

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**SIMULAÇÃO MOLECULAR DE
METALOCENOS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Celso Gustavo Mello

Porto Alegre

2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

SIMULAÇÃO MOLECULAR DE METALOCENOS

Celso Gustavo Mello

Dissertação de Mestrado apresentada
como requisito parcial para obtenção do
título de Mestre em Engenharia

Área de concentração: Materiais da
Indústria Química - Polímeros

Orientador:

Nilo Sérgio Medeiros Cardozo

Co-orientadores:

Paolo Roberto Livotto

João Henrique Zimnoch dos Santos

Jorge Rodolfo Zabadal

Porto Alegre

2012

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *Simulação Molecular de Metalocenos*, elaborada por Celso Gustavo Mello, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia.

Comissão Examinadora:

Dr. Cesar Augusto Sales Barbosa, BRASKEM

Dr. Fernando Silveira, BRASKEM

Prof. Dr. Rafael de Pelegrini Soares, UFRGS

Na teoria não existe diferença entre a teoria e a prática; na prática,
existe. (CHUCK REID)

AGRADECIMENTOS

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, PPGEQ, pela oportunidade de realização deste trabalho. Ao apoio oferecido pelos professores Nilo e João Henrique, sem o qual provavelmente teria saído desta instituição pela porta dos fundos. Gostaria de agradecer novamente ao professor Nilo pela revisão deste texto. Ao professor Livotto por suas ideias originais. Ao professor Zabadal pelo tempo despendido.

Também gostaria de agradecer a minha família, em especial, à minha esposa Magda Hoffmann e ao meu sobrinho Samuel Anchieta.

Agradeço aos meus amigos Marcelo Gonzalez Passos e Jefferson Luís Diel.

RESUMO

O objetivo deste trabalho é verificar se o conjunto de simplificações adotadas em química computacional pode produzir resultados condizentes com a avaliação experimental no caso de catalisadores metallocênicos, de forma que a simulação molecular seja considerada uma ferramenta útil no desenvolvimento de novos catalisadores. As atividades da reação de polimerização do etileno, em meio homogêneo, para uma série de oito catalisadores metallocênicos foram obtidas experimentalmente, as espécies estudadas foram: $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$, $[(\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2]$, $[(\text{nBuCp})_2\text{ZrCl}_2]$, $[(\text{iBuCp})_2\text{ZrCl}_2]$, $[(\text{tBuCp})_2\text{ZrCl}_2]$, $[\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2]$, $[\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2]$ e $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2]$. As reações de polimerização utilizaram o metilaluminoxano (MAO) como co-catalisador, no entanto, a influência do MAO não foi modelada diretamente. Para a resolução aproximada da equação Schrödinger foi empregado o *software Gaussian98* (DFT/B3LYP). Outra abordagem utilizada foi a transformação de Bäcklund que leva, considerando uma série de simplificações, a uma resolução algébrica da equação Schrödinger, implementada no aplicativo *Qui01*. Possivelmente, a transformação de Bäcklund exija que a aproximação inicial da estrutura molecular esteja muito próxima a um mínimo local de energia, o que limitaria sua aplicação. Constatou-se que o solvente da reação pode interagir com o sítio ativo prejudicando a atividade catalítica na polimerização do etileno. Alguns parâmetros geométricos apresentaram boa correlação com a atividade catalítica, as dependências encontradas foram relacionadas a efeitos estéricos e a inibição competitiva do solvente.

ABSTRACT

The objective of this work is to verify if the group of simplifications adopted in Computational Chemistry can produce reliable results to the experimental evaluation of metallocene catalysts, so the molecular simulation can be considered a useful tool in the development of new catalysts. The activities of ethylene polymerization reactions, in a homogeny environment, for a series of eight metallocene catalysts were obtained by experiments, namely: $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$, $[(\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2]$, $[(\text{nBuCp})_2\text{ZrCl}_2]$, $[(\text{iBuCp})_2\text{ZrCl}_2]$, $[(\text{tBuCp})_2\text{ZrCl}_2]$, $[\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2]$, $[\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2]$ and $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2]$. The polymerization reactions used the metilaluminoxano (MAO) as the co-catalyst, however, the MAO influence was not modeled directly. For the approximated result of the Schrödinger equation it was used the *Gaussian98* (DFT/B3LYP) software. Another approaching that was used was the Bäcklund transformation that leads to an algebraic resolution of the Schrödinger equation, considering a series of simplifications, implemented in the *Qui01* application. It was verified that the solvent of the reaction can interact with the active site, damaging the catalytic activity in the ethylene polymerization. Some geometric parameters have good correlation with catalytic activity; the dependencies found were related to steric effects and the competitive inhibition of the solvent.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	1
OBJETIVO	3
FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 METALOCENOS.....	4
2.2 FUNDAMENTOS DA MECÂNICA QUÂNTICA.....	9
2.2.1 Princípio de Heisenberg.....	9
2.2.2 Equação de Schrödinger	10
2.3 DFT – TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE	14
2.4 TRANSFORMAÇÃO DE BÄCKLUND	15
2.5 ABORDAGENS ENCONTRADAS NA LITERATURA	16
METODOLOGIA	18
3.1 ESPÉCIES CATALÍTICAS	18
3.2 MÉTODOS DE SIMULAÇÃO MOLECULAR	19
RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
4.1 PARÂMETROS GEOMÉTRICOS DAS ESTRUTURAS	22
4.1.1 Análise Conformacional e Barreiras de Rotação para $(MeCp)_2ZrCl_2$	23
4.1.2 Demais Precursores Catalíticos	36
4.2 TRANSFORMAÇÃO DE BÄCKLUND – <i>Qui01</i>	39
4.3 CORRELAÇÃO ENTRE ESTRUTURA E ATIVIDADE CATALÍTICA.....	44
4.4 COORDENAÇÃO DO SOLVENTE	54
4.4.1 Complexos com Eteno Obtidos no Gaussian98.....	54
4.4.2 Complexos com Eteno Obtidos no Qui01	60
CONCLUSÕES	65
BIBLIOGRAFIA	67
ANEXO A	71
LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS	XI
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	XII

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1: Cp ₂ ZrCl ₂ – zirconoceno dicloro: sem ponte entre os anéis e sem substituintes nos anéis Cp.....	5
FIGURA 2.2: Estrutura em gaiola do MAO, n=9 [22], os grupos metil foram omitidos da representação.....	6
FIGURA 2.3: Representação da desativação bimolecular [24].....	7
FIGURA 3.1: Sistemas catalíticos avaliados, adaptado da ref [46].....	18
FIGURA 3.2: Aproximação inicial para o estado de transição do {C ₂ H ₄ + (MeCp) ₂ Zr ⁺ CH ₃ } *.....	21
FIGURA 4.1: (MeCp) ₂ ZrCl ₂ [1x6], substituintes nas posições 1 e 6.....	23
FIGURA 4.2: Precursores catalíticos estáveis para o (MeCp) ₂ ZrCl ₂ , onde cinza escuro representa C; cinza claro H; azul Zr e verde Cl.....	26
FIGURA 4.3: Confôrmers [1x10] e [2x8] (MeCp) ₂ ZrCl ₂ : não equivalentes nem em termos de rotação molecular nem sob a perspectiva de um ligante.....	27
FIGURA 4.4: Barreira energética em relação à espécie (MeCp) ₂ ZrCl ₂ [2x10].....	28
FIGURA 4.5: Distribuição de probabilidade de Maxwell-Boltzmann para 25 °C dos confôrmers independentes de (MeCp) ₂ ZrCl ₂	29
FIGURA 4.6: (MeCp) ₂ ZrCl ₂ [2x10], substituintes nas posições 2 e 10 na condição inicial.....	30
FIGURA 4.7: Composto catiônico (MeCp) ₂ Zr ⁺ CH ₃ [1x9], representando 10% da população.....	31
FIGURA 4.8: Complexo com eteno {C ₂ H ₄ + (MeCp) ₂ Zr ⁺ CH ₃ [5x7]}.....	32
FIGURA 4.9: Estado de transição para {C ₂ H ₄ + (MeCp) ₂ Zr ⁺ CH ₃ [2x10]}*.....	33
FIGURA 4.10: Produto da primeira inserção de eteno: (MeCp) ₂ Zr ⁺ (CH ₂) ₂ CH ₃ [2x10].....	33
FIGURA 4.11: Caminho da reação de inserção do eteno para o (MeCp) ₂ Zr ⁺ (CH ₂) ₂ CH ₃	34
FIGURA 4.12: Representação genérica da relação entre os isômeros e o caminho da reação.....	35
FIGURA 4.13: Estrutura dos precursores catalíticos, obtidas no <i>Gaussian98</i> (DFT/B3LYP).....	37
FIGURA 4.14: Reações em sequência para Cp ₂ ZrCl ₂	39
FIGURA 4.15: Plano perpendicular à direção da interação entre Cp ₂ Zr ⁺ CH ₃ + C ₂ H ₄	41
FIGURA 4.16: Variação na densidade eletrônica local com o tempo entre Cp ₂ Zr ⁺ CH ₃ + C ₂ H ₄	42
FIGURA 4.17: Ângulo de coordenação (C-Zr-C) para o {(iBuCp) ₂ Zr ⁺ CH ₃ + C ₂ H ₄ }.....	47
FIGURA 4.18: Chance de se obter correlação entre variáveis aleatórias, para amostras com 3 e 5 elementos.....	50
FIGURA 4.19: Correlação entre atividade e o ângulo Cent-Zr-Cent, considerando todos os catalisadores.....	52
FIGURA 4.20: Relação entre a atividade e parâmetros geométricos para catalisadores sem ponte entre os anéis.....	53

FIGURA 4.21: Complexo com tolueno, tolueno destacado em amarelo, átomos de hidrogênio foram omitidos.....	55
FIGURA 4.22: Detalhes do complexo com tolueno para $Cp_2Zr^+CH_3 + C_7H_8$	56
FIGURA 4.23: Relação entre a $\Delta E_{estabilização}$ e a atividade catalítica na polimerização do eteno, dados normalizados.....	59
FIGURA 4.24: Isolinhas de densidade eletrônica obtidas no <i>Qui01</i> , comparadas a estrutura do <i>Gaussian98</i>	60
FIGURA 4.25: Estabilização da carga do Zr^+ para complexos com eteno e tolueno, do <i>Gaussian98</i>	62
FIGURA 4.26: Relação entre atividade catalítica e variação de densidade eletrônica. A diferença CT-CE foi obtida através de valores absolutos, após foi descontado a diferença a 0 utP e procedida a normalização.....	63

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1: Atividades catalíticas obtidas experimentalmente, adaptado [46]	19
TABELA 4.1: Diversas conformações para o $(\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2$, valores obtidos no <i>Gaussian98</i>	24
TABELA 4.2: Espécies independentes de $(\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2$	25
TABELA 4.3: Valores médios do confôrmero mais estável de $(\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2$ [2x10], distâncias em unidades atômicas (raio de Bohr) e ângulos em graus.	30
TABELA 4.4: Energias internas dos confôrmeros mais prováveis e carga estimada do Zr.	34
TABELA 4.5: Distâncias médias (unidades de raio de Bohr) para os catalisadores, obtidas no <i>Gaussian98</i>	38
TABELA 4.6: Correlação entre atividade catalítica e densidade eletrônica, obtida no <i>QUI01</i> . ..	43
TABELA 4.7: Definição dos parâmetros geométricos, as distâncias estão em unidades de raio de Bohr.	45
TABELA 4.8: Parâmetros geométricos obtidos no <i>Gaussian98</i> , para distintas espécies.	48
TABELA 4.9: Correlação: $\text{ sinal}(R) \cdot R^2$, onde R é a correlação de Pearson.	51
TABELA 4.10: Energia e carga do Zr para o complexo com tolueno.	57
TABELA 4.11: Variações de energia envolvidas na formação dos complexos com tolueno e com eteno.	58
TABELA 4.12: Correlações entre atividade e energia de estabilização na formação dos complexos.	58
TABELA 4.13: Correlações entre atividade e variação de densidade eletrônica na posição entre o Zr^+ e o ligante.	61

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

QSAR – relação quantitativa entre atividade e estrutura

Cp – radical ciclopentadienil

Ind – radical indenil

Flu – radical fluorenil

MAO – metilaluminoxano

L - ligantes alquil nos anéis Cp.

FTIR - espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

TMA – trimetilalumínio

n – número de unidades estruturais do MAO

Ψ - função de onda

r – coordenadas do sistema

t – tempo

V – energia potencial

p – momento da partícula

h – constante de Planck

λ – comprimento de onda

E – energia interna

K – energia cinética

m – massa da partícula

v – velocidade da partícula

ν – frequência

ω – velocidade angular

H - operador Hamiltoniano

q_j – carga da partícula j

r_{ij} – distância entre as partículas i e j

BO - aproximação de Born-Oppenheimer

LCA-MO – Combinação linear dos orbitais atômicos – orbitais moleculares

H_{total} - operador Hamiltoniano total

H_e - operador Hamiltoniano do elétron

Ψ_{total} - função de onda total

Ψ_n - função dos núcleos

Ψ_e - função dos elétrons

E_{total} – energia interna total

E_e – energia dos elétrons

R – coordenadas dos núcleos

r – coordenadas dos elétrons

K_n – energia cinética dos núcleos

K_e – energia cinética dos elétrons

V_{ne} – potencial de atração entre os núcleos e elétrons

V_{ee} – potencial de repulsão entre os elétrons

V_{nn} – potencial de repulsão entre os núcleos

DFT - Teoria do Operador de Densidade

ρ – densidade eletrônica

$E(\rho)$ – funcional de energia total

$E^K(\rho)$ – operador de energia cinética

$E^V(\rho)$ – operador de energia potencial de atração núcleo-elétron e repulsão núcleo-núcleo

$E^J(\rho)$ – operador de energia potencial de repulsão elétron-elétron

$E^{XC}(\rho)$ – operador de energia de troca e correlação

B3LYP – funcional híbrido de Becke, Lee, Yang e Parr, com três parâmetros

$E_{B3LYP}^{XC}(\rho)$ – funcional B3LYP

Pion – primeiro potencial de ionização

r_a – raio atômico

r_j – posição do elétron j

r_{cj} – posição do núcleo j

SCRF – reações do campo auto consistente

a_0 – raio de Bohr

u_{TP} - unidades de tempo de Planck

CE – complexo com eteno

CT – complexo com tolueno

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a simulação molecular tem contribuído de modo bastante significativo para o desenvolvimento de materiais. Esta ferramenta tem sido utilizada para identificar, otimizar e racionalizar a seleção de novos produtos. Tratando-se de catalisadores, o estudo em nível molecular ajuda o entendimento dos mecanismos das reações químicas. Os passos intermediários das reações, inacessíveis à observação experimental, podem ser avaliados detalhadamente. Além disso, a simulação molecular pode ser explorada para estimar propriedades macroscópicas dos catalisadores, dentre essas destaca-se a atividade catalítica.

A relação quantitativa entre estrutura e atividade (QSAR) busca correlacionar a estrutura do catalisador ao seu comportamento no processo de polimerização. A aplicação da QSAR está consolidada para o campo da química relacionada ao desenvolvimento de fármacos, sendo utilizada desde 1960. A atividade do fármaco é ditada por sua estrutura química. A QSAR hoje é considerada um passo essencial para a formulação de novas drogas [1, 17].

Como a complexidade de sistemas biológicos naturais pode ser considerada superior à encontrada na polimerização, o sucesso da aplicação da QSAR no campo farmacêutico é estimulante para o estudo de catalisadores.

A procura por processos mais eficientes para polimerização de α -olefinas e a busca de novos produtos têm motivado o desenvolvimento de catalisadores. Como alternativa aos tradicionais catalisadores Ziegler-Natta, que apresentam limitada versatilidade, catalisadores organometálicos metallocênicos têm sido estudados. Os resultados obtidos com sistemas metallocênicos são bastante promissores permitindo, por exemplo, uma maior uniformidade da microestrutura do polímero e uma elevada atividade catalítica [2-4].

Os compostos metalocênicos são complexos organometálicos formados por um metal de transição do grupo IV (Ti, Zr ou Hf) ligado a pelo menos um anel aromático, tal como ciclopentadienil (Cp), indenil (Ind) ou fluorenil (Flu) [5].

Sistemas metalocênicos somente são ativos em presença de um co-catalisador. O principal co-catalisador empregado é o metilaluminoxano (MAO), que apresenta uma estrutura formada por diversas espécies em um equilíbrio dinâmico [6]. O complexo metalocênico é alquilado pelo MAO (ou por trimetilalumínio, presente em equilíbrio na solução de MAO) formando a espécie ativa (por exemplo [7]: $Cp_2ZrCl_2 \rightarrow Cp_2Zr^+CH_3$). Para coordenação do monômero, o contra íon ($MAO - CH_3Cl^-$) deve estar o mais afastado possível do composto catiônico [8]. Por essa razão, deve-se empregar um solvente adequado para promover a separação do par iônico ($Cp_2Zr^+CH_3/MAO - CH_3Cl^-$) [9].

Dependendo das características estruturais do catalisador metalocênico ocorre modificação da atividade catalítica e das propriedades macroscópicas do polímero formado. Em nível exploratório, centenas de precursores catalíticos têm sido sintetizados para a seleção de alguns com potencial aplicação industrial [10]. A partir destas considerações têm-se a expectativa de que a simulação molecular seja uma ferramenta útil na busca de novos catalisadores, agilizando o desenvolvimento e reduzindo custos.

Neste contexto, aspectos importantes a serem considerados são: a influência do MAO no processo; a influência do solvente nas diferenças energéticas na solvatação de espécies intermediárias; e o efeito da interação entre os sítios ativos e o solvente na atividade catalítica.

De acordo com a literatura [11-12] ocorre sensível diferença, em termos de valores absolutos de energia (E), quando são comparados solventes de distintas naturezas. Entretanto, para um solvente de baixa polaridade, a diferença de energia (ΔE) devido à solvatação das espécies intermediárias da reação poderia ser similar para uma série homóloga $(LCp)_2Zr^+CH_3$, onde L seriam distintos ligantes alquil nos anéis Cp.

A interação entre os sítios ativos e o solvente pode ter um efeito importante na atividade catalítica, pois o solvente poderia provocar inibição competitiva prejudicando a coordenação do monômero ao sítio ativo. No entanto, existem poucos estudos abordando a influência da interação entre o solvente e o sítio ativo.

Na literatura [7, 13] a influência do solvente no processo de polimerização é avaliada através da modificação na constante dielétrica, de modo que o solvente é tratado como um meio contínuo. No entanto, a inibição competitiva somente poderia ser verificada considerando a estrutura molecular do solvente, avaliando a coordenação de pelo menos uma molécula de solvente ao sítio ativo.

Sistemas complexos exigem o emprego de processos interativos para os cálculos computacionais. A equação de Schrödinger apresenta solução exata apenas para sistemas muito simples como o átomo de hidrogênio. Para dispor as estruturas moleculares como aproximação inicial, sujeita a minimização de energia interna, é necessário considerar a existência de distintos isômeros conformacionais (confôrmeros). O elevado tempo de processamento é um obstáculo para uma análise sistemática dos diferentes confôrmeros em simulação molecular.

Por outro lado, a influência do MAO, apesar da conhecida relevância deste agente no processo, ainda tem sido pouco estudada em simulação molecular, principalmente em razão da complexidade do sistema [15].

A relação entre estrutura e atividade (QSAR) não explica as causas das dependências encontradas, por isso, a hipótese da inibição competitiva do solvente foi avaliada como justificativa, em termos de mecanismos de reações, das correlações obtidas.

OBJETIVO

Levando em consideração os aspectos discutidos acima, o objetivo geral da presente dissertação foi verificar se o conjunto de simplificações adotadas em química computacional pode produzir resultados condizentes com a avaliação experimental no caso de catalisadores metalocênicos, de forma que a simulação molecular seja considerada uma ferramenta útil no desenvolvimento de catalisadores.

Como objetivos específicos desse trabalho, podemos explicitar:

i) Analisar os diferentes confôrmeros para identificação de espécies mais prováveis, com base na distribuição de Maxwell-Boltzmann.

ii) Avaliar o potencial da solução analítica da equação de Schrödinger, obtida pela transformação de Bäcklund [38], como alternativa para facilitar a análise do efeito do MAO.

iii) Buscar correlações entre estrutura molecular e atividade catalítica.

iv) Avaliar a possibilidade de uma interação diferenciada do solvente com o sítio ativo para cada elemento de uma série homóloga de metallocenos do tipo $(\text{LCp})_2\text{Zr}^+\text{CH}_3$, considerando a estrutura molecular do solvente.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo são apresentados os conceitos básicos dos metallocenos e da simulação molecular. Em seguida serão discutidas, brevemente, a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) e a transformação de Bäcklund. Por fim, serão apresentadas algumas abordagens encontradas na literatura.

2.1 METALOCENOS

Um grande número de complexos organometálicos tem sido empregado como precursor catalítico na polimerização de α -olefinas [16]. Esses sistemas catalíticos permitem um bom grau de controle da microestrutura do polímero [19]. Por esta razão, eles são considerados a nova geração de catalisadores para polimerização de α -olefinas.

A **Figura 2.1** mostra, como exemplo, um zirconoceno formado por dois anéis ciclopentadieno (Cp) coordenados ao zircônio.

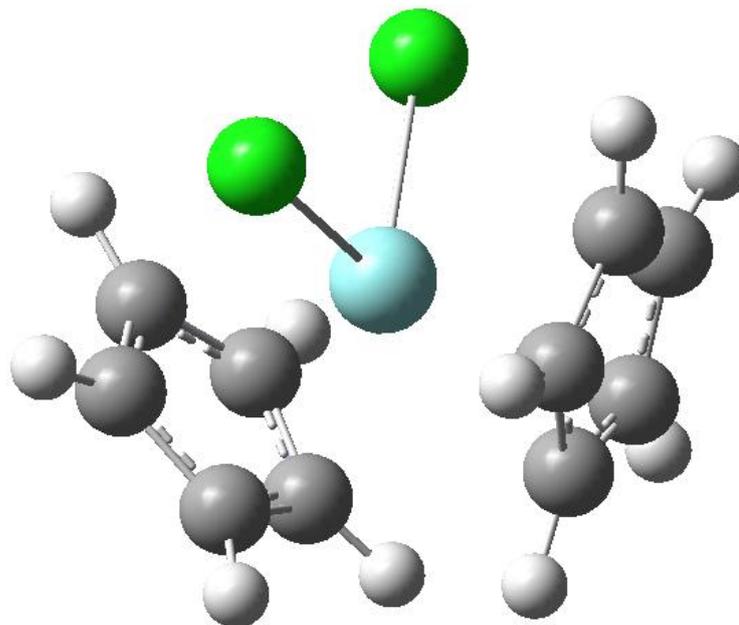


Figura 2.1: Cp_2ZrCl_2 – zirconoceno dicloro: sem ponte entre os anéis e sem substituintes nos anéis Cp.

Os catalisadores metalocênicos são ativados através da ação de um co-catalisador. O co-catalisador possui diversas funções relevantes no processo de polimerização [19]:

- Alquilação do precursor catalítico: $Cp_2ZrCl_2 \rightarrow Cp_2ZrClCH_3$.
- Geração do composto catiônico: $Cp_2Zr^+CH_3$, tornando o metal insaturado.
- Estabilização do complexo, atuando como contra íon, que evita a aproximação dos centros catalíticos e sua consequente desativação.
- Redução da influência de impurezas presentes no meio.

A alta atividade obtida pelo metaloceno quando combinado com o metilaluminoxano (MAO) faz com que o MAO seja o principal co-catalisador para metalocenos, sendo que o sucesso desses catalisadores pode ser atribuído, em parte, à descoberta do MAO [20].

Mesmo com intensivos estudos, o MAO pode ser considerado uma caixa preta, pois sua estrutura e funções ainda não estão completamente esclarecidas. É enigmático o fato de ser necessária uma quantidade tão elevada de MAO para que ocorra a polimerização (razão $[Al]/[Zr] \sim 1.000$).

O MAO é formado através da hidrólise controlada do trimetilalumínio (TMA) sendo usualmente representado como $[-Al(CH_3)O-]_n$, onde n varia entre 6 e 20 [21]. Na **Figura 2.2** apresenta-se uma proposta para a estrutura do MAO [22]. Entretanto, esta proposta está longe de ser considerada um consenso na literatura [21]. No trabalho de Zurek e Ziegler [20] são apresentadas diversas estruturas viáveis para o MAO.

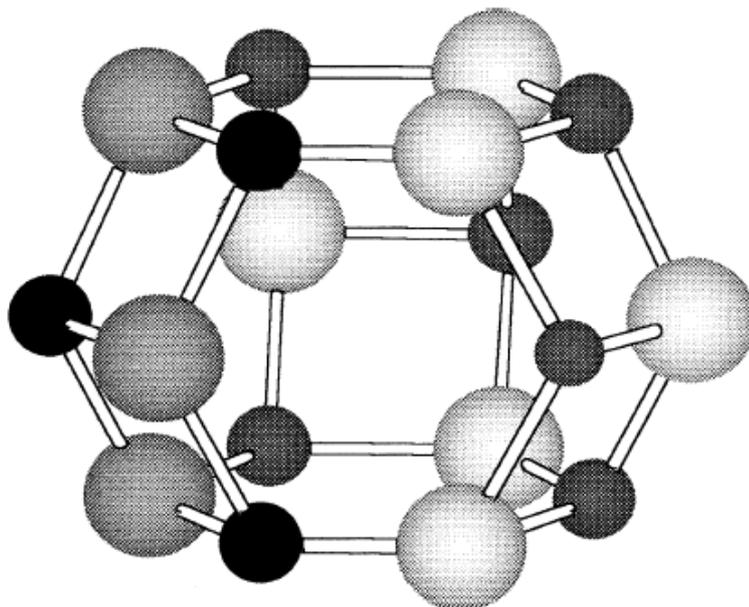
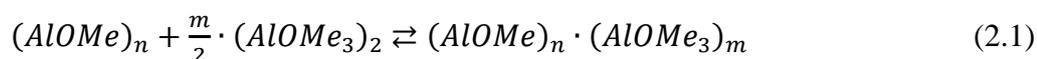


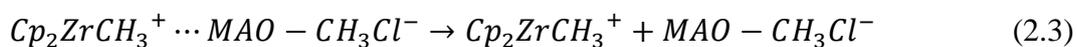
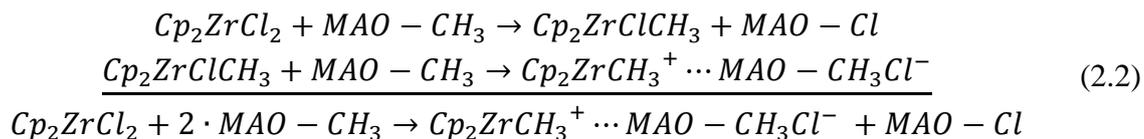
Figura 2.2: Estrutura em gaiola do MAO, $n=9$ [22], os grupos metil foram omitidos da representação.

Em toda solução de MAO ocorre a presença de TMA residual, sendo aceito o seguinte equilíbrio [20]:



A presença de um múltiplo equilíbrio entre espécies diferentes de oligômeros $(AlOMe)_n$, acompanhada por interações entre MAO e TMA, tem impedido de se encontrar uma estrutura molecular para o MAO. Evidências experimentais, obtidas por espectroscopia FTIR [23], sugerem que as espécies catalíticas somente são formadas quando ambos, MAO e TMA, estão presentes. Como consequência da ocorrência de TMA residual, a razão real de $Al:O:Me$ no MAO não é 1:1:1.

A explicação proposta para a formação da espécie ativa [22] se baseia na reação de alquilação do precursor catalítico (Cp_2ZrCl_2) e estabilização do complexo catalítico na forma de par iônico, conforme Equação (2.2); seguida da dissociação parcial do par iônico, produzindo a espécie ativa ($Cp_2ZrCH_3^+$), etapa representada na Equação (2.3).



Uma importante função do MAO é atuar como contra íon, estabilizando o sítio ativo, o que evita a desativação bimolecular, representada na **Figura 2.3**.

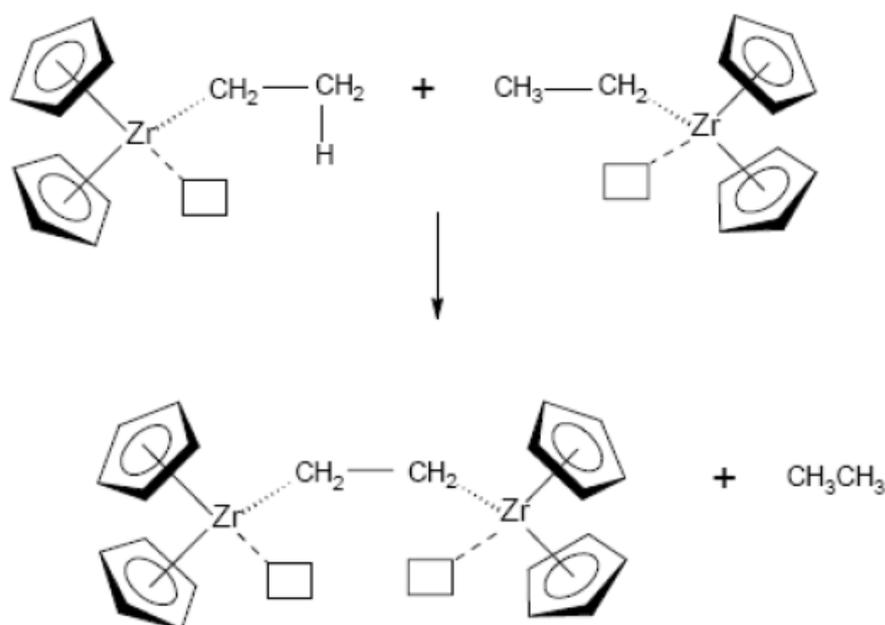


Figura 2.3: Representação da desativação bimolecular [24].

Como mencionado anteriormente, para promover a estabilização do catalisador são requeridas grandes quantidades de MAO [26], o que é um inconveniente em função do aumento na quantidade de alumínio incorporado ao polímero [25] e outras desvantagens em termos de processamento. Uma estratégia para reduzir o excesso de co-catalisador é suportar a espécie catalítica em sílica. A polimerização heterogênea apresenta outras vantagens em termos de desempenho de processo, entre elas, evitar o entupimento do reator com polímeros finamente dispersos [24].

De acordo com a natureza do ligante e a presença ou não de ponte entre os anéis Cp, os metallocenos permitem um controle da regioregularidade e da estereoregularidade do

polímero, e da distribuição de massa molar. Além disso, propriedades macroscópicas do polímero como dureza, resistência ao impacto, transparência e resistência à degradação térmica podem ser controladas pela estrutura do metaloceno [27].

De acordo com Alt e Köppl [28] os ligantes alquil facilitam a doação de elétrons dos anéis Cp para o centro metálico, o que estabiliza o caráter catiônico do metal, promovendo um aumento de atividade catalítica, no entanto, ligantes volumosos acarretam perda de atividade devido ao impedimento estérico.

Na polimerização homogênea em um meio solvente, o solvente desempenha um papel fundamental na formação da espécie ativa [7, 9]. Solventes mais polares melhoram a dissociação do par iônico (representada na Equação (2.3)), o que sugere que o solvente promova um afastamento do par iônico [13].

De maneira geral, os estudos teóricos são realizados em fase gasosa, desprezando a influência do solvente. No entanto, esta simplificação pode conduzir a uma distorção nas propriedades moleculares calculadas. A interação com o solvente acarreta modificação na energia das espécies, podendo alterar também as barreiras conformacionais.

Dados experimentais para o sistema $\text{EtInd}_2\text{ZrC1}_2/\text{MAO}$ [11] relatam uma mudança de atividade catalítica em função do tipo de solvente. O tolueno foi comparado com diclorometano, este último apresenta alta polaridade e baixa capacidade de coordenação. O solvente mais polar resultou em maior atividade catalítica, mesmo em menores proporções de MAO. Conclusão similar foi obtida através da revisão de Luo e Marks [12].

No trabalho de Frauenrath (2001) [29], os resultados experimentais sugerem que ocorre competição competitiva pelo sítio ativo vago entre os monômeros e o solvente, prejudicando a polimerização.

2.2 FUNDAMENTOS DA MECÂNICA QUÂNTICA

No início do século XX os físicos descobriram que a mecânica clássica não descreve corretamente o comportamento das partículas atômicas. O conjunto de leis que rege o comportamento dessas partículas foi denominado como mecânica quântica.

Deste de então, a mecânica quântica tem sido utilizada para obtenção de estimativas de arranjos geométricos e propriedades moleculares tais como: distâncias e ângulos de ligações, momentos dipolares, barreiras de rotações internas e diferenças de energias entre isômeros conformacionais [30].

A mecânica quântica é uma ferramenta importante para o estudo dos mecanismos de reação, possibilitando um melhor entendimento do estado de transição. Atualmente existe uma série de *softwares* que facilitam a aplicação da mecânica quântica a problemas práticos, como, por exemplo: *Accelrys's Cerius2*, *Qchem*, *Gaussian98* [50].

2.2.1 PRINCÍPIO DE HEISENBERG

A mecânica quântica contém a mecânica clássica como um caso limite. No entanto, este caso limite é necessário para sua formulação. O processo de medida afeta o sistema quântico observado: quanto mais precisa é a medida, mais intensa é a alteração produzida, de modo que, quanto melhor for conhecida num determinado momento a posição de um elétron, menos informação é disponível a respeito de sua velocidade e, por consequência, sua posição futura é incerta. O conceito de trajetória é incompatível com a mecânica quântica. Isso é conhecido como Princípio de Heisenberg.

Na mecânica clássica, o estado de um sistema é determinado quando, em um dado instante, é conhecida a posição de uma partícula e as respectivas derivadas no tempo (velocidade, aceleração...). A partir destas informações pode-se prever a posição futura da partícula. Na mecânica quântica, a descrição de estado do sistema é mais limitada, devido à impossibilidade de determinação simultânea de posição e velocidade. A descrição menos detalhada da mecânica quântica não permite a determinação da posição futura com precisão exata. Mesmo que o estado de um elétron seja conhecido, seu comportamento em instantes sucessivos é incerto, ou seja, uma medida subsequente pode produzir diversos resultados. A mecânica quântica busca determinar a probabilidade de se obter cada resultado possível.

O estado de um sistema é caracterizado por sua função de onda $\Psi(r,t)$, onde r são as coordenadas do sistema (x,y,z) e t , o tempo. O quadrado do módulo da função de onda é equivalente à probabilidade de que uma medida encontre valores entre r e $r+\delta r$.

A descrição da realidade, em termos de mecânica quântica, é possivelmente incorreta fazendo com que a teoria seja formal, não sendo uma explicação direta da natureza, mas uma estrutura lógica e matemática que permite relacionar fenômenos físicos entre si e fazer previsões sobre acontecimentos [31].

A proposta fundamental da mecânica quântica é que a luz e partículas materiais como elétrons se propagam como ondas e interajam como partículas quando são emitidas ou absorvidas. O movimento em escala atômica (tempo e espaço) não é contínuo, mas discreto.

2.2.2 EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER

As partículas apresentam cargas positivas e negativas interagindo entre si, portanto, elas estão sujeitas a um campo de energia do tipo Coulomb (potencial, V). As partículas negativas devem ser descritas em termos de função de onda (Ψ). O campo potencial desempenha importante papel na formação de moléculas. Em uma molécula, a condição de estabilidade é alcançada quando seus átomos estão dispostos em posições tais que a energia do sistema é reduzida a um mínimo local.

Em 1926, Erwin Schrödinger, propôs uma equação que relaciona energia, potencial e função de onda (Ψ). A seguir tem-se a dedução simplificada da equação de Schrödinger.

Partindo-se da relação de De Broglie: $p = h/\lambda$, considerando a descrição clássica abaixo:

Para uma partícula:

$$E = K + V$$

$$K = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2$$

$$p = m \cdot v = \sqrt{2 \cdot m \cdot (E - V)}$$

Para uma onda:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -\left(\frac{2 \cdot \pi}{\lambda}\right) \cdot \Psi$$

$$\frac{2 \cdot \pi}{\lambda} = \sqrt{-\frac{1}{\Psi} \cdot \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}} \quad (2.4)$$

$$\frac{1}{\lambda} = \sqrt{-\frac{1}{4 \cdot \pi^2} \cdot \frac{1}{\Psi} \cdot \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}}$$

Aplicando a descrição clássica de onda e partícula à relação de De Broglie, tem-se:

$$p = \frac{h}{\lambda} = \sqrt{2 \cdot m \cdot (E - V)} = h \cdot \sqrt{-\frac{1}{4 \cdot \pi^2} \cdot \frac{1}{\Psi} \cdot \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}}$$

$$-\frac{h^2}{4 \cdot \pi^2} \cdot \frac{1}{\Psi} \cdot \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = 2 \cdot m \cdot (E - V) \quad (2.5)$$

$$\boxed{-\frac{h^2}{8 \cdot m \cdot \pi^2} \cdot \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + V \cdot \Psi = E \cdot \Psi}$$

Acima encontra-se a equação de Schrödinger unidimensional independente do tempo, para incluir outras coordenadas é necessária a substituição da $\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2}$ por $\nabla^2 \Psi$, chegando-se a:

$$\boxed{-\frac{\hbar^2}{2 \cdot m} \cdot \nabla^2 \Psi + V \cdot \Psi = E \cdot \Psi}$$

$$\text{onde: } \hbar = \frac{h}{2 \cdot \pi}$$

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2 \cdot m} \cdot \nabla^2 + V \cdot \right] \Psi = E \cdot \Psi \quad (2.6)$$

$$H = \left[-\frac{\hbar^2}{2 \cdot m} \cdot \nabla^2 + V \cdot \right]$$

$$H\Psi(r) = E \cdot \Psi(r)$$

Para a equação de Schrödinger dependente do tempo (modelagem da dinâmica molecular), considera-se que a função de onda apresenta a forma de uma onda plana, de acordo com o que é exibido nas Equações (2.7).

$$\begin{aligned}
\Psi(r, t) &= A \cdot e^{i(k \cdot r - \omega \cdot t)} \\
\frac{\partial \Psi(r, t)}{\partial t} &= -i \cdot \omega \cdot t \cdot \Psi(r, t) \\
E &= h \cdot \nu \\
\omega &= 2 \cdot \pi \cdot \nu \\
E &= \frac{h}{2 \cdot \pi} \cdot \omega = \hbar \cdot \omega \\
H\Psi(r, t) &= E \cdot \Psi(r, t) \\
E &= \hbar \cdot \omega \\
H\Psi(r, t) &= \hbar \cdot \omega \cdot \Psi(r, t) \\
-i^2 \cdot \Psi(r, t) &= \frac{i}{\omega} \cdot \frac{\partial \Psi(r, t)}{\partial t} \\
\boxed{H\Psi(r, t) = -i \cdot \hbar \cdot \frac{\partial \Psi(r, t)}{\partial t}} &
\end{aligned} \tag{2.7}$$

O operador Hamiltoniano (H) apresenta contribuição de energia potencial (V) e energia cinética (K). Para uma pequena variação de potencial é possível desconsiderar a dependência $V = V(\Psi)$, e nesta condição, a equação de Schrödinger é aproximada como linear em Ψ , o que permite a aplicação do princípio da sobreposição. Para um sistema geral com N Partículas, o operador H pode ser descrito como:

$$\begin{aligned}
H &= K + V \\
K &= \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2 \cdot m_i} \cdot \nabla_i^2 \\
\nabla_i^2 &= \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) \\
V &= \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N V_{ij} \\
\end{aligned} \tag{2.8}$$

O potencial Coulombiano V_{ij} é definido para duas partículas com cargas q_i e q_j , separadas por uma distância de r_{ij}

$$V_{ij} = \frac{q_i \cdot q_j}{r_{ij}} \tag{2.9}$$

A resolução exata da equação de Schrödinger somente é possível para átomos simples como hidrogênio e hélio. Sua aplicação a sistemas mais complexos exige simplificações, entre as principais pode-se citar:

- Aproximação de Born-Oppenheimer (BO): separação do movimento entre elétrons e núcleos.
- Aproximação de Hartree-Fock: cada elétron é influenciado apenas pelo efeito da média de todos os outros elétrons, de modo que os elétrons tornam-se matematicamente indistinguíveis.
- Aproximação de LCA-MO (Linear Combination of Atomic Orbitals – Molecular Orbitals): representação de orbitais moleculares como combinações lineares de funções centradas em átomos chamadas funções de base.

Em um átomo, o núcleo é muito mais pesado do que os elétrons de modo que seu movimento é muito lento comparado à dinâmica eletrônica. Desta forma, uma boa aproximação para moléculas é a separação entre o movimento dos núcleos e dos elétrons (BO). A função de onda eletrônica depende parametricamente da posição dos núcleos, conforme Equações (2.10).

$$\begin{aligned}
 H_{\text{total}} \Psi_{\text{total}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) &= E_{\text{total}} \Psi_{\text{total}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \\
 H_{\text{total}} &= H_e + K_n \\
 H_e &= K_e + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} \\
 \Psi_{\text{total}}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) &= \Psi_n(\mathbf{R}) \cdot \Psi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \\
 H_e \Psi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) &= E_e(\mathbf{R}) \Psi_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \\
 \boxed{(K_n + E_e(\mathbf{R})) \Psi_n(\mathbf{R})} &= E_{\text{total}} \Psi_n(\mathbf{R})
 \end{aligned} \tag{2.10}$$

O potencial é composto por três parcelas [32]: atração núcleo-elétron (V_{ne}), repulsão elétron-elétron (V_{ee}) e repulsão núcleo-núcleo (V_{nn}), \mathbf{R} representa as coordenadas do núcleo, e \mathbf{r} são as coordenadas dos elétrons: $V = V_{ne} + V_{ee} + V_{nn}$.

Os núcleos são pesados o suficiente para que os efeitos quânticos tornem-se negligenciáveis. Desta forma, a posição dos núcleos pode ser obtida a partir da mecânica clássica. Um atrativo deste método é que, dentro de cada interação, a nuvem eletrônica é avaliada tratando átomos em movimento como estando imóveis. Este método é útil no estudo de reações químicas devido ao fato de que a reação química inerentemente envolve átomos em movimento, e a função de onda muda no decorrer da reação [33].

2.3 DFT – TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE

Entre os principais desenvolvimentos teóricos na área da química computacional destaca-se a Teoria do Funcional de Densidade (DFT). A DFT é uma aproximação da estrutura atômica e molecular em que a propriedade básica é o operador de densidade de carga, ao invés da função de onda [42]. Isso reduz o esforço computacional no tratamento dos termos de interação elétron-elétron, já que este efeito é tratado explicitamente como um funcional de densidade [34].

A DFT pode incorporar efeitos de troca e correlação com alta acuracidade e custo computacional relativamente baixo. A interação de troca é um efeito da mecânica quântica no qual há aumento ou queda no valor esperado da energia ou distância entre duas ou mais partículas idênticas quando suas funções de onda se sobrepõem.

Esta metodologia preservou a figura conceitual de camada eletrônica e orbital na estrutura atômica [35], o que permite avaliar de modo preciso a camada de valência e substituir os elétrons internos por um potencial efetivo do núcleo (pseudo-potencial), reduzindo o tempo de processamento para átomos pesados.

A Teoria do Operador de Densidade é adequada para investigar a estrutura eletrônica de um sistema de muitos átomos. Nos últimos anos, este método tem se tornado popular em diferentes aplicações [39 - 41].

Para a DFT, a densidade eletrônica (ρ) determina sozinha todas as propriedades do sistema. Os funcionais utilizados na DFT são divididos em termos, conforme a Equação a seguir:

$$E(\rho) = E^K(\rho) + [E^V(\rho) + E^J(\rho)] + E^{XC}(\rho) \quad (2.11)$$

onde E^K é o funcional de energia cinética, E^V é o termo correspondente ao operador de energia potencial de atração núcleo-elétron e de repulsão núcleo-núcleo, E^J é o funcional relacionado a energia clássica de repulsão elétron-elétron, e E^{XC} é o operador que considera efeitos relativísticos.

A correta seleção do funcional de troca e correlação $E^{XC}(\rho)$ é o passo crítico para uma estimativa acurada de propriedades moleculares. O funcional E^{XC} pode ser determinado pelo método B3LYP ($E_{B3LYP}^{XC}(\rho)$) que reproduz com boa exatidão a estrutura experimental [36].

O funcional híbrido B3LYP considera a correção do gradiente de troca de Becke e o funcional de Lee, Yang e Parr, apresentando três parâmetros para ajuste. Os parâmetros são obtidos a partir de dados empíricos de: energia de atomização, energia de ionização, afinidade protônica e energia molecular [37], portanto, o método B3LYP é um procedimento semi-empírico.

2.4 TRANSFORMAÇÃO DE BÄCKLUND

A transformação de Bäcklund consiste em encontrar os operadores (funcionais) que aplicados a equações diferenciais complexas possam produzir simplificações, sendo que os referidos operadores são obtidos considerando restrições diferenciais. A partir desta transformação, a equação não linear de Schrödinger pode ser transformada em uma equação diferencial linear [38].

As simplificações adotadas para encontrar uma solução algébrica para a equação de Schrödinger foram:

- A função de onda depende apenas do potencial: $\Psi=\Psi(V)$, além disso, considera-se que existe uma expressão algébrica finita que é solução da equação de Schrödinger.
- A influência de spins e de efeitos relativísticos é negligenciada.
- Aproximação de LCA-MO.
- As funções de base no tempo zero são gaussianas. Na condição inicial, a densidade eletrônica é considerada como uma nuvem esfericamente simétrica sobre os respectivos núcleos atômicos.
- Aproximação de Born-Oppenheimer. Além disso, não está implementada a correção na posição dos núcleos.
- Não há cálculo de energia, a possibilidade de ocorrência de ligação é avaliada como um aumento relativo na densidade eletrônica local.

A solução obtida [38] foi:

$$\ln(g(r_j)) = - \frac{0,10 \cdot \text{Pion} \cdot (r_a^2)^{\left(\frac{3}{2}\right)} \cdot \exp\left(\lambda \cdot t - \frac{\sum_{j=1}^3 (r_j - r_{c_j})^2}{0,22 \cdot r_a^2 + 4 \cdot \alpha \cdot t}\right)}{(0,22 \cdot r_a^2 + 4 \cdot \alpha \cdot t)^{\left(\frac{3}{2}\right)}}$$

$$\rho(r_j) = g(r_j)^2 \quad (2.12)$$

onde Pion é o primeiro potencial de ionização; r_a é o raio atômico; r_j é a posição do elétron j e r_{c_j} é a posição do núcleo j ; λ e α são parâmetros que definem a gaussiana, e têm valores praticamente constantes iguais, respectivamente, a 0,01 e 0,001.

A Equação (2.12) foi implementada em Matlab2010a gerando o aplicativo *Qui01*.

2.5 ABORDAGENS ENCONTRADAS NA LITERATURA

A aplicação mais tradicional da simulação molecular é elucidar mecanismos de reações, particularmente etapas relacionadas à coordenação e a inserção do monômero. Grande parte dos estudos encontrados na literatura consultada desconsidera a influência do contra íon e do solvente no processo de polimerização.

A teoria DFT tem precisão suficiente para tratar um sistema molecular complexo. No entanto, ainda continua sendo muito difícil incluir algumas moléculas de solvente na simulação [13]. Recentemente, um formalismo matemático denominado como reações do campo auto consistente (SCRF) tem sido utilizado para descrever o efeito macroscópico do solvente. O modelo SCRF considera o solvente como um meio homogêneo contínuo, caracterizado pela constante dielétrica.

Derat *et al.* [14] realizaram um estudo teórico sobre a influência do solvente na reatividade do precursor $ZrCl_2Bu_2$, utilizado na síntese do zirconoceno, tendo sido verificada uma influência muito significativa do solvente. No entanto, os autores recomendaram cautela quanto ao mesmo tipo de influência na reatividade do zirconoceno. O espaço livre entre o zircônio e o solvente para o $ZrCl_2Bu_2$ poderia facilitar a coordenação do solvente em relação à coordenação para o Cp_2ZrCl_2 .

Belelli *et al.* (2005) [13] avaliaram, através de SCRF, a influência do tolueno e do diclorometano na reação de dissociação do par iônico (Equação (2.3)), concluindo que, devido ao solvente, a reação de dissociação do par iônico torna-se menos endotérmica, e que essa característica se mostra mais evidente à medida que a constante dielétrica do meio aumenta (diclorometano). A catálise em meio líquido com solventes polares favorece a separação do par iônico, evitando o impedimento estérico do MAO, o que favorece a coordenação e a inserção do etileno.

O estudo realizado por Belelli *et al.* (2003) [7] avaliou a influência do MAO considerando sua estrutura idêntica à representada na **Figura 2.2**. Para simplificação da estrutura do MAO, foram consideradas apenas algumas faces da estrutura em gaiola, e o movimento dos átomos nas extremidades da estrutura simplificada foi restringido. Analisando as isolinhas de potencial no par iônico, concluiu-se que a interação entre o composto catiônico ($Cp_2Zr^+CH_3$) e o contra íon ($MAO-CH_3-Cl^-$) provoca redistribuição de carga em todos os átomos do par iônico. A aproximação do contra íon produz restrições estéricas e modificação da carga líquida sobre o zircônio.

Através da análise da relação quantitativa entre atividade e estrutura (QSAR), Yao *et al.* [44] concluíram que o espaço entre o catalisador e o co-catalisador é um fator determinante no controle da atividade catalítica.

Quando o efeito do MAO é desprezado e o solvente é tratado como um meio contínuo com determinada constante dielétrica, é tímida a influência energética (termos de $\Delta E_{\text{reação}}$) provocada pelo solvente em relação a simulações realizadas em fase gasosa [45].

A energia requerida para dissociação do par iônico dificilmente poderá ser integralmente provida pela energia de solvatação de solventes fracamente polares [7]. No entanto, um cátion isolado é uma espécie extremamente deficiente de elétrons tendendo a sofrer decomposição [7]. Por isso, certo grau de coordenação do ânion ou solvente é requerido para evitar o processo irreversível de decomposição. Em um estudo teórico, Froese *et al.* [43] citam a possível coordenação do solvente ao sítio ativo.

Outra abordagem para avaliar a influência dos ligantes alquil no anel Cp foi utilizada por Cruz *et al.* [1], que encontraram uma correlação positiva linear entre os dados de atividade e o ângulo Cent-Zr-Cent, onde Cent é o centroide do anel Cp. A estrutura de maior ângulo apresentou melhor atividade. Isso sugere que um substituinte mais volumoso nos anéis Cp poderia melhorar a atividade catalítica. A correlação foi obtida considerando apenas zirconocenos com ponte entre os anéis Cp. Em síntese, no estudo de Cruz *et al.* [1], a principal influência dos ligantes foi relacionada a efeitos estéricos.

O corpo do substituinte poderia prevenir a aproximação do co-catalisador (espécie aniônica) em relação ao metal, de forma que a complexação e a inserção do monômero etileno poderia ser facilitada. Além do efeito estérico, o efeito eletrônico dos substituintes no anel Cp poderia produzir alteração na atividade catalítica. Um substituinte carregado negativamente no anel aromático poderia ser capaz de facilitar a separação do par iônico gerando mais espaço para a coordenação do etileno ao centro metálico, o que poderia resultar em um aumento de atividade catalítica [1].

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA

Na primeira seção deste capítulo são apresentadas as espécies catalíticas estudadas, as condições de polimerização e as atividades catalíticas obtidas no trabalho de Silveira [25], utilizado como referência experimental para comparação. Finalmente, na Seção 3.2, é feita a descrição dos métodos de simulação molecular empregados.

3.1 ESPÉCIES CATALÍTICAS

Os sistemas catalíticos estudados apresentam o zircônio como metal de transição. As espécies examinadas foram: $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$, $[(\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2]$, $[(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2]$, $[(i\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2]$, $[(t\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2]$, $[\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2]$, $[\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2]$, e $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2]$. Os três últimos precursores catalíticos apresentam ponte entre os anéis Cp. Na **Figura 3.1** encontra-se uma representação esquemática das estruturas:

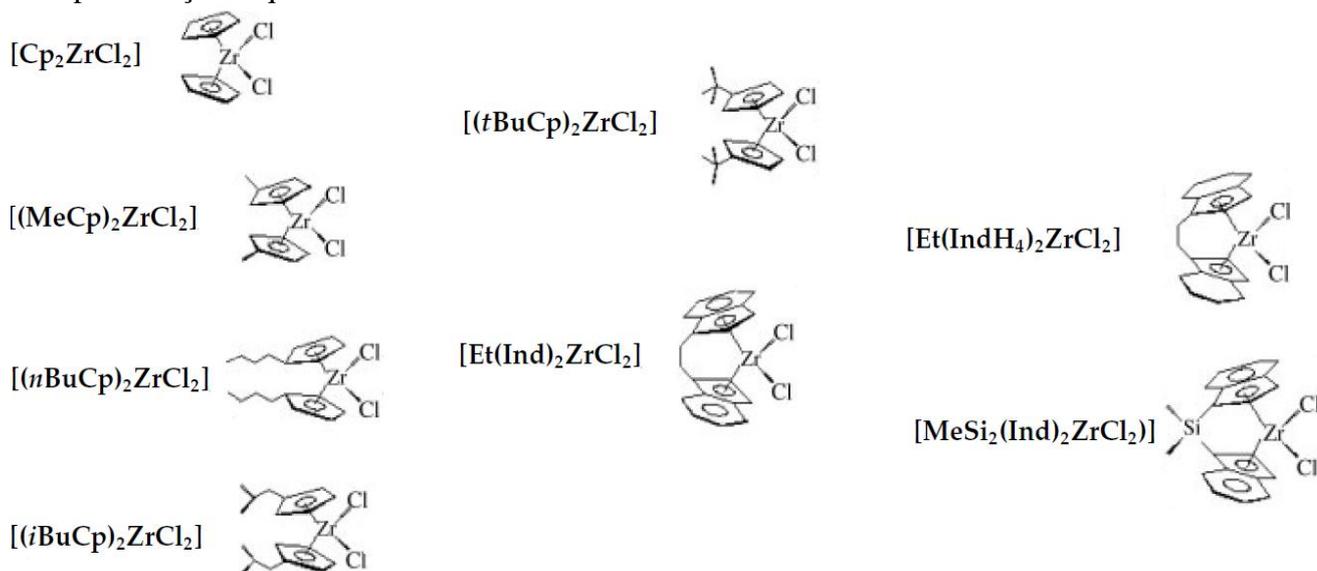


Figura 3.1: Sistemas catalíticos avaliados, adaptado da ref [46].

Os dados experimentais de atividade para os catalisadores estudados foram obtidos do trabalho de Silveira [25], que realizou a polimerização homogênea em um reator de Pirex com volume útil de 0,30 L agitado mecanicamente, e com controle de temperatura através de encamisamento do reator. Primeiramente foi adicionado, sob argônio, 0,15 L de tolueno no interior do reator. As reações foram efetuadas com uma concentração de catalisador de 10^{-5} mol/L em suspensão de 0,01 L de tolueno. A transferência do zircônio para o reator ocorreu sob pressão positiva de argônio. O co-catalisador MAO foi adicionado na proporção $[Al]/[Zr] = 1.000$. A polimerização ocorreu em pressão atmosférica, à temperatura de 60 °C por 30 min.

As atividades obtidas experimentalmente por Silveira [46] encontram-se na **Tabela 3.1**.

Tabela 3.1: Atividades catalíticas obtidas experimentalmente, adaptado [46].

Metaloceno	Atividade Catalítica (KgPE mol Zr ⁻¹ h ⁻¹)
[(MeCp) ₂ ZrCl ₂]	9432
[(tBuCp) ₂ ZrCl ₂]	8773
[(iBuCp) ₂ ZrCl ₂]	7917
[(nBuCp) ₂ ZrCl ₂]	7340
[Cp ₂ ZrCl ₂]	5750
[Et(IndH ₄) ₂ ZrCl ₂]	4200
[Et(Ind) ₂ ZrCl ₂]	3900
[Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂]	3400

3.2 MÉTODOS DE SIMULAÇÃO MOLECULAR

Em decorrência da complexa estrutura do MAO sua influência não foi modelada, partiu-se do pressuposto de que foram estudados os compostos catiônicos estáveis, disponíveis para polimerização, considerando que uma mesma quantidade de MAO (razão $[Al]/[Zr]$) produz efeitos similares na ativação de catalisadores distintos. Esta abordagem é útil quando o interesse reside em elucidar detalhes do mecanismo da reação. Entretanto, o fato de desprezar a influência do MAO pode limitar a aplicação da simulação molecular para correlacionar estrutura com atividade catalítica.

O *software Gaussian98* foi utilizado para os cálculos computacionais, empregando a teoria do funcional de densidade (DFT) sem restrições de simetria, utilizando o funcional híbrido B3LYP para considerar os efeitos relativísticos de troca e correlação.

Foram empregadas as funções de base: D95v(p,d) para C e H, e LANL2DZ para Si, Zr e Cl. Devido ao alto custo computacional foi necessário a utilização de pseudo-potenciais. O potencial efetivo do núcleo (pseudo-potencial) é aplicado para elementos que exigem um conjunto de funções de base muito amplo para descrever um elevado número de elétrons e seus efeitos relativísticos [47]. O pseudo-potencial LANL2 foi empregado como base para os orbitais dos núcleos de Si, Zr e Cl. Os cálculos foram realizados considerando a simplificação de fase gasosa.

O estado de transição foi caracterizado através de uma única frequência imaginária (hessiana final com apenas um autovalor negativo), utilizando o algoritmo de Berny [48].

A obtenção de um máximo local de energia é muito sensível à qualidade da aproximação inicial. O procedimento adotado para encontrar o estado de transição é descrito a seguir:

- Primeiro determinou-se o estado de transição para um catalisador de uma estrutura mais simples: o $\text{Cp}_2\text{Zr}^+\text{CH}_3$. Para isso, a aproximação inicial foi obtida alterando a posição do eteno por tentativa e erro.

- O segundo passo foi a determinação de quatro parâmetros que definem a geometria do estado de transição: ângulo diedro, ângulo e duas distâncias, conforme representado na **Figura 3.2**. Para definição da geometria há quatro átomos envolvidos (Zr – C1 – C2 – C3) e três posições relativas. Por isso, três parâmetros geométricos seriam suficientes. Há um parâmetro redundante para verificação de erro operacional na disposição do eteno.

- Considerou-se que os mesmos parâmetros obtidos para o $\text{Cp}_2\text{Zr}^+\text{CH}_3$ seriam válidos para o $(\text{MeCp})_2\text{Zr}^+\text{CH}_3$, então, o eteno foi disposto na posição definida, aplicando a lei dos cossenos.

- O quarto passo foi a minimização de energia, mantendo duas distâncias fixas (C3-Zr e C2-C1), procurando relaxar as tensões internas.

- No último passo, a energia foi maximizada de forma a se obter o estado de transição.

Após encontrar o estado de transição para a primeira espécie de $(\text{MeCp})_2\text{Zr}^+\text{CH}_3$, os quatro parâmetros geométricos foram atualizados, de forma que os outros conformeros foram obtidos com esses novos parâmetros. Para os catalisadores de maior complexidade estrutural, a aproximação inicial é definida a partir de espécies mais simples. Os parâmetros iniciais encontram-se na **Figura 3.2**.

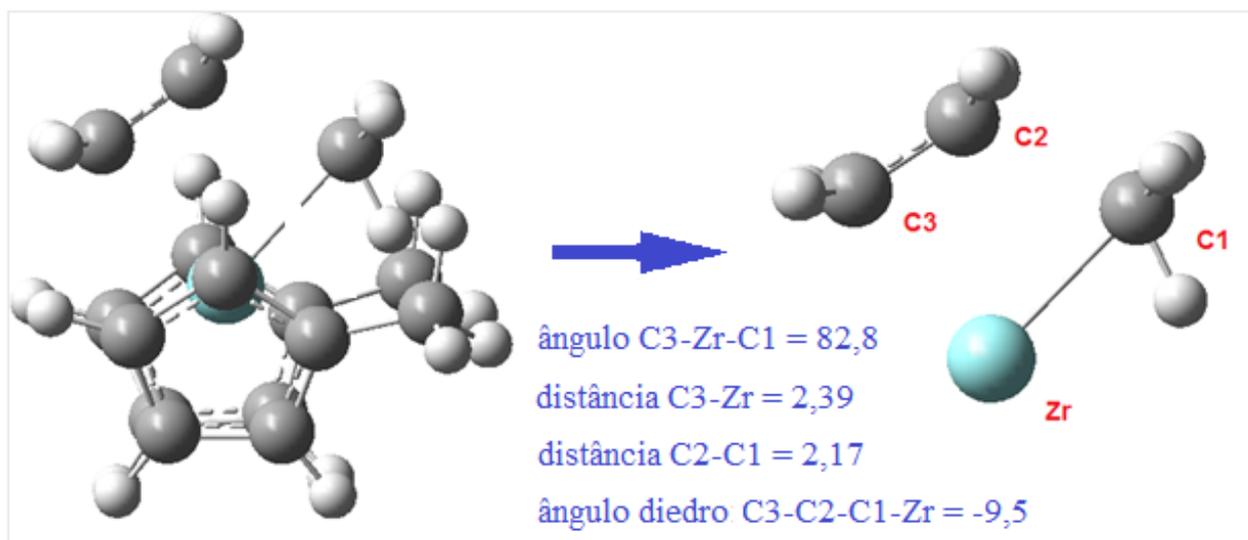


Figura 3.2: Aproximação inicial para o estado de transição do $\{C_2H_4 + (MeCp)_2Zr^+CH_3\}^*$.

O algoritmo *Qui01* foi implementado em Maple 14 e em Matlab 2010a. A evolução temporal das isolinhas de densidade eletrônica foi avaliada para a posição de mínimo dos núcleos, obtidas no *Gaussian98*. A probabilidade de ocorrência de ligação foi verificada devido ao aumento de densidade eletrônica local na posição média entre o Zr^+ e os ligantes.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos serão apresentados e discutidos da seguinte maneira:

Na **Seção 4.1** (Parâmetros Geométricos das Estruturas) serão exibidas as estruturas encontradas a partir da minimização de energia interna, incluindo os compostos intermediários e os produtos finais (após a inserção do primeiro monômero). As estruturas obtidas serão representadas em termos de parâmetros geométricos e da carga estimada para o zircônio.

Na **Seção 4.2** (Transformação de Bäcklund – *Qui01*) será verificado se as simplificações necessárias para que a densidade eletrônica seja expressa em termos de uma equação algébrica são capazes de produzir resultados coerentes em sistemas complexos.

Na **Seção 4.3** (Correlação entre Estrutura e Atividade Catalítica) será determinada a relação entre parâmetros geométricos estruturais e a atividade catalítica na polimerização de etileno.

Na **Seção 4.4** (Coordenação do Solvente) será avaliada a possibilidade de coordenação do tolueno ao sítio ativo, de forma a produzir influência na coordenação do eteno.

4.1 PARÂMETROS GEOMÉTRICOS DAS ESTRUTURAS

Um ponto fundamental para a simulação molecular é a definição da aproximação inicial para a disposição tridimensional dos átomos que constituem o sistema. Dependendo da complexidade do sistema, é necessário possuir uma intuição química bastante consolidada para dispor a estrutura em uma posição tal que o algoritmo atinja convergência.

A possibilidade de ocorrer diversas posições de mínimos locais de energia (confôrmeros) dificulta a definição da aproximação inicial. De acordo com a distribuição de Maxwell-Boltzmann, Equação (4.1), o confôrmero mais provável é a estrutura de maior estabilidade. Portanto, para inferências gerais sobre o comportamento do sistema é necessário gerar uma aproximação inicial que se encontre próxima o suficiente do mínimo global de energia.

Com o objetivo de avaliar a influência da aproximação inicial foi realizada uma análise conformacional do $(\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2$. Dentre as estruturas estudadas, este precursor catalítico é a espécie mais simples que apresenta substituintes nos anéis Cp.

4.1.1 ANÁLISE CONFORMACIONAL E BARREIRAS DE ROTAÇÃO PARA $(\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2$

Todas as aproximações iniciais foram obtidas a partir da mesma posição relativa entre os anéis, caracterizada pelos átomos de carbono identificados com os números de 1 a 10, conforme representado na **Figura 4.1**, permutando a posição do substituinte metila. Não ocorre simetria na molécula de $(\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2$, de modo que existem 25 confôrmeros distintos obtidos variando a posição do substituinte metila no anel Cp.

Foram avaliadas as distintas conformações do $(\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2$, todas partindo da mesma estrutura básica, conforme a **Figura 4.1**. As aproximações iniciais foram definidas dispondo o substituinte metila nas respectivas posições [1x6], [1x7],...

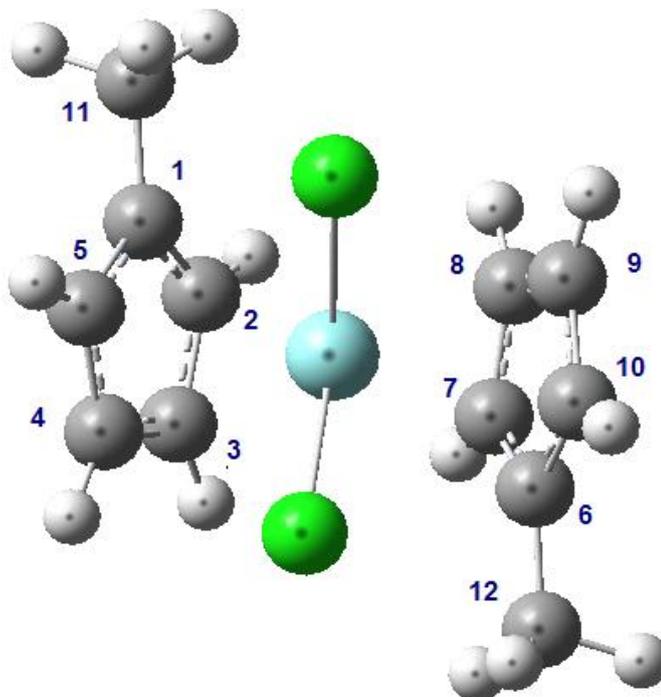


Figura 4.1: $(\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2$ [1x6], substituintes nas posições 1 e 6.

Após a minimização de energia, ocorre rotação relativa entre os anéis, de modo que a notação [1x6], [1x7]... [5x10] pode gerar ambiguidade, e por isso, será utilizado o ângulo diedro para se referenciar a cada conformação. Para a notação [x,y], o ângulo diedro será definido entre os carbonos x-11-12-y, onde x e y se referem aos carbonos dos anéis Cp onde as metilas estão ligadas.

Na **Tabela 4.1** pode-se observar: a energia interna em hartree (cada hartree/molécula equivale a 627,51 kcal/mol). Além disso, são apresentados a carga do zircônio e o ângulo diedro (x-11-12-y).

Tabela 4.1: Diversas conformações para o $(\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2$, valores obtidos no *Gaussian98*.

Conformações (posição inicial)	Energia (hartree)	Carga Zr	Ângulo diedro (após otimização)
[1x6]	-542,4547	0,38	169,4826
[1x7]	-542,4529	0,39	-97,0510
[1x8]	-542,4548	0,39	-16,9980
[1x9]	-542,4548	0,39	16,8753
[1x10]	-542,4553	0,38	66,2603
[2x6]	-542,4553	0,38	66,1672
[2x7]	-542,4535	0,39	147,3307
[2x8]	-542,4553	0,38	-66,2207
[2x9]	-542,4554	0,38	-33,5303
[2x10]	-542,4559	0,38	13,0355
[3x6]	-542,4548	0,39	16,8962
[3x7]	-542,4530	0,40	64,7479
[3x8]	-542,4547	0,38	-170,3914
[3x9]	-542,4547	0,38	-169,4771
[3x10]	-542,4554	0,38	-33,5528
[4x6]	-542,4548	0,39	-16,8874
[4x7]	-542,4548	0,39	16,8397
[4x8]	-542,4518	0,38	102,5292
[4x9]	-542,4547	0,38	-169,4771
[4x10]	-542,4553	0,38	-66,1624
[5x6]	-542,4529	0,39	-97,0335
[5x7]	-542,4529	0,39	-97,0703
[5x8]	-542,4548	0,39	16,8611
[5x9]	-542,4530	0,40	64,7625
[5x10]	-542,4535	0,39	147,1299

Dentre todos os confôrmeros da **Tabela 4.1**, a carga estimada do zircônio apresentou uma pequena variação, permanecendo entre 0,38 e 0,40.

Foi verificado que o ângulo diedro é muito sensível aos critérios de convergência do algoritmo. Por isso, conformações que apresentam a mesma energia e ângulos diedros similares podem ser consideradas idênticas. Na **Tabela 4.1** é possível identificar algumas situações em que o *Gaussian98* convergiu para a mesma solução, por exemplo, como ocorre com os confôrmeros: [3x8], [3x9] e [4x9].

Foram selecionados 12 confôrmeros independentes, apresentados na **Tabela 4.2**. Na **Figura 4.2** suas estruturas podem ser visualizadas em ordem crescente de energia interna.

Tabela 4.2: Espécies independentes de $(\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2$.

Confôrmeros independentes	E (hartree)	$\Delta E = E_j - E_{[2x10]}$ (kcal/mol)	Carga do Zr	Angulo diedro	(%) Probabilidade de Maxwell-Boltzmann
[2x10]	-542,4559	0,00	0,38	13,0355	24,9
[2x9]	-542,4554	0,31	0,38	-33,5303	14,7
[1x10]	-542,4553	0,38	0,38	66,2603	13,2
[2x8]	-542,4553	0,38	0,38	-66,2207	13,2
[1x8]	-542,4548	0,69	0,39	-16,9980	7,8
[1x9]	-542,4548	0,69	0,39	16,8753	7,8
[1x6]	-542,4547	0,75	0,38	169,4826	7,0
[3x8]	-542,4547	0,75	0,38	-170,3914	7,0
[2x7]	-542,4535	1,51	0,39	147,3307	2,0
[3x7]	-542,4530	1,82	0,40	64,7479	1,2
[1x7]	-542,4529	1,88	0,39	-97,0510	1,0
[4x8]	-542,4518	2,57	0,38	102,5292	0,3

A comparação entre os confôrmeros, apresentados na **Figura 4.2**, indica que os carbonos dos anéis Cp mantêm-se coplanares, e a distância entre os átomos dentro dos anéis Cp (e no ZrCl_2 central) permanece constante. Isso sugere que a diferença nas energias de torção e estiramento entre as estruturas são baixas. Conclui-se que os mínimos locais encontram-se entre barreiras energéticas de rotação e translação dos anéis.

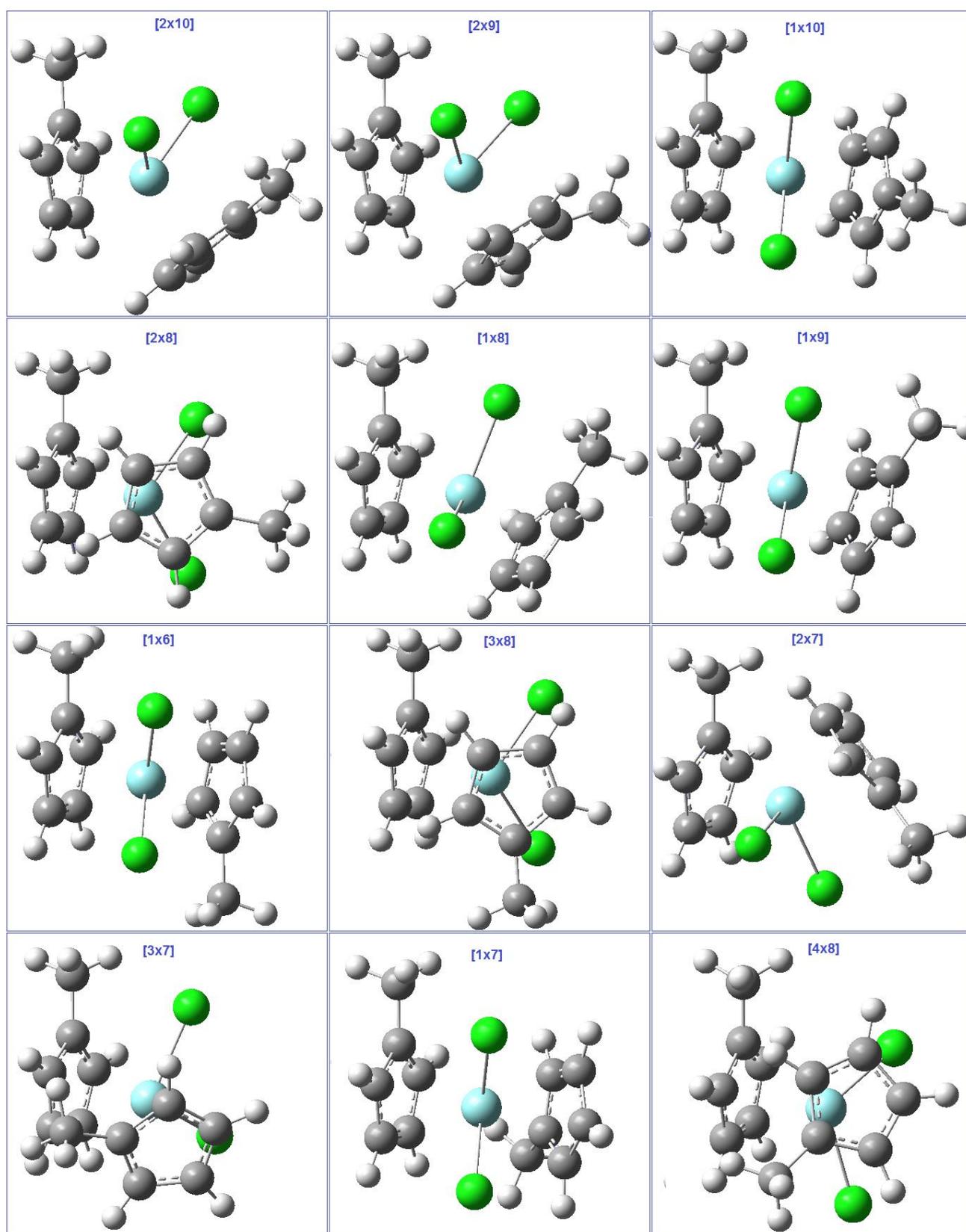


Figura 4.2: Precursores catalíticos estáveis para o $(\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2$, onde cinza escuro representa C; cinza claro H; azul Zr e verde Cl.

Os confômeros independentes apresentam multiplicidade com degenerescência unitária, de modo que eles não são equivalentes entre si quando ocorrem rotações nos planos horizontal, vertical e no eixo z. Na **Figura 4.3** comparam-se os isômeros [1x10] e [2x8] do $(\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2$, apesar da semelhança entre as duas estruturas, os confômeros são espécies independentes.

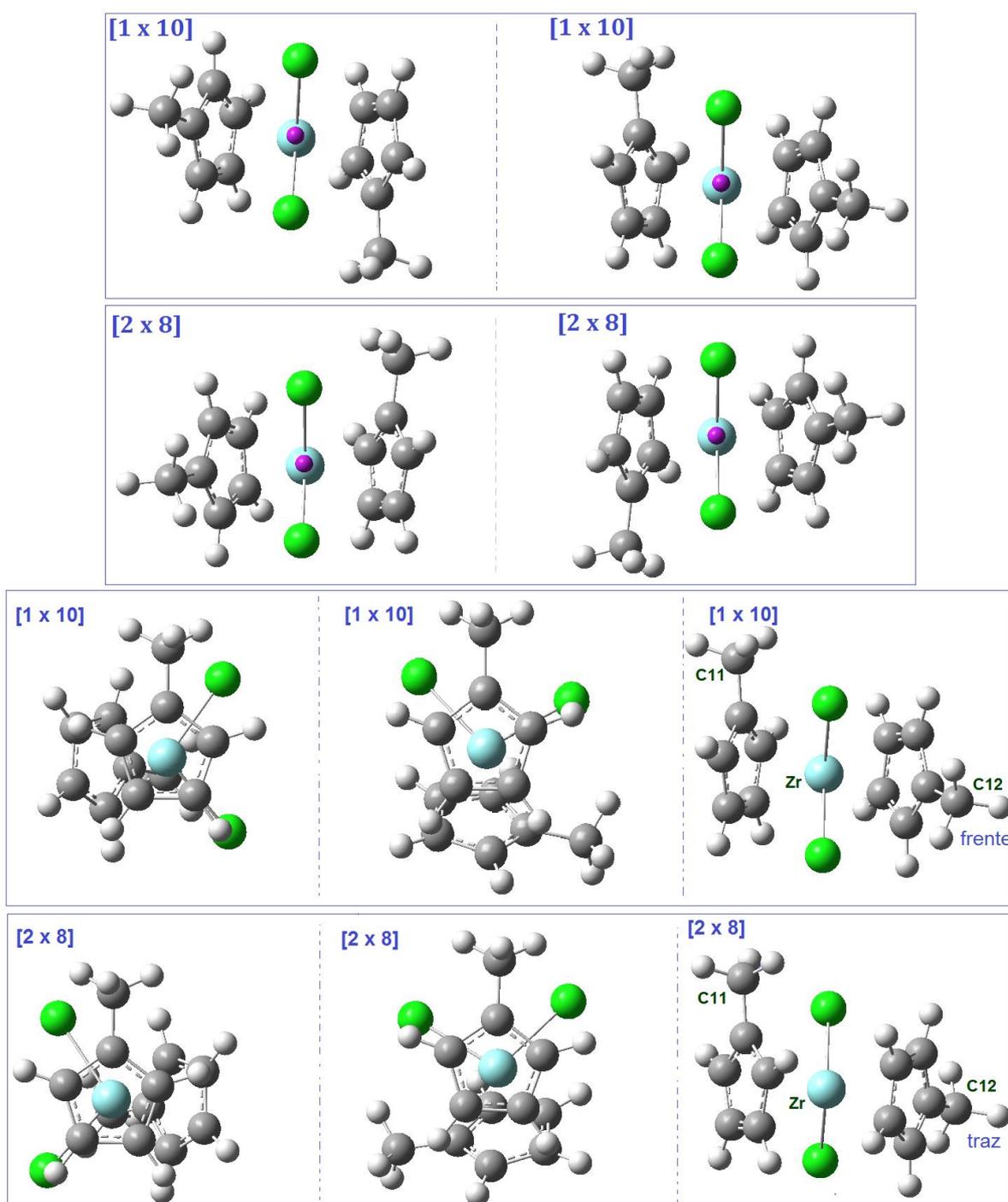


Figura 4.3: Confômeros [1x10] e [2x8] $(\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2$: não equivalentes nem em termos de rotação molecular nem sob a perspectiva de um ligante.

Na **Figura 4.4** está a barreira energética (ΔE) em kcal/mol de rotação e translação dos anéis Cp (e do $ZrCl_2$) em relação ao conformero mais estável.

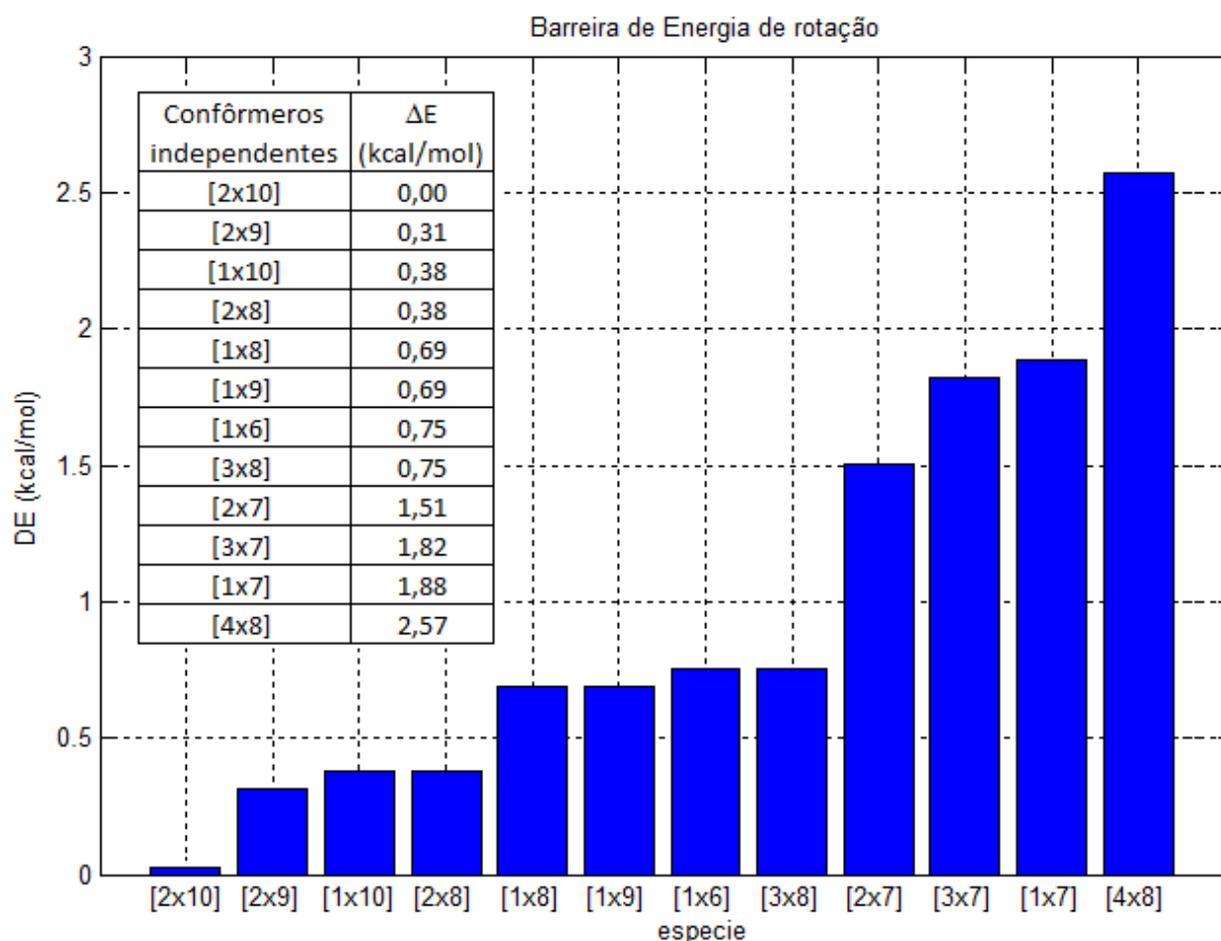


Figura 4.4: Barreira energética em relação à espécie $(MeCp)_2ZrCl_2$ [2x10].

Através da distribuição de Maxwell-Boltzmann é possível estabelecer a probabilidade de ocorrência de determinada espécie em função de sua energia interna, que é dada por:

$$P_i(T) = \frac{\exp\left(-\frac{E_i}{k.T}\right)}{\sum_{j=1}^n \exp\left(-\frac{E_j}{k.T}\right)} = \frac{1}{\sum_{j=1}^n \exp\left(-\frac{(E_j - E_i)}{k.T}\right)}$$

$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{J/K}$
 $1 \text{hartress} = 2625,5 \cdot 10^3 \text{J/mol}$
 $1 \text{mol} = 6,02 \cdot 10^{23}$

(4.1)

onde $P_i(T)$ é a probabilidade de ocorrência da espécie i , E_i é a energia interna da espécie i , E_j é a energia interna do confômero j , n é o número de confômeros, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura em Kelvin.

Na **Figura 4.5**, as probabilidades obtidas são representadas em um diagrama de barras.

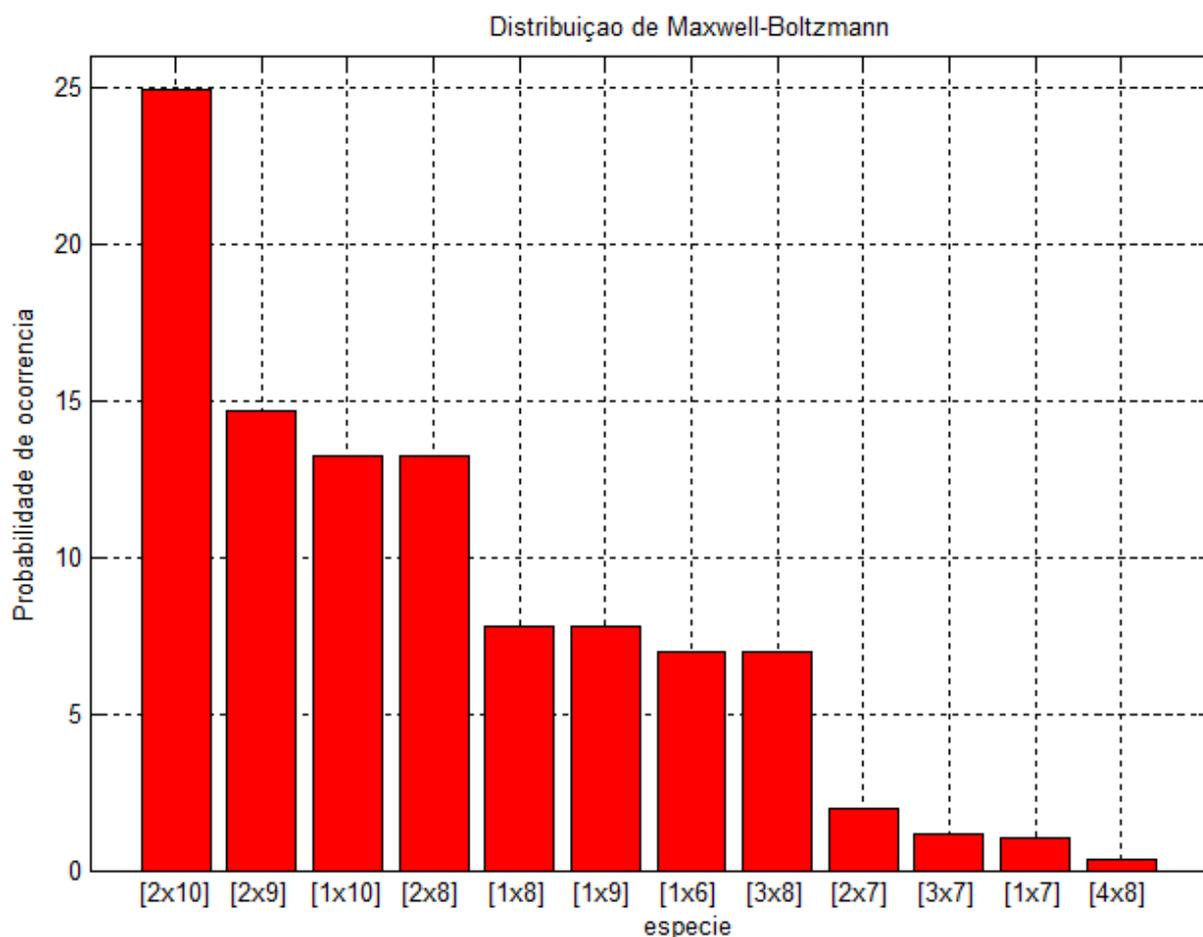


Figura 4.5: Distribuição de probabilidade de Maxwell-Boltzmann para 25 °C dos confômeros independentes de $(\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2$.

Deve-se considerar que as probabilidades encontradas neste estudo são apenas valores de referência, pois não existem garantias de que todos os mínimos locais foram encontrados.

Possivelmente, o número total de confômeros seja superior ao número encontrado. Sutis rotações entre os anéis Cp (ou no ZrCl_2 central) na estrutura da **Figura 4.1**, utilizada como aproximação inicial, poderia fazer com que o algoritmo convergisse para uma conformação distinta.

A maior estabilidade foi verificada para a espécie [2x10]. Buscando uma visualização clara, alguns detalhes estruturais são mostrados na **Figura 4.6**. Além das metilas na posição eclipsada ('cis'), observa-se que todos os carbonos do anel coordenam com o metal de transição, de modo que as distâncias de ligação entre o zircônio e os carbonos são idênticas. Alguns parâmetros geométricos relevantes são apresentados na **Tabela 4.3**.

Tabela 4.3: Valores médios do conformero mais estável de $(\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2$ [2x10], distâncias em unidades atômicas (raio de Bohr) e ângulos em graus.

Parâmetro	Descrição	Valores
$\text{CH}_3 - \text{Zr} - \text{CH}_3$	ângulo entre o Zr e os substituintes do anéis (metilas)	132,2
$(\text{C} - \text{C})_{\text{Cp}-\text{CH}_3}$	distância entre Carbono do anel Cp - Carbono da metila	1,50
$(\text{C} - \text{C})_{\text{Cp}}$	distância entre Carbono - Carbono nos anéis Cp	1,43
$(\text{C} - \text{H})_{\text{Cp}}$	distância entre Carbono - Hidrogênio na metila	1,08
$(\text{C} - \text{H})_{\text{CH}_3}$	distância entre Carbono - Hidrogênio nos anéis Cp	1,10
$(\text{Zr} - \text{Cl})_{\text{ZrCl}_2}$	distância entre Zr - Cl	2,51
Cent - Zr	distância entre o centróide do anel Cp - Zr	2,25
Cent - Zr - Cent	ângulo entre os centróides dos anéis Cp e o Zr	130,7

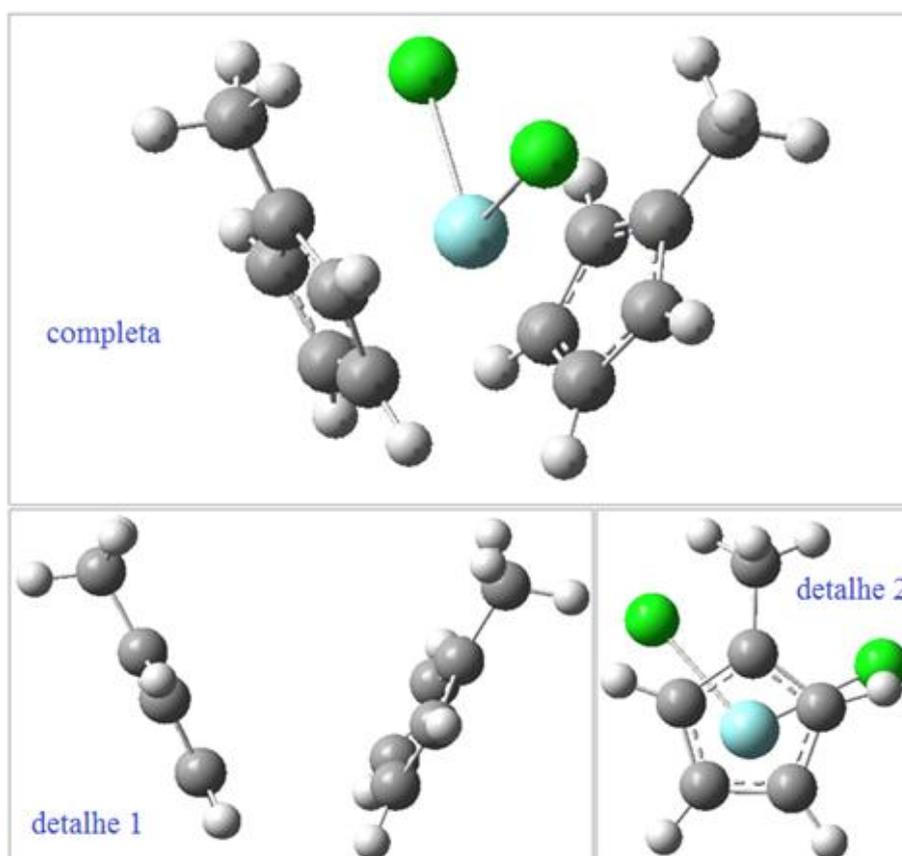


Figura 4.6: $(\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2$ [2x10], substituintes nas posições 2 e 10 na condição inicial.

A conformação mais provável do precursor catalítico $[(\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2]$ é bastante intuitiva. Apesar disso, o trabalho sistemático envolvendo distintos conformêmeros se estendeu à investigação de outras etapas da reação: composto catiônico, complexo com eteno, estado de transição e produto da primeira inserção de eteno. Serão apresentadas apenas as estruturas mais estáveis.

A alquilação do precursor catalítico gerada pelo MAO produz o composto catiônico $[(\text{MeCp})_2\text{Zr}^+\text{CH}_3]$, representado na **Figura 4.7**. Adicionando uma molécula de eteno ao sistema e minimizando a energia obtém-se o complexo com eteno, visualizado na **Figura 4.8**.

Nas **Figuras 4.7 e 4.8** são mostradas as distâncias médias entre os átomos em unidades atômicas (a_0 – raio de Bohr).

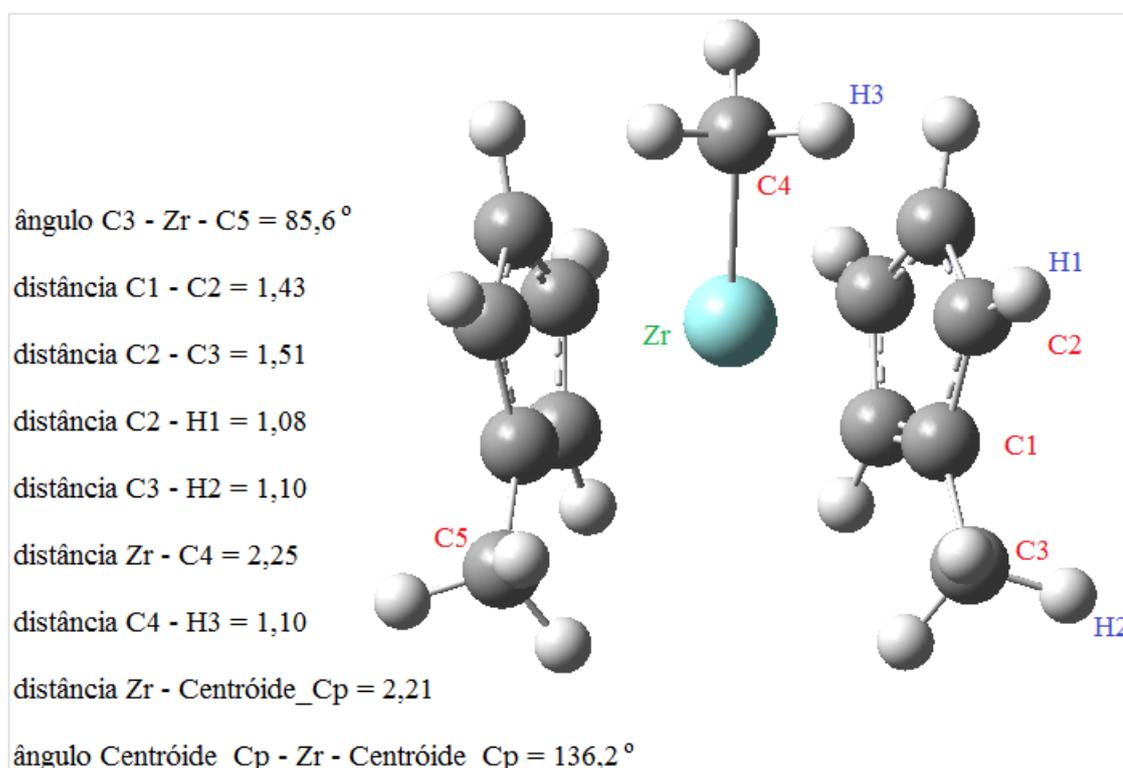


Figura 4.7: Composto catiônico $(\text{MeCp})_2\text{Zr}^+\text{CH}_3$ [1x9], representando 10% da população.

As conformações geométricas mais estáveis do precursor catalítico (**Figura 4.6**) e do composto catiônico (**Figura 4.7**) são similares entre si. No entanto, a coordenação do eteno (**Figura 4.8**) gera uma rotação relativa entre os anéis.

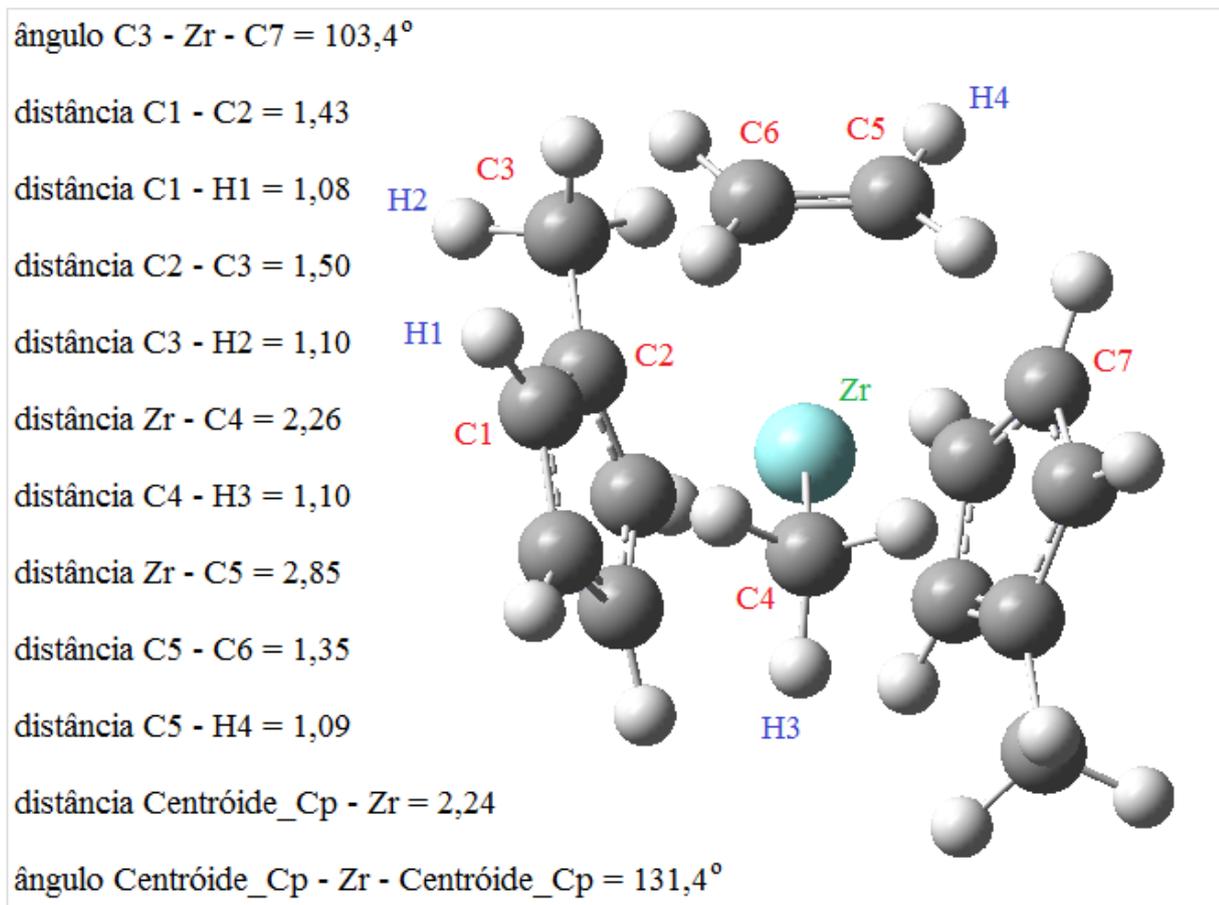
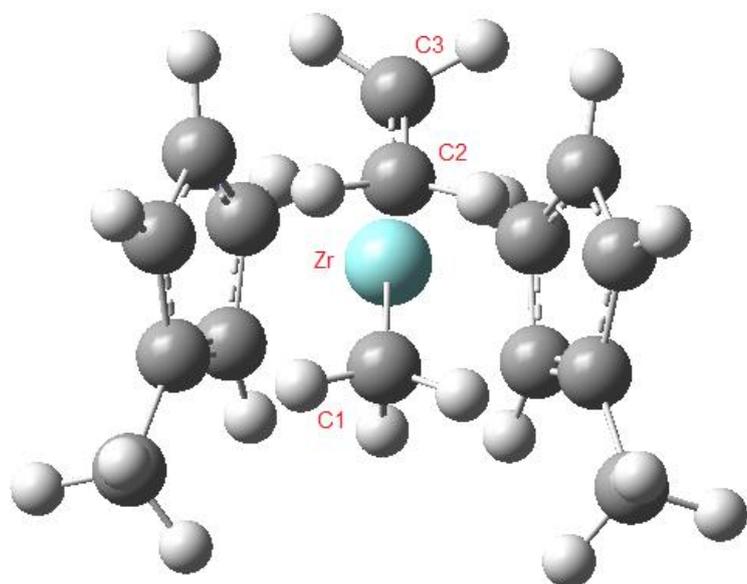


Figura 4.8: Complexo com eteno $\{C_2H_4 + (MeCp)_2Zr^+CH_3 [5x7]\}$.

A partir do complexo com eteno (**Figura 4.8**) não foi possível encontrar diretamente o estado de transição da reação do $(MeCp)_2Zr^+CH_3$ com eteno. Na **Seção 3.2** do **Capítulo 3** o procedimento para localizar o estado de transição através do *Gaussian98* é descrito detalhadamente.

Na **Figura 4.9** está o estado de transição obtido, verifica-se que a aproximação inicial para o estado de transição, visualizada na **Figura 3.2**, foi excelente.



ângulo diedro: C3-C2-C1-Zr = 2,5518

ângulo: C3-Zr-C1 = 82,6975

distância: C3-Zr = 2,3967

distância: C2-C1 = 2,1644

Figura 4.9: Estado de transição para $\{C_2H_4 + (MeCp)_2Zr^+CH_3 [2x10]\}^*$.

Na **Figura 4.10** representa-se o produto da primeira inserção do eteno. Pode-se observar a interação agóstica do hidrogênio (do carbono beta da cadeia em crescimento) com o metal de transição. A distância média entre o carbono e o hidrogênio é 1,09 (unidades de raio de Bohr), no entanto, devido à interação agóstica, a distância entre o carbono beta e o hidrogênio aumenta para 1,17.

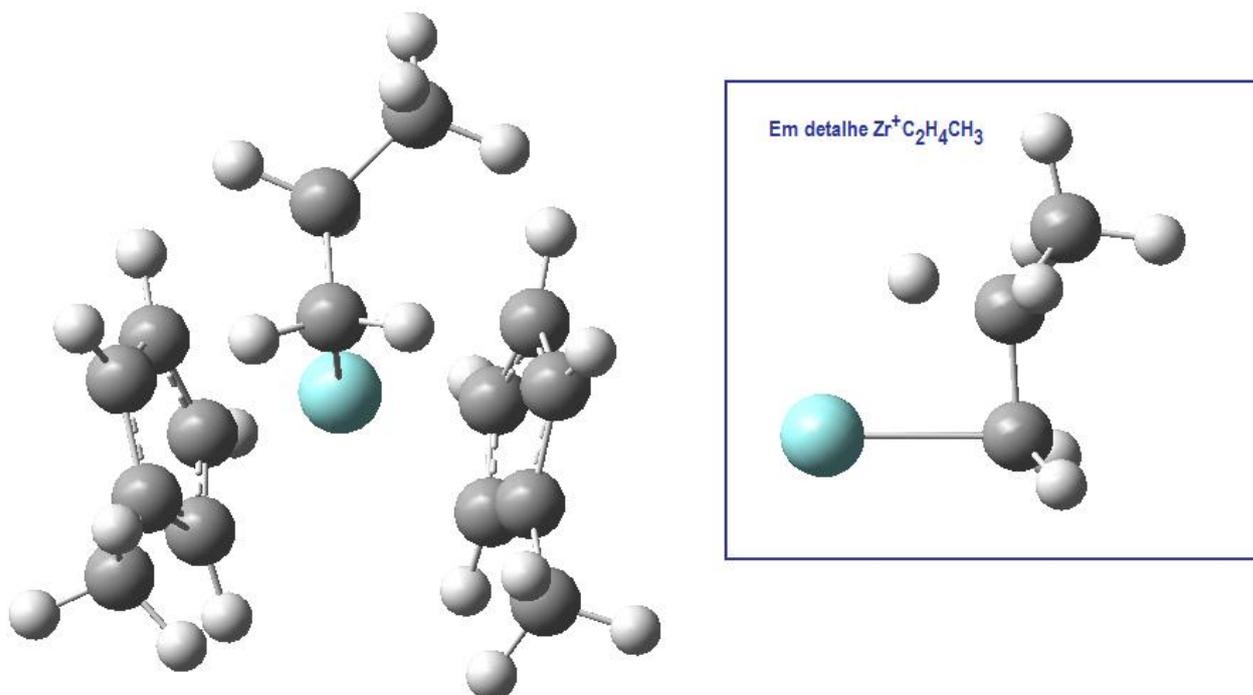


Figura 4.10: Produto da primeira inserção de eteno: $(MeCp)_2Zr^+(CH_2)_2CH_3 [2x10]$.

Na **Tabela 4.4** encontram-se estimativas para a carga do zircônio, e as energias das espécies mais prováveis em cada etapa da reação.

Tabela 4.4: Energias internas dos confôrmeros mais prováveis e carga estimada do Zr.

Composto	Confôrmero	Fórmula	Carga Zr	E (hartree)	ΔE (hartree / molécula)	ΔE (kcal/mol)
Eteno	-	C_2H_4	-	-78,6001	-	-
Precursor Catalítico	[2x10]	$Me_2Cp_2ZrCl_2$	0,378	-542,4559	-	-
Composto Catiônico	[1x9]	$Me_2Cp_2Zr^+CH_3$	0,817	-552,0867	-	-
Complexo com Eteno	[5x7]	$\{Me_2Cp_2Zr^+CH_3 + C_2H_4\}$	0,606	-630,7142	-0,0273	-17,2
Estado de Transição	[2x10]	$\{Me_2Cp_2Zr^+CH_3 + C_2H_4\}^*$	0,521	-630,7030	-0,0161	-10,1
Primeira Inserção de Eteno	[2x10]	$Me_2Cp_2Zr^+C_2H_4CH_3$	0,611	-630,7365	-0,0497	-31,2

Na **Figura 4.11** encontra-se uma representação da variação de energia envolvida entre as etapas da reação.

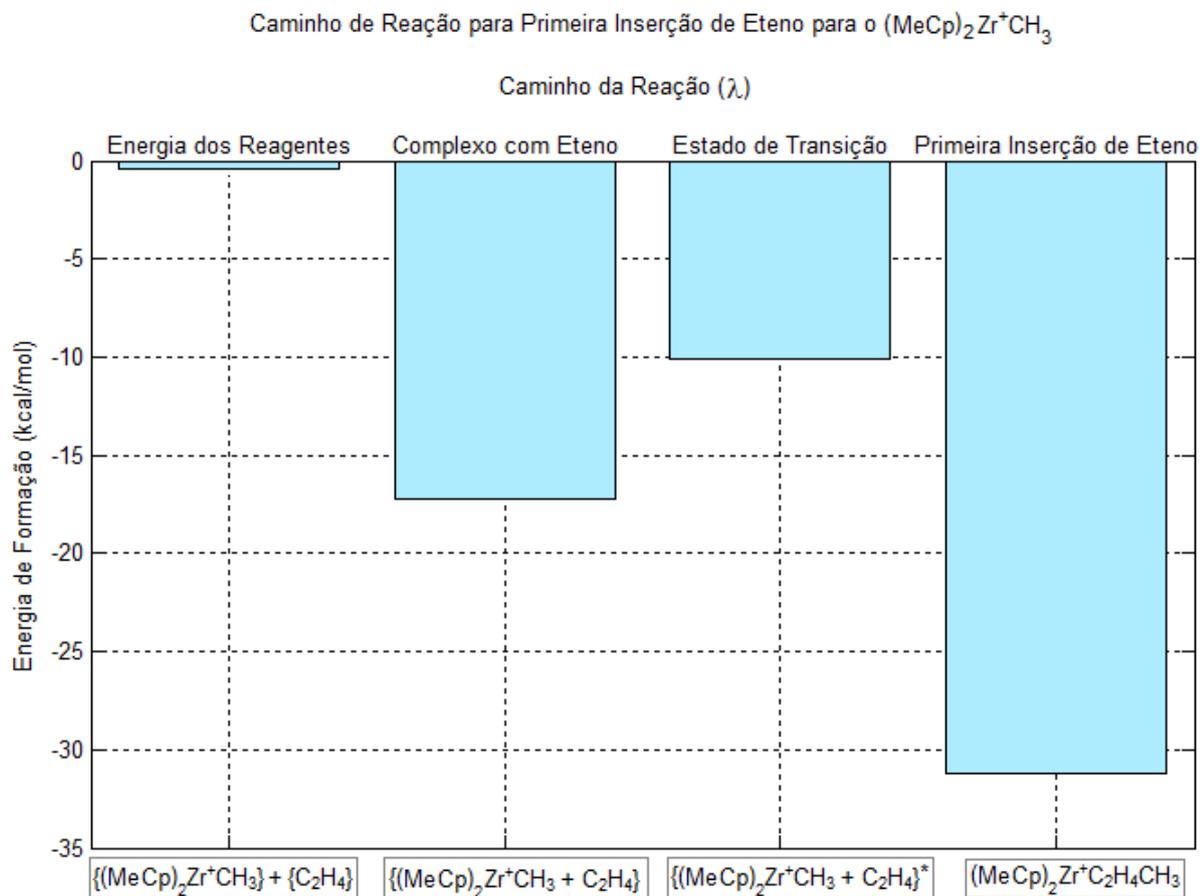


Figura 4.11: Caminho da reação de inserção do eteno para o $(MeCp)_2Zr^+(CH_2)_2CH_3$.

Em síntese, existe uma grande dificuldade no tratamento de sistemas complexos quando se procura reduzir a influência da intuição química nos cálculos computacionais. Isso ocorre porque não é possível avaliar a dinâmica molecular completa com algumas moléculas de: catalisador, co-catalisador, monômeros e solvente. São isoladas as etapas fundamentais para se buscar inferências sobre o comportamento geral, por isso, é necessário realizar diversas considerações na definição de geometria da aproximação inicial, no que se refere à posição e ângulos de ataque.

Por exemplo, foram gerados 12 confôrmeros estáveis do precursor catalítico $[(\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2]$, cada um com sua respectiva probabilidade de ocorrência, segundo a distribuição de Maxwell-Boltzmann. Para geração do composto catiônico haveria duas possibilidades de reação por confôrmero: um dos cloros (**Figura 4.6**) se tornaria o sítio vago, enquanto que o outro seria substituído pelo grupo metila (e vice-versa).

A probabilidade de ocorrência de cada espécie não se mantém constante entre as etapas da reação, ou seja, a espécie mais provável de composto catiônico pode não produzir o isômero mais estável do complexo com eteno, e isso pode levar a uma interferência relevante no valor do ΔE estimado.

Caso sejam avaliadas diversas possibilidades de reações (com distintas aproximações iniciais prováveis), os isômeros entre as etapas de reação poderiam estar relacionados entre si conforme representado no diagrama abaixo:

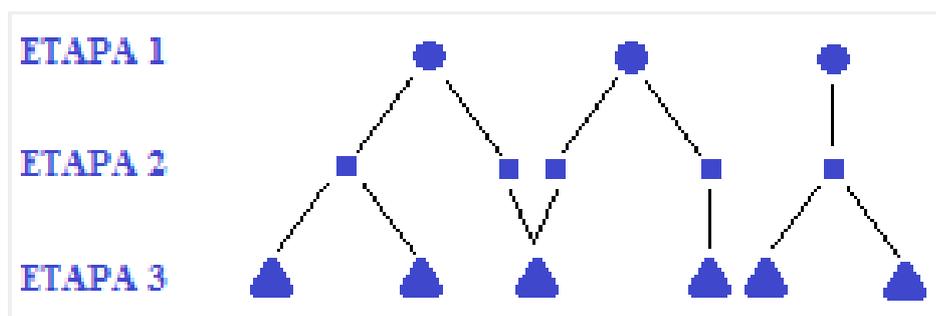


Figura 4.12: Representação genérica da relação entre os isômeros e o caminho da reação.

De acordo com a **Figura 4.12**, a probabilidade de cada trajetória é produto das probabilidades das etapas. A energia média de cada etapa deveria ser ponderada pela probabilidade das trajetórias, para então, a partir deste valor estimar-se o ΔE médio entre as etapas. Este procedimento somente seria confiável se, para cada etapa de reação, todos os confôrmeros menos energéticos fossem mapeados, de forma a se obter probabilidades confiáveis (Equação (4.1)).

Devido ao grande número de catalisadores e espécies intermediárias envolvidas neste trabalho, esta forma mais rigorosa de estimar os ΔE entre as etapas de reações não será aplicada. Portanto, os valores encontrados neste trabalho serão aproximações com limitado grau de exatidão. O fato de desprezar a influência do MAO também limita a exatidão dos resultados.

4.1.2 *DEMAIS PRECURSORES CATALÍTICOS*

Na **Figura 4.13** estão representadas as conformações espaciais mais prováveis dos seguintes precursores catalíticos: $[(\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2]$, $[(\text{nBuCp})_2\text{ZrCl}_2]$, $[(\text{tBuCp})_2\text{ZrCl}_2]$ e $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2]$. As espécies catalíticas mais prováveis foram obtidas após permutações na posição do substituinte, conforme procedimento descrito anteriormente. Para os demais precursores catalíticos, a disposição do substituinte foi baseada em critério qualitativo.

Para entender de que forma foi definido o critério qualitativo utilizado para gerar a aproximação inicial das espécies catalíticas: $[(\text{iBuCp})_2\text{ZrCl}_2]$, $[\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2]$ e $[\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2]$ é necessário considerar os resultados do $(\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2$. De acordo com a **Tabela 4.2** os quatro confômeros mais prováveis ($[2 \times 10]$, $[2 \times 9]$, $[1 \times 10]$ e $[2 \times 8]$) respondem juntos por 66% da população total de confômeros, verifica-se na **Figura 4.4** que a diferença de energia entre estes isômeros é inferior a 0,4 kcal/mol, todos eles apresentam estruturas similares, visualizadas na **Figura 4.3**, as metilas encontram-se em uma posição próxima à eclipsada. Os substituintes nos catalisadores citados foram dispostos de modo similar as metilas do $(\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2$ na posição $[2 \times 10]$. Partindo-se do pressuposto de que mínimos locais próximos a esta conformação apresentem pouca variação em termos energéticos, como ocorreu com o $(\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2$, os resultados obtidos para os demais precursores catalíticos devem ser representativos.

Alt e Köppl [28] propuseram que os ligantes alquil estabilizam o caráter catiônico do metal favorecendo a doação de elétrons dos anéis Cp, de forma que a atividade catalítica seria aumentada. O acréscimo de atividade catalítica seria limitado por efeitos estéricos, devido à presença dos ligantes que atrapalhariam a coordenação do monômero.

De acordo com a configuração tridimensional das espécies catalíticas na **Figura 4.13**, o impedimento espacial de $[(\text{tBuCp})_2\text{ZrCl}_2]$ deveria ser maior do que o gerado por $[(\text{nBuCp})_2\text{ZrCl}_2]$. No entanto, conforme a **Tabela 3.1**, a atividade do $[(\text{tBuCp})_2\text{ZrCl}_2]$ é mais elevada.

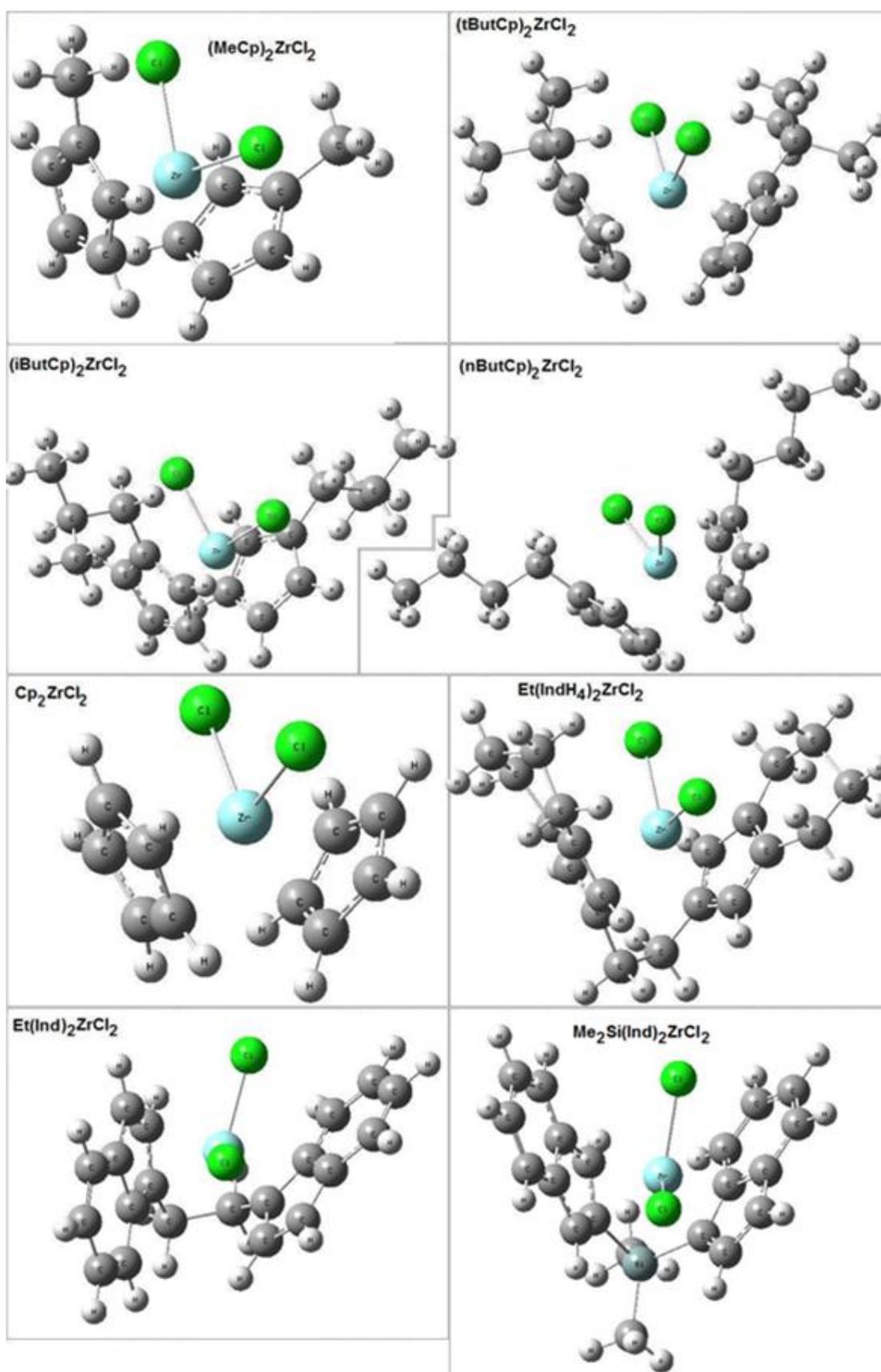


Figura 4.13: Estrutura dos precursores catalíticos, obtidas no *Gaussian98* (DFT/B3LYP).

Considerando-se as estruturas apresentadas na **Figura 4.13**, percebe-se que o impedimento estérico pode ser o responsável pela menor atividade nas espécies com ponte: $[\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2]$, $[\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2]$ e $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2]$. A diminuição dos graus de liberdade, devido à ponte, poderia dificultar os passos intermediários da reação, ou seja, a rigidez molecular devido à ponte impediria a livre rotação dos anéis, o que dificultaria a acomodação do ligante reduzindo a atividade catalítica. Tem-se a expectativa de que o impedimento estérico desempenhe um papel menos relevante na alteração da atividade para precursores catalíticos sem ponte entre os anéis Cp.

Na **Tabela 4.5** pode-se verificar que a carga do zircônio no $[(\text{tBuCp})_2\text{ZrCl}_2]$ é ligeiramente superior àquela encontrada para o $[(\text{nBuCp})_2\text{ZrCl}_2]$, indicando que sutis efeitos eletrônicos podem não justificar a diferença de atividade. Portanto, a proposta de Alt e Köppl não é adequada para explicar os resultados obtidos.

Tabela 4.5: Distâncias médias (unidades de raio de Bohr) para os catalisadores, obtidas no *Gaussian98*.

Metaloceno	Zr-Cl	Zr-C	C-C (anel)	C-C (subs)	C-C (pontes)	Si-C	Carga Zr ⁺
$[(\text{MeCp})_2\text{ZrCl}_2]$	2,51	2,55	1,43	1,50	-	-	0,39
$[(\text{tBuCp})_2\text{ZrCl}_2]$	2,39	2,51	1,44	1,57	-	-	0,38
$[(\text{iBuCp})_2\text{ZrCl}_2]$	2,39	2,50	1,44	1,56	-	-	0,34
$[(\text{nBuCp})_2\text{ZrCl}_2]$	2,39	2,50	1,44	1,55	-	-	0,34
$[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$	2,38	2,50	1,44	-	-	-	0,40
$[\text{Et}(\text{IndH}_4)_2\text{ZrCl}_2]$	2,51	2,57	1,43	1,53	1,52	-	0,37
$[\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2]$	2,48	2,59	1,43	1,42	1,52	-	0,45
$[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2]$	2,48	2,60	1,44	1,41	-	1,87	0,47

Os intermediários e os produtos (primeira inserção do monômero) das reações foram obtidos a partir das estruturas representadas na **Figura 4.13**, não considerando outras variações conformacionais.

As estruturas tridimensionais obtidas indicam que ocorre rotação relativa entre os anéis a cada etapa de reação. Na **Figura 4.14** tem-se como exemplo a sequência de reações para o Cp_2ZrCl_2 .

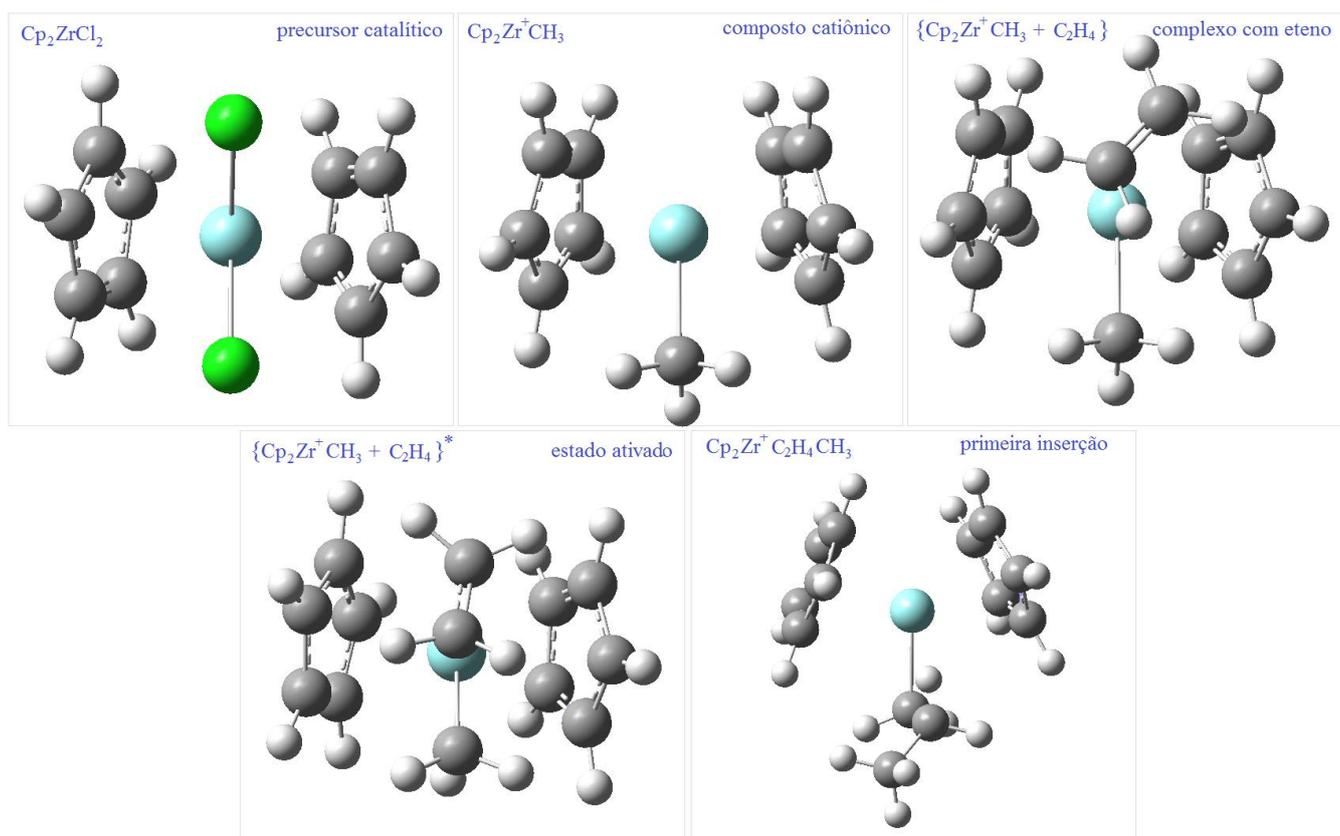


Figura 4.14: Reações em sequência para Cp_2ZrCl_2 .

4.2 TRANSFORMAÇÃO DE BÄCKLUND – *Qui01*

Devido ao elevado tempo de processamento envolvido na minimização de energia interna nas simulações realizadas no *Gaussian98*, não pôde ser investigada a influência de distintas conformações estruturais, em termos de parâmetros geométricos e de variação de energia entre as etapas de reação para os sistemas catalíticos estudados.

Na busca de alternativas que possam incorporar a complexidade real do sistema, em particular, a existência de distintos confôrmeros e a modelagem do MAO, foi explorada uma proposta de simplificação do sistema quântico, de forma a se obter uma resolução algébrica da equação de Schrödinger através da transformação de Bäcklund.

A expressão obtida para densidade eletrônica [38] foi:

$$\ln(g(r_j)) = - \frac{0,10 \cdot \text{Pion} \cdot (ra^2)^{\left(\frac{3}{2}\right)} \cdot \exp\left(\lambda \cdot t - \frac{\sum_{j=1}^3 (r_j - rc_j)^2}{0,22 \cdot ra^2 + 4 \cdot \alpha \cdot t}\right)}{(0,22 \cdot ra^2 + 4 \cdot \alpha \cdot t)^{\left(\frac{3}{2}\right)}}$$

$$\rho(r_j) = g(r_j)^2 \quad (2.12)$$

A Equação (2.12) foi implementada em Matlab2010a, gerando o aplicativo *Qui01*. Além das simplificações no sistema quântico envolvidas na geração da expressão (Equação (2.12)), entre elas desconsiderar os efeitos de troca e correlação e a existência de spins, a implementação do *Qui01* apresenta algumas limitações:

- Não há cálculo de energia, apenas de densidade eletrônica.
- A correção da posição dos núcleos através da mecânica clássica, no processo iterativo de Born-Oppenheimer, não foi implementada.
- Não existe interface gráfica; o sistema é representado por isolinhas de densidade eletrônica.

Na versão implementada do *Qui01*, os núcleos permanecem fixos, o que poderia levar a sérios erros de avaliação. As interações entre os ligantes no anel Cp e o eteno (ou tolueno) podem levar à rotação entre os anéis, permitindo uma melhor acomodação dos ligantes. Para contornar este problema, as soluções otimizadas no *Gaussian98* (com núcleos em posições finais) foram dispostas como aproximação inicial do *Qui01*. Nesta abordagem, a função do *Qui01* será a avaliação do aumento de densidade local entre o sítio ativo e a molécula ligante (eteno ou tolueno).

Espera-se que o aumento local de densidade próximo ao sítio do catalisador seja um indicativo mais preciso do que a redução de energia. Em termos energéticos, o aumento local da densidade em orbital ligante pode ser compensado de modo intenso ao longo da nuvem eletrônica, mascarando o efeito da interação. O aumento relativo na densidade local na presença de um ligante será avaliado na posição intermediária entre o metal e o ligante.

Foram simulados o comportamento da nuvem eletrônica entre a condição inicial e para 100 unidades de tempo de Planck. Na **Figura 4.15** encontram-se as isolinhas de densidade obtidas para o $\{\text{Cp}_2\text{Zr}^+\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4\}$. As isolinhas foram representadas em um plano perpendicular à direção da interação entre o zircônio e o centroide do eteno,

representado em azul na **Figura 4.15**. O plano foi definido de tal modo que ele é equidistante do metal e do centroide do C_2H_4 .

Ligações químicas e interações entre espécies são verificadas a partir de aumento de densidade local. Por exemplo, na posição central verifica-se aumento de densidade, indicando uma interação entre o zircônio e o eteno.

Na **Figura 4.15** está representada a alteração na densidade eletrônica local em um ponto intermediário entre o Zr^+ e o eteno. Esta posição está representada na **Figura 4.15** como o ponto vermelho no plano.

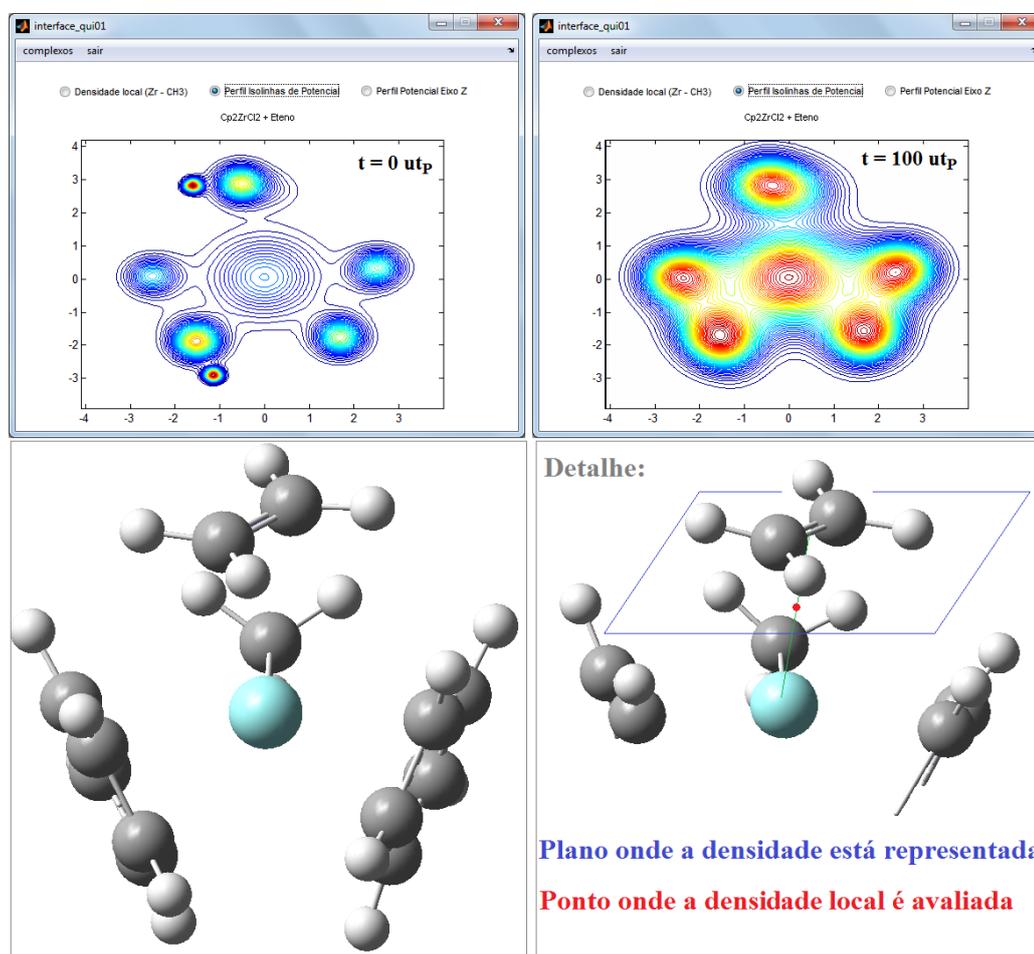


Figura 4.15: Plano perpendicular à direção da interação entre $Cp_2Zr^+CH_3 + C_2H_4$.

A principal dificuldade na interpretação dos resultados é que a densidade eletrônica local varia com o tempo e, para uma comparação direta entre distintas situações, o aumento relativo de densidade deve ser avaliado em função de um único parâmetro, optou-se por considerar a densidade a 50 unidades de tempo de Planck (utP), pois não foi possível ajustar a curva em função de um único parâmetro.

Na **Figura 4.16**, a alteração de densidade eletrônica local (entre o eteno e o zircônio) pode ser acompanhada durante dois intervalos distintos. Na janela gráfica à esquerda, a simulação foi restrita a 100 utP e, na outra janela gráfica, a simulação estendeu-se a 350 utP.

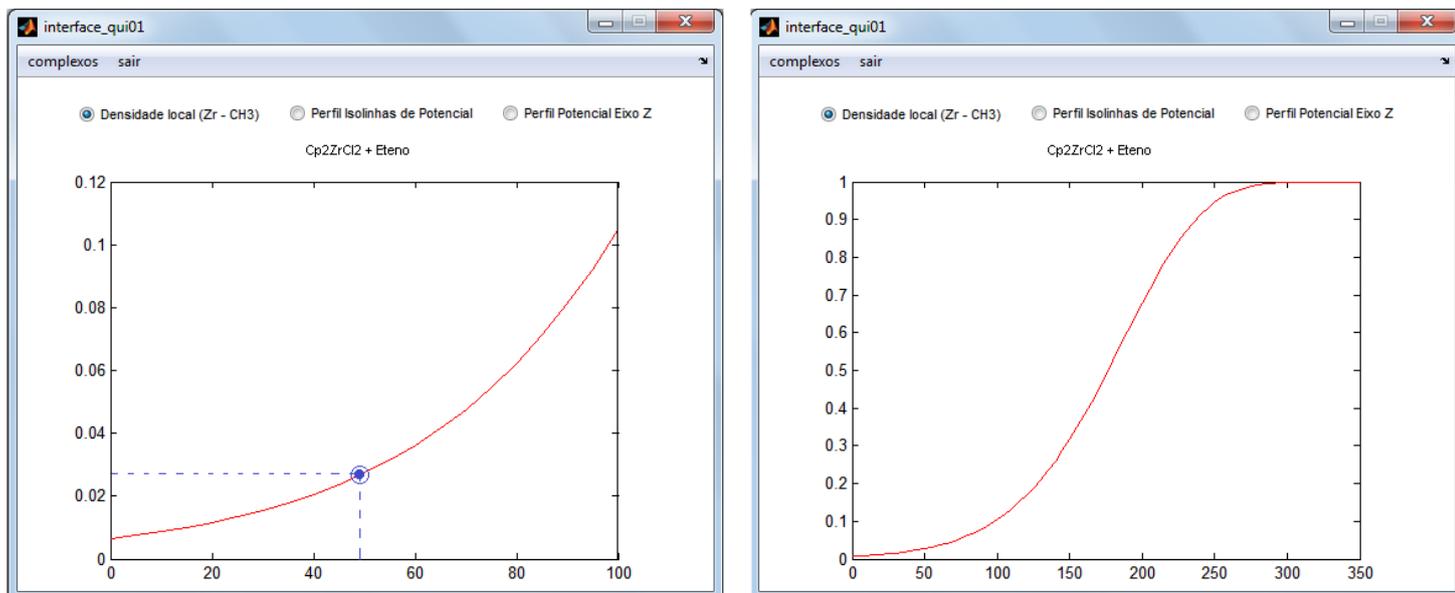


Figura 4.16: Variação na densidade eletrônica local com o tempo entre $\text{Cp}_2\text{Zr}^+\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$.

Para todos os sistemas estudados, a densidade eletrônica convergiu para unidade em utP superiores a 300, o que é inesperado, indicando a possibilidade de inconsistência na solução.

Com o objetivo de verificar se o modelo é adequado em instantes iniciais, foi avaliada a correlação entre a atividade catalítica e a densidade eletrônica absoluta no ponto intermediário entre o centroide do eteno e o zircônio, entre 0 e 100 utP. Também foi verificada a existência de correlação entre a atividade catalítica e o aumento de densidade eletrônica (descontando o valor na condição inicial, 0 utP). Foram avaliadas correlações em três distintas situações: com todos os catalisadores; considerando somente os catalisadores sem ponte entre os anéis, e, por último, apenas os catalisadores com ponte entre os anéis. Nos resultados apresentados na **Tabela 4.6**, observa-se que em nenhuma situação houve correlação mensurável.

Tabela 4.6: Correlação entre atividade catalítica e densidade eletrônica, obtida no *Qui01*.

Complexo com Eteno	$corr = \text{sin}(\text{R}) \cdot \text{R}^2$; onde R = Correlação de Pearson					
	Densidade Absoluta			Densidade Relativa à: 0 ut_p		
tempo (ut_p)	Todos	Sem Pontes	Com Pontes	Todos	Sem Ponte	Com Pontes
0	0,00	0,31	-0,09	-	-	-
5	0,00	0,28	-0,09	0,00	0,18	-0,02
10	0,00	0,35	-0,10	0,01	0,43	-0,14
15	0,00	0,31	-0,07	-0,01	0,31	-0,04
20	0,00	0,36	-0,08	0,00	0,42	-0,07
25	0,00	0,34	-0,11	-0,01	0,35	-0,14
30	0,00	0,34	-0,07	-0,01	0,35	-0,06
35	-0,01	0,33	-0,08	-0,01	0,34	-0,07
40	0,00	0,38	-0,08	0,00	0,41	-0,08
45	0,00	0,35	-0,06	-0,01	0,36	-0,05
50	0,00	0,35	-0,06	-0,01	0,36	-0,04
55	-0,01	0,35	-0,06	-0,01	0,36	-0,06
60	0,00	0,37	-0,06	-0,01	0,38	-0,05
65	0,00	0,35	-0,06	-0,01	0,35	-0,06
70	-0,01	0,35	-0,07	-0,01	0,35	-0,07
75	-0,01	0,34	-0,06	-0,01	0,35	-0,05
80	-0,01	0,35	-0,06	-0,01	0,35	-0,06
85	-0,01	0,34	-0,06	-0,01	0,34	-0,06
90	-0,01	0,35	-0,06	-0,01	0,36	-0,05
95	-0,01	0,35	-0,06	-0,01	0,35	-0,06
100	-0,01	0,35	-0,06	-0,01	0,35	-0,06

Há duas possibilidades que poderiam justificar a falta de correlação entre a atividade catalítica e a densidade eletrônica estimada no *Qui01*:

- Ou o sistema quântico simplificado não apresenta precisão suficiente para descrever a interação entre o eteno e o composto catiônico.
- Ou o aumento de atividade não pode ser relacionado à interação do eteno com o sítio ativo, devido a influência de um agente externo.

Mais adiante será avaliada qual das hipóteses é a mais provável.

4.3 CORRELAÇÃO ENTRE ESTRUTURA E ATIVIDADE CATALÍTICA

Nesta Seção se buscará uma correlação direta da atividade catalítica com o modelo molecular obtido no *Gaussian98*. Os parâmetros considerados foram:

- Energia interna de formação
- Diferença de energia entre espécies
- Carga do zircônio
- Distâncias de ligação entre átomos internos
- Ângulos internos moleculares

As etapas de reação avaliadas foram formação do:

- Precursor catalítico
- Composto catiônico
- Complexo com eteno
- Produto da primeira inserção do eteno

Devido ao grande número de variáveis envolvidas, a análise foi realizada através do parâmetro *corr*, definido como: $corr = sinal(R) \cdot R^2$, onde R é a correlação de Pearson, e a função sinal fornece o valor de -1 para valores negativos de R, e 1 para valores positivos.

Os dados dos catalisadores foram processados considerando três situações distintas:

- Todos os oito zirconocenos
- Apenas os cinco catalisadores sem ponte entre os anéis
- Apenas os três catalisadores com ponte entre os anéis

Esta forma simplificada de tratamento de dados somente produzirá resultados úteis se houver algum efeito predominante, pois não são consideradas interação entre os parâmetros avaliados. Esta abordagem apenas identifica os termos mais significativos na atividade sem, no entanto, explicar as causas que justificam a dependência.

A partir das estruturas obtidas no *Gaussian98* foram determinados diversos parâmetros geométricos, definidos na **Tabela 4.7**. Os valores obtidos em unidades atômicas encontram-se na **Tabela 4.8**.

Tabela 4.7 Definição dos parâmetros geométricos, as distâncias estão em unidades de raio de Bohr.

Símbolo	Definição
Carga Zr	carga do zircônio em unidade de carga elementar (e)
E (Hartree)	energia interna
(C-C) _{Cp}	distância média entre os carbonos nos anéis Cp
(C-H) _{Cp}	distância média entre o carbono e o hidrogênio no anel Cp
(Zr-Cl) _{ZrCl2}	distância média entre o zircônio e cloro
(Zr ⁺ -C) _{ZrCH3}	distância entre o zircônio e o carbono, em Zr ⁺ CH ₃
(C-H) _{ZrCH3}	distância entre o carbono e o hidrogênio, em Zr ⁺ CH ₃
Cent-Zr	distância média entre os centróide do anel Cp e o Zr
Cent-Zr-Cent	ângulo entre os centróides dos anéis Cp e o Zr
C-Zr-C	ângulo de coordenação
CH ₂ -Zr ⁺ -CH ₃	ângulo entre o carbono do eteno e o Zr, em (LCp) ₂ Zr ⁺ CH ₃ + C ₂ H ₄
Zr ⁺ -C ₂ H ₄	distância média entre o Zr e os C do eteno
CH ₂ -Zr ⁺ -CH ₂	ângulo entre os carbonos do eteno e o Zr.
(C=C) _{C2H4}	distância entre os carbonos do eteno
(C-H) _{C2H4}	distância médio entre o hidrogênio e o carbono no eteno
(C-H) _{ZrC3H6}	distância entre o Zr e o carbono α, no produto da primeira inserção de eteno
(C-H) _{agóstico}	distância entre o hidrogênio ligado ao carbono β (interação agóstica)
* (C-C) _{Cp-subst}	distância média entre o carbono do substituinte e o carbono do anel Cp
* (C-C) _{subst}	distância média entre os carbonos do substituinte nos anéis Cp
* (C-H) _{subst}	distância média entre o carbono e o hidrogênio no substituinte nos anéis Cp
* (C-C) _{ponte}	distância média entre os carbonos na ponte entre os anéis
* (C-H) _{ponte}	distância média entre o carbono e o hidrogênio na ponte entre os anéis
* (Si-C) _{ponte}	distância média entre o silício e o carbono na ponte entre os anéis
* (Si-CH ₃) _{ponte}	distância média entre o silício e a metila ligada a ele

Os parâmetros marcados com asterisco na **Tabela 4.7** não foram utilizados em correlações envolvendo todas as espécies, porque nem todos os catalisadores apresentam substituintes ou ponte entre os anéis.

Embora sejam exibidos na **Tabela 4.8** alguns parâmetros para o estado de transição, esses valores não foram empregados em correlações porque o estado de transição não foi obtido para todos os catalisadores.

O centroide do anel Cp é definido colocando o *Gauss ghost atom*, de forma coplanar ao anel, apresentando um ângulo de 72° com dois átomos consecutivos do anel Cp.

O ângulo de coordenação (C-Zr-C) é difícil de ser determinado, e refere-se ao menor ângulo entre os carbonos e o zircônio na posição mais provável de inserção de um ligante ao zircônio. Em alguns casos, a definição intuitiva da posição mais provável de inserção é ambígua.

A limitação quanto à precisão do ângulo de coordenação se torna clara no exemplo apresentado na **Figura 4.17**. No complexo com eteno, os dois átomos de carbono do eteno coordenam com o zircônio. De acordo com a **Figura 4.17**, se for considerado o ângulo mais restritivo da estrutura para um dos carbonos do eteno (por exemplo, o átomo '50'), o valor encontrado se diferencia do obtido para o outro (átomo '53').

Além disso, considerando as espécies para as quais os substituintes nos anéis Cp definem o ângulo de coordenação, o valor obtido para o ângulo poderia ser impreciso, pois sutis rotações dos substituintes poderiam produzir alteração no ângulo de coordenação sem, no entanto, modificar de modo sensível a energia do mínimo local. Desta maneira, o ângulo de coordenação poderia ser muito sensível aos critérios de convergência do *Gaussian98*. Este efeito seria mais importante para os precursores catalíticos e para os complexos catiônicos, pois a repulsão do ligante presente nos complexos com eteno ou da cadeia em crescimento (considerada na primeira inserção de eteno) não está incluída.

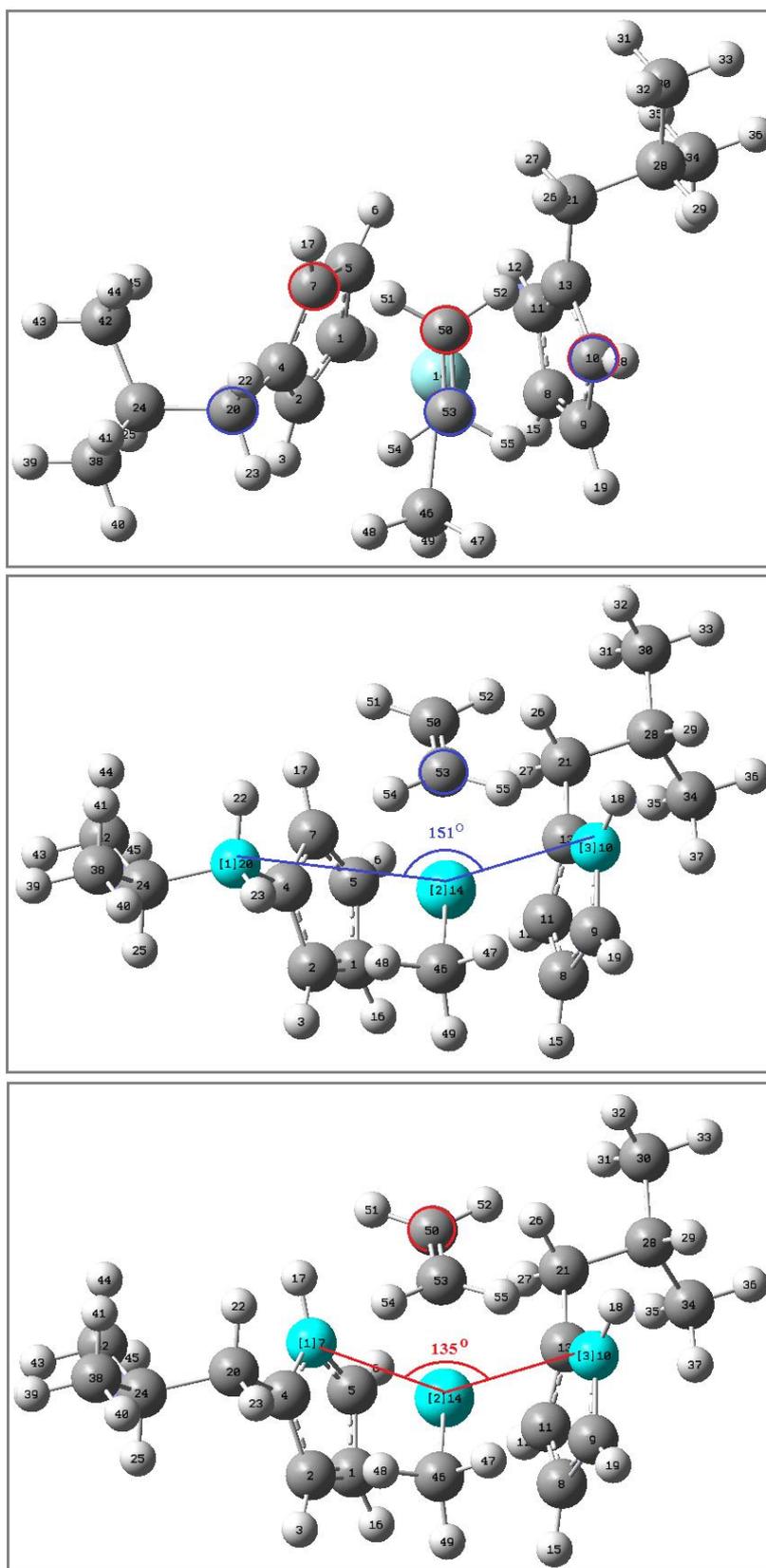


Figura 4.17: Ângulo de coordenação (C-Zr-C) para o $\{(iBuCp)_2Zr+CH_3 + C_2H_4\}$.

Tabela 4.8: Parâmetros geométricos obtidos no *Gaussian98*, para distintas espécies.

	Fórmula	E (Hartree)
Eteno	C ₂ H ₄	-78,6001
Tolueno	C ₇ H ₈	-271,5970

Confôrmero	Fórmula	Carga Zr	E (Hartree)	(C-C) _{Cp}	(C-H) _{Cp}	(Zr-Cl) _{ZrO2}	(Zr ⁺ -C) _{ZrCH3}	(C-H) _{ZrCH3}	Cent-Zr	Cent-Zr-Cent	C-Zr-C	CH ₂ -Zr ⁺ -CH ₃	Zr ⁺ -C ₂ H ₄	CH ₂ -Zr ⁺ -CH ₂	(C=C) _{C2H4}	(C-H) _{C2H4}	(C-H) _{ZrC3H6}	(C-H) _{agóstico}	(C-C) _{Cp-subst}
[2x10]	(MeCp) ₂ ZrCl ₂	0,378	-542,4559	1,43	1,08	2,51	-	-	2,25	130,7	132,26	-	-	-	-	-	-	-	1,50
[1x9]	(MeCp) ₂ Zr ⁺ CH ₃	0,817	-552,0867	1,43	1,08	-	2,25	1,10	2,21	136,2	85,98	-	-	-	-	-	-	-	1,51
[5x7]	{(MeCp) ₂ Zr ⁺ CH ₃ + C ₂ H ₄ }	0,606	-630,7142	1,43	1,08	-	2,26	1,10	2,24	131,4	119,31	89,94	2,85	-	1,35	1,09	-	-	1,50
[2x10]	{(MeCp) ₂ Zr ⁺ CH ₃ + C ₂ H ₄ } [*]	0,521	-630,7030	1,43	1,08	-	2,32	1,10	2,25	134,6	114,51	82,70	2,53	31,94	1,42	1,09	-	-	1,50
[2x10]	(MeCp) ₂ Zr ⁺ C ₂ H ₄ CH ₃	0,611	-630,7365	1,43	1,08	-	2,26	1,10	2,21	137,1	166,22	-	-	-	-	-	1,09	1,17	1,51

Confôrmero	Fórmula	Carga Zr	E (Hartree)	(C-C) _{Cp}	(C-H) _{Cp}	(Zr-Cl) _{ZrO2}	(Zr ⁺ -C) _{ZrCH3}	(C-H) _{ZrCH3}	Cent-Zr	Cent-Zr-Cent	C-Zr-C	CH ₂ -Zr ⁺ -CH ₃	Zr ⁺ -C ₂ H ₄	CH ₂ -Zr ⁺ -CH ₂	(C=C) _{C2H4}	(C-H) _{C2H4}	(C-H) _{ZrC3H6}	(C-H) _{agóstico}	(C-C) _{Cp-subst}
[3x10]	(tBuCp) ₂ ZrCl ₂	0,352	-778,3617	1,43	1,08	2,51	-	-	2,26	130,5	100,62	-	-	-	-	-	-	-	1,53
[2x6]	(tBuCp) ₂ Zr ⁺ CH ₃	0,592	-788,0071	1,42	1,08	-	2,26	1,10	2,21	135,8	106,65	-	-	-	-	-	-	-	1,53
[1x6]	{(tBuCp) ₂ Zr ⁺ CH ₃ + C ₂ H ₄ }	0,626	-866,6229	1,42	1,08	-	2,27	1,10	2,26	131,2	121,32	87,43	2,87	-	1,35	1,09	-	-	1,53
[2x6]	(tBuCp) ₂ Zr ⁺ C ₂ H ₄ CH ₃	0,538	-866,6505	1,43	1,08	-	2,26	1,09	2,21	137,1	143,89	-	-	-	-	-	1,09	1,16	1,53

Confôrmero	Fórmula	Carga Zr	E (Hartree)	(C-C) _{Cp}	(C-H) _{Cp}	(Zr-Cl) _{ZrO2}	(Zr ⁺ -C) _{ZrCH3}	(C-H) _{ZrCH3}	Cent-Zr	Cent-Zr-Cent	C-Zr-C	CH ₂ -Zr ⁺ -CH ₃	Zr ⁺ -C ₂ H ₄	CH ₂ -Zr ⁺ -CH ₂	(C=C) _{C2H4}	(C-H) _{C2H4}	(C-H) _{ZrC3H6}	(C-H) _{agóstico}	(C-C) _{Cp-subst}
[2x10]	(iBuCp) ₂ ZrCl ₂	0,328	-778,3717	1,42	1,08	2,51	-	-	2,24	131,9	131,41	-	-	-	-	-	-	-	1,51
[2x9]	(iBuCp) ₂ Zr ⁺ CH ₃	0,832	-788,0074	1,43	1,08	-	2,25	1,10	2,20	136,9	108,63	-	-	-	-	-	-	-	1,51
[2x9]	{(iBuCp) ₂ Zr ⁺ CH ₃ + C ₂ H ₄ }	0,611	-866,6314	1,43	1,08	-	2,26	1,10	2,23	132,7	150,63	103,42	2,90	-	1,35	1,09	-	-	1,51
[1x6]	(iBuCp) ₂ Zr ⁺ C ₂ H ₄ CH ₃	0,617	-866,6526	1,42	1,09	-	2,26	1,09	2,21	137,5	150,74	-	-	-	-	-	1,10	1,16	1,51

Confôrmero	Fórmula	Carga Zr	E (Hartree)	(C-C) _{Cp}	(C-H) _{Cp}	(Zr-Cl) _{ZrO2}	(Zr ⁺ -C) _{ZrCH3}	(C-H) _{ZrCH3}	Cent-Zr	Cent-Zr-Cent	C-Zr-C	CH ₂ -Zr ⁺ -CH ₃	Zr ⁺ -C ₂ H ₄	CH ₂ -Zr ⁺ -CH ₂	(C=C) _{C2H4}	(C-H) _{C2H4}	(C-H) _{ZrC3H6}	(C-H) _{agóstico}	(C-C) _{Cp-subst}
[2x10]	(nBuCp) ₂ ZrCl ₂	0,333	-778,3712	1,42	1,08	2,51	-	-	2,24	132,2	130,86	-	-	-	-	-	-	-	1,51
[2x9]	(nBuCp) ₂ Zr ⁺ CH ₃	0,859	-788,0062	1,42	1,09	-	2,24	1,10	2,21	137,9	118,85	-	-	-	-	-	-	-	1,51
[2x9]	{(nBuCp) ₂ Zr ⁺ CH ₃ + C ₂ H ₄ }	0,609	-866,6322	1,42	1,08	-	2,26	1,10	2,23	133,7	154,68	79,44	2,90	-	1,35	1,09	-	-	1,51
[2x9]	(nBuCp) ₂ Zr ⁺ C ₂ H ₄ CH ₃	0,610	-866,6547	1,43	1,08	-	2,26	1,09	2,21	137,0	150,03	-	-	-	-	-	1,09	1,16	1,51

Fórmula	Carga Zr	E (Hartree)	(C-C) _{Cp}	(C-H) _{Cp}	(Zr-Cl) _{ZrO2}	(Zr ⁺ -C) _{ZrCH3}	(C-H) _{ZrCH3}	Cent-Zr	Cent-Zr-Cent	C-Zr-C	CH ₂ -Zr ⁺ -CH ₃	Zr ⁺ -C ₂ H ₄	CH ₂ -Zr ⁺ -CH ₂	(C=C) _{C2H4}	(C-H) _{C2H4}	(C-H) _{ZrC3H6}	(C-H) _{agóstico}	(C-C) _{Cp-subst}
Cp ₂ ZrCl ₂	0,399	-463,8045	1,42	1,08	2,50	-	-	2,25	130,14	174,83	-	-	-	-	-	-	-	-
Cp ₂ Zr ⁺ CH ₃	0,833	-473,4322	1,43	1,08	-	2,24	1,10	2,21	136,26	164,53	-	-	-	-	-	-	-	-
{Cp ₂ Zr ⁺ CH ₃ + C ₂ H ₄ }	0,608	-552,0615	1,43	1,08	-	2,25	1,10	2,23	132,59	171,51	17,59	2,89	27,05	1,35	1,09	-	-	-
{Cp ₂ Zr ⁺ CH ₃ + C ₂ H ₄ } [*]	0,522	-552,0509	1,43	1,08	-	2,32	1,10	2,24	133,75	163,90	4,97	2,53	31,97	1,42	1,09	-	-	-
Cp ₂ Zr ⁺ (CH ₂) ₂ CH ₃	0,631	-552,0822	1,43	1,08	-	2,25	-	2,22	137,50	165,71	-	-	-	-	-	1,09	1,16	-

Tabela 4.8: Parâmetros geométricos obtidos no *Gaussian98*, para distintas espécies (continuação).

Confômero	Fórmula	Carga Zr	E (Hartree)	(C-C) _{CP}	(C-H) _{CP}	(Zr-Cl) _{ZrCl2}	(Zr ⁺ -C) _{ZrCH3}	(C-H) _{ZrCH3}	Cent-Zr	Cent-Zr-Cent	C-Zr-C	CH ₂ -Zr ⁺ -CH ₃	Zr ⁺ -C ₂ H ₄
[23 x 78]	Et(IndH ₄) ₂ ZrCl ₂	0,365	-853,4016	1,43	1,08	2,51	-	-	2,25	125,3	126,75	-	-
[23 x 78]	Et(IndH ₄) ₂ Zr ⁺ CH ₃	0,782	-863,0403	1,43	1,09	-	2,25	1,10	2,21	128,2	106,94	-	-
[23 x 78]	{Et(IndH ₄) ₂ Zr ⁺ CH ₃ + C ₂ H ₄ }	0,597	-941,6612	1,43	1,08	-	2,25	1,10	2,24	126,0	123,05	109,34	2,92
[23 x 78]	Et(IndH ₄) ₂ Zr ⁺ (CH ₂) ₂ CH ₃	0,591	-941,6848	1,43	1,08	-	2,25	1,09	2,20	128,1	148,33	-	-
	Fórmula	(C=C) _{C2H4}	(C-H) _{C2H4}	(C-H) _{ZrC3H6}	(C-H) _{agóstico}	(C-C) _{subst}	(C-H) _{subst}	(C-C) _{ponte}	(C-H) _{ponte}				
	Et(IndH ₄) ₂ ZrCl ₂	-	-	-	-	1,55	1,10	1,51	1,10				
	Et(IndH ₄) ₂ Zr ⁺ CH ₃	-	-	-	-	1,54	1,10	1,55	1,10				
	{Et(IndH ₄) ₂ Zr ⁺ CH ₃ + C ₂ H ₄ }	1,35	1,09	-	-	1,54	1,10	1,55	1,10				
	Et(IndH ₄) ₂ Zr ⁺ (CH ₂) ₂ CH ₃	-	-	1,09	1,15	1,54	1,10	1,55	1,10				
Confômero	Fórmula	Carga Zr	E (Hartree)	(C-C) _{CP}	(C-H) _{CP}	(Zr-Cl) _{ZrCl2}	(Zr ⁺ -C) _{ZrCH3}	(C-H) _{ZrCH3}	Cent-Zr	Cent-Zr-Cent	C-Zr-C	CH ₂ -Zr ⁺ -CH ₃	Zr ⁺ -C ₂ H ₄
[23 x 78]	Et(Ind) ₂ ZrCl ₂	0,450	-848,5362	1,42	1,08	2,48	-	-	2,28	125,0	124,26	-	-
[23 x 78]	Et(Ind) ₂ Zr ⁺ CH ₃	0,851	-858,1830	1,42	1,09	-	2,23	1,09	2,22	129,2	142,07	-	-
[23 x 78]	{Et(Ind) ₂ Zr ⁺ CH ₃ + C ₂ H ₄ }	0,618	-936,8079	1,42	1,08	-	2,24	1,10	2,26	126,9	148,58	109,88	2,85
[23 x 78]	Et(Ind) ₂ Zr ⁺ (CH ₂) ₂ CH ₃	0,636	-936,8290	1,42	1,08	-	2,24	1,10	2,19	129,5	146,47	-	-
	Fórmula	(C=C) _{C2H4}	(C-H) _{C2H4}	(C-H) _{ZrC3H6}	(C-H) _{agóstico}	(C-C) _{subst}	(C-H) _{subst}	(C-C) _{ponte}	(C-H) _{ponte}				
	Et(Ind) ₂ ZrCl ₂	-	-	-	-	1,43	1,09	1,55	1,10				
	Et(Ind) ₂ Zr ⁺ CH ₃	-	-	-	-	1,38	1,09	1,55	1,10				
	{Et(Ind) ₂ Zr ⁺ CH ₃ + C ₂ H ₄ }	1,35	1,09	-	-	1,43	1,09	1,55	1,10				
	Et(Ind) ₂ Zr ⁺ (CH ₂) ₂ CH ₃	-	-	1,10	1,16	1,43	1,09	1,55	1,10				
Confômero	Fórmula	Carga Zr	E (Hartree)	(C-C) _{CP}	(C-H) _{CP}	(Zr-Cl) _{ZrCl2}	(Zr ⁺ -C) _{ZrCH3}	(C-H) _{ZrCH3}	Cent-Zr	Cent-Zr-Cent	C-Zr-C	CH ₂ -Zr ⁺ -CH ₃	Zr ⁺ -C ₂ H ₄
[23x89]	Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂	0,435	-853,6882	1,42	1,08	2,48	-	-	2,31	125,4	117,77	-	-
[34x89]	Me ₂ Si(Ind) ₂ Zr ⁺ CH ₃	0,842	-863,3360	1,43	1,09	-	2,23	1,10	2,20	127,7	122,82	-	-
[34x89]	{Me ₂ Si(Ind) ₂ Zr ⁺ CH ₃ + C ₂ H ₄ }	0,605	-941,9585	1,43	1,08	-	2,23	1,10	2,26	126,3	98,41	104,01	2,88
[34x89]	{Me ₂ Si(Ind) ₂ Zr ⁺ CH ₃ + C ₂ H ₄ }*	0,544	-941,9501	1,43	1,08	-	2,31	1,09	2,23	127,0	132,47	82,77	2,51
[34x89]	Me ₂ Si(Ind) ₂ Zr ⁺ (CH ₂) ₂ CH ₃	0,601	-941,9826	1,45	1,09	-	2,24	1,09	2,21	127,5	135,15	-	-
	Fórmula	(C=C) _{C2H4}	(C-H) _{C2H4}	(C-H) _{ZrC3H6}	(C-H) _{agóstico}	(C-C) _{subst}	(C-H) _{subst}	(C-C) _{ponte}	(C-H) _{ponte}	(Si-C) _{ponte}	(Si-CH ₃) _{ponte}		
	Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂	-	-	-	-	1,43	1,09	-	1,10	1,87	1,87		
	Me ₂ Si(Ind) ₂ Zr ⁺ CH ₃	-	-	-	-	1,39	1,09	-	1,10	1,90	1,86		
	{Me ₂ Si(Ind) ₂ Zr ⁺ CH ₃ + C ₂ H ₄ }	1,35	1,09	-	-	1,43	1,09	-	1,10	1,89	1,86		
	{Me ₂ Si(Ind) ₂ Zr ⁺ CH ₃ + C ₂ H ₄ }*	1,43	1,09	-	-	1,43	1,09	-	1,10	1,89	1,86		
	Me ₂ Si(Ind) ₂ Zr ⁺ (CH ₂) ₂ CH ₃	-	-	1,09	1,17	1,43	1,09	-	1,10	1,89	1,86		

As correlações também incluíram variações de carga e energia envolvidas na formação do composto catiônico, complexo com eteno e produto da primeira inserção de eteno.

As correlações abrangendo somente os catalisadores com ponte entre os anéis Cp são pouco significativas por envolverem apenas três valores. Na **Figura 4.18** apresenta-se uma análise numérica que indica a probabilidade de se obter correlação entre variáveis independentes entre si, considerando 500.000 eventos. Estima-se que, para um tamanho de amostra de três elementos, a chance de se encontrar uma correlação significativa ($R^2 > 0,80$) entre variáveis aleatórias está em torno 30%. Para um tamanho de amostra de cinco elementos, a probabilidade se reduz para menos de 5%. Por isso, correlações envolvendo apenas catalisadores sem ponte entre os anéis podem ser discutidas.

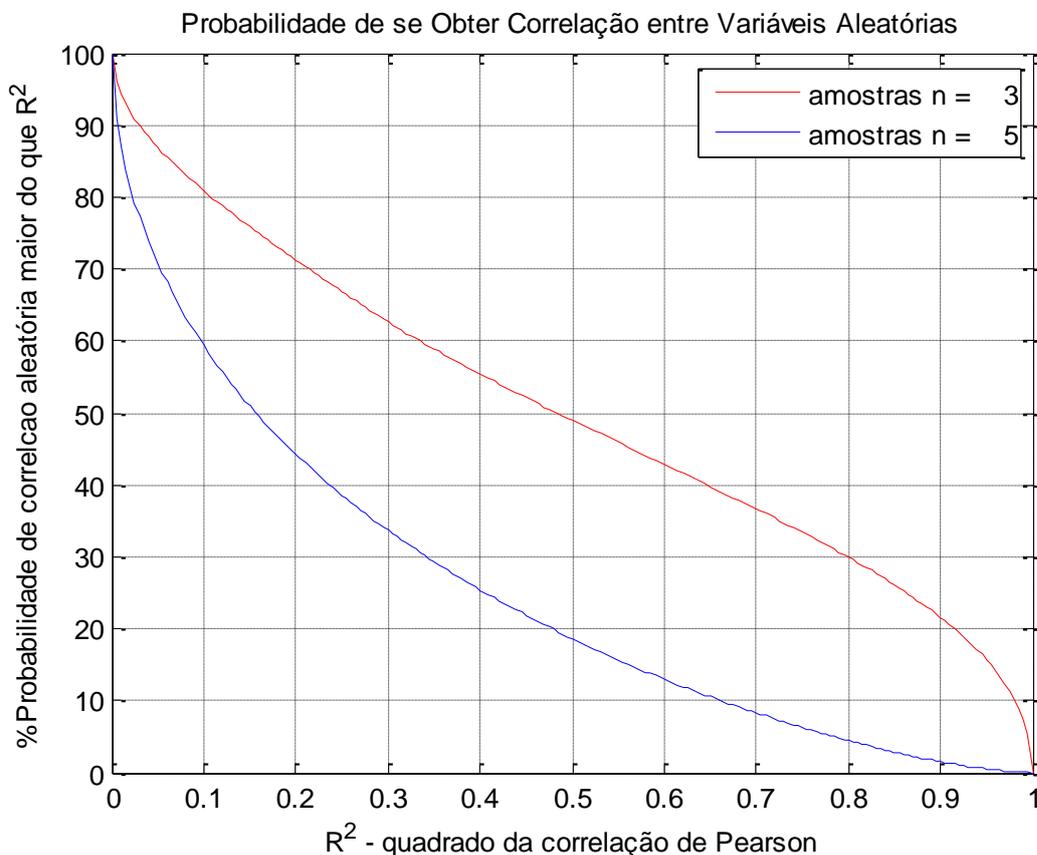


Figura 4.18: Chance de se obter correlação entre variáveis aleatórias, para amostras com 3 e 5 elementos.

Na **Tabela 4.9** encontram-se os valores obtidos das correlações. Valores acima de 0,50 estão marcados em negrito.

Tabela 4.9: Correlação: sinal(R).R², onde R é a correlação de Pearson.

Precursor Catalítico				Complexo com Eteno				Primeira Inserção de Eteno			
	todos os catalisadores	apenas os sem ponte	apenas os com ponte		todos os catalisadores	apenas os sem ponte	apenas os com ponte		todos os catalisadores	apenas os sem ponte	apenas os com ponte
Carga Zr	-0,48	-0,08	-0,45	Carga Zr	0,13	0,09	-0,06	Carga Zr	-0,11	-0,28	0,00
E (Hartree)	0,20	-0,11	0,04	E (Hartree)	0,20	-0,11	0,04	E (Hartree)	0,20	-0,11	0,04
(C-C) _{Cp}	0,11	0,15	0,99	(C-C) _{Cp}	0,00	0,02	-0,06	(C-C) _{Cp}	-0,19	0,00	-0,48
(C-H) _{Cp}	-0,04	0,00	0,00	(C-H) _{Cp}	-0,02	-0,11	-0,77	(C-H) _{Cp}	-0,06	-0,07	-0,93
(Zr-Cl) _{ZrCl₂}	0,58	0,63	0,68	(Zr ⁺ -C) _{ZrCH₃}	0,75	0,70	0,95	(Zr ⁺ -C) _{ZrCH₃}	0,80	0,97	0,71
Cent-Zr	-0,40	0,26	-0,96	(C-H) _{ZrCH₃}	-0,12	-0,27	0,35	(C-H) _{ZrCH₃}	0,01	0,24	0,71
Cent-Zr-Cent	0,75	0,00	-0,06	Cent-Zr	-0,16	0,44	-0,82	Cent-Zr	0,40	-0,15	-0,07
C-Zr-C	-0,01	-0,62	0,99	Cent-Zr-Cent	0,61	-0,40	-0,04	Cent-Zr-Cent	0,76	-0,33	0,21
(C-C) _{Cp-subst}	-	0,05	-	C-Zr-C	0,01	-0,92	0,37	C-Zr-C	0,23	-0,05	0,94
(C-C) _{subst}	-	-	0,65	CH ₂ -Zr ⁺ -CH ₃	-0,03	0,67	0,80	(C-H) _{ZrC₃H₆}	-0,20	-0,06	0,64
(C-H) _{subst}	-	-	0,62	Zr ⁺ -C ₂ H ₄	-0,03	-0,50	0,13	(C-H) _{agóstico}	0,06	0,03	-0,94
(C-C) _{ponte}	-	-	-1,00	(C=C) _{C₂H₄}	0,05	0,22	-0,67	(C-C) _{Cp-subst}	-	0,03	-
(C-H) _{ponte}	-	-	-0,87	(C-H) _{C₂H₄}	-0,02	-0,01	-0,20	(C-C) _{subst}	-	-	0,63
				(C-C) _{Cp-subst}	-	0,06	-	(C-H) _{subst}	-	-	0,61
				(C-C) _{subst}	-	-	0,65	(C-C) _{ponte}	-	-	1,00
				(C-H) _{subst}	-	-	0,59	(C-H) _{ponte}	-	-	0,99
				(C-C) _{ponte}	-	-	1,00				
				(C-H) _{ponte}	-	-	0,02				

Complexo Catiônico			
	todos os catalisadores	apenas os sem ponte	apenas os com ponte
Carga Zr	-0,16	-0,18	-0,50
E (Hartree)	0,20	-0,11	0,04
(C-C) _{Cp}	-0,05	0,00	0,00
(C-H) _{Cp}	-0,49	-0,20	0,00
(Zr ⁺ -C) _{ZrCH₃}	0,56	0,41	0,91
(C-H) _{ZrCH₃}	0,02	0,03	0,16
Cent-Zr	-0,04	0,00	0,07
Cent-Zr-Cent	0,74	-0,08	0,19
C-Zr-C	-0,30	-0,94	-0,10
(C-C) _{Cp-subst}	-	0,08	-
(C-C) _{subst}	-	-	0,61
(C-H) _{subst}	-	-	0,62
(C-C) _{ponte}	-	-	1,00
(C-H) _{ponte}	-	-	0,80

Variações entre Espécies			
	todos os catalisadores	apenas os sem ponte	apenas os com ponte
ΔCarga_Zr Complexo Catiônico	0,00	-0,11	0,25
ΔCarga_Zr Complexo com Eteno	0,17	0,17	0,68
ΔCarga_Zr Primeira Inserção de Eteno	-0,15	-0,24	0,00
ΔEnergia Complexo Catiônico	0,21	-0,23	0,71
ΔEnergia Complexo com Eteno	0,00	0,23	0,08
ΔEnergia Primeira Inserção de Eteno	-0,04	-0,27	0,07

Considerando as correlações que tratam todos os catalisadores conjuntamente, verifica-se a importância do ângulo Cent-Zr-Cent na atividade catalítica, apresentando correlação com todos os intermediários da reação. O fato de não se observar correlação com a distância Cent-Zr indica que os anéis Cp não são paralelos, mas sua projeção forma ângulo agudo, quanto mais aberto é o ângulo mais facilitada é a coordenação do ligante.

Na **Figura 4.19** está representada a relação entre a atividade catalítica e o ângulo Cent-Zr-Cent (dados normalizados). Identifica-se três famílias distintas, uma delas representando os catalisadores com ponte entre os anéis Cp, a outra é o Cp₂ZrCl₂, e o último grupo representa os catalisadores sem ponte entre os anéis e com substituintes. Para todos os intermediários de reação, as espécies com ponte apresentam menor ângulo Cent-Zr-Cent, o que é esperado devido a maior rigidez molecular. Também se observa que a presença de substituintes não acarreta alteração do ângulo frente ao Cp₂ZrCl₂, mas provoca aumento sensível da atividade catalítica.

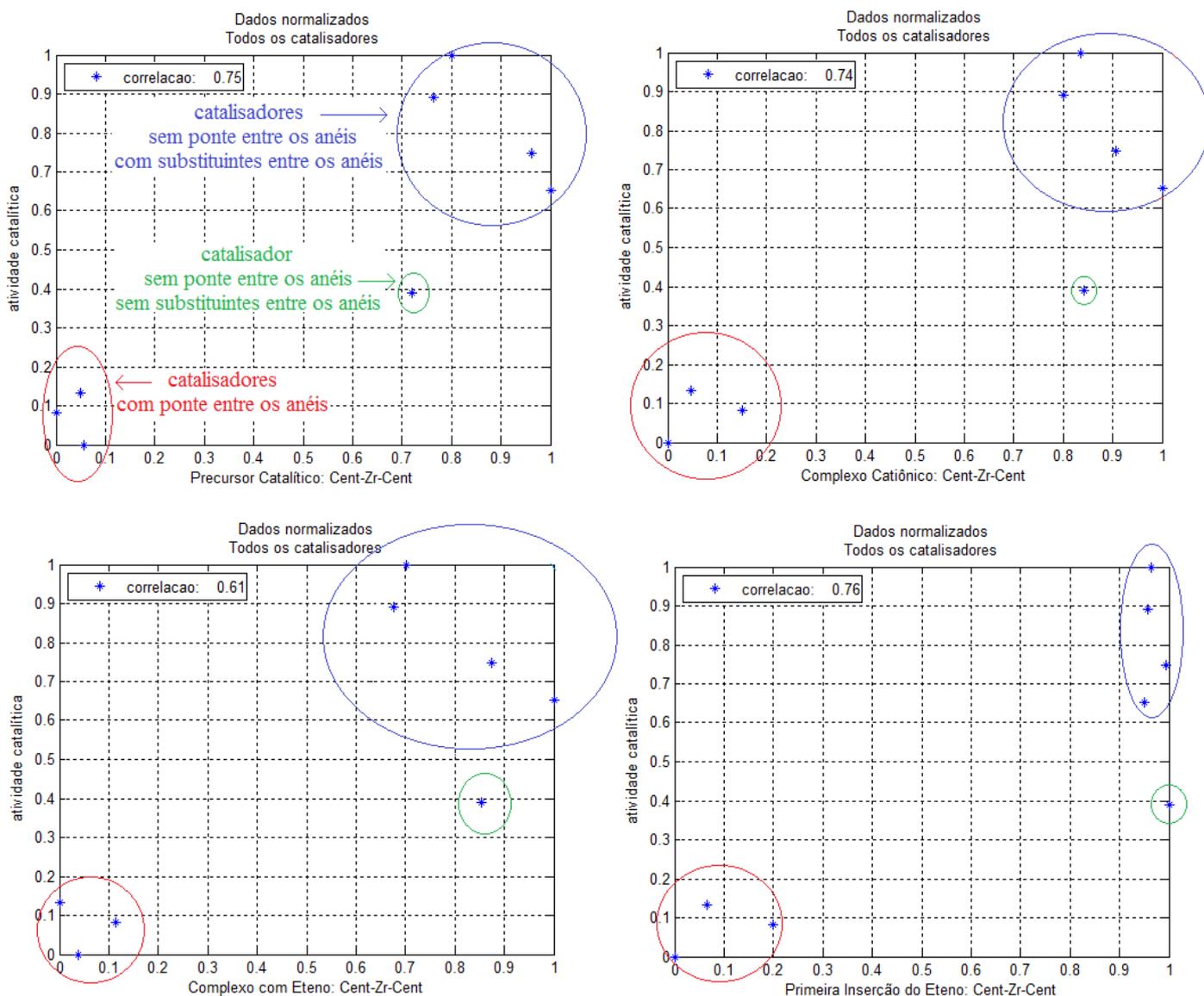


Figura 4.19: Correlação entre atividade e o ângulo Cent-Zr-Cent, considerando todos os catalisadores.

Para o composto catiônico e para o produto da primeira inserção, a atividade cresce com o aumento da distância entre o zircônio e o carbono alfa $[(Zr^+-C)_{ZrCH_3}]$, o que também pode ser interpretado como redução do efeito estérico na coordenação do monômero.

Analisando somente as estruturas sem ponte entre os anéis verificam-se fortes correlações da atividade com o ângulo de coordenação (C-Zr-C) e com a distância $(Zr-C)_{ZrCH_3}$. Quanto mais aberto é o ângulo C-Zr-C menor é a atividade, este é um resultado inesperado, pois um maior ângulo C-Zr-C deveria facilitar a coordenação do eteno, de forma similar ao que ocorre com o aumento da distância entre o zircônio e o carbono alfa em $(Zr-C)_{ZrCH_3}$. Na **Figura 4.20** pode-se observar as relações obtidas:

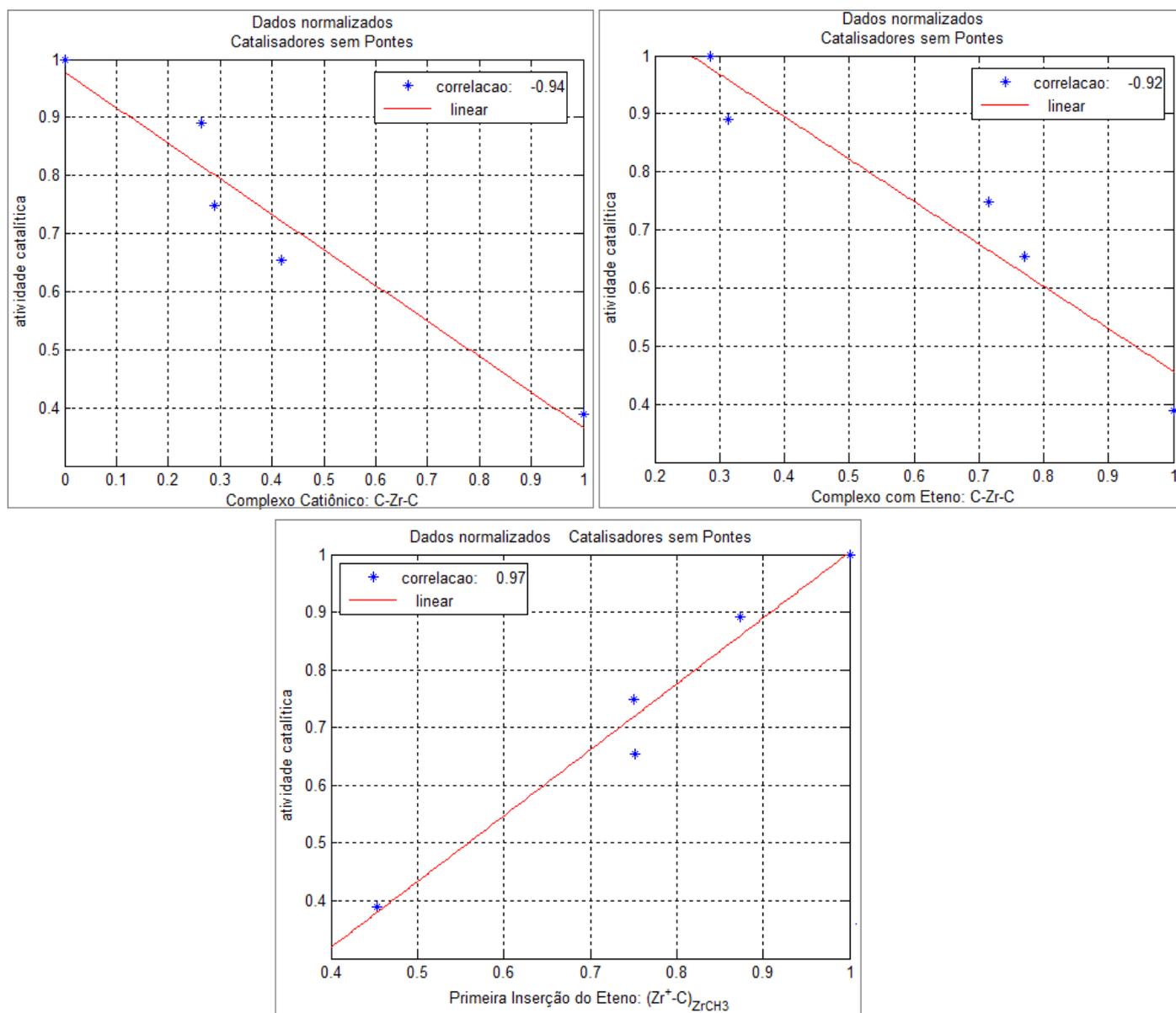


Figura 4.20: Relação entre a atividade e parâmetros geométricos para catalisadores sem ponte entre os anéis.

Apesar das imprecisões discutidas na determinação do ângulo de coordenação foi possível estabelecer correlação para o composto catiônico e para o complexo com eteno, indicando que o efeito deste parâmetro sobre a atividade é mais significativa do que o erro envolvido na avaliação do ângulo de coordenação (C-Zr-C).

Conforme discutido anteriormente, não serão abordadas as correlações envolvendo apenas as espécies ancoradas (com ponte entre os anéis) devido ao pequeno número de elementos envolvidos.

De um modo geral, não foram obtidas correlações diretas entre a atividade com a carga do zircônio ou com variações de energia na formação de espécies, em particular, para variação de energia envolvida na formação do produto da primeira inserção de eteno, definida conforme a Equação (4.2):

$$\Delta E_{Primeira_Inserção_Eteno} = E_{Primeira_Inserção_Eteno} - (E_{Complexo_Catiônico} + E_{Eteno}) \quad (4.2)$$

Como efeitos estéricos e eletrônicos deveriam ser mensurados adequadamente pela variação de energia, a falta de relação poderia indicar a influência de um agente externo ao sistema catalisador-mônômero.

4.4 COORDENAÇÃO DO SOLVENTE

O fato de não ser encontrada uma correlação entre a atividade catalítica e a estabilização promovida pela polimerização ($\Delta E_{Primeira_Inserção_Eteno}$) poderia ser explicado pela influência da coordenação do solvente ao sítio catalítico.

O tolueno, solvente da reação, poderia apresentar um comportamento de inibidor competitivo formando, de forma reversível, complexos com o catalisador tão estáveis quanto os complexos do catalisador com eteno. Este fenômeno é típico de reações enzimáticas [49].

A formação de complexos com tolueno e sua interferência na atividade catalítica foi avaliada no *Gaussian98* e no *Qui01*.

4.4.1 COMPLEXOS COM ETENO OBTIDOS NO *Gaussian98*

Na **Figura 4.21** encontram-se as estruturas do complexo com tolueno, obtidas no *Gaussian98*. Para uma maior clareza, os átomos de hidrogênio foram omitidos da representação; além disso, os carbonos do tolueno estão destacados em amarelo.

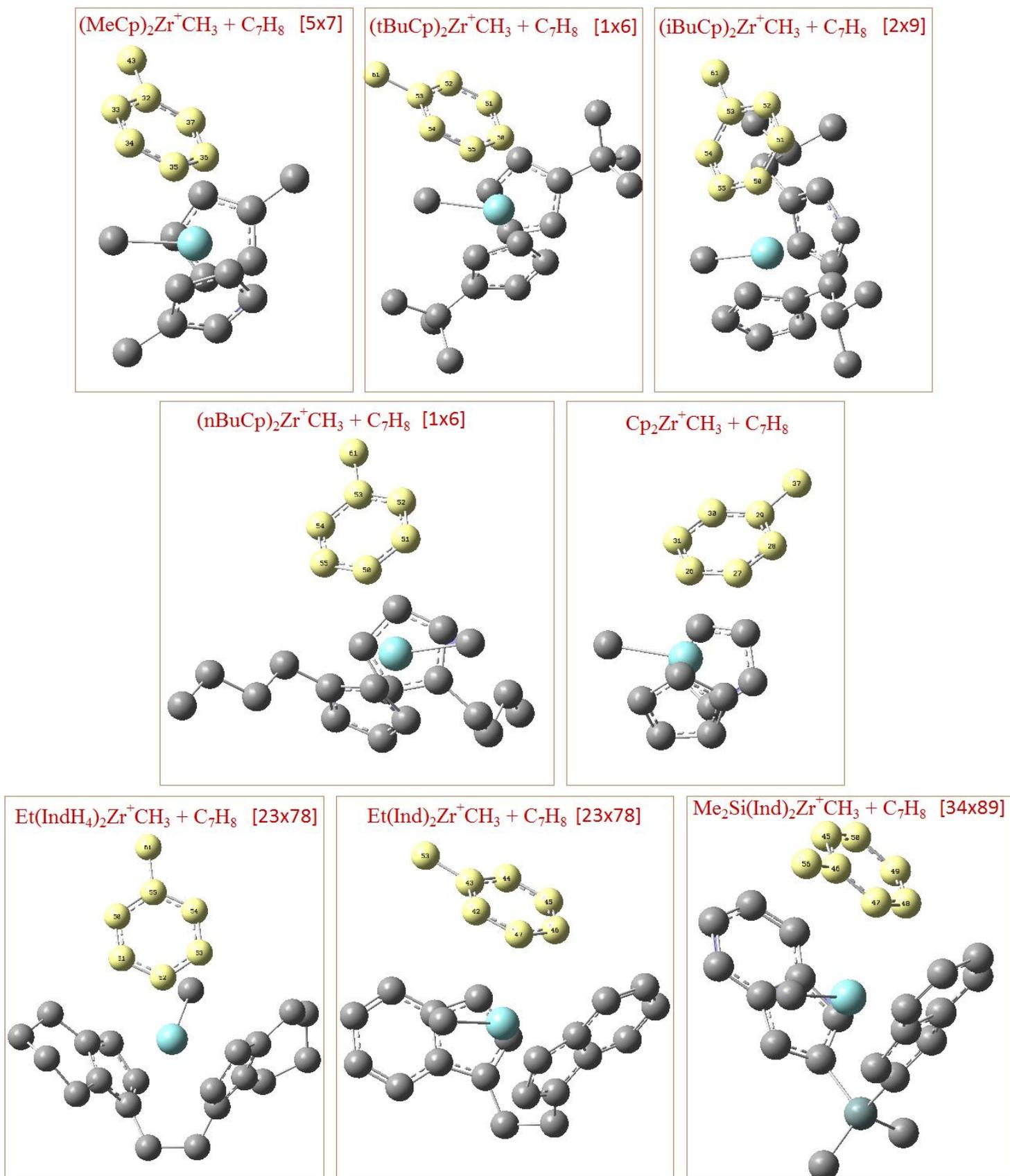
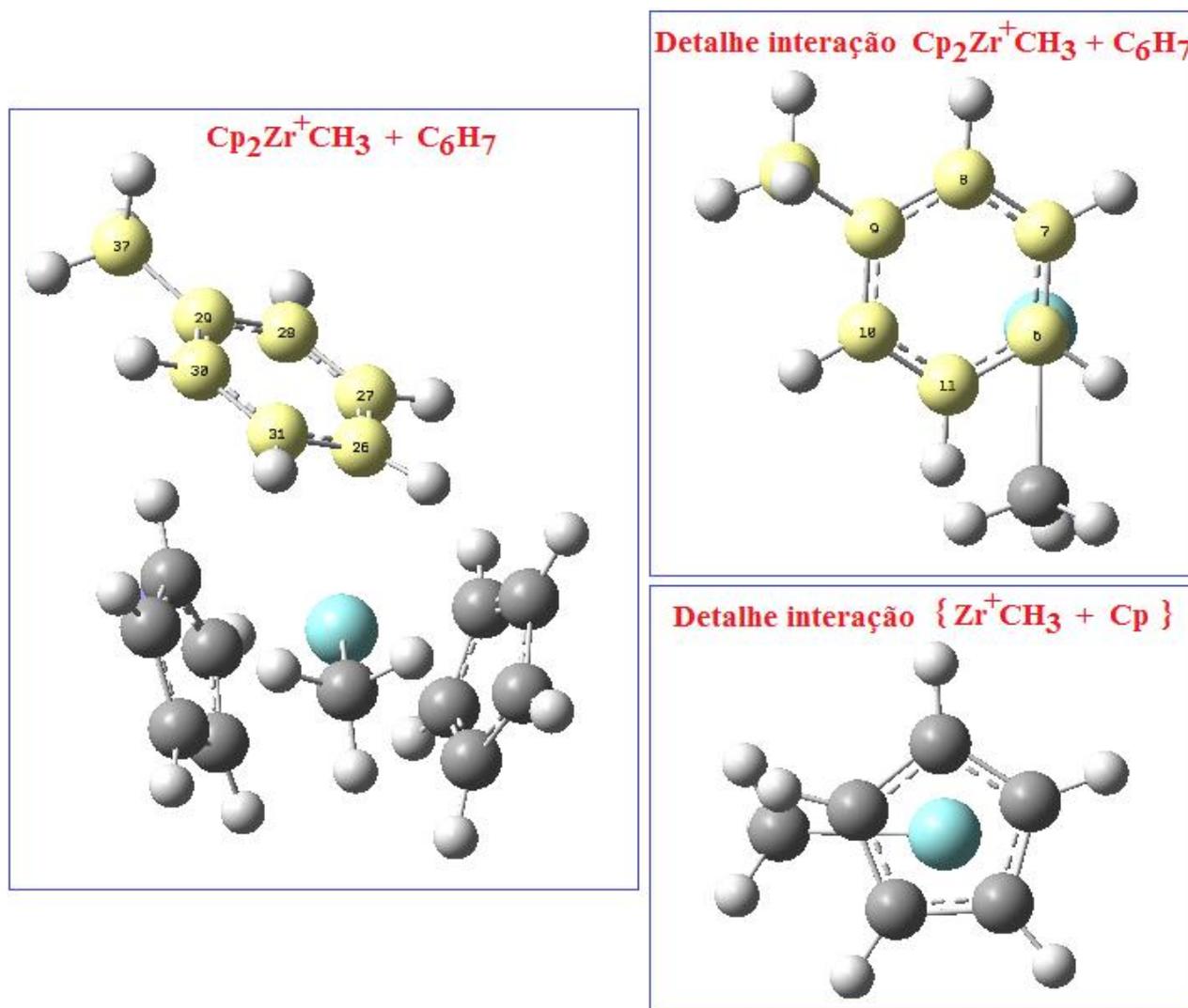


Figura 4.21: Complexo com tolueno, tolueno destacado em amarelo, átomos de hidrogênio foram omitidos.

Conforme a **Figura 4.22** percebe-se que, ao contrário do que ocorre com o ciclopentadieno, o anel do tolueno não interage com o zircônio como um todo. No ciclopentadieno, todos os carbonos do anel apresentam a mesma distância e ângulo em relação ao Zr, indicando interação com magnitudes idênticas. Para o caso do tolueno verifica-se que a interação está restrita a apenas um ou dois átomos do anel, isso ocorre devido ao pequeno espaço disponível para coordenação.



Apesar do elevado tamanho do tolueno (em relação ao eteno), foi verificada a formação do complexo para todas as espécies catalíticas, conforme **Figura 4.21**. A formação do complexo com tolueno pode explicar porque quanto mais aberto é o ângulo de coordenação, C-Zr-C, menor é a atividade catalítica na polimerização do eteno, pois a coordenação do solvente seria facilitada.

Na **Tabela 4.10** encontram-se os valores das cargas do zircônio e das energias obtidas para as estruturas da **Figura 4.21**.

Tabela 4.10: Energia e carga do Zr para o complexo com tolueno.

Confômero	Fórmula	Carga Zr	E (Hartree)
[5x7]	[(MeCp) ₂ Zr ⁺ CH ₃ + C ₇ H ₈]	0,645	-823,7095
[1x6]	[(tBuCp) ₂ Zr ⁺ CH ₃ + C ₇ H ₈]	0,652	-1059,6187
[2x9]	[(iBuCp) ₂ Zr ⁺ CH ₃ + C ₇ H ₈]	0,605	-1059,6300
[1x6]	[(nBuCp) ₂ Zr ⁺ CH ₃ + C ₇ H ₈]	0,616	-1059,6313
-	[Cp ₂ Zr ⁺ CH ₃ + C ₇ H ₈]	0,609	-745,0645
[23x78]	[Et(IndH ₄) ₂ Zr ⁺ CH ₃ + C ₇ H ₈]	0,638	-1134,6540
[23x78]	[Et(Ind) ₂ Zr ⁺ CH ₃ + C ₇ H ₈]	0,599	-1129,8067
[34x89]	[Me ₂ Si(Ind) ₂ Zr ⁺ CH ₃ + C ₇ H ₈]	0,579	-1134,9534

Para avaliar a possibilidade de ocorrer inibição competitiva foi calculada a variação de energia para formação do complexo com tolueno e para formação do complexo com eteno, definida, de acordo com a Equação (4.3), como $\Delta E_{\text{estabilização}}$:

$$\Delta E_{\text{Complexo_Eteno}} = E_{\text{Complexo_Eteno}} - (E_{\text{Complexo_Catiônico}} + E_{\text{Eteno}})$$

$$\Delta E_{\text{Complexo_Tolueno}} = E_{\text{Complexo_Tolueno}} - (E_{\text{Complexo_Catiônico}} + E_{\text{Tolueno}}) \quad (4.3)$$

$$\Delta E_{\text{Estabilização}} = \Delta E_{\text{Complexo_Tolueno}} - \Delta E_{\text{Complexo_Eteno}}$$

Na **Tabela 4.11** encontram-se os resultados obtidos a partir da aplicação da Equação (4.3).

Tabela 4.11: Variações de energia envolvidas na formação dos complexos com tolueno e com eteno.

Atividade Experimental		Complexos (<i>Gaussian98</i>)		$\Delta E_{\text{Tolueno}} - \Delta E_{\text{Eteno}}$
Metaloceno	Atividade (kg _{PE} ·Mol. Zr ⁻¹ ·h ⁻¹)	$\Delta E_{\text{Energia}}$ Complexo Tolueno (kcal/mol)	$\Delta E_{\text{Energia}}$ Complexo Eteno (kcal/mol)	$\Delta E_{\text{estabilização}} =$ $\Delta E_{\text{Tolueno}} - \Delta E_{\text{Eteno}}$ (kcal/mol)
[(MeCp) ₂ ZrCl ₂]	9432	-16,14	-17,16	1,01
[(tButCp) ₂ ZrCl ₂]	8773	-9,14	-9,79	0,65
[(iButCp) ₂ ZrCl ₂]	7917	-16,08	-14,99	-1,09
[(nButCp) ₂ ZrCl ₂]	7340	-17,60	-16,19	-1,41
[Cp ₂ ZrCl ₂]	5750	-22,15	-18,29	-3,86
[Et(IndH ₄) ₂ ZrCl ₂]	4200	-10,47	-12,99	2,52
[Et(Ind) ₂ ZrCl ₂]	3900	-16,77	-15,55	-1,22
[Me ₂ Si(Ind) ₂ ZrCl ₂]	3400	-12,79	-14,06	1,27

Comparando a atividade catalítica com a redução de energia interna obtida na formação dos complexos com eteno e com tolueno chegam-se às correlações apresentadas na **Tabela 4.12**.

Tabela 4.12: Correlações entre atividade e energia de estabilização na formação dos complexos.

sinal(R).R ² , onde R é a correlação de Pearson			
	todas as espécies	sem ponte	com ponte
E Complexo Eteno	0,20	-0,11	0,04
Carga Complexo Eteno	0,13	0,09	-0,06
Δ Carga Complexo Eteno	0,17	0,17	0,68
Δ Energia Complexo Eteno	0,00	0,23	0,08
E Complexo Tolueno	0,20	-0,11	0,04
Carga Complexo Tolueno	0,42	0,58	0,90
Δ Carga Complexo Tolueno	0,23	0,25	0,70
Δ Energia Complexo Tolueno	0,00	0,56	0,05
$\Delta E_{\text{estabilização}} =$ $\Delta E_{\text{Tolueno}} - \Delta E_{\text{Eteno}}$	0,00	0,98	0,04

A exemplo do tratamento realizado com os dados da **Tabela 4.8**, as correlações abrangendo somente catalisadores com ponte entre os anéis não serão consideradas.

Valores negativos de $\Delta E_{\text{estabilização}}$ indicam que a estabilização promovida pela formação do complexo com tolueno é superior à estabilização gerada pelo complexo com eteno. Valores positivos de $\Delta E_{\text{estabilização}}$ sugerem uma preferência, em termos energéticos, do composto catiônico pelo monômero (em detrimento ao solvente).

Na **Tabela 4.12** destaca-se a correlação entre o $\Delta E_{\text{estabilização}}$ e a atividade catalítica, o que pode ser considerada como uma evidência da influência da inibição competitiva do tolueno. Na **Figura 4.23** verifica-se uma relação praticamente linear entre estas variáveis.

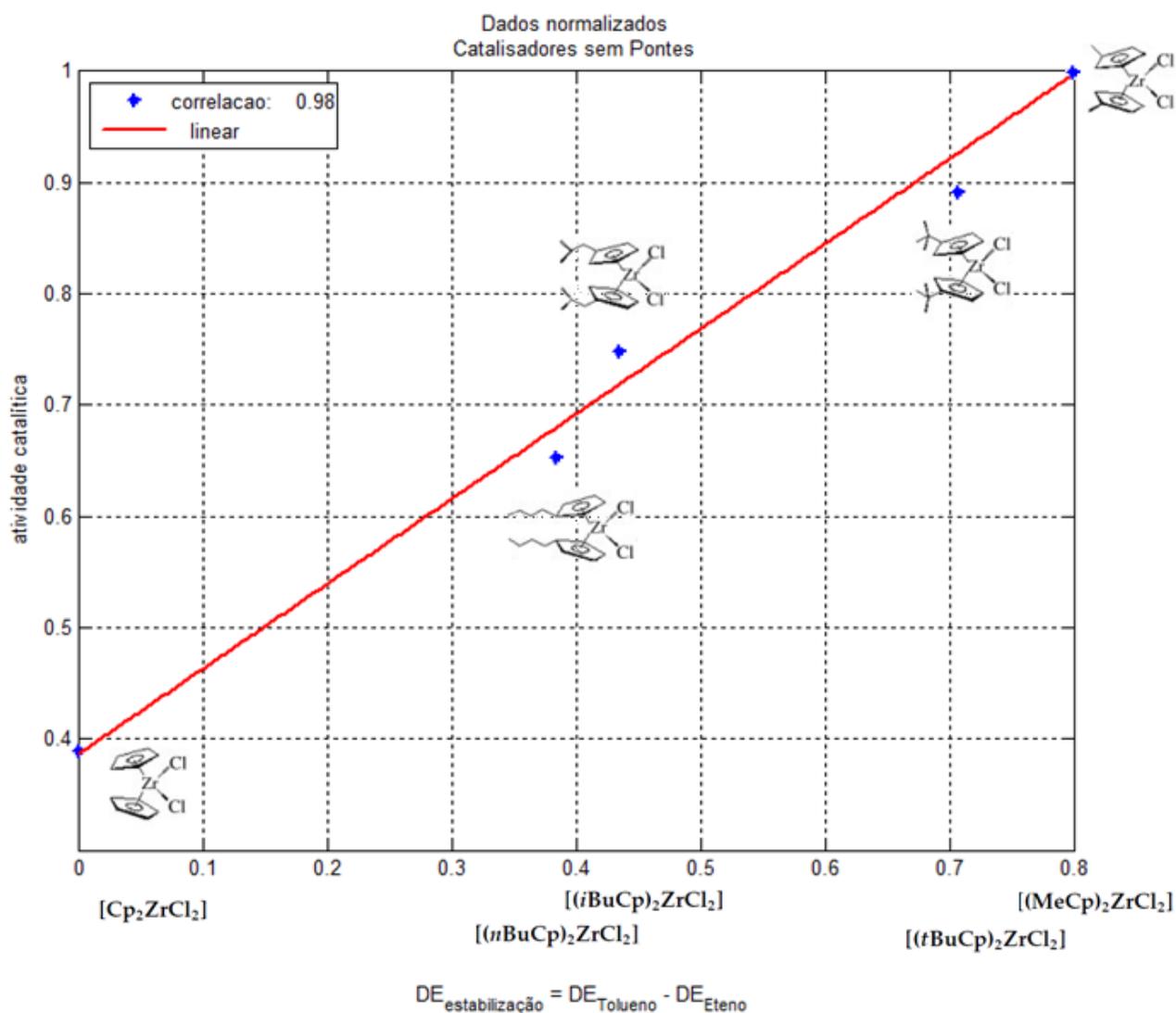


Figura 4.23: Relação entre a $\Delta E_{\text{estabilização}}$ e a atividade catalítica na polimerização do eteno, dados normalizados.

4.4.2 COMPLEXOS COM ETENO OBTIDOS NO *Qui01*

Com o objetivo de avaliar a evolução da densidade eletrônica no decorrer do tempo, o posicionamento dos núcleos no mínimo local, obtido no *Gaussian98*, foi disposto no *Qui01*. Para as distintas espécies catalíticas envolvidas no estudo foi avaliado o aumento da densidade eletrônica local, na posição entre o Zr^+ e o carbono do tolueno que está coordenado ao zircônio.

Na **Figura 4.24** encontra-se a representação da densidade eletrônica, na condição inicial e em 100 unidades de tempo de Planck (utP). Observe a doação de elétrons para o Zr^+ .

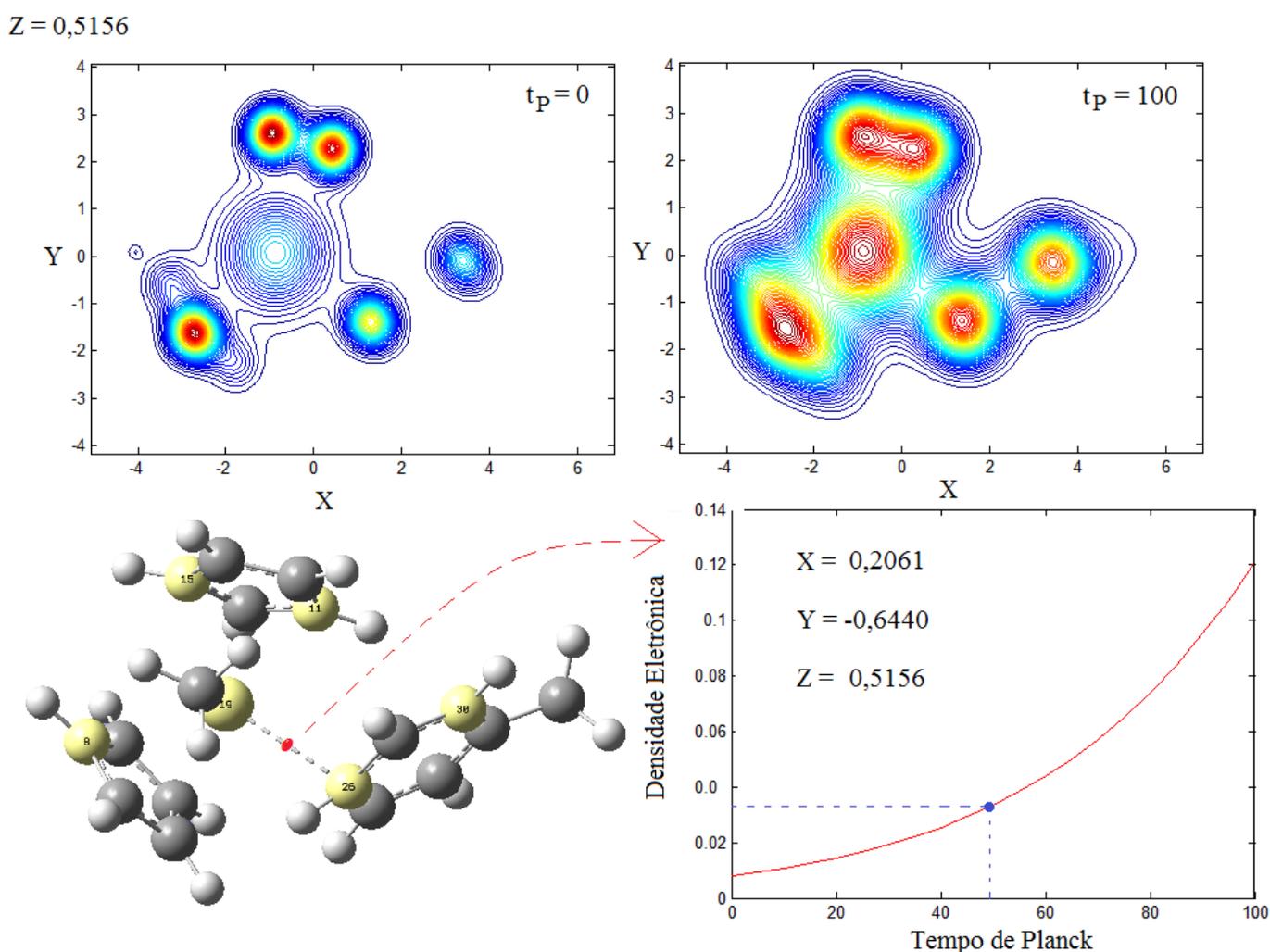


Figura 4.24: Isolinhas de densidade eletrônica obtidas no *Qui01*, comparadas a estrutura do *Gaussian98*.

Na **Tabela 4.13** são apresentadas as correlações entre a atividade e a variação da densidade eletrônica entre 0 e 50 utP. As correlações não foram alteradas quando a variação de densidade foi avaliada em outros intervalos de tempo (até 100 utP), ou quando foram utilizados os valores absolutos de densidade (sem descontar a densidade eletrônica de 0 utP).

Tabela 4.13: Correlações entre atividade e variação de densidade eletrônica na posição entre o Zr^+ e o ligante.

Catalisador	Atividade ⁽¹⁾	CE ⁽²⁾	CT ⁽³⁾	CT - CE
$(MeCp)_2Zr^+CH_3$	9432	0,0223	0,0227	0,0004
$(tBuCp)_2Zr^+CH_3$	8773	0,0214	0,0225	0,0011
$(iBuCp)_2Zr^+CH_3$	7917	0,0200	0,0235	0,0035
$(nBuCp)_2Zr^+CH_3$	7340	0,0206	0,0239	0,0033
$Cp_2Zr^+CH_3$	5750	0,0208	0,0254	0,0046
$Et(IndH_4)_2Zr^+CH_3$	4200	0,0208	0,0206	-0,0002
$Et(Ind)_2Zr^+CH_3$	3900	0,0225	0,0254	0,0029
$Me_2Si(Ind)_2Zr^+CH_3$	3400	0,0214	0,0239	0,0025
Corr ⁽⁴⁾ todos os catalisadores		-0,01	-0,04	-0,02
Corr, apenas sem ponte		0,36	-0,95	-0,88
Corr, apenas com ponte		-0,04	-0,31	-0,50

⁽¹⁾ Atividade experimental [7] em $kg_PE \cdot mol^{-1} \cdot Zr^{-1} \cdot h^{-1}$

⁽²⁾ CE - Complexo com Eteno

⁽³⁾ CT - Complexo com Tolueno

⁽⁴⁾ $Corr = \text{sign}(R) \cdot R^2$, onde R é a correlação de Pearson

De acordo com a **Tabela 4.13**, para os catalisadores sem ponte entre os anéis, a formação do complexo com tolueno provoca um aumento na densidade eletrônica local de modo mais intenso do que se verifica quando o complexo com eteno é formado.

A maior transferência de elétrons promovida com a formação dos complexos com tolueno estabiliza de forma mais intensa a carga do zircônio, o que é consistente (tendo como exceção o $(iBuCp)_2ZrCl_2$) com os resultados do *Gaussian98*, representados na **Figura 4.25**. O caráter catiônico do metal é mais bem estabilizado com a formação de complexos com tolueno.

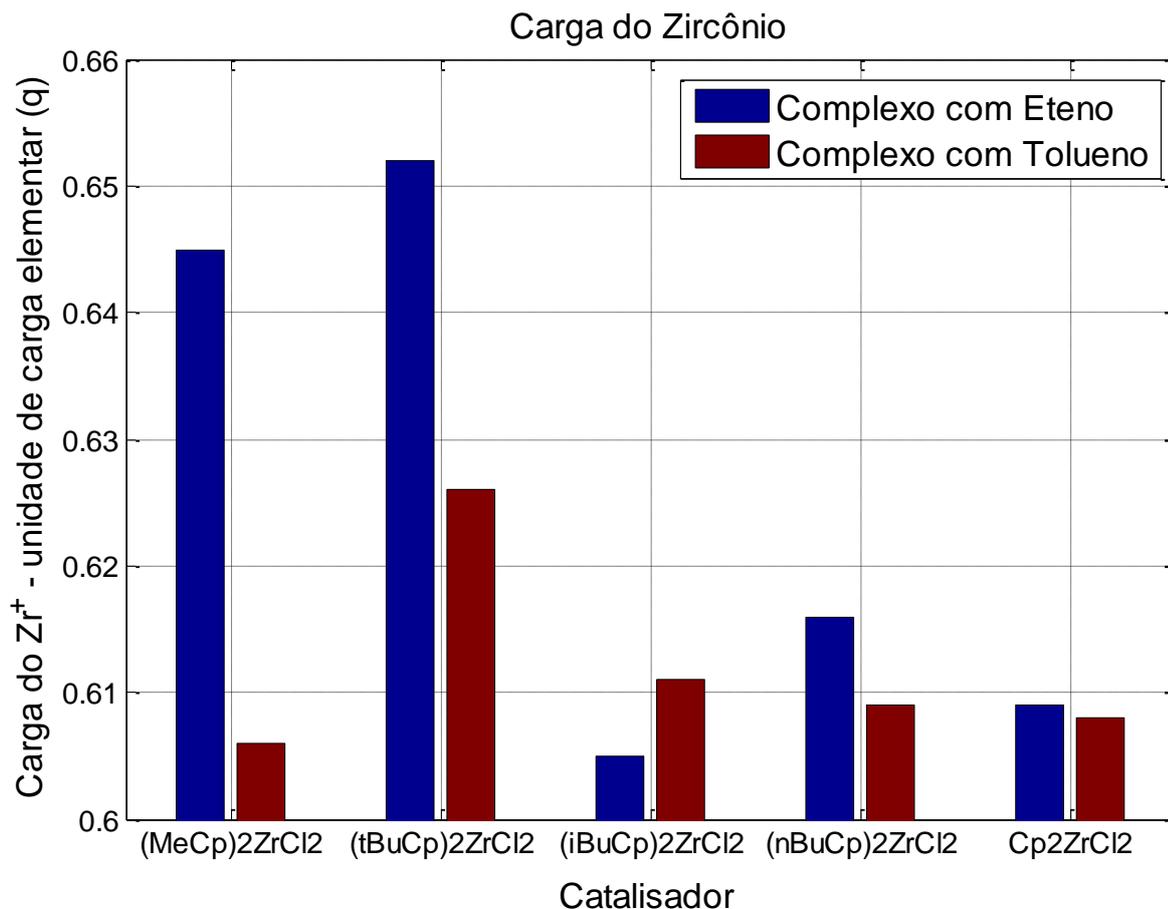


Figura 4.25: Estabilização da carga do Zr^+ para complexos com eteno e tolueno, do *Gaussian98*.

Não foi verificada correlação entre a atividade catalítica e a variação de densidade eletrônica para o complexo com eteno (CE). No entanto, observou-se forte correlação para o complexo com tolueno (CT). Ocorreu redução da correlação para diferença CT - CE, indicando que a atividade está relacionada apenas ao complexo com tolueno (e não a diferença, como ocorre com a energia interna).

Na **Figura 4.26** observa-se a relação entre atividade catalítica e densidade eletrônica local (dados normalizados), onde constata-se que a atividade catalítica diminui com o aumento de densidade eletrônica local para o complexo com tolueno.

Quanto maior for a densidade eletrônica no ponto intermediário entre o Zr^+ e o tolueno mais estável será a interação, de modo que o equilíbrio entre espécies não complexadas e complexadas deve estar deslocado para direita. Portanto, a interação com tolueno deve ser formada de maneira mais frequente quanto mais intensa for a densidade eletrônica local, e menor deve ser a atividade catalítica na polimerização do etileno.

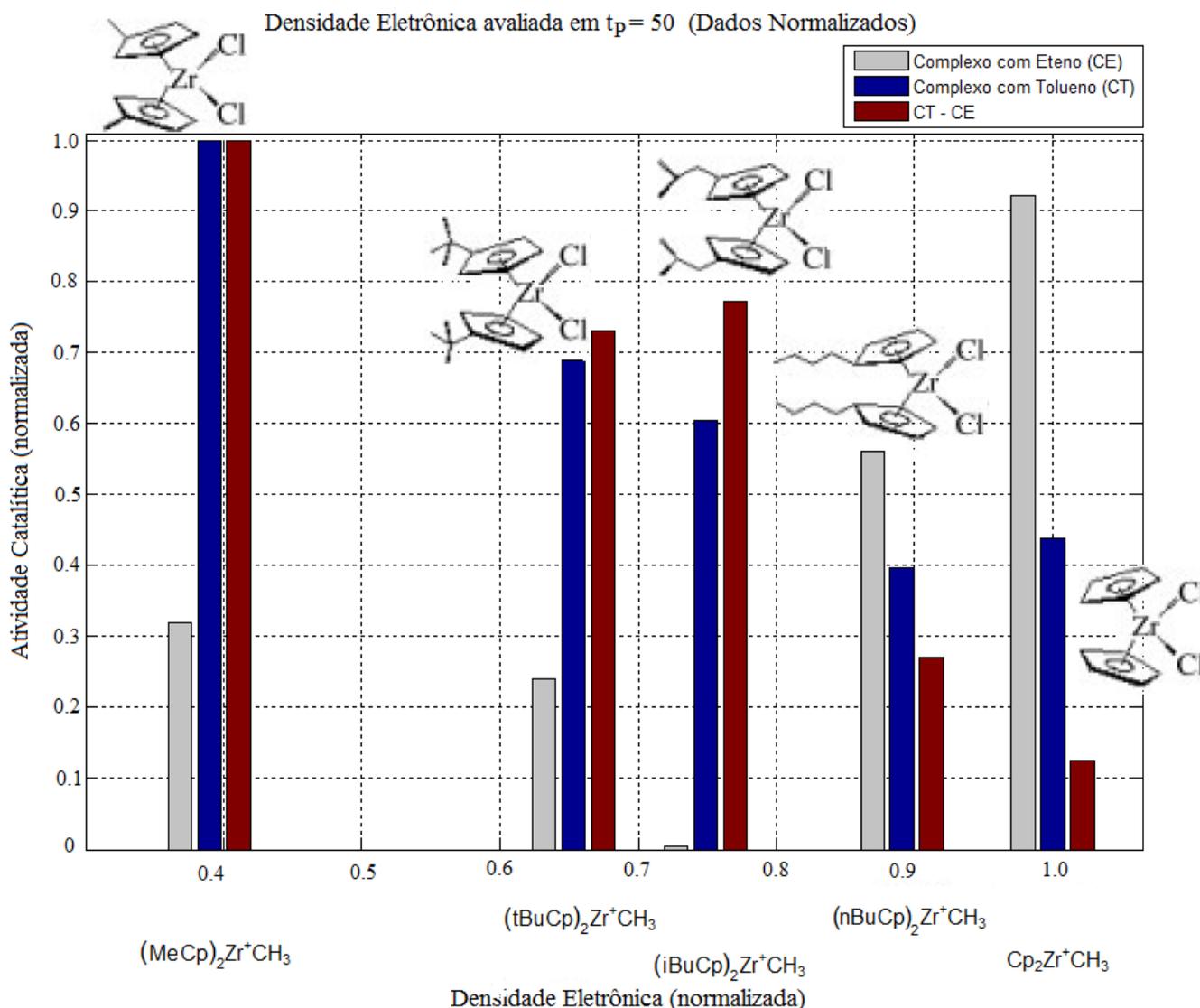


Figura 4.26: Relação entre atividade catalítica e variação de densidade eletrônica. A diferença CT-CE foi obtida através de valores absolutos, após foi descontado a diferença a 0 utP e procedida a normalização.

A atividade da polimerização de etileno é controlada pelas condições de acesso do monômero ao sítio ativo. O impedimento estérico do solvente dificulta a coordenação do monômero, sendo que os resultados obtidos sugerem que este efeito é mais importante na atividade catalítica do que as diferenças de estabilização energética, e as variações de densidade eletrônica local, entre os complexos com eteno das distintas espécies catalíticas estudadas.

O fato de se ter encontrado resultados compatíveis entre o *Qui01* e o *Gaussian98* não significa, necessariamente, que o modelo *Qui01* é adequado para simulação molecular. Isso ocorre porque a densidade eletrônica foi avaliada numa estrutura anteriormente otimizada no *Gaussian98*.

Além de não estar implementada a correção na posição dos núcleos, há outro inconveniente no modelo *Qui01*: existe certa dificuldade na visualização de uma estrutura tridimensional através das curvas de nível de densidade eletrônica. No **Anexo A** há uma comparação entre a estrutura do $\{\text{Cp}_2\text{Zr}^+\text{CH}_3 + \text{C}_7\text{H}_8\}$, obtida no *Gaussian98*, e as isolinhas de densidade eletrônicas calculadas através do *Qui01*.

Para superar as limitações de interface gráfica do *Qui01* pretendia-se utilizar o *GaussView* (editor de imagens do *Gaussian98*) para dispor as aproximações iniciais e visualizar a solução final calculada no *Qui01*. Além disso, a energia da estrutura final do *Qui01* poderia ser obtida solicitando que seu valor fosse avaliado no *Gaussian98*. Desta maneira, poderia ser considerada sistematicamente a existência dos múltiplos confôrmeros, e também ser avaliado o efeito do MAO. No entanto, isso exigiria a implementação do processo interativo de Born-Oppenheimer no *Qui01*.

Conforme verificado anteriormente, a densidade eletrônica local converge para unidade em tempos de simulação superiores a 300 utP. Por isso, após a implementação do processo interativo de Born-Oppenheimer no *Qui01*, haveria a necessidade de um estudo comparativo entre diversas estruturas obtidas no *Gaussian98* e no *Qui01*, para que um tempo máximo de simulação da nuvem eletrônica (em cada interação no *Qui01*) pudesse ser definido.

A própria correção na posição dos núcleos poderia apresentar problemas: o modelo *Qui01* considera a nuvem eletrônica como isotrópica. No entanto, isso é incompatível com o conceito de orbital molecular: somente o orbital s é esféricamente simétrico. Esta limitação conceitual poderia produzir posições de ataque incompatíveis, e ângulos internos moleculares imprecisos. Provavelmente deve ser exigida alta acuracidade na aproximação inicial para que o modelo *Qui01* reproduza as estruturas moleculares, o que inviabilizaria sua aplicação.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Constata-se a influência dos distintos confôrmeros nas diferenças energéticas entre as etapas de reação. No *Gaussian98*, para uma estrutura complexa, pode ser inviável a avaliação de todos os confôrmeros entre os produtos intermediários da reação, por isso, destaca-se a importância da intuição química na definição da aproximação inicial.

Foi utilizado o modelo *Qui01*, como alternativa para tornar viável a avaliação sistemática dos distintos confôrmeros e também para incorporar a molécula do MAO na simulação. Apesar dos resultados preliminares não terem se mostrado completamente inconsistentes, o desprezo dos efeitos de troca e correlação, o fato de negligenciar spins e, por fim, de não se considerar a direcionalidade da nuvem eletrônica, pode produzir posição de núcleos atômicos imprecisos quando o processo iterativo de Born-Oppenheimer for implementado.

Considerando a relação entre estrutura e atividade catalítica, verifica-se que o principal parâmetro geométrico é a ponte entre os anéis. Espécies ancoradas com ponte apresentaram baixo ângulo Cent-Zr-Cent e reduzida atividade catalítica.

Para as espécies sem ponte entre os anéis os principais parâmetros geométricos são: a distância entre o zircônio e o carbono alfa $(Zr-C)_{ZrCH_3}$ e o ângulo de coordenação (C-Zr-C). Verifica-se que a atividade catalítica aumenta com a distância $(Zr-C)_{ZrCH_3}$ e diminui com o ângulo (C-Zr-C).

A correlação entre a estrutura e atividade não explica as razões, em termos de mecanismos de reações, que justificam as dependências encontradas. O aumento da distância $(Zr-C)_{ZrCH_3}$ é relacionada à redução do efeito estérico na coordenação de moléculas pequenas como o eteno. A dependência entre o ângulo $(C-Zr-C)$ e atividade não é direta.

O tolueno está sujeito a um efeito estérico muito mais significativo do que o sofrido pelo eteno. Mesmo assim ocorre coordenação relevante com o sítio ativo: quanto maior o ângulo $(C-Zr-C)$ mais fácil é a coordenação do tolueno, e menor é a atividade de polimerização do eteno.

A partir dos resultados encontrados neste trabalho não é possível definir o solvente mais apropriado para polimerização de etileno. A negligência do efeito do MAO e, por consequência, do papel desempenhado pelo solvente na estabilização do complexo catiônico e na dissociação do par iônico, limita a aplicação desta abordagem, impedindo a busca de solventes mais apropriados.

BIBLIOGRAFIA

- [1] V.L. CRUZ, S. MARTINEZ, J. MARTINEZ-SALAZAR, D. POLO-CERÓN, S. GÓMEZ-RUIZ, M. FAJARDO, S. PRASHAR, *3D-QSAR Study of ansa-Metallocene Catalytic Behavior in Ethylene Polymerization*, POLYMER 48 (2007) 4663 – 4674.
- [2] K. SOGA, T. SHIONO, *Ziegler-Natta Catalysts for Olefin Polymerizations*, PROG. POLIM. SCI., 22 (1997), 1503-1546.
- [3] F. G. COSTA, L. M.T. SIMPLÍCIO, Z. N. ROCHA, S. T. BRANDÃO, *Study of the Catalytic Species Metallocene/MAO and Metallocene/TMA by Cyclic Voltammetry*, JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A: CHEMICAL 211 (2004) 67–72.
- [4] M.-X. LI, S.-S. XU, H.-B. SONG, B.-Y. LIU, B.-Q. WANG, *Alkyne-functionalized Metallocene Complexes: Synthesis, Structure, and Catalytic Ethylene Polymerization*, 30 (2011) 1313–1317.
- [5] M.F.V. MARQUES, P. A. C. JUNIOR, M. J. C. GUIMARÃES, F. M. B. COUTINHO, *Catalisadores Metalocênicos: Aspectos Gerais e Heterogeneização*, POLÍMEROS: CIÊNCIA E TECNOLOGIA (1998), JUL/SET.
- [6] ZUREK, E., *A Theoretical Investigation of the Structure and Function of MAO (Methylaluminumoxane)*, THESIS OF MASTER, CALGARY, ALBERTA, CANADA, 2002.
- [7] P.G. BELELLI, D.E. DAMIANI, N.J. CASTELLANI, *DFT Studies of Zirconocene/MAO Interaction*, Journal of Molecular Catalysis, A: CHEMICAL, 192 (2003) 9–24.
- [8] P.G. BELELLI, D.E. DAMIANI, N.J. CASTELLANI, *Effect of a Lewis Acid Additive on Active Sites Formation in Zirconocene Catalyst Systems: a DFT Study*, JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A: CHEMICAL, 208 (2004) 147–158.
- [9] R. KLEINSCHMIDT, Y. GRIEBENOW, G. FINK, *Stereospecific Propylene Polymerization Using Half-Sandwich Metallocene/MAO Systems: a Mechanistic Insight*, JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A: CHEMICAL 157 (2000) 83–90.
- [10] ROSSETTI, H. L., *Utilização de Métodos de Modelagem Molecular para Caracterização do Sistema (nBuCp)₂Zr(CH₃)₂ Imobilizado em Sílica e Ativado com MAO*. DISSERTAÇÃO DE MESTRADO, UFRGS, PORTO ALEGRE, RS, BRASIL, 2006.

- [11] D. COEVOET, H. CRAMAIL, A. DEFFIEUX, *Activation of Rac-Ethylenebis(Indenyl)Zirconium Dichloride with a Low Amount of Methylaluminoxane (MAO) for Olefin Polymerizations*, MACROMOL. CHEM. PHYS. 197 (1996) 855-867.
- [12] L. LUO, T. J. MARKS, *Ziegler–Natta Catalyst Activation. Thermodynamic and Kinetic Aspects of Metallocenium Ion-Pair Formation, Dissociation, and Structural Reorganization*, TOPICS IN CATALYSIS 7 (1999) 97–106.
- [13] P. G. BELELLI, D.E. DAMIANI, N.J. CASTELLANI. *DFT Theoretical Studies of UV-Vis Spectra and Solvent Effects in Olefin Polymerization Catalysts*, CHEMICAL PHYSICS LETTERS 401 (2005) 515–521.
- [14] E. DERAT, J. BOUQUANT, P. BERTUS, J. SZYMONIAK, S. HUMBEL, *Specific Solvent Effect on R_2ZrCl_2 ($R = \text{Butyl, Ethyl}$) Reactivity, a Density Functional Study*, JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY 664 (2002) 268-276.
- [15] L.Y. USTYNYUK, E.A. FUSHMAN, S.S. LALAYAN, I.E. NIFANTÉVA, *Zirconocene Catalysts for Olefin Polymerization: A Comparative DFT Study of Systems with Al- and B- Containing Activators*, JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY, 700, (2012) 166–179.
- [16] Z. DAI, Z. JING, H. ZHOU, W. LIU, *QSAR Studies of Cl-Bridged Flu-Cp Complexes of Zirconium Metallocene*, COMPUTER AIDED CHEMICAL ENGINEERING, 15 (2003) 1170–1174.
- [17] V. CRUZ, J. RAMOS, A. MUÑOZ-ESCALONAB, P. LAFUENTEC, B. PEÑAC, J. MARTINEZ-SALAZAR, *3D-QSAR Analysis of Metallocene-Based Catalysts Used in Ethylene Polymerization*, POLYMER, 45 (2004) 2061–2072.
- [18] KIM, J.D., *Synthesis of Polyolefins with Controlled Distributions of Molecular Weight and Chemical Composition by Selective Combination of Supported Metallocene/MAO Catalysts*, A THESIS REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY IN CHERNICAL ENGINEERING, WATERLOO, ONTARIO, CANADA, 1999.
- [19] SAENGERDSUB S., *Group 4 Metallocene and Half-sandwich Derivatives of Spherosilicate: Preparation from $Si_8O_{20}(SnMe_3)_8$ and Their Olefin Polymerization Activity*, A DISSERTATION PRESENTED FOR THE DOCTOR OF PHILOSOPHY, THE UNIVERSITY OF TENNESSEE, KNOXVILLE, 2002.
- [20] E. ZUREK, T. ZIEGLER, *Theoretical Studies of the Structure and Function of MAO (Methylaluminoxane)*, PROG. POLYM. SCI. 29 (2004) 107–148.
- [21] V.N. PANCHENKO, V.A. ZAKHAROV, I.G. DANILOVA, E.A. PAUKSHTIS, I.I. ZAKHAROV, V.G. GONCHAROV, A.P. SUKNEV, *Structure and Performance of the Solid Methylalumoxane at Temperatures 20–250°C Experimental and DFT Calculation Study*, JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A: CHEMICAL, 174 (2001) 107–117.
- [22] M. YSTENES, J.L. EILERTSEN, J. LIU, M. OTT, E. RYTTER, J.A. Støvneng, *Experimental and Theoretical Investigations of the Structure of Methylaluminoxane (MAO) Cocatalysts for Olefin Polymerization*, J. POLYM. SCI. PART A: POLYM. CHEM. 38 (2000) 3106–3127.

- [23] J.L. EILERTSEN, E. RYTTERB, M. YSTENES, *In Situ FTIR Spectroscopy During Addition of Trimethylaluminium (TMA) to Methylaluminoxane (MAO) Shows no Formation of MAO-TMA Compounds*, VIBRATIONAL SPECTROSCOPY, 24 (2000) 257–264.
- [24] GRECO, P. P., *Metalocenos Suportados para a Polimerização de Etileno: Efeito do Uso de Espaçadores na Superfície da Sílica*. TESE DE DOUTORADO, UFRGS, PORTO ALEGRE, RS, BRASIL, 2008.
- [25] SILVEIRA, F., *A Estrutura de Metalocenos Híbridos, Homogêneos e Suportados, e seu Efeito na Performance em Polimerização de Etileno*, TESE DE DOUTORADO, UFRGS, PORTO ALEGRE, RS, BRASIL, 2008.
- [26] A.E. HAMIELEC, J.B.P. SOARES, *Polymerization Reaction Engineering – Metallocene Catalysts*, PROGRESS IN POLYMER SCIENCE, 21 (1996) 651-706(56).
- [27] H.H. BRINTZINGER, D. FISCHER, R. MILHAUPT, B. RIEGER, R.M. WAYMOUTH, *Stereospecific Olefin Polymerization with Chiral Metallocene*, CATALYSTS, ANGEWANDTE CHEMIE INTERNATIONAL, 34 (1995) 1143–1170.
- [28] H. G. ALT, A. KÖPPL. *Effect of the Nature of Metallocene Complexes of Group IV Metals on Their Performance in Catalytic Ethylene and Propylene Polymerization*, CHEM. REV., 100 (2000), 1205-1222.
- [29] FRAUENRATH, H., *Polymerization of Olefin and Functionalized Monomers with Zirconocene Catalysts*, ZUGL.: ACHEN, TECHN. HOCHSCH, DISS, 2001, BERLIN, GERMANY.
- [30] LEVINE I. N., QUÍMICA CUÁNTICA, 5ª ED, PRENTICE HALL, 2001.
- [31] ALCÁCER L.; INTRODUÇÃO À QUÍMICA COMPUTACIONAL, 1ª ED, IST PRESS, 2007.
- [32] JENSEN F.; INTRODUCTION TO COMPUTATIONAL CHEMISTRY, JOHN WILEY, 1999.
- [33] R. J. MEIER, O. M. AAGAARD, F. BUDA, *First Principles Molecular Dynamics Applied to Homogeneous Catalysis: on Ethylene Insertion Mechanisms and Metathesis*, JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS A: CHEMICAL 160 (2000), 189–197.
- [34] Z. S. SEDDIGI, *Hartree-Fock (HF) Method and Density Functional Theory Calculations of Methanol to Gasoline (MTG) Reaction*, THE ARABIAN JOURNAL FOR SCIENCE AND ENGINEERING, 29 (2004), N. 2A, 155-164.
- [35] E. BROCLAWIK, A. GOVINDASAMY, C. H. JUNG, C. LV, R. RAHARINTSALAMA, H. TSUBOI, M. KOYAMA, M. KUBO, A. MIYAMOTO, *Combinatorial Computational Chemistry: First Principles Quantum Methods as a Tool for Industrial Innovations*, STUDIES IN SURFACE SCIENCE AND CATALYSIS, 159 (2006) 1-896.
- [36] V. S. BRYANTSEV, M. S. DIALLO, A. C. T. DUIN, W. A. GODDARD, *Evaluation of B3LYP, X3LYP, and M06-Class Density Functionals for Predicting the Binding Energies of Neutral, Protonated, and Deprotonated Water Clusters*, J. CHEM. THEORY COMPUT. 5 (2009) 1016–1026.

- [37] R. JANOSCHEK, *Quantum Chemical B3LYP/CC-PVQZ Computation of Ground-State Structures and Properties of Small Molecules with Atoms of $Z = 18$ (Hydrogen to Argon)*, PURE APPL. CHEM., 73 (2001) 1521–1553.
- [38] SALGUEIRO, M. G., *Simulação de Reações Químicas Utilizando a Equação de Schrödinger*, TESE DE DOUTORADO, UFRGS, PORTO ALEGRE, RS, BRASIL, 2008.
- [39] D.R BOWLER, T. MIYAZAKI, *O(N) Methods in Electronic Structure Calculations*, REP. PROG. PHYS. 75 (2012) 036503 (43PP).
- [40] C.J. CRAMER, D.G. TRUHLAR, *Density Functional Theory for Transition Metals and Transition Metal Chemistry*, PHYS. CHEM. CHEM. PHYS., 11 (2009) 10757–10816, 10757.
- [41] N.M. GARRIDO, M. JORGE, A. J. QUEIMADA, E.A. MACEDO, I.G. ECONOMOU, *Using Molecular Simulation to Predict Solute Solvation and Partition Coefficients in Solvents of Different Polarity*, PHYS. CHEM. CHEM. PHYS., 13 (2011) 9155–9164.
- [42] V. CAVILLOT, B. CHAMPAGNE, *Time-Dependent Density Functional Theory Simulation of UV/Visible Absorption Spectra of Zirconocene Catalysts*, CHEMICAL PHYSICS LETTERS, 354 (2002) 449–457.
- [43] R. D. J. FROESE, D. G. MUSAEV, K. MOROKUMA, *Theoretical Studies of the Cp_2ZrR^+ - Catalyzed Propylene Polymerization Reactions and a Comparison with Ethylene Polymerization*, Journal of Molecular Structure (Theochem), 461-462 (1999) 121-135.
- [44] S. YAO, T. SHOJI, Y. IWAMOTO, E. KAMEI, *Consideration of an Activity of the Metallocene Catalyst by Using Molecular Mechanics, Molecular Dynamics and QSAR*, COMPUTATIONAL AND THEORETICAL POLYMER SCIENCE, 9 (1999) 41-46.
- [45] J. PILMÉ, V BUSICO, M. COSSI, G. TALARICO, *A Possible 2,1 - 3,1 Isomerization Mechanism in Zirconocene-Catalyzed Propene Polymerization: An application of the Density Functional Theory and Combined ONIOM Approach*, JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY 692 (2007) 4227–4236.
- [46] SILVEIRA F., SÁ D. S., ROCHA, Z. N., ALVES M. C. M., SANTOS J. H. Z, *Structural and Electronic Effects in Metallocene Catalysts Studied by X-Ray Techniques*, X-RAY SPECTROM. 37 (2008), 615-624.
- [47] S. R. LÁZARO, E. LONGO, A. BELTRAN, J. R. SAMBRANO, *Propriedades Eletrônicas e Estruturais do $PbTiO_3$: Teoria do Funcional de Densidade Aplicada A Modelos Periódicos*, QUIM. NOVA, 28 (2005) 10-18.
- [48] S. NIU, A. DERECSKEI-KOVACS, M. B. HALL, *Unique Coplanar Multi-center Bonding Network in Doubly Acetylide-bridged Binuclear Zirconocene Complexes: A Density Functional Theory Study*, JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY 692 (2007) 4760–4767.
- [49] BORZANI W., SCHMIDELL W., LIMA U. A., AQUARONE E. *BIOTECNOLOGIA INDUSTRIAL – FUNDAMENTOS - VOLUME I*, EDGARD BLÜCHER LTDA, 2006.
- [50] DAVID C. YOUNG, *COMPUTATIONAL CHEMISTRY: A PRACTICAL GUIDE FOR APPLYING TECHNIQUES TO REAL-WORLD PROBLEMS*, A JOHN WILEY & SONS PUBLICATION, 2001.

ANEXO A

Comparação entre a estrutura obtida no *Gaussian98* e as curvas de nível de densidade eletrônica determinadas no *Qui01*.

Avaliando a densidade eletrônica na condição inicial e a 50 utP (unidades de tempo de Planck) percebe-se o compartilhamento de elétrons nas ligações covalentes.

