



Universidade de Brasília

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

Laboratório de Modelagem de Sistemas Complexos (LMSC)

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Modelagem Quântica da Produção de PVC Catalisada por Organometálicos

THIAGO SAMPAIO CASTRO

ORIENTADOR: DAVI ALEXSANDRO CARDOSO FERREIRA

**Brasília, DF
2018**



Universidade de Brasília

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

Laboratório de Modelagem de Sistemas Complexos (LMSC)

Modelagem Quântica da Produção de PVC Catalisada por Organometálicos

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade de Brasília como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

THIAGO SAMPAIO CASTRO

Orientador: Davi Aleksandro Cardoso Ferreira

**Brasília, DF
2018**

"Há um tempo em que é preciso abandonar as roupas usadas, que já têm a forma do nosso corpo, e esquecer os nossos caminhos, que nos levam sempre aos mesmos lugares. É o tempo da travessia: e, se não ousarmos fazê-la, teremos ficado, para sempre, à margem de nós mesmos". (Fernando Pessoa)

FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação do (a) aluno (a) **Thiago Sampaio Castro**, matrícula nº **16/0095557**, intitulada ***“Modelagem Quântica da Produção de PVC Catalisada Por Organometálicos”***, apresentada no (a) Auditório Lauro Morhy do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 26 de fevereiro de 2018.

Prof. Dr. Davi Aleksandro Cardoso Ferreira
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Prof. Dr. Alex Fabiano Cortez Campos
Membro Titular (FUP/UnB)

Prof. Dr. João Batista Lopes Martins
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof. Dr. José Roberto dos Santos Politi
Membro Suplente (IQ/UnB)

Em 26 de fevereiro de 2018.

Agradecimentos

Meus sinceros agradecimentos a todos que contribuíram de maneira direta ou indireta para a elaboração deste trabalho.

Em especial agradeço ao meu orientador prof. Dr. Daví Alexsandro Cardoso Ferreira pelas inestimáveis contribuições na realização deste trabalho. Sem essas contribuições e ensinamentos este trabalho não seria possível. Sempre disposto a ensinar e compartilhar seus conhecimentos, e discutir o verdadeiro sentido Químico das coisas, posso afirmar que ao longo desses anos aprendi muito com as discussões que tivemos.

Agradeço a minha família por sempre estar presente na minha vida e pelo apoio incondicional. Em especial agradeço aos meus avós, Isac e Hilda pelo carinho e apoio, e a minha mãe Vanderlangia, que sempre batalhou para nos dar uma vida digna e é uma pessoa que admiro muito.

Agradeço aos meus amigos Guilherme, Gustavo, Caio (Grande Doctor Rey) e Brenda (a Mina) pela amizade e momentos de descontração ao longo desses anos. Em especial agradeço ao meu amigo Guilherme, sempre disposto a discutir e debater química comigo e que me ajudou demais nas correções dessa dissertação, e ao meu amigo Gustavo que sempre me motiva a não desistir de ser um cientista.

Agradeço minha namorada Priscilla pelo carinho, apoio e companheirismo, além das contribuições e dicas na elaboração desse trabalho. Agradeço aos meus amigos do LMSC, Sara, Emília, Laís, Fernanda, pelos momentos de descontração e discussões.

Agradeço aos professores José Roberto dos Santos Politi, Alex Fabiano, João Batista, Fabrício Machado por terem aceitado compor a defesa do mestrado e pelas inestimáveis correções no exame de qualificação, cujas contribuições possibilitaram e muito a melhoria deste trabalho. Agradeço ao prof. Kleber Mundim pelos ensinamentos ao longo desse anos de LMSC e por sempre me animar com temas que fogem ao convencional.

Por fim, agradeço ao CNPq pela bolsa concedida, ao Programa de Pós-Graduação em Química e ao Instituto de Química pelo suporte acadêmico no desenvolvimento de minhas atividades.

Sumário

AGRADECIMENTOS	V
LISTA DE ACRÔNIMOS	VII
LISTA DE TABELAS	VIII
LISTA DE FIGURAS	IX
RESUMO	XII
ABSTRACT	XIII
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivos	5
2. PRODUÇÃO DE PVC	6
2.1 Polimerização em Emulsão	7
2.2 Polimerização Em Suspensão	8
2.3 Polimerização em Microssuspensão	9
2.4 Mecanismos de Polimerização	10
2.5 O Problema da Estabilidade do PVC	16
3. CATÁLISE ORGANOMETÁLICA.....	20
3.1 Mecanismos de Polimerização	24
4. MÉTODOS TEORICOS.....	30
4.1 Método Hartree-Fock.....	32
4.2 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)	36
4.3 Teoria Quântica de Átomos em Moléculas	41
4.4 Orbitais Naturais de Ligação (NBO).....	44
4.5 Índices de Ligação Multicêntrica	47
5. METODOLOGIA	48
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
6.1 Mecanismo de Polimerização do CV Catalisado por $Cp^*Ti(OPh)_3$ – Etapa I.....	49
6.2 Efeitos eletrônicos e Estéricos na Estrutura do Catalisador	56
6.3 Análise da Estrutura Eletrônica e Interações Agósticas no Complexo.	64
6.4 Análise da Estrutura Eletrônica do Complexo via QTAIM	72
6.5 Mecanismo de Polimerização do CV Catalisado por $Cp^*Ti(OPh)_3$ – Etapa II.....	76
6.6 Mecanismo de Polimerização do CV Catalisado por $Cp^*Ti(OPh)_3$ – Processos de Eliminação	84
6.6.1 Reações Envolvendo a eliminação de Cloreto - Etapa I.....	85
6.6.2 Reações Envolvendo a eliminação de Cloreto-Etapa II	86
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS	90
8. BIBLIOGRAFIA.....	92
ANEXO I.....	102
ANEXO II.....	104

Lista de Acrônimos

- PVC – Poli(Cloreto de Vinila)
- IUPAC - *International Union of Pure and Applied Chemistry*
- CV- Cloreto de Vinila
- MAO– Metilaluminoxano
- Z–N – Ziegler-Natta
- Cp*– Ciclopentadienila
- O_{Ph} – Fenolato
- HF– Hartree-Fock
- RHF–Hartree-Fock Restrito
- UHF–Hartree-Fock Irrestrito
- LCAO–*Linear Combination of Atomic Orbitals*
- DFT– Teoria do Funcional da Densidade
- KS–*Kohn-Sham*
- LDA– *Local Density Aproximation*
- GGA– Aproximação do Gradiente Generalizado
- QTAIM–Teoria Quântica de Átomos em Moléculas
- u.a– Unidades Atômicas
- BCP– Ponto Crítico de Ligação
- IL– Interatomic Lines
- BO – *Bond Path*
- NBO– Orbitais Naturais de Ligação
- CR– Orbitais Naturais de caroço
- LP–Orbitais Naturais não-ligantes
- BD–Orbitais Naturais Ligantes
- BD*– Orbitais Naturais Antiligantes
- Ry–Orbitais Naturais de *Rydberg*
- TS– *Transition State*

Lista de Tabelas

Tabela 1: Denominação dos pontos críticos na QTAIM e sinais dos autovalores.	43
Tabela 2: Propriedades cinéticas e termoquímicas para os processos de inserções 1,2 e 2,1 a partir de coordenações por faces <i>Re</i> e <i>Si</i>	63
Tabela 3: Índices de ligação para interações estabilizadoras do tipo γ -agóstica, β -agóstica e C2-H2 orto do circuito aromático.....	70
Tabela 4: Propriedades Topológicas QTAIM sobre os Pontos Críticos de Ligação (BCP) em a. u., em preto para o catalisador de Endo: densidade eletrônica (ρ), laplaciana de densidade eletrônica ($\nabla^2 \rho$), elipticidade (ϵ) e densidade de energia potencial (V).	73
Tabela 5: Propriedades Topológicas QTAIM sobre os Pontos Críticos de Ligação (BCP) em a. u., para o catalisador pós-inserção 1,2 via face <i>Re</i> : densidade eletrônica (ρ), laplaciana de densidade eletrônica ($\nabla^2 \rho$), elipticidade (ϵ) e densidade de energia potencial.	74

Lista de Figuras

Figura 1: Sistema organometálico desenvolvido por Endo e colaboradores. Dados experimentais sugerem que a ativação do complexo ocorre de acordo com esse modelo.	4
Figura 2: Mecanismo de iniciação da polimerização.	11
Figura 3: Mecanismo de propagação da cadeia em crescimento.	11
Figura 4: Conformação das cadeias poliméricas.	12
Figura 5: Mecanismo de terminação por combinação de duas cadeias em crescimento.	12
Figura 6: Mecanismo de terminação por desproporcionamento.	13
Figura 7: Mecanismo simplificado de transferência de cadeia para uma molécula polimérica[19].	14
Figura 8: Mecanismo simplificado de transferência de cadeia para o solvente[19].	14
Figura 9: Mecanismo simplificado de transferência de cadeia para o monômero[27].	14
Figura 10: Estrutura do polímero Isotático.	15
Figura 11: Estrutura do polímero Sindiotático.	16
Figura 12: Estrutura do polímero Atático.	16
Figura 13: Processo simplificado de desidrocloração do PVC[3].	17
Figura 14: Mecanismo simplificado de formação de cloro alílico interno[33, 35].	18
Figura 15: Principais defeitos estruturais encontrados no PVC[3, 27, 37].	18
Figura 16: Diferentes possibilidades de inserção do monômero na ligação M–C.	21
Figura 17: Mecanismo simplificado de ativação do catalisador pelo metilaluminoxano (MAO)[52, 62].	22
Figura 18: Esquema simplificado da ativação do sistema $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ti}(\text{OPh})_3$ via MAO.	23
Figura 19: Mecanismo de Cossee para polimerização de olefinas via sistemas Z–N.	24
Figura 20: Transferência de cadeia para o monômero.	25
Figura 21: Terminação por hidrogenação.	25
Figura 22: Terminação com formação de hidreto metálico.	25
Figura 23: Mecanismo de Green-Rooney para polimerização de olefinas.	26
Figura 24: Mecanismo de polimerização proposto por Brookhart-Green.	26
Figura 25: Interações agósticas dos tipos alfa, beta e gama.	27
Figura 26: Possibilidades de inserção do monômero CV proposta por Stockland e posterior eliminação de Cl.	29
Figura 27: Sistema atômico constituído de dois núcleos e dois elétrons.	30

Figura 28: Interação entre um orbital preenchido e um vazio.....	46
Figura 29: Modelos de captura do monômero CV.....	50
Figura 30: Possibilidades de coordenação no monômero CV.....	51
Figura 31: Modelo proposto para inserção do CV na ligação Ti–C via face <i>Re</i>	52
Figura 32: Modelo proposto para inserção do CV na ligação Ti–C via face <i>Si</i>	52
Figura 33: Interações agósticas dos tipos β e γ que estabilizariam o complexo em etapas pós inserção.	53
Figura 34: Coordenada de reação via face <i>Re</i>	54
Figura 35: Coordenada de reação via face <i>Si</i>	55
Figura 36: Estrutura eletrônica hipotética do monômero CV isolado.....	56
Figura 37: Distribuição de carga em fragmentos vinílicos.	57
Figura 38: Efeito estérico no TS resultante da inserção 1,2 via face <i>Re</i>	58
Figura 39: Efeito estérico no TS resultante da inserção 2,1 via face <i>Re</i>	58
Figura 40: Estruturas otimizadas com interações agósticas dos tipos β e γ , respectivamente, que estabilizam o complexo em etapas pós-inserção 1,2 via face <i>Re</i>	60
Figura 41: Representação da eliminação (complexo 5a) e interação direta do cloro (complexo 4a) com Ti.....	61
Figura 42: Estruturas otimizada dos complexos sem e com interação orto via face <i>Re</i>	64
Figura 43: Representação NBO das interações estabilizadoras dos tipos β -agóstica e C2-H2 orto do circuito aromático: representação estrutural (<i>a</i>), orbital ligante C2-H2 (<i>b</i>), orbital ligante C1-H1 (<i>c</i>), e orbitais de simetria <i>d</i> do centro metálico (<i>d,e,f</i>).	66
Figura 44: Representação NBO das interações estabilizadoras dos tipos γ -agóstica e C2-H2 orto do circuito aromático: representação estrutural (<i>g</i>), orbital ligante C2-H2 (<i>b</i>), orbital ligante C1-H1 (<i>h</i>), e orbitais de simetria <i>d</i> do centro metálico (<i>d,e,f</i>).	67
Figura 45: Representação das estruturas otimizadas com interações estabilizadoras dos tipos γ -agóstica, β -agóstica e C2-H2 orto do circuito aromático.	70
Figura 46: Exposição topológica dos principais pontos críticos de ligação sobre o complexo vacante cataliticamente ativo proposto por Endo.	72
Figura 47: Topologia dos principais pontos críticos de ligação no complexo pós-inserção 1,2 pela coordenação em face <i>Re</i>	74
Figura 48: Complexo vacante sem agósticas após a primeira etapa de inserção 1,2 via face <i>Re</i>	77

Figura 49: Diagrama mostrando as possibilidades mecânicas para ambas as faces <i>Re</i> e <i>Si</i> , nesta segunda etapa da polimerização.	78
Figura 50: Coordenada de reação para produto <i>Re</i> 1,2 coordenando em face <i>Re</i> (RCR) e face <i>Si</i> (RCS).	79
Figura 51: Coordenada de reação para produto <i>Si</i> 1,2 coordenando em face <i>Re</i> (SCR) e face <i>Si</i> (SCS).	79
Figura 52: Esquema simplificado do processo de polimerização no sentido direto.	80
Figura 53: Complexo vacante, após inserção 1,2, estabilizado por interações β -agósticas e C-H orto do fenolato no mecanismo RCS.	82
Figura 54: Interações γ -agósticas no complexo vacante após estágio de inserção 1,2 no mecanismo RCS.	83
Figura 55: Composto γ -agóstica com rotação de cadeia em crescimento.	86
Figura 56: Complexo originado pela rotação de cadeia do complexo γ	87
Figura 57: Mecanismo alternativo de polimerização envolvendo interações Ti-Cl e eliminações em face <i>Re</i> para Etapa II.	88
Figura 58: Mecanismo alternativo de polimerização envolvendo interações Ti-Cl e eliminações em face <i>Si</i> para Etapa II.	88

RESUMO

Neste trabalho – pela aplicação de métodos químico-computacionais baseados na Teoria do Funcional de Densidade (DFT), Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM), Orbitais Naturais de Ligação (NBO) e Índices Multicêntricos – apresentamos uma proposta mecanística para o processo de polimerização do cloreto de vinila (CV) via $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OPh})_3$. Verificamos que o comportamento mecanístico do catalisador de Endo se assemelha aos de outros metallocenos em processos clássicos de polimerização de olefinas não-polares. Tal comportamento se deve à ocorrência de interações não convencionais que estabilizam o complexo tornando-o mais tolerante ao átomo de cloro do monômero CV. Essas interações que estabilizam o centro metálico, modulando sua atividade catalítica, são essencialmente do tipo η^3 , envolvendo Cp^* durante a coordenação, e interações agósticas dos tipos β e γ , além da ligação C-H orto do fragmento ligante OPh. Estudos de ligações multicêntricas, análises NBO e QTAIM apontaram um maior favorecimento eletrônico para a formação de interações do tipo γ -agóstica, porém, as menores repulsões e a melhor simetria de interação fazem da interação β -agóstica essencial para o mecanismo continuado da polimerização do CV. Estudos termoquímicos e eletrônicos indicaram, inicialmente, que o catalisador de Endo favorece o mecanismo de polimerização via face *Re*, no entanto, após os processos de coordenações e inserções na primeira etapa de polimerização, a mudança do ambiente estereoquímico proporciona a coordenação mais efetiva em face *Si*. Estas alternâncias do sítio vacante, durante o processo de polimerização, proporcionaram um ambiente estereoeletrônico que possibilita a formação de cadeias poliméricas isotáticas. Os resultados obtidos indicaram também que os processos de eliminação de cloro foram expressivos, o que ajudaria a explicar os baixos rendimentos obtidos por Endo quando comparado com o mecanismo via radicais livres.

Palavras Chaves: Mecanismo de Polimerização, PVC, Estudo Teórico, Catálise Organometálica.

ABSTRACT

In this work - the application of chemical-computational methods based on the Functional Density Theory (DFT), Quantum Theory of Atoms in Molecules (QTAIM), Natural Bonding Orbital (NBO) and Multicentric Indexes - we present a mechanistic proposal for the polymerization process of vinyl chloride (CV) by $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OPh})_3$. We have verified that the mechanical behavior of the Endo catalyst is similar to that of other metallocenes in classical polymerization processes of non-polar olefins. This behavior is due to the occurrence of unconventional interactions that stabilize the complex making it more tolerant to the chlorine atom of the CV monomer. These interactions that stabilize the metal center, modulating its catalytic activity, are essentially of type η^3 , involving Cp^* during coordination, and agostic interactions of type β and γ , in addition to the C-H ortho bond of the OPh ligand fragment. Multicentric linkage studies, NBO and QTAIM analyzes, pointed to a greater electronic favoring for the formation of γ -agostic type interactions, however, the lower repulsions and better interaction symmetry make the β -agostic interaction essential for the mechanism of CV polymerization. Thermochemical and electronic studies initially indicated that the vacant site in the Endo catalyst favors the polymerization mechanism by face *Re*, however, after the insertion processes in the first step, the active site change provides the most effective by face *Si*. These alternations of the active site, during the polymerization process, provide a stereoelectronic environment that favors the formation of isotactic polymer chains. The results also indicated that the chlorine elimination processes were expressive, which would help to explain the low yields obtained by Endo when compared with the mechanism by free radicals.

Keywords: Mechanism of polymerization, PVC, Theoretical Study, Organometallic Catalysis.

1. INTRODUÇÃO

O Poli(Cloreto de Vinila) (PVC), segundo a nomenclatura IUPAC[1] é um homopolímero – polímero formado por um único tipo de *mero* – de grande versatilidade em suas aplicações industriais. Ele é um termoplástico amorfo rígido ou de baixa cristalinidade, enquanto seus copolímeros podem apresentar as mais variadas características, a depender do tipo de comonomero utilizado[2].

O PVC é um polímero de adição formado a partir da polimerização do Cloreto de Vinila (CV). A presença do átomo de cloro em sua estrutura, além torná-lo resistente a propagação de chamas, fornece certa polaridade às cadeias poliméricas permitindo a gama de misturas com diversos aditivos muito maiores que nos outros termoplásticos[2, 3].

A polaridade fornecida pela presença do átomo de cloro na estrutura do PVC facilita a incorporação de aditivos na formulação da resina polimérica. Tal característica da resina tem grande impacto em suas propriedades, visto que a incorporação destes aditivos permite a modulação das características do PVC – variando do rígido ao flexível – o que possibilita a geração das mais diversas propriedades dependendo do escopo de aplicação[2].

Além de apresentar-se tanto na forma rígida quanto na flexível, o polímero apresenta alta resistência química, não é tóxico, é um isolante elétrico, é reciclável, é resistente a fungos e bactérias, impede a propagação de chamas e apresenta longo ciclo de vida[2, 4]. Essas versatilidades em suas características, originárias de sua estrutura e da incorporação de aditivos, o tornam atraente industrialmente e fizeram com que o seu consumo tenha aumentado exponencialmente desde a sua produção.

De forma geral, devido às suas propriedades e maleabilidade industrial, o PVC é um produto indispensável e essencial para o desenvolvimento tecnológico atual. As suas resinas podem ser usadas na construção civil, na indústria de embalagens e calçados, no setor agrícola, *displays* para comunicação visual, brinquedos, embalagens para alimentos entre outras aplicações. Com a utilização de estabilizantes e aditivos inertes, e não tóxicos, pode-se utilizá-lo até mesmo na produção de acessórios hospitalares[2].

Tal polímero, ao longo de décadas, adquiriu tanta importância que se tornou um dos plásticos mais consumidos no planeta. A capacidade global de produção do PVC em 2013 foi de 61 milhões de toneladas, e o consumo foi de aproximadamente de 39,3 milhões de toneladas neste mesmo ano, com previsão de aumento de 3,2% ao ano até 2021[5].

Uma característica importante que o auxilia a ser uma matéria prima muito utilizada e de grande interesse industrial, além da sua grande versatilidade, é o longo ciclo de vida de suas aplicações. Cerca de 42% de suas aplicações possuem ciclo de vida entre 20-100 anos e apenas uma pequena parcela retorna ao meio ambiente. A título de exemplo, temos a construção civil, que requer produtos de alta durabilidade, e consome 62% do que é produzido no Brasil[2].

Além do PVC ter longo ciclo de vida, ele é um plástico 100% reciclável e no Brasil já existe toda estrutura organizada para realizar este processo. Os átomos de cloro presentes na sua estrutura podem ser utilizados como marcadores, nos produtos derivados deste polímero, permitindo a separação automatizada deste material ao estar misturado com outros tipos de plásticos[3]. A taxa de reciclagem de plásticos aumenta ano após anos, o que acaba diminuindo os seus impactos ambientais, sendo recicladas 962 mil toneladas de plásticos no Brasil em 2007[6].

Um dos grandes problemas atuais associados diretamente as resinas de PVC, e que ainda demanda muitas pesquisas, é a sua instabilidade frente a ação do calor e da radiação ultravioleta (UV). As resinas puras são altamente resistentes a água e ataques químicos, porém, sob a ação de calor ou radiação UV por tempo prolongado ocorrem a sua degradação liberando ácido clorídrico (HCl), que atua como catalisador nesta reação de degradação, tornando este processo autocatalítico[3].

Atualmente, estabilizantes são utilizados para evitar a degradação das resinas de PVC, no entanto, o uso desses estabilizantes térmicos contribui de maneira significativa para o aumento dos custos de produção da resina, além de aumentar os riscos de serem utilizados estabilizantes cujos efeitos à saúde e ao meio ambiente não foram totalmente estudados[7]. Um exemplo disso foi o caso da Europa, em 1998, que utilizou em média 112 000 toneladas de estabilizantes a base de sulfato de chumbo (II) na formulação das resinas de PVC, sendo que há muito tempo sabe-se dos riscos do chumbo a saúde humana[4].

A instabilidade térmica encontrada nas resinas de PVC originam-se, especialmente, das irregularidades e defeitos estruturais presentes na estrutura do polímero e, conseqüentemente, dos processos e mecanismos de polimerização do CV, já que estes são os precursores dos defeitos estruturais presentes nas cadeias poliméricas. As resinas são produzidas atualmente por rotas radicalares, o que pode conduzir a produção de oligômeros ou até mesmo produzir polímeros com defeitos que comprometem suas características físico-químicas.

Essas rotas radicalares produzem polímeros de estruturas randômicas e originam diversos defeitos estruturais— como a presença de cloros terciários e alílicos— que servem como

sítios de início dos processos de degradação[8]. Devido a estes defeitos, que são poucos – apenas 0,5% de cloros são lábeis[3] – mas suficientes para proporcionarem essa instabilidade. A resinas de PVC inicia a sua degradação térmica em temperatura inferior a 100 °C, pelo processo de desidrocloração autocatalítica[3, 9]. Com isso, o desenvolvimento de tecnologias para a produção de PVC por vias não radicalares é um desafio atual.

Diversas pesquisas foram realizadas, e ainda continuam sendo desenvolvidas, na tentativa de conhecer os processos de degradação das resinas e ao mesmo tempo desenvolver rotas mecanísticas de polimerização do PVC – já que as rotas radicalares são responsáveis pela geração de defeitos estruturais que conferem instabilidade a resina polimérica– com o interesse de melhorar a sua estabilidade térmica, seja alterando a sua microestrutura molecular, melhorando os processos de produção ou desenvolvendo estabilizantes que tenham pouco impacto ambiental[8].

Nesse aspecto, a catálise surge como alternativa viável e uma ferramenta poderosa na produção do PVC, quer seja melhorando a produção da resina polimérica e melhorando a estabilidade térmica do polímero, que é uma das principais preocupações indústrias, ou até mesmo aumentando as taxas de polimerização e proporcionando condições mais brandas neste processos de polimerização.

O interesse em desenvolver rotas de produção de PVC não radicalares –rotas catalíticas, por exemplo– é uma necessidade atual, visto que a utilização de catalisadores pode permitir o maior controle do processo de polimerização e, como consequência, maior controle da taticidade, do peso molecular e estrutura de grupos finais do polímero formado, mudando somente a arquitetura molecular do catalisador utilizado[9]. A modelagem da arquitetura de um catalisador pode permitir o controle ou até mesmo a eliminação dos sítios defeituosos gerados no PVC –a morfologia do polímero depende do ambiente químico oferecido pelo catalisador – além de melhorar a estabilidade térmica e propriedades físico-químicas da resina[10, 11].

Alguns estudos visando a aplicação de metallocenos na produção de PVC foram iniciados, porém, os sistemas estudados produziam oligômeros ou atuavam via mecanismo radicalar[9, 12]. Nestes estudos, constatou-se que os processos majoritários durante a polimerização foram as eliminações rápidas de cloreto, sendo bem mais rápidas que a inserção de um segundo monômero CV, impossibilitando a formação de cadeias poliméricas de alto peso molecular.

No início dos anos 2000, trabalhos desenvolvidos por Endo e colaboradores[13-16] revelaram que meio-metallocenos (do inglês *half-metallocenes* também conhecidos como “bancos de piano”) podem atuar como catalisadores na produção de PVC de forma não radicalar. Os

catalisadores estudados na ocasião por Endo e colaboradores foram avaliados e comparados – entre si e com peróxidos – em função de modificações de seus ligantes. Em 2008, os mesmos autores[17] relataram o uso, mais bem sucedido, de um sistema catalítico meio-titanocênico ($\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5$) $\text{Ti}(\text{OPh})_3$ (figura 1) ativado via cocatalisador de metilaluminoxano (MAO), na polimerização do CV.

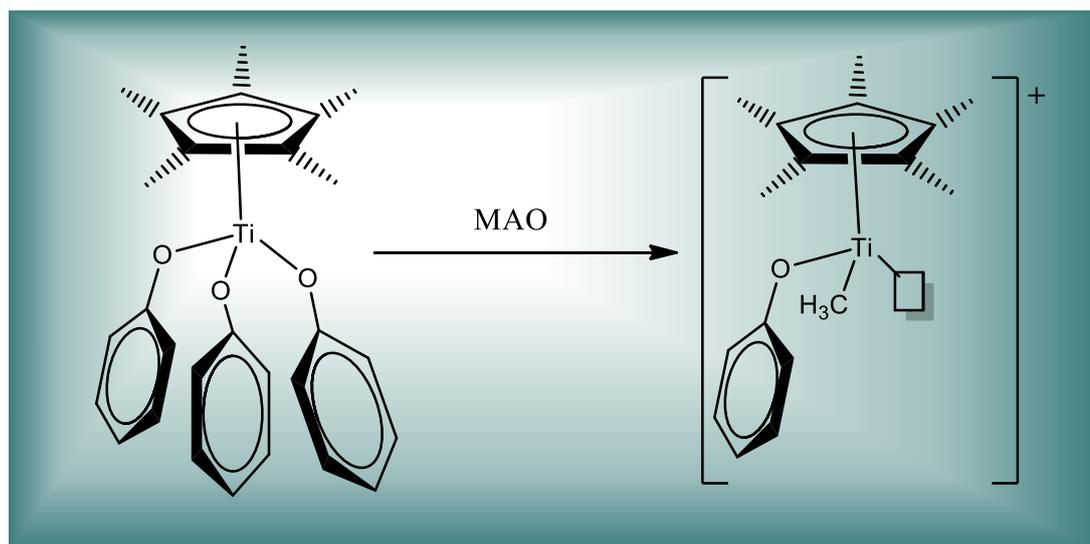


Figura 1: Sistema organometálico desenvolvido por Endo e colaboradores. Dados experimentais sugerem que a ativação do complexo ocorre de acordo com esse modelo.

Os dados experimentais e a utilização do cocatalisador de metilaluminoxano indicam que a formação do sítio ativo neste catalisador, representado pelo modelo proposto na figura 1, segue o mecanismo clássico de polimerização de olefinas via sistemas Ziegler-Natta (Z–N).

O rendimento da polimerização com a utilização do sistema $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ti}(\text{OPh})_3 \backslash \text{MAO}]$ foi pequena em relação a produção de PVC pelo mecanismo de radicais livres, porém, mesmo com rendimentos menores, a pequena quantidade de cadeias poliméricas geradas teve suas propriedades melhoradas em relação ao polímero gerado via rota radicalar. Com a polimerização em massa, os autores obtiveram rendimentos de 30% e uma massa molar média da ordem de 25×10^4 , enquanto na polimerização utilizando o CH_2Cl_2 como solvente os rendimentos obtidos foram de 53% e M_n de 3×10^4 .

De acordo com os resultados apresentados por Endo, a estrutura do PVC obtido, composto por 43,8% de polímero atático e cerca de 36,6% isotático, é majoritariamente atático (mr) – semelhante ao produzido via radicais livres – porém, não apresenta ramificações[17]. Além disso, foi observado que o PVC obtido via sistema $((\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ti}(\text{OPh})_3 \backslash \text{MAO})$ apresentou alta estabilidade térmica e uma temperatura de decomposição que, ao contrário do PVC obtido por rota radicalar, depende da massa molecular do polímero obtido. Essa estabilidade

térmica é resultado da alta massa molecular e ausência de defeitos estruturais na cadeia polimérica, caso esse em que é difícil de conseguir com a polimerização via radicais livres.

Os trabalhos de Endo e colaboradores trouxeram um grande avanço na possibilidade de produção de PVC via catalisadores organometálicos. Assim, com o intuito de contribuir para a melhor compreensão dos mecanismos pelos quais ocorrem a formação de PVC de alto peso molecular, é que este trabalho está fundamentado. As compreensões mecanísticas de como ocorrem os processos de polimerização via sistema $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ti}(\text{OPh})_3\backslash\text{MAO}]$ podem contribuir para modelagem de novos catalisadores que tenham potenciais catalíticos melhores que os apresentados por Endo para produção de PVC. Para melhor alicerçar as discussões acerca da polimerização catalisada do cloreto de vinila, serão expostas algumas técnicas clássicas de produção do PVC no capítulo seguinte.

1.1 Objetivos

Tendo em vista as vantagens do uso de sistemas catalíticos do tipo meio-titanoceno para produção de PVC, nossa meta foi realizar um estudo químico-computacional dos potenciais catalíticos destes sistemas com o intuito de contribuir para a obtenção de PVC com maior estabilidade térmica, mecânica e resistência aos ataques de solventes organo-halogenados, além de evitar maiores perdas, no que diz respeito ao uso de reagentes e tempo de experimentações.

O objetivo específico deste trabalho é estudar o perfil reativo apresentado pelo catalisador de Endo e colaboradores, estudar o mecanismo de polimerização do CV, determinando as geometrias de coordenação e estados de transição, analisar a cinética, eletrônica e termoquímica do processo de polimerização e, com isso, propor uma rota mecanística de polimerização do CV via $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ti}(\text{OPh})_3\backslash\text{MAO}$ que esteja de acordo com os resultados experimentais obtidos.

Como perspectiva futura, temos o intuito de realizar um estudo químico-computacional dos potenciais catalíticos dos catalisadores a base de cobalto (também do tipo meio-metaloceno), compará-los com os sistemas catalíticos a base de titânio, bem como propor uma rota de polimerização do CV usando os sistemas catalíticos propostos; e, posteriormente, sugerir modificações estruturais neste, buscando regularidades que proporcionem rotas de polimerização energeticamente mais favoráveis.

2. PRODUÇÃO DE PVC

O primeiro registro da produção do PVC ocorreu em 1872 por E. Baumann, porém, somente em 1915 que Fritz Katle descobriu o procedimento básico para a sua produção, conhecido como a rota do acetileno. Entretanto, foi somente nos anos de 1920, nos Estados Unidos, que ocorreu a primeira produção comercial do PVC[2]. Ano após ano a indústria de plásticos tenta melhorar os processos de produção destes polímeros, seja reduzindo custos, melhorando os processos de produção ou modificando as estruturas químicas das cadeias poliméricas geradas.

Na produção de PVC, em termos estequiométricos, cerca de 57% dos insumos usados são obtidos a partir do cloreto de sódio (sal comum) e somente 43% são de fontes não renováveis. O consumo estimado de insumos de fontes não renováveis, gás e petróleo, para a produção de PVC, representa apenas 0,25% do consumo mundial[2]. O gás cloro, que é utilizado na produção do cloreto de vinila (CV), é obtido a partir da eletrólise do cloreto de sódio ($\text{NaCl}_{(aq)}$) em meio aquoso, cuja a disponibilidade é praticamente inesgotável.

O desenvolvimento da produção do PVC ao longo dos anos sempre esteve vinculado diretamente a disponibilidade do CV. O surgimento de alternativas para a produção desse monômero impulsionou expressivamente a produção deste polímero[18]. O CV utilizado na produção do PVC deriva basicamente de duas rotas principais. O processo balanceado – que utiliza a rota do eteno/cloro – e a rota do acetileno que era muito utilizada até a década de 60. A rota do acetileno deixou de ser utilizada desde a década de 60 principalmente porque o custo da produção do CV a partir desta é bem maior que o da rota do eteno.

O eteno, que pode ser utilizado na produção do monômero CV via rota do eteno/cloro, é derivado de fontes não renováveis ou pode ser obtido por meio de processos de craqueamento na indústria petroquímica. Entretanto, no Brasil, já existem diversas fontes alternativas para substituição destes derivados do petróleo e gás natural[2].

Um dos maiores problemas relacionados à produção do PVC está justamente ligado à síntese do monômero CV. A produção do CV deve ser realizada em ambientes fechados, com controle rigorosos das emissões de subprodutos, visto que durante o processo de produção nas plantas industriais podem ser liberadas diversas substâncias tóxicas a saúde dos trabalhadores, tais como; 1,2-dicloroetano (EDC), gás cloro, HCl e outros subprodutos clorados como dioxinas e o próprio cloreto de vinila que é considerado cancerígeno[4].

O controle, da emissão destes produtos nessas plantas de produção, deve ser tão rigoroso que em 1995 a *European Council of Vinyl Manufacturers*[4] assinou um acordo voluntário que estabeleceu os valores limites de emissão do CV na atmosfera e na água, além de estabelecer um limite para o teor deste monômero no produto final.

Atualmente, a produção e tratamento do PVC pode ser realizado por inúmeros processos industriais e cada processo tem suas particularidades. Cada processo de produção tem suas vantagens e desvantagens e a utilização de cada um depende do tipo de polímero que se deseja produzir. O método de polimerização mais utilizado, atualmente, na produção do PVC é o de polimerização em suspensão, que corresponde a cerca de 80% de toda a produção mundial, enquanto o de emulsão e micro suspensão correspondem a 10-15% [2, 4].

A natureza destes processos e mecanismos de polimerização podem afetar tanto o comportamento cinético, arquitetura micro e macromolecular (estereorregularidade, distribuição de massa molar, entre outros), quanto a homogeneidade dos produtos formados, sendo necessário, portanto, o conhecimento e o controle destes processos e mecanismos para o melhor controle do polímero a ser formado[2, 19, 20]. Abaixo, trataremos dos três processos de polimerização mais utilizados na produção de PVC e os mecanismos de polimerização que ocorrem nestes processos.

2.1 Polimerização em Emulsão

Na polimerização em emulsão o monômero encontra-se disperso, na forma de pequenas gotas, em fase aquosa contínua por meio de agitação e um agente emulsificante. O meio reacional é composto basicamente de monômero, iniciador, água e agente emulsificante (também chamado de surfactante)[21]. Os iniciadores utilizados nessa técnica de polimerização são solúveis em água, diferente do que ocorre na polimerização em suspensão. Um dos componentes essenciais desse processo de polimerização são os emulsificantes, geralmente utilizados em excesso, que estabilizam as gotas do monômero e funcionam como principal local onde ocorrerá a reação de polimerização[2, 22].

No método de polimerização em emulsão é possível a produção de polímeros com diferentes características morfológicas, além de altas taxas de polimerização[21-24]. Neste processo de polimerização o emulsificante é adicionado, em excesso, ao meio reacional sob agitação para que ocorra a formação da concentração crítica micelar, que tem como consequência a formação de micelas. Ao adicionar o monômero no meio reacional, parte dele fica sob a forma

de gotas – funcionando como reservatório de monômero, pois, o diâmetro da gota é muito grande quando comparado ao da micela– e outra parte migra para o interior das micelas formadas pela adição em excesso de emulsificante[21, 22].

Nas primeiras etapas da polimerização em emulsão, o iniciador se decompõe formando radicais livres em fase aquosa contínua que, posteriormente, migram para dentro das micelas com alta concentração de monômero em seu interior ou então estes radicais crescem e precipitam-se[22]. Assim, a polimerização ocorre preferencialmente dentro das micelas. A medida que a polimerização vai se processando a concentração do monômero dentro da micela vai diminuindo, e isso força – por transferência de massa essencialmente – a liberação do monômero, contido nas gotas, e a entrada nas micelas, fazendo com que a polimerização continue até o término das gotas na fase contínua[19, 21, 22].

A quantidade e o tipo de emulsificante utilizado neste método de polimerização é determinado pelo custo e propriedades das resinas desejadas[2]. O controle da temperatura tem forte efeito sobre o peso molecular do polímero, enquanto o emulsificante tem influência no número e tamanho das partículas. Dentre as vantagens deste sistema de polimerização, tem-se o uso da água como meio reacional– que facilita a transferência e retirada de calor– agitação moderada, altas taxas de polimerização e elevados pesos moleculares dos polímeros formados[22, 25]. Uma desvantagem desse sistema é a dificuldade de remoção dos resíduos reacionais, que foram adicionados durante o processo de polimerização. A conversão do PVC neste tipo de sistema fica na faixa de 85-95% [2].

2.2 Polimerização Em Suspensão

Esta técnica de polimerização – que é heterogênea como no caso da emulsão – procura unir as vantagens da polimerização em massa, emulsão e em solução, além de procurar eliminar as desvantagens deste três processos[20, 25]. A água neste tipo de polimerização é utilizada como agente de transferência de calor. O meio reacional, neste tipo de polimerização, é composto basicamente pela mistura de 4 componentes, dentre os quais temos o monômero, iniciador, água e agente dispersante (estabilizante)[19, 20, 22]. Uma das vantagens deste processo é que a água é utilizada como meio de suspensão, pois, isso permite um maior controle da temperatura do sistema, reduzindo o impacto térmico sobre as cadeias poliméricas, e os níveis de impurezas são muito baixos quando comparados com a técnica de emulsão[20].

O sistema de polimerização em suspensão consiste na utilização de um monômero (fase orgânica) insolúvel na fase aquosa contínua que contém um iniciador organossolúvel[20, 25]. O processo consiste basicamente na dissolução do iniciador no monômero e, posteriormente, essa mistura é dispersa na forma de gotas em fase aquosa contínua seguida de forte agitação. O uso de estabilizantes e forte agitação é condição suficiente para manter a fase orgânica na forma de gotas[19, 20, 22]. Como o processo ocorrerá dentro da gota é necessário a adição de estabilizantes para evitar a coalescência das gotas durante o prosseguimento da reação. Com o aumento da temperatura a reação inicia-se dentro de cada gota. De forma grotesca, podemos imaginar a técnica de polimerização em suspensão como uma polimerização em massa, porém, dentro cada gota do monômero disperso no solvente[2, 20, 22].

Como o procedimento ocorre dentro de cada gota, a velocidade de polimerização é maior devido a uma maior concentração do monômero. O calor gerado durante o processo é facilmente removido pela água, ocorrendo assim um maior controle da temperatura do meio reacional que fica aproximadamente entre 50-70 °C. O reator, na qual a polimerização ocorre, deve ser selado sob vácuo para evitar altas concentrações de oxigênio no meio, pois, este pode aumentar o tempo de reação e afetar as propriedades finais do produto gerado[2].

O produto final é obtido na forma de partículas esféricas, de dimensões micrométricas, homogêneas que são posteriormente lavadas, secadas e depois utilizadas[20]. A precipitação destas partículas poliméricas ocorre naturalmente após a interrupção da agitação. O controle do tamanho podem ser obtidos pelo controle da velocidade de agitação e quantidade de agente de suspensão utilizado. Neste tipo de sistema, taxas de conversões entre 75- 95% de monômero em polímero podem ser atingidas.

2.3 Polimerização em Microsuspensão

Esta técnica apresenta características semelhantes ao processo em suspensão e emulsão[26]. Ele é mais utilizado para formação de partículas com tamanhos intermediários entre a polimerização em suspensão e emulsão[20]. Cada gota de monômero, assim como na técnica de prolimerização em suspensão, funciona como micro-reator.

As conversões neste tipo de polimerização atingem valores de 100%, além da vantagem de eliminar as etapas de recuperação de monômero no polímero final[20]. A diferença básica desse processo para o de emulsão é a utilização de um iniciador que seja solúvel na fase orgânica. O monômero é emulsificado na forma de gotas pequenas, pela aplicação de elevadas taxas

de cisalhamento e por um agente tensoativo, onde ocorrerá a polimerização. O controle do tamanho das partículas é mais limitado que na método em emulsão, e o processo látex – que é a introdução de partículas pré-polimerizadas – é utilizado para esse fim[2].

2.4 Mecanismos de Polimerização

Dependendo do tipo de cinética envolvida, podemos ter diferentes mecanismos de polimerização nestas técnicas citadas acima. Dentre os mais comuns, podemos citar os processos que ocorrem em etapa, em cadeia e a pela abertura de anel. A polimerização em etapas é aplicável a diversos plásticos, enquanto o mecanismo em cadeia é aplicável a todos os monômeros vinílicos e a que ocorre com abertura de anel a poliamidas[2, 19].

A polimerização em cadeia é aplicável ao cloreto de vinila e consiste basicamente no uso de iniciadores, que são espécies instáveis, cuja dissociação gera espécies reativas responsáveis pela continuidade da reação. A forma como o monômero é instabilizado determina o tipo de mecanismo dentro da polimerização em cadeia. Os mecanismos em cadeia são os de radicais livres, catiônico, aniônico e coordenação[19, 25], entretanto, estes 3 últimos não são utilizados para a produção do PVC, e consistem basicamente na ativação do monômero pela geração de espécies ativas que são *carbocátions*, *carbânions* e complexos catalíticos, respectivamente.

A produção de PVC, seja na técnica de polimerização em suspensão, emulsão ou micro-suspensão, ocorre pelo mecanismo radicalar. Esse mecanismo tem a vantagem de ser muito tolerante a presença de grupos funcionais contaminantes ($-OH$, $-COOH$, $-NR_2$ e outros) e, além de poderem ser utilizados em diversas condições operacionais, apresentam baixo custo de implantação[23]. O mecanismo de radicais livres, resumidamente, é baseado em três etapas principais:

➤ **Iniciação:**

A iniciação é proporcionada pelo uso de moléculas termicamente instáveis, que se decompõem facilmente gerando radicais livres. Elas se decompõem sob aquecimento formando dois centros ativos. Os iniciadores podem ser moléculas orgânicas como peróxidos, azocompostos ou até mesmo agentes físicos. Esses centros ativos, gerados pela decomposição do iniciador, reagem com os monômeros formando radicais livres destes monômeros que, no decorrer do processo, serão os responsáveis pela continuidade da reação. Para caso do mecanismo de polimerização envolvendo o cloreto de vinila temos:

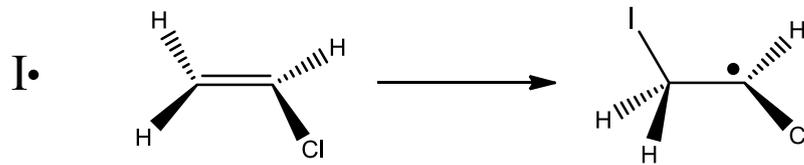
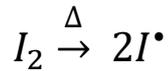


Figura 2: Mecanismo de iniciação da polimerização.

Essa espécie reativa gerada irá reagir com outros monômeros formando novas estruturas instáveis e proporcionando o crescimento da cadeia polimérica.

➤ **Propagação:**

A segunda etapa do processo de polimerização via radicais livres é chamada de propagação e nesta etapa ocorrem as transferências do radical monomérico formado para outros monômeros CV. Essa etapa é muito rápida e tem uma energia de ativação muito baixa[19].

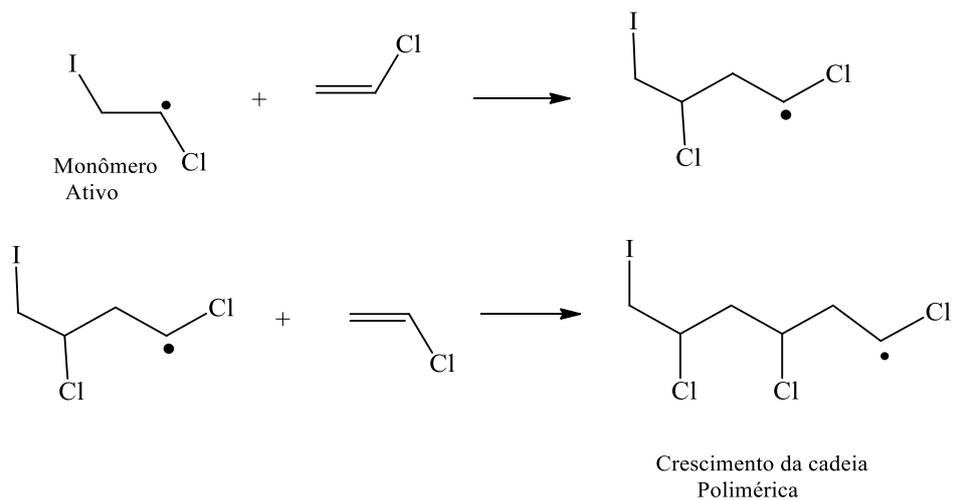


Figura 3: Mecanismo de propagação da cadeia em crescimento.

Nessa etapa, ocorre o crescimento da cadeia polimérica pelas sucessivas incorporações de unidades monoméricas. A depender do tipo de incorporação das unidades monoméricas – que podem ocorrer de diferentes formas – durante a polimerização da cadeia polimérica, podemos ter diferentes conformações. Abaixo tem-se as diferentes possibilidades para a geração da cadeia polimérica de PVC:

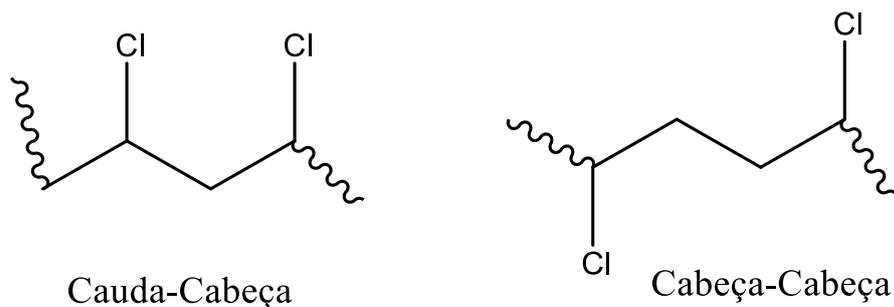


Figura 4: Conformação das cadeias poliméricas.

A formação de estruturas “cauda-cabeça” é favorecido, no caso do PVC, devido ao alto valor da constante de transferência[21, 27]. Durante a etapa de propagação podem ocorrer reações laterais como e transferências de cadeia que resultam em defeitos estruturais no PVC[27].

➤ **Terminação:**

Nesta etapa do mecanismo de polimerização, ocorre o desaparecimento do radical na cadeia polimérica. Diversos processos de terminação podem ocorrer, dentre eles destacam-se[21]:

➤ **Combinação de duas cadeias em crescimento:**

Duas cadeias em crescimento podem estatisticamente se encontrar, e nesse processo caso os dois centros ativos consigam se aproximar o suficiente pode haver formação de uma única cadeia e a conseqüente eliminação dos dois centros ativos[19]. Esse mecanismo de terminação da polimerização via combinação depende do tipo da arquitetura do polímero formado.

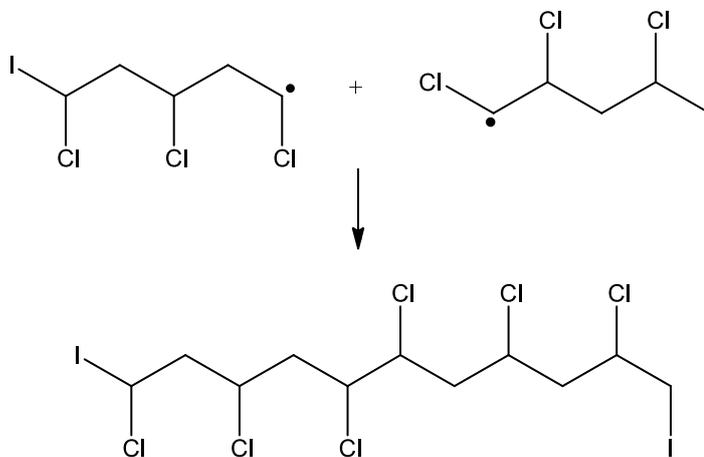


Figura 5: Mecanismo de terminação por combinação de duas cadeias em crescimento.

A combinação de duas cadeias em crescimento para formar polímeros com alta massa molecular é dificultada pela presença de grupos volumosos laterais.

➤ **Desproporcionamento:**

Neste tipo de terminação ocorre a transferência interna de um hidrogênio, adjacente ao radical, para outra cadeia polimérica radicalar formando duas espécies desativadas.

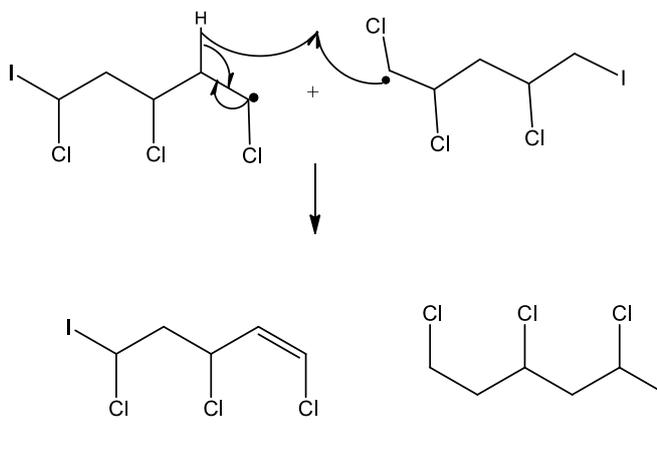


Figura 6: Mecanismo de terminação por desproporcionamento.

No caso do PVC, o processo de terminação via desproporcionamento é favorecido[28], pois, o cloro presente na cadeia é bastante volumoso impedindo a aproximação de dois macrorradicais e, conseqüentemente, dificultando o processo de terminação pela combinação de duas cadeias poliméricas.

➤ **Transferência de Cadeia:**

Durante o crescimento da cadeia polimérica, podem ocorrer diversas reações laterais de transferência de cadeias que são responsáveis pela geração de ramificações e desativação de radicais livres responsáveis pelo processo de polimerização. Essas reações secundárias são as principais responsáveis pelo não controle da arquitetura molecular do polímero formado pelo mecanismo radicalar. O radical CV, por ser muito reativo, tende a induzir essas reações secundárias, tanto para o monômero, iniciadores, solventes ou até mesmo cadeias poliméricas em crescimento[27]. Abaixo, temos os esquemas simplificados de algumas dessas reações de transferência de cadeia responsáveis pela geração de defeitos estruturais no PVC:

✓ **Transferência de cadeia para outra molécula polimérica:**

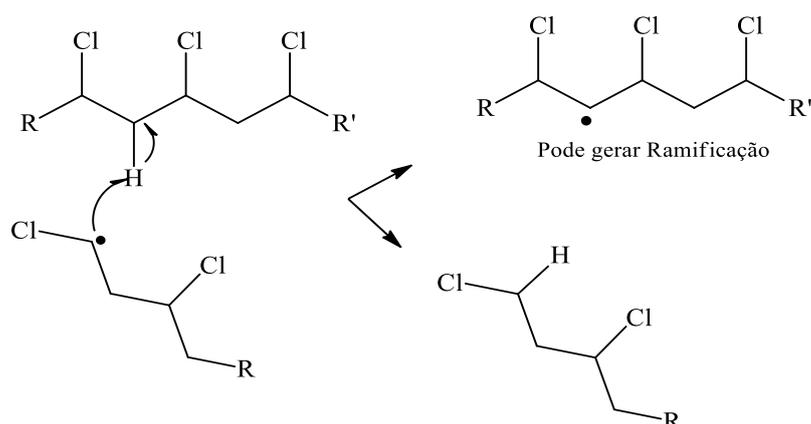


Figura 7: Mecanismo simplificado de transferência de cadeia para uma molécula polimérica[19].

Uma cadeia polimérica em crescimento, contendo um radical, abstrai um hidrogênio de outra cadeia polimérica gerando uma cadeia morta e uma espécie ativa que tem potencial de gerar ramificações longas ou curtas.

✓ **Transferência de cadeia para o solvente:**

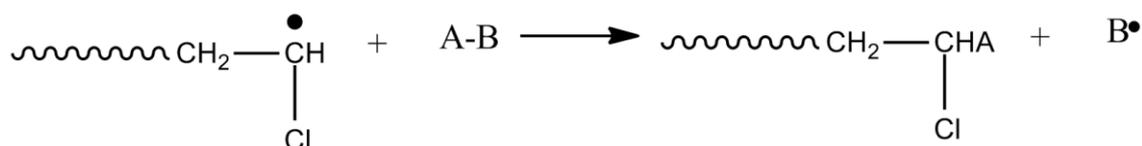


Figura 8: Mecanismo simplificado de transferência de cadeia para o solvente[19].

Neste tipo de transferência, uma cadeia polimérica radicalar transfere o centro ativo para uma molécula de solvente, o que gera uma espécie ativa que continuará reagindo ou uma espécie inativa e estável.

✓ **Transferência de cadeia para o monômero:**

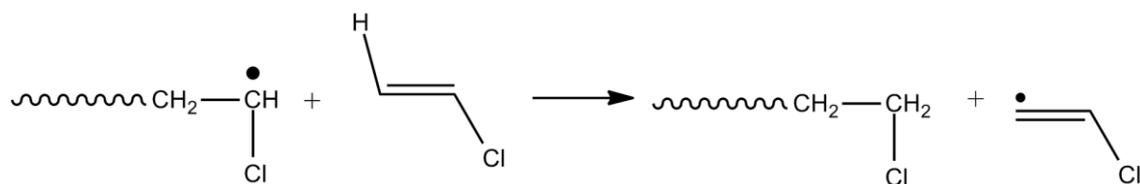


Figura 9: Mecanismo simplificado de transferência de cadeia para o monômero[27].

Podem ocorrer transferências de cadeia do radical da cadeia polimérica para um monômero, como mostrados na figura 9. Os radicais monoméricos formados podem reagir com outras cadeias poliméricas em crescimento e, conseqüentemente, gerar diversos defeitos estruturais que são responsáveis pela alta instabilidade térmica da resina de PVC.

A distribuição de peso molecular e a arquitetura macromolecular dos polímeros formados, dependem tanto dos processos de terminação da cadeia em crescimento quanto das reações de transferências de cadeia e condições reacionais aos quais são submetidos[27]. Em altas temperaturas e altas concentrações de polímeros ocorrem o favorecimento de reações de transferências de cadeia, que produzem polímeros ramificados[29].

As características físico-químicas dos polímeros – como por exemplo temperatura de transição vítrea e de fusão – dependem da estrutura e arranjos das cadeias poliméricas. Determinados fatores como a simetria das cadeias poliméricas, rigidez, polaridade, presença de grupos substituintes volumosos, massa molar, ramificações e taticidade afetam diretamente as suas propriedades físico-químicas[19, 30]. No caso do PVC, devido a presença do grupo lateral de cloro na sua estrutura, podemos ter diferentes tipos de arranjos espaciais (estereorregularidade) deste grupo ao longo da cadeia polimérica. Essa arquitetura da cadeia é chamada de taticidade do polímero e pode ser dividida em:

- **Isotactitidade:** O polímero possui uma estrutura regular que pode ser descrita por uma unidade de repetição básica. No caso do PVC, o grupo lateral cloro estaria disposto sempre de um mesmo lado do plano.

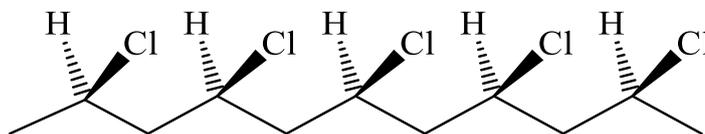


Figura 10: Estrutura do polímero Isotático.

- **Sindiotaticidade:** O polímero é regular, porém, os grupos laterais estão dispostos de maneira alternada ao longo da cadeia polimérica.

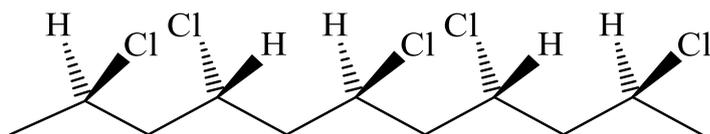


Figura 11: Estrutura do polímero Sindiotático.

- **Atácticidade:** Não há regularidade na disposição dos grupos laterais na cadeia polimérica.

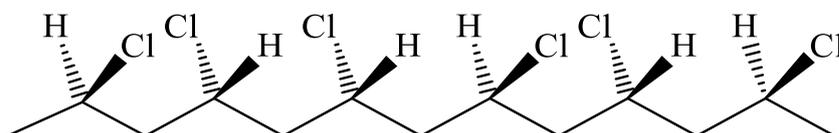


Figura 12: Estrutura do polímero Atático.

O PVC que é produzido atualmente pelo mecanismo de radicais livres é majoritariamente atático. A taticidade do PVC não é um grande problema, atualmente, para a sua produção e formulação, pois, como o polímero possui baixo grau de sindiotaticidade (ele é atático), a sua cristalinidade também é baixa, e isso facilita o manejo e processamento de suas resinas[2]. Um aumento da sindiotaticidade seria acompanhado tanto pela melhoria de suas propriedades mecânicas, quanto pelo grau de dificuldade do processamento de suas resinas, uma vez que a cristalinidade aumentaria de forma considerável.

Nesse aspecto, um maior controle do grau de taticidade pode permitir o controle mais rigoroso do grau de cristalinidade do polímero— apesar das dificuldade de processamento do polímero ao aumentar a cristalinidade é possível um equilíbrio entre cristalinidade/processamento— e, conseqüentemente, a melhoria de suas propriedades físico-químicas.

2.5 O Problema da Estabilidade do PVC

Um dos grandes problemas associados a produção das resinas de PVC, como citado anteriormente, está relacionado a sua instabilidade térmica e a radiação UV. Sem a utilização de estabilizantes térmicos, ao entrar em contato com radiação ou fontes de calor, por tempo prolongado, a resina sofre degradação liberando ácido clorídrico. O átomo de cloro que se desprende, na forma de ácido clorídrico, atua como catalisador desta reação e o mecanismo é então auto-acelerado. Essa liberação de HCl gera seqüências poliênicas e resulta em processo de degradação rápido[3, 31]. Na figura 13 temos o mecanismo simplificado de desidrocloração do PVC.

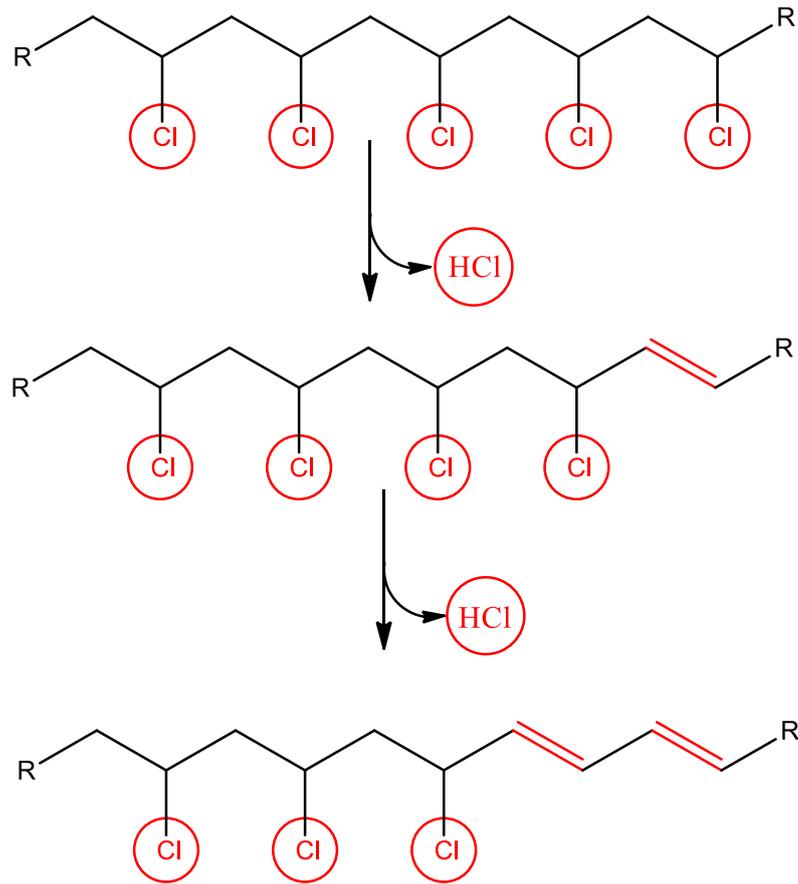


Figura 13: Processo simplificado de desidrocloração do PVC[3].

A degradação da resina depende do quão lábil é o átomo de cloro na cadeia polimérica. Dependendo das condições reacionais e mecanismo de polimerização, estruturas randômicas de PVC são geradas e, como consequência, diversos defeitos estruturais são gerados – alguns desses defeitos tornam o cloro mais lábil – aumentando a instabilidade das resinas. Os defeitos estruturais que mais contribuem para iniciação da degradação do PVC são; a presenças de cloro alílico interno, ramificações curtas e longas, e cloro ligado a carbono terciário[3, 8, 27, 32-36]. A formação de cloros alílicos internos, por exemplo, envolve a captura e transferência de um átomo de cloro, em um macroradical, na posição β para o monômero CV (Figura 14).

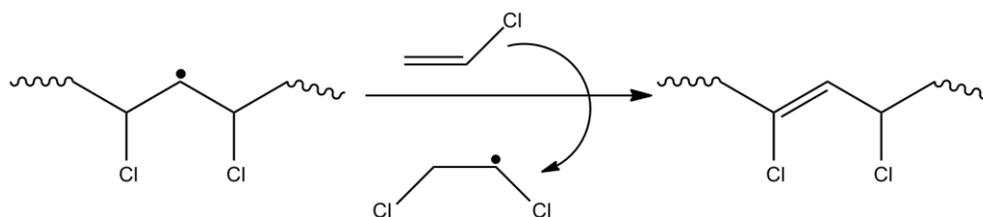


Figura 14: Mecanismo simplificado de formação de cloro alílico interno[33, 35].

Os defeitos estruturais presentes na estrutura do PVC, que conferem a alta instabilidade às resinas, originam-se, principalmente, de transferências de cadeia que ocorrem durante o processo de polimerização. Na figura 15 temos os principais defeitos estruturais encontrados no PVC e as estruturas com os átomos de cloro marcados, a título de diferenciação, são algumas das responsáveis pela instabilidade da resina.

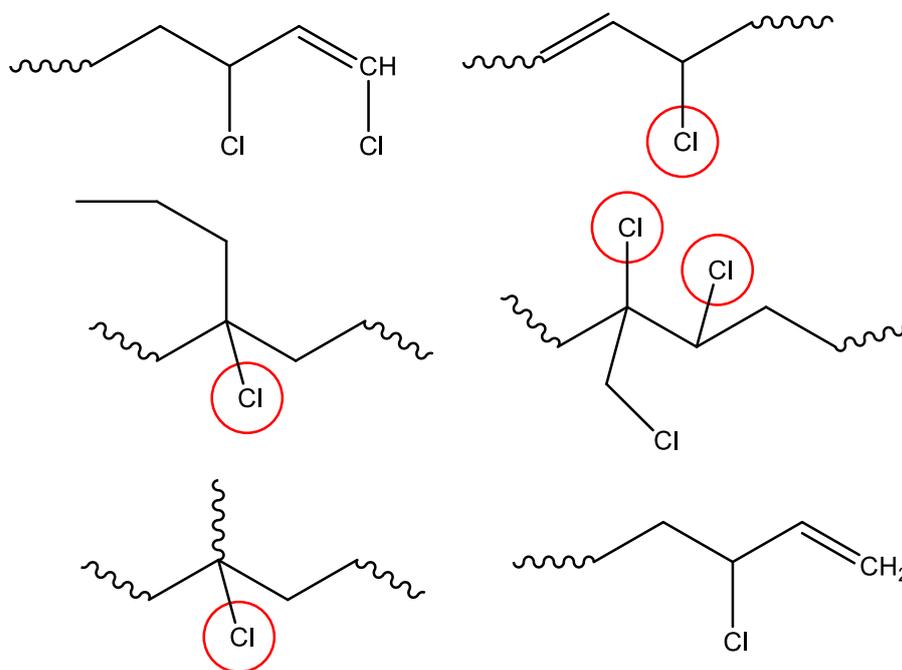


Figura 15: Principais defeitos estruturais encontrados no PVC[3, 27, 37].

Além das estruturas anômalas, que funcionam como sítios de iniciação da degradação, as suscetibilidades aos processos de degradação das resinas são dependentes dos tipos e mecanismos de polimerização. Normalmente, o polímero gerado pelo processo de polimerização em massa – que gera produtos com menores impurezas – tem estabilidade térmica maior que os gerados pela polimerização em suspensão. Alguns defeitos estruturais podem ser originários também de processos de oxidação durante a secagem e armazenamento da resina ou até mesmo de resíduos de iniciadores e outros agentes de polimerização[2, 3, 35].

Um maior controle dos processos de produção do PVC, e dos mecanismos de incorporação do monômero na cadeia polimérica, pode reduzir de forma considerável a presença de estruturas anômalas na estrutura do polímero e, conseqüentemente, melhorar a sua estabilidade e propriedades físico-químicas. O controle da massa molecular também possibilita a melhoria da estabilidade térmica da resina, pois, resinas de alta massa molecular – diminuí-se os pontos de entradas de oxigênio – são consideravelmente mais estáveis que as resinas de baixa massa molecular[3, 35].

Essas variáveis morfológicas citadas acima, que contribuem para a instabilidade térmica das cadeias poliméricas, podem ser atenuadas com a utilização de catalisadores metalocênicos. Esses catalisadores surgem como alternativa viável e de grande potencial na melhoria das propriedades físico-químicas das resinas porque podem permitir o maior controle da produção de PVC com maior estereorregularidade e maior massa molar.

Os catalisadores organometálicos, podem permitir a modelagem da arquitetura, micro e macromolecular, das cadeias poliméricas mudando apenas os seus ligantes e arranjos espaciais, além de permitir condições mais brandas de polimerização. Os catalisadores do tipo metalocênicos – que foram os utilizados por Endo e colaboradores para a polimerização do CV – devido às suas funcionalidades e à sua importância industrial na produção de diversos plásticos serão tratados no próximo capítulo.

3. CATÁLISE ORGANOMETÁLICA

A catálise ao longo de décadas se tornou um dos ramos mais importantes da química moderna, constituindo umas das principais rotas para a melhoria dos processos industriais. Os catalisadores são amplamente utilizados nas indústrias e nos laboratórios e em praticamente 90% dos processos químicos utilizam-nos em pelo menos uma das etapas[38]. Uma pesquisa realizada nas indústrias norte americana mostrou, por exemplo, que mais de 60% dos 63 produtos mais importantes nos últimos anos e 90% das 34 inovações nos processos de produção de 1930 a 1980 envolveram a catálise[39].

O interesse na utilização de catalisadores para produção de polímeros foi impulsionado principalmente pelas descobertas de Natta e colaboradores, baseados nos estudos realizados por Karl Ziegler na década de 50. Até a década de 50[40, 41] não haviam meios para a síntese de poliolefinas com certo grau de cristalinidade, no entanto, com os trabalhos de Natta tornou-se possível a obtenção destes tipos de polímeros vinílicos[42-45]. As descobertas de catalisadores capazes de polimerizar olefinas foram tão importante na história da química que em 1963 Karl Ziegler e Giulio Natta foram agraciados com o prêmio Nobel de Química por seus trabalhos.

A descoberta destes catalisadores ativos na polimerização de olefinas proporcionaram avanços inimagináveis no campo científico, criando a possibilidade de síntese de polímeros com estruturas macromoleculares controladas e propriedades físico-químicas diferenciadas. Historicamente, foi somente ao final dos anos de 1950 que Karl Ziegler – utilizando sais de metais de transição (sais de Ti, Zr e etc.) em conjunto com alquilalumínios – conseguiu obter poliolefinas de alto peso molecular[42, 46-49].

Interessado nos trabalhos de Ziegler – que havia relatado a polimerização do eteno em baixas pressão[45] – G. Natta em 1954, acreditando que o mesmo processo utilizado por Ziegler para polimerização do eteno poderia ser aplicado a α -olefinas, conseguiu sintetizar um polímero não homogêneo de baixa cristalinidade e, com seus trabalhos, conseguiu estender os resultados obtidos por Ziegler para produção de polipropileno com maior controle de taticidade[43, 45, 50, 51].

A não homogeneidade e cristalinidade do polímero obtido por Natta, foi atribuída aos diferentes arranjos espaciais das macromoléculas geradas e não ao peso molecular de cada fração polimérica. A existência da estereorregularidade proposta por Natta em polímeros obtidos, a partir da polimerização de α -olefinas, são originárias das diferentes formas de inserção do

monômero na ligação M–C[45]. Na Figura 16, temos o esquema simplificado das diferentes possibilidades de inserção do monômero na ligação metal carbono.

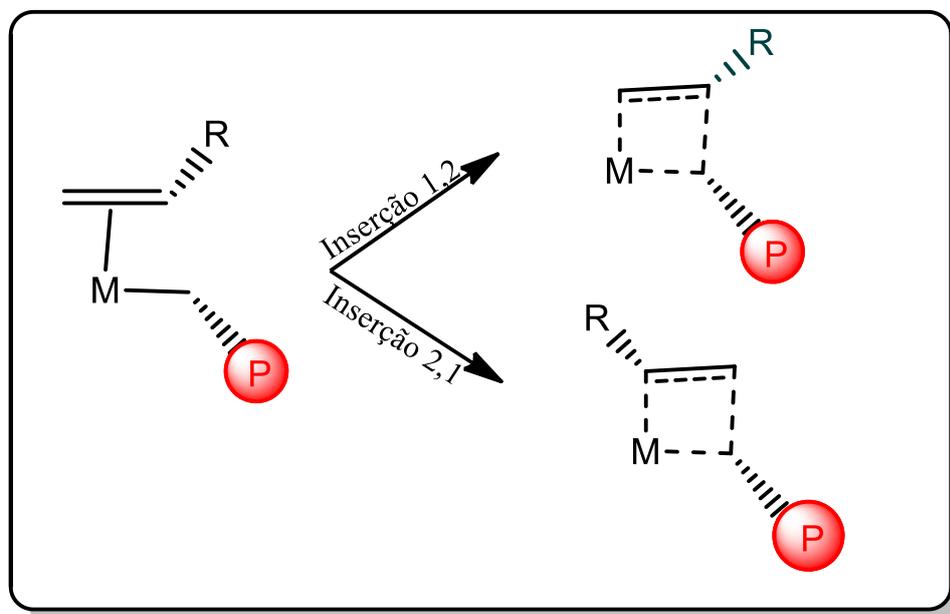


Figura 16: Diferentes possibilidades de inserção do monômero na ligação M–C.

A catalise de Ziegler-Natta envolve basicamente a rápida conversão de etileno e α -olefinas, promovida pela utilização de catalisadores – geralmente metais de transição dos grupos IV a VIII– ativados com alquil de metais ou halogenetos de metais dos grupos I–III, que são chamados de cocatalisadores[41-43, 46]. Assim, catalisadores de metais de transição capazes de polimerizar e copolimerizar α -olefinas e dienos são ditos catalisadores do tipo Ziegler-Natta. Na prática, apenas alguns grupos alquilas e metais de transição são eficazes na polimerização de α -olefinas, e dentre eles destacam-se os cocatalisadores de alquilalumínios e os catalisadores a base de titânio, vanádio, zircônio e cromo.

Apesar destes sistemas catalisador/cocatalisador serem bastantes ativos na conversão de α -olefinas, se usados sozinhos não conseguem promover a polimerização[44]. Diversos arranjos catalisador/cocatalisador surgiram ao longo dos anos, e cada combinação proporcionou melhorias significativas nestes processos de polimerização de α -olefinas. As modificações foram principalmente no tipo de suporte (cocatalisador) utilizado e a adição de bases de Lewis como doadores de elétrons.

Diversas gerações de catalisadores Z-N com atividades catalíticas superiores, e com maior controle da estereorregularidade do polímero formado, surgiram ao longo dos anos com essa formulação catalisador/cocatlisador/base de Lewis[52]. Na década de 70, por exemplo,

surgiram os catalisadores do tipo Z-N suportados com MgCl_2 , também chamados de catalisadores de segunda geração[42, 53]. Os sistemas consistiam basicamente em uma mistura ternária MgCl_2 /base de Lewis/ TiCl_4 e alquil/base de Lewis como cocatalisador. Esse sistema proporcionou um aumento impressionante na atividade catalítica, além de um controle maior na taticidade do polímero formado e a simplificação do processo de polimerização[41, 43, 50, 54, 55].

Na década de 80, Kaminsky e Sinn desenvolveram trabalhos sobre catalisadores metallocênicos, ativados por metilaluminoxano (MAO)[56-60], e partir destes estudos foi possível o desenvolvimento de diversas classes de catalisadores capazes de produzir polímeros com altos rendimentos e variadas características industriais e comercialmente atraentes.

Os catalisadores metallocênicos são complexos organometálicos – normalmente um metal do grupo IV a VIII– ligado a pelo menos um anel de ciclopentadienila (Cp). O primeiro catalisador homogêneo do tipo metalloceno, utilizado para polimerização de eteno foi descoberto por Breslow[61] e Natta em 1957[42, 51]. O catalisador utilizado por eles, na ocasião, foi o sistema $\text{Cp}_2\text{Ti}/\text{AlR}_2\text{Cl}$ que apresentou baixa atividade catalítica na polimerização do eteno.

Em 1980 Kaminsk e Sinn[44, 56-60] descobrem que sistemas metallocênicos/ AlR_3 são fortemente ativados com traços de água, e são capazes de polimerizar eteno, com altíssima atividade catalítica. A proposição para a alta atividade catalítica deste sistema foi a de que o AlMe_3 era hidrolisado pela água gerando o metilaluminoxano (MAO), cuja eficiência era superior aos demais cocatalisadores[55, 56]. O modo como o MAO ativava o catalisador foi motivo de intenso debate desde a sua descoberta. Contudo, atualmente na literatura, existem uma gama de estudos sobre o modo de ativação do catalisador pelo MAO, que já possui consenso entre pesquisadores. Abaixo, na figura 17, tem-se o esquema simplificado do modo de ativação do metal pelo MAO.

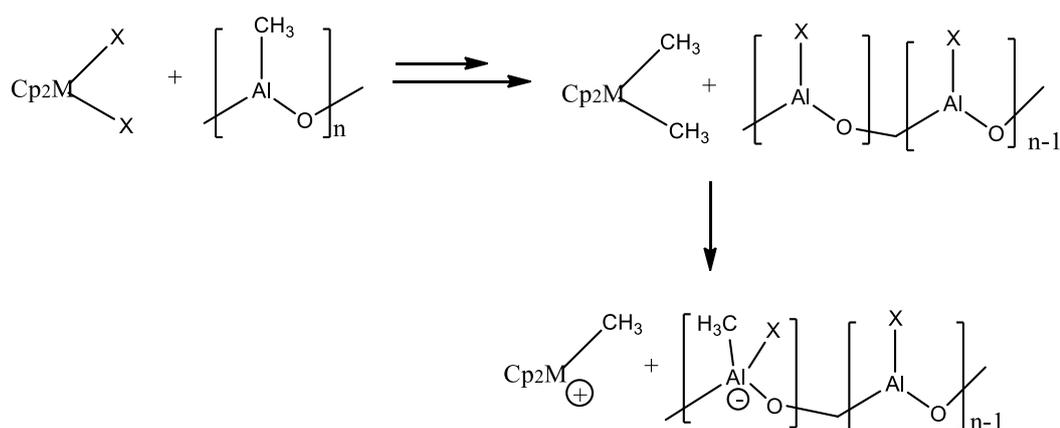


Figura 17: Mecanismo simplificado de ativação do catalisador pelo metilaluminoxano (MAO)[52, 62].

O mecanismo de formação da espécie ativa consiste, basicamente, na alquilação do metaloceno pelo cocatalisador (MAO), que em excesso abstrai um íon CH_3^- deixando o catalisador na forma catiônica que é a espécie ativa responsável pelo processo de polimerização[55, 63]. Na polimerização do CV, realizado por Endo e colaboradores, via sistema $((\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ti}(\text{OPh})_3 \backslash \text{MAO})$, acredita-se que a ativação do catalisador via MAO segue o mesmo esquema proposto na figura 17. Inicialmente o MAO alquila o metaloceno $((\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ti}(\text{OPh})_3$ e, posteriormente, abstrai um grupo metila para formar a espécie catiônica responsável pelo processo de polimerização do CV. Abaixo, na figura 18, tem-se o esquema simplificado da ativação do sistema $((\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ti}(\text{OPh})_3$ via MAO.

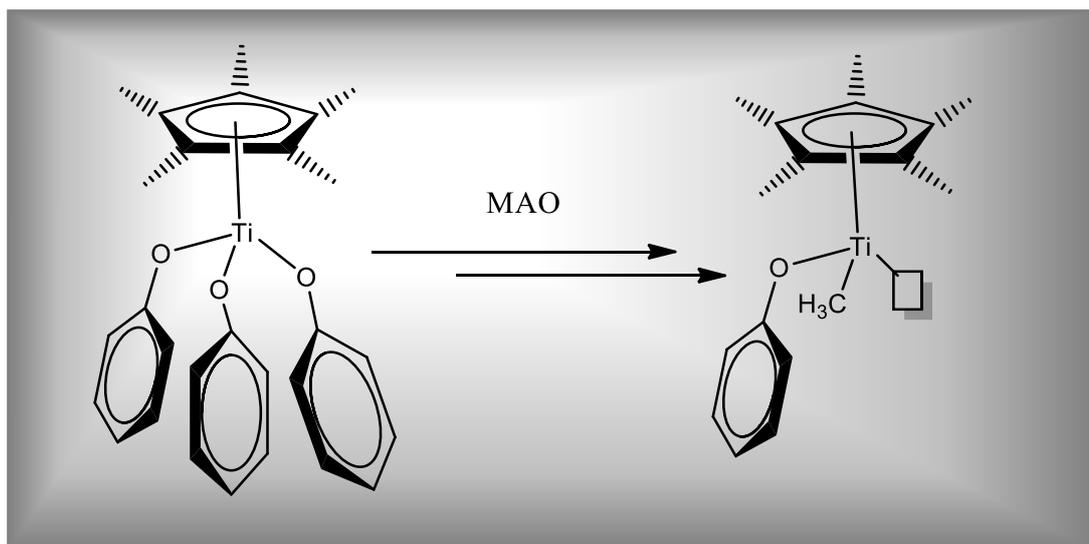


Figura 18: Esquema simplificado da ativação do sistema $((\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ti}(\text{OPh})_3$ via MAO.

Após as descobertas dos catalisadores Z-N, que despertou o empenho acadêmico e industrial, houve grande interesse em propor um mecanismo aceitável para polimerização de olefinas via catalisadores Z-N. A proposição dos mecanismos de polimerização foi fundamental para o desenvolvimento e modelagem de novos catalisadores, uma vez que o conhecimento das etapas e espécies intermediárias envolvidas na polimerização, possibilita a criação de estratégias que potencializem os sistemas catalíticos, além de permitir o maior controle do processo de polimerização e produto formado. Na próxima seção, serão discutidas algumas propostas mecanísticas para polimerização de olefinas.

3.1 Mecanismos de Polimerização

O conhecimento dos mecanismos de polimerização é essencial para o controle tanto dos processos quanto das características dos polímeros gerados, uma vez que o entendimento dos mecanismos possibilitam a compreensão de como a estrutura do catalisador influencia diretamente a formação das arquiteturas das cadeias poliméricas e, conseqüentemente, as propriedades físico-químicas do polímero.

O passo inicial no mecanismo de polimerização de olefinas via catalise Z-N é a formação do sítio ativo no catalisador, sendo este o local no qual o processo se iniciará via coordenação do monômero. Seja utilizando cocatalisadores de metilaluminoxano (MAO) ou alquilalumínios, a formação de espécies reativas é o que torna o catalisador suscetível a coordenação do monômero, possibilitando desta forma o processo de polimerização. O primeiro mecanismo aceitável para polimerização de olefinas via catalisadores Z-N foi proposto por P. Cossee em 1964[43, 64-66]. Na figura 19, temos o mecanismo proposto por Cossee.

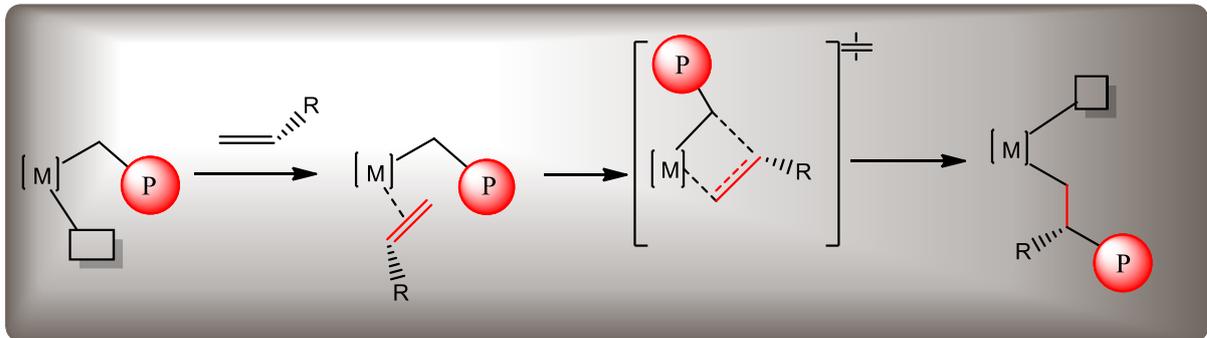


Figura 19: Mecanismo de Cossee para polimerização de olefinas via sistemas Z-N.

O mecanismo proposto é monometálico e envolve etapas sucessivas de coordenação e inserção[64, 66]. A primeira etapa do mecanismo ocorre com a coordenação da olefina no centro metálico, que já se encontra ativado pelo cocatalisador. A segunda etapa do processo envolve a inserção da olefina na ligação metal carbono e, como consequência, tem-se o crescimento da cadeia polimérica. Após o crescimento da cadeia polimérica, transcorrido várias etapas de coordenação/inserção, ocorrem os processos de terminação da cadeia em crescimento. Dentre os processos de terminação da reação de polimerização destacamos[43, 67]:

- β -eliminação, com transferência de cadeia para o monômero:

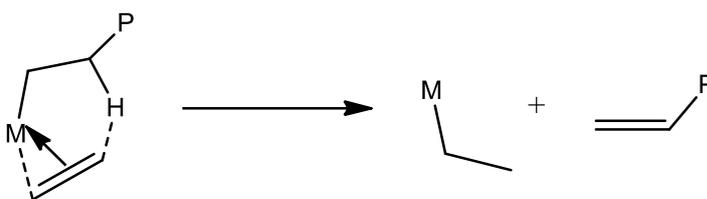


Figura 20: Transferência de cadeia para o monômero.

- Hidrogenação:

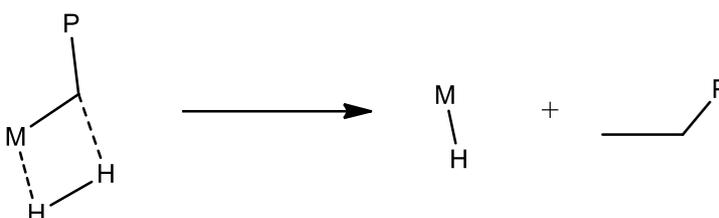


Figura 21: Terminação por hidrogenação.

- β -eliminação com formação de hidreto:

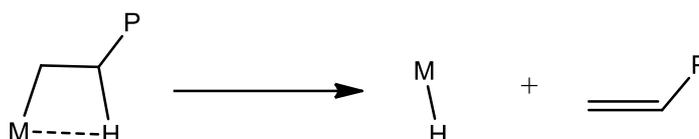


Figura 22: Terminação com formação de hidreto metálico.

A proposta de Cossee é aceita atualmente como mecanismo simplificado na polimerização de olefinas. Posteriormente, à medida que os estudos nestas áreas foram evoluindo e com o surgimento de novas informações experimentais, o mecanismo monometálico foi modificado, e passou a incluir novas interações que estabilizariam o centro metálico durante o processo de polimerização. Dentre as diversas propostas destaca-se o mecanismo de Green-Rooney[65, 68, 69], descrito na figura 23 abaixo.

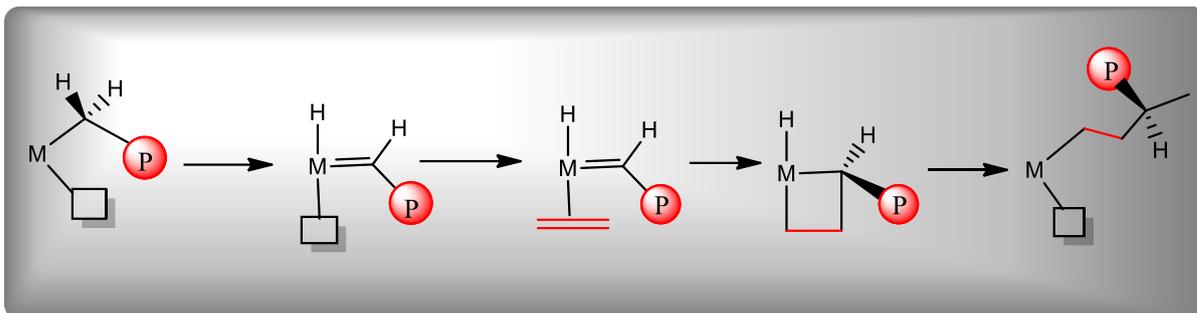


Figura 23: Mecanismo de Green-Rooney para polimerização de olefinas.

Neste mecanismo, etapas semelhantes a metátese de olefinas seriam as responsáveis pelo crescimento da cadeia polimérica. Posteriormente, esse mecanismo foi refutado por Grubbs e colaboradores[70], cujos trabalhos mostraram que no processo Z–N as ligações simples são predominantes, enquanto a metátese envolve a predominância de ligações duplas.

Estudos experimentais levaram Brookhart e Green[65, 71, 72] a modificarem o mecanismo proposto por Cossee introduzindo interações α -agósticas que estabilizariam o intermediário durante a etapa de inserção da olefina na ligação M–C, facilitando as inserções 1,2. Na figura 24, tem-se o esquema simplificado da polimerização de olefinas proposto por Brookhart-Green.

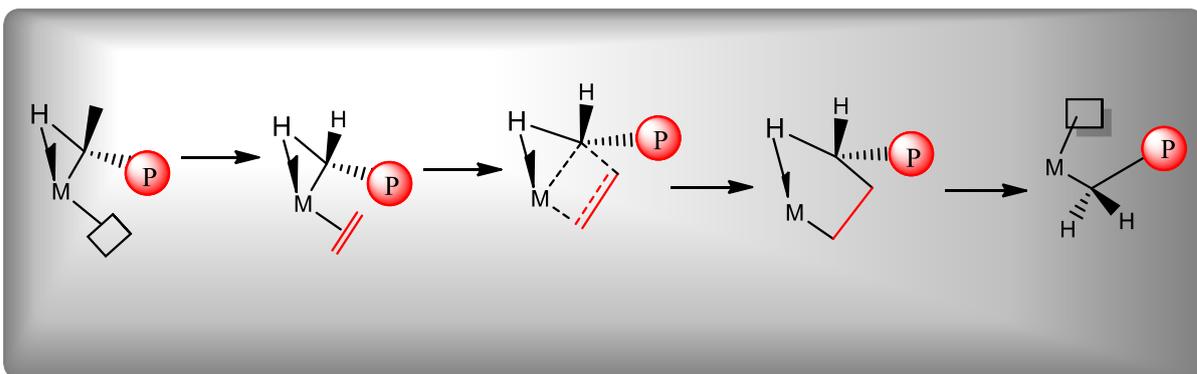


Figura 24: Mecanismo de polimerização proposto por Brookhart-Green.

O mecanismo inicial proposto por Brookhart incluía somente as interações α -agósticas como principais responsáveis por estabilizar o centro metálico durante as etapas de polimerização. Ao longo dos anos, com a evolução de metodologias de determinação estrutural, outras interações agósticas começaram a ser entendidas como essenciais aos processos de polimerização. Essas interações agósticas foram caracterizadas por vários grupos de pesquisa, e elas são mostradas na figura 25 abaixo.

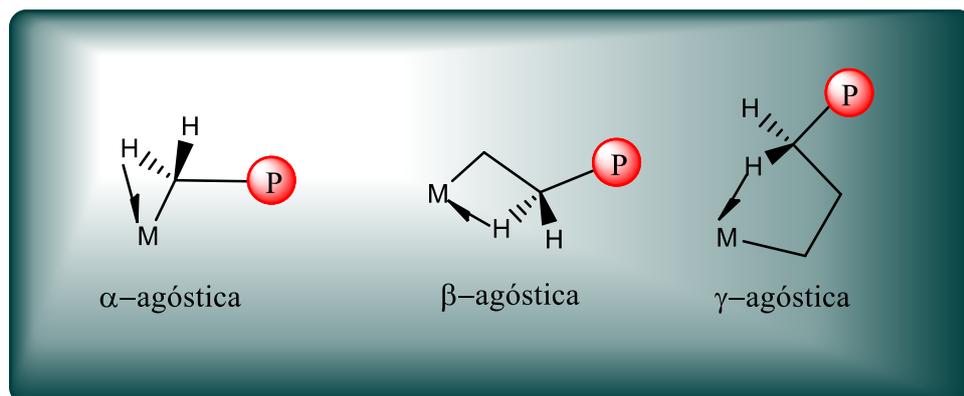


Figura 25: Interações agósticas dos tipos alfa, beta e gama.

Essas interações não convencionais são essenciais nos processos de polimerização, uma vez que elas são responsáveis por estabilizar os intermediários de reação permitindo que o processo de polimerização ocorra. No caso do centro metálico de titânio existem orbitais vazios, uma vez que íon metálico no catalisador é o Ti^{4+} , que podem aceitar densidade eletrônica de um fragmento $C-H$ possibilitando o estabelecimento de interações agósticas que estabilizam, momentaneamente, o centro metálico até que uma olefina se aproxime e coordene.

As agósticas são interações não convencionais que se diferenciam formalmente das ligações de hidrogênio pela natureza destas interações. Enquanto as ligações de hidrogênio – consideradas interações anagósticas – são interações de 3 centros e 4 elétrons, as agósticas são caracterizadas como sendo interações de 3 centros e 2 elétrons[72-74]. Informações estruturais, tais como ângulos de ligação, comprimentos de ligação e deslocamentos químicos são utilizados para diferenciar interações agósticas de anagósticas. Interações agósticas típicas apresentam distâncias $M - H$ entre 1,8 a 2,3 Å e ângulos entre o fragmento $M - H - R$ na faixa de 90-140°, enquanto as interações anagósticas possuem distâncias entre 2,3 a 2,9 Å e ângulos de 110 a 170°[72, 74].

O conhecimento destas interações, que surgem durante o processo de polimerização, pode fornecer informações importantes para o entendimento e controle da estereoquímica das cadeias poliméricas geradas – uma vez que elas orientam a cadeia polimérica ocupando posições estericamente favoráveis – e, conseqüentemente, das propriedades físico-química das mesmas. Existe uma infinidade de evidências teóricas e experimentais que apoiam a existência destas interações e que os mecanismos de inserção e coordenação são assistidos por estas interações, quer sejam dos tipos α , β e γ , que facilitam o processo de crescimento da cadeia.

O centro metálico de Ti no sistema $((\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Ti}(\text{OPh})_3 \backslash \text{MAO})$ possui configuração eletrônica d^0 e contagem de elétrons igual a 12. Essa contagem de elétrons fornece uma configuração muito instável eletronicamente para o átomo de Ti. Em razão disso, acreditamos que interações agósticas dos tipos α , β e γ , são essenciais neste complexo, durante as etapas de coordenação, inserção e crescimento da cadeia, para que o processo de polimerização possa ocorrer, uma vez que estas interações podem estabilizar o complexo tempo suficiente para que uma nova coordenação do monômero CV ocorra.

Alguns estudos visando a aplicação de metallocenos na polimerização do CV foram iniciados, porém, os processos de eliminação de cloreto eram mais rápidos que uma segunda coordenação do monômero CV, fazendo com que produção de oligômeros fosse majoritária e não ocorresse o processo de polimerização[9, 12]. Neste contexto é que as interações agósticas são tão importantes para que o processo de polimerização do CV ocorra, já que elas por estabilizarem o complexo em etapas pós inserção, forneceriam tempo suficiente para a coordenação de um segundo monômero, além de dificultar os processos de eliminação de cloreto.

A interação do cloro com Ti no complexo estudado é muito forte, de tal modo que caso o centro metálico não seja saturado eletronicamente por fragmentos $C-H$ e havendo simetria adequada para interação $Ti-Cl$, os processos de terminação envolvendo a eliminação de Cl serão majoritários. A proposição de que as agósticas estabilizam o centro metálico em etapas essenciais de produção de PVC se sustenta a partir dos dados experimentais obtidos por Endo, que indicam a produção de PVC de alta massa molecular.

Para o caso específico da polimerização do CV, utilizando o complexo de Endo, há duas configurações possíveis para a inserção do monômero na ligação $M-C$. Stockland e colaboradores[9] discutem as possibilidades, mostradas abaixo, de inserção do monômero no centro metálico. Esta proposta de inserção do CV na ligação $M-C$ é baseada nos modelos de inserção de olefinas não polares e polares[75-77], cuja estabilidade química do complexo depende em maior parte da natureza dos ligantes.

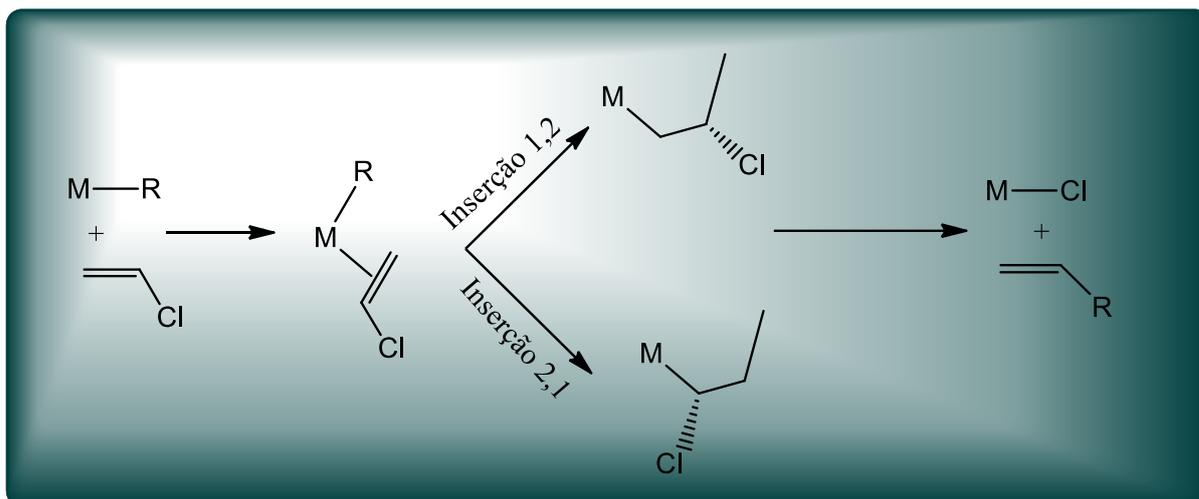


Figura 26: Possibilidades de inserção do monômero CV proposta por Stockland e posterior eliminação de Cl.

Ambas as propostas de inserção, tanto a 1,2 quanto a 2,1, conduzem a desativação do catalisador e a consequente formação de oligômeros, conforme o modelo de Stockland[9, 12]. Segundo os autores a inserção 1,2 é mais suscetível a eliminação de Cl, já que na literatura alquilas de metais de transição que contém halogenetos são raros de se encontrar. Apesar da inserção 2,1 ser menos suscetível que a 1,2, estas também sofrem reações de eliminação, que no caso de metais d^0 tem-se a formação de carbenos. Estas propostas conduzem, de forma simplificada, ao mesmo processo, independente da inserção do monômero, que é a eliminação de Cl. Neste trabalho justificamos a produção de PVC via catalise organometálica utilizando interações agósticas que competem com os processos de eliminação e contribuem para que o processo de polimerização ocorra. Na próxima sessão, trataremos dos métodos teóricos utilizados para proposição do mecanismo de polimerização do CV via catalisador de Endo.

4. MÉTODOS TEORICOS

O advento da teoria quântica reformulou a nossa visão sobre a matéria e permitiu o conhecimento mais profundo sobre os intrínsecos processos de interação e transformação entre os componentes da matéria. Surgindo a partir da necessidade de explicar os espectros de radiação do corpo negro, a teoria quântica permitiu um avanço inimaginável no campo científico e hoje explica e suscita novas descobertas. Existem diversas formulações matemáticas para teoria quântica e a utilização de cada concepção depende do campo específico de aplicação. Na Química a formulação utilizada para explicar átomos e moléculas é a de Schrödinger[78, 79] que tem a forma diferencial, independente do tempo, representada pela equação 1.

$$\hat{H}\psi(r, R) = E\psi(r, R) \quad (1)$$

em que \hat{H} é chamado de operador hamiltoniano, E é a energia total e $\psi(r, R)$ a função de onda, em função das coordenadas eletrônicas e nucleares, que representa o sistema físico de interesse. A cada sistema físico existe uma função de onda associado que o descreve completamente. O problema central, então, se resume a encontrar essa função de onda que descreve completamente o sistema de interesse e resolver a equação de Schrödinger para o mesmo[80, 81]. Abaixo, na figura 27, representamos um sistema composto por dois núcleos e dois elétrons, para melhor visualização do operador hamiltoniano.

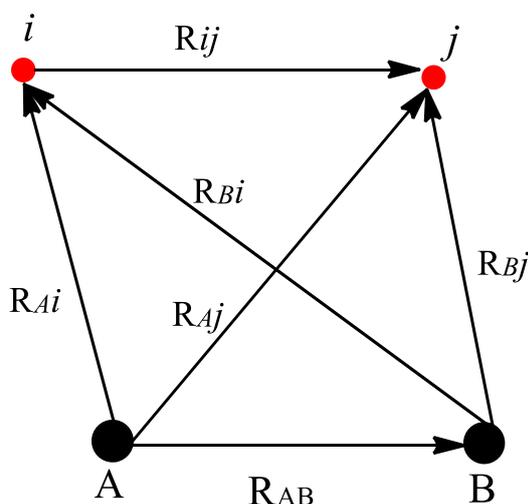


Figura 27: Sistema atômico constituído de dois núcleos e dois elétrons.

Para este sistema, o hamiltoniano, em unidades atômicas, é dado pela equação 2.

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{ele}} \nabla_i^2 - \frac{1}{2M_A} \sum_{A=1}^{M_{Nuc}} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^{N_{ele}} \sum_{A=1}^{M_{Nuc}} \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i=1}^{N_{ele}} \sum_{j>i}^{N_{ele}} \frac{1}{R_{ij}} + \sum_{A=1}^{M_{Nuc}} \sum_{B>A}^{M_{Nuc}} \frac{Z_{AB}}{R_{AB}} \quad (2)$$

em que os dois primeiros termos da equação correspondem as energias cinéticas dos elétrons e núcleos, e os três últimos as energias potenciais de interação entre elétron-núcleo, elétron-elétron e núcleo-núcleo, respectivamente[82, 83]. Note que a letra A representa os centros atômicos, M é o número de núcleos, M_A é a massa do núcleo do centro atômico A , N é o número de elétrons do sistema, Z os números atômicos, R_{Ai} a distância entre o elétron i e o núcleo A , R_{ij} a distância entre os elétrons i e j e R_{AB} a distância entre os núcleos A e B . A equação 2 também pode ser escrita na forma simplificada abaixo.

$$\hat{H} = \hat{T}_e(r) + \hat{T}_N(R) + \hat{V}_{Ne}(r, R) + \hat{V}_{ee}(r) + \hat{V}_{NN}(R) \quad (3)$$

Ao analisar a equação 2 notamos que a função de onda depende tanto das coordenadas nucleares (R) quanto das coordenadas eletrônicas (r). Esse acoplamento entre o movimento nuclear e eletrônico torna muito difícil a obtenção da função de onda total. Uma alternativa para a solução do problema seria o desacoplamento do movimento nuclear do eletrônico. No entanto, há um termo de interação elétron-núcleo, contido na equação 3 e que está representado abaixo, que impede a separação das coordenadas nucleares da eletrônica.

$$\hat{V}_{Ne}(r, R) = \sum_{i=1}^{N_{ele}} \sum_{A=1}^{M_{Nuc}} \frac{Z_A}{R_{Ai}}$$

Esse termo $\hat{V}_{Ne}(r, R)$ impossibilita que a função de onda seja escrita como um produto de funções – uma parte eletrônica e outra nuclear – ou seja, $\psi(r, R) = \phi(r)\chi(R)$. Uma alternativa para a solução deste problema é a utilização da aproximação de Born-Oppenheimer[80, 83, 84]. A sua proposta considera que o movimento nuclear é lento se comparado ao dos elétrons – os núcleos atômicos são muito mais pesados que os elétrons ($m_p \approx 1840m_e$) – ou

seja, enquanto os elétrons realizam um período de movimento a configuração dos núcleos permanece quase que inalterável. Isso permite simplificar o hamiltoniano e tratar esse termo como sendo uma constante no cálculo da energia do sistema.

Com a aproximação de Born-Oppenheimer é possível então escrever o hamiltoniano eletrônico como sendo:

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e(r) + \hat{V}_{Ne}(r, R) + \hat{V}_{ee}(r) \quad (4)$$

Enquanto o hamiltoniano nuclear admite a seguinte forma:

$$\hat{H}_N = \hat{T}_N(R) + \hat{V}_{ef}(R) \quad (5)$$

em que $\hat{V}_{ef}(R)$ é o potencial efetivo ao qual os núcleos estão sujeitos. O potencial efetivo é escrito da seguinte forma:

$$\hat{V}_{ef}(R) = \hat{V}_{NN}(R) + \epsilon_{el}(R) \quad (6)$$

Isso significa que para cada configuração nuclear tem-se diferentes valores para esse termo e que a energia eletrônica é usada como um potencial efetivo para construção do hamiltoniano nuclear. Desta forma, com esse desacoplamento da função de onda em uma parte nuclear e outra eletrônica, o nosso problema agora se resume a encontrar uma função de onda eletrônica aceitável para o sistema de interesse.

4.1 Método Hartree-Fock

Como foi mencionado anteriormente, a aproximação de Born-Oppenheimer permite a separação do hamiltoniano em uma parte eletrônica e outra nuclear. O problema central agora reside em propor uma função de onda eletrônica que seja aceitável para o cálculo da energia eletrônica. Uma vez definida a função de onda eletrônica, basta aplicar os operadores nesta função e obtém-se as propriedades do sistema. Uma solução para este problema foi proposta por Douglas Hartree em 1928[85] que considerou que a função de onda eletrônica pudesse ser escrita como uma combinação de funções orbitais monoelétrônicas $\phi(i)$. Assim uma função de N elétrons seria representada pela equação 7.

$$\psi(1,2,3 \dots N) = \phi(1) \cdot \phi(2) \cdot \phi(3) \dots \phi(N) \quad (7)$$

Como consequência a equação de Schrödinger pode ser escrita como um conjunto de N equações de funções monoelétrônicas $\phi(i)$, representada pela equação 8 abaixo.

$$[\hat{T}_i + \hat{V}_i(ee) + \hat{V}_{Ni}] \phi(i) = \varepsilon_i \phi(i) \quad (8)$$

Os termos \hat{T}_i , $\hat{V}_i(ee)$, \hat{V}_{Ni} correspondem ao operador de energia cinética do i -ésimo elétron, o operador de repulsão eletrônica e o operador de interação elétron-núcleo, respectivamente. Com essa formulação, Hartree desenvolveu uma expressão para o termo de repulsão eletrônica[86], cuja forma é dada pela equação 9.

$$\hat{V}_i(ee) = \sum_{i \neq j} \int \frac{\phi_j^* \phi_j}{r_{ij}} d\tau_j \quad (9)$$

Apesar do avanço na proposta de Hartree, ela leva a resultados insatisfatórios. As contradições na proposta de Hartree derivam principalmente da sua teoria não levar em consideração o princípio da indistinguibilidade e antissimétrica dos elétrons[82, 86]. Uma solução para este problema foi proposta por Fock[87] e Slater[88], no qual sugeriram que a função de onda eletrônica fosse representada por um determinante, chamado determinante de Slater. Em essência o que o determinante faz é permitir que a função de onda total seja escrita como uma combinação das permutações de N funções de um único elétron vinculado a condição de que em cada troca de coordenadas a função muda de sinal fazendo com que a função de onda respeite o princípio de antissimetria e indistinguibilidade[80, 82]. O determinante de Slater é representado abaixo pela equação 10.

$$\psi \approx \psi_{SL} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \phi_1(1) & \dots & \phi(1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_N(N) & \dots & \phi_N(N) \end{bmatrix} \quad (10)$$

Os termos $\phi_N(N)$ são funções das coordenadas espaciais e de spin de um único elétron. O fator $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ é a constante de normalização da função. A utilização destas várias aproximações permitem que os sistemas multieletrônicos sejam tratados com a teoria de Hartree-Fock. De

forma simplificada, a teoria HF assume que um sistema de N elétrons possa ser descrito como uma “soma” de N sistemas de um elétron que se move num campo gerado pelos núcleos estacionários e um campo médio gerado pelos outros elétrons[80]. Isso permite que os elétrons sejam tratados de forma independente, mas sujeitos a um potencial efetivo, e o problema central se resume então a encontrar um único determinante de Slater que minimiza a energia do sistema.

Com essa formulação determinantal e utilizando técnicas de minimização é possível deduzir uma equação de autovalor para os spin-orbitais moleculares, que é chamada de equação de Hartree-Fock. A equação canônica de HF é representado pela equação 11.

$$\hat{f}(r_1)\phi_i(r_1) = E_i\phi_i(r_1) \quad (11)$$

em que $f(r_1)$ é o operador de Fock, cuja representação é dada pela equação 12.

$$\hat{f}(r_1) = \hat{h}(r_1) + \sum_{b=1}^N \hat{J}_b(r_1) - \hat{K}_b(r_1) \quad (12)$$

na qual os termos desta equação são dados por;

$$\hat{J}_b(r_1) = \int |\psi_b(r_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\tau_2 \quad (13)$$

$$\hat{K}_b(r_1) = \int \psi_b^*(x_2)\psi_a(x_2) \frac{1}{r_{12}} d\tau_2 \quad (14)$$

Os operadores $\hat{J}_b(r_1)$ e $\hat{K}_b(r_1)$ são chamados de operador de coulomb e operador de troca, respectivamente. Observa-se da equação 12 que para construir o operador de Fock é necessário conhecer a função spin-orbital, já que os operadores de coulomb e troca dependem da função para serem construídos, porém, essa função é solução das equações de autovalor de HF. Com isso, as equações de HF devem ser resolvidas de forma acoplada, através de aproximações sucessivas, motivo pelo qual o método HF é um método autoconsistente.

O método possui duas versões, que são o método Hartree-Fock Restrito (RHF) e o Hartree-Fock não restrito (UHF). Esses dois modelos se baseiam na distinção de átomos e moléculas possuírem as camadas completas ou não. Se o átomo ou molécula possuir a camada

incompleta utiliza-se a versão UHF, e, caso contrário, usa-se a versão RHF. As energias eletrônicas em cada modelo são dadas pelas equações abaixo.

$$E_{UHF} = \sum_{a=1}^{oc} \hat{h}_{aa} + \frac{1}{2} \sum_{b=1}^{oc} \hat{J}_{ab} - \hat{K}_{ab} \quad (15)$$

$$E_{RHF} = 2 \sum_{a=1}^{odc} \hat{h}_{aa} + \sum_{b=1}^{odc} 2\hat{J}_{ab} - \hat{K}_{ab} \quad (16)$$

onde os índices ‘oc’ e ‘odc’ referem-se aos orbitais ocupados e os orbitais duplamente ocupados, respectivamente. As soluções das equações de HF são inviáveis para átomos com muitos elétrons. Para resolver este problema Roothaan[89] sugeriu que a função de onda molecular fosse escrita como uma combinação linear dos orbitais atômicos. Este modelo, chamado método LCAO, é originário do princípio de combinação dos orbitais proposto por Lenard Jones[90]. A expansão dos orbitais moleculares em termos de funções base é dado pela equação 17.

$$\psi_P(r) = \sum_{j=1}^N C_{jP} \phi_j(r) \quad (17)$$

Os termos C_{jP} são coeficientes a serem determinados, N representa o número de funções do conjunto e ϕ_j as funções de bases a serem utilizadas. Por meio desta formulação é possível transformar a equação de HF em um conjunto de sistemas de equações homogêneas (chamadas equações seculares). Aplicando a função obtida em (17) na equação (11) teremos:

$$\hat{f} \sum_{j=1}^N C_{jP} \phi_j(r) = E_p \sum_{j=1}^N C_{jP} \phi_j(r) \quad (18)$$

Multiplicando por $\phi_i^*(r)$, ou seja, fazendo o produto interno a esquerda da equação (18) temos:

$$\sum_{j=1}^N C_{jP} \langle \phi_i^*(r) | \hat{f} | \phi_j(r) \rangle = E_p \sum_{j=1}^N C_{jP} \langle \phi_i^*(r) | \phi_j(r) \rangle \quad (19)$$

Assim podemos definir;

$$\langle \phi_i(r) | \hat{f} | \phi_j(r) \rangle = \int \phi_i^*(r) \hat{f}(r) \phi_j(r) d\tau = F_{ij} \quad (20)$$

$$\langle \phi_i^*(r) | \phi_j(r) \rangle = \int \phi_i^*(r) \phi_j(r) d\tau = S_{ij} \quad (21)$$

É possível mostrar que a equação (19) pode ser transformada na notação matricial que é mais vantajosa do ponto de vista computacional. Reescrevendo na forma matricial teremos:

$$FC = SC\epsilon \quad (22)$$

em que ϵ é uma matriz diagonal que contém as energias dos orbitais, C é a matriz cujas colunas são orbitais moléculas de coeficientes C_{jP} , enquanto F e S são a matriz de Fock e de sobreposição, respectivamente[82].

O método HF em si apresenta algumas limitações que derivam principalmente das aproximações feitas neste modelo. A primeira imprecisão está associada a expansão dos orbitais moleculares em um conjunto de funções de base finito, e a segunda está associada a suposição de que a função de onda que descreve o sistema possa ser descrito como um único determinante de Slater. Isso implica assumir que os elétrons se movem em um campo médio gerado pelos demais elétrons, e, conseqüentemente, o método despreza as interações individuais entre cada par de elétrons, ou seja, o método não leva em consideração os efeitos de correlação e acaba levando a resultados falhos quando as moléculas são mais complexas[82]. Uma alternativa a este modelo, que será discutida mais adiante, é a teoria do Funcional da Densidade (DFT) que obtém a energia eletrônica, *a priori*, sem passar pelo método HF.

4.2 Teoria do Funcional da Densidade (DFT)

A teoria do funcional da densidade, conhecida como DFT, surgiu como alternativa aos modelos *ab initio* que utilizam as equações de HF como ponto de partida no estudo de sistemas moleculares. A DFT é um modelo que permite a obtenção da energia eletrônica sem a necessidade de passar formalmente pelo método Hartree-Fock.

Segundo a literatura, umas das grandes vantagens na utilização da DFT no estudo de átomos e moléculas, ao menos do ponto de vista teórico, é o ganho computacional na utilização desta técnica se comparada aos métodos correlacionados, tais como teoria da perturbação e

coupled cluster[82, 91]. O sistema molecular, na formulação DFT, passa a ser descrito não mais em termos de uma função de onda, e sim em termos de uma função de densidade eletrônica $\rho(r)$ que representa o sistema. Desse ponto de vista, a função de onda para um sistema de N elétrons, que depende de $4N$ coordenadas, dos quais 3 são coordenadas espaciais e uma de spin, é substituída por uma densidade eletrônica $\rho(r)$ que é função apenas de 3 coordenadas espaciais.

Se nos métodos anteriores os sistemas físicos eram totalmente descritos através da função de onda, agora no modelo DFT o sistema é totalmente descrito pela função densidade eletrônica $\rho(r)$ do sistema em questão. Na literatura, há relatos que em alguns casos a DFT se adequa melhor aos dados experimentais obtidos que outras técnicas usuais[91, 92]. O hamiltoniano neste modelo é bem definido e tem a vantagem de fugir as inúmeras aproximações feitas no modelo HF que geram incoerências experimentais para moléculas mais complexas, devido a não contabilização da energia de correlação eletrônica.

A teoria tem sido cada vez mais empregada no estudo de sistemas moleculares, e cada vez mais vem ganhando adeptos, pois, fornece excelentes resultados. A densidade eletrônica, variável básica neste modelo, descreve a distribuição de carga na molécula e é a observável mecânico-quântico nesta formulação. Conceitos importantes na química, como potencial químico, dureza e moleza, quantização da eletronegatividade são definidos de maneira exata com a DFT.

A fundamentação teórica do método se baseia fundamentalmente em dois teoremas, conhecidos como teoremas de Hohenberg [93] e Kohn[94-96]. Os teoremas estabelecem que:

Teorema I: A função de onda do estado fundamental não degenerado, e todas as propriedades deste estado, são funcionais únicos da densidade eletrônica.

Esse postulado estabelece que a energia total possa ser escrita como sendo:

$$E_o = E_v[\rho] = F[\rho] + \int v(r)\rho(r)dr \quad (23)$$

em que F é chamado de funcional universal e independe do potencial externo $v(r)$. Este termo $v(r)$ é o potencial atrativo exercido pelos núcleos atômicos e, de forma geral, esse é único para cada sistema molecular.

Foge ao escopo do trabalho, mas é possível mostrar, por redução ao absurdo, que dois potenciais externos não podem gerar a mesma densidade eletrônica. Como consequência, a

prova do teorema garante a unicidade do potencial externo, já que ele é um funcional único da densidade eletrônica e, portanto, determiná-la define também o potencial externo do sistema e, conseqüentemente, o hamiltoniano e todas as propriedades do mesmo.

Teorema II: O funcional de energia $E_v[\rho]$, sob um potencial externo $v(r)$, é mínimo quando $\rho(r)$ é a densidade do estado fundamental.

Desse teorema resulta que a densidade fundamental exata do sistema é encontrada quando o funcional de energia é mínimo. Isso implica que:

$$E_o = E_v[\rho] = F[\rho] + \int v(r)\rho(r)dr \leq E_v[\rho'] = F[\rho'] + \int v(r)\rho'(r)dr \quad (24)$$

Deste teorema, pode-se inferir que para determinar o estado fundamental do sistema basta encontrar uma densidade eletrônica, para um dado potencial externo, que minimize a sua energia. Assim, ao determinar a densidade eletrônica que minimize a energia, todas as outras propriedades eletrônicas podem ser determinadas. De forma geral, o primeiro postulado garante que as propriedades do sistema são determinadas pela densidade eletrônica e o segundo estabelece que a densidade do estado fundamental do sistema em questão é aquela que minimiza a energia do mesmo. Como a densidade eletrônica representa um sistema de N elétrons, algumas condições de contornos devem ser obedecidas;

$$\begin{aligned} \rho(r) &\geq 0 \\ \int \rho(r)d^3r &= N \end{aligned}$$

Os teoremas I e II garantem que a energia é funcional da densidade e que ela pode ser encontrada por processos de minimização. Contudo, estes teoremas não mostram como encontrar a densidade eletrônica que representa o estado fundamental.

Para resolver este problema define-se a densidade eletrônica como sendo:

$$\rho_s(r) = \sum_{i=1}^N |\psi_i^{KS}(r)|^2 = \rho_o(r) \quad (25)$$

em que $\psi_i^{KS}(r)$ são os orbitais de Kohn-Sham (KS)[82, 91]. É importante destacar que os orbitais Kohn-Sham (KS) na equação (25) não possuem significado físico e são usados somente para construir a densidade eletrônica, que é uma observável mecânico-quântico.

O processo para encontrar os orbitais KS é semelhante ao procedimento autoconsistente do método HF, no qual define-se um conjunto de equações monoelétrônicas do tipo:

$$\left(\frac{-\nabla^2}{2} + V_{KS}\right)\psi_i^{KS} = \varepsilon_i\psi_i^{KS} \quad (26)$$

na qual $\frac{-\nabla^2}{2}$ é a energia cinética, em unidades atômicas, e V_{KS} é um potencial efetivo que é funcional da densidade $\rho(r)$, chamado potencial de Kohn-Sham[80, 97]. O potencial efetivo possui a forma:

$$V_{KS}[\rho(r)] = V_{ext}(r) + V_{HF}[\rho(r)] + V_{XC}[\rho(r)] \quad (27)$$

em que V_{ext} é um potencial atrativo entre os elétrons e núcleo podendo ser escrito como:

$$V_{ext} = \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{R_{Ai}} \quad (28)$$

O potencial $V_{HF}[\rho(r)]$ é chamado de potencial de Hartree, ou seja, é o termo de interação de coulomb obtido por Hartree— com a diferença de que agora ele é funcional da densidade eletrônica— cuja forma é descrita por:

$$V_{HF}[\rho(r)] = \int [\rho(r_1)] \frac{1}{(r - r_1)} dr_1 \quad (29)$$

e o potencial $V_{XC}[\rho(r)]$ representa o termo de troca-correlação que é formalmente definido por:

$$V_{XC}[\rho(r)] = \frac{\partial E_{XC}}{\partial \rho} \quad (30)$$

na qual E_{XC} é a energia de permuta-correlação[80, 82, 91, 96, 98]. O termo V_{XC} tem inúmeras formulações na literatura e cada uma possui uma abordagem diferenciada. Abaixo temos duas formulações para este termo:

❖ **Aproximação LDA (Local Density Approximation):** Baseia-se na ideia de um gás de elétrons homogêneo não interagente cuja densidade em qualquer ponto é constante. A energia de troca-correlação neste modelo é dada por:

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(r)\varepsilon_{XC}(r)dr \quad (31)$$

na qual ε_{XC} é a energia de troca-correlação por partícula do gás de elétrons. O termo ε_{XC} pode ser escrito como uma soma dos termos de troca e correlação:

$$\varepsilon_{XC} = \varepsilon_X + \varepsilon_C \quad (32)$$

Para um gás homogêneo, chamado gás de Dirac, o termo ε_X pode ser analiticamente calculado, sendo escrito como:

$$\varepsilon_X(\rho) = \frac{-3}{4} \left[\frac{3}{\pi} \rho(r) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (33)$$

O termo ε_C não pode ser obtido analiticamente. Alguns valores só são conhecido via simulação Monte Carlo Quântico. Diferentes aproximações foram usadas para este termo, dentre as quais destacamos os trabalhos de Volsko, Wilk e Nusair (VWN)[99] ; Perdew e Wang (PW)[100]; Cole e Perdew (CP)[101]; Perdew e Zunger (PZ)[102]; Grupo de Lund; entre outros[95, 103].

❖ **Aproximação do Gradiente Generalizado (GGA):** Essa aproximação leva em conta a não-homogeneidade da densidade eletrônica. Neste modelo a energia de troca-correlação é dado por:

$$E_{XC}^{GGA} = \frac{-3}{4} \left[\frac{3}{\pi} \right]^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}}(r)F(s)dr \quad (34)$$

em que $F(s)$ é um funcional de troca-correlação. Os diferentes funcionais definem a aproximação GGA. Para o caso em que $F(s)=1$, a aproximação GGA assume a mesma forma da LDA. Os funcionais de troca mais conhecidos são devido aos trabalhos de Perdew (1986)[104] e Becke (1988)[105], enquanto os de correlação mais importante seguem a proposição de Lee, Yang e Parr (LYP)[106], e Perdew (1986 e 1991)[82, 103]. Há vários funcionais disponíveis atualmente, e a utilização de cada um tem suas vantagens e desvantagens na descrição das propriedades dos sistemas a serem estudados. Nesse sentido, cabe ao químico ter o cuidado na utilização e escolha de cada formulação (funcional), sendo necessária sempre a revisão e observância na literatura de casos em que alguns funcionais, e outros não, foram bem sucedidos na descrição dos resultados experimentais.

4.3 Teoria Quântica de Átomos em Moléculas

A Teoria Quântica de Átomos em Moléculas (QTAIM) com uma abordagem diferente dos modelos citados acima, pois, esta não se preocupa com a resolução da equação de Schrödinger, surge como uma metodologia de análise alternativa de grande potencial no estudos das ligações químicas e propriedades eletrônicas das moléculas[107]. Desenvolvida por Richard Bader[108] a teoria tem como base fundamental o mapeamento da topologia molecular por meio da densidade eletrônica $\rho(r)$, que é obtida a partir de outros métodos computacionais, como a DFT, por exemplo. A teoria propõe que a densidade eletrônica carrega todas as informações e propriedades do sistema.

Na QTAIM, os núcleos atômicos exercem um potencial atrativo sobre os elétrons que estão distribuídos ao longo da molécula. Esses núcleos são chamados de atratores e geram domínios aos quais os elétrons na molécula estão sujeitos. Esses domínios são superfícies geradas por estes atratores, nos quais existe um fluxo zero do vetor gradiente da densidade eletrônica. Na teoria QTAIM, o átomo é definido como sendo a união de um atrator e estas superfícies — geradas por estes atratores — que são chamadas de bacias[108, 109]. As bacias, neste sentido, são definidas como o conjunto de trajetórias do vetor gradiente que terminam em um núcleo atômico.

A densidade eletrônica exibe um máximo na posição destes núcleos atômicos e, decai rapidamente ao se afastar deste. Como consequência, as superfícies, ou trajetórias do vetor gradiente, terminam sempre em um atrator. Esse conjunto de regiões espacialmente delimitadas devem atender a seguinte condição matemática[108]:

$$\nabla\rho(r_s).n(r_s) = 0 \quad (35)$$

onde $\nabla\rho(r_s)$ é o gradiente da densidade eletrônica e $n(r_s)$ o vetor normal a superfície interatômica S . Isso significa que a trajetória do vetor gradiente nunca atravessa essa superfície de fluxo zero. Assim, toda superfície interatômica deve satisfazer a condição de fluxo zero da equação (35).

A ligação química na QTAIM é definida em termos de pontos críticos de ligação (BCP). Os pontos críticos de ligação são pontos localizados entre dois atratores onde se originam e terminam as trajetórias do gradiente da densidade eletrônica. Esses pontos críticos são na realidade pontos de extremo, ou seja, devem satisfazer a condição de $\nabla\rho(r_s) = 0$. Quando duas trajetórias do vetor gradiente, e que são direcionadas aos núcleos, são formadas a partir de um BCP elas são chamadas de IL (*Interatomic Lines*) ou BP (*Bond Path*)[107, 108]. Neste aspecto, admite-se uma ligação química quando uma trajetória de ligação (BP) interliga dois núcleos atômicos.

A ligação química é bem definida neste modelo, já que só existe um único par de trajetórias que se originam no ponto crítico e terminam nos atratores. Essa linha que define a trajetória de ligação, e que une dois atratores, possui densidade eletrônica máxima. As informações obtidas sobre o BCP derivam principalmente do estudo da laplaciana da densidade eletrônica. Assim temos:

$$\nabla^2\rho = \frac{\partial^2\rho}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\rho}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 \quad (36)$$

em que $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ são os autovalores de ρ . O laplaciano $\nabla^2\rho$ é um traço da matriz hessiana da densidade, e é obtido através da diagonalização desta matriz[109]. Assim, de forma geral, uma análise do ponto crítico passa pela análise do laplaciano da densidade eletrônica.

Em um BCP os autovalores da densidade eletrônica são reais e diferentes de zero. Os pontos críticos são classificados de acordo com um ranking (ω), que representa a quantidade

de autovalores $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$, e de uma assinatura (σ) que representa a soma dos sinais destes autovalores[107-110]. Assim, um ponto crítico é definido pelo conjunto (ω, σ) . Abaixo temos os tipos de pontos críticos e suas classificações:

Tabela 1: Denominação dos pontos críticos na QTAIM e sinais dos autovalores.

Nomenclatura	Símbolo	λ_1	λ_2	λ_3	(ω, σ)
Atrator Nuclear	NA	-1	-1	-1	(3,-3)
Ponto Crítico de Ligação	BCP	-1	-1	+1	(3,-1)
Ponto Crítico de Anel	RCP	-1	+1	+1	(3,+1)
Ponto Crítico de Gaiola	CCP	+1	+1	+1	(3,+3)

A análise da Laplaciana fornece informações importantes sobre as ligações nas moléculas. Ela proporciona informações sobre o acúmulo de carga em determinados pontos das ligações, pois relaciona-se, por meio do teorema virial, com as densidades de energia cinética e potencial por meio da seguinte expressão:

$$-\frac{\hbar^2}{4m}\nabla^2\rho = 2G(r) + V(r) \quad (37)$$

A análise da equação 37 mostra que um laplaciano $\nabla^2\rho < 0$ indica um acúmulo de densidade na zona interatômica (e conseqüentemente no BCP), se tratando, portanto, de ligações covalentes ou insaturadas, enquanto $\nabla^2\rho > 0$ sugere um acúmulo de carga nos núcleos, indicando que trata-se de ligações iônicas ou interações intermoleculares[107-109]. Além da laplaciano, outra grandeza importante na QTAIM que é utilizada para analisar o caráter da ligação covalente é a elipticidade (ε), cuja definição é dada por:

$$\varepsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1 \quad (38)$$

na qual se λ_1 é muito maior que λ_2 temos o caráter de ligação π , enquanto um valor de $\lambda_1 = \lambda_2$ nos dá indícios de uma ligação sigma. Os autovalores λ_1, λ_2 são eixos perpendiculares ao eixo de ligação entre dois átomos. A utilização destas variáveis na QTAIM como descritores da

topologia molecular, possibilita análises e descrições mais eficientes das ligações químicas e do comportamento dos átomos nas moléculas envolvidos nestas ligações[111, 112].

4.4 Orbitais Naturais de Ligação (NBO)

Os orbitais naturais de ligação surgiram como uma metodologia de análise utilizada no estudo dos efeitos de hibridização e covalência em funções de onda poliatômicas[113]. A metodologia NBO é atraente, tanto do ponto de vista computacional quanto do visual, pois, possibilita uma representação mais didática dos contornos dos orbitais, carrega informações sobre a deslocalização eletrônica e outras informações importantes sobre a estrutura eletrônica e, de forma geral, possibilita a melhor representação possível das estruturas de Lewis. Em suma, o NBO é um método de análise da função de onda eletrônica que utiliza conceitos de ligações químicas localizadas semelhantes aos propostos por Lewis.

A ideia de orbitais naturais foi proposta por Löwdin[114] que considerava os orbitais naturais sendo autovalores θ_i da matriz de densidade reduzida de primeira ordem (\mathbf{C}), satisfazendo a seguinte condição[115, 116]:

$$\mathbf{C} \theta_i = n_i \theta_i \quad (39)$$

em que n_i é o número de ocupação dos orbitais, sujeito ao princípio de exclusão de Pauli, cujo os valores estão sempre entre 0 e 2. Os NBOs possibilitam uma representação mais rica da estrutura de Lewis, pois fornece a representação localizada da densidade eletrônica em uma molécula. Como o método faz uso da matriz de densidade reduzida de primeira ordem (\mathbf{C}) da função de onda, temos como consequência que a construção destes NBO independe da forma matemática das funções de base[115]. Isso significa que formas consistentes e precisas dos NBOs podem ser obtidas independente das funções de base escolhidas.

O orbital natural para uma ligação sigma entre dois átomos A e B é dado por:

$$\sigma_{AB} = c_A h_A + c_B h_B \quad (40)$$

na qual h_A e h_B são orbitais híbridos ortonormais. Na linguagem NBO, o orbital σ_{AB} é chamado de orbital ligante, enquanto o orbital σ_{AB}^* é chamado antiligante[117] e possui a forma matemática abaixo:

$$\sigma_{AB}^* = c_A h_A - c_B h_B \quad (41)$$

em que c_A e c_B são coeficientes normalizados. O sinal negativo na equação 41 indica que a superposição dos orbitais híbridos não está em fase. De forma geral, os NBOs são considerados como resultantes de uma sequência de transformações de um conjunto de funções bases[116, 118], como mostrado abaixo:

$$AOs \rightarrow NAOs \rightarrow NHOs \rightarrow NBOs \rightarrow NLMOs \rightarrow MOs$$

em que os *AOs* são os orbitais atômicos, *NAOs* os orbitais naturais atômicos, *NHOs* os orbitais naturais híbridos, *NBOs* os orbitais naturais de ligação, *NLMOs* os orbitais moleculares localizados e os *MOs* os orbitais moleculares.

Na teoria, tem-se vários tipos de orbitais NBOs que possuem uma nomenclatura específica. Dentre elas temos: Os NBOs internos (CR), também chamados de ‘core’; os não ligantes (LP); os ligantes (BD) e antiligantes (BD*) e os NBOs do tipo Rydberg (Ry). É importante destacar a estabilização energética devido ao efeito doador-receptor (energia de deslocalização) dada por:

$$\Delta E_{\sigma \rightarrow \sigma^*} = -2 \frac{\langle \sigma | \hat{F} | \sigma^* \rangle^2}{\epsilon_{\sigma^*} - \epsilon_{\sigma}} \quad (42)$$

em que \hat{F} é o operador de Fock, e ϵ_{σ} , ϵ_{σ^*} as energias dos orbitais doador e receptor, respectivamente[113, 115, 116, 118]. Essa estabilização energética, proporcionada pela deslocalização eletrônica entre um doador e receptor, gera um estado virtual ocupado com energia relativamente mais baixa, como mostrado na figura abaixo:

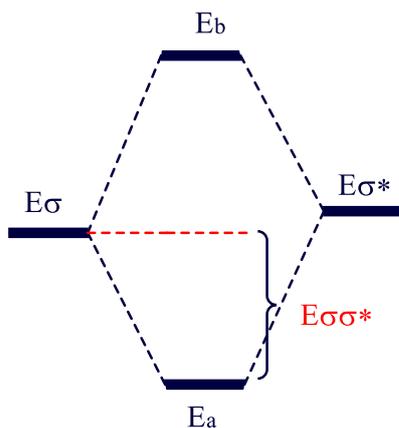


Figura 28: Interação entre um orbital preenchido e um vazio.

A técnica de NBO de maneira geral é uma ferramenta poderosa, na análise das interações entre orbitais ou fragmentos moleculares nos sistemas de interesse, pois, é uma técnica que permite traduzir os cálculos eletrônicos em informações químicas de fácil visualização, além de possibilitar uma boa avaliação dos contornos dos orbitais e efeitos de deslocalização eletrônica entre fragmentos.

4.5 Índices de Ligação Multicêntrica

Os índices de ligação multicêntrica tiveram como base as ideias desenvolvidas por Wiberg, em 1968[119], que propôs a seguinte formulação para índices de dois centros.

$$W_{AB} = \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} (\mathbf{P})^2_{ab} \quad (43)$$

em que A e B são centro atômicos, a e b são orbitais localizados nestes centros. Esses índices para ligações química são positivos, cujo valores próximos a 1, 2 e 3 representam as ligações simples, duplas e triplas respectivamente. Posteriormente, Mayer[120, 121] generaliza os índices de Wiberg com a seguinte proposta para os índices.

$$W_{AB} = \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} (\mathbf{PS})_{ab}(\mathbf{PS})_{ba} \quad (44)$$

Em que \mathbf{P} é a matriz de primeira ordem e \mathbf{S} a matriz de sobreposição. Desta forma é possível generalizar a ordem de ligação multicêntrica para infinitos centros como sendo:

$$W_{ABCD...K} = \sum_{a \in A} \sum_{b \in B} \sum_{c \in C} \dots \sum_{k \in K} (\mathbf{PS})_{ab}(\mathbf{PS})_{bc}(\mathbf{PS})_{cd} \dots (\mathbf{PS})_{ka} \quad (45)$$

Em alguns casos encontramos na literatura[122-124] definições diferentes das implementadas no pacote Multiwfn[125], porém algumas das diferenças são somente por um coeficiente constante associado ao número de centros, ou seja, diferem por uma constante de normalização. Por meio destas definições, implementadas no programas Multiwfn e AOMix[126], é possível fazer análise das magnitudes de interação entre diversos centros, possibilitando assim uma análise mais detalhada do nível de interação e deslocalização eletrônica entre estes centros.

5. METODOLOGIA

Para a elaboração da proposta mecanística, empregamos a Teoria do Funcional de densidade, através do funcional ω B97xD[127] e base 6-31+G(d,p)[128-131], a Teoria dos Orbitais Naturais (NBO) e Teoria Quântica de Átomos em Moléculas, para avaliação da estabilidade eletrônica relativa dos passos representativos na coordenada de reação proposta. Os estados de transição (TS) foram calculados utilizando o algoritmo de Berny[132, 133] e todas as taxas foram determinadas usando o modelo cinético desenvolvido por Eyring-Evans-Polanyi, aplicado por Mulyava-Shevchuk[134, 135] para a exploração de diversos processos orgânicos, e adaptado por Morais e colaboradores pela aplicação da correção d-exponencial[136], que incorpora em sua formulação a possível Generalização de Tsallis para a Termodinâmica de Boltzmann-Gibbs[137]. Vale ressaltar que a d-correção só é válida para fenômenos puramente quânticos, desprezando assim efeitos de viscosidade e difusão.

Cálculos QTAIM e NBO foram realizados com a finalidade de se observar o nível de interação Ti-Ligantes. Todos os cálculos de otimização, frequência e NBO foram realizados usando o pacote Gaussian 09[138], enquanto que todas as explorações QTAIM foram realizadas através do pacote AIMAll[139]. Índices de ligação do tipo Mayer foram determinados através do pacote Multiwfn. Algumas exposições espaciais foram feitas através do programa ChemCraft.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção, abordaremos as propostas das principais etapas do processo de polimerização do CV catalisado pelo precursor catalítico $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OPh})_3$. Em cada passo do processo de polimerização, seja no passo inicial, no qual o complexo encontra-se vacante, seja nas etapas de coordenação do monômero e inserção do CV na ligação Ti-C ou até mesmo nas etapas em que o complexo é estabilizado por interações agóstica do tipo β e γ , propomos e otimizamos as estruturas correspondentes a estes estágios e, posteriormente, realizamos análises estruturais, energéticas e eletrônicas dos mesmos. A seguir, abordaremos as proposições destas estruturas e os resultados obtidos dos cálculos de estrutura eletrônica realizados.

6.1 Mecanismo de Polimerização do CV Catalisado por $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OPh})_3$ – Etapa I

Nos anos 2008, Endo e colaboradores relataram a produção de PVC de alto peso molecular utilizando o sistema catalítico $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OPh})_3$ /MAO[17]. Os resultados obtidos por Endo indicaram que a produção do PVC não se processava via mecanismo radicalar, já que o polímero obtido apresentava alto peso molecular e não possuía defeitos estruturais, sendo estes resultados incompatíveis com o modelo radicalar.

A utilização do cocatalisador de metilaluminoxano (MAO) por Endo, responsável pela ativação do catalisador a base de Ti, sugere que o processo de alquilação e formação do sítio vacante segue o mecanismo clássico de polimerização de olefinas via catalisadores Ziegler-Natta (Z-N). Desta forma, semelhante ao que ocorre nos processos Z-N, o catalisador utilizado para produção de PVC tem um grupamento alquil na sua estrutura e um sítio vacante no qual ocorrerá a coordenação do monômero. Na figura 18 (página 23) exemplificamos o processo pelo qual ocorre a alquilação do catalisador e geração do sítio vacante, no qual a reação de polimerização se iniciará.

A partir dos resultados obtidos por Endo e colaboradores – que indicam que a formação do sítio ativo segue o mecanismo clássico de catalisadores do tipo Z-N – construímos o catalisador ativo na polimerização e admitimos as possíveis formas de captura do monômero CV por este catalisador (Fig. 29). O modelo proposto para a formação do complexo- π segue o mecanismo clássico de coordenação de α -olefinas, proposto por Natta, na qual a existência de duas

faces com estereoquímicas diferentes para a geração do complexo- π podem originar o polímero com diferentes taticidades.

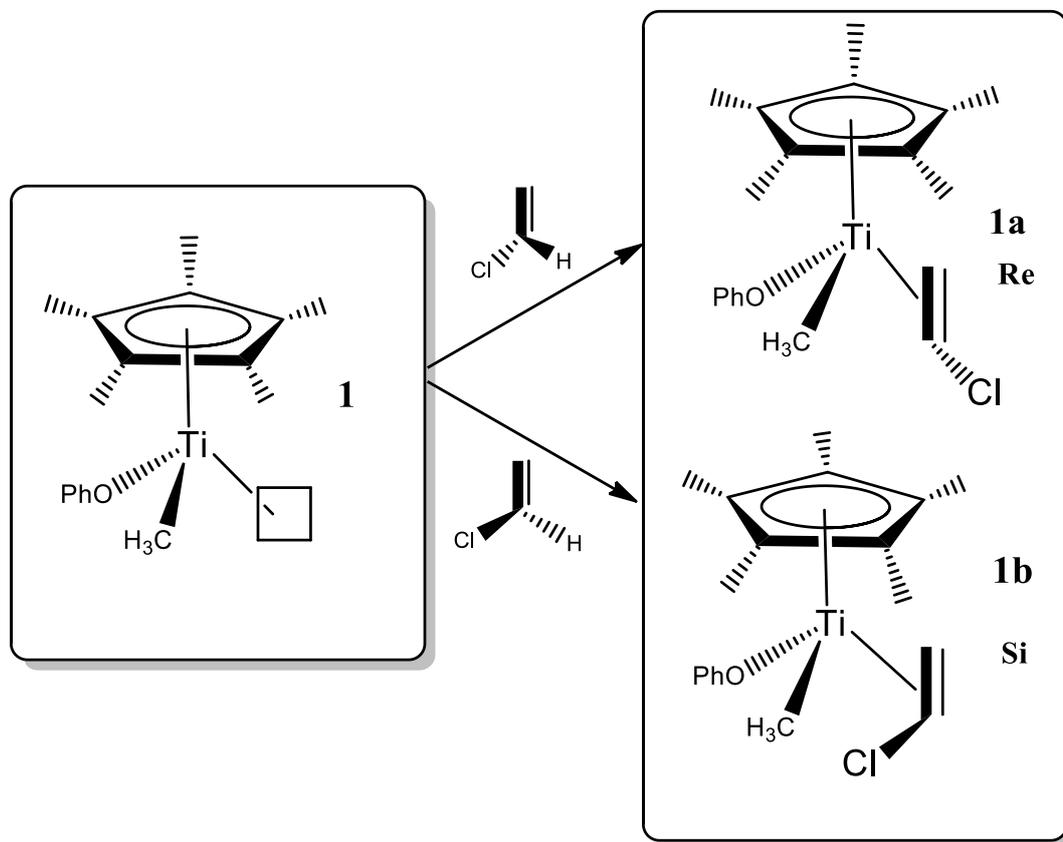


Figura 29: Modelos de captura do monômero CV.

Na primeira etapa do cálculo computacional, admitimos que as capturas do monômero CV– pelo complexo vacante **1**– podem ocorrer via face *Re* formando o complexo **1a**, enquanto a captura pela face *Si* gera o complexo **1b**. As nomenclaturas *Re* e *Si* utilizadas neste trabalho derivam do sistema de nomenclatura *R-S* proposta por Cahn-Ingold-Prelog, mostradas na figura 30, em que a face *Re* é uma face próquiral geradora do isômero *R*, enquanto a face *Si* é a geradora do isômero *S*.

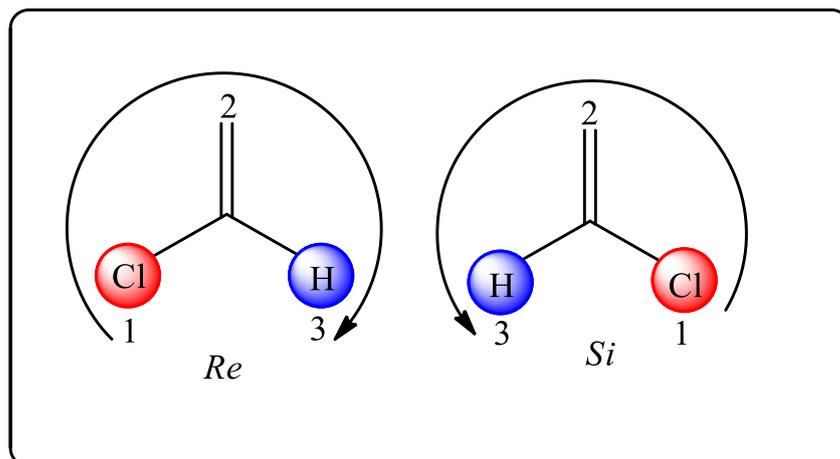


Figura 30: Possibilidades de coordenação no monômero CV.

Após a realização dos cálculos eletrônicos para o complexo vacante **1** e para a formação do complexos- π **1a** e **1b**, tomando como ponto de partida a captura do CV via face *Re* e *Si*, propomos as geometrias dos estados de transição e realizamos os cálculos para estes estados de transição utilizando o algoritmo de Berny no Gaussian 09.

Os modelos propostos para a formação dos estados de transição (**TS**) via inserção do monômero CV na ligação $Ti - CH_3$, proporcionando o crescimento da cadeia polimérica, são mostrados nas figuras 31 e 32. As propostas de inserção do CV na ligação $Ti-C$ seguem os modelos clássicos de inserção de olefinas polares e não polares, citados anteriormente na página 28, nos quais existem duas possibilidades de inserções do monômero nesta ligação. Para fins práticos, nomearemos os carbonos no monômero CV, em que o carbono terminal é chamado de 1 ligado e o carbono ligado diretamente ao cloro é chamado de 2, teremos as duas possibilidades de inserção na ligação $Ti-C$ que são mostradas nas figuras 31 e 32. Essa diferenciação é necessária porque a depender do carbono que irá se inserir na ligação $Ti-C$ teremos processos de inserções diferentes e, conseqüentemente, cadeias poliméricas com diferentes taticidades.

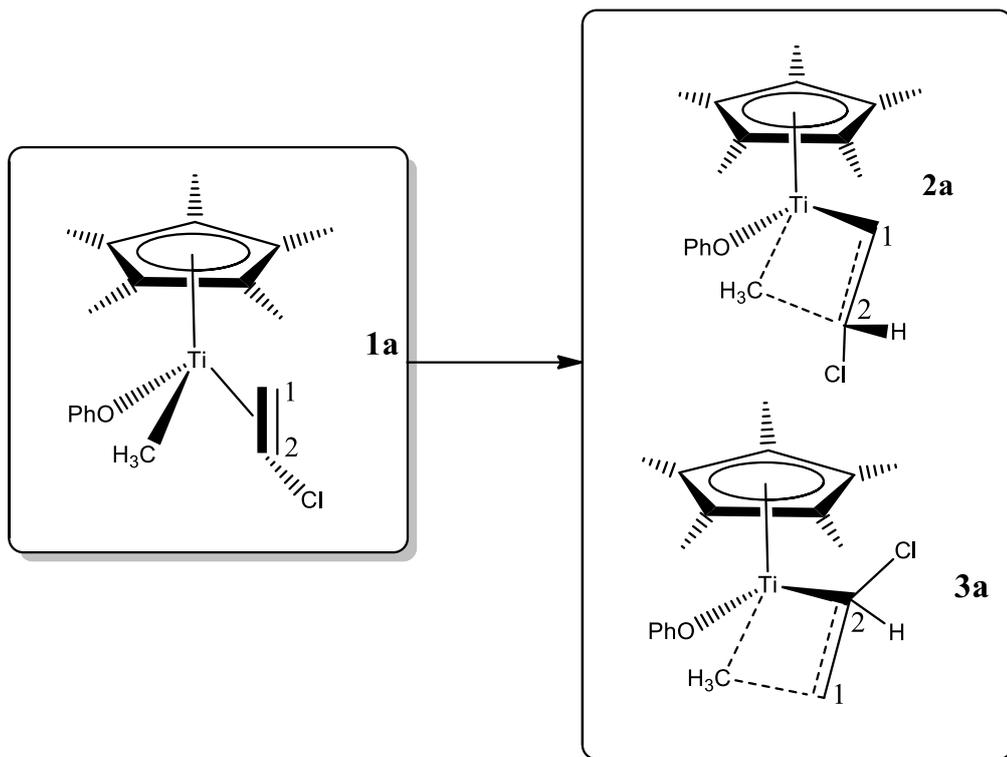


Figura 31: Modelo proposto para inserção do CV na ligação Ti-C via face Re.

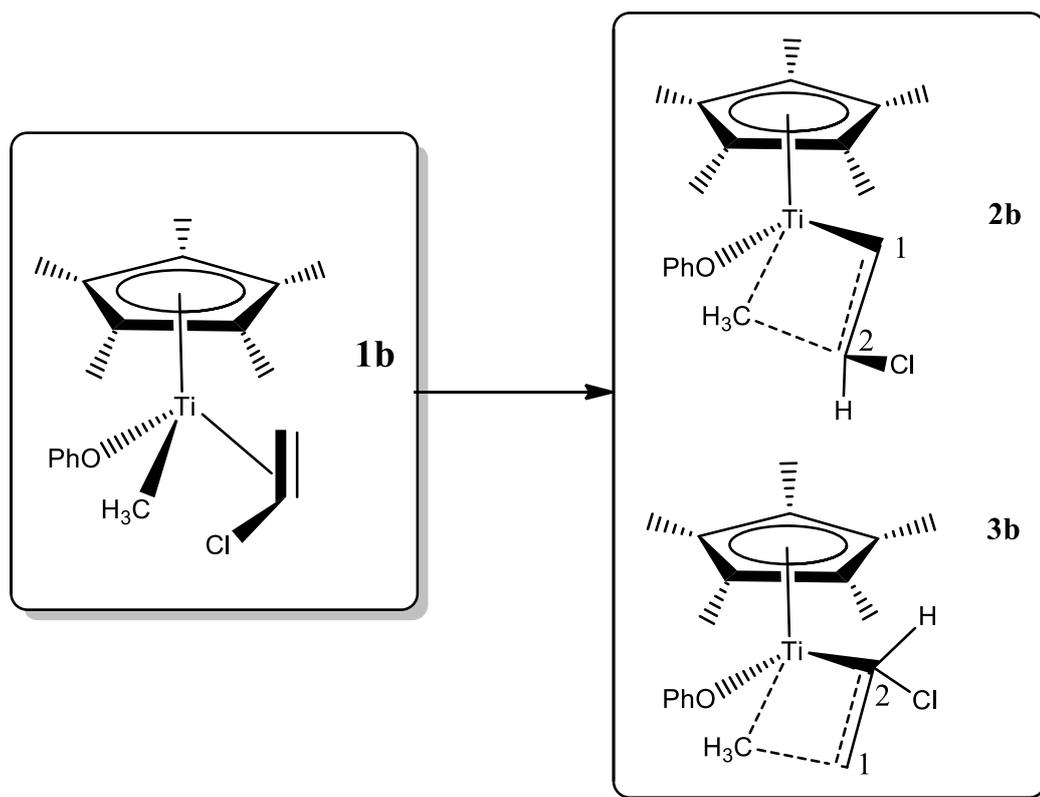


Figura 32: Modelo proposto para inserção do CV na ligação Ti-C via face Si.

Inicialmente admitimos a formação dos complexos- π **1a** e **1b**, citados anteriormente, pela coordenação via face *Re* e via face *Si* (Fig. 29), respectivamente. Na sequência, admitimos a formação dos estados de transição (**TS**) para a inserção do monômero na ligação *Ti-C* (Fig. 31 e 32), cujas possibilidades podem ser pela inserção 1,2 (complexos **2a** e **2b**) ou pela inserção 2,1 (complexos **3a** e **3b**). Os critérios utilizados na predição dos estados de transição (**TS**) foram as frequências vibracionais imaginárias, além dos dados experimentais e conhecimento químico do sistema, ou seja, se a estruturas geradas possuírem uma única frequência vibracional imaginária então corresponderão a um **TS**.

Os produtos das inserções 1,2 e 2,1 conduzem, posteriormente, a complexos vacantes que são estabilizados por interações agósticas dos tipos β e γ . As estruturas dos complexos β e γ agósticas, esperadas para o complexo vacante em estágios pós-inserção, que estabilizariam o complexo oriundo da inserção 1,2 – complexos oriundos da inserção 2,1, *a priori*, também são estabilizados por agósticas – tanto no complexo derivado da coordenação em *Re* quanto em *Si*, estão representadas na figura 33.

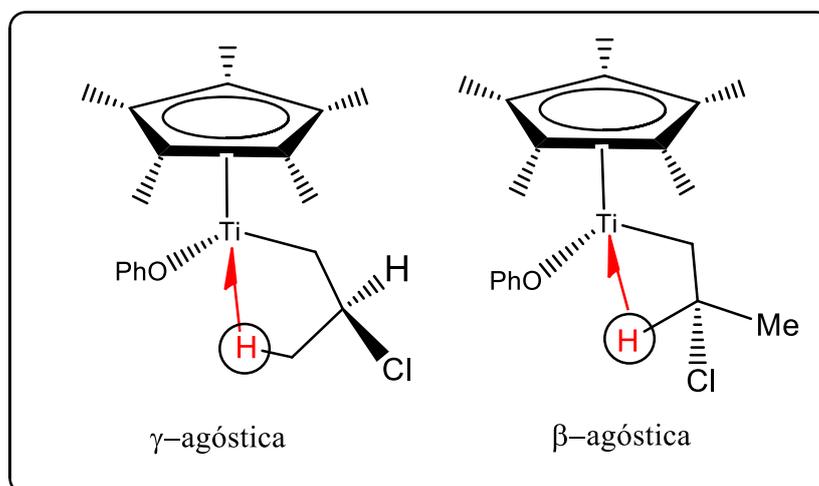


Figura 33: Interações agósticas dos tipos β e γ que estabilizariam o complexo em etapas pós inserção.

Tomando como base todos estes modelos geométricos propostos acima para a coordenação, inserção e interações agósticas, realizamos cálculos de otimização de geometrias, frequências, energias e população eletrônica, com o intuito de construir as coordenadas de reação da polimerização do CV tanto para a face *Re* quanto para a *Si*. Os resultados termoquímicos destes cálculos para os mecanismos em face *Re* e *Si* são apresentados pelas coordenadas de

reação nas figuras 34 e 35. Algumas estruturas que foram utilizadas para construção da coordenada de reação, e que correspondem ao mecanismo mais provável de polimerização, podem ser encontradas no Anexo I.

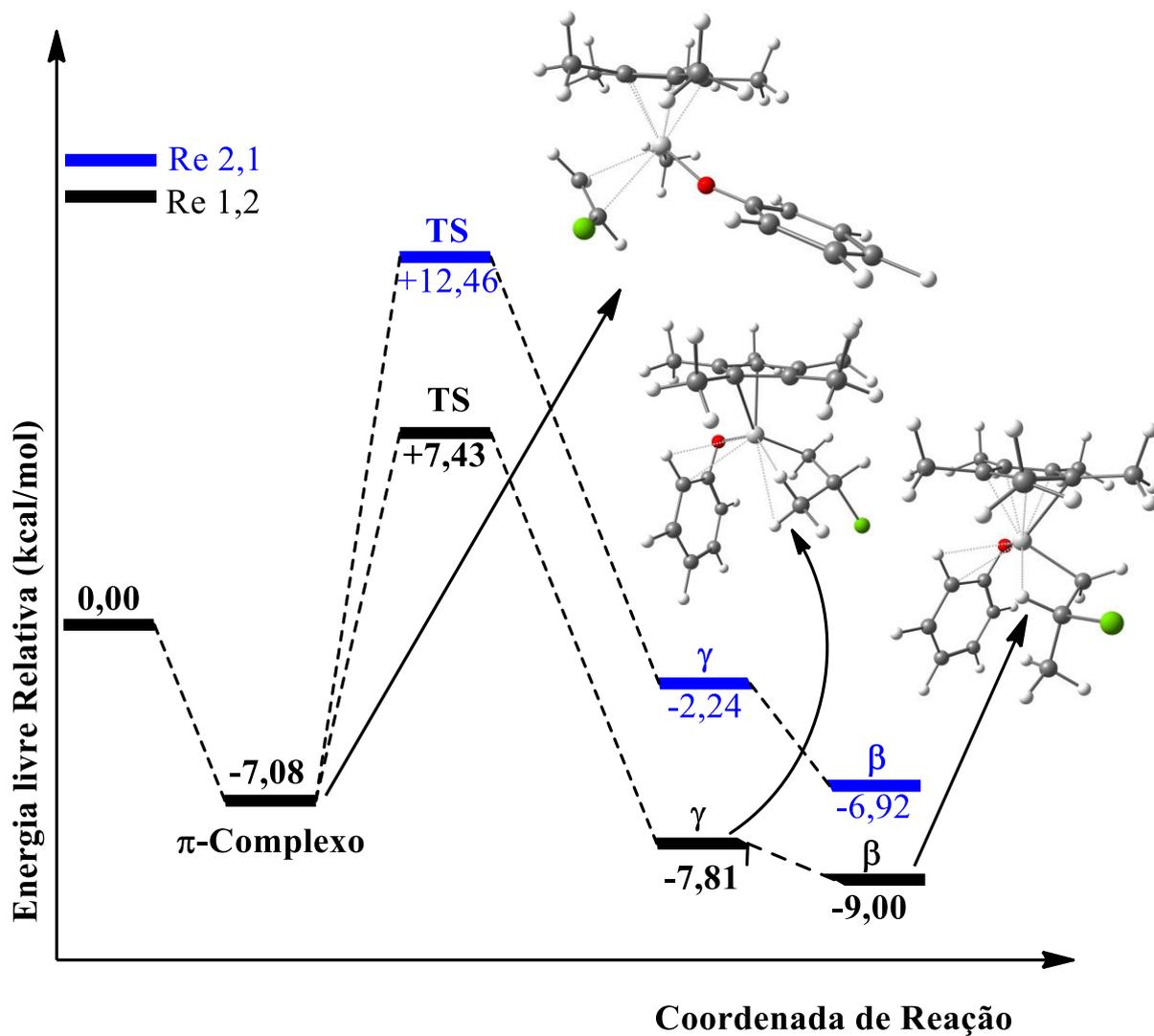


Figura 34: Coordenada de reação via face Re.

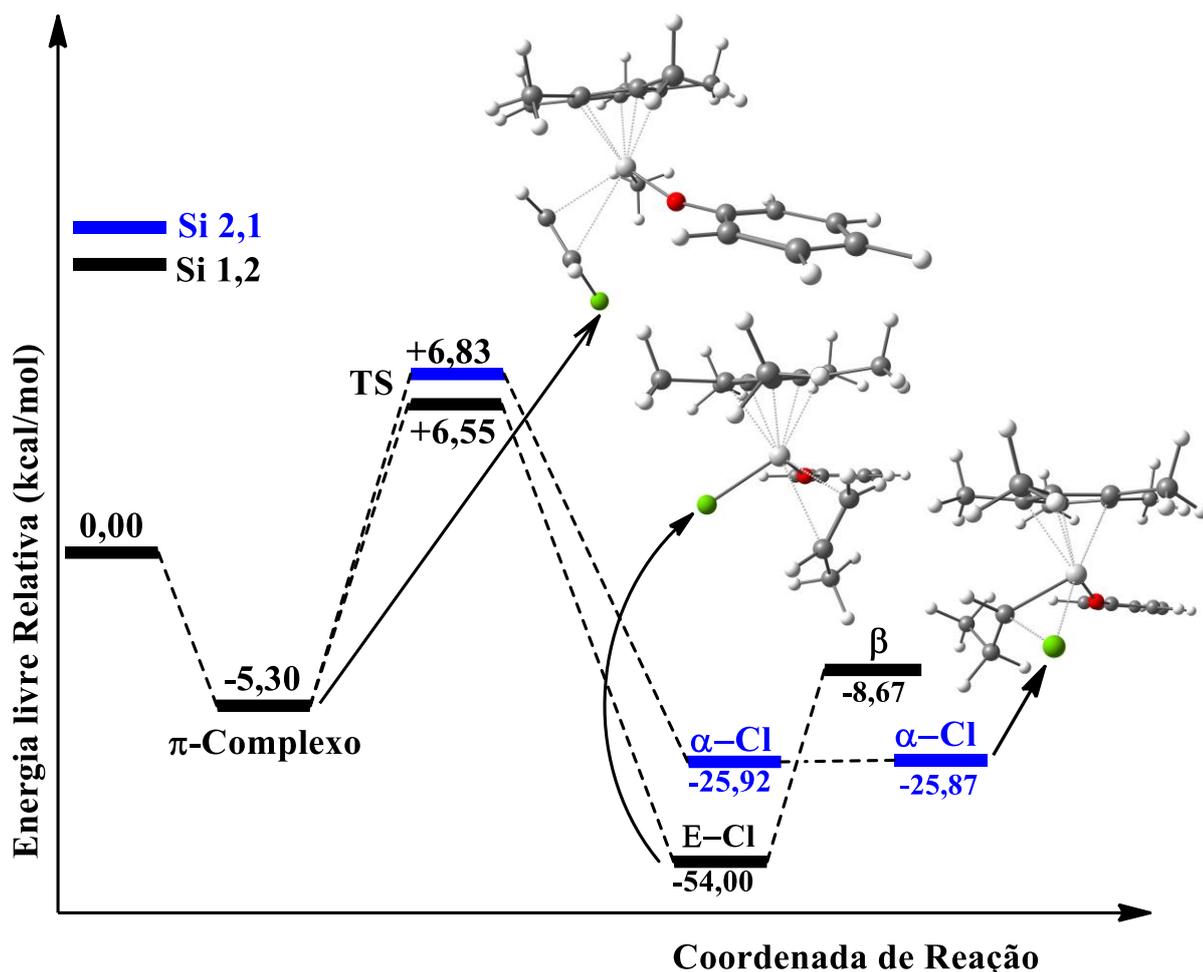


Figura 35: Coordenada de reação via face Si.

As análises iniciais das coordenadas de reação indicam a estabilização do complexo vacante ao formar o complexo- π tanto pela coordenação em face *Re* quanto em face *Si*, cujos valores são de -7.08 kcal/mol e -5.30 kcal/mol, com relação ao complexo vacante, respectivamente. Essa estabilização do centro metálico após a coordenação do CV era esperada, já que o centro metálico vacante estava deficiente eletronicamente – o centro metálico de Ti^{4+} possui configuração d^0 e a contagem de elétrons indica que o complexo $Cp^*Ti(OPh)(CH_3)$ é um complexo de 12 elétrons – situação que o torna instável eletronicamente, e isso faz com que ele ganhe estabilidade com a coordenação do CV.

As barreiras energéticas de inserção em face *Re*, mostradas na fig.34, cujos valores em relação ao complexo- π de $\Delta G^\ddagger_{1,2-Re} = +14.51$ kcal/mol contra $\Delta G^\ddagger_{2,1-Re} = +19.54$ kcal/mol, indicam a preferência energética pela formação do estado de transição resultante da inserção 1,2, com uma diferença energética entre o estado de transição via inserção 1,2 e 2,1 de $\Delta G^\ddagger_{Re1,2-Re2,1} = 5.03$ kcal/mol.

Para os estados de transição formados pela face *Si*, as barreiras de inserções, cujos valores são $\Delta G^\ddagger_{1,2-Si} = +11.85$ kcal/mol e $\Delta G^\ddagger_{2,1-Si} = +12.13$ kcal/mol, em relação ao complexo- π , indicam que não há preferência termodinâmica pela formação dos estados de transição via inserção 1,2 ou inserção 2,1. A pequena diferença energética entre estes estados de transição de $\Delta G^\ddagger_{Si1,2-Si2,1} = 0.28$ kcal/mol indica, inicialmente, que se o complexo se coordenar pela face *Si* o mecanismo de polimerização seria randômico.

6.2 Efeitos eletrônicos e Estéricos na Estrutura do Catalisador

A orientação dos caminhos de reação é influenciada tanto por fatores estéricos quanto eletrônicos durante as etapas de inserção. Estes fatores, aliados a energética da polimerização, são os responsáveis por ditar o mecanismo pelo qual ocorre a produção do PVC. As análises estruturais e eletrônicas dos complexos resultantes da inserção 1,2 e 2,1 (Fig. 36), indicam, tanto do ponto de vista eletrônico quanto do estérico, a preferência pela regioquímica 1,2 para a face *Re*.

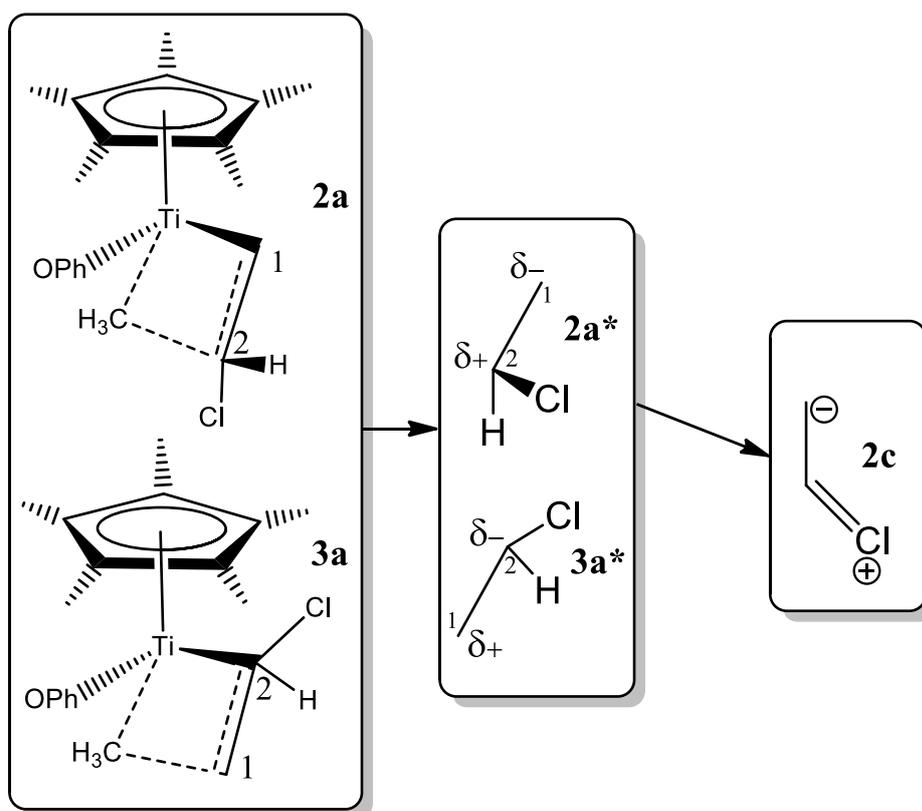


Figura 36: Estrutura eletrônica hipotética do monômero CV isolado.

Admitindo as possibilidades estruturais **2a*** e **3a*** para a distribuição de carga no número CV dos complexos **2a** e **3a**, notamos que a carga parcial negativa na estrutura **2a*** está mais disponível para estabelecer a ligação *Ti-C* que na estrutura **3a***. As maiores densidades de cargas presentes no carbono 1 da estrutura **2a*** podem ser observadas a partir da construção da estrutura de Lewis **2c**. A estrutura de Lewis **2c** reflete uma tendência de deslocalização eletrônica da nuvem π em direção ao carbono 1. Essa tendência ocorre porque carga parcial positiva formada no carbono 2 da estrutura **2a*** pode ser estabilizada, momentaneamente, por deslocabilizações eletrônicas dos pares livres do átomo de cloro e, ao mesmo tempo, proporciona maior acúmulo de carga no carbono 1 resultante desse efeito indutivo.

O átomo de cloro neste caso, por possuir estes pares livres, exibe efeito indutivo doador e induz o fluxo de carga negativa no sentido de aumentar a densidade eletrônica no carbono 1 adjacente ao carbono 2. Essas análises eletrônicas, nas quais se propõe que a densidade eletrônica no carbono 1 está mais disponível para a ligação *Ti-C* que no carbono 2, podem ser embasadas nos cálculos e valores da distribuição de carga nas moléculas da figura 37.

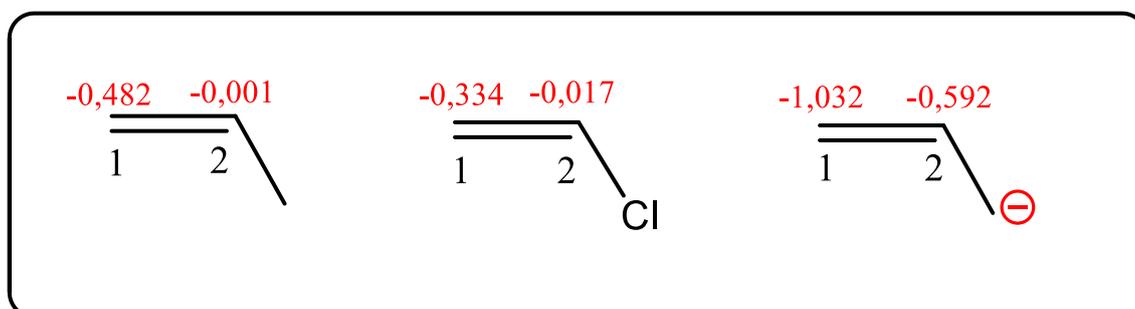


Figura 37: Distribuição de carga em fragmentos vinílicos.

As distribuições de cargas nestes fragmentos vinílicos mostram uma maior densidade de carga localizada no carbono 1. Desta forma, pode-se afirmar que a formação do complexo **2a** é favorecida eletronicamente já que ocorre uma maior estabilização eletrônica do complexo resultante da inserção 1,2.

Do ponto de vista energético, a formação de estruturas que diminuam as repulsões eletrônicas na estrutura do complexo são as mais favoráveis. Nessa ótica, as estruturas dos complexos que possuem menores repulsões estéricas entre si, levando em consideração somente esses efeitos estéricos, serão as termodinamicamente mais estáveis. Abaixo, nas figuras 38 e 39, temos as representações geométricas otimizadas dos estados de transição 1,2 e 2,1 para a coordenada de reação em face *Re*.

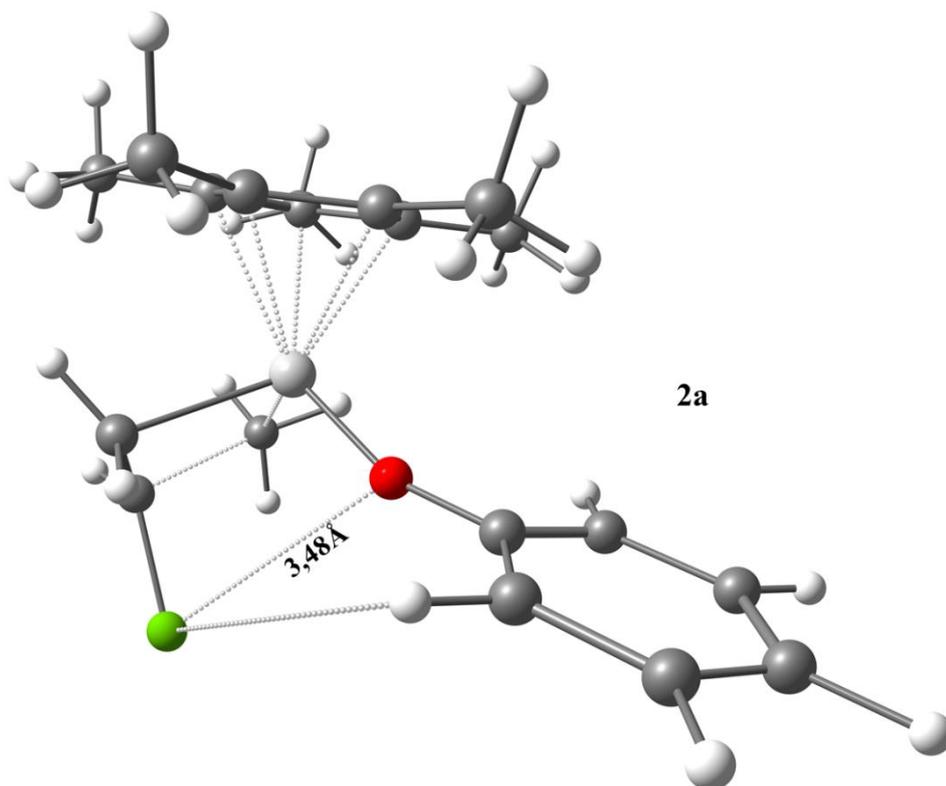


Figura 38: Efeito estérico no TS resultante da inserção 1,2 via face Re.

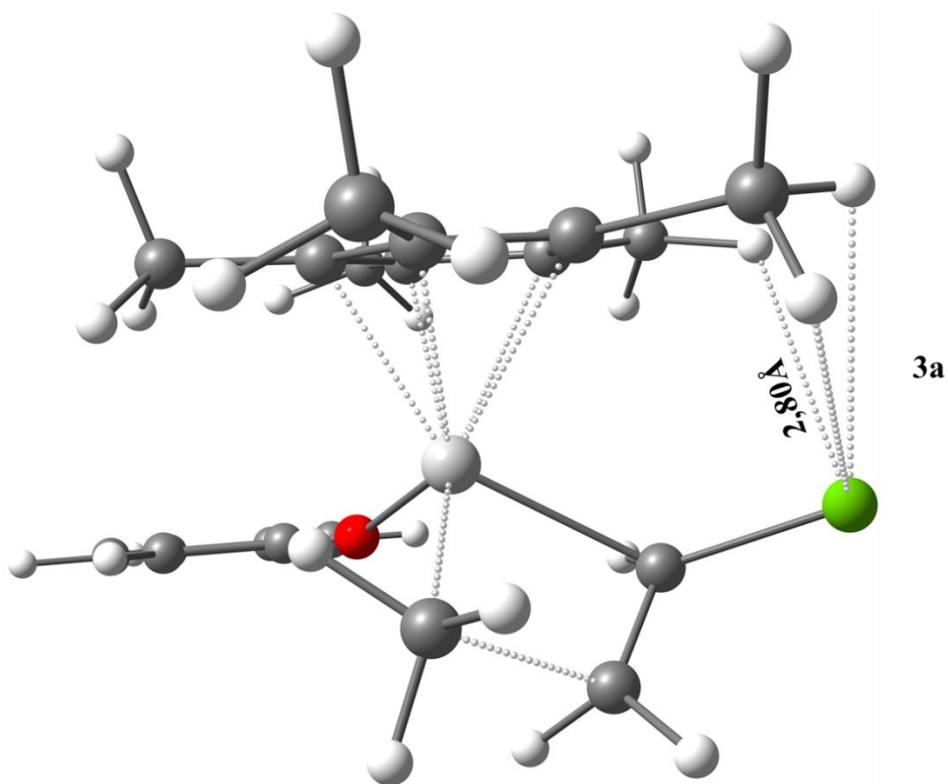


Figura 39: Efeito estérico no TS resultante da inserção 2,1 via face Re.

O complexo resultante da inserção 1,2 é estéricamente menos desimpedido que o resultante da inserção 2,1, visto que o cloro dista cerca de 3,48 Å do fragmento fenolato (OPh) na inserção 1,2 (Fig. 37), enquanto na estrutura 2,1 a distância média entre o cloro e o ciclopentadienila (Cp) é de aproximadamente 2,80 Å (Fig. 38). Por conseguinte, o estado transição resultante da inserção 1,2 é favorecido do ponto de vista estérico, visto que o afastamento do grupo cloro dos demais ligantes que rodeiam o centro metálico diminui a repulsão estérica entre estes fragmentos – já que o grupo cloro é muito volumoso – e, conseqüentemente, estabiliza o complexo organometálico formado.

Desta forma, o estado de transição resultante da inserção 1,2 via face *Re* é favorecido, tanto do ponto de vista eletrônico quanto do ponto de vista estérico. Esse favorecimento estérico e eletrônico ajuda a explicar a preferência mecânica pela formação do estado de transição 1,2 – energeticamente mais favorável – quando comparado com o estado de transição 2,1. Assim, caso o complexo se coordene via face *Re*, o mecanismo provável de reação será via inserção 1,2.

Após as etapas de inserção, supomos que os complexos são estabilizados por interações agósticas dos tipos gama e beta, respectivamente, até a coordenação de um segundo monômero CV. Essas interações são essenciais ao processo de polimerização, dado que são as responsáveis pela estabilização do complexos vacantes, após a primeira inserção, fazendo com que estes tenham tempo de vida suficientes para a posterior coordenação do monômero e, conseqüentemente, possibilitando que o processo de polimerização ocorra.

Essas deslocalizações de densidades eletrônicas dos fragmentos *C-H* para o centro metálico são fortes o suficientes para estabilizá-lo até a coordenação do CV, no entanto, a força não é tão alta a ponto de favorecer os processos de β -eliminação e redução da atividade catalítica do organometálico, cujas conseqüências seriam a formação de oligômeros e a não produção do PVC. A existência das interação agósticas, nos cálculos de estrutura eletrônica, pode ser analisada pela presença de uma única frequência vibracional, característica destas interações, que está associada a transferência de *H* da ligação *C-H* para o centro metálico. As interações agósticas, encontradas no complexo em estágios pós-inserção 1,2 em face *Re*, podem ser observadas na figura 40.

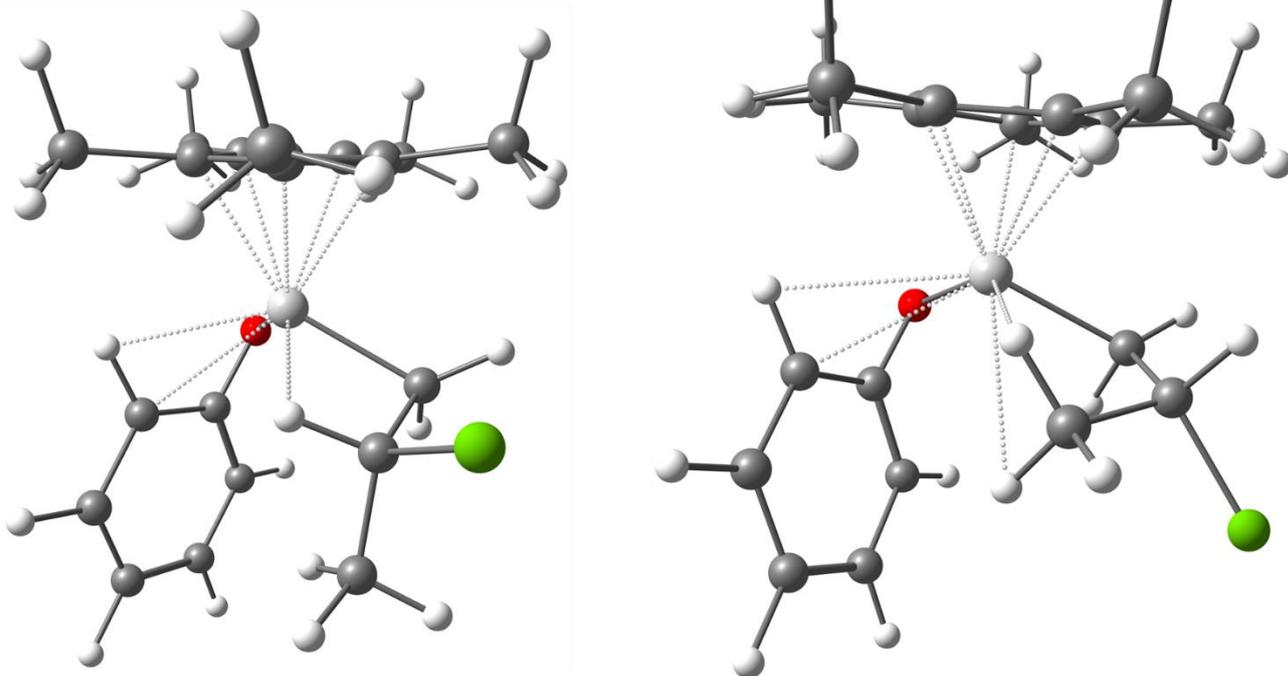


Figura 40: Estruturas otimizadas com interações agósticas dos tipos β e γ , respectivamente, que estabilizam o complexo em etapas pós-inserção 1,2 via face *Re*.

Os cálculos de estrutura eletrônica para os complexos em face *Re* confirmaram a hipótese de que as interações do tipo β e γ (Fig.40), são as responsáveis pela estabilização do complexo vacante em estágios pós inserções. A coordenada de reação da face *Re* (Fig. 34) mostra as energias dos complexos estabilizados por interações agósticas dos tipos β (complexo **5a**) e γ (complexo **4a**), cujos valores energéticos são de $\Delta G_{\beta} = -9,00$ kcal/mol e de $\Delta G_{\gamma} = -7,81$ kcal/mol, respectivamente. Do ponto de vista puramente termodinâmico, a interação β -agóstica (complexo **5a**) estabiliza mais o complexo vacante que a interação γ -agóstica (complexo **4a**). Essa estabilização adicional ocasionada pela interação β -agóstica deriva, principalmente, da simetria, menor distância e maior força de interação, entre os fragmento *C-H* da cadeia polimérica e o centro metálico. O fragmento *C-H* por distar cerca de 2,10 Å do centro metálico na interação do tipo β , enquanto na interação gama dista 2,18 Å, possibilita interações mais efetivas entre o orbital ligante deste fragmento *C-H* e orbitais *d* puros e vazios do centro metálico.

No caso do mecanismo via face *Si*, os cálculos de estrutura eletrônica, para os estágios pós-inserção, indicaram que os complexos vacantes não são estabilizados por interações agósticas do tipo β e γ , e sim por interações diretas entre o *Ti* e o *Cl* que desativam o catalisador e impossibilitam o processo de polimerização. A simetria e orientação adequada da cadeia polimérica em crescimento na face *Si*, possibilitam interações mais efetivas que as β e γ entre o átomo de cloro e o centro metálico, tanto nos complexos resultantes da inserção 2,1 (complexo

4a), quanto nos complexos resultantes da inserção 1,2 (complexo **5a**), sendo estas interações tão fortes que ocorreram betas eliminações de Cl. As estruturas calculadas que demonstram as interações diretas entre o cloro e o centro metálico são mostradas na figura 41.

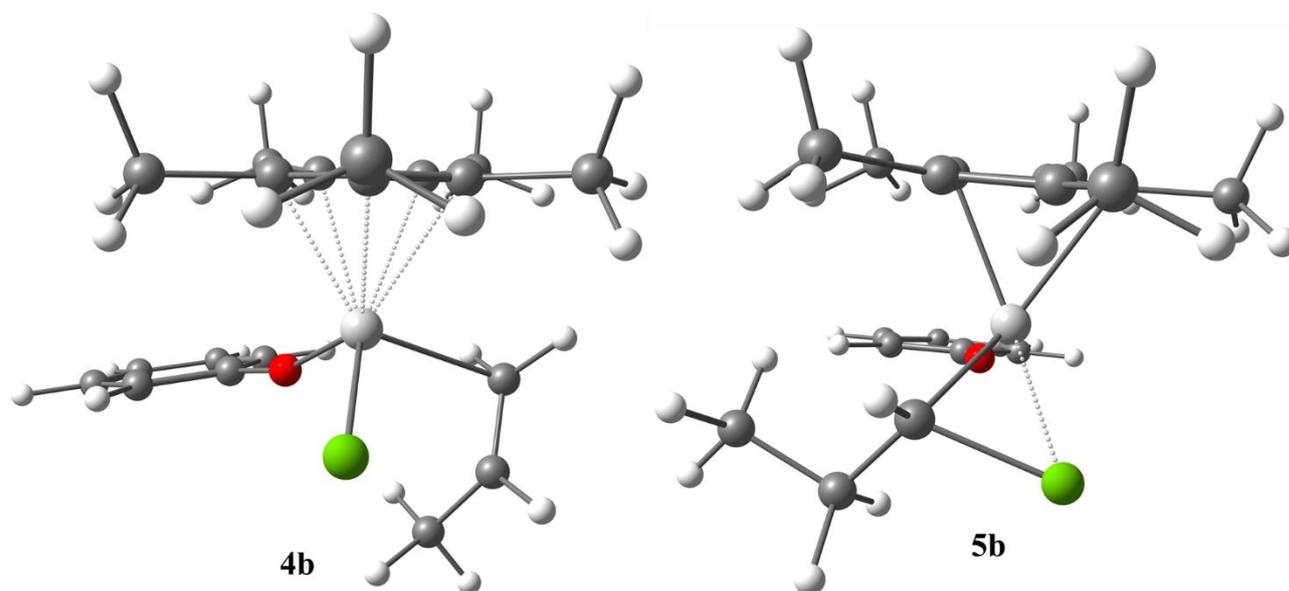


Figura 41: Representação da eliminação (complexo **5b**) e interação direta do cloro (complexo **4b**) com Ti.

As energias dos complexos **5b** e **4b**, mostradas na coordenada de reação em face *Si* (Fig.35), cujo os valores são de $\Delta G = -54,00$ kcal/mol e $\Delta G = -25,92$ kcal/mol, respectivamente, demonstram a grande estabilidade gerada pela interação direta entre um átomo de cloro e o centro metálico. Essa grande estabilidade impossibilita uma segunda coordenação do monômero, já que a energia dos complexos **5b** e **4b** é muito baixa, e acaba favorecendo majoritariamente a formação de oligômeros devido a eliminação de Cl. Esses resultados reforçam a proposição de que a primeira etapa do mecanismo de polimerização (coordenação e inserção do primeiro CV) deva ocorrer via face *Re*.

A comparação energética entre as duas coordenadas de reação (Fig. 34 e 35) *Re* e *Si*, revelam que as barreiras energética para os processos de inserção via face *Si* são muito menores que as barreiras para a face *Re*. Enquanto as barreiras para inserção em *Si* são de $\Delta G^{\ddagger}_{1,2-Si} = +11.85$ kcal/mol e $\Delta G^{\ddagger}_{2,1-Si} = +12.13$ kcal/mol, as barreiras para a face *Re* são de $\Delta G^{\ddagger}_{1,2-Re} = +14.51$ kcal/mol e $\Delta G^{\ddagger}_{2,1-Re} = +19.54$ kcal/mol, em relação ao complexo- π .

Do ponto de vista global da reação, isso indicaria uma preferência energética para o mecanismo de reação via face *Si* ao invés da face *Re*, já que a formação do **TS** seria facilitado

para este mecanismo devido as baixas barreiras energéticas de inserção. Contudo, análises cuidadosas das estruturas formadas revelam que as energéticas entre as coordenadas de reação *Re* (Fig. 34) e *Si* (Fig.35) indicam a preferência mecanística pela formação de complexo- π via face *Re*. A formação de complexos- π é o passo inicial da reação de polimerização, logo se a diferença populacional entre os complexos- π das duas faces forem suficientemente grandes possuirá maior probabilidade mecanística a face que tiver maior população. As análises populacionais, utilizando a distribuição de Boltzmann, indicam que a diferença energética em módulo entre os complexos- π face *Re* e *Si*, de aproximadamente $\Delta G_{Re-Si} = +1,78$ kcal/mol, é responsável por gerar uma população eletrônica de 95% de complexos- π originários da coordenação em face *Re* contra apenas 5% via face *Si*. Essa diferença populacional, resultado de efeitos estéricos presentes nas estruturas destes dois complexos, é suficiente para que o mecanismo de polimerização via face *Re* seja favorecido, já que a quantidade de complexos- π em *Si* é extremamente pequena – e nesta face os processos de eliminação de cloro são favorecidos – o que não explicaria as observações experimentais do Endo.

Estas análises nos permitiram concluir, inicialmente, que do ponto de vista termodinâmico a coordenação em face *Re* é favorecida, logo este é o mecanismo inicial de polimerização mais provável, já que quase totalidade da população, cerca de 95%, estará formando complexos- π em *Re*. Desta forma, caso ocorra o controle termodinâmico da reação, complexos- π via face *Re* são formados preferencialmente e com inserções passando pelo mecanismo 1,2. Caso haja controle cinético da polimerização, esperamos que a coordenação ocorra pela face *Si*, porém, as inserções de CV na ligação *Ti* – *CH*₃ ocorrerão de maneira randômica, uma vez que as diferenças energéticas entre as inserções 1,2 e 2,1 são pequenas. Após estes processos de inserção a eliminação de cloreto foi majoritária e, conseqüentemente, a formação de oligômeros.

A análise das propriedades cinéticas e termoquímicas dos processos inserção, tomando como ponto de partida um modelo de inserção unimolecular a uma temperatura de 293.15 K em condição padrão de concentração, estão reunidas na tabela 2.

Tabela 2: Propriedades cinéticas e termoquímicas para os processos de inserções 1,2 e 2,1 a partir de coordenações por faces *Re* e *Si*.

<i>Etapa</i>	<i>k</i> (s ⁻¹)	ΔH^\ddagger (kcal.mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (cal.mol ⁻¹ . K ⁻¹)	$\bar{\nu}_i$ (cm ⁻¹)	<i>d</i> ^a
1,2-Re (dir.)	1.09x10 ²	+11.75	-9.25	351.27i	-5.50. x10 ⁻⁴
1,2-Re (inv.)	28.00	+15.72	+1.60	351.27i	-3.15. x10 ⁻⁴
2,1-Re (dir.)	1. 9x10 ⁻²	+16.14	-11.42	331.14i	-2.67. x10 ⁻⁴
2,1-Re (inv.)	70.08	+15.68	+3.32	331.14i	-2.81. x10 ⁻⁴
1,2-Si (dir.)	1.05x10 ⁴	+9.46	-7.98	336.84i	-7.63. x10 ⁻⁴
1,2-Si (inv.)	-	-	-	336.84i	-
2,1-Si (dir.)	6.36x10 ³	+10.56	-5.23	337.01i	-6.21. x10 ⁻⁴
2,1-Si (inv.)	1.56x10 ⁻⁵⁰	+83.48	-1.44	337.01i	-1.10. x10 ⁻⁵

^a *d* é um parâmetro de ajuste.

Verificamos, a partir das constantes de taxa de reação, que o sentido direto para as inserções é sempre favorecido, com exceção da inserção 2,1 em *Re*, independentemente da proquiralidade da coordenação. As taxas indicam que o processo de crescimento da cadeia polimérica é favorável, já que as constantes de taxa são maiores para o sentido direto da polimerização para as inserções 1,2 e, no entanto, com explícito favorecimento cinético pelas inserções em face *Si*. O favorecimento cinético das inserções a partir da coordenação em face *Si*, de 10 a 10⁶ vezes mais rápidas que as inserções a partir de coordenações em face *Re*, pode ser justificado pelas baixas barreiras energéticas, além da forte estabilização ocasionada pela interação direta *Ti-Cl* no mecanismo *Si*, cuja consequência é a maior energia do caminho inverso que a do caminho direto.

Essas observações reforçam a hipótese de que o controle termodinâmico favorece a coordenação em face *Re* passando pela inserção 1,2, enquanto um controle cinético favorece a face *Si* com inserções randômicas. Esses resultados cinéticos e termodinâmicos estão de acordo com os dados experimentais obtidos por Endo, visto que a polimerização do CV usando o Cp*Ti(OPh)₃ gerou polímero de alto peso molecular e sem defeitos estruturais, evidenciando que os processos diretos, que é o crescimento da cadeia de PVC, são favorecidos.

6.3 Análise da Estrutura Eletrônica e Interações Agósticas no Complexo.

Os produtos das inserções 1,2 e 2,1, citados anteriormente, conduzem a complexos vacantes que são estabilizados por interações agósticas dos tipos β e γ . Inicialmente, após a inserção, a primeira estabilização a surgir no complexo vacante é a interação γ - agóstica. Após a formação desta interação, a cadeia polimérica em crescimento rotaciona, devido a simetria dos orbitais e distancias de interação, para possibilitar a posterior coordenação do monômero e, como consequência, tem-se a formação da interação β -agóstica, que em alguns casos estabiliza termodinamicamente mais o complexo do que a γ - agóstica, garantindo a continuidade da polimerização.

Os cálculos de estrutura eletrônica também evidenciaram a existência de interações estabilizadoras do fragmento *C-H orto* do ligante fenolato (OPh) com o centro metálico. Essas interações, que surgem quando o complexo está deficiente eletronicamente, contribuem para sua estabilização e, ao mesmo tempo, ajudam a modular a densidade eletrônica do centro metálico e sua atividade catalítica. Na figura 42, temos a representação da interação *orto* (complexo **1**) com o centro metálico, quando este encontra-se deficiente de elétrons, e a não interação (complexo **1a**) quando o mesmo encontra-se saturado eletronicamente.

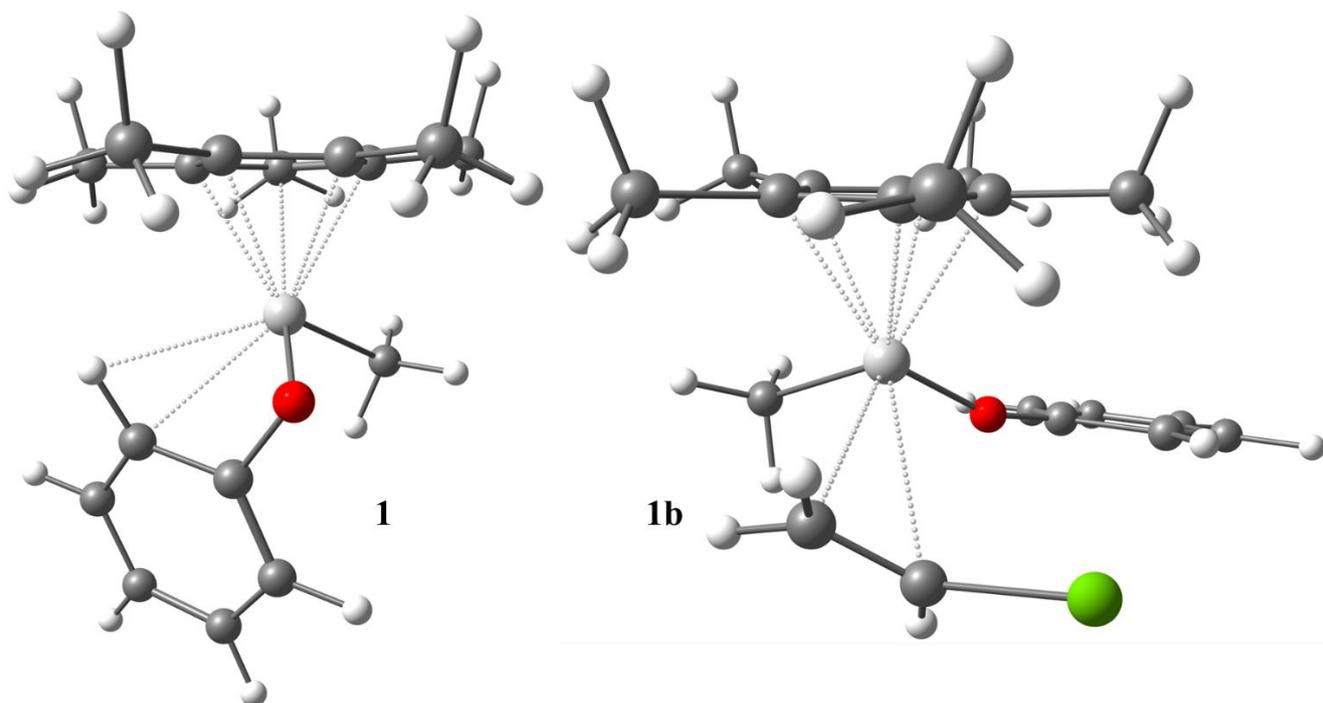
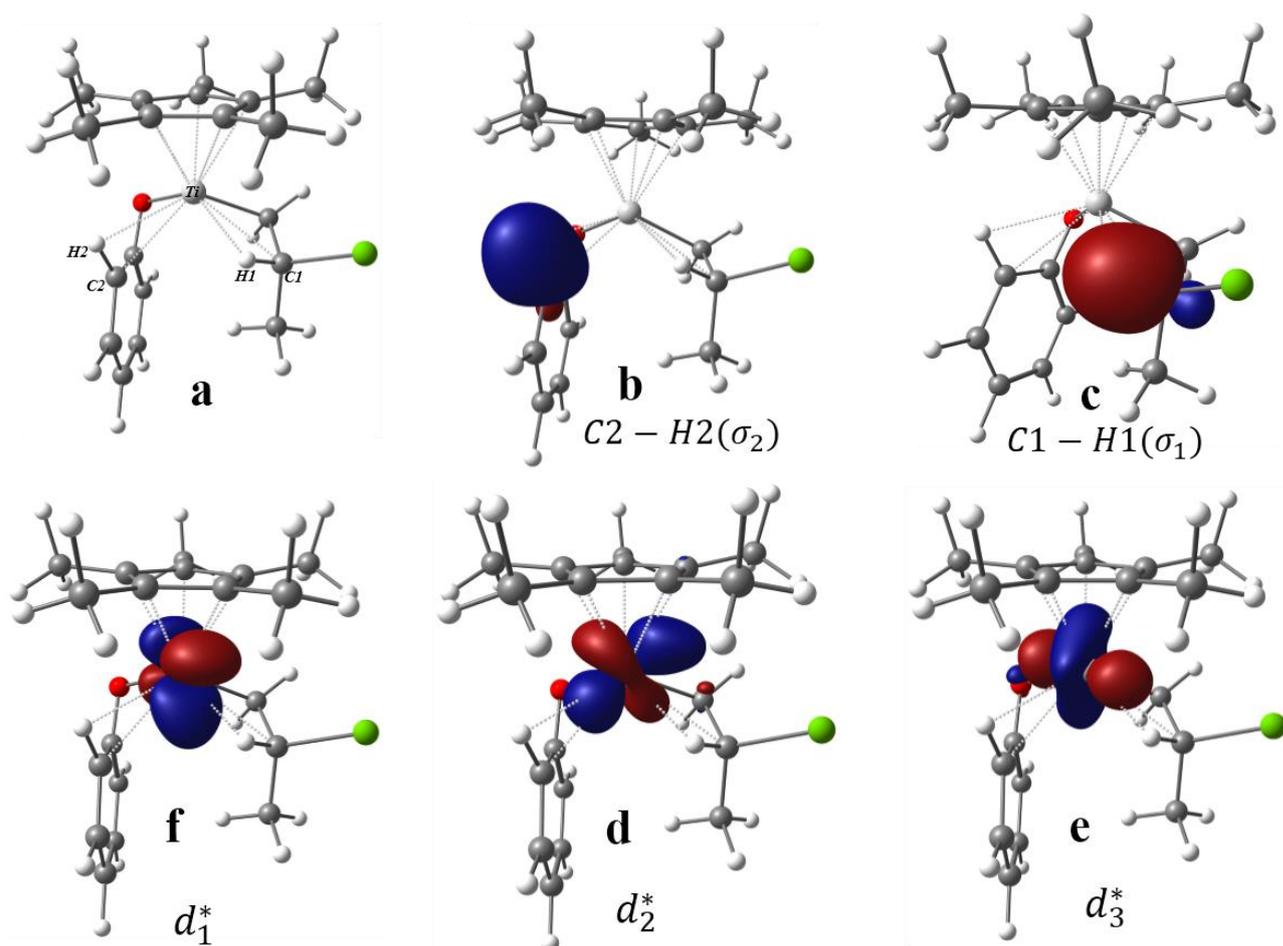


Figura 42: Estruturas otimizada dos complexos sem e com interação orto via face Re.

Os cálculos eletrônicos indicaram que a interação *C-H orto* do fenolato surge – na tentativa de estabilizar o complexo – somente quando o complexo está deficiente de elétrons. Entretanto, quando o complexo é saturado eletronicamente, por exemplo, com a coordenação do CV em face *Re*, o fenolato assume uma conformação estirada (complexo **1b**) que impossibilita o estabelecimento desta interação *orto* com o complexo.

De forma geral, a interação *orto* em conjunto com as γ e β -agósticas surgem para suprir uma deficiência eletrônica do complexo e tem efeito modulador das propriedades eletrônicas do centro metálico, proporcionando uma estabilidade temporária e, como consequência, torna o catalisador mais tolerante a grupos Cl, já que esta estabilidade fornece tempo de vida suficiente para a coordenação de uma segunda molécula de CV, reduzindo assim os processos de eliminação de Cl e, ao mesmo tempo, a estabilidade fornecida não é tão alta a ponto de reduzir a atividade catalítica do catalisador.

Na tentativa de analisar os efeitos das interações agósticas dos tipos β e γ , além da interação *C-H orto*, na estabilização do complexo vacante, realizamos cálculos NBO para verificar, em termos de simetria e energia de deslocalização dos orbitais, as magnitudes destas interações. A figura 43 apresenta as magnitudes das interações β -agósticas no complexo pós-inserção 1,2 via face *Re*.



$$\sigma_{C1-H1} \rightarrow d_1^* = 4.53 \text{ kcal. mol}^{-1}$$

$$\sigma_{C1-H1} \rightarrow d_2^* = 4.56 \text{ kcal. mol}^{-1}$$

$$\sigma_{C1-H1} \rightarrow d_3^* = 7.59 \text{ kcal. mol}^{-1}$$

$$\sigma_{C2-H2} \rightarrow d_1^* = 8.74 \text{ kcal. mol}^{-1}$$

Figura 43: Representação NBO das interações estabilizadoras dos tipos β -agóstica e C2-H2 orto do circuito aromático: representação estrutural (a), orbital ligante C2-H2 (b), orbital ligante C1-H1 (c), e orbitais de simetria d do centro metálico (d,e,f).

As análises das energias de deslocalização, indicam que a interação β -agóstica estabelecida com o complexo através da cadeia em crescimento é reconhecidamente superior à estabelecida através do fragmento C2 – H2 orto do ligante, visto que para a interação β -agóstica há três contribuições do tipo C1 – H1 \rightarrow Ti; por outro lado, mesmo com a ocorrência de uma só interação orto do ligante é possível notar que a aproximação do fragmento aromático ao centro metálico pode ser um provável responsável pela forte interação estabelecida, com superior energia de deslocalização, sendo uma das interações importantes para estabilização do centro metálico nas etapas em que este esteja deficiente de elétrons.

Os altos valores de deslocalização eletrônica, mostrados na figura 43, resultado direto da simetria de interação entre orbitais ligantes do fragmento *C-H* e os orbitais *d* do centro metálico, corroboram a proposta de que estas interações modulam a atividade catalítica do catalisador durante os processos de coordenação/inserção e, ao mesmo tempo, possibilitam que o processo de polimerização ocorra.

As magnitudes das interações γ -agósticas no complexo resultante da inserção 1,2 pela face *Re* estão representadas na figura 44.

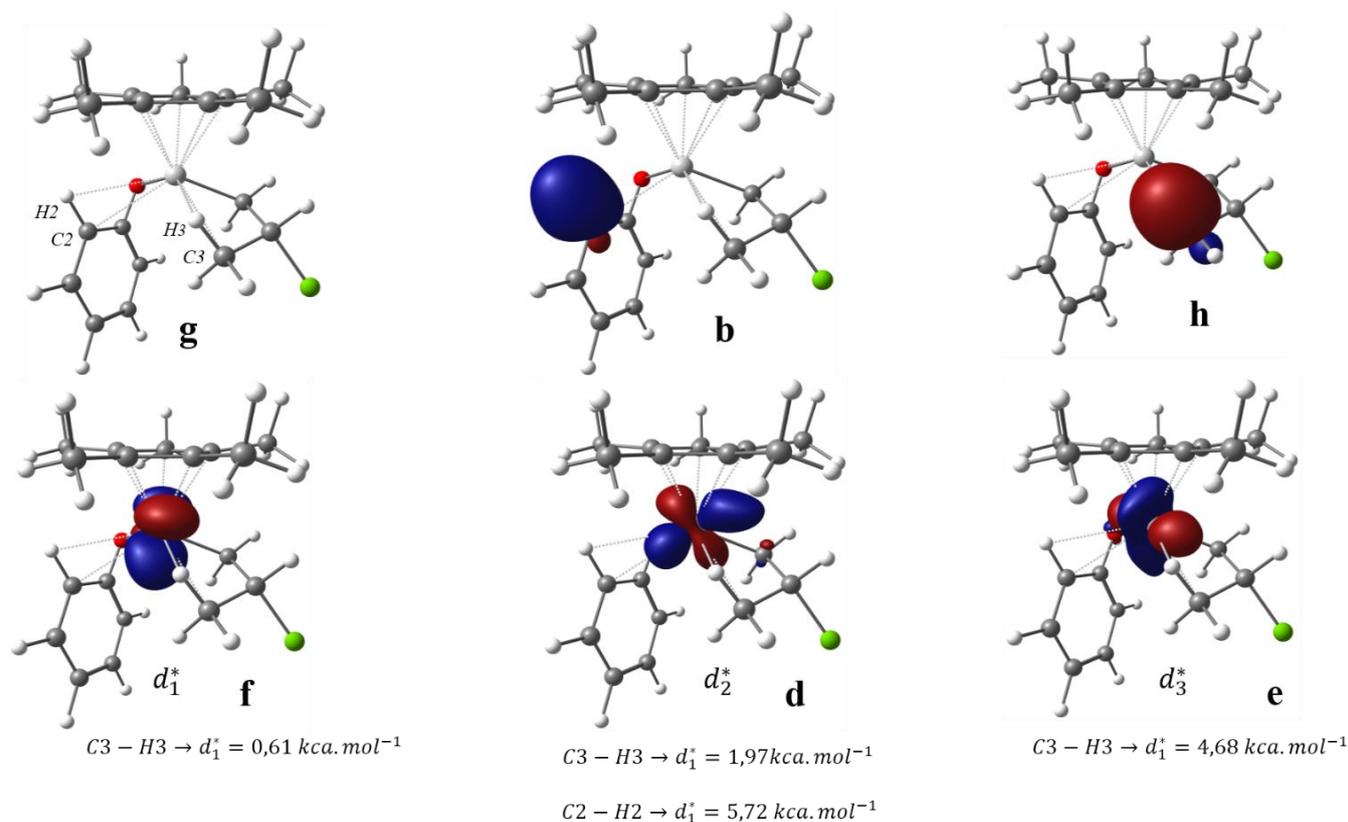


Figura 44: Representação NBO das interações estabilizadoras dos tipos γ -agóstica e C2-H2 orto do circuito aromático: representação estrutural (g), orbital ligante C2-H2 (b), orbital ligante C1-H1 (h), e orbitais de simetria *d* do centro metálico (d,e,f).

As análises das interações γ -agósticas indicam que as energias de deslocalização entre fragmentos ligantes no complexo vacante também é reconhecidamente superior à estabelecida através da ligação *C2 – H2* orto do fenolato, visto que para a interação γ -agóstica há três contribuições do tipo *C3 – H3 → Ti* que estabilizam o centro metálico.

As magnitudes das energias de deslocalização entre os fragmentos *C – H → Ti* e *C2 – H2* orto no centro metálico com interações β -agóstica são superiores as da γ -agóstica. Energeticamente, por questões de simetria, distâncias e orientações adequadas dos orbitais ligantes dos fragmentos *C – H* com os orbitais *d* puros do metal, as interações existentes no complexo β

estabilizam, do ponto de vista termoquímico, mais o centro metálico que as interações γ -agóstica. No entanto, torna-se necessário análises mais detalhadas de todos os tipos de orbitais participantes destas interações com o intuito de se estabelecer não só o critério energético mas também um eletrônico para as magnitudes destas interações.

As representações estruturais e energéticas das interações NBO, nas figuras 43 e 44, levam em consideração somente as deslocalizações eletrônicas para orbitais d puros do Ti, que são os orbitais cuja simetria permite a coordenação do CV e a ocorrência da polimerização. Se observássemos somente as energias de deslocalização envolvendo esses orbitais d puros, que participam efetivamente do processo de polimerização, concluiríamos, *a priori*, que as interações β -agósticas, são as mais intensas e as que mais saturam eletronicamente o centro metálico. Entretanto, análises mais detalhadas, que incluem também os orbitais híbridos existentes no complexo, indicam que na realidade são as interações do tipo γ -agóstica as que mais saturam eletronicamente os orbitais híbridos do centro metálico com maior nível de participação d , quando comparada com as interações β -agósticas, apesar de não ser, do ponto de vista energético, as que mais estabilizam o centro metálico.

Essa suposição de que as interações γ saturam eletronicamente mais o centro metálico pode ser facilmente admitida se observarmos as representações matemáticas, em termos de composições s, p, d , dos orbitais ligantes (ϕ_{BD}) dos fragmentos $C-H$ que deslocalizam densidade eletrônica, tanto na sua forma β quanto na γ -agóstica, para os orbitais híbridos (ϕ_{Ti}) do Ti.

Em termos de composições s,p,d para o fragmento ligante $C-H$ da β -agóstica temos:

$$\phi_{BD} = 0,7774\phi_{s^{21,72\%}p^{78,20\%}} + 0,6290\phi_{s^{99,99\%}}$$

Este orbital ligante do fragmento $C-H$ da em posição β interage com o centro metálico e deslocaliza densidade eletrônica para os orbitais híbridos do Ti que possuem a seguinte composição:

$$\phi_{Ti} = \phi_{s^{80,43\%}p^{9,32\%}d^{10,20\%}}$$

$$\phi_{Ti} = \phi_{p^{86,55\%}d^{13,13\%}}$$

$$\phi_{Ti} = \phi_{s^{8,29\%}p^{77,20\%}d^{14,48\%}}$$

$$\phi_{Ti} = 4\phi_{p^{32,45\%}d^{67,26\%}}$$

No caso da interação γ temos a seguinte composição do orbital ligante $C-H$:

$$\phi_{BD} = 0,7691\phi_s^{22,68\%}p^{77,25\%} + \phi_s^{99,94\%}$$

Este orbital ligante interage com os seguintes orbitais híbridos do Ti:

$$\phi_{Ti} = \phi_s^{73,35\%}p^{9,39\%}d^{17,23\%}$$

$$\phi_{Ti} = \phi_s^{3,44\%}p^{47,51\%}d^{49,02\%}$$

$$\phi_{Ti} = \phi_s^{4,87\%}p^{65,55\%}d^{29,56\%}$$

$$\phi_{Ti} = \phi_p^{82,69\%}d^{16,89\%}$$

$$\phi_{Ti} = \phi_s^{3,01\%}p^{65,87\%}d^{31,10\%}$$

As análises destes orbitais híbridos, pertencentes ao centro metálico, e que possuem simetria adequada para interação com os orbitais ligantes (ϕ_{BD}) dos fragmentos $C-H$, indicam claramente que no complexo γ as interações do tipo $\phi_{BD} \rightarrow \phi_{Ti}$ envolvem 5 orbitais híbridos (ϕ_{Ti}) com maior nível de participação d na sua construção que nas interações do tipo β . Esta interpretação pode ser embasada nas observações da redução dos níveis de interações *orto* do ligante OPh com centro metálico, visto por meio da redução das energias de deslocalização NBO, nas figuras 43 e 44, quando comparamos estas energias nos complexos β com os γ -agósticas. A medida que os orbitais d híbridos e os puros do metal tornam-se eletronicamente mais ocupados pelo estabelecimento de uma interação agóstica mais forte, o ligante OPh reduz o seu nível de interação com o centro metálico, já que o centro metálico está sendo saturado eletronicamente.

Nessa perspectiva, apesar de o orbital ligante do fragmento $C-H$ nas interações β interagirem mais forte, por questões de simetria, com os orbitais d puros do metal são as interações do tipo γ que mais conseguem saturar eletronicamente os orbitais híbridos do centro metálico com maior nível de participação d , visto que para estas interações há duas contribuições $C-H$ no carbono γ .

Essas interpretações podem ser corroboradas pela quantificação das magnitudes destas interações através dos índices de ligação. Desta forma, para quantificar, em termos de índice de ligação, as magnitudes destas interações, foram calculados índices tricêntricos de ligação para

os fragmentos envolvidos nas interações agósticas, nas suas formas β e γ -agósticas. Abaixo, na figura 45, estão representadas as interações estabilizadoras do tipo γ -agóstica, β -agóstica e C2 – H2 *orto* do circuito aromático.

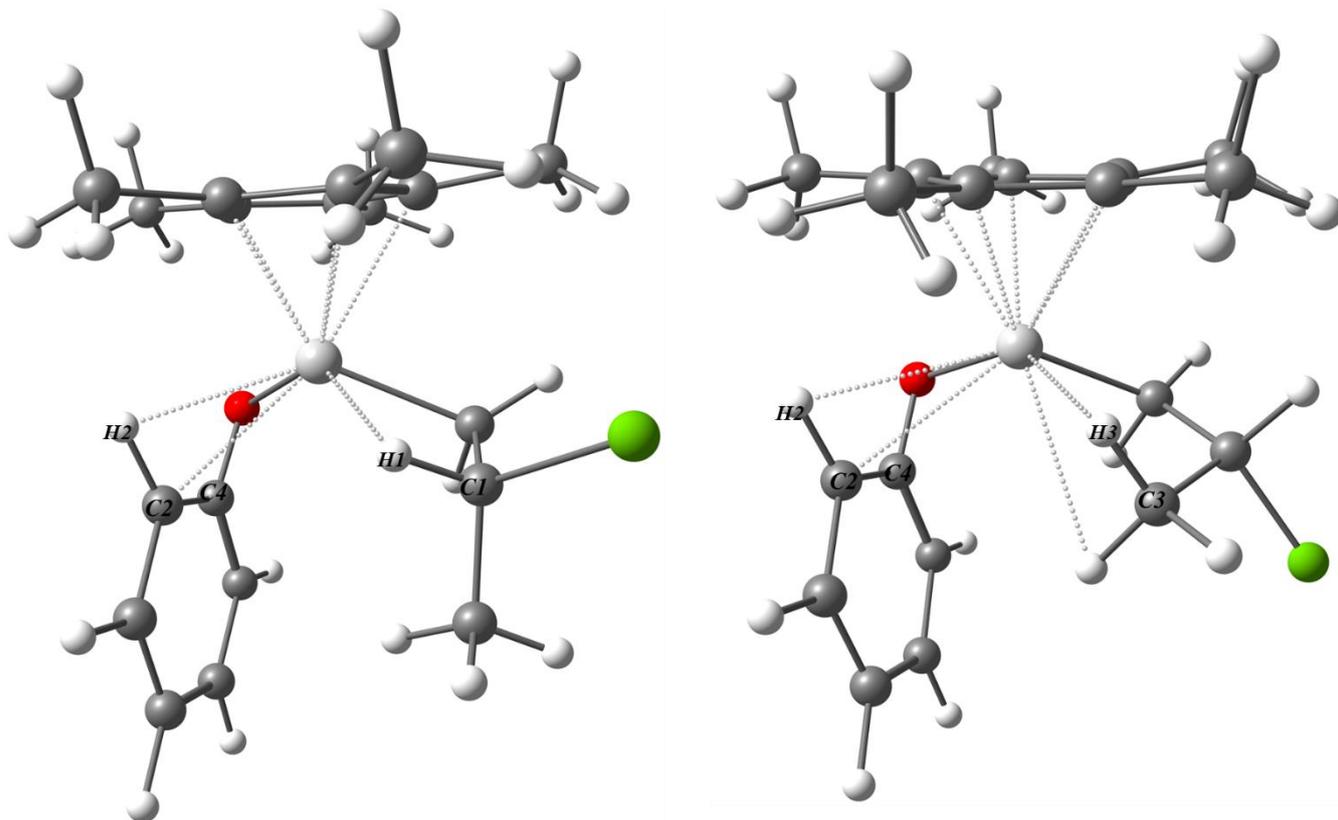


Figura 45: Representação das estruturas otimizadas com interações estabilizadoras dos tipos γ -agóstica, β -agóstica e C2-H2 *orto* do circuito aromático.

Os índices de ligação calculados para os casos acima estão representados abaixo na tabela 3.

Tabela 3: Índices de ligação para interações estabilizadoras do tipo γ -agóstica, β -agóstica e C2-H2 *orto* do circuito aromático.

<i>Interações agósticas para inserção Re-1,2 (a e b)</i>				
<i>β-agóstica</i>	<i>C1-H1</i>	<i>C2-H2</i>	<i>C4-O1-Ti</i>	<i>C1-H1-Ti</i>
<i>Índice de ligação</i>	0.41494	0.44694	0.25929	0.19695
<i>γ-agóstica</i>	<i>C3-H3</i>	<i>C2-H2</i>	<i>C4-O1-Ti</i>	<i>C3-H3-Ti</i>
<i>Índice de ligação</i>	0.82999	0.54056	0.18033	0.26861

As magnitudes dos índices de ligação indicam a maior força de interação entre o fragmento $C-H$ e o Ti na interação γ -agóstica, demonstrada pelo índice tricêntrico $C-H-Ti$, quando comparada com a β -agóstica. Um maior valor de índice dicêntrico do fragmento $C2-H2$ *orto* no complexo γ -agóstica reforça a observação de que esta interação satura eletronicamente mais o centro metálico. Essa interpretação surge da seguinte hipótese: quando o complexo fica deficitário eletronicamente surge a interação *orto* $C-H-Ti$, do fragmento OPh, na tentativa de estabilizar o centro metálico e, como consequência, ocorre a diminuição da densidade eletrônica na ligação $C-H$ *orto*, já que parte da densidade eletrônica desta ligação está sendo usada na interação com o centro metálico.

Com base nesta hipótese, caso o complexo seja saturado eletronicamente, espera-se então que a ligação $C-H$ seja fortalecida, maior índice dicêntrico, visto que não há necessidade de uma interação forte $C-H-Ti$ entre o fenolato e o centro metálico. A tabela 3, corrobora justamente essa observação, já que, ao mesmo tempo em que os índices tricêtricos indicam maior interação na γ -agóstica, os índices dicêtricos indicam o fortalecimento da ligação $C-H$ *orto* do fragmento OPh no complexo γ . Contudo, mesmo observando alterações consideráveis sobre o índice de ligação $C2-H2$ *orto* e contribuições NBO expressivas, não foi confirmada a natureza desta interação *orto* através dos índices, uma vez que foi verificado que não havia deslocalização multicêntrica com valores superiores a 0.01 para o fragmento $C2-H2-Ti$.

Os índices tricêtricos para interação $C-O-Ti$ também reforçam essas análises de que as interações γ -agósticas saturam eletronicamente mais o complexo que as β -agósticas. O fragmento $C-O-Ti$ por encontrar-se na posição *trans* em relação as interações β e γ , serve como um bom parâmetro para analisar as magnitudes das interações agósticas, já que deve haver um balanço eletrônico, entre este fragmento e as agósticas, de tal modo que ao se intensificar a interação agóstica deve ocorrer o enfraquecimento do índice tricêntrico $C4-O1-Ti$, enquanto um enfraquecimento da agóstica $C-H-Ti$ corresponde a um fortalecimento da interação tricêntrica $C4-O1-Ti$. Assim, mostrado na tabela 3, a diminuição da interação $C-O-Ti$ no complexo γ indica, novamente, uma maior deslocalização de densidade eletrônica neste complexo quando comparado com a β .

Vale salientar que mesmo as interações γ -agósticas saturando eletronicamente mais o centro metálico, observado do ponto de vista NBO e de índices multicêtricos, as interações do tipo β -agóstica são as energeticamente mais favoráveis por questões de simetria dos orbitais e interações repulsivas menores em seu arranjo. Esses fatores energéticos, derivados da simetria,

força de interação e menores interações repulsivas, ajudam a explicar por que o complexo inicialmente estabilizado por γ -agósticas rotaciona para β -agóstica e possibilita a posterior coordenação do monômero CV.

6.4 Análise da Estrutura Eletrônica do Complexo via QTAIM

Na tentativa de se verificar as características eletrônicas do sistema proposto neste trabalho, realizamos um estudo QTAIM comparativo, enfatizando as interações ocorridas no complexo. Inicialmente, foram feitas as análises topológicas dos principais pontos críticos de ligação sobre o complexo vacante cataliticamente ativo proposto por Endo, cuja representação do complexo vacante via análise QTAIM encontra-se na figura 46.

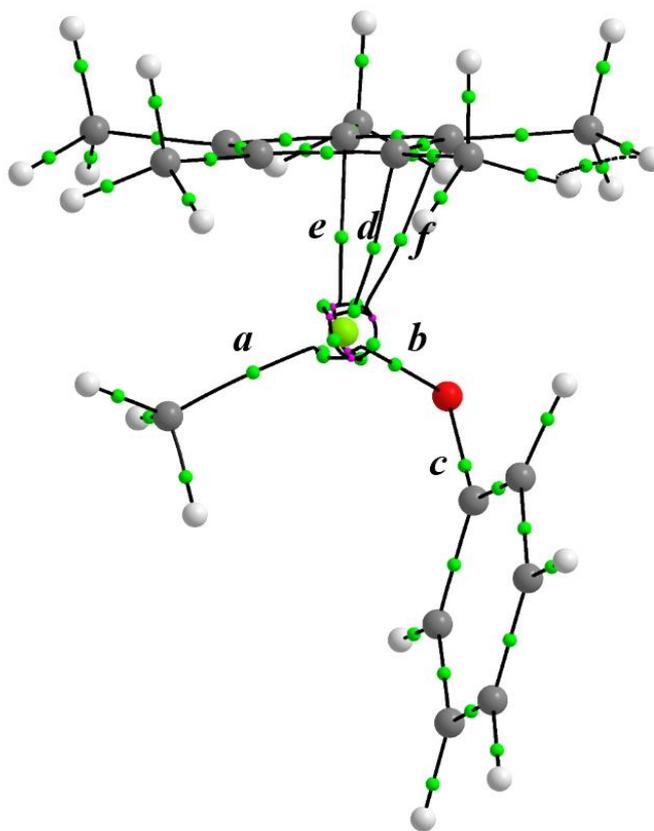


Figura 46: Exposição topológica dos principais pontos críticos de ligação sobre o complexo vacante cataliticamente ativo proposto por Endo.

Na tabela 4 abaixo, temos as análises das propriedades topológicas QTAIM sobre os Pontos Críticos de Ligação (BCP) em a. u.

Tabela 4: Propriedades Topológicas QTAIM sobre os Pontos Críticos de Ligação (BCP) em a. u., em preto para o catalisador de Endo: densidade eletrônica (ρ), laplaciana de densidade eletrônica ($\nabla^2 \rho$), elipticidade (ϵ) e densidade de energia potencial (V).

BCP	ρ	$\nabla^2 \rho$	ϵ	V
a	0.1240	+0.0564	0.0244	-0.1307
b	0.1313	-0.6390	0.1796	-0.2000
c	0.2985	-0.3781	0.0053	-0.8409
d	0.0601	+0.1342	2.7855	-0.0630
e	0.0639	+0.1226	1.5296	-0.0657
f	0.0583	+0.1504	4.5240	-0.0642

O comportamento mecanístico clássico obedecido pelo catalisador de Endo se deve a uma rede de interações estabelecidas entre o ligante Cp* e OPh com o centro metálico. Ao contrário do que se espera convencionalmente, o ligante Cp, neste organometálico, se apresenta como um ligante η^3 e não η^5 , que exhibe os pontos críticos **d**, **e** e **f**; estes pontos apresentam elevados valores de elipticidade, típica para regiões onde há forte deslocalização eletrônica. Ao mesmo tempo, os valores positivos das laplacianas de densidade indicam uma interação de camada fechada, apontando – junto aos baixos valores de densidade eletrônica sobre tais pontos críticos – um leve caráter iônico na interação Ti-Cp*.

Para observar as magnitudes de interações que estabilizam o complexo pós-inserção 1,2 pela face *Re*, fizemos cálculos QTAIM destes complexos, cujas análises topológicas encontram-se na figura 47 abaixo.

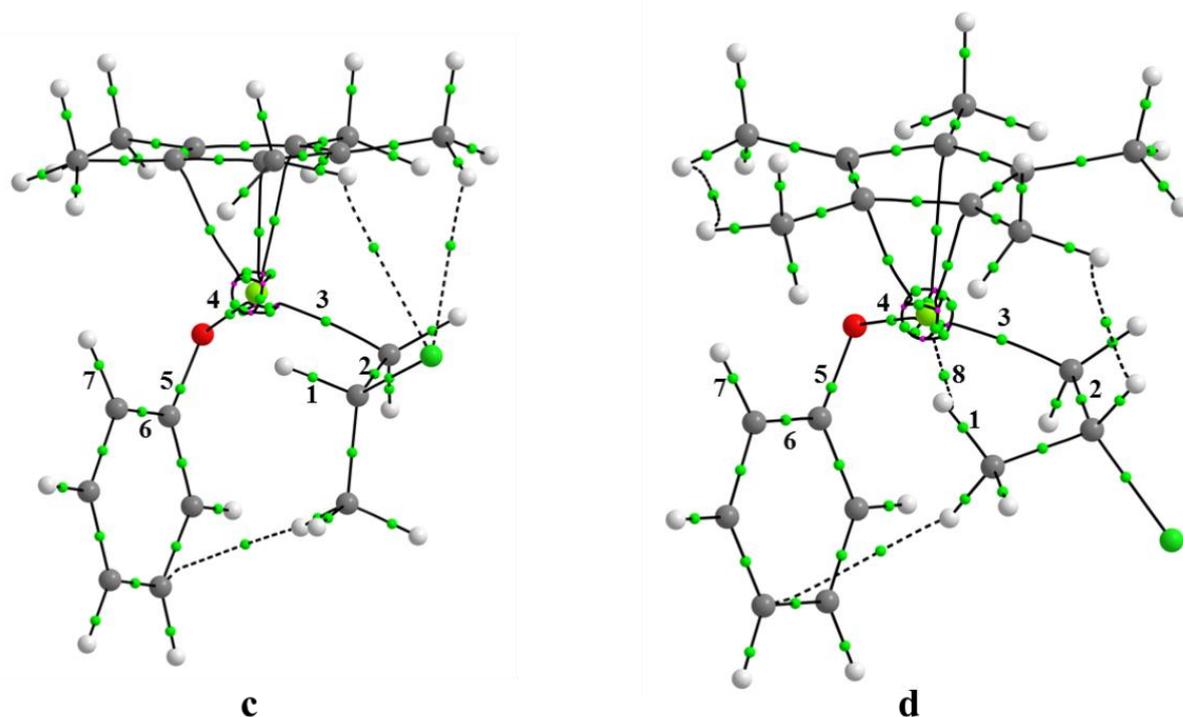


Figura 47: Topologia dos principais pontos críticos de ligação no complexo pós-inserção 1,2 pela coordenação em face *Re*.

Os valores dos cálculos dos pontos críticos de ligação, que permitem as análises das intensidades das interações agósticas, encontram-se abaixo.

Tabela 5: Propriedades Topológicas QTAIM sobre os Pontos Críticos de Ligação (BCP) em a. u., para o catalisador pós-inserção 1,2 via face *Re*: densidade eletrônica (ρ), laplaciana de densidade eletrônica ($\nabla^2 \rho$), elipticidade (ε) e densidade de energia potencial.

BCP	$\rho(\beta/\gamma)$	$\nabla^2 \rho(\beta/\gamma)$	$\varepsilon(\beta/\gamma)$	$V(\beta/\gamma)$
1	0.2468/ 0.2552	-0.7202/ -0.7745	0.0356/ 0.0384	-0.2752/ -0.3024
2	0.2496/ 0.2501	-0.5612/ -0.5710	0.1046/ 0.0497	-0.2793/ -0.2734
3	0.1181/ 0.1182	+0.0507/ +0.0439	0.0714/ 0.06402	-0.1242/ -0.1219
4	0.1314/ 0.1335	+0.6410/ +0.6455	0.1462/ 0.1391	-0.1998/ -0.2043
5	0.2999/ 0.2957	-0.3592/ -0.3908	0.0122/ 0.0174	-0.8517/ -0.8248
6	0.3069/ 0.3076	-0.8275/ -0.8343	0.2583/ 0.2526	-0.4030/ -0.4036
7	0.2746/ 0.2818	-0.9453/ -1.0107	0.0398/ 0.0252	-0.3263/ -0.3357
8	-----/ 0.0240	-----/ +0.1073	-----/ 0.7739	-----/ -0.0242

Os valores positivos das laplacianas de densidade eletrônica, em conjunto com as baixas densidades eletrônicas e baixos potenciais eletrostático (V), dos pontos críticos **3** e **4** apontam para uma interação de camada fechada, indicando um leve caráter iônico na interação $Ti-O$ e $Ti-C$. O ponto crítico **8** só foi observado para o complexo com γ -agóstica, indicando uma forte interação entre o fragmento $C-H$ com o centro metálico. Essa forte interação justifica os valores de índices de ligação mais elevados para interações γ -agóstica e reforçam as proposições feitas, anteriormente, de que estas interações conseguem saturar eletronicamente mais o complexo que as interações do tipo β . Os pontos críticos **6** e **7** também indicaram praticamente a mesma tendência de interação para ambos os complexos, enquanto o ponto crítico **7** indicou um fortalecimento da ligação $C-H$ da posição *orto* do circuito aromático para o complexo γ -agóstica.

De forma geral, por meio das análises QTAIM e índices multicêntricos observamos que, do ponto de vista eletrônico, a magnitude das interações γ -agóstica é superior as interações do tipo β -agósticas. Do ponto de vista das análises NBO, o complexo tipo β -agóstica interage fortemente com os orbitais d puros — que são essenciais para a polimerização — no entanto, são as interações γ -agóstica que contribuem com maior densidade para mais orbitais híbridos d do metal, saturando-o eletronicamente.

Essas observações podem ser justificadas tanto pela simetria da cadeia no complexo γ , que possibilita interações fortes com os orbitais híbridos, quanto pelo nível de interações dos fragmentos no complexo gama, já que neste complexo há duas contribuições $C-H$ com orientações distintas no carbono γ . Apesar de todas estas observações, a termoquímica do processo de polimerização, via face *Re*, demonstra, inicialmente, o explícito favorecimento pelas interações β -agósticas e isso se deve, principalmente, as interações repulsivas no arranjo γ -agóstica que reduzem a sua estabilidade termoquímica e fazem das β essenciais à continuidade da polimerização.

Todas essas análises ajudam a justificar a importância destas interações no processo de polimerização, visto que fornecem a estabilidade necessária ao complexo vacante até a coordenação de um segundo monômero, possibilitando a continuidade da polimerização e reduzindo os processos de eliminação de cloro. Mesmo fornecendo bastante estabilidade ao complexo vacante, elas não são fortes o suficiente para impossibilitar a coordenação de um segundo monômero. Isso é justificado pelos resultados de Endo, pois, se os complexos β e γ agósticas tivessem energia menor que uma segunda coordenação do CV não ocorreria a formação do polímero e os processos β -eliminação de hidreto seriam favorecidos. De forma geral, estas interações modulam a atividade catalítica do complexo e ajudam a explicar a taticidade do polímero

formado. Nesta perspectiva, os cálculos eletrônicos, para uma segunda coordenação do monômero, mostrados no próximo capítulo, devem indicar uma maior estabilização dos complexos- π quando comparados com as β e γ agósticas da primeira etapa da polimerização.

6.5 Mecanismo de Polimerização do CV Catalisado por $Cp^*Ti(OPh)_3$ – Etapa II

Os cálculos de estrutura eletrônica, da primeira etapa da polimerização envolvendo a coordenação e inserção do monômero na ligação $Ti-C$, forneceram informações estruturais, e energéticas, importantes para a descrição correta do mecanismo de polimerização do CV via catálise organometálica. O ambiente estereoquímico oferecido ao sítio vacante, na primeira etapa dos processos de coordenação/inserção, indicou a preferência energética pela coordenação em face Re , cuja porcentagem de complexos- π muito maior que na face Si proporcionou a preferência mecanística por esta face – cerca de 95% de todo o total de complexos- π é pela face Re – apesar das preferências energéticas e cinéticas de inserções serem pela face Si .

O ambiente estereoquímico oferecido ao sítio vacante na primeira etapa do mecanismo de polimerização origina-se de um fenolato em posição *trans* e de um grupamento metílico adjacente a este sítio ativo. No entanto, após a coordenação e inserção do CV na ligação metal carbono, a migração do grupo metila para a cadeia carbônica em crescimento, proporciona a geração de um novo sítio vacante no centro metálico, agora na mesma posição em que se encontrava o grupo metila, ou seja, adjacente ao primeiro sítio vacante na etapa I, e com estereoquímica diferente (Fig. 48).

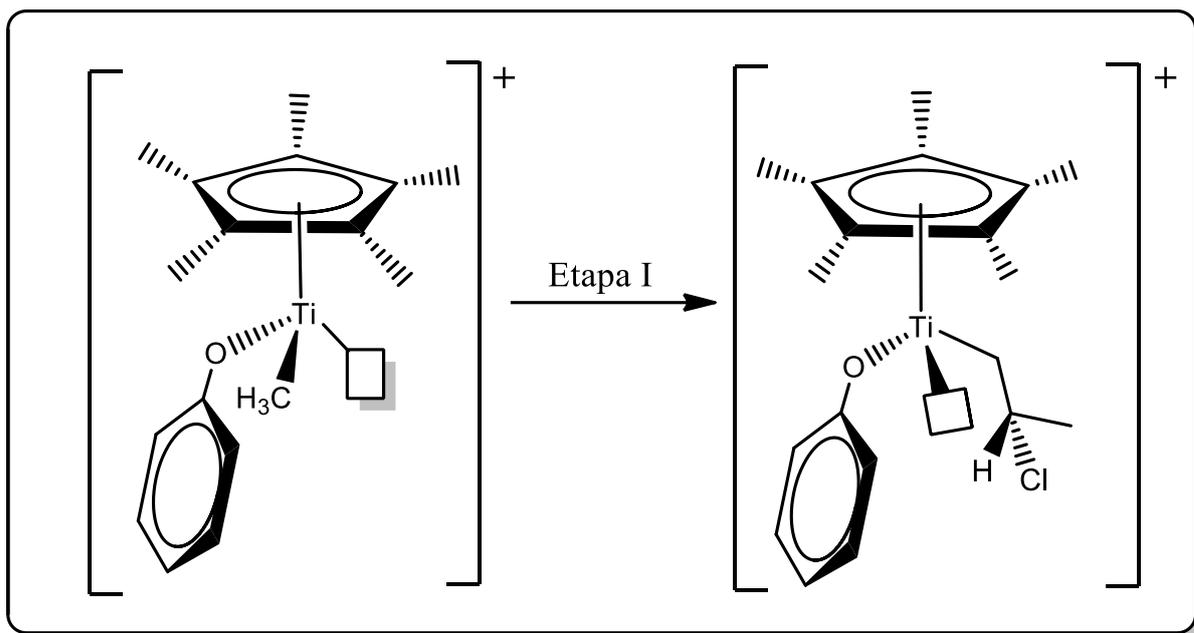


Figura 48: Complexo vacante sem agósticas após a primeira etapa de inserção 1,2 via face *Re*.

O ambiente estereoquímico fornecido a esse novo sítio vacante é diferente do encontrado na etapa I, já que, enquanto na primeira coordenação o local de coordenação era *trans* ao grupo fenolato, esse novo ambiente é agora *cis* a este grupo, além do ligante não ser mais uma cadeia metílica e sim uma propílica. Desta forma, é necessário mapear a influência deste novo ambiente estereoelétrico, *cis* ao fenolato, na estereoquímica da cadeia polimérica e nos processos de coordenação e inserção do CV, já que o sítio vacante em posição *trans* favoreceu explicitamente o processo de polimerização em face *Re*. Assim, na tentativa de avaliar o novo ambiente estereoquímico oferecido ao processo de polimerização, realizamos cálculos de estrutura eletrônica para esta segunda etapa, que envolve a coordenação e inserção do CV neste novo sítio ativo.

Admitimos, inicialmente, que os processos de inserção, em ambas as faces, ocorridos na etapa I, geraram complexos vacantes com cadeia polimérica de cloropropil aptos a uma segunda coordenação do monômero, mesmo obtendo resultados, *a priori*, nesta primeira etapa, que indicaram que os processos de eliminação de Cl foram majoritários para face *Si*. Desprezamos estes processos de eliminação de Cl, verificados na face *Si*, e assumimos que os processos de polimerização, coordenação/inserção ocorridos na etapa I, geraram cadeias de cloropropil com estereoquímica *R* quando admitimos a polimerização via *Re* 1,2 e estereoquímica *S* via *Si* 1,2. Após essas proposições, supomos que os complexos vacantes originários de *Re* 1,2 e *Si* 1,2

poderiam capturar o monômero por ambas as faces, tanto a *Re* quanto a *Si*, mostradas no diagrama da figura abaixo (Fig. 49).

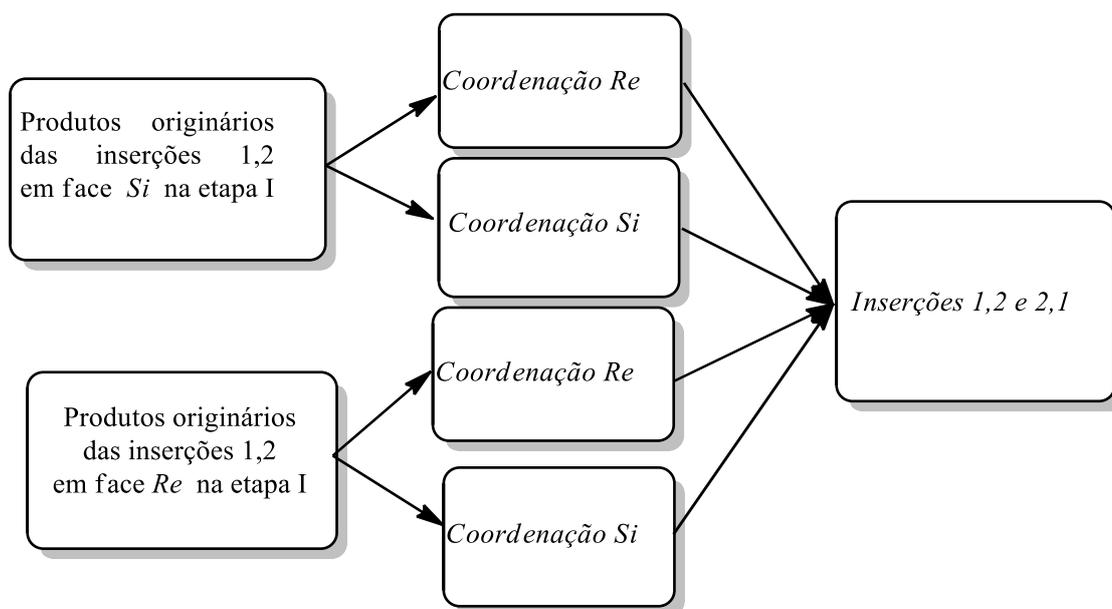


Figura 49: Diagrama mostrando as possibilidades mecânicas para ambas as faces *Re* e *Si*, nesta segunda etapa da polimerização.

Para cada uma das estruturas do diagrama acima (Fig.49), realizamos para a coordenação, a inserção e interações agósticas, cálculos de otimização de geometria, frequências, energias e população eletrônica, e construímos a coordenada de reação da polimerização do CV tanto para a face *Re* quanto para a *Si*, mostradas nas figuras 50 e 51. Utilizaremos as nomenclaturas RCR, RCS, SCR e SCS para indicar complexos originários da face *Re* se coordenando em face *Re* (RCR) e *Si* (RCS) e complexos derivados da face *Si* se coordenando em *Re* (SCR) e *Si* (SCS), respectivamente.

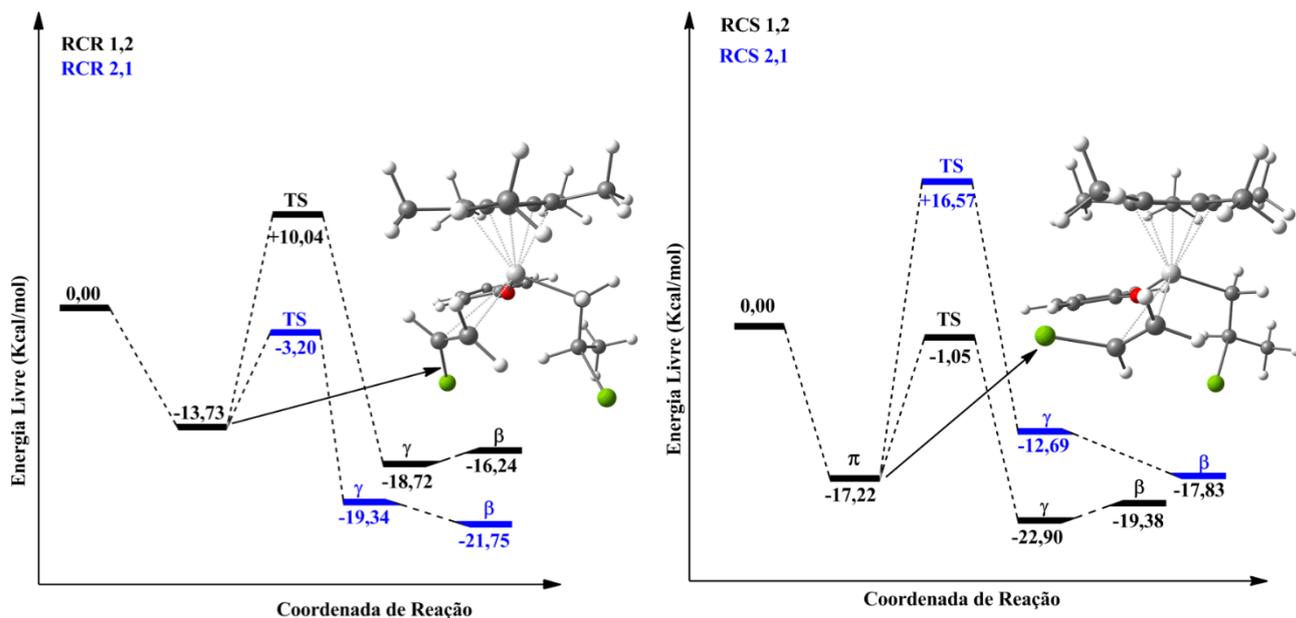


Figura 50: Coordenada de reação para produto Re1,2 coordenando em face Re (RCR) e face Si (RCS).

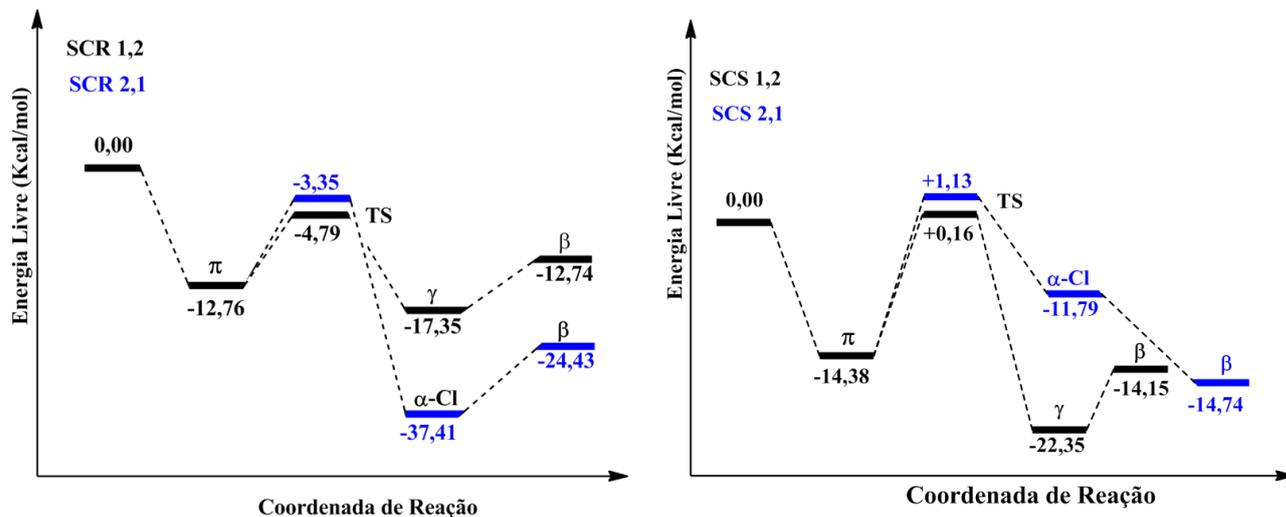


Figura 51: Coordenada de reação para produto Si1,2 coordenando em face Re (SCR) e face Si (SCS).

A normalização da coordenada de reação foi semelhante ao da etapa I. Para a construção da coordenada de reação, normalizamos o conjunto (complexo vacante + 2 moléculas de CV livre) como sendo 0,00 kcal/mol. Essa normalização possibilitou observar se as novas estruturas formadas, complexos- π e agósticas β e γ , são mais estáveis que este conjunto, visto que a continuação da polimerização só é justificada se as estruturas subsequentes a este conjunto são mais estáveis. Isso significa dizer que se a energia do complexo- π fosse mais alta que a soma das energias do complexo vacante mais dois monômeros livres CV a polimerização não ocorreria, já que o complexo- π não seria formado.

A análise cuidadosa de todas as coordenadas de reação reforçam as interpretações obtidas anteriormente. Na etapa I, chegamos a interpretação de que o processo de polimerização só ocorreria se a segunda coordenação do monômero CV (Etapa II) produzisse estruturas mais estáveis que os complexos- π e interações agósticas formadas na etapa I. Em todas as possibilidades mecanísticas da etapa II observamos que as energias dos complexos- π são mais estáveis que os da etapa I e do conjunto complexo vacante mais 2 moléculas de CV livres.

A coordenada de reação da face *Re* pelo mecanismo de coordenação em *Re* (RCR), cuja a energia do complexo- π é de -13,73 kcal/mol, enquanto no complexo de face *Re* coordenada pela *Si* (RCS) a energia é de -17,22 kcal/mol, confirma a hipótese de que os complexos- π da etapa II são realmente mais estáveis que os complexos da etapa I. Isso mostra que a continuidade da polimerização, coordenação e inserção, hipótese discutida nas seções anteriores, cuja consequência é o crescimento da cadeia polimérica, é sempre favorecida (figura 52).

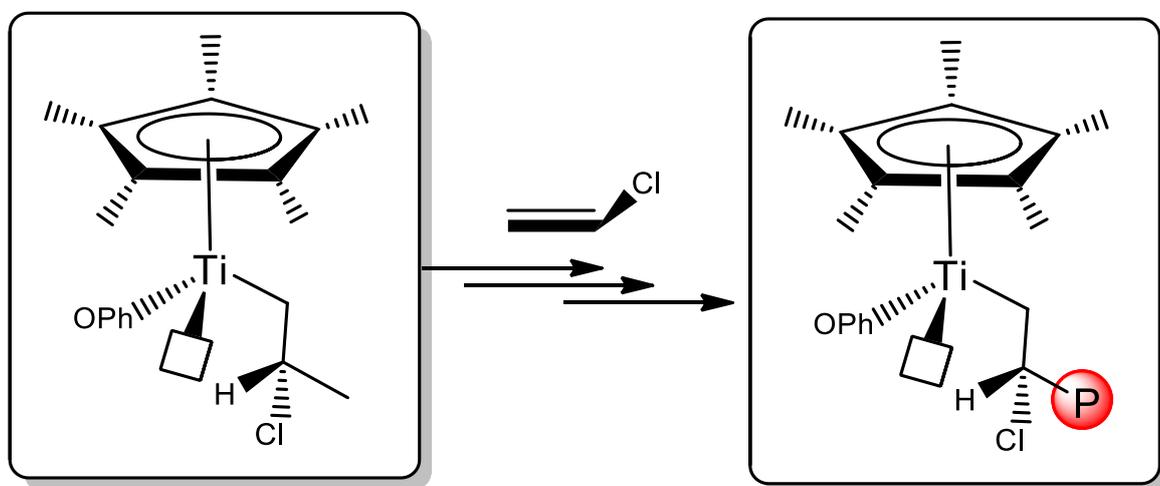


Figura 52: Esquema simplificado do processo de polimerização no sentido direto.

As análises das coordenadas de reação da face *Re* mostram que as energias dos complexos- π formados via RCS são muito menores que os formados via RCR, cuja diferença energética de 3,49 kcal/mol é suficiente para gerar uma população de complexos- π RCS de 99,72% contra uma população de 0,28% de complexos- π via RCR. Apesar das barreiras energéticas dos processos de inserção para face *Re* formando complexos- π em *Re* (RCR) serem menores que as da face *Re* coordenada em *Si* (RCS), os valores altíssimos de população de complexos- π é condição suficiente para favorecer o mecanismo de polimerização da etapa II via RCS. As estruturas correspondentes ao mecanismo RCS podem ser encontradas no anexo II deste trabalho.

A coordenada de reação para face *Si* (Fig.51), cujos os mecanismos de coordenação/inserção podem ocorrer via *Re* (SCR) ou em *Si* (SCS), indicam o explícito favorecimento energético para formação de complexos- π pelo mecanismo de coordenação em *Si* (SCS). As energias dos complexos- π , cujos valores são de -14,38 kcal/mol contra -12,76 kcal/mol para o mecanismo SCS e SCR, respectivamente, são suficientes para gerar uma grande diferença populacional entre estes dois mecanismos, com favorecimento pelo mecanismo SCS.

Ambos os mecanismos de reação (Fig. 50 e 51) para a etapa II, quer seja pelo mecanismo no qual o produto *Si*_{1,2} formam complexos- π em *Re* e *Si* ou o produto *Re*_{1,2} formando complexos em *Si* e *Re*, indicam que o ambiente estereoquímico oferecido ao sítio vacante nessa segunda etapa favorece a formação de π -complexos pela face *Si* passando pelo mecanismo de inserção 1,2.

Um ponto a se destacar na análise do processo de polimerização, no mecanismo RCS, é a existência de uma interação *orto*, em posição *cis* ao fragmento *C-H* da cadeia polimérica em crescimento, bastante expressiva com o complexo vacante estabilizado por interação β -agóstica (Fig.53). Isso significa que a forte estabilização do complexo vacante, cuja energia é de -19,38 kcal/mol, mostrada na Fig.51, após o estágio de inserção 1,2, no mecanismo RCS, deriva tanto de interações β -agósticas quanto de interações *C-H* orto do fenolato com o centro metálico.

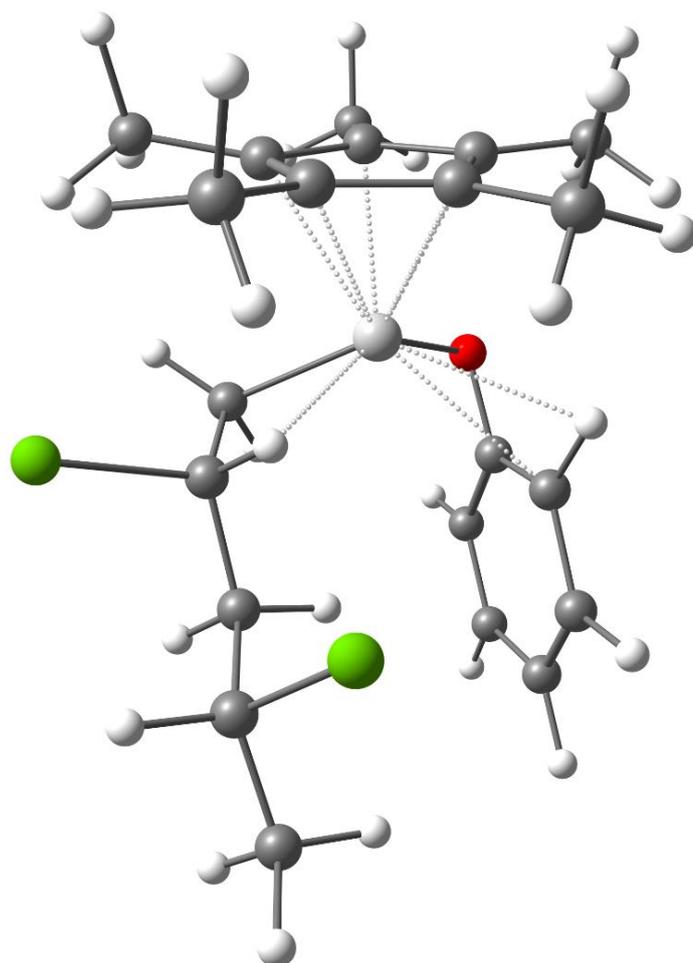


Figura 53: Complexo vacante, após inserção 1,2, estabilizado por interações β -agósticas e C-H orto do fenolato no mecanismo RCS.

No complexo γ -agóstico, para o mecanismo RCS, não foi observado a presença de interações C-H do fenolato com o Ti, indicando, *a priori*, que a medida que o processo de polimerização evolui, e a depender da simetria da cadeia polimérica em crescimento, essas interações γ vão se tornando cada vez mais fortes e efetivas no complexo vacante, a ponto de não necessitarem destas interações *orto* que foram encontradas nos complexos β . Essa maior estabilização, a medida que a cadeia polimérica cresce, deriva principalmente da diminuição das repulsões eletrônicas no complexo γ e da simetria da cadeia polimérica que permite que as duas interações C-H em posição γ sejam mais efetivas para esta segunda etapa (Fig.54).

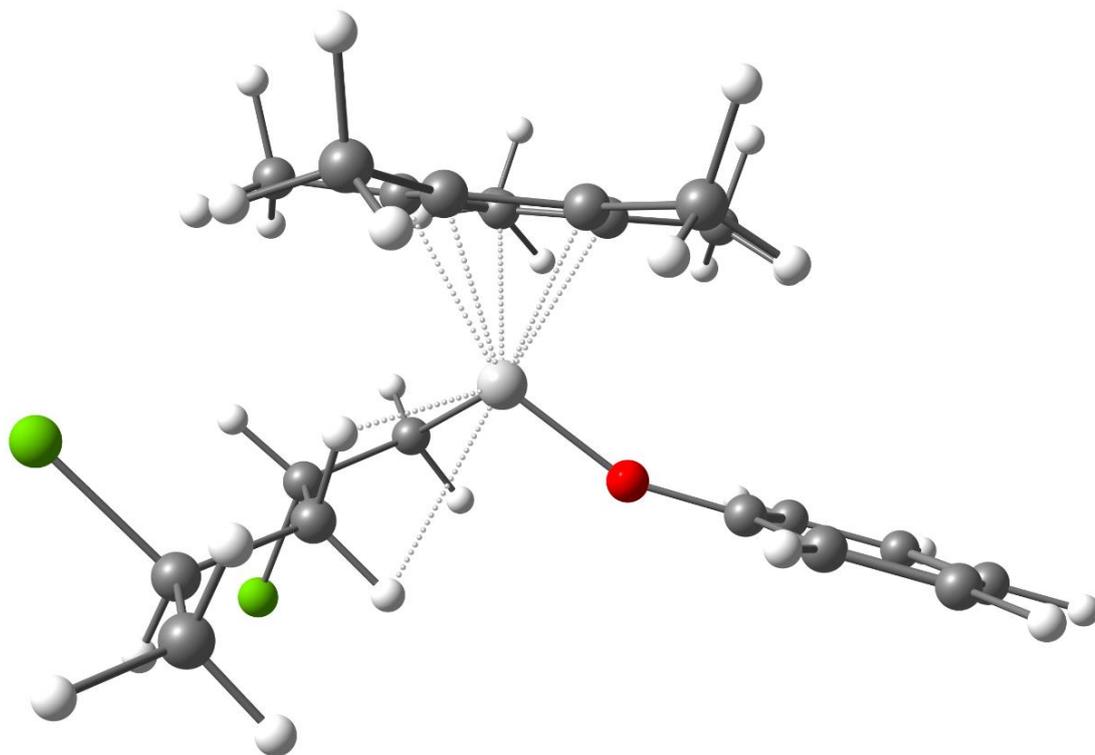


Figura 54: Interações γ -agósticas no complexo vacante após estágio de inserção 1,2 no mecanismo RCS.

Diante dos resultados obtidos na primeira e segunda etapas do processo de polimerização, envolvendo a coordenação/inserção do CV na ligação *Ti-C*, podemos concluir que o ambiente estereoquímico oferecido para primeira coordenação do CV favorece a formação de π -complexos pela face *Re*, enquanto o ambiente fornecido para uma segunda coordenação do CV favorece a formação de π -complexos pela face *Si*, e ambos os mecanismos favorecem os processos de inserção 1,2, além da formação de interações agósticas que estabilizam o complexo vacante e que foram encontradas em ambas as etapas. A alternância dos sítios vacantes, ora *trans* ora *cis* ao fenolato, e os diferentes ambientes estéricos oferecidos a coordenação do CV proporcionam a formação de PVC cuja a estrutura é regular e com configuração majoritária isotáctica.

Os resultados experimentais obtidos por Endo indicaram que porcentagem produzida de polímero isotático (*rr*) foi de 33,9% contra 43,8% de polímero atático (*mr*) na polimerização em massa. O mecanismo proposto, aqui neste trabalho, explica corretamente a porcentagem de 33,9% de polímero isotático obtido por Endo, já que o ambiente estereoquímico oferecido ao sítio vacante ocasiona uma alternância de π -complexos *Re* e *Si*, durante o crescimento da cadeia polimérica, cuja consequência é a formação de estruturas isotáticas.

A alta porcentagem de polímero atático obtido pelo Endo, e que não condiz, *a priori*, com os resultados obtidos neste trabalho, já que os resultados indicam uma tendência de formação de cadeias poliméricas isotática, pode ser atribuída a outros fatores, que influenciam

diretamente no tipo de cadeia polimérica gerada, tais como; as condições reacionais, a temperatura, a concentração de CV, o grau de agitação e polaridade do solvente utilizado no processo de polimerização. Essa proposição de que as condições reacionais influenciam diretamente na porcentagem de cadeias atáticas, pode ser observada no próprio trabalho do Endo, uma vez que a substituição da polimerização em massa pela polimerização em solução, usando o CH_2Cl_2 como solvente, aliada a uma diminuição da concentração de CV no meio reacional, proporcionou um aumento de 43,8% para 45,1% na porcentagem de cadeias poliméricas atática. A própria fração de cadeias poliméricas de alta massa molecular diminuiu em cerca de 10x com essa mudança de meio reacional.

Uma das justificativas para essa fração expressiva de cadeias atáticas seria o solvente utilizado que poderia solvatar os átomos de cloro na cadeia polimérica em crescimento e diminuir os processos de eliminação, o que poderia favorecer o crescimento da cadeia polimérica pelas inserções 2,1, tanto em *Si* quanto em *Re*, e que tem como consequência processos de inserções randômicos formando polímeros atáticos.

De forma geral, sem a influência das condições reacionais, como solvente, temperatura, concentração de CV, no tipo de cadeia polimérica gerada, o catalisador de Endo fornece um ambiente estereoquímico que favorece o crescimento de cadeias isotáticas – isso é observado experimentalmente pela porcentagem de 33,9% de cadeias isotáticas geradas na polimerização em massa – devido a alternância dos sítios ativos que possuem estereoquímicas diferentes, quando o sítio está *trans* ao fenolato favorecendo a face *Re* e quando está *cis* favorecendo a face *Si*, nos processos de coordenação/inserção.

6.6 Mecanismo de Polimerização do CV Catalisado por $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OPh})_3$ – Processos de Eliminação

Nas seções anteriores, as etapas I e II, por meio de cálculos de estrutura eletrônica e utilizando análises NBO, QTAIM e índices multicêntricos, justificamos a produção de cadeias poliméricas de PVC de alta massa molar realizada por Endo pelo uso do precursor catalítico $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OPh})_3$ ativado com metilaluminoxano (MAO). Contudo, os cálculos de estrutura eletrônica indicaram também que as eliminações de cloreto foram bastantes expressivas em várias etapas do processo de polimerização, o que ajudaria a explicar os baixos rendimentos obtidos, cerca de 30% para a técnica de polimerização em massa e 53% para polimerização em solução de CH_2Cl_2 , na produção de PVC. Nesta seção, abordaremos estes processos de eliminação de

cloreto que ocorreram, e que ajudam a explicar os rendimentos baixos obtidos por Endo se comparado com o mecanismo radicalar, cujos rendimentos podem atingir até 100%.

6.6.1 Reações Envolvendo a eliminação de Cloreto - Etapa I

Inicialmente, nas primeiras etapas, no processo de polimerização – a coordenação/inserção e o estabelecimento de interações agósticas no complexo vacante – as eliminações de cloreto não foram observados para o mecanismo em face *Re*. Contudo, para a face *Si* estes processos de eliminação de cloreto foram majoritários, ocasionado uma redução considerável na energia no complexo nos estágios pós inserção devido a interação direta entre o Cl e o centro metálico (Fig. 41).

Esses processos de eliminação, observados na primeira etapa da polimerização, ocorreram somente para face *Si*, e foram resultados diretos da simetria adequada das cadeias poliméricas que direcionaram o átomo cloro ao centro metálico e que, aliado as pequenas distância entre estes átomos (cerca de 2,23Å), favoreceram estes processos de eliminação e, consequentemente, a formação de oligômeros. Essas observações e interpretações, aliadas as análises eletrônicas e populacionais, reforçam a hipótese de que o mecanismo inicial de produção de PVC, que ajudam a explicar a formação de longas cadeias poliméricas observada por Endo, deve ocorrer via face *Re*, resultado este que condiz com o que foi explicitado anteriormente na seção 6.1.

A coordenada de reação da face *Si* (Fig.35) mostra que as energias dos complexos são tão baixas, cujos valores são -54 kcal/mol (complexo **5a**) e -25,87 kcal/mol (complexo **4a**), que impossibilitariam a segunda coordenação do CV e, consequentemente, a produção de PVC. Mesmo alterando a posição do ligante fenolato, fazendo cálculos para este grupamento na posição *cis* ou *trans* a interação agóstica, não foi observado nenhuma estrutura diferente das mostradas na figura 41, ou seja, sempre ocorreu eliminação de Cl para esta face *Si*.

Inicialmente, estas eliminações que ocorrem na etapa I não influenciam diretamente no rendimento da polimerização, pois, a porcentagem de complexos- π via face *Re* – cerca de 95% de todo o total – que é a face onde as eliminações de Cl não ocorrem inicialmente, são muito maiores que na face *Si* e acabam tornando insignificantes estes processos de eliminação que ocorrem nos complexos *Si*, já que o mecanismo de crescimento da cadeia deve ocorrer pela coordenação em *Re* via inserção 1,2.

6.6.2 Reações Envolvendo a eliminação de Cloreto-Etapa II

As análises dos cálculos de estrutura eletrônica para a etapa II indicou que os processos de eliminação de cloreto e produção de oligômeros, para esta etapa, foram bem mais expressivos que na etapa I. Essas eliminações de cloreto mais expressivas para segunda etapa da polimerização podem ser resultados de rotações na cadeia polimérica em crescimento que proporcionaram uma simetria mais adequada para interação direta entre *Cl-Ti* tornando o complexo, tanto em face *Re* quanto em *Si*, mais suscetível a eliminação que na etapa I. As rotações da cadeia polimérica do complexo γ -agóstica para estabelecer uma interação do tipo β -agóstica, na tentativa de aumentar a estabilidade do complexo vacante diminuindo as repulsões estéricas, pode ter proporcionado interações mais efetivas com o grupamento Cl ao invés do fragmento *C-H* em posição β . Nas figuras 55 e 56, temos um exemplo de como uma rotação na cadeia polimérica pode direcionar o átomo de cloro ao centro metálico e, aliado as distancias Ti-Cl adequadas, proporcionar interações bastante fortes.

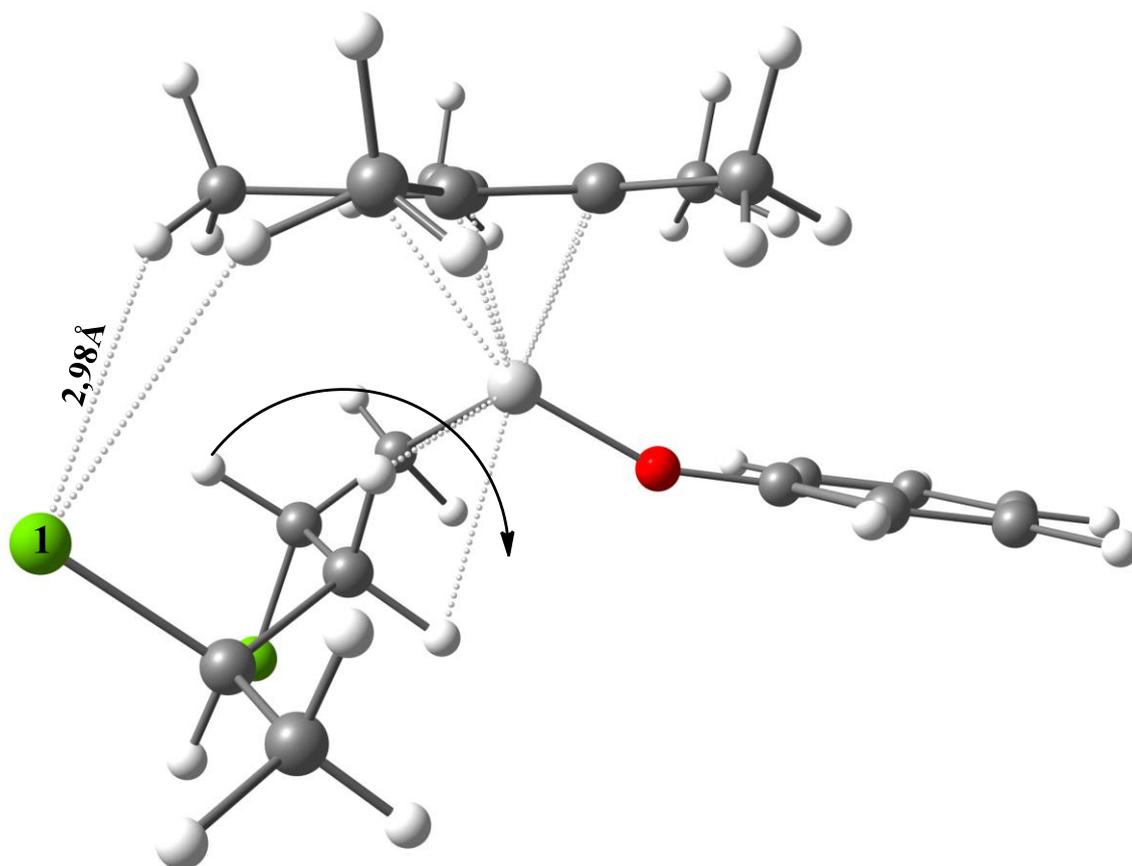


Figura 55: Composto γ -agóstica com rotação de cadeia em crescimento.

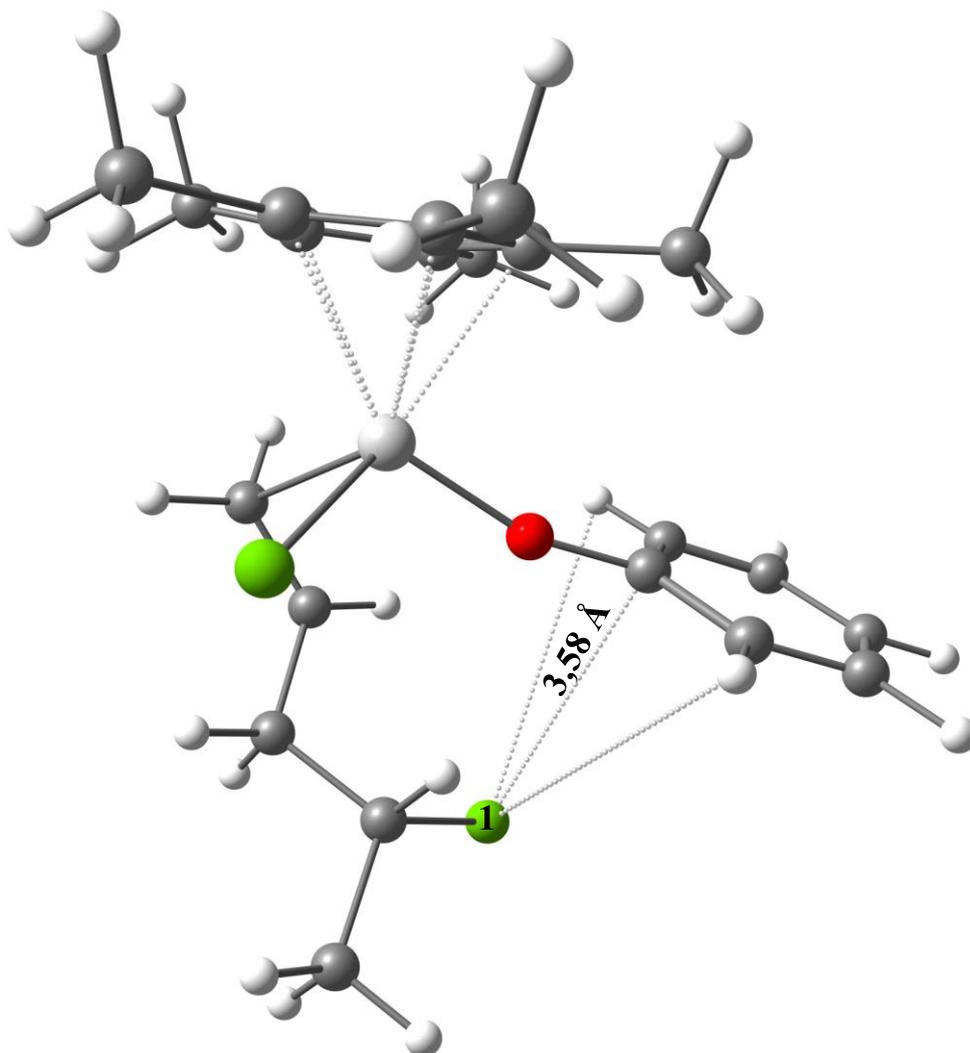


Figura 56: Complexo originado pela rotação de cadeia do complexo γ .

Por meio das figuras acima, notamos que a rotação da cadeia polimérica (Fig.55) e o consequente direcionamento do átomo de cloro ao centro metálico é favorecido estericamente, visto que o complexo resultante desta rotação possui menor efeito estérico entre seus ligantes, já que nesta estrutura o cloro 1 está mais afastado dos demais fragmentos ligado ao centro metálico. Na tentativa de observar os efeitos energéticos destas interações diretas ou eliminações de cloro nas estruturas subsequentes ao processo de inserção, construímos novas coordenadas de reação – agora incluindo estas estruturas resultantes da eliminação de Cl que não explicariam a formação das cadeias poliméricas de alta massa molar obtido por Endo – incluindo estes complexos β -Cl eliminados. Nas figuras abaixo, temos todas as energias calculadas para estas estruturas.

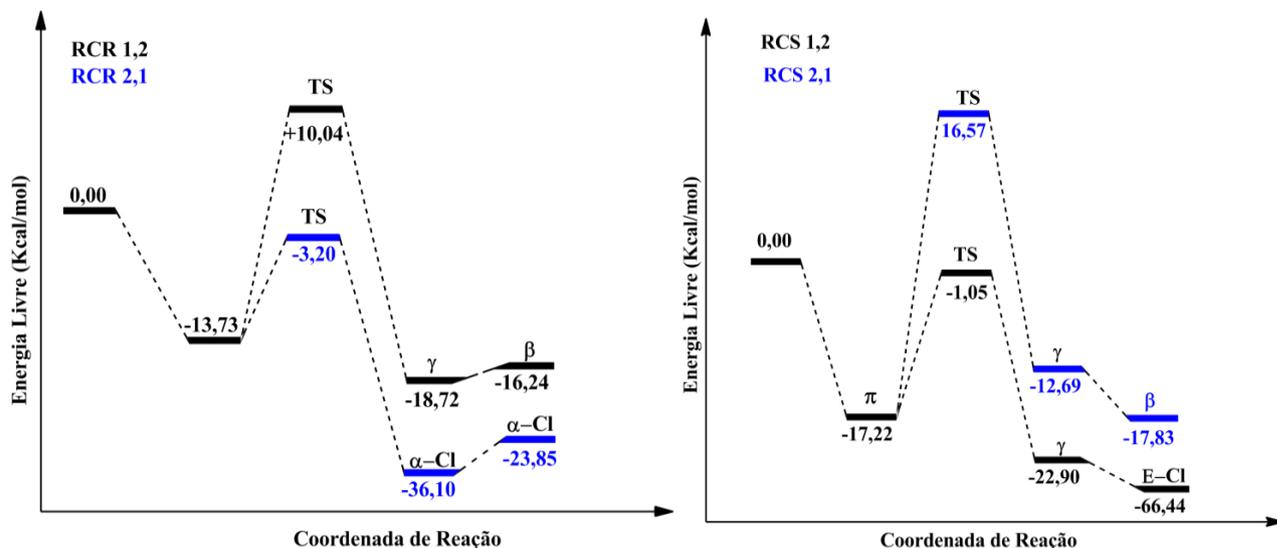


Figura 57: Mecanismo alternativo de polimerização envolvendo interações $Ti-Cl$ e eliminações em face Re para Etapa II.

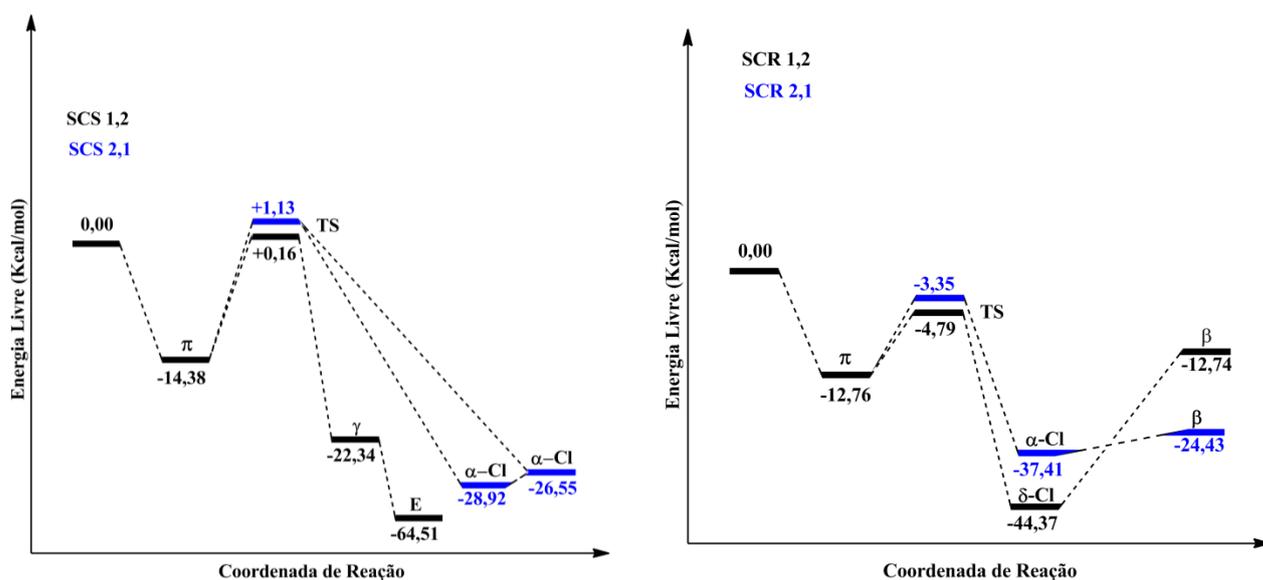


Figura 58: Mecanismo alternativo de polimerização envolvendo interações $Ti-Cl$ e eliminações em face Si para Etapa II.

Analisando os mecanismos alternativos das figuras 57 e 58, que incluem as interações diretas ou eliminação de cloreto nos complexos vacantes, observamos que para os mecanismos que envolvem as coordenações em face Re (RCR) não ocorrem essas interações diretas $Ti-Cl$ e nem processos de eliminação para os mecanismo de inserção 1,2. Essa análise inicial indica

que as coordenações em face *Re*, para o catalisador de Endo, não oferecem simetria e ambiente estereoquímico adequado para estas interações.

No mecanismo RCS notamos que as eliminações só ocorrem para o complexo resultante das inserções 1,2. Na seção anterior, mostramos que o mecanismo RCS é o que corresponde a formação do PVC, pois, às baixas energias dos complexos- π têm como resultado uma população majoritária de 99% via RCS. Diante destes resultados, os baixos rendimentos do processo de polimerização podem ser explicados e justificados pelas eliminações de Cl, que são significativas para este mecanismo de reação.

Os mecanismos RCS e SCS indicam que os processos de coordenação/inserção via face *Si* favorecem a formação de oligômeros pela eliminação de Cl, sendo estes resultados, como foi citado anteriormente, originários da simetria adequada da cadeia em crescimento que possibilitam essas interações *Ti-Cl* bastante fortes. Desta forma, diante do que foi exposto acima e nas sessões anteriores, podemos concluir que inicialmente o complexo vacante (Etapa I) se coordena em face *Re* formando uma porcentagem alta de π -complexos que, posteriormente, irão se inserir na ligação *Ti-C* via inserção 1,2, que é a etapa termodinamicamente mais estável. Nesta primeira etapa, os processos de eliminação de Cl não serão tão significativos, pois, eles não ocorrem para a face *Re*.

Posteriormente, o novo ambiente estereoquímico oferecido ao sítio vacante favorece a coordenação majoritária em face *Si* (Etapa II), energeticamente mais favorável, e o crescimento da cadeia em alguns complexos passaram pelos processos de inserção 1,2 – isso explica os resultados experimentais obtidos – enquanto outros complexos sofrerão eliminação de cloro, que tem como consequência a diminuição do rendimento da reação, cujo valor obtido por Endo para polimerização em massa foi de 30%. Quando este utilizou um solvente no meio reacional o rendimento aumentou para 53%, resultado este que pode ter sido causado pela solvatação da cadeia polimérica em crescimento, diminuindo a energia dos complexos formados, e reduzido as etapas de beta eliminação de Cl.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os estudos iniciais da primeira etapa de coordenação e inserção do CV indicam que o processo de produção de PVC via $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{OPh})_3$ apresenta uma estrutura mecanística clássica (apesar do monômero ser CV), no entanto, a estabilização do complexo durante a polimerização é não convencional. As interações que estabilizam o centro metálico, modulando de certa forma sua atividade catalítica, se devem as interações do tipo η^3 envolvendo Cp^* , durante a coordenação, e interações agóstica do tipo β e γ , além da ligação C-H *orto* do fragmento ligante OPh quando o complexo está deficiente eletronicamente.

Do ponto de vista termodinâmico, a formação do complexo- π através da coordenação em face *Re* é preferida quando comparada com coordenação em face *Si*. A diferença energética de 1,78 kcal/mol – suficiente para que 95% da população de complexos- π seja via face *Re* – indica maior probabilidade mecanística para face *Re*, com preferências termodinâmicas e cinéticas pelas inserções 1,2. Os estados de transição via inserções 1,2 e 2,1 em face *Si* possuem energias de ativação menores que os da face *Re*, o que ajuda a justificar do ponto de vista cinético taxas de velocidade muito maiores para face *Si*. Desta forma, caso haja um controle cinético do processo de polimerização a coordenação em face *Si* é favorecida e havendo um controle termodinâmico temos a preferência pela coordenação em face *Re*.

Para o mecanismo via face *Si*, nas etapas pós-inserção, não há formação de interações β e γ -agósticas e sim interações diretas Ti-Cl que favorecem os processos de eliminação e, conseqüentemente, impossibilita a formação do polímero. Essas observações e a menor energia dos complexos- π pela face *Re* reforçam a hipótese de que o mecanismo de polimerização, para primeira etapa, ocorre via face *Re*.

Os complexos vacantes durante o processo de polimerização são estabilizados por interações agósticas do tipo β e γ , além de interações C-H do fenolato com o centro metálico, sempre que este está deficiente de elétrons. As análises NBO, índices de ligação e QTAIM indicaram que as menores repulsões aliadas à simetria da cadeia polimérica em crescimento fazem das interações do tipo β -agósticas as mais estáveis termodinamicamente; entretanto, mesmo as interação do tipo γ -agóstica apresentando menor estabilidade termoquímica, tais interações (γ -agósticas) são essenciais ao processo de produção do PVC, já que elas conseguem saturar eletronicamente mais o centro metálico que as interações β .

As análises energéticas e eletrônicas, da segunda etapa do processo de polimerização, indicaram que o ambiente estereoquímico do sítio vacante, após os estágios de inserção da etapa I, favorecem as coordenações em face *Si* passando pelos mecanismo de inserção 1,2. O explícito favorecimento pelo mecanismo RCS derivam, principalmente, das baixas energias dos complexos- π formados e que são suficientes para gerar uma população eletrônica de 99,72% de complexos *Re* coordenados pela face *Si*.

As estabilizações dos complexos vacante na segunda etapa da polimerização derivam, principalmente, de interações β , γ e *C-H orto* do fenolato, no entanto, estas interações com o grupamento OPh não ocorrem para os complexos γ , indicando, *a priori*, que estas se tornam cada vez mais fortes a medida que a polimerização avança. Essa maior estabilização a medida que a cadeia polimérica cresce deriva das menores repulsões no complexo γ e da simetria da cadeia polimérica, que permitem que as duas interações *C-H* em posição γ sejam mais efetivas.

As eliminações de Cl foram mais expressivas para a segunda etapa da coordenação e favoreceu a produção de oligômeros. Estas eliminações são originárias da simetria adequada da cadeia em crescimento, e das menores repulsão entre o cloro e os ligantes do centro metálico, que possibilitam interações *Ti-Cl* bastante efetivas, ocasionadas, em grande parte, por rotações nas cadeias poliméricas. Esses fatores ajudam a explicar os baixos rendimentos obtidos por Endo.

Por meio deste trabalho, podemos compreender, *a priori*, o mecanismo provável pelo qual ocorre a produção de PVC utilizando o catalisador desenvolvido por Endo. Com isso é possível propor modificações estruturais neste catalisador ou até mesmo alterar as condições reacionais do processo de polimerização com o intuito de melhorar a produção das resinas de PVC; seja aumentando o rendimento da reação, pela redução das rotas de polimerização que favorecem os processos de eliminação de *Cl*, seja produzindo resinas poliméricas sem defeitos estruturais e com propriedades físico-químicas melhoradas, já que as estereoregularidades das cadeias dependem dos tipos de interações estabelecidas entre os ligantes e o centro metálico durante o processo de polimerização.

8. BIBLIOGRAFIA

- [1] R.G. Jones, E.S. Wilks, W.V. Metanomski, J. Kahovec, M. Hess, R. Stepto, T. Kitayama, Compendium of Polymer Terminology and Nomenclature: IUPAC Recommendations 2008, 2009.
- [2] A. Rodolfo Jr, L.R. Nunes, W. Ormanji, Tecnologia do PVC, Proeditores/Braskem, São Paulo 2 (2006) 447.
- [3] A. Rodolfo Jr, L.H.I. Mei, Mecanismos de degradação e estabilização térmica do PVC, Polímeros 17 (2007) 263-275.
- [4] D.C.E. COMISSÃO, Livro verde: aspectos ambientais do PVC, Bruxelas: Serviço da Publicações Oficiais das comunidades Européias (2000).
- [5] T. Somheil, Study: Global PVC demand to grow 3.2% annually through 2021, Resin Pricing, Building Construction, 2014.
- [6] L. Coltro, L.C. Duarte, Reciclagem de embalagens plásticas flexíveis: contribuição da identificação correta, Polímeros 23 (2013) 128-134.
- [7] S.D.M. MANCINI, B. B. ; PINTO, L. M. H. ; SILVA, G. B. RODOLFO JUNIOR., A.b, PVC Flexível, Plastificantes e Novas Tendências, In: 5th INTERNATIONAL WORKSHOP ADVANCES IN CLEANER PRODUCTION, São Paulo, 2015.
- [8] W. Starnes, Structural defects in poly (vinyl chloride) and the mechanism of vinyl chloride polymerization: comments on recent studies, Procedia Chemistry 4 (2012) 1-10.
- [9] R.A. Stockland, S.R. Foley, R.F. Jordan, Reaction of vinyl chloride with group 4 metal olefin polymerization catalysts, Journal of the American Chemical Society 125(3) (2003) 796-809.
- [10] J.H.Z.d. Santos, A.G. Fisch, N.S.M. Cardozo, A.R. Secchi, Alargamento da distribuição de massa molar de polímeros sintetizados com catalisadores metalocênicos Dual-Site, Química nova. São Paulo. Vol. 31, n. 5 (ago. 2008), p. 1199-1207 (2008).
- [11] F.A. Ribeiro Fº, M.J.S.F. Netto, C.A. Hemais, Introdução de catalisadores metalocênicos como estratégia competitiva da indústria de termoplásticos, Polímeros 7 (1997) 53-62.
- [12] R.A. Stockland, R.F. Jordan, Reaction of Vinyl Chloride with a Prototypical Metallocene Catalyst: Stoichiometric Insertion and β -Cl Elimination Reactions with η^5 -ac-(EBI) ZrMe⁺ and Catalytic Dechlorination/Oligomerization to Oligopropylene by η^5 -ac-(EBI) ZrMe₂/MAO, Journal of the American Chemical Society 122(26) (2000) 6315-6316.

- [13] K. Endo, T. Nomaguchi, Y. Tsuchiya, Control of molecular weight in polymerization of vinyl chloride with Cp* Ti (OPh) 3/MAO catalyst, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 45(17) (2007) 3872-3876.
- [14] K. Endo, M. Saitoh, Polymerization of vinyl chloride with half-titanocene/methylaluminoxane catalysts, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 41(2) (2003) 248-256.
- [15] K. Endo, M. Saitoh, Effect of ligand X in Cp* TiX₃/MAO catalysts on the polymerization of vinyl chloride, *Macromolecular rapid communications* 23(15) (2002) 913-916.
- [16] T. Nomaguchi, Y. Tsuchiya, K. Endo, Polymerization of vinyl chloride with Cp* Ti (OPh) 3/MAO catalyst in toluene, *Journal of Vinyl and Additive Technology* 15(3) (2009) 159-163.
- [17] Y. Tsuchiya, T. Nomaguchi, K. Endo, Bulk polymerization of vinyl chloride with half-titanocene/MAO catalyst, *Polymer* 49(5) (2008) 1180-1184.
- [18] L. Montelobo, O PVC matéria-prima para a indústria de plásticos, *Boletim da Sociedade Portuguesa de Química*, 1986, pp. 58-59.
- [19] S.V. Canevarolo, *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*, Artliber2002.
- [20] F. Machado, E.L. Lima, J.C. Pinto, Uma revisão sobre os processos de polimerização em suspensão, *Polímeros* 17(2) (2007) 166-179.
- [21] G. Odian, *Principles of Polymerization*, Wiley2004.
- [22] M.K. Lenzi, E.L. Lima, J.C. Pinto, Modelagem da Polimerização Simultânea de Estireno em Suspensão e Emulsão, *Polímeros* 14(2) (2004) 112-121.
- [23] M.A.M. Oliveira, M. Nele, J.C. Pinto, Polimerização RAFT em Miniemulsão, *Polímeros Ciência e Tecnologia* 23(6) (2013) 784-797.
- [24] J.M. Asua, Emulsion polymerization: from fundamental mechanisms to process developments, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 42(5) (2004) 1025-1041.
- [25] E.B. Mano, *Introducao a polimeros*, 2 ed., Edgard Blucher1999.
- [26] M. Cunningham, Microsuspension polymerization of methyl methacrylate, *Polymer Reaction Engineering* 7(2) (1999) 231-257.
- [27] K. Endo, Synthesis and structure of poly(vinyl chloride), *Progress in Polymer Science* 27(10) (2002) 2021-2054.
- [28] T. Xie, A. Hamielec, P. Wood, D. Woods, Experimental investigation of vinyl chloride polymerization at high conversion: mechanism, kinetics and modelling, *Polymer* 32(3) (1991) 537-557.

- [29] D. Braun, Controlled free-radical polymerization of vinyl chloride, *Journal of Vinyl and Additive Technology* 11(3) (2005) 86-90.
- [30] S. Patrick, R.T. Limited, Practical Guide to Polyvinyl Chloride, Rapra Technology 2005.
- [31] B. Iván, Thermal Stability, Degradation, and Stabilization Mechanisms of Poly(vinyl chloride), *Polymer Durability*, American Chemical Society 1996, pp. 19-32.
- [32] D. Braun, Thermal degradation of polyvinyl chloride, *Pure and Applied Chemistry* 26(2) (1971) 173-192.
- [33] J. Purmova, K.F. Pauwels, W. Van Zoelen, E.J. Vorenkamp, A.J. Schouten, M.L. Coote, New insight into the formation of structural defects in poly (vinyl chloride), *Macromolecules* 38(15) (2005) 6352-6366.
- [34] W. Starnes, B. Wojciechowski, Mechanism and microstructure in the free-radical polymerization of vinyl chloride: Head-to-head addition revisited, *Macromolecular Symposia*, Wiley Online Library, 1993, pp. 1-11.
- [35] W.H. Starnes, Structural and mechanistic aspects of the thermal degradation of poly(vinyl chloride), *Progress in Polymer Science* 27(10) (2002) 2133-2170.
- [36] W.H. Starnes, X. Ge, Mechanism of autocatalysis in the thermal dehydrochlorination of poly(vinyl chloride), *Macromolecules* (2004).
- [37] W.H. Starnes, H. Chung, B.J. Wojciechowski, D.E. Skillicorn, G.M. Benedikt, Auxiliary Mechanism for Transfer to Monomer during Vinyl Chloride, *Polymer Durability*, American Chemical Society 1996, pp. 3-18.
- [38] R.A. van Santen, M. Neurock, *Molecular Heterogeneous Catalysis: A Conceptual and Computational Approach*, Wiley 2009.
- [39] I. Fechete, Y. Wang, J.C. Védrine, The past, present and future of heterogeneous catalysis, *Catalysis Today* 189(1) (2012) 2-27.
- [40] F.d.C. Fim, Novo catalisador de zircônio para polimerização de olefinas., *Dissertação (Mestrado em Química)–UFRGS, Porto Alegre, 2007, p. 95.*
- [41] M.R. Meneghetti, Polimerização estereoespecífica do propeno utilizando catalisadores Ziegler-Natta homogêneos, *Dissertação (Mestrado em Química)–UFRGS, Porto Alegre, 1994, p. 146.*
- [42] C.S. Bajgur, S. Sivaram, The evolution of new generations single-site Ziegler-Natta polymerization catalysts, *Current Science* 78(11) (2000) 1325-1335.
- [43] J. Huang, G.L. Rempel, Ziegler-Natta Catalysts for Olefin Polymerization: Mechanistic Insights From Metallocene Systems, *Pergamon Prog. Polym. Sci* 20(94) (1995) 459-526.

- [44] F. Machado, J.C. Pinto, Uma revisão sobre polimerização de olefinas usando catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos, *Polímeros* 21(4) (2011) 321-334.
- [45] G. Natta, From stereospecific polymerization to the asymmetric autocatalytic synthesis of macromolecules, *Science* 147 (1965) 261-272.
- [46] J.J. Boor, *Ziegler-Natta Catalysts Polymerizations*, Elsevier Science 2012.
- [47] O.N. Temkin, P.P. Pozdeev, *Homogeneous Catalysis with Metal Complexes: Kinetic Aspects and Mechanisms*, Wiley 2012.
- [48] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, Das Mülheimer Normaldruck-Polyäthylen-Verfahren, *Angewandte Chemie* 67(19-20) (1955) 541-547.
- [49] K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin, Polymerisation von äthylen und anderen olefinen, *Angewandte Chemie* 67(16) (1955) 426-426.
- [50] P. Corradini, G. Guerra, L. Cavallo, Do New Century Catalysts Unravel the Mechanism of Stereocontrol of Old Ziegler–Natta Catalysts?, *Accounts of Chemical Research* 37(4) (2004) 231-241.
- [51] G. Natta, G. Mazzanti, Organometallic complexes as catalysts in ionic polymerizations, *Tetrahedron* 8(1-2) (1960) 86-100.
- [52] E.Y.-X. Chen, T.J. Marks, Cocatalysts for metal-catalyzed olefin polymerization: activators, activation processes, and structure– activity relationships, *Chemical Reviews* 100(4) (2000) 1391-1434.
- [53] K. Soga, T. Shiono, Ziegler-Natta catalysts for olefin polymerizations, *Progress in Polymer Science* 22(7) (1997) 1503-1546.
- [54] W. Kuran, *Coordination Polymerisation of Olefins, Principles of Coordination Polymerisation*, John Wiley & Sons, Ltd 2002, pp. 43-243.
- [55] V.M. Maria de Fátima, P.A.C. Junior, M.J.C. Guimarães, F.M.B. Coutinho, Catalisadores Metalocênicos: Aspectos Gerais e Heterogeneização, *Polímeros: Ciência e Tecnologia* (1998) 27-27.
- [56] M.C. Forte, Novas Resinas Produzidas com Catalisadores Metalocênicos, *Polímeros: Ciência e Tecnologia* (1998) 26-40.
- [57] W. Kaminsky, Discovery of methylaluminoxane as cocatalyst for olefin polymerization, *Macromolecules* 45(8) (2012) 3289-3297.
- [58] W. Kaminsky, Highly active metallocene catalysts for olefin polymerization, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (9) (1998) 1413-1418.

- [59] H. Sinn, W. Kaminsky, Ziegler-Natta catalysis, *Advances in Organometallic Chemistry* 18 (1980) 99-149.
- [60] W. Kaminsky, New polymers by metallocene catalysis, *Macromolecular Chemistry and Physics* 197(12) (1996) 3907-3945.
- [61] D.S. Breslow, N.R. Newburg, Bis-(Cyclopentadienyl)-Titanium Dichloride — Alkylaluminum Complexes As Catalysts for the Polymerization of Ethylene, *Journal of the American Chemical Society* 79(18) (1957) 5072-5073.
- [62] L. Resconi, L. Cavallo, A. Fait, F. Piemontesi, Selectivity in propene polymerization with metallocene catalysts, *Chemical Reviews* 100(4) (2000) 1253-1346.
- [63] S.S. Reddy, S. Sivaram, Homogeneous metallocene-methylaluminoxane catalyst systems for ethylene polymerization, *Progress in Polymer Science* 20(2) (1995) 309-367.
- [64] P. Cossee, Ziegler-Natta catalysis I. Mechanism of polymerization of α -olefins with Ziegler-Natta catalysts, *Journal of Catalysis* 3(1) (1964) 80-88.
- [65] R.H. Grubbs, G.W. Coates, α -Agostic Interactions and Olefin Insertion in Metallocene Polymerization Catalysts, *Acc. of Chem. Res.* 29(27) (1996) 85-93.
- [66] E. Arlman, P. Cossee, Ziegler-Natta catalysis III. Stereospecific polymerization of propene with the catalyst system $\text{TiCl}_3 \square \text{AlEt}_3$, *Journal of Catalysis* 3(1) (1964) 99-104.
- [67] L. Cavallo, G. Guerra, P. Corradini, Mechanisms of Propagation and Termination Reactions in Classical Heterogeneous Ziegler–Natta Catalytic Systems: A Nonlocal Density Functional Study, *Journal of the American Chemical Society* 120(10) (1998) 2428-2436.
- [68] M.L. Green, Studies on synthesis, mechanism and reactivity of some organo-molybdenum and-tungsten compounds, *Pure and Applied Chemistry* 50(1) (1978) 27-35.
- [69] K.J. Ivin, J.J. Rooney, C.D. Stewart, M.L.H. Green, R. Mahtab, Mechanism for the stereospecific polymerization of olefins by Ziegler-Natta catalysts, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (14) (1978) 604-606.
- [70] L. Clawson, J. Soto, S.L. Buchwald, M.L. Steigerwald, R.H. Grubbs, Olefin Insertion in a Metal Alkyl in a Ziegler Polymerization System, *Journal of the American Chemical Society* 107(11) (1985) 3377-3378.
- [71] M. Brookhart, M.L.H. Green, Carbonhydrogen-transition metal bonds, *Journal of Organometallic Chemistry* 250(1) (1983) 395-408.
- [72] M. Brookhart, M.L.H. Green, G. Parkin, Agostic interactions in transition metal compounds, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 104(17) (2007) 6908-6914.

- [73] M. Lein, Characterization of agostic interactions in theory and computation, *Coordination Chemistry Reviews* 253(5) (2009) 625-634.
- [74] W. Scherer, G.S. McGrady, Agostic interactions in d0 metal alkyl complexes, *Angewandte Chemie International Edition* 43(14) (2004) 1782-1806.
- [75] E.Y.-X. Chen, Coordination polymerization of polar vinyl monomers by single-site metal catalysts, *Chemical reviews* 109(11) (2009) 5157-5214.
- [76] A. Nakamura, S. Ito, K. Nozaki, Coordination-insertion copolymerization of fundamental polar monomers, *Chemical Reviews* 109(11) (2009) 5215-5244.
- [77] H.W. Boone, P.S. Athey, M.J. Mullins, D. Philipp, R. Muller, W.A. Goddard, Copolymerization Studies of Vinyl Chloride and Vinyl Acetate with Ethylene Using a Transition-Metal Catalyst, *Journal of the American Chemical Society* 124(30) (2002) 8790-8791.
- [78] E. Schrödinger, Quantisierung als eigenwertproblem, *Annalen der physik* 385(13) (1926) 437-490.
- [79] E. Schrödinger, An Undulatory Theory of the Mechanics of Atoms and Molecules, *Physical Review* 28(6) (1926) 1049-1070.
- [80] L. Alcacer, *Introdução A Mecânica Quântica: Com Aplicações À Química Computacional Moderna*, LIVRARIA DA FÍSICA.
- [81] R.M. Eisberg, R. Resnick, *Física quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas*, ELSEVIER EDITORA 1979.
- [82] N.H. Morgon, K. Coutinho, *Métodos de química teórica e modelagem molecular*, 1 ed., Editora Livraria da Física 2007.
- [83] A. Szabo, N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, Dover Publications 2012.
- [84] M. Born, R. Oppenheimer, Zur quantentheorie der molekeln, *Annalen der Physik* 389(20) (1927) 457-484.
- [85] D.R. Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, Cambridge University Press, 1928, pp. 89-110.
- [86] R. Custodio, UMA FORMA SIMPLIFICADA DE DEDUZIR AS EQUAÇÕES DE HARTREE E HARTREE-FOCK, *Quim. Nova* 38(7) (2015) 995-1001.
- [87] V. Fock, Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems, *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei* 61(1) (1930) 126-148.

- [88] J.C. Slater, The theory of complex spectra, *Physical Review* 34(10) (1929) 1293.
- [89] C.C.J. Roothaan, New developments in molecular orbital theory, *Reviews of Modern Physics* 23(2) (1951) 69-89.
- [90] J.E. Lennard-Jones, The electronic structure of some diatomic molecules, *Trans. Faraday Soc.* 25(668) (1929) 668-686.
- [91] N.H. Morgon, R. Custodio, Teoria do funcional de densidade, *Química Nova* 18(1) (1995) 44-55.
- [92] Y. Minenkov, Å. Singstad, G. Occhipinti, V.R. Jensen, The accuracy of DFT-optimized geometries of functional transition metal compounds: a validation study of catalysts for olefin metathesis and other reactions in the homogeneous phase, *Dalton Transactions* 41(18) (2012) 5526-5541.
- [93] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Physical review* 136(3B) (1964) B864.
- [94] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Physical Review* 140(4A) (1965).
- [95] A.C. Pedroza, TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE Uma Possível Solução para o Problema de Muitos Elétrons da Mecânica Quântica, *Physicae Organum: Revista dos Estudantes de Física da Universidade de Brasília* 2(1) (2016).
- [96] T. Tsuneda, *Density Functional Theory in Quantum Chemistry*, Springer Japan 2014.
- [97] B.B. Laird, R.B. Ross, T. Ziegler, *Density-Functional Methods in Chemistry: An Overview*, *Chemical Applications of Density-Functional Theory*, American Chemical Society 1996, pp. 1-17.
- [98] K. Capelle, A bird's-eye view of density-functional theory, *Brazilian Journal of Physics* 36 (2006) 1318-1343.
- [99] S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, *Canadian Journal of physics* 58(8) (1980) 1200-1211.
- [100] J.P. Perdew, Y. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Physical Review B* 45(23) (1992) 13244-13249.
- [101] L.A. Cole, J.P. Perdew, Calculated electron affinities of the elements, *Physical Review A* 25(3) (1982) 1265-1271.
- [102] J.P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Physical Review B* 23(10) (1981) 5048-5079.

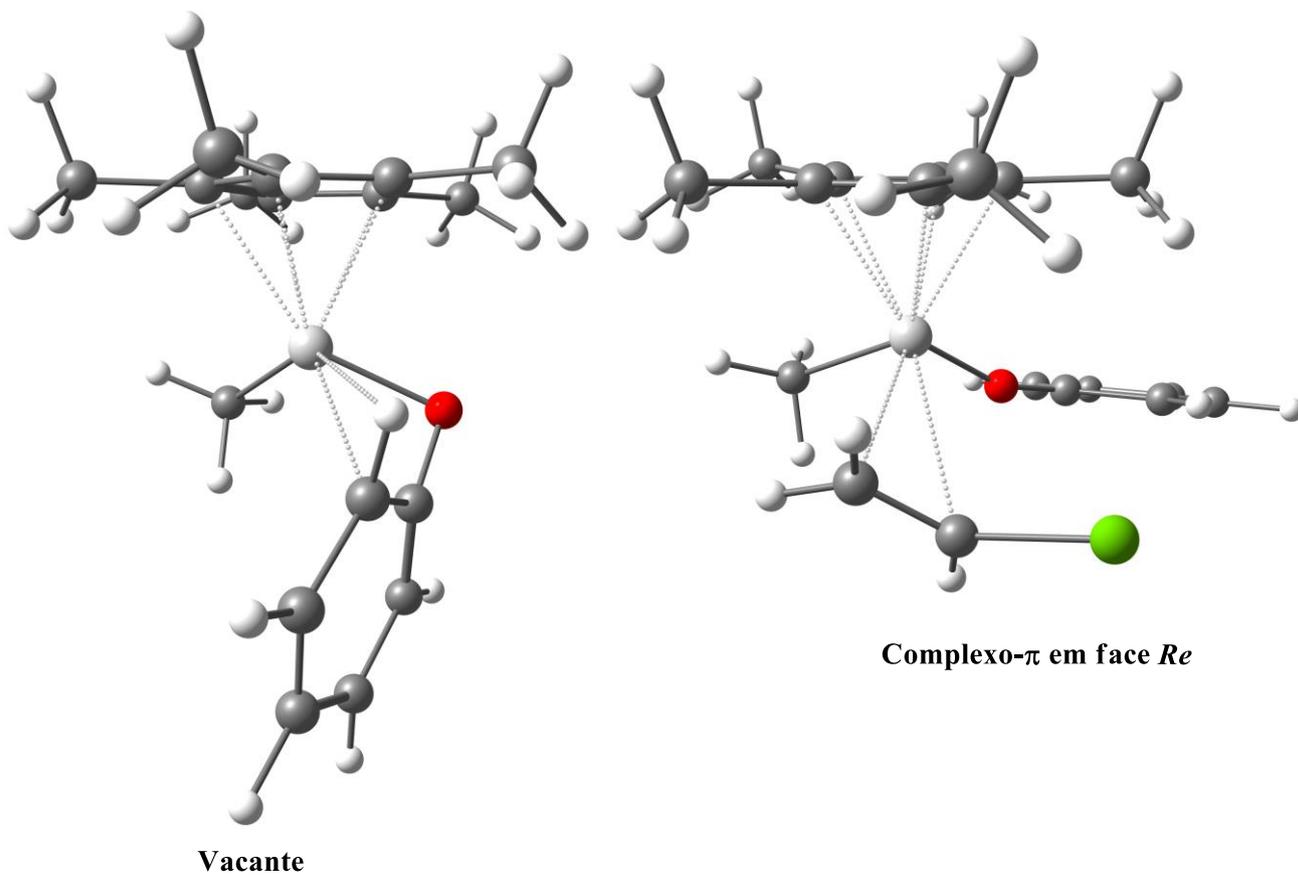
- [103] K.I. Ramachandran, G. Deepa, K. Namboori, Computational chemistry and molecular modeling: principles and applications, Springer Science & Business Media 2008.
- [104] J.P. Perdew, Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas, *Physical Review B* 33(12) (1986) 8822.
- [105] A.D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Physical review A* 38(6) (1988) 3098.
- [106] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density, *Physical Review B* 37(2) (1988) 785-789.
- [107] B.G. Oliveira, R.C.M.U. Araújo, M.N. Ramos, A Topologia molecular qtaim e a descrição mecânico- quântica de ligações de hidrogênio e ligações de di-hidrogênio, *Quimica Nova* 33(5) (2010) 1155-1162.
- [108] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Clarendon Press 1994.
- [109] C.F. Matta, R.J. Boyd, *An Introduction to the Quantum Theory of Atoms in Molecules, The Quantum Theory of Atoms in Molecules*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 2007, pp. 1-34.
- [110] C.L. Firme, *Aplicações da teoria de átomos em moléculas e da teoria do funcional da densidade em sistemas moleculares orgânicos*, Tese de Doutorado, UFRJ., 2007.
- [111] P.S.V. Kumar, V. Raghavendra, V. Subramanian, Bader's theory of atoms in molecules (AIM) and its applications to chemical bonding, *Journal of Chemical Sciences* 128(10) (2016) 1527-1536.
- [112] F. Cortés-Guzmán, R.F.W. Bader, Complementarity of QTAIM and MO theory in the study of bonding in donor-acceptor complexes, *Coordination Chemistry Reviews* 249(5) (2005) 633-662.
- [113] A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold, Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint, *Chem. Rev* 88(6) (1988) 899-926.
- [114] P.-O. Löwdin, Quantum theory of many-particle systems. I. Physical interpretations by means of density matrices, natural spin-orbitals, and convergence problems in the method of configurational interaction, *Physical Review* 97(6) (1955) 1474.
- [115] F. Weinhold, Natural bond orbital analysis: a critical overview of relationships to alternative bonding perspectives, *Journal of computational chemistry* 33(30) (2012) 2363-2379.
- [116] F. Weinhold, C.R. Landis, Natural bond orbitals and extensions of localized bonding concepts, *Chemistry Education Research and Practice* 2(2) (2001) 91-104.

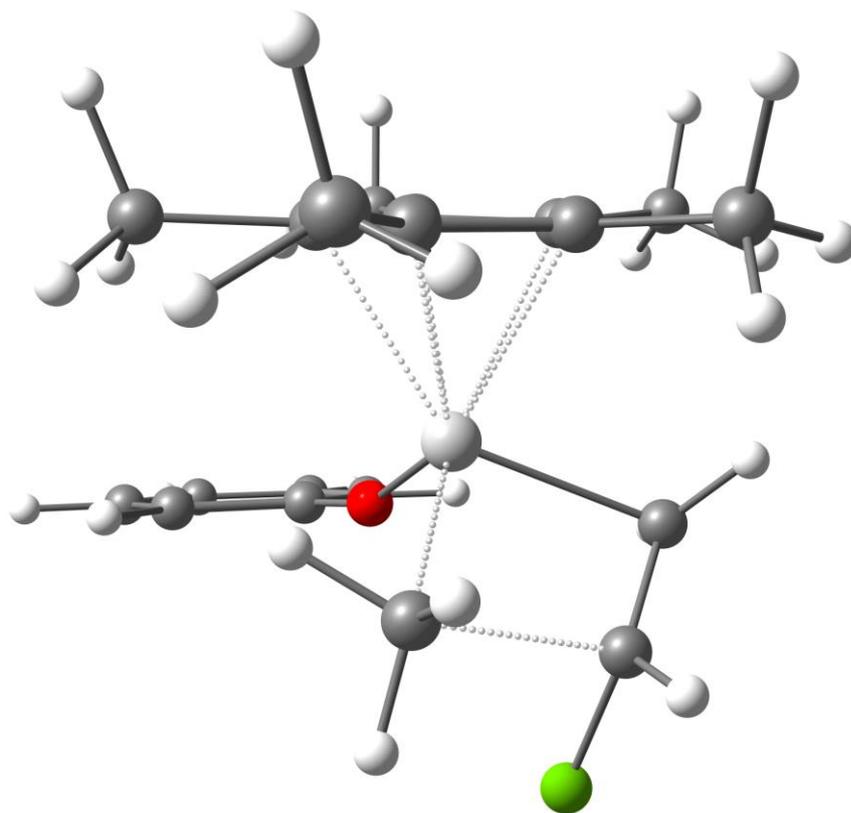
- [117] F. Weinhold, C.R. Landis, *Valency and Bonding: A Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective*, Cambridge University Press 2005.
- [118] E.D. Glendening, C.R. Landis, F. Weinhold, *Natural bond orbital methods*, Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science 2(1) (2012) 1-42.
- [119] K.B. Wiberg, Application of the pople-santry-segal CNDO method to the cyclopropylcarbinyl and cyclobutyl cation and to bicyclobutane, *Tetrahedron* 24(3) (1968) 1083-1096.
- [120] I. Mayer, Bond order and valence: Relations to Mulliken's population analysis, *International Journal of Quantum Chemistry* 26(1) (1984) 151-154.
- [121] I. Mayer, Charge, bond order and valence in the AB initio SCF theory, *Chemical Physics Letters* 97(3) (1983) 270-274.
- [122] M.M. Giambiagi, P. Bultinck, Bond indices in dihydrogen bonds, *Journal of the Brazilian Chemical Society* 19(2) (2008) 263-267.
- [123] M.S.d. Giambiagi, M. Giambiagi, F.E. Jorge, Some considerations about bond indices in non-orthogonal bases and the MO calculation of valence and oxidation number, *Zeitschrift für Naturforschung A* 39(12) (1984) 1259-1273.
- [124] D.R. Armstrong, P.G. Perkins, J.J. Stewart, Bond indices and valency, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* (8) (1973) 838-840.
- [125] T. Lu, F. Chen, Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer, *Journal of computational chemistry* 33(5) (2012) 580-592.
- [126] S.I. Gorelsky, AOMix: program for molecular orbital analysis, 1997.
- [127] J.-D. Chai, M. Head-Gordon, Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom-atom dispersion corrections, *Physical Chemistry Chemical Physics* 10(44) (2008) 6615-6620.
- [128] R. Ditchfield, W.J. Hehre, J.A. Pople, Self-consistent molecular-orbital methods. IX. An extended Gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules, *The Journal of Chemical Physics* 54(2) (1971) 724-728.
- [129] W.J. Hehre, R. Ditchfield, J.A. Pople, Self-consistent molecular orbital methods. XII. Further extensions of gaussian-type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules, *The Journal of Chemical Physics* 56(5) (1972) 2257-2261.
- [130] M.S. Gordon, The isomers of silacyclopropane, *Chemical Physics Letters* 76(1) (1980) 163-168.

- [131] V.A. Rassolov, J.A. Pople, M.A. Ratner, T.L. Windus, 6-31G* basis set for atoms K through Zn, *The Journal of chemical physics* 109(4) (1998) 1223-1229.
- [132] H.B. Schlegel, Optimization of equilibrium geometries and transition structures, *Journal of Computational Chemistry* 3(2) (1982) 214-218.
- [133] H.B. Schlegel, An efficient algorithm for calculating abinitio energy gradients using s, p Cartesian Gaussians, *The Journal of Chemical Physics* 77(7) (1982) 3676-3681.
- [134] M. Mulyava, V. Shevchuk, Calculation of the preexponential factors of free-radical and molecular reactions based on the principle of bond entropy additivity, *Theoretical and Experimental Chemistry* 5(4) (1972) 323-328.
- [135] M. Mulyava, V. Shevchuk, Calculation of pre-exponential factors for radical substitution reactions on the basis of the additivity principle, *Theoretical and Experimental Chemistry* 1(6) (1967) 482-485.
- [136] V.H. Silva, V. Aquilanti, H.C. de Oliveira, K.C. Mundim, Uniform description of non-Arrhenius temperature dependence of reaction rates, and a heuristic criterion for quantum tunneling vs classical non-extensive distribution, *Chemical Physics Letters* 590 (2013) 201-207.
- [137] C. Tsallis, Possible generalization of Boltzmann-Gibbs statistics, *Journal of statistical physics* 52(1) (1988) 479-487.
- [138] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A.V. Marenich, J. Bloino, B.G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H.P. Hratchian, J.V. Ortiz, A.F. Izmaylov, J.L. Sonnenberg, Williams, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V.G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J.A. Montgomery Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M.J. Bearpark, J.J. Heyd, E.N. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T.A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A.P. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J.M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J.B. Foresman, D.J. Fox, *Gaussian 09*, Wallingford, CT, USA, 2009.
- [139] T.A. Keith, Aimall (version 14.11. 23), 2014, TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA (aim. tkgristmill. com).

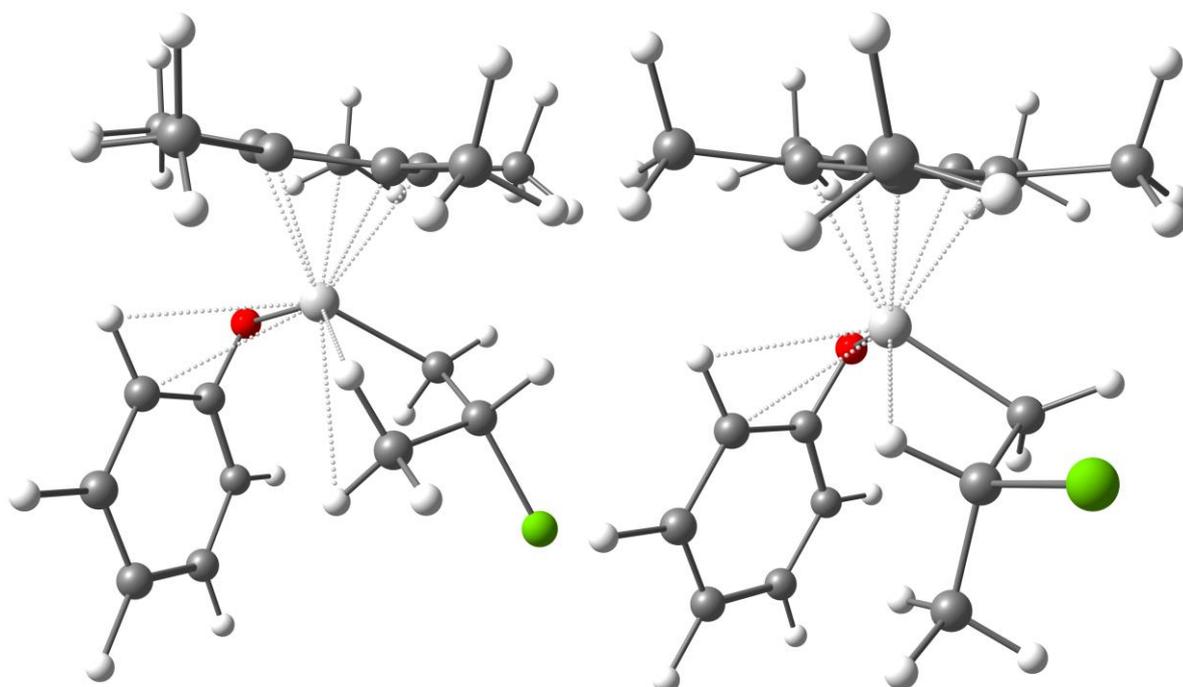
Anexo I

Estruturas correspondente a coordenada de reação em face *Re* via mecanismo de inserção 1,2 para etapa I.





Inserção 1,2

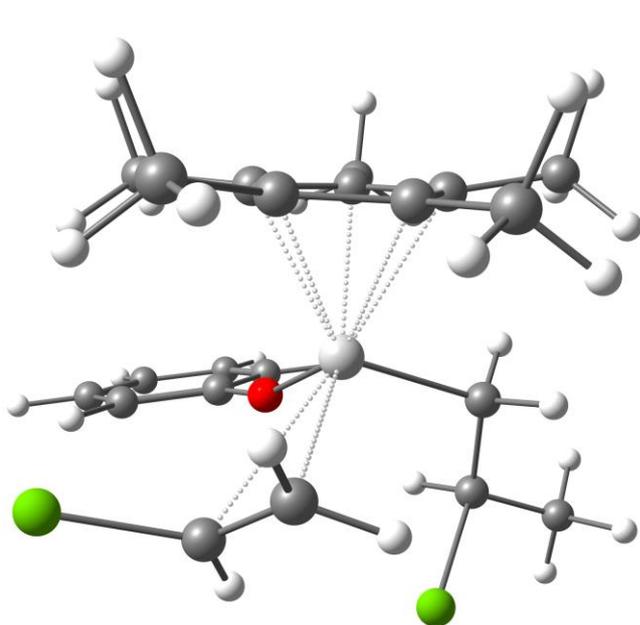


Complexo γ -agóstica

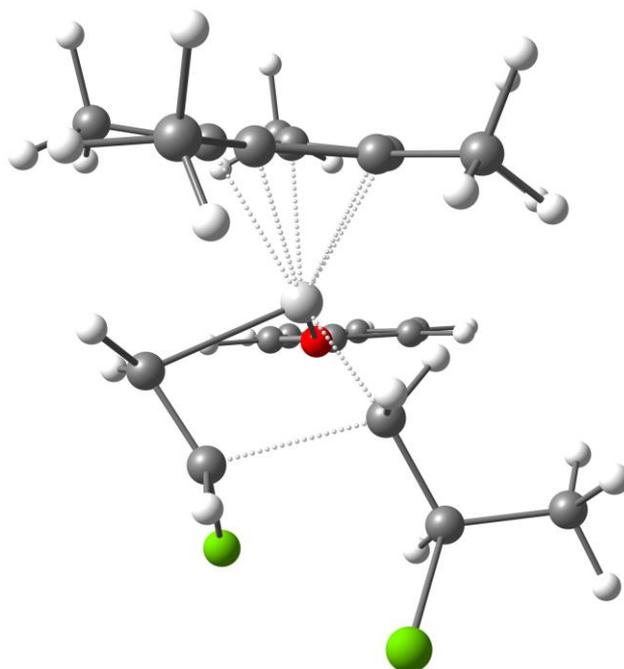
Complexo β -agóstica

Anexo II

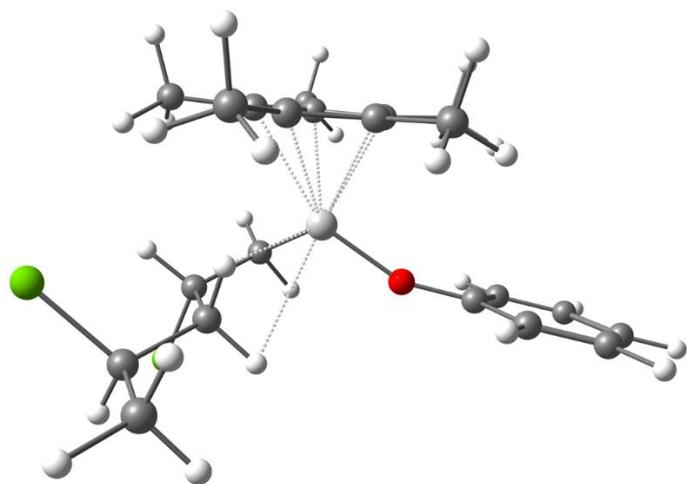
Estruturas correspondente a coordenada de reação em face *RCS* via mecanismo de inserção 1,2 para etapa II.



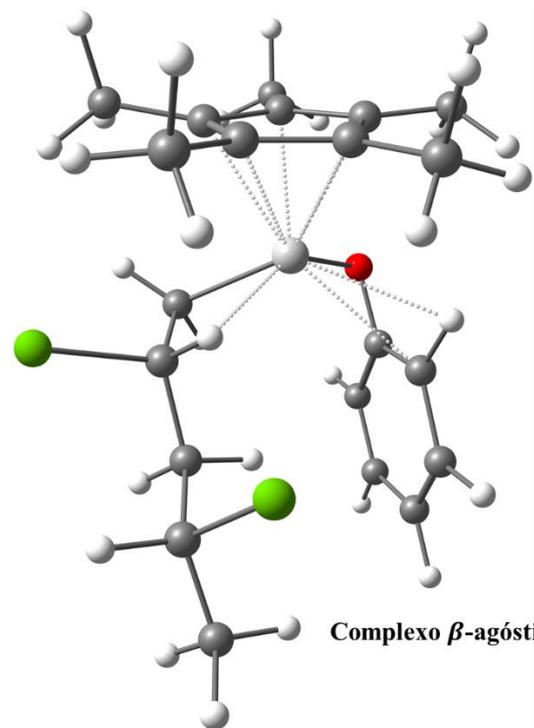
Complexo- π



Inserção 1,2



Complexo γ -agóstica



Complexo β -agóstica