



Eclética Química

ISSN: 0100-4670

atadorno@iq.unesp.br

Universidade Estadual Paulista Júlio de
Mesquita Filho
Brasil

Pereira Araújo, Brasília Carvalho de; Klein, Stanley Ivair
Fatores que influenciam na atividade de titanocenos em catálise homogênea de polimerização de
estireno.

Eclética Química, vol. 25, núm. 1, 2000, p. 0
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
Araraquara, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=42902516>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica
Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

FATORES QUE INFLUENCIAM NA ATIVIDADE DE TITANOCENOS EM CATÁLISE HOMOGÊNEA DE POLIMERIZAÇÃO DE ESTIRENO.

Brasílio Carvalho de Araújo PEREIRA*
Stanlei Ivair KLEIN*

RESUMO: É apresentada uma revisão bibliográfica com 42 referências abordando aspectos históricos dos compostos organometálicos de titânio, sua aplicação em sistemas catalíticos utilizando metalocenos de titânio e os fatores que influenciam a catálise de α -olefinas com as conseqüentes repercussões nas estruturas dos polímeros.

PALAVRAS-CHAVES: ciclopentadienilos de titânio, catálise homogênea, poliestireno.

Introdução

O primeiro registro da utilização de um composto organometálico contendo titânio foi feito por Cahours^{1,2} datado de 1861, onde foram reportadas algumas reações envolvendo TiCl_4 e ZnEt_2 . No período de 1920 a 1945, ocorreram algumas aplicações de compostos de titânio associados a reagentes de Grignard^{3,4,5}. No entanto, a natureza sensível desses compostos não era prevista na época e experimentos com compostos organometálicos de titânio sempre produziam resíduos que não podiam ser purificados, contendo titânio em estados de baixa valência, o que dificultava em muito a interpretação dos resultados. À medida que as técnicas de trabalho em sistemas de atmosfera controlada foram se desenvolvendo, a química de organotitânios começou a produzir resultados mais encorajadores. A prova disso foi o primeiro composto organometálico de titânio isolado ($\text{TiPh}(\text{oPr}^i)_3$) ocorrido apenas em 1952⁶.

A química de organotitânios obteve uma grande e importante influência daquela desenvolvida com o ferro, em particular com o advento do ferroceno em 1951⁷. Baseado nesse trabalho, Wilkinson e colaboradores^{8,9} deram início à química dos titanocenos ao produzir e isolar o protótipo bis-ciclopentadienildiclorotitânio(IV) (Cp_2TiCl_2), que é utilizado até hoje como precursor de derivados ciclopentadienilos de titânio.

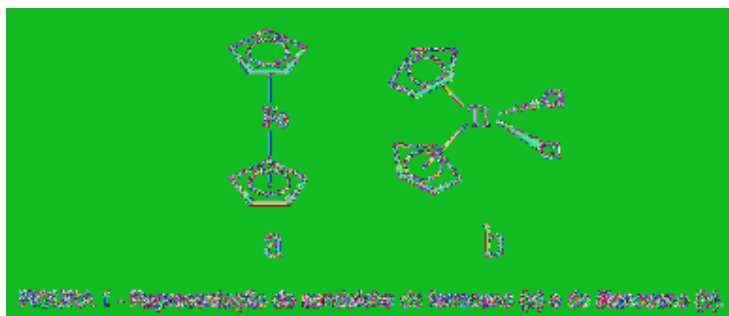
Outro evento muito importante da década de 50 para os compostos de organotitânios foi a descoberta acidental, realizada por Ziegler e seus colegas¹⁰ do instituto Max Planck, onde foi observada a polimerização de etileno a polietileno de alta densidade. As condições encontradas por Ziegler envolviam principalmente a presença de certas combinações de sais de metais de transição (em particular cloretos de titânio) e um alquil-alumínio, e as reações de polimerização processavam-se a baixas pressões. Mais tarde, Natta e colaboradores¹¹ demonstraram que o propeno poderia sofrer uma polimerização estereoespecífica utilizando um sistema similar ao de Ziegler.

A emergente catálise, agora conhecida por Ziegler-Natta, teve uma relevante consequência comercial e, em parte, foi responsável pelo aumento significativo do interesse pela química dos compostos organometálicos de titânio. Essa catálise possui um caráter complexo, cujos detalhes mecanísticos ainda não são completamente compreendidos, o que continua provocando investigações tanto na área industrial quanto acadêmica, principalmente sobre o papel do titânio e do alumínio no crescimento de cadeia e na participação desses metais nas reações de término de cadeia.

Atualmente, a química de compostos organometálicos de titânio está presente nos mais diversos campos da ciência. Além das aplicações em química (hidrogenação¹² e polimerização de olefinas^{10,11}, incorporação em clusters¹³, etc), existem ainda aplicações biológicas (bactericidas¹⁴, auxiliar no combate à aids¹⁵, anti-carcinogênicos¹⁶, etc), entre outras.

Titanocenos e catálise homogênea de polimerização de α -olefinas

Uma família de interesse particular de compostos organometálicos de titânio são os derivados conhecidos como titanocenos^{8,9}, cujo protótipo é o Cp_2TiCl_2 . Essa família de compostos tem características muito interessantes, como a sua conformação com os anéis aromáticos inclinados, ao contrário do ferroceno, que forma um sanduíche perfeito, [figura 1](#).



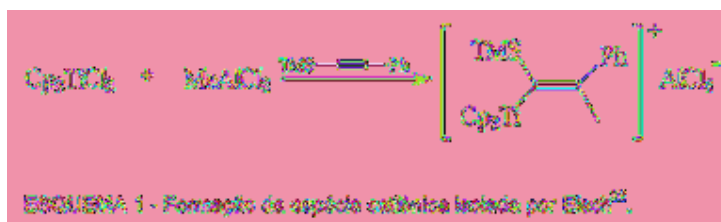
A capacidade de metallocenos em catalisar a reação de polimerização de olefinas, em meio homogêneo, há muito tempo, era conhecida. O próprio Natta¹⁷ reportou que o composto Cp_2TiCl_2 , ativado por Et_3Al ou Et_2AlCl , poderia ser utilizado na produção de poliolefinas, fato também observado por Breslow e Newburg¹⁸. Embora estes catalisadores solúveis polimerizassem o etileno, eram inativos para o propeno e sua atividade catalítica era muito inferior, comparada aos sistemas heterogêneos.

A partir dos trabalhos de Kaminsky e Sinn^{19,20}, o estudo de catalisadores homogêneos do tipo Ziegler-Natta tomou novo impulso. Em seus estudos, aqueles autores descobriram que o AlMe_3 , parcialmente hidrolisado, ativava metallocenos do grupo 4 para a polimerização do etileno, como também de α -olefinas. O produto da hidrólise do AlMe_3 é uma mistura de oligômeros cíclicos e lineares chamados coletivamente de metilalumoxanos (MAO), que se acredita ter a fórmula geral $[\text{Al}(\text{Me})\text{O}]_n$, com n variando de 5 a 20.

Esta descoberta provocou uma intensificação nos estudos da catálise Ziegler-Natta em meio homogêneo. Utilizando metallocenos com estruturas bem definidas como catalisadores, surgiram novas oportunidades de estudo dos mecanismos das etapas de iniciação, propagação e terminação das reações de polimerização de olefinas.

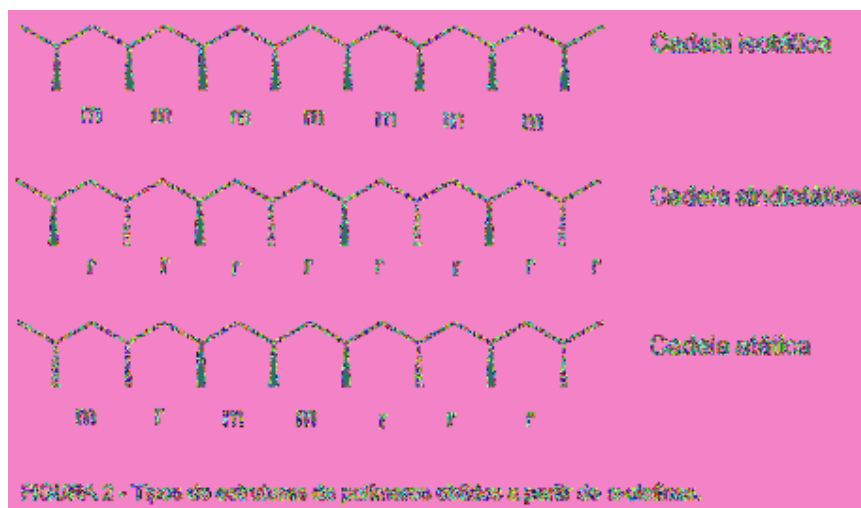
Na tentativa de se conhecer a natureza da espécie ativa para os catalisadores homogêneos baseados em metallocenos, Shilov²¹ em 1961, propôs que tal espécie deveria ser um composto catiônico metal-alquila de 14 elétrons do tipo $[\text{Cp}_2\text{MR}]^+$. Nos meados dos anos 80, Eisch²² isolou o produto de inserção da reação $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{MeAlCl}_2$ com alcinos (esquema 1). Isto sugere que os cátions metal-alquila, como o $[\text{Cp}_2\text{TiMe}]^+$, são as espécies cataliticamente ativas nas reações de polimerização. Outra forte evidência foi dada por Jordan²³ em 1986, que isolou e caracterizou o complexo catiônico $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}(\text{THF})]^+ [\text{BPh}_4]^-$.

Este composto polimeriza etileno mesmo na ausência de um co-catalisador.



A grande vantagem dos catalisadores homogêneos sobre seus análogos heterogêneos é que os ligantes dos complexos metálicos solúveis podem ser sistematicamente modificados para se estudar o efeito da estrutura do catalisador na estereoseletividade da reação. Com as novas técnicas de análise das microestruturas, como a determinação da estereoquímica relativa das seqüências dos estereocentros de um polialcano por r.m.n. de ^{13}C , estudos podem ser feitos para relacionar o efeito da geometria do catalisador com a estereoquímica da reação de polimerização²⁴.

A taticidade de uma poliolefina se refere à configuração relativa de estereocentros adjacentes na cadeia polimérica principal. Uma díade (dois estereocentros vizinhos) é chamada mesomérica (meso, m), se os centros possuem a mesma configuração, e racêmica (rac, r), se estes têm configurações opostas. A notação para os principais tipos de polímeros pode ser observada na [figura 2](#).



A microestrutura e o grau de estereorregularidade de um polímero são determinados pelas pentades, ou a composição percentual das dez possíveis seqüências de cinco estereocentros consecutivos. Por exemplo, um polímero isotático contém somente pentades mmmm, um polímero sindiotático contém pentades rrrr, e um polímero atático possui uma distribuição estatística das dez possíveis pentades ([figura 3](#)).

mmmm	mmmr	mmrm	mmrr	rrrr
rrrr	rrrm	rrrm	rrrr	rrrr

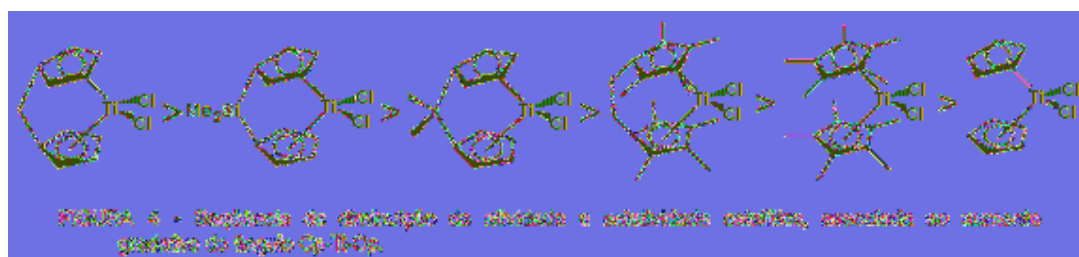
FIGURA 3 - Distribuição estatística das pentades para polímeros atáticos.

A polimerização Ziegler-Natta em fase homogênea do estireno a poliestireno em sistemas contendo complexos de titânio com anéis ciclopentadienilos ou similares, leva à produção de um polímero sindiotático de natureza cristalina²⁵ (poliestireno sindiotático, ou sPS), com ponto de fusão em torno de 270 °C e de alta resistência térmica e química. Industrialmente, o sPS pode ser processado de várias maneiras, como injeção em moldes, extrusão e termoformação.

Ishihara²⁵ informou que a polimerização utilizando sistemas contendo um complexo de titânio com um único anel ciclopentadienilo e MAO como co-catalisador, apresentam uma alta atividade na produção de sPS, e seu rendimento sofre influência direta da proporção entre o

número de centros metálicos e o número de moléculas de metilalumoxano.

Miyashita e colaboradores²⁶ apresentaram na mesma época um trabalho sobre a atividade de uma série de ansa-ciclopentadienilos de titânio na polimerização do estireno, tendo o MAO como co-catalisador. Segundo eles, está bem fundamentado que a atividade e a seletividade na polimerização do estireno são mais afetadas por fatores estéricos proporcionados pelos ligantes coordenados ao centro metálico de Ti, isto é, ao se diminuir o ângulo entre Cp-Ti-Cp, provoca-se um aumento na atividade e na seletividade para polímero sindiotático. Os complexos estudados por Miyashita apresentam a ordem de atividade mostrada na [figura 4](#). Apesar daqueles autores terem feito uma boa investigação por espectroscopia fotoeletrônica no estado sólido e de r.m.n. de ⁴⁹Ti em solução, eles não encontraram evidências que indicassem alguma influência do estado eletrônico do metal na atividade ou seletividade na reação de polimerização do estireno. Ainda durante os estudos mecanísticos, eles isolaram duas espécies contendo o complexo, o MAO e o monômero que, segundo eles, evidenciou que o mecanismo de iniciação da cadeia polimérica se dá por inserção cauda-cabeça (ou inserção 2,1).



Porri e colaboradores²⁷ desenvolveram seus estudos em sistemas solúveis homogêneos contendo CpTiCl_3 , $\text{CpTiCl}_2.2\text{THF}$ e $\text{TiCl}_3.3\text{THF}$, e sistemas heterogêneos com TiCl_3 , (nesse caso ativados por AlCmkl_3 (AA) ou por hidrogênio (HA)), todos associados ao co-catalisador MAO. Nos sistemas heterogêneos, tanto o sistema MAO/ AATiCl_3 quanto o sistema MAO/ HATiCl_3 , testados em diferentes proporções de Al/Ti, produziram misturas de polímeros cuja fração insolúvel em metiletilcetona apresentou em parte pontos de fusão no intervalo de 210 a 220 °C, correspondendo, segundo os autores, ao ponto de fusão de um polímero isotático (iPS). Parte do polímero obtido com esses sistemas apresentou ainda um ponto de fusão no intervalo entre 260-270 °C, característico de polímero sindiotático. Nas curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) desses polímeros, o pico referente à fusão isotática (210-220 °C) é muito menos intenso em polímeros obtidos na proporção 270:1 de Al/Ti. Segundo os autores, esses resultados indicam que nos sistemas com AATiCl_3 e HATiCl_3 ocorre uma mistura de polímeros, isotático, sindiotático e atático. Foi também observado que nesses sistemas a porcentagem de polímero sindiotático aumenta com o aumento da proporção Al/Ti. Utilizando o sistema homogêneo MAO/ $\text{TiCl}_3.3\text{THF}$, aqueles autores observaram que o polímero insolúvel em metiletilcetona era de característica sindiotática. A atividade desse sistema foi porém menor que a dos outros sistemas homogêneos MAO/ CpTiCl_3 ou MAO/ $\text{CpTiCl}_2.2\text{THF}$, podendo, entretanto, ser considerada compatível àquela apresenta em sistemas do tipo MAO/ $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})$ ^{28,29}.

Os autores chegaram às seguintes conclusões sobre os sistemas por eles estudados:

- Em sistemas contendo MAO/ TiCl_3 , a parte solúvel produz polímero sindiotático (sistema homogêneo), enquanto que a insolúvel produz isotático.
- Catalisadores solúveis do tipo MAO/ $\text{TiCl}_3.3\text{THF}$ produzem polímero sindiotático e, aparentemente, diferentes compostos de Ti (como o TiCl_3 , $\text{Ti}(\text{OR})_4$, $\text{CpTi}(\text{OR})_3$, CpTiCl_3 e CpTiCl_2) indicam que o tipo aniônico de ligante preso ao Ti não tem influência determinante na estereoespecificidade do catalisador.

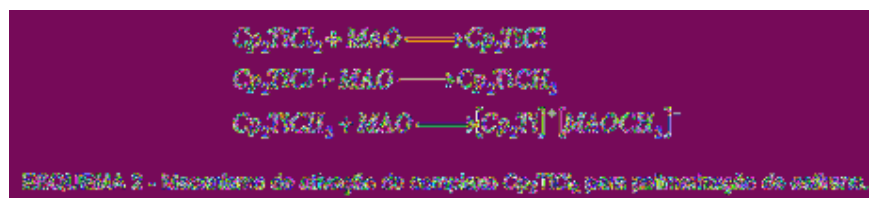
Com relação à maneira pela qual ocorre a polimerização do estireno, a hipótese mais defendida por vários autores é aquela onde a espécie catalítica teria um centro metálico de Ti(III) catiônico. Por exemplo, Chien^{30,31} sugere, baseado em estudos de ressonância paramagnética de

elétron (EPR), que a espécie ativa em $\text{CpTiR}_3/\text{MAO}$ ($\text{R} = \text{Cl}$ e OBu) seja um sistema contendo um complexo de Ti(III) .

Nos trabalhos de Grassi e colaboradores³², a característica catiônica do complexo ativo é bem evidenciada. Esses autores investigaram por ressonância magnética nuclear e paramagnética de elétron (EPR), a formação *in situ* do complexo catiônico pela interação entre o $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_3$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$) e o $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$. Uma vez formado, o complexo $[\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]^+[\text{B}(\text{CH}_2\text{Ph})(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ foi adicionado ao estireno, produzindo poliestireno sindiotático.

A importância do grau de substituição do metal central também foi levantada por Porri e colaboradores³³, que estudaram sistemas contendo os complexos Cp_2TiCl_2 e Cp_2TiCl na presença de MAO. Esses autores observaram que na polimerização de α -olefinas a ordem de eficiência dos catalisadores foi $\text{Cp}_2\text{TiCl} \gg \text{Cp}_2\text{TiCl}_2$, mas que estes eram ainda menos ativos que o Cp_2TiCl_3 ³³. Aparentemente, o Cp_2TiCl_2 proporcionou um menor rendimento devido à dificuldade de redução do composto à espécie de Ti(III) : esse processo limitaria o número de centros ativos o que justificaria a menor eficiência.

Dos resultados obtidos, Porri³³ e seus colaboradores associaram a diferença de reatividade encontrada ao fato de o centro metálico em $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{MAO}$ possuir valência (IV), que, segundo o mecanismo que viria a ser proposto, deveria primeiramente ser reduzido a Ti(III) pelo metilalumoxano. Só então a espécie formada tornar-se-ia ativa para polimerização. Essa etapa de redução prévia deveria atrasar, a formação dos centros metálicos ativos para a polimerização, além de ajudar a consumir parte do co-catalisador. Dessa forma, estaria sendo explicado o porquê do sistema, que já partia de um composto contendo Ti(III) , teria a possibilidade de formar um número muito maior de centros ativos, e, portanto, produzir como resultado da sua catálise, uma porcentagem bem maior de material polimerizado. As seguintes equações foram então propostas para a ação do co-catalisador MAO na formação do centro cataliticamente ativo, a partir daí julgado ser uma espécie catiônica, contendo um titânio quase "nu", possuindo como ligantes ancilares apenas os dois anéis aromáticos ciclopentadienilos:

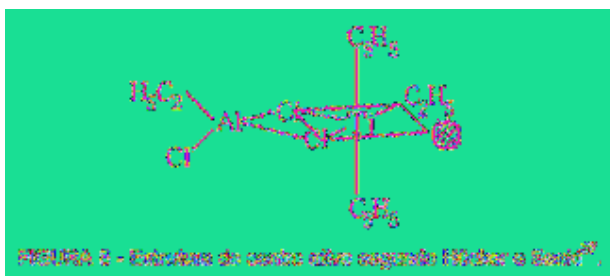


Recentemente, Huang³⁴ e colaboradores sugeriram, através de estudos baseados em EPR, que a forma de adição do co-catalizador MAO ao CpTiCl_3 interfere na formação dos sítios ativos de Ti (III), o que reforça o mecanismo básico proposto por Porri. Entretanto, o suporte do mesmo composto leva a um decréscimo do rendimento de poliestireno sindiotático³⁵. Na mesma linha de pesquisa, Grassi e Pellecchia³⁶ propõe um mecanismo onde um grupo do tipo benzil, η -coordenado, seria a espécie responsável pela propagação da cadeia polimérica, quando do uso desse tipo de catalisadores.

São muito interessantes também as informações complementares obtidas dos trabalhos de Höcker e Saeki, que realizaram estudos sobre sistemas catalíticos contendo compostos de titânio suportados por anéis ciclopentadienilos substituídos do tipo $(\text{RCp})_2\text{TiCl}_2$ ($\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$ e C_2H_5), e utilizando como co-catalisador o cloreto de dietilalumínio, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$, em reações visando a polimerização do eteno a polietileno. Os rendimentos dos polímeros obtidos naquelas polimerizações obedeceram à seguinte ordem decrescente de atividade dos catalisadores: $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2 > (\text{CH}_3\text{Cp})_2\text{TiCl}_2 > (\text{C}_2\text{H}_5\text{Cp})_2\text{TiCl}_2$.

Baseados nesses resultados, aqueles autores concluíram que a diferença no rendimento dos polímeros formados poderia estar associada ao decréscimo da produção, no meio reacional, do número de centros ativos para a reação de catálise em cada uma das reações de polimerização. Höcker e Saeki sugeriram então a dependência da formação do complexo ativado (cataliticamente ativo) à maior ou menor densidade eletrônica localizada no centro metálico, inferindo que, quanto maior a densidade eletrônica sobre o metal, maior seria a estabilidade das ligações Al-Cl e Ti-Cl (o modelo de sítio ativo, segundo Höcker e Saeki é mostrado na [figura 6](#)). A maior densidade eletrônica sobre o metal seria proveniente do efeito indutivo positivo devido à inclusão de grupos alquilas aos anéis aromáticos que suportavam aqueles catalisadores. Sinergicamente, tal fato provocaria, segundo aqueles autores, um aumento da energia de ativação do processo de formação de uma ligação Ti-C, necessária para que o centro ativo se preparasse para as reações de inserção, típicas em reações de

polimerização de olefinas. Dessa forma, ficaria claro que o fato de terem sido utilizados anéis aromáticos substituídos nos complexos precursores, de fato contribuiu decisivamente para a diminuição do número de centros ativos durante o tempo da reação levando, portanto à obtenção de menores porcentagens de rendimento em polietileno formado. A conclusão assumida dos resultados daquele trabalho indicavam, portanto 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 fatalmente diminuiria o número de centros cataliticamente ativos, e conseqüentemente, o rendimento da catálise.



Com relação ao efeito de indução eletrônica sobre o metal em sistemas catalíticos contendo titanocenos, devemos salientar um interessante trabalho de Do. Estudando sistemas contendo (RInd)TiCl₃ (Ind = indenilo, R = H, metila, etila, *iso*-propila e trimetilsilano) e MAO em três razões diferentes de Ti/Al, foi observado um relativo aumento na eficiência da produção de sPS pela inclusão de substituintes alquila no anel de cinco membros do indeno. Assim, foi encontrada uma íntima relação entre o aumento do rendimento de polímeros com o crescimento gradual do caráter indutivo dos grupos alquila, o que sugeriu aos autores a associação do aumento da densidade eletrônica sobre o metal ao maior potencial catalítico do complexo.

É interessante salientar que foi Turner quem patenteou o processo de polimerização de olefinas utilizando metalocenos do tipo (RCp)_mMCl_n (R = alquila) com M sendo metais dos grupos 4 a 9 da tabela periódica, utilizando metilalumoxano (MAO) como cocatalisador em 1985. Esse é ainda hoje o processo (metaloceno e MAO) utilizado em polimerizações de olefinas em meio homogêneo realizado em investigações científicas.

Erker e Fritze estudaram o efeito causado pelo substituinte alquila, de complexos do tipo $(Pr^iCp)_2TiL_2$, ($L = Cl, Ph$), na polimerização de propileno na presença de MAO. Nesse estudo, foi possível observar um fato muito interessante: ao polimerizar o propileno a uma temperatura de $-30\text{ }^{\circ}C$ o polímero obtido foi o isotático, enquanto que a $-10\text{ }^{\circ}C$ foi o atático e a $+10\text{ }^{\circ}C$ foi o sindiotático. Os autores sugeriram que uma leve rotação da olefina coordenada, no momento da sua inserção ao monômero (para aliviar as tensões provocadas durante a formação da ligação carbono-carbono), geraria os intermediários que resultariam nos produtos observados.

Uma série de sete compostos do tipo $(RCp)_2TiCl_2$ foi preparada por Pereira e Klein³⁹ ($R =$ etila, *n*-propila, *iso*-propila, *n*-butila, *sec*-butila, *iso*-amila e *ciclo*-hexila), e os resultados da polimerização do estireno pelos compostos da série foram comparados com os obtidos pelo conjunto Cp_2TiCl_2/MAO . Surpreendentemente, aqueles compostos cujo radical carregava um grupo CH_2- como o carbono α ao anel ciclopentadienilo apresentaram os maiores rendimentos em polímero bruto, com rendimento máximo quando R possuía quatro átomos de carbono. A mesma influência do carbono α aparentemente influenciou também na produção de sPS: enquanto que compostos com substituintes $RR'CH-$ produziram de 22 a 42% de sPS, compostos com substituintes RCH_2- chegaram a produzir até 67% de sPS.³⁹

PEREIRA, B.C.A., KLEIN, S.I. Factors of influence in the activity of titanocenes in the homogeneous catalysis of polymerization of polystyrene. *Ecl. Quím. (São Paulo)*, v.25, p. , 2000

ABSTRACT: *It is presented a review with 42 references dealing with the historical aspects of organometallics of titanium, the application of titanocenes in catalytical systems and the factors that may be of influence in the polymerisation of α -olefinas with the consequent repercussions on the structures of the polymers.*

KEYWORDS: *titanium cyclopentadienyls, homogeneous catalysis, polystyrene.*

Referências bibliográficas

1. CAHOURS, M. A. *Ann. Chim. Phys.*, v.62, p.257, 1861.
2. CAHORS, M. A. Recherches sur les radicaux organométalliques. *Liebigs. Ann. Chem.*, v.122, p.48, 1862.
3. CHALLENGER, F., JINKS, J. R. A., PRITCHARD, F. Action of inorganic halides on organometallic compounds. *J. Chem. Soc.* v.125, p.874, 1924.
4. PLETS, V. M. Organic compounds of titanium. *Zh. Obshch. Khim.*, v.8, p.1298, 1938.
5. GILMAN, H., JONES, G. G. Relative reactivities of organometallic compounds. LXII. Organometallic compounds of titanium, zirconium and lanthanum. *J. Org. Chem.*, v.10, p.505, 1945.
6. HERMAN, D. F., NELSON, W. K. Isolation of a compound containing the covalent titanium-carbon bond. *J. Am. Chem. Soc.*, v.74, p.2693, 1952.
7. KEALY, T. J., PAUSON, P. L. Organoiron compounds. *Nature (London)*, v.168, p.1039, 1951.
8. 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.
9. BIRMINGHAM, J. M., WILKINSON, G. Bis-cyclopentadienyl compounds of Ti, Zr, V, Nb and Ta. *J. Am. Chem. Soc.*, v.76, p.4281, 1954.
10. BREIL H., HOLTZKAMP, E., MARTIN, H., ZIEGLER, K. The Mühlheim low-pressure polyethylene process. *Angew. Chem.*, v.67, p.54, 1955.
11. CORRADINI, P., DANUSSO, F., MANTICA, E., MAZZANTI, G., MORAGLIO, G., NATTA, G., PINO, P. Crystalline high polymers of α -olefins. *J. Am. Chem. Soc.*, v.77, p.1708, 1955.
12. CHEN, S., JIANG, C., NI, Z., QIAN, Y., XU, M., XU, W. Organotitanium chemistry. III. Homogeneous hydrogenation of 1,5-cyclooctadiene catalyzed by titanium compounds. *Youji Huaxue*, v.5, p.376, 1985, c.a. 105:133140d.
13. KLEMPERER, W. G., SHUM, W. Synthesis and ^{17}O N.M.R. structure determination of a η -cyclopentadienyl titanomolybdate, $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ti}(\text{Mo}_5\text{O}_{18})]^{3-}$. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, p.60, 1979.

14. GOWIK, P., KLAPOETKE, T. Why do organometallic hexafluoropnicogenate complexes show biocidal activity – A study to the struture activity correlation. *Monatsh. Chem.*, v.120 n.8-9, p.711, 1989.
15. BRINKWORTH, R. I., FAIRLIE, D. P., WOON, T. C. Inhibition of HIV-1 proteinase by metal-ions. *Int. J. Biochem.*, v.24 n.6, p.911, 1992.
16. KLEIN, S.I., QUEIROZ, M.L.S., VALADARES, M.C., ZYNGIER, S. Growth and differentiation of bone marrow hematopoietic cells in mice bearing Ehrlich ascite tumor and treated with dicyclopentadienildichlorotitanium (IV). *The International Journal of Immunopharmacology*, v.20, p.573, 1998.
17. GIANNINI, U., MAZZANTI, G., NATTA, G., PINO, P. A crystallizable organometallic complex containing titanium and aluminum. *J. Am. Chem. Soc.*, v.79, p.2975, 1957.
18. BRESLOW, D. S., NEWBURG, N. R. Bis-(cyclopentadienyl)-titanium dichloride-alkylaluminum complexes as catalysts for the polymerization of ethylene. *J. Am. Chem. Soc.*, v.79, p.5072, 1957.
19. KAMINSKY, W., SINN, H., *Adv. Organomet. Chem*, Ed. Acad. Press. Inc. (London) LTD. v.18, p.99, 1980.
20. KAMINSKY, W., SINN, H., VOLLMER, H. J., WOLDT, R. Living polymers on polymerization with extremely productive Ziegler catalysts. *Angew. Cem. Int. Ed. Engl.*, v.19, p.390, 1980.
21. SHILOV, A. E., ZEFIROVA, A. K. Kinetics and mechanism of reaction of Al alkyls with Ti halides. *Proc. Acad. Sci USSR*, v.136, p.77, 1961.
22. BROWNSTEIN, S. K., EISCH, J. J., GABE, E. J., LEE, F. L., PIOTROWSKI, A. M. Direct observation of the initial insertion of an unsaturated hydrocarbon into the titanium-carbon bond of the soluble Ziegler polymerization catalyst, $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2\text{-MeAlCl}_2$. *J. Am. Chem. Soc.*, v.107, p.7219, 1985.
23. BAJGUR, C. S., JORDAN, R. F., SCOTT, B., WILLETT, R. Ethylene polymerization by a cationic dicyclopentadienylzirconium (IV) alkyl complex. *J. Am. Chem. Soc.*, v.108, p.7410, 1986.
24. CHENG, H. N., *Modern Methods of Polymer Characterization*. New York: Ed. H.G. Barth e J. W. Mays, Wiley, 1991. 409p.

25. ISHIHARA, N. Syntheses and properties of syndiotactic polystyrene.. In: *Inter. Symp.Synt. Struc. Ind. Asp. Stereoesp. Polym.*, 1994, Milão – Itália. *Anais...* 1994. 127p.
26. MIYASHITA, A., NABIKA, M., SUZUKI, T. Mechanistic study on syndiotactic polymerization of styrene catalyzed by titanocene-methylalumoxane complexes. In: *Inter. Symp.Synt. Struc. Ind. Asp. Stereoesp. Polym.*, 1994, Milão – Itália. *Anais...* 1994. 88p.
27. DIAS, M. L., GIARRUSSO, A., PORRI, L., Polymerization of styrene with the TiCl_3 /methylaluminoxane catalyst system. *Macromol.*, v.26, p.6664, 1993.
28. OLIVA, L., PELLECCCHIA, C., ZAMBELLI, A. Soluble catalysts for syndiotactic polymerization of styrene. *Macromol.*, v.22, p.2129, 1989.
29. GRASSI, A., LONGO, P., OLIVA, L., PELLECCCHIA, C., ZAMBELLI, A., *Makromol. Chem.* Catalysts for syndiotatic-specific polymerization of styrene – A tentative interpretation of some experimental-data. v.192, p.223, 1991.
30. BUESCHGES, U., CHIEN, J. C. W. Metallocene methylaluminoxane catalysts for olefin polymerizations.3. Redution of eta-5-cyclopentadienyl trichlorides of titanium and zirconium. *J. Polym. Sci. Part A*, v.27, p.1525, 1989.
31. CHIEN, J. C. W., DONG, S., SALAJKA, Z. Syndiospecific polymerization of styrene 3. catalyst structure. *Macromol.*, v.25, p.3199, 1992.
32. GRASSI, A., LASCHI, F., OLIVA, L., PELLECCCHIA, C., A combined NMR and electron spin resonance investigation of the $(\text{C}_5(\text{CH}_3)_5)\text{Ti}(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)_3/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ catalytic system active in the syndiospecific styrene polymerization. *Macromol. Chem. Phys.*, v.196, p.1093, 1995.
33. 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.
34. HUANG, Y. H., REMPEL, G. L., WANG, W. J., ZHU, S. ESR study on styrene polymerization with $\text{CpTiCl}_3/\text{MMAO}$: Effect of monomer addition

on catalyst activity. *J. Polym. Sci. Part A-Polym. Chem.*, v.37, n.16, p.3385, 1999.

35. CHEN, D. Q., FAN, Z. Q., FENG, L. X., OUYANG, J. Y., XU, J. T. Polymer-supported half-titanocene catalysts for the syndiospecific polymerization of styrene. *J. Polym. Sci. Part A-Polym. Chem.*, v.38, n.1, p.127, 2000.

36. GRASSI, A., PELLECCIA, C. Syndiotactic-specific polymerization of styrene: catalyst structure and polymerization mechanism. *Topics in Catalysis*, v.7, n.1-4, p.125, 1999.

37. HOECKER, H., SAEKI, K. Polymerisation of ethylene with soluble Ziegler-Natta catalysts. *Makromol. Chem.*, v.148, p.107, 1971.

38. DO, Y., KIM, Y., KOO, B. H. Synthesis and polymerization behavior of various substituted indenyl titanium complexes as catalysts for syndiotactic polystyrene. *J. Organomet. Chem.*, v.527, p.155, 1997.

39. TURNER, H. W., Eur. Pat. Appl. EP 226,463.

40. ERKER, G. e FRITZE C. Selectivity control by temperature variation in the formation of isotactic vs. syndiotactic polypropylene with a titanocene/ alumoxane catalyst. *Angew Chem int. Ed. Engl.*, v.2(31), p.199, 1992.

41. PEREIRA, B. C. A. *Investigação dos efeitos estéricos e eletrônicos provocados por substituintes alquilas em $(RCp)_2TiCl_2$ na catálise Ziegler-Natta de polimerização de estireno*. Araraquara, 1999. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista.

42. DIAS, M. L., KLEIN, S. I., PEREIRA, B. C. A. Catálise estereoespecífica de estireno por titanocenos alquil-substituídos do tipo $(RCp)_2TiCl_2$. *Eclética Química*, submetido para publicação. [[SciELO](#)]

Recebido em 19.1.2000

Aceito em 21.3.2000

[*](#)Departamento de Química Geral e Inorgânica - Instituto de Química de Araraquara - UNESP - 14800-900 - Araraquara - SP - Brasil