

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0618487-1 A2**

(22) Data de Depósito: 31/10/2006
(43) Data da Publicação: 30/08/2011
(RPI 2121)



(51) *Int.Cl.:*

C07F 17/00

C08F 4/52

C08F 210/12

(54) Título: **COMPLEXO METALOCENO BOROIDRETO DE UM LANTANÍDEO, PROCESSOS DE PREPARAÇÃO DE UM COMPLEXO E DE COPOLIMERIZAÇÃO DE PELO MENOS DOIS MONÔMEROS OLEFÍNICOS E SISTEMA CATALÍTICO**

(30) Prioridade Unionista: 09/11/2005 FR 0511416

(73) Titular(es): Centre National De La Recherche Scientifique, Ecole Supérieure de Chimie-Physique-Electronique de Lyon (CPE), Michelin Recherche ET Technique S.A., Societe de Technologie Michelin, Total Petrochemicals France

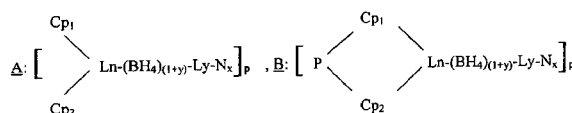
(72) Inventor(es): Christophe Boisson, Julien Thuilliez, Roger Spitz

(74) Procurador(es): MOMSEN, LEONARDOS & CIA.

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006010452 de 31/10/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/054223 de 18/05/2007

(57) Resumo: COMPLEXO METALOCENO BOROIDRETO DE UM LANTANÍDEO, PROCESSOS DE PREPARAÇÃO DE UM COMPLEXO E DE COPOLIMERIZAÇÃO DE PELO MENOS DOIS MONÔMEROS OLEFÍNICOS E SISTEMA CATALÍTICO. A presente invenção se refere a um complexo metalloceno boroidreto de um lantanídeo, seu processo de preparação, um sistema catalítico que incorpora um complexo metalloceno boroidreto, um processo de copolimerização de olefinas através deste sistema catalítico. Um complexo de acordo com a invenção responde a uma ou outra das seguintes fórmulas A e B: onde, na fórmula A, estão ligados ao lantanídeo Ln, tal como Nd, dois ligantes Cp₁ e Cp₂, constituídos cada um de um grupo ciclopentadienila e onde, na fórmula B, está ligado ao lantanídeo Ln uma molécula de ligante, constituída de dois grupos ciclopentadienila Cp₁ e Cp₂ que estão ligados entre si por uma ponte P de fórmula MR₁R₂, onde M é um elemento da coluna IVA tal como Si, onde R₁ e R₂, idênticos ou diferentes, representam um grupo alquila que compreende de 1 a 20 átomos de carbono, onde L representa um metal alcalino tal como Li, onde N representa uma molécula de um solvente complexante tal como o THF, onde x é um número inteiro ou não superior a 0, e onde p é um número inteiro igual ou superior a 1 e y é um número inteiro que é igual ou superior a 0.



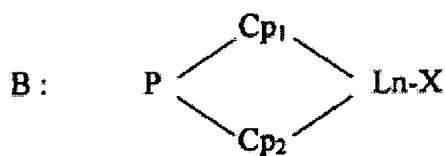
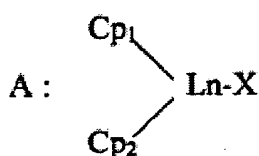
“COMPLEXO METALOCENO BOROIDRETO DE UM LANTANÍDEO, PROCESSOS DE PREPARAÇÃO DE UM COMPLEXO E DE COPOLIMERIZAÇÃO DE PELO MENOS DOIS MONÔMEROS OLEFÍNICOS E SISTEMA CATALÍTICO”

5 A presente invenção se refere a um complexo metaloceno boroidreto de um lantanídeo, seu processo de preparação, um sistema catalítico que incorpora um complexo metaloceno boroidreto de um lantanídeo, um processo de polimerização pelo menos olefina através de tal sistema catalítico.

10 Para a copolimerização do etileno e um dieno conjugado, é sabido utilizar sistemas catalíticos à base de complexos metalocenos halogênicos de lantanídeos.

O documento de patente EP-A-1 092.731 ensina utilizar, para a obtenção de copolímeros de etileno e do dieno conjugado, um sistema catalítico que compreende:

• por um lado, um complexo organometálico representado por uma das fórmulas genéricas seguintes A ou B:



onde Ln representa um metal de um lantanídeo cujo número atômico pode ir de 57 a 71,

20 onde X representa um halogênio que pode ser o cloro, o flúor, o bromo ou o iodo,

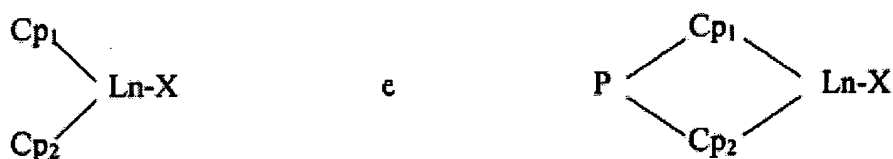
onde Cp₁ e Cp₂ compreendem cada um, um grupo ciclopentadienila ou fluorenila que é substituído ou não e onde P é uma ponte que responde à fórmula MR₁R₂, onde M é um elemento da coluna IVA da classificação periódica de Mendeleev, e onde R₁ e R₂ representam um grupo alquila que compreende de 1 a 20 átomos de carbono, e

• por outro lado, um co-catalisador que é escolhido dentre um

grupo que compreende um alquil magnésio, um alquil lítio, um alquil alumínio, ou um reagente de Grignard, ou que é constituído de uma mistura destes constituintes.

O documento de patente WO-A-2004/035639 em nome dos
5 requerentes ensina utilizar, para a obtenção de copolímeros de etileno e de butadieno, um sistema catalítico que compreende:

(i) um complexo metalloceno de lantanídeo representado por uma ou outra das seguintes fórmulas:



onde Ln representa um metal de um lantanídeo cujo número
10 atômico pode ir de 57 a 71,

onde X representa um halogénio que pode ser o cloro, o flúor, o bromo ou o iodo,

onde, na primeira fórmula, estão ligadas ao dito metal Ln duas
moléculas de ligantes Cp₁ e Cp₂ idênticas ou diferentes, constituídas cada uma
15 de um grupo fluorenila que é substituído ou não, e

onde, na segunda fórmula, está ligada ao dito metal Ln, uma
molécula de ligante constituída de dois grupos fluorenila Cp₁ e Cp₂ idênticos
ou diferentes que são substituídos ou não e estão ligados entre si por uma
ponte P que responde à fórmula MR₁R₂, onde M é um elemento da coluna
20 IVA da classificação periódica de Mendeleev, e onde R₁ e R₂ representam um grupo alquila que compreende de 1 a 20 átomos de carbono, e

(ii) um co-catalisador que pertence ao grupo constituído por um alquil magnésio, um alquil lítio, um alquil alumínio, um reagente de Grignard, ou que é constituído de uma mistura destes constituintes.

25 Outros sistemas catalíticos à base de complexos monociclopentadienila de tipo boroidreto de lantanídeo são, notadamente, conhecidos na literatura para homopolimerização de diolefinas.

Pode-se, por exemplo, citar o artigo de D. Barbier-Baudry, O. Blacque, A. Hafid, A. Niassi, H. Sitzmann, M. Visseaux, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2000**, 2333-2336, que menciona um complexo de fórmula $(C_5H(iPr)_4)Ln(BH_3)_2(THF)$ que inclui um ligante mono-

5 ciclopentadienila substituído por um grupo isopropílico (*iPr*), onde THF é o tetraidrofurano, para homopolimerização do isopreno ou do estireno após alquilação por um co-catalisador de tipo **organolítico**.

Mais recentemente, o artigo de F. Bonnet, M. Visseaux, A. Pereira, D. Barbier-Baudry, *Macromolécules* **2005**, 38, 3162-3169

10 divulgaram a utilização de um complexo similar de fórmula $(C_5Me_4(nPr))Nd(BH_3)_2(THF)_2$ incluindo um ligante mono ciclopentadienila penta-substituído, onde *nPr* é um grupo n-propila, para a polimerização estereoespecífica 1,4-trans do isopreno após alquilação por um co-catalisador de tipo dialquilmagnésio.

Pode-se igualmente citar os trabalhos de M. Visseaux et al., *European Journal of Inorganic Chemistry*, 691, (2006), páginas 86-92, que divulgaram que o metalloceno $Cp^*_2Nd(BH_3)(THF)$ quando é utilizado em associação com o butiletilmagnésio, mesmo na presença de um importante

15 excesso de THF, constitui um catalisador bastante ativo do etileno e na presença de uma quantidade estequiométrica de butiletilmagnésio que permite

20 a polimerização estereoespecífica 1,4-trans do isopreno.

O documento de patente chinês 1.286.256 divulga, a título de catalisador de polimerização para a síntese de polimetacrilatos, um complexo metalloceno boroidreto de um lantanídeo que comporta uma molécula de

25 ligante constituída de um grupo fluorenila que responde à fórmula seguinte:

$$\{[(X_1)_2(R_7)(C_5R_1R_2R_3R_4)(C_{13}H_6R_5R_6)]MX_2(L)_n\}_m, \text{ onde:}$$

X_1 representa um grupo alquila que possui de 1 a 4 C ou um grupo fenila,

X_2 = representa Cl, BH_3 , H, um grupo alquila que possui de 1

a 4 átomo de carbono $N[Si(CH_3)_3]_2$, $CH_2[Si(CH_3)_3]$ ou o tetraidrofurano,

R_1, R_3, R_4 representam H ou o radical CH_3 ,

R_2 representa H,

R_5, R_6 representa H, um grupo alquila que possui de 1 a 4

5 átomos de carbono ou $Si(CH_3)_3$,

R_7 representa Si, C, Ge ou Sn,

M representa um lantanídeo, o ítrio ou o escândio,

L representa $Si(CH_3)_3$, $Li(THF)_4$, [éter coroa Y] ou [éter coroa Y]-2,4-epóxi hexaciclo,

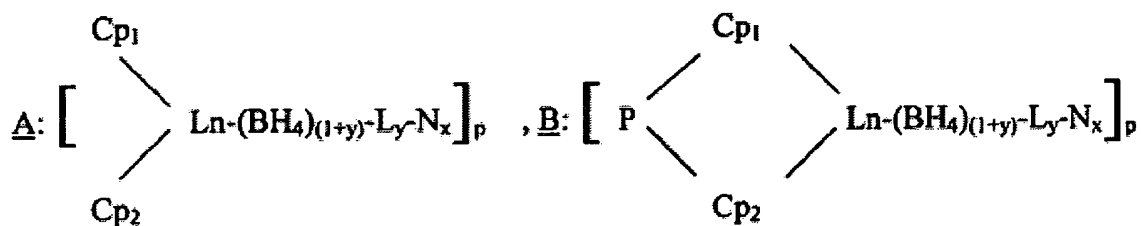
10 n representa 0 ou 1 e $m = 1$ ou 2 (se $m = 2$, $n = 0$)

Y é um metal monovalente.

Uma outra via de investigação recente se referiu a complexos metallocenos boroidretos lantanídeos que incluem um ligante à base de dois grupos ciclopentadienila. Pode-se por exemplo, citar os trabalhos de S. M. Cendrowski-Guillaume et al., *Organometallics* **2000**, 19,5654-5660 e Macromolecules 2003, 36, 54-60, que divulgaram a utilização de tal complexo metalloceno, de fórmula $(C_5Me_5)_2Sm(BH_4)(THF)$, onde Me é um grupo metila e ou Sm é o samário, para catalisar especificamente a polimerização do ϵ -caprolactona por abertura de ciclos.

20 Até a presente data, a copolimerização de olefinas e de dienos conjugados com ajuda de complexos metallocenos boroidretos lantanídeos não foi demonstrada e permanecida um objetivo de atingir.

Um objetivo da presente invenção é remediar este inconveniente, e este objetivo é atingido pelo fato de que os requerentes
25 acabam de descobrir de maneira inesperada que um novo complexo metalloceno boroidreto de um lantanídeo que responde a uma ou outra das duas seguintes fórmulas A e B:



onde Ln é um lantanídeo cujo número atômico está compreendido entre 57 e 71, inclusive,

onde, na fórmula A, estão ligados a Ln dois ligantes Cp₁ e Cp₂, escolhidos cada um dentre os grupos ciclopentadienila ou fluorenila, idênticos ou diferentes, substituídos ou não, Cp₁ e Cp₂ não podendo, no entanto, representar dois fluorenila,

onde, na fórmula B, está ligados a Ln um ligante, constituído de dois grupos Cp₁ e Cp₂ escolhidos dentre os grupos ciclopentadienila ou fluorenila, idênticos ou diferentes, substituídos ou não, Cp₁ e Cp₂ não podendo, no entanto, representar dois fluorenila, e que estão ligados entre si por uma ponte P que responde à fórmula MR₁R₂, onde M é um elemento da coluna IVA da classificação de Mendeleev, e onde R₁ e R₂, idênticos ou diferentes, representam um grupo alquila que compreende de 1 a 20 átomos de carbono,

onde L representa um metal alcalino escolhido no grupo constituído pelo lítio, o sódio e o potássio, onde N representa uma molécula de um solvente **complexante**, tal como um éter, onde x é um número inteiro ou não, que é superior a 0 e onde p é um número inteiro que é igual a 1 ou 2, é utilizável em associação com um co-catalisador de alquilação escolhido no grupo constituído por um alquil magnésio, um alquil lítio, um reativo de Grignard e uma mistura de um alquil lítio e de um alquil alumínio para a copolimerização de olefinas e, em particular, para a copolimerização de mono-olefinas e de dienos conjugados e ainda mais especificamente para a obtenção, com uma atividade catalítica elevada, de copolímeros de etileno e de butadieno.

Em conhecimento dos requerentes, notar-se-á que o complexo

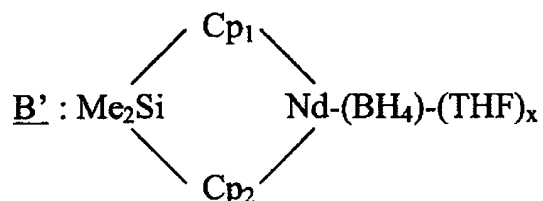
metalloceno boroidreto de um lantanídeo de acordo com a invenção que responde à fórmula A na qual quando y é igual ou superior a 1 e na qual os dois ligantes Cp_1 e Cp_2 , idênticos ou diferentes, são sejam constituídos cada um de um grupo ciclopentadienila, sejam constituídos de um grupo
 5 ciclopentadienila ou fluorenila, substituído ou não, ou no qual quando y é igual a 0 e no qual dois ligantes Cp_1 e Cp_2 são constituídos respectivamente de um grupo ciclopentadienila e um grupo fluorenila, substituídos ou não, assim como o complexo metalloceno que responde à fórmula B no qual quando y é igual a 0 e os dois ligantes Cp_1 e Cp_2 , idênticos ou diferentes,
 10 constituídos cada um por um grupo escolhido dentre os grupos ciclopentadienila e fluorenila, substituídos ou não, permitiu pela primeira vez copolimerizar várias olefinas ou pelo menos com pelo menos um dieno conjugado, em associação com um co-catalisador de alquilação escolhido no grupo constituído por um alquil magnésio, um alquil lítio, um reagente de
 15 Grignard e uma mistura de um alquil lítio e de um alquil alumínio.

Nos complexos que respondem às fórmulas A e B, de acordo com uma forma de realização preferencial, p é igual a 1.

O referido complexo novo de acordo com a invenção é obtido por um processo de preparação que compreende a reação de um sal de ligante
 20 de fórmula $Cp_1Cp_2-L_2$ ou $P-Cp_1Cp_2-L_2$ e de um tris(boroidreto) de lantanídeo Ln dissolvido no referido solvente complexante e de fórmula $Ln(BH_4)_3N_3$.

De acordo com um modo de realização da invenção, este processo de preparação compreende o escoamento à temperatura ambiente do referido sal de ligante dissolvido em um outro solvente, tal como o éter
 25 dietílico, sobre a referida solução de tris(boroidreto) de lantanídeo no estado dissolvido neste outro solvente, a agitação à temperatura ambiente da solução, a filtração da solução agitada, a concentração do filtrado e/ou secagem do produto, a adição eventual de um mal solvente ao concentrado a fim de fazer precipitar o produto.

Os complexos que respondem especificamente à fórmula B, de tipo com ponte via a ponte de fórmula MR_1R_2 na qual o elemento M é de preferência o silício e R_1 e R_2 são vantajosamente um grupo metila, e mais vantajosamente, o complexo que responde à fórmula:



- 5 onde Cp_1 e Cp_2 são escolhidos dentre os grupos ciclopentadienila, idênticos ou diferentes, substituídos ou não, e Cp_2 que pode, além disso, representar um grupo fluorenila, substituído ou não, que são desprovidos de metal alcalino, estão em associação com um co-catalisador de alquilação vantajosamente utilizáveis como catalisador para a polimerização de olefinas e, em particular,
- 10 para a copolimerização de mono-olefinas e de dienos conjugados e ainda mais especificamente para a obtenção, com uma boa atividade catalítica, de copolímeros de etileno e de butadieno.

- Vantajosamente, no referido complexo, Cp_1 representa um grupo ciclopentadienila, não substituído, de fórmula C_5H_5 , e Cp_2 representa
- 15 um grupo ciclopentadienila, substituído por um grupo trimetilsilila de fórmula $\text{C}_5\text{H}_3(\text{Si}(\text{CH}_3)_3)$.

Os complexos que respondem às fórmulas A e B são preparados por qualquer processo conhecido em si e descritos na literatura.

- Vantajosamente, o referido co-catalisador é o butiloctil
- 20 magnésio.

- O requerente descobriu que um sistema catalítico à base de um complexo metalloceno que responde às fórmulas A e de B, e de preferência B', permite vantajosamente copolimerizar pelo menos duas olefinas, como mono-olefinas e/ou diolefinas, que não era conhecido na arte anterior com
- 25 sistemas catalíticos à base de um complexo metalloceno de tipo boroidreto de

lantanídeo.

Outro aspecto da invenção se refere a um processo de copolimerização de acordo com a invenção de pelo menos um monômero olefínico, tal como mono-olefina com pelo menos uma diolefina, que
5 compreende uma reação do sistema catalítico à base de um complexo metalloceno que responde às fórmulas A e B, e de preferência B', na presença dos referidos monômeros e, de preferência, esta reação é empregada em suspensão ou solução, em um solvente hidrocarboneto, tal como o tolueno, e a uma temperatura compreendida entre -20° C e 120° C.

10 Esta reação pode ser realizada sob uma pressão variável, de preferência que vai de 1 bar a 50 bars e, igualmente a título preferencial, a uma temperatura de preferência compreendida entre 20° C e 90° C.

A título preferencial, o processo de copolimerização compreende:

15 (i) a preparação prévia do sistema catalítico fora do meio de polimerização fazendo reagir o referido complexo com o referido co-catalisador, e depois

(ii) a reação do sistema catalítico obtido em (i) na presença dos monômeros a polimerizar.

20 Em variante, notar-se-á contudo que o sistema catalítico poderia ser formado *in situ* no meio de polimerização.

De acordo com um exemplo particularmente vantajoso de realização da invenção, este processo compreende a copolimerização do etileno e do butadieno para a obtenção de um copolímero etileno/butadieno no
25 qual:

- a taxa molar de unidades provenientes do butadieno é vantajosamente a 24% e, ainda mais vantajosamente, igual ou superior a 45%, e na qual

- as unidades provenientes do butadieno compreendem

encadeamentos 1,2 (vinílicos) e muito majoritariamente 1,4, ou seja, igual ou superior a 87%.

De acordo com uma característica da invenção, utiliza-se uma relação molar (co-catalisador/complexo) inferior ou igual 10, e
5 vantajosamente inferior ou igual a 5.

Vantajosamente, os copolímeros de acordo com a invenção apresentam, além disso, um índice de polimolecularidade I_p que é inferior a 2,5 e, ainda mais vantajosamente, inferior ou igual a 2,0. A exemplo das massas moleculares M_n , os índices de polimolecularidade I_p foram
10 determinados na presente descrição por cromatografia de exclusão esteárica (ver o anexo 1).

As características pré-citadas da presente invenção, bem como outras, serão compreendidas melhor à leitura da descrição seguinte de vários exemplos de realização da invenção.

15 Para todos os exemplos seguintes, operou-se sob argônio e previamente secaram-se os solventes utilizados por reação com sódio seguida de uma destilação, ou sobre um peneira molecular de 3 Å sob varredura de argônio.

Analizou o conjunto dos complexos metallocenos sintetizados a
20 seguir por RMN ^1H no THF- d_8 à temperatura de 22°C, utilizando um espectrômetro “BRUKER DRX 300” a frequência de 300 MHz.

Determinou a microestrutura de cada copolímero obtido nestes exemplos pelas técnicas de RMN ^1H e de RMN ^{13}C descritas no anexo 2. Utilizou para esse efeito um espectrômetro de denominação “BRUKER DRX
25 400”, a frequências de 400 MHz para a técnica de RMN ^1H e de 100,6 MHz para a de RMN ^{13}C . A aquisição dos espectros foi efetuada através de uma sonda “QNP” de 5 mm à temperatura de 363 K. Utilizou a título de solvente uma mistura tetracloroetileno/perdeuterobenzeno (relação em volume 2: 1).

1) Síntese de um complexo 1 de tipo metalloceno boroidreto de um

lantanídeo de acordo com a invenção de fórmula bruta $[\text{Me}_2\text{SiCpFluNd}(\text{BH}_4)_2\text{Li}(\text{THF})](\text{Cp}=\text{C}_5\text{H}_4; \text{Flu}=\text{C}_{13}\text{H}_8)$:

a) sintetizou-se um sal de fórmula bruta $[\text{Me}_2\text{SiCpFlu}]\text{Li}_2(\text{THF})_2$ (Me, Cp e Flu sendo respectivamente uma associação metila, 5 ciclopentadienila e fluorenila).

Para esse efeito sintetizou-se inicialmente um composto de fórmula $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_{13}\text{H}_8)]$. Colheu-se à temperatura ambiente uma solução $[\text{C}_5\text{H}_5][\text{Li}]$ (0,98 g, 13,6 mmol) no THF (50 ml) sobre uma solução de $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_{13}\text{H}_9)\text{Cl}$ (1,76 g, 6,8 mmol) no THF (50 ml). A solução foi agitada 10 durante 4 horas, e depois hidrolisada por uma solução aquosa saturada de cloreto de amônio $(\text{NH}_4^+, \text{Cl}^-)_{\text{sat}}$. A fase orgânica foi lavada duas vezes com 30 ml $(\text{NH}_4^+, \text{Cl}^-)_{\text{sat}}$, e depois secada sobre sulfato de magnésio. O solvente foi, em seguida, evaporado e o óleo laranja obtido foi secado a vácuo durante 8 horas. 1,82 g $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_{13}\text{H}_9)]$ assim foram preparados (rendimento = 15 93%).

7,9 ml de uma solução de BuLi (1,6M, 12,6 mmol) foram **colhidos** à temperatura ambiente sobre uma solução de $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{C}_{13}\text{H}_9)$ (1,82 g, 6,3 mmol) no THF (100 ml). A mistura foi agitada durante 4 horas e depois o solvente foi evaporada a vácuo. O resíduo obtido foi lavado três 20 vezes com 40 ml de heptano a 0°C, e depois secado a vácuo. 2,41 g de sal **dilitiado** assim foram obtidos (rendimento 86%).

O produto foi caracterizado por RMN do próton e sua fórmula bruta $[\text{Me}_2\text{SiCpFlu}]\text{Li}_2(\text{THF})_2$ ($M = 444,55 \text{ g.mol}^{-1}$). As atribuições são:

RMN ^1H (piridina- d_5 , 22°C): $\delta = 1,20 \text{ ppm}$ (s, 6H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 25 1,58 ppm (m, 8H, $\beta\text{-CH}_2$ do THF), 3,63 ppm (m, 8H, $\alpha\text{-CH}_2$ do THF), 6,65 ppm (s, 2H, C_5H_4), 6,95 ppm (s, 2H, C_5H_4), 7,07 ppm (t, $J_{\text{H-H}} = 8 \text{ Hz}$, 2H, C_{13}H_8), 7,31 ppm (t, $J_{\text{H-H}} = 8 \text{ Hz}$, 2H, C_{13}H_8), 8,60 ppm (d, $J_{\text{H-H}} = 8 \text{ Hz}$, 2H, C_{13}H_8), 8,70 ppm (d, $J_{\text{H-H}} = 8 \text{ Hz}$, 2H, C_{13}H_8).

b) sintetizou-se, além disso, o boroidreto de neodímio de

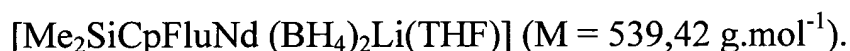
fórmula $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$, como descrito no artigo de S. M. Cendrowski-Guillaume, G. Le Gland, M. Nierlich, M. Efritikhine, *Organometallics* **2000**, 19, 5654-5660.

c) Então sintetizou o composto 1 de acordo com a invenção
5 como segue:

Colheu-se à temperatura ambiente uma solução de sal $[\text{Me}_2\text{SiCpFlu}]\text{Li}_2(\text{THF})_2$ (0,500 g, 1,1 mmol) no THF (50 ml) sobre uma solução $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ (0,456 g, 1,1 mmol) no THF (50 ml). A mistura foi agitada durante 12 horas e depois o solvente foi evaporado a vácuo. O resíduo
10 foi retomado ao tolueno e depois a suspensão foi filtrada. O solvente do filtrado foi evaporado, e depois o resíduo sólido foi lavado com duas vezes 20 ml de pentano frio. Após secagem a vácuo, 0,55 g de composto verde foram assim obtidos.

O produto foi caracterizado por RMN do próton.

15 A reação conduziu ao complexo 4 de neodímio de acordo com a invenção de fórmula bruta:



Os sinais obtidos RMN do próton no THF-d8 são:

RMN ^1H (THF-d8, 22°C): $\delta = -5,8$ ppm (br, 2H, CH de C_5H_4 ou C_{13}H_8); $-4,1$ ppm (br, 2H, CH de C_5H_4 ou C_{13}H_8); $-1,1$ ppm (br, 2H, CH de
20 C_5H_4 ou C_{13}H_8); $0,8$ ppm (br, 2H, CH de C_5H_4 ou C_{13}H_8); $3,2$ ppm (br, 2H, CH de C_5H_4 ou C_{13}H_8); $4,7$ ppm (br, 6H, Si $(\text{CH}_3)_2$); 14 ppm (2H, br, CH de C_5H_4 ou C_{13}H_8); 73 ppm (vbr, 8H, $\text{Nd}(\text{BH}_4)_2$).

(br significa sinal amplo (pico estendido sobre 1 a 5 ppm) e vbr significa sinal bastante amplo (pico estendido sobre mais de 5 ppm)).

25 **2) Síntese de um complexo 2 de tipo metalloceno boroidreto de um lantanídeo de acordo com a invenção de fórmula bruta $[\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-TMS-Cp})\text{FluNd}(\text{BH}_4)(\text{THF})](\text{TMS}=\text{Si}(\text{CH}_3)_3; \text{Cp}=\text{C}_5\text{H}_3; \text{Flu}=\text{C}_{13}\text{H}_8)$:**

a) Sintetizou-se o boroidreto de neodímio de fórmula

Nd(BH₄)₃(THF)₃, como descrito no artigo de S. M. Cendrowski-Guillaume, G. Le Gland, M. Nierlich, M. Efratikhine, *Organometallics* **2000**, 19, 5654-5660.

b) Sintetizou-se em seguida o composto 2 de acordo com a invenção da seguinte maneira:

Colheu-se à temperatura ambiente uma solução [Me₃Si-C₅H₄] [Li] (1,47 g, 10 mmol) no THF (20 ml) sobre uma solução de Me₂Si(C₁₃H₉) Cl (2,64 g, 10 mmol) no THF (50 ml). A mistura foi agitada durante 4 horas, e depois a solução foi resfriada à -20°C. 12,7 ml de uma solução de BuLi (1,6M, 20 mmol) então foram acrescentados. A mistura foi trazida à temperatura ambiente, e depois agitada durante 12 horas.

A solução resultante, que contém o sal **dilitado** de Me₂Si (3-TMS-C₅H₄) (C₁₃H₉), foi, em seguida, colhida à temperatura ambiente sobre uma solução Nd(BH₄)₃(THF)₃ (4,13 g, 10 mmol) no THF (50 ml). A mistura foi mantida sob agitação à temperatura ambiente durante 12 horas, e depois o solvente foi evaporado a vácuo. O resíduo foi retomado com o tolueno (75 ml) e um sal branco foi eliminado por filtração. O solvente do filtrado foi, em seguida, evaporado. O sólido foi lavado três vezes com o tolueno a 0°C (40 ml). Após secagem a vácuo, 2,60 g de produto que se apresentava sob forma de um pó verde foram obtidos.

Assim, a reação conduziu ao complexo 2, que responde à fórmula bruta:



3) Síntese de um complexo 3 de tipo metalloceno boroidreto de lantanídeo de acordo com a invenção de fórmula Me₂Si(3-TMS-Cp)₂Nd (BH₄)(THF)₂ (TMS=Si(CH₃)₃; Cp=C₅H₃)

a) Sintetizou-se o boroidreto de neodímio de fórmula Nd (BH₄)₃ (THF)₃, como descrito no artigo de S. M. Cendrowski-Guillaume, G. Le Gland, M. Nierlich, M. Efratikhine, *Organometallics* **2000**, 19, 5654-5660.

b) Sintetizou-se em seguida o composto 3 de acordo com a invenção da seguinte maneira:

Colheu-se 12,4 ml de uma solução de BuLi (1,6M, 19,8 de mmol) sobre uma solução de $\text{Me}_2\text{Si}(3\text{-TMS-Cp})_2$ (3,29 g, 9,9 mmol) no THF (100 ml) resfriado a 0°C. A mistura foi agitada durante 30 minutos a 5°C, e depois 6 horas à temperatura ambiente. Esta solução foi, em seguida, colhida sobre uma solução $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$ (4,00 g, 9,9 mmol) no THF (100 ml). A mistura foi agitada à temperatura ambiente durante 12 horas, e depois o THF foi evaporado a vácuo. O resíduo foi retomado ao tolueno (75 ml) e a suspensão resultante foi filtrada. O filtrado foi concentrado, e depois resfriado lentamente até à temperatura de -20°C. Cristais azuis se formaram (1,00 g).

O produto foi analisado por RMN do próton. Assim, a reação conduziu ao complexo 3 de neodímio de acordo com a invenção de fórmula bruta:



Os sinais obtidos em RMN do próton e suas atribuições são:

RMN ^1H (piridina- d_5 , 22°C): $\delta = -14,39$ ppm (br, C_5H_3); -12,65 ppm (br, C_5H_3); -12,31 ppm (br, C_5H_3); -11,34 ppm (br, C_5H_3); -2,80 ppm (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ forma meso); -1,18 ppm (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ forma racêmica); 0,02 ppm (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ forma meso); 1,59 e 3,63 ppm (s, 2*8H, 2*THF); 2,59 ppm (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, forma racêmica); 4,00 ppm (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ forma meso); 14,14 ppm (BR, C_5H_3); 20,24 ppm (br, C_5H_3); 49 ppm (vbr, 4H, $\text{Nd}(\text{BH}_4)$).

(br significa sinal amplo (pico estendido sobre 1 a 5 ppm) e vbr significa sinal bastante amplo (pico estendido sobre mais de 5 ppm)).

4) Ensaio de copolimerização à baixa pressão com os complexos 1 e 2

Utilizaram-se os complexos 1 e 2 em associação com o butiloctilmagnésio (“BOMAG” em abreviação) a título de co-catalisador de alquilação, para a copolimerização do etileno e do butadieno. Preparou-se cada sistema catalítico 1 ou 2 procedendo a uma ativação prévia do complexo

1 ou 2 pelo co-catalisador “BOMAG”, de acordo com uma relação molar (co-catalisador Mg/complexo Nd) igual a 5, a duração de ativação de 15 min para o conjunto dos ensaios 10-1 a 10-8.

As polimerizações aconteceram em um reator de vidro de 250 ml, em 200 ml de tolueno à temperatura de 80°C e uma pressão inicial de 4 bars. Introduziram-se os monômeros no meio sob forma de misturas gasosas que compreendem de 20% e 30% de butadieno. Ensaios onde a mistura de monômeros contém 50% e 75% de butadieno foram igualmente efetuados. Nestes casos, a alimentação em monômeros foi efetuada realizando uma dissolução a frio do butadieno na solução catalítica, seguida de uma adição de etileno sob forma gasosa. O meio é, em seguida, aquecido à temperatura de 80°C. As quantidades de etileno e butadieno foram determinadas de modo que a pressão inicial a 80°C esteja próxima de 4 bars.

Após um tempo t (min) de reação, a polimerização é parada por resfriamento e desgaseificação do reator, e depois o copolímero é obtido por precipitação no metanol. Após secagem obtém-se uma massa m (g) de polímero.

Tabela 1: Condições de polimerização (complexos 1 e 2)

Ensaio	Complexo	Complexo em mg	[Nd] in $\mu\text{mol.l}^{-1}$	[Mg] in $\mu\text{mol.l}^{-1}$	% de Bd aliment.	Massa de copolímero m em g	Duração de polim.
4-1	1	18,4	171	1010	20	3,13	10
4-2	1	18,6	172	1045	30	4,00	10
4-3	1	18,8	174	1055	50	3,80	20
4-4	1	19,6	182	1110	75	0,80	20
4-5	2	20,1	170	970	20	5,40	12
4-6	2	20,0	170	965	30	4,10	10
4-7	2	19,9	169	960	50	4,40	30
4-8	2	20,9	177	995	75	1,70	60
4-9	3	13,9	145	2900	5	3,3	92

Tabela 2: Atividades dos complexos 1 e 2 e macroestrutura dos copolímeros

Ensaio	Atividade em $\text{g.mol}^{-1}.\text{h}^{-1}$	Atividade em $\text{g.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$	Mn em g.mol^{-1}	PI
4-1	458 800	850	4450	2,01

4-2	696 050	1290	6920	1,74
4-3	327 100	606	8550	1,76
4-4	66 050	122	2100	1,59
4-5	792 200	1343	7200	1,82
4-6	725 400	1230	6880	1,60
4-7	260 800	442	8020	1,75
4-8	48 000	81	3710	1,68
4-9	99 000	155	5400	1,56

Tabela 3: Caracterização por RMN ^{13}C da microestrutura dos copolímeros.

Ensaio	% molar de unid. de Bd na alimentação	% molar de unid, de Bd no copolímero	% molar de ligações 1,4 (das quais trans)	% molar de ligações 1,2
4-1	20	29,2	97,1 (-)	2,9
4-2	30	44,5	96,9 (98,8)	3,1
4-3	50	49,1	95,8 (98,8)	4,2
4-4	75	49,6	87,0 (-)	13,0
4-5	20	24,5	97,6 (>99)	2,4
4-6	30	39,0	96,9 (>99)	3,1
4-7	50	45,2	95,9 (>99)	4,1
4-8	75	47,2	89,7 (>99)	10,3
4-9	5	9,4	97,1	2,9

Diante da tabela 3, parece que os complexos 1 e 2 de acordo com a invenção permitem obter copolímeros etileno/butadieno cujas unidades provenientes do butadieno estão presentes de acordo com uma taxa molar superior a 15%, até 45%, e compreendem sempre encadeamentos 1,4 de acordo com uma taxa molar muito elevada, que é igual ou superior a 87%.

ANEXO 1:**Análise por Cromatografia de Exclusão Esteárica dos copolímeros:**

a) Para os copolímeros solúveis à temperatura ambiente no tetraidrofurano (THF), se determinou as massas molares por cromatografia de exclusão esteárica no THF. Injetaram-se as amostras através de um injetor “Waters 717” e uma bomba “Waters 515 HPLC” a uma vazão de 1 ml.min^{-1} em uma série de colunas “Polymer Laboratories”.

Esta série de colunas, colocada em um recinto utilizando termostato a 45°C , é composta:

- 1 pré-coluna PL Gel $5 \mu\text{m}$,
- 2 colunas PL Gel $5 \mu\text{m}$ Mixte C,
- 1 coluna PL Gel $5 \mu\text{m}$ -500 Å.

Realizou a detecção através de um refratômetro “Waters 410”.

Determinaram-se as massas molares por calibragem universal utilizando padrões de poliestireno certificados por “Polymer Laboratories” e uma dupla detecção com refratômetro e acoplamento viscosímetro.

Sem ser um processo absoluto, a SEC permite apreender a distribuição das massas moleculares de um polímero. A partir de produtos padrões comerciais, as diferentes massas médias em número (M_n) e em pesos (M_w) podem ser determinadas e o índice de polimolecularidade calculado ($I_p = M_w/M_n$).

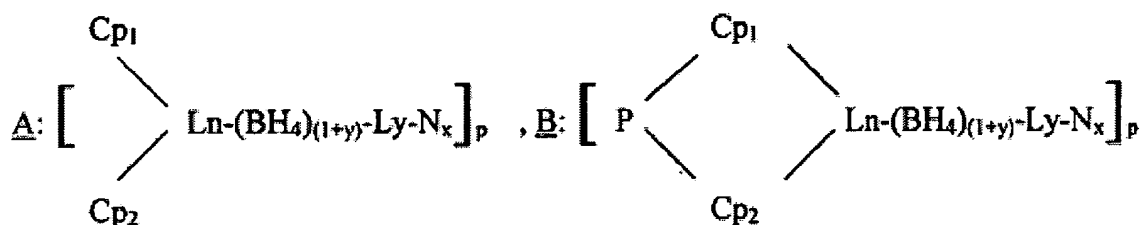
b) Para os copolímeros insolúveis à temperatura ambiente no tetraidrofurano, as massas molares foram determinadas no 1,2,4-triclorobenzeno. Primeiramente os dissolveu a quente (4 h 00 a 150°C), e depois os injetou a 150°C com a uma vazão de 1 ml.min^{-1} em um cromatógrafo “Waters Alliance GPCV 2000” equipado de três colunas “Styragel” (2 colunas “HT6E” e 1 coluna “HT2”).

Efetuuou-se a detecção através de um refratômetro “Waters”.

Determinaram-se as massas molares por calibragem relativa utilizando padrões poliestireno certificados por “Polymer Laboratories”.

REIVINDICAÇÕES

1. Complexo metalloceno boroidreto de um lantanídeo, caracterizado pelo fato de que responde a uma ou outra das duas seguintes fórmulas A e B:



5 onde Ln representa o referido lantanídeo cujo número atômico está compreendido entre 57 e 71, inclusive,

 onde, na fórmula A, quando y é igual ou superior a 1, estão ligados ao lantanídeo Ln dois ligantes Cp₁ e Cp₂ idênticos ou diferentes, sejam constituídos cada um de um grupo ciclopentadienila, seja constituídos
10 de um grupo ciclopentadienila ou fluorenila, substituído ou não, e quando y é igual a 0, os dois ligantes Cp₁ e Cp₂ são respectivamente constituídos de um grupo ciclopentadienila e de um grupo fluorenila, substituído ou não,

 onde, na fórmula B, quando y é igual a 0, estão ligados ao lantanídeo Ln dois ligantes Cp₁ e Cp₂ idênticos ou diferentes, constituídos
15 cada um por um grupo escolhido dentre os grupos ciclopentadienila e fluorenila, substituídos ou não e que estão ligados entre si por uma ponte P que responde à fórmula MR₁R₂, onde M é um elemento da coluna IVA da classificação de Mendeleev, e onde R₁ e R₂, idênticos ou diferentes, representam um grupo alquila que compreende de 1 a 20 átomos de carbono,

20 onde L representa um metal alcalino escolhido no grupo constituído pelo lítio, o sódio e o potássio,

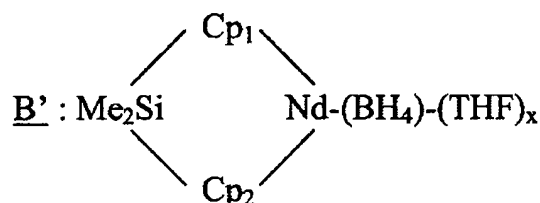
 onde N representa uma molécula de um solvente complexante, tal como um éter,

 onde x é um número inteiro ou não que é superior a 0,
25 onde y é um número inteiro que é igual ou superior a 0, e
 onde p é um número inteiro igual a 1 ou 2.

2. Complexo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que L representa o lítio.

3. Complexo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que N representa o tetraidrofurano.

5 4. Complexo de acordo com uma das reivindicações precedentes, caracterizado pelo fato de que responde à fórmula $\underline{B'}$:



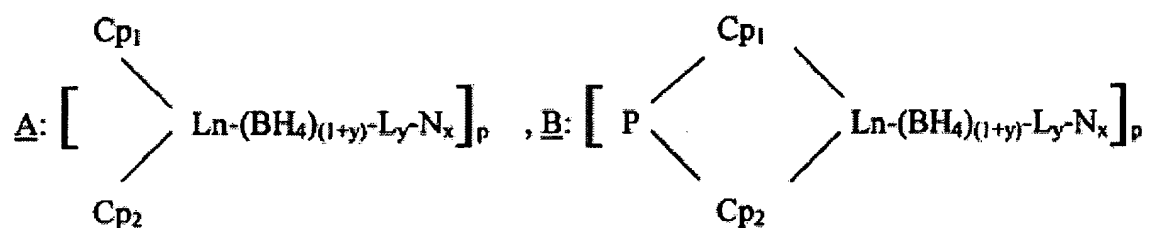
onde Cp_1 e Cp_2 são escolhidos dentre os grupos ciclopentadienila, idênticos ou diferentes, substituídos ou não, e Cp_2 que pode, além disso, representar um grupo fluorenila, substituído ou não, e x um número inteiro ou não superior a 10 0.

5. Processo de preparação de um complexo de acordo com uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo fato de que compreende a reação de um sal de ligante de fórmula $\text{P-Cp}_1\text{Cp}_2\text{-L}_2$ e de uma solução de tris(boroidreto) de lantanídeo Ln dissolvido no referido solvente complexante e de fórmula $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3\text{SN}_3$. 15

6. Processo de preparação de um complexo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado pelo fato de que o referido sal de ligante responde à fórmula $\text{Me}_2\text{SiFlu}_2\text{-Li}_2$ e pelo fato de que o referido tris(boroidreto) de lantanídeo responde à fórmula $\text{Nd}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$, onde THF 20 é o tetraidrofurano.

7. Processo de preparação de um complexo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que compreende o escoamento à temperatura ambiente do referido sal de ligante dissolvido em um outro solvente, tal como o éter dietílico, sobre a referida solução de tris(boroidreto) de lantanídeo no estado dissolvido neste outro solvente. 25

8. Sistema catalítico utilizável para a copolimerização de pelo menos duas olefinas, compreendendo, por um lado, um complexo metalloceno de lantanídeo e, por outro lado, um co-catalisador escolhido no grupo constituído por um alquil magnésio, um alquil lítio, um reagente de Grignard e uma mistura de um alquil lítio e de um alquil alumínio, caracterizado pelo fato de que o referido complexo é um complexo metalloceno borodireto de um lantanídeo que responde a uma ou outra das seguintes fórmulas A e B:



onde Ln é um lantanídeo cujo número atômico está compreendido entre 57 e 71, inclusive,

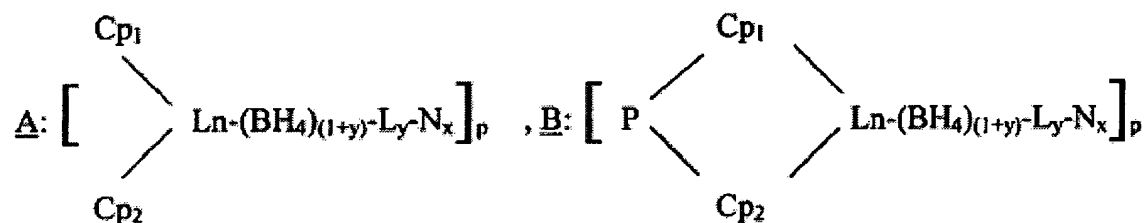
onde, na fórmula A, estão ligados à Ln dois ligantes Cp₁ e Cp₂, escolhidos cada um dentre os grupos ciclopentadienila ou fluorenila, idêntico ou diferente, substituído ou não, Cp₁ e Cp₂ que não podem, no entanto, representar dois grupos fluorenila,

onde, na fórmula B, está ligados à Ln um ligante, constituído de dois grupos Cp₁ e Cp₂, escolhidos dentre os grupos ciclopentadienila ou fluorenila, idêntico ou diferente, substituído ou não, Cp₁ e Cp₂ não podendo, no entanto, representar dois grupos fluorenila, e que estão ligados entre si por uma ponte P que responde à fórmula MR₁R₂, onde M é um elemento da coluna IVA da classificação de Mendeleev, e onde R₁ e R₂, idênticos ou diferentes, representam um grupo alquila que compreende de 1 a 20 átomos de carbono,

onde L representa um metal alcalino escolhido no grupo constituído pelo lítio, o sódio e o potássio, onde N representa uma molécula de um solvente complexante, como um éter, onde x é um número inteiro ou não que é superior a 0, y é um número inteiro que é igual ou superior a 0, e onde p é um número inteiro que é igual a 1 ou 2.

9. Sistema catalítico de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o referido co-catalisador é o butiloctil magnésio.

10. Processo de copolimerização de pelo menos dois monômeros olefínicos, tal como um mono-olefina e/ou uma diolefina, por reação de um sistema catalítico que compreende, por um lado, um complexo metalloceno de um lantanídeo e, por outro lado, um co-catalisador escolhido no grupo constituído por um alquil magnésio, um alquil lítio, um reagente de Grignard e uma mistura de um alquil lítio e de um alquil alumínio, caracterizado pelo fato de que o referido complexo é um complexo metalloceno boroidreto de um lantanídeo que responde a uma ou outra das duas seguintes fórmulas A e B:



onde Ln é um lantanídeo cujo número atômico está compreendido entre 57 e 71, inclusive,

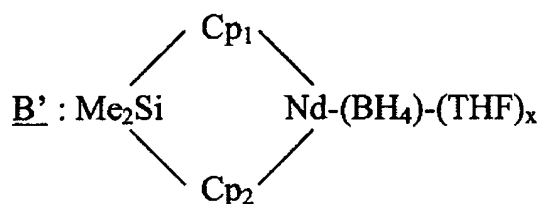
15 onde, na fórmula A, estão ligados à Ln dois ligantes Cp₁ e Cp₂, escolhidos cada um dentre os grupos ciclopentadienila ou fluorenila, idêntico ou diferente, substituídos ou não, Cp₁ e Cp₂ que não podem, no entanto, representar dois grupos fluorenila,

20 onde, na fórmula B, está ligados à Ln um ligante, constituído de dois grupos Cp₁ e Cp₂, escolhidos dentre os grupos ciclopentadienila ou fluorenila, idêntico ou diferente, substituído ou não, Cp₁ e Cp₂ não podendo, no entanto, representar dois grupos fluorenila, e estão ligados entre si por uma ponte P que responde à fórmula MR₁R₂, onde M é um elemento da coluna IVA da classificação de Mendeleev, e onde R₁ e R₂, idênticos ou diferentes, 25 representam um grupo alquila que compreende de 1 a 20 átomos de carbono,

onde L representa um metal alcalino escolhido no grupo

constituído pelo lítio, o sódio e o potássio, onde N representa uma molécula de um solvente complexante, tal que um éter, onde x é um número inteiro ou não que é superior a 0, y é um número inteiro que é igual ou superior a 0, e onde p é um número inteiro que é igual a 1 ou 2.

- 5 11. Processo de copolimerização de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o complexo metalloceno de lantanídeo responde à fórmula B':



- 10 onde Cp₁ e Cp₂ são escolhidos dentre os grupos ciclopentadienila, idênticos ou diferentes, substituídos ou não, e Cp₂ que pode, além disso, representar um grupo fluorenila, substituído ou não, e x um número inteiro ou não superior a 0.

- 15 12. Processo de copolimerização de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que Cp₁ e Cp₂, representando, cada um, um grupo ciclopentadienila, são substituídos por um grupo trimetilsilila.

13. Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de que Cp₂ representa um grupo fluorenila, não substituído, de fórmula C₁₃H₈ e Cp₁ representa um grupo ciclopentadienila substituído por um grupo trimetilsilila.

- 20 14. Processo de copolimerização de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que compreende a copolimerização do etileno e do butadieno.

- 25 15. Processo de copolimerização de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que a taxa molar de unidades provenientes do butadieno no referido copolímero é superior a 24%.

16. Processo de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que a taxa molar de unidades provenientes do butadieno no referido copolímero é igual ou superior a 45%.

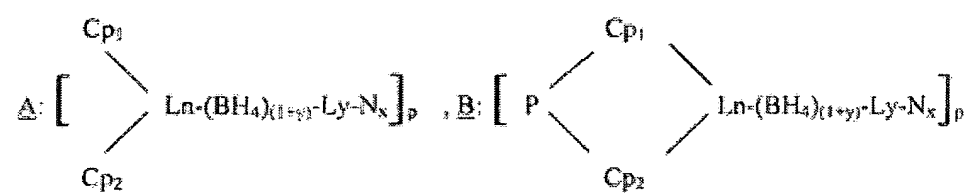
5 17. Processo de copolimerização de acordo com uma das reivindicações 10 a 16, caracterizado pelo fato de que a relação molar (co-catalisador/complexo) é escolhida igual a 10.

18. Processo de copolimerização de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que a relação molar (co-catalisador/complexo) é escolhida igual a 5.

10 19. Processo de copolimerização de acordo com uma das reivindicações 10 a 18, caracterizado pelo fato de que compreende:

(i) a preparação prévia do referido sistema catalítico fazendo reagir o referido complexo com o referido co-catalisador, e depois

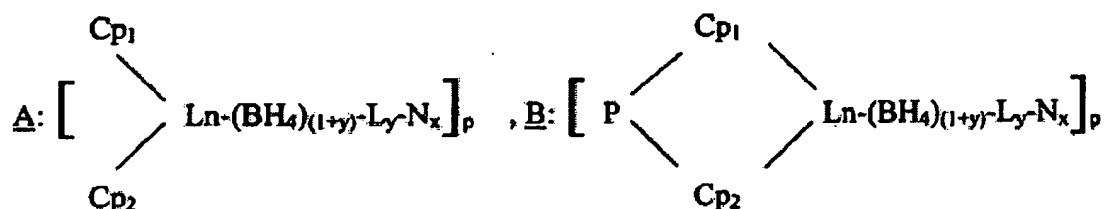
15 (ii) uma reação em suspensão ou solução, em um solvente hidrocarbonada, tal como o tolueno, e a uma temperatura compreendida entre -20° C e 120° C, do referido sistema catalítico obtido em (i) na presença dos referidos monômeros a polimerizar.



RESUMO

“COMPLEXO METALOCENO BOROIDRETO DE UM LANTANÍDEO, PROCESSOS DE PREPARAÇÃO DE UM COMPLEXO E DE COPOLIMERIZAÇÃO DE PELO MENOS DOIS MONÔMEROS OLEFÍNICOS E SISTEMA CATALÍTICO”

A presente invenção se refere a um complexo metalloceno boroidreto de um lantanídeo, seu processo de preparação, um sistema catalítico que incorpora um complexo metalloceno boroidreto, um processo de copolimerização de olefinas através deste sistema catalítico. Um complexo de acordo com a invenção responde a uma ou outra das seguintes fórmulas A e B:



onde, na fórmula A, estão ligados ao lantanídeo Ln, tal como Nd, dois ligantes Cp₁ e Cp₂, constituídos cada um de um grupo ciclopentadienila e onde, na fórmula B, está ligado ao lantanídeo Ln uma molécula de ligante, constituída de dois grupos ciclopentadienila Cp₁ e Cp₂ que estão ligados entre si por uma ponte P de fórmula MR₁R₂, onde M é um elemento da coluna IVA tal como Si, onde R₁ e R₂, idênticos ou diferentes, representam um grupo alquila que compreende de 1 a 20 átomos de carbono, onde L representa um metal alcalino tal como Li, onde N representa uma molécula de um solvente complexante tal como o THF, onde x é um número inteiro ou não superior a 0, e onde p é um número inteiro igual ou superior a 1 e y é um número inteiro que é igual ou superior a 0.