

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

HEITOR LUIZ ROSSETTI

UTILIZAÇÃO DE MÉTODOS DE MODELAGEM MOLECULAR PARA  
CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA  $(n\text{BuCp})_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$   
IMOBILIZADO EM SÍLICA E ATIVADO COM MAO

Dissertação apresentada como requisito parcial para a  
obtenção do grau de Mestre Profissional em Química

Orientadora:

Prof. Dra. Michèle Oberson de Souza

Co-orientador:

Prof. Dr. Jorge Rodolfo Zabadal

Porto Alegre, Maio de 2006

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, no período entre outubro de 2004 e maio de 2006, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Orientadora Michèle Oberson de Souza e Co-orientação do Professor Doutor Co-orientador Jorge Rodolfo Zabadal. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre Profissional em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Argimiro Resende Secchi

Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos

Prof. Dr. Jorge Otávio Trierweler

Prof. Dra. Michèle Oberson de Souza  
Orientadora

Prof. Dr. Jorge Rodolfo Zabadal  
Co-orientador

Mestrando Eng. Heitor Luiz Rossetti

## AGRADECIMENTOS

À Prof. Dra. Michèle Oberson de Souza e Prof. Dr. Jorge Rodolfo Zabadal pelo estímulo e paciência na orientação, que tornaram possível a conclusão com sucesso deste trabalho.

Aos Prof. Dr. João Zimnoch dos Santos, Prof. Dr. Jorge Trielweler, Prof. Dra. Marla Lansarin e Prof. Dr. Argimiro Secchi, pela orientação, estímulo e amizade em momentos chave do mestrado.

Ao Prof. Dr. Roberto de Souza pela solicitude e auxílio nos primeiros momentos do curso.

Aos professores do mestrado profissionalizante, que forneceram elementos chave para entendimento de novos conceitos.

Aos colegas de Ipiranga Petroquímica, Carlos A. Gallacci e Fernando Silveira do DEOPE-2 e Paulo Rocha e Fernanda do DGERH pelo apoio na participação no Mestrado Profissionalizante.

A Nair Gema e Gentile (in memorian) Mattiello pela oração, exemplo e incentivo.

Aos meus pais, Dante e Liliana (in memorian) Rossetti pela vida.

A Tânia e Luiza, esposa e filha maravilhosas, que, em vários aspectos, viabilizaram esta realização e tornaram agradáveis os momentos dedicados a este trabalho.

A Deus, que ilumina o caminho daqueles que se colocam em suas mãos.

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	10
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	13
2.1	MÉTODOS DE MODELAGEM MOLECULAR COM POTENCIAL DE APLICAÇÃO AO SISTEMA PROPOSTO .....	13
2.1.1	MÉTODOS AB INITIO .....	14
2.1.2	MÉTODO DA FUNÇÃO DENSIDADE .....	18
2.1.3	SOLUÇÃO ANALÍTICA DA EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER DEPENDENTE DO TEMPO	20
2.1.4	EQUAÇÃO DE DIRAC .....	21
2.1.5	MÉTODOS DE CAMPO DE FORÇA OU MECÂNICA MOLECULAR.....	21
2.1.6	MÉTODOS PARAMETRIZADOS OU SEMI-EMPÍRICOS .....	23
2.1.7	MÉTODOS COMBINADOS .....	24
2.2	CATALISADORES METALOCENOS.....	24
2.2.1	DESENVOLVIMENTO DOS CATALISADORES METALOCENOS.....	24
2.2.2	SÍNTESE, PROPRIEDADES E ESTRUTURA DOS ALUMINOXANOS .....	25
2.2.3	MECANISMOS DE ATIVAÇÃO DOS METALOCENOS COM MAO .....	30
2.2.4	MECANISMOS DE POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS COM METALOCENOS ATIVADOS COM MAO .....	31
2.2.5	HETEROGENEIZAÇÃO DOS METALOCENOS .....	31
3	EXPERIMENTAL.....	37
3.1	CRITÉRIOS PARA SELEÇÃO DE MÉTODOS E SOFTWARES .....	37
3.2	SOFTWARES SELECIONADOS PARA TESTES PRELIMINARES ..	38
3.3	VALIDAÇÃO DA VERSÃO DO ADF .....	38
3.4	DETALHES COMPUTACIONAIS DAS MODELAGENS FINAIS.....	40
3.5	MODELAGENS COM O SOFTWARE SIMULMOLEC5.....	40
3.5.1	AVALIAÇÃO DA APLICABILIDADE DO SOFTWARE SIMULMOLEC5 PARA SISTEMAS METALOCÊNICOS A BASE DE ZIRCÔNIO.....	40
3.5.2	REPARAMETRIZAÇÃO DO SIMULMOLEC5.....	41
3.5.3	APLICAÇÃO DO SIMULMOLEC5 AO SISTEMA PROPOSTO .....	43
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	44
4.1	SELEÇÃO DE MÉTODOS E SOFTWARES .....	44

4.1.1	CATEGORIAS DE SOFTWARES .....	44
4.1.2	MÉTODOS DE MODELAGEM E SUAS APLICAÇÕES .....	45
4.1.3	SELEÇÃO FINAL .....	47
4.2	RESULTADOS DOS TESTES PRELIMINARES COM ADF .....	48
4.3	REPRODUÇÃO DAS MODELAGENS DE MAO FEITAS POR ZUREK53	
4.4	MODELAGEM DO SISTEMA CATALÍTICO ESCOLHIDO.....	55
4.4.1	TRIMETILALUMÍNIO (TMA) .....	56
4.4.2	METILALUMINOXANO (MAO).....	64
4.4.3	SÍLICA .....	67
4.4.4	PRECURSOR CATALÍTICO .....	73
4.4.5	METALOCENO SUPORTADO EM SÍLICA E ATIVADO IN SITU COM MAO ..	74
4.5	MODELAGENS COM O SOFTWARE SIMULMOLEC5 .....	76
4.5.1	AVALIAÇÃO DA APLICABILIDADE DO SOFTWARE SIMULMOLEC5 PARA SISTEMAS METALOCÊNICOS A BASE DE ZIRCÔNIO.....	76
4.5.2	REPARAMETRIZAÇÃO DO SIMULMOLEC5.....	84
4.5.3	APLICAÇÃO DO SIMULMOLEC5 AOS COMPONENTES DO SISTEMA PROPOSTO.....	85
5	CONCLUSÕES.....	89
5.1	SOFTWARES E MÉTODOS .....	89
5.2	MODELAGEM RIGOROSA COM SOFTWARE ADF .....	89
5.3	MODELAGEM QUALITATIVA COM SOFTWARE SIMULMOLEC5... 91	
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	93
7	ANEXOS .....	100
7.1	ANEXO 1 – PARÂMETROS DE MÉTODOS DE MECÂNICA MOLECULAR 100	
7.2	ANEXO 2 - LISTA DE SOFTWARES DE MODELAGEM.....	102

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Múltiplas escalas da modelagem. Relações de tempos e distâncias e encadeamento a partir da mecânica quântica <sup>5</sup> .....	14
Figura 2.2. Três aproximações sucessivas obtidas com gaussianas em relação ao orbital Slater 1s do hidrogênio <sup>2</sup> . .....	18
Figura 2.3. Energia total da molécula em função da composição das forças interatômicas em mecânica molecular. ....	22
Figura 2.4. Esquema da reação de formação de MAO <sup>45</sup> .....	25
Figura 2.5. Estruturas de algumas moléculas de aluminoxanos tridimensionais <sup>72</sup> ..	29
Figura 3.1. Estruturas “C” e “H” modeladas por Zurek <sup>82</sup> . ....	41
Figura 4.1. Dimetileter - representação bola-e-bastão .....	49
Figura 4.2. Dimetileter - gráfico de isodensidade eletrônica de 0,03 e-/ua <sup>3</sup> .....	49
Figura 4.3. Dimetileter - potencial de Coulomb sobre isodensidade eletrônica para várias isodensidades. ....	51
Figura 4.4. β-alanina - utilização de várias representações. ....	52
Figura 4.5. β-alanina modelagem com o software Spartan <sup>7</sup> . ....	52
Figura 4.6. Estrutura do dímero de TMA geralmente aceita na literatura. ....	56
Figura 4.7. Dímero de TMA com alumínios ligados .....	57
Figura 4.8. Dímero de TMA com ligação entre alumínios e hidrogênios. ....	58
Figura 4.9. Dímero de TMA com alumínios ligados a carbonos. ....	58
Figura 4.10. Densidade dos estados do TMA <sub>2</sub> com alumínio ligado a carbono. ....	61
Figura 4.11. MAO <sub>6</sub> .TMA - modelo para co-catalisador MAO com sítio ácido de Lewis. ....	65
Figura 4.12. Ânion {[ (CH <sub>3</sub> )Al(μ <sub>3</sub> -O)] <sub>6</sub> [Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]} <sup>-</sup> - modelo para a espécie aniônica. 66	
Figura 4.13. Densidade dos estados do ânion MAO <sub>6</sub> .TMA <sup>-</sup> .....	67
Figura 4.14. Si(OH) <sub>4</sub> : modelo para o ácido silícico. ....	68
Figura 4.15. {[Si(OH) <sub>3</sub> ]O[Si(OH) <sub>3</sub> ]} - modelo para o dímero do ácido silícico. ....	69
Figura 4.16. {[Si(OH) <sub>3</sub> ]O[Si(OH) <sub>2</sub> ]O[Si(OH) <sub>3</sub> ]} - modelo para o dímero de sílica. ....	70
Figura 4.17. Modelo para o {[Si(OH) <sub>3</sub> ]OSi(OH) <sub>2</sub> OSi(OH) <sub>3</sub> } .....	71
Figura 4.18. Modelo para o Si <sub>4</sub> O <sub>4</sub> (OH) <sub>8</sub> . ....	72
Figura 4.19. Modelo para o Si <sub>4</sub> O <sub>6</sub> (OH) <sub>4</sub> . ....	72
Figura 4.20. Modelo para o (nBuCp) <sub>2</sub> Zr(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .....	73
Figura 4.21. Modelo para o [(OH) <sub>2</sub> Si(μ-O) <sub>2</sub> ]Zr(nBuCp) <sub>2</sub> .....	75

Figura 4.22. Modelo para o $\{[(OH)_3Si(\mu-O)]Zr(nBuCp)_2\}^+$ .....	76
Figura 4.23. Leitura das variáveis de resposta R1 até R4. ....	79
Figura 4.24. Modelo do complexo metalloceno- MAO <sub>6</sub> .TMA para estrutura "I" .....	83
Figura 4.25. Modelo do complexo metalloceno- MAO para estrutura "II" .....	83
Figura 4.26. Isosuperfícies da β-alanina: conjuntos de raios r <sub>0</sub> comparados. ....	85
Figura 4.27. Modelos para TMA e dímeros. ....	86
Figura 4.28. Modelo para a estrutura I. ....	87
Figura 4.29. Modelo para a estrutura II. ....	88

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1. Opções de conjuntos de valores para o parâmetro r <sub>0</sub> .....	42
Tabela 4.1. Características dos principais métodos de modelagem molecular em função dos parâmetros considerados. ....	45
Tabela 4.2. Comparação das energias eletrônicas totais obtidas por em modelagens com os mesmos métodos e parametrização e a partir de diferentes versões do ADF. ....	53
Tabela 4.3. Comparação de valores obtidos de modelagens pelo modelo padrão com aqueles obtidos com o modelo ZORA. ....	54
Tabela 4.4. Tempos e ciclos requeridos para convergência de simulações. ....	54
Tabela 4.5. Distâncias interatômicas x ligações nos modelos de dímeros de TMA..	60
Tabela 4.6. Cargas de Mulliken x elementos nos modelos de dímeros de TMA. ....	62
Tabela 4.7. Análise da energia de formação dos dímeros de TMA. ....	63
Tabela 4.8. Planejamento experimental - variáveis manipuladas. ....	77
Tabela 4.9. Planejamento experimental - variáveis 'resposta' .....	78
Tabela 4.10. Resultados dos experimentos .....	79
Tabela 4.11. Potenciais normalizados .....	80
Tabela 4.12. Efeitos principais calculados .....	81
Tabela 4.13. Potenciais normalizados obtidos. ....	83

## VOCABULÁRIO E ABREVIações

ADF: *Amsterdam Density Functional.*

CASSCF: *Complete Active Space Self-Consistent Field.*

CCD: *Coupled-Cluster Double excitations method.*

CISD: *Configuration Interaction Single and Double excitations method.*

CISDT: *Configuration Interaction Single and Double excitations method.*

DFT: *Density functional Theory.*

Esforço computacional: neste documento é entendido como a combinação de número de operações de ponto flutuante com quantidade de memória de computador necessárias para completar uma tarefa de modelagem molecular, por exemplo, a obtenção da geometria de equilíbrio de uma molécula.

GGA: *Generalized Gradient Approximation.*

HOMO: Highest energy occupied molecular orbital.

LDA: *Local density Approximation.*

LUMO: Lowest energy unoccupied molecular orbital.

MP2: *Moller Plesset 2<sup>nd</sup> order perturbation expansion method.*

MP4: *Moller Plesset 4<sup>th</sup> order perturbation expansion method.*

MRCC: *Multireference Coupled-Cluster method.*

MRCI: *Multireference Configuration Interaction method.*

MRPT: *Multireference Perturbation method.*

NDDO: *Neglect of diatomic differencial overlap.*

NIH: *National Institute for Health. Página consultada na internet relacionada com softwares de modelagem: <http://cmm.cit.nih.gov/modeling/software.html>*

Processamento massivamente paralelo: processamento baseado em computadores com mais de 1024 processadores.

RMN: Ressonância Magnética Nuclear.

SIMULMOLEC5: software de simulação molecular, versão 5.

ua: unidades atômicas. Ex. 1 ua  $\approx$  0,52917 Å.

uma: unidade de massa atômica.

XPS: Espectroscopia eletrônica de raios X.

ZORA: *Zero Order Relativistic Regular Approximation: Aproximação relativística de ordem zero para a expressão da energia na equação de Schrödinger considerando apenas o termo de ordem zero da expansão em série da mesma.*



## ABSTRACT

In this work it is presented a selection of quantum mechanics scale molecular modelling methods and software. The method of DFT implemented in the software ADF, version 2004.01, was chosen for rigorous modelling and the method of the analytical solution of time dependent Schrödinger equation, implemented in the SIMULMOLEC5 software, was selected for approximated modelling. Both were applied in the modelling of chemical species present in the heterogeneous catalytic system bis-(n-butyl cyclopentadienyl) dimethyl zirconium,  $(n\text{BuCp})_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ , activated in situ with methylaluminoxane (MAO) and grafted on silica.

The ADF software was validated and used for modelling trimethylaluminium (TMA), MAO, silicic acid oligomers as simplified models of silica, the catalytic precursor  $(n\text{BuCp})_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$  and the same grafted on silica and activated with MAO. All those species showed predicted characteristics coherent with the experimental data.

The SIMULMOLEC5 software was initially evaluated for the applicability to chemical species with zirconium and aluminum. It was modified to generate three-dimensional isopotencial surfaces and was reparametrized to use only physical data like covalent radii, first ionization potentials, atomic numbers and positions of the chemical elements in the modeled molecules. TMA dimers and two complexes of  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$  activated MAO were successfully modeled.

## RESUMO

Neste trabalho é apresentada uma seleção métodos e softwares de modelagem molecular na escala da mecânica quântica. O método da DFT implementado no software ADF, versão 2004.01, foi escolhido para modelagem rigorosa e o método da solução analítica da equação de Schrödinger dependente do tempo, implementado no software em desenvolvimento SIMULMOLEC5, para modelagem aproximada. Ambos foram aplicados na modelagem de espécies químicas presentes no sistema catalítico heterogêneo bis-(n-butil ciclopentadienil) dimetil zircônio,  $(n\text{BuCp})_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ , ativado com metilaluminoxano (MAO) in situ e suportado em sílica.

O software ADF, foi validado e, após, utilizado nas modelagens de trimetilalumínio, MAO, oligômeros do ácido silícico, do precursor catalítico  $(n\text{BuCp})_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$  e o mesmo enxertado em sílica e ativado com MAO. Todas essas espécies apresentaram características coerentes com os dados experimentais.

O software SIMULMOLEC5 foi avaliado inicialmente quanto à aplicabilidade a espécies químicas com zircônio e alumínio. Foi modificado para gerar superfícies de isopotencial tridimensionais e re-parametrizado para utilizar somente dados físicos como raios covalentes, primeiros potenciais de ionização, números atômicos e posições dos elementos químicos nas moléculas modeladas. O trimetilalumínio e dímeros e dois complexos de  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$  ativados com MAO foram modeladas com sucesso.

# 1 INTRODUÇÃO

Este trabalho se justifica se consideramos que nos últimos 30 anos estão em desenvolvimento e, atualmente em início de uso comercial, novos catalisadores denominados “metalocenos” ou *single site catalysts*, ativados em geral com metilaluminoxano, cuja estrutura ainda não é completamente elucidada. O esforço sistemático de inovação tem levado a síntese de centenas de precursores catalíticos para triagem de uns poucos com desempenho com potencial de aplicação comercial<sup>1</sup>.

O motor econômico desse esforço científico é a indústria da polimerização de eteno, que é responsável por uma produção de mais de 70 milhões de toneladas/ano de polietilenos no mundo atual em aplicações cada vez mais variadas e exigentes. A produção é realizada na sua maior parte com catalisadores Ziegler-Natta. Os metalocenos possuem em relação a esses catalisadores, maior atividade e maior uniformidade de distribuição de comonômeros; maior capacidade de incorporação de  $\alpha$ -olefinas, como buteno-1, hexeno-1 e octeno-1 e permitem a personalização do polímero que se deseja obter. Em função disso, a produção comercial de polietilenos produzidos com metalocenos tem crescido a taxas de 20% ao ano, ocupando novos espaços e atendendo exigências inviáveis com catalisadores Ziegler-Natta.

Em função desses fatos, é de grande interesse identificar meios de compreender profundamente os mecanismos de reação dos metalocenos e encontrar caminhos inovadores para concepção de novos precursores catalíticos com capacidades únicas. A modelagem molecular é um conjunto de técnicas e ferramentas que tem sido utilizada de forma crescente para auxiliar nessa tarefa que pode:

- Complementar o entendimento de informações experimentais;
- Aprofundar a compreensão dos mecanismos de reação pela identificação de intermediários de reação que é, eventualmente, impraticável pela via experimental;
- Reduzir o tempo e custo de desenvolvimento de novos catalisadores.

O objetivo deste trabalho foi modelar de maneira rigorosa moléculas que participam de um sistema catalítico metalocênico heterogêneo utilizado na

polimerização de eteno. Buscou-se verificar, por modelagem rigorosa, se as moléculas com funções específicas como co-catalisador e catalisador apresentavam, no resultado da modelagem, características coerentes com a sua função.

Escolheu-se um sistema largamente conhecido em publicações científicas para evitar problemas relativos à propriedade intelectual, que é o bis-(n-butyl ciclopentadienil) dimetil zircônio,  $(nBuCp)_2Zr(CH_3)_2$ , ativado com metilaluminoxano (MAO) in situ e suportado em sílica. As moléculas selecionadas desse sistema são aquelas reconhecidas na literatura científica como influentes no desempenho do catalisador, tais como o trimetilalumínio, o MAO, oligômeros do ácido silícico como modelos simplificados da sílica, o próprio precursor catalítico,  $(nBuCp)_2Zr(CH_3)_2$ , homogêneo e o mesmo enxertado em sílica e ativado com MAO.

Para tal, foi feita uma seleção métodos e softwares de modelagem molecular na escala da mecânica quântica, que permite representar de forma rigorosa ou aproximada, conforme o método utilizado, as características das moléculas no nível eletrônico, ou seja, representar as características das ligações químicas como energias de ligação e distribuição das cargas eletrônicas. Esses dados são úteis ao entendimento dos mecanismos de reação.

O método escolhido para modelagem rigorosa foi o DFT implementado no software ADF, versão 2004.01, em função da eficiência computacional que o mesmo possui, permitindo sua utilização em um computador pessoal.

Escolheu-se o método para modelagem aproximada da solução analítica da equação de Schrödinger dependente do tempo, implementado no software em desenvolvimento SIMULMOLEC5, em função da flexibilidade de adaptação por se dispor do código fonte. Esse método foi inicialmente desenvolvido e testado para hidrocarbonetos contendo heteroátomos, como a  $\beta$ -alanina, mas não havia sido testado em complexos organometálicos. Por isso, a etapa inicial da sua utilização foi verificar sua aplicabilidade a espécies químicas com zircônio e alumínio. Uma vez constatada sua aplicabilidade, o SIMULMOLEC5 foi modificado para gerar superfícies de isopotencial tridimensionais para permitir melhor visualização das moléculas. Foi também re-parametrizado. A re-parametrização visou efetuar um ajuste do modelo contra superfícies de isopotencial obtidas por modelagem rigorosa com a restrição de utilizar somente dados físicos como raios covalentes,

primeiros potenciais de ionização, números atômicos e posições dos elementos químicos nas moléculas modeladas. A re-parametrização e os testes extensivos do modelo utilizaram geometrias obtidas pelo modelo rigoroso como dado de entrada.

A dissertação acerca dos temas acima citados está organizada da seguinte maneira:

**Introdução:** apresenta a motivação, estrutura e objetivo da dissertação.

**Revisão bibliográfica:** apresenta revisões da literatura sobre os métodos de modelagem molecular na escala da mecânica quântica e sobre catalisadores metallocenos.

**Experimental:** apresenta os critérios de seleção de métodos e softwares e detalhes dos testes de seleção, de validação do software ADF e das etapas da aplicação e reparametrização do software SIMULMOLEC5.

**Resultados e discussão:** apresenta os resultados e a discussão dos mesmos subitens citados na seção experimental.

**Conclusões:** apresenta as conclusões referentes aos métodos e softwares bem como às modelagens com software ADF e SIMULMOLEC5.

**Referências bibliográficas:** apresenta as referências bibliográficas.

**Anexos:** apresenta um anexo relativo a parâmetros de métodos de modelagem por mecânica molecular e outro com uma lista de softwares de modelagem.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 MÉTODOS DE MODELAGEM MOLECULAR COM POTENCIAL DE APLICAÇÃO AO SISTEMA PROPOSTO

A modelagem molecular tem objetivos amplos. O interesse pelo uso da modelagem molecular vem aumentando em função do crescente desempenho apresentado pelos computadores nas últimas duas décadas e do aumento do número de métodos aprimorados disponíveis<sup>2</sup>. Até o ano 1999 sua maior aplicação residiu na interpretação de resultados experimentais e projeção dos mesmos na construção de novas moléculas com propriedades específicas<sup>3</sup>. Nessa aplicação, a importância da modelagem molecular está na capacidade de relacionar propriedades moleculares importantes, ou seja, estabilidade, reatividade e propriedades físico-químicas, com a estrutura eletrônica molecular. Com essa ferramenta torna-se possível desenvolver algoritmos capazes de calcular uma estrutura molecular específica e prever as propriedades desta em diferentes meios solventes e temperaturas. Os resultados da modelagem por mecânica quântica podem ser utilizados para correlação entre a estrutura e atividade (QSAR - *Quantitative Structure-Activity Relation*) e estrutura e propriedades (QSPR - *Quantitative Structure-Property Relation*) de substâncias. Os parâmetros utilizados para essas correlações são denominados descritores quânticos e são apresentados na literatura<sup>4</sup>. Mais recentemente o foco tem-se voltado para identificar os possíveis estados de transição e caminhos de reação pela análise de superfícies de energia potencial de reações químicas<sup>2</sup>. Esses resultados são utilizados para parametrização de outros métodos de modelagem em escalas de tempo e dimensões maiores.

A Figura 2.1 mostra um quadro geral de como a modelagem molecular se situa em relação a outros métodos de modelagem e as escalas de tempo e espaço envolvidas. A modelagem molecular ou mecânica quântica está na base da modelagem da matéria e a escala de distâncias está na faixa de ângstrons até nanômetros. Os eventos se dão em tempos de femto até pico segundos<sup>5</sup>. A modelagem dinâmica se refere à modelagem das interações entre moléculas. A escala de distâncias está na faixa de nanômetros até micrometros. Os eventos se dão em tempos de pico até nano segundos. A área de superposição entre a

mecânica quântica e a dinâmica molecular é coberta pelos métodos chamados de “Force Fields” (FF na figura) que buscam a predição da reatividade do nível atômico com as interações entre moléculas da dinâmica molecular. Na meso-escala a distâncias estão na faixa de micrometros até milímetros. Os eventos se dão em tempos de pico até micro segundos. A modelagem nessa escala passa a ser feita por equações de estado e balanços de matéria e energia. A escala do continuum é a escala dos objetos que percebemos ao nosso redor.

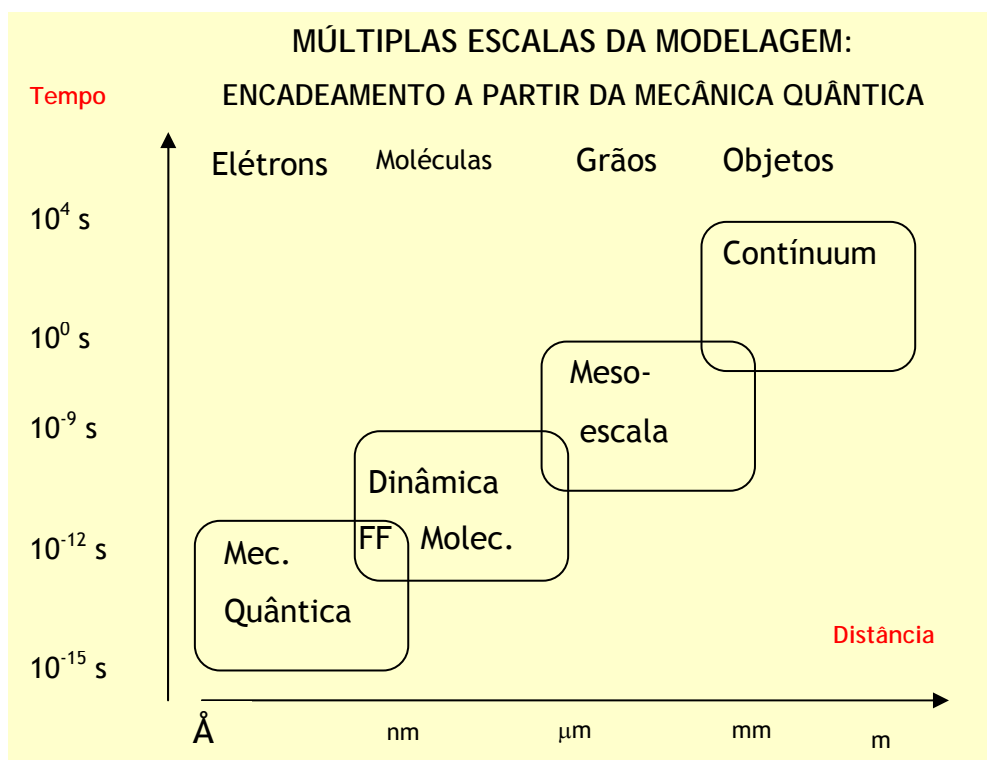


Figura 2.1. Múltiplas escalas da modelagem. Relações de tempos e distâncias e encadeamento a partir da mecânica quântica<sup>5</sup>.

A seguir são descritas as principais características das categorias de métodos de modelagem molecular aplicados à escala da mecânica quântica.

### 2.1.1 MÉTODOS AB INITIO

A definição de *ab initio* é o método aplicado a um sistema determinado, que envolve as seguintes etapas:

- 1) Definir o operador Hamiltoniano  $\hat{H}$  para o sistema;
- 2) Selecionar uma forma funcional matemática para a função de onda  $\Psi$  como função tentativa;
- 3) Minimizar a expressão abaixo com relação às variações nos parâmetros

$$\bar{E} = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \geq E_0 \quad (1)$$

O termo *ab initio*, ou “do princípio”, portanto, é utilizado para descrever os cálculos que são feitos nas três etapas acima quando todas são explicitamente realizadas<sup>6</sup>. A inequação  $\bar{E} \geq E_0$  é denominada princípio variacional de Rayleigh-Ritz, que define que a energia correspondente à solução da equação de Schrödinger para o estado fundamental será mínima<sup>2</sup>. O princípio variacional é um dos caminhos utilizados para a solução iterativa da equação de Schrödinger.

A equação de Schrödinger independente do tempo foi formulada em 1926 e sua forma é:

$$\hat{H}\Psi = \bar{E}\Psi \quad (2)$$

onde  $\hat{H}$  é denominado operador Hamiltoniano,  $\bar{E}$  é a energia eletrônica total do sistema e  $\Psi$  é uma função de onda das posições e momentos de todas as partículas. Uma forma geral do operador Hamiltoniano para N elétrons, M núcleos, com números atômicos  $Z_I$ , distâncias entre elétrons ou entre elétrons e núcleos dos átomos  $r_{ij}$  e  $r_{iJ}$  respectivamente e distâncias entre núcleos  $R_{IJ}$  é:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{I=1}^M \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{I=1}^M \frac{Z_I}{r_{iI}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{I=1}^{M-1} \sum_{J=I+1}^M \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad (3)$$

Os índices subscritos em letras minúsculas se referem aos elétrons e aqueles em maiúsculas aos núcleos. O primeiro e o segundo termos, que contém o termo laplaciano ( $\nabla^2$ ), descrevem as energias cinéticas dos elétrons e núcleos respectivamente, o terceiro termo descreve a atração entre elétrons e núcleos e o quarto e quinto termos as forças de repulsão entre elétrons e entre núcleos respectivamente. As forças de atração e repulsão são consideradas somente entre pares de partículas. Todas as forças consideradas são não relativísticas. A solução em forma fechada para átomos simples, como hidrogênio e hélio, já foi obtida. No entanto, a solução em forma fechada para átomos considerando múltiplos elétrons é considerada além do alcance com recursos computacionais atuais<sup>7</sup>. Neste caso



três aproximações são necessárias para obter uma solução viável da equação de Schrödinger para múltiplos elétrons.

- a) Separação dos movimentos dos elétrons e dos núcleos: aproximação de Born-Oppenheimer. Os núcleos podem ser considerados estáticos se comparados ao movimento dos elétrons, que se movem próximo à velocidade da luz.
- b) Separação dos movimentos dos elétrons: aproximação de Hatree-Fock. A aproximação é representar a função de onda para múltiplos elétrons como soma do produto, na forma de um determinante, das funções de onda para um elétron cujas partes espaciais são denominadas “orbitais moleculares”.
- c) Representação de orbitais moleculares individuais como combinações lineares de funções centradas nos átomos chamadas “funções de base” ou *basis functions*, ou ainda “orbitais atômicos”: é a aproximação LCAO-MO, ou *Linear Combination of Atomic Orbitals - Molecular Orbitals*.

Essas três aproximações levam às equações de Roothaan-Hall. O tempo de processamento destas equações é proporcional à quarta potência do total de orbitais atômicos. Não são solúveis de forma direta, mas requerem um procedimento iterativo denominado método de Hatree-Fock, que resulta na obtenção do potencial de campo autoconsistente ou *self-consistent-field* (SCF).

Existe uma quantidade muito grande de formas de implementação dos métodos *ab initio*. Citam-se os métodos de perturbação (MP2, MP4,...), métodos de interação de configuração (CISD, CISDT,...), métodos de *Coupled-clusters* (CCD, CCSD,...) e métodos multireferência de potencial autoconsistente (CASSCF, MRPT, MRCI, MRCC,...). Todos esses métodos são derivados da solução da equação de Schrödinger pelo método de Hartree-Fock. A descrição dos mesmos foge ao escopo desta dissertação, e pode ser consultada na literatura<sup>2</sup>.

A maioria dos métodos *ab initio* atuais faz uso de funções de base gaussianas. Estas são escritas na forma de polinômios em x, y e z (coordenadas cartesianas) multiplicando um exponencial em  $r^2$  para representação do potencial<sup>8</sup>,

$$\phi_{orbital}(r) = f(\alpha)x^l y^m z^n e^{(-\alpha r^2)} \quad (4)$$

onde  $\alpha$  é uma parâmetro que controla a extensão radial da função e  $f(\alpha)$  é um fator de normalização. Essas funções são, por convenção, denominadas s, p, d, f, g, dependendo da ordem do polinômio. Os expoentes inteiros l, m e n somam zero para uma função s, 1 para uma função p, 2 para uma função d, e assim por diante.

O conjunto de parâmetros de modelagem dos orbitais atômicos é chamado *basis set* ou “conjunto de base”.

A representação mais simples possível de um átomo é denominada “conjunto de base mínimo” e compreende o conjunto de funções requerido para acomodar todos os elétrons do átomo, mantendo uma simetria esférica. Como com esse conjunto de funções não é possível representar distribuições não uniformes de elétrons, são necessárias duas soluções: a primeira é dividir a camada de valência em dois conjuntos de funções para representá-la, com um conjunto denominado “interno” e outro “externo”. O conjunto interno irá representar ligações mais intensas, como as ligações  $\sigma$ , enquanto o conjunto externo irá representar ligações mais difusas, como uma ligação  $\pi$ . A segunda solução é a utilização de funções de polarização e respectivos conjuntos de bases de polarização para contê-las. Um exemplo comum é denominado 6-31G\*, para representação da primeira e segunda linha de elementos da tabela periódica. Neste caso são utilizadas 6 gaussianas para representar os orbitais atômicos não pertencentes à camada de valência; 3 gaussianas para representar o conjunto “interno” da camada de valência e uma gaussiana para o conjunto “externo”. O asterisco “\*” representa a adição de uma função de polarização nos átomos da segunda linha da tabela periódica. A obtenção do conjunto de base é feita por ajuste por mínimos quadrados do conjunto de gaussianas contra uma referência de um orbital tipo Slater<sup>9</sup>. A escolha de um conjunto de base específico é denominada “nível da teoria” indicando o rigor com o qual é calculada a solução. Desta forma, quanto maior o “nível da teoria”, maior será o número de “conjuntos de base” e, como consequência, maior será o esforço computacional necessário<sup>7</sup>. A Figura 2.2, mostra que o resultado do ajuste obtido com o aumento do número de funções gaussianas para um orbital 1s do hidrogênio é progressivamente melhorado com o aumento do número de gaussianas de uma (STO-1G) para 3 gaussianas (STO-3G). A utilização de 3 gaussianas apresenta um ajuste muito bom ao potencial do orbital de referência a partir de 0,5 ua ou 0,26Å, ou seja, na parte externa do átomo. As funções de onda em raio menor que 0,5 ua exigem um número maior de gaussianas ou utilização de funções de base especializadas<sup>2</sup>. Em alguns conjuntos de base se atingem grau de exatidão nas energias melhores ou iguais a 1,0 kcal/mol, mas exigem computadores de alto desempenho.

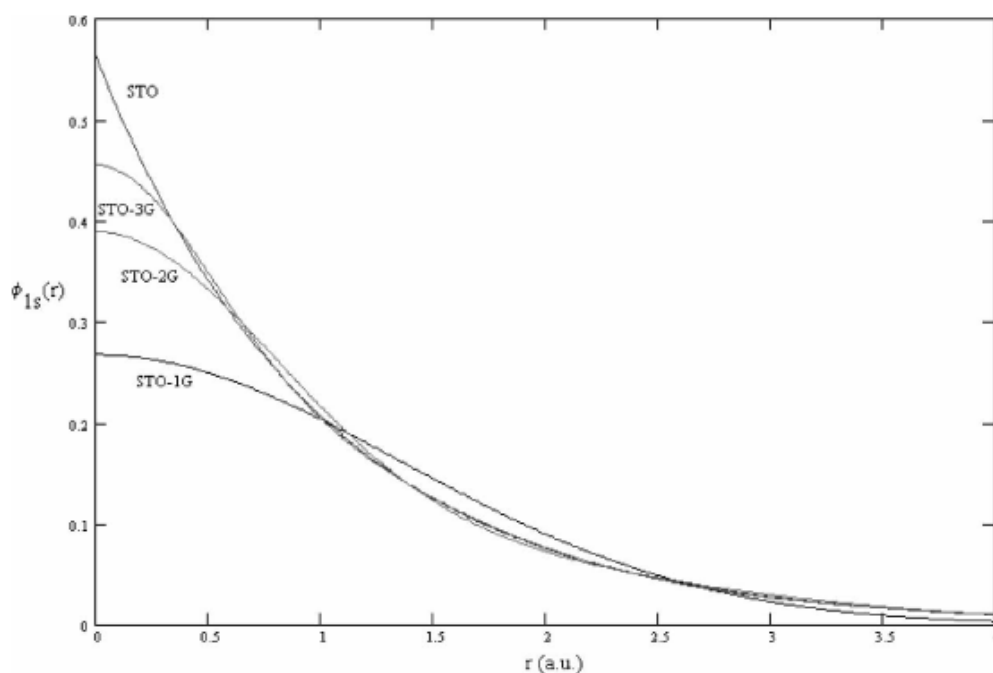


Figura 2.2. Três aproximações sucessivas obtidas com gaussianas em relação ao orbital Slater 1s do hidrogênio<sup>2</sup>.

### 2.1.2 MÉTODO DA FUNÇÃO DENSIDADE

O método da função densidade (DFT) de Kohn-Sham<sup>10</sup> se baseia no postulado de que se pode aplicar uma função densidade eletrônica para um elétron a um sistema de N elétrons interagindo pela introdução de um potencial local  $V_{xc}(r)$ , somado a um potencial externo qualquer  $V_{ext}(r)$  e ao potencial de Coulomb  $V_c(r)$  e resolvendo a equação:

$$\left( -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(r) + V_c(r) + V_{xc}(r) \right) \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (5)$$

O potencial  $V_{xc}(r)$  é a função que representa a derivada da energia de troca com relação à densidade de  $E_{xc}(\rho)$ , a função energia de troca-e-correlação. Os orbitais moleculares para um elétron  $\varphi_i(r)$ , com as respectivas energias  $\varepsilon_i$  definem as densidades eletrônicas exatas e, dão acesso a todas as propriedades que possam ser expressas como função densidade eletrônica, em especial a energia<sup>11</sup>. A densidade eletrônica calculada pelo método da DFT será o valor exato do sistema real no estado fundamental, caso a função  $E_{xc}(\rho)$  seja exata. A dificuldade é que essa função não é conhecida, existindo apenas aproximações<sup>2</sup>. No método de

Hatree-Fock só é considerada a função do potencial de troca, tratada de forma exata, enquanto no DFT é considerado um potencial de troca-e-correlação que, no entanto, é aproximado de várias formas por funções denominadas *exchange-and-correlation functional* ou funções de troca-e-correlação. A mais simples e eficiente função desta natureza é a aproximação da densidade local - *Local Density Approximation*<sup>12</sup> (LDA). Para correção da não homogeneidade da densidade, a abordagem mais comum é a utilização de uma correção para o gradiente da densidade ou *Generalized Gradient Approximation* (GGA). Entre as GGA mais utilizadas estão a de Becke e Perdew<sup>13,14</sup> (BP ou B88P86), *Optimized Lee-Yang-Parr*<sup>15</sup> (OLYP) e de *Becke-Lee-Yang-Parr*<sup>16</sup> com três parâmetros (B3LYP). As duas primeiras permitem modelagens com exatidão iguais ou melhores a 5,0 kcal/mol e podem ser utilizadas em computadores pessoais (PC) ou clusters de PC, enquanto as duas últimas permitem atingir 1,0 kcal/mol, mas exigem um esforço computacional muito maior.

A principal diferença entre o método de Hatree-Fock e o método DFT, é que no primeiro a variável fundamental é a função de onda e na DFT é a densidade eletrônica. Analogamente ao método Hatree-Fock, a DFT utiliza funções de base para descrição da densidade eletrônica. O método de Khon-Sham utiliza para representação dos orbitais moleculares funções de base do tipo Slater, similares àquelas da solução em forma fechada para o átomo de hidrogênio, expressa como segue:

$$f(r) = Y_{lm}(\Omega)r^n e^{(-\zeta r)} \quad (6)$$

onde  $\zeta$  (Zeta) é um parâmetro que controla a extensão radial da função e  $Y_{lm}(\Omega)$  uma função harmônica em coordenadas esféricas<sup>11</sup>. O fato de o método DFT utilizar funções de base do tipo Slater dá uma grande vantagem em termos de precisão dos resultados, como pode ser observado na Figura 2.2, com menor esforço computacional em relação aos métodos *ab initio*. Adicionalmente, para redução do esforço computacional podem ser utilizados “núcleos congelados”, ou seja, “congelar” para efeitos de cálculos o conjunto de elétrons que forma uma camada completa equivalente à de um gás nobre. Essa aproximação não implica erros relevantes, pois os elétrons das camadas “congeladas” não participam de orbitais

de valência, e, portanto, normalmente não serão afetados ou não irão afetar as reações do átomo.

Assim como os métodos *ab initio* baseados na solução da equação de Schrödinger, o método DFT não considera efeitos relativísticos. Esses efeitos, no entanto, podem ser incorporados de forma aproximada pelo uso da equação ZORA na descrição da energia. A equação ZORA descreve o átomo no estado de equilíbrio, portanto, a variação dos momentos de 1ª ordem ou superiores é nula. A equação ZORA é obtida reescrevendo a expressão de energia e expandindo-a no parâmetro  $E/(2mc^2 - V)$ , que permanece pequeno até mesmo perto do núcleo. Retendo só os termos de ordem zero obtém-se o Hamiltoniano ZORA<sup>17</sup>:

$$H_{ZORA} = \left( \frac{p^2 c^2}{2mc^2 - V} \right) + V \quad (7)$$

A vantagem da utilização dessa equação é a obtenção de resultados mais precisos das energias dos elétrons na região do núcleo e o refinamento dos resultados da energia dos elétrons externos, que participam da camada de valência.

### 2.1.3 SOLUÇÃO ANALÍTICA DA EQUAÇÃO DE SCHRÖDINGER DEPENDENTE DO TEMPO

A equação de Schrödinger dependente do tempo pode ser apresentada como segue:

$$\hat{H}\Psi = \left( \frac{\hbar^2}{2m} \right) \nabla^2 \Psi + V\Psi = -\frac{i\hbar \partial \Psi}{\partial t} \quad (8)$$

A solução analítica da equação de Schrödinger dependente do tempo, implementada no software SIMULMOLEC5<sup>18</sup>, considera as seguintes aproximações:

- Átomos com posições fixas de acordo com a aproximação de Born-Oppenheimer. No entanto, ela permite avaliar o efeito do movimento dos átomos caso se deseje incluir.
- É uma solução da equação de Schrödinger para um elétron, considerando o conjunto de elétrons como uma nuvem eletrônica homogênea centrada sobre a posição dos núcleos dos átomos. Baseia-se na premissa que, se houver reação química, um elétron da última camada eletrônica deverá ser afetado, sendo o efeito observado na perturbação da função de onda do mesmo.

- Não inclui o efeito do spin dos elétrons. Uma solução analítica para a equação de Dirac pode ser utilizada para incluir esse efeito<sup>19</sup>.
- A função de onda é aproximada por uma expansão em série de Taylor até o termo de 2º grau.
- Em princípio, estabelece raios atômicos iguais aos raios iônicos para a primeira ionização.
- O potencial no raio atômico é arbitrado igual ao primeiro potencial de ionização. O decaimento do potencial é exponencial a partir do núcleo atômico.
- O potencial eletrostático em cada ponto do espaço é calculado como uma soma vetorial dos potenciais dos átomos considerados na avaliação, semelhante à simplificação de combinação linear de orbitais atômicos, LCAO-MO. Arbitra-se um conjunto de átomos que farão parte do cálculo do potencial, por exemplo, desprezando aqueles que estejam mais distantes e cujo efeito provável seja mínimo.

#### 2.1.4 EQUAÇÃO DE DIRAC

A equação de Dirac é a generalização da equação de Schrödinger para mecânica quântica relativística e se aplica à descrição de sistemas para os quais o tratamento relativístico da energia, incluindo spin dos elétrons, é necessário. A solução desta equação pode ser obtida de forma similar àquela do método de Hartree-Fock e é denominada Dirac-Fock<sup>20</sup>. No entanto, em função da complexidade e do esforço computacional adicional em relação à solução da equação de Schrödinger, exige a utilização de um conjunto de funções de base mínimo para ser viável nos computadores atuais, o que compromete a qualidade dos resultados<sup>21</sup>. A utilização de uma solução analítica dessa equação apresenta potencial para contornar esse obstáculo<sup>19</sup>.

#### 2.1.5 MÉTODOS DE CAMPO DE FORÇA OU MECÂNICA MOLECULAR

No conjunto de ferramentas e técnicas da mecânica molecular a energia total de uma molécula é descrita em termos da soma das contribuições provenientes de distorções das distâncias e ângulos “ideais”, ou seja, das distâncias entre átomos decorrem as “contribuições de estiramento”; das distorções de ângulos decorrem as “contribuições de deformação”; das distorções de ângulos

diédricos decorrem as “contribuições de torção de ligações”. Complementando essas interações entre átomos ligados aparecem as contribuições devidas a interações sem ligação química. As contribuições devidas às forças de van der Waals e de Coulomb são exemplos de interações sem ligação química. A Figura 2.3<sup>7</sup> apresenta graficamente o conjunto dessas contribuições. A forma funcional dessas contribuições pode ser visto no anexo 1.

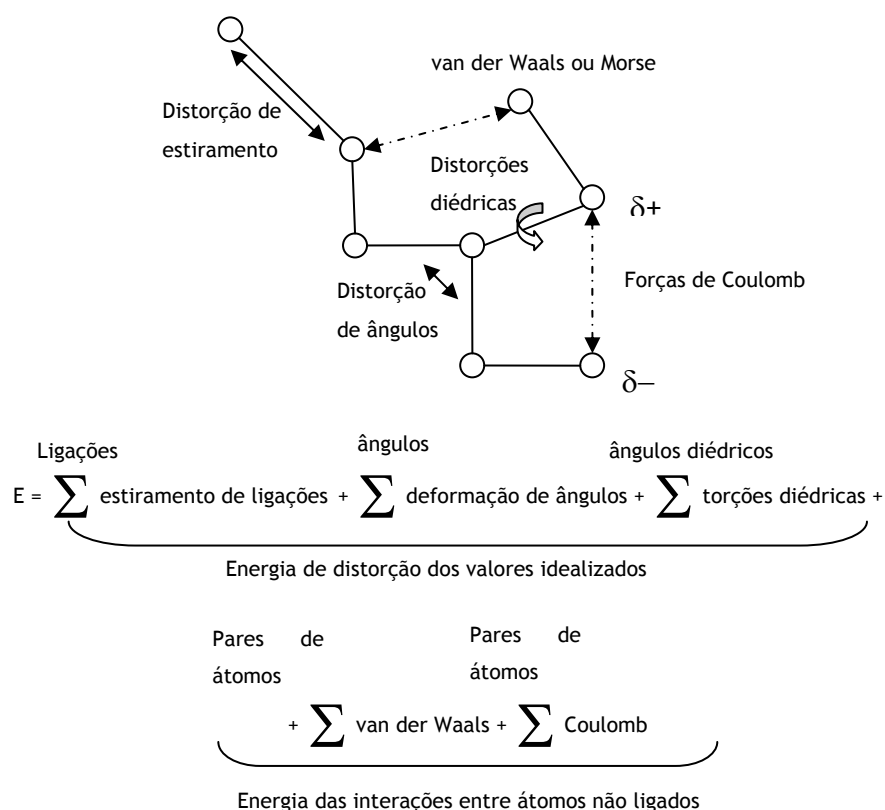


Figura 2.3. Energia total da molécula em função da composição das forças interatômicas em mecânica molecular.

Os métodos de mecânica molecular diferem entre si no número e na natureza específica dos termos que são incorporados e nos detalhes específicos da sua parametrização<sup>7</sup>. Tomados em conjunto, a forma funcional e a parametrização constituem o termo “campo de força” ou *force field*. Há campos de força simples como o SYBYL<sup>22</sup>, que são aplicáveis a uma variedade larga de sistemas. Há outros campos de força mais elaborados como o *Merk Molecular Force Field (MMFF)*<sup>23</sup>, que buscam melhorar a qualidade desses resultados, mas se tornam mais apropriados

aos sistemas aos quais seus parâmetros foram ajustados. Há outros campos de força que buscam avaliar o efeito de ondas mecânicas e difusão de moléculas pequenas em polímeros ou zeólitas mesoporosas<sup>24</sup>. Para hidrocarbonetos o MM3<sup>25</sup> provê predições de geometrias, diferenças de energias entre conformeros e calores de formação. Campos de força genéricos como o Dreiding<sup>26</sup>, UFF<sup>27</sup> e o UFF2<sup>28</sup> permitem predição de muitas classes de compostos, em especial quando acoplados com métodos de predição de cargas como o  $Q_{Eq}$ <sup>29</sup>. Como esses métodos não incluem nenhum cálculo referente a orbitais moleculares, não podem representar a formação e ruptura de ligações químicas no nível eletrônico<sup>24</sup>. Alguns métodos recentes superam essa restrição descrevendo a reatividade química das moléculas como função das energias de formação e ruptura de ligações, como o ReaxFF<sup>24</sup> inicialmente parametrizado para hidrocarbonetos e compostos de silício ou alumínio e, o VALBOND<sup>30</sup> parametrizado para pequenas moléculas e complexos de metais de transição.

Principalmente pelas razões de simplicidade computacional e eficiência acima descrita, os métodos da mecânica molecular têm sido os mais utilizados para pré-otimização de geometria de equilíbrio como ponto de partida para uma otimização rigorosa por métodos *ab initio*<sup>7</sup> e, em dinâmica molecular representando moléculas com milhares de átomos ou múltiplas moléculas<sup>31</sup>, na escala de modelagem mostrada na Figura 2.1.

#### 2.1.6 MÉTODOS PARAMETRIZADOS OU SEMI-EMPÍRICOS

Os métodos semi-empíricos seguem o mesmo procedimento dos métodos *ab initio*, mas no mínimo uma aproximação adicional é feita. Em geral a aproximação denominada NDDO ou *neglect of diatomic differential overlap*, é aplicada. Essa aproximação é severa e implica em eliminar completamente a superposição de orbitais atômicos em diferentes átomos, mas reduz o esforço computacional para a raiz quadrada do número de orbitais atômicos. Funções de base do tipo Slater (STO) são utilizadas no lugar das funções gaussianas. Uma série de aproximações numéricas e ajustes de parâmetros a dados experimentais são também feitos para reduzir o esforço computacional. Os parâmetros, por exemplo, nos métodos AM1<sup>32</sup> e PM3<sup>33</sup> são obtidos por ajuste a dados experimentais de estruturas de equilíbrio, obtidas com métodos analíticos convencionais ou de modelagens rigorosas por métodos *ab initio* num nível elevado da teoria.



### 2.1.7 MÉTODOS COMBINADOS

A abordagem de maior citação na literatura é denominada QM/MM ou *Quantum mechanics/Molecular Mechanics*. Aplica-se a modelagem rigorosa por método *ab initio* do sítio ativo e átomos envolvidos na reorganização eletrônica; calculam-se as energias e os efeitos estéricos para os demais átomos da(s) molécula(s) por mecânica molecular<sup>34</sup>. Essa abordagem foi utilizada para modelar efeitos de contra-íons e solvente em polimerização de catalisadores single site<sup>35,36</sup>.

## 2.2 CATALISADORES METALOCENOS

### 2.2.1 DESENVOLVIMENTO DOS CATALISADORES METALOCENOS

O termo "metaloceno" se refere tradicionalmente a um composto organometálico composto por dois ligantes ciclopentadienil (Cp) com o metal no meio em forma de "sanduíche" e, opcionalmente, um ou mais ligantes adicionais como grupamento alquila ou haleto ligado(s) ao(s) metal. Em geral, no entanto, o uso de "metaloceno" se refere à categoria mais ampla de combinações que contêm um ou mais Cp (ou, menos freqüentemente, ligantes arenos) e os derivado deles. Ligantes Cp têm um sistema de elétrons  $\pi$  aromático, e eles se coordenam ao centro metálico usando estes orbitais  $\pi$  de fronteira. A ligação de coordenação é distribuída igualmente entre o cinco átomos de carbono do Cp<sup>37</sup>. O ferroceno (diciclopentadienil Ferro ou Cp<sub>2</sub>Fe) é o primeiro metaloceno e foi descoberto em 1951 e sua estrutura foi elucidada por Wilkinson e Fisher<sup>38</sup>.

O primeiro metaloceno ativo na polimerização de olefinas, o titanoceno (ciclopentadienil dicloreto de titânio), foi descoberto por Breslow e Newburg<sup>39</sup>. Eles descobriram que uma solução de Cp<sub>2</sub>TiCl<sub>2</sub> e um cocatalisador de triálquilalumínio (AlR<sub>3</sub>) polimerizava eteno. Inicialmente, a atividade catalítica dos metalocenos era pobre, os catalisadores tinham baixa estereo-especificidade para polimerização de propeno, e o tempo que permaneciam ativos era curto. O polietileno produzido apresentou distribuição de massa molar estreita<sup>40</sup>. Por estas razões, os metalocenos não atraíram muito interesse por mais de 20 anos, mas tentativas para melhorar o desempenho dos mesmos continuaram em poucos laboratórios.

Em 1973, Reichert e Meyer<sup>41</sup> descobriram que o sistema catalítico Cp<sub>2</sub>TiEtCl/AlEtCl<sub>2</sub> teve a atividade de polimerização aumentada significativamente

quando um pouco de água estava presente no sistema. O resultado foi apoiado através de resultados semelhantes em diferentes sistemas catalíticos de titanocenos de diferentes laboratórios<sup>42,43,44</sup>. Long e Breslow<sup>42</sup> propuseram que um composto em ponte resultante da reação de um composto alquilalumínio e água,  $ClR_2Al-O-AlR_2Cl$ , formava um complexo estável com  $Cp_2TiCl_2$  o qual apresentava alta atividade catalítica na polimerização. Araki e colaboradores<sup>45</sup> descobriram que um composto trialquilalumínio reage com água para produzir um composto alquilaluminóxano oligomérico, por exemplo, metilaluminóxano (MAO) formado pela reação de trimetilalumínio (TMA) e água (Figura 2.4).

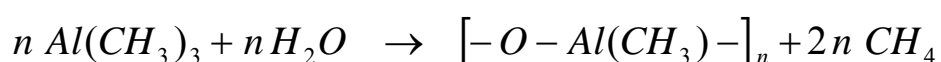


Figura 2.4. Esquema da reação de formação de MAO<sup>45</sup>

Sinn e Kaminsky<sup>46</sup> usaram diretamente um alquilaluminóxano como o cocatalisador em vez de um composto alquilalumínio com adição de água, e também observaram atividades altas, da ordem de  $40 \times 10^6$  g PE/g Zr/h. Eles concluíram que o aluminóxano oligomérico era o responsável pelas altas atividades<sup>47</sup>. Estudos adicionais<sup>48</sup> mostraram que o MAO era mais efetivo na ativação de metalocenos que outros alquilaluminóxanos. Estudos cinéticos conduzidos por Mejzlik e equipe<sup>44</sup> indicaram que a causa principal da elevação da atividade catalítica produzida pelo MAO era devida ao grande aumento da constante da taxa de propagação de cadeia causado pelos ânions aluminato e não ao aumento no número de sítios ativos. Acionados pela descoberta dos catalisadores metaloceno/MAO altamente ativos, os estudos em catalisadores metalocenos homogêneos dispararam<sup>40,49,50</sup>.

### 2.2.2 SÍNTESE, PROPRIEDADES E ESTRUTURA DOS ALUMINOXANOS

A hidrólise controlada de compostos de alquilalumínio produz compostos oligoméricos importantes industrialmente como catalisadores de reações de epoxidação e aldeídos e como co-catalisadores na polimerização de olefinas. Esses compostos pertencem a uma família de materiais denominados alumoxanos ou aluminóxanos, espécies que contém ao menos um grupo oxo em ponte ligando dois átomos de alumínio<sup>51</sup>. A estrutura característica dos aluminóxanos é o acoplamento Al-O-Al. Dependendo do composto alquil precursor, os aluminóxanos incluem

metilaluminoxano (MAO), etilaluminoxano (EAO), t-butilaluminoxano (TBAO), etc. O MAO é o mais difícil de preparar e o mais reativo como também o cocatalisador mais ativo para catalisadores metallocenos. Um problema adicional é que o trimetilalumínio, que é preparado a partir de clorometano, é mais caro que o trietilalumínio (TEAL), o qual pode ser obtido diretamente a partir de eteno.

#### 2.2.2.1 ESTRUTURA E PROPRIEDADES DO TRIMETILALUMÍNIO

O TMA, ou  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ , é elétron-deficiente e é conhecido por formar complexos doador-receptor de elétrons com bases de Lewis. É também muito reativo com doadores de hidrogênio, eliminando metano. Com doadores de oxigênio a força motriz é a alta estabilidade termodinâmica<sup>52</sup> do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

O calor de dissociação do dímero de TMA ( $\text{TMA}_2$ ) é  $H_d^0 = 19,3 \pm 0,3$  kcal/mol do dímero na fase líquida e  $H_d^0 = 20,4$  kcal/mol do dímero na fase vapor<sup>53</sup>.

Os grupamentos alquila podem se ligar a dois centros metálicos. Isso é bem conhecido na química do alumínio. Para o  $\text{TMA}_2$  são observadas ressonâncias para metilas-em-ponte ( $\mu\text{-Me}$ ) e grupos terminais a 75°C através de RMN de  $^1\text{H}$ , mas estas coalescem para um sinal médio à temperatura ambiente. Isto indica uma barreira de interconversão muito baixa entre as duas formas. O teor de monômero de TMA a 20°C é de apenas 0,0047% no equilíbrio<sup>54</sup>. O TMA se apresenta na forma de dímero em função da característica do alumínio de maximizar o número de coordenação<sup>55</sup>. Para o  $\text{TMA}_2$  uma estrutura de dímero simetricamente ligado é preferida a um complexo de van der Waals com simetria  $\text{C}_{2h}$  quando calculada com a DFT ou métodos *ab initio*. As energias de dissociação do dímero são muito sensíveis à metodologia utilizada e são mais bem representadas por cálculos MP2 ou de maior nível. Os cálculos pela DFT tendem a subestimar a energia de dissociação<sup>56</sup> para o  $\text{TMA}_2$ .

#### 2.2.2.2 SÍNTESE DOS ALUMINOXANOS

Foram desenvolvidos vários métodos para hidrólise parcial controlada de alquilas de alumínio para a obtenção de aluminoxanos. Os métodos são classificados no modo em que a água é introduzida na preparação. Geralmente são divididos em três categorias, isto é, métodos de hidrólise direta, métodos via água

coordenada em sais hidratados, e outros métodos, que incluem aqueles via hidroxilas de compostos organometálicos.

Nos métodos de hidrólise direta, água é introduzida diretamente com ou sem diluente. A água pode ser dispersa em um solvente, por exemplo, benzeno ou tolueno, e o composto alquilalumínio é então misturado com o solvente “úmido” para formar o aluminoxano<sup>57</sup>. Sakharovskaya e colaboradores<sup>58</sup> usaram um fluxo de nitrogênio para introduzir vapor de água na reação. O Vapor de água pode ser também condensado diretamente em uma solução resfriada do composto alquilalumínio<sup>59</sup>. Inovando, Kaminsky e Haehnsen<sup>60</sup> simplesmente usaram gelo como a fonte de água, mas mantiveram a temperatura de reação baixa para evitar qualquer presença de água na forma líquida. Nos métodos de hidrólise direta, as interações físicas entre água e o diluente são fracas e água é libertada facilmente. Assim, as condições de reação são de difícil controle.

Nos métodos via água coordenada em sais hidratados a fonte de água são sais hidratados. A água está quimicamente ligada no retículo cristalino de forma estequiométrica. Logo, o uso de sais hidratados permite o controle preciso da quantidade de água no meio reacional. Sais hidratados<sup>40</sup> que foram usados nas sínteses de aluminoxanos incluem  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiBr} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , etc.

Outros métodos para preparar aluminoxanos incluem a reação de  $\text{PbO}$  com um composto alquilalumínio<sup>61</sup>, a reação entre metil-metoxi-alumínios ( $\text{Me}_x(\text{OMe})\text{AlCl}_{2-x}$ ,  $x=0, 1, 2$ ) e cloretos de metilalumínio<sup>62</sup> ( $\text{Me}_y\text{AlCl}_{3-y}$ ,  $y=1, 2, 3$ ),  $[(t-Bu)_2Al(\mu-OH)]_3$  e  $\text{PH}_3\text{EOH}$  ( $E=\text{Sn}, \text{Pb}$ )<sup>63</sup> ou alcóxidos de alumínio<sup>64</sup>.

Independente da fonte da água, o caminho de reação geral de um trialquilalumínio pode ser escrito:



Quando esses hidróxidos instáveis são aquecidos há liberação adicional de alcano,  $[\text{R}_2\text{Al}(\text{OH})]_n \rightarrow [\text{RAl}(\text{O})]_n + n \text{RH}$  (10)

Alternativamente o hidróxido pode reagir novamente com o composto alquilalumínio produzindo um aluminoxano com razão Al:O de 2:1.



Claramente a razão entre os aluminóxanos  $[RAl(O)]_n$  e  $[R_2Al(O)AlR_2]_n$  dependerá da razão entre o composto alquilalumínio e a água na mistura reacional. A distribuição dos produtos é também dependente das condições em que a hidrólise é realizada<sup>65</sup>.

### 2.2.2.3 ESTRUTURA E PROPRIEDADES DO MAO

O MAO é um pó branco amorfo ou um sólido vítreo obtido como resíduo da remoção do solvente após a reação do TMA com água. O MAO é parcialmente solúvel em tolueno e benzeno, e é insolúvel em n-hexano. O grau de oligomerização geralmente está entre 5 e 30. Em geral o MAO é apresentado<sup>66</sup> com a fórmula  $[(CH_3)Al(O)]_n$ . No entanto, numerosos dados experimentais<sup>66,67</sup> provam que a composição do MAO corresponde a  $CH_3:Al:O = 1,1-1,5 : 1,0 : 0,75-0,8$ .

O tratamento com agentes redutores como trietil borohidreto de lítio descartam a presença de grupos hidroxila no MAO. Também é descartada a presença de grupos metoxi por RMN de  $H^1$  a menos que a amostra seja submetida ao oxigênio<sup>68</sup>.

A análise por espectroscopia de RMN de  $H^1$  sempre mostra que há TMA não reagido no MAO. A extração repetida ou evaporação em vácuo podem somente reduzir a concentração de TMA. Além do sinal de TMA, o espectro de RMN de  $H^1$  do MAO em tolueno deuterado mostra uma faixa larga centrada em  $-0,35$  ppm<sup>69</sup>. A caracterização do MAO através de espectroscopia de RMN é impedida por reações de desproporcionamento e por associações em solução, que levam à formação de uma mistura de diferentes oligômeros com equilíbrios múltiplos<sup>70</sup>. Dados de cromatografia por permeação de gel apresentados por Cam e colaboradores<sup>71</sup> mostraram que o MAO é uma mistura que contém muitos compostos com massas molares que variam de 250 a 1500.

Barron<sup>72</sup> demonstrou que estruturas moleculares de alguns t-butyl aluminóxanos isolados, por exemplo,  $[(t-Bu)Al(\mu_3-O)]_6$ ,  $[(t-Bu)Al(\mu_3-O)]_9$ , são tridimensionais com átomos de alumínio tetra coordenados. Propôs também uma estrutura molecular plausível para  $[(tBu)Al(\mu_3-O)]_{12}$  como mostrado na Figura 2.5.

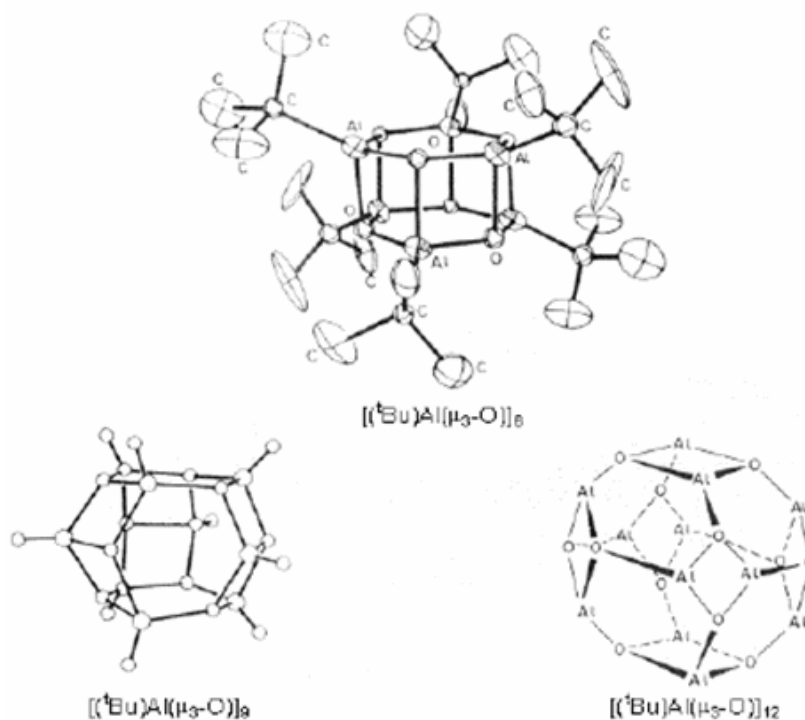


Figura 2.5. Estruturas de algumas moléculas de aluminoxanos tridimensionais<sup>72</sup>

Babushkin e colaboradores<sup>73</sup> obtiveram resultados de espectroscopia de RMN de  $H^1$ ,  $C^{13}$ ,  $O^{17}$  e  $Al^{27}$  apresentaram dados consistentes com as gaiolas  $[(t-Bu)Al(\mu_3-O)]_6$ ,  $[(t-Bu)Al(\mu_3-O)]_9$ . Bryant e colaboradores<sup>74</sup> utilizaram várias técnicas experimentais de RMN combinadas com modelagem molecular pela DFT e Hartree-Fock restrito (RHF), ambos com funções de base com potenciais efetivos de núcleo, apontaram a presença de alumínio essencialmente tetra coordenado em estruturas de MAO recém preparado. As estruturas que melhor se ajustaram aos dados experimentais foram gaiolas com  $[(CH_3)Al(\mu_3-O)]_n$  com  $n=6$  ligadas em ponte ou condensadas formando oligômeros com  $n=12$ .

Para justificar a marcada acidez de Lewis do MAO, e a inexistência de alumínio tricoordenado em estruturas de gaiolas, foi proposto por Barron<sup>65</sup> o conceito de acidez de Lewis latente, que se baseia na ruptura de ligações Al-O altamente tensionadas nas gaiolas de alguns oligômeros. O autor ressalta que esse conceito é aproximado e não considera efeitos estéricos sobre a ligação Al-O que deveria romper-se. Panchenko e colaboradores<sup>66</sup> utilizando análise de infravermelho mostraram que há dois tipos de metilas no MAO: metilas terminais e

metilas em ponte, que são muito reativas sendo facilmente trocadas com cloreto de  $\text{Me}_2\text{AlCl}$ . O aquecimento do MAO provoca liberação de TMA, redução na solubilidade em tolueno e queda na capacidade de ativação catalítica. Zakharov e colaboradores<sup>75</sup> combinando dados experimentais e modelos moleculares DFT apresentaram estruturas em gaiola com fórmula  $[(\text{CH}_3)_{1,5}\text{Al}(\mu_3\text{-O})_{0,75}]_n$ , possivelmente presentes no MAO, que resultam da reação de gaiolas de fórmula  $[(\text{CH}_3)\text{Al}(\mu_3\text{-O})]_n$  com TMA.

Utilizando a mecânica molecular associada com modelagem pela DFT, foi demonstrado por Zurek<sup>76</sup> que espécies lineares e cíclicas planas com fórmula  $[\text{MeAl}(\text{O})]_n$  apresentam energia de ligação por mero muito elevada, sendo pouco provável a existência das mesmas em teores relevantes. Foram calculados os teores das espécies de MAO em forma de gaiola, obedecendo à fórmula  $[(\text{CH}_3)\text{Al}(\mu_3\text{-O})]_n$ , e utilizando a energia livre de Gibbs para cálculo das constantes de equilíbrio em várias temperaturas. Os resultados provam a existência de um equilíbrio termodinâmico entre estruturas em forma de gaiola e apontam que as possíveis espécies ativas na formação de complexos catalíticos ativos com  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  são oligômeros, que reagem com TMA gerando sítios ácidos de Lewis associados à presença de alumínio tricoordenado. A modelagem indica que há muito pouco TMA ligado ao MAO e que o TMA liga-se às espécies menos estáveis, presentes em teores da ordem de 0,1%. Esse fato justificaria as altas relações Al/Zr necessárias à ativação dos catalisadores metallocenos<sup>77</sup>.

### 2.2.3 MECANISMOS DE ATIVAÇÃO DOS METALOCENOS COM MAO

A identificação do MAO como agente da formação de metallocenos altamente ativos na polimerização de olefinas levou à explosão de trabalhos de pesquisa em metallocenos. Entre os vários mecanismos propostos<sup>78</sup>, o mecanismo geralmente aceito é aquele proposto por Kaminsky e colaboradores<sup>79</sup>, que propõe que o MAO é capaz de remover uma metila ou cloro do zirconoceno e formar um par iônico, cujo cátion contém o sítio ativo do metalloceno. Reddy e colaboradores<sup>80</sup> mostraram que o TMA aumenta a produtividade e vida ativa do catalisador, com pequena perda na taxa de adição de monômeros ao sítio ativo. E, um recente estudo<sup>81</sup> mostra que há um equilíbrio entre o metalloceno, TMA e MAO, através do qual se forma o par

iônico metalloceno-MAO. Esse autor mostra também que em baixas razões Al/Zr < 200 há duas espécies predominantes, um aduto e um par iônico contendo um cátion dinuclear. Ambas são inativas na polimerização de olefinas.

A modelagem pela DFT do  $Cp_2Zr(CH_3)_2$  apontou que a estrutura do MAO cocatalisador pode afetar a facilidade com que se forma o par iônico, considerada condição necessária para polimerização de eteno por coordenação<sup>82</sup>.

#### 2.2.4 MECANISMOS DE POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS COM METALOCENOS ATIVADOS COM MAO

Desde a descoberta dos metallocenos como catalisadores de polimerização de olefinas vários mecanismos foram propostos. Há duas etapas importantes no mecanismo de polimerização<sup>78</sup>, que são a coordenação do monômero ao centro ativo e a inserção de um monômero adicional à cadeia de polímero em crescimento. Os mecanismos em geral diferem nos detalhes dessas duas etapas. Os mecanismos considerados mais importantes são o de Cossee-Arlman<sup>83</sup>, originalmente proposto para explicar a polimerização por catalisadores heterogêneos Ziegler-Natta, o mecanismo de troca de Ystenes<sup>84</sup> e o mecanismo de Brookhart-Green<sup>85</sup>. No mecanismo de Cossee-Arlman a espécie ativa é uma espécie catiônica em solução com um sítio vacante para a coordenação da  $\alpha$ -olefina. No mecanismo de troca o sítio ativo é sempre ocupado por um monômero, que é trocado por outro; envolve um estado de transição com dois monômeros interagindo entre si e com o centro metálico. No mecanismo de Brookhart-Green, que é muito similar ao de Cossee-Arlman, a inserção da  $\alpha$ -olefina é assistida pela interação agóstica do hidrogênio do carbono alfa da cadeia em crescimento com o centro metálico.

#### 2.2.5 HETEROGENEIZAÇÃO DOS METALOCENOS

A maior parte da produção mundial de polietileno é feita em processos de reação em fase gasosa ou em suspensão, os quais apresentam muitas vantagens econômicas e tecnológicas. A polimerização nesses processos exige que o catalisador seja heterogêneo para evitar problemas de controle de morfologia em fase gasosa e de deposição e viscosidade em processos em suspensão. Como os



metalocenos são catalisadores homogêneos, muitos grupos, inspirados na história de desenvolvimento dos catalisadores Ziegler-Natta, iniciaram a exploração de técnicas para imobilizar metalocenos em sólidos, de forma a atender às exigências dos processos de produção. Uma boa imobilização não deve apenas heterogeneizar o metaloceno, mas também manter as características do catalisador homogêneo: alta atividade, capacidade de incorporação de comonômeros e resposta ao hidrogênio<sup>78</sup>.

Muitos tipos de materiais têm sido investigados como suportes na imobilização dos compostos metalocênicos<sup>86,87</sup>. Os materiais de suporte podem ser classificados em duas categorias: materiais inorgânicos e materiais poliméricos. Os materiais inorgânicos incluem óxidos inorgânicos como  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , zeólitas e materiais mesoporosos,  $\text{MgCl}_2$ , argilas, etc. Os materiais poliméricos incluem poliestirenos, polisiloxano, poliolefinas, dendrímeros, etc. Há também uma categoria emergente de metalocenos heterogêneos sem suporte inerte, obtidos explorando as propriedades físico-químicas de solubilidade do MAO ou do próprio precursor catalítico<sup>87</sup>.

#### 2.2.5.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS DA SÍLICA

A sílica é o material mais comum utilizado para suporte de catalisadores metalocenos. A sílica é um material barato e quimicamente inerte aos solventes comuns e à maioria dos compostos orgânicos e organometálicos, sendo atacada somente por fluoretos, bases fortes, nucleófilos fortes como compostos alquil de metais, como metil-lítio. A porosidade da sílica oferece uma área superficial enorme, contendo grupos hidroxila e siloxano, os quais podem ser utilizados para ancorar os catalisadores<sup>78</sup>.

Sílica amorfa com superfície hidroxilada é normalmente preparada pela reação de condensação/desidratação de  $\text{Si}(\text{OH})_4$  em soluções saturadas, formando dímero, trímeros, tetrâmeros e, por fim estruturas tridimensionais poliméricas<sup>88</sup>. Pode também ser obtida por métodos em fase vapor em presença de vapor de água. As partículas de sílica amorfa são em geral esféricas. O tamanho das mesmas varia com as condições de preparação. A agregação ocorre de forma espontânea para formar partículas aglomeradas de alguns micrometros<sup>89</sup>. Na reação de

condensação, os grupos silanol adjacentes formam grupos siloxano com liberação de água. Em modelagem molecular por métodos semi-empíricos, a estrutura da sílica amorfa foi assumida como similar à da  $\beta$ -cristobalita<sup>90,91</sup>. Resultados de XPS permitem verificar que na estrutura da superfície da sílica Grace 948 há duas espécies de Si e O na superfície. A face (1 1 1) apresenta grupos silanóis isolados (AIS) em teor de 85%, enquanto a face (1 0 0) apresenta grupos silanóis geminados (GEM) em teor de 15%, coerente com a estrutura da  $\beta$ -cristobalita<sup>92</sup>.

A densidade de grupos silanol na superfície depende do grau de desidratação ao qual foi submetida a sílica e varia entre 5 a 6 grupos OH/nm<sup>2</sup> para sílica tratada a 373 K e 1,2 grupos OH/nm<sup>2</sup> para sílica tratada a 973 K<sup>93</sup>. A superfície da sílica é composta principalmente de grupos silanol isolados e, em menor teor grupos vicinais e geminais, bem como pontes de siloxano (Si–O–Si) relativamente pouco reativas. Ácidos ou bases de Lewis são ausentes a menos que a sílica tenha sido ativada em temperaturas muito elevadas, acima de 723 K. A acidez de Brønsted é baixa ou inexistente<sup>94</sup>.

#### 2.2.5.2 MÉTODOS DE IMOBILIZAÇÃO DE METALOCENOS EM SÍLICA

Os métodos de imobilização de metallocenos em sílica podem ser por deposição direta do metalloceno; por pré-aluminação e por funcionalização da superfície da sílica ou por enxerto dos precursores catalíticos por meio de ligantes covalentes<sup>87</sup>.

##### 2.2.5.2.1 MÉTODO DE DEPOSIÇÃO DIRETA

O método de deposição direta<sup>95</sup> é o método mais simples de imobilização de metallocenos, mas envolve muitos parâmetros a serem considerados como carga de metal, temperatura de ativação da sílica, temperatura e tempo de enxerto, solvente, etc.. dos Santos e colaboradores<sup>96</sup> efetuaram a otimização da deposição direta do bis-(n-butil ciclopentadienil) dicloreto de zircônio, (nBuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>. Foi constatado que a sílica Grace 948, desidroxilada na temperatura de 298 K, mostrou o máximo teor de zircônio fixado na superfície quando usado o metalloceno (nBuCp)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>. Este catalisador suportado apresentou baixa atividade catalítica, que foi associado à formação de espécies bidentadas, inativas na polimerização de eteno. O mesmo metalloceno fixado em sílica tratada a 723 K sob vácuo mostrou a

maior atividade catalítica na polimerização de eteno. Esse fato sugeriu que, além da presença de espécies monodentadas, a possível formação de espécies ativas como co-catalisador, pela reação do MAO ou do TMA contido neste com os grupos silanol residuais após a impregnação do metaloceno, influencia na formação da espécie ativa na polimerização de eteno. A máxima atividade na polimerização de eteno foi obtida com um catalisador preparado por deposição a 353 K por uma hora em solução de tolueno. Tempos ou temperaturas maiores levaram a espécies desativadas.

Os metalocenos preparados pelo método de deposição direta em geral apresentam baixa atividade catalítica na polimerização de olefinas, quando comparados com o respectivo metaloceno homogêneo. A baixa atividade é atribuída a três fatores:

(a) efeito estérico da superfície, que dificulta o acesso do monômero aos sítios ativos;

(b) efeito de envenenamento/doador de elétrons do átomo de oxigênio na ligação M-O-Si;

(c) desativação bimolecular de centros metálicos adjacentes, quando o teor de metaloceno é alto. Esse efeito pode ser associado à presença de sítios com hidroxilas geminais, mais reativas que as hidroxilas isoladas. As hidroxilas geminais levarão à desativação do metaloceno por uma ligação bidentada a um centro metálico ou no caso de ligações a dois centros metálicos, forçando a aproximação dos mesmos e facilitando a desativação bimolecular.

Uma modificação desse método é a utilização de espaçadores entre a superfície da sílica e as moléculas do metaloceno, atuando nos dois primeiros fatores. Essa alteração leva aos métodos de funcionalização da superfície da sílica. Outra modificação é a colocação de espaçadores entre as moléculas de metalocenos. dos Santos e colaboradores<sup>97</sup> utilizaram organosilanos como espaçadores ( $\text{Ph}_3\text{SiCl}$ ,  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  ou  $\text{Me}_2\text{SiHCl}$ ) para modificação da superfície da sílica Grace 948. Em relação à impregnação do  $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$  sobre sílica sem tratamento, foi constatado que os espaçadores, em concentração do organosilano de 0,3% m Si/SiO<sub>2</sub> dobraram a atividade catalítica na homopolimerização de eteno em relação ao mesmo catalisador suportado sobre sílica sem tratamento, evidenciando que a modificação da sílica estabiliza as espécies ativas de superfície do metaloceno por

evitar reações de desativação bimolecular. O modificador com menor efeito estérico,  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ , levou à maior concentração de metal na superfície e atividade catalítica. Os polímeros formados com organosilanos em concentrações de 0,3% m Si/SiO<sub>2</sub> apresentaram maior massa molar e distribuição de massa molar mais estreita, próxima de 2,0, indicando menor taxa de transferência de cadeia e maior homogeneidade na natureza das espécies ativas em relação aos catalisadores homogêneo ou suportado sobre sílica sem tratamento.

#### 2.2.5.2.2 MÉTODO DE PRÉ-ALUMINAÇÃO

O método de pré-aluminação é o processo de imobilização no qual a sílica é pré-tratada com MAO antes da impregnação do metaloceno. Em um processo de preparação, a sílica é impregnada com uma solução de MAO em tolueno e após seca a vácuo para obter a sílica modificada com MAO<sup>98</sup>. Outros processos de preparação envolvem a precipitação do MAO<sup>99</sup>, geração do MAO in situ<sup>100,101</sup> e várias outras formas de imobilização do aluminoxano na sílica foram revisadas em artigo recente<sup>87</sup>.

A interação do MAO ou do TMA presente no MAO com a superfície da sílica foi estudada por muitos grupos e por muitas técnicas. Soga e Kaminaka<sup>102</sup> relataram a possibilidade de reação quantitativa entre TMA/MAO e os grupos silanol da superfície da sílica. Utilizando estudos com infravermelho em TMA/SiO<sub>2</sub> e MAO/SiO<sub>2</sub> Zhakharov e colaboradores<sup>103</sup> propuseram que os grupos silanol terminais reagem rapidamente com TMA via protólise para gerar metano, e o MAO reage de forma mais lenta e é adsorvido quimicamente na superfície. A determinação das isotermas para TMA e MAO em sílica, bem como o monitoramento da interação por infravermelho e DRIFTS foi utilizado por dos Santos e colaboradores<sup>104</sup>. Foi mostrado que o MAO tem papel de impedimento estérico da superfície da sílica, impedindo que grupos silanol reajam completamente.

Os sistemas suportados em sílica pré-tratada com MAO apresentam maior atividade catalítica que aqueles suportados em sílica não tratada. Esse fato reportado na literatura<sup>105</sup> é atribuído à formação de espécies catiônicas que ‘flutuam’ sobre a camada de MAO que estabiliza a sílica. Foi observado que o zirconoceno  $(\text{nBuCp})_2\text{ZrCl}_2$  reage preferencialmente com grupos silanóis geminados

levando a precursores inativos. Se essa reação é evitada através de um modificador<sup>92</sup>, a distribuição do Zr será alterada, levando a um maior teor de Zr na face (1 1 1), e à formação de sítios ativos. Foi também observado que espécies fracamente ancoradas foram extraídas por MAO externo e produziram espécies solúveis. Dessa forma a polimerização ocorre parcialmente em solução e parcialmente no suporte<sup>106</sup>. O  $(n\text{BuCp})_2\text{ZrCl}_2$  suportado em sílica normal ou na sílica pré-tratada com MAO dobrou a massa molar em relação ao catalisador homogêneo. Esse comportamento foi observado também para outros zirconocenos e por outros autores<sup>107</sup> e, é atribuído ao bloqueio de um dos lados do sítio ativo na polimerização pelo suporte, ocultando a etapa de terminação ou da transferência de cadeia por  $\beta$ -eliminação entre dois sítios ativos.

#### *2.2.5.2.3 MÉTODO DE FUNCIONALIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE OU USO DE LIGANTES COVALENTES*

Uma alternativa à deposição direta ou pré-aluminação é a imobilização do metaloceno por funcionalização da superfície ou uso de ligantes covalentes. Neste método o metaloceno é ligado à superfície da sílica por meio de um ligante que funciona como um espaçador entre esta e o metaloceno. O ligante pode ser fixado inicialmente na sílica, sendo o metaloceno ligado a este posteriormente. Alternativamente, o metaloceno pode ser funcionalizado com ligante(s) que posteriormente irão reagir seletivamente com os grupos silanol da sílica, chegando ao mesmo resultado. Essa flexibilidade abre muitas opções de imobilização dos metalocenos.<sup>78</sup>. Os espaçadores permitem contornar de forma eficiente os três fatores citados para a baixa atividade dos catalisadores suportados diretamente em sílica no item 2.2.5.2.1<sup>87</sup>.

### 3 EXPERIMENTAL

#### 3.1 CRITÉRIOS PARA SELEÇÃO DE MÉTODOS E SOFTWARES

Constatou-se que os métodos e softwares devem ser analisados de forma integrada, visto que a implementação dos métodos só é viável por meio de software apoiado em hardware de alta capacidade de processamento. Dessa forma, métodos e softwares são apresentados em conjunto a partir deste ponto da dissertação.

Para efetuar as comparações dos softwares foram modeladas moléculas simples, de forma a avaliar rapidamente, com pouco conhecimento dos softwares, se os recursos dos mesmos seriam aplicáveis em cálculos de maior complexidade.

Utilizaram-se os seguintes critérios de seleção de métodos e softwares:

- Aplicabilidade ao conjunto de moléculas estudado. A “aplicabilidade” se define pela disponibilidade de conjuntos de funções de base adequados para átomos de modelagem mais simples como hidrogênio, boro, carbono, nitrogênio, alumínio, oxigênio e também para átomos de modelagem mais complexa como silício e cloro e os metais de transição, no presente caso o zircônio. A aplicabilidade foi considerada essencial. A aplicabilidade a outros elementos químicos foi considerada desejável;
- Capacidade de modelagem. A capacidade é definida aqui pela possibilidade de:
  - a) Modelagem rigorosa por método ab initio ou DFT. Este critério foi considerado essencial. A disponibilidade no pacote de software de métodos parametrizados ou de campos de força foi considerada desejável.
  - b) Otimização da geometria de moléculas e cálculo rigoroso da energia de ligação permitindo avaliar reações químicas (necessário);
  - c) Determinação de densidades eletrônicas e energias dos orbitais moleculares de forma rigorosa; Inclui capacidade de determinar energias de orbitais HOMO e LUMO (necessário);
  - d) Polarizabilidade e momento dipolo; cálculo de efeito de solventes na energia de moléculas e propriedades termodinâmicas (desejável);

- e) Geração de gráficos (desejável): gerar, por exemplo, o gráfico do potencial de Coulomb sobre superfícies de isodensidade eletrônica;
- Potencial para expansão, definido como a possibilidade de acesso ao código fonte foi considerado desejável.
  - Citações do software em revistas científicas de renome internacional. A existência de referências de modelagem de sistemas similares, publicadas na literatura científica, foi considerada desejável;
  - Disponibilidade de versão em computador pessoal (PC). O equipamento disponível inicialmente foi um PC com processador Pentium IV com 1.8 GHz, 128 MB de memória RAM e 20 GB de espaço em disco rígido, com sistema operacional Windows®. Numa segunda etapa de 6 meses ficou disponível um PC com processador AMD Athlon 3200+, 2.01GHz com 1GB memória RAM e 120 GB de espaço em disco rígido, com sistema operacional Windows®. Como foi considerado que a capacitação no uso de outro sistema operacional como Linux®, Unix® ou outro seria impraticável no tempo disponível para a realização do mestrado, o sistema operacional tornou-se também critério de exclusão. O centro de supercomputação (CESUP) da UFRGS não foi utilizado em função de disponibilidade de horários do mestrando e pela capacidade do supercomputador (4,5 GFlop) ser muito próxima à dos PC utilizados (0,8 GFlop).
  - Viabilidade econômica, com custo zero, para versão de desenvolvimento/estudo ou, no máximo US\$1.000,00 para versão comercial.

### 3.2 SOFTWARES SELECIONADOS PARA TESTES PRELIMINARES

Os softwares selecionados foram o ADF e o Spartan. Para o ADF foi utilizado o mesmo conjunto de parâmetros indicado nas publicações de referência<sup>77</sup>.

No caso do Spartan foram feitos alguns testes, mas sem aprofundamento, visto não ser identificado na literatura publicação com citação do mesmo aplicado a sistemas similares aos que se deseja modelar.

### 3.3 VALIDAÇÃO DA VERSÃO DO ADF

Como os cálculos de Zurek utilizando o ADF na versão 2.2.3. num cluster de 50 CPUs de 64 bits em configuração otimizada<sup>108</sup>, foi considerado necessário validar a

versão 2004.01 em reproduzir os resultados publicados, visto que o software oferece muitos parâmetros cuja definição não é óbvia. Com essa meta, reproduziram-se algumas modelagens de espécies de MAO publicados por Zurek<sup>77</sup>. A extensão para o sistema foco deste estudo foi feita somente com base nesse teste, visto que nessa mesma publicação o sistema homogêneo  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  ativado com MAO em tolueno foi modelado com os mesmos parâmetros. Foi utilizado o software Amsterdam Density Functional (ADF) na versão 2004.01, desenvolvido por Baerend<sup>109</sup>. O esquema de integração numérica aplicado foi desenvolvido por te Velde<sup>110</sup>, e o procedimento de otimização da geometria foi baseado no método de Verslius e Ziegler<sup>111</sup>. Para a função de troca-e-correlação foi utilizada a LDA de Vosko<sup>12</sup> e para a GGA a função de Becke e Perdew (GGA-B88P86)<sup>13,14</sup>. As configurações eletrônicas de todos os átomos foram descritas por um conjunto de base Duplo Zeta com uma função de polarização (DZP). Foram utilizadas estruturas eletrônicas fixas, denominadas “núcleo congelado”, até o orbital 1s foram utilizados para o carbono e oxigênio, enquanto um núcleo congelado até os orbitais do Argônio [Ar] foi utilizado para o alumínio. Um conjunto de funções auxiliares para os orbitais tipo Slater (STO) s, p, d, f e g, centradas nos núcleos foram utilizadas para ajustar a densidade eletrônica e representar os potenciais de troca e de Coulomb em cada ciclo de cálculo do potencial de campo autoconsistente (SCF)<sup>112</sup>.

Após a validação testou-se a aproximação de zero ordem relativística, pelo método ZORA, para permitir o cálculo relativístico da energia. Visou avaliar a possibilidade de comparação direta entre os resultados do XPS publicados<sup>98,113</sup> para o sistema suportado em sílica pré-ativada com MAO e os valores calculados para os elétrons dos orbitais 2p dos núcleos do alumínio e do silício. A parametrização utilizada foi idêntica à anterior, exceto a fórmula de cálculo da energia, que segue o método ZORA.

Em ambos os casos a comparação foi feita pela energia total calculada, visto que a mesma é dependente da geometria, sendo extremamente sensível a pequenas alterações desta<sup>34</sup>. Ressalta-se que a comparação de geometrias seria mais complicada de realizar que a comparação pela energia total.



### 3.4 DETALHES COMPUTACIONAIS DAS MODELAGENS FINAIS

Os cálculos foram realizados utilizando software o ADF na versão 2004.01. Os mesmos parâmetros citados no item 3.3 acima foram utilizados, com uso sistemático da equação ZORA para o cálculo da energia em todas as modelagens. Foram modeladas as moléculas representativas do precursor catalítico, do TMA e dímeros, MAO, oligômeros de ácido silícico e duas espécies do complexo catalítico suportado, uma considerada como espécie ativa e outra inativa para modelagem do conjunto.

### 3.5 MODELAGENS COM O SOFTWARE SIMULMOLEC5

Como o software SIMULMOLEC5 está em desenvolvimento, são apresentadas as etapas de avaliação de sua utilização, identificação de informações obtidas e melhorias à funcionalidade do mesmo. O estudo da equação de Schrödinger realizado aqui foi essencialmente de aplicação.

Em todas as modelagens foi utilizado um computador com processador AMD Athlon 3200+, 2.01GHz com 1GB de RAM com pacote matemático Maple 9.0.

#### 3.5.1 AVALIAÇÃO DA APLICABILIDADE DO SOFTWARE SIMULMOLEC5 PARA SISTEMAS METALOCÊNICOS A BASE DE ZIRCÔNIO.

Para os testes iniciais foram modelados complexos conforme publicado na literatura<sup>82</sup> para as estruturas I e II apresentadas na Figura 3.1. Foi utilizado como software de modelagem molecular, o SIMULMOLEC5<sup>18</sup>.

O complexo ativo, I, com 78 átomos, é composto de uma molécula de MAO<sub>6</sub> ativada por TMA. Essa espécie reage com o Cp<sub>2</sub>Zr(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, pela transferência de metila do TMA ao alumínio do MAO e formação de uma metila-em-ponte ligando o alumínio do TMA ao zircônio.

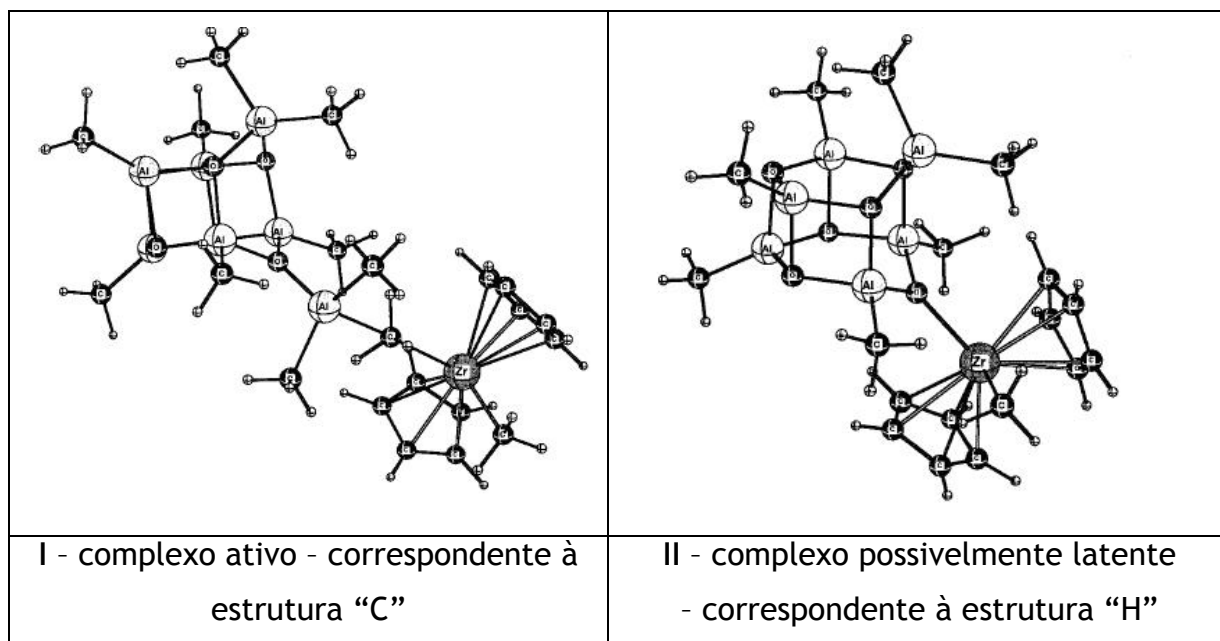


Figura 3.1. Estruturas "C" e "H" modeladas por Zurek<sup>82</sup>.

O complexo possivelmente latente II, com 65 átomos, é composto de uma molécula de MAO<sub>6</sub> reagida com o Cp<sub>2</sub>Zr(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> pela transferência de metila do zirconoceno ao alumínio do MAO e formação de uma ligação entre o oxigênio e o zircônio.

A energia necessária calculada para formação do par iônico é 20 kcal/mol para o complexo I e 60 kcal/mol para II.

### 3.5.2 REPARAMETRIZAÇÃO DO SIMULMOLEC5

Para a re-parametrização do SIMULMOLEC5, buscou-se seguir as etapas conforme características de modelos teóricos recomendadas por Pople<sup>114</sup>: definir uma meta de resultado, definir a formulação matemática, implementar a formulação matemática e verificá-la contra uma referência para então utilizar o modelo para predições.

A meta da re-parametrização foi obter uma representação qualitativa da forma do potencial das moléculas, que permita avaliar a coordenação dos átomos utilizando um gráfico em 3 dimensões das superfícies de potencial. A formulação matemática permaneceu exatamente aquela do SIMULMOLEC5 e utilizaram-se as distâncias interatômicas calculadas pela DFT com o software ADF para a geometria de equilíbrio.

A re-parametrização foi necessária, pois se constatou que, para as geometrias otimizadas com o software ADF, os valores dos parâmetros de raio  $r_0$  originais do SIMULMOLEC5, conforme definido na equação 9, podiam não representar o melhor ajuste. Na equação 9

$$F_p = V_i * \cos \left( \frac{3 * \pi}{2 * \tanh \left( \frac{1,2 * r}{r_0} \right)} \right) \quad (12)$$

$r_0$  é o raio no qual é aplicado o 1º potencial de ionização  $V_i$  e afeta a forma da função do potencial  $F_p$  e, portanto, a interação do átomo com seus vizinhos. A Tabela 3.1 mostra os três conjuntos de parâmetros avaliados:

Tabela 3.1. Opções de conjuntos de valores para o parâmetro  $r_0$

Elemento	Nº atômico	Conjunto 1: Raios originais (Å)	Conjunto 2: Raios atômicos (Å)	Conjunto 3: Raios covalentes (Å)
H	1	2,08	0,25	0,37
C	6	0,91	0,70	0,77
N	7	0,92	0,65	0,75
O	8	0,65	0,60	0,73
Al	13	-	1,25	1,18
Si	14	-	1,10	1,11
Cl	17	0,97	1,00	0,99
Zr	40	-	1,55	1,48

Justifica-se a escolha dos raios atômicos, o conjunto 2, e raios covalentes, o conjunto 3, para que sejam introduzidos apenas valores definidos pela natureza dos átomos modelados.

A molécula utilizada para referência para seleção do conjunto de  $r_0$  foi a  $\beta$ -alanina. Esta foi escolhida por ter sido anteriormente modelada com o SIMULMOLEC5.

Aplicaram-se também as condições ótimas identificadas na etapa anterior descrita no item 4.5.1, ou seja:

- ☞ Centro de coordenadas no átomo de interesse, por exemplo, o nitrogênio na  $\beta$ -alanina;
- ☞ Átomos selecionados da molécula: todos;

- ☞ Avaliação da condição inicial da função de onda  $\psi_0$  num local distante da molécula, sem átomos.

### 3.5.3 APLICAÇÃO DO SIMULMOLEC5 AO SISTEMA PROPOSTO

Utilizou-se o conjunto de raios covalentes aplicados a  $r_0$  para avaliação da capacidade de predição qualitativa da forma do potencial das moléculas do TMA e dímeros e espécies I e II conforme Figura 3.1. Os dados de entrada são somente posições dos centros atômicos no espaço e identificação dos respectivos números atômicos. Aplicaram-se novamente as condições ótimas identificadas no item 3.5.2. A resolução dos gráficos foi fixada em 50.000 pontos para obter uma resolução adequada.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 SELEÇÃO DE MÉTODOS E SOFTWARES

Em muitos casos os softwares se confundem com os métodos de cálculo, assim como alguns softwares incorporam vários métodos. Foi constatado que os softwares são divulgados pela internet para agilidade comercial, apoiados por publicações científicas apresentando usos potenciais. Devido a essa constatação, foi utilizada busca por motores de pesquisa convencionais disponíveis na internet, para identificação de sites especializados em categorização de softwares de modelagem molecular.

Na busca por *molecular modelling* foram identificados mais de dois milhões de *websites*. Como o foco deste estudo não é a seleção dessas fontes, mas de softwares, são apresentados aqui apenas os dois *websites* mais representativos para o propósito de seleção de softwares. O primeiro, do *National Institute for Health*<sup>115</sup> (NIH), USA, é um *website* especializado em categorização de softwares de modelagem molecular, que é mantido atualizado e, portanto, pode ser consultado quando desejado. Esse *website* mostra uma listagem desses softwares, identificando-os por categorias. O segundo, o *website*<sup>116</sup> do Imperial College, U.K., voltado para educação em modelagem molecular, apresenta um conjunto de exemplos, conceitos e links para outros *websites* especializados, assim como uma lista de softwares utilizados em modelagem molecular naquele meio acadêmico. Ressalta-se que, mesmo com a restrição a essas duas fontes, a lista de softwares é extensa, atualizada e representativa do que está sendo utilizado no meio científico atualmente. O item 1.1 nos anexos apresenta uma lista geral de softwares.

As categorias observadas na busca de softwares podem ser agrupadas conforme a hierarquia de função ou classe e a aplicação.

#### 4.1.1 CATEGORIAS DE SOFTWARES

A função ou classe do método do software se refere especificamente à capacidade para a modelagem à qual ele se aplica. Sumariamente os softwares de modelagem molecular podem ser agrupados nas classes abaixo:

- Cristalografia e banco de dados.
- Modelagem estatística pelo método de Monte Carlo.
- Modelagem dinâmica.

- Modelagem por mecânica molecular.
- Modelagem por mecânica quântica (métodos *ab initio* e *DFT*).
- Pacotes integrados e/ou de projeto auxiliado por computador (CAD).
- Utilitários.

Interessam a este trabalho apenas as categorias de modelagem por mecânica molecular e por mecânica quântica e pacotes integrados que incorporem as duas funções. Os softwares sem essas funções foram excluídos.

#### 4.1.2 MÉTODOS DE MODELAGEM E SUAS APLICAÇÕES

Os métodos de modelagem por mecânica molecular e mecânica quântica podem gerar múltiplos resultados. A Tabela 4.1 apresenta um sumário dos resultados obtidos por modelagem molecular em função dos parâmetros considerados, ou seja, aplicações práticas dos métodos e softwares. Essa listagem em categorias serviu como guia de funcionalidade na seleção final de software. Ressalta-se que todos os softwares selecionados são potencialmente úteis à análise do sistema em estudo, mas nem todos podem ser utilizáveis em função do esforço computacional exigido e recursos disponíveis, como é o caso do cálculo de propriedades termodinâmicas por mecânica quântica.

Tabela 4.1. Características dos principais métodos de modelagem molecular em função dos parâmetros considerados.

ANÁLISE	DESCRIÇÃO SUMÁRIA	ESCALA E MÉTODO DE MODELAGEM USUAL
Cargas atômicas	Cargas de Mulliken, cargas baseadas em ajuste a potenciais eletrostáticos e Voronoi.	Métodos semi-empíricos; Mecânica quântica: Ab initio ou DFT.
Propriedades termodinâmicas	Entalpias, entropias e energias livre de Gibbs e efeito de isótopos.	Mecânica molecular; Dinâmica molecular e métodos semi-empíricos.
Propriedades elétricas	Momento dipolo, quadrupolo e momentos superiores, polarizabilidades e hiperpolarizabilidades.	Mecânica quântica: Ab initio ou DFT.

	Potencial de Coulomb localizado em determinado local escolhido.	
Propriedades de orbitais	Identificação da energia e localização dos orbitais específicos, ex. HOMO e LUMO.	Mecânica quântica: Ab initio ou DFT.
	Espectro de densidade eletrônica dos estados (DOS): nº de elétrons/orbitais por nível de energia.	Métodos semi-empíricos; Mecânica quântica: Ab initio ou DFT.
Propriedades gerais	Massa, área, volume, grupos de simetria, etc. Frequências vibracionais.	Mecânica molecular e métodos semi-empíricos.
Interação de moléculas	Efeito estérico, de cargas, flexibilidade e torção molecular.	Métodos semi-empíricos e mecânica molecular. Métodos de dinâmica molecular.
Efeito de solventes	Efeito de solventes nas propriedades termodinâmicas	Mecânica quântica: Ab initio ou DFT; Dinâmica molecular.
Análises experimentais	Análise de RMN;	Mecânica quântica: Ab initio ou DFT e cálculos específicos.
	Espectros de UV/Vis e infravermelho.	Mecânica molecular e cálculos específicos.
Cálculos aplicados a reações	Energia de ligação e entalpia de reação; Coordenadas intrínsecas de reação (IRC) ou superfícies de energia potencial; Estados de transição; Caracterizar complexos de transição e estados excitados; Cálculo de $pK_a$ e cinética de reação.	Mecânica quântica: Ab initio ou DFT; Métodos de dinâmica molecular; Métodos semi-empíricos.

Imagens e animações	Forma de superfícies de isodensidade, spin e potencial eletrostático.	Mecânica quântica: Ab initio ou DFT.
	Forma de orbitais excitados.	Mecânica quântica: Ab initio ou DFT.
	Operações gráficas sobre orbitais como soma, subtração e multiplicação e, mapas e diagramas de contorno.	Mecânica quântica: Ab initio ou DFT, acoplados a softwares gráficos complementares.

#### 4.1.3 SELEÇÃO FINAL

Dentre os softwares disponíveis, que utilizam os métodos acima listados, descartou-se a maioria deles por somente terem versão para plataformas especializadas ou supercomputadores, ou ainda, apesar de serem disponíveis para PC<sup>117-118</sup>, terem um custo acima de US\$1.000,00.

Foi eliminado o software MMTK (<http://www.python.net/crew/hinsen/MMTK/>), que embora gratuito, somente opera em sistema Linux.

A aplicação dos critérios levou às opções: SIMULMOLEC5<sup>18</sup>, Spartan<sup>7</sup>, ADF<sup>11,119</sup>; Gaussian<sup>120</sup>.

O software SIMULMOLEC5 foi selecionado por ser uma ferramenta em desenvolvimento, podendo-se ter acesso ao código fonte e aplicar a análise diretamente ao estudo da equação de Schrödinger dependente do tempo e ter acesso à matemática envolvida na modelagem molecular com possibilidade de aplicação a reações químicas<sup>121</sup>.

O software Spartan na versão 1.0.4, recebido em versão de demonstração, mas com todas as funções habilitadas por um período de 30 dias, é um pacote integrado e apresenta uma lista muito completa de métodos de modelagem, com uma interface gráfica integrada e funcional. Foi testado com sucesso na modelagem de espécies apenas com hidrogênio, carbono, oxigênio, silício e alumínio, como o eteno, a sílica e o trimetilalumínio. No entanto, esse software foi excluído por não apresentar, nessa versão, capacidade de modelar o átomo de zircônio.



O software ADF, na versão 2004.01, utiliza a DFT conforme método de Khon-Sham<sup>10</sup>. Este software foi selecionado por permitir modelagem rigorosa de todos os elementos químicos do sistema em análise, em especial o zircônio. Pesou também a informação do fabricante do software, a SCM<sup>117</sup>, que o ADF permitiria modelar até 200 átomos de forma rigorosa<sup>11</sup>. A escolha final deveu-se ao fato do ADF ter sido utilizado na modelagem de espécies similares às que se deseja modelar em trabalhos recentes<sup>77</sup>.

O software *Gaussian03* não foi selecionado nem testado pelo preço estar acima do limite definido, embora seja um software de referência em termos de métodos *ab initio*, sendo seu criador John Pople, prêmio Nobel por sua contribuição na química pela modelagem molecular. A sua utilização poderá ser feita em futuros trabalhos.

#### 4.2 RESULTADOS DOS TESTES PRELIMINARES COM ADF

Foi explorado o recurso gráfico modelando o dimetileter e apresentadas várias imagens desde a representação mais simples, de bola-e-bastão até as mais elaboradas e complexas como gráfico de isodensidade eletrônica, gráfico do potencial de Coulomb sobre isodensidade eletrônica, duplas isosuperfícies e gráfico de espalhamento de elétrons, similar ao resultado de uma análise de raios X.

Na representação bola-e-bastão da Figura 4.1, os círculos representam os átomos, os bastões são traços que representam as ligações químicas. A cor das esferas representa elementos químicos diferentes; o hidrogênio tem cor branca, o oxigênio vermelha e o carbono preta. O conjunto é apresentado sobre um fundo colorido para melhorar a visualização e as arestas de um cubo são apresentadas para dar ilusão de tridimensionalidade e orientação espacial da molécula.

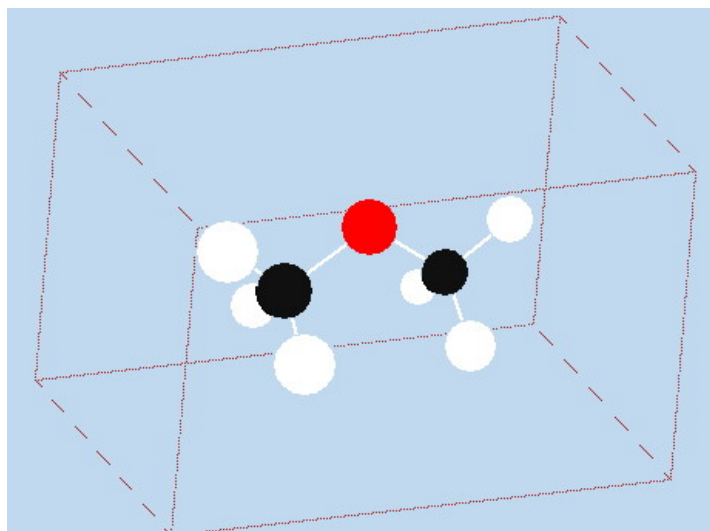


Figura 4.1. Dimetileter - representação bola-e-bastão

Um gráfico da isodensidade eletrônica que é obtido a partir das orbitais moleculares calculadas pela combinação linear de orbitais atômicos permite visualizar a distribuição da nuvem eletrônica de uma molécula. A nuvem eletrônica terá uma densidade maior nos locais próximos aos átomos e estará presente entre átomos ligados quimicamente. A isodensidade eletrônica de  $0,03 \text{ e}^-/\text{ua}^3$  é considerada a densidade no limite de uma interação do tipo van der Waals, ou seja, uma densidade igual ou superior a  $0,03 \text{ e}^-/\text{ua}^3$  indica interações química entre os átomos da molécula. Desta forma o envelope formado pela nuvem eletrônica dá informações a respeito do formato da molécula. A Figura 4.2 mostra o gráfico para isodensidade eletrônica de  $0,03 \text{ e}^-/\text{ua}^3$  do dimetileter. Esta representação permite evidenciar as duas metilas ligadas ao oxigênio no centro. Os ângulos de torção e distâncias são derivados dos cálculos dos orbitais moleculares.

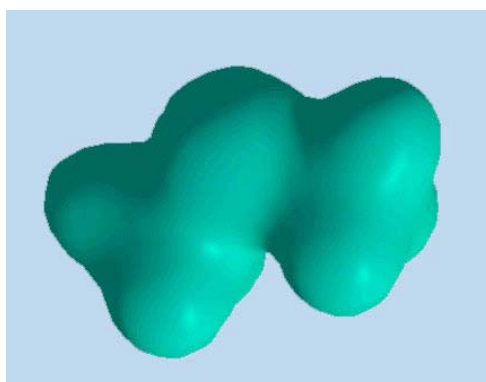


Figura 4.2. Dimetileter - gráfico de isodensidade eletrônica de  $0,03 \text{ e}^-/\text{ua}^3$

Nas representações do potencial de Coulomb sobre a isodensidade eletrônica agrega-se sobre a isosuperfície de densidade eletrônica o potencial calculado pela modelagem. Nas imagens da Figura 4.3 apresenta-se o potencial de Coulomb numa escala de cores semelhante ao espectro da luz no visível, que inicia no vermelho para potenciais mais negativos até o azul, para potenciais mais positivos. O potencial de Coulomb permite identificar que átomos da molécula terão propensão a ataque nucleofílico ou eletrofílico, ou seja, o local sobre um átomo onde se observa uma coloração mais avermelhada indica a presença de um local propenso a um ataque eletrofílico. Analogamente, uma coloração azulada indicará um local propenso a um ataque nucleofílico.

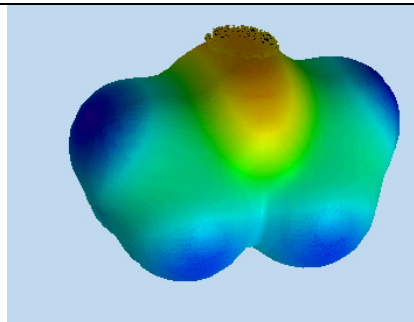
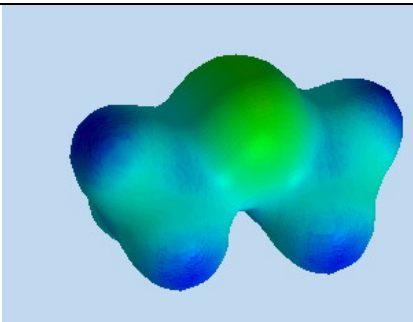
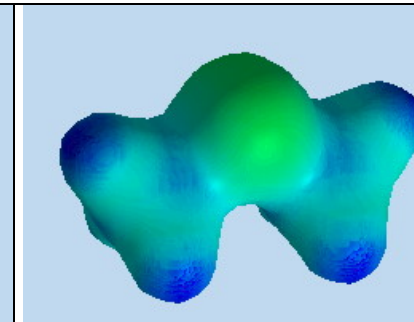
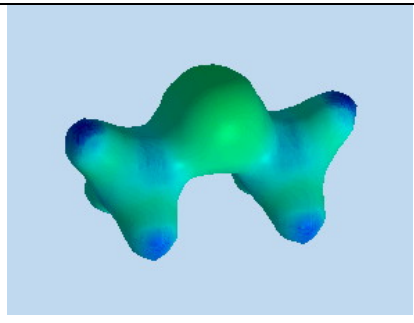
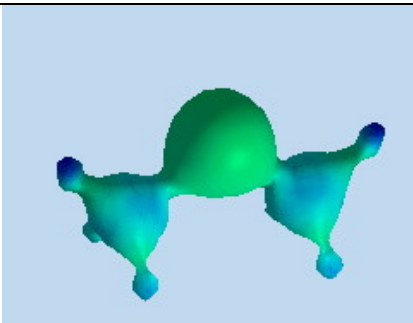
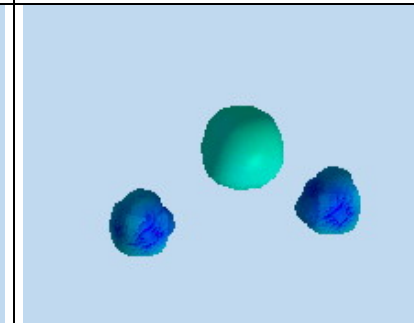
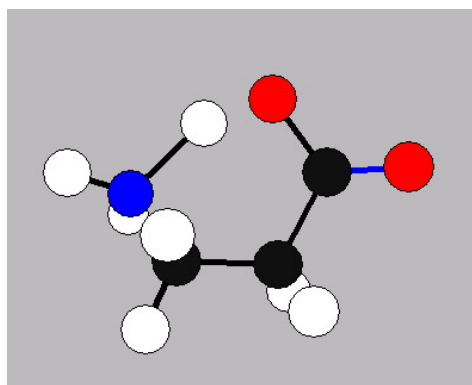
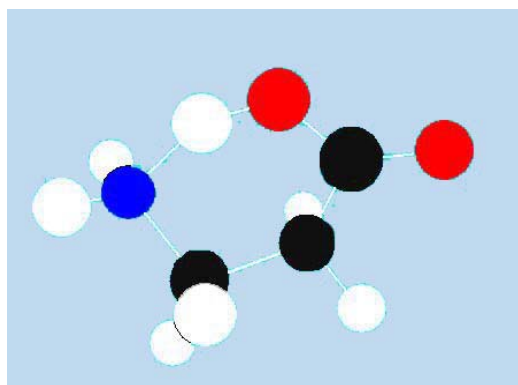
		
a) potencial de Coulomb sobre isodensidade eletrônica de $0,005 \text{ e-}/\text{ua}^3$	b) potencial de Coulomb sobre isodensidade eletrônica de $0,03 \text{ e-}/\text{ua}^3$	c) potencial de Coulomb sobre isodensidade eletrônica de $0,06 \text{ e-}/\text{ua}^3$
		
d) potencial de Coulomb sobre isodensidade eletrônica de $0,12 \text{ e-}/\text{ua}^3$	e) potencial de Coulomb sobre isodensidade eletrônica de $0,24 \text{ e-}/\text{ua}^3$	f) potencial de Coulomb sobre isodensidade eletrônica de $0,50 \text{ e-}/\text{ua}^3$

Figura 4.3. Dimetileter - potencial de Coulomb sobre isodensidade eletrônica para várias isodensidades.

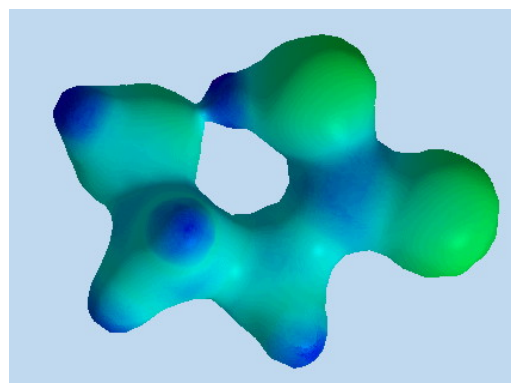
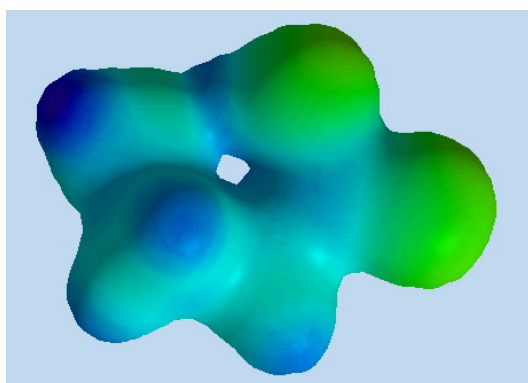
Observa-se na Figura 4.3, que no quadro “a” a área avermelhada está sobre o oxigênio. Como a isodensidade eletrônica é baixa,  $0,005 \text{ e/au}^3$ , caracteriza uma fraca propensão a receber ataque eletrofílico. Essa área avermelhada praticamente inexistente no quadro “b”, de isodensidade  $0,03 \text{ e/au}^3$ , mas a cor amarelada sobre o átomo central, o oxigênio, e azul sobre os hidrogênios, confirma a observação do quadro “a” e mostra que o dimetileter é fracamente polar. E, nos quadros “c” até “f”, observa-se a redução progressiva do volume da nuvem eletrônica à medida que são fixados valores maiores para a isodensidade. No quadro “f” aparece apenas a nuvem eletrônica relativa aos orbitais s do oxigênio e carbonos, que apresentam densidades eletrônicas maiores. Os átomos de hidrogênio não aparecem porque a densidade nesse ponto é maior que a dos orbitais 1s do mesmo. Observa-se que os carbonos estão com carga positiva, pela cor azul. Essa carga surge do deslocamento de densidade das nuvens eletrônicas dos carbonos para o oxigênio.



a)  $\beta$ -alanina - representações bola-e-bastão no arquivo de entrada do ADF



b)  $\beta$ -alanina - representações bola-e-bastão no arquivo de saída do ADF



- c)  $\beta$ -alanina - potencial de Coulomb sobre isodensidade eletrônica de  $0,03 \text{ e}^-/\text{ua}^3$
- d)  $\beta$ -alanina - soma da densidade dos fragmentos sobre isodensidade eletrônica de  $0,09 \text{ e}^-/\text{ua}^3$

Figura 4.4.  $\beta$ -alanina - utilização de várias representações.

Diferentemente dos modelos de estrutura atômica da mecânica molecular, a densidade eletrônica calculada por modelagem molecular não exige qualquer conhecimento prévio sobre as ligações entre átomos e pode ser usada para elucidar a estrutura de ligações entre átomos. A densidade eletrônica permite obter a descrição das ligações, inclusive para complexos de transição onde não há como obter medição direta experimental. Como exemplo, no caso da  $\beta$ -alanina ( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ), que foi modelada nesta etapa preliminar, o hidrogênio ligado ao oxigênio foi forçado a estar ligado ao nitrogênio no modelo de entrada, conforme Figura 4.4a. Na modelagem resultante se observa que há uma forte interação desse hidrogênio com o nitrogênio, conforme Figura 4.4b-c, mas que a ligação mais intensa é com o oxigênio, conforme visto na Figura 4.4d. Deve-se ressaltar que a modelagem, apesar de ter recebido dados de entrada parcialmente incorretos, encontrou as configurações geométrica e eletrônica corretas. Essa é uma característica dos métodos *ab initio* e DFT.

No caso da  $\beta$ -alanina modelada pelo Spartan, vista na Figura 4.5, a carboxila está mais avermelhada por estar com carga negativa e o cátion amônio está mais azul, enquanto a cadeia de carbonos, neutros, está verde. Isso é consistente com a estrutura de ressonância:

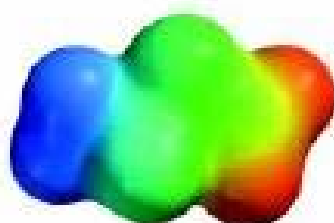
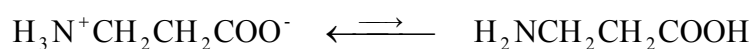


Figura 4.5.  $\beta$ -alanina modelagem com o software Spartan<sup>7</sup>.

Ambas as estruturas, linear e cíclica, podem ocorrer. No caso da estrutura linear, há a possibilidade de formação de dímeros, trímeros e até oligômeros, considerando a polaridade e possibilidade de formação de ligações de hidrogênio que a  $\beta$ -alanina apresenta. A composição em uma determinada temperatura e solvente será determinada pela estabilidade termodinâmica.

#### 4.3 REPRODUÇÃO DAS MODELAGENS DE MAO FEITAS POR ZUREK

São apresentados os resultados das modelagens da unidade monomérica  $(\text{AlOMe})_1$  e do oligômero  $(\text{AlOMe})_6$ , que visaram reproduzir aquelas feitas por Zurek<sup>76</sup> e validar comparações de software em diferente versão e plataforma de hardware. A Tabela 4.2 sumariza as energias eletrônicas totais dessas espécies conforme calculadas por Zurek com o software ADF na versão 2.2.3, utilizando um cluster de 50 computadores<sup>108</sup>. A Tabela 4.2 também sumariza as energias eletrônicas totais obtidas neste estudo conforme calculadas com o software ADF na versão 2004.01 em um computador Pentium IV. Todos os cálculos utilizaram a parametrização citada por Zurek<sup>76</sup>.

Tabela 4.2. Comparação das energias eletrônicas totais obtidas por em modelagens com os mesmos métodos e parametrização e a partir de diferentes versões do ADF.

Nº	Estrutura	Energia eletrônica total calculada por Zurek com ADF versão 2.2.3 (kcal/mol)	Energia eletrônica total calculada com ADF versão 2004.01 (kcal/mol)	Variação (%)
1	$(\text{AlOMe})_1$	-659,76	-660,28	0,07
2	$(\text{AlOMe})_6$	-4534,10	-4542,00	0,17

As energias calculadas por nós e por Zurek, apresentadas na Tabela 4.2 acima são muito próximas, com variação máxima entre elas de 0,17%. Esses resultados indicam excelente concordância, validando assim o software de versão 2004.01 no equipamento disponível. A diferença pode ser explicada por uma possível diferença entre precisão fixada para convergência. No caso do presente estudo a precisão fixada foi  $10^{-6}$ , enquanto na referência utilizada a precisão não é

indicada, podendo ser mais rigorosa em função do recurso computacional disponível. Em conjunto, esses resultados mostram que o software foi corretamente utilizado e que a aplicação do mesmo está dominada.

Tabela 4.3. Comparação de valores obtidos de modelagens pelo modelo padrão com aqueles obtidos com o modelo ZORA

Nº.	Estrutura	Energia calculada por Zurek com ADF versão 2.2.3 (kcal/mol)	Energia recalculada com método ZORA com ADF versão 2004.01 (kcal/mol)	Variação (%)
1	(AlOMe) <sub>1</sub>	-659,76	-659,34	0,06
2	(AlOMe) <sub>6</sub>	-4534,10	-4535,28	0,02

Para obter o cálculo relativístico das energias efetivas dos orbitais próximos ao núcleo, aplicou-se a equação ZORA, utilizada em conjunto com a DFT. Os resultados obtidos são reportados na Tabela 4.3 junto aos resultados equivalentes obtidos por Zurek com o ADF versão 2.2.3. O resultado obtido com a aplicação da equação ZORA no nível escalar do modelo indica excelente concordância com resultados obtidos por Zurek<sup>76</sup>. Foi também constatada uma convergência mais rápida, ou seja, em um número menor de iterações para convergência da geometria de equilíbrio, quando comparado com as mesmas modelagens feitas sem a utilização da equação ZORA, indicadas na Tabela 4.2. Apresenta-se os valores de duração das rodadas e número de ciclos requeridos para a convergência das simulações na Tabela 4.4. Ressalta-se que o reduzido número de ciclos de convergência no caso do modelo ZORA não representa um ganho proporcional de esforço computacional, que pode ser indicado na tabela pela duração (em minutos) das modelagens. E, esses tempos podem ser aumentados na proporção da diferença entre a geometria inicial estimada pela mecânica molecular e a final obtida pela modelagem rigorosa, ou seja, a convergência depende da qualidade da estimativa inicial da geometria.

Tabela 4.4. Tempos e ciclos requeridos para convergência de simulações.

Estrutura	Modelo	início	final	duração (min)	ciclos para convergência
(AlOMe) <sub>1</sub>	Padrão	7/5/2005 12:12	7/5/2005 12:23	10,7	12

(AlOMe) <sub>1</sub>	ZORA	20/6/2005 23:35	20/6/2005 23:38	2,8	2
(AlOMe) <sub>6</sub>	Padrão	27/2/2005 00:33	27/2/2005 01:05	31,2	10
(AlOMe) <sub>6</sub>	ZORA	18/3/2006 22:45	18/3/2006 22:59	13,4	2

Com base nos resultados acima, considera-se validado, para efeito de comparação com resultados da versão 2.2.3, o software na versão 2004.01, tanto na forma padrão da DFT, como com a aplicação da equação ZORA para o cálculo da energia. A utilização da equação ZORA no nível escalar do modelo ficou como opção preferencial pela melhora de qualidade dos resultados com redução de esforço computacional.

#### 4.4 MODELAGEM DO SISTEMA CATALÍTICO ESCOLHIDO

O sistema escolhido apresenta algumas espécies químicas que representam um desafio à modelagem molecular rigorosa por métodos ab initio ou DFT. O desafio maior é o esforço computacional para a união dos componentes num só modelo. São também desafios as modelagens do zircônio, dos co-catalisadores Trimetilalumínio (TMA) e Metilaluminoxano (MAO) e do suporte, a Sílica. O zircônio, um metal de transição, é de difícil modelagem pelo número atômico elevado, presença de orbitais difusos expostos a deslocalização e hiperpolarizabilidade e por comportar múltiplos ligantes. Esses fatos são de difícil representação matemática e, portanto, de difícil modelagem. O TMA, apesar de ser uma molécula com poucos átomos, apresenta ligações químicas muito fracas ou interações moleculares sem ligação química nos oligômeros. A representação precisa de ligações químicas ou interações desse tipo ainda encontra-se numa área de fronteira da modelagem<sup>34</sup> e é limitada a moléculas com 10-20 átomos. O MAO é uma mistura dinâmica de espécies, cuja estrutura geral ainda não é conhecida com precisão. É aceito que provavelmente contém estruturas tridimensionais em forma de gaiola<sup>77</sup>. A modelagem do conjunto dessas estruturas é computacionalmente inviável no nível da mecânica quântica, forçando a escolha de uma espécie química representativa, mas com o mínimo de átomos. A sílica é um sólido amorfo, cuja estrutura geralmente aceita é a da  $\beta$ -cristobalita. A modelagem de uma face característica da  $\beta$ -cristobalita envolve um conjunto de mais de 100 átomos e só é viável atualmente com métodos semi-empíricos<sup>92</sup>. A modelagem rigorosa exige a simplificação da sílica a um sistema com 1 a 4 átomos de silício. São apresentadas



as estruturas aceitas para essas moléculas identificadas na literatura e modelos construídos para as mesmas, de forma a combinar esses modelos como fragmentos do modelo completo do catalisador suportado.

#### 4.4.1 TRIMETILALUMÍNIO (TMA)

Como o TMA existe principalmente na forma de dímero, foi escolhida essa forma para modelar essa espécie. Geralmente a estrutura aceita para o dímero é aquela representada a seguir:

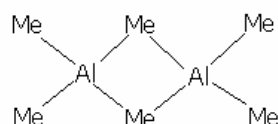


Figura 4.6. Estrutura do dímero de TMA geralmente aceita na literatura.

Para confirmar essa estrutura dimérica, avaliaram-se as três opções possíveis de ligação entre duas moléculas de TMA, ou seja, entre átomos de alumínio, entre átomos de alumínio e hidrogênio, que não correspondem à estrutura aceita, e entre átomos de alumínio e carbono, que é a estrutura aceita. As modelagens das três opções de conjunto foram avaliadas a partir da obtenção da representação bola-e-bastão e de um gráfico em três dimensões do potencial de Coulomb sobre a isodensidade eletrônica de  $0,03 e^-/ua^3$ . No caso da representação bola-e-bastão as cores branca, preta e roxa caracterizam respectivamente os átomos de hidrogênio, carbono e alumínio.

##### 4.4.1.1 DÍMERO DE TMA COM ALUMÍNIOS LIGADOS ENTRE SI

O dímero de TMA com alumínio ligados entre si parte do pressuposto que possa ocorrer uma ligação metálica entre alumínio. A Figura 4.7 mostra a forma desse dímero, numa representação bola-e-bastão e um gráfico em três dimensões do potencial de Coulomb sobre a isodensidade eletrônica de  $0,03 e^-/ua^3$ .

Na representação bola-e-bastão da Figura 4.7 o alumínio aparece tetra coordenado. A presença de uma ligação entre alumínio e o hidrogênio da metila é um recurso do software ADF para adequação da modelagem e deve ser interpretada como um arranjo de átomos instável. Na imagem do potencial de Coulomb sobre a isodensidade observa-se que não há uma ligação química entre os alumínio.

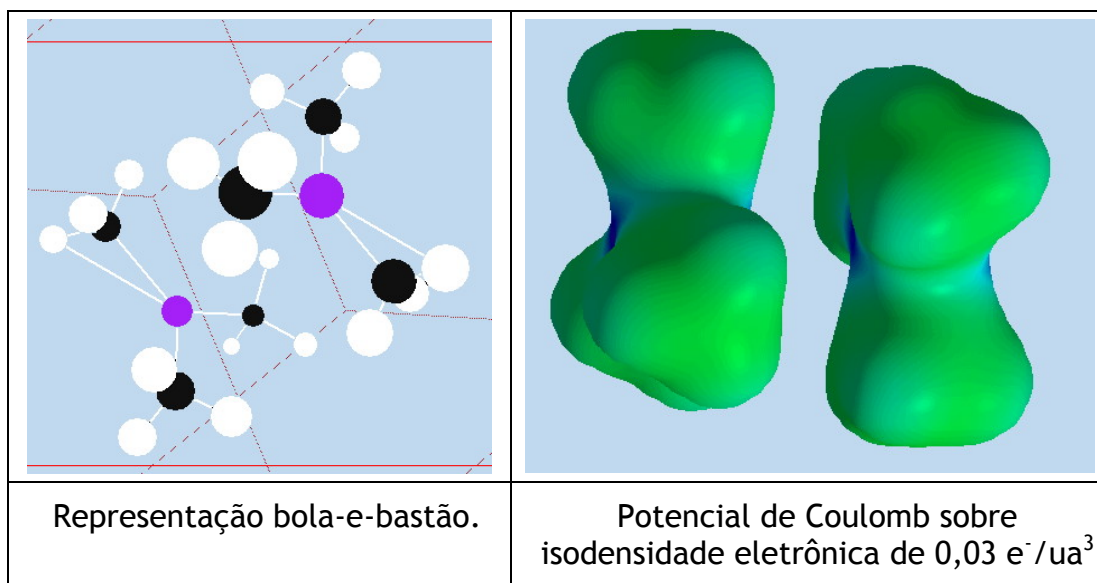


Figura 4.7. Dímero de TMA com alumínios ligados

Logo, apenas com essas duas imagens, pode-se concluir que o dímero acima é uma molécula de existência improvável.

#### 4.4.1.2 DÍMERO DE TMA COM LIGAÇÃO ENTRE ALUMÍNIOS E HIDROGÊNIOS

A Figura 4.8 mostra a forma do dímero com ligação entre alumínio e hidrogênio numa representação bola-e-bastão e num gráfico em três dimensões do potencial de Coulomb sobre a isodensidade eletrônica de  $0,03 e^-/ua^3$ . Na representação bola-e-bastão as ligações entre os hidrogênios e alumínios são mais longas que aquelas entre carbonos e hidrogênios. A distância muito maior indica a interação fraca entre alumínio e hidrogênio.

Na imagem do potencial de Coulomb sobre a isodensidade observa-se que não há uma ligação química entre os alumínios e hidrogênios. Logo, pode-se concluir que o dímero com ligação entre alumínio e hidrogênio é uma molécula de existência possível, mas a ligação entre hidrogênio e alumínio é muito fraca ou é apenas uma interação sem ligação química.

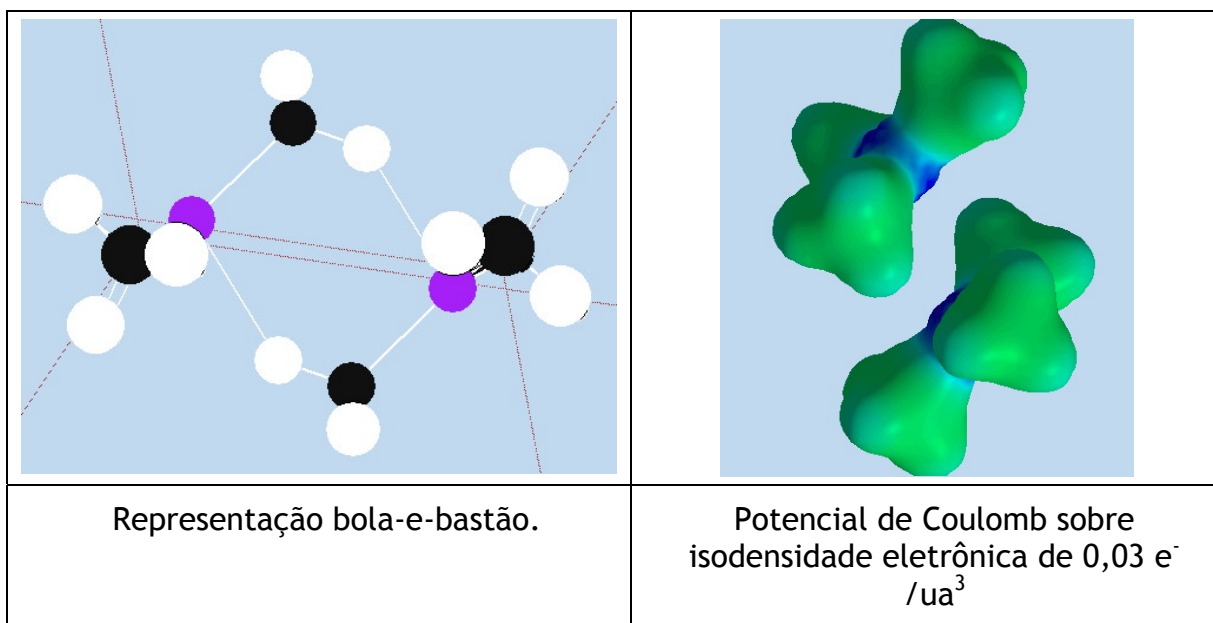


Figura 4.8. Dímero de TMA com ligação entre alumínio e hidrogênios.

#### 4.4.1.3 DÍMERO DE TMA COM ALUMÍNIOS LIGADOS A CARBONOS

O dímero de TMA com alumínio ligados a carbonos parte do pressuposto que possa ocorrer a presença de metilas em ponte, com o carbono ligado ao alumínio pela acidez de Lewis pronunciada deste. A Figura 4.9 mostra a forma desse dímero na representação bola-e-bastão e num gráfico em três dimensões do potencial de Coulomb sobre a isodensidade eletrônica de  $0,03 e^- / \text{ua}^3$ .

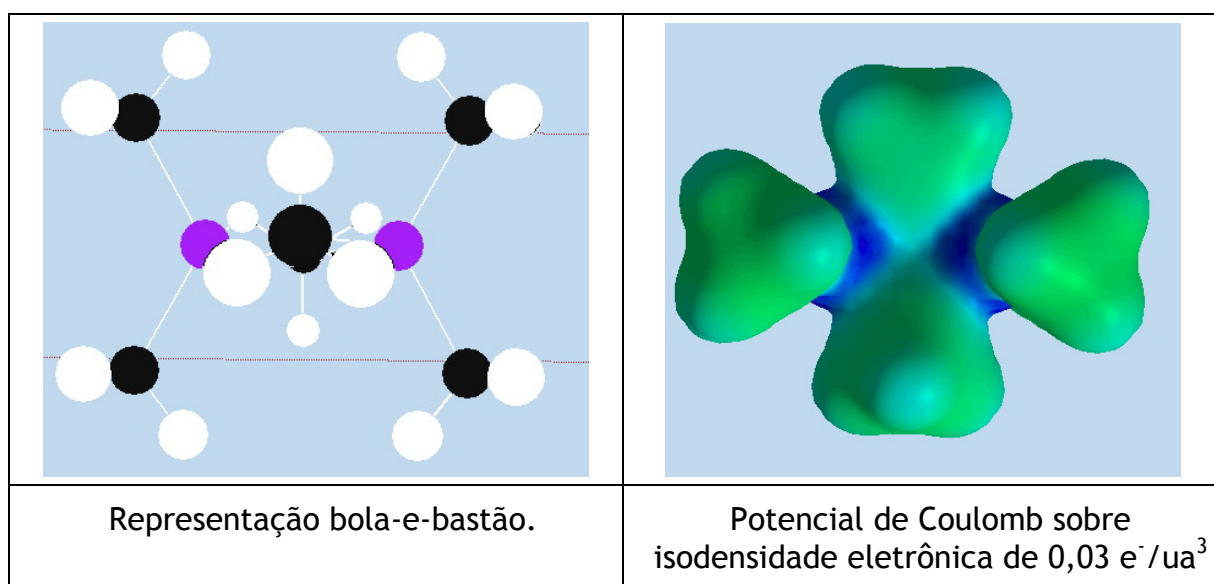


Figura 4.9. Dímero de TMA com alumínio ligados a carbonos.

Na representação bola-e-bastão da Figura 4.9 as ligações entre os carbonos das metilas-em-ponte e carbonos das metilas não apresentam diferença visual. Mas na imagem do potencial de Coulomb sobre a isodensidade observa-se que há uma ligação clara entre os carbonos das metilas-em-ponte e os alumínio. O dímero é simétrico, com formato da ligação da metila-em-ponte muito peculiar e com a nuvem eletrônica das duas metilas-em-ponte compartilhadas pelos dois alumínio. A coloração azul sobre os alumínio indica que há uma pronunciada carga positiva sobre estes. A coloração azul claro sobre os hidrogênio mostra que estes têm carga positiva, ou deficiência de densidade eletrônica, a qual se distribui nos carbonos, pois todos têm coloração amarelada, indicando carga negativa.

#### 4.4.1.4 ANÁLISE DAS DISTÂNCIAS INTERATÔMICAS NOS DÍMEROS MODELADOS

A Tabela 4.5 sumariza os valores de distâncias interatômicas representativas nas três estruturas de dímeros de TMA analisadas anteriormente. Os resultados do dímero com alumínio ligados entre si são indicados na coluna “Dímero Al-Al”. Analogamente, as colunas “Dímero Al-H” e “Dímero Al-C” apresentam os resultados dos dímeros de TMA com alumínio ligado ao hidrogênio e alumínio ligado ao carbono respectivamente. A linha “Al-Ligante” da Tabela 4.5 se refere à distância entre o alumínio e o ligante, que são o alumínio, hidrogênio e carbono conforme respectivas colunas da tabela. As linhas “Al-C (metila)” e “Al-H (metila)” se referem às distâncias entre alumínio e carbono da metila e carbono e hidrogênio da metila respectivamente.

Assim, no dímero de TMA com alumínio ligado a outro alumínio, a distância alumínio-alumínio (3,899 Å) é 97,1% mais longa que a ligação entre alumínio e carbonos de metilas (1,978 Å). A distância de aproximadamente 3,9 Å afasta a possibilidade de ligação química entre alumínio. No dímero de TMA com alumínio ligado ao hidrogênio, a distância alumínio-hidrogênio (2,345 Å) é 81% maior que a distância carbono-hidrogênio de uma metila (1,997 Å), confirmando a fraca interação alumínio-hidrogênio. No dímero de TMA com alumínio ligados a carbonos, a distância calculada entre alumínio e carbonos das metilas-em-ponte é (2,150 Å) apenas 8,7% mais longa que a ligação entre alumínio e carbonos de metilas. Essa distância mostra que a interação é praticamente equivalente a uma ligação alumínio-carbono de metila normal (1,978 Å). Confirmam-se com esses valores as análises qualitativas feitas acima, ou seja, que o dímero com alumínio

ligados entre si é uma molécula improvável; que no dímero com alumínio ligado a hidrogênio a ligação é fraca ou uma interação sem ligação química e que o dímero com alumínio ligado a carbonos é uma molécula estável.

Tabela 4.5. Distâncias interatômicas x ligações nos modelos de dímeros de TMA.

DÍMERO (Ligação)	Dímero Al-Al Dist. (Å)	Dímero Al-H Dist. (Å)	Dímero Al-C Dist. (Å)
Al - Ligante	3,899	2,345	2,150 a 2,174
Al - C (metila)	1,978	1,997	1,978
C - H (metila)	1,103 a 1,124	1,102 a 1,108	1,104

Adicionalmente, observa-se na linha “Al-C (metila)” que as distâncias entre alumínio e carbonos de metilas são independentes do dímero considerado. Este resultado indica que o ligante ao qual o alumínio está ligado tem pequena influência na ligação deste com os carbonos das metilas.

#### 4.4.1.5 ANÁLISE DE ORBITAIS PELO GRÁFICO DE DENSIDADE DOS ESTADOS

As energias de cada orbital molecular são autovalores solução da função densidade na DFT. As ocupações seguem estritamente os princípios da mecânica quântica de ocupação conforme números quânticos incorporados na formulação matemática das funções de base. Assim, o nível de energia para cada elétron em cada orbital é determinado pela minimização da energia total da molécula, de forma a atender o princípio variacional de Rayleigh-Ritz. A cada orbital está associado um número de elétrons, zero, um ou dois elétrons. E, em grupos de orbitais com mesmos números quânticos principais e azimutais, podem-se ter vários elétrons na mesma faixa de valor de energia; ex. orbitais p podem ser até 6 elétrons. Uma forma gráfica de apresentar esses valores é a denominada “gráfico da densidade dos estados” (DOS), onde a ordenada corresponde ao número de

elétrons e a abscissa à energia dos estados. A validade do mesmo, para configurações eletrônicas no estado fundamental, exige que a solução convergida atenda o princípio de Aufbau. Esta verificação é feita após a modelagem pelo usuário no arquivo de resultado, confirmando que todos orbitais ocupados têm energia inferior à do LUMO, ou de outra forma, que não haja orbital vazio com energia inferior à do HOMO. Com esse gráfico torna-se simples identificar as energias dos orbitais LUMO, HOMO da molécula: o triângulo vermelho sobre o eixo das abscissas aponta o valor da energia do orbital HOMO.

A Figura 4.10 apresenta o gráfico da densidade dos estados para o dímero de TMA com alumínio ligados a carbonos. A energia indicada pelo cálculo gráfico de densidade dos estados para passagem de um elétron do HOMO para o LUMO é de -0,2 Hartree (energia a ser cedida ao elétron), ou 5,4 eV, ou ainda 124,54 kcal/mol.

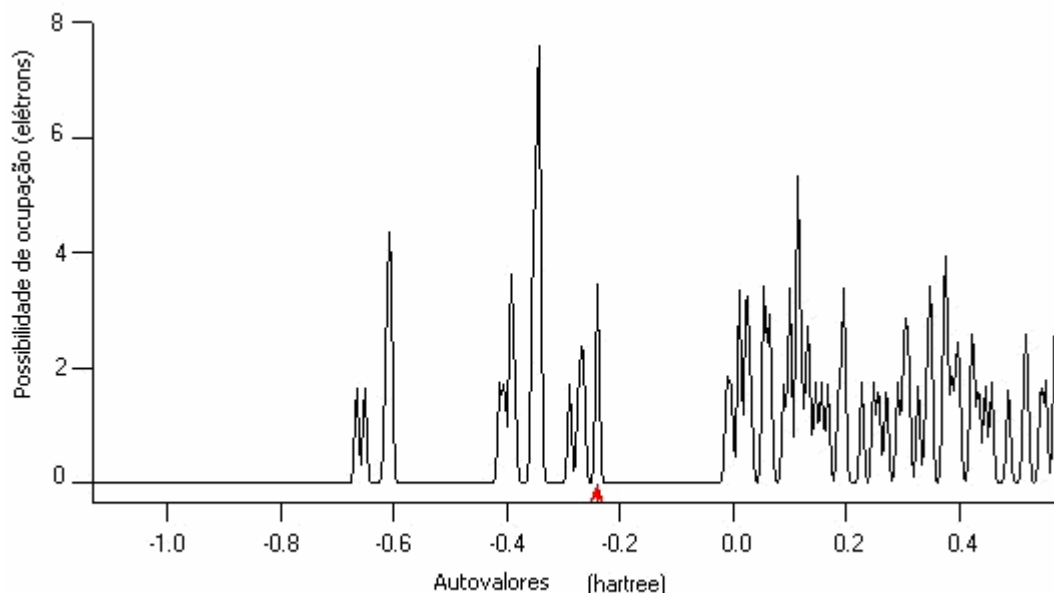


Figura 4.10. Densidade dos estados do TMA<sub>2</sub> com alumínio ligado a carbono.

#### 4.4.1.6 ANÁLISE DE CARGAS DE MULLIKEN NOS DÍMEROS MODELADOS

A análise de cargas de Mulliken provê uma forma de cálculo da partição da carga total ou da densidade eletrônica total. Essa partição se refere aos átomos individuais e é feita somando as contribuições das densidades dos orbitais moleculares, descritas pelas funções de base dos orbitais moleculares, de todos os átomos da molécula em relação a cada átomo. A carga de referência à densidade correspondente a um elétron é -1.

A Tabela 4.6 sumariza os valores de cargas de Mulliken calculadas para os elementos em cada uma das estruturas de dímeros de TMA analisadas. A primeira linha da tabela sumariza as cargas calculadas para o alumínio nos três dímeros modelados. Constata-se que a carga do alumínio é fortemente positiva, indicando que o átomo de alumínio do TMA, se exposto, é um poderoso ácido de Lewis. As demais linhas sumarizam as cargas calculadas para carbonos e hidrogênios. As cargas dos carbonos e hidrogênios dependem do grupamento ao qual pertencem. Os carbonos das metila em ponte possuem uma carga mais negativa que o da metila terminal. Os hidrogênios das metilas-em-ponte são mais ácidos que aqueles das metilas terminais por possuir carga positiva maior. A modelagem também aponta que os hidrogênios da metila em ponte não apresentam todas as mesmas cargas como é o caso dos hidrogênios das metilas terminais. Esta aponta que um hidrogênio apresenta uma carga de +0,159 e os outros dois hidrogênios uma carga de +0,117. Essa análise sugere que as metilas-em-ponte são mais reativas que metilas terminais e que a alta reatividade do TMA frente a doadores de elétrons é devida ao alumínio e à presença de hidrogênios ácidos nas metilas em ponte.

Tabela 4.6. Cargas de Mulliken x elementos nos modelos de dímeros de TMA.

ELEMENTO	CARGA Dímero Al - C	CARGA Dímero Al - H	CARGA Dímero Al - Al
Al	1,001	1,026	1,029
C (metila)	-0,561	-0,555 a -0,608	-0,570
C (metila em ponte)	-0,715	--	--
H (metila)	0,073	0,068 a 0,102	0,064 a 0,081
H (metila em ponte)	0,117 a 0,159	--	--

#### 4.4.1.7 ENERGIA DE FORMAÇÃO DOS DÍMEROS

A resolução da equação de Schrödinger dá uma informação importante sobre cada orbital molecular, que é sua energia total. O cálculo da energia total de todos orbitais moleculares também é um resultado obtido pela modelagem. Como a energia total é conservada, a diferença entre dois arranjos será zero, independente

do arranjo que for escolhido. Esse valor é útil para avaliar a qualidade da convergência das modelagens, pois se o resultado não for zero, indicará que, mesmo com a convergência das modelagens sem anormalidades, os valores de energia obtidos não são confiáveis. As energias referentes aos orbitais ligantes podem ser também somadas, resultando na energia total de ligação. A diferença entre as energias totais de ligação entre dois arranjos será igual à energia de formação ou ruptura da ligação que tiver sido formada ou rompida.

Na Tabela 4.7 apresenta-se os valores das energias totais e das energias de ligação calculadas para a reação de formação dos três modelos de dímeros de TMA. A energia de ligação dos dímeros com ligação alumínio-alumínio e alumínio-hidrogênio são endotérmicas. A energia de ligação do dímero de TMA com alumínios ligados a carbonos é exotérmica em 12,35 kcal/mol. Esses fatos consolidam o que já foi constatado nos resultados de densidades eletrônicas e distâncias interatômicas. A energia total mostra que a convergência das modelagens foi adequada e que a precisão atingida foi  $1 \times 10^{-6}$ . Embora essa precisão seja adequada, o método utilizado leva a uma exatidão de +/-5 kcal/mol, que não invalida a análise e as conclusões acima.

Tabela 4.7. Análise da energia de formação dos dímeros de TMA.

	<b>ENERGIA DE LIGAÇÃO<sup>(1)</sup></b> (kcal/mol)	<b>ENERGIA TOTAL</b> (kcal/mol)
<b>LIGAÇÃO ALUMÍNIO-ALUMÍNIO</b>		
2 (TMA)	-2871,62	-45446,94
TMA.TMA	-2869,46	-45446,93
<b>DIFERENÇA</b>	<b>2,16</b>	<b>0,01</b>
<b>LIGAÇÃO ALUMÍNIO-HIDROGÊNIO</b>		
2 (TMA)	-2871,62	-45446,94
TMA.TMA	-2871,44	-45446,94
<b>DIFERENÇA</b>	<b>0,18</b>	<b>0,00</b>
<b>LIGAÇÃO ALUMÍNIO-CARBONO</b>		
2 (TMA)	-2871,62	-45446,94
TMA.TMA	-2883,97	-45446,93
<b>DIFERENÇA</b>	<b>-12,35</b>	<b>0,01</b>

(1) Um valor negativo para a energia corresponde a um processo exotérmico.



#### 4.4.2 METILALUMINOXANO (MAO)

Foi escolhido para validação de versão do ADF o oligômero do MAO com fórmula  $[(CH_3)Al(\mu_3-O)]_n$  e  $n = 6$  ou abreviadamente  $MAO_6$ , seguindo a avaliação inicial e a modelagem feita por Zurek<sup>76</sup>. No entanto o  $MAO_6$  não possui sítio com alumínio tri-coordenado que permita atuar como ácido de Lewis. No caso do MAO ligado ao metaloceno foi considerada a mesma espécie utilizada por Zurek<sup>77</sup>, que é aquela do  $MAO_6$  reagida com TMA ( $MAO_6.TMA$ ), apresentando um átomo de alumínio tri-coordenado.

##### 4.4.2.1 $MAO_6.TMA$

O  $MAO_6.TMA$  é um modelo que apresenta as características necessárias para a função de co-catalisador, pois possui um átomo de alumínio tricoordenado ligado a uma gaiola de MAO, que é o sítio ácido de Lewis capaz de atacar uma metila ligada ao zircônio e formar uma metila-em-ponte, que é a primeira etapa do mecanismo de atuação do co-catalisador  $MAO_6$ <sup>81</sup>. A segunda etapa é a formação de um ânion estável. O co-catalisador deve estabilizar a carga negativa associada ao ânion formado quando a abstração da metila-em-ponte do zirconoceno ocorre. Forma-se nessa ocasião um cátion metalocênico, que é a espécie aceita como ativa na polimerização de eteno.

Na Figura 4.11 apresenta-se, na representação bola-e-bastão, (as cores branca, preta, roxa e vermelha caracterizam respectivamente os átomos de hidrogênio, carbono, alumínio e oxigênio) o conjunto  $MAO_6.TMA$ . Essa representação mostra a presença de uma ligação entre o alumínio e o hidrogênio da metila, o que representa um arranjo de átomos instável e que confirma que o alumínio apresenta tendência a ser tetra coordenado, a qual foi também observada no caso dos dímeros de TMA. Na imagem do potencial de Coulomb sobre a isodensidade eletrônica de  $0,03 e^-/ua^3$  observa-se que o alumínio tricoordenado possui um caráter levemente eletro-positivo exposto, conforme mostra o sítio com cor azulada, que poderá atacar uma base de Lewis. Esse sítio poderá, por exemplo, se ligar a uma metila ligada ao zircônio de um complexo zirconoceno formando uma metila-em-ponte. Essa espécie é, portanto candidata a ser um co-catalisador eficaz na ativação de um metaloceno. A segunda etapa - a formação de um ânion

estável - será avaliada no item 4.4.2.2 com a modelagem dessa mesma espécie carregada negativamente.

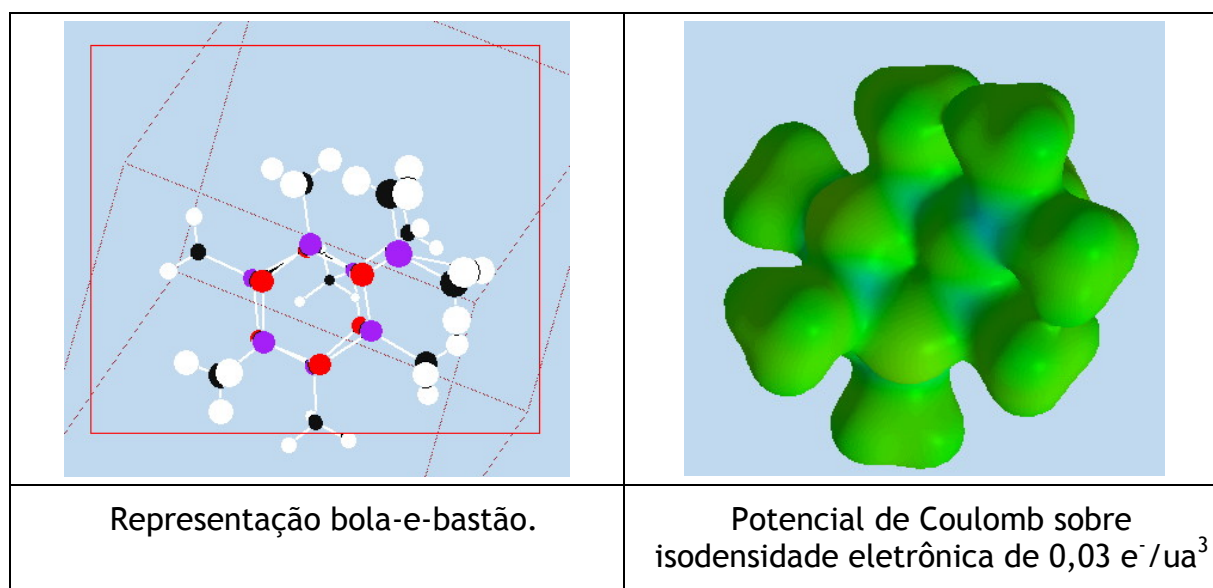


Figura 4.11. MAO<sub>6</sub>.TMA - modelo para co-catalisador MAO com sítio ácido de Lewis.

#### 4.4.2.2 ÂNION $\{[(\text{CH}_3)\text{Al}(\mu\text{-}3\text{-O})]_6[\text{Al}(\text{CH}_3)_3]\}^-$

Em função de falha na construção do modelo molecular e extinção da licença do software ADF em nov/05, não foi possível construir o modelo do ânion  $\{[(\text{CH}_3)\text{Al}(\mu\text{-}3\text{-O})]_6[\text{Al}(\text{CH}_3)_4]\}^-$  ou simplesmente  $[\text{MAO}_6.\text{TMA}.\text{(CH}_3)]^-$  foi analisado o ânion  $[\text{MAO}_6.\text{TMA}]^-$ , que é apresentado na Figura 4.12.

A representação bola-e-bastão (as cores branca, preta, roxa e vermelha caracterizam respectivamente os átomos de hidrogênio, carbono, alumínio e oxigênio) mostra que a estrutura é algo distorcida pelos efeitos de repulsão entre o alumínio do TMA e os alumínios da gaiola do MAO<sub>6</sub>. Essa representação mostra também a transferência da metila do TMA para o alumínio da gaiola, de forma a estabilizar todos os alumínios e que os grupos metila podem migrar entre alumínios, o que é indicado na literatura<sup>65,77</sup>.

Na representação da imagem do potencial de Coulomb sobre a isodensidade, foi alterado o potencial para uma densidade eletrônica de 0,01 e<sup>-</sup>/ua<sup>3</sup>, permitindo assim visualizar a distribuição da carga negativa. Constata-se que a carga negativa, representada pelos centros avermelhados, está distribuída sobre os oxigênios da gaiola, e em menor grau, sobre os carbonos das metilas. A carga negativa

distribuída nos oxigênios é estabilizada pela carga positiva dos alumínio, representados pelos centros de cor azulada. Essa capacidade de distribuição de carga entre átomos de oxigênio e alumínio permite supor a estabilidade desse ânion, pois a carga negativa não fica localizada, mas distribuída na gaiola e é relativamente oculta pelas metilas, que exercem um impedimento estérico aos oxigênios. Pode-se também supor que a estabilidade do anion será maior no caso da inclusão de uma metila ligada ao único alumínio tricoordenado que está exposto. Essa metila completaria o modelo do  $[\text{MAO}_6.\text{TMA}.\text{(CH}_3)]^-$  que não apresenta sítio ácido de Lewis.

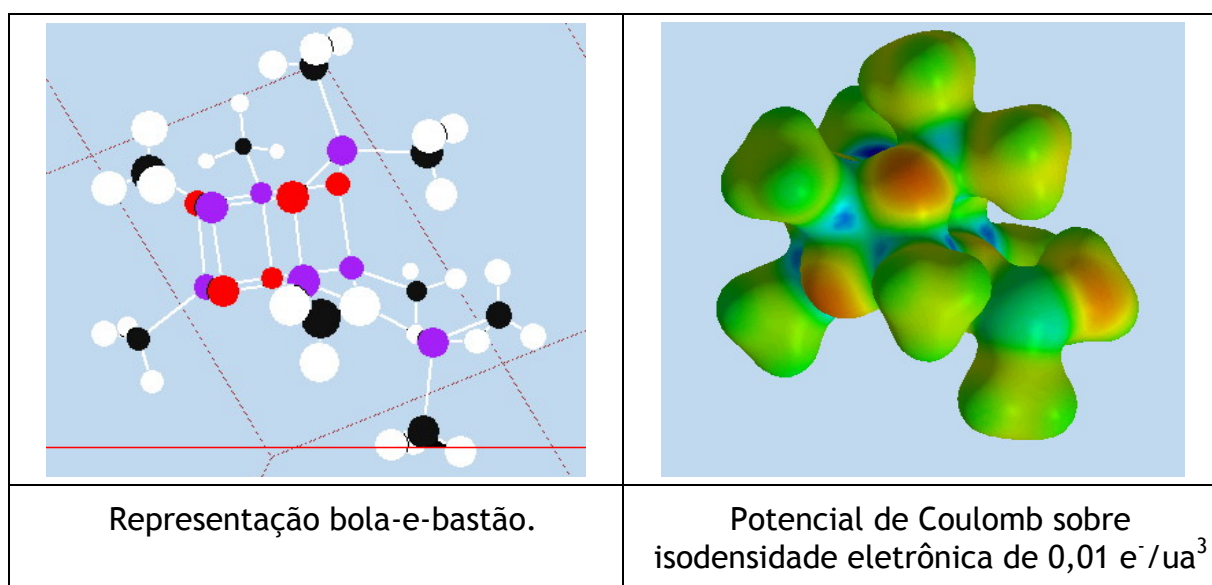


Figura 4.12. Ânion  $\{[(\text{CH}_3)\text{Al}(\mu^3\text{-O})_6[\text{Al}(\text{CH}_3)_3]]\}^-$  - modelo para a espécie aniônica.

Adicionalmente, é suposto que a espécie ativa na polimerização de eteno é um composto oriundo da separação do complexo catalítico ativado em uma espécie aniônica formada por combinações de moléculas de MAO e uma espécie catiônica de zircônio. Portanto, deve-se considerar que a possibilidade de formar o ânion é necessária, mas se a carga for localizada o ligante não será lábil, tornando mais difícil a formação do par iônico. A labilidade do ligante será proporcional à deslocalização da carga negativa. Pode-se assim supor que estruturas maiores, correspondentes à maior associação de moléculas de MAO, permitem a estabilização do caráter aniônico e as tornam ligantes aniônicos mais lábeis, facilitando a formação do par iônico com o zirconoceno, o que se traduz por uma

maior reatividade do complexo de zircônio com o eteno. Essas considerações coincidem com o aumento da reatividade de zirconocenos com o aumento da massa molar do MAO conforme publicado na literatura<sup>75,77</sup>.

O gráfico da Figura 4.13 apresenta a densidade dos estados do ânion  $\text{MAO}_6\text{TMA}^-$ . A ocupação dos orbitais e respectivas energias (em unidades atômicas ou Hartree) permite identificar que há apenas um elétron no orbital HOMO. A energia para passagem do elétron HOMO para um orbital LUMO é cerca 0,011 Hartree ou 7 kcal/mol, que indica que essa espécie é extremamente reativa, mas estabilizada em função da distribuição dessa carga sobre os oxigênios e alumínio como observado na Figura 4.12.

A Figura 4.13 apresenta o gráfico da densidade dos estados do o ânion  $\text{MAO}_6\text{TMA}^-$ .

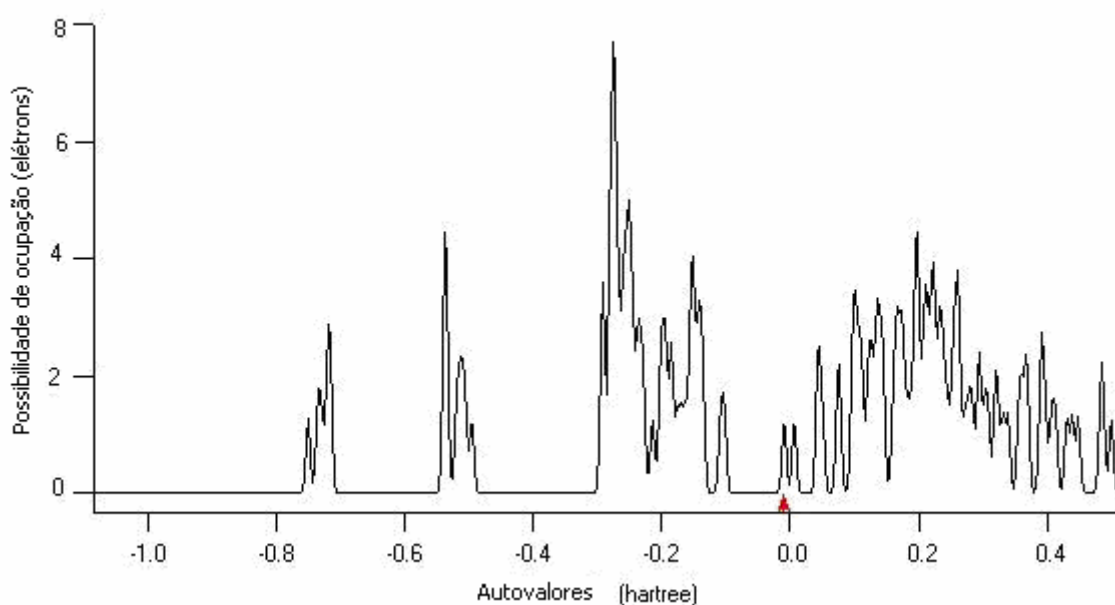


Figura 4.13. Densidade dos estados do ânion  $\text{MAO}_6\text{TMA}^-$

#### 4.4.3 SÍLICA

Foram avaliados as espécies ácido silícico,  $\text{Si(OH)}_4$ , e oligômeros deste até 4 silícios. Esta abordagem visou avaliar, na escala da mecânica quântica conforme definição da Figura 2.1, qual espécie se aproxima das características observadas para a sílica por métodos analíticos.

#### 4.4.3.1 $\text{Si}(\text{OH})_4$ - MODELO PARA O ÁCIDO SILÍCICO

A estrutura estável mais simples para um modelo da sílica é a do ácido silícico<sup>89</sup>. Pode-se, na modelagem molecular na escala da mecânica quântica, considerar uma aproximação válida substituir o efeito total de um cristal da sílica vizinho a um átomo de oxigênio ligado ao silício, por um átomo de hidrogênio<sup>11</sup>. Essa aproximação dará indicações de como o átomo de silício escolhido se coordenará e qual a estrutura geométrica de equilíbrio será favorecida, sem necessidade de computar as distribuições eletrônicas e os efeitos de atração e repulsão e torções de ângulos, e outras forças de interação existentes nesse cristal de sílica. Quanto menor for o desvio da estrutura geométrica simplificada em relação à do cristal, maior será a validade do modelo.

A Figura 4.14 apresenta a estrutura de equilíbrio no estado fundamental para o  $\text{Si}(\text{OH})_4$ .

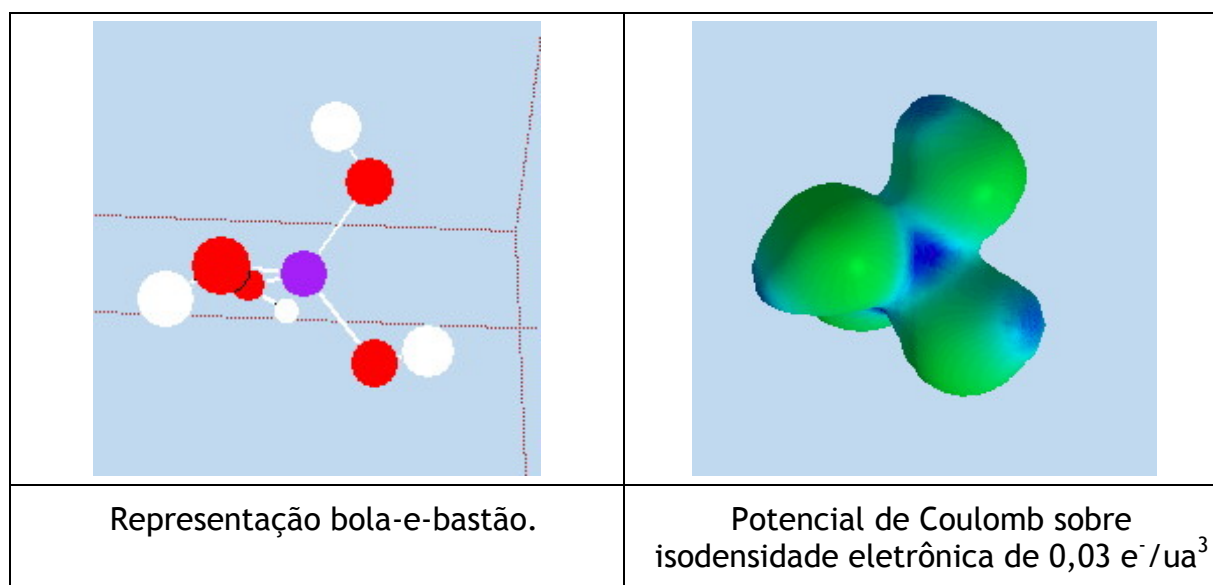


Figura 4.14.  $\text{Si}(\text{OH})_4$  : modelo para o ácido silícico.

Observa-se em ambas as representações \_ bola-e-bastão (as cores branca, vermelha e roxa representa respectivamente os átomos de hidrogênio, oxigênio e silício) e plot do potencial de Coulomb sobre isodensidade eletrônica de  $0,03 \text{ e}^-/\text{ua}^3$  \_ que a estrutura tetraédrica é aquela de equilíbrio, similar ao que é conhecido para o cristal de sílica. A orientação dos hidrogênios indica que as forças de

Coulomb têm efeito dominante, pois estes estão em posições que buscam maximizar a distância entre os mesmos.

#### 4.4.3.2 MODELO PARA O DÍMERO DO ÁCIDO SILÍCICO

A formação da sílica gel pode ser aproximada por uma reação de polimerização por condensação de moléculas de ácido silícico com liberação de água em meio ácido<sup>88</sup>. Partindo do ácido silícico como ‘mero’, a condensação simples de dois ‘meros’ leva à estrutura de um dímero. A Figura 4.15 apresenta a estrutura de equilíbrio no estado fundamental para o  $\{[\text{Si}(\text{OH})_3]\text{O}[\text{Si}(\text{OH})_3]\}$  nas representações bola-e-bastão (as cores branca, vermelha e roxa representa respectivamente os átomos de hidrogênio, oxigênio e silício) onde aparece uma ponte de siloxano, característica da sílica. E, no plot do potencial de Coulomb sobre isodensidade eletrônica de  $0,03 \text{ e}^-/\text{ua}^3$ , permanece o arranjo em tetraedro do silício e a interação entre hidrogênios e oxigênios vizinhos, com tendência a atração mútua de oxigênios e hidrogênios e repulsão entre hidrogênios.

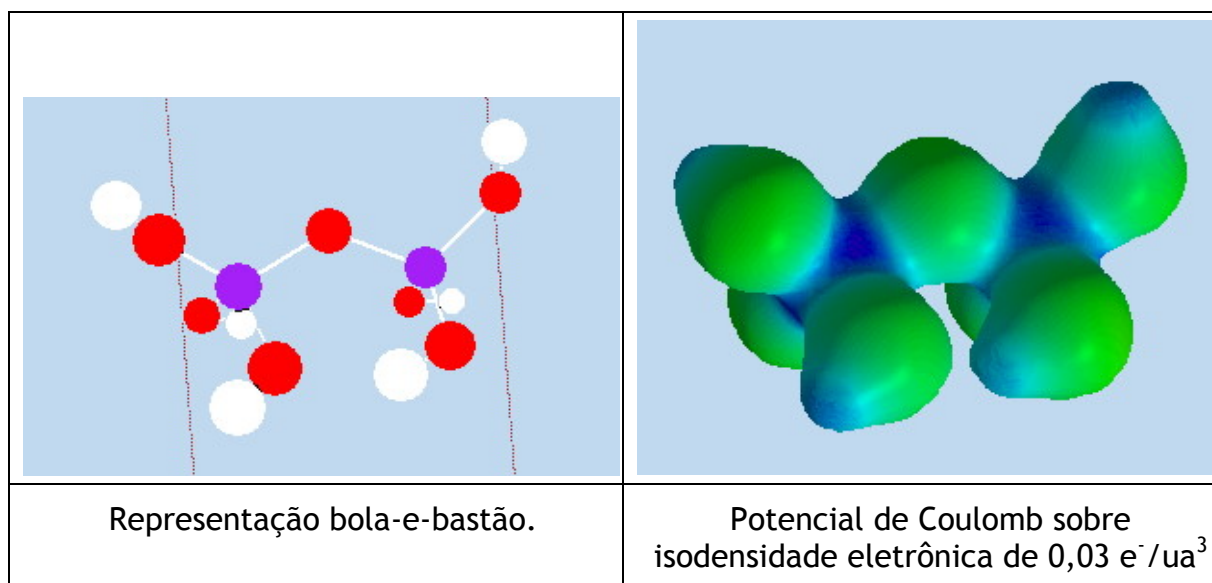


Figura 4.15.  $\{[\text{Si}(\text{OH})_3]\text{O}[\text{Si}(\text{OH})_3]\}$  - modelo para o dímero do ácido silícico.

#### 4.4.3.3 MODELO PARA O TRÍMERO DO ÁCIDO SILÍCICO

A condensação simples de 3 ‘meros’ com remoção de duas moléculas de água leva ao trímero do ácido silícico. A Figura 4.16 apresenta a estrutura de equilíbrio

no estado fundamental para o  $\{[\text{Si}(\text{OH})_3]\text{O}[\text{Si}(\text{OH})_2]\text{O}[\text{Si}(\text{OH})_3]\}$  nas representações bola-e-bastão (as cores branca, vermelha e roxa representa respectivamente os átomos de hidrogênio, oxigênio e silício) e plot do potencial de Coulomb sobre isodensidade eletrônica de  $0,03 \text{ e}^-/\text{ua}^3$ . Observa-se que há uma tendência à ciclização e formação de um anel com 3 pontes de siloxano através da atração entre hidrogênio e oxigênio de grupos silanóis vizinhos. Essa ciclização será favorecida em presença de metais alcalinos, como ocorre em silicatos<sup>122</sup>.

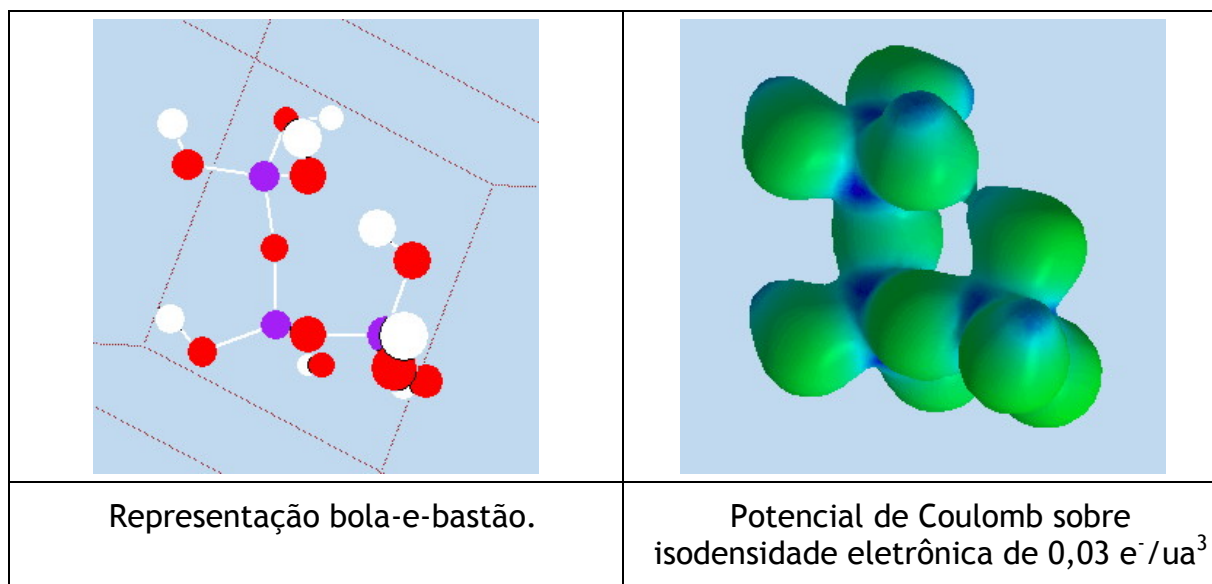


Figura 4.16.  $\{[\text{Si}(\text{OH})_3]\text{O}[\text{Si}(\text{OH})_2]\text{O}[\text{Si}(\text{OH})_3]\}$  - modelo para o dímero de sílica.

#### 4.4.3.4 MODELO PARA O TETRÂMERO DO ÁCIDO SILÍCIO

A condensação de 4 ‘meros’ levará ao tetrâmero do ácido silícico e, diferentemente do dímero e trímero, para os quais a substituição de posição não gera estruturas diferentes, podem haver diferentes arranjos. Foram avaliadas três possíveis estruturas de um tetrâmero, dependentes do número de etapas de condensação.

##### 4.4.3.4.1 TETRÂMERO COM TRÊS ETAPAS DE CONDENSAÇÃO

A Figura 4.17 apresenta a geometria de equilíbrio de mínima energia para o  $\{[\text{Si}(\text{OH})_3]\text{O}[\text{Si}(\text{OH})_2]_2\text{O}[\text{Si}(\text{OH})_3]\}$  nas representações bola-e-bastão (as cores branca, vermelha e roxa representa respectivamente os átomos de hidrogênio, oxigênio e silício) e plot do potencial de Coulomb sobre isodensidade eletrônica de  $0,03 \text{ e}^-/\text{ua}^3$ .



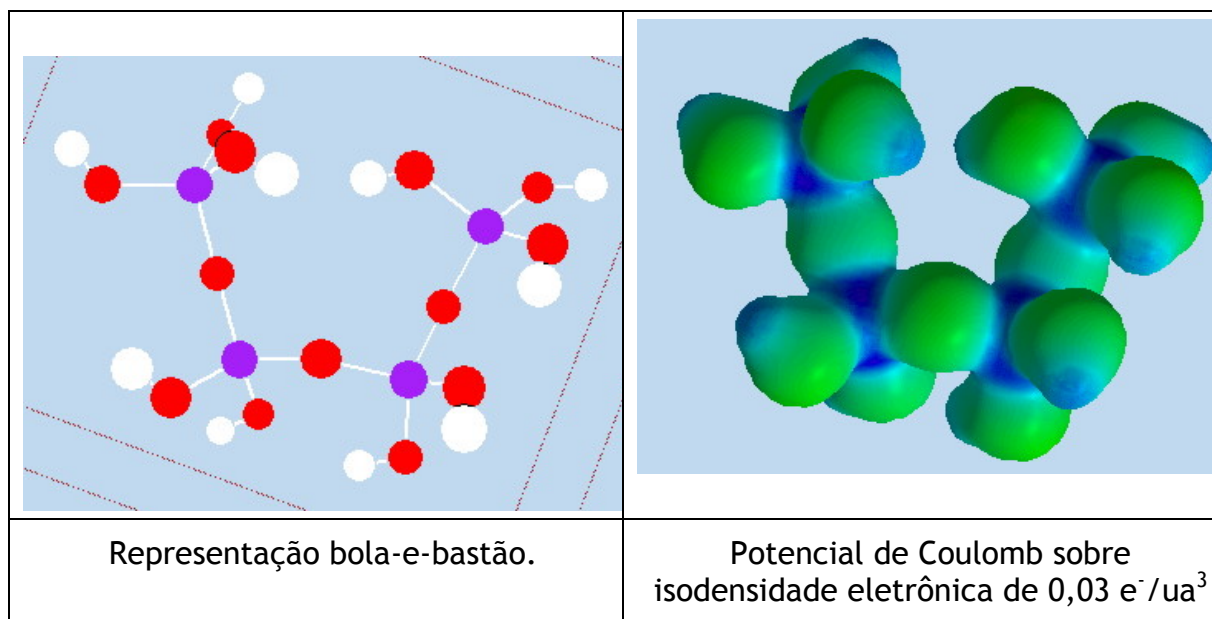


Figura 4.17. Modelo para o  $\{[\text{Si}(\text{OH})_3] \text{OSi}(\text{OH})_2\text{OSi}(\text{OH})_3\}$ .

A proximidade de duas hidroxilas nos siloxanos terminais, indica a tendência do aparecimento de um anel de 4 silícios típico da estrutura da sílica. Uma etapa adicional da reação de condensação leva à estrutura em anel.

#### 4.4.3.4.2 TETRÂMERO COM QUATRO ETAPAS DE CONDENSAÇÃO

A Figura 4.18 apresenta a geometria de equilíbrio de mínima energia para o  $\text{Si}_4\text{O}_4(\text{OH})_8$  nas representações bola-e-bastão (as cores branca, vermelha e roxa representa respectivamente os átomos de hidrogênio, oxigênio e silício) e plot do potencial de Coulomb sobre isodensidade eletrônica de  $0,03 \text{ e}^-/\text{ua}^3$ . A formação dessa espécie segue a tendência da reação de condensação, com eliminação progressiva de grupos silanol e formação de pontes de siloxano típica da preparação da sílica gel<sup>88</sup>. Essa estrutura é cíclica e apresenta grupos silanóis acima e abaixo do anel, que é em forma de quadrado, o que permite supor que há possibilidade de formação de estruturas tridimensionais em forma de cubo, os silesquioxanos, que têm sido estudados para modificação de sílicas e imobilização de catalisadores metalocênicos em estudos recentes. Há possibilidade também de formação de estruturas cíclicas planas pela condensação de grupos silanóis geminados aos pares. Como essa estrutura possui somente hidroxilas geminadas, ela é indicada para servir de modelo de uma fração da sílica com essa característica.



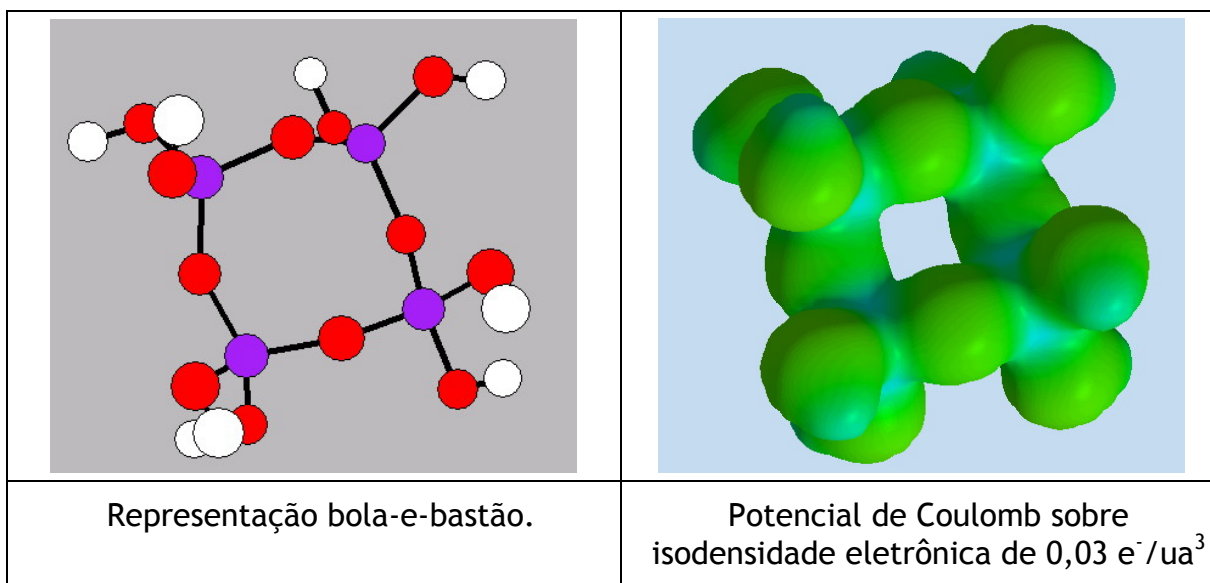


Figura 4.18. Modelo para o  $\text{Si}_4\text{O}_4(\text{OH})_8$ .

#### 4.4.3.4.3 TETRÂMERO COM SEIS ETAPAS DE CONDENSAÇÃO

A Figura 4.19 apresenta a geometria de equilíbrio de mínima energia para o  $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_4$  nas representações bola-e-bastão (as cores branca, vermelha e roxa representa respectivamente os átomos de hidrogênio, oxigênio e silício) e plot do potencial de Coulomb sobre isodensidade eletrônica de  $0,03 \text{ e}^-/\text{ua}^3$ .

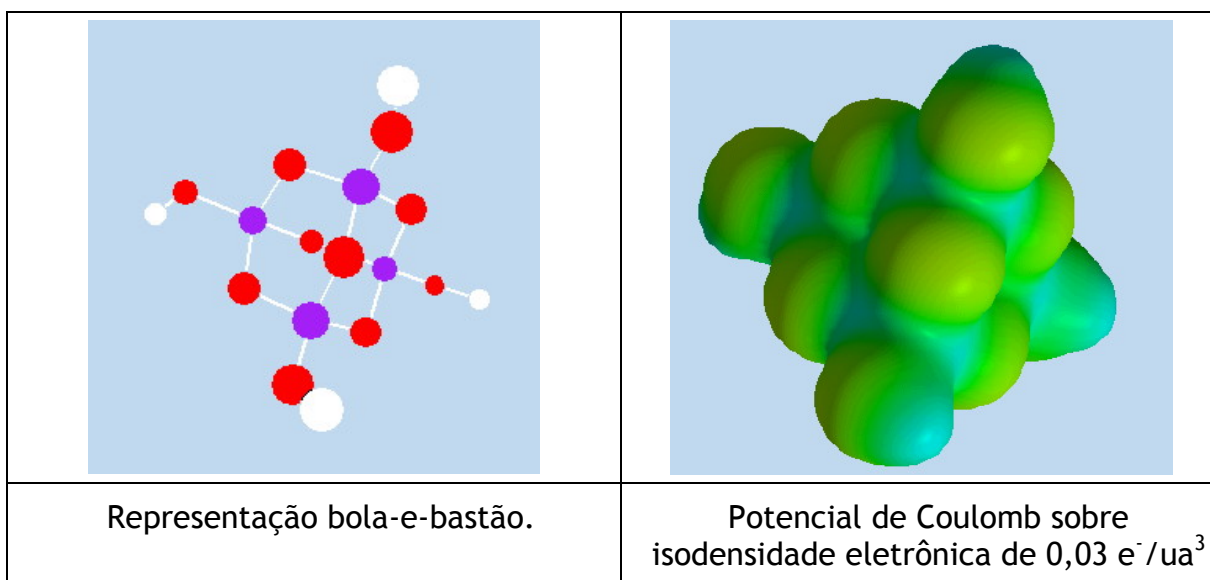


Figura 4.19. Modelo para o  $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_4$ .

Essa estrutura só apresenta hidroxilas isoladas e é uma estrutura em três dimensões, na forma de cone com um anel de siloxano com 3 silícios na base e um silício coordenado aos outros três por pontes de siloxano. Não apresenta torção de ângulos de ligação relevantes em relação aos ângulos observados para o ácido silícico. Como apresenta somente hidroxilas isoladas, pode ser adequada para modelar a reatividade desse tipo de grupo silanol.

#### 4.4.4 PRECURSOR CATALÍTICO

O precursor catalítico  $(n\text{BuCp})_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$  foi modelado com todos os 53 átomos. Utilizou-se como referência o modelo rigoroso DFT usado por Zurek para a modelagem do  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ <sup>77</sup>, tendo em vista que os dois compostos são muito similares, diferindo apenas no substituinte n-butila ligado a cada grupamento ciclopentadienil. A Figura 4.20 apresenta a geometria de equilíbrio de mínima energia do complexo organometálico  $(n\text{BuCp})_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$  na representação do potencial de Coulomb sobre isodensidade eletrônica de  $0,03 \text{ e}^-/\text{ua}^3$ . com uma vista de lado expondo mais o grupamento ciclopentadienil e outra de cima, expondo mais as metilas e zircônio. Observa-se que o formato, conforme representação usual do  $(n\text{BuCp})_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$  na literatura é linear, mas a estrutura de energia mínima mostra uma tendência dos grupamentos n-butila a formar um anel.

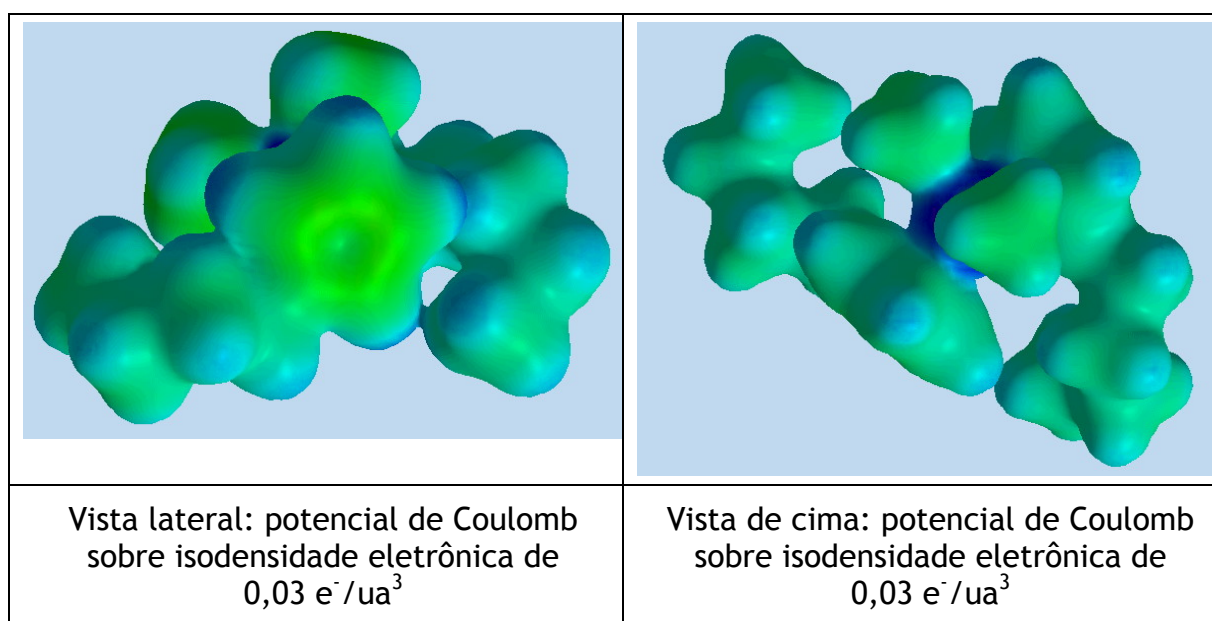


Figura 4.20. Modelo para o  $(n\text{BuCp})_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$

Como na pré-otimização por mecânica molecular foi observada a mesma estrutura de equilíbrio acima, possivelmente o fato se deve à interação eletrostática ou forças de van der Waals da metila terminal do grupamento n-butila com o zircônio.

O grupamento ciclopentadienil apresenta aromaticidade e a ligação do mesmo com o zircônio ocorre através desse orbital deslocalizado, como uma ligação única, mas com contribuição de todos os átomos do anel, conforme pode ser observado na vista de cima pela deformação das nuvens eletrônicas dos grupamentos ciclopentadienil próximas ao zircônio. Não foi observada diferença relevante na energia total entre isômeros de diferentes posições dos grupamentos n-butila em relação às metilas, conforme modelagem por mecânica molecular, indicando que a rotação do grupamento nBuCp provavelmente é fácil em torno do eixo de ligação Cp-Zr.

As metilas ligadas ao zircônio estão expostas, mas a interação das n-butilas com o zircônio e o giro do grupamento n-butil-ciclopentadienil representa um aumento de impedimento estérico em relação ao precursor catalítico  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ . As metilas ligadas ao zircônio apresentam uma cor mais amarelada que as metilas terminais das n-butilas, mostrando caráter de bases de Lewis, que permite supor que as metilas ligadas ao zircônio são mais suscetíveis a um ataque de um ácido de Lewis que as metilas terminais do grupamento n-butila.

#### 4.4.5 METALOCENO SUPORTADO EM SÍLICA E ATIVADO IN SITU COM MAO

A combinação das espécies químicas formadas pelos componentes acima descritas permitiu a construção do modelo completo. O modelo do ácido silícico,  $\text{Si}(\text{OH})_4$  foi selecionado para representar a sílica. Modelaram-se duas espécies suportadas: uma espécie inativa e outra ativa. A espécie inativa foi o  $[\text{Si}(\text{OH})_2(\mu\text{-O})_2]\text{Zr}(\text{nBuCp})_2$ , que resulta da reação do precursor catalítico com dois grupos silanóis geminados. A espécie ativa na polimerização de eteno foi modelada como cátion separado do catalisador  $\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}(\text{nBuCp})_2\text{Zr}^+$ , representando o catalisador suportado já ativado pela remoção de uma metila.

##### 4.4.5.1 METALOCENO SUPORTADO EM SÍLICA - ESPÉCIE INATIVA

A espécie  $[\text{Si}(\text{OH})_2(\mu\text{-O})_2]\text{Zr}(\text{nBuCp})_2$  apresentada na Figura 4.21, pela representação bola-e-bastão (as cores branca, preta, vermelha, azul e roxa representa respectivamente os átomos de hidrogênio, carbono, oxigênio e zircônio

e sílica) mostra que a ligação entre os oxigênios da sílica e o zircônio parece ser deslocalizada. Observa-se, em ambas as representações (bola-e-bastão e plot do potencial de Coulomb sobre isodensidade eletrônica de  $0,03 e^-/ua^3$ ) que o zircônio está sofrendo um impedimento estérico devido à presença dos ciclopentadienis e também da sílica, mesmo sendo a unidade monomérica utilizada como modelo. Logo, a espécie metalloceno provavelmente será inativa apenas pelo efeito estérico que os ligantes apresentam.

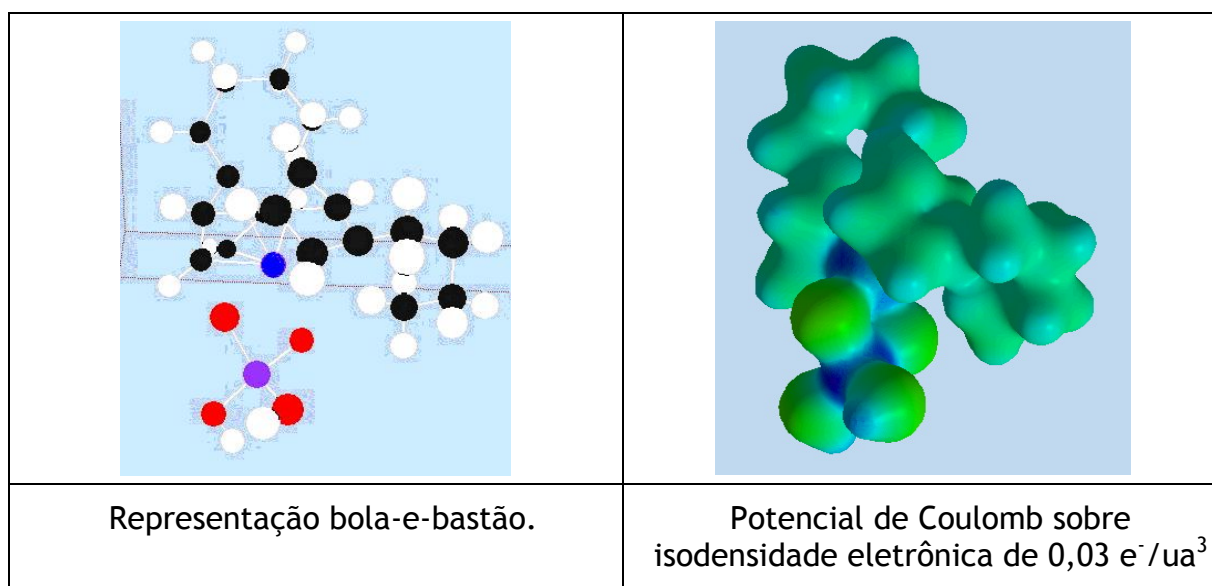


Figura 4.21. Modelo para o  $[(OH)_2Si(\mu-O)_2]Zr(nBuCp)_2$

#### 4.4.5.2 METALOCENO SUPORTADO EM SÍLICA - ESPÉCIE ATIVA

O modelo do metalloceno suportado em sílica e, mais especificamente da espécie ativada pela abstração de uma metila ou de um cloreto após reação com MAO.TMA, representa um dos objetos de interesse central desta dissertação. A espécie  $\{[(OH)_3Si(\mu-O)]Zr(nBuCp)_2\}^+$ , apresentada na representação bola-e-bastão da Figura 4.22, (as cores branca, preta, vermelha, azul e roxa representam respectivamente os átomos de hidrogênio, carbono, oxigênio e zircônio ou silício) também mostra que a ligação entre o oxigênio da sílica e o zircônio parece ser deslocalizada ou fraca. Observa-se de no gráfico do potencial de Coulomb sobre isodensidade eletrônica de  $0,03 e^-/ua^3$ , que o zircônio não apresenta impedimento estérico e que a carga positiva da espécie está localizada sobre o mesmo. Logo,

essa espécie catiônica é uma espécie suportada sobre sílica, ativada com MAO.TMA e provavelmente cataliticamente ativa na polimerização de eteno.

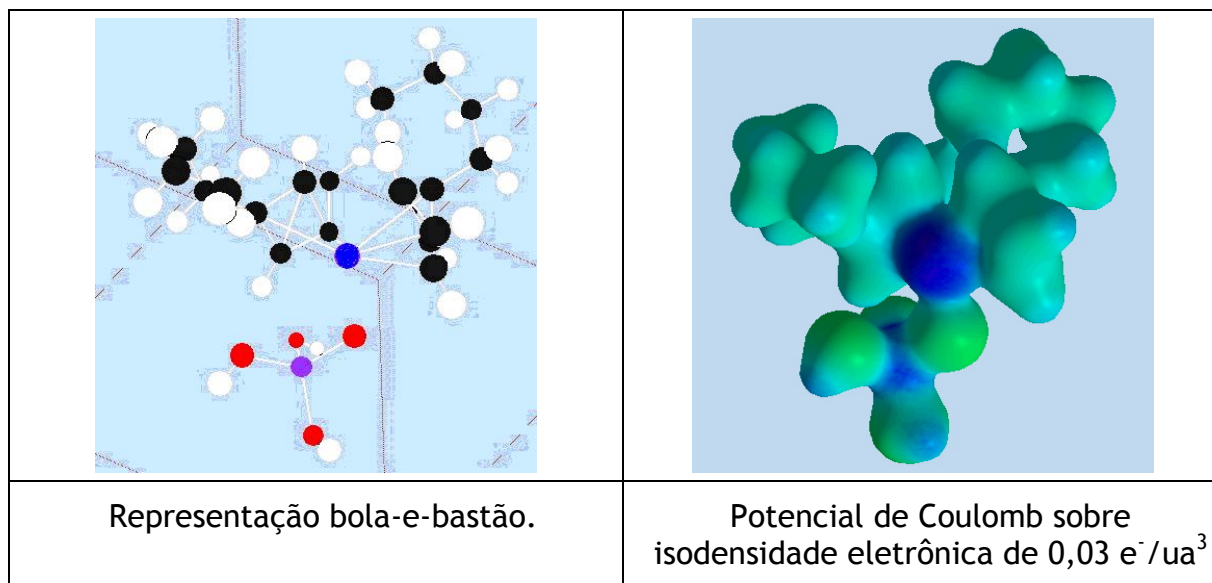


Figura 4.22. Modelo para o  $\{[(\text{OH})_3\text{Si}(\mu\text{-O})]\text{Zr}(\text{nBuCp})_2\}^+$

#### 4.5 MODELAGENS COM O SOFTWARE SIMULMOLEC5

##### 4.5.1 AVALIAÇÃO DA APLICABILIDADE DO SOFTWARE SIMULMOLEC5 PARA SISTEMAS METALOCÊNICOS A BASE DE ZIRCÔNIO

Muito embora não seja usual utilizar planejamento experimental quando se dispõe da formulação matemática de um problema, devido à complexidade do conjunto de equações gerado e, para entender a influência dos vários parâmetros nos resultados das modelagens, aplicou-se um planejamento experimental em um conjunto de 5 variáveis manipuladas e 4 variáveis de resposta com um planejamento experimental aplicado à modelagem. O teste visou também identificar qual parametrização adotar e como obter informações a partir do potencial calculado, utilizando como base de decisão a análise dos resultados obtidos alterando diversas variáveis simultaneamente. As variáveis manipuladas e os efeitos escolhidos são descritos nas tabelas que seguem. Selecionaram-se as variáveis manipuladas dentre aquelas que se constatou serem importantes. No caso específico do raio em torno do centro escolhido para seleção de átomos a considerar no cálculo do potencial (variável 3) este foi restringido pela suspeita de

limitação de uso da solução num raio de 4 Å. As demais variáveis são auto-explicativas.

Tabela 4.8. Planejamento experimental - variáveis manipuladas

Variável	Nome	Nível +	Nível -
<u>1</u>	Molécula escolhida	“I” Possivelmente ativa (Figura 3.1)	“II” possivelmente latente conforme Figura 3.1.
<u>2</u>	Centro escolhido para avaliação inicial da equação de Schrödinger	zircônio	Átomo ligado simultaneamente ao zircônio e ao MAO: Na molécula “I”: Carbono da metila em ponte; Na molécula “II”: Oxigênio ligado ao Zr
<u>3</u>	Raio em torno do centro escolhido para seleção de átomos a considerar no cálculo do potencial	$\leq 4,0 \text{ \AA}$	$\leq 3,0 \text{ \AA}$
<u>4</u>	Local de avaliação inicial da função de onda ( $\psi_0$ ) $\Psi_0$	Centro escolhido	Átomo mais distante do centro reativo.
<u>5</u>	Raios atômicos	Zurek2004	Tabela periódica

Arbitrou-se as variáveis dependentes R1 até R4, baseado no conceito de poço de potencial que se forma quando uma ligação química está presente escolhendo locais, conforme indicados pelas setas na Figura 4.23 para a leitura dos dados. Para melhor visualização das mesmas são apresentados indicadores com setas apontando cada variável e respectivo local de leitura na Figura 4.23. A descrição dessas

variáveis dependentes é feita na Tabela 4.9 abaixo com uma descrição do significado das mesmas.

Tabela 4.9. Planejamento experimental - variáveis ‘resposta’

Resposta	Nome	Descrição
R1	Potencial medido no poço de potencial junto ao centro escolhido (eV)	Potencial associado à energia de ligação entre os átomos, visto que quanto mais profundo for o poço de potencial, mais intensa é a interação entre os átomos e, possivelmente mais forte é a ligação entre os mesmos.
R2	Potencial na “linha de base” (eV)	Potencial medido em local arbitrário, onde não haja qualquer átomo e que seja representativo da linha de “zero” do sistema.  A medida de tempo foi arbitrada em $t=0$ , visto que esse potencial varia com o tempo.
R3	Estabilidade (Sim/Não)	Buscou-se analisar em que situações ocorrem instabilidades, qual seu significado matemático e se as mesmas tem influência sobre os resultados de potenciais medidos.
R4	Faixa de oscilação do potencial (eV)	Valor numérico de comparação da estabilidade da solução. Foi escolhida a faixa de variação definida automaticamente no gráfico gerado pelo SIMULMOLEC5, no eixo do potencial.

Para o planejamento experimental inicial foi escolhido um fatorial fracional em dois níveis  $2^{5-2}$  II, escolhendo os geradores  $4 = 123$  e  $5 = 12$ , ou seja, as variáveis 4 e 5, que a priori foram avaliadas como de menor influência, foram consideradas como superpostas às interações de 3ª ordem das variáveis 1, 2 e 3 e interação de 2ª ordem entre as variáveis 1 e 2 respectivamente.

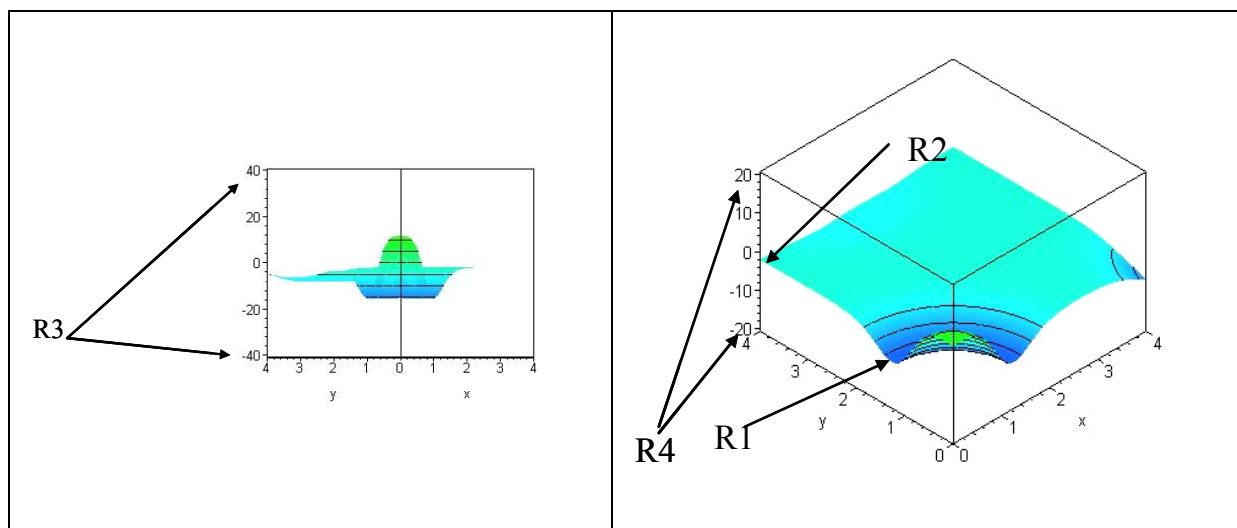


Figura 4.23. Leitura das variáveis de resposta R1 até R4.

A Tabela 4.10 resume os resultados numéricos dos experimentos. Cada linha da tabela representa um experimento. Por simplicidade de representação, o valor de cada variável independente é codificada conforme nível “+” e “-” predefinidos na Tabela 4.8 acima. As respostas medidas são os valores calculados para as variáveis dependentes definidas na Tabela 4.9.

Tabela 4.10. Resultados dos experimentos

VARIÁVEIS INDEPENDENTES						RESPOSTAS MEDIDAS			
Exp. N°	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	R1: Potencial (eV)	R2: Linha base (eV)	R3: Estabilidade (S/N)	R4: Faixa de oscilação (eV)
1	+	+	+	+	+	-2	4	S	-20 / 15
2	+	+	-	-	+	-9	-1	S	-20 / 20
3	+	-	+	-	-	-9,5	-2,5	N	-30 / 30
4	+	-	-	+	-	2	9	S	-15 / 15
5	-	+	+	-	-	-10	-2	S	-20 / 20
6	-	+	-	+	-	-3	5	S	-15 / 15
7	-	-	+	+	+	-2	10	S	-25 / 25
8	-	-	-	-	+	-16	-2	N	-40 / 40



Observa-se que para a variável R1 (potencial medido no poço de potencial junto ao centro escolhido) varia entre -16 eV e 2 eV. Observa-se também que a variável R2 (Potencial medido na linha de base) varia entre -2,5 eV e 10 eV. Essa é uma larga oscilação de R1 e R2, que sugere a necessidade de normalização em função da importante influência de R2 na leitura de R1 e permitir a comparação entre os valores de R1 numa mesma linha de base (R2) de referência. Assim, como a linha de base é significativa para a determinação do potencial, decidiu-se normalizar os potenciais (R1) para uma linha de base (R2) igual a zero, considerando que o potencial no infinito seja zero. Denomina-se a nova variável “Potencial normalizado” de “R5”. Na Tabela 4.11 apresenta-se os valores calculados para R5.

Tabela 4.11. Potenciais normalizados

VARIÁVEIS INDEPENDENTES						RESPOSTAS MEDIDAS	
Exp. N°	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	R5: Potencial normalizado (eV)	R5 Potencial normalizado (kcal/mol)
1	+	+	+	+	+	-6	-138
2	+	+	-	-	+	-8	-184
3	+	-	+	-	-	-7	-161
4	+	-	-	+	-	-7	-161
5	-	+	+	-	-	-8	-184
6	-	+	-	+	-	-8	-184
7	-	-	+	+	+	-12	-277
8	-	-	-	-	+	-14	-323

A Tabela 4.10 mostra também que todos os experimentos exceto os 3 e 8 apresentaram potenciais estáveis, conforme a variável R3. A instabilidade é representada por R4 (faixa de oscilação do potencial) maior. Isso indica que há um fator que desestabiliza o potencial calculado. Como R3 e R4 têm significado similar será analisada somente R4.

Na Tabela 4.12 apresenta-se os efeitos principais e a razão entre o efeito principal e a média dos efeitos das variáveis 1 a 5 nas respostas R2, R4 e R5 (potencial normalizado).

Tabela 4.12. Efeitos principais calculados

R5: POTENCIAL NORMALIZADO			R4: FAIXA DE OSCILAÇÃO DO POTENCIAL			R2: POTENCIAL NA LINHA DE BASE		
VAR.	EF.	EF./Média	VAR.	EF.	EF./Média	VAR.	EF.	EF./Média
<u>1</u>	3,5	-40%	<u>1</u>	8,75	-19%	<u>1</u>	-0,375	-15%
<u>2</u>	2,5	-29%	<u>2</u>	18,75	-41%	<u>2</u>	-2,125	-83%
<u>3</u>	1	-11%	<u>3</u>	-1,25	3%	<u>3</u>	-0,375	-15%
<u>4</u>	1	-11%	<u>4</u>	18,75	-41%	<u>4</u>	8,875	346%
<u>5</u>	-2,5	29%	<u>5</u>	-11,25	25%	<u>5</u>	0,375	15%

Analisando a Tabela 4.12, observa-se que:

- R5 (potencial normalizado): todas variáveis tem efeito. A variável de maior efeito é a molécula escolhida. Mas o centro escolhido para avaliação da equação e os raios atômicos têm efeito relevante. Isso indica que o potencial normalizado pode ser utilizado para comparação de energias de ligação entre moléculas diferentes ou na mesma molécula, devendo, no entanto serem escolhidos valores iguais para todas variáveis independentes, exceto as moléculas que estão sendo avaliadas, para validade da comparação entre duas moléculas.
- R4 (faixa de oscilação do potencial) (eV): as variáveis de maior efeito em R4 são o centro escolhido, e o local de avaliação inicial da função de onda. Têm efeito intermediário os raios atômicos e a molécula escolhida. Logo, para minimizar R4, a escolha do local de avaliação inicial da função de onda  $\Psi_0$  deve ser o átomo mais distante do centro reativo, ou ainda, sobre um local distante da molécula, sem nenhum átomo presente, que seria equivalente à condição  $\Psi_0(\infty) = 0$ . É necessário que sejam escolhidos valores iguais para todas variáveis independentes, exceto as moléculas que estão sendo avaliadas e o raio em torno do centro escolhido para validade da comparação entre duas moléculas.

Foi suposto que o centro escolhido para avaliação inicial da equação de Schrödinger tem efeito relevante em R4, por indicar o rearranjo da nuvem eletrônica no tempo. Essa suposição foi confirmada na análise desta variável.

- c) R2 (potencial medido na linha de base) (eV): as variáveis de maior efeito em R2 são o local de avaliação da função de onda e o centro escolhido para avaliação inicial da equação. As demais variáveis tem efeito proporcionalmente menor. Para minimizar R2, o local de avaliação inicial da função de onda  $\Psi_0$ , deverá ser no local mais distante do centro escolhido e o centro escolhido para avaliação inicial da equação de Schrödinger, ser localizado sobre o zircônio.

Considerando as constatações acima, o potencial medido no poço de potencial junto ao centro escolhido foi recalculado, escolhendo para as moléculas "I" e "II" o zircônio como centro para avaliação inicial da equação de Schrödinger. Foram considerados todos os átomos das moléculas, para avaliar todas as contribuições mesmo que pequenas, visto que esse fator foi identificado como influente no potencial calculado pelo SIMULMOLEC5. O local de avaliação inicial da função de onda  $\Psi_0$  foi escolhido num ponto sem átomos, nas coordenadas cartesianas  $(x, y, z) = (10; 10; 10)$ . Os raios atômicos utilizados foram aqueles de<sup>76</sup>, para permitir comparação de valores calculados pelo SIMULMOLEC5 e ADF.

As superfícies de potencial para a estrutura "I" e para estrutura "II" são apresentadas respectivamente nas Figura 4.24 e Figura 4.25. Ambas mostram a presença dos grupos ciclopentadienil acoplados ao átomo de zircônio, na parte inferior e o átomo de zircônio ao centro na coordenada  $(0; 0; 0)$ . Na parte superior da Figura 4.24 aparece o átomo de carbono e hidrogênios da metila em ponte, que liga o metaloceno à gaiola de MAO<sub>6</sub> ativada com TMA. Na Figura 4.25 vê-se o oxigênio ligado ao zircônio e à gaiola de MAO<sub>6</sub>.

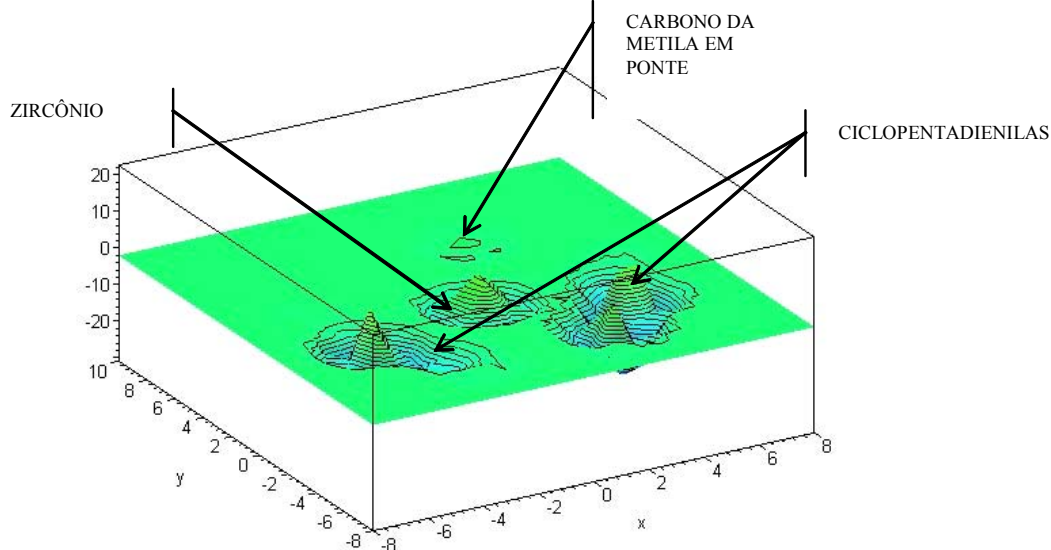


Figura 4.24. Modelo do complexo metalloceno- MAO<sub>6</sub>.TMA para estrutura "I"

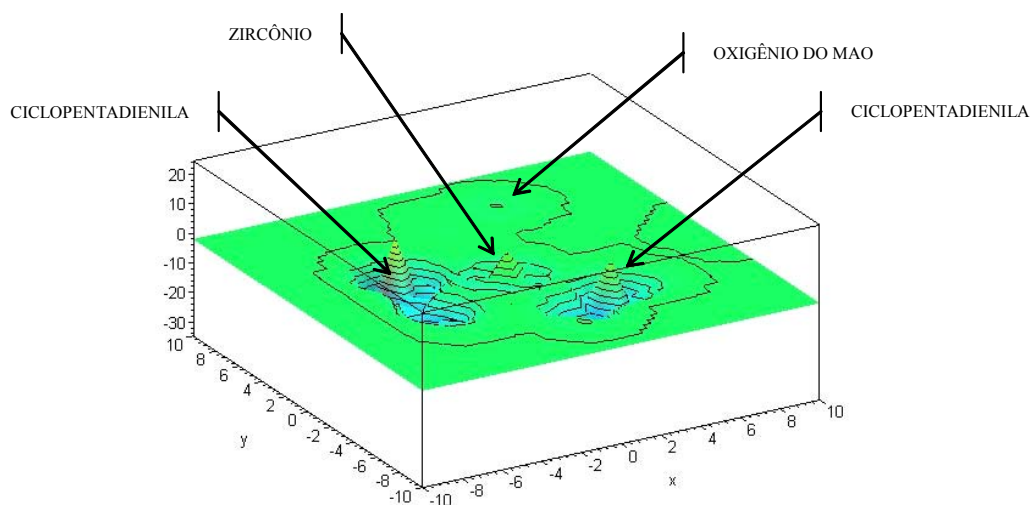


Figura 4.25. Modelo do complexo metalloceno- MAO para estrutura "II"

Os valores calculados, lidos no poço de potencial entre o zircônio e o átomo de ligação deste com o fragmento de MAO, uma metila-em-ponte no caso da estrutura "I" e um oxigênio no caso da estrutura "II", são apresentados na Tabela 4.13 abaixo.

Tabela 4.13. Potenciais normalizados obtidos

Molécula Avaliada	Potencial no mínimo do Poço (eV)	Potencial na Linha de Base (eV)	Potencial normalizado	
			(eV)	(kcal/mol)
"I"	-8,2	-2,0	-6,2	-143
"II"	-9,4	-2,1	-7,3	-168

Os valores individuais são -143 kcal/mol e -168 kcal/mol para as moléculas "I" e "II", enquanto a literatura indica 20 kcal/mol e 60 kcal/mol respectivamente. A

diferença de potenciais normalizados é de 25 kcal/mol, quando o esperado seria 40 kcal/mol. O SIMULMOLEC5 foi capaz de identificar a diferença de potencial na mesma ordem de grandeza, por um fator de 37%.

As possíveis razões identificadas para essa diferença são:

- a) Inerente ao SIMULMOLEC5, que é uma solução aproximada.
- b) Parametrização do SIMULMOLEC5: no SIMULMOLEC5 o valor do primeiro potencial de ionização para cada átomo é aquele da tabela periódica enquanto no ADF é calculado a partir da densidade eletrônica. Adicionalmente, os raios atômicos utilizados no SIMULMOLEC5 foram ajustados para a representação de hidrocarbonetos, o que pode não ser ótimo adequado para átomos de alumínio e zircônio.
- c) Orientação da molécula no espaço: a forma da superfície de potencial é afetada pelo local onde é avaliada. O local escolhido foi no plano  $z = 0$ , que não corresponde exatamente com o eixo representado pelas ligações avaliadas entre os átomos de zircônio e carbono no complexo "I" e zircônio e oxigênio no complexo "II".

Concluiu-se que a forma proposta de utilização do SIMULMOLEC5, a comparação de potenciais normalizados, é útil para comparação qualitativa de energias de ligação entre átomos, podendo ser aplicado para identificar tendências. Para obter valores absolutos, o recomendado é o uso de um método rigoroso DFT ou ab initio.

#### 4.5.2 REPARAMETRIZAÇÃO DO SIMULMOLEC5

São apresentados modelagens para a  $\beta$ -alanina, para escolha do conjunto de parâmetros de raio a utilizar em conjunto com as coordenadas geradas pelo ADF. A  $\beta$ -alanina foi escolhida por ter sido anteriormente modelada com o SIMULMOLEC5. Como a aplicação desejada é qualitativa, constata-se que os raios covalentes apresentam uma semelhança maior com a isosuperfície da Figura 4.4, em função da indicação de uma interação entre o átomo de hidrogênio da carboxila e o nitrogênio. No caso dos parâmetros originais do SIMULMOLEC5 observa-se que o raio do hidrogênio poderia estar superestimado, enquanto os demais apresentam diferenças pequenas em relação aos raios atômicos e raios covalentes. É o que se constata também na Tabela 3.1.

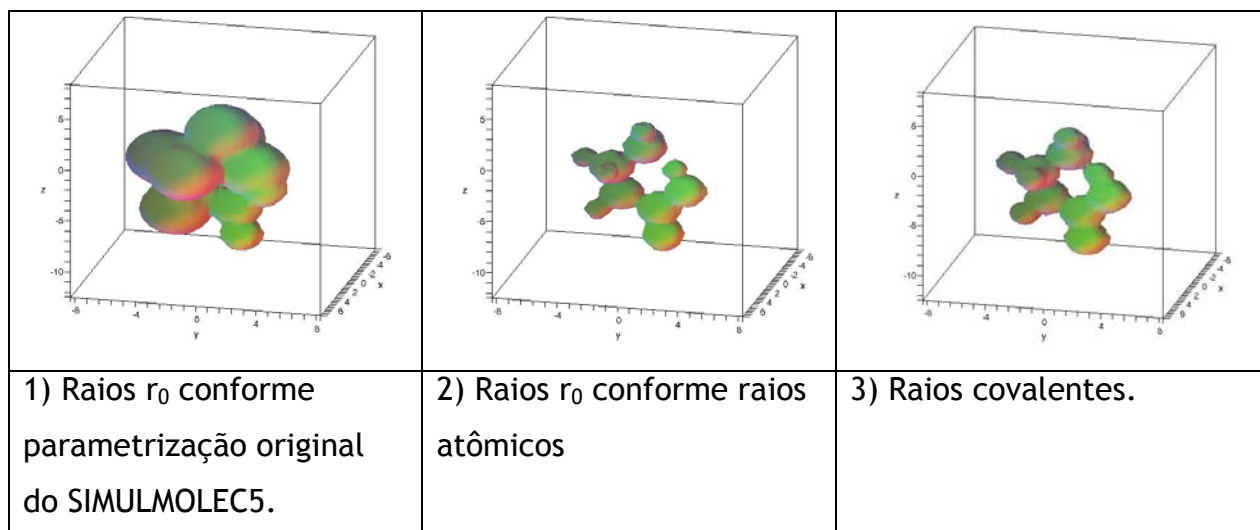


Figura 4.26. Isosuperfícies da  $\beta$ -alanina: conjuntos de raios  $r_0$  comparados.

#### 4.5.3 APLICAÇÃO DO SIMULMOLEC5 AOS COMPONENTES DO SISTEMA PROPOSTO

Verificou-se a capacidade da solução analítica da equação de Schrödinger implementada no SIMULMOLEC5 de prever a forma do potencial molecular para a  $\beta$ -alanina, fornecendo apenas como informação o elemento químico, as posições dos centros atômicos num espaço em três dimensões, seus respectivos raios covalentes e o 1º potencial de ionização. A aplicação é feita em dois conjuntos de moléculas nas quais estão presentes os átomos de alumínio, que serão validados pela a referência da modelagem DFT para TMA e dímeros. É feita também uma extensão para as espécies modeladas por Zurek<sup>76</sup> contendo todos os átomos anteriormente modelados e inclusive o átomo de zircônio.

##### 4.5.3.1 TMA E DÍMEROS DE TMA

São apresentadas as isosuperfícies de potencial representando o TMA e dímeros, comparando com as isosuperfícies obtidas com o ADF. A forma e a representação do TMA bem como dos dímeros são similares aquelas apresentadas nos gráficos obtidos com o ADF apresentados no item 4.4.1.

Na Figura 4.27, quadro “a”, a estrutura do TMA é prevista conforme a modelagem rigorosa pela DFT realizada com o software ADF. Na Figura 4.27, quadro “b” constata-se a inexistência de ligação química entre alumínios no caso do “Dímero de TMA com alumínios ligados”. E, no quadro “d” do “Dímero de TMA com ligação entre alumínios e hidrogênios” também inexistente ligação entre alumínio e hidrogênio. Na Figura 4.27 “c”, as ligações químicas entre alumínios e metilas

estão presentes, bem como as ligações das metilas-em-ponte no “Dímero de TMA com alumínio ligados a carbonos”. Comparando esses três quadros com as figuras correspondentes no item 4.4.1 e subitens se constata que há excelente concordância da forma da nuvem eletrônica, o que indica coerência do modelo e uma excelente capacidade de predição do SIMULMOLEC5. Esse fato é até surpreendente, considerando que o método é aproximado para um elétron, ou seja, não considera todos os elétrons da camada de valência ou mesmo os das camadas mais internas.

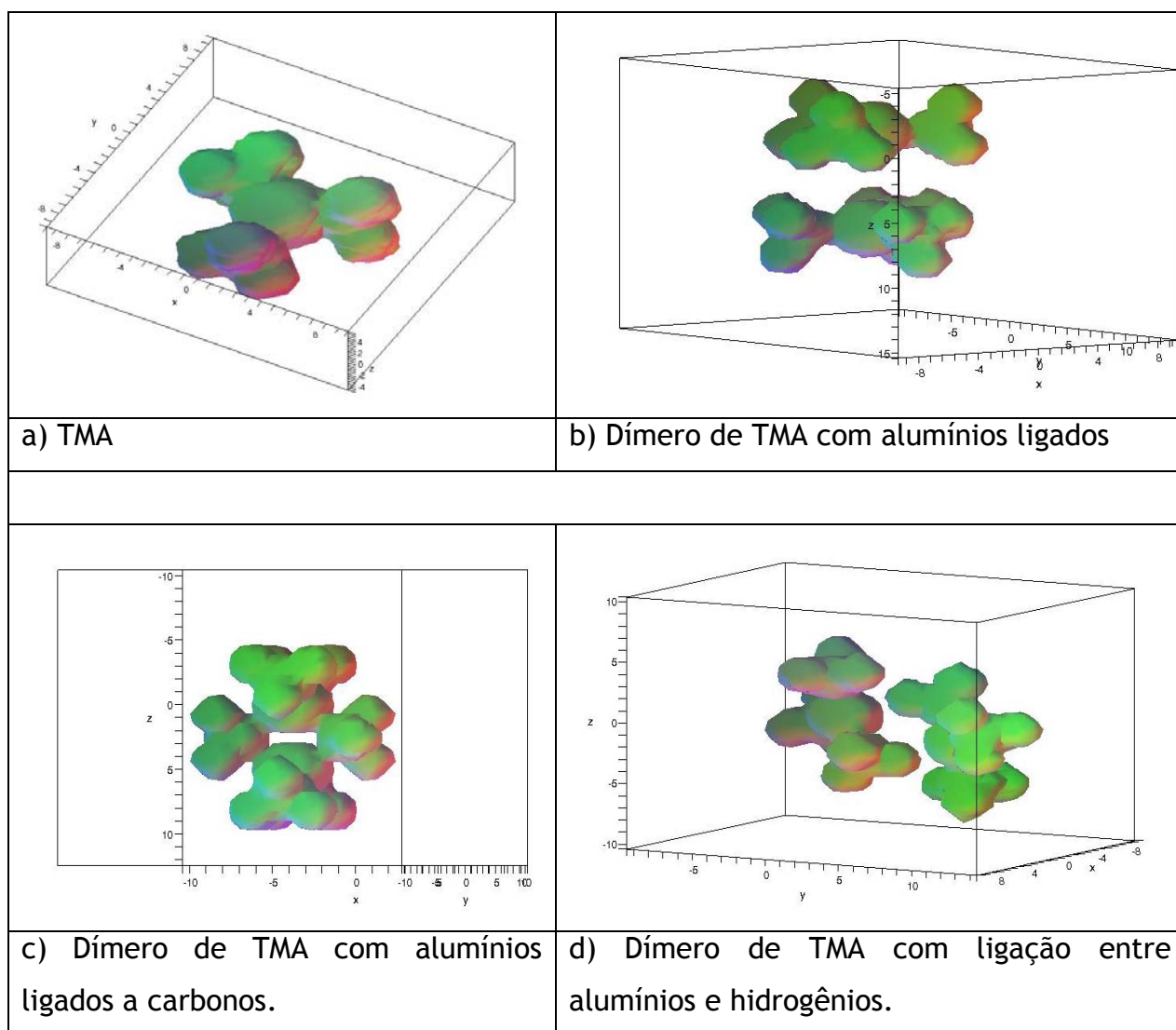


Figura 4.27. Modelos para TMA e dímeros.

É surpreendente também que o átomo de alumínio seja representado corretamente visto que o SIMULMOLEC5 foi parametrizado considerando os raios covalentes, o 1º potencial de ionização e o número atômico como únicas informações sobre os átomos. Todas essas informações são quantidades físicas e não valores de

parâmetros ajustados por mínimos quadrados ou algum processo similar, o que indica que a utilização dos mesmos parâmetros para outros átomos será o único ajuste necessário para a modelagem de novos elementos químicos ainda não testados.

#### 4.5.3.2 CATALISADOR METALOCENO: ESPÉCIES ATIVAS E POTENCIALMENTE DORMENTES

As avaliações iniciais do SIMULMOLEC5 foram aplicadas a estas moléculas sem, no entanto, dispor de recurso de visualização em três dimensões da molécula. Com esse recurso e a re-parametrização do SIMULMOLEC5 modelou-se novamente as estruturas I e II apresentadas na Figura 3.1. Apresentam-se os resultados nas Figura 4.28 e Figura 4.29.

Na Figura 4.28 “a”, a estrutura I apresenta uma molécula de MAO<sub>6</sub> ativada com TMA ligada por metila-em-ponte ao zircônio. Observa-se que o SIMULMOLEC5 prevê corretamente todas as ligações entre átomos, incluindo ciclopentadienis ligados ao zircônio e gaiola do MAO.

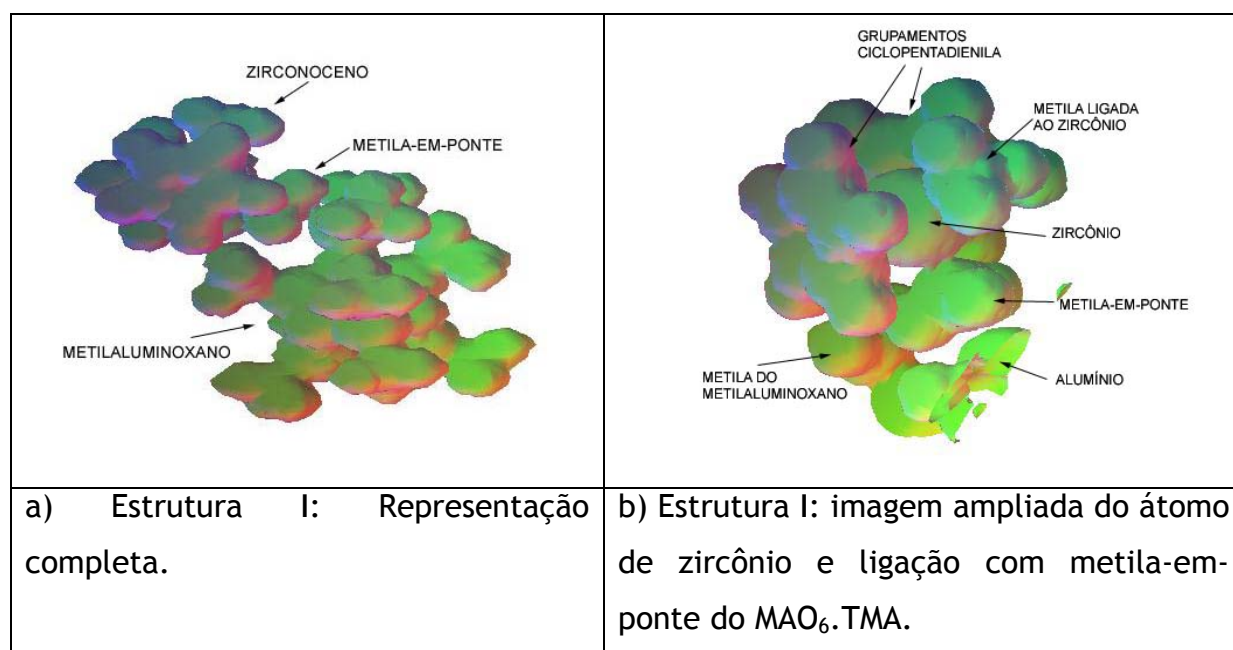


Figura 4.28. Modelo para a estrutura I.

Na Figura 4.28 “b”, na imagem ampliada dessa estrutura, se constata que o SIMULMOLEC5 prevê ligações químicas muito fracas entre o zircônio e o carbono da metila-em-ponte e entre esse carbono e o alumínio do MAO.TMA. Essa constatação



qualitativa é coerente com a energia necessária calculada para formação do par iônico de 20 kcal/mol para o complexo.

Na Figura 4.29 “a”, a estrutura II apresenta uma molécula de MAO<sub>6</sub> ligada por um oxigênio ao zircônio do zirconoceno.

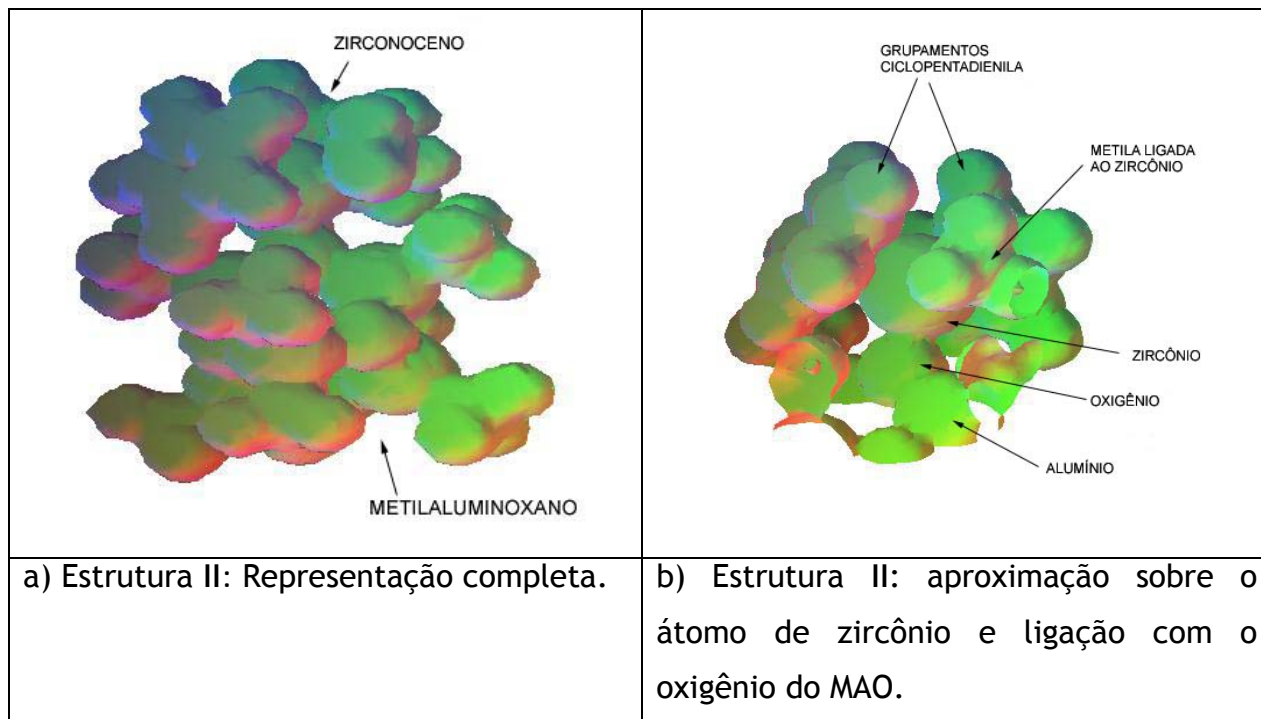


Figura 4.29. Modelo para a estrutura II.

Na Figura 4.29 “b”, na imagem ampliada dessa estrutura, se constata que o SIMULMOLEC5 prevê uma ligação química intensa entre o zircônio e o oxigênio, o que corresponde qualitativamente com a modelagem rigorosa.

Com os exemplos acima se constata que o SIMULMOLEC5, definidas as posições dos elementos químicos num sistema de coordenadas cartesianas em 3 dimensões, é capaz de indicar a estrutura de coordenação desses elementos químicos sem qualquer outra informação além dos números atômicos dos mesmos, raio covalente em ângstrons e 1º potencial de ionização.

## 5 CONCLUSÕES

### 5.1 SOFTWARES E MÉTODOS

Os softwares e métodos de modelagem existem em número crescente em funcionalidade e eficiência. A modelagem molecular evoluiu nos últimos 10 anos mais em função de melhores métodos que no aumento da capacidade de computação.

A opção da DFT implementada no software ADF e utilizada em um computador pessoal é um caminho barato para modelagens com exatidão iguais ou melhores a 5,0 kcal/mol, começa a tornar viável explorar reações de ativação de catalisadores metalocênicos, que se encontram na faixa de 10-20 kcal/mol.

Identificou-se que um possível caminho viabilizado por computadores de alto desempenho são as abordagens integradas, ou seja, utilizar softwares que se completam para modelagem em múltiplas escalas de dimensão e tempos, de forma seqüencial e integrada, conforme Figura 2.1.

Identificou-se também que há muitos resultados que podem ser gerados a partir dos métodos da modelagem molecular conforme Tabela 4.1.

Na seleção e utilização dos softwares constatou-se que, apesar da complexidade crescente de opções de uso associadas aos novos métodos e funções incorporados, os softwares apresentam interfaces de fácil utilização. E, permitem a execução de análises básicas de forma similar à que seria executada num instrumento analítico, ou seja, com treinamento na operação do instrumento, sem necessidade de domínio completo da matemática e métodos incorporados.

### 5.2 MODELAGEM RIGOROSA COM SOFTWARE ADF

O método DFT implementado no software ADF demonstrou ser confiável e aplicável em um computador pessoal para moléculas com até cerca de 60-80 átomos em tempos de processamento de 1 a 2 dias por otimização completa de geometria, utilizando-se correlações com exatidão melhor ou igual a 5,0 kcal/mol. Com isso os resultados com espécies acima desse número de átomos e análises mais complexas não são factíveis num computador com aproximadamente 1 GFlop de capacidade de processamento. São, no entanto, viáveis modelagens de várias espécies chave do sistema catalítico heterogêneo bis-(n-butil ciclopentadienil)

dimetil zircônio,  $(n\text{BuCp})_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ , ativado com metilaluminoxano (MAO) *in situ* e suportado em sílica.

A modelagem do TMA confirmou a tendência do alumínio ser tetra coordenado e estabilizar-se formando um dímero. O dímero com ligação entre alumínio e carbonos, com duas metilas-em-ponte foi identificado como o mais estável das espécies modeladas. As distâncias calculadas e as densidades de cargas encontradas são coerentes com a estrutura do dímero com ligação entre alumínio e carbonos. A energia de dissociação calculada desse dímero foi abaixo do valor obtido por métodos experimentais convencionais.

A partir da modelagem do  $\text{MAO}_6\cdot\text{TMA}$  modelou-se o ânion, o qual apontou a capacidade de distribuição da carga negativa pelos oxigênios e alumínio da gaiola, estabilizando assim essa espécie. É possível que oligômeros com massas molares maiores produzam ânions mais estáveis por distribuir a carga negativa em um número maior de oxigênios e alumínio, tornando-se também ligantes mais lábeis e, portanto, mais efetivos como contra-íons.

Modelaram-se vários oligômeros do ácido silícico, mostrando que em até 6 etapas da reação de condensação produzem-se estruturas em anel quadrado ou triangular, ou ainda a estruturas tridimensionais em pirâmide. As estruturas em anel são candidatas a modelos para sítios da sílica com hidroxilas geminais, enquanto as estruturas tridimensionais em pirâmide são candidatas a modelos para sítios da sílica com hidroxilas isoladas. O ácido silícico é o modelo mais simples possível para a sílica, podendo ser utilizado para representação de sítios com hidroxilas geminais ou isoladas e foi utilizado no modelo das espécies imobilizadas sobre a sílica.

A modelagem do metalloceno homogêneo mostrou o grupamento n-butil-ciclopentadienil com possibilidade de giro em torno do eixo Cp-Zr. As metilas ligadas ao zircônio estão expostas, mas a interação das n-butilas com o zircônio e o giro grupamento n-butil-ciclopentadienil representa um aumento de impedimento estérico em relação ao precursor catalítico  $\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{CH}_3)_2$ .

A espécie suportada e considerada inativa é estericamente impedida mesmo com uso do ácido silícico como modelo da sílica. Já a espécie considerada ativa, modelada na forma de cátion mostrou o zircônio sem impedimento estérico e com a carga positiva localizada sobre ele. Logo, essa espécie provavelmente será ativa.

Com base nos resultados dessas modelagens, pode-se supor que o MAO.TMA suportado sobre a sílica atuando como co-catalisador gera um zirconoceno que pode ser removido da superfície se houver MAO externo disponível em alta concentração. Essa espécie poderá ser estudada em futuras modelagens.

A obtenção de propriedades termodinâmicas foi inviável pelo método DFT. A utilização de métodos da mecânica molecular ou semi-empíricos para obtenção das mesmas, poderá ser foco de futuros trabalhos.

As modelagens de estruturas de complexos ativados, como aquelas presentes na etapa de dissociação do complexo catalítico para formação do par iônico e nas etapas de inserção do 1° e 2° etenos em um complexo ativado são desafios para futuros estudos com o método DFT.

### 5.3 MODELAGEM QUALITATIVA COM SOFTWARE SIMULMOLEC5

Estudaram-se os efeitos de vários parâmetros do modelo da solução analítica da equação de Schrödinger nos resultados do potencial calculado utilizando o software SIMULMOLEC5, sendo constatado que todos têm influência relevante. Por exemplo, o número de átomos considerados para o cálculo do potencial é relevante, não se podendo desprezar parte de uma estrutura, mesmo que esta seja distante de 5 a 6 Å do sítio de interesse. Foi também constatado que alguns parâmetros, como o valor inicial da função de onda, podem levar a soluções caóticas e/ou oscilatórias na solução da equação de Schrödinger dependente do tempo.

A implementação de recurso de gráfico em 3 dimensões permitiu observar a estrutura de várias espécies presentes no sistema catalítico e ajustar a parametrização do SIMULMOLEC5. As isosuperfícies de energia geradas apresentam semelhança com a isosuperfícies de densidade eletrônica, geradas com a utilização da teoria da função densidade implementada no software ADF. Um ponto relevante é que o conjunto de parâmetros final só contém quantidades físicas dependentes dos átomos, como número atômico, raio covalente e 1° potencial de ionização. No entanto, a entrada exige também as posições dos átomos, que é uma nova funcionalidade a desenvolver para SIMULMOLEC5.

Ao longo das simulações, confirmaram-se as vantagens da solução analítica da equação de Schrödinger: a extrema rapidez de cálculo, a possibilidade de avaliar o comportamento da nuvem eletrônica dependente ou não do tempo. Pode-

se também observar um local específico da espécie química em estudo, aumentando a resolução naquele ponto sem perda de exatidão ou necessidade de simplificações.

Como oportunidade de futuros trabalhos há a possibilidade de utilizar essa solução para modelagem dinâmica, ou seja, com fragmentos ou moléculas em movimento relativo. É também possível a sua utilização para predição da estrutura de coordenação de espécies químicas a partir das posições dos elementos químicos num sistema de coordenadas cartesianas em 3 dimensões, obtidas de análises tradicionais ou de modelagem molecular.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Alt, H. G.; Köppl, A.; *Chem. Rev.* 2000, 100, 1205.
2. Santiso, E., Gubbins, K. E.; *Molecular Simulations*, 2004, 30, 699.
3. Lopes Martins, J. B. Introdução a Modelagem Molecular, <http://www.unb.br/iq/lqc/Joao/imm/ementaimm.html>, consulta em 06/03/2005.
4. Karelson, M.; Lobonov, V. S.; Katritzky, A. R.; *Chem. Rev.* 1996, 96, 1027.
5. Lee, H., Xu, P., Zhang, Q., Zhang, G., Cagin, T., Goddard III, W.A; *First Principles Approaches to Designing and Characterizing New Amorphous Metals Systems, Materials and Process Simulation Center (MSC) Caltech*, 2003.
6. Lowe, J. P.; *Quantum Chemistry*, Academic Press: San Diego, 1993, pg 350.
7. <http://www.wavefun.com/>, acessado em 02/02/2005.
8. Lowe, J. P.; *Quantum Chemistry*, Academic Press: San Diego, 1993, pg 186.
9. Flurchick, K. <http://www.osc.edu/PET/CCM/skeleton/training/courses/foundations/qmnotes/node2.html#SECTION00110000000000000000>, 1997 acessado em 03/05/2005.
10. Leeuwen, R. van,; Kohn-Sham potentials in density functional theory, Vrije Universiteit: Amsterdam, 1994.
11. te Velde, G.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Guerra, C. F.; van Gisbergen, S. J. A.; Snijders, J. G.; Ziegler, T.; *J. Comput. Chem.* 2001, 22, 931.
12. Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M.; *Can. J. Phys.* 1980, 58, 1200.
13. Becke, A. D.; *Phys. Rev. A.*, 1988, 38, 3098.
14. Perdew, J. P.; *Phys. Rev. B.*, 1986, 33, 8822.
15. Baker, J. and Pulay, P.; Assessment of the OLYP and O3LYP density functionals for first-row transition metals, *J. Comput. Chem.* 2003, 24, 1184.
16. Becke, A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange; *J. Chem. Phys.* 1993, 98, 5648.
17. Lenthe, E. van; THE ZORA EQUATION, Vrije Universiteit te Amsterdam, 1996.
18. Zabadal, J. R. and Vilhena, M. T.; *Il Nuovo Cimento* 2000, 115B, n° 5, 493.
19. Zabadal, J. R. Vilhena, M. T., Segatto, C. F.; *Il Nuovo Cimento*, 2001, 116B, n° 2, 183.
20. <http://www.osc.edu/PET/CCM/skeleton/training/courses/foundations/rqm123/node2.html#SECTION00110000000000000000>; acessada em 10-10-2005.

21. "Dirac, a relativistic ab initio electronic structure program, Release DIRAC04.0 (2004)", written by H. J. Aa. Jensen, T. Saue, and L. Visscher with contributions from V. Bakken, E. Eliav, T. Enevoldsen, T. Fleig, O. Fossgaard, T. Helgaker, J. Laerdahl, C. V. Larsen, P. Norman, J. Olsen, M. Pernpointner, J. K. Pedersen, K. Ruud, P. Salek, J. N. P. van Stralen, J. Thyssen, O. Visser, and T. Winther. (<http://dirac.chem.sdu.dk>); acessada em 20-10-2005.
22. Clark, M. Cramer III, R. D. e Opdensch, *J. Computational Chem.* 1989, 10, 982.
23. Halgren, T.A.; *J. Computational Chem.* 1996, 17, 490.
24. Duin, A. C. T., Dasgupta, S., Lorant, F., Goddard III, W. A.; *J. Phis. Chem A.* 2001, 105, 9396.
25. a) Allinger, N. L.; Yuh, Y. H.; Lii, J.-H.; *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 8551. (b) Allinger, N. L.; Li, F.; Yan, L.; *J. Comput. Chem.* 1990, 11, 848. (c) Allinger, N. L.; Li, F.; Yan, L.; Tai, J. C.; *J. Comput. Chem.* 1990, 11, 868.
26. Mayo, S. L.; Olafson, B. D.; Goddard III, W. A.; *J. Phys. Chem.* 1990, 94, 8897.
27. Rappe, A. K.; Skiff, W. M.; Casewit, C. J.; *Chem. Rev.* 2000, 100, 1435.
28. a) Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Rappe, A. K.; *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 10035.; b) Casewit, A. K.; Colwell, K. S.; Rappe, A. K.; *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 10046.
29. Rappé, A. K.; Goddard III, W. A.; *J. Phys. Chem.* 1991, 95, 3358.
30. Landis, C. R.; Cleveland, T.; Firman, T. K. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 1859.
31. <http://www.wag.caltech.edu/home-pages/wag/wag.html>; acessada em 10-10-2005.
32. Dewar M.J.S., Zoebisch E.G., Healy E.F., Stewart J.J.P.; *J. Am. Chem. Soc.* 1985, 107, 3902.
33. Stewart, J.J.P.; *J. Computer Aided Molecular Design*, 1990, 4, 1.
34. Rappé, A. K.; Bernstein, E. R.; *J. Phys. Chem.* 2000, 104, 6117.
35. Xu, Z., Vanka, K., Firman, T., Michalak, A., Zurek, E., Zhu, C., Ziegler T.; *Organometallics* 2002, 21, 2444.
36. Xu, Z., Vanka, K., Ziegler T.; *Organometallics* 2004, 23, 104.
37. Johnson, J. C.; *Metallocene Technology*, Noys Data Corporation: Park Bridge, New Jersey 1973.
38. Wilkinson, G., Birmingham, J.; *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, 76, 4281.
39. Breslow, D. S.; Newburg, N. R.; *J. Am. Chem. Soc.* 1957, 79(18), 5072.

40. Reddy, S. S.; Sivaram, S.: *Prog. Polym. Sci.* 1995, 20(2), 309.
41. Reichert, K. H.; Meyer, K. R.: *Makromol. Chem.* 1973, 169, 163.
42. Long, W. P.; Breslow, D. S.: *Justus Liebigs Ann. Chem.* (3), 463 1975.
43. Andresen, A.; Cordes, H. G.; Herwig, J.; Kaminsky, W.; Merck, A.; Mottweiler, R.; Pein, J.; Sinn, H.; Vollmer, H. J.: *Angew. Chem.* 1976, 88(20), 689.
44. a) Cihlář, J.; Mejzlik, J.; Hamřik, O.: *Makromol. Chem.* 1978, 179(10), 2553.  
b) Cihlář, J.; Mejzlik, J.; Hamřik, O.; Hudec, P.; Majer, J.: *Makromol. Chem.* 1980, 181(12), 2549.
45. Ueyama, N.; Araki, T.; Tani, H.: *Macromolecules* 1974, 7(2), 153.
46. Kaminsky, W.; *Polymerization of olefins with metallocene catalysts International Seminar, São Paulo, Brasil, 1996.*
47. a) Sinn, H.; Kaminsky, W.: *Adv. Organomet. Chem.* 1980, 18, 99. b) Sinn, H.; Kaminsky, W.; Vollmer, H. J.; Woldt, R. *Angew. Chem.*, 1980, 92, 396.
48. Kaminsky, W.; Steiger, R.: *Polyhedron* 1988, 7(22-23), 2375.
49. Olabisi, O.; Atiqullah, M.; Kaminsky, W.: *J.M.S.-Rev. Macromol. Chem. Phys. C* 1997, 37(3), 519.
50. Hamielec, A. E.; Soares, J. B. P.: *Prog. Polym. Sci.* 1996, 21(4), 651.
51. Barron, A. R. *Comments Inorg. Chem.* 1993, 14, 123.
52. Ault, B. S., Laboy, J. L.; *J. Mol. Structure*, 1999, 193.
53. Smith, M. B.; *J. of Organomet. Chem.*, 1972, 46(1), 31.
54. Oliver, J. P., *Organometallics* 1982, 1, 1307.
55. Oliver, J. P.; Kumar, R.; *Polyhedron* 1990, 9, 409.
56. Willis, B.G., Jensen, K. F.; *J. Phys. Chem. A* 1998, 102, 2613.
57. Vandenberg, E. J., *J. Polym. Sci.* 1960, 47(149), 486.
58. Sakharovskaya, G. B.; Korneev, N. N.; Popov, A. F.; Larikov, E. I.; Zhigach, A. F.: *Zh. Obshch. Khim.* 34(10), 3435 1964.
59. Storr, A.; Jones, K.; Laubengayer, A. W.: *J. Am. Chem. Soc.* 1968, 90(12), 3173.
60. a) Kaminsky, W.; Haehnsen, H.: *DE Pat.* 3240383 1982. b) Haehnsen, H.: *Ph.D. Dissertation*, University of Hamburg: Hamburg 1984.
61. Bolestawski, M.; Pasykiewicz, S.: *J. Organomet. Chem.* 1972, 43(1), 81.
62. Kosińska, W.; Kunicki, A.; Bolestawski, M.; Pasykiewicz, S.: *J. Organomet. Chem.* 1978, 161(3), 289.



63. Obrey, J. S., Bott, S. G., Barron, A. R.; *Organometallics*, 2001, 20, 5162.
64. Obrey, S. G., Barron, A. R.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 2001, 2456.
65. Barron, A. R.; Alkylaluminumoxanes: Synthesis, structure and reactivity, *In Metallocene-based Polyolefins*; Scheirs, J. And Kaminsky, W. (Eds.). John Wiley & Sons, New York, 2000.
66. Panchenko, V.N.; Zakharov, V.A.; Danilova, I.G.; Paukshtis, E.A.; Zakharov, I.I.; Goncharov, V.G.; Suknev, A.P.; *J. Mol. Catal. A*, 2001, 174, 107.
67. Roesky, H. W., Walawalkar, M. G., Murugavel, R.; *Acc. Chem. Res.* 2001, 34, 201.
68. Imhoff, D. W.; Simeral, L. S.; Sangokoya, S. A.; Peel, J. H.; *Organometallics* 1998, 17, 1941.
69. Resconi, L.; Bossi, S.; Abis, L.; *Macromolecules* 1990, 23(20), 4489.
70. Beard, W. R.; Blevins, D. R.; Imhoff, D. W.; Kneale, B.; Simeral, L. S. *In International Polyethylene Conference, Polyethylene: New Technology, New Markets*; Institute of Materials: London, 1997.
71. Cam, D.; Albizzati, E.; Cinquina, P.; *Makromol. Chem.* 191(7), 1641 1990.
72. Mason, M. R.; Smith, J. M.; Bott, S. G.; Barron, A. R.; *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 4971.
73. Babushkin, D. E.; Semikolenova, N. V.; Panchenko, V. N.; Sobolev, A. P.; Zakharov, V. A.; Talsi, E. P.; *Macromol. Chem. Phys.* 1997, 198, 3845.
74. Bryant, P.L.; Harwell, C. R.; Mrse, A. A.; Emery, E. F.; Gan, Z.; Caldwell, T.; Reyes, A. P.; Kuhns, P.; Hoyt, D. W.; Simeral, L. S.; Hall, R. W.; Butler, L. G.; *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 12009
75. a) Zakharov, V. A., Zakharov, I. I., Panchenko, V. N.; Structures of MAO; *In Metallorganic catalysts for syntesis and polymerization*; Kaminsky, W. (Eds).Springer, Berlin, 1999 p. 63. b) Zakharov, I. I., Zakharov, V. A., Zhidomirov, G. M.; A DFT quantum-chemical study of structures and reactive sites of polyalumoxane; *In Metallorganic catalysts for syntesis and polymerization*; Kaminsky, W. (Eds).Springer, Berlin, 1999 p. 128.
76. Zurek, E. Woo, T. K. Firman, T. K. and Ziegler, T.; *Inorg. Chem.* 2001, 40, 361.
77. Zurek, E. Ziegler, T.; *Prog. Polym. Sci.* 2004 29, 107.
78. Cheng, X.: *Ph.D. Dissertation*, University of Virginia: Blacksburg, Virginia, USA 2001, 26-32.

79. Kaminsky, W.; Bark, A.; Steiger, R.: *J. Mol. Catal.* 1992, 74(1-3), 109.
80. Reddy, S. S.; Shashidhar, G., Sivaram, S.: *Macromolecules* 1993 26, 1189.
81. Hawrelak, E. J., Deck, P. A., *Organometallics*, 2003, (22) 17, 3559.
82. Zurek, E. Ziegler, T.; *Organometallics*, 2002, 21, 83.
83. a) Cossee, P.: *Tetrahedron Lett.* 1960, 17, 12. b) Cossee, P.: *J. Catal.* 1964, 3(1), 80. c) Arlman, E. J.; Cossee, P.: *J. Catal.* 1964, 3(1), 99.
84. Ystenes, M.: *J. Catal.* 1991, 129(2), 383.
85. a) Brookhart, M.; Green, M. L. H.: *J. Organomet. Chem.* 1983, 250(1), 395, b) Brookhart, M.; Green, M. L. H.; Wong, L.-L.: *Prog. Inorg. Chem.* 1988, 36, 1.
86. Hlatky, G. G.; *Chem. Rev.*, 2000, 100(4), 1347.
87. Severn, J. R., Chadwick, J. C., Duchateau, R. Friederichs, N.; *Chem. Rev.*, 2005, 105, 4073.
88. Moulijn, J. A., van Leewen, P. W. N. M., van Santen, R. A.; *Studies in surface science and catalysis vol 79 - Catalysis, an integrated approach to homogeneous, heterogeneous and industrial catalysis*, Elsevier,: Amsterdam, Nethrland 1995, 309.
89. Iler, R. K.; *The Chemistry of Silica*, Wiley; Willey: New York, 1979, 173-245.
90. Branda, M.M., Montani, R. and Castellani N.; *Surf. Sci.* 1995, 354, 295.
91. Ferreira, M.L.; Branda, M. M.; Juan, A.; Damiani, D. E.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1997, 122, 51.
92. Ferreira, M. L., Greco, P.P., Santos, J.H.Z., Damiani, D. E.; *J. Mol. Cat.A: Chem.* 2001, 172, 97.
93. Iler, R. K.; *The Chemistry of Silica*, Wiley; Willey: New York, 1979, 623-647.
94. Morow B.A., McFarlan, A. J.; *J. of Non-Cristaline Solids*, 1990, 120, 61.
95. dos Santos, J.H.Z.; Larentis, A.; da Rosa, M. B.; Krug, C.; Baumvol, I.J.R.; Dupont, J.; Stedile, F.C.; Forte, M. C.; *Macromol. Chem. Phys.* 1999, 200(4), 751.
96. dos Santos, J.H.Z., Krug, C., Rosa, M. B., Stedile, F.C., Dupont, J., Forte, M. C.; *J.Mol.Cat. A: Chem.* 1999, 139(2-3), 199.
97. dos Santos, J.H.Z., Greco, P. P., Stedile, F.C., Dupont, J.; *J.Mol.Cat. A: Chem.* 2000, 154(1-2), 103.
98. Bianchini, D.; Santos, J.H.Z.; Uozumi, T.; Sano, T.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2002, 185, 223.
99. Kioka, M.; Kashiwa, N.; *US Pat.* 4.874.734, 1989.

100. Tsutsui, T.; Ueda, T.; *US Pat.* 5.234.878, 1993.
101. Gürtzen, S.; *US Pat.* 5.446.001, 1995.
102. Soga, K.; Kaminaka, M.; *Mackromol. Chem.*, 1993, 194, 1745.
103. Talsi, E. P.; Semikolenova, N. V.; Panchenko, V. N.; Sobolev, A. P.; Babushkin, D. E.; Shubin, A. A.; Zakharov, V. Z.; *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1999, 139, 131.
104. Haag, M. C.; Krug, C.; Dupont, J.; Galland, G. B.; dos Santos, J.H.Z.; Uozumi, T.; Sano, T. Soga, K.; *J.Mol.Cat. A: Chem.* 2001, 169, 275.
105. Tait, P.J., Ediati, R., *Proc. MetCon'97, 1997, Houston, USA.*
106. Muñoz-Escalona, A.; Hidalgo, G.; Lafuente, P.; Martinez-Nuñez, M.F.; Méndez, L.; Michiels, W.; Peña, B.; Sancho, J.; *Proceeding of the Fifth International Congress on Metallocene Polymers, Metallocene Europe 98, Düsseldorf, Germany, 1998, 73.*
107. Guimarães, R., Stedile, F. C., dos Santos, J. H. Z.; *J.Mol.Cat. A: Chem.* 2003, 206, 353.
108. <http://www.cobalt.chem.ucalgary.ca/group/cobalt.html> acessado em 03/06/2004.
109. a) Baerends, E. J.; Ellis, D. E.; Ros, P.; *Chem. Phys.* 1973, 2, 41. (b) Baerends, E. J.; Ros, P.; *Chem. Phys.* 1973, 2, 52.
110. a) te Velde, G.; Baerends, E.; *J. Comput. Chem.* 1992, 99, 84. (b) Boerringter, P. m.; te Velde, G.; Baerends, E. J.; *Int. J. Quantum Chem.* 1998, 33, 87.
111. Verslius, L.; Ziegler, T.; *J. Chem. Phys.* 1988, 88, 322.
112. Krijn, J.; Baerends, E. J.; *Fit Functions in the HFS-Method; Free University of Amsterdam: Amsterdam, 1984.*
113. Bianchini, D. Stedile, F. C. dos Santos, J.H.Z.; *Applied Catalysis A: General*, 2004, 261, 57.
114. Pople, J. A.; [nobelprize.org/chemistrylaureates/1998/pople-lecture.html](http://nobelprize.org/chemistrylaureates/1998/pople-lecture.html), acessada em 10-10-2004.
115. [http://cmm.info.nih.gov/modeling/software\\_list/sw\\_index\\_document.html](http://cmm.info.nih.gov/modeling/software_list/sw_index_document.html), acessado inicialmente em 10/11/2003.
116. <http://www.ch.ic.ac.uk/local/organic/mod/software.html>, acessado em 10/11/2003.

117. <http://www.pqs-chem.com/capabilities.shtml> acessado em 03/02/2005.
118. <http://www.Schrödinger.com>, acessado em 27/09/2004.
119. <http://www.scm.com> acessado em 20/06/2004.
120. <http://www.gaussian.com/>, acessado em 10/11/2003.
121. Zabadal, J. R. Vilhena, M. T., Livotto, P.; *Il Nuovo Cimento*, 2001, 116B, nº 5, 529.
122. Vansant, E. F., Van der Voort, P., Vrancken, K.C.; *Characterization and chemical modification of silica surface*; Elsevier: New York, 1995.
123. Bianchini, D.; *Qualificação para doutorado*, UFRGS, Brasil, 2005.

## 7 ANEXOS

### 7.1 ANEXO 1 - PARÂMETROS DE MÉTODOS DE MECÂNICA MOLECULAR

Os termos de estiramento e deformação são dados em geral por relações quadráticas, na forma da lei de Hooke como nas equações abaixo, onde  $r_i^{\text{equilíbrio}}$  e  $\alpha_i^{\text{equilíbrio}}$  são as distâncias e ângulos ideais respectivamente, obtidos experimentalmente ou de cálculos de alto nível *ab initio*. As constantes  $k_i^{\text{estiramento}}$  e  $k_i^{\text{deformação}}$  são denominadas constantes de força de estiramento e deformação respectivamente, são tratados como parâmetros do modelo.

$$E_i^{\text{estiramento}}(r_i) = \frac{1}{2} \left\{ k_i^{\text{estiramento}} (r_i - r_i^{\text{equilíbrio}})^2 \right\} \quad (13)$$

$$E_i^{\text{deformação}}(\alpha_i) = \frac{1}{2} \left\{ k_i^{\text{deformação}} (\alpha_i - \alpha_i^{\text{equilíbrio}})^2 \right\} \quad (14)$$

A descrição apropriada da contribuição de torção é mais complexa visto que, qualquer que seja a forma adotada, esta deve representar a inerente periodicidade. Por exemplo, a periodicidade 3 \_ onde  $3 = n$  na expressão  $2\pi/n$  \_ é típica da rotação sobre uma ligação simples carbono-carbono no etano, ela pode ser descrita pela forma funcional:

$$E_i^{\text{torção}}(\omega_i) = k_i^{\text{torção}3} \left( 1 - \cos 3(\omega_i - \omega_i^{\text{equilíbrio}}) \right) \quad (15)$$

Neste caso,  $\omega_i^{\text{equilíbrio}}$  é o ângulo diédrico ideal e  $k_i^{\text{torção}3}$  é tratado como parâmetro. Ângulo diédrico é a medida do ângulo entre dois planos definidos por uma seqüência de quatro átomos. O cruzamento dos planos é considerado nos dois átomos centrais e o ângulo entre os planos medido nos dois átomos das extremidades.

A descrição apropriada da torção de ligações também requer no mínimo termos com periodicidade 1 ou 2.

$$E_i^{\text{torção}}(\omega_i) = k_i^{\text{torção}1} \left( 1 - \cos(\omega_i - \omega_i^{\text{eq.}}) \right) + k_i^{\text{torção}2} \left( 1 - \cos 2(\omega_i - \omega_i^{\text{eq.}}) \right) + k_i^{\text{torção}3} \left( 1 - \cos 3(\omega_i - \omega_i^{\text{eq.}}) \right) \quad (16)$$

$k_i^{\text{torção1}}$  e  $k_i^{\text{torção2}}$  são parâmetros adicionais. A equação acima pode ser vista como uma série de Fourier truncada. O termo de torção 1 corresponde à diferença de energia entre conformeros cis e trans; o termo de torção 2 corresponde à diferença de energia entre conformeros planares e perpendiculares. Outros dois termos importantes contribuem para interações sem ligação química, que são os termos de van der Waals (VDW) e eletrostáticos.

$$E_{ij}^{\text{não-ligados}}(r_{ij}) = E_{ij}^{\text{VDW}}(r_{ij}) + E_{ij}^{\text{eletrostáticos}}(r_{ij}) \quad (17)$$

Para essa equação, uma variedade de formas funcionais tem sido utilizadas<sup>7</sup>. Mais comumente as interações de VDW são representadas como uma soma dos termos de atração e repulsão.

$$E_{ij}^{\text{VDW}}(r_{ij}) = \varepsilon_{ij} \left\{ \left[ \frac{r_{ij}^0}{(r_{ij})} \right]^{12} - 2 \left[ \frac{r_{ij}^0}{(r_{ij})} \right]^6 \right\} \quad (18)$$

onde  $r_{ij}^0$  e  $\varepsilon_{ij}$  são parâmetros e  $r_{ij}$  são as distâncias entre os átomos não ligados i e j. Essa combinação produz uma barreira íngreme no local da soma dos raios de van der Waals e tem um poço de energia raso para uma separação um pouco maior que essa soma dos raios. Dessa forma, a equação acima contempla tanto o requisito de barreira no tamanho dos átomos como as fracas forças de atração em distâncias um pouco maiores que o raio de VDW.

O termo eletrostático leva em conta a interação de cargas atômicas:

$$E_{ij}^{\text{eletrostáticos}}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (19)$$

onde  $r_{ij}$  são as distâncias entre os átomos i e j. As cargas atômicas q podem ser tomadas como parâmetros ou serem obtidas a partir de cálculos de mecânica quântica, por exemplo, do cálculo de população cargas de Mulliken.

## 7.2 ANEXO 2 - LISTA DE SOFTWARES DE MODELAGEM

Fonte na internet: <http://cmm.cit.nih.gov/modeling/software.html>

Nome	Função	Empresa / Link
GALAXY	NA	<u>AM Technologies, inc</u> <a href="http://www.am-tech.com/macromodeling.html">http://www.am-tech.com/macromodeling.html</a>
MoluCAD	NA	New River Kinematics, 4767 Wurno Road, Pulaski, VA 24031 <a href="http://www.kinematics.com/molucad/index.htm">http://www.kinematics.com/molucad/index.htm</a>
AbM	BP	<u>Oxford Molecular</u> <a href="http://www.oxmol.com/prods/abm">http://www.oxmol.com/prods/abm</a>
HBPLUS	BP	<u>I.K. McDonald, University College, London</u>
MC-SYM	BP	F. Major, Univ. of Montreal
MODELLER	BP	Andrej Sali, Rockefeller Univ.
NAB	BP	T. Macke, Scripps Research Institute
NAMOT	BP	<u>Chang-Shung Tung, Los Alamos</u>
NAOMI	BP	S. Brocklehurst, Oxford Centre for Molecular Sciences, Department of Biochemistry, Univ. of Oxford. (Note: NAOMI documentation is mirrored at NIH by arrangement with Simon M. Brocklehurst).
NT-NMRPipe	BP	Resonance Designs, Inc.
PDBTool	BP	Philip E. Bourne, Columbia Univ.
PROSA II	BP	Manfred J. Sippl, Center of Applied Molecular Engineering, University of Salzburg, Jakob-Haringer Str. 1, A-5020 Salzburg, Austria
SCULPT	BP	<u>Mark Surles, Interactive Simulations, Inc.</u>
STRUCTURELAB	BP	J.V. Maizel, NCI, Laboratory of Mathematical Biology
Composer	BP, MB	<u>Tripos, Inc.</u>
Homology	BP, MB	<u>Molecular Simulations, Inc.</u>
Look/GeneMine	BP, MB	Chris Lee, UCLA
ICM	BP, MM, MC	<u>MolSoft, LLC</u>
GRAMM	BP, P	Ilya A. Vakser, Rockefeller Univ.
Cambridge Structural Database (CSD)	DB	<u>Cambridge Crystallographic Data Centre</u>
QUEST	DB	<u>Cambridge Crystallographic Data Centre</u>
Protein Data Bank (PDB)	DB, BP	RCSB
3DB Unity	DB, DD	<u>Tripos, Inc.</u>
ISIS	DB, P	<u>MDL Information Systems, Inc.</u>
APEX-3D	DD	<u>DCL Systems International, Ltd.</u>
AutoDock	DD	Garrett M. Morris, David S. Goodsell, Ruth Huey, William E. Hart, Scott Halliday, Arthur J. Olson

<b>Nome</b>	<b>Função</b>	<b>Empresa</b>
CAVEAT	DD	<u>Paul Bartlett, UC Berkley</u>
CLIP	DD	Institute of Medicinal Chemistry, Univ. of Lausanne
CMR	DD	<u>Biobyte</u>
DISCO	DD	<u>Tripos, Inc.</u>
DOCK	DD	<u>Irwin Kuntz, UCSF</u>
GASP	DD	<u>Tripos, Inc.</u>
HASL	DD	eduSoft, P.O. Box 1811, Ashland, VA 23005
HINT	DD	eduSoft, P.O. Box 1811, Ashland, VA 23005
Leapfrog	DD	<u>Tripos, Inc.</u>
Ludi	DD	<u>Molecular Simulations, Inc.</u>
Molconn-z	DD	eduSoft, P.O. Box 1811, Ashland, VA 23005
LIGPLOT	DD, BP	<u>A. Wallace, Univ. College, London</u>
ChemDBS-3D	DD, DB	Chemical Design, Inc., 200 Route 17 South, Ste. 120, Mahwah, NJ 07430
ClogP	DD, P	<u>Biobyte</u>
PKalc	DD, P	CompuDrug NA, Inc.
PrologD	DD, P	CompuDrug NA, Inc.
PrologP	DD, P	CompuDrug NA, Inc.
gOpenMol	G	Center for Scientific Computing
GRASP	G	A. Nicholls, Columbia Univ.
Moil-View	G	C. Simmerling, Univ. of Illinois at Chicago
MOLEKEL	G	Peter F. Flükiger, Centro Svizzero di Calcolo Scientifico, Switzerland
MolScript	G	Per Kraulis, Karolinska Institute, Center for Structural Biochemistry, Novum, S-141 57 Huddinge, Sweden
PovChem	G	Paul Thiessen, Univ. of Illinois
Raster3D	G	Ethan Merritt, Univ. of Washington via Univ. of Zurich; Documentation from Univ. of Zurich
SCARECROW	G	<u>Leif Laaksonen, Center for Scientific Computing</u>
Setor	G	Stephen V. Evans, Department of Biochemistry, Univ. of Ottawa, Ottawa, Canada, K1H 8M5
XMol	G	Minnesota Supercomputer Center, Inc.
GEMM	G, BP	B.K. Lee, National Cancer Institute, NIH
MidasPlus	G, BP	Tom Ferrin, UCSF



<b>Nome</b>	<b>Função</b>	<b>Empresa</b>
Ribbons	G, BP	M. Carson, Center for Macromolecular Crystallography, Univ. of Alabama
NanoVision	G, BP, P	<a href="#">American Chemical Society Software</a>
Visual Molecular Dynamics (VMD)	G, MD	<a href="#">Theoretical Biophysics Group, Univ. of Illinois, Urbana-Champaign</a>
CHIME	G, P	MDL Information Systems, Inc.
MacMolecule/ PCMolecule	G, P	Molecular Ventures, Inc.
MAGE	G, P	D. Richardson, Duke Univ.
MolView	G, P	Tom Smith, Indiana Univ.-Purdue Univ., B-135 Lilly Hall of Life Sciences, 49-48038.
RasMol	G, P	Roger Sayle, Glaxo Research and Development, UK. The WWW site is at the Univ. of Massachusetts, Amherst. The RasMol documentation is mirrored at NIH.
WebLab	G, P	MSI
Vega	G,P,U	Drug Discovery Laboratory, Medicinal Chemistry Institute, Milan University
CONCORD	MB	<a href="#">Tripos, Inc.</a>
DGEOM 95	MB	<a href="#">QCPE, Indiana Univ.</a>
DGII	MB	<a href="#">, Indiana Univ.</a>
EGO	MD	H. Heller, Ludwig Maximilians Univ., Munich
GROMACS	MD	<a href="#">H.J.C. Berendsen, Univ. of Groningen, The Netherlands</a>
GROMOS	MD	Biomos B.V., The Netherlands
Moil	MD	Ron Elber, Univ. of Illinois at Urbana-Champaign
AMBER	MM, MD	Scripps
CHARMm	MM, MD	Molecular Simulations, Inc.
CHARMM	MM, MD	Documentation: Rick Venable, FDA/CBER; WWW site: M. Karplus, Harvard Univ., Dept. of Chemistry, 12 Oxford Street, Cambridge, MA 02138; CHARMM timing tests available from Milan Hodoscek, National Institute of Chemistry, Slovenia.
Discover	MM, MD	Molecular Simulations, Inc.
Insight II	MP	Molecular Simulations, Inc.
MacroModel	MP	Schrödinger, Inc.
QUANTA	MP	Molecular Simulations, Inc.
SYBYL	MP	Tripos, Inc.
Chem-X	MP, DD, P	Chemical Design, Inc., 200 Route 17 South, Ste. 120, Mahwah, NJ 07430
CAChe	MP, P	CAChe Group, Fujitsu America, Inc.
CS ChemOffice Pro	MP, P	<a href="#">CambridgeSoft Corp.</a>

Nome	Função	Empresa
HyperChem	MP, P	<u>HyperCube, Inc.</u>
MOLGEN+	P	Univ. of Bayreuth, Germany
ADF	QM	Scientific Computing and Modeling NV (SCM)
AMPAC	QM	A. Holder, Semichem, Inc., 7204 Mullen, Shawnee, KS 66216
AMSOL	QM	Chris Cramer, D. Truhlar, Univ. of Minnesota
DMol	QM	<u>Molecular Simulations, Inc.</u>
GAMESS	QM	<u>M. Gordon, Iowa State Univ.</u>
Gaussian	QM	Gaussian, Inc., 4415 Fifth Ave., Pittsburgh, PA 15213
HONDO	QM	IBM, Neighborhood Road MLMA/428, Kingston, NY 12401
Jaguar	QM	Schrödinger, Inc.
Spartan	QM	Wavefunction, Inc., 18401 Von Karman, Ste. 370, Irvine, CA 92715
SIMULMOLEC5	QM	Jorge Zabadal, UFRGS
UniChem	QM	Cray Research
ZINDO	QM	Rajiv Bendale, Quantum Theory Project, Department of Chemistry, Univ. of Florida, Williamson Hall, Gainesville, FL 32611
MOPAC 93	QM, P	<u>QCPE, Indiana Univ.</u>
Babel	U	Pat Walters, Univ. of Arizona
X-PLOR	X	<u>Axel Brunger, Yale Univ.</u>
XtalView	X	<u>Duncan McRee, Scripps Research Institute</u>
"O"	X, G	Morten Kjeldgaard, Aarhus Univ., Denmark
Match	NA	Fred Cohen, UCSF
MM3	MM	Dr. N. L. Allinger and co-workers, University of Georgia
EHMO	MM	<b>Extended-Huckel Molecular Orbital</b> <b>Hofmann, R., J. Chem. Phys., 39,1397 (1963)</b>
ReaxFF	MM, MD, MC	Caltech: C. T. van Duin, Siddharth Dasgupta, Francois Lorant (IFP), and William A. Goddard III

#### LEGENDAS DA TABELA

<b>BP</b>	Biopolymers	<b>MD</b>	Molecular Dynamics	<b>X</b>	Crystallography
<b>G</b>	Molecular Graphics	<b>DB</b>	Database	<b>MM</b>	Molecular Mechanics
<b>DD</b>	Drug Design	<b>MP</b>	Multipurpose	<b>QM</b>	Quantum Mechanics
<b>MC</b>	Monte Carlo	<b>U</b>	Utility	<b>MB</b>	Model Building
<b>P</b>	Available for Personal Computers	<b>NA</b>	Not available		