BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo
1989

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE CATALÍTICA
DE COMPOSTOS ORGANOLANTANÍDEOS CONTENTO OS
ÂNIONS METANOSSULFONATO E
PENTAMETILCICLOPENTADIENIL E O LIGANTE
PIRAZINAMIDA

Josué Garcia Quini

Dissertação de Mestrado

Orientadora: Profa. Dra. Wanda de Oliveira

SÃO PAULO
2005

OK DBDCQ
BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

Recebido em
05/04/05
karineth
n. lila

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA**

sysno-1443E
ok Juliana
20 2005

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE CATALÍTICA
DE COMPOSTOS ORGANOLANTANÍDEOS CONTENDO OS
ÂNIONS METANOSSULFONATO E
PENTAMETILCICLOPENTADIENIL E O LIGANTE
PIRAZINAMIDA**

Josué Garcia Quini

Dissertação de Mestrado

Orientadora: Wanda de Oliveira

SÃO PAULO

2005

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

Q964s
Q9 + S Quini, Josué Garcia
Síntese, caracterização e atividade catalítica de compostos organolantanídeos contendo os ânions metanossulfonato e pentametilciclopentadienil e o ligante pirazinamida / Josué Garcia Quini. -- São Paulo, 2005.
100p.

Dissertação (mestrado) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Oliveira, Wanda de

I. Compostos organometálicos : Química inorgânica 2. Catalisador: Físico química orgânica 3. Polímeros : Química orgânica I. T.
II. Oliveira, Wanda de, orientador.

546 CDD

“Síntese, caracterização e atividade catalítica de compostos organolantanídeos contendo os ânions metanossulfonatos e pentametilciclopentadienil e o ligante pirazinamida”

JOSUÉ GARCIA QUINI

Dissertação de Mestrado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química - Área: Química Inorgânica.

Aprovada por:

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

Profa. Dra. VIKTÓRIA KLARA LAKATOS OSÓRIO
IQ - USP

Profa. Dra. DUCLERC FERNANDES PARRA
IPEN

SÃO PAULO
16 DE FEVEREIRO DE 2005.

Tua é, Senhor, a magnificência, e o poder, e a honra, e a vitória, e a majestade, pois teu é tudo o que há nos céus e na terra. Teu é, Senhor, o reino, e tu te exaltaste sobre todos como chefe. Riquezas e glória vêm de ti; tu dominas sobre tudo. Nas tuas mãos há força e poder para engrandecer e dar força a tudo. Agora, ó nosso Deus, graças te damos, e louvamos o nome da tua glória. I Crônicas 29:11 - 13

*A Profª Wanda de Oliveira,
agradeço pela orientação, apoio
e constante incentivo.*

Aos meus pais e minha família pelo apoio durante estes anos de estudo,

À Andréia pelo carinho, apoio e compreensão,

Ao CNPq pela bolsa concedida,

A todos do Laboratório dos Elementos do Bloco f pelo apoio,

A Alessandra pela colaboração e opiniões

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

Agradeço e desejo a todos muito sucesso.

Resumo

O estudo de compostos organolantanídeos consiste em um dos campos de maior interesse dentro da química organometálica, principalmente devido ao uso potencial como precursores ou catalisadores em reações de hidrogenação, hidroformilação, carbonilação, oxidação e principalmente polimerização de olefinas. Este interesse tem levado diversos grupos de pesquisa a sintetizarem compostos utilizando o ânion ciclopentadienil e seus derivados ligados a íons lantanídeos (III). O presente trabalho tem como objetivo contribuir para a aplicação desses compostos organolantanídeos como catalisadores em reações de polimerização de olefinas. O trabalho envolveu uma etapa de síntese e caracterização de duas classes de compostos organolantanídeos $\text{Ln}(\text{MS})_2\text{Cp}^*$ ($\text{Ln} = \text{Tb}$ e Yb), e $\text{Ln}(\text{MS})_2\text{Cp}^*\text{PzA}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}$, Tb e Yb) e uma etapa de estudo da atividade catalítica desses compostos frente a reações de polimerização de etileno, propileno e estireno, utilizando metilaluminoxano como co-catalisador e a caracterização dos polímeros formados.

Os compostos sintetizados apresentaram atividade catalítica apenas para polimerização de estireno. O polímero formado, independente do composto organolantanídeo utilizado, foi caracterizado como poliestireno principalmente atático, indicando que a polimerização não é estereoespecífica e apresentou massa molar da ordem de 10^4 g/mol.

Abstract

The study of organolanthanide compounds consists in a most interesting area in organometallic chemistry, mainly because their potential use as precursors and catalysts in hydrogenation, hydroformilation, carbonilation, oxidation and mainly olefin polymerization reactions. This interest has taken many research groups to synthesize compounds using the cyclopentadienyl anion and its derivatives coordinated to lanthanides (III) ions. The present work aims to contribute to the application of these organolanthanide compounds as catalysts in olefin polymerization reactions. The work involves a step of syntheses and characterization of two kinds of organolanthanide compounds $\text{Ln}(\text{MS})_2\text{Cp}^*$ and $\text{Ln}(\text{MS})_2\text{Cp}^*\text{PzA}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Tb}$ and Yb) and a step of catalytic activity study of these compounds in ethylene, propylene and styrene polymerization reactions, using methylaluminoxane as co-catalyst and characterization of the obtained polymers.

Synthesized compounds have showed catalytic activity only to styrene polymerization. Independent of the organolanthanide compound used as catalyst, the produced polymer was characterized as mainly atactic polystyrene indicating that polymerization is not stereo specific and presented molar mass in the order of 10^4 g/mol.

Glossário

Cp	ciclopentadienil
Cp*	pentametilciclopentadienil
DSC	calorimetria exploratória diferencial
Ln	lantânídeo
MAO	metilaluminoxano
MS⁻	metanossulfonato
IR	infravermelho
PzA	pirazinamida
PS	poliestireno
RMN	ressonância magnética nuclear
THF	tetraidrofurano
TMS	tetrametilsilano
BTS	catalisador de cobre

Índice de Figuras

Figura		Página
1	Abundância dos elementos químicos na crosta terrestre em função de Z^{9b}	17
2	Variação do raio em função do lantanídeo	19
3	Estruturas propostas para o MAO	24
4	Polimerização do estireno	25
5	Estrutura da pirazinamida	30
6	Linha de vácuo-argônio	34
7	Fluxograma da preparação do $\text{Ln}(\text{MS})_3$ anidro	36
8	Fluxograma da preparação dos compostos de coordenação	37
9	Fluxograma da preparação de $\text{Ln}(\text{MS})_2\text{Cp}^*$	39
10	Estrutura dos ânions Cp e Cp^*	45
11	Espectro IR de $\text{Sm}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, em KBr	47
12	Estrutura do ânion metanossulfonato	48
13	Espectro IR de $[\text{Yb}(\text{MS})_3(\text{PzA})_4]$, em KBr	51
14	Espectro IR de $\text{Yb}(\text{MS})_2\text{Cp}^*$, em Nujol	53
15	Modos normais de vibração aproximados ⁵² para o grupo Cp^*	55
16	Espectro IR de $\text{Sm}(\text{MS})_2\text{Cp}^*\text{PzA}$, em KBr	58
17	Espectro de RMN ^1H de $\text{Sm}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, em clorofórmio- d_1	61
18	Espectro de RMN ^1H de $\text{Tb}(\text{MS})_3$, em clorofórmio- d_1	61
19	Espectro de RMN ^1H de $\text{Yb}(\text{MS})_3$, em acetona- d_6	62
20	Espectro RMN ^1H da PzA	63
21	Espectro de RMN ^1H de $[\text{Sm}(\text{MS})_3(\text{PzA})_4]$, em clorofórmio- d_1	64

22	Espectro de RMN ^1H de $[\text{Tb}(\text{MS})_3(\text{PzA})_4]$, em clorofórmio- d_1	65
23	Espectro de RMN ^1H de $[\text{Yb}(\text{MS})_3(\text{PzA})_4]$, em acetona- d_6	65
24	Espectro de RMN ^1H de $\text{Tb}(\text{MS})_2\text{Cp}^*$, em clorofórmio- d_1	66
25	Espectro de RMN ^1H de $\text{Yb}(\text{MS})_2\text{Cp}^*$, em acetona- d_6	67
26	Espectro de RMN ^1H de $\text{Sm}(\text{MS})_2\text{Cp}^*\text{PzA}$, em acetona- d_6	68
27	Espectro de RMN ^1H de $\text{Tb}(\text{MS})_2\text{Cp}^*\text{PzA}$, em clorofórmio- d_1	69
28	Espectro de RMN ^1H de $\text{Yb}(\text{MS})_2\text{Cp}^*\text{PzA}$, em acetona- d_6	69
29	Espectro IR do polímero obtido	76
30	RMN ^{13}C na região de 144 a 147ppm do polímero obtido	78
31	DSC do Poliestireno	79
32	Viscosidades reduzida e inerente em função da concentração de polímero	82

Índice de Tabelas

Tabela	Página
1 Análise elementar dos compostos sintetizados	43
2 Freqüências (cm ⁻¹) observadas nos espectros IR dos sais Ln(MS) ₃ , Ln = Tb e Yb e Sm(MS) ₃ .2H ₂ O	47
3 Freqüências (cm ⁻¹) observadas nos espectros IR dos compostos Ln(MS) ₃ (PzA) ₄ , Ln = Sm, Tb, Yb	50
4 Freqüência (cm ⁻¹) observadas nos compostos de Ln(MS) ₂ Cp*, Ln = Tb e Yb	53
5 Freqüência (cm ⁻¹) observadas nos espectros IR de Ln(MS) ₂ Cp*PzA, Ln = Sm, Tb, Yb	57
6 Deslocamentos químicos (ppm) observados nos RMN ¹ H dos compostos	60
7 Testes preliminares da polimerização do estireno	72
8 Ensaio da Polimerização de Estireno	74
9 Freqüências (cm ⁻¹) observada no espectro IR do polímero obtido	77
10 Viscosidades reduzidas e inerentes	81
11 Viscosidade intrínseca e massa molar média viscosimétrica do PS	83
12 Exemplos de sistemas catalíticos que polimerizam estireno	84
13 Exemplos de sistemas catalíticos baseados em compostos de lantanídeos usados na polimerização do estireno	85

Sumário

1. Introdução.....	15
1.1. Considerações sobre compostos organolantanídeos.....	16
1.2. Considerações sobre o ânion pentametilciclopentadienil.....	20
1.3. Considerações sobre o ânion metanossulfonato.....	21
1.4. Considerações sobre polimerização de etileno, propileno e estireno.....	22
2. Objetivos e Justificativa.....	29
3. Materiais e Métodos.....	32
3.1. Reagentes e solventes.....	32
3.2. Trabalho em atmosfera inerte.....	33
3.3. Tratamento dos solventes.....	34
3.4. Tratamento do estireno.....	35
3.5. Síntese dos compostos.....	36
3.5.1. Metanossulfonato de lantanídeos anidros.....	36
3.5.2. Compostos de coordenação contendo os ânions MS^- e o ligante PzA.....	37
3.5.3. Compostos organolantanídeos contendo os ânions MS^- e Cp^*	38
3.5.4. Compostos organolantídeos contendo os ânions MS^- e Cp^* e o ligante PzA.....	39
3.6. Caracterização dos compostos e dos polímeros.....	40
3.6.1. Titulação complexométrica com EDTA.....	40
3.6.2. Análise Elementar.....	40
3.6.3. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho.....	40
3.6.4. Ressonância magnética nuclear (RMN^1H).....	41
3.6.5. Ressonância magnética nuclear de ^{13}C	41
3.6.6. Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	41
4. Resultados e Discussão.....	43
4.1. Análise elementar.....	43
4.2. Espectroscopia na região do infravermelho.....	46

4.2.1. Metanossulfonatos de lantanídeos (III).....	46
4.2.2. Compostos de coordenação.....	49
4.2.3. Compostos organolantanídeos contendo os ânions metanossulfonatos e pentametilciclopentadienil.....	52
4.2.4. Compostos organolantanídeos contendo o ligante pirazinamida.....	56
4.3. Ressonância Magnética Nuclear de ^1H	58
4.3.1. Metanossulfonatos de lantanídeos (III).....	59
4.3.2. Compostos de Coordenação.....	62
4.3.3. Compostos organolantanídeos $\text{Ln}(\text{MS})_2\text{Cp}^*$	65
4.3.4. Compostos organolantanídeos $\text{Ln}(\text{MS})_2\text{Cp}^*\text{PzA}$	67
4.4. Atividade catalítica dos compostos organolantanídeos.....	71
4.4.1. Testes catalíticos na reação de polimerização do estireno.....	71
4.4.2. Caracterização dos polímeros obtidos.....	75
4.4.2.1. Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho.....	75
4.4.2.2. Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C	78
4.4.2.3. Calorimetria exploratória diferencial (DCS).....	78
4.4.2.4. Determinação da Massa Molar Média por Viscosimetria.....	80
4.4.3. Comparação da atividade catalítica.....	83
4.5. Outros testes catalíticos.....	85
5. Conclusões.....	88
6. Referências.....	91
<i>Curriculum Vitae</i>	98

1. Introdução

1. Introdução

A química dos polímeros foi intensamente impulsionada pela descoberta dos catalisadores do tipo Ziegler e Natta, que em uma definição genérica, são formados por haletos de metais de transição dos grupos 4-10, denominados catalisadores, e compostos organometálicos do grupo 13, conhecidos como co-catalisadores¹. Estes sistemas apresentam a capacidade de produzirem polímeros com propriedades específicas como, por exemplo, quando empregados na polimerização estereosseletiva de propileno. Desde então, a produção de poliolefinas se transformou numa indústria gigantesca, como exemplo pode-se citar a produção de poliolefinas² da Braskem S.A. em 2004 (polietileno ~ 700.000 toneladas e polipropileno ~ 460.000 toneladas), uma das indústrias nacionais líder deste mercado.

Em vista de sua importância comercial as poliolefinas têm atraído um grande interesse acadêmico e industrial em busca de novos catalisadores com elevada atividade catalítica, capazes de produzir polímeros com propriedades específicas. Dentre as poliolefinas mais importantes industrialmente encontram-se o polietileno, o polipropileno e o poliestireno.

A aplicação de compostos organometálicos³ e mais recentemente de compostos organolantanídeos^{4,5}, como catalisadores em reações de polimerização de olefinas, tem-se desenvolvido extensivamente devido principalmente aos estudos sobre os fatores que levam à estabilização do centro metálico ativo, a sua atividade e seletividade, aliados à descoberta de co-catalisadores, industrialmente importantes, como metilaluminoxano (MAO).

1.1. Considerações sobre compostos organolantanídeos

Compostos organometálicos são por definição compostos em que existe pelo menos uma ligação metal-carbono, sendo a fonte de carbono moléculas, íons ou radicais orgânicos, e os compostos organolantanídeos fazem parte de uma classe especial que apresenta uma ligação lantanídeo-carbono.

O fascínio pela química organometálica é explicado não apenas por suas formas de ligação e estruturas variadas, mas também devido à importância e potencial aplicação de tais materiais, principalmente como catalisadores em reações de polimerização de olefinas. O maior avanço na química organometálica foi a descoberta do ferroceno $[\text{Fe}(\eta^5 - \text{C}_5\text{H}_5)_2]$ em 1952⁶ e de outros compostos do tipo sanduíches como o níqueloceno, cromoceno e rutenoceno^{7,8}.

Os compostos organometálicos dos elementos lantanídeos receberam menor atenção no decorrer do desenvolvimento da química organometálica devido, a princípio, ao próprio fato dos elementos lantanídeos serem chamados de terras raras, não no sentido de abundância relativa na crosta terrestre, mas principalmente em razão de ocorrerem juntos na natureza e por possuírem propriedades semelhantes o que torna difícil sua separação. O elemento mais comum é o cério (Ce), 23º em ordem de abundância nas rochas ígneas e o menos abundante é o túlio (Tm), sendo mesmo assim mais abundante do que o Cd e o Hg, que são elementos de uso bastante difundidos e não são considerados raros^{9a,b}. O gráfico

Figura 1. Abundância dos elementos químicos na crosta terrestre em função de Z^{9b}

Esta menor atenção dada aos compostos organolantanídeos estaria também relacionada com algumas propriedades características apresentadas pelos próprios íons lantanídeos, como por exemplo, com a formação de ligações tipicamente iônicas. Para se entender as interações apresentadas pelos íons lantanídeos deve-se levar em consideração o estado de oxidação mais estável e sua configuração eletrônica. O estado de oxidação +3 é

predominante para os elementos lantanídeos e é o mais estável, podendo também ocorrer o estado de oxidação +2 para Eu, Sm e Yb, e +4 para Ce e Pr. No estado de oxidação +3, a camada de valência 4f é gradualmente preenchida ao longo da série e as configurações eletrônicas dos íons são portanto: Ce^{3+} : $[\text{Xe}]4f^1$; Pr^{3+} : $[\text{Xe}]4f^2$;...; Lu^{3+} : $[\text{Xe}]4f^{14}$. Muitas das propriedades dos compostos de lantanídeos são determinadas pelo isolamento do ambiente químico dos elétrons 4f provocado pelas subcamadas preenchidas 5s² e 5p⁶. Esse efeito de blindagem dos orbitais de valência 4f faz com que os mesmos possuam uma interação menor com os orbitais dos ligantes do que a apresentada na química de metais de transição d, por essa razão a química de lantanídeos tende a ser predominantemente iônica¹⁰.

Outro fator importante para a menor atenção dada inicialmente aos compostos organolantanídeos decorre da sua extrema sensibilidade ao ar e à umidade em relação aos compostos organometálicos dos metais de transição-d. A síntese de compostos organolantanídeos estáveis sob atmosfera inerte tem sido um verdadeiro desafio para os químicos organometálicos devido a esta sensibilidade. Uma maneira de atenuar este problema consiste na otimização das interações eletrostáticas com o uso de ânions orgânicos volumosos como ligantes para balancear a carga eletrostática do metal e ocupar a esfera de coordenação. Isto pode inibir estericamente o caminho da decomposição, razão pela qual os metais de menor raio atômico, ou seja, os últimos da série dos lantanídeos têm sido mais investigados, pois seu menor tamanho torna a saturação estérica menos difícil e produz complexos mais estáveis¹⁰. A **Figura 2** apresenta um gráfico do raio iônico demonstrando a contração que ocorre na série lantanídica.

Figura 2. Variação do raio em função do lantanídeo

Apesar de todos os fatores que tendem a dificultar o seu estudo, o avanço da pesquisa de compostos organolantanídeos se deve ao fato de sua aplicação como catalisadores em reações de hidroformilação, carbonilação, oxidação, polimerização e hidrogenação de olefinas¹¹.

A polimerização de olefinas tem sido observada utilizando-se como catalisadores óxidos, haletos e alcóxidos de quase todos os íons lantanídeos e alguns compostos organolantanídeos na presença de alquil-alumínio e alquil-lítio. Os compostos organolantanídeos mais estudados são os que contêm o ânion ciclopentadienil devido a sua versatilidade de ligação com os íons metálicos. No entanto, a utilização do ânion pentametilciclopentadienil tem possibilitado uma estabilização melhor do centro metálico

devido ao fato de ser mais volumoso do que o ciclopentadienil, além de ser mais solúvel, o que facilita a caracterização de seus compostos e o estudo da atividade catalítica¹²⁻¹⁶.

1.2. Considerações sobre o ânion pentametilciclopentadienil

O ânion pentametilciclopentadienil (Cp^*)¹⁷ foi introduzido na química dos organolantanídeos somente em 1980, sendo que, até então, haviam sido largamente exploradas as possibilidades com o ciclopentadienil. Sua introdução causou um grande impacto tanto na química dos compostos trivalentes como na dos divalentes, pelo fato de possuir todos os aspectos favoráveis do ciclopentadienil aliado ao seu maior volume e maior solubilidade dos compostos formados. Uma importante classe de complexos trivalentes utilizando o ciclopentadienil do tipo $\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Z}$ (Z = haletos) havia sido sintetizada apenas com os metais do fim da série lantanídica de menor volume ($\text{Ln}=\text{Sm}-\text{Lu}$). Os complexos com os metais do começo da série, de maior volume, eram presumivelmente estericamente insaturados e apresentavam reações de redistribuição para formar complexos mais estáveis do tipo $\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_5)_3$ e combinações Ln/Z não caracterizáveis. O ligante Cp^* permitiu a síntese de complexos estáveis do tipo $\text{Ln}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Z}$ para metais do início da série, tornando a química organolantanídica um dos campos mais importantes de investigação, principalmente em reações de polimerização de olefinas¹⁸⁻²³.

O ânion Cp* também permitiu o isolamento do primeiro complexo solúvel organosamário(II), $\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2(\text{THF})_2$ em 1981, o seu análogo com ciclopentadienil sintetizado em 1969 tinha sua química limitada devido à sua insolubilidade em solventes inertes. Os complexos $\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2(\text{THF})_2$ e $\text{Sm}(\text{C}_5\text{Me}_5)_2$ expandiram a química dos organolantanídeos devido à capacidade de ativar e transformar diversos compostos insaturados como olefinas, alcinos, fosfoalcinos, CO, CO₂, isonitrilas, azocompostos, iminas e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, que inicialmente era apenas possível com compostos de metais de transição-d. Estes complexos organometálicos de Sm(II) levaram a uma rota mais fácil para síntese de complexos trivalentes, como por exemplo, hidretos além de vários estudos de polimerização, termoquímica e ativação de ligações C-H e Si-H.

1.3. Considerações sobre o ânion metanossulfonato

Desde o final dos anos setenta os metanossulfonatos de lantanídeos²⁴, tanto hidratados como anidros, têm sido estudados quanto a sua preparação, separação e caracterização. O que mais tem despertado a atenção é a capacidade de coordenação do ânion metanossulfonato como ligante mono, bi ou tridentado e também como ponte entre os íons metálicos, possibilitando assim uma saturação da esfera de coordenação dos lantanídeos. Sabendo-se que a síntese de compostos organometálicos de lantanídeos requer a utilização de sais de partida anidros, a utilização do ânion metanossulfonato é uma rota interessante pois permite a obtenção do sal partindo-se da reação direta do ácido metanossulfônico com o óxido de lantanídeo²⁵, seguido de secagem sob pressão reduzida e aquecimento.

1.4. Considerações sobre polimerização de etileno, propileno e estireno

Até a década de 50 as poliolefinas eram produzidas exclusivamente pela ação da pressão e da temperatura, na presença de óxidos e peróxidos, o que levava à formação de polímeros com baixa densidade devido ao alto grau de ramificação e pouca estereosseletividade²⁶. A partir dessa década, surgiram os processos Phillips²⁷ utilizando óxido de cromo impregnado em sílica e o Ziegler-Natta²⁸ que utiliza haletos de metais de transição com co-catalisadores alquilalumínios que possibilitaram a produção de poliolefinas de alta densidade e cristalinidade em condições de temperatura e pressão mais baixas.

Os sistemas catalíticos foram sofrendo modificações e aperfeiçoamentos ao longo do tempo e podem ser divididos em gerações de catalisadores²⁹:

1ª Geração: são formados por haletos de metais de transição combinados com co-catalisadores alquil-alumínio. Exemplo: $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$. Os polímeros obtidos possuíam alto teor de resíduo de catalisador e frações atáticas, além do catalisador apresentar baixa atividade.

2ª Geração: trata-se da adição de uma base de Lewis aos da primeira geração. Exemplo: $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3/\text{éter n-butílico}$. Esses sistemas apresentaram de 3 a 6 vezes maior atividade que os seus precursores, mantendo-se ainda o alto teor de resíduo, porém com alguma estereosseletividade.

3ª Geração: são caracterizados pela presença de um suporte para o catalisador, ativado por moagem na presença de uma base de Lewis. Exemplo: $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ /éter n-butílico, que apresentaram alta atividade e estereosseletividade.

4ª Geração: o suporte do catalisador é obtido com morfologia controlada e tratado com base de Lewis. Exemplo: $\text{TiCl}_4/\text{MgCl}_2$ (ou Al_2O_3 , MgO , TiO_2 , zeólitas) e base de Lewis. Apresentaram alta atividade, estereosseletividade e controle de morfologia da partícula polimérica (grãos).

5ª Geração: são os catalisadores metallocenos que podem ser suportados ou não, ativados por co-catalisadores como MAO (metilaluminoxano). Exemplo: $\text{Cp}_2\text{MCl}_2/\text{MAO}$, $\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ti}$, ou por sais de metallocenos catiônicos, como por exemplo, $[\text{Cp}_2\text{MR}(\text{L})]^+[\text{BPh}_4]^-$.

A estrutura do MAO^{30,31}, produto da reação entre trimetilalumínio e água, ainda não é totalmente conhecida, mas há sugestões de que possam existir as formas lineares, cíclicas ou tridimensionais (**Figura 3**).

Figura 3. Estruturas propostas para o MAO

Conhecido desde 1845, o poliestireno (PS) teve importância industrial a partir da Segunda Guerra Mundial em 1939, graças aos estudos de Ostro Mislensky e Staudinger na Alemanha, e vêm sendo um dos termoplásticos mais consumidos, devido ao seu baixo custo, suas boas propriedades elétricas, sua transparência, seu alto brilho e sua boa resistência a ácidos fortes. O PS de grau comercial é um sólido que não amolece até que seja aquecido acima de 100°C.

O monômero para a produção do poliestireno é o estireno, um hidrocarboneto líquido com ponto de ebulição de 145 °C e de solidificação de -30,6 °C. Sua produção pode vir da desidrogenação do etilbenzeno, que é obtido da alquilação do etileno e do benzeno na presença de cloreto de alumínio como catalisador. A desidrogenação do etilbenzeno ocorre pela ação do calor (600-800 °C) na presença de óxidos metálicos, como óxido de zinco, cálcio, magnésio, ferro ou cobre. A **figura 4** ilustra a reação de polimerização do estireno.

B I B L I O T E C A
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

Figura 4. Polimerização do estireno

Industrialmente a produção do poliestireno³² ocorre via:

Suspensão – o monômero é suspenso em água com um catalisador, como, por exemplo, o peróxido de benzoila, que é solúvel em estireno e não em água. A polimerização ocorre via radical livre e, o polímero é facilmente removido por lavagem ou filtração. A

polimerização por suspensão ou por batelada é mais flexível e atende as várias solicitações técnicas do mercado, por processar quantidades menores.

Massa Contínua – como na polimerização por suspensão, uma reação exotérmica que ocorre na presença de catalisadores também via radical livre, iniciada em um reator, passa pelas fases de propagação e terminações nos outros reatores, chegando a uma conversão acima de 80%.

A polimerização via radical livre, seja em suspensão ou em massa contínua, produz somente poliestireno atático, que é um plástico rígido e totalmente amorfo, porém quando se utilizam catalisadores metalocênicos de metais de transição consegue-se obter poliestireno sindiotático, que é cristalino³³.

Dentre os organolantanídeos estudados na polimerização de estireno encontram-se diversos trabalhos muito interessantes na literatura, dentre eles tem-se o trabalho de Wakatsuki e Zhaomin³⁴, que estudaram a atividade catalítica de complexos de Sm(II) do tipo C_5Me_5/L (L = ligantes N- e O-doadores, OAr, SAr, NR e R) na polimerização e copolimerização de estireno e etileno, sem o uso de co-catalisadores, obtendo-se poliestireno de massa molar média entre 33.10^4 a $309,9.10^4$ g/mol e rendimento em torno de 80 a 100%; polietileno de massa molar média entre $8,2.10^4$ a $34,7.10^4$ g/mol e rendimento de cerca de 89 a 100%; copolímero de etileno e poliestireno de massa molar média entre $5,7.10^4$ a $15,6.10^4$ g/mol e porcentagem molar de poliestireno no polímero entre 13 a 81%.

Um outro trabalho relevante é o de Kothandaraman³⁵ e seu grupo que estudaram compostos de praseodímio $\text{Pr}(\text{OCOCCl}_3)_3$ com co-catalisadores Et_3Al e Et_2AlBr em reações de polimerização de poliestireno variando-se o tempo de reação, a concentração de monômero, a concentração de estireno, a relação Al/Pr e a temperatura, obtendo-se poliestireno de massa molar média entre $0,88 \cdot 10^4$ a $12,8 \cdot 10^5$ g/mol e rendimento em torno de 6,1 a 99,8%.

Os estudos de Baudry e Hafid³⁶ com compostos de Sm(III) $[(\text{CMe}_2\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Sm}(\text{alil})]$ e $(\text{CMe}_2\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{Sm}(\text{alil})\text{L}$ ($\text{L} = \text{THF}$ ou Alil lítio) em reações de polimerização de isopreno e olefinas terminais, levaram a obtenção de copolímeros de massa molar média entre $40 \cdot 10^3$ a $64 \cdot 10^3$ g/mol e rendimento em torno de 95 a 100%.

Wu e Li³⁷ estudaram sistemas do tipo $[\text{Nd}(\text{P}_{204})_3/\text{MgBu}_2.\text{AlEt}_3/\text{HMPA}]$ ($\text{P}_{204} = 2$ -etil-hexil-fosfato) em reações de polimerização de estireno, variando-se a ordem de adição de cada componente, obtendo-se poliestireno de massa molar média entre $96,2 \cdot 10^4$ a $117 \cdot 10^4$ g/mol e rendimento em torno de 80,8 a 83,7%.

De um modo geral os trabalhos apresentam reações de polimerização em condições de pressão e temperaturas brandas, utilizando ou não co-catalisadores, em tolueno como solvente. Os polímeros formados apresentam massas molares entre 10^3 a 10^5 g/mol, com propriedades amorfas.

2. Objetivos e Justificativa

2. Objetivos e Justificativa

O grupo de organolantanídeos do Laboratório dos Elementos do bloco- 4f, do Instituto de Química da USP, tem interesse em estudar a síntese e a caracterização de novos compostos organometálicos que contenham o ânion ciclopentadienil ou o ânion pentametilciclopentadienil e o íon lantanídeo no estado de oxidação 3+ e que tenham a possibilidade de atuar como precursores ou catalisadores em reações de hidrogenação ou de polimerização de olefinas.

O estudo de uma nova classe de compostos organometálicos de metais de transição, contendo ou não o ânion Cp^- e ligantes N-doadores como a 2,2'-bipiridina (bipy) e a 1,10-fenantrolina não tem sido muito explorado, apesar de terem demonstrado certa atividade catalítica em reações de hidrogenação de olefinas e de cetonas^{38,39}. Embora o número de compostos organolantanídeos contendo ligantes N-doadores tenha crescido muito desde a década de 70⁴⁰, pouco se sabe da síntese, caracterização e principalmente da reatividade de derivados organolantanídeos contendo ligantes N-doadores e o ânion Cp^{*-} e seus derivados.

O estudo de complexos contendo o ligante pirazinamida tem se tornado de interesse crescente devido à possível formação de polímeros inorgânicos⁴¹ e devido à capacidade de coordenação aos íons metálicos uma vez que a pirazinamida (**Figura 5**) 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 5. Estrutura da pirazinamida

Dentro desse quadro propõe-se como primeira etapa do presente trabalho a síntese e a caracterização de compostos organolantanídeos que contenham os ânions pentametilciclopentadienil ($\eta^5\text{-C}_{10}\text{H}_{15}^- = \text{Cp}^*$) e metanossulfonato ($\text{CH}_3\text{SO}_3^- = \text{MS}^-$) contendo ou não ligante o ligante pirazinamida (PzA).

A segunda etapa do trabalho proposto refere-se ao estudo comparativo da atividade catalítica dos dois grupos de compostos organolantanídeos sintetizados $\text{Ln}(\text{MS})_2\text{Cp}^*$, $\text{Ln} = \text{Tb}$, Yb e $\text{Ln}(\text{MS})_2\text{Cp}^*\text{PzA}$, $\text{Ln} = \text{Sm}$, Tb e Yb , na polimerização de etileno, propileno e estireno, utilizando-se metilaluminoxano como co-catalisador, avaliando-se os efeitos dos diferentes íons lantanídeos (começo, meio e fim da série) e a influência do ligante PzA.

3. Materiais e Métodos

3. Materiais e Métodos

3.1. Reagentes e solventes

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

- acetona deuterada, 99,8% e clorofórmio deuterado, 99,8%, Merck.
- ácido acético concentrado e ácido nítrico concentrado, Merck.
- acetato de sódio e cloreto de cálcio, Synth.
- ácido metanossulfônico, (9,6 mol/L), Eastman Kodak Company.
- alaranjado de ortoxilenol, VETEC.
- EDTA, Merck.
- estireno, Casa Americana.
- etanol absoluto, Merck.
- etileno e propileno, Petroquímica União.
- hidreto de cálcio, Aldrich.
- hidróxido de amônio e hidróxido de sódio, Aldrich.
- metilaluminoxano (MAO), solução 10% em Al em tolueno, Akzo Nobel.
- óxidos de samário, térbio e itérbio, 99,99%, Aldrich.
- pentametilciclopentadieneto de sódio, solução 0,5 mol/L em THF, Aldrich.
- piridina, Baker.
- pirazinamida, Aldrich.
- sódio metálico, magnésio metálico e iodo, Merck.
- tetrahidrofurano e tolueno, Merck.

3.2. Trabalho em atmosfera inerte

Os compostos organolantanídeos são sensíveis ao ar (oxigênio) e à umidade, portanto na síntese de tais compostos foram utilizadas as técnicas de Schlenk⁴² (linha de vácuo - gás inerte).

O sistema de vácuo-gás inerte utilizado está esquematizado na **Figura 6**. As vidrarias utilizadas (tubos de Schlenk) são conectadas, por meio de torneiras de três vias e mangueiras de silicone à linha de vácuo-gás inerte (argônio).

A linha de argônio contém uma série de três colunas por onde o gás inerte inicialmente passa, uma de sílica-gel para remoção de água, seguida por uma de catalisador BTS para remoção de oxigênio e por uma coluna de peneira molecular 4A para remoção da água restante. A admissão do argônio é protegida por um selo de mercúrio para evitar entrada de ar e permitir a saída de gás excedente quando as torneiras estão fechadas. A linha de vácuo é constituída de bomba de vácuo ligada a um “trap” de nitrogênio líquido.

Figura 6. Linha de vácuo-argônio

3.3. Tratamento dos solventes

Os solventes utilizados foram tratados para a remoção de umidade e oxigênio, devido à sensibilidade dos compostos organometálicos ao oxigênio e à água. Tetrahydrofurano (THF) e tolueno foram refluxados (500 mL) na presença de sódio metálico (2g) e benzofenona (1g) até a obtenção de coloração azul (formação de cetil-complexos de sódio)⁴³ indicativo da ausência de água, sendo a seguir destilados. Os solventes anidros foram armazenados em frascos de Schlenk sob atmosfera de argônio.

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

Etanol foi destilado na presença de magnésio metálico, utilizando iodo como catalisador⁴⁴.

3.4. Tratamento do estireno

BIBLIOTECA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Universidade de São Paulo

O estireno foi tratado³⁵ pela lavagem com solução de NaOH a 10%, destilado para remoção da água e seco com cloreto de cálcio, seguido de hidreto de cálcio. No momento da síntese o monômero foi extraído pela destilação a vácuo, sendo a fração média acondicionada sob atmosfera de argônio.

3.5. Síntese dos compostos

3.5.1. Metanossulfonatos de lantanídeos anidros

Os metanossulfonatos de lantanídeos anidros, $\text{Ln}(\text{MS})_3$, ($\text{MS}^- = \text{CH}_3\text{SO}_3^-$), foram obtidos pela reação direta do ácido metanossulfônico com óxido de lantanídeo, conforme procedimento adaptado da literatura⁴⁵, seguido de evaporação e secagem sob vácuo, conforme fluxograma apresentado na **Figura 7**.

Figura 7 - Fluxograma da preparação do $\text{Ln}(\text{MS})_3$ anidro

3.5.2. Compostos de coordenação contendo os ânions MS^- e o ligante PzA

A preparação dos compostos de coordenação contendo o ânion metanossulfonato e o ligante pirazinamida (PzA), foi feita pela adição do ligante N- doador, dissolvido em THF, ao metanossulfonato de lantanídeo(III) anidro sólido e na proporção de 1:4 (sal de lantanídeo: PzA), procedimento este baseado no trabalho de Miotti et al.⁴⁵ e esquematizado na **Figura 8**.

Figura 8 - Fluxograma da preparação dos compostos de coordenação

3.5.3. Compostos organolantanídeos contendo os ânions MS^- e Cp^*

Os compostos organolantanídeos foram sintetizados pela reação de substituição do ânion metanossulfonato (MS^-) pelo ânion pentametilciclopentadienil (Cp^*)⁴⁵. Adicionou-se metanossulfonato de lantanídeo anidro à solução de pentametilciclopentadienil de sódio em THF, na proporção molar de 1:1 ($\text{Ln} : \text{NaCp}^*$), visando-se à obtenção dos compostos, segundo a reação:

A mistura foi agitada à temperatura ambiente por cerca de 24h. A porção sobrenadante foi removida com auxílio de uma seringa e o resíduo foi lavado com etanol anidro recém tratado. O sólido foi então seco a vácuo e armazenado sob argônio. O fluxograma da preparação dos compostos organolantanídeos contendo os ânions MS^- e Cp^* está apresentado na **Figura 9**.

Figura 9 - Fluxograma da preparação de $\text{Ln}(\text{MS})_2\text{Cp}^*$

3.5.4. Compostos organolantanídeos contendo os ânions MS^- e Cp^* e o ligante PzA

Os compostos organolantanídeos, contendo os ânions Cp^* e metanossulfonato e o ligante pirazinamida (PzA), foram sintetizados de forma semelhante ao procedimento apresentado na **Figura 9**. Adicionou-se o composto de coordenação à solução de pentametilciclopentadienil de sódio em THF, na proporção molar de 1:1 ($\text{Ln} : \text{NaCp}^*$), visando-se à obtenção dos compostos organolantanídeos, segundo a reação:

3.6. Caracterização dos compostos e dos polímeros

Os compostos obtidos foram caracterizados por meio de: análise elementar (%C, %H, %N); titulação complexométrica com EDTA para determinação da %Ln; espectroscopia vibracional na região do infravermelho e ressonância magnética nuclear (RMN de ^1H).

3.6.1. Titulação complexométrica com EDTA

A determinação da %Ln nos compostos foi realizada através de titulação complexométrica⁴⁷ com EDTA (0,01 mol/L), em meio tamponado de pH igual a 5,8 (tampão ácido acético/acetato de sódio) e uma gota de piridina, utilizando-se como indicador o alaranjado de ortoxilenol. No caso dos compostos organolantanídeos, insolúveis em água, foi necessária a digestão das amostras em ácido nítrico concentrado seguida de neutralização com hidróxido de amônio concentrado.

3.6.2. Análise elementar

As determinações da %C, %H e %N foram feitas pela Central Analítica do Instituto de Química -USP, utilizando um analisador CHN, modelo 2400 da Perkin-Elmer.

3.6.3. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos compostos sintetizados foram registrados em um aparelho BOMEM FTIR-MB102, utilizando-se dispersões das amostras

em Nujol ($4000\text{-}200\text{cm}^{-1}$), entre placas de iodeto de cério e em pastilha de KBr ($4000\text{-}400\text{cm}^{-1}$). Os espectros na região do infravermelho dos polímeros formados foram obtidos utilizando-se pastilhas de KBr. Nas tabelas referentes aos dados dos espectros na região do infravermelho, as abreviaturas: s, m, w, sh e br, significam respectivamente, forte, médio, fraco, ombro e larga.

3.6.4. Ressonância magnética nuclear (RMN ^1H)

Os espectros de RMN de ^1H de soluções dos compostos sintetizados, em clorofórmio- d_1 ou em acetona- d_6 , foram registrados no espectrômetro Bruker - DPX 300 MHz, utilizando-se TMS como padrão interno.

3.6.5. Ressonância magnética nuclear de ^{13}C

Os espectros de RMN de ^{13}C das soluções do polímero obtido em acetona deuterada foram registrados no espectrômetro Bruker - DPX 300 MHz, utilizando TMS como referência.

3.6.6. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A curva DSC do polímero obtido foi registrada num instrumento DSC-50 Shimadzu, utilizando cadinho de alumínio com cerca de 3,0 mg de amostra, sob atmosfera de nitrogênio (100 mL/min), aquecendo-se da temperatura ambiente a 600°C , a uma taxa de aquecimento de 10°C/min .

4. Resultados e Discussão

4. Resultados e Discussão

4.1. Análise elementar

Os resultados da determinação da %Ln (titulação complexométrica com EDTA) e da determinação da %C, %H, %N (análise elementar) dos compostos sintetizados são apresentados na **Tabela 1**.

Tabela 1: Análise elementar dos compostos sintetizados

composto	%Ln		%C		%H		%N	
	calcd.	exp.	calcd.	exp.	calcd.	exp.	calcd.	exp.
Sm(MS) ₃ .2H ₂ O	31,47	31,73	7,61	7,31	3,17	3,04	---	---
Tb(MS) ₃	35,77	35,05	8,11	8,43	2,04	2,12	---	---
Yb(MS) ₃	37,75	37,78	7,86	8,01	1,98	2,06	---	---
[Sm(MS) ₃ (PzA) ₄]	16,20	16,61	29,76	30,46	3,15	3,23	18,10	17,78
[Tb(MS) ₃ (PzA) ₄]	16,96	16,79	29,49	29,09	3,12	3,24	17,94	17,72
[Yb(MS) ₃ (PzA) ₄]	18,20	18,44	29,06	28,45	3,07	3,15	17,68	16,97
Tb(MS) ₂ Cp*	32,81	32,14	29,75	29,21	4,37	4,19	---	---
Yb(MS) ₂ Cp*	34,71	34,35	28,91	28,86	4,25	4,42	---	---
Sm(MS) ₂ Cp*PzA	25,11	25,62	34,09	33,82	4,38	4,56	7,02	7,30
Tb(MS) ₂ Cp*PzA	26,16	26,11	33,61	33,88	4,31	4,48	6,92	7,09
Yb(MS) ₂ Cp*PzA	27,83	27,96	32,85	33,40	4,22	4,39	6,76	7,03

Pela comparação dos valores obtidos experimentalmente (exp.) com os calculados (calcd.), pode-se concluir que os sais de partida para Ln = Tb e Yb encontram-se anidros e para Ln = Sm o composto é diidratado.

Os resultados obtidos para os compostos de coordenação permitem propor a fórmula geral $[Ln(MS)_3(PzA)_4]$. A presença de água no sal de samário não impediu a formação do composto de coordenação anidro, fato este observado em outras sínteses de compostos de coordenação de lantanídeos, onde com a entrada do ligante orgânico volumoso, há a expulsão da água da esfera de coordenação⁴⁸.

De acordo com os resultados obtidos através da análise elementar, admitiu-se a fórmula geral $Ln(MS)_2Cp^*$ para os organolantanídeos contendo os ânions MS^- e Cp^* . Não se sintetizou o derivado de Sm(III) correspondente a estes compostos organolantanídeos, pois não se dispunha do sal anidro, condição primeira para se obter qualquer derivado organolantanídeo, em razão da decomposição do Cp^* na presença de ar e/ou umidade.

Com relação aos compostos organolantanídeos contendo os ânions MS^- e Cp^* e o ligante PzA, pelos resultados das análises, observa-se que com a substituição de um ânion MS^- por um ânion volumoso como o Cp^* , há a perda de três moléculas do ligante pirazinamida, isto ocorre, provavelmente, devido à capacidade de saturação da esfera de coordenação do íon lantanídeo(III) pelo ânion Cp^* . Estes compostos organolantanídeos mostraram-se mais estáveis em relação ao ar e à umidade que os correspondentes derivados que não contém o ligante PzA.

Nos compostos organolantanídeos onde foram utilizados como precursores os compostos de coordenação, percebemos que com a entrada do Cp* ocorre a remoção de três moléculas de PzA, devido ao fato deste ânion ser muito volumoso. Ao compararmos esta remoção das moléculas de PzA com o trabalho de Miotti⁴⁹ é interessante observar que na reação do mesmo composto de coordenação $[\text{Sm}(\text{MS})_3(\text{PzA})_4]$ com NaCp ocorre a remoção de apenas duas moléculas de PzA ao invés de três como observado neste trabalho, tal fato mostra claramente que o ânion Cp* realmente tem uma capacidade maior de saturar a esfera de coordenação em relação ao Cp. A **Figura 10** apresenta as estruturas dos ânions Cp e Cp*.

Figura 10 - Estrutura dos ânions Cp e Cp*

Todos os compostos organolantanídeos apresentam coloração amarelada, sendo insolúveis em tetrahidrofurano, pouco solúveis em acetona, clorofórmio, etanol e solúveis em tolueno.

4.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A análise dos espectros na região do infravermelho (IR) foi feita, separadamente para os metanossulfonatos de lantanídeos, para os compostos de coordenação e para os compostos organolantanídeos, em razão da complexidade crescente com a introdução do ligante PzA e do ânion Cp*. Para todos os espectros de IR aqui apresentados foi feita a correção de linha de base.

4.2.1. Metanossulfonatos de lantanídeos (III)

A análise dos espectros na região do infravermelho, dos sais $\text{Ln}(\text{MS})_3$ ($\text{Ln} = \text{Tb}$ e Yb) e $\text{Sm}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ revelou a presença de bandas características do ânion MS^- (**Tabela 2** e exemplo típico na **Figura 11**). A atribuição das bandas foi feita por comparação dos espectros registrados com os de compostos contendo o ânion MS^- já estudados^{24,25}.

O ânion metanossulfonato apresenta estrutura tetraédrica e pertence ao grupo pontual C_{3v} (**Figura 12**) podendo- se coordenar ao íon metálico por meio de uma ligação mono-, bi- ou tridentada, ou ainda como ponte. O modo como este ânion se encontra coordenado pode ser avaliado através da análise do espectro na região do infravermelho das bandas intensas presentes na região de 1300 a 1040 cm^{-1} atribuídas aos modos vibracionais de estiramento (SO_3^-) simétrico e antissimétrico²⁵.

Tabela 2: Frequências (cm^{-1}) observadas nos espectros IR dos sais $\text{Ln}(\text{MS})_3$, $\text{Ln} = \text{Tb}$ e Yb e $\text{Sm}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{Sm}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Tb}(\text{MS})_3$	$\text{Yb}(\text{MS})_3$	atribuição
3382 m	---	---	$\nu_{\text{as}}(\text{OH})$
---	2724 m - 2676 w	2685 w	$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_3)$
1630 s	---	---	$\delta(\text{HOH})$
1165 s	1212 w - 1163m	1220 m – 1166 m	$\nu_{\text{as}}(\text{SO})$
1050 s	1071 w - 1045 m	1072 w – 1048 m	$\nu_{\text{s}}(\text{SO})$
786 s	783 s	785 s	$\nu_{\text{s}}(\text{CS})$
556 s	548 m	555 m	$\delta_{\text{as}}(\text{SO}_3)$
520 w	513 m	518 w	$\delta_{\text{s}}(\text{SO}_3)$
373 sh	373 w - 337 m	366 w	$\delta(\text{OSO})$

ν = estiramento, δ = deformação de ângulo no plano; as = antisimétrico; s = simétrico

Figura 11 - Espectro IR de $\text{Sm}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, em KBr

Figura 12. Estrutura do ânion metanossulfonato

Desdobramentos destas bandas indicam abaixamento da simetria C_{3v} do ânion metanossulfonato e que, provavelmente o mesmo se encontra coordenado ao íon metálico pelos três oxigênios de maneira não equivalente, isto é, coordenação em que dois átomos de oxigênio de cada ânion estão mais fortemente ligados ao íon $Ln(III)$ do que o terceiro^{25a,b}.

No caso dos sais de térbio e itérbio, as bandas atribuídas ao estiramento antissimétrico $[v_{as}(SO)]$ e ao estiramento simétrico $[v_s(SO)]$ encontram-se desdobradas sugerindo o abaixamento da simetria do ânion MS^- e, que provavelmente os três átomos de oxigênio do $H_3CSO_3^-$ se encontram coordenados aos íons $Tb(III)$ e $Yb(III)$, de modo não equivalente, apresentando, portanto mesmo tipo de coordenação encontrado por Zinner^{25a} para os metanossulfonatos anidros de lantanídeo (III), exceto para o sal de $La(III)$.

Para o sal de samário, observa-se a presença de apenas duas bandas na região de 1300 - 1040 cm⁻¹, indicando a manutenção da simetria C_{3v} do ânion MS⁻ e a coordenação simétrica dos três átomos de oxigênio ao íon Sm(III) e o ânion metanossulfonato atua como ligante tridentado, mesmo comportamento observado por Zinner^{25b} para os metanossulfonatos de lantanídeos hidratados. Observa-se também, neste espectro a presença de bandas de água⁵⁰ em 3382 cm⁻¹ [ν_{as}(OH)] e 1630 cm⁻¹ [δ(HOH)].

4.2.2. Compostos de coordenação

Os espectros na região do infravermelho dos compostos de coordenação, [Ln(MS)₃(PzA)₄], revelaram a presença de bandas que podem ser atribuídas ao ânion metanossulfonato e ao ligante pirazinamida (**Tabela 3** e exemplo típico na **Figura 13**).

As bandas atribuídas aos estiramentos antissimétrico [ν_{as}(SO)] e simétrico [ν_s(SO)] do ânion MS⁻ encontram-se desdobradas indicando o abaixamento da simetria C_{3v} e que a coordenação ocorre, provavelmente de modo que dois átomos de oxigênio de cada ânion estão mais fortemente ligados ao íon lantanídeo(III) do que o terceiro^{24,25}, sugerindo que a introdução do ligante PzA não alterou o modo de coordenação do ânion MS⁻ ao íon Ln(III) para Ln = Tb e Yb. Houve alteração da coordenação no caso do Sm(III), uma vez que para o composto [Sm(MS)₃(PzA)₄] temos um desdobramento das bandas atribuídas aos modos vibracionais de estiramento (SO₃⁻) simétrico e antissimétrico (**Tabela 3**), diferente do sal de

partida $\text{Sm}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, onde não havia este desdobramento e se tinha coordenação simétrica dos três átomos de oxigênio ao íon $\text{Sm}(\text{III})$ (item 4.2.1).

Tabela 3: Frequências (cm^{-1}) observadas nos espectros IR dos compostos $\text{Ln}(\text{MS})_3(\text{PzA})_4$,
Ln = Sm, Tb, Yb

Sm	Tb	Yb	PzA	Atribuição
3435 m	3426 m	3425 m	3412 s	ν_{as} NH (PzA)
3281 m	3285 w	3288 m	3285 m	ν_s NH (PzA)
2718 w	2750 w	2717 w	---	ν_s (CH_3) MS
1671 m	1676 s	1680 m	1712 s	ν C=O (PzA)
1578 m – 1515 m	1580 m – 1526 m	1583 m – 1530 m	1574 m – 1522 m	vibração do anel PzA
1245 s – 1198 s	1214 m – 1172 m	1215 sh – 1172 s	---	ν_{as} (SO) MS
1091w – 1047 m	1091 m – 1050 s	1090 w – 1049 m	---	ν_s (SO) MS
774 m	788 s	785 s	---	ν_s (CS) MS
625 m	653 s	664 m	618 m	vibração do anel PzA
555 m	559 m	556 m	---	δ_{as} (SO_3) MS
520 w	522 m	530 w	---	δ_s (SO_3) MS
437 m	433 m	433 m	435 m	vibração do anel PzA
369 w	363 w	365 w	---	δ (OSO) MS

ν = estiramento; δ = deformação de ângulo no plano; as = antisimétrico; s = simétrico

Figura 13. Espectro IR de $[\text{Yb}(\text{MS})_3(\text{PzA})_4]$, em KBr

As bandas atribuídas ao ligante PzA podem indicar o modo de coordenação deste ligante ao íon lantanídeo⁵¹ :

- se as bandas que aparecem na PzA livre, referentes às vibrações do anel em 1574, 1522, 618 e 435 cm^{-1} sofrerem deslocamento para a região de maior frequência, indica a provável coordenação da PzA via um ou ambos N do anel;

- se houver um deslocamento da $\nu(\text{CO})$ (1712 cm^{-1}) para a região de menor frequência, indica a provável coordenação da PzA pelo oxigênio do grupo C=O ;
- se houver um deslocamento para região de menor frequência do modo de estiramento N-H (3412 e 3285cm^{-1}), indica o envolvimento do N do grupo amino na coordenação ou o envolvimento do H do grupo N-H em uma ligação de hidrogênio com algum grupo eletronegativo na molécula.

Nos compostos de coordenação sintetizados observa-se um deslocamento da $\nu(\text{C=O})$ para a região de menor frequência, indicando que, provavelmente, as quatro moléculas de PzA presentes nestes compostos se encontram coordenadas ao íon lantanídeo (III), via átomo de oxigênio do grupo carbonila. Este deslocamento batocrômico pode ser atribuído a um decréscimo no caráter π da ligação C=O , devido à coordenação $\text{Ln} - \text{O}$.

4.2.3. Compostos organolantanídeos contendo os ânions metanossulfonatos e pentametilciclopentadienil

Para os compostos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{MS})_2\text{Cp}^*$ a análise dos espectros na região do infravermelho (Tabela 4 e exemplo típico na Figura 14) relevou a presença de bandas que podem ser atribuídas aos ânions pentametilciclopentadienil e metanossulfonato.

A atribuição das principais bandas dos modos vibracionais do ligante Cp*, (**Figura 15**) feita segundo os trabalhos da literatura^{52,53}, baseada na atribuição feita por Nakamoto⁵⁰ para o ânion Cp⁻ e indicou que o Cp* está coordenado ao íon Ln(III) através de uma ligação σ -centrada de elevado caráter iônico, apresentando simetria C_{5v}. A presença de bandas de água⁵⁰ em *ca.* 3400 cm⁻¹ [$\nu_{as}(\text{OH})$] e em *ca.* 1647 cm⁻¹ [$\delta(\text{HOH})$] nestes espectros são provenientes da absorção de água pelos compostos organolantanídeos, provavelmente em razão da alta sensibilidade dos mesmos frente ao ar e à umidade.

Com relação ao ânion MS⁻ observa-se que a banda [$\nu_s(\text{CS})$] coincide com a banda atribuída a E_{1v} (C-C) do ânion Cp*. Há desdobramento dos modos vibracionais de estiramento simétrico e antissimétrico [$\nu_s(\text{SO})$] e [$\nu_{as}(\text{SO})$] do grupo MS⁻, sugerindo que, provavelmente os três átomos de oxigênio do H₃CSO₃⁻ se encontram coordenados aos íons lantanídeos(III), porém de modo não equivalente^{24,25}. Na formação dos compostos organolantanídeos Ln(MS)₂Cp*, Ln = Tb e Yb, não houve mudança no modo de coordenação ao íon Ln(III) dos ânions metanossulfonato restantes, com a substituição de um ânion MS⁻ por um ânion Cp*.

Figura 15. Modos normais de vibração aproximados⁵² para o grupo Cp*

4.2.4. Compostos organolantanídeos contendo o ligante pirazinamida

A análise dos espectros na região do infravermelho dos compostos organolantanídeos contendo o ligante PzA (**Tabela 5** e exemplo típico na **Figura 16**) revelou a presença de bandas que podem ser atribuídas aos ânions pentametilciclopentadienil e metanossulfonato e ao ligante pirazinamida.

A atribuição das bandas do ligante Cp* feita por comparação com trabalhos da literatura^{52, 53}, indicou que o Cp* está coordenado ao íon Ln(III) através de uma ligação σ -centrada de elevado caráter iônico, apresentando simetria C_{5v} .

A banda [$\nu_s(\text{CS})$] relativa ao ânion MS^- coincide com a banda atribuída a $E_{1v}(\text{C-C})$ do ânion Cp*. Os desdobramentos dos modos vibracionais [$\nu_s(\text{SO})$] e [$\nu_{as}(\text{SO})$] observados evidenciam um abaixamento da simetria local C_{3v} do grupo MS^- , indicando que este ânion está coordenado ao íon lantanídeo(III) pelos três átomos de oxigênio, porém de maneira não equivalente^{24,25}. A coordenação da PzA ao íon Ln(III) nestes compostos organolantanídeos, ocorre através do oxigênio do grupo carbonila, uma vez que $\nu(\text{C=O})$ se desloca para região de menor frequência⁵¹ (**Tabela 5**). Este resultado indica que a substituição de um ânion metanossulfonato por um ânion mais volumoso como o Cp* influi no número de ligantes presentes ao redor do íon lantanídeo(III) e que se manteve a coordenação de pelo menos uma PzA ao íon lantanídeo (III).

Tabela 5: Frequências (cm⁻¹) observadas nos espectros IR de Ln (MS)₂Cp*PzA, Ln = Sm, Tb, Yb

Sm	Tb	Yb	PzA	atribuição
3437 m	3430 m	3429 s	3412 s	ν_{as} NH (PzA)
3288 w	3280 w	3287 m	3285 m	ν_s NH (PzA)
3012 w	3035 w	3061 w – 3025 w	---	$E_1\nu$ (CH) Cp*
---	---	2726 w	---	ν_s (CH ₃) MS
1637 s	1652 m	1676 s	1712 s	ν C=O (PzA)
1576 m – 1538 m	1580 m	1582 m – 1526 m	1574 m - 1522 m	Vibração do anel PzA
1481 w	1475 m	1462w	---	$A_1\nu_s$ (C-C)+ ν_s (C-CH ₃) Cp*
1427 m – 1382 w	1384 w	1377 s	---	$E_1\nu_{as}$ (C-C) Cp*
1260 sh – 1229 sh – 1198 s	1261 s – 1268 s	1260 s – 1207 s – 1173 s	---	ν_{as} (SO) MS
1066 sh – 1053 s	1072 w	1090 w – 1071 w	---	ν_s (SO) MS
787 m	794 s	799 s	---	ν_s (CS) MS + $E_1\nu$ (C-C) Cp*
728 sh	727 w	723 m	---	$A_2\gamma$ (CH) Cp*
645 m	644 m	660 m	618 m	Vibração do anel PzA
560 m	560 m	561 m	---	δ_{as} (SO ₃) MS
530 sh	530 sh	530 sh	---	δ_s (SO ₃) MS
436 m	435 m	436 m	435 s	Vibração do anel PzA
377 m	378 m	374 m	---	δ (OSO) MS

ν = estiramento; δ = deformação de ângulo no plano; as = antisimétrico; s = simétrico

Figura 16. Espectros IR de $\text{Sm}(\text{MS})_2\text{Cp}^*\text{PzA}$, em KBr

4.3. Ressonância Magnética Nuclear de ^1H

Os espectros de RMN de ^1H dos compostos sintetizados apresentaram sinais pouco intensos, provavelmente devido à baixa solubilidade dos compostos estudados nos solventes disponíveis [em clorofórmio- d_1 , para os compostos de $\text{Sm}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Tb}(\text{MS})_3$, $[\text{Ln}(\text{MS})_3(\text{PzA})_4]$, $\text{Ln} = \text{Sm}$ e Tb , $\text{Tb}(\text{MS})_2\text{Cp}^*$ e $\text{Tb}(\text{MS})_2\text{Cp}^*\text{PzA}$, e em acetona- d_6 , para os compostos $\text{Yb}(\text{MS})_3$, $[\text{Yb}(\text{MS})_3(\text{PzA})_4]$, $\text{Yb}(\text{MS})_2\text{Cp}^*$ e $\text{Ln}(\text{MS})_2\text{Cp}^*\text{PzA}$, $\text{Ln} = \text{Sm}$ e Yb] e são apresentados na **Tabela 6** e nas **Figuras de 17 a 19 e de 21 a 28**.

Em todos os espectros apareceram sinais que podem ser atribuídos à presença de graxa de silicone (0,9 a 1,3 ppm)^{54a}, uma vez que as soluções dos compostos em solvente deuterado foram preparadas em balão com torneira esmerilhada vedada com graxa de silicone. A presença de água nos solventes deuterados^{54b} é evidenciada pelos sinais em *ca.* 1,6 ppm em clorofórmio- d_1 e em *ca.* 2,6 ppm em acetona- d_6 .

4.3.1. Metanossulfonatos de lantanídeos (III)

Nos espectros de RMN¹H dos metanossulfonatos de lantanídeos (III) (**Tabela 6**, **Figuras 17 a 19**), aparecem sinais no intervalo de 2,0 a 2,7 ppm que foram, tentativamente atribuídos, aos hidrogênios dos grupos MS⁻, sendo que para o metanossulfonato de samário diidratado o sinal que aparece em 1,8 ppm foi atribuído aos hidrogênios da água de hidratação presente neste composto. A atribuição dos sinais dos hidrogênios do ânion metanossulfonato foi feita por comparação com alguns dados da literatura^{54c,d}, onde se encontra presente na faixa de 2,90 a 2,62 ppm, nos metanossulfonatos de Ag⁺ e Sn²⁺.

Tabela 6: Deslocamentos químicos (ppm) observados nos RMN¹H dos compostos

Composto	MS ⁻	Cp*/Cp*H	PzA(E)	PzA(D)	PzA(C)	PzA(B)	PzA(A)
Sm(MS) ₃ .2H ₂ O	2,13 – 2,31	---	---	---	---	---	---
Tb(MS) ₃	2,10 – 2,28	---	---	---	---	---	---
Yb(MS) ₃	2,56	---	---	---	---	---	---
[Sm(MS) ₃ (PzA) ₄]	2,10 – 2,28	---	5,74	7,54	8,49	8,70	9,36
[Tb(MS) ₃ (PzA) ₄]	2,26 – 2,44	---	6,08	7,75	8,66	8,88	9,52
[Yb(MS) ₃ (PzA) ₄]	2,20 – 2,45	---	5,74	7,59	8,50	8,72	9,36
Tb(MS) ₂ Cp*	2,11 – 2,29	2,16 – 2,66 – 2,69	---	---	---	---	---
Yb(MS) ₂ Cp*		2,25 – 2,41	---	---	---	---	---
Sm(MS) ₂ Cp*PzA	2,15 – 2,26	1,84 – 1,91 – 2,45 – 2,96	6,99	7,93	8,66	8,82	9,24
Tb(MS) ₂ Cp*PzA	2,16 – 2,34	1,82 – 1,86 – 2,00 – 2,78	5,78	7,62	8,56	8,77	9,41
Yb(MS) ₂ Cp*PzA		2,41 – 2,51	7,08	7,97	8,67	8,82	9,24
PzA	---	---	7,90	8,28	8,75	8,89	9,23

Figura 17. Espectros de RMN ^1H de $\text{Sm}(\text{MS})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, clorofórmio- d_1

Figura 18. Espectros de RMN ^1H de $\text{Tb}(\text{MS})_3$, em clorofórmio- d_1

Figura 19. Espectros de RMN ^1H de $\text{Yb}(\text{MS})_3$, em acetona- d_6

4.3.2. Compostos de coordenação

Nos compostos de coordenação a atribuição dos hidrogênios da PzA (**Tabela 6** e **Figura 20**) foi feita por comparação com os dados encontrados na literatura^{54c} e para o grupo MS^- (**Tabela 6** e **Figuras de 21 a 23**) pela comparação com os respectivos metanossulfonatos de lantanídeos (III). Para os hidrogênios dos ânions MS^- são atribuídos^{54c,d} os sinais que aparecem em *c.a* 2,0 a 2,5 ppm. Observa-se que os sinais referentes aos hidrogênios da PzA encontram-se um pouco deslocados da posição observada na PzA livre^{54c}. Os maiores deslocamentos são encontrados para H(E), cerca de 2 ppm e para o H(D) cerca de 1ppm, da PzA (**Figura 20**), hidrogênios ligados ao N do

grupo amida. Devido ao deslocamento eletrônico que ocorre na carbonila com a coordenação ao íon Ln(III), há desproteção deste grupo ocorrendo deslocamento dos sinais associados aos H(E) e H(D) para menores valores ou seja para campo alto. Estas observações corroboram com os dados obtidos na análise dos espectros IR destes compostos, onde se sugere que a coordenação da PzA ao íon lantanídeo(III) se dá através do oxigênio do grupo carbonila.

Figura 20. Espectro RMN ^1H da PzA

Figura 21. Espectros de RMN ^1H de $[\text{Sm}(\text{MS})_3(\text{PzA})_4]$, em clorofórmio- d_1

Figura 22. Espectros de RMN ^1H de $[\text{Tb}(\text{MS})_3(\text{PzA})_4]$, em clorofórmio- d_1

Figura 23. Espectros de RMN ^1H de $[\text{Yb}(\text{MS})_3(\text{PzA})_4]$, em acetona- d_6

4.3.3. Compostos organolantanídeos $\text{Ln}(\text{MS})_2\text{Cp}^*$

A posição dos sinais dos hidrogênios do ânion Cp^* , encontrados na literatura, varia bastante em função do paramagnetismo do íon lantanídeo e do ambiente químico ao redor dele, podendo ser encontrado desde $\delta = -0,22$ ppm até 5,26 ppm, para o íon $\text{Sm}(\text{III})^{55}$. Observa-se, no espectro de $\text{Tb}(\text{MS})_2\text{Cp}^*$ (Tabela 6 e Figura 24), a presença de sinais na região de 2,0 a 2,7 ppm que podem ser atribuídos aos hidrogênios do ânion

pentametilciclopentadienil, bem como aos produtos de degradação, uma vez que o pentametilciclopentadieno, um provável desses produtos, apresenta três sinais entre 2,4 e 1,8 ppm. Os sinais referentes aos hidrogênios do ânion MS^- aparecem em 2,1 e 2,3 ppm^{54c,d}.

Para $Yb(MS)_2Cp^*$ (Tabela 6 e Figura 25), na região em que ocorrem os sinais atribuídos aos hidrogênios dos ânions pentametilciclopentadienil⁵⁵ e metanossulfonato^{54c,d} (2,0 a 2,5 ppm), aparecem também os sinais de acetona^{54a} (2,0 ppm) e de água (2,5 ppm) não sendo possível definir a atribuição de cada um desses sinais.

Figura 24. Espectro de RMN 1H de $Tb(MS)_2Cp^*$, clorofórmio- d_1

Figura 25. Espectro de RMN ^1H de $\text{Yb}(\text{MS})_2\text{Cp}^*$, em acetona- d_6

4.3.4. Compostos organolantanídeos $\text{Ln}(\text{MS})_2\text{Cp}^*\text{PzA}$

Observa-se, nos espectros de $\text{Ln}(\text{MS})_2\text{Cp}^*\text{PzA}$, $\text{Ln} = \text{Sm}$ e Tb (Tabela 6 e Figuras de 26 a 28), a presença de sinais na região de 1,8 a 2,8 ppm que podem ser atribuídos aos hidrogênios do ânion pentametilciclopentadienil⁵⁵, bem como ao produto de degradação pentametilciclopentadieno que apresenta três sinais entre 2,4 e 1,8 ppm. Os sinais referentes aos hidrogênios do ânion MS^- aparecem em 2,1 e 2,3 ppm^{54c,d}. Para $\text{Yb}(\text{MS})_2\text{Cp}^*\text{PzA}$ (Tabela 6 e Figura 28), na região em que ocorrem os sinais atribuídos aos hidrogênios dos

ânions pentametilciclopentadienil e metanossulfonato (2,0 a 2,6 ppm), aparecem também os sinais de acetona^{54a} (2,0 ppm) e de água (2,5 ppm) não sendo possível definir a atribuição de cada um desses sinais. Os sinais referentes aos hidrogênios da PzA^{54c} apresentaram o mesmo comportamento observado para os compostos de coordenação [Ln(MS)₃(PzA)₄], Ln = Sm, Tb e Yb (item 4.3.2), deslocamento dos sinais para campo alto, indicando a desproteção do grupo carbonila, indo de encontro com os resultados da análise do IR desses compostos, com a coordenação da PzA ao íon Ln(III) via oxigênio da carbonila.

Figura 26. Espectro de RMN ¹H de Sm(MS)₂Cp*PzA, em acetona-d₆

Figura 27. Espectro de RMN ^1H de $\text{Tb}(\text{MS})_2\text{Cp}^*\text{PzA}$, em clorofórmio- d_1

Figura 28. Espectro de RMN ^1H de $\text{Yb}(\text{MS})_2\text{Cp}^*\text{PzA}$, em acetona- d_6

Como anteriormente mencionado, os espectros de RMN de ^1H de compostos contendo íons lantanídeos são muitas vezes difíceis de serem analisados devido aos alargamentos de sinais em razão do paramagnetismo dos íons lantanídeos e dos deslocamentos químicos não usuais. Os deslocamentos químicos observados nos compostos de lantanídeos (III) dependem muito do sistema estudado e no caso dos compostos aqui pesquisados não se observa deslocamento químico significativo (**Tabela 6**) quando se varia o íon lantanídeo (III), ou seja, não houve modificação na posição dos sinais dos hidrogênios presentes em razão do paramagnetismo do íon lantanídeo.

Este comportamento, também foi observado nos derivados do ácido dihidroxibenzoico^{56a}, $[\text{nB}_4\text{N}]_2[\text{Ln}(2,6\text{-dihb})_5(\text{H}_2\text{O})_2]$, $\text{Ln} = \text{Sm}$ e Tb , onde os sinais dos hidrogênios do ácido se encontram na mesma região do espectro, em 6,95 ppm e 6,05 ppm para o derivado de Sm(III) e em 6,77 ppm e 5,82 ppm para o derivado de Tb(III) e nos compostos organolantanídeos SmCl_2Cp e TbCl_2Cp , onde o sinal dos hidrogênios do grupo Cp, para ambos os compostos, aparece como um singlete em 7,0 ppm^{56b}. Porém um deslocamento químico não usual para os hidrogênios do grupo Cp foi observado no composto de Sm(III) contendo o ânion ciclopentadienil substituído por quatro grupos isopropil, onde o δ_{H} CpH aparece como um singlete largo em 10,7 ppm^{56c} e o mesmo ocorreu no composto TbBr_2Cp ^{56b}, onde o sinal atribuído aos hidrogênios do grupo Cp, aparece como um singlete largo em 10,4 ppm.

Os compostos organolantanídeos $\text{Ln}(\text{MS})_2\text{Cp}^*$, $\text{Ln} = \text{Tb}$ e Yb e $\text{Ln}(\text{MS})_2\text{Cp}^*\text{L}$, $\text{Ln} = \text{Sm}$, Tb e Yb , sintetizados e caracterizados foram utilizados como catalisadores na polimerização de estireno, etileno e propileno.

4.4. Atividade catalítica dos compostos organolantanídeos

4.4.1. Testes catalíticos na reação de polimerização do estireno

Os ensaios catalíticos foram realizados com base em trabalhos da literatura⁵⁷. Adicionou-se tolueno e estireno previamente tratados, respectivamente, nas proporções em volume 5/10, 7/7 e 10/5 (mL) em um tubo de Schlenk imerso em banho-maria a pressão ambiente e sob atmosfera de argônio. A seguir, adicionou-se cerca de 5mg do composto organolantanídeo e o co-catalisador metilaluminoxano (MAO) na relação Al/Ln de 100 ou 200. As temperaturas de trabalho foram 40 e 80 °C. Após 4 horas a reação foi interrompida pela adição de etanol. A mistura obtida foi evaporada. O polímero resultante foi extraído com acetona, seco em estufa a 50 °C, por cerca de 4h e pesado, sendo a seguir analisado por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de ^{13}C e calorimetria exploratória diferencial. Foi feita, também a determinação da massa molar média do polímero obtido por viscosimetria.

Os ensaios preliminares objetivando-se maior atividade catalítica foram feitos utilizando-se o derivado $\text{Sm}(\text{MS})_2\text{Cp}^*\text{PzA}$, pois os compostos organolantanídeos contendo o ligante PzA apresentam uma maior estabilidade ao ar e à umidade do que os que não contêm este ligante. Os resultados deste estudo de atividade catalítica encontram-se na **Tabela 7**, onde estão descritas as condições realizadas e a atividade catalítica calculada conforme a **equação 1**. Os mesmos ensaios foram realizados na ausência do composto organolantanídeo e não foi observada a formação de polímero.

Atividade Catalítica	=	$\frac{\text{massa do polímero (g)}}{\text{n}^\circ \text{ de mols de Ln (mmol) x tempo (h)}}$	equação 1
----------------------	---	--	------------------

Tabela 7: Testes preliminares da polimerização do estireno

Catalisador	vEstireno/ vTolueno	Al/Ln	Temperatura (°C)	Atividade (KgPS molLn ⁻¹ h ⁻¹)
Sm(MS) ₂ Cp*PzA	7/7	100	40	1,06
Sm(MS) ₂ Cp*PzA	7/7	100	80	4,67
Sm(MS) ₂ Cp*PzA	7/7	200	80	9,76
Sm(MS) ₂ Cp*PzA	10/5	100	80	12,34
Sm(MS) ₂ Cp*PzA	10/5	200	80	9,55

Tolueno d_{25°C} = 0,8790 - Estireno d_{25°C} = 0,901

Analisando-se os resultados obtidos considerando o derivado $\text{Sm}(\text{MS})_2\text{Cp}^*\text{PzA}$, observa-se que:

- mantendo-se constantes as relações Al/Ln (em 100) e estireno/tolueno (em 7/7) e variando-se a temperatura de 40 °C para 80 °C há um aumento de cerca de 4,4 vezes na atividade catalítica.
- mantendo-se constantes a temperatura (em 80 °C) e a relação estireno/tolueno (em 10/5) e variando-se a relação Al/Ln (de 100 para 200) há uma diminuição de cerca de 1,3 vezes na atividade catalítica.
- mantendo-se constantes a temperatura (em 80 °C) e a relação estireno/tolueno (em 7/7) e variando-se a relação Al/Ln (de 100 para 200) há um aumento de cerca de 2 vezes na atividade catalítica.
- mantendo-se constantes a relação Al/Ln (em 100) e a temperatura (em 80 °C) e variando-se a relação estireno/tolueno (de 7/7 para 10/5) há um aumento de cerca de 2,6 vezes na atividade catalítica.
- mantendo-se constantes a temperatura (em 80 °C) e a Al/Ln (em 200) e variando-se a relação estireno/tolueno (de 7/7 para 10/5) praticamente não há variação da atividade catalítica nestas condições.

Assim sendo, para os demais compostos organolantanídeos os testes catalíticos foram feitos nas seguintes condições: relação estireno/tolueno = 10/5 (v/v), relação Al/Ln = 100, temperatura de 80 °C e tempo de reação de 4h. Resultados apresentados na **Tabela 8**.

Tabela 8: Ensaios da Polimerização de Estireno

Catalisador	Estireno/Tolueno*	Al/Ln	Temperatura (°C)	Atividade (KgPS molLn ⁻¹ h ⁻¹)
Tb(MS) ₂ Cp*	10/5	100	80	1,12
Yb(MS) ₂ Cp*	10/5	100	80	0,42
Sm(MS) ₂ Cp*PzA	10/5	100	80	12,34
Tb(MS) ₂ Cp*PzA	10/5	100	80	3,14
Yb(MS) ₂ Cp*PzA	10/5	100	80	1,21

* relação de volume (mL): estireno/tolueno

Comparando-se os ensaios catalíticos dos compostos organolantanídeos Tb(MS)₂Cp* e Yb(MS)₂Cp*: observa-se que há uma diminuição de cerca de 2,5 vezes da atividade catalítica quando se troca o íon Tb³⁺ por Yb³⁺, ou seja com a diminuição do raio iônico do íon lantanídeo presente ($r_{Tb^{3+}} = 1,00 \text{ \AA}$ e $r_{Yb^{3+}} = 0,94 \text{ \AA}$). Este fato pode, provavelmente estar associado a uma maior estabilidade do composto organolantanídeo de Yb³⁺, por haver uma maior atração dos ligantes por este íon (maior relação carga/raio), o que faz com que a formação da espécie cataliticamente ativa seja dificultada. O mesmo comportamento é observado quando se faz a comparação da atividade catalítica dos compostos organolantanídeos contendo ligante pirazinamida e os íons Tb(III) e Yb(III), ou seja quanto maior o íon Ln(III) maior a atividade catalítica (**Tabela 8**). Observa-se também que há um

aumento de cerca de 3 vezes na atividade catalítica quando se compara o resultado do derivado de mesmo íon lantanídeo contendo ligante PzA com o respectivo composto organolantanídeo sem a PzA. Uma explicação para este fato poderia estar relacionada com uma maior estabilização da espécie cataliticamente ativa formada, dada pela presença do ligante PzA.

Há um aumento considerável da atividade catalítica quando o composto organolantanídeo $\text{Sm}(\text{MS})_2\text{Cp}^*\text{PzA}$ é utilizado como catalisador, cerca de 4 vezes maior que a observada para o derivado de Tb^{3+} e de cerca de 10 vezes que a do derivado de Yb^{3+} . Resultado este que deve, provavelmente, estar associado a menor relação carga/raio do íon Sm^{3+} ($r=1,04 \text{ \AA}$) facilitando a formação da espécie cataliticamente ativa.

Resumindo, na comparação dos resultados da atividade catalítica, obtidos sob as mesmas condições, observa-se que há um decréscimo no seu valor na sequência da série dos lantanídeos, provavelmente devido à contração lantanídica e que a inserção do ligante pirazinamida promove um aumento da atividade catalítica, sendo que o maior valor obtido foi com o composto organolantanídeo de samário contendo o ligante PzA.

4.4.2. Caracterização dos polímeros obtidos

4.4.2.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

O mesmo espectro IR foi obtido independente do polímero utilizado e foi possível identificar as bandas referentes ao poliestireno segundo a atribuição feita por Liang e Krimm⁵⁸. Neste trabalho⁵⁸ a atribuição do poliestireno foi feita através da análise dos modos normais de vibração do anel do benzeno e de benzenos mono substituídos e da atribuição dos modos CH₂, CH com base nos estudos dos espectros de outros polímeros. Na **Figura 29** e **Tabela 9** estão apresentados os resultados para um dos polímeros obtidos.

Figura 29. Espectro IR do polímero obtido, em KBr

Alguns autores estudaram a relação entre determinadas bandas presentes no espectro na região do infravermelho e a cristalinidade do polímero. Segundo Takeda et al⁵⁹ a presença de uma banda em 567 cm⁻¹ é uma indicação da cristalinidade do poliestireno. Para Vittoria et al^{60a} a presença de uma banda em 1222 cm⁻¹, é uma indicação da conformação zig-zague na cadeia polimérica e que não ocorre para polímeros amorfos. Nos polímeros aqui

sintetizados e analisados, não foram encontradas estas duas bandas o que indica que os mesmos sejam provavelmente amorfos.

Tabela 9: Frequências (cm^{-1}) observadas no espectro IR do polímero obtido

Polímero obtido	PS ⁵⁸	Atribuição
405 vw	410 w	$\nu_{16A}(A_2)$
442 vw	446 w	$\delta(\text{CCC}); 2 \times \nu_{16B} = 434$
538 s	540 s	$\nu_4(B_2)$
---	(560)	$\nu_{6A}(A_1)$
624 ms	622 vw	$\nu_{6B}(B_1)$
698 vs	700 vs	$\nu_{11}(B_2)$
756 vs	760 vs	$\nu_{10B}(B_2)$
841 m	842 mw	$\nu_{10A}(A_2)$
906 m	906 m	$\nu_{17B}(B_2)$
944 vw	945 vw	$\nu_4 + \nu_{16A} = 950$
964 m	965 w	$\nu_{17A}(A_2)$
1027 ms	1027 ms	$\nu_{18A}(A_1)$
1069 m	1070 m	$\nu_{18B}(B_1) + \nu(\text{CC})$
1154 mw	1154 mw	$\nu_{15}(B_1)$
1080 m	1180 mw	$\nu_5 + \nu_{16B} = 1197$
1244 vw	1240 vw	$\nu_{10A} + \nu_{16A} = 1247$
1312 w	1310 w	$\nu_3(B_1)$
1328 w	1328 w	$\nu_{14}(B_1)$
1370 m	1376 m	$\nu_5 + \nu_{16A} = 1390$
1450 s	1450 s	$\delta(\text{CH}_2); \nu_{19}(B_1)$
1491 s	1493 s	$\nu_{11} + \nu_{10B} = 1460; \nu_4 + \nu_{17B} = 1446$
1542 m	1543 vw	$\nu_{19A}(A_1); \nu_4 + \nu_{17A} = 1505$
1583 mw	1585 w	$\nu_{11} + \nu_{10A} = 1542$
1601 m	1602 ms	$\nu_{9A}(A_1)$
1685 m	1675 w	$\nu_{9B}(B_1)$
1745 mw	1745 w	$\nu_{10B} + \nu_{17B} = 1666$
1803 w	1800 w	$\nu_{10A} + \nu_{17B} = 1748$
1870 w	1875 w	$\nu_{10A} + \nu_{17A} = 1807$
1943 mw	1945 mw	$\nu_{17B} + \nu_5 = 1886$
2848 m	2851 ms	$\nu_{17A} + \nu_5 = 1945$
2921 s	2923 s	$\nu_3(\text{CH}_2)$
3026 s	3029 s	$\nu_a(\text{CH}_2)$
3060 ms	3061 ms	$\nu_{20A}(A_1)$
3082 mw	3083 mw	$\nu_2(A_1)$
		$\nu_{20B}(B_1)$

4.4.2.2. Ressonância magnética nuclear de ^{13}C

O resultado de ressonância magnética nuclear de ^{13}C para o polímero formado utilizando o composto $\text{Sm}(\text{MS})_2\text{Cp}^*\text{PzA}$, como catalisador, encontra-se na **Figura 30**. Na região do C1 aromático (145-147 ppm) ocorre a presença de um multipeto indicando que o polímero é atático^{60b,c} e, portanto o sítio catalítico não é estereoespecífico.

Figura 30. RMN ^{13}C na região de 144 a 147 ppm do polímero obtido

4.4.2.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Pode-se observar três eventos distintos na curva de aquecimento (**Figura 31**) do poliestireno obtido utilizando o composto $\text{Sm}(\text{MS})_2\text{Cp}^*\text{PzA}$, como catalisador. A transição vítrea (T_g) ocorre em 96 °C, a fusão em 200 °C e em 260 °C e a decomposição em 422 °C, que estão coerentes com a literatura⁶¹ (T_g = 80 °C, fusão em 246 °C e decomposição em 395 °C). A presença de etapas que envolvem fusão é um indício de que o polímero obtido não é 100% atático. A calorimetria exploratória diferencial, além de corroborar com as análises dos espectros de IR e de RMN de ^{13}C , que sugeriram a formação de polímero amorfo, indicou a presença de um certo grau de taticidade no polímero formado.

Figura 31. DSC do Poliestireno

4.4.2.4. Determinação da massa molar média por viscosimetria

A viscosimetria de soluções de polímeros é um dos métodos mais utilizados para a caracterização de macromoléculas por ser rápido, simples e fornecer informações sobre tamanho molecular médio.

A viscosimetria não é um método absoluto de determinação de massa molar, pois não é conhecida uma relação exata entre a viscosidade intrínseca e a massa molar.

Para obtenção da massa molar por viscosimetria, a amostra do polímero (poliestireno) é dissolvida em um solvente adequado (tolueno) numa concentração conhecida e numa temperatura controlada (25 °C). Utilizando-se um viscosímetro capilar (tipo Ostwald, da Canon Fenske modelo 50) efetuam-se as medidas dos tempos de escoamento do solvente puro e de algumas soluções de concentrações diferentes de polímero.

Através das relações entre os tempos de escoamento médios das soluções de polímeros (t) e do solvente puro (t_0) é possível obter os valores de viscosidade relativa (2), específica (3), reduzida (4) e inerente (5)⁶². Na **Tabela 10** estão apresentados os valores de viscosidades reduzidas e inerentes.

$$\eta_r = t / t_0 \quad (2)$$

$$\eta_{sp} = (t - t_0) / t_0 \quad (3)$$

$$\eta_{red} = \eta_{sp} / C \quad (4)$$

$$\eta_{ine} = \ln \eta_r / C \quad (5)$$

Tabela 10: Viscosidades reduzidas e inerentes

Concentração de PS g/100 mL	Tempo de Escoamento* (s)	η_r	η_{iner} dL/g
3,462	351,5	0,366	0,237
1,731	240	0,317	0,253
0,866	193	0,283	0,253
0,618	180	0,261	0,242
0,442	173,5	0,270	0,255
0,00	155	---	---

* média de três determinações

Representando-se em um mesmo gráfico as viscosidades reduzida e inerente em função da concentração, tem-se na concentração $c \rightarrow 0$, o valor de viscosidade intrínseca do polímero (6)⁶²:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{sp}}{C} \right) = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\ln \eta_r}{C} \right) \quad (6)$$

Os gráficos de viscosidade reduzida e inerente em função da concentração dos polímeros são apresentados na **Figura 32**, onde a média dos coeficientes lineares das retas de cada gráfico fornece a viscosidade intrínseca do polímero.

Figura 32. Viscosidades reduzida e inerente em função da concentração de polímero

A relação empírica entre viscosidade intrínseca $[\eta]$ e massa molar média viscosimétrica é conhecida como equação de Mark-Houwink (7) e é dada por⁶³:

$$[\eta] = K \overline{M}_v^a \quad (7)$$

onde K e a são constantes que dependem da temperatura, configuração e constituição do polímero, distribuição de massa molar e do solvente. A constante a está relacionada à forma da cadeia polimérica podendo adotar valor igual a zero, no caso de esfera rígida não solvatada, 0,5 para novelo não perturbado, maior que 0,5 para cadeia expandida (bom solvente) e menor que 0,5 para solvente ruim⁶³.

Para muitos sistemas poliméricos, K e a estão tabelados⁶³ e para poliestireno atático em tolueno a 25° C, temos $K = 44.10^{-5}$ e $a = 0,65$, válidas para massas molares de 5 a 45 kg/mol. Utilizando a média dos coeficientes lineares e aplicando a viscosidade intrínseca obtida na equação de Mark-Houwink (7), obtém-se a massa molar média (**Tabela 11**).

Tabela 11: Viscosidade intrínseca e massa molar média viscosimétrica do PS

catalisador	$[\eta]$	$\bar{M}_v$ (kg/mol)
SmCp(MS) ₂ PzA	0,2525	17,551

4.4.3. Comparação da atividade catalítica

O polímero obtido, quando se utiliza como catalisadores os compostos organolantanídeos Ln(MS)₂Cp*, Ln = Tb e Yb e Ln(MS)₂Cp*PzA, Ln = Sm, Tb e Yb e o MAO como co-catalisador, foi caracterizado como sendo principalmente atático, apresentando massa molar da ordem de 10⁴ g/mol.

Sistemas baseados em compostos organolantanídeos estudados até agora não formaram polímero isotático ou sindiotático, como pode ser visto nos exemplos apresentados na **Tabela 12**. A maioria dos ensaios que utilizam organolantanídeos como catalisador não utilizam co-catalisadores (1 – 5), alguns são sistemas bimetálicos (3 e 4), outros complexos catiônicos (5) e produzem poliestireno atático, com conversão baixa mesmo por um longo

tempo de reação (de 24 a 60 h). Os sistemas baseados em compostos organolantanídeos ativados com MAO, na polimerização de estireno, embora apresentem conversões baixas (6-10), apresentaram um desempenho comparável à maioria dos organolantanídeos, formando polímero predominantemente atático (**Tabela 12**).

Tabela 12: Exemplos de sistemas catalíticos que polimerizam estireno

	Sistema catalítico	T (° C)	Conversão (%) / t _{reação}	Tipo de polímero	Referência
1	$[(tBuCp)_2NdCH_3]_2$	70	96 / (?)	atático	64
2	$(tBuCp)_2YbTHF$	50	6 / 60 h	atático	65
3	$Cp^*_2YbAlH_3NEt_3$	25	15 / 60 h	atático	65
4	$[(tBu)_2Cp]_2YbAlH_3Et_2O$	25	21 / 60 h	atático	65
5	$[(tBuCp)_2Yb(THF)_2][BPh_4].THF$	60	14,8 / 24 h	atático	66
6	$PrBrCp^*_2THF/MAO$	80	8,2 / 4 h	atático	67
7	$PrBrCp_2(THF)_2/MAO$	80	5,1 / 4 h	atático	67
8	$PrBrCp_2(THF)_2/MAO$	90	8,0 / 1,5 h	atático	67
9	$Sm(MS)_2Cp^*PzA/MAO$	80	3,43/4h	essencial/te atático	*
10	$Tb(MS)_2Cp^*PzA/MAO$	80	3,19/4h	essencial/te atático	*

* este trabalho

Encontramos na literatura outros exemplos de sistemas catalíticos^{34,35,37} (**Tabela 13**) que utilizam compostos organolantanídeos de samário (II) e compostos de Nd(III) e Pr(III) e diferentes co-catalisadores, onde se tem uma maior taxa de conversão na polimerização de estireno. Dependendo do sistema estudado ($Pr(OCOCCl_3)_3 / AlEt_3Kr$) temos poliestireno

com massa molar comparável aos dos obtidos (MM polímero = $1,8 \times 10^4$ g/mol) com os compostos organolantanídeos trivalentes aqui estudados.

Tabela 13: Exemplos de sistemas catalíticos baseados em compostos de lantanídeos usados na polimerização do estireno

Sistema catalítico	T (° C)	Conversão (%)		Referência
		/ t _{reação}	MM (g/mol)	
Nd(2-etil-hexil fosfato) ₃ /	50	82,6 /1h	96,2 x 10 ⁴	
MgBu ₂ .AlEt ₃ /HMPA				37
SmCp*(THF) ₂ / KOAr	amb.	89 /30min	34,7 x 10 ⁴	34
SmCp*(THF) ₂ / K(OC ₆ H ₃ ⁱ Pr ₂ -2,6)	amb.	100 /30min	24,5 x 10 ⁴	34
SmCp*(THF) ₂ / K(SC ₆ H ₂ ⁱ Pr ₂ -2,4,6)	---	79/150min	17,1 x 10 ⁴	34
SmCp*(THF) ₂ / K(NHC ₆ H ₂ ⁱ Bu ₂ -2,4,6)	---	100/20min	14,4 x 10 ⁴	34
SmCp*(THF) ₂ / KN(SiMe ₃) ₂	---	100/10min	8,2 x 10 ⁴	34
Pr(OCOCCL ₃) ₃ / AlEt ₃	60	31,2 /1 h	70 x 10 ⁴	35
Pr(OCOCCL ₃) ₃ / AlEt ₃	60	99,6 /5 h	91 x 10 ⁴	35
Pr(OCOCCL ₃) ₃ / AlEt ₃ Kr	60	46,1 /1 h	1,1 x 10 ⁴	35
Pr(OCOCCL ₃) ₃ / AlEt ₃ Kr	60	99,1 /5 h	2,2 x 10 ⁴	35

4.5. Outros testes catalíticos

As condições experimentais, utilizadas nos testes catalíticos, para a polimerização do etileno e do propileno foram escolhidos com base no trabalho de Miotti⁴⁹, que utilizou

como catalisadores os derivados $\text{LnCp}(\text{MS})_2\text{PzA}_2$, $\text{Ln} = \text{Nd, Tb}$ e MAO como co-catalisador.

As condições utilizadas foram temperatura de 70 °C; relação $\text{Al/Ln} = 1000$; pressão = 5 bar de etileno e tempo de reação de 4 h, interrupção da reação com etanol. Não houve a formação de polímero quando se usou o derivado $\text{Yb}(\text{MS})_2\text{Cp}^*$ ou quando foi utilizado o composto $\text{Sm}(\text{MS})_2\text{Cp}^*\text{PzA}$. Uma explicação provável é que a presença do ânion Cp^* no lugar do ânion Cp (ciclopentadienil) leva a um maior impedimento estérico na esfera de coordenação impedindo a formação da espécie cataliticamente ativa durante a reação de polimerização⁴⁹.

5. Conclusões

5. Conclusões

Os compostos formados são sensíveis ao ar e à umidade o que pode prejudicar a caracterização dos mesmos. A caracterização destes compostos mostrou através da análise elementar a concordância entre as % de Ln, C, H e N da fórmula experimental com a calculada, fato não comum entre compostos organolantanídeos que reagem com ar e umidade durante a manipulação e análise, sendo a determinação das % de C e de H, geralmente muito afetada. Tal fato deve estar relacionado com a maior estabilidade conferida pelo uso do ânion Cp*. A utilização de celas especiais para IR, tubos selados para RMN e o desenvolvimento de procedimentos para manipulação das amostras em atmosfera inerte é fundamental para que as mesmas possam ser melhor caracterizadas pelas técnicas realizadas na Central Analítica. Para a realização da RMN de ^1H , a secagem dos solventes deuterados, pode vir a colaborar para minimizar a degradação dos compostos durante o registro dos espectros. Nos ensaios catalíticos a degradação dos compostos não deve ter tido grande influência pois as amostras dos catalisadores são pesadas e transferidas sob atmosfera inerte.

Os compostos organolantanídeos apresentaram atividade catalítica em reações de polimerização de estireno, sendo o polímero formado caracterizado como principalmente atático e de massa molar da ordem de 10^4 g/mol. Tal fato revela que os compostos não foram capazes de formar sítios catalíticos estereoespecíficos. Observou-se que a contração lantanídica interfere, dentro deste sistema estudado, diretamente na atividade catalítica, sendo que o composto contendo o íon de menor raio iônico apresentou menor atividade nos

compostos organolantanídeos contendo ou não o ligante PzA. Outra comprovação interessante é que a presença do ligante PzA aumentou a atividade catalítica em relação aos compostos sem o ligante, em função de uma maior estabilização da espécie cataliticamente ativa formada.

Testes catalíticos com o intuito de polimerizar etileno e propileno realizados não apresentaram formação de polímero. Uma possível explicação deve-se ao fato de que a presença do ânion Cp* leva a um maior impedimento estérico na esfera de coordenação impedindo a formação da espécie cataliticamente ativa durante a reação de polimerização. Tal comportamento dos compostos estudados nos leva a acreditar que a polimerização do estireno ocorre via formação de alguma espécie catiônica que ativa o monômero e inicia a polimerização, ao invés do mecanismo Ziegler-Natta já que estes compostos são ativos apenas para polimerização de estireno.

Como sugestões para trabalhos futuros seria a obtenção dos espectros de RMN de ^1H em solventes nos quais os compostos organolantanídeos sejam mais solúveis como tolueno e THF deuterados. Estudo de reações de polimerização de olefinas utilizando outros co-catalisadores. Avaliação da atividade catalítica frente a reações de hidrogenação e outras reações que sejam conhecidas por serem catalisadas por espécies catiônicas. Determinação da massa molar dos polímeros a serem obtidos por cromatografia de permeação em gel para avaliar a polidispersidade.

6. Referências

6. Referências

1. Huang, J., Rempel, G.L., *Prog. Polym. Sci.* 1995, **20**, 459.
2. http://www.acionista.com.br/home/braskem/160205_braskem.pdf, acessada em março de 2005.
3. Molander, G. A., Romero, J. A. C., *Chem. Rev.* 2002, **102**, 2161.
4. Yasuda, H., *J. Organomet. Chem.* 2002, **647**, 128.
5. King, R. B., *Coord. Chem. Rev.* 1976, **20**, 155.
6. Evans, W. J., *Polyhedron* 1987, **6**, 803.
7. Coates, G. E., Green, M. L. H.; Powell, P., Wade, K., *Princípios de Química Organometálica*, Ed. Reverté, Barcelona, 1975.
8. Birmingham, J. M., *Advances in Organometallic Chemistry*, Academic Press, vol. 2, N. Y., 1964.
9. a) Heslop, R. B.; Jones, J., *Inorganic Chemistry*, Elsevier Publishing Company, cap. 30, Amsterdam, 1976; b) <http://geopubs.wr.usgs.gov/fact-sheet/fs087-02/>, acessada em março de 2005.
10. Evans, W. J., *J. Organomet. Chem.* 1983, **250**, 217.
11. a) Molander, G. A., Winterfeld, J., *J. Org. Chem.* 1996, **524**, 275; b) Kagan, H. B., *Inorg. Chim. Acta* 1987, **140**, 3.
12. Maitlis, P. M., *Acc. Chem. Res.* 1978, **11**, 301.
13. Wolczanski, P. T., Bercaw, J.E., *Acc. Chem. Res.* 1980, **13**, 121 e as referências contidas no artigo.
14. Marks, T. J., *Science* 1982, **217**, 989.
15. Evans, W. J., *Adv. Organomet. Chem.* 1985, **24**, 131.

16. Evans, W. J., *Coord. Chem. Rev.* 2000, **206**, 263.
17. Evans, J.W., Davis, B.J., *Chem. Rev.* 2002, **102**, 2119.
18. Watson, P. L., Parshell, G. W., *Acc. Chem. Res.* 1985, **18**, 51.
19. Ballard, D. G. H., Courtis, A., Holton J.; McMeeking, J., Pearce, P., *J. C. S. Chem Comm.* 1978, 994.
20. Watson, P. L., *J. Am. Chem. Soc.* 1982, **104**, 337.
21. Zhao, J., Yang, M., Shen, Z., Sheng, Y., *Makromol. Chem.* 1991, **192**, 309.
22. Shen, Z., *Inorg. Chim. Acta* 1987, **140**, 7.
23. Murinov, Y. I., Monakov, Y. B., *Inorg. Chim. Acta* 1987, **140**, 25.
24. Aricó, E. M., Zinner, L. B., Apostolidis, C., Dornberger, E., Kanellakopulos, B. and Rebizant, J., *J. Alloys Compd.* 1997, **249**, 111.
25. a) Zinner, L.B., *An. Acad. brasil. Cienc.* 1980, **52**, 715. b) Zinner, L.B., *An. Assoc. Brasil. Quím.* 1979, **30**, 27.
26. Fawcett, E.W., Gibson, R.O., *J. Chem. Soc.* 1934, 386
27. Clark, A., Hogan, J.P., Banks, R.L., Lanning, W.C, *Ind. Eng. Chem.* 1956, **48**, 1152.
28. a) Ziegler, K., Holzkamp, E., Martin, H., Breil, H., *Angew. Chem.* 1955, **67**, 541; b) Natta, G., *Angew. Chem.* 1956, **68**, 393; c) Natta, G., *Angew. Chem.* 1956, **76**, 553.
29. Silva, D. C. C., Coutinho, F. M. B., Costa, M. A. S., *Anais Assoc. Bras. Quím.* 1998, **47**, 204.
30. Sinn, H., Kaminsky, W., *Adv. Organomet. Chem.* 1980, **18**, 99.
31. a) Pasynkiewics, S., *Polyhedron* 1990, **9**, 429. b) Manson, M. R.; Smith, J. M.; Bolt, S. G.; Barron, A. R., *J. Am. Chem. Soc.* 1993, **115**, 4971.

32. a) Corazza, E.C.F., Termoplásticos: Os materiais e suas transformações, 4ªEd., São Paulo, s.n., 1995, 215; b) Fried, J. R., Polymer Science and Technology, Prentice Hall PTR, New Jersey, 1995.
33. a) Xu, J., Ouyang, J., Fan, Z., Chen, D., Feng, L., Yang, Y., *Polymer Journal* 30, 9, 720, 1998; b) Pereira, B.C.A., Klein, S.I., Dias, M.L., *Polímeros Ciência e Tecnologia*, 110, 1999.
34. Hou, Z., Wakatsuki, Y., *J. Alloys Compd.* 2000, **303**, 75.
35. Kothandaraman, H., Sangeetha, D., Sriramulu, A. A., Nayagam, M. P. M., Aminanahvi, T.M., *J. Appl. Pol. Sc.* 2001, **80**, 995.
36. Baudry, D.B., Bonnet, F., Dormond, A., Hafid, A., Syassi, A., Visseaux, M., *J. Alloys Compd.* 2001, **323**, 592.
37. Wu, L., Li, B. G., Cao, K., Li, B. F., *Eur. Polym. J.* 2001, **37**, 2105.
38. Schumann, H., Meese-Marktscheffel, J. A., Esser, L., *Chem. Rev.*, 1995, **95**, 865.
39. Zassinovich, G., Mestroni, G., Camus, A., *Inorg. Nucl. Chem. Letters* 1976, **12**, 865.
40. Mestroni, G., Spogliari, R., Camus, A., Martinelli, F., Zassinovich, G., *J. Organomet. Chem.* 1978, **157**, 345.
41. Allan, J. R., Paton, A. D., Turkey, K., Bowley, H. J., Gerrard, D. L., *J. Coord. Chem.* 1988, **17**, 255.
42. a) Shriver, D. F., The Manipulation of Air-Sensitive Compounds, McGraw-Hill, N. Y., 1996; b) Alves, O. L., *Química Nova* 1986, **9**, 276.
43. a) Morison, R.T., Boyd, R. N., Organic Chemistry, 5ª ed., Allyn and Bacon Inc., Boston, 1987; b) Patai, S., The Chemistry of the Carbonyl Groups, John Wiley & Sons, London, 1966.

44. Vogel, A. I., Practical Organic Chemistry, 3^a ed., Longmans, Green and Co LTD, London, 1967.
45. Miotti, R. D., Maia, A. S., Paulino, I. S., Schuchardt, U. e Oliveira, W., *J. Alloys Compd.* 2002, **344**, 92.
46. Yang, G., Fan, Y., *J. Organomet. Chem.*, 1987, **322**, 57.
47. Lyle, S. J., Rahman, Md. M., *Talanta* 1963, **10**, 257.
48. Lavini, V., Maia, A. S., Paulino, I. S., Schuchardt, U., Oliveira, W., *Inorg. Chem. Comm.* 2001, **4**, 582.
49. Miotti, R. D., “Compostos Organolantanídeos: Síntese, Caracterização e Estudo da Atividade catalítica de derivados contendo o ânion Cp⁻ e a Pirazinamida (PzA)”, Tese de Doutorado, IQ-USP, 2000.
50. Nakamoto, K., Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, 5^a edição, Wiley, New York, 1997.
51. Singh, P.P., Seth, J.N., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1975, **37**, 593.
52. Bencze, E., Lokshin, B. V., Mink, J., Herrman, W. A., Kühn, F. E., *J. Organomet. Chem.* 2001, **627**, 55.
53. Watt, G. W., Gillow, E. W., *J. Am. Chem. Soc.* 1969, **91**, 775.
54. a) Gottlieb, H. E., Kotlyar, V., Nudelman, A., *J. Org. Chem.* 1997, **62**, 7512. b) [chem.ucla.edu/~webspectra/NotesOnSolvents.htm] acessada em julho de 2003. c) Narula, S.P., Kaur, S., Shankar, R., Verma, S.; Venugopalan, P., Sharma, S. K., Chadha, R. K., *Inorg. Chem.* 1999, **38**, 4777, d) Cingolani, A., Effendy; Marchetti, F., Pettinari, C., Skelton, B. W., White, A. H., *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1999, 4047. e) Cox, R. H., Bothner, A. A., *J. Phys. Chem.* 1968, **72**, 1646.

55. a) Evans, W. J., Drummond, D. K., Grate, J. W., Zhang, H., Atwood, J. L., *J. Am. Chem. Soc.* 1987, **109**, 3928, b) Hou, Z., Fujita, A., Yoshimura, T., Jesorka, A., Zhang, Y., Yamazaki, H., Wakatsuki, Y., *Inorg. Chem.* 1996, **35**, 7190, c) Butcher, R.J., Clark, D.L., Gordon, J. C., Watkin, J. G., *J. Organomet. Chem.* 1999, **577**, 228, d) Evans, W. J., Ulibarri, T. A., Ziller, J., *J. Am. Chem. Soc.* 1990, **112**, 2314, e) Evans, W.J., Grate, J. W., Levan, K. R., Bloom, I., Peterson, T. T., Doedens, R.J., Ahang, H., Atwood, J. L., *Inorg. Chem.* 1986, **25**, 3614.
56. a) Soares-Santos, P. C. R., Nogueira, H. I. S., Paz, F. A. A., Ferreira, R. A. S., Carlos, C. D., Klinowoski, J., Trindade, T., *Eur. J. Inorg. Chem.* 2003, 3609. b) Maia, A. S., “Estudo de alguns compostos organolantanídeos como catalisadores na reação de polimerização de etileno”, Dissertação de Mestrado, IQ – USP, 2001. c) Barbier-Baudry, D., Blacque, O., Hafid, A., Nyassi, A., Sitzmann, H., Visseaux, M., *Eur. J. Inorg. Chem.* 2000, 2333.
57. Kothandaraman, H., Sangeetha, D., Sriramulu, A. A., Nayagam, M.P.M., Aminabhavi, T. M., *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, **80**, 995.
58. Liang, C.Y., Krimm, S., *J. Polym. Sci.*, 1958 **27**, 241.
59. Takeda, M., Iimura, K., Yamada, A., Imamura, Y., *B. Chem. Soc. JPN* **32**, 1150.
60. a) Vittoria, V., Filho, A.R., *Makromol. Chem. Rapid Comm.* 1990, **11**, 199. b) Jasse, B., Lauprête, F., Monnerie, L., *Makromol. Chem.* 1977, **178**, 1987. c) Allen, G. (ed); “Comprehensive Polymer Science”, vol. 1, Pergamon Press, Oxford, 1989.
61. Wendlandt, W. W., Thermal Methods of Analysis, 2^a ed, Wiley, N. Y., 1974.
62. Sime, P. J., Physical Chemistry – Methods, Techniques and Experiments, Saunders College, Philadelphia, 1990, p. 522.

63. Brandrup, J., Immergut, E. H. (ed), Polymer Handbook, 3^a ed, Willey, New York, 1989.
64. Hu, J., Shen, Q., apud Yasuda, H., *Prog. Polym. Sci.* 2000, **25**, 573.
65. Knjazhanski, S. Y., Kalyuzhunaya, E. S., Herrera, L. S. E., Bulychev, B. M., Khvostov, A. V., Sizov, A. I., *J. Organomet. Chem.* 1997, **531**, 19.
66. Yuan, F., Shen, Q., Sun, J., *J. Organomet. Chem.* 1997, **538**, 241.
68. Maia, A. S., “Polimerização de olefinas utilizando sistemas catalíticos à base de compostos organolantanídeos”, Tese de Doutorado, IQ-USP, 2004.