

Estudo QM/MM (ONIOM) do Mecanismo de Polimerização do Eteno via Complexos Ni- α -Diimina

Daví A. C. Ferreira* (PG), José Anderson S. de Freitas (IC), Sara F. de A. Morais (IC), 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, Chain Walking, Mecanismo de Polimerização, Polietileno, ONIOM.

Introdução

Em meados dos anos de 1990 Brookhart e Colaboradores demonstraram que sistemas catalíticos a base de complexos metálicos mais a direita da Tabela Periódica podem ser capazes também de polimerizar eteno e outros monômeros polares, conduzindo a polímeros com elevadas massas moleculares e diferentes microestruturas¹. 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. Objetivando uma melhor compreensão da natureza desse mecanismo, realizamos um estudo computacional das etapas que determinam o processo de *Chain Walking*, usando os sistemas catalíticos de Brookhart³ e Guan⁴.

Resultados e Discussão

Para este trabalho, foi empregado o pacote Gaussian03 com a forma combinada (ONIOM) B3LYP/LanL2DZ:UFF, na otimização de geometria para estados fundamental e de transição (Beryny), aplicada ao sistema, como descrito na Figura 1.

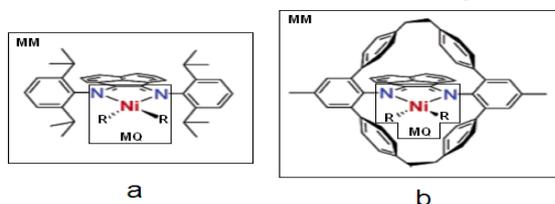


Figura 1. Sistema catalíticos de (a) Brookhart e (b) Guan com as regiões delimitadas para o estudo computacional.

Como podemos observar nas Figuras 2 e 3, as diferenças energéticas entre os sistemas são mínimas. No entanto, de acordo com dados experimentais³, o sistema de Guan produz polietileno com 73 pontos metílicos a cada 1000 átomos de carbono, 49 a mais que o de Brookhart. Analisando a etapa de eliminação- β para ambos os sistemas, observamos que, para o sistema Guan, a energia de ativação é tão baixa que gera imediatamente o sistema isomerizado (11), que por

sua vez, possui menor energia de ativação para a captura do eteno, quando comparado com o sistema não isomerizado durante a captura de eteno. Estas diferenças energéticas sutis podem ajudar a justificar a maior possibilidade de isomerização da cadeia em crescimento.

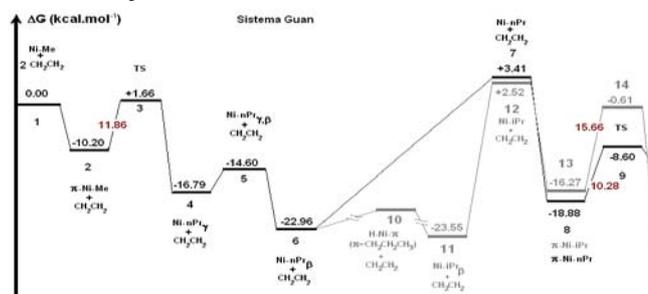


Figura 1. Coordenada de Reação para o sistema do tipo Guan.

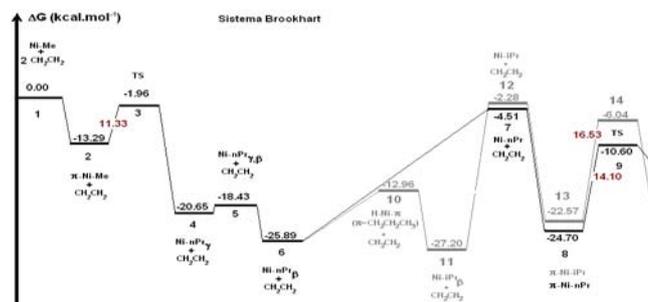


Figura 3. Coordenada de Reação para o sistema do tipo Brookhart.

Conclusões

A cinética da eliminação- β aliada à baixa energia de ativação para a captura do eteno favorecem a isomerização durante a polimerização do eteno, proporcionando o *Chain Walking*, usando o Sistema de Guan.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, BNB e FAPAL 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.