

Introdução

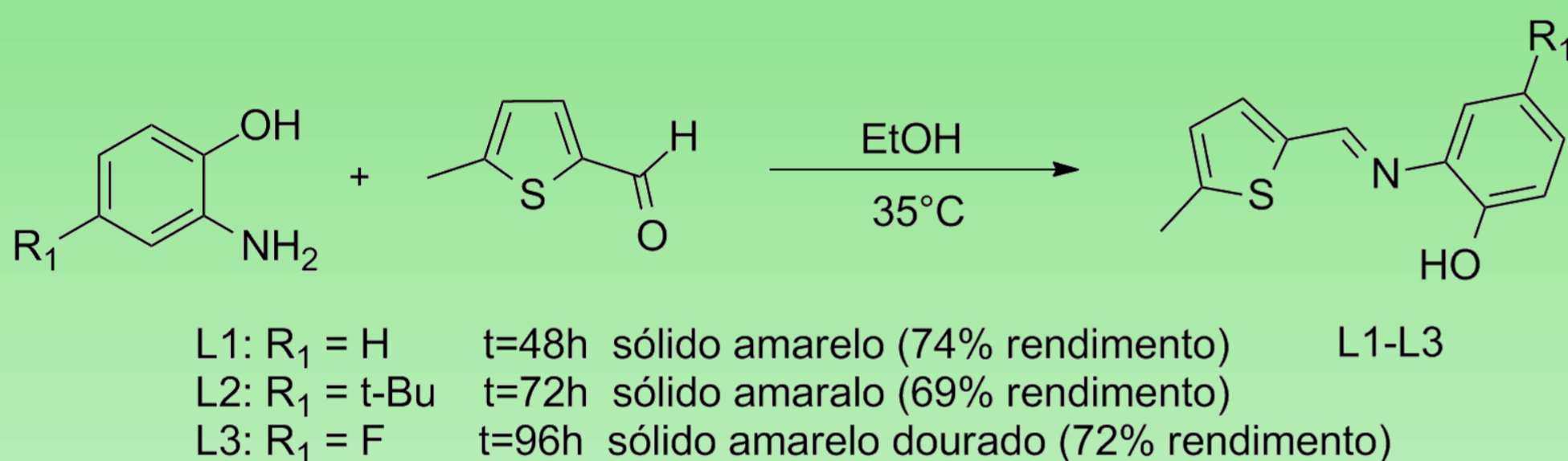
A busca contínua por novos catalisadores “não metalocênicos” aplicados à polimerização do etileno têm despertado grande interesse nas áreas acadêmica e industrial. Nestes catalisadores, ligantes aniônicos doadores desempenham um papel essencial para a estabilização das espécies ativas e/ou controle do ambiente eletrônico/estérico nas reações catalíticas.

Desta forma, este trabalho tem como objetivo a síntese de uma nova classe de complexos de zircônio (IV), contendo ligantes do tipo fenoxi-imina-tiofeno e avaliação destes em reações de polimerização do etileno.

Experimental

Síntese dos Ligantes

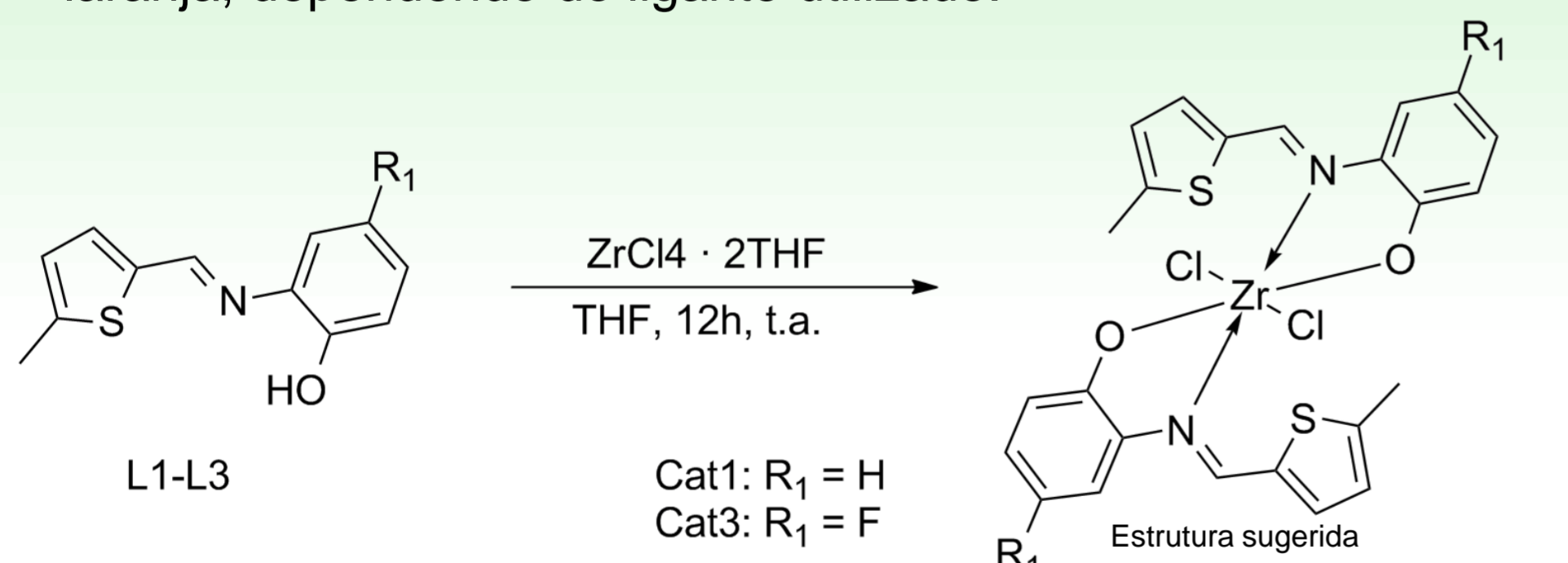
Os ligantes fenoxi-imina-tiofeno de fórmula geral: 5-metiltiofeno-(N=CH)-R (1-3) (1: R = 4-fluor-fenol; 2: 2-fenol; 3: 4-terc-butilfenol) foram obtidos via condensação de base de Schiff de uma amina primária correspondente com o 5-metiltiofeno-2-carboxialdeído em etanol, na presença de ácido fórmico.



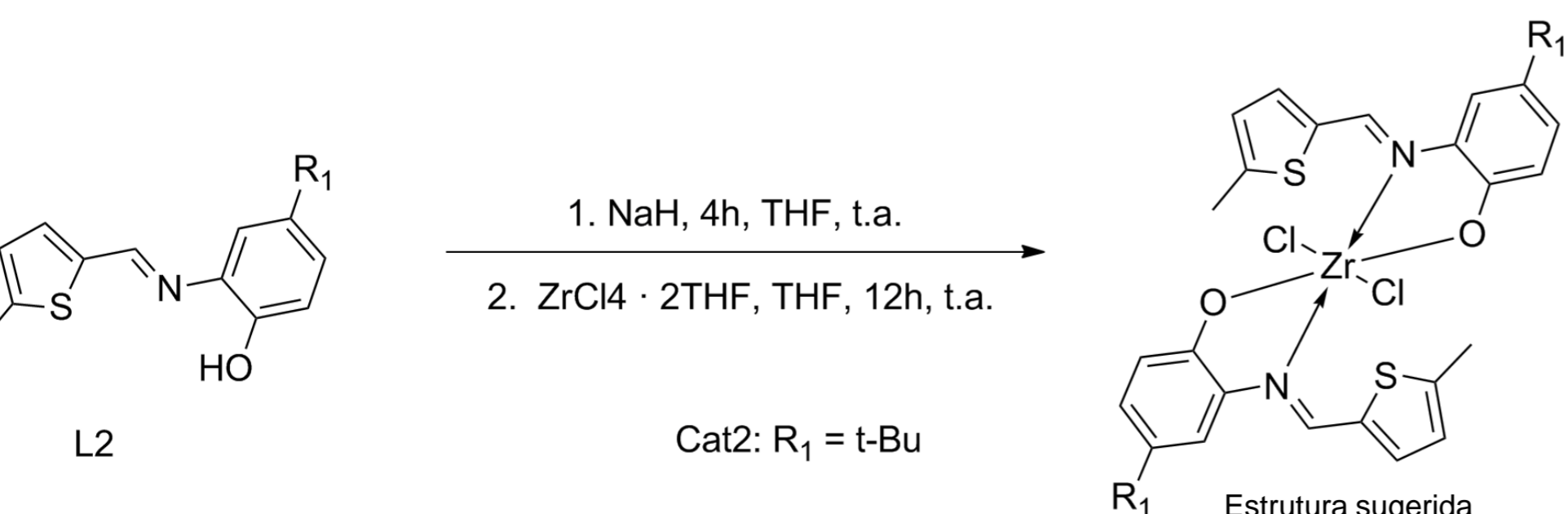
Esquema 1: Rota geral para a síntese dos ligantes L1-L3.

Síntese dos Catalisadores

A reação do ZrCl₄ · 2THF com os ligantes L1 - L3 (relação 1:2) em THF resultou nos precursores catalíticos C1 - C3. Os complexos obtidos foram isolados como sólidos vermelho e laranja, dependendo do ligante utilizado.

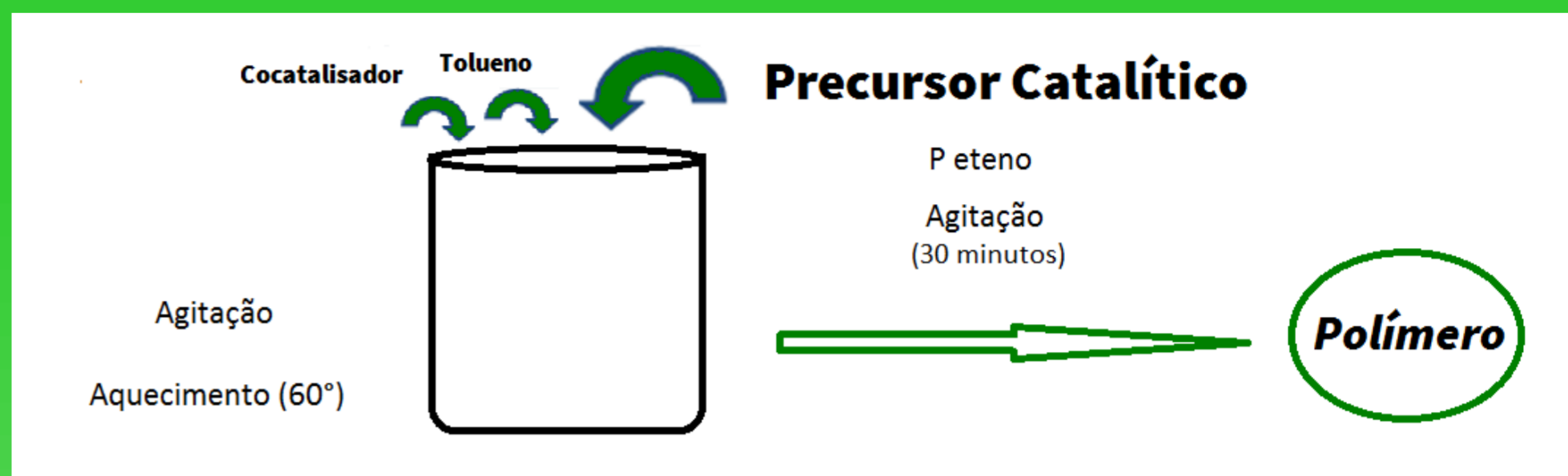


Esquema 2: Rota para a síntese dos catalisadores C1 e C3.



Esquema 3: Rota para a síntese do catalisador C2, utilizando o NaH como agente desprotonante para a formação do sal do ligante.

Reações de Polimerização



Esquema 4: Procedimento utilizado nas reações de polimerização do etileno utilizando os precursores C1-C3.

Resultados

Tabela 1: Resultados obtidos nas reações de polimerização do etileno para os sistemas C1/MAO, C2/MAO e C3/MAO^a

cat.	m _{pol.} (g)	m _{cat.} (g)	atividade ^b	T _m (°C)	T _C (°C)	cristalinidade [%]
C1	0,2271	0,0059	45,42	134	120	31
C2	0,0891	0,0071	17,80	134	120	44
C3	0,4922	0,0063	98,44	-	-	-

^a Condições: n_{cat}=10 μmol; t= 30min ; T=60°C ; t = 30 min; [Al]/[V]=500 ; P_{C₂H₄}= 5 bar ; solvente= tolueno; cocatalisador = MAO; ^b atividade = kg de PE/molZr.h

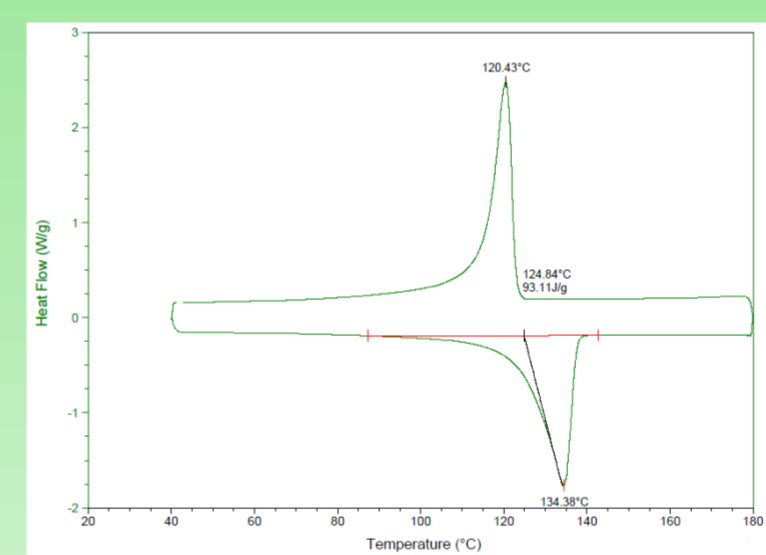


Figura 1: DSC do PE obtido com o sistema Cat1/MAO

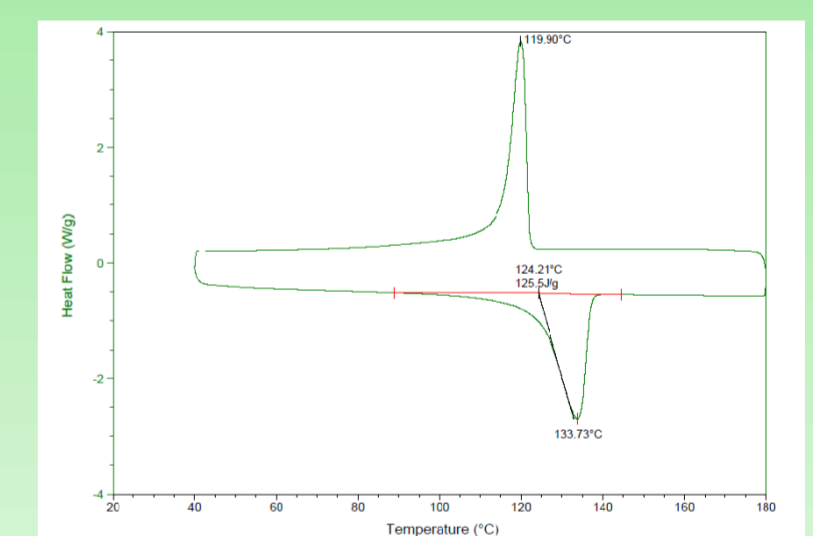


Figura 2: DSC do PE obtido com o sistema Cat2/MAO

Conclusões

- Os ligantes sintetizados apresentaram rendimentos entre 69% e 74%;
- Os precursores catalíticos sintetizados foram ativos na polimerização do etileno, independente do procedimento adotado para a síntese, sendo que C3 exibiu a maior atividade;
- Os polietilenos analisados apresentaram temperatura de fusão (T_m) de 134°C, e cristalinidade de 31 e 44% para C1 e C2, respectivamente.

Agradecimentos