

# Catalisadores de Vanádio (V) contendo ligantes bidentados imina-fenolato aplicados à polimerização de Etileno.

Tainara Oliveira do Amaral, Adriana Curi Aiub Casagrande

## Introdução

O Polietileno (PE) é uma resina extensivamente utilizada devido as suas propriedades como alta resistência química, facilidade em formar objetos e grande gama de aplicações. É também responsável por uma parcela significativa do mercado de polímeros e sua demanda é crescente, pois permite o desenvolvimento de materiais com alta performance que possam ser aplicados industrialmente.

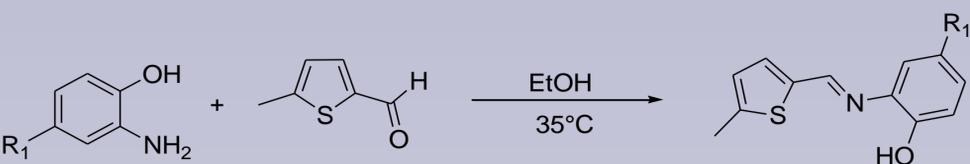
Na década de 90, surgiu o interesse de novos catalisadores denominados catalisadores “não-metalocênicos”. Dentro desta classe, os complexos à base de metais das primeiras séries de transição, tais como o vanádio, contendo uma grande variedade de ligantes quelantes têm sido usados na polimerização do etileno. [1]

Assim, este trabalho tem como objetivo a produção de sistemas catalíticos de vanádio (V) contendo ligantes nitrogenados bi/tridentados para polimerização do etileno.

## Parte Experimental

### Síntese dos Ligantes:

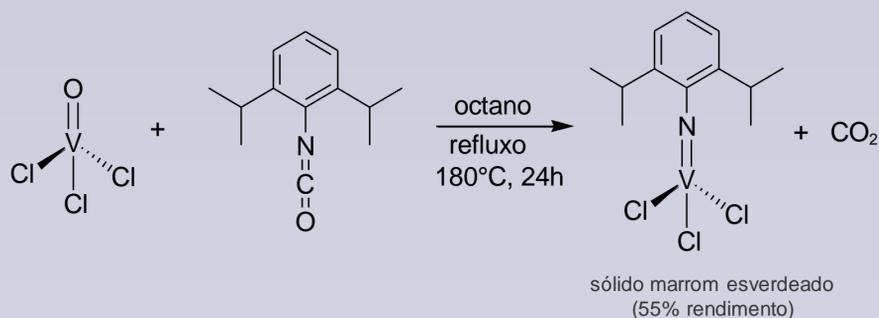
Os ligantes **L1-L3** foram obtidos através da reação de condensação entre o amino-fenol correspondente e 5-metiltiofeno-2-carboxaldeído. Estes ligantes foram caracterizados por espectroscopia de RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ . [2]



L1:  $\text{R}_1 = \text{H}$   $t=48\text{h}$  sólido amarelo (74% rendimento) L1-L3  
 L2:  $\text{R}_1 = \text{t-Bu}$   $t=72\text{h}$  sólido amarelo (69% rendimento)  
 L3:  $\text{R}_1 = \text{F}$   $t=96\text{h}$  sólido amarelo dourado (72% rendimento)

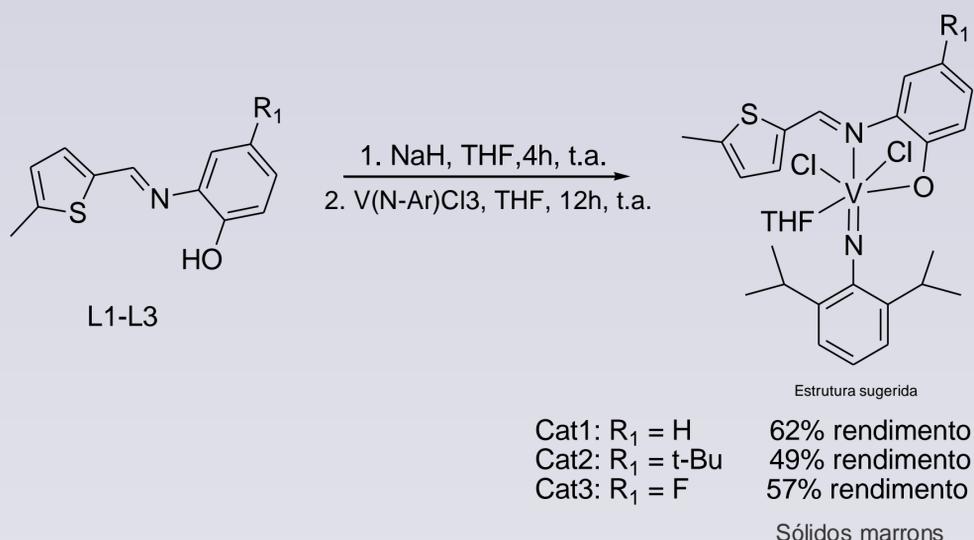
Esquema 1: Rota geral para a síntese dos ligantes **L1-L3**.

### Síntese dos Precursores Catalíticos de Vanádio: [3]



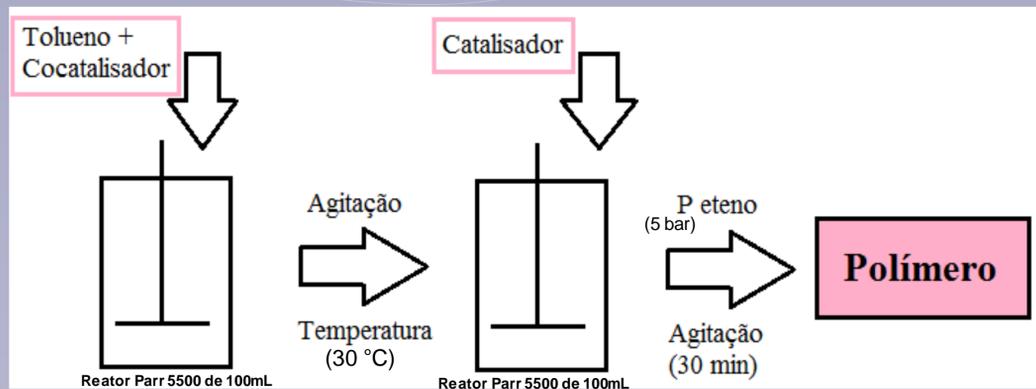
Esquema 2: Rota geral para a síntese do precursor de vanádio

### Síntese dos Catalisadores: [4]



Esquema 3: Síntese dos precursores catalíticos de vanádio **Cat1-Cat3**.

## Reações de Polimerização



Esquema 3: Procedimento geral utilizado nas reações de polimerização do etileno.

## Resultados e Discussão

Tabela 1: Reações de polimerização do etileno utilizando os precursores catalíticos **Cat1-Cat3**<sup>a</sup>.

Cat.	$m_{\text{pol.}}$ (g)	$m_{\text{cat.}}$ (g)	Atividade (kg de PE/mol.h)	$T_m$ (°C)	$T_c$ (°C)	Grau de cristalinidade [%]
Cat1	0,817	0,006	163,4	133	119	24
Cat2	0,648	0,0064	129,6	133	120	26
Cat3	0,739	0,0067	147,8	-	-	-

<sup>a</sup> Condições:  $n_{\text{cat}}=10 \mu\text{mol}$ ;  $t=30\text{min}$ ;  $T=30^\circ\text{C}$ ;  $t=30\text{min}$ ;  $[\text{Al}]/[\text{V}]=300$ ;  $P_{\text{C}_2\text{H}_4}=5\text{bar}$ ; solvente=tolueno; cocatalisador=MAO.

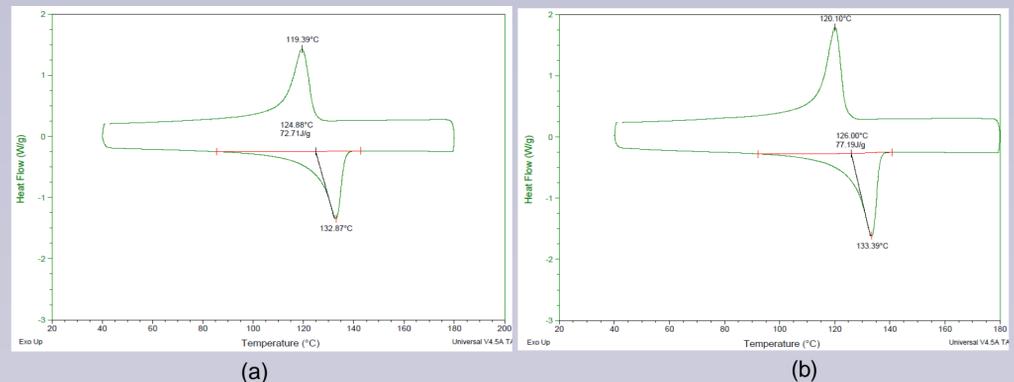


Figura 1: DSC dos polímeros obtidos com os precursores catalíticos **Cat1 (a)** e **Cat2 (b)**, respectivamente.

## Conclusão

- ✓ Os ligantes **L1-L3** foram sintetizados e caracterizados, com rendimentos de de 69 a 74% e foram obtidos como sólidos de coloração amarelada.
- ✓ O precursor de vanádio  $\text{V}(\text{N-Ar})\text{Cl}_3$  foi obtido como sólido de coloração marrom esverdeado com rendimento de 55%.
- ✓ Os precursores catalíticos **Cat1-Cat3** foram sintetizados com rendimentos que variaram entre 59 a 72%, e obtidos como sólidos de coloração marrom.
- ✓ As reações de polimerização do etileno empregando os complexos **Cat1-Cat3**, apresentaram atividades entre 129,6 – 163,4 kg de PE/mol.h, sendo que o complexo **Cat1** exibiu a maior atividade.
- ✓ Os PE obtidos apresentaram  $T_m = 133^\circ\text{C}$  e grau de cristalinidade entre 24 – 26%.

## Referências

- [1] Rongqing Li, Boujemaa Moubaraki, Keith S. Murray and Sally Brooker. *Dalton Trans.*, **2008**, 6014-6022.
- [2] N. T. P. Martins, “Catalisadores de Vanádio (III) contendo ligantes do tipo tio-imina-fenol aplicados a homo e Copolimerização do Etileno”, Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em Química, UFRGS, Porto Alegre, **2014**.
- [3] F. Preuss; W. Z. Towae, *Naturforsch*, **1981**, 36B, 1130.
- [4] J. Mu, X. Shi, Y. Li, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 49, 2700-2708, **2011**.

## Agradecimentos

