

POLIMERIZAÇÃO DE ESTIRENO UTILIZANDO COMPOSTOS ORGANOLANTANÍDEOS ATIVADOS POR MAO

Alessandra de Souza Maia, Josué Garcia Quini, Renata Diana Miotti e Wanda de Oliveira*

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

Recebido em 22/6/05; aceito em 30/3/06; publicado na web em 25/7/06

STYRENE POLYMERIZATION USING ORGANOLANTHANIDE COMPOUNDS ACTIVATED BY MAO. In an attempt to improve the performance of organolanthanide catalysts we investigated the use of the industrially important cocatalyst methylaluminoxane (MAO) to activate organolanthanide compounds in olefin polymerization. The catalytic systems $\text{LnBrCp}_2(\text{THF})_2/\text{MAO}$ ($\text{Cp}=\text{cyclopentadienyl}$) and $\text{LnBrCp}^*_2\text{THF}/\text{MAO}$ ($\text{Cp}^*=\text{pentamethylcyclopentadienyl}$), $\text{Ln}=\text{Pr}$ and Yb , were active in styrene polymerization but inactive in ethylene and propylene polymerization. These systems produced atactic polystyrene with conversions of up to 8.2% ($\text{PrBrCp}^*_2\text{THF}$, $\text{Al/Ln}=200$, $T=80^\circ\text{C}$, $t=4\text{ h}$) in toluene. In the absence of solvent, the conversion is 26.0% (1.5 h) and the molar mass of the atactic polystyrene is almost ten times higher (43 kg/mol).

Keywords: organolanthanide compounds; homogeneous catalysis; olefin polymerization.

INTRODUÇÃO

A singular química dos lantanídeos tem sido muito utilizada na aplicação de seus derivados organometálicos como reagentes e catalisadores em síntese orgânica, principalmente em razão da combinação de carga elevada e raios iônicos grandes. Devido à habilidade que esses compostos possuem em catalisar a formação de ligações C-C, têm sido muito estudados em reações de polimerização de olefinas, entre outras¹.

Compostos organometálicos de lantanídeos têm sido estudados há 25 anos como catalisadores na polimerização de etileno e de α -olefinas. Este interesse se deve à alta atividade apresentada por alguns compostos organolantanídeos frente à polimerização de etileno e à capacidade de conduzir a polimerização de modo vivo, além de polimerizarem monômeros polares, dienos, estireno e derivados².

Os catalisadores organolantanídeos mais ativos em reações de polimerização são de sítio único³. Entre eles, encontram-se compostos como $[\text{Cp}^*_2\text{LnH}]_2$, que produzem polietileno com alta atividade, por ex., o derivado $[\text{Cp}^*_2\text{NdH}]_2$ apresenta atividade de 2280 kg(PE) mol(Nd)⁻¹ min⁻¹atm⁻¹, porém por curto período de tempo⁴ (5 s). Compostos desse tipo são extremamente sensíveis e sua alta reatividade torna difícil sua preparação e manipulação. Uma alternativa de contornar essa dificuldade é a formação da espécie cataliticamente ativa *in situ*, utilizando co-catalisadores, como por ex., butil-magnésio ou alquil-alumínios².

Entre os co-catalisadores mais utilizados na indústria de poliolefinas encontra-se o metilaluminoxano (MAO). O MAO associado a compostos metalocênicos de metais de transição produz sistemas catalíticos com atividades muito altas na polimerização e com longo tempo de vida. Este co-catalisador além de alquilar o composto organometálico, gerando a espécie cataliticamente ativa, ajuda na estabilização do centro metálico e remove impurezas do meio reacional, dada sua estrutura polimérica⁵. São poucos, na literatura, os estudos envolvendo a utilização de MAO para ativar compostos organolantanídeos em reações de polimerização. Por ex., os derivados contendo o ligante pirazinamida (PzA), $\text{LnCpA}_2(\text{PzA})_2$, $\text{Ln}:\text{Nd, Sm, Eu, Tb}$ e $\text{A}:\text{metanossulfonato}^6$ ou cloreto⁷, e $\text{LnBr}_2\text{CpPzA}$, $\text{Ln}:\text{Nd, Sm}^8$ foram estudados na polimerização do

etileno e, quando ativados por MAO, os compostos apresentaram atividades catalíticas de 4–6 kg(PE) mol(Ln)⁻¹ bar⁻¹ h⁻¹ a 70 °C, com a relação molar Al/Ln de 2000.

Tendo em vista o avanço dos estudos no campo da polimerização de olefinas com organolantanídeos, propôs-se o estudo uso de compostos organolantanídeos $\text{LnBrCp}_2(\text{THF})_2$ e $\text{LnBrCp}^*_2\text{THF}$, $\text{Ln}=\text{Pr}$ e Yb , $\text{Cp}=\text{cyclopentadienyl}$, $\text{Cp}^*=\text{pentamethylcyclopentadienyl}$, associados ao MAO na polimerização de estireno e de outras olefinas (etileno e propileno). Foram abordados os efeitos dos diferentes tipos de catalisadores, contendo íons lantanídeos do começo e do final da série, do tipo de olefina e de algumas condições de reação, como temperatura e relação molar Al/Ln, na atividade catalítica.

PARTE EXPERIMENTAL

Todas as manipulações foram realizadas sob atmosfera de argônio pré-purificado. THF e tolueno foram refluxados na presença de Na/benzofenona, desoxigenados e imediatamente usados. Os óxidos de praseodímio e itérbio (99,99%), NaCp (2,0 mol/L em THF) e NaCp* (0,5 mol/L em THF) foram adquiridos da Aldrich, etileno e propileno, da Petroquímica União e MAO (10% em Al, em tolueno), da Akzo Nobel. Estireno (Casa Americana) foi tratado com CaCl_2 anidro, seguido de CaH_2 e destilação à pressão reduzida. A %Ln dos catalisadores foi determinada por titulação com EDTA⁹ e a %Br, por titulação com AgNO_3 . As curvas termogravimétricas TG/DTG dos compostos organolantanídeos foram registradas na termobalança Shimadzu TGA-50, aquecendo-se, de 1 a 5 mg de amostra em cadinho de platina, desde a temperatura ambiente até 900 °C (10 °C/min) sob atmosfera de ar sintético (20% vol. O_2 e 80% vol. N_2 ; $\text{C}_n\text{H}_m \leq 0,01$ ppm/V), sob fluxo de 50,0 mL/min. Para identificação do resíduo formado, foram aquecidas maiores quantidades de amostra (20-50 mg) em um forno elétrico, desde a temperatura ambiente até 900 °C (10 °C/min) ao ar e o resíduo resultante foi caracterizado pela determinação da %Ln por titulação com EDTA. Espectros IR, em pastilhas de KBr, foram registrados no equipamento BOMEM MB-102. Espectros RMN de ¹H e de ¹³C das soluções das amostras em clorofórmio deuterado foram registrados nos espectrômetros Bruker DPX 300, utilizando TMS como padrão interno. As massas molares médias do poliestireno foram determinadas por viscosimetria capilar¹⁰, em um viscosímetro Canon-Fenske

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

50 à 25 °C, utilizando cinco soluções do polímero em tolueno preparadas a partir de uma solução de 2,5 g/100 mL, ou por espalhamento de luz, Sistema 4700 da Malvern, com laser de He/Ne de 632,8 nm e 25 mW de potência (Spectra-Physics 127), utilizando cinco soluções dos polímeros em tolueno de concentrações entre 8,0 e 0,4 g/L. As curvas TG/DTG e DSC dos polímeros foram registradas no equipamento SDTA 815e da Mettler-Toledo, aquecendo-se as amostras em cadinhos de alumina, da temperatura ambiente até 600 °C, para curvas TG/DTG, e até 300 °C, para os registros das curvas DSC do segundo aquecimento, a uma taxa de 10 °C/min, sob atmosfera de nitrogênio (50 mL/min).

Preparação dos compostos organolantanídeos testados como catalisadores

Os compostos organolantanídeos foram preparados segundo o procedimento descrito na literatura¹¹, pela reação entre os brometos de lantanídeos anídeos, obtidos segundo Brown¹², e NaCp ou NaCp* em THF. A uma suspensão de 1,0 mmol de LnBr₃, Ln = Pr, Yb em THF (50 mL), preparada num balão de Schlenk, adicionou-se solução de NaCp ou NaCp* em THF, na proporção molar de 1:2,2 (Ln:Cp ou Cp*). Após agitação à temperatura ambiente por 12 h, a mistura foi filtrada. Evaporou-se o solvente do filtrado à pressão reduzida, obtendo-se PrBrCp₂(THF)₂ e PrBrCp*₂THF, como sólidos verdes, YbBrCp₂(THF)₂, sólido laranja, e YbBrCp*₂THF, sólido violeta. Rendimento: ca. 60%.

Polimerização de estireno

Os ensaios catalíticos para a polimerização do estireno foram realizados em balões de Schlenk, adicionando-se de 15 a 20 μmol de composto organolantanídeo, 2 mL de tolueno, 2 mL de estireno e, após alguns minutos de agitação, o co-catalisador MAO, em diferentes proporções molares Al/Ln (100, 200 e 500). Estes ensaios foram realizados a diferentes temperaturas (50, 70, 80 °C), mantendo-se o sistema em agitação por 4 h. Após este período, adicionou-se etanol para interromper a polimerização. Como branco foram realizados ensaios de polimerização de estireno nas mesmas condições experimentais, na ausência do catalisador organolantanídeo, na ausência do co-catalisador MAO e na ausência de ambos.

O efeito da presença do solvente tolueno foi avaliado a partir dos ensaios catalíticos realizados na ausência deste solvente, utilizando 20 mol dos compostos de praseodímio, PrBrCp₂(THF)₂ ou PrBrCp*₂THF, 2 mL de estireno e co-catalisador MAO, na proporção Al/Pr = 200, à temperatura de 90 °C. Os sistemas foram mantidos em agitação por 1,5 h e então adicionou-se etanol. Como branco foram realizados ensaios nas mesmas condições experimentais na ausência de composto organolantanídeo, na ausência de MAO e na ausência de ambos.

Em todos os ensaios, a mistura obtida após a adição de etanol foi filtrada e o resíduo sólido lavado com etanol. Estes resíduos sólidos foram tratados com ca. de 20 mL de tolueno, mantendo-se em agitação por 1 h e filtrando-se em seguida, repetindo-se este

procedimento mais uma vez. O líquido obtido da filtração foi evaporado até restarem os polímeros sólidos. Estes foram secos em dessecador à pressão reduzida, por 4 h.

Polimerização de etileno e propileno

Os ensaios de polimerização de etileno e propileno foram realizados em um reator Büchi de 1L, equipado com agitador mecânico e banho termostatizado, segundo procedimento descrito por Paulino¹³. Utilizaram-se 50 mL de tolueno, 15 a 20 μmol de composto organolantanídeo, co-catalisador MAO e, após alguns minutos, os gases etileno ou propileno sob pressão de 3 bar, à temperatura de 50 ou 70 °C. Nesses ensaios, foram variadas as quantidades de co-catalisador, utilizando-se as relações molares Al/Ln de 100, 1000 e 2000. Após agitação por 3 h, como não foi observada a formação de polímero nem consumo de etileno ou propileno adicionou-se etanol para interromper a reação. O sólido branco residual foi lavado com etanol e seco em estufa a 50 °C por 4 h.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização dos compostos organolantanídeos

Os compostos organolantanídeos foram caracterizados por meio das determinações de %Ln e %Br, análise termogravimétrica, espectroscopia na região do infravermelho e RMN de ¹H. Não são apresentados os resultados das análises de %C e %H, pois estes não foram reprodutíveis, provavelmente devido à degradação dos compostos frente ao oxigênio ou à umidade até o momento da análise. Nota-se que os compostos degradam ao ar em poucos segundos formando um gel esbranquiçado.

Os resultados das análises da %Ln e %Br (Tabela 1) sugerem as seguintes fórmulas gerais: LnBrCp₂(THF)₂ e LnBrCp*₂THF para Ln = Pr e Yb. As curvas TG/DTG dos compostos indicaram que há perda de massa desde a temperatura ambiente, comprovando a sensibilidade dos mesmos frente ao oxigênio do ar. Os compostos contendo Cp decompõem-se formando óxido (Pr₆O₁₁ e Yb₂O₃) e os compostos contendo Cp*, formando oxicarbonatos (Pr₂O₂CO₃ e Yb₂O₂CO₃) até 900 °C. A decomposição dos compostos de Cp* ao óxido de lantanídeo deve, portanto, se completar a temperaturas maiores que 900 °C, sendo a espécie oxicarbonato uma intermediária nessa decomposição, assim como observado por Popa e Kakihana¹⁴. Os valores das massas molares calculados pelos dados da TG (Tabela 1) aproximam-se dos valores esperados em função das fórmulas propostas pela análise elementar.

A análise dos espectros na região do infravermelho indicou a presença de bandas características de compostos de Cp e Cp* e de THF, cujas frequências (cm⁻¹) foram atribuídas segundo trabalhos da literatura^{15,16}, para LnBrCp₂(THF)₂ em 2961 [ν(CH)Cp], 2944 [ν(CH)Cp], 2870 (THF), 1465 [ν(CC)Cp], 1373 (THF), 1086-1072 [ν(CC)Cp], 1014 [δ(CH)Cp], 891-772 [π(CH)Cp], 664 (THF), 586 (THF) e para LnBrCp*₂THF em 2962 [ν(CH)Cp*], 2922 [ν(CH)Cp*], 2864 (THF), 1448 [νs(CC)Cp* + vs(C-CH₃)Cp*], 1380

Tabela 1. Resultados da %Ln e %Br e da termogravimetria

Composto	%Ln _{exp}	%Ln _{calc}	%Br _{exp}	%Br _{calc}	MM (TG) g/mol	MM (calc) g/mol
PrBrCp ₂ (THF) ₂	28,23	28,45	16,01	16,13	463	495
YbBrCp ₂ (THF) ₂	32,00	32,81	15,45	15,15	557	527
PrBrCp* ₂ THF	24,83	25,01	14,36	14,18	580	563
YbBrCp* ₂ THF	29,26	29,05	13,79	13,41	600	596

[$\delta(\text{CH})_3\text{Cp} + \text{THF}$], 677 [vas(CC)Cp* + vas(C-CH₃)Cp* + THF], que sugerem uma coordenação dos ânions Cp e Cp* ao íon Ln(III) através de uma ligação σ -centrada de elevado caráter iônico, bem como a coordenação do THF aos íons Ln(III)^{15,16}.

Os espectros de RMN de ¹H, em CDCl₃ apresentaram sinais atribuídos aos grupos Cp e Cp* e ao THF, comparando-se com trabalhos da literatura¹⁷. Para os compostos LnBrCp₂(THF)₂ observou-se a presença de sinais em: 6,00 ppm (Cp, 5H), 3,68 ppm (THF, 2H) e 1,79 ppm (THF, 2H) para Ln = Pr e em 6,00 ppm (Cp, 5H), 3,68 ppm (THF, 2H) e 1,80 ppm (THF, 2H) para Ln = Yb. Para os compostos LnBrCp*₂THF observaram-se sinais em 2,40 ppm (Cp*, 15H), 3,45 ppm (THF, 1H) e 1,62 ppm (THF, 1H) para Ln = Pr e em 2,25 ppm (Cp*, 15H), 3,50 ppm (THF, 1H), e 1,65 ppm (THF, 1H) para Ln = Yb.

Polimerização de estireno

Os resultados dos ensaios da polimerização do estireno com os compostos LnBr₂Cp(THF)₂ e LnBr₂Cp*THF são apresentados na Tabela 2. Analisando os resultados obtidos observa-se que nos testes iniciais, ensaios de 1 a 4, os catalisadores apresentaram desempenho diferente, nas mesmas condições de reação, aparentemente em função do íon lantanídeo maior (Pr) ou menor (Yb). A avaliação dos efeitos da temperatura, da relação molar Al/Ln e do sistema catalítico utilizado podem ser inferidos a partir dos resultados obtidos nos ensaios 5 – 16.

Tabela 2. Polimerização de estireno na presença de tolueno

ensaio	catalisador/MAO	relação molar (Al/Ln)	T(°C)	Conversão (%) em 4 h de reação
1	PrBrCp ₂ (THF) ₂	500	70	6,6
2	YbBrCp ₂ (THF) ₂	500	70	0,4
3	PrBrCp* ₂ THF	150	70	6,9
4	YbBrCp* ₂ THF	150	70	0,01
5	PrBrCp* ₂ THF	100	50	1,5
6	PrBrCp* ₂ THF	100	80	2,5
7	PrBrCp* ₂ THF	200	50	3,8
8	PrBrCp* ₂ THF	200	80	8,2 ^a
9	PrBrCp ₂ (THF) ₂	200	50	2,7
10	PrBrCp ₂ (THF) ₂	400	50	4,0
11	PrBrCp ₂ (THF) ₂	200	80	5,1 ^b
12	PrBrCp ₂ (THF) ₂	400	80	4,1
13	YbBrCp ₂ (THF) ₂	200	50	2,6
14	YbBrCp ₂ (THF) ₂	400	50	3,1
15	YbBrCp ₂ (THF) ₂	200	80	4,4
16	YbBrCp ₂ (THF) ₂	400	80	4,1

Massas molares médias viscosimétricas dos polímeros (kg/mol):

^aM_v = 3,8 e ^bM_v = 6,0.

Nos ensaios de 5 a 8, realizados em ordem aleatória, com o composto PrBrCp*₂THF, observou-se que a temperatura tem um efeito pronunciado na conversão, quando se utilizou a relação molar Al/Pr de 200, levando a um aumento na conversão de 3,85 a 8,16%, quando se variou a temperatura de 50 para 80 °C.

Nos testes com os compostos LnBrCp₂(THF)₂, ensaios de 9 a 16, realizados em ordem aleatória, observou-se conversões ligeiramente maiores quando foi utilizado o composto de praseodímio, íon maior que Yb(III). A temperatura maior (80 °C) e a relação molar Al/Ln de 200 também favoreceram a conversão. Em geral, os sistemas contendo compostos com o anel Cp*, mais estáveis e mais solúveis, apresentam maiores conversões. Nesses sistemas, o acesso

ao centro metálico também parece ser importante, uma vez que os compostos contendo íon metálico maior (Pr³⁺) apresentaram maior conversão.

Não se observou polimerização de estireno nos ensaios efetuados na ausência do catalisador, ou do co-catalisador, ou na ausência de ambos, utilizando-se as mesmas condições experimentais empregadas nos ensaios de 1 a 16.

Os resultados dos ensaios catalíticos realizados na ausência de tolueno, utilizando-se os compostos de praseodímio, são apresentados na Tabela 3. Observou-se que, nas condições estudadas, as conversões obtidas na ausência de solvente são bem maiores em comparação com as obtidas nos ensaios onde se utilizou tolueno (Tabela 2).

Tabela 3. Polimerização de estireno na ausência de tolueno

Sistema catalítico	Conversão (%) em 1,5 h de reação	Atividade (kgPS mol ⁻¹ h ⁻¹)	M _w * (kg/mol)	T _g (°C)
PrBrCp* ₂ THF/MAO	26,0	15,8	43	70
PrBrCp ₂ (THF) ₂ /MAO	13,4	8,09	58	67
MAO	14,0	8,48	61	66
-	5,3	-	-	-

*obtida por espalhamento de luz.

A conversão obtida quando se utilizou somente MAO foi maior que na autopolimerização do estireno, porém foi praticamente a mesma obtida com o sistema PrBrCp₂(THF)₂/MAO. Nesses casos, a atividade catalítica pode ser atribuída ao próprio MAO, uma vez que espécies de alumínio podem conduzir a uma polimerização catiônica do estireno¹⁸.

Com o composto PrBrCp*₂THF, aparentemente mais solúvel em estireno que PrBrCp₂(THF)₂, associado ao MAO, obtém-se uma conversão duas vezes maior que com MAO somente, indicando que deve haver uma contribuição do composto organolantanídeo na polimerização. A maioria dos compostos organolantanídeos ativos na polimerização de estireno não utilizam co-catalisadores, como exemplos têm-se os compostos do tipo (tBuCp)₂YbTHF¹⁹, ou sistemas bimetálicos¹⁹ ou complexos catiônicos²⁰, que produzem polímeros atáticos com conversão baixa (até cerca de 20%) em um longo período de reação (24 a 60 h)^{19,20}. O sistema PrBrCp*₂THF/MAO, na ausência de solvente, apresentou conversão comparável a estes dados, porém em período de tempo muito mais curto (1,5 h).

Caracterização dos polímeros obtidos

A análise dos espectros IR dos polímeros obtidos revelou a presença de bandas em 3080-3028 [ν(CH)aromático], 2920-2854 [ν(CH)alifático], 1600-1580 [ν(C=C)], 1492-1456 [δ(CH)alifático], 756 [γ(CH)5H], 692 [γ(CH)CH₂], 540 (deformação do anel fora do plano) que são características de poliestireno amorfo²¹. Os espectros de RMN de ¹³C dos polímeros indicaram a presença de multipeto na região do C1 (145-146 ppm), característico de poliestireno atático²², o que implica na ausência de estereoespecificidade dos sistemas catalíticos empregados. Este resultado está de acordo com os obtidos utilizando outros compostos organolantanídeos na polimerização de estireno, descritos na literatura^{2,3,19,20}, que produzem apenas polímero atático.

As massas molares médias viscosimétricas dos polímeros obtidos nos ensaios realizados na presença de tolueno (Tabela 2) são baixas, 3,8 e 6,0 kg/mol. Já os polímeros produzidos na ausência deste solvente apresentaram massas molares médias ponderais quase 10 vezes maiores, entre 43 e 61 kg/mol (Tabela 3), sugerindo que a presença deste solvente prejudica o crescimento das cadeias

poliméricas. As curvas TG/DTG dos polímeros são semelhantes e indicam que os mesmos se decompõem totalmente até 450 °C. De acordo com as curvas DSC, a transição vítrea dos polímeros obtidos na ausência de tolueno ocorre por volta de 70 °C (Tabela 3), seguida de um evento endotérmico em aproximadamente 80 °C, relacionado ao processo de relaxação das cadeias poliméricas. Para poliestireno, a transição vítrea é observada entre 60 e 100 °C²³. Outros eventos endotérmicos são observados acima de 250 °C, associados à decomposição dos polímeros.

Polimerização de etileno e propileno

As tentativas de se polimerizar etileno e propileno não resultaram na formação de polímeros, mas apenas de um sólido branco, resultante da destruição do co-catalisador MAO, quando da adição de etanol. Os espectros IR dos sólidos brancos assim obtidos apresentaram bandas que são normalmente atribuídas ao produto de degradação do MAO (hidróxido de alumínio) e água¹⁵: 3500 [ν(OH)], 1630 [δ(OH)], 600-500 (modos vibracionais Al-O), o que indica que os catalisadores estudados não são ativos para polimerizar etileno e propileno.

A ausência de atividade catalítica do sistema composto organolantanídeo/MAO pode estar relacionada, em princípio, com a presença de moléculas de THF nesses compostos. Long e Bianconi²⁴ estudaram a polimerização de etileno catalisada por complexos do grupo III contendo o ligante tris(pirazolil)borato e concluíram que a dissociação de THF coordenado ao centro metálico é um fator de controle na etapa de iniciação da polimerização. Quando o composto $TpMeY(CH_2-SiMe_3)_2THF$ é usado como catalisador obtém-se polietileno de baixa massa molar, o que indica que a presença de THF no composto não impede a formação de polietileno, mas pode promover uma competição entre THF e etileno pelo sítio catalítico, podendo influenciar na formação do polímero. No entanto, em trabalhos anteriores do grupo, foram investigados compostos do tipo $LnA_2Cp(PzA)_x$, A = brometo⁸, cloreto⁷ ou metanossulfonato⁶ e $LnBr_2CpL$, L = pirazol ou trifetilfosfina²⁵ (PzA = pirazinamida) ativados por MAO na polimerização de etileno e observou-se atividade catalítica baixa, em média de 4,0 gPE mmolLn⁻¹ h⁻¹ bar⁻¹. Esses compostos possuem, contudo, apenas um anel ciclopentadienil, o que pode ser um fator importante para a formação da espécie cataliticamente ativa. Assim, a presença de moléculas de THF, fortemente ligadas aos íons lantanídeos, parece dificultar estericamente a interação das moléculas de etileno ou propileno com o centro metálico, inibindo o início da polimerização Ziegler-Natta.

CONCLUSÕES

Os compostos organolantanídeos, $LnBrCp_2(THF)_2$ e $LnBrCp_2^*THF$ associados ao co-catalisador MAO apresentaram-se ativos na polimerização do estireno, porém inativos para a polimerização do etileno e propileno. Os poliestirenos produzidos são atáticos, ou seja, não há estereoespecificidade nos sistemas catalíticos estudados. Uma possível espécie catiônica formada pelo composto organolantanídeo associado ao MAO poderia conduzir à

polimerização catiônica do estireno, já que não se observou polimerização por coordenação no caso de etileno e propileno. Na ausência do solvente, com o sistema $PrBrCp_2^*THF/MAO$ foi obtida a maior conversão (26,0%, t = 1,5 h) em poliestireno atático com massa molar de 43 kg/mol.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP pelo apoio financeiro, à Profa. Dra. D. F. Parra e a E. Gasparin (IPEN-SP) pelas análises térmicas dos polímeros, a P. A. Pires e ao Prof. Dr. O. A. M. E. Seoud (IQ-USP) pela determinação das massas molares dos polímeros por espalhamento de luz.

REFERÊNCIAS

- Molander, G. A.; Romero, J. A. C.; *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2161.
- Gromada, J.; Carpentier, J. F.; Mortreux, A.; *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 397.
- Hou, Z.; Wakatsuki, Y.; *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *231*, 1; Yasuda, H.; *J. Organomet. Chem.* **2002**, *647*, 128.
- Jeske, G.; Lauke, H.; Mauermann, H.; Sweptson, P. N.; Schumann, H.; Marks, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8091; Jeske, G.; Lauke, H.; Mauermann, H.; Sweptson, P. N.; Schumann, H.; Marks, T. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 8103.
- Reddy, S. S.; Sivaram, S.; *Prog. Polym. Sci.* **1995**, *20*, 309.
- Miotti, R. D.; Maia, A. de S.; Paulino, I. S.; Schuchardt, U.; Oliveira, W.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 762.
- Miotti, R. D.; Maia, A. de S.; Paulino, I. S.; Schuchardt, U.; Oliveira, W.; *J. Alloys Compd.* **2002**, *344*, 92.
- Lavini, V.; Maia, A. de S.; Paulino, I. S.; Schuchardt, U.; Oliveira, W.; *Inorg. Chem. Commun.* **2001**, *4*, 582.
- Lyle, S. J.; Rahman, Md. M.; *Talanta* **1963**, *257*.
- Shoemaker, D. P.; Garland, C. W.; Nibler, J. W.; *Experiments in Physical Chemistry*, 5th ed., McGraw Hill: Nova York, 1989, p. 371.
- Maia, A. de S.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2004.
- Brown, D.; Fletcher, S.; Hollah, D. G.; *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 1889.
- Paulino, I. S.; *Tese de Doutorado*, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2003.
- Popa, M.; Kakihana, M.; *Solid State Ionics* **2001**, *141-142*, 265.
- Nakamoto, K.; *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, 5th ed., Wiley: New York, 1997.
- Watt, G. W.; Gillow, E. W.; *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 775; Bencze, E.; Lokshin, B. V.; Mink, J.; Herrman, W. A.; Kühn, F. E.; *J. Organomet. Chem.* **2001**, *627*, 55.
- Evans, W. J.; Grate, J. W.; Levan, K. R.; Bloom, I.; Peterson, T. T.; Doedens, R. J.; Zhang, H.; Atwood, J. L.; *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 3614; O'Hare, D.; *Organometallics* **1987**, *6*, 1766.
- Allen, G., ed.; *Comprehensive Polymer Science*, Pergamon Press: Oxford, 1989.
- Knjazhanski, S. Y.; Kalyuzhunaya, E. S.; Herrera, L. S. E.; Bulychev, B. M.; Khvostov, A. V.; Sizov, A. I.; *J. Organomet. Chem.* **1997**, *531*, 19.
- Yuan, F.; Shen, Q.; Sun, J.; *J. Organomet. Chem.* **1997**, *538*, 241.
- Nyquist, R. A.; Putzig, C. L.; Leugers, M. A.; McLachlan, R. D.; Thill, B.; *Appl. Spectrosc.* **1992**, *46*, 981.
- Jasse, B.; Lauprêtre, F.; Monnerie, L.; *Makromol. Chem.* **1977**, *178*, 1987.
- Brandrup, J.; Immergut, E. H., eds.; *Polymer Handbook*, 3rd ed., Wiley: New York, 1989.
- Long, D. P.; Bianconi, P. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12453.
- Maia, A. de S.; Paulino, I. S.; Schuchardt, U.; Oliveira, W.; *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 304.