

Ancoragem de Catalisadores Metalocênicos em Sílica

Alan John D. de Freitas¹(PG)*, Eleny P. da Silva¹(IC), Simoni M. P. Meneghetti (PQ), Mario R. Meneghetti¹ (PQ), ajdf@qui.ufal.br

1 Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, Av. Lourival de Melo Mota, s/n, Cidade Universitária, 57.072-970, Maceió, AL, Brasil.

Palavras Chave: polimerização de olefinas, eteno, metalocenos.

Introdução

O estudo de sistemas catalíticos a base de metalocenos, para reações de polimerização de olefinas, tornou-se, a cerca de pouco mais de 20 anos, um dos principais focos da síntese organometálica e catálise. Estes sistemas possibilitam uma distribuição da composição estrutural e de massa molecular do polímero bastante controlada. Isto se deve a relativa facilidade de elaboração de designs de ligantes em torno do centro metálico. Recentemente, grandes esforços estão sendo empregados na tentativa de suportar estes catalisadores, sem que as vantagens originais características de um sistema homogêneo sejam muito alteradas. Essa motivação deve-se, em grande parte, ao setor industrial de poliolefinas, onde a maioria das tecnologias empregadas é baseada na catálise heterogênea, ou melhor, de superfície.¹

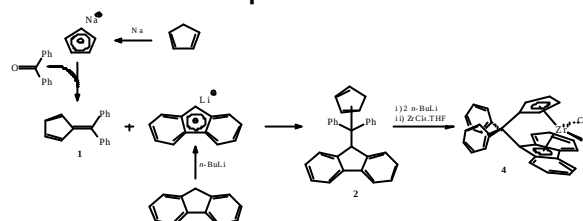
A sílica tem se mostrado um suporte adequado para este fim e, através de agentes de funcionalização de superfície, é possível adotar uma estratégia de suporte de metalocenos, sem alterar drasticamente o ambiente em torno do centro de atividade.²

Resultados e Discussão

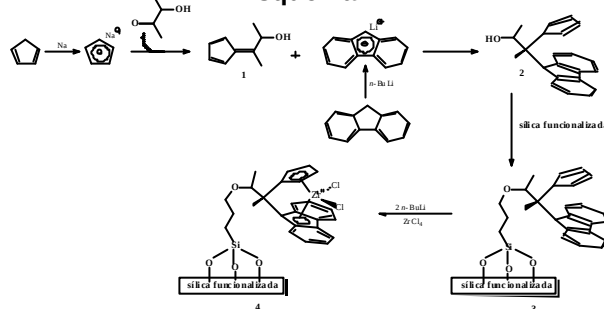
A primeira etapa deste estudo envolveu a síntese de metalocenos, visando seu emprego como catalisadores de reações de polimerização de olefinas, em fase homogênea, a altas temperaturas e pressões. O catalisador $\text{Ph}_2\text{CpFluZrCl}_2$ foi isolado, com rendimentos em torno de 13%, seguindo a estratégia de síntese apresentada no Esquema 1, utilizando técnicas de Schlenk. Além disso, este catalisador foi caracterizado por RMN ^1H , apresentando os sinais característicos de sua estrutura.³ Os resultados de atividade para a reação de polimerização de eteno, a altas temperaturas e pressões, utilizando um sistema ternário, constituído pelo metaloceno, co-ativador e cocatalisador, já foram confirmados.³

Numa segunda etapa, metalocenos análogos ao indicado no Esquema 1, estão sendo suportados. A estratégia adotada busca ancorar o metaloceno via funcionalização da ponte que une os dois sistemas ciclopentadienílicos, com posterior ancoragem no suporte de sílica funcionalizada.

Esquema 1



Esquema 2



Nossa estratégia de ancoragem tem se mostrado adequada. Por exemplo, o fulveno álcool foi obtido com rendimentos em torno de 50% e foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho e espectrometria de massa (Figura 1).

Conclusões

A técnica de síntese de vários tipos de metalocenos está bastante desenvolvida em nosso grupo. As primeiras etapas na tentativa de suportar metalocenos através de sua ancoragem via ligante estão indicando que a estratégia idealizada está coerente e resultados muito promissores estão sendo obtidos.

Agradecimentos

FAPEAL, FAPESB, FINEP, BNB, Politeo S.A e S.Brandão (UFBA). AJDF agradece ao CNPq pela bolsa concedida.

¹ Mônica C. H.; Jairton D.; Fernanda C. S. e João H..Z.S. *J. Mol. Catal.* **2003**, 197, 223-232.

² Abbas R. e Jerry L. A. *J. Orgmet. Chem.* **1993**, 459, 117-123.

³ de Oliveira, O. B.; Brandão, S. T.; Meneghetti, M. R.; Meneghetti, S. M. P.; de Jesus, C. A. C.; Costa, F. G. e de Freitas, A. J. D. *Anais do 13º Congresso Brasileiro de Catálise* **2005**, 1, 618-622