

COMPOSTOS ORGANOLANTANÍDEOS CONTENDO O LIGANTE PIRAZINAMIDA: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE CATALÍTICA NA POLIMERIZAÇÃO DO ETILENO

Renata Diana Miotti

Centro Universitário FIEO, UNIFIEO, Av. Franz Voegeli, 300, 06020-190 Osasco - SP

Alessandra de Souza Maia e Wanda de Oliveira*

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, CP 26077, 05513-970 São Paulo - SP

Ícaro Sampaio Paulino e Ulf Schuchardt

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, CP 6154, 13083-970 Campinas - SP

Recebido em 4/9/01; aceito em 9/1/02

ORGANOLANTHANIDE COMPOUNDS CONTAINING THE PIRAZINAMIDE LIGAND: SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND CATALYTIC ACTIVITY IN ETHYLENE POLYMERIZATION: In this work we report the synthesis of some organolanthanide compounds which were identified as $\text{LnCl}_2\text{Cp}(\text{PzA})_2$, Ln = Nd, Sm, Eu and Tb, Cp = cyclopentadienyl and PzA = pirazinamide, by elemental analyses, complexometric titration with EDTA, thermal analyses and IR spectra. Thermal analysis and infrared spectra indicated that the coordination of the pyrazinamide to the lanthanide ions was made by the O atom of the carbonyl group and by one or both N atoms of the pyrazinamide ring. This class of compound showed catalytic activity of ca. 4.0 to 6.4 kgPE mol $\text{Ln}^{-1}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$, in ethylene polymerization, using methylaluminoxane as cocatalyst. The resulting polyethylene presented low crystallinity (20%).

Keywords: organolanthanides; cyclopentadienyl; ethylene.

INTRODUÇÃO

Nós vivemos na idade do polímero. Plásticos, fibras, elastômeros, celulose, borracha, adesivos são todos termos comuns em nosso vocabulário moderno e todos são parte do fascinante mundo da química polimérica. A descoberta de processos catalíticos nesta área foi de fundamental importância para o desenvolvimento da ciência dos polímeros como, por exemplo, para a produção industrial de poliolefinas.

No princípio dos anos 50, rotas de síntese de polietileno de alta densidade, em condições brandas (baixa temperatura e pressão), foram desenvolvidas a partir dos trabalhos de Ziegler e Natta, utilizando-se como catalisadores haletos de metais de transição combinados com alquil-alumínio¹. Como resultado destes trabalhos, foram estudados vários sistemas catalíticos, um deles baseado em compostos metalocênicos e metilaluminoxano que apresenta atividade catalítica bastante elevada em polimerização de etileno em condições brandas².

Nas últimas duas décadas uma química extensa se desenvolveu então no campo dos compostos organolantanídeos que continham o ligante ciclopentadienil ou alguns de seus derivados, devido às suas aplicações na polimerização de olefinas, em particular do etileno³.

Considerando os avanços no campo de novos catalisadores para polimerização de olefinas, um trabalho voltado para a aplicação de organolantanídeos como catalisadores na polimerização de etileno envolvendo o estudo da síntese de compostos organolantanídeos do tipo $\text{LnCl}_2\text{Cp}(\text{PzA})_2$, Ln = Nd, Sm, Eu e Tb, Cp = ciclopentadienil e PzA = pirazinamida é aqui apresentado. Análise elementar, termogravimetria e espectros na região do infravermelho foram utilizados para caracterizar estes compostos. A atividade catalítica de tais compostos foi investigada na polimerização do etileno na presença de metilaluminoxano.

Os compostos organolantanídeos são normalmente obtidos⁴ pela reação entre os sais anídeos de lantanídeos e o NaCp, seguida da introdução dos ligantes. A utilização de sais anídeos é essencial para a formação dos compostos organolantanídeos, uma vez que estes compostos são extremamente sensíveis à umidade. No presente trabalho, para se obter os compostos organolantanídeos $\text{LnCl}_2\text{Cp}(\text{PzA})_2$, o reagente de partida contendo o íon lantanídeo(III) deveria ser o cloreto de lantanídeo anídeo, porém um dos problemas que ocorre ao se trabalhar especialmente com sais de lantanídeos anídeos é a dificuldade em desidratá-los sem que haja a decomposição com formação de oxicloreto, devendo-se então controlar rigorosamente a sua desidratação. Uma maneira de se contornar esta dificuldade é se utilizar como reagente de partida não sais anídeos, mas compostos de coordenação anídeos contendo os ligantes desejados. Assim, neste trabalho utilizou-se uma rota alternativa para se obter os derivados organolantanídeos, partindo-se de compostos de coordenação anídeos contendo o ligante desejado e reagindo-os com o ciclopentadienil de sódio.

PARTE EXPERIMENTAL

Geral

Todas as manipulações foram feitas sob argônio pré-purificado. Os solventes foram purificados e secos através de técnicas padrões⁵ e completamente desoxigenados antes do uso.

As micro-análises (%C, %H, %N) foram feitas em um analisador Perkin-Elmer CHN 2400. A %Ln foi determinada através de titulação complexométrica com EDTA⁶. As curvas termogravimétricas foram registradas em um analisador Shimadzu Thermogravimetric -TGA-50, aquecendo-se 2 a 5mg de amostra em cadinho de platina, da temperatura ambiente a 800 °C, a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min em ar sintético (50,0 mL/min). Os espectros na região do infravermelho foram registrados em um espectrômetro FTIR-BOMEM; modelo MB-102, de 4000 a 200cm⁻¹, usando-se disper-

*e-mail: wdolivei@quim.iq.usp.br

sões dos compostos em Nujol ou em Fluorolube, entre janelas de iodeto de cézio. As curvas DSC (Calorimetria diferencial exploratória) dos polímeros foram medidas em um DSC 2910 - TA Instruments. As amostras foram aquecidas de 25 a 200 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. A temperatura de fusão (T_f) e o calor de fusão (ΔH_f) foram estimados a partir da segunda curva de aquecimento. O grau de cristalinidade foi calculado a partir do ΔH_f usando –se a equação⁷: $\lambda_{ACS} = \Delta H_f \times 100/288$.

Síntese de $\text{LnCl}_2\text{Cp}(\text{PzA})_2$

Os compostos foram obtidos pela reação entre NaCp e $\text{LnCl}_3(\text{PzA})_4$ em THF, conforme método desenvolvido em nosso laboratório⁸, obedecendo-se a proporção molar de $3\text{NaCp} : 1\text{LnCl}_3(\text{PzA})_4$, Ln = Nd, Sm, Eu e Tb. Os compostos de coordenação $\text{LnCl}_3(\text{PzA})_4$, foram obtidos e caracterizados segundo procedimentos descritos por Miotti⁹. Estes compostos de coordenação foram adicionados à solução de NaCp em THF e a mistura foi mantida sob agitação constante por aproximadamente 24 h. Fez-se então a retirada da porção sobrenadante, com auxílio de uma seringa e, em seguida, a lavagem do resíduo com etanol anidro. O sólido assim obtido foi seco a vácuo à temperatura ambiente por cerca de 8 h e armazenado em atmosfera inerte. Rendimento do processo 70%.

Polimerização catalítica de etileno

A polimerização foi feita em um reator Büchi de 1L, a 70 °C e 3 bar de etileno, usando 2,0 mg do composto organolantanídeo e 2,0-2,5mL de metilaluminoxano (10% em tolueno) em 50mL de tolueno. A reação de polimerização foi interrompida, após duas horas, pela adição de etanol. O polímero obtido foi lavado com etanol e seco a 50 °C por 5 h. Uma solução do polímero (10 mg) em decalina (10 mL) foi preparada a 140 °C e evaporada formando um filme de polietileno (utilizado para registro do espectro na região do infravermelho).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho utilizou-se a rota alternativa para se obter os derivados organolantanídeos, onde o ciclopentaniênio de sódio (NaCp) reagiu com $\text{LnCl}_3(\text{PzA})_4$ em THF, a temperatura ambiente, formando os compostos $\text{LnCl}_2\text{Cp}(\text{PzA})_2$, Ln = Nd, Sm, Eu e Tb, assim formulados a partir dos resultados da análise elemental (Tabela 1). Esta alteração de rota eliminou uma etapa muito crítica que é a desidratação dos sais de partida, neste caso dos cloretos de lantanídeos hidratados e não

comprometeu o rendimento do processo que ficou em torno de 70%.

Estes compostos mostraram-se praticamente insolúveis, em acetona, acetonitrila, benzeno, clorofórmio, etanol, metanol, nitrometano e THF, não sendo possível se obter monocristal para caracterização por difração de raios-X. Para auxiliar a caracterização dos compostos organolantanídeos foram analisadas as curvas TG/DTG.

Os compostos $\text{LnCl}_2\text{Cp}(\text{PzA})_2$, mostraram características de decomposição semelhantes nas análises termogravimétricas, perdendo massa gradualmente com o aumento da temperatura de ca. 30 a 800 °C, formando-se, nesta temperatura, LnOCl (Tabela 2). Uma curva TG/DTG típica desses compostos está apresentada na Figura 1. A formulação do resíduo como LnOCl , oxiclreto de lantanídeo(III),

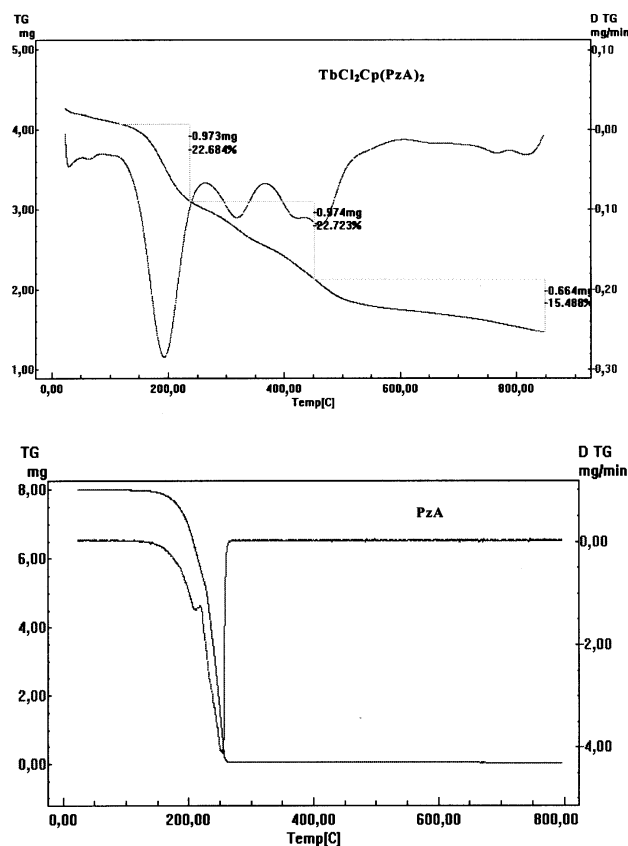


Figura 1. Curvas TG/DTG do composto $\text{TbCl}_2\text{Cp}(\text{PzA})_2$ e da PzA

Tabela 1. Resultados da análise elemental de $\text{LnCl}_2\text{Cp}(\text{PzA})_2$

composto	%Ln _{calc}	%Ln _{exp}	%Cl _{calc}	%Cl _{exp}	%C _{calc}	%C _{exp}	%H _{calc}	%H _{exp}	%N _{calc}	%N _{exp}
$\text{NdCl}_2\text{Cp}(\text{PzA})_2$	27,40	27,90	13,50	13,82	34,22	33,72	2,87	2,91	15,96	15,27
$\text{SmCl}_2\text{Cp}(\text{PzA})_2$	28,21	28,68	13,35	13,67	33,82	33,07	2,84	2,95	15,77	16,03
$\text{EuCl}_2\text{Cp}(\text{PzA})_2$	28,45	29,15	13,30	13,40	33,72	33,44	2,83	2,94	15,73	15,63
$\text{TbCl}_2\text{Cp}(\text{PzA})_2$	29,37	29,13	13,12	13,24	33,29	33,45	2,79	2,98	15,52	15,74

Tabela 2. Termogravimetria de $\text{LnCl}_2\text{Cp}(\text{PzA})_2$

composto	% perda total	m(inicial) mg	m(resíduo) mg	resíduo	MM calc g/mol	MM (TG) g/mol
$\text{NdCl}_2\text{Cp}(\text{PzA})_2$	63,31	1,231	0,452	NdOCl	526	534
$\text{SmCl}_2\text{Cp}(\text{PzA})_2$	61,74	3,511	1,344	SmOCl	532	527
$\text{EuCl}_2\text{Cp}(\text{PzA})_2$	62,05	3,810	1,446	EuOCl	534	536
$\text{TbCl}_2\text{Cp}(\text{PzA})_2$	60,89	4,288	1,677	TbOCl	541	537

está de acordo com os estudos da decomposição térmica de alguns cloretos de lantanídeos hidratados^{9,10} e da constatação de que o ligante (PzA) não deixa resíduo nestas condições (Figura 1). A formulação do resíduo como LnOCl foi confirmada, também através do aquecimento estático das amostras realizado em atmosfera de ar, nas mesmas condições de aquecimento em que foram registradas as curvas termogravimétricas. No resíduo obtido pelo aquecimento estático foi feita a determinação da %Ln por titulação complexométrica⁹.

A partir das variações de massas observadas nas curvas TG/DTG dos compostos LnCl₂Cp(PzA)₂, pode-se observar que a perda de massa ocorre em três etapas. A primeira etapa corresponde à perda de uma das duas moléculas de PzA e ocorre entre 25 e 250 °C, devido à transformação de LnCl₂Cp(PzA)₂ para LnCl₂CpPzA. Entre 250 e 400 °C tem-se a saída da molécula de PzA do composto LnCl₂CpPzA, formando LnCl₂Cp e, finalmente entre 400 e 800 °C tem-se a formação de LnOCl devido à decomposição de LnCl₂Cp em atmosfera de ar. Na Tabela 3 estão apresentadas as variações de massas associadas a estas decomposições.

Os espectros na região do infravermelho dos compostos LnCl₂CpPzA, Ln = Nd, Sm, Eu e Tb (Tabela 4) mostraram um deslocamento da banda atribuída ao estiramento C = O (ν_{CO}) da pirazinamida livre de 1680 cm⁻¹ para 1642-1646 cm⁻¹ nos compostos organolantanídeos, indicando a coordenação de uma molécula de pirazinamida ao íon lantanídeo(III) por meio do oxigênio do grupo de carbonila; e um deslocamento das bandas atribuídas à vibração do anel da pirazinamida livre de 1515cm⁻¹; 615cm⁻¹ e 435cm⁻¹ para 1617cm⁻¹; 664cm⁻¹ e 455cm⁻¹ nos compostos organolantanídeos, indicando que a coordenação da outra molécula de pirazinamida está ocorrendo via um ou ambos N do anel¹¹⁻¹³. A atribuição dos modos vibracionais do ânion ciclopentadienil indicaram uma coordenação σ-centrada deste ao íon lantanídeo(III), com caráter iônico¹⁴.

Os espectros na região do infravermelho dos compostos organolantanídeos LnCl₂Cp(PzA)₂, Ln = Nd, Sm, Eu, Tb, mostra-

ram que as duas moléculas de PzA se coordenam de maneira diferente ao íon lantanídeo(III), uma pelo oxigênio do grupo carbonila da PzA e outra por um ou ambos N do anel da PzA, isto também foi evidenciado pelas curvas TG/DTG, onde temos a perda de cada molécula de pirazinamida em diferentes faixas de temperatura.

Os compostos LnCl₂Cp(PzA)₂, Ln = Nd, Sm, Eu e Tb, apresentaram atividade catalítica da ordem de 4,0 – 6,4 kgPE mol Ln⁻¹ bar⁻¹ h⁻¹ a 70 °C com relação Al/Ln igual a 2000 e 3 bar de pressão de etileno. Nesta série de compostos organolantanídeos observa-se apenas um pequeno aumento da atividade catalítica para o composto do íon Tb³⁺ (6,4 kg PE mol Ln⁻¹ bar⁻¹ h⁻¹), que apresenta o menor raio iônico entre os íons lantanídeos estudados. Esta diferença pode estar relacionada a uma melhor acomodação dos ligantes PzA e dos ânions Cl⁻ e Cp⁻ ao redor do íon lantanídeo(III) menor, facilitando a aproximação da olefina ao sítio ativo do catalisador. Estas atividades são da mesma de ordem de grandeza das observadas por Lavini *et al.*¹⁵ para LnBr₂CpPzA, Ln = Nd, Sm (4,3 e 4,6 kgPE mol Ln⁻¹ h⁻¹ bar⁻¹, respectivamente), por Ballard *et al.*¹⁶ para [Y(η-C₅H₄SiMe₃)₂Me]₂ (5,1 kgPE mol Y⁻¹ h⁻¹ bar⁻¹, 70 °C), por Jeske *et al.*¹⁷ para [Nd(HC₅Me₅)₂]₂ (6,5 kgPE mol Nd⁻¹ h⁻¹ bar⁻¹, 25 °C) e por Timonen *et al.*¹⁸ para compostos de cloreto de ródio contendo o ligante macrocíclico S₃-etano-9 (6,7 kgPE mol Rh⁻¹ h⁻¹ bar⁻¹, 10 bar).

Os espectros na região do infravermelho dos produtos de polimerização obtidos quando se utilizou como catalisador os compostos LnCl₂Cp(PzA)₂, Ln = Nd, Sm, Eu e Tb, mostraram bandas em 2919 e 2850 cm⁻¹, atribuídas aos modos de estiramento antissimétrico e simétrico, respectivamente; bandas em 1461, 1360 e 1337 cm⁻¹ que podem ser atribuídas aos modos de deformação de ângulo dos grupos metileno e bandas na região 721-730 cm⁻¹, que podem ser atribuídas aos modos “rocking” dos grupos metileno. A banda em 730 cm⁻¹ é atribuída a polietileno cristalino e a banda em 721 cm⁻¹ indica a presença de regiões cristalinas e amorfas¹⁹ no polietileno obtido. Estes dados de infravermelho são apoiados pelas

Tabela 3. Dados de variação de massa (Dm) de LnCl₂Cp(PzA)₂

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

Tabela 4. Espectros na região do infravermelho de LnCl₂Cp(PzA)₂

NdCl ₂ Cp(PzA) ₂	SmCl ₂ Cp(PzA) ₂	EuCl ₂ Cp(PzA) ₂	TbCl ₂ Cp(PzA) ₂	atribuição
3412w	3415w	3419w	3422w	n _{as} NH (PzA)
3264w	3271w	3268w	3271w	n _s NH (PzA)
2662 m	2 669m	2670m	2676m	n _s (CH) Cp
1687m -1642 m	1684m -1643m	1681m-1646m	1677m-1642m	n C=O (PzA)
1618s-1559m-1520m	1616s-1567m-1519m	1619s-1570m-1520m	1616s-1567m-1520m	vibração do anel (PzA)
1073w	1075w	1075w	1079w	g (CH) Cp
1044m	1050m	1053m	1047m	d (CH) Cp
795m	795m	792m	794m	n _{as} (CH) Cp
667w-615w-	663w-615w-	663w-615w-	663w -615w-	vibração do anel (PzA)
453w-429m	451w-432m	459w-435m	458w-429m	

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

medidas de DCS que mostraram 20% de produto cristalino e ponto de fusão de 126 °C, quando foi utilizado como catalisador o composto $\text{NdCl}_2\text{Cp}(\text{PzA})_2$.

CONCLUSÕES

A rota de síntese proposta neste trabalho com a obtenção dos compostos organolantanídeos a partir da reação dos compostos de coordenação com NaCp, eliminou a etapa crítica da desidratação dos sais de partida e levou à formação de compostos do tipo $\text{LnCl}_2\text{Cp}(\text{PzA})_2$, Ln = Nd, Sm, Eu e Tb. As curvas TG/DTG e a análise dos espectros na região do infravermelho evidenciaram uma diferença na coordenação das duas moléculas de pirazinamida aos íons lantanídeos(III). A atividade catalítica apresentada pelos compostos organolantanídeos sintetizados foi da ordem de 4,0 a 6,4 kgPE molLn⁻¹ h⁻¹ bar⁻¹, utilizando-se a relação molar Al/Ln igual a 2000, temperatura de 70 °C, 3 bar de pressão de etileno. Estes valores de atividade são da mesma ordem de grandeza de atividades descritas em alguns trabalhos da literatura envolvendo a polimerização do etileno, onde foram utilizados como catalisadores compostos organometálicos de lantanídeos ou de metais de transição.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fapesp e ao CNPq pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. Ziegler, K.; Holzkamp, E.; Martin, H.; Breil, H.; *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541.
2. Sinn, H.; Kaminsky, W.; *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, *18*, 99.
3. Britovsek, G. J. P.; Gibson, V. C.; Wass, D. F.; *Angew. Chem., Int. Ed.* **1999**, *38*, 428.
4. Gatti, P. M.; Oliveira, W.; *J. Alloys Compd.* **1998**, *275-277*, 894.
5. Vogel, A.I.; Furniss, B.S.; *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, 5th ed, Longman: London, New York, 1989.
6. Lyle, S.J.; Rahman, Md. M.; *Talanta* **1963**, *257*.
7. Gray, A. P.; *Thermochim. Acta* **1970**, *1*, 563.
8. Miotti, R. D.; Lavini, V.; Oliveira, W.; *Resumos da 22^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, Poços de Caldas, Brasil, 1999.
9. Miotti, R. D.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2000.
10. Duval, C. Em *Inorganic Thermogravimetric Analysis*; 2^a ed., Elsevier Publishing Company: Amsterdam, New York, 1963.
11. Singh, P. P.; Seth, J. N.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1975**, *37*, 593.
12. de Sá, G.; de Almeida, M. A. V.; *J. Coord. Chem.* **1980**, *10*, 35.
13. Allan, J. R.; Paton, A. D.; Turvey, K.; Bowley, H. J.; Gerrard, D. L.; *J. Coord. Chem.* **1988**, *17*, 255.
14. Fritz, H. P.; *Adv. Organomet. Chem.* **1964**, *1*, 239.
15. Lavini, V.; Maia, A. S.; Paulino, I. S.; Schuchardt, U.; Oliveira, W.; *Inorg. Chem. Comm.* **2001**, *4*, 582.
16. Ballard, D. G. H.; Courtis, A.; Holton, J.; McMeeking, J.; Pierce, R.; *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1978**, 994.
17. Jeske, G.; Lauke, H.; Mauermann, H.; Swepston, P. N.; Schumann, H.; Marks, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8091.
18. Timonen, S.; Pakkanen, T. T.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, *111*, 267.
19. Aggarwal, S. L.; Sweeting, O. J.; *Chem. Rev.* **1957**, *57*, 665.