

# Estudo DFT sobre o mecanismo de reação de Heck do tipo Amatore-Jutand catalisada pelo complexo aniônico [(SIPr)-PdCl]<sup>-</sup>: Do ligante modelo ao real

Vitor H. Menezes da Silva\* (PG)<sup>1</sup>, Atualpa A. C. Braga (PQ)<sup>1</sup> \*vhugo@iq.usp.br

<sup>1</sup>Instituto de Química, Departamento de Química Fundamental, Universidade de São Paulo, SP, Brasil.

Palavras Chave: DFT, Dispersão de Grimme, Catálise, Paládio, Reações de Heck, Mecanismo de reação.

## Introdução

Inicialmente, os ligantes do tipo carbeno N-heterocíclicos (NHCs), em reações de acoplamento cruzado C-C catalisadas por Pd, eram conhecidos por mimetizar as características eletrônicas de fosfinas terciárias (PR<sub>3</sub>). Entretanto, os NHCs são mais básicos que as PR<sub>3</sub>, devido ao forte caráter σ-doador e a natureza retrodoativa da ligação NHCs-Pd, proporcionando uma grande estabilidade dos complexos durante o ciclo catalítico.<sup>1</sup> O resultado disto é muitas vezes a obtenção de altos rendimentos, utilizando uma baixa carga de Pd, para uma larga série de substratos. Dessa forma, se despertou o interesse de vários estudos focados no *design* de novos catalisadores do tipo NHCs. Recentemente, nosso grupo mostrou evidências do complexo [(SIPr)-PdCl]<sup>-</sup> como espécie ativa no processo catalítico de Heck-Mizoroki.<sup>2</sup> Na Figura 1 está a proposta do ciclo catalítico utilizando um sistema modelo, R=Me.

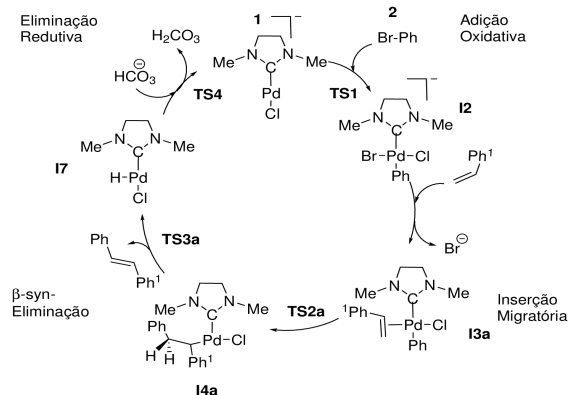


Figura 1. Ciclo catalítico calculado no nível M06L/6-31+G(d) para a reação de Heck-Mizoroki.

Embora o sistema modelo proporcione informações valiosas sobre o mecanismo de reação, alguns aspectos com respeito a estereosseletividade podem depender da forma do ligante. Neste sentido, este trabalho traz os primeiros resultados da modelagem do complexo [(SIPr)-PdCl]<sup>-</sup> real.

## Resultados e Discussão

A substituição das metilas pelos grupos SIPr aumentou consideravelmente o tamanho do sistema (veja a Figura 2). Dessa forma, foi necessário ajustar o nível de teoria dos cálculos. O Funcional de Correlação e Troca utilizado foi o de Perdew, Burke e Emzerhof (PBE), da classe dos GGA, sem 38ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

ajustes empíricos. Com este funcional, foi possível utilizar uma aproximação para a resolução das integrais de dois elétrons, conhecida como “resolution of the identity” (RI), diminuindo profundamente o custo computacional. Além disso, correções de dispersão DFT-D3 de Grimme foram incluídas nas energias no regime de otimização da estrutura. Foram utilizadas as funções de bases atômicas def2-TZVP, com os seus respectivos conjuntos auxiliares def2-TZVP/J, para todos os átomos, exceto para o Pd, onde foi utilizado o

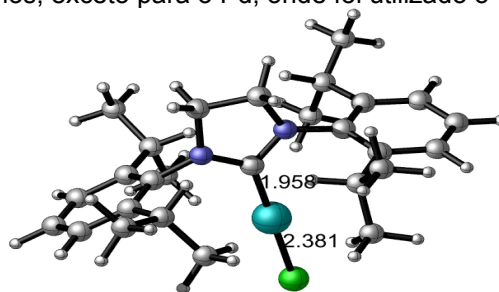


Figura 2. Estrutura otimizada PBE-D3/RI-J do [(SIPr)-PdCl]<sup>-</sup>. Distâncias em angstroms. Os cálculos foram feitos no pacote de programas computacionais de química quântica ORCA.

pseudopotencial relativístico SDD, com funções auxiliares adaptadas também do tipo def2-TZVP/J. As distâncias da ligação NHC-Pd e Cl-Pd obtidas, estão de acordo com os resultados experimentais (difração de raio-X) de 1,959 e 2,377 angstroms do complexo análogo [(SIPr)-PdCl<sub>3</sub>]<sup>-2</sup>

## Conclusões

Os primeiros resultados da modelagem do complexo real [(SIPr)-PdCl]<sup>-</sup> se mostram promissores. Os parâmetros geométricos obtidos utilizando o nível PBE-D3/RI-J estão de profundo acordo com os resultados do complexo real, o que mostra um bom ponto de partida para a introdução de efeitos de correlação eletrônica utilizando métodos mais rigorosos, por exemplo, os baseados em função de onda (CCSD(T)-RI), ou funcionais da classe meta-GGA. A caracterização do ciclo catalítico com o ligante real está em andamento.

## Agradecimentos

FAPESP (2013/04813-6), LCCA e IQ-USP.

<sup>1</sup> Fortman, G. C.; Nolan, S. P. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5151.

<sup>2</sup> Guest, D.; Menezes da Silva, V. H.; de Lima Batista, A. P.; Roe, M.; Braga, A. A. C.; Navarro, O. *Organometallics.* **2015**, (ASAP).