

Eclética Química

Print version ISSN 0100-4670 On-line version ISSN 1678-4618

Eclet. Quím. vol.25 São Paulo 2000

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46702000000100009>

CATÁLISE ESTEREOESPECÍFICA DE ESTIRENO POR TITANOCENOS ALQUIL-SUBSTITUÍDOS DO TIPO $(RCp)_2TiCl_2$.

Brasílio Carvalho de Araújo PEREIRA*

Stanlei Ivair KLEIN*

Marcos Lopes DIAS**

RESUMO: Uma série de sete complexos alquil substituídos do tipo $(RCp)_2TiCl_2$ (R= H, etila, *n*-propila, *iso*-propila, *n*-butila, *iso*-amila, *ciclo*-hexila) foi preparada juntamente com o ainda inédito contendo R= *sec*-butila, e o efeito do substituinte na polimerização do estireno foi investigada à temperaturas de polimerização de 0 e 50 °C. Foi encontrado que R = *n*-butila maximiza a produção de poliestireno sindiotático. Ligantes alquilas com R = RCH_2- são superiores aos R = $RR'CH-$ e ao precursor Cp_2TiCl_2 na produção de poliestireno sindiotático de alto peso molecular.

PALAVRAS-CHAVE: titanocenos substituídos, catálise homogênea, poliestireno sindiotático.

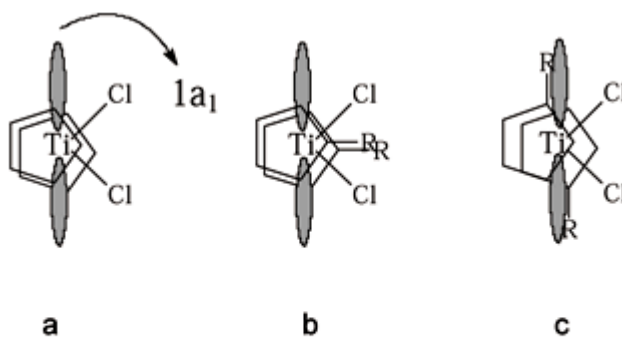
Introdução

A polimerização do estireno por titanocenos solúveis tem sido investigada, e os resultados tem apontado para a importância do co-catalisador na redução dos centros Ti(IV) em Cp_2TiCl_2 a Ti(III) para a formação de centros cataliticamente ativos". Assim, Cp_2TiCl que contém Ti(III), produz maiores porcentagens de polímeros.

Höcker e Saeki estudaram sistemas do tipo $(RCp)_2TiCl_2$ (R = H, CH_3 e C_2H_5), em reações de polimerização do eteno. Os rendimentos dos polímeros obtidos obedeceram à ordem decrescente de atividade dos catalisadores: $Cp_2TiCl_2 > (CH_3Cp)_2TiCl_2 > (C_2H_5Cp)_2TiCl_2$. Os resultados indicavam que quanto maior fosse a indução provocada pelo grupo alquila ligado ao anel aromático preso ao metal, maior seria a transferência de densidade eletrônica do anel para o metal, o que

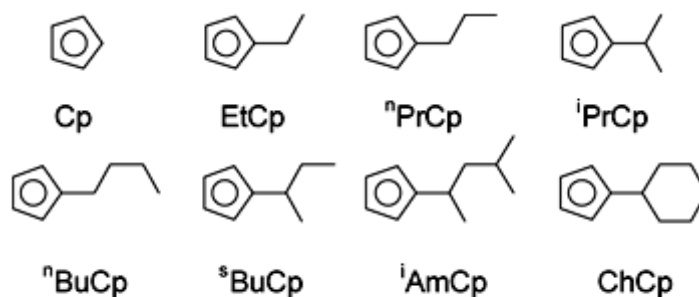
aumentaria a dificuldade de redução do metal a Ti (III), diminuindo o número de centros cataliticamente ativos e, conseqüentemente, o rendimento da catálise.

A influência do grupo R substituinte em compostos do tipo $(RCp)_2TiCl_2$, foi testada por Strelets e colaboradores, que estudaram a eletro-redução de vários compostos daquela família, particularmente com $M = Ti$ e Zr , e $R =$ metila, *iso*-propila, *terc*-butila, *ciclo*-hexila e trimetilsilila: aqueles autores observaram que o aumento da densidade eletrônica sobre o metal em $(RCp)_2MCl_2$ devido a R provocava uma maior dificuldade na eletroredução, levando os potenciais de redução do primeiro e segundo elétrons para valores mais negativos em relação ao Cp_2MCl_2 . Mais importante, Strelets e colaboradores observaram uma inversão da tendência de aumento do potencial de redução quando o substituinte possuía um efeito estérico muito grande, como em $R =$ *terc*-butila e trimetilsilila, e relacionaram essa tendência com as estruturas dos compostos. Assim, quanto maior for o grupo R, maior o ângulo Cl-Ti-Cl, um conjunto de efeitos que aparentemente liberam o espaço ao longo da extensão do orbital $1a_1$ (o LUMO dos complexos), que então fica especialmente mais disponível para a entrada do primeiro elétron ([esquema 1](#)).



ESQUEMA 1 – Representação da estrutura dos compostos $(RCp)_2TiCl_2$, a - localização do orbital $1a_1$ em Cp_2TiCl_2 ; b - localização dos grupos R onde R = metila, etila, *iso*-propila e *ciclo*-hexila (pouco volumosos); c - localização dos grupos R onde R = *terc*-butila e trimetilsilano (muito volumosos)⁶.

Observando a [esquema 1](#), fica claro que quanto maior o volume do grupo R maior será a possibilidade de uma interação de ordem coulômbica entre o grupo alquila (positivado por conseqüência da doação de densidade eletrônica para o anel) e o orbital $1a_1$, permitindo uma eletroredução para Ti(III) facilitada pela interação $R^{d+}-1a_1$ desenvolvida. Assim sendo, a localização espacial privilegiada do grupo alquila volumoso poderia ter um efeito coulômbico que seria mais importante, no tocante a processos de redução, que o seu próprio efeito indutivo.



ESQUEMA 2 - Seqüência de RCp utilizados no presente trabalho.

Dessa forma, é esperado que a introdução de grupos R= alquila nos anéis Cp nos precursores $(\text{RCp})_2\text{TiCl}_2$ devem influir no comportamento dos processos redutivos e de formação de cátions, que, de acordo com a literatura corrente, são fatores que influenciam a atividade catalítica dos titanocenos. Assim, escolhemos produzir uma família de complexos cujas mudanças estruturais nos permitissem visualizar os efeitos estéricos e/ou eletrônicos sobre a atuação do catalisador, promovidos pelo aumento e o grau de ramificação de cadeias alquílicas R em $(\text{RCp})_2\text{TiCl}_2$. À exceção do complexo $({}^s\text{BuCp})_2\text{TiCl}_2$, os compostos preparados já haviam sido descritos na literatura.

Resultados e discussão

Os compostos preparados têm como característica comum à ramificação alquílica que pode ser visualizada como um *ciclo*-hexila o qual perde sistematicamente um átomo de carbono, até que o último derivado seja aquele complexo com um substituinte etila em cada anel aromático.

Dessa forma, tantos os efeitos eletrônicos, como a diferença da indução eletrônica causada por substituintes $-\text{CH}_2\text{R}$ versus $-\text{CHRR}'$ quanto à diminuição de efeito estérico (por exemplo, R= *ciclo*-hexila ® R = etila) poderiam ser avaliados, auxiliando na compreensão das variações de atividade catalítica e estereo especificidade dessa família de complexos quanto à produção de poliestireno sindiotático. Esta série de sínteses foi idealizada a partir da associação dos trabalhos de Wilkinson e Birmingham⁷ com a idéia, até então original, de utilização de RCp sintetizados in-situ. Os resultados das polimerizações são apresentados na [tabela 1](#).

Tabela 1 - Resultados da polimerização com (RCp)₂TiCl₂ e análise dos polímeros.

Composto	T _P (°C)	M _P # (mg)	Fração Insolúvel				Fração Solúvel		
			%	Kg sPS/h.molTi	Mw	Mw/Mn	Tm	Mw	Mw/ Mn
Cp ₂ TiCl ₂	50	552	74	6800	30600	1.34	260	9700	3.27
	0	56	25	50	90600	1.42	264	12900	2.72
(EtCp) ₂ TiCl ₂	50	120	51	1020	34300	1.82	268	3300	1.75
	0	48	56	100	129100	1.52	272	11800	1.80
ⁿ PrCp) ₂ TiCl ₂	50	138	62	1430	40900	1.78	269	4800	1.81
	0	29	31	30	128000	1.57	272	13600	1.82
ⁱ PrCp) ₂ TiCl ₂	50	97	42	680	47600	1.75	269	5000	2.21
	0	102	30	110	124900	1.46	275	12500	1.91
ⁿ BuCp) ₂ TiCl ₂	50	239	54	2150	36000	1.35	267	7600	2.70
	0	119	33	150	98600	1.35	273	11200	2.34
^a BuCp) ₂ TiCl ₂	50	174	22	640	46400	1.33	266	8500	2.26
	0	72	13	20	90900	1.38	272	10000	2.25
ⁱ AmCp) ₂ TiCl ₂	50	167	67	1870	33100	1.53	266	4000	2.10
	0	23	45	40	85800	1.60	274	9700	2.11
(ChCp) ₂ TiCl ₂	50	161	22	590	43000	1.29	266	3900	2.10
	0	46	21	40	83300	1.35	278	9300	2.09

O tempo de polimerização foi a 50 °C de 4 h e a 0 °C de 18 h. A [Ti] = 6.10⁻⁷

M e a proporção Al/Ti foi de 270000/1.

* T_P = temperatura de polimerização.

M_P = massa bruta de polímero obtido na polimerização.

O produto polimérico obtido apresentou-se como uma mistura de compostos que puderam ser separados em duas frações pela utilização de butanona-2. A parte insolúvel apresentou ponto de fusão no intervalo 260° a 278 °C, obtidos pela técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC), o que serviu para caracterizar essa fração como poliestireno sindiotático¹.

Por cromatografia de permeação em gel (GPC) foi determinado que esses polímeros insolúveis em metiletilcetona possuíam massas moleculares relativamente altas. Para os polímeros obtidos nas reações efetuadas a 50 °C essas massas variaram de 30000 a 43000. O sistema catalítico empregado nesse trabalho favoreceu as reações de inserção *versus* reações de terminação de cadeia à baixa temperatura. Dessa forma os polímeros insolúveis produzidos a 0 °C mostraram massas moleculares substancialmente mais elevadas, que variaram de 83000 a 129000. A fração insolúvel dos polímeros apresentaram sempre polidispersão (Mw/Mn), abaixo de 2 (tabela 1). Esse valor é consistente com um processo polimérico onde o catalisador desenvolve um único tipo de sítio ativo. As microestruturas (pentades) dos polímeros insolúveis ainda não foram completamente determinadas.

O primeiro fato que chama a atenção quando da análise dos dados da tabela 1 é a drástica redução da massa bruta do polímero obtido, quando se passa do sistema Cp₂TiCl₂/MAO para o sistema (RCp)₂TiCl₂/MAO. Essa sensível diminuição do rendimento da polimerização deve certamente estar associada à introdução dos grupos R nos complexos; segundo o mecanismo proposto por Porri³, fica intuitivo deduzir que em (RCp)₂TiCl₂ existe um aumento de densidade eletrônica sobre o metal, proporcionado pelo simples aumento dos efeitos indutivos dos anéis Cp sobre o metal, provocado pela presença dos grupos alquila. Portanto, quanto maior a indução eletrônica, mais

difícil se tornaria a primeira etapa de ativação ($d^0 \rightarrow d^1$) do precursor, o que para a família $(RCp)_2TiCl_2$ provocaria uma sensível diminuição no número de centros ativos², com a conseqüente diminuição da massa bruta de polímero quando comparada a massa obtida com o parente Cp_2TiCl_2 em condições similares. Entretanto, não se pode ignorar totalmente os efeitos estéricos oferecidos ao centro metálico pela inclusão dos grupos R, embora seja muito difícil uma comparação dos resultados das catálises baseadas simplesmente nesse fator.

No presente trabalho, foi muito importante notar que os diferentes efeitos indutivos e estéricos dos diferentes grupos R, impõe aos complexos que compõem a família $(RCp)_2TiCl_2$, atividades catalíticas sutilmente diferentes. Assim, podemos subdividir a família de compostos $(RCp)_2TiCl_2$ em duas sub-famílias, uma delas possuindo um grupo R com um CH_2 a ao anel (R= etila, *n*-propila, *n*-butila e *iso*-amila), que deveria ser a família contendo os metais com maior densidade eletrônica e a sub-família com um CH a ao anel (R= *iso*-propila, *sec*-butila e *ciclo*-hexila).

Assim sendo, era de se esperar que o grupo de complexos com CH_2 a ao anel (RCH_2-) produzisse uma quantidade menor de polímero quando comparado aos análogos do grupo de compostos com R com um CH a ao anel (R_2CH-), caso o efeito indutivo fosse o único efeito em operação.

Surpreendentemente, os dados mostrados na [tabela 1](#), obtidos das polimerizações efetuadas a 50 °C, indicam justamente uma situação inversa. Para os complexos com RCH_2- , foram obtidas quantidades superiores de massa bruta de polímero em relação aos complexos com $RCH-$. Essa característica pode indicar que, para complexos com RCH_2- , a pequena desvantagem na catálise, esperada devido a efeitos indutivos, é superada por uma maior influência estérica. Esse efeito é imediatamente relacionado às interações coulômbicas⁵ entre o fragmento alquila e o orbital $1a_1$. Pelos resultados obtidos, fica aparente que a geometria dos complexos contendo substituintes RCH_2- permite uma melhor interação entre $R^{d^+}-1a_1$, facilitando o mecanismo de ativação ($d^0 \rightarrow d^1$), proporcionando um número maior de centros ativos e conseqüentemente uma massa bruta polimérica maior.

É importante observar que os melhores resultados obtidos, à temperatura de trabalho de 50 °C, para os complexos alquil substituídos foram com $(^nBuCp)_2TiCl_2$ e $(^sBuCp)_2TiCl_2$, o que pode sugerir um limite do tamanho de R dentro de nossa série para um máximo de eficiência em polimerização.

Quando observamos a porcentagem de polímero insolúvel obtido em cada um dos casos, ainda à temperatura de 50 °C, a divisão em sub-famílias sugerida acima fica muito clara. Aparentemente o aumento da densidade eletrônica sobre o metal provoca um aumento na porcentagem de polímero insolúvel. Os dados da [tabela 1](#) mostram que os substituídos com RCH_2- produziram uma porcentagem de polímero insolúvel superior (51 a 67%) àquela encontrada para os catalisadores com $RCH-$ (22 a 42%). Caso esse fato também seja relacionado à maior facilidade da primeira sub-família em ter o centro ativo estabilizado por atrações coulômbicas, o caráter estérico de R deve ser o que tem papel determinante nessa última comparação.

A análise dos pesos moleculares dos polímeros insolúveis também mostrou uma característica

interessante. Aparentemente, a família $(RCp)_2TiCl_2$ proporciona em qualquer temperatura um significativo aumento do peso molecular do polímero em relação aos produtos das reações do protótipo Cp_2TiCl_2 . Esse fenômeno pode estar relacionado também a efeitos relacionados aos grupos R. Ainda que eles atuem primariamente na diminuição do número de sítios ativos (efeito indutivo), o seu efeito estérico deve prejudicar de alguma forma as reações de terminação de cadeia, permitindo que um número maior de monômeros seja introduzido. Caso a terminação de cadeia seja predominantemente por b-eliminação, ela só poderá ocorrer se a cadeia for capaz de se aproximar do metal e interagir com ele através de uma interação b agóstica. A presença do grupo R pode minimizar essa interação por efeitos puramente estéricos, resultando em polímeros com alto peso molecular. Os resultados de peso molecular dos polímeros insolúveis (sPS) a 50 °C, obtidos pela sub-família RCH_2- (33000 a 41000) e pela sub-família $RR'CH-$ (43000 a 48000), podem indicar que as possíveis interações coulômbicas que são facilitadas na primeira sub-família forçam também uma maior rigidez ao conjunto que suporta o centro ativo, permitindo reações como b-eliminação e proporcionando polímeros de menor peso molecular.

Os resultados de polimerizações efetuadas a 0 °C mostram claramente uma menor formação de polímeros, uma vez que todos os processos de ativação do pré-catalisador tornam-se energeticamente proibitivos àquela temperatura, além de se tornarem mais lentas as próprias reações de iniciação, propagação e terminação de cadeias, típicas de tais sistemas. Mesmo assim, é aparente a divisão dos catalisadores em sub-famílias. Aquela contendo grupos RCH_2- agora apresenta massa polimérica bruta menor (23 a 48 mg, exceto R = *n*-butila 119 mg), em contraste com sua atividade a 50 °C, onde era a produtora de maior massa bruta de polímeros formados. É possível especular-se que o abaixamento da temperatura tem um efeito, sobre essa sub-família de compostos, de obrigar o maior volume do substituinte R para dentro da região espacial que envolve a mediatriz do ângulo Cl-Ti-Cl, em uma imitação dos efeitos observados no estado sólido para essa classe de organometálicos. Ora, essa situação pode remover os grupos R substituintes daquela posição média ótima de maximização dos efeitos coulômbicos, responsáveis pela estabilização dos intermediários da redução Ti(IV) ® Ti(III). Esse efeito agora minimiza a formação de centros cataliticamente ativos, resultando em uma massa polimérica bruta menor.

Em relação à distribuição de pesos moleculares dos polímeros obtidos a 0 °C, é interessante comparar compostos quasi-semelhantes, como por exemplo, o precursor di-(*n*-propilciclopentadienil)diclorotitânio(IV) ($M_w = 128000$) e o parente $RCH-$ di-(isopropilciclopentadienil)diclorotitânio(IV) ($M_w = 124900$). Esses dados parecem indicar que àquela temperatura, a densidade eletrônica sobre o metal seria tão incrementada, que grupos substituintes bons indutores teriam, novamente, maior capacidade de tomar parte na transferência coulômbica $R^{d+} - 1a_1$, permitindo aos catalisadores contendo grupos RCH_2- se comportarem como o observado a 50 °C.

Outra tendência interessante a se ressaltar está na diminuição sistemática do peso molecular do polímero insolúvel obtido a 0 °C, com o aumento de R ([tabela 1](#)). A hipótese que justifica tal comportamento é a atuação sistemática do "efeito do estado sólido" ao longo da série R= etila ® *ciclo*-hexila. Assim, independentemente de outros efeitos de natureza eletrônicos, os substituintes R

teriam a tendência de cada vez mais se localizarem na região do espaço que compreende as ligações TiCl_2 , provocando um efeito estérico comprometedor da atividade catalítica geral dos complexos.

Conclusão

Os catalisadores formados pela mistura $(\text{RCp})_2\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ produzem menor massa de poliestireno quando comparados ao parente Cp_2TiCl_2 devido à introdução de efeitos estéricos que podem provocar efeitos coulômbicos a 50 °C. Em reações à baixa temperatura esse efeito estérico é primordialmente do tipo estado sólido. Aparentemente, a família de complexos com $\text{R} = -\text{CH}_2\text{R}$ responde melhor a esse efeitos, produzindo em geral maior quantidade de sPS e de maior peso molecular.

Experimental

Traços de água foram retirados do tolueno, do tetrahydrofurano e do hexano pela ação de sódio metálico/benzofenona que foram colocados em refluxo junto aos solventes até a obtenção da coloração azul. O estireno foi previamente destilado, e seco sob hidreto de cálcio. O metilalumoxano (Schering, 30% em tolueno) foi diluído em tolueno seco até a concentração desejada de 0,5 M.

Todas as reações foram feitas sob uma atmosfera de Nitrogênio seco, utilizando-se técnicas de Schlenk.

As análises elementares foram realizadas em equipamento da CE Instruments modelo EA 1110 CHNS-O. Para a obtenção dos espectros na região do infravermelho, foi utilizado o modelo Impact 400 da Nicolet com transformada de Fourier. Os dados de ressonância magnética foram obtidos a partir do Bruker AC 200-F com transformada de Fourier. As curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram adquiridas pelo Termal Analyst 3100 da TA Instruments numa velocidade de 20 °C/min. Para os GPC, foi empregado o cromatógrafo Waters 150CV equipado com detectores de índice de refração e viscosimétrico. Nesse cromatógrafo, foram utilizadas três colunas diferentes, mStyragel HT6, HT5 e HT4. A temperatura de trabalho foi de 135°C, o solvente utilizado foi o triclorobenzeno numa vazão de 1mL/min. A curva de calibração foi feita com padrões monodispersos de poliestireno.

Síntese dos complexos $(\text{RCp})_2\text{TiCl}_2$

Em um frasco Schlenk contendo 2,24g de sódio granulado (97mmol) e 40mL de THF, foram adicionados, lentamente, 7mL de ciclopentadieno (85mmol) recém craqueado sob agitação magnética. A mistura foi aquecida a uma temperatura próxima da ebulição do solvente (55 °C) por um período de 2h. A parte solúvel foi transferida para um outro frasco Schlenk e adicionados 93mmol do brometo de alquila de interesse, sob agitação por 1h. Ainda sob agitação, foram adicionados 93mmol de NaH (3,7035g de uma suspensão em óleo mineral 60%, que foi lavada com THF antes do uso) e a nova mistura foi aquecida à temperatura de 55 °C. Novamente, a parte

líquida foi transferida, lentamente, para um novo frasco Schlenk contendo 40 mL de THF e 4,5 mL de tetracloreto de titânio (41mmol), mantido a -96°C . Terminada a adição, a mistura foi deixada retornar à temperatura ambiente, e a agitação foi mantida por um período de 14h. Essa reação foi interrompida pela adição de 50mL de solução de HCl 1M.

A fase orgânica foi separada e lavada com 40mL de solução saturada de bicarbonato de sódio e, em seguida, com 40mL de água, seca com sulfato de magnésio, filtrada e o solvente evaporado, resultando numa massa de cor avermelhada. Essa massa foi dissolvida na menor quantidade possível de acetona, e o sólido foi precipitado pela adição de hexano. O sólido de cor vermelha foi decantado e lavado com hexano. Análise por r.m.n. de ^1H e ^{13}C indicou a presença dos três complexos, $(\text{RCp})_2\text{TiCl}_2$ (75% por integração), $\text{Cp}(\text{RCp})\text{TiCl}_2$ e Cp_2TiCl_2 .

Dissolveu-se a mistura de complexos em acetona adicionando-se a seguir uma pequena porção de hexano insuficiente para promover a precipitação instantânea de qualquer complexo, no entanto, capaz de promover uma lenta precipitação à temperatura de -18°C . O sólido assim obtido continha um teor de $(\text{RCp})_2\text{TiCl}_2$ superior a 95% (por 1H r.m.n.)

A repetição do mesmo procedimento garantiu uma pureza da amostra em $(\text{RCp})_2\text{TiCl}_2$ acima de 99% (por r.m.n. de ^1H e ^{13}C e microanálise). Os rendimentos médios em $(\text{RCp})_2\text{TiCl}_2$ após os processos de recristalização aproximaram-se de 40%.

Tabela 2 – Análise elementar dos complexos.

Composto	Peso Molecular	Calculado		Encontrado	
		% C	% H	% C	% H
Cp_2TiCl_2	248,9	48,21	4,02	47,91	3,71
$(\text{EtCp})_2\text{TiCl}_2$	304,9	55,10	5,90	56,32	6,18
$(\text{Pr}^i\text{Cp})_2\text{TiCl}_2$	332,9	57,67	6,61	57,18	6,48
$(\text{Pr}^i\text{Cp})_2\text{TiCl}_2$	332,9	57,67	6,61	58,09	6,40
$(\text{Bu}^i\text{Cp})_2\text{TiCl}_2$	360,9	59,85	7,20	58,20	6,87
$(\text{Bu}^s\text{Cp})_2\text{TiCl}_2$	360,9	59,85	7,20	59,50	6,69
$(\text{Am}^i\text{Cp})_2\text{TiCl}_2$	390,9	61,40	8,19	61,78	7,37
$(\text{ChCp})_2\text{TiCl}_2$	412,9	63,94	7,27	63,21	6,73

Síntese dos polímeros.

O procedimento de polimerização do estireno foi baseado nos trabalhos de Porri e colaboradores³. Em um frasco Schlenk, colocou-se, sob agitação magnética e temperatura escolhida (0°C ou 50°C), 5 mL de uma solução $3 \cdot 10^{-6}$ M de catalisador dissolvido em tolueno, 8,2 mL de solução de metilalumoxano 0,5 M em tolueno e mais 6,8 mL deste solvente, completando um volume total de 20 mL. Essa mistura permaneceu sob agitação por 3 min para a formação do complexo ativado catalisador/MAO. A seguir, foram adicionados 5 mL do monômero à mistura que foi mantida sob agitação pelo período conveniente (a 0°C por um período de 18 horas, 4 horas a 50°C).

A reação foi interrompida pela adição cuidadosa de 15 mL de uma solução 3 M de ácido clorídrico em etanol. A mistura formada foi transferida para um erlenmeyer contendo 200 mL da mesma

solução alcoólica e agitada por mais uma hora e meia. O sólido obtido foi filtrado e lavado primeiramente com 10 mL da solução de HCl alcoólica e posteriormente com 20 mL de etanol puro. O sólido foi seco em estufa a 50 °C por 12 horas.

O polímero bruto seco foi pesado ([tabela 1](#)) e submetido a um processo de extração em soxlet, com metiletilcetona, por 6 horas. A parte insolúvel foi pesada e analisada por DSC e GPC, que indicou a presença de polímeros sindiotáticos de alta densidade (ver [tabela 1](#)).

PEREIRA, B.C.A., KLEIN, S.I., DIAS, M.L. Styrene stereospecific catalysis by alkyl substituted titanocenes of the type $(RCp)_2TiCl_2$. *Ecl. Qu:im. (São Paulo)*, v.25, p. , 2000

ABSTRACT: *A series of seven alkyl substituted complexes of the type $(RCp)_2TiCl_2$ ($R = H, ethyl, n-propyl, iso-propyl, n-butyl, iso-amyl, ciclo-hexyl$) was prepared, as well as the novel compound with $R = sec-butyl$, and the effects of the substituent on the polymerisation of styrene was investigated at the temperatures of 0 and 50 °C. It was found that $R = n-butyl$ maximises the production of syndiotactic polystyrene. Alkyl ligands with $R = RCH_2-$ are superior to those with $R = RR'CH-$ and to the precursor Cp_2TiCl_2 in the production of high molecular weight syndiotactic polystyrene.*

KEYWORDS: *substituted titanocenes, homogeneous catalysis, syndiotactic polystyrene.*

Referências Bibliográficas

- 1 DIAS, M. L., GIARRUSSO, A., PORRI, L. Polymerization of styrene with the $TiCl_3$ /methylaluminumoxane catalyst system. *Macromol.*, v.26, p.6664, 1993. [[Links](#)]
- 2 GRASSI, A., LASCHI, F., OLIVA, L., PELLECCIA, C. A combined NMR and electron spin resonance investigation of the $(C_5(CH_3)_5)Ti(CH_2C_6H_5)_3/B(C_6F_5)_3$ catalytic system active in the syndiospecific styrene polymerization. *Macromol. Chem. Phys.*, v.196, p.1093, 1995. [[Links](#)]
- 3 BOSISIO, C., PORRI, L., RICCI, G. Polymerization of 1,3-butadiene, 4-methyl-1,3-pentadiene and styrene with catalyst systems based on bis-cyclopentadienyl derivatives of titanium. *Macromol.Rapid. Commun.*, v.17, p.781, 1996. [[Links](#)]
- 4 HOECKER, H., SAEKI, K. Polymerisation of ethylene with soluble Ziegler-Natta catalysts. *Makromol. Chem.*, v.148, p.107, 1971. [[Links](#)]
- 5 GAVRILOV, A. B., SOLOVEICHIK, G.L., STRELETS, V. V. Eletronic and steric effects of substituents in electroreduction of bis(cyclopentadienyl) titanium and -zirconium chlorides. *Metalloorg. Khim.*, v.2(2), p.431, 1989. [[Links](#)]
- 6 BRUCE, M. R. M., KENTER, A., TYLER, D. R. Electronic struvtures of the $(h^5-C_5H_5)_2TiL_2$ complexes ($L = F, Cl, Br, I, CH_3$). *J. Am. Chem. Soc.*, v.106, p.639, 1984. [[Links](#)]

7 BIRMINGHAM, J. M., COTTON, F. A., PAUSON, P. L., WILKINSON, G. Bis-cyclopentadienyl derivatives of some transition elements. *J. Am. Chem. Soc.*, v.75, p.1011, 1953. [[Links](#)]

8 BIRMINGHAM, J. M., WILKINSON, G. Bis-cyclopentadienyl compounds of Ti, Zr, V, Nb and Ta. *J. Am. Chem. Soc.*, v.76, p.4281, 1954. [[Links](#)]

9 GARBASSI, F., GILA, L., PROTO, A. Metallocenes: new catalysts for new polyolefins. *Polymer News*, v.19, p.367, 1994. [[Links](#)]

* Departamento de Química Geral e Inorgânica - Instituto de Química de Araraquara – UNESP - 14800-900 - Araraquara - SP – Brasil.

** Instituto de Macromoléculas Profa. Eloisa Mano – IMA – UFRJ – C.P. 68525, 21945-970 - Rio de Janeiro – RJ – Brasil.