BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo
t: 19.576
24851
NÃO LIGACS

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

LABORATÓRIO DE ELEMENTOS DO BLOCO - *f*

GRUPO DE ORGANOLANTANÍDEOS

Compostos Organolantanídeos: Síntese, Caracterização e Estudo da Atividade Catalítica de Derivados Contendo o Ânion Cp^- e a PzA

Renata Diana Miotti

Tese de Doutorado

Orientadora

Profa. Dra. Wanda de Oliveira

São Paulo

06 de Dezembro de 2000

DEDALUS - Acervo - CQ

30100003723

BIBLIOTECA

19.576

INSTITUTO DE QUÍMICA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Miotti, Renata Diana
M669c Compostos organolantanídeos : síntese, caracterização e estudo da atividade catalítica de derivados contendo o ânion Cp^- e a PzA / Renata Diana Miotti. -- São Paulo, 2000.
90p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Oliveira, Wanda de

1. Ciclopentadienilo de lantanídeo : Química inorgânica I. T. II. Oliveira, Wanda de, orientador.

546.41 CDD

"Compostos Organolantanídeos: Síntese, Caracterização e Estudo da Atividade Catalítica de Derivados Contendo o Ânion Cp^- e a PzA".

RENATA DIANA MIOTTI

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 Ciências - Área: Química Inorgânica.

Aprovada por:

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

Profa. Dra. VIKTÓRIA KLARA LAKATOS OSÓRIO
IQ - USP

Profa. Dra. ANNA MARIA PASSOS FELICÍSSIMO
IQ - USP

Prof. Dr. ANTONIO CARLOS MASSABNI
IQ - UNESP - Araraquara

Profa. Dra. MARIA CLÁUDIA FRANÇA DA CUNHA FELINTO
IPEN

SÃO PAULO
06 DE DEZEMBRO DE 2000.

Aos meus filhos Felipe e Frederico

Darei o máximo de importância a pequenas oportunidades, pois poderão ser o início de grandes realizações.

À Profa. Dra. Wanda de Oliveira,
pela oportunidade e apoio

Ao CNPq pelas bolsas concedidas

Ao Prof. Dr. Ulf S Schuchardt e ao aluno de pós - graduação Ícaro Sampaio Paulino pela orientação e discussão no estudo da atividade catalítica.

À colega pós-graduanda Alessandra de Souza Maia pelo auxílio em várias etapas do presente trabalho.

Aos professores, funcionários e colegas do Instituto de Química, especialmente os do bloco 8-I, que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

o meu agradecimento

ÍNDICE GERAL	Pág.
ÍNDICE GERAL	i
RESUMO	iv
ABSTRACT	v
GLOSSÁRIO	vi
ÍNDICE DE TABELAS	vii
ÍNDICE DE FIGURAS E FLUXOGRAMAS	viii
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
I. 1) Introdução	2
I. 1. 1) Algumas considerações sobre os lantanídeos	2
I. 1. 2) Algumas considerações sobre organolantanídeos	3
I. 1. 3) Algumas considerações sobre polímeros	12
I.2) Objetivos	15
CAPÍTULO II – PARTE EXPERIMENTAL	20
II. 1) Matérias primas	21
II. 1. 1) Óxidos de lantanídeos	21
II. 1. 2) Pirazinamida	21
II. 1. 3) Ácido metanossulfônico (HMS)	21
II. 1. 4) Ciclopentadieno	21
II. 1. 5) Solventes	22
II. 1. 6) Metilaluminoxano (MAO)	23
II. 2) Preparação dos compostos	23
II. 2. 1) Síntese dos sais de partida	23
II. 2. 1. 1) Síntese de metanossulfonato de lantanídeo hidratado	23
II. 2. 1. 2) Síntese de cloreto de lantanídeo hidratado	25
II. 2. 2) Síntese dos compostos de coordenação	25
II. 2. 2. 1) Síntese dos compostos $[Ln(MS)_3(PzA)_4]$	25

II. 2. 2. 2) Síntese dos compostos $[LnCl_3(PzA)_4]$	26
II. 2. 3) Síntese dos compostos organolantanídeos	27
II. 2. 3. 1) Síntese do NaCp	27
II. 2. 3. 2) Síntese dos derivados organolantanídeos $[LnCp(MS)_2(PzA)_2]$	28
II. 2. 3. 3) Síntese dos compostos organolantanídeos $[LnCl_2Cp(PzA)_2]$	29
II. 2. 4) Síntese do polietileno	29
II. 2. 5) Caracterização dos compostos e dos polímeros	31
II. 2. 5. 1) Titulação complexométrica – Determinação quantitativa dos íons lantanídeos	31
II. 2. 5. 2) Determinação quantitativa de carbono, nitrogênio e hidrogênio	32
II. 2. 5. 3) Determinação quantitativa de enxofre	32
II. 2. 5. 4) Determinação quantitativa de íons cloreto	33
II. 2. 5. 5) Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	33
II. 2. 5. 6) Termogravimetria	34
II. 2. 5. 7) Aquecimento estático	35
II. 2. 5. 8) Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	36
CAPÍTULO III – RESULTADOS, DISCUSSÃO E CONCLUSÕES	37
III. 1) Sais de partida	38
III. 1. 1) Metanossulfonato de lantanídeo hidratado	38
III. 1. 1. 1) Análise elementar	38
III. 1. 1. 2) Termogravimetria	38
III. 1. 1. 3) Espectroscopia na região do infravermelho	40
III. 1. 2) Cloreto de lantanídeo hidratado	43
III. 1. 2. 1) Análise elementar	43
III. 1. 2 .2) Termogravimetria	43
III. 2) Compostos de coordenação	45
III. 2. 1) $[Ln(MS)_3(PzA)_4]$	45
III. 2. 1. 1) Análise elementar	45
III. 2. 1. 2) Termogravimetria	46
III. 2. 1. 3) Espectroscopia na região do infravermelho	50
III. 2. 2) $LnCl_3(PzA)_4]$	53
III. 2. 2. 1) Análise elementar	53

III. 2. 2. 2) Termogravimetria	**53**
III. 2. 2. 3) Espectros na região do infravermelho	**56**
III. 3) Compostos organolantanídeos	**58**
III. 3. 1) $[LnCp(MS)_2(PzA)_2]$	**58**
III. 3. 1. 1) Análise elementar	**58**
III. 3. 1. 2) Termogravimetria	**59**
III. 3. 1. 3) Espectros na região do infravermelho	**62**
III. 3. 2) $[LnCl_2Cp(PzA)_2]$	**65**
III. 3. 2. 1) Análise elementar	**65**
III. 3. 2. 2) Termogravimetria	**65**
III. 3. 2. 3) Espectros na região do infravermelho	**68**
III. 4) Catálise	**71**
III. 4. 1) Resultados da catálise	
III. 4. 2) Caracterização do polietileno	**71**
III. 4. 2. 1) Espectro na região do infravermelho	**75**
III. 4. 2. 2) Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	**76**
III. 4. 3) Proposta de mecanismo da polimerização do etileno	**78**
III. 5) Conclusões	**82**
CAPÍTULO IV – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	**84**
CUURICULUM VITAE	**90**

RESUMO

Compostos organolantanídeos têm sido descritos como reagentes e catalisadores em sínteses orgânicas. Muitos dos compostos organolantanídeos contendo o ânion ciclopentadienil como ligante apresentam atividade catalítica principalmente em reações de polimerização de olefinas.

Para contribuir para a aplicação de organolantanídeos como catalisadores na polimerização de olefinas, estudou-se a síntese, a caracterização e a atividade catalítica dos compostos organolantanídeos $[LnCpA_2(PzA)_4]$, Ln = Nd, Sm, Eu, Tb , Cp^- = ciclopentadienil, A = cloreto (Cl^-) ou metanossulfonato ($CH_3SO_3^-$ = MS^-) e PzA = pirazinamida.

A síntese dos compostos organolantanídeos foi feita em etapas, a partir dos sais de lantanídeos (Cl^- ou MS^-). Na primeira etapa os compostos de coordenação $[LnA_3(PzA)_4]$, A = Cl^- ou MS^-, foram obtidos pela reação de $LnCl_3$ ou $Ln(MS)_3$ hidratados com pirazinamida em metanol. A segunda etapa envolveu a síntese de $[LnCpA_2(PzA)_2]$, Ln = Nd, Sm, Eu, Tb e A = Cl^- ou MS^- pela reação de $[LnA_3(PzA)_4]$ e NaCp em tetrahidrofurano, com razão molar apropriada.

A análise elementar, a termogravimetria e o espectro na região do infravermelho indicaram que os compostos de coordenação e os compostos organolantanídeos podem ser formulados, respectivamente, como $[LnA_3(PzA)_4]$ e $[LnCpA_2(PzA)_2]$, A = Cl^- ou MS^-.

As termogravimetrias e os espectros na região do infravermelho dos compostos organolantanídeos mostraram diferentes tipos de coordenações da pirazinamida aos íons lantanídeos. Para os compostos contendo o ânion metanossulfonato a pirazinamida se coordena através do O do grupo carbonil e para os compostos contendo o ânion cloreto pelo O do grupo carbonil e por um ou ambos N do anel da pirazinamida.

Estas duas classes de compostos mostraram atividade catalítica da ordem de 4,0 a 6,4 g $mmolLn^{-1}h^{-1}bar^{-1}$, na polimerização do etileno (3 bar, 70°C) com a relação Al/Ln = 2000, usando como cocatalisador o metilaluminoxano. O polietileno obtido apresentou baixo grau de cristalinidade (20%).

ABSTRACT

Organolanthanide compounds have been reported as reagents and catalysts in organic synthesis. Most of the organolanthanide compounds containing the anion cyclopentadienyl as a ligand display catalytic activity mainly in olefin polymerization reactions.

In an attempt to contribute to the application of organolanthanides as catalysts for olefin polymerization, we report: the synthesis, the characterization and the catalytic activity of the organolanthanide compounds $[LnCpA_2(PzA)_2]$, Ln = Nd, Sm, Eu, Tb, Cp^- = cyclopentadienyl, A = chloride (Cl^-) or methanesulfonate ($CH_3SO_3^-$ = MS^-) and PzA = pyrazinamide.

The synthesis of the organolanthanides compounds was performed in steps, from lanthanide salts (Cl^- or MS^-). In the first step the coordination compounds $[LnA_3(PzA)_4]$, A = Cl^- or MS^-, were formed by the reaction of hydrated $LnCl_3$ or Ln $(MS)_3$ with pyrazinamide in methanol. The second step involved the synthesis of $[LnCpA_2(PzA)_2]$, Ln = Nd, Sm, Eu, Tb and A = Cl^- or MS^- by the reaction of $[LnA_3(PzA)_4]$ and NaCp in tetrahydrofuran, with appropriate molar ratios.

Elemental analysis, thermal analysis and infrared spectra of the compounds indicated that the coordinated compounds and the organolanthanide compounds can be formulated, respectively, as $[LnA_3(PzA)_4]$ and $[LnCpA_2(PzA)_2]$, A = Cl^- or MS^-.

Thermal analysis and infrared spectra showed different coordination modes of the pyrazinamide to the lanthanide ions in organolathanide compouds. For the methanesulfonate compounds the pyrazinamide is coordinated through the O atom of the carbonyl group and for the chloride compounds by the O atom of the carbonyl group and by one or both N atoms of the pyrazinamide ring.

These two classes of compounds showed catalytic activity ca. 4,0 to 6,4 g $mmolLn^{-1}h^{-1}bar^{-1}$, in ethylene polymerization (3 bar, 70°C) with ratio Al/Ln = 2000, using methylaluminoxane as cocatalyst. The resulting polyethylene presented low crystallinity (20%).

GLOSSÁRIO

Cl^- = cloreto

Cp^- = $C_5H_5^-$ = ânion ciclopentadienil

DSC = calorimetria diferencial exploratória

DTG = termogravimetria derivada

IV = infravermelho

Ln = lantanídeo

MAO = metilaluminoxano

MS^- = $CH_3SO_3^-$ = metanossulfonato

PzA = pirazinamida

TG = termogravimetria

THF = tetrahidrofurano

ÍNDICE DE TABELAS	Pág.
Tabela I: Condições de polimerização da 1ª. etapa	**30**
Tabela II: Análise elementar de $Ln(MS)_3.xH_2O$	**38**
Tabela III: Termogravimetria de $Ln(MS)_3.xH_2O$	**39**
Tabela IV: Dados de variação de massa (Δm) de $Ln(MS)_3.xH_2O$	**40**
Tabela V: Espectros na região do infravermelho de $Ln(MS)_3.xH_2O$	**41**
Tabela VI: Análise elementar de $LnCl_3.xH_2O$	**43**
Tabela VII: Termogravimetria de $LnCl_3.xH_2O$	**43**
Tabela VIII: Dados de variação de massa (Δm) de $LnCl_3.xH_2O$	**45**
Tabela IX: Análise elementar de $[Ln(MS)_3(PzA)_4]$	**46**
Tabela X: Termogravimetria de $[Ln(MS)_3(PzA)_4]$	**47**
Tabela XI: Dados de variação de massa (Δm) de $[Ln(MS)_3(PzA)_4]$	**49**
Tabela XII: Espectros na região do infravermelho de $[Ln(MS)_3(PzA)_4]$	**50**
Tabela XIII: Análise elementar de $[LnCl_3(PzA)_4]$	**53**
Tabela XIV: Termogravimetria de $[LnCl_3(PzA)_4]$	**53**
Tabela XV: Dados de variação de massa (Δm) de $[LnCl_3(PzA)_4]$	**55**
Tabela XVI: Espectros na região do infravermelho de $[LnCl_3(PzA)_4]$	**56**
Tabela XVII: Determinação da %Ln e da %S de $[LnCp(MS)_2(PzA)_2]$	**58**
Tabela XVIII: Termogravimetria de $[LnCp(MS)_2(PzA)_2]$	**59**
Tabela XIX: Dados de variação de massa (Δm) de $[LnCp(MS)_2(PzA)_2]$	**61**
Tabela XX: Espectros na região do infravermelho de $[LnCp(MS)_2(PzA)_2]$	**62**
Tabela XXI: Determinação da %Ln e da %Cl de $[LnCl_2Cp(PzA)_2]$	**65**
Tabela XXII: Termogravimetria de $[LnCl_2Cp(PzA)_2]$	**66**
Tabela XXIII: Dados de variação de massa (Δm) de $[LnCl_2Cp(PzA)_2]$	**68**
Tabela XXIV: Espectros na região do infravermelho de $[LnCl_2Cp(PzA)_2]$	**68**
Tabela XXV: Resultados da atividade catalítica referentes à 1ª. etapa	**72**
Tabela XXVI: Resultados da atividade catalítica referentes à 2ª. etapa	**73**
Tabela XXVII: Principais bandas características de polietileno na região do infravermelho	**75**

ÍNDICE DE FIGURAS E FLUXOGRAMAS	Pág.
Figura 1 - Estrutura do ferroceno	**4**
Figura 2 - Estrutura da pirazinamida	**16**
Figura 3 – Estruturas propostas para o MAO: tridimensional **(a)**, cíclica **(b)** e linear **(c)**	**17**
Figura 4 – Etapas desenvolvidas neste trabalho	**19**
Figura 5 - Curva TG/DTG de $Sm(MS)_3$ **(a)** e de $Nd(MS)_3.2H_2O$ **(b)**	**39**
Figura 6 - Espectros na região do infravermelho de $Tb(MS)_3.3H_2O$ **(a)** e $Sm(MS)_3$ **(b)**	**42**
Figura 7 - Curva TG/DTG de $NdCl_3.6H_2O$	**44**
Figura 8 - Curva TG/DTG de $[Nd(MS)_3(PzA)_4]$	**47**
Figura 9 - Curva TG/DTG do ligante pirazinamida (PzA)	**48**
Figura 10 – Etapas da decomposição térmica de $[Ln(MS)_3(PzA)_4]$	**49**
Figura 11 - Espectros na região do infravermelho de $[Tb(MS)_3(PzA)_4]$ **(a)**, $Tb(MS)_3.3H_2O$ **(b)** e PzA **(c)**	**51**
Figura 12 - Curva TG/DTG de $[TbCl_3(PzA)_4]$	**54**
Figura 13 - Etapas da decomposição térmica de $[LnCl_3(PzA)_4]$	**55**
Figura 14 - Espectros na região do infravermelho de $[TbCl_3(PzA)_4]$ **(a)** e PzA **(b)**	**57**
Figura 15 - Curva TG/DTG de $[TbCp(MS)_2(PzA)_2]$	**60**
Figura 16 - Etapas da decomposição térmica de $[LnCp(MS)_2(PzA)_2]$	**61**
Figura 17 - Espectros na região do infravermelho de $[TbCp(MS)_2(PzA)_2]$ **(a)**, $[Tb(MS)_3(PzA)_4]$ **(b)**, $Tb(MS)_3.3H_2O$ **(c)** e PzA **(d)**	**63**
Figura 18 - Curva TG/DTG de $[TbCl_2Cp(PzA)_2]$	**66**
Figura 19 - Etapas da decomposição térmica de $[LnCl_2Cp(PzA)_2]$	**67**
Figura 20 - Espectros na região do infravermelho de $[TbCl_2Cp(PzA)_2]$ **(a)**, $[TbCl_3(PzA)_4]$ **(b)** e PzA **(c)**	**70**
Figura 21 - Espectro do polímero obtido na região do infravermelho	**76**
Figura 22 - DCS do polietileno obtido	**77**
Figura 23 – Formação do sítio ativo	**80**
Figura 24 – Propagação da polimerização do etileno	**81**
Fluxograma I – Síntese de metanossulfonato de lantanídeo hidratado	**24**
Fluxograma II – Síntese de cloreto de lantanídeo hidratado	**25**
Fluxograma III – Síntese dos compostos de coordenação $[Ln(A)_3(PzA)_4]$, A = (MS^-) ou (Cl^-)	**26**
Fluxograma IV – Síntese do NaCp	**28**
Fluxograma V – Síntese dos compostos $[LnA_2Cp(PzA)_2]$, A = (MS^-) ou (Cl^-)	**29**

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

I. 1) Introdução

I. 1. 1) Algumas considerações sobre os lantanídeos

Lantanídeos, lantanóides ou elementos das terras raras são os catorze elementos que seguem o lantânio na tabela periódica. A estrutura eletrônica dos lantanídeos, de números atômicos 57 a 71, é caracterizada pela presença de um ou mais elétrons 4f, juntamente com os elétrons adicionais nos níveis 6s e 5d [1]. Os catorze elétrons 4f são sucessivamente adicionados à configuração do lantânio. Para os átomos neutros, o primeiro elétron 4f aparece com o cério.

Há dois tipos de configuração eletrônica: $4f^{n-1}5d^16s^2$ e $4f^n6s^2$. A diferença de energia entre esses dois tipos de configuração é tal que permite uma acentuada estabilidade termodinâmica dos níveis semicheio ($4f^7$) e cheio ($4f^{14}$). Esse mesmo efeito caracteriza os íons mono e bipositivos, mas desaparece com os íons tripositivos, para os quais o aumento regular da configuração $4f^n$ é observado [2].

Os elétrons responsáveis pelas propriedades dos íons lantanídeos são os 4f, que são protegidos pelos níveis $5s^2$ e $5p^6$. Por isso esses elétrons 4f são pouco envolvidos na ligação e o principal resultado é que todos são elementos altamente eletropositivos, sendo que o estado de oxidação +3 é o mais característico e o mais estável para todos os lantanídeos, seja no estado sólido, em solução aquosa ou em outros solventes. Para um dado íon lantanídeo, as propriedades físicas, tais como o espectro óptico e o momento magnético, surgem a partir da configuração $4f^n$, e são, geralmente, as mesmas, independentes da natureza do ligante [3].

O número de coordenação maior que 6 é uma regra geral para os complexos lantanídicos, sendo os números de coordenação 7, 8 e 9 os mais comuns, chegando a atingir números mais altos, tais como 10 e 12, quando são usados ligantes pequenos e bidentados.

O raio desses íons decresce com o aumento do número atômico, devido ao aumento da carga nuclear efetiva para cada elétron 4f adicionado, causando, então, a redução do tamanho a partir do lantânio, evidenciando com isso a denominada "contração lantanídica". Algumas diferenças na química

individual dos lantanídeos são observadas devido à variação no tamanho radial dos íons Ln^{3+}, que diminui gradualmente do La^{3+} (1,061 Å) ao Lu^{3+} (0,848 Å) ao longo da série [3]. Nota-se que esta diminuição de tamanho não é regular sendo maior com a adição do primeiro elétron f e depois do f^7 entre o térbio e o gadolínio.

Desde que os orbitais de valência 4f dos metais lantanídeos têm uma extensão radial limitada, o efeito da configuração eletrônica $4f^n$ na química dos complexos de lantanídeos [4] é pequeno quando comparado aos efeitos dos orbitais d na química dos metais de transição. Os lantanídeos formam complexos com ligantes contendo nitrogênio, oxigênio e flúor, ou seja, com bases duras, uma vez que os lantanídeos são considerados ácidos duros. Isto está de acordo com a regra de que: ácidos duros preferem se ligar a bases duras e ácidos moles preferem se ligar a bases moles [5].

A pesquisa com terras raras tomou um grande impulso com a descoberta de um dispositivo que melhorava muito a iluminação a gás, além de outras aplicações industriais como na fabricação de vidro, nas aplicações metalúrgicas, nos processos de craqueamento de petróleo, em substâncias fluorescentes, etc [6]. Isto foi possível, graças ao desenvolvimento das técnicas de separação e purificação por processos clássicos de cristalização ou precipitação fracionada, ou por processos mais modernos de troca iônica ou extração por solventes.

Uma outra classe de compostos envolvendo a aplicação dos íons lantanídeos é a dos derivados organometálicos.

I. 1. 2) Algumas considerações sobre organolantanídeos

A química organometálica é uma das áreas mais interessantes e importantes na qual participa a química inorgânica. A sua esfera de interesse engloba todos os compostos nos quais um metal, usualmente com número de oxidação baixo, se liga através de um átomo de carbono a uma molécula orgânica, a um radical ou a um íon orgânico.

Este fascínio pela química organometálica é atribuído não apenas pela sua química, formas de ligação e estruturas variadas, mas também devido à importância atual e potencial aplicação de tais materiais.

O maior avanço na química organometálica ocorreu após a descoberta do ferroceno $[Fe(\eta^5\text{-}C_5H_5)_2]$ (**Figura 1**), em 1952 [7], e outros complexos "sanduíches" na segunda metade do século vinte, como o niqueloceno, o cromoceno e o rutenoceno [8,9].

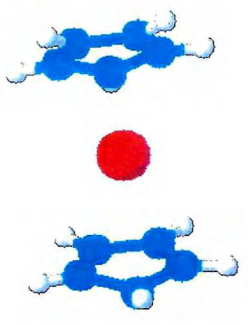


Figura 1 – Estrutura do ferroceno

Historicamente os elementos lantanídeos têm recebido menos atenção na química organometálica que os elementos de transição, por vários fatores, entre eles:

a) "terras raras" eram consideradas "caras e raras", só depois foi constatado que os elementos lantanídeos eram amplamente difundidos na natureza, contrariamente ao nome terras raras, sendo que o lantanídeo mais comum é o cério ($23^{\underline{0}}$ em ordem de abundância nas rochas ígneas), o menos abundante de todos é o túlio, mas mesmo assim, é mais abundante que o cádmio e o mercúrio que são elementos de usos bastante difundidos e não são considerados raros. O promécio é radioativo e somente ocorre em pequenas quantidades nos minerais de urânio [10].

b) sistemas organometálicos experimentais usando terras raras são mais difíceis que para os metais de transição, uma vez que todos os organolantanídeos são extremamente sensíveis ao ar e à umidade.

c) apenas o estado de oxidação +3 é o mais característico desses elementos, em contraste com a variedade de números de oxidação para os metais de transição. Espécies 2+ e 4+ têm sido formadas por elementos com configuração f^0 - f^7 - f^{14}. Ce e Tb alcançam a configuração f^0 e f^7 respectivamente no estado de oxidação 4+ enquanto que Eu e Yb tem configuração f^7 e f^{14} no estado 2+. Fatores termodinâmicos e cinéticos em adição com a configuração f^0 - f^7 - f^{14} são de grande importância na determinação do estado de oxidação estável, sendo assim, nenhum tem ambos os números de oxidação, II e IV, para um mesmo metal [11].

d) a química dos compostos organolantanídeos tem caráter predominantemente iônico quando comparada com a química dos compostos organometálicos dos metais de transição [12].

A primeira indicação da existência de compostos organolantanídeos foi fornecida pela observação que o radical metil reage com lantânio [13].

O primeiro complexo organometálico bem caracterizado do íon lantanídeo é a espécie $[(C_5H_5)_3Ln]$, preparado em 1954 por Wilkinson e Birmingham [14], como parte de uma investigação mais ampla de complexos contendo o ânion Cp^-, pela reação dos respectivos cloretos com NaCp em tetrahidrofurano, de acordo com a equação (1).

$$LnCl_3\,(\text{anidro}) + 3\,NaCp \xrightarrow{THF} LnCp_3 + 3\,NaCl \qquad (1)$$

Ln= Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er e Yb

O enfoque desta pesquisa não foi necessariamente desenvolver a química de metais lantanídeos, mas explorar os limites do sistema ligante – Cp^- [12]. Muita pesquisa na química dos compostos organolantanídeos foi similarmente estimulada pelo interesse nos ligantes envolvidos mais que nos metais. De fato, somente recentemente grupos de pesquisadores se concentraram nos elementos lantanídeos com a intenção de desenvolver a química organometálica desses elementos especificamente.

Complexos organolantanídeos foram comparados mais aos organometálicos dos metais alcalinos ou alcalinos terrosos que aos complexos dos metais de transição, uma vez que a química dos lantanídeos

tradicionalmente tem sido considerada iônica. A evidência experimental clássica para esse caráter iônico, foi que o complexo $(C_5H_5)_3Ln$ reage com $FeCl_2$ para formar o ferroceno [12]. Esse caráter iônico dos complexos de lantanídeos surge devido aos orbitais de valência 4f terem uma extensão radial limitada, uma vez que os orbitais 4f não se estendem significativamente além dos orbitais $5s^2$ $5p^6$, consequentemente o íon lantanídeo parece ser uma camada eletrônica fechada com carga 3+ [11].

Como todos os compostos organometálicos dos membros da série lantanídica são muito sensíveis ao ar e à água, a química desses fascinantes compostos organometálicos se desenvolveu após o aprimoramento das técnicas de manuseio desses compostos em atmosfera inerte, primeiro aplicadas a classes de compostos dos elementos terras raras com seu principal estado de oxidação Ln^{3+}, sendo depois estendida aos elementos de estado de oxidação Ln^0, Ln^{2+} e Ln^{4+} [15].

Tradicionalmente os 2 fatores mais importantes na síntese de compostos organolantanídeos estáveis são: 1) a otimização das interações eletrostáticas com o uso de ânions orgânicos e inorgânicos para balancear a carga catiônica do metal e 2) a ocupação da esfera de coordenação do metal com ligantes volumosos o que inibe estericamente o caminho da decomposição. A razão pela qual os metais menores, últimos na série dos lantanídeos, têm sido investigados é que seu pequeno tamanho torna a saturação estérica menos difícil e produz complexos mais estáveis [12].

Para os metais de transição, a regra do número atômico efetivo (ou dos 18 elétrons) pode ser usada efetivamente para a previsão da estabilidade de moléculas organometálicas propostas. Para os elementos f, regras tão simples não existem, o número de elétrons e o número de coordenação são determinados quase que exclusivamente por efeitos estéricos, isto é, pelo tamanho do átomo do metal e dos ligantes.

As geometrias das moléculas de complexos de metais de transição podem ser relacionadas com a teoria do campo cristalino ou a teoria dos orbitais moleculares, porém para os lantanídeos e os actinídeos isto não é possível devido ao grande número de elétrons envolvidos que aumenta grandemente a complexidade dos modelos teóricos para descrever a estrutura eletrônica e a geometria dos complexos de lantanídeos e actinídeos [16].

Apesar dos compostos organolantanídeos serem altamente reativos e a síntese, a caracterização e a investigação do comportamento químico desses compostos apresentarem dificuldades, o avanço da química de compostos organometálicos deve-se principalmente às suas possíveis aplicações, tanto que derivados divalentes e trivalentes de lantanídeos estão sendo investigados pelos químicos orgânicos por apresentarem considerável atividade catalítica.

Alguns usos de compostos organometálicos são como catalisadores de reações, tais como hidroformilação, carboxilação, oxidação, polimerização e hidrogenação de olefinas [17]. Além disso, podem ser utilizados em medicamentos pois apresentam atividades antitumorais, antivirais, e antiinflamatórias, conforme relatado por Maier e Hopf [18].

A primeira indicação da habilidade catalítica de compostos organolantanídeos foi a observação de que óxidos, haletos e alcóxidos de quase todos os lantanídeos na presença de alquil-alumínio, alquil-lítio ou outros compostos organometálicos catalisam reações de craqueamento, oligomerização e polimerização de olefinas [19].

Conseqüentemente a polimerização por compostos de coordenação de terras raras pode ser vista como uma das fronteiras de pesquisa da química de terras raras e na ciência de polímeros como produtiva e com produtos mais frutíferos.

Em contraste com o grande número de derivados organometálicos dos metais de transição, somente organolantanídeos contendo grupos ciclopentadienil, indenil, ciclooctatraenil e fenil foram descritos [15].

Dentre os compostos organolantanídeos, os mais estudados são os que contêm o ânion Cp^-, uma vez que o mesmo apresenta grande afinidade por íons metálicos. Essa capacidade de reação é confirmada pelas diferentes formas de ligação que o ânion Cp^- pode apresentar ao se coordenar aos íons metálicos: a) por cinco elétrons ligados covalentemente como "ligação sanduíche"; b) por uma ligação covalente entre o metal e um átomo de carbono do anel; c) por ligação iônica [20]. Outra característica atraente deste ânion Cp^- é que alguns de seus compostos contendo íons metálicos [lantanídeos(III) ou metais de transição] apresentam atividade catalítica em reações de hidrogenação [19,21,22].

No ano de 1963, Maginn et alii [23] publicaram um trabalho mostrando a preparação de $[LnClCp_2]$, através da reação de cloreto de lantanídeo anidro com NaCp em tetrahidrofurano, na proporção molar, respectivamente de 1:2 (equação 2). Estes derivados também foram preparados a partir da reação entre cloreto de lantanídeo anidro e $LnCp_3$, para Ln = Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Yb e Lu.

$$2\,NaCp + LnCl_3 \xrightarrow{THF} LnCp_2Cl + 2\,NaCl \qquad (2)$$

Ln = Sm, Gd, Dy, Ho, Er, Yb e Lu.

Os mesmos autores publicaram, ainda em 1963, um outro trabalho [24], onde preparam $[LnCl_2Cp]$, a partir da reação dos respectivos cloretos de lantanídeos anidros e NaCp, de acordo com a equação (3).

$$LnCl_3 + NaCp \xrightarrow{THF} LnCpCl_2.3THF + NaCl \qquad (3)$$

Ln = Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er e Lu

Em 1964, Manastyrskyj e Dubeck [25] descreveram um método para a obtenção de $EuCp_3.THF$, de acordo com a equação (4). Nesta etapa não era possível obter o composto livre da molécula de solvente coordenada.

$$EuCl_3 + 3\,NaCp \xrightarrow{THF} EuCp_3.THF + 3\,NaCl \qquad (4)$$

Ainda, Fischer e Fischer [26] descreveram a preparação dos primeiros organolantanídeos no estado de oxidação (II), a partir da reação do metal samário e o ciclopentadieno, de acordo com a equação (5). Este mesmo procedimento foi utilizado na preparação de compostos de Eu (II).

$$Sm + 3\,CpH \xrightarrow{NH_3} SmCp_2.xNH_3 \qquad (5)$$

Através de uma modificação do método proposto por Wilkinson e Birmingham [27], Fischer e Fischer [28], em 1965, prepararam $LnCp_3$ utilizando-se KCp e cloreto de lantanídeo anidro, conforme a equação (6).

$$LnCl_3 + 3\,KCp \xrightarrow{\text{benzeno}} LnCp_3 + 3\,KCl \qquad (6)$$

Ln = Tb, Ho, Tm e Lu

Logo depois, em 1966, Reid e Wailes [29] publicaram um trabalho descrevendo a preparação de $LnCp_3$ utilizando como reagentes trifluoretos de lantanídeos anidros (LnF_3) e $MgCp_2$ fundido, fazendo a reação na ausência de solvente, conforme a equação (7).

$$2\,LnF_3 + 3\,MgCp_2 \longrightarrow 2\,LnCp_3 + 3\,MgF_2 \qquad (7)$$

Ln = Sm, Ce, Nd

No ano de 1966, dando continuidade aos trabalhos com lantanídeos no estado de oxidação (II), Calderazzo et alii [30] descreveram um método para a preparação de $YbCp_3$ e $YbCp_2$.

A reação do cloreto de itérbio (III) anidro com ciclopentadieneto de sódio em tetrahidrofurano, leva à formação do composto $YbCp_3.THF$, que pode rapidamente ser convertido no amoniato correspondente $YbCp_3.NH_3$, através do tratamento com quantidade equimolar de amônia. E o derivado de Yb (II), $YbCp_2$, foi preparado pela redução de $YbCp_2Cl$ em dispersão com sódio metálico.

Em 1969, Watt e Gillow [31] descreveram a preparação de $SmCp_2$ fazendo a redução do $SmCp_3$ com $KC_{10}H_8$, como representado na equação (8), embora não tenham conseguido eliminar o solvente coordenado sem causar a decomposição do produto.

$$SmCp_3 + KC_{10}H_8 \xrightarrow{\text{THF}} SmCp_2.THF + KCp + C_{10}H_8 \qquad (8)$$

O $CeCp_4$ foi preparado por Kalostra et alii [32] em 1971, partindo-se de $[CeCl_4(C_5H_6N)_2]$ e NaCp. Porém, em 1983, Deacon et alii [33] publicaram um trabalho confirmando que esta reação levaria à formação de $CeCp_3$ e não de $CeCp_4$, como desejado.

Suleimanov et alii [34] publicaram, em 1982, um trabalho descrevendo a síntese de derivados de lantanídeos contendo o ânion Cp^- através da reação de $HgCp_2$ com lantanídeos (0), resultando em $LnCp_2$ (para Ln = Sm, Eu e Yb) e $LnCp_3$ (para Ln = La, Sm, Eu, Tm e Yb) de acordo com as equações (9) e (10) respectivamente.

$$HgCp_2 + m\,Ln^0 \xrightarrow{THF} (m-1)\,Ln/Hg + LnCp_2.nTHF \qquad (9)$$

m = 4-5 e n =2-4

$$3\,HgCp_2 + 2\,Ln^0 \xrightarrow{THF} 3\,Hg + 2\,LnCp_3.nTHF \qquad (10)$$

n = 2-4

Em 1982, Lappert e Singh [35] publicaram um trabalho de revisão sobre os resultados conhecidos para os complexos homometálicos de fórmula geral $[Ln(Cp^*)_2Cl]_2$ ($Cp^* = C_5H_5$ ou derivados) e para os complexos heterometálicos de fórmula geral $[Ln(Cp^*)_2Cl_2ML_2]$ (M = Li ou Na e L = ligante monodentado ou L_2 = ligante bidentado), ou ainda $[Ln(Cp^*)_2Cl_2AlCl_2]$.

Em 1984, Deacon e alii [36] descreveram um método de preparação dos compostos $LnCp_3$ baseado na reação entre o lantanídeo elementar e TlCp, como representado pela equação (11).

$$3\,TlCp + Ln \xrightarrow{THF} LnCp_3 + 3\,Tl \qquad (11)$$

Ln = Ce, Nd, Sm, Gd, Er e Yb

Em 1995, Oliveira et alii [37] publicaram um trabalho para obtenção de $LnCp_3$ utilizando como reagentes metanossulfonato de lantanídeo anidro $Ln(MS)_3$ e NaCp em THF, seguindo a estequiometria da equação (12).

$$Ln(MS)_3 + 3\,NaCp \xrightarrow{THF} LnCp_3 + 3\,NaMS \qquad (12)$$

Ln = Nd, Yb

Nos últimos anos, a química organometálica dos elementos terras raras tem mostrado importantes avanços em outros campos de investigação, principalmente no que diz respeito à aplicação de organolantanídeos em reações de polimerização e hidrogenação de olefinas.

Alguns exemplos são os trabalhos de:

Watson et alii [19, 38] que utilizaram complexos do tipo $[Ln(Cp^*)_2CH_3.éter]$ em reações de polimerização de olefinas.

Ballard et alii [22] que usaram compostos do tipo $[Ln(C_5H_4R)_2CH_3]_2$ onde R = H, CH_3 ou $SiCH_3$ para Ln = Y ou Er e R = CH_3 ou H para Ln = Yb e compostos $[Ln(C_5H_4R)_2(CH_3)_2Al(CH_3)_2]$, onde R = H ou CH_3 para Ln = Y, Er, Ho ou Yb e R = $SiCH_3$ para Ln = Y como catalisadores na polimerização do etileno.

Zhao et alii [39] que estudaram a polimerização do estireno utilizando compostos de neodímio como catalisadores.

Kagan [40], que fez um estudo comparativo da atividade catalítica na hidrogenação e polimerização de algumas olefinas utilizando compostos do tipo SmI_2 e $SmCp_2$.

Shen [41] que estudou a polimerização do butadieno com catalisadores baseados em cloreto de metais de terras raras e AlR_3 (R = Et, i-Bu), encontrando alta estereoespecificidade.

Quian et alii [42], que investigaram a redução de alcenos com $(Cp_3Ln)/NaH$ (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Tb, Y, Et, Yb e Lu).

Murinov e Monakov [43] que compararam o efeito dos diferentes lantanídeos em sistemas catalíticos contendo compostos de coordenação de lantanídeos do tipo $[LnX_3.3L]$, onde X = Cl^-, Br^- e I^- e L = ligantes orgânicos contendo átomos doadores N/O e compostos organoalumínios em reações de polimerização de dienos.

Evans et alii [44] que descreveram a ativação de hidrogênio molecular pelo complexo $Er(C_9H_{15})$.

Beletskaya et alii [45] e Li e Ouyang [46] que utilizaram sistemas catalíticos hetero-bimetálicos de lantanídeos contendo cobalto-carbonil na hidroformilação de 1-octeno.

Gatti e Oliveira [47] que estudaram a síntese e caracterização de novos compostos organolantanídeos, com fórmula geral [$LnCp_xA_{(3-x)}(PPh_3)$], [Ln = La, Pr, Nd, Eu, Yb e Lu; x = 1, 2; Cp^- = ânion ciclopentadienil; A = íon metanossulfonato (MS^-) ou cloreto (Cl^-); PPh_3 = trifenilfosfina], bem como sua aplicação catalítica em reações de hidrogenação, sendo possível calcular a quantidade de produto formado por quantidade de catalisador utilizado (mol de produto/ mol de catalisador/ unidade de tempo), o número de ciclos catalíticos ("turnover number"), que é da ordem de 0,02 - 0,04 mol de produto/ mol de catalisador/ min.

I. 1. 3) Algumas considerações sobre polímeros

Nós vivemos na idade do polímero. Plásticos, fibras, elastômeros, adesivos, celulose, borracha, são todos termos comuns em nosso vocabulário moderno e todos são parte do fascinante mundo da química polimérica.

Polímeros são moléculas grandes, obtidas a partir de moléculas simples pelo processo chamado polimerização, nome derivado do grego poly que significa muitos e mer significa parte [48]. A estrutura do polímero depende do monômero ou monômeros usados na sua preparação.

Grau de polimerização (DP) é o número de monômeros da cadeia polimérica. Se somente poucas unidades monoméricas estão unidas, o polímero resultante de baixo peso molecular é chamado de oligômero (do grego oligos "poucas partes"). A unidade estrutural do polímero é colocada entre parênteses. Monômero $CH_2{=}CH_2$ e polímero $-(CH_2CH_2)_n-$. O subscrito n é colocado após os parênteses e significa o grau de polimerização. Quando há mais de um tipo de monômero na composição do polímero, este é designado por copolímero e os monômeros que lhe dão origem, comonômeros. Freqüentemente se encontra a expressão alto polímero (high polymer) para chamar a atenção para o fato de que o polímero considerado tem, realmente, uma elevada massa molecular. Quando se deseja ressaltar o fato de que o polímero tem apenas um tipo de monômero, usa-se a expressão homopolímero, em contraposição à expressão copolímero [49].

Os polímeros podem ter suas cadeias sem ramificações, admitindo conformação em zigue-zague – polímeros lineares – ou podem apresentar ramificações, cujo grau de complexidade pode ir até o extremo da formação de retículos, resultando então o que se denomina polímero reticulado, ou polímero com ligações cruzadas, ou polímero tridimensional. Como conseqüência imediata, surgem propriedades diferentes no produto, especialmente em relação à fusibilidade e solubilidade. As características de fusibilidade, que impõem diferentes processos tecnológicos, são a base da classificação dos polímeros em termoplásticos e termorrígidos. Os polímeros lineares ou ramificados, que permitem fusão por aquecimento e solidificação por resfriamento, são chamados termoplásticos. Os polímeros que, por aquecimento ou outra forma de tratamento, assumem a estrutura tridimensional, reticulada, com ligações cruzadas, tornando-se insolúveis e infusíveis, são chamados termorrígidos (thermoset) [48, 49].

À sua conceituação primitiva, Carothers [50], em 1931, acrescentava que a polimerização é uma reação funcionalmente capaz de continuar indefinidamente. Realmente, há casos, em polimerizações aniônicas, em que a reação prossegue indefinidamente, desde que sejam mantidas certas condições, o centro ativo terminal não é extinto e vai incorporando mais monômero, à medida que este é levado ao sistema.

O reconhecimento do tempo de vida indefinido de um grupo terminal ativo, em polimerizações carboaniônicas de olefinas, foi demonstrado por Ziegler [51], para a polimerização de estireno e de α-metilestireno, iniciada por sódio metálico.

Uma das reações de polimerização mais estudadas a nível industrial e acadêmico é a que leva à formação de polietileno tendo em vista a grande gama de produtos que podem ser obtidos a partir deste polímero.

O polietileno é um polímero termoplástico, obtido através da polimerização do etileno. O grau de cristalinidade do polietileno depende das ramificações das cadeias poliméricas e situa-se entre 40 e 95%, dependendo do processo de polimerização.

Polietileno é dividido em produtos de baixa densidade ($< 0{,}94$ g/cm^3) e alta densidade ($> 0{,}94$ g/cm^3). A diferença na densidade aparece em função da estrutura. Polietileno de alta densidade (HDPE) é essencialmente um polímero linear, e polietileno de baixa densidade (LDPE) possui estrutura ramificada.

Os maiores usos para o polietileno de baixa densidade (LDPE) são para filmes de embalagens, fios e cabos isolantes, brinquedos, garrafas flexíveis e o de alta densidade (HDPE) é usado na fabricação de garrafas, tubos e conduíte [52].

O polietileno foi produzido inicialmente por pesquisadores da Imperial Chemical Industries (ICI), em 1933, no Reino Unido [53]. Neste sistema o etileno é colocado na presença de oxigênio a alta temperatura e pressão e os polímeros produzidos apresentam baixa densidade devido ao alto grau de ramificações.

No início dos anos 50 duas novas rotas de síntese foram desenvolvidas, uma utilizando óxido de crômio impregnado em sílica como catalisador (Processo Phillips) [54] e, outra utilizando haletos de metais de transição ($TiCl_4$ e $TiCl_3$) combinados com alquilalumínio (Processo Ziegler-Natta) [51].

Sistemas Ziegler-Natta são os mais importantes catalisadores de compostos de coordenação, com produção de polímeros comerciais a partir de 1960. Diferentes catalisadores Ziegler-Natta têm sido investigados, tanto insolúveis (heterogêneos) quanto solúveis (homogêneos) [55, 56].

Em 1980, um novo sistema catalítico à base de catalisadores metalocênicos combinados com metilaluminoxano foi descoberto por Sinn e Kaminsky [57]. Este sistema apresenta alta atividade catalítica na polimerização do etileno em condições brandas, sendo até 100 vezes mais ativo que os sistemas clássicos de Ziegler-Natta.

Os primeiros trabalhos de aplicação de compostos organolantanídeos em catálise, especialmente na polimerização do etileno surgiram em 1978. Ballard e colaboradores da ICI [22] usando como catalisador os compostos $[Ln(\eta\text{-}C_5H_4SiMe_3)_2Me]_2$ obtiveram uma atividade catalítica da ordem de 5,2 g $mmol^{-1}h^{-1}atm^{-1}$ para Ln = Y e da ordem de 26 g $mmol^{-1}h^{-1}atm^{-1}$ para Ln = Er, a 70°C.

Schaverien [58] estudou a polimerização do etileno utilizando como catalisador o composto $[Y(C_5Me_5)(OAr)(\mu\text{-}H)]_2$, cuja atividade catalítica foi da ordem de 0,35 g $mmolY^{-1}h^{-1}bar^{-1}$, a 25°C e o polietileno obtido apresentou massa molar igual a 224.300.

Watson e colaboradores da Dupont [59-61] estudaram a atividade catalítica de alquilmetalocenos de lutécio na polimerização do etileno, obtendo para o composto $Lu(\eta^5\text{-}C_5Me_5)_2CH_3$.éter, uma atividade catalítica de 66 g $mmolLu^{-1}h^{-1}bar^{-1}$, a 40°C.

Stern et alii [62] e Jeske et alii [63, 64] estudando os complexos hidretos - metalocenos e ansa - metalocenos de lantânio, neodímio, samário e lutécio, verificaram que os mesmos são potenciais catalisadores para a polimerização de olefinas. O derivado $[Nd(C_5H_4SiMe_2)_2H]_2$ apresentou atividade catalítica da ordem de 0,45 g $mmolNd^{-1}h^{-1}bar^{-1}$, a 25°C e 1 atm de pressão de etileno [63]. Na polimerização do etileno [64] os compostos $[M(HC_5Me_5)_2]_2$, M = Nd e Lu, apresentaram atividade catalítica da ordem de 6,5 g $mmolNd^{-1}h^{-1}bar^{-1}$ para o Nd e da ordem de 2,6 g $mmolLu^{-1}h^{-1}bar^{-1}$ para o Lu, a 25°C.

I. 2) Objetivos

O nosso grupo de pesquisa tem interesse em estudar a síntese e a caracterização de novos compostos organometálicos que contenham o ânion ciclopentadienil e o íon lantanídeo no estado de oxidação 3+ e que tenham a possibilidade de atuar como percursores ou catalisadores em reações de hidrogenação ou polimerização de olefinas.

Dos vários compostos organometálicos estudados de elementos de terras raras e de metais de transição, contendo ou não o ânion Cp^-, que apresentam atividade catalítica comprovada em reações de hidrogenação, se encontram os que contêm fosfinas terciárias. Porém em determinadas reações de hidrogenação têm-se observado um declínio da atividade catalítica desses compostos devido a uma provável clivagem da ligação P-C [65]. Ao lado desses concorridos compostos contendo fosfinas terciárias tem surgido uma classe de compostos de metais de transição contendo ligantes N-doadores como a 2,2'-bipiridina (bipy) e a 1,10- fenantrolina e alguns derivados, que apesar de não serem muito explorados, tem demonstrado certa atividade catalítica em reações de hidrogenação de olefinas e de cetonas [66, 67]. Embora o número de compostos organolantanídeos contendo ligantes N-doadores tenha crescido muito na última década [15], pouco se sabe da síntese, caracterização e reatividade de derivados organolantanídeos contendo ligantes N-doadores e o ânion Cp^- e seus derivados.

Dentro desse quadro, propomos como primeira etapa do presente trabalho a síntese e a caracterização de compostos organolantanídeos que contenham o ânion Cp^-, o íon lantanídeo trivalente e o ligante N-doador, pirazinamida (PzA), com fórmula geral $[LnCpA_2(PzA)_2]$; Ln = Nd, Sm, Eu e Tb; A = cloreto (Cl^-) ou metanossulfonato ($CH_3SO_3^- = MS^-$).

O estudo de compostos semelhantes, contendo os ânions cloreto e metanossulfonato, permitirá fazer uma comparação da estabilidade relativa desses dois grupos de compostos, uma vez que o ânion metanossulfonato apresenta grande capacidade de coordenação em relação aos íons lantanídeos, podendo funcionar como ligante mono-, bi-, ou tridentado [68]. Isto talvez possa levar a uma melhor saturação da esfera de coordenação do íon lantanídeo (III), conduzindo a derivados mais estáveis, com relação à oxidação pelo oxigênio e à umidade.

Complexos formados entre íons de metal de transição e o ligante pirazinamida (PzA) têm sido intensamente investigados, como por exemplo, os compostos de coordenação de perclorato de lantanídeos (III) com pirazinamida [69].

O estudo de complexos contendo o ligante pirazinamida tem se tornado de interesse crescente devido à possível formação de polímeros inorgânicos [70] e devido à capacidade de coordenação aos íons metálicos uma vez que a pirazinamida (**Figura 2**) tem quatro possíveis sítios de coordenação: dois átomos de nitrogênio do anel, um átomo de oxigênio do grupo carbonil e o átomo de nitrogênio do grupo amina.

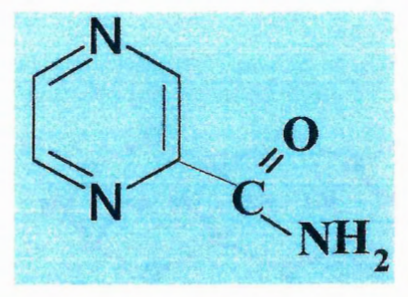


Figura 2 – Estrutura da pirazinamida

A segunda etapa do trabalho proposto refere-se ao estudo comparativo da atividade catalítica dos dois grupos de compostos organolantanídeos

sintetizados $[LnCpA_2(PzA)_2]$, Ln = Nd, Sm, Eu, Tb e A = Cl^- ou MS^- na polimerização do etileno.

No estudo da atividade catalítica utiliza-se como catalisador as duas classes dos compostos organolantanídeos sintetizados e como cocatalisador o MAO (metilaluminoxano), variando-se a relação catalisador/cocatalisador, mantendo-se constantes a temperatura e a pressão do etileno.

O cocatalisador MAO é um composto formado pela hidrólise controlada do trimetilalumínio e apresenta uma estrutura oligomérica complexa com massa molecular de 1000 a 1500, consistindo de ponte metil-alumínio alternado com oxigênio.

Várias estruturas têm sido propostas para o MAO [71]: cíclica, linear e, recentemente, tridimensional (**Figura 3**).

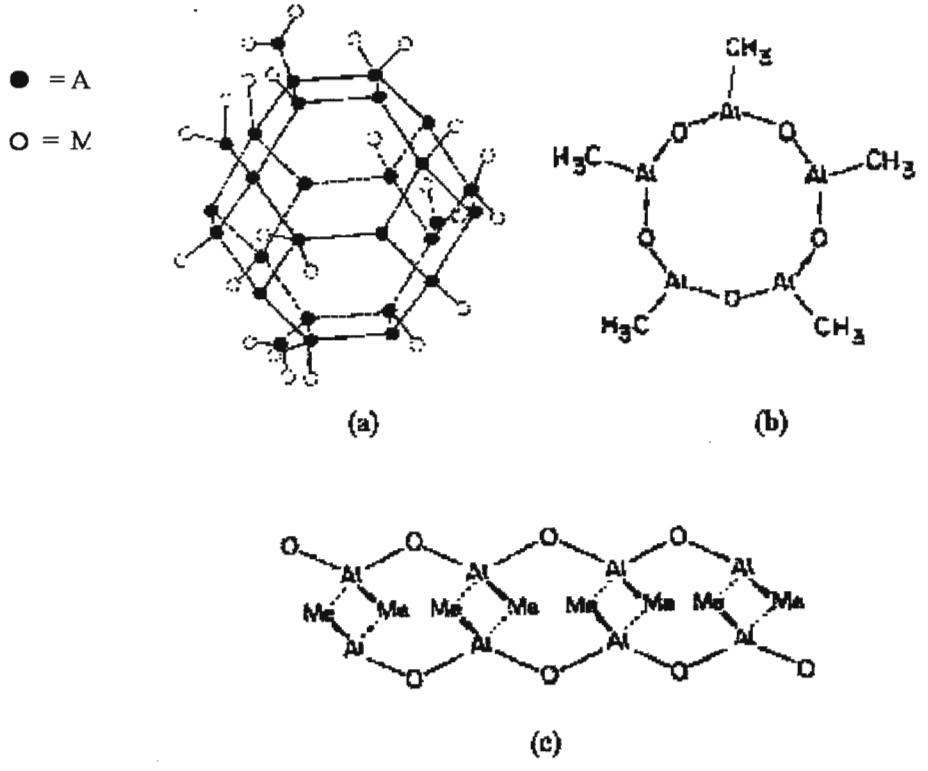


Figura 3 - Estruturas propostas para o MAO: tridimensional **(a)**, cíclica **(b)** e linear **(c)**

Na **Figura 4** está apresentado um resumo das atividades desenvolvidas neste trabalho, que consiste na síntese e caracterização por análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho e termogravimetria de todos os compostos obtidos: - sais de partida, cloretos e metanossulfonatos de lantanídeos, - compostos de coordenação $[LnA_3(PzA)_4]$ e - compostos organolantanídeos $[LnCpA_2(PzA)_2]$, A = Cl^- ou MS^-. Com os compostos organolantanídeos foi feito o estudo da atividade catalítica sendo que os polímeros obtidos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho e calorimetria exploratória diferencial.

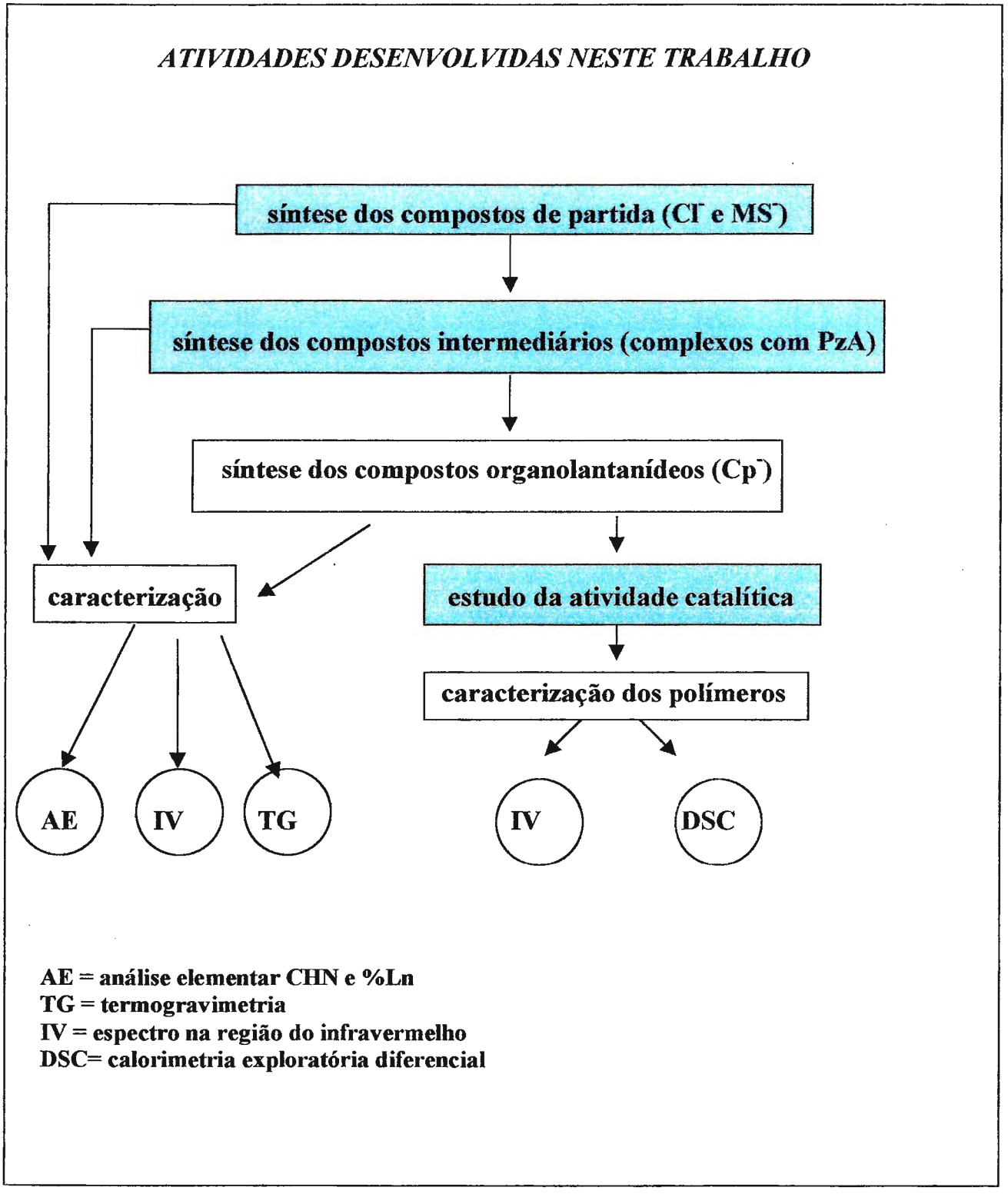


Figura 4 – Etapas desenvolvidas neste trabalho

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

II. Parte Experimental

II. 1) Matérias primas

Os compostos de adição foram preparados utilizando-se como materiais de partida óxidos de lantanídeos, ácido metanossulfônico, ácido clorídrico, pirazinamida, uréia, sódio e ciclopentadieno.

II. 1. 1) Óxidos de lantanídeos

Os óxidos de lantanídeos, com 99,9% de pureza, procedentes da Sigma Chemical Company, de composição Ln_2O_3 (Ln = Nd, Sm, Eu) e Tb_4O_7, foram utilizados na preparação dos respectivos carbonatos básicos hidratados na primeira etapa de preparação dos metanossulfonatos e dos cloretos de lantanídeos.

II. 1. 2) Pirazinamida

O ligante usado na preparação dos compostos de coordenação foi a pirazinamida, de procedência da Aldrich Chemical Company, Inc.

II. 1. 3) Ácido metanossulfônico (HMS)

Na preparação dos metanossulfonatos de lantanídeos (III) foi usado o ácido metanossulfônico (9,6 mol/L) de procedência da Eastman Kodak Company.

II. 1. 4) Ciclopentadieno

O ciclopentadieno usado na preparação dos compostos organolantanídeos foi de procedência da Aldrich Chemical Company, Inc.

II. 1. 5) Solventes

Os solventes utilizados necessitaram de um tratamento prévio para eliminar resíduos de água e de oxigênio. O xileno, de procedência da Merck, foi tratado com sódio metálico antes de ser utilizado.

Para a remoção da umidade do tolueno, de procedência da Merck, foi feito um tratamento prévio com $CaCl_2$ anidro juntamente com sílica gel e aguardou-se por cerca de 6 horas. Após o repouso, os secantes foram retirados e adicionou-se sódio metálico e foi feito o procedimento descrito a seguir para o tratamento do tetrahidrofurano.

O tetrahidrofurano (THF), de procedência da Merck, é o solvente mais utilizado, e o tratamento efetuado se baseia no refluxo de 500 mL de THF com 2,0 g de sódio cortado em pequenos pedaços e 2,0 g de benzofenona sob atmosfera de argônio para a remoção da água do tetrahidrofurano.

A substância utilizada para remoção da água foi o sódio metálico enquanto que a benzofenona atua como indicador visual para se saber o momento exato de recolhimento por destilação do tetrahidrofurano ou do tolueno anidros. Na condição de meio anidro e atmosfera inerte a benzofenona reage com o sódio metálico, formando uma série de cetil (R_2CO^-) complexos de coloração azul, indicando o momento da coleta do THF ou do tolueno [72,73].

Os possíveis equilíbrios envolvendo os cetil-complexos com os cátions sódio são os seguintes:

a) $(C_6H_5)_2CONa \rightleftharpoons (C_6H_5)_2CO^- + Na^+$ (13)

b) $2(C_6H_5)_2CONa \rightleftharpoons (C_6H_5)_2C(ONa)C(ONa)(C_6H_5)_2 \rightleftharpoons (C_6H_5)_2C(ONa)C(O^-)(C_6H_5)_2 + Na^+$ (14)

c) $(C_6H_5)_2CONa + (C_6H_5)_2CO \rightleftharpoons (C_6H_5)_2C(ONa)C(O^-)(C_6H_5)_2$ (15)

O THF e o tolueno assim obtidos foram armazenados sob atmosfera de argônio em geladeira, devendo ser utilizados no prazo de uma semana.

II. I. 6) Metilaluminoxano (MAO)

O cocatalisador utilizado na polimerização do etileno foi o metilaluminoxano (MAO) – solução em tolueno 9,6 % em massa de Al, de procedência da Akzo Nobel.

II. 2) Preparação dos compostos

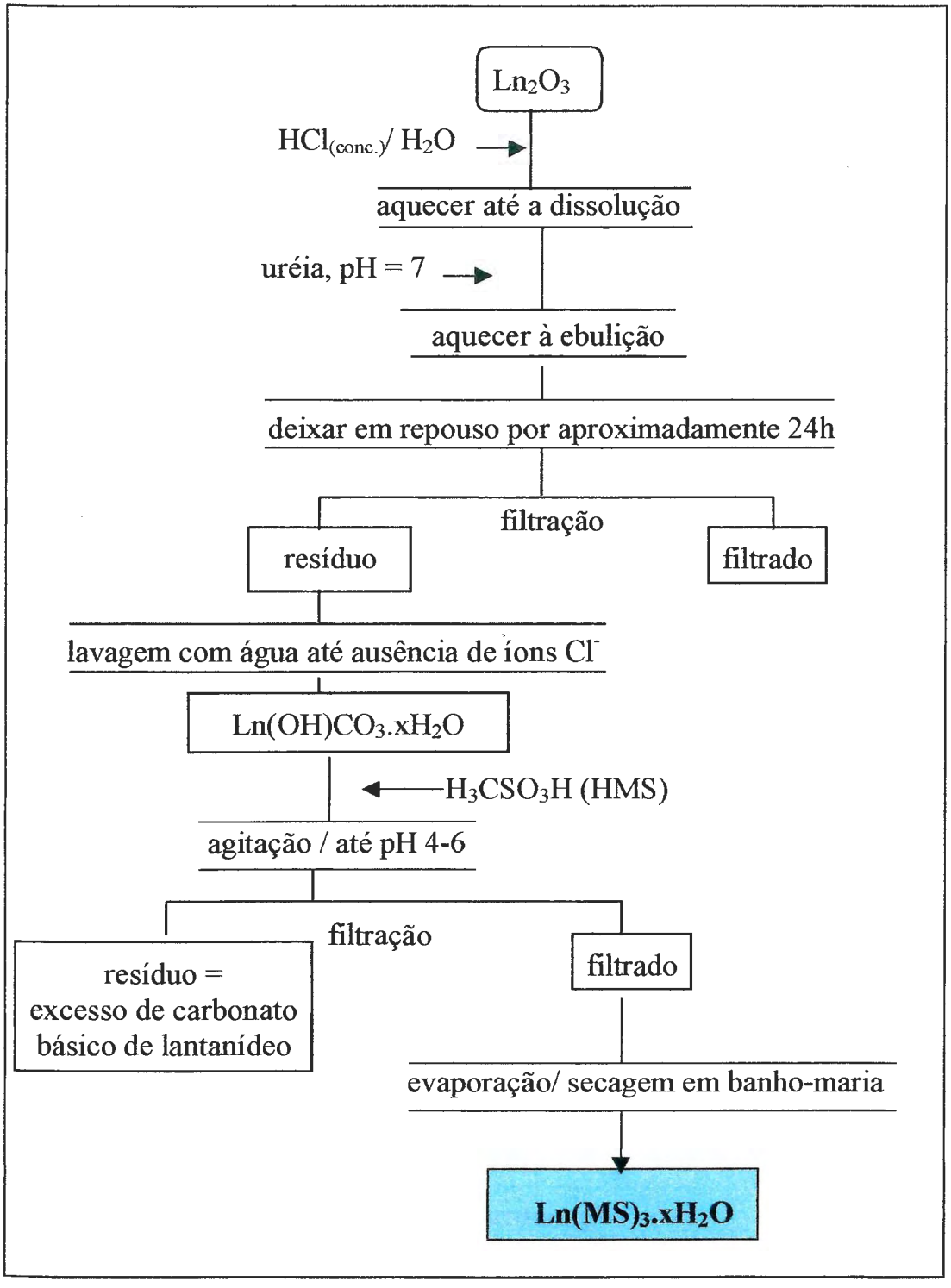
II. 2. 1) Síntese dos sais de partida

II. 2. 1. 1) Síntese de metanossulfonato de lantanídeo hidratado

A obtenção do metanossulfonato de lantanídeo hidratado foi feita em duas etapas, conforme métodos adaptados da literatura e descritos por Zinner [74]. A partir dos óxidos foram obtidos os carbonatos básicos de lantanídeos e, a partir destes os metanossulfonatos. O **Fluxograma I** fornece em linhas gerais o processo empregado na preparação dos metanossulfonatos.

A primeira etapa da obtenção envolveu a síntese dos carbonatos básicos de lantanídeos, que foi feita dissolvendo-se os óxidos correspondentes (1,5g) com ácido clorídrico concentrado, seguida de diluição com água (~ 500mL). Ferveu-se a solução e acrescentou-se uréia, $(NH_2)_2CO$, aos poucos, sempre fervendo, até precipitar o carbonato básico correspondente (pH~7), seguida de repouso por 24h. O produto assim obtido foi separado por filtração e lavado muitas vezes com água destilada até que o filtrado não apresentasse mais teste positivo de cloreto com solução de $AgNO_3$.

A segunda etapa consistiu na preparação dos metanossulfonatos hidratados de lantanídeos (III) pela reação do ácido metanossulfônico (HMS) com uma suspensão aquosa do respectivo carbonato básico, em pequeno excesso. O ácido metanossulfônico foi adicionado gota a gota, sob agitação, até quase dissolução total dos carbonatos e com controle de pH entre 4 e 6. O excesso de carbonato foi eliminado por filtração da solução resultante. O filtrado foi evaporado em banho-maria, ao ar, até completa secagem. Os sais assim obtidos foram mantidos em dessecador sobre cloreto de cálcio anidro.

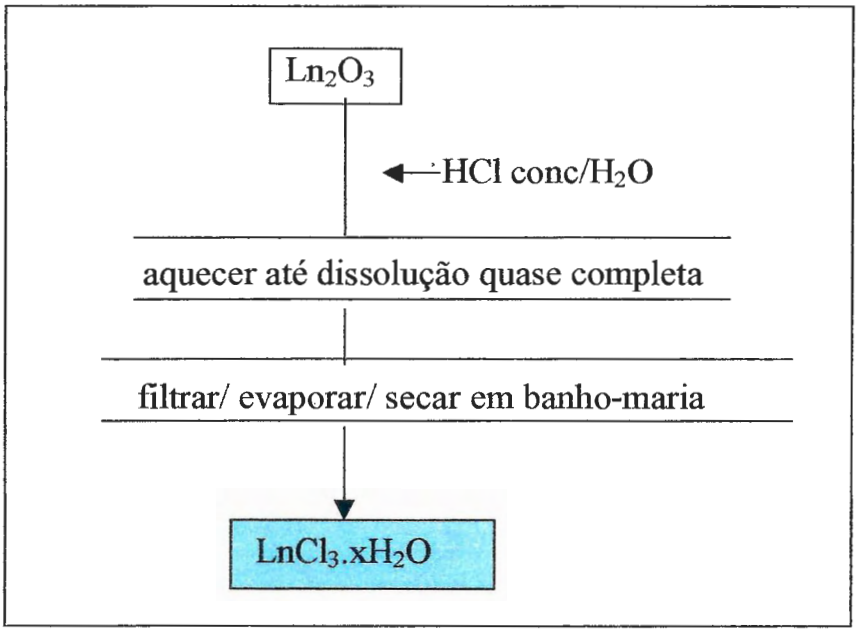


Fluxograma I - Síntese de metanossulfonato de lantanídeo hidratado

II. 2. 1. 2) Síntese de cloreto de lantanídeo hidratado

A síntese do $LnCl_3.xH_2O$, Ln = Nd, Sm, Eu, Tb, foi feita pela reação direta entre os respectivos óxidos de lantanídeo (1,0 g), com ácido clorídrico (6 mol/L). Este método de síntese foi adaptado a partir do método descrito por Taylor e Carter [75], que consiste em dissolver o óxido em suspensão em água com ácido clorídrico sob agitação e aquecimento. A mistura foi aquecida até quase dissolução total do óxido (pH = 4-5) e, a seguir eliminou-se o excesso de óxido por filtração. A solução foi então evaporada e seca em banho-maria, ao ar. Os sais assim obtidos foram mantidos em dessecador sobre cloreto de cálcio anidro.

O **Fluxograma II** fornece o processo empregado na preparação dos cloretos hidratados.



Fluxograma II – Síntese de cloreto de lantanídeo hidratado

II. 2. 2) Síntese dos compostos de coordenação

II. 2. 2. 1) Síntese dos compostos $[Ln(MS)_3(PzA)_4]$

A primeira etapa da síntese foi o estudo da solubilidade dos reagentes pirazinamida (PzA) e $Ln(MS)_3.x(H_2O)$, (x= 0,2,3) e (Ln = Nd, Sm, Eu, Tb),

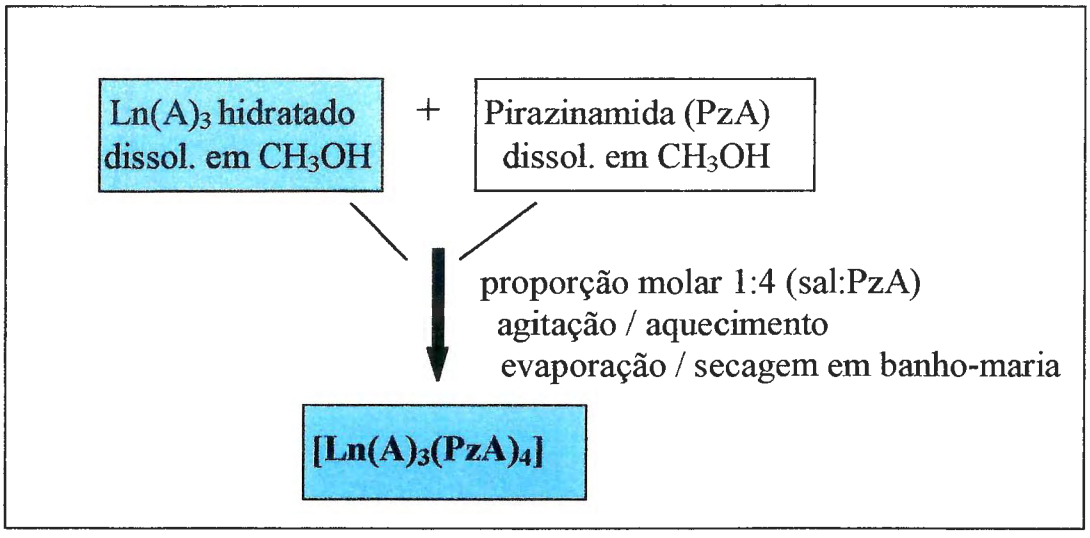
em diversos solventes (THF, etanol, metanol, acetonitrila, tolueno ou xileno). Escolheu-se o metanol para ser utilizado como solvente uma vez que este solvente tem a capacidade de solubilizar tanto a pirazimanida quanto o metanossufonato de lantanídeo (III).

Obedecendo-se a proporção molar de 1:4, ($Ln(MS)_3.xH_2O$) : (PzA) misturou-se os reagentes dissolvidos em metanol, sob agitação e aquecimento. A solução resultante foi evaporada em banho maria até completa secagem. Os compostos de coordenação assim obtidos foram mantidos em dessecador sobre cloreto de cálcio anidro.

O **Fluxograma III** fornece em linhas gerais o processo empregado na preparação destes compostos de coordenação.

II. 2. 2. 2) Síntese dos compostos [$LnCl_3(PzA)_4$]

Seguiu-se o mesmo método descrito no item **II. 2. 2. 1**, substituindo-se o $Ln(MS)_3.xH_2O$ por $LnCl_3.xH_2O$ e o **Fluxograma III** fornece em linhas gerais o processo empregado na preparação destes compostos de coordenação.



Fluxograma III – Síntese dos compostos de coordenação [$Ln(A)_3(PzA)_4$], A = (MS^-) ou (Cl^-)

II. 2. 3) Síntese dos compostos organolantanídeos

II. 2. 3. 1) Síntese do NaCp

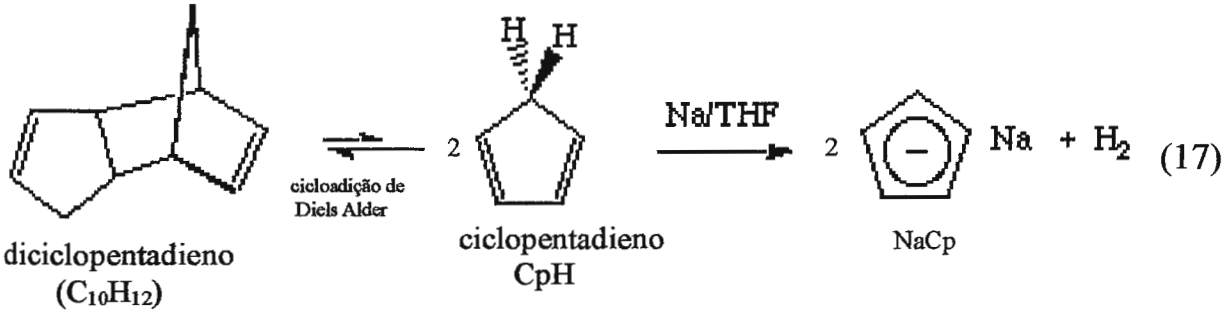
Para a obtenção do [NaCp][76], partiu-se de sódio metálico e de ciclopentadieno (C_5H_6 = CpH), de acordo com a estequiometria da equação (16).

$$Na_{(s)} + CpH \xrightarrow{THF} NaCp + \frac{1}{2} H_2 \qquad (16)$$

Inicialmente, coloca-se o sódio, cortado em pequenos pedaços, para refluxar em xileno para a retirada da camada de peróxido. Retira-se, então, o xileno do balão com o auxílio de uma seringa e adiciona-se THF (tetrahidrofurano).

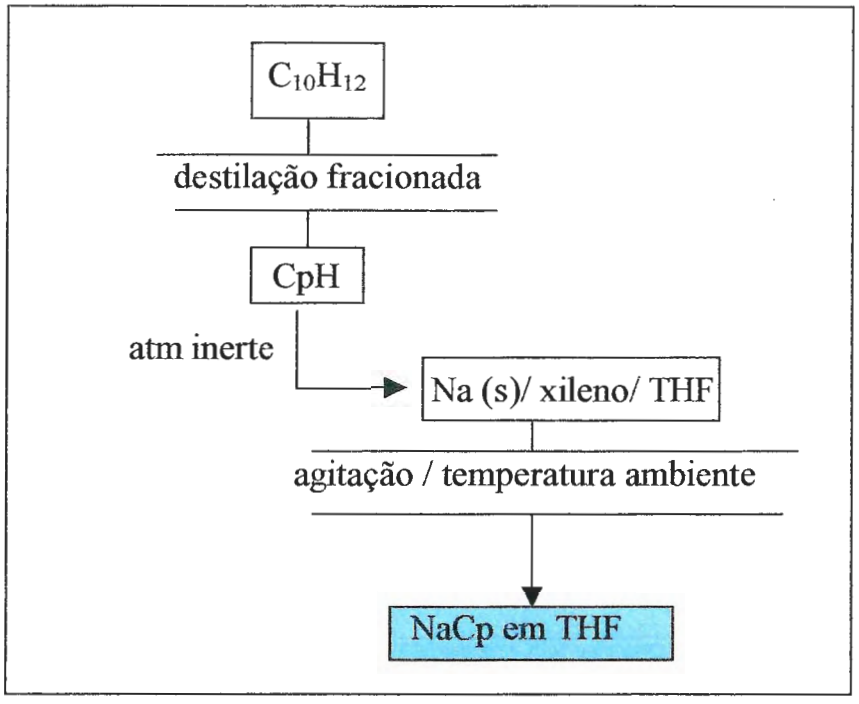
O ciclopentadieno comercialmente apresenta-se na forma de seu dímero ($C_{10}H_{12}$), então foi feita uma destilação fracionada para se obter o CpH.

O CpH foi adicionado ao balão que contém o sódio e o THF e, deixou-se este sistema em agitação à temperatura ambiente até o consumo total do sódio, obtendo-se assim uma solução de NaCp em tetrahidrofurano. É conveniente utilizar o CpH imediatamente, pois este tem tendência de nova dimerização, como esquematizado a seguir (equação 17).



(17)

As etapas de síntese encontram-se resumidas no **Fluxograma IV**.



Fluxograma IV – Síntese do NaCp

II. 2. 3. 2) Síntese dos derivados organolantanídeos [$Ln(MS)_2Cp(PzA)_2$]

Com a obtenção dos compostos de coordenação [$Ln(MS)_3(PzA)_4$] anidros, descrita no item **II. 2. 2. 1**, fez-se a síntese dos derivados organolantanídeos.

Os compostos organolantanídeos são, em geral, muito sensíveis ao oxigênio e à umidade, desta forma foi necessário trabalhar em atmosfera inerte [linha de vácuo/gás inerte (Ar) e tubos de Schlenk] [77]. Os solventes utilizados nesta etapa, tetrahidrofurano (THF) e tolueno, foram tratados para garantir a ausência de oxigênio e umidade, conforme descrito no item **II. 1. 5.**

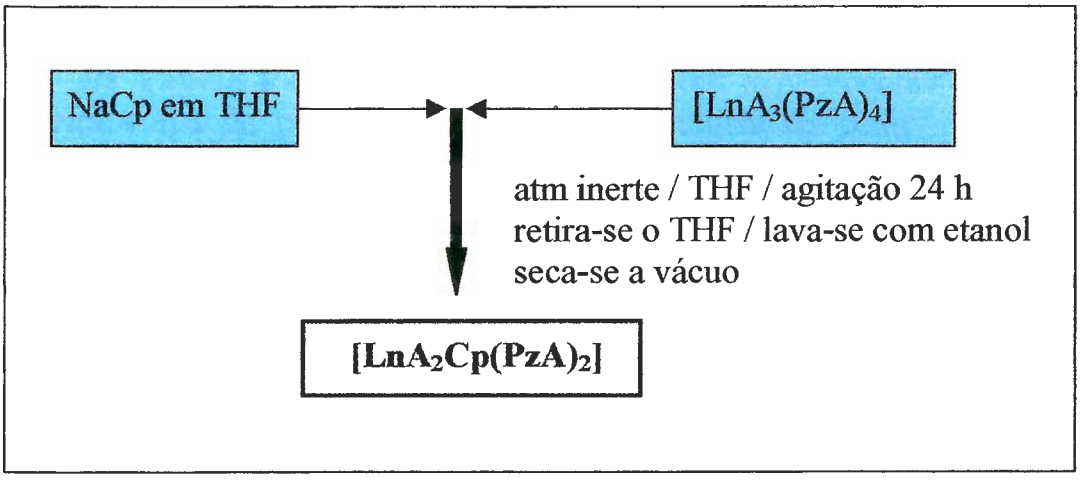
Os compostos foram obtidos pela reação de NaCp com [$Ln(MS)_3(PzA)_4$] em meio THF, conforme método desenvolvido em nosso laboratório [78], obedecendo-se a proporção molar de 3 NaCp : 1 [$Ln(MS)_3(PzA)_4$]. O composto de coordenação é adicionado ao NaCp em THF e a mistura é mantida sob agitação constante por aproximadamente 24 horas. Fez-se então a retirada do sobrenadante, com auxílio de uma seringa e,

a lavagem do resíduo com etanol, para remover a solução - mãe adsorvida no sólido. O resíduo sólido assim obtido foi seco a vácuo e armazenado em atmosfera inerte.

Um esquema geral da síntese deste composto está apresentado no **Fluxograma V**.

II. 2. 3. 3) Síntese dos compostos organolantanídeos: $[LnCl_2Cp(PzA)_2]$

Seguiu-se o mesmo método descrito no item **II. 2. 3. 2**, substituindo-se o $[Ln(MS)_3(PzA)_4]$ por $[LnCl_3(PzA)_4]$ e o **Fluxograma V** fornece em linhas gerais o processo empregado na preparação destes compostos organolantanídeos.



Fluxograma V – Síntese dos compostos $[LnA_2Cp(PzA)_2]$, A = (MS^-) ou (Cl^-)

II. 2. 4) Síntese do polietileno

Os estudos das polimerizações foram efetuados no Instituto de Química da UNICAMP, com a colaboração do Prof. Dr. Ulf Shuchardt e do aluno de Pós-Graduação Ícaro S. Paulino.

As reações foram realizadas em um reator Büchi de 1L equipado com agitador mecânico e banho termostatizado.

O estudo da atividade catalítica foi feito em duas etapas, na primeira houve variação da relação cocatalisador/catalisador, visando verificar o efeito da mesma na atividade catalítica. Na segunda etapa foi utilizada uma relação maior cocatalisador/catalisador, pois se observou que um aumento desta relação levou a um aumento da atividade catalítica.

Ao reator, sob atmosfera de argônio e na temperatura de 70°C, colocou - se nessa ordem 50,0 mL de tolueno tratado (como descrito no **item II. 1. 5**), catalisador, co-catalisador e após alguns minutos de agitação, adicionou-se etileno a 3 bar de pressão. Deixou-se a reação prosseguir por 2 h ou 1,5 h e então se adicionou etanol para interromper a reação, uma vez que o etanol hidrolisa o MAO interrompendo assim a polimerização.

Nos casos em que houve formação de sólido branco, este foi retirado por filtração do meio reacional, lavado com etanol e seco em estufa a 50°C por 5 h e pesado para então ser caracterizado.

Na **Tabela I** apresentam - se as condições experimentais utilizadas na primeira etapa da polimerização do etileno, utilizando como catalisador os organolantanídeos $[LnCp(MS)_2(PzA)_2]$ ou $[LnCl_2Cp(PzA)_2]$, Ln = Nd, Tb e como cocatalisador o MAO (metilaluminoxano).

Tabela I: Condições de polimerização da 1ª etapa

catalisador	Al/Ln
$[NdCp(MS)_2(PzA)_2]$*	480
$[TbCp(MS)_2(PzA)_2]$*	380
$[NdCl_2Cp(PzA)_2]$**	230
$[TbCl_2Cp(PzA)_2]$**	360

*tempo = 2h
** tempo = 1,5h
P etileno = 3,0 bar
Temperatura = 70°C

Na segunda etapa da polimerização do etileno utilizou-se 0,0020g de catalisador, relação Al/Ln de 2000, temperatura de 70°C, pressão de 3,0 bar de etileno e o tempo de 1,5h ou 2h. Os catalisadores usados foram $[LnCp(MS)_2(PzA)_2]$ ou $[LnCl_2Cp(PzA)_2]$, Ln = Nd, Sm, Eu e Tb.

II. 2. 5) Caracterização dos compostos e dos polímeros

Os compostos foram caracterizados por algumas técnicas como titulação complexométrica, análise elementar, termogravimetria e espectroscopia na região do infravermelho. Os polímeros obtidos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho e calorimetria diferencial exploratória.

II. 2. 5. 1) Titulação complexométrica - Determinação quantitativa dos íons lantanídeos

O teor de lantanídeos foi determinado de acordo com a técnica descrita por Lyle e Rahman [79].

Titularam-se com solução de EDTA 0,0100 mol/L, até viragem do indicador, soluções de aproximadamente 25 a 30 mg dos sais e dos compostos de coordenação em água destilada e, no caso dos compostos organolantanídeos e dos resíduos do aquecimento estático a solução a ser titulada foi obtida após digestão em ácido nítrico concentrado e neutralização com hidróxido de amônio. A estas soluções adicionou-se 3,0 mL de tampão ácido acético/acetato de sódio (pH = 5,8) e uma gota de piridina [80]. Como indicador foi usado o alaranjado de orto-xilenol.

Todos os elementos lantanídeos apresentam a característica de reagirem com EDTA formando complexos solúveis, conhecidos como quelatos [81]. A estequiometria da reação é 1:1 (equação 18) e a estabilidade destes complexos está relacionada com o pH.

$$Ln^{3+} + H_4EDTA \longrightarrow [Ln(EDTA)]^- + 4H^+ \qquad (18)$$

A solução a ser titulada com EDTA deve ser tamponada em um pH adequado, porque há um limite abaixo do qual não há formação do complexo íon metálico - indicador.

O uso da piridina [80] tem uma importante função que é de elevar o pH inicial da solução, pois, durante a titulação, a queda de pH é bastante pronunciada com a adição de EDTA e, com a piridina o valor do pH é suficientemente elevado quando a titulação chegar ao ponto final.

Para se ter à visualização do ponto de equivalência da reação se utiliza um indicador de íon metálico, como o 3,3'-bis[N,N-di(carboximetil)-aminometil]-o-cresolsulfonftaleína, também conhecido como alaranjado de ortoxilenol [82].

Este indicador (In), assim como todos os outros indicadores de íons metálicos, apresentam a capacidade de também formarem complexos com os cátions lantanídeos, mas como são menos estáveis que os complexos formados com o EDTA, fazem com que no exato momento em que todos os íons lantanídeos sejam removidos da solução por complexação, ocorra a viragem do indicador (alteração da cor).

Podemos representar a reação da seguinte maneira (equação 19):

$$\text{Ln-In} + \text{EDTA} \longrightarrow \text{Ln-EDTA} + \text{In} \qquad (19)$$

A espécie Ln-In é de coloração roxa. Assim que o equilíbrio se desloca para a direita pela adição de excesso de EDTA, a espécie In prevalecerá sobre a espécie Ln-In e a coloração passará para amarela.

A determinação do teor de lantanídeos por essa técnica é também afetada pelo excesso de sais de amônio, formado durante o ajuste de pH com hidróxido de amônio, após a digestão dos compostos organolantanídeos e dos resíduos do aquecimento estático com ácido nítrico. Para minimizar o efeito desta interferência deve-se evaporar ao máximo o ácido nítrico, antes do ajuste do pH. O ácido sulfúrico deve ser evitado nas digestões por ser de difícil volatilização.

II. 2. 5. 2) Determinação quantitativa de carbono, nitrogênio e hidrogênio

A determinação das percentagens de carbono, nitrogênio e hidrogênio de todos os compostos obtidos foi feita no laboratório de análise elementar da Central Analítica do Instituto de Química da USP, utilizando-se o equipamento Elemental Analyzer CHN, modelo 2400 da Perkin-Elmer.

II. 2. 5. 3) Determinação quantitativa de enxofre

A determinação da %S foi feita no laboratório de análise elementar da Central Analítica do Instituto de Química da USP, através de titulação com

perclorato de bário, utilizando-se frasco de Schöniger, após a queima da amostra.

II. 2. 5. 4) Determinação quantitativa de íons cloreto

A determinação da %Cl foi feita no laboratório de análise elementar da Central Analítica do Instituto de Química da USP, através de titulação com nitrato de mercúrio (II), utilizando frasco de Schöniger, após a queima da amostra seguida da adição de hidróxido de sódio.

II. 2. 5. 5) Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A região do infravermelho se estende desde a extremidade vermelha da região do visível (0,75 μm ou 13.333 cm^{-1}) até o início da região de microondas (300 μm ou 33 cm^{-1}). A maioria das aplicações da espectroscopia na região do infravermelho compreende a faixa de 2,5 a 50 μm (4000 a 200 cm^{-1}), que é usualmente chamada de região do infravermelho fundamental. As regiões de menores e maiores comprimentos de ondas são chamadas, respectivamente, regiões de infravermelho próximo e distante, que embora bastantes informativas requerem muitos estudos antes de serem utilizadas em âmbito qualitativo [83].

O espectro de absorção na região do infravermelho é considerado uma das propriedades mais características de um composto e se constitui numa ferramenta indispensável para a obtenção de informações estruturais, o que corresponde à impressão digital da espécie.

As bandas do espectro são devidas aos diferentes modos normais de vibração de uma molécula, gerados pela incidência de uma onda eletromagnética na região do infravermelho [83]. Uma vibração não é necessariamente acompanhada por uma banda de absorção na região do infravermelho. Uma absorção ocorre somente quando a vibração causa uma mudança na distribuição de carga dentro da molécula, ou seja, quando a incidência da radiação no infravermelho provoca vibrações com variação no momento de dipolo.

Todas as moléculas são constituídas de átomos unidos por ligações químicas. O movimento dos átomos e das ligações químicas pode ser comparado a um sistema de molas e bolas em constante movimento. Esses

movimentos podem ser considerados como sendo compostos de duas componentes, as vibrações de estiramento (ν) e de deformação (δ). As frequências destas vibrações não dependem apenas da natureza das próprias ligações tais como: C-H ou C-O, mas também das massas dos átomos e das interações entre as vibrações. Essa situação é similar ao sistema de molas e bolas, em que a vibração de uma única mola está sob a influência de todo o sistema [84].

O registro da intensidade do feixe transmitido versus o número de ondas ou comprimento de onda, dará uma curva evidenciando as bandas de absorção. Esse registro é chamado de espectro de absorção na região do infravermelho [83].

Os registros dos espectros na região do infravermelho (4000 a 400 cm^{-1}) foram feitos utilizando-se o Aparelho BOMEM - FTIR-MB102. Para os compostos obtidos utilizou-se suspensão em nujol, entre janelas de iodeto de césio. Para os polímeros obtidos foram preparados filmes dissolvendo-se cerca de 10 mg do polímero em ca. 10 mL de decalina a 140°C. A solução foi espalhada sobre uma placa de Petri e deixou-se evaporar o solvente para a formação dos filmes. Os filmes foram colocados no suporte e foi feito o registro dos espectros na região do infravermelho no aparelho acima citado.

II. 2. 5. 6) Termogravimetria

A termogravimetria (TG) é uma técnica de análise térmica em que se mede a variação de massa de uma amostra, submetida a um programa de aquecimento ou resfriamento em função do tempo ou da temperatura.

Essa técnica possibilita conhecer, com detalhes, as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias. Permite também estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química definida ou a temperatura em que começam a se decompor.

Três modos de termogravimetria são comumentes usados: termogravimetria isotérmica, em que a massa da amostra é registrada em função do tempo à temperatura constante; termogravimetria quase isotérmica, onde a amostra é aquecida até massa constante e termogravimetria dinâmica, onde há um acompanhamento das variações de massas sofridas pela amostra em função da temperatura, quando esta é submetida a um resfriamento ou aquecimento linear [85].

Os experimentos para se avaliar as variações na massa de um material em função da temperatura são executados em uma termobalança que deve permitir o trabalho sob as mais variadas condições experimentais. As curvas geradas dão informação sobre a estabilidade térmica e composição da amostra inicial, bem como dos produtos intermediários e finais.

No método termogravimétrico convencional ou dinâmico são registradas as curvas de perda de massa da amostra (m) em função da temperatura (T) ou do tempo (t) ou seja:

$$m = f(T \text{ ou } t)$$

Nessas curvas os degraus obtidos em relação ao eixo de ordenadas correspondem às variações de massa sofridas pela amostra e permitem obter dados que podem ser utilizados com finalidades quantitativas.

A curva termogravimétrica derivada (DTG) é a derivada primeira da curva TG. Nessa curva os degraus correspondentes às variações de massa da curva TG são substituídos por picos que determinam áreas proporcionais às variações de massa sofridas pela amostra. A curva DTG traz as mesmas informações que a TG, porém é possível separar reações sobrepostas, uma vez que as inflexões sutis da TG são enfatizadas. Pode-se obter as temperaturas correspondentes ao início e final da reação com maior exatidão e também calcular a variação de massa no caso de sobreposições de reações, uma vez que na curva TG torna-se difícil localizar o início e/ou final da reação.

As curvas TG para os compostos foram obtidas na termobalança Shimadzu TGA-50, na razão de aquecimento de 20 °C/minuto, utilizando-se cadinho de platina e atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 50 mL/minuto.

II. 2. 5. 7) Aquecimento estático

Para a confirmação dos resíduos obtidos pela termogravimetria dos compostos de coordenação e organometálicos sintetizados, foi feito o aquecimento estático de *ca.* 0,02g em cápsula de porcelana, em forno mufla F-7000 (FDG equipamentos), com controle de temperatura até 800°C ao ar, mantendo-se a razão de aquecimento de 20°C/min.

II. 2. 5. 8) Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Calorimetria exploratória diferencial (DSC) é a técnica na qual se mede a diferença de energia fornecida à amostra e a um material de referência, termicamente inerte em função da temperatura, enquanto a amostra e a referência são submetidas a uma programação controlada de temperatura.

Há dois tipos de DSC: de compensação de potência e de fluxo de calor.

No DSC de compensação de potência a amostra e a referência são aquecidas em compartimentos separados, individualmente. Isto torna possível manter a amostra e a referência em condições isotérmicas. Assim se a amostra sofrer alterações de temperatura devido a um evento endotérmico ou exotérmico em função do aquecimento ou resfriamento a que é submetida, ocorre uma modificação na potência de entrada do forno correspondente, de modo a anular esta diferença. Isto consiste no balanço nulo de temperatura [86].

No DSC com fluxo de calor, a amostra e a referência são colocados em cadinhos idênticos, localizados sobre um disco termoelétrico de constantan e são aquecidos por uma única fonte de calor. O calor é transferido através do disco para a amostra e referência e o fluxo de calor diferencial (ΔT) entre os dois é controlado por termopares conectados abaixo dos cadinhos. Dessa forma, a diferença no fluxo de calor da amostra e da referência é diretamente proporcional à diferença de potência das junções dos dois termopares [86].

A calorimetria exploratória diferencial com fluxo de calor foi utilizada para determinar a temperatura de fusão dos polímeros, bem como seu grau de cristalinidade.

As curvas DSC foram registradas num instrumento DSC 2910 TA Instruments, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, variando-se a temperatura de –150 a 200° C. A partir do valor de $\Delta H_{fusão}$ obtido pelo DSC, é possível calcular o grau de cristalinidade através da relação[54]:

$$\lambda_{DSC} = (\Delta H_{fusão}\exp / \Delta H_{fusão}^{*})100\%$$

onde $\Delta H_{fusão}^{*} = 288 J/g$, valor correspondente a polietileno 100% cristalino.

CAPÍTULO III

RESULTADOS, DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

III. Resultados, Discussão e Conclusões

III. 1) Sais de partida

III. 1. 1) Metanossulfonato de lantanídeo hidratado

Os metanossulfonatos de lantanídeos hidratados, obtidos conforme o **Fluxograma I**, com rendimento de 90%, foram caracterizados por análise elementar, termogravimetria e espectro na região do infravermelho.

III. 1. 1. 1) Análise elementar

Na **Tabela II**, estão apresentados os dados relativos da determinação da %Ln (titulação complexométrica com EDTA) e da determinação da %C, %H (análise elementar) para os compostos $Ln(MS)_3.xH_2O$, Ln = Nd, Sm , Eu e Tb.

Tabela II: Análise elementar de $Ln(MS)_3.xH_2O$

Composto	%Ln calcd.	%Ln exp.	%C calcd.	%C exp.	%H calcd.	%H exp.
$Nd(MS)_3.2H_2O$	30,98	31,73	7,74	8,42	2,81	3,11
$Sm(MS)_3$	34,52	32,48	8,27	8,07	2,08	2,23
$Eu(MS)_3.2H_2O$	32,10	32,73	7,61	7,97	2,77	2,20
$Tb(MS)_3.3H_2O$	31,89	30,17	7,23	7,73	3,03	2,60

Pelos valores obtidos observamos que os sais de partida para Ln = Nd, Eu e Tb se encontram hidratados e que o sal de Sm provavelmente se encontra anidro.

III. 1. 1. 2) Termogravimetria

Os resultados obtidos através da termogravimetria (TG) para os compostos $Ln(MS)_3.xH_2O$ (Ln = Nd, Sm, Eu e Tb e x = 0, 2, 3) estão apresentados na **Tabela III** e a curva TG/DTG para o sal anidro e uma curva típica para os sais hidratados estão apresentadas na **Figura 5**.

A formulação do resíduo como dioxossulfato de lantanídeo (III), $Ln_2O_2SO_4$, está de acordo com os resultados obtidos nos estudos da

decomposição térmica de alguns metanossulfonatos de lantanídeos hidratados realizados por Aricó [87].

Tabela III: Termogravimetria de $Ln(MS)_3.xH_2O$

composto	% perda de H_2O	% perda total	m(inicial) mg	m(resíduo) mg	Resíduo	MM calcd. g/mol	MM (TG) g/mol
$Nd(MS)_3 \cdot 2H_2O$	7,84	55,61	14,57	6,469	$Nd_2O_2SO_4$	466	469
$Sm(MS)_3$	-------	51,16	2,706	1,325	$Sm_2O_2SO_4$	435	437
$Eu(MS)_3.2H_2O$	7,73	54,22	2,713	1,242	$Eu_2O_2SO_4$	473	472
$Tb(MS)_3.3H_2O$	10,57	55,13	2,908	1,304	$Tb_2O_2SO_4$	498	497

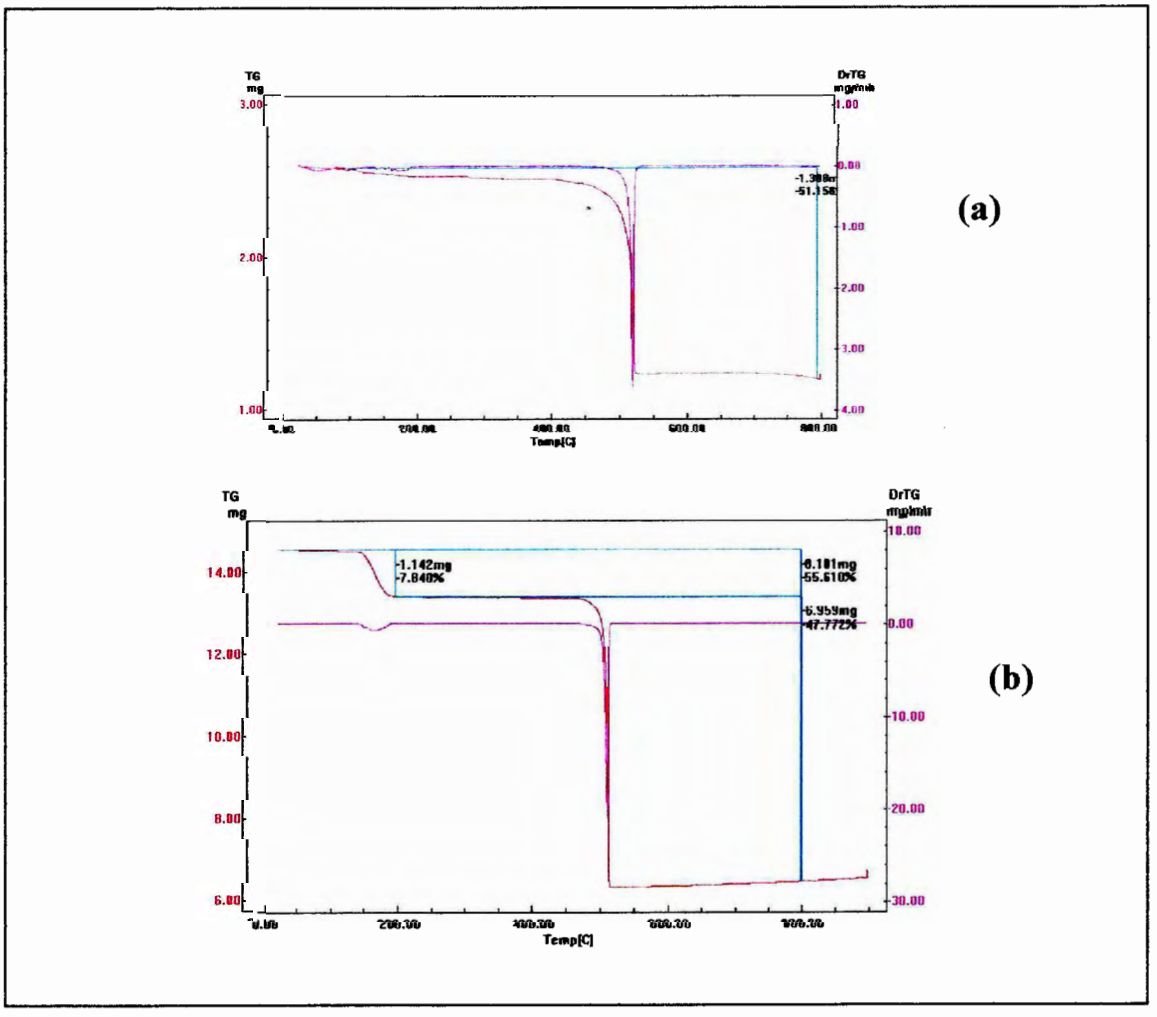


Figura 5 – Curvas TG/DTG de $Sm(MS)_3$ **(a)** e de $Nd(MS)_3.2H_2O$ **(b)**

A curva TG/DTG para o sal anidro $Sm(MS)_3$ **[Figura 5 (a)]** mostra que a decomposição térmica ocorre em uma única etapa e corresponde à decomposição do metanossulfonato de samário em dioxossulfato de samário, com uma variação de massa em torno de 51,16%.

As curvas TG/DTG para os sais hidratados [exemplo típico apresentado na **Figura 5 (b)**] evidenciaram que a decomposição térmica ocorre em duas etapas. A primeira etapa de perda de massa ocorre na faixa de temperatura de 25 a 200°C, que corresponde à perda das moléculas de água e a segunda etapa que ocorre entre 200 e 800°C corresponde a decomposição do $Ln(MS)_3$ em dioxossulfato de lantanídeo. Na **Tabela IV** estão apresentadas as variações de massas correspondentes as duas etapas da decomposição térmica.

Tabela IV: Dados de variação de massa (Δm) de $Ln(MS)_3.xH_2O$

	1ª. etapa: perda das moléculas de H_2O (25 - 200°C)		2ª. etapa: decomposição de $Ln(MS)_3$ (200-800°C)	
	Δm, mg (%) calcd.	exp.	Δm, mg (%) calcd.	exp.
$Nd(MS)_3.2H_2O$	- 1,125 (7,72%)	- 1,142 (7,84%)	- 6,941 (47,64%)	- 6,959 (47,72%)
$Eu(MS)_3.2H_2O$	- 0,206 (7,61%)	- 0,210 (7,73%)	- 1,268 (46,72%)	- 1,261 (46,49%)
$Tb(MS)_3.3H_2O$	- 0,315 (10,84%)	- 0,308 (10,57%)	- 1,291 (44,38%)	- 1,296 (44,56%)

Estes resultados aliados aos dados da análise elementar (**Tabela II**) permitem formular os sais como $Ln(MS)_3 \cdot x\ H_2O$, Ln = Nd, Sm, Eu, Tb e x = 0, 2, 3.

III. 1. 1. 3) Espectroscopia na região do infravermelho

A análise dos espectros na região do infravermelho, para os sais $Ln(MS)_3.xH_2O$, Ln = Nd, Sm, Eu e Tb e x = 0, 2, 3, permite identificar as bandas atribuídas ao ânion MS^- e à água. Estes resultados estão apresentados na **Tabela V**. Um espectro característico dos metanossulfonatos hidratados se encontra na **Figura 6 (a)** e o espectro do sal anidro na **Figura 6 (b)**.

A atribuição das diversas bandas características do ânion metanossulfonato foi feita por simples comparação dos espectros registrados com os de compostos já estudados.

O ânion metanossulfonato pertence ao grupo pontual C_{3v} e pode se coordenar aos íons metálicos por meio de uma ligação mono-, bi- ou tridentada, ou ainda como ponte [88,89]. O modo como este ânion se encontra coordenado pode ser avaliado através da análise do espectro na região do infravermelho das bandas presentes em 1300 -1040 cm^{-1} atribuídas aos modos de estiramento (SO_3^-) simétrico e antissimétrico [90-92]. O abaixamento da simetria C_{3v} do ânion metanossulfonato, evidenciada pelo desdobramento destas bandas, indica a coordenação destes aos íons metálicos [68, 90-92].

Nesse trabalho a banda atribuída ao estiramento antissimétrico [ν_{as}(SO)] se encontra desdobrada (~ 48 cm^{-1}) indicando distorção da simetria do ânion e, que provavelmente os três átomos de oxigênio do $H_3CSO_3^-$ se encontram coordenados ao íon lantanídeo (III), porém de modo não equivalente, apresentando o mesmo tipo de espectro encontrado por Zinner [68,74] para metanossulfonatos de lantanídeos (III) anidros e hidratados.

Para os sais hidratados foi também observada a presença de bandas de água [93] em 3369cm^{-1} [ν_{as}(OH)] e 1637cm^{-1} [δ(HOH)].

Tabela V: Espectros na região do infravermelho de $Ln(MS)_3.xH_2O$

$Nd(MS)_3.2\ H_2O$	$Sm(MS)_3$	$Eu(MS)_3.2H_2O$	$Tb(MS)_3.3H_2O$	atribuição
3401 m	----	3361 m	3347 m	ν_{as}(OH)
2724 m – 2669 w	2724 m - 2670 w	2724 m - 2670 w	2724 m - 2676 w	ν_s (CH_3)
1630 s	----	1634 s	1649 s	δ (HOH)
1217 w – 1172 w	1218 w - 1170 w	1211m - 1159 w	1212 w - 1163m	ν_{as} (SO)
1078 w – 1058 m	1074 w - 1061 m	1075 w - 1052 m	1071 w - 1045 m	ν_s (SO)
785 s	787 s	785 s	783 s	ν_s (CS)
548 m	548 m	548 m	548 m	δ_{as} (SO_3)
512 m	513 m	511 m	513 m	δ_s (SO_3)
376 w – 347 m	360 w - 341 m	367w - 344 m	373 w - 337 m	δ (OSO)

Os símbolos: s, m, w, significam, respectivamente, forte, média, fraca.

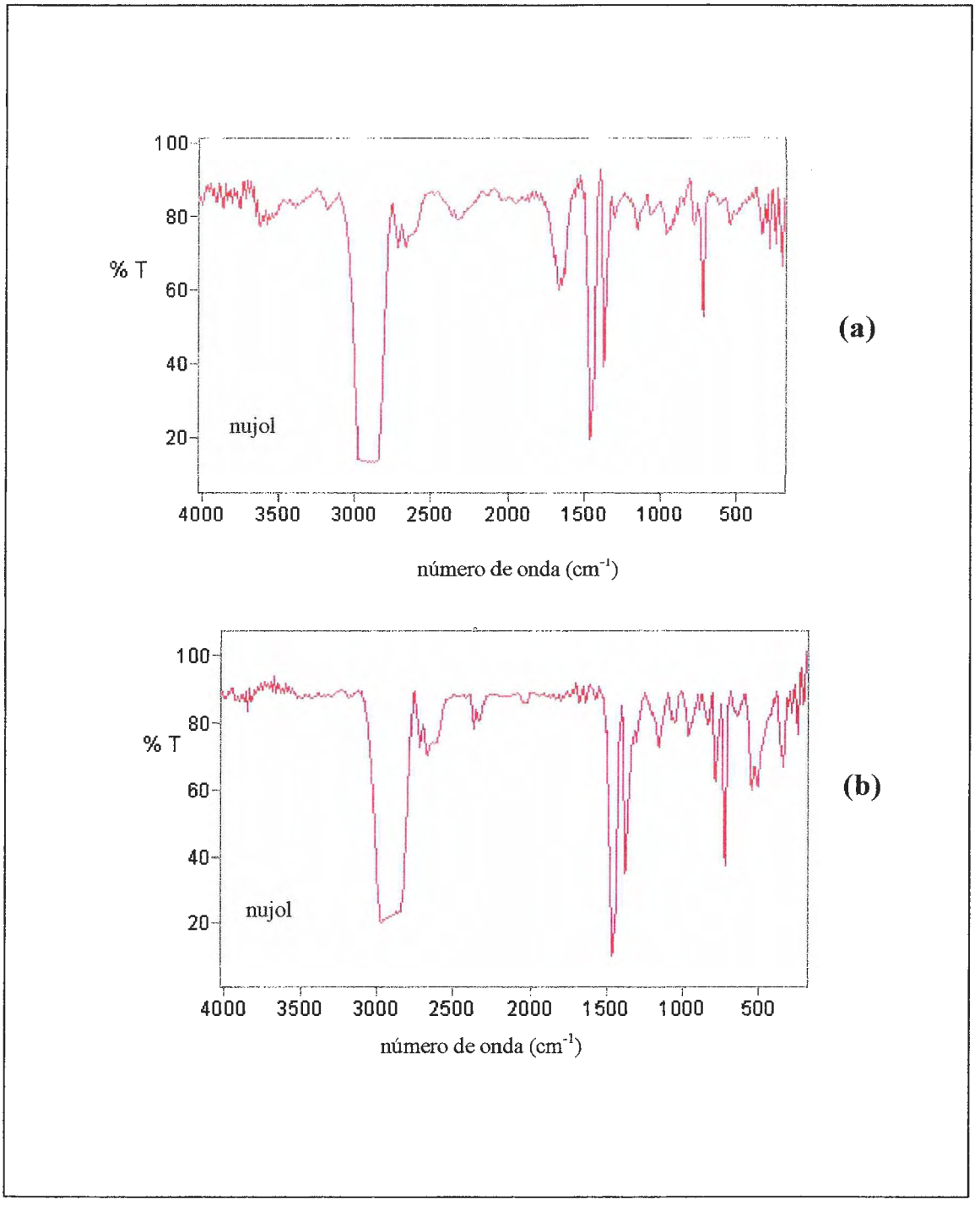


Figura 6 – Espectros na região do infravermelho de $Tb(MS)_3.3H_2O$ (**a**) e $Sm(MS)_3$ (**b**)

III. 1. 2) Cloreto de lantanídeo hidratado

Os cloretos de lantanídeos hidratados, obtidos conforme o **Fluxograma II**, foram caracterizados pelas seguintes técnicas: análise elementar e termogravimetria.

III. 1. 2. 1) Análise elementar

Na **Tabela VI**, se encontram os dados relativos da determinação da %Ln, para os compostos $LnCl_3.xH_2O$, Ln = Nd, Sm, Eu, Tb e x = 6, 7.

Tabela VI: Análise elementar de $LnCl_3.xH_2O$

Composto	%Ln calcd.	%Ln exp.
$NdCl_3.6H_2O$	40,21	40,31
$SmCl_3.7H_2O$	39,27	39,64
$EuCl_3.7H_2O$	39,53	39,23
$TbCl_3.6H_2O$	42,56	42,09

Pelos valores obtidos observou-se que todos os cloretos de Ln = Nd, Sm, Eu e Tb se encontram hidratados.

III. 1. 2. 2) Termogravimetria

Os resultados obtidos através da termogravimetria (TG) para os compostos $LnCl_3.xH_2O$ estão apresentados na **Tabela VII** e uma curva TG/DTG típica está apresentada na **Figura 7**. A formulação do resíduo como oxicloreto de lantanídeo (III) [LnOCl] está de acordo com os estudos da decomposição térmica de alguns cloretos de lantanídeos hidratados [94].

Tabela VII: Termogravimetria de $LnCl_3.xH_2O$

composto	% perda de H_2O	% perda total	m(inicial) mg	m(resíduo) mg	resíduo	MM calcd. g/mol	MM (TG) g/mol
$NdCl_3 \cdot 6H_2O$	30,16	45,26	1,786	0,977	NdOCl	359	358
$SmCl_3 \cdot 7H_2O$	32,40	46,50	1,091	0,584	SmOCl	383	379
$EuCl_3 \cdot 7H_2O$	32,84	47,50	4,919	2,583	EuOCl	384	386
$TbCl_3 \cdot 6H_2O$	28,79	43,45	5,002	2,839	TbOCl	373	370

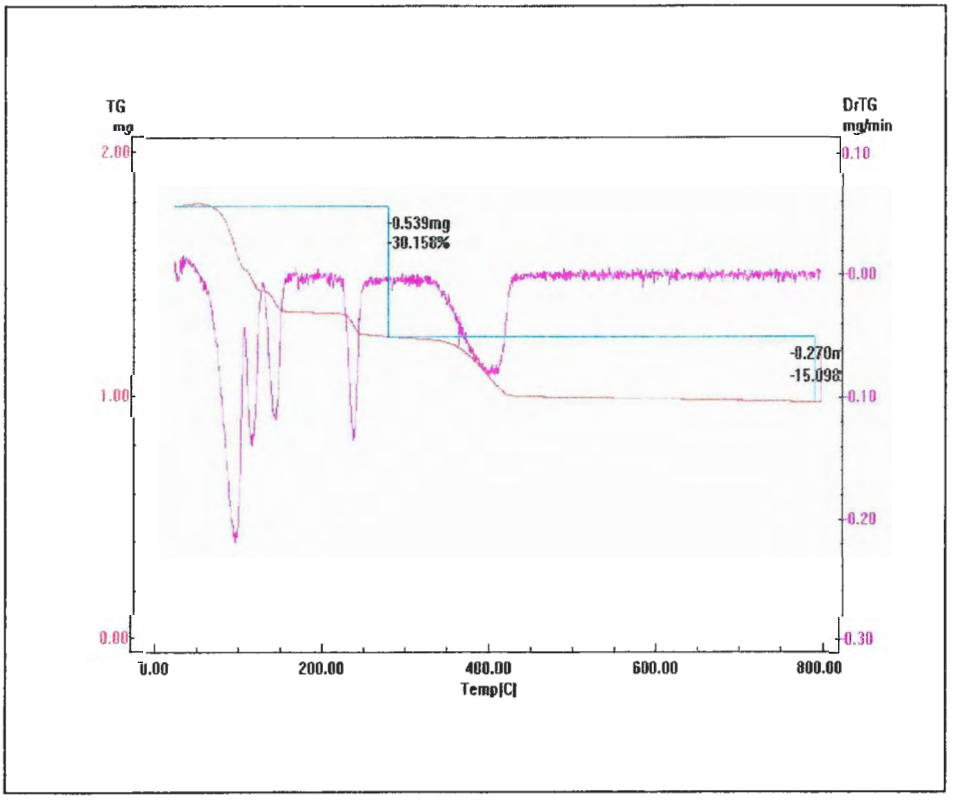


Figura 7 – Curva TG/DTG de $NdCl_3.6H_2O$

As curvas TG/DTG para os sais hidratados, exemplo apresentado na **Figura 7**, evidenciam que a decomposição térmica dos cloretos de lantanídeos (III) hidratados ocorre em etapas. Na **Tabela VIII** estão apresentadas as variações de massas correspondentes às etapas da decomposição térmica, sendo consideradas no 1°. evento a perda de massa referente às moléculas de água na faixa de temperatura de 25 a 280°C e no 2°. evento a decomposição do $LnCl_3$ em oxicloreto de lantanídeo entre 200 e 800°C.

Tabela VIII: Dados de variação de massa (Δm) de $LnCl_3.xH_2O$

	1°. evento: perda das moléculas de H_2O (25 - 280 °C)		2°. evento: decomposição de $LnCl_3$ (280 - 800°C)	
	Δm, mg (%) calcd.	exp.	Δm, mg (%) calcd.	exp.
$NdCl_3.6H_2O$	- 0,537 (30,08%)	- 0,539 (30,16%)	- 0, 270 (15,10%)	- 0, 274 (15,32%)
$SmCl_3.7H_2O$	- 0,359 (32,90%)	- 0,353 (32,40%)	- 0,154 (14,10%)	- 0,154 (14,10%)
$EuCl_3.7H_2O$	-1,614 (32,81%)	-1,615 (32,84%)	- 0,704 (14,32%)	- 0,721 (14,66%)
$TbCl_3.6H_2O$	-1,448 (28,95%)	- 1,440 (28,70%)	- 0,737 (14,74%)	- 0,733 (14,66%)

Considerando os resultados da termogravimetria e da determinação da %Ln (**Tabela VI**) podemos formular os cloretos de lantanídeos (III) hidratados como $LnCl_3.xH_2O$, Ln = Nd, Sm, Eu, Tb e x = 6, 7.

III. 2) Compostos de coordenação

Os compostos de coordenação contendo o ligante pirazinamida com fórmula geral $[Ln(MS)_3(PzA)_4]$ e $[LnCl_3(PzA)_4]$, sintetizados como descrito nos itens **II. 2. 2. 1. e II. 2. 2. 2**, foram caracterizados por meio de análise elementar, termogravimetria e espectroscopia na região do infravermelho.

III. 2. 1) $[Ln(MS)_3(PzA)_4]$

III. 2. 1. 1) Análise elementar

Na **Tabela IX**, estão apresentados os dados relativos à determinação da % Ln e à determinação de %C, %H e %N, para os compostos $[Ln(MS)_3(PzA)_4]$.

Tabela IX: Análise elementar de $[Ln(MS)_3(PzA)_4]$

composto	%Ln calc	%Ln exp	%C calc	%C exp	%H calc	%H exp	%N calc	%N exp
$[Nd(MS)_3(PzA)_4]$	15,64	15,08	29,96	28,63	3,17	3,28	18,23	16,67
$[Sm(MS)_3(PzA)_4]$	16,20	15,90	29,76	27,55	3,15	3,70	18,10	16,78
$[Eu(MS)_3(PzA)_4]$	16,34	16,38	29,71	27,62	3,14	3,38	18,07	16,37
$[Tb(MS)_3(PzA)_4]$	16,96	17,07	29,49	27,17	3,12	3,76	17,94	16,10

De acordo com estes resultados observou-se que a entrada do ligante PzA substituiu as moléculas de água presentes inicialmente nos sais de partida.

III. 2. 1. 2) Termogravimetria

Os resultados obtidos através da termogravimetria (TG) para os compostos $[Ln(MS)_3(PzA)_4]$ estão apresentados na **Tabela X** e a **Figura 8** reproduz uma curva TG/DTG característica para esses compostos.

A formulação do resíduo como dioxossulfato de lantanídeo (III), $Ln_2O_2SO_4$, está de acordo com os estudos da decomposição térmica de alguns metanossulfonatos de lantanídeos hidratados [87] e para os metanossulfonatos obtidos neste trabalho, conforme descrito no item **III. 1. 1. 2.**

A pirazinamida (PzA) não deixa resíduo ao ser decomposta nestas mesmas condições (**Figura 9**).

Para o derivado $[Sm(MS)_3(PzA)_4]$ foi feita uma análise da decomposição deste composto com o aumento da temperatura (aquecimento estático) e no sólido resultante, considerado como $Sm_2O_2SO_4$, foi feita a determinação da %Ln, conforme descrito no item **II. 2. 5. 1.** O resultado obtido [%Sm (calcd) = 70,14 e %Sm (exp.) = 69,61] indica que o dioxossulfato de samário pode ser considerado como resíduo da decomposição deste composto.

Tabela X: Termogravimetria de $[Ln(MS)_3(PzA)_4]$

composto	% perda total	m(inicial) mg	m(resíduo) mg	Resíduo	MM calcd. g/mol	MM (TG) g/mol
$[Nd(MS)_3(PzA)_4]$	77,70	13,56	3,020	$Nd_2O_2SO_4$	922	934
$[Sm(MS)_3(PzA)_4]$	76,92	8,855	2,044	$Sm_2O_2SO_4$	928	927
$[Eu(MS)_3(PzA)_4]$	76,46	4,852	1,143	$Eu_2O_2SO_4$	929	917
$[Tb(MS)_3(PzA)_4]$	76,26	4,035	0,958	$Tb_2O_2SO_4$	936	939

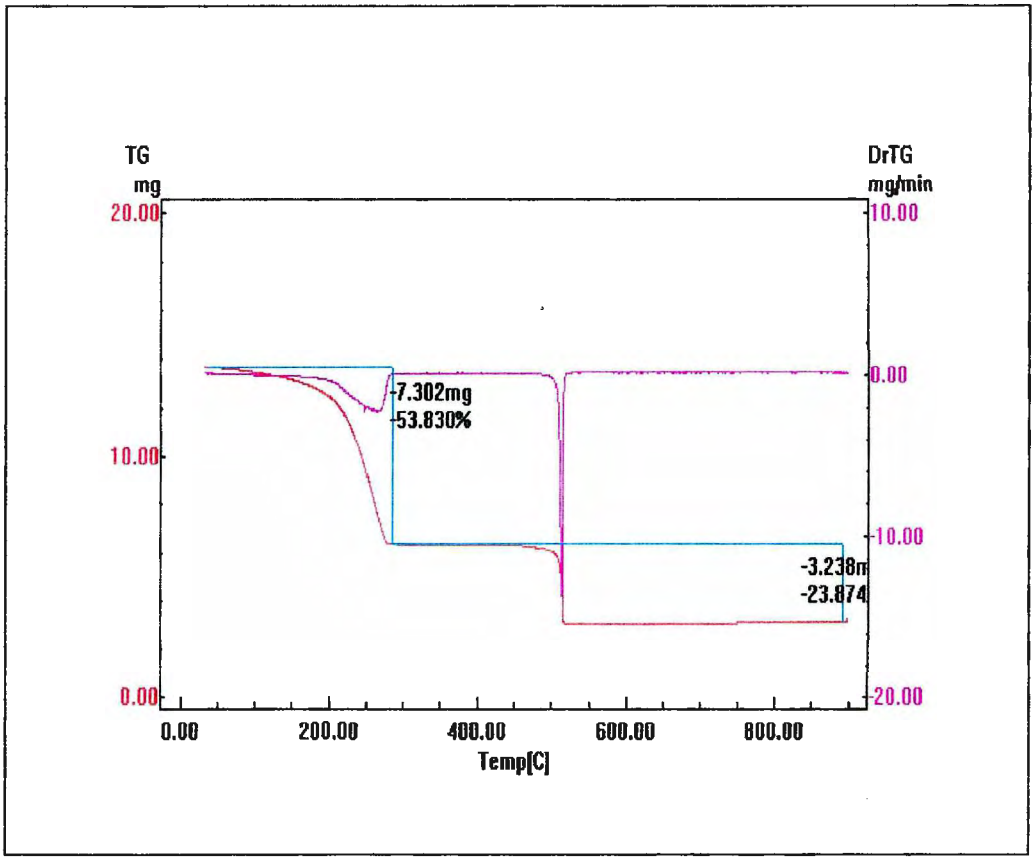


Figura 8 – Curva TG/DTG de $[Nd(MS)_3(PzA)_4]$

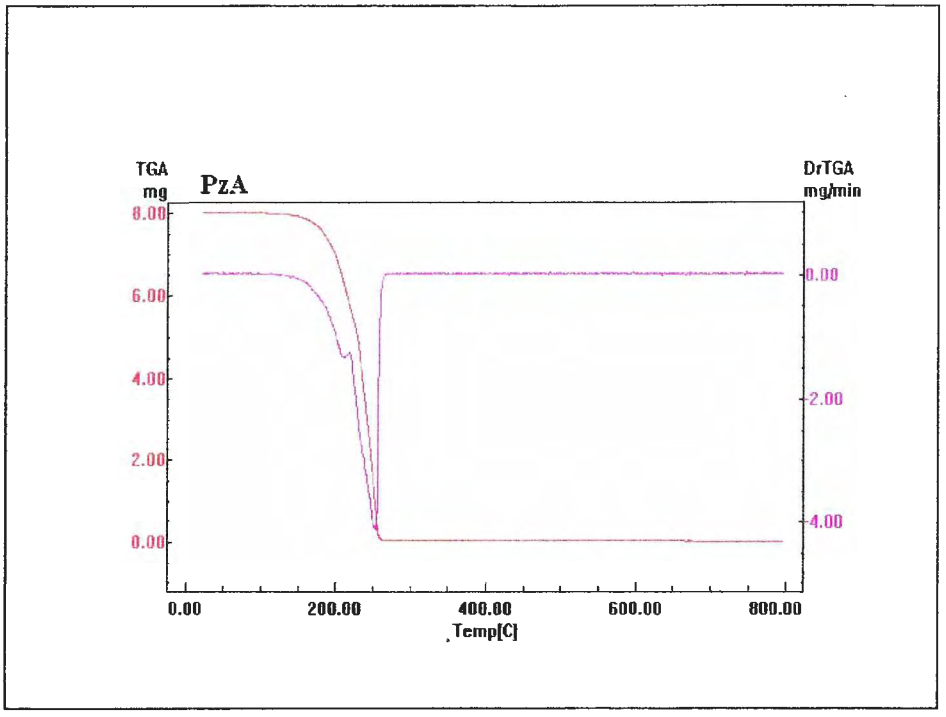


Figura 9 – Curva TG/DTG do ligante pirazinamida (PzA)

As curvas TG/DTG dos compostos de coordenação $[Ln(MS)_3(PzA)_4]$ (curva típica apresentada na **Figura 8**) evidenciam que a decomposição térmica ocorre em duas etapas.

A primeira etapa de perda de massa que ocorre na faixa de temperatura de 25 a 280°C corresponde a saída das quatro moléculas de PzA e a segunda etapa que ocorre entre 280 e 800°C corresponde à decomposição do $Ln(MS)_3$ em dioxossulfato de lantanídeo, conforme esquematizado na **Figura 10**. Na **Tabela XI** estão apresentadas as variações de massas correspondentes às etapas da decomposição térmica.

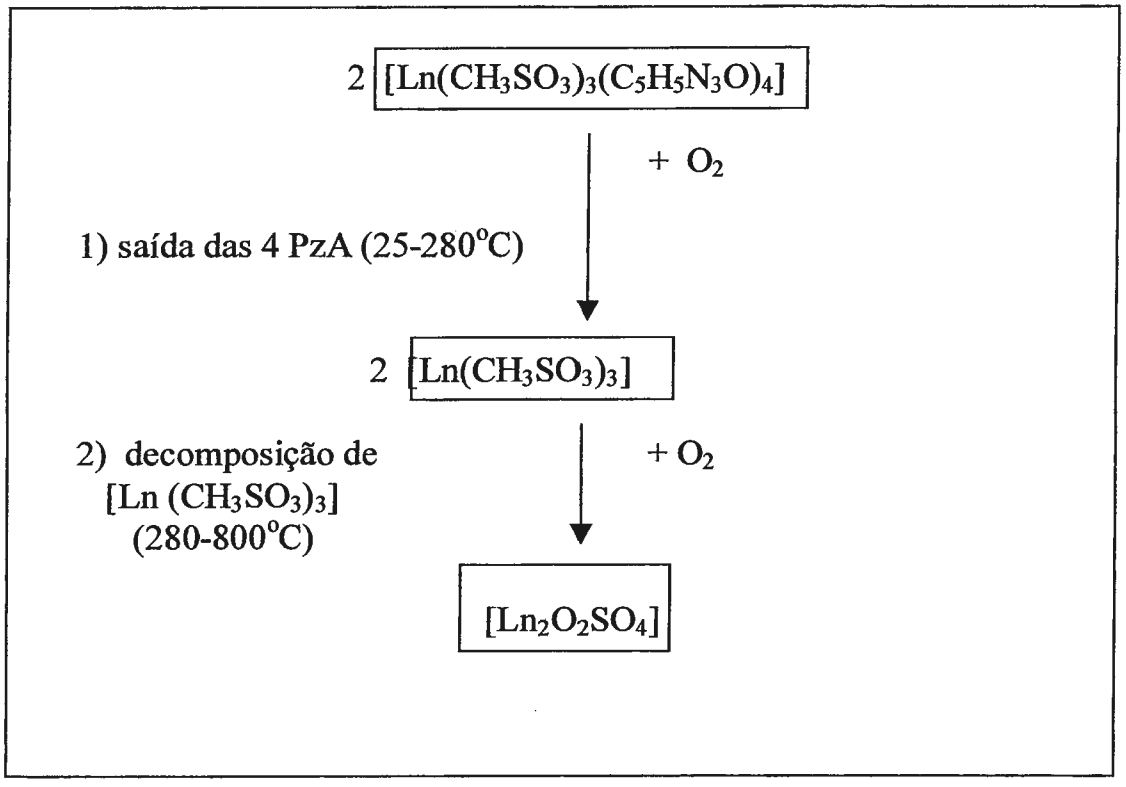


Figura 10: Etapas da decomposição térmica de $[Ln(MS)_3(PzA)_4]$

Tabela XI: Dados de variação de massa (Δm) de $[Ln(MS)_3(PzA)_4]$

	1ª.) etapa perda das 4 PzA (25 - 280 °C)				2ª.) etapa decomposição de $Ln(MS)_3$ (280 - 800 °C)			
	%perda		Δ m (mg)		%perda		Δ m (mg)	
	calcd.	exp.	calcd.	exp.	calcd.	exp.	calcd.	exp.
$[Nd(MS)_3(PzA)_4]$	53,36	53,83	- 7, 236	- 7, 302	24,08	23,87	- 3,265	- 3,238
$[Sm(MS)_3(PzA)_4]$	53,02	53,44	- 4,695	- 4,732	23,92	23,48	- 2,118	- 2,079
$[Eu(MS)_3(PzA)_4]$	52,96	52,73	- 2,570	- 2,558	23,79	23,73	- 1,154	- 1,151
$[Tb(MS)_3(PzA)_4]$	52,56	52,32	- 2,121	- 2,111	23,61	23,94	- 0,953	- 0,966

Levando-se em consideração os resultados da análise elementar e da análise das curvas TG/DTG, podemos formular os compostos de coordenação como $[Ln(MS)_3(PzA)_4]$, Ln = Nd, Sm, Eu e Tb.

III. 2. 1. 3) Espectro na região do infravermelho

Com base nos resultados apresentados na **Tabela XII**, podemos dizer que os compostos $[Ln(MS)_3(PzA)_4]$ apresentam bandas, que podem ser atribuídas ao ânion metanossulfonato e ao ligante pirazinamida. A **Figura 11** mostra o espectro de $[Tb(MS)_3(PzA)_4]$ **(a)**, característico dessa classe de compostos, juntamente com o espectro do sal $Tb(MS)_3.3H_2O$ **(b)** e do ligante (PzA) **(c)**.

Tabela XII: Espectros na região do infravermelho de $[Ln(MS)_3(PzA)_4]$

$[Nd(MS)_3(PzA)_4]$	$[Sm(MS)_3(PzA)_4]$	$[Eu(MS)_3(PzA)_4]$	$[Tb(MS)_3(PzA)_4]$	Atribuição
3440 w	3435 m	3426 m	3423 w	ν_{as} NH (PzA)
3280 m	3277 m	3279 w	3282 w	ν_s NH (PzA)
2720 m	2718 w	2735 m	2724 w	ν_s (CH_3) MS
1642 m	1641 m	1644 m	1641 m	ν C=O (PzA)
1580 m – 1520 m	1578 m – 1515 m	1573 m - 1515 m	1578 m - 1516 m	Vibração do anel PzA
1300 s – 1240 s	1245 s – 1198 s	1294 s - 1147 s	1300 s - 1250 s	ν_{as} (SO) MS
1040 m	1047 m	1045 m	1040 m	ν_s (SO) MS
760 s	774 m	779 s	774 m	ν_s (CS) MS
640 m – 420 m	625 m – 437 m	647 m - 426 m	641 m - 424 m	Vibração do anel PzA + δ_{as} (SO_3) + δ_s (SO_3)

Os símbolos: s, m, w, significam, respectivamente, forte, média, fraca.

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

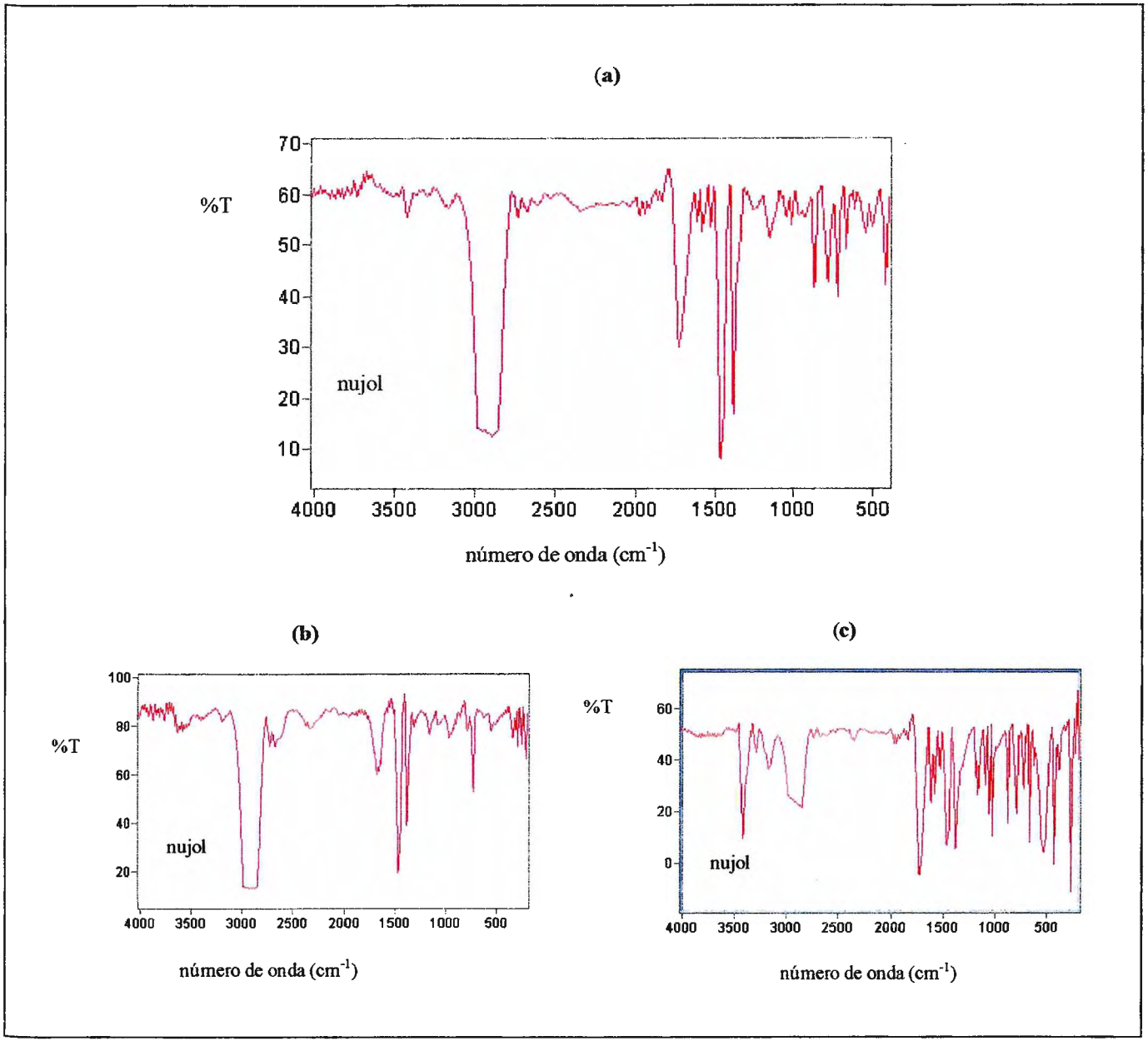


Figura 11 – Espectros na região do infravermelho de $[Tb(MS)_3(PzA)_4]$ **(a)**, $Tb(MS)_3.3H_2O$ **(b)** e PzA **(c)**

Das bandas atribuídas ao ânion MS^- foi possível observar o desdobramento (ca. $76cm^{-1}$) do modo vibracional atribuído ao estiramento antissimétrico $[\nu_{(as)}(S\text{-}O)]$, que pode ser interpretado em termos de um

abaixamento da simetria local C_{3v} do ânion MS^- e, que provavelmente os três átomos de oxigênio do $H_3CSO_3^-$ se encontram coordenados aos íons lantanídeos (III), porém de modo não equivalente [68, 90-92]. Comportamento semelhante foi observado em outros compostos contendo o ânion metanossulfonato [95-98] e neste trabalho para os metanossulfonatos anidros e hidratados de lantanídeos (III).

As bandas atribuídas ao ligante PzA [99] podem indicar o modo de coordenação deste ligante ao íon lantanídeo:

- um deslocamento das vibrações do anel na PzA livre (1515, 615 e 435cm^{-1}) para região de maior frequência, indica coordenação da PzA via um ou ambos N do anel,

- um deslocamento da ν(CO), em 1680cm^{-1} na PzA livre, para região de menor frequência, indica coordenação pelo oxigênio do grupo C=O,

- um deslocamento para menor frequência de ν(N-H) (ca. 3430 e ca. 3280 cm^{-1}), na PzA livre, indica envolvimento do N do grupo amino na coordenação ou o envolvimento do hidrogênio do grupo N-H em uma ligação de hidrogênio com algum grupo eletronegativo na molécula.

Nos compostos $[Ln(MS)_3(PzA)_4]$, Ln = Nd, Sm, Eu e Tb, as bandas atribuídas aos modos vibracionais ν(N-H) (simétrico e antissimétrico) e as vibrações do anel não sofreram deslocamento. A banda atribuída ao ν(CO) se encontra deslocada aparecendo em 1642cm^{-1} enquanto que aparece em 1680cm^{-1} na PzA livre, o que indica uma provável coordenação das PzA ao íon lantanídeo pelo O do grupo C=O. Este deslocamento pode ser atribuído a um provável decréscimo no caráter π da ligação C=O, devido à coordenação Ln – O.

Para os compostos de coordenação $[Ln(MS)_3(PzA)_4]$, Ln = Nd, Sm, Eu e Tb, a análise dos espectros na região do infravermelho indicou a coordenação dos 4 ligantes pirazinamida pelo oxigênio do grupo C=O. Esta uniformidade de coordenação da pirazinamida pode ser observada também na curva TG/DTG (**Figura 8**), onde aparece apenas um pico próximo a 200°C característico da saída das quatro moléculas de PzA.

III. 2. 2) $[LnCl_3(PzA)_4]$

III. 2. 2. 1) Análise Elementar

A **Tabela XIII** apresenta os dados relativos à determinação da % Ln e da determinação de % C, %H e %N, para os compostos $[LnCl_3(PzA)_4]$.

Tabela XIII: Análise elementar de $[LnCl_3(PzA)_4]$

composto	%Ln calc	%Ln exp	%C calc	%C exp	%H calc	%H exp	%N calc	%N exp
$[NdCl_3(PzA)_4]$	19,41	19,19	32,32	30,47	2,71	2,86	22,62	21,19
$[SmCl_3(PzA)_4]$	20,06	19,83	32,03	31,73	2,67	2,82	22,42	21,02
$[EuCl_3(PzA)_4]$	20,24	20,01	31,96	30,13	2,66	2,81	22,37	20,96
$[TbCl_3(PzA)_4]$	20,97	20,56	31,67	31,02	2,64	2,79	22,18	21,03

III. 2. 2. 2) Termogravimetria

Os resultados obtidos através da TG para os compostos $[LnCl_3(PzA)_4]$ estão apresentados na **Tabela XIV** e **Figura 12**. A formulação do resíduo como oxicloreto de lantanídeo(III) [LnOCl] está de acordo com os estudos da decomposição térmica de alguns cloretos de lantanídeos hidratados [94] e na decomposição dos cloretos obtidos neste trabalho (item **III. 1. 2. 2**). O ligante (PzA) não deixa resíduo nestas condições (**Figura 9**).

Para o derivado $[SmCl_3(PzA)_4]$ foi feita uma análise da decomposição deste composto com o aumento da temperatura (aquecimento estático). O oxicloreto de samário pode ser considerado como resíduo da decomposição destes compostos, uma vez que a análise da %Sm do sólido obtido neste aquecimento [%Sm (calcd) = 74,49 e %Sm (exp.) = 73,72] é compatível com SmOCl.

Tabela XIV: Termogravimetria de $[LnCl_3(PzA)_4]$

Ln	% perda total	m(inicial) mg	m(resíduo) mg	resíduo	MM calcd. g/mol	MM (TG) g/mol
$[NdCl_3(PzA)_4]$	73,72	2,184	0,574	NdOCl	743	746
$[SmCl_3(PzA)_4]$	73,06	4,160	1,120	SmOCl	749	750
$[EuCl_3(PzA)_4]$	73,20	3,899	1,052	EuOCl	751	749
$[TbCl_3(PzA)_4]$	72,08	1,659	0,463	TbOCl	758	752

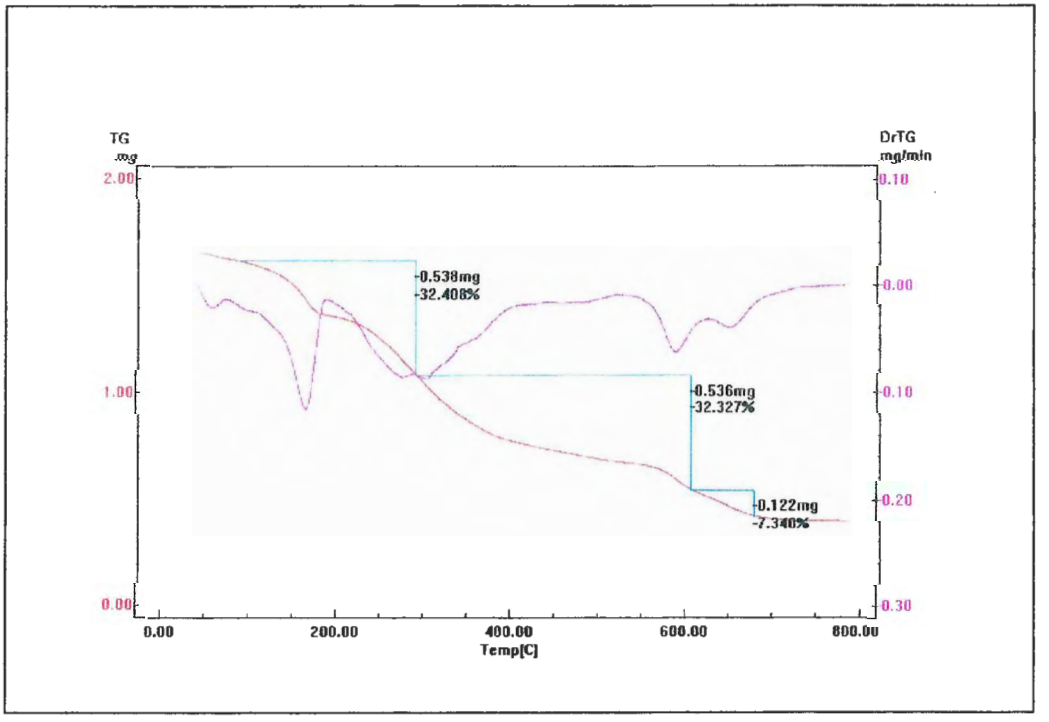


Figura 12 – Curva TG/DTG de $[TbCl_3(PzA)_4]$

Pelas curvas TG/DTG dos compostos de coordenação $[LnCl_3(PzA)_4]$ (curva típica apresentada na **Figura 12**) observa-se que a decomposição térmica destes compostos ocorre em três etapas.

A primeira etapa de perda de massa, que ocorre na faixa de temperatura de 25 a 300°C, corresponde a saída de duas das quatro moléculas de PzA, a segunda etapa, que ocorre entre 300 e 750°C, consiste na saída das duas moléculas de PzA restantes e, finalmente a terceira etapa (750 – 850°C), corresponde a decomposição do $LnCl_3$ em oxicloreto de lantanídeo, conforme esquematizado na **Figura 13**. Na **Tabela XV** estão apresentadas as variações de massas correspondentes às três etapas da decomposição térmica.

A análise das curvas TG/DTG e os resultados da análise elementar dos compostos de coordenação $[LnCl_3(PzA)_4]$, Ln = Nd, Sm, Eu, Tb, permitem formular estes compostos como escrito acima.

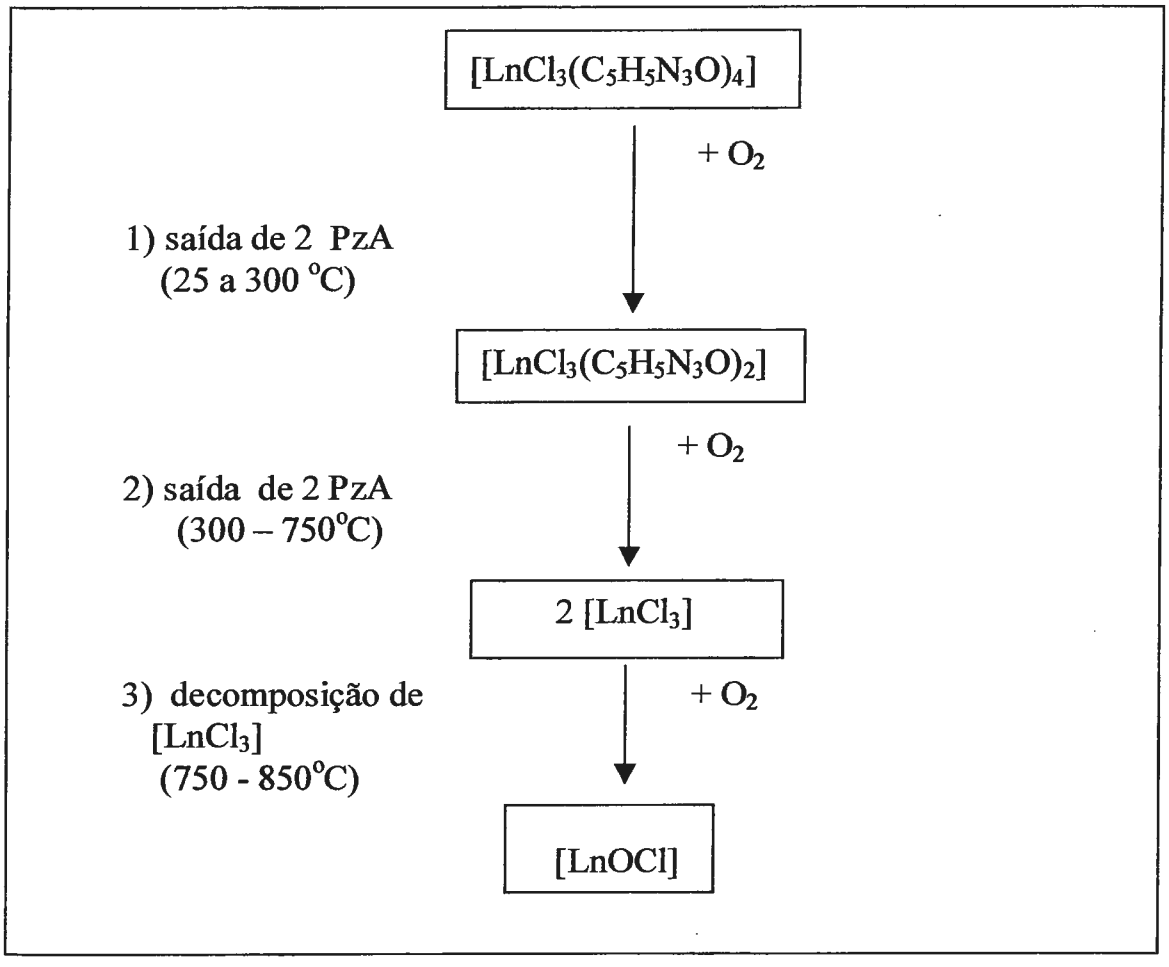


Figura 13 – Etapas da decomposição térmica de $[LnCl_3(PzA)_4]$

Tabela XV: Dados de variação de massa (Δm) de $[LnCl_3(PzA)_4]$

Ln	1ª.) etapa perda de 2 PzA (25-300°C)				2ª.) etapa perda de 2 PzA (300-750°C)				3ª.) etapa decomposição de $[LnCl_3]$ (750-850°C)			
	%perda		Δ m (mg)		%perda		Δm (mg)		%perda		Δ m (mg)	
	calcd.	exp.	calcd.	exp.	calcd.	exp.	calcd.	exp.	calcd.	exp.	calcd.	exp.
Nd	33,11	33,02	- 0,721	- 0,721	33,72	33,47	- 0,731	- 0,731	7, 40	7,23	- 0,162	- 0,158
Sm	32,84	32,09	- 1,366	- 1,335	34,31	34,03	- 1,416	- 1,416	7,34	6,94	- 0,305	- 0,289
Eu	32,76	32,80	- 1,277	- 1,276	34,49	32,57	- 1,345	- 1,267	7, 46	7,83	- 0,305	- 0,304
Tb	32,45	32,41	- 0,538	- 0,538	35,09	32,33	- 0,582	- 0,536	7, 39	7,34	- 0,123	- 0,122

III. 2. 2. 3) Espectros na região do infravermelho

A análise dos espectros na região do infravermelho revelou a presença de bandas atribuídas ao ligante pirazinamida.

Com relação às bandas atribuídas a PzA[99], **Tabela XVI** e **Figura 14 (a)** $[TbCl_3(PzA)_4]$ **e (b)** (PzA), observa-se:

- um deslocamento da banda atribuída ao ν(CO) que aparece em cerca de $1654cm^{-1}$ nesse trabalho, enquanto que na PzA livre aparece em $1680cm^{-1}$, indicando uma provável coordenação de pelo menos uma PzA ao íon lantanídeo(III) pelo O do grupo C=O. Este deslocamento pode ser atribuído a um provável decréscimo no caráter π da ligação C=O, devido à coordenação Ln – O.

- um deslocamento das bandas atribuídas à vibração do anel na PzA livre ($1515cm^{-1}$; $615cm^{-1}$; $435cm^{-1}$) para uma região de maior frequência ($1610cm^{-1}$; $670cm^{-1}$; $452cm^{-1}$), indicando a coordenação de pelo menos uma PzA via um ou ambos N do anel. Este deslocamento pode estar, provavelmente associado a uma alteração na ligação π do anel.

- um deslocamento para região de menor frequência de ν(N-H) (ca. 3422 e ca.3163 cm^{-1}), indicando o envolvimento do N do grupo amino. Este deslocamento está provavelmente associado a um enfraquecimento da ligação N-H, quando da coordenação.

Tabela XVI: Espectros na região do infravermelho de $[LnCl_3(PzA)_4]$

$[NdCl_3(PzA)_4]$	$[SmCl_3(PzA)_4]$	$[EuCl_3(PzA)_4]$	$[TbCl_3(PzA)_4]$	Atribuição
3422 m	3420 m	3427 m	3422 m	ν_{as}NH (PzA)
3157 w	3158 w	3174 w	3164 w	ν_s NH (PzA)
1678 sh-1659 m	1676 m –1652sh	1677 sh -1656 m	1676 m -1650 sh	ν C=O (PzA)
1610m –1563 m – 1516 m	1610m –1560 m - 1522 m	1613m -1562 m - 1523 m	1608 m -1567 m - 1527 m	Vibração do anel PzA
674 w – 632 w- 451 w – 438 m	670 w – 647 w - 454 w – 433 m	663 w - 649 w - 457 w - 435 m	673 w -650 w - 448 w - 438 m	Vibração do anel PzA

Os símbolos: s, m, w, sh, significam, respectivamente, forte, média, fraca e ombro.

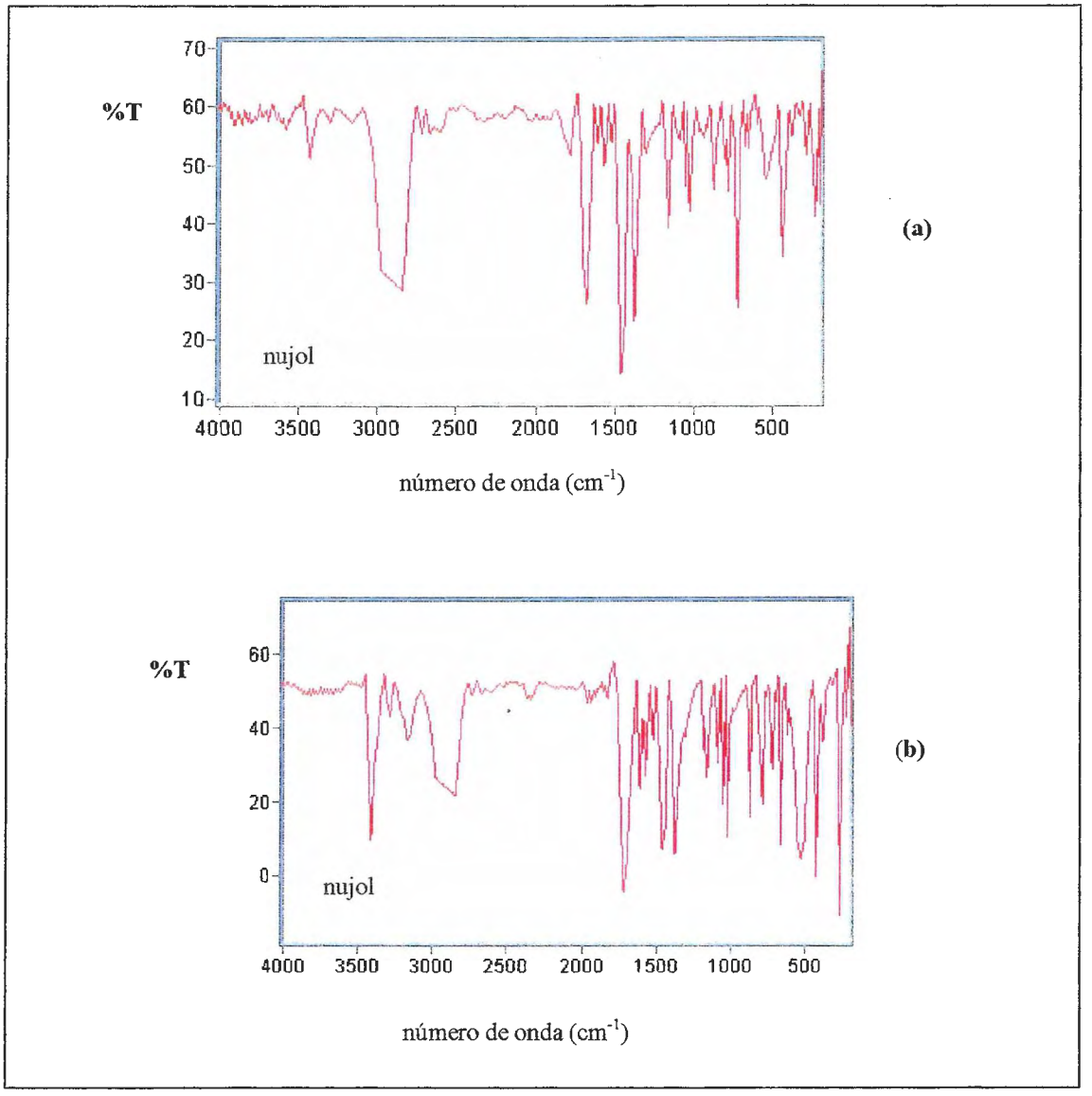


Figura 14 – Espectros na região do infravermelho de $[TbCl_3(PzA)_4]$ **(a)** e PzA **(b)**

Para os compostos de coordenação $[LnCl_3(PzA)_4]$, Ln = Nd, Sm, Eu e Tb, a análise dos espectros na região do infravermelho indicou que a coordenação das 4 moléculas de pirazinamida não ocorre de maneira uniforme, podendo ser ou pelo oxigênio do grupo C=O ou via um ou ambos N do anel ou, ainda pelo N do grupo amino. Esta diferença de coordenação da pirazinamida pode ser observada na curva TG/DTG (**Figura 12**) onde a saída das moléculas de PzA se dá em diferentes temperaturas.

III. 3) Compostos organolantanídeos

III. 3. 1) [LnCp(MS)$_2$(PzA)$_2$]

Os compostos organolantanídeos [LnCp(MS)$_2$(PzA)$_2$], Ln = Nd, Sm, Eu e Tb, sintetizados segundo procedimento esquematizado no **Fluxograma V**, foram caracterizados por meio de análise elementar (%Ln e %S), termogravimetria, aquecimento estático e espectroscopia na região do infravermelho.

III. 3. 1. 1) Análise elementar

A sensibilidade desses derivados com relação ao ar e à umidade, prejudica muito os resultados da análise elementar, levando a resultados não reprodutíveis para cada tentativa de determinação da %C, %H e %N, sendo, portanto determinada a % Ln e a %S, segundo métodos descritos nos itens **II. 2. 5. 1** e **II. 2. 5. 3**.

Na **Tabela XVII** estão apresentados os resultados da %Ln e da %S para os organolantanídeos [LnCp(MS)$_2$(PzA)$_2$].

Tabela XVII: Determinação da %Ln e da %S de [LnCp(MS)$_2$(PzA)$_2$]

composto	%Ln calc	%Ln exp	%S calc	%S exp
[NdCp(MS)$_2$(PzA)$_2$]	22,35	21,99	9,92	9,66
[SmCp(MS)$_2$(PzA)$_2$]	23,07	23,10	9,82	9,43
[EuCp(MS)$_2$(PzA)$_2$]	23,26	23,17	9,80	9,30
[TbCp(MS)$_2$(PzA)$_2$]	24,07	23,75	9,70	9,46

Por estas análises pode-se observar que com a entrada de um ânion Cp^- houve a perda de duas moléculas do ligante pirazinamida, isto pode estar provavelmente associado a um possível impedimento estérico ao redor do íon lantanídeo (III) quando da substituição de um ânion MS^- por um ânion Cp^-. Para auxiliar na caracterização destes compostos organolantanídeos foram analisadas as curvas TG/DTG.

III. 3. 1. 2) Termogravimetria

Os resultados obtidos através da termogravimetria (TG) para os compostos organolantanídeos [$LnCp(MS)_2(PzA)_2$], Ln = Nd, Sm, Eu e Tb estão apresentados na **Tabela XVIII** e **Figura 15**. A formulação do resíduo como dioxossulfato de lantanídeo (III) [$Ln_2O_2SO_4$], está de acordo com os estudos da decomposição térmica de alguns metanossulfonatos de lantanídeos hidratados [87] e para os metanossulfonatos contendo o ligante pirazinamida aqui obtidos (item **III. 1. 1. 2** e item **III. 2. 1. 2**). A pirazinamida (PzA) não deixa resíduo ao ser aquecida nestas mesmas condições (**Figura 9**).

Tabela XVIII: Termogravimetria de [$LnCp(MS)_2(PzA)_2$]

composto	% perda total	m(inicial) mg	m(resíduo) mg	resíduo	MM calcd. g/mol	MM (TG) g/mol
[$NdCp(MS)_2(PzA)_2$]	68,35	1,756	0,556	$Nd_2O_2SO_4$	645	657
[$SmCp(MS)_2(PzA)_2$]	66,77	3,299	1,096	$Sm_2O_2SO_4$	652	644
[$EuCp(MS)_2(PzA)_2$]	66,97	3,179	1,051	$Eu_2O_2SO_4$	653	653
[$TbCp(MS)_2(PzA)_2$]	67,37	3,229	1,054	$Tb_2O_2SO_4$	660	683

Para o derivado [$TbCp(MS)_2(PzA)_2$] (**Figura 15**) o aquecimento estático confirma a formulação do resíduo como ($Tb_2O_2SO_4$), uma vez que a análise da %Tb do sólido resultante deste aquecimento [%Tb (calcd) = 71,22 e %Tb (exp.) = 69,56] está compatível para dioxossulfato de térbio.

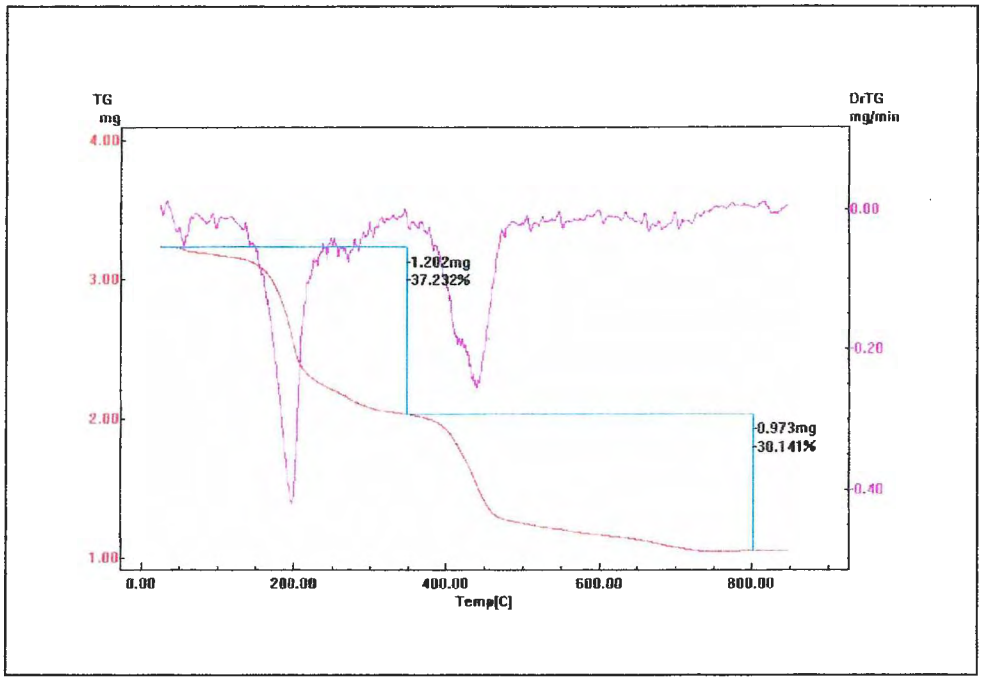


Figura 15 – Curva TG/DTG de $[TbCp(MS)_2(PzA)_2]$

Uma análise mais detalhada da curva TG/DTG do composto $[LnCp(MS)_2(PzA)_2]$ permite a partir da variação de massa deduzir os compostos intermediários obtidos em função da decomposição pelo aquecimento.

Pelas curvas TG/DTG dos compostos organolantanídeos $[LnCp(MS)_2(PzA)_2]$ (curva típica apresentada na **Figura 15**) observa-se que a decomposição térmica destes compostos ocorre em duas etapas.

A primeira etapa de perda de massa, que ocorre na faixa de temperatura de 25 a 250°C, equivale à saída das duas moléculas de PzA, e a segunda etapa, que ocorre entre 250 e 800°C, corresponde a decomposição do $[LnCp(MS)_2]$ em dioxossulfato de lantanídeo, conforme esquematizado na **Figura 16**. Na **Tabela XIX** estão apresentadas as variações de massas correspondentes às duas etapas da decomposição térmica.

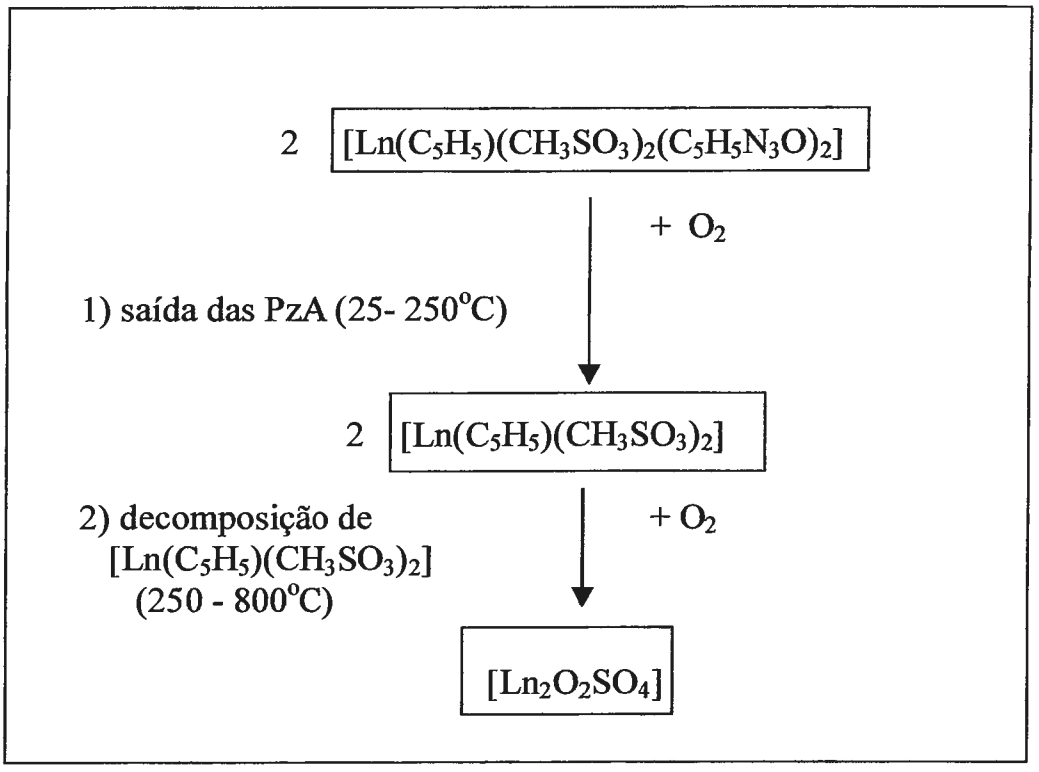


Figura 16 – Etapas da decomposição térmica de $[LnCp(MS)_2(PzA)_2]$

Tabela XIX: Dados de variação de massa (Δm) de $[LnCp(MS)_2(PzA)_2]$

composto	1ª.) etapa perda das duas PzA (25 – 250°C)				2ª.) etapa decomposição de $[LnCp(MS)_2]$ (250 – 800°C)			
	%perda		Δ m (mg)		%perda		Δ m (mg)	
	calcd.	exp.	calcd.	exp.	calcd.	exp.	calcd.	exp.
$[NdCp(MS)_2(PzA)_2]$	38,14	38,45	- 0,670	- 0,675	29,61	29,90	- 0,520	- 0,525
$[SmCp(MS)_2(PzA)_2]$	37,73	37,16	- 1,245	- 1,226	29,45	29,61	- 0,972	- 0,977
$[EuCp(MS)_2(PzA)_2]$	37,67	37,73	- 1,198	- 1,199	29,25	29,24	- 0,930	- 0,929
$[TbCp(MS)_2(PzA)_2]$	37,27	37,23	- 1,203	- 1,202	28,94	30,14	- 0,934	- 0,973

Pelos resultados obtidos da determinação de %Ln e de %S e da análise das curvas TG/DTG podemos formular os compostos organolantanídeos como: $[LnCp(MS)_2(PzA)_2]$, Ln = Nd, Sm, eu e Tb.

III. 3. 1. 3) Espectros na região do infravermelho

A análise dos espectros na região do infravermelho revelou a presença de bandas atribuídas aos ânions Cp^-, MS^- e ao ligante pirazinamida. Os resultados estão apresentados na **Tabela XX**.

Tabela XX: Espectros na região do infravermelho de $[LnCp(MS)_2(PzA)_2]$

$[NdCp(MS)_2(PzA)_2]$	$[SmCp(MS)_2(PzA)_2]$	$[EuCp(MS)_2(PzA)_2]$	$[TbCp(MS)_2(PzA)_2]$	atribuição
3420 s	3435 m	3412 m	3422 m	ν_{as} NH (PzA)
3260 s	3277 m	3279 w	3270 w	ν_s NH (PzA)
2720 m	2734 m	2721 m	2725 m	$\nu_s(CH_3)$ MS
2660 w	2687 w	2662 w	2673 w	ν_s(CH) Cp
1641 m	1656 m	1641 m	1652 m	ν C=O (PzA)
1570 s - 1520 s	1578 m - 1515 m	1559 m - 1515 m	1578 m - 1521 m	vibração do anel PzA
1260 s - 1200 s	1234 s - 1198 s	1250 s - 1191 s	1261 s - 1195 s	ν_{as} (SO) MS
1060 s	1066 m	1059 s	1061 m	γ (CH) (Cp)
1040 m	1047 m	1044 m	1047 m	ν_s (SO) MS + δ (CH) Cp
795 m	781 m	794 m	785 m	ν_s (CS) MS + ν_{as} (CH) (Cp)
640 w - 440 m	636 w - 433 m	647 w - 426 m	662 w - 431 m	vibração do anel PzA + δ_{as} (SO_3) + δ_s (SO_3)

Os símbolos: s, m, w, significam, respectivamente, forte, média, fraca.

Na **Figura 17**, apresentamos o espectro de $[TbCp(MS)_2(PzA)_2]$ **(a)**, um exemplo típico destes compostos, o espectro do composto de coordenação $[Tb(MS)_3(PzA)_4]$ **(b)**, do $Tb(MS)_3.3H_2O$ **(c)** e do ligante PzA **(d)**.

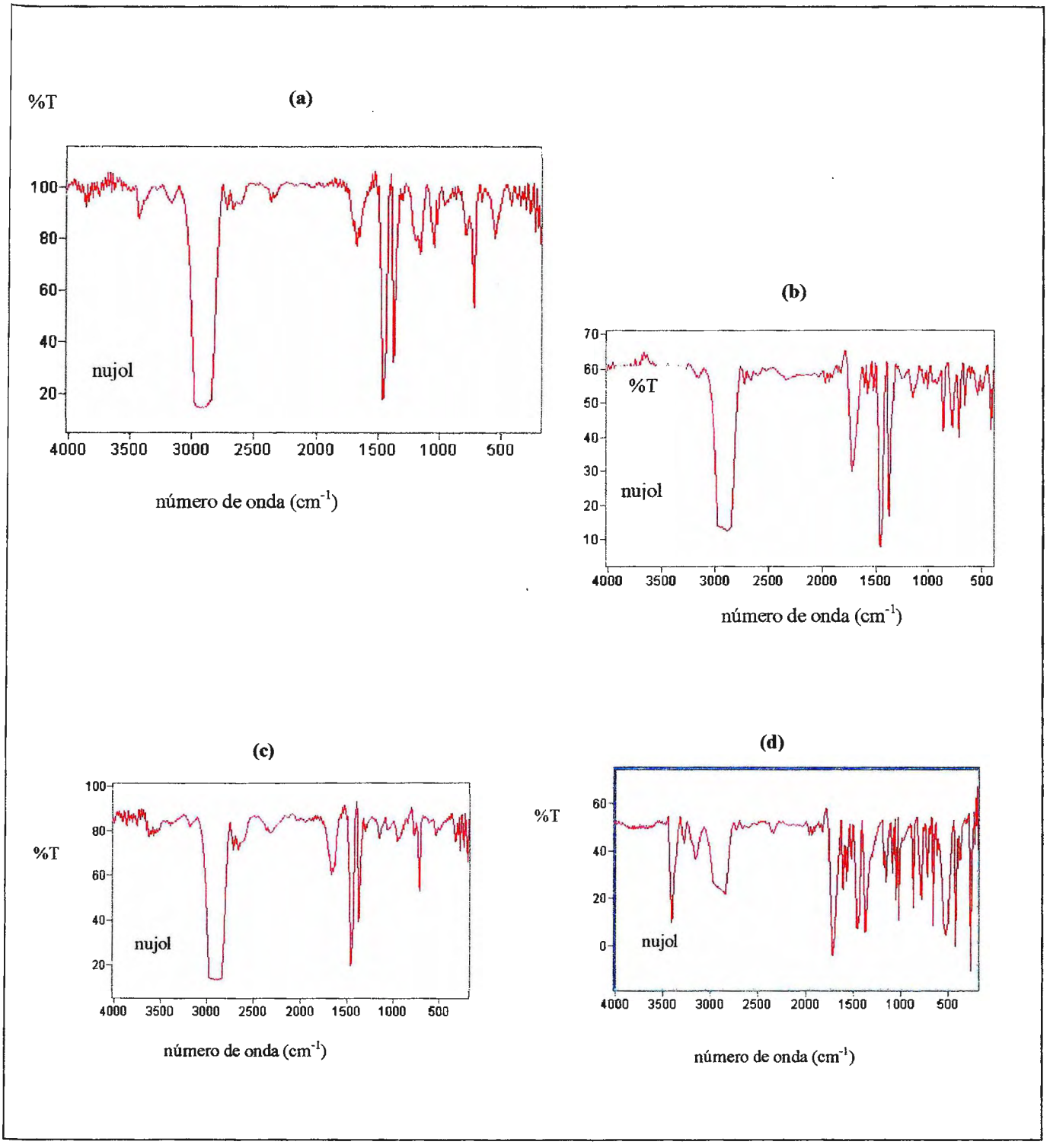


Figura 17 – Espectros na região do infravermelho de $[TbCp(MS)_2(PzA)_2]$ **(a)**, $[Tb(MS)_3(PzA)_4]$ **(b)**, $Tb(MS)_3.3H_2O$ **(c)** e PzA **(d)**

Os compostos organolantanídeos contendo o ânion Cp^- se enquadram dentre os chamados compostos organometálicos não clássicos, onde a coordenação é feita por meio de uma ligação σ- centrada [20,100], com simetria local C_{5v} e elevado caráter iônico [101].

Neste trabalho foi possível observar as bandas atribuídas [20,100,102,103] ao ânion Cp^-, com simetria C_{5v}:

- estiramento simétrico C-H [ν_s(CH)] em ~ 2670 cm^{-1}
- deformação angular no plano [γ (CH)] em ~ 1065cm^{-1}
- deformação angular fora do plano [δ (CH)] em ~ 1045cm^{-1}
- estiramento anti-simétrico C-H [ν_{as}(CH)] em ~ 790 cm^{-1}

Com relação ao grupo MS^- observa-se que as bandas [ν_s(SO)] e [ν_s(CS)] coincidem, provavelmente com as bandas atribuídas a [δ(CH)] e [ν_{as}(CH)] do ânion Cp^-. O desdobramento de cerca de 55cm^{-1} de $\nu_{(as)}$(S-O) evidencia um abaixamento da simetria local C_{3v} do grupo MS^-, indicando que este ânion está coordenado ao íon lantanídeo(III) [68, 90-92], comportamento semelhante ao observado para os compostos [$Ln(MS)_3(PzA)_4$], conforme descrito no item **III. 2. 1. 3.**

Com relação ao ligante PzA observamos apenas um deslocamento da banda atribuída ao ν(CO) que aparece em cerca de 1647cm^{-1} e que na PzA livre aparece em 1680cm^{-1}, semelhante ao observado para os compostos de coordenação [$Ln(MS)_3(PzA)_4$] (ν(CO) = 1642cm^{-1}), indicando uma provável coordenação da PzA ao íon lantanídeo pelo O do grupo C=O [99].

Para os compostos organolantanídeos [$LnCp(MS)_2(PzA)_2$], Ln = Nd, Sm, Eu e Tb, a análise dos espectros na região do infravermelho indicou a coordenação das 4 moléculas da pirazinamida pelo oxigênio do grupo C=O. Esta uniformidade de coordenação da pirazinamida pode ser observada também na curva TG/DTG (**Figura 15**) onde aparece apenas um pico próximo a 200°C característico da saída das duas moléculas de PzA.

III. 3. 2) [$LnCl_2Cp(PzA)_2$]

Os compostos organolantanídeos contendo os ânions cloretos e o ligante pirazinamida de fórmula geral [$LnCl_2Cp(PzA)_2$], Ln = Nd, Sm, Eu e Tb, sintetizados conforme **Fluxograma V**, foram caracterizados por meio de análise elementar (%Ln e %Cl), termogravimetria, aquecimento estático e espectroscopia na região do infravermelho.

III. 3. 2. 1) Análise elementar

A sensibilidade desses derivados com relação ao ar e à umidade, leva a resultados não reprodutíveis na determinação da %C, % H e %N, sendo determinada apenas a % de Ln e a % Cl, conforme métodos descritos nos itens **II. 2. 5. 1** e **II . 2. 5. 4**.

Na **Tabela XXI** se encontram os resultados da %Ln e da %Cl para os organolantanídeos [$LnCl_2Cp(PzA)_2$], Ln = Nd, Sm, Eu e Tb.

Tabela XXI: Determinação da %Ln e da %Cl de [$LnCl_2Cp(PzA)_2$]

composto	%Ln calc	%Ln exp	%Cl calc	%Cl exp
[$NdCl_2Cp(PzA)_2$]	27,40	27,90	13,50	13,82
[$SmCl_2Cp(PzA)_2$]	28,21	28,68	13,35	13,67
[$EuCl_2Cp(PzA)_2$]	28,45	29,15	13,30	13,40
[$TbCl_2Cp(PzA)_2$]	29,37	29,13	13,12	13,24

A determinação das %Ln e %Cl leva à formulação dos compostos organolantanídeos como [$LnCl_2Cp(PzA)_2$], o que indica que um provável impedimento estérico pode ocorrer quando se substitui um ânion Cl^- por Cp^-, provocando a saída de duas moléculas de PzA. Para auxiliar na caracterização destes compostos organolantanídeos foram analisadas as curvas TG/DTG.

III. 3. 2. 2) Termogravimetria

Os resultados obtidos através da termogravimetria (TG) para os compostos organolantanídeos [$LnCl_2Cp(PzA)_2$] estão apresentados na **Tabela XXII** e uma curva TG/DTG típica está apresentada na **Figura 18.** A

formulação do resíduo como oxicloreto de lantanídeo(III) [LnOCl] está de acordo com os estudos da decomposição térmica de alguns cloretos de lantanídeos hidratados [94] e na decomposição dos cloretos aqui obtidos, item **III. 1. 2. 2.** O ligante (PzA) não deixa resíduo nestas condições (**Figura 9**).

Tabela XXII: Termogravimetria de $[LnCl_2Cp(PzA)_2]$

composto	% perda total	m(inicial) mg	m(resíduo) mg	resíduo	MM calcd. g/mol	MM (TG) g/mol
$[NdCl_2Cp(PzA)_2]$	63,31	1,231	0,452	NdOCl	526	534
$[SmCl_2Cp(PzA)_2]$	61,74	3,511	1,344	SmOCl	532	527
$[EuCl_2Cp(PzA)_2]$	62,05	3,810	1,446	EuOCl	534	536
$[TbCl_2Cp(PzA)_2]$	60,89	4,288	1,677	TbOCl	541	537

A determinação da %Ln [%Tb (calcd) = 74,42 e %Tb (exp.) = 77,48], do sólido obtido no aquecimento estático do derivado $[TbCl_2Cp(PzA)_2]$ (**Figura 18**) confirma que o resíduo é TbOCl.

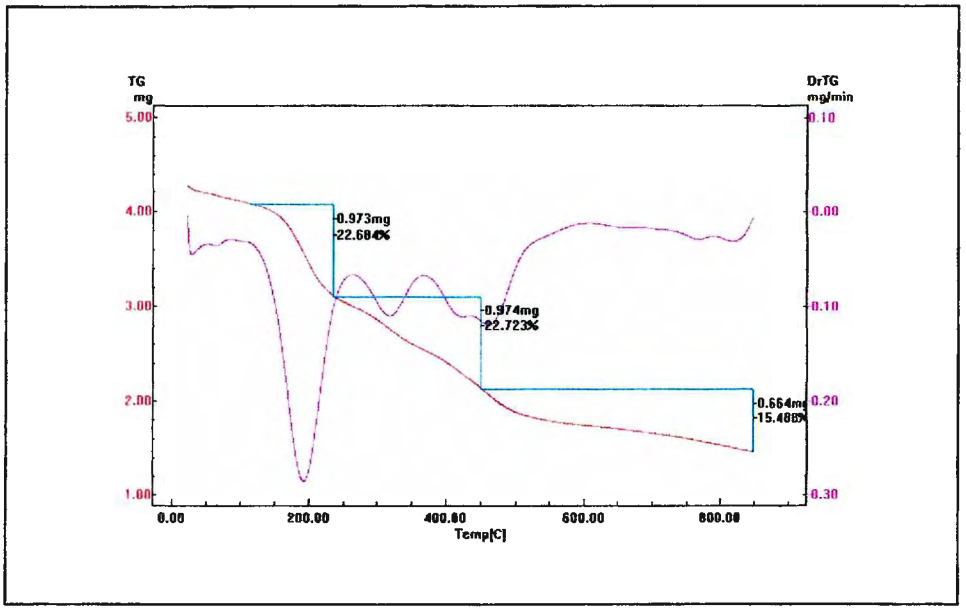


Figura 18 – Curva TG/DTG de $[TbCl_2Cp(PzA)_2]$

A partir da variação de massas observadas na curva TG/DTG dos compostos $[LnCl_2Cp(PzA)_2]$ pode-se deduzir os compostos intermediários obtidos em função da decomposição pelo aquecimento.

Pela **Figura 19** pode-se observar que a perda de massa ocorre em três etapas. A primeira etapa que corresponde à saída de uma das duas moléculas de PzA ocorre entre 25 e 250°C. Entre 250 e 400°C temos a saída da segunda molécula de PzA e finalmente entre 400 e 800°C temos a formação de LnOCl devido à decomposição de $[LnCl_2Cp]$. Na **Tabela XXIII** estão apresentadas as variações de massas associadas a estas decomposições.

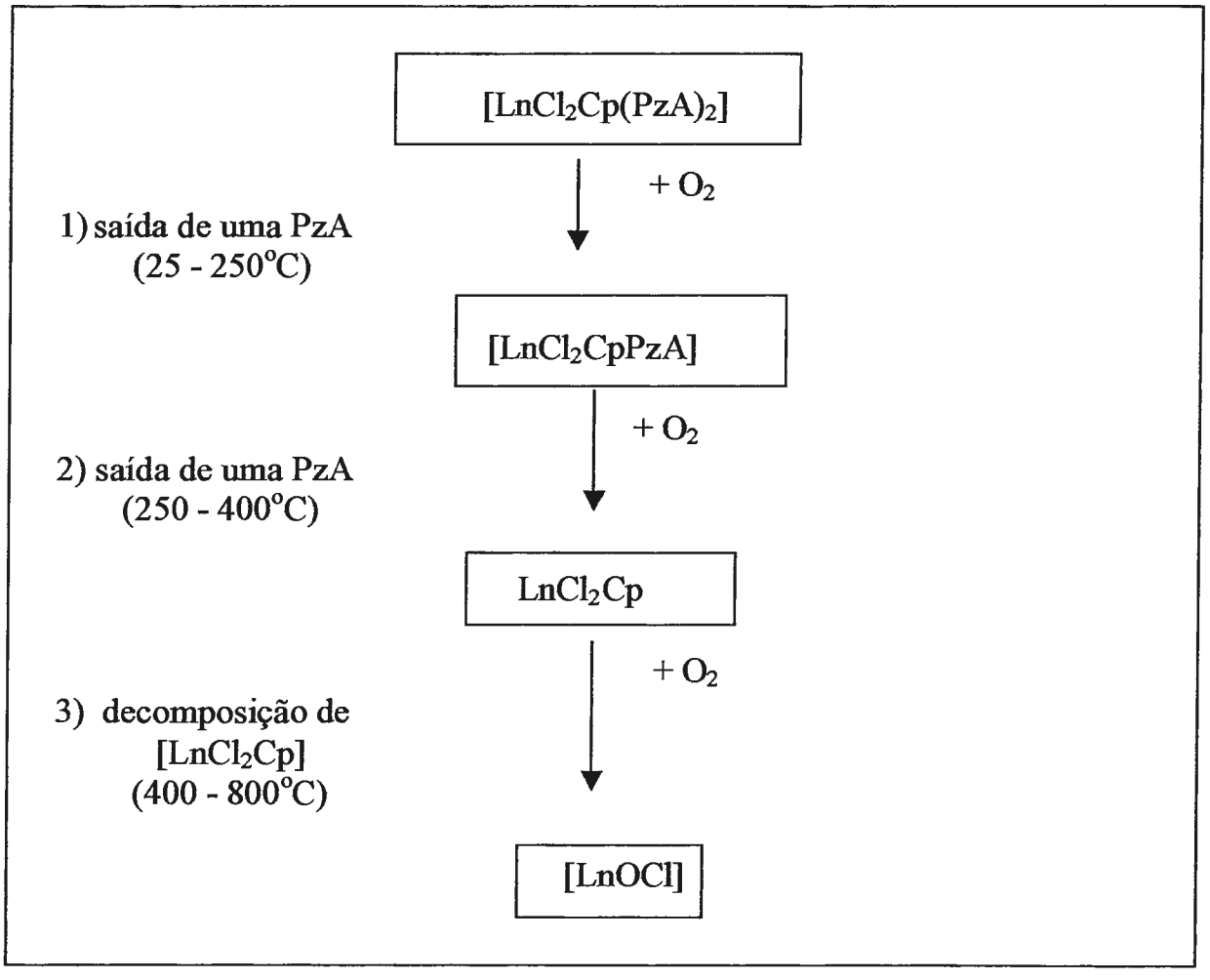


Figura 19 - Etapas da decomposição térmica de $[LnCl_2Cp(PzA)_2]$

Tabela XXIII: Dados de variação de massa (Δm) de $[LnCl_2Cp(PzA)_2]$

Ln	1ª.) etapa perda de uma PzA				2ª.) etapa perda de uma PzA				3ª.) etapa decomposição de $[LnCl_2Cp]$			
	%perda		Δ m (mg)		%perda		Δm (mg)		%perda		Δ m (mg)	
	calcd.	exp.	calcd.	exp.	calcd.	exp.	calcd.	exp.	calcd.	exp.	calcd.	exp.
Nd	23,38	23,65	- 0,288	- 0,291	23,38	23,59	- 0,288	- 0,290	15,97	16,07	- 0,197	- 0,198
Sm	23,12	23,42	- 0,812	- 0,822	23,12	23,13	- 0,812	- 0,812	15,87	15,19	- 0,557	- 0,533
Eu	23,05	22,82	- 0,878	- 0,869	23,05	23,34	- 0,878	- 0,889	15,82	15,89	- 0,603	- 0,606
Tb	22,74	22,68	- 0,975	- 0,973	22,74	22,72	- 0,975	- 0,974	15,71	15,49	- 0,674	- 0,664

A formulação dos compostos organolantanídeos contendo os ânions Cl^-, Cp^- e a PzA como $[LnCl_2Cp(PzA)_2]$, Ln = Nd, Sm, Eu e Tb, pode ser deduzida a partir dos resultados da determinação da %Ln, da %Cl e das curvas TG/DTG.

III. 3. 2. 3) Espectros na região do infravermelho

Na **Tabela XXIV** se encontram os resultados da análise dos espectros na região do infravermelho dos compostos $[LnCl_2Cp(PzA)_2]$.

Tabela XXIV: Espectros na região do infravermelho de $[LnCl_2Cp(PzA)_2]$

$[NdCl_2Cp(PzA)_2]$	$[SmCl_2Cp(PzA)_2]$	$[EuCl_2Cp(PzA)_2]$	$[TbCl_2Cp(PzA)_2]$	atribuição
3412 w	3415 w	3419 w	3422 w	ν_{as} NH (PzA)
3264 w	3271 w	3268 w	3271 w	ν_s NH (PzA)
2662 m	2 669 m	2670 m	2676 m	ν_s (CH) Cp
1687 m -1642 m	1684 m -1643 m	1681 m-1646 m	1677 m- 1642 m	ν C=O (PzA)
1618 s - 1559 m - 1520 m	1616 s - 1567 m - 1519 m	1619 s - 1570 m - 1520 m	1616 s - 1567 m- 1520m	vibração do anel PzA
1073 w	1075 w	1075 w	1079 w	γ (CH) Cp
1044 m	1050 m	1053 m	1047 m	δ (CH) Cp
795 m	795 m	792 m	794 m	ν_{as} (CH) Cp
667 w - 615w – 453w - 429 m	663 w - 615 w- 451w - 432 m	663 w - 615 w–459 w - 435 m	663 w -615 w - 458 w - 429 m	vibração do anel PzA

Os símbolos: s, m, w, significam, respectivamente, forte, média, fraca.

A **Figura 20** mostra o espectro de $[TbCl_2Cp(PzA)_2]$ **(a)**, característico desses compostos, o espectro do compostos de coordenação$[TbCl_3(PzA)_4]$ **(b)** e da PzA **(c)**. A análise desses espectros revelou a presença de bandas atribuídas ao ânion Cp^- e ao ligante PzA.

Com relação ao ânion Cp [102,103], aparecem bandas que sugerem a coordenação ao íon lantanídeo (III) por meio de uma ligação tipo σ -centrada e elevado caráter iônico (simetria local C_{5v}) segundo Fritz [20].

Com relação ao ligante PzA[99] observamos deslocamento:

- da banda atribuída ao ν(CO), que aparece em $1643cm^{-1}$ nos espectros dos compostos organolantanídeos e que na PzA livre aparece em $1680cm^{-1}$, indicando uma provável coordenação de uma PzA pelo O do grupo C=O ao íon lantanídeo. Este deslocamento pode estar associado à um provável decréscimo no caráter π da ligação C=O, devido à coordenação Ln - O.

- das bandas atribuídas à vibração do anel que na PzA livre aparece em $1515cm^{-1}$; $615cm^{-1}$ e $435cm^{-1}$ e sofre deslocamento para região de maior frequência ($1617cm^{-1}$; $664cm^{-1}$ e $455cm^{-1}$), indicando a coordenação de uma PzA via um ou ambos N do anel, devido provavelmente à uma alteração na ligação π do anel.

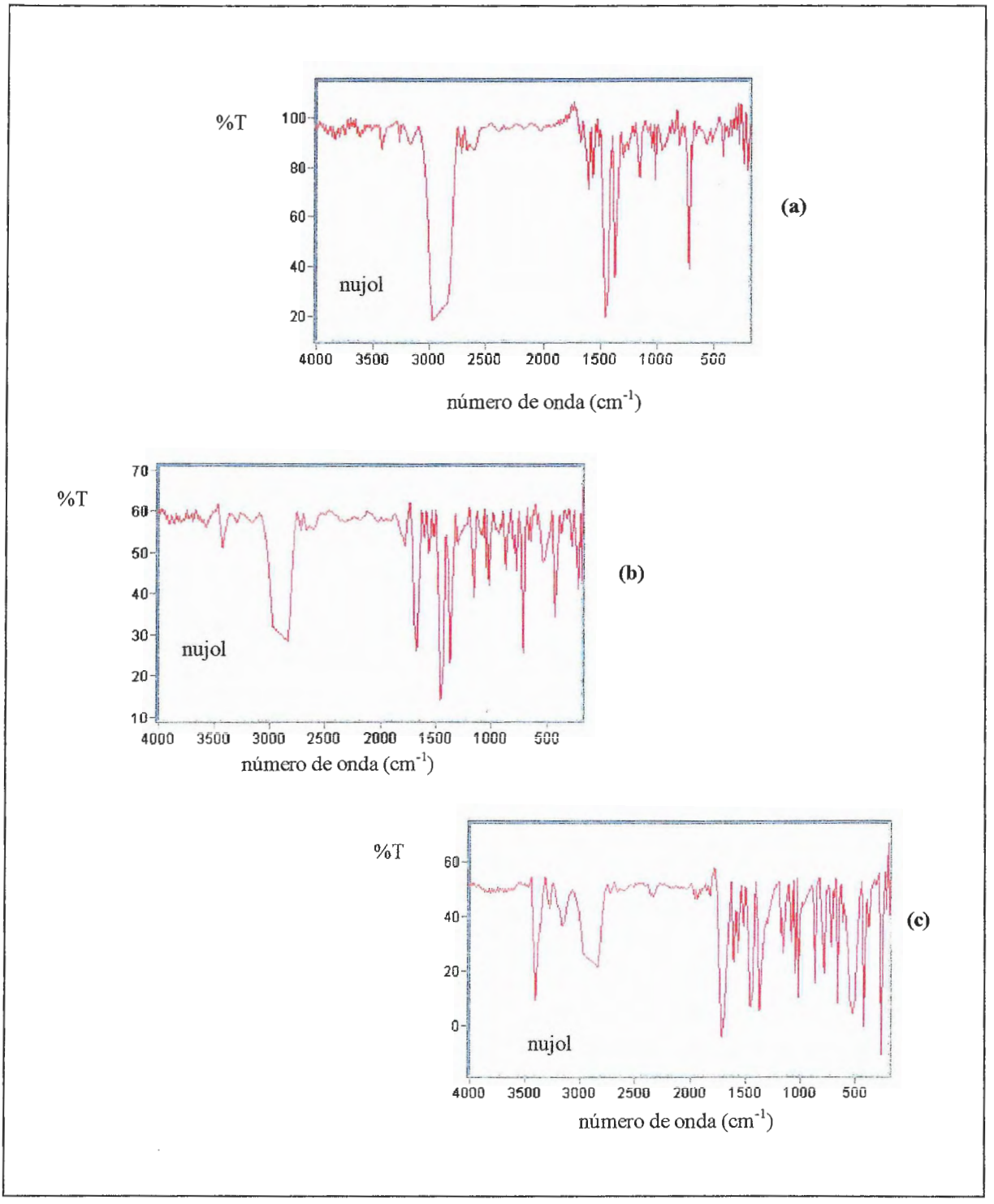


Figura 20 – Espectros na região do infravermelho de $[TbCl_2Cp(PzA)_2]$ **(a)**, de $[TbCl_3(PzA)_4]$ **(b)** e PzA **(c)**

Os espectros na região do infravermelho dos compostos organolantanídeos $[LnCl_2Cp(PzA)_2]$ indicaram que as duas moléculas de PzA se coordenam de maneira diferente aos íon lantanídeos (III), isto também pode ser observado nas curvas TG/DTG (**Figura 18**), onde temos a saída de cada pirazinamida em faixas diferentes de temperatura.

Os compostos organolantanídeos normalmente são obtidos [47] pela reação entre os sais anidros e o NaCp, seguida da introdução dos ligantes N- ou P-doadores. A utilização de sais anidros é essencial para a formação dos compostos organolantanídeos, uma vez que estes compostos são extremamente sensíveis à umidade.

Neste trabalho, foi alterada a rota de síntese com a obtenção primeiro dos compostos de coordenação contendo ligante N-doador, seguida pela reação destes, com NaCp. Esta alteração eliminou uma etapa muito crítica que é a desidratação dos sais de partida. Na preparação dos compostos de coordenação a entrada do ligante retira as moléculas de água presentes nestes sais, simplificando a obtenção dos compostos organolantanídeos.

Os compostos organolantanídeos $[LnCpA_2(PzA)_2]$, Ln = Nd, Sm, Eu, Tb e A = MS^- ou Cl^-, assim sintetizados e caracterizados foram testados como catalisadores na polimerização do etileno, que compreende a segunda etapa do presente trabalho.

III. 4) Catálise

III. 4. I) Resultados da catálise

Os compostos organolantanídeos $[LnCp(MS)_2(PzA)_2]$, Ln = Nd, Tb e $[LnCl_2Cp(PzA)_2]$, Ln = Nd e Tb, em condições de baixa relação Al/Ln (1ª.etapa, **Tabela XXV**), apresentaram atividade catalítica muito baixa na polimerização do etileno, segundo o critério adotado no trabalho de Britovsek et alii [104].

Neste critério [104] se normaliza a resposta da atividade catalítica em termos de (g $mmol^{-1}$ h^{-1} bar^{-1}) para se poder comparar o desempenho dos catalisadores, onde valores:

- abaixo de 1 g $mmol^{-1}h^{-1}bar^{-1}$ corresponde a atividade catalítica muito baixa

- entre 1-10 g $mmol^{-1}h^{-1}bar^{-1}$ corresponde a baixa atividade catalítica;

- entre 10-100 g $mmol^{-1}h^{-1}bar^{-1}$ corresponde a atividade moderada;

- entre 100-1000 g $mmol^{-1}h^{-1}bar^{-1}$ corresponde a alta atividade;

- acima de 1000 g $mmol^{-1}h^{-1}bar^{-1}$, atividade muito alta .

Tabela XXV: Resultados da atividade catalítica referentes à 1ª. etapa

catalisador	m PE (g)	nº. moles do cat.	Al/Ln	Atividade (gPE mmol $Ln^{-1}h^{-1}bar^{-1}$)
$[NdCp(MS)_2(PzA)_2]$	0,033	$9,74 \times 10^{-6}$	480	0,57
$[TbCp(MS)_2(PzA)_2]$	0,012	$8,33 \times 10^{-6}$	380	0,24
$[NdCl_2Cp(PzA)_2]$	0,043	$1,33 \times 10^{-5}$	230	0,72
$[TbCl_2Cp(PzA)_2]$	0,050	$8,67 \times 10^{-6}$	360	0,96

T = 70°C e P(etileno) = 3 bar

Considerando os compostos organolantanídeos contendo tanto o ânion metanossulfonato como o ânion cloreto, observou-se que um aumento da relação Al/Ln levou a uma aumento da atividade catalítica (**Tabela XXV**).

A partir destes resultados e considerando que a maioria dos trabalhos que estudam a polimerização do etileno usam a relação Al/Me (Me = íons de metais de transição ou lantanídeos) igual a 2000, foi feito um estudo para todos os compostos organolantanídeos sintetizados utilizando esta relação e mantendo-se constantes a temperatura da reação e a pressão de etileno.

Observou-se que ao se aumentar a relação Al/Ln para 2000, houve um aumento significativo da atividade catalítica para todos os compostos organolantanídeos (dados apresentados na **Tabela XXVI**), indicando que a relação Al/Ln de 2000 promoveu um melhor desempenho do catalisador.

Tabela XXVI: Resultados da atividade catalítica referentes à 2ª. etapa

catalisador	m PE (g)	nº. moles do cat.	**Atividade g mmolLn^{-1}h^{-1}bar^{-1}**
$[NdCp(MS)_2(PzA)_2]$	0,118	3,1 x10^{-6}	**6,4**
$[SmCp(MS)_2(PzA)_2]$	0,119	3,1 x 10^{-6}	**6,4**
$[EuCp(MS)_2(PzA)_2]$	0,120	3,1 x 10^{-6}	**6,4**
$[TbCp(MS)_2(PzA)_2]$	0,112	3,7 x 10^{-6}	**5,1**
$[NdCl_2Cp(PzA)_2]$	0,092	3,8 x10^{-6}	**4,0**
$[SmCl_2Cp(PzA)_2]$	0,091	3,8 x 10^{-6}	**4,0**
$[EuCl_2Cp(PzA)_2]$	0,102	3,8 x 10^{-6}	**4,5**
$[TbCl_2Cp(PzA)_2]$*	0,106	3,7 x 10^{-6}	**6,4**

*tempo de reação 1,5h

Os resultados obtidos, utilizando-se como catalisador os compostos $[LnCp(MS)_2(PzA)_2]$ e $[LnCl_2Cp(PzA)_2]$, Ln = Nd, Sm, Eu, Tb e como cocatalisador o MAO (relação Al/Ln = 2000), na temperatura de 70°C e pressão do etileno igual a 3 bar, mostram que não há uma variação significativa na atividade catalítica (**Tabela XXVI**) quando se compara compostos contendo ânions diferentes (Cl^- ou MS^-).

Quando se compara a atividade catalítica dos íons lantanídeos, Nd, Sm Eu e Tb, observa-se que na série dos compostos organolantanídeos contendo o ânion metanossulfonato tem-se apenas uma pequena diminuição no valor da atividade catalítica para o íon Tb^{3+}, que apresenta o menor raio iônico entre os íons lantanídeos estudados. Esta diminuição na atividade, provavelmente pode estar associada a algum provável efeito de impedimento estérico por parte dos ligantes PzA e dos ânions Cp^- e MS^-, quando da aproximação da olefina ao sítio ativo do catalisador.

Na série dos compostos organolantanídeos contendo o ânion cloreto, observa-se um ligeiro aumento da atividade catalítica para o composto do íon Tb^{3+}, o que apresenta o menor raio iônico entre os íons lantanídeos estudados. Esta diferença pode estar relacionada com a diferença de tamanho dos ânions Cl^- e MS^- ($rCl^- < rMS^-$) que pode levar a uma melhor acomodação dos ligantes PzA e dos ânions Cl^- e Cp^- ao redor do íon lantanídeo(III) menor, facilitando a aproximação da olefina ao sítio ativo do catalisador.

As atividades catalíticas obtidas nesses ensaios são menores que aquelas obtidas usando catalisadores zirconocenos [54], porém são da mesma ordem de grandeza das atividades catalíticas obtidas em alguns trabalhos envolvendo diferentes sistemas catalíticos descritos na literatura para a polimerização do etileno, como por exemplo:

- Lavini e colaboradores [105] utilizaram como catalisadores para a reação de polimerização do etileno compostos organolantanídeos [$LnBr_2CpPzA$], Ln = Nd, Sm associado ao metilaluminoxano obtendo uma atividade catalítica de **4,3 g mmolNd^{-1}h^{-1}bar^{-1}** e **4,6 g mmolSm^{-1}h^{-1}bar^{-1}.**

- Bazan e colaboradores [106] descreveram um sistema catalítico baseado em complexos pentametilciclopentadienil-boro substituídos de tântalo que quando ativados com excesso de metilaluminoxano, polimerizaram etileno com atividades de **0,6 a 2,0 g mmolTa^{-1}h^{-1}bar^{-1}**.

- Coles e Jordan [107] utilizaram complexos catiônicos alquilalumínios incorporados com ligantes amidinatos para polimerizar etileno com atividades de **2,0 a 3,0 g mmolAl^{-1}h^{-1}bar^{-1}**.

- Os sistemas catalíticos descritos por Desjardin e colaboradores [108] utilizando complexos N-O quelatos de arilníquel (II) polimerizaram etileno com atividades catalíticas da ordem de **0,3 g mmolNi^{-1}h^{-1}bar^{-1}**, em condições de alta pressão de etileno (40 bar) e longo tempo de reação (12h).

- Timonen e colaboradores [109] utilizaram catalisadores compostos de cloretos de ródio e platina com o ligante macrocíclico (S_3-etano-9) para polimerizar etileno e obtiveram atividades catalíticas da ordem de **6,7 g mmolRh^{-1}h^{-1}bar^{-1}** e **12 g mmolPt^{-1}h^{-1}bar^{-1}**, em condições de alta pressão de etileno (10 bar) e tempo de 1 hora.

- Schaverien [58] usando o composto $[Y(C_5Me_5)(OAr)(\mu\text{-}H)]_2$ como catalisador na polimerização do etileno obteve uma atividade catalítica da ordem de **0,35 g mmolY^{-1}h^{-1}bar^{-1}**, com o tempo de 15 min e 5 bar de pressão.

- Jeske et alii [63, 64] estudando os complexos hidretos - metalocenos e ansa - metalocenos de lantanídeos, obtiveram uma atividade catalítica da ordem de **0,45 gmmolNd^{-1}h^{-1}bar^{-1}** para o derivado $[Nd(C_5H_4SiMe_2)_2H]_2$ e da

ordem de **2,6 gmmolLu^{-1}h^{-1}bar^{-1}** e **6,5 gmmolNd^{-1}h^{-1}bar^{-1}** para os derivados $[M(HC_5Me_5)_2]_2$,para M = Lu e Nd, respectivamente, trabalhando a 25°C e 1 bar de pressão de etileno.

Os compostos sintetizados neste trabalho apresentaram uma atividade catalítica comparável a compostos organometálicos contendo lantanídeos ou metais de transição que são os mais tradicionalmente utilizados na polimerização do etileno.

III. 4. 2) Caracterização do polietileno

Os polímeros sintetizados foram caracterizados por meio de DSC e de espectroscopia na região do infravermelho.

III. 4. 2. 1) Espectro na região do infravermelho

Foram observadas nos espectros, bandas características de polietileno, que concordam com os dados de Aggarwal e Sweeting [110]. A **Tabela XXVII** apresenta as atribuições feitas para os polímeros obtidos.

O dublete em 720-730 cm^{-1} é característico de polietileno sólido e de hidrocarbonetos parafínicos. Uma banda forte em 730 cm^{-1} é característica de polímeros de elevado grau de cristalinidade. Duas bandas nas regiões de 720 e 730 cm^{-1} indicam a presença de áreas cristalinas e amorfas no polietileno, como pode ser observado no espectro típico dos polímeros obtidos, apresentado na **Figura 21**.

Tabela XXVII: Principais bandas características de polietileno na região do infravermelho

Frequência (cm^{-1})	Atribuição
2918	Estiramento antissimétrico em grupos metileno
2847	Estiramento simétrico em grupos metila
1473*	
1462*	Deformação de grupos metileno
730*	"Rocking" de grupos metileno
719	

* bandas puramente cristalinas

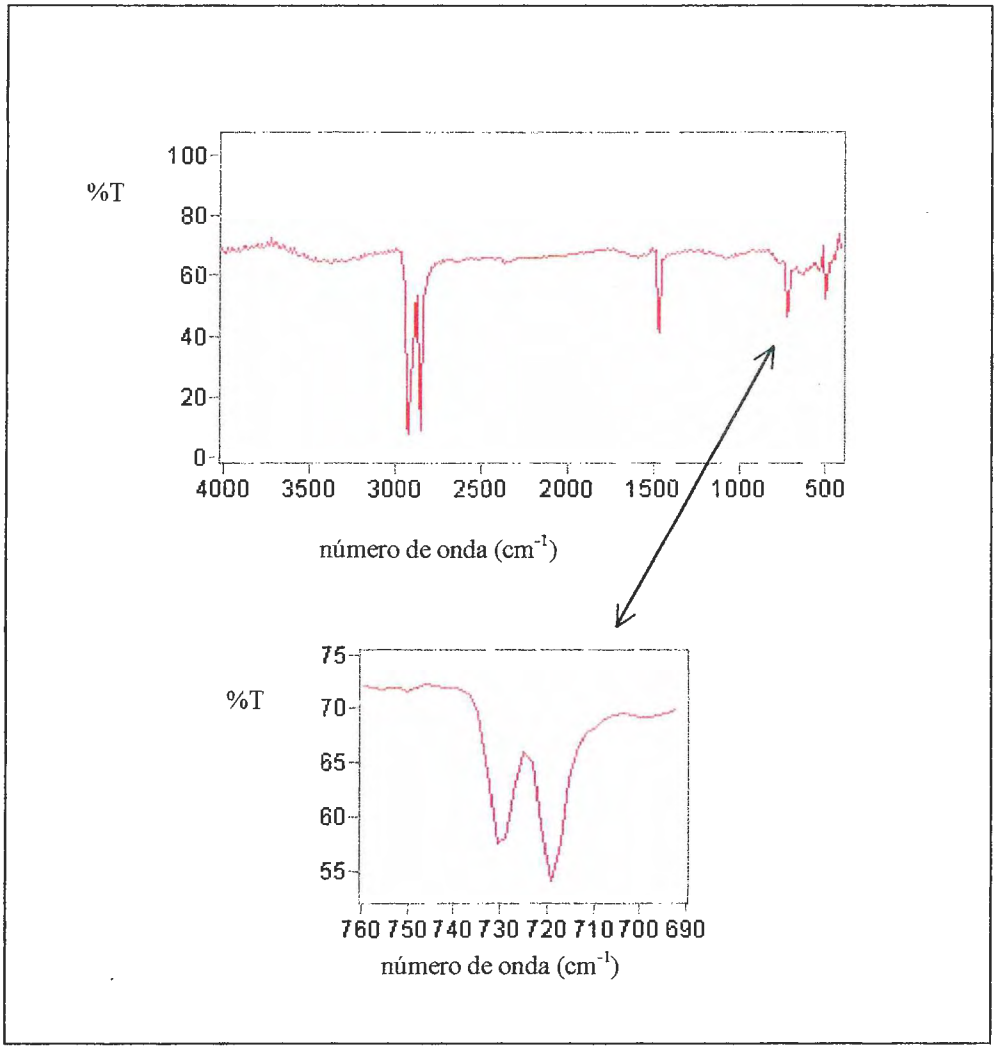


Figura 21 – Espectro do polímero obtido na região do infravermelho

III. 4. 2. 2) Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Pelo DSC do polietileno obtido, **Figura 22**, pode-se determinar:

- Temperatura de fusão = 134 °C.

- $\Delta H_{fusão}$ (exp.) = 59 J/g.

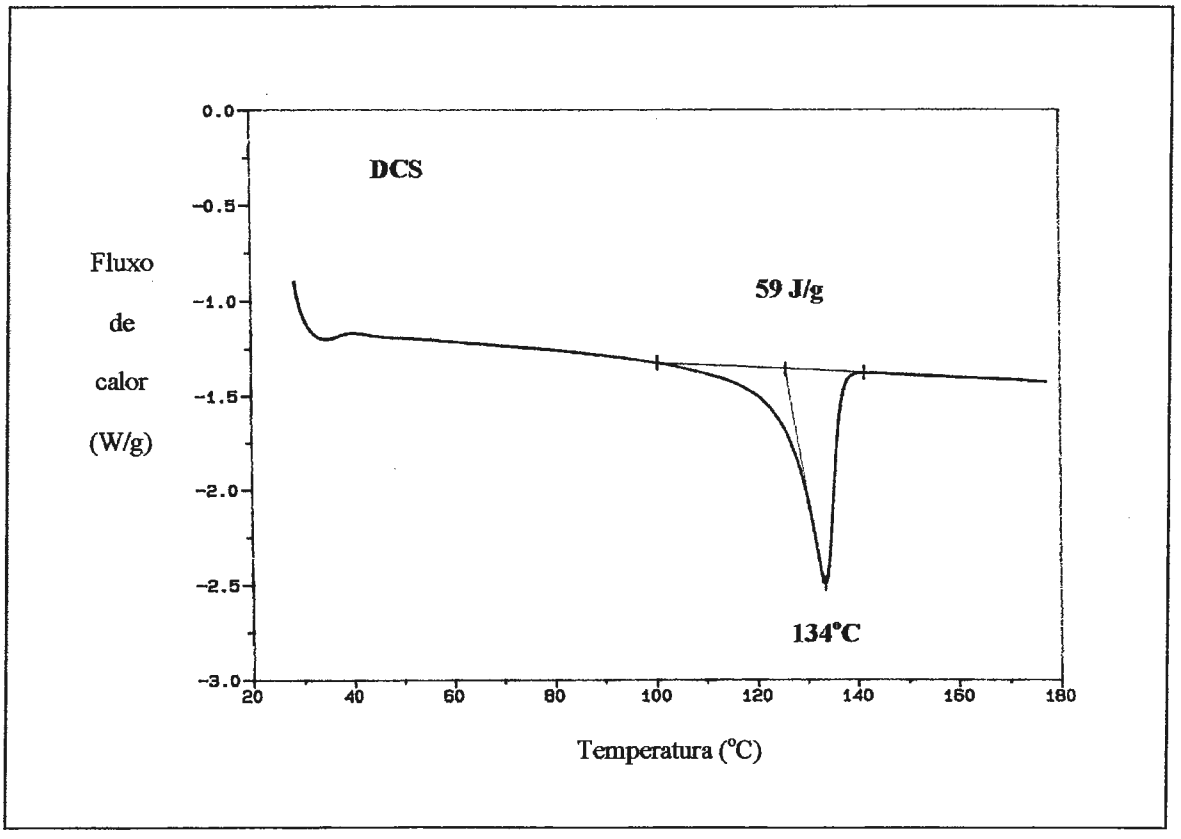
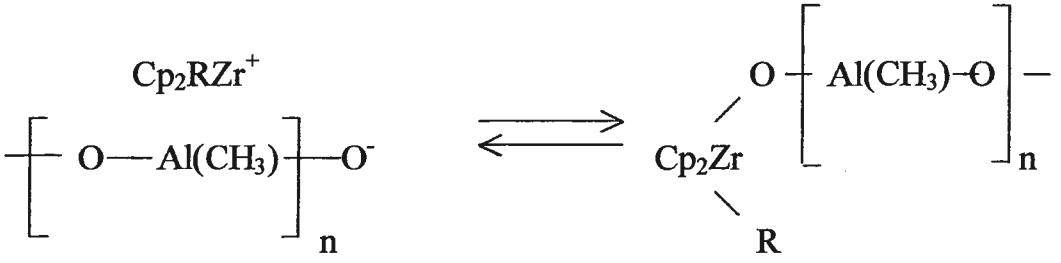


Figura 22 – DSC do polietileno obtido

O grau de cristalinidade de 20%, obtido conforme descrito no **item II. 2. 5. 8**, indica que estes polímeros apresentam baixa cristalinidade e este resultado pode ser observado, também no espectro na região do infravermelho.

III. 4. 3) Proposta de mecanismo da polimerização do etileno

O papel das espécies ativas na polimerização de olefinas como catalisadores homogêneos do tipo Ziegler – Natta está bem estabelecido. Kaminsky et alii [111] apresentaram um mecanismo detalhado para a formação do centro ativo para diferentes sistemas metaloceno/MAO e sugeriram que a espécie ativa existe em 2 diferentes estados, em equilíbrio, sendo que a espécie catiônica é a mais ativa:



Estes sistemas catalíticos metaloceno/MAO são formados por um composto metalocênico, constituído por um metal de transição (Zr), por um ligante contendo anel aromático do tipo ciclopentadienil (Cp) e por um alquilaluminoxano (MAO), que funciona como cocatalisador.

O mecanismo da polimerização do etileno proposto por Kaminsky e Steiger [112] prevê uma interação do átomo de Zr com o monômero, o qual, em seguida, é inserido entre a cadeia em crescimento e o metal.

O catalisador utilizado neste trabalho para a polimerização do etileno, foi constituído basicamente por:

- **composto organolantanídeo** – constituído por um metal da série dos lantanídeos, Nd, Sm, Eu ou Tb, contendo os ânions ciclopentadienil, metanossulfonato ou cloreto e o ligante pirazinamida, com fórmula geral $[LnCpA_2(PzA)_2]$, A = Cl^- ou MS^-.

- **alquilaluminoxano** - que funciona como cocatalisador do organolantanídeo, neste trabalho utilizou-se o MAO (metilaluminoxano).

Levando-se em consideração estes estudos e outros trabalhos da literatura [71,111-114], propõe-se um mecanismo para a formação do sítio ativo e da propagação da cadeia polimérica.

A formação do sítio ativo se inicia pela substituição de um dos ânions (A) presentes no catalisador $[LnCpA_2 (PzA)_2]$, A = Cl^- ou MS^-, por um grupo CH_3 do cocatalisador (MAO). A seguir ocorre a substituição do segundo ânion (A) por outro grupo CH_3, o que leva a formação da espécie cataliticamente ativa. Estas etapas estão apresentadas na **Figura 23**.

A propagação da polimerização do etileno, apresentada na **Figura 24**, se inicia com a inserção do etileno na espécie catiônica $[LnCp(PzA)_2CH_3]^+$, formando um intermediário de 4 centros, que sofre um rearranjo levando à formação de uma vacância para a inserção de outra molécula de etileno.

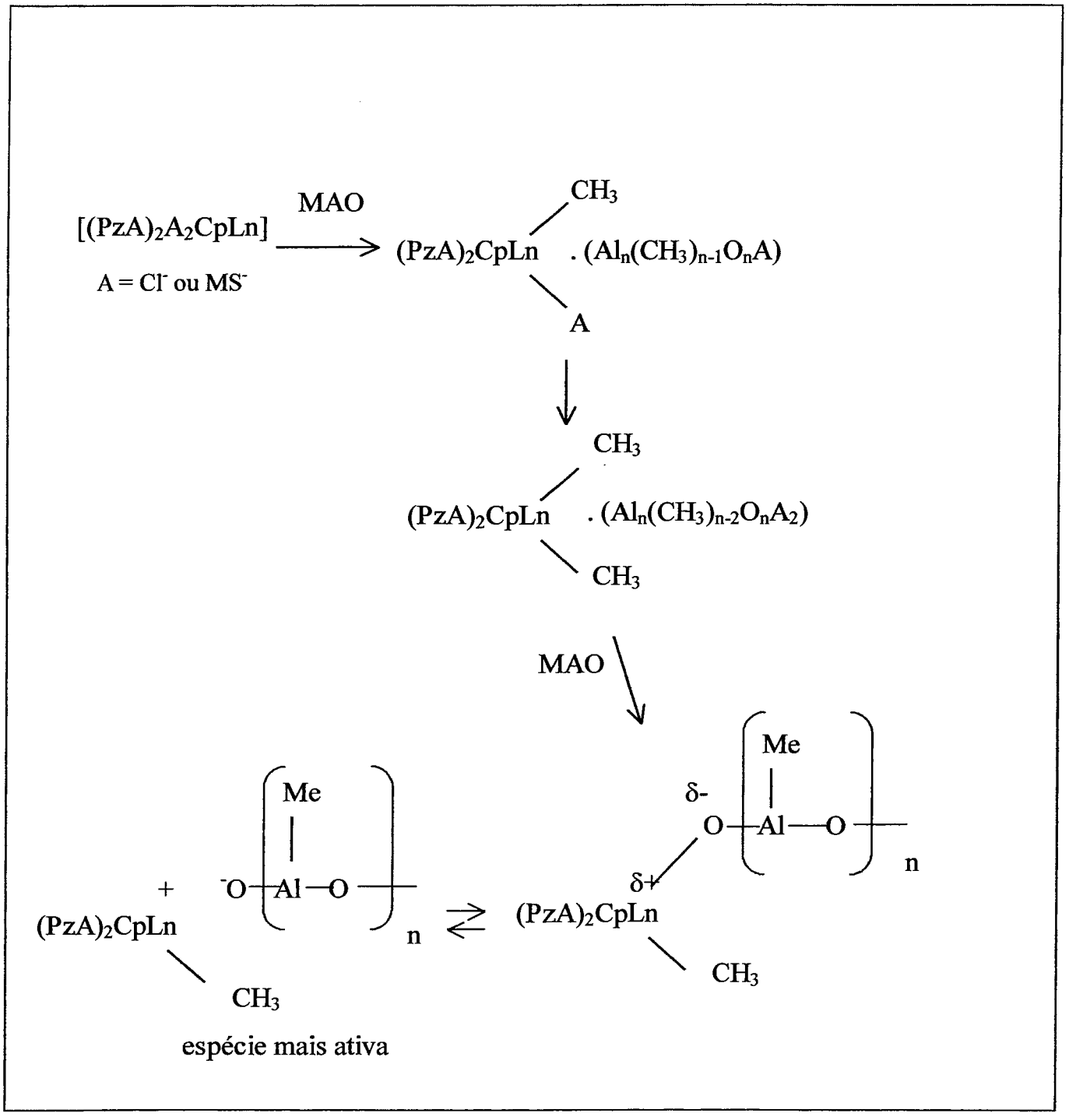


Figura 23 – Formação do sítio ativo

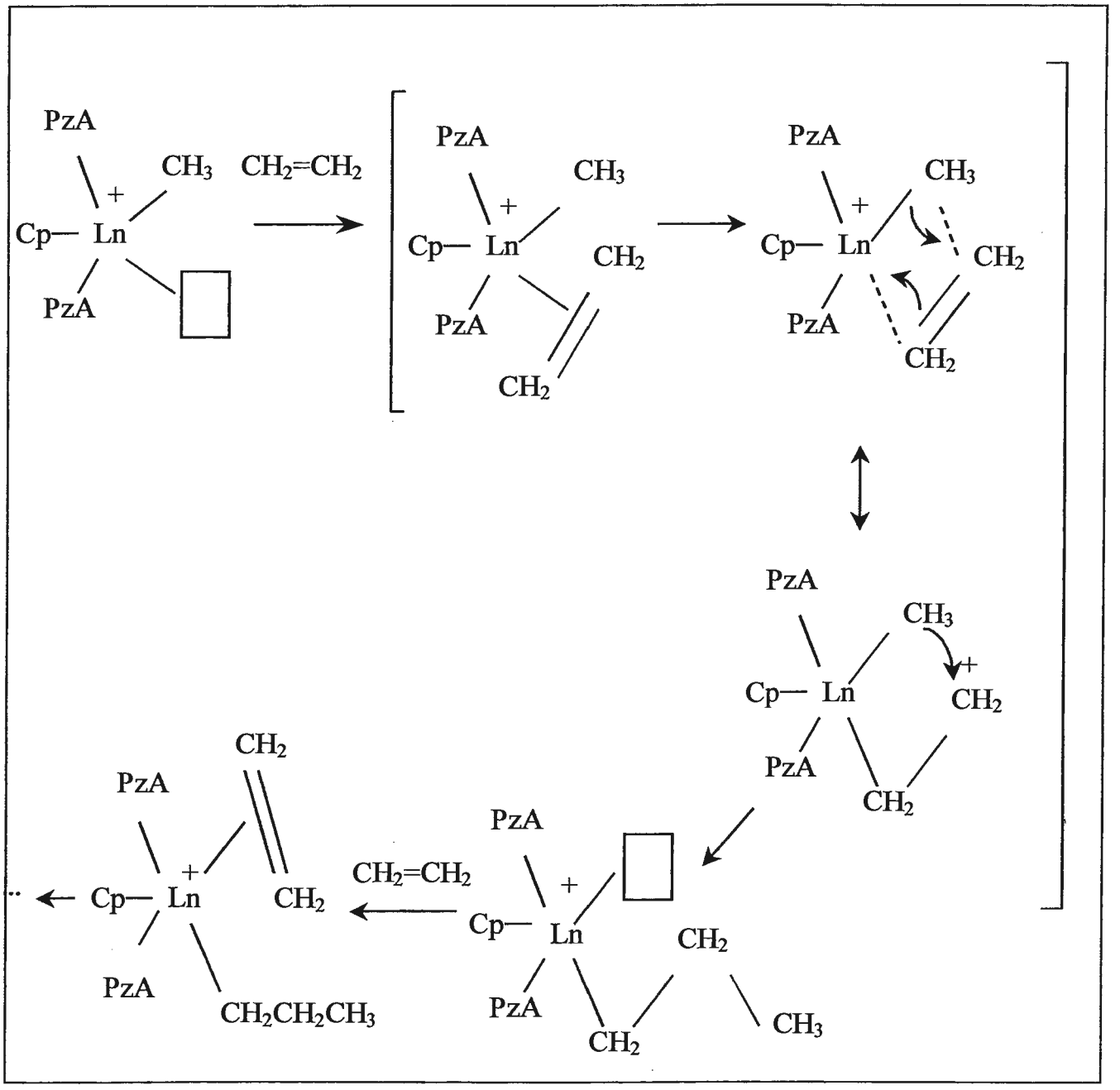


Figura 24 – Propagação da polimerização do etileno

III. 5) Conclusões

A rota de síntese proposta neste trabalho com a obtenção dos compostos organolantanídeos a partir da reação dos compostos de coordenação com NaCp, eliminou a etapa crítica da desidratação dos sais de partida.

Os resultados da análise elementar, da termogravimetria e, em alguns casos, do aquecimento estático, mostram que:

- os sais de partida são hidratados com exceção do $Sm(MS)_3$ que se encontrava anidro, todos com fórmula geral $Ln(MS)_3.xH_2O$ e $LnCl_3.xH_2O$ (Ln = Nd, Sm, Eu, Tb).
- os compostos de coordenação apresentam a fórmula $[LnA_3(PzA)_4]$ sendo A = Cl^- ou MS^-.
- os compostos organolantanídeos apresentam a fórmula geral $[LnCpA_2(PzA)_2]$, A = Cl^- ou MS^-.

As curvas TG/DTG evidenciaram uma diferença na coordenação do ligante pirazinamida aos íons lantanídeos (III), nos vários compostos estudados.

Os espectros na região do infravermelho indicaram que:

- nos sais de partida, nos compostos de coordenação e nos compostos organolantanídeos os metanossulfonatos se coordenam ao íon lantanídeo através dos átomos de oxigênio, porém de modo não equivalente.

- nos compostos de coordenação e nos compostos organolantanídeos contendo o ânion metanossulfonato, a pirazinamida se coordena pelo oxigênio do grupo C=O.

- nos compostos de coordenação contendo o ânion cloreto, a coordenação da pirazinamida se dá ou pelo oxigênio do grupo C=O ou por um ou ambos N do anel ou pelo N do grupo amino.

- nos compostos organolantanídeos contendo o ânion cloreto, a pirazinamida se coordena ou pelo oxigênio do grupo C=O ou por meio de um ou ambos N do anel.

A atividade catalítica apresentada pelos compostos organolantanídeos sintetizados foi da ordem de 4,0 a 6,4 g mmol Ln^{-1} h^{-1} bar^{-1}, utilizando-se a relação molar Al/Ln igual a 2000, temperatura de 70°C, 3 bar de pressão de etileno. Estes valores de atividade estão na mesma ordem de grandeza de alguns trabalhos da literatura envolvendo a polimerização do etileno, onde foram utilizados como catalisadores compostos organometálicos de lantanídeos ou de metais de transição.

Não há uma alteração significativa na atividade catalítica comparando - se:

- compostos contendo diferentes ânions (cloretos e metanossulfonatos).

- compostos contendo o mesmo ânion (cloretos ou metanossulfonatos) e os diferentes íons lantanídeos (III) (Nd^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+} e Tb^{3+}).

A análise do espectro na região do infravermelho e o DSC indicam, que o polietileno obtido apresenta baixo grau de cristalinidade (20%).

Como sugestão para complementação deste trabalho, seria importante o estudo dos espectros de luminescência dos compostos organolantanídeos de Eu^{3+} e de Tb^{3+}, para termos uma idéia da microssimetria ao redor do íon lantanídeo (III), o que poderia auxiliar na elaboração do mecanismo proposto para a polimerização do etileno. Outro fator indispensável é a determinação da massa molar do polietileno obtido para avaliarmos se ocorreu a formação de oligômero ou de polímero, através da cromatografia em permeação em gel (GPC) [determinação em andamento]. Uma avaliação melhor desses catalisadores na reação de polimerização do etileno poderia ser feita estudando-se a variação da temperatura e da pressão no sistema reacional.

CAPÍTULO IV

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

IV. Referências bibliográficas

[1] S. P. Sinha; *Anais do VI Simpósio Anual da ACIESP*, **36 (1),** 1 (1982)
[2] T. Moeller; " The Chemistry of the Lanthanides", *Pergamon texts in inorganic chemistry,Oxford Pergamon,* **26,** 2ª. ed. (1975)
[3] W. J. Evans; *Adv. Organomet. Chem.*, **24,** 131 (1985)
[4] W. J. Evans, J. H. Meadows; *Organomet. Synth.*, **3,** 1 (1986)
[5] R. G. Pearson; *J. Chem. Educ.*, **45,** 581 (1986)
[6] L. B. Zinner; *Anais do VI Simpósio Anual da ACIESP,* **36 (1),**110 (1982)
[7] W. J. Evans; *Polyhedron*, **6 (5),** 803 (1987)
[8] G. E. Coates, M. L. H. Green, P. Powell, K. Wade; "Principios de Química Organometálica", *Editorial Reverté*, Barcelona, 219 (1975)
[9] J. M. Birmingham; "Advances in Organometallic Chemistry", *Academic Press*, Vol. 2, New York (1964)
[10] R. B. Heslop, J. Jones; "Inorganic Chemistry", *Elsevier Publishing Company*, cap 30 (1976)
[11] H. Gysling, H. M. Tsutsui; *Adv. Organomet. Chem.*, **9,** 361 (1970)
[12] W. J. Evans; *J. Organomet. Chem.*, **250,** 217 (1983)
[13] H. Schumann; *Angew Chem., Int. Ed. Engl.*, **23,** 474 (1984)
[14] J. M. Birmingham, G. Wilkinson; *J. Am. Chem. Soc.*, **76,** 6210 (1954)
[15] H. Schumann, J. A. Meese; *Marktscheffel and Lather Esser – Chem. Rev.*, **95,** 865 (1995)
[16] N. Kaltsoyannis, P. Scott; "The f elements", *Oxford Science Publications* (1999)
[17]a) G. A. Molander, J. Winterfeld; *J. Organomet. Chem.*, **524,** 275 (1996)
b) H. B. Kagan; *Inorg. Chim. Acta,***140,** 3 (1987)
[18] P. K. Maier, H. Hopf; *Chem. Rev.*, **87,** 105 (1987)
[19] P. L. Watson, G. W. Parshell; *Acc. Chem. Rev.*, **18,** 51 (1985)
[20] H. P. Fritz; *Adv. Organomet. Chem.*, **1,** 239 (1964)
[21] P. L. Watson; *J. Am. Chem. Soc.*, **104,** 337 (1982)
[22] D. G. H. Ballard, A. Courtis, J. Holton, J. McMeeking, P. Pearce; *J. Chem. Soc.,Chem. Comm.*, 994-995 (1978)
[23] R. E. Maginn, S. Manastyrskyj, M.Dubeck; *J. Am. Chem. Soc.*, **85,** 672 (1963)
[24] S. Manastyrskyj, R. E. Maginn, M. Dubeck; *Inorg. Chem.*, **2,** 904 (1963)
[25] S. Manastyrskyj, M. Dubeck; *Inorg. Chem.*, **3,** 1647 (1964)
[26] E. O. Fischer, H. Fischer; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **76,** 52 (1964)
[27] G. Wilkinson, J. M. Birmingham; *J. Am. Chem. Soc.*, **78,** 42 (1956)
[28] E. O. Fischer, H. Fischer; *J. Organomet. Chem.*, **3,** 181 (1965)
[29] A. F. Reid, P. C. Wailes; *Inorg. Chem.*, **5,** 1213 (1966)

[30] F. Calderazzo, R. Pappalardo, S. Losi, S.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 987 (1966)
[31] G. W. Watt, E. Gillow; *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 775 (1969)
[32] B. L. Kalostra, S. P. Anand, D. G. Vince; *J. Organomet. Chem.*, **28**, 87 (1971)
[33] G. B. Deacon, T. D. Tuong, D. G. Vince; *Polyhedron*, **2**, 969 (1983)
[34] G. Z. Suleimanov, L. F. Rybakova, Y. A. Nuriev, T. Kh. Kurbanov, I. P. Beletskaya; *J. Organomet. Chem.*, **239**, 235 (1982)
[35] M. F. Lappert, A. Singh; *J. Organomet. Chem.*, **239**, 133 (1982)
[36] G. B. Deacon, A. Koplic, T. D. Tuong; *Aust. J. Chem.*, **37**, 517 (1984)
[37] W. Oliveira, R. Bazito, P. M. Gatti; *J. Braz. Chem. Soc.*, **6**, 243 (1995)
[38] P. L. Watson; *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 337 (1982)
[39] J. Zhao, M. Yang, Z. Shen, Y. Zheng; *Makromol. Chem.*, **192**, 309 (1991)
[40] H. B. Kagan; *Inorg. Chim. Acta*, **140**, 3 (1987)
[41] Z. Shen; *Inorg. Chim Acta*, **140**, 7 (1987)
[42] C. Quian, D. Deng, C. Ye, Z. Xie, Y. Ge, Y. Li, Y. Gu; *Inorg. Chim. Acta*, **140**, 21 (1987)
[43] Y. I. Murinov, Y. B. Monakov; *Inorg. Chim. Acta*, **140**, 25, (1987)
[44] W. J. Evans, S. C. Engerer, P. A. Piliero, A. L. Wayda; *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1007 (1979)
[45] L. P. Beletskaya, G. K. I. Magomedov, A. Z. J. Voskoboinikov; *J. Organomet. Chem.*, **385**, 289 (1990)
[46] Y. Li, J. Ouyang; *J. Makromol. Sci. Chem.*, **A24 (3&4)**, 227 (1987)
[47] P. M. Gatti, W. Oliveira; *J. of Alloys and Compounds*, **275-277**, 894 (1998).
[48] E. B. Mano; *Introdução a Polímeros*, 5ª.ed., Edgard Blucher Ltda., São Paulo (1994)
[49] M. P. Stevens; *Polymer Chemistry an Introduction*, 3rd. Edition, Oxford University Press (1999)
[50] W. H. Carothers; *J. Am.. Chem. Soc.*, **51**, 548, (1928)
[51] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **67**, 541 (1955)
[52] H. G. Elias; *An Introduction to Plastics*, VCH, Weinheim (1993)
[53]E. W. Fawcett, R. O. Gibson; *J. Chem. Soc.*, 386 (1934)
[54] I. S. Paulino; *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas,(1999)
[55] S. S. Reddy, S. Sivaram; *Prog. Polym. Sci.*, **20**, 309 (1995)
[56] J. Huang, G. Rempel; *Prog. Polym. Sci.*, **20**, 459 (1995)
[57] H. Sinn, W. Kaminsky; *Adv. Organomet. Chem.*, **18**, 99 (1980)
[58] C. J. Schaverien; *Organometallics*, **13**, 69 (1994)

[59] P. L. Watson; *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 337 (1982)
[60] P. L. Watson, D.C. Roe; *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6471 (1982)
[61] P. L. Watson, G. W. Parshall; *Acc. Chem. Res.*, **18**, 51 (1985)
[62] D. Stern, M. Sabat, T. J. Marks; *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 9558 (1990)
[63] G. Jeske, L. E. Schock, P. N. Swepston, H. Schumann, T. J. Marks; *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 8103 (1985)
[64] G. Jeske, H. Lauke, H. Mauermann, P. N. Swepston, H. Schumann, T. J. Marks; *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 8091 (1985)
[65] P. E. Garrow; *Chem. Rev.*,**85**, 171 (1985)
[66] G. Zascinovich et alli; *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **12**, 865 (1976)
[67] G. Mestroni et alli; *J. Organomet. Chem.*, **157**, 345 (1978)
[68] L. B. Zinner; *An. Acad. Brasil. Ciênc.*, **52**, 715 (1980)
[69] G. F. Sá, M. A. V. Almeida; *J. Coord. Chem.*, **10**, 35 (1980)
[70] J. R. Allan, A. D. Paton, K. Turkey, H. J. Bowley, D. L. Gerrard; *J. Coord. Chem.*, **17**, 255 (1988)
[71] S. S. Reddy, S. Sivaram; *Prog. Polym. Sci.*, **20**, 309 (1995)
[72] R. T. Morison, R. N. Boyd; *Organic Chemistry*, 5ª.ed., Allyn and Bacon Inc. (1987)
[73] S. Patai; "The Chemistry of the Carbonyl Groups', *Interscience Publishers*, 518 (1966)
[74] L. B. Zinner; *Anais Assoc. Bras. Quím.*, **30**, 27 (1979)
[75] M. D. Taylor, C. P. Carter; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 387 (1962)
[76] J. M. Birmingham, G. Wilkinson; *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 42 (1965)
[77] A.Yamamoto; *Organotransition Metal Chemistry – Fundamental Concepts and Applications*, 1ª.ed, Wiley Interscience Publ.- John Wiley & Sons, NY (1986)
[78] R. D. Miotti, V. Lavini e W. Oliveira; *Livro de Resumos, 22ª. Reunião Anual SBQ*, QI- 053 (1999)
[79] S. J. Lyle, Md. M. Rahman; *Talanta*, **10**, 1177 (1963)
[80] J. Korbl, R. Pribil; *Chem. Anal.*, **45**, 102 (1956)
[81] T. Moeller; "The Chemistry of the Lanthanides", *Reinhold Publishing Corporation*, **53** (1963)
[82] A. Vogel; J. Bassett; R. C. Denney; G. H. Jeffery, J. Mendhan; *Análise Inorgânica Quantitativa* – Guanabara Dois (1978)
[83] K. Nakanishi; *Infrared Absorption Spectroscopy* – Practical Holden Day, Nankodo Company United, Tokio (1962)
[84] D. L. Pavia, G. M. Lapman, G. S. Kriz; *Introduction to Spectroscopy*, 2nd. Ed., Sounders College Publishing, Orlando, Florida (1996)
[85] W. W. Wendlandt; *Thermal Analysis*, 3rd. Ed., Wiley, NY (1986)

[86] M. E. Brown; *Introduction to Thermal Analysis – Techniques and Applications*, Chapman and Hall. London (1988)
[87] E. M. Aricó; *Tese de Doutorado*, Instituto de Química, USP (1994)
[88] F. Charbonnier, R. Faure, H. Loiseleur; *Acta Crystallogr. Sect. B*, **33**, 1478 (1977)
[89] A. L. Arduini, M. Garnett, R. C. Thompson, T. C. T. Wong; *Can. J. Chem.*, **53**, 3812 (1975)
[90] R. J. Capwell, K. H. Rhee; Seshadri, K. S.; *Spectrochim. Acta*, **24(A)**, 955 (1968)
[91] M. G. Miles; *Spectrochim. Acta*, **25(A)**, 1515 (1969)
[92] L. B. Zinner; *Tese de Livre Docência*, Instituto de Química, USP (1979)
[93] K. Nakamoto; "*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*", 5th edition, John Wiley & Sons Inc. (1997)
[94] C. Duval; "*Inorganic Thermogravimetric Analysis*", 2ª ed., Elsevier Publishing Company (1963)
[95] G. Vicentini, A. M. P. Felicíssimo, L. B. Zinner; *An. Acad. Brasil. Ciênc.*, **53**, 323 (1981)
[96] A. M. P. Felicíssimo, G. Vicentini, L. B. Zinner; *An. Acad. Brasil. Ciênc.*, **54**, 65 (1982)
[97] L. B. Zinner, E. Castro e Silva, *J. Less-Common Met.*, **94**, 309 (1983)
[98] G. M. Barrow, S. Searles; *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1175 (1953)
[99] P. P. Singh, J. N. Seth; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 593 (1975)
[100] B. Kanellakopulos, K. W. Bagnall; *MTP International Review of Science, Lanthanide and Actinides, Inorganic Chemistry series One*, **7**, 299 (1971)
[101] W. J. Evans, J. H. Meadows; *Organometallic Syntheses*, **3**, Elsevier, 1-8, (1986)
[102] G. W. Watt, E. Gillow; *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 775 (1969)
[103] W. J. Evans, A. L. Wayda, W. E. Hunter, J. L. Atwood; *J. Chem. Soc. Chem. Comm*, 292, (1981)
[104] G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **38**, 428 (1999)
[105] V. Lavini, A. S. Maia, I. S. Paulino, U. Schuchardt, W. Oliveira; "Synthesis, characterization and catalytic activity in ethylene polymerization of some organolanthanides", artigo em fase de redação *(2001)*
[106] G. C. Bazan, S. J. Donnelly, G. Rodriguez; *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 2671 (1995)
[107] M. P. Coles, R. F.Jordan,; *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 8125 (1997)
[108] S. Y. Desjardin, K. J. Cavell, J. L.Hoares, B. W. Skelton, A. N. Sobolev, A. H. White, W. Keim; *J. Organomet. Chem.*, **544**, 163 (1997)

[109] S. Timonen, T. T. Pakkanen, T. A. Pakkanen; *J. Molec. Catalysis A: Chemical*, **111**, 267 (1996)
[110] S. L. Aggarwal, O. J. Sweeting; *Chem. Rev.*, **57**, 665 (1957)
[111] W. Kaminsky, A. Bark , R. Steiger,; *J. Mol. Catalysis.*, **74**, 109 (1992)
[112] W. Kaminsky , R. Steiger; *Polyhedron*, **7**, 2375 (1988)
[113] J. Huang, G.L.Rempel; *Prog. Polym. Sci.*, **20**, 459 (1995)
[114] M. Bochmann; "Organometallics 1 – Complexes with Transition Metal – Carbon - σ- Bonds", *Oxford University Press* (1994)