

# Uma Avaliação do Uso de Pseudopotenciais na Descrição de Catálise via Organometálicos: A Inserção do Eteno na Ligação Pd-CH<sub>3</sub>

Daví A. C. Ferreira\* (PG), José Anderson S. de Freitas (IC), Sara F. de A. Moraes (IC), Mario R. Meneghetti (PQ), Simoni M. P. Meneghetti (PQ)

\*quantum\_foton@hotmail.com

Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, Av. Lourival de Melo Mota, Cidade Universitária, Maceió-AL.

Palavras Chave: Pseudopotencial, GenECP, ONIOM, Inserção de Eteno, ciclofano  $\alpha$ -diimínico.

## Introdução

Pesquisas realizadas nos últimos anos por Brookhart e colaboradores<sup>1</sup>, mostraram que complexos de metais mais a direita da Tabela Periódica contendo ligantes  $\alpha$ -diimínicos apresentaram excelentes propriedades catalíticas em reações de polimerização de olefinas, apresentando-se como alternativa promissoras aos já consolidados sistemas catalíticos do tipo Ziegler-Natta,<sup>2</sup> a base de metais como Ti e Zr. A versatilidade atribuída aos complexos de Brookhart levou Guan e colaboradores<sup>3,4</sup> a propor modificações estruturais nesta família de catalisadores, introduzindo um sistema ligante macrocíclico do tipo ciclofano  $\alpha$ -diimínico (ver Figura 1). Neste estudo, realizamos uma comparação entre energias de ativação calculadas pelo uso direto de Pseudopotenciais ou GenECP, sob a influência ou sem a influência do circuito aromático acenaftalênico conjugado ao circuito  $\alpha$ -diimínico.

## Resultados e Discussão

Para este trabalho, foi usado o pacote Gaussian03 com a forma combinada (ONIOM) B3LYP/LanL2DZ:UFF e B3LYP/GenECP:UFF (GenECP= Pd LanL2dz; C, H, N 3-21 G(d,p) ) – como de acordo com as Figuras 1a e 1b.

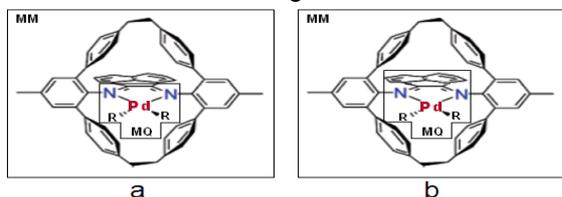


Figura 1. Sistema catalítico de Guan em duas diferentes delimitações para o estudo QM/MM da Inserção do Eteno na ligação Pd-Me.

Como podemos observar (Tabela 1), os valores encontrados através das metodologias aplicadas se assemelham muito ao observado experimentalmente ( $18.58 \pm 0.77$  kcal.mol<sup>-1</sup>).<sup>4</sup> Da mesma forma, dentro da mesma de limitação, independentemente da base empregada, as cargas obtidas não variam muito (Tabela 2).

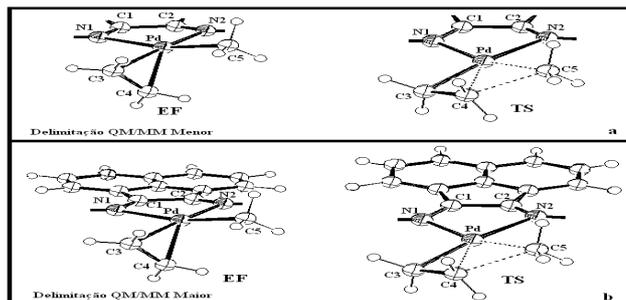


Figura 2. Regiões (MQ) modeladas sem influência (a) e sob influência (b) do circuito acenaftalênico.

Tabela 1. Energias de Ativação obtidas nas diferentes metodologias e delimitações estudadas.

BASE	Energia Livre de Ativação (kcal.mol <sup>-1</sup> )	
	DELIMITAÇÃO	
	MENOR	MAIOR
LanL2DZ	+17.50	+21.14
GenECP	+17.76	+20.03

Tabela 2. Cargas ATP para os átomos eletronicamente relevantes.

ÁTOMO	DELIMITAÇÃO			
	MENOR		MAIOR	
	LanL2DZ	GenECP	LanL2DZ	GenECP
Pd	0.165153	0.146529	0.229164	0.216255
N1	-0.374816	-0.350701	-0.568839	-0.541796
N2	-0.299792	-0.308738	-0.560893	-0.537130
C1	0.188087	0.181720	0.576094	0.557247
C2	0.179369	0.186143	0.667589	0.643058
C3	0.048475	0.014916	0.057376	0.031313
C4	0.106659	0.105429	0.148046	0.123463
C5	0.200805	0.171386	0.196404	0.180775

## Conclusões

O uso de pseudopotenciais na descrição da reatividade química de sistemas organometálicos do tipo Pd- $\alpha$ -diimina mostrou-se válido, além de reduzir significativamente o custo computacional do estudo, em especial como descrito na Figura 2a.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, BNB e FAPEAL pelo suporte financeiro, bem como ao INCT-CMN.

<sup>1</sup>M. Brookhart; et al.; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414.

<sup>2</sup>A. Razavi. J.L. A twood *J. Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 105.

<sup>3</sup>Z. Guan; et al.; *Angew. Chem. Int. Ed* **2004**, *43*, 1821.

<sup>4</sup>Z.Guan; et al.; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10062.