

Aspectos Dinâmicos do Mecanismo “Chain Walking” na Polimerização do Eteno: Uma Comparação Entre os Sistemas de Brookhart e Guan

Daví A. C. Ferreira* (PG), Sara F. de A. Morais (IC), Marina B. de C. e Souza (IC), José A. S. de Freitas (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: Chain Walking, Equilíbrio Dinâmico, 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 B3LYP-LanL2DZ:UFF, na otimização de geometria para estados fundamental e de transição (Bery), aplicada ao sistema como descrito na Figura 1.

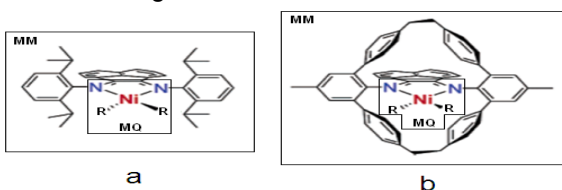


Figura 1. Sistemas catalíticos de (a) Brookhart e (b) Guan com as regiões delimitadas para o estudo computacional.

Como podemos observar na Figura 2, o processo de eliminação-β é facilitado no sistema Brookhart, porém estudos mostram que o sistema de Guan produz polietileno com 73 pontos metílicos a cada 1000 átomos de carbono, 49 a mais que o de Brookhart.³ Isso pode ser entendido pelo processo dinâmico entre a eliminação-β (6) e captura de eteno (8). Como podemos observar na Figura 2, no sistema Brookhart há maior reversibilidade cinética no processo de isomerização e favorecimento termodinâmico para a linearização, ao contrário do observado para o sistema de Guan.

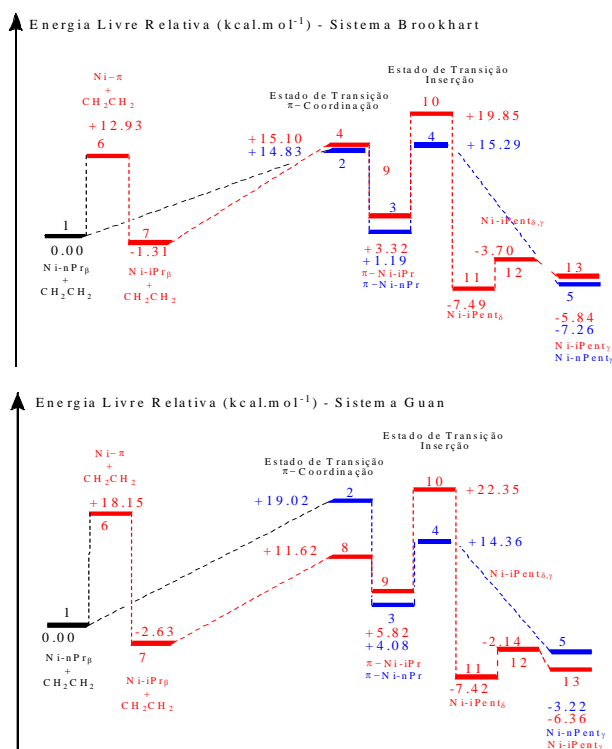


Figura 2. Superfície de Energia Potencial das principais etapas do *Chain Walking* para Sistemas Brookhart e Guan.

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. Para o sistema Guan a reação de inserção de uma olefina num carbono ramificado é significativamente menor.

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.