UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Laboratório dos Elementos do Bloco-*f*

Grupo de Organolantanídeos

ESTUDO DE ALGUNS COMPOSTOS ORGANOLANTANÍDEOS COMO CATALISADORES NA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO DE ETILENO

Alessandra de Souza Maia

Dissertação de Mestrado

Orientadora - *Wanda de Oliveira*

SÃO PAULO

05/09/2001

"Estudo de Alguns Compostos Organolantanídeos como Catalisadores na Reação de Polimerização de Etileno"

ALESSANDRA DE SOUZA MAIA

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 Ciências - Área: Química Inorgânica.

Aprovado por:

Wanda de Oliveira

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

Yoshio Kawano

Prof. Dr. YOSHIO KAWANO
IQ - USP

Profa. Dra. REGINA CÉLIA GALVÃO FREM
IQ – UNESP – Araraquara

SÃO PAULO
05 DE SETEMBRO 2001.

Aos meus pais,

Nice e Olivério,

e irmãs, Aline e Amanda.

À Profa. Dra. Wanda de Oliveira,
o meu agradecimento pela orientação,
oportunidades e constante incentivo.

Ao Prof. Dr. Ulf Schuchardt e ao Ícaro Sampaio Paulino (IQ-UNICAMP) pela grande colaboração nos ensaios catalíticos,

À Agda Bertolucci pela ajuda constante,

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

A todos que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho,

À FAPESP pela bolsa concedida,

À Petroquímica União e à Akzo Nobel pelas doações de reagentes,

o meu sincero agradecimento.

Índice Geral

Resumo I

Abstract II

Glossário III

1. Introdução 2

1.1. Propriedades gerais dos lantanídeos e de seus compostos organometálicos 2

1.2. Algumas considerações sobre catalisadores utilizados em reações de polimerização de olefinas 6

1.2.1. Compostos Organolantanídeos como catalisadores da polimerização de olefinas 8

1.3. Uma breve descrição dos compostos utilizados 10

2. Objetivos 14

3. Procedimento Experimental 16

3.1. Reagentes utilizados 16

3.2. Trabalho em atmosfera inerte 17

3.3. Tratamento de solventes 18

3.4. Síntese dos compostos organolantanídeos $LnBr_2Cp$, e $LnCl_2Cp$, Ln = Sm, Tb 18

3.4.1. Preparação de brometos de lantanídeos anidros 18

3.4.2. Preparação de cloretos de lantanídeos anidros 20

3.4.3. Preparação de ciclopentadieneto de sódio 22

3.4.4. . Reação entre LnX_3 e NaCp 23

3.5. Preparação de compostos organolantanídeos contendo o ligante pirazol 24

3.6. Preparação de compostos organolantanídeos contendo o ligante trifenilfosfina 26

3.7. Técnicas utilizadas para caracterizar os compostos 27

3.7.1. Titulação complexométrica com EDTA - determinação da %Ln 27
3.7.2. Análise elementar - determinações de %C, %H e %N 27
3.7.3. Titulação argentimétrica - determinações de %Br e %Cl 27
3.7.4. Termogravimetria 27
3.7.5. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho 28
3.7.6. Ressonância Magnética Nuclear de ^1H 28
3.8. Ensaios catalíticos na polimerização do etileno 28
3.9. Técnicas utilizadas para caracterizar os polímeros 29
3.9.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho 29
3.9.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) 30

4. Resultados e Discussão 32
4.1. Caracterização dos compostos de partida - $LnBr_3$ e $LnCl_3$ anidros 32
4.2. Caracterização dos compostos organolantanídeos – $LnBr_2Cp$ e $LnCl_2Cp$, Ln = Sm e Tb 32
4.2.1.Determinações de %Ln, %Br e %Cl 33
4.2.2. Termogravimetria 33
4.2.3. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho 36
4.3. Caracterização dos compostos contendo pirazol 38
4.3.1. Caracterização dos compostos intermediários contendo pirazol 38
4.3.1.1. Análise Elementar: %C, %H , %N e %Ln 38
4.3.1.2. Termogravimetria 38
4.3.1.3. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho 40
4.3.2. Compostos organolantanídeos contendo pirazol 41
4.3.2.1. Determinações de %Ln, %Br, %Cl 41
4.3.2.2. Termogravimetria 42
4.3.2.3. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho 44
4.3.3. Compostos organolantanídeos contendo trifenilfosfina 45
4.3.3.1. Determinações de %Ln, %Br e %Cl 46
4.3.3.2. Termogravimetria 46

4.3.3.3. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho 48
4.4. RMN de ^{1}H 53
4.5. Ensaios catalíticos na polimerização do etileno 57
4.6. Caracterização do polietileno 59
4. 6.1. Espectro na região do infravermelho 59
4.6.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC) 60
4.6.3. Proposta de mecanismo da polimerização do etileno 61

5. Conclusões 66

6. Referências bibliográficas 69

7. Curriculum Vitae 75

Índice de Figuras

Figura 1: Estrutura do grupo ciclopentadienil 4

Figura 2: Estruturas propostas para o MAO 7

Figura 3: Estrutura dos ligantes pirazol e trifenilfosfina 10

Figura 4: Linha de vácuo-argônio 17

Figura 5: Fluxograma da preparação de brometos de lantanídeos anidros 19

Figura 6: Corte transversal do forno utilizado na preparação dos cloretos de lantanídeos anidros 21

Figura 7: Fluxograma da preparação de cloretos de lantanídeos anidros 21

Figura 8: Fluxograma da preparação de ciclopentadienil de sódio e dos organolantanídeos 24

Figura 9: Fluxograma da preparação dos organolantanídeos contendo pirazol ou trifenilfosfina 26

Figura 10: Reator Büchi utilizado nas reações de polimerização 29

Figura 11: Curvas TG/DTG do composto $TbCl_2Cp$ 35

Figura 12: Simetrias do grupo ciclopentadienil (a) livre (b) quando coordenado por uma ligação σ-centrada 36

Figura 13: Espectros na região do infravermelho de $TbCl_2Cp$, dispersões em (a) Nujol e em (b) Fluorolube 37

Figura 14: Curvas TG/DTG dos compostos (a) $TbBr_3(HPz)_3 \cdot 2H_2O$ e (b) pirazol 39

Figura 15: Esquema da decomposição térmica do composto $TbBr_3(HPz)_3 \cdot 2H_2O$ 40

Figura 16: Curvas TG/DTG do composto $SmBr_2Cp(HPz)_2$ 42

Figura 17: Espectros na região do infravermelho (dispersão em Nujol): (a) do pirazol e (b) do composto $SmBr_2Cp(HPz)_2$ 44

Figura 18: Curvas TG/DTG do composto $TbBr_2CpPPh_3$ (a) e da trifenilfosfina (b) 47

Figura 19: Espectros na região do infravermelho do composto $SmBr_2CpPPh_3$ e da trifenilfosfina [dispersões em (a) nujol e em (b) fluorolube] 49

Figura 20: Modos vibracionais de halo-benzeno 52
Figura 21: Espectro de RMN de ^1H do composto $TbBr_2Cp$ 54
Figura 22: Espectros de RMN de ^1H do pirazol e de $TbBr_2CpHPz$ 55
Figura 23: Espectros RMN de ^1H da trifenilfosfina e de $TbBr_2CpPPh_3$ 56
Figura 24: Espectro na região do infravermelho do polímero obtido 60
Figura 25: Curva DSC do polietileno obtido 61
Figura 26: Formação do sítio ativo 63
Figura 27: Propagação da polimerização do etileno 64

Índice de Tabelas

Tabela 1: Determinação de %Ln, %Br e %Cl de $LnBr_3$ e $LnCl_3$ anidros 32

Tabela 2: Determinação da %Ln dos compostos LnX_2Cp, X = Cl^-, Br^-, Ln = Sm e Tb 33

Tabela 3: Resultados dos aquecimentos estáticos dos compostos $SmBr_2Cp$ e $TbCl_2Cp$ 34

Tabela 4: Resultados da termogravimetria dos compostos LnX_2Cp, X = Cl^-, Br^-, Ln = Sm e Tb 35

Tabela 5: Freqüências características observadas no IR para os compostos LnX_2Cp 37

Tabela 6: Análise elementar dos compostos intermediários contendo o ligante pirazol 38

Tabela 7: Resultados da termogravimetria do composto $TbBr_3(HPz)_3 \cdot 2H_2O$ 39

Tabela 8: Determinação da %Ln, %Br e %Cl dos compostos LnX_2CpHPz, X = Cl^-, Br^-, Ln = Sm e Tb 42

Tabela 9: Resultados da termogravimetria dos compostos LnX_2CpHPz, X= Cl^-, Br^-, Ln = Sm, Tb 43

Tabela 10: Freqüências características observadas no infravermelho para $SmBr_2Cp(HPz)_2$, $TbBr_2CpHPz$ e $LnCl_2CpHPz$, Ln = Sm e Tb 45

Tabela 11: Determinação da %Ln dos compostos LnX_2CpPPh_3, X = Cl^-, Br^-, Ln = Sm e Tb 46

Tabela 12: Resultados da termogravimetria dos compostos LnX_2CpPPh_3, Ln = Sm, Tb, X=Cl^-, Br^- 48

Tabela 13: Freqüências características observadas no infravermelho para LnX_2CpPPh_3, Ln = Sm e Tb, A = Cl^-, Br^-, e para a trifenilfosfina 50

Tabela 14: Ensaios preliminares da polimerização do etileno 57

Tabela 15: Atividades Catalíticas em alguns sistemas organometálicos 59

Tabela 16: Principais bandas características de polietileno na região do infravermelho 60

Resumo

Neste trabalho, estudaram-se a síntese, a caracterização e a atividade catalítica na polimerização do etileno dos compostos organolantanídeos contendo ou não os ligante pirazol (HPz) ou trifenilfosfina (PPh_3), visando contribuir para a aplicação de organolantanídeos como catalisadores na polimerização de olefinas.

A síntese dos compostos organolantanídeos foi feita em etapas, partindo-se dos brometos ou cloretos de lantanídeos anidros. Na primeira etapa, os compostos organolantanídeos LnX_2Cp, X = Cl^- ou Br^-, Cp = ciclopentadienil e Ln = Sm, Tb, foram obtidos pela reação de $LnCl_3$ ou $LnBr_3$ anidros com NaCp em tetrahidrofurano, com razão molar de 1:1 (Ln:NaCp). A segunda etapa envolveu a síntese de $SmBr_2Cp(HPz)_2$, $TbBr_2CpHPz$, $LnCl_2CpHPz$, Ln = Sm, Tb e LnX_2CpPPh_3, X = Cl^-, Br^- e Ln = Sm, Tb, pela reação de LnX_2Cp com os ligantes HPz ou PPh_3 em tolueno, com razão molar apropriada.

A análise elementar, a termogravimetria, espectroscopia na região do infravermelho e a ressonância magnética nuclear de ^1H foram as técnicas utilizadas para caracterizar os compostos.

Estas classes de compostos organolantanídeos apresentaram atividade catalítica da ordem de 4,0 gPE $mmolLn^{-1}h^{-1}bar^{-1}$, na polimerização do etileno (3 bar, 70°C) com a relação Al/Ln de 2000, usando como co-catalisador o polimetilaluminoxano. O polietileno obtido apresentou grau de cristalinidade de 39%.

Abstract

In an attempt to contribute to the application of organolanthanides as catalysts for olefin polymerization, we report the synthesis, characterization and catalytic activity in ethylene polymerization of the organolanthanide compounds containing or not the ligands triphenylphosphine (PPh_3) and pyrazole (HPz).

The synthesis of the organolanthanide compounds was performed in steps, from lanthanide chlorides or bromides. In the first step the organolanthanide compounds LnX_2Cp, X = Cl^- ou Br^-, Cp = cyclopentadienyl and Ln = Sm, Tb, were prepared by the reaction of anhydrous $LnCl_3$ or $LnBr_3$ with NaCp in tetrahydrofuran, with molar ratio of 1:1 (Ln:NaCp). The second step involved the synthesis of $SmBr_2Cp(HPz)_2$, $TbBr_2CpHPz$, $LnCl_2CpHPz$, Ln = Sm, Tb and LnX_2CpPPh_3, X = Cl^-, Br^- and Ln = Sm, Tb, by the reaction of LnX_2Cp with the HPz or PPh_3 ligands in toluene, with appropriate molar ratios.

Elemental analysis, thermogravimetry, infrared spectroscopy and ^1H NMR were the techniques used to characterize the compounds.

These classes of organolanthanide compounds showed catalytic activity ca. 4.0 gPE $mmolLn^{-1}h^{-1}bar^{-1}$, in ethylene polymerization (3 bar, 70°C) with Al/Ln ratio of 2000, using polymethylaluminoxane as cocatalyst. The resulting polyethylene presented crystallinity of 39%.

Glossário

Br^- = brometo

Cl^- = cloreto

$Cp^- = C_5H_5^-$ = ciclopentadienil

DSC = calorimetria exploratória diferencial

DTG = derivada primeira da curva TG

HPz = pirazol

IR = infravermelho

Ln = lantanídeo

MAO = polimetilaluminoxano

PPh_3 = trifenilfosfina

TEA = trietilalumínio

TG = termogravimetria

THF = tetrahidrofurano

TMA = trimetilalumínio

TMS = tetrametilsilano

Capítulo 1

Introdução

1. Introdução

A química tornou-se um fator imprescindível para toda a forma de vida - está presente no dia a dia em fatores como nutrição, transporte, medicina, vestimenta, produtos de consumo em geral, meteorologia etc.

De acordo com as pesquisas realizadas nesta área, a maioria dos processos químicos está baseada em processos catalíticos. O desenvolvimento da área catalítica, bem como o dos catalisadores, forma uma parte muito importante da produção química, principalmente do ponto de vista industrial.

Os lantanídeos, que são os 14 elementos pertencentes ao terceiro grupo e o sexto período na tabela periódica, possuem orbitais de valência 4*f* e apresentam uma química distinta da química dos metais de transição *d*. Nas últimas décadas, o interesse nas propriedades específicas dos lantanídeos, também chamados terras raras, está aumentando muito, principalmente no uso como catalisadores em diversas reações como hidrogenação, hidroformilação e polimerização de olefinas[1,2].

1.1. Propriedades gerais dos lantanídeos e de seus compostos organometálicos

Os lantanídeos formam a série de elementos compreendida entre Ce (cério) e Lu (lutécio)[3]. Os elementos La (lantânio), Y (ítrio) e Sc (escândio) por terem raio e propriedades similares aos dos lantanídeos, muitas vezes são também incluídos na série, formando com os lantanídeos o grupo das terras raras, apesar de atualmente não serem considerados elementos raros[4].

A configuração eletrônica do lantânio, que precede a série dos lantanídeos, é $[Xe]5d^1 6s^2$. Com exceção de Ce, Gd e Lu, é energeticamente favorável que o elétron 5*d* se desloque para o nível 4*f*, assim as configurações eletrônicas dos outros lantanídeos se formam pela adição sucessiva de elétrons ao nível 4*f*: $[Xe]f^n 6s^2$. Para Ce, Gd e Lu as

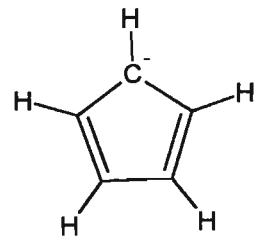
configurações eletrônicas são respectivamente $[Xe]f^{1}5d^{1}6s^{2}$, $[Xe]f^{7}5d^{1}6s^{2}$ e $[Xe]f^{14}5d^{1}6s^{2}$. No caso de Gd, o arranjo $5d^{1}$ é mantido, pois o subnível $4f$ fica semipreenchido, o que é energeticamente favorável[3].

Os lantanídeos formam compostos no estado de oxidação (+3), podendo também ocorrer o estado de oxidação (+2), para Eu, Sm e Yb, e (+4) para Ce e Pr, porém o estado de oxidação (+3) é o mais estável. Assim, os lantanídeos são caracterizados por apresentarem compostos tipicamente iônicos e trivalentes. Neste estado de oxidação, as configurações eletrônicas dos íons são: Ce^{3+}: $[Xe]4f^{1}$; Pr^{3+}: $[Xe]4f^{2}$;...;Lu^{3+}: $[Xe]4f^{14}$.

Além de apresentarem carga elevada (3+), os íons lantanídeos(III) possuem raios iônicos grandes (1,03 – 0,86 Å) em relação aos raios iônicos dos metais de transição o que lhes confere a habilidade de formar compostos com altos números de coordenação[4], geralmente de 6 a 12.

Os lantanídeos formam compostos organometálicos, derivados que apresentam pelo menos uma ligação lantanídeo-carbono. Muitas das propriedades dos compostos de lantanídeos, e assim dos organolantanídeos, são determinadas pelo fato de que os orbitais de valência $4f$ não se estendem de maneira significativa além dos orbitais $5s^{2}5p^{6}$ preenchidos. Como conseqüência da extensão radial limitada, a interação dos orbitais $4f$ com os orbitais dos ligantes é menor do que a apresentada na química de metais de transição. Por essa razão, a química de organolantanídeos tende a ser predominantemente iônica[5].

A estrutura e estabilidade dos organolantanídeos, portanto, são determinadas principalmente pela otimização de interações eletrostáticas e estéricas. A estabilização de espécies organolantanídicas tem sido baseada em ligantes orgânicos volumosos, especialmente ciclopentadienil ou seu análogo pentametilciclopentadienil, quelatos ou bases neutras para melhor preencher a esfera de coordenação e assim bloquear estericamente possíveis caminhos de decomposição[5]. A estrutura do grupo ciclopentadienil é apresentada na **Figura 1**.



$C_5H_5^- = Cp$

Figura 1: Estrutura do grupo ciclopentadienil

A diminuição gradual do raio iônico e a extensão radial limitada dos orbitais de valência são manifestadas em diferenças sutis na química observada para complexos organometálicos dos diferentes lantanídeos em ambientes químicos semelhantes. A alta relação carga/raio resulta num centro metálico eletropositivo que, devido a insaturação estérica, se comporta como um grande ácido de Lewis, assim a água e oxigênio são deletérios aos organolantanídeos[5].

Um grande desenvolvimento da química de compostos organolantanídeos iniciou-se somente com o surgimento de técnicas eficientes para síntese e manipulação de compostos extremamente sensíveis ao oxigênio e à água como os organolantanídeos, na década de 70, conforme relatado por Schumann *et al*[6].

A primeira indicação da existência de um composto organolantanídeo na literatura é de 1935, na qual Rice e Rice[7] descreveram a observação de que o radical metila reagiria com lantânio metálico. Porém não foram mencionadas a separação nem a caracterização destas espécies.

Em 1945, Gilman e Jones[8] descreveram as primeiras tentativas de obtenção de espécies fenil-lantânio a partir de reação entre $LaCl_3$ e LiC_6H_5 e também pela reação entre La e $Hg(C_6H_5)_2$, porém estas levaram apenas à formação de bifenil.

Três anos após a descoberta do ferroceno, Wilkinson e Birmingham[9] descreveram em 1954 os primeiros compostos organolantanídeos contendo ciclopentadienil: os derivados triciclopentadienil de escândio, ítrio e de quase todos os lantanídeos, que foram preparados pela reação entre os cloretos de terras raras anidros e ciclopentadieneto de sódio ou potássio em THF. Os compostos livres de THF foram isolados por sublimação sob vácuo a temperaturas acima de 200°C.

Em 1968, compostos tris(indenil)lantanídeos foram preparados por Tsutsui[10] pela reação entre os cloretos de lantanídeos anidros e indenilsódio em THF. Os compostos obtidos por essa reação apresentavam a fórmula geral $(C_9H_7)_3Ln(THF)$.

Os primeiros compostos de lantanídeos no estado de oxidação (+3) contendo o grupo ciclooctatetraenil foram preparados em 1970, pela reação entre os cloretos de lantanídeos anidros e ciclooctatetraenilpotássio em THF[11].

A partir da década de 70, a química dos compostos organolantanídeos avançou rapidamente e desde então várias outras classes de compostos foram preparadas e caracterizadas com elementos de lantanídeos em diferentes estados de oxidação. Muitos destes compostos têm sido utilizados como reagentes em síntese orgânica e como catalisadores em várias reações como polimerização de olefinas e lactonas, hidrogenação e hidroformilação de olefinas[6].

Vários artigos de revisão têm sido publicados tratando da síntese, estrutura e reatividade de compostos organolantanídeos, entre eles destacam-se os trabalhos de Evans[12], Rogers e Rogers[13], Schumann e colaboradores[6], Schaverien[5] e de Edelmann e Gunko[14].

1.2. Algumas considerações sobre catalisadores utilizados em reações de polimerização de olefinas

Os processos catalíticos são de grande importância industrial e um grande avanço na produção de poliolefinas foi dado a partir dos trabalhos de Ziegler e Natta na década de 50.

Na década de 30, polietileno era produzido exclusivamente submetendo-se etileno a altas pressões (até 1400 atm) na presença de oxigênio ou peróxidos. O polietileno obtido por esse método apresentava baixa densidade devido ao alto grau de ramificações[15].

Duas novas rotas de síntese de polietileno surgiram no início da década de 50: o processo Phillips[16], que utiliza óxido de crômio impregnado em sílica como catalisador e o processo Ziegler-Natta[17] que utiliza como catalisadores haletos de metais de transição combinados com alquilalumínios. Estes processos possibilitaram a produção de polietileno em condições mais brandas de síntese (temperaturas e pressões mais baixas) e os polímeros produzidos apresentavam alta densidade e cristalinidade.

Sinn e Kaminsky[18] descobriram, em 1977, um novo sistema catalítico à base de catalisadores metalocênicos combinados com polimetilaluminoxano (MAO) que apresentava altas atividades catalíticas na polimerização de etileno, até 100 vezes maiores que as apresentadas pelos sistemas Ziegler-Natta, em condições brandas de síntese.

A estrutura do MAO[18,19], produto da reação entre trimetilalumínio e água, ainda não é bem conhecida, mas há sugestões de que possa existir numa forma linear, cíclica ou tridimensional (**Figura 2**).

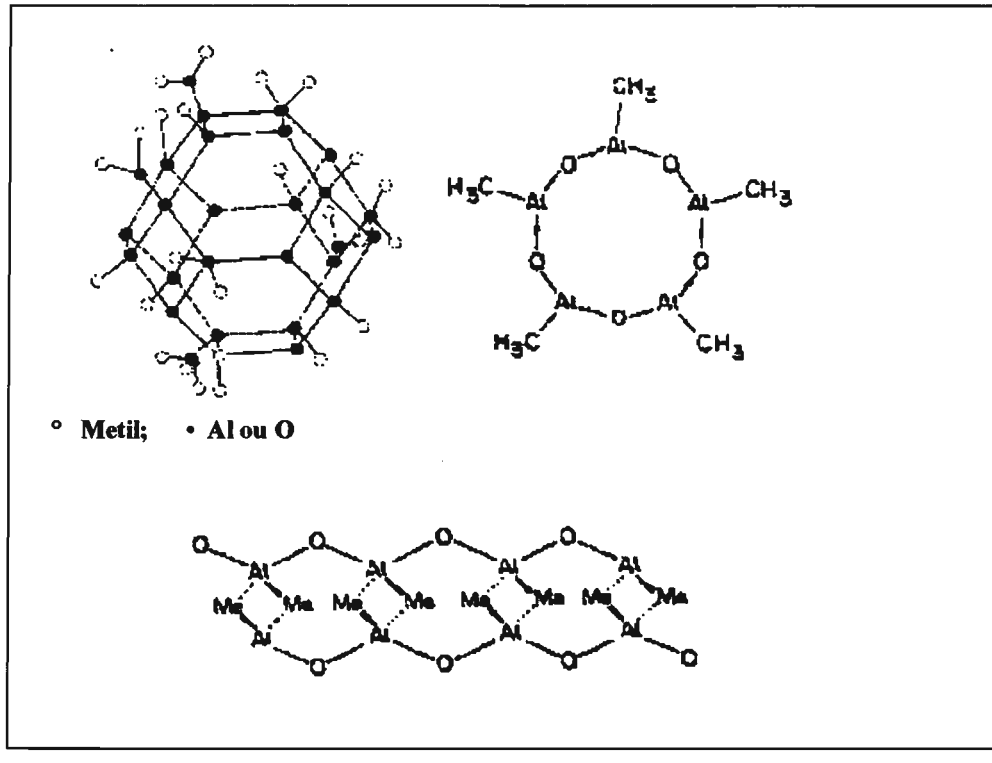


Figura 2: Estruturas propostas para o MAO

Ao longo do tempo, os sistemas catalíticos descobertos por Ziegler e Natta foram sofrendo modificações como a adição de outros componentes, imobilização em sólidos, levando a sistemas catalíticos com propriedades diferentes. Os diversos sistemas catalíticos costumam ser divididos por razões didáticas nas seguintes categorias[20]:

- **catalisadores da 1ª. geração:** formados por haletos de metais de transição combinados com alquilalumínio. Exemplo: $TiCl_4$ / $AlEt_3$. Estes sistemas apresentam baixa atividade. O polímero obtido apresenta alto teor de resíduo de catalisador e uma fração de polímero atático no caso da polimerização de propileno.

- **catalisadores da 2ª. geração:** além dos haletos de metais de transição e alquilalumínio utiliza-se uma base de Lewis. Exemplo: $TiCl_4$ + $AlEt_3$ + éter n-butílico. Estes sistemas apresentam atividade 3 a 6 vezes maiores que a dos catalisadores da 1ª. geração. Os polímeros obtidos apresentam alto teor de resíduo do catalisador. Não se obtém polímero

atático no caso da polimerização de propileno (o sistema catalítico apresenta alta estereosseletividade).

- **catalisadores de 3ª. geração:** nestes sistemas utiliza-se um suporte para o catalisador, ativado por moagem na presença de base de Lewis. Exemplo: $TiCl_4/MgCl_2$ + éter di n-butílico. O sistema apresenta alta atividade catalítica e estereosseletividade na polimerização de α-olefinas.

- **catalisadores de 4ª. geração:** o suporte do catalisador é obtido com morfologia controlada e tratado com base de Lewis. Exemplo: $TiCl_4$ / $MgCl_2$ (ou Al_2O_3, MgO,TiO_2, zeólitas) e adição de bases de Lewis. Apresentam alta atividade e estereosseletividade além de controle da morfologia da partícula polimérica (polímero obtido na forma de grãos).

- **catalisadores da 5ª. geração:** constituídos por metalocenos, suportados ou não, ativados por co-catalisadores como MAO, por exemplo Cp_2MCl_2 / MAO; M= Zr, Hf, Ti, ou por sais de metalocenos catiônicos como por exemplo $Cp_2MR(L)^+[BPh_4]^-$.

1.2.1. Compostos Organolantanídeos como catalisadores da polimerização de olefinas

Com o desenvolvimento dos catalisadores organometálicos de metais de transição para polimerização de olefinas, tem surgido nas últimas décadas, um grande interesse nas propriedades específicas dos organolantanídeos no uso como catalisadores de reações de polimerização de olefinas[2].

O primeiro trabalho envolvendo aplicação de compostos organolantanídeos em polimerização de olefinas surgiu em 1978. Ballard e colaboradores[21] descreveram um sistema catalítico envolvendo complexos do tipo $LnCp_2(CH_3)_2Al(CH_3)_2$, Ln= Er, Ho ou

Yb, Cp=ciclopentadienil ou metilciclopentadienil; na polimerização de etileno com atividade catalítica moderada a 100°C (82 g $mmol^{-1}h^{-1}bar^{-1}$ para Ln = Er).

Alguns anos mais tarde, estudos mecanísticos da inserção reversível de propileno em ligações Lu-H em $[MeCp_2LuH]_2$ com subsequente eliminação competitiva β-H e β-Me foram descritos por Watson e colaboradores[22-24]. Eles também mostraram que complexos alquil metalocenos de lutécio são catalisadores da polimerização de etileno com atividade moderada (66 g $mmol^{-1}h^{-1}bar^{-1}$).

Estudos sobre a atividade catalítica de hidretos metalocenos e ansa-metalocenos de lantânio, neodímio, samário e lutécio realizados por Schumann e Marks e colaboradores[25-27] mostraram atividades catalíticas bastante elevadas (146- 400 g $mmol^{-1}h^{-1}bar^{-1}$ para lantânio) em polimerizações feitas em curto período de tempo (cerca de 5 segundos).

A atividade catalítica da espécie formada por alquilação direta de $Cp_2NdCl_2Li(OEt_2)_2$ por butilmagnésio na polimerização de etileno apresentou alta atividade catalítica (de 230 a 1240 g $mmol^{-1}h^{-1}bar^{-1}$ para diferentes relações Mg/Nd)[28].

A maioria dos compostos organolantanídeos descritos na literatura contém grupo ciclopentadienil (Cp), substituído ou não, ligado ao metal, além de hidrogênio, haletos e grupos alquil ou alcóxidos como ligantes adicionais. Poucos exemplos de organolantanídeos contendo ligantes P, N, As e S doadores são conhecidos[29].

Tendo em vista o avanço dos estudos neste campo e dos resultados obtidos em trabalhos do nosso grupo, onde reconhecemos em sistemas contendo compostos organolantanídeos, como $[NdCl_2Cp(PzA)_2]$[30] e $[LaBr_2CpPzA]$[31] (Cp = ciclopentadienil e PzA = pirazinamida) e o MAO, atividade catalítica frente a polimerização do etileno, propôs-se um trabalho mais direcionado à catálise.

Deste modo propôs-se o estudo do uso de compostos do tipo $LnX_{3-x}Cp_x$, Ln = lantanídeo, Cp = ciclopentadienil, X = cloreto ou brometo, e do tipo $LnX_{3-x}Cp_xL$, L = ligante P ou N doador, como catalisadores na polimerização do etileno utilizando MAO como cocatalisador. Os ligantes escolhidos foram pirazol e trifenilfosfina (**Figura 3**), com o objetivo de conferir maior estabilidade aos organolantanídeos, devido à melhor saturação estérica, e verificar se os mesmos contribuem para atividade catalítica dos compostos na reação de polimerização do etileno.

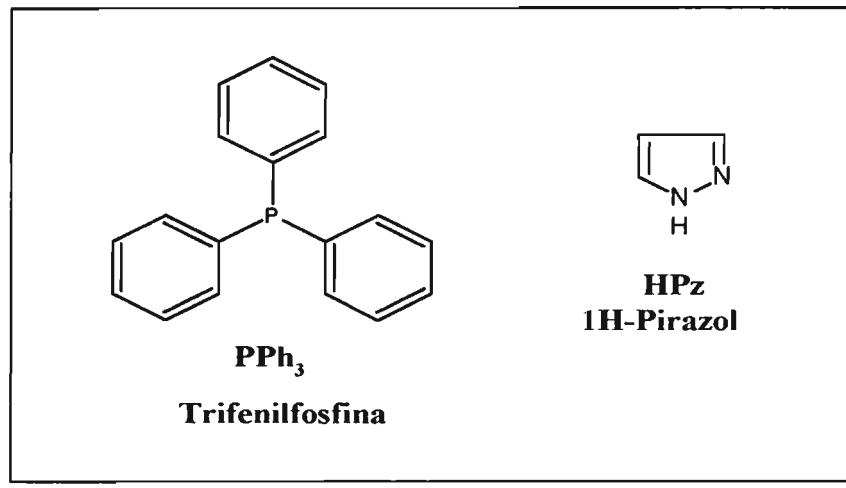


Figura 3: Estrutura dos ligantes pirazol e trifenilfosfina

1.3. Uma breve descrição dos compostos utilizados

- *Cloretos e Brometos de Lantanídeos Anidros*

Os compostos de partida utilizados na síntese de organolantanídeos foram os cloretos e os brometos de lantanídeos anidros. Esses são em geral, os precursores para síntese de compostos organometálicos de lantanídeos, apesar de serem muito higroscópicos, necessitando-se de etapas de desidratação e armazenagem adequadas.

- ***Compostos organolantanídeos***

A classe de compostos organolantanídeos mais investigada é a dos derivados do ciclopentadienil ($C_5H_5^-$ = Cp). Este íon orgânico volumoso é utilizado para melhor estabilizar a esfera de coordenação dos lantanídeos e estão entre mais estudados na química organometálica devido à grande versatilidade apresentada por este ânion para se ligar a íons metálicos, podendo formar quatro tipos de compostos[32-33]:

- **Compostos iônicos:** compostos nos quais o metal e o grupo ciclopentadienil estão ligados por meio de uma ligação iônica. Exemplos: MCp, M = K^+, Rb^+ e Cs^+, MCp_2, M = Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mn^{2+}.

- **Pares iônicos e Compostos contendo ligação σ-centrada:** compostos como LiCp ou NaCp, nos quais o íon metálico está ligado ao centro do anel formando um par iônico ou como MCp_2, M = Be, Mg e Ca, nos quais o íon metálico apresenta uma ligação covalente com o centro do anel do ciclopentadienil.

- **Compostos contendo ligação π:** compostos como $FeCp_2$ e $RuCp_2$, nos quais metais de transição estão ligados ao centro do anel do Cp através de uma ligação dπ-pπ (ligação tipo "sandwich").

- **Compostos contendo ligação σ:** compostos como $HgCp_2$ no qual o metal está ligado a um dos carbonos do anel do Cp através de uma ligação σ.

- ***Algumas considerações sobre o ligante trifenilfosfina***

Durante os últimos 30 anos, o interesse em complexos de fosfinas terciárias tem crescido exponencialmente devido, em parte, à observação de que muitos atuam como catalisadores para processos de hidrogenação, hidroformilação e polimerização[34].

As fosfinas podem criar o ambiente estérico e eletrônico próprio para a atividade catalítica. A grande variedade de fosfinas que existem vêm sendo utilizadas vastamente em compostos organometálicos para estabilizar ligações metal-carbono, metal-hidrogênio e metal-olefinas.

Somente recentemente tornou-se claro que complexos metais - fosfinas terciárias são quimicamente reativos e responsáveis pela quebra da ligação carbono-fósforo dependendo das condições específicas de reações a que são expostos. Está se tornando claro que a reação da ligação carbono-fósforo com o metal de transição ao qual a fosfina se coordena tem implicações profundas na catálise. Estas observações da reatividade da ligação carbono-fósforo têm fortes ramificações na área de catálise, onde são muito comuns ligantes âncoras suportarem um material através da ligação C-P. Por estes motivos a trifenilfosfina foi um dos ligantes escolhidos para este trabalho[35].

- Algumas considerações sobre o pirazol

Organolantanídeos contendo ligantes com átomo de nitrogênio como doador de elétrons, por exemplo, a 2,2'-bipiridina, a 1,10-fenantrolina, apesar de não serem muito explorados, tem demonstrado certa atividade catalítica[36]. Embora o número de compostos organolantanídeos contendo ligante N-doadores tenha crescido muito na última década, poucos são os estudos de síntese, caracterização e reatividade de derivados organlantanídeos contendo o ligante pirazol e o ânion ciclopentadieneto e seus derivados.

Capítulo 2

Objetivos

2. Objetivos

Os objetivos do presente trabalho são:

- Sintetizar e caracterizar compostos organolantanídeos com grupos ligantes diferentes;

- Utilizar os compostos sintetizados como catalisadores na reação de polimerização do etileno utilizando MAO como co-catalisador;

- Avaliar os efeitos do uso de catalisadores contendo diferentes íons lantanídeos, diferentes haletos (cloreto ou brometo) e diferentes ligantes N ou P doadores na atividade catalítica;

- Caracterizar os produtos da polimerização.

Capítulo 3

Procedimento Experimental

3. Procedimento Experimental

3.1. Reagentes utilizados

Os solventes e os reagentes utilizados bem como suas procedências estão indicados a seguir:

* acetona deuterada, 99,8%, Merck.
* ácido bromídrico, Merck.
* ácido clorídrico, Merck.
* cloreto de amônio, J. T. Baker.
* clorofórmio deuterado, 99,8%, Merck.
* decalina, Vetec.
* diciclopentadieno, Aldrich.
* etanol absoluto, Merck.
* etileno, Petroquímica União.
* polimetilaluminoxano, solução 10% em Al em tolueno, Akzo Nobel.
* óxidos de samário e térbio, 99,99% de pureza, Aldrich.
* pirazol, Aldrich.
* sódio metálico, Merck.
* tetrahidrofurano, Merck.
* tolueno, Merck.
* trietilalumínio, Akzo Nobel.
* trifenilfosfina, Aldrich.
* trimetilalumínio, Akzo Nobel.
* o-xileno, Merck.

3.2. Trabalho em atmosfera inerte

Os compostos organometálicos descritos neste trabalho são bastante sensíveis ao ar e à umidade e, portanto, foi necessário sintetizar e manipular esses compostos em atmosfera inerte empregando técnicas de Schlenk .

O sistema de vácuo-gás inerte utilizado está esquematizado na **Figura 4**. As vidrarias utilizadas (tubos de Schlenk) são conectadas à linha de vácuo-gás inerte (argônio) por meio de mangueiras de silicone. A conexão ao vácuo ou ao gás inerte é feita por meio de torneiras de três vias que conectam os tubos de Schlenk à linha de vácuo ou a linha de gás inerte.

A linha de argônio inicia-se com 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 de água. A entrada do gás 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.

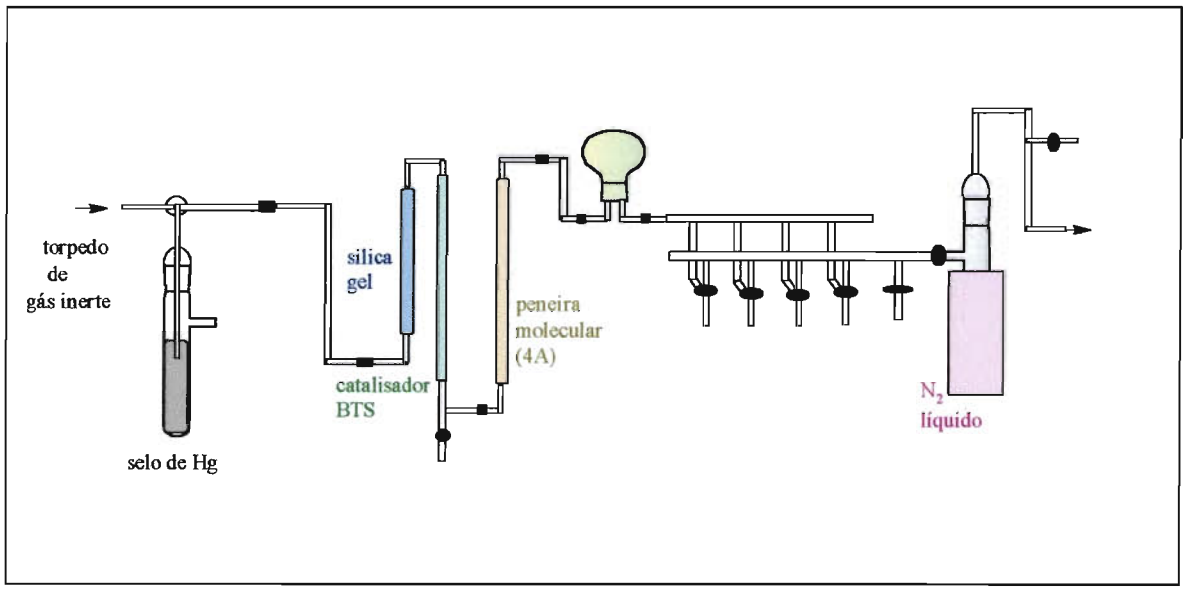


Figura 4: Linha de vácuo-argônio

3.3. Tratamento de solventes

Todos os solventes foram tratados para a remoção de umidade e oxigênio, devido à sensibilidade dos compostos organometálicos ao ar e à umidade. Tetrahidrofurano (THF) e tolueno foram refluxados (500 mL) na presença de sódio metálico (2g) e benzofenona (1g) até formação de cor azul (formação de cetil-complexos de sódio)[37], indicando ausência de água. Recolheu-se, então, o solvente anidro e armazenou-se num frasco de Schlenk sob atmosfera de argônio. Xileno foi tratado com cloreto de cálcio anidro, destilado e armazenado com sódio metálico em pequenos pedaços.

3.4. Síntese dos compostos organolantanídeos $LnBr_2Cp$, e $LnCl_2Cp$, Ln = Sm, Tb

Os compostos organolantanídeos $LnBr_2Cp$, e $LnCl_2Cp$, Ln = Sm, Tb, foram obtidos pela reação dos respectivos cloretos ou brometos de lantanídeos anidros com ciclopentadieneto de sódio em THF, sob atmosfera inerte. A seguir descrevem-se: preparação dos cloretos e brometos de lantanídeos anidros; - preparação de ciclopentadieneto de sódio; - reação entre os brometos e cloretos de lantanídeos com ciclopentadieneto de sódio.

3.4.1. Preparação de Brometos de Lantanídeos Anidros

Os brometos de lantanídeos hidratados foram obtidos por método adaptado da literatura[38]. Reagiu-se de 1 a 2 g de óxido de lantanídeo com ácido bromídrico concentrado, conforme reação **(1)** e a solução obtida foi evaporada utilizando um banho-maria, até a formação de cristais.

$$\mathbf{Ln_2O_3(s) + 6H^+(aq) + 6Br^-(aq) \rightarrow 2Ln^{3+}(aq) + 6Br^-(aq) + 3H_2O(l)} \qquad \mathbf{(1)}$$

A secagem dos brometos de lantanídeos hidratados foi feita sob pressão reduzida em quatro etapas: - a 60° C por 6 horas; - a 90° C por 4 horas; - a 120° C por 4 horas e - a 170° C por 4 horas.

Os compostos foram estocados em tubos de Schlenk, sob atmosfera de argônio por serem bastante higroscópicos.

A **Figura 5** apresenta o fluxograma da preparação de brometo de lantanídeo anidro.

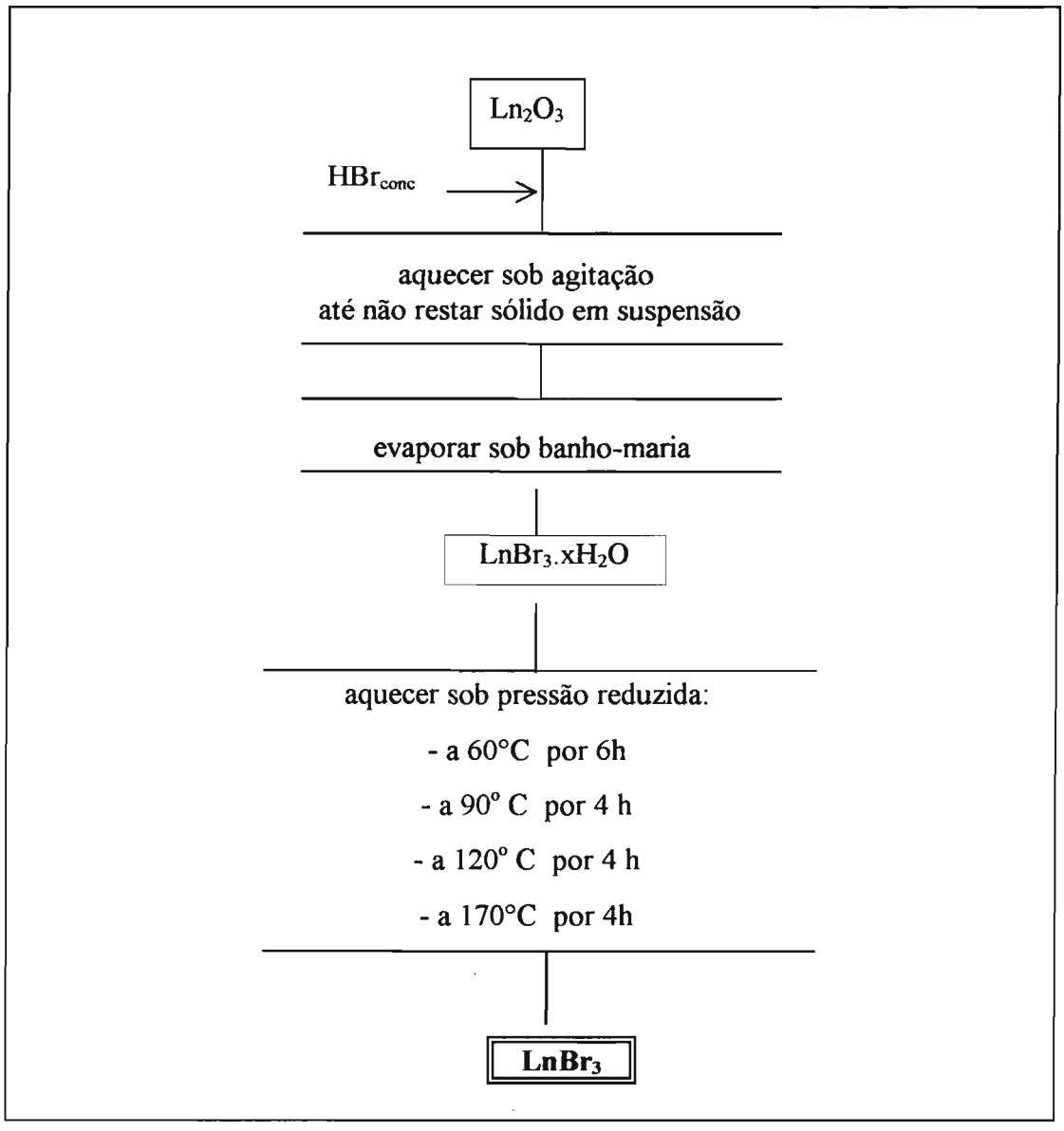


Figura 5: Fluxograma da preparação de brometos de lantanídeos anidros

3.4.2. Preparação de Cloretos de Lantanídeos Anidros

A preparação de cloretos de lantanídeos anidros é bastante difícil devido à facilidade com que se formam oxicloretos de lantanídeos durante o processo de desidratação. A reação **(2)**, por exemplo, pode ocorrer à temperatura ambiente quando o cloreto de lantanídeo é exposto à umidade do ar[39]:

$$\mathbf{LnCl_3(s) + H_2O(l) \rightarrow LnOCl(s) + 2HCl(aq)} \qquad \mathbf{(2)}$$

Para prevenir a formação de oxicloretos de lantanídeos durante o processo de desidratação dos cloretos preparou-se um sal duplo de cloreto de amônio e cloreto de lantanídeo que foi submetido a aquecimento sob vácuo para remoção de água e de cloreto de amônio[40].

Os cloretos de lantanídeos(III) hidratados $LnCl_3.xH_2O$, Ln = Sm e Tb, foram preparados pelo tratamento de uma suspensão de 1 a 2 g dos respectivos óxidos em água destilada com solução de ácido clorídrico 6,0 mol/L, sob aquecimento e agitação, reação **(3)**. Em seguida, foi adicionado cloreto de amônio na proporção molar de 1:6 ($Ln:NH_4Cl$) e aqueceu-se até completa dissolução do sal. A solução foi evaporada numa cápsula de porcelana sob banho de água, reação **(4)**:

$$\mathbf{Ln_2O_3\,(s) + 6H^+\,(aq) + Cl^-\,(aq) \rightarrow 3H_2O\,(l) + 2Ln^{3+}\,(aq) + 6Cl^-\,(aq)} \qquad \mathbf{(3)}$$

$$\mathbf{Ln^{3+}\,(aq) + 3Cl^-\,(aq) + 6NH_4^+ + Cl^-(aq) \xrightarrow{\Delta} LnCl_3.6NH_4Cl.xH_2O} \qquad \mathbf{(4)}$$

O sal duplo foi então transferido para um tubo de Schlenk conectado à linha de vácuo-argônio e colocado num forno elétrico com controle de temperatura, esquematizado na **Figura 6**. A desidratação do cloreto de lantanídeo foi realizada por aquecimento a vácuo em duas etapas: 2 h a 200° C e 8 h a 300° C. O fluxograma da preparação dos cloretos anidros é mostrado na **Figura 7**.

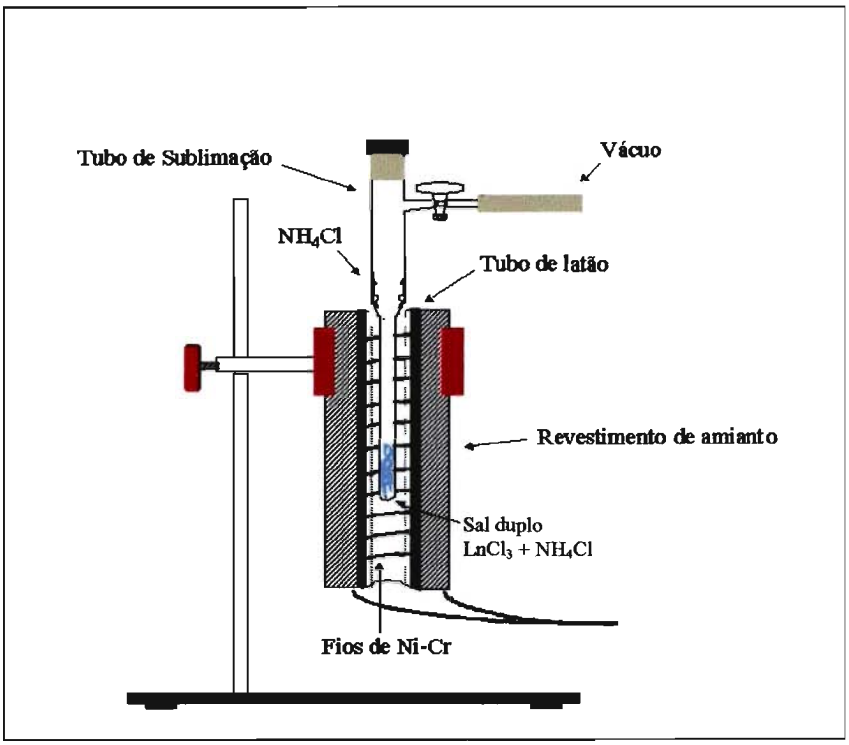


Figura 6: Corte transversal do forno utilizado na desidratação de $LnCl_3$

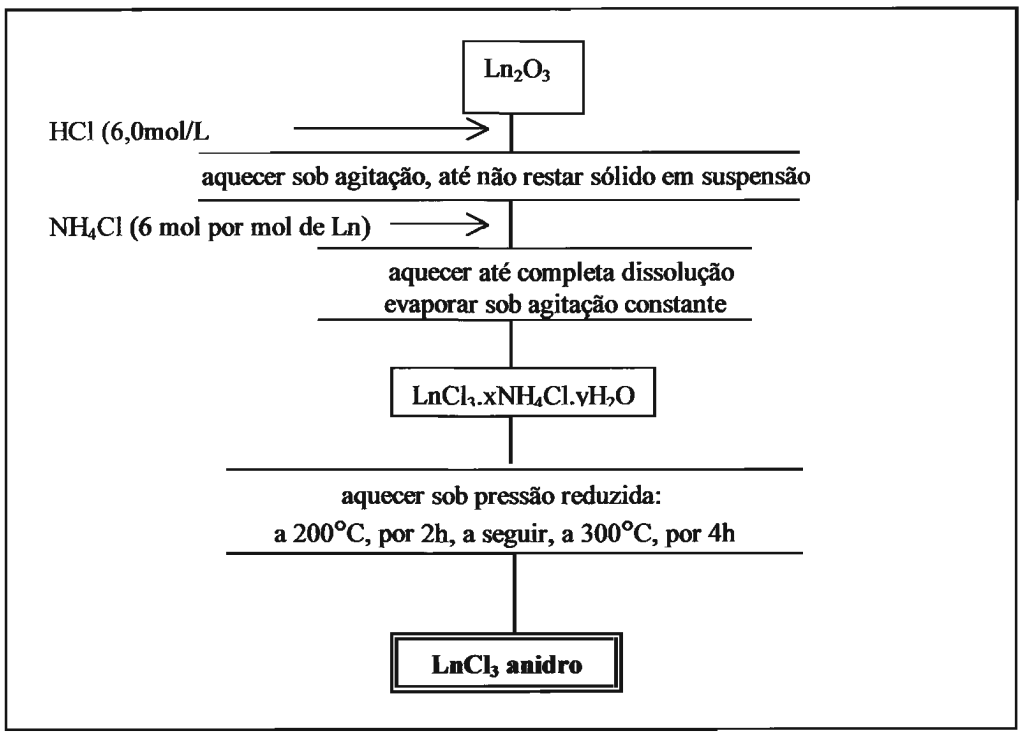
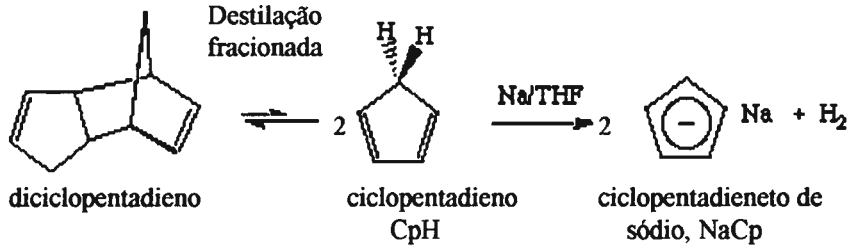


Figura 7: Fluxograma da preparação de cloretos de lantanídeos anidros

O cloreto de amônio formado na parte superior do tubo de Schlenk (região mais fria) foi retirado e o cloreto de lantanídeo anidro obtido foi armazenado sob atmosfera de argônio. O papel do cloreto de amônio em excesso nesse processo de desidratação foi atribuído à natureza do NH_4Cl que se decompõe sob aquecimento em HCl e NH_3, atuando como um reservatório local de HCl e, assim, prevenindo a hidrólise do $LnCl_3$[39].

3.4.3. Preparação de ciclopentadieneto de sódio

Ciclopentadieneto de sódio foi preparado a partir de método adaptado da literatura[41], fazendo-se a reação de sódio metálico com ciclopentadieno, recém-destilado, em THF, reação **(5)**:



(5)

Sob atmosfera inerte, adicionou-se sódio metálico (10 mmol) a o-xileno (30 mL), num balão de três bocas equipado com condensador de refluxo e torneira conectada a linha de vácuo-argônio.

Fez-se refluxo até a fusão do sódio. Xileno foi então retirado utilizando-se uma seringa e 70 mL de THF foram adicionados ao balão também com o auxílio de uma seringa. Adicionou-se, a seguir ciclopentadieno (CpH) recém-destilado na proporção molar 1,2 : 1 (Na : CpH), ao balão sob banho de gelo e água. A mistura foi mantida à temperatura ambiente sob agitação por cerca de 4 h.

Foi necessário destilar o ciclopentadieno e usá-lo imediatamente, pois o mesmo se encontra comercialmente na forma de dímero e tem tendência a nova dimerização. O fluxograma da preparação de ciclopentadieneto de sódio é apresentado na **Figura 8**.

3.4.4. Reação entre LnX_3 e NaCp

A preparação dos compostos $LnBr_2Cp$ e $LnCl_2Cp$, Ln = Sm e Tb foi feita com base em trabalhos da literatura[42-44]. Adicionou-se brometo ou cloreto de lantanídeo anidro à solução de ciclopentadieneto de sódio em THF, na proporção molar de 1:1 (Ln : NaCp), visando-se a obtenção dos compostos com fórmulas $LnBr_2Cp$ ou $LnCl_2Cp$, segundo a reação (6):

$$\mathbf{LnX_3 + NaC_5H_5 \xrightarrow{THF} LnX_2C_5H_5 + NaX \qquad X = Br^-, Cl^-} \qquad \mathbf{(6)}$$

A mistura foi agitada à temperatura ambiente por cerca de 24 horas e em seguida deixada em repouso. A porção sobrenadante, livre de haleto de sódio e de excesso de sódio metálico (insolúveis em THF), foi removida com auxílio de uma seringa e evaporada sob pressão reduzida até restar resíduo sólido que foi seco a vácuo, a 40° C por 12 h (rendimento de cerca de 30%). O fluxograma da preparação desses compostos organolantanídeos é apresentado na **Figura 8**.

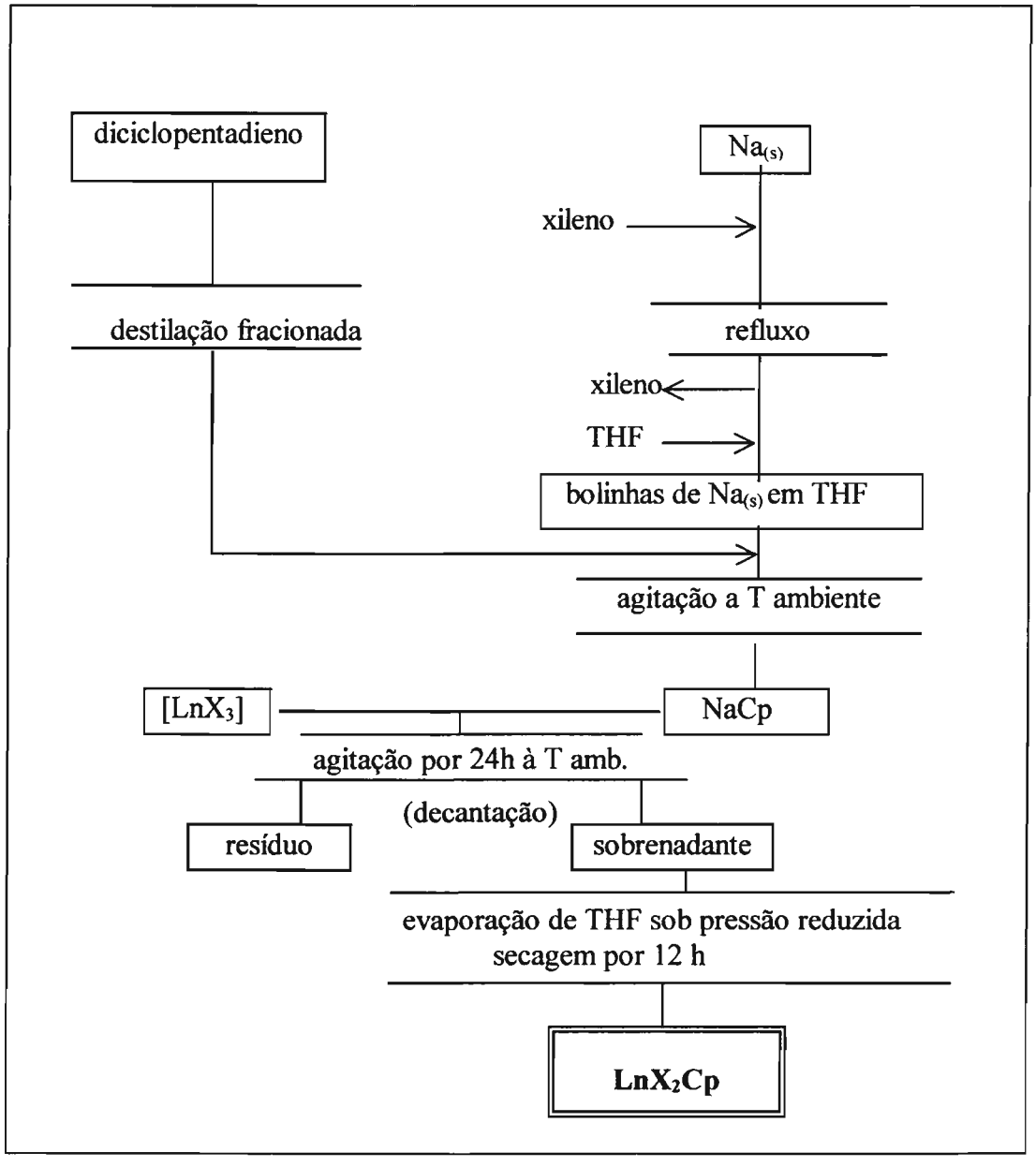


Figura 8: Fluxograma da preparação de ciclopentadienil - sódio e dos organolantanídeos

3.5. Preparação de compostos organolantanídeos contendo o ligante pirazol

Para a obtenção de compostos organolantanídeos contendo o ligante pirazol, optou-se inicialmente por uma rota de síntese já utilizada em nosso laboratório para compostos contendo o ligante pirazinamida[30-31], através da qual são primeiramente

obtidos complexos anidros do tipo $LnBr_3(PzA)_3$ e $LnX_3(PzA)_4$, X = Cl^-, $CH_3SO_3^-$, PzA = pirazinamida, que depois são levados a reagir com ciclopentadieneto de sódio.

Na tentativa de obter complexos contendo os ânions Cl^- ou Br^- e o ligante pirazol, foram testadas algumas rotas envolvendo diversos solventes (metanol, etanol, tetrahidrofurano e água) e em alguns casos recorreu-se a adição de um desidratante (ortoformiato de trietila).

A rota descrita a seguir foi a que levou à obtenção de compostos contendo pirazol, com estequiometria reprodutível: uma solução de haleto de térbio hidratado (1,0 g $TbX_3.yH_2O$ / 10 mL água, X = Br^- ou Cl^-) foi misturada a uma solução de pirazol em etanol (10 mL), na proporção molar de 1:6 (Ln:HPz). A solução resultante foi evaporada em cápsula de porcelana, sob banho-maria até a formação de cristais. Os haletos de lantanídeo hidratados foram obtidos segundo itens 3.4.1. e 3.4.2, porém com a seguinte modificação: deixou-se restar sólido em suspensão (óxido de lantanídeo), depois se filtrou e a solução obtida foi evaporada para formar haletos de lantanídeos hidratados. Os resultados da caracterização dos compostos contendo pirazol estão apresentados no item 4.3.1.

Pretendia-se utilizar essa rota, esperando-se que os compostos intermediários fossem obtidos anidros. Porém, como discutido no item 4.3.1 não foi possível desidratar o composto por aquecimento sob vácuo sem perda de ligante pirazol e, então se optou pela síntese dos compostos organolantanídeos contendo pirazol, por método adaptado da literatura[45], adicionando-se pirazol aos compostos $LnBr_2Cp$ e $LnCl_2Cp$, Ln = Sm e Tb, obtidos conforme descrito no item 3.4.4.

Sob atmosfera inerte, adicionou-se uma solução de pirazol (0,4 mmol), em tolueno (15 mL) ao composto organolantanídeo em tolueno (15 mL), na proporção molar 1 : 6 (Ln : HPz). Após agitação do sistema à temperatura ambiente por 48 h, evaporou-se o solvente, submetendo-se os compostos a vácuo, inicialmente por 8 h, obtendo-se apenas o composto $SmBr_2Cp(HPz)_2$, sem moléculas de solvente. Os demais compostos foram submetidos ao vácuo por mais 8 h, para a remoção das

moléculas de tolueno. A **Figura 9** apresenta um fluxograma da obtenção desses compostos.

3.6. Preparação de compostos organolantanídeos contendo o ligante trifenilfosfina

A adição de trifenilfosfina aos compostos $LnBr_2Cp$ e $LnCl_2Cp$, Ln = Sm e Tb, obtidos conforme descrito no item 3.3.4 foi realizada por método adaptado da literatura[45].

Adicionou-se uma solução de trifenilfosfina (0,5 mmol) em tolueno (10 mL) ao composto organolantanídeo em tolueno (30 mL), na proporção molar 1:1 ($Ln:PPh_3$). Após agitação do sistema à temperatura ambiente por 48 h, evaporou-se o solvente, submetendo-se os compostos a vácuo a 35° C, por 24 h. A **Figura 9** apresenta um fluxograma da obtenção desses compostos.

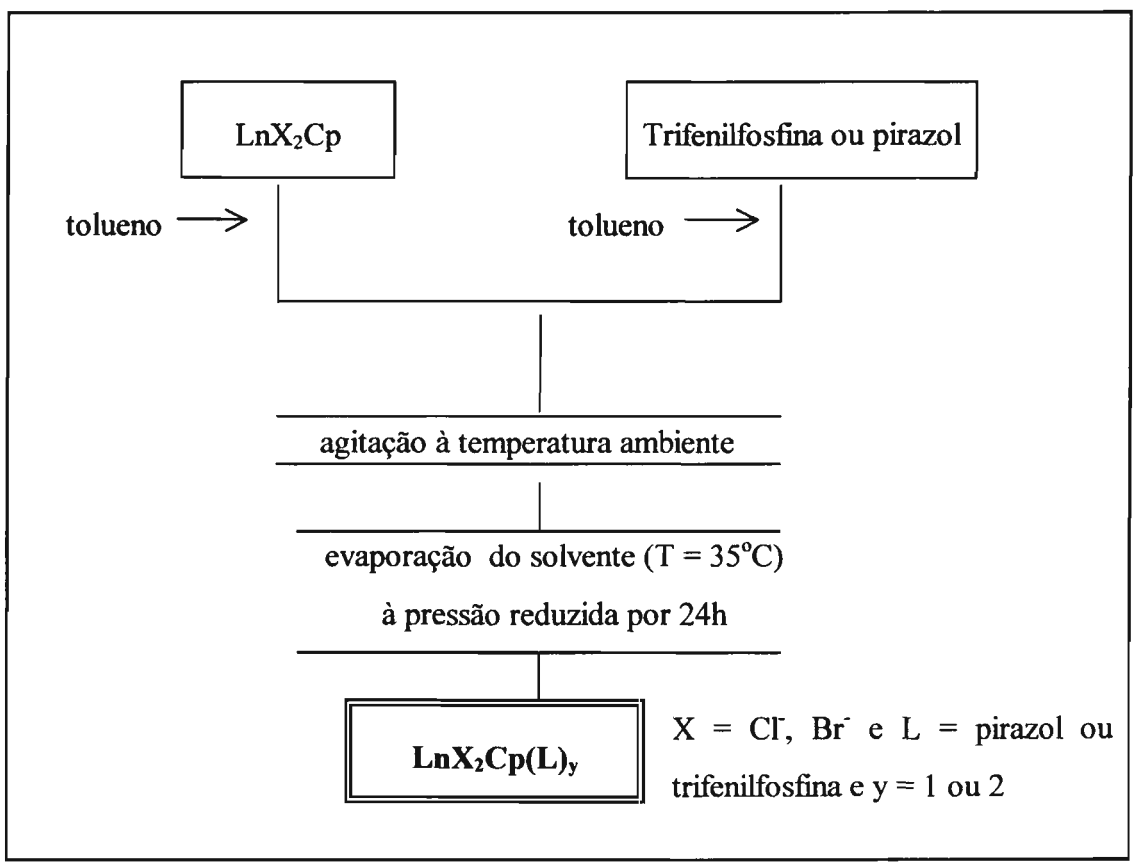


Figura 9: Fluxograma da preparação dos organolantanídeos contendo pirazol ou trifenilfosfina

3.7. Técnicas utilizadas para caracterizar os compostos

3.7.1. Titulação complexométrica com EDTA - determinação da %Ln

A determinação da %Ln nos compostos foi realizada através de titulação complexométrica[46] 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 digestão das amostras em ácido nítrico concentrado seguida de neutralização com hidróxido de amônio concentrado.

3.7.2. Análise elementar - determinações de %C, %H e %N

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

3.7.3. Titulação argentimétrica - determinações de %Br e %Cl

As determinações da %Br e %Cl foram realizadas através de titulação das soluções aquosas das amostras com solução de nitrato de prata 0,0104 mol/L, utilizando cromato de potássio como indicador. As amostras dos compostos organolantanídeos, insolúveis em água, foram preparadas adicionando-se algumas gotas de ácido nítrico concentrado às suspensões das amostras, deixando-se o sistema sob agitação a temperatura ambiente por cerca de 10 minutos. Adicionou-se carbonato de cálcio a essas soluções para neutralização[47].

3.7.4. Termogravimetria

As curvas termogravimétricas foram registradas num aparelho Shimadzu, modelo TGA-50, aquecendo-se da temperatura ambiente até 800°C, a uma taxa de

aquecimento de 20°C/min, em ar sintético (50,0 mL/min) e cerca de 3 a 5mg de amostra num cadinho de platina.

A caracterização do resíduo do aquecimento foi realizada pela determinação da %Ln do resíduo de um aquecimento estático num forno elétrico, de uma maior quantidade de amostra inicial (20-50 mg), aquecendo-se da temperatura ambiente até 800° C, com taxa de aquecimento de 20°C/min ao ar.

3.7.5. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram registrados num aparelho BOMEM FTIR-MB102, utilizando-se dispersões das amostras em Nujol (2000-200cm^{-1}) e em Fluorolube (4000-1300cm^{-1}), entre placas de iodeto de césio. Nas tabelas referentes aos dados dos espectros de infravermelho, as abreviaturas: s, m, w e sh significam respectivamente, forte, médio, fraco e ombro.

3.7.6. Ressonância Magnética Nuclear de ^{1}H

Os espectros de RMN de ^{1}H foram registrados no espectrômetro Bruker - DPX 300 MHz. Foram utilizados como solvente acetona deuterada e como referência TMS.

3.8. Ensaios catalíticos na polimerização do etileno

Os primeiros ensaios de polimerização foram realizados no Instituto de Química da UNICAMP, com a colaboração do Prof. Dr. Ulf Schuchardt e seu aluno de doutorado Ícaro Sampaio Paulino. Posteriormente, os ensaios foram realizados em nosso laboratório. As reações foram realizadas em um reator Büchi de 1L equipado com agitador mecânico e banho termostatizado (**Figura 10**).

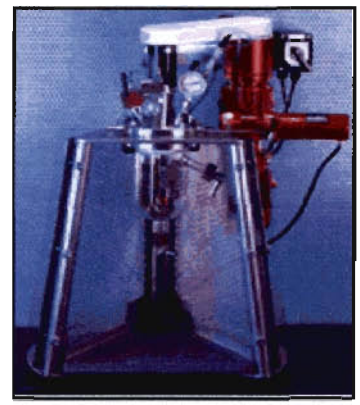


Figura 10: Reator Büchi utilizado nas reações de polimerização

Ao reator, sob atmosfera de argônio e a uma determinada temperatura, adicionaram-se, nessa ordem 50,0 mL de tolueno tratado, 2-4 mg de catalisador, co-catalisador (MAO, TMA ou TEA) e após alguns minutos de agitação, adicionou-se etileno a 3 bar de pressão. Deixou-se a reação prosseguir por cerca de 2 h e então se adicionou etanol para interromper a reação.

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

3.9. Técnicas utilizadas para caracterizar os polímeros

3.9.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho dos filmes dos polímeros foram registrados no aparelho BOMEM FTIR-MB102. Foram preparados filmes dos polímeros dissolvendo-se cerca de 10 mg dos mesmos em 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, que foram fixados diretamente no suporte.

3.9.2. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial 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 da temperatura ambiente a 200°C. A partir do valor de $\Delta H_{fusão}$ obtido da segunda curva de aquecimento, foi possível calcular o grau de cristalinidade através da relação[48]:

$$w_{c,h} = (\Delta H_{fusão}\exp / \Delta H_{fusão}^{*})100\% ,$$

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

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4. Resultados e Discussão

4.1. Caracterização dos compostos de partida - $LnBr_3$ e $LnCl_3$ anidros

Os compostos de partida, $LnBr_3$ e $LnCl_3$ anidros, preparados segundo procedimento descrito nos itens 3.4.1 e 3.4.2, foram caracterizados pela determinação da %Ln, %Br e %Cl. Os resultados das análises são apresentados na **Tabela 1**.

Tabela 1: Determinação de %Ln, %Br e %Cl de $LnBr_3$ e $LnCl_3$ anidros

composto	%Ln exp	%Ln calc	%X exp	%X calc
$SmBr_3$	37,83	38,55	62,36	61,44
$TbBr_3$	39,40	39,86	61,02	60,13
$SmCl_3$	58,73	58,57	40,78	41,43
$TbCl_3$	59,12	59,90	39,49	40,10

X =cloreto ou brometo

Os resultados destas análises indicaram ausência de água nos sais de partida que foram em seguida utilizados para a síntese dos organolantanídeos. As determinações de %Ln, %Br e %Cl foram suficientes para a caracterização desses sais, uma vez que os valores calculados para os sais hidratados e para os oxihaletos, compostos estes que poderiam ser formados eventualmente nos processos de sínteses utilizados, diferem de maneira significativa.

4.2. Caracterização dos compostos organolantanídeos – $LnBr_2Cp$ e $LnCl_2Cp$, Ln = Sm e Tb

Os compostos organolantanídeos são bastante sensíveis ao ar e à umidade, o que torna sua caracterização mais difícil. As determinações da %C e da %H, por exemplo, não apresentaram resultados reprodutíveis. Os compostos sintetizados foram, então caracterizados pela determinação da %Ln, %Br ou %Cl, termogravimetria, espectroscopia

vibracional na região do infravermelho e ressonância magnética nuclear de ^1H (dados apresentados no item 4.4.)

4.2.1. Determinações de %Ln, %Br e %Cl

Os resultados das determinações da %Ln, %Br e %Cl, para os compostos organolantanídeos permitiram que estes compostos fossem formulados como $LnBr_2Cp$ e $LnCl_2Cp$, Ln = Sm e Tb, conforme apresentado na **Tabela 2.**

Tabela 2: Determinação da %Ln dos compostos LnX_2Cp, X = Cl^-, Br^-, Ln = Sm e Tb

composto	%Ln exp	%Ln calc.	%X exp	%X calc
$SmBr_2Cp$	40,26	40,07	43,14	42,58
$TbBr_2Cp$	41,81	41,40	42,02	41,40
$SmCl_2Cp$	51,50	52,51	24,38	24,75
$TbCl_2Cp$	53,53	53,88	23,64	24,04

4.2.2. Termogravimetria

A termogravimetria foi utilizada para confirmação das fórmulas propostas para os compostos organolantanídeos como LnX_2Cp, X = Cl^-, Br^-, Ln = Sm e Tb. Conhecendo-se a massa inicial da amostra, a perda de massa e a composição do resíduo (conhecida através da análise do resíduo do aquecimento estático descrita a seguir), foi possível calcular a massa molar dos compostos através da relação:

$$\text{Massa molar do composto} = \frac{\text{(Massa molar do resíduo)x(m de amostra inicial)}}{\text{Massa de resíduo}}$$

onde, a massa de resíduo é dada pela diferença entre a massa de amostra inicial e a variação de massa (Δm).

A decomposição térmica dos compostos organolantanídeos estudados, sob atmosfera de ar, poderia formar como resíduo oxihaletos de lantanídeos ou óxidos de lantanídeos. Os resultados das determinações das %Ln nos resíduos dos aquecimentos estáticos de um composto contendo cada haleto (Cl^- ou Br^-) são mostrados na **Tabela 3** e permitiram concluir que o resíduo formado nas condições experimentais era composto de oxihaletos de lantanídeos.

Tabela 3: Resultados dos aquecimentos estáticos dos compostos $SmBr_2Cp$ e $TbCl_2Cp$

composto	m inicial (g)	m resíduo (g)	% perda	Resíduo	%Ln resíduo exp	%Ln resíduo calc
$SmBr_2Cp$	0,0341	0,0225	34	SmOBr	60,31	61,06
$TbCl_2Cp$	0,0228	0,0164	28	TbOCl	74,90	75,54

As curvas termogravimétricas dos compostos apresentaram aspecto semelhante, com perda de massa a partir da temperatura ambiente, comprovando a sensibilidade dos compostos frente ao ar. A partir da temperatura ambiente (25°C) até cerca de 700°C podem ser formados oxihaletos de lantanídeos como resíduo, segundo resultados obtidos no aquecimento estático e em alguns trabalhos da literatura[49]. Acima dessa temperatura, um outro evento de perda de massa começa a ocorrer, provavelmente, tratando-se da formação de óxidos de lantanídeo a partir dos oxihaletos de lantanídeos. Uma curva típica obtida está apresentada na **Figura 11**.

Os valores obtidos de massa molar pela termogravimetria para os compostos organolantanídeos são apresentados na **Tabela 4.** As fórmulas propostas a partir dos resultados da termogravimetria e a partir dos valores de %Ln, %Br e %Cl são concordantes.

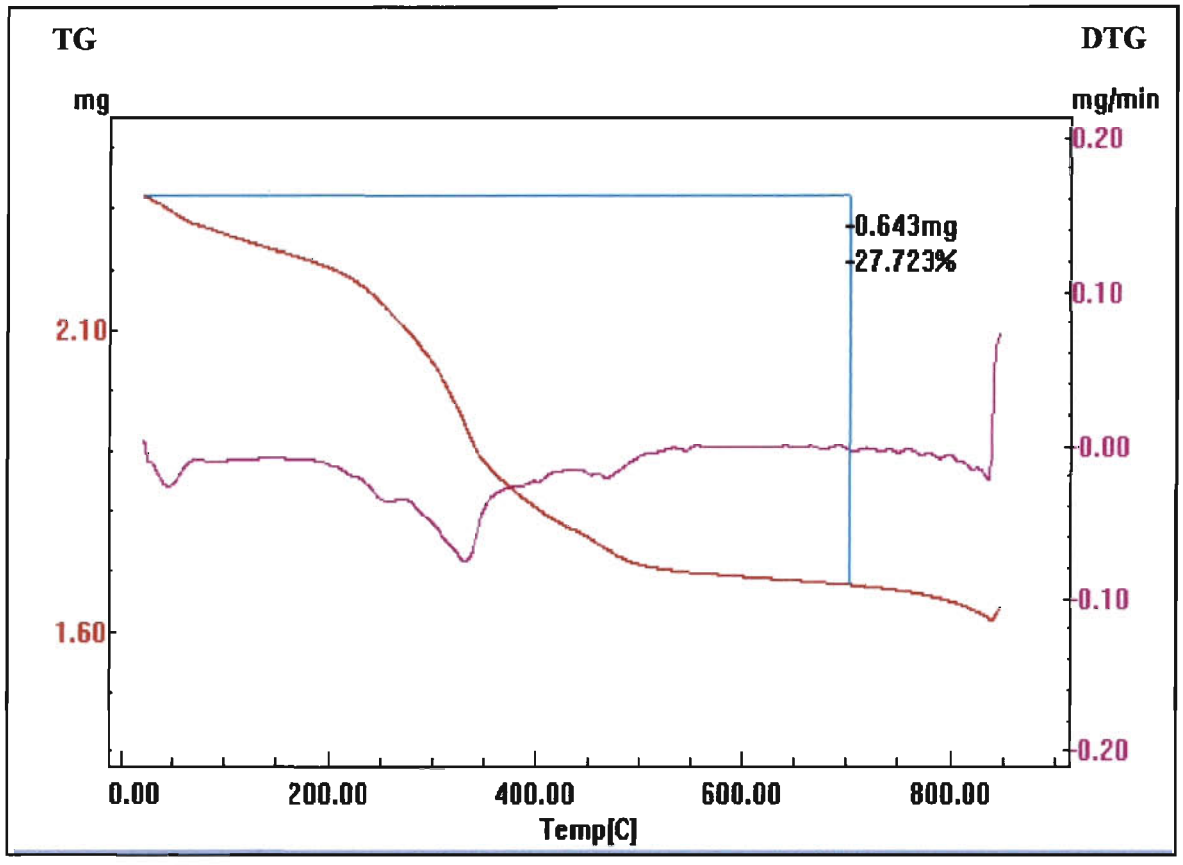


Figura 11: Curvas TG/DTG do composto $TbCl_2Cp$

Tabela 4: Resultados da termogravimetria dos compostos LnX_2Cp, X = Cl^-, Br^-, Ln = Sm e Tb

composto	$m_{inicial}$ (mg)	$\%perda_{exp}$	Δm_{exp} (mg)	resíduo	MM_{TG} (g/mol)	MM_{calc} (g/mol)
$SmBr_2Cp$	3,240	35,37	-1,146	SmOBr	381	375
$TbBr_2Cp$	3,584	31,98	-1,270	TbOBr	395	384
$SmCl_2Cp$	3,340	28,40	-0,949	SmOCl	282	286
$TbCl_2Cp$	2,321	27,72	-1,643	TbOCl	291	295

4.2.3. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A análise dos espectros na região do infravermelho dos compostos $LnBr_2Cp$ e $LnCl_2Cp$, Ln = Sm, Tb, revelou a presença de bandas atribuídas ao grupo ciclopentadienil.

O grupo ciclopentadienil livre apresenta uma simetria D_{5h}, pentagonal planar, apresentando 4 modos vibracionais ativos no IR (**Figura 12a**). Quando se coordena através de uma ligação σ-centrada, apresenta uma simetria C_{5v}, pirâmide pentagonal, apresentando 7 modos vibracionais ativos no IR (**Figura 12b**), ocorrendo portanto um aumento no número de bandas IR ativas[32,33].

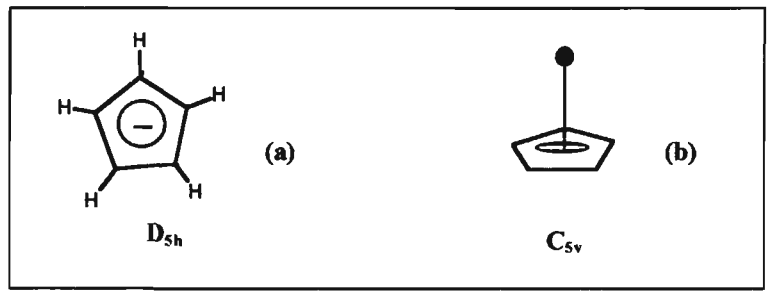


Figura 12: Simetrias do grupo ciclopentadienil:
a) livre e b) quando coordenado por uma ligação σ - centrada

A atribuição das principais freqüências observadas nos espectros dos compostos organolantanídeos $LnBr_2Cp$ e $LnCl_2Cp$, Ln = Sm e Tb, segundo Nakamoto[33], indicou que os mesmos apresentam a ligação σ-centrada entre o grupo ciclopentadienil e o lantanídeo(III). A **Tabela 5** mostra as atribuições das principais freqüências presentes nos espectros dos compostos acima citados. Um espectro típico para compostos LnX_2Cp é mostrado na **Figura 13**.

Tabela 5: Freqüências características observadas no IR para os compostos LnX_2Cp

$SmBr_2Cp$	$TbBr_2Cp$	$SmCl_2Cp$	$TbCl_2Cp$	Atribuição[33]
3107 vw	3098 vw	3096 vw	3090 vw	ν(CH)
2946 w	2958 w	2958 w	2959	ν(CH)
1395 w	1408 w	1404 w	1399	ν(CC)
1095 sh	1096 sh	1094 sh	1099 sh	ν(CC)
1018 w	1010 w	1021 w	1018 w	δ(CH)
892 w	888 w	889 w	890 w	π(CH)
766 w	769 w	769 w	771 w	π(C-H)

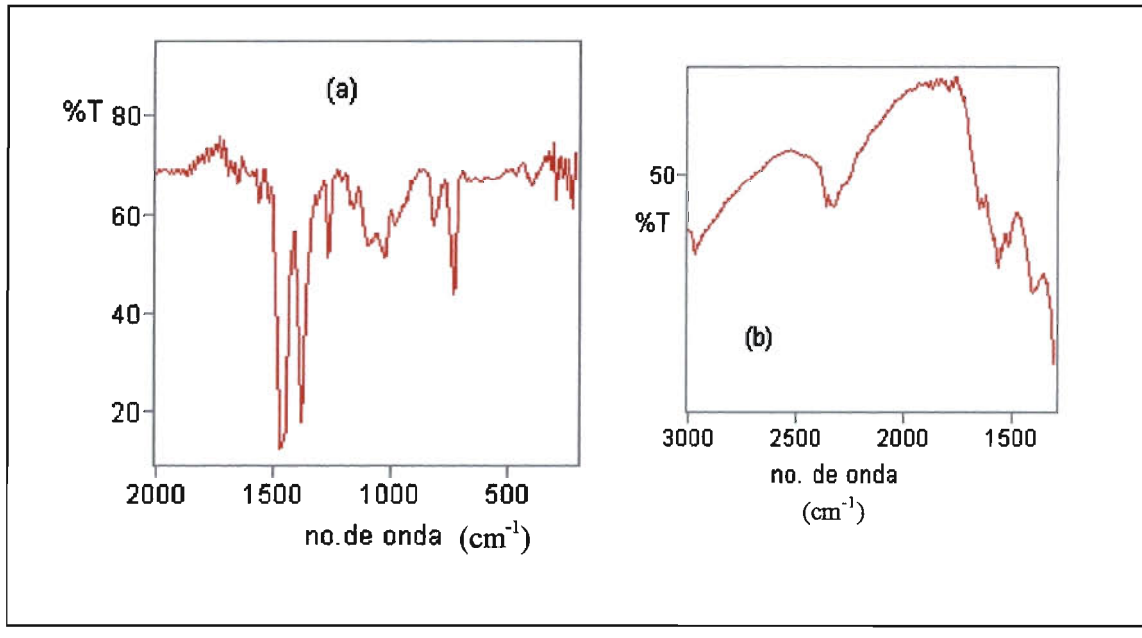


Figura 13: Espectros na região do infravermelho de $TbCl_2Cp$, dispersões em (a) Nujol e em (b) Fluorolube

4.3. Caracterização dos compostos contendo pirazol

4.3.1. Caracterização dos compostos intermediários contendo pirazol

4.3.1.1. Análise Elementar: %C, %H , %N e %Ln

Os compostos intermediários contendo o ligante pirazol podem ser formulados como mostrado na **Tabela 6** de acordo com os resultados da análise elementar.

Tabela 6: Análise elementar dos compostos intermediários contendo o ligante pirazol

composto	%Ln exp	%Ln calc	%C exp	%C calc	%H exp	%H calc	%N exp	%N calc
$TbBr_3(HPz)_3 \cdot 2H_2O$	24,51	24,86	15,75	16,90	2,38	2,50	12,97	13,14
$TbCl_3(HPz) \cdot 4H_2O$	36,55	39,19	8,86	8,89	3,06	3,05	6,45	6,90

4.3.1.2. Termogravimetria

Foi registrada a curva termogravimétrica do composto $TbBr_3(HPz)_3 \cdot 2H_2O$ para confirmar a fórmula proposta e estudar o comportamento térmico do mesmo ao ar. A **Figura 14** mostra a curva termogravimétrica do composto citado (**a**) e do pirazol livre (**b**) e a **Tabela 7** mostra o resultado da termogravimetria, onde o cálculo de massa molar do composto foi feito como no item 4.2.2. Neste cálculo foi considerado como resíduo TbOBr,

A proposição do resíduo como oxibrometo de térbio para este composto, foi feita a partir da observação de que ao se submeter ao aquecimento estático compostos organolantanídeos contendo haletos identificou-se que o resíduo era oxihaleto de lantanídeos (dados apresentados na item 4.4.2) e de que a curva termogravimétrica do pirazol livre (**Figura 14b**) mostra que o mesmo se decompõe a partir de 40°C até cerca de 170° C, sem deixar resíduo.

Tabela 7: Resultado da termogravimetria do composto $TbBr_3(HPz)_3 \cdot 2H_2O$

composto	m inicial (mg)	Δm (mg)	%perda total	resíduo	MMTG (g/mol)	MM calc (g/mol)
$TbBr_3(HPz)_3 \cdot 2H_2O$	3,346	2,016	60,37	TbOBr	641	639

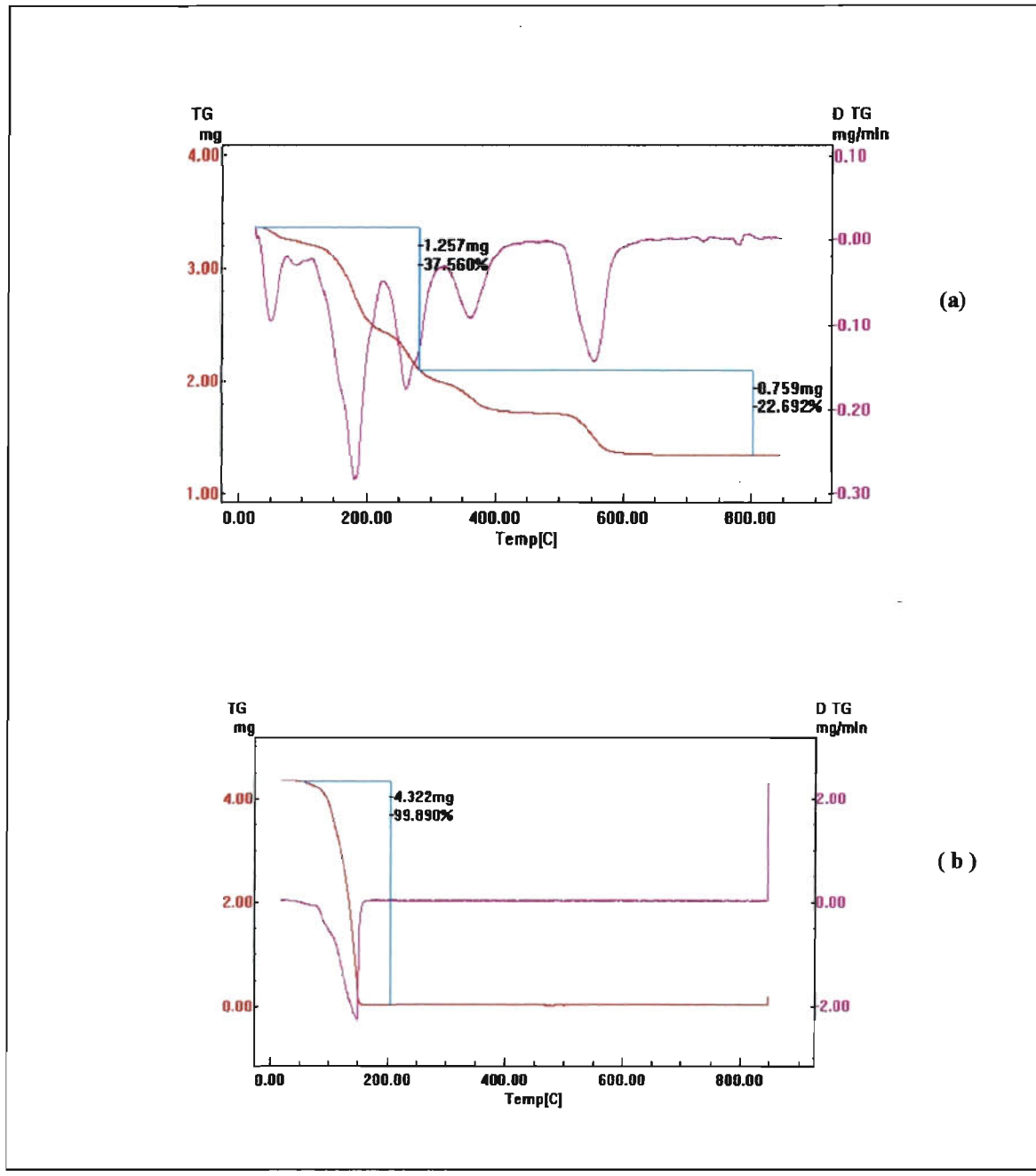


Figura 14: Curvas TG/DTG dos compostos (a) $TbBr_3(HPz)_3 \cdot 2H_2O$ e (b) pirazol

A partir da curva termogravimétrica obtida para o composto e conhecendo-se o comportamento do pirazol, pôde-se identificar as etapas de decomposição do composto como mostrado nos esquemas a seguir (**Figura 15**), que relacionam as etapas de decomposição com os possíveis compostos formados e os valores de perda de massa experimentais e calculados em cada etapa.

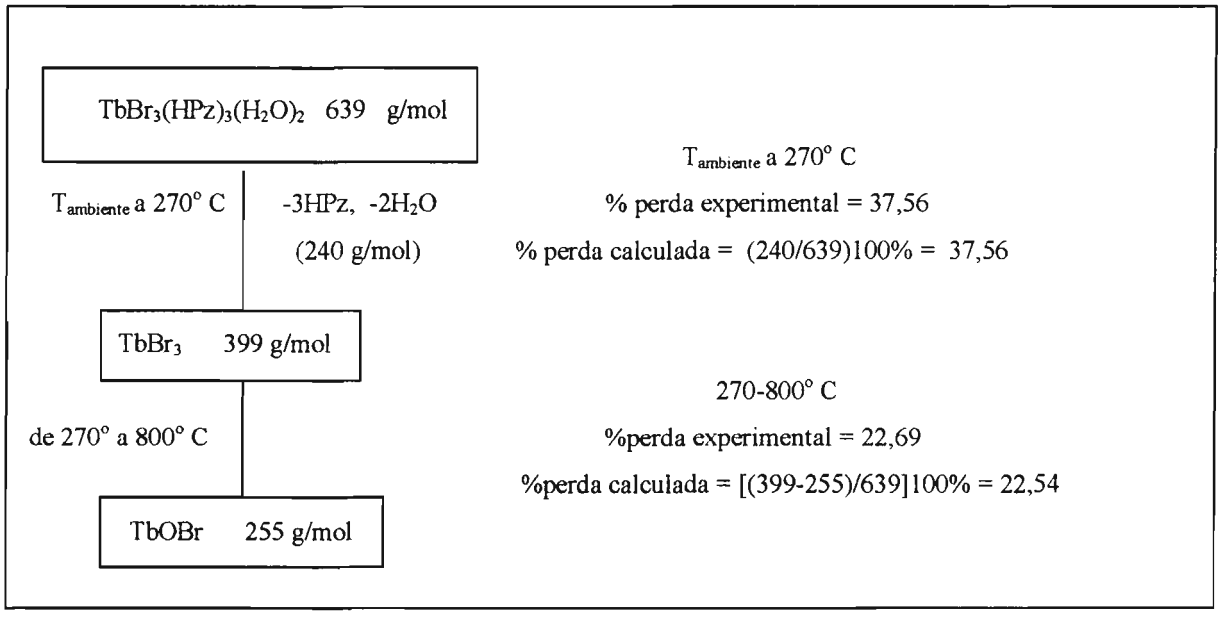


Figura 15: Esquema da decomposição térmica do composto $TbBr_3(HPz)_3 \cdot 2H_2O$

Através da termogravimetria pôde-se concluir que não seria possível desidratar os compostos intermediários contendo pirazol submetendo-os a aquecimento a vácuo uma vez que o ligante pirazol se desprende juntamente com a água.

4.3.1.3. Espectroscopia vibracional na região no Infravermelho

A análise dos espectros na região do infravermelho do composto $TbBr_3(HPz)_3 \cdot 2H_2O$ revelou:

- a presença de bandas atribuídas aos modos vibracionais do ligante pirazol[50,51] em 1566-1542cm^{-1} [$a_2\nu$(anel)] e em 1144cm^{-1} [$a_2\delta$(C-H)];
- a presença de bandas de água[33] em 3365cm^{-1} [ν(O-H)] e em 1629cm^{-1} [δ(O-H)].

Para a síntese dos compostos organolantanídeos, os compostos intermediários contendo pirazol não poderiam ser utilizados, pois foram obtidos hidratados.

Pretendia-se obter esses compostos para depois reagi-los com ciclopentadieneto de sódio, a fim de produzir compostos organolantanídeos contendo o ligante pirazol, esperando-se que os compostos intermediários fossem obtidos anidros com facilidade. Porém, obtiveram-se compostos hidratados e então se optou por uma outra rota de síntese dos compostos organolantanídeos contendo pirazol, através da adição do ligante pirazol aos compostos organolantanídeos, como apresentado no item 3.5.

4.3.2. Compostos organolantanídeos contendo pirazol

Os compostos organolantanídeos contendo o ligante pirazol sintetizados conforme descrito no item 3.5 apresentaram coloração amarela clara e mostraram-se pouco solúveis em acetona e tolueno e praticamente insolúveis em clorofórmio e tetrahidrofurano.

4.3.2.1. Determinações de %Ln, %Br, %Cl

Os resultados das determinações de %Ln, %Br ou %Cl permitiram formular os compostos organolantanídeos contendo o ligante pirazol como apresentado na **Tabela 8**.

Tabela 8: Determinação da %Ln dos compostos LnX_2CpHPz, X = Cl^-, Br^-, Ln = Sm e Tb

composto	%Ln exp	%Ln calc.	%X exp	%X calc
$SmBr_2Cp(HPz)_2$	29,83	29,39	31,70	31,24
$TbBr_2CpHPz$	35,98	35,16	35,89	35,36
$SmCl_2CpHPz$	43,06	42,42	19,79	20,00
$TbCl_2CpHPz$	44,43	43,78	19,25	19,53

4.3.2.2. Termogravimetria

As curvas termogravimétricas dos compostos organolantanídeos contendo o ligante pirazol apresentaram aspecto semelhante, com perda de massa de temperatura ambiente até cerca de 650° C, formando oxihaletos de lantanídeos, com base nos dados obtidos através dos aquecimentos estáticos dos compostos organolantanídeos, e da decomposição do pirazol que não deixa resíduo, como apresentado no item 4.3.2.1

A cerca de 800° C, um outro evento de decomposição começa a ocorrer, tratando-se provavelmente da formação de óxidos de lantanídeos. Uma curva típica obtida é apresentada na **Figura 16**.

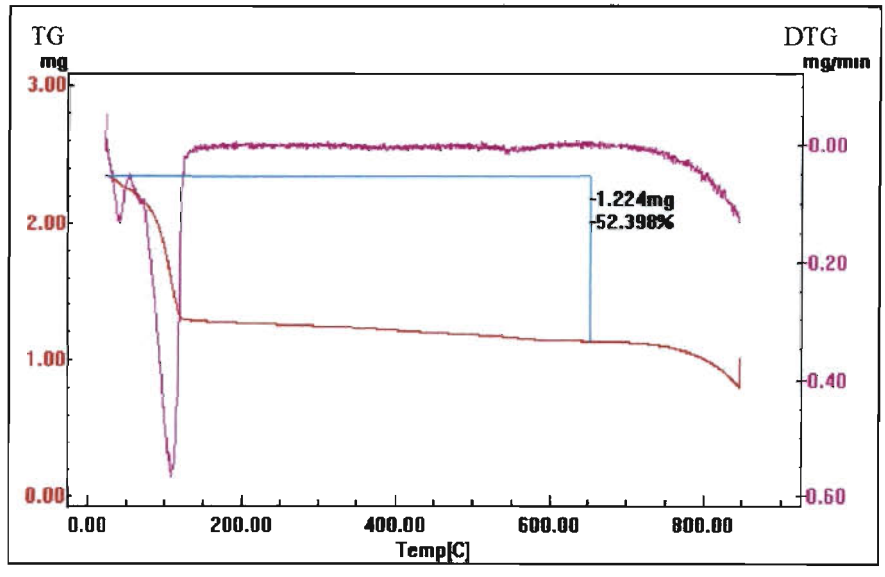


Figura 16: Curvas TG/DTG do composto $SmBr_2Cp(HPz)_2$

As massas molares dos compostos foram calculadas como no item 4.2.2. e os resultados são apresentados na **Tabela 9**. Os valores obtidos estão de acordo com as fórmulas propostas pela determinação da %Ln.

No mesmo intervalo de temperatura em que ocorre a decomposição do pirazol livre, de 40°C até cerca de 170°C (item 4.3.1.2), a perda de massa observada nos compostos organolantanídeos é maior do que a perda de massa referente à perda de ligante (HPz). Como visto no item 4.2.2, os compostos organolantanídeos são sensíveis ao ar, perdendo massa a partir da temperatura ambiente, portanto, não é possível definir etapas de decomposição nem fazer os cálculos correspondentes.

Tabela 9: Resultados da termogravimetria dos compostos $LnX_2Cp(HPz)_y$, X = Cl^-, Br^-, Ln = Sm, Tb

composto	$m_{inicial}$ (mg)	%perda $_{exp}$	Δm_{exp} (mg)	resíduo	MM_{TG} (g/mol)	MM_{calc} (g/mol)
$SmBr_2Cp(HPz)_2$	2,336	52,40	-1,224	SmOBr	518	512
$TbBr_2Cp(HPz)_2 \cdot {}^7/_2\phi CH_3$*	4,293	69,51	-2,984	TbOBr	836	843
$TbBr_2CpHPz$**	3,376	52,33	-1,767	TbOBr	535	541
$SmCl_2Cp(HPz)_2 \cdot 2\phi CH_3)$*	2,351	67,76	-1,593	SmOCl	626	607
$SmCl_2CpHpz$**	2,494	41,33	-1,031	SmOCl	344	354
$TbCl_2Cp(HPz)_2 \cdot 2\phi CH_3$*	1,881	66,34	-1,248	TbOCl	625	615
$TbCl_2CpHPz$**	2,638	42,99	-1,134	TbOCl	369	363

*analisado após 1° tratamento sob vácuo por 8h, **analisado após mais 8 h sob vácuo (a T amb)

Observa-se na Tabela 9, que todos os compostos foram inicialmente obtidos contendo dois ligantes pirazol, após submetidos ao vácuo, à temperatura ambiente por 8 h. Os compostos contendo o ânion cloreto e o composto $TbBr_2Cp(HPz)_2 \cdot {}^7/_2\phi CH_3$, no entanto, ainda apresentaram moléculas de tolueno. A tentativa de retirar essas moléculas do solvente, submetendo os compostos ao vácuo por mais 8 h, causou também a remoção de uma molécula de pirazol de cada composto.

4.3.2.3. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho dos compostos finais contendo pirazol apresentaram bandas características do ligante (HPz) e também do grupo ciclopentadienil. Os espectros dos compostos foram semelhantes. Um espectro típico obtido para os compostos organometálicos e o espectro do pirazol são mostrados na **Figura 17**.

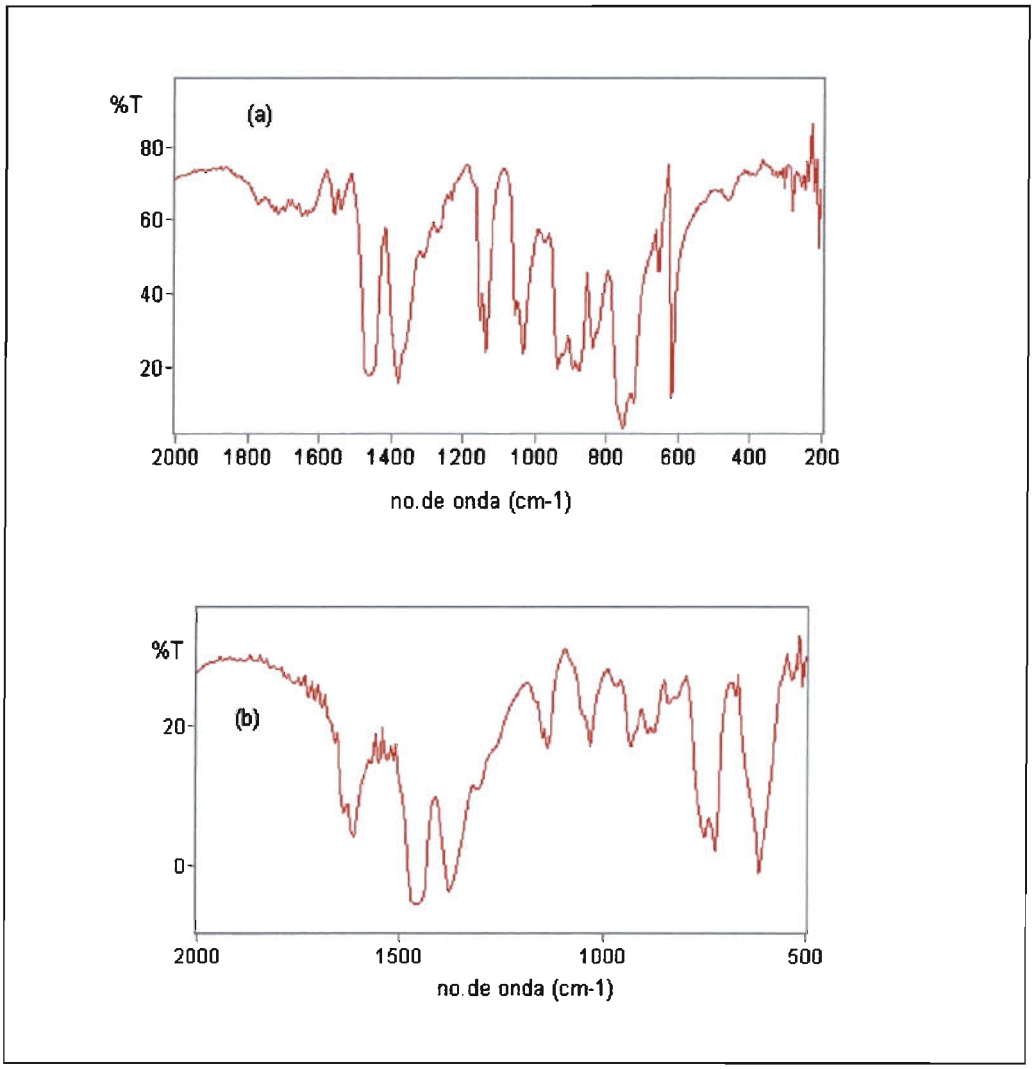


Figura 17: Espectros na região do infravermelho (dispersão em Nujol): (a) do pirazol e (b) do composto $SmBr_2Cp(HPz)_2$

A atribuição das bandas relativas ao grupo ciclopentadienil foi feita segundo Nakamoto[33] e, novamente indica uma ligação σ-centrada entre o grupo Cp e os íons lantanídeos. As atribuições das bandas relativas ao ligante pirazol foram feitas segundo os trabalhos de Orza e colaboradores[50] e Katristzky e Lagowski[51]. Estas atribuições estão apresentadas na **Tabela 10**.

Tabela 10: Freqüências características observadas no infravermelho para os compostos $SmBr_2Cp(HPz)_2$ $TbBr_2CpHPz$ e $LnCl_2CpHPz$, Ln = Sm e Tb

Sm, Br	Tb, Br	Sm, Cl	Tb, Cl	pirazol	atribuição
1637m	1647 w	1645 w	1643 w	1640 w	a_1 γ(C-H) HPz
1551 w	1551 w	1552 w	1553 w	1552 w	a_1 ν(anel)HPz
1079 w	1082 w	1078 w	1076 w	-	ν(CC)Cp
1033 m	1035 w	1030 w	1031 m	1032 s	a_1 δ(CH)HPz + δ(CH)Cp
970 w	969 w	969 w	969 w	974 w	a_1 ν(ring)HPz
919 sh	912 w	915 sh	918 sh	921 s	a_1 δ(ring)HPz
891 m	888 w	891 m	891 m	880 s	a_2 γ(C-H)HPz + π(CH)Cp
824 w	821 w	822 w	819 w	823 sh	a_2 γ(C-H)HPz
771 sh	767 sh	770 sh	769 sh	-	π (CH)Cp
752 s	753 m	751 s	751 s	750 s	a_2 γ(C-H)HPz
654 w	654 w	652 w	650 w	649 m	a_2 τ(ring)HPz
613 vs	620 s	614 m	617 vs	614 vs	a_2 τ(ring)HPz

4.3.3. Compostos organolantanídeos contendo trifenilfosfina

Pelo procedimento descrito no item 3.6, foram obtidos os compostos organolantanídeos contendo o ligante trifenilfosfina. Estes compostos se apresentaram como sólidos amarelo-claros e se mostraram pouco solúveis em acetona, tolueno e praticamente insolúveis em clorofórmio e tetrahidrofurano.

4.3.3.1. Determinação da %Ln, %Cl^-, %Br^-

Os resultados da titulação complexométrica com EDTA dos compostos organolantanídeos contendo trifenilfosfina permitiram que os mesmos fossem formulados como apresentado na **Tabela 11**.

Tabela 11: Determinação da %Ln dos compostos LnX_2CpPPh_3, X = Cl^-, Br^-, Ln = Sm e Tb

composto	%Ln exp	%Ln calc	%X exp	%X calc
$SmBr_2CpPPh_3$	22,97	23,58	25,32	25,06
$TbBr_2CpPPh_3$	24,17	24,59	24,47	24,74
$SmCl_2CpPPh_3$	26,82	27,41	12,78	12,91
$TbCl_2CpPPh_3$	29,15	28,53	11,59	12,73

4.3.3.2. Termogravimetria

Os compostos organolantanídeos contendo trifenilfosfina apresentaram curvas TG/DTG semelhantes com perda de massa da temperatura ambiente até cerca de 800°C. Uma curva típica obtida é apresentada na **Figura 18a**. A termogravimetria da trifenilfosfina livre revelou que a mesma se decompõe de 150° C a 300° C sem deixar resíduo (curva apresentada na **Figura 18b**).

As massas molares dos compostos foram calculadas como no item 4.2.2, considerando como resíduos oxihaletos de lantanídeos com base nos dados obtidos pelo aquecimento estáticos dos compostos organolantanídeos (item 4.2.2) e pela curva termogravimétrica da trifenilfosfina livre onde se observa a ausência de resíduo decorrente da decomposição deste ligante (**Figura 18b**).

Os resultados de massa molar obtida estão apresentados na **Tabela 12**. As fórmulas propostas estão de acordo com as fórmulas propostas pela análise da %Ln (**Tabela 11**).

No mesmo intervalo de temperatura em que ocorre a decomposição da trifenilfosfina livre (150 - 300° C), a perda de massa dos compostos é maior do que a correspondente perda de um ligante trifenilfosfina. Como visto anteriormente (item 4.2.2), os compostos organolantanídeos são sensíveis ao ar e perdem massa a partir da temperatura ambiente e, portanto, não é possível calcular perdas de massa por etapas de decomposição.

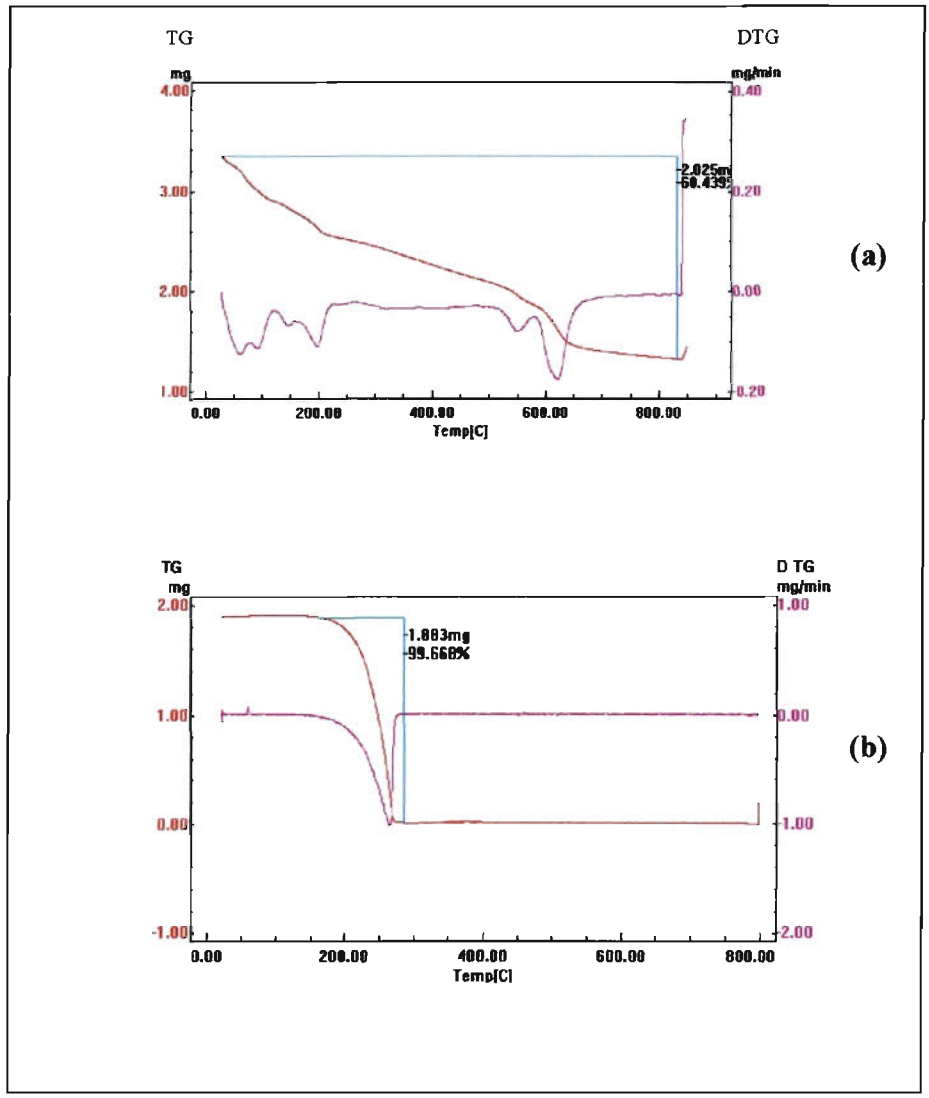


Figura 18: Curvas TG/DTG do composto $TbBr_2CpPPh_3$ (a) e da trifenilfosfina (b)

Tabela 12: Resultados da termogravimetria dos compostos LnX_2CpPPh_3, Ln=Sm, Tb, X=Cl^-, Br^-

composto	$m_{inicial}$ (mg)	$\%perda_{exp}$	Δm_{exp} (mg)	resíduo	MM_{TG} (g/mol)	MM_{calc} (g/mol)
$SmBr_2CpPPh_3$	2,418	60,73	1,468	SmOBr	627	638
$TbBr_2CpPPh_3$	3,351	60,44	2,025	TbOBr	644	646
$SmCl_2CpPPh_3$	4,541	61,83	2,808	SmOCl	529	549
$TbCl_2CpPPh_3$	1,721	63,16	1,087	TbOCl	571	557

4.3.3.3. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

Os espectros na região do infravermelho obtidos para os compostos organolantanídeos contendo o ligante trifenilfosfina foram muito semelhantes. A **Figura 19** apresenta um espectro típico para estes compostos.

Os espectros na região do infravermelho dos compostos LnX_2CpPPh_3, X = Cl^- ou Br^-, apresentaram bandas que puderam ser atribuídas a modos vibracionais dos grupos ciclopentadienil e trifenilfosfina, de acordo com trabalhos apresentados na literatura.

A **Tabela 13** apresenta a atribuição das principais bandas observadas. A atribuição das bandas relativas ao grupo ciclopentadienil, feita segundo Nakamoto[33], indicou ligação σ-centrada de alto caráter iônico entre o grupo Cp e os íons metálicos, o que já havia sido observado para os outros compostos organolantanídeos estudados.

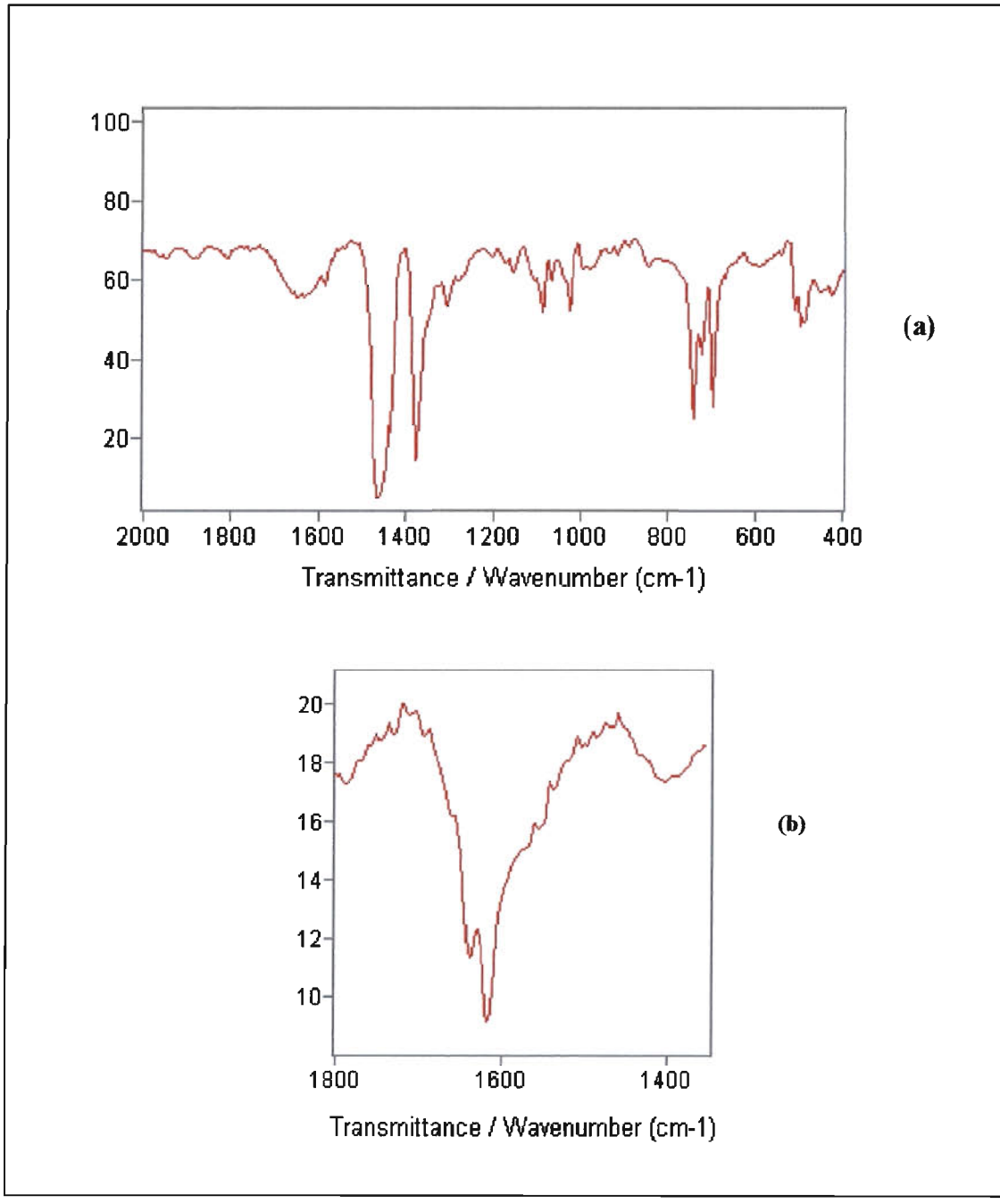


Figura 19: Espectro na região do infravermelho do composto $SmBr_2CpPPh_3$ [dispersão em (a) Nujol e em (b) Fluorolube]

Tabela 13: Freqüências características observadas no infravermelho para os compostos LnX_2CpPPh_3, Ln = Sm e Tb, A = Cl^-, Br^-, e para a trifenilfosfina

Sm, Br	Tb, Br	Sm, Cl	Tb, Cl	PPh_3	Atribuição
1575 w	1571 w	1579 w	1559 w	1585 w	*k* ν(CC)(a_1)PPh_3
-	1459 w	1468 w	1445 w	1464 w	*n* ν(CC)(a_1)PPh_3 + ν(CC)Cp
1306 m	1303 m	1303 m	1303 w	1307 m	ω + *i* (b2)PPh_3
1259 m	1260 sh	1262 sh	1261 sh	1281 sh	*e* β(C-H)(b2) PPh_3
1167 sh	1168 sh	1168 sh	1165 sh	1170 w	*a* β(C-H)(a1) PPh_3
1155 w	1153 w	1155 w	1155 w	1158 w	*b* β(C-H)(b2) PPh_3
1086 w	1085 w	1086 w	1090 w	1091 w	q X-sens (a1) + ν(CC)Cp
1027 w	1026 w	1025 w	1026 w	1028 w	*b* β(C-H)(a1) PPh_3 + δ(CH)Cp
969 w	968 w	971 w	972 w	971 w	*h* (C-H)(a2)PPh_3
893 w	891 w	891 w	889 w	-	π(CH)Cp
772 sh	767 sh	769 sh	767 sh	-	π(C-H)Cp
739 s	739 s	738 s	738 m	742 vs	*f* γ(C-H)(b1)PPh_3
694 s	693 s	694 m	694 m	695 vs	νPh(C-C)(b2)PPh_3
505-497 w	503-497 w	510-498 w	502-498 w	501-491 m	*y* X-sens.(a1)PPh_3
449-432 w	445-433 w	448-435 w	442-427 w	432 w	*t* X-sens.(a1)PPh_3

Uma discussão resumida da atribuição das bandas características do ligante trifenilfosfina, feita segundo os trabalhos de Whiffen[52], Jensen e Nielsen[53], Deacon et al[54] e Gatti et al.[45], é apresentada a seguir (modos de vibração apresentados na **Figura 20**):

- as vibrações do anel aromático do grupo fenil correspondem a três bandas características na região de 1600-1400 cm^{-1}: a banda que aparece em 1580 cm^{-1} pode ser atribuída aos modos de vibração **k** e **l**; as bandas que aparecem nas regiões de 1480 e 1440 cm^{-1} podem ser atribuídas aos modos **m** e **n**, respectivamente.

- segundo Deacon, também aparecem bandas fracas em 1177 cm^{-1}, 1155 cm^{-1} e 1023 cm^{-1}, que são atribuídas à deformação C-H no plano [β(C-H)], correspondentes aos modos de vibração **a, b** e **c**.

- a região compreendida entre 1125 e 1050 cm^{-1}, aparece uma banda forte, muito sensível a mudanças de massa e eletronegatividade do substituinte do anel, atribuída como sendo um modo X-sensitivo, modo **q**.

- a trifenilfosfina apresenta um grande número de bandas na região de 1030 a 720 cm^{-1}: 1028; 997-993; 985; 970; 914-905; 754-746-741 cm^{-1}, atribuídas aos modos **b, p, j, h, i, f**, respectivamente.

- os espectros de outros compostos contendo trifenilfosfina apresentam uma banda na região de 722 cm^{-1}, atribuída como uma vibração X-sensitiva, ao modo **r**.

- a banda atribuída a deformação do anel fora do plano Ph(C-C), modo **v** de vibração, aparece em 693 cm^{-1}; aparecem também no espectro duas bandas em 500 e 449 cm^{-1}, a primeira atribuída ao modo **y** de vibração, relacionada com a deformação C-X fora do plano e a segunda atribuída ao modo **t** de vibração.

- as vibrações **q, r** e **t** são as que envolvem as maiores variações no comprimento da ligação C-P e portanto, são as que apresentam maiores mudanças quando a trifenilfosfina apresenta-se coordenada a íons metálicos.

Algumas das bandas discutidas acima foram observadas nos espectros dos compostos. Como apresentado na **Tabela 13**, algumas dessas bandas foram coincidentes com bandas atribuídas a modos vibracionais do grupo ciclopentadienil.

Comparando-se a atribuição das bandas no espectro da trifenilfosfina livre e dos compostos organometálicos, observou-se que somente a banda atribuída ao modo t de

vibração sofreu deslocamento para região de maior freqüência, indicando uma provável coordenação da trifenilfosfina aos íons metálicos, comportamento semelhante observado por Gatti et al[45].

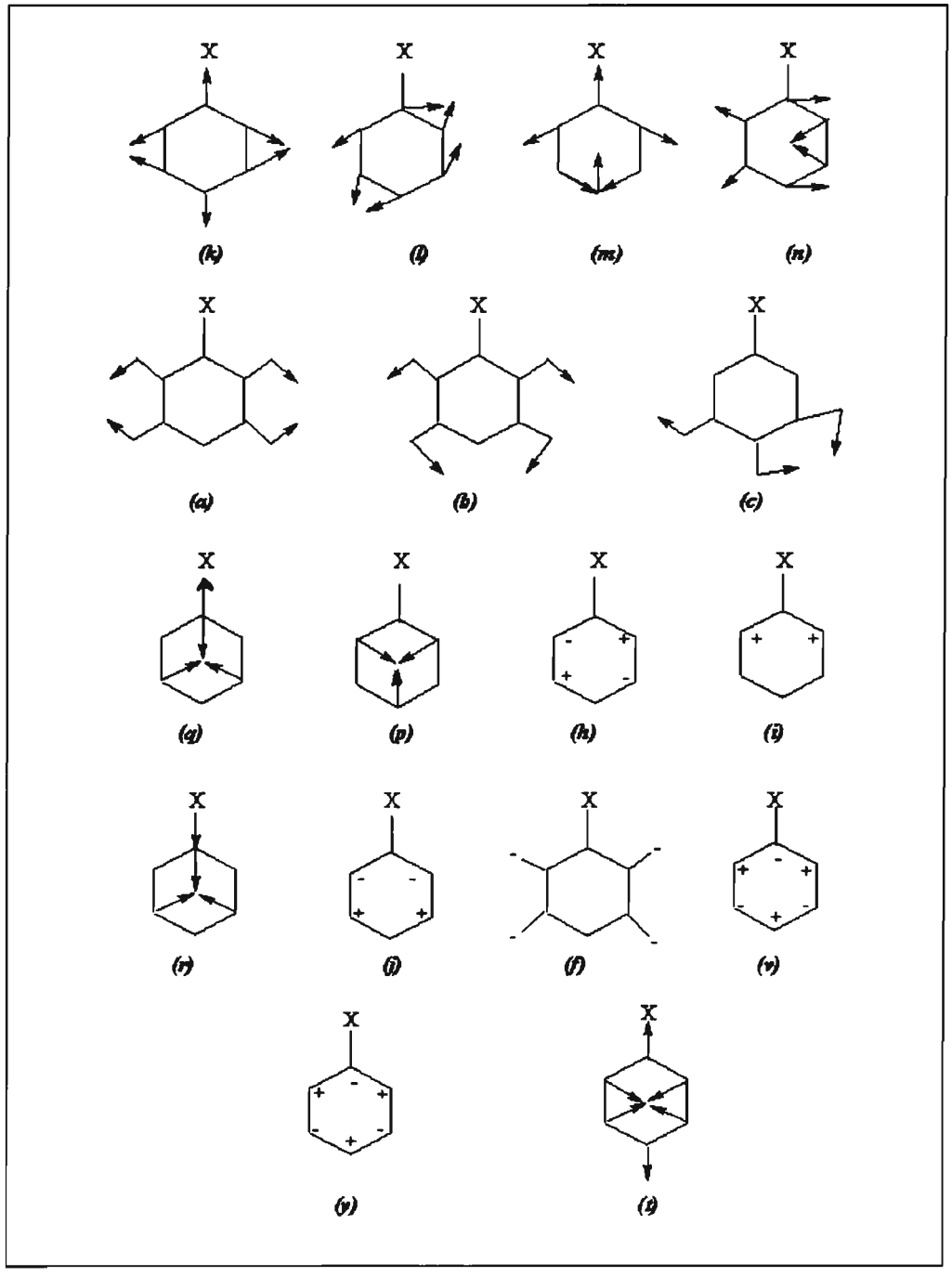


Figura 20: Modos vibracionais do halo-benzeno

4.4. RMN de ^1H

Os espectros de RMN de ^1H de compostos contendo lantanídeos são muitas vezes difíceis de serem analisados devido aos alargamentos de sinais em razão do paramagnetismo dos íons lantanídeos e, muitas vezes à presença de deslocamentos químicos não usuais[55]. Os espectros de RMN obtidos apresentaram sinais pouco intensos, provavelmente devido à baixa solubilidade dos compostos estudados nos solventes disponíveis.

Os valores de deslocamentos químicos, atribuídos aos prótons do grupo Cp, obtidos nos espectros dos compostos organolantanídeos contendo os ânions Cp e Cl^- ou Br^- foram (em ppm): $SmCl_2Cp$ (7,0, s), $TbCl_2Cp$ (7,0, s), $SmBr_2Cp$ (7,0, s) e $TbBr_2Cp$, (10,4, s, largo). Observou-se apenas um sinal para os prótons do grupo ciclopentadienil, indicando que os mesmos são equivalentes, o que está de acordo com tipo de ligação apresentada por esses compostos, sugerida pela análise dos espectros na região do infravermelho, ligação σ-centrada de elevado caráter iônico.

Observou-se, no espectro do composto $TbBr_2Cp$, que o pico referente aos prótons do grupo ciclopentadienil apresentava-se deslocado para uma região de campo mais baixo do que nos outros compostos. O espectro deste composto é apresentado na **Figura 21.**

Este mesmo comportamento tem sido observado, por outros autores[56], para compostos de lantanídeos (III), como no caso do composto de Sm contendo o ânion ciclopentadienil substituído por quatro grupos isopropil, onde o δ_H CpH aparece como um singleto largo em 10,7ppm, e tem sido atribuído ao paramagnetismo do íon Sm(III).

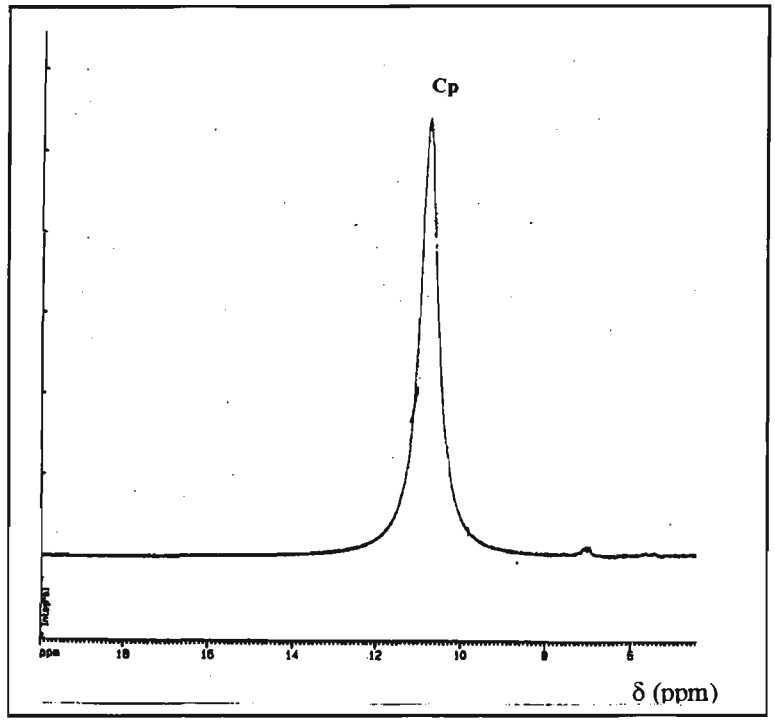


Figura 21: Espectro de RMN de ^1H do composto $TbBr_2Cp$

No caso dos compostos organolantanídeos contendo ligante pirazol, $LnX_2Cp(HPz)_y$, Ln = Sm e Tb, X = Cl^- ou Br^- e y = 1 ou 2, os espectros RMN de ^1H, indicaram a presença de picos que podem ser atribuídos ao grupo Cp, δ_H Cp [7,0 ppm, s, b] e ao ligante pirazol, δ_H HPz [7,6 e 6,3 ppm, s]. Um espectro típico destes compostos e o do pirazol livre está apresentado na **Figura 22**

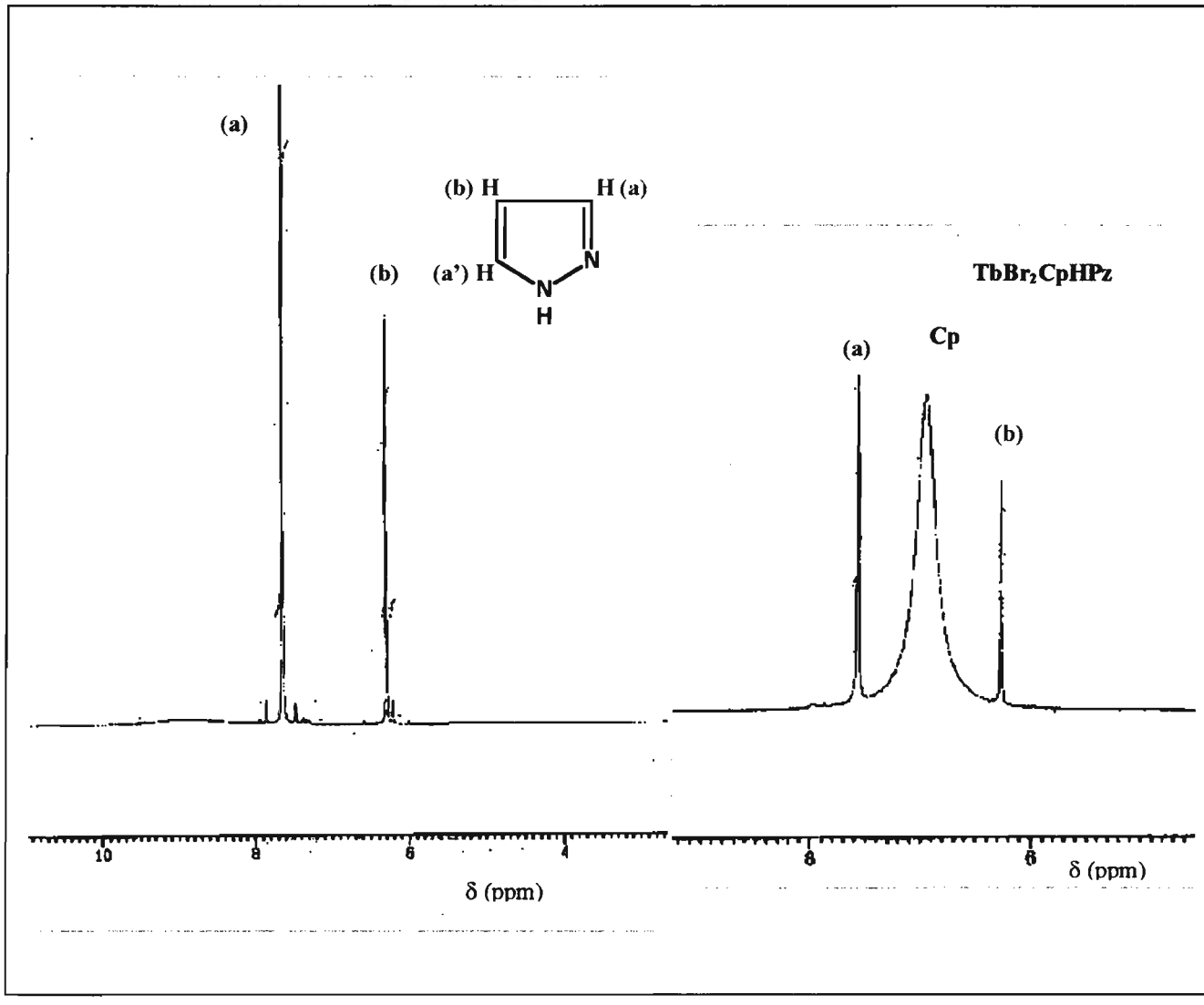


Figura 22: Espectros RMN de ^1H do Hpz e de $TbBr_2CpHPz$

Com relação aos compostos organolantanídeos contendo o ligante trifenilfosfina, LnX_2CpPPh_3, Ln = Sm e Tb e X = Cl^- ou Br^- observamos a presença de picos atribuídos ao ligante PPh_3, δ_H PPh3 [7,4 e 7,3 ppm, m] e a presença de um singleto largo a campo mais baixo, 16,4 ppm, que foi atribuído aos prótons do grupo Cp (**Figura 23**).

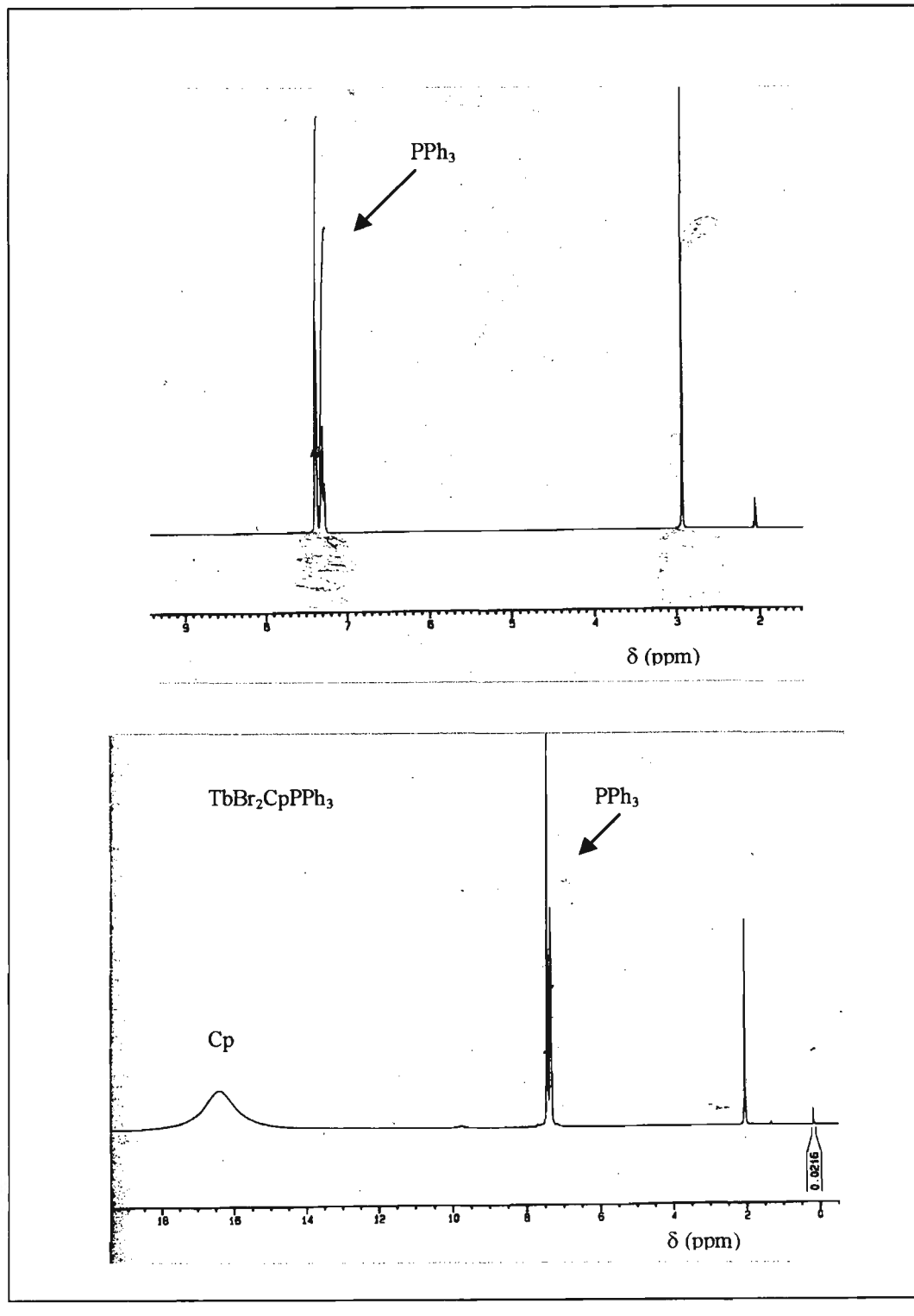


Figura 23: Espectros RMN de 1H da PPh_3 e de $TbBr_2CpPPh_3$

O comportamento aqui observado para o singleto atribuído ao grupo Cp é semelhante ao encontrado no espectro do composto $TbBr_2Cp$ apresentado na Figura 21 e segue o comportamento apresentado por outros compostos de íons lantanídeos (III)[56], como discutido acima.

Os compostos organolantanídeos $LnX_2Cp(L)_y$, Ln = Sm, Tb, X = Cl^- ou Br^-, L = HPz ou PPh_3 e y = 1 ou 2, sintetizados e caracterizados foram testados como catalisadores na polimerização do etileno.

4.5. Ensaios catalíticos na polimerização do etileno

Primeiro foi feito um estudo da atividade catalítica com alguns dos compostos organolantanídeos sintetizados, na polimerização do etileno, variando-se o co-catalisador (TMA = trimetilalumínio, TEA = trietilalumínio e MAO = polimetilaluminoxano), a relação Al/Ln (quando se utilizou o MAO) e a temperatura (50°C, 70°C e 90°C), cujos resultados estão apresentados na **Tabela 14.**

Tabela 14: Ensaios preliminares da polimerização do etileno

Sistema catalítico	relação molar Al/Ln	T (° C)	Tempo de reação (h)	atividade (kgPE/molLn.h.bar)
$SmBr_2Cp/TMA$	450	50	1,5	-
$SmBr_2CpPPh_3/TMA$	450	50	1,5	-
$SmBr_2CpPPh_3/TMA/AlCl_3$	15	70	1,5	-
$SmBr_2Cp/TMA$	40	70	1,5	-
$SmBr_2Cp/TEA$	40	70	1,5	-
$TbCl_2Cp/MAO$	695	70	2,0	1,8
$SmBr_2Cp/MAO$	685	70	2,0	2,2
$SmBr_2Cp/MAO$	2000	70	2,0	4,2
$SmBr_2Cp/MAO$	2000	90	2,0	-

Considerando os compostos organolantanídeos utilizados para a polimerização do etileno (**Tabela 14**), observou-se que estes compostos associados aos co-catalisadores TMA e TEA, em diferentes relação Al/Ln e temperatura, não levaram a formação de polímero. Utilizando-se como co-catalisador o MAO e temperatura de 70°C observou-se que um aumento na relação Al/Ln levou a um aumento da atividade catalítica

A partir destes resultados e considerando que a maioria dos trabalhos que estuda 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.

Os resultados da polimerização do etileno obtidos utilizando-se a relação AL/Ln igual a 2000, temperatura de 70°C e pressão de etileno de 3,0bar indicaram que para os compostos LnX_2Cp, LnX_2CpHPz, LnX_2CpPPh_3, Ln = Sm, Tb e X = Cl^- ou Br^-, obteve-se uma atividade catalítica da ordem de 4,0 $gPEmmolLn^{-1}.h^{-1}.bar^{-1}$, independente do íon lantanídeo e/ou do haleto utilizado e/ou do ligante (HPz ou PPh_3). Por este resultado pode-se inferir que provavelmente, o ambiente ao redor do íon lantanídeo(III) é semelhante em todos estes compostos, indicando que possivelmente a presença dos ligantes não promoveu um impedimento estérico que poderia afetar o desempenho catalítico.

Levando em consideração trabalhos envolvendo diferentes sistemas catalíticos de compostos organometálicos de metais de transição e de lantanídeos (**Tabela 15**) e comparando com os resultados obtidos no presente trabalho temos que os compostos organolantanídeos contendo ou não os ligantes pirazol ou trifenilfosfina apresentaram uma atividade catalítica comparável a compostos organometálicos contendo lantanídeos ou metais de transição que são os mais tradicionalmente utilizados na polimerização do etileno.

Tabela 15: Atividades catalíticas em alguns sistemas organometálicos

Catalisador	Atividade catalítica ($gPE\ mmol\ M^{-1}\ h^{-1}\ bar^{-1}$)	Referência
$LnA_2Cp(PzA)_2$, Ln = Nd, Sm, Eu e Tb, A = Cl^- $CH_3SO_3^-$	4,0-6,4	Miotti[30]
$LnBr_2CpPzA$, Ln = Nd e Sm	4,3-4,6	Lavini[31]
$(CH_3)_2Al[t\text{-}BuCN_2(iPr)_4]$	2,0-3,0	Coles e Jordan[57]
$RhCl_3(S_3\text{-etano-}9)$	6,7	Timonen *et al*[58]
$[LuH(C_5Me_5)_2]_2$; $[NdH(C_5Me_5)_2]_2$	2,6; 6,5	Jeske *et al*[26]

4.6. Caracterização do polietileno

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

4. 6.1. Espectro na região do infravermelho

Para os polímeros obtidos, a análise dos espectros na região do infravermelho dos respectivos filmes permite identificar bandas características de polietileno, que concordam com os dados de Aggarwal e Sweeting[59]. A **Tabela 16** apresenta as atribuições de freqüências 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 24**.

Tabela 16: Principais bandas características de polietileno na região do infravermelho

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

* bandas puramente cristalinas

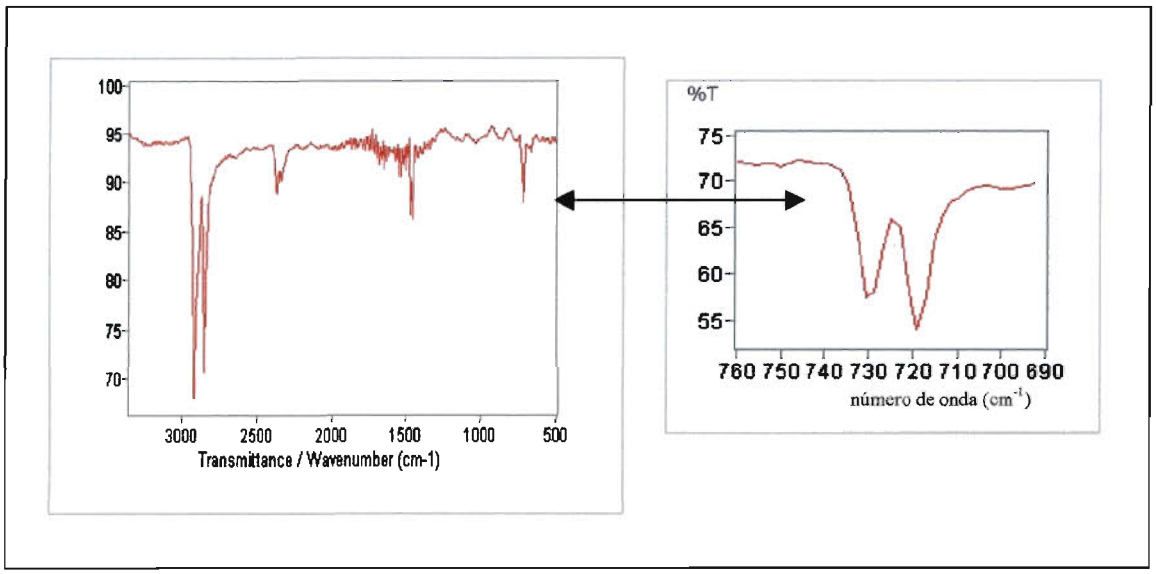


Figura 24: Espectro do polímero obtido na região do infravermelho

4.6.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Pelo DSC dos polímeros obtidos, exemplo típico apresentado na **Figura 25**, pode-se determinar a temperatura de fusão, o $\Delta H_{fusão}$ (exp.) e o grau de cristalinidade, segundo procedimento descrito no item 3.9.2.

- Temperatura de fusão = 125°C
- $\Delta H_{fusão}$ (exp.) = 112 J/g
- $w_{c,h}$ = 39%

O grau de cristalinidade obtido indica que este polímero apresenta baixa cristalinidade e este resultado pode ser observado, também no espectro na região do infravermelho.

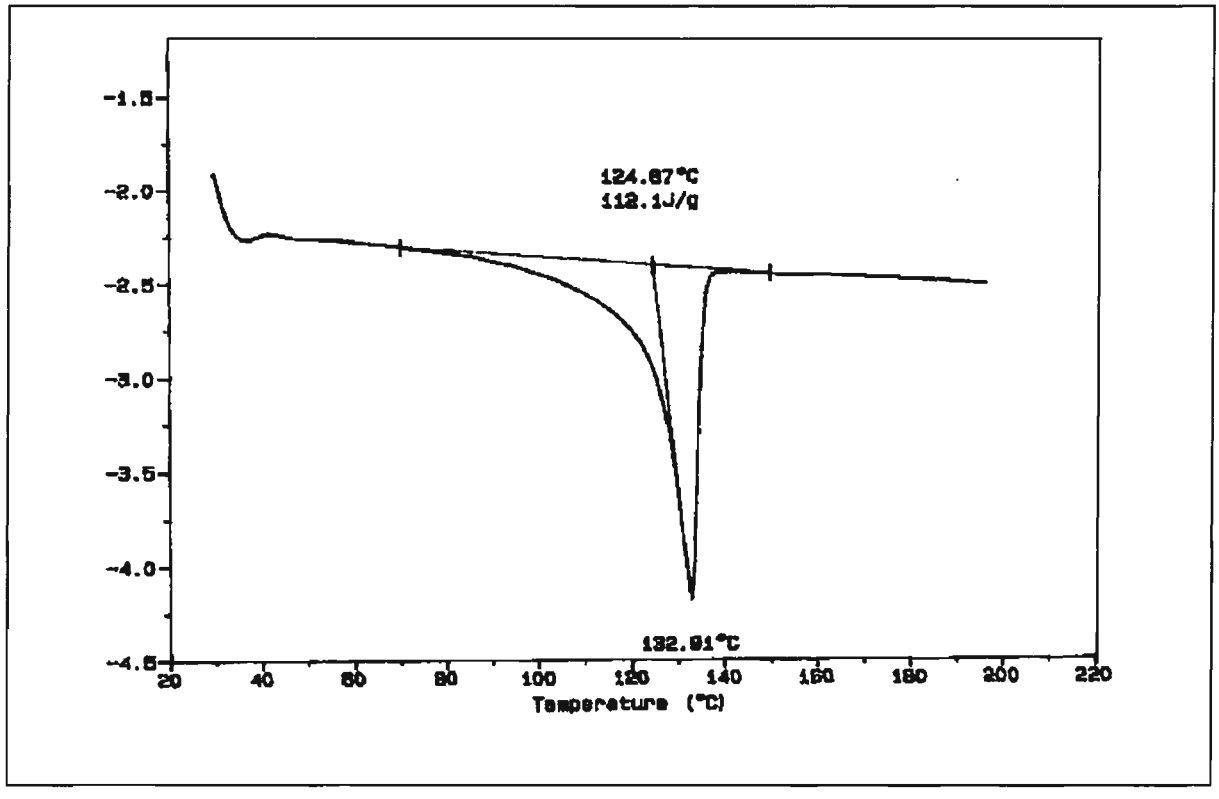
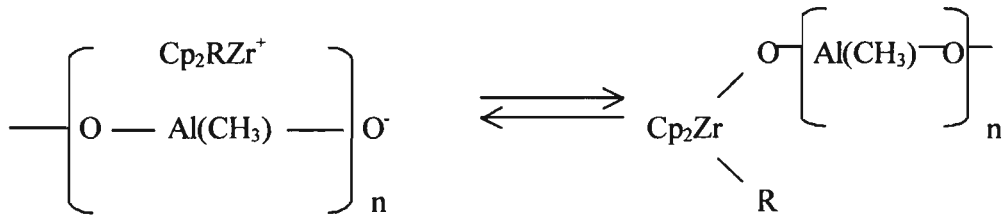


Figura 25 : Curva DSC do polietileno

4. 6. 3. Proposta de mecanismo da polimerização do etileno

O papel das espécies ativas na polimerização de olefinas como catalisadores do tipo Ziegler – Natta foi estudado por Kaminsky et alii[60] que apresentaram um mecanismo detalhado 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:



Os sistemas catalíticos metaloceno/MAO são formados por um composto metalocênico de metal de transição (Zr, Ti, Hf) e por um alquilaluminoxano (por exemplo, MAO), que funciona como co-catalisador.

O catalisador utilizado neste trabalho para a polimerização do etileno, foi constituído basicamente por um composto organolantanídeo, constituído por um metal da série dos lantanídeos, Sm ou Tb, contendo os ânions ciclopentadienil, cloreto ou brometo e o ligante pirazol ou trifenilfosfina, com fórmula geral $LnX_2Cp(L)_y$, X = Cl^- ou Br^-, L = HPz ou PPh_3 e y = 1 ou 2 e por um alquilaluminoxano, que funciona como co-catalisador do organolantanídeo, neste trabalho utilizou-se o MAO (polimetilaluminoxano).

Com base em trabalhos da literatura[60-64] 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 (X) presentes no catalisador $LnX_2Cp(L)_y$, X = Cl^- ou Br^-, por um grupo CH_3 do co-catalisador (MAO). A seguir ocorre a substituição do segundo ânion (X) por outro grupo CH_3, o que leva a formação da espécie cataliticamente ativa, etapas apresentadas na **Figura 26**.

A propagação da polimerização do etileno, se inicia com a inserção do etileno na espécie catiônica $[LnCp(L)_yCH_3]^+$, formando um intermediário de 4 centros, que sofre um rearranjo levando à formação de uma vacância para a inserção de outra molécula de etileno e está apresentada na **Figura 27**.

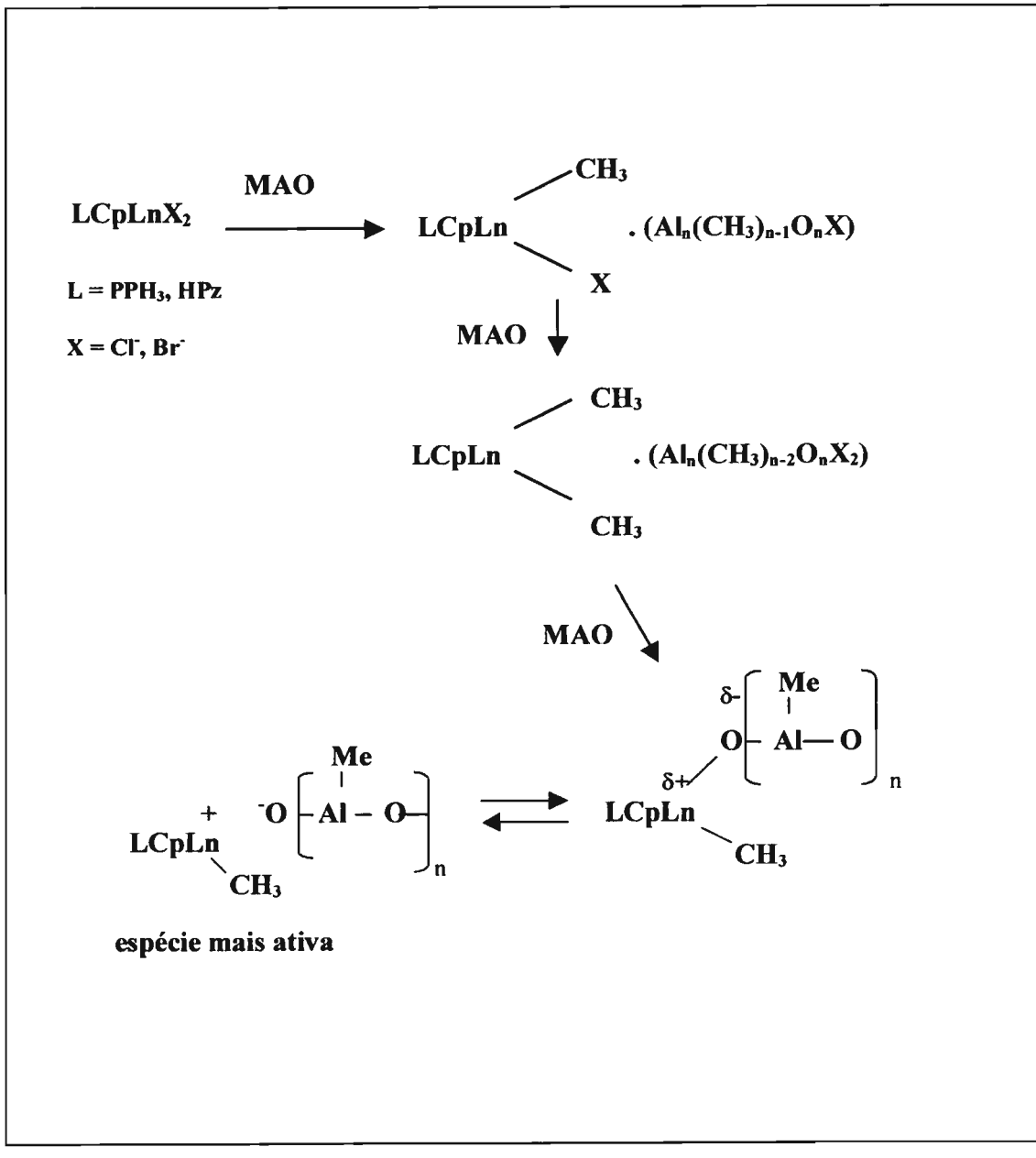


Figura 26: Formação do sítio ativo

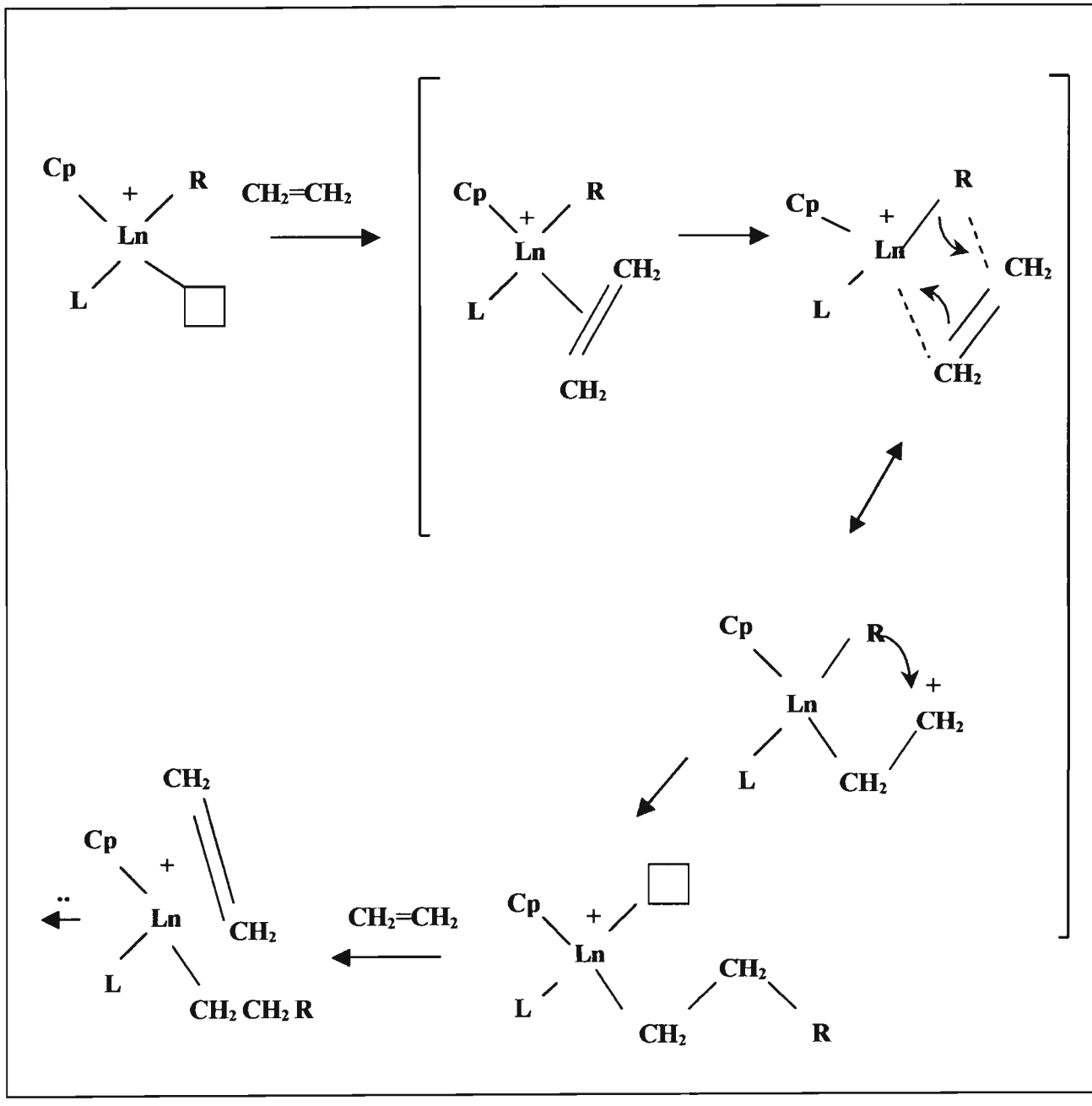


Figura 27: Propagação da polimerização do etileno

Capítulo 5

Conclusões

5. Conclusões

A rota de síntese proposta neste trabalho para a obtenção dos compostos organolantanídeos contendo ligantes P- e N - doadores seguiu o procedimento tradicional onde se adiciona o ligante desejado ao composto oganolantanídeo preparado pela reação dos sais anidros de lantanídeos (Cl^- ou Br^-) e NaCp em THF. Foram obtidos compostos sensíveis ao ar, de coloração amarelo claro, pouco solúveis em acetona e tolueno e praticamente insolúveis em clorofórmio e tetrahidrofurano.

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

- os sais de partida apresentaram-se anidros com fórmula LnX_3, Ln = Sm e Tb e X = Cl^- ou Br^-.
- os compostos organolantanídeos apresentaram as fórmulas gerais LnX_2Cp, X= Cl^- ou Br^- e $LnX_2Cp(L)_y$, X = Cl^- ou Br^-, L = HPz ou PPh_3 e y = 1 ou 2.

Os espectros na região do infravermelho indicaram que:

- nos compostos organolantanídeos LnX_2Cp, X = Cl^- ou Br^- a coordenação do ânion Cp aos íons Ln(III) é feita através de uma ligação σ - centrada (simetria C_{5v}) com elevado caráter iônico.
- nos compostos organolantanídeos contendo pirazol ou trifenilfosfina a coordenação do ânion Cp aos íons Ln(III) também ocorre através de uma ligação σ - centrada (simetria C_{5v}) com elevado caráter iônico e a coordenação dos ligantes HPz e PPh_3 aos íons lantanídeos(III).

A análise dos espectros de ressonância magnética nuclear de ^1H indicaram:

- nos compostos organolantanídeos LnX_2Cp, Ln = Sm e Tb e X = Cl^- ou Br^-, a presença de um pico que pode ser atribuído aos prótons do grupo Cp em (7,0 ppm, s) para LnX_2Cp, Ln= Sm, Tb e X = Cl^- ou Br^- e em (10,4 ppm, s, b) para $TbBr_2Cp$.

- nos compostos organolantanídeos contendo ligante pirazol, $LnX_2Cp(HPz)_y$, Ln = Sm e Tb, X = Cl^- ou Br^- e y = 1 ou 2, a presença de picos que podem ser atribuídos ao grupo Cp, δ_H Cp [7,0 ppm, s, b] e ao ligante pirazol, δ_H HPz [7,6 e 6,3 ppm, s].

- compostos organolantanídeos contendo o ligante trifenilfosfina, LnX_2CpPPh_3, Ln = Sm e Tb e X = Cl^- ou Br^-, a presença de picos atribuídos ao ligante PPh_3, δ_H PPh3 [7,4 e 7,3 ppm, m] e a presença de um singleto largo em campo mais baixo, 16,4 ppm, que foi atribuído aos prótons do grupo Cp

Os resultados da polimerização do etileno obtidos utilizando-se a relação AL/Ln igual a 2000, temperatura de 70°C e pressão de etileno de 3,0bar indicaram que para os compostos LnX_2Cp, LnX_2CpHPz, LnX_2CpPPh_3, Ln = Sm, Tb e X = Cl^- ou Br^-, obteve-se uma atividade catalítica da ordem de 4,0 $gPEmmolLn^{-1}.h^{-1}.bar^{-1}$, independente do íon lantanídeo e/ou do haleto utilizado e/ou do ligante (HPz ou PPh_3). Por este resultado pode-se inferir que provavelmente, o ambiente ao redor do íon lantanídeo(III) é semelhante em todos estes compostos, indicando que possivelmente a presença dos ligantes não promoveu um impedimento estérico que poderia afetar o desempenho catalítico. As atividades catalíticas obtidas nesses ensaios são da mesma ordem de grandeza das obtidas em alguns trabalhos envolvendo diferentes sistemas catalíticos de compostos organometálicos de metais de transição e de lantanídeos, descritos na literatura para a polimerização do etileno.

A análise do espectro na região do infravermelho indicou que o polietileno obtido apresenta regiões amorfas e cristalinas e pelo DSC o mesmo apresenta grau de cristalinidade de 39%.

Como sugestão para complementação deste trabalho, seria importante 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). 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 6

Referências Bibliográficas

6. Referências Bibliográficas

1. Evans, W. J.; in Hartley, F. R.; Patai, S. (ed);"The Chemistry of metal-carbon bond", 1982, John Wiley and Sons Ltd, cap. 12.

2. a) Evans, W. J.; Engerer, S. C.; Piliero, P. A.; Wayda, A. L.; *J. C. S. Chem. Comm.* 1979, 1007. b) Jeske, G.; Lauke, H.; Mauermann, H.; Schumann, H.; Marks, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* 1985, **107**,8111. c) Bowman, R.; Nakamura, R.; Fagan, P. J.; Burwell Jr., R. L.; Marks, T. J.; *J.C.S. Chem. Comm.* 1981, 257. d) Imamura, H.; Yoshimura, K.; Hiranaka, S.; Sakata, Y.; S. Tsuchiya; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1991, **87**, 2805.

3. Moeller, T.; "Comprehensive Inorganic Chemistry - vol. 4 – The Chemistry of the Lanthanides", Chapman and Hall Ltd., London, 1973.

4. Lee, J. D.; "Química Inorgânica - não tão concisa", tradução da 5ª edição inglesa, Edgard Blücher Ltda, 1999.

5. Schaverien, C. J.; *Adv. Organomet. Chem.* 1994, **36**, 283.

6. Schumann, H.; Meese-Marktscheffel, J. A.; Esser, L.; *Chem. Rev.* 1995, **95**, 865.

7. Rice, F. O.; Rice, K. K.; "The aliphatic free radicals", John Hopkins Press, Baltmore, 1935, p. 58.

8. Gilman, H.; Jones, R. G.; *J. Org. Chem.* 1945, **10**, 505.

9. Wilkinson, G.; Birmingham, J. M.; *J. Am. Chem. Soc.* 1954, **76**, 6210.

10. Tsutsui, M.; Gysling, H. J.; *J. Am. Chem. Soc.* 1968, **90**, 6880.

11. Mares, F.; Hodgson, K.; Streitwieser, A.; *J. Organomet. Chem.* 1970, **27**, C68.

12. Evans, W. J.; *Adv. Organomet. Chem.* 1985, **24**,131.

13. a) Rogers, R.D.; Rogers, L.M.; *J. Organomet. Chem.* 1990, **380** (1-3), 51. b) ibidem, 1992, **442**, 83. c) ibidem, 1993, **457**,41.

14. Gunko, Y. K.; Edelmann, F. T.; *Coord. Chem. Rev.* 1996, **156**, 1.

15. Fawcett, E. W.; Gibson, R. O.; *J. Chem. Soc.* 1934, 386.

16. Clark, A.; Hogan, J. P.; Banks, R. L.; Lanning, W. C.; *Ind. Eng. Chem.* 1956, **48**, 1152.

17. 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.* 1964, **76**, 553.

18. Sinn, H.; Kaminsky, W.; *Adv. Organomet. Chem.* 1980, **18**, 99.

19. a) Pasynkiewicz, S.; *Polyhedron* 1990, **9**, 429. b) Mason, M. R.; Smith, J. M.; Bolt, S. G.; Barron, A. R.; *J. Am. Chem. Soc.* 1993, **115**, 4971.

20. Silva, D. C. C.; Coutinho, F. M. B.; Costa, M. A. S.; *Anais Assoc. Bras. Quím.* 1998, **47**(3), 204.

21. Ballard, D. G. H.; Courtis, A.; Holton, J.; McMeeking, J.; Pearce, R.; *J. C. S. Chem. Comm.* 1978, 994.

22. Watson, P. L; *J. Am. Chem. Soc.* 1982, **104**, 337.

23. Watson, P. L.; Roe, D. C.; *J. Am. Chem. Soc.* 1982, **104**, 6741.

24. Watson, P. L.; Parshall, G. W.; *Acc. Chem. Res.* 1985, **18**, 51.

25. Jeske, G.; Lauke, H.; Mauermann, H.; Sweptson, P. N.; Schumann, H.; Marks, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* 1985, **107**, 8091.

26. Jeske, G.; Lauke, H.; Mauermann, H.; Sweptson, P. N.; Schumann, H.; Marks, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* 1985, **107**, 8103.

27. Stern, D.; Sabat, M.; Marks, T. J.; Jeske, G.; Lauke, H.; Mauermann, H.; Sweptson, P. N.; Schumann, H.; Marks, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* 1990, **112**, 9558.

28. Olonde, X.; Mortreaux, A.; Petit, F.; Bujadoux, K.; *J. Mol. Cat.* 1993, **82**, 75.

29. Schumann, H.; Albrecht, I.; Gallagher, M.; Hahn, E.; Janiak, C.; Kolax, C.; Loebel, J.; Nickel, S.; Palamids, E.; *Polyhedron*, 1988, **22-23**, 2307.

30. 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.

31. Lavini, V.; Maia, A. S.; Paulino, I. S.; Schuchardt, U.; Oliveira, W.; "Synthesis, characterization and catalytic activity of some organolanthanides in ethylene polymerization", *Inorg. Chem. Commun.*, no prelo.

32. Fritz, H. P.; *Adv. Organomet. Chem.* 1964, **1**, 239.

33. Nakamoto, K., "Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds", 5ª edição, Wiley, New York, 1997

34. Garrou, P. E.; R. A. Dubois; *Chemtech* 1985, 123.

35. Garrou, P. E.; *Chem. Rev.* 1985, **85**(3), 171.

36. a) Zasscinovich, G.; Camus, A.; Mestroni, G.; *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 1976, **12**, 865.
b) Mestroni, G.; Spogliarich, R.: Camus, A.; Martinelli, F.; Zasscinovich, G.; *J. Organomet. Chem.* 1978, **157**, 345.

37. Patai, S.; "The chemistry of the carbonyl group", Interscience Publishers, 1966, 518.

38. Brown, D.; Fletcher, S.; Hollah, D. G.; *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 1889.

39. Meyer, G.; Ax, P.; *Mat. Res. Bull.* 1982, **17**, 1447.

40. Gatti, P. M.; Luz, M. A. da; Oliveira, W.; *Química Nova* 2000, **23**, 191.

41. Birmingham, J. M.; Wilkinson, G.; *J. Am. Chem. Soc.* 1956, **78**, 42.

42. Wilkinson, G.; Birmingham, J. M.; *J. Am. Chem. Soc.* 1954, **76**, 6210.

43. Maggin, R. E.; Manastyrskyj, S.; Dubeck, M.; *J. Am. Chem. Soc.* 1963, **85**, 672.

44. Maggin, R. E.; Manastyrskyj, S.; Dubeck, M.; *Inorg. Chem.* 1963, **2**, 904.

45. Gatti, P.M.; Oliveira, W.; *J.Alloys and Compounds* 1998, **275-277**, 894.

46. Lyle, S. J.; Rahman, Md. M; *Talanta* **1963**, 257.

47. Ohlwheiler, O. A.; "Química Analítica Quantitativa", 3ª edição, Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 1985.

48. Gray, A. P.; *Thermochim. Acta* 1970, **1**, 563.

49. Duval, C.; "Inorganic Thermogravimetric Analysis", 2ª edição, Elsevier, 1963.

50. Orza, J. M.; Mó, O.; Yánez, M.; Elguero, J.; *Spectrochim. Acta A* 1997, **53**, 1383.

51. Katristzky, A. R.; Lagowski, J. M.; in Katristzky, A. R. (ed), "Comprehensive Heterocyclic Chemistry", vol 5, Oxford: Pergamon Press, 1984.

52. Whiffen, D. H.; *J. Chem. Soc.* **1956**, 1350.

53. Jensen, K. A.; Nielsen, P. H.; *Acta Chem. Scand.* 1963, **17**, 1875.

54. Deacon, G. B.; Jones, R. A.; Rogasch, P. E.; *Aust. J. Chem.* 1963, **16**, 360.

55. Kaltsoyannis, N.; Scott, P.; "The f elements", Oxford University Press, Oxford, 1999.

56. Barbier-Baudry, D.; Blacque, O.; Hafid, A.; Nyassi, A.; Sitzmann, H.; Visseaux, M.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 2333.

57. Coles, M. P.; Jordan, R. F.; *J. Am. Chem. Soc.* 1997, **119**, 8125.

58. Timonen, S.; Pakkanen, T. T.; Pakkanen, T. A.; *J. Molec. Catalysis A: Chemical* 1996, **111**, 267.

59. Aggarwal, S. L.; Sweeting, O. J.; *Chem. Rev.* 1957, **57**, 665.

60. Kaminsky, W.; Bark, A.; Steiger, R.; *J. Mol. Catalysis* 1992, **74**, 109.

61. Kaminsky, W.; Steiger, R.; *Polyhedron* 1988, **7**, 2375.

62. Huang, J.; Rempel, G.L.; *Prog. Polym. Sci.* 1995, **20**, 459.

63. Bochmann, M.; "Organometallics 1 – Complexes with Transition Metal – Carbon - σ-Bonds", *Oxford University Press* 1994.

64. Reddy, S. S.; Sivaram, S.; *Prog. Polym. Sci.* 1995, **20**, 309.

Curriculum Vitae

Nome: Alessandra de Souza Maia

Local e data de nascimento: São Paulo, 03 de março de 1977.

Educação

1º e 2º Graus:

- Escola Municipal de Primeiro Grau "D. Angelina Maffei Vita" e Escola Municipal de Primeiro Grau "Sen. Teotônio Vilela", de 1984 a 1991.
- Escola Estadual de Segundo Grau "Prof. Augusto Meirelles Reis Filho", 1992-1994.

Graduação:

Bacharel em Química, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 1995-1999.

Pós-Graduação:

Mestrado em Química Inorgânica (em andamento), Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 1999-2001.

Participação em Congressos:

- 6º Simpósio de Iniciação Científica da USP, São Carlos,1998.
- 7º Simpósio de Iniciação Científica da USP, São Paulo, 1999.
- 23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, 2000.
- 24ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, 2001.

Trabalhos Apresentados em Congressos:

- Maia, A. S.; Martins, C. R.; Oliveira, W,; "Estudo de compostos organolantanídeos contendo o ânion dimetilditiocarbamato", 21ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, 1998, Livro de Resumos v. 1, QI –056.

- Maia, A. S.; Oliveira, W.; "Estudo de Compostos Organolantanídeos contendo ciclopentadieneto ($C_5H_5^-$ = Cp), dialquilditiocarbamato ($R_2NCS_2^-$ = dadtc, R = CH_3 (dmdtc), C_2H_5 (dedtc)", 7º Simpósio de Iniciação Científica da USP, São Paulo,1999, Programas e Resumos v.2, resumo 10.35.

- Lavini, V.; Maia, A. S.; Oliveira, W.; "Compostos Organolantanídeos contendo os ânions brometo, ciclopentadieneto e o ligante pirazinamida", 7º Simpósio de Iniciação Científica da USP, São Paulo,1999, Programas e Resumos v.2, resumo 10.36.

- Lavini, V.; Maia, A. S.; Paulino, I. S.; Schuchardt, U.; Oliveira, W.; "Atividade Catalítica de organolantanídeos contendo os ânions brometo e ciclopentadieneto e o ligante pirazinamida na polimerização do etileno"; 23ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, 2000, Livro de Resumos vol.1, CT-12.

- Maia, A. S.; Paulino, I. S.; Schuchardt, U.; Oliveira, W.; "Organolantanídeos: síntese, caracterização e atividade catalítica de alguns compostos na polimerização do etileno", 24ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, maio de 2001, Livro de Resumos, CT-41 .

- Miotti, R. D.; Maia, A. S.; Paulino, I. S.; Schuchardt, U.; Oliveira, W.; "Atividade catalítica de organolantanídeos contendo ciclopentadienil, cloreto e o ligante pirazinamida na polimerização do etileno", 24ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, maio de 2001, Livro de Resumos, CT-40.

- Iamazaki, T.; Maia, A. S.; Oliveira, W.; "Compostos Organolantanídeos contendo os ânions metanossulfonato e ciclopentadienil e o ligante difenilamina", 24ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas, maio de 2001, Livro de Resumos, QI-127.

Publicações:

- Alves, N. P.; Maia, A. S.; Oliveira, W.; *J. Alloys and Compounds* 2000, **303-304**, 179.

- Lavini; Maia, A. S.; Paulino, I. S.; Schuchardt, U.; Oliveira, W.; "Synthesis, characterization and catalytic activity in ethylene polymerization of some organolanthanides", *Inorg. Chem. Commun.*, no prelo.

- Miotti, R. D.; Maia, A. S.; Paulino, I. S.; Schuchardt, U.; Oliveira, W.; "Organolanthanides: synthesis, characterization and catalytic activity in ethylene polymerization", *J. Alloys and Compounds*, submetido.

- Miotti, R. D.; Maia, A. S.; Paulino, I. S.; Schuchardt, U.; Oliveira, W.; " Compostos Organolantanídeos contendo o ligante pirazinamida: Síntese, Caracterização e Atividade catalítica na polimerização do etileno", *Química Nova*, submetido.