

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**COMPOSTOS DE VANÁDIO (V) CONTENDO
LIGANTES IMIDO E TRIS(PIRAZOLIL)BORATO
APLICADOS À POLIMERIZAÇÃO DO ETILENO**

Dissertação de Mestrado

Adriana Curi Aiub Casagrande

INSTITUTO DE QUÍMICA, UFRGS
BIBLIOTECA

Porto Alegre, Julho de 2000

COMISSÃO EXAMINADORA

Dra. Márcia Silva Lacerda Miranda

Centro de Tecnologia

OPP Petroquímica – Triunfo

Prof. Dr. João Henrique dos Santos

Instituto de Química

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof. Dr. Jairton Dupont

Instituto de Química

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

INSTITUTO DE QUÍMICA, UFRGS
BIBLIOTECA

Prof. Dr. Osvaldo de Lázaro Casagrande Jr. (Orientador)

Instituto de Química

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

A todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

“Se as coisas são inatingíveis – Ora, não é motivo para não querê-las. Que triste os caminhos se não fora a mágica presença das estrelas.”

Mário Quintana

INSTITUTO DE QUÍMICA, AVENIDA
24
BIBLIOTECA

AGRADECIMENTOS

- À Deus, pois sem Ele nada seria possível.
- Aos meus pais (Heron e Marisa), irmãs (Tininha, Ana e Letícia), irmãos (Francisco e Leandro), cunhados (Dico, Aristides e Paulo) e sobrinhos (Laura e Victor) pelo amor, carinho, força e compreensão.
- Ao Osvaldo que como marido sempre me deu muito amor, apoio, incentivo e esteve sempre ao meu lado; e que como orientador ajudou na idealização deste trabalho, demonstrando sempre dedicação, confiança, compreensão, paciência, e que esteve sempre aberto a discussões e esclarecimento de dúvidas.
- Ao meu filho Guilherme, o qual logo “virá ao mundo”, que me deu muita força na etapa final do trabalho, e que através de várias formas demonstrou que estava sempre ao meu lado.
- À Márcia pela amizade demonstrada, incentivo, pelas inúmeras discussões relacionadas à este trabalho, esclarecimento de dúvidas em qualquer momento, e pela participação na comissão examinadora.
- Ao Prof. Dr. Jairton Dupont por ceder seu laboratório para a realização de alguns trabalhos, quando foi necessário e pela participação na comissão examinadora.
- Ao Prof. Dr. João Henrique dos Santos pela participação na avaliação do exame de qualificação, e pela participação na comissão examinadora.
- Ao Prof. Dr. Roberto Fernando de Souza, pela participação na avaliação do exame de qualificação.

- Ao Prof. Dr. Jordan da Universidade de Iowa, que permitiu que grande parte do trabalho fosse realizado no seu laboratório, onde foi possível vivenciar e aprender muitas coisas importantes para a minha vida e formação. Agradeço também aos colegas do laboratório: Martyn, Sarah, San, Bárbara, Wladimir, Shoei, e demais colegas pela paciência e amizade demonstrada.
- Ao Dr. Jorge Zacca, pelas inúmeras discussões relacionadas à este trabalho, e por disponibilizar os laboratórios da OPP – Petroquímica.
- À OPP – Petroquímica, por ceder o Laboratório de Catálise para a realização das reações de polimerização, e pelas análises realizadas.
- Aos colegas do Laboratório de Catálise Molecular: Lobo, Fábio, Elton, Adriane, Mara, Cris, Sandro e demais colegas, pelo apoio e amizade.
- Aos colegas da OPP – Petroquímica, em especial ao Fábio, Paula, Leandro, Fernanda, Olavo, Marcelo, Claudius, Lilian, Bárbara, Mariele, Rui e Sartori, pelo apoio, amizade e análises realizadas.
- À Lú e à Adriane, do Laboratório K-110, pelo apoio e pelas tentativas de análise de GPC.
- Aos funcionários do Instituto de Química, principalmente à Elga, por estar sempre disposta a solucionar qualquer dúvida e problema.
- À Polialden S.A., por ter realizado as análises de viscosidade intrínseca de alguns polímeros.
- Ao Dr. V. G. Young da Universidade de Minnesota – EUA, pela determinação das estruturas cristalinas e moleculares dos complexos.

ÍNDICE GERAL

RESUMO	1
ABSTRACT	3
I. INTRODUÇÃO	5
I.1 Produção Industrial das Poliolefinas	5
I.2 Os catalisadores Ziegler-Natta Heterogêneos	9
I.3 Os Catalisadores Ziegler-Natta de Vanádio	12
I.4 O Grupo Imido	15
I.5 Complexos de Vanádio Contendo Grupo Imido	18
I.5.1 Compostos Contendo o Grupo Funcional $d^0 V=NR$	18
I.6 O Ligante Tris(pirazolil)borato	22
I.6.1 Métodos de Síntese	25
I.6.2 Efeitos Estéricos	27
I.6.3 Efeitos Eletrônicos	30
I.7 Os Polímeros de Ultra Alto Peso Molecular	31
I.7.1 Principais Características	31
I.7.1.1 Exposição a Luz do Sol	31
I.7.1.2 Proteção Contra Radiação Ultra Violeta	32
I.7.1.3 Resistência a Compressão	33
I.7.1.4 Resistência Química	33
I.7.1.5 Trabalho a Baixas Temperaturas	33
I.7.1.6 Resistência ao Desgaste por Abrasão em Lama de Areia	34
I.7.2 Aplicações	35

I.7.2.1	Roletes para Mineração	35
I.7.2.2	Soldagem com Placa Aquecida	36
I.7.2.3	Soldagem por Atrito	36
I.7.2.4	Semi-Acabados de PEUAPM	37
I.7.2.5	PEUAPM em Engarrafadoras	37
I.7.3.	Comparando PEUAPM com Outros Termoplásticos	39
II.	OBJETIVOS	41
III.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
III.1	Síntese e Caracterização Espectroscópica dos Compostos de Vanádio(V) Contendo os Ligantes Tris(pirazolil)borato e Imido	43
III.2	Análises de Difração de raios-X dos Compostos 6-8	49
III.3	Estudo da Homopolimerização do Etileno	57
IV.	CONCLUSÕES	73
V.	PARTE EXPERIMENTAL	75
V.1	Procedimentos Gerais	75
V.2	Preparação do 3-Mesitil Pirazol	75
V.3	Preparação do Hidrotris(3-Mesitilpirazolil)borato de Tálcio (Tl[Tp^{Ms}]) e Hidrobis(3-Mesitilpirazolil)(5-Mesitilpirazolil)borato de Tálcio ((Tl[Tp^{Ms^*}])	77
V.4	Preparação do $\text{V}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_3$	78
V.5	Preparação do $\text{V}(\text{NAr})\text{Cl}_3$	79
V.6	Síntese do Complexos de Vanádio (V) Contendo os Ligantes Imido e Tris(pirazolil)borato.	80
{ Tp^{Ms} }	$\text{V}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2$ (6)	80
{ Tp^{Ms^*} }	$\text{V}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2$ (7)	81

$\{\text{}^{\text{nBu}}\text{Tp}\}\text{V}(\text{N}^{\text{tBu}})\text{Cl}_2$ (8)	82
$\{\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\}\text{V}(\text{NAr})\text{Cl}_2$ (9)	82
$\{\text{}^{\text{nBu}}\text{Tp}\}\text{V}(\text{NAr})\text{Cl}_2$ (10)	83
V.7 Reações de Homopolimerização do Etileno	84
V.7.1 Procedimento Geral envolvendo as Reações de Homopolimerização do etileno	84
V.8 Caracterização dos Polímeros	85
V.8.1 Calorimetria Diferencial de Varredura	85
V.8.2 Viscosidade Intrínseca	86
V.9 Cristalografia de raios-X	87
VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
VII. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	93
VIII. APÊNDICE	94

ÍNDICE DE FIGURAS

I.1.	Descrição das ligações de valência metal-imido	16
I.2.	Ligantes bis-, tris- e tetrakis(pirazolil)borato	23
I.3.	Modo de coordenação do ligante polipirazolilborato	23
I.4.	Síntese dos derivados $K[BpRR']$ e $K[TpRR']$	25
I.5.	Isômeros possíveis para derivados $[TpRR']$ se R e R' tem efeitos estéricos similares	26
I.6.	Ângulo de cone e de cunha dos ligantes tris(pirazolil)borato	27
I.7.	Equipamento utilizado para verificar o desgaste por Abrasão	35
I.8.	Exemplo de material produzido com PEUAPM	38
III.1	Espectro de RMN $^1H\{^{13}C\}$ do complexo 7	45
III.2	Espectro de RMN $^1H\{^{13}C\}$ do complexo 9	48
III.3	Estrutura cristalina e molecular do $\{HB(3-Mes-pz)_3\}V(N^tBu)Cl_2$ (6)	52
III.4	Estrutura cristalina e molecular do $\{HB(3-Mes-Pz)_2(5-Mes-pz)V(N^tBu)Cl_2$ (7)	54
III.5	Estrutura cristalina e molecular do $\{nBuB(Pz)_3\}V(N^tBu)Cl_2$ (8)	55
III.6	Influência da temperatura na produtividade para o complexo 7 em cada sistema solvente/cocatalisador	63
III.7	Influência da temperatura na produtividade para o complexo 9 em cada sistema solvente/cocatalisador	64
III.8	Influência da temperatura na produtividade no sistema tolueno/MAO para os precursores catalíticos 7 e 9	65
III.9	Influência da temperatura na produtividade no sistema	65

hexano/MAO/TiBA para os precursores catalíticos 7 e 9

- III.10 Influência da temperatura na produtividade no sistema hexano/MAO para 66
os precursores catalíticos 7 e 9
- III.11 Influência da razão molar [Al]/[V] sobre a produtividade utilizando o 69
precursor catalítico 7
- III.12 Influência da razão molar TiBA/MAO sobre a produtividade utilizando o 72
precursor catalítico 7
- VIII.1 Espectro de RMN $^1\text{H}\{^{13}\text{C}\}$ do complexo 6 B1
- VIII.2 Espectro de RMN $^1\text{H}\{^{13}\text{C}\}$ do complexo 8 B2
- VIII.3 Espectro de RMN $^1\text{H}\{^{13}\text{C}\}$ do complexo 10 B3
- VIII.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para a amostra de PE obtida C1
a partir do sistema 7/MAO em hexano a 30° C
- VIII.5 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para a amostra de PE obtida C2
a partir do sistema 7/MAO em tolueno a 0° C
- VIII.6 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para a amostra de PE obtida C3
a partir do sistema 7/TIBA/MAO em hexano a 30° C
- VIII.7 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para a amostra de PE obtida C4
a partir do sistema 9/MAO em hexano a 30° C
- VIII.8 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para a amostra de PE obtida C5
a partir do sistema 9/MAO em tolueno a 60° C
- VIII.9 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para a amostra de PE obtida C6
a partir do sistema 7/TIBA/MAO em hexano (TIBA = 75%) a 30° C

INSTITUTO DE QUÍMICA, UFPR
BIBLIOTECA

I.1	Comparação os Ligantes C_5R_5 ($= Cp^R$) e $HB(3R,4R,5R-Pz)_3$ ($=Tp^R$)	24
I.2	Ângulo de cone (θ) e de cunha (ω) de alguns ligantes Tp e Cp	29
I.3	Comparação entre as propriedades do PEUAPM (tipo 5540 – Polialden) e outros termoplásticos de engenharia	40
III. 1	Resumo dos dados cristalográficos para 6-8	51
III.2	Principais distâncias de ligação (Å) e ângulos ($^\circ$) para $\{HB(3-Mes-pz)_3\}V(N^tBu)Cl_2$ (6) e $\{HB(3-Mes-Pz)_2(5-Mes-pz)V(N^tBu)Cl_2$ (7)	53
III.3	Principais distâncias de ligação (Å) e ângulos ($^\circ$) para $\{nBuB(pz)_3\}V(N^tBu)Cl_2$ (8)	56
III.4	Comparação dos parâmetros estruturais de alguns compostos de vanádio contendo o grupo imido	56
III. 5	Resultados Referentes a Homopolimerização do etileno utilizando os precursores catalíticos (6-10) em tolueno a $30^\circ C$, Reator Buchi (2L); $P_{etileno} = 4,2$ atm; tempo de polimerização = 5min e usando MAO como cocatalisador ($[Al]/[V] = 878$)	58
III.6	Resultados referentes a homopolimerização do etileno utilizando os precursores catalíticos $\{Tp^{Ms*}\}V(N^tBu)Cl_2$ (7) e $\{Tp^{Ms*}\}V(NAr)Cl_2$ (9). Reator Büchi (2L); $P_{etileno} = 4,2$ atm; tempo de polimerização = 5min e razão $[Al]/[V] = 878$.	61
III.7	Valores de viscosidade intrínseca (η) e peso molecular viscosimétrico (M_v) dos polímeros obtidos a partir dos precursores	67

catalíticos $\{Tp^{Ms*}\}V(N^tBu)Cl_2$ (7) e $\{Tp^{Ms*}\}V(NAr)Cl_2$ (9).

- III.8 Efeito da razão molar $[Al]/[V]$ sobre a homopolimerização do etileno utilizando o precursor catalítico $\{Tp^{Ms*}\}V(N^tBu)Cl_2$ (7) em hexano a 30°C, Reator Büchi (2L); $P_{etileno} = 4,2$ atm; tempo de polimerização = 5min e usando MAO como cocatalisador. 68
- III.9 Efeito da razão TiBA/MAO sobre a homopolimerização do etileno utilizando o precursor catalítico $\{Tp^{Ms*}\}V(N^tBu)Cl_2$ (7) em hexano a 30°C, Reator Buchi (2L); $P_{etileno} = 4,2$ atm; tempo de polimerização = 5 min e usando TiBA e MAO como cocatalisadores. 71
- VIII.1 Lista completa de distâncias de ligação (Å) e ângulos (°) para o complexo $\{Tp^{Ms*}\}V(N^tBu)Cl_2$ (6) A1
- VIII.2 Lista completa de distâncias de ligação (Å) e ângulos (°) para o complexo $\{Tp^{Ms*}\}V(N^tBu)Cl_2$ (7) A3
- VIII.3 Lista completa de distâncias de ligação (Å) e ângulos (°) para o complexo $\{^{nBu}Tp\}V(N^tBu)Cl_2$ (8) A5
- VIII.4 Custos necessários para a síntese do 3-mesitilpirazol D1
- VIII.5 Custos necessários para a síntese do $Tl[Tp^{Ms*}]$ (3) D2
- VIII.6 Custos necessários para a síntese do $Tl[Tp^{Ms*}]$ (4) D2
- VIII.7 Síntese do $V(N^tBu)Cl_3$ (1) D3
- VIII.8 Síntese do $V(NAr)Cl_3$ (2) D3
- VIII.9 Síntese do $Tp^{Ms*}V(N^tBu)Cl_2$ (7) D4
- VIII.10 Síntese do $Tp^{Ms*}V(NAr)Cl_2$ (9) D4

LISTA DE ABREVIATURAS

ν	- frequência de estiramento
BHT	- 2,6-di- <i>t</i> -Butil-4metilfenol
$Cp = \eta^5Cp$	- ciclopentadienila
DSC	- Calorimetria Diferencial de Varredura
FTIR	- Infravermelho com Transformada de Fourier
GPC	- Cromatografia de Permeação em Gel
^{<i>i</i>} Pr	- iso-propila
IV	- infravermelho
L	- ligante
M	- metal
MAO	- metilaluminoxano
Me	- metila
Mn	- peso molecular médio numérico
Ms	- mesitila
Mv	- peso molecular médio viscosimétrico
Mw	- peso molecular médio ponderal
PEUAPM	Polietileno de ultra alto peso molecular
HDPE	Polietileno de alta densidade
LDPE	Polietileno de baixa densidade
LLDPE	Polietileno linear de baixa e média densidade
EPDM	Etileno, propileno e monômeros dienicos

PE	- polietileno
PELBD	- polietileno linear de baixa densidade
Ph	- fenila
Pz	- pirazol, pirazolil
R	- substituinte alquila
mmh	2-metil-1,3-butanedionato
<i>rac</i>	- isômero racêmico
RMN	- Ressonância magnética nuclear
^t Bu	- terc-butila
TCB	- triclorobenzeno
THF	- tetraidrofurano
TiBA	- triisobutilalumínio
Tp	- trispirazolilborato
Tp*	- Tp ^{Me2}
X	- halogeneto
Cp*	Pentametilciclopentadienila
Tol	Toluidina
PS	Poliestireno
PMMA	Polimetilmetacrilato
η	Viscosidade intrínseca

RESUMO

As sínteses, estruturas e atividades frente à polimerização do etileno, dos compostos de vanádio (V) contendo ligantes imido e tris(pirazolil)borato são descritas. A reação do $V(NR)Cl_3 \cdot (THF)_n$ (**1**, $R = 'Bu$, $n = 0$; **2**, $R = 2,6\text{-}^iPr_2\text{-}C_6H_3$, $n = 1$) com 1 equiv. do ligante tris(pirazolil)borato (**3**, hidrottris(3-mesitila pirazolil)borato = Tp^{Ms} ; **4**, hidrobis(3-mesitila pirazolil)(5-mesitila pirazolil)borato = Tp^{Ms*} ; **5**, *n*-butiltris(pirazolil)borato = ^{nBu}Tp) em CH_2Cl_2 , à temperatura ambiente, resulta na formação do complexo $\{L\}V(NR)Cl_2$ (**6**, $L = Tp^{Ms}$, $R = 'Bu$; **7**, $L = Tp^{Ms*}$; $R = 'Bu$; **8**, $L = ^{nBu}Tp$; $R = 'Bu$; **9**, $L = Tp^{Ms*}$; $R = 2,6\text{-}^iPr_2\text{-}C_6H_3$; **10**, $L = ^{nBu}Tp$; $R = 2,6\text{-}^iPr_2\text{-}C_6H_3$), com rendimentos que variam de moderados a bons. As estruturas cristalinas de **6-8** consistem em unidades monoméricas, contendo um ligante tridentado tris(pirazolil)borato coordenado facialmente, dois átomos de cloro e um grupo N^iBu , determinando a geometria octaédrica ao redor do átomo de vanádio. O comportamento dos complexos de vanádio (V) contendo ligantes imido e tris(pirazolil)borato, frente à polimerização do etileno foi estudada na presença de cocatalisadores MAO e TiBA/MAO, usando tolueno e hexano como solvente, e diferentes temperaturas (0, 30 e 60°C). As reações preliminares de polimerização do etileno realizadas na presença dos compostos de vanádio (V) contendo ligantes imido e tris(pirazolil)borato (**6-10**), MAO (Al/V = 878), tolueno e temperatura de 30°C, mostraram que as produtividades, bem como as características dos polímeros, são dependentes do grupo imido e do tipo de grupo R presente nas posições 3(5) do anel pirazol. Os compostos de vanádio contendo ligantes volumosos, tais como, Tp^{Ms} e Tp^{Ms*} (**6-7**, e **9**), mostraram produtividades superiores

àquelas apresentadas por 8 e 10, sob as mesmas condições de polimerização. Os polietilenos obtidos utilizando 6-10 são insolúveis em 1,2,4-triclorobenzeno a 160°C, o que inviabilizou a análise de GPC. As viscosidades intrínsecas do PE produzido por 7 e 9, medidos sob condições especiais, foram extremamente altas principalmente no caso de 7 ($[\eta] = 38,4 \text{ dL/g}$), indicando a formação de polietileno de ultra alto peso molecular, com \overline{M}_v igual a $12,5 \times 10^6 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Considerando as altas produtividades apresentadas por 7 e 9, reações de polimerização do etileno foram realizadas utilizando três sistemas solvente/ cocatalisador (MAO/hexano, MAO/tolueno, e MAO/TiBA/hexano), em três diferentes temperaturas (0, 30 e 60°C). Este estudo teve como objetivo verificar a influência destes sistemas, sobre a produtividade e características dos polímeros. Levando-se em consideração somente os resultados de produtividade, o melhor sistema encontrado foi TiBA/MAO/hexano, a 30°C. Nestes casos, as curvas de DSC dos polímeros mostraram a produção de polietilenos com cristalinidade e T_m entre 31-83 % e 123-140°C, respectivamente. A influência da razão $[\text{Al}/\text{V}]$ e $[\text{TiBA}/\text{MAO}]$, sobre a produtividade e características dos polímeros foram também investigadas. Para este estudo utilizou-se 7, e os resultados indicaram que este composto mostra alta produtividade utilizando baixa razão $[\text{Al}/\text{V}]$ ($6,6 \times 10^3 \text{ Kg de PE/molV}\cdot\text{h}$; $\text{Al}/\text{V} = 50$). No caso das polimerizações utilizando TiBA/MAO, a maior produtividade foi obtida utilizando 67% em massa de TiBA ($19,8 \times 10^3 \text{ Kg de PE/molV}\cdot\text{h}$; $\text{Al}/\text{V} = 900$).

ABSTRACT

The synthesis, structures and ethylene polymerization activity of tris(pyrazolyl)borate imido vanadium(V) complexes are described. The reaction of $V(NR)Cl_3 \cdot (THF)_n$ (**1**, $R = 'Bu$, $n = 0$; **2**, $R = 2,6-^iPr_2-C_6H_3$, $n = 1$) and 1 equiv of tris(pyrazolyl)borate ligand (**3**, hydrotris(3-mesityl pyrazolyl)borate = Tp^{Ms} ; **4**, hydrobis(3-mesitylpyrazolyl)(5-mesityl pyrazolyl)borate = Tp^{Ms*} ; **5**, *n*-butyltris(pyrazolyl)borate = ^{nBu}Tp) in CH_2Cl_2 , at room temperature, affords $\{L\}V(NR)Cl_2$ (**6**, $L = Tp^{Ms}$, $R = 'Bu$; **7**, $L = Tp^{Ms*}$, $R = 'Bu$; **8**, $L = ^{nBu}Tp$, $R = 'Bu$; **9**, $L = Tp^{Ms*}$, $R = 2,6-^iPr_2-C_6H_3$; **10**, $L = ^{nBu}Tp$, $R = 2,6-^iPr_2-C_6H_3$;) in moderate to good yields. The crystal structures of **6-8** consist of monomeric units containing a facially coordinating tridentate tris(pyrazolyl)borate ligand, two chloro atoms and N^iBu group determining the octahedral geometry around the vanadium atom. The ethylene polymerization behavior of the tris(pyrazolyl)borate imido vanadium (V) complexes **6-10** was studied in the presence of MAO and TiBA/MAO cocatalysts, using toluene or hexane as solvents. The preliminary ethylene polymerization reactions carried out in the presence of the tris(pyrazolyl)borate imido vanadium (V) compounds (**6-10**), MAO ($Al/V = 878$) in toluene solution at $30^\circ C$, showed that the productivities, as well as the polymer characteristics are depend on the imido group and the type of R group present at 3(5)-position of the pyrazolyl ring. The vanadium compounds containing bulky tris(pyrazolyl)borate ligands such as Tp^{Ms} and Tp^{Ms*} (**6-7**, and **9**) showed higher productivities compare that ones obtained for **8** and **10** under same polymerization conditions. The polyethylenes obtained by use of **6-10** are insoluble in 1,2,4-trichlorobenzene at $160^\circ C$ difficulting the GPC analysis. The intrinsic viscosities of PE

produced by **7** and **9** measured under special conditions, were extremely high mainly in the case of **7** ($[\eta] = 38.4$ dL/g), indicating the production of ultra high molecular weight polyethylene, with \overline{M}_v of 12.5×10^6 g·mol⁻¹. Considering the remarkable productivities showed by **7** and **9**, the ethylene polymerization reactions using the systems MAO/hexane, MAO/TiBA/toluene, and MAO/TIBA/hexane at 0, 30 and 60°C have been performed in order to verify the influence of these parameters on the productivity and on polymer characteristics. In that cases, the DSC curves of the polymers showed the production of polyethylenes with crystallinity and T_m in the range of 31-83 % and 123-140°C, respectively. The influence of [Al/V] ratio and [TiBA/MAO] ratio, on the productivities and polymer characteristics have also investigated using **7**, and the results indicated that this compound shows high productivity at low [Al/V] ratio (6.6×10^3 Kg of PE/molV.h; Al/V = 50). For the polymerization reactions using TiBA/MAO, the higher productivity was obtained using 67% of TiBA (19.8×10^3 Kg of PE/molV.h; Al/V = 900).

I. INTRODUÇÃO

INSTITUTO DE QUÍMICA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

I - Introdução

I.1 - Produção industrial das poliolefinas

As poliolefinas possuem um papel importante na indústria petroquímica, desta forma, a busca por novas tecnologias visando a sua produção tem sido intensa nas últimas décadas. Em 1995, aproximadamente 53,6 milhões de toneladas de polietileno, polipropileno e copolímeros foram produzidos no mundo inteiro, a maioria em plantas industriais dotadas com catalisadores Ziegler-Natta. As estimativas mostram que este desenvolvimento continuará, pois projeta-se para o ano de 2005 uma produção de 65 milhões de toneladas, o que representará 55 % da matéria prima dos plásticos. Isto significa que alguns dos plásticos comerciais utilizados atualmente serão substituídos pelas poliolefinas, as quais são mais fáceis de serem manufaturadas, e podem ser recicladas ou queimadas com ganho de energia. As poliolefinas são termoplásticos constituídos unicamente de carbono e hidrogênio, com unidade básica, eteno e propeno. Elas são facilmente processadas, gerando materiais que variam de simples sacos plásticos feitos de polietileno até sofisticados filmes capacitores feitos de polipropileno.^{1,2}

Entre os vários tipos de poliolefinas, encontra-se o polietileno, cuja estrutura básica é a cadeia, $-(CH_2CH_2)-$, a qual não possui substituintes, ou seja, ramificações na cadeia principal. O polietileno é um sólido parcialmente cristalino, levemente flexível, e suas propriedades são fortemente influenciadas por suas fases cristalina e amorfa. A fase cristalina produz rigidez, enquanto que a fase amorfa produz flexibilidade e alta resistência ao impacto.

Os principais aspectos estruturais que determinam as propriedades do polietileno são porcentagem de cristalinidade, média do peso molecular, e distribuição de peso

molecular³. O polietileno possui seis propriedades atrativas: 1) dureza, 2) excelente resistência química a solventes, ácidos e bases, 3) boa permeabilidade, 4) excelentes características dielétricas, 5) adaptabilidade a várias técnicas de fabricação, e 6) fácil ajuste das propriedades pelo controle do grau de ramificação, peso molecular e pela incorporação de aditivos.

Quando o grau de cristalinidade é aumentado (diminuindo o grau de ramificações), as seguintes propriedades aumentam: rigidez, resistência à tensão, dureza, resistência química, e opacidade. A permeabilidade a gases simultaneamente diminui.

Em geral, os polietilenos de alto peso molecular possuem melhores propriedades que os polímeros de baixo peso molecular como, por exemplo, melhor resistência ao impacto (dureza) e resistência química. No entanto, o processamento torna-se mais difícil com o aumento do peso molecular. Os polietilenos que possuem larga distribuição de peso molecular são mais fáceis de serem processados, o que é importante nos processos de extrusão e modelagem. Ao contrário, os polímeros que têm estreita distribuição de pesos moleculares possuem maior resistência ao impacto e melhor resistência a baixas temperaturas.

Para muitas aplicações, os polietilenos devem ser protegidos contra degradação iniciada pela oxidação e luz ultravioleta (antioxidantes e negro de fumo têm sido adicionados). Os polietilenos oferecem grande flexibilidade e versatilidade, considerando a facilidade com a qual eles podem ser misturados e modificados, através da utilização de aditivos. Por exemplo, negro de fumo, fibras de vidro, e argila atuam como materiais para aumentar a resistência à tensão e rigidez. O polietileno de alta densidade (HDPE) pode ser moldado na forma de espumas, utilizando-se aditivo gasoso.

O maior uso do HDPE é em modelagem por sopro, onde são produzidos garrafas e recipientes para alvejantes, detergentes líquidos e leite (rigidez, dureza, e resistência química são necessárias). O polietileno de alta densidade moldado por injeção é utilizado na fabricação de baldes, tampas, cadeiras, etc. Suas excelentes propriedades elétricas têm sido utilizadas para isolamento e revestimento de fios elétricos.⁴

O polietileno não substituído possui densidade de $0,960 \text{ g/cm}^3$, cristalinidade entre 70-90 %, e o ponto de fusão da fase cristalina pode ser alto como 135°C . A maior parte dos polietilenos possuem uma variedade de substituintes alquila com 2-8 átomos de carbono; alguns também contêm substituintes polares introduzidos a partir de reações de copolimerização. Estes grupos substituintes causam a redução da cristalinidade (para 40-50 %), do ponto de fusão (para $105\text{-}115^\circ\text{C}$), e da densidade (para $0,910\text{-}0,915 \text{ g/cm}^3$).

Em 1933, foi descoberto, acidentalmente, que o etileno poderia ser polimerizado, fornecendo uma estrutura semelhante à do polimetileno ramificado. Esta descoberta permitiu a criação de uma extensa faixa de polietilenos de baixa densidade (LDPE), sendo, posteriormente, obtidos através de polimerizações via radical-livre a altas pressões, isto é, 276 Mpa (40000 psi). O primeiro PE linear, foi produzido pela DuPont através da reação de polimerização via radical-livre, e utilizando-se temperaturas em torno de $50\text{-}80^\circ\text{C}$ e 707Mpa (7000 atm), condições não viáveis comercialmente⁵.

No começo dos anos 50, Ziegler e colaboradores^{6,7} descobriram acidentalmente que polietilenos de alta densidade, e alta cristalinidade poderiam ser preparados à pressão atmosférica, utilizando-se temperaturas de $50\text{-}100^\circ\text{C}$, em presença de sistemas catalíticos baseados em haletos de titânio e compostos alquilalumínio (catalisadores Ziegler). Estes sistemas produziram polímeros contendo ramificações curtas, basicamente grupos etila.

Acredita-se que a polimerização com estes catalisadores ocorra através do mecanismo de inserção. Na mesma época, pesquisadores da Phillips Petroleum Co., utilizando pressões moderadas, desenvolveram um catalisador de trióxido de cromo suportado em sílica (catalisador Phillips) para a preparação de polímeros de densidade em torno de 0,960-0,970 g/cm³.^{8,9} Estes dois tipos de catalisadores são utilizados na produção de todos polietilenos lineares (HDPE) hoje fabricados. Standard Oil¹⁰ Co., por sua vez, usou óxido de molibdênio suportado em alumina para preparar PE, mas este processo não é usado comercialmente.

Os polietilenos são divididos nos seguintes grupos:

- *Alta pressão, polietileno de baixa densidade* (LDPE) incluem os polímeros obtidos a partir de reações de polimerização via radical-livre: homopolímeros com densidades entre 0,915-0,930 g/cm³, contendo substituintes alquila com 2-8 átomos de carbono (mais frequentemente 4), com ramificações longas, formadas durante a síntese, e copolímeros contendo grupos polares.
- *Polietileno linear de baixa e média densidade* (LLDPE) incluem somente copolímeros de olefinas- α com densidades de 0,915-0,940 g/cm³, geralmente contendo 1-buteno, 1-hexeno, ou 1-octeno. A maioria destes produtos são obtidos a partir de catalisadores tipo Ziegler, exceto os polietilenos de densidade 0,938-0,940 g/cm³, os quais são preparados com o catalisador Phillips.
- *Polietileno de alta densidade* (HDPE) incluem polímeros feitos com catalisadores Phillips ou Ziegler: homopolímeros de densidade 0,960-0,970

g/cm³, incluindo os polietilenos de alto peso molecular (HMW-PE), e copolímeros de olefinas- α com densidades 0,940-0,958 g/cm³, geralmente contendo 1-buteno ou 1-hexeno;

- *Polietileno de ultra-alto peso molecular* são especialmente polímeros com pesos moleculares aproximadamente dez vezes maior que os produtos HMW-PE; eles são essencialmente não ramificados e requererem síntese e técnicas de fabricação especiais.

1.2 - Os catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos

Os catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos são constituídos principalmente por dois componentes. O primeiro é um derivado de um metal de transição, tais como TiCl₄, TiCl₃, Ti(OR)₄, VCl₄, VOCl₃, VCl₃, V(acac)₃ e ZrCl₄. O segundo componente é o cocatalisador, geralmente um composto organoalumínio, como por exemplo: Al(C₂H₅)₃, Al(i-C₄H₉)₃, Al(n-C₃H₇)₃, Al(C₂H₅)₂Cl, Al(i-C₄H₉)₂Cl, Al(C₂H₅)Cl₂ e Al₂(C₂H₅)₃Cl₃.¹¹ Estes catalisadores são classificados conforme a sua síntese, sendo conhecidos como catalisadores de 1^a, 2^a, 3^a e 4^a geração.

Os catalisadores de primeira geração, os quais foram estudados pela primeira vez por Ziegler em 1954 na polimerização do etileno, eram feitos à base de TiCl₄, e ativados com AlEt₃, Al-i-Bu₃ ou AlEt₂Cl. Estes catalisadores eram caracterizados pela baixa produtividade, em consequência dos centros ativos estarem suportados em uma base do cristal de TiCl₃, dificultando, desta forma, o acesso dos átomos de titânio para a formação da espécie cataliticamente ativa. As etapas de formação destes sistemas envolvem um processo de redução específica do Ti⁺⁴ para Ti⁺³, através da alquilação do TiCl₄ pelo

alquilalumínio, seguida da desalquilação, e redução a um estado trivalente. O produto formado é uma composição de $TiCl_3$, contendo $AlCl_3$ como liga, e ainda, $AlEt_2Cl$ e $AlEtCl_2$ quimissorvidos. Caso a redução não seja completa, estarão presentes também $AlEt_3$ e $TiCl_4$. Pequenas quantidades de $EtTiCl_3$ podem estar adsorvidas no $TiCl_3$.

Em 1954, Natta polimerizou propileno através do sistema $TiCl_4/AlEt_3$, obtendo cerca de 40 % de polipropileno isotático. Imaginando que a isotaticidade estava relacionada diretamente com a morfologia da superfície do catalisador, Natta utilizou $TiCl_3$ cristalino, primeiramente na forma cristalina α . Este foi obtido a partir da redução do $TiCl_4$ com H_2 sob altas temperaturas, conseguindo, desta forma, um maior percentual de produto isotático, devido a uma superfície mais uniforme do catalisador. Posteriormente, desenvolveu-se catalisadores utilizando outras modificações cristalinas do $TiCl_3$: estruturas β , γ , δ , as quais geralmente continham $AlCl_3$ cocrystalizado. Com a adição de alquilalumínio, obteve-se catalisadores com maior estereoespecificidade para propileno e olefinas- α superiores. O sistema $3TiCl_3AlCl_3$ com $AlEt_2Cl$, em especial, apresentou uma produtividade de 5 kg por g de Ti na produção de polipropileno, com índice de isotaticidade de 90 %.^{12,13}

Os catalisadores de 1ª geração foram aperfeiçoados com a introdução de bases de Lewis, compostos doadores de elétrons ao sistema catalítico durante a síntese. Estes catalisadores, os quais foram denominados como catalisadores de 2ª geração, caracterizavam-se por apresentar área específica superior a $100 \text{ m}^2/\text{g}$, enquanto os catalisadores de 1ª geração apresentavam área de $1-3 \text{ m}^2/\text{g}$. Desta forma, os catalisadores de 2ª geração apresentavam atividades superiores (cerca de 6-10 vezes maior), e eram mais estereoespecíficos.

Os compostos doadores de elétrons podem ser divididos em três classes: (i) os que reagem ou complexam preferencialmente com o componente alquilalumínio, tendo pouquíssimos exemplos conhecidos (NaF ou KCl); (ii) os que reagem ou complexam preferencialmente com o sal de metal de transição, como Et_3N ou PPh_3 ; e, finalmente (iii), os mais complicados de serem interpretados, pois reagem ou complexam com o alquilalumínio e com o metal de transição como, por exemplo, metil metacrilato ou ácido acético. Apesar do aumento de produtividade proporcionado pela adição da base de Lewis, a maior parte do cloreto de titânio ainda era inativo, deixando um resíduo tóxico no polímero que necessitava ser removido e, conseqüentemente, necessitava de custos adicionais.

Nos catalisadores de 1ª e 2ª geração, o TiCl_3 atuava como suporte para os sítios ativos, desta forma, surgiu o interesse de substituí-lo por substâncias inertes que exerceriam a mesma função. A partir da década de 70, diversos estudos foram desenvolvidos neste sentido. Como conseqüência, surgiram os catalisadores de 3ª geração, onde o catalisador era suportado, ou seja, as moléculas de sais de metal de transição eram fixadas em diversos materiais, principalmente inorgânicos como, por exemplo, sílicas, alumina, óxidos de cálcio e compostos de magnésio. Com o objetivo de melhorar a taticidade, eram utilizados também doadores de elétrons tais como: aminas, fosfinas, ésteres e cetonas. Estes provocavam mudanças na produtividade, no peso molecular e na estereorregularidade do polímero formado. Os doadores de elétrons podem ser adicionados na preparação do suporte, sendo chamados de doadores de elétrons interno ou, durante a polimerização, sendo chamados, neste caso, de doadores de elétrons externo.¹⁴ O novo sistema catalítico apresentou muitas vantagens, entre elas, um

controle quase completo da estereorregularidade do propileno e linearidade do polietileno de alta densidade. Outra vantagem foi a altíssima performance, pois a produtividade apresentada foi superior a 2400 kg PP/g Ti, com índice de isotaticidade maior que 98 %. O processo de remoção do catalisador também foi eliminado, uma vez que o número de sítios inativos era pequeno e resíduos provenientes do suporte, neste caso inertes, não eram tóxicos. Além disso, com a maior produtividade, as substâncias tóxicas que porventura pudessem aparecer, ficavam em limites inferiores aos permitidos pelos órgãos de saúde.¹³

Ainda na década de 70, surgiram os catalisadores de 4^a geração, os quais são produzidos depositando-se $TiCl_4$ sobre suportes esféricos. Deste modo, o polímero obtido possui forma esférica com diâmetro controlado, e distribuição do tamanho das partículas de acordo com a arquitetura específica do catalisador, uma vez que o catalisador heterogêneo é capaz de replicar sua morfologia na da partícula do polímero produzido. Além disso, uma variedade de materiais poliméricos podem ser produzidos no mesmo processo de polimerização, através da troca do monômero inicial por outros monômeros. Além do controle morfológico, os catalisadores de 4^a geração apresentam outras vantagens em relação aos catalisadores de 3^a geração, tais como: atividade mais alta (superior a 600 kg pol/g Ti) no caso do polipropileno, e estereoespecificidade controlada (entre 90 e 98 %).¹³

1.3 - Os catalisadores Ziegler-Natta de Vanádio

A classe de compostos de vanádio, como $VOCl_3$, $VO(OR)_nCl_{3-n}$ ($n = 1-3$), VCl_4 ou VCl_3 , os quais polimerizam etileno e propeno da mesma maneira que os complexos de

titânio, foram descobertos no final da década de 50.¹⁵ Durante as duas últimas décadas, estes foram objeto de um grande número de trabalhos.

De uma maneira geral, estes catalisadores se caracterizam por apresentar uma atividade inicial elevada, atribuída à formação de espécies ativas de vanádio (III) sob o efeito do cocatalisador alquilalumínio, mas também por uma desativação rápida devido à redução posterior para vanádio (II).^{15,16a-f,17} Junghanns e colaboradores¹⁸ verificaram que as espécies ativas no catalisador $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3\text{-VOCl}_3$ eram de V(III), quando este sistema era utilizado para copolimerizar etileno e propeno à 20°C. A redução das espécies ativas para vanádio (II), provoca a diminuição da velocidade de copolimerização. Esta redução pode ser limitada em certos casos pela adição de promotores orgânicos halogenados, os quais regeneram continuamente o vanádio para o estado de oxidação (III).^{16b,f,17} Gumboldt e colaboradores¹⁹ observaram que a adição de hexaclorociclopentadienila ao sistema catalítico $\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3\text{-VOCl}_3$ aumentou sua atividade para a copolimerização do etileno e propeno. Eles sugeriram que os centros ativos de vanádio eram trivalentes, e que o hexaclorociclopentadieno oxidava os centros inativos bivalentes de vanádio para centros ativos de V(III). Sumitomo e colaboradores verificaram velocidades de polimerização extremamente altas para o etileno, quando cloreto de sulfonila benzeno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{Cl}$) foi adicionado ao sistema catalítico $\text{AlEt}_2\text{Cl-VCl}_4$.²⁰ Outros promotores descobertos para compostos de vanádio incluem tetracloreto de carbono,^{21,22,23} triclorometano de fenila, hexacloroacetona e ácido tricloroacético.

A fácil redução do vanádio, durante o processo catalítico, inviabilizou o emprego de sistemas poliméricos à base de vanádio em processos de importância comercial.

Entretanto, três características relacionadas aos catalisadores de vanádio despertam um interesse particular:

a) sua natureza *homogênea*, ao contrário dos catalisadores heterogêneos de titânio, está mais propícia à elucidação das etapas elementares do mecanismo de polimerização, e conduz a polímeros de distribuição estreita de pesos moleculares¹⁷.

b) sua capacidade excepcional à *terpolimerização* do etileno, propeno e dienos de maneira alternada e regular, para formar borrachas sintéticas chamadas EPDM.

^{16f, 17, 24, 16d} Esta propriedade foi e continua sendo explorada industrialmente. A produção anual deste tipo de polímero atinge cerca de 300.000 toneladas nos Estados Unidos.^{16f}

Este sistema consiste em um dos raros exemplos de catálise homogênea, utilizando-se vanádio, com aplicação industrial.

c) A obtenção de *polipropileno sindiotático*, através do sistema $VCl_4/AlEt_2Cl$ na temperatura de $-78^\circ C$.^{16d, 25} Este catalisador (ou suas variantes) há muito tempo constitui o único exemplo de catalisador homogêneo de vanádio, que permite obter esta forma de polipropileno, a qual permite o estudo, por exemplo, das interpretações iniciais dos espectros de RMN ^{13}C dos diferentes polipropilenos. A polimerização se diferencia, além disso, pelo modo de inserção 2,1²⁶ do propeno na ligação V-C da espécie ativa, e a estereoseletividade desta inserção é controlada pela cadeia em crescimento^{16d, 27a}.

Com o surgimento dos compostos metalocênicos, o interesse pelos catalisadores homogêneos de vanádio diminuiu consideravelmente. Apesar disso, os novos catalisadores de vanádio que foram descritos posteriormente, se caracterizam em geral pela sua especificidade, e não pelas produtividades apresentadas, as quais são inferiores àquelas apresentadas pelos compostos metalocênicos.^{27a-j} Por outro lado, os complexos

do tipo $V(acac)_3$ ou $V(mmh)_3$ ($mmh = 2$ -metil-1,3-butanedionato), descritos por Doi, apresentam uma particularidade de polimerizar o propileno com alta produtividade ($-78^\circ C$ e em presença de $AlEt_2Cl$) e de maneira viva, onde as cadeias do polímero permanecem ligadas aos centros ativos ao longo de toda a reação. Neste tipo de reação, obtém-se polipropilenos monodispersos com comprimento de cadeias uniformes, terminadas através de diversas funções orgânicas (I, $-CHO$, NH_2 , OH) ou pela combinação na forma de copolímeros em bloco, com as cadeias de natureza diferente (PE, PS, PMMA, PTHF).^{27c-g}

Gibson mostrou que o composto $CpV(Ntol)Cl_2$ polimeriza o etileno em presença de MAO ou $AlEt_2Cl$.^{27h} Adicionalmente, Feher descreve a utilização de complexos vanádio-oxo, tais como $VO(CH_2SiMe_3)_3$ ou derivados de silesquioxanos na polimerização do etileno. Estes sistemas sugerem que o vanádio (V) pode se revelar igualmente ativo, sem redução prévia para vanádio (III).^{27i-j}

1.4 – O Grupo Imido

Nos últimos anos, poucas áreas na química inorgânica têm sofrido extraordinário crescimento, como a química dos metais de transição contendo o ligante imido. Estes ligantes $[NR]^{2-}$ encontram-se coordenados ao centro metálico através de ligação múltipla metal-nitrogênio ($L_nM = NR$ ou $L_nM \equiv NR$), consistindo de uma interação σ e também uma ou duas interações π . Um conjunto particular de propriedades dos compostos contendo grupos imido é atribuído ao próprio fragmento imido e ao complexo, considerando principalmente a interação $M(d\pi)-N(p\pi)$. Estas propriedades podem variar desde uma grande estabilidade até uma extraordinária reatividade, e são dependentes do

metal, do seu estado de oxidação, dos ligantes, bem como da natureza de R (alquila, arila, ou H).

O ligante imido pode estar ligado ao metal através de uma ligação σ , e também através de uma ou duas interações π . A Fig.I.1 ilustra as ligações de valência nesta interação.

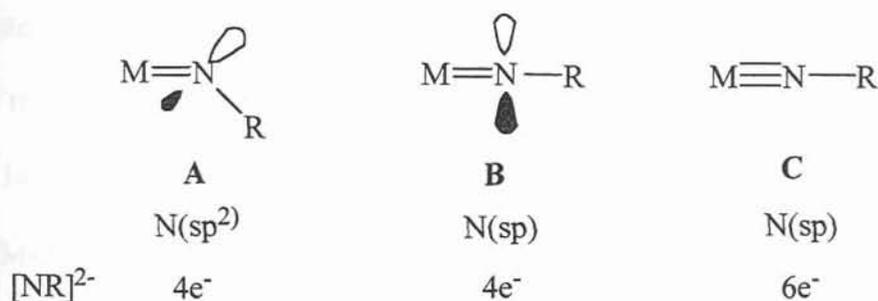


Figura I.1. Descrição das ligações de valência metal-imido

A estrutura (A) descreve o nitrogênio hibridizado na forma sp^2 , conduzindo a uma ligação dupla M=N (1σ , 1π), e um ângulo de ligação inclinado M-N-R onde um par isolado encontra-se no orbital do N(sp^2). De modo formal, o diânion imido [NR]²⁻ comporta-se como um doador de quatro elétrons ($4e^-$). A maioria dos fragmentos M-N-R estruturalmente caracterizados estão próximos de linear, sugerindo uma hibridização sp para o nitrogênio, na qual resulta um par isolado no orbital p puro. Na estrutura (B), a dupla ligação (1σ , 1π) é mantida, caso restrições simétricas não permitam a doação do par isolado. No entanto, na maioria dos sistemas, a doação do par isolado $p(\pi) \rightarrow M(d)$ é muito efetiva, levando à estrutura ilustrada em (C) com ordem de ligação igual a 3. Neste caso, o diânion [NR]²⁻ doa seis elétrons ($6e^-$) para o metal (1σ , 2π).

Poucos ligantes imido com alto grau de inclinação são conhecidos. O exemplo clássico é encontrado no complexo bis(imido) $\text{Mo}(=\text{NPh})_2(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_2$, o qual contém um ligante imido inclinado [$\text{Mo-N-C} = 139,4(4)^\circ$, $\text{Mo-N} = 1,789(4) \text{ \AA}$] e um linear [$\text{Mo-N-C} = 169,4(4)^\circ$, $\text{Mo-N} = 1,754(4) \text{ \AA}$]. Considerando o imido inclinado (estrutura **A**), é possível descrever este complexo como um composto de 18 elétrons²⁸. Mais recentemente, outros ligantes com alto grau de inclinação s foram identificados, incluindo complexos tris(imido) $\text{Mn}(=\text{N-t-Bu})_3\text{Cl}$, onde os ângulos caem em uma estreita faixa de $138,5(3)$ a $141,8(3)^\circ$, sendo que este encontra-se entre aqueles que apresentam os ângulos de ligação M-N-C mais agudos quando comparados aos já descritos na literatura.²⁹

Bercaw e colaboradores,³⁰ descreveram a estrutura do $\text{Cp}^*_2\text{Ta}(=\text{NPh})\text{H}$, a qual apresenta uma longa ligação Ta-N de $1,831(10) \text{ \AA}$, mas um ângulo linear Ta-N-C próximo de $177,8(9)^\circ$. Enquanto um orbital sp do N está envolvido na linearidade da ligação Ta-N-C, a tripla ligação $\text{Ta}\equiv\text{N}$ não é configurada. A estrutura (**B**) da Fig.I.1 (com algum componente de **C**) é talvez a estrutura mais próxima para $\text{Cp}^*_2\text{Ta}(=\text{NPh})\text{H}$ a partir da evidência apresentada, indicando que a segunda ligação $\text{Ta}\leftarrow\text{N} \pi$ é extremamente fraca.

A estrutura **C** é nitidamente a descrição correta para as ligações imido em um grande número de complexos. Para complexos octaédricos mono(imido) em estados de oxidação d^0 até d^2 , como $\text{Ta}(=\text{NAr})\text{Cl}_3(\text{py})_2$ e $\text{Re}(=\text{NPh})\text{Cl}_3(\text{PPh}_3)_2$, as ordens de ligação $\text{M}\equiv\text{NR}$ são 3. Os complexos tetraédricos bis(imidos) em estado de oxidação d^0 até d^2 , como $\text{W}(=\text{NAr})_2(\text{PMe}_2\text{Ph})_2$ e $\text{Mo}(=\text{NAr})_2(\text{CH}_2\text{Ph})_2$, e para os complexos bipiramidais trigonal bis(imidos) d^0 com imidos *equatoriais*, por exemplo, $\text{Ta}(=\text{NAr})_2\text{Cl}(\text{py})_2$ e $\text{Re}(=\text{N-t-Bu})_2\text{ClI}_2$ também possuem ligantes imido que podem ser descritos como ligações triplas $\text{M}\equiv\text{NR}$, como na estrutura **C**.

Utilizando-se estes simples argumentos de ligação de valência, comprimentos de ligação imido M-N e ângulos M-N-C, pode-se assumir que estes dados refletem o que há de mais próximo entre os dados estruturais a partir da descrição da ligação localizada. No entanto, tem se tornado evidente nos últimos anos que tentativas de relacionar estes parâmetros estruturais com ordem de ligação M-N, ou com o número de elétrons doados por estes ligantes é perigoso. Um enfoque, levando em consideração os orbitais moleculares (OM), é necessário para entender as preferências estruturais, ordem de ligação M-N, e outros aspectos relacionados as ligações nos compostos imido, particularmente aqueles relacionados aos ligantes com forte doação π .

1.5 - Complexos de vanádio contendo o grupo imido

1.5.1 - Compostos contendo o grupo funcional d^0 V=NR

(i) $V(=NR)Cl_3$ e seus adutos

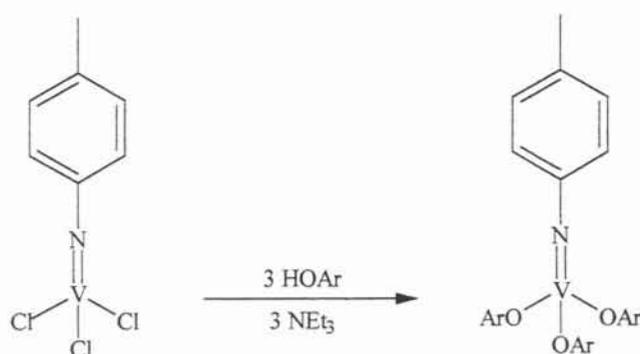
Os complexos do tipo $V(=NR)Cl_3$ podem ser preparados com um grande número de grupos imidos NR (R = alquila, arila), especialmente a partir de reações do $VOCl_3$ com isocianatos ou aminas de trimetilsilano. A molecularidade do $V(=N-R)Cl_3$ varia com o substituinte, devido a razões que podem não ser facilmente evidentes e em alguns casos, o grau de associação não é ainda conhecido. Por exemplo, o complexo $V(=NSiMe_3)Cl_3$ é monomérico no estado sólido.³¹ O complexo $V(=N-t-Bu)Cl_3$ apresenta-se como uma espécie polimérica,³² e a estrutura de raio-X do complexo $V(=NMe)Cl_3$ revela uma espécie dimérica com ligantes cloretos em ponte $[V(=NMe)(\mu-Cl)Cl_2]_2$, formando um polímero de dímeros,³³ similar ao complexo $V(=NCl)Cl_3$. O complexo púrpuro escuro $V(=Ntol)Cl_3$ torna-se verde quando dissolvido em tolueno, refletindo provavelmente uma

fraca associação oligomérica no estado sólido e um comportamento monomérico em solução.^{34,35} Adutos dos complexos $V(=NR)X_3$ formam-se facilmente, refletindo a acidez de Lewis destas espécies. Assim, compostos neutros como $V(=NSiMe_3)Cl_3(bpy)^{31}$ e $V(=NPh)Cl_3(THF)_2$, bem como complexos aniônicos do tipo $[V(=N-t-Bu)Br_4[PPh_4]]^{36}$ são facilmente preparados.

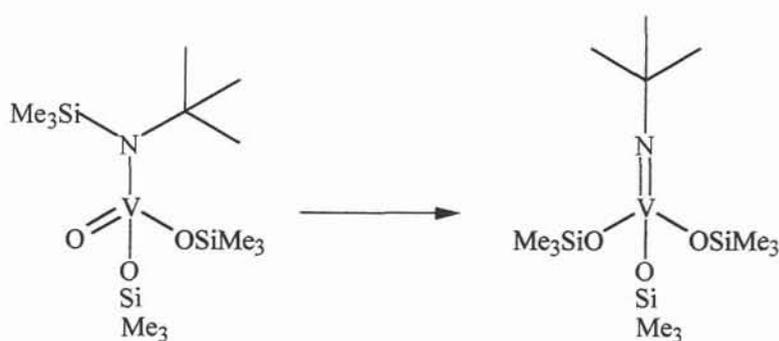
(ii) Derivados Alcóxido

Talvez, os complexos alcóxido sejam os derivados mais comuns do $V(=NR)Cl_3$. Eles podem ser sintetizados a partir de duas formas gerais: modificações de um complexo imido existente, ou através da formação de um ligante imido a partir de um precursor alcóxido. Os seguintes métodos de preparação têm sido empregados:

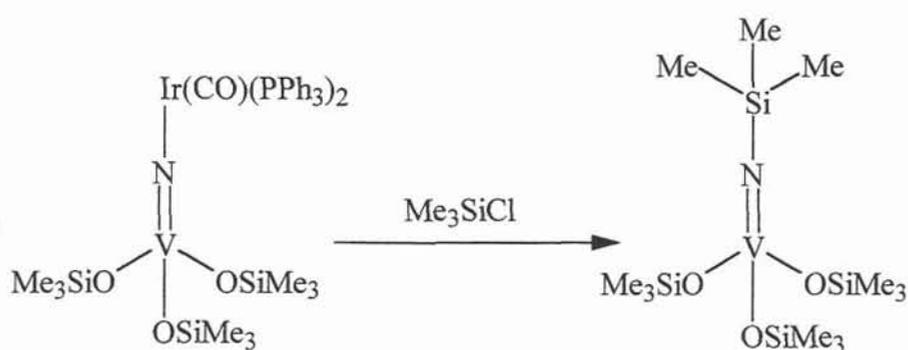
(1) reações simples de metátese do $V(=NR)Cl_3$ utilizando compostos metálicos alcalinos contendo grupos alcóxidos, álcoois (geralmente em presença de base), ou outros alcóxidos de metal de transição em reações de redistribuição;



(2) rearranjo de um precursor oxo-amido para um imido-alcóxido através de clivagem de um amido N/substituinte- α ;



(3) deslocamento eletrofilico na ligação V=N-X, geralmente através do grupo SiMe₃.



Exemplos de compostos obtidos a partir de metátese envolve as reações do V(=N-*t*-Bu)Cl₃ com excesso de LiOR, produzindo complexos tris(alcóxido) do tipo V(=N-*t*-Bu)(OR)₃ (R = *t*-Bu, *i*-Pr, Et, ou Me).³⁶ Com exceção do metóxido, estes complexos são monoméricos em solução de benzeno; o complexo V(=N-*t*-Bu)(OMe)₃ é um dímero em benzeno e cicloexano, mas é parcialmente dissociado em monômero quando em solução de dioxano³⁶. Da mesma forma, o controle estequiométrico da adição do KO-*t*-Bu a soluções de V(=N*t*ol)Cl₃ em THF, produz V(=N*t*ol)Cl₂(O-*t*-Bu), V(=N*t*ol)Cl(O-*t*-Bu)₂, e V(=N*t*ol)(O-*t*-Bu)₃.

O rearranjo de um amido-oxo para um alcóxido-imido, através de clivagem de um ligação simples presente em um grupo N/substituinte- α , é comum na química do vanádio.

Por exemplo, o complexo $V(=N-t-Bu)(OSiMe_3)_3$ é preparado a partir da reação do $VO(OSiMe_3)_2Cl$ com 2 equiv. de $Me_3SiNH-t-Bu$ ³⁷.

Finalmente, uma preparação não muito usual de compostos $V(=NSiR_3)(OSiMe_3)_3$ foi feita por Doherty e colaboradores. O composto $V(=NSiMe_3)(OSiMe_3)_3$ reage com o *trans*- $[(F)M(CO)(PPh_3)_2]$ (M = Rh ou Ir) para eliminar Me_3SiF e formar o complexo μ_2 -nitrito *trans*- $[(Me_3SiO)_3V=N-M(CO)(PPh_3)_2]$, porém, pode, também, ocorrer uma clivagem eletrofílica na ligação $V=N-M$. Portanto, na reação com Me_3SiCl , o *trans*- $[(Me_3SiO)_3V=N-M(CO)(PPh_3)_2]$ (M = Rh ou Ir) libera $V(=NSiMe_3)(OSiMe_3)_3$ e produz o *trans*- $[(Cl)M(CO)(PPh_3)_2]$. Da mesma forma, a reação do $[(Me_3SiO)_3V=N-Ir(CO)(PPh_3)_2]$ com $ClSiEt_3$ gera o produto clivado $V(=NSiEt_3)(OSiMe_3)_3$.

(iii) Derivados Amido e Alquila

Muitos derivados amido e alquila do d^0 $V(=NR)X_3$ foram relatados, e suas preparações freqüentemente espelham-se na metátese e em sínteses através da redistribuição de seus congêneres alcóxidos. Por exemplo, $[V(=N-t-Bu)(NH-t-Bu)(H_2N-t-Bu)(\mu-Cl)Cl]_2$ e $V(=N-t-Bu)(NH-t-Bu)Cl_2$ são formados a partir do $V(=N-t-Bu)Cl_3$ e $H_2N-t-Bu$. Complexos amido como $V(=NSiMe_3)(NMe_2)_3$,³⁸ $V(=NSiMe_3)(NMe_2)Cl_2$ e $V(=NSi-t-Bu_3)(NHSi-t-Bu_3)Cl_2$,³⁹ são obtidos a partir de reações via metátese.

Métodos de metátese e redistribuição devem ser geralmente combinados para completar uma série de derivados substituídos, por exemplo, o complexo $V(=NSiMe_3)(CH_2SiMe_3)_3$ é obtido a partir do $V(=NSiMe_3)Cl_3$ e $Mg(CH_2SiMe_3)_2$, enquanto os complexos parcialmente substituídos, como $V(=NSiMe_3)(CH_2SiMe_3)_nCl_{3-n}$

são preparados a partir de razões apropriadas de $V(=NSiMe_3)(CH_2SiMe_3)$ e $V(=NSiMe_3)Cl_3$.

(iv) Derivados Cp

Uma interessante série de compostos contendo os ligantes imido e ciclopentadienila coordenados ao átomo de vanádio é também conhecida. Maatta e colaboradores^{34,35} descreveram a formação do $CpV(=Ntol)Cl_2$, a partir do $V(=Ntol)Cl_3$ e $Me_3SiC_5H_5$. O reagente $LiCp$ produz as séries $CpV(=N-t-Bu)(O-t-Bu)_nCl_{2-n}$ (para $n = 0, 1$, ou 2) na reação com $V(=N-t-Bu)(O-t-Bu)_nCl_{3-n}$. O composto $CpV(=N-t-Bu)(O-t-Bu)Cl$ também reage com $LiCp$, para produzir o complexo $(\eta^5-Cp)(\eta^1-Cp)V(=N-t-Bu)(O-t-Bu)$ com alto rendimento.

1.6 - O Ligante Tris(pirazolil)borato

Desde sua descoberta em 1967, por Trofimenko, a classe de ligantes denominada de poli(pirazolil)borato tem constituído uma das mais importantes dentro da química de coordenação e de organometálico.⁴⁰ Este fato deve-se, principalmente, à versatilidade destes ligantes, os quais podem apresentar diferentes propriedades eletrônicas e estéricas, e transpor estas propriedades para o centro metálico pela simples modificação dos grupos presentes nas posições 3-5 do anel pirazol. Os ligantes poli(pirazolil)borato são classificados de acordo com o número de anéis pirazol ligados ao átomo de boro, desta maneira três diferentes tipos de ligantes são conhecidos e denominados de bis- tris- e tetrakis pirazolil, $[X_{4-n}B(RR'Pz)_n]^-$ ($X = H$, alquila, arila, NR_2 , SAr ; $RR' =$ grupos pirazolil substituídos; $n = 2,3,4$), como mostra a Figura I.2.

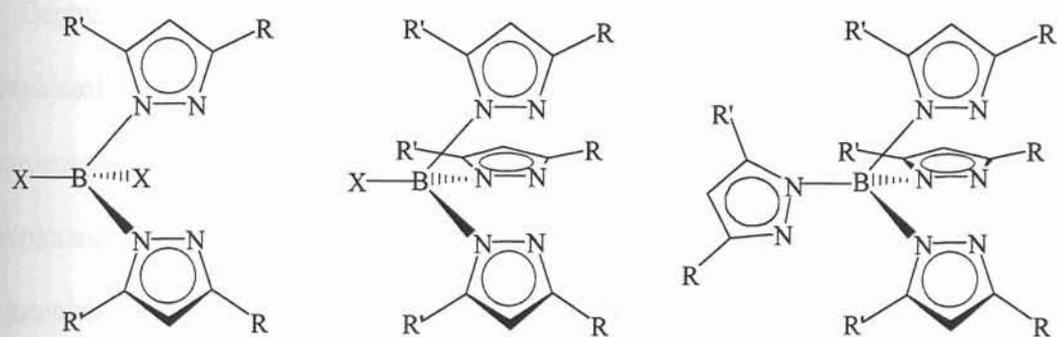


Figura I.2 Ligantes bis-, tris- e tetrakis(pirazolil)borato.

Um importante fator, em todos os compostos poli(pirazolil)boratos, é a presença de uma anel de seis membros denominados genericamente por $RR'B(\mu\text{-pz})_2M$. Devido aos ângulos e distâncias de ligação, os anéis apresentam quase sempre uma estrutura de bote, onde o grupo R' está sempre posicionado em direção ao centro metálico, podendo ou não configurar uma ligação $R'-M$.

O modo de coordenação do ligante poli(pirazolil)borato (Figura I.3), permite uma analogia com o escorpião, considerando o modo como este ataca sua presa: as suas duas garras idênticas [= (pz)₂], as quais segura a presa e, ao final, procede curvando a cauda (= grupo R' pseudoaxial) para picar sua vítima. Esta analogia permitiu nomear esta classe de compostos como “*Ligantes Escorpionatos*”.

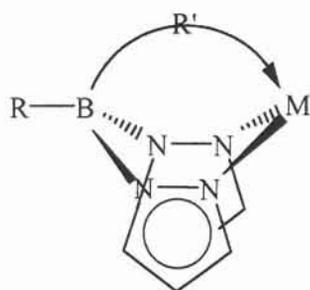


Figura I.3. Modo de coordenação do ligante polipirazolilborato.

Dentre a classe dos compostos nitrogenados poli(pirazolil)boratos, os ligantes tris(pirazolil)boratos, têm sido utilizados extensivamente na química dos compostos de coordenação e de organometálicos. Devido à enorme variedade de ligantes tris(pirazolil)borato existentes, se tornou necessário a criação de um sistema de nomenclatura. Desta forma, o ligante tris(pirazolil)borato é representado pela abreviação [Tp].

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

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

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

Estão presentes, ainda, entre estes ligantes, algumas diferenças estéricas como o ângulo de cone, superior a 180° em todos ligantes Tp, com o menor ligante Tp sendo similar ao maior ligante Cp (seção I.6.2). Existem, também, algumas diferenças eletrônicas, como a doação σ , a qual é melhor efetuada pelos ligantes Tp (seção I.6.3).

I.6.1 – Métodos de Síntese

Os ligantes bis e hidrotris(pirazolil) borato são geralmente preparados como derivados de potássio, através da reação direta do KBH_4 com o pirazol ($\text{RR}'\text{pZH}$) apropriado, como ilustrado na Fig. I.4.

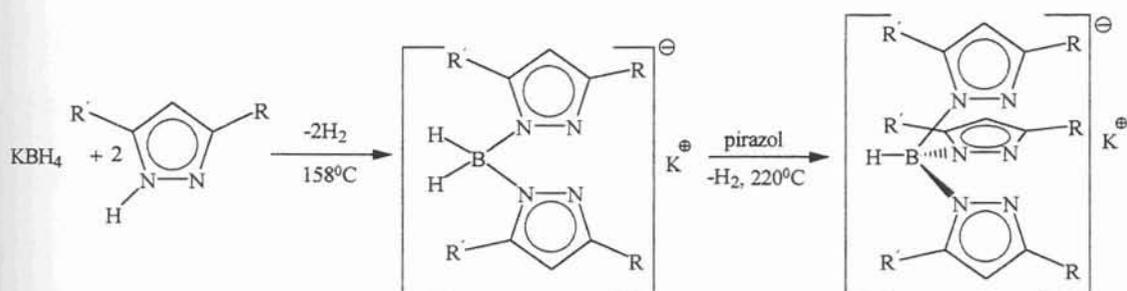


Figura I.4. Síntese dos derivados $\text{K}[\text{Bp}^{\text{RR}'}]$ e $\text{K}[\text{Tp}^{\text{RR}'}]$

A reação é extremamente comum, e tem sido aplicada para diferentes derivados. No entanto, se os substituintes alquila do pirazol não são equivalentes ($\text{R} \neq \text{R}'$), um problema pode ser encontrado, devido à formação de produtos isoméricos. Nestes produtos, tanto o substituintes R quanto R' podem ocupar a posição-3 do ligante poli(pirazolil)borato. Contudo, se a diferença estérica entre R e R' é grande, existe uma forte tendência dos substituintes alquila maiores ocuparem as posições-3 do ligante poli(pirazolil)borato

(visto que isto reduz as interações estéricas que poderiam surgir em torno do átomo de boro, caso os substituintes maiores ocupassem as posições-5), e, assim, um único isômero é obtido. Um exemplo semelhante é observado para $R = {}^t\text{Bu}$ e $R' = \text{H}$, no qual resulta a formação de um derivado tris(pirazolil)hidroborato com simetria- C_3 , $[\text{Tp}^t\text{Bu}]$. Ao contrário, se R e R' possuem efeitos estéricos semelhantes, não existe nenhuma preferência pronunciada por um ou outro substituinte em ocupar a posição-3, então derivados com simetria C_s podem ser obtidos adicionalmente àqueles com simetria C_3 (Fig. I.5)^{41,42}. O uso de derivados pirazol simétricos ($R = R'$) naturalmente elimina problemas como este.

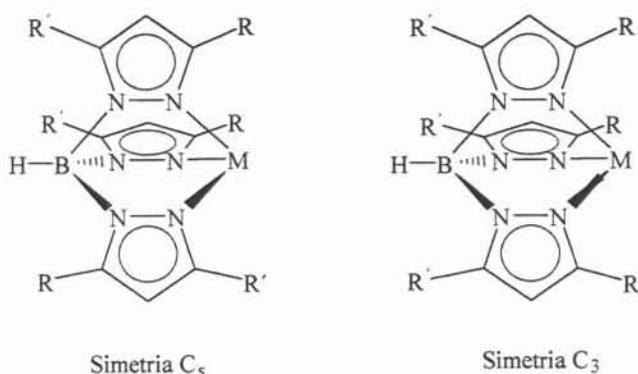


Figura I.5. Isômeros possíveis para derivados $[\text{Tp}^{\text{RR}'}]$ se R e R' tem efeitos estéricos similares.

Os derivados de potássio obtidos a partir da mistura de reação não são isolados na forma pura, e os produtos brutos são, frequentemente, convertidos diretamente nos complexos de tálio através de metátese, tanto com nitrato de tálio ou acetato de tálio [Equações (1) e (2)].



Complexos $M[Tp^{RR'}]$ ($M = Li, Na, Cs, R_4N^+$) podem também ser obtidos através de reações do derivado monoprotonado $H[Tp^{RR'}]$ com MOH^{43} . Ambos os complexos $M[Tp^{RR'}]$ e $M[Bp^{RR'}]$ são compostos de partida úteis para a preparação de complexos poli(pirazolil)borato.

I.6.2 - Efeitos Estéricos

Estudos têm demonstrado que uma substituição apropriada na posição três do pirazol cria um efeito estérico sobre o centro metálico, o qual pode ser definido por um ângulo de cone (θ) e por um ângulo de cunha (ω) (Figura I.6). O ângulo de cone proporciona uma medida da cobertura protetora que envolve o centro metálico, enquanto o ângulo de cunha indica o espaço disponível entre os planos dos grupos pirazol substituídos.

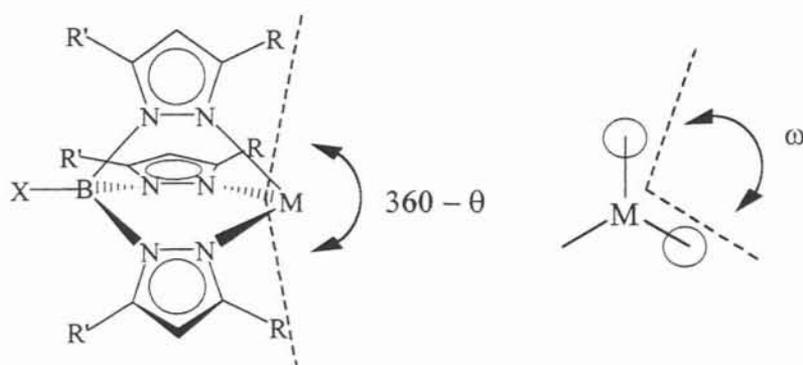


Figura I.6. Ângulo de cone e de cunha dos ligantes tris(pirazolil)borato.

Os valores de ambos os ângulos para alguns ligantes são listados na Tabela I.2. Através da tabela, observa-se que o ângulo de cunha diminui e o ângulo de cone aumenta substancialmente através da série $\{\text{Tp}\}$ (91 e 199°) > $\{\text{Tp}^{\text{Me}_2}\}$ (75 e 236°) > $\{\text{Tp}^{\text{iPr},4\text{Br}}\}$ (36 e 262°) > $\{\text{Tp}^{\text{tBu}}\}$ (35 e 265°). Embora o ligante $\{\text{Tp}^{\text{Ms}}\}$ (Ms = mesitila), com um ângulo de cone de 281° e um ângulo de cunha de 7°, represente um dos derivados do tris(pirazolil)borato mais impedido estericamente, o ligante $\{\text{Tp}^{\text{tBu}}\}$ é o que tem sido mais utilizado dentre aqueles ligantes que proporcionam um maior efeito estérico. O efeito estérico, proporcionado pelos substituintes *t*-butila na posição três do anel pirazol, faz com que o ligante $\{\text{Tp}^{\text{tBu}}\}$ crie um ambiente que estabiliza fortemente a formação de complexos tetracoordenados, em detrimento de complexos com número de coordenação superiores. Além disso, a presença de substituintes alquila, como a *t*-butila, proporcionam uma ferramenta espectroscópica inestimável para o monitoramento da reatividade dos complexos.^{40b}

Da mesma forma que a substituição na posição 3 afeta o ambiente em torno do metal, a substituição na posição 5 protege a ligação B-H, inibindo a degradação do ligante. A proteção estérica proporcionada por grupos metilas do ligante $[\text{Tp}^{\text{tBu},\text{Me}}]$ tem permitido a síntese de complexos que não eram obtidos a partir de sistemas $[\text{Tp}^{\text{tBu}}]$. Quando comparada à substituição na posição 3, a substituição de grupos alquila na posição 5 não exerce forte influência sobre o centro metálico, entretanto, o aumento das interações estéricas entre os substituintes na posição 5, proporciona uma maior força de ligação entre os grupos pirazol e o centro metálico.^{40b}

Tabela I.2. Ângulo de cone(θ) e de cunha(ω)de alguns ligantes Tp e Cp.⁴⁰

Ligante	θ ($^{\circ}$)	ω ($^{\circ}$)
Tp ^{Ms}	281	7
Tp ^{tBu}	265	35
Tp ^{iPr,4Br}	262	36
Tp ^{Ph,Me}	250	32
Tp ^{Tn}	246	
Tp ^{Me2}	236	75
Tp ^{Ph}	235	
Tp	199	91
Cp*	182	-
Cp	150	-

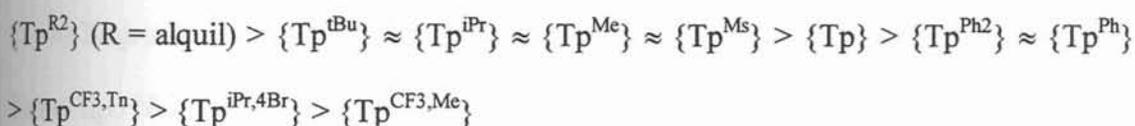
1.6.3 - Efeitos Eletrônicos

Dados experimentais, a fim de avaliar a capacidade de eletrodoação dos ligantes Tp com outros substituintes que não sejam o H e Me, são escassos. Entretanto, é possível estimar os efeitos estereoeletrônicos para ligantes com substituintes mais volumosos, com base em dados adquiridos para Tp e Tp^{Me_2} , muitos dos quais obtidos durante estudos objetivando comparar estes ligantes com seus análogos isoeletrônicos Cp e Cp^* , utilizando ânions ou radicais $LM(CO)_3$ ($L = Tp, Tp^{Me_2}, Cp$ ou Cp^* ; $M = Cr, Mo$ ou W).^{40c}

As diferenças entre os ligantes Tp e Cp, quando se trata de efeitos eletrônicos, podem ser avaliadas a partir dos valores de frequência de estiramento ν_{CO} na região do infravermelho, e dos potenciais de oxidação dos ânions metal carbonilas.⁴⁴ Os menores potenciais de oxidação e as menores energias da frequência de estiramento ν_{CO} para os complexos contendo ligante Tp em relação àqueles contendo ligante Cp, sugerem que o ligante Tp é melhor eletrodoador. A substituição de H por Me nas posições 3 e 5 do anel pirazol, resulta no deslocamento dos potenciais de oxidação e das frequências de estiramento ν_{CO} dos ânions para valores menores. Esta observação, juntamente com medidas de potencial de oxidação e redução para outros complexos, incluindo $CpRuTp^{RR'}$ ($Tp^{RR'} = Tp$ e Tp^{Me_2}) e o conjunto Cp_2Fe, Cp^*_2Fe e Tp_2Fe , determinam a seguinte série de capacidade de eletrodoação dos ligantes: $Tp^{Me_2} > Tp \sim Cp^* > Cp$.^{40c}

As propriedades eletrônicas dos ligantes Tp mais impedidos estericamente, podem ser obtidas mediante comparação dos dados de frequências de estiramento ν_{CO} para uma variedade de compostos que diferem apenas nos substituintes do anel pirazol. Valores maiores de frequências de estiramento ν_{CO} , refletem uma menor densidade eletrônica no centro metálico, diminuindo a eletrodoação para os ligantes $Tp^{RR'}$. Apesar de ser perigoso

exercer uma comparação com base em dados tão limitados, sem informações experimentais e/ou teóricas que os confirmem, pode-se distinguir uma série que ordene os ligantes $Tp^{RR'}$ de acordo com a capacidade de eletrodoação:^{40c}



1.7 – Os Polímeros de Ultra Alto Peso Molecular

1.7.1 – Principais características

1.7.1.1 – Exposição à luz do sol

O polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM), assim como a maioria dos polímeros sintéticos, é sujeito a reações de degradação induzidas por radiação ultravioleta e oxigênio. O material degradado mostra alterações do aspecto visual, aumento de densidade, e redução da resistência à abrasão, da resistência ao impacto e das propriedades de tração. A radiação responsável pelo início do processo de envelhecimento dos plásticos é uma componente da luz solar, direta ou refletida, com comprimento de onda entre 290 e 400 nm.

As resinas de polietileno de ultra alto peso molecular possuem, de forma geral, boa resistência à incidência de luz solar quando comparadas a outras poliolefinas. Nas aplicações sujeitas à exposição apenas indireta (à sombra), este material tem sido usado sem nenhum tipo de proteção especial, apresentando bom desempenho durante toda a sua vida útil sem mostrar sinais de degradação. Por outro lado, se a aplicação exige exposição

direta aos raios solares, como isoladores elétricos, defensas marinhas, e alguns usos em mineração, recomenda-se a proteção apropriada do polímero.

I.7.1.2 - Proteção contra radiação ultravioleta

a) Negro de Fumo como Absorvedor de Luz - A incorporação de 2,5% de Negro de Fumo tipo N-220 homogeneamente disperso proporciona durabilidade de muitos anos e é a forma mais simples e econômica de proteção. Apesar de eficiente, o NF tem o inconveniente da cor. Quando o produto final não pode ser preto, deve-se usar proteção química.

b) Proteção Química - Resultados práticos têm mostrado que os inibidores de radicais livres tipo aminas estericamente impedidas apresentam melhor desempenho em relação aos absorvedores químicos. A concentração típica de uso das aminas está na faixa de 0,05 a 0,3%. Em geral, considera-se que a incorporação de 0,05% de inibidores tipo amina proporciona durabilidade de aproximadamente cinco anos.

O tempo de vida útil de um componente do PEUAPM exposto, mesmo que indiretamente, a radiações ultravioletas, pode variar bastante conforme a sua posição geográfica, a época do ano e o ambiente refletor. Recomenda-se que um estudo de durabilidade para determinação da aditivação correta para cada nova aplicação, seja feito caso a caso.

I.7.1.3 - Resistência à compressão

A deformação do PEUAPM, quando submetido à compressão, depende da carga aplicada, da temperatura e do tempo. A deformação permanente, a que fica depois da carga ter sido retirada por um longo tempo, também é função dos três fatores mencionados anteriormente. Esta característica, chamada de fluência ou "creep", é típica da maioria dos materiais plásticos, e é devida ao seu comportamento viscoelástico.

- Deformação elástica - Deformação e recuperação imediatas. Ocorrem no instante da aplicação e da retirada da carga. A recuperação é completa.
- Deformação retardada - A deformação e a recuperação são gradativas ao longo do tempo. A recuperação também é completa.
- Deformação plástica - É uma deformação permanente e também dependente do tempo. Não há recuperação.

I.7.1.4 - Resistência química

O polietileno de ultra alto peso molecular é extremamente resistente a uma ampla gama de produtos químicos. O material é quase totalmente inerte, o que faz com que seja indicado para uso em praticamente todos os tipos de ambientes agressivos ou corrosivos a temperaturas moderadas. Mesmo a temperaturas elevadas, só é atacado por solventes aromáticos ou halogenados e por oxidantes fortes como ácido nítrico e oleum.

I.7.1.5 - Trabalho a baixas temperaturas

Talvez uma das mais interessantes características do PEUAPM seja a sua capacidade de trabalho a baixas temperaturas. Mesmo estando próximo do zero absoluto, onde

praticamente nenhum outro polímero de engenharia pode ser usado, o material mantém suas propriedades úteis, de impacto, de abrasão, inércia química e as demais, inclusive a de deslizamento. A Temperatura de Transição Vítrea - TG (temperatura abaixo da qual a fratura deixa de ser dúctil, ou seja, o material passa a romper sem alongamento) deste polímero é menor que -269°C (4°K a temperatura do hélio líquido!).

O polietileno de ultra alto peso molecular é o material ideal para peças técnicas ou revestimentos que precisem de bom desempenho em aplicações criogênicas ou expostas a condições climáticas rigorosas tais como: indústrias químicas, de gases liquefeitos, de refrigeração, naval e portuária, ferroviária, meteorológica, militar, alimentícia, farmacêutica, veterinária, agropecuária, abatedouros, frigoríficos, transportadores, pesquisas criogênicas, artigos esportivos e de recreação na neve e no gelo, além de muitas outras.

I.7.1.6 - Resistência ao Desgaste por Abrasão em Lama de Areia

O PEUAPM apresenta uma das maiores resistências ao desgaste por abrasão dentre os materiais de engenharia. Como o material não se desgasta quando submetido aos ensaios convencionais, foram desenvolvidos métodos de teste especiais, como este empregado pela Polialden.

Princípio Básico - O método consiste na geração de uma ação abrasiva de alta capacidade de desgaste à temperatura ambiente, sem impacto e sem tensionamento, semelhante à das aplicações mecânicas mais comuns.

As amostras presas a uma haste giram em uma suspensão de areia em água por tempo suficiente para gerar uma perda por desgaste. Para cada material, a abrasão é medida por perda de peso e convertida em perda volumétrica pela sua densidade.

O ensaio gera resultados adimensionais de desgaste volumétrico relativo a um padrão de aço carbono tipo SAE 1020, cujo índice é igual a 100. Um índice menor do que 100 indica que o material é mais resistente que o aço. Quanto menor for este índice, maior é a resistência à abrasão do material.

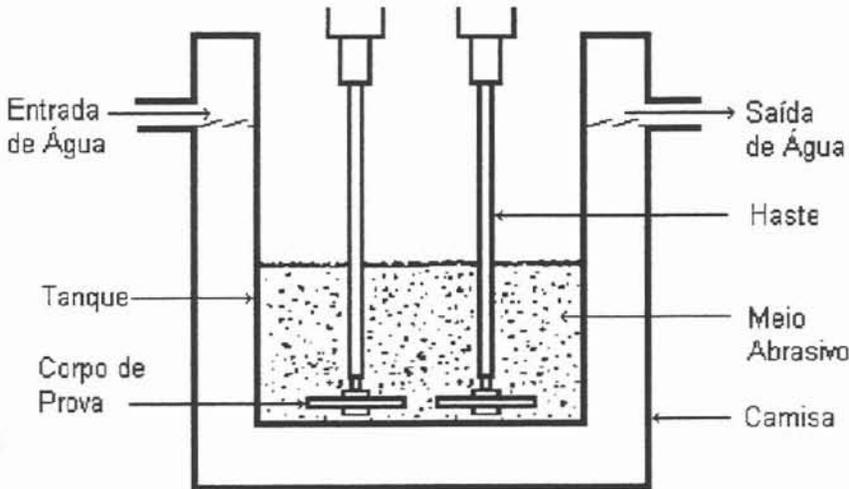


Figura I.7. Equipamento utilizado para verificar o desgaste por Abrasão

I.7.2 - Aplicações

I.7.2.1 Roletes para mineração

O PEUAPM é particularmente apropriado para confecção de roletes usados em sistemas de correias transportadoras na indústria de mineração. Os roletes feitos com este

material proporcionam grandes vantagens quando comparados com os feitos de aço ou mesmo de outros materiais plásticos, pelos seguintes motivos:

- 1- São muito simples: feitos de PEUAPM maciço, sem rolamentos, e sem selos;
- 2- Proporcionam movimentos macios e suaves: são totalmente silenciosos, amortecem as vibrações, e não travam nunca;
- 3- Não requerem nenhum tipo de manutenção: não precisam de lubrificação, não sofrem incrustações, e resistem à corrosão mesmo em ambientes agressivos;
- 4- Proporcionam grande economia : possuem longa vida útil, reduzem o consumo de energia, evitam o desgaste prematuro da correia e menor inércia rotacional, que reduz o tensionamento na correia e o pico de consumo de energia durante a partida e aceleração.

Os roletes de polietileno de ultra alto peso molecular são indicados para velocidades de até 380 RPM, equivalente a 120 m/min nos de 4 polegadas ou 150 m/min nos de 5 polegadas.

1.7.2.2 Soldagem com placa aquecida

Semi-acabados como chapas, tarugos e tubos de PEUAPM podem ser soldados entre si de forma rápida e segura pelo método de fusão por placa aquecida, atingindo de 80 a 100% de resistência. A mesma metodologia pode ser empregada para soldas de topo, em ângulo ou por sobreposição.

1.7.2.3 - Soldagem por atrito

O polietileno de ultra alto peso molecular, quando friccionado contra si mesmo, gera um forte aquecimento que chega a fundir as superfícies de contato. Esta propriedade,

quando explorada sob condições controladas, proporciona um excelente método de soldagem de partes ou peças de seção circular, tais como: tarugos, tubos e flanges, empregando equipamentos simples em geral já disponíveis na oficina. O método ainda é particularmente útil para o fechamento, praticamente sem deixar vestígios de emenda, de furos abertos por engano, ou onde é requerida total estanqueidade.

I.7.2.4 - Semi-acabados de PEUAPM

Os semi-acabados de ultra alto peso molecular são oferecidos ao mercado em uma ampla gama de formas básicas padronizadas que podem ser tarugos, perfis, tubos, chapas ou blocos. O trabalho destas peças é incrivelmente fácil, rápido, limpo e agradável, quando comparado com metais, madeira ou mesmo com outros plásticos de engenharia. Além de tudo, o material jamais se quebra ou trinca, o que contribui mais ainda para que o custo final de usinagem fique excepcionalmente baixo.

I.7.2.5 - PEUAPM em engarrafadoras

O PEUAPM tem um conjunto excepcional de propriedades que fazem dele o material plástico mais indicado para uso em equipamentos de engarrafamento e transporte nas indústrias alimentícia, química e farmacêutica. Estas propriedades são: resistência, não aderência, deslizamento, durabilidade, durabilidade; e economia. Um exemplo de material é descrito na Figura I.8.

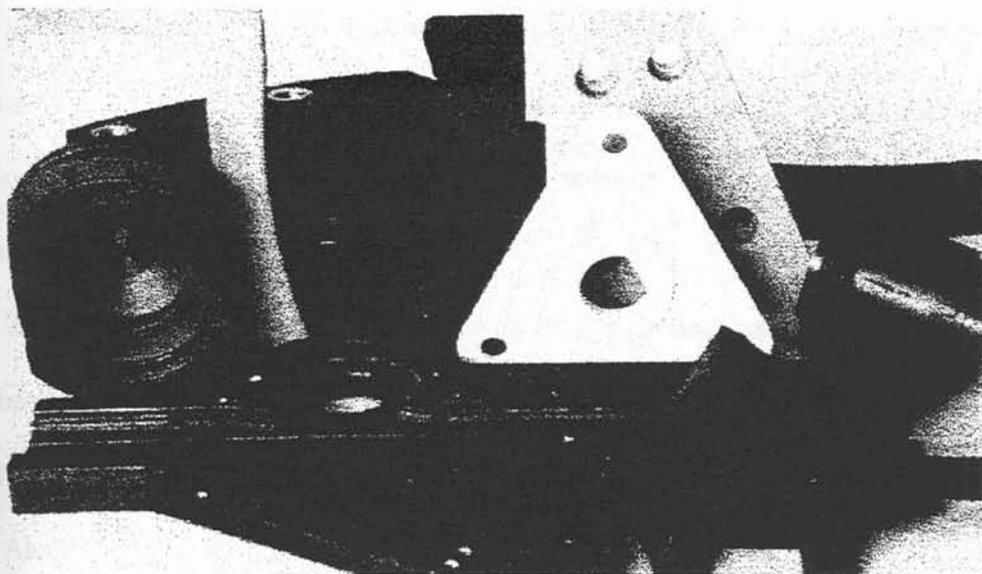


Figura I.8. Exemplo de material produzido com PEUAPM.

O polietileno de ultra alto peso molecular substitui com grandes vantagens o aço inoxidável, alumínio, bronze e mesmo outros materiais plásticos na construção de máquinas, pois:

1- Proporciona movimentos macios e suaves, elimina ruídos, tem baixíssimo coeficiente de atrito, absorve impactos e trepidações, e não precisa de lubrificação.

2- É particularmente apropriado para contato com alimentos e fármacos: é totalmente inerte e atóxico, não transmite gosto nem cheiro, tem aprovação do FDA e tem aprovação do Instituto Adolfo Lutz;

3- É muito fácil de ser mantido limpo e higienizado: apresenta superfícies não aderentes, não sofre incrustações, não apresenta porosidades, não é afetado pela limpeza com vapor e detergentes, e minimiza o risco de contaminações por resíduos do próprio produto, de lubrificantes e de corrosão;

4- É muito durável: não trinca, não se degrada nem envelhece com o tempo, e tem longa vida útil;

5- Simplifica a manutenção: proporciona maiores intervalos de manutenção, protege e aumenta a vida útil de correntes e correias, é o único material que não danifica as esteiras, reduz o tempo de parada para manutenção, não sofre corrosão nem ataque químico, e aumenta a vida útil da própria máquina;

6- É muito econômico: reduz o consumo de energia, reduz custos de limpeza, é muito mais barato do que o Aço Inoxidável, e é mais barato que os outros plásticos de engenharia;

7- Além do mais, não absorve água, é muito leve, bonito, e pode ser colorido.

O PEUAPM tem mostrado excelente desempenho em todo o tipo de máquinas ligadas à área de embalagem e transporte de garrafas de vidro, latas, garrafas e frascos plásticos tais como: lavadora, enchedora, empacotadora, e rotuladora⁴⁵.

I.7.3 - Comparando PEUAPM com outros termoplásticos

O PEUAPM apresenta um conjunto único de propriedades que, quando comparado com outros materiais empregados em construção de máquinas, se destaca por uma ótima relação custo/benefício. Vem substituindo amplamente componentes feitos tradicionalmente de metais, termofixos reforçados, materiais naturais e mesmo de outros plásticos, com economia e confiabilidade na indústria mecânica. A Tabela I.3 apresenta uma comparação entre as propriedades do PEUAPM e outros termoplásticos de engenharia.

Tabela I.3. - Comparação entre as propriedades do PEUAPM (Tipo 5540 - Polialden) e outros termoplásticos de engenharia.

		Comparativo de Propriedades						
		PEUAPM X Outros termoplásticos						
		Plásticos de Engenharia					Outros	
Propriedades	Unidade	5540	PTFE	PA 6.6	PC	POM	PEAD	PP
Densidade	g/cm ³	0,93	2,18	1,13	1,2	1,41	0,955	0,905
Desgaste por abrasão	(1)	15	72	31	320	110	86	190
Temperatura de Fusão	°C	133	327	260	(2)	170	133	168
Resistência à Tração no escoamento	N/mm ²	25	30	55	60	66	28	27
Alongamento final	%	> 300	250	80	> 100	50	>800	500
Resistência ao Impacto Izod	J/m	N.R.(3)	160	112	800	69	800	800
Dureza	Shore-D	65	55	85	-	-	65	76
	Rockwell-R	-	62	90	120	100	-	70
Temperatura de Deflexão Térmica	°C	80	135	210	142	160	85	95
Coefficiente de dilatação linear	%	0,15	0,16	0,09	0,07	0,11	0,15	0,15
Resistividade Volumétrica 10 [^]	ohm.cm	16	18	12	16	15	16	16
Absorção de água (4)	%	0	0	8,5	0,35	(5)	0	0
Resistência Química		ótima (6)	ótima	média	média	média	boa	boa
Faixa de temp. de operação	°C	ampla	ampla	média	média	média	estreita	estreita
Trincas por tensionamento		não	não	sim	não	sim	sim	sim
Custo por unidade de volume	(7)	1,0	8,71	1,3	1,98	1,6	0,71	0,57

1- Índice de desgaste em lama de areia com padrão de aço carbono = 100 (Boletim Técnico 5.02) 2- Material amorfo - Ponto de Fusão não aplicável 3- Resistência Excepcional 4- Em ambiente saturado - imerso em água 5- Hidrólise progressiva em água quente 6- Boletim Técnico 4.04 - Resistência Química 7- Custo relativo de semi-acabados onde UTEC = 1,00 - Não rompe quando ensaiado conforme ASTM D-256 a 23°C e a -40°C

II. OBJETIVOS

II – Objetivos

Os ligantes tris(pirazolil)borato e imido tem sido utilizados como grupos estabilizadores de metais de transição em alto estado de oxidação. Além disso, recentes estudos demonstraram que complexos de vanádio (V) são efetivos precursores catalíticos na polimerização de olefinas.^{27i-j} Neste contexto, um atrativo campo de pesquisa está relacionado à síntese de compostos de vanádio contendo ligantes, os quais potencialmente podem estabilizar o centro metálico em alto estado de oxidação durante a reação de polimerização, e para tal, os ligantes Tp e imido mostram-se excelentes candidatos. Existem na literatura somente dois compostos de vanádio (V) contendo os ligantes tris(pirazolil)borato e/ou imido, os quais são aplicados na polimerização de olefinas.^{46,47} Estes compostos mostraram-se ativos na polimerização do etileno e propeno em presença de MAO, entretanto a produtividade destes compostos são extremamente baixas em comparação àquelas apresentadas por compostos metalocênicos. Considerando os aspectos citados, esta dissertação teve os seguintes objetivos:

- Efetuar as sínteses de alguns complexos de vanádio (V), contendo os ligantes Tp e imido de fórmula geral $\{L\}V(NR)Cl_2$ (1, $L = {}^{nBu}Tp$; $R = {}^iBu$; 2, $L = Tp^{Ms}$, $R = {}^iBu$; 3, $L = Tp^{Ms*}$; $R = {}^iBu$; 4, $L = {}^{nBu}Tp$; $R = 2,6-{}^iPr_2-C_6H_3$); 5, $L = Tp^{Ms*}$; $R = 2,6-{}^iPr_2-C_6H_3$).
- Investigar o potencial catalítico destes complexos frente a homopolimerização do etileno, verificando a influência de diferentes solventes, cocatalisadores e temperaturas sobre a produtividade e propriedades dos polímeros.
- Verificar a influência da razão $[Al]/[V]$ sobre a produtividade na polimerização do etileno, e nas propriedades dos polímeros obtidos.

- Verificar a influência da razão $[TiBA]/[MAO]$ sobre a produtividade e nas propriedades dos polímeros obtidos.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

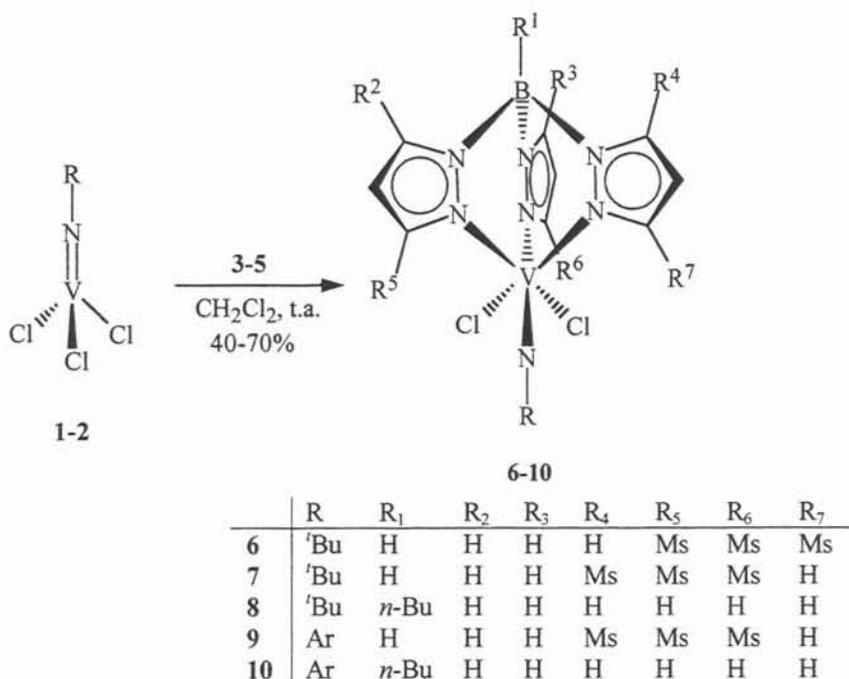
INSTITUTO DE QUÍMICA, UFPA
BIBLIOTECA

III. Resultados e Discussão

III.1. Síntese e caracterização espectroscópica dos compostos de vanádio

(V) contendo os ligantes tris(pirazolil)borato e imido.

A substituição de um átomo de cloro nos compostos vanádio-imido $V(NR)Cl_3(THF)_n$ (**1-2**) (**1**, $R = ^tBu$, $n = 0$; **2**, $R = 2,6\text{-}^iPr_2\text{-}C_6H_3$, $n = 1$) pelos ligantes tris(pirazolil)borato (**3-5**) (**3**, hidrottris(3-mesitila pirazolil)borato = Tp^{Ms} ; **4**, hidrobis(3-mesitila pirazolil)(5-mesitila pirazolil)borato = Tp^{Ms*} ; **5**, *n*-butiltris(pirazolil)borato = ^{nBu}Tp) em CH_2Cl_2 à temperatura ambiente, resultou na formação dos complexos de vanádio (V) contendo os ligantes imido e tris(pirazolil)borato do tipo $\{L\}V(NR)Cl_2$ (**6**, $L = Tp^{Ms}$, $R = ^tBu$; **7**, $L = Tp^{Ms*}$, $R = ^tBu$; **8**, $L = ^{nBu}Tp$, $R = ^tBu$; **9**, $L = Tp^{Ms*}$, $R = 2,6\text{-}^iPr_2\text{-}C_6H_3$; **10**, $L = ^{nBu}Tp$, $R = 2,6\text{-}^iPr_2\text{-}C_6H_3$) em bons rendimentos, e com relativa estabilidade ao ar (Esquema III.1).*



Esquema III.1

Os complexos de vanádio 6-10 foram caracterizados por espectroscopia na região do IV, RMN de ^1H e ^{13}C , análise elementar, EI-MS, e cristalografia de raios-X (para 6-8).

A reação do $\text{V}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_3$ (1) com $\text{Ti}[\text{Tp}^{\text{Ms}}]$ (3) em CH_2Cl_2 à temperatura ambiente, resultou na formação de um composto marron $\{\text{Tp}^{\text{Ms}}\}\text{V}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2$ (6) com 70% de rendimento. O espectro de RMN ^1H do composto 6 (ver apêndice – C1) apresentou quatro dubletos na razão 2:1:2:1 correspondentes aos H-5 e H-4 dos anéis pirazol, indicando que dois anéis pirazol são equivalentes e estão localizados *trans* aos ligantes cloro. Como esperado, os prótons 3,5 e as metilas 2,4,6 do grupo mesitila aparecem como um conjunto de oito singletos na razão 2:2:2:6:3:6:6:6, como consequência de diferentes deslocamentos químicos dos grupos internos e externos, devido à rotação restrita do anel aromático. Cabe salientar, que o singlete correspondente ao grupo *tert*-butila foi deslocado para campo alto *ca de* 1,00 ppm em relação à sua posição no espectro de RMN ^1H do composto de partida $\text{V}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_3$, indicando claramente o efeito anisotrópico dos grupos mesitila sobre o grupo N^tBu .

O complexo $\text{V}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_3$ (1) reagiu com 1 equiv. de $\text{Ti}[\text{Tp}^{\text{Ms}*}]$ (4) proporcionando a formação do complexo $\{\text{Tp}^{\text{Ms}*}\}\text{V}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2$ (7) de coloração marron em 55% de rendimento. O espectro de RMN ^1H de 7 apresenta seis dubletos e seis singletos na região entre 8,0 e 5,9 ppm, correspondentes aos prótons 3, 4 e 5 do pirazol e aos prótons 3', 5' do grupo mesitila, indicando a não equivalência dos anéis pirazol em consequência da presença de um anel pirazol, contendo o grupo mesitila na posição-3, localizado *trans* ao grupo imido (Figura III.1). Os dados obtidos através do espectro de RMN para o $\text{Tp}^{\text{Ms}*}$ são consistentes com a estrutura de simetria C_s . A estereoseletividade para esta reação,

* Estes complexos, no estado sólido, são estáveis ao ar por várias horas, entretanto quando os mesmos estão em solução se decompõe rapidamente ao entrar em contato com oxigênio.

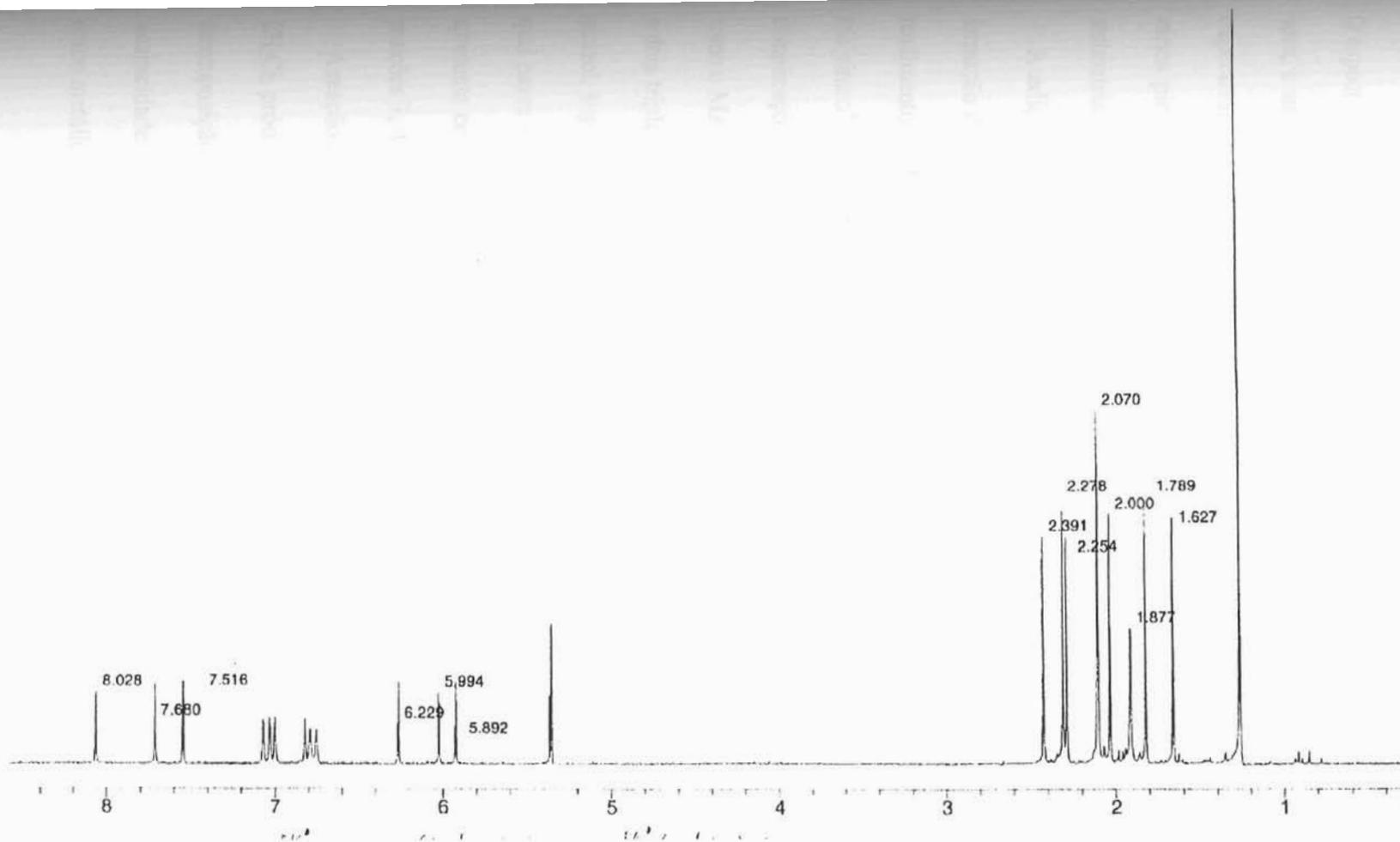


Figura III.1 – Espectro RMN $^1\text{H}\{^{13}\text{C}\}$ do complexo 7.

com respeito à formação de somente um isômero, pode ser entendida como consequência dos efeitos estéricos dos grupos mesitilas na posição-3 do anel pirazol e do grupo N^tBu. O espectro de RMN ¹H mostra ainda a presença de oito singletos na região entre 2,4-1,6 ppm, e um singlete em 1,23 ppm atribuído às metilas 2', 4'e 6' e ao grupo *tert*-butil, respectivamente. O espectro de RMN ¹³C{¹H} de **7** em CD₂Cl₂ mostra, como esperado, vários picos relativos aos carbonos dos anéis pirazol e grupos mesitila, refletindo na assimetria desta molécula.

A adição de 1 equiv. de Na[ⁿBuTp] (**5**) ao V(N^tBu)Cl₃ (**1**) em CH₂Cl₂ resultou na formação de {ⁿBuTp}V(N^tBu)Cl₂ (**8**), o qual foi isolado como um sólido verde em 52% de rendimento depois da recristalização em CH₂Cl₂/hexano. O uso do ligante tris(pirazolil)borato contendo o grupo alquil-B foi incentivado principalmente para evitar complicações relacionadas a possíveis reações da ligação H-B com agentes alquilantes, como o MAO. O espectro de RMN ¹H de **8** (ver apêndice - C2) apresenta quatro dubletos e dois tripletos na razão 2:1:2:1 e 2:1, respectivamente, atribuídos aos prótons do anel pirazol, sugerindo que o ligante coordenado ⁿBuTp é seccionado por um espelho plano, o qual passa através de um anel pirazol e do grupo imido. O espectro de RMN ¹³C{¹H} apresenta como esperado seis picos com razão 2:1 para os carbonos do anel pirazol nas posições 3, 4 e 5.

A reação do V(NAr)Cl₃·THF (**2**) (Ar = R = 2,6-ⁱPr₂-C₆H₃) com 1 equiv. do TITp^{Ms} em CH₂Cl₂ produziu um sólido marron, e seu espectro de RMN ¹H mostrou provavelmente a decomposição de ambos compostos de partida. Este resultado é esperado, considerando a incapacidade do ligante hidrottris(3- mesitila pirazolil)borato (**3**) de coordenar-se ao centro metálico na forma tridentada, devido aos efeitos estéricos entre os grupos mesitilas

presentes na posição 3- do anel pirazol e grupo imido (NAr). Por outro lado, a reação de **2** com 1 equiv. de **4** em CH₂Cl₂ resultou na formação do complexo {Tp^{Ms*}}V(NAr)Cl₂ (**9**), o qual apresenta-se sob a forma de um pó marron com 40% de rendimento, após recristalização em CH₂Cl₂/pentano. O espectro de RMN ¹H de **9** é bastante semelhante ao do composto **7** (Figura III.2). Como esperado, ocorre a formação de somente um isômero, e o anel pirazol contendo o grupo mesitila na posição-5 está *trans* ao ligante cloro.

Os seis dubletos na razão 1:1:1:1:1:1 correspondentes ao H-3(5) e H-4 do anel pirazol indicam a conformação *trans*. Adicionalmente, o espectro de RMN ¹H de **9** apresenta seis singletos na região 7,1-6,5 ppm, relativos aos prótons 3', 5' do grupo mesitila e um conjunto de 9 singletos na razão 3:3:3:3:3:3:3:3:3 atribuídos aos grupos metila nas posições 2', 4', e 6' do grupo mesitila. Com respeito à ressonância do NAr, o espectro de RMN ¹H de **9** mostra que os dois substituintes -CHMe₂ do grupo =NAr dão origem a quatro dubletos na razão 3:3:3:3 e dois septetos na razão 1:1, mostrando que os grupos metila e Ar não giram livremente em torno dos eixos de ligação -C-Ar e =N-Ar, como consequência da presença do grupo mesitila na posição-3 de um ligante pirazol.

A reação de **2** com 1 equiv. de **5** resulta na formação do composto {ⁿBuTp}V(NAr)Cl₂ (**10**), o qual pode ser isolado como um sólido verde, com rendimento de 61% após recristalização em CH₂Cl₂/pentano. O espectro de RMN ¹H em CD₂Cl₂ (ver apêndice - C3) apresenta quatro dubletos e dois tripletos na razão 1:2, correspondendo aos prótons 5-, 4- e 3- do pirazol, indicando que dois anéis pirazol *trans* aos ligantes cloro são equivalentes. A presença de um septeto a 4,12 ppm e um dubleto na região de 1,14 ppm atribuídos as ressonâncias -CHMe₂, indicam claramente que o grupo Ar gira livremente sob o eixo de ligação =N-Ar.

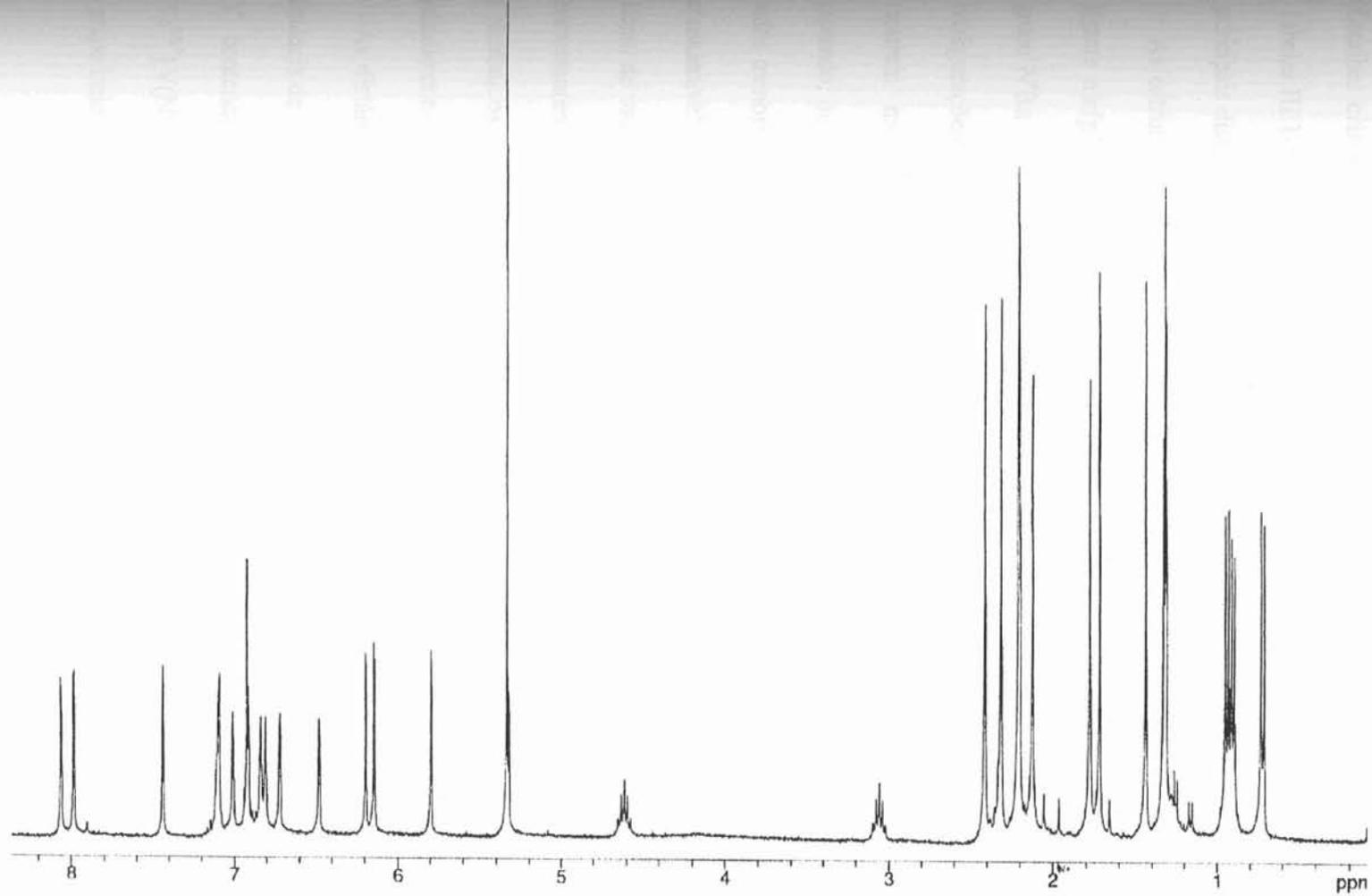


Figura III.2 – Espectro RMN $^1\text{H}\{^{13}\text{C}\}$ do complexo **9**.

III.2. Análises de difração de raios-X dos compostos 6-8.

As estruturas moleculares de **6-8** foram determinadas por difração de raios-X. Detalhes cristalográficos e principais ângulos e distâncias de ligação são listados nas Tabelas III.1-III.3. As estruturas cristalinas e moleculares dos complexos, bem como as principais distâncias e ângulos de ligação são mostrados nas Figuras III.3-III.5.

As estruturas cristalinas de **6-8** consistem em unidades monoméricas contendo o ligante tris(pirazolil)borato coordenado de forma tridentada, dois átomos de cloro e o grupo N^tBu definindo uma geometria octaédrica em torno do átomo de vanádio. Estas configurações são consistentes com os espectros de RMN 1H e RMN $^{13}C\{^1H\}$, os quais mostram moléculas estereoquimicamente rígidas à temperatura ambiente. Como esperado, os ângulos N-V-N formados a partir dos átomos doadores do anel pirazol são todos menores que 90° , permitindo que a face formada pelos outros três ligantes seja consideravelmente aberta. A presença de diferentes tipos de ligantes Tp coordenados ao átomo de vanádio, e outros ligantes como cloro e ciclopentadienila produzem variações interessantes nas distâncias de ligações e ângulos, como consequência de efeitos estéricos e eletrônicos. A comparação de parâmetros estruturais selecionados dos complexos de vanádio contendo o grupo imido é fornecido na Tabela III.4.

As distâncias da ligação V-Cl para **6-8** estão entre 2,233(4)-2,295(3)Å. A maior distância de ligação V-Cl para **8**, quando comparada aos complexos similares de vanádio (V) contendo os ligantes tris(pirazolil)borato e imido como $\{Tp^{Ms}\}V(N^tBu)Cl_2$ (**6**), $\{Tp^{Ms*}\}V(N^tBu)Cl_2$ (**7**), $\{Tp\}V(N^tBu)Cl_2$ (**11**), compostos análogos de vanádio contendo o grupo imido $V(N^tBu)Cl_3$,³² e complexos $CpV(N^tBu)Cl_3$,⁴⁸ indicam que o ligante ^{nBu}Tp é

melhor doador de elétrons. Estes dados sugerem a seguinte tendência com relação à doação de elétrons dos ligantes: ${}^{\text{nBu}}\text{Tp} > \text{Tp} > \text{Tp}^{\text{Ms}} \sim \text{Tp}^{\text{Ms}^*} > \text{Cp} > \text{Cl}$.

O fato do ${}^{\text{nBu}}\text{Tp}$ ser melhor doador de elétrons quando comparado com os ligantes Tp, Cl e Cp resulta numa maior distância da ligação V-N_{imido} para **8**. No entanto, efeitos estéricos resultantes da presença de todos grupos mesitila na posição-3 determinam uma distância maior para a ligação V-N_{imido} e menor ângulo para C-N-V em **6** (1,656 Å, 158,7°) do que aqueles encontrados para **8** (1,644 Å, 168,9°) e **11** (1,638 Å, 172,2°). Além disso, a presença de um grupo mesitila na posição-5 do anel pirazol aumenta o ângulo em 6,6°, resultando em um ângulo C-N-V igual a 165,3° para **7**.

Conseqüentemente, a distância da ligação V-N(7) para **6** é um pouco maior do que em **7**, indicando neste último caso que o grupo imido está mais fortemente ligado ao átomo de vanádio e, conseqüentemente, existe uma forte doação π do N para o V.

As distâncias médias das ligações V-N_{pirazol} para **8** e **11** são idênticas. Por outro lado, a presença dos grupos mesitila nas posições-3(5) do anel pirazol resulta em uma distância maior das ligações V-N_{pirazol} para **6** e **7** (média 2,195 Å) quando comparada com aquelas encontradas para **8** e **11** (Tabela III.4). Distâncias mais longas M-N_{pirazol}, em conseqüência da presença do ligante Tp, que apresenta grande impedimento estérico, foram observadas no caso do titânio, ferro e manganês.⁴⁹

INSTITUTO DE QUÍMICA, UFPA
BIBLIOTECA

Tabela III.1. Resumo dos Dados Cristalográficos para os complexos 6-8

complexo	6	7	8·2THF
Fórmula empírica	C ₄₃ H ₅₆ BCl ₂ N ₇ V	C ₄₀ H ₅₀ BCl ₂ N ₇ V	C ₂₁ H ₃₅ BCl ₂ N ₇ OV
MM	803,60	761,52	534,21
T	173(2) K	173 (2)K	210 (2) K
Sistema cristalino	Triclínico	Monoclínico	Monoclínico
Grupo espacial	P1	P2 ₁ /c	Cc
a, Å	12,9331 (3)	8,8745(5)	20,703 (6)
b, Å	12,9437 (2)	21,7019 (11)	11,470 (3)
c, Å	14,3574 (3)	21,2961 (6)	22,582 (6)
α, deg	78,560 (1)	90	90
β, deg	84,901 (1)	100,046	98,80 (2)
γ, deg	65,184 (1)	90	90
V, Å ³	2138,14 (7)	4038,6	5299,3 (3)
Z	2	4	8
D(calc.), g cm ⁻³	1,248	1,252	1,339
Coef. abs., mm ⁻¹	0,396	0,415	0,603
F(000)	850	1604	2240
Tamanho do cristal, mm	0,45 x 0,40 x 0,06	0,50 x 0,05 x 0,01	0,385 x 0., 84 x 0,060
θ (região de coleta de dados)	1,45 à 25,29°	1,35 à 25,08°	2,0 à 25,0°
Reflexões coletadas	10597	19834	4729
Reflexões independentes [I >2σ(I)]	7161 (R _{int} = 0,0492)	7114 (R _{int} = 0,0492)	4729 (R _{int} = 0,0000)
Dados/Parâmetros	7157/474	7113/220	4729/486
Precisão na medida F ²	1,007	1,006	1,103
structure soln	direct methods ^a	direct methods ^a	direct methods ^a
Índice final [I >2σ(I)]	R1= 0,0760, ^b wR2 = 0,1982 ^c	R1= 0,1473, ^b wR2 = 0,2363 ^c	R1= 0,0494, ^b wR2 = 0,1187 ^c
R1 ^b /wR2 ^c			
Índice R (todos os dados)	R1 = 0,1044, ^b wR2 = 0,2240 ^c	R1= 0,3647, ^b wR2 = 0,3364 ^c	R1= 0,0782, ^b wR2 = 0,1406 ^c
R1 ^b /wR2 ^c			
Máxima densidade residual, eÅ ⁻³	1,028	0,433	0,506,

^a SHELXTL-Plus version 5, Siemens Industrial Automation, Inc., Madison, WI. ^b $R1 = \sum |F_0| - |F_c| / \sum |F_0|$.

^c $wR2 = [\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2] / \sum [w(F_0^2)^2]]^{1/2}$, where $w = q/\sigma^2(F_0^2) + (aP)^2 + (bP)$

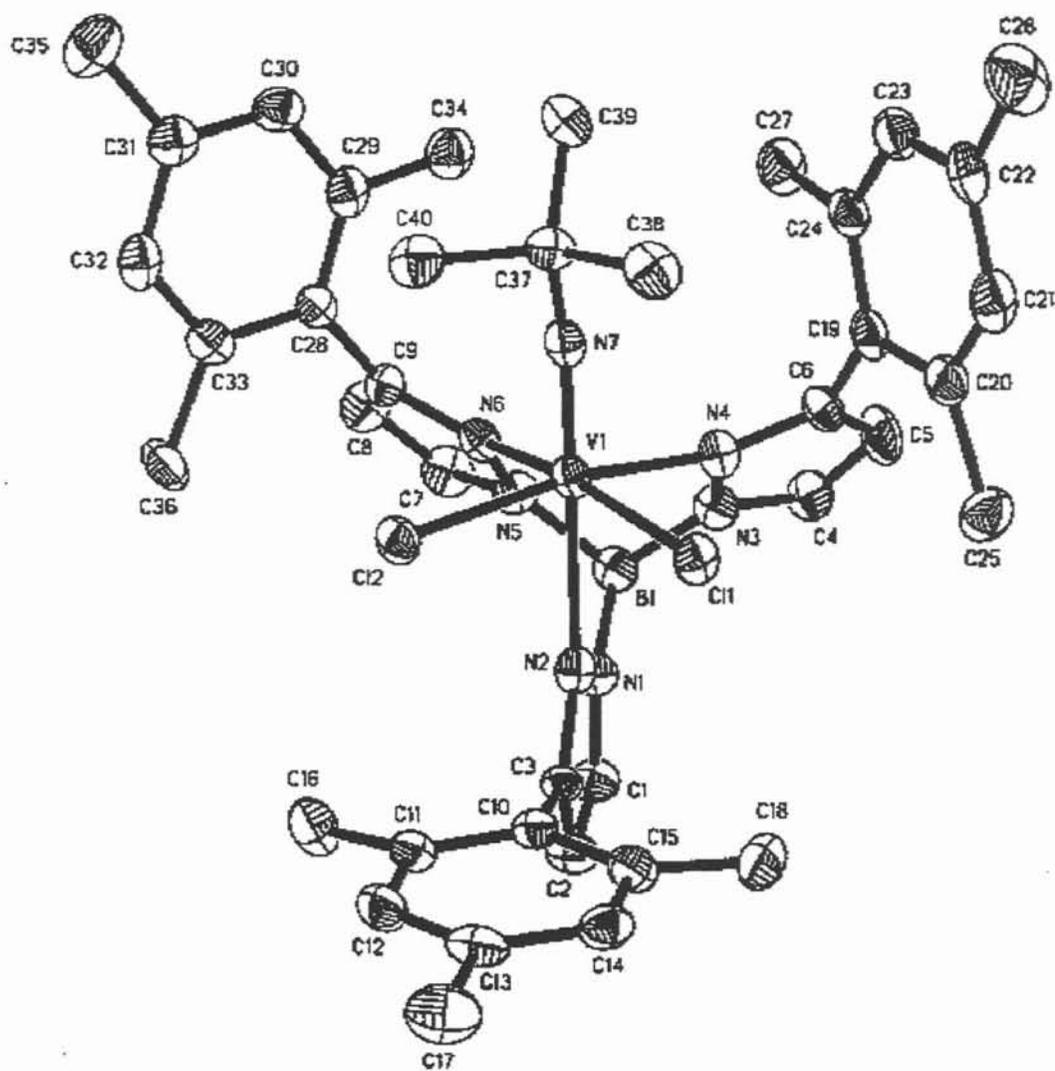


Figura III.3 - Estrutura cristalina e molecular do $\{HB(3\text{-Mes-pz})_3\}V(N^t\text{Bu})Cl_2$ (6).

Tabela III.2 - Principais distâncias de ligação (Å) e ângulos (°) para {HB(3-Mes-pz)₃}V(N^tBu)Cl₂ (6) e {HB(3-Mes-pz)₂(5-Mes-pz)}V(N^tBu)Cl₂ (7).

Complexo	6	7
distâncias de ligação		
V(1)-N(2)	2,235 (4)	2,347 (10)
V(1)-N(4)	2,182 (4)	2,093 (10)
V(1)-N(6)	2,168 (4)	2,149 (10)
V(1)-N(7)	1,656 (4)	1,603 (9)
V(1)-Cl(1)	2,255(2)	2,233 (4)
V(1)-Cl(2)	2,249 (2)	2,272 (4)
ângulos de ligação		
N(7)-V(1)-N(6)	101,2 (2)	101,6 (4)
N(6)-V(1)-N(4)	83,1 (2)	80,8 (4)
N(6)-V(1)-Cl(2)	89,38 (12)	160,3 (3)
N(7)-V(1)-Cl(1)	93,0 (2)	93,2 (3)
N(4)-V(1)-Cl(1)	88,53 (12)	171,1 (3)
N(7)-V(1)-N(2)	173,5 (2)	176,4 (4)
N(4)-V(1)-N(2)	83,3 (2)	85,5 (3)
N(7)-V(1)-N(4)	101,4 (2)	95,1 (4)
Cl(1)-V(1)-N(2)	82,54 (11)	86,5 (3)
N(7)-V(1)-Cl(2)	92,7 (2)	93,7 (4)
N(4)-V(1)-Cl(2)	165,03 (12)	85,6 (3)
N(6)-V(1)-Cl(1)	164,66 (12)	94,2 (3)
Cl(2)-V(1)-Cl(1)	95,74 (6)	97,27 (14)
N(6)-V(1)-N(2)	83,7 (2)	81,9 (3)
Cl(2)-V(1)-N(2)	83,06 (11)	82,8 (3)
C(37)-N(7)-V(1)	158,7(4)	165,3 (9)

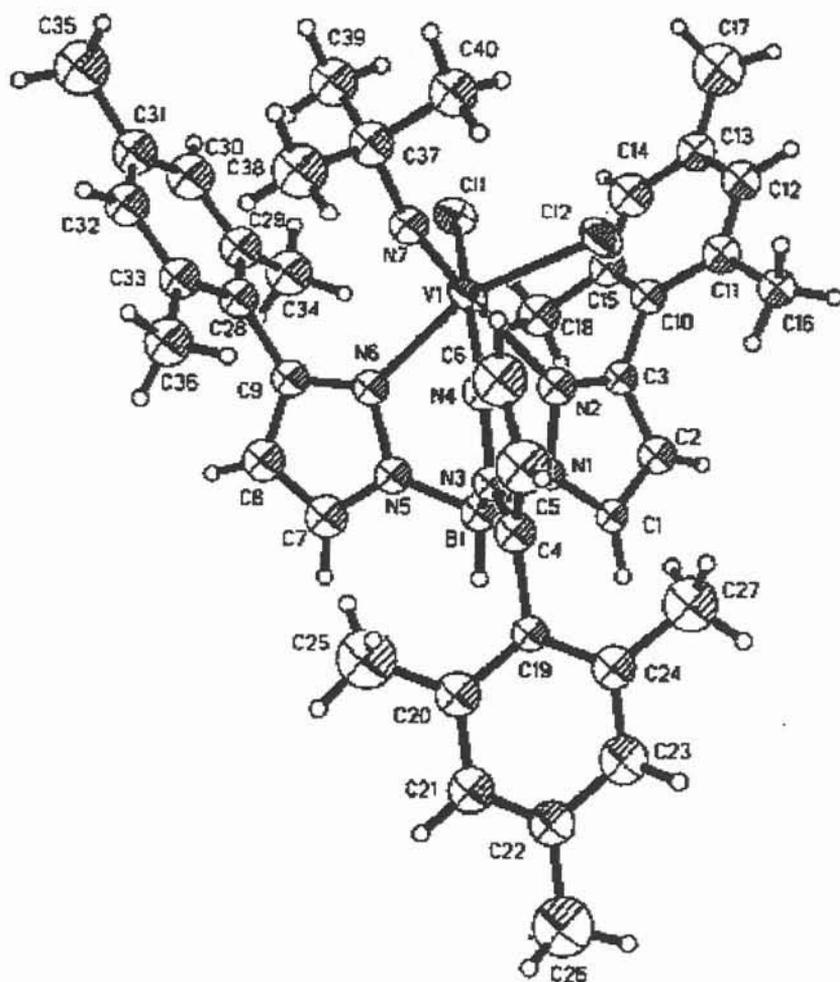


Figura III.4 - Estrutura cristalina e molecular do $\{HB(3\text{-Mes-pz})_2(5\text{-Mes-pz})\}V(N^t\text{Bu})Cl_2$ (7).

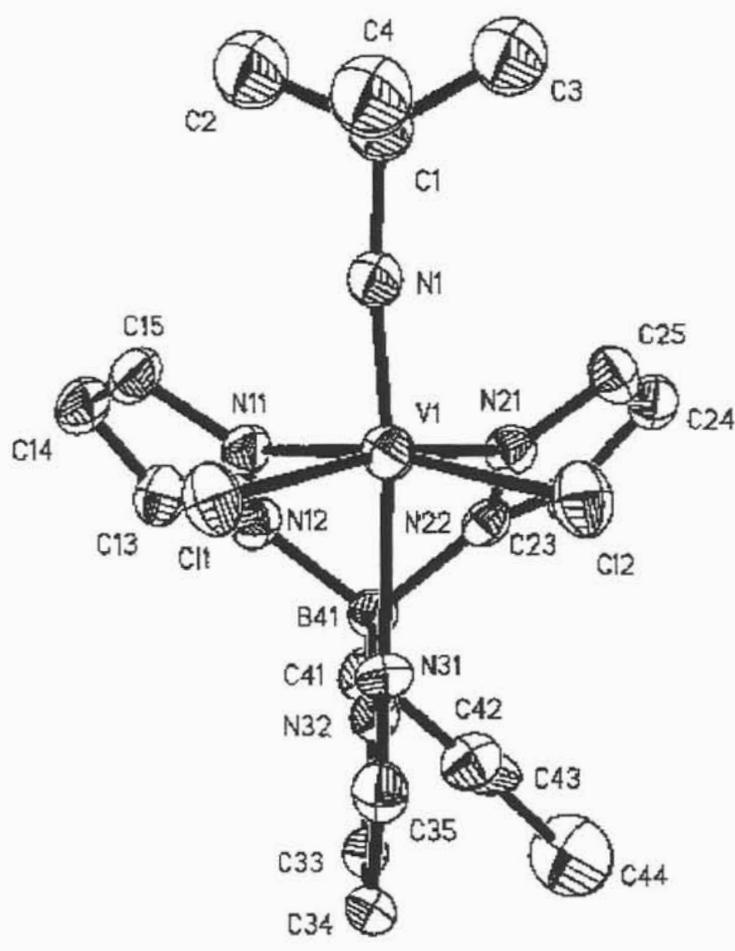


Figura III.5 - Estrutura cristalina e molecular $\{n\text{BuB}(\text{pz})_3\}\text{V}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2$ (8).

Tabela III.3 - Principais distâncias de ligação (Å) e ângulos (°) para $\{\text{nBuB(pz)}_3\}\text{V}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2$ (**8**).

distâncias de ligação			
V(1)-N(1)	1,644 (6)	V(1)-Cl(1)	2,295 (3)
V(1)-N(11)	2,125 (7)	V(1)-Cl(2)	2,295 (3)
V(1)-N(21)	2,085 (7)	N(1)-C(1)	1,45 (1)
V(1)-N(31)	2,190 (7)		
ângulo de ligação			
N(1)-V(1)-N(21)	98,0 (5)	N(1)-V(1)-N(11)	92,1 (4)
N(21)-V(1)-N(11)	80,7 (3)	N(1)-V(1)-N(31)	173,8 (5)
N(21)-V(1)-N(31)	82,7 (3)	N(11)-V(1)-N(31)	81,9 (3)
N(1)-V(1)-Cl(1)	92,3 (4)	N(21)-V(1)-Cl(1)	166,5 (2)
N(11)-V(1)-Cl(1)	90,3 (2)	N(31)-V(1)-Cl(1)	86,1 (2)
N(1)-V(1)-Cl(2)	99,4 (4)	N(21)-V(1)-Cl(2)	89,1 (2)
N(11)-V(1)-Cl(2)	165,6 (2)	N(31)-V(1)-Cl(2)	86,8 (2)
Cl(1)-V(1)-Cl(2)	97,83 (10)	C(1)-N(1)-V(1)	168,9(7)

Tabela III.4 - Comparação dos Parâmetros Estruturais de alguns compostos de vanádio contendo o grupo imido.

composto	$d(\text{Å})$ (V-Cl _{av})	$d(\text{Å})$ (V-N _{av})	Cl-V-Cl _{av} (°)	N-V-N _{av} (°)	$d(\text{Å})$ V-N _{imido}	ref
$\{\text{Tp}^{\text{Ms}}\}\text{V}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2$ (6)	2,252	2,195	95,74	83,34	1,656	este trabalho
$\{\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\}\text{V}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2$ (7)	2,252	2,195	97,27	82,73	1,603	este trabalho
$\{\text{nBuTp}\}\text{V}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2$ (8)	2,295	2,133	97,83	81,77	1,644	este trabalho
$\{\text{Tp}\}\text{V}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2$ (11) ¹	2,289	2,133	98,24	82,18	1,638	46
$\text{V}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_3$	2,22	-	-	-	1,62	32
$\text{CpV}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_3$	2,245	-	-	-	1,59	48

III.3. Estudo da homopolimerização do Etileno.

Estudos preliminares, envolvendo reações de polimerização usando os precursores catalíticos (6-10), foram realizados em tolueno a 30°C, e utilizando MAO como cocatalisador (Al:V = 1:878). O tempo de polimerização de 5 min foi adotado como padrão, objetivando evitar problemas de difusão de etileno, principalmente no caso dos compostos mais ativos. Os resultados estão sumarizados na Tabela III.5. As reações de polimerização, usando os compostos de vanádio (V) contendo os ligantes imido e ⁿBuTp (8,10), mostraram que estes compostos são ativos na polimerização do etileno. A produtividade de 10 é 3 vezes superior àquela apresentada por 8 (entrada 1 vs 2), sugerindo que o grupo NAr é capaz de estabilizar melhor a espécie catalítica considerando, principalmente, a capacidade eletrodoadora deste grupo. Os polietilenos obtidos pelo uso de 8 e 10 apresentam T_m de 131 e 126 °C, respectivamente e grau de cristalinidade entre 41-52 %, indicando a formação de polietileno linear de alta densidade.

Complexos de vanádio (V) contendo ligantes tris(pirazolil)borato não estericamente impedidos foram previamente publicados {Tp}V(L)Cl₂ (12, Tp = hidridotris(pirazolil)borato, L = O; 13, Tp = hidridotris(3,5-dimetil-pirazolil)borato, L = NAr), e estes compostos na presença de MAO mostraram baixa produtividade. A comparação entre produtividades é extremamente difícil de ser realizada, considerando principalmente que as condições de polimerização são diferentes, entretanto a título de ilustração, os compostos 12, 13 apresentaram produtividades de 0,027 x 10³ Kg de PE/(molV·h atm) (85,4 μmol, hexano, 60 °C, pressão atmosférica e [Al]/[V] ≈ 100),⁴⁷ e 0,014 x 10³ Kg de PE/(molV h atm) (16,8 μmol, tolueno, temperatura ambiente, pressão

atmosférica e $[Al]/[V] \approx 1000$),⁴⁶ respectivamente, enquanto o sistema catalítico **10**/MAO mostrou uma produtividade de $0,252 \times 10^3$ Kg de PE/(molV·h atm) (entrada 2).

Tabela III.5 - Resultados Referentes a Homopolimerização do etileno utilizando os precursores catalíticos (**6-10**) em tolueno a 30°C, Reator Buchi (2L); $P_{\text{etileno}} = 4,2$ atm; tempo de polimerização = 5min e usando MAO como cocatalisador ($[Al]/[V] = 878$)

Entrada	Cat.	[V] μmol	Produtividade ^a (10 ⁻³)	T _m (°C)	χ (%)
1	{ ⁿ BuTp}V(N ^t Bu)Cl ₂ (8)	7,14	0,32	131	52
2	{ ⁿ BuTp}V(NAr)Cl ₂ (10)	7,24	1,06	126	41
3	{Tp ^{Ms} }V(N ^t Bu)Cl ₂ (6)	7,24	1,60	134	54
4	{Tp ^{Ms*} }V(N ^t Bu)Cl ₂ (7)	7,11	10,6	137	45
5	{Tp ^{Ms*} }V(NAr)Cl ₂ (9)	7,53	3,3	123	45

^a Kg de PE/molV·h

Os compostos de vanádio (V), contendo ligantes tris(pirazolil)borato estericamente mais impedidos, tais como Tp^{Ms} e Tp^{Ms*} (**6-7**, e **9**), apresentaram maiores produtividades na polimerização do etileno empregando as mesmas condições utilizadas pelos complexos **8** e **10** (entradas 3-5). As maiores produtividades foram encontradas para os compostos **7** e **9** que contém o ligante assimétrico Tp^{Ms*} (entradas 4 e 5). A maior produtividade apresentada por **7** em relação a **6**, pode ser atribuída à presença de um grupo mesitila na posição 5 do anel pirazol, sendo que esta configuração facilita a coordenação do etileno ao átomo de vanádio, considerando principalmente o maior ângulo de cone apresentado por **7** (veja dados estruturais).

Comparando as produtividades dos sistemas catalíticos 7/MAO e 9/MAO foi observado que apesar de ambos sistemas conterem o ligante Tp^{Ms^*} , o sistema 7/MAO mostrou uma produtividade 3 vezes maior que aquela apresentada por 9, sugerindo que neste último caso os fatores estéricos/eletrônicos do grupo imido (NAr) determinam sua menor produtividade. É importante salientar, que as altas produtividades encontradas pelos compostos de vanádio, os quais apresentam os ligantes tris(pirazolil)borato estericamente impedidos Tp^{Ms} e Tp^{Ms^*} , foram obtidas também para complexos de titânio,⁵⁰ indicando que a presença de grupos volumosos nas posições 3/5 do anel pirazol é um aspecto a ser considerado quando busca-se alta produtividade na polimerização do etileno. As maiores produtividades apresentadas por estes compostos em relação àqueles contendo ligantes Tp não impedidos estericamente, deve-se ao fato de que a presença de grupos volumosos nas posições 3 do anel pirazol evita a formação de espécies bimoleculares desativadas.

Os polietilenos obtidos pelo uso dos precursores catalíticos 6, 7 e 9 são insolúveis em temperatura de refluxo do 1,2,4-triclorobenzeno, o que inviabilizou a análise de GPC. Além disso, todas as tentativas de medida do índice de fluidez deste polímeros falharam.[†] Estas características indicam a produção de polímeros de ultra alto peso molecular (UHMWPE).⁵¹ Devido ao alto peso molecular destes polímeros, a avaliação do tipo de terminação (vinílica, vinilidênica e *trans*-vinilidênica) através da espectroscopia na região do infra-vermelho não pôde ser efetuada.⁵² Como observado para compostos análogos de titânio,⁵⁰ os polímeros de alto peso molecular produzido por 6, 7 e 9 pode ser racionalizado em termos da presença do grupo mesitila nas posições 3(5) do anel pirazol, o qual diminui a taxa de eliminação β de hidreto. Por outro lado, o complexo 13, descrito

na literatura, apresenta peso molecular igual a 47000. O baixo peso molecular do polímero obtido por este complexo, quando comparado aos polímeros obtidos pelos complexos 6, 7 e 9, pode ser atribuído ao fato de que o complexo 13 apresenta substituintes pouco volumosos nas posições 3(5) do anel pirazol (duas metilas), facilitando assim a taxa de eliminação β de hidreto.

Levando em consideração as maiores produtividades apresentadas pelos complexos de vanádio (V) $\{\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\}\text{V}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2$ (7), e $\{\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\}\text{V}(\text{N}-2,6\text{-}^i\text{Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)\text{Cl}_2$ (9), realizou-se inicialmente um estudo objetivando verificar a influência do solvente, do cocatalisador e da temperatura de polimerização sobre a produtividade e as propriedades dos polímeros formados. Neste contexto, realizou-se reações de polimerização utilizando-se três sistemas solvente/cocatalisador (tolueno/MAO, hexano/MAO e hexano/TiBA/MAO), em três diferentes temperaturas (0°C, 30°C e 60°C). Os resultados referentes a este estudo estão apresentados na Tabela III.6. O comportamento da produtividade em função de cada um dos três sistemas solvente/cocatalisador nas diferentes temperaturas para os complexos 7 e 9, são apresentados nas Figuras III.6 – III.10.

Os resultados de polimerização obtidos para os sistemas utilizando os precursores catalíticos 7/9 indicam que para qualquer que seja o solvente utilizado (tolueno ou hexano), bem como o(s) cocatalisador(es) (MAO ou TiBA/MAO) (Tabela III.6) (Figuras III.6 e III.7), observa-se uma maior produtividade a 30°C. Nas reações de polimerização efetuadas a temperaturas mais altas, como por exemplo a 60°C, observa-se uma diminuição da produtividade. É importante salientar que este comportamento permanece inalterado após a normatização dos resultados levando em consideração a concentração

† Em todos os casos os polietilenos não fluíram a 190°C usando carga padrão de 21,6 Kg

de etileno nas temperaturas em questão. Dessa forma, a diminuição da produtividade para as reações de polimerização realizadas a temperaturas superiores a 30°C está relacionada, principalmente, à diminuição do número de centros ativos, devido à instabilidade térmica das espécies catalíticas formadas pela reação dos complexos 7 e 9 com o cocatalisador.

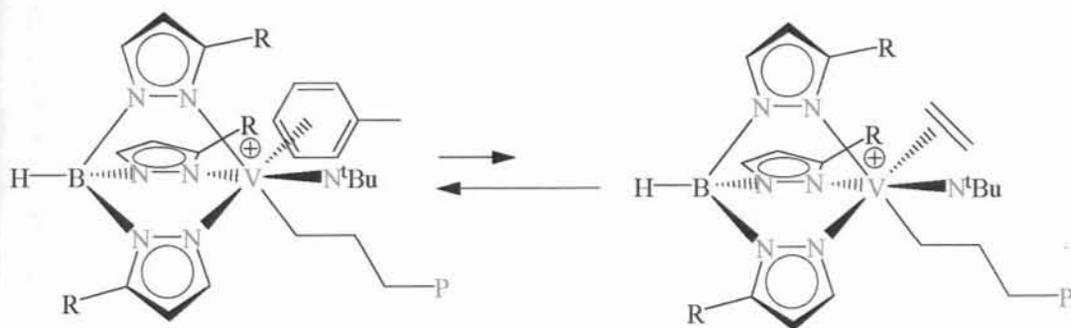
Tabela III.6 - Resultados referentes a homopolimerização do etileno utilizando os precursores catalíticos $\{Tp^{Ms*}\}V(N^tBu)Cl_2$ (7) e $\{Tp^{Ms*}\}V(NAr)Cl_2$ (9). Reator Büchi (2L); $P_{etileno} = 4,2$ atm; tempo de polimerização = 5min e razão $[Al]/[V] = 878$.

Ent.	Cat.	[V] μmol	Cocat.	Solvente (1L)	Tp (°C)	Prod. ^a (10 ⁻³)	T _m (°C)	χ (%)
6	7	6,71	MAO	Hexano	0	4,60	136	55
7	7	7,24	MAO	Hexano	30	11,6	138	31
8	7	7,14	MAO	Hexano	60	10,9	127	55
9	7	7,24	MAO	Tolueno	0	3,70	132	65
10	7	7,11	MAO	Tolueno	30	10,6	137	45
11	7	6,85	MAO	Tolueno	60	3,80	134	63
12	7	7,30	TiBA/MAO	Hexano	0	10,3	139	63
13	7	7,11	TiBA/MAO	Hexano	30	14,5	137	47
14	7	7,50	TiBA/MAO	Hexano	60	10,1	139	65
15	9	7,76	MAO	Hexano	0	3,00	139	52
16	9	7,87	MAO	Hexano	30	3,60	140	64
17	9	7,29	MAO	Hexano	60	2,30	137	68
18	9	7,53	MAO	Tolueno	0	1,80	140	58
19	9	7,53	MAO	Tolueno	30	3,30	123	45
20	9	7,18	MAO	Tolueno	60	1,80	109, 132	29, 25
21	9	6,71	TiBA/MAO	Hexano	0	2,10	139	60
22	9	6,83	TiBA/MAO	Hexano	30	4,00	139	66
23	9	7,06	TiBA/MAO	Hexano	60	1,20	137	83

^a Kg de PE/molV·h

Para ambos os sistemas catalíticos, as maiores produtividades foram obtidas para as reações de polimerizações conduzidas a 30°C, utilizando-se uma mistura de cocatalisadores TiBA/MAO numa razão molar de 1:1.

Nas reações de polimerização empregando os sistemas 7/MAO e 9/MAO observou-se uma maior produtividade para as reações feitas em hexano, o que permite sugerir que a interação entre os precursores catalíticos 7 e 9 e o MAO, para a formação das espécies ativas, é mais eficiente quando ocorre em hexano. Outro aspecto a ser considerado, objetivando explicar as maiores produtividades obtidas em hexano, é aquele relacionado à capacidade coordenante do tolueno frente ao centro metálico,⁵³ o que proporcionaria uma competição com a molécula de etileno em direção à coordenação frente ao átomo de vanádio conforme indicado no Esquema III.2.



Esquema III.2. Possível competição entre o tolueno e o etileno frente a coordenação ao átomo de vanádio.

Nas reações de polimerização, utilizando uma mistura de cocatalisadores, observa-se que o emprego de uma razão molar TiBA:MAO = 1 a 30°C, e utilizando hexano como solvente, resulta em um aumento da produtividade quando comparada aos outros sistemas

(hexano/MAO, tolueno/MAO)(Figura III.6). Este efeito tem sido observado para outros sistemas estudados por nós,⁵⁰ e tem sido atribuído ao fato de que a presença de TiBA proporciona uma maior solubilidade do MAO em hexano, e conseqüentemente aumenta o número de centros ativos. Por outro lado, nas reações de polimerização utilizando o precursor catalítico **9**, este efeito não é pronunciado, verificando que para reações conduzidas nas temperaturas de 0°C e 60°C, observou-se produtividades inferiores àquelas obtidas utilizando o sistema hexano/MAO (Figura III.7).

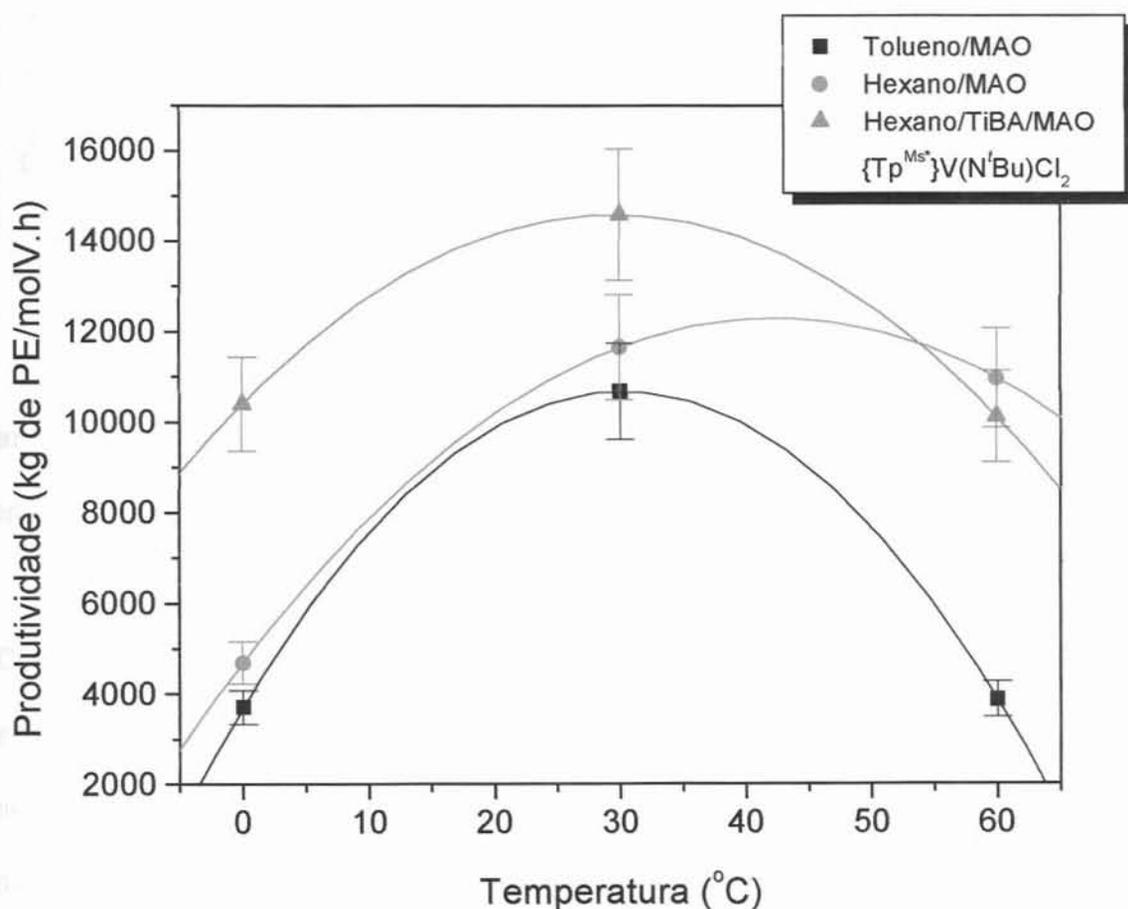


Figura III.6 - Influência da temperatura na produtividade para o complexo **7** em cada sistema solvente/cocatalisador.

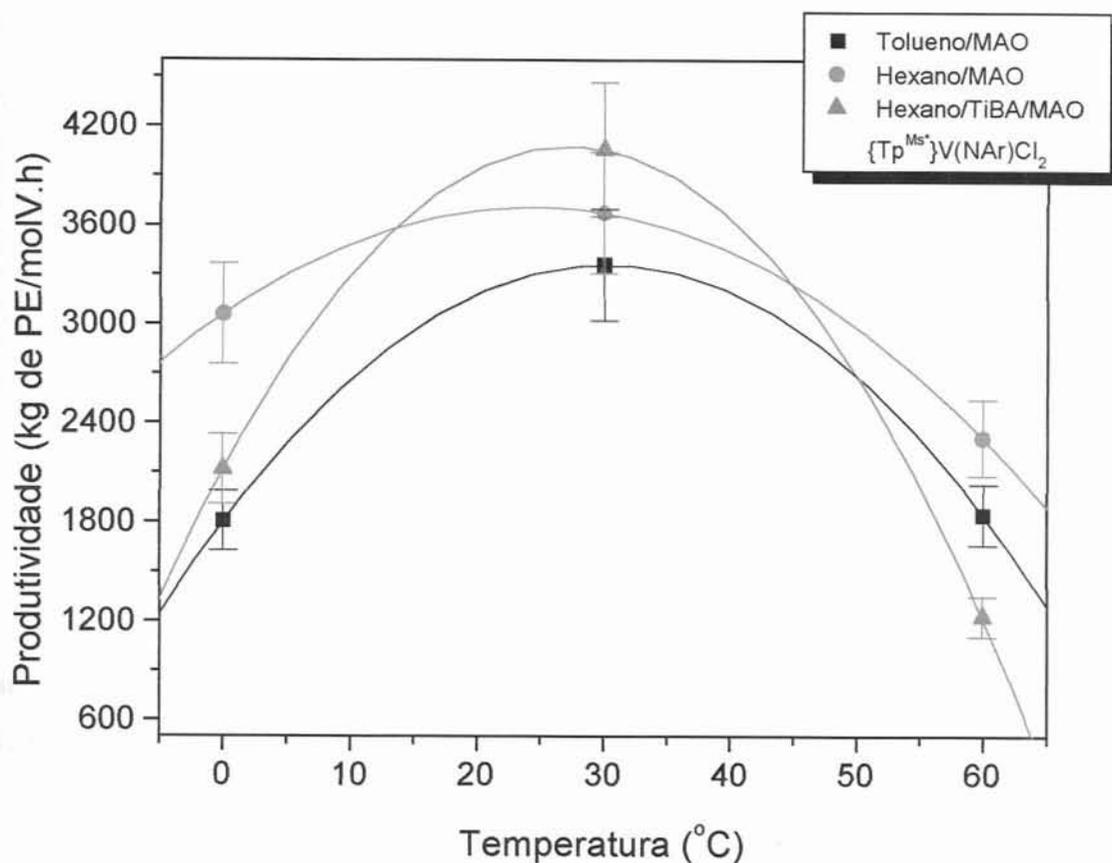


Figura III.7 - Influência da temperatura na produtividade para o complexo **9** em cada sistema solvente/cocatalisador.

Comparando-se os complexos **7** e **9**, em relação às suas respectivas produtividades, pode-se observar que **7** mostrou-se, sempre mais ativo que **9** para os três diferentes sistemas estudados, independentemente das temperaturas empregadas nas reações de polimerização (Figuras III.8-III.10). Este fato indica uma dependência da produtividade com relação às propriedades estéricas e/ou eletrônicas dos ligantes imido.

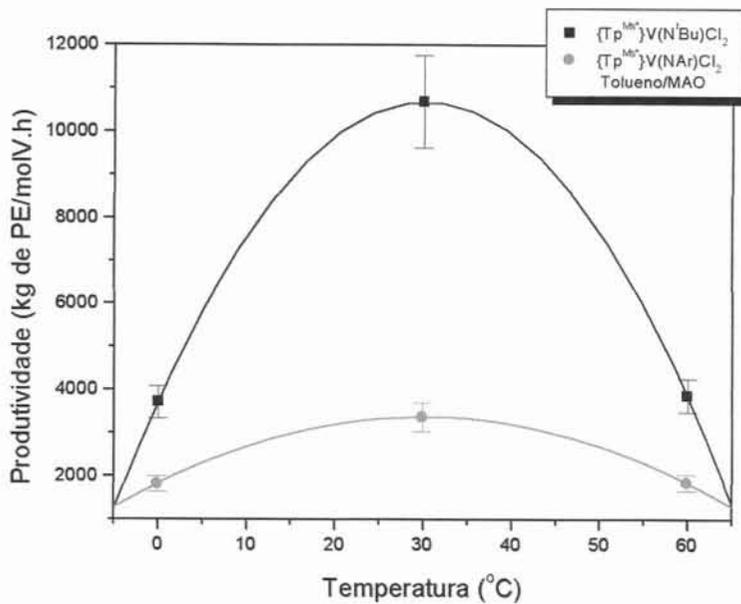


Figura III.8 – Influência da temperatura na produtividades no sistema Tolueno/MAO para os precursores catalíticos 7 e 9.

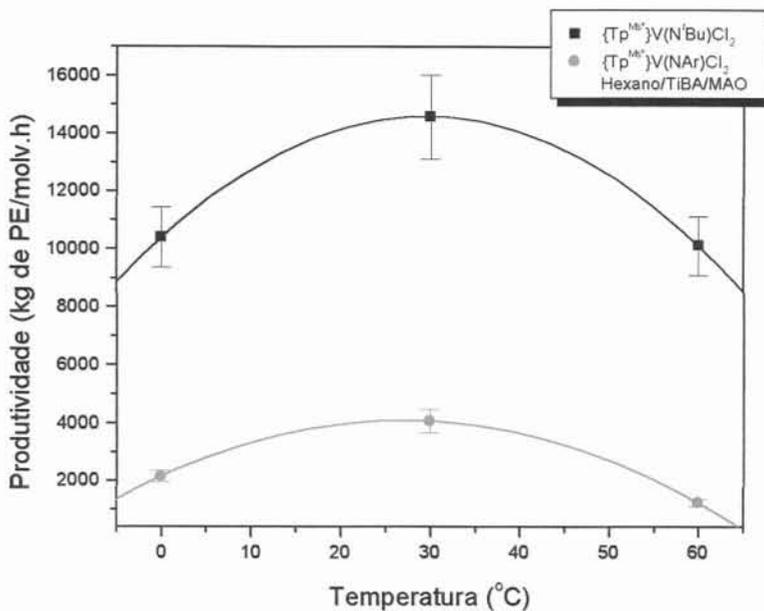


Figura III.9 - Influência da temperatura na produtividades no sistema hexano/MAO/TIBA para os precursores catalíticos 7 e 9.

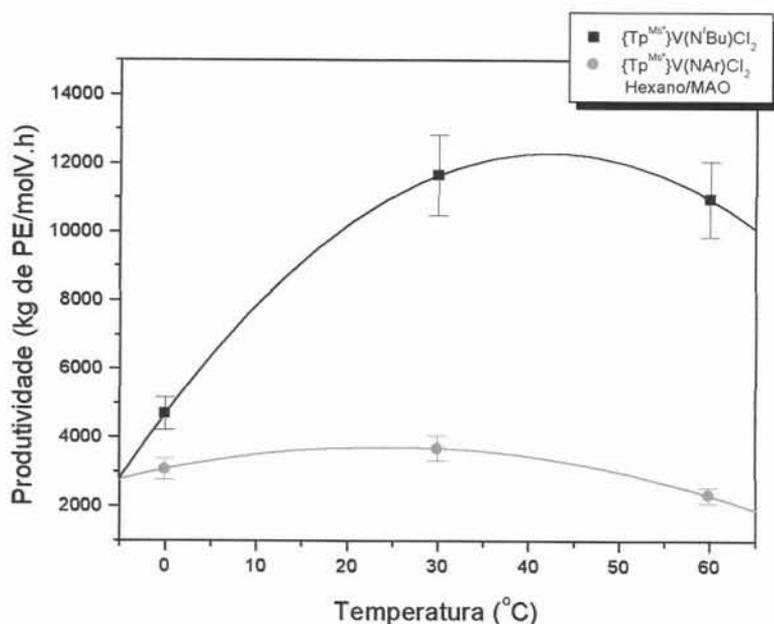


Figura III.10 - Influência da temperatura na produtividades no sistema hexano/MAO para os precursores catalíticos 7 e 9.

Diante dos estudos efetuados discutidos anteriormente e levando-se em consideração apenas os valores de produtividade, pode-se concluir que as condições ideais para polymerizar os complexos de vanádio (V) é a temperatura de 30°C, utilizando uma mistura de cocatalisadores TiBA/MAO. O melhor solvente é o hexano, o qual é mais barato e menos tóxico que o tolueno, é mais fácil de ser extraído do polímero, além de ser o solvente utilizado em muitas plantas industriais.

Os polietilenos obtidos pelo uso dos precursores catalíticos 7 e 9 são insolúveis em temperatura de refluxo do 1,2,4-triclorobenzeno, o que inviabilizou a análise de GPC. Os polímeros também mostraram-se insolúveis em decalina, utilizando-se condições normais para a realização das análises de Viscosidade Intrínseca (η), ou seja, concentração das amostras em torno de 0,1% m/v; e temperatura de dissolução em torno de 130°C. No

entanto, amostras de alguns polímeros foram enviados para a Polialden Petroquímica S.A. (Empresa que produz polietileno de ultra alto peso molecular), onde foi possível então realizar estas análises. Porém, a temperatura de dissolução das amostras foi de 190°C, o tempo de dissolução foi 1h e 20min, e a concentração das soluções preparadas foi 0,02% m/v. Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela III.7.

Tabela III.7 – Valores de viscosidade intrínseca (η) e peso molecular viscosimétrico (M_v) dos polímeros obtidos a partir dos precursores catalíticos $\{Tp^{Ms*}\}V(N^tBu)Cl_2$ (**7**) e $\{Tp^{Ms*}\}V(NAr)Cl_2$ (**9**).

Complexo	cocatalisador	Tp (°C)	solvente	η (dL/g)	M_v (g/mol x 10 ⁻⁶)
$\{Tp^{Ms*}\}V(N^tBu)Cl_2$ (7)	MAO	30	tolueno	38,4	12,5
$\{Tp^{Ms*}\}V(N^tBu)Cl_2$ (7)	MAO	60	hexano	28,2	7,9
$\{Tp^{Ms*}\}V(N^tBu)Cl_2$ (7)	TiBA/MAO	30	hexano	46,1	16,4
$\{Tp^{Ms*}\}V(NAr)Cl_2$ (9)	MAO	30	tolueno	9,0	1,4
$\{Tp^{Ms*}\}V(NAr)Cl_2$ (9)	MAO	30	hexano	23,9	6,2
$\{Tp^{Ms*}\}V(NAr)Cl_2$ (9)	TiBA/MAO	30	hexano	19,7	4,6

Observa-se que os valores de viscosidade intrínseca (η) obtidos para os polietilenos produzidos pelo precursor catalítico **7**, assim como os valores do peso molecular viscosimétrico (M_v), são superiores aos valores obtidos para os polímeros produzidos a partir do precursor catalítico **9** (Tabela III.7). Outro aspecto importante, é com relação aos altos valores obtidos, tanto para a viscosidade intrínseca, como para o peso molecular

viscosimétrico dos polímeros. Estes valores são extremamente altos, e comprovam que o polietileno originado dos precursores catalíticos 7 e 9 são de ultra alto peso molecular.

Com o objetivo de estudar a influência da razão molar $[Al]/[V]$ sobre a produtividade e propriedades dos polímeros formados, foram efetuadas reações de polimerização utilizando-se o complexo $\{Tp^{Ms*}\}V(N^tBu)Cl_2$ (7) a 30°C, em hexano, empregando o MAO como cocatalisador (razões molares $[Al]/[V] = 50, 100, 500, 878, 2000$ e 3000). Os resultados das reações de polimerização estão apresentadas na Tabela III.8.

Tabela III.8 - Efeito da razão molar $[Al]/[V]$ sobre a homopolimerização do etileno utilizando o precursor catalítico $\{Tp^{Ms*}\}V(N^tBu)Cl_2$ (7) em hexano a 30°C, Reator Büchi (2L); $P_{etileno} = 4,2$ atm; tempo de polimerização = 5min e usando MAO como cocatalisador.

Entrada	[V] μmol	[Al]/[V]	Produtividade ^a (10 ⁻³)	T _m (°C)	χ (%)
24	7,37	50	6,6	138	55
25	6,58	100	10,2	138	58
26	6,85	500	14,4	138	57
27	7,24	878	11,6	138	31
28	6,45	2000	14,6	140	55
29	7,37	3000	11,0	138	61

^a Kg de PE/molV·h

O estudo da influência da razão molar $[Al]/[V]$ sobre a produtividade utilizando o precursor catalítico 7, mostra inicialmente que o complexo apresenta excelente produtividade para uma baixa razão molar $[Al]/[V] = 50$ (entrada 24). Analisando os resultados apresentados na Tabela III.8, observamos que a produtividade não aumenta

proporcionalmente com o aumento da razão molar $[Al]/[V]$. Desta forma, observa-se que a produtividade para razão molar $[Al]/[V] = 500$ (entrada 26) é apenas 2,2 vezes maior do que a encontrada para uma razão molar $[Al]/[V] = 50$ (entrada 24). Para razões molares $[Al]/[V]$ superiores a 500 até 3000, observa-se que a produtividade praticamente permanece constante dentro do erro experimental ($\pm 10\%$) (Figura III.11).

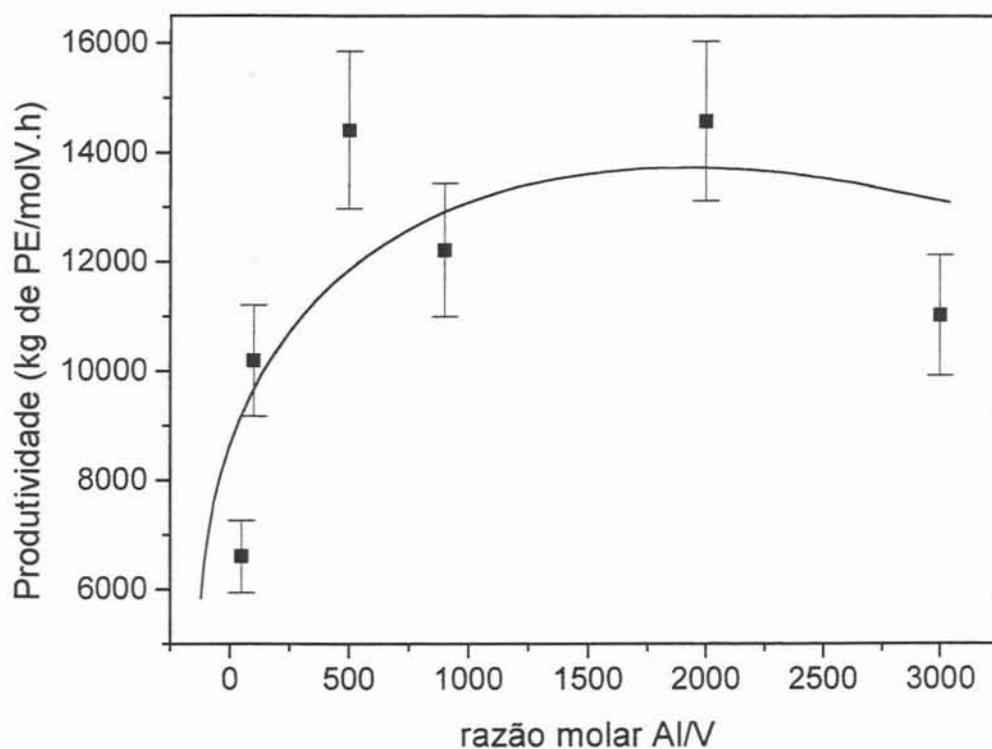


Figura III.11 - Influência da razão molar $[Al]/[V]$ sobre a produtividade utilizando o precursor catalítico 7.

A alta produtividade encontrada para razão molar $[Al]/[V] = 50$ é extremamente significativa, se considerarmos as altas razões molares Al/M requeridas para sistemas catalíticos homogêneos envolvendo compostos metalocênicos. Além disso, é importante

salientar que, apesar das diferentes condições reacionais utilizadas nas reações de polimerização, a produtividade de 1571 kg de PE/molV·h·atm ($[Al]/[V] = 50$, entrada 19) é aproximadamente 112 vezes maior que àquela encontrada pelo composto $\{Tp^{Me_2}\}V(NAr)Cl_2$ (13).⁴⁶

Além de verificar a influência da razão molar $[Al]/[V]$ sobre a produtividade, um outro objetivo estava relacionado à tentativa de diminuição do peso molecular (M_w) dos polímeros, principalmente para uso de razões molares $[Al]/[V] = 2000$ e 3000 . No entanto, os polímeros obtidos nestas reações continuaram mostrando-se insolúveis na temperaturas de refluxo do TCB e decalina em condições normais e, desta forma, as análises envolvendo GPC e viscosidade intrínseca falharam. Da mesma forma, os polímeros não foram susceptíveis à análise de índice de fluidez (IF), considerando que os mesmos não fluíram, apesar do uso de peso padrão de 21,6 Kg.

Levando em consideração que o sistema que apresentou melhores resultados de produtividade envolvem o uso de uma mistura de cocatalisadores TiBA/MAO, efetuou-se um estudo objetivando verificar principalmente o comportamento da produtividade em função do uso de diferentes razões molares TiBA/MAO. Este estudo foi efetuado utilizando o precursor catalítico $\{Tp^{Ms*}\}V(N^tBu)Cl_2$ (7), a 30°C, em hexano. Cabe, ainda destacar que a concentração total de Al em relação à concentração de vanádio permaneceu constante em todas as reações de polimerização, isto é $[Al]/[V] = 900$. Os resultados das reações de polimerização obtidos estão apresentados na Tabela III.9.

O estudo da influência da razão TiBA/MAO sobre a produtividade, mostra primeiramente que a produtividade é sensível à razão TiBA/MAO. Sob as mesmas condições reacionais, observa-se que a produtividade obtida utilizando 33 % de TiBA é

comparável, dentro do erro experimental, àquela encontrada para a reação de polimerização utilizando somente MAO (entrada 30 vs 31, Tabela III.9). Por outro lado, para porcentagens superiores a 33 % e até 67 % observa-se um aumento na produtividade, acima da qual há uma diminuição da mesma. Para uma porcentagem de TiBA = 100 %, verifica-se que a produtividade diminui significativamente em comparação, por exemplo, à obtida utilizando TiBA = 67 % (entrada 35 vs 33). No entanto, verifica-se que o precursor catalítico 7 é capaz de polimerizar o etileno utilizando somente TiBA como cocatalisador. Apesar da baixa produtividade encontrada, esta, ainda é superior àquela encontrada na literatura.⁴⁶ Entre as várias razões molares TiBA/MAO empregadas nas reações de polimerização, a maior produtividade foi encontrada utilizando uma razão molar TiBA:MAO = 2 (TiBA = 67%) (Figura III.12).

Tabela III.9 - Efeito da razão TiBA/MAO sobre a homopolimerização do etileno utilizando o precursor catalítico $\{Tp^{Ms*}\}V(N^tBu)Cl_2$ (7) em hexano a 30°C, Reator Buchi (2L); $P_{etileno} = 4,2$ atm; tempo de polimerização = 5 min e usando TiBA e MAO como cocatalisadores.

entrada	[V] μmol	MAO	TiBA	TiBA (%)	Produtividade ^a (x10 ⁻³)	T _m (°C)	χ (%)
30	7,24	878	-	0	11,6	138	31
31	7,24	600	300	33	10,2	136	58
32	7,11	450	450	50	14,6	137	47
33	5,53	300	600	67	19,8	139	57
34	6,32	225	675	75	11,5	138	62
35	7,90	-	900	100	0,20	138	31

^a Kg de PE/molV·h

As análises das amostras indicam que as propriedades térmicas dos polímeros não são influenciadas significativamente pela variação da razão TiBA/MAO. Com relação as demais análises como Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), Viscosidade Intrínseca (η) e Índice de Fluidez, não foi possível mais uma vez realizá-las, devido à insolubilidade das amostras nos respectivos solventes, e ao não escoamento das amostras.

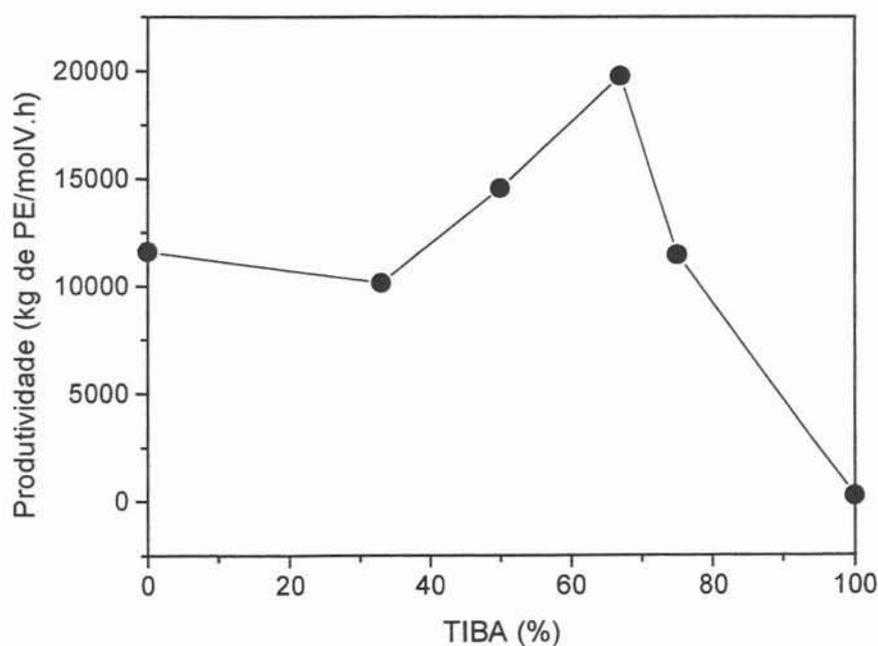


Figura III.12 - Influência da razão molar TiBA/MAO sobre a produtividade utilizando o precursor catalítico 7.

IV. CONCLUSÕES

IV Conclusões

As principais observações e conclusões, a partir do estudo desenvolvido estão mencionadas abaixo:

1. Os complexos de vanádio (V), contendo os ligantes imido e tris(pirazolil)borato são facilmente preparados com rendimentos que variam de moderados a bons.
2. A presença de grupos volumosos nas posições 3(5) do anel pirazol, bem como o uso de diferentes grupos imido, proporcionam diferentes efeitos estéricos e eletrônicos sob os complexos.
3. Os complexos de vanádio (V), contendo os ligantes imido e tris(pirazolil)borato mostraram-se ativos na polimerização do etileno, na presença de MAO.
4. Os complexos que apresentam grupos volumosos nas posições 3(5) do anel pirazol, apresentaram maiores produtividades, e estas podem ser explicadas considerando que a presença destes grupos volumosos impede a formação de espécies bimoleculares desativadas.
5. Dentre os sistemas estudados utilizando os complexos **7** e **9**, as reações de polimerização que apresentaram maiores produtividades foram aquelas usando TiBA/MAO a 30°C. O melhor solvente foi o hexano, o qual é mais barato, menos tóxico e já está adequado à maioria das plantas industriais.
6. O complexo $\{Tp^{Ms*}\}V(N^tBu)Cl_2$ (**7**) mostrou-se sempre mais ativo que o complexo $\{Tp^{Ms*}\}V(NAr)Cl_2$ (**9**), para os três diferentes sistemas estudados, independentemente das temperaturas empregadas nas reações de polimerização.

7. A alta produtividade encontrada para a razão molar $[Al]/[V] = 50$ é bastante significativa, se considerarmos as altas razões molares $[Al]/[M]$ requeridas para os metallocenos em reações de polimerização em meio homogêneo.
8. Entre as várias razões molares utilizadas, a maior produtividade encontrada, foi utilizando uma razão molar TiBA:MAO = 2 (TiBA = 67%).
9. A inviabilidade das análises de GPC e Índice de Fluidez (IF) dos polímeros obtidos, acrescida ao fato de que só foi possível realizar as análises de Viscosidade Intrínseca (η) em condições especiais. E ainda, levando-se em consideração os valores obtidos nesta análise, pode-se concluir que os polietilenos produzido pelos complexos de vanádio (V) estudados, apresentam ultra alto peso molecular.

V. PARTE EXPERIMENTAL

INSTITUTO DE QUIMICA, UNICAMP
BIBLIOTECA

V. Parte Experimental

V.1 - Procedimentos gerais:

Todas as manipulações foram efetuadas usando linha de vácuo ou técnicas de Schlenk, sob atmosfera de argônio. Os solventes foram armazenados sob nitrogênio ou vácuo antes do uso. Tolueno, benzeno, hexano, THF, Et₂OH foram destilados em presença de Na/benzofenona e CH₂Cl₂ foi destilado em presença de P₂O₅. *tert*-butil isocianato, 2,6-diisopropilfenil isocianato e VOCl₃ foram adquiridos da Aldrich e usados como recebidos. V(N^tBu)Cl₃ (1),⁵⁴ V(NAr)Cl₃.THF (2),⁵⁴ Ti[TP^{Ms}] (3),⁴² Ti[TP^{Ms*}] (4),⁴² e Na[ⁿBuTp] (5),⁵⁵ foram preparados conforme descrito na literatura. Os espectros de RMN foram obtidos em um espectrômetro AMX-360 Bruker, em tubos de RMN com válvulas de Teflon. As análises foram feitas à temperatura ambiente. Os deslocamentos químicos foram expressos em ppm utilizando Me₄Si como referência interna. As constantes de acoplamento são dadas em Hertz. Os espectros de massas foram obtidos usando o método de inserção direta em um *VG Analytical Trio I* operando a 70 eV. As análises elementares foram realizadas pelo *Desert Analytics Laboratory*. As análises de difração de raios-X foram realizadas na Universidade de Minnesota (USA) por Dr. V. G. Young Jr

V.2 – Preparação do 3-Mesitilpirazol.⁴²

Para uma solução de metóxido de sódio anidro (16,86 g, 310 mmol) em tolueno (400 mL), foi adicionado uma mistura de 2,4,6-trimetilacetofenona (50,00 g, 310 mmol) e formato de etila (85,00 mL). Após alguns minutos a reação torna-se exotérmica, e um

sólido começa a precipitar, sendo que para facilitar a agitação, foi adicionado hexano (280 mL). Após uma hora de agitação, a mistura foi filtrada, e o sólido branco obtido foi lavado com hexano (4 x 30 mL). Posteriormente, o material foi dissolvido em metanol (420 mL), e uma solução de monoidrocloridrato de hidrazina (21,34 g, 310 mmol) em água (140 mL) foi adicionada em poucos minutos. A adição de água fria (420 mL) resultou na precipitação de um sólido amarelo. A mistura foi extraída com diclorometano (420 mL), obtendo-se a formação de um sólido amarelo alaranjado escuro através da evaporação do solvente. Este sólido foi refluxado em álcool isopropílico (112 mL) e na presença de hidrazina hidratada (7,00 mL, 140 mmol) durante 2h, sendo que neste período ocorre o desaparecimento da coloração amarela escura, obtida inicialmente no começo do refluxo. Após este período, todas as substâncias voláteis foram removidas por destilação normal, seguido por uma destilação à pressão reduzida a 250°C. Esta temperatura, proporciona a completa hidrazinólise, e a conversão de alguns subprodutos para a formação de 3-mesitilpirazol. Após recristalização em tolueno, obteve-se o 3-mesitilpirazol como um sólido branco, com 45% de rendimento (25,75 g). 3-mesitilpirazol: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 7,45 (d; 1H; $^3J_{\text{HH}} = 2,0$; H-5 do grupo pz); 6,88 (s; 2H; H-3 e H-5 do grupo mesitila); 6,15 (d; 1H; $^3J_{\text{HH}} = 2,0$; H-4 do grupo pz); 2,31 (s; 3H; Me-4 do grupo mesitila); 2,10 (s; 6H; Me-2 e Me-6 do grupo mesitila).

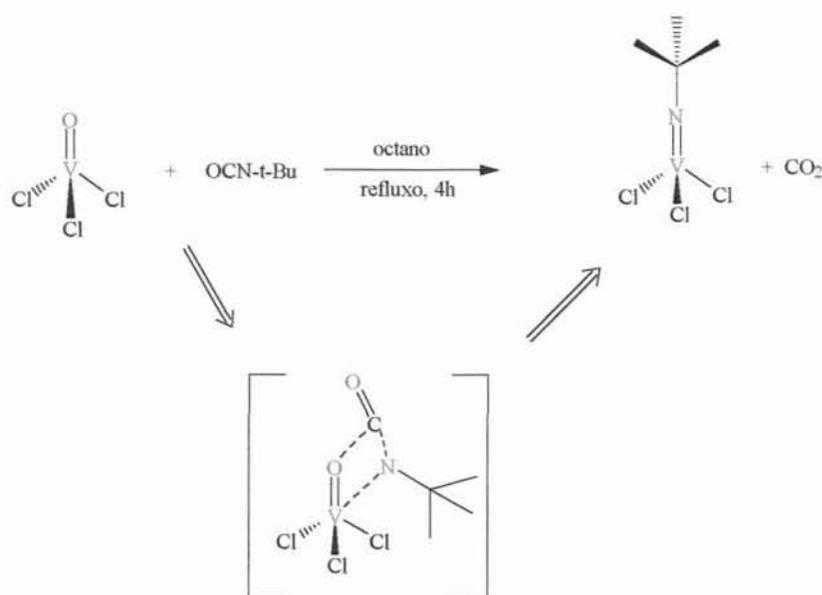
*V.3- Preparação do Hidrotris(3-mesitilpirazolil)borato de Tálcio (TI[TP^{Ms}])
e Hidrobis(3-mesitilpirazolil)(5-mesitilpirazolil)borato de Tálcio
(TI[TP^{Ms*}])).⁴²*

Uma mistura contendo 3-mesitilpirazol (25,75 g, 140 mmol) e KBH₄ (1,87 g, 30 mmol) foi refluxada em anisol (55 mL). A evolução de hidrogênio durante o refluxo foi lenta, mas constante, diminuindo gradualmente. Após 60 h de refluxo, o anisol foi destilado à pressão reduzida, o resíduo foi dissolvido em THF (88 mL), e a esta solução adicionou-se Celite, permanecendo a mesma sob agitação por alguns minutos. Posteriormente, a solução foi filtrada, e o filtrado foi adicionado à uma solução contendo TiNO₃ (11,00 g, 41 mmol) em água destilada (176 mL) e diclorometano (176 mL). A mistura ficou sob agitação durante 30 min, e após observou-se a separação das fases. A fase aquosa foi decantada e substituída com água destilada. As etapas de agitação e separação foram repetidas mais duas vezes. A mistura contendo uma quantidade grande de sólido cristalino na fase orgânica (diclorometano), foi transferida para um funil de separação. A fase orgânica foi filtrada, e o sólido branco foi coletado. O sólido foi lavado com diclorometano, e obteve-se o TI[TP^{Ms}] puro, com 28% de rendimento (6,48 g). O filtrado (mistura dos dois isômeros – TI[TP^{Ms}] e TI[TP^{Ms*}]) foi concentrado até remoção total do solvente, resultando em um sólido branco. Posteriormente, metanol (300 mL) foi adicionado ao sólido branco, permanecendo a mistura sob agitação durante alguns minutos. O sólido (mistura dos dois isômeros) foi filtrado e lavado com metanol, a fim de remover o excesso de 3-mesitilpirazol. O sólido branco foi dissolvido em tolueno, sendo que a solução foi filtrada e colocada no congelador por 12 h, havendo posteriormente a precipitação de uma segunda parte do TI[TP^{Ms}] (1,16 g, 5%). O sólido foi filtrado e a

solução contendo o isômero $\text{Ti}[\text{Tp}^{\text{Ms}^*}]$ foi concentrada, resultando na formação de um sólido branco com 48% de rendimento (11,10 g). Considerando as operações de separação dos isômeros, os rendimentos baseados no número de mol de KBH_4 são: $\text{Ti}[\text{Tp}^{\text{Ms}}]$ (7,64 g, 33%); $\text{Ti}[\text{Tp}^{\text{Ms}^*}]$ (11,10 g, 48%). $\text{Ti}[\text{Tp}^{\text{Ms}}]$: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 7,81 (d; 3H; $^3J_{\text{HH}} = 2.0$; H-5 do grupo pz); 6,83 (s; 6H; H-3 e H-5 do grupo mesitila); 6,06 (d; 3H; $^3J_{\text{HH}} = 2.0$; H-4 do grupo pz); 2,26 (s; 9H; Me-4 do grupo mesitila); 1,90 (s; 18H; Me-2 e Me-6 do grupo mesitila). $\text{Ti}[\text{Tp}^{\text{Ms}^*}]$: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3): δ 7,57; 7,52 (d, d; 2H, 1H; $^3J_{\text{HH}} = 2.0$; H-5 do grupo pz; H-3 do grupo pz); 7,00, 6,92 (s, s; 2H, 4H; H-3 e H-5 do grupo mesitila); 6,08; 6,05 (d, d; 1H, 2H; $^3J_{\text{HH}} = 2.0$; H-4 do grupo pz); 2,42; 2,32 (s, s; 3H, 6H; Me-4 do grupo mesitila); 1,98; 1,87 (s, s; 12H, 6H, Me-2 e Me-6 do grupo mesitila).

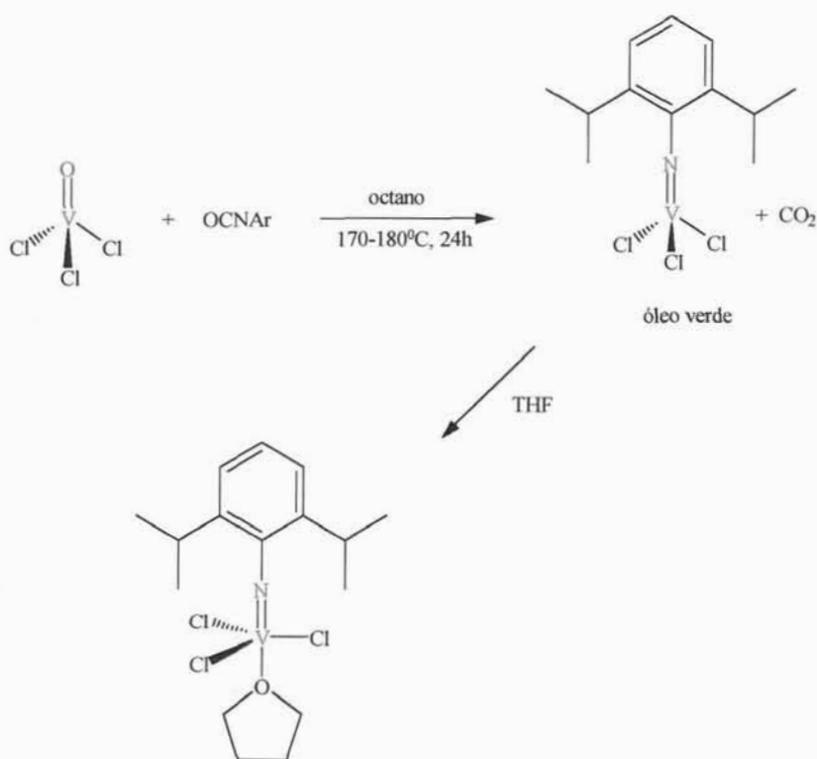
V.4 – Preparação do $V(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_3$ ⁵⁴

O composto $[\text{VOCl}_3]$ (7,00 mL; 74,34 mmol) foi tratado com Bu^tNCO (8,54 mL; 74,34 mmol) em octano (80 mL). A mistura ficou sob refluxo durante 4 h, havendo a formação de uma solução verde. A solução foi concentrada, até remoção total do solvente, e obteve-se um sólido verde com 68% de rendimento (11,53 g). $^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2): δ 1,62 (s, 9H, ^tBu).



V.5 – Preparação do $V(\text{NAr})\text{Cl}_3$

Uma mistura de VOCl_3 (0,81 mL; 8,65 mmol) e 2,6- C_6H_3 - $(\text{Pr})_2\text{NCO}$ (1,85 mL; 8,65 mmol) de octano (80 mL) foi refluxada a 170°C , por 24h. A remoção do solvente sob vácuo proporcionou a formação de um óleo verde escuro, que em contato com THF (15 mL) fornece uma solução marron escura. A solução foi concentrada até remoção do solvente, e obteve-se um sólido marron com rendimento de 55 % (1,58 g). $^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2): δ 6,83 (d, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 6,3$ NAr H_p); 6,60 (t, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6,3$, NAr H_m); 4,80 (sept, 1H, $^3J_{\text{HH}} = 6,7$, CHMe_2); 3,87 (s, 4H, THF); 1,44 (s, 4H, THF); 1,14 (d, 12H, $^3J_{\text{HH}} = 6,7$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).



V.6 – Síntese dos Complexos de Vanádio (V) contendo os ligantes imido e tris(pirazolil)borato

$\{\text{Tp}^{\text{Ms}}\}\text{V}(\text{N}^i\text{Bu})\text{Cl}_2$ (**6**). Uma solução do $\text{Ti}[\text{Tp}^{\text{Ms}}]$ (2,20 g; 2,85 mmol) em CH_2Cl_2 (50mL) foi adicionada por cânula à uma solução do complexo vanádio imido **1** (0,65 g; 2,85 mmol) em CH_2Cl_2 (50 mL), à temperatura ambiente. A suspensão resultante foi agitada por 2 h. A solução foi filtrada por cânula e o solvente removido sob vácuo, fornecendo o respectivo composto **6**, como um sólido marron (1,50 g, 70 % baseado no $\text{Ti}[\text{Tp}^{\text{Ms}}]$). Anal.Calc. para $\text{C}_{40}\text{H}_{49}\text{BCl}_2\text{N}_7\text{V}$: Teórico: C, 63,19; H, 6,58; N, 12,90. experimental: C, 63,49; H, 6,54; N, 12,51. $^1\text{H NMR}$ (CD_2Cl_2): δ 7,94; 7,74 (d, d; 2H, 1H; $^3J_{\text{HH}} = 2,0$; H-5 do grupo pz); 6,92; 6,78; 6,70 (s, s, s; 2H, 2H, 2H; H-3 e H-5 do grupo mesitila); 6,09; 5,88 (d, d; 2H, 1H; $^3J_{\text{HH}} = 2,0$; H-4 do grupo pz); 2,26; 2,24 (s, s; 6H, 3H;

Me-4 do grupo mesitila); 1,96; 1,95 (s, s; 12H, 6H, Me-2 e Me-6 do grupo mesitila); 0,69 (s, 9H, ^tBu). ¹³C{¹H} (CD₂Cl₂): δ 156,0; 154,7 (2:1, 3-C pz); 139,8; 138,8; 138,7; 137,4; 136,6; 133,6; 132,7; 131,5; 128,7; 128,3; 127,1 (1-C, 2-C, 3-C, 4-C, 5-C e 6-C do grupo mesitila, e 5-C do grupo pz); 107,8; 107,7 (1:2, 4-C do grupo pz); 27,8 (C(CH₃)₃); 22,2; 21,8; 21,5; 21,2; 21,1 (metila 2',4',6' do grupo mesitila). IR (KBr): ν_{B-H} 2520 cm⁻¹. EI-MS [*m/z*]: 759,30 [M⁺].

{Tp^{Ms*}}V(N^tBu)Cl₂ (7). Este composto foi preparado de acordo como método descrito para 6, usando o Tl[Tp^{Ms*}] (2,20 g; 2,85 mmol) e o complexo vanádio imido 1 (0,65 g; 2,85 mmol). O composto 7 foi obtido como um sólido marrom (1,19 g, 55% baseado no ligante Tl[Tp^{Ms*}]). Calc. Anal. para C₄₀H₄₉BCl₂N₇V: Teórico: C, 63,19; H, 6,58; N, 12,90. Experimental: C, 63,43; H, 6,32; N, 12,78. ¹H NMR (CD₂Cl₂): δ 8,03; 7,68; 7,52 (d, d, d; 1H, 1H, 1H; ³J_{HH} = 2,0; H-3 do grupo pz; H-5 do grupo pz); 7,02; 6,95; 6,82; 6,78; 6,70; 6,60 (s, s, s, s, s, s; 1H, 1H, 1H, 1H, 1H, 1H; mesitila H-3 e H-5); 6,23; 5,99; 5,89 (d, d, d; 1H, 1H, 1H; ³J_{HH} = 2,0; pz H-4); 2,39; 2,28; 2,25; 2,07; 2,00; 1,88; 1,79; 1,63 (s, s, s, s, s, s, s, s; 3H, 3H, 3H, 6H, 3H, 3H, 3H, 3H; mesitila Me-2, Me-4 e Me-6); 1,23, (s; 9H; ^tBu). ¹³C{¹H}(CD₂Cl₂): δ 155,72; 146,09; 143,03; 139,20; 138,97; 138,91; 138,17; 138,07; 137,63; 136,96; 136,82; 136,51; 134,57; 128,81; 128,75; 128,52; 128,43; 128,35; 128,25; 128,15; 127,50; 127,13 (1-C, 2-C, 3-C, 4-C, 5-C e 6-C mesitila, 3-C pz and 5-C pz); 107,94; 107,13; 106,92 (4-C pz); 28,54 (C(CH₃)₃); 22,15; 21,69; 21,56; 21,37; 21,33; 21,28; 21,24; 21,14; 20,28 (2-Me, 4-Me e 6-Me mesitila). IR (KBr): ν_{B-H} 2528 cm⁻¹. EI-MS [*m/z*]: 759,30 [M⁺].

$\{\text{nBuTp}\}\text{V}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2$ (**8**). Este composto foi preparado de acordo como método descrito para **6**, usando o $\text{Na}[\text{nBuTp}]$ (1,50 g; 5,14 mmol) e o complexo vanádio imido **1** (1,17 g; 5,14 mmol). O composto **8** foi obtido como um sólido verde (1,23 g, 52% baseado no ligante $\text{Na}[\text{nBuTp}]$). Anal. Calc. para $\text{C}_{17}\text{H}_{27}\text{BCl}_2\text{N}_7\text{V}$: Teórico: C, 44,28; H, 5,89; N, 21,26. Experimental: C, 42,79; H, 5,70; N, 19,87. ^1H NMR (CD_2Cl_2): δ 8,03; 8,00; 7,71; 7,60 (d, d, d, d; 1H, 2H, 2H, 1H; $^3J_{\text{HH}} = 2.2$; pz H-3 and H-5); 6,24; 6,16 (t, t; 2H, 1H; $^3J_{\text{HH}} = 2.2$; pz H-4); 1,64 (s; 9H; ^tBu); 1,50-1,30 (m; 9H; *n*-Bu). $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$: δ 145,2; 143,0 (1:2, 3-C pz); 132,9; 132,6 (1:2, 5-C pz); 128,7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 105,4; 105,1 (1:2, 4-C pz); 29,1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$); 27,9; 27,3 (CH_2 , *n*-Bu); 14,1 (CH_3 , *n*-Bu). EI-MS [m/z]: 461,65 [M^+].

$\{\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\}\text{V}(\text{NAr})\text{Cl}_2$ (**9**). Este composto foi preparado de acordo como método descrito para **6**, usando o $\text{Ti}[\text{Tp}^{\text{Ms}^*}]$ (1,80 g; 2,33 mmol) e o complexo vanádio imido **2** (0,94 g; 2,33 mmol). O composto **9** foi obtido como um sólido marrom escuro, após recristalização com CH_2Cl_2 /hexano (0,80 g, 40% baseado no ligante $\text{Ti}[\text{Tp}^{\text{Ms}^*}]$). Anal. para $\text{C}_{48}\text{H}_{57}\text{BCl}_2\text{N}_7\text{V}$: Teórico: C, 66,67; H, 6,60; N, 11,34; V, 5,90. Experimental: C, 62,83; H, 6,64; N, 10,25; V, 6,68. ^1H NMR (CD_2Cl_2): δ 8,06, 7,98, 7,44 (d, d, d; 1H, 1H, 1H; $^3J_{\text{HH}} = 2.0$; pz H-3 e H-5); 7,09 (br; 2H; NAr H_m); 7,00; 6,92; 6,84; 6,81; 6,72; 6,48 (s, s, s, s, s, s 1H, 1H, 1H, 1H, mesitila H-3 e H-5); 6,19 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.5$, 1H, pz H-4); 6,15 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.8$, 1H, pz H-4); 5,79 (d, $^3J_{\text{HH}} = 1.50$, 1H, pz H-4); 4,61; 3,05 (sept, sept; 1H, 1H; $^3J_{\text{HH}} = 5.7$, CHMe_2); 2,41; 2,31; 2,21; 2,20; 2,12; 1,78; 1,72; 1,43 (s, s, s, s, s, s, s, s, 3H, 3H, 3H, 3H, 3H, 3H, 3H, 3H, mesitila Me-4 e mesitila Me-2 e Me-6); 1,33 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.4$; 3H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$); 1,32 (s, 3H, Me, mesitila); 0,95; 0,91; 0,73 (d, d, d, $^3J_{\text{HH}} =$

5,4; 3H, 3H, 3H, CH(CH₃)₂); ¹³C{¹H}(CD₂Cl₂): NAr C_{ipso} não foi observado, δ 155,7 (NAr C_o); 144,7; 143,0 (1:2, 3-C pz); 133,0; 131,4 (1:2, 5-C pz); 132,5 (NAr Cp); 123,8 (NAr C_m); 105,5; 105,0 (1:2, 4-C pz); 28,2; 27,9 (CH₂, *n*-Bu); 27,3 (CHMe₂); 25,7 (CHMe₂); 14,2 (CH₃, *n*-Bu). ¹³C{¹H}(CD₂Cl₂): δ 159,7; 157,5; 155,7; 154,7; 146,7; 146,4; 139,2; 138,3; 137,8; 137,3; 136,2; 135,1; 132,1; 131,4; 131,1; 128,6; 128,5; 128,2; 128,0; 127,9; 127,4; 127,3; 123,7; 123,2; (1-C, 2-C, 3-C, 4-C, 5-C e 6-C mesitila, 3-C pz, 5-C pz e NAr); 109,6; 107,0; 106,6 (4-C pz); 28,4; 27,7 (CHMe₂); 27,6; 26,7; 25,8; 24,4 (CHMe₂); 23,3; 21,6; 21,4; 21,3; 21,2; 21,1; 20,8; 20,6; 19,7 (2-Me, 4-Me e 6-Me mesitila). IR (KBr): ν_{B-H} 2525 cm⁻¹. EI-MS [*m/z*]: 827 [M-Cl].

{ⁿBuTp}V(NAr)Cl₂ (**10**). Este composto foi preparado de acordo como método descrito para **6**, usando o Na[ⁿBuTp] (1,36 g; 4,66 mmol) e o complexo vanádio imido **2** (1,90 g; 4,66 mmol). O composto **10** foi obtido como um pó verde escuro, após recristalização com CH₂Cl₂/pentano (1,61 g, 61% baseado no ligante Na[ⁿBuTp]). Calc. Anal. para C₂₅H₃₅BCl₂N₇V: Teórico: C, 53,05; H, 6,18; N, 17,33. Experimental: C, 52,45; H, 6,09; N, 16,56. ¹H NMR (CD₂Cl₂): δ 7,97; 7,84; 7,80; 7,66 (d, d, d, d; 1H, 2H, 2H, 1H; ³J_{HH} = 1,8; pz H-3 e H-5); 7,15 (d, 2H, ³J_{HH} = 6,3, NAr H_m); 7,01 (t, 1H, ³J_{HH} = 6,3, NAr H_p); 6,30, 6,20 (t, t; 2H, 1H; ³J_{HH} = 1,8, pz H-4); 4,12 (sept, 2H, ³J_{HH} = 6,7, CHMe₂); 1,50; 1,31 (m, 9H, *n*-Bu); 1,14 (d, 12H, ³J_{HH} = 6,7, CH(CH₃)₂); ¹³C{¹H}(CD₂Cl₂): NAr C_{ipso} não foi observado, δ 155,7 (NAr C_o); 144,7; 143,0 (1:2, 3-C pz); 133,0, 131,4 (1:2, 5-C pz); 132,5 (NAr Cp); 123,8 (NAr C_m); 105,5; 105,0 (1:2, 4-C pz); 28,2; 27,9 (CH₂, *n*-Bu); 27,3 (CHMe₂); 25,7 (CHMe₂); 14,2 (CH₃, *n*-Bu). EI-MS [*m/z*]: 530 [M-Cl].

V.7 - Reações de Homopolimerização do Etileno.

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

V.7.1 - Procedimento geral envolvendo as reações de homopolimerização do etileno

As reações de polimerização foram efetuadas em reator de vidro Büchi (2L), equipado com um agitador mecânico (600 rpm) e banho termostaticado. A pressão de etileno utilizada foi de 4,2 atm. As temperaturas trabalhadas nas reações foram 0, 30 e 60°C, dependendo de cada caso. Após o reator ser lavado com uma solução de alquilalumínio/hexano e purgado com eteno, foi introduzido o solvente (hexano ou tolueno) e posteriormente adicionado, sob atmosfera de eteno, o cocatalisador (MAO ou TiBA/MAO), seguido pela adição do catalisador no estado sólido (em torno de 0,0050g, 7 μ mol). Após 5 minutos, a reação foi interrompida pela adição de uma solução de metanol/HCl (1%). Os polímeros foram lavados várias vezes com metanol (5 x 100 mL) e hexano (5 x 100 mL), secos sob vácuo a 70 °C por 24 h e pesados. Todas as reações

foram realizadas em triplicata, de modo a minimizar as possibilidades de erro na avaliação das produtividades, podendo este ser estabelecido em 10%.

V.8 - Caracterização dos Polímeros

V.8.1. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)⁵⁶

Para as análises de DSC, foi empregado um calorímetro modelo DSC 2910 da TA Instruments, com unidade de controle TA 2100. As análises foram realizadas sob fluxo de N₂ de 70 ± 5 cm³/min. As amostras originais foram previamente prensadas entre folhas de mylar (poliéster) a uma temperatura que variava de 120 a 140°C. Estas eram, então cortadas na forma de discos de aproximadamente 6,3 mm de diâmetro, e a massa típica obtida ficava em torno de 4 a 6 mg. Em seguida, as amostras eram colocadas em cápsulas de alumínio e prensadas com tampas de alumínio para as análises. A calibração era feita com níquel.

O método utilizado na determinação das curvas de fusão e de cristalização consistiu de: I) aquecimento até 40°C para equilibrar o sistema; II) aquecimento prévio a 10°C/min de 40 a 200°C, mantendo-se esta temperatura por três minutos para a eliminação dos resíduos cristalinos, bem como toda a história térmica anterior; III) resfriamento até 40°C, sempre a 10°C/min, para a obtenção de cristais em condições reprodutíveis; e IV) novo aquecimento a 10°C/min até 200°C.

Os valores das temperaturas de fusão e de cristalização foram considerados, respectivamente, como os valores dos pontos mais afastados da linha de base (pontos de máximo ou de mínimo) das curvas de DSC. O valor da temperatura de fusão considerado foi o obtido após a segunda corrida de aquecimento (T_{M2}).

V.8.2. Viscosidade Intrínseca⁵⁷

A análise de viscosidade intrínseca é uma técnica utilizada para a determinação do número limite de viscosidade das soluções das amostras de polímero. As análises foram realizadas na Polialden, e utilizou-se viscosímetros de vidro de *Ubelohde* modificados, tipo *Sofica* calibrados com água destilada. Os viscosímetros são dotados de camisa para aquecimento com óleo de silicone em um banho termostatzado, de um detector fotoelétrico com fibra óptica e um cronômetro, onde são registrados pelo aparelho os tempos de escoamento do solvente e das soluções. O solvente utilizado nas análises foi o decahidronaftaleno (decalina) aditivado com BHT. As amostras foram dissolvidas em concentrações de aproximadamente 0,02% m/v. A temperatura de dissolução foi de 190°C, durante 1h e 20min. Após este tempo, as amostras foram rapidamente transferidas para o viscosímetro, a fim de evitar a precipitação do material polimérico. A temperatura de medida foi de 135°C. A viscosidade específica (η_{sp}) foi calculada a partir da equação:

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

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

Obtida a viscosidade específica, a viscosidade intrínseca $[\eta]$ é então calculada a partir da equação de Martin, (eq V.2).

$$[\eta] = (\eta_{sp}/C) / \exp(k_M[\eta]C) \quad (V.2)$$

onde C = concentração, k_M = constante da equação de Martin em decalina a 135 °C ($k_M = 0,32$). O peso molecular viscosimétrico médio (M_v) pode ser obtido a partir da viscosidade intrínseca $[\eta]$, pela equação de Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada (eq V.3)

$$[\eta] = KM_v^\alpha \quad (V.3)$$

onde $K = 6,7 \times 10^{-4}$ dL/g e $\alpha = 0,67$.⁵⁸

V.9 - Cristalografia de raios-X.

As estruturas cristalinas e moleculares dos complexos **6** e **7** foram determinadas na Universidade de Minnesota –EUA pelo Dr. V. G. Young e a estrutura cristalina e molecular de **8** foi determinada na Universidade de Iowa – EUA pelo Dr. Dale C. Swenson.⁵⁹

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

INSTITUTO DE QUÍMICA
BIBLIOTECA

VI. Referências Bibliográficas

- (1) W. Kaminsky, *Macromol. Chem. Phys.*, **1996**, *197*, 3907.
- (2) W. Kaminsky, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1998**, 1413.
- (3) R. B. Mod. Plast. Ency. 47, No 10A, (1970-1971).
- (4) J. A. Brydson, "*Plastics Materials*," Chapters 13 and 14. Wiley (Interscience), New York, 1966.
- (5) U.S. Pat. 2.816.883 (Dec. 17, 1957), A. W. Larcher and D. C. Pease (to E. I. Du Pont de Nemours & Co., Inc).
- (6) K. Ziegler, *Kunststoffe*, **1955**, *45*, 506.
- (7) Belg. Pat. 533.362 (May 5, 1955), K. Ziegler.
- (8) Belg. Pat. 530.617 (Jan. 24, 1955), J. P. Hogan and R. L. Banks (to Phillips Petroleum Co.).
- (9) U.S. Pat. 2.825.721 (Mar. 4, 1958), J. P. Hogan and R. L. Banks (to Phillips Petroleum Co.).
- (10) U.S. Pat. 2.692.257 (May 17, 1952), A. Zletz (to Standard Oil Co. of Indiana).
- (11) B. A. Krentsel, Y. V. Kissin, V. I. Kleiner, L. L. Stotskaya, *Polymers and Copolymers of Higher α -olefins*, Hanser Publishers, Munich, 1997.
- (12) J.J. Boor, *Ziegler-Natta Catalyst and Polimerization*, Academic Press, inc., New York, 1979.
- (13) K. Soga, T. Shiono, *Prog. Polym. Sci.*, **1997**, *22*, 1503.

- (14) (a) G. B. Galland, "Correlação da Microestrutura com as propriedades dos Copolímeros de Etileno com α -olefinas", Tese de Doutorado, Curso de Pós-Graduação em ciências dos Materiais, UFRGS, Porto Alegre, 1996 (b) M. S. L. Miranda, "Copolimerização do Etileno com α -olefinas: Correlação entre Tipo de Catalisador e Incorporação de Comonômero", Dissertação de Mestrado, Curso de Pós-Graduação em química, UFRGS, Porto Alegre, 1994.
- (15) W. L. Carrick, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, *80*, 6455.
- (16) (a) G. Henrici-Olivé, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1971**, *10*, 776. (b) D. L. Christman, *J. Polym. Sci. (A-1)*, **1972**, *10*, 471. (c) G. A. Mortiner, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1976**, *20*, 55. (d) A. Zambelli, G. Allegra, *Macromolecules*, **1980**, *13*, 42. (e) S. Jiao, D. Yu, *Polym. J.*, **1985**, *17*, 899. (f) G. W. Parshall, S. D. Ittel, *Homogeneous Catalysis*, 2nd Ed., Wiley – Interscience: New-York, 1992, p.60-61.
- (17) H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99.
- (18) E. Junghanns, A. Gumboldt, and G. Bier, *Makromol. Chem.*, **1962**, *58*, 18.
- (19) A. Gumboldt, J. Helberg, and G. Schleitzer, *Makromol. Chem.*, **1967**, *101*, 229.
- (20) K. Nakaguchi, M. Hirooka, and T. Fujita, U.S. Patent 3.328.366, June 27, 1967; Great Britain Patents 1.022.931, March 16, 1966, Sumitomo Chemical Company; 1.077.931, August 2, 1967.
- (21) W. P. Long, U.S. Patent 3.203.940, August 31, 1965, Hercules.
- (22) H. Weber and P. Schneider, French Patent 1.415.238, October 22, 1965, Badische Anilin & Soda Fabrik.
- (23) G. Boocock, Great Britain Patent 1.059.865, February 22, 1967.
- (24) G. Bier, *Angew. Chem.*, **1961**, *73*, 186.

- (25) G. Natta, I. Pasquon, A. Zambelli, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, *84*, 1488.
- (26) H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mulhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 1143.
- (27) (a) M. Motevalli, D. Shah, S. A. A. Shah, A. C. Sullivan, *Organometallics*, **1994**, *13*, 4109. (b) Z. Janas, P. Sobota, M. Kasprzak, T. Glowiak, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1996**, 2727. (c) Y. Doi, S. Ueki, T. Keii, *Macromolecules*, **1979**, *12*, 814. (d) Y. Doi, S. Suzuki, K. Soga, *Macromolecules*, **1986**, *19*, 2896. (e) Y. Doi, G. Hizal, K. Soga, *Makromol. Chem.*, **1987**, *188*, 1273. (f) Y. Doi, S. Suzuki, G. Hizal, K. Soga, *Transition Metal Catalysed Polymerizations*, Ed. R. P. Quirk, *Cambridge University Press*, 1988, 182. (g) Y. Doi, M. Nunomura, N. Ohgizawa, K. Soga, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1991**, *12*, 245. (h) M. P. Coles, V. C. Gibson, *Polymer Bull.*, **1994**, *33*, 529. (i) F. J. Feher, R. L. Blanski, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 5886. (j) F. J. Feher, R. L. Blanski, *Organometallics*, **1993**, *12*, 958.
- (28) B. L. Haymore, E. A. Maatta, and R. A. D. Wentworth, *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 2063.
- (29) A. A. Danopoulos, G. Wilkinson, T. Sweet, and M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1993**, 495.
- (30) G. Parkin, A. van Asselt, D. J. Leahy, L. Whinnery, N. G. Hua, R. W. Quan, L. M. Henling, W. P. Schaefer, B. D. Santarsiero, and J. E. Bercaw, *Inorg. Chem.*, **1992**, *31*, 82.
- (31) E. Schweda, K. D. Scherfise, and K. Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1985**, *528*, 117.
- (32) W. Massa, S. Wocadlo, S. Lotz, and K. Dehnicke, *Z., Anorg. Allg. Chem.*, **1990**, *587*, 79.

- (33) A. Slawisch, *Naturwissenschaften*, **1969**, *56*, 369.
- (34) D. D. Devore, J. D. Lichyenan, F. Takusagawa, and E. A. Maatta, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 7408.
- (35) E. A. Maatta, *Inorg. Chem.*, **1984**, *23*, 2560.
- (36) F. Preuss, W. Kruppa, V. Towae, and E. Fuchslocher, *Z. Naturforsch. B: Anorg. Chem. Org. Chem.*, **1984**, *39B*, 1510.
- (37) W. A. Nugent, *Inorg. Chem.*, **1983**, *22*, 965.
- (38) N. M. Doherty and K.A. Hilleen, personal communication.
- (39) J. de With, A. D. Horton, and A. G. Orpen, *Organometallics*, **1990**, *9*, 2207.
- (40) (a) S. Trofimenko, *Chem. Rev.*, **1993**, *93*, 943. (b) G. Parkin, *Adv. in Inorganic Chem.* **1995**, *42*, 291. (c) N. Katajima,; W. B. Tolman, In *Prog. in Inorganic Chem.* K. D. Karlin, Ed., Willey: New York, **1995**, *43*, 419.
- (41) (a) M. Cano; J. V. Heras; C. J. Jones; J. A. McCleverty; S Trofimenko, *Polyhedron* **1990**, *9*, 619. (b) M. Cano; J. V. Heras; S. Trofimenko; A. Monge; E. Gutierrez; C. J. Jones; J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3577.
- (42) A. L. Rheingold, C. B. White and S. Trofimenko, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 3471.
- (43) S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1842.
- (44) (a) V. Skagestad, M. Tilset, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 5077. (b) S. Trofimenko, *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 588.
- (45) <http://www.polialden.com.br>
- (46) S. Scheuer; J. Fischer; J. Kress, *Organometallics* **1995**, *14*, 2627.
- (47) D. J. Crowther; R. A. Fisher; A. M. Canich; G. G. Hlatky; H. W. Turner, US Patent 5.504.049, 1996.

- (48) F. Preuss; H. Becker; H. J. Häusler, *Z. Naturforsch.* **1987**, *42B*, 881.
- (49) D. M. Eichhorn; W. H. Armstrong, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3607.
- (50) (a) Br. 9904045-0 (1999), OPP Petrochemical, invs.: O. L. Casagrande Jr., A. C. A. Casagrande, M. P. Gil, J. J. Zacca, R. F. Jordan. (b) M. P. Gil; J. J. Zacca; O. L. Casagrande; V. G. Young; R. F. Jordan, (no prelo) (c) M. P. Gil; O. L. Casagrande Jr; J. J. Zacca; e R. F. Jordan. *10^o Congresso Brasileiro de Catálise*, 1999, Vol.1, 218.
- (51) P. Smith; H. D. Chanzy; B. P. Rotzinger, *Polymer* **1989**, *30*, 1814.
- (52) K. Soga; T. Uozumi; S. Nakamura; T. Toneri; T. Teranishi; T. Sano; T. Arai; T. Shiono; *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 4237.
- (53) (a) D. H. McConville; J. D. Scollard, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 10008. (b) D. H. McConville; J. D. Scollard; J. J. Vittal; N. C. Payne, *J. Mol. Catal.*, **1998**, *128*, 201.
- (54) (a) F. Preuss; W. Z. Towae, *Naturforsch*, **1981**, *36B*, 1130. (b) A. Hills; D. L. Hughe; G. J. Leigh; R. Prieto-Alcon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans*, **1993**, 3609.
- (55) D. L. Reger; M. E. Tarquini, *Inorg. Chem.*, **1982**, *21*, 840.
- (56) M. S. L. Miranda, *Tese de Doutorado*, Programa de Pós-Graduação em Química, UNESP, Araraquara, 1999.
- (57) Polialden Petroquímica S.A.
- (58). (a) S. Mecking, *Macromol. Rapid Commun.*, **1999**, *20*, 139 e referências contidas nela. (b) K. K. Chee, *J. Appl. Polym. Sci.* **1985**, *30*, 1359.
- (59) (a) SHELXTL-Plus V 5.0, Siemens Industrial Automation, Inc., Madison, WI. (b) DIRAX, A. J. M. J. Duisenberg, *J Appl. Cryst.* **1992**, *25*, 92. (c) UNTWIN, G. Victor Young, Jr., University of Minnesota, **1996**.(d) TWINDX, R. A. Sparks, unpublished program for resolving twins, **1997**.

***VII. SUGESTÕES PARA TRABALHOS
FUTUROS***

VII. Sugestões para Trabalhos Futuros

- Realizar reações de copolimerização de etileno utilizando olefinas- α como, por exemplo, 1-hexeno, 1-octeno, estireno, etc;
- Realizar reações de terpolimerização utilizando, por exemplo, etileno, propeno e dienos;
- Suportar os complexos de vanádio (V) sintetizados em suportes inorgânicos, tais como SiO_2 e MgCl_2 , e testar a reatividade destes frente as reações de polimerização;
- Sintetizar outros ligantes tris(pirazolil)boratos, a partir de compostos contendo pirazóis substituídos, bem como, a síntese de outros ligantes imido;
- Sintetizar novos complexos de vanádio (V), a partir destes ligantes tris(pirazolil)boratos e imidos.

VIII. APÊNDICE

A. Distâncias e Ângulos de ligação dos Precursores Catalíticos (6-8)

1. Distâncias de Ligação (Å) e Ângulos (°) para o complexo $\{Tp^{Ms}\}V(NtBu)Cl_2(6)$

V(1)-N(7)	1.656(4)	V(1)-N(6)	2.168(4)
V(1)-N(4)	2.182(4)	V(1)-Cl(2)	2.249(2)
V(1)-Cl(1)	2.255(2)	V(1)-N(2)	2.375(4)
B(1)-N(1)	1.517(7)	B(1)-N(3)	1.537(8)
B(1)-N(5)	1.544(8)	N(1)-C(1)	1.339(6)
N(1)-N(2)	1.371(5)	N(2)-C(3)	1.352(6)
C(1)-C(2)	1.382(8)	C(2)-C(3)	1.386(7)
C(3)-C(10)	1.485(7)	N(3)-C(4)	1.331(7)
N(3)-N(4)	1.373(6)	N(4)-C(6)	1.346(7)
C(4)-C(5)	1.365(8)	C(5)-C(6)	1.403(8)
C(6)-C(19)	1.481(8)	N(5)-C(7)	1.328(7)
N(5)-N(6)	1.389(6)	N(6)-C(9)	1.352(7)
C(7)-C(8)	1.373(8)	C(8)-C(9)	1.381(8)
C(9)-C(28)	1.492(7)	C(10)-C(11)	1.405(8)
C(10)-C(15)	1.410(8)	C(11)-C(12)	1.396(7)
C(11)-C(16)	1.507(8)	C(12)-C(13)	1.388(8)
C(13)-C(14)	1.403(8)	C(13)-C(17)	1.496(8)
C(14)-C(15)	1.392(8)	C(15)-C(18)	1.499(8)
C(19)-C(24)	1.405(8)	C(19)-C(20)	1.407(8)
C(20)-C(21)	1.383(8)	C(20)-C(25)	1.525(8)
C(21)-C(22)	1.399(8)	C(22)-C(23)	1.393(8)
C(22)-C(26)	1.502(8)	C(23)-C(24)	1.387(8)
C(24)-C(27)	1.506(8)	C(28)-C(29)	1.399(8)
C(28)-C(33)	1.405(7)	C(29)-C(30)	1.386(8)
C(29)-C(34)	1.522(8)	C(30)-C(31)	1.393(8)
C(31)-C(32)	1.405(8)	C(31)-C(35)	1.500(8)
C(32)-C(33)	1.375(8)	C(33)-C(36)	1.506(8)
N(7)-C(37)	1.465(6)	C(37)-C(38)	1.531(8)
C(37)-C(40)	1.534(8)	C(37)-C(39)	1.536(7)
C(101)-C(102)	1.515(5)	C(101)-C(101)#1	1.523(5)
C(102)-C(103)	1.526(5)		
N(7)-V(1)-N(6)	101.2(2)	N(7)-V(1)-N(4)	101.4(2)
N(6)-V(1)-N(4)	83.1(2)	N(7)-V(1)-Cl(2)	92.7(2)
N(6)-V(1)-Cl(2)	89.38(12)	N(4)-V(1)-Cl(2)	165.03(12)
N(7)-V(1)-Cl(1)	93.0(2)	N(6)-V(1)-Cl(1)	164.66(12)
N(4)-V(1)-Cl(1)	88.53(12)	Cl(2)-V(1)-Cl(1)	95.74(6)
N(7)-V(1)-N(2)	173.5(2)	N(6)-V(1)-N(2)	83.7(2)
N(4)-V(1)-N(2)	83.3(2)	Cl(2)-V(1)-N(2)	83.06(11)
Cl(1)-V(1)-N(2)	82.54(11)	N(1)-B(1)-N(3)	109.3(5)
N(1)-B(1)-N(5)	109.4(4)	N(3)-B(1)-N(5)	108.7(4)
C(1)-N(1)-N(2)	110.4(4)	C(1)-N(1)-B(1)	129.1(4)
N(2)-N(1)-B(1)	120.5(4)	C(3)-N(2)-N(1)	105.9(4)
C(3)-N(2)-V(1)	137.6(3)	N(1)-N(2)-V(1)	116.5(3)
N(1)-C(1)-C(2)	107.9(4)	C(1)-C(2)-C(3)	105.9(4)
N(2)-C(3)-C(2)	109.9(4)	N(2)-C(3)-C(10)	125.9(4)
C(2)-C(3)-C(10)	124.2(4)	C(4)-N(3)-N(4)	110.2(5)
C(4)-N(3)-B(1)	127.7(5)	N(4)-N(3)-B(1)	122.1(4)
C(6)-N(4)-N(3)	106.1(4)	C(6)-N(4)-V(1)	134.4(4)
N(3)-N(4)-V(1)	118.8(3)	N(3)-C(4)-C(5)	108.6(5)
C(4)-C(5)-C(6)	105.8(5)	N(4)-C(6)-C(5)	109.2(5)
N(4)-C(6)-C(19)	125.7(5)	C(5)-C(6)-C(19)	125.0(5)
C(7)-N(5)-N(6)	110.1(4)	C(7)-N(5)-B(1)	127.8(5)
N(6)-N(5)-B(1)	121.9(4)	C(9)-N(6)-N(5)	105.3(4)
C(9)-N(6)-V(1)	135.5(4)	N(5)-N(6)-V(1)	118.8(3)
N(5)-C(7)-C(8)	108.4(5)	C(7)-C(8)-C(9)	106.3(5)
N(6)-C(9)-C(8)	110.0(5)	N(6)-C(9)-C(28)	124.4(5)
C(8)-C(9)-C(28)	125.5(5)	C(11)-C(10)-C(15)	120.2(5)
C(11)-C(10)-C(3)	119.4(5)	C(15)-C(10)-C(3)	119.8(5)

C(12)-C(11)-C(10)	119.2(5)	C(12)-C(11)-C(16)	118.8(5)
C(10)-C(11)-C(16)	121.9(5)	C(13)-C(12)-C(11)	121.3(5)
C(12)-C(13)-C(14)	118.8(5)	C(12)-C(13)-C(17)	120.4(5)
C(14)-C(13)-C(17)	120.8(6)	C(15)-C(14)-C(13)	121.5(5)
C(14)-C(15)-C(10)	118.8(5)	C(14)-C(15)-C(18)	119.0(5)
C(10)-C(15)-C(18)	122.1(5)	C(24)-C(19)-C(20)	119.3(5)
C(24)-C(19)-C(6)	118.4(5)	C(20)-C(19)-C(6)	121.9(5)
C(21)-C(20)-C(19)	119.2(5)	C(21)-C(20)-C(25)	119.3(6)
C(19)-C(20)-C(25)	121.4(5)	C(20)-C(21)-C(22)	122.5(6)
C(23)-C(22)-C(21)	116.9(5)	C(23)-C(22)-C(26)	121.8(6)
C(21)-C(22)-C(26)	121.3(6)	C(24)-C(23)-C(22)	122.5(6)
C(23)-C(24)-C(19)	119.2(5)	C(23)-C(24)-C(27)	120.2(5)
C(19)-C(24)-C(27)	120.6(5)	C(29)-C(28)-C(33)	119.9(5)
C(29)-C(28)-C(9)	118.6(5)	C(33)-C(28)-C(9)	121.0(5)
C(30)-C(29)-C(28)	119.2(5)	C(30)-C(29)-C(34)	120.6(5)
C(28)-C(29)-C(34)	120.1(5)	C(29)-C(30)-C(31)	122.1(5)
C(30)-C(31)-C(32)	117.2(5)	C(30)-C(31)-C(35)	121.3(5)
C(32)-C(31)-C(35)	121.5(5)	C(33)-C(32)-C(31)	122.2(5)
C(32)-C(33)-C(28)	119.1(5)	C(32)-C(33)-C(36)	118.6(5)
C(28)-C(33)-C(36)	122.3(5)	C(37)-N(7)-V(1)	158.7(4)
N(7)-C(37)-C(38)	108.1(4)	N(7)-C(37)-C(40)	108.1(4)
C(38)-C(37)-C(40)	110.6(4)	N(7)-C(37)-C(39)	110.1(4)
C(38)-C(37)-C(39)	109.7(4)	C(40)-C(37)-C(39)	110.2(4)
C(102)-C(101)-C(101)#1	113(2)	C(101)-C(102)-C(103)	139(2)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1 -x, -y, -z

INSTITUTO DE QUÍMICA USP
BIBLIOTECA

2. Distâncias de Ligação (Å) e Ângulos (°) para o complexo $\{Tp^{Ms*}\}V(NtBu)Cl_2$ (7)

V(1)-N(7)	1.603 (9)	V(1)-N(4)	2.093 (10)
V(1)-N(6)	2.149 (10)	V(1)-Cl(1)	2.233 (4)
V(1)-Cl(2)	2.272 (4)	V(1)-N(2)	2.347 (10)
B(1)-N(1)	1.51 (2)	B(1)-N(3)	1.52 (2)
B(1)-N(5)	1.52 (2)	N(1)-C(1)	1.327 (12)
N(1)-N(2)	1.381 (11)	N(2)-C(3)	1.304 (13)
C(1)-C(2)	1.39 (2)	C(2)-C(3)	1.377 (14)
C(3)-C(10)	1.50 (2)	N(3)-C(4)	1.366 (13)
N(3)-N(4)	1.374 (11)	N(4)-C(6)	1.32 (2)
C(4)-C(5)	1.37 (2)	C(4)-C(19)	1.46 (2)
C(5)-C(6)	1.39 (2)	N(5)-C(7)	1.35 (2)
N(5)-N(6)	1.381 (11)	N(6)-C(9)	1.354 (13)
C(7)-C(8)	1.34 (2)	C(8)-C(9)	1.39 (2)
C(9)-C(28)	1.467 (14)	C(10)-C(15)	1.38 (2)
C(10)-C(11)	1.43 (2)	C(11)-C(12)	1.40 (2)
C(11)-C(16)	1.467 (14)	C(12)-C(13)	1.35 (2)
C(13)-C(14)	1.40 (2)	C(13)-C(17)	1.54 (2)
C(14)-C(15)	1.43 (2)	C(15)-C(18)	1.51 (2)
C(19)-C(24)	1.39 (2)	C(19)-C(20)	1.39 (2)
C(20)-C(21)	1.39 (2)	C(20)-C(25)	1.48 (2)
C(21)-C(22)	1.35 (2)	C(22)-C(23)	1.41 (2)
C(22)-C(26)	1.53 (2)	C(23)-C(24)	1.37 (2)
C(24)-C(27)	1.50 (2)	C(28)-C(29)	1.38 (2)
C(28)-C(33)	1.39 (2)	C(29)-C(30)	1.39 (2)
C(29)-C(34)	1.50 (2)	C(30)-C(31)	1.37 (2)
C(31)-C(32)	1.39 (2)	C(31)-C(35)	1.52 (2)
C(32)-C(33)	1.38 (2)	C(33)-C(36)	1.53 (2)
N(7)-C(37)	1.475 (14)	C(37)-C(39)	1.50 (2)
C(37)-C(38)	1.53 (2)	C(37)-C(40)	1.56 (2)
N(7)-V(1)-N(4)	95.1 (4)	N(7)-V(1)-N(6)	101.6 (4)
N(4)-V(1)-N(6)	80.8 (4)	N(7)-V(1)-Cl(1)	93.2 (3)
N(4)-V(1)-Cl(1)	171.1 (3)	N(6)-V(1)-Cl(1)	94.2 (3)
N(7)-V(1)-Cl(2)	93.7 (4)	N(4)-V(1)-Cl(2)	85.6 (3)
N(6)-V(1)-Cl(2)	160.3 (3)	Cl(1)-V(1)-Cl(2)	97.27 (14)
N(7)-V(1)-N(2)	176.4 (4)	N(4)-V(1)-N(2)	85.5 (3)
N(6)-V(1)-N(2)	81.9 (3)	Cl(1)-V(1)-N(2)	86.5 (3)
Cl(2)-V(1)-N(2)	82.8 (3)	N(1)-B(1)-N(3)	110.7 (10)
N(1)-B(1)-N(5)	107.9 (10)	N(3)-B(1)-N(5)	107.2 (10)
C(1)-N(1)-N(2)	110.4 (9)	C(1)-N(1)-B(1)	128.2 (10)
N(2)-N(1)-B(1)	121.4 (9)	C(3)-N(2)-N(1)	105.4 (9)
C(3)-N(2)-V(1)	138.1 (8)	N(1)-N(2)-V(1)	115.5 (7)
N(1)-C(1)-C(2)	107.4 (10)	C(3)-C(2)-C(1)	104.6 (11)
N(2)-C(3)-C(2)	112.2 (11)	N(2)-C(3)-C(10)	124.4 (10)
C(2)-C(3)-C(10)	123.4 (11)	C(4)-N(3)-N(4)	110.0 (9)
C(4)-N(3)-B(1)	131.8 (10)	N(4)-N(3)-B(1)	118.1 (9)
C(6)-N(4)-N(3)	106.3 (10)	C(6)-N(4)-V(1)	128.9 (9)
N(3)-N(4)-V(1)	124.3 (7)	C(5)-C(4)-N(3)	106.6 (11)
C(5)-C(4)-C(19)	132.6 (12)	N(3)-C(4)-C(19)	120.8 (11)
C(4)-C(5)-C(6)	106.6 (13)	N(4)-C(6)-C(5)	110.5 (13)
C(7)-N(5)-N(6)	106.5 (9)	C(7)-N(5)-B(1)	129.7 (10)
N(6)-N(5)-B(1)	123.7 (10)	C(9)-N(6)-N(5)	108.8 (9)
C(9)-N(6)-V(1)	133.2 (8)	N(5)-N(6)-V(1)	117.6 (7)
C(8)-C(7)-N(5)	110.1 (12)	C(7)-C(8)-C(9)	107.5 (12)
N(6)-C(9)-C(8)	107.1 (10)	N(6)-C(9)-C(28)	126.3 (11)
C(8)-C(9)-C(28)	126.3 (11)	C(15)-C(10)-C(11)	121.2 (11)
C(15)-C(10)-C(3)	119.3 (11)	C(11)-C(10)-C(3)	119.4 (10)
C(12)-C(11)-C(10)	116.0 (11)	C(12)-C(11)-C(16)	121.1 (12)
C(10)-C(11)-C(16)	122.9 (11)	C(13)-C(12)-C(11)	123.3 (13)

C(12)-C(13)-C(14)	121.3 (12)	C(12)-C(13)-C(17)	120.4 (13)
C(14)-C(13)-C(17)	118.3 (12)	C(13)-C(14)-C(15)	117.3 (12)
C(10)-C(15)-C(14)	120.6 (13)	C(10)-C(15)-C(18)	122.3 (11)
C(14)-C(15)-C(18)	117.1 (12)	C(24)-C(19)-C(20)	120.7 (11)
C(24)-C(19)-C(4)	120.1 (11)	C(20)-C(19)-C(4)	119.2 (11)
C(19)-C(20)-C(21)	118.0 (12)	C(19)-C(20)-C(25)	121.1 (12)
C(21)-C(20)-C(25)	120.9 (13)	C(22)-C(21)-C(20)	122.3 (14)
C(21)-C(22)-C(23)	118.9 (13)	C(21)-C(22)-C(26)	121.0 (13)
C(23)-C(22)-C(26)	120.1 (12)	C(24)-C(23)-C(22)	120.6 (12)
C(23)-C(24)-C(19)	119.4 (12)	C(23)-C(24)-C(27)	118.9 (12)
C(19)-C(24)-C(27)	121.7 (11)	C(29)-C(28)-C(33)	120.1 (11)
C(29)-C(28)-C(9)	121.7 (11)	C(33)-C(28)-C(9)	118.0 (11)
C(28)-C(29)-C(30)	118.4 (13)	C(28)-C(29)-C(34)	122.6 (11)
C(30)-C(29)-C(34)	118.9 (12)	C(31)-C(30)-C(29)	122.0 (13)
C(30)-C(31)-C(32)	118.9 (12)	C(30)-C(31)-C(35)	121.2 (13)
C(32)-C(31)-C(35)	119.9 (12)	C(33)-C(32)-C(31)	120.1 (13)
C(32)-C(33)-C(28)	120.4 (12)	C(32)-C(33)-C(36)	118.8 (12)
C(28)-C(33)-C(36)	120.7 (11)	C(37)-N(7)-V(1)	165.3 (9)
N(7)-C(37)-C(39)	109.1 (10)	N(7)-C(37)-C(38)	110.0 (10)
C(39)-C(37)-C(38)	113.6 (11)	N(7)-C(37)-C(40)	108.0 (10)
C(39)-C(37)-C(40)	109.1 (11)	C(38)-C(37)-C(40)	106.8 (11)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

3. Distâncias de Ligação (Å) e Ângulos (°) para o complexo $\{\text{nBuTp}\}\text{V}(\text{NtBu})\text{Cl}_2$ (8)

V(1) - N(1')	1.644 (6)
V(1) - N(1)	1.645 (6)
V(1) - N(21)	2.085 (7)
V(1) - N(11)	2.125 (7)
V(1) - N(31)	2.190 (7)
V(1) - Cl(1)	2.295 (3)
V(1) - Cl(2)	2.295 (3)
N(1) - C(1)	1.45 (1)
N(1') - C(1')	1.45 (1)
N(11) - N(12)	1.338 (10)
N(11) - C(15)	1.362 (11)
N(12) - C(13)	1.337 (11)
N(12) - B(41)	1.574 (12)
C(13) - C(14)	1.341 (14)
C(14) - C(15)	1.37 (2)
N(21) - C(25)	1.340 (11)
N(21) - N(22)	1.351 (10)
N(22) - C(23)	1.362 (10)
N(22) - B(41)	1.551 (12)
C(23) - C(24)	1.361 (13)
C(24) - C(25)	1.366 (13)
N(31) - C(35)	1.297 (11)
N(31) - N(32)	1.363 (9)
N(32) - C(33)	1.358 (11)
N(32) - B(41)	1.565 (12)
C(33) - C(34)	1.372 (13)
C(34) - C(35)	1.378 (13)
B(41) - C(41)	1.567 (13)
C(41) - C(42)	1.589 (13)
C(42) - C(43)	1.514 (14)
C(43) - C(44)	1.52 (2)
V(2) - N(51)	1.665 (5)
V(2) - N(51')	1.666 (5)
V(2) - N(71)	2.083 (7)
V(2) - N(81)	2.097 (7)
V(2) - N(61)	2.213 (7)
V(2) - Cl(4)	2.282 (3)
V(2) - Cl(3)	2.303 (3)
N(51) - C(51)	1.42 (1)
N(61) - C(65)	1.318 (11)
N(61) - N(62)	1.377 (9)
N(62) - C(63)	1.345 (11)
N(62) - B(91)	1.552 (12)
C(63) - C(64)	1.334 (13)
C(64) - C(65)	1.354 (13)
N(71) - C(75)	1.339 (10)
N(71) - N(72)	1.365 (9)
N(72) - C(73)	1.349 (11)
N(72) - B(91)	1.563 (12)
C(73) - C(74)	1.37 (2)
C(74) - C(75)	1.36 (2)
N(81) - C(85)	1.331 (11)
N(81) - N(82)	1.345 (10)
N(82) - C(83)	1.330 (11)
N(82) - B(91)	1.572 (12)
C(83) - C(84)	1.378 (14)

C(84) -C(85)	1.358(14)
B(91) -C(91)	1.604(13)
C(91) -C(92)	1.558(15)
C(92) -C(93)	1.490(15)
C(93) -C(94)	1.45(2)
N(1') -V(1) -N(21)	94.8(5)
N(1) -V(1) -N(21)	98.0(5)
N(1') -V(1) -N(11)	104.3(8)
N(1) -V(1) -N(11)	92.1(4)
N(21) -V(1) -N(11)	80.7(3)
N(1') -V(1) -N(31)	172.9(8)
N(1) -V(1) -N(31)	173.8(5)
N(21) -V(1) -N(31)	82.7(3)
N(11) -V(1) -N(31)	81.9(3)
N(1') -V(1) -Cl(1)	97.2(5)
N(1) -V(1) -Cl(1)	92.3(4)
N(21) -V(1) -Cl(1)	166.5(2)
N(11) -V(1) -Cl(1)	90.3(2)
N(31) -V(1) -Cl(1)	86.1(2)
N(1') -V(1) -Cl(2)	86.6(8)
N(1) -V(1) -Cl(2)	99.4(4)
N(21) -V(1) -Cl(2)	89.1(2)
N(11) -V(1) -Cl(2)	165.6(2)
N(31) -V(1) -Cl(2)	86.8(2)
Cl(1) -V(1) -Cl(2)	97.83(10)
C(1) -N(1) -V(1)	168.9(7)
N(1) -C(1) -C(3)	113.3
C(3) -C(1) -C(2)	109.5
N(1) -C(1) -C(4)	111.5
C(1') -N(1') -V(1)	170.1(9)
N(1') -C(1') -C(4')	107.9(16)
N(1') -C(1') -C(3')	107.0(17)
N(1') -C(1') -C(2')	113.4(18)
N(12) -N(11) -C(15)	107.4(8)
N(12) -N(11) -V(1)	124.5(5)
C(15) -N(11) -V(1)	128.2(7)
C(13) -N(12) -N(11)	108.0(7)
C(13) -N(12) -B(41)	131.5(8)
N(11) -N(12) -B(41)	120.4(7)
N(12) -C(13) -C(14)	110.6(9)
C(13) -C(14) -C(15)	105.3(8)
N(11) -C(15) -C(14)	108.7(9)
C(25) -N(21) -N(22)	107.1(7)
C(25) -N(21) -V(1)	129.3(6)
N(22) -N(21) -V(1)	123.5(5)
N(21) -N(22) -C(23)	108.2(7)
N(21) -N(22) -B(41)	122.4(7)
C(23) -N(22) -B(41)	129.2(7)
C(24) -C(23) -N(22)	108.8(8)
C(23) -C(24) -C(25)	105.4(8)
N(21) -C(25) -C(24)	110.4(8)
C(35) -N(31) -N(32)	106.3(7)
C(35) -N(31) -V(1)	131.7(6)
N(32) -N(31) -V(1)	121.8(5)
C(33) -N(32) -N(31)	108.2(7)
C(33) -N(32) -B(41)	131.0(7)
N(31) -N(32) -B(41)	120.8(7)
N(32) -C(33) -C(34)	109.3(8)
C(33) -C(34) -C(35)	102.9(8)

N(31) -C(35) -C(34)	113.3(9)
N(22) -B(41) -N(32)	107.1(6)
N(22) -B(41) -C(41)	113.8(8)
N(32) -B(41) -C(41)	114.9(8)
N(22) -B(41) -N(12)	103.7(7)
N(32) -B(41) -N(12)	104.4(7)
C(41) -B(41) -N(12)	112.0(7)
B(41) -C(41) -C(42)	117.7(7)
C(43) -C(42) -C(41)	114.5(9)
C(42) -C(43) -C(44)	112.7(12)
N(51) -V(2) -N(71)	94.5(5)
N(51') -V(2) -N(71)	102.4(10)
N(51) -V(2) -N(81)	94.9(4)
N(51') -V(2) -N(81)	99.6(6)
N(71) -V(2) -N(81)	80.5(3)
N(51) -V(2) -N(61)	175.8(5)
N(51') -V(2) -N(61)	174.9(7)
N(71) -V(2) -N(61)	81.4(3)
N(81) -V(2) -N(61)	84.3(3)
N(51) -V(2) -Cl(4)	97.2(5)
N(51') -V(2) -Cl(4)	89.8(10)
N(71) -V(2) -Cl(4)	165.8(2)
N(81) -V(2) -Cl(4)	90.4(2)
N(61) -V(2) -Cl(4)	87.0(2)
N(51) -V(2) -Cl(3)	94.3(4)
N(51') -V(2) -Cl(3)	90.7(7)
N(71) -V(2) -Cl(3)	89.8(2)
N(81) -V(2) -Cl(3)	167.2(2)
N(61) -V(2) -Cl(3)	85.9(2)
Cl(4) -V(2) -Cl(3)	97.35(11)
C(51) -N(51) -V(2)	172.3(8)
N(51) -C(51) -C(53)	111.7(9)
N(51) -C(51) -C(52)	109.7(9)
N(51) -C(51) -C(54)	107.0(9)
C(51') -N(51') -V(2)	171.8(9)
N(51') -C(51') -C(52')	101.5
N(51') -C(51') -C(53')	112.6
N(51') -C(51') -C(54')	113.9
C(65) -N(61) -N(62)	105.5(7)
C(65) -N(61) -V(2)	132.5(6)
N(62) -N(61) -V(2)	121.7(5)
C(63) -N(62) -N(61)	108.2(7)
C(63) -N(62) -B(91)	132.8(7)
N(61) -N(62) -B(91)	119.0(6)
C(64) -C(63) -N(62)	108.9(8)
C(63) -C(64) -C(65)	106.1(8)
N(61) -C(65) -C(64)	111.3(8)
C(75) -N(71) -N(72)	106.2(7)
C(75) -N(71) -V(2)	130.1(6)
N(72) -N(71) -V(2)	123.4(5)
C(73) -N(72) -N(71)	108.6(8)
C(73) -N(72) -B(91)	130.6(8)
N(71) -N(72) -B(91)	120.8(6)
N(72) -C(73) -C(74)	108.6(10)
C(75) -C(74) -C(73)	105.7(8)
N(71) -C(75) -C(74)	110.9(9)
C(85) -N(81) -N(82)	105.7(7)
C(85) -N(81) -V(2)	129.4(6)
N(82) -N(81) -V(2)	124.7(5)
C(83) -N(82) -N(81)	109.7(7)

C(83)-N(82)-B(91)	130.9(8)
N(81)-N(82)-B(91)	119.3(7)
N(82)-C(83)-C(84)	108.9(9)
C(85)-C(84)-C(83)	103.7(9)
N(81)-C(85)-C(84)	112.0(8)
N(62)-B(91)-N(72)	107.7(7)
N(62)-B(91)-N(82)	106.9(6)
N(72)-B(91)-N(82)	104.4(6)
N(62)-B(91)-C(91)	114.0(7)
N(72)-B(91)-C(91)	111.6(7)
N(82)-B(91)-C(91)	111.7(8)
C(92)-C(91)-B(91)	117.7(9)
C(93)-C(92)-C(91)	114.4(10)
C(94)-C(93)-C(92)	118.3(12)

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:



Figura VIII.1 – Espectro RMN $^1\text{H}\{^{13}\text{C}\}$ do complexo 6.

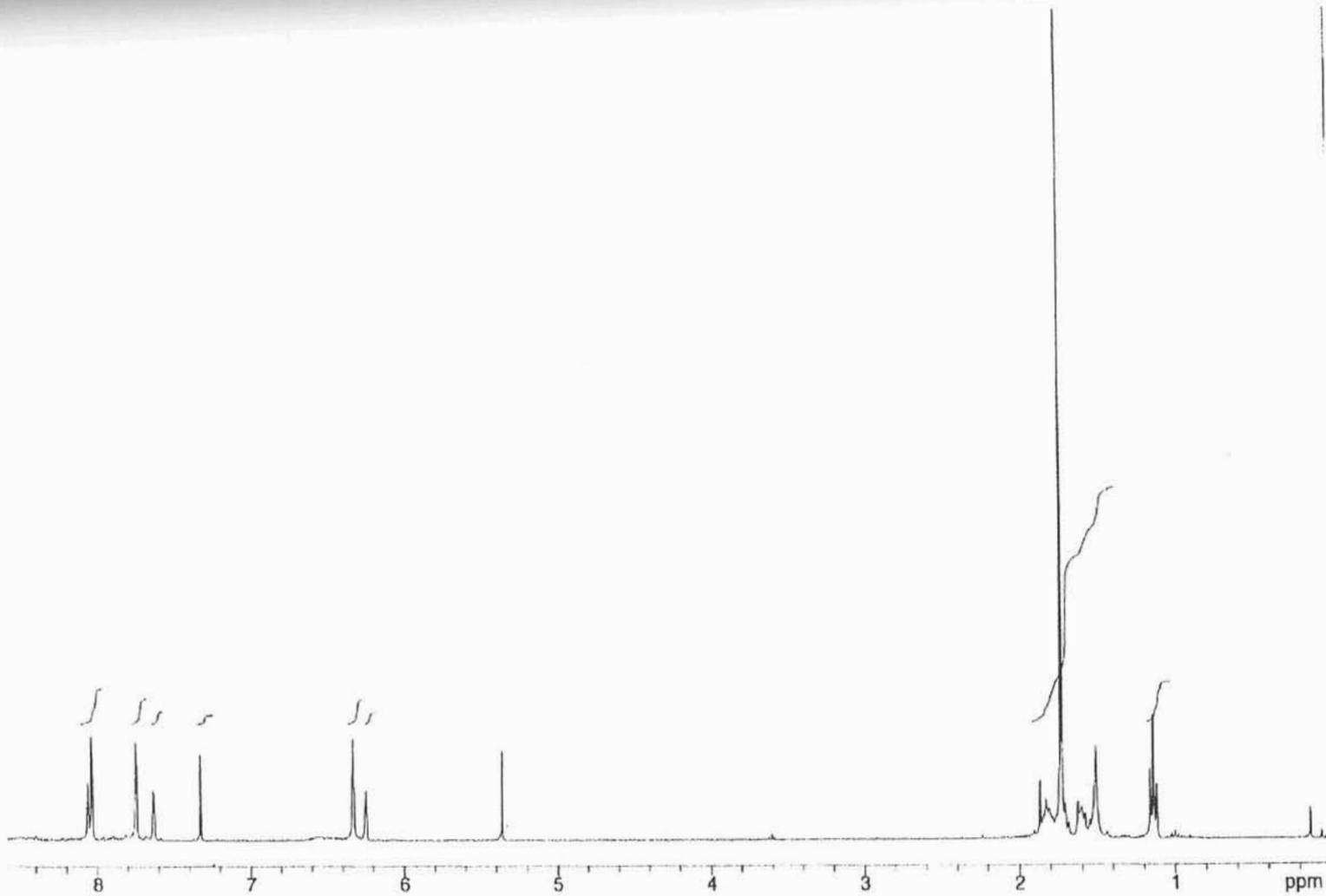


Figura VIII.2 – Espectro RMN $^1\text{H}\{^{13}\text{C}\}$ do complexo 8.

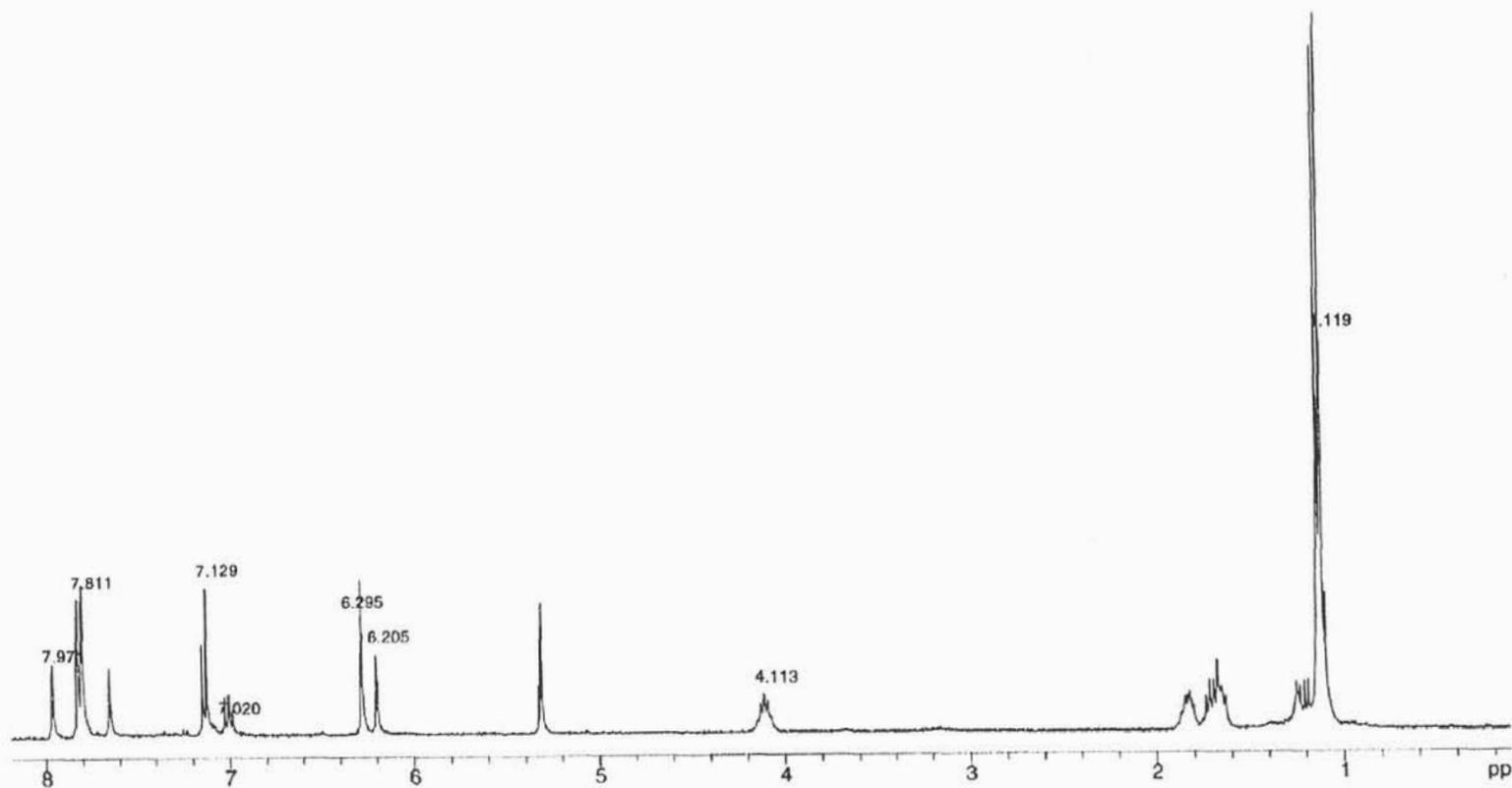


Figura VIII.3 – Espectro RMN $^1\text{H}\{^{13}\text{C}\}$ do complexo 10.

C. Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para as Amostras de Polietileno

Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para a amostra de PE obtida a partir do sistema 7/MAO em hexano a 30° C (Tabela III.6, entrada 7)

Sample: A 27 # SAE 650/98

Size: 5.3000 mg

Method: 40/200/40/200°C, 10°C/min

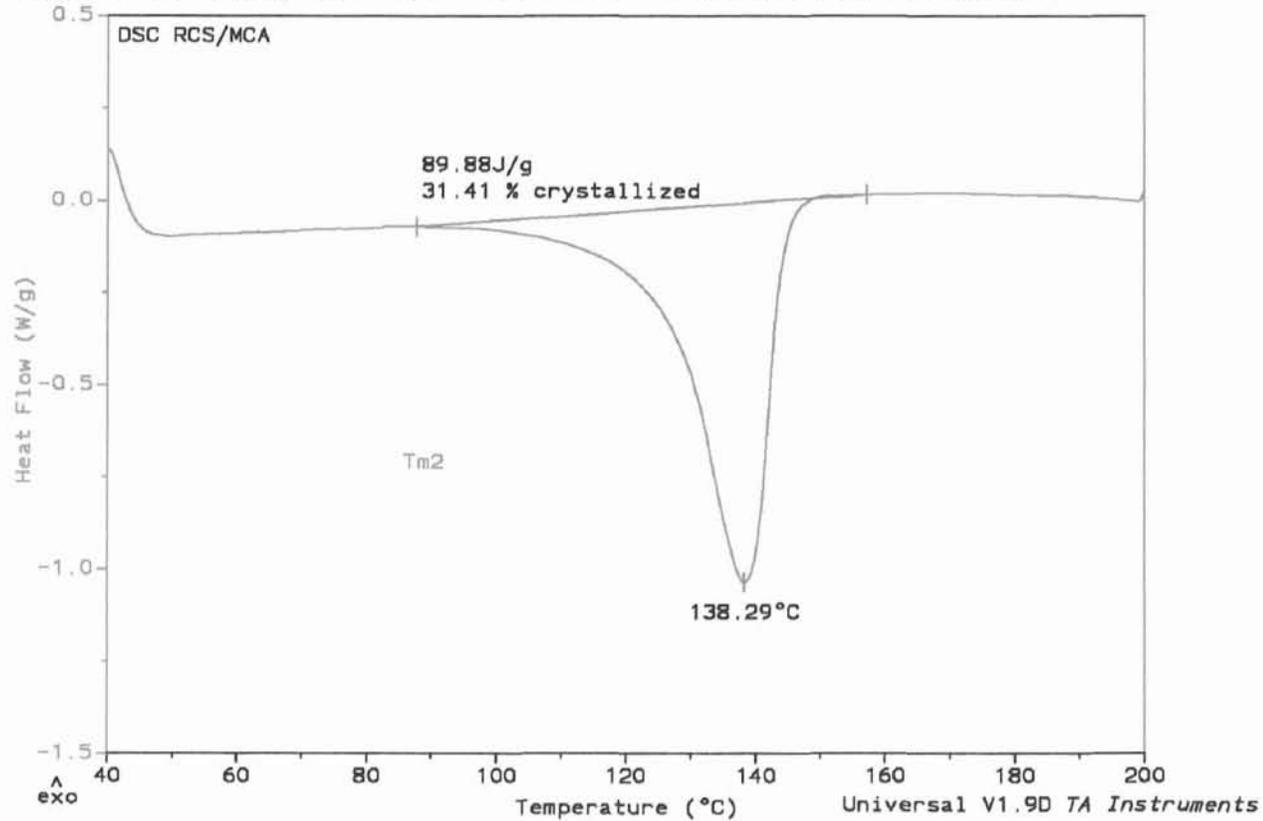
Comment: OPP Petroquímica S.A. - TECNOLOGIA - LABORATORIO ANALISE TERMICA

DSC

File: D:\TA\DSC\DATA\TEC-II\A27

Operator: SARTORI

Run Date: 21-Sep-98 11:15



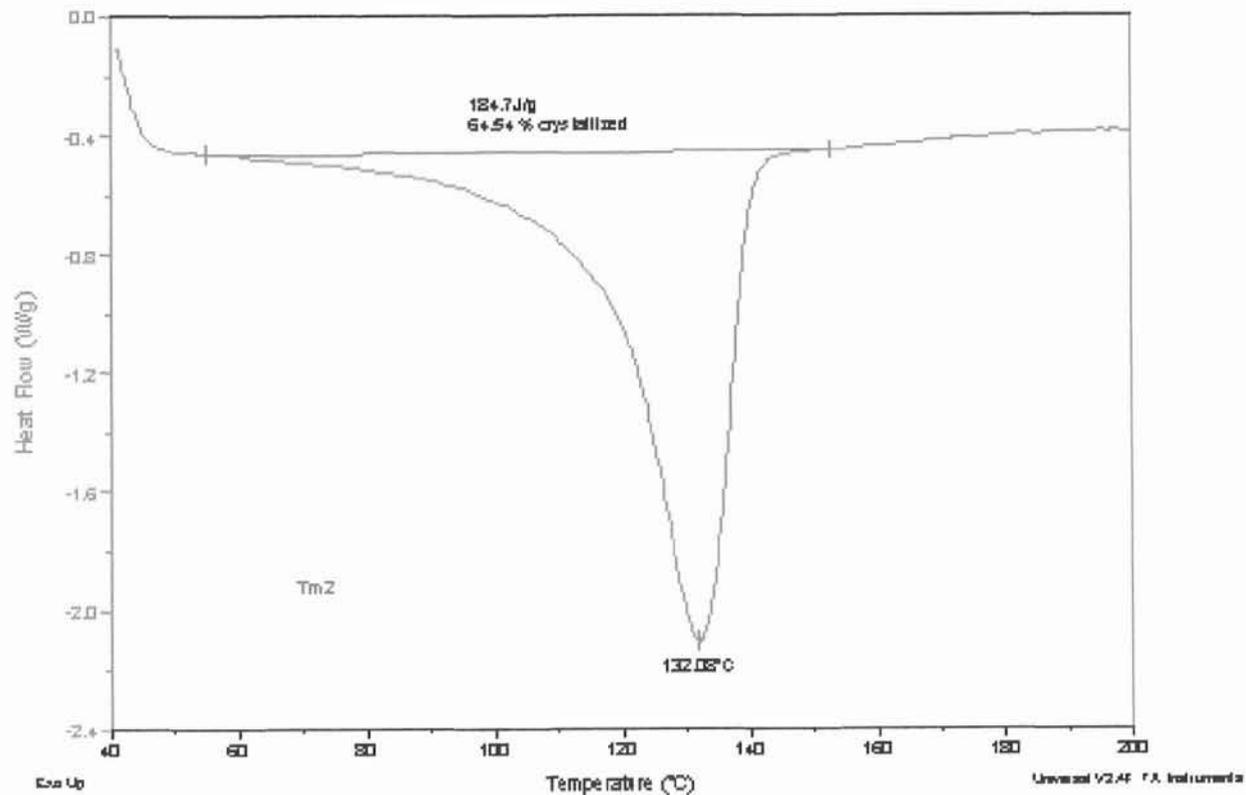
LABORATÓRIO DE QUÍMICA ANALÍTICA

Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para a amostra de PE obtida a partir do sistema 7/MAO em tolueno a 0° C (Tabela III.6, entrada 9)

Sample: A-100 # SAE 41959
Size: 5.3000 mg
Method: 40/200/40/200°C, 10°C
Comment: CATALISE

DSC

File: C:\DSC\TECVA-100.dsc
Operator: BARTORI
Run Date: 17-Aug-99 11:58

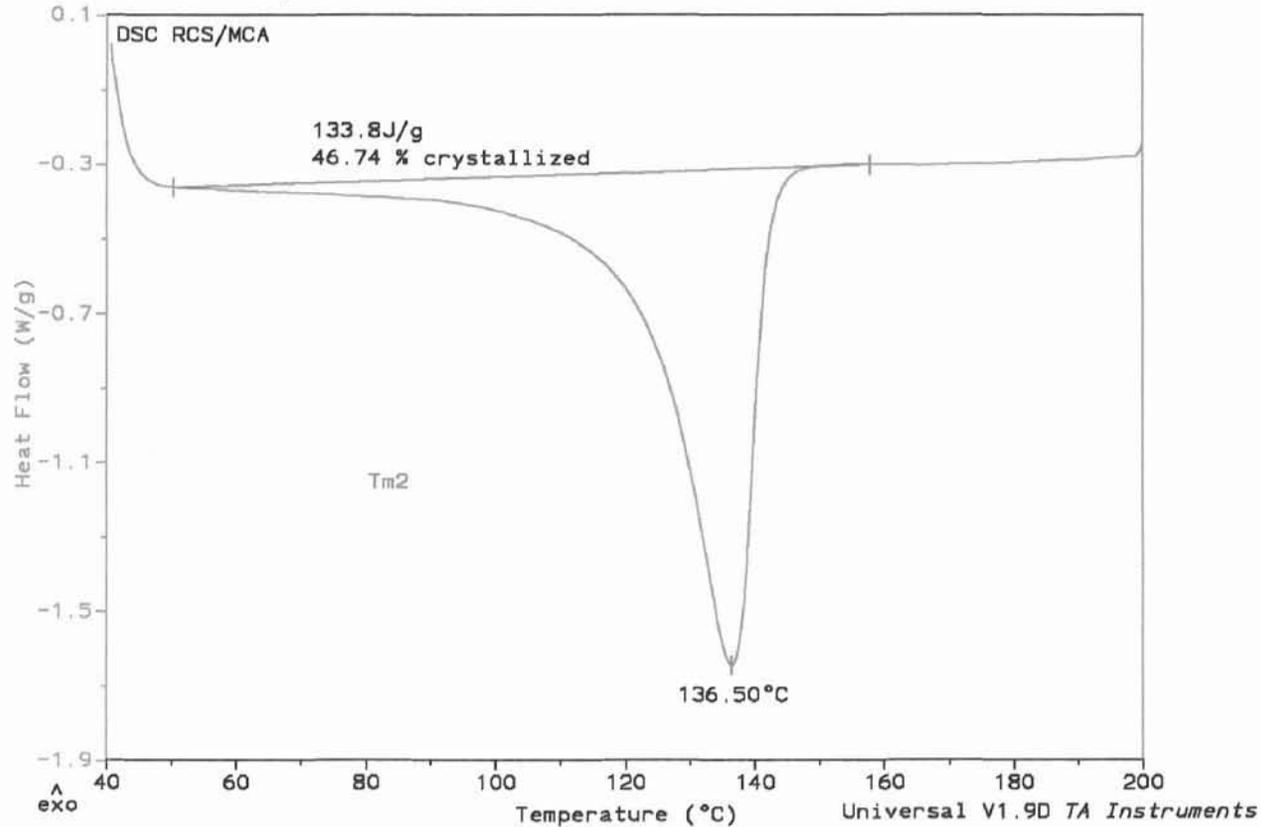


Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para a amostra de PE obtida a partir do sistema 7/TIBA/MAO em hexano a 30° C (Tabela III.6, entrada 13)

Sample: A51 # SAE 899/98
Size: 5.6000 mg
Method: 40/200/40/200°C, 10°C/min
Comment: OPP Petroquímica S.A. - TECNOLOGIA - LABORATORIO ANALISE TERMICA

DSC

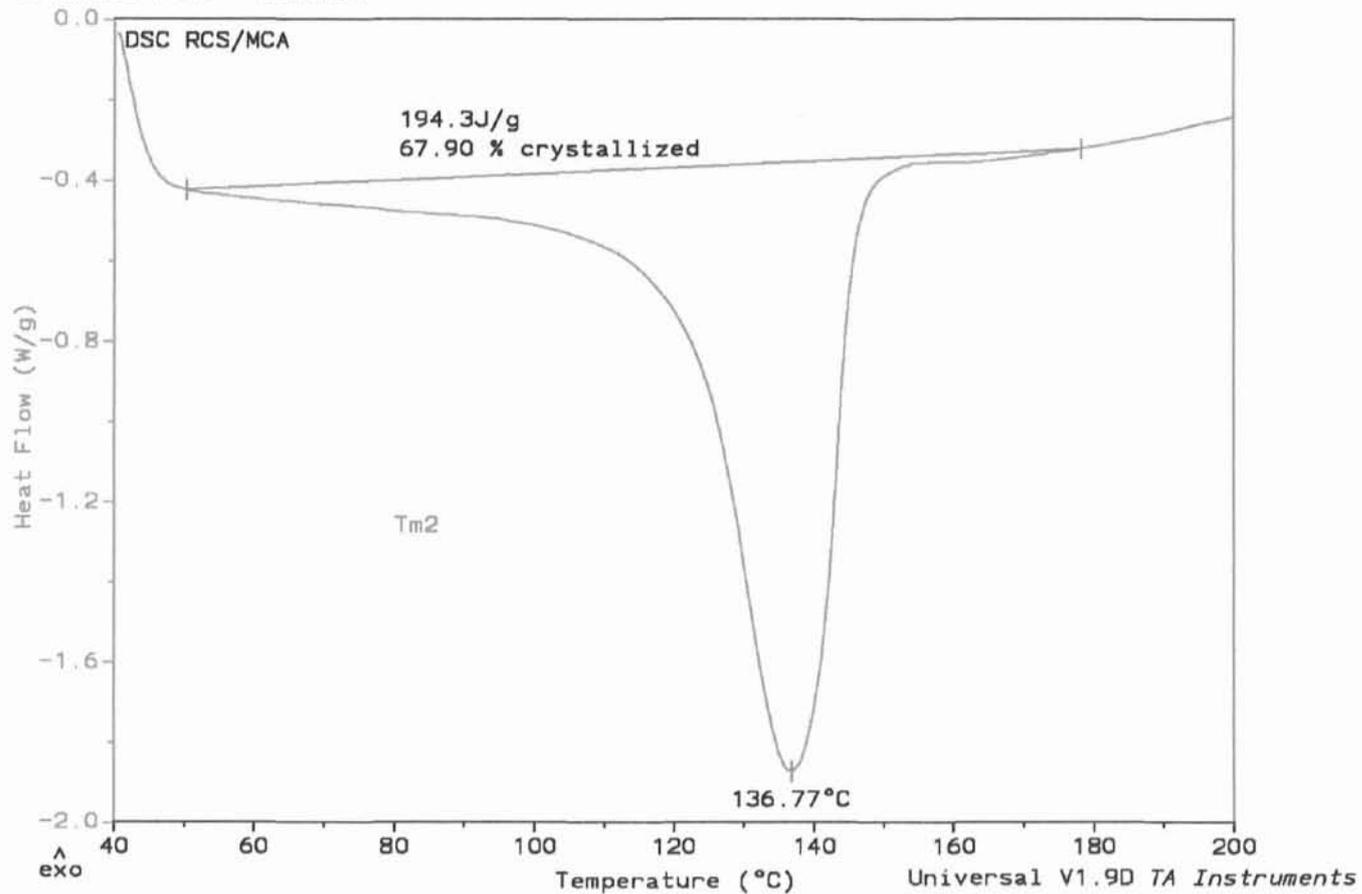
File: D:\TA\DSC\DATA\TEC-II\A51
Operator: BARBARA
Run Date: 5-Jan-99 07:47



Sample: A 60 # SAE 92/99
Size: 5.2000 mg
Method: 40/200/40/200mC, 10mC/min
Comment: PEAD - ADRIANA

DSC

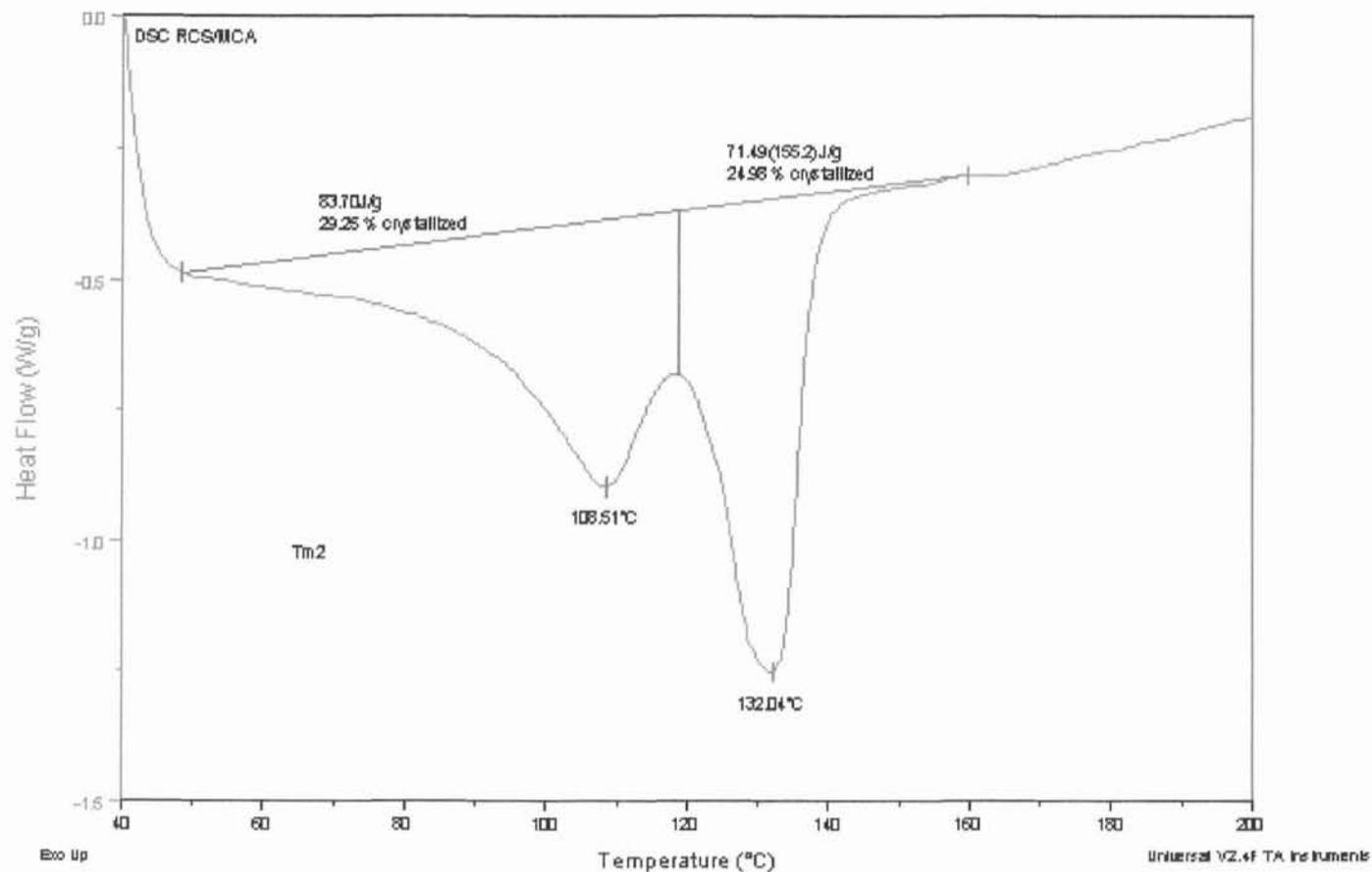
File: D:\TA\DSC\DATA\TEC-II\A60
Operator: BARBARA
Run Date: 12-Feb-99 09:57



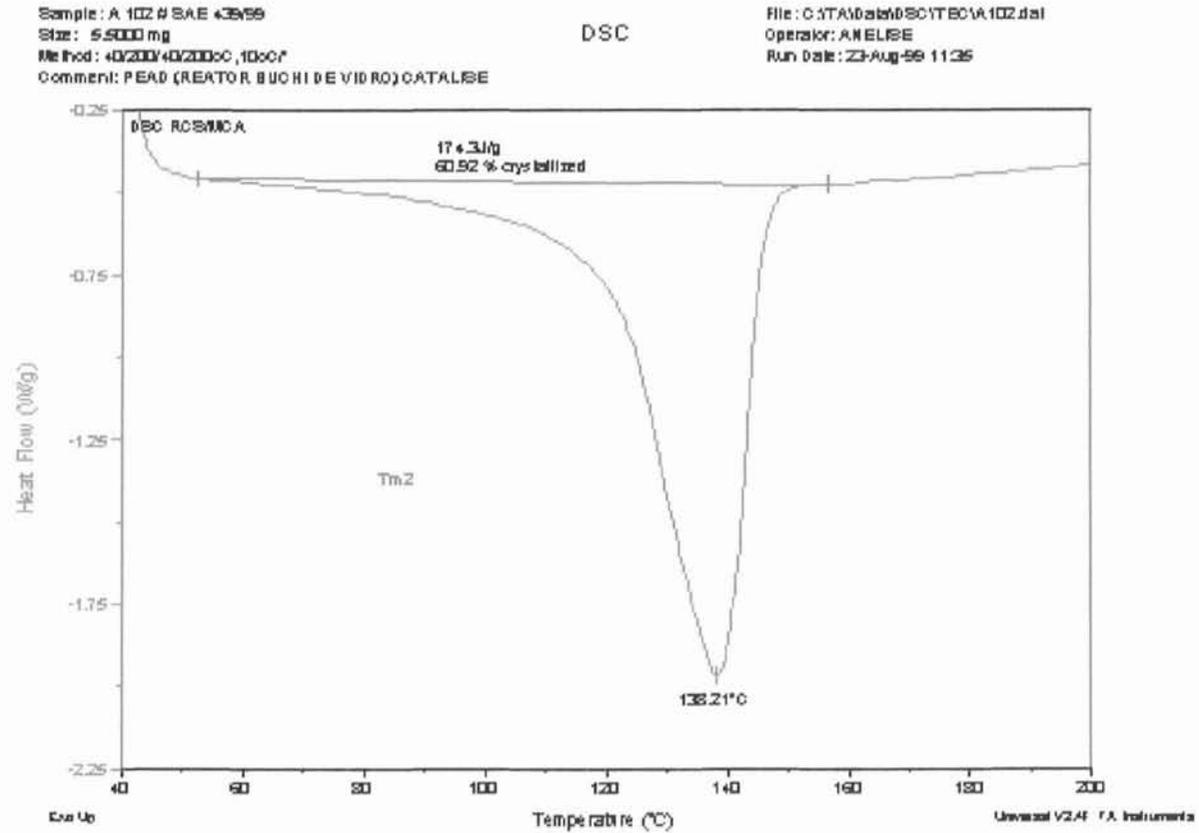
Sample: A 70 #SAE 147.99
Size: 4.9000 mg
Method: 40/200/40/200°C, 10°C/
Comment: PEAD - MARCIA

DSC

File: C:\TA\DATA\DSC\TBC\A 70
Operator: BARBARA
Run Date: 6-Apr-99 15:07



Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) para a amostra de PE obtida a partir do sistema 7/TIBA/MAO (TIBA 75%) em hexano a 30° C (Tabela III.9, entrada 34)



Levantamento de Custos para a Síntese dos Precursores Catalíticos

Com o objetivo de estimar os custos para a síntese dos complexos $\{Tp^{Ms*}\}V(N^tBu)Cl_2$ (7) e $\{Tp^{Ms*}\}V(NAr)Cl_2$ (9), foi feito um levantamento, com base no catálogo da "Aldrich Chemical Company" de 1998. Este levantamento engloba a obtenção dos reagentes utilizados na síntese dos ligantes $Tl[Tp^{Ms}]$ (3) e $Tl[Tp^{Ms*}]$ (4), bem como a dos reagentes utilizados na síntese dos complexos de vanádio $V(N^tBu)Cl_3$ (1) e $V(NAr)Cl_3 \cdot THF$ (2).

Tabela VIII.4 Custos necessários para a síntese do 3-mesitilpirazol

Quantidade	Reagente	Aldrich		US
		Quant.	US	
50 g	2,4,6 Trimetilacetofenona	25 g:	50,40	100,80-
16,86 g	Metóxido de Sódio Anidro	100g:	11,45	1,93
394 mL	Tolueno	1L:	20,25	7,98
85 mL	Formato de Etila	500 mL	20,30	3,45
460 mL	Hexano	2L	32,85	7,55
420 mL	Metanol	4L	34,95	3,66
21,34 g	Monocloridrato de Hidrazina	2,5 Kg	151,85	1,29
420 mL	Diclorometano	2 L	28,65	6,00
113 mL	Álcool Isopropílico	1L	14,25	1,61
7 g	Hidrato de Hidrazina	1Kg	54,45	0,38
5 g	Benzofenona	500 g	19,25	0,19
1 g	Sódio Metálico	450 g	74,20	0,16
TOTAL				135,00

Rendimento (25,75 g, 45 %)

Tempo: 2 dias

1 g do 3-Mesitil pirazol = US\$ 5,24

Tabela VIII.5 - Custos necessários para a síntese do $\text{Ti}[\text{Tp}^{\text{Ms}}]$ (3)

Quantidade	Reagente	Aldrich		US
		Quant.	US	
25,75g	3-Mesitilpirazol			135,00
1,87 g	KBH_4	100 g	43,10	0,80
55 mL	Anisol	1L	42,90	2,36
88 mL	THF	4L	58,60	1,28
15 g	Celite	500 g	9,65	0,28
11 g	Nitrato de Tálcio	100 g	110,70	12,00
676 mL	Diclorometano	2L	28,65	9,68
TOTAL				161,40

Rendimento (7,63g, 33 % baseado no KBH_4)

Tempo: 7 dias

1 g do $\text{TiTp}^{\text{Ms}} = \text{US } 21,15$

Tabela VIII.6 - Custos necessários para a síntese do $\text{Ti}[\text{Tp}^{\text{Ms}^*}]$ (4)

Quantidade	Reagente	Aldrich		US
		Quant.	US	
350 mL	Metanol	4L	34,95	3,05
200 mL	Tolueno	1L	20,25	4,05
Síntese de TiTp^{Ms}				161,40
TOTAL				168,50

Rendimento (11,10 g, 48% baseado no KBH_4)

Tempo: 7 dias

1 g do $\text{TiTp}^{\text{Ms}^*} = \text{US } 15,18$

Tabela VIII.7 - Síntese do V(N^tBu)Cl₃ (1)

Quantidade	Reagente	Aldrich		US
		Quant.	US	
7,36 g	VOCl ₃	100 g	25,60	1,88
4,34 g	OCN ^t Bu	100 g	138,80	6,00
80 mL	Octano	500 mL	42,90	6,86
TOTAL				14,74

Rendimento (11,53 g, 68 %)

Tempo: 2 dias

1 g do V(N^tBu)Cl₃ = US\$ 1,28

Tabela VIII.8 - Síntese do V(NAr)Cl₃ (2)

Quantidade	Reagente	Aldrich		US
		Quant.	US	
1,49 g	VOCl ₃	100 g	25,60	0,38
1,76 g	2,6 diisopropilfenilisocianato	5 g	47,35	16,66
50 mL	THF	4L	58,60	0,73
80 mL	Octano	500 mL	42,90	6,86
5 g	Benzofenona	500 g	19,25	0,19
1 g	Sódio Metálico	450 g	74,20	0,16
TOTAL				24,98

Rendimento (1,58 g, 55%)

Tempo: 2 dias

1 g do V(NAr)Cl₃·(THF) = US\$ 15,55

Tabela VIII.9 - Síntese do $\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{V}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2$ (7)

Quantidade	Reagente	US
0,65	$\text{V}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_3$	0,83
2,20 g	$\text{TiTp}^{\text{Ms}^*}$	33,40
50 mL	Diclorometano	0,71
Total		34,93

Rendimento (1,19 g, 55 %)

Tempo: 2 dias

1 g do $\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{V}(\text{N}^t\text{Bu})\text{Cl}_2 = \text{US } 29,35$

Tabela VIII.10 - Síntese do $\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{V}(\text{NAr})\text{Cl}_2$ (9)

Quantidade	Reagente	US
0,94 g	$\text{V}(\text{NAr})\text{Cl}_3 \cdot (\text{THF})$	14,61
1,80 g	$\text{TiTp}^{\text{Ms}^*}$	27,32
50 mL	Diclorometano	0,71
Total		42,64

Rendimento (0,80 g, 40%)

Tempo: 2 dias

1 g do $\text{Tp}^{\text{Ms}^*}\text{V}(\text{NAr})\text{Cl}_2 = \text{US } 53,30$

INSTITUTO DE QUÍMICA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO