

Estudo Teórico do Mecanismo “Chain Walking” e o Efeito do Solvente: Uma Comparação Entre os Sistemas de Brookhart e Guan

Daví A. C. Ferreira* (PG), Mario R. Meneghetti (PQ), Simoni M. P. Meneghetti (PQ)

*quantum_foton@hotmail.com

Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Av. Lourival de Melo Mota, Cidade Universitária, Maceió-AL.

Palavras Chave: Estado de Transição, Efeito do Solvente, Chain Walking, Mecanismo de Polimerização, Polietileno.

Introdução

Recentemente, tem se verificado que sistemas catalíticos a base de complexos metálicos, cujo metal encontra-se mais a direita da Tabela Periódica, são mais hábeis em produzir polímeros altamente ramificados, usando o eteno como único monômero¹. A formação de tais blocos poliméricos é atribuída ao mecanismo *Chain Walking*², onde é sugerida a “marcha” do catalisador sobre o polímero em crescimento, através de sucessivas reações de eliminação- β e inserção de hidreto. A fim de compreender melhor a natureza desse mecanismo de formação de ramificações, realizamos um estudo computacional das etapas que determinam o processo de *Chain Walking*, usando os sistemas catalíticos típicos de Brookhart³ e Guan⁴.

Resultados e Discussão

Para este trabalho, foi usado o pacote Gaussian03 com a forma combinada HF-LanL2MB:UFF, na otimização de geometria para estados fundamental e de transição (Bery), aplicada ao sistema como descrito na Figura 1.

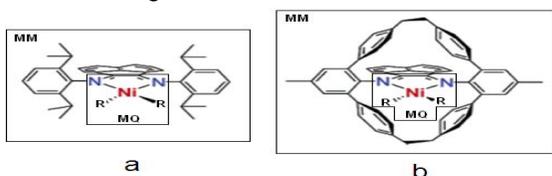


Figura 1. Sistema catalíticos de (a) Brookhart e (b) Guan com as regiões delimitadas para o estudo computacional.

Como podemos observar na Figura 2, a diferença energética entre as etapas de eliminação- β para ambos os sistemas é muito pequena, bem como na segunda etapa determinante (F). Apesar de ambos apresentarem um grande impedimento estérico na região dos sítios axiais, o sistema de Guan produz polietileno com 73 pontos metálicos a cada 1000 átomos de carbono, 49 a mais que o de Brookhart.³ No entanto, é necessário ressaltar que estes experimentos usam Tolueno como solvente, o que nos motivou a analisar os momentos de dipolo do Tolueno e das principais etapas do *Chain Walking*. Com isso observamos que para o sistema de Guan,

todas as etapas são menos polares que as respectivas etapas usando o Sistema Brookhart, o que pode revelar o efeito nivelador do solvente (ver Tabela 1).

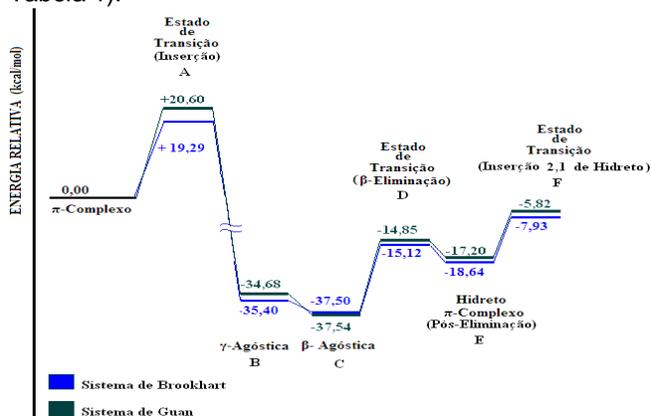


Figura 2. Superfície de Energia Potencial das principais etapas do *Chain Walking*.

Tabela 1. Momentos de Dipolo, em *debye*, das etapas do Mecanismo *Chain Walking*.

SISTEMAS*	ETAPAS DETERMINANTES DO CHAIN WALKING					
	A	B	C	D	E	F
Brookhart	3,48	1,18	1,30	2,63	1,92	1,90
Guan	2,75	0,85	1,01	2,25	1,79	1,77

* Momento de dipolo do Tolueno, em *debye*, é 0,26.

Conclusões

Mesmo estericamente impedido e com energias de ativação superiores, o sistema de Guan proporciona a formação de polietileno com maior densidade de ramificação quando comparado com o sistema de Brookhart. Como vimos, é possível que a baixa polaridade do solvente favoreça coordenadas de reação pouco polares, favorecendo o *Chain Walking*, usando o Sistema de Guan.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, BNB e FAPEAL pelo suporte financeiro.

¹M. Brookhart; et al.; *J. Am. Chem.Soc.* **1995**, *117*, 6414.

²Z. Guan; et al.; *Science*, **1999**, *283*, 259.

³M. Brookhart; et al.; *Macromolecules* **2000**, *33*, 2320.

⁴Z. Guan; et al.; *Angew. Chem. Int. Ed* **2004**, *43*, 1821.