

Efeito do substituinte em Ansa Metalocenos

Daví A. C. Ferreira* (PG), Sara F. de A. Morais (PG), Aída D. da F. Melo (PG), Simoni M. P. Meneghetti (PQ), Mario R. 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: *ansa metalocenos, efeito do substituinte, PM3, Ordem de Ligação.*

Introdução

Nas últimas três décadas os metalocenos tiveram um grande destaque dentre os consolidados sistemas catalíticos single-site do tipo Ziegler-Natta¹, ativos na reação de polimerização de olefinas. Tais sistemas podem ter suas atividades alteradas em função de substituição direta no anel ciclopentadienil ou, no caso dos ansa metalocenos, pela incorporação de diferentes átomos de ponte ou ainda pela introdução de diferentes grupos substituintes no átomo ponte. Os ansa-metalocenos são estruturas complexas do tipo “sanduíche” onde os dois anéis são ligados por uma ponte de quelato, transformando o ligante di-aniônico em uma estrutura do tipo quelato, tornando o sistema geometricamente mais rígido, conferindo ao sistema maior robustez. A relação entre geometria e reatividade dos ansa-metalocenos foi exaustivamente estudada nos últimos anos tanto em nível teórico quanto em nível experimental^{1,2}. Neste trabalho, mostraremos os efeitos dos grupos substituintes nos átomos de ponte sobre a energia de inserção do eteno na ligação Zr-CH₃.

Resultados e Discussão

Para a realização deste estudo, usamos o pacote Método Semiempírico com Função de Base PM3 (*Parametric Model 3*), contido no pacote Spartan`04, para determinar a geometria no equilíbrio para os ansa-metalocenos aqui estudados. As espécies se apresentam na forma catiônica e simpleto. Neste estudo analisamos os primeiros estágios da polimerização do eteno via ansa-metaloceno, partindo do complexo vacante (1), chegando ao complexo- π (2) que após a inserção (3) atinge estabilização do tipo γ -agóstica (4).

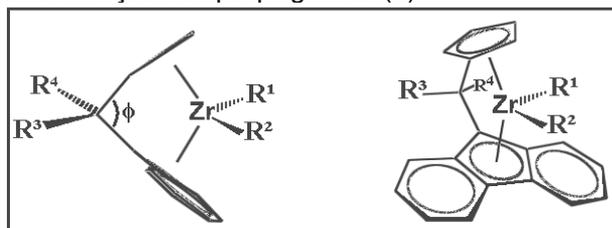


Figura 1. Estrutura geral da classe de complexos estudada.

Nossos cálculos mostram que os sistemas complexos **a** ($R^3, R^4 = \text{CH}_3$) e **b** ($R^3, R^4 = \text{PhF}$) atingem grande estabilização através da coordenação do

eteno. No entanto, mesmo proporcionando interações mais fortes entre o centro metálico e os ligantes (tabela 1), o substituinte PhF proporciona menor barreira de inserção (figura 2). Cálculos mais refinados estão em andamento numa tentativa de esclarecer tais comportamentos.

Tabela 1. Ordem de ligação e ângulos internos de coordenação relativos ao complexo 2.

π -Complexo	Ordem de Ligação (Mulliken)			$\Phi(^{\circ})$
	Zr-CH ₃	Zr-C _{π} *	C _{π} -C _{π} *	
CH ₃	1.012	0.341	1.658	98.36
PhF	1.017	0.346	1.652	96.86

*átomos de carbon do eteno.

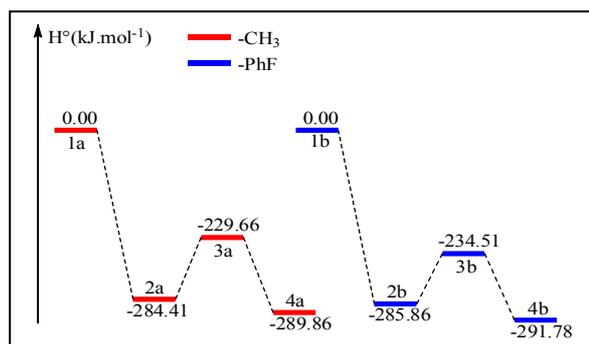


Figura 2. Perfil energético da iniciação da polimerização via ansa-metaloceno.

Conclusões

Substituintes PhF no átomo ponte proporciona menor barreira de inserção do eteno, provavelmente pelo aumento de acidez que este substituinte proporciona ao centro metálico. Estudos mais refinados estão em fase de finalização.

Agradecimentos

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

¹ Razavi, A.; Atwood, J. L.; *J. Organomet. Chem.* **1995**, 497, 105.

² Angermund, K.; Fink, G.; Jensen, V. R.; Kleinschmidt, R.; *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1457.