



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Departamento de Química Inorgânica

Dissertação de Mestrado

***“Síntese de compostos de lantanídeos com
ligantes imínicos e aplicação na polimerização de
metacrilato de metila”***

Roberto Binesi Muterle

***ORIENTADOR: ULF FRIEDRICH SCHUCHARDT
CO-ORIENTADORA: WANDA DE OLIVEIRA (IQ-USP)***

Campinas, março de 2006

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP**

M982s	<p>Muterle, Roberto Bineli. Síntese de compostos de lantanídeos com ligantes imínicos e aplicação na polimerização de metacrilato de metila / Roberto Bineli Muterle . -- Campinas, SP: [s.n], 2006.</p> <p style="text-align: center;">Orientador: Ulf Friedrich Schuchardt.</p> <p style="text-align: center;">Co-Orientadora: Wanda de Oliveira.</p> <p style="text-align: center;">Dissertação – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.</p> <p style="text-align: center;">1. Polimerização. 2. Poli(metacrilato de metila). 3. Samário. 4. Beta -Dicetiminato. I. Schuchardt, Ulf Friedrich. II. de Oliveira, Wanda. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. IV. Título.</p>
-------	-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Título em inglês: Synthesis of lanthanide compounds with iminic ligands and its application at the polymerization of methyl methacrylate

Palavras-chaves em inglês: Polymerization, Poly(methyl methacrylate), Samarium, Beta-Diketiminato

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Mestre em Química na área de Química Inorgânica

Banca examinadora: Orientador: Ulf Friedrich Schuchardt; ; Marcos Lopes Dias (IMA – UFRJ) Ana Flavia Nogueira (IQ-UNICAMP); Suplentes internos: José Augusto Rosário Rodrigues, Marco Aurélio De Paoli.

Data de defesa: 03/03/2006

Dedico esse trabalho aos meus pais, José, mais conhecido como Tele, e Maria, que me apoiaram em todos os momentos importantes da minha vida, e principalmente por acreditarem em um jovem sonhador.

New blood joins this earth
and quickly he's subdued
through constant pain disgrace
the young boy learns their rules
with time the child draws in
this whipping boy done wrong
deprived of all his thoughts
the young man struggles on and on he's known
a vow unto his own
that never from this day
his will they'll take away

what I've felt
what I've known
never shined through in what I've shown
never be
never see
won't see what might have been
what I've felt
what I've known
never shined through in what I've shown
never free
never me
so I dub the unforgiven

they dedicat  their lives
to running all of his
he tries to please them all
this bitter man he is
throughout his life the same
he's battled constantly
this fight he cannot win
a tired man they see no longer cares
the old man then prepares
to die regretfully
that old man here is me

what I've felt
what I've known
never shined through in what I've shown
never be
never see
won't see what might have been
what I've felt
what I've known
never shined through in what I've shown
never free
never me
so I dub the unforgiven

you labeled me
I'll label you
so I dub the unforgiven

The Unforgiven
Metallica

Agradecimentos

À minha irmã Ana Livia, pela amizade e companhia e por saber que é uma pessoa em que eu sempre posso confiar.

Aos meus pais José e Maria, que sempre me apoiaram, financiando minha vinda para Campinas, a minha viagem de intercâmbio para Áustria a qual mudou completamente minha vida e por me mostrarem que os meus sonhos são possíveis.

Ao Cleber e ao Daniel meus amigos desde a 6^a série do ensino fundamental e que, apesar da distância, continuaram sendo meus grandes amigos, me ajudando em momentos difíceis e sendo meus companheiros nos momentos de alegria.

Ao Ulf que, além de ter sido meu orientador, tornou-se também meu amigo, e que com seu jeito de ser proporcionou um dos melhores ambientes de trabalho que poderia ter.

À Wanda, minha co-orientadora, que me ajudou muito nesse trabalho e que contagia a todos com sua alegria e bom humor.

Aos meus amigos do Phoenix, Camila, Chiquinho, Jordan, Pinhal, Rafael, Jean, Fabio, Letícia, Pipoca, Marisa, Ícaro, Leandro, Juliana, João, Vera, Angélica, Fabio Vinhado e Renato pelos momentos de descontração e pelas grandes festas do grupo.

Aos Profs. Kenneth Collins e Carol Collins, com os quais fiz dois anos de IC, e que também me ajudaram na minha viagem para a Áustria e começaram minha formação como pesquisador.

Aos meus amigos do GEEU, Gil, Felipe, Carla, Bráulio, Vitor, Natália, Maurício, Fred, Tony e todos que escalam comigo, por compartilharem do mesmo esporte que eu, a escalada, e por terem me ensinado a escalar, o que me ajudou muito nos momentos difíceis desse trabalho.

Aos meus amigos de graduação Mariza, Thais, Marquinhos, Cris, Dirso, Bio Jean, Carlão, Fabrício, Déia, Maria, Ruy, Jilian, Valeta, Anderson, Bina, Karina, Lilian e todos os meus amigos do tempo da All química que apesar de muitos

deles eu ver tão pouco, são pessoas que eu ainda mantenho contato e sei que são meus amigos.

Um agradecimento especial para o Fabio (Bio) e Jean pelas conversas, troca de experiências, trabalhos em conjunto e por todas as coisas que vocês me ensinaram.

Outro agradecimento em especial para o Chiquinho e a Camila pela amizade, viagens e shows, por me mostrarem um universo musical que eu não conhecia e que passei a gostar.

Ao meu avô e minha avó, que sempre torceram por mim.

À minha madrinha Bia, ao seu marido tio Marquinho, seus filhos Paulo e Aninha que também sempre me incentivaram e torceram por mim.

À FAPESP pelo suporte financeiro e a INB pela doação do óxido de samário.

Currículo Acadêmico

Formação Acadêmica

Curso: Bacharelado em Química Tecnológica / Bacharelado em Química.

Instituição: Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)

Endereço: Cidade Universitária “Zeferino Vaz”

Bairro: Barão Geraldo

Cidade: Campinas – SP

Ano de início: Março de 1999

Ano de Conclusão: Dezembro de 2003

Congressos

Resumos simples em anais de eventos

- 1 Preparação e propriedades cromatográficas de suporte de sílica titanizada.
R.B. Muterle e K.E. Collins
IX Congresso Interno de Iniciação Científica da UNICAMP, 2001
- 2 Propriedades e Aplicações cromatográficas de suportes de sílica titanizada.
R.B. Muterle e K.E. Collins
11º Encontro Nacional de Química Analítica, Campinas (SP), 2001
- 3 Preparação e caracterização de sílica titanizada para aplicações cromatográficas.
R.B. Muterle, K.E. Collins, D.A. Fonseca, C.H. Collins.
25ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas (MG) 2002
- 4 Caracterização físico-química e cromatográfica de sílica titanizada.”
R.B. Muterle, C.H. Collins, K.E. Collins.
26ª Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas (MG) 2003.

Trabalhos completos em anais de eventos

- 1 Síntese de um complexo diimínico de Samário (III) e sua aplicação na polimerização de metacrilato de metila.
R. B. Muterle, F. Fabri, I. S. Paulino, W. Oliveira, U. Schuchardt.
13º Congresso Brasileiro de Catálise e 3º Mercocat, Foz do Iguaçu (PR) 2005.

Congressos Internacionais

- 1 Synthesis of titanized silica and its use as a support for stationary phases based on polybutadiene.
R. B. Muterle, L. S. R. Morais, D. A. Fonseca, I. C. S. F. Jardim, C. H. Collins, K. E. Collins.
28th International Symposium and Exhibit on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques, Philadelphia (USA), 2004.
- 2 Synthesis of a samarium diketiminaté and a samarocene complex and their use in the polymerization of methyl methacrylaté”
R. B. Muterle, F. Fabri, I. S. Paulino, W. Oliveira, U. Schuchardt
12th International Symposium in the relation between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, Firenze (Itália) de 18 à 22 de junho de 2005.

Trabalhos Publicados ou submetidos para Publicação

- 1 F. Fabri; R. B. Muterle; W. de Oliveira; U. Schuchardt "Half-sandwich Samarium(III) Diketiminaté Bromide as a Catalyst for Methyl Methacrylaté Polymerization" *Polymer*, submetido.
- 2 U. F. Schuchardt; C. M. Garcia; L. L. Marciniuk; R. B. Muterle; Deposito de paténte em 13/01/2006 número 018060003103.

Síntese de compostos de lantanídeos com ligantes imínicos e aplicação na polimerização de metacrilato de metila

Autor: Roberto Bineli Mutterle

Orientador: Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt

Co-orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Wanda de Oliveira (IQ-USP)

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas

Caixa Postal 6154 – CEP 13083-970 – Campinas, SP

Resumo

Estudou-se a síntese do complexo de samário (III) com 2 ligantes 2-(2,6-diisopropilfenil)aminopent-2-en-4-(2,6-diisopropilfenil)imina [(2,6DIPPh)₂nacnac]. A síntese do complexo foi conduzida em atmosfera inerte e THF como solvente através da adição de 2 equivalentes do ligante ionizado sobre o brometo de samário e subsequente adição de 2 equivalentes de butil-lítio. O complexo foi caracterizado por ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C, espectroscopia na região do visível e espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplada, para determinar a quantidade de Sm e Li presentes no complexo e argentometria para determinação do Br. A atividade catalítica do complexo foi testada na polimerização do metacrilato de metila. Os testes catalíticos foram conduzidos em atmosfera inerte utilizando tolueno como solvente e variando condições reacionais como tempo, temperatura e razão catalisador/monômero. Observou-se que a ordem de adição dos reagentes durante a síntese do complexo é um fator decisivo para a atividade do catalisador e que as melhores condições de polimerização ocorreram à 0 °C, com uma razão monômero/catalisador de 90 durante 30 minutos de reação, gerando 90 % de rendimento em polímeros. Os produtos obtidos foram caracterizados por cromatografia de permeação em gel, análise termogravimétrica, espectroscopia na região do infravermelho, ressonância magnética nuclear de ¹H e ¹³C e calorimetria diferencial de varredura. Os polímeros apresentaram massa molar (M_w) da ordem de 25 000 g mol⁻¹ com uma baixa polidispersão (1,30), sendo predominantemente isotático (55 %) e uma temperatura de transição vítrea (T_g) em torno de 60 °C.

Palavras chaves: Polimerização; Poli(metacrilato de metila); Samário;

Beta-Dicetimínatos.

Synthesis of lanthanide compounds with iminic ligands and its application in the polymerization of methyl methacrylate.

Author: Roberto Bineli Muterle

Supervisor: Prof. Dr. Ulf Friedrich Schuchardt

Co-supervisor: Prof^a. Dr^a. Wanda de Oliveira (IQ-USP)

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas

P.O. Box 6154 – CEP 13083-970 – Campinas, SP

Abstract

The synthesis of the samarium complex with 2 ligands 2-(2,6-diisopropylphenyl)aminopent-2-en-4(2,6-diisopropylphenyl)imine [(2,6DIPPh)₂nacnac] was studied. The synthesis was carried out under inert atmosphere, by the addition of 2 equivalents of the ionized ligand under the samarium bromide and then were added 2 equivalents of butyl-lithium. The complex was characterized by nuclear magnetic resonance of ¹H and ¹³C, visible spectroscopy, atomic emission spectroscopy with induced coupled plasma to determine the amount of Sm, Li present in the complex and Br was determined by argentometry. The catalytic activity of the complex was studied through the polymerization of methyl methacrylate. The catalytic tests were carried out under inert atmosphere using toluene as solvent and changing reaction conditions such as monomer : catalyst molar ratio, temperature and time dependence. It was observed that the order of addition is an important factor to determine the catalyst activity and that the best conditions to the polymerization reaction are monomer/catalyst molar ratio: 90, 30 minutes of reaction at 0 °C, giving polymers with 90 % of yield. The polymers were characterized by ¹H and ¹³C nuclear magnetic resonance, Fourier transform infrared spectroscopy, gel permeation chromatography, thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry (DSC). The polymers showed molar masses (M_w) around 25 Kg mol⁻¹ with low polydispersity (1.30), 55% isotactic with glass transition temperature around 60 °C.

Keywords: Polymerization; Poly(methyl methacrylate); Samarium ; Beta-Diketiminaté.

ÍNDICE

LISTA DE ABREVIATURAS.....	xiv
LISTA DE TABELAS	xv
LISTA DE FIGURAS	xvi
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1) Terras Raras	2
1.1.1) Introdução.....	2
1.1.2) Histórico.....	3
1.1.3) Principais Fontes Minerais.....	5
1.1.4) Propriedades Químicas.....	6
1.1.5) Aplicações.....	8
1.2) Organolantanídeos.....	13
1.3) β-Dicetiminatos.....	17
1.3.1) Complexos β -dicetiminicos de lantanídeos.....	22
1.4) Poli(metacrilato de metila) (PMMA).....	25
1.4.1) Propriedades térmicas e taticidade.....	26
1.4.2) Polimerização por complexos metálicos do metacrilato de metila.....	29
2. OBJETIVOS.....	36
3. Parte Experimental.....	38
3.1) Linha de argônio:.....	39
3.2) Secagem de solventes.....	39
3.3) Síntese dos precursores.....	40
Ligante 2-(2,6-diisopropilfenil)aminopent-2-en-4-(2,6-diisopropilfenil)imina [(2,6DIPPh) ₂ nacnac] (1).....	41
3.4) Síntese do complexo (descrição geral):.....	42
3.5) Polimerização:.....	43
3.6) Preparação das amostras para Análise de ICP.....	43
3.7) Equipamentos e Metodos utilizados.....	44
4. Resultados e Discussão.....	45
4.1) Caracterização do Ligante.....	46
4.1.1) FT-IR.....	46
4.1.2) UV-Vis.....	46
4.1.3) Análise Elementar (CHN).....	47
4.1.4) Análise de ¹ H-RMN.....	47
4.1.5) Análise de RMN de ¹³ C.....	49
4.2) Aspectos sobre a síntese do complexo.....	50
4.3) Caracterização do complexo.....	52
4.3.1) Espectroscopia no UV-Vis:.....	52
4.3.2) Espectroscopia de ¹ H e ¹³ C RMN.....	53
4.3.3) Análise elementar de CHN, % de Sm, % de Li e % de Br.....	56
4.3.4) Considerações sobre análise de FT-IR e espectrometria de massas.....	57
4.4) Polimerização do metacrilato de metila.....	58
4.4.1) Estudo da concentração do catalisador e da razão monômero: catalisador ([M]/[C]).....	58

4.4.2)Estudo do efeito da temperatura na polimerização.....	60
4.4.3)Estudo do efeito do tempo na polimerização.....	61
4.4.4) Polimerização com Catalisador sintetizado com Metil-lítio.....	64
4.4.5) Polimerização Utilizando MAO como co-catalisador.....	65
4.5) Caracterização do Poli(metacrilato de metila).....	66
4.5.1) FT-IR.....	66
4.5.2) Ressonância magnética Nuclear de ¹ H e ¹³ C.....	67
4.5.3) Análise Termogravimétrica (TGA).....	69
4.5.4) Análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	70
6. Conclusões.....	72
Bibliografia.....	75

LISTA DE ABREVIATURAS

BuLi	= Butil-lítio
Cp	= Ciclopentadienil
DIPPh-Li	= 2-(2,6-diisopropilfenil)aminopent-2-en-4-(2,6-diisopropilfenil)imino lítio
DIPPh-H	= 2-(2,6-diisopropilfenil)aminopent-2-en-4-(2,6-diisopropilfenil)imina
DSC	= Calorimetria diferencial de varredura
FT-IR	= Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier
GPC	= Cromatografia de permeação em gel
ICP	= Espectrometria de emissão ótica acoplada a plasma
MAO	= Metilaluminoxano
MeLi	= Metil-lítio
mm	= Isotático
MMA	= Metacrilato de metila
Mn	= Massa molar numérica média
mr	= Atático
Mw	= Massa molar ponderal média
PMMA	= Poli(metacrilato de metila)
RMN	= Ressonância magnética nuclear
rr	= Sindiotático
Tg	= Temperatura de transição vítrea
TR	= Terras raras
TGA	= Análise termogravimétrica
THF	= Tetraidrofurano
UV-vis	= Ultravioleta-visível

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Descoberta dos metais de terras-raras.	4
Tabela 2. Temperatura de transição vítrea do PMMA com diferentes taticidades.	27
Tabela 3. Dados de polimerização dos catalisadores desenvolvidos por Yasuda.	31
Tabela 4. Comparação dos catalisadores 14- 22.	34
Tabela 5. Iniciadores aniônicos.	35
Tabela 6. Relação molar dos reagente utilizados.	51
Tabela 7. Comparação dos espectros de ^1H RMN do ligante neutro e do complexo usando as atribuições da Figura 25.	55
Tabela 8. Comparação dos espectros de ^{13}C RMN do ligante neutro e do complexo usando as atribuições da Figura 28.	56
Tabela 9. Resultados das análises quantitativas de Sm, Br e Li do composto formado antes da adição do butil-lítio comparado com os valores calculados para o composto [(DiPPh) ₂ nacnac] ₂ SmBr.2THF.	57
Tabela 10. Estudo da Razão monômero catalisador ($[\text{M}]/[\text{C}]$).	58
Tabela 11: Ensaios catalíticos variando a temperatura.	61
Tabela 12. Dependência do tempo de reação.	62
Tabela 13. Reações realizadas com catalisador sintetizado com metil-lítio.	64
Tabela 14. Reações utilizando MAO como co-catalisador realizadas a 0 °C por 30 minutos.	65
Tabela 15: Comparação entre a transição vítrea estimada e o valor real.	71

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação dos orbitais f (esquerda) e a distribuição espacial dos orbitais (direita).....	7
Figura 2. Ligante β -dicetimínico.	17
Figura 3. Tipos possíveis de coordenação de ligantes dicetimínicos.....	18
Figura 4. Alguns complexos metálicos tetraédricos.....	19
Figura 5. Complexos de cobalto tetraédrico (1) e quadrado-planar (2)	19
Figura 6. Complexos com a configuração do tipo B.....	20
Figura 7. Representação dos orbitais moleculares do ligante β -dicetimínico.	20
Figura 8. Complexo ativo na polimerização de ϵ -caprolactona, hexilisocianato e metacrilato de metila.	23
Figura 9. Complexos ativos na polimerização de metacrilato de metila ($Ar' = 2,6$ diisopropilfenil, $ArO = 2,6$ -tercbutil-4-metil-fenol).....	23
Figura 10. Complexos ativos na polimerização por abertura de anel, onde $Ln = Y, La, Nd$ e Sm e $Ar = 2,6$ -diisopropilfenil.	24
Figura 11. Complexos de lantanídeos com cloro em ponte $Ln = Sm$ e Yb , $Ar = 2,6$ -dimetilfenil.	24
Figura 12. Ilustração das possíveis taticidades do PMMA.....	26
Figura 13. Mecanismo de degradação do PMMA.	28
Figura 14. Comparação do mecanismo de polimerização para complexos de $Sm(III)$ e $Zr(IV)$	30
Figura 15. Complexos desenvolvidos por Yasuda	31
Figura 16. Complexos ativos na polimerização isotática de MMA.....	32
Figura 17. Complexos ativos na polimerização sindiotática de MMA.....	32
Figura 18. Catalisadores desenvolvidos por Yao e colaboradores, $Ar' = 2,6$ -diisopropilfenil.....	33
Figura 19. Catalisadores desenvolvidos por Ihara e colaboradores.....	34
Figura 20. Complexo a ser sintetizado.....	37
Figura 21. Rampa de aquecimento para retirar a água de coordenação de brometo de samário. ..	41
Figura 22. Fluxograma do procedimento de síntese do complexo.	42
Figura 23. Espectro de Infravermelho do Ligante neutro.	46
Figura 24. Espectros de Uv-vis para acetilacetona, 2,6 isopropilanilina e o ligante dicetimínico. ...	47
Figura 25. Atribuições dos hidrogênios da molécula.	47
Figura 26. Espectro de 1H RMN do ligante com as atribuições.	48
Figura 27. Ampliação do multiplete referente ao sinal C e do duplo dubleto referente ao sinal D. ...	48
Figura 28. Atribuição dos Carbonos da molécula do ligante.....	49
Figura 29. Espectro de RMN ^{13}C do ligante com as atribuições.	49
Figura 30. Espectros no UV-vis das etapas de síntese do Complexo.....	53
Figura 31. Espectro de RMN de 1H em C_6D_6 com ampliação da região de 0 a 2,5 ppm.....	54
Figura 32. Espectro de RMN ^{13}C em C_6D_6 com ampliação da região de 17 a 30 ppm.	54

Figura 33. Representação gráfica da conversão e da massa molar (M_n) em função da razão $[M]/[C]$	59
Figura 34. Representação gráfica da conversão da reação e da massa molar (M_w) em função do tempo de reação a 0°C e $[M]/[C] = 90$	62
Figura 35. Espectro da região do infra-vermelho do PMMA	66
Figura 36. Espectro de RMN ^1H do PMMA	67
Figura 37. Espectro de ^{13}C para o PMMA em CDCl_3	68
Figura 38. Ampliação da região da carboxila (a esquerda) e da Metila (a direita).	68
Figura 39: Termograma do polímero (reação 7), sob atmosfera oxidante e uma taxa de aquecimento de $15^\circ\text{C}/\text{min}$	69
Figura 40: Típico DSC do poli(metacrilato de metila) (reação de 4,8 minutos).	70

1. INTRODUÇÃO



“Somos muitos Severinos
iguais em tudo e na sina:
a de abrandar estas pedras
suando-se muito em cima,
a de tentar despertar
terra sempre mais extinta”

Trecho de Morte e Vida Severina
João Cabral de Melo Neto

1.1) Terras Raras

1.1.1) Introdução

Os elementos conhecidos como lantanídeos ou elementos das terras raras (TR), de números atômicos 57 a 71, entre os quais se inclui o ítrio (número atômico 39), constituem uma família com propriedades físicas e químicas muito semelhantes.

A expressão terras raras é imprópria para designar estes elementos, que receberam esta denominação porque foram inicialmente conhecidos em forma de seus óxidos, que se assemelham aos materiais conhecidos como terras. Além da expressão “terras” não ser apropriada à denominação de tais elementos, a expressão “raras” também não está de acordo, pois os lantanídeos são mais abundantes (com exceção do promécio que não ocorre na natureza) do que muitos outros elementos. Por exemplo, os elementos túlio (0,5 ppm) e lutécio (0,8 ppm) que são as terras raras menos abundantes na crosta terrestre, são mais abundantes que a prata (0,07 ppm) e o bismuto (0,008 ppm)^{1, 2}

Ocorrem geralmente juntos na natureza. A sua separação, com a obtenção de espécies relativamente puras, oferece grande dificuldade, mas é perfeitamente possível em nossos dias. Tal fato permitiu estudá-los isoladamente, procurando, porém, correlacionar as suas propriedades.

1.1.2) Histórico

A história dos minerais das terras raras começou em 1751, quando o mineralogista sueco Cronstedt descreveu um novo mineral contendo terras - raras, que cinqüenta anos mais tarde recebeu o nome de cerita. Entretanto, durante este mesmo período, foi descoberto em Ytterby, na Suécia, um novo mineral, no qual o químico finlandês Gadolin, em 1794, observou a existência de novas terras (misturas de óxidos, que recebeu o nome de gadolinita). Apesar da cerita ter sido o primeiro dos minerais de terras - raras a ser descoberto, foi na gadolinita que novos elementos foram reconhecidos. Saliente-se que desde a descoberta de cerita até o isolamento do lutécio, decorreram 156 anos.³

Durante o século XIX, um número considerável de minerais contendo lantanídeos foram descobertos e isolados. As quantidades de TR observadas, entretanto, foram tão pequenas que o nome "TR" aplicado aos novos óxidos descobertos era muito bem justificado. Até o fim do século XIX, supunha-se que os minerais eram encontrados em apenas algumas poucas localidades espalhadas na Escandinávia. A Tabela 1 apresenta um resumo da descoberta dos elementos de terras-raras, contendo o descobridor, o ano, a origem do nome e abundância.

Tabela 1. Descoberta dos metais de terras-raras.

Nome	Descobridor	Ano	Origem do nome	Abundância (ppm)
Lantânio (La)	Mosander	1839	Do grego “Escondido”	18,3
Cério (Ce)	Mosander	1839	Planetóide Ceres	46,1
Praseodímio (Pr)	Von Welsbach	1885	Do grego “Gêmeo Verde”	5,53
Neodímio (Nd)	Von Welsbach	1885	Do grego “Gêmeo Novo”	23,9
Promécio (Pm)	Marinsk e Glendenin	1947	Do grego “Prometheus”	4,5 x 10 ⁻²⁰
Samário (Sm)	Demarcay	1901	Mineral Samarskita	6,47
Európio (Eu)	Demarcay	1901	Homenagem Europa	1,06
Gadólíio (Gd)	Boisbaudran	1886	Quím. Francês Gadolin	6,36
Térbio (Tb)	Delafontaine e Marignac	1878	Cidade de Ytterby	0,91
Disprósio (Dy)	Boisbaudran	1876	Do grego “Difícil Acesso”	4,47
Hólmio (Ho)	Cleve	1879	Homenagem Estocolmo	1,15
Érbio (Er)	Cleve	1879	Cidade de Ytterby	2,47
Túlio (Tm)	Cleve	1879	Lenda de Thule	0,20
Itérbio (Yb)	Marignac	1878	Cidade de Ytterby	2,66
Lutécio (Lu)	Urbain	1907	Homenagem Paris	0,75

Em 1885, Dr. C. A. Von Welsbach anunciou a aplicação das TR na fabricação de camisas de lampiões a gás. Utilizava os seus óxidos e os de zircônio nas camisas dos lampiões. Logo após, houve uma grande demanda da matéria prima e todos os centros importantes de mineração na América e Europa se ocuparam de tais minerais e se descobriu que os metais chamados de TR eram largamente distribuídos na natureza.

Quatro períodos importantes balizaram a indústria mundial da terras-raras:⁴

- **1885** - Início da produção em larga escala, sendo matéria-prima, as areias monazíticas do litoral brasileiro. O Brasil tornou-se o maior produtor mundial,

posição que manteve até 1915, quando passou a alternar essa posição com a Índia durante 45 anos.

- **1960** - Os EUA assumem a liderança da produção mundial com outro tipo de mineral: a bastnasita de Mountain Pass.
- **1970** - Nesta década a Austrália passa a produzir mais de 50% do total mundial de monazita.
- **1980** - Nos anos 80, a China surge como um gigante no comércio de terras-raras, tanto pelas reservas como pelo volume de produção da sua jazida de Bayan Obo.

O Brasil, que no período de 1889 até 1960 tinha acumulado metade da produção mundial de terras-raras, passou para uma modesta participação de apenas 2,5%, e em 1993 sua única usina de produção a Nuclémom foi desativada e extinta. Para reverter esta situação, a INB - Indústrias Nucleares do Brasil S/A, na sua Unidade Industrial de Caldas/MG modificou suas instalações e construiu uma planta nova para produção de 130 ton/mês de Cloreto de Lantânio e 30 ton/mês de Hidróxido de Cério a partir do processamento químico da monazita.

1.1.3) Principais Fontes Minerais

Os minerais de TR de valor comercial, empregados como matérias primas na fabricação dos elementos e de seus compostos são: monazita, bastnasita e xenotima.

A **bastnasita** ocorre em massas pseudo-amorfas de cor amarelo-amarronzada. No Brasil é encontrada no Morro do Ferro em Poços de Caldas. As reservas representam 6.000.000 toneladas de minérios, contendo 5,1% de bastnasita, sendo equivalente a 300.000 toneladas de Ln_2O_3 .

A **xenotima** é um fosfato de ítrio e TR pesadas, fisicamente muito semelhantes à monazita.

A **monazita**^{5,6} é um mineral de cor amarela, translúcida e de brilho resinoso. Quimicamente é um fosfato de lantanídeos $\text{Ln}(\text{PO}_4)$, com predominância das chamadas terras-céricas e tório e contendo pequenas quantidades de urânio.

A monazita ocorre na natureza em três variedades, sendo as reservas do tipo praia as melhores fontes de suprimento de monazitas atualmente usadas, tanto em qualidade como em quantidade. Os maiores produtores mundiais são: Austrália, Brasil, Índia, Madagascar e Malásia.

As reservas do Brasil do tipo praia estão espalhadas ao longo da costa brasileira, do Rio de Janeiro até o Maranhão. A monazita tipo rocha é encontrada nos leitos e aluviões de vários rios do Brasil. Ocorre nos pegmatitos do Nordeste, Governador Valadares e Serra dos Pirineus, em Goiás.

A monazita do tipo minério possui teor baixo em lantanídeos, cerca de 13% em Ln_2O_3 . Está geralmente associada a outros minerais. Ocorre principalmente em Araxá.

1.1.4) Propriedades Químicas

As propriedades químicas e físicas dos elementos lantanídeos são muito semelhantes; isto é uma consequência da sua configuração eletrônica. Todos os átomos neutros possuem em comum a configuração eletrônica $6s^2$ e uma ocupação variável do nível 4f (com exceção do lantânio, que não possui nenhum elétron f no seu estado fundamental) por ser energeticamente mais favorável. Porém, para os íons trivalentes este efeito desaparece e é observado um aumento regular na configuração $4f^n$ ($n = 1 - 14$). A configuração eletrônica desses elementos pode ser resumida em: $[\text{Xe}] 4f^n 5s^2 5p^6 5d^{0-1} 6s^2$ e através desta, pode-se observar que os orbitais 4f (Figura 1, à esquerda) estão protegidos do ambiente químico pelos orbitais 5s, 5p e ainda 5d e 6s.^{2, 3}

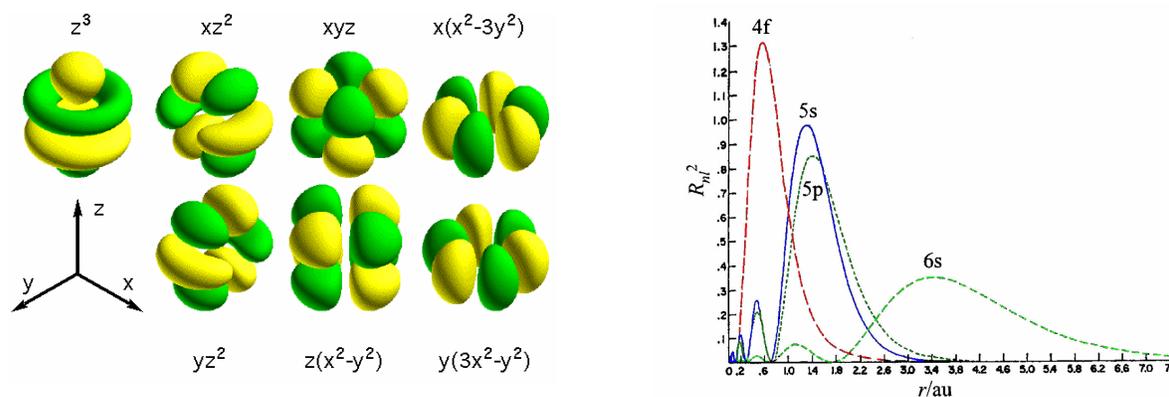


Figura 1. Representação dos orbitais *f* (esquerda) e a distribuição espacial dos orbitais (direita)

Dos estados de oxidação, o trivalente é o mais comum e característico da grande maioria dos compostos de terras raras, sendo ainda o mais estável termodinamicamente. O estado de oxidação (+II), embora notado para todos os elementos nos haletos binários, é pouco comum em solução e em complexos, devido à fácil oxidação para o estado de oxidação (+III). O único lantanídeo no estado de oxidação (+IV) que é suficientemente estável em solução aquosa é o íon Ce^{4+} , podendo ser encontrado neste estado tetravalente em alguns compostos com alto poder oxidante.^{2, 3}

Nos compostos com íons trivalentes, os orbitais 4*f* estão localizados na parte interna do átomo e são totalmente protegidos pelos elétrons dos orbitais 5*s* e 5*p*, têm extensão radial limitada e não participam das ligações, como representado à direita da Figura 1, ocorrendo somente um envolvimento muito pequeno com os orbitais dos ligantes. Devido a isso os íons lantanídeos formam complexos com alto caráter iônico, ou seja, os efeitos eletrônicos são bem menos importantes na estabilidade e estrutura de compostos de metais do bloco *f* do que os efeitos estéricos. A regra dos 18 elétrons não se aplica a esses elementos. Os complexos de lantanídeos mais estáveis são aqueles em que o ligante é volumoso e pode saturar a esfera de coordenação por efeitos estéricos.^{2, 7}

Uma importante característica dos elementos lantanídeos é a ocorrência da contração lantanídica, uma diminuição uniforme no tamanho atômico e iônico com o aumento do número atômico. A principal causa da contração é o efeito eletrostático associado com o aumento da carga nuclear blindada imperfeitamente

pelos elétrons 4f. Assim, é observada uma mudança na química dos íons lantanídeos. Por exemplo, como consequência dessa contração, a acidez de Lewis dos elementos aumenta ao longo da série e esta diferença de acidez é responsável pela separação dos mesmos por métodos de fracionamento e pelas pequenas variações nas propriedades desses elementos ao longo da série.²

Com relação ao arranjo espacial, os íons Ln^{3+} são bastante diferentes dos outros íons metálicos trivalentes. Como os íons Ln^{3+} são maiores, há um aumento do número de coordenação, que pode variar de 6 a 12, tanto no estado sólido quanto em solução, sendo os números de coordenação 8 e 9 os mais comuns.³

Os lantanídeos são classificados de acordo com os conceitos de Pearson⁸ como ácidos de Lewis duros; por isso, coordena-se preferencialmente com bases duras, especialmente àquelas contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre como átomos doadores.

A maioria dos íons Ln^{3+} é paramagnética, as exceções são os íons Y^{3+} , La^{3+} e Lu^{3+} , que são diamagnéticos.

1.1.5) Aplicações

As primeiras aplicações das terras raras datam de 100 anos após a descoberta das primeiras terras raras (Y e Ce), aproximadamente em 1800. A história industrial desses elementos iniciou-se com o desenvolvimento por Carl Auer von Welsbach de um dispositivo de muito sucesso na época, que melhorou a iluminação artificial: as camisas de lampiões a gás. Welsbach, sabendo que muitos óxidos brilham fortemente sob aquecimento, tentou encontrar alguns óxidos adequados, os quais incandesceriam em contato com a chama. Após examinar várias misturas de óxidos verificou que o melhor resultado era dado pela mistura de 99% de óxido de tório e 1% de óxido de cério.

Com a fabricação das camisas de lampiões a gás surgiu uma nova indústria química de recuperação do tório da monazita e com a recuperação do tório, originou-se um subproduto de material de terras raras: o “mischmetal”, que é uma liga obtida fazendo-se a eletrólise do cloreto da mistura de terras raras a ≈ 850 °C.

É um redutor forte comparável ao magnésio. Reage com água quente e também forma oxissulfetos quando exposto ao ar. A primeira aplicação do “mischmetal” foi na produção de pedras para isqueiro, a composição da liga é de $\approx 65\%$ “mischmetal” e $\approx 35\%$ de ferro.⁹ Devido à alta quantidade de cério pirofórico, este material metálico queima rapidamente numa forma finamente dividida quando é raspado; fragmentos removidos da superfície são suficientemente aquecidos para incendiar o gás inflamável.

Uma das maiores aplicações do “mischmetal” é em metalurgia. Por exemplo, quando adicionado a ligas de magnésio, conferem a estas propriedades mecânicas muito melhores, tais como alto poder de tensão e boa resistência a altas pressões. Ligas deste tipo são utilizadas em componentes aeronáuticos, em motores de aviões a jato e em componentes de cápsulas espaciais e satélites, operando a temperaturas superiores a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Sua adição ao aço elimina impurezas de enxofre e oxigênio por causa da alta afinidade dos lantanídeos por esses elementos. O maior uso deste aço é na fabricação de chapas e em encanamentos para gases e óleos.⁹

Indústria de vidro

Na indústria de vidro as terras raras são também muito utilizadas e o cério é um dos elementos mais empregados. O primeiro estudo de cério em vidro foi feito por Schott em 1880; este é usado na forma de óxido nos materiais de polimento de vidro e também na descoloração do mesmo. Como todos os vidros, com exceção daqueles de alta qualidade óptica, contém ferro e este absorve luz dando uma coloração verde intensa ao vidro. Então, adiciona-se óxido de cério com a finalidade de oxidar Fe(II) a Fe(III); assim, o vidro que inicialmente tinha coloração verde passa a ter uma coloração amarela azulada. Para neutralizar este tom resultante, utiliza-se um corante de cor complementar como, por exemplo, o óxido de neodímio. Na coloração de vidro, a mistura Ce/Ti é utilizada para dar a coloração amarela, Nd/Se ou Er para coloração rósea, Nd a coloração azulvioleta e Pr a cor verde.¹⁰

Ímãs permanentes

Esta é uma das aplicações das terras raras que vem crescendo bastante nos últimos anos e isto pode ser verificado pelo número de patentes de novas formulações. Os ímãs permanentes comerciais mais comuns são SmCo_5 e $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$, sendo o último destes o ímã permanente com maior campo magnético específico que se conhece. Esses ímãs são utilizados em motores, relógios, tubos de microondas, transporte e memória de computadores, sensores, geradores, microfones, raios X, imagem de ressonância magnética (IRM), separação magnética etc.⁶

Matérias luminescentes (“fósforos”)

Matérias luminescentes são chamados de fósforos. Esses materiais são constituídos por uma rede cristalina (hospedeira) e um centro luminescente, que é o ativador. As características mais importantes dos fósforos são tempo de vida longo da luminescência, eficiência luminosa, reatividade, estabilidade e morfologia do pó, ou seja, quanto mais homogêneo melhor será o desempenho do fósforo. Existe uma quantidade muito grande de fósforos de terras raras e uma preocupação contínua na pesquisa de fósforos é aumentar a eficiência destes materiais. Esses materiais, além de serem usados em aparelhos de televisão, são usados também em fibras ópticas, lâmpadas fluorescentes, LEDs, tintas, vernizes, marcadores ópticos luminescentes, telas de computadores, detecção de radiação (raios- γ e elétrons) etc. Como podemos observar, as aplicações baseadas na luminescência das terras raras têm alcançado uma posição importante na sociedade moderna.^{11, 12}

Laser

Uma outra aplicação das terras raras é na fabricação de lasers. Os materiais a serem utilizados como meio laser ativo, para a obtenção de alta potência, devem possuir linhas de emissão (luminescência) estreitas, bandas de absorção intensas e tempos de decaimento do estado metaestável longos para armazenamento de energia. Os íons terras raras constituem o meio ativo que é responsável pela luz laser. Esses íons são introduzidos em cristais mistos de fluoretos ou óxidos, que são as matrizes hospedeiras. Os íons de terras-raras mais utilizados como meio ativo são Er^{3+} , Nd^{3+} e Ho^{3+} . Os íons Pr^{3+} e Tm^{3+} também são utilizados. Cada tipo de meio ativo resulta em luz laser de comprimento de onda específico.^{13, 14}

Biológicas

Em sistemas biológicos os elementos terras raras têm sido extensivamente estudados, devido às suas propriedades excepcionais, principalmente, as espectroscópicas e magnéticas. Esses elementos são geralmente usados como sondas espectroscópicas no estudo de biomoléculas e suas funções, especialmente proteínas que se ligam ao cálcio. Eles são usados também como agentes de contraste em RMN, devido às suas propriedades magnéticas.¹⁵

Pesquisadores demonstraram a utilidade de ^{166}Ho e ^{177}Lu na radioterapia intersticial com ênfase particular no ^{166}Ho . A terapia de perfusão de tumores no cérebro com ^{165}Dy parece ser promissora no tratamento destes substratos anátomo-patológicos.

Sabe-se de algum tempo, que as terras raras podem atuar como anticoagulantes, porém, alguns autores desaconselham o uso destes como tal, pois a heparina ainda suplanta as terras raras neste campo.¹⁵

Catálise

Até os anos 80, uma das maiores aplicações das terras raras era em catálise, onde são usadas geralmente na forma de óxidos.¹⁶ Estes têm sido extensivamente investigados como co-catalisadores em aplicações comerciais, pois sua adição ao material catalítico melhora a atividade, seletividade e aumenta a estabilidade térmica do mesmo. Por exemplo, as terras raras são usadas no tratamento de emissões gasosas, rejeitos líquidos e, principalmente, no tratamento de emissões automotivas e em processos de craqueamento e frações do petróleo (estabilização de zeólitas)^{17, 18}

Direcionando um comentário no foco deste trabalho, a química de organolantanídeos testemunhou um crescimento espetacular nas duas décadas passadas.^{19,20} Neste desenvolvimento, o projeto e a aplicação de complexos organolantanídicos como catalisadores para a polimerização e síntese orgânica ocuparam um lugar especialmente importante.²¹ Propor alterações na estrutura dos ligantes para modificar as propriedades dos complexos foi uma estratégia importante para o desenvolvimento de catalisadores mais eficientes ou mais seletivos. Não tão distante, a química dos organolantanídeos foi dominada principalmente pelos metallocenos que carregam dois ligantes ciclopentadienila substituídos ou não-substituídos. Existe um ímpeto na busca para que os novos sistemas estendam a química dos lantanídeos além do domínio tradicional dos metallocenos. Com este intuito, sistemas de vários ligantes mono- ou polidentados foram examinados como uma alternativa para, ou além, do ligante ciclopentadienila.²²

1.2) Organolantanídeos

A química organometálica é uma das áreas mais interessantes e importantes na qual participa a química inorgânica. A sua esfera de interesse engloba todos os compostos no qual um metal, usualmente com número de oxidação baixo, se liga através de um átomo de carbono de uma molécula orgânica, de um radical ou de um íon orgânico.

O maior avanço na química organometálica ocorreu após a descoberta do ferroceno [$\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$], em 1952¹⁹, e outros complexos “sanduíches” na segunda metade do século vinte, como o niqueloceno, o cromoceno e o rutenoceno.^{23, 24}

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

- “terras raras” eram consideradas “caras e raras”. Só depois foi constatado que os elementos lantanídeos eram amplamente difundidos na natureza, sendo que o lantanídeo mais comum é o cério (230 em ordem de abundância nas rochas ígneas), o menos abundante de todos é o túlio, mas mesmo assim, é mais abundante que o cádmio e o mercúrio que são elementos de usos bastante difundidos e não são considerados raros.²⁵
- sistemas organometálicos experimentais usando terras raras são mais difíceis que para os metais de transição, uma vez que todos os organolantanídeos são extremamente sensíveis ao ar e à umidade.
- o estado de oxidação +3 é o mais característico desses elementos, em contraste com a variedade de números de oxidação para os metais de transição.²⁶

- a química dos compostos organolantanídeos tem caráter predominantemente iônico quando comparada com a química dos compostos organometálicos dos metais de transição.²⁷

A primeira indicação da existência de compostos organolantanídeos foi fornecida pela observação que o radical metila reage com lantânio.²⁸

O primeiro complexo organometálico bem caracterizado do íon lantanídeo é a espécie $[(C_5H_5)_3Ln]$, preparado em 1954 por Wilkinson e Birmingham²⁹, como parte de uma investigação mais ampla de complexos contendo o ânion Cp^- , pela reação dos respectivos cloretos com NaCp em tetraidrofurano, de acordo com a equação (1).



Muita pesquisa na química dos compostos organolantanídeos foi similarmente estimulada pelo interesse nos ligantes envolvidos mais que nos metais. De fato, somente recentemente grupos de pesquisadores se concentraram nos elementos lantanídeos com a intenção de desenvolver a química organometálica desses elementos especificamente.

Complexos organolantanídeos foram comparados mais aos organometálicos de metais alcalinos ou alcalinos terrosos que aos complexos de metais de transição, uma vez que a química dos lantanídeos tradicionalmente tem sido considerada iônica. A evidência experimental clássica para esse caráter iônico, foi que o complexo $(C_5H_5)_3Ln$ reage com $FeCl_2$ para formar o ferroceno.²⁶ Esse caráter iônico dos complexos de lantanídeos surge devido ao fato dos orbitais de valência 4f apresentarem uma extensão radial limitada, uma vez que os orbitais 4f não se estendem significativamente além dos orbitais $5s^2 5p^6$. Consequentemente, o íon lantanídeo parece ser uma camada eletrônica fechada com carga +3.²⁵

Como todos os compostos organometálicos dos membros da série lantanídica são muito sensíveis ao ar e à água, a química desses fascinantes compostos organometálicos se desenvolveu após o aprimoramento das técnicas de manuseio desses compostos em atmosfera inerte. Essas técnicas foram primeiro aplicadas a classes de compostos dos elementos terras raras com seu principal estado de oxidação Ln^{3+} , sendo depois estendida aos elementos de estado de oxidação Ln^0 , Ln^{2+} e Ln^{4+} .²⁰

Tradicionalmente, os dois fatores mais importantes na síntese de compostos organolantanídeos estáveis são: (i) a otimização das interações eletrostáticas com o uso de ânions orgânicos e inorgânicos para balancear a carga catiônica do metal e (ii) a ocupação da esfera de coordenação do metal com ligantes volumosos, o que inibe estericamente o caminho da decomposição. A razão pela qual os metais menores, últimos na série dos lantanídeos, têm sido investigados é que seu pequeno tamanho torna a saturação estérica menos difícil e produz complexos mais estáveis.²⁶

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

As geometrias das moléculas de complexos de metais de transição podem ser relacionadas com a teoria do campo cristalino ou a teoria dos orbitais moleculares. Porém, para os lantanídeos isto não é possível, devido ao grande número de elétrons envolvidos, que aumenta grandemente a complexidade dos modelos teóricos para descrever a estrutura eletrônica e a geometria dos complexos de lantanídeos.³⁰

Alguns usos de compostos organometálicos são catalisadores de reações, tais como hidroformilação, carboxilação, oxidação, polimerização e hidrogenação de olefinas.³¹

A primeira indicação da habilidade catalítica de compostos organolantanídeos foi a observação de que óxidos, haletos e alcóxidos de quase todos os lantanídeos na presença de alquil-alumínio, alquil-lítio ou outros compostos organometálicos catalisam reações de craqueamento, oligomerização e polimerização de olefinas.³² Em contraste com o grande número de derivados organometálicos dos metais de transição, somente organolantanídeos contendo grupos ciclopentadienil, indenil e fenil foram descritos.³¹ Nos últimos anos, a química organometálica dos elementos terras raras tem mostrado importantes avanços em outros campos de investigação, principalmente no que diz respeito à aplicação de organolantanídeos em reações de polimerização e hidrogenação de olefinas.

Alguns exemplos são os trabalhos de:

Watson et al³³ que utilizaram complexos do tipo $[\text{Ln}(\text{Cp}^*)_2\text{CH}_3\cdot\text{éter}]$ em reações de polimerização de olefinas. Ballard et al³⁴ que usaram compostos do tipo $[\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_2\text{CH}_3]_2$ onde $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3$ ou SiCH_3 para $\text{Ln} = \text{Y}$ ou Er e $\text{R} = \text{CH}_3$ ou H para $\text{Ln} = \text{Yb}$ e compostos $[\text{Ln}(\text{C}_5\text{H}_4\text{R})_2(\text{CH}_3)_2\text{Al}(\text{CH}_3)_2]$, onde $\text{R} = \text{H}$ ou CH_3 para $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Er}, \text{Ho}$ ou Yb e $\text{R} = \text{SiCH}_3$ para $\text{Ln} = \text{Y}$ como catalisadores na polimerização do etileno. Zhao et al³⁵ que estudaram a polimerização do estireno utilizando compostos de neodímio como catalisadores.

Kagan³⁶, que fez um estudo comparativo da atividade catalítica na hidrogenação e polimerização de algumas olefinas utilizando compostos do tipo SmI_2 e SmCp_2 . Shen³⁷ que estudou a polimerização do butadieno com catalisadores baseados em cloreto de metais de terras raras e AlR_3 ($\text{R} = \text{Et}, i\text{-Bu}$), encontrando alta estereoespecificidade. Quian et al³⁸, que investigaram a redução de alcenos com $(\text{Cp}_3\text{Ln})/\text{NaH}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Tb}, \text{Y}, \text{Er}, \text{Yb}$ e Lu). Murinov e Monakov³⁹ que compararam o efeito dos diferentes lantanídeos em sistemas catalíticos contendo compostos de coordenação de lantanídeos do tipo $[\text{LnX}_3\cdot 3\text{L}]$, onde $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ e I^- e $\text{L} =$ ligantes orgânicos contendo átomos doadores N/O e compostos organoalumínios em reações de polimerização de dienos.

Evans et al⁴⁰ que descreveram a ativação de hidrogênio molecular pelo complexo $\text{Er}(\text{C}_9\text{H}_{15})$. Beletskaya et al⁴¹ e Li e Ouyang⁴² que utilizaram sistemas

catalíticos hetero-bimetálicos de lantanídeos contendo cobalto-carbonil na hidroformilação de 1-octeno.

1.3) β -Dicetimínatos

Os ligantes dicetimínicos (Figura 2) têm recebido grande atenção devido a facilidade de variar a demanda estérica e eletrônica variando os substituintes R, além do fato de apresentarem uma forte interação com o metal.⁴³

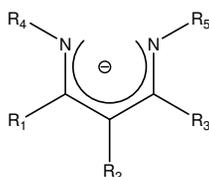


Figura 2. Ligante β -dicetimínico.

O início dos estudos dos ligantes dicetimínicos ocorreu na década de 1960, com estudos de química de coordenação utilizando metais de transição divalentes, como cobalto, níquel e cobre. Esses estudos enfatizavam a síntese, estrutura e propriedades magnéticas dos complexos. O maior desenvolvimento dessa química ocorreu em meados da década de 1990, com a descoberta de que os ligantes β -dicetimínicos poderiam atuar como ligante espectador, junto com o ânion ciclopentadienila, devido a forte ligação metal-ligante e pela facilidade de variar a demanda estérica e eletrônica do complexo. Nessa mesma década foi demonstrado que complexos de zircônio contendo β -dicetimínatos apresentavam atividade catalítica na polimerização de etileno e propileno, utilizando metil aluminoxano (MAO), como co-catalisador.^{43,44}

Existe uma grande diversidade de formas de coordenação para esses ligantes como representado na Figura 3.⁴³ A forma de coordenação **A** corresponde a situação em que o metal está no plano do sistema N-C-C-C-N ligado pelos nitrogênios. A variação conformacional **B** corresponde a um metalociclo de seis membros na forma “barco”, sendo que o metal está perto o suficiente do carbono

central do sistema, para que esse possa participar da ligação e o ligante se torne η^5 - π doador, ocorrendo principalmente se o metal possuir orbitais d vazios e com simetria apropriada, fato esse que não ocorre na conformação **A**. A principal característica do tipo **C** é que o ligante está em um complexo binuclear e um dos nitrogênios apresenta numero de coordenação igual a 3 e outro nitrogênio está tetracoordenado. O modo **D** apresenta os dois nitrogênios tetracoordenado em um complexo binuclear. O tipo **E** só é relatado em um único exemplo na literatura⁴⁵ com um complexo de Ge. O tipo **F**, também é raro e não apresentou até o momento nenhuma relevância. O tipo **G** é uma variante do tipo **D**, sendo ambos raros. O tipo **H** só difere do tipo **C** porque o nitrogênio está tricoordenado e o tipo **J** é uma forma tautomérica dos tipos **A** ou **B**.⁴³

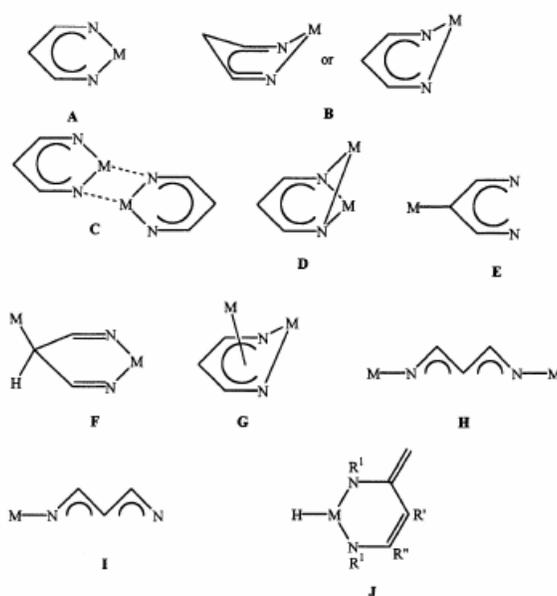


Figura 3. Tipos possíveis de coordenação de ligantes dicetiminicos.⁴³

Complexos mononucleares de β -dicetiminatos apresentam um ambiente metálico tetraédrico ou tetraédrico distorcido, geralmente adotando a coordenação do Tipo **A**. Alguns exemplos^{46,47,48} estão representados na Figura 4. Os β -dicetiminatos são ligantes de campo forte e podem formar complexos quadrado-planares, mas para tal, os grupos substituintes do nitrogênio devem ser pouco

volumosos, para que não haja impedimento estérico e ocorra a coordenação tetraédrica.⁴⁶

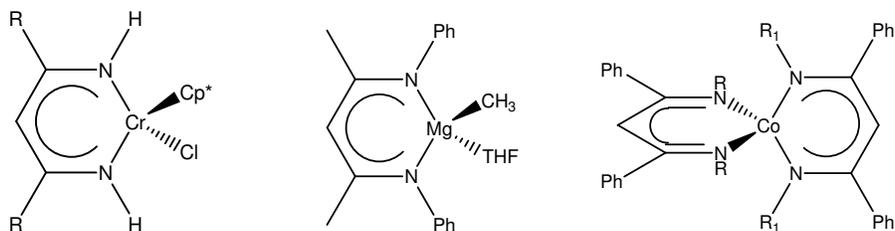


Figura 4. Alguns complexos metálicos tetraédricos.

A Figura 5 apresenta dois complexos de Co,⁴⁶ sendo que o composto (1) onde o substituinte R = trimetilsilil apresenta simetria tetraédrica e o composto (2), tendo como substituinte R = H, é quadrado planar.

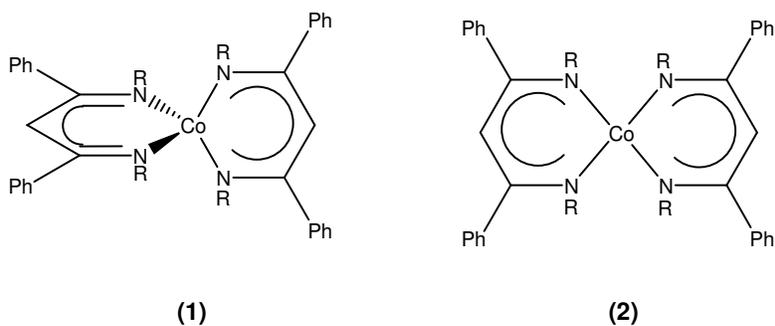


Figura 5. Complexos de cobalto tetraédrico (1) e quadrado-planar (2)

Em complexos metálicos contendo orbitais d vazios e com simetria apropriada, existe a possibilidade do ligante atuar como doador π e σ , passando a doar 6 elétrons para o centro metálico. Neste caso, o complexo adotará a conformação do tipo **B**.⁴³ Alguns exemplos de complexos em que o ligante doa 6 elétrons estão representados na Figura 6.^{44,49}

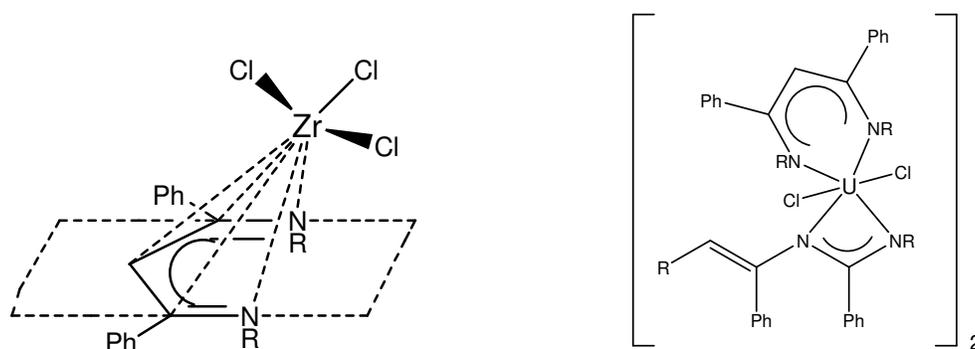


Figura 6. Complexos com a configuração do tipo **B**

Discussões sobre os orbitais moleculares desse tipo de ligante são apresentados no artigo de Randall et al⁵⁰, onde cálculos foram realizados para um complexo de cobre onde o ligante apresenta coordenação do tipo **A**, e este foi modelado considerando o sistema N-C-C-C-N planar. Os orbitais moleculares do ligante β -dicetimínico estão representados na Figura 7.

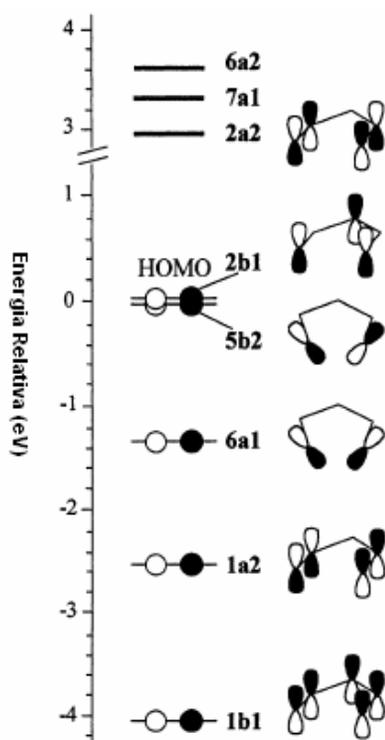


Figura 7. Representação dos orbitais moleculares do ligante β -dicetimínico.

O HOMO **2b1** é caracterizado por orbitais p fora do plano e sobre os dois átomos de nitrogênio e no carbono central. O **5b2**, com energia pouco menor que o HOMO, se encontra no plano, fora de fase, e centrado no nitrogênio com os lóbulos direcionados ao metal. A função de onda do orbital **2b1** apresenta a distribuição da densidade eletrônica de 28 % em cada nitrogênio e 37 % no carbono central. O orbital **6a1** tem um decréscimo de energia mais acentuado, mas também pode participar da ligação metal – ligante. Entretanto, essa interação deve ser mais fraca do que os orbitais **2b1** e **5b2**, devido à diferença de energia. Os orbitais fora do plano **1a2** e **1b2** têm energia muito baixa para interagir significativamente com o metal.^{50,51}

Dessa maneira, a ligação é formada basicamente pela interação dos orbitais no plano **5b2** e **6a1**, que formam a ligação σ com o metal, de modo que o ligante doa quatro elétrons ao metal. Somente se o complexo formar um metalociclo com forte conformação “barco” (tipo **B**), ou seja, a ligação acontece fora do plano, o ligante passa a doar 6 elétrons (4 elétrons σ + 2 elétrons π) e acontece interação com o orbital **2b1** fora do plano.^{50,51}

A mudança entre as conformações A e B é causada por impedimento estérico em torno do centro metálico, de maneira similar à mudança que ocorre da coordenação quadrado-planar para tetraédrica, que tem origem estérica, como representado na Figura 5. Complexos d^8 (ML_2), pequenos, paramagnéticos, como os complexos de níquel tetraédrico, adotam a conformação A, enquanto complexos grandes, diamagnéticos, centrossimétrico, como os complexos de Pd quadrado planar, adotam a conformação B.⁴³

Os complexos de metais alcalinos são principalmente utilizados como reagentes de transferência de ligantes, ou seja, os complexos, principalmente de lítio, reagem com haletos de outros metais, gerando um haleto alcalino e o complexo do metal de interesse. Complexos de titânio, vanádio e crômio apresentaram atividade na polimerização de olefinas gerando produtos com alto rendimento e alta massa molar,^{52,53} sendo que esses complexos mostraram sua propensão para as etapas de inserção e terminação de cadeia por transferência de β -H,⁵¹ similar a catalisadores como $M(NMe_2)_2R$ ou $[CrCp^*-(X)R']$. Os

complexos de Zr^{54,55,56,57} também apresentam atividade na polimerização de olefinas, sendo que todos os catalisadores necessitam de MAO como co-catalisador. Complexo de Rh⁵⁸ apresentam atividade catalítica na hidrosililação enantiosseletiva de cetonas pró-quirais.

Complexos dicetimínicos de Zn tem despertado grande interesse devido à descoberta de que alguns complexos são catalisadores vivos de sitio único na polimerização por abertura de anel de lactídeos^{59,60}, e também apresentam atividade catalítica na copolimerização de óxido de cicloexeno com dióxido de carbono.^{61,62} Complexos de Mg também apresentam atividade catalítica na polimerização por abertura de anel de lactídeos.^{59,63} Complexos de Cu tricoordenados, são termicamente estáveis, mas são sensíveis a presença de O₂, o que indica que esse tipo de complexo poderia ser utilizados nos estudos do processamento de espécies fenólicas por sítios de Cu²⁺ na biologia e catálise.^{43,50} Catalisadores dicetimínicos de Ni apresentam atividade catalítica na isomerização e dimerização de 1-hexeno.⁶⁴ Dicotimatos à base de Fe podem ser utilizados como catalisador na reação de hidrodefluoretação de fluorcarbonetos.⁶⁵

1.3.1) Complexos β -dicetimínicos de lantanídeos

O primeiro complexo de lantanídeo com ligantes dicetimínicos foi publicado e caracterizado por difração de raios-X de monocristal em 1994 por Dress e Magull,⁶⁶ e desde então, vários estudos desses complexos vêm sendo desenvolvidos, pois muitos compostos apresentam atividade catalítica em reações de polimerização.

O complexo representado na Figura 8, apresentou atividade catalítica na polimerização de ϵ -caprolactona com rendimento de 96,9 % e massa molar na ordem de 130000 g mol⁻¹; na polimerização de hexilisocianato apresentou rendimento de 34,2 % e massa molar na ordem de 360000 g mol⁻¹ e na polimerização de metacrilato de metila com temperatura de -78 °C, apresentou rendimento de 99 % e massa molar na ordem de 50000 g mol⁻¹.⁶⁷

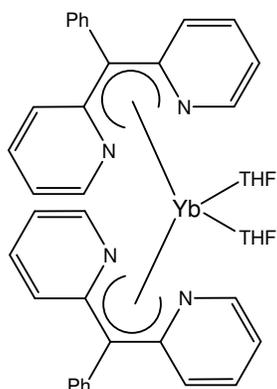


Figura 8. Complexo ativo na polimerização de ϵ -caprolactona, hexilisocianato e metacrilato de metila.

Os complexos representados na Figura 9 também apresentaram atividade catalítica na polimerização de metacrilato de metila com rendimentos entre 13 e 99 % e massa molar entre 12 e 60 kg mol⁻¹, dependendo das condições reacionais e do catalisador utilizado.⁶⁸

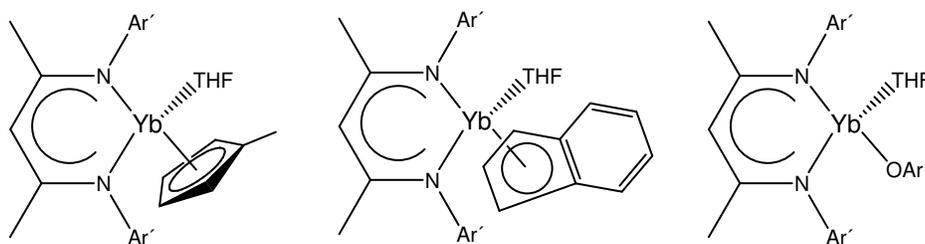


Figura 9. Complexos ativos na polimerização de metacrilato de metila (Ar' = 2,6 diisopropilfenil, ArO = 2,6-tercbutil-4-metil-fenol).

Os catalisadores representados na Figura 10 apresentaram atividade na polimerização de ϵ -caprolactona e lactídeos, gerando polímeros com massa molar variando de 20 a 92 kg mol⁻¹ e rendimentos entre 23 e 99 %, dependendo do metal e das condições de reação para a ϵ -caprolactona. Na polimerização de lactídeos, os produtos apresentaram massa molar entre 18 e 42 kg mol⁻¹ e rendimento entre 16 e 78 %, dependendo das condições reacionais e do metal utilizado.⁶⁹

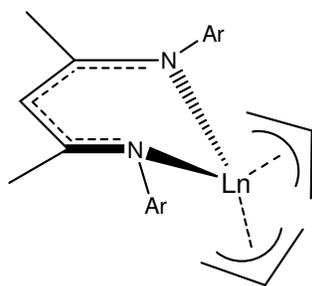


Figura 10. Complexos ativos na polimerização por abertura de anel, onde Ln = Y, La, Nd e Sm e Ar = 2,6-diisopropilfenil.

Além de estudos na catálise, esses compostos também apresentam propriedades luminescentes, com uma eficiente transferência de energia do ligante para o centro metálico, tendo essa classe de compostos um futuro promissor nos estudos de luminescência.⁷⁰ Contudo, a maior parte dos estudos desses compostos está focado na síntese e caracterização. A Figura 11 apresenta um exemplo de estudo de coordenação, onde os complexos apresentam cloro em ponte.⁷¹

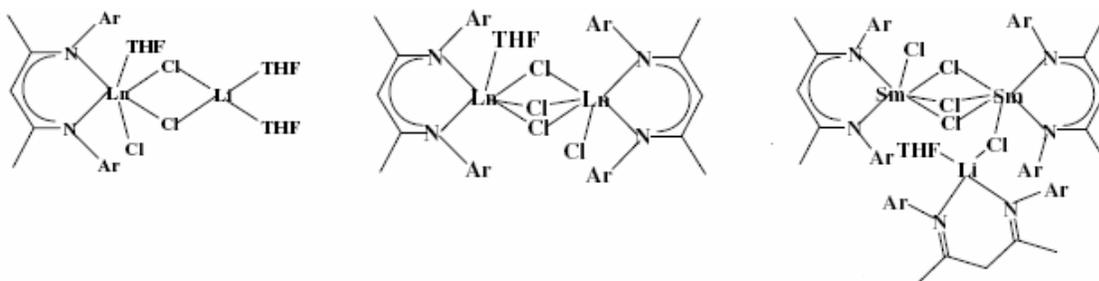


Figura 11. Complexos de lantanídeos com cloro em ponte Ln= Sm e Yb, Ar = 2,6-dimetilfenil.

Os vários exemplos aqui citados mostram que a maior parte dos complexos de lantanídeos com ligantes β -dicetimínicos apresentam a forma de coordenação do tipo **B**. Os β -dicetimínatos são uma classe de ligantes apropriados para esses metais, pois a estabilidade de um complexo de lantanídeos está relacionada à saturação da esfera de coordenação e a possibilidade de variar a demanda estérica, além do fato dos ligantes serem bases de Lewis duras e os lantanídeos serem ácidos duros.

1.4) Poli(metacrilato de metila) (PMMA)

Otto Röhm foi o primeiro investigador na química dos polímeros acrílicos, durante os seus estudos de doutoramento na Universidade de Tübingen. Após a 1ª Guerra Mundial, voltou a trabalhar com acrilatos com a colaboração do químico Walter Bauer. Conjuntamente, trabalharam em 1928 na síntese de ésteres e criaram um polímero que pretendia ser uma espécie de vidro mais seguro. Este foi o primeiro produto acrílico comercial.⁷² No mesmo ano, Bauer estendeu a sua investigação aos metacrilatos e, em 1932 descobriu o processo de moldagem para fabricar o PMMA.⁷²

A polimerização foi realizada entre duas placas de vidro da mesma maneira que fez com os acrilatos para fazer o vidro mais seguro. No entanto, para espanto dos dois cientistas o polímero neste caso separou-se facilmente das placas de vidro, originando uma folha dura, transparente e incolor. Röhm rapidamente reconheceu o grande potencial, do que ele chamou o primeiro "Vidro Orgânico", dando-se início à produção de placas de PMMA na Röhm & Haas, na Alemanha e, quase paralelamente a Du Pont nos Estados Unidos da América e a Imperial Chemical Industries - ICI, na Inglaterra.⁷²

O PMMA e seus copolímeros têm aplicações na indústria de tintas. Suspensões de PMMA e seus derivados são finamente particulados e podem ser facilmente espalhados com o pigmento, além de possuir resistência química à hidrólise e aos efeitos climáticos. Copolímeros de PMMA com outros acrilatos especialmente o poli(acrilato de 2-etil-hexila) são utilizados em adesivos sensíveis à pressão, em adesivos da construção civil e compostos selantes, sendo que quanto maior a massa molar melhor será a coesão do filme.⁷³ Devido à sua baixa densidade e suas propriedades óptica como transparência e índice de refração, o PMMA é utilizado na fabricação de lentes, refletores e prismas. Esse polímero ainda possui aplicações na indústria de petróleo, na produção de cera para lustrear pisos, na indústria de papel e na indústria de couros, na fabricação de painéis, letreiros, vidraças, suporte de objetos em vitrines e fibras ópticas.^{73,74,75}

1.4.1) Propriedades térmicas e taticidade

O PMMA é um polímero amorfo, apresenta ponto de transição vítrea (T_g), ou seja, a temperatura a partir da qual as regiões amorfas do polímero adquirem progressivamente mobilidade.⁷⁵ Possui boas propriedades mecânicas e resistência ao impacto, altamente resistentes às intempéries e a riscos.⁷⁵

O polímero pode apresentar diferenças na sua estereoquímica, ou seja, apresentar taticidade. Se a cadeia central do polímero estiver com os seus grupos substituintes ordenados da mesma maneira, ele receberá a denominação de isotático (mm), se os grupos substituintes estiverem sem qualquer ordenamento, o polímero será denominado atático (mr) e se apresentar os substituintes ordenados de forma alternada, ele receberá o nome de sindiotático (rr), como ilustrado na Figura 12. Sendo que a taticidade do polímero interfere diretamente na temperatura de transição vítrea (T_g) do mesmo, como representado na Tabela 2.⁷⁶

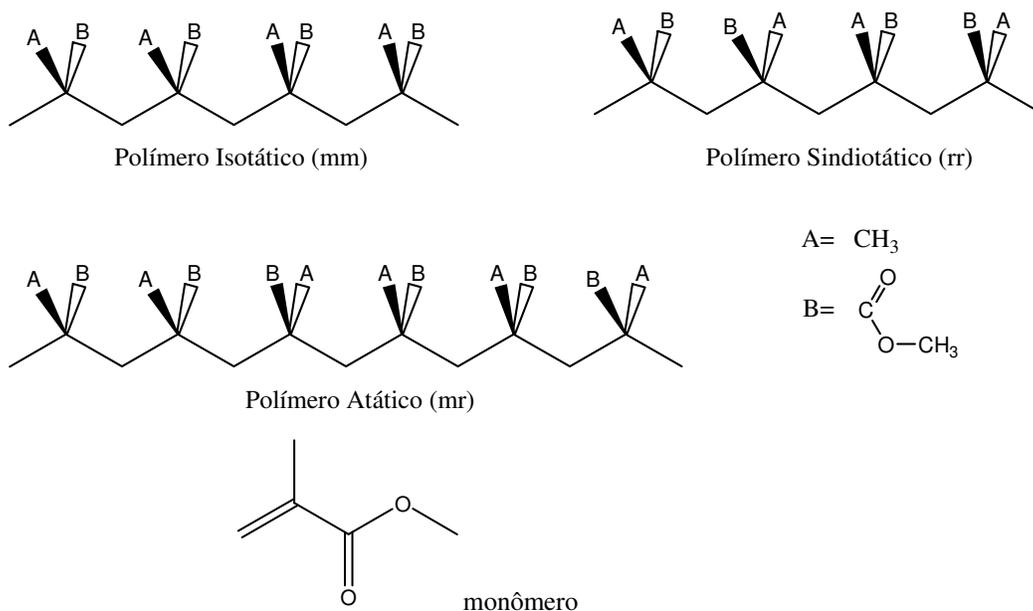


Figura 12. Ilustração das possíveis taticidades do PMMA.

Tabela 2. Temperatura de transição vítrea do PMMA com diferentes taticidades.

Taticidade	Temperatura de transição vítrea (Tg) (°C)
Isotático	43
Atático	105
Sindiotático	160

Através da equação 2, onde x_{iso} é a fração molar isotática do polímero, x_{at} é a fração molar atática do polímero e x_{sin} é a fração molar sindiotática do polímero, é possível calcular a Tg do PMMA.⁷⁴

$$Tg = (x_{iso} \cdot 43 + x_{at} \cdot 105 + x_{sin} \cdot 160) / (x_{iso} + x_{at} + x_{sin}) \quad \text{(equação 2)}$$

Essa diferença na temperatura de transição vítrea pode ser explicada pelo fato de que o polímero isotático apresenta um maior número de ligações na conformação *gauche*, enquanto que o polímero sindiotático apresenta uma maior concentração de ligações na configuração *trans*. As ligações na configuração *trans* apresentam uma forte interação com os grupos substituintes da cadeia central (A e B), Figura 12, essa maior interação dos grupos substituintes leva a uma menor mobilidade da cadeia central e, por conseqüência, a um aumento na temperatura de transição vítrea. A conformação *gauche* apresenta uma interação menos efetiva entre os substituintes da cadeia. Sendo assim, a cadeia central se torna menos rígida e a temperatura de transição vítrea do polímero diminui. Em outras palavras, a energia de rotação da configuração *gauche* é menor que a energia de rotação da configuração *trans*, devido à interação dos grupos laterais da cadeia central.^{77,78,79}

Quanto à estabilidade térmica, na ausência de oxigênio, a decomposição térmica do PMMA não é afetada pelo ambiente (como vácuo, nitrogênio ou argônio), e o produto predominante (>90%) é o monômero metacrilato de metila.⁸⁰

A decomposição térmica do PMMA vem sendo estudada extensivamente. Para o PMMA com grupos terminais insaturados, esse grupo o torna instável e se decompõe próximo de 220 °C. Dois processos principais de decomposição são revelados: (i) cisão de duplas ligações terminais e (ii) cisão de ligações C-C aleatórias, sendo esse mecanismo demonstrado por várias investigações.⁸¹

O primeiro estágio da decomposição (em temperaturas próximas a 220°C) é iniciado por ligações C=C terminais (1). O Segundo estágio é iniciado por cisões aleatórias de ligações C-C e é predominante em temperaturas em torno de 300 °C (2). Os produtos intermediários gerados se decompõem para gerar o monômero como representado em (3) na Figura 13.¹⁰

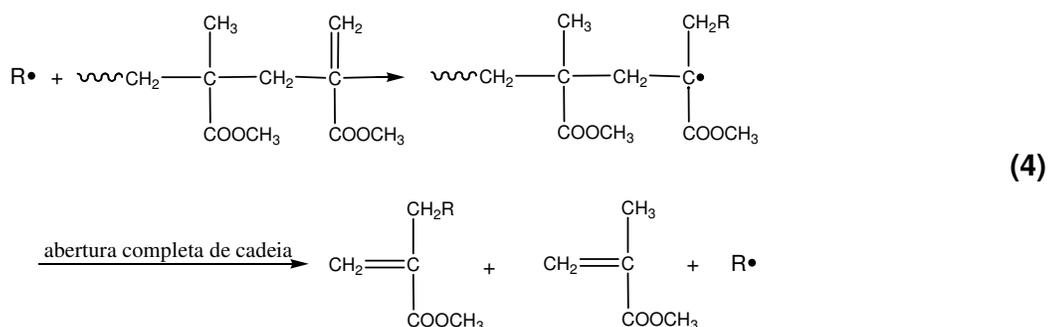
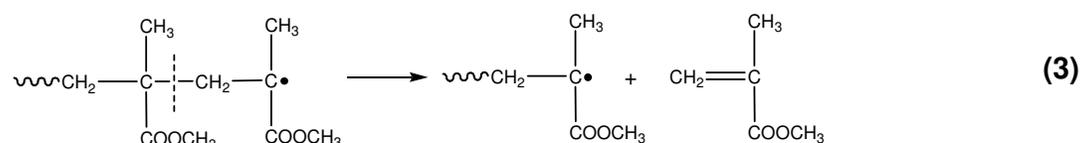
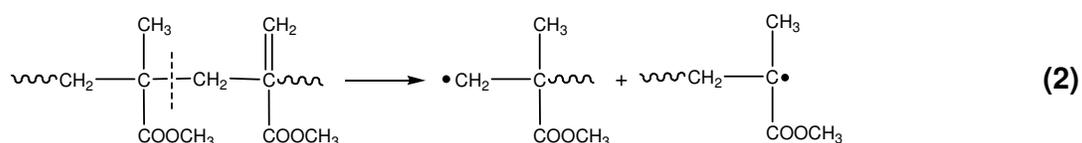
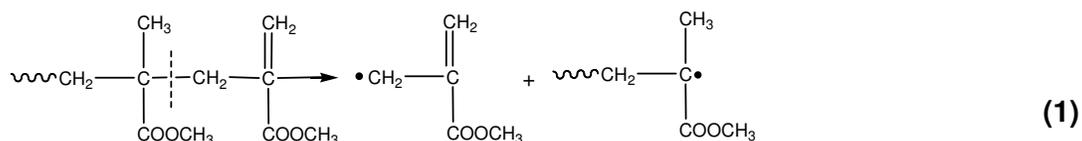


Figura 13. Mecanismo de degradação do PMMA.

A reação 2 é o passo determinante da velocidade de decomposição térmica do PMMA, com energia de ativação maior que a reação 1. Assim, em

temperaturas próximas de 300 °C, o mecanismo dominante da degradação do PMMA é a reação 2.

Em temperaturas próximas de 200 °C, PMMA-CH₂=CH₂ irá se decompor por um processo de transferência de cadeia (4).

Ao lado da decomposição térmica, a decomposição termo-oxidativa também toma lugar na combustão do PMMA. A reação entre PMMA e oxigênio é excepcionalmente complexa. A dinâmica e os mecanismos da reação dependem não somente da natureza das substâncias de que os materiais são compostos, mas também das características físicas do ambiente ao redor, a fonte de aquecimento, o tamanho das amostras e partículas e suas posição em relação ao estimulador de ignição.⁸⁰

Na presença de oxigênio, o PMMA sofre decomposição termo-oxidativa devido à reação de macro-radicais com oxigênio para formar hidroperóxidos, que são instáveis e acabam por gerar mais radicais livres. O mecanismo de decomposição termo-oxidativa é diferente da decomposição térmica na ausência de oxigênio, mas o produto principal da decomposição é também o monômero metacrilato de metila.⁸⁰

1.4.2) Polimerização por complexos metálicos do metacrilato de metila

A polimerização por complexos metálicos é uma importante ferramenta científica, uma vez que a estrutura do catalisador pode determinar características importantes do polímero como taticidade, massa molar e polidispersão. Esse tipo de sistema começou a ser estudado na polimerização de metacrilato de metila com a descoberta de que catalisadores a base de metais do Grupo 3 e 4 apresentavam boas atividades, gerando polímeros com “características controladas”.⁸²

O mecanismo de polimerização para catalisadores a base de zircônio(IV), ocorre através de dois centros catalíticos, composto de um complexo catiônico e de um complexo neutro que agem de maneira combinada e produzem um polímero predominantemente sindiotático e com alta massa molar⁸². Catalisadores metalocênicos de lantanídeos atuam com um mecanismo monometálico e também

produzem polímero sindiotático com alta massa molar⁸². O mecanismo de polimerização é iniciado por uma adição [1,4] do metil ou hidreto a uma molécula de MMA, gerando um enolato, o qual sofre uma adição [1,4] de outra molécula de MMA gerando um anel de 8 membros. Após a formação do anel, começa a ocorrer a etapa de propagação de cadeia. O anel intermediário de 8 membros foi isolado da reação de $[\text{Cp}^*_2\text{Sm}(\mu\text{-H})]_2$ com 2 equivalentes de MMA (por Sm) e a estrutura foi determinada por análise cristalográfica de monocristal.⁸³ A Figura 14 apresenta de forma esquemática e simplificada os dois mecanismos de polimerização.⁸²

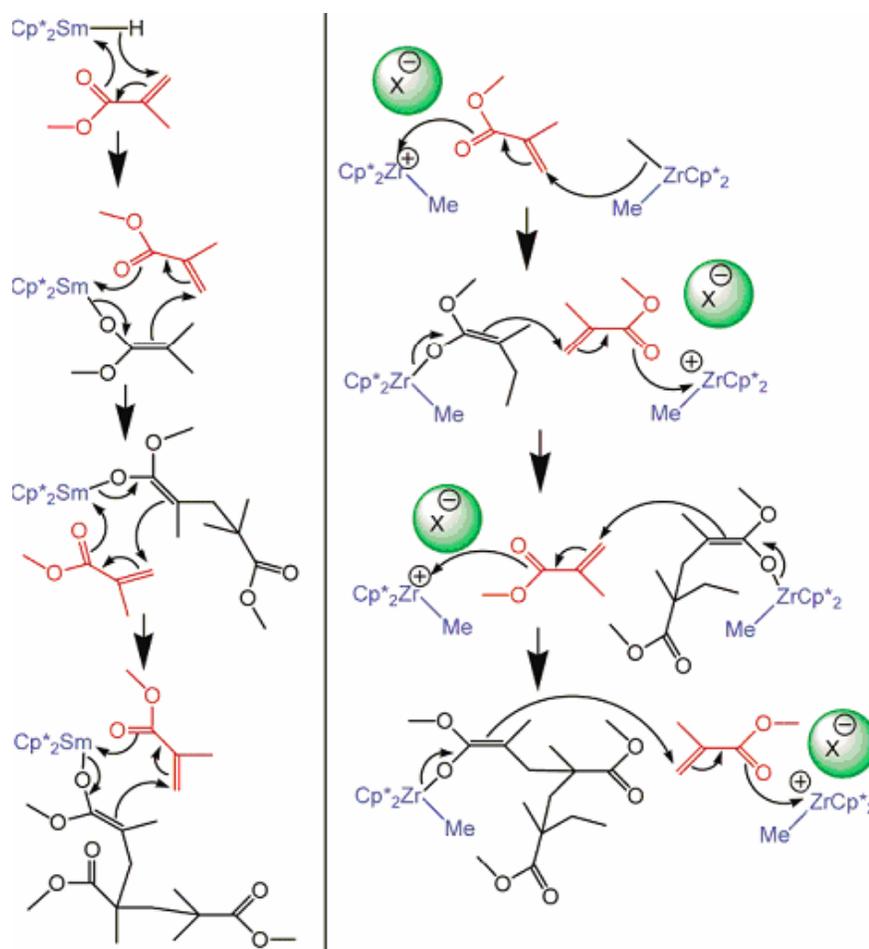


Figura 14. Comparação do mecanismo de polimerização para complexos de Sm(III) e Zr(IV)⁸²

Yasuda et al.⁸³ foram os primeiros a descrever catalisadores de lantanídeos ativos na polimerização de MMA. Os polímeros obtidos apresentaram uma baixíssima polidispersão e alta massa molar, a Figura 15 ilustra os catalisadores

desenvolvidos por Yasuda. A Tabela 3 apresenta as características dos polímeros formados.

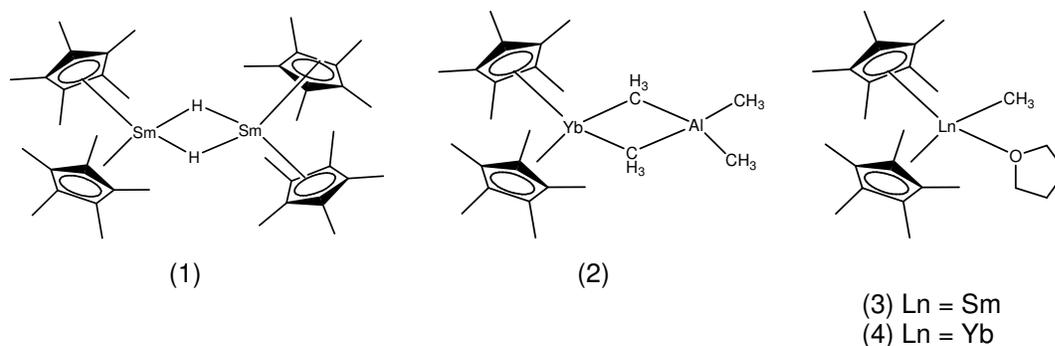


Figura 15. Complexos desenvolvidos por Yasuda⁸³

Tabela 3. Dados de polimerização dos catalisadores desenvolvidos por Yasuda

Catalisador	Temp (°C)	Razão [M]/[C]	Mn x10 ⁻³	Mw/Mn	rr (%)	Conv. (%)	Tempo (h)
1	0	500	58	1,02	82,4	99	2
2	0	500	55	1,04	84,3	90	2
3	0	500	52	1,03	82,8	99	2
4	0	500	48	1,04	84,8	99	2
1	0	3000	563	1,04	82,3	98	3
1	-95	1000	187	1,05	95,3	82	60

M_n = massa molar média em numero; M_w = massa molar média em peso; rr = sindiotaticidade

A partir do trabalho de Yasuda, vários outros autores estudaram a polimerização do MMA utilizando catalisadores à base de lantanídeos.

A estereosseletividade para catalisadores de lantanídeos na polimerização de MMA é muito susceptível à variação do ligante.

Vários autores descreveram catalisadores capazes de produzir polímeros altamente isotáticos (catalisadores 5-8)^{84,85,86,87} (Figura 16).

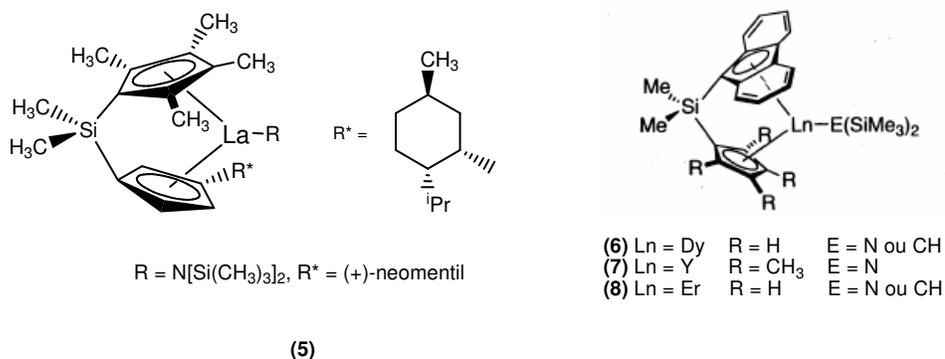


Figura 16. Complexos ativos na polimerização isotática de MMA.

Complexos bimetálicos (9-13) (Figura 17) podem agir como um iniciador bifuncional para a polimerização viva sindioespecífica de MMA, como demonstraram Boffa e Novak,⁸⁸ sendo que o catalisador 13 chegou a produzir polímeros com massa molar de 930 Kg mol⁻¹. Complexos de samaroceno(II) como [C₅(CH₃)₅]₂Sm(thf)₂, são muito eficientes para a polimerização de MMA, visto que a transferência de elétron do Sm(II) para o monômero gera facilmente espécies radiculares aniônicas, que subsequente acopla com um enolato de samário(II) que age como um bi-iniciador para a polimerização.⁸⁹

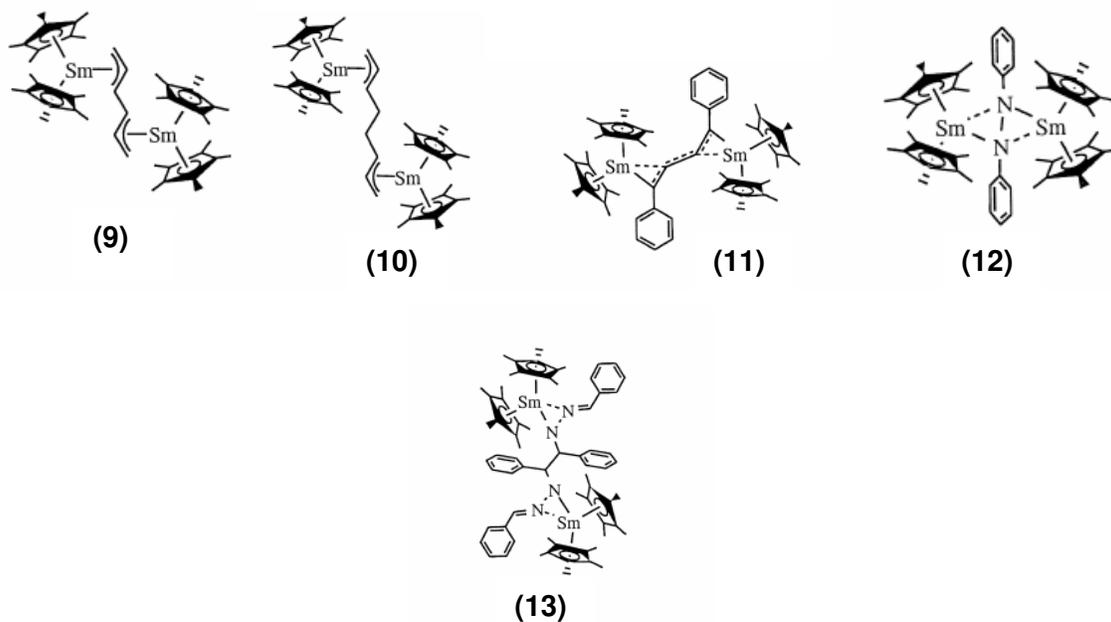


Figura 17. Complexos ativos na polimerização sindiotática de MMA⁸⁸

Yao e co-autores⁹⁰ descreveram catalisadores (14-16) (Figura 18) à base de Yb^{2+} com ligantes dicetimínicos ativos na polimerização de MMA, onde pode-se observar um polímero com taticidade não tão estreita, sendo que um dos catalisadores não apresentava ciclopentadienila ou derivados como ligante.

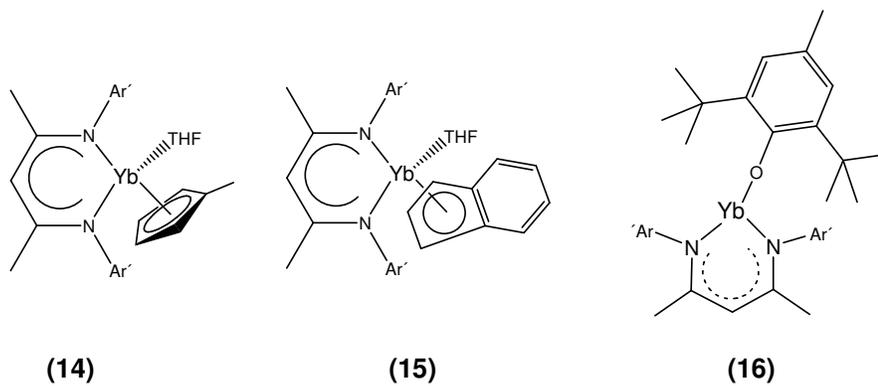


Figura 18. Catalisadores desenvolvidos por Yao e colaboradores, $\text{Ar}' = 2,6\text{-diisopropilfenil}$

Ihara et al⁶⁷ também descreveram complexos (17-22) de lantanídeos sem ciclopentadieneto (Figura 19), contudo, são raros os exemplos na literatura de complexos sem este ligante, pois o ânion ciclopentadienila estabiliza o complexo. Neste sentido, o uso de ligantes dicetimínicos pode ser uma alternativa por serem isoeletrônicos ao Cp. A Tabela 4 compara as características dos polímeros formados com os catalisadores dos autores citados.

Tabela 4. Comparação dos catalisadores 14- 22.

Catalisador	T (°C)	Razão [M]/[C]	M _n x 10 ⁻³	Mw/Mn	mm (%)	mr (%)	rr (%)	Rend (%)	Tempo (h)
14	-20	200	62	3,08	24,9	41,7	33,4	78,9	0,5
14	-20	500	61	3,15	31,2	47,1	21,7	74,1	0,5
15	-20	200	51	2,96	12,7	27,5	59,8	78,5	0,5
15	-20	500	24	4,42	21,5	30,9	47,6	12,7	3,0
16	-20	200	60	2,08	12,5	23,3	64,2	100	0,5
16	-20	500	40	2,94	14,8	26,0	59,2	63,8	0,5
17	25	—	8,9	6,98	42,6	—	—	6,5	5,0
17	0	—	13,6	4,65	49,1	—	—	12,3	5,0
18	0	—	38	4,51	46,3	—	—	5,9	20,0
19	0	—	2000	3,31	64,3	—	—	34,1	3,0
20	-78	—	53	1,02	72,5	—	—	99,3	2,0
21	0	—	2500	2,50	82,8	—	—	89,3	2,0
22	0	—	2550	2,01	88,5	—	—	81,9	2,0
22	-78	—	2600	2,45	78,1	—	—	54,3	2,0

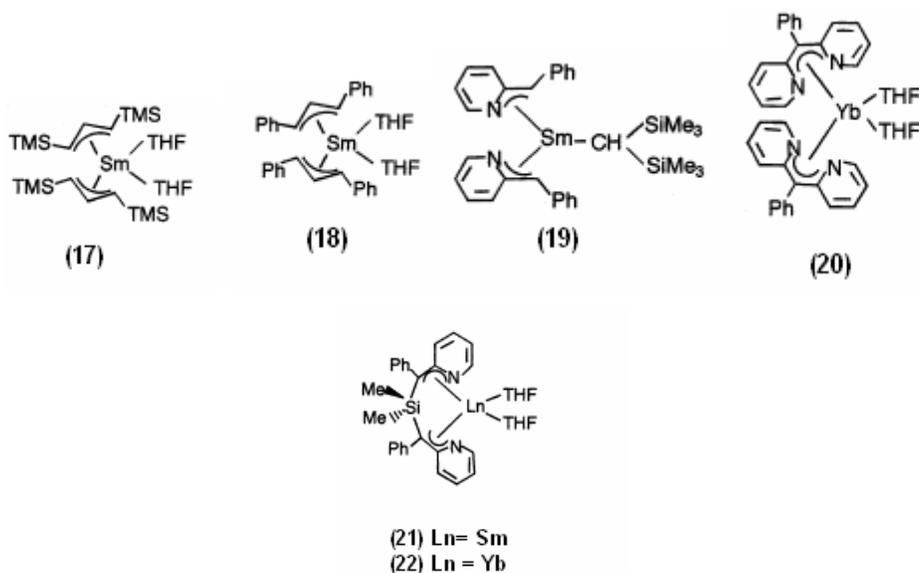


Figura 19. Catalisadores desenvolvidos por Ihara e colaboradores

O PMMA também pode ser produzido através de polimerização aniônica, sem reações laterais⁹¹, nas quais alcoóxidos, reagentes de Grignard, e organometálicos de metais alcalinos, principalmente o butil-lítio, são os principais agentes iniciadores.⁹² A Tabela 5 exemplifica alguns catalisadores aniônicos^{93,94} e a características dos polímeros formados, onde se pode observar que a polimerização aniônica pode gerar tanto polímeros sindiotáticos quanto isotáticos.

Tabela 5. Iniciadores aniônicos

Iniciador	Temp. (°C)	Mn x 10 ⁻³	Mw/Mn	mm %	rr %	Conv. (%)
CH ₃ (CH ₂) ₄ CPh ₂ Li	- 78	10	1,18	—	83,8	100
piperidilMgEt	- 78	29	2,17	—	91,0	93
<i>t</i> BuMgBr	- 110	15	1,84	—	94,3	12
<i>m</i> -vinilbenzilMgCl	- 110	14	1,19	—	96,6	19
Butil Lítio	25	26	8,47	78	9	100

A polimerização radicalar apresenta como maior vantagem o fato dela ocorrer em condições mais simples, ou seja, a reação pode ocorrer mesmo quando há presença de impurezas em pequena quantidade (estabilizador, por exemplo), sendo este o principal motivo da sua larga aplicação em processos industriais⁹⁵. Vários iniciadores podem ser utilizados na polimerização do MMA, como azo compostos e peróxidos orgânicos.^{74,93,94} Os polímeros sintetizados por via radicalar apresentam alta massa molar (na ordem de 1,00 10⁶ g mol⁻¹), contudo o valor da massa molar depende da temperatura e da concentração do iniciador.^{96,97} Existem vários estudos para tentar controlar a massa molar do polímero formado, através da adição de catalisadores de transferência de cadeia, na polimerização radicalar,⁹⁸ contudo o polímero formado é predominantemente atático.⁹⁶ Portanto os sistemas de polimerização aniônica e por complexos metálicos são os que melhores moldam a taticidade do polímero formado e os que podem gerar as menores polidispersões.

2. OBJETIVOS



Toda longa caminhada começa com um primeiro passo.

Provérbio Chinês.

- Sintetizar o composto *bis* 2-[(2,6-diisopropilfenil)aminopent-2-en-4-(2,6-diisopropilfenil)iminatobromosamário(III) representado na Figura 20.

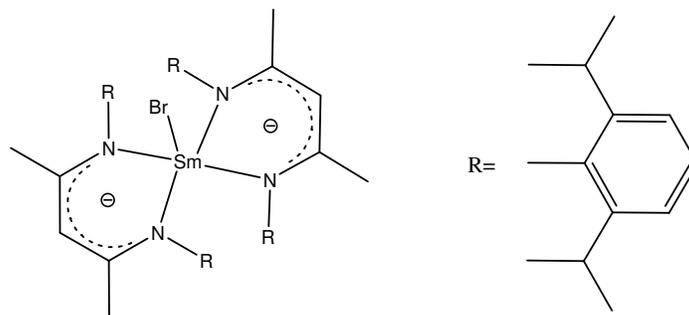


Figura 20. Complexo sintetizado.

- Caracterizar o complexo formado por ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C , espectroscopia na região do visível, teor de Sm e Li por ICP, teor de Br por argentometria.
- Estudar a atividade catalítica do complexo na reação de polimerização do metacrilato de metila em diferentes condições.
- Caracterização dos polímeros formados através de cromatografia de permeação em gel, ressonância magnética nuclear de ^{13}C , espectroscopia de infravermelho e calorimetria de varredura diferencial.

3. Parte Experimental



“Gênio é um por cento inspiração e 99 por cento transpiração”

Thomas Edson

3.1) Linha de argônio:

O argônio foi purificado através da passagem por 4 colunas contendo:

- A) Anéis de vidro impregnados de um catalisador à base de cobre capaz de converter O_2 em H_2O (Catalisador BTS) mantida a aproximadamente $70^\circ C$ através de uma resistência elétrica;
- B) Pastilhas de hidróxido de sódio;
- C) Peneira molecular de 4 Å;
- D) Cloreto de cálcio

3.2) Secagem de solventes

Tetraidrofurano (THF)

Um litro de THF foi previamente tratado com aproximadamente 200 g de hidróxido de potássio. O solvente permaneceu em repouso por uma noite, e foi então filtrado. Adicionou-se 200 g de cloreto de cálcio e manteve-se em repouso por uma noite e filtrou-se. Por fim, adicionou-se sódio metálico e benzofenona, o solvente foi refluxado até a saturação do sódio e destilou-se o solvente. O procedimento foi repetido sucessivamente até o sistema benzofenona/sódio se tornasse azul.

Tolueno

Um litro de tolueno foi colocado em refluxo na presença de sódio metálico e benzofenona até que o sistema se tornasse azul. O solvente foi destilado imediatamente antes do uso.

Benzeno deuterado:

Cinco mililitros de benzeno deuterado foi adicionado em 1 g de sódio metálico, e o sistema permaneceu sob agitação por 4 horas, em seguida o benzeno foi destilado sob atmosfera de argônio.

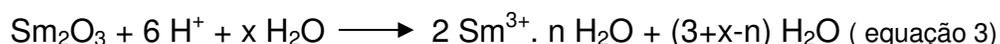
Metacrilato de metila (MMA):

Em um litro de MMA, adicionou-se 100 g de cloreto de cálcio anidro, permanecendo em repouso por 24 horas. Então o MMA foi filtrado e cada 10 mL foi agitado com 2 g de hidreto de cálcio em atmosfera inerte por 5 h. Por fim, o monômero foi destilado à vácuo imediatamente antes do uso.

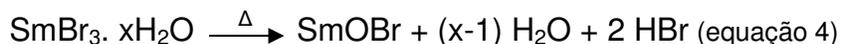
3.3) Síntese dos precursores

Brometo de lantanídeo anidro:

Foi feita uma suspensão de óxido de samário (III) (Sm_2O_3), e sob aquecimento, adicionou-se ácido bromídrico (43% em H_2O), lentamente até que todo óxido estivesse dissolvido. O pH final da solução final foi mantido menor que 4,00. A solução foi transferida para uma cápsula de porcelana e aquecida em banho-maria até que o sal cristalizasse (brometo de lantanídeos hidratado ($\text{SmBr}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$)).



O sal hidratado foi transferido para um Schlenk e submetido a rampa de aquecimento (Figura 21), sob vácuo. Foram empregados uma rampa de aquecimento controlada e um excesso de ácido bromídrico que teve a finalidade de evitar a formação de oxibrometos durante a secagem como ilustra a equação 4.



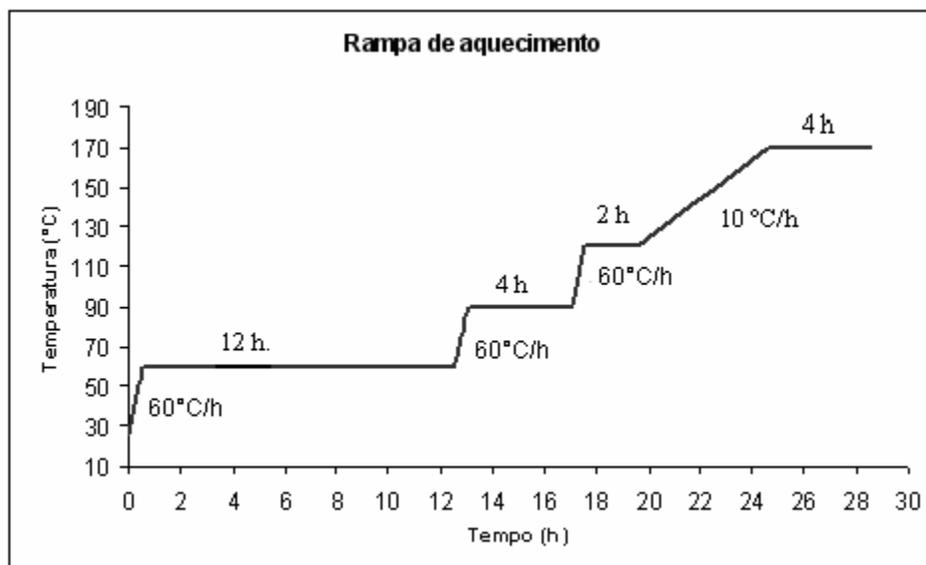
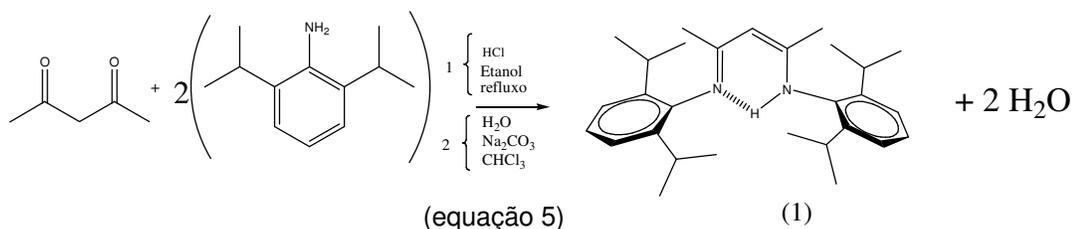


Figura 21. Rampa de aquecimento para retirar a água de coordenação de brometo de samário.

Ao término da secagem o sal foi armazenado em ampolas sob vácuo.

Ligante 2-(2,6-diisopropilfenil)aminopent-2-en-4-(2,6-diisopropilfenil)imina [(2,6DIPPh)₂nacnac] (1)



À uma solução de acetilacetona (4g, 40 mmol) em etanol (30 mL), sob agitação, foi adicionado lentamente HCl concentrado (3,3mL, 40 mmol). A mistura reacional foi mantida sob forte agitação durante 20 minutos, quando adicionou-se 2,6-diisopropilanilina (15,1g, 85 mmol). A mistura foi então mantida sob refluxo por uma noite. O sólido obtido foi filtrado e lavado com etanol gelado (equação 5).

O cloridrato do ligante foi adicionado à uma mistura de 100 mL de uma solução saturada de NaCO₃ e 150 mL de diclorometano, sob agitação até a diluição de todo o sólido. A fase orgânica foi separada, seca sobre Na₂SO₄ anidro, e removida através de um evaporador rotativo.⁹⁹ Rendimento 81%.

3.4) Síntese do complexo (descrição geral):

As quantidades de material utilizado não serão expostas nesse item, pois, como o brometo de samário estava contido em ampola, a partir da massa contida na ampola, a quantidade de todos os outros reagentes foi ajustada. De maneira geral, cada ampola continha aproximadamente 300 mg. Toda a síntese do complexo foi realizada em temperatura ambiente.

Em um Schlenk sob atmosfera de argônio, o brometo de samário (SmBr_3) foi adicionado em aproximadamente 10 mL de THF anidro. Em outro schlenk, sob atmosfera de argônio, 2 equivalentes do ligante foram dissolvidos em 5 mL de THF. Em seguida, adicionou-se uma solução de butil lítio em hexano (1,6 mol/mL) em quantidade estequiométrica para formar o sal de lítio do ligante. Após cessar a evolução de butano, o sal de lítio do ligante foi adicionado lentamente sob agitação no Schlenk contendo o brometo de samário (a solução se tornou amarela). Após 10 minutos, adicionou-se ainda sob agitação 2 equivalentes de butil lítio (em relação ao samário) e a solução se tornou escura (Figura 22).

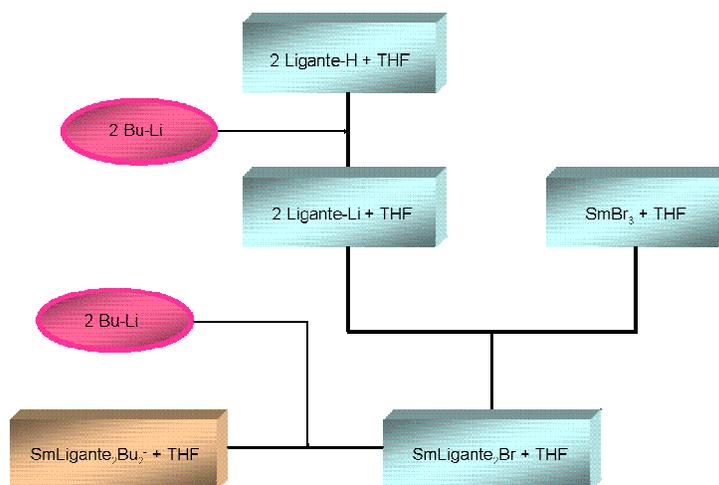


Figura 22. Fluxograma do procedimento de síntese do complexo.

3.5) Polimerização:

Em um Schlenk sob atmosfera de argônio seco fez-se uma solução de 2 mL de MMA anidro em 10 mL de tolueno anidro e a solução foi resfriada a 0°C. Paralelamente, retirou-se o THF da solução do catalisador, obtendo-se cristais laranja escuro, que foram dissolvidos em 5 mL de tolueno anidro. Quantidades variáveis da solução de catalisador foram adicionadas à solução de MMA. Deixou-se a reação ocorrer pelo tempo desejado e em seguida adicionou-se uma solução de HCl:etanol (1% v/v) para encerrar a reação. Precipitou-se o polímero com éter de petróleo e filtrou-se o mesmo, que foi submetido ao vácuo por 3 horas para retirar o excesso de solvente e determinar a massa obtida.

3.6) Preparação das amostras para Análise de ICP.

Amostras do complexo foram preparadas de duas maneiras para análise de ICP.

Procedimento 1:

Pesou-se uma massa do catalisador em um cadinho e em seguida o catalisador foi calcinado a 750°C por uma hora em uma mufla, determinou-se a massa do resíduo da calcinação. O resíduo foi reagido com ácido nítrico concentrado e, após a dissolução completa do sólido, o volume final da solução foi corrigido para 50,0 mL e determinou-se a concentração de Sm e Li nessa solução final. A quantidade de Br foi determinada por argentometria.

Procedimento 2:

Pesou-se um massa do complexo que foi adicionado diretamente à 1,0 mL de água e 1,0 mL de ácido nítrico concentrado. A mistura permaneceu sob agitação e aquecimento por 2 horas. A mistura resultante foi filtrada com algodão e o volume final corrigido para 50,0 mL.

3.7) Equipamentos e Metodos utilizados

Os espectros no infravermelho foram obtidos em pastilhas de KBr, em um espectrômetro BOMEM MB Series Hartmann & Braun. Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C foram obtidos em espectrômetro Varian Gemini 300P. Foram usados CDCl_3 , benzeno- d_6 como solventes. As análises elementares foram realizadas com um analisador elementar CHN Perkin Elmer 2400. As análises de espectroscopia de UV-vis foram realizadas em um espectrômetro UV/Vis/NIR Perkin Elmer Lambda-9 série 1645. A polidispersão e as massas molares médias, M_w e M_n , do polímero foram determinados por cromatografia de permeação em gel (GPC), em um cromatográfico Waters 510 usando detector de índice de refração Waters 410. Os cromatogramas foram obtidos na seguinte condição: fase móvel - tetraidrofurano; 3 colunas de poliestireno divinilbenzeno (marca TOSH-HAAS) cobrindo uma faixa de pesos moleculares de 10^4 a 10^6 g mol^{-1} , temperatura $30\text{ }^\circ\text{C}$; volume de injeção $200\ \mu\text{L}$; vazão de $1\ \text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, utilizando-se padrões de poliestireno. A temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero foi determinada por calorimetria diferencial de varredura (DSC 2910 TA Instruments), com uma taxa de aquecimento de $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, entre -30 a $130\text{ }^\circ\text{C}$. As análises termogravimétricas foram realizadas em atmosfera inerte e oxidante em uma termobalança DuPont 951 TGA. A velocidade de aquecimento foi de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, na faixa de $25\text{ }^\circ\text{C}$ a $900\text{ }^\circ\text{C}$. A taticidade do polímero foi determinada utilizando-se RMN ^{13}C segundo métodos da literatura.^{106,107,108}

4. Resultados e Discussão



“A dúvida é o começo da sabedoria.”

Galileu Galilei

4.1) Caracterização do Ligante

4.1.1) FT-IR

O espectro de absorção no infravermelho do ligante neutro (1) apresentado na Figura 23 apresenta sinais em 2964 e 2868 cm^{-1} , referentes ao estiramento $C_{(sp^3)}-H$; em 1619 cm^{-1} , devido ao estiramento da ligação $C_{(sp^2)}=N$; em 1553 cm^{-1} , referente à deformação $N_{(sp^3)}-H$, somado ao estiramento $C_{(sp^3)}-N$; em 1434 cm^{-1} devido à deformação simétrica da ligação $C_{(sp^3)}-H$; em 1321 cm^{-1} , referente ao estiramento $C_{(Ar)}-N$ de aminas secundária aromáticas e em 1100 cm^{-1} , devido à deformação no plano da ligação $C_{(Ar)}-H$.¹⁰⁰

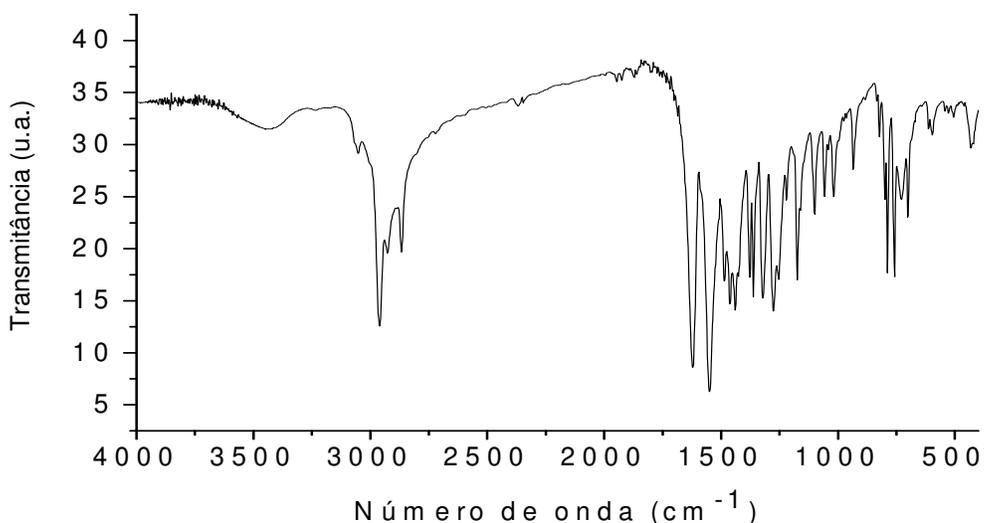


Figura 23. Espectro de infravermelho do ligante neutro.

4.1.2) UV-Vis

Através do espectro de UV-Vis (Figura 24) foi possível observar o desaparecimento da banda de carbonila (330 nm) da acetilacetona e o surgimento das bandas do sistema imínico ($250-300\text{ nm}$) referente ao produto final. A análise foi realizada utilizando etanol como solvente.

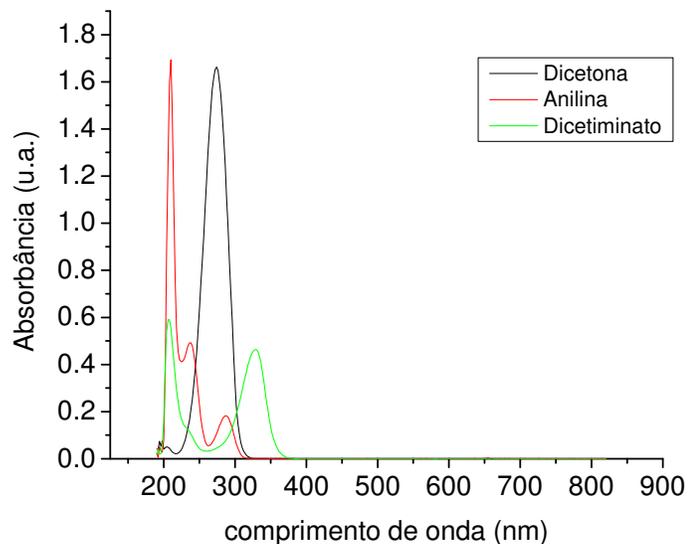


Figura 24. Espectros de UV-Vis para acetilacetona, 2,6 isopropilanilina e o ligante dicetiminico.

4.1.3) Análise Elementar (CHN)

A formula molecular do ligante é $C_{29}H_{42}N_2$, portanto a composição de C, H e N esperada é de C, 83,2%; H, 10,1%; N, 6,7%. A composição encontrada foi : C, 83,1%; H, 9,8%; N, 6,9%, como o erro do aparelho é de 0,5%, podemos concluir que a amostra apresentou a composição esperada.

4.1.4) Análise de 1H -RMN

A Figura 25 apresenta as atribuições dos hidrogênios e as Figura 26 e Figura 27 apresentam os espectros de RMN de 1H do ligante em benzeno deuterado. A ligação N-H foi observada também na análise de espectroscopia na região do infravermelho em 1553 cm^{-1} .

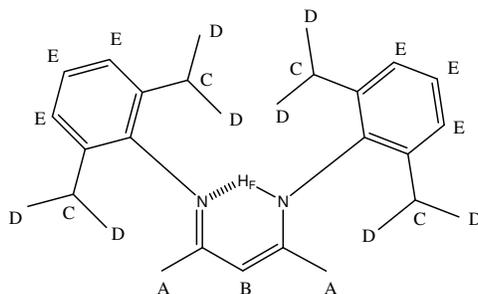


Figura 25. Atribuições dos hidrogênios da molécula.

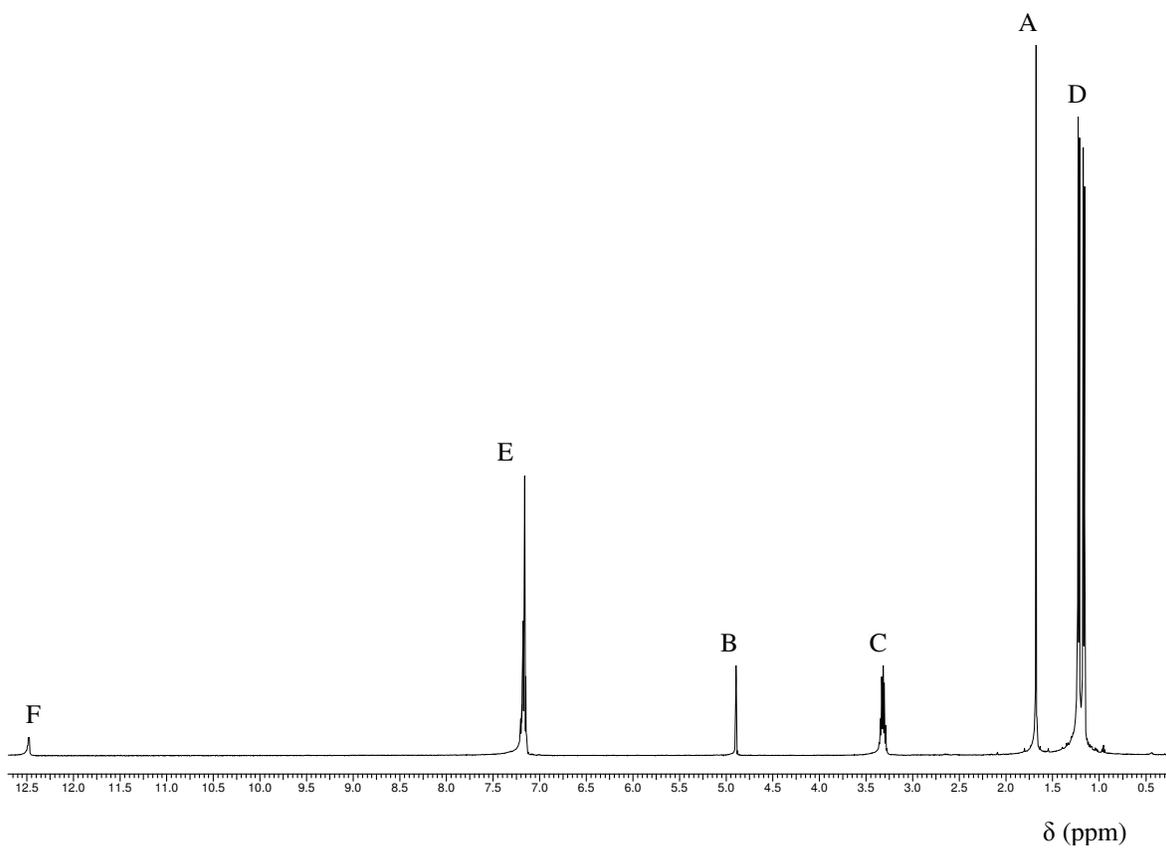


Figura 26. Espectro de ^1H RMN do ligante com as atribuições.

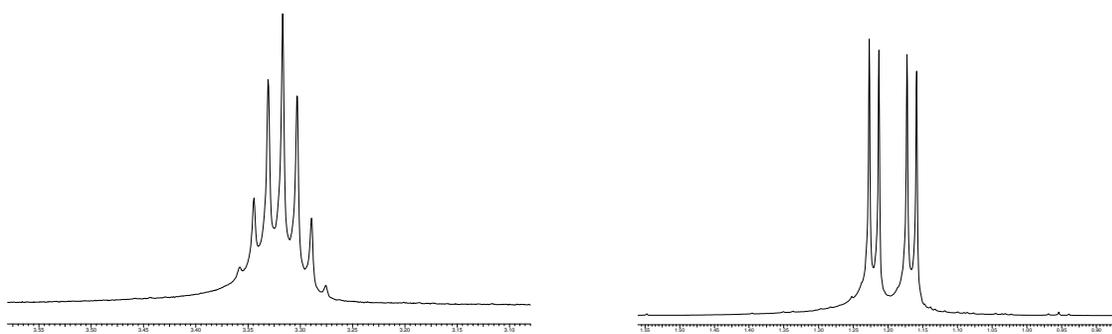


Figura 27. Ampliação do multiplete referente ao sinal C e do duplo dubleto referente ao sinal D.

4.1.5) Análise de RMN de ^{13}C .

A Figura 28, apresenta as atribuições dos carbonos e a δ (ppm) Figura 29 apresenta o espectro de ^{13}C do ligante em benzeno deuterado.

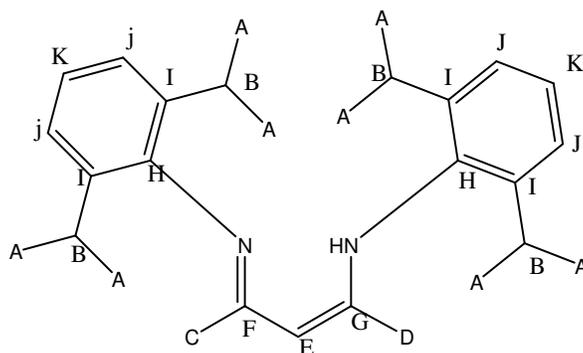


Figura 28. Atribuição dos carbonos da molécula do ligante

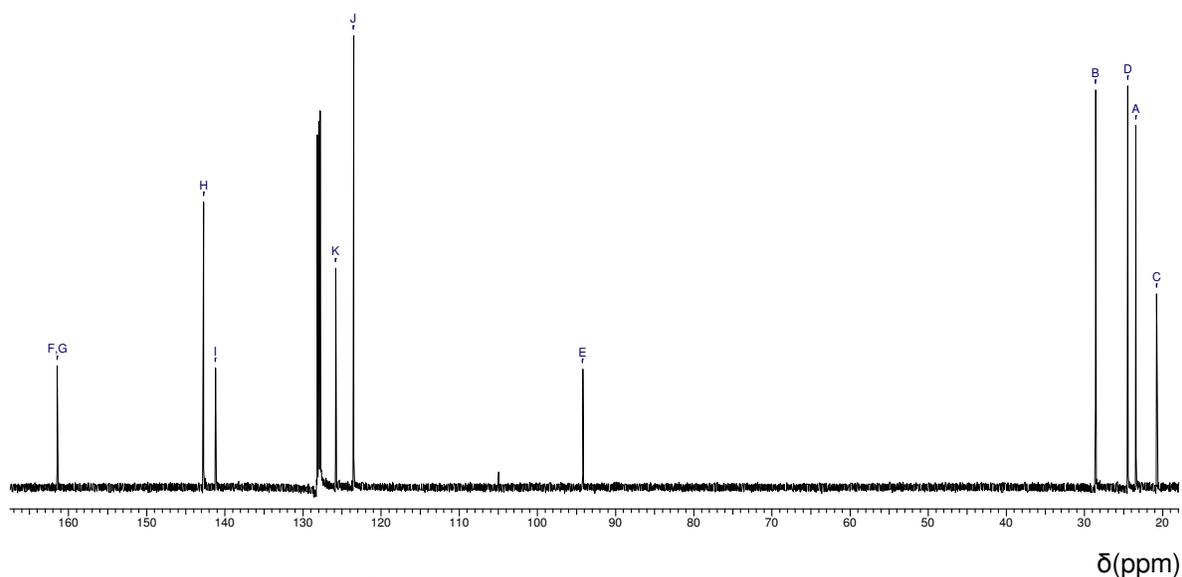
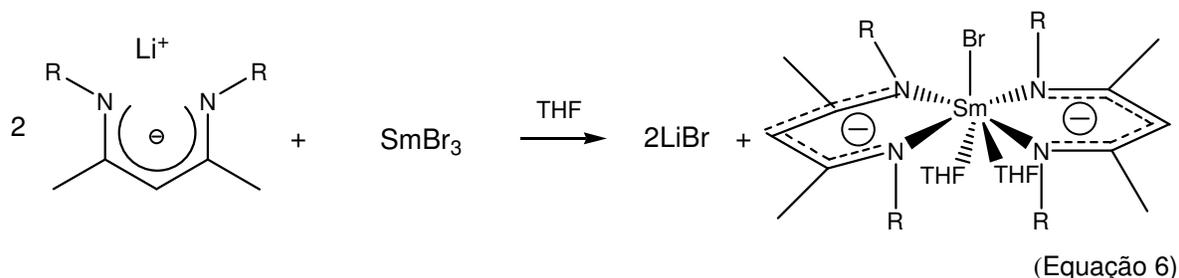


Figura 29. Espectro de RMN ^{13}C do ligante com as atribuições.

Tendo em vista as caracterizações realizadas pode-se afirmar que o ligante foi sintetizado com sucesso e que este apresenta alto grau de pureza. As duas formas tautoméricas coexistem tanto na fase sólida quanto na fase líquida.

4.2) Aspectos sobre a síntese do complexo

Várias tentativas de síntese (equação 6) foram realizadas, sendo que muitas delas levaram a complexos inativos para polimerização do MMA. Muitos fatores influenciaram na atividade catalítica dos complexos. Cada um deles será discutido a seguir.



- Ordem de adição:

Foi observado que a ordem de adição é um fator fundamental na síntese desses complexos. Quando o ligante neutro foi adicionado diretamente ao brometo de samário e depois ionizado com butil-lítio, o produto dessa reação mostrou-se inativo para polimerização, sendo, portanto, imprescindível que o ligante fosse previamente ionizado, e só então adicionado ao sal de samário.

- Solvente

Tentou-se realizar a síntese diretamente em tolueno ou hexano, contudo o sal de samário não reagiu com o sal de lítio do ligante, pois o brometo de samário é completamente insolúvel tanto em tolueno quanto em hexano, mas é parcialmente solúvel em THF.

- Estequiometria de reagentes

A Tabela 6 representa a estequiometria dos reagentes utilizados na síntese dos complexos, sendo que nenhum destes foi ativo na polimerização do MMA. A reação entre o brometo de samário e o butil-lítio (Reação A) gerou um precipitado de cor verde escura, insolúvel em THF e tolueno que se mostrou inativo na polimerização. A Tabela 6 evidencia a necessidade de dois ligantes coordenado

ao samário e a adição de 2 mol de butil-lítio. A adição do butil-lítio pode gerar um composto que contenha uma butila coordenada o Sm ou o ânion butil ao se coordenar ao Sm sofre β -eliminação e gera um hidreto coordenado ao centro metálico. Portanto a adição do Bu-Li ao composto evidencia que o bromo ligado ao Sm produz um composto inativo na catálise (pois o bromo não possibilita a primeira etapa do ciclo catalítico), sendo necessário substituir o bromo por um hidreto ou pelo ânion butil.

Tabela 6. Relação molar dos reagentes utilizados.

Reação	A	B	C	D	E	F
SmBr ₃ (mol)	1	1	1	1	1	1
[(2,6-DIPPh) ₂ nacnac] Li (mol)	0	1	1	2	2	2
Butil lítio (mol)	3	0	1	0	1	2
Atividade na polimerização	não	não	não	não	não	sim

O primeiro complexo ativo na polimerização de MMA foi sintetizado adicionando-se 2 equivalente do ligante litiado e 2 equivalentes de butil-lítio por samário, segundo o procedimento descrito na parte experimental. Com base em testes catalíticos (que serão descritos na sessão de polimerização), pode-se afirmar que após a adição do ligante é necessário adicionar mais 2 mol de butil-lítio em relação ao samário, para obter o complexo ativo na polimerização.

Devido à baixa estabilidade do composto e suas características de alta solubilidade em diversas classes de solventes, mesmo a baixas temperaturas, a purificação e a cristalização deste composto não foi possível.

4.3) Caracterização do complexo

4.3.1) Espectroscopia no UV-Vis:

As medidas foram realizadas logo após o término de cada etapa da síntese do complexo, com uma concentração alta do mesmo, com a lâmpada de deutério desligada e a de tungstênio ligada.

Os compostos formados em cada etapa da síntese do complexo foram analisados por espectroscopia na região do visível. Os compostos analisados foram: Butil-lítio (Bu-Li); ligante H-(DIPPh)₂nacnac neutro (Lig-H); ligante ionizado Li-(DIPPh)₂nacnac (Lig-Li); complexo de Samário com dois ligantes Sm[(DIPPh)₂nacnac]₂Br (SmLig₂); complexo do Samário com dois ligantes e butil Sm[(DIPPh)₂nacnac]₂Bu⁻; logo após a adição do Butil (SmLig₂Bu) e 10 minutos após a adição do butil (SmLig₂Bu(10min.)). Todos os complexos e o butil-lítio foram dissolvidos em THF, e os espectros estão representados na Figura 30.

Através da análise desses espectros é possível afirmar que houve a complexação do ligante nitrogenado, e que o ânion butil se ligou ao centro metálico ou sofreu β-eliminação, formando uma ligação Sm-H. A ligação da butila ao centro metálico é indicado pela banda presente no ligante ionizado (Lig-Li), que inicialmente aparecia em 400 nm e desaparece com a adição do samário (SmLig₂), reaparecendo deslocada (390 nm) após a adição do butil-lítio. Dez minutos depois, a mesma banda reaparece alargada (400 nm), indicando a complexação tanto do ligante nitrogenado quanto do ânion butil ou do ânion hidreto. O ligante neutro apresenta um máximo de absorção em 390 nm. Ao ser desprotonado, esse máximo se desloca para 400 nm. Essa banda é designada como uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$.¹⁰¹ Contudo, deve-se ressaltar que os anéis aromáticos não possuem simetria adequada para que os orbitais do sistema aromático possam interagir com os orbitais do deslocamento de carga. Sendo assim, os substituintes aromáticos não acomodam a carga do ligante ionizado. Os orbitais moleculares π do deslocamento de carga **2b1** (Figura 7) que no ligante em questão são o HOMO (π) e que estão envolvidos na transição $\pi \rightarrow \pi^*$ a qual as bandas do espectro foram atribuídas,^{43,50} estão livres de conjugação com o

substituintes aromáticos. Portanto, a atuação desses substituintes está limitada a efeitos indutivos.

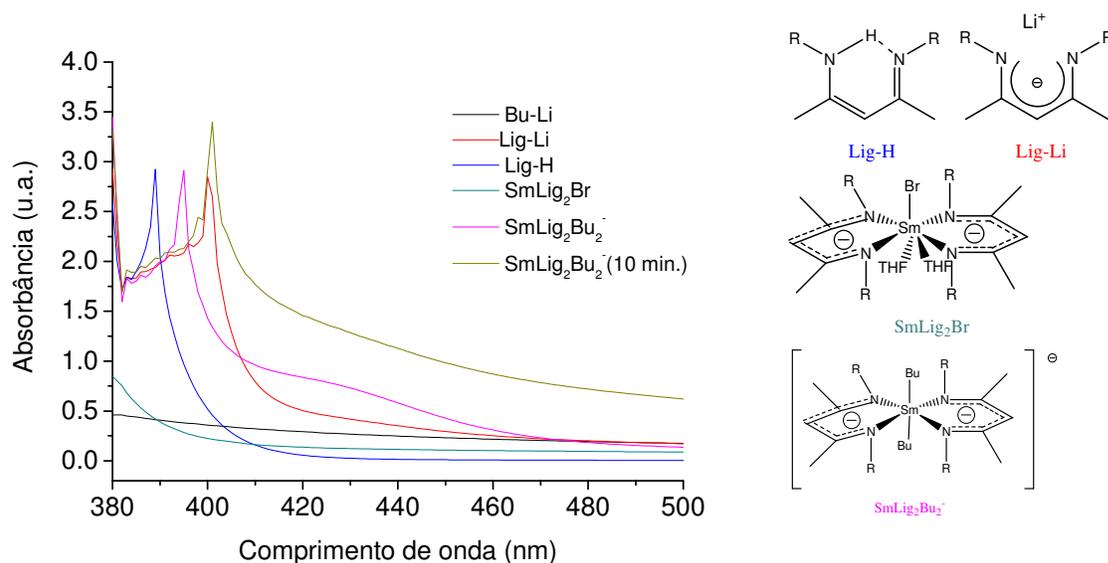


Figura 30. Espectros no UV-Vis das etapas de síntese do Complexo.

4.3.2) Espectroscopia de ¹H e ¹³C RMN

Após a síntese do complexo, o THF foi removido e o sólido foi redissolvido em tolueno. Uma parte do complexo foi testada na reação de polimerização e se mostrou ativa e outra parte foi seca sob vácuo e redissolvida em benzeno deuterado para a obtenção dos espectros de RMN.

Na Figura 31 é apresentado o espectro de ¹H RMN e a Figura 32 mostra o espectro de ¹³C RMN do complexo.

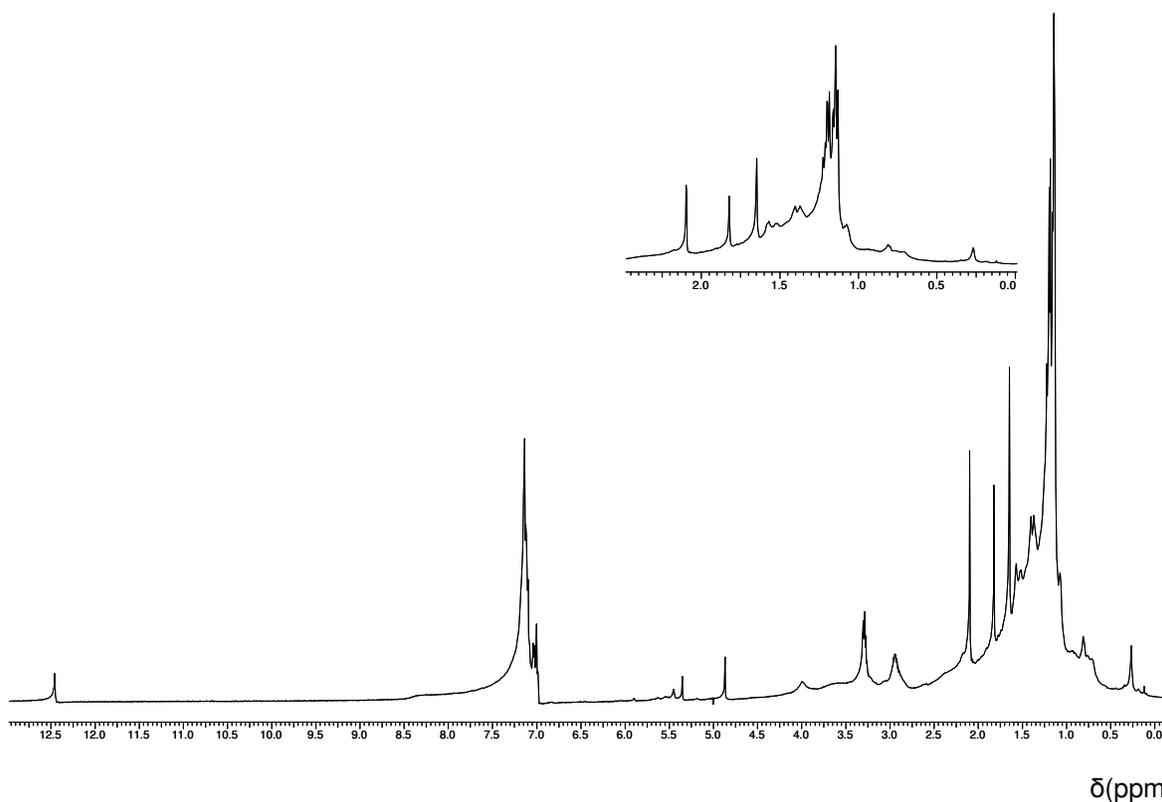


Figura 31. Espectro de RMN de ^1H em C_6D_6 com ampliação da região de 0 a 2,5 ppm.

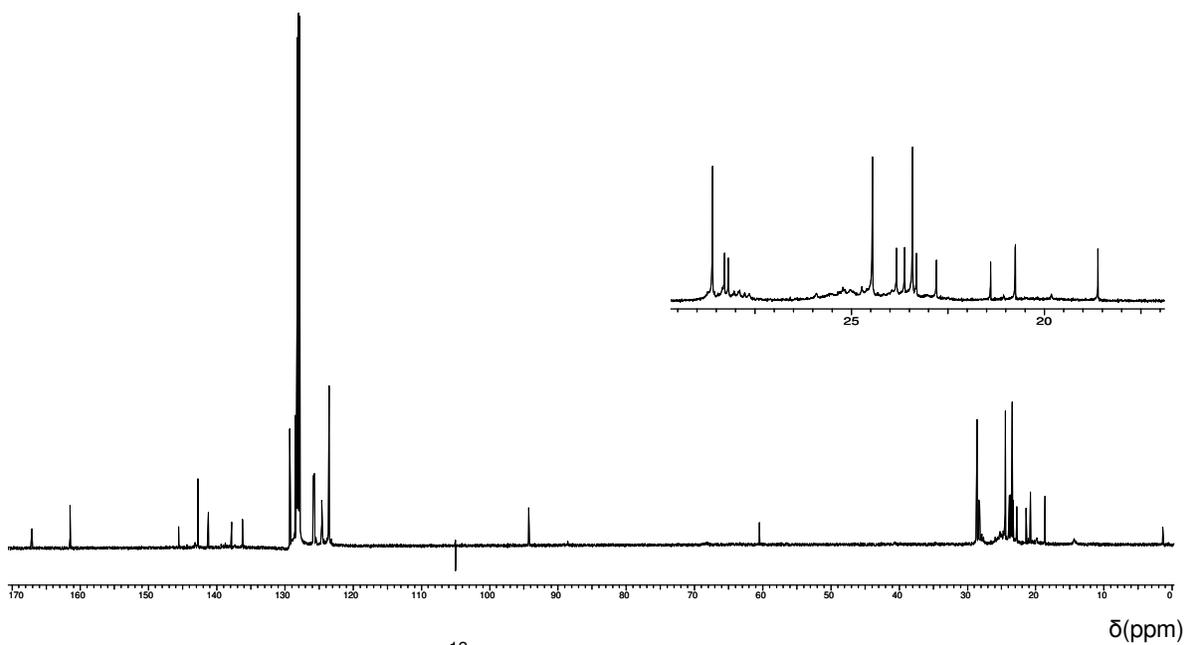


Figura 32. Espectro de RMN ^{13}C em C_6D_6 com ampliação da região de 17 a 30 ppm.

A Tabela 7, compara os sinais dos espectros de ^1H RMN do ligante neutro (Figura 26) e do complexo (Figura 31).

O duplo-dublete referente aos CH_3 do substituinte isopropil (D) no ligante neutro se tornou um multiplete com 7 sinais no complexo. Isso ocorreu porque os hidrogênios das metilas podem ter deixado de ser equivalentes. O multiplete referente ao hidrogênio central do substituinte isopropil (C) sofreu uma proteção. Os hidrogênios das metilas vizinhas ao deslocamento de carga (A) se tornaram menos protegidas devido ao efeito da carga na molécula, sendo que essa desproteção foi mais acentuada no hidrogênio ligado ao carbono central do sistema N-C-C-C-N, que acomoda a carga negativa (B). O mesmo efeito foi observado no ^1H RMN do composto com lítio. Contudo, os deslocamentos foram mais acentuados no complexo de samário, o que prova que o ligante com carga está coordenado ao centro metálico^{100,102}.

Tabela 7. Comparação dos espectros de ^1H RMN do ligante neutro e do complexo usando as atribuições da Figura 25.

Atribuições	Ligante deslocamento (ppm)	Complexo deslocamento (ppm)
CH_3CHCH_3 (D)	dd 1.13; 1.15; 1.19; 1.20	m 1.13; 1.14; 1.16; 1.18; 1.20; 1.21; 1.22
CH_3CHCH_3 (C)	m 3.32	m 2,94
$\text{CH}_3(\text{CN})\text{CH}(\text{CN})\text{CH}_3$ (A)	s 1.65	s 1.82
$\text{CH}_3(\text{CN})\text{CH}(\text{CN})\text{CH}_3$ (B)	s 4.89	s 5.35

A Tabela 8 compara os deslocamentos do espectro de ^{13}C de RMN do ligante neutro e do complexo de samário. A metila do substituinte isopropil (A) ficou mais protegida, contudo todos os outros carbonos que acomodam a carga negativa ou vizinhos a estes sofreram desproteção.^{100,102}

As análises de RMN indicam que o ligante se complexou ao samário. Entretanto, o composto resultante não está puro pois além dos sinais do complexo os espectros apresentam os sinais do ligante neutro.

Tabela 8. Comparação dos espectros de ^{13}C RMN do ligante neutro e do complexo usando as atribuições da Figura 28.

Atribuições	Ligante deslocamento (ppm)	Complexo deslocamento (ppm)
CH_3CHCH_3 (A)	23,5	22,8
$\text{CH}_3(\text{CN})\text{CH}(\text{CN})\text{CH}_3$ (C,D)	20,8 e 24,3	23,9
$\text{CH}_3(\text{CN})\text{CH}(\text{CN})\text{CH}_3$ (B)	161,5	167,1
$\text{CH}_3(\text{CN})\text{CH}(\text{CN})\text{CH}_3$ (E)	94,1	105,0

4.3.3) *Análise elementar de CHN, % de Sm, % de Li e % de Br*

Várias análises de CHN do catalisador foram realizadas, contudo os resultados das análises não foram reprodutivos e não concordavam com os valores esperados. Por esse motivo, os valores não são apresentados. O complexo é instável e as análises não foram realizadas imediatamente após sua síntese. Não há uma maneira eficiente de purificar o complexo, uma vez que ele não cristaliza. Portanto, esse resultado não é confiável visto que o complexo estava impuro e teve um intervalo de cerca de 12 h entre a síntese e a análise, e os resultados não são reprodutivos.

A análise de ICP do complexo ativo na catálise, ou seja, com a adição do butil-lítio, também não foram reprodutivas, em nenhum dos procedimentos de abertura da amostra descrito na parte experimental. Por esse motivo, o composto anterior a adição do butil-lítio foi analisado, ou seja o produto da reação de dois $[(\text{DiPPh})_2\text{nacnac}] \text{Li}$ com o SmBr_3 . Desta forma, o procedimento utilizando a calcinação forneceu resultados reprodutivos em 3 análises.

Os resultados sugerem que o composto formado antes da adição do butil lítio seja o $[(\text{DiPPh})_2\text{nacnac}]_2\text{SmBr} \cdot 2\text{THF}$. A Tabela 9 relata as quantidades de Sm, Br e Li encontradas e as calculadas para o composto $[(\text{DiPPh})_2\text{nacnac}]_2\text{SmBr} \cdot 2\text{THF}$.

Tabela 9. Resultados das análises quantitativas de Sm, Br e Li do composto formado antes da adição do butil-lítio, comparado com os valores calculados para o composto [(DiPPh)₂nacnac]₂SmBr.2THF.

Elemento	Calculado	Encontrado
Sm ³⁺	12,47 %	12,42 %
Br ⁻	6,63 %	6,59 %
Li ⁺	0,00%	0,02%

Apesar de todos os problemas descritos anteriormente, os resultados dessa análise indica, que houve a complexação de dois ligantes ao samário, o que é indicado pelas análises de RMN e de UV-vis, descritas anteriormente. Não se pode ter certeza, quanto a forma de coordenação dos ligantes e nem da geometria do complexo. Contudo, esses dados suportam a idéia de que o complexo ativo na polimerização possui dois ligantes coordenados e um ânion butil ou hidreto coordenado ao samário, uma vez que o composto sintetizado sem a adição de butil-lítio não tem atividade catalítica e ocorre uma mudança da cor do complexo após a adição do butil-lítio, observado durante a análise de UV-vis.

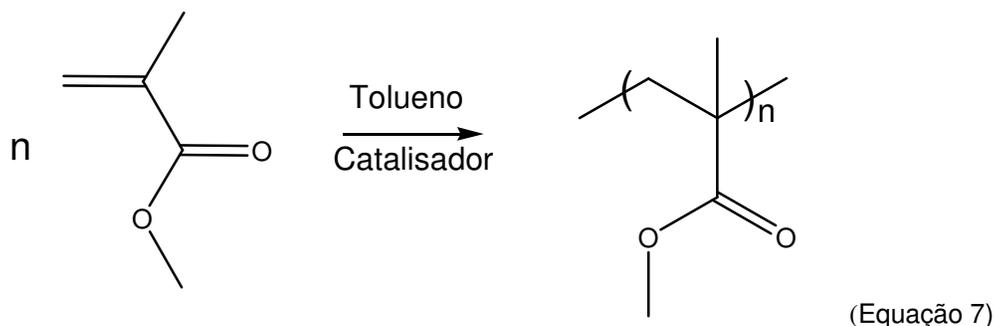
4.3.4) Considerações sobre análise de FT-IR e espectrometria de massas

Tentativas de obter um espectro de infravermelho foram realizadas, contudo os equipamentos disponíveis não permitiram a análise em atmosfera inerte e o catalisador não é estável por tempo suficiente para realizar a análise. O espectro de infravermelho obtido difere do espectro do ligante somente em bandas referentes a água (3460 cm⁻¹), sendo que essa análise, nas condições disponíveis, não forneceu nenhuma informação.

As análises por espectrometria de massas também foram inconclusivas, pelo mesmo motivo. As que foram realizadas por inserção direta em uma sonda de sólidos, forneceu um espectro idêntico ao do ligante. A tentativa por eletron spray também foram inconclusivas, pois o complexo formava um precipitado quando misturado com acetonitrila e o espectro obtido com THF não foi conclusivo. Por esse motivo, nenhuma dessas análises foram apresentadas.

4.4) Polimerização do metacrilato de metila

Todos os estudos realizados nessa seção são referentes à reação de polimerização do metacrilato de metila expressa na equação 7.



4.4.1) Estudo da concentração do catalisador e da razão monômero: catalisador ($[M]/[C]$).

Foram realizados ensaios de polimerização aumentando a razão molar monômero/catalisador para estudar o efeito da concentração do catalisador sob as propriedades dos polímeros obtidos. A temperatura de reação foi mantida a 0 °C e o tempo de reação em 30 min. A Tabela 10 e a Figura 33, apresentam os dados obtidos.

Tabela 10. Efeito da razão monômero catalisador ($[M]/[C]$) sobre o PMMA obtido a 0°C e 30 minutos de reação.

Reação	$[M]/[C]$	$M_w^{(a)}$	$M_n^{(a)}$	M_w/M_n	Atividade ^(b)	Rendimento ^(c)	Taticidade	
							mm ^(c)	mr ^(c)
1	30	27200	21000	1,30	5680	95	50	43
2	60	33800	24500	1,38	10980	92	54	41
3	90	30500	22700	1,35	16560	90	51	44
4	290	29000	20800	1.39	20200	35	62	38
5	500	-	-	-	0	0	-	-

^(a) g.mol⁻¹

^(b) g mol⁻¹Sm h⁻¹

^(c) %

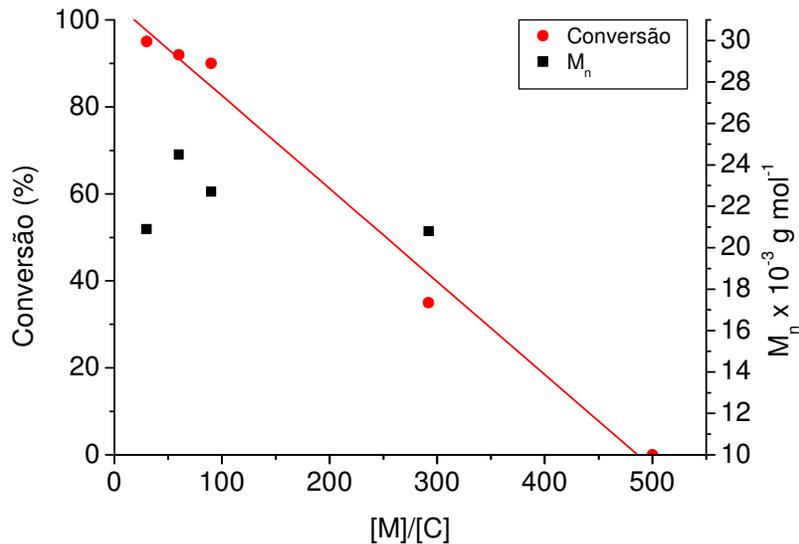


Figura 33. Representação gráfica da conversão e da massa molar numérica média (M_n) em função da razão $[M]/[C]$.

Através da Figura 33, é possível observar que a conversão decresce de uma forma próxima da linear, com o aumento da razão monômero/catalisador. A massa molar não apresentou variações significativas. A atividade do catalisador cresce até atingir um máximo na razão $[M]/[C] = 290$ e depois o catalisador perde a atividade na razão 500.

Uma proporcionalidade inversa entre a massa molar e a concentração do catalisador foi observada por Yasuda *et al.*,⁸³ que atribuiu esse efeito, ao número de sítios ativos presentes na mistura reacional. Porém não foi possível observar tal comportamento no catalisador estudado nesse trabalho, pois ele perde a atividade antes que observação de Yasuda torna-se evidente. Esse mesmo efeito foi observado na isotaticidade do polímero que apresentou um aumento com a diminuição da concentração do catalisador, atingindo o máximo de 62% de isotaticidade na $[M]/[C] = 290$.

Devido à similaridade da massa molar dos polímeros e levando-se em conta a conversão do polímero, decidiu-se assumir a $[M]/[C] = 90$ como a melhor para a polimerização.

Yao *et al.*,⁹⁰ utilizando um complexo divalente de DIPPh-Itrbio, com uma razão molar monômero/catalisador maior, obtiveram polímeros com massas molares ao redor de 60000 g mol^{-1} e uma polidispersão igual a 3,00. Apesar dos polímeros sintetizados nesse trabalho possuírem uma massa molar menor que os apresentados por Yao, a polidispersão foi considerado melhor (1,30), o que indica que o nosso catalisador é menos susceptível a reações laterais, confirmado pelos cromatogramas obtidos por GPC que apresentaram curvas unimodais.

4.4.2) Estudo do efeito da temperatura na polimerização.

Foram realizados vários ensaios de polimerização, variando-se a temperatura. A razão $[M]/[C]$ foi mantida em 90 e as polimerizações foram realizadas à temperatura ambiente, $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $-15 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $-42 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e $-72 \text{ }^{\circ}\text{C}$ com tempo de reação de 30 minutos. As reações em temperatura entre -15 e $-72 \text{ }^{\circ}\text{C}$ apresentaram rendimento inferior a 0,5%. Com base nesses ensaios, a razão $[M]/[C]$ foi reduzida para 70 e o tempo de reação aumentado para 4,5 h; os dados dessa etapa estão apresentados na Tabela 11. As tentativas de polimerização realizadas a $-72 \text{ }^{\circ}\text{C}$ não foram bem sucedidas (10 e 14). Quando a polimerização foi efetuada a temperatura ambiente, houve uma grande queda na massa molar e na atividade do catalisador (6), quando comparada com a reação realizada a $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (7). As reações realizadas a $-42 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (9 e 12) resultaram em polímeros que apresentaram massa molar comparável com o PMMA resultante da reação a $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (7). Contudo, a atividade apresentou uma redução significativa.

As reações de 11 à 14 foram realizadas em 4,5 h, mas mesmo assim os rendimentos permaneceram na ordem de 2 %. Somente a reação a $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ apresentou rendimento satisfatório (reação feita somente para confirmar a atividade do catalisador). Uma outra tentativa de polimerização foi realizada a $-15 \text{ }^{\circ}\text{C}$ com 4,5 h e uma razão $[M]/[C]$ de 60, na qual foi obtido um rendimento de 15 % (15).

Através da Tabela 11, observa-se que a temperatura ótima de polimerização ocorre a $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (273 K). O fato de que a atividade catalítica

geralmente diminui com o aumento da temperatura é consistente com as observações para polimerizações de MMA. Com o aumento da temperatura, reações de transferência de cadeia estão em constante competição com a propagação do polímero, resultando em uma queda da eficiência catalítica.⁸³ Este comportamento está intrinsecamente relacionado à estabilidade do catalisador, desde que mecanismos de catalisadores de Ziegler em fase homogênea podem envolver intermediários catiônicos. Efeitos estéricos e eletrônicos dos ligantes podem fazer espécies catiônicas mais estáveis ou instáveis, que afetam a estabilidade do catalisador e levam a aumentar ou diminuir a atividade catalítica.

Tabela 11: Efeito da temperatura na polimerização de MMA com o complexo de Sm.

Reação	T (°C)	M/I	M _w (g.mol ⁻¹)	M _n (g.mol ⁻¹)	M _w /M _n	Atividade (g mol ⁻¹ h ⁻¹)	Rendimento (%)
6	25	90	>9000	>9000	-	5080	40
7	0	90	30500	22700	1,35	16560	90
8	-15	90	42500	29700	1,42	~400	~0,5
9	-42	90	21000	17800	1,18	~400	~0,5
10	-72	90	-	-	-	0	0
11	0	70	28700	21500	1,33	1580	72,7
12	-15	70	44300	24600	1,8	330	1,8
13	-42	70	28500	22100	1,29	330	1,8
14	-72	70	-	-	-	0	0
15	-15	60	46000	28400	1,62	200	14,5

4.4.3) Estudo do efeito do tempo na polimerização.

Uma vez estudados os parâmetros da reação, foi realizado o estudo do tempo da reação nas melhores condições, ou seja razão [M]/[C] = 90 e temperatura a 0 °C. Para cada ponto da curva foi realizada uma reação, mantendo constantes a quantidade de catalisador e a temperatura, variando-se somente o tempo. Os resultados do estudo cinético estão representados na Tabela 12 e na Figura 34.

Tabela 12. Dependência do tempo de reação.

Tempo (min)	Mw (g.mol ⁻¹)	Mn (g.mol ⁻¹)	Mw/Mn	Conversão (%)	Atividade (g.mol ⁻¹ .h ⁻¹)	Taticidade (%)		
						mm	mr	rr
1,0	19800	16900	1,17	19,5	83700	55	45	0
4,8	23000	18600	1,23	31,9	28400	55	41	4
10	23300	18800	1,24	50,1	22400	49	47	4
15	24000	18900	1,26	54,2	15500	63	36	1
20	23100	18500	1,24	72,5	15500	56	41	3
25	24200	19000	1,27	66,6	11500	63	33	4
30	23600	18600	1,26	80,5	11500	60	36	4
35	24000	19300	1,24	73,6	9000	57	40	3
40	22600	18200	1,24	80,2	8600	61	36	3
60	23600	18600	1,26	82,5	5900	60	40	0

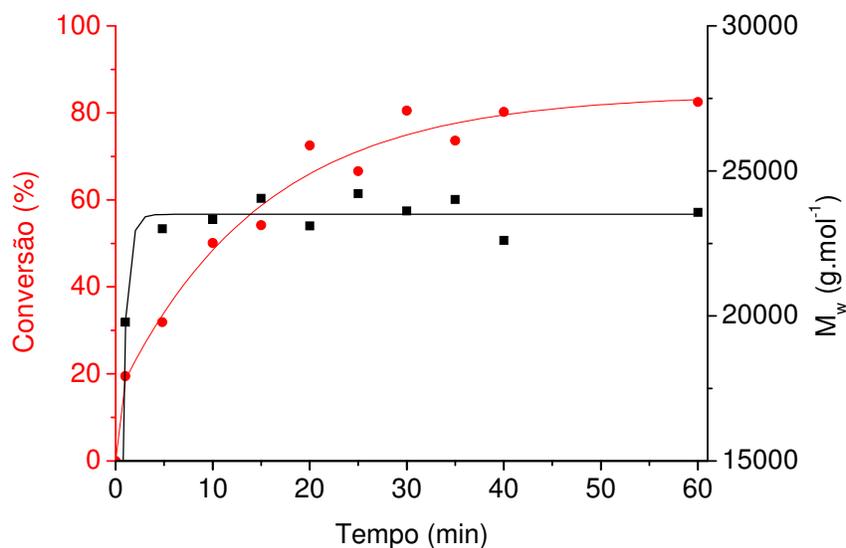


Figura 34. Representação gráfica da conversão da reação e da massa molar (M_w) em função do tempo de reação a 0 °C e $[M]/[C] = 90$.

A Figura 34, mostra que nos primeiros 5 minutos de reação ocorre o crescimento da cadeia dos polímeros. Depois desse tempo, reações de transferências de cadeia entram em competição com a etapa de propagação, fato evidenciado pela estabilização da massa molar (M_w) em cerca de 24000 g mol⁻¹. Ou seja, a estabilização ocorre após a polimerização de cerca de 240 unidades monoméricas, após 5 minutos de reação e a continuidade do aumento da

conversão do polímero, que só se estabiliza após 30 minutos de reação, quando o catalisador perde a atividade.

A atividade inicial do catalisador nos primeiros 5 minutos de reação é de 38855 g de polímero por mol de Sm por h. Contudo, essa atividade cai de maneira exponencial, evidenciando que o complexo é muito ativo, mas instável, pois perde sua atividade após 30 minutos de reação. Sendo que cada mol de catalisador é capaz de produzir 0,40 mol de polímero com massa molar (M_n) 18000 g mol⁻¹ em 60 minutos de reação esse índice sugere que somente 40% do samário adicionado ao sistema esta exercendo atividade catalítica.

A polidispersão reforça a tese que reações de transferência de cadeia só ocorrem depois de 5 minutos de reação, pois a menor polidispersão encontrada foi no tempo de 1 minuto (1,18), após 5 minutos de reação essa se estabiliza em cerca de 1,24. O polímero formado é predominantemente isotático (cerca de 60%) e essa propriedade do polímero mostrou-se independente do tempo de reação.

Foi realizada uma reação onde após 30 minutos foram adicionados mais 2,00 mL do monômero e observou-se que não houve aumento no rendimento da reação, fato que comprova que após 30 minutos de reação o catalisador se desativa.

Comparou-se o catalisador desse trabalho com o catalisador estudado por Fabri,¹⁰³ cuja diferença seria a substituição de um ligante [(DIPPh)₂]nacnac, por um ligante Cp. A atividade do catalisador com Cp nos primeiros 5 minutos de reação é de 23566 g de polímero por mol de Sm por h, e é mais estável, pois só se desativa após 60 minutos de reação e as reações de transferência de cadeia só são pronunciadas após 40 minutos de reação. Entretanto o catalisador desse trabalho, por ser menos estável, se apresentou mais ativo na polimerização do MMA, como evidencia a atividade nos primeiros 5 minutos de reação. Devido a esse fato, pode-se afirmar que o ligante Cp estabiliza complexos dicetiminicos de samário e por conseqüência diminuem sua atividade catalítica.

4.4.4) *Polimerização com Catalisador sintetizado com Metil-lítio.*

Foram realizados testes de polimerização nos quais utilizou-se catalisadores sintetizados com metil-lítio em substituição ao butil-lítio nas duas etapas da síntese. Os testes foram realizados a 0 °C por 1 h. O objetivo desse ensaio foi tentar aumentar a atividade do catalisador e a massa molar do polímero, pois supostamente a inserção da metila no samário, poderia gerar um catalisador mais ativo na polimerização. Ao realizar as polimerizações, cujos resultados estão representados na Tabela 13, pode-se observar que a massa molar dos polímeros se manteve no mesmo patamar, quando comparada com os catalisadores sintetizados com butil-lítio. Entretanto, o rendimento da polimerização e a atividade do catalisador com metil-lítio foram menores do que os obtidos utilizando o catalisador com butil-lítio.

Tabela 13. Reações realizadas com catalisador sintetizado com metil-lítio.

Reação	[M]/[C]	T (°C)	Mw	Mn	Mw/Mn	Atividade (g.mol ⁻¹ h ⁻¹)	Rendimento (%)
16	94	0	26750	20888	1,28	4900	52
17	63	0	26350	20601	1,28	3200	51

Duas explicações são possíveis para essa observação. Organometálicos que contenham metila em sua estrutura são, na sua maioria, dímeros e essa dimerização estabiliza o complexo. Isso poderia acontecer no catalisador de samário, ou seja a substituição do ânion butil pelo ânion metil, poderia gerar um catalisador que se apresenta na forma de dímero e assim estabilizá-lo. Como consequência, ocorreria uma diminuição na atividade catalítica. Outra possibilidade para essa observação se deve ao fato do ânion metil não possuir hidrogênios β , e portanto, não estar susceptível a β -eliminação, ao contrário do ânion butil que pode sofrer β -eliminação e portanto deixa um H coordenado ao Sm. O catalisador que apresenta maior atividade neste caso teria um hidreto e o catalisador sintetizado com metil-lítio seria mais estável que o hidreto. Na verdade não se pode ter certeza do real motivo da estabilização do complexo sintetizado com metil-lítio.¹⁰⁴

4.4.5) Polimerização Utilizando MAO como co-catalisador

O metilaluminoxano (MAO) é frequentemente usado como co-catalisador em polimerização do tipo Ziegler-Natta de etileno, pois além de ser um poderoso agente secante *in situ*, ele é responsável pela geração da espécie ativa na polimerização de etileno. O composto sintetizado antes da adição do butil-lítio foi testado na polimerização do MMA na presença de MAO como co-catalisador na proporção de 1 Sm para 100 Al, pois o MAO poderia abstrair o brometo e gerar a espécie ativa na polimerização. Entretanto, este composto permaneceu inativo na reação de polimerização.

Decidiu-se observar a influência do MAO no composto ativo na polimerização do MMA, pois apesar do complexo ser ativo na ausência de MAO, este é muito sensível a presença de água e o MAO poderia reduzir significativamente a água presente no meio reacional (cerca de 30 ppm)⁸³. A Tabela 14 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 14. Reações utilizando MAO como co-catalisador realizadas a 0°C por 30 minutos.

Reação	[M]/[C]	[Al]/[Sm]	Mw	Mn	Mw/Mn	Atividade (g.mol ⁻¹ h ⁻¹)	Rendimento (%)
18	90	5	>9000	>9000	-	9071	51
19	90	10	>9000	>9000	-	8830	50

Ao contrário do que se esperava, o MAO favoreceu as reações de transferência de cadeia diminuindo significativamente a massa molar do polímero, além de diminuir a atividade do catalisador. A diminuição da atividade catalítica provavelmente ocorreu devido à coordenação dos oxigênios presentes na molécula de MAO ao centro metálico. Ambos os polímeros apresentaram 72% de isotaticidade (mm), o que indica que a interação do co-catalisador com o centro metálico aumenta a isotaticidade do polímero.

4.5) Caracterização do Poli(metacrilato de metila)

4.5.1) FT-IR

O espectro da região do infra-vermelho do PMMA exibe detalhes do grupo funcional presente, como observa-se na Figura 35. Há uma banda muito intensa em 1730 cm^{-1} que corresponde ao estiramento do grupo carbonila (C=O). Há outras bandas na região de $2900\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, relatados aos estiramentos de C-H.

Quatro bandas de absorção no intervalo entre $1300\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ são atribuídas a vibração $\nu_a(\text{C-C-O})$ acoplada com à vibração $\nu(\text{C-O})$ do éster. Essas bandas são típicas de polimetacrilatos, mas elas se sobrepõem com um aumento do comprimento da cadeia lateral.¹⁰⁵

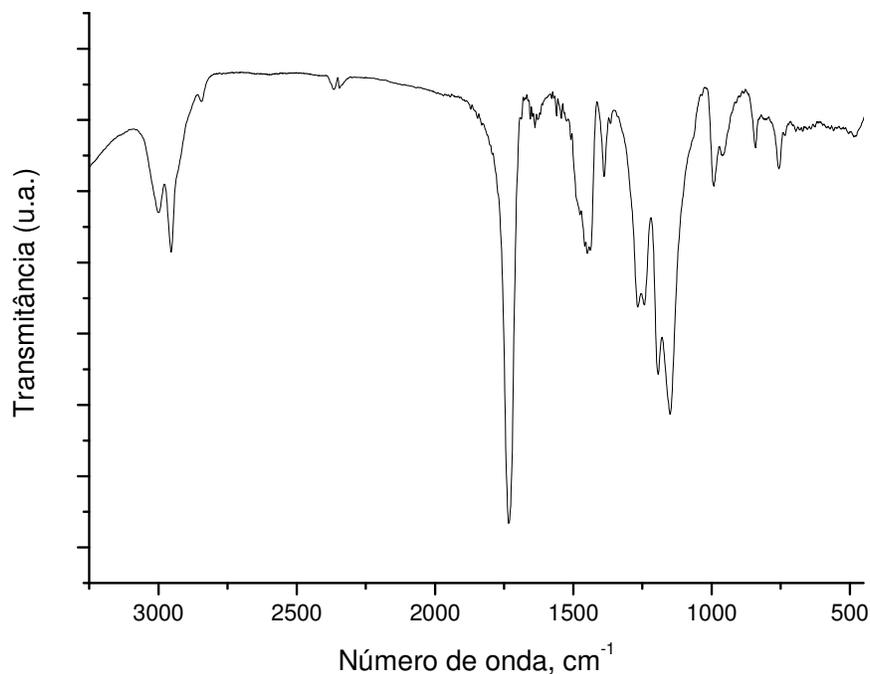


Figura 35. Espectro na região do infra-vermelho do PMMA

4.5.2) Ressonância magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C .

A Figura 36, apresenta o espectro de RMN ^1H , para o PMMA, onde pode-se observar que não há sinal referente as duplas ligações, o que indica que o grupo terminal do polímero é saturado. O multipletto na região de 1,00 a 1,50 ppm se refere a metila do polímero ($\text{C}-\text{CH}_3$) e esse mesmo multipletto indica a taticidade do polímero. Contudo, esta foi calculada pelo espectro de ^{13}C por ser mais confiável.^{106,107,108} O multipletto na região de 2,00 a 2,31 ppm se refere ao CH_2 do polímero $[\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)]$ e o sinal de 3,60 ppm se refere a metila do grupo ester (COOCH_3). Os espectros para os demais polímeros apresentam os mesmo sinais.

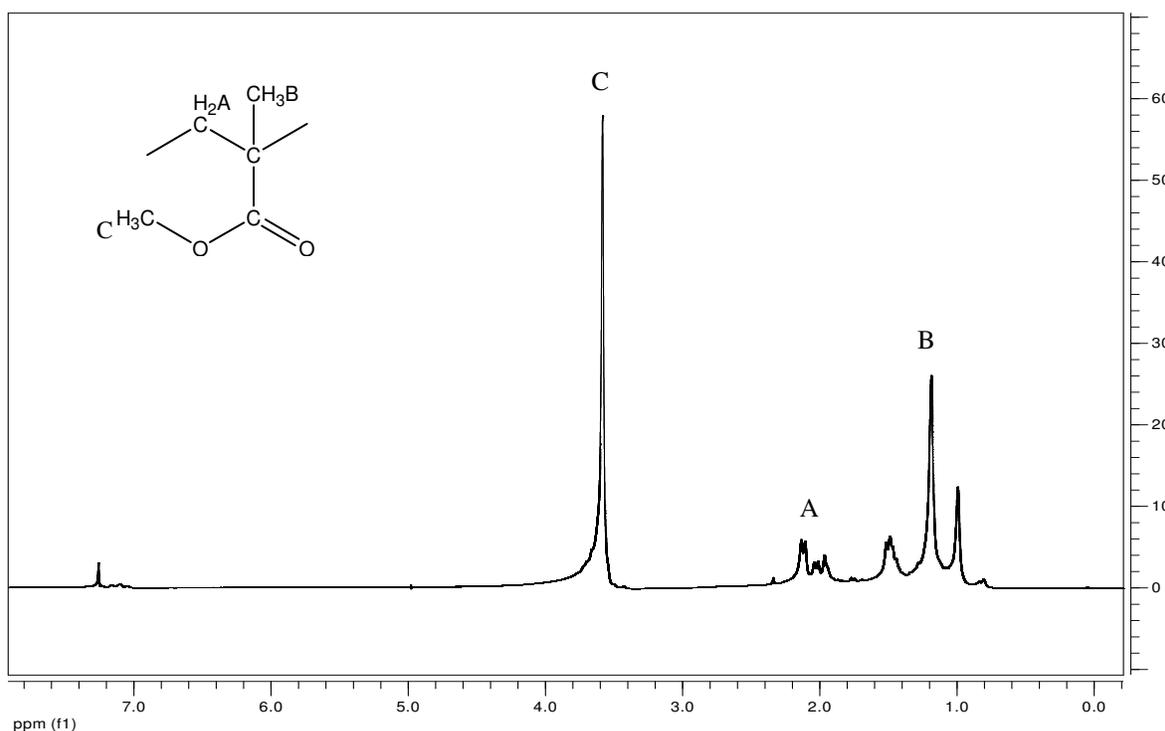


Figura 36. Espectro de RMN ^1H do PMMA da reação 1.

A Figura 37 representa o espectro de ^{13}C do PMMA de onde foi calculado a taticidade de cada polímero, através do sinal na região de 178,5 a 176 ppm referente a carboxila. Este resultado foi comparado com a região de 16,20 a 22,20 ppm referente a metila, sendo que os resultados foram concordantes independente da região espectral analisada, segundo método descrito na literatura.^{106,107,108} A Figura 38 mostra a região da carboxila e da metila ampliada.

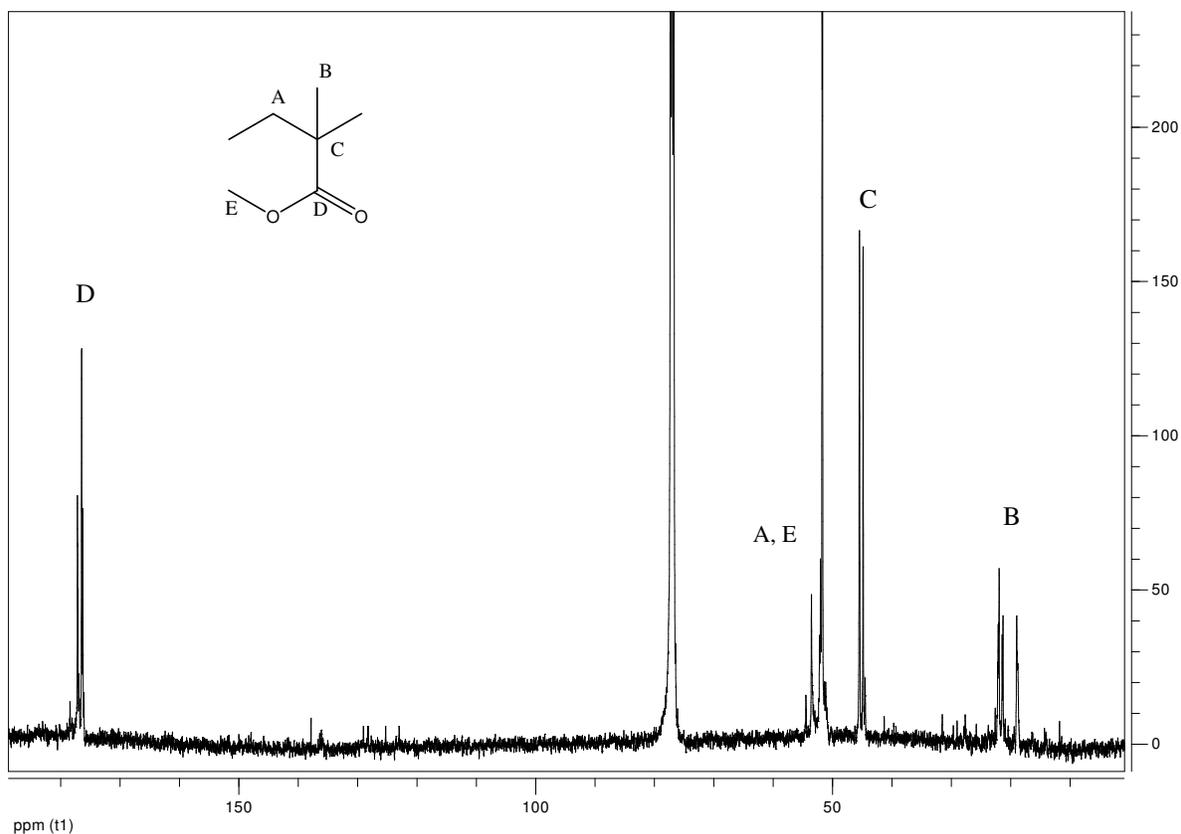


Figura 37. Espectro de ¹³C para o PMMA da reação 1 em CDCl₃.

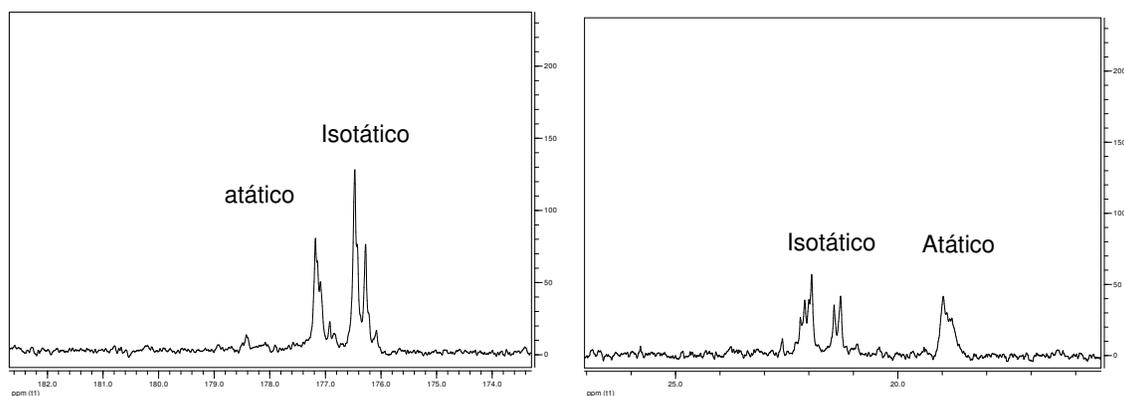


Figura 38. Ampliação da região da carboxila (à esquerda) e da metila (à direita).

Observa-se um padrão distinto na região de deslocamento químico das α -¹³CH₃ (15,5 – 23,3 ppm), que permite determinar a taticidade do polímero. O pico a 16,4 ppm corresponde a porção sindiotática (rr), o pico a 18,9 ppm corresponde ao atático (mr) e o grupo de picos bem definidos entre 20,9 e 22,4 ppm corresponde ao PMMA isotático. A integração desses picos permite o cálculo da taticidade dos polímeros. O mesmo acontece na região da carboxila,

a região de 178,27 - 177,69 ppm corresponde ao polímero sindiotático (rr), a região de 177,21 – 179,72 ppm corresponde ao polímero atático (mr) e a região de 176,50 – 176,00 ppm corresponde ao polímero isotático.

4.5.3) Análise Termogravimétrica (TGA).

As análises de TGA foram realizadas em atmosfera oxidante, com uma taxa de aquecimento de $15^{\circ}\text{C min}^{-1}$. O termograma bem como sua derivada está representada na Figura 39.

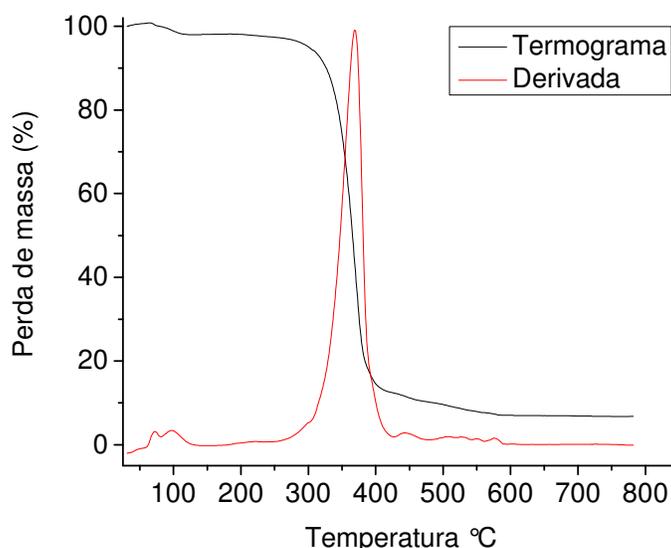


Figura 39: Termograma do polímero (reação 7), sob atmosfera oxidante e uma taxa de aquecimento de $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Todos os polímeros analisados apresentaram somente um pico de perda de massa. Isso indica que os mesmos possuem grupos terminais saturados, e portanto, o polímero possui uma estabilidade térmica maior do que se tivesse duplas ligações terminais.^{80,109,110}

Isso ocorre pois polímeros com insaturações terminais são susceptíveis a cisões de cadeia por duplas terminais, que ocorrem em temperaturas próximas de 200°C , sendo portanto o primeiro estágio da decomposição do polímero. Em temperaturas da ordem de 300°C , o polímero começa a sofrer cisão aleatória de

cadeia, sendo o segundo estágio de decomposição do mesmo. Como os polímeros analisados não apresentaram a primeira etapa de decomposição estes não apresentam duplas ligações terminais, fato comprovado pelo espectro de RMN ^1H .

Isso pode sugerir que o catalisador contenha o ânion hidreto ou butila coordenado ao samário. Neste caso, o catalisador transferiria o ânion para o monômero na primeira etapa do mecanismo de polimerização, o que geraria um polímero com um radical butil ou hidrogênio como grupo terminal e conferiria ao mesmo a estabilidade térmica observada. Entretanto, as análises de RMN não foram conclusivas a este respeito.

4.5.4) Análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC).

O PMMA não apresenta fusão, mas somente transição vítrea, indicada pela temperatura de transição vítrea (T_g), pois o polímero é completamente amorfo. A Figura 17 apresenta uma curva típica de DSC para o PMMA.

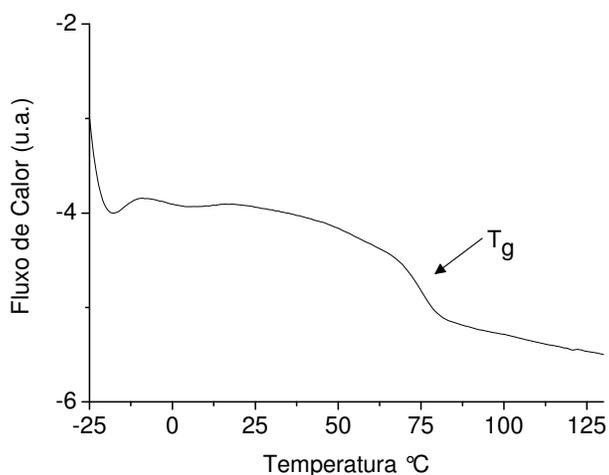


Figura 40: Curva típica de DSC do poli(metacrilato de metila) (reação de 4,8 minutos).

É observado no PMMA que a partir de massa molares superiores a $15.000 \text{ g mol}^{-1}$, T_g torna-se uma função da estereoquímica do polímero, ou seja, da taticidade e, portanto, das interações dos grupos substituintes da cadeia polimérica, a metila e a carboxila.

Como já descrito na introdução, poli(metacrilato de metila), hipoteticamente, 100 % isotático, atático ou sindiotático possuem uma transição vítrea definida de 43, 105 e 160 °C, respectivamente. E através da equação 2 (seção 1.4.1) é possível calcular a Tg do PMMA.

A Tabela 15 exemplifica esses resultados, comparando as transições vítreas dos polímeros obtidos na Tabela 12.

Tabela 15: Comparação entre a transição vítrea estimada e o valor real para os polímeros produzidos no estudo do efeito do tempo de reação ([M]/[C] = 90).

Tempo (min)	Taticidade (%)			Tg estimada (°C)	TG real (°C)
	mm	mr	rr		
1,0	55	45	0	71	73
4,8	55	41	4	73	74
10	49	47	4	77	75
15	63	36	1	66	70
20	56	41	3	72	70
25	63	33	4	68	69
30	60	36	4	70	69
35	57	40	3	71	75
40	61	36	3	69	69
60	60	40	0	68	72

A porção sindiotática presente em alguns polímeros faz com que eles tenham uma maior interação com os grupos substituintes da cadeia central. Essa maior interação dos grupos substituintes leva a uma menor mobilidade da cadeia e, como conseqüência, a um aumento na temperatura de transição vítrea. A conformação presente nos polímeros isotáticos apresenta uma interação menos efetiva entre os substituintes da cadeia. Sendo assim, a cadeia central se torna menos rígida e a temperatura de transição vítrea do polímero diminui.^{78,79,111} Os valores apresentados na Tabela 15 são concordantes com os resultados encontrados através da análise de DSC, considerando desvios inerentes da técnica. Também se deve observar que a equação considera os dados de taticidade que foram obtidos através da ressonância magnética nuclear, o que também atribui alguns desvios do resultado final.

6. Conclusões



“Estamos usando nosso cérebro de maneira excessivamente disciplinada, pensando só o que é preciso pensar, o que se nos permite pensar.”

José Saramago

A caracterização do complexo se mostrou difícil, contudo ficou evidenciado pelas análises de RMN e de ICP, que dois ligantes se complexaram ao centro metálico. Contudo, não se tem certeza se a espécie ativa contém um ânion butil ou hidreto ligado ao samário, mas a substituição do bromo por um desses ânions se tornou evidente pela análise de UV-Vis.

Após a adição do butil-lítio, o complexo sintetizado apresentou atividade na polimerização do MMA. Os estudos de polimerização mostraram que as melhores condições são quando a razão monômero/catalisador é igual a 90 com temperatura de 0 °C e tempo de 30 minutos de reação. Nestas condições, o catalisador apresentou atividade de 16000 gramas de polímero por mol de samário por hora de reação.

A variação da razão $[M]/[C]$ mostrou uma proporcionalidade inversa com a conversão. Contudo, o aumento da massa molar do polímero não se tornou evidente, devido à desativação do catalisador antes que esse efeito se tornasse pronunciado. O estudo da temperatura de reação mostrou que em temperaturas superiores a 0°C há uma drástica redução na massa molar e uma redução da conversão, e que em temperaturas inferiores a 0 °C ocorre um aumento na massa molar do polímero, mas a atividade do catalisador é reduzida a valores pouco significativos.

O estudo da dependência do tempo de reação, indicou que após os 5 primeiros minutos de reação a massa molar do polímero se estabiliza e a conversão continua a aumentar, indicando que a partir de 5 minutos, reações de transferência de cadeia começam a competir com reações de propagação de cadeia. Ao comparar o catalisador sem ciclopentadienila com um catalisador com esse ânion pode-se concluir que o Cp estabiliza o complexo, e portanto, diminui a atividade do mesmo. O catalisador sintetizado com metil-lítio apresentou atividade menor do que o sintetizado com butil-lítio, devido a uma estabilização do complexo causada pela metila e as massas molares dos polímeros utilizando os dois catalisadores são bastante próximas. A utilização de MAO como co-catalisador se mostrou prejudicial ao sistema, pois esse composto favorece as reações de

transferência de cadeia e diminui significativamente a massa molar do polímero, além de diminuir a atividade do mesmo, ao contrário do que era esperado.

O polímero formado apresentou massa molar na ordem de 24000 g mol^{-1} , polidispersão entre 1,20 e 1,30. É predominantemente isotático (60%), não apresentando duplas ligações como grupos terminais, o que confere ao polímero uma maior estabilidade térmica. A temperatura de transição vítrea é diretamente dependente da taticidade do polímero e apresentou valores entre 60 e 80 °C.

Bibliografia

- 1) Greenwood, N.M.; Earshaw, A.; *Chemistry of the Elements*, Ed.; Pergamon Press, Grã Bretanha, 1984
- 2) Lee, J. D.; *Química Inorgânica não tão Concisa*: Tradução Toma, H. E., Rocha, R. C.; Ed.; Edgard-Blücher Ltda.: São Paulo, 1999, cap. 29.
- 3) Moeller, T.; *The Chemistry of the Lanthanides*, Pergamon Texts in Comprehensive Inorganic Chemistry; Pergamon Press: New York, 1975, vol. 26.
- 4) Vicentini, G., Zinner, L. B., Carvalho, L. R.F.; *Produção e Aplicações das Terras-Raras Um Campo Pouco Explorado no Brasil - USP/SP*
- 5) Loureiro, L., Francisco, E.V.; *Terras-Raras no Brasil: Reservas, Recursos identificados*, Rio de Janeiro: CETEM, 1994.
- 6) Abrão, A.; *Química e Tecnologia das Terras-Raras*, Rio de Janeiro: Série Tecnologia Mineral N° 66 CETEM/CNPq, 1994.
- 7) Evans, W. J.; *The chemistry of the metal-carbon bond*; John Wiley & Sons, 1982.
- 8) Pearson, R.G.; *J. Chem. Educ.* **45** (1968) 581.
- 9) Kilbourn, B.T.; *A Lanthanide Lanthology*, Molycorp Inc., White Plains: New York, 1993.
- 10) Maestro, P.; *J. Less-Common Met.* **111**(1985) 43.
- 11) Ronda, C.R.; *J. Alloys Compd.* **275** (1998) 669.
- 12) Ronda, C.R.; Jüstel, T.; Nikol, H.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **37** (1998) 3084
- 13) Reisfeld, R.; *Inorg. Chim. Acta*, **140** (1987) 345..
- 14) Kuriki, K.; Koike, Y.; Okamoto, Y.; *Chem. Rev.* **102** (2002) 2347.
- 15) Yam, V.W-W.; Lo, K.K-W.; *Coord. Chem. Rev.* **184** (1998) 157.
- 16) Niinistö, L.; *Inorg. Chim. Acta* **140** (1987) 339
- 17) Trovarelli, A.; Leitenburg, C.; Boaro, M.; Dolcetti, G.; *Catal. Today* **50** (1999) 353.
- 18) Maestro, P.; Huguenin, D.; *J. Alloys Compd.* **225** (1995) 520.
- 19) Evans, W.J.; *Polyhedron* **6** (1987) 803
- 20) Schumann, H.; Meese-Marktscheffel, J.A.; Esser, L.; *Chem. Rev.* **95** (1995) 865
- 21) Edelmann, F.T.; *Angew. Chem.: Int. Ed.* **34** (1995) 2466.
- 22) Hou, Z.; Wakatsuki, Y.; *J. Organomet. Chem.* **647** (2002) 61.
- 23) Coates, G.E.; Green, M. H.; Powell, P.; Wade, K.; *Principios de Química Organometálica*, Ed.; Editorial Reverté, Barcelona, 219 (1975).
- 24) Birmingham, J.M.; *Advances in Organometallic Chemistry*, Ed.; Academic Press, Nova Iorque (1964) Vol. 2.
- 25) Heslop, R.B.; Jones, J.; "Inorganic Chemistry", *Elsevier Publishing Company*, cap 30 (1976)
- 26) Gysling, H.; Tsutsui, H.M.; *Adv. Organomet. Chem.*, **9** (1970) 361.
- 27) Evans, W.J.; *J. Organomet. Chem.*, **250** (1983) 217.
- 28) Schumann, H.; *Angew Chem., Int. Ed. Engl.*, **23** (1984) 474.
- 29) Birmingham, J.M.; Wilkinson, G.; *J. Am. Chem. Soc.*, **76** (1954) 6210 .
- 30) Kaltsoyannis, N.; Scott, P.; "The f elements", *Oxford Science Publications* (1999).
- 31) Molander, G.A.; Winterfeld, J.; *J. Organomet. Chem.*, **524** (1996) 275.
- 32) Watson, P.L.; Parshell, G.W.; *Acc. Chem. Rev.*, **18** (1985) 51.
- 33) Watson, P.L.; *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1982) 337.
- 34) Ballard, D.G.H.; Curtis, A.; Holton, J.; McMeeking, J.; Pearce, P.; *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1978) 994.
- 35) Zhao, J.; Yang, M.; Shen, Z.; Zheng, Y.; *Makromol. Chem.*, **192** (1991) 309.
- 36) Kagan, H.B.; *Inorg. Chim. Acta*, **140** (1987) 3.
- 37) Shen, Z.; *Inorg. Chim Acta*, **140** (1987) 7.

- 38) Quian, C.; Deng, D.; Ye, C.; Xie, Z.; Ge, Y.; Li, Y.; Gu, Y.; *Inorg. Chim. Acta*, **140** (1987) 21.
- 39) Murinov, Y.I.; Monakov, Y. B.; *Inorg. Chim. Acta*, **140** (1987) 25.
- 40) Evans, W.J.; Engerer, S.C.; Piliero, P.A.; Wayda, A.L.; *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1979) 1007.
- 41) Beletskaya, L.P.; Magomedov, G.K.I.; Voskoboinikov, A.Z.J.; *J. Organomet. Chem.*, **385** (1990) 289.
- 42) Li, Y.; Ouyang, J.; *J. Makromol. Sci. Chem.*, **A24** (1987) 227.
- 43) Bourget-Merle, L.; Lappert, M.F.; Severn, J.R.; *Chem. Rev.* **102** (2002) 3031.
- 44) Hitchcock, P.B.; Lappert, M.F.; Liu, D.-S.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1994) 2637.
- 45) Räke, B.; Zülch, F.; Ding, Y.; Prust, J.; Roesky, H.W.; Noltemeyer, M.; Schumit, H.-G.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **627** (2001) 836.
- 46) Lappert, M.F.; Liu, D.-S.; *J. Organomet. Chem.* **500** (1995) 203.
- 47) Bailey, P.J.; Dick, C.M.E.; Fabre, S.; Parsons, S.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (2000) 1655.
- 48) Richeson, D.S.; Mitchell, J.F.; Theopold, K.H.; *Organometallics* **8** (1989) 2570.
- 49) Hitchcock, P.B.; Lappert, M.F.; Layh, M.; *Chem. Commun.* (1998) 2179.
- 50) Randall, D. W.; DeBeer, G.S.; Holland, P.L.; Hedman, B.; Hodgson, K.O.; Tolman, W.B.; *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 11632.
- 51) Deng, L.; Schmid, R.; Ziegler, T.; *Organometallics* **19** (2000) 3069.
- 52) Kim, W-K.; Fevola, M.J.; Liable-Sands, L.M.; Rheingold, A. L.; Theopold, K.H. *Organometallics* **17** (1998) 4541.
- 53) Kakaliou, L.; Scanlon, W.J.; Qian, B.; Baek, S.W.; Smith, M.R.; Motry, D.H.; *Inorg. Chem.* **38** (1999) 5964.
- 54) Deelman, B.-J.; Lappert, M. F.; Lee, H.-K.; Mak, T. C. W.; Leung, W.-P.; Wei, P.-R.; *Organometallics* **16** (1997) 1247.
- 55) Deelman, B.-J.; Hitchcock, P.B.; Lappert, M.F.; Lee, H.H-K.; Leung, W-P.; *J. Organomet. Chem.* **513** (1996) 281.
- 56) Dellman, B.-J.; Lappert, M.F.; Leung, W-P.; Lee, H-K.; Mak, T.C.W.; *Organometallics* **17** (1999) 1444.
- 57) Vollmerhaus, R.; Rahin, M.; Tomaszewski, R.; Xin, S.; Taylor, N.J.; Collins, S. *Organometallics* **19** (2000) 2161.
- 58) Brunner, H.; Rahman, A.F.M.M.; *Z. Naturforsch. B* **38** (1983) 132.
- 59) Chanberlain, B.M.; Cheng, M.; Moore, D.R.; Ovitt, T.M.; Lobkovsky, E.B.; Coatés, G.W.; *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 3229.
- 60) Cheng, M.; Attygalle, A.B.; Lobkovsky, E.B.; Coatés, G.W.; *J. Am. Chem. Soc.* **121** (1999) 11583.
- 61) Cheng, M.; Moore, D.R.; Reczek, J.J.; Chanberlain, B.M.; Lobkovsky, E.B.; Coatés, G.W. *J. Am. Chem. Soc.* **123** (2001) 8738.
- 62) Cheng, M.; Lobkovsky, E.B.; Coatés, G.W.; *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 11018.
- 63) Prust, J.; Most, K.; Muller, I.; Alexopoulos, E.; Stasch, A.; Usón, I.; Roesky, H.W.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **40** (2001) 4463.
- 64) Zhang, J.; Gao, H.; Ke, Z.; Bao, F.; Zhu, F.; Wu, Q.; *J. Mol. Catal. A-Chem.* **231** (2005) 27.
- 65) Vela, J.; Smith, J.M.; Yu, Y.; Ketterer, N.A.; Flaschenriem, C.J.; Lachicotte, R. J.; Holland, P.L.; *J. Am. Chem. Soc.* **127** (2005) 7857.
- 66) Dress, D.; Magull, J.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **620** (1994) 814.
- 67) Ihara, E.; Koyama, K.; Yasuda, H.; Kanehisa, N.; Kai, Y.; *J. Organomet. Chem.* **574** (1999) 40.

- 68) Yao, Y.; Zhang, Y.; Zhang, Z.; Shen, Q.; Yu, K.; *Organometallics* **22** (2003) 1882.
- 69) Sánchez-Barba, L.F.; Hughes, D.L.; Humphrey, S.M.; Bochmann, M.; *Organometallics* **24** (2005) 3792.
- 70) Zhang, Z-Q.; Shen, Q.; Zhang, Y.; Yao, Y-M.; Lin, J.; *Inorg. Chem. Commun.* **7** (2004) 305.
- 71) Zhang, Z-Q.; Yao, Y-M.; Zhang, Y.; Shen, Q.; Wong, W-T.; *Inorg. Chim. Acta* **357** (2004) 3173.
- 72) Sitio da internet plásticos do sado <http://www.plasticos-do-sado.pt/pt/sn/sn3.htm> acessado em 17/11/2005.
- 73) Penzel, E.; [in] *Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry*, 5^a ed., Ed.; VHC Publishers, Nova Iorque, 1992, Vol. A21, p.157.
- 74) Stickler, M.; Rhein, T.; [in] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6^a ed., Ed.; VCH Publishers, Nova Iorque, 2002.
- 75) Mano, E.L.; Mendes, C.M. *Introdução à Polímeros*, 2^a ed., Ed.; Edgard Blücher LTDA. 1999
- 76) Nemeč, J.W.; Bawer Jr, W.; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* Ed.; John Wiley & Sons, Nova York 1985 Vol.1 p 256.
- 77) Grohens, Y.; Prud'homme, R.E.; Schultz, J.; *Macromolecules* **31** (1998) 2545.
- 78) McCaffrey, V. P.; Harbron, E.J.; Forbes, M.D.E.; *J. phys. Chem.B* **109** (2005) 10686.
- 79) Vacatello, M.; Flory, P. J.; *Macromolecules* **19** (1986) 405.
- 80) Zeng, W.R.; Li, S.F.; Chow, W.K.; *J. Fire Scienc.* **20** (2002) 401.
- 81) Kashiwagi, T.; Inaba, A.; Brown, J.E.; Hatada, K.; Kitayama, T.; Masuda, E.; *Macromolecules* **19** (1986) 2160.
- 82) Jensen, T.R.; Yoon, S.C.; Dash, A.K.; Luo, L.; Marks, T.J.; *J.Am.Chem.Soc.* **125** (2003) 14482.
- 83) Yasuda, H.; Yamamoto, H.; Yamashita, M.; *Macromolecules* **26** (1993) 7134.
- 84) Giardello, M.A.; Yamamoto, Y.; Bard, L.; Marks, T.J.; *J. Am.Chem. Soc.* **117** (1995) 3276.
- 85) Lee, M.H.; Hwang, J.-W.; Kim, Y.; Kim, J.; Han, Y.; Do, Y.; *Organometallics* **18** (1999) 5124.
- 86) Qian, C.; Nie, W.; Sun, J.; *Organometallics* **19** (2000) 4134.
- 87) Hou, Z.; Wakatsuki, Y.; *Coord. Chem. Rev.* **231** (2002) 1.
- 88) Boffa, L.S.; Novak, B.M.; *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **133** (1998) 123.
- 89) Boffa, L.S.; Novak, B.M.; *Tetrahedron.* **53** (1997) 15367.
- 90) Yao, Y.; Zhang, Y.; Zhang, Z.; Shen, Q.; Yu, K. *Organometallics* **22** (2003) 2876.
- 91) Nakahama, S.; Hirao, A.; *Prog. Polym. Sci.*, **15** (1990) 299.
- 92) Zune, C.; Jérôme, R.; *Prog. Polym.Sci.* **24** (1999) 631.
- 93) Yasuda, H.; Tamai, H.; *Prog. Polym. Sci.* **18** (1993) 1097.
- 94) Ihara, E.; Amamoto, M.; Inoue, K.; *Polym. Bull.* **50** (2003) 213.
- 95) Moad, G.; Solomon, D.H.; *Aust. J. Chem.* **43** (1990) 215.
- 96) Chirac, A. P. *Rom. Rep. Phys.* **56** (2004) 453.
- 97) César-Oliveira, M.A.F.; Zaiioncz, S.; Oliveira, A.R.S.; Almeida, M.C.R.; Zawadzki, S.F.; Akcelrud, L.; Aguiar, M.; Tabak, D.; Lucas, E. *Polímeros: Ciência e Tecnologia, out/dez*, (1999), 156.
- 98) Gridnev, A.A.; Iltel, S.D.; *Chem. Rev.* **101** (2001) 3611.
- 99) M.-Y. Yao, Y.-J. Lou, R. Jiao, Q. Shen, K.-B. Yu, L.-H. Weng; *Polyhedron* **22**, 441 (2003)
- 100) Pavia, D. L.; Lampman; Kriz G. S.; *Introduction to spectroscopy : a guide for students of organic chemistry*, Harcourt Brace: New York, 1996.

- 101) Randall, D.W.; George, S.D.; Holland, P.L.; Hedman, B.; Hogson, K. O.; Tolman, W.B.; Solomon, E.I. *J. Am. Chem. Soc.* **122** (2000) 11636.
- 102) [www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/menu-e.html] acessada em novembro 2005
- 103) Fabri, F. Dissertação de mestrado *Polimerização de metacrilato de metila utilizando um complexo dicetimínico de samário(III) como catalisador* Instituto de Química-Unicamp sob orientação U. Schuchardt (2006).
- 104) Shriver, D. F.; Atkins, P.W.; *Inorganic Chemistry*; Ed. Oxford (1995).
- 105) Willis, H.A.; Zichy, V.J.; Hendra, P.J. *Polymer* **10** (1969) 737.
- 106) Ferguson, R.C.; Ovenall, D.W.; *macromolecules* **20**,(1987)1245.
- 107) Moad, G.; Solomon, D. H.; Spurling, T. H.; Johns, S. R.; Willing, R. I.; *Austr. J. Chem.* **39** (1986) 43.
- 108) Rodriguez-Delgado, A.; Mariott, W.R.; Chen, E. Y.-X.; *macromolecules* **37** (2004) 3092.
- 109) Hu, Y.-H.; Chen, C.-Y.; *Polym. Degrad.Stabil.* **82** (2003) 81.
- 110) Dakka, S. M.; *J. Therm. Anal. Calorim.* **74** (2003) 729.
- 111) Grohens, Y.; Prud'homme, R.E.; Schultz, J.; *Macromolecules* **31** (1998) 2545.