



**Universidade Federal de Alagoas
Instituto de Química e Biotecnologia**

*Programa de Pós-Graduação em Química e
Biotecnologia*
www.iqb.ufal.br

Av. Lourival de Melo Mota, s/n
Cidade Universitária
Maceió-AL Brasil
57072-970
Tel. 55 82 3214-1373
Fax. 55 82 3214-1384



IQB

***ANÁLISE QUÍMICO-COMPUTACIONAL DE SISTEMAS
CATALÍTICOS A BASE DE PALÁDIO CONTENDO LIGANTES
DO TIPO BROOKHART-GUAN MODIFICADOS***

DAVÍ ALEXSANDRO CARDOSO FERREIRA

**Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Química e
Biotecnologia do Instituto de Química e
Biotecnologia da Universidade Federal de
Alagoas, como requisito parcial para obtenção do
título de Mestre em Química.**

Maceió - Alagoas

07 de março de 2008

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale

- F383a Ferreira, Davi Aleksandro Cardoso.
Análise químico-computacional de sistemas catalíticos a base de paládio contendo ligantes do tipo Brookhart-Guan modificados / Davi Aleksandro Cardoso Ferreira. – Maceió, 2008.
xvii, 85 f. : il. tabs., graf.
- Orientador: Mario Roberto Meneghetti.
Co-Orientadora: Simoni M. Plentz Meneghetti.
Dissertação (mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2008.
- Inclui bibliografia.
1. Catalise. 2. Polimerização de olefinas. 3. Catalisadores. 4. Retro-doação π .
5. Química computacional. 6. Interação agóstica. 7. Métodos híbridos. 8. Macrociclos diimínicos. I. Título.

CDU: 544



**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA**
Instituto de Química e Biotecnologia
Universidade Federal de Alagoas
Tel. 55 82 3214-1384 Fax. 55 82 3214-1389
www.qui.ufal.br

Campus A. C. Simões
Tabuleiro dos Martins
57072-970
Maceió-AL
Brasil

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de Davi Alexandro Cardoso Ferreira intitulada: **“Análise Químico-Computacional de Sistemas Catalíticos a Base de Paládio Contendo Ligantes do Tipo Brookhart-Guan Modificados”**, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas em 07 de março de 2008, às 14hs na sala de Reuniões do IQB da UFAL.

COMISSÃO JULGADORA

Prof. Dr. Mário Roberto Meneghetti
Orientador – PPGQB/IQB/UFAL

Prof. Dr.ª Simoni Margareti Plentz Meneghetti
Co – orientadora (PPGQB/IQB/UFAL)

Prof. Dr. Marçal de Oliveira Neto
IQ/UNB

Prof. Dr. Josealdo Tonholo
PPGQB/IQB/UFAL

Prof. Dr. Sérgio Modesto Vechi
UFAL-Arapiraca

**Este trabalho foi realizado sob a orientação do
Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti e sob a
Co-orientação da Prof^a Dr^a Simoni M. Plentz
Meneghetti**

À minha Família

Dedico

*"Nunca deixe que lhe digam
que não vale a pena
acreditar num sonho que se tem.
Ou que seus planos nunca vão dar certo,
ou que você nunca vai ser alguém.*

*Tem gente que machuca os outros,
tem gente que não sabe amar,
mas eu sei que um dia a gente aprende.
Se você quiser alguém em quem confiar,
confie em si mesmo
Quem acredita sempre alcança..."*

Renato Russo

AGRADECIMENTOS

A minha Família que tanto me ajudou durante toda a minha vida: o que sou e o que sei devo a Ela.

Ao Prof. Dr. Mario Roberto Meneghetti, pela paciência e por ter acreditado na minha capacidade, me estendendo a mão, e por me orientar neste trabalho.

A Prof^a. Dr^a. Simoni M. Plentz Meneghetti, pela confiança e paciência ao longo dessa jornada.

Ao Prof. Dr. Marçal de Oliveira Neto, pela paciência, ensinamentos (aulas de Mecânica Quântica, HyperChem e RMI) e por todas as sugestões dadas durante a elaboração desse trabalho.

Ao Prof. Dr. Kleber Carlos Mundim, por permitir, irrestritamente, a interação com os pesquisadores do LMSC-UnB.

Ao Prof. Walmilson Oliveira Santana, pela confiança e ensinamentos desde os tempos de graduação.

À minha grande amiga e irmã Eleny (a minha companhia oficial de R.U.) e ao grande amigo Wilson Cecilano pelas agradáveis conversas ao final de cada aula de Orgânica Avançada e pelos seus questionamentos e reflexões de caráter quase epistemológico.

Aos amigos , Eid Cavalcante, Gilvan Epifânio, Luís Carlos, Nereu Victor, Monique Gabriela, Yariadner, Soraya, Joseane, Roberta, Jailma e aos demais companheiros do LabOl-GCaR, pela paciência.

Aos caros companheiros do LMSC da UnB, Heibbe Cristhian (BB), Luciano Ribeiro (Mineirinho), Daniel (Danny) e, em especial, Fernando Rangel (Fê) pela receptividade, amizade, colaboração e momentos de descontração durante a finalização deste trabalho.

A mim, pois eu sou o autor deste trabalho (eu me amo, e se eu não fosse eu, eu seria outro e casaria comigo mesmo).

Aos Professores Dr. Almir de A. Sales, Dr^a. Rusiene Monteiro e Dr. Paulo César, pelos ensinamentos e discussões.

Ao meu amorino, Sara Alcântara, pela força e compreensão durante a elaboração deste trabalho. “Como não sou nada sem Ela, e o trabalho não é nada sem mim... bem, este trabalho não seria nada sem Ela.”

A CAPES pela oportunidade de realizar parte de meus trabalhos no LMSC-IQ / UnB.

Agradeço também à natureza, por deixar pistas mesmo tentando esconder a verdade.

SUMÁRIO

Lista de Siglas e Abreviaturas	ix
Lista de Figuras	x
Lista de Tabelas	xiii
Constantes Físicas e Fatores de Conversão	xiv
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvi
MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS	xvii
CAPÍTULO 1: QUÍMICA COMPUTACIONAL	1
1.1. INTRODUÇÃO	2
1.2. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	11
CAPÍTULO 2: O PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO ZIEGLER-NATTA DE OLEFINAS	14
2.1. INTRODUÇÃO	15
2.2 MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO ZIEGLER-NATTA	17
2.3 EVOLUÇÃO DOS SISTEMAS CATALÍTICOS MOLECULARES	21
2.4. INFLUÊNCIA DO LIGANTE SOBRE AS PROPRIEDADES CATALÍTICAS	23
2.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	28
CAPÍTULO 3: MÉTODOS COMPUTACIONAIS	30
3.1. INTRODUÇÃO	31
3.1.1 QUÍMICA COMPUTACIONAL	31
3.1.2. APLICAÇÕES DOS COMPUTADORES	33
3.1.3. QUÍMICA COMPUTACIONAL - CONSIDERAÇÕES FINAIS	33
3.2. MÉTODOS DE ANÁLISE DE ESTRUTURA ELETRÔNICA	34
3.2.1 APROXIMAÇÃO DE BORN-OPPENHEIMER	34
3.2.2. MÉTODO DE HARTREE-FOCK-ROOTHAAN	38
3.2.3. MÉTODOS SEMI-EMPÍRICOS	40
3.2.4. FUNDAMENTOS DA TEORIA DE FUNCIONAL DE DENSIDADE	43
	vii

3.2.5. APROXIMAÇÃO KOHN- SHAM	46
3.3. ALGUMAS CONTRIBUIÇÕES DA QUÍMICA TEÓRICA E COMPUTACIONAL NO ESTUDO DE SISTEMA DE INTERESSE EM CATÁLISE	48
3.3.1. INTRODUÇÃO	48
3.3.2. SISTEMAS COMPLEXOS DO TIPO M- NUVEM π	49
3.3.3. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	51
3.3.4. ESPECTRO VIBRACIONAL E QUÍMICA COMPUTACIONAL	52
3.3.5. TEORIA DO ESTADO DE TRANSIÇÃO	53
3.4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	56
CAPÍTULO 4: DETALHES COMPUTACIONAIS	59
<i>4.1. ANÁLISE DO LIGANTE CICLOFANO</i>	62
<i>4.2. INFLUÊNCIA DO AMBIENTE NA POLIMERIZAÇÃO DO ETENO</i>	62
<i>4.3. MODELAGEM DOS ESTADOS DE TRANSIÇÃO</i>	63
4.4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	64
CAPÍTULO 5: RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
5.1. ANÁLISE DO LIGANTE CICLOFANO	67
5.2. INFLUÊNCIA DO AMBIENTE NA POLIMERIZAÇÃO DO ETENO	71
<i>A NATUREZA DA COORDENAÇÃO OLEFINA-METAL</i>	71
<i>A INFLUÊNCIA DO LIGANTE SOBRE A POLIMERIZAÇÃO DO ETENO</i>	74
5.3. MODELAGEM DOS ESTADOS DE TRANSIÇÃO	77
5.4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82
CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	83
6.1- CONCLUSÕES	84
6.2- PERSPECTIVAS	85

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

DFT	TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE
SCF-HF	SELF CONSISTENT FIELD - HARTREE-FOCK
AM1	AUSTIM METHOD 1
PM3	PARAMETRIC METHOD 3
PM6	PARAMETRIC METHOD 6
RM1	RECIFE MODEL 1
UFF	UNIVERSAL FORCE FIELD
QM-MM	QUANTUM MECHANICS-MOLECULAR MECANICS
HF	HARTREE-FOCK
UHF	UNRESTRICTED HARTREE-FOCK
RHF	RESTRICTED HARTREE-FOCK
B3LYP	TRÊS PARÂMETROS DE BECKE COM FUNCIONAL DE CORRELAÇÃO NÃO-LOCAL DE LEE-YANG-PARR
LanL2DZ	LOS ALAMOS ECP+DZ
SD	DETERMINANTE DE SLATER
LCAO	COMBINAÇÃO LINEAR DE ORBITAIS ATÔMICOS
ZDO	ZERO DIFFERENTIAL OVERLAP
CNDO	COMPLECT NEGLECT OF DIFFERENTIAL OVERLAP
MNDO	MODIFIED NEGLECT OF DIATOMIC OVERLAP
MINDO	MODIFIED INTERMEDIATE NEGLECT OF DIFFERENTIAL OVERLAP
ZINDO	ZENER'S INTERMEDIATE NEGLECT OF DIFFERENTIAL OVERLAP
NDDO	NEGLECT OF DIATOMIC DIFFERENTIAL OVERLAP
HOMO	HIGHEST OCCUPIED MOLECULAR ORBITAL
LUMO	LOWEST UNOCCUPIED MOLECULAR ORBITAL
Z-N	ZIEGLER-NATTA
SSC	SINGLE SITE CATALYSTS
MAO	METIL ALUMINOXANOS
TMA	TRIMETILALUMÍNIO
M-C	LIGAÇÃO METAL-CARBONO

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1. ESTRUTURA MOLECULARES DOS COMPLEXOS SINTETIZADOS POR (1) BROOKHART E (2) GUAN	8
FIGURA 1.2- VISUALIZAÇÕES DO SISTEMA DE CAVIDADE IMPOSTO PELO LIGANTE CICLOFÂNICO NO COMPLEXO CICLOFANO-NIBR ₂ (2). ESTRUTURAS OBTIDAS PELA OPTIMIZAÇÃO DE GEOMETRIA USANDO MÉTODO SEMI-EMPÍRICO E BASE PM3.	8
FIGURA 2.1. PROPOSTA DE MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO POR COORDENAÇÃO (C* = ÁTOMO DE CARBONO TERCIÁRIO ASSIMÉTRICO).	16
FIGURA 2.2. PRINCIPAIS CONFIGURAÇÕES DO POLIPROPILENO; DIFERENTES TATICIDADES.	17
FIGURA 2.3. MECANISMO MONOMETÁLICO DE POLIMERIZAÇÃO USANDO SISTEMAS DO TIPO Z-N.	18
FIGURA 2.4. MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO COM A INTRODUÇÃO DA INTERAÇÃO AGÓSTICA.	19
FIGURA 2.5. RÉGIO- E ESTEREOSELETIVIDADE NA POLIMERIZAÇÃO; L É UM LIGANTE E P É A CADEIA POLIMÉRICA EM CRESCIMENTO.	20
FIGURA 2.6. PROGRESSO REVOLUCIONÁRIO NO DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS CATALÍTICOS HOMOGÊNEOS PARA POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS.	23
FIGURA 2.7. DESENVOLVIMENTO DOS SISTEMAS CATALÍTICO PARA POLIMERIZAÇÃO DE OLEFINAS: PASSADO, PRESENTE E FUTURO.	24
FIGURA 2.8. ESTRUTURA MOLECULAR ESQUEMÁTICA DE UM COMPLEXO DIIMINO ARIL SUBSTITUÍDO, M= Ni OU Pd.	25
FIGURA 2.9. ILUSTRAÇÃO DO MECANISMO DE SURGIMENTO DE RAMIFICAÇÕES VIA CHAIN WALKING.	25
FIGURA 2.10. PRECURSOR CATALÍTICO A BASE DE LIGANTE MACROCÍCLO.	26
FIGURA 3.1. SIMETRIA DE ORBITAIS. DOAÇÃO DE ELÉTRONS π DA OLEFINA A UM ORBITAL σ VAZIO DO METAL.	49

FIGURA 3.2. SIMETRIA DE ORBITAIS. DOAÇÃO DE ELÉTRONS π DO METAL A UM ORBITAL π^* VAZIO DA OLEFINA (RETRODOAÇÃO).	49
FIGURA 3.3. ESTRUTURA DE UM SISTEMA M-NUVEM II.	50
FIGURA 3.4. PRINCIPAIS PONTOS DE UMA SUPERFÍCIE DE ENERGIA POTENCIAL.	53
FIGURA 4.1. DELIMITAÇÃO DE REGIÕES MOLECULARES PARA CÁLCULOS HÍBRIDOS QM-MM DE SISTEMAS MACROCÍCLICOS	60
FIGURA 5.1. ESTRUTURAS MOLECULARES DOS DOIS POSSÍVEIS ESTEREOISÔMEROS DO PRECURSOR CATALÍTICO ESTUDADO, CONTENDO O LIGANTE CICLOFANO A-DIIMÍNICO QUIRAL DE SIMETRIA C_2 .	66
FIGURA 5.2. ESTRATÉGIA DE SÍNTESE DO LIGANTE IDEALIZADO CICLOFÂNICO A-DIIMÍNICO.	67
FIGURA 5.3. ESTRUTURA MOLECULAR DOS POSSÍVEIS ISÔMEROS DO QUE PODEM SER OBTIDOS DURANTE A SÍNTESE DO LIGANTE IDEALIZADO. ONDE F INDICA QUE O SUBSTITUINTE CH_3 SE LOCALIZA A FRENTE DO PLANO DA FOLHA E T PARA TRÁS DO PLANO.	68
FIGURA 5.4. RELAÇÃO ENTRE ENERGIA LIVRE (PRETO) E CALOR DE FORMAÇÃO (AZUL) PARA AS ESPÉCIES	69
FIGURA 5.5. REPRESENTAÇÕES DAS POSSIBILIDADES CONFORMACIONAIS DO LIGANTE FTFT E DA GEOMETRIA TRANSIENTE ENTRE OS SEUS DOIS POSSÍVEIS CONFÔRMEROS.	70
FIGURA 5.6. PROPOSTA ACERCA DOS ORBITAIS ENVOLVIDOS NA ESTABILIZAÇÃO PARA A COORDENAÇÃO DA OLEFINA FORA DE SUA TÍPICA PERPENDICULARIDADE QUANDO COORDENADA A METAIS EM SISTEMAS DO TIPO QUADRADO PLANO.	72
FIGURA 5.7. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE ORBITAIS DIRETAMENTE ENVOLVIDOS NAS INTERAÇÕES ENTRE O PALÁDIO E O ETENO.	73
FIGURA 5.8. SISTEMAS INVESTIGADOS: A) N-PENTIL; B) (R) PENT-2-IL; C) (MESO) PENT-3-IL; E D) (S) PENT-2-IL	74

FIGURA 5.9. NUMERAÇÃO DE PARTE DO SISTEMA CATALÍTICO COM RELEVÂNCIA ELETRÔNICA.	75
FIGURA 5.10. ILUSTRAÇÃO DA CAVIDADE DO SISTEMA CONTENDO O LIGANTE N-PENTIL.	76
FIGURA 5.11. ESTADO DE TRANSIÇÃO TS_{aMETIL} PARA A REAÇÃO DE INSERÇÃO ETENO-Pd-METIL.	78
FIGURA 5.12. ESTADO DE TRANSIÇÃO TS_{bMETIL} PARA A REAÇÃO DE INSERÇÃO ETENO-Pd-METIL.	78
FIGURA 5.13. VISUALIZAÇÕES DA GEOMETRIA TS_{a1ETIL} E TS_{a2ETIL} , RESPECTIVAMENTE.	80
FIGURA 5.14. VISUALIZAÇÕES DA GEOMETRIA TS_{b1ETIL} E TS_{b2ETIL} , REPECTIVAMENTE.	80
FIGURA 5.15. VISUALIZAÇÃO DAS ZONAS DE REPULSÃO DA ESTRUTURA TS_{a1ETIL} .	81
FIGURA 5.16. VISUALIZAÇÃO DAS ZONAS DE REPULSÃO DA ESTRUTURA TS_{b2ETIL}	81

LISTA DE TABELAS

TABELA 5.1. ENERGIAS DOS ORBITAIS DE FRONTEIRA E, ENTALPIA, ENTROPIA E ENERGIA LIVRE PARA OS PRODUTOS ESPERADOS NA SÍNTESE.	68
TABELA 5.2. ENTALPIA DE FORMAÇÃO E ENERGIA LIVRE PARA OS CONFÓRMEROS DO LIGANTE FTFT E O CONFÓRMERO TRANSIENTE.	71
TABELA 5.3. ENERGIA TOTAL, ENERGIA LIVRE E ENTROPIA PADRÃO OBTIDOS A PARTIR DOS MÉTODOS: ^a HÍBRIDO (B3LYP.LANL2DZ:UFF) E ^b SEMI-EMPÍRICO PM3.	75
TABELA 5.4. CARGAS (MULLIKEN) OBTIDAS A PARTIR DO CÁLCULO HÍBRIDO B3LYP.LANL2DZ:UFF DOS SISTEMAS COM CADEIAS EM CRESCIMENTO.	75
TABELA 5.5. COMPRIMENTO DE LIGAÇÃO, EM ANGSTROMS, OBTIDOS A PARTIR DO CÁLCULO HÍBRIDO B3LYP.LANL2DZ:UFF.	75
TABELA 5.6. ENTALPIAS DE FORMAÇÃO E MODOS VIBRACIONAIS IMAGINÁRIOS DETERMINADOS PARA OS POSSÍVEIS ESTADOS DE TRANSIÇÃO TS _{aMETIL} E TS _{bMETIL} .	79
TABELA 5.7. ENTALPIA DE FORMAÇÃO, ENERGIA LIVRE E ENTROPIA PADRÕES E MODOS VIBRACIONAIS IMAGINÁRIOS OBTIDOS DOS POSSÍVEIS ESTADOS DE TRANSIÇÃO PARA A REAÇÃO DE INSERÇÃO NO SISTEMA ETENO-Pd-ETIL.	79

CONSTANTES FÍSICAS E FATORES DE CONVERSÃO¹

CONSTANTES

1 Caloria (cal) = 4.184 Joules (J)

Constante de Planck (h) = $6.6260755 \times 10^{-34}$ J.s

1 Hartree = $4.3597482 \times 10^{-18}$ J

Constante de Boltzmann (k_B) = 1.380658×10^{-23} J/K

FATORES DE CONVERSÃO

1 Eletron Volt (ev) = 23.06037 kcal/mol

1Hartree = 627.5095 kcal/mol = 27.2116 eV

¹ Cohen, E.R.; Taylor, B.N.; *"The 1986 Adjustment of the Fundamental Physical Constants"*, Vol 63, Pergamon, New York, 1986.

RESUMO

Neste trabalho foram realizadas modelagens empregando ferramentas químico-computacionais, com o objetivo de prever a influência que um ambiente quirál em torno do centro de atividade de sistemas catalíticos Pd-diimínicos do tipo Brookhart-Guan modificados, proposto pelo nosso Grupo. Estes complexos catalíticos podem ser utilizados para a obtenção de cadeias lineares ou ramificadas de polietileno, tendo-se como único monômero o eteno.

Neste estudo foi realizado o *design* computacional de um pré-ligante do tipo ciclofano diimínico quirál, do tipo Brookhart-Guan modificado, e de seu respectivo complexo de paládio. Além disso, foi realizado o estudo computacional relativo à microestrutura do polímero a ser obtido empregando eteno como único monômero. Para tanto, foram modeladas cadeias em crescimento apresentando ramificações que devem ser orientadas em função do ambiente estéreo e assimétrico (usando o ligante FTFT) em torno do centro catalítico, além de modelagens para os possíveis estados de transição na etapa de inserção para o complexo desejado. Este trabalho de poderá proporcionar o adequado *design* do catalisador, além de prever as características estruturais do polímero obtido com este sistema catalítico. Da mesma forma, as simulações permitem compreender os efeitos observados para catalisadores a base de Pd-diimina na polimerização do eteno.

ABSTRACT

We were accomplished modeling employing chemical-computational tools in order to foreknow the influence of a chiral environment on the active center of catalytic diimina Brookhart-Guan modified systems proposed by our Group. These complexes are used to produce branched or linear chains of polyethylene, having ethene as the single monomer.

In this study, a computational design of a cyclophane diimine chiral ligand, Brookhart-Guan modified type, and its respective palladium complex have been attained. Also, a computational studied related to the microstructure of the polyethylene obtained have been achieve. For that, growing chains have been simulated bearing branches that must be correctly oriented due to the esteric and chiral (using the FTFT like ligand) environments present at the active center also, modeling for possibilities of transition state in the insertion step for desired complex. This work can lead to a suitable design of a catalyst, besides to forecast the structural characteristics of the polymers obtained from this type of catalytic system. At the same way, those simulations allow to understand the effect observed in those type of Pd-diimine catalytic complexes for ethane polymerization.

MOTIVAÇÃO E OBJETIVOS

Por volta de 1995, o grupo de M. Brookhart relatou a produção de polietilenos de elevada massa molecular usando complexo a base de Ni(II) com ligante diimínico. Até então complexos análogos do grupo 10 eram capazes de apenas oligomerizar olefinas, pois tais sistemas complexos ocorrem processos que facilitam a transferência de cadeia antes da inserção da olefina na ligação metal-alquil.

Mais recentemente, em 2004, Z. Guan e colaboradores publicaram um trabalho onde descrevem, pela primeira vez, a utilização de complexos a base de Pd e Ni- α -diimina ciclofânico (Brookhart-Guan) com alta atividade catalítica e estabilidade térmica na polimerização do eteno.

O micro ambiente bem definido como cavidade, característica natural deste tipo de ligante, e sua estrutura rígida permitem grandes oportunidades para exploração das propriedades catalíticas dos complexos contendo esse ligante.

Apesar destas promessas o uso de ciclofanos como ligantes para complexos ainda se mostra pouco explorada.

Aproveitando essa lacuna, nosso grupo propôs uma modificação no ligante Brookhart-Guan, inicialmente através de métodos da Química Computacional, com a finalidade de aumentar ainda mais a seletividade do sistema catalítico.

Por fim, nosso objetivo foi investigar a influência exercida por um ambiente assimétrico, do tipo Brookhart-Guan, sobre a topologia do polímero formado a partir do eteno. Além disso, parte do nosso trabalho foi direcionado à investigação de algumas propriedades eletrônicas e termodinâmicas que tal ambiente assimétrico possui enquanto pré-ligante, bem como as propriedades termodinâmicas, estereas e eletrônicas dos sistemas complexos frente à existência e disposição da ramificação na cadeia polimérica em crescimento.

CAPÍTULO 1

QUÍMICA COMPUTACIONAL

CAPITULO 1

QUÍMICA COMPUTACIONAL

1.1. INTRODUÇÃO

As pesquisas das mais variadas áreas das ciências aplicadas procuram desenvolver não somente moléculas e materiais úteis, mas compreender, projetar e controlar suas propriedades. Nesses últimos tempos, a ciência pura está no centro desses esforços, fornecendo os alicerces para uma descrição e compreensão, em nível atômico-molecular, de sua estrutura química e informações sobre a sua reatividade. Tais esforços conduzem a novas interpretações para experimentos, além de orientar novos caminhos na ciência experimental. Grandes progressos foram alcançados no desenvolvimento científico no sentido de compreender, em nível elementar, processos cada vez mais complexos, que vão desde a determinação do calor de combustão, até um processo catalítico-enzimático¹.

Muito desse progresso se dá graças aos esforços dos físicos e químicos teóricos para caracterizar quantitativamente as forças que dirigem os processos químicos e os seus respectivos mecanismos. Isso se aplica tanto para cálculos de estrutura e de propriedades moleculares de sistemas estáticos, como para a evolução do comportamento molecular com relação ao tempo. A busca por uma caracterização teórica quantitativa da dinâmica de processos químicos, bem como dos seus respectivos mecanismos, encontra-se no cerne de várias pesquisas que objetivam o alcance de uma maior compreensão, por exemplo, de sistemas bioquímicos e catalíticos².

A descrição teoricamente detalhada dos processos químicos complexos, que dirigem as mais variadas seqüências de eventos moleculares em catálise constitui-se em um objetivo primordial, tanto em atividades de pesquisa básica quanto tecnológica. Há, na realidade, uma forte expectativa de compreensão de tais sistemas complexos com a entrada da Química na “era *in silico*”ⁱ. A Química Computacional, nova vertente da Química Contemporânea, que surgiu quase que simultaneamente com o advento do computador e com o início do

ⁱ Termo usado para designar o uso de computadores para simular ou modelar determinado processo.

entendimento quântico de sistemas polieletrônicos, usando métodos de natureza semi-clássica e quântica de descrição da natureza da matéria, está executando com grande êxito uma revolução que abrange diversas áreas do conhecimento via análise eletrônico-estrutural da matéria³. De fato, há uma grande expectativa para o *design* de novos produtos como ligas metálicas, polímeros, fármacos, entre outros, através do uso de métodos químico-computacionais^{4,5,6,7}.

De acordo com a literatura, a produção de novas ferramentas computacionais para modelagem de sistemas moleculares, com um número cada vez maior de informações embutidas, está crescendo rapidamente graças aos avanços tecnológicos na área da informática. Isso torna possível o processamento, acúmulo e manipulação de uma grande quantidade de dados acerca de um único sistema, fazendo do computador uma “extensão cerebral” do pesquisador, auxiliando na quantificação do fenômeno, através de parâmetros físico-químicos.

A modelagem químico-computacional de experimentos está cada vez sendo mais empregada por pesquisadores experimentalistas como ferramenta de orientação de seus experimentos e design de sínteses de espécies químicas moleculares ou mesmo para a elucidação de mecanismos de reação mais elaborados, otimizando tempo e gastos desnecessários. Em muitos casos, sem um planejamento anterior, via simulação computacional, poderia tornar inviável a execução de um projeto de pesquisa no desenvolvimento de novas estruturas moleculares⁸. De fato, quase todos os grandes núcleos científicos possuem pesquisadores dedicados exclusivamente ao estudo da natureza eletrônica de materiais via computação, numa tentativa de elucidar problemas que envolvem sistemas moleculares de importâncias diversas: da produção de um fármaco⁹, passando pela Catálise¹⁰, Mutação Gênica¹¹ e chegando à Óptica Não-Linear¹².

Compostos organometálicos, por exemplo, são considerados de difícil tratamento computacional, pois são caracterizados pela sua relevância eletrônica (sistema molecular com muitos elétrons), devido a presença do metal. Além disso, estes compostos apresentam um caráter fluxional elevado devido ao(s) seu(s) fragmento(s) orgânico(s), i.e. ligante(s), que muitas vezes são macromoléculas orgânicas. Nestes casos, o tratamento puramente quântico desses sistemas é simplesmente impraticável, mesmo com todo o avanço computacional observado nos últimos anos. Desta forma, visando um tratamento químico-computacional factível foram feitas várias tentativas no sentido de desenvolver métodos capazes de unir

metodologias semi-clássicas e quânticas para uma descrição rápida e confiável de tais sistemas.

Diversos problemas são encontrados e enfrentados ao longo da realização de estudos de sistemas polieletrônicos, mas os resultados desses esforços são compensadores, devido ao grande número de informações obtido acerca dos sistemas analisados.

As técnicas computacionais mais usadas, atualmente, no estudo de sistemas moleculares são a Teoria do Funcional da Densidade (DFT)¹³ e o Método do Campo Auto Consistente de Hartree-Fock (SCF-HF)¹⁴ – para sistemas com relevância eletrônica – além de outras diversas aproximações semi-empíricas destas técnicas – para sistemas com relevância eletrônica intermediária – tais como as aproximações AM1 (Austin Model 1)¹⁵, PM3 (Parametric Model 3)¹⁶, PM6 (Parametric Model 6)¹⁷ e, mais recentemente, o modelo RM1 (Recife Model 1)^{4,5,6,18,19,20}, que possibilita a realização de cálculos de sistemas contendo Metal de Transição Interna em nível semi-empírico. Tais técnicas computacionais foram desenvolvidas há muito tempo, mas a cada ano, novos parâmetros são revisados e reformulados.

Para o tratamento de sistemas cuja natureza eletrônica não precisa ser considerada explicitamente, é empregada a Mecânica Molecular, com os mais variados métodos de campo de força, tais como Amber, UFF, Dreiding e outros.²¹

Cabe salientar que procedimentos computacionais direcionados ao estudo de sistemas moleculares, têm vários impedimentos, sendo que um desses é o tempo computacional, que cresce exponencialmente com o número de átomos, elétrons e funções das bases atômicas usadas na representação do sistema em questão.

Recentemente foi desenvolvido e lançado em pacotes de modelagem molecular, um método computacional cujo objetivo principal é possibilitar a redução do custo computacional durante o tratamento de sistemas complexos, por unir os dois pilares da Química Computacional: Mecânica Molecular e Mecânica Quântica. Esta combinação é comumente denominada de Método Híbrido ou Clássico-Quântico ou Método Iterativo²². Esse método é usado no estudo de diversos problemas, tais como determinação rápida de conformeros para sistemas contendo metais de transição, cálculos de nanoestruturas, entre outros sistemas complexos de interesse, cujo custo computacional não favoreça o uso direto de parâmetros quânticos para um tratamento global do problema²³.

De forma resumida, podemos dizer que a Química Computacional está alicerçada nos seguintes pilares^{4,24}:

- **Mecânica Molecular:** aplica as leis da Física Clássica às moléculas, sem explicitar as considerações eletrônicas.
- **Termodinâmica Estatística:** interpreta fenômenos do domínio da Termodinâmica a partir do conhecimento das propriedades dos sistemas moleculares.
- **Mecânica Quântica:** confia na *Equação de Schrödinger* para descrever uma molécula com tratamento explícito da estrutura eletrônica.
- Os métodos da Mecânica Quântica podem ser subdivididos em *ab initio* e *semi-empírico*.
- **Métodos Híbridos (QM-MM):** reúne métodos clássicos e quânticos para o tratamento dos sistemas moleculares, tratando somente a parte eletronicamente ativa da molécula com funções quânticas, enquanto que a parte restante é tratada com métodos clássicos, diminuindo assim o custo computacional.

A Química Teórica e Computacional veio para assumir uma posição crucial não somente para teóricos, mas também nos laboratórios que visam o desenvolvimento de materiais nanoestruturados e de sistemas catalíticos. A obtenção privilegiada de cálculos moleculares através da Mecânica Quântica e de Modelos Clássicos, como meios de orientação e de sustentação para a pesquisa experimental, é um resultado do amadurecimento dos conceitos, dos métodos e dos algoritmos desenvolvidos ao longo de várias décadas pela Química Teórica e Computacional. Os químicos e físicos teóricos, visando à propagação do conhecimento sobre a natureza eletrônico-estrutural da matéria, adaptaram suas ferramentas para os mais variados usos – da pesquisa de alto grau de abstração físico-matemática até a aplicação na indústria – adaptaram sua linguagem, de tal forma que, com conhecimentos básicos de química, física e computação, os pesquisadores pudessem ser usuários dessa ferramenta.

Essas novas ferramentas podem ser representadas principalmente por *softwares* de ensaios moleculares virtuais e as suas mais profundas interpretações e teoremas, que graças ao

avanço científico e divulgação, podem ser vistas como acessíveis aos pesquisadores das mais diversas áreas da Ciência e de todas as partes do mundo.

Muitos fenômenos moleculares são caracterizados por escalas múltiplas do comprimento (número de átomos do sistema) e de tempo (consequência do custo computacional) – características essas diretamente ligadas e proporcionais ao grau de complexidade atribuído a tais fenômenos. As moléculas vibram em intervalos temporais da ordem de um picosegundo, enquanto que os processos químicos e bioquímicos ocorrerem, frequentemente, em uma escala da ordem de milissegundos.

Um dos maiores desafios para o químico teórico é obter resultados cada vez mais próximos da realidade experimental para sistemas moleculares complexos, isto é, para sistemas contendo vários elétrons e possuindo regiões onde a relevância eletrônica é determinada por elétrons *d* ou *f*. Uma variedade de aproximações computacionais foi proposta recentemente com este objetivo, principalmente no estudo de complexos organometálicos, quer seja de poucos à base de Metal de Transição Interna²⁰ quer seja de vários à base de Metal de Transição Externa, devido à aplicabilidade de muitos destes últimos em catálise como, por exemplo, Paládio, Níquel, Platina, Zircônio e Titânio.

A química do Paládio é um das mais extensivas e versáteis da Química Contemporânea. Isto resulta do fato de que este metal pode, com certa facilidade, formar adutos com muitas moléculas orgânicas e inorgânicas. Estes adutos são, por sua vez, muito reativos, abrindo assim um leque enorme de reações tanto estequiométricas quanto catalíticas. Muitas obras e revisões foram dedicadas à química de compostos de Paládio²⁵. Há grupos de pesquisa que estão tratando, de forma conjunta, os aspectos experimentais e teóricos para o desenvolvimento de novos compostos e comprovação de mecanismos.

A química dos compostos complexos de Paládio, bem como os de Platina, são assuntos de diversos estudos teóricos de grande importância na área de Catálise, desde o início da década 1940^{26,27}. Uma das razões pelas quais esses complexos foram objetos de estudo desde os anos 40 é o fato dos complexos de Pd(II), que determina quase toda a sua família de compostos, são geralmente complexos tetracoordenados com geometria quadrática plana e ligantes como, fosfina, amina ou imina. Em geral, esses sistemas são pequenos e relativamente fáceis de computar com os avanços teóricos sobre metais de transição²⁸. Além disso, complexos com poucos átomos têm, normalmente, uma configuração dominante do estado fundamental e podem ser tratados adequadamente por métodos simples, embora

algumas interações específicas, tais como retrodoações ou *ligações agósticas*ⁱⁱ necessitem de cálculos mais elaborados. Vários fatores permitiram que o tratamento desses sistemas e dessas reações adquirisse um alto grau de compatibilidade com os experimentos^{29,30}.

A necessidade do uso de bases atômicas sofisticadas de cálculos para a descrição desses sistemas é um fator que contribui para o aumento do tempo de processamento de tais informações, porém é necessário salientar que as melhores bases tomam muito tempo de computação. Do ponto de vista químico, por outro lado, indicam que os estudos teóricos, podem levar a resultados bastante razoáveis, permitindo esclarecer tendências futuras, evitando perda de tempo em bancada, buscando condições que são, muitas vezes, improváveis de serem constatadas via experimentos. Em outras palavras, há atualmente toda uma condição para que um trabalho cooperativo entre teóricos e experimentalistas ocorra.

Desde o fim dos anos 1970, o uso de compostos organometálicos como catalisadores na produção de poliolefinas é objeto de interesse e de intensa pesquisa. Em particular, complexos metalocênicos do Grupo 4 da Tabela Periódica, são exemplos de alto grau de descrição do ponto de vista teórico e experimental^{31,32}. Todavia, há um crescente interesse no desenvolvimento de compostos organometálicos alternativos, permitindo a elaboração de novos sistemas catalíticos Ziegler-Natta (Z-N). Este interesse em novos sistemas, exaustivamente mostrado nos trabalhos de Brookhart, leva em consideração a abundância e facilidade de manipulação de compostos a base de Pd- ou Ni-diimina como catalisadores em potencial na polimerização de olefinas.³¹

A introdução, por parte de Brookhart e colaboradores, de catalisadores catiônicos de Ni(II) e Pd(II) com ligantes α -diimínicos volumosos, despertou o interesse no desenvolvimento e exploração de catalisadores a base de metal de transição, posicionados mais a direita da Tabela Periódica³¹. Em particular, destaca-se os sistemas Ni(II) e Pd(II), contendo macrociclos do tipo ciclofânicos como ligantes (ver figura 1.1)^{33,34}.

A estrutura de complexos do tipo paládio-ciclofano pode ser descrita como detentora de um sistema metálico de geometria quadrática plana, onde grupos aromáticos, contendo substituintes volumosos em *orto*, ligados aos átomos de nitrogênio amínicos, protegem as regiões axiais do metal no sistema geométrico quadrático plano. Esse “bloqueio” dos sítios axiais é extremamente relevante para a produção de poliolefinas com alta massa molecular

ⁱⁱ Interação envolvendo três centros atômicos (Metal... H-C) e dois elétrons, de forma que há uma doação de densidade eletrônica por parte do átomo de hidrogênio do fragmento ligante, numa tentativa de estabilização eletrônica do centro metálico.

(esse aspecto será discutido no Capítulo 2). Contudo, mesmo exercendo uma certa proteção sobre as regiões axiais, a estrutura diimínica aberta (**1**), devido à *fluxionalidade*ⁱⁱⁱ, há possibilidade de ocorrência de interação entre o centro metálico e uma espécie rica em elétrons através destes sítios^{35,36}. Por outro lado, a estrutura diimínica fechada (**2**) isola de forma mais adequada os sítios axiais de coordenação do sítio catalítico (centro metálico) e obviamente os sítios de coordenação onde os átomos de nitrogênio diimínicos estão interagindo com o metal central. Desta forma, apenas dois sítios *cis* de coordenação são empregados para a coordenação do monômero e o outro para o crescimento da cadeia polimérica.

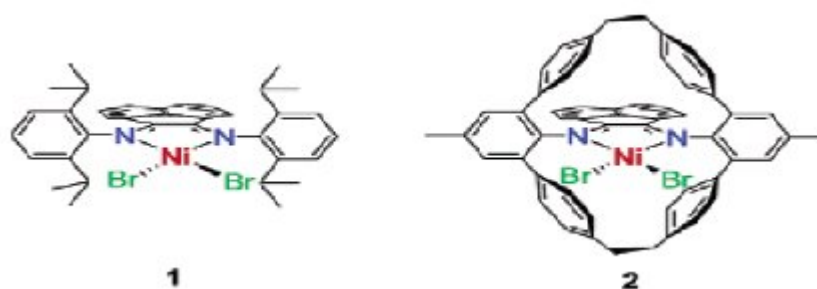


Figura 1.1. Estrutura moleculares dos complexos sintetizados por (1) Brookhart e (2) Guan.

O micro ambiente bem definido como cavidade para o sistema do tipo **2**, proposto por Guan, é uma estrutura rígida e oferece grandes oportunidades para exploração das propriedades catalíticas dos complexos obtidos a partir destes. Essa condição pode ficar mais claramente visualizada a partir da análise da Figura 1.2. As estruturas representadas nessa figura são dados de minimização de energia da estrutura **2** da Figura 1.1.

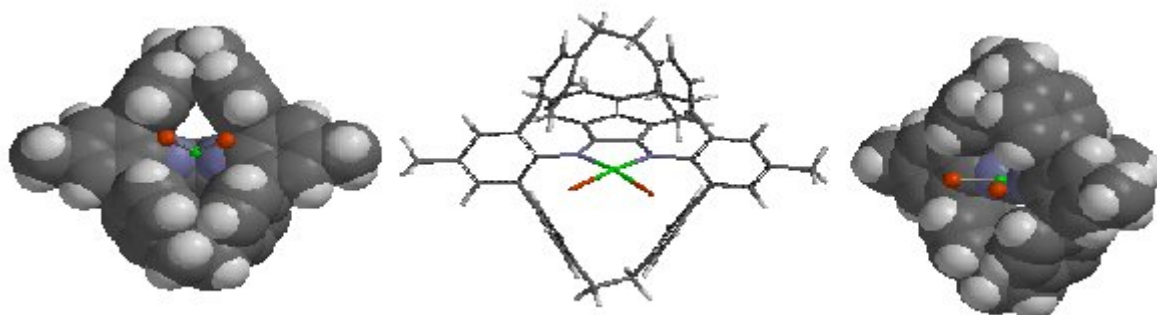


Figura 1.2- Visualizações do sistema de cavidade imposto pelo ligante ciclofânico no complexo Ciclofano-NiBr₂ (**2**). Estruturas obtidas pela otimização de geometria usando Método Semi-empírico e base PM3.

ⁱⁱⁱ liberdade roto-vibracional da molécula.

Sistemas a base de Ni(II) têm se mostrado comparáveis aos sistemas clássicos na polimerização do etileno em polietilenos de alta massa molecular; e sistemas a base de Pd(II) mostraram-se tolerantes e incorporam olefinas polares tais como metilacrilato³¹. Muitas características importantes, que facilitam o entendimento e o planejamento para aplicação desses compostos na indústria de polímeros, já foram observadas. Por exemplo, a topologia da cadeia em crescimento pode ser facilmente controlada através de variação da pressão, em sistemas reacionais com catalisadores a base de Pd(II)³⁷. Por outro lado, observa-se o decréscimo da massa do polímero produzido através de catálise com Ni(II) com o aumento de temperatura³⁸. Além disso, a diminuição da eletrofilia destes metais de transição, quando comparados com os do grupo 4, permite a copolimerização do etileno com monômeros polares produzindo poliolefinas funcionalizadas com microestruturas pouco comuns³⁹.

Cabe salientar que em complexos diimínicos de Ni(II) e Pd(II) observa-se a ocorrência freqüente de processos de β -eliminação, que em conjunto com a reação de substituição de olefinas pode levar a produção de oligômeros ou de polímeros muito ramificados.^{40,41}

Recentemente, foi relatada a primeira utilização de ciclofano como ligante em complexos organometálicos a base de metal de transição com alta atividade catalítica e estabilidade térmica na polimerização do eteno⁴². Com isso, uma nova atenção para esses complexos vem sendo dada para esse sistema catalítico para polimerização de olefinas, pois é possível diferentes topologias de ligantes, estabilidade térmica e tolerância química para certos grupos funcionais^{43,44}.

Aqui, relatamos um estudo computacional no *design* de um novo catalisador de polimerização de eteno, à base de Pd(II) e/ou Ni(II), contendo diferente ligante ciclofano α -diimínico. Nosso grupo analisou, inicialmente, as propriedades termodinâmicas, estéreas e eletrônicas dos isômeros esperados na síntese de um pré-ligante do tipo diazadieno ciclofânico. Posteriormente investigamos a influência exercida por este ligante, enquanto ambiente quiral, em torno do centro metálico do sistema catalítico Pd-diimina, sobre a topologia de uma cadeia polimérica modelo em crescimento e também as propriedades termodinâmicas, estéreas e eletrônicas dos sistemas frente à existência e disposição da ramificação na cadeia polimérica em crescimento.

Devido ao alto grau de complexidade agregado ao estudo Quântico-Computacional de sistemas deste tipo, fez-se necessário o uso do método Híbrido e para tal, foi usado o pacote *Gaussian03*⁴⁵, que nos permitiu o tratamento do sistema com a Teoria do Funcional da

Densidade em nível B3LYP com o conjunto de base LanL2DZ e Mecânica Molecular, com campo de Força UFF, simultaneamente.

Utilizamos também o pacote *Spartan '04*⁴⁶, com o método *Semi-empirico* e base PM3, para análise populacional de conformeros (no caso dos ligantes obtidos) e dos sistemas com cadeias em crescimento e ilustração do ambiente de crescimento da cadeia polimérica, reações de inserção, beta-eliminação e estados de transição.

O pacote Hyperchem 07⁴⁷ foi usado para análise puramente eletrônica dos complexos. Realizamos cálculos para determinar as energias dos orbitais de fronteira para o precursor catalítico Ciclofano-PdCl₂ e também para sistemas com oligômeros em crescimento, com a finalidade de entender e observar a estabilidade dos sistemas resultantes de um possível *Chain Walking*^{iv}, além de buscar um entendimento de como as ramificações podem influenciar a aproximação e coordenação da olefina com o centro metálico. Com este pacote, foi possível determinar os diagramas energéticos para os fragmentos Ciclofano e PdCl₂ para o complexo Ciclofano-PdCl₂.

^{iv} Mecanismo de polimerização que descreve o surgimento de ramificações através de sucessivas reações de β -eliminação de hidreto, gerando uma insaturação no polímero (deixando este polímero ainda coordenado ao centro metálico) e reinserção deste mesmo hidreto em uma posição diferente do qual este foi retirado.

1.2. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- [1] Siegbahn, P. E. M.; Blomberg, M. R. A. *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 421-437
- [2] Toraya T.; *J. Mol. Catalysis B: Enzymatic* **2000**, *10*, 87-106
- [3] Albrecht, S. S.; Onida, G.; Reining, L.; Del Sole R; *Comp. Mat. Science*, **1998**, *10*, 356-361
- [4] Cambridge Soft Corporation; CS Chem3D 6.0, Molecular Modeling and Analysis; Cambridge, **1998**.
- [5] Areas, E.P.G.; Pascutti, P.G.; Schreier, S.; Mundim, K.C.; Bisch, P.M., *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 14882-14892;
- [6] Areas, E.P.G.; Pascutti, P.G.; Schreier, S; Mundim, K.C.; Bisch, P.M., *Brazilian J.Mol. Biol. Res.* , **1994**, *27*, 527-533
- [7] Leach, A.R.; “*Molecular Modelling: Principles and Applications*”, Longman: Essex, **1996**.
- [8] Camacho, D.H.; Salo, E.V.; Guan, Z.; Ziller, J. W.; *Organometallics*, **2005**, *24*, 4933-4939.
- [9] Lee, Ho-Jin; Park, Hyun-Mee; Lee, Kang-Bong; *Biophysical Chemistry* 2007, *125*, 117-126
- [10] Michalak, Artur; Ziegler, Tom; *Organometallics* **2003**, *22*, 2660-2669
- [11] Oliveira Neto, M.de; Giambiagi, M.S. de; Giambiagi, M.; *Chem. I Phys. Letters*, **1998**, *290*, 205-210.
- [12] Drozd, M.; Marchewka, M.K.; *J. of Mol. Structure: THEOCHEM.* **2005**, *716*, 175-192
- [13] Hohenberg, P.; Kohn, W.; *Phys. Rev.*, **1964**, *136*, B864.
- [14] Roothaan, C.C.; *Rev. Mod. Phys.* 1951, *23*, 69 - 89.
- [15] M. J. S. Dewar, Zoebisch, E.G.; Healy, E.F.; Stewart, J. J. P.; *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902-3909
- [16] Stewart, J.J.; *J. Comp. Chem.* **1989**, *10*, 209, 221.
- [17] Stewart, J.J.P; *J. Mol. Modeling*, **2007**, *13*:1173-1213
- [18] Rogers, D.W., “*Computational Chemistry Using the PC*”, 2nd Edition, VCH Publishers, New York, **1994**, 85-235.
- [19] Stewart, J.J., Semiempirical Molecular Orbitals Methods, in *Reviews in Computational Chemistry*, Ed. K. B. Lipkowitz and D. B. Boyd, VCH Publishing, New York, vol.1, **1990**.
- [20] Rocha, G.B.; Freire, R.O.; Simas, A.M.; Stewart, J.J.P.; *Journal of Computational Chemistry*, **2006**, *1101*-1111

- [21] Rappé, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Goddard III, W. A.; Skiff, W. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10024.
- [22] Maseras, F.; Morokuma, K.; *J. Comp. Chem.* **1995**, 16, 1170,.
- [23] Humbel, S.; Sieber, S.; Morokuma, K.; *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 1959,.
- [24] Chagas, A.P.; “*Termodinâmica Química: fundamentos, métodos e aplicações*”, Unicamp, **1999**.
- [25] Hartley, F. R. *The Chemistry of Platinum and Palladium*; Applied Science Publishers Ltd.: London, **1973**.
- [26] Kuhn, H. *Journal of Chem. Phys.*, **1948**, 7, 16.
- [27] Elding, L.I.; Oisson, L.F.; *Journal of Phys. Chem.* **1978**, 82, 1.
- [28] Niu, S.; Hall, M.B.; *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 353-405.
- [29] Michalak, A.; Ziegler, T.; *Macromolecules*, **2005**, 38, 2544-2546.
- [30] Rendina, L. M.; Puddephatt, R. J. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1735.
- [31] Johnson, L.K.; Killian, C.M.; Brookhart, M.; *J. Am. Chem.Soc.*; **1995**, 117, 6414-6415.
- [32] Angermund, K.; Fink, G.; Jensen, V.R.; Kleinschmidt, R.; *Chem. Rev.* 100 (2000) 1457-1470.
- [33] Camacho, D.H.; Guan, Z.; *Macromolecules* **2005**, 38, 2544-2546
- [34] Cram, D. J.; *Angew. Chem.* **1986**, 98, 1041 – 1060
- [35] Ramos, J.; Muñoz-Escalona, A.; Cruz, V.; Martinez-Salazar, J.; *Polymer*, **2003**, 44, 2177-2186.
- [36] Woo, T.K.; Ziegler, T.; *Journal of Organomet. Chem.*, **1999**, 591, 204 – 213.
- [37] Guan, Z.; Cotts, P. M.; McCord, E. F.; McLain, S. J.; *Science*, **1999**, 283, 2059 – 2062
- [38] Gates, D. P.; Svejda, S. A.; Onate, E.; Killian, C. M.; Johnson, L. K.; White, P. S.; Brookhart, M.; *Macromolecules*, **2000**, 33, 2320 – 2334
- [39] Boffa, L.S.; Novak, B.M.; *Chem. Rev.*, 2000, 100, 1479.
- [40] Peuckert, M.; Keim, W.; *Organometallics* **1983**, 2, 594.
- [41] Uhrhammer, R.; Black, D. G.; Gardner, T. G.; Olsen, J. D.; Jordan, R. F.; *J. Am. Chem.Soc.* **1993**, 115, 8493 – 8494.
- [42] Camacho, D.H.; Salo, E.V.; Ziller, J. W.; Guan, Z.; *Angew. Chem.* **2004**, 43, 1821 – 1825.
- [43] Ittel, S. D.; Johnson, L. K.; Brookhart, M.; *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1169 – 1203; 25
Gibson, V. C.; Spitzmesser, S. K.; *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 283 – 315; 27- Younkin, T. R.;

Connor, E. F.; Henderson, J. I.; Friedrich, S. K.; Grubbs, R. H.; Bansleben, D. A.; *Science* **2000**, 287, 460 – 462.

[44] Foresman J. B., Frisch *Æ*. “*Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*”, 2d. ed. Gaussian Inc., Pittsburgh, PA. **1998**.

[45] Gaussian 03, Revision C.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2004**.

[46] SPARTAN ‘04, Wavefunction Inc, 18401 Von Karman Avenue, Suite 370, Irvine, CA 92612, U.S.A., **2003**.

[47] Hyperchem, Release 7.0, Hypercube Inc. 1115 NW 4th Street, Gainesville, FL 32601 USA.

CAPÍTULO 2

O PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO ZIEGLER-NATTA DE OLEFINAS

CAPÍTULO 2

O PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO ZIEGLER-NATTA DE OLEFINAS

2.1. INTRODUÇÃO

A primeira síntese de polímeros vinílicos com uma estrutura macromolecular organizada, tanto em termos de massa molecular, quanto em microestrutura ocorreu no início dos anos 1950, com os trabalhos de Giulio Natta¹⁴ e seus colaboradores, no *Instituto di Chimica Industriale del Politécnico de Milano*. Seus estudos basearam-se nos resultados inicialmente obtidos por Karl Ziegler¹ onde sistemas catalíticos à base de metais de transição para polimerização de eteno foram descobertos.

Ao final de 1953, Ziegler descobriu que polímeros de eteno com alto peso molecular, podiam ser obtidos com o sistema binário formado pela adição de sais de metal de transição (p. ex. $TiCl_4$, VCl_4 e $ZrCl_4$) juntamente com compostos de alquilalumínio (Et_3Al e Et_2AlCl). Neste processo, postulou-se que o monômero deveria inserir-se entre a cadeia em crescimento e o átomo metálico, conforme ilustrado na Figura 2.1. A partir desses resultados, Natta imediatamente iniciou estudos com o propeno como monômero. Assim, em 1954, usando o sistema catalítico $TiCl_4/AlEt_3$, Natta e seus colaboradores obtiveram um polímero a partir de propeno com aspecto não homogêneo e semelhante à borracha. Inicialmente, acreditava-se que a não homogeneidade do material polimérico estava relacionada às diferentes frações de massa molecular do polipropileno obtido. Porém, mais tarde, verificaram que este fenômeno estava, na realidade, relacionado com as diferentes estereoquímicas obtidas para o polímero em si, ou seja, taticidade. Essas diferentes estruturas são na realidade geradas, devido a possibilidade de ocorrer diferentes formas de inserção do propeno na ligação metal-carbono, uma vez que observamos duas faces distintas no monômero propeno. Todos esses resultados conduziram a equipe de Natta a propor a existência de estereorregularidade em polímeros a partir de α -olefinas obtidos e que tal estereorregularidade se deve à configuração do carbono assimétrico que surge durante o crescimento da cadeia polimérica².

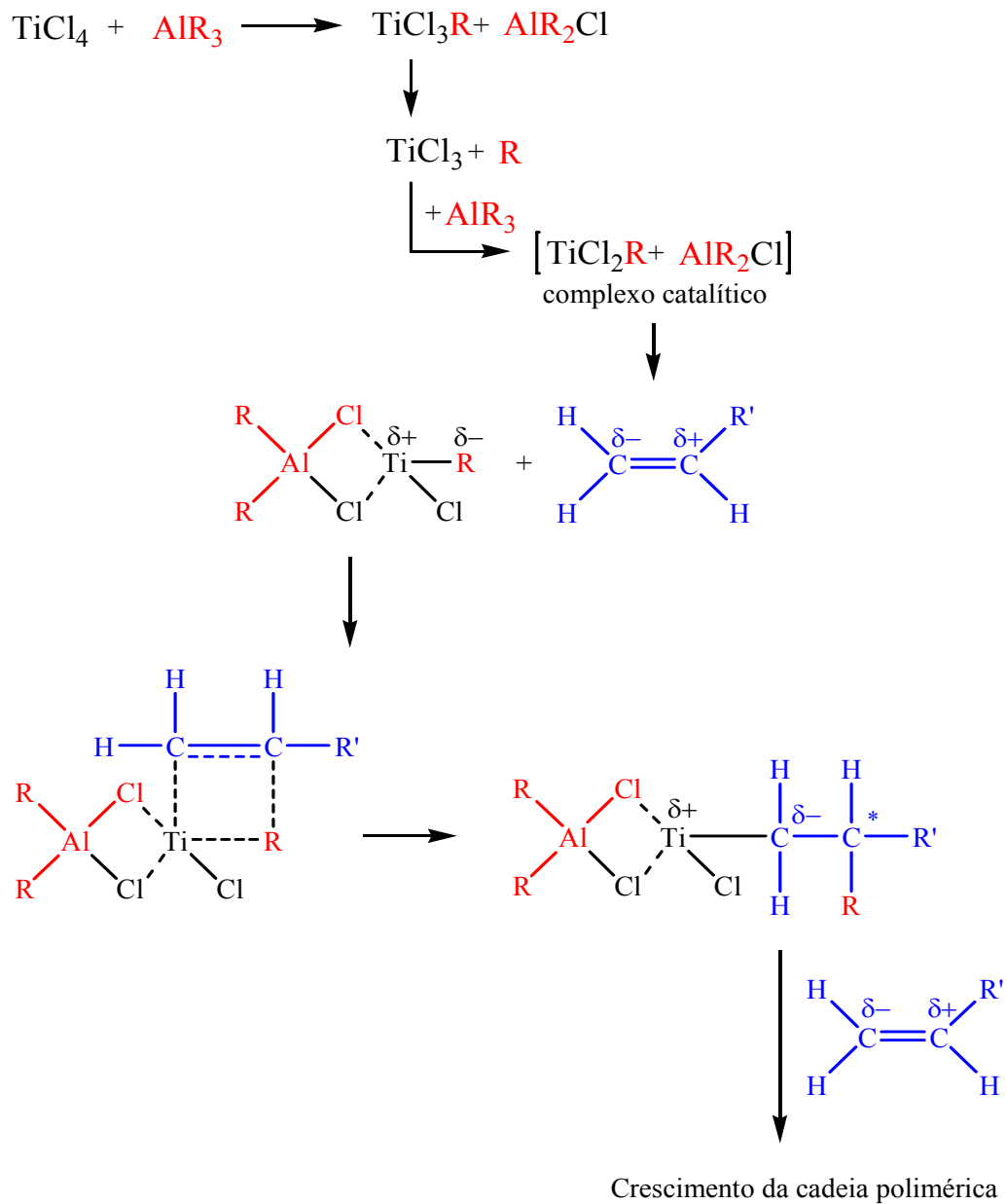


Figura 2.1. Proposta de mecanismo de polimerização por coordenação (C* = átomo de carbono terciário assimétrico).

A Figura 2.2 mostra representações típicas de diferentes tipos de estereoisômeros de polímeros α -olefínicos: i) configuração de seqüência isotática, ii) sindiotática, e iii) atáticaⁱ (sem ordem aparente), onde **r** e **m** são *racêmico* e *meso*.

ⁱ **Isotático** – polímero regular cujas moléculas podem ser descritas por uma unidade configuracional básica em um único arranjo seqüencial.

Sindiotático – polímero regular cujas moléculas podem ser descritas pela alternância das unidades configuracionais básicas.

Atático – polímero que possui uma distribuição aleatória de possíveis unidades básicas.

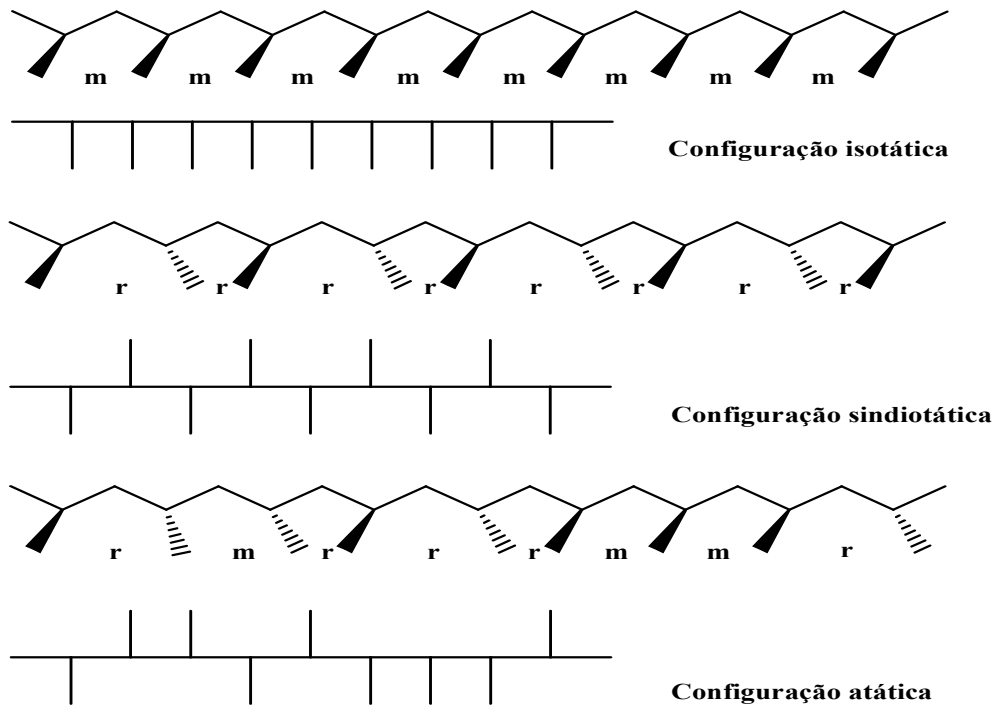


Figura 2.2. Principais configurações do polipropileno; diferentes taticidades.

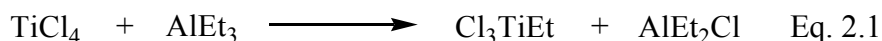
Logo após esta fase inicial de estudos e experimentações, vários avanços no desenvolvimento de catalisadores Ziegler-Natta (Z-N) foram surgindo, principalmente com o intuito de adaptar o sistema para produção em larga escala, pois de imediato houve um forte apoio da indústria química em muitos projetos acadêmicos e industriais. Em 1963, Ziegler e Natta foram agraciados com o premio Nobel de Química.

2.2 MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO ZIEGLER-NATTA

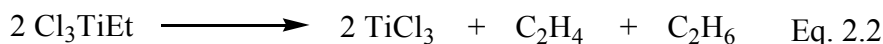
A espécie ativa dos catalisadores Z-N clássicos é formada com a interação de dois componentes, o composto de metal de transição e co-catalisador organometálico. A partir da espécie ativa a reação de polimerização inclui vários passos consecutivos.^{3,4}

A ligação química Metal-Carbono (M-C) formada durante a reação de alquilação do composto de titânio (Equação 2.1) é usualmente instável (Equação 2.2), levando a redução do Ti(IV) a Ti(III). O Ti(III) formado sofre alquilação, gerando a espécie ativa de Ti(III) contendo uma ligação Ti(III)-C (Equação 2.3).⁵

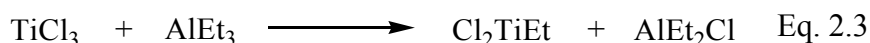
Alquilação de Ti(IV)



Decomposição Ti(IV)



Alquilação de Ti(III)



A reação de inserção de olefinas entre a ligação metal-carbono é a principal etapa responsável pela reação de polimerização para todos catalisadores Z-N.

Em 1964 Cossee⁶, propôs que o mecanismo de polimerização de olefinas é monometálico e que consistia em várias etapas, conforme a Figura 2.3. A primeira etapa é a geração da espécie ativa, através da formação da ligação metal de transição-carbono. A próxima etapa da reação envolve a inserção da molécula de olefina na ligação metal-carbono. O mecanismo pode ser resumido basicamente em duas etapas:

- coordenação do alqueno em um local desimpedido (sítio ativo);
- inserção da molécula do alqueno coordenado entre a ligação M-C através de uma abertura *cis* da dupla ligação do alqueno.

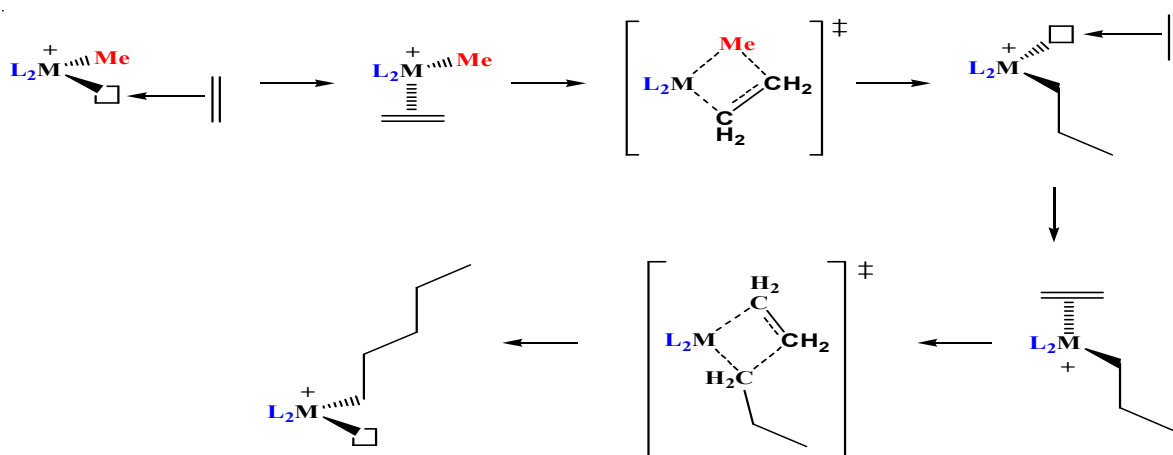


Figura 2.3. Mecanismo monometálico de polimerização usando sistemas do tipo Z-N.

Cabe salientar que esta proposta é aceita atualmente como mecanismo simplificado de polimerização de olefinas para sistemas do tipo Z-N.

Green, Rooney e Brookhart^{7, 8}, modificaram esse mecanismo introduzindo interação α -agóstica que estabiliza a formação do intermediário durante a reação de inserção da olefina na ligação M-C, conforme Figura 2.4.

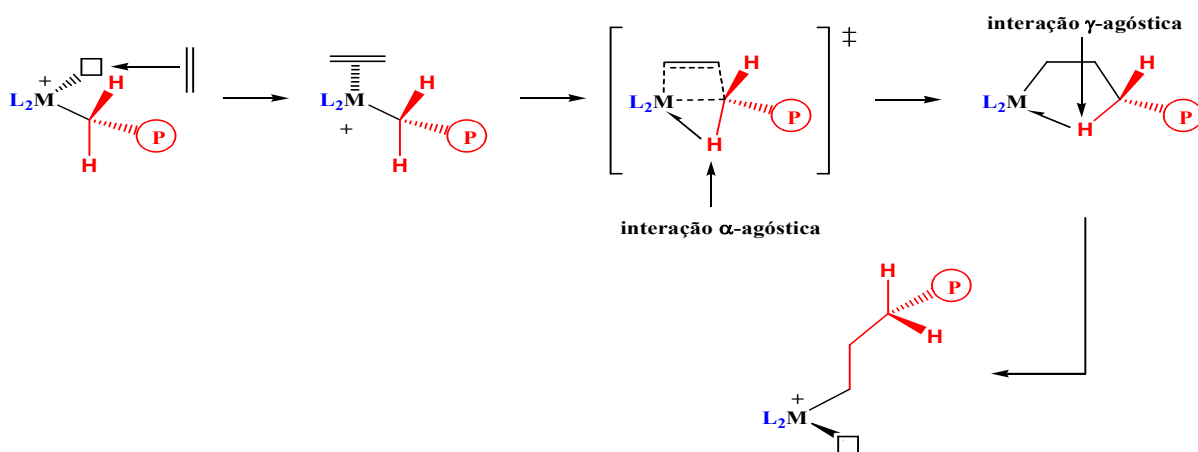


Figura 2.4. Mecanismo de polimerização com a introdução da interação agóstica.

Considerações mecanísticas na polimerização de α -olefinas.

Para compreender de forma ampla o mecanismo de polimerização de α -olefinas, existe a necessidade de abordarmos os conceitos de régioquímicaⁱⁱ e estereoquímica. A regioseletividade, na polimerização de α -olefinas, ainda apresenta vários aspectos a serem decifrados. Considerações estéricas e eletrônicas têm sido utilizadas no estudo da regioseletividade dessas reações. De uma forma geral, uma inserção da olefina com regioquímica 2-1 (secundária) parece prevalecer se levarmos em conta o fator eletrônico, onde o carbono mais substituído da ligação dupla está ligado ao metal, estabilizando, assim, a maior densidade eletrônica sobre o carbono ligado diretamente ao metal. Mas, em termos estéricos, a preferência seria por uma inserção 1-2 (primária), onde o carbono mais substituído se encontra mais afastado do centro metálico, ficando, normalmente, mais afastados dos ligantes que rodeiam o metal (Figura 2.5). Desse modo, pode-se verificar, como em muitos outros casos na química, a influência fatores estéricos e eletrônicos na orientação de um caminho de reação.^{9,10}

ii Para uma reação de adição a um alceno, refere-se à direção de adição de um reagente assimétrico a uma ligação π

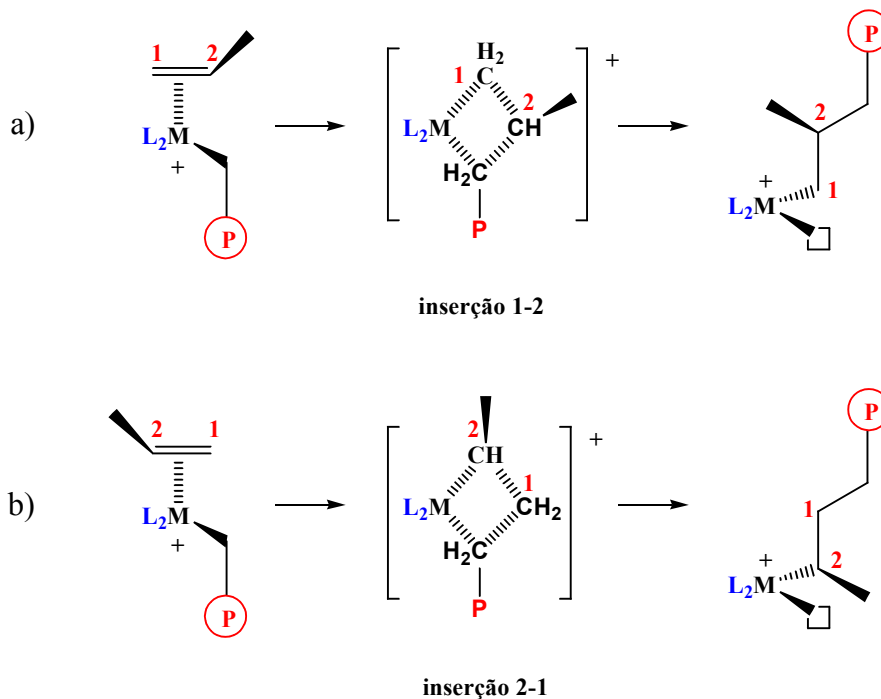
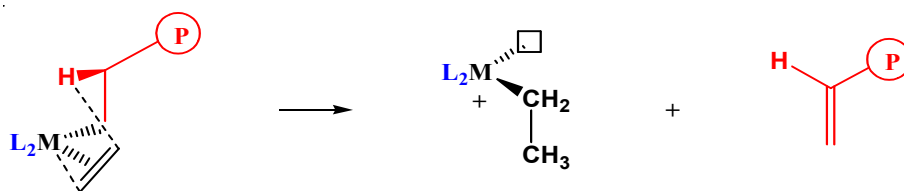


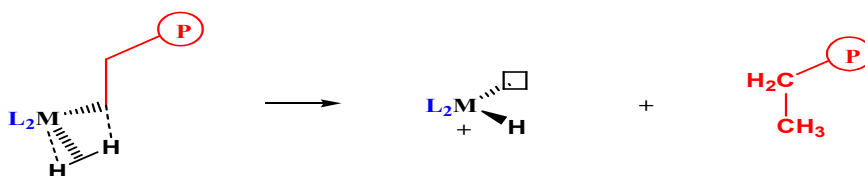
Figura 2.5. Régio- e estereosseletividade na polimerização; L é um ligante e P é a cadeia polimérica em crescimento.

O mecanismo de terminação da reação de polimerização pode ocorrer de vários modos:

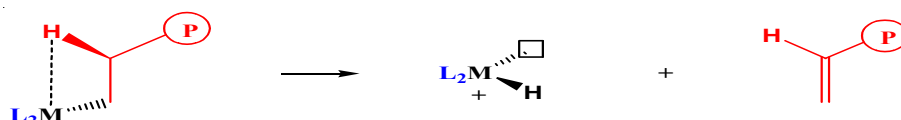
i) β -eliminação, com transferência de H para o monômero ou complexo;



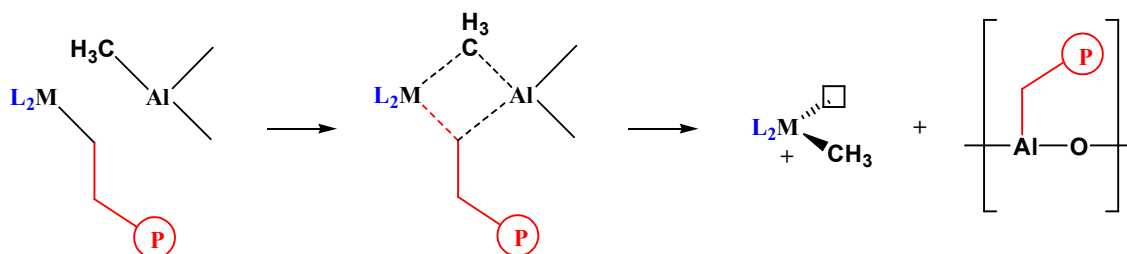
ii) por hidrogenação;



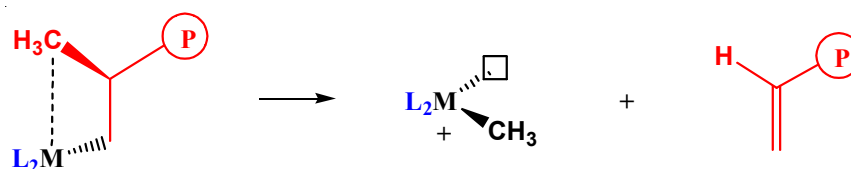
iii) β -eliminação com formação de hidreto;



iv) transferência de cadeia para o cocatalisador;



v) no caso específico do propeno, a β -eliminação de CH_3 também foi detectada.



2.3 EVOLUÇÃO DOS SISTEMAS CATALÍTICOS MOLECULARES

Nos últimos anos, tem-se observado um forte engajamento de vários grupos de pesquisa no *design* de sistemas catalíticos organometálicos que apresentem como característica fundamental a existência de apenas um tipo de sítio ativo - "*single site catalyst*" (SSC)^{11,12}, promovendo a geração de polímeros com estreita polidispersão e cadeias poliméricas com microestrutura uniforme¹³.

O processo de desenvolvimento histórico dos sistemas catalíticos a base de sistemas moleculares para polimerização de olefinas inicia-se no final dos anos 1950 com os trabalhos de Natta, Breslow e Newburg¹⁴. Estes, de forma independente, descobriram que a mistura do dicloreto de *bis*(ciclopentadienil)titânio ativado com AlR_3 ou AlR_2Cl podia catalisar a reação de polimerização do eteno a polietileno de alta densidade (PEAD). Porém, como este sistema catalítico apresentou baixa atividade, comparado com o sistema Ziegler-Natta tradicional (heterogêneo), não obteve importância comercial, servindo apenas como modelo para estudos mecanísticos de reações de polimerização.

Em 1980, o grupo de Kaminsky e Sinn^{15,16,17}, utilizando como cocatalisador oligômeros de metilaluminoxanos (MAO), sintetizado através da reação de hidrólise parcial

do trimetilalumínio (TMA), e metallocenos do grupo 4 (Ti, Zr, Hf), foi capaz de polimerizar eteno com altíssima atividade para os padrões da época.

Nesta mesma década, Britzinger e Ewen^{18,19} realizaram uma importante descoberta, mostrando que os sistemas catalíticos estereorrígidos de simetria C_2 , *rac*-Et(Ind)₂TiCl₂/MAO e *rac*-Et(Ind)₂ZrCl₂/MAO, podiam polimerizar propeno na forma isotática, com boa atividade e isotaticidade, a pressão de 1 bar e temperatura de 20°C.

Outro marco importante na era dos metallocenos foi a obtenção do complexo de simetria C_s iPrCpFluZrCl₂ sintetizado e empregado na polimerização de propeno por Ewen²⁰ em 1988. Com esse sistema foi possível produzir polipropileno sindiotático usando também MAO como cocatalisador.

A partir dos anos 1990, foi dada atenção aos complexos metalocênicos monociclopentadienil do grupo 4 denominados “*Constrained Geometry Catalyst*”(CGC), caracterizado pela presença de um ligante quelato ciclopentadienil funcionalizado com grupamento terminal doador de elétrons que interage com o centro metálico. Recentemente, em 1992 a Exxon^{21,22,23} desenvolveu o complexo [(C₅H₄SiMe₂NR)TiCl₂] bastante ativo e versátil na catálise de polimerização de olefinas. Em 1997, Soga²⁴ e colaboradores produziram polietileno de alto peso molecular utilizando o sistema [(C₅Me₄SiMe₂N^tBu)TiCl₂] ativado com triisobutilalumínio e [Ph₃C]⁺ [B(C₆F₅)₄]⁻ em tolueno. Esse fato foi também comprovado por Chen e Marks²⁵, neste mesmo ano, utilizando o sistema [(C₅H₄SiMe₂N^tBu)M(CH₂Ph)₂] (M = Ti, Zr) ativado com B(C₆F₅)₃, B(C₁₂F₉)₃ e [Ph₃C]⁺ [B(C₆F₅)₄]⁻ que apresentou uma alta atividade catalítica na polimerização do eteno e propeno.

No final dos anos 1990, Gibson²⁶, Brookhart²⁷, Fujita e Mitsui Co²⁸. desenvolveram complexos não-metalocênicos a base de paládio diimina, ferro piridinoimina e metais do grupo 4 contendo ligantes do tipo fenóxi-imina (FI), respectivamente, altamente ativos na polimerização do eteno. Jutzi²⁹ em 2000 sintetizou o *ansa*-metaloceno aminoetil-funcionalizado para modulação e distribuição do peso molecular do polietileno.

Cabe salientar que a descoberta dos sistemas catalíticos a base de metallocenos e não-metalocenos abriram uma nova era na química organometálica, mostrando a importância do *design* de ligantes e catalisadores para a obtenção de produtos com propriedades estruturais e físico-químicas particulares, ver Figura 2.6.

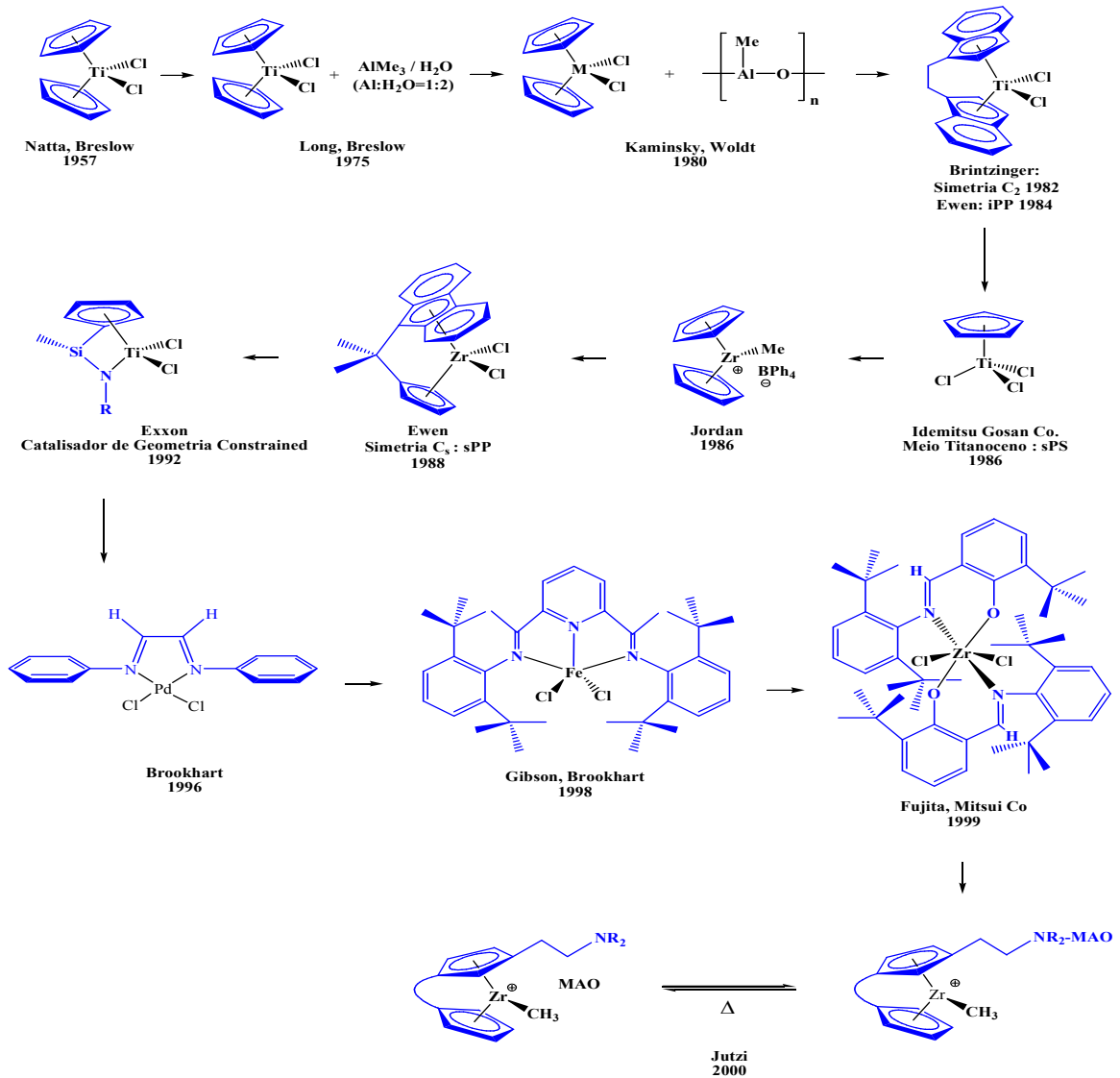


Figura 2.6. Progresso revolucionário no desenvolvimento de sistemas catalíticos homogêneos para polimerização de olefinas.

2.4. INFLUÊNCIA DO LIGANTE SOBRE AS PROPRIEDADES CATALÍTICAS

Desde os trabalhos pioneiros de Kaminsky e colaboradores em 1980,¹⁶ com a ativação de complexos metallocênicos com metilalumoxano (MAO), o interesse no desenvolvimento de novos sistemas catalíticos *single-site* continua crescente. Observa-se que esta é uma das áreas nas quais mais se têm investido em pesquisas na atualidade, com recursos da ordem de 7 bilhões de dólares por ano. O número de novas patentes já atinge a cifra de 1000 por ano e vislumbra-se um contínuo crescimento para os próximos anos.³⁰ Montagna e colaboradores publicaram um estudo prospectivo dentro da área de poliolefinas, e os resultados estão no gráfico apresentado na Figura 2.7.

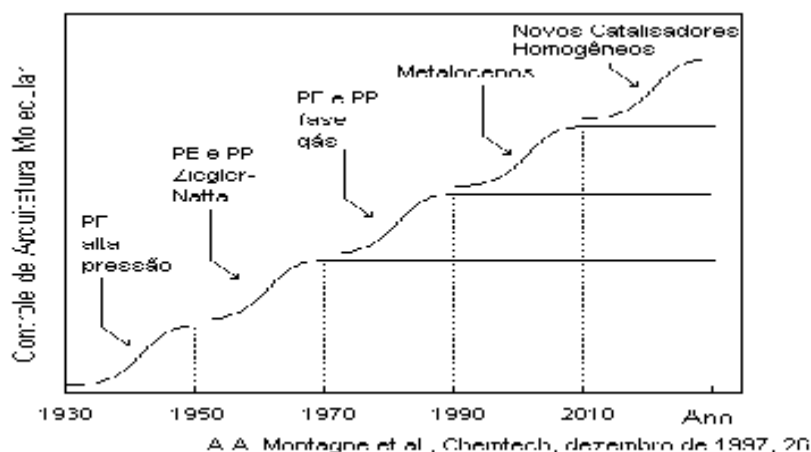


Figura 2.7. Desenvolvimento dos sistemas catalítico para polimerização de olefinas: passado, presente e futuro.

Num sistema catalítico molecular, um dos pontos passíveis de “manipulação” que pode levar a uma melhor performance é a estrutura do ligante. Um exemplo concreto dessa hipótese é o número de metallocenos que foram elaborados. Metallocenos nos quais os dois ligantes ciclopentadienil estejam conectados através de uma ponte interanelar é um importante método para modular as características estéricas e eletrônicas³¹. Essa modificação permite:

- fixar a simetria do complexo metallocênico prevenindo a livre rotação dos anéis (complexos estereorrígidos);
- controlar a estereoquímica da inserção do monômero;
- influenciar a reatividade do complexo pela formação de uma geometria *bent*-sanduíche entre os ligantes;
- aumentar o acesso do substrato através da inclinação entre os anéis;
- aumentar a eletrofilicidade do centro metálico.

Neste contexto, nos últimos anos tem-se observado um forte engajamento de laboratórios de pesquisa industriais e acadêmicos no *design* de precursores catalíticos a base de compostos de coordenação conhecidos como *single-site* (único-sítio).

Um especial interesse tem sido dedicado ao desenvolvimento de catalisadores baseados em complexos metálicos de metais de transição dos últimos grupos. O grande impacto destes catalisadores na área de polimerização de olefinas deve-se basicamente a dois fatores: i) em geral, apresentam uma maior tolerância à presença de grupos funcionais na estrutura de comonômeros e ii) a sua habilidade em controlar a topologia do polímero.³² Nesta classe de compostos os sistemas α -diimino aril substituídos de Pd(II) são de grande destaque (Figura 2.8), pois permitem controlar a topologia do polímero obtido através, apenas, de um

simples controle da concentração de eteno no meio reacional.³³ Estruturas poliméricas ramificadas podem ser obtidas com estes catalisadores através de um mecanismo de polimerização, conhecido como “*chain walking*”. Através deste mecanismo, a formação de ramificações é justificada pelo deslocamento do sítio ativo do catalisador, ao longo da cadeia polimérica que está sendo formada.

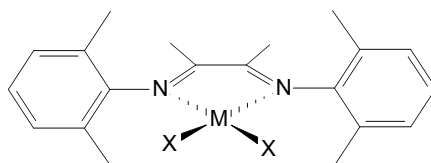


Figura 2.8. Estrutura molecular esquemática de um complexo diimino aril substituído, M= Ni ou Pd.

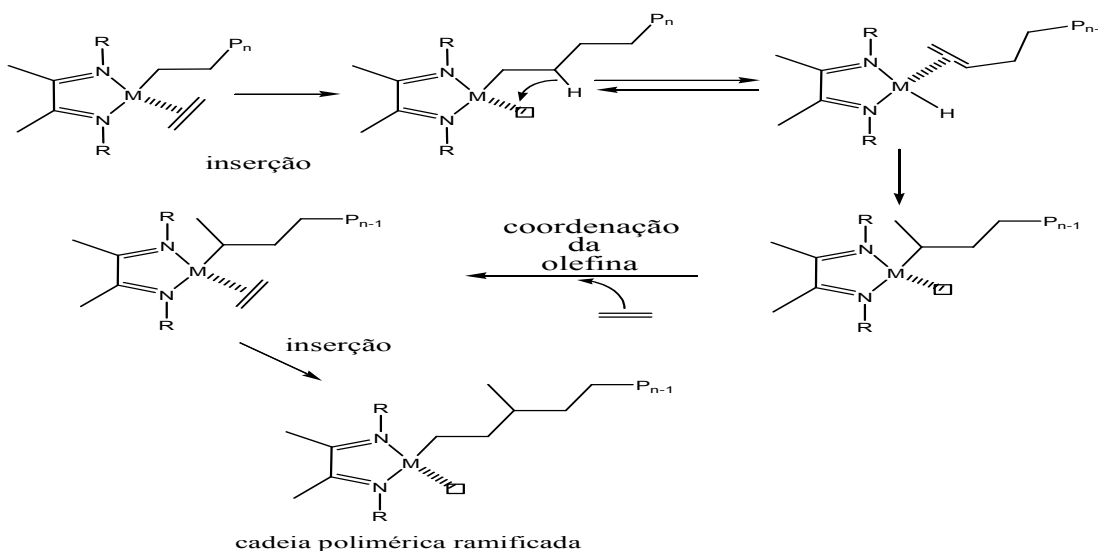


Figura 2.9. Ilustração do mecanismo de surgimento de ramificações via *Chain Walking*.

Como já citado, desde a importante descoberta de Brookhart³⁴, tem se verificado um grande incremento nos esforços, tanto em nível industrial como acadêmico, no desenvolvimento de catalisadores a base de metais de transição dos últimos grupos.³² Uma característica muito importante desta classe de compostos é a baixa oxofiliaⁱⁱⁱ, principalmente dos complexos de paládio, que permite a produção de copolímeros através da adição de uma variedade de comonômeros funcionalizados.³⁵

Muitas modificações estruturais, buscando uma modelagem estérica e eletrônica, vêm sendo propostas na estrutura de ligantes α -diiminos.^{36,37} Na catálise de polimerização estes

ⁱⁱⁱ Tolerância eletrônica que permite o estabelecimento de ligações entre o metal e fragmentos ligantes oxigenados

fatores são de grande importância para determinar a atividade do catalisador, além da massa molecular e a morfologia do polímero obtido. Vale ressaltar que exaustivos estudos foram realizados com catalisadores de polimerização de olefinas, contendo estes ligantes α -diimino, nos quais foi verificado que a massa molecular do polímero estava intimamente relacionada com o tamanho dos substituintes na posição *orto* do fragmento aril do ligante. Neste caso, quanto maior for o impedimento estérico, maior a massa molecular do polímero obtido.³⁸ Este impedimento é de crucial importância para a diminuição da velocidade de reações de transferência de cadeia (terminação), através da proteção dos sítios de coordenação axial do complexo quadrado-plano.

Recentemente, Guan e colaboradores desenvolveram um ligante do tipo ciclofano (Figura 2), que quando coordenado ao metal gera uma estrutura, cujo esqueleto rígido não permite a rotação da ligação aril-nitrogênio, mesmo a temperaturas mais elevadas, com conseqüente obtenção de polímeros de alta massa molecular. Contudo, um parâmetro estrutural como quiralidade não foi, até o momento, sistematicamente estudado neste tipo de catalisadores. Um ambiente quiral, em torno do sítio ativo, poderá levar a um sistema que permitirá a obtenção de polímeros de alta massa molecular com uma topologia específica. Isto poderá levar a uma adequada orientação estérica das ramificações do polímero.

Cabe salientar que no mesmo período participamos do desenvolvimento de catalisadores contendo ligantes ciclofanos, mais precisamente piridinofanos.³⁹ O *design* dos ligantes e respectivos catalisadores baseou-se nas mesmas tendências que Guan e colaboradores propuseram, obtendo excelentes resultados.

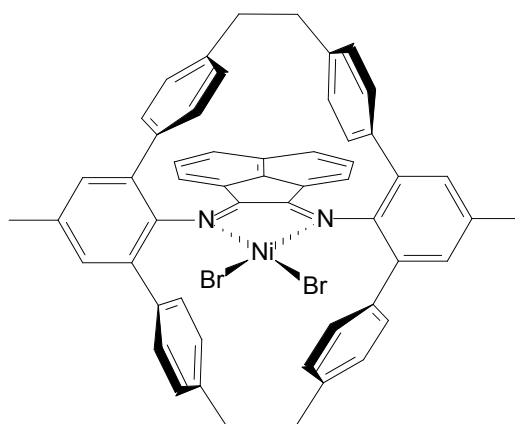


Figura 2.10. Precursor catalítico a base de ligante macrocíclico.

Então, dentro deste contexto é que este trabalho de dissertação está inserido, propondo estudar por meio de modelagem computacional a estrutura de um catalisador do tipo Brookhart-Guan quirais e verificar se o mesmo pode gerar um polímero com uma microestrutura estereorregular. Assim, com os dados obtidos a partir de modelagem computacional, verificar se há vantagens de realizar esforços dentro do laboratório de síntese e estudos catalíticos com o sistema estudado.

2.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] a) Ziegler, K. *Angew. Chem*, **1952**, 64, 323. b) Ziegler, K; Gallert, H.G.; Zosel, K.; Lehmkuhl, W.; Pfohl, W. *Angew. Chem*. **1955**, 67, 424;
- [2] IUPAC – “*Stereochemical definitions and notations relating to polymers*”. *Pure Appl. Chem*. **1979**, 51, 1101;
- [3] Boor, J. “*Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*”. Academic Press, New York, **1979**;
- [4] Kissin, Y.V. “*Isospecific Polymerization of Olefins with Heterogeneous Ziegler-Natta catalysts*”. Springer-Verlag, New York, **1985**;
- [5] Boor, J. “*Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations*.” Academic Press, New York, **1979**;
- [6] Cossee, P., *J. Catal.* **1964**, 3, 80;
- [7] Brookhart, M.; Green, M. L. H.; Wong, L.L., *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, 36, 1;
- [8] Grubbs, R. H.; Coates, G. W., *Acc.Chem.Res.* **1996**, 29, 85;
- [9] Jordan, R. F.; Bajgur, C. S.; Willett, R.; Scott, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 7410;
- [10] Sishta, C.; Hathorn, R. M.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 1112;
- [11] Alt, H.; Köppl, A.; “*Effect of the Nature of Metallocene Complexes of Group IV Metals on Their Performance in Catalytic Ethylene and Propylene Polymerization*.” *Chemical Reviews*. Estados Unidos, **2000**, 100, 1205;
- [12] a) Gibson, V. C.; Spitzmesser, S. K.; “*Advances in Non-Metallocene Olefin Polymerization Catalysis*”, *Chemical Reviews*. Estados Unidos, **2003**, 103, 283;
- b) Britovsek, G. J. P.; Wass, D. F.; Gibson, V. C. “*The Search for New-Generation Olefin Polymerization Catalysts: Life beyond Metallocenes*”. *Angewante Chemie*, International Edition in English. Alemanha, **1999**, 38, 428;
- [13] Olabisi, O.; Atiqullah, M.; Kaminsky, W. *J.M.S. Macromol. Chem. Phys.*, **1997**, C37(3), 519;
- [14] a) Natta, G.; Pino, P., Mazzanti, G.; Mantiga, E.; Peraldo, M. *J. Polym. Sci.* **1957**, 26, 129
- b) Breslow, D. S.; Newburg, N. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 5072;
- [15] Sinn, H.; Kaminsky, W.; Vollmer, H. J.; Woldt, R. *Angew. Chem.* **1980**, 92, 396.; *Angew. Chem. Ing. Ed.Engl*, **1980**, 19, 390;
- [16] Sinn, H.; Kaminsky, W. *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, 18, 99;
- [17] Sinn, H.; Kaminsky, W.; Miri, M.; Woldt, R. *MaKromol. Chem.Rapid Commun.* **1983**, 4, 417;

-
- [18] Wild, F.; Zsolnai, L.; Huttner, G.; Brintzinger, H. H. *J. Organomet. Chem.* **1982**, *232*, 233;
- [19] Ewen, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6355;
- [20] Ewen, J. A.; Jones, R. L.; Razavi, A.; Ferrara, J. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 6255;
- [21] Canich, J. A. M.(Exxon), *U.S. Patent*, 1991, 5,0626,798.
- [22] Canich, J. A. M.; Licciardi, G. F (Exxon), U.S. Patent 5,057,475 (1991)
- [23] Canich, J. A. M.(Exxon), *Eur. Pat. Appl.* **1991**, 0 420 436 Al.
- [24] Soga, K.; Uozumi, T.; Nakamura, S.; Toneri, T.; Teranishi, T.; Sano, T.; Ari, T.; Shiono, T., *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 4237;
- [25] Chen Y-H.; Marks, T. J., *Organometallics*, **1997**, *16*, 3649;
- [26] Gibson, V. S.; Britovsek, G. J. P.; Kimberley, B. S.; Maddox, P. J.; McTavish, S. J.; Solan, G. A.; White, A. J. P.; Williams, D. J., *Chem. Commun.* **1998**, 849;
- [27] Brookhart, M.; Small, B.L.; Bennett, A.M.A., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049;
- [28] Fujita, T.; Tohi, Y.; Mitani, M.; Matsui, S.; Saito, J.; Nitabaru, M.; Sugi, K.; Makio, H.; Tsutsui, T.; *Mitsui Chemicals, Inc.*, **1998**, EP 0 874 005.
- [29] Jutzi, P.; Kristen, M.O.; Lilge, D.; Muller, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 789;
- [30] SRI International, *A Private Multiclient Study*, **1993**, 2;
- [31] Masamichi, O.; Takashi, N.; Tamio, Hayashi., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9068;
- [32] Gibson, V. C. Spitznesser, S. K. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 283.
- [33] Guan, Z. J. *Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2003**, *11*, 3680.
- [34] Johnson, L. K.; Dillian, C. M.; Brookhart, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6414.
- [35] Chen, G.; Ma, X. S.; Guan, Z. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6697.
- [36] Ittel, S. D.; Johnson, I. K.; Brookhart, M.; *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169.
- [37] Popeney C.; Guan, Z. *Organometallics*, **2005**, *24*, 1145.
- [38] Gates, D. P.; Sveja, S. A.; Onate, E.; Killian, C. M.; Johnson, L. K.; White, P. S.; Brookhart, M.; *Macromolecules*, **2000**, *33*, 2320.
- [39] a) Meneghetti, S. M. P.; Lutz, P J; Kress, J. *Organometallics*, **2001**, *20*, 5050. b) Meneghetti, S. M. P.; Lutz, P J; Kress, J.; Fischer, J. *Polyhedron*, **2001**, *20*, 2705. c) Meneghetti, S. M. P.; Lutz, P J; Kress, J.; Krukoni, V. Muller, R.; Brennan, V. *Polym. Mat. Sci.* **2001**, *84*, 324. d) Meneghetti, S. M. P.; Lutz, P J; Kress, J. *Macrom. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 1823.

CAPÍTULO 3

MÉTODOS COMPUTACIONAIS

CAPITULO 3

MÉTODOS COMPUTACIONAIS

3.1. INTRODUÇÃO

Tomando como base os “Pilares das Ciências Físicas” (Mecânicas Quântica, Clássica e Estatística), aliados às técnicas computacionais recentes alcançadas, a Química Teórica está produzindo uma quantidade até então inimaginável de resultados a partir de modelos cada vez mais sofisticados e realísticos.^{1,2,3,4}

A divulgação da Computação Científica na Química é importante para que os químicos tenham melhores condições de manipular e modelar informações, afim de que seus problemas sejam resolvidos pelo caminho desejado. A compreensão das bases metodológicas da Computação Científica é fundamental para uma adequada e bem sucedida investigação. Todos os eventos nesta área precisam de uma prévia programação. Em contrapartida, não existe software comercial que realize tudo o que um químico pretende. Após esgotar as opções do software comercial os químicos só podem contar com eles próprios. Por outro lado, os pacotes comerciais convencionais normalmente não podem ser modificados ou reprogramados.

Outra motivação para a necessidade do domínio da Computação Científica por parte dos químicos é o fato de que os mesmos podem avaliar os pacotes de programas comparando os resultados fornecidos por tais pacotes com os resultados observados experimentalmente, permitindo avaliar até onde cada base de cálculo ou método pode ser aplicada para justificar, do ponto de vista atômico-molecular, resultados obtidos em ensaios laboratoriais.^{5,6} Cabe salientar que, todavia os químicos experimentais estão reticentes em empregar a química computacional como ferramentas em seus laboratórios.^{6,7,8}

3.1.1 Química Computacional

Com o desenvolvimento e crescimento desenfreado da Ciência da Computação e da Eletrônica nos últimos 50 anos, foi observado um crescimento significativo na Química

Computacional, bem como das suas áreas de aplicação tais como Catálise,⁹ Bioquímica¹⁰ e Química Farmacêutica¹¹. O potencial oferecido pela atual tecnologia de hardware e software teve como consequência o desenvolvimento de uma grande variedade de técnicas para cálculos químico-computacionais em diversas áreas de conhecimento da química, aumentando de forma extraordinária os domínios interdisciplinares mais promissores.

A Química Computacional ao identificar-se como um domínio interdisciplinar, tornou-se capaz de tratar simultaneamente as modelagens quântica e clássica, a geometria e a informação acerca da natureza química. Esta característica essencial e única proporcionou o surgimento de uma grande área do conhecimento baseada na habilidade do computador para resolver problemas químicos e na junção de conhecimento das mais diversas áreas, outrora, distantes.

Hoje, os alicerces da interpretação de todos os fenômenos químicos residem nas formas “unificadas” dos princípios das Mecânicas Quântica, Clássica e Estatística e da Matemática, para todas as vertentes da Ciência Química.^{1,3,4} Tais alicerces conduzem a cálculos químico-computacionais que vão desde a dinâmica molecular de um fragmento orgânico, passando por uma identificação espectroscópico-teórica de estado de transição, até determinação de reatividade química em compostos a base de metal de transição.

Em realidade, a Química Computacional tornou-se até mesmo parte da investigação e desenvolvimento industrial. As alterações econômicas e tecnológicas na indústria química, provenientes da necessidade de novos produtos, apresentam oportunidades extremamente importantes para a Química Computacional.

A indústria farmacêutica tem mostrado exemplos reais dos benefícios que o emprego da Química Computacional tem proporcionado no desenvolvimento e produção de novos e mais eficientes fármacos. Desta forma, mais métodos racionais de desenvolvimento de medicamentos, catalisadores e novos materiais estão sendo explorados de modo a fornecer guias eficientes sob o ponto de vista de tempo e de custos. O progresso na tecnologia de *hardware* é acompanhado de desenvolvimentos no *software* de modo a tratar sistemas de grande complexidade. O caráter unificador da Química Computacional é, em princípio, conferido pelas enormes capacidades de armazenamento e de cálculo dos computadores.⁸ No entanto, o computador é um produto da inteligência humana e é, afinal, nessa inteligência que, em última análise, baseia-se a procura incessante da unificação. O computador é tão somente e não mais do que a ferramenta.¹²

3.1.2. Aplicações dos Computadores

Em termos gerais, simular é mimetizar algo. Fisicamente, a simulação admite a existência um modelo que permita interpretar os dados experimentais conhecidos. Os modelos são matematizados para que os mesmos possam ser analisados e trabalhados via métodos numéricos. Os resultados modelados são comparados com os resultados obtidos experimentalmente, de maneira tal que o modelo possa ser validado ou não.

As propriedades termodinâmicas obtidas experimentalmente acerca de uma determinada substância (temperatura, pressão, energia interna, entalpia, etc.) muitas vezes estão relacionadas com as trajetórias moleculares, as quais são determinadas pelas interações moleculares.^{6,12,13} As trajetórias moleculares não são mais do que a sucessão temporal das diferentes posições das moléculas. Representando essa sucessão de posições moleculares num monitor gráfico, obteremos uma animação molecular onde se podem apreciar os detalhes das colisões moleculares.¹³

A visão de molécula via Termodinâmica Estatística, pode ser ilustrada como sendo um sistema que não esteja num estado de equilíbrio termodinâmico, mas que tende, espontânea e irreversivelmente, para o estado de equilíbrio; e nessa evolução, a entropia aumenta até a um máximo correspondente ao equilíbrio termodinâmico.^{12,13}

A modelagem permite estabelecer uma ponte entre estrutura, as forças intermoleculares e as propriedades macroscópicas medidas experimentalmente. Por outro lado, pode ser difícil ou impossível realizar experiências sob condições extremas de pressão e temperatura, enquanto que a simulação do material numa onda de choque, num plasma a alta temperatura, num reator nuclear ou no centro de um planeta é perfeitamente realizável, por exemplo, por intermédio de um computador. Os detalhes moleculares em catálise heterogênea são difíceis de explorar experimentalmente, mas podem ser, com mais facilidade, analisados via Química Computacional. Na realidade muitos dos fenômenos físico-químicos já podem ser descrito via Computação Científica, ou seja, podem ser estudados usando alguma forma interativa de simulação virtual, onde os modelos são traduzidos matematicamente e resolvidos numericamente.⁶

3.1.3. Química Computacional - Considerações Finais

Não há atualmente área da Química que não utilize o computador, quer como ferramenta principal (no caso das áreas da Química Teórica e Computacional ou de Simulação

Molecular), quer como instrumento auxiliar e de controle (como no caso das vertentes experimentalistas da Ciência Química).

O computador pessoal é, hoje, um instrumento tão vulgar que até pode ser adquirido em qualquer hipermercado. As suas utilizações mais populares são, porventura, os jogos e o processamento de texto. No entanto, note que qualquer computador pessoal que se adquira presentemente tem um poder de cálculo muitas vezes superior ao dos primeiros computadores das décadas de 40 e 50 com que se iniciaram os métodos de simulação molecular, ou mesmo, dos computadores utilizados na primeira viagem humana à Lua na década de 60. Isto significa que qualquer pessoa pode utilizar o seu computador pessoal para realizar experiências de Química Computacional e contribuir até para o seu progresso.^{6,8,13}

Apesar dos enormes avanços da Química Computacional, todavia há um interesse vital no desenvolvimento de novos métodos e modelos baseados em novos e, mesmo, em velhos conceitos, os quais têm o seu ponto de partida e o seu teste de validade em dados experimentais (condição imprescindível).

3.2. MÉTODOS DE ANÁLISE DE ESTRUTURA ELETRÔNICA

3.2.1 Aproximação de Born-Oppenheimer

Os métodos semi-empíricos representam uma abordagem à solução das equações de Schrödinger¹⁴ para o sistema de muitos corpos (átomos, moléculas ou sólidos) usando a simulação numérica e computacional. As equações de Schrödinger têm a forma comum

$$\hat{H}_i \psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E_i \psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (3.1)$$

sendo \hat{H} é o Hamiltoniano do sistema que inclui M núcleos e N elétrons na ausência de campos externos, como magnéticos e elétricos. Portanto \vec{x}_i representa o vetor posição do elétron i -ésimo e \vec{R}_i o vetor posição do núcleo A . Os índices A e B percorrem os valores de 1 até M e os índices i, j de 1 até N . \hat{H} é operador que representa energia total do sistema

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.2)$$

Para simplificar a aparência das equações empregaram-se as notações $e=1$. Os primeiros dois termos da equação (3.2) representam, respectivamente, a energia cinética dos

elétrons e dos núcleos. O terceiro termo é a energia da interação (atrativa) entre os núcleos e os elétrons. Os últimos dois termos correspondem a energias repulsivas das interações entre os núcleos e entre os elétrons. A equação de Schrödinger pode ser simplificada, se for levado em conta a grande diferença entre as massas dos elétrons e dos núcleos.^{14,15} Na teoria clássica, as velocidades de movimento dos núcleos são muito menores do que as velocidades dos elétrons (isso é uma consequência do teorema da equipartição de energia). No nível quântico, é possível esperar que a incerteza nas posições dos núcleos são muito menores, desta forma emprega-se este efeito para construir uma aproximação adiabática. A simplificação é alcançada na conhecida aproximação de Born-Oppenheimer.¹⁶ Nesta aproximação as posições espaciais de todos os núcleos são fixas, segue-se daí que a energia cinética dos núcleos é zero e energia potencial de repulsão núcleo-núcleo é constante. Assim, em vez do Hamiltoniano completo (3.2) utiliza-se o mais simples Hamiltoniano eletrônico:

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (3.3)$$

e a equação de Schrödinger correspondente

$$\hat{H}_{el} \psi_{el} = E_{el} \psi_{el}, \quad (3.4)$$

Sendo que as funções de onda ψ_{el} dependem somente das coordenadas dos elétrons.

As energias formam o espectro da nova equação e as coordenadas dos núcleos entram como parâmetros externos. A energia total do sistema é dada pela equação

$$E_{TOTAL} = E_{el} + E_{nuc}, \quad (3.5)$$

Sendo que a energia de interação nuclear tem a forma

$$E_{nuc} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.6).$$

Para obter a solução aproximada da equação (3.4) podemos aplicar o método variacional.¹⁵ Neste caso aproximaremos a função da onda ψ_{el} pela função de onda num estado fundamental ψ com energia mínima E_0 . O critério para escolha da energia E_0 é o princípio variacional

$$E_0 = \underset{\psi \rightarrow N}{MIN} E[\psi] = \underset{\psi \rightarrow N}{MIN} \langle \psi | \hat{T} + \hat{U}_{ee} + \hat{U}_{en} | \psi \rangle, \quad (3.7)$$

sendo $\psi \rightarrow N$ indica que ψ é a função de onda de N elétrons. Esta função deve ser escolhida

entre as funções aceitáveis de ponto de vista físico. Obviamente, as soluções E_0 e ψ_0 vão depender de N e da escolha de potencial. Levando em conta o fato que ψ e ψ_0 são funções de onda de sistemas eletrônicos, podemos buscar a solução para a função ψ_0 como um produto anti-simétrico de N funções das ondas de um elétron $\phi_i(\vec{x}_i)$. O produto é conhecido como Determinante de Slater,¹⁷ ψ_{SD} .

$$\psi_0 \approx \psi_{SD} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\vec{x}_1) & \phi_2(\vec{x}_1) & \dots & \phi_N(\vec{x}_1) \\ \phi_1(\vec{x}_2) & \phi_2(\vec{x}_2) & \dots & \phi_N(\vec{x}_2) \\ \dots & \dots & \dots & \vdots \\ \phi_1(\vec{x}_N) & \phi_2(\vec{x}_N) & \dots & \phi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix}. \quad (3.8)$$

Cada função de onda de um elétron $\phi_i(\vec{x}_i)$ é conhecida como spin-orbital e consiste de uma parte orbital $\chi_i(\vec{r})$ e de função de spin $\sigma(s)$ que pode tomar dois valores $\alpha(s)$ e $\beta(s)$ $\phi(\vec{x}) = \chi_i(\vec{r})\sigma(s)$, onde $\sigma(s) = \alpha(s), \beta(s)$ e as funções $\alpha(s)$, $\beta(s)$ são ortonormais de forma tal que $\langle \alpha(s) | \beta(s) \rangle = 0$ e $\langle \alpha(s) | \alpha(s) \rangle = \langle \beta(s) | \beta(s) \rangle = 1$. Utilizando o princípio variacional (3.7) podemos procurar o “melhor” determinante de Slater ψ_{SD} , para o qual a energia do sistema chegue a seu mínimo

$$E_{HF} = \underset{\psi_{SD} \rightarrow N}{MIN} E[\psi_{SD}] \quad (3.9).$$

A energia de Hartree-Fock representa um funcional de spin-orbitais $E_{HF} = E[\{\phi_i\}]$. Para escolher estas funções usualmente se utilizam as equações do tipo

$$\hat{f}\phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (3.10)$$

com $i=1, \dots, N$; sendo que \hat{f} se denomina operador de Fock. Este é o operador de um elétron e esta definido de acordo com a equação

$$\hat{f}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + U_{HF}(i). \quad (3.11)$$

Aqui o índice i indica as coordenadas de elétron com número correspondente. A equação (3.8) se chama equação de Hartree-Fock e determina os “melhores” spin-orbitais, que correspondem ao valor mais baixo de E_{HF} . A equação para o orbital de cada elétron inclui as coordenadas de outros elétrons como parâmetros. Nas equações (3.10) as quantidades ε_i

(autovalores de operador \hat{f}) podem ser interpretadas como energias de orbitais eletrônicos. Os primeiros dois termos na equação (3.11) representam a energia cinética e o potencial atrativo de interação elétron-núcleo. \hat{U}_{HF} é o potencial efetivo de Hartree-Fock. Este potencial representa a media de potencial repulsivo que existe entre i -ésimo elétron e outros $(N-1)$ elétrons

$$U_{HF}(\vec{x}_1) = \sum_j^N [\hat{J}_j(\vec{x}_1) - \hat{K}_j(\vec{x}_1)] \quad (3.12)$$

sendo que

$$\hat{J}_j(\vec{x}_1) = \int |\phi_j(\vec{x}_2)|^2 \frac{1}{r_{12}} d\vec{x}_2 \quad (3.13)$$

representa o potencial de Coulomb de um elétron na posição \vec{x}_1 gerado pela distribuição media de carga de outro elétron de spin-orbital ϕ_j . Sendo $|\phi_j(\vec{x}_2)|d\vec{x}_2$ a probabilidade de encontrar o elétron no elemento de volume $d\vec{x}_2$. Ou pode ser escrita assim:

$$\hat{J}_j(\vec{x}_1)\phi_i(\vec{x}_1) = \left\{ \int \phi_j^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 \right\} \phi_i(\vec{x}_1) . \quad (3.14)$$

O segundo termo da equação (3.12) inclui o operador \hat{K} que se chama o operador de troca. Ele não possui nenhum análogo clássico e representa a parte da energia potencial ligada à correlação dos spins. Este termo está definido como

$$\hat{K}_j(\vec{x}_1)\phi_i(\vec{x}_1) = \left\{ \int \phi_j^*(\vec{x}_2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(\vec{x}_2) d\vec{x}_2 \right\} \phi_j(\vec{x}_1) . \quad (3.15)$$

O determinante de Slater não é a solução exata de problema de N corpos, mas, em vez disso, representa uma solução aproximada. É fácil ver que o determinante (3.8) com orbitais da base definidos em (3.10) é uma solução de problema de autofunções.

$$\hat{H}_{HF}\Psi_{SD} = E_{HF}\Psi_{SD} = \sum_i^N \hat{f}_i\Psi_{SD} = \sum_i^N \varepsilon_i\Psi_{SD} . \quad (3.16)$$

Então o operador de Hartree-Fock descreve o sistema de N elétrons que não interagem entre si, mas estão sob influência do potencial efetivo. Em outras palavras, o determinante de Slater é uma função de onda exata de N elétrons não acoplados num campo de potencial efetivo

\hat{U}_{HF} .^{15,18}

3.2.2. Método de Hartree-Fock-Roothaan

O método de Hartree-Fock tornou-se muito popular, entre outras coisas, pela qualidade dos resultados produzidos ao ser aplicado em cálculo de propriedades químicas e moleculares. Entretanto, havia outro problema extremamente importante para ser solucionado: Qual deveria ser a forma matemática das funções orbitais? Enquanto que para cálculos atômicos as equações de Hartree-Fock podiam ser resolvidas numericamente para as moléculas, este mesmo procedimento demonstrava ser computacionalmente inadequado. Uma solução que se tornou amplamente difundida e que é aplicada para cálculos de propriedades eletrônicas de vários sistemas, foi proposto por Roothaan.¹⁹

Roothaan sugeriu que as funções que fossem usadas para representar orbitais moleculares poderiam ser obtidas em termos das funções que representam os orbitais atômicos. Se considerarmos que os orbitais atômicos de sistemas multieletrônicos são funções aproximadas de funções matemáticas e que estas funções permitiam cálculos computacionalmente precisos de propriedades atômicas e moleculares seria possível então utilizar a mesma idéia para resolver as equações de Hartree-Fock. Este método era conhecido como o método de combinação linear de orbitais atômicos (LCAO)ⁱ. A sugestão de Roothaan não foi a criação da LCAO, mas sim sua aplicação nas equações de Hartree-Fock. Em geral, pode-se dizer que os orbitais atômicos ou moleculares podem ser obtidos de forma auto-consistente como combinações lineares de determinadas funções matemáticas ou funções de base.

Antes de explorar os tipos de funções de base, é conveniente confirmar quais são as implicações matemáticas nas equações de Hartree-Fock na utilização de LCAO. Este é um tratamento complexo e será abordado de maneira superficial através de um sistema no qual os elétrons se encontram todos emparelhados e a esta restrição se denomina em inglês “Restricted Hartree-Fock” (RHF) e que, por consequência, em cada orbital atômico ou molecular se encontram os elétrons.

Na prática, a aplicação de método de Hartree-Fock à sistemas complicados, como por exemplo, às moléculas grandes, encontra dificuldades. Um das abordagens existentes para simplificar a solução do problema denomina-se método de Hartree-Fock-Roothaan.^{15,19} Neste método as equações são transformadas num problema matricial, com representação dos spin

ⁱ Sigla inglesa que vem do termo *Linear Combination of Atomic Orbitals*

orbitais como uma combinação linear de funções já conhecidas θ_j .

Estas funções formam uma base com a qual podemos escrever a função de onda de um elétron

$$\phi_i = \sum_{j=1}^N c_{ji} \theta_j \quad . \quad (3.17)$$

Aqui N é o número de elétrons da base e os coeficientes c_{ji} formam uma matriz não degenerada. Nesta maneira obtemos N funções ϕ_i linearmente independentes e o único problema que resta é calcular os coeficientes c_{ji} . Como primeiro passo, reescrevemos a equação (3.10) para o elétron 1 e função espacial $\phi_a(1)$ ocupada por este elétron,

$$f_1 \phi_a(1) = \varepsilon_a \phi_a(1) \quad . \quad (3.18)$$

Substituindo (3.17) em (3.18), obtemos a equação

$$f_1 \sum_{j=1}^N c_{ja} \theta_j(1) = \varepsilon_a \sum_{j=1}^N c_{ja} \theta_j(1) \quad . \quad (3.19)$$

Se multiplicarmos ambos lados da equação de Hartree-Fock (3.19) pelas funções da base $\theta_i^*(1)$ e integramos, chegamos à

$$\sum_{j=1}^N c_{ja} \int \theta_i^*(1) f_1 \theta_j(1) d\bar{x}_1 = \varepsilon_a \sum_{j=1}^N c_{ja} \int \theta_i^*(1) \theta_j(1) d\bar{x}_1 \quad . \quad (3.20)$$

Finalmente obtemos a seguinte equação matricial:

$$\sum_{j=1}^N F_{ij} c_{ja} = \varepsilon_a \sum_{j=1}^N S_{ij} c_{ja} \quad (3.21)$$

sendo

$$S_{ij} = \int \theta_i^*(1) \theta_j(1) d\bar{x}_1 \quad (3.22)$$

estão representando os elementos da matriz S (se chama matriz overlap) e

$$F_{ij} = \int \theta_i^*(1) f_1 \theta_j(1) d\bar{x}_1 \quad (3.23)$$

são elementos da matriz de Fock F . A equação (3.21) pode ser escrita numa forma matricial, chamada a equação de Roothaan-Hall

$$Fc = \varepsilon Sc \quad . \quad (3.24)$$

Aqui c é uma matriz N por N com elementos c_{ja} , ε é uma matriz diagonal, onde os elementos são energias dos orbitais ε_a . A equação (3.24) tem solução não trivial quando o seguinte critério está satisfeito:

$$\det|F - \varepsilon S| = 0. \quad (3.25)$$

O procedimento usualmente usado para realização dos cálculos numéricos de obtenção dos coeficientes c_{ja} é o método de campo auto-consistente SCF (Self-Consistent Field)^{1,2,5}.

No caso de modelagem de sistemas contendo muitos elétrons, podemos afirmar que o método de Hartree-Fock pode ser uma base para diferentes abordagens, a eficiência depende, principalmente, da complexidade do objeto sob investigação e do nível das aproximações usadas. O método *ab initio* está baseado no hamiltoniano fundamental, sem muitas simplificações. Além disso, os cálculos só usam as quantidades bem estabelecidas, como, por exemplo, constantes fundamentais e números atômicos dos núcleos. A maior vantagem deste método é o alto nível de confiabilidade dos resultados obtidos. Infelizmente, existe também a seguinte desvantagem: os cálculos numéricos baseados neste método levam, em geral, muito tempo e consomem muita memória dos computadores. Por isso, o uso do método *ab initio* torna-se, computacionalmente, muito custoso para estudo das moléculas acima de 20 átomos.

3.2.3. Métodos Semi-empíricos

O conjunto de metodologias conhecido atualmente como Semi-empíricos surgiu da necessidade do estudo de sistemas moleculares complexos, onde técnicas pré-estabelecidas exigiam alto custo computacional agregado. Com as metodologias pré-semiempíricas, o estudo adequado de reações químicas, como por exemplo, reações de substituição nucleofílica, era impraticável do ponto de vista teórico.²⁰ Assim, estes métodos são desenvolvidos com o intuito de serem capazes de tratar problemas químicos, especialmente no que diz respeito a propriedades eletrônicas e que estão fora da atual capacidade de cálculo se fossem tratados por métodos *ab initio*.

Esta metodologia Semi-empírica possui um espaço bem definido de utilização, sendo as mesmas particularmente úteis em dois casos típicos: (i) em cálculos de sistemas com várias moléculas com poucos átomos (análise de fármacos e nanotecnologia aplicada à óptica não-linear) e (ii) para o cálculo de sistemas macromoleculares (sistemas poliméricos biológicos ou

de interesse industrial), pois ambos os casos estão fora da capacidade atual de processamento direto por parte de metodologias *ab initio*.

Na escala temporal de processamento computacional, estes métodos se encontram entre o *ab initio* e a Mecânica Molecular, uma vez que este, ao invés de resolver integrais extremamente complicadas da Teoria Quântica, usa resultados experimentais contidos no seu banco de dados. Este se torna mais lento que a Mecânica Molecular devido à simplicidade da Mecânica Clássica que está envolvida em tais simulações, se fundamentado basicamente nas Leis de Robert Hook e de Newton.²¹ Os métodos semi-empíricos podem ser definidos com respeito à sua abordagem teórica, à aproximação integral adotada, às expressões usadas no cálculo das diversas parcelas integrais necessárias e, por fim, ao procedimento de parametrização.

A forma teórica empregada no Método Semi-empírico é puramente auto-coerente, procurando resolver a Equações de Hartree-Fock-Roothaan de forma aproximada, usando dados obtidos experimentalmente, sobre certas propriedades químicas para o sistema utilizado (ou de sistemas análogos) ou fazendo ajustes para obter uma solução aproximada.²⁰

Em geral faz-se uso de um conjunto de base mínima (de valência) constituído de funções de Orbitais do Tipo Slater (STO - *Slater Type Orbital*) e também da Teoria do Orbital Molecular (tratando o orbital molecular como uma combinação linear de orbitais atômicos) para a construção da função de onda para o sistema estudado.

Como é sabido, o Método de Hückel,^{22,23,24} um dos primeiros métodos semi-empíricos, negligencia as interações repulsivas do tipo elétron-elétron. Este método foi desenvolvido na década 1930 com o objetivo de estudar moléculas orgânicas portadoras de sistemas π , daí o motivo da sua popularização dentre os químicos orgânicos. Tal método usa para a descrição dos sistemas moleculares um Hamiltoniano do tipo

$$\hat{H} = \hat{H}_{core} + \hat{H}^{\pi}, \quad (3.26)$$

sendo que o Hamiltoniano do sistema é soma dos Hamiltonianos dos elétrons π e Hamiltoniano do core, H_{core} . Já o Hamiltoniano dos elétrons π é descrito como soma dos Hamiltonianos de um elétron π num campo efetivo dos núcleos e dos outros elétrons do sistema, de forma

$$\hat{H}^{\pi} = \sum_i^{n_{\pi}} \hat{h}^{efetivo}(i). \quad (3.27)$$

É assumido que as integrais de sobreposição são $S_{rs} = \delta_{rs}$, os elementos diagonais $\alpha = \hat{h}_{rr}^{\text{efetivo}}$ e elementos fora de diagonal $\beta = \hat{h}_{rs}^{\text{efetivo}}$ são, no caso quando os átomos r e s , vizinhos ligados ou não. Em geral, os métodos semi-empíricos, onde elementos de matriz de sobreposição fora de diagonal são nulos para os átomos não-vizinhos, chama-se de método de sobreposição diferencial nula (ZDO - *zero differential overlap*).

Outra versão de teoria para elétrons π , método Pariser-Parr-Pople,^{22,25} ignora diversas integrais de repulsão. Este método produz melhores resultados para moléculas não planas.²⁶ Integrais para elétrons de átomos vizinhos são parametrizadas e obtidas através de dados experimentais. Já as integrais de três e quatro centros são consideradas nulas. Outras aproximações tais como CNDO (*complect neglect of differential overlap*),^{22,23} INDO (*intermediate neglect of differential overlap*)^{22,24} e NDDO (*neglect of diatomic differential overlap*) consideram apenas os elétrons do nível de valência, os quais se movimentam no campo de um *core* estático. A base do método CNDO é formada pelo uso de orbitais atômicos de Slater para elétrons de valência e também na aproximação ZDO. As integrais H_{core} são substituídas por parâmetros experimentais ou teóricos, de acordo com abordagem geral de métodos semi-empíricos. No método INDO as sobreposições entre orbitais atômicas do mesmo átomo são calculadas, ao mesmo tempo as integrais de dois centros são consideradas como nulas. No método NDDO as integrais de sobreposição são nulas só entre orbitais atômicos centrados em átomos diferentes. Como exemplos de modificação destes métodos podemos mencionar os métodos MINDO, MNDO, AM1, PM3.^{22,,27,28,29}

Na aproximação MNDO (*modified neglect of diatomic overlap*)^{12,27} as contribuições de elétrons do mesmo átomo (constituente de uma molécula grande) são obtidas através de valores experimentais oriundos de átomos isolados, enquanto as integrais de dois centros são consideradas como parâmetros ajustáveis do método. Para determinação destes parâmetros são usados os valores calculados para as moléculas cuja geometria, calor de formação, potencial de ionização e momento dipolar são experimentalmente conhecidos.

Em 1985 foi publicada uma nova versão do método MNDO-AM1 (*Austin Model 1*).²⁸ Neste método foram parametrizadas as integrais dos seguintes átomos: H, B, C, Si, N, O, S, F, Cl, Br, I, Hg, Zn. Se comparar com MNDO, AM1 calcula melhor a repulsão entre os *cores* e proporciona melhores resultados para o caso de moléculas envolvidas em processos biológicos.

Em 1989 foi apresentada outra versão do MNDO-PM3 (Parametric Method 3)²⁹ onde

foram parametrizados os seguintes átomos: H, C, Si, Ge, Sn, Pl, N, P, As, Br, O, S, Se, Te, F, Cl, Bi, I, Al, Be, Mg, Zn, Cd, Hg. É fácil ver que a lista dos átomos parametrizados neste caso é mais ampla do que no caso do método AM1. Em vários casos o método PM3 proporciona melhores resultados (especialmente para o estudo da geometria molecular e da energia da ionização) do que o método AM1, mas em outros casos a situação é oposta, por exemplo, para o cálculo de ligações de hidrogênio.³⁰

Hoje os métodos AM1 e PM3 estão entre os mais usados métodos semi-empíricos. Existe um grande número de publicações onde estes métodos são comparados. O maior critério é a capacidade de estabelecer as geometrias de molécula e o espectro de energia molecular. Os resultados variam dependendo do tipo de moléculas sobre investigação.

Entre os amplamente populares pacotes de programas que usam os métodos semi-empíricos podemos mencionar HyperChem³¹, Spartan³², GAMESS³³ e Gaussian 03³⁴.

3.2.4. Fundamentos da Teoria de Funcional de Densidade

Da Mecânica Quântica sabemos que toda informação sobre o sistema em estudo está incluída na função de onda ψ deste sistema. Anteriormente, vimos que para um sistema de N elétrons (no caso das posições dos núcleos estarem fixos) é possível descrever a influência dos núcleos sobre os elétrons por meio de um potencial. Neste caso as funções de onda dependem somente das coordenadas dos elétrons, e o Hamiltoniano pode ser escrito na forma (3.3). A equação de Schrödinger do sistema de N corpos pode, portanto, ser escrita como N equações de um elétron que está se movendo num campo externo gerado pelos núcleos e pelos outros $(N-1)$ elétrons. Para descrição deste campo externo podemos utilizar as equações (3.10) e (3.11) e o potencial (3.12). Resolvendo estas equações podemos determinar toda a informação física e propriedades relevantes do sistema. Como uma alternativa foi desenvolvida a Teoria de Funcional de Densidade (DFT-Density Functional Theory).³⁵

Os métodos apresentados até o momento consistem em descrever um sistema de muitos elétrons através de processos aproximativos que torna o problema significativamente mais simples, como na teoria de Hartree-Fock,¹⁸ onde o principal objetivo na utilização destes métodos é prever quanti- ou qualitativamente propriedades moleculares, explicar a natureza da ligação química, dentre outras. Em 1964 a solução exata, para essa problemática, foi dada por Hohenberg e Kohn,³⁶ sendo conhecida como Teoria do Funcional da Densidade (*do inglês, Density Functional Theory ou DFT*), que emergiu como uma alternativa aos métodos

tradicionais *ab initio* numa tentativa de facilitar a exploração ainda mais profunda das propriedades de sistemas moleculares no estado fundamental. A principal vantagem do DFT está no ganho computacional, em relação à velocidade e espaço em memória e também na capacidade de incluir de forma mais eficiente a correlação eletrônica; o esforço computacional a partir do funcional da densidade aumenta na ordem de n^3 em relação aos métodos HF.

Os responsáveis pela elaboração desta Teoria (Método) foram Hohenberg, Kohn e Sham.^{35,36} No ano de 1998, Walter Kohn recebeu o premio Nobel de Química juntamente com John Pople. A idéia básica do DFT é que a energia E de um sistema de N elétrons pode ser expressa em termos da densidade eletrônica daquele sistema. Ao contrário da ondulatória quântica para as ψ , a densidade eletrônica pode ser observada e medida experimentalmente usando a difração de raios X. Esta grandeza $\rho(\vec{r})$ é proporcional à probabilidade de encontrar qualquer um dos N elétrons num volume $\rho(d\vec{r}_1)$, para qualquer que seja a natureza do spin, uma vez que essa grandeza não é dependente da regra de anti-simetria, proposta para os sistemas quântico-ondulatórios. Assim a densidade é definida como:

$$\rho(\vec{r}) = N \int \dots \int |\psi_i(\vec{r}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N)|^2 ds_1 ds_2 \dots ds_N d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N . \quad (3.28)$$

A DFT está baseada em dois Teoremas²⁰:

1. O potencial externo $\mathcal{G}(\vec{r})$ sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$.
2. Considerando todos os possíveis funcionais de densidade, a energia do estado fundamental $E_0[\rho]$ atinge seu valor mínimo para densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ exata, ou seja, para $\rho(\vec{r})$ do estado fundamental verdadeiro.

A função $\mathcal{G}(\vec{r})$ é um potencial resultante de M núcleos. A densidade eletrônica do sistema $\rho(\vec{r})$ tem que satisfazer as seguintes condições:

- a) Normalização. $\int \rho(\vec{r}) d\vec{r}_1 = N$, onde N é o numero de elétrons do sistema e postula-se $\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0$.
- b) Força de atração elétron-núcleo. A densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ tem valor máximo em vizinhança próxima de posições \vec{R}_A dos núcleos.
- c) Blindagem (parecido com a blindagem de Debye em sólidos).

$$\lim_{r_A \rightarrow 0} \left[\left(\frac{\partial}{\partial r} \right) + 2Z_A \right] \rho(\vec{r}) = 0 \quad (3.29)$$

Aqui $\bar{\rho}(\vec{r})$ é a média esférica da densidade $\rho(\vec{r})$. Devido a este efeito, a densidade pode informar sobre a carga nuclear Z_A .

Para um sistema de N elétrons sob a influência de um potencial externo $\mathcal{G}(\vec{r})$ o Hamiltoniano tem a seguinte forma:

$$H = T + V + U, \quad (3.30)$$

sendo

$$T = \frac{1}{2} \int \nabla \psi^*(\vec{r}) \nabla \psi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.31)$$

é energia cinética,

$$V = \int \mathcal{G}(\vec{r}) \psi^*(\vec{r}) \psi(\vec{r}) d\vec{r} = \int \mathcal{G}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (3.32)$$

é o novo potencial externo e,

$$U = \frac{1}{2} \int \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \nabla \psi^*(\vec{r}) \nabla \psi^*(\vec{r}') \nabla \psi(\vec{r}') \nabla \psi(\vec{r}) d\vec{r} d\vec{r}' \quad (3.33)$$

é o potencial de interação Coulômbica repulsiva entre os elétrons.³⁵ Aqui ψ e ψ^* são operadores de campo e as equações de Schrödinger para ψ aparecem como consequência da variação da ação correspondente pela variável ψ^* .

Para formular o princípio variacional, é necessário definir o funcional de energia do estado fundamental $E_0[\rho]$. O critério para escolha de $\rho(\vec{r})$ é que a energia $E_0[\rho]$ seja um mínimo, de forma que

$$E_0[\rho] = \int \mathcal{G}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + F[\rho]. \quad (3.34)$$

Aqui o potencial $\mathcal{G}(\vec{r})$ é fixo e $F[\rho]$ é um funcional universal, no sentido que ele não depende de \mathcal{G} , mas somente de ρ .³⁵ A forma geral deste funcional é a seguinte:

$$F[\rho] = T[\rho(\vec{r})] + V_{ee}[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r} d\vec{r}' + E_{xc}[\rho(\vec{r})], \quad (3.35)$$

sendo $V_{ee}[\rho(\vec{r})]$ informa sobre as interações elétron-elétron, $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ representa a energia

de troca e correlação, $T[\rho(\vec{r})]$ soma das energias cinéticas individuais dos elétrons.

Para problemas de interesse prático, não existe nenhum método de calcular $F[\rho]$ exatamente. Isso implica o uso de aproximações, onde parte de informações sobre interações entre elétrons é perdida. Como resultado destas aproximações a energia que aparece na aplicação da teoria DFT, normalmente, superestima a verdadeira energia do estado fundamental.

Em 1965 Kohn e Sham³⁶ sugeriram uma aproximação eficiente para o funcional universal $F[\rho]$:

$$F = T + J + E_{XC} \quad (3.36)$$

sendo T é a energia cinética do sistema de elétrons, J é uma parte clássica de repulsão elétron-elétron e E_{XC} é a soma dos efeitos de troca e correlação, mais a parte da energia cinética ligada com interações entre os elétrons. Obviamente, não existe nenhum método de calcular este termo exatamente, então podemos falar que E_{XC} representa uma parametrização para toda a informação para qual não temos meios de encontrá-la.

3.2.5. Aproximação Kohn- Sham

Inicialmente imagina-se um sistema de N partículas não interajam entre si com uma densidade eletrônica ρ_s . Admita-se que a densidade ρ_s equivale a densidade eletrônica ρ_0 do sistema real, levando em consideração interações entre as partículas. Agora, obtemos o determinante de Slater ψ_{SD} para este sistema ρ_s . Este determinante é o análogo da equação (3.8). Para orbitais φ_i – elementos do determinante de Slater, podemos reescrever as equações (3.10) e (3.11) como

$$\hat{f}^{KS} \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i . \quad (3.37)$$

Aqui \hat{f}^{KS} é operador de Kohn-Sham para um elétron, este operador tem a seguinte forma:

$$\hat{f}^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + \mathcal{G}_s(\vec{r}) , \quad (3.38)$$

sendo que $\mathcal{G}_s(\vec{r})$ é um potencial efetivo do nosso sistema artificial, escolhida forma tal que a

densidade eletrônica ρ_S coincide com a densidade do sistema real ρ_0 no estado fundamental.

Na próxima fase, determinamos, usando as mesmas condições $\rho_S = \rho_0$ para o sistema sem interação, a energia cinética T_S

$$T_S = -\frac{1}{2} \int \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle. \quad (3.39)$$

Energia do sistema com interação consiste da energia cinética T_S do sistema sem interação, da energia dos núcleos E_{ne} , da energia de repulsão elétron-elétron J e da energia E_{XC} responsável pelos efeitos quânticos, incluídos no termo T_S

$$E_{XC} = (T - T_S) + (E_{ee} - J). \quad (3.40)$$

Como na teoria de Hartree-Fock, usamos o princípio variacional e obtemos os orbitais φ_i que correspondem ao mínimo da energia do sistema,³⁶ como resultado chega-se à equação

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 + \mathcal{G}_S(\vec{r}) \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i, \quad (3.41)$$

sendo

$$\mathcal{G}_S(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_2 + V_{XC}(\vec{r}_1) - \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{1A}}. \quad (3.42)$$

Aqui \mathcal{G}_S é o análogo de \mathcal{G}_S da equação (3.38). A equação (3.41) pode ser resolvida somente utilizando um procedimento iterativo.

Então a lista dos elementos de cálculos no método DFT inclui os seguintes potenciais:

\mathcal{G}_S - potencial efetivo de sistema das partículas sem interações,

V_C - potencial coulômbico de interações elétron-elétron,

V_{ne} - potencial nuclear,

V_{XC} - potencial gerado pelo E_{XC} .

Se houvesse a possibilidade de conhecer todos estes potenciais, seria fácil encontrar ρ_S . Infelizmente, nas situações reais não se conhece V_{XC} exatamente e havendo a necessidade de empregar-se uma aproximação.

Os diferentes esquemas de aproximações do método DFT correspondem às diferentes

maneiras de construir a aproximação para o funcional de troca e correlação ou em outras palavras escolher diferentes formas de energia de troca e correlação E_{XC} . Na prática, existem várias aproximações, dependendo de tipo de problema em estudo.³⁷

Perdew³⁸ sugeriu o uso de informações sobre a densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$ com um gradiente de carga. Essa aproximação é conhecida como Aproximação de Gradiente Generalizada GGA. O resultado tem a seguinte forma:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho] = \int f[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d\vec{r}. \quad (3.43)$$

Existem várias propostas para o funcional $E_{XC}^{GGA}[\rho]$, uma delas foi sugerida em 1988 por Becke.³⁹ O funcional GGA (Generalized Gradient Approximation) descreve um sistema com densidade não uniforme, mas que varia lentamente. Todos os funcionais GGA dependem de densidade $\rho(\vec{r})$ e do gradiente $\nabla\rho(\vec{r})$. Usando o método GGA é possível obter bons resultados para vários tipos de sistemas, em particular os sistemas que têm ligações químicas, contudo, as aproximações GGA para interações do tipo van der Waals não permitem a obtenção de resultados satisfatórios. Por isso, existem várias modificações das aproximações LDA e GGA (meta-GGA, FT97, PW91, B86 entre outros), como aproximações híbridas (BP86, BLYP, B3LYP, BPW91, PBE, *etc*). O fato destes funcionais serem amplamente usados em simulações numéricas de sistemas moleculares pode ser explicado pela concordância entre resultados obtidos, principalmente na parte da otimização da geometria, e dados experimentais.^{40,41}

3.3. ALGUMAS CONTRIBUIÇÕES DA QUÍMICA TEÓRICA E COMPUTACIONAL NO ESTUDO DE SISTEMA DE INTERESSE EM CATÁLISE

3.3.1. Introdução

A Química do Paládio e da Platina é uma das mais extensas e versáteis. Tal característica se deve a grande capacidade destes metais em formar adutos com diversas moléculas, que vão desde as mais simples estruturas orgânicas até os mais complexos aglomerados inorgânicos. Estes adutos são, em sua maioria, extremamente reativos, o que conduz às mais variadas propriedades e aplicações principalmente na Química Sintética, gerando uma fascinante e relevante área do conhecimento na Ciência Química: a Catálise

Molecular. Muitos livros e revisões foram dedicados aos complexos a base de Paládio e Platina.^{42,43}

Nesta seção será exposto um breve comentário acerca de alguns dos Estudos Quânticos mais relevantes acerca de sistemas moleculares a base de Platina e, em especial, do Paládio. Abordar-se-á, basicamente, dados obtidos a partir de Mecânica Quântica, recorrendo também ao Método Híbrido QM-MM, sem tantas preocupações com cálculos de Mecânica Molecular ou Dinâmica Molecular.

3.3.2. Sistemas Complexos do Tipo M- Nuvem π

Os Complexos- π do Paládio e da Platina são bem conhecidos, foram isolados,⁴⁴ mas aparecem frequentemente como os intermediários-chave em uma variedade de reações de interesse da Síntese Orgânica.⁴⁵

A interação entre um complexo a base de metal de transição e um sistema π é descrita, geralmente, pelo mecanismo de Dewar-Chatt-Duncanson^{46,47} onde tal sistema π doa elétrons π a um orbital vazio do tipo σ do metal. Assim, a ligação π é enfraquecida, o orbital π^* tem sua energia reduzida e pode aceitar elétrons de um orbital π do metal estabelecendo-se então uma retro-doação π (ver Figuras 3.1e 3.2).

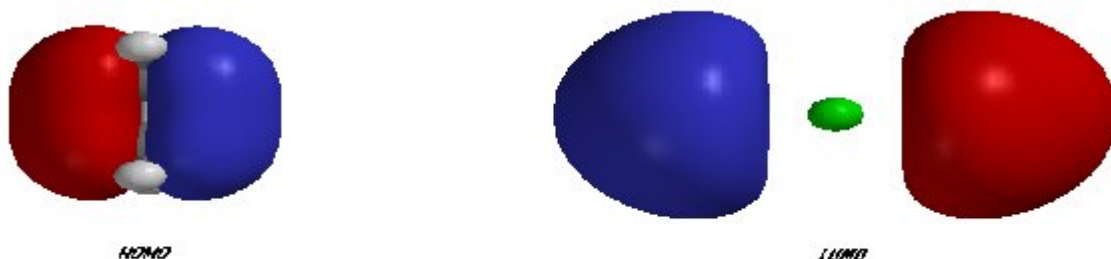


Figura 3.1. Simetria de orbitais. Doação de elétrons π da olefina a um orbital σ vazio do metal.



Figura 3.2. Simetria de orbitais. Doação de elétrons π do metal a um orbital π^* vazio da olefina (retrodoação).

Um estudo proposto por Blomberg e colaboradores⁴⁸ sobre o estabelecimento de ligação entre metais de transição e o sistema π do eteno⁴⁹ mostra que este mecanismo funciona relativamente bem para o sistema $\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_4)$, cuja natureza é conhecida via dados experimentais. O estado da ligação é uma mistura dos estados d^9s^1 e d^{10} , sendo que o estado d^9s^1 é um tanto quanto dominante. Isto é visto melhor na população 4d que atinge 9,5. O fato da população em d ser menor no complexo do que no átomo no seu estado fundamental conduz a um efeito relativamente pequeno da correlação. O mecanismo de Dewar-Chatt-Duncanson para a ligação entre o Paládio e o C_2H_4 , não foi adotado por Nebot-Gil e colaboradores,⁵⁰ que consideraram o sistema $\text{Pd}-\text{C}_2\text{H}_4$ como um Sistema Complexo de van der Waals, fazendo uma análise acerca das forças de dispersão.

Os parâmetros geométricos da unidade $\text{Pd}-\text{C}_2\text{H}_4$ são semelhantes a maioria dos métodos de cálculos quânticos usados para o centro metálico Platina. Os resultados similares foram obtidos em nível SCF por Minaev e Agren.⁵¹ Neste trabalho estes autores calcularam também o mecanismo de desacoplamento de spin para a adição oxidativa da ligação C-H, estado tripleto e quintupletto para $\text{Pd}-\text{C}_2\text{H}_4$. O estudo da formação de complexos do tipo *M-nuvem π* , com uma única ligação dessa natureza, foi a base para o estudo de sistemas mais complexos (ver Figura 3.3) (tal como a formação de estruturas do tipo banco de piano e sanduíche) por Roczak e Balasubramanian.⁵²

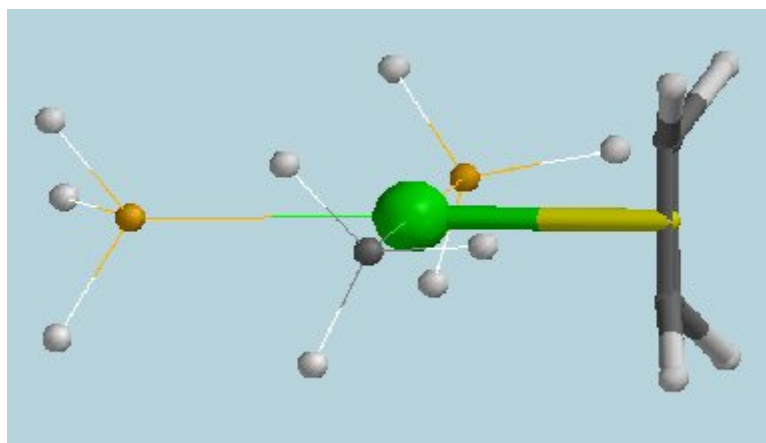


Figura 3.3. Estrutura de um sistema *M-nuvem π* .

As características geométricas para sistemas do tipo $\text{Pt}-\text{C}_2\text{H}_4$ com η^2 foram revistas computacionalmente no início da década de 1990 por Morokuma e Borden,⁵³ onde realizaram uma otimização parcial da geometria em nível MP2 para o complexo $[(\text{PH}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)]$. Todas estas características resultam da diminuição da energia do orbital π^* da ligação dupla (que

induz, por sua vez, um aumento da eficiência da retro-doação do orbital $d\pi$ da Platina).

O fato de se observar, para tal sistema, um aumento da energia da barreira rotacional é devido a alguma interação do orbital π^* . Ziegler e colaboradores⁵⁴ avaliaram o papel da contribuição dos efeitos relativísticos às energias computadas para a ligação metal-etileno nos complexos $[(\text{PH}_3)_2\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4)]$, $\text{M} = \text{Pd}$ ou Pt . A base metodológica foi a mesma usada para o tratamento de sistemas como $\text{Pd}(\text{CO})_4$ e $\text{Pt}(\text{CO})_4$,⁵⁵ isto é, incluem os efeitos relativísticos em nível não local dos cálculos do tipo DFT, ou com a Teoria da Perturbação de Primeira Ordem^{56,57} via Método *Quasi-relativístico*⁵⁸. Este método permite a realização de cálculos de otimização de geometria usando gradiente analítico. Como esperado, os efeitos relativísticos conduzem a uma contração significativa da ligação Metal-Carbono, mais para a Platina (0.10 Å) do que para Paládio (0.04 Å), o que evidencia uma retro-doação π mais eficiente no sistema com a Platina.

A estrutura computada apresenta boa concordância com a estrutura determinada experimentalmente para o complexo $[(\text{PPh}_3)_2\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)]$ ^{59,60} e com outras determinações usando métodos de pseudopotenciais relativísticos.^{61,62,63,64}

Como todos esses sistemas são de modelagem relativamente simples, o estabelecimento de interações do tipo metal-*nuvem* π , não demonstra uma fuga do que naturalmente se espera para tais sistemas. No entanto, quando os ligantes são extremamente volumosos, outro fator começa a exercer grande influência no estabelecimento de tais interações: fatores estéreos.

3.3.3. Espectroscopia no Infravermelho

Para que um sistema molecular absorva radiação é necessário que haja compatibilidade energética entre os sistemas, para que em seguida seja observada a transferência de energia.

A excitação vibracional, que é o alicerce da espectroscopia de infravermelho, nada mais é do que a combinação das variações dipolares durante as vibrações, alinhamentos dos dipolos com o plano magnético da luz proporcionado, com este alinhamento, uma transferência de energia entre os sistemas.⁴⁶

Quanto às formas vibracionais moleculares, podemos classificar em deformação axial (ou estiramento), oscilações radiais das distâncias entre os núcleos, e deformação angular, que

envolvem variações dos ângulos entre as ligações ou, como no modo de deformação assimétrica fora do plano, alterações do ângulo entre o plano que contém as ligações e um plano de referência.

Para a felicidade dos pesquisadores experimentalistas, as energias associadas aos níveis vibracionais se encontram na região do infravermelho do espectro eletromagnético, para muitos sistemas moleculares.⁶⁵ É importante lembrar que, as moléculas diatômicas homonucleares, não absorvem na faixa do infravermelho pelo simples fato de apresentarem alto grau de simetria na sua nuvem eletrônica que, o que torna a radiação na faixa do infravermelho insuficiente de gerar nestes sistemas homonucleares um momento de dipolo e, conseqüentemente, um momento um modo vibracional. Porém, estes mesmos sistemas absorvem com o espectro Raman. A Espectroscopia Raman consiste na interação direta entre fótons e moléculas, de forma que estes fótons fornecerão energia para essa molécula. Como a energia do fóton relaciona-se com a sua frequência, no momento que este fóton interagir com o sistema molecular, fornecerá energia necessária para a vibração e em seguida terá sua energia reduzida e então esta nova energia será detectada. Esta diferença de frequência é a frequência vibracional da molécula e este é o princípio da Espectroscopia Raman.

Aqui não serão discutidas as diferentes abordagens matemáticas para a geração de espectro vibracional via processos mecânico-quânticos que visam à determinação de propriedades físico-químicas das moléculas. Neste tópico, nos bastará informar sobre a aplicabilidade e importância da determinação do espectro vibracional para sistemas moleculares.

3.3.4. Espectro Vibracional e Química Computacional

Todos os métodos computacionais usados para estudos de materiais tratados enquanto entidade eletronicamente relevante estão baseados na Teoria do Orbital Molecular. Porém, como se sabe, quando o número de átomos que constituem o sistema molecular é maior que dois, observa-se uma queda substancial no rendimento computacional e confiabilidade das informações obtidas, usando tais metodologias computacionais. No entanto, como visto anteriormente, muitas dessas dificuldades já foram solucionadas, e atualmente existem programas destinados exclusivamente à determinação de estruturas moleculares.

Para sistemas polieletrônicos as funções de onda dependem de parâmetros tais como distâncias de ligação, ângulos, rotações e etc. A solução energeticamente satisfatória para tal

sistema será atingida quando todas essas variáveis atingirem um estado de equilíbrio, que então é tido, químico-computacionalmente, como um sistema que convergiu.

Em geral, a realização de um procedimento quântico-computacional necessita de um conjunto de bases, sendo que a escolha adequada desse conjunto é fundamental para atingir a convergência. Nestes métodos computacionais, as funções de base são escolhidas como orbitais atômicos.

A determinação teórica do espectro vibracional de um sistema molecular é de extrema importância para o estudo de sistemas moleculares, por permitir (em muitas situações) o reconhecimento de propriedades que poderão informar sobre a natureza estrutural da mesma, além de poder explicar diversas reações. Mas devido à natureza quântica dos cálculos envolvidos na previsão espectro-vibracional, tais cálculos devem ser considerados aceitáveis para pontos estacionários, energeticamente estáveis, da superfície de energia potencial. Estados nos quais as moléculas revelam grande parte das suas propriedades espectroscópicas capazes de ajudar na determinação estrutural das mesmas.⁶⁶ Mas tal requisito não impossibilita a simulação de infravermelho para estruturas que representem um possível estado de transição, pois uma geometria que representa um estado de transição genuíno ou de Primeira Ordem, possui apenas um modo vibracional imaginário o que lhe coloca em uma posição de relativa estabilidade, quando comparando com as outras Geometrias Transientes de *n*-ésima Ordem ($n=2, 3, \dots, N$), que são estruturas de máximos globais e não representam, portanto, Pontos de Sela ou *Saddle Points*,⁶⁶ ver Figura 3.4.

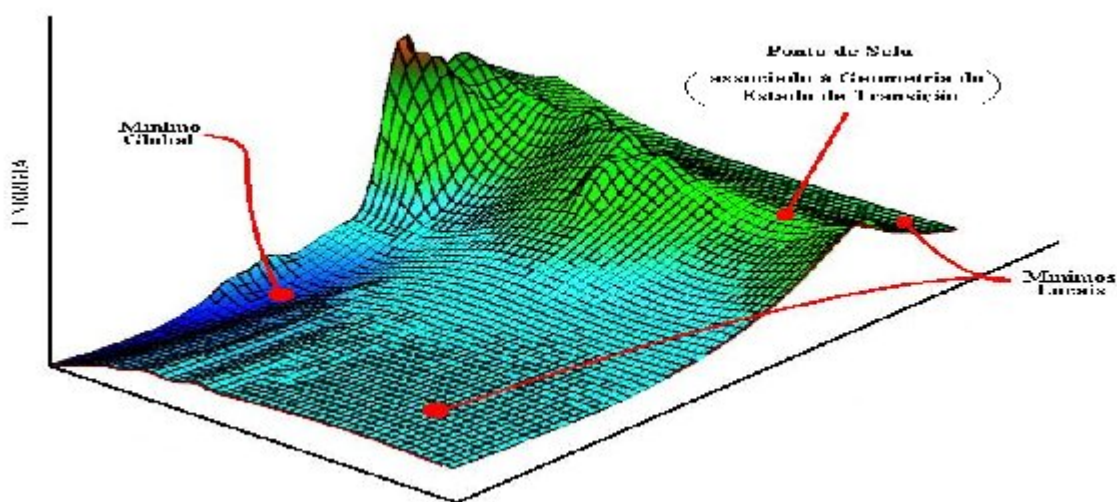


Figura 3.4. Principais pontos de uma Superfície de Energia Potencial.

3.3.5. Teoria do Estado de Transição

Em uma reação, quando as moléculas dos reagentes colidem, parte de sua energia cinética é convertida para energia potencial. Se a energia é suficientemente convertida, as ligações originais tornam-se enfraquecidas, formando com isso um complexo ativado e novas ligações podem começar a surgir. O complexo ativado originado neste pequeno intervalo entre a quebra e a formação da ligação encontra-se em um estado transiente.

A Teoria do Estado de Transição (ou Teoria da Velocidade Absoluta)⁶⁷ é uma abordagem usual para estudos cinético-químicos e é aplicável a reações em solução. O objetivo desta Teoria é aplicar os princípios termodinâmicos para alicerçar as interpretações dos fenômenos reacionais. Esta teoria está baseada no fato de que quando ocorre uma reação química, o sistema passa por um estágio cujo arranjo geométrico de mais alta energia do sistema (naturalmente permitido e favorecido pelo sistema) antes de formar os produtos. Tomando ainda este princípio e levando em conta parâmetros cinéticos, a teoria afirma que a velocidade da reação é determinada pela configuração deste estágio intermediário, denominado Estado de Transição. Essa velocidade de reação é proporcional a quantidade de espécies que se encontram nesta zona transiente, que pode ser “quantificada” usando a Equação de Eyring.^{66,67,68}

$$k = k_{coll} \sigma \left(\frac{k_B T}{h} \right) e^{-\left(\frac{\Delta G^\ddagger}{RT} \right)}, \quad (3.44)$$

sendo k é a constante de velocidade, JK⁻¹; k_{coll} é o coeficiente de colisão e transmissão energética (em geral é unitário); σ quociente entre o fator estéreo e diâmetro de colisão, adimensional; k_B é a constante de Boltzmann, JK⁻¹; h é a constante de Planck, Js; R é a constante Universal dos Gases; T é a temperatura absoluta do sistema, K; e ΔG^\ddagger é a energia livre para o complexo ativado, kJ.mol⁻¹.

Para fins práticos, o coeficiente de colisão e o fator estéreo-colisional são tomados como unitário para sistemas sólidos e em solução, de forma que a equação de Eyring pode ser reescrita da seguinte forma⁶⁸

$$k = \left(\frac{k_B T}{h} \right) e^{-\left(\frac{\Delta G^\ddagger}{RT} \right)}. \quad (3.45)$$

Atualmente, a Ciência Química dispõe das mais variadas ferramentas computacionais para determinar quão favorável é uma determinada reação. Mas nem sempre é simples elaborar um estado de transição, além do fato de nem sempre existirem parâmetros para

modelar o sistema de transição desejado.

Uma forma simples de se iniciar um “modelo-tentativa” de estado de transição é buscar informações experimentais sobre os reagentes e produtos. Ou seja, a melhor forma, é a busca de informações experimentais. Com informações sobre a geometria molecular, comprimentos de ligação, energias associadas, espectro vibracional e coordenadas cristalográficas pode-se iniciar uma tentativa de elaboração de um possível candidato a estado de transição.

Uma vez determinada a possível geometria de estado de transição, podemos analisar as frequências vibracionais, que darão uma idéia da veracidade físico-matemática do sistema computado. A forma mais simples de se analisar coerência do modelo proposto é analisando os modos vibracionais do sistema molecular, ou seja, analisando o espectro vibracional de Infravermelho. Como visto no tópico anterior, uma geometria de estado de transição deve apresentar apenas um autovetor imaginário (número de onda imaginário). O aparecimento de mais um modo vibracional imaginário é o bastante para que se descarte tal modelo. No entanto, um único modo não é a garantia de que a geometria é de transição, pois é necessário associar o modo de vibração imaginário ao movimento sincronizado dos fragmentos que se espera para o estabelecimento dos conhecidos estados de transição.

3.4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- [1] Bohr, N.H.D.; “*Física Atômica e Conhecimento Humano: ensaios 1932-1957*”; Trad. Vera Ribeiro, Contraponto, Rio de Janeiro, **1996**.
- [2] Peixoto, E.M.A.; “*Teoria Quântica*”; São Paulo, **1988**.
- [3] Prigogine, I.; Stengers, I.; “*Entre o Tempo e a Eternidade*”; Companhia das Letras, São Paulo, **1992**, 125-129.
- [4] Moore, W.J.; “*Físico-Química*”, volume 2, Supervisão de Ivo Jordan Edgard Blucher, São Paulo, **1996**, 515-516.
- [5] Pople, J.A.; Segal, G.A., *Journal of Chemical Physics*, **1966**, 44, 3289.
- [6] Lowdin, Per-Olov, et. al.; *Advances In Quantum Chemistry*, volume 20, Academic Press, California, **1989**.
- [7] Hoffmann, R., *Journal of Chemical Physics*, **1963**, 39, 137.
- [8] Rogers, D.W.; “*Computational Chemistry Using the PC*”; VCH, Inc., 2nd Edition, **1994**.
- [9] Michalak, A.; Ziegler, T.; *Organometallics*, **2003**, 22, 2660-2669
- [10] Toraya T.; *J. of Mol. Catalysis B: Enzymatic*, **2000**, 10, 87-106
- [11] Lee, Ho-Jin; Park, Hyun-Mee; Lee, Kang-Bong; *Biophys. Chem.*; **2007**, 125, 117-126
- [12] Schettler, P. ; *Journal of Chemical Education*, **1974**, 51, 250.
- [13] Freitas, F.F.; Freitas, M.; Fernandes, F.M.S. S.; Albuquerque, L.C.; *Bol. Soc. Port. Quím.*, **1988**, nº 34, Série II, 19.
- [14] Schrödinger, E., *Ann Phys*, **1926**, 79, 361-376.
- [15] Levine, I.N.; *Quantum Chemistry*, 5^a edição, Prentice Hall, Upper Saddle River, **1999**.
- [16] Born, M.; Oppenheimer, R.; *Ann. der. Phys.*, **1927**, 84, 457.
- [17] Slater, J.C.; *Phys. Rev.*, **1951**, 81, 385 - 390.
- [18] Hartree, D.R.; *Proc. Camb. Phil. Soc.*, **1928**, 24, 89, 111.
- [19] Roothaan, C.C.; *Rev. Mod. Phys.*, **1951**, 23, 69 - 89.
- [20] Stewart, J.J.; “*Semiempirical Molecular Orbitals Methods, in Reviews in Computational Chemistry*”, Ed. K. B. Lipkowitz and D. B. Boyd, VCH Publishing, New York, vol.1, **1990**.
- [21] Reynolds, C.H.; *J. Molec. Struct. (Theochem)*, **1997**, 401, 267.
- [22] Murrell, J.N.; Harget, A.J.; “*Semi-empirical Self-Consistent-Field Molecular Orbital Theories of Molecules*”, Wiley-Interscience, **1971**.
- [23] Pople, J.A.; Beveridge, D.L.; “*Approximate Molecular Orbital Theory*”, McGraw-Hill, **1970**.

- [24] Lipkowitz, K.B.; Boyd, D.B.; “*Reviews in Computational Chemistry*”, VCH Publishers, NY, **1994**.
- [25] Parr, R.G.; “*Quantum Theory of Molecular Electronic Structure*”, Benjamin, **1963**.
- [26] Dewar, M. J. S.; McKee, M, L.; Rzepa, H. S. *J. Am. Chem. Soc.*; **1978**; 100, 11; 3607-3607.
- [27] Dewar, M.J.S.; Thiel, W.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 99, 4899.
- [28] Dewar, M.J.S.; Zoebisch, E.G.; Healy, E.F.; Stewart, J.J. J.; *Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 3902.
- [29] Stewart, J.J.; *J. Comp. Chem.*, **1989**, 10, 209, 221.
- [30] Kenneth M. Harmon *Journal of Molecular Structure*, **2008**, IN PRESS
- [31]Hyperchem 7.0, Hypercube Inc. 1115 NW 4th Street, Gainesville, FL 32601 USA.
- [32]SPARTAN ‘04, Wavefunction Inc, 18401 Von Karman Avenue, Suite 370, Irvine, CA 92612, U.S.A., **2003**.
- [33] M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, et al., *J. Comput. Chem.*, **1993**, 14, 1347.
- [34] Frisch, M.J.; Trucks, G.W.; Schlegel, H.B. et al., Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **2003**, Gaussian 03, Revision B.04.
- [35] Hohenberg, P.; Kohn, W.; *Phys. Rev.*, **1964**, 136, B864.
- [36] Kohn, W.; Sham, L.J.; *Phys. Rev.*, **1965**, 140, A1133.
- [37] Stephens, P.J.; Devlin, J.F.; Chabalowski, C.F.; Frisch, M.J.; *J. Phys. Chem.*, **1994**, 98, 11623.
- [38] Perdew, J.P.; Wang, Y.; *Phys. Rev. B*, **1986**, 33, 8800-8802.
- [39] Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzenhof, M. *Phys. Rev. Lett.*, **1996**, 77, 3865.
- [40] Bauschlicher C.W.; *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, 246, 40.
- [41] Martin, J.M.L.; El-Yazal, J.; François, J.-P.; *Chem. Phys. Lett.*, **1996**, 248, 345-352
- [42] Negishi, E. I.; Cope´ret, C.; Ma, S.; Liou, M.-Y.; Liu, F. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 365.
- [43] Rendina, L. M.; Puddephatt, R. J. *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1735.
- [44] Ozin, G. A.; Power, W. G.; *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 212.
- [45] Torrent,M.; Sola, M.; Frenking, G.; *Chem. Rev.* **2000**, 100, 439-493
- [46] Johnson, B.F.G.;*Platinum Metals Rev.*, **1971**, 15, (2), 60-67.
- [47] Chatt, J.; Ducanson, L. A. *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939.
- [48] Blomberg, M. R. A.; Siegbahn, P. E. M.; Svensson, M. *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 9794.
- [49] Ozin, G. A.; Power, W. G. *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, 212.
- [50] Garcia-Cuesta, I.; Sanchez de Meras, A.; Nebot-Gil, I. *Mol. Phys.* **1993**, 78, 1449.

-
- [51] Minaev, B. *Int. J. Quantum Chem.* **1999**, 72, 581.
- [52] Roszak, S.; Balasubramanian, K. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, 234, 101.
- [53] Morokuma, K.; Borden, W. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1912.
- [54] Li, J.; Schreckenbach, G.; Ziegler, T. *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 3245.
- [55] Li, J.; Schreckenbach, G.; Ziegler, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 486.
- [56] Snijders, J. G.; Baerends, E. J. *Mol. Phys.* **1978**, 36, 1789.
- [57] Snijders, J. G.; Baerends, E. J.; Ros, P. *Mol. Phys.* **1979**, 38, 1909.
- [58] Ziegler, T.; Tschinke, V.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G.; Ravenek, W. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 3050.
- [59] Cheng, P. T.; Cook, C. D.; Nyburg, S. C.; Wan, K. Y. *Inorg. Chem.* **1971**, 10, 2210.
- [60] Cheng, P. T.; Nyburg, S. C. *Can. J. Chem.* **1972**, 50, 912.
- [61] Sakaki, S.; Ieki, M. *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4218.
- [62] Koga, N.; Morokuma, K. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 202, 330.
- [63] Bo, C.; Costas, M.; Poblet, J. M. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 5914.
- [64] Frenking, G.; Antes, I.; Böhme, M.; Dapprich, S.; Ehlers, A. W.; Jonas, V.; Neuhaus, A.; Otto, M.; Stegmann, R.; Veldkamp, A.; Vyboishchikov, S. F. In “*Reviews in Computational Chemistry*”; Lipkowitz, K. B., Boyd, D. B., Eds.; VCH Publishers: New York, **1996**; Vol. 8, p 63.
- [65] Silverstein, R.M.; Bassler, G.G.; Morrill, T.C.; “*Spectrometric Identification of Organic Chemistry*”; 3rd Ed., John Wiley, New York, **1967**.
- [66] Foresman, J.B.; Frisch, Æ.; “Exploring Chemistry with Electronic Structures Methods”; Gaussian Inc, **1998**.
- [67] Allinger, N.L.; Cava, M.P.; Johnson, C.R.; De Jongh, D.C.; Lebel, N.A.; Stevens, C.L.; Química Orgânica, Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, **1978**.
- [68] Malwitz, N.; *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 5291-5298.

CAPÍTULO 4

DETALHES COMPUTACIONAIS

CAPITULO 4

DETALHES COMPUTACIONAIS

Sistemas catalíticos do tipo Brookhart-Guan podem ser estudados computacionalmente, considerando que há duas regiões de relevâncias distintas: uma região de alta relevância eletrônica, ou seja, a região que contém o centro metálico (parte ativa do sistema catalítico – Cálculos de Mecânica Quântica) e outra região de alta relevância estérica (estrutura do ligante – Cálculos de Mecânica Molecular), ou seja, parte que influencia a forma como o monômero se aproxima do sítio ativo. Dessa forma, foram separadas as regiões como representado na Figura 4.1, utilizando métodos computacionais híbridos.

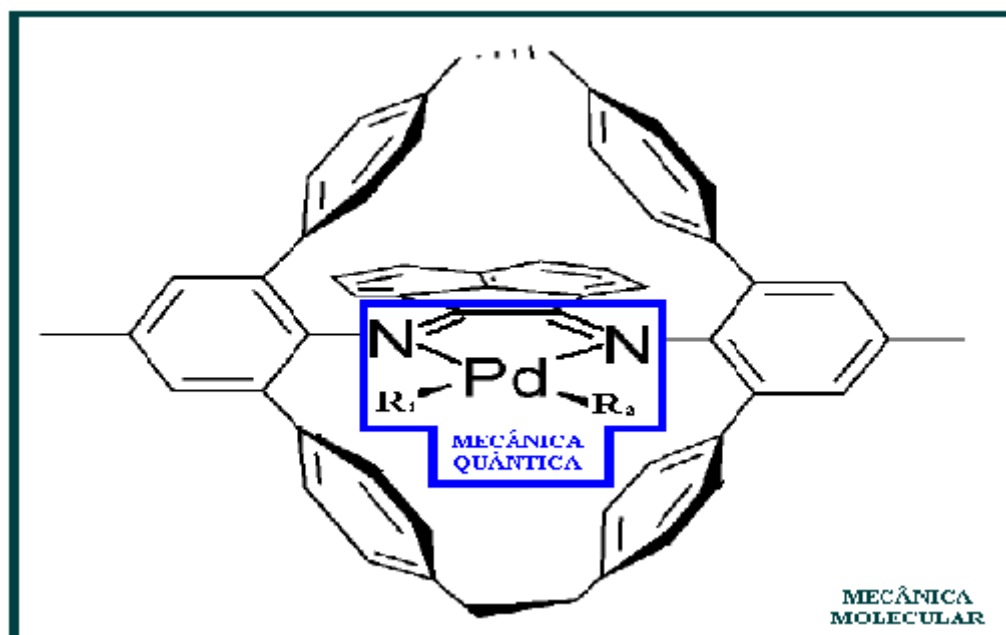


Figura 4.1. Delimitação de regiões moleculares para cálculos híbridos QM-MM de sistemas macrocíclicos

Todos os cálculos foram realizados utilizando os pacotes comerciais de simulação quântica *Gaussian 03* e *Spartan 04* ambos licenciados para o Grupo de Catálise e Reatividade (GCaR) do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, onde

foi desenvolvido a maior parte deste trabalho. Estes cálculos foram realizados usando um computador Intel Pentium 4 540, 3.20 GHz LGA 775, memória de 512 Mb DDR400 PC3200, HD SAMSUNG 80 Gb Ultra ATA e um notebook com Intel Celeron M 430, 1.73GHz mPGA 479, memória de 512 Mb DDR2-667 PC2-5300, HD FUJITSO 60 Gb SATA, que ficam nas instalações do GCar.

O programa *Gaussian03* foi utilizado em todos os cálculos de otimização de geometria empregando a DFT em nível B3LYP, com o conjunto de base LanL2DZ, bem como de MM através de Cálculos Híbridos QM-MM (B3LYP-LanL2DZ: UFF) via *ONIOM*.¹ Esses métodos foram empregados na investigação de sistemas com cadeias poliméricas em crescimento, na determinação de cargas Mülliken, geração de superfícies dos orbitais envolvidos na ligação metal-eteno e energia total destes sistemas com cadeias em crescimento. Foi usado também o programa *Spartan'04*, com o método *Semi-empírico* e base PM3², para análise populacional, ilustração do ambiente de crescimento da cadeia polimérica, determinação de todas as geometrias de estados de transição e cálculos de modos vibracionais. Este mesmo pacote foi usado para modelar sistemas ligantes e para a elaboração de gráficos.

Vale ressaltar que os Softwares *Gaussian'03* e *Spartan'04* foram usados de acordo com as necessidades de modelagem e ilustração, disponibilidade de parâmetros e facilidade de manipulação em determinados cálculos. O *Spartan'04* foi usado, primeiramente, por ter parâmetro de cálculo para o átomo de Paládio na sua base atômica PM3 (*Método Semi-empírico*), por ser de fácil manipulação na elaboração de estruturas que representam estados de transição e pelas várias opções de cálculo, o que permite um estudo computacionalmente barato e confiável. Por outro lado, não possui parâmetros para o Paládio para a realização de cálculos usando a DFT. Em contrapartida, o *Gaussian'03* possibilitou a realização de cálculo combinando DFT, a base atômica LanL2DZ e funcional híbrido B3LYP (uma das melhores combinações conhecidas). Porém não foi possível, com este pacote, realizar cálculos Semi-empíricos e nem elaborar estruturas de estados de transição, que são de difícil elaboração usando o *Gaussian'03* com ferramenta de obtenção de geometrias transientes, principalmente para sistemas complexos como os estudados pelo nosso Grupo.

Neste capítulo, são mostradas apenas as ferramentas computacionais usadas para a investigação de cada ponto deste trabalho, bem como o motivo pelos quais tais ferramentas foram usadas. Mais detalhes são fornecidos no decorrer do Capítulo 5.

4.1. ANÁLISE DO LIGANTE CICLOFANO

Para a modelagem dos prováveis ligantes esperados na síntese do ligante diimínico, usou-se o Método *Semi-empírico* com base PM3 buscando a Otimização da Geometria, postulando a molécula como neutra, 298,15 K, 1atm e multiplicidade de spin *singlete*. As quatro estruturas foram montadas individualmente e desta forma otimizadas. Feitas as otimizações de geometria, foi montado um novo arquivo de entrada (*input*) contendo as quatro estruturas previamente otimizadas e em seguida, realizou-se o cálculo do tipo *Single Point Energy*ⁱ. A partir deste cálculo, retirou-se do *output* gerado dados como Energia dos Orbitais de Fronteira, Entalpia de Formação, bem como Energia Livre e Entropia. Foi possível obter, por geração automática, dados de Distribuição de Boltzmann para todas as estruturas calculadas. Essa geração de dados de Distribuição de Boltzmann pode ser realizada automaticamente, após a finalização do cálculo, pelo simples fato de tal distribuição depender apenas dos calores de formação e esses calores de formação podem ser acessados e processados para a obtenção de dados acerca da contribuição de cada estrutura molecular na constituição populacional. De acordo com a Teoria de Distribuição de Boltzmann, em um dado sistema de partículas em estudo contendo N arranjos possíveis, quanto menor a energia de um determinado arranjo, maior a possibilidade de este ser uma boa representação do sistema em estudo, em outras palavras, maior a sua contribuição na constituição populacional.

4.2. INFLUÊNCIA DO AMBIENTE NA POLIMERIZAÇÃO DO ETENO

Para esta seção, foram realizados cálculos do tipo Híbrido (B3LYP.LanL2DZ:UFF), levando em consideração as delimitações descritas na Figura 4.1, bem como para a obtenção de cargas Mülliken. Para a determinação das superfícies dos orbitais envolvidos em ligações sinérgicasⁱⁱ entre eteno-metal, foi usado o método DFT em nível B3LYP e base LanL2DZ, via cálculo *SPE*. Para isso, foram realizados cálculos de otimização de geometria do sistema complexo a base de FTFT-Pd, contendo eteno e metil como fragmentos frontais ligados ao centro metálico. Depois de obtida a estrutura otimizada do sistema complexo, foram feitas três cópias deste arquivo para que estas servissem de molde para os cálculos posteriores. Da primeira cópia, foi removida toda a parte tratada com MM, restando apenas a região de alta relevância eletrônica. Na segunda cópia, foram removidos a região modelada por MM e o

ⁱ Este tipo de cálculo é feito quando o objetivo é determinar as propriedades de um sistema molecular sem alterar as suas coordenadas cartesianas iniciais, ou seja, sem alterar a geometria e posições dos átomos do arranjo colocados como *input*.

ⁱⁱ Tais como a retro-doação π

fragmento eteno. Do terceiro arquivo foi aproveitado apenas o eteno, enquanto que a parte restante do sistema complexo foi removida. Nestes três arquivos obtidos, o objetivo foi gerar as superfícies dos orbitais, para entender como estes orbitais estavam interagindo entre si em um sistema complexo cujo ligante macrociclo provocou uma deformação do sistema quadrado-planar que continha o centro metálico (região de domínio eletrônico – sítio ativo do sistema catalítico). Para tal estudo, fez-se necessário o emprego de cálculos do tipo *SPE*, com a finalidade de conservar as posições relativas dos átomos e entender como os fragmentos frontais interagem com o centro metálico em um sistema quadrado-plano distorcido.

Foram feitos também cálculos para entender como o sistema ligante pode influenciar a topologia do polímero obtido usando este sistema catalítico, ativo na polimerização do eteno, proposto pelo nosso Grupo. Para este estudo foram modelados sistemas contendo a molécula FTFT como ligante fixo, eteno como fragmento frontal e, como cadeia polimérica em crescimento, um grupo alquil contendo cinco átomos de carbono arranjados de quatro formas diferentes com o intuito de representas possíveis arranjos da cadeia. Para a realização destes cálculos, foram realizados cálculos de otimização de geometria via método híbrido do tipo B3LYP.LanL2DZ:UFF. O cálculo SPE usando Método *Semi-empírico* PM3 foi empregado para as ilustrações do ambiente assimétrico, para a determinação de energia livre, entropia e Distribuição de Boltzmann. Vale ressaltar que nesta análise de ambiente assimétrico usando o Método Semi-empírico com base PM3, foram usados *inputs* obtidos de otimizações realizadas via QM-MM no Programa *Gaussian`03*.

4.3. MODELAGEM DOS ESTADOS DE TRANSIÇÃO

Todos os estados de transição aqui descritos foram realizados usando o Método Semi-empírico com base atômica PM3 do Programa *Spartan`04*. Os cálculos de Geometrias de Estado de Transição foram classificadas como genuínas, quando apresentaram apenas um modo vibracional (ou auto-vetor) imaginário, ou apenas como ponto de máximo, quando apresentavam mais de um modo vibracional imaginário.

4.4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Foresman J. B., Frisch Æ.: *“Exploring Chemistry with Electronic StructureMethods”*., 2d. ed. Gaussian Inc., Pittsburgh, PA. **1998**.
- [2] SPARTAN ‘04, Wavefunction Inc, 18401 Von Karman Avenue, Suite 370, Irvine, CA 92612, U.S.A., **2003**.