



7º Congresso Brasileiro de Polímeros

9 a 13 de novembro de 2003
Centro de Convenções do Hotel Mercure
Belo Horizonte / MG

Promoção:



Associação Brasileira de Polímeros

COMISSÃO ORGANIZADORA

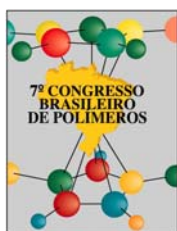
Roberto F. S. Freitas - Coordenador / Chairman (UFMG)	Laura Hecker de Carvalho (UFPB)
Cláudio Gouveia Santos (UFOP)	Luiz Antonio Pessan (UFSCar)
David Tabak (FIOCRUZ)	Maria Elisa S. Ribeiro e Silva (UFMG)
Domingos A. Jafelice (Polietilenos União)	Raquel S. Mauler (UFRGS)
Éder Domingos de Oliveira (UFMG)	Ricardo Baumhardt Neto (UFRGS)
Fernanda M. B. Coutinho (UERJ/UF RJ)	Ricardo Geraldo de Sousa (UFMG)
Kátia Monteiro Novack (UFOP)	Rodrigo Lambert Oréfice (UFMG)

COMISSÃO CIENTÍFICA

Raquel S. Mauler – presidente (UFRGS)	Luiz Antonio Pessan (UFSCar)
Ariosvaldo A. Barbosa Sobrinho (UF CG)	Márcia C. Delpech (UERJ)
Bluma G. Soares (IMA/UF RJ)	Maria do Carmo Gonçalves (UNICAMP)
Cesar L. Petzhold (UFRGS)	Maria Elisa S. Ribeiro e Silva (UFMG)
Cláudio Gouveia Santos (UFOP)	Maria Isabel Felisberti (UNICAMP)
Cristiano P. Borges (COPPE/UF RJ)	Nicole R. Demarquette (EPUSP)
David Tabak (FIOCRUZ)	Ricardo Baumhardt Neto (UFRGS)
Domingos A. Jafelice (Polietilenos União)	Ricardo Geraldo de Sousa (UFMG)
Éder D. de Oliveira (UFMG)	Rinaldo Gregório Filho (UFSCar)
Fernanda M. B. Coutinho (UERJ/UF RJ)	Roberto F. S. Freitas (UFMG)
Judith Feitosa (UFC)	Rodrigo Lambert Oréfice (UFMG)
Kátia Monteiro Novack (UFOP)	Thais H. Sydenstricker (UFPR)
Laura Hecker de Carvalho (UFPB)	

Associação Brasileira de Polímeros

R. Geminiano Costa, 355 - Centro - CEP 13560-050 - São Carlos - SP
Telefax: (16) 274-3949 - abpol@linkway.com.br
www.abpol.com.br



POLIMERIZAÇÃO DE ETENO CATALISADA POR COMPLEXOS DIAMINA DE TITÂNIO(IV) E ZIRCÔNIO(IV).

Carlos L.P.Carone¹, Vanusca D.Jahno², Cristóvão de Lemos², Nara R.S.Basso², Sandra Einloft², Griselda B.Galland^{1*}.

¹ Instituto de Química da UFRGS, Av.Bento Gonçalves,9500- CEP.:91501-970 [-griselda@iq.ufrgs.br](mailto:griselda@iq.ufrgs.br) ;
²LOR-Faculdade de Química -PUCRS einloft@puers.br

Ethylene Polymerization Catalysed by Diamine Complexes of Ti(IV) and Zr(IV).

In this research, we describe the application of the complexes $C_6H_4(NSiMe_3)_2ZrCl_2$ (**1**), $o-C_6H_4(NSiMe_3)_2TiBr_2$ (**2**), $o-C_6H_4(NSiMe_3)_2TiCl_2$ (**3**) in the ethylene polymerization with different Al/M ratios. These complexes showed significant catalytic activities in the presence of methylaluminoxane (MAO) as cocatalyst and toluene as solvent. Zirconium complex (**1**) showed the best values of activity (346,97 Kg PE/mol Zr.h.atm) for Al/Zr ratio of 340 and 60 °C of temperature.

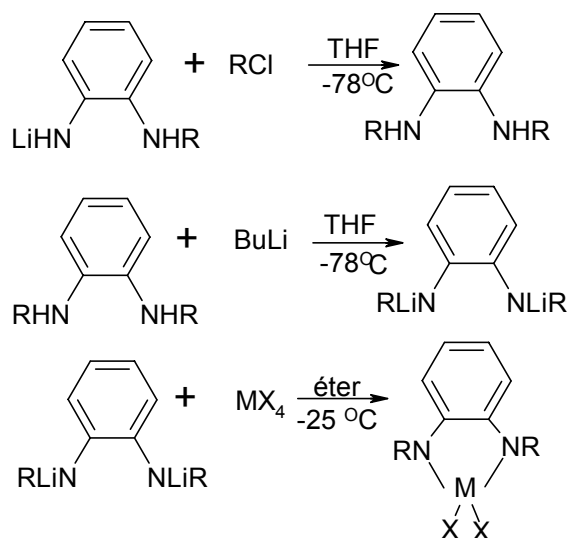
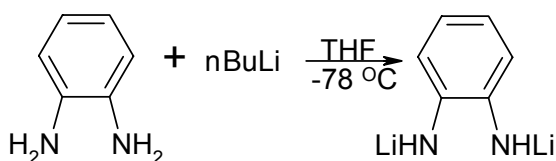
Introdução

A pesquisa e o desenvolvimento de catalisadores de alto desempenho, aplicados à polimerização de olefinas tem contribuído significativamente para o avanço da Química de Organometálicos e polímeros^[1]. Estudos detalhados estão sendo feitos, buscando-se atividades similares a dos metallocenos, largamente conhecidos^[2]. Trabalhos investigando a síntese de ligantes a partir de cloroalquilsilanos com diaminas, complexados com metais do grupo 4, tais como Titânio e Zircônio, são descritos na literatura^[3,4,5]. Tais sistemas apresentaram atividade catalítica significantes na polimerização de etileno em presença de metilaluminoxana^[6,7]. Assim neste trabalho, descreveremos o uso dos complexos, $o-C_6H_4(NSiMe_3)_2ZrCl_2$ (**1**), $o-C_6H_4(NSiMe_3)_2TiBr_2$ (**2**), $o-C_6H_4(NSiMe_3)_2TiCl_2$ (**3**) na polimerização do eteno, para diferentes razões Al/M.

Experimental

a) Síntese dos complexos

Todas as reações foram realizadas baseando-se na referência 3, sendo demonstrado resumidamente no esquema 1.



M= Ti; Zr
X= Cl, Br
R= (Me)₃Si

Esquema 1: Síntese dos Complexos

A caracterização dos complexos foi realizada por RMN de ¹H (VARIAN INOVA 300MHz) em DMSO_{d6}: δ 7,500 – 7,563(m,4H,aromático), 0,437 – 0,650 (t, 9H,metilas).

Os pontos de fusão dos polímeros (T_m) e a cristalinidade (X_c) foram determinados em um calorímetro diferencial de varredura da Perkin Elmer, modelo DSC-4, usando-se um aquecimento de 10 °C.min⁻¹, em uma faixa de temperatura de 30 a 160 °C. O ciclo de aquecimento foi executado duas vezes, porém somente o segundo resultado foi considerado.

b) Polimerizações

As polimerizações foram realizadas em reator de vidro, encamisado, com 1 litro de capacidade. Após a montagem do equipamento, foram adicionados o solvente seco (tolueno), metilaluminoxana e procedeu-se a purga do reator com argônio seguido pela adição do eteno. Por fim adicionou-se o catalisador em solução e procedeu-se a reação.

Resultados e Discussão

Os complexos **1**, **2** e **3** foram testados como catalisadores na polimerização do eteno, é importante destacar que todos apresentaram atividade catalítica significativa em presença de MAO como co-catalisador e tolueno como solvente. A tabela 1 apresenta os principais resultados.

Tabela 1: Polimerizações

R	C	Al/M	Rend. (g)	Ativ. (Kg/nM.h. atm)	T _m (°C)	X _c (%)
1	1	80	0,31	38,54	133,3	77
2	1	170	2,10	262,94	133,9	49
3	1	340	2,78	346,97	133,6	46
4	1	500	1,17	145,90	135,1	57
5	1	670	2,46	307,19	133,3	41
6	1	1340	2,05	255,76	128,8	10
7	2	80	0,07	8,36	130,9	35
8	2	170	0,06	7,39	132,5	70
9	2	340	0,05	6,47	132,4	50
10	2	500	0,06	7,94	132,5	50
11	2	670	0,04	5,34	131,4	33
12	2	1340	1,58	197,26	133,2	19
13	3	80	0,02	2,56	132,3	44
14	3	170	0,03	4,26	133,4	62
15	3	340	0,02	3,19	133,3	54
16	3	500	0,03	3,75	132,7	43
17	3	670	0,02	2,45	133,6	66
18	3	1340	0,06	7,75	131,8	20

T_m: Temperatura de Fusão; X_c: Grau de cristalinidade; Atividade (kg de polímero/ n° de mols de metal .Tempo (0,5h). Pressão de eteno (1,6 atm); Al/M: Razão cocatalisador/ metal; massa cat.1x10⁻⁵ mol; solvente Tolueno (300mL); reator de vidro (1L);T=60°C.

É possível observar na tabela 1 que o complexo **1** de zircônio apresenta atividade catalítica bastante superior aos complexos **2** e **3** de titânio. A maior atividade apresentada foi de 346,97 Kg de PE/ (mol de Zr.h.atm), quando utilizou-se uma razão Al/Zr de 340. O resultado obtido com o complexo **1**, quando comparado ao complexo descrito na literatura^[3], na mesma razão Al/M, mostrou-se muito mais ativo. Já ao compararmos com os resultados obtidos com os complexos **2** (reações 7 a 11) e **3** (reações 13 a 18) este mostrou-se com atividade superior, com exceção do resultado obtido para o complexo **2** com uma razão Al/M de 1340 (reação 12). Todas as amostras apresentaram temperatura de fusão características de polietileno.

Conclusões

Foram obtidos resultados de atividade catalítica significativos para os complexos **1**, **2** e **3** quando testados na polimerização de etileno. O complexo **1** de zircônio apresentou atividade bastante superior aos outros dois complexos de titânio. Variando-se a razão Al/M, observa-se uma modificação da atividade catalítica em todos os casos.

Agradecimentos

À Faculdade de Química PUCRS, ao Instituto de Química UFRGS, CNPQ e FAPERGS.

Referências Bibliográficas

1. T. Fujita; H. Tanaka; et al. *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123,6847-6856.
2. D. Carpenetti; L. Kloppenburg; J. Kupec; J. Petersen. *Organometallics* 1996,15,1572-1581.
3. K. Nomura; N. Naga; K. Takaoki; A. Imai. *J. Mol. Cat. A: Chemical*1998,L209-L213.
4. B.Tsuei;D.Swenson; R.Jordan. *Organometallics*, 1996,16,1392-1400.
5. K.Aoyagi;P.Gantzel.*Organometallics*,1996,15, 923 - 927
6. Brookhart, M.; Johnson, L.; Killian, C., *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117,6414-6415.
7. Brookhart, M.; Johnson, L. ; Killian, C., *Macromolecules* 2000 ,33,2320-2334.