

## Influência do Solvente e do Ligante Sobre a Regioquímica de Incorporação de Metil-Acrilato na Ligação Ni(II)-CH<sub>3</sub>

Daví A. C. Ferreira\* (PG), Sara F. de A. Moraes (PG), Aída D. da F. Melo (PG), Simoni M. P. Meneghetti (PQ), Mario R. 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: Metil-acrilato, Ciclofano, PM3, Inserção de Eteno, ligantes  $\alpha$ -diimínicos.

### Introdução

Normalmente, catalisadores a base de metais mais a direita da tabela periódica são mais hábeis em produzir oligômeros, devido a processos de transferência de cadeia<sup>1,2</sup>, mas no início dos anos de 1990 foi demonstrado por Brookhart e colaboradores<sup>3,4</sup> que tais catalisadores são capazes de polimerizar olefinas e até mesmo produzir polímeros especiais pela incorporação de monômeros polares na cadeia polimérica, ao contrário dos clássicos sistemas Ziegler-Natta<sup>6</sup>, que apresentam elevada oxofilia. Tais propriedades levaram Guan<sup>5</sup> e colaboradores a propor modificações estruturais nestes sistemas catalíticos, pela introdução de um ligante macrocíclico do tipo ciclofano. Neste trabalho, será exposta uma proposta mecanística de inserção do metil-acrilato na ligação Ni-CH<sub>3</sub>.

### Resultados e Discussão

Para este trabalho foram usados os pacotes Gaussian03 – para cálculos de otimização de geometria do metil-acrilato (MA) via B3LYP/3-21+G\* (em fase gasosa e em diclorometano) – e Spartan`04 – na otimização via Semiempírico PM3 dos principais passos da incorporação do MA em Ni-CH<sub>3</sub>.

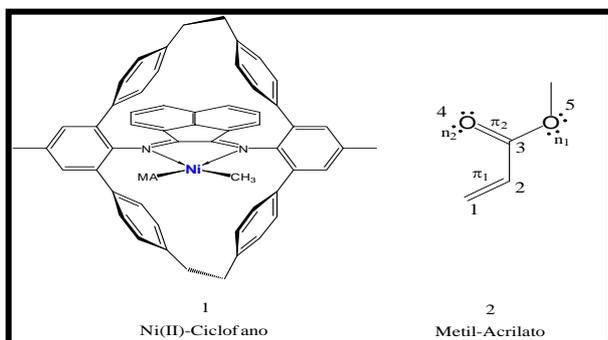


Figura 1 Sistema catalítico de (1) Guan e (2) Metil-acrilato (MA).

Inicialmente observamos que, em fase gasosa ou em diclorometano para o MA, há uma concentração maior de carga negativa sobre o átomo 2 da ligação C=C (Figura 1; Tabela 1). Essa estrutura eletrônica sugere uma inserção-2,1. Buscando confirmar o

Tabela 1. Distribuição de cargas no MA.

ÁTOMO	CARGAS APT	
	FASE GASOSA	DICLOROMETANO
1	-0.032714	+0.193375
2	-0.217945	-0.201671
3	+1.173487	+1.522357
4	-0.741697	-1.016256
5	-0.822530	-1.008360

mecanismo e a regioseletividade da inserção do MA na ligação Ni-CH<sub>3</sub>, foram calculadas as porcentagens relativas, através de distribuição de Boltzmann, de cada espécie após a reação de inserção (1,2 e 2,1), com coordenações em faces Re e Si. Com esses resultados verificou-se que o complexo 1 (Figura 1), apresenta estereosseletividade de 99,98% para a coordenação Re e regioseletividade de inserção-1,2 de 99,94%; em caso de ocorrência de coordenação em Si (0,02%), também há regioseletividade para inserção-1,2 (99,99%).

### Conclusões

Em ambas as condições estudadas, a região olefínica do MA apresentou menor densidade eletrônica no carbono primário, indicando regioseletividade para inserção 2,1, porém o estudo mecanístico indicou regioseletividade de inserção-1,2, diferente da esperada, devido à natureza eletrônica do centro metálico no complexo em questão. Cálculos mais refinados estão em andamento.

### Agradecimentos

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

- 1 Michalak, A.; Ziegler, T.; *Kinetics and Catalysis*, **2006**, *47*, 310.
- 2 Woo, T. K.; Ziegler, T.; *J. Organomet. Chem.* **1999**, *591*, 204.
- 3 Johnson, L.K.; Killian, C.M.; Brookhart, M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 6414.
- 4 Brookhart, M.; Gates, D.P.; *et al. Macromolecules*, **2000**, *33*, 2320.
- 5 Camacho, D.H.; Salo, E.V.; Ziller, J.W.; Guan, Z.; *Angew. Chem. Int. Ed* **2004**, *43*, 1821.
- 6 Camacho, D.H.; Salo, E.V.; Guan, Z.; *Org. Lett.*, **2004**, *6*, 865.