Estudo Teórico da Influência de Pseudopotenciais sobre o Perfil Potencial do Mecanismo Modelo de Suzuki-Miyaura.

Maurício C. da Silva (PG)*, Nelson H. Morgon (PQ). ***mcsilva@iqm.unicamp.br***

Instituto de Química UNICAMP; Caixa Postal:6154, Campinas-SP,CEP:13083-970.

Palavras Chave: *Pseudopotencial, Suzuki-Miyaura, Funcional de Densidade, Mecanismo.*

Introdução

Reações catalisadas por complexos de paládio (Heck,Stille,Suzuki-Miyaura,Sonogashira) têm sido amplamente utilizadas em novos métodos sintéticos na formação de ligações carbono-carbono principalmente no setor farmacêutico[1]. Dentre estes, ainda não há um consenso sobre o mecanismo de Suzuki-Miyaura o que incentiva estudos teóricos das possíveis reações presentes nas etapas do mecanismo. Assim, um modelo teórico de mecanismo foi sugerido e investigado através da *"Teoria do Funcional de Densidade"* utilizando-se o funcional ***B3LYP*** com diferentes funções de bases adaptadas a pseudopotenciais distintos, tais como ***LANL2DZ***, ***SDDALL*** e ***GBSMCS*** (bases desenvolvidas através do MCG-DIO[2] adaptadas ao ***ECP-SBKJC***). As principais reações presentes no mecanismo modelo de Suzuki-Miyaura podem ser representadas pelas Eq. (1-3).

$$Pd(PH_3)_{2(g)} + PhBr_{(g)} = t\text{-}Pd(PH_3)_2PhBr_{(g)} \quad (1)$$

$$t\text{-}Pd(PH_3)_2PhBr_{(g)} + PhB(OH)_{2(g)} = t\text{-}Pd(PH_3)_2Ph_{2(g)} + BrB(OH)_{2(g)} \quad (2)$$

$$t\text{-}Pd(PH_3)_2Ph_{2(g)} = Ph_{2(g)} + Pd(PH_3)_{2(g)} \quad (3)$$

Resultados e Discussão

O perfil potencial obtido para os diferentes conjuntos de bases utilizados no funcional B3LYP não sofreu grandes mudanças energéticas, assim é apresentado um potencial genérico na Fig. (1) para representar as reações das Eq. (1-3).

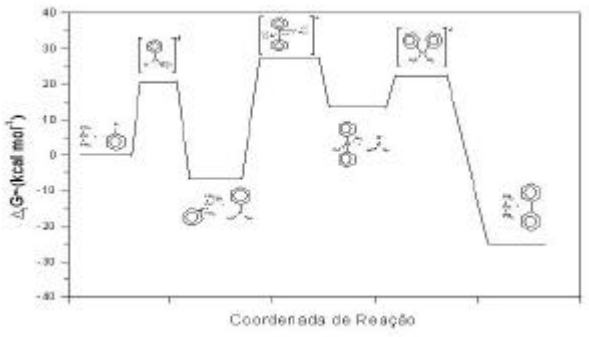

Figura 1. Esquema geral do mecanismo modelo de Suzuki-Miyaura.

Tabela 1. Variações de energia livre (kcal/mol) para as reações mais importantes, Eq.(1-3), do mecanismo modelo de Suzuki-Miyura

B3LYP	Reações		
BASES	**(1)**	**(2)**	**(3)**
SDDALL	*-14.0*	*39.6*	*-42.0*
LANL2DZ	*-13.6*	*39.5*	*-44.0*
GBSMCS	*-5.0*	*30.0*	*-50.0*

Observa-se através da Tabela (1) um perfil exergônico bem acentuado para etapa de eliminação redutiva, Eq. (3) e um menos acentuado para a etapa de adição oxidativa, Eq. (1). De uma maneira geral, o perfil potencial obtido para o mecanismo modelo estudado não fora afetado significativamente pelos pseudopotenciais, nem pela natureza dos conjuntos de bases. Contudo, há variações significativas nos valores absolutos de energias livres como podem ser visto pela Tabela(1), principalmente na base ***GBSMCS***. Esta variação já era esperada uma vez que os conjuntos ***GBSMCS*** apresentam adição de funções extras difusas e de polarização que não estão presentes nas bases ***LANL2DZ*** e ***SDDALL.***

Conclusões

O perfil potencial obtido para o mecanismo modelo de Suzuki-Miyaura, através do funcional ***B3LYP*** nos conjuntos de bases ***LANL2DZ***, ***SDDALL*** e ***GBSMCS,*** não apresentou variações energéticas significativas. Entretanto, observou-se que o conjunto de bases ***GBSMCS*** se diferencia significativamente em termos absolutos energéticos.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES, CNPq, e FAPESP pelos diversos fomentos fornecidos ao grupo de pesquisa.

[1]Ananikov,V. P.;Musaev, D. G.;Morokuma, Keiji,*Eur. J. Inorg. Chem*. **2007**, *5390-5399*.

[2]Custodio, R.; Giordan, M.; Morgon, N. H.; Goddard., J. D. , *Int. J. Quantum Chem.*,**1992,**(42),411.