

Emprego de Pseudopotencial no Estudo do Processo de Inserção de Eteno em Ligações M(II)-CH₃ de Sistemas Organometálicos Complexos

Daví A. C. Ferreira* (PG), Sara F. de A. Morais (IC), Marina B. de C. e Souza (IC), José Anderson S. de Freitas (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, Química Computacional, ONIOM, Polimerização de Olefinas, Ligantes α -diimínicos.

Introdução

Pesquisas realizadas nos últimos anos por Brookhart e colaboradores¹, mostraram que sistemas catalíticos contendo metais mais a direita da tabela periódica e ligantes α -diimínicos se apresentam como alternativas promissoras aos já consolidados sistemas do tipo Ziegler-Natta². A versatilidade atribuída aos complexos de Brookhart levou Guan e colaboradores^{3,4} a propor modificações estruturais nesta família de catalisadores, introduzindo um sistema ligante macrocíclico do tipo ciclofano α -diimínico bloqueador axial (ver Figura 1), que dificulta possíveis oligomerizações. 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 α -diimínico.

Resultados e Discussão

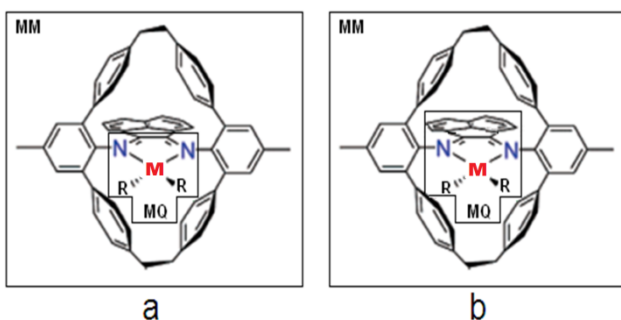


Figura 2 Sistema catalítico de Guan em duas diferentes delimitações para o estudo QM/MM da Inserção do Eteno na ligação Pd-Me.

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 a Figuras 1 e 2 – nas otimizações necessárias para o estudo.

Como podemos observar, os valores encontrados através das metodologias aplicadas se assemelham muito ao experimentalmente observado^{1,4} (18.58±0.77 kcal.mol⁻¹ para Pd(II) e cerca de 13.3

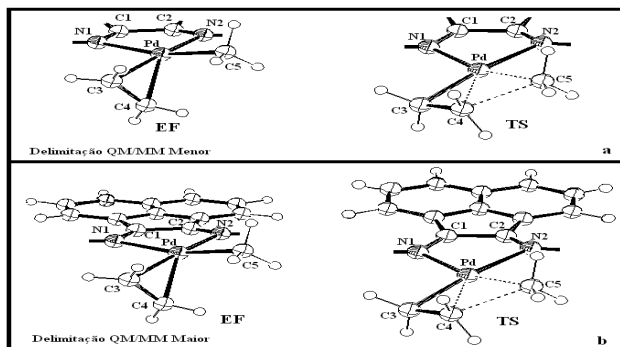


Figura 1. Regiões (MQ) modeladas sem influência (a) e sob influência (b) do circuito acenaftalênico.

kcal.mol⁻¹ para Ni(II)), em especial àquelas calculadas usando a delimitação descrita nas das Figuras 1a e 2a.

Tabela 1 Energias de Ativação, em kcal.mol⁻¹ usando diferentes metodologias e delimitações

BASE	Energia Livre de Ativação (kcal.mol ⁻¹)			
	DELIMITAÇÃO			
	MENOR (Pd)	MAIOR (Pd)	MENOR (Ni)	MAIOR (Ni)
LanL2DZ	+17.50	+21.14	+11.86	+8.12
GenECP	+17.76	+20.03	+9.96	+8.91

Conclusões

O uso de pseudopotenciais na descrição da reatividade química de sistemas organometálicos do tipo M(II)- α -diimina mostrou-se válido, em especial como descrito na Figura 2a. Cálculos da mesma natureza, envolvendo o sistema de Brookhart estão em andamento e já mostram uma tendência semelhante à observada para o sistema de Guan.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, BNB e FAPEAL pelo suporte financeiro.

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

² A. Razavi. J.L. A twood *Journ. of Organomet. Chem.* **1995**, *497*, 105-111.

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

⁴ Z.Guan; et al.; *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10062-10063.