

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

CRISTIANO FAVERO

SÍNTESE E HETEROGENEIZAÇÃO DE COMPLEXOS
DE NÍQUEL VISANDO PRECURSORES CATALÍTICOS
BINÁRIOS PARA POLIMERIZAÇÃO DO ETENO

Orientadora: Katia Bernardo Gusmão

Coorientador: Paulo Henrique Schneider

Porto Alegre, 2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

CRISTIANO FAVERO

SÍNTESE E HETEROGENEIZAÇÃO DE COMPLEXOS
DE NÍQUEL VISANDO PRECURSORES CATALÍTICOS
BINÁRIOS PARA POLIMERIZAÇÃO DO ETENO

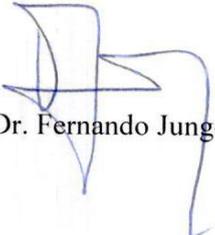
Tese apresentada como requisito parcial
para a obtenção do título de Doutor em
Química

Orientadora: Katia Bernardo Gusmão
Coorientador: Paulo Henrique Schneider

Porto Alegre, 2017

A presente tese foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre (03/2013) e (04/2014), no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Katia Bernardo Gusmão e do Professor Doutor Paulo Henrique Schneider. A tese foi julgada adequada para a obtenção do título de Doutor em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:



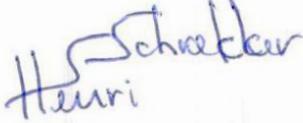
Prof. Dr. Fernando Junges



Prof. Dr. Jones Limberger



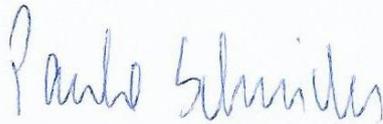
Profa. Dra. Griselda Barrera Galland



Prof. Dr. Henri Stephan Schrekker



Profa. Dra. Katia Bernardo Gusmão
(Orientadora)



Prof. Dr. Paulo Henrique Schneider (Coorientador)



Doutorando Cristiano Favero

*Esta tese é dedicada aos meus pais (Lurdes e Domingos).
Obrigado pela ajuda, incentivo, apoio e confiança.
Obrigado também pela educação e por todo o amor que
vocês me deram. Este trabalho é dedicado inteiramente a
vocês.*

AGRADECIMENTOS

Inicialmente, quero deixar um agradecimento especial aos membros da banca por aceitarem o convite e pelas preciosas contribuições para este trabalho.

Um agradecimento muito especial vai para a Professora Katia Bernardo Gusmão, por toda a ajuda, companheirismo, carisma, paciência e incentivo. Além de ser a principal incentivadora deste trabalho e das minhas ideias, sempre esteve presente nos momentos bons e ruins (até mesmo nas limpezas do laboratório!). Quero agradecer profundamente por todos os ensinamentos, pelo exemplo de profissional e por ser esta pessoa fantástica! Realmente te admiro muito! Muito obrigado por tudo!

Ao Professor Paulo Henrique Schneider por aceitar o convite para ser meu Coorientador e por toda ajuda durante o trabalho. Sempre saí de sua sala com ótimas ideias e muito mais esclarecido. Realmente as nossas conversas foram muito produtivas e ocorreram em momentos que eu realmente precisava.

Ao grande Professor Roberto Fernando de Souza, que infelizmente partiu muito cedo. Foi um grande homem, respeitado e querido por todos. Aprendi muito com ele e levarei o seu legado a diante.

À Professora Michèle Oberson de Souza por toda ajuda, incentivo e disponibilidade. Sempre acompanhou meu desenvolvimento de perto, desde o início do meu mestrado, e fez muito por mim em todos esses anos de convivência.

Aos colegas de laboratório do K-110, K108 e K-119. Foram tantos momentos passados juntos que fica difícil descrever. Ao Yuri Miguel Varianni, Fernanda Melo, Bruna Nicola, Ana Ehletrt, Daniele Prestes, Katiúscia Machado, Demétrius William Lima, Letícia Zanchet e Aline Aquino pela amizade e companheirismo. Ao Rodrigo Fuscaldo pelas boas discussões e pelos empréstimos. A todos os alunos de iniciação que sempre colaboraram para o bom desenvolvimento das atividades no laboratório. Muito obrigado a todos!

Aos meus colegas de trabalho, de iniciação científica, quero deixar meus sinceros agradecimentos. À Isadora Cattoi, Matheus Fialho, Luane Tochetto e Maurício Bernardes Closs. Realmente aprendi muito com todos e foi um prazer tentar passar um pouco do que aprendi a vocês. Tive muita sorte de poder trabalhar com pessoas companheiras, trabalhadoras e com muita vontade de aprender. Passei bons momentos ao lado de vocês. Muito obrigado a todos!

A todos os professores do grupo por suas contribuições, principalmente com as dicas durante as apresentações nos seminários de grupo.

À Professora Griselda Barrera Galland por toda ajuda (que não foi pouca). Obrigado pela ajuda com as análises de RMN e, principalmente, pelos ensinamentos da técnica. Muito obrigado por tudo e pode sempre contar comigo!

Ao Professor Rafael Stieler também quero dedicar um agradecimento especial, por toda ajuda e contribuição com este trabalho. Obrigado por compartilhar as suas técnicas e pelo auxílio com a interpretação dos resultados de difração de raios X.

Ao Professor Francisco Paulo dos Santos, pela ajuda com as análises de RMN bidimensionais, quero deixar o meu agradecimento.

À Joice e aos bolsistas do laboratório de RMN pela excelência e agilidade nas análises.

A todos os professores da UFRGS que, desde o início da minha graduação, vêm contribuindo para a minha formação. Realmente aprendi muito com todos vocês. Muito obrigado a todos.

Aos vizinhos de laboratório, especialmente aos amigos do laboratório K-106.

Aos funcionários da limpeza, principalmente à dona Clarisse, por manter tudo limpo e organizado. A todos técnicos e funcionários da UFRGS pelo bom atendimento e presteza nos serviços.

Aos amigos e colegas que fiz durante todos esses anos de caminhada. À Tatiana Nichele e Sabrina Nobre pelos ensinamentos durante a minha época de iniciação científica. Ao Edson Comin, Eliana Galand Barrera, Marcelo Mignoni, Isabel Vicente, Jones Limberger, André Francisco, Marcéo Auler Milani, Mariana Ferrari Bach e Jorge Milani. Obrigado pela amizade, discussões e por toda ajuda oferecida (não somente neste trabalho). Tenho muito carinho e respeito por todos vocês.

Ao CNPq e a CAPES pela bolsa concedida e pelo auxílio financeiro.

Quero dedicar um agradecimento especial para minha namorada Bruna Onorevoli. Quero agradecer muito por toda paciência e compreensão, por todo o incentivo, ajuda com ensaios e pela parceria. Com certeza tudo ficou mais fácil após nossas conversas e reflexões. Muito obrigado por estar ao meu lado neste momento tão importante.

Quero agradecer também aos meus amigos de longa data Gustavo Poltronieri, Michel Kleinubing, Rubens Plentz Gonçalves, Vinícius Praia Carvalho, Joel Foppa, Itamar Melo dos Santos e Marcos Sete. Muito obrigado a todos pela amizade e companheirismo.

Ao meu irmão Daniel Favero. Um dos principais incentivadores das minhas ideias e anseios. Sempre ao meu lado em todos os momentos, com grande empolgação e entusiasmo. Muito obrigado por tudo.

O meu principal agradecimento vai para os meus pais Lurdes de Cezaro Favero e Domingos Favero. Sem vocês eu não teria conseguido concluir nenhuma das etapas da minha formação acadêmica. Obrigado pela educação, amor, carinho, alegrias e tudo mais que vocês me proporcionaram em abundância durante toda a minha vida. Dedico a vocês essa conquista!

Quero agradecer a todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho. Muito obrigado, pois mesmo uma pequena contribuição faz grande diferença no somatório final.

ÍNDICE GERAL

1	Introdução	1
2	Revisão Bibliográfica	4
2.1	Sistemas catalíticos para produção do polietileno	4
2.2	Precusores catalíticos de níquel	6
2.2.1	Ligantes α -diimina.....	6
2.2.2	Precusores catalíticos homogêneos de níquel	8
2.3	Precusores catalíticos heterogeneizados	13
2.3.1	Metodologias de imobilização aplicadas aos precusores catalíticos de níquel ...	14
2.3.2	Sistemas catalíticos heterogêneos binários.....	18
2.4	Mecanismo de reação.....	20
3	Objetivos.....	24
3.1	Objetivo Geral.....	24
3.2	Objetivos Específicos.....	24
4	Resultados e Discussão.....	26
4.1	Ligante L1 e precursor catalítico NiL1	26
4.2	Precursor catalítico Heterogeneizado H-NiL1	28
4.3	Ligante L2 e precursor catalítico NiL2	30
4.4	Síntese do precursor catalítico heterogêneo H-NiL2	38
4.5	Síntese do precursor catalítico BN1	39
4.6	Testes catalíticos utilizando os precusores NiL1, H-NiL1, NiL2, H-NiL2 e BN1... 40	
4.6.1	Testes em meio homogêneo utilizando os precusores NiL1 e NiL2.....	40
4.6.2	Comparativo entre sistemas em meio homogêneo, heterogeneizados simples e heterogeneizados binários	42
4.6.3	Microestrutura dos diferentes PEs obtidos	50
4.7	Ligante L3 e precursor catalítico NiL3	55
4.7.1	Síntese do precursor catalítico NiL3	60

4.8	Síntese e aplicação do precursor catalítico heterogêneo H-NiL3	64
4.8.1	Testes catalíticos utilizando os precursores NiL3 e H-NiL3.....	64
4.9	Ligante L5 e precursor catalítico NiL5	68
4.9.1	Caracterização da monoimina MIm1 e do L5	69
4.10	Síntese e aplicação do precursor catalítico heterogêneo H-NiL5	73
4.11	Síntese do precursor catalítico binário BN2	75
4.11.1	Microestrutura dos polímeros produzidos a partir do precursor catalítico BN2 ...	77
5	Materiais e métodos	79
5.1	Secagem e purificação de solventes	79
5.1.1	Tolueno e tetrahidrofurano (THF).....	79
5.1.2	Acetonitrila e diclorometano	79
5.1.3	Etanol.....	79
5.2	Suportes catalíticos utilizados, tratamentos térmicos e químicos	79
5.2.1	Tratamento da MCM-41	79
5.2.2	Tratamento da sílica	80
5.3	Síntese do dibromo <i>bis</i> (acetonitrila)níquel (II) (Ni(CH ₃ CN) ₂ Br ₂)	80
5.4	Síntese do Ligante L1, precursor catalítico NiL1 e precursor catalítico heterogeneizado H-NiL1	81
5.4.1	Síntese do ligante L1	81
5.4.2	Síntese do precursor catalítico NiL1	82
5.4.3	Síntese do precursor catalítico heterogêneo H-NiL1	82
5.5	Síntese do Ligante L2, do precursor catalítico NiL2 e do precursor catalítico heterogeneizado H-NiL2	83
5.5.1	Síntese da 4-bromo-acenaftenoquinona	83
5.5.2	Síntese da 4-(3-butin-1-ol)-acenaftenoquinona.....	84
5.5.3	Síntese da 4-bromo-2,6-diisopropilanilina.....	85
5.5.4	Síntese do ligante L2	86

5.5.5	Síntese do precursor catalítico NiL2	87
5.5.6	Síntese do precursor catalítico heterogeneizado H-NiL2.....	87
5.6	Síntese do precursor catalítico binário 1 (BN1).....	88
5.6.1	Síntese do precursor catalítico Binário (BN1)	88
5.7	Reação para obtenção de glioxal monomérico	89
5.8	Síntese do ligante L3 e do precursor catalítico NiL3.....	90
5.8.1	Síntese do ácido 3-metil-fenilborônico	90
5.8.2	Síntese do tetraquis(trifenilfosfina)paládio (0)-(Pd(PPh ₃) ₄).....	91
5.8.3	Síntese da 2,6-(3-toluil)-anilina ou terfenilanilina	92
5.8.4	Síntese da 4-bromo-terfenilanilina	93
5.8.5	Síntese da 2,6-(3-toluil)-4-(4-fenol)-anilina ou tetrafenilanilina	93
5.8.6	Síntese do ligante L3	94
5.8.7	Síntese do precursor catalítico NiL3	95
5.8.8	Síntese do Precursor catalítico Heterogeneizado H-NiL3.....	96
5.9	Síntese do Ligante L5 e do precursor catalítico NiL5	96
5.9.1	Síntese da monoimina (MIm1).....	96
5.9.2	Síntese ligante L5	97
5.9.3	Síntese do precursor catalítico NiL5	98
5.9.4	Obtenção do precursor catalítico heterogêneo H-NiL5.....	98
5.10	Síntese do precursor catalítico binário 2 (BN2).....	99
5.10.1	Síntese do precursor catalítico MCM-NiL5	99
5.10.2	Síntese do precursor catalítico BN2	100
5.11	Obtenção do ligante L5	101
5.12	Outras anilinas sintetizadas no trabalho.....	102
5.12.1	Bromação da 2,6 dimetilanilina.....	102
5.12.2	Obtenção da 4-(fenol)-2,6-dimetilanilina.....	103
5.13	Reações de polimerização.....	104

5.14	Técnicas de caracterização.....	105
5.14.1	Microestrutura dos polímeros.....	105
5.14.2	Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA).....	105
5.14.3	Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	105
6	Conclusões	107
7	Referências bibliográficas.....	109
8	Anexos.....	114

LISTA DE ABREVIATURAS

- APTS - Ácido *para*-toluenossulfônico
- EAA - Espectroscopia de absorção atômica
- EPR - *Ethylene propylene rubber*
- DME - *Dimetoxietano*
- DSC - *Calorimetria exploratória diferencial*
- DRXmc - Difração de raios-X de monocristal
- MCM-41 - *Mobile Composition of Matter n° 41*
- MAO - Metilaluminoxano
- MEV - Microscopia eletrônica de varredura
- PE - Polietileno
- PEAD - Polietileno de alta densidade
- PEUAMM - Polietileno de ultra alta massa molecular
- PELBD - Polietileno linear de baixa densidade
- SHOP - *Shell Higher Olefin Process*
- THF - Tetrahidrofurano
- TMA - Trimetilalumínio
- ZN - Catalisador de Ziegler-Natta

ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1: Síntese do ligante L1	27
Esquema 2: Síntese do precursor catalítico NiL1	28
Esquema 3: Representação esquemática do ancoramento do complexo NiL1 no suporte catalítico M-MCM.....	29
Esquema 4: Esquema retrossintético para a obtenção do precursor de Brookhart e colaboradores	30
Esquema 5: Esquema retrossintético utilizado na síntese do precursor catalítico NiL2	31
Esquema 6: Representação da reação de acoplamento de sonogashira para a funcionalização da 4-bromo-acenaftenoquinona.....	32
Esquema 7: Bromação da 2,6-diisopropilanilina	33
Esquema 8: Bromação da acenaftenoquinona.....	33
Esquema 9: Representação esquemática do ancoramento do complexo NiL2 no suporte catalítico M-MCM.....	38
Esquema 10: Esquema reacional para a obtenção do precursor catalítico binário (BN1)	39
Esquema 11: Esquema retrossintético utilizado na obtenção do precursor catalítico desenvolvido por Rieger e colaboradores	56
Esquema 12: Reação de formação de Base de Schiff da 4-bromo-2,6-dimetilanilina com: (1) solução aquosa de glioxal, (2) glioxal monomérico.....	57
Esquema 13: Reação de formação de Base de Schiff da 2,6-(3-toluil)-anilina e da 4-bromo-2,6-(3-toluil)-anilina e solução de glioxal em diferentes condições reacionais	58
Esquema 14: Reação de formação de ligante não simétrico com solução de glioxal	59
Esquema 15: Esquema retrossintético utilizado para obtenção do precursor catalítico NiL3 .	60
Esquema 16: Síntese do ácido 3-metil-fenilborônico	61
Esquema 17: Acoplamento de suzuki utilizado para a obtenção da terfenilanilina	62
Esquema 18: Bromação da terfenilanilina	62
Esquema 19: Acoplamento de suzuki utilizado na obtenção da tetrafenilanilina	63
Esquema 20: Síntese do ligante L3	63
Esquema 21: Síntese do precursor catalítico NiL3	64
Esquema 22: (A) Representação esquemática para a obtenção do precursor heterogeneizado H-NiL3; (B) precursor H-NiL3 durante o processo de filtração (remoção do solvente e do complexo que não reagiu com o suporte).....	65

Esquema 23: Formação de monoiminas e diiminas a partir de diferentes anilinas 2,6 dissubstituídas	68
Esquema 24: Síntese do precursor catalítico NiL5	69
Esquema 25: Imobilização do precursor H-NiL5 em sílica modificada	73
Esquema 26: Representação da síntese do precursor BN2	75
Esquema 27: Síntese da monoimina MIm1.....	96
Esquema 28: Síntese do ligante não simétrico	97
Esquema 29: Síntese do precursor catalítico heterogêneo MCM-NiL5.....	100
Esquema 30: Síntese do precursor catalítico heterogêneo BN2.....	100
Esquema 31: Esquema reacional utilizado na obtenção do ligante L5	101
Esquema 32: Reação de bromação para a 2,6 dimetilanilina	102
Esquema 33: Reação de obtenção da 4-(fenol)-2,6-dimetilanilina	103

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Diferentes sistemas catalíticos, (a) Catalisador heterogêneo de Ziegler-Natta; (b) Catalisador heterogêneo de Philips; (c) Catalisador homogêneo metallocênico.	5
Figura 2: Representação da anilina (a) e de anilinas <i>orto</i> substituídas (b), (c) e (d).	7
Figura 3: Representação da coordenação do eteno em um catalisador contendo grupos laterais volumosos.	8
Figura 5: (a) Precursor ciclofano de Guan, (b) Precursor de Long.	10
Figura 6: (a) Precursor <i>Sandwich</i> de Zhang, (b) Precursor de Coates.	11
Figura 7: Diferentes precursores catalíticos para substituídos.	12
Figura 8: Efeito da estrutura da ponte no precursores catalíticos de níquel.	13
Figura 9: (a) Imobilização em sílica contendo maio ancorado; (b) Estratégia de imobilização direta e ativação da espécie catalítica com BF_3 utilizada por Basset e colaboradores.	15
Figura 10: Estratégia de imobilização de um precursor catalítico de níquel contendo álcoois terminais utilizada por Preishuber-Pflugl e Brookhart.	17
Figura 11: Estratégia sintética apresentada por Schrekker e colaboradores.	18
Figura 12: Mecanismo reacional para a polimerização do eteno e formação de ramificações.	21
Figura 13: Comparativo entre fluorados e não fluorados e influência do ligante na reação de β -eliminação.	22
Figura 14: Dois possíveis modelos para a reação de transferência de cadeia: a) Reação de β -eliminação anterior à coordenação de olefina; b) Reação de β -eliminação direta da cadeia em crescimento.	23
Figura 15: (a) Estrutura genérica representativa de estrutura para os ligantes do tipo α -diimina, (b) Estrutura genérica para os complexos de níquel do tipo α -diimina, (c) Estrutura genérica para os complexos de níquel heterogeneizados (simples), (d) e (e) Estrutura genérica para os complexos de níquel heterogeneizados (binários).	25
Figura 16: Proposta de estrutura polimérica formada durante a reação de obtenção do ligante L1.	27
Figura 17: (a) Momento inicial da reação de ancoramento do precursor catalítico NiL1, (b) Final da reação de ancoramento e (c) Suspensão de precursor H-NiL1 removido do solvente reacional por filtração sob atmosfera inerte.	29
Figura 18: Estrutura obtida por difração de raios-X para a 4-bromo-acenaftenoquinona.	34
Figura 19: Estrutura obtida por drxmc para o ligante L2.	35

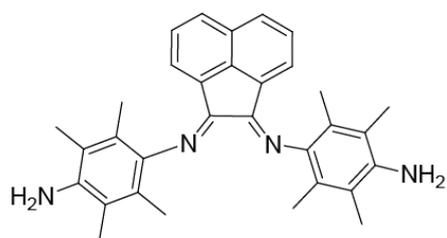
Figura 20: (a) Suspensão entre M-MCM-41 e solução de NiL2, (b) Líquido extraído da reação de imobilização após o final da reação.....	38
Figura 21: Diferentes formas de imobilização para o precursor catalítico NiL1.....	43
Figura 22: Gráfico representativo da influência da razão Al/Ni nos sistemas homogêneos e heterogêneos testados (parâmetros constantes: co-catalisador TMA, pressão de eteno (P_T : 4 bar), temperatura 30°C, 20 minutos).....	44
Figura 23: Influência da temperatura para todos os sistemas utilizando MAO como co-catalisador (parâmetros constantes: co-catalisador MAO, razão Al/Ni = 700, pressão de eteno (P_T : 4 bar), 20 minutos).....	46
Figura 24: Influência do alquilante para todos os sistemas (parâmetros constantes: temperatura (30°C), razão Al/Ni = 700, pressão de eteno (P_T : 4 bar), solvente tolueno, 20 minutos).....	48
Figura 25: Influência da temperatura para todos os sistemas (parâmetros constantes: alquilante (TMA), razão Al/Ni = 700, pressão de eteno (P_T : 4 bar), 20 minutos).....	49
Figura 26: Polímeros obtidos pelos diferentes sistemas heterogêneos utilizados: (a) Polímero obtido utilizando o precursor H-NiL2 (teste 30, Tabela VII); (b) Polímero obtido o precursor H-NiL1 (teste 29, Tabela VII); (c) Polímero obtido utilizando o precursor BN1 (teste 31, Tabela VII).....	50
Figura 27: Representação esquemática dos diferentes tipos de carbono existentes no polietileno multiramificado.....	51
Figura 28: Espectro de RMN de ^{13}C do polietileno produzido com o precursor catalítico BN1 (entrada 31, Tabela VII).....	52
Figura 29: Espectros de RMN de ^{13}C obtidos para os pes apresentados na Tabela IX.....	55
Figura 30: Diferentes formas isoméricas do glioxal: (a) Glioxal monomérico, (b) Glioxal dimerizado, (c) Glioxal trimerizado.....	59
Figura 31: (a) Estrutura do precursor NRc, (b) Estrutura do precursor NiL3.....	65
Figura 32: Possível desativação do precursor H-NiL3.....	67
Figura 33: Estrutura do ligante L5 com os 15 carbonos não equivalentes representados.....	70
Figura 34: Espectro de RMN de ^1H do ligante L5.....	71
Figura 35: Espectro bidimensional obtido no experimento de HMBC para o ligante L5.....	72
Figura 36: Estrutura do ligante L1.....	81
Figura 37: Estrutura do precursor NiL1.....	82
Figura 38: Precursor NiL1 ancorado na sílica mesoporosa MCM-41.....	82

Figura 39: Estrutura da 4-bromo-acenaftenoquinona.....	83
Figura 40: Acenaftenoquinona modificada com butin-1-ol.	84
Figura 41: 4-bromo-2,6-diisopropilanilina.....	85
Figura 42: Estrutura do ligante L2.	86
Figura 43: Estrutura do ligante L2.	87
Figura 44: Estrutura do complexo NiL2.....	87
Figura 45: Precursor NiL2 imobilizado na MCM-41 (H-NiL2).	88
Figura 46: Precursor BN1.	89
Figura 47: Estrutura do ácido 3-metil-fenilborônico.....	90
Figura 48: Estrutura da terfenilanilina.	92
Figura 49: Estrutura da 4-bromo-terfenilanilina.	93
Figura 50: Estrutura da tetrafenilanilina.....	93
Figura 51: Estrutura do ligante L3.	94
Figura 52: Estrutura do precursor catalítico NiL3.	95
Figura 53: Precursor H-NiL3 covalentemente ancorado em sílica modificada.	96
Figura 54: Estrutura do precursor catalítico NiL5.	98
Figura 55: Precursor catalítico H-NiL5.....	98

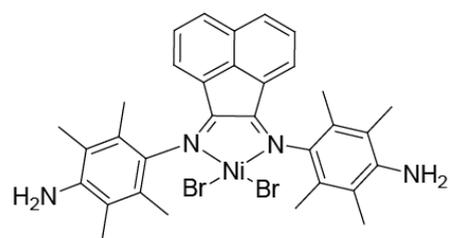
ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I: Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 4-bromo-acenaftenoquinona. Desvios padrão entre colchetes	35
Tabela II: Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o ligante L2. Desvios padrão entre colchetes	36
Tabela III: Avaliação da influência da razão Al/Ni para os precursores solúveis NiL2 e NiL1.....	40
Tabela IV: Testes catalíticos comparativos entre os precursores NiL2 e NiL1 em diferentes condições reacionais.....	41
Tabela V: Influência da razão Al/Ni para os precursores em meio homogêneos, heterogeneizados simples e binário.....	44
Tabela VI: Comparativo utilizando MAO, em duas temperaturas, para os precursores em meio homogêneos, heterogeneizados simples e binário.....	45
Tabela VII: Comparativo, utilizando diferentes co-catalisadores, para os precursores em meio homogêneos, heterogeneizados simples e binário.....	47
Tabela VIII: Comparativo utilizando TMA, em duas temperaturas, para os precursores em meio homogêneos, heterogeneizados simples e binário.....	48
Tabela IX: Determinação da microestrutura por RMN de ¹³ C para os diferentes PEs produzidos em meio homogêneo (NiL2, NiL1), heterogeneizados simples (H-NiL2, H-NiL1) e binário (BN1).....	53
Tabela X: Testes de polimerização em meio homogêneo para o precursor NiL4	66
Tabela XI: Varredura de testes catalíticos utilizando os precursores NiL3 e H-NiL3.....	67
Tabela XII: Testes catalíticos utilizando o precursor catalítico heterogeneizado H-NiL5	74
Tabela XIII: Testes catalíticos para os precursores heterogêneos MCM-NiL5 e BN2.....	76
Tabela XIV: Microestrutura dos polímeros obtidos a partir dos precursores heterogêneos MCM-NiL5 e BN2	78

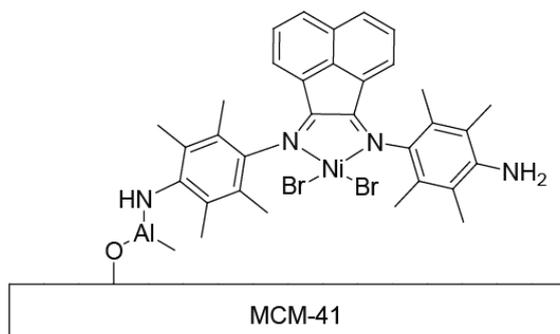
LISTA DE ESTRUTURAS



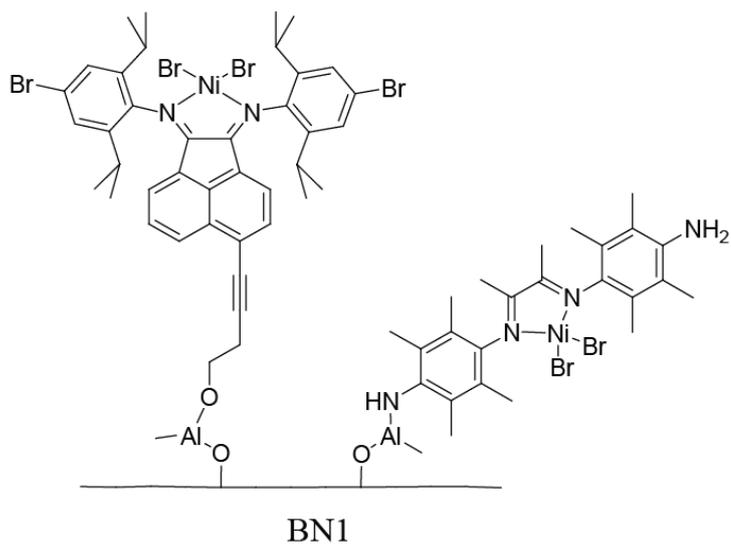
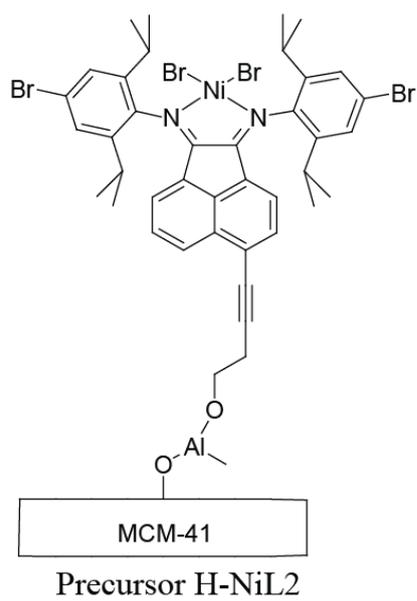
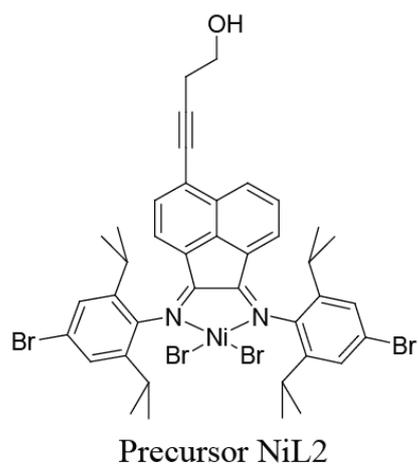
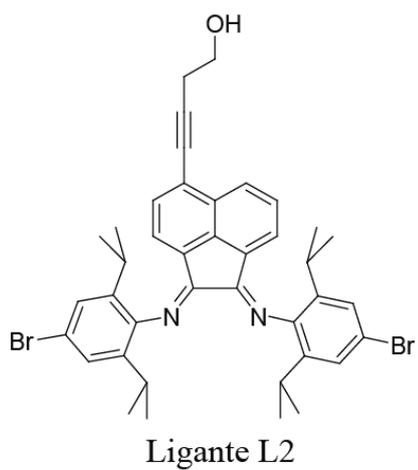
Ligante L1

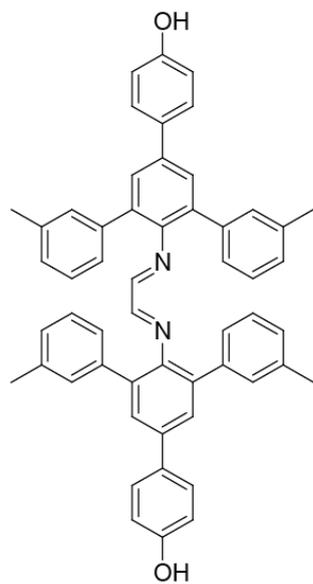


Precursor NiL1

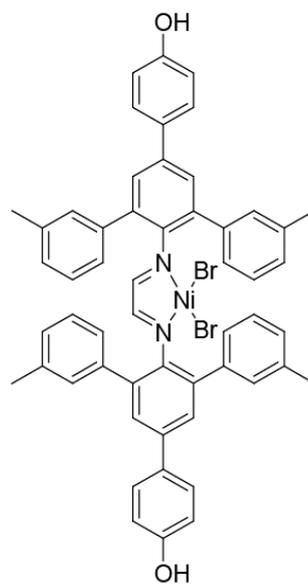


Precursor H-NiL1

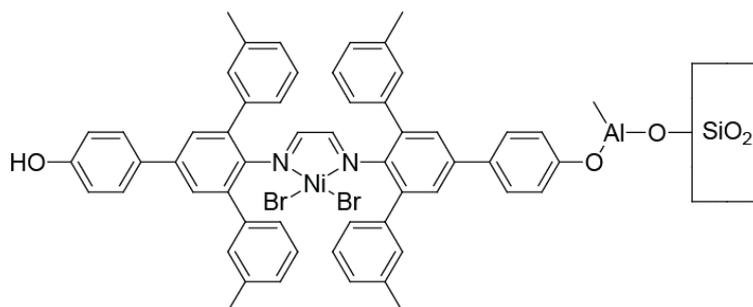




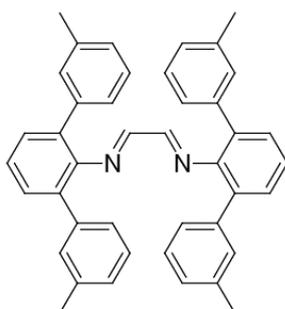
Ligante L3



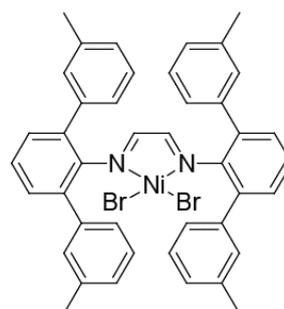
Precursor NiL3



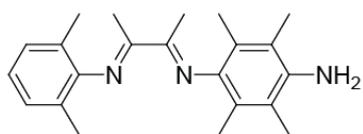
Precursor H-NiL3



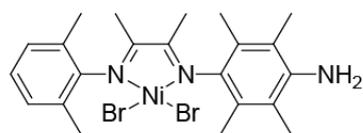
Ligante L4



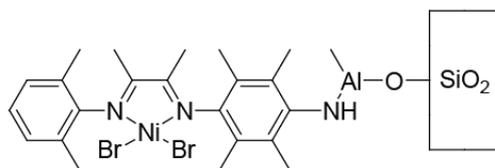
Precursor NiL4



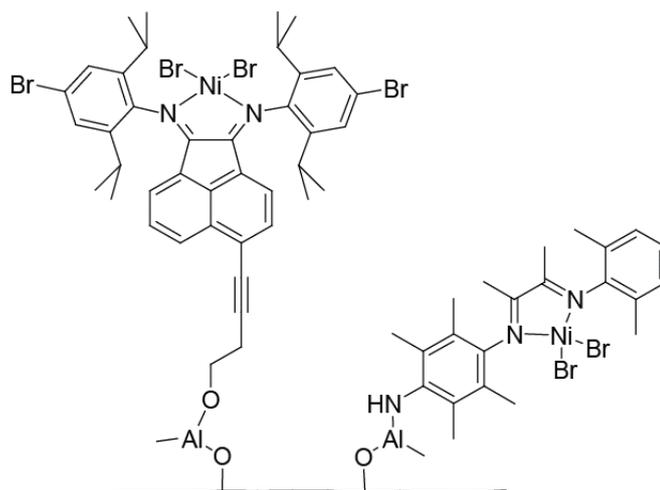
Ligante L5



Precursor NiL5



Precursor H-NiL5



BN2

RESUMO

Os precursores catalíticos de níquel do tipo α -diimina revolucionaram a área de polimerização de olefinas. A alta atividade catalítica e a possibilidade de obtenção de polímeros diferenciados com microestrutura controlada são algumas das principais características destes catalisadores. Entretanto, os precursores de níquel são solúveis e atuam na catálise em meio homogêneo. Em virtude desta característica, acabam perdendo competitividade frente aos catalisadores heterogêneos convencionais. A catálise heterogênea é mais vantajosa, pois utiliza menor volume de solventes e plantas industriais mais compactas. Neste sentido, fixar estes precursores em suportes adequados é um passo fundamental. Neste trabalho, foram desenvolvidos três novos precursores catalíticos de níquel contendo grupos funcionais reativos, os quais foram utilizados para fixá-los em suportes inorgânicos como a sílica e sílica mesoporosa MCM-41. Os precursores foram ancorados sozinhos (precursor heterogeneizado simples) ou aos pares (precursor heterogeneizado binário) totalizando cinco novos sistemas heterogeneizados e dois novos sistemas binários. Estes precursores binários permitem agregar no produto final as características dos dois polímeros produzidos. Os precursores binários desenvolvidos neste trabalho apresentaram bom comportamento na reação de polimerização do e atividade catalítica de até 3876 kg PE mol Ni⁻¹ h⁻¹. Alguns precursores heterogeneizados (simples) atingiram atividades superiores a 8300 kg PE mol Ni⁻¹ h⁻¹. As técnicas de caracterização empregadas foram essenciais e puderam comprovar o comportamento *dual* dos precursores binários.

ABSTRACT

The α -diimine nickel catalytic precursors revolutionized the field of olefin polymerization. The high catalytic activity and the possibility of obtaining different polymers with controlled microstructure are between the main features of these catalysts. However, the nickel precursors are soluble and act in homogeneous catalysis. Due to this characteristic, lack competitiveness against the conventional heterogeneous catalysts. Heterogeneous catalysis is more advantageous because it uses less volume of solvents and more compact industrial plants. In this regard, attaching these precursors to suitable carriers is a critical step. In this work, were developed three new nickel catalytic precursors containing reactive functional groups, which were used to attach it onto inorganic supports like silica and mesoporous silica MCM-41. The precursors were attached alone (simple heterogeneous precursor) or in pairs (binary heterogeneous precursor) totaling five new heterogenized systems and two new binary systems. These binary precursors allow add in the final product the characteristics of the two polymers produced. The binary precursors developed in this work presented good behavior in ethylene polymerization reaction and catalytic activity up to 3876 kg PE mol Ni⁻¹ h⁻¹. Some of the heterogeneous precursors (simple) reached activities superior than 8300 kg PE mol Ni⁻¹ h⁻¹. The employed characterization techniques were essential and could prove the dual behavior of the binary precursors.

1 INTRODUÇÃO

Complexos de metais de transição são amplamente utilizados e estudados, principalmente por apresentarem elevada atividade catalítica em diversas reações, possibilitando a obtenção de novos produtos e viabilizando novos processos. Estes complexos geralmente apresentam um átomo central complexado a seus ligantes. O metal é o responsável pela transformação do substrato em produto final, enquanto os ligantes modulam a reatividade do mesmo. São utilizados em diferentes processos tais como: hidrogenação,¹ oxidação,² metátase,³ oligomerização de olefinas,^{4,5} polimerização,⁶ entre outros. Muitos exemplos podem ser citados, desde o seu uso para obtenção de combustíveis⁷ ou até no combate a doenças, como é o caso da *cis*-platina no tratamento do câncer.⁸

Complexos metálicos a base de níquel e paládio são conhecidos por oligomerizar, polimerizar e copolimerizar olefinas e monômeros polares com elevada atividade catalítica.^{9,10} A oligomerização de olefinas leves como eteno e propeno pode fornecer oligômeros utilizados como aditivos de gasolina, plastificantes, lubrificantes ou até mesmo comonômeros na síntese de novos polímeros. Catalisadores a base de níquel já são utilizados em processos de oligomerização de olefinas bem definidos como no caso do processo SHOP (*Shell Higher Olefin Process*) da Shell.¹¹ Outro importante fator que os tornam competitivos é a grande versatilidade e disponibilidade de complexos existentes, cada qual exibindo reatividade e seletividade próprias.^{12,13,14}

A polimerização utilizando complexos metálicos à base de níquel e paládio teve início com as descobertas de Brookhart e colaboradores.¹⁵ Estes precursores catalíticos apresentaram elevada atividade catalítica, semelhante aos complexos metalocênicos, anteriormente desenvolvidos, porém com a vantagem de apresentar menor oxofilicidade, podendo assim polimerizar monômeros polares ou mesmo em meios polares como água.^{16,17} Outra importante vantagem apresentada por estes precursores é a possibilidade de controle da microestrutura do polímero em crescimento. A mudança de parâmetros reacionais simples, como temperatura e pressão, pode modificar a microestrutura do polímero final. Isso se deve ao fato de que estes complexos podem isomerizar as cadeias poliméricas em formação, devido à competição entre a reação de β -eliminação e o crescimento da cadeia polimérica. Desta maneira, temperaturas altas e pressões baixas favorecem a reação de β -eliminação, a qual leva a formação de ramificações na cadeia principal, ao passo que temperaturas baixas e pressões

elevadas favorecem a inserção de novas olefinas e o crescimento linear da cadeia polimérica.¹⁸ Os ligantes são os responsáveis por modular a reatividade, seletividade e o tipo de produto produzido pelo metal de transição. Grupos volumosos próximos ao centro metálico desfavorecem a reação de β -eliminação, levando à formação de polímeros, enquanto grupos menores ou pouco volumosos levam à formação de cadeias curtas ou até mesmo de oligômeros (dímeros, trímeros, entre outros).

A grande desvantagem apresentada pelos precursores catalíticos homogêneos reside na sua natureza homogênea. Industrialmente, utiliza-se majoritariamente catálise heterogênea ao passo que a catálise homogênea encontra maior dificuldade quanto ao seu uso. Os processos industriais existentes foram bem desenvolvidos para operar com catalisadores sólidos, desta maneira, mesmo apresentando excelentes qualidades, os precursores solúveis perdem competitividade frente aos catalisadores sólidos tradicionais. Além do mais, os precursores homogêneos necessitam ser solubilizados para que de fato a reação ocorra. Geralmente, utilizam-se solventes caros, tóxicos, ultrapuros e em grande volume, acarretando mais etapas e gastos no tratamento dos solventes, produtos e dos rejeitos. Desta forma, promover modificações e alternativas para fixar estes precursores em suportes apropriados é um passo de fundamental importância para sua maior aplicabilidade industrial e em processos mais econômicos, como a polimerização em suspensão (utiliza menor quantidade de solvente) ou em fase gás.¹⁹ Outra importante vantagem advinda do uso de catalisadores sólidos é o controle morfológico de partículas. O polímero em crescimento pode assumir a morfologia do suporte e crescer individualmente, evitando inúmeros problemas vinculados aos complexos catalíticos solúveis como a formação de partículas muito pequenas (finos de reator) e incrustações de polímero no interior do reator (dificultando trocas térmicas e danificando equipamentos).²⁰ Entretanto, a atividade e seletividade do precursor original devem ser mantidas ou, se possível, aprimoradas. Uma maneira de alcançar este objetivo é promover modificações químicas nos ligantes, como a adição de grupos funcionais reativos. A imobilização do precursor ocorrerá através do grupo funcional adicionado ao ligante sem que o centro metálico seja afetado diretamente, auxiliando na manutenção da sua reatividade. Essa alternativa é vantajosa, tendo em vista que, os complexos ancorados pelo centro metálico exibem menor atividade e menor estabilidade frente a complexos heterogêneos imobilizados a partir do seu ligante.²¹ Entretanto, a modificação química de um ligante em muitos casos pode ser desafiadora e abre um grande campo de estudo nesta área da ciência.

Outra característica marcante dos precursores catalíticos de níquel é a capacidade de produzir polímeros com estreita faixa de distribuição de tamanho de cadeia, pois são catalisadores de sítio único. Catalisadores como os de Ziegler-Natta^{22,23} ou Phillips^{24,25} são sais de metais de transição depositados em suportes específicos e a polimerização inicia em falhas ou arestas dos cristais depositados. O número de sítios ativos neste tipo de sistema é indefinidamente grande e variado, logo a distribuição de tamanho de cadeia exibirá a mesma tendência. Já os precursores de sítio único produzem uma estreita faixa de tamanho de cadeia devido à sua natureza de sítio único. Em muitos casos, essa característica pode ser vantajosa, pois as características dos materiais estão intrinsecamente relacionadas com o tamanho e a distribuição das cadeias poliméricas.

Porém, polímeros especiais com estreita faixa de tamanho de cadeias, como é o polietileno de ultra alta massa molecular (PEUAMM), podem encontrar severas restrições frente a seu uso, principalmente devido à baixa fluidez e processabilidade advinda do alto grau de entrelaçamento entre as cadeias poliméricas longas.²⁶ Uma alternativa que poderia aumentar a processabilidade destes materiais seria realizar uma mistura com polímeros de menor massa molecular. Cadeias menores auxiliam no processamento dos polímeros e atuam como lubrificantes para as cadeias maiores. Entretanto, polímeros de elevada massa molecular não se misturam facilmente devido à sua baixa fluidez. A síntese *in situ* de polímeros com diferentes tamanhos de cadeias pode ser uma alternativa para contornar esse desafio e muitos problemas técnicos podem ser sobrepujados utilizando catalisadores binários. A combinação de um precursor que produza cadeias poliméricas curtas, aliadas a um precursor que produza cadeias poliméricas longas, pode gerar uma mistura, a nível molecular, que agregará as características de ambos os polímeros, como a alta resistência mecânica e boa processabilidade.

Sendo assim, e com base no que foi exposto acima, a principal proposta deste trabalho é a síntese de novos precursores catalíticos modificados e a fixação destes, dois a dois, em suportes catalíticos porosos de elevada área específica. Os precursores catalíticos heterogeneizados serão testados em reações de polimerização do eteno, e os polímeros, caracterizados por diferente técnicas. Espera-se observar o comportamento bimodal para os polímeros obtidos, bem como correlacionar a natureza dos complexos empregados com as características do polímero na mistura final.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 SISTEMAS CATALÍTICOS PARA PRODUÇÃO DO POLIETILENO

O polietileno (PE) é uma das poliolefinas mais utilizadas no mundo, principalmente devido as suas notáveis propriedades: baixa densidade (leveza), excelentes propriedades mecânicas, flexibilidade, processabilidade e inércia química. Em virtude de seu baixo custo de produção e grande abrangência de aplicações, encontra diversas aplicações na produção de embalagens e utensílios domésticos, indústria automobilística, eletrônicos e uma infinidade de outras aplicações.²⁷

Anteriormente à descoberta dos processos catalíticos, o PE era produzido via polimerização radicalar, sob elevadas pressões (2000-3000 bar) e temperaturas (150-230°C), levando a polímeros de baixa densidade e altamente ramificados. Este processo ainda é utilizado por sua viabilidade econômica, porém encontra aplicações limitadas.²⁸

Em 1953 Karl Ziegler descobriu um novo sistema empregado na polimerização do eteno a partir da utilização do sistema catalítico $TiCl_4$ /alquilalumínio.²⁹ Posteriormente, Giulio Natta aplicou este mesmo sistema na reação de polimerização do propeno, levando a obtenção de polipropileno isotático com elevada massa molecular.³⁰ Desta forma, ambos os pesquisadores foram agraciados com o Prêmio Nobel de química no ano de 1963 pelas suas contribuições na descoberta do primeiro sistema catalítico aplicado a polimerização de olefinas. Desde então, estes catalisadores ficaram conhecidos como catalisadores de Ziegler-Natta (ZN). O tipo mais comum de ZN é o catalisador heterogêneo de $TiCl_4$ suportado em $MgCl_2$ (Figura 1 (a)). Devido a elevada atividade catalítica, por ser heterogêneo e pela excelente morfologia de partículas é o principal sistema catalítico utilizado atualmente. A partir deste tipo de sistema é possível produzir polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno linear de baixa densidade (PELBD), entre outras variações. Como este tipo de sistema foi pioneiro, toda a tecnologia e o desenho industrial foram desenvolvidos para operar a partir destes catalisadores heterogêneos.³¹

Outra importante classe de catalisadores para a polimerização são os de Philips. Consistem de catalisadores heterogêneos baseados no metal cromo (geralmente óxidos de cromo III) depositados sobre sílica (Figura 1 (b)). Os catalisadores de Philips foram responsáveis por um terço de toda a produção mundial de PE (no ano de 1998) e ao contrário do ZN, não necessitam de alquilalumínio para a sua ativação. As maiores desvantagens deste

sistema, entretanto, são a elevada toxicidade e a incapacidade de produzir polipropileno e copolímeros.³²

Todos os sistemas apresentados até o momento são de natureza heterogênea, entretanto, logo após a descoberta dos ZN surgiram os catalisadores solúveis (de natureza homogênea). Estes novos sistemas, inicialmente, apresentaram baixa atividade catalítica e não apresentaram interesse comercial. Ficaram restritos a pesquisas acadêmicas e para a elucidação do mecanismo de polimerização. Entretanto, a partir da descoberta do metilaluminoxano (MAO) por Sinn e Kaminsky, no ano de 1980, foi possível preparar sistemas catalíticos homogêneos com surpreendente atividade catalítica.³³

Os metallocenos são compostos por metais de transição como o Ti, Zr e Hf cercados por anéis do tipo ciclopentadienila, substituídos ou não, e ligantes halogêneos (fórmula geral Cp_2MX_2 , Figura 1 (c)).³⁴ O ambiente eletrônico e estéreo em torno do metal pode ser alterado com vistas a obter as características desejadas para o catalisador. Neste sentido, o leque de opções para estes precursores é muito maior. Cada pequena modificação na estrutura dos complexos exerce forte influência na sua performance e no polímero final.

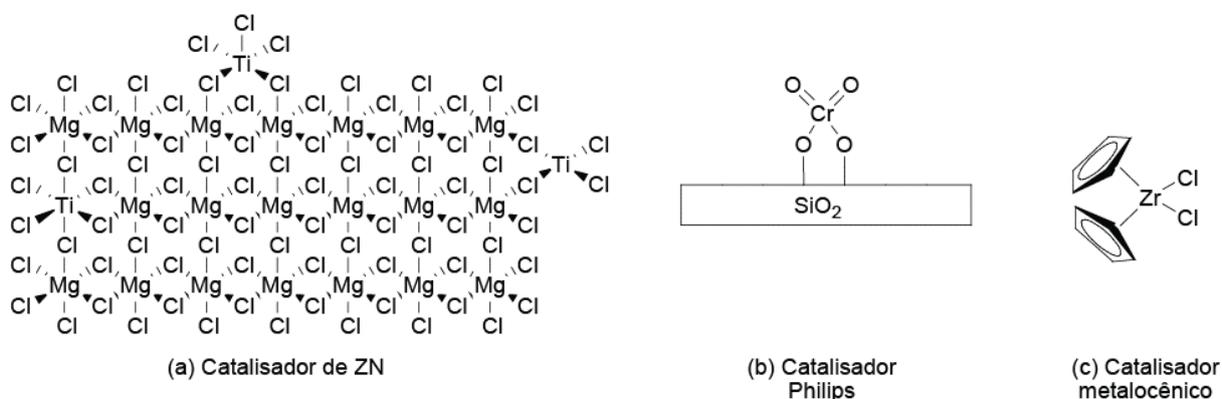


Figura 1: Diferentes sistemas catalíticos, (a) Catalisador heterogêneo de Ziegler-Natta; (b) Catalisador heterogêneo de Philips; (c) catalisador homogêneo metalocênico.

Ao contrário dos sistemas catalíticos heterogêneos que produzem polímeros com larga distribuição de tamanho de cadeia, os catalisadores metalocênicos, devido à natureza de sítio único, produzem polímeros com distribuição de tamanhos de cadeias mais estreita, justamente o oposto apresentado pelos sistemas catalíticos heterogêneos. Isso se deve ao fato de que cada molécula do complexo se comporta de forma muito semelhante umas às outras, gerando polímeros, da mesma forma, semelhantes. Este tipo de comportamento foi responsável pela sua denominação de catalisadores de sítio único (single site catalysts).³⁵

Todavia, estes precursores encontraram dificuldades em se adaptar a maioria dos atuais processos industriais, os quais foram bem estabelecidos para operar com sistemas catalíticos heterogêneos.³⁶

Posteriormente, em meados dos anos 90, Brookhart e colaboradores desenvolveram um novo sistema utilizando metais como níquel e paládio para polimerização do eteno e monômeros polares, conforme será apresentado na seção 2.2.

2.2 PRECURSORES CATALÍTICOS DE NÍQUEL

Os precursores catalíticos de níquel, apresentados por Brookhart e colaboradores, desde a sua descoberta, desempenham importante papel no desenvolvimento de novos sistemas catalíticos aplicados a oligomerização/polimerização de olefinas.¹⁵ A descoberta destes novos sistemas renovou o interesse no campo da polimerização de olefinas, pois abriu espaço para o uso de outros metais como níquel, paládio, ferro, cobalto e outros. Desde então, é possível obter polímeros de elevada massa molecular, que anteriormente era exclusivo aos metais de transição dos grupos iniciais da tabela periódica, como o Ti, Zr, Hf, V e Cr, com a vantagem de controlar a microestrutura do polímero obtido, principalmente devido à forte participação da reação de β -eliminação nestes sistemas. A reação de β -eliminação sofre grande influência das condições reacionais. Assim, diferentes produtos podem ser obtidos a partir da manipulação de parâmetros reacionais simples, como a pressão e a temperatura. Desta maneira, sob baixas pressões e altas temperaturas, condições que favorecem a reação de β -eliminação, observa-se uma tendência de produção de ramificações na cadeia polimérica, levando a formação de polímeros ramificados. Sob altas pressões e baixas temperaturas, condições que desfavorecem a reação de β -eliminação, a tendência que o sistema exhibe é a inserção de novas olefinas e o crescimento linear da cadeia polimérica.

2.2.1 Ligantes α -diimina

O uso de ligantes do tipo diimina foi um marco para a aplicação dos metais tardios aos sistemas poliméricos. Estes ligantes, obtidos a partir de diferentes dicetonas e anilinas substituídas, proporcionaram a obtenção de precursores catalíticos com elevada atividade catalítica. Os ligantes do tipo α -diimina, comumente utilizados na construção de complexos

de níquel, são obtidos a partir da reação de formação de Base de Schiff, através da condensação entre α -dicetonas e aminas aromáticas (anilinas substituídas).

As principais dicetonas utilizadas na síntese dos ligantes α -diimina são a acenaftenoquinona, utilizada primeiramente por Brookhart e colaboradores no advento da descoberta desta classe de ligantes, e a butanodiona (diacetil), utilizada por Rieger e colaboradores na síntese de ligantes altamente impedidos.^{6,15} Em geral, as principais modificações nestes ligantes estão associadas às anilinas, visto que as dicetonas oferecem pouca variabilidade e opções de modificações (funcionalização). Utilizando-se diferentes anilinas substituídas, entretanto, diferentes ligantes e, posteriormente, diferentes complexos podem ser obtidos.

Anilinas substituídas que contenham grupos laterais volumosos, conforme apresentado na Figura 2 ((b), (c) e (d)), geram ligantes fortemente impedidos. Estes ligantes, por sua vez, quando complexados ao metal, bloqueiam de forma eficaz as regiões axiais da esfera de coordenação do metal, dificultando a reação de transferência de cadeia (β -eliminação e transferência de cadeia para o monômero) e favorecem a inserção migratória (crescimento da cadeia polimérica).¹⁸ Em outras palavras, aminas que contenham substituintes volumosos na posição *orto*, levam a formação de ligantes e complexos impedidos, os quais geram polímeros de elevada massa molecular. Em contrapartida, complexos que não apresentam os sítios axiais bloqueados exibem maior tendência a produzir cadeias curtas, ou até mesmo oligômeros, visto a maior taxa de terminação de cadeia.

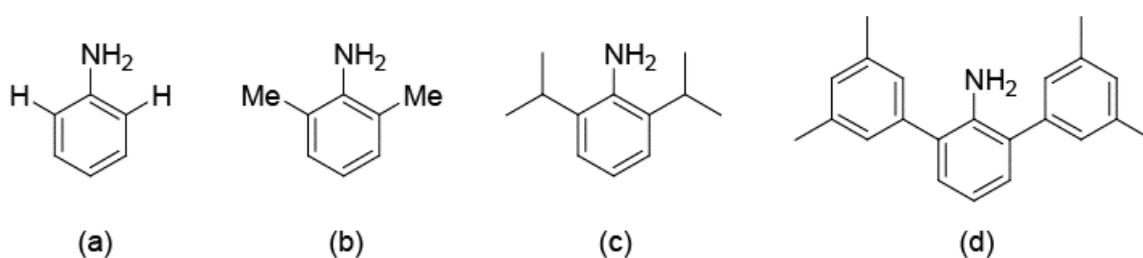


Figura 2: Representação da anilina (a) e de anilinas *orto* substituídas (b), (c) e (d).

Conforme representado na Figura 3, o bloqueio parcial nas regiões axiais, exercido pelos grupos laterais pertencentes à anilina, deixa somente uma face livre, na esfera de coordenação do metal, para a inserção do monômero. O ligante exerce a função de confinar o monômero, diminuindo a taxa de terminação de cadeia, permitindo o aumento progressivo da massa molar da cadeia em crescimento. A taxa de formação de ramificações, devido à reação

de β -eliminação, tem estreita relação com os grupos volumosos da anilina, onde grupos mais volumosos aumentam a densidade de ramificações na cadeia principal.²¹

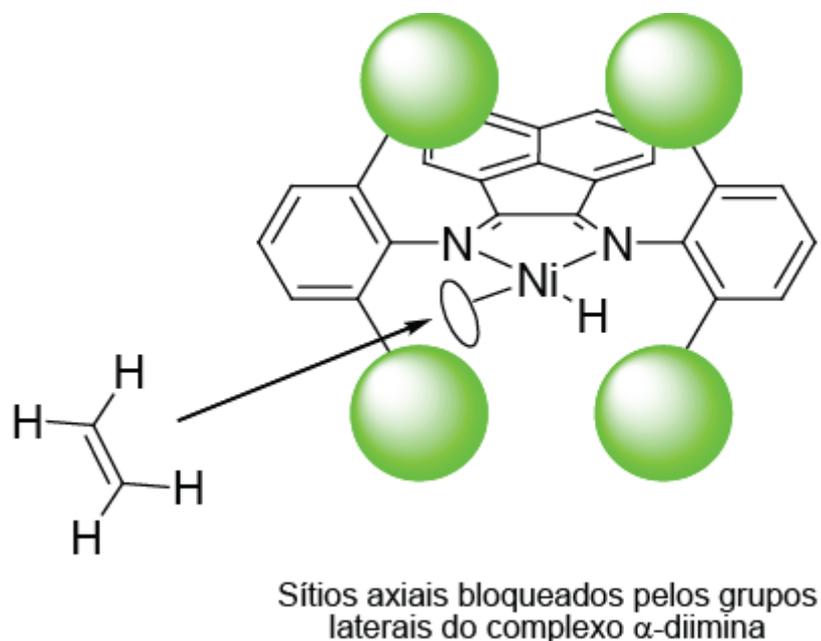


Figura 3: Representação da coordenação do eteno em um catalisador contendo grupos laterais volumosos.

2.2.2 Precursores catalíticos homogêneos de níquel

Os precursores catalíticos de níquel, inicialmente apresentados por Brookhart e colaboradores, apresentaram grande interesse acadêmico e até mesmo industrial.²¹ Desde as primeiras publicações o número de novos complexos derivados desta classe de catalisadores é muito grande. Nesta seção serão abordados alguns casos notáveis no que se refere à síntese de novos complexos de níquel aplicados na reação de polimerização do eteno, assim como a influência dos ligantes e condições reacionais no desempenho destes sistemas.

Inicialmente, Brookhart e colaboradores apresentaram os complexos de níquel e paládio no ano de 1995.¹⁵ Estes novos complexos revolucionaram a área de polimerização de olefinas, pois utilizam metais menos oxofílicos. Estes novos complexos são próprios para a aplicação na polimerização de monômeros polares, exibem a habilidade de formar cadeias laterais sem a necessidade de comonômeros e possibilitam o controle da microestrutura do polímero a partir de parâmetros reacionais (temperatura e pressão) ou de parâmetros referentes à estrutura do próprio ligante (ligantes contendo grupos laterais volumosos).^{37,38}

Tendo em vista a forte influência que os grupos laterais exercem sobre o metal, Rieger e colaboradores apresentaram a síntese de complexos altamente impedidos de níquel e paládio nos anos de 2001, 2007 e 2010 aplicados à polimerização do eteno.^{6,39,40} Foi verificada a forte correlação entre o tamanho de cadeia e a posição dos substituintes no anel. Para os precursores 2,6-dissubstituídos (Figura 4 (a)), foram obtidos polímeros com massa molecular acima de 10^6 Daltons, ao passo que para os precursores 2,5-dissubstituídos (Figura 4 (b)), foram obtidos polímeros com massa molecular na ordem de 10^5 Daltons. Essa variação na posição do substituinte no anel da anilina levou a formação de PEUAMM, algo incomum para os precursores catalíticos de níquel. A mudança de posição dos grupos laterais no anel central faz com que o sítio ativo fique “mais fechado” (Figura 4 (a)) ou “mais aberto” (Figura 4 (b)) alterando significativamente processos como a terminação de cadeia que passa a ocorrer mais frequentemente para os catalisadores 2,5-dissubstituídos e tardiamente para os 2,6-dissubstituídos.

Esta nova classe de precursores apresentou elevada atividade tanto em meio homogêneo, quanto na reação quando suportado. Além do mais, apresentaram estabilidade frente à adição de hidrogênio no meio reacional, permitindo o controle do tamanho de cadeia sem desativação das espécies ativas, normalmente observável para os precursores catalíticos de metais tardios.

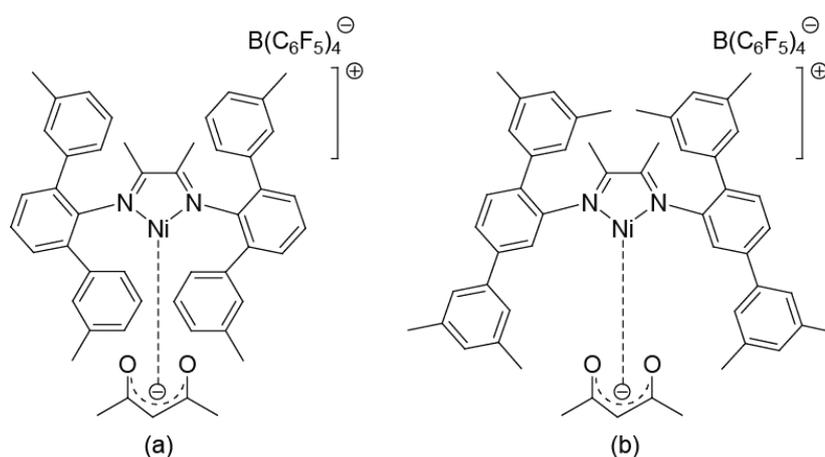


Figura 4: Precursores catalíticos de Rieger (a) 2,6-dissubstituído e (b) 2,5-dissubstituído.

Outra importante contribuição no desenvolvimento de novos precursores catalíticos foi dada por Guan e colaboradores.^{41,42} Conforme pode ser observado na Figura 5(a), foi desenvolvido um precursor catalítico baseado em um ligante do tipo ciclofano. Este ligante cíclico pode rodear o centro metálico completamente, oferecendo melhorias quanto à

prevenção do processo de terminação de cadeia. Este complexo apresentou elevada atividade mesmo quando empregado a elevadas temperaturas (90°C). Este comportamento pode ser atribuído à rigidez imposta pelo ligante, pelo bloqueio eficaz dos sítios axiais e pela impossibilidade de livre giro. Normalmente complexos de níquel acíclicos desativam rapidamente em temperaturas mais baixas (60-70°C). Em temperaturas moderadas, apresentou atividade catalítica de 42.000 kg PE mol Ni⁻¹ h⁻¹.⁴¹ Desta maneira, esta nova classe oferece maior aplicabilidade industrial, visto corresponder às temperaturas empregadas na polimerização em fase gás com elevada atividade catalítica. Outro importante resultado foi a manutenção da massa molecular sob elevadas temperaturas. Novamente, devido à estrutura única do ligante e por prevenir o processo de terminação e de transferência de cadeia, o polímero pode alcançar elevada massa molar o que geralmente não é observado para os catalisadores acíclicos.

Outro precursor catalítico, apresentado por Long e colaboradores (Figura 5 (b)), corrobora com a ideia apresentada por Guan e colaboradores de que o alto impedimento nas posições axiais do complexo aumenta a estabilidade térmica e evita a terminação de cadeia.⁴³ Desta forma, foi apresentado por Long e colaboradores o precursor com a maior estabilidade térmica (apresentado até o momento) para um precursor do tipo α -diimina de níquel. Este precursor é altamente estável e ativo a 90°C e permanece ativo, mesmo a 100°C, com apenas 15% de perda de atividade (espécie ativa começa a decompor). A massa molecular permanece elevada sob estas elevadas temperaturas, o que colabora com a ideia de que a elevada estabilidade térmica advém da estrutura do ligante, a qual permite retardar o processo de terminação de cadeia, gerando polímeros de elevada massa molecular e baixo índice de polidispersão (491 kDa a 90°C e 351 kDa a 100°C).

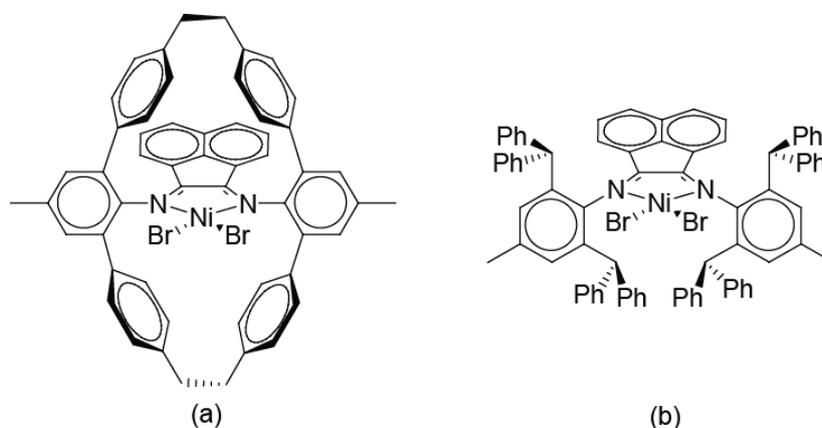


Figura 5: (a) Precursor ciclofano de Guan, (b) Precursor de Long.

A maior parte dos ligantes e complexos de níquel desenvolvidos são estruturados para bloquear os sítios axiais, acima e abaixo, do plano quadrático de coordenação do metal, através dos grupos volumosos provenientes da anilina central. Zhang e colaboradores optaram por testar novos complexos contendo grupos diretamente acima do plano de coordenação do metal, conforme apresentado na Figura 6 (a).

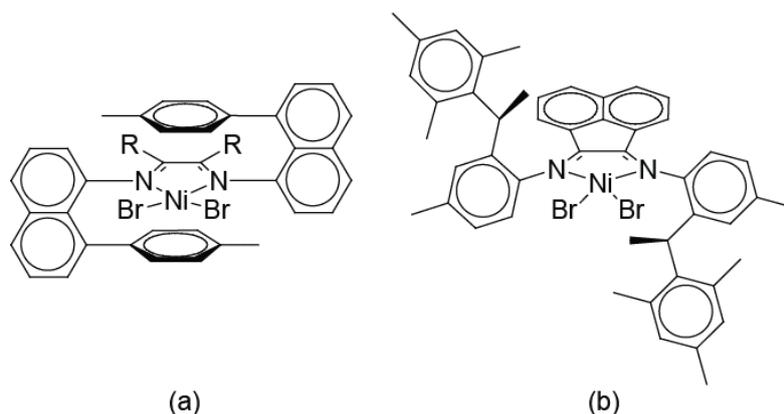


Figura 6: (a) Precursor *Sandwich* de Zhang, (b) precursor de Coates.

O centro metálico, neste precursor, se encontra confinado entre os dois anéis *p*-toluol posicionados diretamente sobre o plano quadrático na forma de *Sandwich*.⁴⁴ Este novo tipo de ligante se mostrou inovador por modificar a forma de bloqueio das regiões axiais desta classe de precursores. Devido ao aumento do bloqueio axial ocorreu menor taxa de transferência de cadeia e, conseqüentemente, aumento na massa molecular dos polímeros e menor índice de polidispersão (distribuição de tamanhos de cadeia mais estreita). Como já observado para outros precursores, o maior bloqueio das posições axiais também foi responsável pelo aumento na densidade de ramificações para este catalisador.⁴⁰

Outro trabalho interessante a respeito dos precursores catalíticos de níquel foi apresentado por Coates e colaboradores.^{45,46} O precursor catalítico de Coates, apresentado na Figura 6 (b) apresenta uma substituição na posição *orto* do anel um grupo contendo um carbono assimétrico. Este precursor catalítico foi testado na polimerização do propeno (por ser uma olefina não-simétrica). A temperaturas muito baixas (-78°C) o polipropileno obtido foi regiorregular e altamente isotático. Conforme a temperatura aumenta (-40°C), também aumentam os régio-erros. A baixas temperaturas o precursor ainda apresentou comportamento de polimerização viva. Com o aumento da temperatura para 22°C verificou-se formação de segmentos lineares na cadeia principal, devido ao mecanismo de *chain walking* que remove parte das ramificações do tipo metila, naturais do propeno, via inserções 1,3, o que acabou por

gerar um polímero análogo do copolímero de eteno-propeno (*ethylene propylene rubber-EPR*). A diferença no comportamento deste precursor também pode ser explorada na produção de polímeros em bloco em reações cíclicas a diferentes temperaturas. A baixas temperaturas podem ser formados segmentos de polipropileno isotático e após o aumento da temperatura do sistema podem ser formados novos segmentos análogos ao EPR.

O efeito que diferentes grupos exercem em precursores análogos foi investigado por Yuan e colaboradores.⁴⁷ Neste estudo foi avaliada a influência de diferentes substituintes na posição *para* do anel aromático, conforme apresentado na Figura 7. Observou-se aumento na atividade catalítica e na massa molecular média para o precursor NiBr₂ (L1), contendo o grupo retirador brometo, e diminuição da atividade catalítica para o precursor catalítico NiBr₂ (L2), contendo o grupo doador metila, comparativamente ao precursor NiBr₂ (L3) com substituinte hidrogênio. O caráter retirador do substituinte brometo incrementa a eletrofilicidade do metal e aumenta a taxa de propagação frente à taxa de terminação de cadeia, facilitando a inserção e a polimerização da olefina. Estes resultados coincidem com o que foi reportado na literatura em diversos trabalhos.^{48,49,50,51} Entretanto, este comportamento é o resultado de uma complexa relação de fatores e muitas vezes pode ser difícil racionalizar para todos os sistemas.⁵²

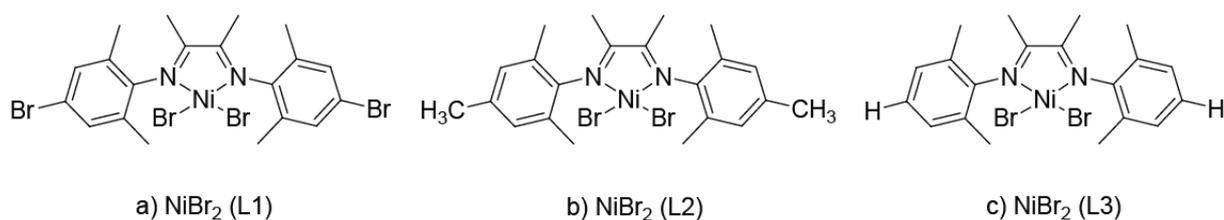


Figura 7: Diferentes precursores catalíticos *para* substituídos.

Outro fator que pode determinar as características dos complexos de níquel é a estrutura da ponte da diimina (*backbone*). Brookhart e colaboradores observaram diminuição na densidade de ramificações e na massa molecular para o precursor representado Figura 8 (a) (ponte proveniente do glioxal ponte proveniente da butanodiona) comparativamente ao precursor representado na Figura 8 (b) (ponte proveniente da butanodiona).^{15,53} O precursor (b) também apresentou maior atividade catalítica e produziu polímeros de maior massa molecular comparativamente ao precursor representado na Figura 8 (c) (ponte proveniente da acenaftenoquinona). Entretanto o precursor (c) apresentou maior estabilidade térmica a temperaturas mais elevadas.¹⁸ Essa diferença de comportamento para o precursor (b) pode ser

atribuída à repulsão exercida pelas metilas presentes na ponte, que fazem com que os grupos laterais da anilina se aproximem e ocupem de forma mais efetiva as posições axiais do plano de coordenação do metal, comparativamente aos precursores (a) e (c) e, por este motivo, o catalisador exibe menor tendência à transferência de cadeia (aumento na massa molecular).⁵³

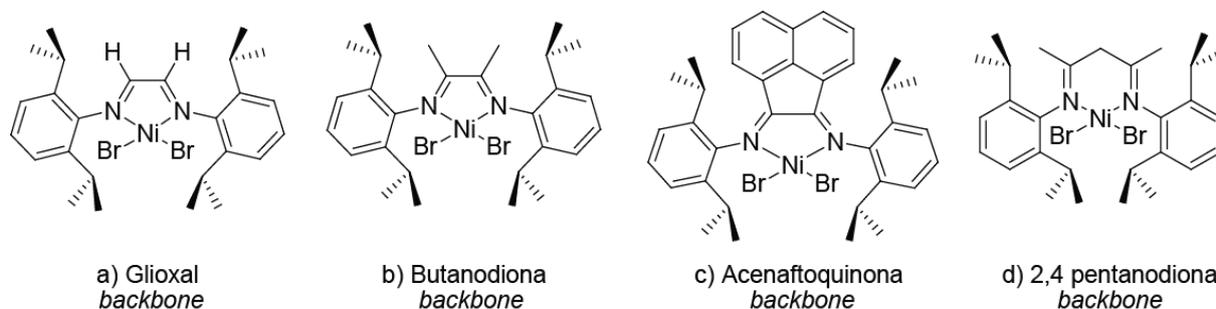


Figura 8: Efeito da estrutura da ponte no precursores catalíticos de níquel.

Outro fator importante que exerce grande influência no desempenho do precursor é o tipo de anel quelante formado. Este efeito pode ser observado a partir do precursor apresentado na Figura 8 (d), onde o anel quelante de seis membros, formado a partir da coordenação do ligante com o metal, gera um catalisador que exibe menor atividade e massa molecular comparado ao análogo de cinco membros (Figura 8 (b)). Os ângulos formados pelo anel, neste caso, facilitam o afastamento dos grupos laterais das posições axiais e, como já foi visto, este efeito tem impacto direto na atividade e na massa molecular dos polímeros. Esse comportamento no decréscimo da atividade catalítica para os anéis quelantes de seis membros também já foi observado para os catalisadores de oligomerização do tipo SHOP.⁵⁴

2.3 PRECURSORES CATALÍTICOS HETEROGENEIZADOS

Os precursores catalíticos homogêneos, tanto os metalocênicos quanto os pós metalocênicos, apresentam excelentes características e possibilitam a obtenção de diversos tipos de polímeros em uma grande variedade de sistemas. A alta atividade catalítica, ampla diversidade de metais, diferentes arquiteturas de ligantes, possibilidade de controle da microestrutura e aplicação para diversos tipos de monômeros tornam os precursores catalíticos homogêneos extremamente atraentes. Entretanto, a grande desvantagem destes sistemas catalíticos reside em sua própria natureza homogênea. Estes necessitam ser solubilizados para a plena aplicação nos processos catalíticos para os quais foram desenvolvidos. Em larga escala, o consumo de solventes purificados e anidros, bem como o

grande volume de rejeitos produzidos, limita a plena aplicação destes sistemas nos processos de polimerização atuais.

A tecnologia desenvolvida e aprimorada para operar a partir de catalisadores heterogêneos já é bem estabelecida e fundamentada para operar com catalisadores heterogêneos desde a aplicação industrial dos ZN e Philips. Entretanto, estes precursores necessitam, de alguma maneira, ser heterogeneizados para promover maior compatibilidade com os sistemas atuais de polimerização. Neste sentido, é de fundamental importância que metodologias de ancoramento dos precursores solúveis sejam desenvolvidas. Para tanto, metodologias de ancoramento, modificações químicas nos suportes catalíticos e até mesmo nos próprios precursores são passos fundamentais para atingir este objetivo.

2.3.1 Metodologias de imobilização aplicadas aos precursores catalíticos de níquel

Os primeiros trabalhos empregando precursores catalíticos de níquel seguiram o caminho já traçado para os precursores catalíticos metalocênicos.⁵⁵ Esta metodologia, bastante difundida para a imobilização de precursores, consiste no pré-tratamento dos suportes catalíticos com MAO seguida da adição do precursor catalítico a fim de ser imobilizado. Um dos materiais mais utilizados como suporte catalítico é a sílica, principalmente por seu baixo custo, ampla disponibilidade e presença de grupos funcionais em sua superfície (grupos silanóis). Entretanto, essa metodologia leva a precursores com baixa atividade catalítica comparativamente aos precursores solúveis, principalmente pela alta quantidade de MAO ancorado que pode reduzir o níquel e pela forte influência exercida pelo suporte, que pode diminuir drasticamente a taxa de inserção da olefina.⁵⁶ Conforme pode ser observado na Figura 9 (a), o MAO, após reagir com os grupos silanóis do suporte, serve como ponto de ancoramento para o suporte, formando um par iônico com o precursor catalítico. Essa interação iônica entre o precursor pré-ativado com o suporte catalítico é responsável por manter as espécies catalíticas imobilizadas em sua superfície.

Souza e colaboradores apresentaram um processo similar, utilizando a técnica de imobilização *in situ*.⁵⁷ Para isso, foi utilizado MAO suportado em sílica (SMAO) e a polimerização pode seguir sem a adição extra de co-catalisador no meio reacional (apenas o co-catalisador suportado). Logo após a adição do suporte, foram adicionados o complexo, o solvente e o monômero. A vantagem deste método reside na facilidade de preparação do precursor heterogêneo, que ocorre concomitantemente com a reação de polimerização, o que acaba por eliminar as etapas de preparação do suporte, imobilização e lavagens do catalisador

heterogêneo.⁵⁸ A partir dos dados obtidos de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível observar que o polímero obtido exibiu características de catálise heterogênea (replicação morfológica) e, em algumas condições específicas, atingiu alta atividade catalítica, porém ainda inferior ao precursor solúvel nas mesmas condições.

Uma metodologia diferenciada foi apresentada por Basset e colaboradores.⁵⁹ Neste trabalho o precursor catalítico de níquel foi imobilizado diretamente ao suporte, gerando uma espécie do tipo Ni-O diretamente suportada. Em seguida o precursor heterogêneo foi tratado, imediatamente antes da reação, com um ácido de Lewis (BF_3) para gerar a espécie ativa, conforme representado na Figura 9 (b). A ativação com o ácido de Lewis provou ser fundamental, visto que o precursor ativado exibiu atividade catalítica ($3,4 \text{ kg PE mol Ni}^{-1} \text{ h}^{-1}$) ao passo que o precursor não ativado não exibiu atividade catalítica na polimerização em fase gás (somente o sólido e o monômero em uma célula de polimerização sem agitação). O catalisador heterogêneo também foi testado sem solvente e, neste teste, foi disperso e constantemente agitado com pó de Teflon. Neste caso a atividade para este catalisador heterogêneo aumentou para $370 \text{ kg PE mol Ni}^{-1} \text{ h}^{-1}$, porém ainda baixa quando comparada com a polimerização em suspensão com tolueno, que apresentou atividade de $860 \text{ kg PE mol Ni}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Comparativamente ao sistema solúvel a atividade, mesmo para o sistema em suspensão, foi 20 vezes menor.¹⁸ Apesar da baixa atividade catalítica o sistema apresentado pode polimerizar sem a adição de co-catalisadores e em sistemas economicamente e ambientalmente mais vantajosos como a polimerização em fase gás.

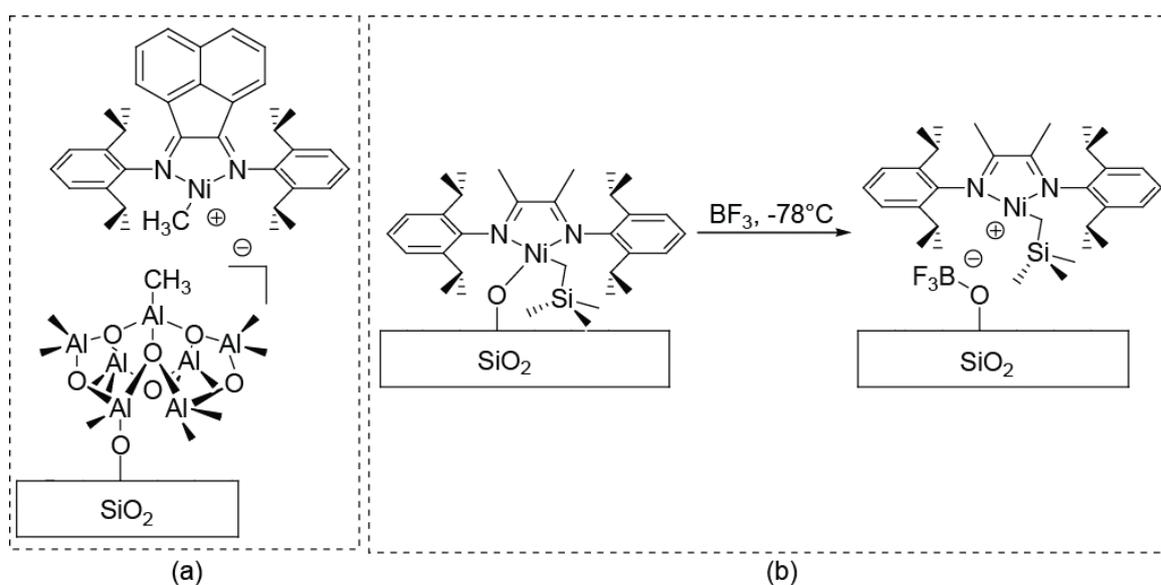


Figura 9: (a) Imobilização em sílica contendo MAO ancorado;⁵⁶ (b) Estratégia de imobilização direta e ativação da espécie catalítica com BF_3 utilizada por Basset e colaboradores.⁵⁹

Severn e colaboradores apresentaram uma metodologia de impregnação direta sobre suportes esféricos de composição $\text{MgCl}_2,0,24\text{AlEt}_{2,3}(\text{OEt})_{0,7}$.⁶⁰ Este suporte catalítico foi preparado a partir da adição de uma solução de trimetilalumínio (TMA, 25% em tolueno) a uma suspensão de um aduto esférico de $\text{MgCl}_2,2,1\text{EtOH}$ em heptano a 0°C. Após a formação do suporte, quatro diferentes precursores catalíticos foram, neste, imobilizados. A heterogeneização ocorreu a partir da reação de 100 mg de suporte com 1 mL de solução de precursor catalítico (1 $\mu\text{mol/mL}$) a 50°C durante 4 horas. Foi observada a transferência total do precursor a partir do descolorimento da solução. O precursor catalítico foi utilizado imediatamente na reação de polimerização do eteno. Os autores apresentaram resultados altamente satisfatórios para atividade catalítica de 1200-11400 kg PE mol Ni^{-1} h⁻¹ bar⁻¹ dependendo das condições reacionais.

Diferentes métodos de imobilização podem ser empregados para os precursores catalíticos de níquel, entretanto os que priorizam a imobilização a partir do centro metálico, na maior parte dos casos, levam a precursores heterogeneizados com baixa atividade catalítica e que tendem a lixiviar. A baixa atividade se deve ao fato do complexo imobilizado estar muito próximo da superfície do suporte o qual acaba por reduzir a acessibilidade do monômero ao centro ativo. A lixiviação do precursor imobilizado pode ocorrer devido à natureza da interação com o suporte (interação iônica) que pode ser suscetível às interações com outras espécies carregadas formadas ou que podem ser formadas no meio reacional. Além disso, a estabilidade destes sistemas é reduzida, sendo que o catalisador tem de ser preparado e logo utilizado, visto se tratar de espécies pré-ativadas, as quais são menos estáveis que os precursores catalíticos originais.

Tendo em vista a desvantagem dos métodos empregados para a imobilização dos precursores catalíticos metalocênicos quando aplicados aos complexos de níquel Preishuber-Pflugl e Brookhart apresentaram uma nova estratégia de imobilização baseada na metodologia empregada anteriormente aos catalisadores de oligomerização do tipo SHOP.⁹ Essa forma de imobilização dos complexos não mais utiliza o metal como ponto âncora e sim regiões remotas da molécula do próprio precursor catalítico.

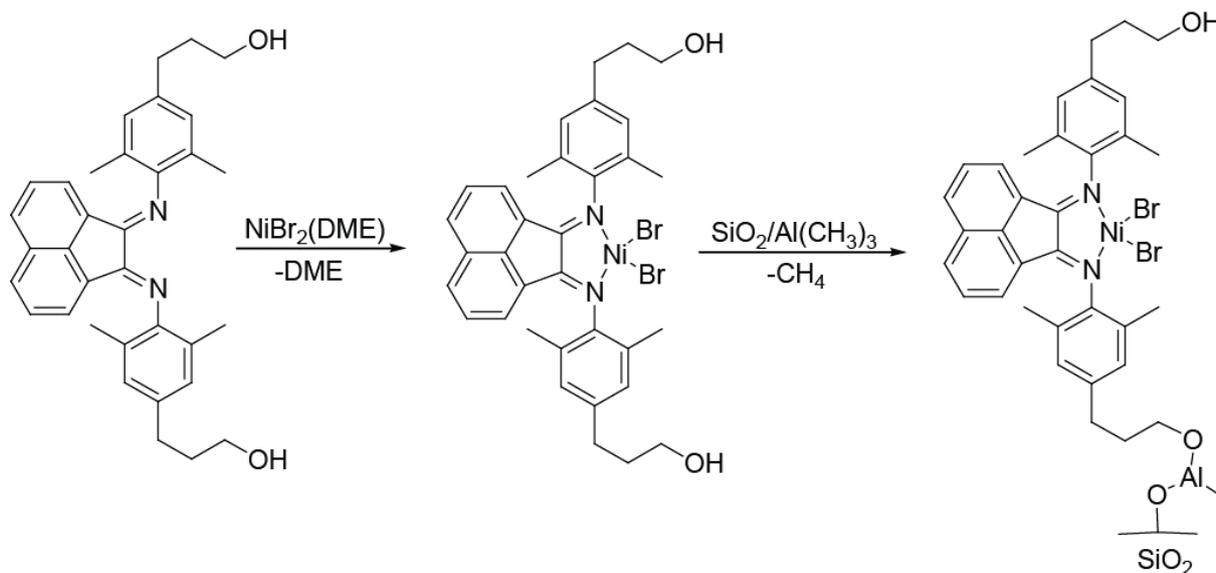


Figura 10: Estratégia de imobilização de um precursor catalítico de níquel contendo álcoois terminais utilizada por Preishuber-Pflugl e Brookhart.⁹

Conforme pode ser observado na Figura 10, o precursor catalítico pode ser preparado normalmente a partir de um aduto de brometo de níquel II e dimetoxietano (DME), sem prejuízos devido à presença de dois álcoois terminais na molécula do ligante. Com o precursor preparado foi possível imobilizar o complexo em sílica pré-tratada com TMA. Outra vantagem apresentada por esta metodologia de imobilização é a supressão do uso do MAO no pré-tratamento da superfície do suporte, passando a utilizar um alquilalumínio comum e economicamente mais vantajoso. O pré-tratamento da superfície é importante para remover os grupos silanóis e para imobilizar o TMA. O TMA presente na superfície do suporte pode reagir com o álcool terminal presente na molécula do precursor, fixando-o quimicamente. A síntese é limpa, visto que apenas metano será formado após o ancoramento do complexo, molécula esta que não desativa o precursor e pode ser removida facilmente. Os autores demonstraram que esta metodologia exibiu elevada atividade para diferentes precursores ancorados e, para o precursor apresentado na Figura 10, a atividade atingiu valores de até 820 kg de PE/g de metal dependendo das condições reacionais. Neste mesmo trabalho os autores relatam que o método de heterogeneização a partir da molécula do ligante produziu catalisadores heterogêneos dez vezes mais ativos que os complexos imobilizados sobre sílica pré-tratada com MAO (comparação realizada no mesmo trabalho).

No ano de 2006, o mesmo grupo de pesquisa realizou um estudo ainda mais abrangente do tema, inserindo modificações na dicetona de partida, ou seja, foi apresentada uma estratégia sintética onde inserção do “ponto âncora” também poderia ser realizada em

extremos opostos da molécula do ligante.²¹ A partir desta nova abordagem, abre-se um grande leque de opções para a síntese de novos complexos. Diferentes anilinas substituídas podem ser utilizadas para a formação do ligante utilizando o mesmo esqueleto de uma dicetona modificada, conforme pode ser observado na Figura 11.

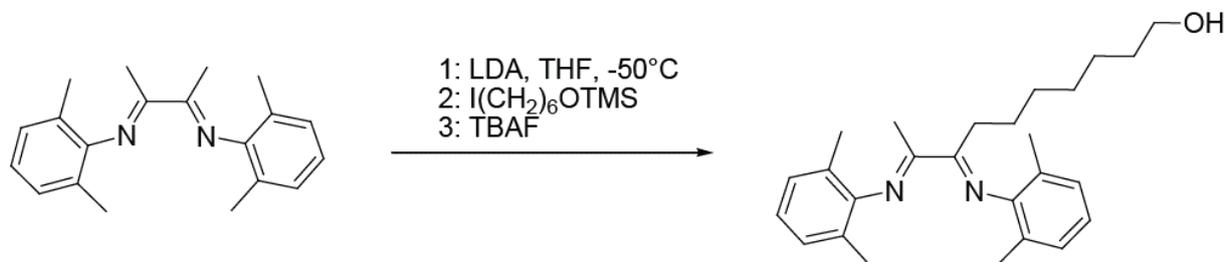


Figura 11: Estratégia sintética apresentada por Schrekker e colaboradores.²¹

Apesar da síntese da dicetona modificada, representada na Figura 11, ser dispendiosa, ocorrer em múltiplas etapas e necessitar de reagentes protegidos (álcool de partida), este é um excelente exemplo de como a síntese de novos complexos modificados pode ser flexível.

A partir destes trabalhos outros sistemas similares surgiram, empregando complexos covalentemente suportados em diferentes suportes, alguns utilizando sílica⁶¹, adutos de cloreto de magnésio/álcool/trialquilalumínio (MgCl₂/AlR_n(OEt)_{3-n}),⁶² suportes mistos (SiO₂-MgCl₂/TiCl₄),^{63,64} suportes mesoporosos (MCM-41)⁶⁵ e até mesmo nanotubos de carbono.⁶⁶

2.3.2 Sistemas catalíticos heterogêneos binários

Os sistemas catalíticos heterogêneos binários compreendem dois precursores catalíticos diferentes imobilizados em um mesmo suporte. Essa variação permite a obtenção de precursores que podem suprir as lacunas deixadas ao se utilizar apenas um recurso. Se um determinado precursor produz apenas polímeros de elevada massa molecular, característica que pode dificultar seu posterior processamento, ao ser combinado a um segundo precursor, que produza cadeias curtas, haverá uma mistura, a nível molecular, dos dois polímeros. Desta forma, ambos precursores podem ser empregados simultaneamente, onde um, preenche as lacunas deixadas pelo outro.

Uma grande variedade de sistemas pode ser encontrada na literatura, pois o número de combinações entre dois catalisadores pode ser elevado. Sistemas compostos por diferentes complexos metalocênicos operando em meio homogêneo foi investigado por D'Agnillo e colaboradores.⁶⁷ Neste trabalho os autores investigam a influência da variação do metal (Ti,

Zr, Hf) e do ligante no controle do tamanho das cadeias poliméricas quando estes foram utilizados aos pares. Os autores chegaram à conclusão que a distribuição do tamanho médio de cadeias pode ser manipulado a partir da adequada escolha de precursores catalíticos, que apesar de produzirem estreita faixa de tamanhos isoladamente, quando combinados, podem alargar a faixa de distribuição do tamanho de cadeias. O número de possibilidades de combinações é muito grande, podendo ainda ser de diferentes classes de catalisadores,^{68,69,70} diferentes metais da mesma classe⁷¹ ou se diferenciar pelo tipo de produto produzido (formação de oligômeros pelo primeiro complexo e copolimerização pelo segundo complexo).⁷²

O cenário fica ainda mais diversificado quando se trabalha com sistemas heterogeneizados. Diversas variáveis acabam por surgir, como o tipo de suporte, as modificações necessárias nos ligantes, capacidade máxima de imobilização e proporção entre as duas espécies imobilizadas no suporte. Estes fatores devem ser levados em consideração na confecção de um novo precursor catalítico heterogêneo binário. Além do mais, fatores como a influência dos alquilantes devem ser cuidadosamente observados, caso contrário, apenas um, ou até mesmo nenhum dos precursores pode ser ativado.

A metodologia de imobilização direta das espécies catalíticas em suportes pré-tratados pode ser aplicada para catalisadores metalocênicos como apresentado por Schilling e colaboradores.⁷³ Os autores imobilizaram três diferentes complexos em dois tipos de suportes (dois metalocênicos para polimerização e um à base de ferro para oligomerização). Foi observado que os sistemas ternários (contendo os três precursores ancorados simultaneamente) apresentaram maior atividade catalítica do que quando foram utilizados na forma de misturas, apontando um efeito sinérgico entre as diferentes espécies operando lado a lado. Diferentes sistemas binários que operam com a maior variedade de complexos e de suportes podem ser citados.^{74,75,76,77}

Choi e colaboradores apresentaram um sistema binário, semelhante ao sistema apresentado por Schrekker e colaboradores, aplicando a metodologia imobilização covalente e combinando diferentes precursores metalocênicos e pós-metalocênicos previamente ativados com dimetilnilina tetraquis(pentafluorofenil)borato.⁷⁸ Neste trabalho os autores apresentaram um sistema catalítico binário altamente ativo para polimerização, onde os precursores foram imobilizados em sílica e utilizados na homopolimerização do eteno ou na copolimerização do eteno/hexeno. Foi comprovado que ambos precursores ancorados foram ativos durante a reação a partir do acompanhamento da formação cadeias laterais produzidas pelo precursor

catalítico de níquel (via mecanismo *Chain Walking*) ou pelas cadeias laterais produzidas a partir da copolimerização do eteno/hexeno catalisada pelos precursores metalocênicos. Além disso, foram obtidos polímeros com distribuição bimodal de tamanhos de cadeia, dependendo das condições reacionais.

Sendo assim, fica clara a importância do estudo das metodologias para a imobilização adequada dos precursores catalíticos. Cada metodologia se comporta de forma diferente para cada classe de precursor. Para o caso dos precursores catalíticos a metodologia de imobilização covalente desponta como um dos métodos mais promissores. A maior dificuldade reside na síntese e modificação dos ligantes. Os tratamentos térmicos e químicos dados aos suportes também acabam por exercer influência nas características finais dos precursores, especialmente no que diz respeito ao seu desempenho.

2.4 MECANISMO DE REAÇÃO

O entendimento do mecanismo reacional de qualquer reação química é fundamental. Desta maneira, podem ser propostas novas rotas sintéticas, melhorias e, de maneira geral, auxiliar na melhor compreensão dos fenômenos envolvidos. Neste sentido, o trabalho de Brookhart e colaboradores foi pioneiro, ao compreender o papel que a estrutura do ligante exerce sobre o sítio ativo. A regra geral, para os ligantes do tipo α -diimina, é de que grupos laterais volumosos favorecem a formação de polímeros de alta massa molecular, ao passo que, grupos não volumosos favorecem a produção de oligômeros.⁷⁹

A partir do monitoramento do processo de crescimento das cadeias poliméricas em complexos catiônicos de níquel, através da técnica de RMN de ^1H a baixas temperaturas, foi possível descobrir que a etapa de inserção migratória é determinante na velocidade de reação, conforme apresentado na Figura 12 (reação de ordem zero para o eteno). A barreira energética para a inserção migratória do eteno, nestes complexos contendo grupos laterais volumosos, é da ordem de 13-14 kcal/mol. Conforme o volume dos grupos laterais aumenta, diminui-se a energia para a inserção migratória da olefina, levando, conseqüentemente, ao crescimento da cadeia polimérica. A interação β -agóstica também exerce papel importante no mecanismo reacional, pois estabiliza a espécie ativa.⁸⁰

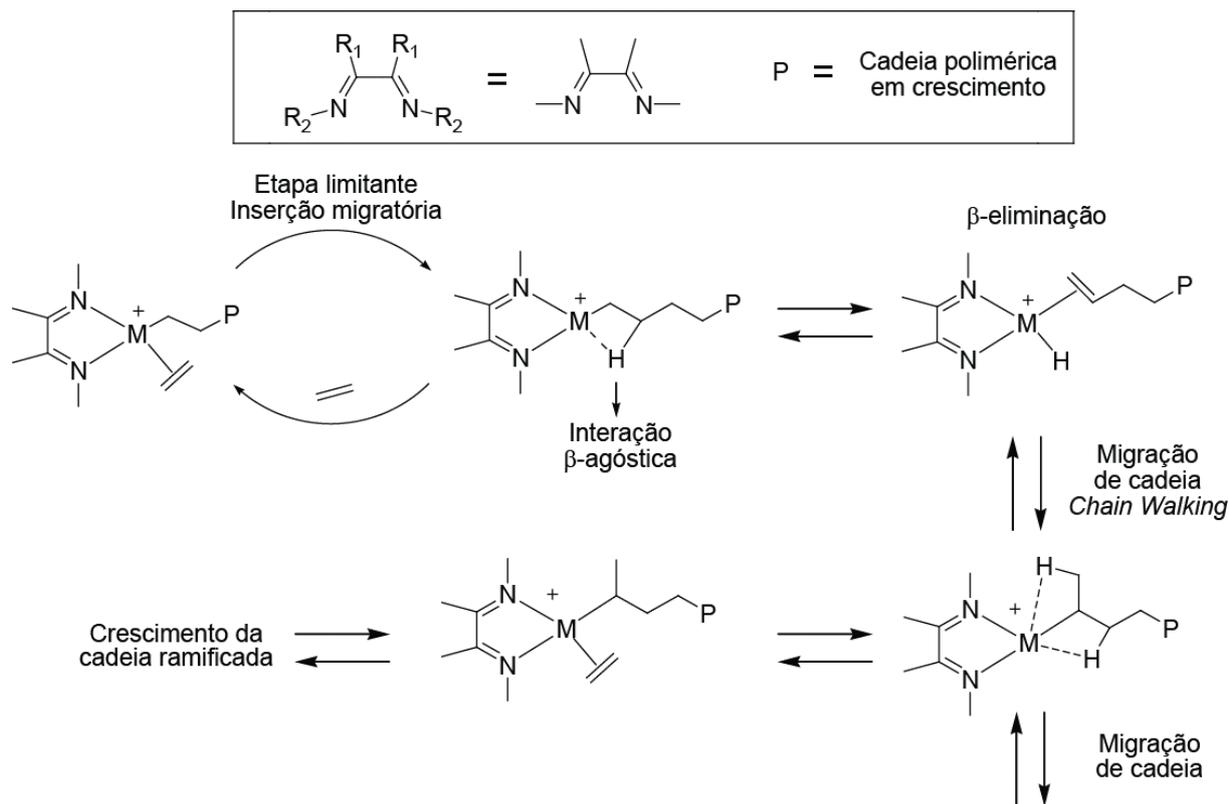


Figura 12: Mecanismo reacional para a polimerização do eteno e formação de ramificações (adaptado).⁸¹

Weberski e colaboradores investigaram em seu trabalho a influência da estabilização da interação β -agóstica, comparando um complexo contendo grupos CF_3 frente ao complexo análogo contendo grupos CH_3 (Figura 13).⁸² Foi observado que a presença dos grupos CF_3 em pontos remotos da molécula do catalisador melhorou a estabilidade térmica, aumentou a massa molecular dos polímeros e diminuiu o número de ramificações na cadeia principal. Os autores propuseram, conforme representado na Figura 13, que interações do tipo $C-F \cdots H-C$ entre a molécula do catalisador e os hidrogênios β da cadeia em crescimento são responsáveis por desfavorecer a reação de β -eliminação e a transferência de cadeia (terminação da cadeia). Desta forma, este tipo de interação possibilita aumentar a energia livre de Gibbs associada à reação de β -eliminação, o que está diretamente relacionado aos resultados obtidos de menor taxa de formação de ramificações, aumento das cadeias e maior estabilidade térmica do complexo fluorado.

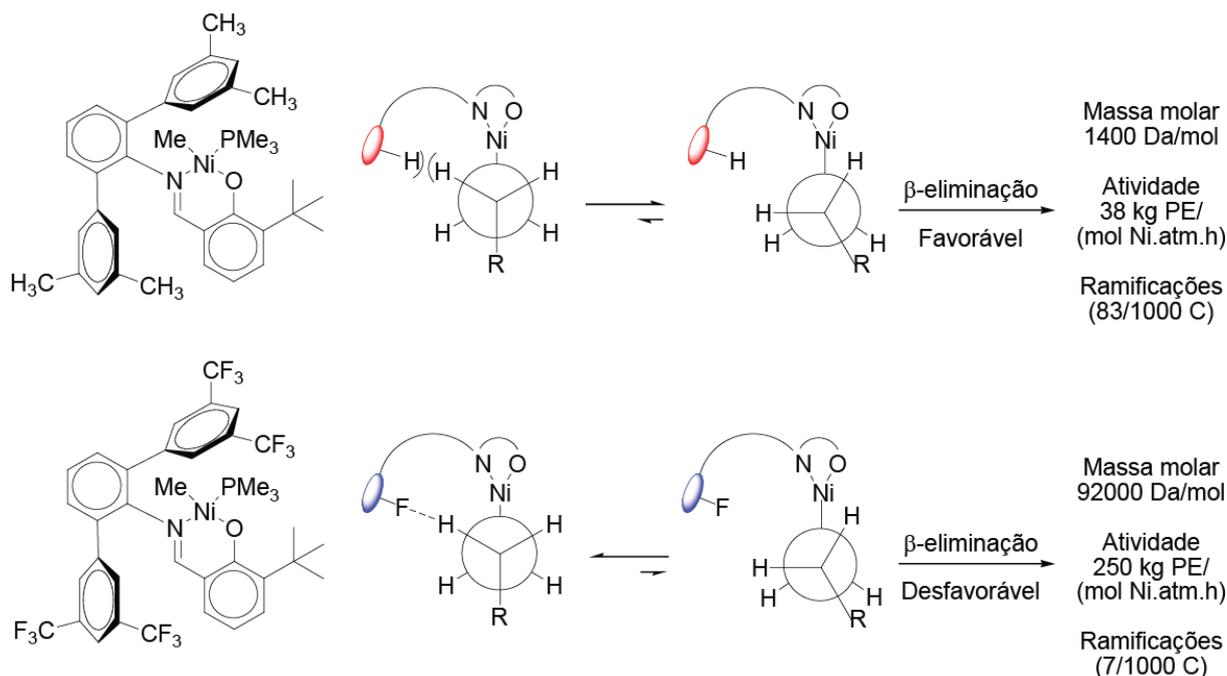


Figura 13: Comparativo entre fluorados e não fluorados e influência do ligante na reação de β -eliminação.

A forte participação da reação de β -eliminação, contudo, é o que torna os precursores α -diimina de níquel tão interessantes. Devido à participação desta reação é possível obter polímeros ramificados na homopolimerização do eteno. Conforme pode ser observado no mecanismo reacional apresentado na Figura 12, após a inserção migratória, pode ocorrer a remoção de um hidrogênio localizado no carbono β . Essa remoção acaba por gerar uma macro-olefina terminal que permanece coordenada ao metal-hidreto. A reinserção do hidreto no carbono menos substituído leva à formação de uma ramificação do tipo metila. A repetição deste processo acaba por gerar ramificações mais longas (o chamado deslocamento sobre a cadeia ou *Chain Walking*). Se, por outro lado, ocorrer a coordenação de uma olefina, seguida por uma inserção migratória, a cadeia crescerá com uma ramificação do tipo metila. A reação de β -eliminação também será favorecida pelo aumento de temperatura e pelo decréscimo na pressão do sistema.

O processo de terminação de cadeia, conforme apresentado na Figura 14, pode ocorrer, supostamente, por um dos caminhos representados (A ou B). A transferência de cadeia, proposta inicialmente por Brookhart e colaboradores (caminho A), pode ocorrer através do deslocamento de uma cadeia polimérica insaturada, gerada após uma reação de β -eliminação, para uma posição axial. Os ligantes volumosos, por efeito de repulsão, seriam responsáveis por bloquear os sítios axiais frente à coordenação do monômero, retardando a

formação do intermediário e posterior eliminação do polímero. Entretanto, evidências experimentais apontam que o caminho B, na Figura 14, é mais provável de ocorrer. Neste processo, os grupos laterais volumosos dificultam a formação da espécie intermediária (que se forma após uma reação de β -eliminação), justamente por ocupar os grupos axiais onde o eteno e a macro-olefina deveriam ser dispostos.⁸³

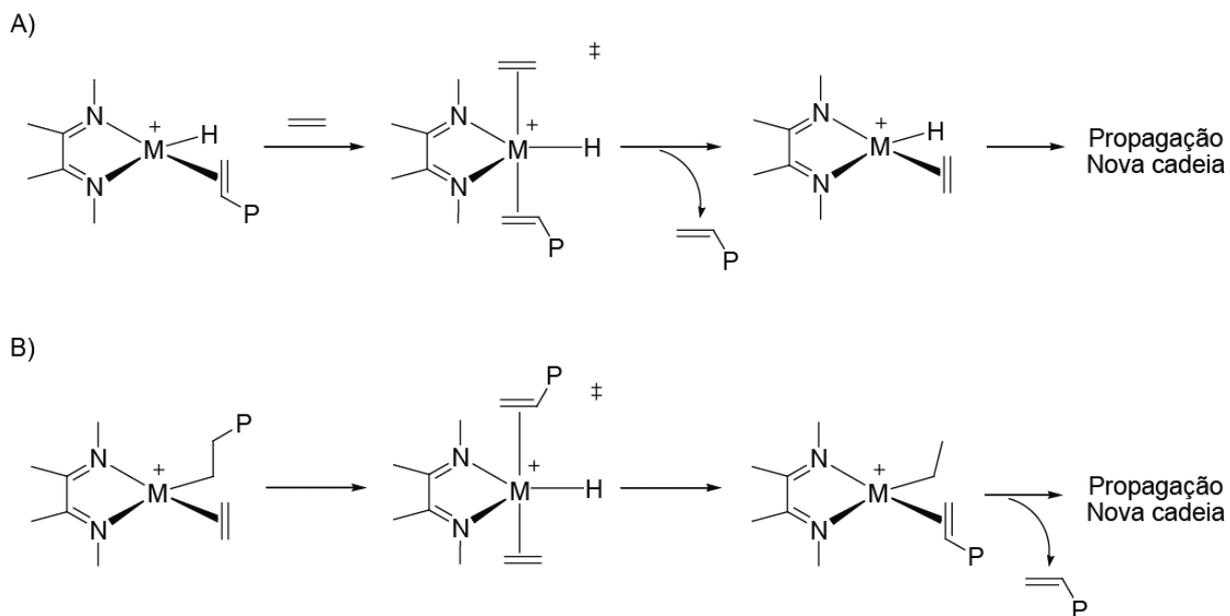


Figura 14: Dois possíveis modelos para a reação de transferência de cadeia: A) Reação de β -eliminação anterior à coordenação de olefina; B) Reação de β -eliminação direta da cadeia em crescimento (adaptado).⁸¹

Nesta proposta, ocorre a transferência de um hidreto da cadeia polimérica em crescimento, passando por um intermediário igual ao representado no caminho A, diretamente para o monômero. É possível observar que em cada um dos dois caminhos existe a formação de um intermediário pentacoordenado, o qual será desfavorecido conforme ocorre o aumento no impedimento estérico imposto pelo ligante nas posições axiais. Desta forma, o mecanismo reacional está coerente com os resultados experimentais, os quais apontam aumento na massa molecular conforme ocorre o aumento do bloqueio dos sítios axiais a partir do uso de ligantes volumosos.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de sistemas catalíticos binários, a partir de precursores catalíticos de níquel do tipo α -diimina, heterogeneização dos mesmo e aplicação na reação de polimerização do eteno.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Síntese de ligantes modificados do tipo α -diimina: serão avaliadas e desenvolvidas abordagens sintéticas para a obtenção de moléculas funcionalizadas, próprias para o emprego como ligantes do tipo α -diimina (estrutura genérica desta classe de ligantes apresentada na Figura 15 (a));
- Síntese de precursores catalíticos de níquel solúveis (α -diimina): os ligantes serão empregados na formação dos respectivos complexos de níquel, os quais serão aplicados na reação de polimerização do eteno em meio homogêneo (Figura 15 (b));
- Síntese dos precursores heterogeneizados simples e binários: os precursores catalíticos desenvolvidos serão imobilizados em suportes catalíticos quimicamente modificados como a sílica amorfa e sílica mesoporosa MCM-41. Inicialmente, os complexos serão ancorados de forma simples (complexo heterogeneizado, Figura 15 (c)), e em seguida, aos pares (complexos heterogeneizados binários ou dual, Figura 15 (d)). Tanto os precursores heterogeneizados simples, quanto os heterogeneizados binários, serão testados na reação de polimerização do eteno;
- Polimerização empregando complexos de níquel em meio homogêneo e suportados: todos os precursores serão testados na reação de polimerização em diversas condições reacionais;
- Avaliação do comportamento dos sistemas catalíticos na reação de polimerização do eteno (com os precursores solúveis e heterogeneizados) em diferentes condições reacionais.

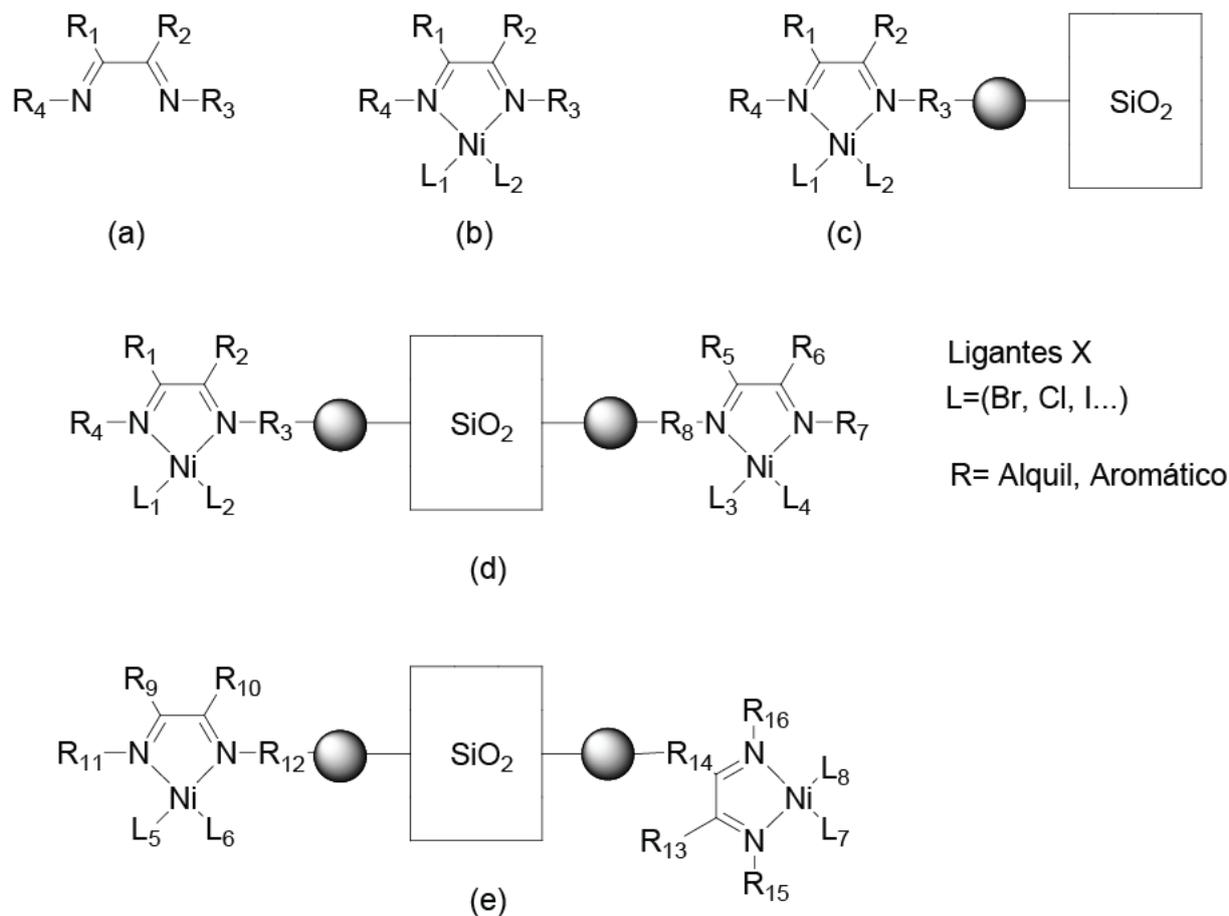


Figura 15: (a) Estrutura genérica representativa de estrutura para os ligantes do tipo α -diimina, (b) estrutura genérica para os complexos de níquel do tipo α -diimina, (c) estrutura genérica para os complexos de níquel heterogeneizados (simples), (d) e (e) estrutura genérica para os complexos de níquel heterogeneizados (binários).

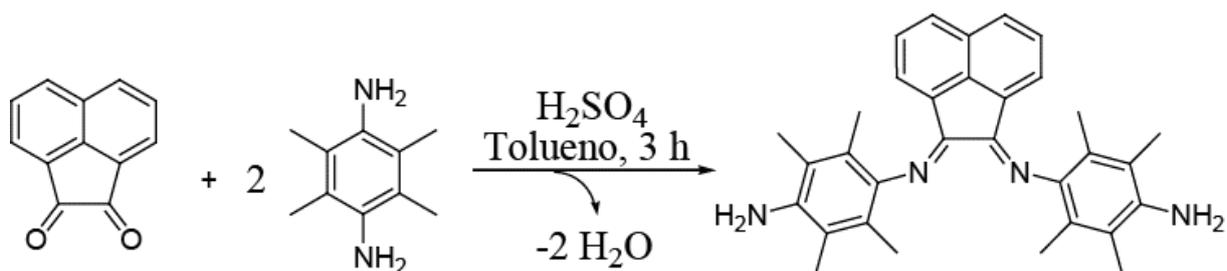
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho, foram obtidos ligantes modificados, complexos homogêneos e heterogeneizados. Estes complexos funcionalizados são atraentes devido à fácil interação química com os suportes catalíticos modificados. Logo, o critério utilizado na escolha da metodologia de síntese dos ligantes foi a presença de grupos reativos na molécula, como grupos $-NH_2$ e $-OH$ livres, utilizados para ancorar os precursores nos suportes catalíticos. No desenho e planejamento da estrutura dos ligantes, a presença desses grupos foi ponto de partida, e por este motivo inseridos nos mesmos, uma vez que podem promover o ancoramento dos precursores catalíticos através da molécula do ligante, deixando o centro metálico mais disponível para a reação de polimerização. Não foram observadas dificuldades na síntese dos complexos ou mesmo durante as reações de polimerização devido à presença destes grupos funcionais.

Na literatura existem exemplos de metodologias que utilizam o metal para realizar o ancoramento dos precursores catalíticos,⁸⁴ porém, observa-se queda na atividade e perda de estabilidade do complexo. Por outro lado, quando o ancoramento é realizado através do ligante, observa-se atividade catalítica próxima ao do complexo original, além de grande estabilidade após a heterogeneização.^{9,21,20} Em alguns casos, todavia, a síntese dos ligantes funcionalizados pode ser desafiadora. Dependendo da estrutura do ligante, que muitas vezes apresenta poucos pontos reativos na molécula, a sua síntese pode ser onerosa. Entretanto, apesar da desvantagem apresentada na síntese dos ligantes (maior dificuldade para a obtenção dos ligantes), as vantagens oriundas da utilização destes complexos heterogeneizados justifica esta escolha. As seguintes seções apresentam a descrição dos ligantes obtidos neste trabalho, a motivação e as estratégias empregadas para a funcionalização dos ligantes.

4.1 LIGANTE L1 E PRECURSOR CATALÍTICO NiL1

O ligante denominado L1 foi sintetizado neste trabalho e adaptado do protocolo desenvolvido por Choi e colaboradores.⁷⁸ O Esquema 1 apresenta a estrutura do ligante, bem como, os reagentes utilizados e as condições reacionais. A purificação e as condições reacionais estão descritas posteriormente na seção 5.4.1.



Esquema 1: Síntese do ligante L1.

A escolha para a utilização deste ligante foi a metodologia simples de síntese, ainda que, o rendimento para a obtenção do mesmo seja afetado pela formação de resíduos insolúveis, provenientes da múltipla reação da tetrametildiamina com a acenaftenoquinona, conforme apresentado na Figura 16. Uma vez que a diamina utilizada apresenta dois sítios reativos (bifuncional), observou-se a formação de resíduos poliméricos insolúveis durante a síntese do ligante. A diamina foi gotejada, na forma de uma solução em tolueno, no balão contendo a acenaftenoquinona. Desta maneira, a diamina pôde ser consumida rapidamente nos momentos iniciais, enquanto a concentração de acenaftenoquinona ainda era alta. O tempo reacional também foi curto para minimizar reações laterais e evitar a formação de subprodutos. O produto foi obtido com rendimento de 75% e foi caracterizado por RMN de ^1H . O ligante foi nomeado L1.

Ligante L1: RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7,76 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H), 7,27 (t, $J = 7,7$ Hz, 2H), 6,65 (d, $J = 7,1$ Hz, 2H), 3,50 – 2,90 (s, 4H), 2,13 (s, 12H), 1,99 (s, 12H).

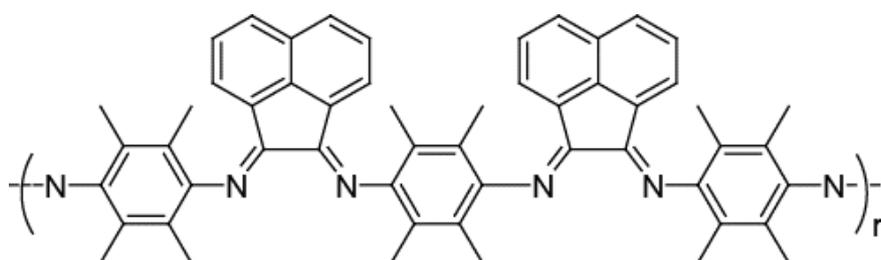
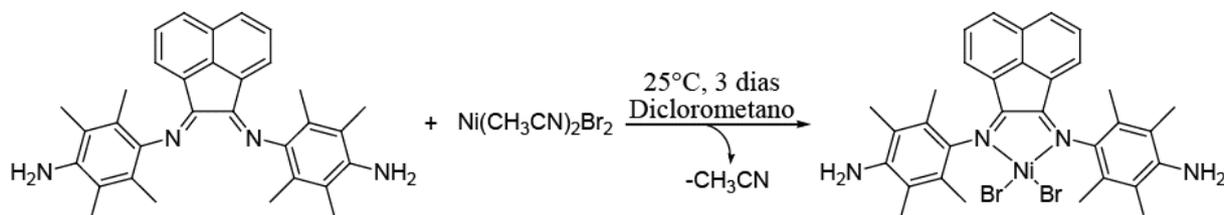


Figura 16: Proposta de estrutura polimérica formada durante a reação de obtenção do ligante L1.

O precursor catalítico foi preparado a partir do ligante L1 e do dibromo *bis*(acetonitrila)níquel (II) conforme apresentado no Esquema 2.⁹ O precursor foi nomeado NiL1. Logo após o início da reação, o precursor catalítico prontamente começou a ser formado (sólido preto) e a reação prosseguiu durante três dias. Foi observado que o complexo

sintetizado apresentou baixa solubilidade em diversos solventes, fato que auxiliou na purificação do mesmo. O excesso de ligante utilizado foi facilmente removido por lavagem, com éter etílico, visto a baixa solubilidade do complexo neste solvente.



Esquema 2: Síntese do precursor catalítico NiL1.

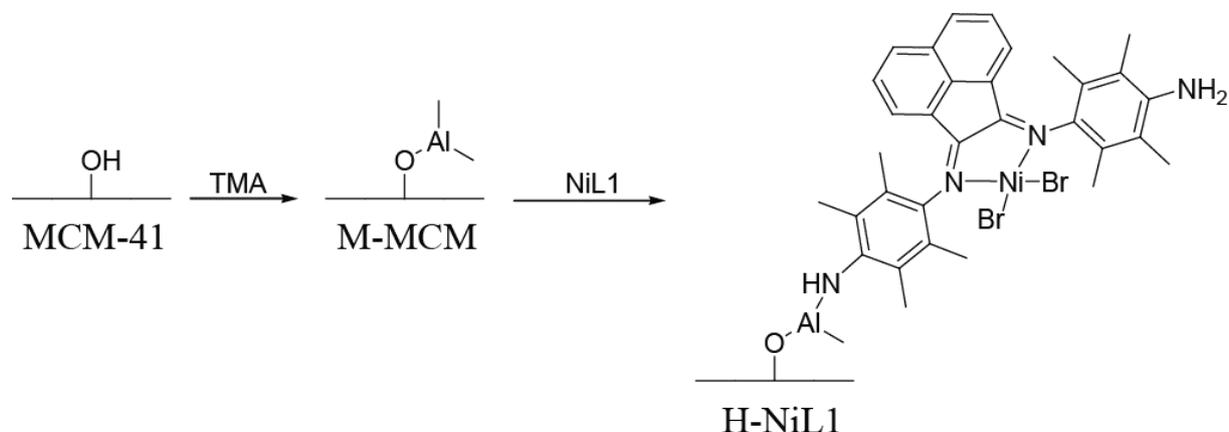
Várias tentativas para cristalizar este complexo foram realizadas a fim de caracterizar o complexo pela técnica de Difração de Raios X de Monocristal (DRXmc), porém em nenhuma das tentativas foram obtidos os cristais desejados. O complexo exibe grande tendência de formar pó e não cristais. O precursor também não pôde ser caracterizado por RMN, pois estes complexos de níquel são tetraédricos e, portanto, paramagnéticos. Logo, a técnica de RMN não é adequada, visto que, não é conveniente para moléculas paramagnéticas. Desta forma, somente foi possível caracterizar o complexo de forma indireta, ou seja, utilizando nas reações de polimerização a fim de verificar a sua atividade catalítica. O complexo exibiu alta atividade catalítica, tanto em meio homogêneo, como quando heterogeneizado em suportes inorgânicos, conforme será apresentado nas seções seguintes. O rendimento obtido para o precursor NiL1 foi de 68%.

4.2 PRECURSOR CATALÍTICO HETEROGENEIZADO H-NiL1

O precursor catalítico NiL1 foi ancorado na sílica mesoporosa MCM-41, principalmente por este material apresentar elevada área específica e poros que podem comportar estes precursores.⁵⁵ A MCM-41, utilizada como suporte catalítico, foi cedida em virtude de um trabalho colaborativo (MCM-41 sintetizada e cedida por Rossetto E., LABPEMOL, Instituto de Química, UFRN).^{85,86}

A MCM-41 foi pré-tratada com TMA anteriormente ao seu uso como suporte catalítico, conforme descrito na seção 5.2.1, e foi denominada M-MCM. A modificação no suporte foi realizada para remover os grupos silanóis da superfície do material, visto que, estes grupos não reagem com o ligante e sim com o centro metálico, levando a formação de

espécies com baixa atividade.⁵⁵ Após a modificação, o TMA ancorado serve como ponto de ligação entre o suporte catalítico e o ligante.



Esquema 3: Representação esquemática do ancoramento do complexo NiL1 no suporte catalítico M-MCM.

O precursor NiL1 foi então ancorado na superfície da M-MCM e, desta maneira, o centro metálico pôde ser preservado. Após o final da reação de ancoramento, foi observado o total descolorimento da solução original de precursor, o que indica que todo o precursor foi ancorado ao suporte, conforme apresentado na Figura 17. O teor de níquel foi determinado por espectroscopia de absorção atômica (EAA) de níquel, onde se observou que 93,4% do níquel adicionado foi ancorado no suporte (28,9 $\mu\text{mol/g}$ suporte). O precursor foi nomeado H-NiL1.

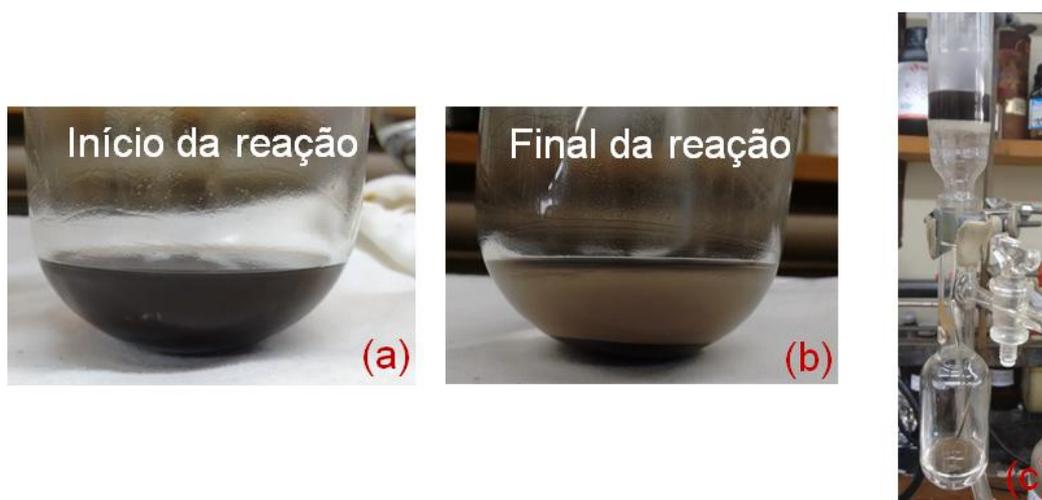
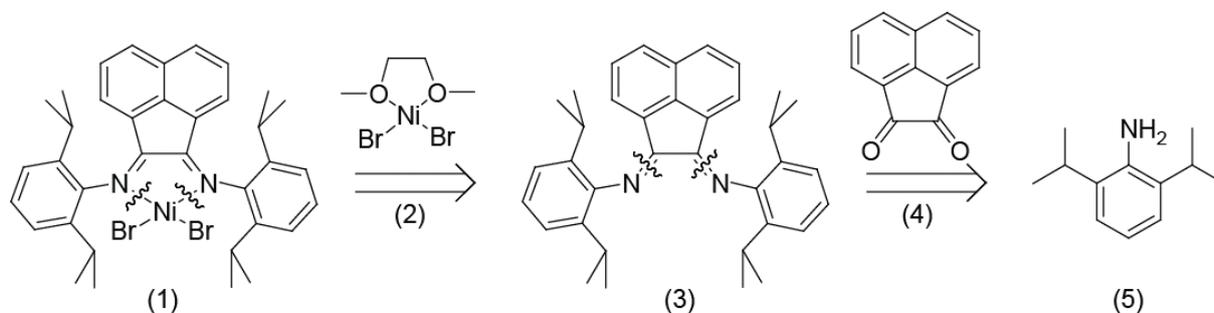


Figura 17: (a) Momento inicial da reação de ancoramento do precursor catalítico NiL1, (b) final da reação de ancoramento e (c) suspensão de precursor H-NiL1 removido do solvente reacional por filtração sob atmosfera inerte.

4.3 LIGANTE L2 E PRECURSOR CATALÍTICO NiL2

O ligante L2, desenvolvido neste trabalho, foi baseado no precursor catalítico desenvolvido por Brookhart e colaboradores.¹⁵ Este precursor foi escolhido por apresentar alta atividade catalítica, bem como, apresentar polímeros com alto grau de ramificação e massa molecular intermediária (dependendo das condições reacionais empregadas). Desta forma, pode ser utilizado em conjunto com um precursor catalítico com características diferenciadas. Combinar precursores diferentes entre si pode favorecer a complementaridade das características para cada precursor, como por exemplo: a alta tenacidade de um polímero de alta massa molecular, porém difícil de ser processado, com a maleabilidade e elasticidade de um polímero altamente ramificado.

Analisando-se o esquema retrosintético abaixo (Esquema 4), pode ser observado que o precursor de Brookhart pode ser obtido a partir do ligante (3) quando complexado com o aduto de brometo de níquel-dimetoxietano (2). O ligante (3), por sua vez, pode ser obtido a partir de uma dicetona, como representado em (4), e de uma amina aromática, como representado em (5). O ligante pode ser obtido a partir de uma reação de condensação entre a 2,6-diisopropilanilina e a acenaftenoquinona.

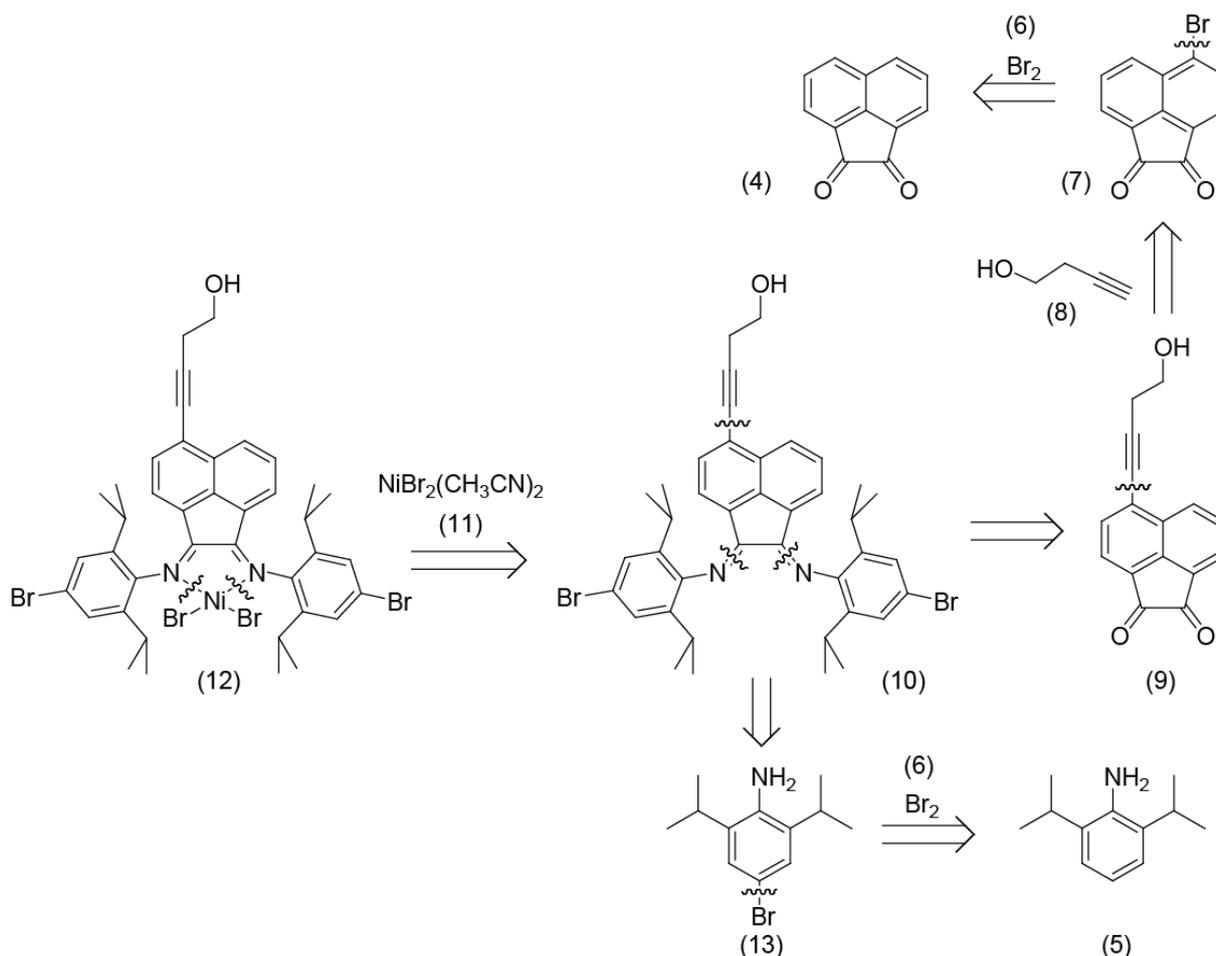


Esquema 4: Esquema retrosintético para a obtenção do precursor de Brookhart e colaboradores.

O precursor NiL2, representado por (12) no Esquema 5, pode ser obtido a partir de uma reação de complexação entre o dibromo *bis*(acetoneitrila)níquel (II) e o ligante L2 (10) analogamente à reação apresentada por Brookhart e colaboradores. O precursor catalítico NiL2 foi obtido com 85% de rendimento e a descrição da síntese do complexo, do ligante e das modificações do ligante estão descritas na seção 5.5. Novamente, devido à geometria do complexo, não foi possível realizar a análise de RMN e também não foi possível obter o

crystal deste precursor (somente um pó foi formado). Logo, o precursor NiL2 somente foi caracterizado indiretamente quando testado nas reações de polimerização.

O ligante L2 (10), por sua vez, pode ser obtido a partir de uma dicetona funcionalizada, como a representada em (9), e uma anilina bromada (13). O ligante L2 foi desenvolvido com sucesso após a reação de formação de Base de Schiff entre a anilina (11) e a dicetona (9) com rendimento de 45%. O ligante foi caracterizado por RMN de ^1H .

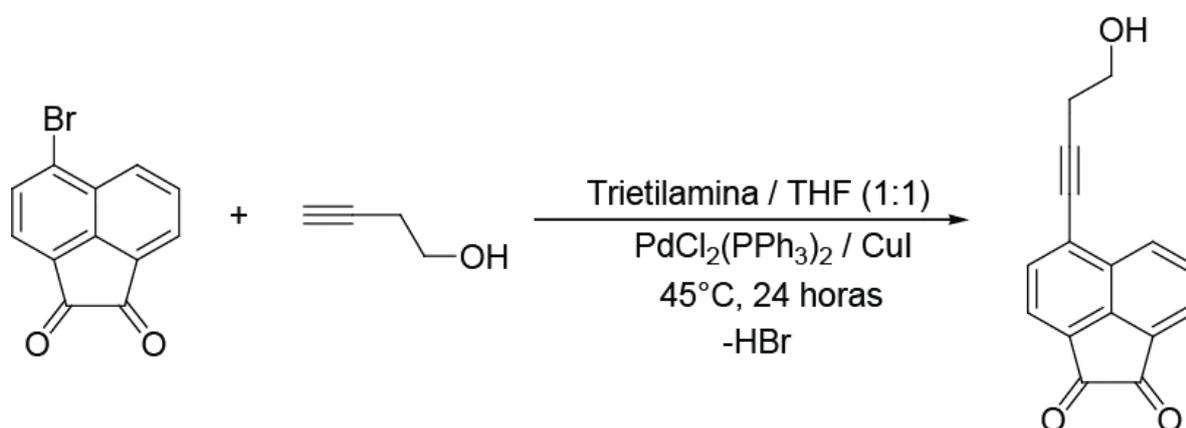


Esquema 5: Esquema retrosintético utilizado na síntese do precursor catalítico NiL2.

O intermediário sintético (9) pode ser obtido através de um acoplamento C-C de Sonogashira catalisado por paládio.^{87,88,89} O acoplamento de Sonogashira demanda um alcino terminal e um haleto de arila ou vinila e, neste caso, foi utilizado o butin-1-ol e a 4-bromoacenaftenoquinona, conforme representado no Esquema 6. O produto foi sintetizado com sucesso e o rendimento para esta reação foi de 40-60%.

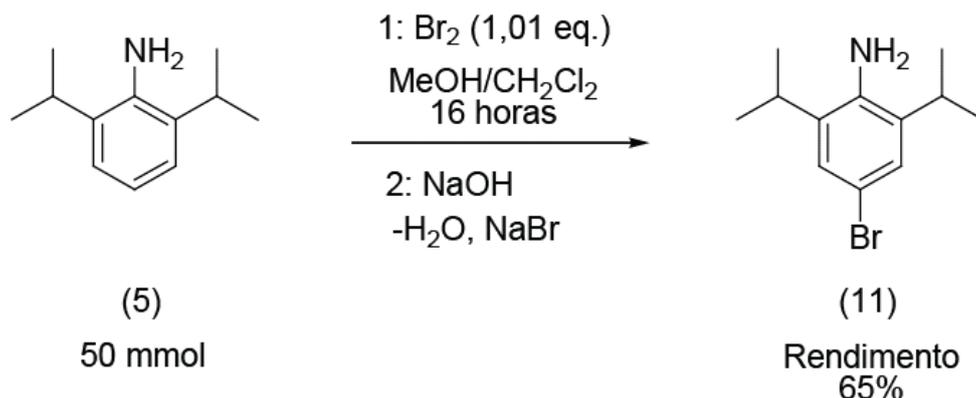
Inicialmente, buscou-se preparar uma dicetona funcionalizada com um álcool terminal com cadeia carbônica totalmente hidrogenada (sem a tripla ligação). Porém, devido à grande

estabilidade imposta pela conjugação da tripla ligação e os anéis condensados da dicetona, a reação de hidrogenação não ocorreu. Foram realizadas duas tentativas para a reação de hidrogenação: primeiramente utilizando metanol, pressão de hidrogênio igual a 1 bar, 50 mg de catalisador heterogêneo de paládio (paládio depositado em carvão ativado-5%), 60°C e na segunda tentativa, utilizou-se metanol, pressão de hidrogênio igual a 10 bar, 100 mg de catalisador heterogêneo de paládio (paládio depositado em carvão ativado-5%), 60°C, ambas durante 18 horas. Não foi obtido o produto hidrogenado em nenhuma das tentativas. A presença da tripla ligação poderia afetar o centro metálico, pois acrescenta densidade eletrônica ao sistema conjugado, afetando assim, a demanda do sítio ativo por moléculas ricas em densidade eletrônica (olefinas).



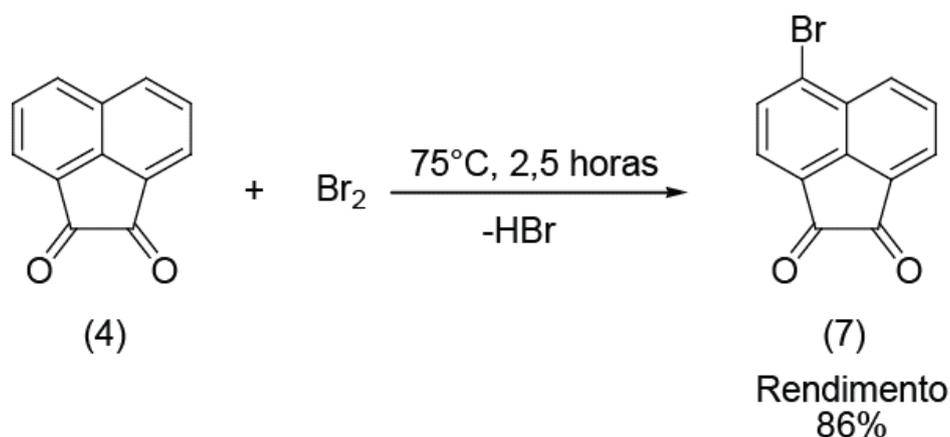
Esquema 6: Representação da reação de acoplamento de Sonogashira para a funcionalização da 4-bromo-acenaftenoquinona.

Para contornar esta situação, optou-se por utilizar anilinas desativadas para minimizar este efeito. Por este motivo a anilina representada por (5) foi bromada anteriormente a sua utilização na reação de formação de Base de Schiff. A reação de bromação da diisopropilanilina foi baseada nos trabalhos de Lu e colaboradores e está representada no Esquema 7.⁹⁰ O rendimento total da reação foi de 65% e o produto foi caracterizado por RMN de ¹H. A anilina tende a adquirir coloração rosada com o passar do tempo (oxida), logo o produto foi armazenado na forma de sal e a etapa de neutralização somente foi realizada momentos antes de ser utilizada.



Esquema 7: Bromação da 2,6-diisopropilanilina.

Avaliando-se o Esquema 5 é possível observar que a acenaftenoquinona bromada (7), pode ser obtida a partir da reação de bromação da acenaftenoquinona. A reação de bromação foi adaptada do procedimento apresentado por Kong e colaboradores conforme apresentado no Esquema 8.⁹¹ Como ocorreu grande liberação de brometo de hidrogênio durante a reação, acoplou-se ao sistema uma mangueira transportadora e o gás liberado durante a reação foi neutralizado em uma solução saturada de hidróxido de sódio (NaOH). O produto foi obtido com 86% de rendimento e foi caracterizado por RMN de ¹H e por DRXmc.



Esquema 8: Bromação da acenaftenoquinona.

A técnica de DRXmc apontou a acenaftenoquinona bromada como uma molécula planar, conforme apresentado na Figura 18. A Tabela I apresenta alguns dos principais ângulos e comprimentos de ligações, selecionados, para a molécula de 4-bromoacenaftenoquinona apresentada na Figura 18. Como pode ser observado, o comprimento de ligação entre o átomo de bromo e o carbono C1 é de 1,899 Å. Isso se deve ao fato do bromo

pertencer ao quarto período da tabela periódica (raio atômico aumenta de cima para baixo) o que leva a formação de ligações mais longas. Já para o caso das ligações C-C, pode ser observado um menor comprimento de ligação para os anéis de seis membros frente às ligações C-C simples (C(10)-C(11)). Estas ligações são menores devido ao fato de pertencerem ao anel aromático, portanto são ligações deslocalizadas que apresentam maior caráter “s”. Quanto maior for a ordem de ligação, maior será a força e o encurtamento da ligação. As ligações entre os átomos de carbono e os átomos de oxigênio são ainda menores, pois o oxigênio é um átomo muito pequeno e, neste caso, está ligado através de uma ligação dupla ao átomo de carbono. Além disso, a molécula em questão é plana, visto que, todos os carbonos possuem hibridização sp^2 . Os anéis de seis membros apresentaram ângulos próximos de 120° , ao passo que, para o anel de cinco membros, mais tensionado, foram encontrados ângulos menores (C(10)-C(11)-C(12), $105,8^\circ$).

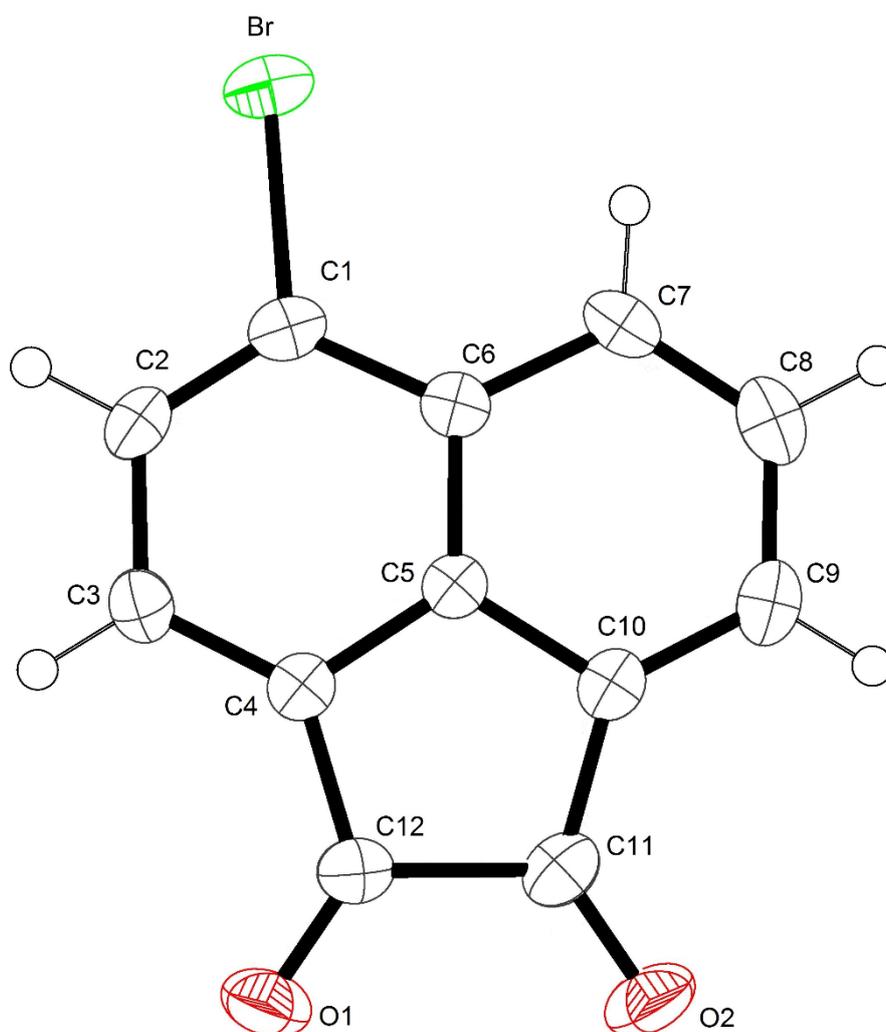


Figura 18: Estrutura obtida por difração de raios-X para a 4-bromo-acenaftenoquinona.

Tabela I: Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o composto 4-bromoacenaftenoquinona. Desvios padrão entre colchetes.

Comprimento de ligação (Å)		Ângulo de ligação (°)	
C(8)-C(9)	1,412[7]	C(10)-C(11)-C(12)	105,8[4]
C(5)-C(6)	1,407[6]	C(4)-C(5)-C(10)	114,0[4]
C(10)-C(11)	1,475[7]	C(5)-C(6)-C(10)	122,1[4]
C(11)-C(12)	1,563[7]	C(2)-C(3)-C(4)	118,5[4]
C(11)-O(2)	1,205[6]	O(2)-C(11)-C(10)	130,4[5]
C(1)-Br	1,899[4]	C(2)-C(1)-Br	119,1[3]
C(7)-H(7)	0,930	C(7)-C(8)-H(8)	118,7

O ligante L2, descrito na seção 5.5.4, também teve sua estrutura determinada por DRXmc, conforme apresentado na Figura 19. A Tabela II apresenta alguns ângulos e comprimentos de ligações selecionados para o ligante L2.

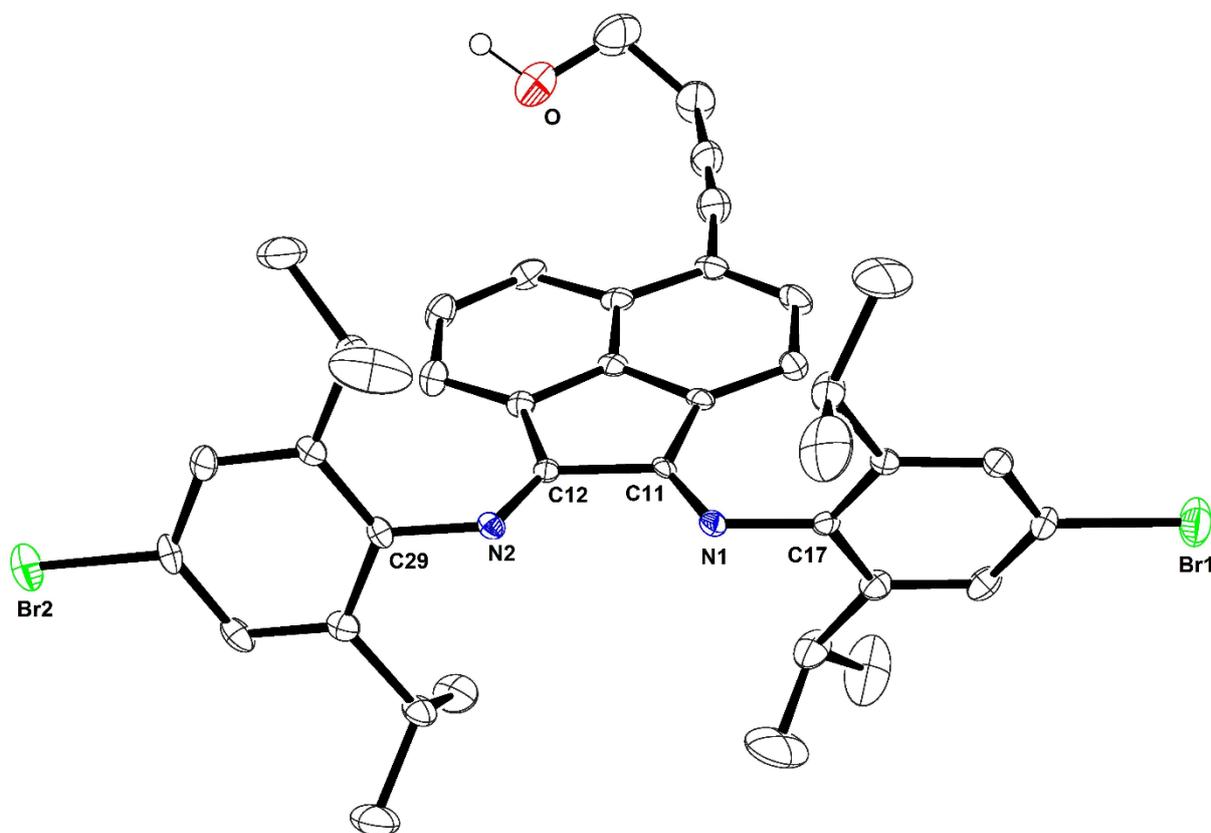


Figura 19: Estrutura obtida por DRXmc para o ligante L2.

Conforme pode ser observado na Figura 19 a molécula do ligante apresenta regiões planares e a anilina de partida, juntamente com seus grupos laterais, ocupam posições distorcidas do plano da molécula no retículo cristalino. Estes grupos laterais serão os responsáveis por oferecer o bloqueio nas regiões axiais quando o ligante, de fato, estiver coordenado ao metal. Em solução, as ligações C(29)-N(2) e C(11)-N(1), têm livre giro, porém sofrem repulsão com o restante da molécula (anéis aromáticos condensados). Essa repulsão diminui com o aumento da temperatura, ou seja, em temperaturas mais altas o anel pode girar mais facilmente. Já em temperaturas mais baixas os grupos laterais da anilina sofrem maior repulsão dos anéis condensados da cadeia posterior da molécula. Desta forma, a partir da avaliação da estrutura do ligante, é possível relacionar o desempenho desta classe de complexos com a sua estrutura. Temperaturas mais baixas favorecem o crescimento da cadeia polimérica de forma linear, pois existe um bloqueio mais efetivo das regiões axiais, enquanto que altas temperaturas favorecem a reação de terminação de cadeia, gerando cadeias mais curtas e ramificadas.¹⁵

Tabela II: Comprimentos e ângulos de ligação selecionados para o ligante L2. Desvios padrão entre colchetes.

Comprimentos de ligação (Å)		Ângulos de ligação (°)	
C(11)-C(12)	1,519[4]	C(12)-N(2)-C(29)	120,2[3]
C(11)-N(1)	1,277[4]	C(11)-C(12)-N(1)	120,5[3]
C(12)-N(2)	1,272[4]	N(2)-C(12)-C(11)	120,1[3]
C(17)-N(1)	1,422[4]		
C(29)-N(2)	1,423[4]		

Como pode ser observado na Tabela II os comprimentos de ligação de C(11)-N(1) e C(12)-N(2) são relativamente menores dos comprimentos de ligação entre C(17)-N(1) e C(29)-N(2). Isso se deve ao fato de que para o primeiro conjunto ocorrem ligações duplas entre os carbonos e os nitrogênios envolvidos, ao passo que, para o segundo conjunto, ocorrem ligações simples. Desta forma, a ligação dupla da imina, por se tratar de uma ligação com maior energia de ligação, é mais curta do que a ligação simples entre estes elementos. Os ângulos de ligação da imina são de, aproximadamente 120°, coerente com a hibridização sp^2

do nitrogênio. A caracterização completa por DRXmc, juntamente com as figuras com todos os átomos identificados pode ser consultada na seção de anexos.

Desta forma, o ligante L2 e o precursor catalítico NiL2 foram sintetizados com sucesso, baseando-se em metodologias descritas por Brookhart e colaboradores. As modificações adicionadas ao ligante foram realizadas a partir de reações relativamente simples que possibilitaram modificar o mesmo, tornando-o apto para ser covalentemente heterogeneizado.

A caracterização dos intermediários do ligante e do ligante L2, pela técnica de RMN de ^1H e ^{13}C , segue adiante, sendo que, os espectros obtidos podem ser acessados na seção de anexos.

4-bromo-acenaftenoquinona (7): RMN de ^1H (400 MHz, DMSO) δ (ppm) 8,40 (dd, $J = 8,4, 0,8$ Hz, 1H), 8,22 (d, $J = 7,5$ Hz, 1H), 8,15 (dd, $J = 6,3, 0,7$ Hz 1H), 8,08 – 8,02 (m, 1H), 7,96 (d, $J = 7,5$ Hz, 1H).

4-bromo-acenaftenoquinona (7): RMN de RMN de ^{13}C (75 MHz, DMSO- D_6) δ (ppm) 187,23, 187,04, 144,93, 132,45, 131,17, 130,49, 130,25, 129,74, 129,10, 127,14, 122,60, 122,55.

4-(3-butin-1-ol)-acenaftenoquinona (9): RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 8,51 (dd, $J = 8,4, 0,6$ Hz, 1H), 8,11 (dd, $J = 7,0, 0,6$ Hz, 1H), 7,99 (d, $J = 7,3$ Hz, 1H), 7,90 – 7,85 (m, 2H), 7,85 (d, $J = 7,3$ Hz, 1H), 4,02 (t, $J = 6,2$ Hz, 2H), 2,94 (t, $J = 6,2$ Hz, 2H), 1,88 (s, 1H).

4-bromo-2,6-diisopropilanilina (11): RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7,11 (s, 2H), 3,71 (s, 2H), 2,95 – 2,80 (m, 2H), 1,25 (d, $J = 6,8$ Hz, 12H).

Ligante L2 (10): RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 8,15 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H), 7,48 – 7,39 (m, 2H), 7,30 (s, 4H), 6,72 (d, $J = 7,2$ Hz, 1H), 6,63 (d, $J = 7,4$ Hz, 1H), 3,82 (t, $J = 6,1$ Hz, 2H), 2,94-2,80 (m, 4H), 2,76 (t, $J = 6,2$ Hz, 2 H), 1,13 (d, $J = 6,6$ Hz, 12H), 0,87 (d, $J = 6,7$ Hz, 12H).

4.4 SÍNTESE DO PRECURSOR CATALÍTICO HETEROGÊNEO H-NiL2

Da mesma forma apresentada para o precursor NiL1, o precursor NiL2 foi ancorado na MCM-41 modificada com TMA, conforme apresentado no Esquema 9. Para este precursor foi utilizado o álcool terminal como ponto de ancoramento do precursor catalítico.

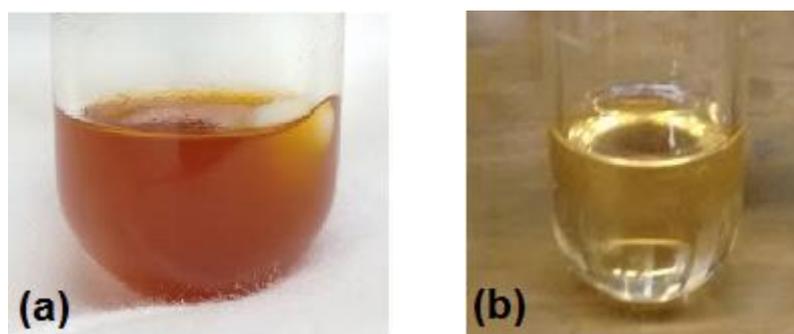
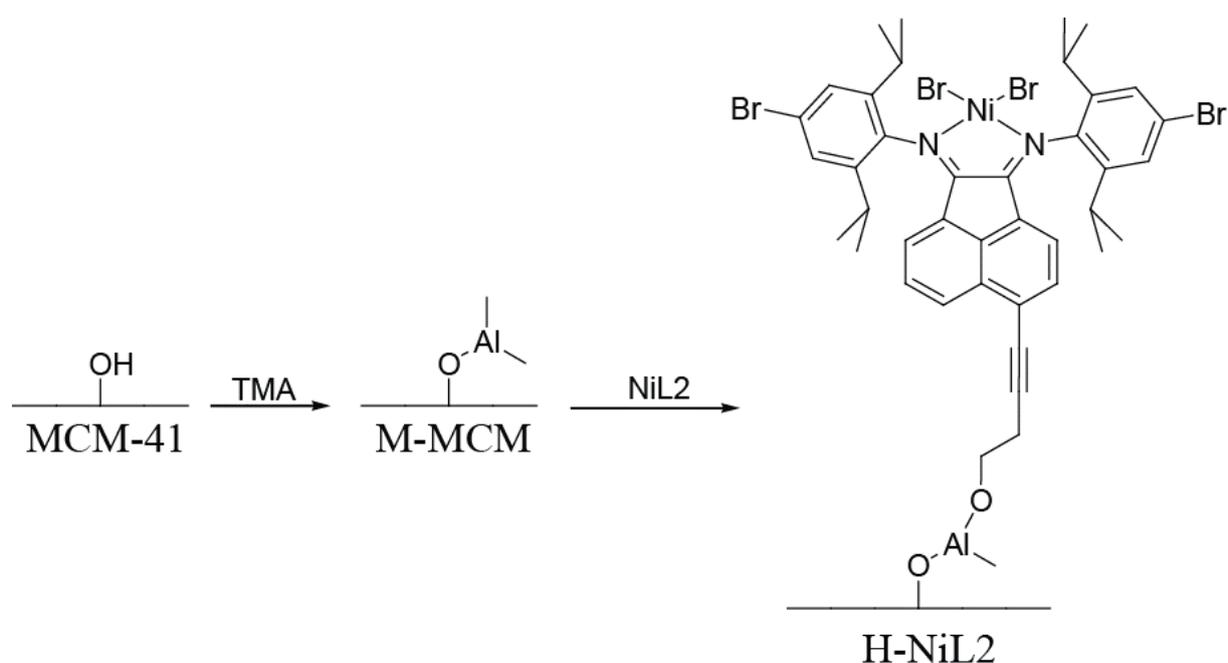


Figura 20: (a) Suspensão entre M-MCM-41 e solução de NiL2, (b) Líquido extraído da reação de imobilização após o final da reação.

Foi observado o descolorimento gradual da solução de complexo durante a reação de imobilização, indicando a migração do precursor da solução para o suporte catalítico conforme apresentado na Figura 20.

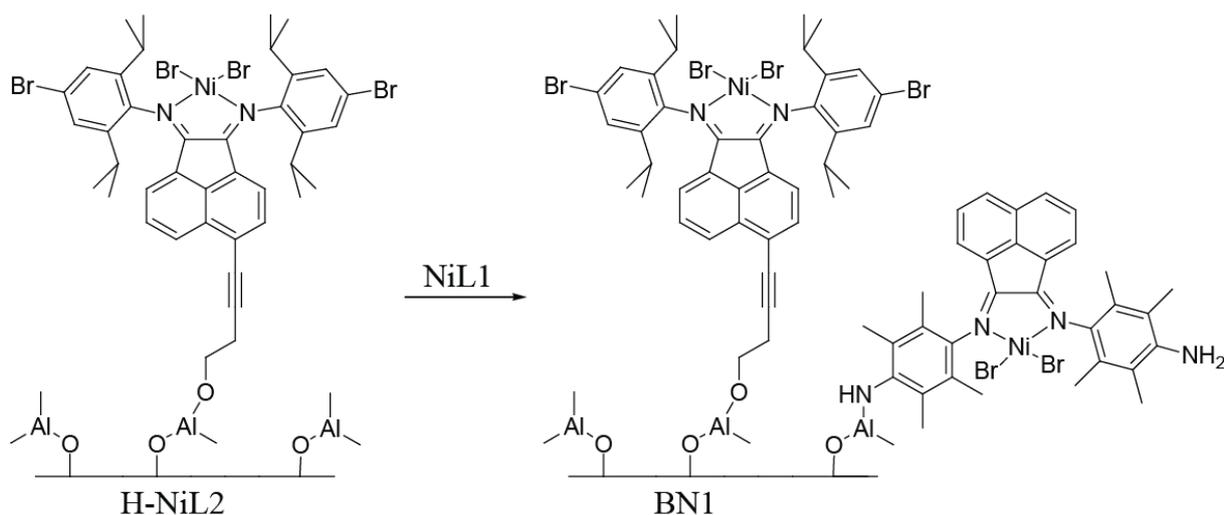


Esquema 9: Representação esquemática do ancoramento do complexo NiL2 no suporte catalítico M-MCM.

O precursor catalítico heterogeneizado foi caracterizado por EAA de Ni, porém em nenhuma das tentativas o teor de níquel ficou dentro da margem esperada (0-30 $\mu\text{mol Ni/g}$ suporte). Na primeira análise o teor de níquel encontrado foi de 46 $\mu\text{mol/g}$, enquanto que para uma segunda síntese, o teor de níquel foi ainda maior (100 $\mu\text{mol/g}$). Portanto, com base nos dados qualitativos (antes e depois da reação), assumiu-se que 100% do níquel adicionado foi ancorado e este dado foi utilizado no cálculo de atividade catalítica nas reações de polimerização.

4.5 SÍNTESE DO PRECURSOR CATALÍTICO BN1

O precursor catalítico binário (BN1) foi o primeiro precursor binário obtido neste trabalho. Após etapas sucessivas de adição dos precursores homogêneos foi sintetizado um precursor heterogeneizado contendo dois diferentes precursores imobilizados. Inicialmente foi preparado o precursor catalítico heterogeneizado H-NiL2 (descrito na seção 5.5.6). Uma parcela do precursor H-NiL2 foi separada para a realização dos testes de polimerização simples, ou seja, testes que utilizaram apenas o precursor NiL2 ancorado no suporte (H-NiL2). A outra parcela foi separada para a adição do segundo precursor catalítico. O precursor homogêneo NiL1 foi adicionado ao mesmo suporte que já continha o precursor NiL2 ancorado. Desta forma, os dois precursores foram ancorados no mesmo suporte. O Esquema 10 apresenta as etapas consecutivas para a obtenção dos precursores ancorados.



Esquema 10: Esquema reacional para a obtenção do precursor catalítico binário (BN1).

O teor de níquel acrescentado após a adição do precursor NiL1 foi calculado por EAA e apontou um acréscimo, no teor original de níquel, de 16,7 $\mu\text{mol Ni/g}$ (o precursor H-NiL2, originalmente, possuía 46 $\mu\text{mol Ni/g}$), ou seja, 76% do complexo NiL1 foi ancorado ao sólido.

4.6 TESTES CATALÍTICOS UTILIZANDO OS PRECURSORES NiL1, H-NiL1, NiL2, H-NiL2 E BN1

4.6.1 Testes em meio homogêneo utilizando os precursores NiL1 e NiL2

A título de comparação com os sistemas heterogeneizados, os precursores NiL1 e NiL2 foram testados em meio homogêneo. Os resultados obtidos para estes precursores também serviram para avaliar o desempenho dos precursores isoladamente frente às diversas condições reacionais testadas. Os precursores foram heterogeneizados de duas maneiras: de forma simples, onde apenas um precursor foi fixado ao suporte ou de forma combinada, onde os dois precursores foram fixados ao suporte.

Tabela III: Avaliação da influência da razão Al/Ni para os precursores solúveis NiL1 e NiL2.

Teste	Precursor	Razão Al/Ni	m PE (g)	Atividade (kg PE mol Ni ⁻¹ h ⁻¹)	T _m (°C)	χ_c (%)
1	NiL1		0,482	1290	131	38,8
2	NiL2		1,037	1522	-	Am. ¹
3	NiL1		1,462	3916	132	54,0
4	NiL2	700	0,934	1370	119	1,0

Condições experimentais: 30°C, P_T eteno: 4bar, solução de TMA em tolueno (10 %), tolueno (V_T: 30 mL), 20 minutos.

NiL1: (1 mL de solução 1,1 $\mu\text{mol/mL}$ em diclorometano);

NiL2: (1 mL de solução 2,0 $\mu\text{mol/mL}$ em diclorometano);

¹ Polímero 100% amorfo.

Inicialmente os precursores foram testados em uma condição conhecida, onde ambos precursores foram ativos (testes 1 e 2 da Tabela III). Desta forma, a quantidade de alquilante utilizada foi alterada de 300 para 700. Observou-se uma leve queda na atividade para o precursor NiL2, porém o sistema utilizando o precursor NiL1 apresentou maior desempenho na razão Al/Ni 700. Desta forma, adotou-se a razão de 700 para todos os testes posteriores utilizando estes precursores. Observou-se que os polímeros produzidos pelo precursor NiL2,

em geral, apresentaram baixa cristalinidade (praticamente amorfos, com exceção do teste 12, realizado a 10°C, que apresentou elevada cristalinidade), enquanto o precursor NiL1 apresentou maior cristalinidade (54% para a razão Al/Ni de 700).

Tabela IV: Testes catalíticos comparativos entre os precursores NiL1 e NiL2 em diferentes condições reacionais.

Teste	Precursor	T (°C)	Alq. ¹	P (bar)	m PE (g)	Atividade (kg PE mol Ni ⁻¹ h ⁻¹)	Tm (°C)	χ _c (%)
5	NiL1	30	EASC	8	0,680	1822	119	18,7
6	NiL2				2,400	3516	-	Am. ²
7	NiL1	30	EASC	4	0,409	1095	121	16,0
8	NiL2				2,481	3641	-	Am. ²
9	NiL1	30	MAO	4	0,401	1074	120	55,1
10	NiL2				1,178	1729	114	1,5
3	NiL1	30	TMA	4	1,462	3916	122	41,5
4	NiL2				0,934	1370	-	Am. ²
11	NiL1	10	TMA	4	1,210	3245	121	22,8
12	NiL2				0,206	302	120	57,5
13	NiL1	60	TMA	4	0,524	1402	124	7,8
14	NiL2				Inativo	-	-	-
15	NiL1	10	MAO	4	0,986	2640	137	51,0
16	NiL2				1,961	2878	117	3,4

Condições experimentais: Solução de TMA em tolueno (10 %), solução de EASC em tolueno (10 %), Solução de MAO em tolueno (total de Al 4,6-5,6 % m/m), razão Al/Ni: 700, tolueno (V_T: 30 mL), 20 minutos.

NiL1: (1 mL de solução 1,1 μmol/mL em diclorometano);

NiL2: (1 mL de solução 2,0 μmol/mL em diclorometano);

¹ Alquilalumínio (co-catalizador).

² Polímero 100% amorfo.

Na Tabela IV foram testados outros parâmetros reacionais, tais como a pressão, temperatura, bem como, o alquilante. Como pode ser observado, a pressão não exerceu grande influência na atividade catalítica para ambos os precursores testados (testes 5-8). Desta forma, a pressão de 4 bar foi definida como condição padrão, visto a maior praticidade e melhor

adequação aos processos de polimerização industriais. Nos testes 7-10 e 3 e 4 foi avaliada a influência do co-catalisador. Foram utilizados três diferentes alquilantes: TMA, MAO e EASC. Foi observado que o EASC promoveu acréscimo considerável na atividade para o complexo NiL2, quando comparado com os dois outros co-catalisadores, ao passo que o TMA promoveu maior atividade para o complexo NiL1.

Optou-se por testar o sistema com TMA, a fim de investigar a influência da temperatura (testes 3,4, 11-14). O complexo NiL2 apresentou maior suscetibilidade frente às variações de temperatura, apresentou baixa atividade a 10°C e foi inativo na temperatura de 60°C. Na temperatura de 30°C foi registrada a maior atividade catalítica para o precursor NiL2. Quando MAO foi utilizado a 10°C, o sistema apresentou melhora significativa frente ao análogo utilizando TMA (teste 12). Com estes experimentos foi possível concluir que o precursor NiL1 apresentou robustez frente às condições experimentais testadas, enquanto o precursor NiL2 sofreu maior influência das condições reacionais, apresentado alta atividade em alguns experimentos (como no teste 6), baixa atividade (como no teste 12) ou inatividade (como no teste 14). Novamente foi observada a produção de polímeros com baixa cristalinidade quando o precursor NiL2 foi utilizado nas temperaturas de 30°C e 60°C, porém quando foi testado na temperatura de 10°C (teste 12) o polímero produzido apresentou maior cristalinidade. O precursor NiL1, de forma geral, apresentou maior cristalinidade, porém na temperatura de 60°C a cristalinidade baixou consideravelmente. De maneira geral, as condições ótimas obtidas foram utilizando a razão Al/Ni de 700, pressão absoluta de 4 bar, temperatura de 30°C e TMA para o precursor NiL1 ou EASC para o precursor NiL2.

Desta maneira, a escolha das condições reacionais ótimas para os precursores heterogeneizados puderam ser moduladas a partir das condições reacionais propícias para cada um dos complexos, sendo que, o sistema utilizando o precursor NiL2 apresentou maior suscetibilidade às variações nas condições experimentais e, desta maneira, o EASC foi o principal co-catalisador utilizado nos testes empregando precursores heterogeneizados.

4.6.2 Comparativo entre sistemas em meio homogêneo, heterogeneizados simples e heterogeneizados binários

Nesta seção foram avaliados os desempenhos dos precursores heterogeneizados simples e dos precursores binários frente aos análogos em meio homogêneo. Como pode ser observado na Tabela V a variável testada foi a razão Al/Ni. Inicialmente, podemos observar que o precursor H-NiL1 experimenta considerável queda na atividade catalítica

comparativamente ao precursor NiL1 em meio homogêneo. Este fenômeno é muito comum, pois o suporte exerce influência quanto à reatividade do centro metálico.¹⁹ O próprio suporte pode atuar como barreira física, dificultando a coordenação de olefinas e o acesso do co-catalisador ao centro ativo. Além do mais, é possível que nem todo complexo esteja ancorado a partir do ligante e parte do metal pode estar ancorado ao suporte através do centro metálico, conforme representado na Figura 21.

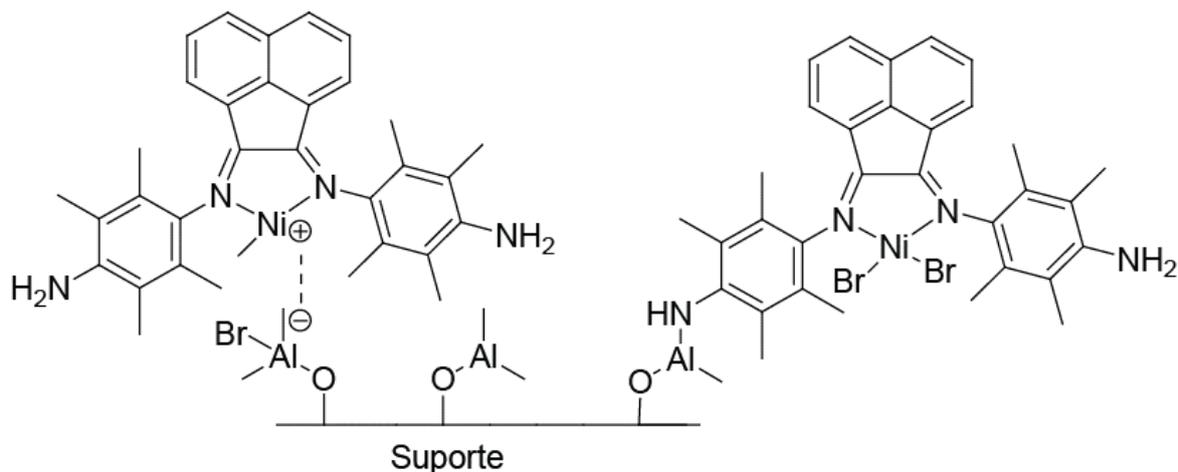


Figura 21: Diferentes formas de imobilização para o precursor catalítico NiL1.

Estas diferentes estratégias de imobilização podem levar a formação de espécies com reatividade e estabilidade próprias. Por se tratar de uma ligação química com o suporte, a imobilização a partir do ligante apresenta menor tendência à lixiviação comparativamente às espécies imobilizadas a partir de centro metálico.⁹ A mesma tendência foi observada para o precursor H-NiL2 quando comparado ao seu análogo homogêneo, porém neste caso, a queda na atividade não foi tão acentuada. Quando os sistemas foram testados sob a razão Al/Ni de 700, em todos os casos, foi observado queda na atividade para os precursores heterogeneizados, particularmente para o precursor H-NiL1. A influência da razão Al/Ni também pode ser visualizada graficamente na Figura 22.

O precursor binário (BN1), entretanto, apresentou atividade moderada em ambas as condições testadas (Tabela V ou Figura 22). A razão Al/Ni exerceu pouca influência na T_m e na cristalinidade da mistura polimérica. A cristalinidade para os polímeros obtidos a partir do precursor BN1 apresentou valores intermediários entre os polímeros de menor cristalinidade obtidos a partir de NiL2 e H-NiL2 e os de maior cristalinidade NiL1 e H-NiL1. Esse fato é um forte indício que ambos precursores foram ativados e produziram polímero durante a reação e, desta forma, a cristalinidade atingiu um valor intermediário entre os dois limites.

Tabela V: Influência da razão Al/Ni para os precursores em meio homogêneos, heterogeneizados simples e binário.

Teste	Precursor	Razão Al/Ni	m PE (g)	Atividade (kg PE mol Ni ⁻¹ h ⁻¹)	T _m (°C)	χ _c (%)
1	NiL1		0,482	1290	131	38,8
17	H-NiL1		0,342	916	122	37,4
2	NiL2	300	1,037	1522	-	Am. ¹
18	H-NiL2		0,332	492	112	11,3
19	BN1		0,900	1323	134	32,6
3	NiL1		1,462	3916	132	54,0
20	H-NiL1		0,387	1013	135	41,8
4	NiL2	700	0,934	1370	-	Am. ¹
21	H-NiL2		0,704	944	111	10,8
22	BN1		0,890	1309	132	32,0

Condições experimentais: Solução de TMA em tolueno (10%), pressão de eteno (P_T: 4 bar), tolueno (V_T: 30 mL), 30°C, 20 minutos.

NiL1: (1 mL de solução 1,1 μmol/mL em diclorometano);

H-NiL1: (39 mg, 1,1 μmol, suspensão em 10 mL de tolueno); Volume reacional (16,5 mL);

NiL2 (1 mL de solução 2,0 μmol/mL em diclorometano);

H-NiL2 (67 mg, 2 μmol, suspensão em 10 mL de tolueno), Volume reacional (30 mL);

BN1: 45 mg, 2,0 μmol-suspensão em 10 mL de tolueno; Volume reacional (30 mL);

¹ Polímero 100% amorfo.

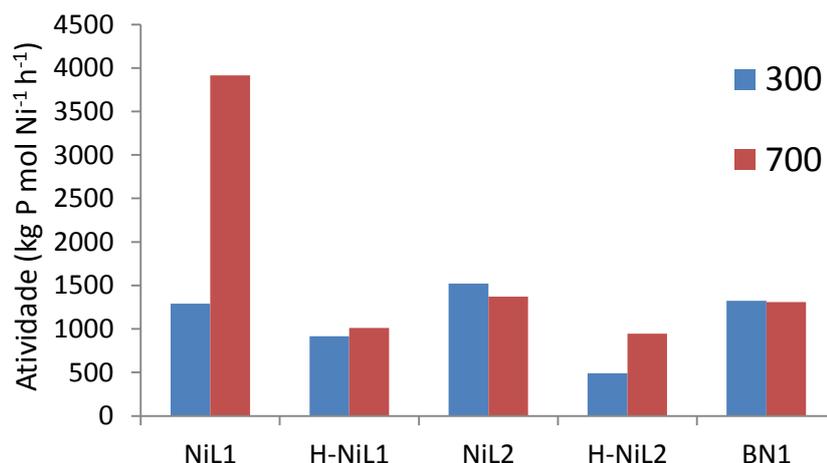


Figura 22: Gráfico representativo da influência da razão Al/Ni nos sistemas homogêneos e heterogêneos testados (parâmetros constantes: co-catalisador TMA, pressão de eteno (P_T: 4 bar), temperatura 30°C, 20 minutos).

Os dados expostos na Tabela VI representam os testes comparativos, em duas temperaturas, para todos os precursores, utilizando MAO como co-catalisador. Os dados da Tabela VI também estão dispostos na forma gráfica na Figura 23. Como pode ser observado, os precursores homogêneos NiL2 e NiL1 apresentaram maior atividade na temperatura de 10°C e, conforme a temperatura foi alterada para 30°C a atividade catalítica enfrentou considerável decréscimo. Isso se deve ao fato de que estes catalisadores sofrem rápida desativação a temperaturas mais altas e, inclusive, em geral muitos precursores perdem completamente a atividade em temperaturas superiores a 60°C. Raros são os exemplos de complexos de níquel que suportam temperaturas mais elevadas, como os complexos apresentados por Camacho e colaboradores que provaram ser ativos a 90°C, temperatura esta, considerada elevada para esta classe de catalisadores.⁴¹

Tabela VI: Comparativo utilizando MAO, em duas temperaturas, para os precursores em meio homogêneos, heterogeneizados simples e binário.

Teste	Entrada	T (°C)	Alquilante	m PE (g)	Atividade (kg PE mol Ni ⁻¹ h ⁻¹)	Tm (°C)	χ_c (%)
15	NiL1			0,986	2640	137	51,0
23	H-NiL1			0,108	279	128	6,1
16	NiL2	10	MAO	1,961	2878	117	3,4
24	H-NiL2			1,020	1486	114	31,8
25	BN1			0,900	1323	133	32,0
9	NiL1			0,401	1074	120	55,1
26	H-NiL1			Inat. ¹	-	-	-
10	NiL2	30	MAO	1,178	1729	114	1,5
27	H-NiL2			0,801	1108	111	2,4
28	BN1			0,208	306	132	19,8

Condições reacionais: Pressão de eteno ($P_T = 4$ bar), razão Al/Ni = 700 e solvente tolueno.

NiL1: (1 mL de solução 1,1 $\mu\text{mol/mL}$ em diclorometano);

H-NiL1: (39 mg, 1,1 μmol , suspensão em 10 mL tolueno); V_T de solvente (16,5 mL);

NiL2 (1 mL de solução 2,0 $\mu\text{mol/mL}$ em diclorometano);

H-NiL2 (67 mg, 2 μmol , suspensão em 10 mL tolueno), V_T de solvente (30 mL);

BN1: 45 mg, 2,0 μmol -suspensão em 10 mL tolueno; V_T de solvente (30 mL);

¹ Inativo.

Outro fator a ser considerado é a queda na cristalinidade, pois a reação de β -eliminação é favorecida em maiores temperaturas, o que gera ramificações na cadeia principal, que dificultam o empacotamento das cadeias poliméricas e, assim, a cristalização do polímero. A mesma tendência de queda na atividade foi observada para os análogos heterogêneos com relação à temperatura. O precursor binário também apresentou queda brusca na atividade quando se aumentou a temperatura reacional, o que está de acordo com a tendência apresentada para ambos os precursores quando testados isoladamente.

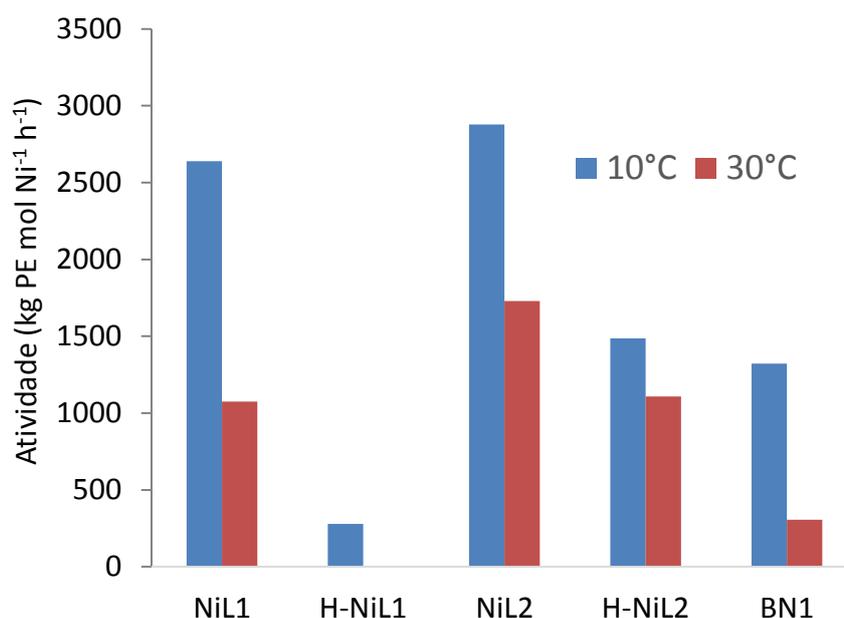


Figura 23: Influência da temperatura para todos os sistemas utilizando MAO como co-catalisador (parâmetros constantes: co-catalisador MAO, razão Al/Ni = 700, pressão de eteno (P_T : 4 bar), 20 minutos).

Os testes representados na Tabela VII e na Figura 24, fornecem dados comparativos para os cinco sistemas, quando testados com diferentes alquilantes (MAO, EASC e TMA). Avaliando-se os dados, pode ser observado que o EASC apresentou melhores resultados, em termos de atividade, em comparação com os testes análogos. Inclusive, os precursores heterogeneizados H-NiL1 e H-NiL2 foram mais ativos que os seus análogos homogêneos quando EASC foi utilizado. O precursor binário, quando EASC foi utilizado, apresentou atividade muito superior aos outros sistemas que utilizam MAO e TMA. Por este motivo, o melhor co-catalisador para o precursor binário 1 foi considerado o EASC.

Tabela VII: Comparativo, utilizando diferente co-catalisadores, para os precursores em meio homogêneos, heterogeneizados simples e binário.

Teste	Entrada	Alquilante	m PE (g)	Atividade (kg PE mol Ni ⁻¹ h ⁻¹)	Tm (°C)	χ _c (%)
9	NiL1		0,401	1074	120	55,1
26	H-NiL1		Inat. ¹	-	-	-
10	NiL2	MAO	1,178	1729	114	1,5
27	H-NiL2		0,801	1108	111	2,4
28	BN1		0,208	306	132	19,8
7	NiL1		0,409	1095	121	16,0
29	H-NiL1		0,674	1562	134	38,7
8	NiL2	EASC	2,481	3641	Am. ²	Am. ²
30	H-NiL2		2,902	3964	117	2,2
31	BN1		2,636	3876	123	14,3
3	NiL1		1,462	3916	111	10,8
32	H-NiL1		0,387	1013	135	41,8
4	NiL2	TMA	0,934	1370	-	Am. ²
33	H-NiL2		0,704	944	-	Am. ²
34	BN1		0,890	1309	132	32,0

Condições reacionais: Temperatura (30°C), pressão de eteno (P_T = 4 bar), razão Al/Ni = 700 e solvente tolueno, 20 minutos.

NiL1: (1 mL de solução 1,1 μmol/mL em diclorometano);

H-NiL1: (39 mg, 1,1 μmol, suspensão em 10 mL tolueno); V_T de solvente (16,5 mL);

NiL2 (1 mL de solução 2,0 μmol/mL em diclorometano);

H-NiL2 (67 mg, 2 μmol, suspensão em 10 mL tolueno), V_T de solvente (30 mL);

BN1: 45 mg, 2,0 μmol-suspensão em 10 mL tolueno; V_T de solvente (30 mL);

¹ Inativo.

² Polímero 100% amorfo.

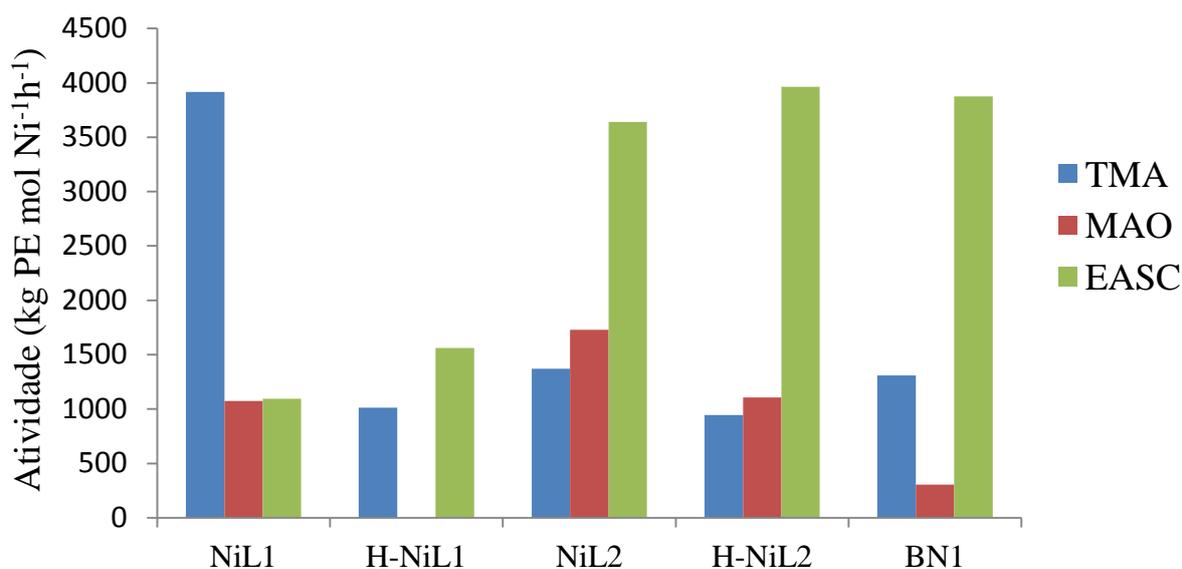


Figura 24: Influência do alquilante para todos os sistemas (parâmetros constantes: Temperatura (30°C), razão Al/Ni = 700, pressão de eteno (P_T : 4 bar), solvente tolueno, 20 minutos).

Tabela VIII: Comparativo utilizando TMA, em duas temperaturas, para os precursores em meio homogêneos, heterogeneizados simples e binário.

Teste	Entrada	T (°C)	m PE (g)	Atividade (kg PE mol Ni ⁻¹ h ⁻¹)	T _m (°C)	χ_c (%)
3	NiL1	30	1,462	3916	111	10,8
20	H-NiL1		0,387	1013	135	41,8
4	NiL2		0,934	1370	Am. ²	Am. ²
21	H-NiL2		0,704	944	Am. ²	Am. ²
22	BN1	60	0,890	1309	132	32,0
13	NiL1		0,524	1402	124	7,8
35	H-NiL1		0,213	550	127	23
14	NiL2		Inat. ¹	-	-	-
36	H-NiL2		0,283	400	113	1,2
37	BN1		0,267	393	126	6,4

Condições reacionais: Pressão de eteno ($P_T = 4$ bar), alquilante (TMA), razão Al/Ni = 700 e solvente tolueno.

NiL1: (1 mL de solução 1,1 $\mu\text{mol/mL}$ em diclorometano);

H-NiL1: (39 mg, 1,1 μmol , suspensão em 10 mL tolueno); V_T de solvente (16,5 mL);

NiL2 (1 mL de solução 2,0 $\mu\text{mol/mL}$ em diclorometano);

H-NiL2 (67 mg, 2 μmol , suspensão em 10 mL tolueno), V_T de solvente (30 mL);

BN1: 45 mg, 2,0 μmol -suspensão em 10 mL tolueno; V_T de solvente (30 mL);

¹ Inativo.

Conforme apresentado na Tabela VIII, novamente foi observada T_m e cristalinidade intermediária para o sistema binário, comparativamente com os sistemas em meio homogêneo e os sistemas heterogeneizados simples. Este fato é um forte indicativo de que ambos os precursores foram ativados e permaneceram ativos durante a reação de polimerização. Nos experimentos apresentados na Tabela VIII, estudou-se o efeito da temperatura sobre os diferentes precursores. Como pode ser observado, o acréscimo de temperatura novamente promoveu queda brusca na atividade para todos os sistemas, inclusive, levando a total desativação do sistema utilizando precursor NiL2 (teste 14). Também foi observado perda de cristalinidade para os polímeros produzidos a 60°C, devido à reação de β -eliminação. Os resultados obtidos para a atividade também podem ser visualizados graficamente na Figura 25.

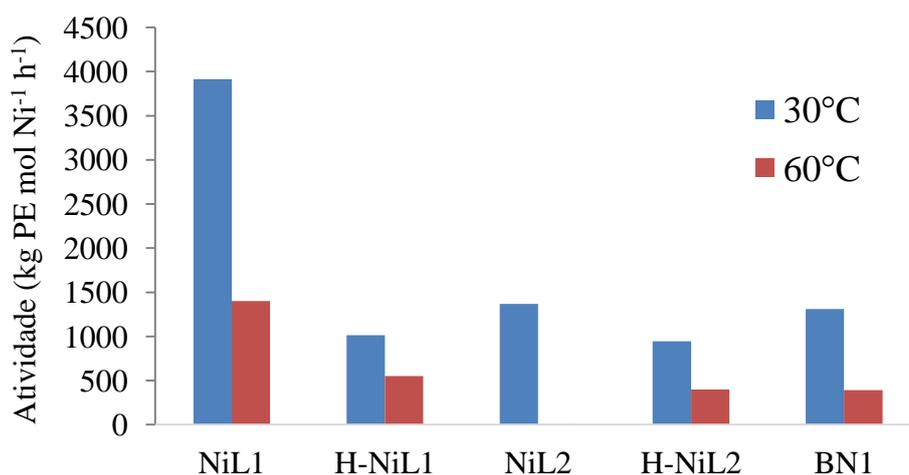


Figura 25: Influência da temperatura para todos os sistemas (parâmetros constantes: alquilante (TMA), razão Al/Ni = 700, pressão de eteno (P_T : 4 bar), 20 minutos).

A Figura 26 apresenta imagens representativas dos polímeros obtidos para cada sistema heterogeneizado utilizado nesta seção. Como pode ser observado, o polímero obtido a partir do sistema que utiliza o precursor H-NiL2 (Figura 26 (a)), produziu uma massa polimérica aglomerada e disforme, semelhante a uma borracha. Como pode ser observado na Tabela VI, o grau de cristalinidade (χ_c) para este polímero foi muito baixo, ou seja, praticamente amorfo, o que caracteriza um polímero altamente ramificado.

O polímero apresentado em (b) na Figura 26, por outro lado, apresentou-se na forma de partículas finas e quebradiças, características totalmente distintas das do polímero apresentado em (a) na Figura 26. Como apresentado no teste 29 da Tabela VII este polímero,

produzido pelo sistema H-NiL1, apresentou maior cristalinidade e uma T_m superior ao sistema representado em (a) na Figura 26, ou seja, este precursor produz polímeros com menor grau de ramificações.



Figura 26: Polímeros obtidos pelos diferentes sistemas heterogêneos utilizados: (a) Polímero obtido utilizando o precursor H-NiL2 (teste 30, Tabela VII); (b) Polímero obtido o precursor H-NiL1 (teste 29, Tabela VII); (c) Polímero obtido utilizando o precursor BN1 (teste 31, Tabela VII).

O polímero produzido pelo sistema binário, representado na Figura 26 (c), apresenta características comuns aos dois sistemas apresentados anteriormente, ou seja, as partículas não são nem um aglomerado, como é o caso (a), nem um pó, como é o caso (b), e sim uma mescla entre os dois sistemas, onde as partículas são pequenas esferas de tamanhos variados. A cristalinidade, como esperado, exibiu valor intermediário entre os dois extremos, ou seja, entre o caso (a) e o caso (b).

De maneira geral, tanto os sistemas solúveis quanto os sistemas heterogeneizados simples e o binário, apresentaram alta atividade. Na condição reacional ótima (razão Al/Ni = 700, $P_T = 4$ bar, 30°C , EASC, 20 min) o precursor catalítico atingiu atividade próxima de $4000 \text{ kg PE mol}^{-1} \text{ Ni h}^{-1}$ (teste 31, Tabela VII). A alta atividade atingida para o sistema binário é comparável à atividade dos sistemas solúveis correlatos, além de apresentar características intermediárias aos dois precursores catalíticos empregados em sua síntese (cristalinidade e aspecto físico).

4.6.3 Microestrutura dos diferentes PEs obtidos

A microestrutura dos polímeros obtidos foi avaliada a partir da técnica de RMN de ^{13}C . Os diferentes tipos de carbono presentes nas cadeias poliméricas foram identificados

conforme representado na Figura 27. O espectro apresentado na Figura 28 foi adquirido a partir do PE obtido com o precursor catalítico binário BN1. Como pode ser observado na Figura 27, os carbonos da cadeia principal, aqueles identificados como δB_{1-n} , se encontram isolados, ou seja, suficientemente afastados da influência das ramificações. Devido ao isolamento, encontram-se em um ambiente químico diferente dos demais vizinhos e o sinal referente a estes carbonos da cadeia principal se apresentam na região de 30 ppm no espectro de ^{13}C (Figura 28). Estes, geralmente, são os carbonos mais abundantes da cadeia polimérica, pois a maior parcela dos carbonos não possui ramificações. Os carbonos da macromolécula passam a ser diferenciados a partir da formação de uma ramificação. Tanto o carbono onde ocorreu a ramificação, os carbonos vizinhos e os carbonos da própria ramificação passam a ser diferentes dos carbonos da cadeia principal. Desta maneira, aparecem em regiões distintas do espectro de RMN de ^{13}C .

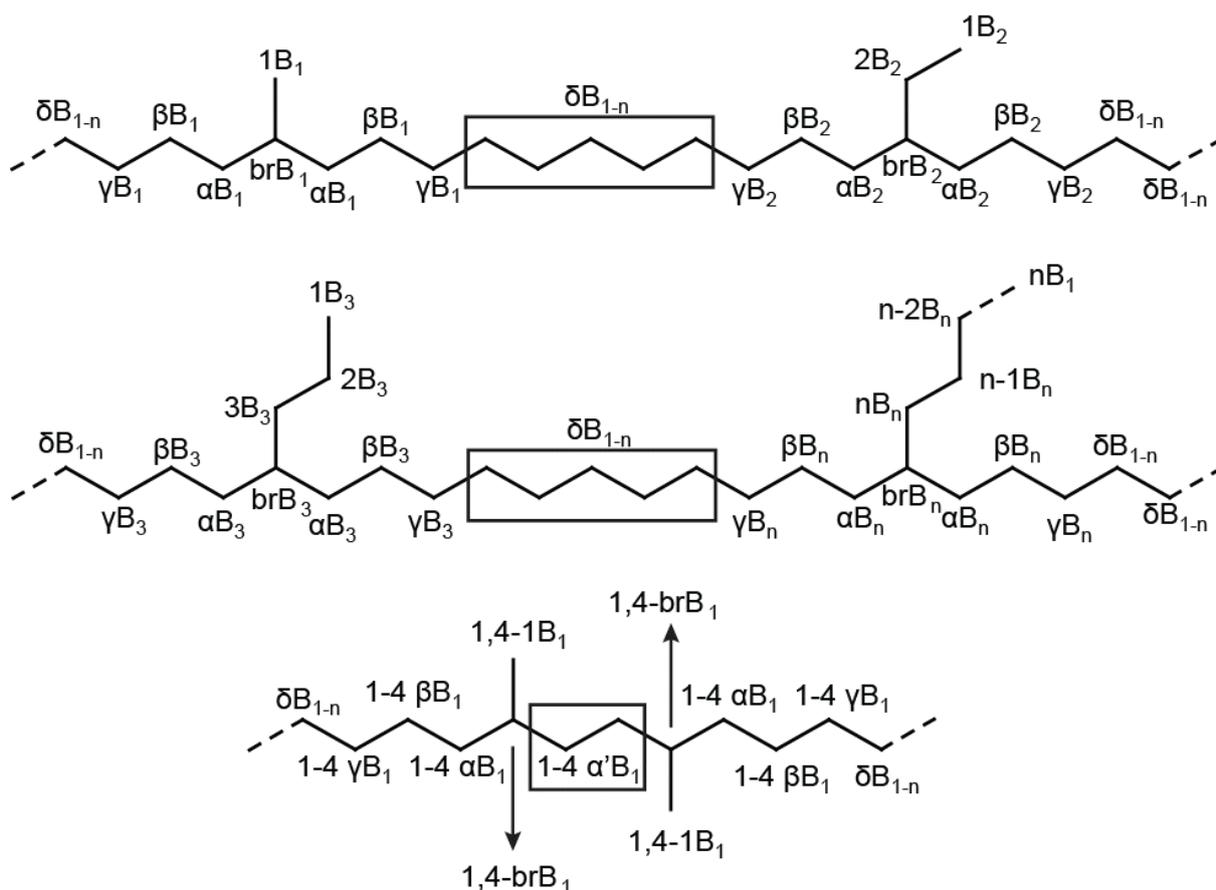


Figura 27: Representação esquemática dos diferentes tipos de carbono existentes no polietileno multiramificado.

Quando a ramificação é do tipo metila (Figura 27, nomenclatura $1B_1$), o CH_3 desta ramificação aparece por volta de 20 ppm, conforme apresentado na Figura 28. Para cada ramificação do tipo metila presente no interior da molécula, deverá constar no espectro o carbono que hospeda a ramificação na mesma proporção (Figura 27, BrB_1). O sinal para este carbono aparece no espectro em torno de 33,4 ppm (Figura 28). A proporcionalidade também será mantida em relação aos vizinhos. Para cada carbono do tipo BrB_1 ou $1B_1$, deverão existir dois carbonos do tipo αB_1 , βB_1 e δB_1 (conforme representado na Figura 27). Logo, a integração do pico de αB_1 deverá ser o dobro da integração do pico $1B_1$ e assim por diante. Devido à grande variabilidade de tipos de carbonos, em alguns casos, estes podem aparecer na mesma região do espectro de RMN (como por exemplo os carbonos βB_{2-n} (βB_3 , βB_4 , βB_5 e βB_n), Figura 28). O mesmo tipo de raciocínio também vale para ramificações mais longas (etil, propil, butil, amil ou longas (n)). Na Figura 27 também estão representadas a identificação das ramificações vizinhas, as quais podem ser do tipo 1-4, 1-5 ou 1-6 e entre diferentes tipos de ramificações. Todos os cálculos e atribuições foram realizados a partir do protocolo de Galland e colaboradores.⁹²

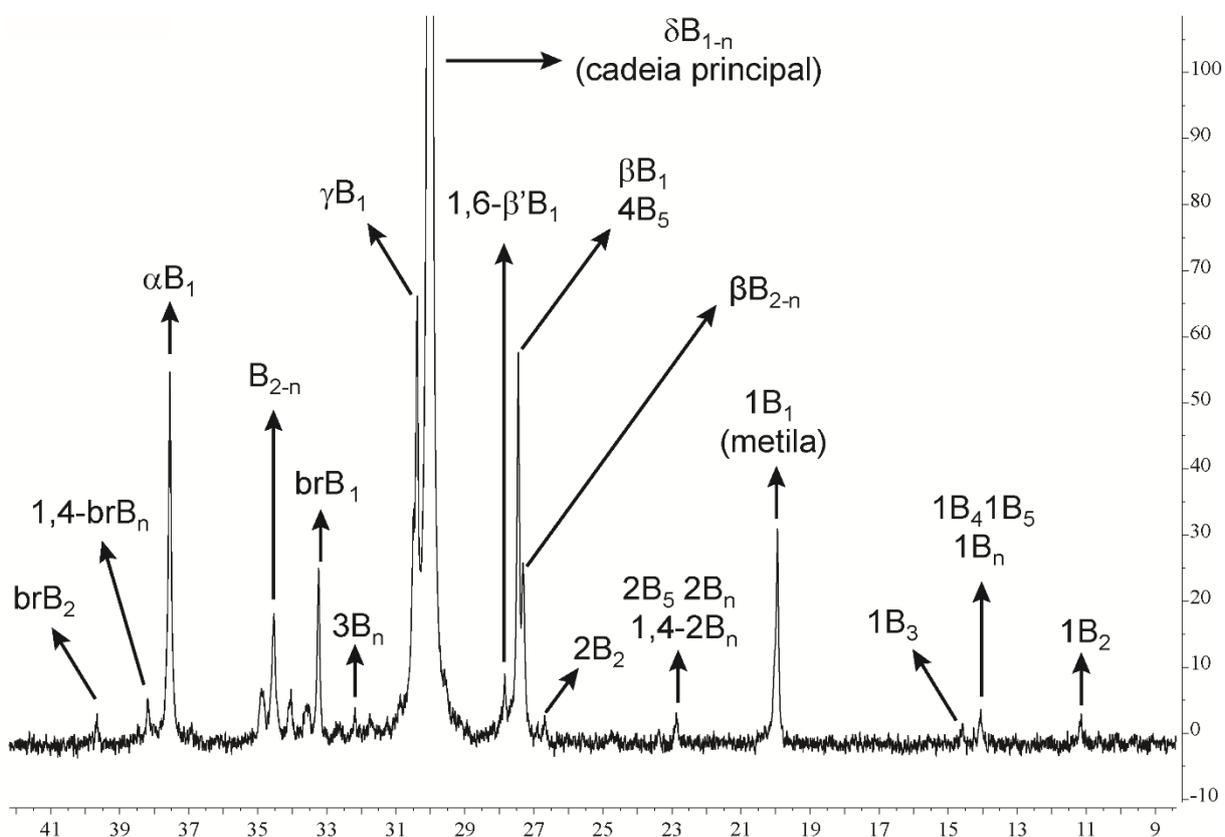


Figura 28: Espectro de RMN de ^{13}C do polietileno produzido com o precursor catalítico BN1 (entrada 31, Tabela VII).

A partir de todas as atribuições e dos cálculos para cada amostra foi possível determinar o tipo de ramificação, bem como a abundância e a distribuição das ramificações para os polímeros obtidos. Conforme pode ser observado na Tabela IX existe clara distinção entre os polímeros produzidos a partir dos complexos NiL1 e NiL2 (entradas 7 e 8). Enquanto que o polímero produzido pelo precursor NiL2 possui alta densidade de ramificações (aproximadamente 18% das unidades CH₂-CH₂ da cadeia principal hospedam uma ramificação), o polímero produzido pelo precursor NiL1 apresenta menor densidade de ramificação (aproximadamente 3% das unidades CH₂-CH₂ da cadeia principal hospedam ramificações). Além disso, também é possível observar uma distribuição mais larga no tipo e tamanho das ramificações para o precursor NiL2, enquanto que o precursor NiL1 produz quase que exclusivamente ramificações do tipo metila. Este resultado está de acordo com os encontrados na literatura.²¹ Precursores que contenham grupos laterais volumosos (neste caso, as isopropilas do precursor NiL2) exibem maior tendência a produzir polímeros mais ramificados, ao passo que precursores que apresentam grupos laterais menos volumosos (as metilas do precursor NiL1) favorecem a produção de polímeros lineares.

Tabela IX: Determinação da microestrutura por RMN de ¹³C para os diferentes PEs produzidos em meio homogêneo (NiL2, NiL1), heterogeneizados simples (H-NiL2, H-NiL1) e binário (BN1).^a

Teste	Precursor catalítico	% R ^b	Ramificações/10 ³ carbonos (%)						Total
			Metil	Etil	Propil	Butil	Amil	n >5	
7	NiL1	3,0	13,7 (90,7)	0,9 (6,0)	0,3 (2,0)	0 (0)	0 (0)	0,2 (1,3)	15,1 (100)
29	H-NiL1	0,15	0,75 (100)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0,75 (100)
8	NiL2	18,48	72,5 (78,5)	5,9 (6,4)	1,7 (1,8)	4,0 (4,4)	1,7 (1,8)	6,6 (7,1)	92,4 (100)
30	H-NiL2	11,48	43,5 (75,7)	1,4 (2,4)	1,0 (1,7)	6,3 (11,0)	2,1 (3,6)	3,2 (5,6)	57,5 (100)
31	BN1	8,08	31,0 (76,7)	2,5 (6,2)	2,2 (5,5)	1,9 (4,7)	0 (0)	2,8 (6,9)	40,4 (100)

^a Polímeros obtidos conforme as condições apresentadas na Tabela VII.

^b Porcentagem de ramificações por 100 unidades de eteno (200 carbonos).

Outro resultado que pode ser extraído dos dados apresentados na Tabela IX é relativo à queda na produção de ramificações para os precursores heterogeneizados H-NiL2 (presença de ramificações em aproximadamente 11% das unidades CH₂-CH₂ da cadeia polimérica principal) e H-NiL1 (apenas 0,15% das unidades CH₂-CH₂ da cadeia principal abrigam ramificações e estas são, exclusivamente, do tipo metila). Essa mudança na microestrutura dos polímeros é um indicativo de que o suporte está exercendo influência no processo de migração sobre a cadeia (*chain walking*) causando o decréscimo na produção de ramificações.⁶² O suporte passa a exercer influência no centro metálico, tanto no que diz respeito ao controle da microestrutura, quanto a fatores relacionados ao confinamento das espécies catalíticas no interior dos poros (limitação do acesso do monômero e queda de atividade).

O principal resultado, porém, diz respeito ao precursor catalítico binário (BN1, entrada 25, Tabela IX). Como pode ser observado na Tabela IX, ocorreu uma queda na produção de ramificações para o precursor BN1 quando comparado ao precursor H-NiL2. Isso pode ser atribuído à produção de populações distintas de cadeias poliméricas, visto a natureza dual deste precursor. Desta maneira, as cadeias lineares produzidas pelo precursor NiL1 heterogeneizado no precursor BN1 devem ser responsáveis pela diminuição no valor na densidade de ramificações para o precursor binário. Em outras palavras, a queda na cristalinidade provavelmente ocorreu a partir da formação de uma mistura dos dois polímeros, linear e ramificado, produzidos simultaneamente. Estes resultados também estão de acordo com o que foi observado pela análise de DSC, onde o valor de cristalinidade encontrado para o precursor BN1 foi intermediário aos valores encontrados para os dois precursores heterogeneizados.

Conforme apresentado na Figura 29, até mesmo visualmente, pode ser observada a diferença entre os espectros para cada um dos polímeros produzidos nos diferentes sistemas. O espectro obtido para o precursor H-NiL1 quase não apresenta picos, indicando um polímero altamente linear, ao passo que seu análogo homogêneo começa a apresentar picos diferentes e mais intensos. O mesmo efeito parece se repetir para o precursor H-NiL2 e seu análogo homogêneo. Quando se observa o espectro obtido para BN1 pode ser evidenciado um novo comportamento, pois o espectro obtido é diferente dos demais.

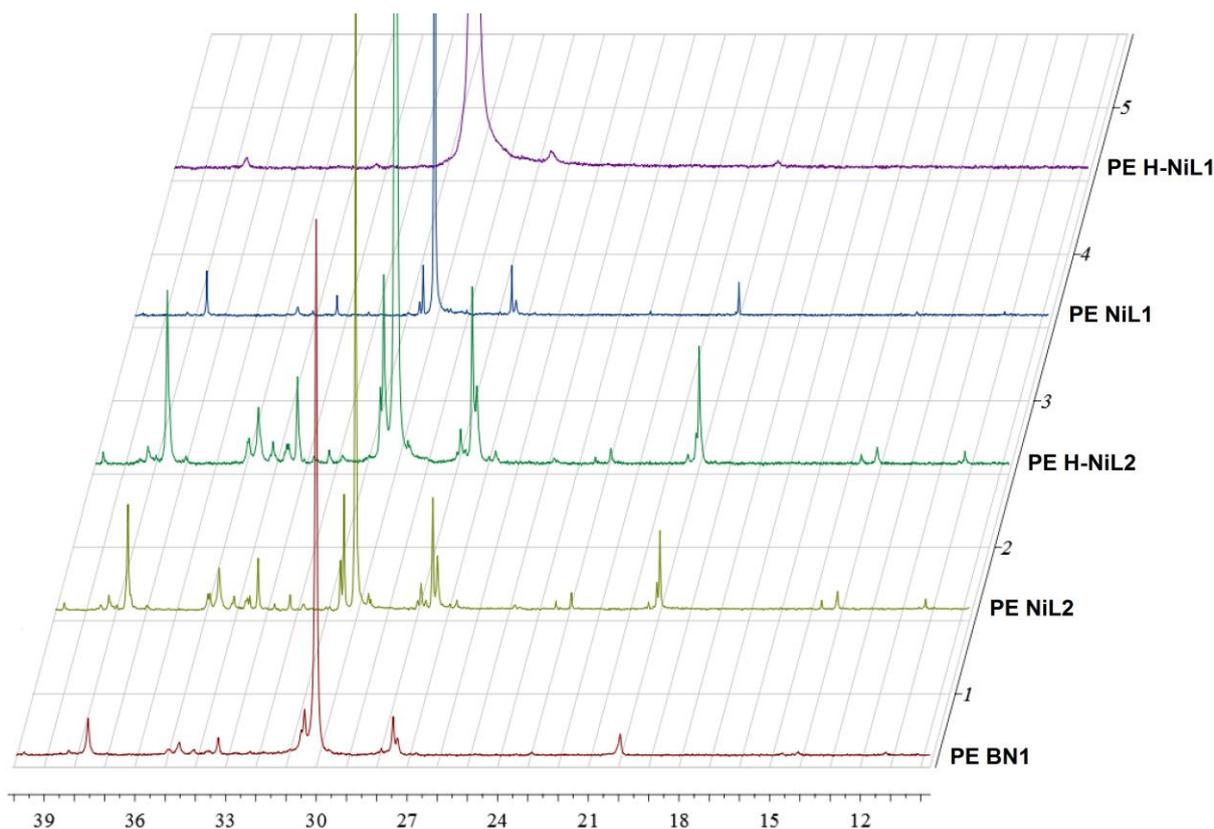


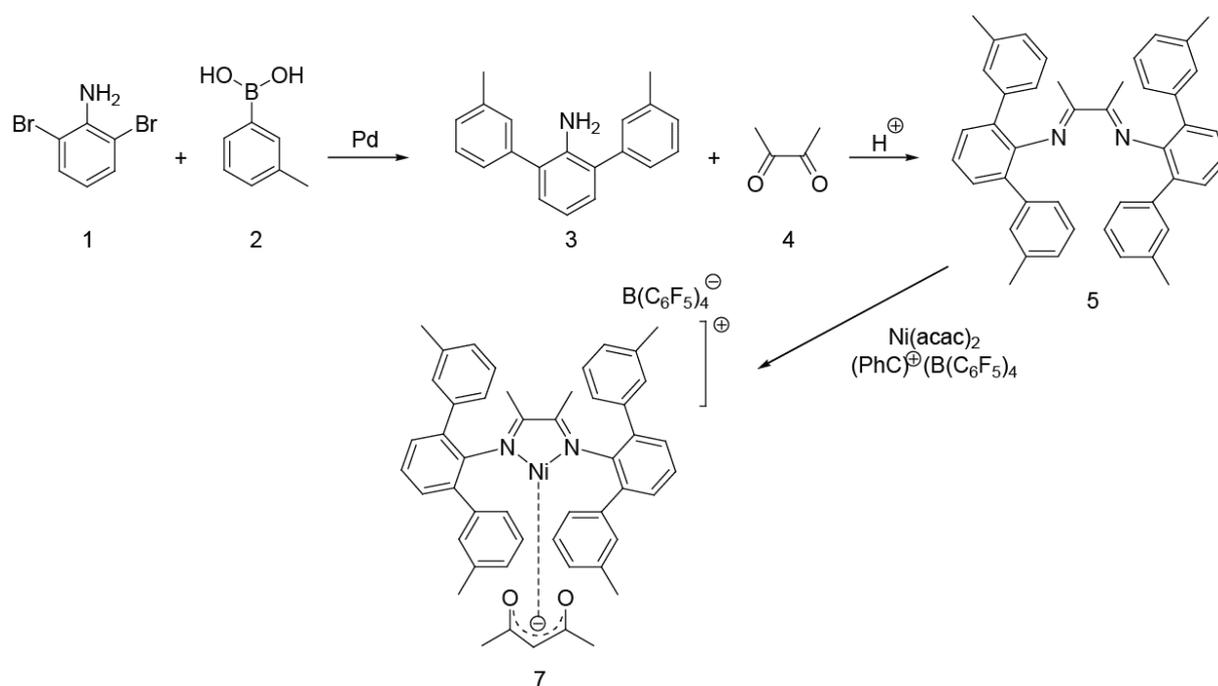
Figura 29: Espectros de RMN de ^{13}C obtidos para os PEs apresentados na Tabela IX.

Novamente os dados indicam a formação de uma mistura para o produto final advindo do precursor BN1. Além das características como a T_m , cristalinidade e o aspecto físico, a microestrutura do polímero produzido a partir do precursor BN1 também apresenta valores intermediários, entre os dois precursores solúveis utilizados em sua síntese, para a frequência e o tipo de ramificação produzidas na cadeia polimérica. Este é mais um indício de que ambos precursores imobilizados foram ativados e possibilitaram a produção de uma mistura polimérica.

4.7 LIGANTE L3 E PRECURSOR CATALÍTICO NiL3

O precursor NiL3 foi baseado no precursor de Rieger e colaboradores.^{6,39} Este precursor foi escolhido por promover a obtenção de polietileno de alta massa molecular (acima de 1×10^6 Daltons). A presença de grupos volumosos nas posições 2 e 6 na anilina escolhida, desfavorece a terminação das cadeias, ou seja, a reação de β -eliminação, ao passo que a propagação da cadeia enfrenta menor competição, gerando polímeros lineares e de alta massa molecular. Foi abordada a modificação destes ligantes a fim de gerar precursores catalíticos heterogeneizado aptos para polimerização em suspensão (slurry).

A abordagem sintética para a obtenção do precursor obtido por Rieger e colaboradores está representada no Esquema 11. Como pode ser observado, o precursor homogêneo apresentado por Rieger e colaboradores (representado por (7)) foi obtido a partir de diferentes passos sintéticos. Inicialmente foi sintetizada a anilina 2,6-(3-toluil)-anilina (3) a partir de uma reação de acoplamento C-C de Suzuki catalisada por paládio. O ligante (5) foi preparado a partir da reação de formação de Base de Schiff entre a butanodiona (4) e a anilina obtida na etapa anterior em meio ácido. A partir da coordenação entre o ligante com $\text{Ni}(\text{acac})_2$ e ativação com $(\text{PhC})^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$, formou-se o complexo iônico de Rieger.

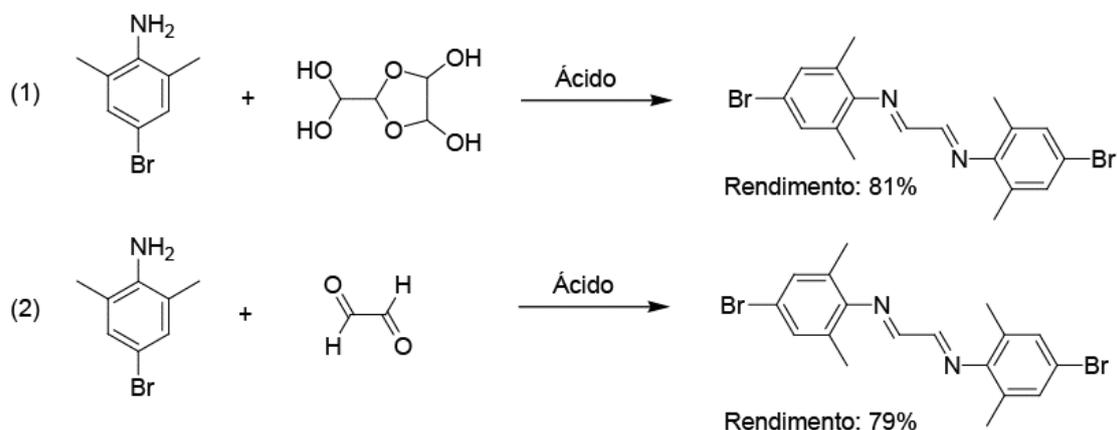


Esquema 11: Esquema sintético utilizado na obtenção do precursor catalítico desenvolvido por Rieger e colaboradores.

A síntese do ligante L3, inicialmente, foi arquitetada para utilizar a butanodiona na reação de formação de Base de Schiff, conforme foi descrito por Rieger e colaboradores⁴⁰, porém este reagente não levou a formação do produto desejado nas tentativas realizadas neste trabalho (tentativas de síntese não descritas). Desta forma, utilizou-se o glicoxal (dialdeído) nas tentativas de síntese do ligante (maior reatividade).

Analisando o Esquema 12, podemos observar que, utilizando aminas desimpedidas e desativadas (presença do bromo, reações 1 e 2), o produto foi formado com rendimentos muito parecidos nas duas tentativas. Desta forma, apesar da solução de glicoxal ser composta principalmente por hidratos de glicoxal, o produto foi formado com rendimento levemente superior ao do glicoxal monomérico. O glicoxal monomérico, por sua vez, é de difícil preparo,

manuseio e degrada facilmente (mesmo armazenado refrigerado e sob atmosfera inerte, pois polimeriza). Com base neste resultado, foram realizados experimentos a fim de descobrir as condições reacionais ótimas para a síntese do ligante L3 utilizando glicoxal em solução aquosa.



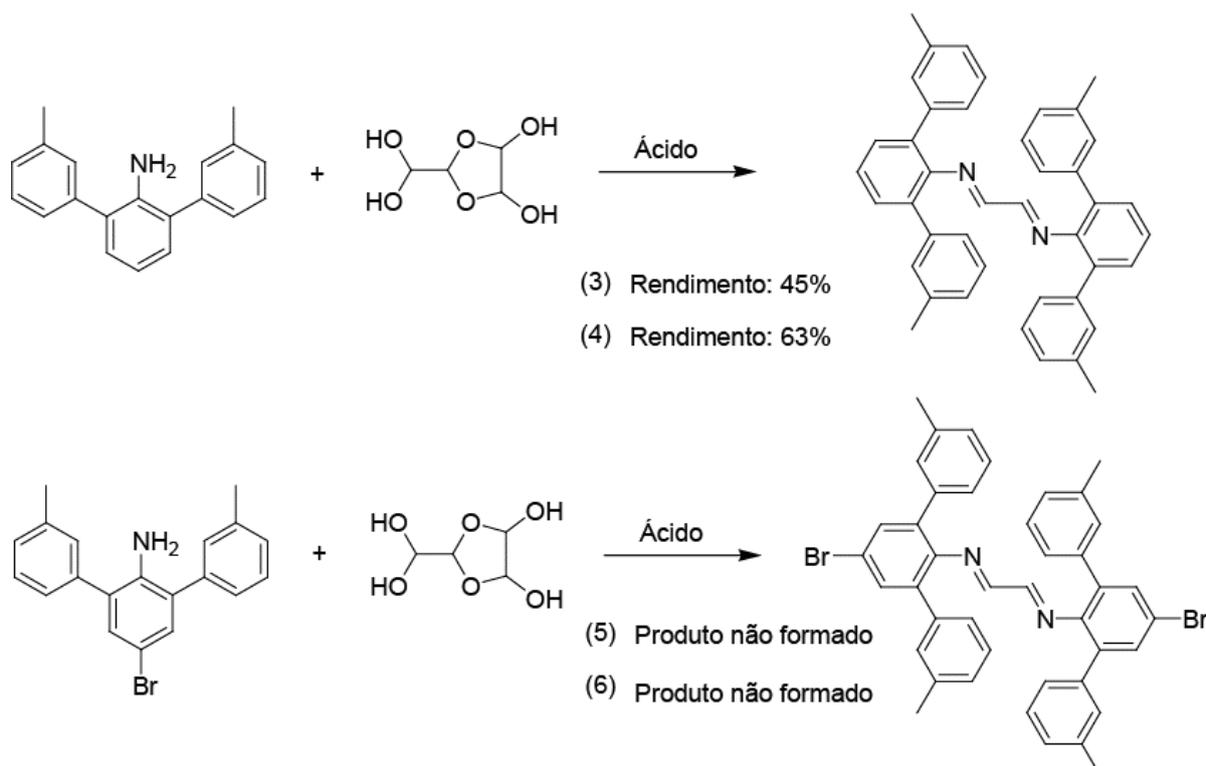
Esquema 12: Reação de formação de Base de Schiff da 4-bromo-2,6-dimetilanilina com: (1) Solução aquosa de glicoxal, (2) Glicoxal monomérico.

Condições reacionais:

Reação 1: Solução de glicoxal (40% em água), etanol (10 mL), 30°C, ácido fórmico (4 gotas), 48 horas;

Reação 2: Glicoxal monomérico, tolueno (10 mL), ácido fórmico (4 gotas), 30°C, 48 horas.

Os experimentos descritos no Esquema 13, apresentam as condições reacionais onde a 2,6-(3-toluil)-anilina foi utilizada (anilina estruturalmente parecida com a amina a ser utilizada na síntese do ligante L3). Os experimentos não foram totalmente otimizados, porém, observou-se rendimentos intermediários para a formação do ligante a partir do glicoxal em solução, tanto para condições reacionais brandas (baixa temperatura e ácido fraco, reação 3), quanto para uma condição reacional mais drástica (alta temperatura e ácido muito forte, reação 4). Quando a 4-bromo-2,6-(3-toluil)-anilina (amina fortemente impedida e desativada) foi utilizada, não foi obtido produto em nenhuma das condições testadas (reações 5 e 6 do Esquema 13).



Esquema 13: Reação de formação de Base de Schiff da 2,6-(3-toluil)-anilina e da 4-bromo-2,6-(3-toluil)-anilina e solução de glicoxal em diferentes condições reacionais.

Condições reacionais:

3: Solução de glicoxal (40% em água), etanol (10 mL), sulfato de sódio anidro (0,4 g), 70°C, ácido fórmico (4 gotas), 48 horas;

4: Solução de glicoxal (40% em água), mistura de xilenos (15 mL)-Dean-Stark (refluxo), ácido fórmico (4 gotas), 48 horas;

5: Glicoxal monomérico, etanol (15 mL), sulfato de sódio anidro (1 g), 80°C, ácido fórmico (4 gotas), 48 horas;

6: Solução de glicoxal (40% em água), benzeno (25 mL), Dean-Stark (refluxo), ácido p-toluenossulfônico (0,144 mmol), 48 horas;

Caracterização por RMN de ^1H do ligante sintetizado no Esquema 13:

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7,37-7,27 (m, 12H), 7,16 (d, $J = 7,1$ Hz, 4H), 7,11 (d, $J = 7,5$ Hz, 4H), 6,87 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H), 2,40 (s, 12H).

O Esquema 14 apresenta a tentativa de desenvolvimento de um ligante não simétrico, ou seja, que contenham anilinas diferentes nas duas iminas formadas. Entretanto, foi observada a produção de diferentes produtos.

Na Figura 30 é possível observar algumas possíveis espécies presentes na solução de glicoxal. O glicoxal em solução aquosa é composto por uma mistura complexa de espécies que existem em equilíbrio, logo por não se tratar de uma molécula simples, houve a formação de uma mistura de produtos, conforme pode ser observado no experimento apresentado no

Esquema 14. Isso se deve, principalmente à presença de moléculas de glioal dimerizadas e trimerizadas. Enquanto o glioal monomérico apresenta somente dois sítios reativos para a formação das diiminas (as duas carbonilas), o glioal dimérico possui quatro e o glioal trimérico possui seis sítios. Mesmo realizando o experimento em etapas, esse efeito não será atenuado, devido à multiplicidade de sítios que gerará diferentes produtos.

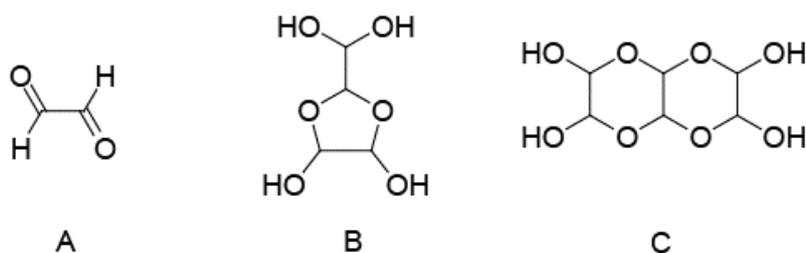
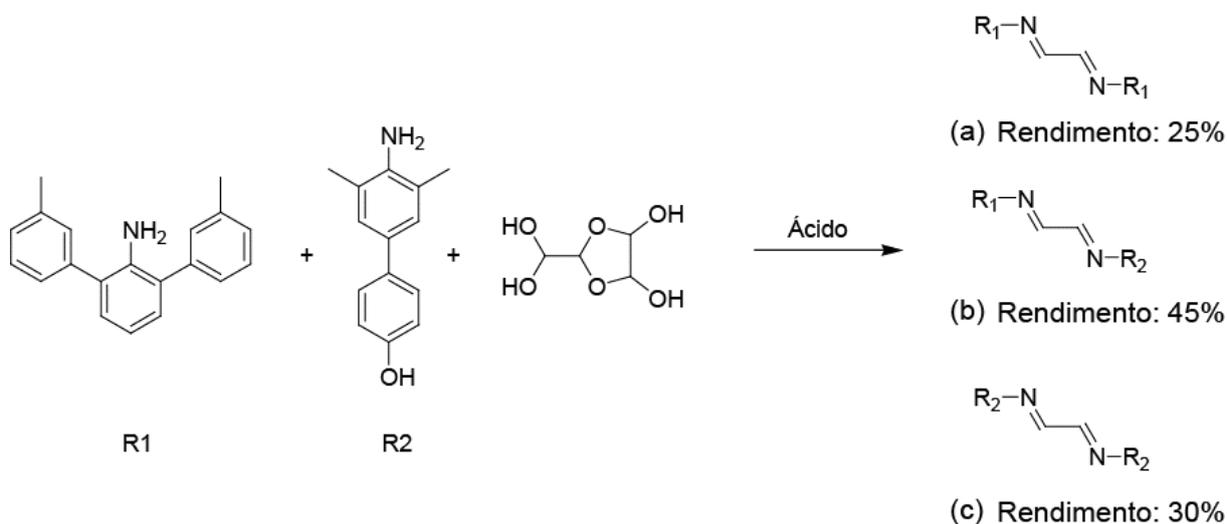


Figura 30: Diferentes formas isoméricas do glioal: (A) Glioal monomérico, (B) Glioal dimerizado, (c) Glioal trimerizado.

O glioal monomérico também não foi uma boa opção para a síntese desses ligantes não simétricos, pois reage com solventes polares (etanol, metanol) e com traços de umidade em solventes não polares (benzeno e tolueno). Também pode reagir com a água liberada durante a formação das diiminas, para formar as espécies oligomerizadas de glioal.



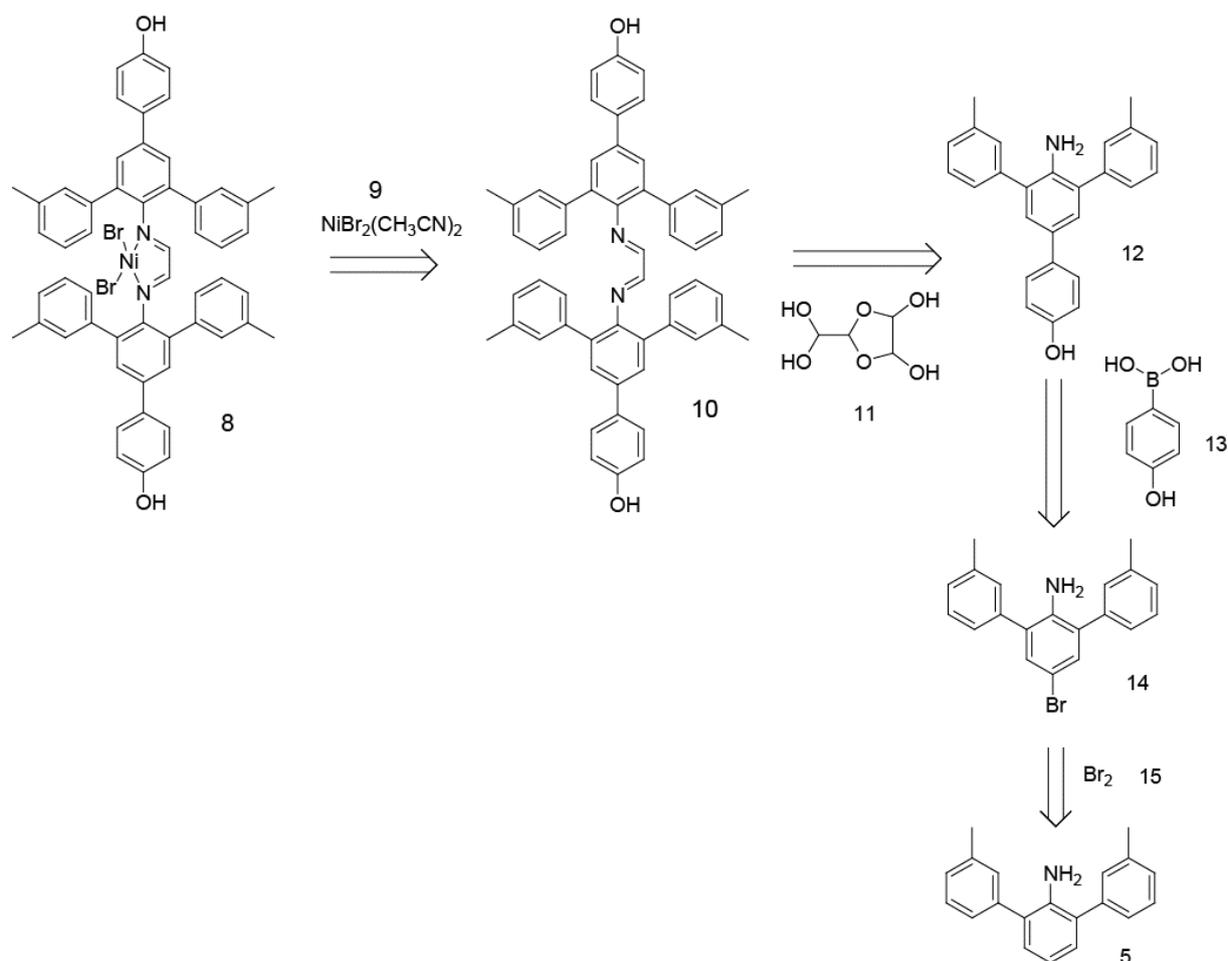
Esquema 14: Reação de formação de ligante não simétrico com solução de glioal.

Condição reacional: Solução de glioal (40% em água), etanol (20 mL), sulfato de sódio anidro (0,55 g), 60°C, adição da amina R1 no início da reação (18 horas de reação), seguida pela adição da amina R2 (reação permaneceu por mais 36 horas).

Uma alternativa encontrada foi realizar a derivatização do glicoxal com etileno glicol, porém os novos ligantes não simétricos novamente não puderam ser sintetizados devido à formação de misturas complexas.

4.7.1 Síntese do precursor catalítico NiL3

O Esquema 15 apresenta a proposta retrossintética, na qual foi inspirada a síntese do precursor catalítico NiL3 (representado por (8) no Esquema 15). Este precursor pode ser obtido através da complexação entre uma fonte do metal desejado, como o dibromo *bis*(acetonitrila)níquel (II) (9) e o ligante diimina (10). Novamente a reação de formação de Base de Schiff poderia ser utilizada para a obtenção do ligante a partir de uma solução de glicoxal em água (11) e uma anilina funcionalizada (12).

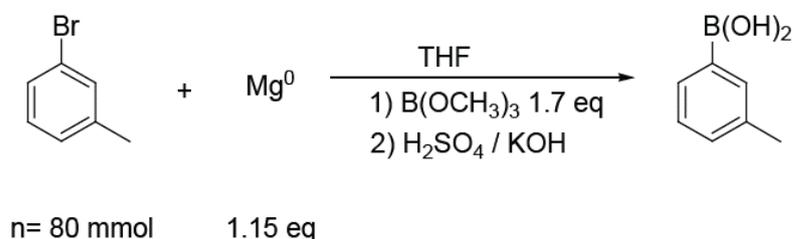


Esquema 15: Esquema retrossintético utilizado para obtenção do precursor catalítico NiL3.

Através da reação de acoplamento de Suzuki é possível sintetizar a anilina funcionalizada representada (12) a partir do ácido 4-hidroxifenilborônico (13) e a anilina bromada (14). Na reação de acoplamento de Suzuki, geralmente são utilizados haletos aromáticos ou vinílicos, desta forma a anilina (5) deve ser modificada (neste caso bromada) para poder ser utilizada nesta reação de acoplamento. A anilina (5) pode ser obtida da mesma forma que Rieger e colaboradores apresentaram em seu trabalho.⁴⁰

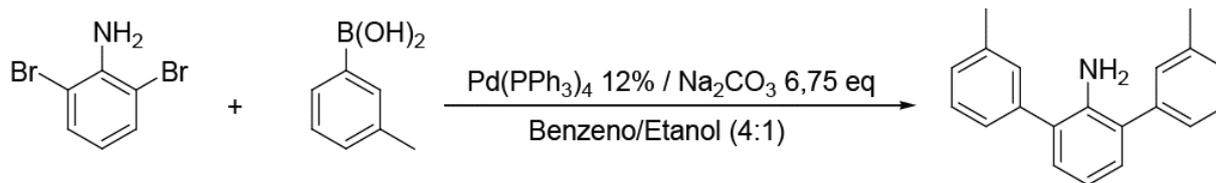
Essa modificação garantirá pontos reativos na molécula do ligante (-OH) que serão utilizados para ligar o precursor ao suporte catalítico. Os produtos intermediários sintetizados foram caracterizados por RMN de ¹H.

O ligante denominado L3 e o precursor NiL3 tiveram sua síntese iniciada a partir da reação para a obtenção do ácido 3-metilborônico e da terfenilnilinina. O ácido 3-metilfenilborônico foi preparado baseado nos trabalhos de Bean e Johnson.⁹³ A reação para a obtenção deste reagente foi realizada a partir da reação de Grignard, onde foi preparado o reagente de Grignard entre o 3-metil-bromobenzeno e magnésio metálico, conforme representado no Esquema 16. O reagente de Grignard foi adicionado a uma solução de trimetilborato, onde foi gerado um sal quaternário de boro. Após as etapas de hidrólise do sal quaternário de boro, o produto foi obtido com rendimento variável de 45-66%.



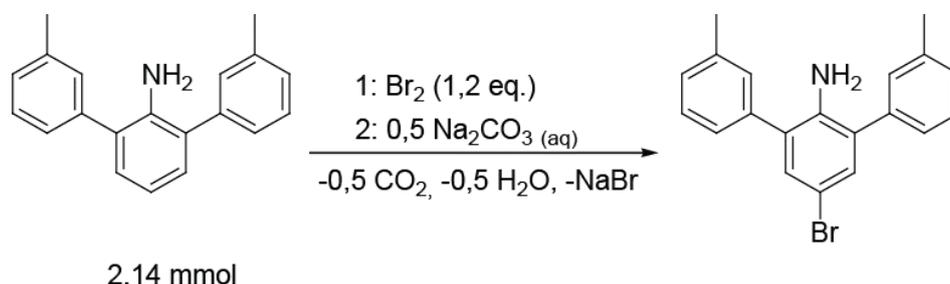
Esquema 16: Síntese do ácido 3-metil-fenilborônico.

A terfenilnilina, representada no Esquema 17, é uma excelente escolha para a síntese de ligantes com forte impedimento espacial, visto que, exercerá forte influência no sítio ativo. A reação de obtenção da terfenilnilina foi conduzida com sucesso e foram obtidos excelentes rendimentos (81-87%). O produto foi purificado por cristalização e recristalização em etanol e caracterizado por RMN de ¹H. Os resultados concordam com os resultados apresentados na literatura⁴⁰. O catalisador utilizado na reação de formação da terfenilnilina foi sintetizado conforme descrito na seção 5.8.2.



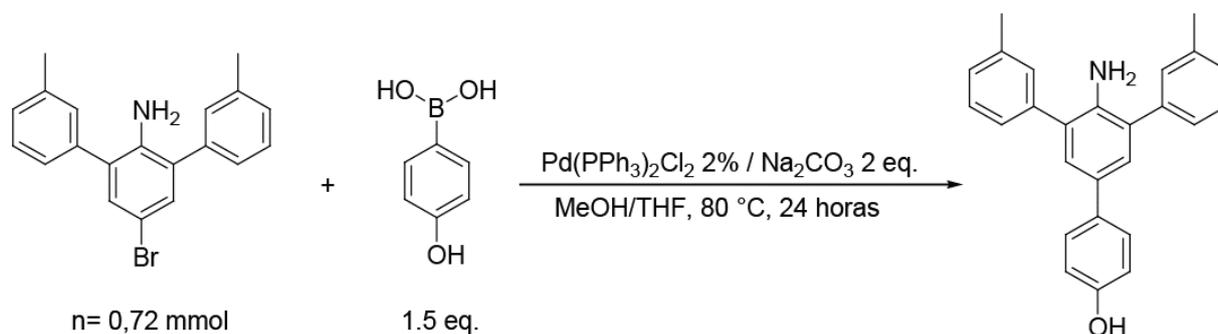
Esquema 17: Acoplamento de Suzuki utilizado para a obtenção da terfenilânina.

A terfenilânina também teve de ser modificada para poder ser aplicada na reação de acoplamento de Suzuki. A reação de bromação foi adaptada do protocolo apresentado por Lu e colaboradores.⁹⁰ A reação, apresentada no Esquema 18, foi desenvolvida com sucesso e foi seletiva para a posição *para* do anel da anilina. Não foi observada a inserção do bromo nos anéis substituintes da anilina. O sal formado após a reação de bromação, por apresentar baixa solubilidade em acetato de etila, pode ser lavado com este solvente, e as impurezas foram facilmente removidas. O produto foi isolado após a neutralização do sal quaternário de amônio na forma de um líquido muito viscoso e amarelado com rendimento de 90% e foi caracterizado por RMN de ¹H.



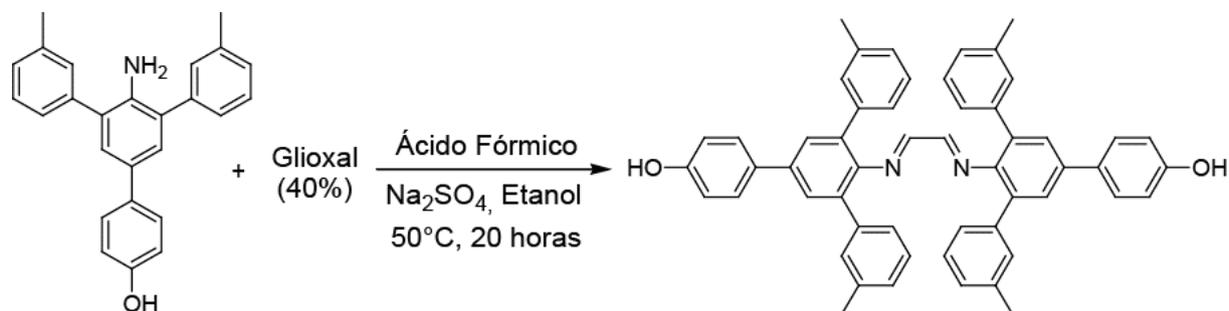
Esquema 18: Bromação da terfenilânina.

A terfenilânina bromada foi utilizada na síntese da anilina modificada com fenol representada no Esquema 19. Nessa reação, novamente foi utilizado o acoplamento de Suzuki para a formação da ligação C-C. O principal cuidado necessário nesta etapa foi o controle do pH. Como pode ser observado no Esquema 19, o produto se apresenta como uma molécula anfótera. A amina presente em um dos hemisférios da molécula tem característica básicas, enquanto o fenol, presente na mesma molécula, tem características ácidas. Logo, o pH do meio reacional teve de ser cuidadosamente ajustado a fim de extrair o produto desejado (apresentado na seção 5.8.5). Contudo, a reação foi realizada com sucesso, o produto foi obtido com elevado rendimento (68-84%) e foi caracterizado por RMN de ¹H.



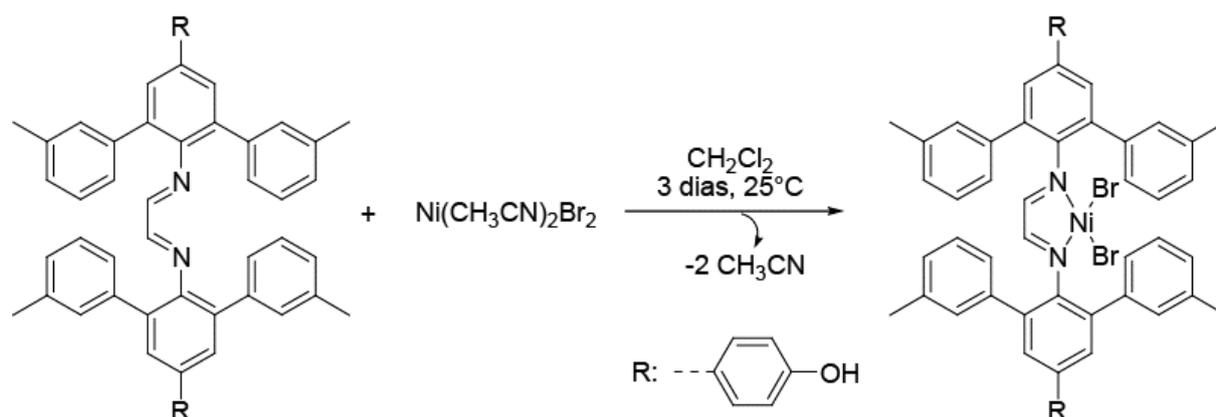
Esquema 19: Acoplamento de Suzuki utilizado na obtenção da tetrafenilanilina.

A síntese do ligante L3, utilizando solução de glicoxal, foi realizada com sucesso em uma condição reacional branda (Esquema 20). O líquido reacional, inicialmente incolor, gradativamente passou a adquirir coloração amarelada e, ao final do experimento, o produto foi obtido com rendimento de 87%. O ligante não formou cristal em nenhuma das tentativas e, portanto, foi caracterizado por RMN de ^1H e Espectroscopia de massas de alta resolução (ESI-MS).



Esquema 20: Síntese do ligante L3.

Finalmente, o ligante L3, representado no Esquema 21, foi submetido à reação de complexação com o dibromo *bis*(acetonitrila)níquel (II) para a formação do precursor catalítico homogêneo NiL3. A solução amarelo claro inicial, gradativamente mudou para amarelo escuro, conforme o ligante complexou com o metal para formar o precursor catalítico.



Esquema 21: Síntese do precursor catalítico NiL3.

2,6-(3-toluil)-anilina (5): RMN de ^1H (300 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7,33 – 7,21 (m, 6H), 7,13 – 7,07 (m, 2H), 7,05 (d, $J = 7,6$ Hz, 2H), 6,83 (t, $J = 7,5$ Hz, 1H), 4,3-3,0 (s, 2H), 2,33 (s, 6H).

4-bromo-2,6-(3-toluil)-anilina (12): RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7,29 – 7,23 (m, 3H), 7,22 – 7,19 (m, 3H), 7,16 (s, 2H), 7,11 (d, $J = 7,3$ Hz, 2H), 4,0 – 3,12 (s, 2H), 2,33 (s, 6H).

Tetrafenilanilina (1): RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7,56 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H), 7,44 – 7,36 (m, 8H), 7,23 (d, $J = 6,4$ Hz, 2H), 6,97 (d, $J = 8,8$ Hz, 2H), 4,30 (s, 2H), 3,86 (s, $J = 4,5$ Hz, 3H), 2,45 (s, 6H).

Ligante L3 (13): RMN de ^1H (400 MHz, C_6D_6) δ (ppm) 7,58 (s, 4H) 7,46 (m, 12H), 7,31 (d, $J = 7,6$ Hz, 4H), 7,10 (d, $J = 7,5$ Hz, 4H), 6,70 (d, $J = 8,7$ Hz, 4H), 3,77 (s, 2H), 2,28 (s, 12H).

ESI-MS: $[\text{C}_{54}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{O}_2+\text{H}]^+$

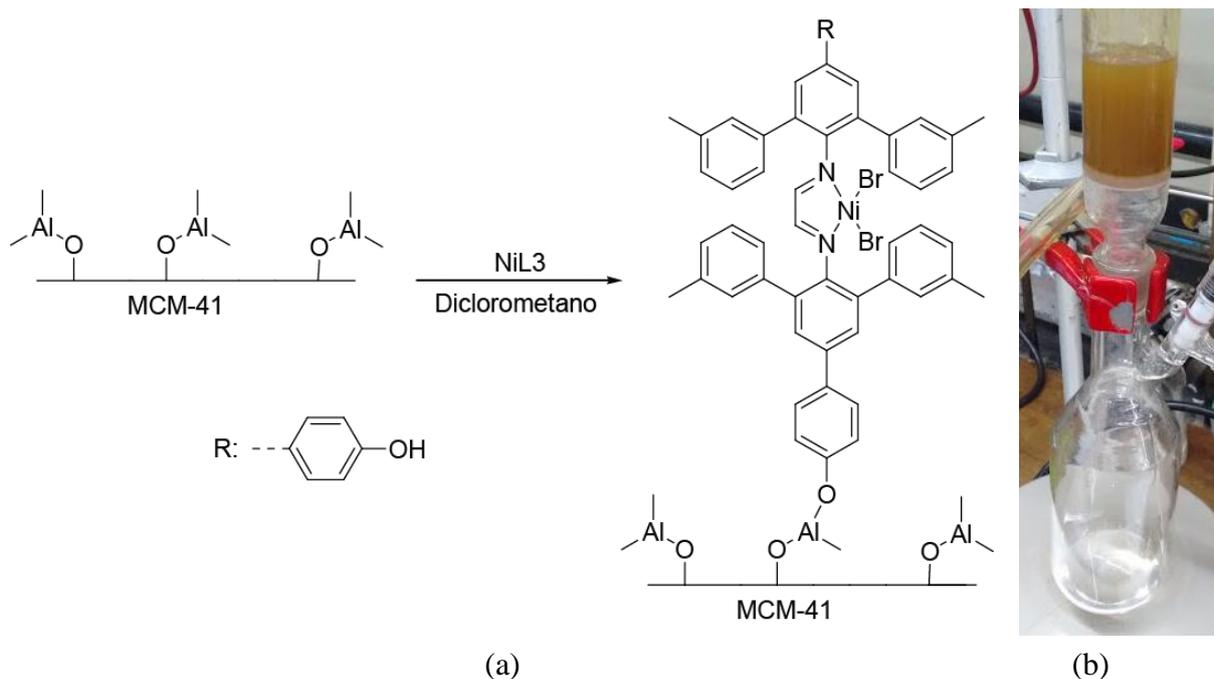
Calculado: 753,3482 (100%), 754, 3515 (58,4%), 755,3548 (16,7%).

Encontrado: 753,3457 (100%), 754,3627 (58,4%), 755,3647 (16,7%).

4.8 SÍNTESE E APLICAÇÃO DO PRECURSOR CATALÍTICO HETEROGÊNEO H-NiL3

4.8.1 Testes catalíticos utilizando os precursores NiL3 e H-NiL3

O precursor heterogeneizado H-NiL3 foi preparado a partir do precursor NiL3 e da sílica modificada com TMA (M-sílica-descrita na seção 5.2.2), conforme representado no Esquema 22. O precursor H-NiL3 foi preparado analogamente aos precursores anteriormente citados, porém o suporte utilizado para este precursor foi a sílica. Novamente, foi observada a migração do complexo para o suporte (descolorimento da solução), conforme apresentado no Esquema 22, indicando o total ancoramento do precursor no suporte catalítico.



Esquema 22: (a) Representação esquemática para a obtenção do precursor heterogeneizado H-NiL3; (b) Precursor H-NiL3 durante o processo de filtração (remoção do solvente e do complexo que não reagiu com o suporte).

Devido à completa adição do complexo ao suporte, assumiu-se que a quantidade de níquel imobilizado no suporte foi igual à quantidade de precursor utilizado para a impregnação (57 μmol de Ni/g de suporte).

O precursor NiL3 foi testado em meio homogêneo, conforme apresentado na Tabela X, comparativamente a um precursor análogo, preparado neste trabalho (NiL4). A Figura 31 apresenta as estruturas de ambos os complexos utilizados nos experimentos de polimerização do eteno representados na Tabela X.

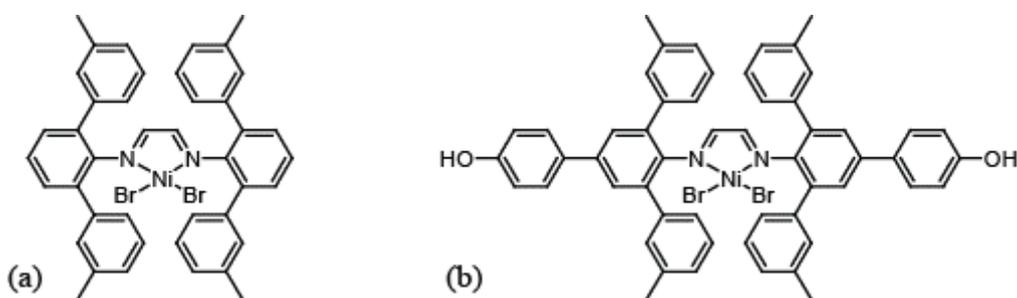


Figura 31: (a) Estrutura do precursor NiL4, (b) estrutura do precursor NiL3.

Como pode ser observado na Tabela X, o precursor NiL4 foi testado em diferentes condições reacionais, nas quais, apresentou atividade catalítica de baixa a moderada. O melhor resultado, frente à produtividade, foi obtido no experimento 39. Observou-se que este precursor necessita de maior carga de precursor catalítico para que haja aumento da produtividade (comparativo entre os testes 40 e 41). Os polímeros obtidos apresentaram elevada cristalinidade e T_m, o que é característico de polímeros lineares de elevada massa molecular.

Tabela X: Testes de polimerização em meio homogêneo para o precursor NiL4.

Teste	n (μmol)	Alquil	m PE (g)	Atividade (kg PE mol Ni ⁻¹ h ⁻¹)	T _m (°C)	χ_c (%)
38	6,2	EASC	0,461	148	134	44,9
39	8,3	MAO	0,953	230	139	49,2
40	5,0	TMA	0,076	30	NR ¹	NR ¹
41	6,9	TMA	0,232	67	137	53,4

Condições reacionais: Precursor NiL4, P_T eteno=4 bar, tolueno (V=30 mL), razão Al/Ni=400, solução de precursor em CH₂Cl₂, 30°C, 30 minutos;

¹ Análise Não Realizada.

O precursor NiL3, por sua vez, foi testado em apenas uma condição, conforme pode ser observado na Tabela XI. O polímero produzido apresentou elevada cristalinidade e T_m, o que condiz com os resultados obtidos para o precursor análogo NiL4. O precursor NiL3, após ser testado, foi utilizado na síntese do precursor H-NiL3. Entretanto o precursor H-NiL3 não foi ativo em nenhuma das condições reacionais testadas (conforme apresentado na Tabela XI). Somente no teste 45, após a adição do co-catalisador, observou-se a mudança de coloração do meio reacional. O sistema mudou, instantaneamente, de amarelo para azul escuro. A mudança de coloração do meio reacional indicou a formação das espécies ativas e o seu rápido desaparecimento sugere que estas tiveram curto tempo de duração, logo o polímero não foi obtido. Tipicamente, nos experimentos de polimerização, ocorre uma rápida mudança de coloração no meio reacional, e esta, é típica do complexo utilizado e pode variar conforme as condições reacionais. O mesmo fenômeno foi observado no teste realizado em meio homogêneo, porém a coloração azul persistiu durante todo o experimento e o polímero foi obtido.

Tabela XI: Varredura de testes catalíticos utilizando os precursores NiL3 e H-NiL3.

Teste	Precursor	Solvente	Al/Ni	Alquil	PE (g)	Atividade (kg PE mol Ni ⁻¹ h ⁻¹)	Tm (°C)	γ _c (%)
42	NiL3	Tolueno	700	MAO	0,60	328	132	60,0
43	H-NiL3	Tolueno	700	MAO	NR	NR	-	-
44 ^a	H-NiL3	Tolueno	700	TMA	NR	NR	-	-
45	H-NiL3	CH ₂ Cl ₂	700	EASC	NR	NR	-	-
46	H-NiL3	CH ₂ Cl ₂	200	EASC	NR	NR	-	-

Condições reacionais: V_T solvente = 30 mL, 30°C, P_T = 4 bar, 20 minutos;

Homogêneo- NiL3: 1 mL de solução em CH₂Cl₂ (5,7 μmol/mL);

Slurry- H-NiL3: Suspensão em 10 mL de solvente (79 mg-4,5 μmol);

a: P_T = 8 bar.

Uma explicação plausível para que o precursor H-NiL3 possa ter sido desativado ou perdido parcialmente atividade reside no fato de que há a possibilidade da ligação do complexo com o suporte nos dois pontos reativos de sua estrutura (hidroxilas), conforme apresentado na Figura 32.

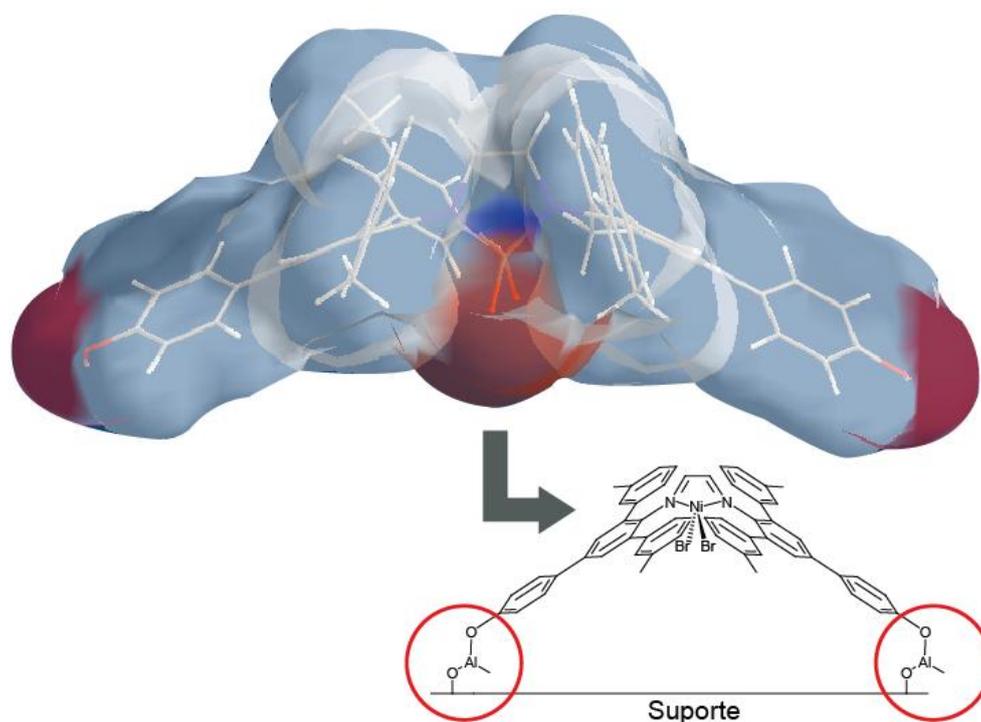
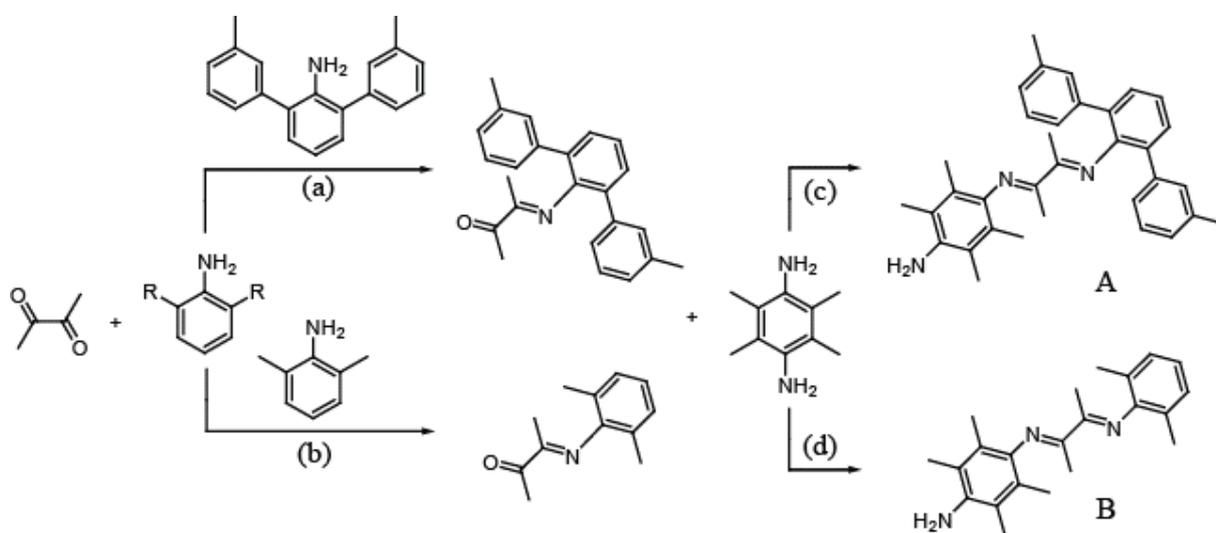


Figura 32: Possível desativação do precursor H-NiL3.

A presença das hidroxilas na molécula pode favorecer o fechamento do sítio ativo através da formação de duas ligações covalentes com o suporte, aproximando o metal da superfície, que por sua vez, bloqueia o acesso do monômero e do co-catalisador. A estrutura do complexo, simulada no Software Chem 3D ultra 8.0 (MM2, minimização de energia) apresenta a sua geometria. Pode ser observado que os grupos hidroxilas presentes no precursor apontam diretamente em apenas um dos hemisférios do plano horizontal da molécula, desta forma, é provável que o complexo possa estar ligado duplamente com o suporte e, como consequência, o sítio ativo possa permanecer latente durante a reação de polimerização.

4.9 LIGANTE L5 E PRECURSOR CATALÍTICO NiL5

O ligante não simétrico L5 foi concebido como uma tentativa de obter ligantes funcionalizados de forma facilitada e com apenas um ponto de ancoramento no complexo metálico. Inicialmente, optou-se por gerar uma monoimina, que pode ser obtida através da reação de formação de Base de Schiff entre a anilina (a) ou a anilina (b), ambas representadas no Esquema 23.

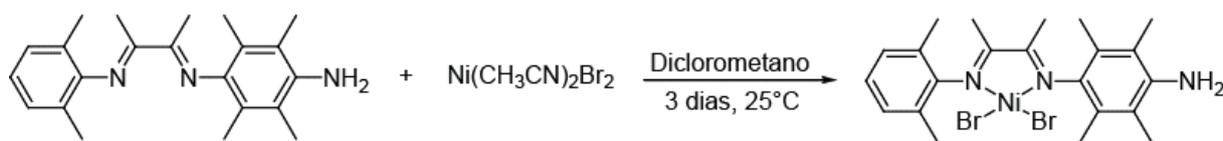


Esquema 23: Formação de monoiminas e diiminas a partir de diferentes anilinas 2,6 dissustituídas.

Ambas monoiminas foram obtidas, utilizando-se quantidades estequiométricas da anilina e da dicetona. A síntese das monoiminas está descrita nas seções 5.9.1 e 5.11.

A segunda etapa da reação foi a adição de uma anilina funcionalizada (2,3,5,6-tetrametil-fenilenodiamina) que pode ser obtida comercialmente. Como pode ser observado no Esquema 23, esperava-se a formação das diiminas não simétricas A e B. Entretanto, somente a diimina B foi obtida. Devido ao maior impedimento causado pela monoimina obtida pelo caminho (a), em nenhuma das condições testadas o produto foi formado com rendimentos consideráveis. A diimina B foi formada com rendimento de 40%. A monoimina obtida pelo caminho (b) foi nomeada como MIm1 e sua síntese está descrita na seção 5.9.1.

O precursor catalítico NiL5 foi preparado a partir do ligante L5 e do dibromo *bis*(acetonitrila)níquel (II), conforme apresentado no Esquema 24. A purificação deste precursor foi realizada a partir da lavagem com diclorometano seco, visto a baixa solubilidade do complexo neste solvente, enquanto o ligante, que foi adicionado em excesso, pode ser solubilizado e removido facilmente. O rendimento obtido para o complexo NiL5 foi de 92%.



Esquema 24: Síntese do precursor NiL5.

4.9.1 Caracterização da monoimina MIm1 e do L5

A caracterização da monoimina (MIm1) foi realizada por RMN de ^1H (anexado no final desta seção). Foram observados dois sinais na região entre 7,0 e 6,5 ppm respectivos aos hidrogênios presentes na anilina de partida (um dubleto e um tripleto), bem como os sinais para as metilas da anilina (δ em 1,90 ppm) e da dicetona (δ em 2,50 ppm para a metila ligada à carbonila e 1,71 ppm para metila ligada à imina).

O ligante L5 foi caracterizado por diferentes técnicas espectroscópicas, em virtude da sobreposição de sinais que dificultaram a elucidação da sua estrutura. No espectro de hidrogênio foi observada a sobreposição de dois sinais em um mesmo deslocamento químico e a integração destes sinais revelou a presença de nove hidrogênios, devido ao somatório de dois singletes, com integração de três e seis hidrogênios respectivamente. A fim de descobrir quais sinais estavam sobrepostos foram utilizados diferentes experimentos espectroscópicos como RMN de ^1H e ^{13}C , HSQC (*Heteronuclear single-quantum correlation spectroscopy*), NOESY (*Nuclear Overhauser effect spectroscopy*) e HMBC (*Heteronuclear multiple-bond*

correlation spectroscopy) e a partir destes experimentos foi possível elucidar a estrutura do ligante.

O experimento de ^{13}C possibilitou apontar os diferentes carbonos presentes na molécula (15 carbonos não equivalentes, conforme representado na Figura 33). Já o espectro de ^1H possibilitou a descoberta do tipo de sinal existentes e a distribuição dos hidrogênios na molécula. Porém, foi observada a sobreposição de sinais em 1,97 ppm, conforme pode ser observado na Figura 34. Esta sobreposição dificultou a elucidação da estrutura da molécula, visto que, com estes dois experimento não foi possível determinar quais foram os sinais que se sobrepuseram. Utilizou-se experimentos bidimensionais para elucidar a estrutura da molécula.

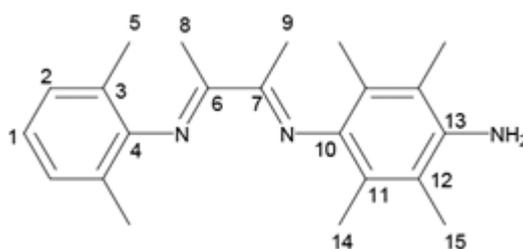


Figura 33: Estrutura do ligante L5 com os 15 carbonos não equivalentes representados.

O experimento de NOESY foi utilizado para avaliar os acoplamentos dipolares entre homonúcleos, como acoplamentos H-H intramoleculares (através do espaço). É útil para assinalar a conectividade entre os átomos da molécula e ajuda a confirmar a molécula tridimensionalmente. Foi observado neste experimento a interação espacial entre o hidrogênio presente no carbono 2 (d, 6,99 ppm) com os hidrogênios presentes no carbono 5 (s, 1,97 ppm). O singlete presente em 1,97 ppm é justamente aquele com integral maior do que a esperada, devido à sobreposição de sinais (a integração deste sinal aponta a presença de nove hidrogênios). Observando a molécula na Figura 33, e levando em consideração os dados obtidos por NOESY, podemos afirmar que a metila do carbono 5 faz parte deste sinal e integra com um total de seis hidrogênios. Os três hidrogênios complementares provêm de outra região da molécula (presumivelmente da metila presente no carbono 8 ou 9). Também foi observado no experimento de NOESY que os hidrogênios com deslocamento químico 2,12 ppm e 1,88 ppm também interagem espacialmente, logo podemos afirmar que estes sinais são respectivos às metilas 14 e 15, visto que são os últimos singletes que possuem integral correspondente a seis hidrogênios.

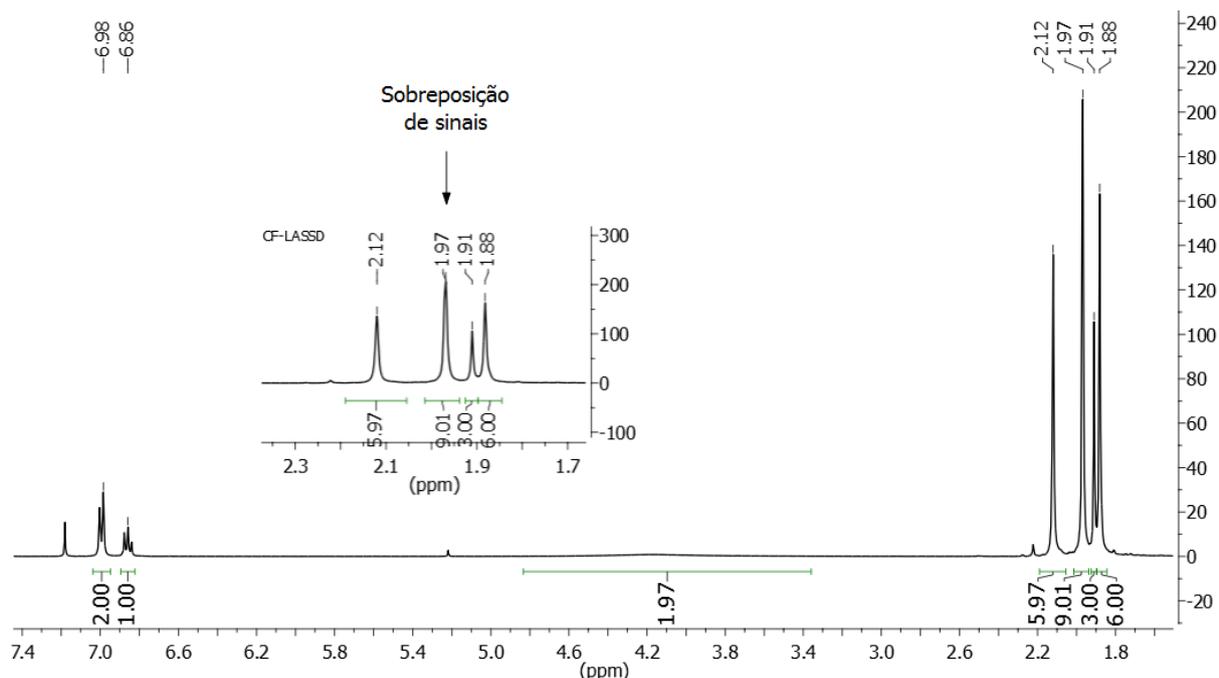


Figura 34: Espectro de RMN de ^1H do ligante L5.

O experimento de HSQC também foi realizado, como ferramenta complementar, pois permitiu observar a conectividade dos hidrogênios com seus respectivos carbonos, principalmente os hidrogênios presentes em 6,86 e 6,99 ppm do espectro de RMN de ^1H , os quais estão ligados aos carbonos em 122,10 e 126,87 ppm presentes no espectro de RMN de ^{13}C . Os sinais para as metilas e seus respectivos carbonos, devido à grande proximidade, não puderam ser diferenciados com clareza. Entretanto, esta técnica foi utilizada somente de forma complementar com a técnica de HMBC.

Já o experimento de HMBC auxiliou na detecção de correlações heteronucleares (carbono e hidrogênio) através das ligações (entre 2 e 4 ligações). Neste experimento foi possível avaliar como os hidrogênios e carbonos da molécula interagem entre si através das ligações. Ou seja, foi possível descobrir a relação entre um carbono separado de um hidrogênio por até quatro ligações de distância (acoplamento à distância). Através da avaliação do espectro de HMBC foi possível observar que o hidrogênio presente no carbono 1 da Figura 35 (122,10 ppm, conectividade descoberta por HSQC) se correlaciona com o carbono 3 (147,48 ppm), através de três ligações, e com o carbono 2 (126,87 ppm), através de duas ligações. Já o hidrogênio presente no carbono 2 (126,87 ppm), se correlaciona com o carbono 5 (16,79 ppm), através de três ligações, com o carbono 3 (duas ligações) e com o carbono 1 (duas ligações). Também foi possível observar a correlação entre os hidrogênios presentes na metila do carbono 9 (13,65 ppm) e o carbono 7 (167,43 ppm) através de duas

ligações e a correlação entre os hidrogênios presentes no carbono 8 (14,64 ppm) e o carbono 6 (167,61 ppm) através de duas ligações. Com essas informações foi possível determinar que os hidrogênios presentes no carbono 8 aparecem com mesmo deslocamento químico que os hidrogênios do carbono 5, totalizando a integração para nove hidrogênios no sinal de 1,97 ppm do espectro de RMN de ^1H . Portanto, os hidrogênios que aparecem sobrepostos são os das metilas provenientes da anilina (carbono 5) e os da metila da estrutura da dicetona de partida (carbono 8).

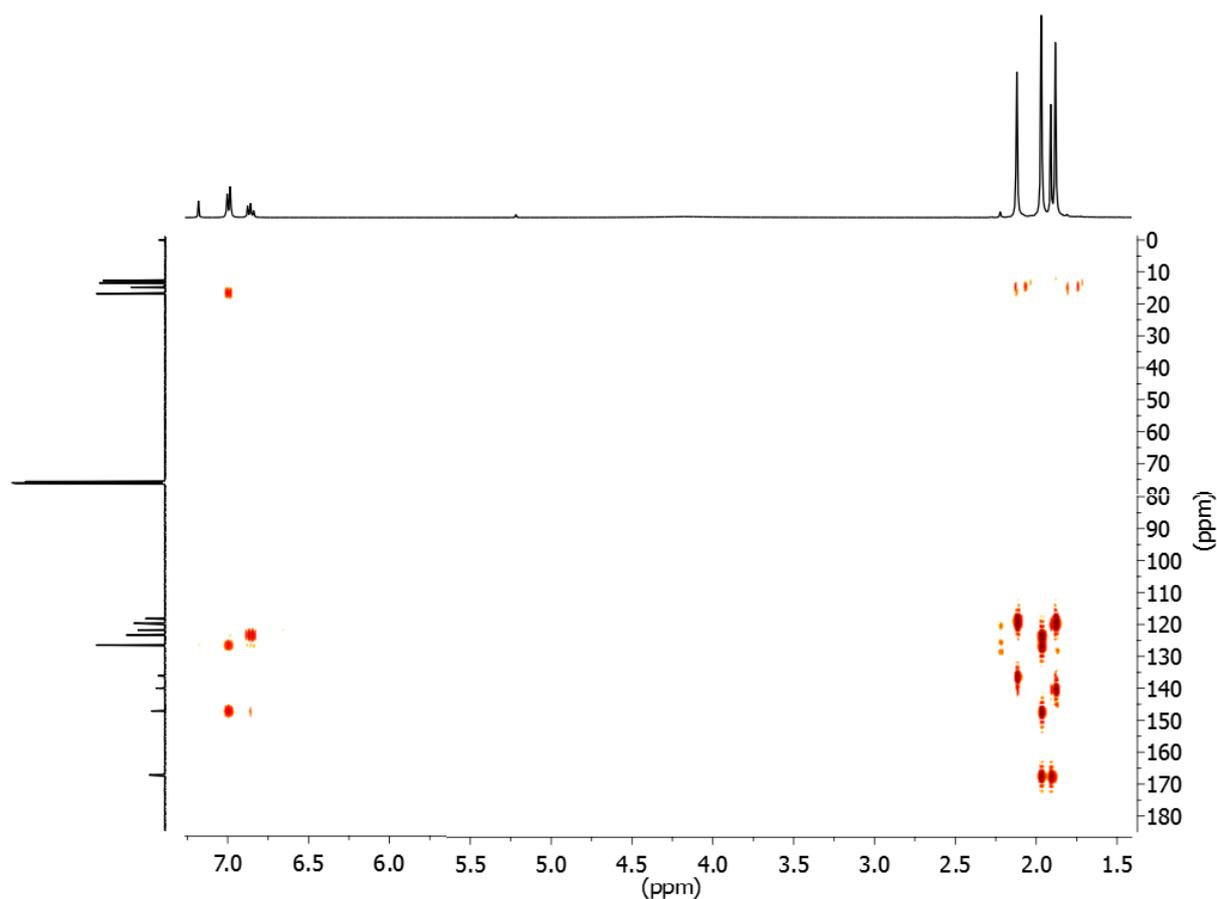


Figura 35: Espectro bidimensional obtido no experimento de HMBC para o ligante L5

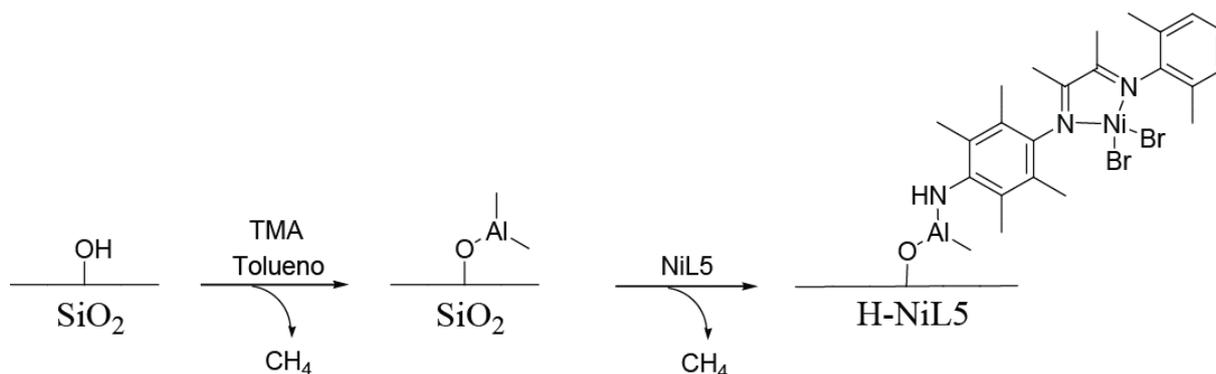
Monoimina (MIm1) RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 6,98 (d, $J = 7,4$ Hz, 2H), 6,89 (t, $J = 7,4$ Hz, 1H), 2,50 (s, 3H), 1,90 (s, 6 H) 1,71 (s, 3H).

Ligante L5 RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 6,99 (d, $J = 7,5$ Hz, 2H), 6,86 (t, $J = 7,5$ Hz, 1H), 4,18 (s, 2H), 2,12 (s, 6H), 1,97 (s, 9H), 1,91 (s, 3H), 1,88 (s, 6H).

Ligante L5 RMN de ^{13}C (101 MHz, CDCl_3 , TMS) δ (ppm) 167,61, 167,43, 147,48, 140,34, 136,41, 126,87, 123,69, 122,10, 120,02, 118,55, 16,79, 14,87, 14,81, 13,56, 12,72.

4.10 SÍNTESE E APLICAÇÃO DO PRECURSOR CATALÍTICO HETEROGÊNEO H-NiL5

O precursor catalítico heterogeneizado H-NiL5 foi obtido a partir da M-sílica (descrita na seção 5.2.2) e do complexo NiL5 conforme representado no Esquema 25. A solução imediatamente mudou de coloração após o início da reação (de preto para azul escuro). Provavelmente a mudança de coloração foi devido à presença de traços de alquilalumínio na sílica modificada que pode ter ativado parte do complexo. Observou-se, novamente, a descoloração total da solução o que indica o total ancoramento do complexo no suporte catalítico. O teor de níquel no sólido foi determinado por EAA e o teor de níquel encontrado foi de 106 $\mu\text{mol/g}$, exatamente o dobro do que era esperado (53 $\mu\text{mol/g}$). Novamente foi considerado que todo precursor que foi adicionado ao reator ficou ancorado e o valor de 53 $\mu\text{mol/g}$ foi utilizado nos cálculos razão Al/Ni e atividade.



Esquema 25: Imobilização do precursor H-NiL5 em sílica modificada.

Os testes catalíticos utilizando o precursor H-NiL5 estão representados na Tabela XII. Os testes 1 e 2 foram realizados em meio homogêneo a título de comparação. As condições reacionais dos testes catalíticos utilizando os precursores NiL5 e H-NiL5 não foram otimizadas.

Como pode ser observado, ambos os sistemas apresentaram elevada atividade catalítica. Conforme apresentado na Tabela XII, o sistema heterogeneizado apresentou praticamente a mesma atividade que o sistema que utilizou o precursor solúvel (comparação entre os sistemas 48 e 49). Os testes 50 e 51 foram realizados utilizando diferentes co-catalisadores e, surpreendentemente, o sistema dobrou a atividade catalítica nos dois testes realizados comparativamente ao teste 49. Os testes 52 e 54 foram realizados com maior pressão de eteno e mesmo com o aumento da razão Al/Ni para 1400 o sistema permaneceu

muito ativo (teste 52). Razões Al/Ni muito elevadas podem reduzir o Ni^{2+} para Ni^0 , levando a desativação do sistema. Mesmo a baixas razões o sistema manteve elevada atividade catalítica. Com relação à cristalinidade dos polímeros, foi observada baixa cristalinidade para os polímeros produzidos com o precursor em meio homogêneo e aumento da cristalinidade para os polímeros produzidos com o precursor heterogeneizado. O suporte exerce forte influência no processo de β -eliminação, levando a polímeros com menor teor de ramificações e mais cristalinos.⁹⁴ Estes dados obtidos fornecem indícios de que, de fato, o suporte está exercendo influência na microestrutura do polímero. Novamente, polímeros produzidos a temperaturas mais baixas apresentaram maior cristalinidade (teste 53), principalmente devido ao desfavorecimento da reação de β -eliminação (formação de ramificações na cadeia principal).

Tabela XII: Testes catalíticos utilizando o precursor catalítico heterogeneizado H-NiL5.

Teste	Precursor	T (°C)	P (bar)	Al/Ni	Alquil	m PE (g)	Atividade (kg PE mol Ni ⁻¹ h ⁻¹)	Tm (°C)	χ_c (%)
47	NiL5	30°C	4	300	TMA	1,79	2688	118	2,6
48	NiL5	20°C	4	1000	TMA	2,10	4200	121	7,3
49	H-NiL5	20°C	4	1000	TMA	1,52	3040	126	19,1
50	H-NiL5	20°C	4	1000	EASC	3,63	7260	121	30,4
51	H-NiL5	20°C	4	1000	MAO	3,74	7480	127	27,1
52	H-NiL5	30°C	6	1400	EASC	4,145	8290	126	19,1
53	H-NiL5	10°C	6	360	EASC	4,153	8306	131	47,0
54	H-NiL5	30°C	6	840	EASC	3,584	7168	126	7,6

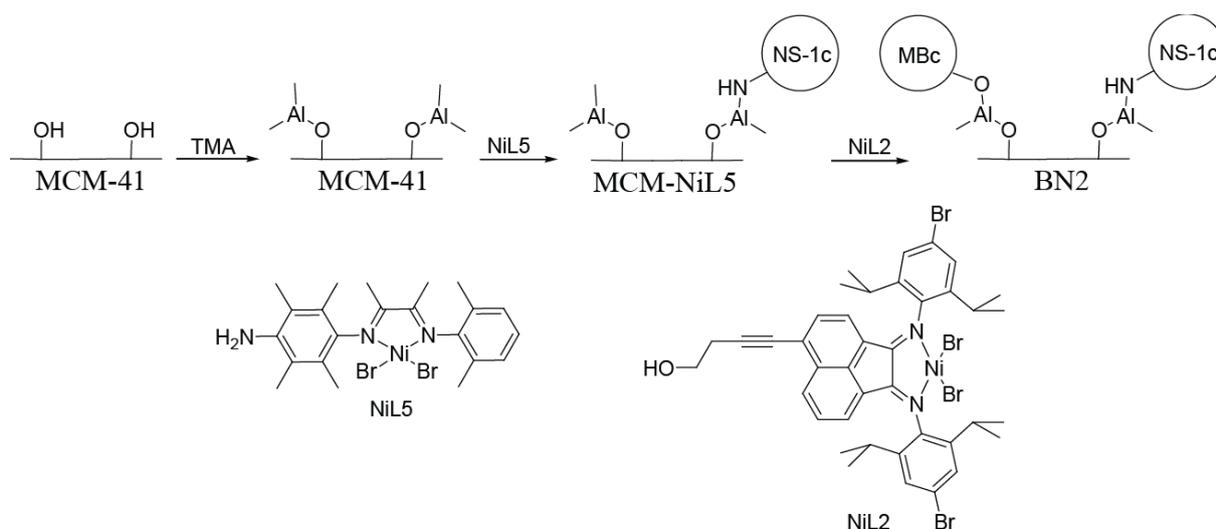
Condições reacionais: 50 mg de H-NiL5 (1,5 μmol)-suspensão em 10 mL de tolueno, V_T tolueno: 30 mL, 20 min.

O precursor H-NiL5 apresentou alguns dos melhores resultados em termo da atividade catalítica em todo o trabalho. Desta forma, o precursor H-NiL5 foi utilizado na síntese de um segundo precursor catalítico binário, juntamente com outro precursor desenvolvido neste trabalho.

4.11 SÍNTESE DO PRECURSOR CATALÍTICO BINÁRIO BN2

O segundo precursor catalítico binário foi preparado conforme apresentado na seção 5.10. Foram escolhidos dois precursores que apresentaram bons resultados, tanto em meio homogêneo como quando heterogeneizados, como é o caso dos precursores NiL2 e H-NiL2 ou NiL5 e H-NiL5 ou mesmo para o precursor NiL2 quando utilizado na síntese do primeiro precursor catalítico binário (BN1).

A preparação do segundo precursor binário seguiu a mesma dinâmica que o primeiro precursor binário. Inicialmente foi preparado um precursor heterogêneo simples, a partir da M-MCM (descrita na seção 5.2.1) e do precursor catalítico homogêneo NiL5 (descrito na seção 5.9.3). Logo em seguida, foi adicionado o segundo precursor catalítico, que no caso foi o precursor NiL2 (descrito na seção 5.5.5). A obtenção do precursor BN2 pode ser melhor compreendida a partir de Esquema 26.



Esquema 26: Representação da síntese do precursor BN2.

Ao contrário dos demais precursores apresentados, que foram preparados a partir da M-MCM, não ocorreu a descoloração total do meio reacional, o que é um forte indicativo de que todo precursor que estava em solução foi imobilizado na superfície do suporte. Inicialmente, era esperada um precursor heterogêneo simples com aproximadamente 20 μmol de níquel por grama de suporte, porém a análise de EAA de níquel confirmou que apenas 25,3% do níquel adicionado foi de fato ancorado ao suporte. Desta forma, o precursor homogêneo simples MCM- NiL5 (Esquema 26) apresentou uma proporção de apenas 5,1 μmol de níquel por grama de precursor heterogêneo.

Em seguida foi adicionado o segundo precursor (NiL2), conforme representado no Esquema 26, a fim de obter dois precursores ancorados em um mesmo suporte. Novamente não foi observada a descoloração total da solução, algo tipicamente observável para este tipo de imobilização. A análise por EAA apontou que apenas 10,8% dos originais 31,5 $\mu\text{mol/g}$ do níquel disponibilizados foi ancorado. Desta forma, o precursor BN2 conta com 5,1 $\mu\text{mol Ni/g}$ proveniente do primeiro precursor ancorado (NiL5) e 3,4 $\mu\text{mol Ni/g}$ proveniente do segundo precursor ancorado (NiL2), totalizando 8,5 $\mu\text{mol Ni/g}$ de precursor heterogêneo.

Por algum motivo não identificado a eficiência desse método, que se mostrou satisfatório para outros precursores, não foi a esperada, levando a um precursor com baixo teor de metal ancorado.

A grande desvantagem de trabalhar com precursores contendo baixos teores de metal imobilizado, como é o caso do precursor BN2, é a baixa proporção de polímero produzido frente à quantidade de suporte. Mesmo que a atividade catalítica do precursor ancorado seja alta, como no teste 57 da Tabela XIII, a quantidade de polímero produzido será baixa, devido ao reduzido número de espécies ativas. Desta forma, os precursores MCM-NiL5 e BN2, apesar das elevadas atividades (teste 55 da Tabela XIII, para o precursor MCM-NiL5 e teste 57, para o precursor BN2), apresentaram elevado teor de suporte no produto final (26% de suporte para o teste 56 e 8% para o teste 3).

Tabela XIII: Testes catalíticos para os precursores heterogêneos MCM-NiL5 e BN2.

Teste	Precursor	Razão Al/Ni	m PE+suporte (g)	m PE ¹ (g)	Atividade (kg PE mol Ni ⁻¹ h ⁻¹)
55	MCM-NiL5	2150	0,280	0,206	1626
56	MCM- NiL5	300	0,087	0,013	103
57	BN2	300	0,641	0,591	4123
58	BN2	700	0,516	0,466	3251

Condições reacionais: Pressão de eteno ($P_T = 4$ bar), alquilante (solução 10% v/v de EASC em tolueno), solvente tolueno, 20°C, 20 minutos.

MCM-NiL5 (74 mg, 0,38 μmol , suspensão em 10 mL tolueno), V_T de solvente (30 mL);

BN2 (50 mg, 0,43 μmol , suspensão em 10 mL tolueno), V_T de solvente (30 mL);

1: Massa de PE puro (desconsiderando a massa de catalisador heterogêneo de partida).

Conforme pode ser observado na Tabela XIII, o teste 1 foi efetuado a uma razão Al/Ni bem elevada, que geralmente não é empregada para os sistemas catalíticos de níquel, principalmente por essas condições aumentar a possibilidade de desativação das espécies catalíticas por redução a Ni⁰, entretanto este teste foi realizado antes dos resultados de EAA apontarem baixíssimos teores de níquel ancorado. Com os resultados de EAA foi possível

ajustar as razões Al/Ni para os valores tipicamente utilizados neste trabalho (300 e 700). Como pode ser observado na Tabela XIII (teste 56) a razão de 300 não apresentou um bom resultado para o precursor MCM-NiL5, possivelmente a baixa concentração de alquilante somado ao efeito da diluição no meio reacional levaram a um precursor quase que inativo. Como o precursor MCM-NiL5 foi preparado em pequena quantidade e parte deste foi utilizado na sua caracterização e na síntese do precursor BN2 não foi possível realizar mais experimentos para testar outras condições. Fica claro, entretanto, que o precursor foi ativo, apesar de não ter sido testado em uma condição ótima (teste 55, Tabela XIII).

O precursor BN2, por sua vez, apresentou boa atividade catalítica nas duas condições testadas, principalmente para a razão Al/Ni de 300. Cabe destacar que os resultados são bem parecidos e que este precursor foi ativo mesmo com teores de níquel extremamente baixos.

4.11.1 Microestrutura dos polímeros produzidos a partir do precursor catalítico BN2

A microestrutura dos polímeros obtidos foi determinada, conforme foi descrito na seção 4.6.3, através da técnica de RMN de ^{13}C . O polímero produzido a partir do precursor heterogêneo simples MCM-NiL5, conforme pode ser observado na Tabela XIV (teste 55), apresentou baixa tendência a formar ramificações. Isso está de acordo com o que é observado na literatura, onde os precursores menos volumosos (metilas neste caso) exibem a propriedade de bloquear as regiões axiais de forma mais efetiva, ao passo que ligantes mais volumosos, devido à grande repulsão entre os grupos, acabam por se afastar das regiões axiais, gerando menor bloqueio e facilitando a reação de β -eliminação.⁵³

Um resultado curioso, entretanto, ocorreu para o precursor BN2. Esperava-se que a parcela de ramificações para este precursor fosse maior e mais variada do que a do precursor simples (MCM-NiL5), visto que o segundo precursor seria responsável por produzir cadeias com maior grau de ramificações, principalmente ramificações do tipo metila e ramificações mais longas em menor proporção. Entretanto, ocorreu justamente o contrário. A taxa de formação de ramificações caiu ainda mais (Tabela XIV, comparação entre teste 55 e teste 58).

Somente com o resultado da análise de RMN de ^{13}C não é possível afirmar que o segundo precursor permaneceu inativo durante o experimento e por essa razão a ausência de outros tipos de ramificações. A atividade catalítica para o precursor binário foi bem maior que a do precursor simples, fato que pode indicar que o segundo precursor de fato deve ter sido ativado durante a reação. Entretanto, faltam dados para poder afirmar solidamente acerca destes resultados parciais obtidos.

Tabela XIV: Microestrutura dos polímeros obtidos a partir dos precursores heterogêneos MCM-NiL5 e BN2.

Teste	Precursor catalítico	% R ^b	Ramificações/10 ³ carbonos (%)						Total
			Metil	Etil	Propil	Butil	Amil	n >5	
55 ¹	MCM-NiL5	0,80	4,0 (100)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	4,0 (100)
30 ²	H-NiL1	11,48	43,5 (75,7)	1,4 (2,4)	1,0 (1,7)	6,3 (11,0)	2,1 (3,6)	3,2 (5,6)	57,5 (100)
58 ¹	BN2	0,46	2,3 (100)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	0 (0)	2,3 (100)

1: Polímeros obtidos conforme as condições reacionais representadas na Tabela XIII.

2: Polímero obtido conforme as condições reacionais representadas na Tabela VII.

A análise de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) a que estas e outras amostras deste trabalho serão submetidas poderá distinguir se existem duas populações distintas de cadeias poliméricas para o precursor BN2. Desta forma poderá ser avaliado se ambos precursores foram ativos no experimento testado.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 SECAGEM E PURIFICAÇÃO DE SOLVENTES

5.1.1 Tolueno e tetrahidrofurano (THF)

Os solventes tolueno e THF foram secos (para a remoção de traços de água) e destilados com sódio metálico e benzofenona (indicador) e recolhidos e armazenados sob argônio.

5.1.2 Acetonitrila e diclorometano

Estes solventes foram secos após a adição de pentóxido de fósforo. A mistura pentóxido de fósforo e os solventes permaneceram sob agitação em atmosfera inerte durante 24 horas e, em seguida, foram destilados e armazenados sob atmosfera inerte.

5.1.3 Etanol

O solvente etanol foi seco após a adição de sais anidros como o sulfato de sódio ou de magnésio, seguido de destilação. O solvente foi mantido sob atmosfera inerte.

5.2 SUPORTES CATALÍTICOS UTILIZADOS, TRATAMENTOS TÉRMICOS E QUÍMICOS

5.2.1 Tratamento da MCM-41

A MCM-41 foi pré-tratada a 300°C por 30 horas (aproximadamente 4 g de material). Em seguida, uma parcela de 1,62 g do material pré-tratado foi adicionado a um frasco Schlenk. Foram adicionados 10 mL de tolueno seco para criar uma suspensão com o sólido. Em seguida o suporte foi tratado quimicamente com solução de TMA na proporção de 20 mmol de TMA/g de suporte. Preparou-se uma solução de TMA (3,15 mL de TMA diluído em 10 mL de tolueno seco) a qual foi adicionada cuidadosamente no frasco que continha a suspensão de MCM-41. A reação ocorreu por 48 horas a 25°C. Ao final da reação, a suspensão foi transferida para um funil Schlenk (próprio para filtração em atmosfera inerte) e foi filtrada. O sólido foi lavado com 4 alíquotas de tolueno seco (4x10 mL), seco a pressão

reduzida e armazenado sob atmosfera inerte. Obteve-se 1,98 g do suporte modificado com TMA o qual foi nomeado M-MCM. A M-MCM foi utilizada na síntese dos precursores catalíticos heterogeneizados nas seções 5.5.6 e 4.2 e do precursor catalítico binário na seção 5.6.1.

5.2.2 Tratamento da sílica

Sílica comercial (Fumed Silica, CAS number: 112945-52-5) foi utilizada como suporte catalítico para diversos precursores catalíticos utilizados (devidamente indicado na descrição de síntese dos precursores catalíticos heterogêneos). A escolha deste material se deve pela alta área específica, baixa granulometria e grande disponibilidade.

Inicialmente a sílica foi pré-tratada a pressão reduzida e aquecida a 120°C durante 12 horas para remoção de água adsorvida. Após o pré-tratamento, pesou-se aproximadamente 4 g de sílica em um frasco do tipo Schlenk de 125 mL e 85 mL de tolueno seco. Preparou-se uma solução de TMA diluída em tolueno seco (6 mL de TMA e 25 mL de tolueno) a qual foi adicionada ao frasco contendo a suspensão com sílica. Adicionou-se também uma barra magnética para promover a agitação da suspensão. Observou-se forte liberação de metano. Um borbulhador foi utilizado a fim de controlar o desprendimento do gás. Assim que diminuiu a liberação de metano o conjunto foi levado a um banho de óleo onde permaneceu sob agitação por 18 horas a 40°C.

Após o final da reação, formou-se um gel muito viscoso, o qual não foi tratado da maneira convencional (filtração e lavagem com solvente em atmosfera inerte). Não foi possível remover o solvente e o excesso de TMA por filtração devido à formação de um gel. Desta forma, evaporou-se o solvente e o excesso de TMA a pressão reduzida (tanto o solvente como o TMA foram condensados em nitrogênio líquido em um pré-trap e, em seguida, reagiu-se cuidadosamente o TMA com etanol). Após a evaporação do solvente e do TMA, obteve-se um sólido branco que foi nomeado M-sílica. A M-sílica foi armazenada em um frasco Schlenk sob argônio e foi utilizada para a imobilização dos diversos precursores sintetizados nas seções seguintes.

5.3 SÍNTESE DO DIBROMO *bis*(ACETONITRILA)NÍQUEL (II) ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{Br}_2$)

A síntese dos precursores utilizados neste trabalho foi realizada através da coordenação do ligante desejado com o dibromo *bis*(acetonitrila)níquel (II).⁹⁵ Este aduto foi

preparado pois é um excelente precursor para a síntese de complexos metálicos de níquel. Em um balão de 500 mL foram adicionados 20 mmol de brometo de níquel (II) e 220 mL de acetonitrila seca. A reação foi aquecida até a temperatura de refluxo e permaneceu durante 4 horas sob atmosfera inerte. Formou-se um sólido amarelo e a solução adquiriu tonalidade azulada muito forte. O produto sólido foi separado por filtração em um funil do tipo Schlenk e foi lavado cinco vezes com 15 mL de acetonitrila seca. Após, o aduto de níquel foi seco a pressão reduzida por alguns minutos e, então, a secagem prosseguiu sob fluxo de argônio até a invariabilidade de massa.

5.4 SÍNTESE DO LIGANTE L1, PRECURSOR CATALÍTICO NiL1 E PRECURSOR CATALÍTICO HETEROGENEIZADO H-NiL1

5.4.1 Síntese do ligante L1

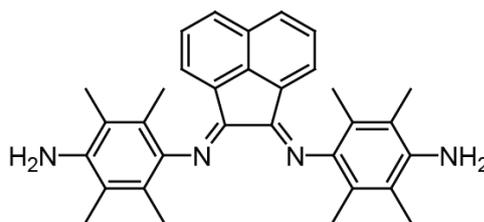


Figura 36: Estrutura do Ligante L1.

Em um balão de duas bocas de 125 mL foram adicionados 0,546 g de acenafteñoquinona (3 mmol), 20 mL de tolueno, 3 gotas de ácido sulfúrico concentrado e uma barra magnética. Ao balão foram acoplados um condensador e um funil de adição contendo a 1,4-tetrametilaniлина (1,803 g, 10,98 mmol-3,66 equivalentes) dissolvida em 20 mL de tolueno. O sistema foi levado a um banho de óleo de silicone e o balão foi aquecido à temperatura de refluxo sob agitação. A diamina foi adicionada, gota-a-gota, até a total adição. A solução imediatamente começou a adquirir coloração roxa. A reação permaneceu durante 3 horas após o término da adição.

Ao final da reação a solução foi filtrada, ainda quente, para remoção de resíduos sólidos insolúveis. O solvente foi removido à pressão reduzida e foi obtido um sólido roxo escuro. Ao produto bruto foram adicionados 60 mL de acetato de etila e 120 mL de hexano. A mistura foi agitada durante 10 minutos e, em seguida, foi levada a um refrigerador a -17°C, onde permaneceu durante a noite. O produto precipitado foi separado da solução e lavado com

hexano gelado (3x10 mL). O rendimento da reação foi de 75% e o produto, representado na Figura 36, foi caracterizado por RMN de ^1H .

5.4.2 Síntese do precursor catalítico NiL1

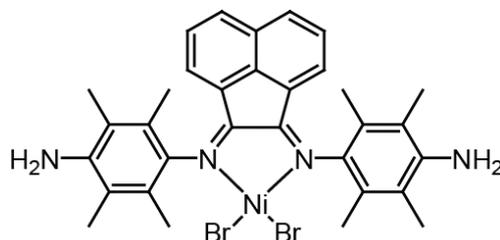


Figura 37: Estrutura do Precursor NiL1.

O ligante L1 0,704 g (1,486 mmol) e 0,424 g de aduto de dibromo *bis*(acetonitrila)níquel (II) (1,412 mmol-0,95 equivalentes) foram pesados em um Schlenk de 125 mL. Adicionou-se 30 mL de diclorometano seco e uma barra magnética para promover agitação. A reação permaneceu sob agitação durante 3 dias a 25°C.

Ao final da reação de complexação, evaporou-se o solvente a pressão reduzida. O sólido preto formado foi lavado com éter etílico seco (4x10 mL) em um funil Schlenk com placa porosa (o éter adquire a coloração original do ligante). Logo em seguida o sólido foi seco a pressão reduzida e armazenado sob argônio. O precursor catalítico, representado na Figura 37, foi obtido com rendimento de 70%.

5.4.3 Síntese do precursor catalítico heterogêneo H-NiL1

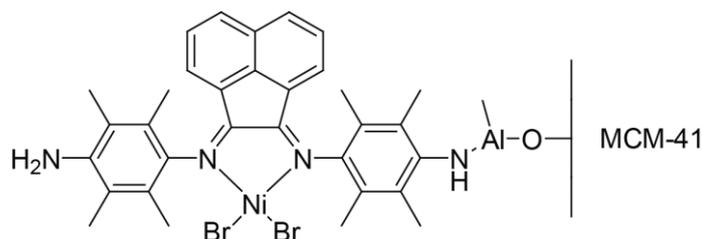


Figura 38: Precursor NiL1 ancorado na sílica mesoporosa MCM-41.

Em um Schlenk de 125 mL foram pesados 1,07 g de M-MCM. Em um segundo Schlenk foi pesado o complexo NiL1 (33 μmol , 23,7 mg ou 31 $\mu\text{mol/g}$). Adicionou-se 10 mL de diclorometano seco ao frasco contendo o suporte e 4 mL no frasco contendo o complexo. A solução de complexo foi adicionada ao reator e o frasco foi lavado com 4 mL de

diclorometano seco. A reação permaneceu por 2 dias sob agitação a 25°C. Observou-se, ao final da reação, descolorimento total da solução de preto para incolor. A suspensão foi transferida para um funil Schlenk com placa porosa e o sólido foi lavado com diclorometano seco sob argônio (3x5mL). O sólido foi seco a pressão reduzida e armazenado sob argônio. Obteve-se 0,915 g de precursor heterogeneizado H-NiL1 (representado na Figura 38).

5.5 SÍNTESE DO LIGANTE L2, DO PRECURSOR CATALÍTICO NiL2 E DO PRECURSOR CATALÍTICO HETEROGENEIZADO H-NiL2

5.5.1 Síntese da 4-bromo-acenaftenoquinona

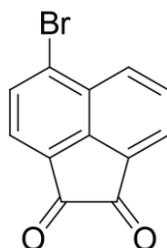


Figura 39: Estrutura da 4-bromo-acenaftenoquinona.

Em um balão de duas bocas (250 mL) foram acoplados um condensador e um funil de adição contendo bromo molecular (7,2 mL-140 mmol). A acenaftenoquinona foi adicionada diretamente ao balão (3,640 g). O sistema foi aquecido em um banho de óleo de silicone a 75°C. Em seguida, o bromo foi adicionado, gota a gota, e a reação permaneceu por 2,5 horas nesta temperatura ao final da adição. Após o término da reação, deixou-se o sistema resfriar até a temperatura ambiente. Foram adicionados 20 mL de água destilada, seguido por arrefecimento em banho de gelo e agitação magnética. Preparou-se 30 mL de solução saturada de bissulfito de sódio (NaHSO₃) que foi adicionada, aos poucos, diretamente ao balão. O precipitado formado foi separado por filtração em funil de Büchner e lavado com água destilada (4x20 mL). O produto bruto foi diluído em tolueno fervente (150 mL) e seco com sulfato de magnésio anidro (Mg₂SO₄). O agente secante foi removido por filtração e o filtrado foi concentrado até metade do volume original em um evaporador rotatório. A solução final foi adicionada a um frasco Erlenmeyer de 250 mL, imerso em um reservatório contendo água fervente (750 mL). Permitiu-se que o sistema resfriasse lentamente até a temperatura ambiente e permaneceu assim por 12 horas adicionais. O produto, representado na Figura 39, cristalizou-se na forma de pequenas agulhas de coloração amarelada e os cristais formados

foram separados da água mãe e lavados com hexano. Repetiu-se o processo de redução de volume para uma nova cristalização. Foram obtidos 3,651 g e 0,832 g na primeira e segunda cristalização respectivamente, totalizando 86% de rendimento. O produto foi analisado por RMN de ^1H e DRX-mc.

5.5.2 Síntese da 4-(3-butin-1-ol)-acenaftenoquinona

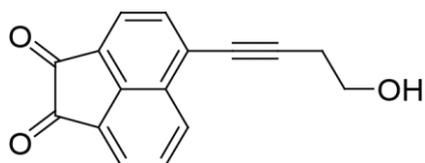


Figura 40: Acenaftenoquinona modificada com butin-1-ol.

Inicialmente foi preparada uma mistura de solventes (trietilamina e THF (1:1) v/v) a qual foi desaerada borbulhando-se argônio por aproximadamente 20 minutos para a remoção de oxigênio. Em seguida, pesou-se 2,609 g (10 mmol) de 4-bromo-acenaftenoquinona diretamente em um reator do tipo Schlenk (50 mL com torneira agulha com rosca). O catalisador cloreto de *bis*(trifenilfosfina)paládio(II) (1 mol %, 65 mg) e o iodeto de cobre (2 mol %, 38 mg) também foram adicionados diretamente ao reator. Logo após, o sistema foi mantido a pressão reduzida por 15 minutos, seguido por vácuo-argônio três vezes. O butin-1-ol (1,402 g, 20 mmol), por ser um líquido, foi pesado separadamente em um Schlenk e logo após a sua adição foi realizado vácuo-argônio três vezes. O butin-1-ol foi adicionado ao reator com o auxílio de uma seringa e o Schlenk que o continha foi lavado consecutivamente com duas alíquotas de 10 mL da mistura de solventes as quais foram adicionadas ao reator. Após a adição de todos os reagentes e de uma barra magnética, o reator foi lacrado e permaneceu em um banho de óleo de silicone a 45°C por 24 horas sob agitação.

Após o término da reação, formou-se um precipitado amarelo o qual foi dissolvido após a adição de 30 mL de diclorometano. O líquido reacional foi filtrado em uma coluna contendo Celite[®] a fim de reter o paládio metálico e sais de trietilamina formados. A coluna foi eluída com diclorometano para remover todo o produto. Os solventes foram removidos a pressão reduzida, seguida por secagem a vácuo com aquecimento (60°C) durante 6 horas. O sólido amarelo obtido foi dissolvido em diclorometano, adicionado a um funil de separação contendo 20 mL de água destilada. Lavou-se a fase orgânica com água três vezes. A fase orgânica foi separada da aquosa, seca com sulfato de sódio anidro, filtrada e o solvente removido a pressão reduzida. O produto seco foi adicionado a um frasco Erlenmeyer de 125

mL e foram adicionados 60 mL de etanol. O produto foi solubilizado a quente e concentrado até, aproximadamente, 50 mL de solução (solução começou a turvar). Desligou-se o aquecimento para o sistema refrigerar lentamente e manteve-se por 12 horas a temperatura ambiente. O produto, representado na Figura 40, foi obtido como pequenos cristais amarelo-escuro na forma de agulhas. O rendimento para esta reação foi de 40-60% e o produto foi caracterizado por RMN de ^1H .

5.5.3 Síntese da 4-bromo-2,6-diisopropilanilina

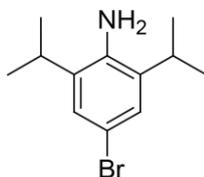


Figura 41: 4-bromo-2,6-diisopropilanilina.

Em um balão de fundo redondo de 125 mL foram adicionados 9,4 mL de 2,6-diisopropilanilina (50 mmol, 92%) e 50 mL de uma mistura de metanol e diclorometano (1:1 v/v). Foi acoplado ao balão um funil de adição contendo bromo molecular (2,6 mL) dissolvido em 25 mL da mistura de solventes. A solução de bromo foi adicionada gota a gota enquanto o balão permaneceu em um banho de gelo. Após a adição total do bromo a reação prosseguiu a temperatura ambiente por 16 horas. Ao final da reação o volume reacional foi reduzido à metade a pressão reduzida. Foram adicionados 100 mL de hexano e o sistema foi aquecido para solubilização total do sólido formado. O volume foi novamente reduzido (aproximadamente 40 mL) em evaporador rotatório. Deixou-se o sistema resfriar lentamente e o sólido branco formado foi removido da solução por filtração. O precipitado foi lavado com cinco alíquotas (8 mL) de hexano/diclorometano gelado (85/15 v/v) e 2 alíquotas de diclorometano gelado (10 mL). O sólido foi novamente solubilizado a quente em 100 mL da mistura hexano/diclorometano (85/15 v/v). Após nova precipitação o sólido foi removido da solução por filtração e lavado com duas alíquotas (5 mL) de diclorometano gelado. O sal de amina obtido foi seco a pressão reduzida até invariabilidade de massa. A amina livre foi obtida após a neutralização do sal de amina obtido com solução aquosa de hidróxido de sódio. Parte do sal obtido (19,43 mmol, 6,510 g) foi adicionado a uma mistura de diclorometano (20 mL) e solução 1 mol/L de NaOH (20 mL). A mistura permaneceu sob agitação magnética por 20 minutos. Em seguida, separou-se a fase orgânica e a fase aquosa foi extraída com 3

alíquotas de (10 mL) de diclorometano. As fases orgânicas foram combinadas, secas com sulfato de magnésio, filtradas e o solvente removido a pressão reduzida. O produto final, representado na Figura 41, foi obtido na forma de um óleo viscoso e levemente rosado com 65% de rendimento e foi caracterizado por RMN de ^1H .

5.5.4 Síntese do ligante L2

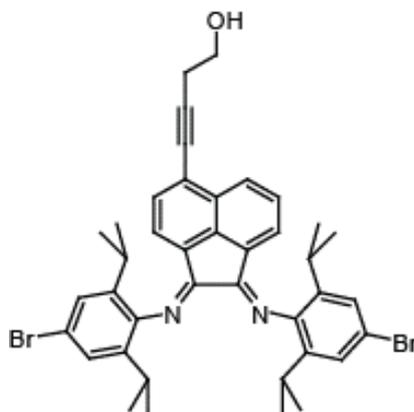


Figura 42: Estrutura do Ligante L2.

Em um Schlenk com torneira agulha foram adicionados 0,440 g (1,758 mmol) de 4-(3-butin-1-ol)-acenaftenoquinona e 1,576 g (4,676 mmol, 3,5 equivalentes) de 4-bromo-2,6-diisopropilanilina. Logo em seguida, foram adicionados 2g de sulfato de magnésio, 40 mL de etanol seco e, por fim, 0,1 mL de ácido fórmico. O Schlenk foi lacrado e levado a um banho de óleo de silicone onde a mistura reacional permaneceu sob agitação por 72 horas a 65°C. O líquido reacional mudou de coloração ao longo da reação de amarelo para castanho avermelhado. Ao final da reação, o sulfato de magnésio foi removido por filtração. O líquido reacional foi removido à pressão reduzida. Obteve-se um óleo viscoso castanho avermelhado. O ligante, representado na Figura 42, foi precipitado após a adição de hexano. O produto sólido foi triturado e o solvente contendo impurezas e reagentes em excesso foi removido com o auxílio de uma seringa. O produto sólido foi lavado novamente com duas alíquotas de hexano quente (2x10 mL, hexano fervente). Por último, o produto foi lavado com 10 mL de uma mistura de hexano/acetato de etila (85/15 v/v). O produto permaneceu sob agitação com a mistura de solventes durante 12 horas. O solvente foi removido novamente e o produto sólido foi seco a pressão reduzida. O rendimento da reação foi 45% e o produto foi caracterizado por RMN de ^1H .

5.5.5 Síntese do precursor catalítico NiL2

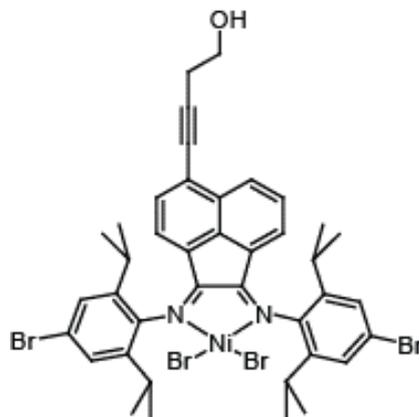


Figura 43: Estrutura do complexo NiL2.

Em um tubo do tipo Schlenk de 125 mL sob argônio foram adicionados 426 mg de ligante L2 (0,6 mmol) e 1,1 equivalentes de aduto de dibromo *bis*(acetonitrila)níquel (II) (0,66 mmol, 198 mg). Em seguida, foram adicionados 25 mL de diclorometano seco. A solução, inicialmente alaranjada, começou a adquirir coloração alaranjado escuro durante a reação. A reação permaneceu sob agitação durante 3 dias à temperatura ambiente. Ao final da reação, o líquido foi removido por filtração em atmosfera inerte e o resíduo restante no filtro foi lavado com duas alíquotas de diclorometano seco (2x5 mL). O líquido contendo o produto foi concentrado a pressão reduzida em um frasco Schlenk até restar, aproximadamente, 5 mL de solução concentrada. Em seguida, foram adicionados 20 mL de hexano seco (lentamente até formar duas fases). O Schlenk foi levado a um freezer (-18°C) durante a noite. Após a precipitação do produto, o solvente foi removido com o auxílio de uma seringa e o produto foi lavado com duas alíquotas (5 mL) de uma mistura de hexano e diclorometano (90:10). O sólido foi seco a pressão reduzida e armazenado sob argônio. O precursor catalítico NiL2, representado na Figura 43, foi obtido com rendimento de 85%.

5.5.6 Síntese do precursor catalítico heterogeneizado H-NiL2

Em um Schlenk de 125 mL, sob argônio, foram pesados 1,98 g de M-MCM (obtida seguindo a descrição apresentada na seção 5.2.1) e foram adicionados 10 mL de diclorometano seco, a fim de criar uma suspensão com o suporte. Em um segundo Schlenk foram pesados 57 mg de precursor NiL2 (60,3 μ mol, ou seja, 30 μ mol/g de suporte) e dissolvidos com diclorometano (10 mL). A solução de complexo foi adicionada ao frasco contendo o suporte. O frasco do complexo foi lavado com 10 mL de diclorometano seco que

também foram adicionados ao reator. A suspensão permaneceu sob agitação durante 2 dias a 25°C. Ao final da reação foi observado o descolorimento da solução (laranja escuro-laranja claro), indicando que grande parte do complexo foi ancorada (conforme representado na Figura 44). O sólido foi separado por filtração em funil Schlenk com placa porosa e lavado com diclorometano seco (3x10 mL). Após a lavagem, foi seco a pressão reduzida e armazenado sob argônio. Obteve-se 1,82 g de H-NiL2 o qual foi utilizado para a síntese do precursor catalítico binário 1 (seção 5.6.1) e nas reações de polimerização. O teor de níquel foi determinado por EAA.

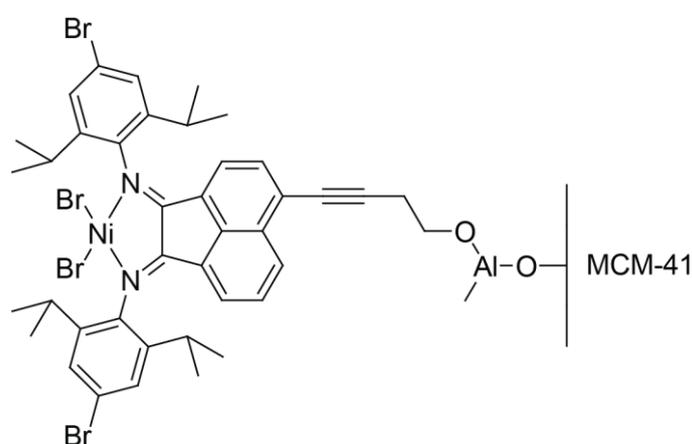


Figura 44: Precursor NiL2 imobilizado na MCM-41 (H-NiL2).

5.6 SÍNTESE DO PRECURSOR CATALÍTICO BINÁRIO 1 (BN1)

5.6.1 Síntese do precursor catalítico Binário (BN1)

O precursor BN1, representado na Figura 45, foi preparado a partir do precursor H-NiL2 ao qual foi adicionado o segundo precursor catalítico (NiL1). Em Schlenk de 125 mL sob argônio foram adicionados 0,627 g de H-NiL2 e 4 mL de diclorometano seco para criar uma suspensão. Em um segundo Schlenk foram adicionados 15,4 mg de precursor NiL1 (22 $\mu\text{mol Ni/g}$) e 4 mL de diclorometano seco. Após a diluição o complexo NiL1 foi adicionado à suspensão de catalisador H-NiL2. O frasco do complexo foi lavado com 4 mL de diclorometano e novamente adicionado à suspensão. A suspensão permaneceu sob agitação durante dois dias e após, foi separado por filtração em funil Schlenk e lavado com diclorometano seco sob argônio (3x4 mL). Foram obtidos 0,583 g de precursor catalítico BN1 (Figura 45). Precursor final foi sintetizado com teor aproximado de 42% de precursor NiL1 e 58% de precursor NiL2.

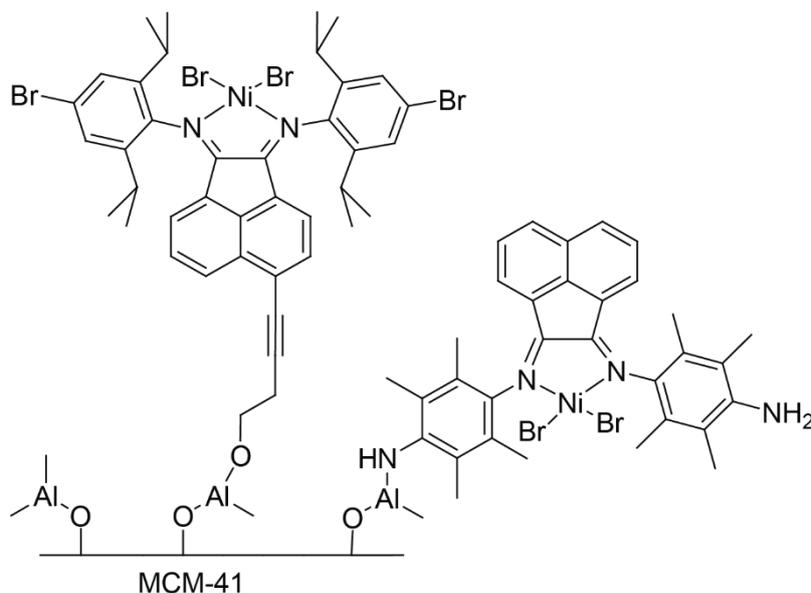


Figura 45: Precursor BN1.

5.7 REAÇÃO PARA OBTENÇÃO DE GLIOXAL MONOMÉRICO

O glicoxal é comercialmente obtido na forma de solução aquosa. Por sua elevada reatividade o glicoxal reage com a água para formar oligômeros solúveis. Estes oligômeros são consideravelmente menos reativos comparativamente ao glicoxal monomérico. Desta forma, descreve-se nesta seção o procedimento para obtenção de glicoxal monomérico a partir de uma solução aquosa de glicoxal 40%. Inicialmente pesou-se 6 g de solução aquosa de glicoxal em um Schlenk de 125 mL e, em seguida, evaporou-se a água a pressão reduzida com leve aquecimento. Obteve-se um sólido branco com aspecto vítreo e higroscópico após a secagem. O sólido foi mantido sob argônio e raspado das paredes (para ficar no fundo do Schlenk). Pesou-se 6 g de P_2O_5 e adicionou-se ao Schlenk contendo o glicoxal anidro. Ambos os sólidos foram bem misturados com o auxílio de uma espátula a fim de manter a mistura bem homogênea. Montou-se um sistema com o Schlenk contendo a mistura a um Schlenk vazio de 50 mL através de um tubo de vidro em formato de “U” com juntas esmerilhadas. O frasco menor foi mergulhado em nitrogênio líquido a fim de condensar o glicoxal monomérico gerado. A reação foi iniciada ao aquecer a mistura sólida com um soprador térmico. Rapidamente a mistura sólida começa a ficar preta e a gerar vapor verde claro, o qual percorre o tubo e condensa no segundo frasco. O processo termina quando todo o sólido ficar preto e não se observar a evolução de gás no primeiro frasco. O sólido verde deve ser manuseado com cuidado pois é extremamente volátil a temperatura ambiente, porém pode ser

armazenado em refrigerador em um Schlenk sob atmosfera inerte. Obteve-se 1,67 g de produto, 69% de rendimento.

5.8 SÍNTESE DO LIGANTE L3 E DO PRECURSOR CATALÍTICO NiL3

Nesta seção será apresentada a descrição da funcionalização do ligante obtido por Rieger e colaboradores,^{39,40} bem como a síntese dos reagentes, do ligante e do precursor catalítico. O ligante obtido foi denominado L3 e o precursor catalítico foi denominado NiL3. As seguintes seções apresentam a síntese de reagentes necessários para a síntese do ligante (seção 5.8.6) e do catalisador utilizado na reação de acoplamento de Suzuki (seção 5.8.2). As demais seções apresentam a síntese da amina de Rieger ou terfenilnilina (seção 5.8.3), bem como a sua funcionalização (seções 5.8.4 e 5.8.5), a síntese do ligante modificado (seção 5.8.6) e do precursor catalítico (seção 5.8.7).

5.8.1 Síntese do ácido 3-metil-fenilborônico

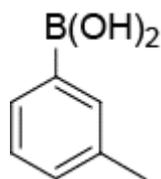


Figura 46: Estrutura do ácido 3-metil-fenilborônico.

O reagente de Grignard foi preparado em um Schlenk de 200 mL sob argônio. Foram adicionados o 3-metil-bromobenzeno (9,7 mL), o magnésio seco e ativado (2,236 g) e 70 mL de THF seco. A ativação do magnésio foi realizada utilizando-se uma solução diluída de ácido clorídrico (0,1 mol/L) a qual foi utilizada para lavar o magnésio e remover o óxido da superfície. Adicionou-se ao reator um pequeno cristal de iodo como indicador e um condensador foi acoplado ao sistema, seguido pelo aquecimento com uma manta térmica. Ao atingir o ponto de ativação o magnésio começou a ser consumido e o líquido a borbulhar (a solução mudou de incolor para castanho). A reação é exotérmica e, desta forma, praticamente não precisou de aquecimento após a ativação, somente nos momentos finais da reação.

Em um balão de 250 mL, sob argônio, foram adicionados 60 mL de THF seco juntamente ao trimetilborato (10,9 mL). Ao balão foi acoplado um funil de adição e o sistema foi mantido em um banho de acetona refrigerado com nitrogênio líquido. O reagente de Grignard foi comportado no funil de adição e adicionado gota a gota na solução de

trimetilborato. Após todo o reagente de Grignard ser adicionado e o sistema atingir lentamente a temperatura ambiente a reação permaneceu sob agitação por 12 horas. Ao final da reação adicionou-se uma solução aquosa de H_2SO_4 10 % (v/v) até atingir pH 1-3. O THF foi removido à pressão reduzida. Adicionou-se ao sistema solução de KOH (10 %) até pH 12-13 e o metanol formado foi removido à pressão reduzida. A suspensão formada foi filtrada em funil de Büchner e o hidróxido de magnésio foi lavado com água deionizada. O filtrado, que continha o produto, foi acidificado com H_2SO_4 10 % (v/v) até atingir pH 1-3. Imediatamente o produto precipitou na forma de pequenos cristais incolores. O produto foi extraído com éter etílico (4x20 mL), seco com sulfato de magnésio e o solvente removido a pressão reduzida. Após a secagem a pressão reduzida, obteve-se um sólido branco com rendimento de 45-66 %. O produto, conforme representado na Figura 46, foi utilizado diretamente nas demais etapas.

5.8.2 Síntese do tetraquis(trifenilfosfina)paládio (0)-(Pd(PPh₃)₄)

5.8.2.1 Síntese 1

Em um Schlenk sob argônio foram adicionados 0,624 g de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ em 30 mL de etanol. O sistema foi aquecido a 60°C até a completa dissolução do acetato de paládio. Logo em seguida foram adicionados 0,989 g de trifenilfosfina (6 equivalentes). A solução adquiriu coloração esverdeada. Após a dissolução de todos os reagentes, foram adicionados 188 µL de hidrazina hidratada (64 % em água). Após a adição da hidrazina a solução turvou e mudou de coloração imediatamente (verde para amarela). Após cinco minutos de reação o produto foi separado por filtração em filtro Schlenk e lavado com éter etílico (3x15 mL). O produto foi seco a pressão reduzida e obteve-se rendimento de 77%.⁹⁶

5.8.2.2 Síntese 2

Em um Schlenk sob argônio foram adicionados 0,913 g de $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (1,3 mmol) e 1,367 g de trifenilfosfina (4 equivalentes) e 60 mL de etanol. O sistema foi aquecido a 60°C para a completa solubilização dos reagentes. Em seguida foram adicionados 310 µL de hidrazina hidratada (64 % em água). Após a adição da hidrazina a solução turvou instantaneamente. Após cinco minutos de reação o sólido amarelo foi removido por filtração em filtro Schlenk e lavado com éter etílico (3x15 mL). O produto sólido foi seco a pressão reduzida. Rendimento quantitativo.⁹⁶

5.8.3 Síntese da 2,6-(3-toluil)-anilina ou terfenilanilina

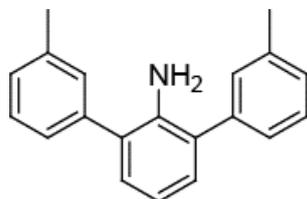


Figura 47: Estrutura da terfenilanilina.

A terfenilanilina, representada na Figura 47, foi sintetizada seguindo o protocolo de Rieger e colaboradores.^{6,39,40} Em um frasco Schlenk de 200 mL foram adicionados a 2,6-dibromoanilina (1,991 g) e o catalisador Pd(PPh₃)₄ (1,108 g). Realizou-se vácuo-argônio três vezes. Logo após, preparou-se 27 mL de solução de carbonato de sódio 2 mol/L. A solução de carbonato de sódio foi misturada a 40 mL de benzeno. Borbulhou-se argônio na mistura resultante durante 15 minutos, seguida de sua adição ao reator. O ácido 3-metilfenilborônico (2,830 g) foi diluído em etanol (10 mL de etanol desaerado) e a solução foi adicionada ao sistema sob argônio. Ao reator foi acoplado um condensador e a reação permaneceu sob refluxo e agitação magnética durante 72 horas. O líquido reacional ficou com coloração amarelo claro durante e ao final da reação. A solução bifásica final foi separada em um funil de separação e a fase orgânica foi reservada. A fase aquosa foi extraída com benzeno (3x10 mL). Após a extração as fases orgânicas foram combinadas em uma única solução e 3 mL de ácido clorídrico concentrado foram adicionados. Em seguida o solvente foi removido à pressão reduzida. O sólido amarelo formado foi solubilizado em éter etílico (20 mL). Preparou-se uma solução saturada de carbonato de sódio a qual foi adicionada aos poucos até a completa neutralização do ácido, logo em seguida, o sistema permaneceu sob agitação durante 10 minutos. A fase aquosa foi então separada da fase orgânica e esta foi lavada com éter etílico (3x10 mL). As fases orgânicas foram combinadas, secas com sulfato de magnésio anidro, filtradas (o catalisador fica insolúvel e também é removido durante a filtração) e após a evaporação do solvente foi obtido o produto bruto. O sólido obtido foi cristalizado em etanol e o produto puro foi obtido com rendimento de 81-87% na forma de cristais incolores e translúcidos. O produto foi caracterizado por RMN de ¹H.

5.8.4 Síntese da 4-bromo-terfenilanilina

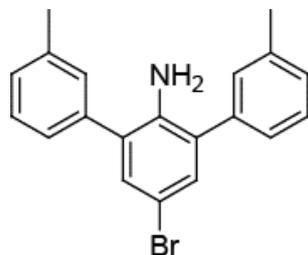


Figura 48: Estrutura da 4-bromo-terfenilanilina.

A terfenilanilina (525 mg) foi adicionada a um balão de 50 mL e dissolvida em 10 mL de acetato de etila. Ao balão foi acoplado um funil de adição, contendo uma solução de bromo molecular (130 μ L dissolvido em 10 mL de acetato de etila). O balão foi mantido em um banho de gelo e a solução de bromo foi adicionada gota a gota na solução contendo a amina. Após a adição, a reação permaneceu sob agitação por 12 horas em temperatura ambiente. Minutos após a adição, um sólido branco prontamente começou a ser formado. Após a reação, parte do solvente foi evaporado para maior precipitação de produto. O produto foi separado por centrifugação em tubo de ensaio e lavado com acetato de etila gelado. O procedimento foi repetido para aumentar o rendimento (concentrar, precipitar e lavar). O sal de amina puro foi então neutralizado com uma solução de carbonato de sódio e o produto foi extraído com diclorometano (3x10 mL), seco com sulfato de magnésio, filtrado e o solvente removido a pressão reduzida. O produto final, representado na Figura 48, se apresentou na forma de um óleo amarelo claro muito viscoso. Foi obtido rendimento de 90% e o produto foi caracterizado por RMN de ¹H.

5.8.5 Síntese da 2,6-(3-toluil)-4-(4-fenol)-anilina ou tetrafenilanilina

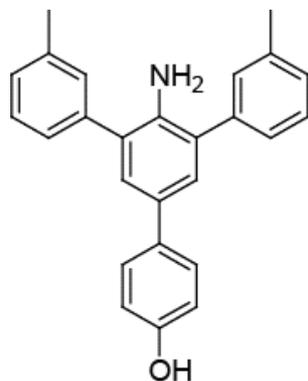


Figura 49: Estrutura da tetrafenilanilina.

A obtenção da tetrafenilanilina, representada na Figura 49, foi realizada a partir da adição de 0,72 mmol (253 mg) de 4-bromo-terfenilanilina em um Schlenk com torneira agulha, seguida pela adição do ácido 4-hidroxi-fenilborônico (1,08 mmol, 149 mg), do carbonato de sódio (1,44 mmol, 153 mg) e do catalisador Pd(PPh₃)₂Cl₂ (2 mol %, 10 mg). Foi realizado vácuo/argônio no sistema (3 vezes) para remover o oxigênio do sistema e foram adicionados 5 mL de uma mistura de metanol e THF (1:1) previamente desaerado com fluxo de argônio. Uma barra magnética foi adicionada ao sistema para promover a agitação. Lacrou-se o sistema e este foi levado a um banho de aquecimento e a reação permaneceu sob agitação por 24 horas a 80°C. Após o término da reação a mistura de solventes foi removida por pressão reduzida. Logo em seguida, ajustou-se o pH do sistema próximo à neutralidade via adição de uma solução diluída de HCl (0,1 mol/L) e o produto foi extraído através da adição de diclorometano (3x10mL). As alíquotas foram unidas e foi adicionado sulfato de magnésio para remover traços de umidade. O líquido contendo o produto foi removido por filtração e o solvente foi evaporado a pressão reduzida. O produto bruto foi submetido à purificação em coluna cromatográfica.

Foram pesados 20g de sílica gel a qual foi empacotada em uma coluna com hexano. O produto foi misturado com uma pequena porção de sílica e foi colocado no topo da coluna. Preparou-se uma mistura de hexano/acetato de etila (60:40) a qual foi utilizada como eluente. As frações foram recolhidas em tubos de ensaio e a separação do produto foi acompanhada por cromatografia em camada delgada. As frações contendo o produto foram misturadas e o solvente foi removido à pressão reduzida. O produto final foi cristalizado em etanol gerando cristais translúcidos do produto puro. Rendimento 68-84% e o produto foi caracterizado por ressonância magnética nuclear de ¹H. O produto foi purificado por cristalização em etanol/hexano.

5.8.6 Síntese do ligante L3

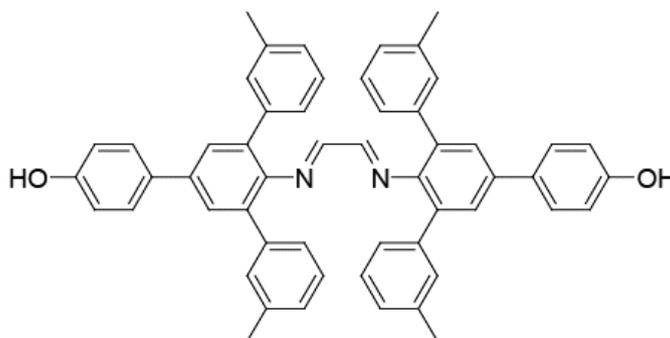


Figura 50: Estrutura do ligante L3.

Em um reator do tipo Schlenk com torneira agulha de 50 mL foram adicionados 260 mg de tetrafenililina e, então, o sistema foi purgado com argônio. Logo em seguida, adicionou-se glicoxal hidratado (40 % m/m em água, 0,355 mmol, 51,5 mg), ácido fórmico concentrado (100 µL), sulfato de sódio anidro (400 mg), 45 mL de etanol anidro e uma barra magnética. Após a adição de todos os componentes o sistema foi lacrado e levado a um banho de óleo de silicone, onde permaneceu sob agitação por 20 horas a 50°C. A coloração da reação gradativamente mudou do incolor para amarelo claro. Após o término da reação o líquido reacional foi separado do sulfato de sódio por filtração. O solvente foi removido à pressão reduzida e o sólido foi seco durante 8 horas a 50°C para a remoção do ácido fórmico. Obteve-se um sólido amarelo escuro o qual foi lavado com acetato de etila (5 mL). O sólido foi decantado por centrifugação e o líquido reacional foi removido. O processo foi repetido por duas vezes. O produto, conforme representado na Figura 50, foi obtido com rendimento de 85% e foi caracterizado por RMN de ^1H e ^{13}C .

5.8.7 Síntese do precursor catalítico NiL3



Figura 51: Estrutura do precursor catalítico NiL3.

A complexação do ligante L3 com o níquel foi realizada em um Schlenk de 60 mL sob argônio. O ligante L3 foi pesado sob argônio (122 mg, 0,161 mmol) juntamente com o aduto de níquel (1,05 equivalentes, 0,169 mmol, 50,7 mg). Foram adicionados 15 mL de diclorometano seco e a reação permaneceu sob agitação por 3 dias a 25°C. A reação gradativamente mudou de cor do amarelo para amarelo escuro. O líquido reacional foi filtrado em um funil do tipo Schlenk. O filtrado contendo o precursor NiL3 foi seco a pressão reduzida. O precursor catalítico L3, conforme representado na Figura 51, foi obtido com rendimento de 87% e foi armazenado sob argônio.

5.8.8 Síntese do Precursor catalítico Heterogeneizado H-NiL3

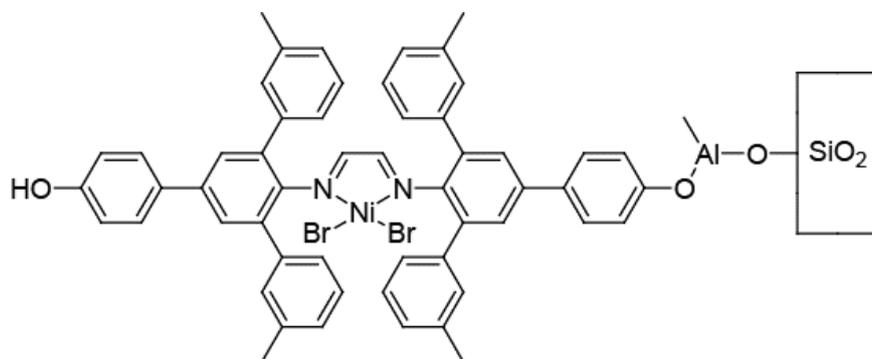
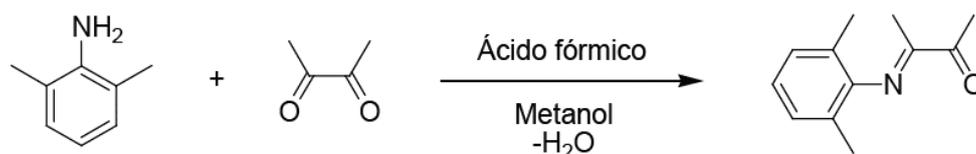


Figura 52: Precursor H-NiL3 covalentemente ancorado em sílica modificada.

O precursor catalítico H-NiL3, conforme representado na Figura 52, foi preparado a partir da M-sílica descrita na seção 5.2.2 (1,413 g) e o precursor NiL3 (0,087 g, 86,5 μmol) na proporção de, aproximadamente, 60 μmol de complexo por grama de suporte (60 $\mu\text{mol/g}$). Em um frasco Schlenk foi pesada a sílica e foram adicionados 15 mL de diclorometano para criar uma suspensão com o sólido. O precursor a ser heterogeneizado foi pesado sob argônio em um segundo frasco Schlenk ao qual foram adicionados 8 mL de diclorometano. A solução de complexo foi adicionada ao frasco contendo a suspensão e uma segunda alíquota de 8 mL de solvente foi utilizada para lavar o Schlenk que continha o complexo, e também foi adicionada ao reator. A reação permaneceu por 3 dias sob agitação na temperatura de 25 °C. Ao final da reação, o solvente foi removido por filtração em funil de vidro Schlenk e não apresentou coloração, o que indica o completo ancoramento do precursor ao suporte. O sólido foi lavado com duas alíquotas de diclorometano seco (10 mL), foi seco a pressão reduzida e armazenado sob argônio.

5.9 SÍNTESE DO LIGANTE L5 E DO PRECURSOR CATALÍTICO NiL5

5.9.1 Síntese da monoimina (MIm1)



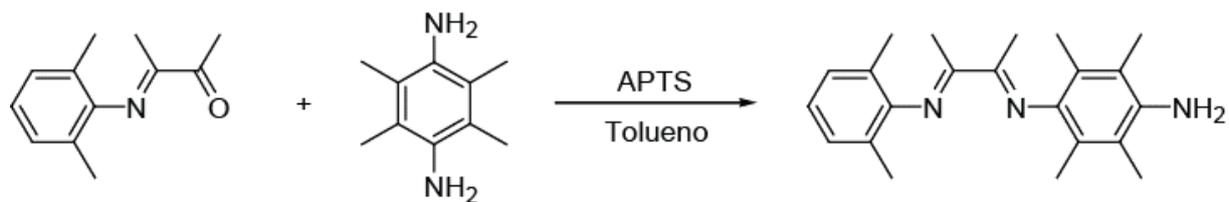
Esquema 27: Síntese da monoimina MIm1.

A butanodiona foi purificada anteriormente à reação. Determinada massa de butanodiona foi adicionada em um frasco Schlenk e foi destilada por evaporação a pressão reduzida em um sistema do tipo *trap a trap*. O frasco contendo a butanodiona foi colocado em um banho de água aquecido a 60°C o qual foi conectado com um tubo em forma de “U” ao Schlenk coletor (mergulhado em nitrogênio líquido). A butanodiona destilada apresentou-se como um líquido de cor amarela e pouco viscosa.

Em um balão de 50 mL foram adicionados a butanodiona destilada (20 mmol, 1,720 g), a 2,6-dimetilanilina (10 mmol, 1,210 g), o catalisador (ácido fórmico, 0,2 mL) e o solvente (metanol, 20 mL). A reação permaneceu sob agitação magnética durante 18 horas a 40°C (Esquema 27).

Ao final da reação removeu-se o solvente a pressão reduzida. Obteve-se um óleo amarelado o qual foi submetido a aquecimento a vácuo para remoção do excesso de butanodiona a 90°C durante 6 horas. O produto foi caracterizado por RMN de ¹H e o rendimento obtido foi de 80%. O produto foi obtido sob a forma de um óleo viscoso de coloração amarelo-âmbar com pureza suficiente para ser usado na etapa seguinte sem demais purificações.

5.9.2 Síntese ligante L5



Esquema 28: Síntese do ligante não simétrico.

Em um balão de 50 mL foram adicionados a monoimina (7 mmol, 1,323 g), a 2,3,5,6-tetrametil-fenilenodiamina (7,7 mmol, 1,264 g), o catalisador da reação (ácido *p*-toluenossulfônico mono-hidratado (APTS, 1 mmol, 0,190 g) e o solvente tolueno (30 mL). Ao balão foi acoplado um Dean-Stark para remoção da água por destilação azeotrópica. A reação foi mantida por 18 horas sob refluxo.

O líquido reacional foi filtrado ainda quente após o final da reação para a remoção de sólidos insolúveis que se formam e o solvente foi removido à pressão reduzida. Preparou-se uma solução de carbonato de sódio saturado (10 mL) para neutralizar o catalisador ácido e o produto foi extraído com diclorometano, seco com sulfato de magnésio, filtrado e o solvente

removido a pressão reduzida. O produto foi lavado com hexano para remoção da monoimina restante, porém o produto apresentou-se parcialmente solúvel em hexano. Logo o líquido de lavagem foi concentrado para nova precipitação do produto. Ambos sólidos foram misturados e secos a pressão reduzida. O produto foi purificado em coluna cromatográfica com uma mistura de hexano/acetato de etila (7/3, v/v). Realizou-se testes em cromatografia de camada delgada para a escolha apropriada dos solventes. Obteve-se 1,283 g de produto bruto e 900 mg deste foram separados para a purificação em coluna. Utilizou-se 30 g de sílica gel para cromatografia a qual foi empacotada com a mistura de solvente. Ao final obteve-se 620 mg de produto, conforme representado no Esquema 28, na forma de um sólido amarelo o que corresponde a um rendimento de 40% para a segunda etapa. O produto foi caracterizado por RMN de ^1H .

5.9.3 Síntese do precursor catalítico NiL5

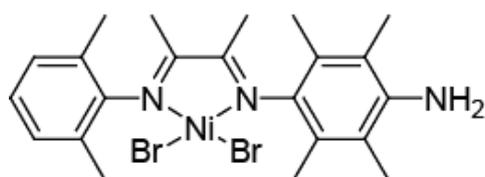


Figura 53: Estrutura do precursor catalítico NiL5.

Adicionou-se em um tubo Schlenk de 100 mL, sob argônio, o ligante (1,16 mmol, 412,3 mg), o dibromo *bis*(acetonitrila)níquel (II) (1,12 mmol, 338 mg) e 20 mL de diclorometano seco. A solução, que inicialmente era amarelo-clara, rapidamente passou a escurecer chegando ao preto no final da reação. O produto, representado na Figura 53, foi removido por filtração em funil Schlenk (produto pouco solúvel em diclorometano) e foi lavado com duas alíquotas de diclorometano seco (2x10 mL). O sólido final foi seco a pressão reduzida. O rendimento obtido foi de 92%.

5.9.4 Obtenção do precursor catalítico heterogêneo H-NiL5

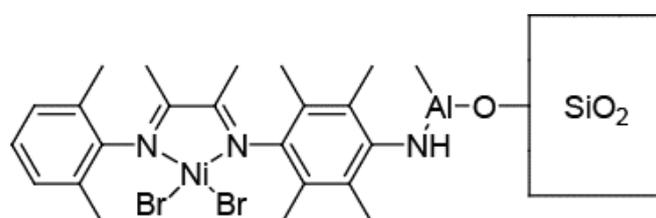


Figura 54: Precursor catalítico H-NiL5.

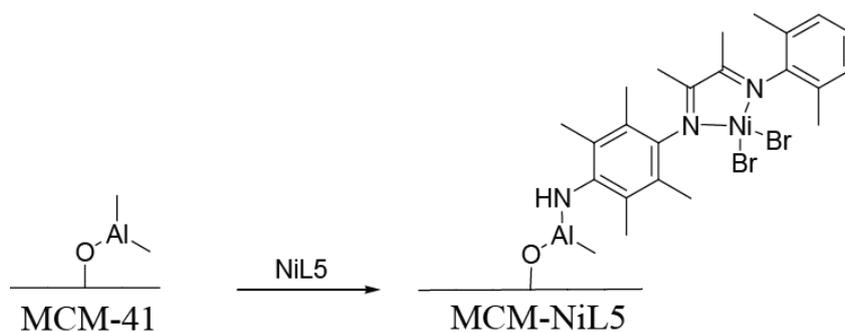
O catalisador heterogeneizado H-NiL5, conforme representado na Figura 54, foi obtido a partir de 2,2 g de M-sílica e 117 μmol de complexo NiL5. Preparou-se uma solução do complexo em diclorometano seco em um Schlenk sob atmosfera inerte (65 mg em 20 mL) e esta solução foi adicionada a um Schlenk de 125 mL contendo uma suspensão de M-sílica em 10 mL de diclorometano e uma barra magnética. A solução imediatamente mudou de coloração (de preto para azul escuro). A reação permaneceu sob agitação magnética por 18 horas em temperatura ambiente. Após o término da reação o solvente foi removido por filtração em atmosfera inerte utilizando-se um funil Schlenk com placa porosa e o sólido foi lavado com diclorometano seco (3x20 mL). O sólido final foi seco a pressão reduzida e o teor de níquel deste precursor heterogêneo foi determinado por EAA.

5.10 SÍNTESE DO PRECURSOR CATALÍTICO BINÁRIO 2 (BN2)

Nas seguintes seções será descrita a metodologia empregada na síntese do segundo precursor catalítico binário obtido neste trabalho, bem como a sua caracterização.

5.10.1 Síntese do precursor catalítico MCM-NiL5

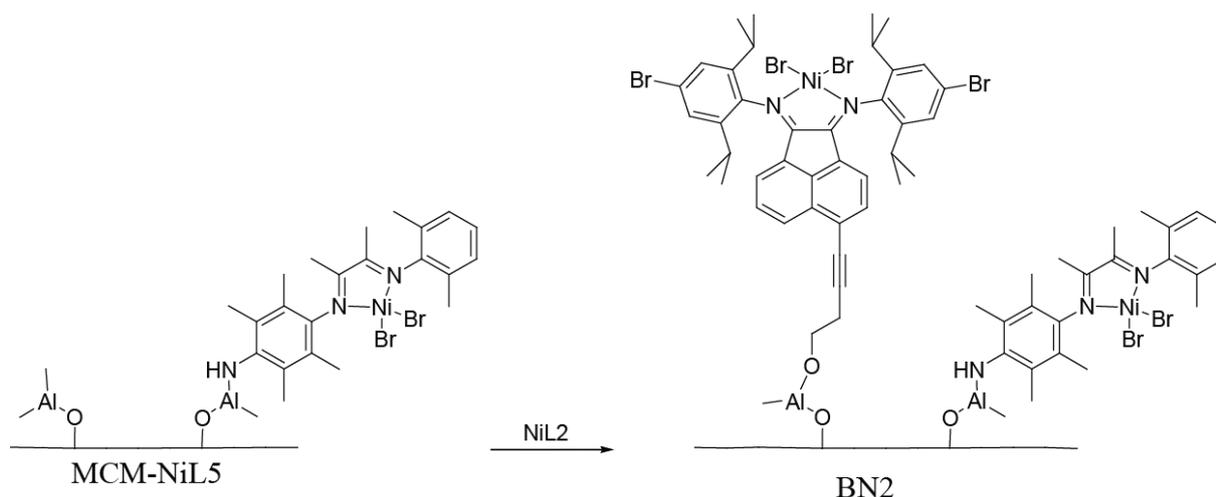
Em um tubo de Schlenk de 125 mL, sob argônio, foram adicionados 1,05 g de M-MCM (descrita na seção 5.2.1) e 5 mL de diclorometano a fim de criar uma suspensão. Em um segundo tubo de Schlenk, também sob argônio, foi preparada uma solução do precursor NiL5 (descrito na seção 5.9.3) em diclorometano seco (5 mL de diclorometano seco, 11,8 mg de precursor catalítico NiL5, proporção de 20 $\mu\text{mol/g}$). A solução de precursor foi adicionada ao frasco que continha o suporte catalítico juntamente com uma barra magnética. A reação permaneceu sob agitação a 25°C durante 48 horas. Ao final da reação o líquido reacional foi removido por filtração em atmosfera inerte e lavado com diclorometano seco (3x10 mL). O sólido remanescente foi seco sob pressão reduzida e armazenado sob argônio. Foram obtidos 0,787 g de precursor catalítico heterogêneo simples que foi denominado MCM-NiL5 (conforme representado no Esquema 29). O precursor heterogêneo foi caracterizado por EAA e o teor de níquel encontrado foi 0,03%, o que indicou que 25,3% do níquel adicionado foi de fato ancorado ao suporte. Desta forma, a proporção de níquel encontrada foi de 5,1 μmol de níquel por grama de precursor heterogêneo.



Esquema 29: Síntese do precursor Catalítico heterogêneo MCM-NiL5.

5.10.2 Síntese do precursor catalítico BN2

Em um tubo de Schlenk sob argônio foram adicionados 0,455 g do precursor heterogêneo simples MCM-NiL5 juntamente com 5 mL de diclorometano seco. Em um segundo tubo de Schlenk sob argônio foi preparada uma solução do precursor catalítico NiL2 (descrito na seção 5.5.5) em diclorometano (5 mL de diclorometano seco, 14,7 mg de precursor catalítico NiL2, na proporção de 31,5 $\mu\text{mol/g}$). A solução foi adicionada à suspensão, juntamente com uma barra magnética. A reação para a imobilização do segundo precursor catalítico permaneceu sob agitação a 25°C por 48 horas. O sólido foi removido da suspensão, lavado e armazenado sob argônio da mesma forma que o precursor MCM-NiL5 descrito na seção 5.10.1.



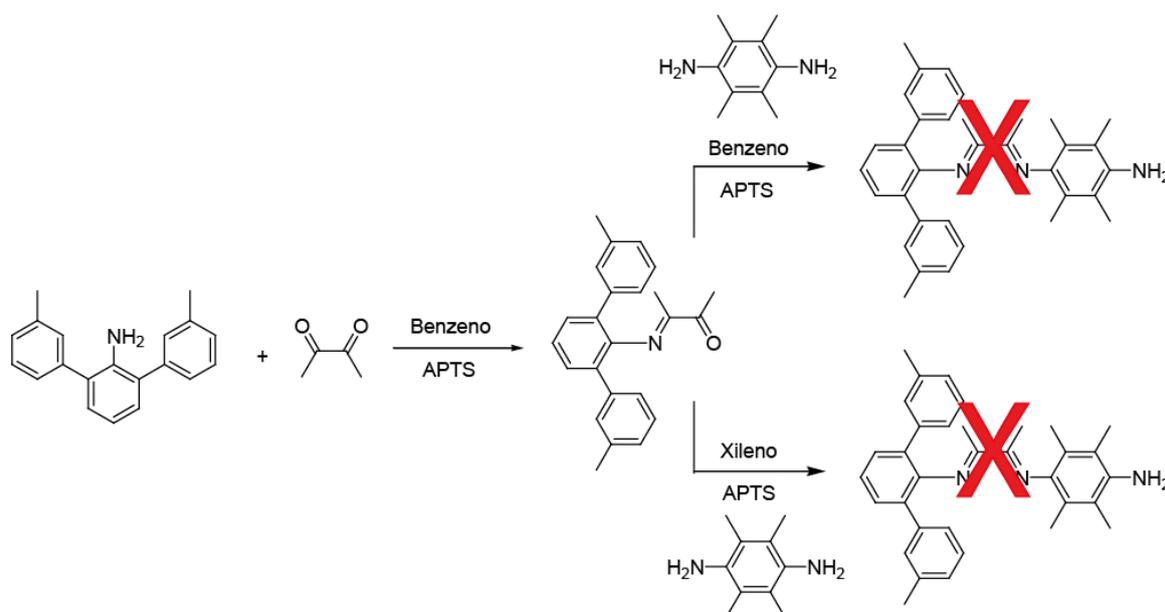
Esquema 30: Síntese do precursor catalítico heterogêneo BN2.

O novo precursor foi denominado BN2, conforme representado no Esquema 30. Em seguida, o precursor BN2 foi caracterizado por EAA e neste contém com 5,1 μmol de níquel

por grama de suporte proveniente do primeiro precursor ancorado (NiL5) e 3,4 μmol de níquel por grama de suporte proveniente do segundo precursor ancorado (NiL2), totalizando 8,5 μmol de níquel por grama de precursor heterogêneo.

5.11 OBTENÇÃO DO LIGANTE L5

Em um balão de 100 mL foram adicionados 0,409 g de terfenilanilina (1,5 mmol), 0,284 mg de butanodiona (3,3 mmol, 2.2 equivalentes) e 0,028 g de ácido p-toluenossulfônico (APTS-0,15 mmol, 0,1 equivalente). Ao sistema foi adicionado um Dean-Stark para remoção de água por destilação azeotrópica. Benzeno foi utilizado como solvente na síntese da monoimina (30 mL), conforme exemplificado no Esquema 31. A reação permaneceu sob refluxo por 18 horas. Ao final da reação, após o líquido atingir a temperatura ambiente, foram adicionados 5 mL de uma solução de carbonato de sódio saturada. O líquido reacional e a solução foram agitados por cinco minutos e, em seguida, separados em um funil de separação. O benzeno foi removido à pressão reduzida. Após a remoção do benzeno o sistema contendo o produto foi levado a um banho de óleo de silicone a 60°C a fim de remover a dicetona que foi adicionada em excesso. Foram adicionados 10 mL de etanol e um sólido precipitou. O sólido foi removido por filtração. O etanol foi removido à pressão reduzida e um óleo castanho foi obtido e foi utilizado diretamente na próxima síntese.



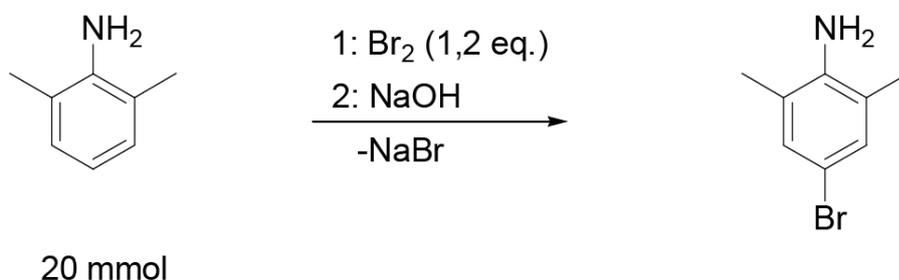
Esquema 31: Esquema reacional utilizado na obtenção do ligante L5.

A segunda etapa de síntese foi a adição de 0,271 g de 1,4-(tetrametil)-fenilenodiamina (1,65 mmol, 1,1 equivalentes) ao balão contendo a monoimina, 0,028 g de ácido p-

toluenossulfônico (APTS-0,15 mmol, 0,1 equivalente) e 30 mL de benzeno. Igualmente, ao sistema, foi acoplado um Dean-Stark. A reação permaneceu sob refluxo, porém não foi observado o consumo dos reagentes por TLC após 18 horas de reação. Por esse motivo o benzeno foi removido à pressão reduzida e ao mesmo sistema foi adicionado 20 mL de xileno (reação a maior temperatura). Novamente o produto não foi formado, restando somente o óleo (a monoimina) após a remoção do solvente, misturado com a 1,4-(tetrametil)-fenilenodiamina.

5.12 OUTRAS ANILINAS SINTETIZADAS NO TRABALHO

5.12.1 Bromação da 2,6 dimetilanilina



Esquema 32: Reação de bromação para a 2,6 dimetilanilina.

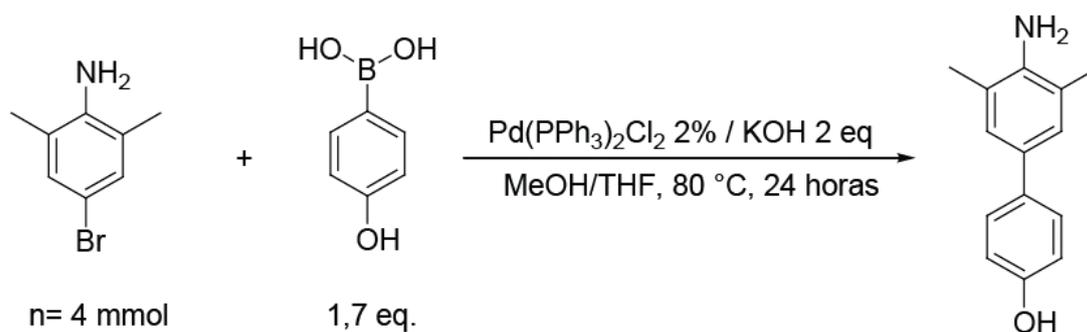
Em um balão de 125 mL foram adicionados 2,42 g de 2,6 dimetilanilina e 30 mL de acetato de etila. Em um funil de adição foi preparada uma solução de bromo (1,13 mL de bromo dissolvidos em 10 mL de acetato de etila). Ao balão foi adicionado uma barra magnética e o mesmo foi levado a um banho de água e gelo. A solução de bromo foi gotejada lentamente na solução de anilina. Após o final da adição, a reação permaneceu sob agitação durante 18 horas a temperatura ambiente.

O sal formado na primeira etapa foi separado da solução por filtração e foi lavado com acetato de etila (1x15 mL). O sólido foi adicionado em quatro tubos de ensaio e foi lavado com acetato de etila (aproximadamente 5 mL por tubo). O procedimento de lavagem foi repetido por três vezes e o líquido sobrenadante foi removido do sólido após cada centrifugação. O produto lavado foi adicionado em um Erlenmeyer contendo 20 mL de diclorometano. A amina livre foi obtida após a adição de uma solução de NaOH (2 mol/L), que foi adicionada até atingir pH levemente básico. O produto passou a ser solúvel na fase orgânica e foi separado em um funil de separação. A fase aquosa foi lavada com duas

alíquotas de diclorometano (2x10 mL) e, então, as fases orgânicas foram unidas e secas com sulfato de magnésio. A solução foi filtrada e o solvente foi evaporado sob pressão reduzida.

Após a secagem foi obtido um sólido escuro o qual foi dissolvido em hexano quente (aproximadamente 50 mL) e foi filtrado em um Erlenmeyer para remoção de impurezas insolúveis. Após o lento resfriamento da solução o produto começou a cristalizar na forma de agulhas levemente amareladas. Após atingir a temperatura ambiente o frasco foi levado ao refrigerador e permaneceu a -17°C durante a noite. A água mãe foi removida com uma pipeta Pasteur e o produto, representado no Esquema 32, foi lavado com hexano gelado (0°C). O líquido remanescente foi concentrado sob pressão reduzida (a 1/3 do volume original) e o procedimento de cristalização foi repetido para uma segunda cristalização. O rendimento global da reação foi de 84%.

5.12.2 Obtenção da 4-(fenol)-2,6-dimetilanilina



Esquema 33: Reação de obtenção da 4-(fenol)-2,6-dimetilanilina.

Em um frasco do tipo Schlenk com torneira agulha foram adicionados 0,800 g de 4-bromo, 2,6-dimetilanilina (4 mmol) e 0,938 g de ácido 4-hidróxi-fenilborônico (6,6 mmol, 1,65 equivalentes). O catalisador da reação também foi adicionado ao reator (56 mg, 0,08 mmol-2 mol %), juntamente da base KOH (8 mmol, 448 mg) e de uma barra magnética. Após a adição de todos os reagentes sólidos o reator foi mantido sob pressão reduzida durante 15 minutos para remover o oxigênio do sistema. A mistura de metanol e THF foi desaerada por 15 minutos sob fluxo de argônio. O THF utilizado foi seco e destilado anteriormente à sua utilização. O metanol não necessitou de purificação prévia e foi utilizado conforme adquirido. Depois de transcorridos 15 minutos o sistema foi purgado com argônio (três vezes) e 30 mL da mistura de solventes foram adicionados ao reator. O sistema permaneceu durante cinco minutos em agitação para a dissolução dos reagentes e, logo em seguida, foi levado a um banho de óleo de silicone a 80°C , onde permaneceu sob agitação durante 18 horas.

Após o final da reação o solvente foi evaporado sob pressão reduzida. Foi adicionado solução de ácido clorídrico (1 mol/L) até atingir pH levemente ácido. Logo em seguida, adicionou-se solução saturada de bicarbonato de sódio até atingir pH próximo de 9. O produto, representado no Esquema 33, foi extraído com acetato de etila (3x10 mL). As três frações foram unidas e secas com sulfato de magnésio. A solução foi filtrada em uma coluna contendo sílica gel a fim de remover o paládio metálico formado. Após a filtração, obteve-se um líquido amarelo que foi concentrado sob pressão reduzida até a precipitação do produto. O solvente foi removido por filtração. O produto foi então solubilizado em etanol a quente (4 mL) e, após o sistema resfriar, foram adicionados 20 mL de hexano, lentamente pelas paredes, para criar um sistema bifásico. O sistema foi levado a um refrigerador a -17°C durante a noite. Obteve-se um sólido levemente amarelado. O rendimento da reação foi de 76%.

RMN de ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7,30 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H), 7,07 (s, 2H) 6,81 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H), 2,12 (s, 6H).

5.13 REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO

Os experimentos de polimerização utilizando os diversos precursores utilizados neste trabalho foram realizados em um reator de vidro de 200 mL composto de um copo encaixável e uma jaqueta de vidro para aquecimento/arrefecimento do sistema. O copo do reator foi mantido em uma estufa a 120°C anteriormente a realização de cada experimento. O reator foi montado com o copo ainda quente e uma barra magnética foi adicionada a fim de promover agitação durante os experimentos. O reator, após a montagem, foi resfriado a pressão reduzida. Após atingir a temperatura ambiente o reator foi montado completamente após a colocação da jaqueta. Tanto o solvente, como os co-catalisadores e precursores foram inseridos ao reator com o auxílio de seringas de vidro e agulhas longas de metal. Realizou-se a purga do reator com argônio e, em seguida, foram adicionados o solvente e o co-catalisador. A temperatura do sistema foi ajustada conforme a temperatura reacional de cada experimento. A mistura de solvente e alquilante foi purgada três vezes com eteno (2 bar) e em seguida o sistema foi saturado com eteno por cinco minutos na mesma pressão. Após esse período o precursor catalítico foi adicionado ao sistema. Para o caso dos precursores homogêneos, preparou-se uma solução em diclorometano seco que foi adicionada ao sistema na concentração desejada (1 mL, 3-7 $\mu\text{mol/mL}$). Quando os precursores heterogeneizados foram utilizados, preparou-se uma suspensão em tolueno (30-100 mg, 10 mL) para ser injetada no

reator com uma seringa de vidro. Após a adição do complexo a pressão foi ajustada conforme a condição reacional de cada experimento. A reação foi realizada obedecendo a um tempo reacional previamente estabelecido (10-30 minutos) e com alimentação contínua de eteno.

Após o término da reação o reator foi cuidadosamente despressurizado. Ao copo contendo a suspensão de polímero foi adicionado etanol acidificado (HCl 5% v/v) para precipitação do polímero. A massa polimérica foi separada do líquido por filtração e lavada alternadamente com etanol e água destilada (3 vezes). Ao final, o polímero foi lavado uma última vez com etanol para facilitar a secagem, que foi realizada à pressão reduzida.

5.14 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

5.14.1 Microestrutura dos polímeros

A microestrutura dos polímeros obtidos foi realizada através da técnica de RMN de ^{13}C . Inicialmente foi preparada uma solução de polímero (aproximadamente 50 mg de PE) dissolvido em 1,2-diclorobenzeno (20% em volume de deuterado, $\text{C}_6\text{-D}_6$) e adicionada em um tubo de amostra de 5 mm. Os dados foram processados, posteriormente, no Software Mestre Nova (Mestrelab Research-versão 6.0.2-5475). O equipamento utilizado foi do tipo Varian Inova (300 MHz) operando na frequência de 75 MHz. Os diferentes sinais dos espectros foram referenciados frente ao deslocamento químico do trimetilsilano (TMS) e este foi utilizado como referencial zero da escala (TMS, 0 ppm). Todos os sinais do espectro de ^{13}C foram referenciados a partir do sinal do TMS. Aos carbonos da cadeia polimérica principal foi atribuído o sinal de 30 ppm (metilenos). Os espectros foram adquiridos a 120°C , com ângulo de pulso de 74° , intervalo entre pulsos de 4 segundos e tempo de aquisição de 1,5 segundos.

5.14.2 Espectroscopia de Absorção Atômica (EAA)

As análises de absorção atômica foram realizadas no Laboratório de Análises Inorgânicas da Fundação de Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul, seguindo a norma técnica ASTM D3682-01, a fim de determinar o teor de níquel presente no precursores catalíticos suportados. O comprimento de onda utilizado na análise foi de 232 nm. Parte das análises também foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da UFRGS.

5.14.3 Análise de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise de DSC foi utilizada na caracterização dos polímeros obtidos. A partir desta análise foram avaliadas a cristalinidade (χ_c) e a temperatura de amolecimento (T_m) dos polímeros obtidos com os precursores homogêneos e os suportados. A análise térmica foi realizada a partir de uma pequena amostra do polímero (5-10 mg), que foi aquecida de 30 °C a 180 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, seguida de resfriamento sob a mesma taxa. Foram realizados dois ciclos de aquecimento e somente os dados obtidos para o segundo ciclo foram considerados. O equipamento de DSC utilizado foi o modelo Q20-5345 da TA Instruments.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram apresentadas estratégias sintéticas para a obtenção de precursores catalíticos modificados, inspirados em exemplos encontrados na literatura ou mesmo, desenvolvidos de forma independente. Os suportes utilizados neste trabalho foram adquiridos comercialmente (sílica) ou em trabalhos colaborativos (MCM-41). Ambos os suportes utilizados mostraram ser adequados para a imobilização dos precursores sintetizados neste trabalho.

Os ligantes foram obtidos a partir de estratégias simples, ainda que, em alguns casos, as rotas sintéticas foram longas. As modificações nos fragmentos de ligante, entretanto, foram essenciais para a sua aplicação nas reações de acoplamento C-C (acoplamentos de Suzuki e de Sonogashira). Estas reações de acoplamento são bem conhecidas e estudadas e puderam ser aplicadas nas reações sequenciais para a obtenção de alguns dos ligantes apresentados neste trabalho. De maneira geral, os fragmentos que compunham os ligantes finais foram obtidos com sucesso e, na maioria dos casos, com bons rendimentos.

A síntese dos ligantes finais (reação de formação de Base de Schiff), empregando os intermediários funcionalizados, foi a etapa que apresentou o maior desafio deste trabalho. Em muitas das tentativas de obtenção dos ligantes, nas condições reacionais testadas, o produto não foi formado com rendimento/pureza adequado. Em alguns casos, a baixa reatividade dos reagentes utilizados nas sínteses, principalmente as aminas volumosas e dicetonas impedidas, dificultaram a obtenção de alguns dos ligantes almejados. Quando a butanodiona foi utilizada na tentativa de síntese do ligante L3 não foi possível obter o produto desejado. Entretanto, soluções foram encontradas para formação dos ligantes diimina a partir de novos reagentes, como foi o caso do glioxal. Novamente a escolha de um reagente que funcionasse para todos os sistemas não foi possível, visto que, a solução oligomérica de glioxal levou a formação de uma mistura de produtos quando utilizado na síntese dos ligantes não simétricos.

Todos os precursores desenvolvidos neste trabalho exibiram elevada atividade catalítica e, em geral, os precursores heterogeneizados exibiram desempenho similar aos análogos testados em meio homogêneo. O precursor binário BN1 por exemplo, em algumas das condições testadas, alcançou atividade próxima a $4000 \text{ kg PE mol Ni}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Os dados apresentados pela análise de DSC apontaram que ambos os precursores ancorados foram ativos durante a reação de polimerização, pois o polímero obtido apresentou cristalinidade intermediária a dos dois precursores originais utilizados na sua síntese. Os dados obtidos por

RMN de ^{13}C colaboram com estes resultados, pois o polímero final apresentou microestrutura intermediária a dos precursores de partida.

Os precursores (NiL5 e H-NiL5), apresentaram excelentes resultados. O precursor heterogeneizado H-NiL5, em diversas condições reacionais, apresentou atividades catalíticas superiores a $7200 \text{ kg PE mol Ni}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Pode-se dizer que este precursor heterogeneizado apresenta atividade similar ao precursor solúvel análogo. Já o precursor NiL5 pode ser utilizado em conjunto com o precursor NiL2 para formar o segundo precursor binário obtido neste trabalho (BN2).

O precursor BN2, da mesma forma que o BN1, foi sintetizado com sucesso. Entretanto, a carga de metal incorporada ao suporte foi menor do que a esperada para este precursor, o que acabou por gerar um catalisador heterogêneo que produziu polímeros com alto teor de sólidos (baixa razão metal/suporte). A partir da técnica de RMN de ^{13}C não foi possível determinar se ambos precursores foram ativados durante a reação. Para tanto, futuramente, serão aplicadas outras técnicas como o GPC para caracterizar este precursor.

De modo geral, os precursores catalíticos foram facilmente preparados a partir dos ligantes funcionalizados. As modificações inseridas nas moléculas dos ligantes não ofereceram dificuldades quanto à obtenção dos precursores catalíticos homogêneos e heterogêneos. Salvo o precursor H-NiL3, que não apresentou atividade catalítica quando heterogeneizado, todos os precursores foram ativos em meio homogêneo e quando heterogeneizados. As técnicas calorimétricas (DSC) e espectroscópicas (RMN) foram fundamentais e puderam esclarecer as principais características dos polímeros e o comportamento dos sistemas catalíticos, confirmando que os polímeros obtidos com os precursores binários apresentaram características intermediárias a dos polímeros obtidos com precursores heterogeneizados simples.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ Ohkuma, T.; Utsumi, N.; Tsutsumi, K.; Murata, K.; Sandoval, C.; Noyori, R. *J. Am. Chem.*
- ² Saha, B.; Gupta, D.; Abu-Omar, M. M.; Modak, A.; Bhaumik, A. *J. Catal.* **2013**, *299*, 316.
- ³ Dobereiner, G. E.; Erdogan, G.; Larsen, C. R.; Grotjahn, D. B.; Schrock, R. R. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 3069.
- ⁴ Tomov, A. K.; Chirinos, J. J.; Long, R. J.; Gibson, V. C.; Elsegood, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7704.
- ⁵ Britovsek, G. J. P.; Malinowski, R.; McGuinness, D. S.; Nobbs, J. D.; Tomov, A. K.; Wadsley, A. W.; Young, C. T. *ACS Catal.* **2015**, *5*, 6922.
- ⁶ Schmid, M.; Eberhardt, R.; Klinga, M.; Leskela, M.; Rieger, B. *Organometallics* **2001**, *20*, 2321.
- ⁷ Sun, P.; Gao, G.; Zhao, Z.; Xia, C.; Li, F. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 4136.
- ⁸ Rosenberg, B.; van Camp, L.; Trosko, J. E.; Mansour, V. H. *Nature* **1969**, *222*, 385.
- ⁹ Brookhart, M.; Preishuber-pflugl, P. *Macromolecules* **2002**, *35*, 6074.
- ¹⁰ Feldman, J.; McLain, S. J.; Parthasarathy, A.; Marshall, W. J.; Calabrese, J. C.; Arthur, S. D. *Organometallics* **1997**, *16* (8), 1514.
- ¹¹ Reuben, B.; Wittcoff, H. *J. Chem. Educ.* **1988**, *65*, 605.
- ¹² Rappé, A. K.; Skiff, W. M.; Casewit, C. J. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1435.
- ¹³ Nomura, K.; Zhang, S. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 2342.
- ¹⁴ Mu, H.; Pan, L.; Song, D.; Li, Y. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12091.
- ¹⁵ Johnson, L. K.; Killian, C. M.; Brookhart, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414.
- ¹⁶ Held, A.; Bauers, F. M.; Mecking, S. *Chem. Commun.* **2000**, *2*, 301.
- ¹⁷ Ittel, S. D.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. *Chem. Rev.* **2000**, *100* (4), 1169.
- ¹⁸ Gates, D. P.; Svejda, S. a.; Oñate, E.; Killian, C. M.; Johnson, L. K.; White, P. S.; Brookhart, M. *Macromolecules* **2000**, *33* (7), 2320.
- ¹⁹ Severn, J. R.; Chadwick, J. C.; Duchateau, R.; Friederichs, N. *Chem. Rev.* **2005**, *105* (11), 4073.
- ²⁰ Choi, Y.; Soares, J. B. P. *Polymer* **2010**, *51* (21), 4713.
- ²¹ Schrekker, H. S.; Kotov, V.; Preishuber-Pflugl, P.; White, P.; Brookhart, M. *Macromolecules* **2006**, *39* (19), 6341.
- ²² Chadwick, J. C.; Van Der Burgt, F. P. T. J.; Rastogi, S.; Busico, V.; Cipullo, R.; Talarico, G.; Heere, J. J. R. *Macromolecules* **2004**, *37*, 9722.

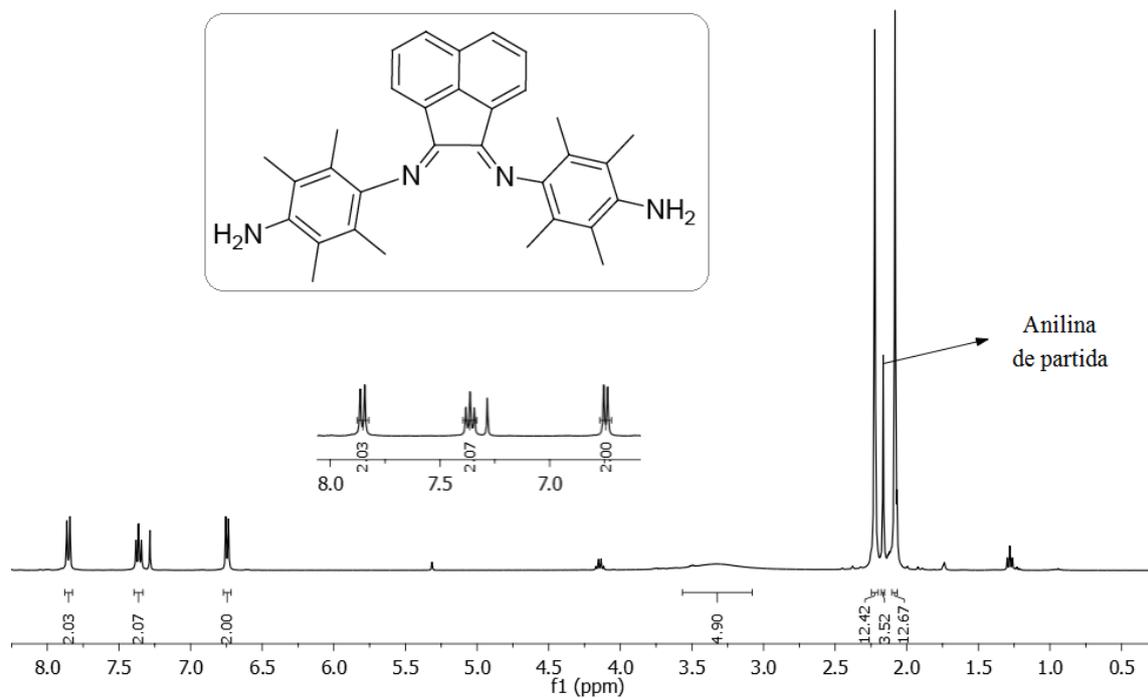
- ²³ Busico, V.; Cipullo, R.; Polzone, C.; Talarico, G.; Chadwick, J. C. *Macromolecular* **2003**, *37*, 2616.
- ²⁴ McDaniel, M. P. *Adv. Catal.* **1985**, *33*, 47.
- ²⁵ McGuinness, D. S.; Davies, N. W.; Horne, J.; Ivanov, I. *Organometallics* **2010**, *29*, 6111.
- ²⁶ Ronca, S.; Forte, G.; Tjaden, H.; Yao, Y.; Rastogi, S. *Polym. (United Kingdom)* **2012**, *53* (14), 2897.
- ²⁷ Wang, C.; Wang, Y.; Dang, Y.; Jiao, Q.; Li, H.; Wu, Q.; Zhao, Y. *Russ. J. Appl. Chem.* **2015**, *88* (10), 1723.
- ²⁸ Smedberg, A.; Hjertberg, T.; Gustafsson, B. J. *Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2003**, *41*, 2974.
- ²⁹ Ziegler, K.; Belg. Patent 53362, **1955**.
- ³⁰ Natta, G.; *Ang. Chem.* **1956**, *68*, 393.
- ³¹ Hlatky, G. G. *Chem. Rev.* **2000**, *100* (4), 1347.
- ³² Theopold, K. H. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, *1998* (1), 15.
- ³³ Sinn, H.; Kaminsky, W.; *Adv. Organomet. Chem.*, **1980**, *18*, 99.
- ³⁴ Santos, J. H. Z.; Silveira, F.; Alves, M. D. C. M.; Stedile, F. C.; Pergher, S. B. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2010**, *315* (2), 213.
- ³⁵ Ciardelli, F.; Altomare, a.; Michelotti, M. *Catal. Today* **1998**, *41* (1–3), 149.
- ³⁶ Marques, M. D. F. V.; Moreira, S. C. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2003**, *192* (1–2), 93.
- ³⁷ Brookhart, M.; Johnson, L. K.; Mecking, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 267.
- ³⁸ Chen, E. Y. X. *Chem. Rev.* **2009**, *109* (11), 5157.
- ³⁹ Meinhard, D.; Wegner, M.; Kipiani, G.; Hearley, A.; Reuter, P.; Fischer, S.; Marti, O.; Rieger, B. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (29), 9182
- ⁴⁰ Rieger, B.; Wegner, M. M.; Ott, A. K. *Macromolecules* **2010**, *43*, 3624.
- ⁴¹ Camacho, D. H.; Salo, E. V.; Ziller, J. W.; Guan, Z. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2004**, *43* (14), 1821.
- ⁴² Popeney, C. S.; Levins, C. M.; Guan, Z. *Organometallics* **2011**, *30* (8), 2432.
- ⁴³ Rhinehart, J. L.; Mitchell, N. E.; Long, B. K. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2501.
- ⁴⁴ Zhang, D.; Nades, E. T.; Brookhart, M.; Daugulis, O. *Organometallics* **2013**, *32* (18), 5136.
- ⁴⁵ Cherian, A. E.; Rose, J. M.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (40), 13770.
- ⁴⁶ Rose, J. M.; Deplace, F.; Lynd, N. A.; Wang, Z.; Lobkovsky, E. B.; Kramer, E. J.; Coates, G. W.; Hotta, A. *Macromolecules* **2008**, *41*, 9548.

- ⁴⁷ Yuan, J.; Wang, X.; Mei, T.; Liu, Y.; Miao, C.; Xie, X. *Transit. Met. Chem.* **2011**, *36* (4), 433.
- ⁴⁸ Svejda, S. A.; Brookhart, M. S.; Oligomerization, E.; Dimerization, P.; Svejda, S. A.; Brookhart, M. S. *Organometallics* **1999**, *18*, 65.
- ⁴⁹ Guo, D.; Han, L.; Zhang, T.; Sun, W.-H.; Li, T.; Yang, X. *Macromol. Theory Simulations* **2002**, *11* (9), 1006.
- ⁵⁰ Kong, S.; Guo, C. Y.; Yang, W.; Wang, L.; Sun, W. H.; Glaser, R. *J. Organomet. Chem.* **2013**, *725*, 37.
- ⁵¹ Liu, J.; Li, Y.; Li, Y.; Hu, N. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *109*, 700.
- ⁵² Popeney, C. S.; Guan, Z. *Macromolecules* **2010**, *43*, 4091.
- ⁵³ Camacho, D. H.; Guan, Z. *Chem. Commun. (Camb)*. **2010**, *46*, 7879.
- ⁵⁴ Feldman, J.; Mclain, S. J.; Parthasarathy, A.; Marshall, W. J.; Calabrese, J. C.; Arthur, S. D. *Organometallics* **1997**, *16*, 1514.
- ⁵⁵ Zhu, S.; Ye, Z.; Alsyouri, H.; Lin, Y. S. *Polymer* **2003**, *44* (4), 969.
- ⁵⁶ AlObaidi, F.; Ye, Z.; Zhu, S. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204* (13), 1653.
- ⁵⁷ Simon, L. C.; Patel, H.; Soares, J. B. P.; Souza, R. F. De. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 3237.
- ⁵⁸ Chu, K. J.; Soares, J. B. P.; Penlidis, A. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2000**, *38* (3), 462.
- ⁵⁹ Dorcier, A.; Merle, N.; Taoufik, M.; Bayard, F.; De Mallmann A., C. L.; Basset, J. M. *Organometallics* **2009**, *28* (7), 2173.
- ⁶⁰ Severn, J. R.; Chadwick, J. C.; Van Axel Castelli, V. *Macromolecules* **2004**, *37* (17), 6258.
- ⁶¹ Guo, C.; Zhou, L.; Lv, J. *Polym. Polym. Compos.* **2013**, *21* (7), 449.
- ⁶² Jiang, H.; He, F.; Wang, H. *J. Polym. Res.* **2009**, *16* (2), 183.
- ⁶³ Hu, Y.; Hu, W.; Wang, H. *J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.* **2010**, *25* (2), 260.
- ⁶⁴ Jiang, H.; Lu, J.; Wang, F. *Polym. Bull.* **2010**, *65* (8), 767.
- ⁶⁵ Bahuleyan, B. K.; Jermy, B. R.; Ahn, I. Y.; Suh, H.; Park, D.-W.; Ha, C. S.; Kim, I. *Catal. Commun.* **2009**, *11* (4), 252.
- ⁶⁶ Zhang, L.; Castillejos, E.; Serp, P.; Sun, W.-H.; Durand, J. *Catal. Today* **2014**, *235*, 33.
- ⁶⁷ D'Agnillo, L.; Soares, J. B. P.; Penlids, A. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **1998**, *36*, 831.
- ⁶⁸ Kunrath, A.; Mauler, R. S.; Souza, R. F. De; Casagrande, O. L. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *3*, 2058.

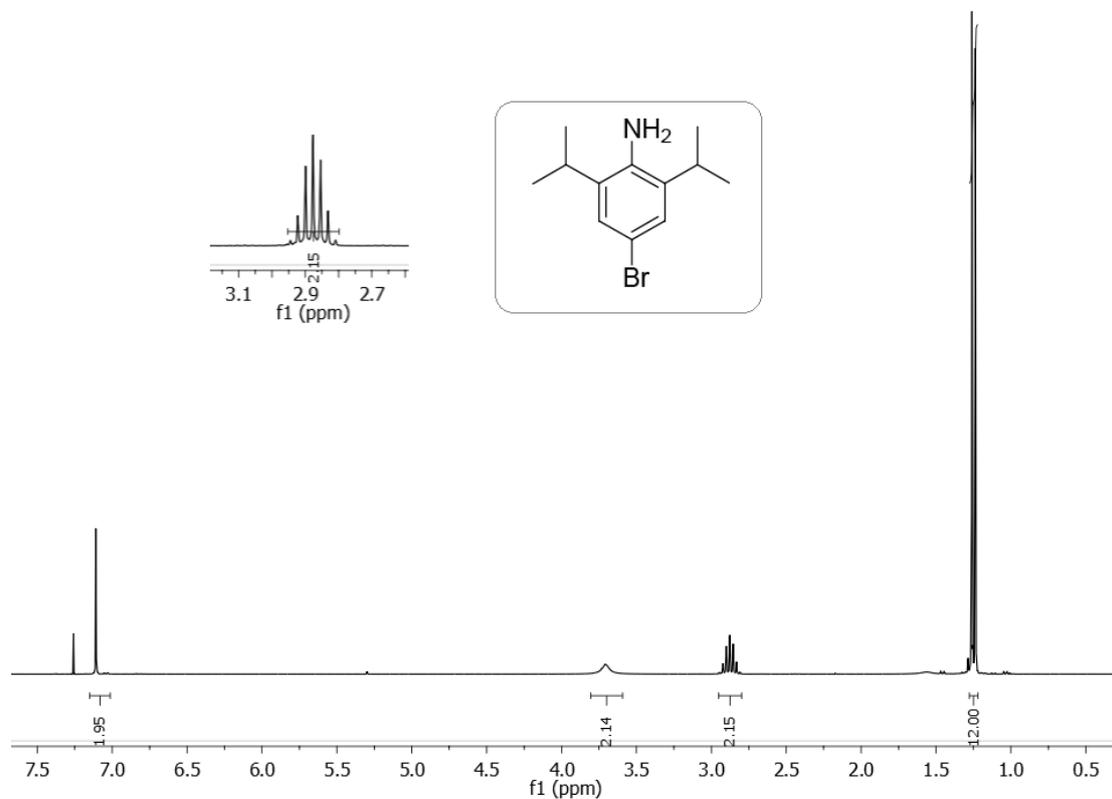
- ⁶⁹ Kuhn, M. C. A.; Da Silva, J. L.; Casagrande, A. C. A.; Mauler, R. S.; Casagrande, O. L. *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207* (9), 827.
- ⁷⁰ Ye, Z.; Zhu, S. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* **2003**, *41* (8), 1152.
- ⁷¹ Small, B. L.; Brookhart, M.; Bennett, A. M. a. *Organomet. Chem.* **1998**, *120* (8), 4049.
- ⁷² Bianchini, C.; Giambastiani, G.; Rios, I. G.; Mantovani, G.; Meli, A.; Segarra, A. M. *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250* (11–12), 1391.
- ⁷³ Schilling, M.; Bal, R.; Görl, C.; Alt, H. G. *Polymer* **2007**, *48* (26), 7461.
- ⁷⁴ Huang, R.; Koning, C. E.; Chadwick, J. C. *Macromolecules* **2007**, *40* (9), 3021.
- ⁷⁵ Junges, F.; De Souza, R. F.; Zimnoch Dos Santos, J. H.; Casagrande, O. L. *Macromol. Mater. Eng.* **2005**, *290* (1), 72.
- ⁷⁶ Kurokawa, H.; Hayasaka, M.; Yamamoto, K.; Sakuragi, T.; Ohshima, M. A.; Miura, H. *Catal. Commun.* **2014**, *47*, 13.
- ⁷⁷ Li, W.; Wang, J.; Jiang, B.; Yang, Y.; Jie, Z. *Polym. Int.* **2010**, *59* (5), 617.
- ⁷⁸ Soares, J. B. P.; Choi, Y. *Polymer*. **2010**, *51* (21), 4713.
- ⁷⁹ Svejda, S. A.; Brookhart, M. S. *Organometallics* **1999**, *18*, 65.
- ⁸⁰ Brookhart, M.; Ittel, S. D.; Johnson, L. K. *Chem. Rev.* **2000**, *100* (4), 1169.
- ⁸¹ Brookhart, M.; Ittel, S. D.; Johnson, L. K. *Chem. Rev.* **2000**, *100* (4), 1169.
- ⁸² Weberski, M. P.; Chen, C.; Delferro, M.; Zuccaccia, C.; MacChioni, A.; Marks, T. J. *Organometallics* **2012**, *31* (9), 3773.
- ⁸³ Chan, M. S. W.; Deng, L.; Ziegler, T. *Organometallics* **2000**, *19* (14), 2741.
- ⁸⁴ Kurokawa, H.; Hayasaka, M.; Yamamoto, K.; Sakuragi, T.; Ohshima, M. A.; Miura, H. *Catal. Commun.* **2014**, *47*, 13.
- ⁸⁵ M.T.N. Villalba, Tese de doutorado, Instituto de Tecnologia de Valência, **1997**.
- ⁸⁶ Rossetto, E.; Nicola, B. P.; De Souza, R. F.; Bernardo-Gusmão, K.; Pergher, S. B. C. *J. Catal.* **2015**, *323*, 45.
- ⁸⁷ Zafrani, Y.; Cherkinsky, M.; Gottlieb, H. E.; Braverman, S. *Tetrahedron* **2003**, *59* (15), 2641.
- ⁸⁸ Cross, T. a.; Davis, M. C. *Synth. Commun.* **2008**, *38* (4), 499.
- ⁸⁹ Chinchilla, R.; Nájera, C. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (3), 874.
- ⁹⁰ Lu, Z.; Mayr, A.; Cheung, K. *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *284*, 205.
- ⁹¹ Kong, Z.; Zhou, H.; Cui, J.; Ma, T.; Yang, X.; Sun, L. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2010**, *213*, 152.

- ⁹² Galland, G. B.; de Souza, R. F.; Mauler, R. S.; Nunes, F. F. *Macromolecules* **1999**, *32*, 1620.
- ⁹³ Bean, F. R.; Johnson, J. R. *J. Am. Soc.* **1932**, *54* (1930), 4415.
- ⁹⁴ Soares, J. B. P.; Choi, Y. *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210* (22), 1979.
- ⁹⁵ Hathaway, B.J.; Holah, D.G.; *J. Chem. Soc.*, **1964**, 2400-2408.
- ⁹⁶ Bellato, C. R.; Massabni, A. C.; Barbiéri, R. S. *Quím. Nova* **1991**, *14*, 212.

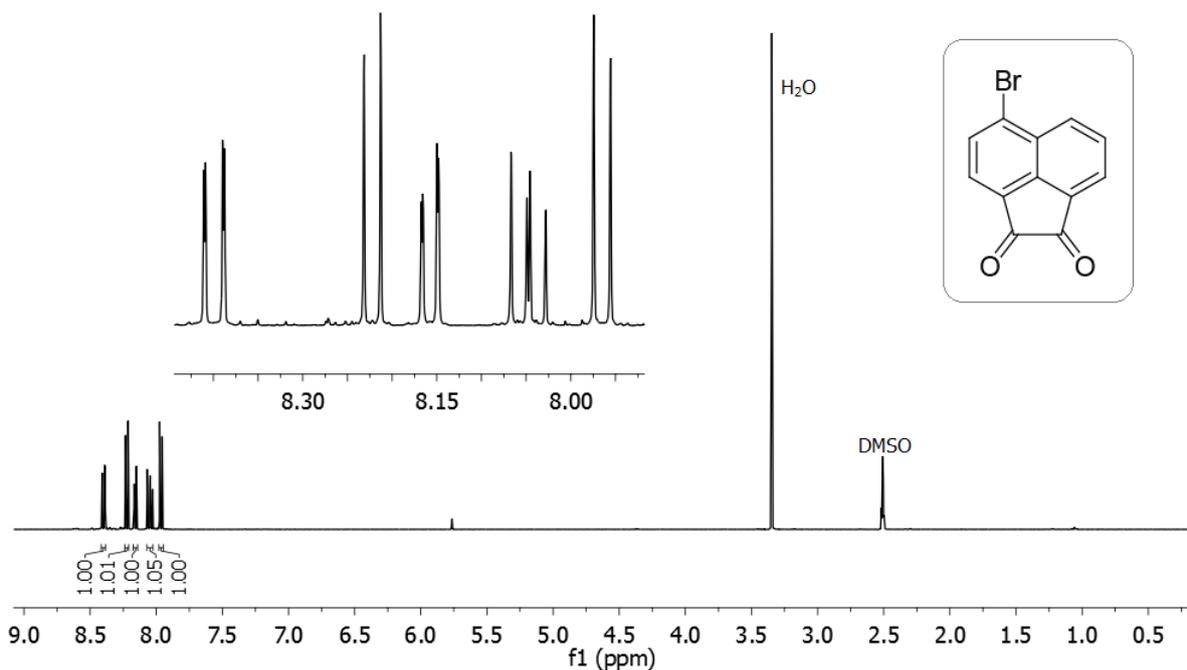
ANEXOS



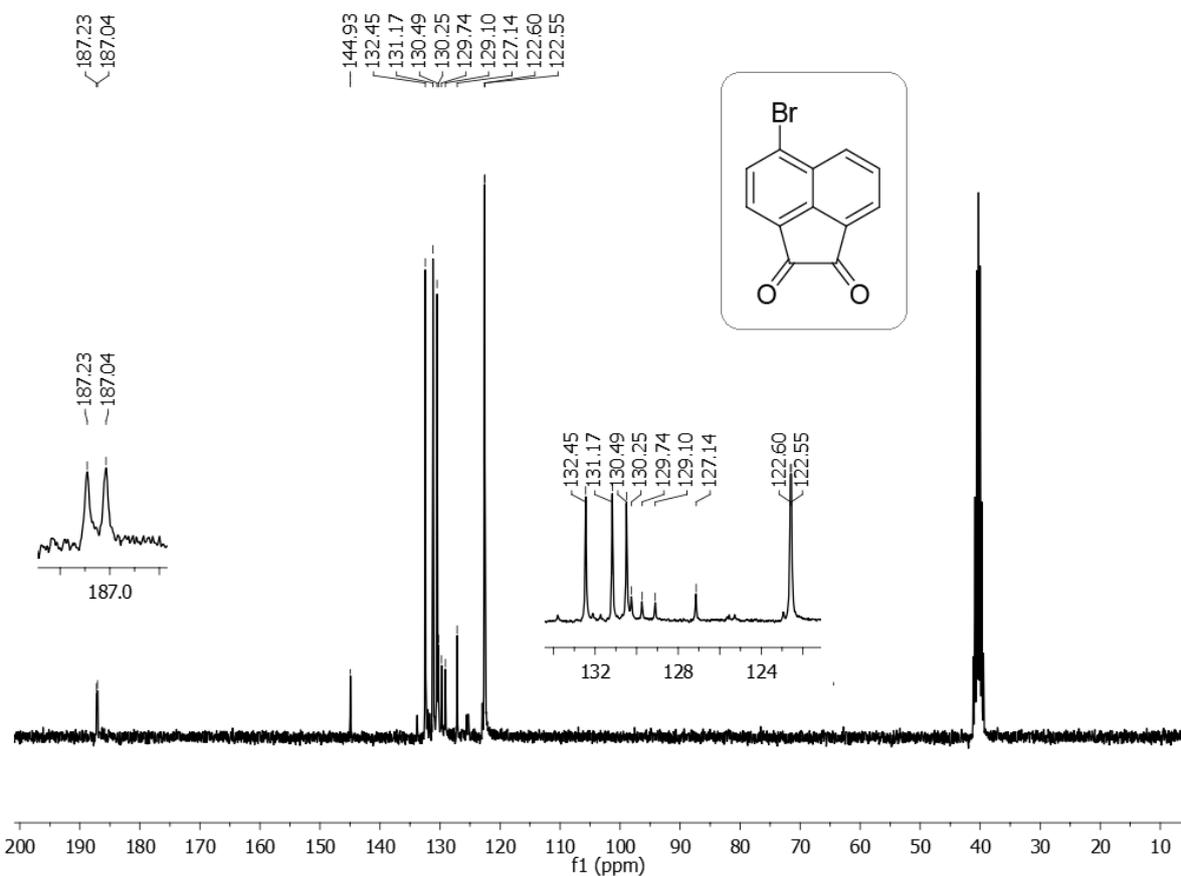
Anexo I: Espectro de RMN de ^1H para o ligante NiL1 (400 MHz, CDCl_3).



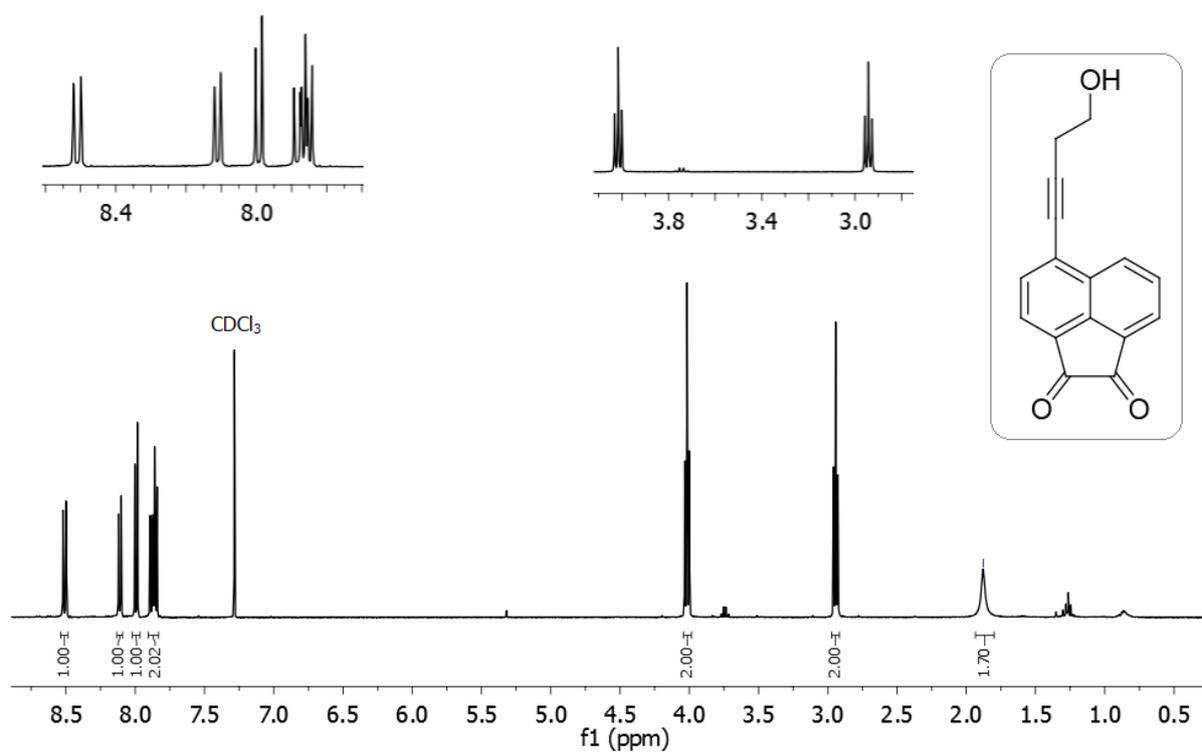
Anexo II: Espectro de RMN de ^1H para o composto 4-bromo-2,6 diisopropilanilina (300 MHz, CDCl_3).



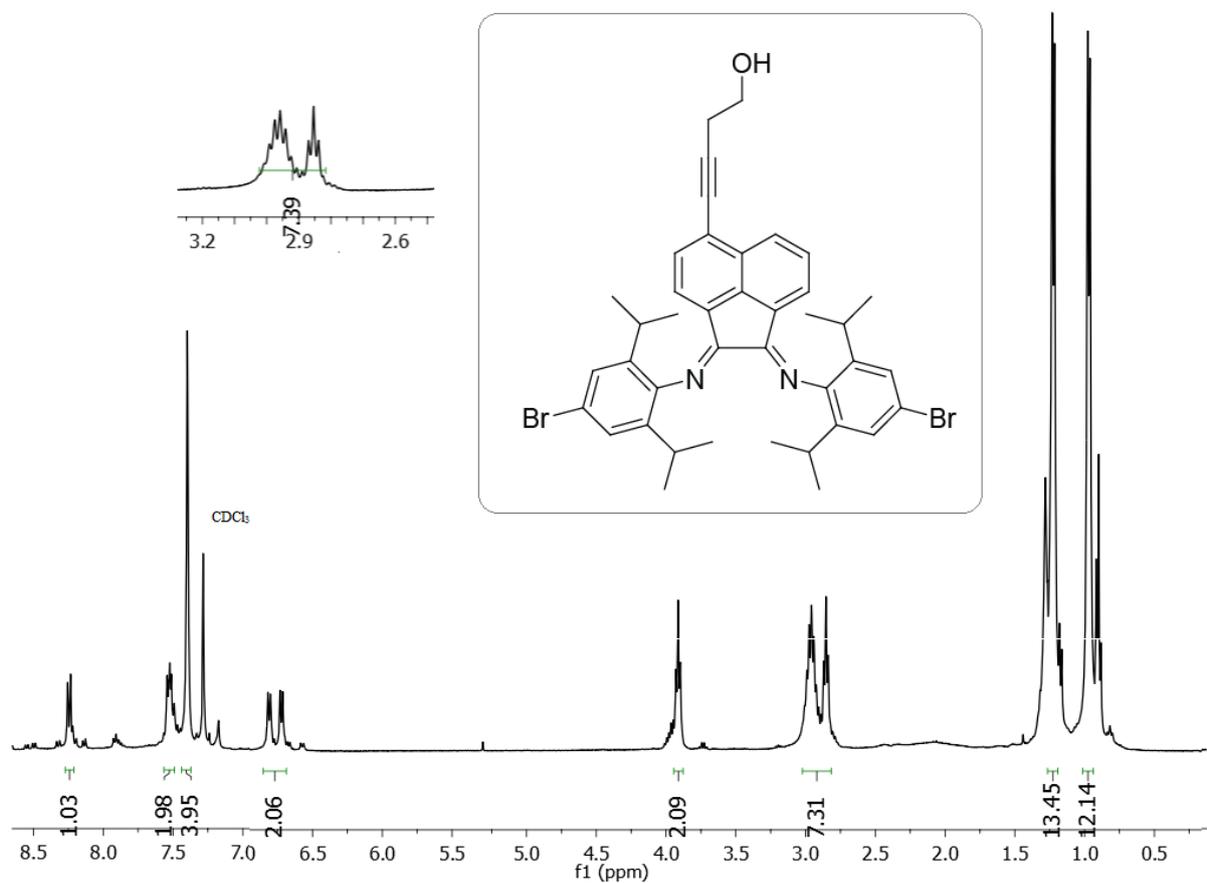
Anexo III: Espectro de RMN de ^1H para o composto 4-bromo-acenafteñoquina (400 MHz, DMSO-D_6).



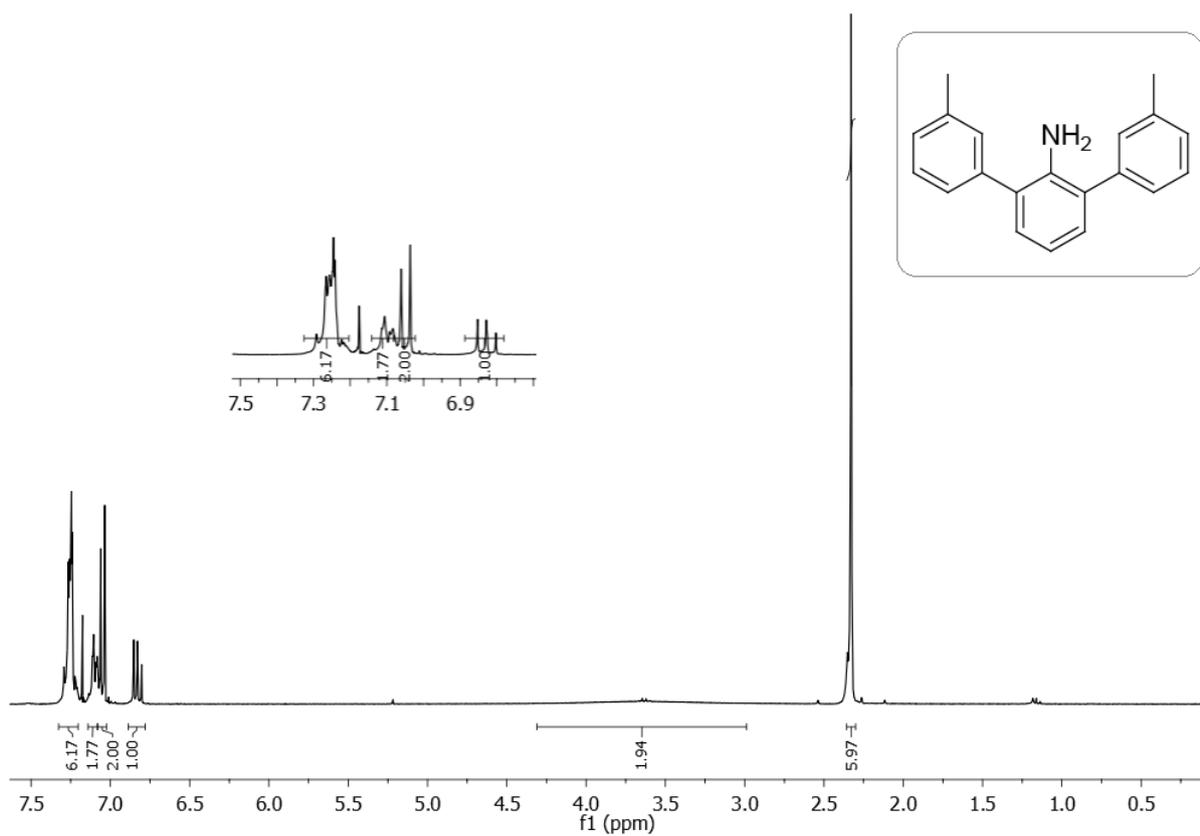
Anexo IV: Espectro de RMN de ^{13}C para o composto 4-bromo-acenafteñoquina (75 MHz, DMSO-D_6).



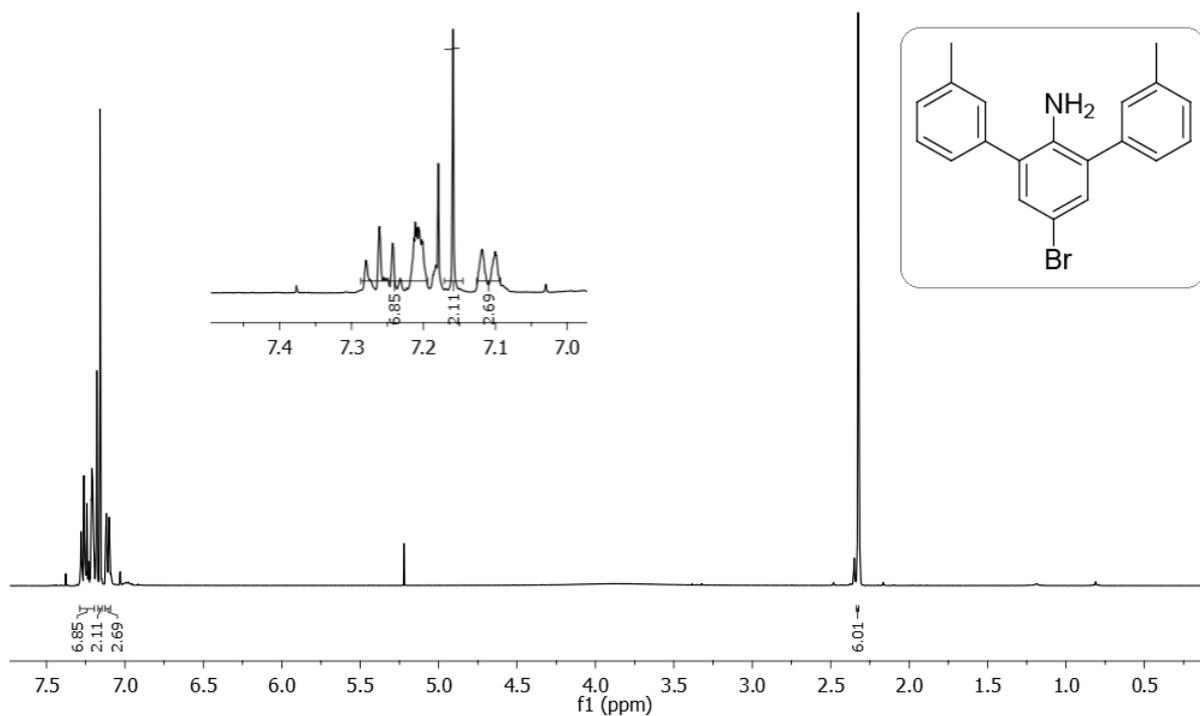
Anexo V: Espectro de RMN de ¹H para o composto 4-(3-butin-1-ol)-acenaftenoquinona (400 MHz, DMSO-D₆).



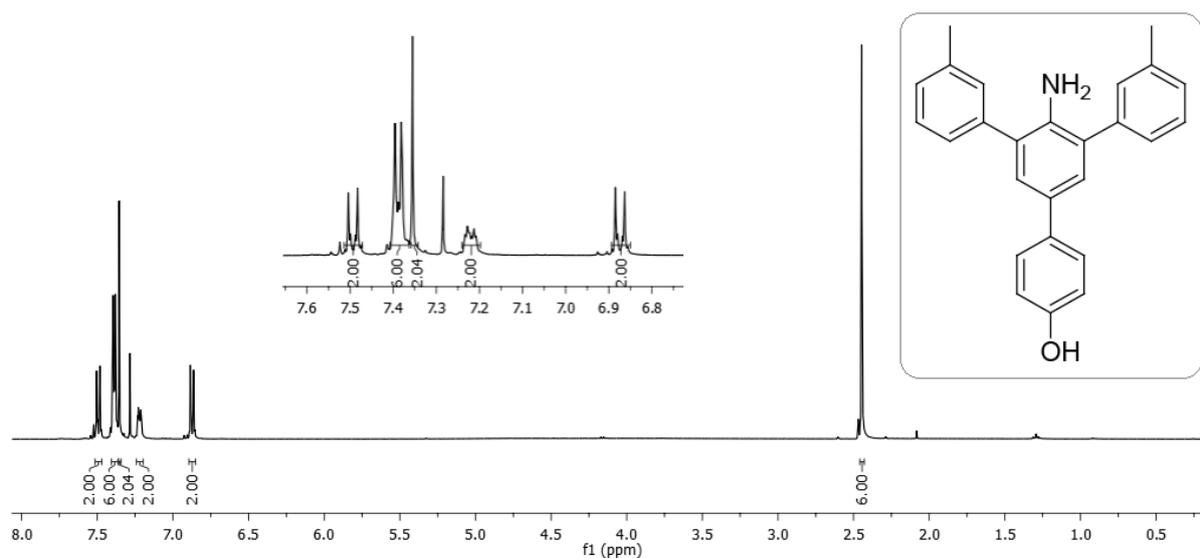
Anexo VI: Espectro de RMN de ¹H para o ligante NiL₂ (400 MHz, CDCl₃).



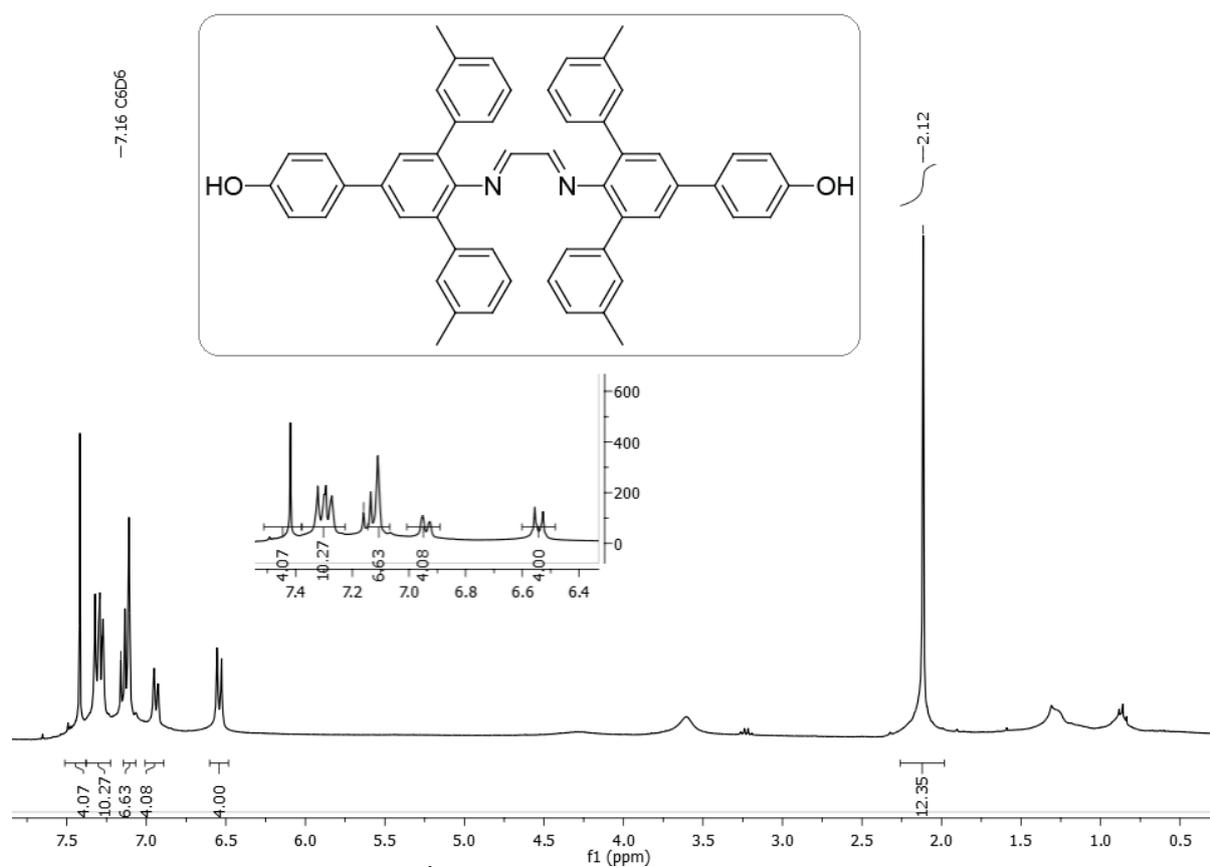
Anexo VII: Espectro de RMN de ^1H obtido para a 2,6-(3-toluil)-anilina (300 MHz, CDCl_3).



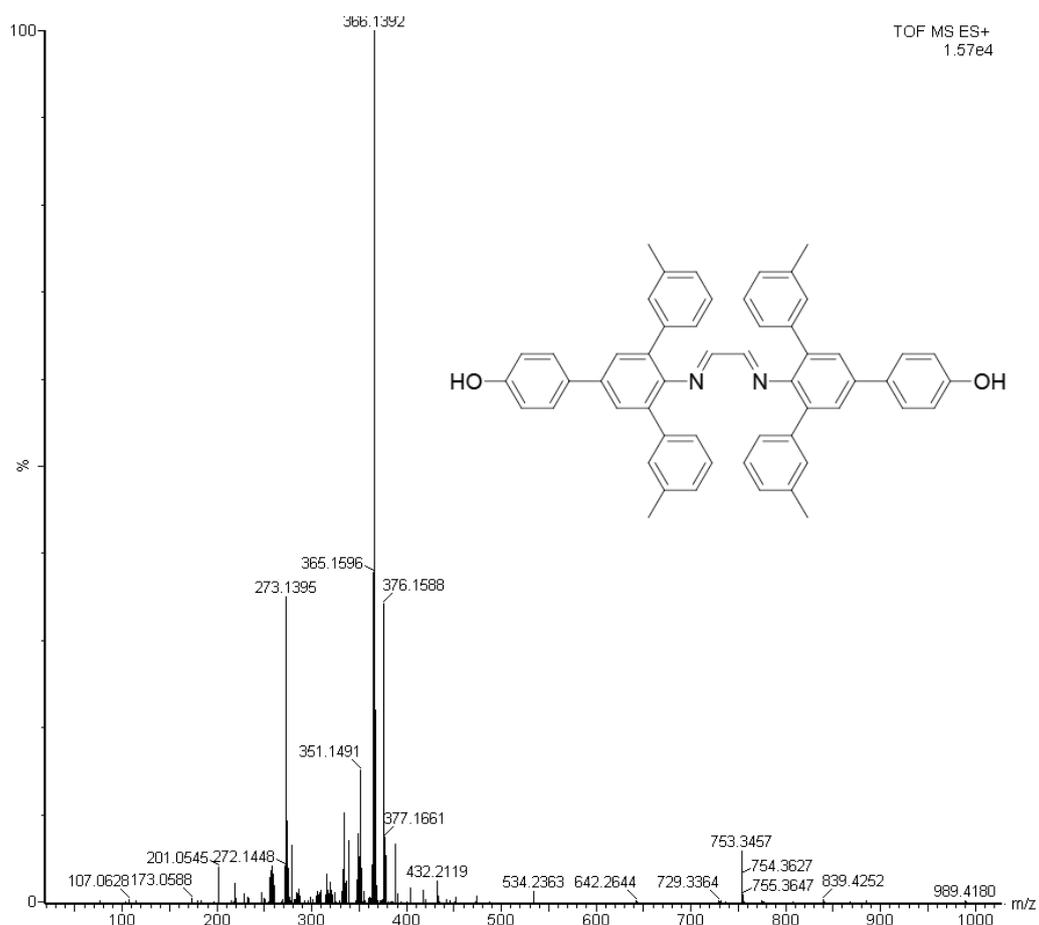
Anexo VIII: Espectro de RMN de ^1H obtido para a 2,6-(3-toluil)-4-(bromo)-anilina (400 MHz, CDCl_3).



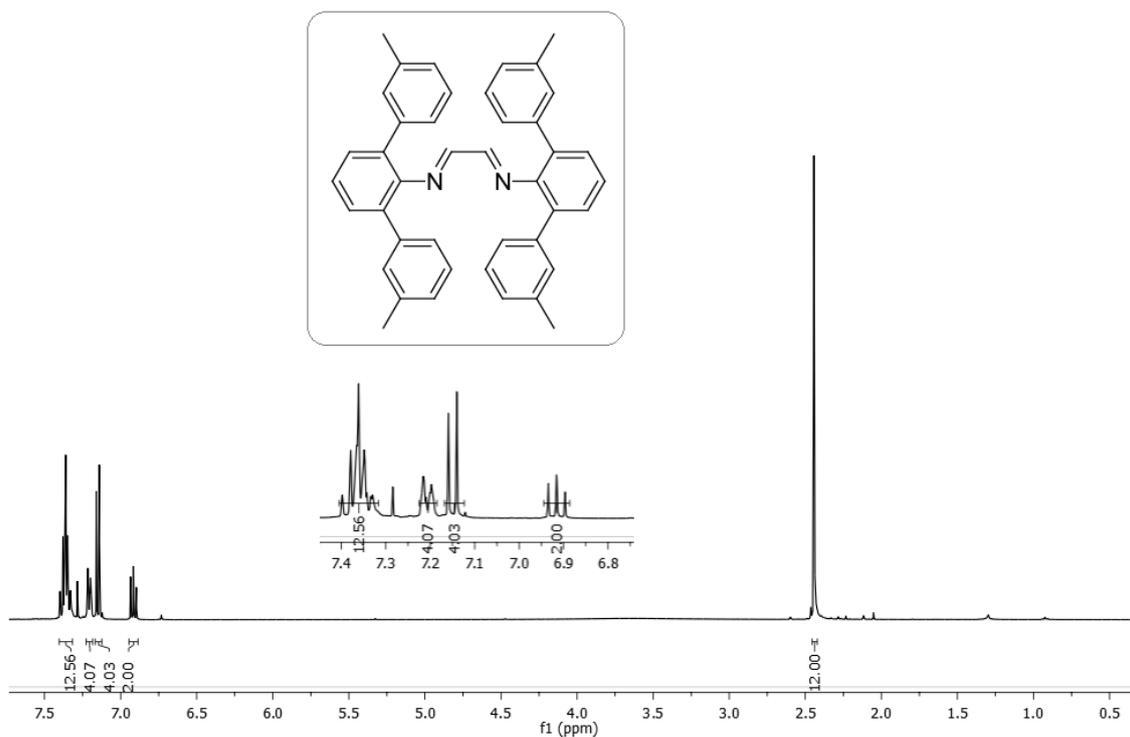
Anexo IX: Espectro de RMN de ^1H obtido para a 2,6-(3-toluil)-4-(4-fenol)-anilina (400 MHz, CDCl_3).



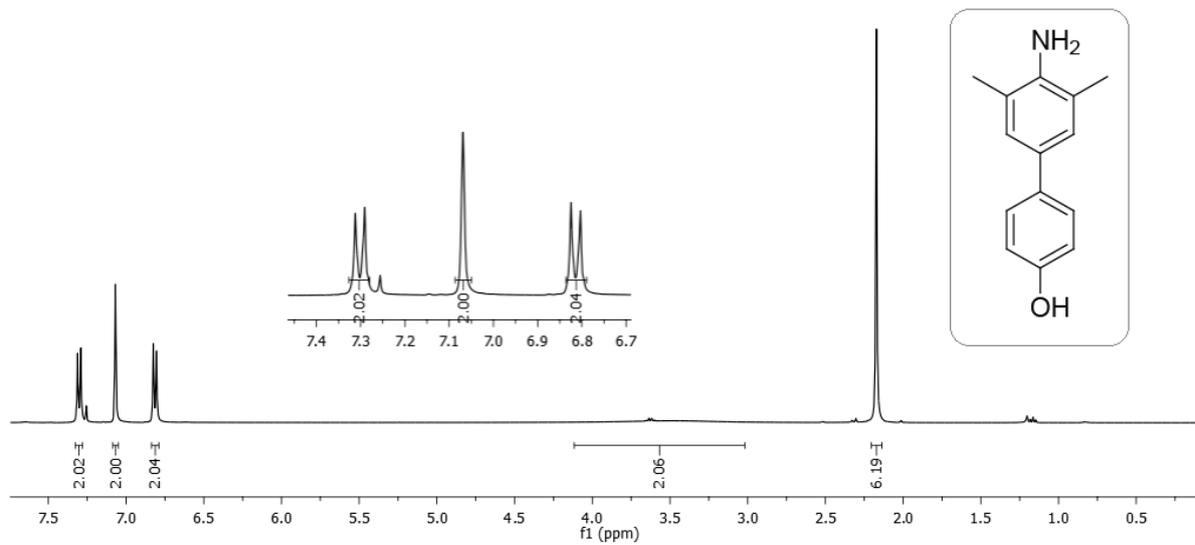
Anexo X: Espectro de RMN de ^1H obtido para o ligante L3 (400 MHz, CDCl_3).



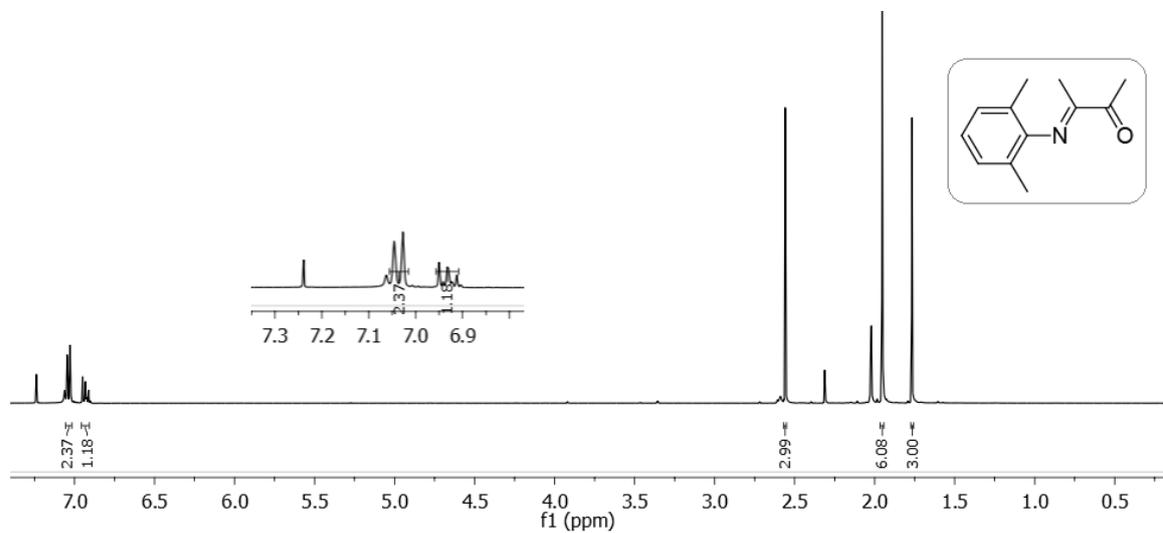
Anexo XI: Espectro de ESI-MS obtido para o ligante L3.



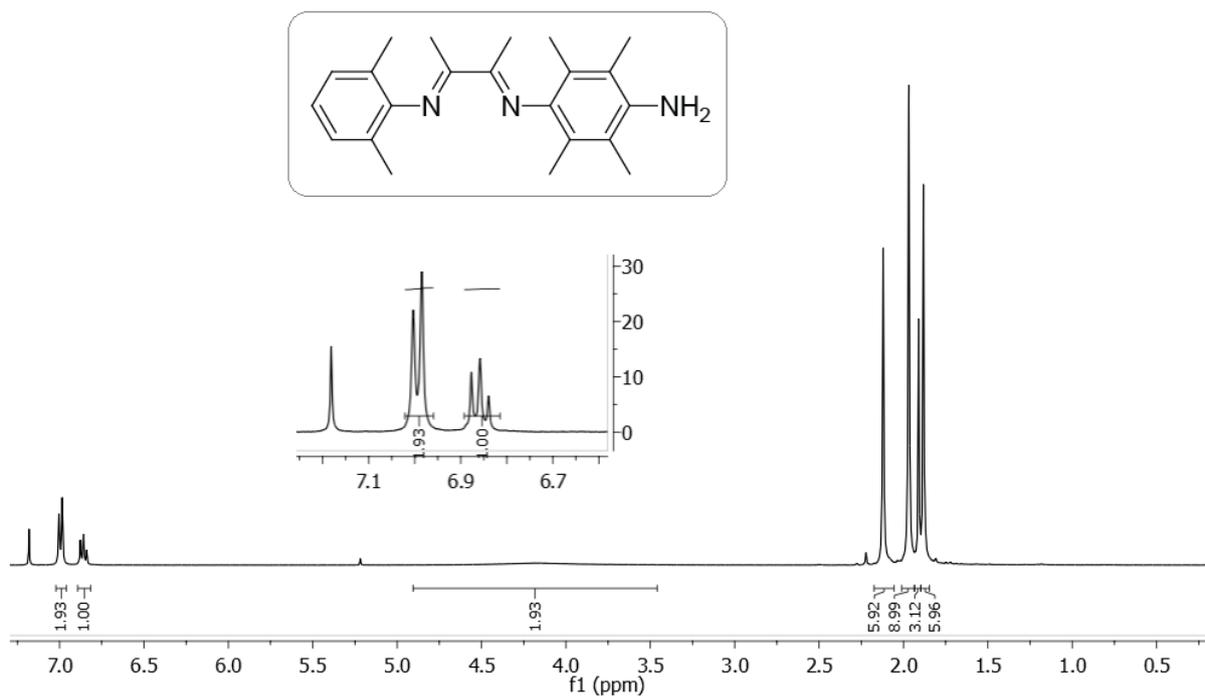
Anexo XII: Espectro de RMN de ^1H obtido para o ligante L4 (400 MHz, CDCl_3).



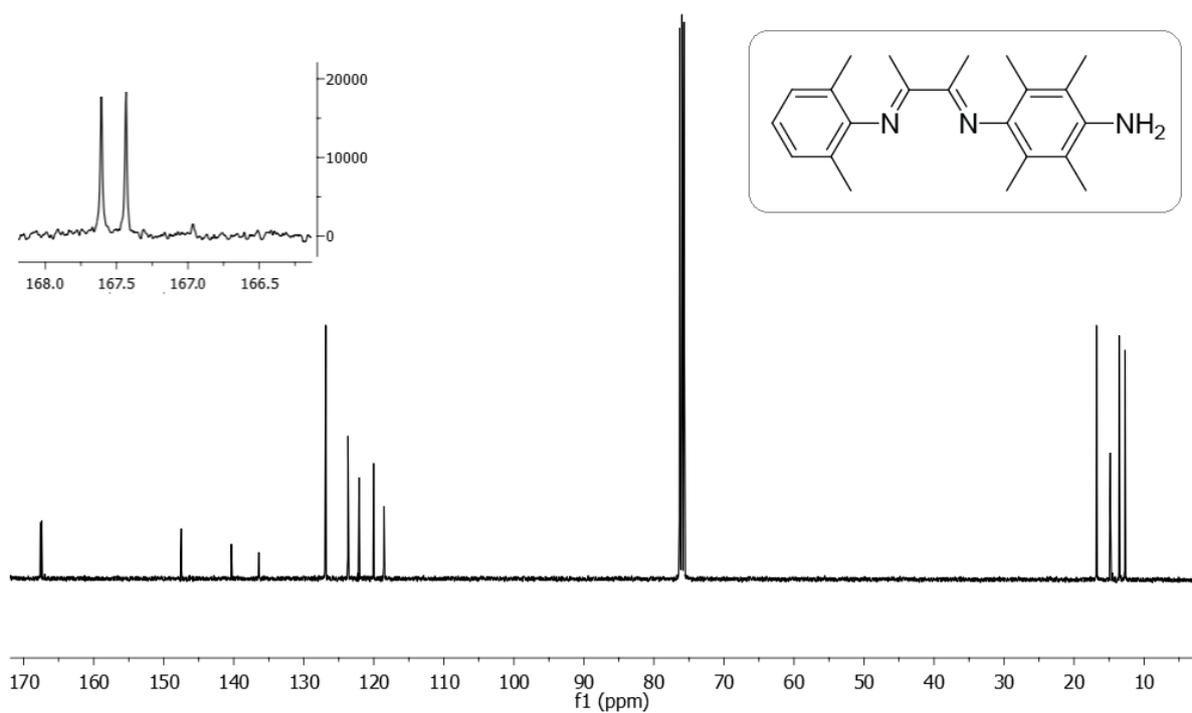
Anexo XIII: Espectro de RMN de ^1H obtido para a 2,6-(metil)-4-(4-fenol)-anilina (400 MHz, CDCl_3).



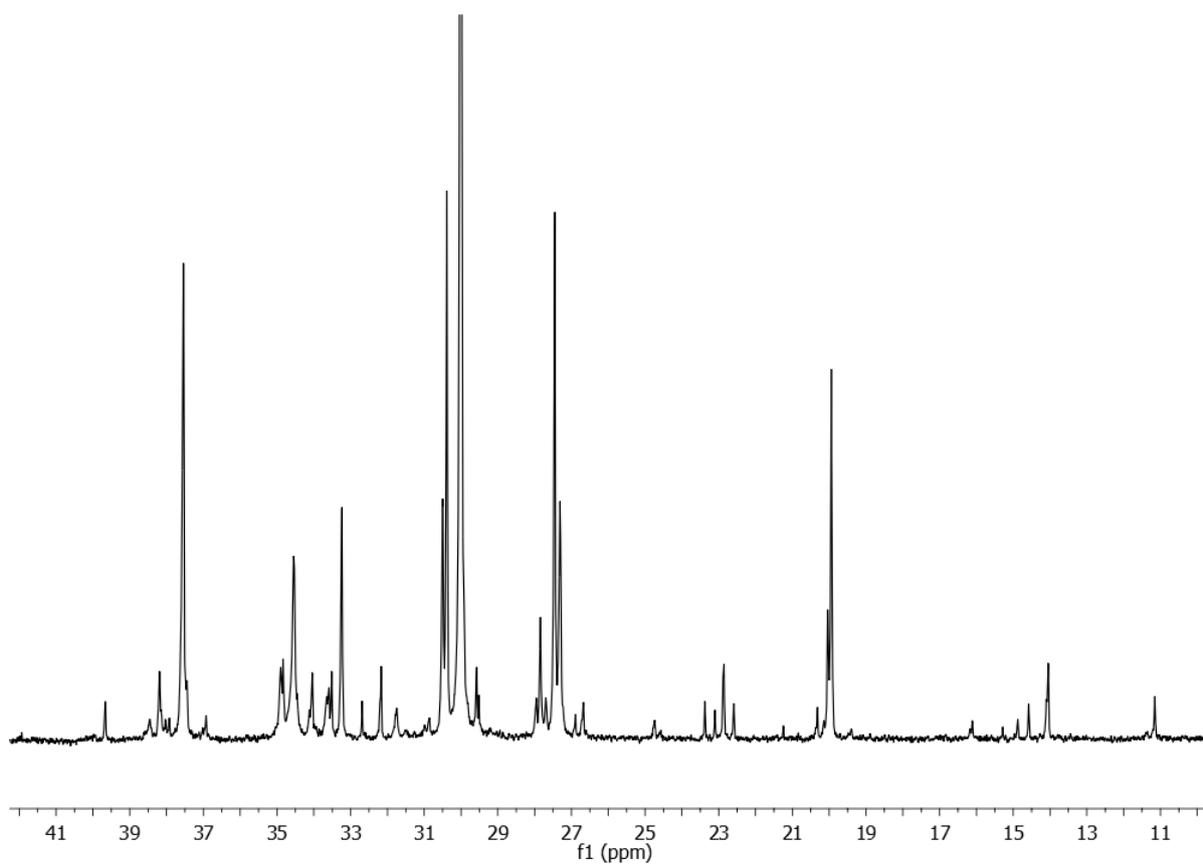
Anexo XIV: Espectro de RMN de ^1H obtido a monoimina (MIm1) (400 MHz, CDCl_3).



Anexo XV: Espectro de RMN de ^1H obtido para o ligante L5 (400 MHz, CDCl_3).



Anexo XVI: Espectro de RMN de ^{13}C obtido para o ligante L5 (101 MHz, CDCl_3).



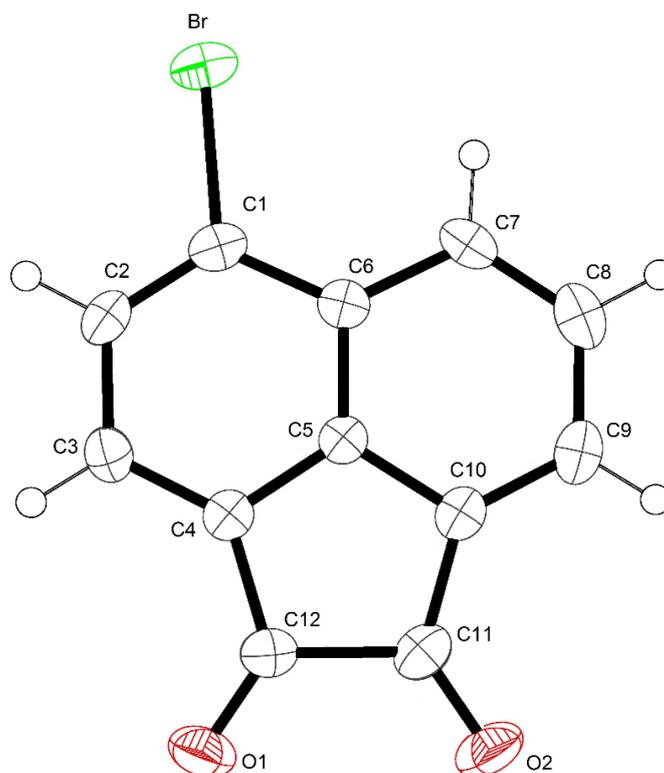
Anexo XVII: Espectro de RMN de ^{13}C obtido para o polímero obtido pelo precursor NiL2.

Tabela A1: Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas para o composto 4-bromo-acenaftenoquinona.

Fórmula molecular	$\text{C}_{12}\text{H}_5\text{BrO}_2$
Massa molar (g)	261,07
Temperatura (K)	293(2)
Radiação; λ (Å)	Mo $\text{K}\alpha$; 0,71073
Sistema cristalino; grupo espacial	Monoclínico
Dimensões da cela unitária	
a (Å)	7,3891(3)
b (Å)	8,1373(3)
c (Å)	15,6377(6)
α (°)	90
β (°)	95,595(2)
γ (°)	90
Volume (Å ³)	935,77(6)
Z; densidade calculada (g . cm ⁻³)	1,853
Coeficiente de abs. linear (mm ⁻¹)	4,363

$F(000)$	512
Tamanho do cristal (mm)	
Região de varredura angular θ (°)	2,62 a 27,11
Região de varredura dos índices	$-8 \leq h \leq 9,$ $-10 \leq k \leq 10,$ $-20 \leq l \leq 20$
Número de reflexões coletadas	12330
Número de reflexões independentes [R(int)]	2061 [0,0316]
Integralidade da medida	99,8 %
Correção de absorção	Gaussiana
Transmissão mínima e máxima	0,1583 e 0,3076
Dados / restrições / parâmetros	2061 / 0 / 136
Goodness-of-fit em F^2	1,135
Índices R finais [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0480$ $wR_2 = 0,1218$
Índices R (todos os dados)*	$R_1 = 0,0541$ $wR_2 = 0,1248$
Densidade eletrônica residual (e \AA^{-3})	1,485 e -0,517

$$*R_1 = |F_o - F_c| / |F_o|; wR_2 = [w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (wF_o^2)]^{-1/2}$$



Anexo XVIII: Estrutura obtida por DRXmc para o composto 4-bromo-acenaftenoquinona.

Tabela A2: Comprimentos e ângulos de ligação para o composto 4-bromo-acenaftenoquinona.

Átomos envolvidos	Comprimento de ligação [Å]	Átomos envolvidos	Ângulos [°]
C(11)-O(2)	1.205(6)	O(2)-C(11)-C(10)	130.4(5)
C(11)-C(10)	1.475(7)	O(2)-C(11)-C(12)	123.7(4)
C(11)-C(12)	1.563(7)	C(10)-C(11)-C(12)	105.8(4)
C(4)-C(3)	1.370(6)	C(3)-C(4)-C(5)	119.3(4)
C(4)-C(5)	1.407(6)	C(3)-C(4)-C(12)	133.5(4)
C(4)-C(12)	1.472(6)	C(5)-C(4)-C(12)	107.2(4)
C(5)-C(6)	1.407(6)	C(4)-C(5)-C(6)	123.9(4)
C(5)-C(10)	1.420(6)	C(4)-C(5)-C(10)	114.0(4)
C(12)-O(1)	1.211(6)	C(6)-C(5)-C(10)	122.1(4)
C(10)-C(9)	1.366(7)	O(1)-C(12)-C(4)	129.7(5)
C(6)-C(1)	1.419(6)	O(1)-C(12)-C(11)	124.3(4)
C(6)-C(7)	1.432(6)	C(4)-C(12)-C(11)	106.0(4)
C(9)-C(8)	1.412(7)	C(9)-C(10)-C(5)	120.0(4)
C(9)-H(9)	0.9300	C(9)-C(10)-C(11)	133.2(4)
C(8)-C(7)	1.368(7)	C(5)-C(10)-C(11)	106.9(4)
C(8)-H(8)	0.9300	C(5)-C(6)-C(1)	114.3(4)
C(7)-H(7)	0.9300	C(5)-C(6)-C(7)	116.5(4)
Br-C(1)	1.899(4)	C(1)-C(6)-C(7)	129.2(4)
C(1)-C(2)	1.359(7)	C(10)-C(9)-C(8)	118.6(4)
C(3)-C(2)	1.415(7)	C(10)-C(9)-H(9)	120.7
C(3)-H(3)	0.9300	C(8)-C(9)-H(9)	120.7
C(2)-H(2)	0.9300	C(7)-C(8)-C(9)	122.5(4)
		C(7)-C(8)-H(8)	118.7
		C(9)-C(8)-H(8)	118.7
		C(8)-C(7)-C(6)	120.3(4)
		C(8)-C(7)-H(7)	119.8
		C(6)-C(7)-H(7)	119.8
		C(2)-C(1)-C(6)	122.5(4)
		C(2)-C(1)-Br	118.5(3)
		C(6)-C(1)-Br	119.1(3)
		C(4)-C(3)-C(2)	118.5(4)
		C(4)-C(3)-H(3)	120.8

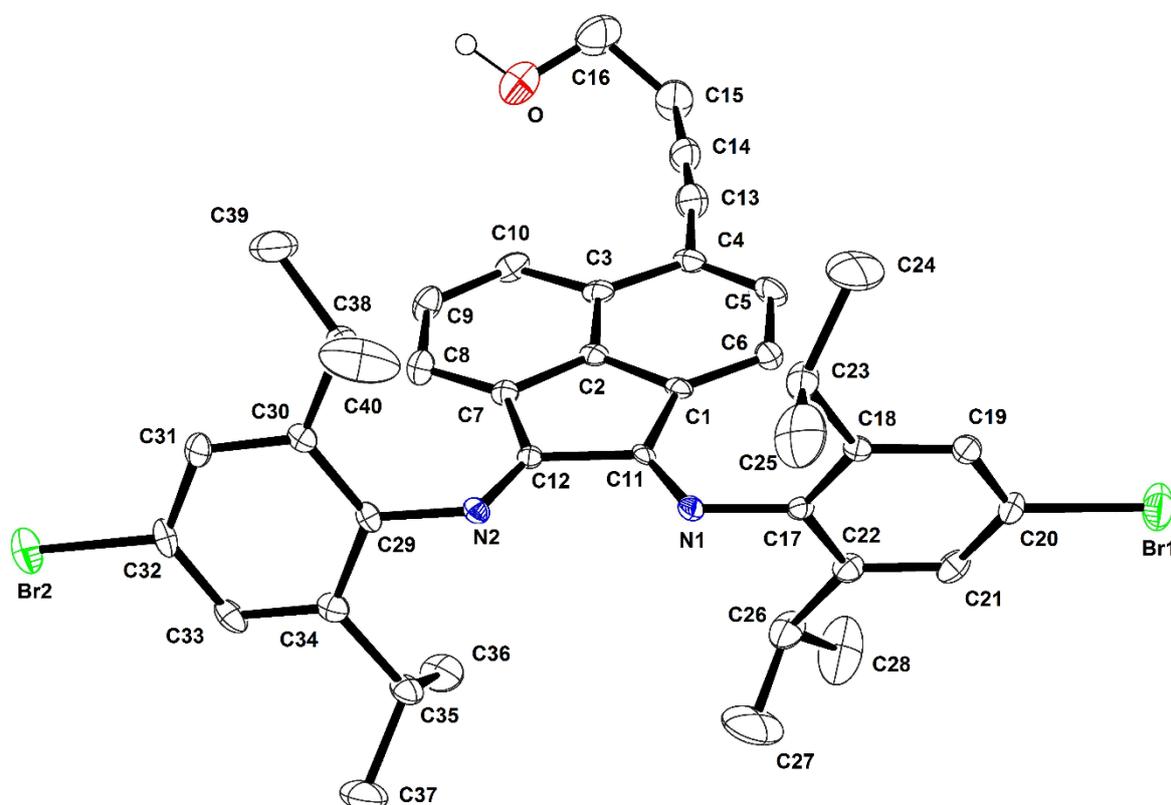
C(2)-C(3)-H(3)	120.8
C(1)-C(2)-C(3)	121.5(4)
C(1)-C(2)-H(2)	119.2
C(3)-C(2)-H(2)	119.2

Tabela A3: Dados da coleta de intensidades de difração e do refinamento das estruturas cristalinas calculadas para o ligante L2.

Fórmula Molecular	C ₄₀ H ₄₂ Br ₂ N ₂ O
Massa molar (g)	3954,66
Temperatura (K)	100(2)
Radiação; λ (Å)	Mo K α ; 0,71073
Sistema cristalino; grupo espacial	Cúbico, F23
Dimensões da cela unitária	
a (Å)	22,3503(13)
b (Å)	22,3503(13)
c (Å)	22,3503(13)
α (°)	90
β (°)	90
γ (°)	90
Volume (Å ³)	11164,8(11)
Z; densidade calculada (g . cm ⁻³)	4; 2,353
Coeficiente de abs. linear (mm ⁻¹)	14,217
F(000)	7184
Tamanho do cristal (mm)	0,20 x 0,18 x 0,13
Região de varredura angular θ (°)	1,82 a 30,50
Região de varredura dos índices	-31 \leq h \leq 31, -31 \leq k \leq 31, -31 \leq l \leq 31
Número de reflexões coletados	52884
Número de reflexões Independentes [R(int)]	2889 [0,0300]
Integralidade da medida	99,9 %
Correção de absorção	Gaussiana
Transmissão mínima e máxima	0,1583 e 0,3076
Dados / restrições / parâmetros	2889 / 0 / 53
Goodness-of-fit em F ²	1,167

Índices R finais [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0,0486$
	$wR_2 = 0,1253$
Índices R (todos os dados)*	$R_1 = 0,0513$
	$wR_2 = 0,1268$
Densidade eletrônica residual ($e \text{ \AA}^{-3}$)	1,770 e -1,280

$$*R_1 = |F_o - F_c| / |F_o|; wR_2 = [w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (wF_o^2)]^{-1/2}$$



Anexo XIX: Estrutura obtida por DRXmc para o ligante L2.

Tabela A4: Comprimentos e ângulos de ligação para o ligante L2.

Átomos envolvidos	Comprimento de ligação [Å]	Átomos envolvidos	Ângulos [°]
C(16)-O	1.391(6)	O-C(16)-C(15)	108.4(4)
C(16)-C(15)	1.507(6)	C(25)-C(23)-C(18)	111.5(3)
C(23)-C(25)	1.511(6)	C(25)-C(23)-C(24)	110.1(4)
C(23)-C(18)	1.512(4)	C(18)-C(23)-C(24)	111.6(3)
C(23)-C(24)	1.526(5)	C(28)-C(26)-C(27)	111.7(4)
C(26)-C(28)	1.514(6)	C(28)-C(26)-C(22)	109.7(3)
C(26)-C(27)	1.521(6)	C(27)-C(26)-C(22)	113.4(3)

C(26)-C(22)	1.522(5)	C(36)-C(35)-C(37)	111.6(4)
C(35)-C(36)	1.513(5)	C(36)-C(35)-C(34)	114.1(3)
C(35)-C(37)	1.514(5)	C(37)-C(35)-C(34)	109.6(3)
C(35)-C(34)	1.524(4)	C(30)-C(38)-C(39)	110.2(3)
C(38)-C(30)	1.520(4)	C(30)-C(38)-C(40)	113.3(3)
C(38)-C(39)	1.526(5)	C(39)-C(38)-C(40)	110.9(3)
C(38)-C(40)	1.527(5)	C(11)-N(1)-C(17)	118.1(3)
N(1)-C(11)	1.277(4)	C(12)-N(2)-C(29)	120.2(3)
N(1)-C(17)	1.422(4)	C(6)-C(1)-C(2)	119.1(3)
N(2)-C(12)	1.272(4)	C(6)-C(1)-C(11)	134.5(3)
N(2)-C(29)	1.423(4)	C(2)-C(1)-C(11)	106.4(2)
C(1)-C(6)	1.375(4)	C(3)-C(2)-C(7)	122.8(3)
C(1)-C(2)	1.415(4)	C(3)-C(2)-C(1)	123.2(3)
C(1)-C(11)	1.474(4)	C(7)-C(2)-C(1)	113.9(3)
C(2)-C(3)	1.405(4)	C(2)-C(3)-C(10)	117.1(3)
C(2)-C(7)	1.412(4)	C(2)-C(3)-C(4)	116.9(3)
C(3)-C(10)	1.417(5)	C(10)-C(3)-C(4)	126.0(3)
C(3)-C(4)	1.425(4)	C(5)-C(4)-C(3)	119.4(3)
C(4)-C(5)	1.382(5)	C(5)-C(4)-C(13)	123.9(3)
C(4)-C(13)	1.442(5)	C(3)-C(4)-C(13)	116.7(3)
C(5)-C(6)	1.419(5)	C(4)-C(5)-C(6)	122.8(3)
C(7)-C(8)	1.373(4)	C(1)-C(6)-C(5)	118.6(3)
C(7)-C(12)	1.484(4)	C(8)-C(7)-C(2)	118.9(3)
C(8)-C(9)	1.414(4)	C(8)-C(7)-C(12)	134.9(3)
C(9)-C(10)	1.378(5)	C(2)-C(7)-C(12)	106.2(3)
C(11)-C(12)	1.519(4)	C(7)-C(8)-C(9)	119.0(3)
C(13)-C(14)	1.200(5)	C(10)-C(9)-C(8)	122.4(3)
C(14)-C(15)	1.465(5)	C(9)-C(10)-C(3)	119.7(3)
C(17)-C(18)	1.401(4)	N(1)-C(11)-C(1)	132.7(3)
C(17)-C(22)	1.405(4)	N(1)-C(11)-C(12)	120.5(3)
C(18)-C(19)	1.393(4)	C(1)-C(11)-C(12)	106.8(2)
C(19)-C(20)	1.376(5)	N(2)-C(12)-C(7)	133.3(3)
C(20)-C(21)	1.378(5)	N(2)-C(12)-C(11)	120.1(3)
C(20)-Br(1)	1.899(3)	C(7)-C(12)-C(11)	106.6(2)
C(21)-C(22)	1.389(5)	C(14)-C(13)-C(4)	173.9(4)
C(29)-C(34)	1.397(4)	C(13)-C(14)-C(15)	178.1(4)
C(29)-C(30)	1.405(4)	C(14)-C(15)-C(16)	110.8(4)

C(30)-C(31)	1.386(5)	C(18)-C(17)-C(22)	121.8(3)
C(31)-C(32)	1.381(5)	C(18)-C(17)-N(1)	118.7(3)
C(32)-C(33)	1.381(5)	C(22)-C(17)-N(1)	119.4(3)
C(32)-Br(2)	1.903(3)	C(19)-C(18)-C(17)	118.1(3)
C(33)-C(34)	1.393(4)	C(19)-C(18)-C(23)	120.6(3)
		C(17)-C(18)-C(23)	121.3(3)
		C(20)-C(19)-C(18)	120.2(3)
		C(19)-C(20)-C(21)	121.5(3)
		C(19)-C(20)-Br(1)	119.3(2)
		C(21)-C(20)-Br(1)	119.2(2)
		C(20)-C(21)-C(22)	120.4(3)
		C(21)-C(22)-C(17)	118.0(3)
		C(21)-C(22)-C(26)	121.3(3)
		C(17)-C(22)-C(26)	120.8(3)
		C(34)-C(29)-C(30)	121.8(3)
		C(34)-C(29)-N(2)	121.5(3)
		C(30)-C(29)-N(2)	116.6(3)
		C(31)-C(30)-C(29)	118.5(3)
		C(31)-C(30)-C(38)	121.7(3)
		C(29)-C(30)-C(38)	119.8(3)
		C(32)-C(31)-C(30)	119.8(3)
		C(31)-C(32)-C(33)	121.6(3)
		C(31)-C(32)-Br(2)	118.9(2)
		C(33)-C(32)-Br(2)	119.6(2)
		C(32)-C(33)-C(34)	120.2(3)
		C(33)-C(34)-C(29)	118.0(3)
		C(33)-C(34)-C(35)	121.0(3)
		C(29)-C(34)-C(35)	120.9(3)
