

Zirconenos e Fe-2,6-bis(imino)piridinas: sistemas binários ativos na polimerização de etileno

Denilson Santos Costa(IC)¹, Gustavo Leinitz (IC)², Carlos Daniel Silva da Silva(FM,PG)^{3,4}, Fábio Gorzoni Doro(PQ)¹, Soraia Teixeira Brandão(PQ)¹, João Henrique Z dos Santos(PQ)², Zênis Novais da Rocha(PQ)¹

*e-mail: carlosdaniel@ifba.edu.br

1-Universidade Federal da Bahia- Instituto de Química 2- Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Instituto de Química. 3- Depto. de Administração e Tecnologia de Processos Industriais e Químicos – IFBA, Salvador, BA. 4. Depto. de Química Orgânica e Inorgânica – UFC, Fortaleza, CE

Palavras Chave: polietileno, bis-iminopiridina, zirconoceno

Introdução

A busca por sistemas catalíticos eficientes e seletivos para a obtenção de polietilenos e polipropilenos, tem se tornado cada vez mais intensa. Complexos de ferro(II) com base de Lewis tridentada, como 2,6-bis(imino)piridinas, constituem um sistema promissor para a catálise de olefinas¹, e têm se mostrado tão ativos na polimerização do etileno quanto os metalocenos². Polietilenos obtidos por catalisadores metalocênicos caracterizam-se pela estreita faixa de polidispersão, que embora confira propriedades diferenciadas ao polímero, dificultam o processamento do material final. A combinação de sistemas catalíticos pode vir alargar essa distribuição. Neste sentido, este trabalho visa avaliar a potencialidade da mistura binária do catalisador dicloro-2,6-bis{1-(2,6-dimetilfenilimino)etil}piridina-ferro(II)] com diversos zirconocenos, na reação de polimerização de etileno, bem como as propriedades dos polietileno (PE) obtidos.

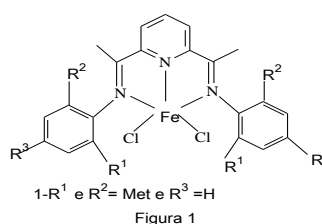
sugerindo um efeito sinérgico dos dois sistemas. A análise por cromatografia de permeação em gel demonstrou indícios de bimodalidade, gerando sistemas com polidispersão que variaram de 4 a 26, sugerindo a atuação comparável de ambos os sítios catalíticos.

Tabela 1. Dados de atividade catalítica dos sistemas binários $[Fe] = [FeCl_2(2,6-bis-iminopiridina)]$ com diversos metalocenos $[Zr]$.*

Zirconoceno	Razão [Fe]/[Zr]	Atividade catalítica (kgPE/mol Zr+Fe.h)
$[ZrCl_2Cp_2]$	1:1	5.820
$[ZrCl_2(nBuCp_2)]$	1:1	5.940
$[(ZrCl_2(nBuCp_2)]$	1:2	835
$[ZrCl_2(nBuCp_2)]$	2:1	1.265
$[ZrCl_2(Me_2Si)(Ind)_2]$	1:1	2.460
$[ZrCl_2Et(Ind)_2]$	1:1	915

* $[Fe] + [Zr] = 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $Al/(Zr+Fe) = 1000$. $T = 60^\circ\text{C}$.

Resultados e Discussão



O complexo $[FeCl_2(2,6-bis-iminopiridina)]$ (Figura 1) foi obtido a partir da reação do cloreto de ferro(II) com 2,6-bis-iminopiridina em butanol, sob argônio por 2h. Do mesmo modo que os zirconocenos, o $[FeCl_2(2,6-bis-iminopiridina)]$, quando

misturado com o cocatalisador (MAO) mostrou-se ativo na polimerização de olefinas. A atividade catalítica para o complexo de Fe(II) é da ordem de $3.000 \text{ kg PE mol}^{-1} \text{ Fe.h}$ e para os zirconocenos varia de $700 [ZrCl_2(Me_2Si)(Ind)_2]$ (Ind=indenil) a $4.000 \text{ kg PE mol}^{-1} \text{ Zr.h}$. $[ZrCl_2(nBuCp)_2]$, (Cp=ciclopentadienil). Isso demonstra que a esfera de coordenação, por razões de ordem eletrônica e estérica, afeta o desempenho desses catalisadores significativamente. Por sua vez, a combinação dos catalisadores gerou sistemas ativos, conforme indicado na Tabela 1. A atividade catalítica mostrou ser dependente da natureza do metaloceno e da razão entre as concentrações dos catalisadores,

No sentido de compreender a influência de cada catalisador no sistema binário, foi avaliado o comportamento eletroquímico dos complexos $[FeCl_2(2,6-bis-iminopiridina)]$ e $[ZrCl_2(Cp)_2]$ e das misturas destes. Os resultados indicaram que há reação química entre os componentes, o que pode alterar o número de sítios ativos no sistema binário, se comparado aos sistemas unitários. Além disso, a razão $[Fe]/[Zr]$, interfere na atividade catalítica do sistema.

Conclusões

A combinação de complexos $[FeCl_2(2,6-bis-iminopiridina)]$ com metalocenos gera sistemas binários ativos para a polimerização de olefinas capazes de induzir bimodalidade na distribuição de massa molecular.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPESP, IFBA

¹ Siveira, F.; Símplicio, L. M. T.; Rocha, Z. N.; Santos, J. H. S. *Appl. Catal. A: General*, **2008**, 344, 98.

² Icaro, S. P.; Schuchard, U. J. *Mol. Catal. A: Chemical*. **2004**, 211, 55.