

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

**POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS UTILIZANDO
SISTEMAS CATALÍTICOS À BASE DE COMPOSTOS
ORGANOLANTANÍDEOS**

Alessandra de Souza Maia

Tese de doutorado

Orientadora: Profa. Dra. Wanda de Oliveira

SÃO PAULO

2004

“Polimerização de olefinas utilizando sistemas catalíticos à base de compostos organolantanídeos”

ALESSANDRA DE SOUZA MAIA

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química – Área: Química Inorgânica.

Aprovado(a) por:

Wanda de Oliveira

Profa. Dra. WANDA DE OLIVEIRA
IQ – USP
(Orientadora e Presidente)

Yoshio Kawano

Prof. Dr. YOSHIO KAWANO
IQ – USP

Ulf Friedrich Schuchardt

Prof. Dr. ULF FRIEDRICH SCHUCHARDT
IQ – UNICAMP

Antonio Eduardo Mauro

Prof. Dr. ANTONIO EDUARDO MAURO
IQ – UNESP – Araraquara

Maria Claudia Franca da Cunha Felinto

Profa. Dra. MARIA CLAUDIA FRANÇA DA CUNHA FELINTO
IPEN/SP

SÃO PAULO
19 DE OUTUBRO 2004

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

**POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS UTILIZANDO SISTEMAS
CATALÍTICOS À BASE DE COMPOSTOS
ORGANOLANTANÍDEOS**

Alessandra de Souza Maia

Tese de doutorado

Orientadora: Profa. Dra. Wanda de Oliveira

SÃO PAULO

2004

Este trabalho é dedicado aos meus pais,

Olivério e Nice, com carinho e gratidão.

Agradecimento especial

**À Profa. Dra. Wanda de Oliveira, pela orientação,
incentivo e demonstrações de companheirismo.**

Agradecimentos

Às minhas irmãs, Aline e Amanda, e à minha avó Beni.

**A Profa. Dra. Viktoria K. L. Osorio pela oportunidade dos trabalhos de ensino,
pela atenção e pelos ensinamentos.**

**Ao Prof. Dr. Ulf Schuchardt e seus alunos Dr. Ícaro S. Paulino e Mércia
Fernandes do IQ-UNICAMP pela colaboração nos ensaios catalíticos.**

**Aos Profs. Drs. Denise O. Silva, Denise Petri, Hermi F. Brito, Roy E. Bruns, Vera
R. L. Constantino, Wanda de Oliveira e Yoshio Kawano pelos ensinamentos nos
cursos de pós-graduação.**

Aos amigos Agda Bertolucci e Joaquim Luis Matheus pelo apoio técnico.

**Aos colegas Janaína G. Rodrigues, Josué G. Quini e Renata D. Miotti pela
colaboração nos ensaios catalíticos.**

**A Profa. Dra. Duclerc F. Parra e Eleosmar Gasparin (IPEN) pela colaboração
com a análise térmica dos polímeros.**

**Ao técnico Paulo Augusto Pires e ao Prof. Dr. Omar Abdel Monein Abou El
Seoud pela análise dos polímeros por espalhamento de luz.**

**Aos amigos do laboratório e do bloco 8 pela convivência: Adriana, Agda, Celso,
Cláudia Akemi, Emy, Ércules, Fátima, Isabel, Janaína, Josué, Kyoe, Lucas,
Luciano, Marco, Renata, Teresa e Perpétua.**

**Aos funcionários da Seção de Pós-Graduação e a todos do Instituto de Química
da USP que colaboraram de alguma forma para realização deste trabalho.**

À FAPESP pela bolsa concedida.

RESUMO

Nas últimas décadas, o interesse nas propriedades específicas dos organolantanídeos está aumentando muito, principalmente no uso como catalisadores em diversas reações orgânicas. Com o objetivo de contribuir para a aplicação de compostos organolantanídeos como catalisadores nessas reações, avaliou-se o desempenho de sistemas catalíticos à base de compostos organolantanídeos do tipo $\text{LnBrCp}_2(\text{THF})_2$ e $\text{LnBrCp}^*_2\text{THF}$ (Cp = ciclopentadienil, Cp^* = pentametilciclopentadienil, Ln = Pr e Yb) utilizando metilaluminoxano (MAO) como cocatalisador em reações de polimerização de etileno, propileno, metil metacrilato e estireno. Os compostos foram sintetizados pela reação entre os brometos de lantanídeos anidros e NaCp ou NaCp^* em THF, na proporção molar 1:2,2 ($\text{Ln}:\text{Cp},\text{Cp}^*$) e caracterizados pela %Ln e %Br, termogravimetria, espectroscopia vibracional no infravermelho e RMN de ^1H . Os sistemas estudados não foram ativos nas reações de polimerização de etileno, propileno ou metil metacrilato, mas produziram poliestireno com rendimento de até 8,0 % em 1,5 h na presença de tolueno e até 26,0 % em 1,5 h com $\text{PrBrCp}^*_2\text{THF}/\text{MAO}$ a 90°C na ausência de solvente. Os polímeros formados são atáticos, indicando que a polimerização não é estereoespecífica, e possuem baixas massas molares.

ABSTRACT

In the last decades, the specific properties of organolanthanide compounds have attracted attention, specially in applications as catalysts in organic reactions. In an attempt to contribute to the application of these compounds in olefin polymerization reactions, we studied the catalytic systems based on $\text{LnBrCp}_2(\text{THF})_2$ and $\text{LnBrCp}^*_2\text{THF}$ (Cp = cyclopentadienyl, Cp^* = pentamethylcyclopentadienyl, Ln = Pr, Yb) and methylaluminoxane (MAO) as cocatalyst in polymerization of ethylene, propylene, methyl methacrylate and styrene. The organolanthanide compounds were obtained by the reaction of anhydrous lanthanide tribromides and NaCp or NaCp^* in THF, in the molar proportion of 1:2,2 ($\text{Ln}:\text{Cp}$, Cp^*) and were characterized by %Ln, %Br, thermogravimetry, vibrational spectroscopy in the infrared region and ^1H NMR. The catalytic systems were not active in ethylene, propylene, methyl methacrylate polymerizations, but were able to form polystyrene with yields up to 8.0 % in 1.5 h in toluene and 26% in 1.5 h in absence of solvent, using $\text{PrBrCp}^*_2\text{THF}/\text{MAO}$ at 90°C . The polymers obtained are atactic, indicating no stereospecificity of the catalytic system, and have low molar masses.

GLOSSÁRIO

Cp	ciclopentadienil
Cp*	pentametilciclopentadienil
Cp´	ciclopentadienil ou pentametilciclopentadienil
DSC	calorimetria exploratória diferencial
DTG	termogravimetria derivada
MAO	metilaluminoxano
IR	infravermelho
RMN	ressonância magnética nuclear
TG	termogravimetria
THF	tetraidro furano
TEA	trietilalumínio
TMA	trimetilalumínio
TMS	tetrametilsilano
MMA	metacrilato de metila

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Estrutura dos ânions ciclopentadienil (Cp) e pentametilciclopentadienil (Cp*)	18
Figura 1.2. Estruturas propostas para o MAO	24
Figura 1.3. Esquema da reação entre MAO e um metalloceno de metal d	26
Figura 3.1. Fluxograma da preparação de brometos de lantanídeos anidros	41
Figura 3.2. Fluxograma da preparação dos compostos organolantanídeos	43
Figura 3.3. Reator Büchi utilizado nos ensaios de polimerização de etileno e propileno	47
Figura 4.1. Curvas TG/DTG dos compostos organolantanídeos contendo Cp	58
Figura 4.2. Curvas TG/DTG dos compostos organolantanídeos contendo Cp*	59
Figura 4.3. Espectros na região do infravermelho dos compostos contendo Cp	61
Figura 4.4. Simetrias do grupo ciclopentadienil: a) livre e b) quando coordenado por uma ligação σ - centrada	63
Figura 4.5. Espectros na região do infravermelho dos compostos contendo Cp*	64
Figura 4.6. Espectros de RMN de ^1H dos compostos $\text{LnBrCp}_2(\text{THF})_2$	67
Figura 4.7. Espectros de RMN de ^1H dos compostos $\text{LnBrCp}^*_2\text{THF}$	69
Figura 4.8. Estruturas do composto (a) $\text{YClCp}^*_2\text{THF}$ e propostas para os compostos (b) $\text{LnBrCp}_2(\text{THF})_2$ e (c) $\text{LnBrCp}^*_2\text{THF}$	71
Figura 4.9. Espectros IR do resíduo de polimerização de etileno e de degradação do MAO	73
Figura 4.10. Espectro IR do resíduo de polimerização de estireno	78
Figura 4.11. Espectro IR do poliestireno	79
Figura 4.12. Variação da conversão (%) com temperatura e relação molar Al/Pr	81

Figura 4.13. Espectro de RMN de ^{13}C do poliestireno	82
Figura 4.14. Variação da conversão com temperatura e relação molar Al/Pr para o composto $\text{PrBrCp}_2(\text{THF})_2$	85
Figura 4.15. Conversão (%) em poliestireno em função do tempo	85
Figura 4.16. Viscosidades reduzida e inerente em função da concentração das soluções de polímero	88
Figura 4.17. Gráficos de Zimm do poliestireno produzido no ensaio sem tolueno com os compostos organolantanídeos	95
Figura 4.18. Gráfico de Zimm do poliestireno produzido no ensaio sem tolueno com MAO	96
Figura 4.19. Curvas TG/DTG em ar e em N_2 do poliestireno obtido com MAO na ausência de solvente	98
Figura 4.20. Curvas TG/DTG em ar e em N_2 do poliestireno obtido com o sistema $\text{PrBrCp}_2(\text{THF})_2/\text{MAO}$ na ausência de solvente	99
Figura 4.21. Curvas TG/DTG em N_2 do poliestireno obtido com o sistema $\text{PrBrCp}^*_2\text{THF}/\text{MAO}$ na ausência de solvente	100
Figura 4.22. Curvas TG/DTG em ar do poliestireno obtido com o sistema $\text{PrBrCp}_2(\text{THF})_2/\text{MAO}$ em tolueno	100
Figura 4.23. Curvas TG/DTG em N_2 do poliestireno obtido com o sistema $\text{PrBrCp}^*_2\text{THF}/\text{MAO}$ em tolueno	101
Figura 4.24. Curvas DSC e DTG do poliestireno obtido com MAO na ausência de solvente	102
Figura 4.25. Curvas DSC e DTG do poliestireno obtido com $\text{PrBrCp}_2(\text{THF})_2/\text{MAO}$ na ausência de solvente	103
Figura 4.26. Curvas DSC e DTG do poliestireno obtido com $\text{PrBrCp}^*_2\text{THF}/\text{MAO}$ na ausência de solvente	103
Figura 4.27. Curvas DSC e DTG do poliestireno obtido com $\text{PrBrCp}^*_2\text{THF}/\text{MAO}$ em tolueno	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Resultados de %Ln e %Br dos sais de partida	54
Tabela 4.2 - Resultados de %Ln e %Br dos compostos organolantanídeos	55
Tabela 4.3. Determinação da %Ln dos resíduos do aquecimento dos compostos organolantanídeos ao ar	57
Tabela 4.4 - Resultados da termogravimetria dos compostos organolantanídeos	60
Tabela 4.5. Frequências (cm^{-1}) observadas no IR para os compostos $\text{LnBrCp}_2(\text{THF})_2$	62
Tabela 4.6 - Frequências (cm^{-1}) observadas no IR para os compostos $\text{LnBrCp}^*_2\text{THF}$	65
Tabela 4.7 - Deslocamentos químicos (ppm) dos compostos $\text{LnBrCp}_2(\text{THF})_2$	66
Tabela 4.8 - Deslocamentos químicos (ppm) dos compostos $\text{LnBrCp}^*_2\text{THF}$	70
Tabela 4.9 - Ensaio catalítico na polimerização de etileno e propileno	72
Tabela 4.10 - Frequências (cm^{-1}) características observadas no IR dos resíduos da decomposição de MAO e da polimerização	74
Tabela 4.11 - Ensaio catalítico na polimerização de metacrilato de metila	76
Tabela 4.12 - Ensaio catalítico inicial na polimerização de estireno	77
Tabela 4.13 - Frequências (cm^{-1}) características observadas no IR dos resíduos da polimerização de estireno	78
Tabela 4.14 - Frequências (cm^{-1}) observadas no espectro IR do poliestireno	80
Tabela 4.15 - Dados do experimento com $\text{PrBrCp}^*_2\text{THF}$	81
Tabela 4.16 – Dados dos experimentos com $\text{LnBr}_2\text{Cp}(\text{THF})_2$	84
Tabela 4.17 – Tempos de escoamento médios das soluções dos polímeros na viscosimetria capilar	86

Tabela 4.18 – Viscosidade intrínseca e massa molar média viscosimétrica dos polímeros	88
Tabela 4.19 – Ensaio catalítico na ausência de tolueno	90
Tabela 4.20 - Dados de espalhamento de luz para poliestireno produzido com $\text{PrBrCp}_2(\text{THF})_2/\text{MAO}$	92
Tabela 4.21 – Dados de espalhamento de luz para poliestireno produzido com $\text{PrBrCp}^*_2\text{THF}/\text{MAO}$	93
Tabela 4.22– Dados de espalhamento de luz para poliestireno produzido com MAO	93
Tabela 4.23 – Massa molar média ponderal dos polímeros	96
Tabela 4.24 – Amostras de poliestireno analisadas por TG/DTG	97
Tabela 4.25 – Exemplos de sistemas catalíticos que polimerizam estireno	106

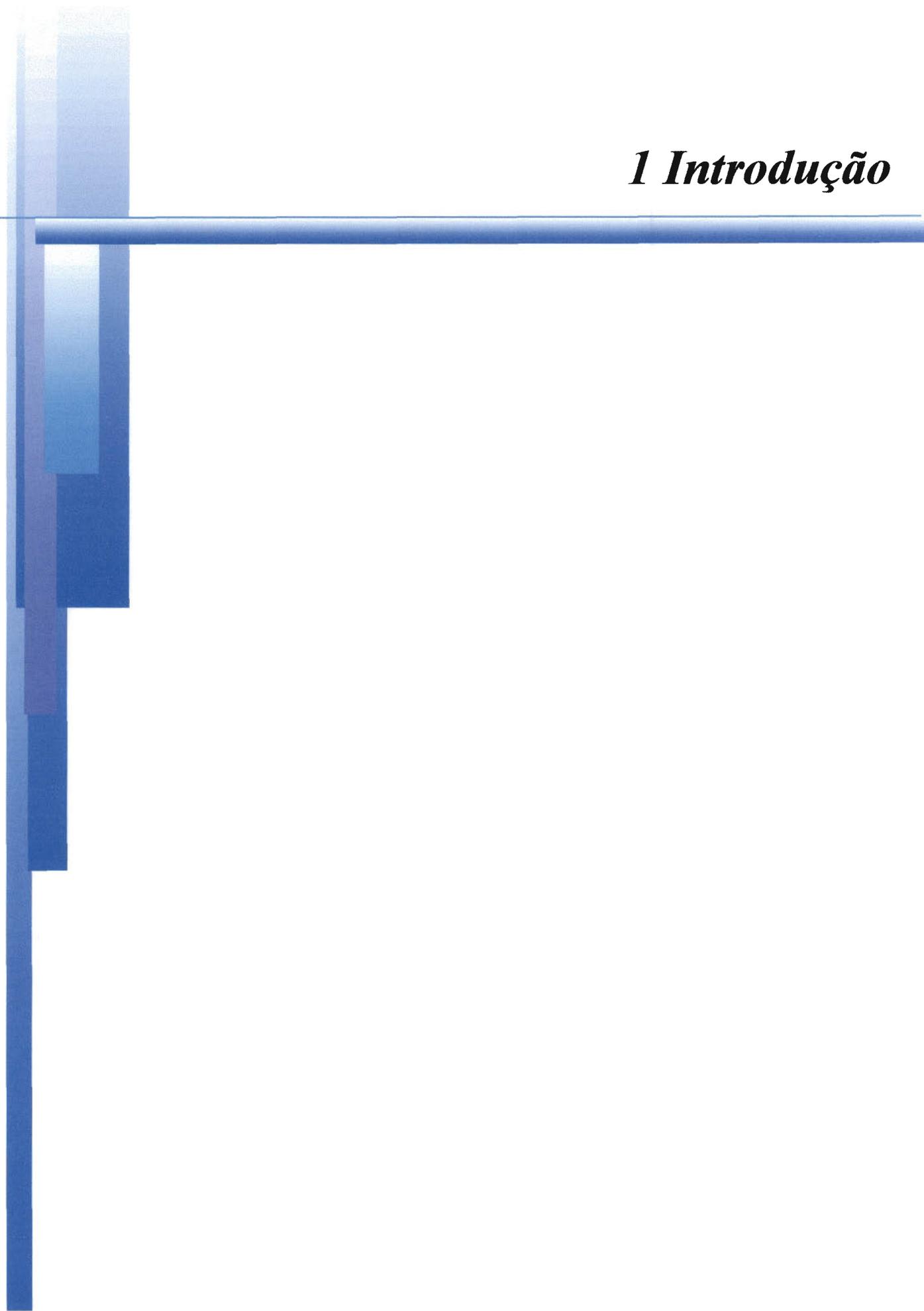
SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 PROPRIEDADES GERAIS DOS LANTANÍDEOS E DE SEUS COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS	16
1.2 DESENVOLVIMENTO DA QUÍMICA DE COMPOSTOS ORGANOLANTANÍDEOS	19
1.3 ATIVIDADE CATALÍTICA DE COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS EM REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS	21
1.4 ATIVIDADE CATALÍTICA DE COMPOSTOS ORGANOLANTANÍDEOS EM REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS	27
1.4.1 Polimerização de etileno	27
1.4.2 Polimerização de metacrilato de metila	29
1.4.3 Polimerização de estireno	29
1.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	31
2 OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA	36
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	38
3.1 SOLVENTES E REAGENTES	38
3.2 TRATAMENTO DOS SOLVENTES	39
3.3 SÍNTESE DOS COMPOSTOS	39
3.3.1 Brometos de lantanídeos anidros	40
3.3.2 Compostos organolantanídeos: $\text{LnBrCp}_2(\text{THF})_2$ e de $\text{LnBrCp}^*_2\text{THF}$	42

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS	43
3.4.1 Titulação complexométrica com EDTA - determinação da %Ln	43
3.4.2 Microanálise - determinações de %C e %H	44
3.4.3 Titulação argentimétrica – determinação de %Br	44
3.4.4 Termogravimetria	45
3.4.5 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	45
3.4.6 Ressonância magnética nuclear de ^1H	46
3.5 ENSAIOS CATALÍTICOS	46
3.5.1 Ensaios catalíticos na polimerização de etileno e propileno	46
3.5.2 Ensaios catalíticos na polimerização de estireno e de metacrilato de metila	47
3.6 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS	48
3.6.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	49
3.6.2 Ressonância magnética nuclear de ^{13}C	49
3.6.3 Determinação da massa molar média viscosimétrica	49
3.6.4 Determinação da massa molar média ponderal por espalhamento de luz	50
3.6.5 Calorimetria exploratória diferencial e termogravimetria	50
3.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	51
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS	54
4.1.1 Análise elementar	54
4.1.2 Termogravimetria	56
4.1.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	60
4.1.4 Ressonância magnética nuclear de ^1H	66
4.2 ENSAIOS CATALÍTICOS NA POLIMERIZAÇÃO DO ETILENO	72
4.3 ENSAIOS CATALÍTICOS NA POLIMERIZAÇÃO DE METACRILATO DE METILA	75

4.4 ENSAIOS CATALÍTICOS NA POLIMERIZAÇÃO DE ESTIRENO	77
4.4.1 Ensaio com $\text{PrBrCp}^*_2\text{THF}$	80
4.4.2 Ensaio com $\text{LnBrCp}_2(\text{THF})_2$	83
4.4.3 Determinação da massa molar média viscosimétrica	86
4.4.4 Ensaio sem tolueno	90
4.4.5 Determinação da massa molar média ponderal por espalhamento de luz	92
4.4.6 Termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial	97
4.4.7 Avaliação do desempenho dos catalisadores	105
4.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	107
5 CONCLUSÕES	112
<i>Curriculum Vitae</i>	115

1 Introdução



1 INTRODUÇÃO

Compostos organometálicos são, por definição, compostos em que existe pelo menos uma ligação metal-carbono, sendo a fonte de carbono moléculas, íons ou radicais orgânicos, e os compostos organolantanídeos fazem parte dessa classe especial de compostos, apresentando uma ligação lantanídeo-carbono. As propriedades dos compostos organolantanídeos são muito influenciadas pelas propriedades dos lantanídeos, o que lhes confere uma química organometálica distinta daquela dos metais de transição. Esses compostos começaram a se desenvolver propriamente na década de 70, com o aprimoramento das técnicas de trabalho em atmosfera inerte, e a partir de então têm sido muito estudados principalmente como catalisadores de reações de polimerização, hidrogenação e hidrosililação de olefinas¹. A seguir, são apresentadas as principais características desses compostos e suas aplicações.

1.1 PROPRIEDADES GERAIS DOS LANTANÍDEOS E DE SEUS COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS

Os lantanídeos são os elementos da série compreendida de cério (Ce) a lutécio (Lu) do bloco 4f da tabela periódica. Os elementos lantânio (La), ítrio (Y) e escândio (Sc), muitas vezes estudados juntamente com os lantanídeos, formam com esses o grupo das terras raras. Apesar de esses elementos não serem considerados raros do

ponto de vista da abundância relativa na crosta terrestre, ocorrem juntos na natureza e por possuírem propriedades semelhantes, são de difícil separação².

O estado de oxidação +3 é predominante na química dos lantanídeos, podendo também ocorrer os estados de oxidação +2 para Eu, Sm e Yb, e +4 para Ce e Pr, no entanto, o estado de oxidação +3 é o mais estável. Neste estado de oxidação, a camada de valência 4f é gradualmente preenchida ao longo da série, assim, as configurações eletrônicas dos íons são: Ce^{3+} : $[\text{Xe}]4f^1$; Pr^{3+} : $[\text{Xe}]4f^2$;...; Lu^{3+} : $[\text{Xe}]4f^{14}$. Além de apresentarem carga elevada, os íons lantanídeos(III) possuem raios iônicos grandes (1,03 – 0,86 Å) o que lhes confere a habilidade de formar compostos com altos números de coordenação, geralmente de 6 a 12^{2,3}.

Muitas das propriedades dos compostos de lantanídeos são determinadas pelo isolamento dos elétrons 4f do ambiente químico provocado pelas subcamadas preenchidas 5s² e 5p⁶. Esse efeito de blindagem dos orbitais de valência 4f faz com que os mesmos possuam uma interação menor com os orbitais dos ligantes do que a apresentada na química de metais de transição d. Por essa razão, a química de lantanídeos tende a ser predominantemente iônica⁴.

Os lantanídeos formam compostos organometálicos e possuem características bem distintas dos compostos organometálicos de metais de transição d. Para estes metais d, a regra do número atômico efetivo, conhecida como regra dos 18 elétrons, pode ser utilizada para prever a estabilidade de uma molécula organometálica. Para os elementos f, uma regra como essa não se aplica, sendo que a estrutura e a estabilidade dos compostos organolantanídeos são governadas principalmente por fatores estéricos, ou seja, tamanho do íon metálico e dos ligantes em torno dele⁴.

Os compostos organolantanídeos são sensíveis ao ar e umidade devido ao fato de os íons Ln(III) possuírem alta afinidade por bases duras como oxigênio. Essa é

uma propriedade que eles compartilham com os complexos de metais de transição d do começo da série, mas este problema é exacerbado pelo raio iônico grande dos lantanídeos. O advento das técnicas modernas de trabalho em atmosfera inerte a partir da década de 70 e a obtenção de ligantes volumosos tornaram possível o desenvolvimento da química organolantanídica¹.

A química de organolantanídeos tem se baseado na utilização de ânions volumosos como ciclopentadienil (figura 1.1), $C_5R_5^-$, $R = H, Me, etc.$, como ligantes para alcançar estabilidade com relação à decomposição. Muitos complexos que contêm esses ligantes têm apresentado propriedades como alta reatividade e relativa estabilidade com respeito à decomposição. Os ligantes Cp geralmente não participam das transformações químicas e são chamados de “ligantes espectadores”. Podem formar complexos utilizando de 1 a 5 átomos de carbono ligados ao centro metálico, sendo que no modo de ligação onde os cinco átomos de carbono são utilizados (η^5) considera-se que o Cp ocupa três sítios de coordenação. Uma das vantagens da utilização desses ligantes é que sua capacidade de estabilizar o metal pode ser alterada pela introdução de substituintes alquílicos no anel¹.

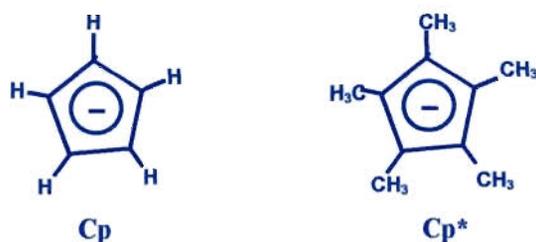


Figura 1.1. Estrutura dos ligantes ciclopentadienil (Cp) e pentametilciclopentadienil (Cp*)

Com os lantanídeos trivalentes, os ligantes Cp formam complexos de fórmula geral $\text{LnCp}_n\text{X}_{3-n}$, X = haletos ou grupos alquil, n = 1 a 3. Esses compostos são geralmente preparados pela reação entre haletos de lantanídeos(III) anidros e ciclopentadienil-sódio. Os melhores solventes para tais reações são éteres, comumente THF, porém eles mesmos, por possuírem átomos de oxigênio, constituem poderosos ligantes para os lantanídeos sendo difícil sua subsequente remoção². A substituição de ligantes Cp por derivados mais volumosos como Cp* (C_5Me_5) leva à formação de complexos com maior solubilidade e maior facilidade de cristalização⁵.

A presença de um ligante volumoso como Cp muitas vezes não é suficiente para que o composto alcance estabilidade e, assim, é comum que compostos organolantanídeos mantenham moléculas de solvente coordenadas ou assumam estruturas diméricas contendo haletos ou grupos alquílicos em ponte¹.

1.2 DESENVOLVIMENTO DA QUÍMICA DOS COMPOSTOS ORGANO-LANTANÍDEOS

Na literatura, a primeira menção à formação de um composto organolantanídeo é de 1935, onde Rice e Rice⁶ relataram a observação de que o radical metila reagia com lantânio metálico, sem, no entanto, mencionar o isolamento e caracterização das espécies formadas. Gilman e Jones⁷, em 1945, descreveram tentativas de obtenção de espécies fenil-lantânio a partir de reação entre LaCl_3 e LiC_6H_5 e também pela reação entre La e $\text{Hg}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, porém observaram apenas a formação de bifenil.

Em 1954, três anos após a descoberta do ferroceno, Wilkinson e Birmingham⁸ relataram os primeiros compostos organolantanídeos contendo ciclopentadienil: os derivados trisciclopentadienil de escândio, ítrio e de quase todos os lantanídeos. Esses compostos foram preparados pela reação entre os cloretos de terras raras anidros e ciclopentadienil-sódio em THF, seguida de sublimação, isolando os compostos livres de THF.

Em 1968, Tsutsui e Gysling⁹ descreveram a preparação de tris(indenil)lantanídeos pela reação entre os cloretos de lantanídeos anidros e indenil-sódio em THF. Os compostos obtidos por essa reação apresentavam a fórmula geral $(C_9H_7)_3LnTHF$. Os primeiros compostos de lantanídeos no estado de oxidação +3 contendo o grupo ciclooctatetraenil, descritos em 1970, foram obtidos pela reação entre os cloretos de lantanídeos anidros e o ciclooctatetraenilpotássio em THF¹⁰.

A partir da década de 70, a química dos compostos organolantanídeos avançou rapidamente e desde então várias outras classes de compostos foram preparadas e caracterizadas, inclusive com elementos de lantanídeos em diferentes estados de oxidação. Vários artigos de revisão^{1,11-16} têm sido publicados tratando da síntese, estrutura e reatividade de compostos organolantanídeos, a maioria contendo grupos ciclopentadienil e derivados.

Muitos destes compostos têm sido utilizados como reagentes em síntese orgânica e como catalisadores em várias reações, como polimerização de olefinas e lactonas, hidrogenação e hidroformilação de olefinas¹⁷.

1.3 ATIVIDADE CATALÍTICA DE COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS EM REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS

A catálise é um processo chave para sínteses seletivas e rápidas de um determinado produto e, por esta razão, é um dos princípios da química verde¹⁸. Atualmente, a maioria dos processos químicos industriais está baseada na catálise. A utilização de alternativas catalíticas limpas, em vez das metodologias estequiométricas clássicas é economicamente e ambientalmente vantajosa pois pode amenizar condições experimentais, diminuindo os custos de energia, e melhorar o aproveitamento material, diminuindo a formação de resíduos¹⁹.

Compostos de metais de transição têm atuado como catalisadores em diversas reações devido à sua habilidade de ativar substratos orgânicos e promover interações entre eles. O rápido progresso no estudo de compostos organometálicos levou à aplicação bem sucedida dos mesmos em um grande número de processos catalíticos industriais com a grande vantagem da seletividade. As principais razões da contribuição que os metais de transição trazem para a catálise são: - sua capacidade de formar ligações iônicas e covalentes com grupos orgânicos, - a possibilidade de interagir com diversos tipos de compostos orgânicos (ligantes), - influência que os ligantes exercem no comportamento dos catalisadores por efeitos estéricos ou eletrônicos, - possibilidade de variação do número de oxidação e/ou do número de coordenação¹⁹.

Um dos processos catalíticos de grande importância industrial que envolve compostos de metais de transição como catalisadores é a produção de poliolefinas. A polimerização de olefinas utilizando catalisadores à base de metais de transição foi

uma das descobertas mais fascinantes na ciência dos polímeros e na catálise durante os últimos 50 anos. Karl Ziegler foi o primeiro a descobrir que haletos de metais de transição tais como $TiCl_4$, $TiCl_3$ e $ZrCl_4$, combinados com alquilalúminios convertiam etileno a polietilenos lineares de alta massa molar. Independentemente, Natta descobriu a formação de polímeros estereorregulares de α -olefinas como propileno, 1-buteno e estireno, catalisada por metais de transição. Em 1963, Ziegler e Natta compartilharam o Prêmio Nobel por esta contribuição à química que transformou a ciência de polímeros para sempre e impulsionou, no mundo inteiro, pesquisas que resultaram em muitos plásticos e elastômeros comerciais²⁰.

De modo geral, os catalisadores Ziegler-Natta são conhecidos como complexos formados pela reação de sais de metais de transição, como haletos, alcóxidos ou derivados alquílicos ou arílicos dos metais dos grupos 4-10, chamados catalisadores, com derivados alquil ou haletos de alquil de metais dos grupos 1-3, conhecidos como co-catalisadores. O primeiro catalisador Ziegler-Natta homogêneo foi descoberto independentemente por Breslow e Natta em 1957. O catalisador bis(ciclopentadienil)diclorotitânio(IV), Cp_2TiCl_2 , ativado com cloreto de alquilalúminio (AlR_2Cl) apresentou baixa atividade de polimerização para etileno, *ca.* 10^4 g PE mol Ti^{-1} h⁻¹ atm⁻¹, e comportamento inativo para propileno. Descobriu-se posteriormente que pequenas quantidades de impurezas como oxigênio, éter ou mesmo umidade tinham um efeito benéfico na polimerização. A reação de água com alquilalúminios resulta na formação de aluminóxanos e, em 1980, Kaminsky e colaboradores usaram o metilaluminóxano (MAO) com compostos metalocênicos do grupo 4B e obtiveram um sistema catalítico de alta atividade ($9,3 \cdot 10^6$ g PE mol Ti^{-1} h⁻¹ atm⁻¹) com o sistema Cp_2TiCl_2/MAO ²¹.

Ao longo do tempo, os sistemas catalíticos descobertos por Ziegler e Natta

foram sofrendo modificações, como a adição de outros componentes e a imobilização em sólidos, levando a sistemas catalíticos com propriedades diferentes. Os diversos sistemas catalíticos costumam ser divididos por razões didáticas nas seguintes categorias²²:

- catalisadores da 1ª geração: formados por haletos de metais de transição combinados com alquilalumínio. Exemplo: $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$. Estes sistemas apresentam baixa atividade e o polímero obtido apresenta alto teor de resíduo de catalisador e uma fração de polímero atático no caso da polimerização de α -olefinas.

- catalisadores da 2ª geração: além dos haletos de metais de transição e alquilalumínio, adiciona-se uma base de Lewis. Exemplo: $\text{TiCl}_4 + \text{AlEt}_3 + \text{éter n-butílico}$. Estes sistemas apresentam atividade 3 a 6 vezes maiores que a dos catalisadores da 1ª geração, porém ainda baixas, produzindo polímeros com alto teor de resíduo do catalisador e com alta estereosseletividade.

- catalisadores de 3ª geração: nestes sistemas utiliza-se um suporte para o catalisador, ativado por moagem na presença de base de Lewis. Exemplo: $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2 + \text{éter di n-butílico}$. O sistema apresenta alta atividade catalítica e estereosseletividade na polimerização de α -olefinas e o polímero formado não possui resíduo do catalisador.

- catalisadores de 4ª geração: o suporte do catalisador é obtido com morfologia controlada (esferas) e é tratado com base que também é adicionada durante a polimerização. Ex. $\text{TiCl}_4 / \text{MgCl}_2$ (ou Al_2O_3 , MgO , TiO_2 , zeólitas). Apresentam alta atividade e estereoespecificidade além de controle da morfologia da partícula polimérica.

- catalisadores da 5ª geração: constituídos por metallocenos, suportados ou não, ativados por co-catalisadores como MAO, por exemplo $\text{Cp}_2\text{MCl}_2/\text{MAO}$; $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ti}$, ou por sais de metallocenos catiônicos como por exemplo $[\text{Cp}_2\text{MR}(\text{L})]^+[\text{BPh}_4]^-$.

O MAO, componente dos catalisadores da 5ª geração, é o co-catalisador mais importante na polimerização Ziegler-Natta homogênea, levando a sistemas muito ativos. Há outros aluminoxanos que também podem ativar metalocenos, tais como etilaluminoxano (EAO) e isobutilaluminoxano (iBAO), mas MAO é muito mais efetivo que os análogos e é o mais utilizado na prática²¹.

A reação de hidrólise do trimetilalumínio (TMA) leva à formação do metilaluminoxano e pode ser controlada com a utilização de sais hidratados como $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ou, preferencialmente, com hidratos de sulfato de alumínio. MAO é um oligômero com 6 a 20 unidades de repetição $[-\text{O}-\text{Al}(\text{CH}_3)-]$, mas sua estrutura ainda não é totalmente conhecida. Algumas estruturas propostas para o MAO são apresentadas na figura 1.2.²¹

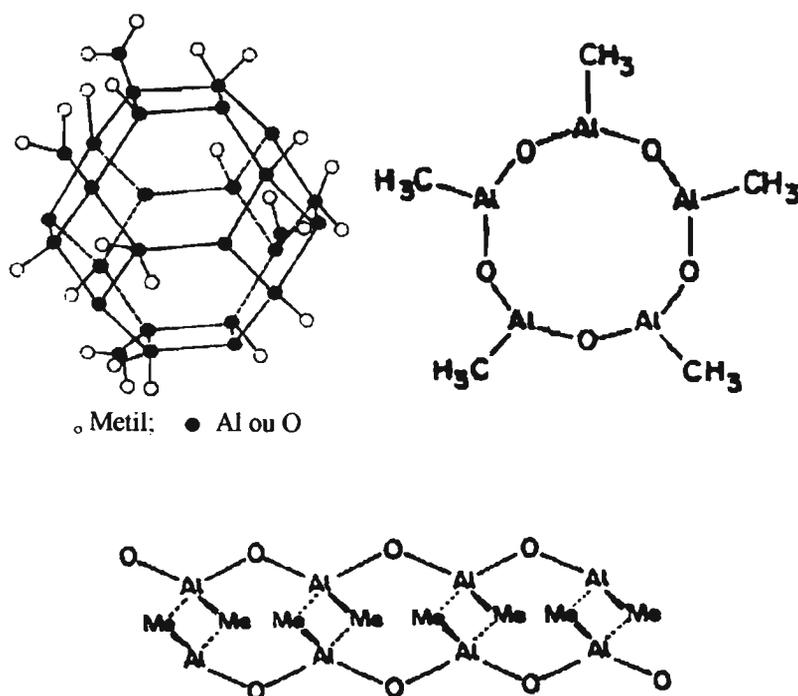


Figura 1.2. Estruturas propostas para o MAO

Estudos de sistemas metalocênicos de metais de transição d ativados por MAO revelam que as espécies ativas são derivados alquílicos catiônicos, formados através de uma série de reações entre os metalocenos e o MAO. Para os metalocenos contendo halogênios, uma rápida alquilação do metaloceno pelo MAO ocorre inicialmente, e a espécie ativa surge da reação de transferência do grupo metil entre metaloceno e MAO. A espécie ativa oriunda dessa reação está provavelmente combinada com o ânion MAO. O mecanismo para formação dessas espécies está esquematizado na figura 1.3.²⁰

As maiores vantagens dos sistemas catalíticos homogêneos metalocenos/aluminoxanos são alta atividade catalítica, necessidade de baixa quantidade de catalisador e habilidade de polimerizar uma ampla variedade de monômeros, com estereoespecificidade e estreita polidispersidade. Há também algumas desvantagens nesses sistemas como necessidade de usar altas relações Al/Metal do catalisador para obter altas atividades, alto custo do MAO e pouco controle sobre a morfologia do polímero²⁰.

Apesar de sistemas catalíticos contendo compostos organolantanídeos serem muito promissores, ainda são poucos os trabalhos publicados envolvendo o estudo de sistemas catalíticos de compostos organolantanídeos/MAO em reações de polimerização de olefinas²³⁻²⁶.

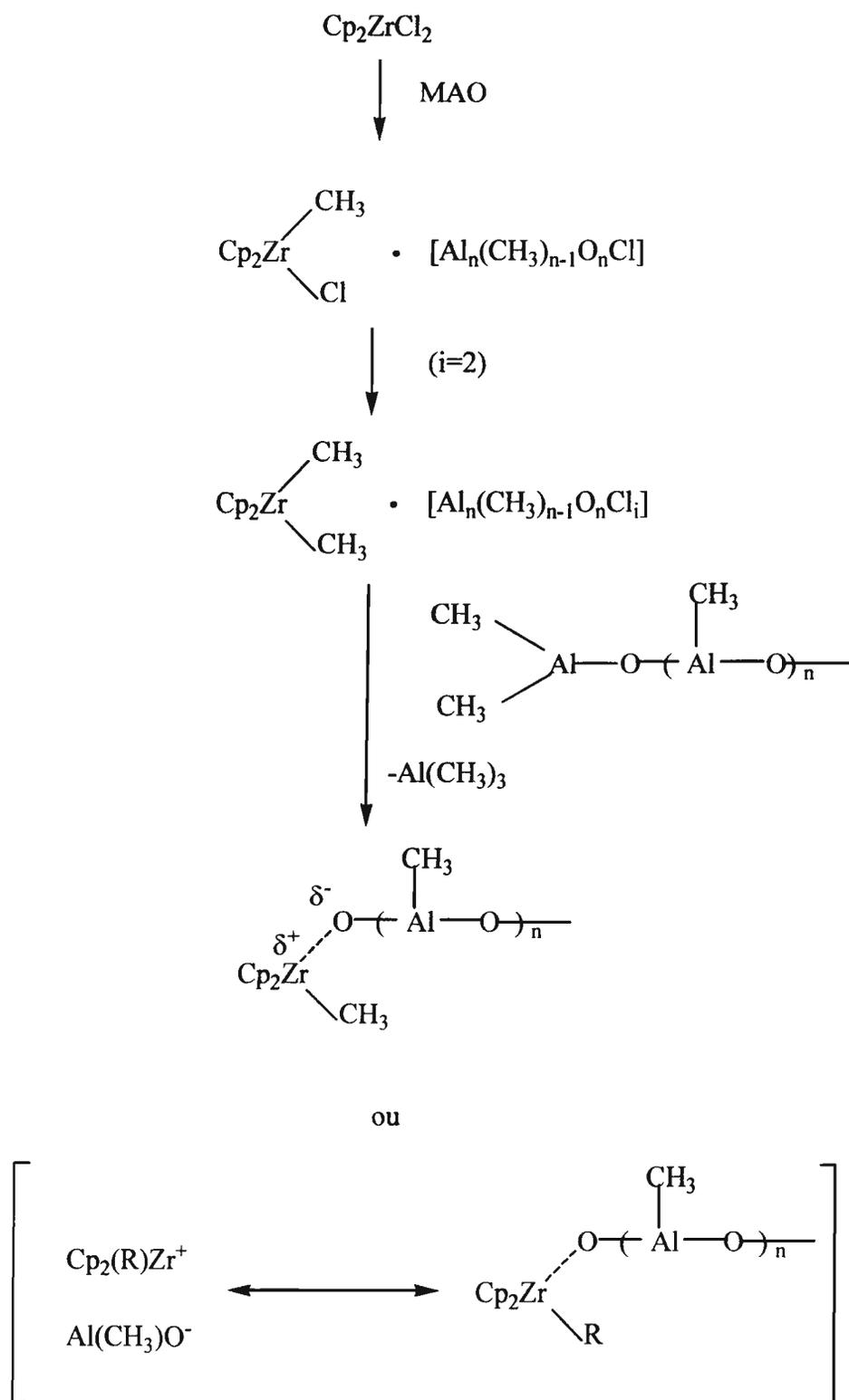


Figura 1.3. Esquema da reação entre MAO e um metalloceno de metal d

1.4 ATIVIDADE CATALÍTICA DE COMPOSTOS ORGANOLANTANÍDEOS EM REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS

A química singular dos lantanídeos, que se origina da combinação de carga e raios iônicos grandes, tem sido usada na aplicação de seus complexos organometálicos como reagentes e catalisadores para síntese orgânica. A habilidade desses complexos em catalisar a formação de ligações C-C atraiu a atenção de pesquisadores para estudá-los nas reações de polimerização de olefinas entre outras¹⁷. Alguns artigos de revisão²⁷⁻²⁹ têm tratado da aplicação dos compostos organolantanídeos em reações de polimerização de olefinas e alguns exemplos de destaque desses sistemas são apresentados a seguir.

1.4.1 Polimerização de etileno

O primeiro trabalho envolvendo aplicação de compostos organolantanídeos em polimerização de olefinas surgiu em 1978, onde Ballard e colaboradores³⁰ descreveram um sistema catalítico envolvendo complexos do tipo $\text{LnCp}_2(\text{CH}_3)_2\text{Al}(\text{CH}_3)_2$, Ln = Er, Ho ou Yb, Cp = ciclopentadienil ou metilciclopentadienil; na polimerização de etileno com atividade catalítica moderada a 100° C (82 g mmol⁻¹h⁻¹bar⁻¹ para Ln = Er).

Alguns anos mais tarde, estudos sobre os mecanismos da inserção reversível de propileno em ligações Lu-H em $[\text{MeCp}_2\text{LuH}]_2$ com subsequente eliminação

competitiva β -H e β -Me foram descritos por Watson e colaboradores³¹⁻³³. Eles também mostraram que complexos alquil-metalocenos de lutécio são catalisadores da polimerização de etileno com atividade moderada ($66 \text{ g mmol}^{-1}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$).

Estudos sobre a atividade catalítica de hidretos-metalocenos e ansa-metalocenos realizados pelos grupos de pesquisa de Schumann e Marks³⁴⁻³⁶ mostraram atividades catalíticas bastante elevadas ($2280 \text{ gPE mmol Nd}^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ atm}^{-1}$) em polimerizações feitas em curto período de tempo (cerca de 5 segundos) com $[\text{Cp}^*_2\text{NdH}]_2$. Estes hidretos, os mais ativos na polimerização de etileno, são termicamente instáveis e não foram isolados como cristais. Os precursores desses compostos $\text{Cp}^*_2\text{LnCH}(\text{SiMe}_3)_2$ são inativos na polimerização do etileno nas mesmas condições. Já os compostos ansa-metalocenos $\text{Me}_2\text{Si}(\text{C}_5\text{Me}_4)\text{LnH}$ são cerca de 10 vezes mais ativos que os $[\text{Cp}^*_2\text{LnH}]_2$ por fornecerem menor impedimento estérico na esfera de coordenação do íon lantanídeo para interação com o substrato.

Compostos com maior impedimento estérico também podem, em casos especiais, polimerizar etileno, como no caso do composto Cp^*_3Sm , que de acordo com Evans e colaboradores^{37,38}, pode iniciar a polimerização de etileno, possivelmente via um intermediário η^1 - Cp^* tal como $(\eta^5\text{-Cp}^*)_2\text{Sm}(\eta^1\text{-Cp}^*)$.

Embora a maioria dos sistemas seja de sítio único, há exemplos que também utilizam co-catalisadores, como a formação de uma espécie ativa por alquilação direta de $\text{Cp}_2\text{NdCl}_2\text{Li}(\text{OEt}_2)_2$ com butilmagnésio na polimerização de etileno que apresentou alta atividade catalítica, de 230 a $1240 \text{ g mmol}^{-1}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$ para diferentes relações Mg/Nd³⁹.

1.4.2 Polimerização de metacrilato de metila

Assim como nas poli- α -olefinas, as propriedades do poli(metacrilato de metila) (PMMA) são altamente dependentes da estereorregularidade do polímero. Ao contrário da polimerização de outras α -olefinas, os catalisadores para polimerização estereorregular de metacrilato de metila (MMA) têm sido baseados em espécies aniônicas (alquilítios). No entanto, compostos organolantanídeos têm promovido essa polimerização⁴⁰.

Yasuda e colaboradores^{41,42} descobriram que compostos do tipo $[\text{Cp}^*_2\text{LnR}]_2$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Lu}; \text{R} = \text{H}, \text{Me}$) atuam como excelentes iniciadores na polimerização de metacrilatos. No caso de metacrilato de metila, foram obtidos polímeros altamente sindiotáticos de alta massa molar (10^5 g/mol) e polidispersidades estreitas (1,02-1,05).

A estereosseletividade na polimerização de MMA por organolantanídeos é muito dependente do arranjo dos ligantes. Marks e colaboradores⁴⁰ investigaram o estereocontrole na polimerização de MMA usando vários complexos metalocênicos quirais e conseguiram seletividade altamente isotática com um complexo amido lantanoceno quiral.

1.4.3 Polimerização de estireno

Estudos mostram que o sistema catalítico de um componente $[(\text{tBuCp})_2\text{LnMe}]_2$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}$) iniciam a polimerização de estireno à

temperatura relativamente alta (70° C), com uma conversão de 96% e massa molar média numérica de $3,3 \cdot 10^4$ g/mol para o composto de Nd, apesar de a estereorregularidade ser muito baixa⁴³.

A reação de Cp^*_2Sm com excesso de estireno em tolueno leva à formação de um complexo bimetalico $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}]_2(\mu\text{-CH}_2\text{CHPh})$, estável⁴⁴, que é inerte na polimerização de estireno mesmo a altas pressões (> 5000 atm)⁴⁵⁻⁴⁶.

Complexos contendo o ligante menos volumoso $\text{C}_5\text{H}_4^t\text{Bu}$, tais como os compostos $[(\text{C}_5\text{H}_4^t\text{Bu})_2\text{LnMe}]_2$ (Ln = Pr, Nd, Gd)²⁷, $[(\text{C}_5\text{H}_4^t\text{Bu})_2\text{Yb}(\text{THF})_2][\text{BPh}_4]$ ⁴⁷ e $(\text{C}_5\text{H}_4^t\text{Bu})_2\text{YbAlH}_3(\text{OEt}_2)$ ⁴⁸, apresentam atividade na polimerização do estireno a altas temperaturas (50-100° C, conversão de 66-96%, de 5 a 60 h), formando poliestirenos atáticos. O papel das espécies organolantanídicas na polimerização de estireno ainda não é muito claro²⁷.

1.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

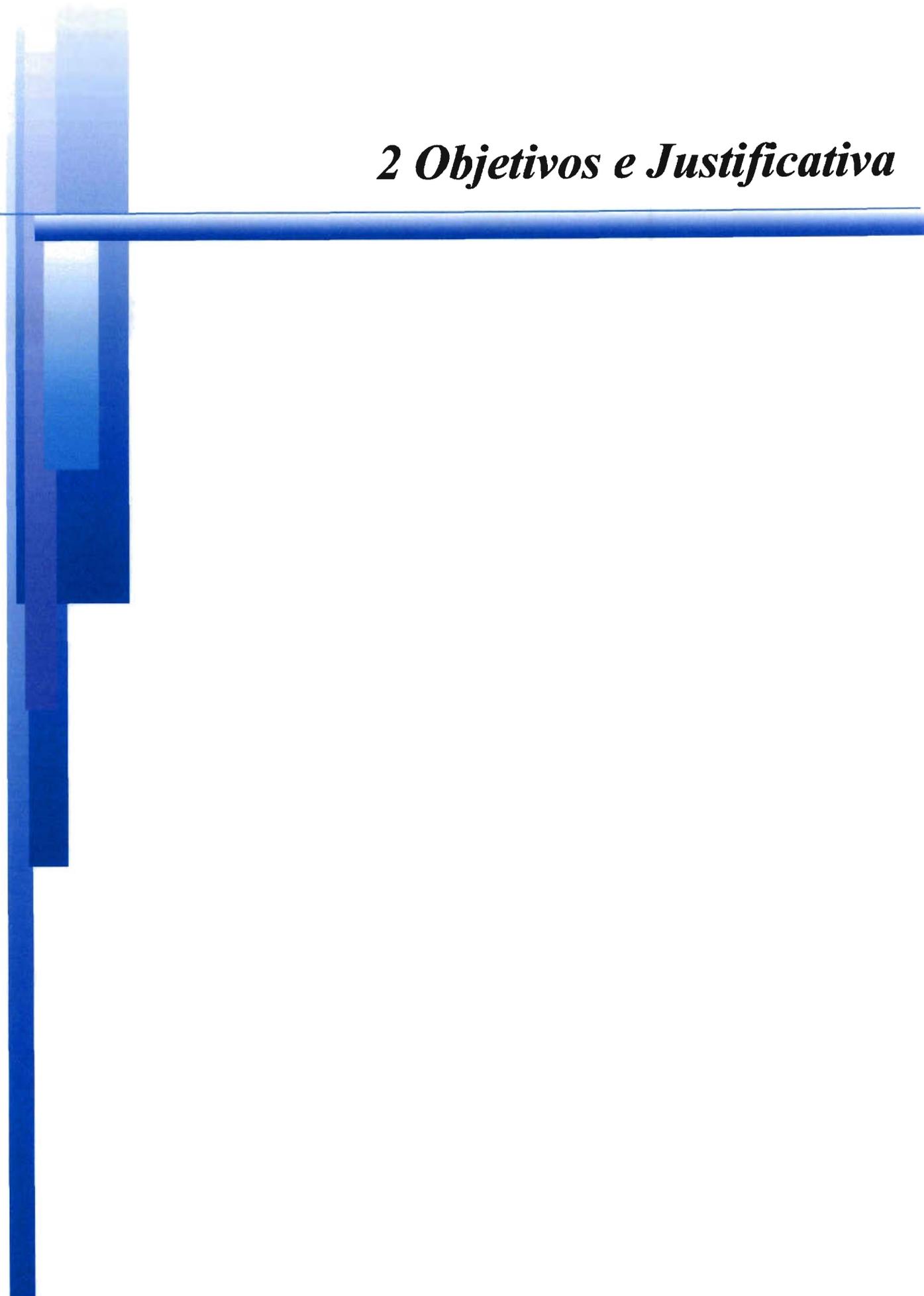
1. Schumann, H.; Meese-Marktscheffel, J. A.; Esser, L.; *Chem. Rev.* 1995, **95**, 865.
2. Kaltsoyanis, N.; Scott, P.; "The elements", Oxford University Press, Oxford, 1999, cap. 6.
3. Lee, J. D.; "Química Inorgânica - não tão concisa", tradução da 5ª edição inglesa, Edgard Blücher Ltda, São Paulo, 1999, cap.29.
4. Evans, W. J.; in Hartley, F. R.; Patai, S. (ed); "The Chemistry of metal-carbon bond", John Wiley and Sons Ltd, Nova York, 1982, cap. 12.
5. Evans, W. J.; Foster, S.E.; *J. Organomet. Chem.* 1992, **433**, 79.
6. Rice, F. O.; Rice, K. K.; "The aliphatic free radicals", John Hopkins Press, Baltimore, 1935, p. 58.
7. Gilman, H.; Jones, R. G.; *J. Org. Chem.* 1945, **10**, 505.
8. Wilkinson, G.; Birmingham, J. M.; *J. Am. Chem. Soc.* 1954, **76**, 6210.
9. Tsutsui, M.; Gysling, H. J.; *J. Am. Chem. Soc.* 1968, **90**, 6880.
10. Mares, F.; Hodgson, K.; Streitwieser, A.; *J. Organomet. Chem.* 1970, **27**, C68.
11. Evans, W. J.; *Adv. Organomet. Chem.* 1985, **24**, 131.
12. Rogers, R. D.; Rogers, L. M.; *J. Organomet. Chem.* 1990, **380**, 51. b) *Ibid.*, 1992, **442**, 83. c) *Ibid.*, 1993, **457**, 41.
13. Schaverien, C. J.; *Adv. Organomet. Chem.* 1994, **36**, 283.

14. Kilimann, U.; Edelmann, F.T.; *Coord. Chem. Rev.* 1995, **141**, 1.
15. Gunko, Y. K.; Edelmann, F. T.; *Coord. Chem. Rev.* 1996, **156**, 1.
16. Hyeon, J. Y.; Edelmann, F. T.; *Coord. Chem. Rev.* 2003, **247**, 21.
17. Molander, G. A.; Romero, J. A. C.; *Chem. Rev.* 2002, **102**, 2161.
18. Lenardão, E. J.; Freitag, R. A.; Dabdou, M. J.; Batista, A. C. F.; Silveira, C. C.; *Química Nova* 2003, **26**, 123.
19. Gusevskaya, E.; *Química Nova* 2003, **26**, 242.
20. Reddy, S. S.; Sivaram, S.; *Prog. Polym. Sci.* 1995, **20**, 309.
21. Huang, J.; Rempel, G. L.; *Prog. Polym. Sci.* 1995, **20**, 459.
22. Silva, D. C. C., Coutinho, F. M. B., Costa, M. A. S., *Anais Assoc. Bras. Quim.* 1998, **47**, 204.
23. Lavini, V.; Maia, A. de S.; Paulino, I. S.; Schuchardt, U.; Oliveira, W.; *Inorg. Chem. Commun.* 2001, **4**, 582.
24. Miotti, R. D.; Maia, A. de S.; Paulino, I. S.; Schuchardt, U.; Oliveira, W.; *Química Nova* 2002, **25**, 762.
25. Miotti, R. D.; Maia, A. de S.; Paulino, I. S.; Schuchardt, U.; Oliveira, W.; *J. Alloys Compd.* 2002, **344**, 92.
26. Maia, A. de S.; Paulino, I. S.; Schuchardt, U.; Oliveira, W.; *Inorg. Chem. Commun.* 2003, **6**, 304.
27. Hou, Z.; Wakatsuki, Y.; *Coord. Chem. Rev.* 2002, **231**, 1.

28. Yasuda, H.; *J. Organomet. Chem.* 2002, **647**, 128.
29. Yasuda, H.; *Prog. Polym. Sci.* 2000, **25**, 573.
30. Ballard, D. G. H.; Courtis, A.; Holton, J.; McMeeking, J.; Pearce, R.; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1978, 994.
31. Watson, P. L.; *J. Am. Chem. Soc.* 1982, **104**, 337.
32. Watson, P. L.; Roe, D. C.; *J. Am. Chem. Soc.* 1982, **104**, 6741.
33. Watson, P. L.; Parshall, G. W.; *Acc. Chem. Res.* 1985, **18**, 51.
34. Jeske, G.; Lauke, H.; Mauermann, H.; Sweptson, P. N.; Schumann, H.; Marks, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* 1985, **107**, 8091.
35. Jeske, G.; Lauke, H.; Mauermann, H.; Sweptson, P. N.; Schumann, H.; Marks, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* 1985, **107**, 8103.
36. Stern, D.; Sabat, M.; Marks, T. J.; Jeske, G.; Lauke, H.; Mauermann, H.; Sweptson, P. N.; Schumann, H.; Marks, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* 1990, **112**, 9558.
37. Evans, W. J.; Forrestal, K. J.; Ziller, J. W.; *J. Am. Chem. Soc.* 1998, **120**, 9273.
38. Evans, W. J.; Forrestal, K. J.; Ziller, J. W.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, **36**, 774.
39. Olonde, X.; Mortreaux, A.; Petit, F.; Bujadoux, K.; *J. Mol. Cat.* 1993, **82**, 75.
40. Giardello, M. A.; Yamamoto, Y.; Brard, L.; Marks, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* 1995, **117**, 3276.

41. Yasuda, H.; Yamamoto, H.; Yamashita, M.; Yokota, K.; Miyake, S.; Nakamura, A.; *J. Am. Chem. Soc.* 1992, **114**, 4908.
42. Ihara, E.; Morimoto, M.; Yasuda, H.; *Macromolecules* 1995, **28**, 7886.
43. Yang, M.; Chan, C.; Shen, Z.; *Polym. J.* 1990, **22**, 919.
44. Evans, W. J.; Ulibarri, T. A.; Ziller, J. W.; *J. Am. Chem. Soc.* 1990, **112**, 219.
45. Evans, W. J.; DeCoster, D. M.; Greaves, J.; *Macromolecules* 1995, **28**, 7929.
46. Zhang, Y.; Hou, Z.; Wakatsuki, Y.; *Macromolecules* 1999, **32**, 939.
47. Yuan, F.; Shen, Q.; Sun, J.; *J. Organomet. Chem.* 1997, **538**, 241.
48. Knjazhanski, S. Y.; Kalyuzhunaya, E. S.; Herrera, L. S. E.; Bulychev, B. M.; Khvostov, A. V.; Sizov, A. I.; *J. Organomet. Chem.* 1997, **531**, 19.

2 Objetivos e Justificativa



2 OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA

Tendo em vista o avanço dos estudos no campo da polimerização de olefinas com organolantanídeos e os resultados obtidos em trabalhos do grupo, onde se observou que sistemas contendo organolantanídeos, como $\text{LnA}_2\text{Cp}(\text{PzA})_x$, A = brometo, cloreto ou metanossulfonato e LnBr_2CpL , L = pirazol ou trifetilfosfina (Cp = ciclopentadienil e PzA = pirazinamida) associados ao MAO são ativos frente à polimerização do etileno, propôs-se um trabalho direcionado à catálise, visando avaliar os efeitos de alguns fatores na polimerização de olefinas com sistemas compostos organolantanídeos/MAO como catalisadores.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- sintetizar e caracterizar compostos organolantanídeos do tipo $\text{LnBrCp}'_2(\text{THF})_x$, Ln = Pr e Yb, Cp' = ciclopentadienil (Cp) ou pentametilciclopentadienil (Cp*).
- estudar a atividade catalítica desses compostos ativados pelo MAO, em reações de polimerização de olefinas como etileno, propileno, estireno e metacrilato de metila.
- avaliar os efeitos dos diferentes íons lantanídeos (começo e fim da série), da presença de substituinte no anel ciclopentadienil, do co-catalisador, da olefina e de condições de reação, como tempo, temperatura e pressão, na atividade catalítica dos compostos e no tipo de polímero obtido.
- caracterizar os polímeros formados.

3 Procedimento Experimental



3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 SOLVENTES E REAGENTES

Os solventes e reagentes utilizados e as suas procedências são indicados a seguir:

- acetona deuterada, 99,8%, Merck.
- ácido acético concentrado, Merck.
- acetato de sódio, Synth.
- ácido bromídrico, 48%, Merck.
- butil-lítio, 2 mol/L, em hexano, Aldrich.
- ciclopentadieneto de sódio, 2,0 mol/L em THF, Aldrich.
- cloreto de cálcio, Synth.
- clorofórmio deuterado, 99,8%, Merck.
- cromato de potássio, Merck.
- EDTA, Merck.
- estireno, Casa Americana.
- etanol absoluto, Merck.
- etileno, Petroquímica União.
- hidreto de cálcio, Aldrich.
- metilaluminoxano (MAO), solução 10% em Al em tolueno, Akzo Nobel.
- metil-lítio, 1,5 mol/L em éter, Aldrich.
- metacrilato de metila, Resarbras.
- nitrato de prata, Merck.

- óxidos de praseodímio e itérbio, 99,99%, Aldrich.
- pentametilciclopentadieneto de sódio, solução 0,5 mol/L em THF, Aldrich.
- propileno, Petroquímica União.
- tetrahidrofurano, Merck.
- tolueno, Merck.
- trimetilalumínio, solução 12% em Al, em tolueno, Akzo Nobel.
- trietilalumínio, solução 12% em Al, em tolueno, Akzo Nobel.

3.2 TRATAMENTO DOS SOLVENTES

Os solventes tetrahidrofurano (THF) e tolueno foram tratados para a remoção de umidade e oxigênio. Esses solventes foram refluxados na presença de sódio metálico e benzofenona até formação de cor azul, indicativa da ausência de água devido à formação de cetil-complexos de sódio em meio anidro¹. Os solventes foram recolhidos, armazenados sob atmosfera inerte e utilizados em seguida.

3.3 SÍNTESE DOS COMPOSTOS

Inicialmente, será descrita a preparação dos sais de partida anidros e, a seguir, os métodos de preparação dos compostos organolantanídeos.

3.3.1 Brometos de lantanídeos anidros

Os brometos de lantanídeos(III) anidros foram obtidos pela desidratação por aquecimento sob pressão reduzida dos sais hidratados^{2,3}. O procedimento está esquematizado na figura 3.1. Os brometos de lantanídeos hidratados foram preparados pelo tratamento dos óxidos, Pr₆O₁₁ e Yb₂O₃, com ácido bromídrico concentrado, segundo procedimento adaptado da literatura². A uma suspensão de 3,0 g do óxido de lantanídeo em 20 mL de água destilada, adicionou-se ácido bromídrico concentrado, lentamente, sob agitação, a 50° C, até não restar sólido em suspensão em meio ácido (pH<3,0). No caso do óxido Pr₆O₁₁, foram adicionadas à mistura algumas gotas de solução de H₂O₂ 30%, para promover a redução de Pr(IV) presente no óxido. As soluções dos brometos de lantanídeos hidratados foram filtradas para remoção de poeira e, em seguida, foram evaporadas em banho-maria até a formação de cristais.

Os brometos de lantanídeos hidratados foram secos sob pressão reduzida em tubos de Schlenk, em banho de óleo de silicone, utilizando-se um programa de aquecimento: 6 h a 60° C, 4 h a 90° C, 4 h a 120° C, seguindo-se posterior elevação temperatura até 170° C a 10° C/h e mantendo-se a essa temperatura por 4 horas³. Os sais anidros foram estocados em tubos de Schlenk, sob atmosfera de argônio por serem extremamente higroscópicos.

As etapas de desidratação desses sais devem ser cuidadosamente seguidas e deve-se partir dos sais preparados com excesso de ácido bromídrico, para que durante a secagem, previna-se à formação de oxibrometos de lantanídeos³, segundo a reação:



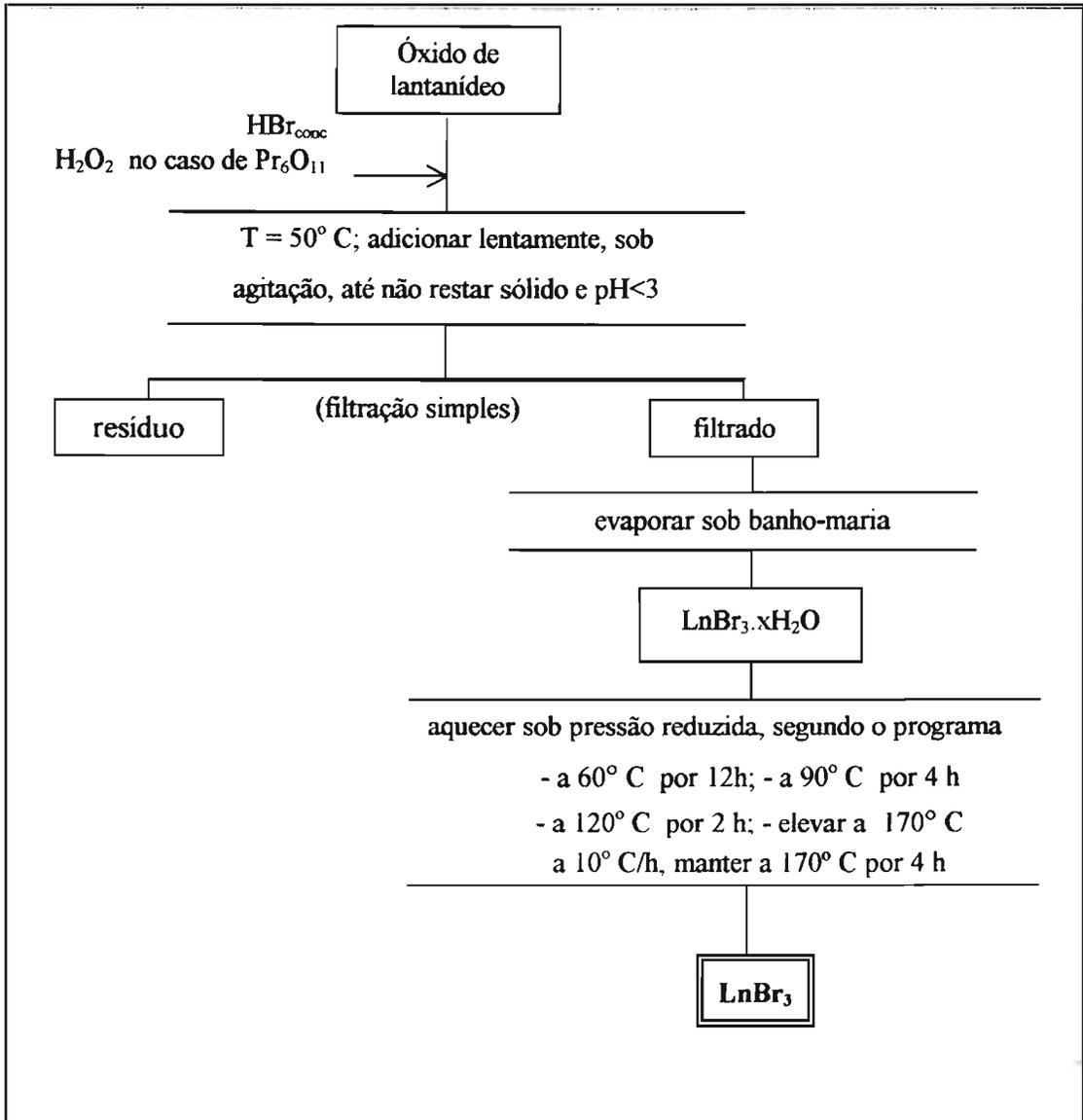


Figura 3.1. Fluxograma da preparação de brometos de lantanídeos anidros

3.3.2 Compostos organolantanídeos: $\text{LnBrCp}_2(\text{THF})_2$ e de $\text{LnBrCp}^*_2\text{THF}$

Todas as etapas de preparação dos compostos organolantanídeos foram realizadas sob atmosfera inerte, utilizando solventes e reagentes anidros, devido à sensibilidade desses compostos ao oxigênio e à água.

Os compostos organolantanídeos foram preparados de acordo com procedimentos descritos na literatura⁴⁻⁷. O procedimento utilizado está esquematizado na figura 3.2.

Num balão de Schlenk, preparou-se uma suspensão de cerca de 3,0 g de brometo de lantanídeo anidro em 50 mL de THF recém-tratado e a essa suspensão foi adicionada, com auxílio de uma seringa, a solução de NaCp ou NaCp*, na proporção molar de 1:2,2 (Ln:Cp ou Ln:Cp*). A suspensão imediatamente adquiriu coloração verde no caso dos compostos de praseodímio, coloração violeta na reação entre YbBr_3 e NaCp* e laranja na reação entre YbBr_3 e NaCp. A mistura foi mantida sob agitação por meio de agitador magnético à temperatura ambiente por 12 h. Após a mistura ficar em repouso por 4 h, houve sedimentação de um sólido branco (NaBr) e o sobrenadante foi filtrado em um funil de placa sinterizada adaptado para atmosfera inerte. O solvente do filtrado foi evaporado sob pressão, à temperatura ambiente, até a formação de um sólido verde (compostos de Pr), laranja [$\text{YbBrCp}_2(\text{THF})_2$] ou violeta [$\text{YbBrCp}^*_2\text{THF}$], que foi seco sob pressão reduzida por mais 4 h. O rendimento das reações foi cerca de 60%.

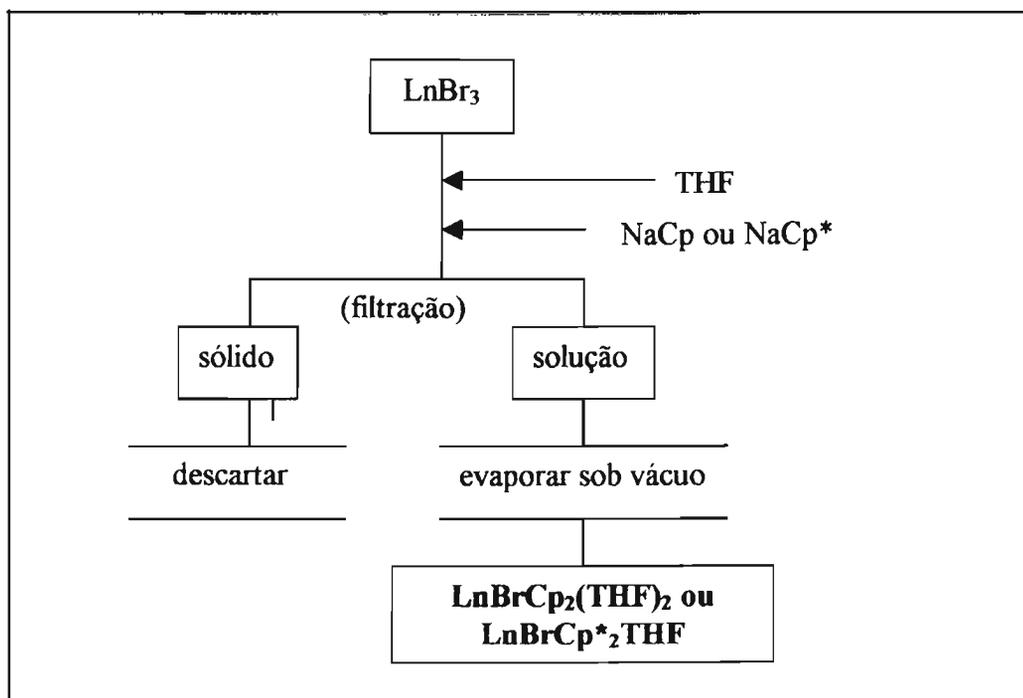


Figura 3.2. Fluxograma da preparação dos compostos organolantanídeos

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS

As técnicas utilizadas na caracterização dos compostos são descritas a seguir.

3.4.1 Titulação complexométrica com EDTA para determinação da %Ln

A determinação da %Ln nos compostos foi realizada através de titulação complexométrica⁸ com EDTA. A uma solução aquosa da amostra (0,0100 a 0,0200 g)

em meio tamponado de pH 5,8 (tampão ácido acético/acetato de sódio), adicionou-se uma gota de piridina e titulou-se com EDTA 0,01 mol/L até viragem do indicador alaranjado de ortoxilenol de rosa para amarelo. No caso de compostos insolúveis em água, como os organolantanídeos, fez-se a digestão das amostras em ácido nítrico concentrado, seguida de neutralização com hidróxido de amônio.

3.4.2 Microanálise para determinações de %C e %H

As determinações da %C e %H foram feitas pela Central Analítica do IQ-USP, num analisador CHN, modelo 2400 da Perkin-Elmer.

3.4.3 Titulação argentimétrica para determinação de %Br

A determinação da %Br foi realizada através do método de Mohr⁹. A uma solução aquosa da amostra (0,0100 a 0,0200 g) contendo cerca de 1 mL de solução 0,002 mol/L de cromato de potássio, foi adicionada solução padronizada de nitrato de prata 0,01 mol/L até a formação do precipitado vermelho de Ag_2CrO_4 persistente após agitação. As amostras dos compostos organolantanídeos, insolúveis em água, foram preparadas pela adição de ácido nítrico concentrado, deixando-se o sistema sob agitação à temperatura ambiente e neutralizando-se com carbonato de cálcio.

3.4.4 Termogravimetria

As curvas termogravimétricas TG/DTG foram registradas utilizando-se a termobalança Shimadzu, modelo TGA-50, aquecendo-se, num cadinho de platina, cerca de 1 a 5 mg de amostra, no intervalo de temperatura desde a ambiente até 900° C, a uma taxa de aquecimento de 10° C/min, em atmosfera de ar sintético (20% vol.O₂ e 80% vol. N₂; C_nH_m ≤ 0,01 ppm/ V), num fluxo de 50,0 mL/min.

Para a identificação do resíduo que se forma quando as amostras são submetidas a este aquecimento, foram feitos ensaios com maior quantidade de amostra (20-50 mg), aquecidas num forno elétrico, no mesmo intervalo de temperatura utilizado na TG com taxa de aquecimento de 10° C/min ao ar. O resíduo resultante do aquecimento de cada amostra foi caracterizado pela determinação da %Ln por titulação complexométrica com EDTA.

3.4.5 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras em pastilhas de KBr foram registrados num aparelho BOMEM FTIR-MB102. Nas tabelas referentes aos dados dos espectros de infravermelho, as abreviaturas: s, m, w, sh, br significam respectivamente, forte, médio, fraco, ombro e largo.

3.4.6 Ressonância magnética nuclear de próton

Os espectros de RMN de ^1H das soluções dos compostos organolantanídeos em solventes deuterados (acetona ou clorofórmio) foram registrados nos espectrômetros Bruker – AC 200 MHz ou 300 MHz, utilizando TMS como referência. Nessas análises, os símbolos s, m, b, significam singlete, multiplete e sinal largo, respectivamente.

3.5 ENSAIOS CATALÍTICOS

3.5.1 Ensaios catalíticos na polimerização de etileno e propileno

Esses ensaios foram realizados em um reator Büchi de 1 L (figura 3.3), equipado com agitador mecânico e banho termostaticado, seguindo procedimento de Paulino^{10,11}. Inicialmente, o reator foi lavado com água e detergente, enxaguado com água seguida de etanol e seco sob vácuo a 90° C por uma hora. Após ser atingida a temperatura de interesse, foram adicionados ao reator, sob atmosfera inerte, 50 mL de tolueno recém-tratado como descrito no item 3.2, 20-30 mg de composto organolantanídeo, 0,5 a 3,0 mL de co-catalisador MAO, trimetil- (TMA) ou trietilalumínio (TEA) e, após alguns minutos de agitação, os gases etileno ou propileno até atingir a pressão desejada. Deixou-se a mistura sob agitação por 3 h e

em seguida, adicionou-se etanol para interromper eventuais reações de polimerização. O sólido residual foi lavado com etanol e seco em estufa a 50° C por 4 h. Os ensaios foram realizados no Instituto de Química da USP e no Instituto de Química da UNICAMP, com a colaboração dos alunos de doutorado Mércia Fernandes e Ícaro Sampaio Paulino, orientados pelo Prof. Dr. Ulf Schuchardt. As condições experimentais utilizadas nos ensaios e os resultados obtidos estão apresentados no capítulo Resultados e Discussão.

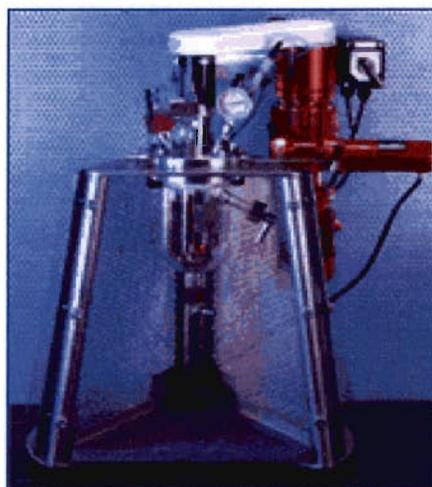


Figura 3.3. Reator Büchi utilizado nos ensaios de polimerização de etileno e propileno

3.5.2 Ensaio catalítico na polimerização de estireno e de metacrilato de metila

Os ensaios catalíticos na polimerização do estireno e do metacrilato de metila foram realizados segundo procedimentos descritos na literatura¹²⁻¹⁴. Os reagentes

metacrilato de metila e estireno foram tratados com cloreto de cálcio anidro, seguido de tratamento com hidreto de cálcio e destilação à pressão reduzida, já o tolueno foi tratado como descrito no item 3.2.

Os ensaios com estireno e metacrilato de metila foram realizados em tubos de Schlenk, adicionando-se, sob atmosfera inerte, o catalisador, o solvente, no caso tolueno, o monômero (estireno ou MMA) e, após alguns minutos de agitação, o co-catalisador (MAO, BuLi, MeLi) quando utilizado. O sistema foi mantido sob agitação, a uma determinada temperatura pelo período de tempo previamente estipulado, adicionando-se, em seguida etanol acidificado com HCl (10% v). Observou-se evolução de gás e formação de um pó branco. A mistura obtida foi filtrada e o resíduo sólido lavado com etanol. Os polímeros formados foram extraídos desse resíduo com tolueno e secos em dessecador sob vácuo por 4 h. Foram realizados ensaios sem catalisador e sem co-catalisador nas mesmas condições de temperatura e quantidades de solvente e de estireno para verificar se havia autopolimerização do estireno. As condições experimentais e os resultados obtidos nos ensaios com MMA e estireno são apresentados no capítulo Resultados e Discussão.

3.6 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS

Os polímeros obtidos nas reações de polimerização catalisadas pelos compostos organolantanídeos foram caracterizados pelas técnicas descritas a seguir.

3.6.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros vibracionais na região do infravermelho das amostras de polímeros em pastilhas de KBr foram registrados num aparelho BOMEM FTIR-MB102. Nas tabelas referentes aos dados dos espectros de infravermelho, as abreviaturas: s, m, w, sh, br significam respectivamente, forte, médio, fraco, ombro e largo.

3.6.2 Ressonância magnética nuclear de ^{13}C

Espectros de RMN de ^{13}C das soluções de polímero em acetona deuterada foram registrados no espectrômetro Bruker – DPX 300 MHz, utilizando TMS como referência. Nessa análise, os símbolos s, m, b significam singlete, multiplete e sinal largo respectivamente.

3.6.3 Determinação da massa molar média viscosimétrica

Foram determinadas massas molares médias viscosimétricas de amostras de poliestireno utilizando-se a técnica de viscosimetria capilar^{15,16}. Para estes ensaios, foram preparadas, por diluições sucessivas, a partir de uma solução-mãe de

concentração de 1,2 a 2,5 g/100 mL, cinco soluções de poliestireno em tolueno. Em um viscosímetro tipo Ostwald, da Canon Fenske modelo 50, foram feitas duas medidas de tempo de escoamento para o solvente puro e para cada uma das cinco soluções de poliestireno em tolueno, em um banho a 25° C.

3.6.4 Determinação da massa molar média ponderal por espalhamento de luz

As medidas de espalhamento de luz foram realizadas no Laboratório de Detergentes e Polímeros do Prof. Dr. Omar Abdel Monein Abou El Seoud, pelo técnico Paulo Augusto Rodrigues Pires no equipamento Sistema 4700 da Malvern de Espalhamento de Luz, operando com Laser de He/Ne de 632,8 nm e 25mW de potência, este da Spectra-Physics, modelo 127. Foram preparadas soluções de poliestireno em tolueno, através de cinco diluições a partir da solução-mãe de 2,5 g/100mL, e foram medidas as intensidades relativas de luz espalhada em função do ângulo do detector e da concentração da amostra.

3.6.5 Calorimetria exploratória diferencial e termogravimetria

As curvas DSC e TG/DTG dos polímeros foram registradas no equipamento SDTA 815e da Mettler Toledo, com a colaboração da Profa. Dra. Duclerc Fernandes Parra (IPEN) e de Eleosmar Gasparin (IPEN). As curvas TG/DTG foram registradas,

aquecendo-se cerca de 17 mg de amostra em cadinho de alumina, no intervalo temperatura desde a ambiente até 600° C, a uma taxa de 10° C/min, sob atmosfera de nitrogênio e também de ar sintético (20% vol.O₂ e 80% vol. N₂; C_nH_m ≤ 0,01 ppm/V), num fluxo de 50,0 mL/min. Foram registradas as curvas DSC do segundo aquecimento de aproximadamente 15 mg de amostra, em cadinho de alumínio, sob atmosfera de nitrogênio (50 mL/min), no intervalo de temperatura de 20 a 300° C, a uma taxa de aquecimento de 10° C/min.

3.7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Patai, S.; "The chemistry of the carbonyl group", Interscience Publishers, Nova York, 1966, p. 518.
2. Vieira, A. M. de S.; "Compostos de adição entre os brometos de lantanídeos e os ligantes óxido de tioxano e tetrametilenossulfóxido", Tese de doutorado, IQ-USP, 1975.
3. Brown, D.; Fletcher, S.; Hollah, D. G.; *J. Chem. Soc. (A)* 1968, 1889.
4. Maggin, R. E.; Manastyrskyj, S.; Dubeck, M.; *J. Am. Chem. Soc.* 1963, **85**, 672.
5. Maggin, R. E.; Manastyrskyj, S.; Dubeck, M.; *Inorg. Chem.* 1963, **2**, 904.
6. Gatti, P.M.; Oliveira, W.; *J. Alloys Compd.* 1998, **275-277**, 894.
7. Evans, W. J.; Grate, J. W.; Levan, K. R.; Bloom, I.; Peterson, T. T.; Doedens, R. J.; Zhang, H.; Atwood, J. L.; *Inorg. Chem.* 1986, **25**, 3614.

8. Lyle, S. J.; Rahman, Md. M; *Talanta* 1963, 257.
9. Ohlwheiler, O. A.; “Química Analítica Quantitativa”, 3ª edição, Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 1985.
10. Paulino, I. S.; “Polimerização de etileno com zirconoceno-MAO suportado em peneiras moleculares”, Dissertação de mestrado, UNICAMP, 1999.
11. Paulino, I. S.; “Polimerização de etileno com catalisadores Ziegler-Natta à base de ferro”, Tese de doutorado, UNICAMP, 2003.
12. Yuan, F.; Shen, Q.; Sun, J.; *J. Organomet. Chem.* 1997, 538, 241.
13. Mao, L.; Shen, Q.; Sun, J.; *J. Organomet. Chem.* 1998, 566, 9.
14. Ferreira Jr., L. C.; Costa, A. S.; Guimarães, P. I. C.; Maria, L. C. D. S.; *Polymer* 2002, 43, 3857.
15. Shoemaker, D. P.; Garland, C. W.; Nibler, J. W.; “Experiments in Physical Chemistry”, 5ª ed., McGraw Hill, Nova York, 1989, p. 371.
16. Sime, P. J.; “Physical Chemistry – Methods, Techniques and Experiments”, Saunders College, Philadelphia, 1990, p. 522.

4 Resultados e Discussão

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS

4.1.1 Análise elementar

Os resultados das determinações de %Ln e %Br dos sais de partida, os brometos de lantanídeos anidros, são apresentados na tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Resultados de %Ln e %Br dos sais de partida

Sal	%Ln _{exp}	%Ln _{calc}	%Br _{exp}	%Br _{calc}
PrBr₃				
1 ^a / 2 ^a . síntese	36,78 / 36,81	37,02	63,24 / 63,32	62,97
YbBr₃				
1 ^a / 2 ^a síntese	42,23 / 41,78	41,92	58,36 / 58,45	58,07

Os resultados de %Ln e %Br aproximam-se mais dos valores calculados para os sais anidros do que para os sais hidratados. A diferença entre os valores calculados para sais hidratados e para os sais anidros é de pelo menos 4%, considerando, por exemplo, os monohidratos (PrBr₃.H₂O: %Pr = 35,34 e % Br = 60,13 e para YbBr₃.H₂O: %Yb = 40,17 e %Br = 55,64). A diferença máxima obtida entre os valores

experimentais e os calculados foi menor do que 1,0%. Considerados anidros, os sais foram utilizados na obtenção dos compostos organolantanídeos.

Os resultados das determinações de %Ln e %Br dos compostos organolantanídeos são apresentados na tabela 4.2. Não foram apresentados os resultados das análises de %C e %H, pois estes não foram reprodutíveis e estavam muito abaixo do resultado esperado, provavelmente devido à degradação dos compostos frente ao oxigênio ou à umidade até o momento da análise. Notou-se que os compostos degradam ao ar em poucos segundos formando um gel esbranquiçado.

Tabela 4.2 - Resultados de %Ln e %Br dos compostos organolantanídeos

composto	%Ln _{exp}	%Ln _{calc}	%Br _{exp}	%Br _{calc}
PrBrCp ₂ (THF) ₂	28,23	28,45	16,01	16,13
YbBrCp ₂ (THF) ₂	32,00	32,81	15,45	15,15
PrBrCp* ₂ THF	24,83	25,01	14,36	14,18
YbBrCp* ₂ THF	29,26	29,05	13,79	13,41

Os compostos contendo Cp, foram obtidos com 2 moléculas de THF. De acordo com Maggin *et al.*¹, compostos semelhantes contendo cloreto, LnCp₂Cl, foram obtidos sem THF, após sublimação sob vácuo, porém não se observou sublimação, ao se submeter os compostos contendo Cp, a aquecimento sob pressão reduzida.

Os compostos contendo Cp*, ânion mais volumoso que o ciclopentadienil, comportaram apenas uma molécula de THF na esfera de coordenação, de acordo com as análises realizadas. Como mostrado por Evans e Foster², em compostos organolantanídeos contendo dois grupos Cp*, o íon lantanídeo predominantemente

apresenta número de coordenação 8, mas pode haver variação no número de coordenação de 6 a 10 . A presença dos dois ligantes Cp*, cada um com número de coordenação 3, e de mais dois ligantes doadores de um par de elétrons cada geralmente leva à formação de compostos mais facilmente cristalizáveis. Essa tendência à cristalização dos compostos contendo Cp*, foi observada durante a secagem dos compostos obtidos neste trabalho, onde o íon lantanídeo apresenta número de coordenação 8, porém não se obteve um cristal adequado para determinação estrutural por difração de raios-X ao se tentar evaporar as amostras lentamente.

4.1.2 Termogravimetria

Para confirmar as fórmulas propostas a partir das determinações de %Ln e %Br, foram obtidas e analisadas as curvas TG/DTG. Conhecendo-se a perda de massa das amostras e o resíduo formado após o aquecimento, é possível determinar a massa molar do composto de partida através da estequiometria da decomposição.

Para identificar os resíduos formados pelo aquecimento dos compostos organolantanídeos, foram aquecidas amostras de 50 a 200 mg dos compostos num forno elétrico, ao ar, aplicando-se o mesmo programa de aquecimento utilizado no registro das curvas TG/DTG (10° C/min). Determinou-se a %Ln dos resíduos, por titulação complexométrica com EDTA e os resultados são apresentados na tabela 4.3.

Tabela 4.3. Determinação da %Ln, por titulação complexométrica com EDTA, dos resíduos do aquecimento dos compostos organolantanídeos ao ar

composto de partida	$m_{\text{amostra}}(\text{g})$	$m_{\text{resíduo}}(\text{g})$	$\Delta m (\%)$	Resíduo formado	%Ln _{exp}	%Ln _{calc}
PrBrCp ₂ (THF) ₂	0,0528	0,0200	-62	Pr ₆ O ₁₁	82,42	82,77
YbBrCp ₂ (THF) ₂	0,0579	0,0203	-65	Yb ₂ O ₃	87,01	87,82
PrBrCp* ₂ THF	0,2036	0,0814	-60	Pr ₂ O ₂ CO ₃	75,98	75,39
YbBrCp* ₂ THF	0,2087	0,0730	-65	Yb ₂ O ₂ CO ₃	77,32	78,99

Os resíduos formados com o aquecimento de compostos de lantanídeos dependem da composição da amostra, das condições de aquecimento e da atmosfera empregada. Geralmente, compostos contendo ligantes orgânicos e haletos decompõem-se com aquecimento sob atmosfera de ar formando óxidos ou outros derivados contendo oxigênio, como oxicarbonatos ou oxihaleto³. De acordo, com a tabela 4.3, os compostos contendo Cp decompõem-se formando óxidos de lantanídeos e os que contêm Cp*, formando oxicarbonatos. Os valores de perda de massa observados estão próximos aos esperados para essas decomposições (tabela 4.4).

Nos casos aqui estudados, a formação do resíduo óxido ou oxicarbonato parece estar relacionada à presença do ligante Cp ou Cp*. Popa e Kakihana⁴ estudaram a decomposição térmica de complexos de praseodímio com ácido cítrico e observaram a formação do mesmo óxido, Pr₆O₁₁, como produto final da decomposição a 1000° C, e a formação de Pr₂O₂CO₃ como espécie intermediária durante o processo de decomposição. A presença do ligante Cp* mais volumoso parece então retardar o processo final de decomposição que leva à formação do óxido.

Nos estudos termogravimétricos, foram considerados os resíduos apontados nos estudos acima discutidos. As curvas TG/DTG são apresentadas nas figuras 4.1 e 4.2 e os dados da termogravimetria na tabela 4.4.

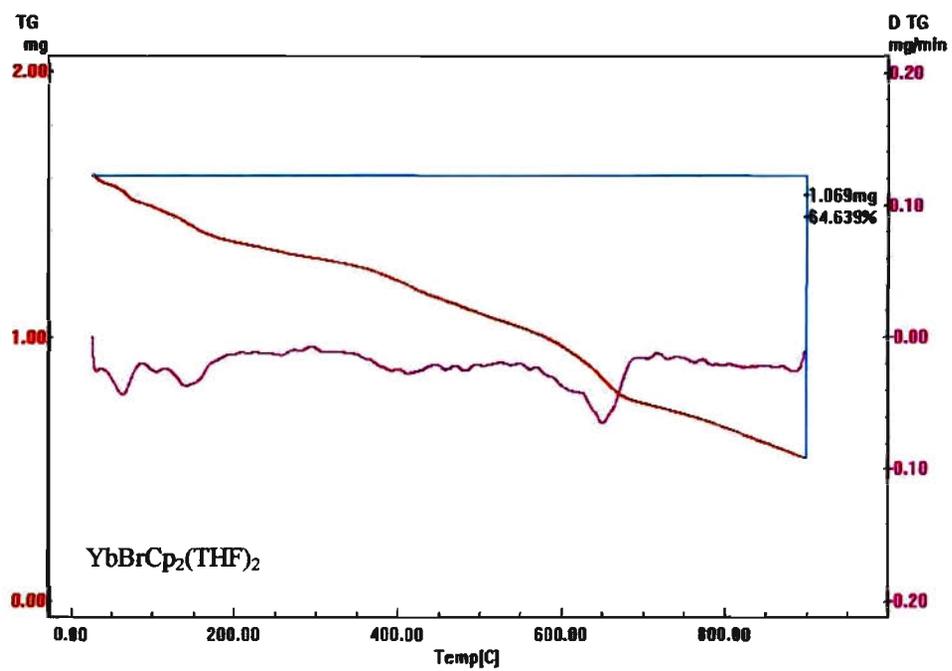
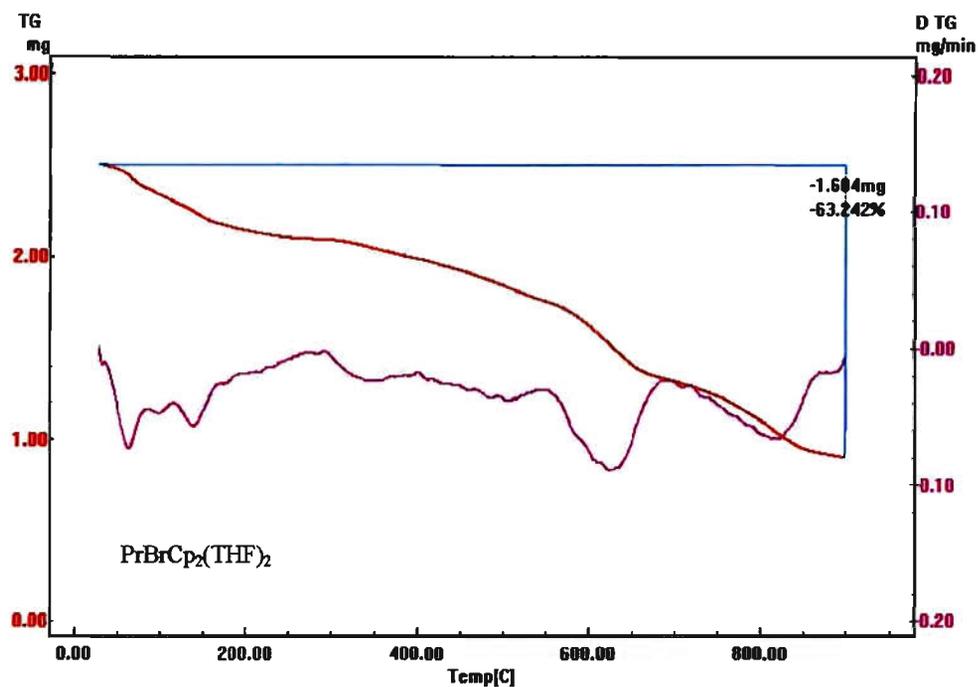


Figura 4.1. Curvas TG/DTG dos compostos organolantanídeos contendo Cp

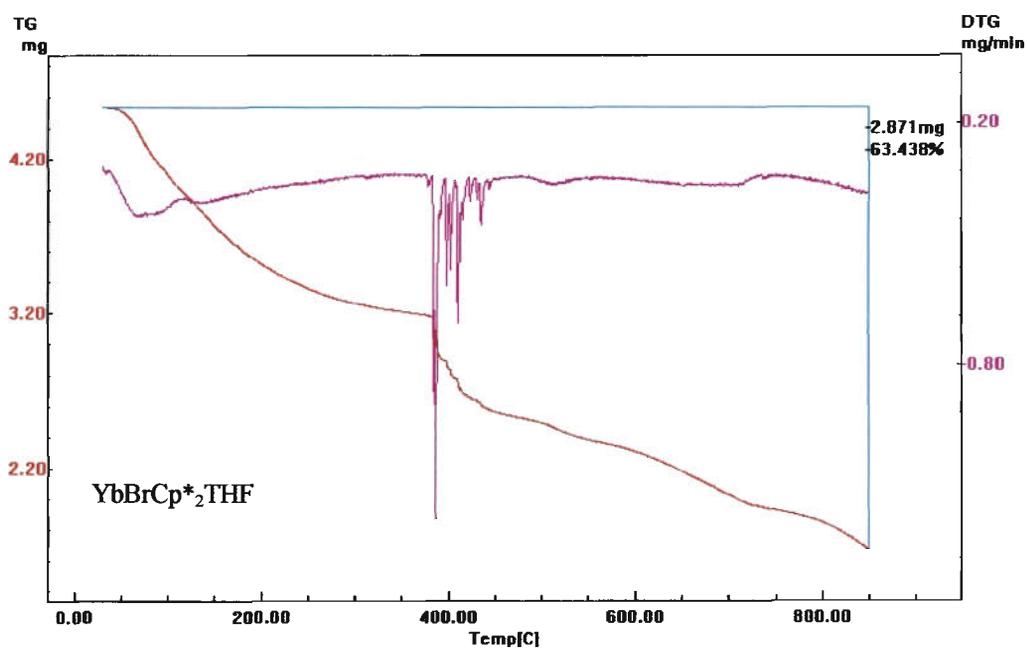
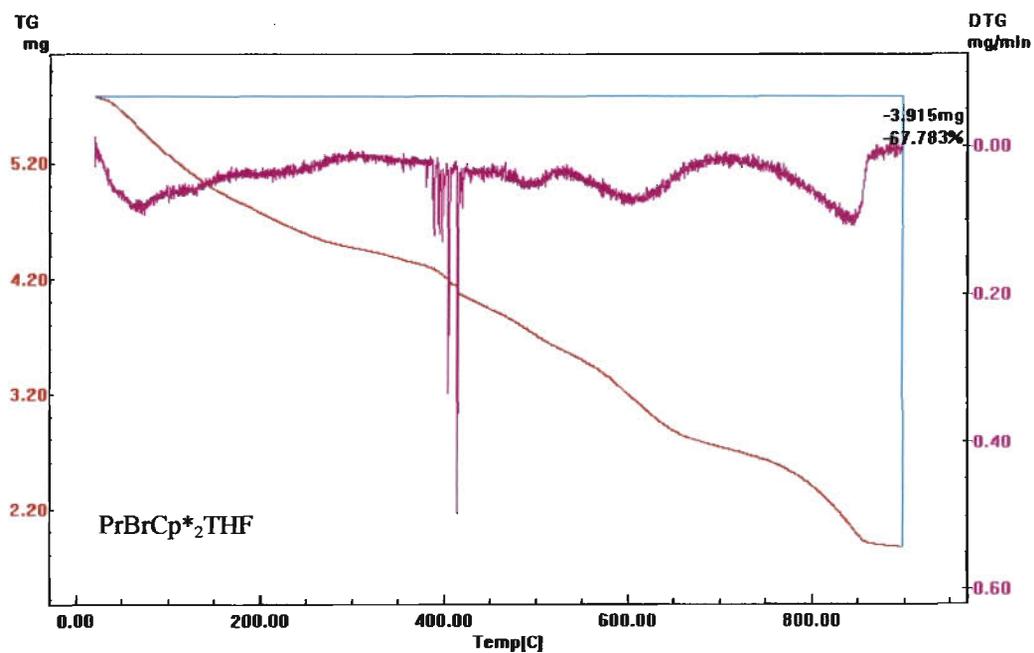


Figura 4.2. Curvas TG/DTG dos compostos organolantanídeos contendo Cp*

Tabela 4.4 - Resultados da termogravimetria dos compostos organolantanídeos

Composto	m(mg)	Δm (mg)	Δm (%)	Resíduo	MM _{TG*}	MM _{calc*}
PrBrCp ₂ (THF) ₂	2,536	-1,604	-63,24	Pr ₆ O ₁₁	463	495
YbBrCp ₂ (THF) ₂	1,654	-1,069	-64,64	Yb ₂ O ₃	557	527
PrBrCp* ₂ THF	5,776	-3,915	-57,78	Pr ₂ O ₂ CO ₃	580	563
YbBrCp* ₂ THF	4,526	-2,871	-63,44	Yb ₂ O ₂ CO ₃	600	596

* em g/mol

As curvas TG/DTG dos compostos (figuras 4.1 e 4.2) indicam que há perda de massa desde a temperatura ambiente, comprovando a sensibilidade dos mesmos frente ao oxigênio do ar. Curvas TG/DTG de formato semelhante, com perdas de massa pouco definidas já foram observadas para compostos organolantanídeos em trabalhos do grupo^{5,6}. Conforme constatado nos ensaios de aquecimento estático, até 900° C, os compostos contendo Cp decompõem-se formando óxido e os compostos contendo Cp*, formando oxicarbonatos. A decomposição completa desse último formando óxido deve ocorrer a temperaturas mais elevadas em função da maior estabilidade conferida ao íon Ln(III) pelo ânion Cp*, mais volumoso.

Observa-se na tabela 4.4 que os valores das massas molares calculados pelos dados da TG aproximam-se dos valores esperados em função das fórmulas propostas pela análise elementar da %Ln e da % Br.

4.1.3 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros IR dos compostos LnBrCp₂(THF)₂, Ln = Pr e Yb, em pastilhas de KBr e com correção da linha base são apresentados na figura 4.3. As frequências

observadas nesses espectros, atribuídas segundo os trabalhos de Nakamoto⁷ e Watt e Gillow⁸, são apresentadas na tabela 4.5.

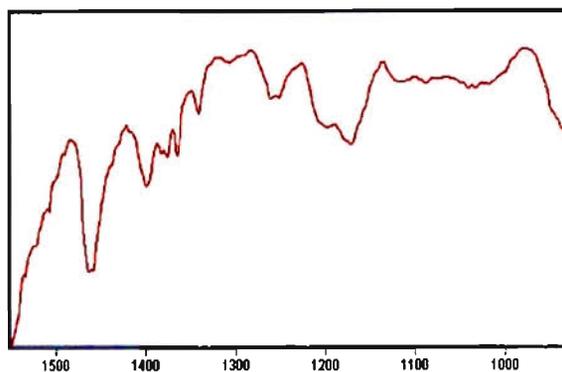
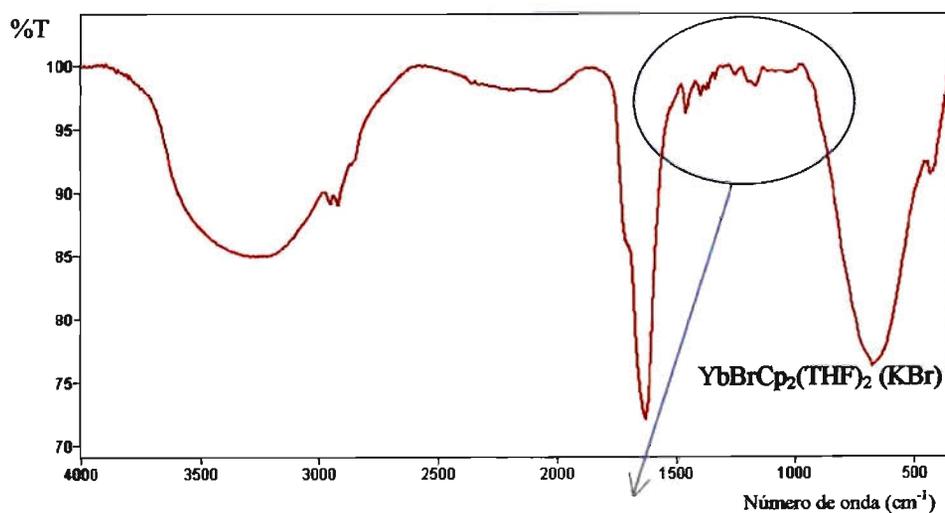
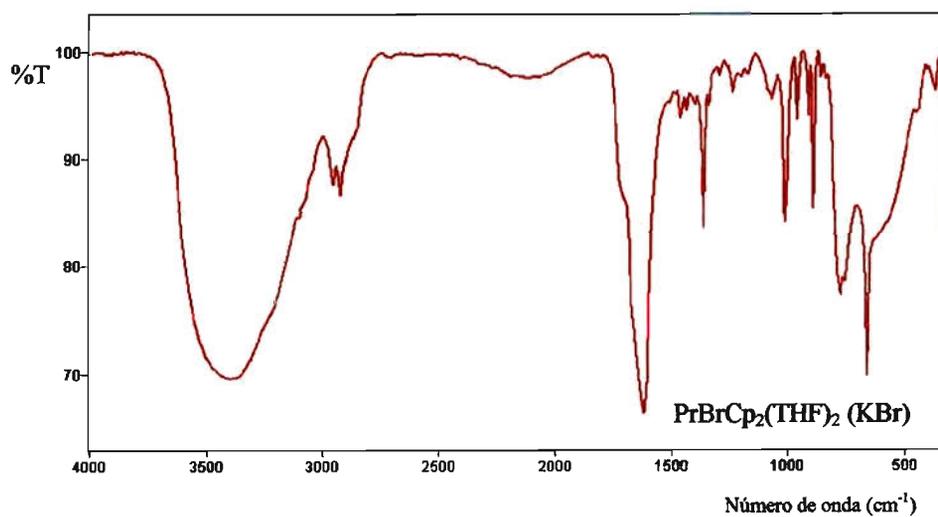


Figura 4.3. Espectros na região do infravermelho dos compostos contendo Cp

Tabela 4.5. Frequências (cm^{-1}) observadas no IR para os compostos $\text{LnBrCp}_2(\text{THF})_2$

$\text{PrBrCp}_2(\text{THF})_2$	$\text{YbBrCp}_2(\text{THF})_2$	Atribuição
3500 (br)	3500 (br)	$\nu(\text{O-H}) \text{H}_2\text{O}$
2958 (m)	2964 (m)	$\nu(\text{C-H})\text{Cp}$
2959 (m)	2928 (m)	$\nu(\text{C-H})\text{Cp}$
1629 (vs)	1630 (vs)	$\delta(\text{O-H})\text{H}_2\text{O}$
1465 (w)	1465 (w)	$\nu(\text{C-C})\text{Cp}$
1088-1073 (w)	1085-1071 (w)	$\nu(\text{C-C})\text{Cp}$
1011 (m)	1018 (w)	$\delta(\text{C-H})\text{Cp}$
890 (m) – 777 (m)	892 (sh) – 768 (sh)	$\pi(\text{C-H})\text{Cp}$

As bandas que aparecem em 3500 cm^{-1} e em 1630 cm^{-1} foram atribuídas aos modos vibracionais $\nu(\text{O-H})$ e $\delta(\text{O-H})$ da água. Tanto os compostos analisados como o KBr, sal utilizado no preparo da amostra (pastilha) para o registro do espectro, possuem tendência a absorver água. Portanto, essas bandas se devem provavelmente à umidade absorvida durante a preparação da pastilha e registro do espectro. Devido a esta sensibilidade os espectros IR dos compostos organolantanídeos de Pr(III) e Yb(III) não apresentam a similaridade que, usualmente se observa em tais espectros de complexos contendo diferentes lantanídeos. Bandas típicas de THF foram observadas em 2962 cm^{-1} (coincidente com $\nu(\text{C-H}) \text{Cp}$), 2870, 1373, 1340, 1300, 1245, 1203, 1177, 727, 664 e 586 cm^{-1} , atribuídas segundo o trabalho de Watt e Gillow⁸.

O grupo ciclopentadienil livre apresenta uma simetria D_{5h} , pentagonal planar, apresentando 4 modos vibracionais ativos no IR (figura 6a). Quando se coordena através de uma ligação σ -centrada, apresenta uma simetria C_{5v} , pirâmide pentagonal,

apresentando 7 modos vibracionais ativos no IR (figura 6b), ocorrendo, portanto, um aumento no número de bandas IR ativas⁷.

A atribuição das frequências observadas, segundo Nakamoto⁷ para o grupo Cp, indicou que os compostos $\text{LnBrCp}_2(\text{THF})_2$ apresentam ligação σ -centrada entre o grupo Cp e o íon lantanídeo(III) e que também o THF está coordenado⁸.

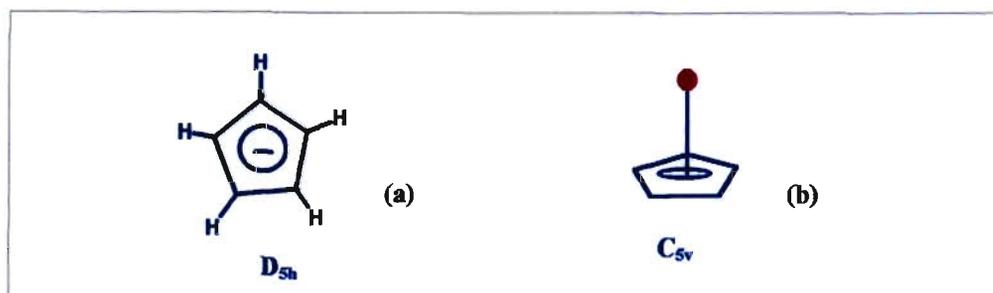


Figura 4.4. Simetrias do grupo ciclopentadienil: a) livre e b) quando coordenado por uma ligação σ - centrada

Os espectros dos compostos contendo pentametilciclopentadienil são apresentados na figura 4.5. As atribuições das principais frequências observadas nesses espectros feitas segundo os trabalhos de Nakamoto⁷, Watt e Gillow⁸, Pavia *et al.*⁹ e Bencze *et al.*¹⁰, são apresentadas na tabela 4.6.

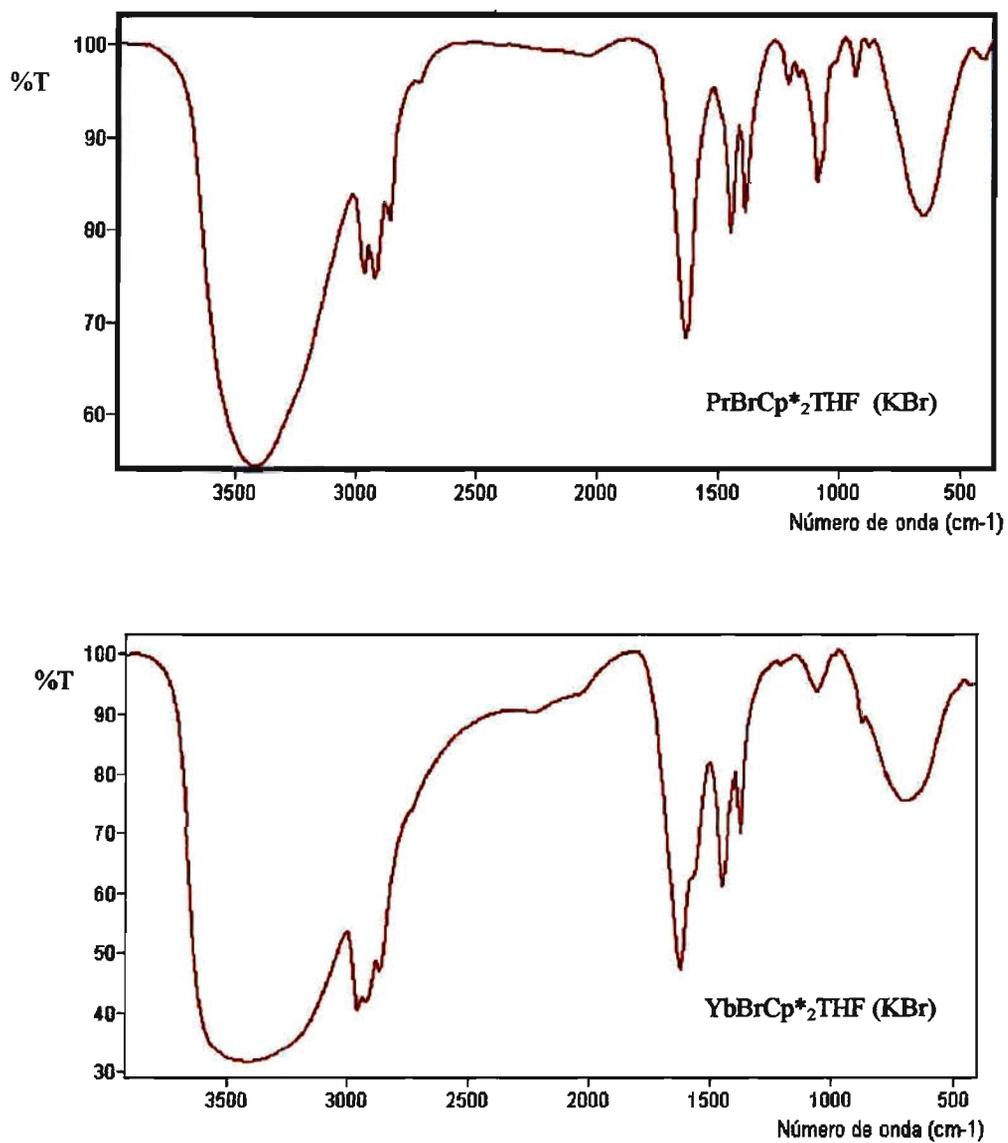


Figura 4.5. Espectros na região do infravermelho dos compostos contendo Cp*

Tabela 4.6 - Frequências (cm^{-1}) observadas no IR para os compostos $\text{LnBrCp}^*_2\text{THF}$

$\text{PrBrCp}^*_2\text{THF}$	$\text{YbBrCp}^*_2\text{THF}$	Atribuição
3416 (br, s)	3384 (br, s)	$\nu(\text{O-H}) \text{H}_2\text{O}$
2969 (m)	2956 (s)	$\nu(\text{C-H})\text{Cp}^*$
2922 (m)	2923 (s)	$\nu(\text{C-H})\text{Cp}^*$
1627 (m)	1620 (m)	$\delta(\text{O-H}) \text{H}_2\text{O}$
1445 (m)	1451 (m)	$\nu_s(\text{C-C})\text{Cp}^* + \nu_s(\text{C-CH}_3)\text{Cp}^*$
1381 (m)	1380 (m)	$\delta(\text{CH}_3)\text{Cp}^*$
661 (Br, s)	693 (br, s)	$\nu_{as}(\text{C-C})\text{Cp}^* + \nu_{as}(\text{C-CH}_3)\text{Cp}^*$

Nesses espectros também se observaram bandas cujas frequências são atribuídas a modos vibracionais da água, provavelmente devido à umidade absorvida durante a preparação da pastilha e registro do espectro.

Bandas típicas de THF foram observadas em 2962 cm^{-1} (coincidente com $\nu(\text{C-H}) \text{Cp}^*$), 2864 , 1380 , 677 cm^{-1} (coincidente com $\nu_{as}(\text{C-C})\text{Cp}^* + \nu_{as}(\text{C-CH}_3)\text{Cp}^*$), atribuídas segundo o trabalho de Watt e Gillow⁸.

De acordo com atribuição realizada, o grupo Cp^* também está ligado ao íon Ln(III) através de uma ligação σ -centrada de elevado caráter iônico, apresentando simetria C_{5v} .

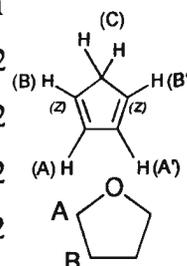
4.1.4 Ressonância magnética nuclear de ^1H

Os espectros de RMN de ^1H das soluções dos compostos $\text{PrBrCp}_2(\text{THF})_2$ e $\text{YbBrCp}_2(\text{THF})_2$ em clorofórmio deuterado, utilizando como referência interna TMS, foram registrados no equipamento AC 200 MHz e são apresentados na figura 4.6.

Os espectros mostram sinais bem pouco intensos dos hidrogênios atribuídos aos compostos organometálicos, talvez por esses serem pouco solúveis em clorofórmio e, além disso, degradarem-se parcialmente até o momento da análise, apesar de todos os cuidados tomados. Observa-se que ao final da análise o aspecto das amostras mudou de solução para mistura, contendo sólido esbranquiçado em suspensão. Há umidade no solvente deuterado, embora proveniente de ampolas recém abertas, o que provoca a degradação dos compostos. Assim, atribuíram-se os deslocamentos químicos nesses espectros, levando em consideração a possível reação dos compostos com água, conforme tabela 4.7. A reação do composto $\text{LnCp}_2\text{Br}(\text{THF})_2$ com água pode formar ciclopentadieno e um derivado de Ln contendo hidroxila e brometo.

Tabela 4.7 - Deslocamentos químicos (ppm) dos compostos $\text{LnBrCp}_2(\text{THF})_2$

$\text{PrBrCp}_2(\text{THF})_2$	$\text{YbBrCp}_2(\text{THF})_2$	Atribuição	Referência
7,2 (s)	7,2 (s)	CHCl_3	11
6,50 (m), 6,44 (m)	6,51 (s), 6,41 (s)	H(A) e H(B) de CpH	12
3,68 (m)	3,68 (b)	H(A) de THF	12
2,92 (s) 2,82 (s)	2,92 (s)	H(C) de CpH	12
1,79 (m)	1,80 (b)	H(B) de THF	12
1,51 (s)	1,20 (b) 0,80 (b)	H_2O	11



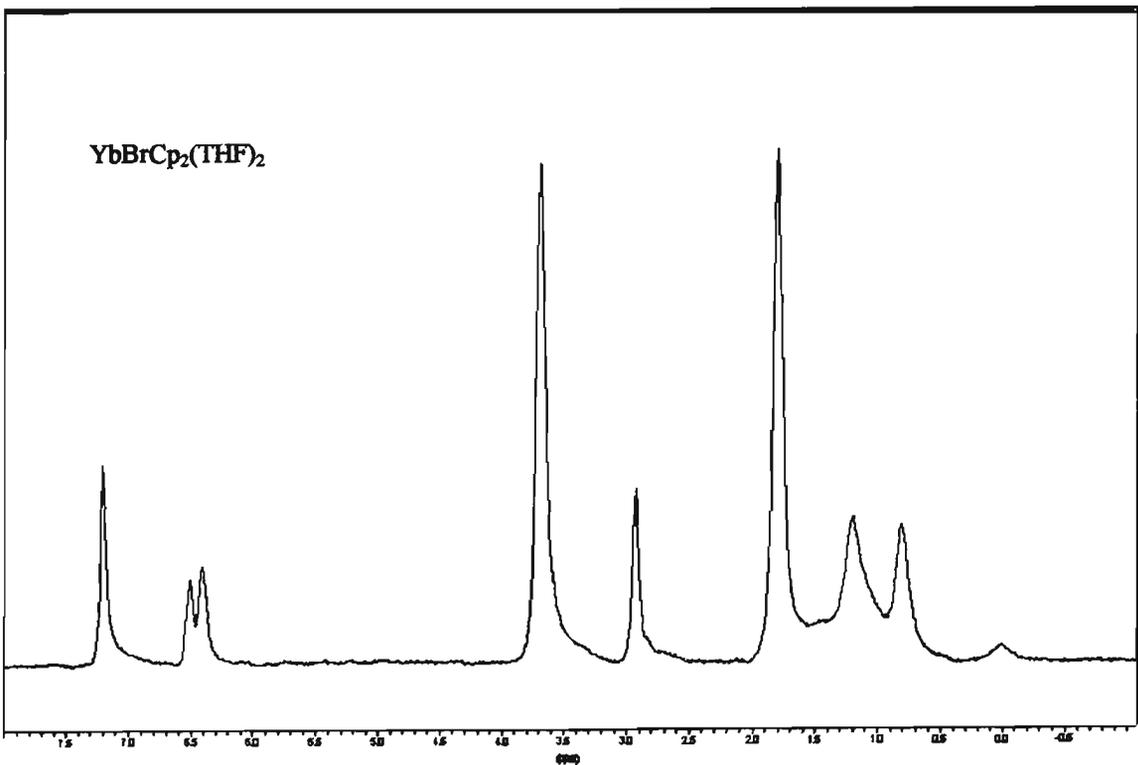
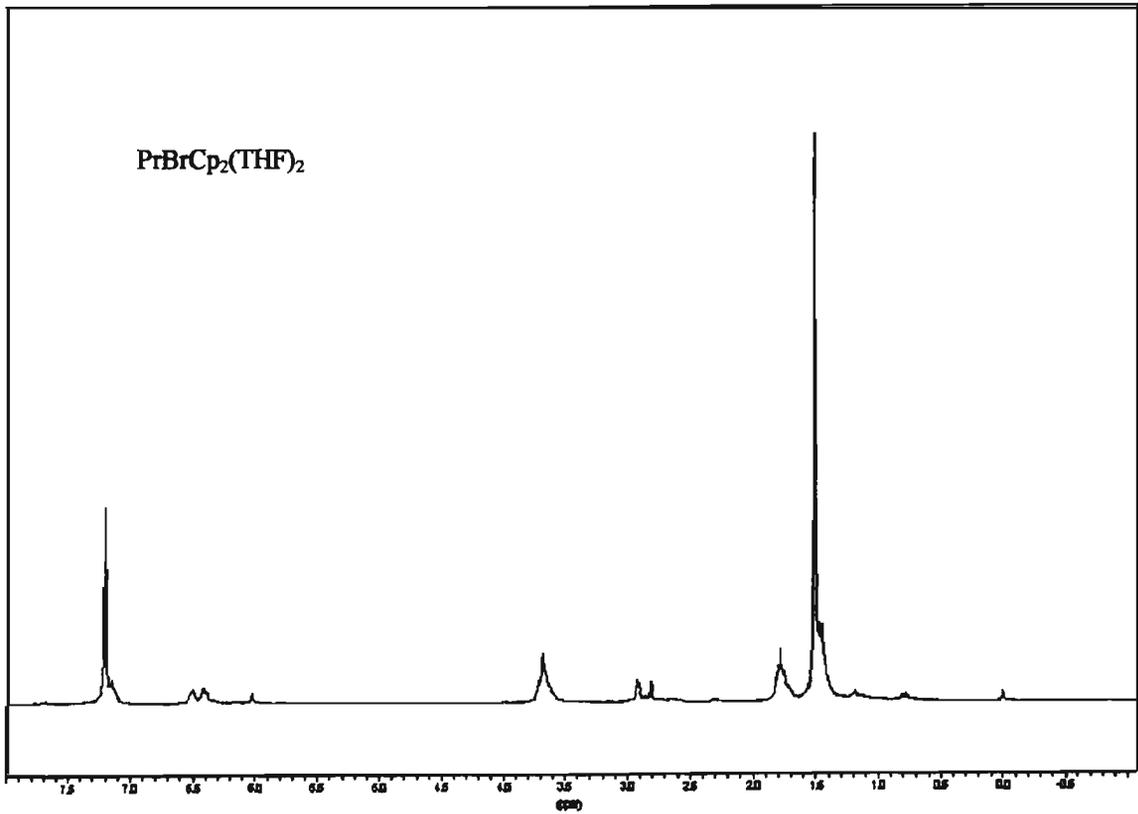


Figura 4.6. Espectros de RMN de ^1H dos compostos $\text{LnBrCp}_2(\text{THF})_2$

No espectro do composto $\text{PrBrCp}_2(\text{THF})_2$, observa-se um sinal bem pouco intenso em 6,0 ppm, que pode se tratar de deslocamento químico de hidrogênios do ânion Cp, uma vez que na literatura, os sinais dos hidrogênios do ânion Cp são encontrados nessa região^{13,14}. Por exemplo, o sinal dos ^1H do Cp no composto, $[\text{LuCp}_2(\text{CH}_2)_3\text{H}(\text{THF})]_2$ aparece em 5,75 ppm¹³ e dependendo da maneira como o anel Cp está coordenado podem ser observados desdobramentos do sinal¹⁴. No caso dos compostos aqui estudados, espera-se uma ligação do Cp com o íon Ln(III) pelo centro do anel (ligação σ -centrada) de acordo com os espectros na região do infravermelho. Assim, o único sinal observado em 6,0 ppm pode ser do ânion Cp, coordenado ao íon Ln pelo centro do anel. O espectro do composto de Yb não apresentou este sinal, provavelmente devido à degradação completa até o momento da análise, lembrando que as amostras ao término da análise apresentavam uma leve turbidez, o que comprova a degradação. Deslocamentos químicos de hidrogênios de THF também foram observados nesses espectros.

Os espectros RMN de ^1H das soluções dos compostos $\text{LnBrCp}^*_2\text{THF}$ em acetona deuterada foram registrados no equipamento AC 200MHz, utilizando TMS como referência e são apresentados na figura 4.7. A tabela 4.8 apresenta os deslocamentos químicos observados e atribuição, considerando a presença de água e a possível formação de pentametilciclopentadieno como produto da reação dos compostos com água.

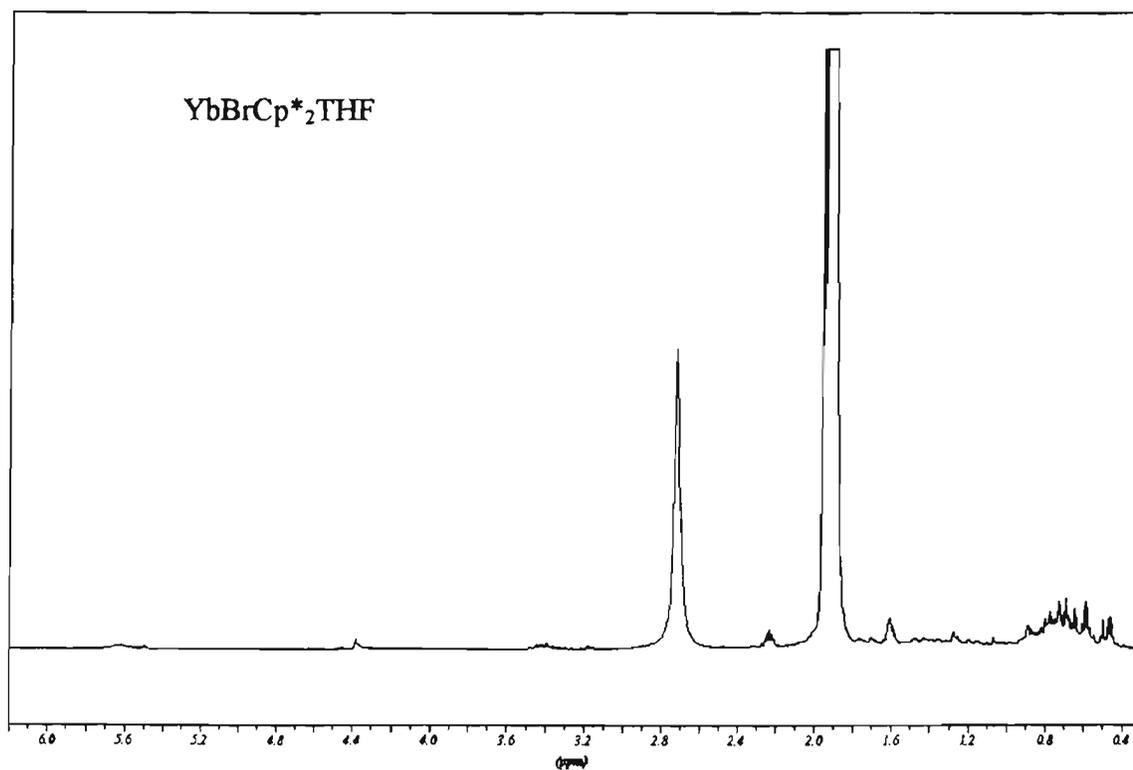
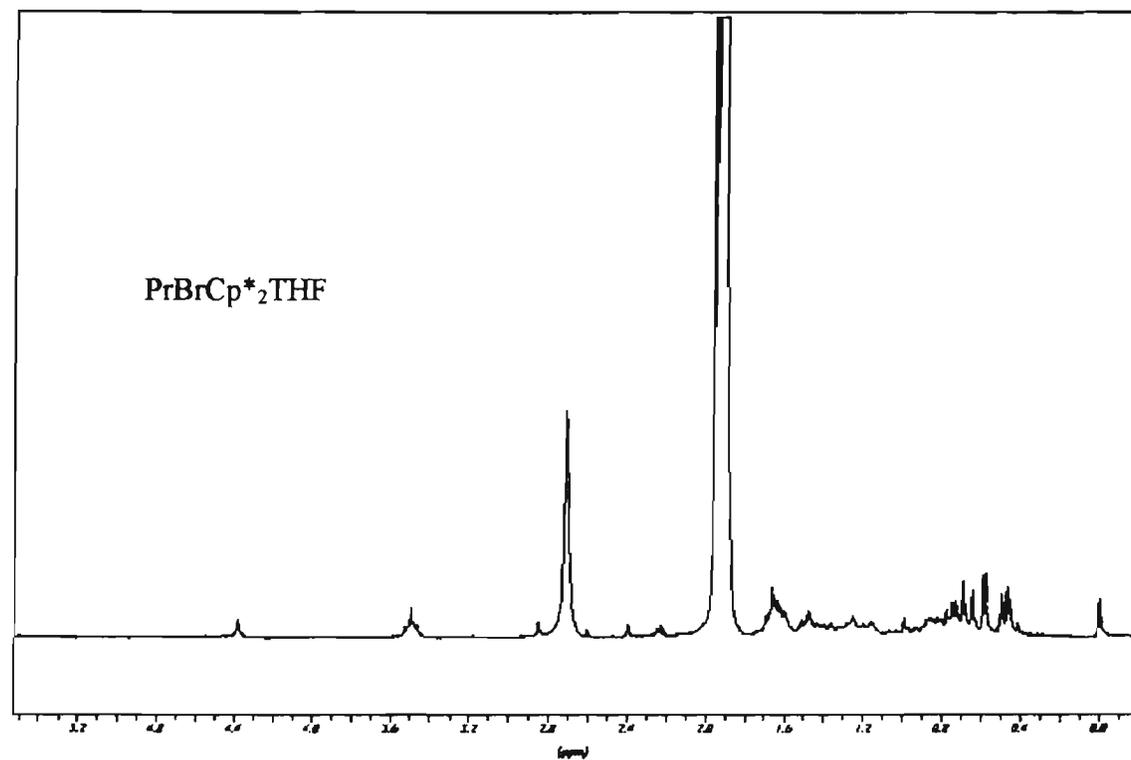


Figura 4.7. Espectros de RMN de ¹H dos compostos LnBrCp*₂THF

Tabela 4.8 - Deslocamentos químicos (ppm) dos compostos LnBrCp*₂THF

PrBrCp* ₂ THF	YbBrCp* ₂ THF	atribuição	Referência
3,45 (m)	3,50 (m)	H(A) de THF	11
2,72 (s)	2,72 (s)	H ₂ O	12
2,40 (m) a 1,0 (m)	2,25 a 1,0 (m)	Cp* /Cp*H	11
1,62 (m)	1,65 (m)	H(B) de THF	11



Os espectros desses compostos também apresentam sinais bem pouco intensos, com muitos sinais na região de hidrogênios de Cp*. Evans¹⁵ observou nos espectros de compostos do tipo LnClCp*₂THF, um padrão complexo de 9 sinais nesta região compreendida entre 1,0 e 2,2 ppm aproximadamente. Provavelmente alguns sinais observados nesta região devem-se a produtos de degradação, como o pentametilciclopentadieno que apresenta 3 sinais em cerca de 2,4, 1,9 e 1,8 ppm¹² e a presença de água foi confirmada pela presença do sinal em 2,8 ppm¹¹. Nesse caso, também se nota a degradação das amostras após o término das análises. Foram observados multipletos referentes a prótons do THF¹² em 3,6-3,7 ppm e em 1,4-1,7 ppm nos espectros dos dois compostos. Na região de 1 a 0 ppm aparecem muitos sinais pouco intensos, provavelmente causados pela presença de graxa de silicone¹⁶. Durante a síntese dos compostos não foi utilizada graxa de silicone na vidraria, uma vez que as torneiras utilizadas eram de teflon e as rolhas, de borracha. Porém, especificamente na preparação das soluções das amostras desses compostos, foi utilizado um balão de 20 mL com torneira de vidro na qual se utiliza graxa para vedação para o trabalho em vácuo.

Embora não tenha sido possível se determinar a estrutura dos compostos sintetizados por difração de raios-X, a caracterização efetuada juntamente com o conhecimento da estrutura molecular¹⁵ do composto YCp^*_2ClTHF , permite propor uma distribuição dos ligantes ao redor do íon $Ln(III)$ como a apresentada na figura 4.8.

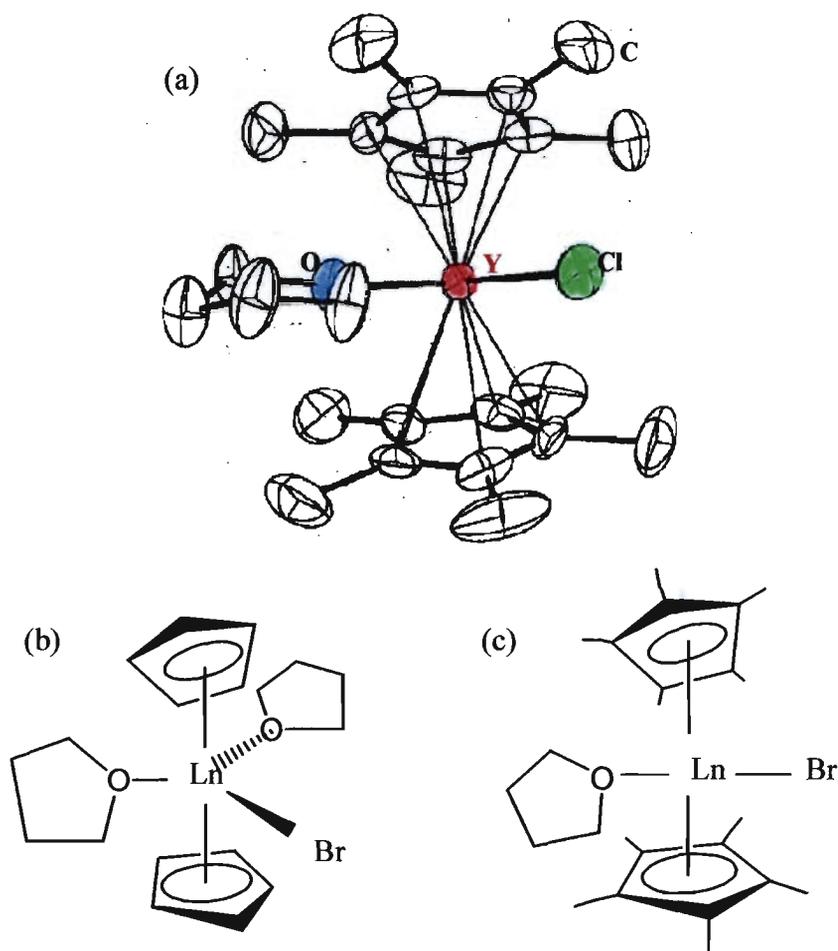


Figura 4.8. Estruturas do composto (a) YCp^*_2THF e propostas para os compostos (b) $LnBrCp_2(THF)_2$ e (c) $LnBrCp^*_2THF$

Depois de sintetizados e caracterizados, os compostos foram utilizados nos ensaios catalíticos de polimerização.

4.2 ENSAIOS CATALÍTICOS NA POLIMERIZAÇÃO DO ETILENO

Os ensaios catalíticos iniciais com etileno e propileno foram realizados nas condições experimentais apresentadas na tabela 4.9.

Tabela 4.9 - Ensaios catalíticos na polimerização de etileno e propileno

Exp.	Composto	Co-catalisador	Relação molar Al/Ln	Olefina	P (bar)	T (° C)
1	PrBrCp* ₂ THF	MAO	500	etileno	3	70
2	PrBrCp* ₂ THF	MAO	1000	etileno	3	70
3	PrBrCp* ₂ THF	MAO	2000	etileno	5	70
4	YbBrCp* ₂ THF	MAO	1000	etileno	3	30
5	PrBrCp ₂ (THF) ₂	MAO	2000	etileno	3	50
6	YbBrCp ₂ (THF) ₂	MAO	2000	etileno	3	70
7	PrBrCp ₂ (THF) ₂	AlEt ₃	100	etileno	3	50
8	YbBrCp ₂ (THF) ₂	AlEt ₃	100	etileno	3	50
9	PrBrCp* ₂ THF	AlEt ₃	100	etileno	3	50
10	YbBrCp* ₂ THF	AlMe ₃	100	etileno	3	50
11	PrBrCp* ₂ THF	MAO	1000	propileno	3	70
12	YbBrCp* ₂ THF	MAO	1000	propileno	3	50

Após 3 h de reação, não havia sido observada formação de polímero nem consumo de etileno ou propileno. Com a adição de etanol para interromper possíveis reações de polimerização provoca-se a destruição dos co-catalisadores MAO, TMA e TEA, formando gás metano ou etano e hidróxido de alumínio¹⁷. Observou-se, ao se

adicionar etanol, o desprendimento de gás e formação de um sólido branco gelatinoso que após secagem tornou-se um pó branco fino.

Os resíduos sólidos obtidos foram secos em estufa a 50° C, por 6 h e registraram-se os espectros IR dos mesmos para verificar se havia partículas de polímero. Para comparação, também foram registrados espectros dos produtos sólidos de degradação da solução dos co-catalisadores com etanol hidratado. Na figura 4.9. são apresentados espectros IR de resíduos de um ensaio de polimerização e de degradação do MAO.

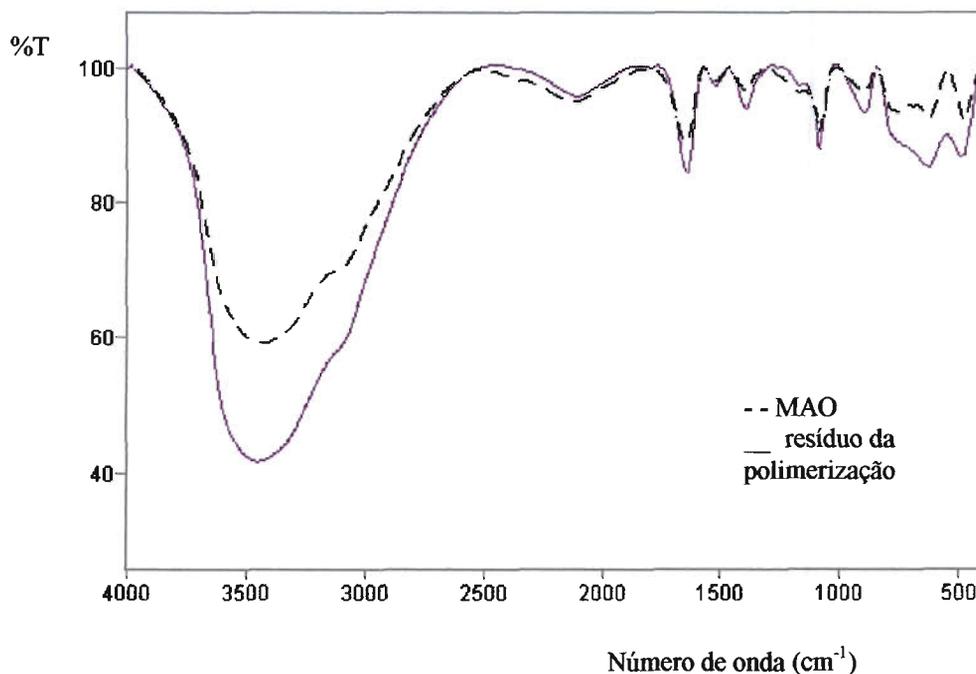


Figura 4.9. Espectros IR do resíduo de polimerização de etileno e de degradação do MAO

Observa-se que os espectros são semelhantes, o que indica se tratar do mesmo produto. A atribuição das frequências observadas está apresentada na tabela 4.10 e confirma a formação de um composto de alumínio contendo oxigênio e a presença de solvente.

Tabela 4.10 - Frequências (cm^{-1}) características observadas no IR dos resíduos da decomposição de MAO e da polimerização

Frequência	Atribuição ⁹
3500 (br)	$\nu(\text{O-H})$
1630 (m)	$\delta(\text{O-H})$
1380 (m)	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$ e $\delta_{\text{s}}(\text{CH}_2)$
1000 (w)	$\delta(\text{C-H})$
600-500 (br)	Modos vibracionais Al-O

Os ensaios catalíticos na polimerização de etileno e propileno, portanto, não produziram polímeros. A presença de THF nesses compostos a princípio poderia ser um fator responsável pela falta de atividade dos compostos. Long e Bianconi¹⁸ estudaram a polimerização de etileno catalisada por complexos do grupo III contendo o ligante tris(pirazolil)borato e concluíram que a dissociação de THF coordenado ao centro metálico é um fator de controle na etapa de iniciação da polimerização. Quando o composto $\text{TpMeY}(\text{CH}_2\text{-SiMe}_3)_2\text{THF}$ é usado como catalisador obtém-se polietileno de baixa massa molar o que indica que a presença de THF no composto não impede a formação de polietileno, mas pode promover uma competição entre THF e etileno pelo sítio catalítico, podendo influenciar na formação do polímero.

Em trabalhos anteriores do grupo, foram investigados compostos do tipo $\text{LnA}_2\text{Cp}(\text{PzA})_x$, A = brometo¹⁹, cloreto²⁰ ou metanossulfonato²¹ e LnBr_2CpL , L = pirazol ou trifetilfosfina²² (PzA = pirazinamida) ativados por MAO na polimerização de etileno e se observou atividade catalítica baixa, em média de $4,0 \text{ gPE mmolLn}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$. Embora, não se tenha estudado compostos contendo THF nesses trabalhos, nota-se que os compostos possuem ligantes neutros, até volumosos como PzA, e mesmo assim são ativos. No entanto, observa-se que eles possuem apenas um anel ciclopentadienil e mais dois ânions (haletos ou metanossulfonato). Para esclarecer se a inatividade dos compostos está relacionada à presença de THF ou à presença de dois anéis Cp, o que poderia influenciar a formação da espécie catalítica na reação com MAO por exemplo, seria necessário avaliar a atividade catalítica de compostos similares aos aqui estudados contendo apenas um anel Cp, e se possível também com compostos sem THF, o que se torna uma proposta para trabalhos futuros.

4.3 ENSAIOS CATALÍTICOS NA POLIMERIZAÇÃO DE METACRILATO DE METILA

Os ensaios catalíticos na polimerização de metacrilato de metila foram realizados nas condições experimentais apresentadas na tabela 4.11.

Tabela 4.11 - Ensaio catalítico na polimerização de metacrilato de metila

composto	Co-catalisador	T (° C)	Relação molar Al/Ln
PrBrCp ₂ (THF) ₂	MAO	70	500
YbBrCp ₂ (THF) ₂	MAO	50	500
PrBrCp* ₂ THF	MAO	70	150
YbBrCp* ₂ THF	MAO	70	150
PrBrCp ₂ (THF) ₂	BuLi	50	50
YbBrCp ₂ (THF) ₂	MeLi	50	50
PrBrCp* ₂ THF	MeLi	50	50
YbBrCp* ₂ THF	MeLi	50	50

20 μmol de composto, 2 mL de MMA e 1 mL de tolueno

Após 3 h de reação, foi adicionado etanol e observou-se a formação de um sólido branco que foi seco em estufa a 50° C por 4 h. Os espectros IR desses resíduos indicaram ausência do polímero e foram semelhantes ao exibido na figura 4.9.

Alguns compostos organolantanídeos têm apresentado atividade catalítica na polimerização de metacrilato de metila, mas nota-se que a maioria é formada de compostos já alquilados^{23,24}. A tentativa de se fazer a metilação *in situ* para gerar uma espécie cataliticamente ativa nessa reação através da reação entre os compostos organolantanídeos e o MAO não foi bem sucedida em função da não ocorrência de polimerização. Assim como na polimerização de etileno e propileno, descrita na seção anterior, observa-se a necessidade de estudar os mesmos sistemas propostos para melhor compreensão da falta de atividade catalítica desses sistemas.

4.4 ENSAIOS CATALÍTICOS NA POLIMERIZAÇÃO DE ESTIRENO

As condições em que foram realizados os ensaios catalíticos iniciais das reações de polimerização de estireno, bem como os resultados obtidos são apresentados na tabela 4.12.

Tabela 4.12 - Ensaios catalíticos iniciais na polimerização de estireno

Catalisador	Relação Al/Ln	T (°C)	conversão (%) em 4 h de reação	Atividade (kgPS molLn ⁻¹ h ⁻¹)
PrBrCp ₂ (THF) ₂	500	70	6,3	1,9
YbBrCp ₂ (THF) ₂	500	50	0,4	0,1
PrBrCp* ₂ THF	150	70	6,9	2,1
YbBrCp* ₂ THF	150	70	0,01	0,3

Co-catalisador: MAO Número de mols de catalisador: de 15 a 20 μmol. Tempo de reação: 4 h. Volume de estireno: 2 mL. Volume de tolueno: 1 mL

Os sólidos obtidos foram filtrados após interrupção da reação com etanol. Registraram-se espectros na região do infravermelho desses sólidos. A atribuição das frequências observadas é apresentada na tabela 4.13 e um espectro típico na figura 4.10. Os resultados indicaram a presença de mistura de poliestireno e de produto de degradação de MAO.

Tabela 4.13 - Frequências (cm^{-1}) características observadas no IR dos resíduos da polimerização de estireno

Frequência	Atribuição ^{7,9,25}
3480 (s, br)	$\nu(\text{O-H})$
3080-3028 (m)	$\nu(\text{C-H})$ aromático
2920-2854 (m)	$\nu(\text{C-H})$ alifático
1644 (s)	$\delta(\text{O-H}) \text{H}_2\text{O}$
1492-1456 (m)	$\delta(\text{C-H})$ alifático
756 (s)	$\gamma(\text{C-H})$ 5H
692 (s)	$\gamma(\text{C-H})$ CH_2
600-500 (s)	Modos vibracionais Al-O

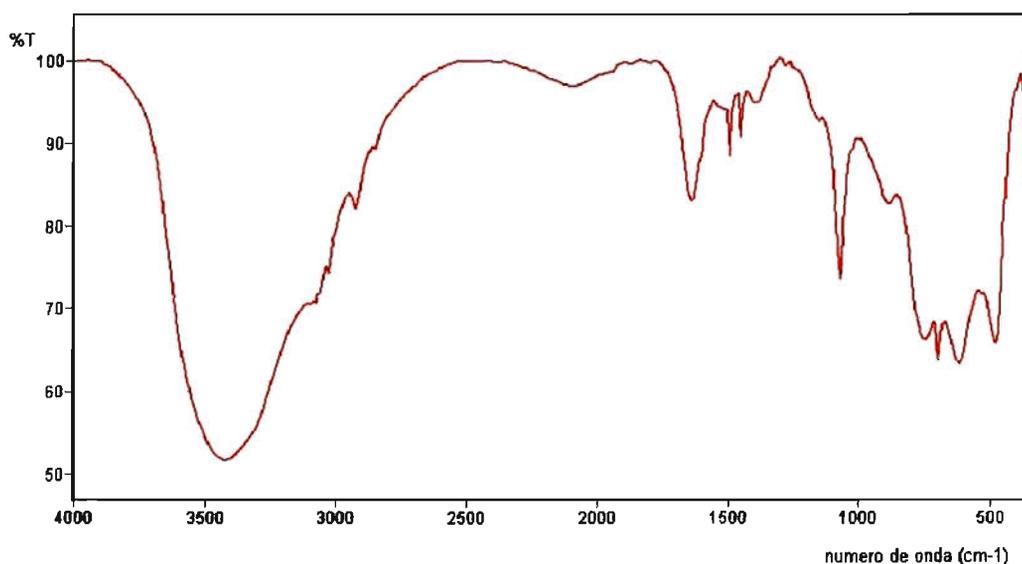


Figura 4.10. Espectro IR do resíduo da polimerização de estireno

À mistura de poliestireno e resíduo de MAO, foi adicionado tolueno e extraiu-se o polímero nesse solvente. Um espectro IR típico do poliestireno obtido após a extração é apresentado na figura 4.11 e a atribuição das frequências, na tabela 4.14.

Nos espectros obtidos, estão ausentes bandas cujas frequências são atribuídas a poliestireno cristalino, como a de 566 cm^{-1} e a que ocorre em 1222 cm^{-1} , associada com longas seqüências da cadeia em conformação zigue-zague, indicando que os polímeros obtidos são provavelmente amorfos²⁶. Segundo o trabalho de Nyquist *et al.*²⁷, o espectro obtido é semelhante ao de poliestireno atático, polímero amorfo.

Nos ensaios iniciais da polimerização do estireno, observou-se a polimerização e assim, foram realizados mais ensaios para avaliar os efeitos dos fatores temperatura, relação molar e íon lantanídeo.

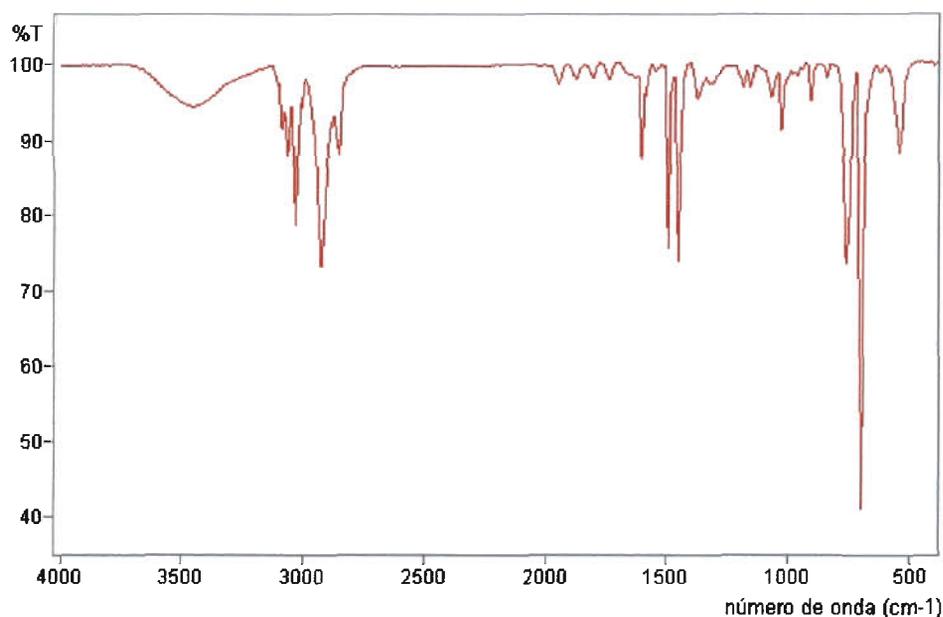


Figura 4.11. Espectro IR do poliestireno

Tabela 4.14 - Frequências (cm^{-1}) observadas no espectro IR do poliestireno

Frequência	Atribuição ^{7,25}
3450 (m)	$\nu(\text{O-H}) \text{ H}_2\text{O}$
3081-3029 (m)	$\nu(\text{C-H})$ aromático
2920-2855 (m)	$\nu(\text{C-H})$ alifático
1636 (sh)	$\delta(\text{O-H}) \text{ H}_2\text{O}$
1600-1580 (m)	$\nu(\text{C=C})$ aromático
1495-1446 (s)	$\delta(\text{C-H})$ alifático
760 (s)	$\gamma(\text{C-H})$ 5H
691 (vs)	$\gamma(\text{C-H})$ CH_2
540 (m)	Deformação do anel fora do plano

4.4.1 Ensaios com $\text{PrBrCp}^*_2\text{THF}$

De acordo com os ensaios iniciais (tabela 4.12), entre os compostos do tipo $\text{LnBrCp}^*_2\text{THF}$, o derivado de praseodímio apresentou maior atividade catalítica, nas mesmas condições experimentais, que o respectivo composto de itérbio. Portanto, para avaliar a influência de temperatura e da relação molar Al/Ln , escolheu-se o composto $\text{PrBrCp}^*_2\text{THF}$. Os dados dos experimentos e os resultados são apresentados na tabela 4.15.

Tabela 4.15 - Dados do experimento com PrBrCp*₂THF

		-	+
Fatores:	1: Temperatura (° C)	50	80
	2: Relação molar Al/Pr	100	200
Resposta:	Conversão em 4 h de reação (%)		
Ensaio	1	2	Resposta
1	-	-	1,50
2	+	-	2,48
3	-	+	3,85
4	+	+	8,16

20 μmol de PrBrCp*THF; t = 4 h; v estireno = v tolueno = 2 mL

Observa-se que o experimento realizado a temperatura maior e utilizando maior relação Al/Pr é o que forneceu maior conversão. Esses resultados podem ser visualizados na figura 4.12. Elevando-se a temperatura, aumenta-se a atividade catalítica, porém este efeito é mais pronunciado quando se utiliza relação molar Al/Pr de 200.

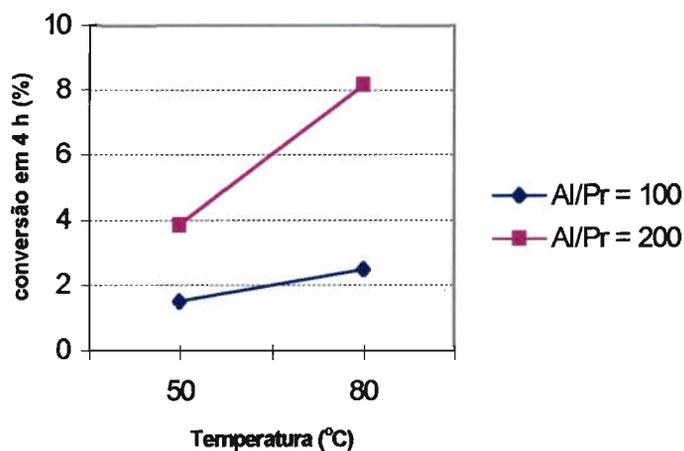


Figura 4.12. Variação da conversão (%) com temperatura e relação molar Al/Pr

Foram realizados ensaios onde não se utilizou composto organolantanídeo, não se utilizou MAO, ou nenhum dos dois para fins comparativos. Nesses ensaios, nas condições de tempo, temperatura e quantidades de estireno e tolueno previamente estabelecidas, não foi observada polimerização, indicando que o sistema formado por composto organolantanídeo/MAO é ativo nessa reação. Os polímeros obtidos nos ensaios catalíticos iniciais e nos experimentos seguintes apresentaram espectros na região do infravermelho semelhantes ao apresentado na figura 4.11. Foi também registrado o espectro de RMN de ^{13}C da solução do polímero obtido no ensaio de maior conversão, em acetona- d_6 , apresentado na figura 4.13.

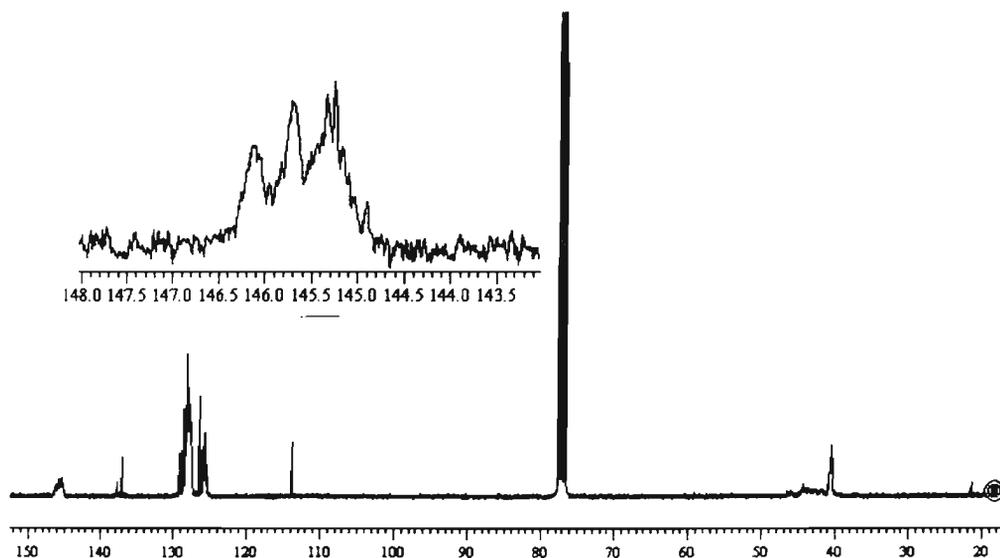


Figura 4.13. Espectro de RMN de ^{13}C do poliestireno

A RMN de ^{13}C é um bom método para a análise da estereorregularidade de poliestireno, apesar da atribuição correta dos picos depender da estatística adotada para a polimerização. Os deslocamentos químicos do carbono aromático C1 não são muito sensíveis à estrutura configuracional da cadeia polimérica, pois em polímeros isotáticos e sindiotáticos, o sinal do C1 em 145-146 ppm, é um singlete e difere em apenas 1 ppm nos espectros desses polímeros, o que dificulta diferenciá-los. Porém, poliestirenos atáticos apresentam um multiplete na região do C1, em 145-146 ppm^{28,29}. O multiplete observado no espectro do poliestireno é característico de poliestireno atático e a ausência de taticidade indica que o polímero é produzido de sítios não estereoespecíficos. Sistemas catalíticos à base de compostos organolantanídeos contendo diversos tipos de ligantes, também não apresentaram estereoespecificidade na polimerização de estireno, não havendo na literatura, descrição de poliestireno sindiotático obtido com compostos organolantanídeos²⁴.

4.4.2 Ensaios com $\text{LnBrCp}_2(\text{THF})_2$

Os ensaios com os compostos $\text{LnBrCp}_2(\text{THF})_2$ foram realizados para avaliar a influência de três fatores, em dois níveis: íon lantanídeo (começo e fim da série), temperatura e relação molar Al/Ln. As condições experimentais e os resultados são apresentados na tabela 4.16. Foram escolhidas as mesmas temperaturas do planejamento descrito na seção anterior e relações molares de 200 e 400, uma vez que para o sistema já descrito, relações Al/Ln maiores favoreciam a conversão.

O ensaio 6 é o que apresenta maior atividade catalítica, indicando que possivelmente, íon Pr(III), íon de maior tamanho que Yb(III), também favorece a conversão. Como mostrado na figura 4.14, que representa a variação da conversão com a temperatura e a relação molar Al/Ln, para o composto de praseodímio, o efeito da temperatura é maior quando se usa a relação molar de 200, mesma relação que forneceu maior quantidade de polímero nos ensaios com $\text{PrBrCp}^*_2\text{THF}$, e não há praticamente alteração quanto utiliza relação molar Al/Pr de 400.

Tabela 4.16 – Dados dos experimentos com $\text{LnBrCp}_2(\text{THF})_2$

Fatores:	-	+
1. íon lantanídeo:	Yb	Pr
2. relação Al/Ln:	200	400
3. temperatura:	50	80

Resposta 1: conversão de estireno (%)

Exp.	1	2	3	Resposta 1
1	-	-	-	2,60
2	+	-	-	2,70
3	-	+	-	3,11
4	+	+	-	3,99
5	-	-	+	4,36
6	+	-	+	5,07
7	-	+	+	3,84
8	+	+	+	4,09

20 μmol $\text{LnBrCp}_2(\text{THF})_2$, t = 4 h, v estireno = v tolueno = 2 mL

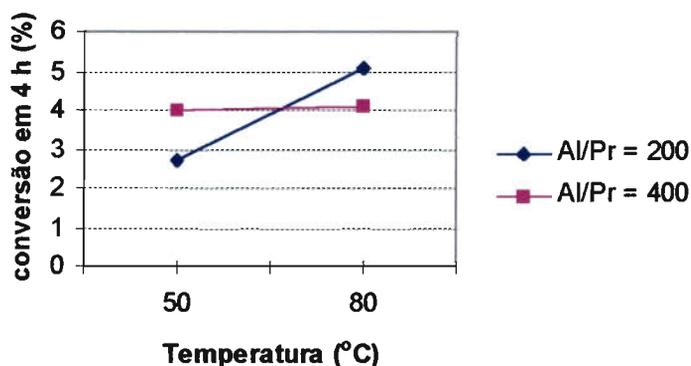


Figura 4.14. Variação da conversão com temperatura e relação molar Al/Pr para o composto $\text{PrBrCp}_2(\text{THF})_2$

Para estudar o comportamento do sistema $\text{PrBrCp}_2(\text{THF})_2/\text{MAO}$ em função do tempo, manteve-se as quantidades de solvente, olefina, catalisador e relação molar Al/Pr de 200, aumentando-se a temperatura para 90°C e interrompendo-se as reações após 0,5 h, 1,0 h, 1,5 h e 3,0 h, e resultados são apresentados na figura 4.15. Observa-se que a conversão aumenta com o passar do tempo até 1,5 h. Nessas condições, foram feitos ensaios em paralelo, sem composto organolantanídeo, deixando-se a polimerização prosseguir por 4 h, obtendo-se conversão de 0,1%.

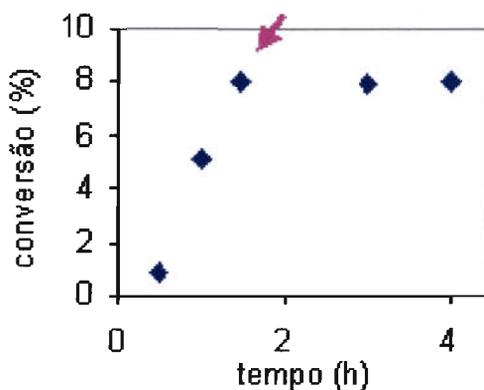


Figura 4.15. Conversão (%) em poliestireno em função do tempo

4.4.3 Determinação da massa molar média viscosimétrica

As massas molares médias de dois polímeros foram determinadas pela técnica de viscosimetria capilar. Os polímeros escolhidos foram os obtidos com os compostos de praseodímio, $\text{PrBrCp}_2(\text{THF})_2$ e $\text{PrBrCp}^*_2\text{THF}$, nas condições de maior conversão para cada um dos sistemas: temperatura de 80°C e relação molar Al/Ln de 200. Foram medidos tempos de escoamento de cinco soluções de cada polímero, porém a solução mais diluída teve tempo de escoamento idêntico ao do solvente puro e os dados dessas medidas foram descartados. Os resultados de tempos de escoamento médios das amostras são apresentados na tabela 4.17.

Tabela 4.17 – Tempos de escoamento médios das soluções dos polímeros na viscosimetria capilar

catalisador	C (g/100mL)	t(s)
$\text{PrBrCp}^*_2\text{THF}$	2,498	191
	0,6245	163
	0,4496	160,5
	0,3237	159
$\text{PrBrCp}_2(\text{THF})_2$	1,222	180
	0,7332	166,5
	0,4399	160
	0,2639	158,5

T = 25°C . Tempo de escoamento médio do tolueno puro = 155 s

Através das relações entre os tempos de escoamento médios das soluções de polímeros (t) e do solvente puro (t_0) é possível obter os valores de viscosidade relativa (1), específica (2), reduzida (3) e inerente (4)³⁰:

$$\eta_r = t/t_0 \quad (1)$$

$$\eta_{sp} = t - t_0/t_0 \quad (2)$$

$$\eta_{red} = \eta_{sp}/C \quad (3)$$

$$\eta_{ine} = \ln \eta_r / C \quad (4)$$

Representando-se em um mesmo gráfico as viscosidades reduzida e inerente em função da concentração, tem-se na concentração $c \rightarrow 0$, o valor de viscosidade intrínseca do polímero (5)³⁰:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{C} \right) = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\ln \eta_r}{C} \right) \quad (5)$$

Os gráficos de viscosidade reduzida e inerente em função da concentração dos polímeros são apresentados na figura 4.16 onde o valor médio dos coeficientes lineares das retas de cada gráfico fornece a viscosidade intrínseca dos respectivos polímeros.

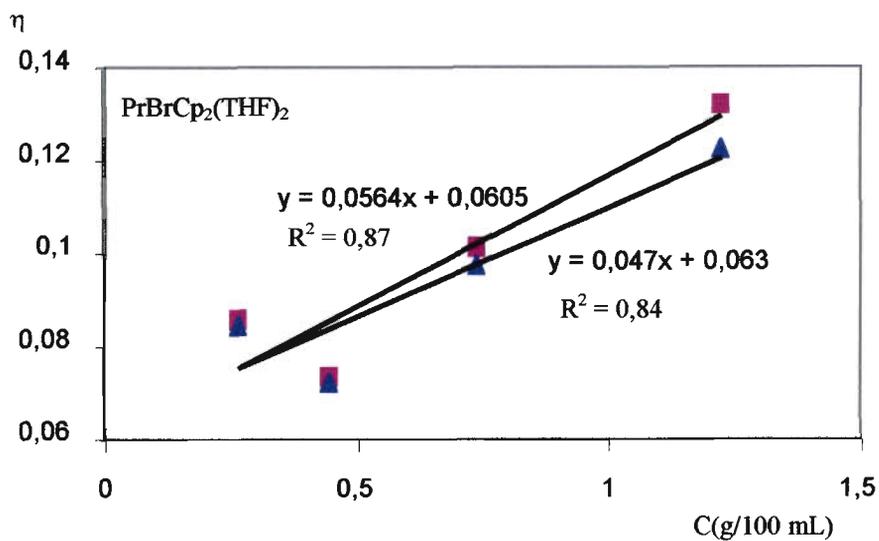
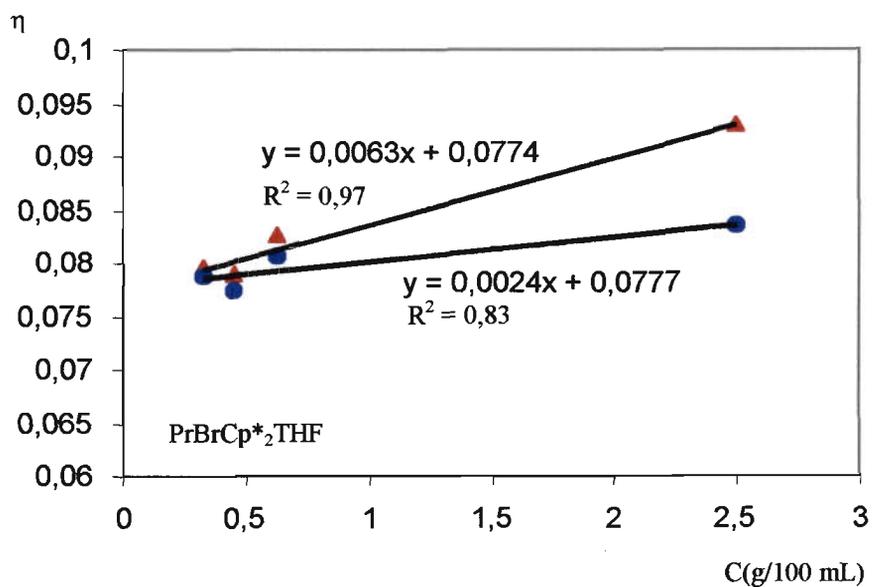


Figura 4.16. Viscosidades reduzida e inerente em função da concentração das soluções de polímero

A relação empírica entre viscosidade intrínseca $[\eta]$ e massa molar média viscosimétrica é conhecida como equação de Mark-Houwink e é dada por³¹:

$$[\eta] = K\bar{M}_v^a \quad (6)$$

onde K e a são constantes que dependem da temperatura, da configuração e constituição do polímero, da distribuição de massa molar e do solvente. A constante a está relacionada à forma da cadeia polimérica podendo adotar valor igual a zero, no caso de esfera rígida não solvatada, 0,5 para novelo não perturbado, maior que 0,5 para cadeia expandida (bom solvente) e menor que 0,5 para solvente ruim³¹.

Para muitos sistemas poliméricos, K e a estão tabelados na referência Polymer Handbook³¹ e para poliestireno atático em tolueno a 25° C, de massa molar menor que 10 kg/mol, os valores de K e a encontrados são $K = 1,0 \cdot 10^{-3}$ e $a = 0,5$. Utilizando esses valores na equação 6 juntamente com os de viscosidade intrínseca, dados pelos coeficientes lineares médios das retas de cada gráfico da figura 4.16, foram calculadas as massas molares médias viscosimétricas, conforme os dados da tabela 4.18.

Tabela 4.18 – Viscosidade intrínseca e massa molar média viscosimétrica dos polímeros

catalisador	$[\eta]$	\bar{M}_v (kg/mol)
PrBrCp* ₂ THF	0,07755	3,8
PrBrCp ₂ (THF) ₂	0,06175	6,0

Os valores de massa molar média viscosimétrica obtidos são da mesma ordem de grandeza de poliestirenos produzidos por diferentes processos, como por exemplo na polimerização radicalar utilizando cloreto de Fe(II) e EDTA associados a diferentes iniciadores onde as massas molares dos polímeros variam de 4,4 a 8,6 kg/mol³². Porém, são consideradas massas molares baixas, levando-se em conta que em alguns sistemas esses valores podem chegar de 100 a 1000 kg/mol³¹. Os processos que governam a transferência da cadeia são críticos para o controle da massa molar do polímero. Na polimerização Ziegler-Natta de olefinas, a terminação de cadeia por eliminação- β com transferência de hidreto ou alquil ao metal é a responsável pelo controle da massa molar³³.

4.4.4 Ensaio sem tolueno

Em um trabalho do grupo de organolantanídeos³⁴, observou-se que a quantidade de tolueno utilizada na polimerização influenciava a conversão, aumentando-a com a diminuição da quantidade de solvente. Para investigar este efeito nos sistemas aqui estudados, foram realizados ensaios sem tolueno, nas condições experimentais apresentadas na tabela 4.19, bem como os resultados obtidos.

Tabela 4.19 – Ensaio catalíticos na ausência de tolueno

catalisador	m _{polímero} (g)	conversão (%) em 1,5 h	Atividade (KgPS molLn ⁻¹ h ⁻¹)
PrBrCp ₂ (THF) ₂ /MAO	0,2427	13,35	8,09
PrBrCp* ₂ THF/MAO	0,4726	26,00	15,8
MAO	0,2546	14,00	8,48
-	0,0967	5,32	-

20μmol de Pr; T = 90° C; 2 mL de estireno; Al/Pr = 200.

Observa-se que nessas condições, há a autopolimerização de estireno. No ensaio com MAO, há maior conversão do que no ensaio sem catalisadores, porém igual à observada quando se utiliza PrBrCp₂(THF)₂/MAO. Este resultado nos sugere que nesse sistema, a atividade catalítica é do metilaluminoxano, presente em excesso no meio reacional, uma vez que compostos de alumínio podem iniciar a polimerização catiônica de estireno, esse deve ser o processo de polimerização dominante neste caso. Com o sistema PrBrCp*₂THF/MAO, a conversão obtida foi praticamente duas vezes maior do que a de MAO, indicando que o composto organolantanídeo participa do processo catalítico, podendo o MAO também contribuir para a conversão.

4.4.5 Determinação da massa molar média ponderal por espalhamento de luz

As massas molares médias ponderais foram determinadas por espalhamento de luz dos polímeros produzidos pelos sistemas MAO, PrBrCp₂(THF)₂/MAO e PrBrCp*₂THF/MAO nos ensaios sem tolueno (seção 4.4.4). Dados obtidos de intensidade relativa de luz espalhada em função do ângulo e das concentrações das amostras são apresentadas nas tabelas 4.20, 4.21 e 4.22.

Tabela 4.20 – Dados de espalhamento de luz para poliestireno produzido com PrBrCp₂(THF)₂/MAO

$\theta \backslash C(g/L)$	0,455	0,91	1,82	2,5	3,64
50,0	0,0185	0,0185	0,0196	0,0195	0,0208
60,0	0,0178	0,0196	0,0196	0,0198	0,021
70,0	0,0183	0,0200	0,0197	0,0203	0,0214
80,0	0,0187	0,0203	0,0204	0,0206	0,0221
90,0	0,0175	0,0175	0,0196	0,0207	0,0222
100,0	0,0211	0,0208	0,0206	0,0217	0,0229
110,0	0,0192	0,0196	0,0208	0,0221	0,0232
120,0	0,0189	0,0196	0,0206	0,0214	0,0228
130,0	0,019	0,0201	0,0208	0,0217	0,0229

Tabela 4.21 – Dados de espalhamento de luz para poliestireno produzido com PrBrCp*₂THF/MAO

$\theta \backslash C(\text{g/L})$	0,896	1,79	2,69	7,16	8,96
50,0	0,0245	0,0256	0,0269	0,0317	0,0334
60,0	0,0263	0,0259	0,0273	0,0322	0,0339
70,0	0,0255	0,0265	0,0278	0,0324	0,0349
80,0	0,0276	0,0272	0,0292	0,0338	0,0355
90,0	0,027	0,0266	0,0281	0,0332	0,0356
100,0	0,0271	0,0269	0,0296	0,0337	0,0361
110,0	0,0281	0,0261	0,0298	0,0336	0,0363
120,0	0,0269	0,0275	0,0286	0,0336	0,0364
130,0	0,0265	0,0272	0,0295	0,0353	0,0371

Tabela 4.22 – Dados de espalhamento de luz para poliestireno produzido com MAO

$\theta \backslash C(\text{g/L})$	0,595	1,19	2,38	4,16	5,95
50,0	0,0183	0,018	0,0187	0,0205	0,0236
60,0	0,0189	0,0181	0,0191	0,0205	0,0241
70,0	0,019	0,0184	0,0194	0,0209	0,0246
80,0	0,0209	0,0195	0,0200	0,0215	0,025
90,0	0,0179	0,0187	0,0196	0,0209	0,0242
100,0	0,0187	0,0199	0,0206	0,0221	0,0257
110,0	0,0194	0,0202	0,021	0,0223	0,026
120,0	0,0191	0,0201	0,0208	0,0223	0,026
130,0	0,0196	0,0204	0,0205	0,0223	0,0258

A análise desses dados pode ser feita através da representação dos mesmos em gráficos de Zimm²⁹, que representam Kc/R_θ em função de $[kc + \text{sen}^2(\theta/2)]$ onde k é uma constante arbitrária, apresentados nas figuras 4.17 e 4.18.

O gráfico de Zimm²⁹ fornece na intercessão do eixo y o inverso da massa molar média ponderal dos polímeros, que por sua vez está relacionada com a intensidade relativa de luz espalhada, o ângulo do detector em relação ao eixo fonte de luz – amostra e a concentração da mesma, através das equações abaixo, onde $R_\theta =$ constante de espalhamento de Rayleigh, $c =$ concentração das soluções de polímeros, $M =$ massa molar média ponderal (\bar{M}_w), $K =$ constante óptica, $P_\theta =$ fator forma, $A_2 =$ segundo coeficiente virial, $d =$ distância entre amostra e detector, $dn/dc =$ incremento do índice de refração, $N_A =$ constante de Avogadro, $n_0 =$ índice de refração do solvente, $I_s/I_0 =$ intensidade relativa da luz espalhada, $\lambda =$ comprimento de onda e $R_g =$ raio de giração.

$$\frac{Kc}{R_\theta} = \frac{1}{MP} + 2A_2c \quad (7)$$

$$K = \frac{4\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2}{N_A \lambda^4} \quad (8)$$

$$P_\theta = 1 - \frac{16\pi^2 n_0^2 R_g^2}{3\lambda^2} \text{sen}^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (9)$$

$$R_g = \frac{d^2}{\text{sen}^2 \theta} \frac{I_s}{I_0} \quad (10)$$

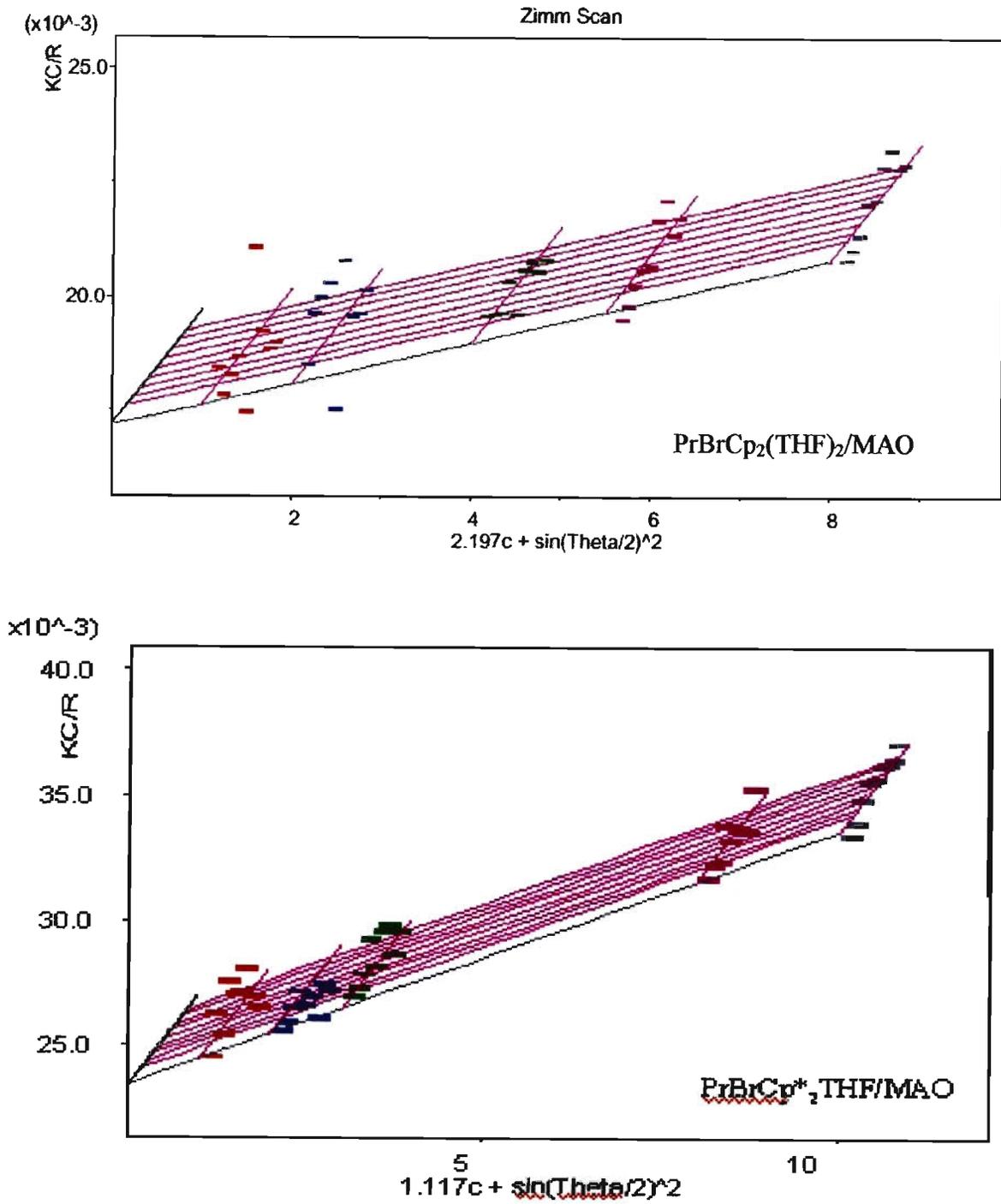


Figura 4.17. Gráficos de Zimm do poliestireno produzido nos ensaios sem tolueno com os compostos organolantanídeos

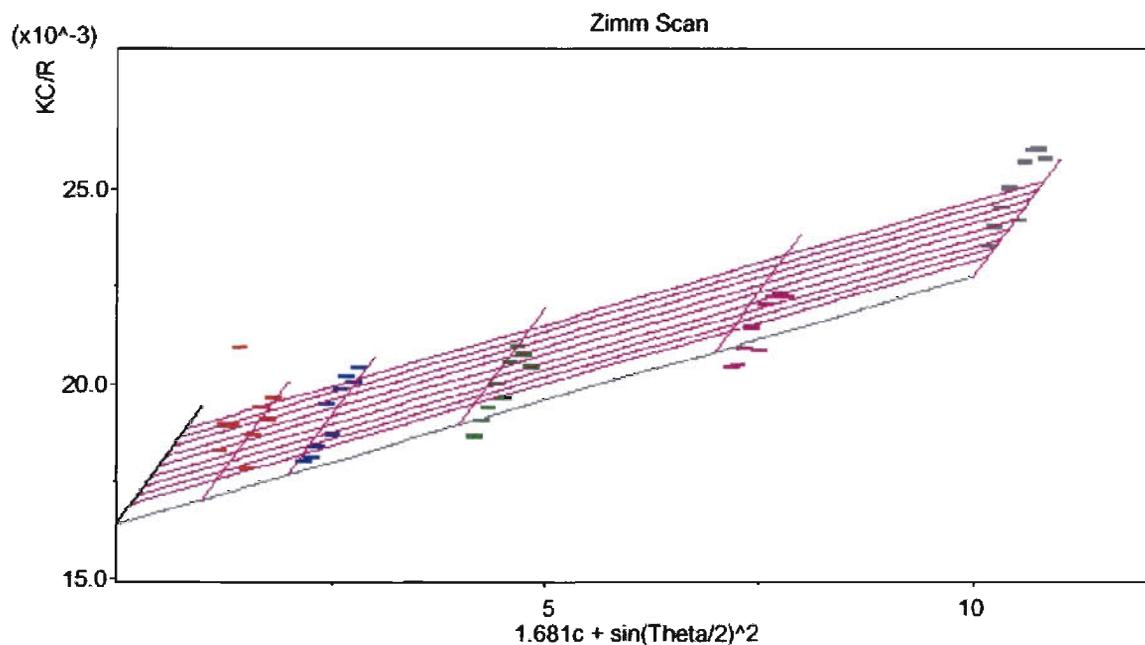


Figura 4.18. Gráfico de Zimm do poliestireno produzido no ensaio sem tolueno com MAO

Na tabela 4.23 são apresentadas as massas molares médias ponderais dos polímeros obtidas através dos gráficos de Zimm.

Tabela 4.23 – Massa molar média ponderal dos polímeros

Sistema catalítico	Conversão em 1,5 h (%)	M_w (kg/mol)
PrBrCp* ₂ THF /MAO	26,00	43
PrBrCp ₂ (THF) ₂ /MAO	13,35	58
MAO	14,00	61

Polimerização descrita na seção 4.4.4

As massas molares médias ponderais dos polímeros produzidos nos ensaios de mesma conversão (13,35 e 14,00 %) são muito próximas, o que pode indicar que se o processo de polimerização deve ser o mesmo nos dois casos, envolvendo o MAO. O polímero produzido no ensaio de 26,00% de conversão, com $\text{PrBrCp}^*_2\text{THF}_2/\text{MAO}$ possui massa molar menor, indicando que o processo de polimerização é diferente dos outros sistemas, havendo uma provável contribuição do composto organolantanídeo na polimerização.

4.4.6 Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial

Foram registradas curvas TG/DTG de algumas amostras de polímeros, aquecidas sob atmosfera de ar sintético e/ou de nitrogênio. As condições em que foram produzidos os polímeros e as figuras correspondentes às curvas TG/DTG são apresentadas na tabela 4.24.

Tabela 4.24 – Amostras de poliestireno analisadas por TG/DTG

catalisador	solvente	T (° C)	Atmosfera empregada no registro das curvas	Fig.
MAO	-	90	ar sintético/N ₂	4.19
$\text{PrBrCp}_2(\text{THF})_2/\text{MAO}$	-	90	ar sintético/N ₂	4.20
$\text{PrBrCp}^*_2\text{THF}/\text{MAO}$	-	90	*/N ₂	4.21
$\text{PrBrCp}_2(\text{THF})_2/\text{MAO}$	tolueno	80	ar sintético/*	4.22
$\text{PrBrCp}^*_2\text{THF}/\text{MAO}$	tolueno	80	*/N ₂	4.23

Relação Al/Ln = 200. * análise não realizada por falta de amostra

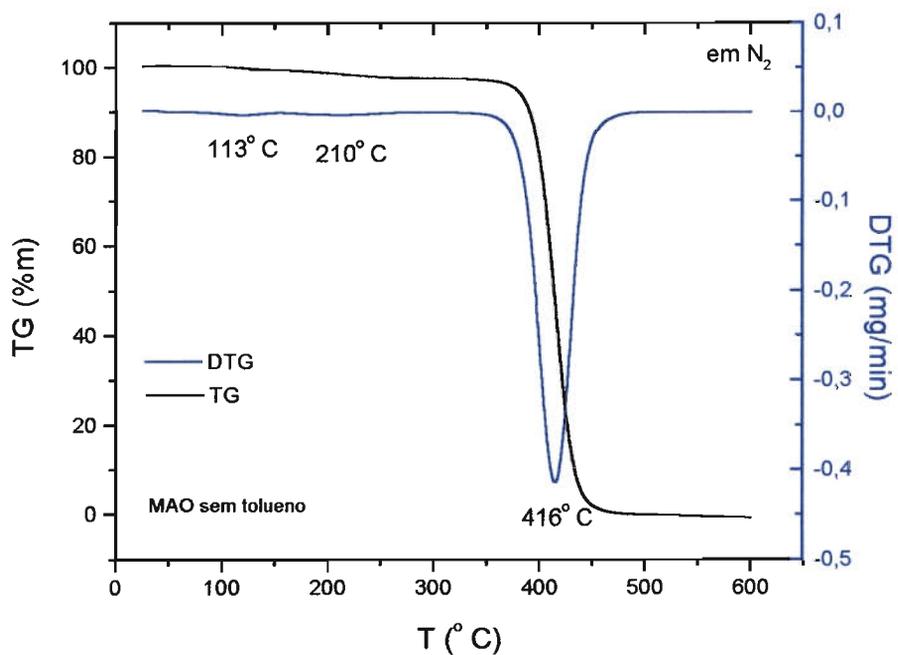
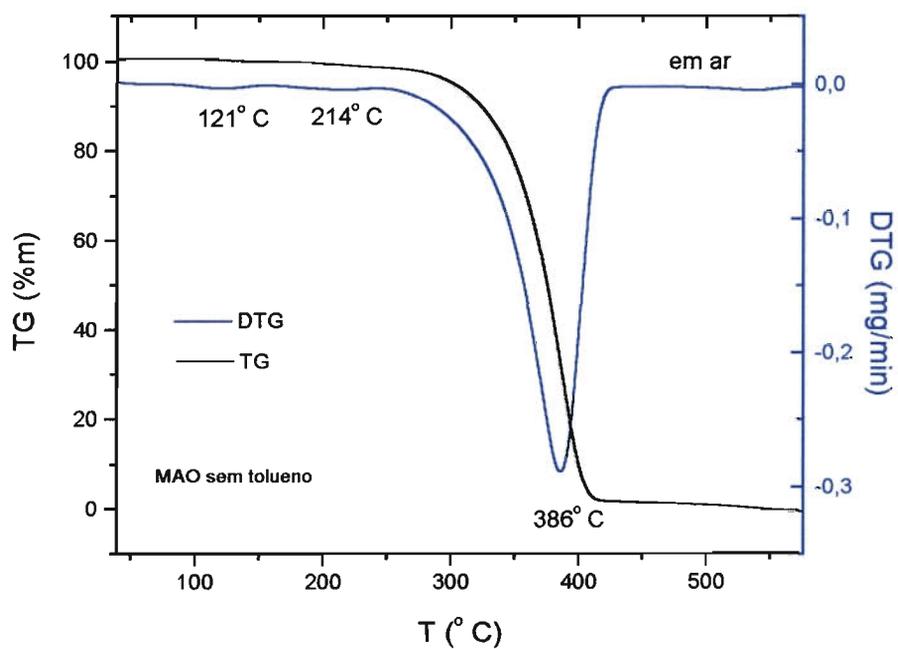


Figura 4.19. Curvas TG/DTG em ar e em N₂ do poliestireno obtido com MAO na ausência de solvente

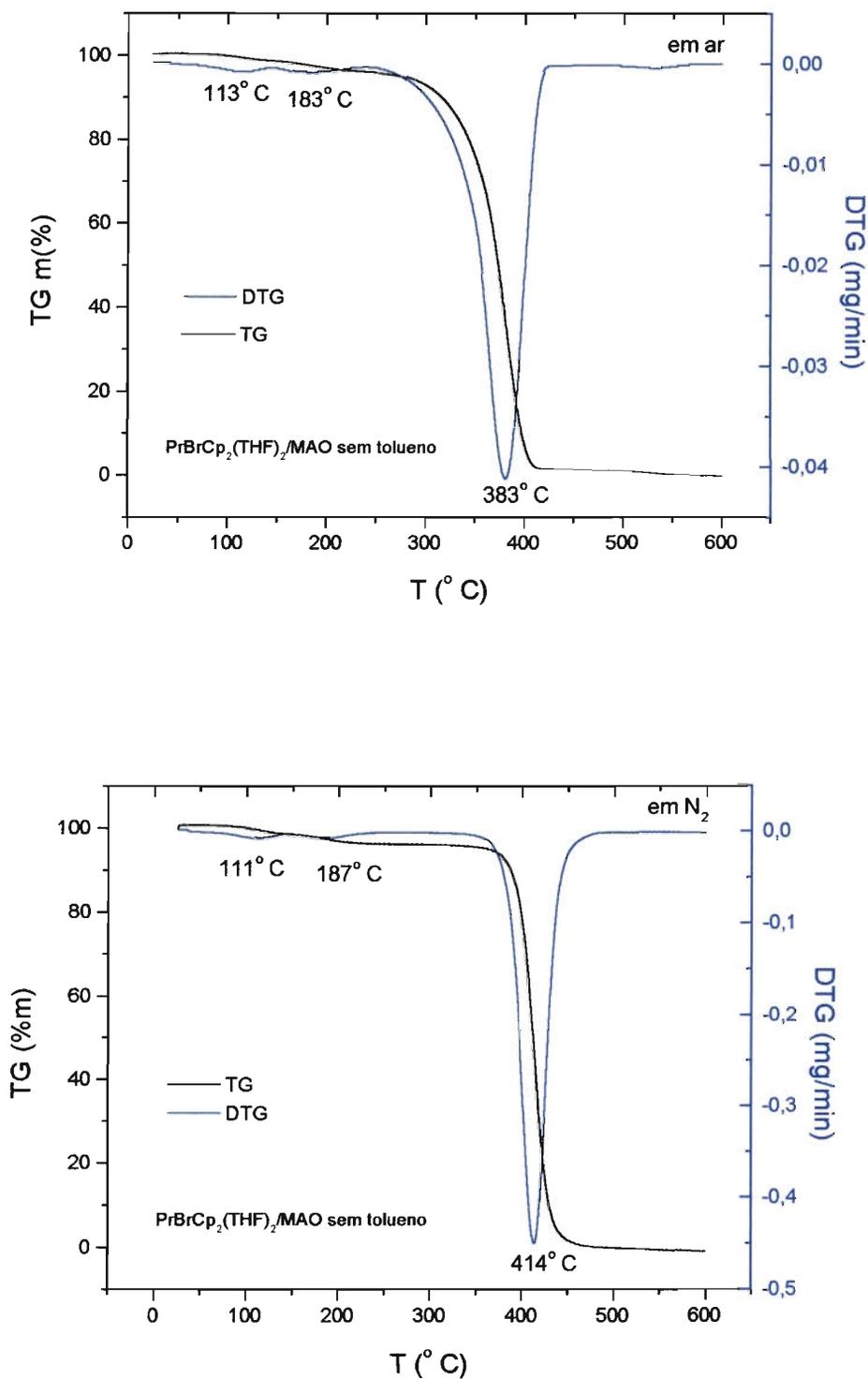


Figura 4.20. Curvas TG/DTG em ar e em N₂ do poliestireno obtido com o sistema $\text{PrBrCp}_2(\text{THF})_2/\text{MAO}$ na ausência de solvente

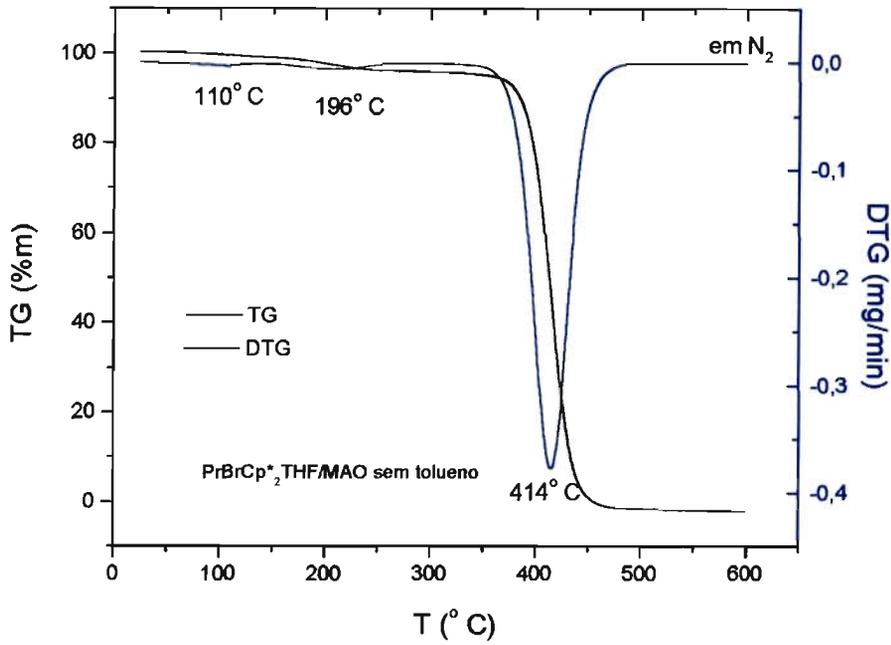


Figura 4.21. Curvas TG/DTG em N_2 do poliestireno obtido com o sistema $PrBrCp^*_2THF/MAO$ na ausência de solvente

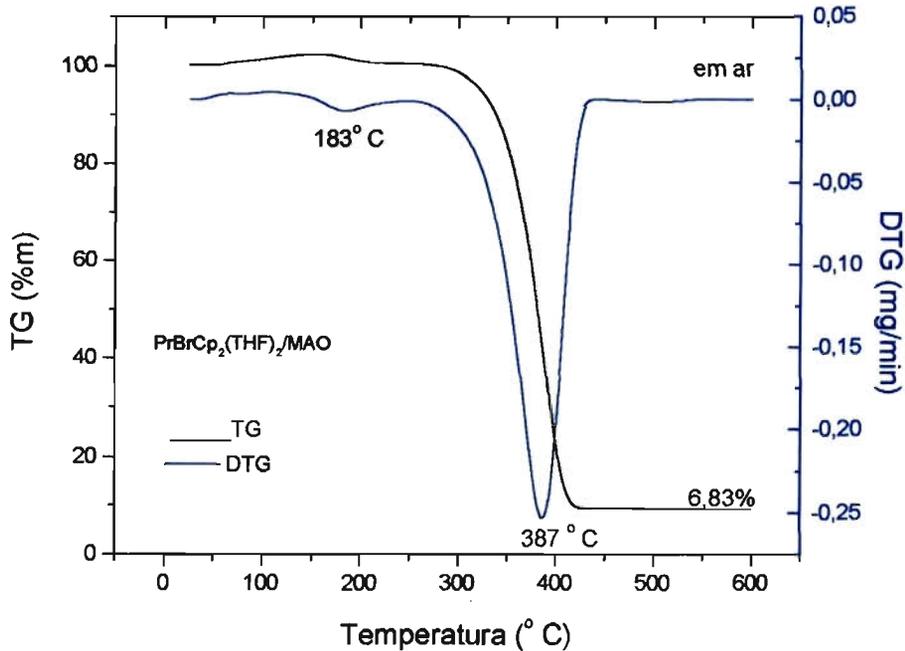


Figura 4.22. Curvas TG/DTG em ar do poliestireno obtido com o sistema $PrBrCp_2(THF)_2/MAO$ em tolueno

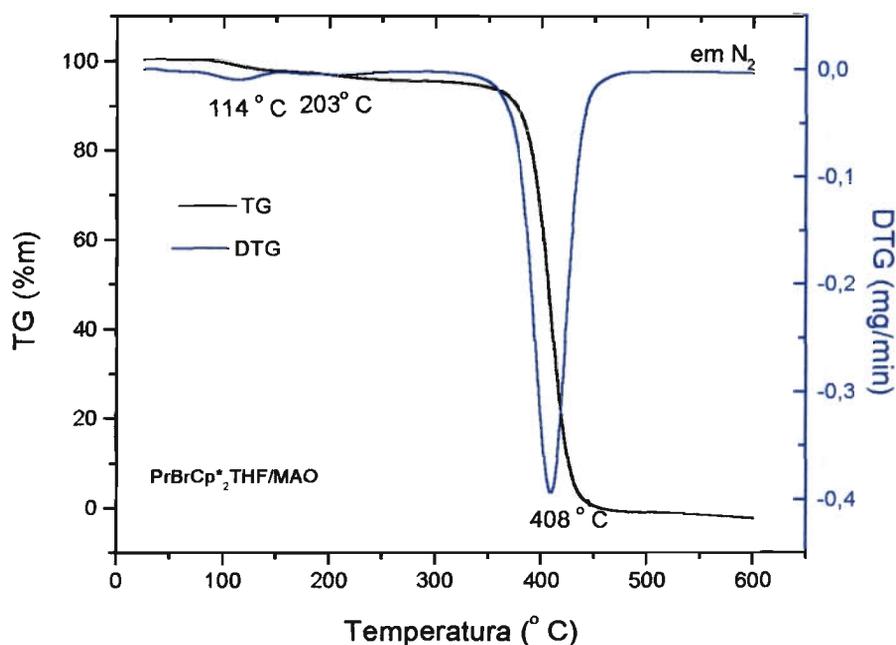


Figura 4.23. Curvas TG/DTG em N_2 do poliestireno obtido com o sistema $PrBrCp^*_2THF/MAO$ em tolueno

Observa-se que os polímeros decompõem-se totalmente até $600^\circ C$, com exceção do polímero obtido com o sistema $PrBrCp_2(THF)_2/MAO$ (Figura 4.22) em tolueno, que deixou um resíduo de 6,8%. Antes de $220^\circ C$, aparecem dois eventos de decomposição, um a $115^\circ C$, em média, e outro em $197^\circ C$. Esses eventos juntos correspondem a uma perda de massa pequena, menor que 5%, e devem estar associados à evaporação de água e de tolueno, considerando que as soluções dos polímeros após a extração foram simplesmente evaporadas e os polímeros formados, submetidos ao vácuo em dessecador por cerca de 4 h.

As curvas TG/DTG dos polímeros são semelhantes. Em ar, a $340^\circ C$, inicia-se um evento de decomposição com perda de massa maior que 95%, onde a perda de massa é mais rápida a $385^\circ C$. Em atmosfera de nitrogênio, a decomposição se inicia a

uma temperatura maior, cerca de 388° C, sendo mais rápida a 413° C.

Nas figuras 4.24, 4.25, 4.26 e 4.27 são apresentadas as curvas DSC dos polímeros cujas curvas TG/DTG foram analisadas, com exceção daquele obtido com PrBrCp₂(THF)₂/MAO em tolueno (TG/DTG na figura 4.21), pois não restou amostra. Nessas figuras, as curvas DSC e DTG, registradas em N₂, são representadas no mesmo gráfico.

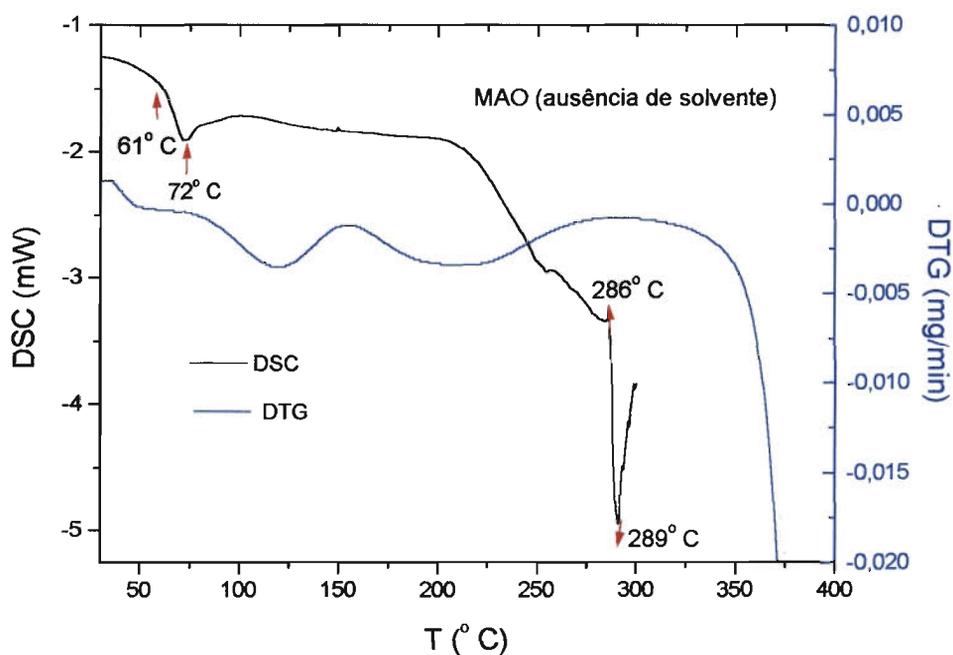


Figura 4.24. Curvas DSC e DTG do poliestireno obtido com MAO na ausência de solvente

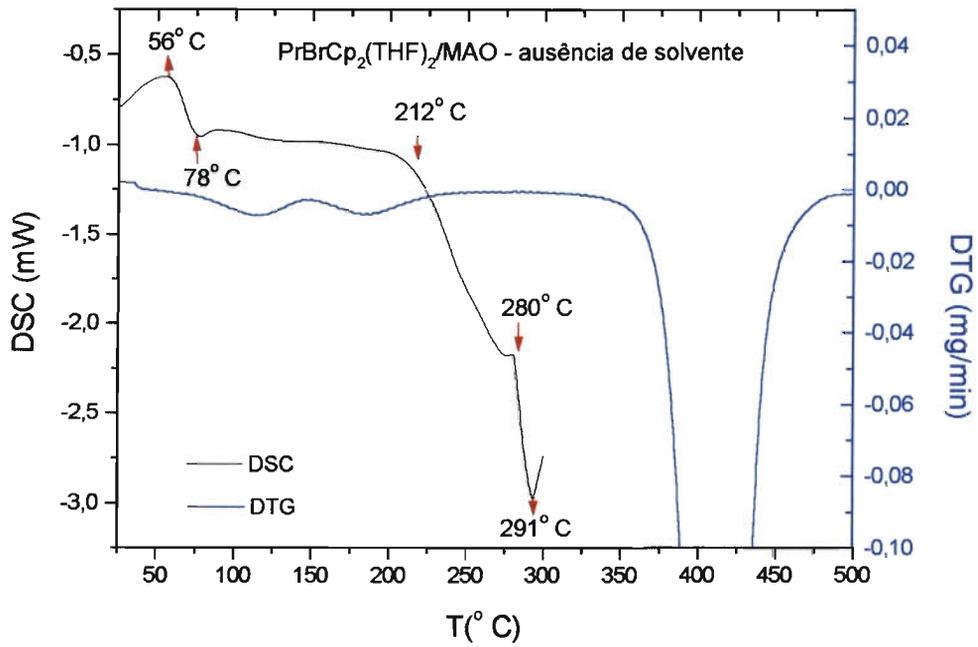


Figura 4.25. Curvas DSC e DTG do poliestireno obtido com $\text{PrBrCp}_2(\text{THF})_2/\text{MAO}$ na ausência de solvente

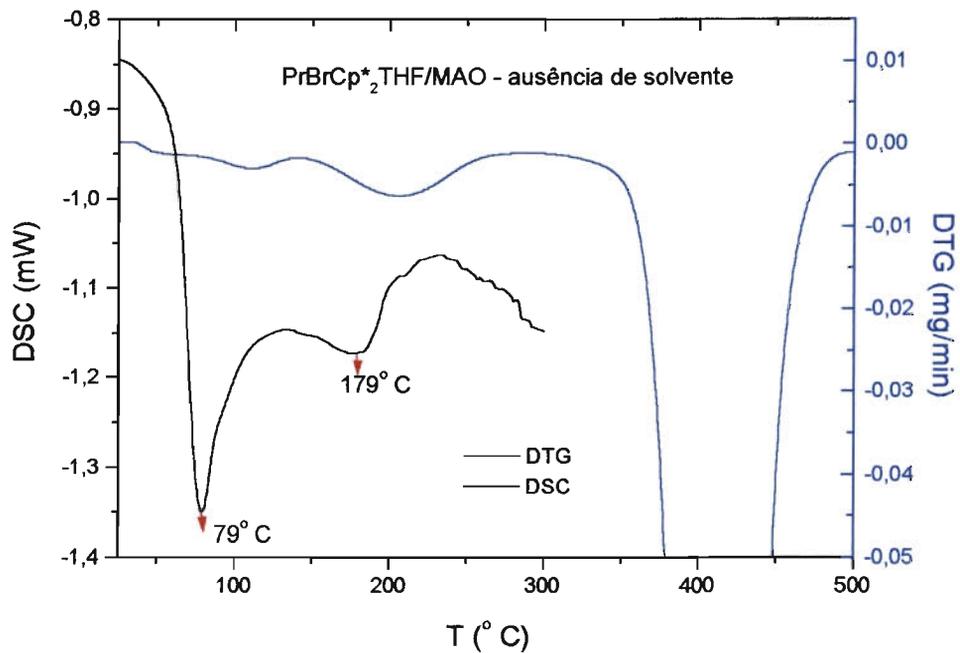


Figura 4.26. Curvas DSC e DTG do poliestireno obtido com $\text{PrBrCp}^*_2\text{THF}/\text{MAO}$ na ausência de tolueno

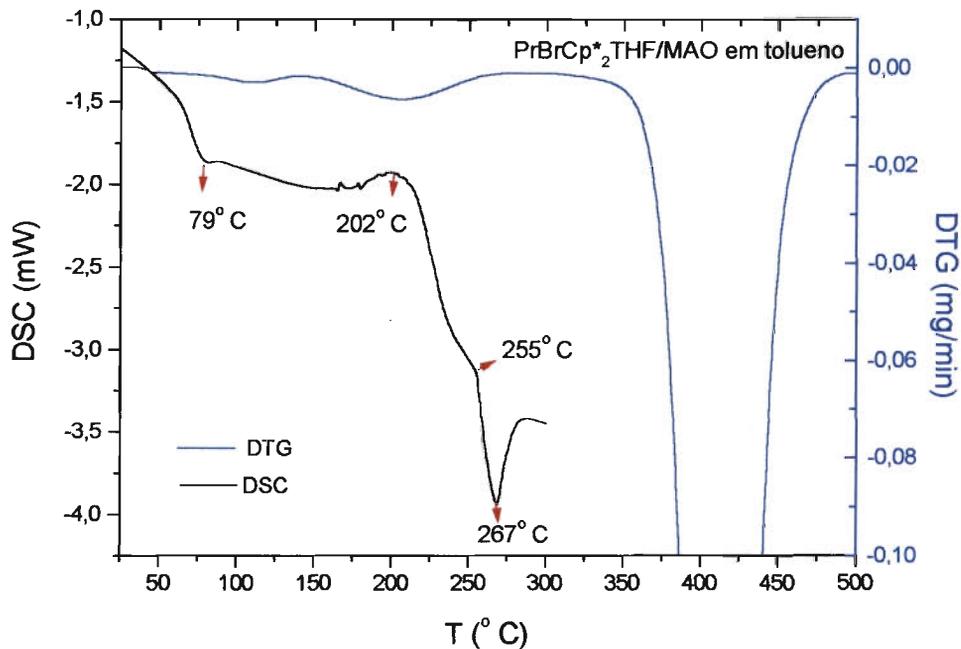


Figura 4.27. Curvas DSC e DTG do poliestireno obtido com
PrBrCp*₂THF/MAO em tolueno

Observa-se nas curvas DSC, um evento endotérmico na região entre 60 e 80° C, intervalo de temperatura no qual não há perda de massa significativa, de acordo com a DTG. Esse evento pode estar relacionado ao processo de relaxação das cadeias poliméricas, que é caracterizado por um pico endotérmico logo após a T_g , temperatura de transição vítrea, que para poliestireno varia geralmente de 60 a 100° C^{31, 35}. Para determinação da T_g recomenda-se uma taxa de aquecimento mais alta (20° C/min), mas é possível estimar pelas curvas que, para os polímeros sintetizados, ela ocorra por volta de 70° C.

Há um outro evento endotérmico, caracterizado por um pico fino, entre 250 e 290° C, exceto para o polímero obtido com PrBrCp*₂THF/MAO na ausência de

tolueno (figura 4.26). No intervalo de temperatura correspondente a esse pico, observa-se que a curva DTG não indica perda de massa, e o evento, portanto, pode ser a fusão do polímero, e não a sua decomposição, considerando também que a temperatura de fusão do poliestireno varia de 210 a 280° C³¹. Esses polímeros, portanto, possuem provavelmente domínios cristalinos.

As análises dos espectros RMN de ¹³C e das curvas DSC/TG sugerem que os polímeros são atáticos, porém apresentando domínios cristalinos.

4.4.7 Avaliação do desempenho dos catalisadores

Na tabela 4.25, são apresentados alguns exemplos de sistemas catalíticos, que polimerizam estireno, descritos na literatura e também alguns estudados no presente trabalho.

Tabela 4.25 – Exemplos de sistemas catalíticos que polimerizam estireno

	Sistema catalítico	T (° C)	Conversão (%) / t _{reação}	Tipo de polímero	Ref.
1	TiCpCl ₃ /MAO	55	61,6 /10 min	sindiotático	36
2	TiCp*Cl ₃ /MAO	85	11,5 /10 min	sindiotático	36
3	Ph ₂ Zn/MAO	60	8,60/48 h	atático	35
4	[(tBuCp) ₂ NdCH ₃] ₂	70	96 /(?)	atático	37
5	(tBuCp) ₂ YbTHF	50	6 /60 h	atático	38
6	Cp* ₂ YbAlH ₃ NEt ₃	25	15 /60 h	atático	38
7	[(tBu) ₂ Cp] ₂ YbAlH ₃ Et ₂ O	25	21 /60 h	atático	38
8	[(tBuCp) ₂ Yb(THF) ₂][BPh ₄].THF	60	14,8 /24 h	atático	39
9	PrBrCp* ₂ THF/MAO	80	8,2 /4 h	atático	*
10	PrBrCp ₂ (THF) ₂ /MAO	80	5,1 /4 h	atático	*
11	PrBrCp ₂ (THF) ₂ /MAO	90	8,0 /1,5 h	atático	*
12	SmCp(MS) ₂ PzA/MAO	80	3,43/4,0	atático	34

Polimerizações realizadas em tolueno

* este trabalho

Observa-se que os sistemas catalíticos à base dos compostos de titânio e MAO citados, formam poliestireno sindiotático, em poucos minutos de reação (exemplos 1 e 2). Compostos de zinco associados a MAO, têm comportamento um pouco diferente, produzindo polímeros de alta massa molar, porém predominantemente atáticos e com baixa conversão.

Os sistemas baseados em compostos organolantanídeos estudados até agora não formam polímero sindiotático, como ilustrado nos exemplos (4 a 12). A maioria dos ensaios com organolantanídeos geralmente não utilizam co-catalisador, também

existem sistemas bimetálicos (exemplos 6 e 7) ou com complexos catiônicos (exemplo 8), e produzem poliestireno atático, com conversão baixa mesmo por um longo tempo de reação (de 24 a 60 h). Os sistemas baseados em compostos organolantanídeos ativados com MAO na polimerização de estireno, embora apresentem conversões baixas, apresentaram um desempenho comparável a maioria dos organolantanídeos, conforme a tabela 4.25, formando polímero predominantemente atático.

4.5 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Maggin, R. E.; Manastyrskij, S.; Dubeck, M.; *J. Am. Chem. Soc.* 1963, **85**, 672.
2. Evans, W.J.; Foster, S. E.; *J. Organomet. Chem.* 1992, **433**, 79.
3. Duval, C.; “Inorganic Thermogravimetric Analysis”, 2ª edição, Elsevier, New York, 1963.
4. Popa, M.; Kakihana, M.; *Solid State Ionics* 2001, **141-142**, 265.
5. Miotti, R. D.; “Compostos organolantanídeos: síntese, caracterização e estudos da atividade catalítica de derivados contendo o ânion Cp⁻ e a PzA”, Tese de doutorado, IQ-USP, 2000.
6. Maia, A. de S.; “Estudo de alguns compostos organolantanídeos como catalisadores na reação de polimerização de etileno”, Dissertação de mestrado, IQ-USP, 2001.

7. Nakamoto, K.; "Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds", 5ª edição, Wiley, New York, 1997.
8. Watt, G. W.; Gillow, E. W.; *J. Am. Chem. Soc.* 1969, **91**(3), 775.
9. Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; "Introduction to spectroscopy – a guide for students of organic chemistry", 2ª ed., Saunders College, New York, 1996.
10. Bencze, E.; Lokshin, B. V.; Mink, J.; Herrman, W. A.; Kühn, F. E.; *J. Organomet. Chem.* 2001, **627**, 55.
11. [chem.ucla.edu/~webspectra/NotesOnSolvents.htm] acessada em julho de 2003.
12. [www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/menu-e.html] acessada até agosto de 2004.
13. Ye, C.; Qian, C.; Yang, X.; *J. Organomet. Chem.* 1991, **407**, 329.
14. O'Hare, D.; *Organometallics* 1987, **6**(8), 1766.
15. Evans, W. J.; Grate, J. W.; Levan, K. R.; Bloom, I.; Peterson, T. T.; Doedens, R. J.; Zhang, H.; Atwood, J. L.; *Inorg. Chem.* 1986, **25**, 3614.
16. Gottlieb, H. E.; Kotlyar, V.; Nudelman, A.; *J. Org. Chem.* 1997, **62**, 7512.
17. Reddy, S. S.; Sivaram, S.; *Prog. Polym. Sci.* 1995, **20**, 309.
18. Long, D. P.; Bianconi, P. A.; *J. Am. Chem. Soc.* 1996, **118**, 12453.
19. Lavini, V.; Maia, A. de S.; Paulino, I. S.; Schuchardt, U.; Oliveira, W.; *Inorg. Chem. Commun.* 2001, **4**, 582.
20. Miotti, R. D.; Maia, A. de S.; Paulino, I. S.; Schuchardt, U.; Oliveira, W.; *Química Nova* 2002, **25**(5), 762.

21. Miotti, R. D.; Maia, A. de S.; Paulino, I. S.; Schuchardt, U.; Oliveira, W.; *J. Alloys Compd.* 2002, **344**(1-2), 92.
22. Maia, A. de S.; Paulino, I. S.; Schuchardt, U.; Oliveira, W.; *Inorg. Chem. Commun.* 2003, **6**(3), 304.
23. Hou, Z.; Wakatsuki, Y.; *Coord. Chem. Rev.* 2002, **231**, 1.
24. Yasuda, H.; *J. Organomet. Chem.* 2002, **647**, 128.
25. Badilescu, S.; Ye, Y. H.; Bader, G.; Truong, V. V.; *Internet J. Vib. Spec.* [www.ijvs.com] 2001, **5**(3), 5.
26. Filho, A. R.; Vittoria, V.; *Makromol. Rapid Commun.* 1990, **11**, 199.
27. Nyquist, R. A.; Putzig, C. L.; Leugers, M. A.; McLachlan, R. D.; Thill, B.; *Applied Spectroscopy* 1992, **46** (6), 981.
28. Jasse, B.; Lauprête, F.; Monnerie, L.; *Makromol. Chem.* 1977, **178**, 1987.
29. Allen, G. (ed); "Comprehensive Polymer Science", vol. 1, Pergamon Press, Oxford, 1989.
30. Sime, P. J.; "Physical Chemistry – Methods, Techniques and Experiments", Saunders College, Philadelphia, 1990, p. 522.
31. Brandrup, J.; Immergut, E. H. (ed); *Polymer Handbook*, 3ª edição, Wiley, New York, 1989.
32. Kuilin, D.; Yanzhe, Z.; Zengqian, S.; Yanhuan, W.; *Chemical Journal on Internet* [www.chemistrymag.org], 2002, **4**(12), 59.

33. Watson, P. L.; Roes, D. C.; *J. Am. Chem. Soc.* 1982, **104**, 6471.
34. Quini, J. G.; Dissertação de mestrado, em andamento.
35. Rabagliati, F. M.; Pérez, M. A.; Cancino, R. A.; Soto, M. A.; Rodríguez, F. J.; León, A. G.; Ayal, H. A.; Quijada, R.; *Bol. Soc. Chil. Quim.* 2000, **45**(2), 173.
36. Byun, D. J.; Fudo, A.; Tanaka, A.; Fujiki, M.; Nomura, K.; *Macromolecules* 2004, **37**, 5520.
37. Hu, J.; Shen, Q.; apud Yasuda, H.; *Prog. Polym. Sci.* 2000, **25**, 573.
38. Knjazhanski, S. Y.; Kalyuzhunaya, E. S.; Herrera, L. S. E.; Bulychev, B. M.; Khvostov, A. V.; Sizov, A. I.; *J. Organomet Chem.* 1997, **531**, 19.
39. Yuan, F.; Shen, Q.; Sun, J.; *J. Organomet Chem.* 1997, **538**, 241.

5 Conclusões

5 CONCLUSÕES

Os compostos formados são muito sensíveis ao ar e à umidade o que prejudica bastante a caracterização dos mesmos. A utilização de celas especiais para IR, tubos selados para RMN e o desenvolvimento de procedimentos para manipulação das amostras em atmosfera inerte são fundamentais para que as mesmas possam ser caracterizadas pelas técnicas realizadas na Central Analítica. Para a realização da RMN de ^1H , a secagem dos solventes deuterados, pode vir a colaborar para que os compostos degradem mais lentamente durante o registro dos espectros. Nos ensaios catalíticos a degradação dos compostos não deve ter grande influência pois as amostras dos catalisadores são pesadas e transferidas sob atmosfera inerte.

O fato de os sistemas organolantanídeos/MAO serem ativos na polimerização de estireno e inativos no caso de etileno, propileno e metacrilato de metila pode ser uma evidência de que o mecanismo envolvido nas reações não é o mesmo em todos os casos. Para etileno, propileno e metacrilato de metila, a polimerização pelo mecanismo Ziegler-Natta não deve ocorrer em função da saturação estérica dos organolantanídeos, que contêm THF, ligante este que deve estar fortemente ligado ao íon Ln(III) , sendo dificultada a formação de sítios de coordenação livres para interação com as olefinas.

Com estireno, a formação de uma espécie catiônica pela reação do composto organolantanídeo com o MAO deve bastar para dar início à polimerização catiônica do estireno, formando polímero atático, como observado.

Para melhor compreensão do desempenho dos sistemas estudados nas reações de polimerização das diferentes olefinas, poderia ser investigado se a presença de

THF associada, ou não, à presença de dois anéis Cp, dificulta o acesso da olefina ao centro metálico. Para isso, poderiam ser sintetizados e estudados, nessas reações, compostos similares para comparação, porém contendo apenas um anel Cp ou Cp*, e se possível, também compostos sem THF. A investigação da atividade catalítica na polimerização de estireno de compostos organolantanídeos estereorrígidos, com anéis Cp ligados por ponte, poderia ser realizada para verificar se esses compostos são capazes de formar polímero com taticidade.

Curriculum Vitae



Alessandra de Souza Maia**Formação Acadêmica**

- 2001 - 2004 Doutorado em Ciências. Área de Química Inorgânica
Instituto de Química, Universidade de São Paulo, USP, São Paulo.
- 1999 –2001 Mestrado em Ciências. Área de Química Inorgânica
Instituto de Química, Universidade de São Paulo, USP, São Paulo.
- 1995 - 1999 Bacharelado em Química.
Instituto de Química, Universidade de São Paulo, USP, São Paulo.
- 1992-1994 Ensino Médio
E. E. S. G. “Prof. Augusto Meirelles Reis Filho”.

Publicações

1. Kuya, M. K.; Maia, A. de S.; Osorio, V. K. L.; Oliveira. W.; “Um experimento-charada usando data-show e resinas de troca iônica”, *Química Nova* 2003, **26**(6), 960-965.
2. Maia, A. de S.; Paulino, I. S.; Schuchardt, U.; Oliveira. W.; “Synthesis and catalytic activity in ethylene polymerization of cyclopentadienylterbium dibromides with pyrazole or triphenylphosphine ligand”, *Inorg. Chem. Commun.* 2003, **6**(3), 304-307.
3. Maia, A. de S.; Osorio, V. K. L.; Oliveira. W.; “Da água turva à água clara: o papel do coagulante”, *Química Nova na Escola* 2003, **18**, 49-51.
4. Maia, A. de S.; Osorio, V. K. L.; “Decomposição térmica do bicarbonato de sódio: do processo Solvay ao diagrama tipo Ellingham”, *Química Nova* 2003, **26**(4), 595-601.

5. Miotti, R. D.; Maia, A. de S.; Paulino, I. S.; Schuchardt, U.; Oliveira, W.; “Compostos organolantanídeos contendo o ligante pirazinamida: síntese, caracterização e atividade catalítica na polimerização do etileno”, *Química Nova* 2002, **25**(5), 762-765.
6. Miotti, R. D.; Maia, A. de S.; Paulino, I. S.; Schuchardt, U.; Oliveira, W.; “Organolanthanides: synthesis, characterization and catalytic activity in ethylene polymerization”, *J. Alloys Compd* 2002, **344**(1-2), 92-95.
7. Lavini, V.; Maia, A. de S.; Paulino, I. S.; Schuchardt, U.; Oliveira, W.; “Synthesis, characterization and catalytic activity of some organolanthanides in ethylene polymerization”, *Inorg. Chem. Commun.* 2001, **4**, 582-584.
8. Alves, N. P.; Maia, A. de S.; Oliveira, W.; “Synthesis and characterization of chlorovinylcyclopentadienyl lanthanides”, *J. Alloys Compd* 2000, **303**, 178-181.

Trabalhos apresentados em congressos (2000 – 2004)

1. Osorio, V. K. L.; Maia, A. de S.; Oliveira, W.; “O sabão funciona adequadamente em qualquer tipo de água?”. In 27^a. Reunião Anual da SBQ, 2004, Salvador. Livro de Resumos 2004, ED 181.
2. Maia, A. de S.; Rodrigues, J. G.; Oliveira, W.; “Síntese, caracterização e atividade catalítica na polimerização de estireno de compostos organolantanídeos contendo o ânion brometo”. In 27^a. Reunião Anual da SBQ, 2004, Salvador. Livro de Resumos 2004, CT 032.
3. Kuya, M. K.; Maia, A. de S.; Osorio, V. K. L.; Oliveira, W.; “Um experimento-charada usando data-show e resinas de troca iônica”. In: 26^a. Reunião Anual da SBQ, 2003, Poços de Caldas. Livro de Resumos 2003, ED 017.

4. Maia, A. de S.; Osorio, V. K. L.; Oliveira. W.; “Água turva vs. água clara: o papel do coagulante”. In: : 26a. Reunião Anual da SBQ, 2003, Poços de Caldas. Livro de Resumos 2003, ED 082.
5. Quini, J. G.; Maia, A. de S.; Oliveira. W.; “Comparative study of bis(pyrazinamide) organolanthanide compounds in ethylene polymerization”. In: XI Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry, 2002, Ouro Preto. Program and Abstracts 2002, 105.
6. Maia, A. de S.; Osorio, V. K. L.; “Decomposição térmica de NaHCO_3 - um experimento didático utilizando produto farmacêutico”. In: 25a. Reunião Anual da SBQ, 2002, Poços de Caldas. Livro de Resumos 2002, ED 032.
7. Rodrigues, J. G.; Maia, A. de S.; Oliveira. W.; “Estudo de compostos organolantanídeos contendo os ânions acetilacetato, ciclopentadienil ou pentametilciclopentadienil”. In: 10o. Simpósio Internacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo, 2002, São Carlos. SIICUSP, 2002, 257.
8. Quini, J. G. Maia, A. de S.; Oliveira. W.; “Organolantanídeos contendo iodeto: síntese, caracterização e atividade catalítica”. In: 25a. Reunião Anual da SBQ, 2002, Poços de Caldas. Livro de Resumos 2002, QI003.
9. Miotti, R. D.; Maia, A. de S.; Paulino, I. S.; Schuchardt, U.; Oliveira. W.; “Atividade catalítica de organolantanídeos contendo ciclopentadienil, cloreto e o ligante pirazinamida na polimerização do etileno”. In: 24a. Reunião Anual da SBQ, 2001, Poços de Caldas. Livro de Resumos 2001, CT40.
10. Iamazaki, T. T.; Maia, A. de S.; Oliveira. W.; “Compostos organolantanídeos contendo os ânions metanossulfonato e ciclopentadienil e o ligante difenilamina”. In: 24a. Reunião Anual da SBQ, 2001, Poços de Caldas. Livro de Resumos 2001, QI127.
11. Maia, A. de S.; D’angelo, C. R.; Oliveira. W.; “Organolantanídeos: síntese, caracterização e atividade catalítica de alguns compostos na polimerização do etileno”. In: 24a. Reunião Anual da SBQ 2001, Poços de Caldas. Livro de Resumos 2001, CT41.

12. Lavini, V.; Maia, A. de S.; Paulino, I. S.; Schuchardt, U.; Oliveira, W.; "Organolanthanide compounds containing bromide, cyclopentadienyl and the pyrazinamide ligand". In: Rare Earths-2001, Campos do Jordão. Abstracts Book 2001, CP10.

13. Miotti, R. D.; Maia, A. de S.; Paulino, I. S.; Schuchardt, U.; Oliveira, W.; "Organolanthanides: synthesis, characterization and catalytic activity in ethylene polymerization". In: Rare Earths-2001, Campos do Jordão. Abstracts Book. 2001, CP11.

14. Lavini, V.; Maia, A. de S.; Paulino, I. S.; Schuchardt, U.; Oliveira, W.; "Atividade catalítica de organolantanídeos contendo os ânions brometo e ciclopentadieneto e o ligante pirazinamida na polimerização do etileno". In: 23a. Reunião Anual da SBQ, 2000, Poços de Caldas. Livro de Resumos 2000, CT12.